フロンティアソフトマター開発専用ビームライン産学連合体
〒679-5148 兵庫県佐用郡佐用町光都１丁目１番１号
TEL　0791-58-1911　E-MAIL　fsbl@spring8.or.jp
URL　http://fsbl.spring8.or.jp/
2014/12

フロンティアソフトマター
開発専用ビームライン産学連合体
成果報告書集（２０１３年度）

FSBL
03XU
Advanced Softmaterial BL Consortium

フロンティアソフトマター
開発専用ビームライン産学連合体

FSBL
03XU

Advanced Softmaterial BL Consortium

AsahiKASEI　関西学院大学 KWANSEI GAKUIN UNIVERSITY　Canon　kuraray　SHOWA DENKO

住友化学 SUMITOMO CHEMICAL　住友ゴム工業株式会社 SUMITOMO RUBBER INDUSTRIES, LTD.　住友ベークライト株式会社　DIC株式会社

TEIJIN Human Chemistry, Human Solutions　DENSO　TOYOBO　TORAY　Nitto

BRIDGESTONE　三井化学　THE KAITEKI COMPANY 三菱ケミカルホールディングスグループ　三菱レイヨン　YOKOHAMA

成果報告書（2013年度版）発刊にあたって

フロンティアソフトマター開発
専用ビームライン産学連合体　代表
帝人株式会社　構造解析センター
城 戸 伸 明

SPring-8初の産学連携の専用ビームラインとして建設されたフロンティアソフトマター開発専用ビームラインFSBL（BL03XU）は、企業と学術の共同によるポリマー、ソフトマテリアル材料の素材開発と基礎研究の加速を目的として、2010年からFSBL産学連合体によって運用を開始した高精度X線散乱実験施設です。建設準備の段階から2014年現在に至るまで、学術諮問委員会の諸先生、理研並びにJASRIの皆様の手厚いご支援とご指導のもとに、連合体の各研究グループにおいてFSBLでの実験から産業的、学術的な多くの成果が上がっています。今回、2013年度成果報告書の発刊の運びとなりましたことに、関係の皆様に御礼申し上げます。

2014年3月には、SPring-8専用ビームライン施設の利用状況審査となる5年目中間評価が実施され、FSBLの運用状況とこれまでの研究成果を総括した報告を行いました。ここでは、産学連携体制により放射光ツールを駆使してソフトマター新素材の開発を加速するというFSBL連合体の理念や、高分子材料の動的構造物性、微小領域の構造物性、薄膜構造、加工プロセスなどの工業材料へ適用した優れた成果について高い評価をいただくことができました。また、X線マイクロビーム、極小角X線散乱、X線異常散乱、時間分解GISAXSなど、高度化プロジェクトでは継続的なビームラインの技術改良や新規実験手法を開発してまいりましたが、プロジェクトでの成果が実用材料評価に応用されていることが高く評価されました。本報告書にはこれらの研究の最新成果をまとめることができました。

これまでのFSBLの活用実績を踏まえ、さらなる産業利用と学術的成果を目指して、産学連携将来高度化委員会を中心とした測定技術高度化の提案・実施、共通テーマによる企業間連携の推進、ワークショップ等による企業研究者の育成などを進めています。今後のFSBLの持続的発展のため、これまで同様の皆様のご支援とご協力をお願いします。

CONTENTS

フロンティアソフトマター開発専用ビームライン産学連合体 2013年度成果報告書

成果報告書（2013年度版）発刊にあたって
フロンティアソフトマター開発専用ビームライン産学連合体　代表
帝人株式会社　構造解析センター　城 戸 伸 明

旭化成グループ
- 溶媒膨潤法による硬化初期におけるエポキシ架橋構造の解析 …… 1

関西学院大学グループ
- ヒト皮膚角層の構造とバリア機能の温度依存性相関解析 …… 3
- SAXS/WAXD同時測定によるポリブチレンサクシネート（PBS）の結晶構造形成過程に関する研究 …… 5
- ポリ乳酸薄膜中のステレオコンプレックスの形成・消失過程 …… 7

キヤノングループ
- 液晶ナノエマルション中のネマチックースメクチック相転移 …… 9
- アゾ含有リオトロピック液晶性リン脂質の光照射誘起相転移挙動の解析 …… 11
- USAXSを用いた電圧印加その場観察システムの構築 …… 13

クラレグループ
- 超臨界二酸化炭素中で形成されたポリエチレンオキシドのナノ吸着層構造と結晶化に及ぼす影響 …… 15
- 構造形成過程を精密解析するための分光エリプソメトリー／微小角入射X線散乱同時測定手法の開発 …… 17
- 溶媒キャストにより作り出されたポリスチレン中のカーボンブラックの凝集構造 …… 19

昭和電工グループ
- 耐衝撃ポリプロピレン材料の透明性発現要因の解明 …… 21

住友化学グループ
- マイクロビームX線散乱法を用いたポリプロピレン射出成形体の階層的変形挙動に関する研究 …… 23
- 高分子薄膜の塗布・乾燥過程における構造形成のその場測定 …… 25

住友ゴムグループ
- ヘテロダインX線光子相関分光法の検討 …… 27

住友ベークライトグループ
- GIUSAXS法によるナノ粒子複合薄膜の構造解析 …… 29
- フェノール樹脂のゲル化メカニズムの解析 …… 31
- Protic/Aprotic混合イオン液体中で形成する逆ミセルの構造解析 …… 33

デンソーグループ
- 新規マルチブロック共重合体エラストマーの分子鎖凝集構造と伸長過程構造変化 …… 35
- 自動車用樹脂材料の構造解析と物性発現機構の解明 ーエポキシ樹脂の構造・物性におよぼす硬化条件の影響ー …… 37

東洋紡グループ
- 炭素繊維強化による熱可塑性樹脂の結晶化挙動観察 …… 39
- 放射光X線マイクロビームを用いた高分子球晶の構造解析 …… 41

東レグループ
- PET繊維の溶融紡糸速度が繊維構造形成におよぼす効果 …… 43
- 高分子混合系の非等過冷却下での相構造形成機構に関する研究 …… 45
- 延伸ロールを用いた一軸延伸Poly（ethylene terephthalate）フィルムの分子鎖方向の構造 …… 47

日東電工グループ
- マイクロビームSAXSによるシリンダー状ミクロ相分離構造の配向化機構に関する研究 …… 49

ブリヂストングループ
- 天然ゴムの配向融液中の平衡融点と伸長結晶化メカニズム …… 51

三井化学グループ
- 熱処理条件および基板によるアイソタクチックポリプロピレン薄膜の配向変化 …… 53

三菱化学グループ
- GI-USAXSによる有機薄膜太陽電池の構造評価 …… 55
- ポリエチレンフィルムの大変形下での構造変化検討 …… 57

三菱レイヨングループ
- 高分子繊維の成形加工における構造変化の解析 …… 59
- ポリカーボネートアロイの溶融せん断下における相分離挙動解析 …… 61
- 炭素繊維の局所領域における構造と強度の関係 …… 63

横浜ゴムグループ
- NBR/SBRブレンドが形成する散逸構造 …… 65

帝人グループ
- ポリアクリロニトリル繊維の熱処理過程におけるSAXS/WAXDその場解析（2） …… 67
- GISAXSによるナノ多孔薄膜の構造解析 …… 69

DICグループ
- 扁平フィラーを含有した水性塗料の乾燥過程におけるモルフォロジー評価 …… 71
- 電子受容分子塗布過程の凝集構造変化のその場評価 …… 73
- イソタクチックポリプロピレン薄膜の構造解析 …… 75

高度化第一ハッチグループ
- GIUSAXS領域におけるXPCS測定 …… 77

資料
- 2010 ～ 2013年度　連合体メンバー 成果発表一覧 …… 79
- 受賞等一覧 …… 99
- FSBL連合体 実験の実績 …… 100

2013A7201、2013B7251 BL03XU

溶媒膨潤法による硬化初期における エポキシ架橋構造の解析

旭化成(株)[1]・旭化成イーマテリアルズ(株)[2]・関西大学[3]
坂本直紀[1]・蘇暁博[1]・今泉公夫[1]・山崎輝昌[1]・山本久尚[2,3]・越智光一[3]

1. 緒言

エポキシなどの熱硬化性樹脂は同じ原料を用いても硬化条件により物性が異なることが知られている。これは架橋構造の空間分布(粗密)の違いによると考えられているが、架橋構造を直接捉える手段がないため明確には確認されていない。一方、ゲルや加硫ゴム等では溶媒により試料を膨潤し、散乱法により架橋構造を解析する手法が用いられている。最近、和泉らはフェノール樹脂において、硬化初期の試料は溶媒により数～数十倍に膨潤することを発見し、上記溶媒膨潤法による解析が可能であることを示した[1]。我々は一般的なBisA型エポキシにおいて本手法を適用し、小角X線散乱(SAXS)により硬化温度による架橋構造の違いを捉えることを試みた。

2. 実験

［試料］BisA型エポキシ樹脂(AER260：旭化成イーマテリアルズ)と硬化剤：m-キシレンジアミン(m-XDA)を室温で等量混合したものを複数の密閉セル(厚み1 mm)に小分けし、25 ℃、若しくは50 ℃で硬化した。硬化開始後、所定の時間で試料を取り出し、トルエン/m-XDA=1/1(wt/wt)の混合溶媒に固形分濃度：5 wt%になるように溶解した。溶媒中に硬化剤が大過剰に存在するため溶解後は架橋反応は進行しない。25 ℃では硬化開始後8 hr、50 ℃では80 minから不溶分が発生した。不溶分は溶媒を吸収して数～数十倍膨潤し、オルガノゲルとなった(Figure 1)。なお、完全に溶解したものはその溶液を、不溶分があるものについては可溶分(溶液部分)を測定に供した。測定を行った溶液はすべて透明で濁りはなかった。不溶分(ゲル)についても測定を実施しているがここでは可溶分の解析についてのみ報告する。

Figure 1. Swollen epoxy resin cured at 50 °C for 95 min.

［SAXS測定］q<0.8 nm^{-1} (q：波数ベクトルの絶対値)についてはSPring-8 BL03XU第2ハッチにて測定を行った。カメラ長：4215 mm、X線波長：0.2 nm、検出器：イメージングプレート、露光時間：60秒とした。q>0.8 nm^{-1}についてはリガク製Nano Viewerを用いて測定を行った。

3. 結果と考察

Figure 2(a),(b)にそれぞれ25 ℃、50 ℃硬化試料の溶液SAXSプロフィールを示す。(b)には25 ℃ 10 hrのプロフィールも掲載している。25 ℃硬化では2 hrまでは未反応のものとほぼ同じであるが、4 hrではq=0.5 nm^{-1}付近の散乱ショルダーが小角にシフトするとともに散乱強度が増加している。4 hrまでのプロフィールは高分子溶液の散乱を記述するOrnstein-Zernike-Debye(OZD)関数でほぼフィッティング可能であり、時間とともに直鎖状に重合が進行し、分子鎖長が長くなっていると考えられる。一方、6 hrでは小角の散乱強度が増加しOZD関数では記述できなくなる。直鎖状に重合した分子間で架橋反応が起こり、ミクロゲルが生成したと考えられる。8 hr以降ではさらに小角領域の散乱が増加しており、数10 nm以上のミクロゲルが溶液中に分散していると予想される。

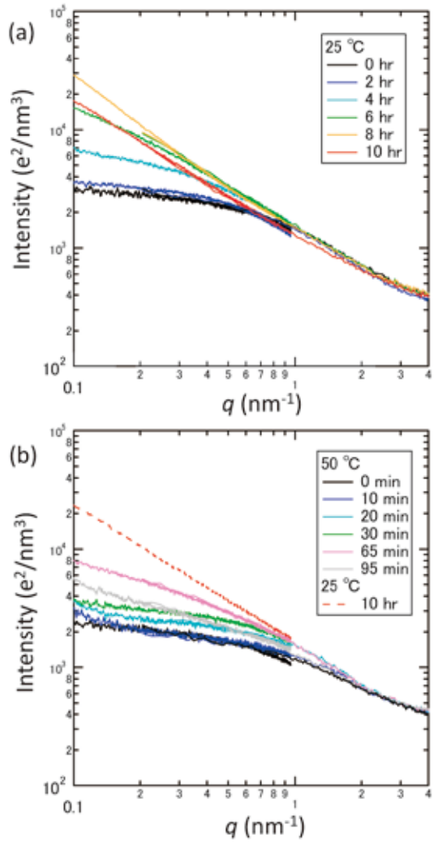

Figure 2. The SAXS profiles for the solutions of the epoxy resins cured at (a) 25 °C and (b) 50 °C. The profile for 25 °C 10hr is presented on (b) as well as (a).

50 ℃硬化でも、30分程度まではOZD関数によりフィッティング可能で、主に重合による直鎖状の分子鎖成長が起こっていると考えられる。それ以降は分子間架橋によるミクロゲルが生成していると考えられるが、95 minにおいても25 ℃ 8 hr以降のような小角領域の散乱強度の立ち上がりは見られない。0.14<q<0.2 nm^{-1}の範囲でGuinierプロットから求めた95 min品の回転半径は5 nm程度であり、50 ℃硬化では10 nm程度よりも大きなミクロゲルは生成しないと考えられる。95 minでも不溶分(ゲル：Figure 1参照)が生成しており、数nmのミクロゲルがマクロなゲルに結合することで全体がゲル化していくと考えられる。

今回、同一原料であっても硬化温度により硬化初期の架橋構造(ミクロゲル)に違いがあることを溶液のSAXS測定により明らかにすることができた。今後、より小角までデータを取得するとともにゲルで用いられている網目構造に関する解析を実施し、構造の違いを定量化する予定である。

謝辞

本解析はFSBL熱硬化研究分科会のテーマとして実施し、住友ベークライト、デンソー、旭化成の産学メンバーの助言のもと研究を行った。

【参考文献】

1) A. Izumi, T. Nakao, and M. Shibayama, *Soft Matter*., **9**, 4188 (2013).

2013A7203、2013B7252 BL03XU

ヒト皮膚角層の構造とバリア機能の温度依存性相関解析

関西学院大学理工学部
中沢寛光・加藤知

1. 緒言

皮膚は生体の外層を覆い、そこでバリア機能を発揮する[1]。皮膚はその構成要素によって、いくつかの層に分類されるが、その中で最表層に位置する10 μm程度の厚さの角層の領域が、バリア機能の中心的役割を担っていると考えられている[1]。この角層は主に、脱核したケラチン分子で満たされ扁平状となった角質細胞と、その周りを取り囲む細胞間脂質の領域から構成されている。近年の報告によると、バリア機能が著しく低下したアトピー性皮膚炎や層魚鱗癬、乾燥肌などの疾患を持つ人の皮膚において、細胞間脂質の組成や配列構造に乱れが生じていることが報告されており、徐々にバリア機能と細胞間脂質の関係性が明らかにされつつある[2]。

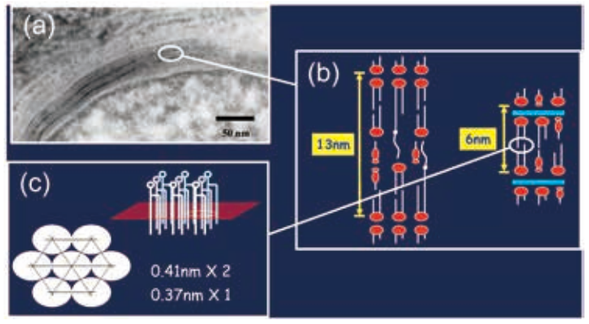

Figure 1. The schematic image of a stratum corneum cross-section (a), lamellar (b) and packing (c) structure of the intercellular lipid in the stratum corneum. It has been known that two lamellar structure with the periodicity of 6 and 13 nm.

細胞間脂質の主な成分はセラミドや脂肪酸、コレステロール、それらの類縁体などである。親水頭部と疎水尾部を持つ円柱構造のこれらの分子が、角層内では角質細胞面に対して垂直に配列し、全体的には扁平細胞の細胞面と水平で13 nmと6 nmの層周期を持つ2種類のラメラ構造を形成することが知られている(Figure 1)[3]。角層内においては、これらの構造体が高密度化(高秩序化)された状態で存在することで、高いバリア性を発揮していると考えられている[4]。一方で、このようなバリア性の高い角層の高秩序化構造は、経皮吸収性の薬剤を体内へ浸透させるような場合には逆に大きな障壁となりうる。より吸収性の高い経皮吸収剤を開発する為には、角層と物質の相互作用を分子レベルで明らかにすることが重要な課題となる[5),6]。

本研究は、角層内を移動する水の動きに着目し、角層に温度刺激を与えた際に生じる水の動きと角層の構造変化を同時にモニターすることで、両者の相関性を解析し、角層の構造とバリア機能の関係を明らかにすることを目的とする。

2. 実験

実験はSPring-8、BL03XU、第2ハッチで実施した。試料は、美容外科手術で切除された皮膚片より分離抽出されたヒト胸部由来皮膚角層(フランス, BIOPREDIC International)を用いた。角層の含有水分量が角層の自重量に対して25 wt%となるように調製し、そこに直接放射光を照射して連続的に角層及び水の温度変化プロファイルを取得した。水分を含有するヒトの皮膚角層に放射光を照射すると、小角領域より角層内に存在する細胞間脂質のラメラ構造(s ～ 0.15 nm^{-1}, $s = 2\sin\theta/\lambda$, 2θは散乱角)[2),7)]とラメラ層間水に関する情報が、中角領域よりケラチン繊維間隔(s ～ 1 nm^{-1})[7]と結合水に関する情報が、広角領域より細胞間脂質の側方配列構造(s ～ 2.4 nm^{-1})と自由水に関する情報が得られる[3),4)]。それら広範囲の散乱を同時に観測する為、X線の波長は0.0886 nm (14 keV)、カメラ長はおおよそ50 cmに設定し、検出器にはイメージングプレート(RAXIS-VII、RIGAKU)を用いた。また試料に対するX線のビームダメージを軽減するため、Mo 10 μmのアッテネータ及び1/10チョッパーを使用し、試料位置におけるビーム径をおおよそ200 × 200 μmに設定した。

3. 結果と考察

角層試料に対して放射光を直接照射し、試料温度を20 ～ 70 ℃に走査しつつ連続的に角層のX線回折像を取得したところ、温度変化に伴う角層の構造と水の移動特性の両方の変化が検出され、当手法による角層の構造と機能の相関解析が可能であることが確認された。この角層の構造変化の様子は、小角や中角領域は試料による差が大きく解析することが難しかったが、広角領域の変化は高い再現性が得られ、広角の散乱プロファイルを用いて両者の相関解析を実施したところ、細胞間脂質の配列構造が角層内の水の移動特性に影響を与えている可能性が示唆された。このようなデータはこれまで報告例がなく、角層の構造とバリア機能の関係性を解析するうえで大変貴重なデータになると考えられる。今後はさらに詳細な角層の構造変化解析を実施し、水分子に対する角層のバリアメカニズムを明らかにしたいと考えている。また試料の調製法を検討するなどして、再現性が乏しかった小角や中角、すなわち細胞間脂質のラメラ構造や角質細胞内に存在するケラチン分子が、角層のバリア機能に与える影響についても解析していく予定である。

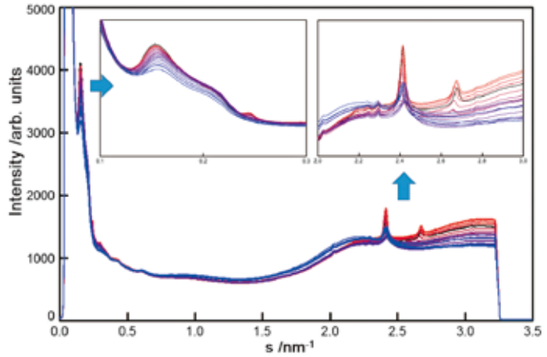

Figure 2. Small- and wide-angle x-ray diffraction profiles of human stratum corneum. The heating process from 20 to 70 degree is indicated by gradual color change (from red to blue).

【参考文献】

1) P.M. Elias, *J. Invest. Dermatol.* **80**, 44 (1983).
2) G.S. Pilgram et al., *J Invest Dermatol.* **117**(3), 710-7 (2001).
3) J.A. Bouwstra et al., *J Invest Dermatol.* **97**(6), 1005-12 (1991).
4) H. Nakazawa, S. Kato et al., *Biochim. Biophys. Acta* **1828**(6), 1424-31 (2013).
5) I. Hatta, H. Nakazawa et al., *Chemistry and Physics of Lipids*. **163** (4-5), 381-9 (2010).
6) H. Nakazawa, S. Kato et al., *Chemistry and Physics of Lipids*. **149** (1), 34 (2007).
7) H. Nakazawa et al., *Chemistry and Physics of Lipids*. **165** (2), 238-43 (2012).

2013A7204、2013B7253 BL03XU

SAXS/WAXD同時測定によるポリブチレンサクシネート(PBS)の結晶構造形成過程に関する研究

関西学院大学[1]・神戸大学[2]
佐藤春実[1,2]・高橋功[1]・尾崎幸洋[1]

1. 緒言

ポリブチレンサクシネート(PBS; Figure 1)は生分解性プラスチックとして注目を集めており、農業用マルチフィルムや、コンポストバッグとして使用されている。PBSはα晶とβ晶の2つの結晶構造を有しており、延伸することによりその結晶構造がα晶からβ晶へ転移することが知られている。本研究ではPBSの結晶構造形成過程や結晶相転移とその熱挙動について、小角X線散乱(SAXS)および広角X線回折(WAXD)同時測定を行い、赤外・ラマン分光法によるスペクトル測定の結果と比較検討しながら詳細に調べることを目的としている。

本実験では延伸により作成したPBSのα晶およびβ晶のWAXD測定、およびα晶のPBSを用いた等温結晶化過程の測定を行った。

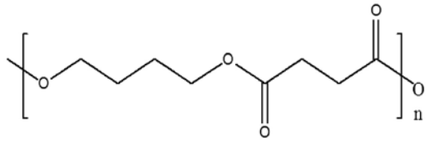

Figure 1. Chemical structures of poly(butylene succinate) (PBS).

2. 実験

試料であるPBSを溶融させて約0.5 mmの厚みの金属製ワッシャーに詰め、カプトンフィルムで挟んだものをSAXSおよびWAXD同時測定用試料とした。赤外スペクトルの測定用試料としてはクロロホルム溶液から作製したキャストフィルムを延伸させることでα晶及びβ晶の試料を作製し、ラマンスペクトル用試料は、200 ℃で融解させたPBSペレットからメルトスピニング法によりPBS繊維を作製したものを用いた。ラマンスペクトル測定では、得られたPBS繊維を延伸により配向させたものと、さらに室温で約2倍延伸したものをそれぞれ、α晶配向試料及び、β晶配向試料とした。SAXS/WAXD同時測定(SPring-8, BL03XU, 第2ハッチ)による結晶化過程の観察では、試料を融点(112 ℃)以上である150 ℃に保持した後、100 ℃へ温度ジャンプさせ、等温結晶化過程の測定を行った。この測定ではPBSのα晶の結晶化過程の観察が可能である。測定のレイアウトは、温度ジャンプセルを試料ステージにセットし、透過法レイアウトで、約58 mmおよび78 mm下流にWAXD検出器としてFlat Panel検出器を配置した。SAXS測定用の検出器としては、SAXS真空パスの下流約1792 mmおよび1870 mmの位置にCCDカメラを設置した。入射X線の波長は1Åである。

3. 結果と考察

室温におけるPBSのWAXDプロファイルから、延伸によるPBSのα晶とβ晶の結晶相の転移が確認できた。Figure 2(a), (b)にはα晶のWAXDプロファイルと、等温結晶化過程における(020)面の回折ピーク強度を温度ジャンプ後の時間に対してプロットしたものをそれぞれ示す。2θ ～ 13° 付近にみられる(020)面の回折ピークはα晶に特有のものであり、温度ジャンプ後およそ400秒後から結晶(α晶)由来の回折ピークが現れてくるのが確認できた。またSAXSプロファイルにおいてもWAXDの結果と同様に、400秒後あたりから散乱ピークが現れた。また、100 ℃で結晶化させたPBSの結晶相のラメラ厚は3.1 nmであった。

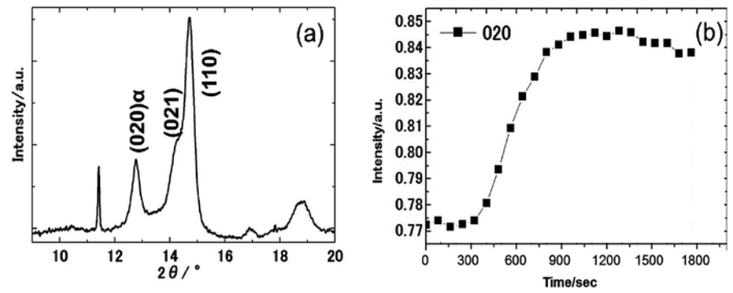

Figure 2. (a) WAXD profile of α structure of poly(butylene succinate) (PBS), and (b) time dependence of the WAXD intensities of the (020) diffraction at 100 °C .

赤外スペクトルの等温結晶化測定は、X線と同様に溶融状態である150 ℃から100 ℃へ温度ジャンプさせて行った。赤外スペクトルのC=O伸縮振動領域には、融点以上の温度では1740 cm^{-1}にアモルファス由来のバンドが、室温では1715 cm^{-1}および1722 cm^{-1}にC=O伸縮振動の2本の結晶バンドが観測される。これらの結晶バンドに注目して解析を行った結果、赤外スペクトルの結晶由来のバンド強度の時間変化は、WAXDの変化に比べると、比較的緩やかなものであった。これは結晶バンドの近くに存在する非晶由来のバンドの影響によるものと考えられる。

Figure 3. Time-resolved FTIR difference spectra in the C=O stretching band region of the poly(butylene succinate) (PBS) in the isothermal crystallizations at 117 °C.

2013A7202、2013B7254 BL03XU

ポリ乳酸薄膜中のステレオコンプレックスの形成・消失過程

関西学院大学理工学部
RAGHUNATHA REDDY KUMMETHA・尾崎幸洋・高橋功

1. 緒言

Poly(lactide)(PLA)は応用上有用な特性を兼ね備えた生分解性高分子であるが、不斉炭素を持つ乳酸の構造上、重合体にもL 体と D 体の2種が存在し得る[poly(L-lactide)(PLLA)、poly(L-lactide)(PDLA)]。PLLAとPDLA、それぞれのhomopolymerは豊富な研究例を有するが、L体とD体をブレンドした際に形成されるStereo Complex(S.C.)に対しても融点上昇など興味深い物性が発現することが知られている[1]。我々のグループでもPLAの特性を改善し、応用の範囲を広げるためにS.C.体の薄膜や表面領域における分子配列や結晶性の制御についての研究を続けてきた。今回、薄膜中のS.C.体の形成や再結晶についての膜厚依存性と表面からの深さ依存性についてのデータを得たのでその一部を報告する。

2. 実験

試料はPLLA(M_w = 13,100)とPDLA(M_w = 14,300)である。溶媒としてクロロホルムを用い、親水化処理したSi(100)ウエハー上にスピンコートすることで薄膜を得た。スピンコート後は真空下・室温で24時間乾燥させた後、放射光による評価を行った。GIWAXS測定はSPring-8のBL03XUの第1ハッチで行った(波長0.1 nm)。X線の入射角はPLA表面の全反射臨界角の前後に設定し、X線の侵入長による回折強度の変化も併せて測定した。試料の膜厚は6.6 nm、15 nm、30 nmである。

3. 結果と考察

Figure 1は膜厚30 nm、入射角0.11°で測定した180 ℃におけるGIWAXSデータである。すべての回折スポットがS.C.体結晶として指数付けが可能である。Out-of-plane方向(方位角90°)に非常に強いS.C.体結晶の(110)反射が認められ、方位角が30°付近と150°の付近にもそれよりも強度は弱いが同等の回折角をもつ反射が観測されている。Figure 2aはout-of-plane方向の回折プロファイルであり、Figure 2bは(110)反射の分布をみるために2θ=8°における強度の方位角方向の分布の温度変化を示したものである(いずれも昇温過程)。Figure 1で認められる一番強い(110)反射がFigure 2aでの2θ=8°のピークであり、Figure 2bで方位角=90°に現れているピークに対応する。Figure 2よりスピンコート膜では形成後S.C.体、homopolymer共に結晶化していないことがわかる。我々の経験の範囲内では、溶液からのキャスト試料(バルク試料)では室温での溶媒蒸発後にほとんど全ての試料が結晶化しているので、この結果は薄膜化に固有のものと言える。融点に関してもバルクS.C.体の融点(ca.240 ℃)よりも有意に低い結果が得られた。Figure 2bよりらせん構造を取るPLLAとPDLA分子のらせん軸が膜表面に平行に配置していることがわかる。S.C.体結晶構造は引き伸ばされたPLLAとPDLAを正三角錐とみなして、それらがc軸方向に交互に束ねられたものとして図示されるが[2]、方位角30°と150°に現れたピークはそのような“三角錐の束”構造モデルが薄膜でも有効であることを示唆している。

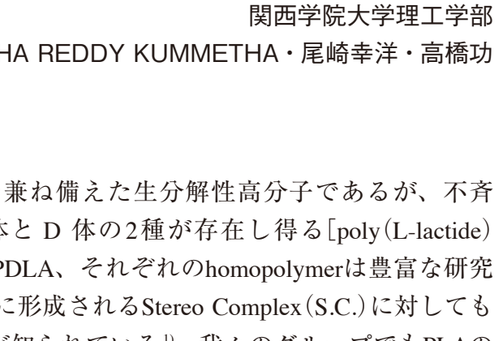

Figure 1. GIWAXS of PLLD/PDLA blend thin film with thickness 30 nm measured at 180 °C.

なお本研究の一部はJSPS科研費24560033の助成を受けて遂行されたものである。

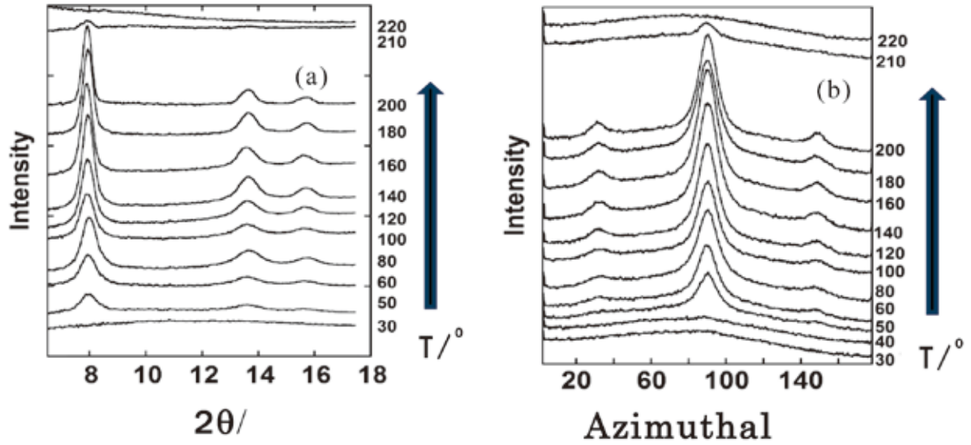

Figure 2. Temperature variation of diffraction profile along the line at azimuthal angle 90°. (a) Temperature variation of diffraction profile at 2θ=8°. (b)

【参考文献】

1) Y. Ikada, K. Jamshidi, H. Tsuji, S.-H. Hyon, *Macromolecules* **20** (1987) 904.
2) H. Tsuji, *Macromolecular Bioscience* **5** (2005) 569.

2013A7205、2013B7255 BL03XU

液晶ナノエマルション中のネマチック–スメクチック相転移

京都大学[1]・キヤノン(株)[2]
坊野慎冶[1]・高西陽一[1]・高田一広[2]

1. 緒言

近年我々は、ネマチック(N)液晶と界面活性剤がそれぞれエマルションコア部とシェル部を成すN液晶ナノエマルション(N-LCNE)を作成することに成功している[1)]。この液晶ナノエマルションは、コア部の液晶が液体状態で色素分子を包括し、N相に相転移すると水中にリリースすることが観測され、相転移を利用したドラッグデリバリーシステム(DDS)への応用展開が期待される。今回我々はスメクチックA (SmA)相を発現する液晶8CB (SmA-33.5 ℃ -N-40.5 ℃ -Iso)をコアに導入し、粒径サイズが数100 nm程度のSmA-液晶ナノエマルションを水中に分散させた。SmA相は一次元層構造を有する相で、層法線方向には結晶的で、層面内では液的である。SmA液晶を液晶ナノエマルションのコア部に導入することで、1次元層状秩序を反映した性質をコア部に付与できるのではないかと考えた。そこでまずこのSmA-液晶ナノエマルションのコア部に、スメクチック層秩序が確かに存在するか確認するため、作成したSmA-液晶ナノエマルションについて小角X線回折実験を行った。更にその温度変化を測定して、SmA-N相転移が生じるかどうかについて検討を行った。

2. 実験

用いた液晶試料は8CBで、これと両親媒性高分子(PEO-PCNBPHMA)を2:1 ～ 6:1の混合比で混合した後、精製水中に分散させ60 ℃で超音波処理を行った。液晶ナノエマルション溶液における8CBの質量濃度は約0.05 wt%である。各化合物の化学構造をFigure 1に示す。

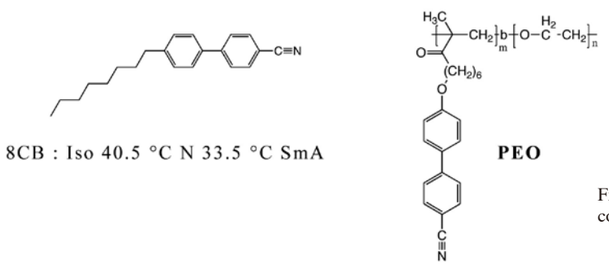

Figure 1. Chemical structures of used compounds

測定はBL03XU第2ハッチにて、マクロビーム光学系(λ = 0.1 nm,カメラ長1.7 ～ 2.2 m, ビームサイズFWHM 120 × 120 μm^2)を用い、肉厚10 μmの1.5 φガラスキャピラリーに液晶ナノエマルションを充填し、封じ切って測定試料とした。自作の電気炉に試料をセットして温度制御しつつ、キャピラリー長手方向に対して垂直にX線を入射して2次元X線散乱測定を行った。検出器は主にイメージングプレートを用い、積算は10 min程度とした。

3. 結果と考察

Figure 2(a)に26 ℃における半径270 nmの液晶ナノエマルションの2次元小角X線散乱像を、(b)に26 ℃及び36 ℃における単位時間当たりの一次元散乱強度($i=I/t_m$: t_mは測定時間)を示す。Iは二次元散乱像を円環平均することによって得た。26 ℃で弱いながら回折ピークが観測されており、これは実験室で1時間積算しても測定できなかったもので、放射光利用の成果が現れている。0.2Å^{-1}程度の回折ピークはバルクの8CBの層間隔(31Å)にほぼ対応しており、確かに液晶エマルション中のコア部に26 ℃でスメクチック層秩序が形成されていることを示す結果となっている。またこの回折ピークは36 ℃では消失しており、コア部の液晶がネマチック相に相転移していることを示唆する結果となっている。

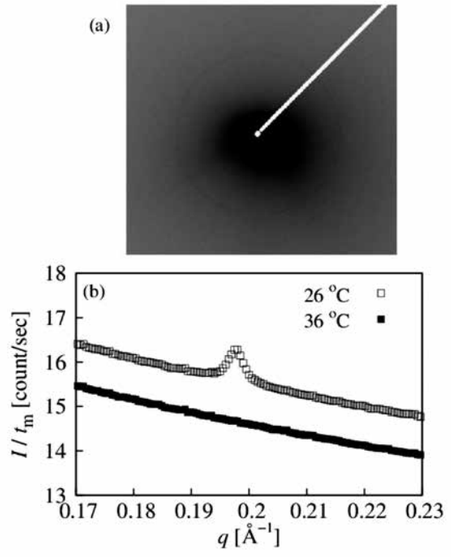

Figure 2. (a)2D SAXS image of LCNEs at 26 °C. (b)1D integrated intensity profiles at 26 and 36 °C.

Figure 3に26 ℃における半径270 nmのナノエマルション中とバルク状態での8CBの1次元回折プロファイルとフィッティング結果を示す。フィッティングはローレンツ関数$f(q) \sim A/\{1+\xi^2(q-q_0)^2\}$で行った。明らかに液晶ナノエマルションの方が回折ピーク幅が広く、ここから求めた相関長$2\pi\xi$は4.0×10^3Åであった。これはバルクの相関長$2\pi\xi^b$ (=1.2×10^4Å)に比べて短いことがわかり、エマルションの半径とほぼ同程度のオーダーであることがわかる。つまり層秩序がコア部に閉じ込められていることにより相関長が減少していることを示している。今後は粒径を変えた場合の構造の違い、温度変化の詳細な挙動を観測して、コア部に閉じ込められた液晶の構造、相転移挙動に関して知見を得る予定である。

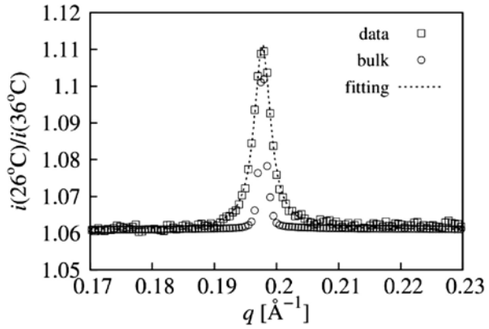

Figure 3. 1D integrated intensity profiles and their fitting results of LCNE and bulk 8CB at 26 °C.

【参考文献】

1) 坊野慎治 ほか, 日本液晶学会討論会PA57(2011).

2013A7205、2013B7255 BL03XU

アゾ含有リオトロピック液晶性リン脂質の光照射誘起相転移挙動の解析

東北大学[1]・京都大学[2]・キヤノン(株)[3]
蟹江澄志[1]・松原正樹[1]・高西陽一[2]・高田一広[3]・野間敬[3]

1. 緒言

脂質二分子膜は、膜タンパク保持・イオン輸送・光合成など、機能材料設計・合成化学者の立場から観て実に魅力的な機能の宝庫である。近年、二分子膜の機能を活用した人工イオンチャンネル、タンパク質固定、生化学的センサーなどの開発検討が盛んに行われている。こうした試みは、脂質二分子膜に少量の機能性分子を導入することに主眼が置かれ、二分子膜自身が機能性を発現するというよりむしろ、単に機能性分子固定用の土台としての役割を担っている。一方、脂質二分子膜の構成成分である両親媒性分子は、ジャイアントベシクルなどのソフトマテリアルの形成[1)]、セラソームのような有機無機ハイブリッドの構築[2)]など、多様な組織構造形成に活用されている。しかしながら、膜自身の機能発現という視点から鑑みると、やはり脂質自身に機能を付与しようという試みは例を見ない。これに対し我々は、脂質二分子膜、特にリン脂質に着目し、サーモトロピック液晶にリン脂質部位を有機合成的に導入することで、光・電場・温度などの外部刺激に対してアクティブな組織構造変化・高速応答性を示す人工リン脂質、すなわち“アクティブメンブレン”を創製してきた。その結果、電場に対して高速応答するリオトロピック液晶性リン脂質をはじめて見出した[3)]。そこで本研究では、リン脂質部位を有する光応答性有機液晶を合成し、次いでそのリオトロピック液晶性を評価するとともに、光照射前後でのリオトロピック液晶の外場応答性・ナノ組織構造を解析した。

2. 実験

リン脂質部位を有する有機液晶分子の合成は eq. 1 に従い水酸基を有する有機液晶を出発として行った。合成した光応答性リン脂質の分子構造を Figure 1 に示す。得られた **1** と水との重量比 1:1 混合物について、UV 光照射前後における液晶相変化について、偏光顕微鏡観察および SPring-8, BL03XU 第2ハッチでの小角X線散乱測定およびドメイン観察を目的としたマイクロビーム(7.5 x 6 μm)小角X線散乱測定により評価した。この際、X線波長は 0.1 nm とした。

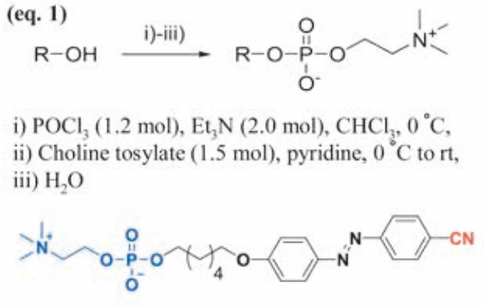

Figure 1. A chemical structure of azo-substituted phospholipid **1**.

3. 結果と考察

合成した **1** と水との重量比 1:1 混合物について、偏光顕微鏡観察およびラボでの小角X線散乱によりリオトロピック液晶性を評価した結果、40 ℃ から 45 ℃ の温度範囲でSmectic C(S_C)相、45 ℃ から 130 ℃ の温度範囲でSmectic A(S_A)相を示すことが明らかとなった。その層間距離はそれぞれ 3.6 および 4.1 nm であった。S_A 相を示す 50 ℃ の状態において波長 365 nm の UV 光照射前後の液晶相変化について偏光顕微鏡観察を行った結果を Figure 2 に示す。UV を照射すると瞬時に光学的等方相へ相転移した。次いで UV 光を OFF とすると、瞬時に Columnar(Col)相に特徴的なファンテクスチャーが観察された。次いで、UV 光 OFF の状態を維持すると、次第に Col 相から光学的等方相へと転移した後、元の S_A 相を形成した。この挙動は、可視光照射により促進された。ここで観察された相転移挙動を、マイクロビーム小角X線散乱測定により評価した。その結果、UV 光を OFF とした際に瞬時に現れる液晶相は Hexagonal Columnar 相であった。一方、光学的等方相においては、自己組織構造の形成に由来した散乱が消失することが明らかとなり、光学的等方相へと相転移したと理解できる。

一方、最近の予備的な実験により、合成したリン脂質誘導体は希薄水溶液中においてベシクル構造を形成することが明らかとなった。今後、これらの知見を元に、キュービック相の形成、さらには光相転移現象の実現に向けた取り組みを行う予定である。

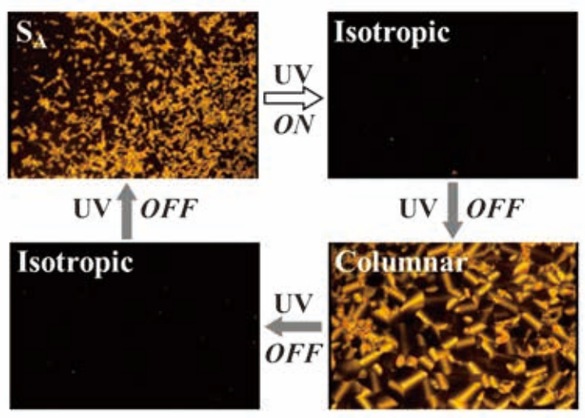

Figure 2. UV-irradiated isothermal LC phase transition behavior of **1**/H_2O = 1/1 (wt/wt) at 50 °C.

【参考文献】

1) G. Battaglia, A. J. Ryan, *Nature Mater*., **4**, 869 (2005).
2) K. Katagiri, K. Ariga, J. Kikuchi, *Chem*. *Lett*., 661 (1999).
3) K. Kanie, J. Sekiguchi, X. Zeng, G. Ungar, A. Muramatsu, *Chem*. *Commun*., **47**, 6885 (2011).

2013A7205、2013B7255 BL03XU

USAXSを用いた電圧印加その場観察システムの構築

キヤノン(株)[1]・京都大学[2]・東北大学[3]
山川秀充[1]・長尾昌志[1]・向出大平[1]・高田一広[1]・野間敬[1]・高西陽一[2]・蟹江澄志[3]

1. 緒言

ナノ粒子などを基材中に分散させたナノコンポジット材料は様々な製品や部品で利用されているが、所望の物性を発現させるためにナノ粒子の構造や分散性を制御することが、機能性材料の開発において重要である。

特に分散性に関しては、nm ～ μmスケールの構造情報を詳細に取得する技術として小角散乱が有効であり、我々はこれまで、超小角X線散乱法(USAXS)を用いた静的な測定を実施する事で、材料開発に必要となる情報を取得してきた。しかしながら材料が実際に機能を発現する過程では、内包する粒子やドメインにダイナミックな構造変化を伴う事が多く、静的な評価のみでは特性に関わる重要な情報が得られない場合がある。そのため外場に対する構造変化についての情報を明らかにする技術を構築し、特性を支配する構造を把握し、それを制御する事が重要である。本研究では電界に対するnm ～ μmスケールの構造変化に関する情報を取得するために、USAXSによる電圧印加その場観察システムを構築する事を目的とした。

2. 実験

電圧印加システムは電源兼ピコアンメータとしてKEITHLEY 487を用い、制御ソフトウェアはLabViewを用いて作成した。電圧印加その場観察用の試料固定冶具(Figure 1)を、SPring-8、BL03XU、第2ハッチに設置し、システムの検証用試料にカーボンブラック分散シリコーンオイルを用いてUSAXS測定を実施した。1 wt%のカーボンブラック粉末を分散させたシリコーンオイルを電極間に塗布する事で定着させた。電源兼ピコアンメータを用いて直流電圧の印加及び電流量のモニターを行い、0 Vから20 V間隔で100 Vまで上昇させた。各電圧における保持時間は10 min とした。USAXS測定は印加電圧を保持した状態で行い、X 線波長を 0.2 nm、カメラ長を 7.8 m 、アッテネーター及びチョッパーをオープン、露光時間を300 secとし、試料にX線を透過させる事で散乱された信号をイメージングプレート(IP)で検出した。

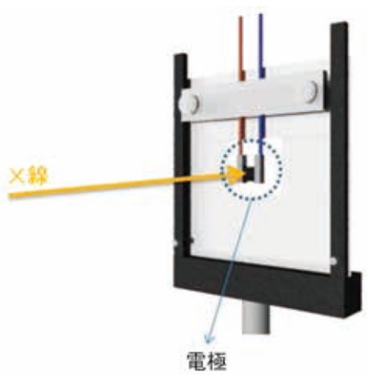

Figure 1. Superimposed voltage system

3. 結果と考察

Figure 2(a)に、カーボンブラック分散シリコーンオイルの電圧印加その場観察により取得したUSAXSプロファイルを、両対数プロットで示した。プロファイルの低波数領域($0.007\ nm^{-1} < q < 0.025\ nm^{-1}$)において直線領域が観測されており、傾きが印加電圧に応じて変化している事が分かった。直線領域の傾きから解析した高次凝集体のマスフラクタル次元は、Figure 2(b)に示したように印加電圧を0 V(①)から100 V(⑥)まで上昇させた過程において低下する傾向であった。また、この際の電流量は印加電圧に対して非線形に増大する事が分かったが、マスフラクタル次元との相関関係については今後、詳細を明らかにする必要があると考えている。

以上、今回の検証用試料を用いた結果から、我々が構築したUSAXSによる電圧印加その場観察システムを用いる事で、電界に対するナノ粒子の構造変化の観測が可能である事が分かった。

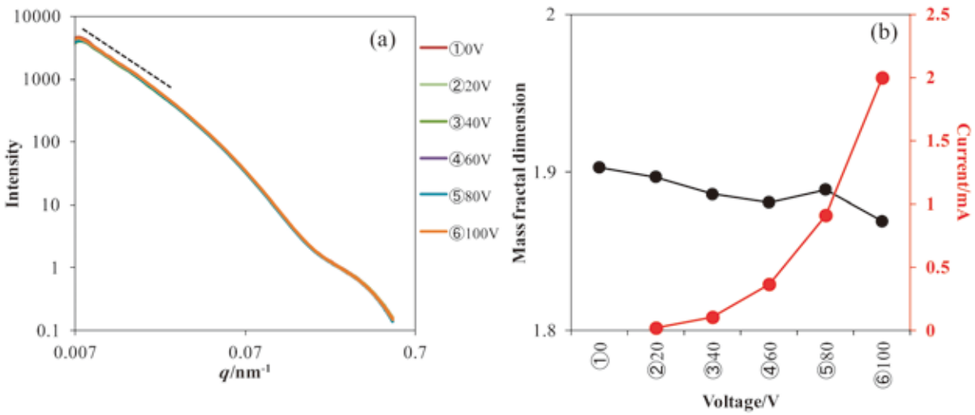

Figure 2. (a) USAXS Profile and (b) Mass fractal dimension of Carbon black in superimposed voltage situation.

2013A7206 BL03XU

超臨界二酸化炭素中で形成されたポリエチレンオキシドのナノ吸着層構造と結晶化に及ぼす影響

(株)クラレ[1]・Stony Brook University[2]
浅田光則[1]・Naisheng Jiang[2]・遠藤まや[2]・古賀忠典[2]

1. 緒言

融液から結晶化したときの結晶性高分子薄膜中の高次構造は深さ方向に不均一であることが知られている。これは主として、空気/高分子界面(表面)と高分子／基板界面による影響であると考えられており、深さ方向の分子運動性を考慮した結晶化モデルが提案されている[1)]。非晶性高分子薄膜をガラス転移温度よりも十分に高い温度で熱処理すると、基板に不可逆的に物理吸着した高分子層(ナノ吸着層)が形成される[2)]。ナノ吸着層は結晶性高分子薄膜でも確かめられている[3)]。我々はナノ吸着層に着目し、結晶性高分子薄膜の構造の不均一性との関係性を調べてきた。本実験では、超臨界二酸化炭素中での高分子薄膜の異常膨潤挙動を利用し、超臨界二酸化炭素の可塑化効果が結晶性高分子薄膜の結晶化と高次構造に与える影響を調べた。より具体的には、超臨界二酸化炭素中で形成されたナノ吸着層の構造を評価し、その結果に基づいてナノ吸着層が高次構造の不均一性に与える影響を考察した。

2. 実験

実験には、数平均分子量が20,000 g/molのポリエチレンオキシド(PEO)を用いた。PEO薄膜は表面の自然酸化層をフッ酸で除去したシリコン基板にトルエン溶液からスピンキャストすることで得た。PEO薄膜はすぐに超臨界二酸化炭素(48 ℃、9.7 MPa)に1時間浸漬したのち、ゆっくりと大気圧に解放し、あらかじめ結晶化温度(10 ～ 40 ℃)に設定した温調ステージ上で等温結晶化させた。上述の条件で超臨界二酸化炭素浸漬するとPEO薄膜は溶解し、二酸化炭素を含む準安定な状態から結晶化が進行することがわかっている[4)]。ナノ吸着層の構造を観察するために、50 ℃のトルエンに等温結晶化したPEO薄膜を浸漬した。異なる厚みのナノ吸着層を得るために浸漬時間を調整した。エリプソメトリーによって評価したナノ吸着層の厚みは、2.5 nmから8.5 nmである。トルエン浸漬によってPEOの結晶が失われる可能性があったため、85 ℃で2時間熱処理して室温までゆっくりと冷却したのち、微小角入射広角X線回折測定(GID)に供した。GID測定はSPring-8のBL03XUビームラインの第1ハッチで実施した。また、同じ薄膜を原子間力顕微鏡(AFM)にて測定した。

3. 結果と考察

Figure 1に、2.5 nmから8.5 nmのPEOナノ吸着層のGIDプロファイル(面内)ならびにAFM観察結果(形状像)を示す。6.5 nm以上の厚みのナノ吸着層には、PEOの(120)面回折がはっきりと確認された。一方、厚さ2.5 nmの吸着層では回折は観測されず、結晶化が起こらないことが示唆された。同じ吸着層に対して面外測定もおこなったが、いずれの厚さの吸着層でも非晶散乱のみで(120)面回折は全く観測されなかった。これらのことから、6.5 nm以上の厚みのナノ吸着層には、分子鎖折り畳み面が基板に平行なフラット・オンラメラ結晶が形成されることがわかった。この結果はAFM観測結果とよく一致した。超臨界二酸化炭素に浸漬して結晶化させたPEO薄膜では、結晶化温度や膜厚に依存することなく、フラット・オン配向した結晶のみが形成されることがわかっている。ナノ吸着層を核として薄膜が結晶化するために、ナノ吸着層と同じ配向様式になるものと考えられる。本結果から、ナノ吸着層が薄膜全体の構造に影響し得ることが明らかになった。

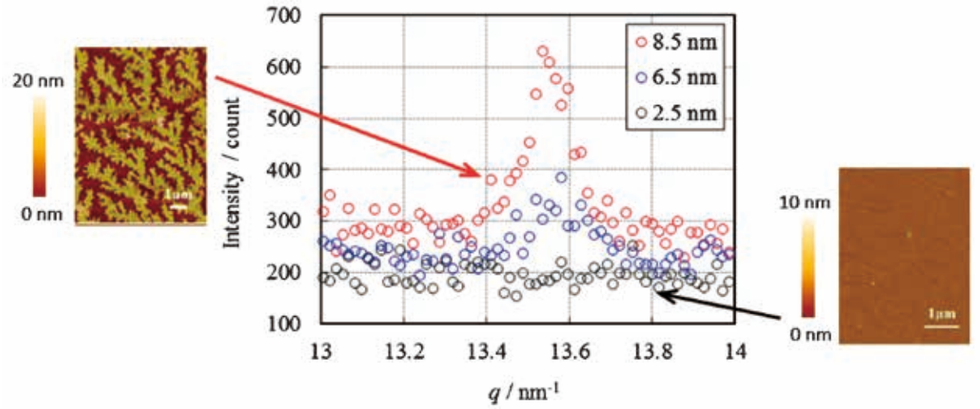

Figure 1. The obtained GID profiles for the adsorbed PEO ultra-thin layers with a thickness of 2.5, 6.5 and 8.5 nm and the corresponding AFM height images.

【参考文献】

1) Wang et al., *Macromolecules*, **41**, 2548 (2008).
2) Gin et al., *Phys. Rev. Letts.*, **109**, 265501 (2012).
3) Asada et al., *Macromolecules*, **45**, 7098 (2012).
4) Asada et al., *Soft Matter*, Advance Article DOI: 10.1039/C4SM00683F (2014).

2013B7256 BL03XU

構造形成過程を精密解析するための分光エリプソメトリー／微小角入射X線散乱同時測定手法の開発

(株)クラレ[1]・三重大学[2]
浅田光則[1]・鎌田洋平[1]・鳥飼直也[2]

1. 緒言

高分子溶液の基材への塗工・溶媒乾燥・熱処理等の工程における段階的な構造変化を追跡することは、構造制御をベース技術としたフィルムや薄膜などの高機能製品開発において非常に重要である。我々は構造を自在に制御し目標とする性能・物性を得るために、製造条件の諸因子と構造形成の相関解明を試みている。これまでに、温度・湿度・溶媒雰囲気等の環境制御が可能なX線測定用の*in situ*チャンバを開発し、ブロック共重合体のミクロ相分離構造の形成過程と残存溶媒量の関係性を微小角入射小角X線散乱(GISAXS)測定や微小角入射広角X線回折(GIWAXD)で調べてきた。しかし、膜中の溶媒量や高分子膜の厚みを知るには、X線反射率測定や中性子反射率測定などを別々に実施し、X線散乱の実験結果と統合して構造の時間発展を議論しなければならなかった。このため、残存溶媒量のコントロールが難しい場合や環境に構造が敏感に変化するような高分子材料に対してはデータの統合の精度が低く、生産にまで立ち返った検討には踏み込めない問題を抱えていた。

そこで、分光エリプソメトリー/GIWAXS/GISAXS同時測定技術の開発に着手した。分光エリプソメトリーでは、単層および多層薄膜の膜厚・密度・組成比・消衰係数(吸収)などの情報を得ることができる上、多波長高速測定タイプのものでは秒単位で測定が完了する。したがって分光エリプソメトリーとX線散乱を組み合わせることで、膜厚や組成比と高次構造情報を同時に取得することができるようになり、上述の問題が解決できる。このため、製造条件と高次構造形成の相関性を高精度に評価でき、高分子材料の開発を加速・高度化できるものと期待される。

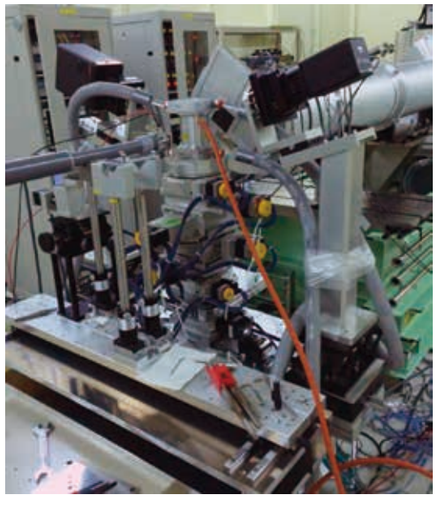

Figure 1. The developed *in situ* simultaneous ellipsometry/GIWAXD/GISAXS measurement system equipped with the temperature and moisture controlled chamber.

2. 実験

X線計測と周辺機器への干渉を避けるために、分光エリプソメトリー/GIWAXS/GISAXS同時測定は、SPring-8、BL03XU、第2ハッチで実施した。薄膜X線測定用ゴニオステージ(株式会社リガク製)と分光エリプソメーター(J. A. Woollam社製M-2000)を組み合わせたシステムを開発した(Figure 1)。様々な環境下での測定に対応するため、ゴニオステージ上面には高さ95 mm・幅500 mmのスペースを確保し、耐加重を10 kgとした。

開発したシステムを用いて、両親媒性ブロック共重合体薄膜の膨潤過程における秩序構造形成過程をその場観察した。スピンコートした厚さ約100 nmのポリエチレンオキサイド-*b*-ポリブチレンオキサイド(PEO_{115}-*b*-PBO_{103})薄膜は、高湿度下で吸水し、吸水量に敏感に構造が変化する。GIWAXD測定にはFPD検出器を、GISAXS測定にはイメージインテンシファイア付きCCD検出器を使用して、5秒間隔で連続測定をおこなった。

3. 結果と考察

Figure 2は試料に対するX線の入射角が0.12°のときのGIWAXDおよびGISAXS写真である。スピンコート直後の薄膜は、基板に水平ならびに垂直に配向した弱い相分離構造をもつことを確認した。高湿度下で吸水を開始する初期過程では、薄膜は膨潤したが、構造はほとんど変化しなかった。その後、吸水量が増えて急激に膨潤する過程で、基板に水平なラメラ構造が形成されると共に、GIWAXD写真においてPEOの結晶由来の回折ピークが消失した。こうした観測結果から、膨潤初期においてはPEO相中の結晶が吸水と相分離構造の変化を抑制する役割を担い、吸水量が2～5 %になると結晶が溶解して急激に膨潤すると共に秩序構造が形成されることがわかった。

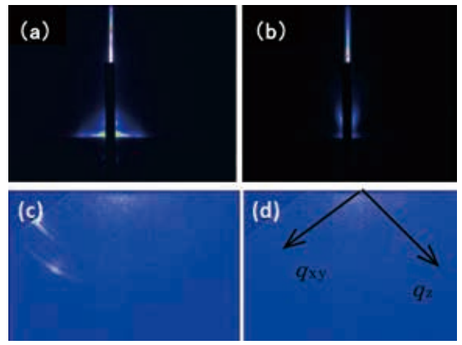

Figure 2. The simultaneously obtained GIWAXD and GISAXS images for the (a)(c) as-spun and the (b)(d) water-swollen PEO-*b*-PBO thin films.

得られた知見はBL03XU、第1ハッチで別々に実施したGISAXS測定とGIWAXD測定の結果と一致し、第2ハッチでも高精度な薄膜X線測定ができることが証明された。また同時に取得した分光エリプソメトリーのデータからは、乾燥過程での薄膜の厚みを精度よく見積もることに成功しており、吸水量と構造とを、初めて精確に対応させつつ測定することができた。

2013A7206、2013B7256 BL03XU

溶媒キャストにより作り出されたポリスチレン中のカーボンブラックの凝集構造

三重大院工[1]・(株)クラレ[1]
吉村健太郎[1]・鳥飼直也[1]・浅田光則[2]・鎌田洋平[2]・石井孝浩[2]

1. 緒言

固体粒子の添加により優れた機械的・レオロジー的特性や新しい機能が付与される高分子コンポジット材料は、タイヤ材料をはじめ、近年、様々な用途に用いられている。高分子コンポジットの材料特性は、それを構成する高分子、固体粒子個々の物性のみならず、高分子マトリックス中での固体粒子の分散状態、凝集構造によって大きく影響を受ける。通常、高分子コンポジット材料は、高温で溶融させた高分子中に固体粒子を機械的に混練して調製される。

本研究では、高分子コンポジットのモデル系として、溶媒キャストにより作り出されたポリスチレン(PS)マトリックス中でのカーボンブラック(CB)の分散状態と凝集構造を透過型電子顕微鏡(TEM)観察と超小角X線散乱(USAXS)測定により調べた。

2. 実験

固体粒子には、表面官能基が少なく、疎水性の高いCB（三菱化学)を使用した。CBの一次粒子径は16 nmで、密度は1.8 g/cm^{3}である。マトリックス高分子には、Polymer Source社より購入した、数平均分子量100 × 10^3、多分散度1.06のPSを用いた。

CBはクロロホルムを分散媒とするサスペンション中で1 hrの超音波処理(出力600 W)を行った後、PSのクロロホルム溶液と混合し、25.0 ℃の空気恒温槽中で24 hrs振とうすることで、PS溶液を分散媒とするCBのサスペンションを調製した。CBの添加量はPSに対して0.9、1.8、2.7、3.7 vol%であった。CBのサスペンションから溶媒キャストにより膜を作製した後、150 ℃で24 hrsの熱処理を施した。

超小角X線散乱(USAXS)測定は、SPring-8のBL03XUの第2ハッチで実施した。検出器にはイメージングプレート(RAXIS-VII、Rigaku)を使用した。USAXSはX線の波長λが0.2 nm、カメラ長が約7.6 mの条件で測定を行った。いずれも、測定方向は溶媒キャスト膜の膜面に対して垂直な方向からX線を照射するthrough viewである。

3. 結果と考察

TEM観察では、比較的高い分散安定性が得られるクロロホルムを分散媒とするサスペンションから溶媒キャストしたにも拘らず、得られたキャスト膜の下層には、程度の違いはあるが、いずれもCBの沈降が見られた。一方、膜内部では比較的均一にCBが分散していることが確認された。

Figure 1に、コンポジット試料からの典型的な二次元USAXSパターンを示す。CBの添加量に依らず、全ての試料で図に示すような等方的な散乱パターンが観測された。そのため、データを円環平均することで、散乱強度$I(q)$プロファイルを散乱ベクトルq(=$(4\pi/\lambda)\ \sin\theta$、ここで$2\theta$は散乱角を表す。)の関数として得た。CBの添加量が異なるPSコンポジットのUSAXSプロファイルをFigure 2に示す。CB添加量が1.8 vol%の試料以外は、ほぼ同様だが、いずれもPS単独の場合とは異なる$I(q)$プロファイルが得られた。また、試料によって程度の差はあるが、低q領域(q<0.03 nm^{-1})において、-3乗より高い散乱強度のq依存性が観測された。ここでは、Beaucageの統一式[1]を用いてデータの解析を行い、PSマトリックス中に分散したCBの質量フラクタル次元D_m、表面フラクタル次元D_sを見積もった。その結果、CBの添加量の違いに依らず、D_m、D_sはそれぞれ2.4-2.7、2.5-2.8と見積もられた。

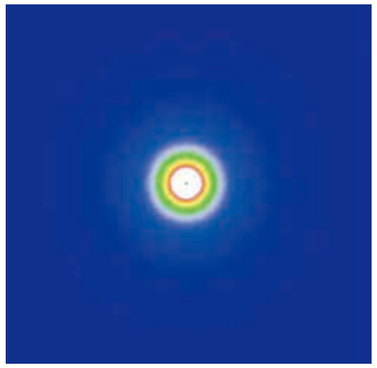

Figure 1. Typical USAXS intensity pattern for CB/PS composite with CB content of 3.7 vol%.

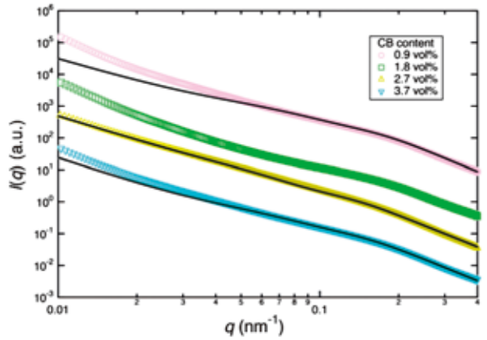

Figure 2. USAXS profiles for PS composites with different CB contents. Each profile is vertically shifted for clarity. The solid lines are the fitting results using the unified equation of Beaucage.

【参考文献】

1) G. Beaucage, *J. Appl. Crystallogr.*, **28**, 717 (1995).

2013A7208、2013B7257 BL03XU

耐衝撃ポリプロピレン材料の透明性発現要因の解明

サンアロマー（株）[1]・広島大学[2]
丸山真範[1]・水谷容子[1]・梶岡寛[1]・田頭克春[1]・坂井和彦[1]・岡田聖香[2]・彦坂正道[2]

1. 緒言

Polypropylene, PPの耐衝撃特性を改善する目的で、マトリックスPP相に対し非相溶なEthylene - α Olefin Copolymer相, EOC相を10 ～ 30 wt%物理的にブレンドしてμmオーダーで分散させることは有効であることが知られているが、分散性と生産性に問題があった。両相を段階的に重合したHeterophasic Copolymer, HECOは、物理的なブレンドと比較して分散性と生産性を改善できた[1)]。しかしHECOは両相の密度差（$\Delta\rho$）が大きい場合に不透明となるという問題があった[2)]。近年PP市場において高透明性に対する要求が増加してきた。われわれは$\Delta\rho$を小さくすることによりヘーズ（厚さ0.3 mm）が5 %以下となる“透明HECO”を開発した[3)]。しかしFigure 1に示す通り、透明HECOは機械的なブレンドよりもWhite Index, *WI*[4)]が高く、十分な視認性が得られないという問題が発生した。本研究の目的は透明HECOの高*WI*の原因を解明することにより透明性を改良することである。透明HECOのWI値が大きい原因が0.1 ～ 1 μmオーダーの密度揺らぎのためであるか否かを、Ultra Small Angle X-ray Scattering, USAXSにより検討した。

2. 実験

透明HECO、少量のエチレンを含有するEthylene-Propylene Random Copolymer, RACO及び$\Delta\rho$の異なる5種類のEOC（Figure 1）とRACOを混練したBlend A ～ Eを用いた。HECOのEOC及びBlendのEOC分率を0.2とし、核剤を添加した。試料を40 mmϕ押出機で230 ℃で溶融させタッチロール方式シート成形機（冷却ロール温度；60 ℃）で厚さ0.3 mmのシートを作製した。*WI*を測定し、BL03XUの第2ハッチにおいてUSAXS観察を行った。X線（波長：0.2 nm、ビームサイズ：100 μm × 120 μm）をシート表面に垂直（Through）方向に入射した。カメラ長7.8 m、露光時間10 secで測定した。Imaging Plateで2次元散乱パターンを得た。

3. 結果と考察

Figure 2にUSAXS散乱パターンを示した。Machine Direction, MDはシート成形時の流れ方向、Tenter Direction, TDはテンター方向である。TD方向にストリーク状の散乱が観察された。密度からボイド由来でないことを確認した。Figure 3に方位角（β）に沿った散乱強度分布を示した。ここで強いストリークが観察される散乱ベクトル（q）の範囲（0.01 nm≦q≦0.02 nm）の散乱強度を積分してある。ストリーク散乱はTD方向（β=0° , 180°）にピークを有し、-10° ～ β ～ 10°の範囲に広がりが見られた。よって散乱強度を-10°≦β≦10°の範囲で円環積分し、back groundを除去し、散乱体の吸収及び質量補正を行ってI_Xを得た。I_Xとqの関係をFigure 4に示した。RACOとBlendでは、I_Xがqの増大と共に単調減少し、*WI*が大きい程I_Xが増大する傾向が見られた。一方透明HECOのI_Xのみが$q_{shoulder}$=0.040 nm^{-1}（d ～ 150 nm）にピークを持つブロードなshoulderを示した。ここでd=2π/q。

*WI*とI_Xの関係を検討するために積分散乱強度（S_{USAXS}）$S_{USAXS} \equiv \int_{q_{min}}^{q_{max}} I_X \, dq$ (1) を求めた（Figure 5）。ただしq_{min}、q_{max}はそれぞれq_{min}=0.01 nm^{-1}（d=6 × 10^2 nm）、q_{max}=0.22 nm^{-1}（d=29 nm）とした。RACO及びBlendは*WI*とS_{USAXS}が比例関係を示した。HECOのみはこの比例関係から外れて著しく高い*WI*を示した。よってshoulderが高*WI*の原因であることが分かった。

4. 結論

HECOが高*WI*を示す原因が、shoulderを与える構造揺らぎにあることが分かった。構造ゆらぎの実体解明は今後の課題である。

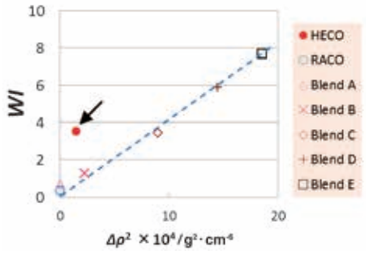

Figure 1. Relation of *WI* and $\Delta\rho^2$.

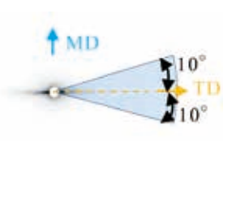

Figure 2. USAXS pattern of HECO. Blue sector indicates integration area to obtain I_X.

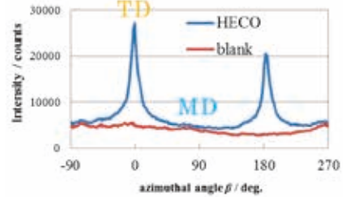

Figure 3. Intensity v.s. β at q = 0.01~0.02 nm^{-1}.

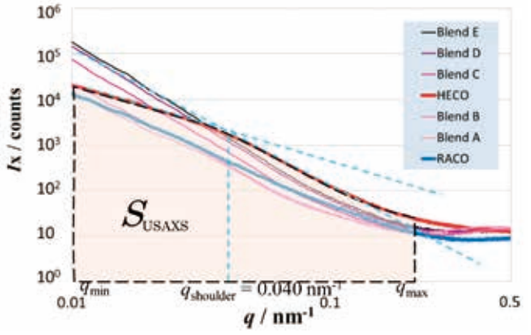

Figure 4. I_X v.s. q.

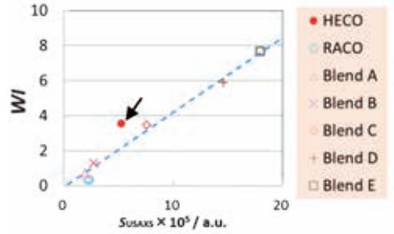

Figure 5. Relation of *WI* and S_{USAXS}.

【参考文献】

1) M. Gahleitner, C. Tranninger, P. Doshev, *J. Appl. Polym. Sci.*, **130**, 5, 3028 (2013).
2) G. Cecchin, *Macromol. Symp.*, **78**, 213(1994).
3) 中島武, *食品包装*, **54**巻, 2号, 38頁 (2010).
4) ASTM E313-1996, 721.

2013A7209、2013B7258 BL03XU

マイクロビームX線散乱法を用いたポリプロピレン射出成形体の階層的変形挙動に関する研究

住友化学(株)[1]・東京大学[2]
松井和也[1]・板東晃徳[1]・桜井孝至[1]・篠原佑也[2]・雨宮慶幸[2]

1. 緒言

ポリプロピレン(PP)射出成形体は、日用品から自動車部材に至るまで、ありとあらゆる産業分野で活用されている。射出成形法では金型接触面からの距離に応じてせん断速度や冷却条件が異なるため、射出成形体は厚み方向に沿って、分子鎖の配向状態が異なる構造不均一性を有している。その引張強度や耐衝撃強度などの機械物性は、そのような構造差に強く依存することが知られている。これまで我々は、マイクロビームX線散乱法を用いて射出成形体の構造と機械物性の関係について調べてきた[1)]。しかし、射出成形体の変形過程において、スキン層やコア層などの各層でどのような構造変化が起きているのかは、未だ明らかではない。そこで本研究では、広角(WAXS)／小角(SAXS)マイクロビームX線散乱法を用いて、PP射出成形体の各層で
の変形挙動に関して、射出成形後の熱処理が及ぼす影響について検討した。

2. 実験

サンプルは、アイソタクチックPP（住友化学製ノーブレン, Mw= 804,000、M_n/M_w= 3.5)を用いた。射出成形機(東芝機械製IS100EN)を用いて、射出速度1400 m/sec、成形圧力65 MPaの条件で射出成形体を作製した。成形時の溶融温度および金型温度は、それぞれ260 ℃および50 ℃とした。得られた射出成形体は、流動方向と厚み方向の面と平行に厚み約30 μmの短冊状の試験片を切り出し、マイクロビームX線散乱実験用の試験片とした。マイクロビームX線散乱実験は、BL03XUの第2ハッチで行った。実験使用したX線の波長は1 Åであった。マイクロビームX線は、9 μm径のピンホールを用いて作製した。X線散乱の検出器には、フラットパネル(WAXS)およびII-CCD（SAXS)を用いた。試験片は、小型延伸機(Linkam社製TST350)に取り付け、室温条件下で段階的にひずみを加えた。このとき、延伸倍率ごとに、試験片の厚み方向にマイクロビームX線の照射位置を走査し、各層でのX線散乱像を取得した。

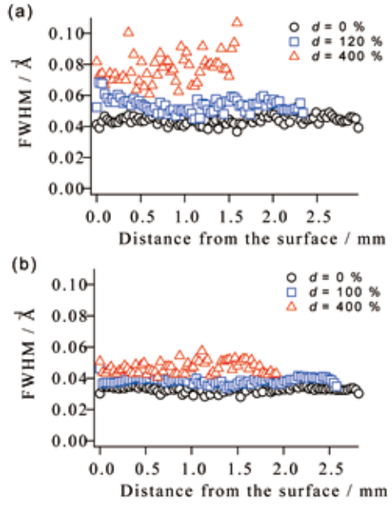

Figure 1. The changes in FWHM of 110 reflection at different drawing ratio in PP-N (a) and PP-A (b).

3. 結果と考察

Figure 1に、円環平均した一次元WAXSプロファイルから算出した結晶ピーク(110面反射)の半値全幅(FWHM)を、成型体表面からの距離に対して示す。熱処理施したサンプル(PP-A)では、未熱処理試料(PP-N)と比較して、加えられた引張歪(d)の増大に伴うFWHMの増大が抑制されている。また、PP-AではPP-Nとは異なり、FWHM値が位置にほとんど依存しない。これらの結果は、PP-Aではいずれの層においても結晶ラメラの塑性変形が抑制されていることを意味する。この抑制の原因の一つとして、熱処理によって結晶ラメラが厚化し、その降伏応力が増大したことが挙げられる[2)]。

次に、Figure 2は、スキン層およびコア層での2次元SAXSプロファイルを示したものである。延伸することで、PP-A、PP-N共に、ボイドに由来する強い散乱が観察された。しかし、PP-Nでは低角側に散乱強度が集中しているのに対して、PP-Aではより広角まで散乱が尾を引いている。この結果は、PP-AではPP-Nと比較して、より微細なボイドが発生していることを示唆している。さらに、PP-Aのスキン層では、ボイド同士の相関ピークが観測されており、極めて均一なサイズ分布をもつボイドが発生していると言える。ボイドは非晶部で発生するため、ボイド発生直後はボイド周辺の非晶部に延伸応力が集中すると考えられる。そのため、発生したボイドが均一であるほど、延伸応力は非晶部に均等に印加されると推測される。熱処理による結晶ラメラの降伏応力の増大のみならず、ボイドの発生挙動の違いも、PP-Aの塑性変形が抑制された原因の一つであると考えられる。

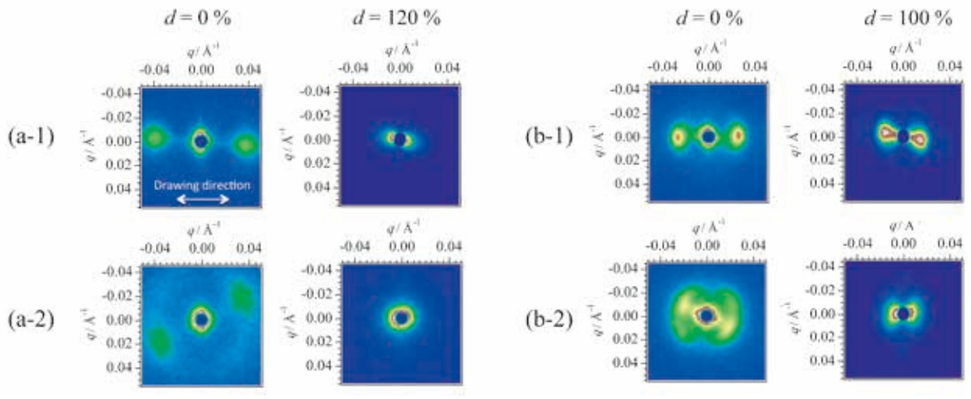

Figure 2. The changes in two dimensional SAXS of the skin layer (a-1, b-1) and the core layer (a-2, b-2) at different drawing ratio in PP-N (a-1, a-2) and PP-A (b-1, b-2).

【参考文献】

1) Y. Shinohara *et al*., *Macromolecules*, **45**, 1398 (2012).
2) B. A. G. Schrauwen *et al*., *Macromolecules*, **37**, 6069 (2004).

2012A7209、2012B7259、2013A7209 BL03XU

高分子薄膜の塗布・乾燥過程における構造形成のその場測定

住友化学(株)[1]・東京大学[2]
吉田秀和[1]・西田理彦[1]・池内淳一[1]・濱松浩[1]・篠原佑也[2]・雨宮慶幸[2]

1. 緒言

有機電界効果トランジスタ(OFET)や有機薄膜太陽電池(OPV)材料として用いられる共役系高分子は、印刷法などの低コストなプロセスが適用できることなどの理由から注目され、活発に研究開発が行われている。しかし、OFETやOPVは一般的にデバイスの構造が異なり、OFETでは面内方向の電荷輸送が重要であり、OPVでは膜厚方向が重要であると考えられている。これらの材料の電荷輸送特性は一次構造だけでなく、配向性や配向の方向が影響していることが知られている[1)]。従って、それぞれの用途に適した配向をするような材料を設計することが求められる。配向に影響する要因としては基板の表面自由エネルギー[2)]や側鎖の構造[1)]が報告されている。本検討では配向構造の形成過程に着目し、高分子薄膜の乾燥過程における構造形成のその場解析を検討した。

2. 実験

微小角入射広角X 線回折(GI-WAXD)測定は、SPring-8 BL03XU 第1ハッチにてX線波長0.1 nm で行った。Poly-(3-hexylthiophene) (P3HT)のシクロヘキシルベンゼン(CHB)溶液をドクターブレードにてSi 基板上に塗布した後、試料を水平の状態でX線を視射角度0.23° から入射し、乾燥時間 t に対してGI-WAXD 時分割測定を行った。試料ステージを室温から80 ℃まで50 ℃ / min で昇温し、80 ℃となった時間を 0 secとした。II-CCD (カメラ長約50 cm)を用いてP3HT由来の散乱を、FPD (カメラ長約20 cm)を用いて溶媒由来の散乱を1.5秒間隔で測定した。乾燥後のP3HT膜厚が10 nm (膜A)及び70 nm (膜B)になるように、溶液濃度と塗布厚みを調整した。

3. 結果と考察

検討①　ポリマー由来の散乱に着目した配向構造の形成メカニズムの解析

乾燥過程における膜A及び膜Bの代表的な散乱像をFigure 1 に示す。膜A(Figure 1a)では、方位角$\beta = 90°$の方向にP3HTの100ピークの散乱強度が集中しており、基板に対して100が垂直方向に配向した構造(エッジオン配向[3)])を形成していることがわかる。一方、膜B(Figure 1b)でも同様に$\beta = 90°$で最も散乱が強かったが、$\beta = 70 \sim 90°$の範囲にも幅広く散乱が観測された。

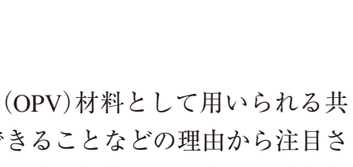

Figure 1. 2d-GI-WAXD patterns at a time of the solvent evaporation process. Final film thickness of P3HT is 10 nm (a) and 70 nm (b).

このような異なる構造の形成メカニズムを明らかにするために、散乱像の時間変化を定量的に扱うことを検討した。Figure 2に100ピークの$\beta = 85 \sim 90°$の範囲の散乱強度の積分(I_1)、$\beta = 70 \sim 90°$の範囲の散乱強度の積分(I_2)を乾燥時間に対してプロットしたものを示した。I_1はエッジオン配向成分を反映し、I_2はエッジオン配向成分に加え、エッジオンからやや配向の乱れた成分も含む。膜Aでは、I_1とI_2の積分強度の時間変化が同等であり、膜Aの形成過程においてエッジオンからやや配向の乱れた成分はほとんど見られなかった。一方、膜Bでは、乾燥初期($110 \text{ s} < t < 130 \text{ s}$)は$I_1$と$I_2$の積分強度の時間変化が同等であるが、乾燥後期($130 \text{ s} < t$)では$I_2$の積分強度のみが増加した。このことから、初期にエッジオン配向成分が形成され、乾燥後期にエッジオンからやや配向の乱れた成分が形成したことがわかった。

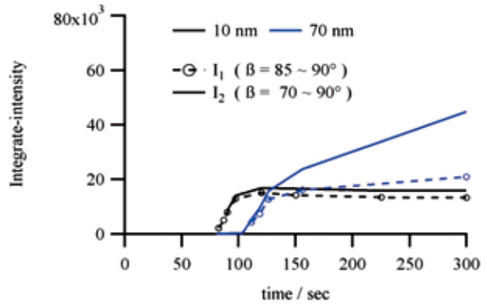

Figure 2. Time dependence of integrate-intensity of 100 spot of P3HT during solvent-evaporation process.

さらに実験室の装置で、乾燥後の膜Bに対し視射角度を変えて表面敏感なGI-WAXD測定を行ったところ、エッジオン配向成分のみが観測され、空気面側にはエッジオン配向成分が存在していることがわかった。これらの結果から、乾燥初期のP3HTの構造形成において、空気面との相互作用がエッジオン配向のドライビングフォースとなった可能性がある。

検討②　溶媒散乱に着目した溶液濃度の評価法の確立

乾燥過程での溶液濃度を精度よく評価するため、非接触膜厚計とGIWAXDの同時測定を行い、GIWAXDの溶液散乱強度と溶液厚みの関係を調べた。$q \sim 12 \text{ nm}^{-1}$に散乱ピークが観測され(Figure 3)、ピークの強度が膜厚とFigure 4のような1次の線形関係を持つことがわかった。

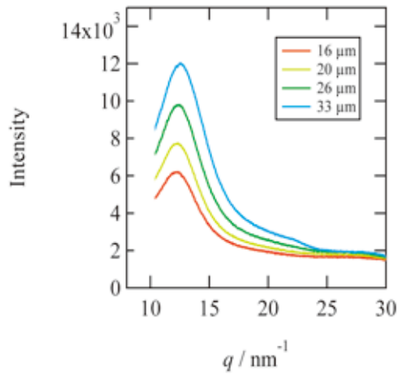

Figure 3. 1d-GIWAXD profile at various thickness of CHB-solvent coated on Si-wafer

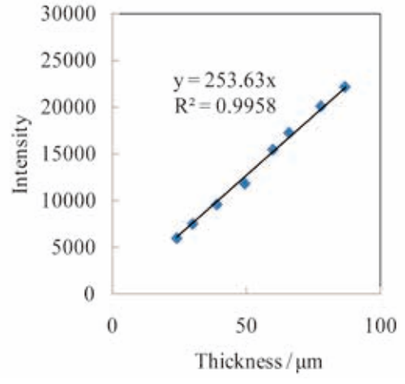

Figure 4. Solvent thickness dependence of scattering-intensity of CHB-solvent($q \sim 12 \text{ nm}^{-1}$)

【参考文献】

1) I. Osaka et al., *J.Am.Chem. Soc*, **135**, 8834 (2013).
2) S. Tokito et al., *J. Appl. Phys*, **105**, 024516 (2009).
3) H. Sirringhaus et al., *NATURE*, **401**, 685 (1999).

2013A7210、2013B7259 BL03XU

ヘテロダインX線光子相関分光法の検討

東京大学大学院新領域創成科学研究科[1]・住友ゴム工業(株)[2]
篠原佑也[1]・山本奈央子[1]・雨宮慶幸[1]・岸本浩通[2]

1. 緒言

ゴムにカーボンブラックやシリカなどのナノ粒子を充填すると、粘弾性特性や力学物性が変化する「補強効果」を生じる。ナノ粒子充填ゴム材料をタイヤなどに実用化する上で、補強効果の機構を解明することによる材料設計の高度化が求められている。我々はこれまでに極小角X線散乱やX線光子相関分光法(X-ray Photon Correlation Spectroscopy: XPCS)を用いて、ナノ粒子がゴム中で形成する時空間階層構造について研究を実施してきた[1), 2)]。XPCSではゴム中でのナノ粒子が示すダイナミクスに関する情報が得られるが、従来の方法では静的な状態の試料に測定対象が限られていた。近年、ヘテロダインXPCSを用いた延伸ゴムの測定例も報告されてきているため[3)]、我々も延伸ゴム中でのナノ粒子ダイナミクスを測定対象とすべく、BL03XUでのヘテロダインXPCSを検討した。

2. 実験

実験は、SPring-8、BL03XUの第2ハッチで実施した。実験のレイアウトをFigure 1に示す。20 μm径と50 μm径の2つのピンホールからなる光学系を用いてコヒーレントX線を切り出した。試料直前にガラス状カーボンブラックを設置した。このカーボンブラックからの散乱X線を試料からの散乱X線と干渉する参照波として用いた。試料としてはシリカを充填したスチレンブタジエンゴムを用いた。試料は一軸延伸装置に設置した。試料から3 m 程度後方にXPCS用の検出器[4)]を設置した。X線の波長は1.54 Åとした。

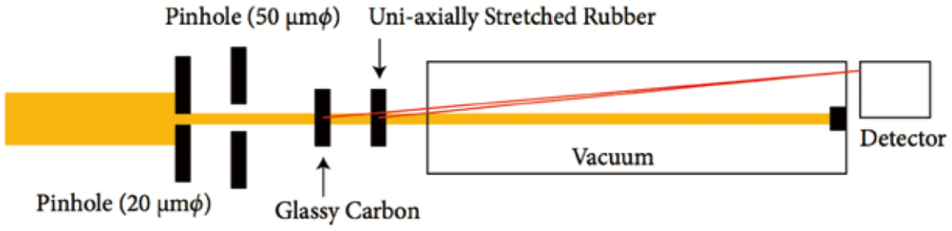

Figure 1: Schematic view of experimental setting for heterodyne XPCS.

3. 結果と考察

まず、試料を設置しない状態で、ガラス状カーボンブラックからの散乱X線のみを観察した。その結果、1時間程度の時間ではスペックル像の強度、パターンともに大きな変化は観測されず、静的な参照波として用いることができることが明らかとなった。次にゴムを20 ～ 40 %程度延伸して設置し、その応力緩和過程におけるスペックル像を測定した。Figure 2に、典型的な強度相関関数を示す。図からわかるように、延伸軸に沿ってナノ粒子が流れることと、ガラス状カーボンブラックからの参照波とゴム試料からの散乱X線とが干渉したことに起因した強度の振動が観察された。このようにBL03XUでもヘテロダインXPCSを用いることで、一軸延伸下でのナノ粒子充填ゴムの応力緩和過程におけるダイナミクスを測定できることが確認された。また検討の結果、(1)延伸ゴムのどの位置にX線を照射するか、(2)応力緩和過程のどの段階で測定を実施するか、といった点により、再現性が失われることが確認された。今後はこれらの課題を解決することにより、より定量的な測定・解析を実施していく必要がある。

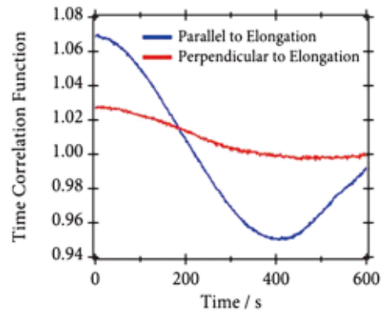

Figure 2: Intensity Correlation function of stretched rubber at $q = 0.025$ nm^{-1}.

本研究の一部は文部科学省の光・量子融合連携研究プログラムによって援助されたものである。

【参考文献】

1) H. Kishimoto, Y. Shinohara, Y. Amemiya, K. Inoue, Y. Suzuki, A. Takeuchi, K. Uesugi, and N. Yagi, *Rubber Chemistry & Technology*, **81**, 541-551 (2008).
2) Y. Shinohara, H. Kishimoto, N. Yagi, and Y. Amemiya, *Macromolecules*, **43**, 9480-9487 (2010).
3) F. Ehrburger-Dolle, I. Morfin, F. Bley, F. Livet, G. Heinrich, S. Richter, L. Piché, and M. Sutton, *Macromolecules*, **45**, 8691-8701 (2012).
4) Y. Shinohara, R. Imai, H. Kishimoto, N. Yagi, and Y. Amemiya, *Journal of Synchrotron Radiation*, **17**, 737-742 (2010).

2013A7211 BL03XU

GIUSAXS法によるナノ粒子複合薄膜の構造解析

住友ベークライト(株)[1]・京都大学[2]・JASRI[3]
首藤靖幸[1]・妹尾政宣[1]・奥田浩司[2]・小川紘樹[3]

1. 緒言

透明プラスチックへのナノ粒子の高充填化は、透明性維持と高耐熱化、低線膨張係数化を達成する上で有効な手段の一つである[1,2]。我々はナノ粒子の粒子径、粒子充填量を制御することで可視光の特定波長のみを反射する透明な構造発色フィルムを開発し[3,4]、光学材料への応用を検討している。フィルムの透明性や構造発色性は粒子の配列に起因した可視光の干渉効果に由来するものであり、これまでに粒子の秩序性の程度が発色の鮮明さや視野角依存性に影響することがわかっている[3,4]。透過SAXSは粒子の分散状態を解析する手段として有効であるが、フィルム表面から内部までの平均構造に関する情報を与えるため、フィルム表面のみの情報や、面内および面外の粒子配列秩序に関する情報は得ることは困難である。

すれすれ入射極小角X線散乱法(Grazing-Incidence Ultra Small Angle X-ray Scattering; GIUSAXS)は薄膜の三次元的な構造の情報を得る手段として有効であり、入射角を制御することにより面内方向および面外方向の構造の秩序性を把握することができるものと考えられる。このため、本検討ではGIUSAXS法によるナノ粒子複合膜中の粒子分散状態を解析し、光学特性との関係について検討した。

2. 実験

二官能アクリレートモノマー、メチルエチルケトン分散型コロイダルシリカ(平均粒子径約200 nm)および光重合開始剤を配合し、溶媒を減圧下にて除去した。スピンコート法によりシリコンウエハ上に薄膜を形成後、積算光量約700 mJ/cm^{2}の紫外光により架橋することによって膜厚約50 μmの複合薄膜を得た。薄膜中のシリカ粒子の体積分率ηは0, 0.05, 0.10, 0.20, 0.33, 0.40とした。

GIUSAXS実験はSPring-8 BL03XU第1ハッチおよび第2ハッチにて実施した。両ハッチの真空パスを連結することでカメラ長を約12 mとし、サンプルは第1ハッチの薄膜試料台に、検出器は第2ハッチに設置した2次元検出器II+CCDを用いて、X線波長0.1 nmの条件で測定をおこなった。

3. 結果と考察

Figure 1に種々のシリカ粒子体積分率ηのサンプルに対して得られたGIUSAXSプロファイルを面内方向にラインカットした結果を示す。入射角α_iは0.25°、出射角α_fは各サンプルの鏡面反射光の全反射臨界角の理論値α_c(構成元素組成から算出)とした。$\eta \geq 0.20$において粒子の形状因子と粒子間干渉を示す構造因子とが確認された。$\eta \geq 0.20$における構造因子のピーク形状は入射角$\alpha_i = 0.15°$として測定した際に得られたプロファイルと同様であったことから、表面と内部とで面内方向の粒子配列の秩序性は大きく変わらないものと示唆される。また、このピーク位置から得られるシリカ粒子配列の面間隔の値は薄膜表面のFE-SEM観察像から計算した値と一致したことから、今回のGIUSAXS法に基づく薄膜表面の面内方向の評価は妥当な結果を示していると考えられる。一方、面外方向の粒子間秩序性については本検討で用いた入射角の範囲では明確なパターンを観察できず評価が困難であったため、今後の課題としたい。

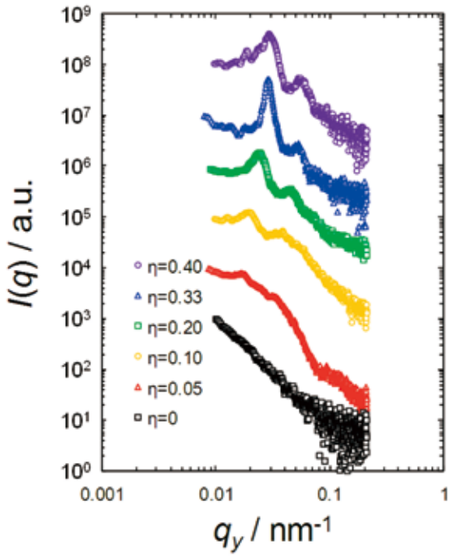

Figure 1. Horizontal line cuts from 2D-GIUSAXS data of composite films with various silica volume fractions η at the incident angle $\alpha_i = 0.25°$ and the exit angle $\alpha_i = \alpha_c$.

【参考文献】

1) 妹尾 政宣, 他, ネットワークポリマー , **30**, 16 (2009).
2) 妹尾 政宣, 他, ネットワークポリマー , **31**, 19 (2010).
3) 首藤 靖幸, 他, SPring-8兵庫県ビームライン年報・成果集 (2011).
4) J.-K. Yang, C. Schreck, H. Noh, S.-F. Liew, M. I. Guy, C. S. O' Hern, H. Cao; *Phys. Rev. A*, **82**, 053838 (2010).

2013A7212、2013B7260 BL03XU

フェノール樹脂のゲル化メカニズムの解析

住友ベークライト(株)[1]・東京大学[2]
和泉篤士[1]・中尾俊夫[2]・柴山充弘[2]

1. 緒言

1907年に人類が初めて発明したプラスチックであるフェノール樹脂は、フェノールがメチレンを介して三次元に架橋したネットワーク構造を有し、強度、弾性率、耐熱性、絶縁性などに優れる熱硬化性樹脂として現在も様々な産業分野において広く利用されている。前記物性の中でも特に弾性率や強度については樹脂のネットワーク構造が影響を与えていると考えられ、架橋ネットワークの不均一性と機械特性の相関把握のための研究が1930年代より活発に行われている。しかしながら、不均一性を明確に説明できる実験結果は未だに得られていないのが現状である。我々は不均一性の解明に有効であると考えられるDLS, SANS, SEM, NMR, MDなどを用いた検討を続けた結果、不均一性の解明には特にゲル化メカニズムの把握が重要であるという結論に至った[1)~5)]。2012年度はSAXSによるゲル化過程の解析手法について検討し、溶媒膨潤法を用いてゲル化初期の樹脂をSAXS解析することで、Figure 1に示すゲル化過程における不均一性の発現と成長のメカニズムに関する仮説を得ることに成功した。2013年度は実験条件を更に最適化し、不均一性に関する仮説の検証を試みた。

2. 実験

フェノール樹脂(NV15)は、フェノール(PhOH)、ホルムアルデヒド(HCHO)水溶液、シュウ酸(OX)の混合液($[PhOH]_0/[HCHO]_0/[OX]_0 = 1/1.5/0.01$)を調整し、各々6個の硝子容器に等分した。容器を密閉後、100 ℃で100, 150, 200, 300, 450 min加熱して得られた反応物は、小型粉砕機を用いて水中での粉砕洗浄を3回行い、更に70 ℃で2日間減圧乾燥した。SAXS測定はSPring-8 BL03XU第2ハッチで実施、THF平衡膨潤状態の散乱関数を、カメラ距離1 m(大気下)および4 m(真空下)で測定した。試料セルとして石英ガラスキャピラリー(直径2 mmϕ)を用い、セルを真空下に設置するため、セル開口部はウレタン系接着剤により封止した。

3. 結果と考察

過去のSAXS実験結果(課題番号:2012A7211, 2012B7262)より、フェノール樹脂のゲル化反応に伴う散乱関数はOrnstein–Zernike(OZ)式$[I(q) = I(0)/(1+\xi^2q^2)]$で示される準希薄溶液中のポリマー鎖の振る舞いおよびSquared–Lorentz (SL)式$[I_{ex}(q) = I_{ex}(0)/(1+\Xi^2q^2)^2]$による架橋不均一性を示す項の和によりフィッティング可能であることが明らかとなっている。

今回、更に解析精度を高めるために小角領域のデータ取得を試みた。試料上流側から検出器直前までを真空下とし、バックグラウンドの空気散乱や窓材の散乱を抑制した全真空SAXS測定を実施し、Figure 2に示すとおり大気下のSAXSを補完するデータを得ることに成功した。低散乱バックグラウンド測定の実現によって$q < 0.1$ nm^{-1}における散乱関数の立ち上がりがバックグラウンド由来ではなく、ゲル微粒子表面に由来する散乱であることが明らかとなった。上記OZとSLの和に加えて、Porod散乱$[I(q) \sim q^{-4}]$および溶媒散乱(解析q領域において定数)を加えた散乱関数を用いることで、観測されたSAXSが全てフィッティング可能であり、Figure 1の仮説を支持する結果が得られた。今後、小角中性子散乱やパルスNMRなどと組み合わせた解析を行うとともに、今回得られたゲル化初期過程の解析手法を応用し、ゲル化後期の構造変化についてSAXSによる解析手法確立を目指す。

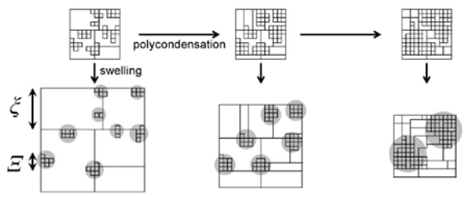

Figure 1. Schematic image representing the formation and growth of the inhomogeneity during the gelation process of NV15.

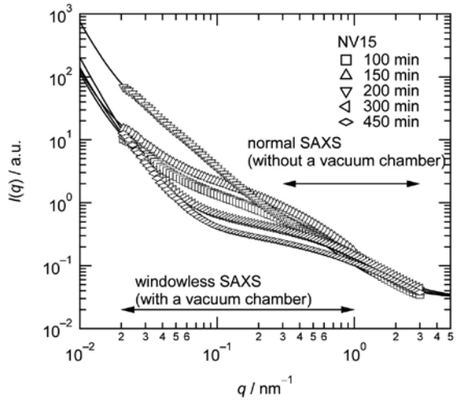

Figure 2. Change in SAXS of NV15 during gelation. Solid lines are fitting results.

謝辞

全真空SAXS測定では旭化成株式会社にご協力いただきました。心より御礼申し上げます。

【参考文献】

1) A. Izumi, T. Takeuchi, T. Nakao, and M. Shibayama, *Polymer*, **52**, 4355–4361 (2011).
2) A. Izumi, T. Nakao, and M. Shibayama, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **49**, 4941–4947 (2011).
3) A. Izumi, T. Nakao, and M. Shibayama, *Soft Matter*, **8**, 5283–5292 (2012).
4) A. Izumi, T. Nakao, H. Iwase, and M. Shibayama, *Soft Matter*, **8**, 8438–8445 (2012).
5) A. Izumi, T. Nakao, and M. Shibayama, *Soft Matter*, **9**, 4188–4197 (2013).

2013A7212、2013B7260 BL03XU

Protic/Aprotic混合イオン液体中で形成する逆ミセルの構造解析

東京大学[1]・山口大学[2]・住友ベークライト(株)[3]
草野巧巳[1]・藤井健太[2]・橋本慧[1]・和泉篤士[3]・柴山充弘[1]

1. 緒言

イオン液体(IL)は不燃性や不揮発性等の従来の溶媒にない特徴を持つことから、新規の反応場溶媒として期待されている。近年、ミセルや逆ミセルといった「ナノ不均一反応場」がIL中でも安定に形成されることが報告され始め、従来溶媒系では不可能であった新しい化学反応場の開拓が進められている。

イオン液体を用いる逆ミセル(RM)形成において、従来系では、イオン液体／界面活性剤／水に有機溶媒を加えた4成分系での報告が一般的であった[1),2)]。我々は最近、典型的な非水系イミダゾリウム型イオン液体[aprotic IL, aIL (Figure 1)]およびそれと類似骨格を有するプロトン性イオン液体[protic IL, pIL (Figure 1)]を混合溶媒とすることで、有機溶媒を使用すること無く、安定な逆ミセルを形成させることに成功している(Figure 2)。本研究では、この系における逆ミセルの構造を明らかにすることを目的として、動的光散乱(DLS)、小角X線散乱(SAXS)を用いて構造研究を行った。

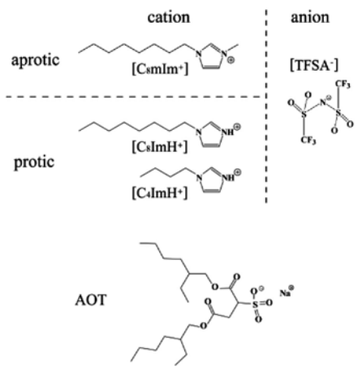

Figure 1. Chemical structures of ionic liquids and anionic surfactant

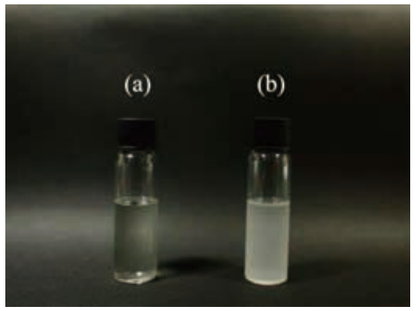

Figure 2. Solubilization of water at room temperature in the IL mixtures (a) with and (b) without AOT.

2. 実験

DLS測定はHe-Neレーザーを光源とする光散乱装置ALV-50000Eを用いた。ILにはAlkylimidazolium型イオン液体、[C_8ImH^+][$TFSA^-$] (pIL)および[C_8mIm^+][$TFSA^-$] (aIL)を選択し、研究室にて合成・精製したものを用いた。SAXS実験はSPring-8のBL03XU第2ハッチにおいて行った。

3. 結果と考察

Figure 3にSAXSプロファイルの水濃度(C_W)依存性を示した。溶媒のpILモル分率(x_{pIL})、AOT濃度(C_{AOT})はそれぞれx_{pIL} = 0.2、C_{AOT} = 0.075 Mに固定した。図の緑の点線は、Guinier関数を用いてフィッティングを行った結果を示す。また、小角側には、C_W = 0.75 Mにおける静的光散乱(SLS)の結果も示した。C_Wの増加に伴い、小角側($q \leq 0.02$ Å^{-1})の強度が増加していく様子が観測出来た。この結果は、水の添加に伴い10^1 nmオーダーの液滴が形成されている事を表す。また、C_W = 0.75 M においては、SLSの領域においても明確なGuinier領域が観測できず、液滴サイズが10^2 nmのオーダーである事が示唆され、この結果はDLSの結果とも一致する。

Figure 4にDLSとSAXSより求めた液滴の半径Rを示す。DLS測定では、C_W < 0.75 Mにおいては十分な強度が得られず、再現性のあるデータは得られなかった。これは、散乱体の濃度とサイズが小さいためであると考えられる。R_h、R_gから半径Rを計算する際には、球を仮定しR_g: R_h: $R \approx$ 0.77:1:1の関係を用いた。液滴の半径は水濃度増加に伴い、直線的に増加している。この結果は既報とも一致しており[1)]、イオン液体中に水を核とした逆ミセルが安定に形成されていると考えられる。これらの結果より、イオン液体中における逆ミセルの形成を確認する事ことができた。

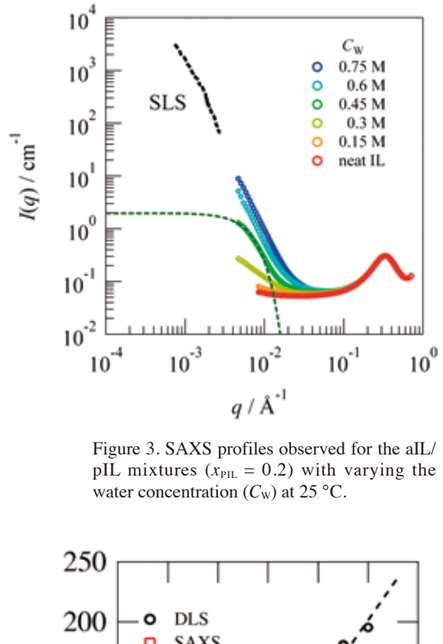

Figure 3. SAXS profiles observed for the aIL/pIL mixtures (x_{PIL} = 0.2) with varying the water concentration (C_W) at 25 °C.

Figure 4. C_W dependence of the radius, R, of RMs in the pIL/aIL mixtures (x_{PIL} = 0.2).

【参考文献】

1) M. Moniruzzaman, et al., *ChemPhysChem*, **9**, 689 (2008).
2) M. Moniruzzaman, et al., *Biochem. Eng. J.*, **48**, 295 (2010).

2013A7213、2013B7261 BL03XU

新規マルチブロック共重合体エラストマーの分子鎖凝集構造と伸長過程構造変化

(株)デンソー[1]・九州大学[2]
岡本泰志[1]・青木孝司[1]・杉浦昭夫[1]・鈴木研[2]・檜垣勇次[2]・高原淳[2]

1. 緒言

シンジオタクチックポリスチレン(*syn*PS)とポリイソプレン(PIp)からなる新規構造制御マルチブロック共重合体の合成が候らにより報告され[1]、新規耐熱性エラストマーとしての応用が期待されている。結晶性樹脂である*syn*PSからなるドメイン構造は、製膜条件や熱履歴に応じて多様な結晶構造を形成し複雑な階層構造が構築されるため、エラストマーの耐熱性とゴム弾性を最大限に発揮するためには分子鎖凝集構造の精密制御が必要不可欠である。本研究は、エラストマー特性を制御する上で重要な*syn*PS-PIpマルチブロック共重合体の階層構造を、X線回折・散乱法により解明することを目的とする。

2. 実験

二重結合の酸化によるゲル化防止のためPIp部位を水素添加した*syn*PS-PIpトリブロック共重合体**1**［*syn*PS/PIp/*syn*PS: 100/800/100 (molar ratio), M_n: 105,000, M_w/M_n: 1.18］(Figure 1)とペンタブロック共重合体**2**［*syn*PS/PIp/*syn*PS/PIp/*syn*PS: 100/800/100/800/100(molar ratio), M_n: 160,000, M_w/M_n: 1.37］(理研 侯 召民 先生より提供)を170 ℃で加熱撹拌することで*o*-ジクロロベンゼンに溶解し{酸化防止剤：Pentaerythritol Tetrakis［3-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl)propionate］, 1000 ppm添加}、140 ℃、もしくは40 ℃で溶媒を蒸発させてフィルム(膜厚200 μm)を調製した。室温で十分に真空乾燥した後、150 ℃で12時間減圧乾燥した。相転移挙動を示差走査熱量(DSC)測定、分子鎖凝集構造を広角X線回折(WAXD)、小角X線散乱(SAXS)測定より評価した。SAXS測定は、SPring-8 BL03XUにて、X線波長0.15 nm、カメラ長3404 mm、検出器にII-CCDを用い、延伸機をビームラインに設置して行った。WAXD測定は、SPring-8 BL40XUにて、X線波長0.0827 nm(15 keV)、カメラ長131 mm、検出器にII-CCDを用いて行った。

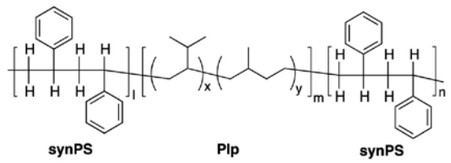

Figure 1. Chemical structure of *syn*PS-PIp triblock copolymers

3. 結果と考察

昇温過程DSCプロファイルにおいて、PIpと*syn*PSのガラス転移がそれぞれ観測されたことから、PIpと*syn*PStが相分離していることを確認した。*syn*PSの結晶状態はマルチブロック共重合体のブロック数、分子量、及び製膜温度に依存して変化した。40 ℃で製膜したフィルムでは、トリブロック共重合体**1**において*syn*PSのβ晶の融解吸熱ピークが観測されるのに対し、ペンタブロック共重合体**2**においてはσ晶の融解吸熱ピークとβ晶の融解吸熱ピークがそれぞれ観測された。一方、140 ℃で製膜したフィルムでは、ペンタブロック共重合体**2**においてσ晶、β晶いずれの融解吸熱ピークも観測されず、*syn*PS相は無定形であった。WAXD測定による回折プロファイルにおいても同様の構造を示す結果が得られた。

未延伸試料の円環平均した一次元SAXSプロファイルにおける散乱ピークの高次の散乱ベクトル値より、**1**、**2**ともにシリンダー状ミクロ相分離構造を形成していることが示唆された。**1**において散乱ピークが散漫であるのに対し、**2**においては明瞭な散乱プロファイルが観測されており、秩序性の高い周期構造を形成していることが確認された。伸長過程において、シリンダー状ミクロ相分離構造の配向変化に伴う散乱プロファイルの変化が観測され、繰り返し伸張により構造緩和することなく可逆性の高い変形挙動を示すことが確認された(Figure 2)。

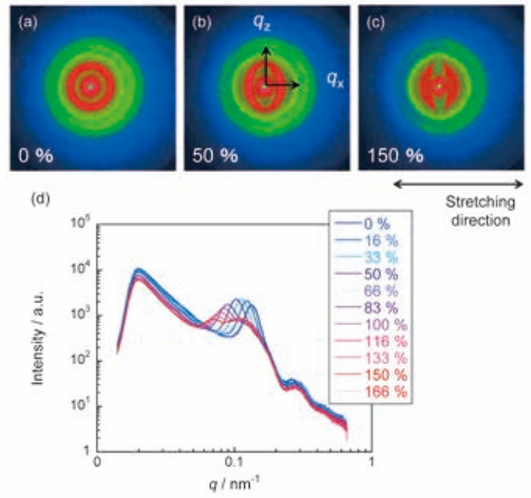

Figure 2. 2D-SAXS patterns at (a) 0 %, (b) 50 %, (c) 150 % strain, and 1D-SAXS profiles averaged over azimuthal sector of 10° parallel to the stretching direction at various strain.

応力－歪み曲線より、140 ℃で製膜したフィルムの初期弾性率は**1**: 1.70 MPa、**2**: 1.44 MPaであり、非常に柔軟であった。トリブロック共重合体**1**では、降伏、顕著なヒステリシスが観測されたのに対し、ペンタブロック共重合体**2**では、ネッキングが発生することなく、ヒステリシスも低減された。これは均一で秩序性の高い相分離構造形成による応力分布の均一化に起因する結果であると考えられる。

【参考文献】

1) H. Zhang, Y. Luo, Z. Hou, *Macromolecules*, **41**, 1064 (2008).

2013A7213、2013B7261 BL03XU

自動車用樹脂材料の構造解析と物性発現機構の解明 －エポキシ樹脂の構造・物性におよぼす硬化条件の影響－

(株)デンソー[1]・九州大学[2]
岡本泰志[1]・青木孝司[1]・杉浦昭夫[1]・高原淳[2]

1. 緒言

本研究は接着・注型材料として自動車用途で使用されるエポキシ樹脂の構造解析を行い、物性との相関を明らかにすることを目的とする。エポキシ樹脂は主剤と硬化剤からなり、主剤や硬化剤の種類や配合を変化することによって強度や物性を変えることが可能である。また、主剤・硬化剤の組み合わせは同じでも硬化条件(高温一段硬化・低温から高温への多段硬化)により架橋構造の均一性に差が生じ、生成する硬化物の物性が変化することを報告している[1)]。これは架橋構造生成の仕方が異なるためと考えているが詳細は不明である。今回は硬化温度を変化した際の硬化初期(ゲル化点前)のエポキシの構造変化を検討した。

2. 実験

エポキシ樹脂は、主剤はビスフェノールAジグリシジルエーテル(BADGE)、硬化剤は4,4'-ジアミノジフェニルメタン(DDM)を用いて(Figure 1)、当量混合物をTable 1に示す条件で硬化した。80 ℃および180 ℃で同程度の反応率(IR分析によるエポキシ基の残存率より計算)となるよう時間を調整した。得られた中間硬化物にメチルエチルケトン(MEK)を添加して溶液または懸濁液としてSAXS測定に供した。

SAXS測定はSPring-8のBL03XU第2ハッチにて、X線波長0.15 nm、カメラ長4 mの条件で行い、検出器にはイメージングプレートを用いた。

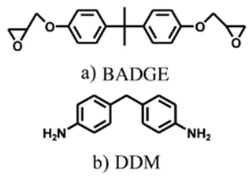

Figure 1. Chemical structure of epoxy resin a) BADGE and hardening agent b) DDM

Table 1. Curing conditions of epoxy resin

No.	80 ℃	Conv.*
①	1 hr	10 %
②	2 hr	30 %
③	3 hr	50 %
④	5 hr	90 %
No.	180 ℃	Conv.*
⑤	1 min	10 %
⑥	3 min	30 %
⑦	5 min	50 %
⑧	10 min	90 %

* IR mesurement

3. 結果と考察

得られたSAXSパターンをFigure 2に示す。各散乱パターンに対して、q=0.1-1.0 nm^{-1}の範囲の、上に凸部分でOrnstein - Zernike(OZ)式によるフィッティングを行い散乱長ξを求めた[2)]。Figure 3は、80 ℃と180 ℃における各反応率における相関長ξをプロットしたものである。ただし180 ℃ 10分硬化品の散乱パターンは、q=0.1-1.0 nm^{-1}の範囲に、上に凸部分が存在せずフィッティングによるξの算出が不可能であったためプロットしていない。ゲル化が進んでほとんど溶媒膨潤しなかったためと考えられる。

両温度共に反応に従いξは増加した後減少した。溶媒膨潤サンプルでは溶液中のオリゴマーとゲルの網目の両方の情報がふくまれている。ξがオリゴマーまたは網目サイズを反映していると考えると、反応に伴いサイズが増加の後減少したことになる。これは反応初期で分子量が増加することによりオリゴマーサイズが増加し、反応が進むに従い架橋が進行して網目が生成してサイズが減少したと考えられる。また反応を通じて80 ℃の方が180 ℃よりも網目サイズは大きい傾向を示しており、80 ℃では重合反応が進行し高分子量の分子が生成した後に架橋が進行するのに対して、180 ℃では低分子のオリゴマーが生成して架橋反応が進行して低分子の網目分子分子が生成することにより網目の大きさが80 ℃ほどは増加しないことが示唆された。

以上の結果から推定される80 ℃および180 ℃における硬化挙動をFigure 4に示した。

- 80 ℃硬化では重合が進行して長鎖のオリゴマーが生成した後に架橋が進行する
- 180 ℃硬化では短時間に低分子のオリゴマーが多数生成し、架橋反応が進行して小さい網目分子を生成し、網目分子同士が結合する
- 今回の結果と一段・多段硬化した材料とを比較して、重合の後架橋をすることで均一な架橋構造を形成することが示唆された

謝辞

本研究は、FSBL熱硬化研究分科会において旭化成株式会社グループ、住友ベークライト株式会社グループ、株式会社デンソーグループの共同で検討した成果である。

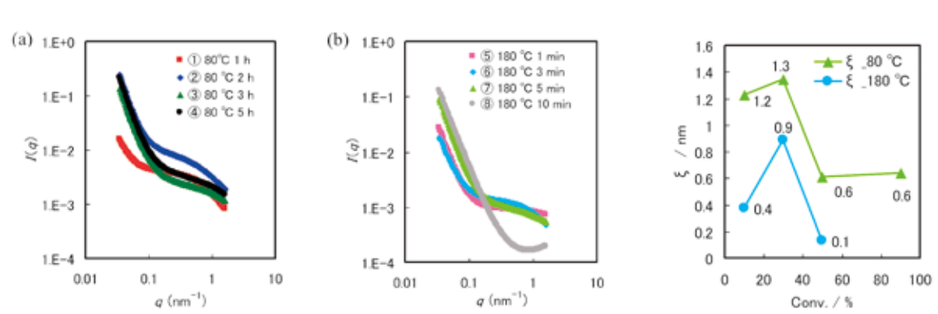

Figure 2. SAXS profiles for hardening intermediates of epoxy resin a) 80 °C, b) 180 °C

Figure 3. Change of ξ by temperature and conversion

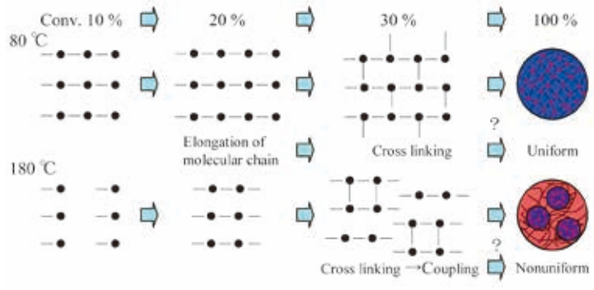

Figure 4. Hardening behavior at 80 °C and 180 °C

【参考文献】

1) 岡本泰志, 青木孝司, 高原淳, 2013年度FSBL成果報告集, 35-36.
2) M. Shibayama, *Kobunshi Ronbunshu*, **63**, 345-359 (2006).

2013A7214、2013B7262 BL03XU

炭素繊維強化による熱可塑性樹脂の結晶化挙動観察

東洋紡(株)[1]・豊田工業大学[2]・京都大学[3]
船城健一[1]・村瀬浩貴[1]・今井徹[1]・山田浩司[1]・葭原 法[1]
田代孝二[2]・山元博子[2]・吉岡太陽[2]・竹中幹人[3]

1. 緒言

エネルギー問題を解決すべく既存の金属材料を炭素繊維強化プラスチック(CFRP: Carbon Fiber Reinforced Plastics)で代替することにより軽量化が図られつつあるが、従来のCFRPは熱硬化性樹脂が用いられており加工性に乏しい、生産サイクルタイムが長い、リサイクルが困難であるなどの問題があり用途が限られている。そこでCFRPの母相として熱硬化性樹脂ではなく熱可塑性樹脂を用いたCFRTP(Carbon Fiber Reinforced Thermoplastics)の研究が進められている。ハイサイクル一体成形の実現のためには成形時における母相の結晶化挙動を把握・制御することが必須である。

2. 実験

今回基礎検討としてSPring-8 BL03XU第2ハッチ上にフロンティアソフトマター開発専用ビームライン産学連合体(FSBL)所有の温度ジャンプ装置を設置し種々の熱可塑性樹脂を溶融状態から一定温度に降温させた際の結晶化挙動を観察した。用いた温度ジャンプ装置には2つの恒温炉の間に10 ℃に保った低温ゾーンが設けられており温度ジャンプ時に急勾配かつ高精度な温度ジャンプが可能となっている(Figure 1)。測定結果の一例としてポリプロピレン(PP)樹脂および樹脂を一方向炭素繊維で強化したCFRTPを溶融状態(実測温度216 ℃)から一定温度(実測温度123 ℃)に温度ジャンプさせた場合の結晶化速度の変化について報告する。

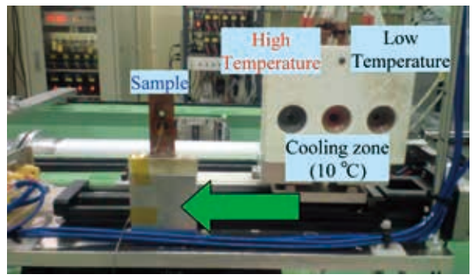

Figure 1. Picture of temperature-jump apparatus used in this study.

3. 結果と考察

樹脂中に熱電対を設置し試料の実温度変化を測定したところ約500 ℃ /分の高速降温が実現できることがわかった。測定は波長0.1 nmで行い、検出器には広角側フラットパネル(FP)、小角はイメージインテンシファイア付CCDを用いた。得られた2次元像から円環平均により得られたプロファイルをFigure 2に示した。広角プロファイルを数学的に結晶部分と非晶部分を分離することにより得られる見かけのX線結晶化度の時間依存性とSAXSプロファイルにローレンツ補正を行い積分して得られるインバリアントQの時間依存性をプロットしたところ、ともに約150秒後に最大値になることがわかった(Figure 3)。その後

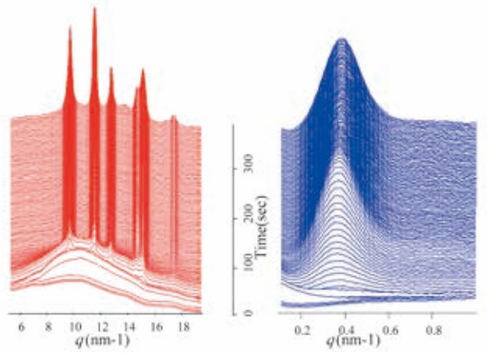

Figure 2. Temporal changes in WAXS (left) and SAXS profiles after temperature jump. $q=4\pi/\lambda\sin\theta$

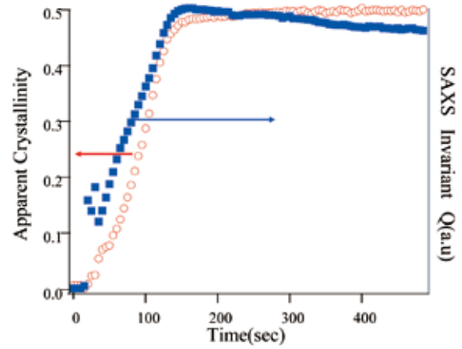

Figure 3. Time evolution of normalized apparent crystallinity evaluated from WAXS and invariant Q after temperature jump.

Qの値は時間の経過とともに減少するがこれは2次結晶化などにより結晶部と非晶部の電子密度の差が小さくなっていることによるものと考えられる。

次に炭素繊維の添加の効果を調べるために広角から得られた見かけの結晶化度を時間に対してプロットした(Figure 4)。到達結晶化度は同じであるが、初期の傾きから炭素繊維の添加により結晶化速度が速くなっていることが確認できた。これは炭素繊維が結晶核剤として作用していると考えられる。

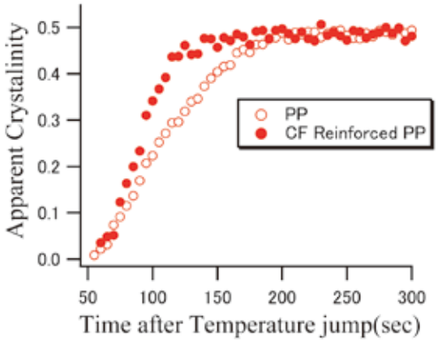

Figure 4. Comparison of apparent crystallinity evolution between neat PP and CF reinforced PP.

【参考文献】

1) B. Lee *et al*., *Macromolecules*, **37**, 4174 (2004).

2013A7214、2013B7262 BL03XU

放射光X線マイクロビームを用いた高分子球晶の構造解析

豊田工業大学[1]・東洋紡(株)[2]
田代孝二[1]・山元博子[1]・吉岡太陽[1]・船城健一[2]・村瀬浩貴[2]

1. 緒言

メルトからの結晶化で生成する高分子球晶の中でラメラが球晶中心から一定周期でねじれつつ成長していくモデルが提唱されている。そのねじれが偏光顕微鏡下で消光リングを与えると言われている[1)]。しかし、このモデルが全ての高分子に共通なものであるとの確証はない。ねじれのないラメラ配列構造が球晶内部で形成されている場合もあり得る[2)]。本研究では、ポリ(エチレンアジペート)(PEA)およびポリ(ノナメチレンテレフタレート)(PNT)の球晶を用い、1 μm径のX線ビームを照射しつつ広角小角X線散乱同時測定を球晶の様々の箇所にて行うことで、ラメラのねじれについて検討を加えた[3)]。

2. 実験

実験はSPring-8 BL03XU第2ハッチで行った。フレネルレンズプレートによって約1 μmϕ(FWHM)に集光したX線(波長1.31Å)を試料に入射した。PEAおよびPNTの球晶(厚さ約12 μm)は、厚さ1 μmのSiN基板上に、メルトからの等温結晶化条件下で作製した。SiN基板はバックグラウンドを軽減させる上で極めて有効であった。またX線による試料への損傷を低減させるためにヘリウム雰囲気下で測定した。球晶の位置はビームライン上に設置した偏光顕微鏡により特定した。試料は1 μmピッチで並進移動させ、広角・小角X線散乱同時測定を行った。検出器には広角X線回折測定用としてフラットパネル(FP)を、小角X線散乱用としてはイメージインテンシファイア付CCDを用いた。

3. 結果と考察

本報告書ではPEAについて述べる。PEA球晶の光学顕微鏡像に沿って球晶中心を通るようにX線をスキャンさせた。こうして測定したWAXD、SAXSパターンの位置変化をFigure 1に示した。光学顕微鏡像でのピッチ7 μmに合わせた周期でWAXDおよびSAXSともに強度およびパターンを変化させている。その横には、位置の違いによる散乱強度の変化を示した。PEAは単斜晶型結晶構造をとり(Figure 2)、Figure 1に示したようにWAXDの回折点を帰属することが出来た。これらのデータ解析の結果、Figure 3に模式的に示すように、球晶中心から*a*軸が成長方向となりつつ、その回りに*b**、*c**軸が1 μm当たり約26° の割合でねじれている。

Wooらは、PEA球晶の断面を詳細に調べ、タマネギ型構造を提案しており、ねじれは起こっていないと述べている[2)]。今回のX線解析結果との関わりを如何に矛盾なく解釈するかが、今後の重大な課題として残っている。

PNT球晶についても同様の測定を行ったが、データの解析は現在進行中である。

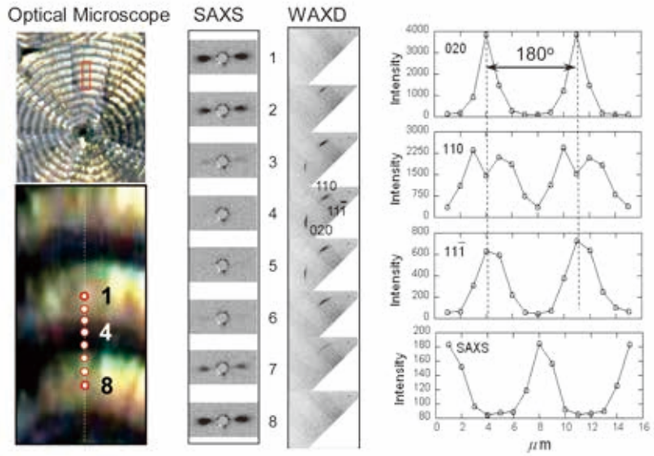

Figure 1. Optical microscopic image of PEA spherulite and the SAXS and WAXD patterns taken at the various positions using micro-X-ray beam. The position dependence of scattering intensities was plotted also.

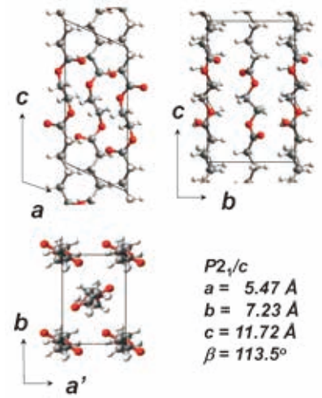

Figure 2. Crystal structure of PEA.

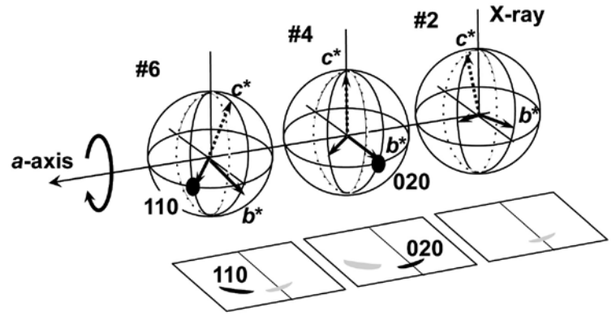

Figure 3. Schematic illustration of the twisting mode of PEA unit cells along the spherulite growing direction (// *a* axis).

【参考文献】

1) H. D. Keith, F. J. Padden, Jr., *Polymer*, **25**, 28 (1984).
2) E. M. Woo, L-Y. Wang, S. Nurkhamidah, *Macromolecules*, **45**, 1375 (2012).
3) 田代孝二, 吉岡太陽, 山元博子, Wang Hai, Woo Eamor, 船城健一, 村瀬浩貴, 高分子学会予稿集, **63**, 1315 (2014).

2013B7263 BL03XU

PET繊維の溶融紡糸速度が繊維構造形成におよぼす効果

信州大学[1]・(株)東レリサーチセンター[2]・東レ(株)[3]・京都大学[4]・JASRI[5]
大越豊[1]・冨澤錬[1]・菅原昂亮[1]・伊香賀敏文[1]・岡田一幸[2]
増田正人[3]・前田裕平[3]・金谷利治[4]・増永啓康[5]

1. 緒言

PET等の合成繊維は、一般に溶融紡糸・延伸・熱処理の工程を経て繊維化される。このうち延伸工程で起こる配向結晶化によって最終的な繊維物性が決まるが、最大延伸倍率は紡糸条件で決まるため、到達強度等も紡糸条件の影響を受ける。例えば、高強度の繊維を得るためには低速紡糸後高倍率延伸するのが適するのに対し、強度よりも高弾性率と熱収縮率の小ささ(HMLS性能)を優先する場合は高速紡糸が適することが経験的に知られている。また、溶融紡糸工程上でのレーザー光照射(レーザー紡糸)等のいわゆる『溶融構造制御』によって、さらに繊維強度・タフネスを向上させ得ることも報告されている[1)]。

我々は、レーザー延伸を対象にしたPET繊維の配向結晶化・繊維構造形成の研究をBL40B2で進めて来たが、延伸倍率[2)]や溶融構制御[3)]の影響は不明確であった。一方、BL03XUでの測定によって、これらの影響を明確に観測可能であることが示された[4)]。細いX線ビームによる時間分解能の向上、ビーム照射位置を直接観察できることによる経過時間精度の向上、データのS/N比向上、および測定時間短縮による再現性向上の賜物と思われる。以下では、巻取速度とレーザー紡糸の効果を調べた結果を報告する。

2. 実験

紡糸・延伸条件と、得られた繊維の物性をTable 1にまとめる。ほぼ同じ延伸応力で延伸しているが、紡糸速度が遅いほど、レーザー紡糸ではさらに、延伸した繊維の強度は向上する反面、TMAで測定した熱収縮率も大きくなっている。

Table 1. Experimental conditions

Spinning			Drawing		Fiber Properties	
Take-up Speed / m/min	Laser Power / W	Fiber Diameter / μm	Draw Ratio	Drawing Stress / MPa	Tensile Strength / MPa	Max Shrinkage / %
500	10	95.9	5.1	106	1100	8.5
	-	96.1	4.2	103	916	9.3
1000		68.7	3.3	99	897	8.3
1500		57.3	2.7	104	847	5.8
2000		49.9	2.1	109	880	5.5

3. 結果と考察

Figure 1とFigure 2に、測定した広角および小角X線散乱像を示す。いずれも、最終的に形成される繊維構造よりも、形成途上の構造の方に、より明確な差が見られる。遅い紡糸速度、さらにはレーザー照射により、配向結晶化の開始、結晶化速度、および長周期構造の形成が明瞭に遅くなる一方で、smectic相の(001')面回折強度は明瞭に強くなる。このことは、低速紡糸もしくはレーザー紡糸によってsmectic相がより多く形成され、この相が結晶化や長周期構造の形成を阻害していることを意味する。(001')回折がストリーク状であることからsmectic相はフィブリル状形態を持ち、また小角像が4点像から2点像に変わっていく際にラメラ結晶が成長していると見なせる。前者がShishの母体となり、後者が主にKebabを構成すると考えれば、これらの条件で紡糸した繊維は、延伸に際してShishが多く形成される一方で、Kebabの形成は阻害されることになり、強度・熱収縮率共に大きな延伸繊維が得られることを良く説明できる。

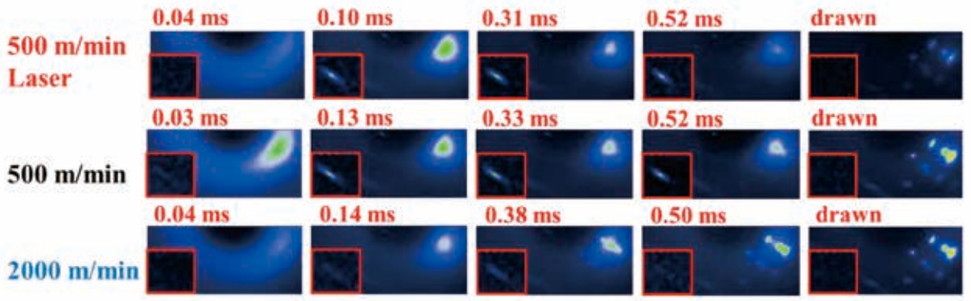

Figure 1. Wide-angle X-ray patterns for each elapsed time after necking.
The enlarged 001' reflection is shown in the lower left-hand corner of each pattern.

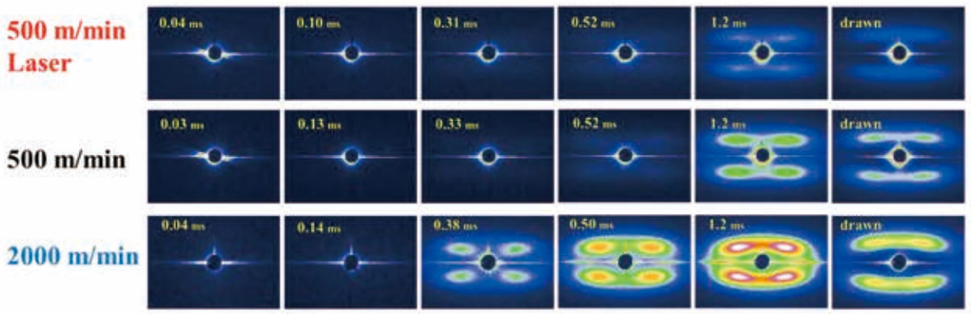

Figure 2. Small-angle X-ray patterns for each elapsed time after necking.

【参考文献】

1) 増田正人, 船津義嗣, 風間邦彦, 鞠谷雄士, 繊維学会誌, **60**, 338 (2004).
2) T. Yamaguchi, K. H. Kim, T. Murata, M. Koide, S. Hitoosa, H. Urakawa, Y. Ohkoshi, Y. Gotoh, M. Nagura, M. Kotera, K. Kajiwara, *Journal of Polymer Science, Polymer Physics*, **46**, 2126 (2008).
3) A. Komoriya, A. Wakasugi, K. H. Kim, T. Ikaga, Y. Ohkoshi, I. Wataoka, H. Urakawa, M. Masuda, Y. Maeda, *Proceedings of 11th Asian Textile Conference*, 1337, (2011).
4) 大越豊, 菅原昂亮, 石井翔平, 伊香賀敏文, 岡田一幸, 増永啓康, 金谷利治, 増田正人, 前田裕平, 繊維学会予稿集, 68(1), (2013).

2013A7215、2013B7263 BL03XU

高分子混合系の非等過冷却下での相構造形成機構に関する研究

東レ(株)
野村圭一郎・小林定之

1. 緒言

ポリマー材料の高機能化・高付加価値化、用途の多様化が進む中、高分子混合系における新素材研究が進展している。従来のポリマーアロイは、マイクロメートルレベルでの分散のため、性能向上には限界があったが、ナノオーダーで共連続構造を形成させることでそれぞれのポリマーの優れた特性を引き出すナノアロイ®技術が報告され、ナノ構造制御研究が活発化している。さらに、CFRPマトリックス樹脂として用いられているエポキシ樹脂についても、ナノスケールの相構造を形成し、ナノアロイ®化することにより、本来トレードオフの関係にある、高剛性と高靭性の特性の両立に成功している。

一方、当社では化学反応に誘発される、ナノスケールでの相分離に関する研究を行っている。例えばモノマー成分に別のポリマー成分を溶解し、モノマーを重合することにより反応誘起型相分離が生じるが、この反応誘起型相分離は、通常の等過冷却下でのスピノーダル分解と比べ、反応に伴う過冷却度の連続的な増大により、濃度揺らぎの波長の増大が緩やかに進行する特徴を有していることが知られている[1)]。このように反応誘起相分離は、通常の熱に誘起される相分離と比較し、その駆動原理が複雑となるため、詳細な解析には限界があった。

そこで本研究では、相構造形成機構の理解を通じた高度な相構造制御技術確立を目指し、エポキシ樹脂系を中心とした反応誘起相分離につき、放射光を用いた超小角X線散乱(USAXS)により追跡した。

2. 実験

ビスフェノール型エポキシ／アミノフェノール型エポキシ混合系(50/50 wt%)のアミン硬化系について硬化反応により誘起される相分離構造につき、放射光USAXS(SPring-8、BL03XU、第2ハッチ、波長0.2 nm)を用いて*in situ*追跡した。硬化反応は金属容器内に封入したサンプルをホットステージを用いて加熱することで行った。

3. 結果と考察

ビスフェノール型エポキシおよびアミノフェノール型エポキシの両エポキシを混合し一相状態とし、硬化反応を進行させると、2つの異なる分子骨格を有するエポキシ樹脂が、硬化の進行により相分離構造を形成した。放射光X線を用いた時分割測定によりナノオーダーでの構造形成過程を追跡した。

相分離直後の散乱プロファイルにつき詳細に解析したところ、反応進行に伴い、周期的な相構造由来のピークが形成され、その後広角側にシフトする過程を捉えた(q_m = 0.00937 nm^{-1} → q_m = 0.0101 nm^{-1}) (Figure 1,2)。このことは、これまでの熱に誘起される通常の相分離とは異なり、相分離開始後、構造が微細化していることを示している。拡散係数D_{app}および初期の散乱ピーク$q_m(0)$を用い、式$t_c = (q_m^2 D_{app})^{-1}$によって定義された規格化時間$\tau(=t/t_c)$に対し、初期の散乱ピーク$q_m(0)$を基準とした規格化散乱ベクトル$Q_m$をプロットすると、相分離開始から$Q_m$の減少が抑制され、むしろ増大する傾向にあることがわかる(Figure 3)。本現象は、過冷却が一定となる通常の相分離では起こり得ない現象である。

一方、これら反応誘起相分離を想定し、相分離中に相互作用パラメータχおよび重合度Nの積であるχNを連続的に変化させたシミュレーションを行ったところ、相分離中にχNが増加する系においては、χNが一定である系と比較し、構造周期が小さくなるとの結果を得た。この結果は実験系での現象を良く反映している。反応誘起型相分離では、初期段階で形成された構造が微細化するという特異な相分離様式の出現を、χNの変化により説明できることを明らかにした。

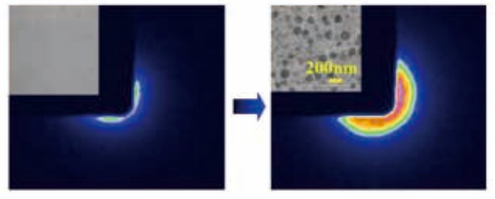

Figure 1. USAXS pattern for epoxy / epoxy = 50 / 50 blend before and after curing. The insets show TEM image of the blend.

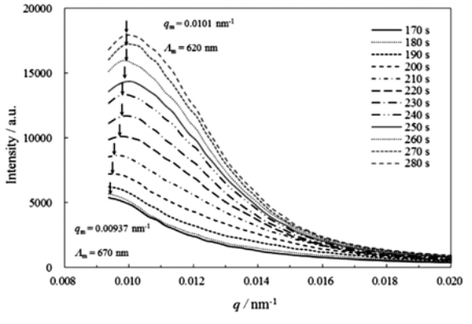

Figure 2. Change in the USAXS profile of epoxy / epoxy = 50 / 50 blend during curing at 180 °C.

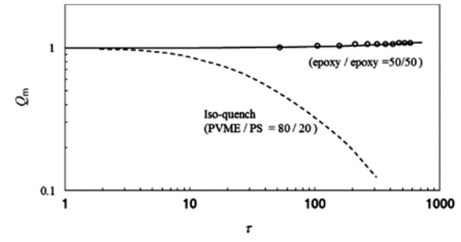

Figure 3. Plot of Q_m versus τ for epoxy / epoxy = 50 / 50 blend during curing. Dotted line: previous iso-quench depth analysis data[2)].

【参考文献】

1) W. Chen, S. Kobayashi, T. Inoue and Y. Ohnaga and T, Ougizawa, *Polymer*, **35**, 4015 (1994).
2) T.Hashimoto, M. Itakura, N. Shimidzu, *J.Chem. Phys.*, **85**, 6773 (1986).

2013A7215、2013B7263 BL03XU

延伸ロールを用いた一軸延伸Poly（ethylene terephthalate）フィルムの分子鎖方向の構造

（株）東レリサーチセンター[1]・東レ（株）[2]・信州大繊維[3]・京大化研[4]
岡田一幸[1]・中田克[1]・東大路卓司[2]・高橋健太[2]・大越豊[3]・金谷利治[4]

1. 緒言

ナノスケールでの高分子の高次構造制御は高分子の物性を飛躍的に向上させるために技術として研究されており、結晶、非晶やラメラ構造などの微細構造の形成過程を解明することは非常に重要である。工業的には延伸ロールを用いて連続延伸によるフィルムの製造が行われている。我々は、これまで延伸ロールを用いた一軸延伸Poly（ethylene terephthalate）（PET）で延伸方向と直行する2点散乱像やX線の入射方向を変えた場合の異方性など特徴的な小角X線散乱（SAXS）像を見出した[1),2)]。また、ロールを用いたPETの冷延伸およびその後に熱処理した試料に関して極点図形を用いた結晶配向の詳細な研究が行われている[3)]。しかしながら、延伸ロールを用いた一軸延伸の構造形成初期においては詳細な結晶性に関する報告例は少ない。そこで、延伸方向の分子鎖の構造を詳細に調べるため、入射X線に対して試料を傾けた状態で延伸方向の回折ピークを測定した結果について報告する。

2. 実験

試料としてキャストした未延伸および延伸ロールを用いて一軸延伸したPETフィルムを用いた。加熱ロールの設定温度は90 ℃と100 ℃、延伸倍率は225 ～ 350 %とした。X線の波長0.08 nm、広角X線散乱（WAXS）検出器は浜松ホトニクス社製Flat Panelを用いた。フィルムの延伸方向に観測される分子鎖方向のPETの（005’）面と（$\bar{1}$05）面に関する配向軸付近での強度プロファイルを正確に測定するため、入射X線をフィルム面の法線方向からMD方向に約11° 傾けてWAXS測定を行った。

3. 結果と考察

Figure 1に試料を傾斜して測定したPETのWAXS像を示す。浅野らは室温で延伸したフィルムの熱処理に伴う構造形成を調べ、Nematic相あるいは配向した非晶からSmectic相を経て三斜晶の結晶が形成することを示した[4)]。90 ℃延伸試料にはSmectic相の003’、005’回折が、100 ℃延伸試料には子午線に近い（$\bar{1}$05）面をはじめとする結晶回折が観察された。Figure 2に（005’）と（$\bar{1}$05）の格子面間隔の変化を示した。ここで、PETの結晶のc軸の長さは1.075 nm、$\bar{1}$05の格子面間隔は0.211 nmである[5)]。90 ℃で延伸した場合、延伸倍率275 %まではほとんど変化が見られないが、Smectic構造が形成される300 %以上では格子面間隔が長くなる。一方100 ℃で延伸した場合には、延伸倍率が高くなると、徐々に報告された結晶の格子面間隔に近づく。また、Scherrerの式を用いて算出した見かけ上の結晶子サイズD_{hkl}をFigure 3に示す。延伸温度90 ℃、100 ℃とも、延伸倍率が高くなると結晶子サイズは

大きくなるが、90 ℃より100 ℃の方がサイズの変化が大きい。Smectic構造の生成する90 ℃での延伸では、特に延伸倍率300 %以上で、100 ℃で延伸した場合に比べて分子鎖軸方向に対する秩序化が進行し難いのではないかと考えている。

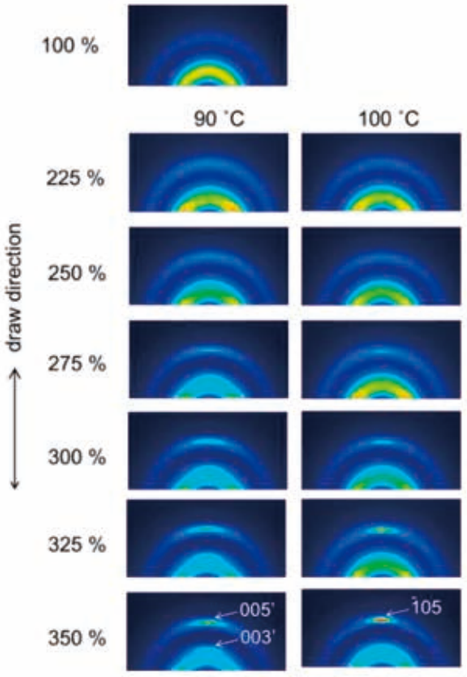

Figure 1. WAXS images of rolled PET films. The X-ray beam was inclined by 11 deg from the film normal toward the machine direction.

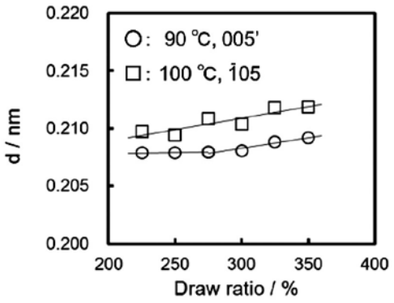

Figure 2. *D*-spacing of 005’(○) and $\bar{1}$05(□).

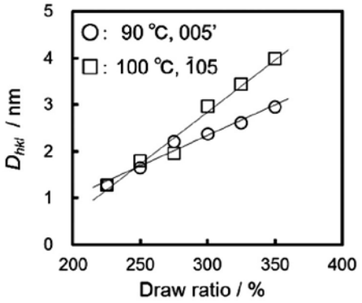

Figure 3. Crystallite size along [005’](○) and [$\bar{1}$05] directions(□).

【参考文献】

1) 岡田一幸, 他, SPring-8 利用課題実験報告書, 課題番号 2011A7215.
2) 岡田一幸, 他, SPring-8 利用課題実験報告書, 課題番号 2011B7265.
3) D. Raabe, N. Chen and L. Chen, *Polymer*, **45**, 8265 (2004).
4) T. Asano, F. J. Balta-Calleja, A. Flores, M. Tanigaki,M. F. Mina, C. Sawatari, H. Itagaki, H. Takahashi, and I. Hatta, *Polymer*, **40**, 6475 (1999).
5) R. P. de Daubeny, C. W. Bunn and C. J. Brown, *Proc. Roy. Soc.*, **A266**, 531 (1954).

2013A7216、2013B7264 BL03XU

マイクロビームSAXSによるシリンダー状ミクロ相分離構造の配向化機構に関する研究

日東電工(株)[1]・名古屋工業大学[2]
宮崎司[1]・下北啓輔[1]・山本勝宏[2]

1. 緒言

ブロック共重合体が形成するシリンダー状ミクロ相分離構造の配向化、特に薄膜フィルム面に対する垂直配向化に関する研究が盛んに行われている。薄膜試料に関しては、非常に多くの研究例があり我々も幾つか報告してきた[1)~3)]。本研究では、通常のキャストフィルム膜(厚み0.1 ~ 400 μm)に対して溶媒アニール法によるシリンダードメインの配向化挙動についてマイクロビーム(μ-beam) SAXSにより観察した結果について報告する。

2. 実験

試料はポリスチレン(PS)-*b*-ポリメチルアクリレート(PMA)(分子量38,100 PSの体積分率25.2 vol%)をアセトン/メタノール/ジクロロメタン溶液に溶解させた。この混合溶媒はPMAに対して選択溶媒である。ブロック共重合体の溶液をテフロンシャーレにキャストして製膜した(膜厚約300 μm)フィルム状試料を準備した。試料を両成分の共通溶媒であるテトラヒドロフラン(THF)の蒸気で満たされたチャンバー内に所定の時間静置し、溶媒アニールを施した。キャスト直後のモルフォロジーはPS球状ミクロ相分離構造を形成し、アニール後はPSシリンダー構造へ転移する[2)]。μ-beam SAXS実験はSPring-8、BL03XUの第2ハッチで行い、波長0.1 nm、ビーム径9 μmで行った。

Figure 1. 2D SAXS patterns (a - f) and cross-sectional POM images (g, h) after THF vapor annealing for 60 min under the crossed polarizing condition. (g) POM image at the SAXS experiment in the X-ray Hutch. X-ray scan direction and positions are marked with blue arrow. Transmittance of X-ray at each position is shown in the picture. Azimuthal angle is defined as shown in (a) in order to obtain sector-averaged 1D profiles (SAXS intensity was azimuthally averaging in the range 80-100 degree).

3. 結果と考察

溶媒アニールを1時間行ったフィルム試料断面の偏光顕微鏡像(クロスニコル下、鋭敏色板530 nmを挿入した状態:ポラライザP、アナライザA、鋭敏色板の方位Z) Figure 1(h)から、表面から200 μm程度までは配向が揃ったドメイン(モノドメイン)の存在と、基板近傍では無配向(等方的)であることが示唆された。第2ハッチにおいて偏光顕微鏡観察下で試料表面近傍から深さ方向に10 μmステップでスキャンしながらμビーム2D-SAXSパターンを取得した[Figure 1(a-d)]。表面近傍は散乱強度が子午線方向に集中したパターンであり、基板近傍は楕円形のパターンであることが分かる。Figure 1(a)に示す方位角範囲の扇型平均をとった1D-SAXSプロファイルをFigure 2に示す。散乱プロフィール解析から表面近傍から170 μm程度まではシリンダーであることが分かる。一方、基板近傍は、球やシリンダー単独では説明できないプロファイルであり、球－シリンダーの中間的な構造であると考えている。POMで観測した配向したドメインにはSAXSより垂直配向シリンダー構造が対応していることが確認できた。アニール時間を延ばし2時間とした試料においては、基板近傍においても完全な基板に対して垂直配向したシリンダー構造に転移していることを確認できた。

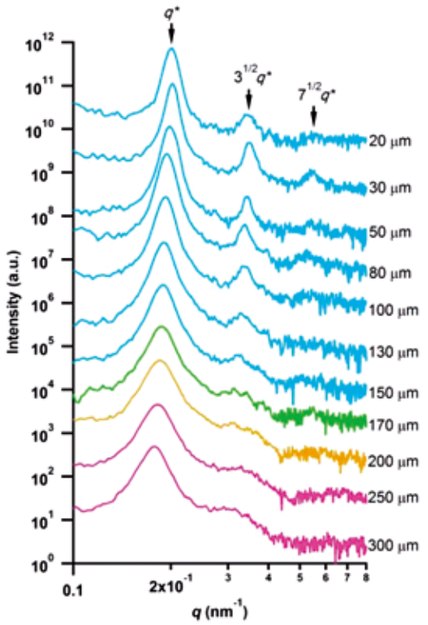

Figure 2. Sector-averaged 1D SAXS profiles obtained from 2D patterns in Figures 1. Numerical numbers indicate the depth from the surface.

これらの結果を踏まえると溶媒浸透が膜表面から起こり、溶媒浸透方向に沿って、球－シリンダー転移が誘起されることで配向構造が形成されたと結論付けられる[4)]。

【参考文献】

1) K. Yamamoto, T. Miyazaki et al. *Nanoscale*, **5**, 6713-6719 (2013).
2) K. Yamamoto, T. Miyazaki et al. *Polymer*, **55**, 1601-1608 (2014).
3) K. Yamamoto, T. Miyazaki et al. *高分子論文集*, **71**, 104-111 (2014).
4) K. Yamamoto, T. Miyazaki et al. *Macromolecules*, **47**, 5989-5999 (2014).

2013A7217、2013B7265 BL03XU

天然ゴムの配向融液中の平衡融点と伸長結晶化メカニズム

(株)ブリヂストン[1]・広島大学[2]
北村祐二[1]・奥野憲一郎[1]・岡田聖香[2]・彦坂正道[2]

1. 緒言

天然ゴム(NR)の伸長結晶化(Strain Induced Crystallization, SIC)は数多くの研究がなされてきた[1)]。しかし、古典的核生成理論(Classical Nucleation Theory, CNT)[2)]に基づいた研究が行われていないため、結晶化機構は未解明だった。我々はCNTに基づいたNRのSIC機構解明を目指している。CNTより等温結晶化における核生成速度Iは $I \equiv \mathrm{d}v/\mathrm{d}t$ (1)で定義される。ここでvは結晶の数密度、tは結晶化時間である。また、Iは$I \propto \exp[-\Delta G^*/kT]$(2)で与えられる。ただし、$\Delta G^*$は臨界核生成の自由エネルギー、$k$はボルツマン定数、$T$は絶対温度である。我々はNRのSICが「均一核生成」であることを示した[3)]。この場合、ΔG^*は$\Delta G^* = C/\Delta T^2$(3)と書ける。ただし$C$は定数、$\Delta T$は過冷却度で$\Delta T = T_m^0 - T_c$(4)である。ここで、$T_m^0$は平衡融点、$T_c$は結晶化温度である。よって式(2)と(3)より$I \propto \exp[-C'/\Delta T^2]$ for均一核生成(5)となる。ここでC'は定数。従って実験結果が式(5)を満足すれば、核生成律速であることが検証できる。

我々はNRのSICは配向融液からの結晶化と考えている。しかし配向融液におけるNRのT_m^0は決定されていない。静置場では$T_m^0 = 35.7$ ℃である[4)]。

本研究の目的はNRの配向融液中のT_m^0を決定し、IのΔT依存性を求めて、NRのSICが核生成律速型の結晶化であることを検証することである。

2. 実験

試料は加硫NR（網目鎖密度$\nu_e = 1.3 \times 10^{-4}$ *mol/cc*)を用いた。独自に開発した引張り装置を用い、SPring-8、BL03XU、第2ハッチにて引張りと時分割Wide Angle X-ray Scattering；WAXSの同時測定を実施した。伸長歪速度$\dot{\varepsilon}$は0.1 sec^{-1}、最大歪ε_{max}は4.8とした。T_cは室温(27 ℃)～ 110 ℃まで変化させた。X線の波長は0.1 nm、カメラ距離は130 mm、CMOS検出器を用いて1 sec間隔でWAXS像を取得した。赤道方向X線散乱強度の扇形積分を行い、検出器の熱雑音と空気散乱を補正して一次元散乱強度プロファイルを得た。非晶の散乱強度を所定の手続きにより差し引く事により結晶からの散乱強度I_Xを得た。本研究では200反射について検討した。

3. 結果と考察

1) Iの決定法(理論)

I_X(200)は結晶化度χ_cに比例する。$I_X \propto \chi_c$ (6)
我々は既にNRのSICではχ_cが増大しても結晶サイズは一定であることを示した[3)]。従って、$\chi_c \propto v$ (7)である。よって(1)、(6)、(7)式から次式を得る。

$$I \equiv \frac{dv}{dt} \propto \frac{d\chi_c}{dt} \propto \frac{dI_X}{dt} \quad (8)$$

故にI_X vs tからIが求められる。

2) IのΔT依存性

I_X(200) vs tがS字形の曲線となった(Figure 1)。直線部分は定常的核生成を示している。よって(8)式から直線部分の傾きとしてIを求めた。Figure 2にIとT_cの関係を示した。IはT_cの増大とともに著しく減少した。CNTから$T_c = T_m^0$では$I = 0$となる。よって、Figure 2から、配向融液中のT_m^0を決定し、$T_m^0 = 110$ ℃を得た。 I vs ΔT^{-2}は式(5)を満足した(Figure 3)。よってNRのSICは核生成律速型の結晶化であることが検証できた。

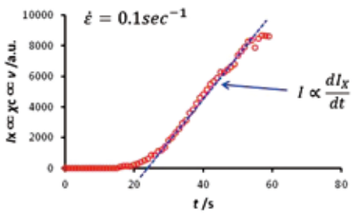

Figure 1. I_X vs. t at $T_c = 27$ °C.

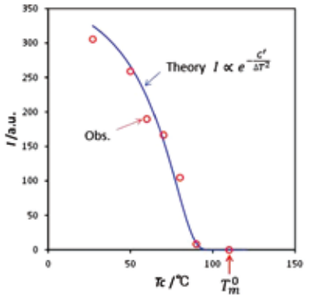

Figure 2. I vs. T_c for $\dot{\varepsilon} = 0.1\mathrm{sec}^{-1}$.

4．結論

NRの配向融液中のT_m^0を、静置場の場合に比べ70 ℃以上高い110 ℃と決定した。IとΔT^{-2}の関係から、NRのSICは核生成律速型の結晶化であることが検証できた。

【参考文献】

1) B. Huneau, Rubber Chem. *Technol*., **84**, 425 (2011).
2) VR. Becker and W. Döring, *Ann*. *Phys*., **24**, 719 (1935).
3) 北村祐二, 比嘉友紀, 岡田聖香, 彦坂正道, 2011年度FSBL成果報告集, 45.
4) E. Dalal, K. Taylor and P. Philips, *Polymer*, **24**, 1623 (1983).

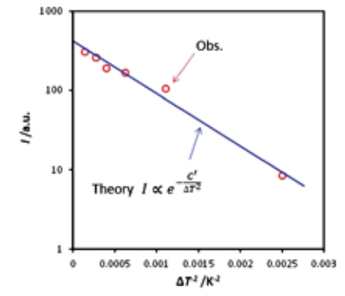

Figure 3. I vs. ΔT^{-2}.

2013A7218、2013B7266 BL03XU

熱処理条件および基板による アイソタクチックポリプロピレン薄膜の配向変化

三井化学(株)[1]・九州大学先導研[2]・ERATO高原ソフト界面[3]
内田公典[1]・三田一樹[1]・伊崎健晴[1]・石毛亮平[2]・星野大樹[3]・檜垣勇次[2]・高原淳[2,3]

1. 緒言

X線を用いて高分子薄膜の表面の結晶化度や結晶構造に関する情報が得られている[1),2)]。また基板上の薄膜を測定することで基板界面の結晶の配向に関する情報を得る試みもなされている[3),4)]。こうした界面の結晶情報はフィルムや複合材料の接着や濡れなどに関して重要な知見を与える。我々は種々の条件下で基板上に高分子薄膜を作製し、それをモデル界面とした結晶構造解析を行うことで接着性や濡れ性といった物性の発現機構を明らかにすることを目指している。今回は基板上に製膜したアイソタクチックポリプロピレン(iPP)薄膜をモデル試料として用い、熱処理条件および基板の種類による結晶の配向変化について斜入射広角X線散乱測定(GIWAXS)で評価した。

2. 実験

試料としてアイソタクチックポリプロピレン(数平均分子量:M_n = 40,000)を用い1 wt%キシレン溶液に希釈した。基板にはSiウェハーおよびSi上に金をスパッタしたものを用いた。加熱したキシレン溶液に基板を浸漬し引き上げ速度 15 mm/secでディップコートし厚み～ 100 nmの薄膜を製膜した。製膜した後に真空下、182 ℃で2時間おいて溶融させた後、室温で急冷したものとiPPの融点以下の142 ℃で24時間熱処理を行ったものを作製した。作製した薄膜のモルフォロジーを原子間力顕微鏡(AFM)で観察した。薄膜の結晶構造を評価するためGIWAXS測定をSPring-8、BL03XU、第1ハッチにて実施した。カメラ長は117 mmで検出器にはフラットパネルディテクターを用いた。X線の波長は 0.1 nm、入射角度θ_Hは0.08 ° で行った。

3. 結果と考察

Figure 1はSiウェハー上に製膜したiPPをa)溶融状態から急冷およびb)142 ℃で24時間熱処理したときのGIWAXSパターンである。急冷したものは、等方的なリングが観察されラメラはランダムな配向であった。また、その散乱ベクトルの大きさからiPPのα晶と同定できた。一方、熱処理したものはスポット状の回折ピークが確認された。赤道方向に110、040および130面からのスポットが見られることからc軸が基板に対して垂直なFlat-on配向と、子午線方向に040面からのスポットが見られることからc軸が基板に平行なEdge-on配向でラメラが存在していることが分かった。iPPは元となるラメラ(mother lamellar)の分子鎖軸に対して単斜晶の傾き角β(～ 99°)傾いて子ラメラ(daughter lamellar)がエピタキシャルに成長するクロスハッチ構造をとることが知られている[5)]。Figure 1b)中の矢印で示した二つのスポットはFlat-onに配向したラメラにできた子ラメラの110面に起因するものである。Figure 2の熱処理後の薄膜のAFM像からもクロスハッチ構造を確認することができた。Figure 3に金のスパッタ膜上に製膜した後に同条件で熱処理した薄膜のGIWAXSパターンを示す。子午線方向の040面からのスポットが消滅し(Figure 3中の点線の領域)ラメラはFlat-on配向のみであることが分かった。このように基板界面の影響で配向が変化することを観察できた。今後、表面自由エネルギーの異なる種々の基板上に薄膜を作製し結晶構造解析を行うことで界面の結晶構造と基板の表面自由エネルギーについて考察を行う予定である。

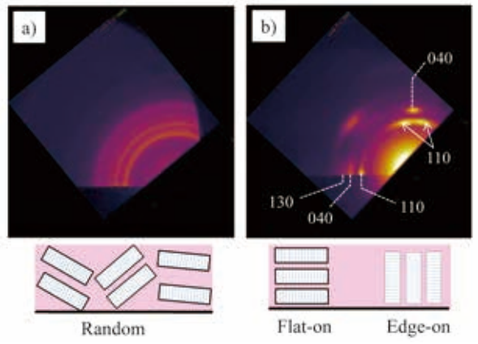

Figure 1. GIWAXS pattern of iPP on Si Wafer;a) Rapid cooling and b) annealed at 142 °C.

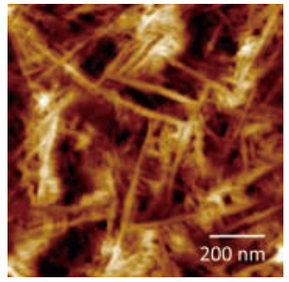

Figure 2. Tapping-mode AFM image of iPP on Si wafer after annealing at 142 °C.

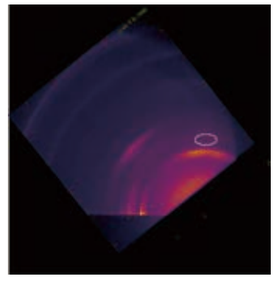

Figure 3. GIWAXS Pattern of iPP on gold thin film after annealing at 142 °C.

【参考文献】

1) H. Yakabe,et al, *Macromoleules*, **36**, 5905 (2003).
2) S. Sasaki,et al, *J.Appl.Cryst*., **40**, s642 (2007).
3) D. R. Rueda,et al, *Langmuir*, **26**, 17540 (2010).
4) M. Asada,et al, *Macromoleclues*, **45**, 7098 (2012).
5) B. Lotz, J. C. Wittmann and A. J. Lovinger, *Polymer*, **37**, 4979 (1996).

2013A7219、2013B7267 BL03XU

GI-USAXSによる有機薄膜太陽電池の構造評価

(株)MCHC R&Dシナジーセンター[1]・京都大学[2]
小島優子[1]・鈴木拓也[1]・竹中幹人[2]

1. 緒言

有機薄膜太陽電池は軽量でフレキシブルかつ塗布プロセスによる低コスト製造が可能な再生可能エネルギーとして世界的に期待を集めている。高分子系薄膜太陽電池の活性層では、ポリチオフェンをはじめとするp型半導体である導電性高分子とn型半導体であるフラーレン誘導体とがバルクヘテロジャンクション(BHJ)構造と呼ばれるナノスケールの相分離構造を形成していることが知られている[1)]。高分子系薄膜太陽電池に可視光を照射するとBHJ構造のp/n界面で電荷分離が起こり、生成した正負電荷はそれぞれp層、n層を通って各電極に至り発電する。従って太陽電池の発電性能を高めるためには、BHJ構造の最適化が必須である。これまで我々はGI-SAXSによりBHJ中のフラーレン誘導体の一次凝集構造を評価してきた[2)]。今回はさらに大きなスケールの高次構造についてGI-USAXSを用いて検討したので報告する。

2. 実験

シリコン基板上に作製した膜厚約150 nmのPoly(3-hexylthiophene)(P3HT):[6,6]- phenyl-C61-butyric acid methyl ester(PCBM)薄膜について、BL03XUにてX線波長=0.1 nm、カメラ長=11.7 m、検出器=CCDカメラ、露光時間=200 msecの測定条件でGI-USAXS測定を行なった。本試料は2010年度に同ビームラインにおいて、X線波長=0.1 nm、カメラ長=2 m、検出器=CCDカメラの測定条件でGI-SAXS測定を実施したものである[2)]。GI-SAXSおよびGI-USAXSの2次元画像のin-plane方向の強度をq / nm^{-1}に対してプロットして散乱曲線(Figure 1)を得た。

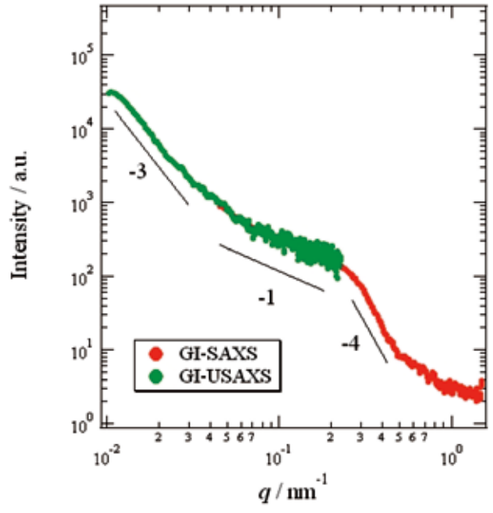

Figure 1. In-plane intensity profiles obtained by GI-SAXS and GI-USAXS measurements of P3HT:PCBM film.

3. 結果と考察

GI-SAXS領域の散乱からは、球状モデルを用いたカーブフィッティング[3)]により半径約10 nmのPCBM一次凝集体が存在していることが示唆された[2)]。さらにlow-q側の傾き(-4)からPCBM一次凝集体はシャープな界面($D_s \fallingdotseq 4$)を形成しており、P3HTとPCBMとははっきりと相分離していることが推定される。low-q側のGI-USAXS領域の傾き(-1および-3)からは、フラクタル次元の異なる($D_m \fallingdotseq 1$および$D_m \fallingdotseq 3$)特徴的な階層構造を有することが示唆された。4 x 10^{-2} nm^{-1} < q < 2 x 10^{-1} nm^{-1}の傾き($\fallingdotseq$-1)からはPCBM一次凝集体が約50 nm程度の長さで棒状に連なった構造($D_m \fallingdotseq 1$)が推定された。1 x 10^{-2} nm^{-1} < q < 4 x 110^{-2} nm^{-1}の傾き($\fallingdotseq$-3)からは棒状に連なったPCBM凝集体が密なネットワーク構造($D_m \fallingdotseq 3$)を形成していることが推定された。以上の結果から、BHJ中ではPCBMはFigure 2に示すような階層モデルを形成していると考えられる。

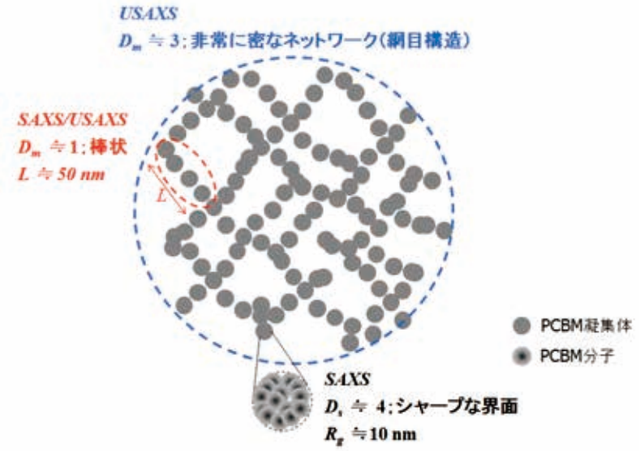

Figure 2. Fractal PCBM aggregates model in P3HT: PCBM film.

太陽光照射によってBHJ層で発生した正負電荷のうち負電荷はPCBM凝集体のネットワークを介して電極へ至ると推定される。GI-USAXSの結果から示唆されたPCBMの高次構造は太陽電池における電子輸送に寄与していると考えられる。一方、正電荷はp型半導体であるP3HTを介して電極へ至る。P3HTは結晶性高分子であるため、GIXDによってその結晶性、配向性を評価することが可能である[4)]。今後はGI-SAXSおよびGI-USAXSによるフラーレン誘導体の凝集構造解析とGIXDによる導電性高分子の結晶性評価を組み合わせることにより、BHJの全体像がより鮮明になると期待される。

【参考文献】

1) G. Li *et al*, *Nat. Mater.* **4**, 864 (2005).
2) 赤井俊雄, 小島優子, 鈴木拓也, SPring-8 利用課題実験報告書, 課題番号 2010B7230.
3) T. Freltoft, J. K. Kjems, and S. K. Sinha. *Phys. Rev. B* **33** 269 (1986).
4) T. Agostinelli *et al*, *Adv. Funct. Mater.*, **21** 1701 (2011).

2013A7220、2013B7275 BL03XU

ポリエチレンフィルムの大変形下での構造変化検討

日本ポリケム(株)[1]・日本ポリエチレン(株)[2]・北九州市立大学[3]
北出愼一[1]・栗原英夫[1]・小玉和史[2]・服部高明[2]・眞田雄介[3]・秋葉勇[3]・櫻井和朗[3]

1. 緒言

昨年度よりリチウムイオンバッテリ(LIB)用セパレータフィルムの乾式製法に適したポリエチレン(PE)の材料設計指針、あるいはセパレータフィルムの微多孔サイズや分布の制御に対して有効な知見を得ることを目的に、高密度PE (HDPE)配向フィルムの一軸延伸時の構造変化の検討を行ってきた[1)]。今年度はより大きい構造の情報を得られるようにカメラ長を変更し、サンプルには配向度の異なる2種類を用意して詳細に検討を行った。

2. 実験

ペレット密度が略同等で、主に分子量分布が異なる2種のHDPEを用意し、これらをTダイ成形で厚さ約30 μmのフィルムを作成した。MD方向へのc軸配向度f_cは、0.653と0.285と大きく異なるものが得られた。フィルムは115 ℃ 24時間アニールにより、結晶化度を向上させた。

Table 1. Characteristics of HDPE films

material	MI[a] dg/min	Mw[b] g/mol	MWD[b]	density g/cm^3	fc[c]	crystallinity %
HDPE-A	0.3	166,000	8.3	0.964	0.653	76
HDPE-B	0.55	182,000	6.2	0.959	0.285	72

a: Measured at 190 ºC, 2.16Kgf. b: Measured by size exclusion chromatography.
c: Orientation function of c-axis against MD obtained by pole figure measurement.

BL03XU第2ハッチに引張試験機(井元製作所製IMC-18E0型)を設置し、延伸中での時分割SAXS/WAXD同時測定を実施した。延伸方向はフィルムMD方向と一致させた。延伸速度は18, 54, 90, 180 mm/minとした。X線波長は0.1 nm、カメラ長はSAXS 4.36 m、WAXD 0.071 mである。

3. 結果と考察

HDPE-Aの延伸中の小角散乱パターンの例をFigure 1に示す。元のフィルムが配向しているため、延伸前から長周期が強い異方性を示している。延伸平行方向± 10°での扇形平均をとり、歪に対するプロファイル変化の様子をFigure 2にまとめた。

延伸速度が180 mm/minの場合(Figure 2a 赤線)、歪が20 ～ 30 %(応力－歪曲線の歪硬化の始まる歪に対応)まではビームストッパ近傍(q ～ 0.025 nm^{-1})の強度が上昇するが、それ以上の歪では減少する。我々は光散乱やSEMにより、数百nmのボイドの形成を確認しているので、今回得られたデータはボイドのサイズが増大し、対応する散乱がSAXS観測

域から外れたということで無理なく解釈できる。以上を総合すると、ボイドの生成は応力－歪曲線における降伏から歪硬化開始までの歪範囲で起こり、それ以降の延伸は生成したボイドのサイズの増大に費やされるという描像が得られる。高速延伸のプロファイルにはq ～ 0.10 nm^{-1}付近にピークがあるが、これは延伸前の長周期位置(0.235 nm^{-1})から単純に計算して予測した位置(例えばHDPE-Aの180 mm/minの歪80 %であれば0.131 nm^{-1})よりも明らかに低角にある。この現象はラメラ間にボイドが形成されることによる体積変化と関連付けて説明されている[2)]。一方で、低速の18 mm/minの場合(Figure 2a 青線)には長周期のピークが見られない。測定の距離相関が見られないことから、低速延伸の場合にはボイド形成ではなく、超延伸構造への変化が優先して起こったものと考えられる。ボイドの効率的な生成に関して、延伸速度の影響が示唆される。散乱強度は常にHDPE-Aの方が-Bに比べて高い(Figure 2b)。原反の配向度が高いほど延伸試料の電子密度差が大きくなる、すなわち効率的にボイドが生成することが示唆された。

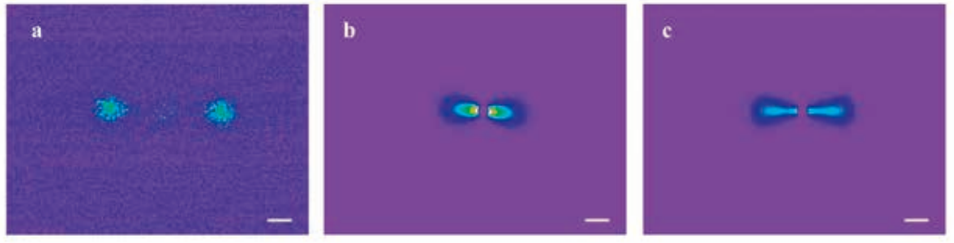

Figure 1. Typical 2D SAXS patterns for HDPE-A films; (a) Before stretch. (b) Strain=40%, rate=18 mm/min. (c) Strain=40%, rate=180 mm/min. The stretch direction is horizontal. The white bars represent the scattering vector q range of 0.1 nm^{-1}. The full scale of color contour is (a)200, (b)20000 and (c)20000.

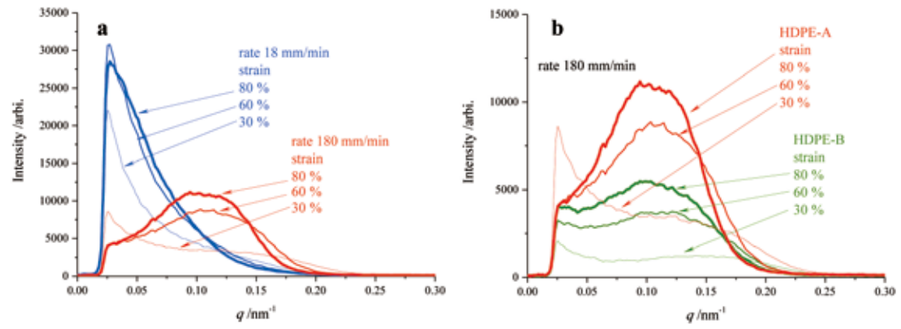

Figure 2. Examples of sector averaged SAXS profiles at various strains. (a) Comparison between the elongation rate 18 and 180 mm/min for HDPE-A. (b) Comparison between HDPE-A and HDPE-B at 180 mm/min.

【参考文献】

1) 北出愼一, 栗原英夫, 他, 2012年度FSBL成果報告集, 57-58.
2) D. P. Pope & A. Keller, *J. Polym. Sci. Polym. Phys. ed.*, **13**, 533 (1975).

2013A7221 BL03XU

高分子繊維の成形加工における構造変化の解析

三菱レイヨン(株)[1]・豊田工業大学[2]
平野健司[1]・角谷和宣[1]・小林貴幸[1]・川邊徳道[1]・田代孝二[2]

1. 緒言

炭素繊維(carbon fiber；CF)は軽量かつ物性に優れる材料として需要が拡大しつつある。CFにはいくつかの製造方法があるが、性能面や工業性の観点からポリアクリロニトリル(PAN)繊維を前駆体とするPAN系CFが最も普及している。PAN系CFは前駆体繊維に二段階の熱処理を施して製造される。一つは200 ～ 300 ℃の酸化性雰囲気中で加熱する耐炎化処理で、もう一つは1000 ℃以上の不活性雰囲気中で加熱する炭素化処理である。これらの熱処理過程では、化学反応に伴い結晶構造や非晶部を含めたPANの高次構造が大きく変化することが知られているが、その構造変化メカニズムは十分解明されていない。

これまで当グループでは自作の高温炉付引張試験装置をBL03XU、第2ハッチ内に持ち込み、耐炎化処理過程で生じる構造変化を追跡してきた。一方炭素化処理は、①1 ～ 2分の短時間で反応が終了する、②高温の不活性雰囲気中で糸を加熱処理しながら構造解析を行う実験装置が存在しないなどの技術的な問題があり、この過程における構造変化を解析した例はほとんどなかった。そこで前述の耐炎化過程の構造変化追跡手法を応用し、不活性雰囲気中でPAN繊維を加熱処理した際のWAXD/SAXS連続測定を実施し、炭素化過程における構造変化追跡を試みた。

2. 実験

サンプルとして耐炎化糸を用意した。400 ℃の不活性雰囲気中でサンプルを定長(初期張力0.1 Nに設定)で保持しながら、加熱した際の張力とWAXD/SAXSの連続測定を行った。入射X線波長は0.06 nm、その他の測定条件はTable 1に記載する。

Table 1. Experimental conditions

	WAXD	SAXS
カメラ長	350 mm	2300 mm
検出器	FPD	CCD
露光時間	2000 msec	400 msec

3. 結果と考察

Figure 1に不活性雰囲気中で耐炎化糸を定長で保持しながら加熱した際の張力変化と、炉内温度を示す。加熱開始後、直ちに大きな張力が発生し、その後はほぼ一定に推移した。加熱直後に大きな構造変化が生じていることが分かる。

Figure 2に加熱過程における赤道線方向のWAXD一次元プロファイル変化を示す。加熱処理前(①)の時点では、q=12.0 nm^{-1}付近に強く観測されるPAN結晶由来の(200)面の回折ピークが、15 sec(②)の時点では急激に減少し、105 sec(④)の時点ではほぼ完全に消失した。これは加熱によるPANの結晶性の低下、あるいは結晶部の割合の減少と考えられる。一方、q=18.0 nm^{-1}付近に弱く観測された擬似グラファイト網面由来の(002)面の回折ピークは、熱処理とともに強くなることが分かり、網面積層構造が形成される過程を捉えることができた。今後これらのピーク強度や半値幅の変化を詳細に解析することで、構造変化機構を明確化する予定である。なおq=13.0, 15.5 nm^{-1}付近に見られる鋭いピークは、高温炉のX線透過窓材のアルミニウムからの反射であり、熱処理に伴う構造変化とは無関係である。

Figure 3に加熱過程の2次元SAXSプロファイル変化を示す。加熱前(①)の時点では子午線方向にわずかに確認された散乱が、加熱直後(②)にほぼ消失し、その後も生じなかった。これは加熱前の耐炎化糸に存在する繊維軸方向PAN結晶部の厚み由来である10 nm程度の構造が、加熱直後に急激に消失しながら反応が進行したためと考えられる。

今後は今回の測定で得られた知見を活かし、加熱時の伸長率や昇温速度などの熱処理条件が構造変化に与える影響を明確化するための実験を行う予定である。

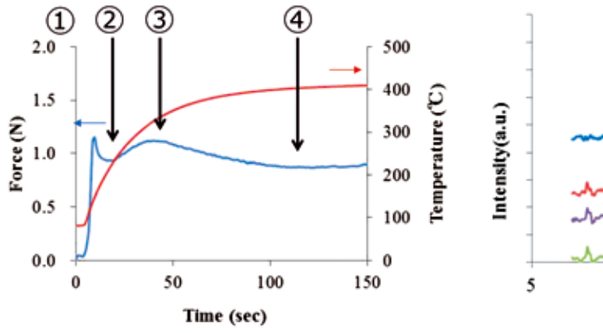

Figure 1. Force and temperature curve of PAN fiber under thermal treatment in N2.

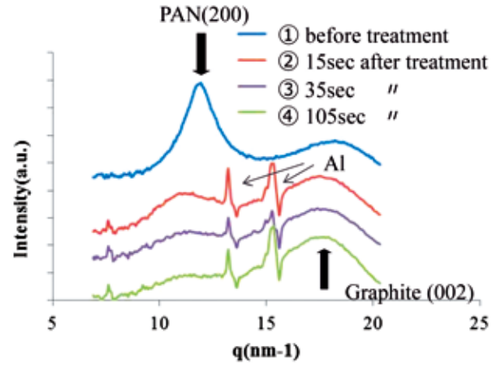

Figure 2. X-ray diffraction patterns for PAN fiber under thermal treatment in N2.
① before and ②～④ after thermal treatment.
For clarity, each curve is shifted vertically.

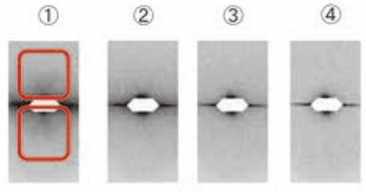

Figure 3. SAXS images under thermal treatment in N2.

2013B7268 BL03XU

ポリカーボネートアロイの溶融せん断下における相分離挙動解析

三菱レイヨン(株)[1]・京都大学[2]
松岡新治[1]・角谷和宣[1]・川邊徳道[1]・音成洋彰[1]・上田雅博[1]・竹中幹人[2]

1. 緒言

ポリカーボネート系アロイにおいてせん断誘起相分離現象を起こす系では、せん断変形下で光散乱パターンが変化する。従って、散乱光の変化を観察することにより、せん断誘起相分離現象を明らかにすることができる。今回、SAXS測定によってポリカーボネート系アロイの溶融加工時、特に高温・高せん断下での相分離サイズを定量的に解析することを目的とする研究を行った。

2. 実験

本実験は260 ℃程度の高温で行うため、石英板を利用してSAXS測定を行うことにした。しかし石英板(厚み1.0 mm×2枚)は、通常使われる0.1 nmの波長のX線は透過しない。そこで波長を0.06 nmにすることによって透過性を確保し、SAXS測定が実施できるようにした。その結果、300 ℃付近でポリカーボネート系アロイに1000 sec^{-1}のせん断速度を与えて測定することが可能となった。装置としてはリンカム社製の小角散乱用加熱せん断ステージCSS450CXを用いた。尚、カメラ長は4 mである。検出器にはII+CCDを用いた。測定手順としてはセルにサンプルを装填後、サンプルの温度を測定温度に上昇させ、サンプルを40 μmの厚みにした後、せん断速度を10、20、50、70、100、200、500、700、1000、2000、3000、5000 sec^{-1}へと30秒毎に上昇させてSAXS像のせん断速度依存性を測定し、散乱プロファイルをDebye-Bueche プロットにより解析を行った。

3. 結果と考察

Figure 1に260 ℃での2次元SAXSパターンのせん断速度依存性を示す。せん断速度の上昇に伴い、散乱強度が強くなっていることが観測され、せん断に伴い相分離サイズが大きくなることが示唆された。しかし、2000 sec^{-1}以上の高せん断領域では、良好なSAXS画像が得られなかった。これは、石英板内で樹脂の厚みが不均一になったことや、気泡などが混入したためと考えられ、試料の量や形状、石英板への装填方法などに改善が必要である。また、ポリマーアロイの比率や分子量を変えたサンプルでも同様の解析を行い、相対比較する予定である。

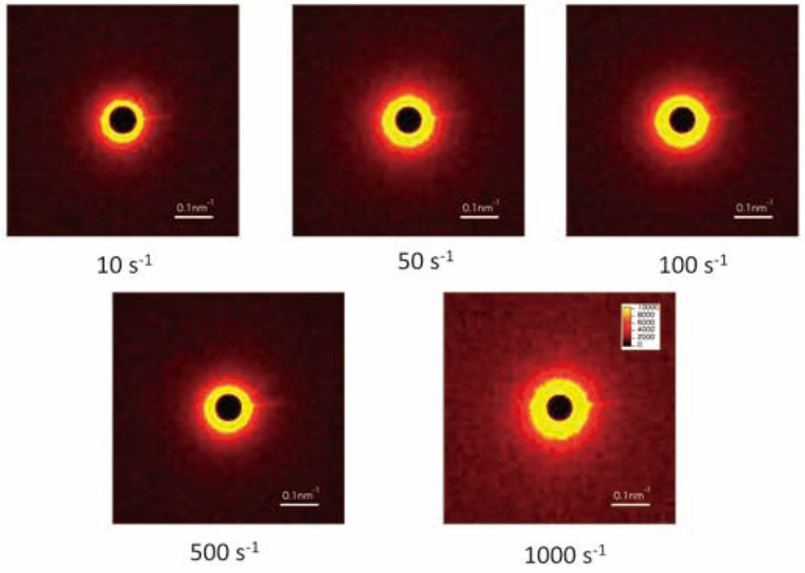

Figure 1. SAXS images under shearing process at 260 °C.

2013B7269 BL03XU

炭素繊維の局所領域における構造と強度の関係

東京工業大学・院理工[1]・三菱レイヨン(株)[2]
塩谷正俊[1]・木村遼平[1]・林界[1]・小山将樹[1]・小林貴幸[2]

1. 緒言

炭素繊維の構造と強度の関係についてこれまでに数多くの研究報告がなされているが、その多くは繊維束に対するX線測定等によって得られた平均構造と強度の関係を議論したものである。炭素繊維は繊維に含まれる初期クラックからのクラック進展によって引張破壊すると考えられるので、本来は初期クラック周囲の局所的な構造と強度の関係を検討する必要がある。しかし、破壊が生じる以前に破壊の起点となる初期クラックを特定して局所構造やクラック形状等を測定することは難しい。そこで、集束イオンビーム加工装置(FIB)を用いて表面ノッチを導入した繊維に対して引張試験を行うことによって所定の部分から破壊を生じさせると共に、表面ノッチ周囲の局所的な構造をマイクロビームを用いたX線測定によって予め解析しておくことによって、構造と強度のより直接的な関係を得ることを試みた。本年度は、このような測定が可能であるかを見極めるための予備実験を行った。

2. 実験

アクリル系炭素繊維の単繊維に対して、先端曲率半径が0.08 ～ 1 μmであり、種々の深さをもつ表面ノッチをFIBを用いて導入した。繊維の局所領域の構造解析はSPring-8、BL03XUにおいて行った。繊維軸方向に1.2 μm、直径方向に0.9 μmのサイズに絞ったマイクロビームを用いて広角X線回折(WAXD)並びに小角X線散乱(SAXS)を行った。WAXDはFlat panel detector、SAXSはCCDを用いて露光時間を40 sとして測定した。ノッチを導入した繊維の引張試験を試長6 mm、ひずみ速度2 % min^{-1}として行った。

3. 結果と考察

表面ノッチを含む繊維断面に繊維側面からマイクロビームを照射し、1 μmごとに照射位置を移動させながら測定したSAXSパターンをFigure 1に示す。照射位置1、3及び4ではそれぞれ繊維側面、ノッチ先端部分及びノッチ表面によるX線全反射が観測されている。照射位置2では、炭素繊維に含まれるナノボイドによるSAXSが観測されており、ノッチ先端部分の局所領域の構造が捉えられていることがわかる。

表面ノッチを含む繊維の引張破断面の走査型電子顕微鏡写真をFigure 2に示す。繊維がノッチを含む断面で破断していることがわかる。破断面に観察されるストライエーションは、ノッチ先端のノッチ中央部分から反対側の繊維側面に向かって放射状に延びており、ノッチ中央部分からクラック進展が開始されたことがわかる。

先端が鋭いクラックを含む脆性材料の破壊はエネルギー条件が満たされたときに生じ、その基準は破壊靭性値で表わされる。一方、先端が鈍く応力集中が小さい場合には、応力

条件が満たされたときに破壊が生じ、その基準は物質に固有な強度(クラックがない場合の強度)で表わされる。炭素繊維に導入した表面ノッチは、先端が十分鋭くエネルギー条件が破壊基準になるか、あるいは先端が鈍く応力条件が破壊基準になるかは、液体中における引張強度の低下の有無で判断することができ[1)]、本実験で導入したノッチは後者であると判断された。この場合、ノッチ先端部分の固有の強度は、破断時の公称応力にノッチ先端部分の応力集中係数を掛けることによって得ることができる。

以上の結果から、表面ノッチを導入した炭素繊維の引張試験及びマイクロビームによる局所領域の構造解析を行うことによって、ノッチ先端部分の強度と構造の直接的な関係が得られることがわかる。なお、平均強度4.7 GPaの炭素繊維について、ノッチ先端部の局所的な構造をノッチのない繊維の半径方向の構造分布から推定した実験では、炭素網面積層体の積層厚L_cが1.65 nm、配向度f_cが0.814の領域では固有強度が10.4 GPaであり、L_cが1.72 nm、f_cが0.806の領域では固有強度が7.4 GPaであった。

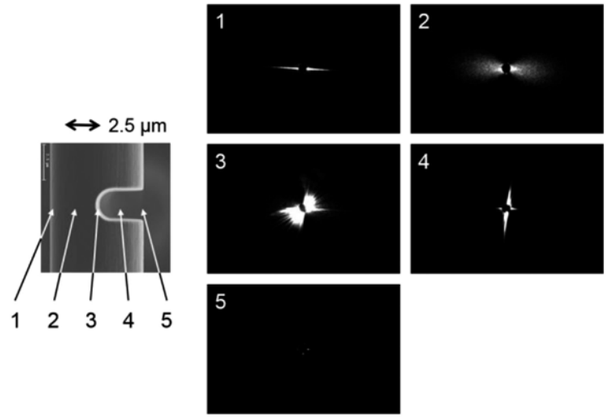

Figure 1. SAXS scattering patterns of a surface-notched PAN-based carbon fiber at various points.

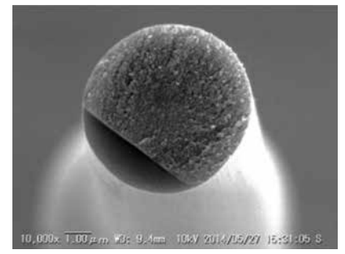

Figure 2. Tensile fracture surface of a surface-notched PAN-based carbon fiber.

【参考文献】

1) M. Shioya, H. Inoue and Y. Sugimoto, *Carbon*, **65**, 63 (2013).

2013A7223、2013B7270 BL03XU

NBR/SBRブレンドが形成する散逸構造

首都大院[1]・横浜ゴム(株)[2]
張埈赫[1]・井上剛志[1]・吉田博久[1]・川添真幸[2]

1. 緒言

非相溶高分子ブレンド溶液(NBR/SBR, NBR/BR, PMMA/BRブレンド系)から溶媒キャスト過程で生じる相分離構造を制御することでマイクロサイズの球状のドメインが膜表面でヘキサゴナルに規則配列した構造を形成することを報告してきた[1)]。本研究では、非相溶系NBR/SBRブレンドが形成するメソスケール規則構造の形成メカニズムと構造についてAFM(原子間力顕微鏡)とGISAXS(斜入射小角散乱)によって検討を行った。

2. 実験

試料には、SBR(日本ゼオンNipol 1502, スチレン含有量23.5 %)とNBR(日本ゼオンNipol 1042, アクリロニトリル含有量33.5 %)を用いた。NBR組成(ϕ_{NBR})が0.3と0.5のNBR/SBRトルエン溶液(高分子濃度3 wt%)を作製した。NBR/SBRブレンド溶液を室温で3日間静置して液/液相分離させ、相分離した上層溶液であるSBR-rich溶液をシリコン基盤上にキャストし、薄膜を得た。溶媒キャスト過程はGISAXS測定にて検討を行った。GISAXSはSPring-8、BL03XUの第1ハッチでX線波長0.1 nmで測定した。NBR/SBRブレンドのAFM観察は日立ハイテクノロジー社製E-sweepを用い、カンチレバー弾性率43 N/m、走査範囲 20 μm、測定周波数386 kHzで行った。

3. 結果と考察

Figure 1にNBR/SBRブレンド(ϕ_{NBR}=0.3, 0.5)トルエン溶液のSBR-rich相から作成した薄膜表面のAFM観察の位相像と高さ像、3D像を示す。AFM位相像で位相が大きい黒い相(NBR-rich相)が球状のドメインを形成し、柔らかい白い相(SBR-rich相)がマトリクスを形成する。NBRとSBRは極性が異なり、共通溶媒であるトルエン溶媒に対する溶解性とブレンド組成によってNBRが球状のドメインを形成する。AFM高さ像のラインプロファイルからドメイン間距離とドメインサイズ、高低差を求めた。異なる測定場所のAFM画像から求めた球状ドメインの直径は3.5 μm (ϕ_{NBR}=0.5)と1.7 μm (ϕ_{NBR}=0.3)、ドメイン間距離は6.5 μm (ϕ_{NBR}=0.5)と3.4 μm (ϕ_{NBR}=0.3)、球状ドメイン高さは62 nm (ϕ_{NBR}=0.5)と45 nm (ϕ_{NBR}=0.3)であった。その結果、球状ドメインの高さ/直径の比は約0.02で、球状ドメインは扁平であると考えられる。AFM位相像の2次元フーリエ変換パターンは、球状ドメインの秩序的なヘキサゴナル配置を示した。規則的に配列した球状ドメインは薄膜表面(フィルム/空気界面)に存在していた。NBR/SBRブレンドのAFM位相像のヒストグラム分析から球状ドメインは主にNBRから形成されており、柔らかいコアと硬いシェルから構成されていた。

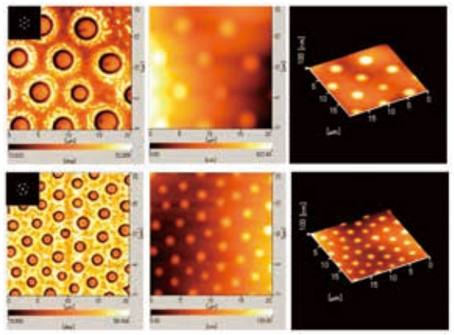

Figure 1. AFM images of phase (left), height (center) and 3D-height (right) for NBR/SBR blend films prepared by solvent casting with a SBR-rich layer of a phase separated NBR/SBR/toluene solution in equilibrium: ϕ_{NBR} = 0.5 (upper) and 0.3 (lower).

トルエン溶液からキャストしたNBRは溶液中で分子鎖が再組織化され、アクリロニトリル成分がnmオーダーの秩序構造を形成することが分かった。溶媒キャスト過程で生じるnmオーダーの秩序構造の形成過程を調べるために溶媒キャストしながらGISAXS測定を行った。Figure 2にNBR/SBRブレンドのトルエン平衡溶液の上層溶液をシリコン基板上に滴下してから4分間隔で5秒間、露光しながらGISAXS測定した2次元画像を示す。キャスト後2分40秒のGISAXSの2次元画像では特徴的なピークは観察されなかった。しかしながら、6分53秒のGISAXSの2D像のラインプロファイル分析からout-of-planeとIn plane方向でq = 2.4 nm^{-1}に強い散乱ピークが観察された。これはトルエン溶液からキャストすることによってNBRの分子鎖が再組織化され、アクリルニトリル成分とブタジエンのシークエンスにより秩序構造を形成したため観察されたと考えられる。SBR単体ではこの領域に散乱ピークは観察されない。また、方位角強度分布から3°ならびに175°付近でアクリルニトリル由来の散乱ピークが観察されたことから配向性を持っていることを示唆する。さらに、時間変化によりout of planeとIn planeのピークの強度は強くなり、溶媒蒸発により秩序構造が形成されることが示唆された。AFMで観察された球状ドメインは主にNBR成分で構成されるので、GISAXSで見ている散乱ピークは球状ドメイン部分を見ていることが考えられる。この結果は、NBR/SBRブレンドが形成するメソスケールの規則構造の球状ドメインは、ナノスケールのNBR積層構造の凝集によって形成されていることを示唆している。

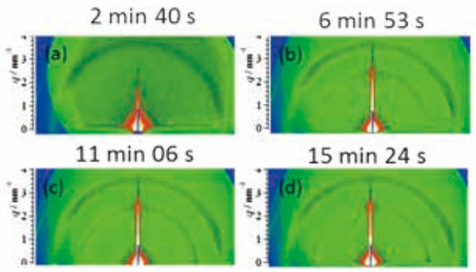

Figure 2. GISAXS 2D images (a - d) of NBR/SBR blend measured during solvent casting with a SBR-rich layer of a phase separated NBR/SBR/toluene solution in equilibrium: ϕ_{NBR} = 0.3.

【参考文献】

1) J.H Jang, T. Inoue, M. Kawazoe, H. Yoshida, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.*, **1663**, ww03-60, (2014).

2013A7274、2013A7275、2013B7272 BL03XU

ポリアクリロニトリル繊維の熱処理過程における SAXS/WAXDその場解析(2)

帝人(株)[1]・東京大学[2]
佐藤和彦[1]・永阪文惣[1]・堀内健[1]・栗本博文[1]・鳴海雅人[1]・松井一樹[1]
斉藤徳顕[2]・鈴木貴也[2]・杉本慶喜[2]・圖子博昭[2]・村山英晶[2]

1. 緒言

BL03XUの第2ハッチは高分子材料をはじめとするソフトマターの*in situ* X線解析に有効であり、我々はこのビームラインに1300 ℃まで昇温が可能な延伸ステージを設置し、ポリアクリロニトリル(PAN)繊維から得られる炭素繊維の焼成実験解析を進めている。そこでは炭素繊維の焼成プロセスにおいて温度や張力でどのような構造変化が起こっているか“その場”解析を行い、環化反応や炭素化といった素反応過程のダイナミクスと力学物性発現との相関を調べることを目標としている。前年度実験では、350 ℃以下の温度域条件でPAN繊維の耐炎化、炭素化初期過程の構造変化を調べた[1]。今回は、炭素化後期に相当する1000 ℃以上までの焼成温度条件での繊維構造の変化をWAXD/SAXS同時測定により調査した。

2. 実験

測定には600 ℃以下で耐炎化、初期炭素化処理したPAN繊維単糸3000本の繊維束を用いた。焼成実験は赤外加熱付延伸装置(Figure 1)をBL03XU第2ハッチ内に設置して実施した。炉の加熱機構は赤外線ランプと集光ミラーを用い、繊維束試料の観測部位のみを集中加熱するように設計した。試料把持は水冷式引張機構とロードセルにより、高温下での張力制御を行った。試料雰囲気は高純度窒素ガスパージすることにより、炭素化工程を再現した。所定張力を試料繊維束に印加させながら、設定温度600 ℃から1200 ℃まで段階的に平均40度/分で昇温し各温度においてWAXDおよびSAXSの同時測定を行った。X線波長は0.06 nm、カメラ長はWAXD/SAXSがそれぞれ158 mm/1890 mmとした。検出器はFPDおよびII-CCDを用いた。

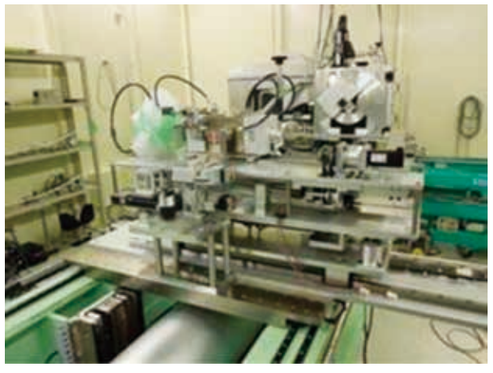

Figure 1. Picture of high temperature drawing system set on BL03XU beam line at SPring-8 .

3. 結果と考察

Figure 2に室温から1200 ℃まで昇温して得られたWAXD/SAXSパターンの例を示す。試料は初期炭素化を終了しているため、広角回折では昇温開始前から炭素002の回折が現れ、600 ℃以降で配向・結晶化が認められた。また、小角散乱には900 ℃以上でPAN炭素繊維に特徴的なバタフライパターンが観測された。Figure 3にWAXDパターンから得られた黒鉛結晶のパラメータを示す。炭素002の面間隔は黒鉛の線膨張率から求めた温度依存性[2]と同じ傾向であり、実験温度範囲では黒鉛構造の発達による面間隔の減少はほとんど無いと考えられる。炭素002の配向は焼成前半1000 ℃以下で単調増加し、後半では一定傾向であった。また、結晶サイズについては、焼成前半は漸増し、後半にサイズ成長が顕著であった。

以上、PAN繊維の炭素化モデル工程において1000 ℃以下の温度領域では黒鉛結晶の配向構造が形成され、1000 ～ 1200 ℃の高温条件で黒鉛積層構造が成長していく挙動を観測することができた。

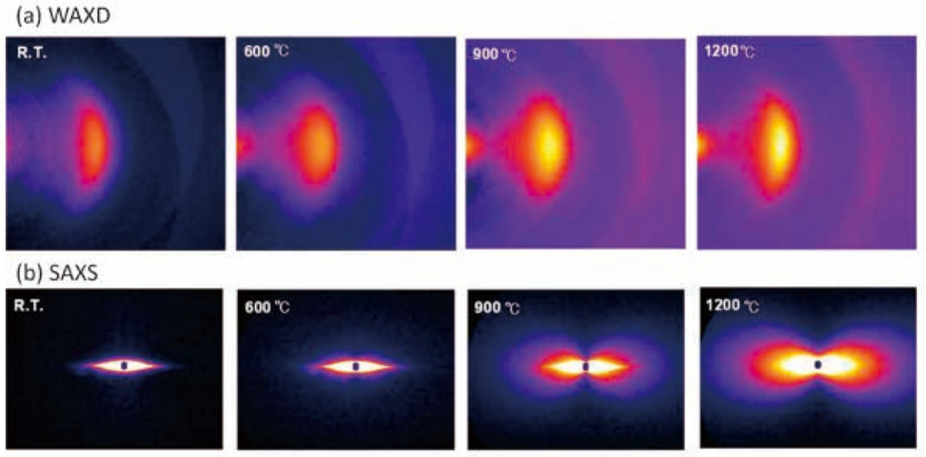

Figure 2. Temperature dependence of (a) WAXD pattern and (b) SAXS pattern of pre-anneal PAN bundle sample.

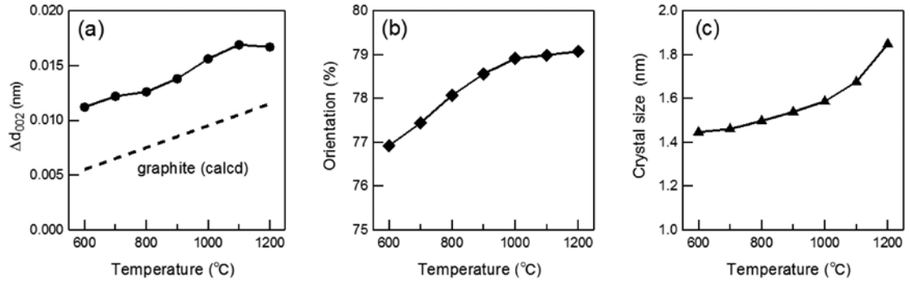

Figure 3. Temperature dependence of (a) d spacing deviation, (b) orientation and (c) crystal size.

【参考文献】

1) 永阪文惣 他, 2012年度FSBL成果報告集, 73.
2) 仁平猛, 岩田忠夫, 岩瀬彰宏, JAERI-Research 2001-045, 5 (2001).

2013B7271 BL03XU

GISAXSによるナノ多孔薄膜の構造解析

帝人(株)[1]・東京大学[2]
佐藤和彦[1]・横山英明[2]

1. 緒言

ブロックコポリマーの自己組織化は古くから知られ、二つのブロックから成るジブロックコポリマーの場合、Figure 1の様に、ラメラ(L)・シリンダー(C)・球(S)などのドメインが規則的な周期構造を持った相分離構造に加え、共連続構造(G)と呼ばれる3次元的に連続性を持ったドメインが互いに繋がった構造も存在することが理論・実験より知られている。ブロックコポリマーの研究は、数十 nmというほかの手法ではアクセスしにくいサイズを持った構造の鋳型として注目されてきた。特にブロックコポリマーリソグラフィーは新たな研究分野となり、現在も多くの研究者が取り組んでいる。その基礎は、ブロックコポリマーの1成分の分解による空孔化であった。例えば、ポリイソプレンブロックのオゾン分解、生分解性ブロックの塩基による分解、ポリメチルメタクリレートの紫外線による分解などが知られているが、いずれの方法も分解後は単一のホモポリマーとなることから、その表面に高度な機能を付与することは困難であった。一方、本研究において提案する空間制御手法は、ブロックコポリマーをテンプレートとして極性溶媒、非極性溶媒、イオン液体、超臨界流体など、あるいはそれらの混合物中でブロックコポリマーの特定成分を選択膨潤させ、構造を凍結した後に流体を除去し、非破壊でメゾ空間制御を実現する手法であり、高い汎用性が期待される。

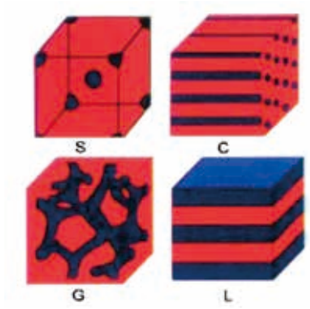

Figure 1. Microphase segregation of diblock copolymer

2. 実験

鋳型となるブロックコポリマーとしてpoly(styrene-*b*-2-vinylpyridine)(PS-*b*-P2VP)を用い、溶媒にはP2VPのみを膨潤させるメタノールと両ブロックを膨潤させるテトラヒドロフラン(THF)を用いた。PS-*b*P2VPのトルエン溶液(5 wt%)をシリコンウェハー上にスピンキャスト(3000 rpm, 10 s)により製膜した後、ミクロ相分離構造を誘起するために熱によるアニール(150 ℃ , 20 h)を行った。その後Figure 2に示すように、サンプルをメタノールとTHFの混合溶媒中に浸し両ブロックを膨潤させ(Swell)、続いて混合溶媒中のTHFを除去することでPSの構造を凍結し(Freeze)、最後にメタノール中からサンプルを取り出し乾燥させることで(Remove)、多孔体を作成した。複数の液体の混合比が自由に変えられるフローセルシステムを構築し、混合溶媒中のTHFの体積分率を操作することで得られる構造の制御を行った。構造解析は電界放射型走査型電子顕微鏡(FE-SEM)およびSPring-8のBL03XUを用いた斜入射小角X線散乱(GI-SAXS)により行った。

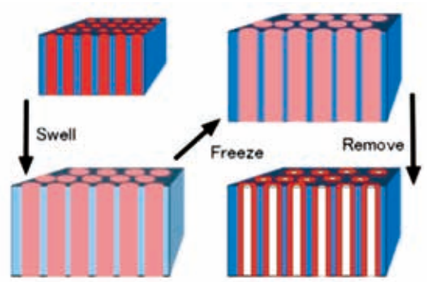

Figure 2. Meso space fabrication method in this study

3. 結果と考察

球状にミクロ相分離するブロックコポリマーを用い、混合溶媒中のTHF濃度は2 vol%から12 vol%まで2 vol%刻みで多孔化処理を行った。FE-SEMでの観察の前に内部構造を確認するためフィルムにイオンエッチングを行った。THF濃度が2 vol%中で多孔化処理したサンプルのSEM像ではサンプル表面及び内部での多孔化の進行が観察された。さらに処理前は球状にミクロ相分離していたものが、処理後には、基板に対して垂直な方向に、円筒状の空孔が六角形の格子状に配列した構造が確認された。これはヘキサゴナルの対称性が薄膜の面内方向にあることを示すFigure 3のGI-SAXSの結果と一致していた。平面拘束下での垂直な円筒の配列は非常に興味深い現象で、分離膜の構築には望ましい材料と考えられる。

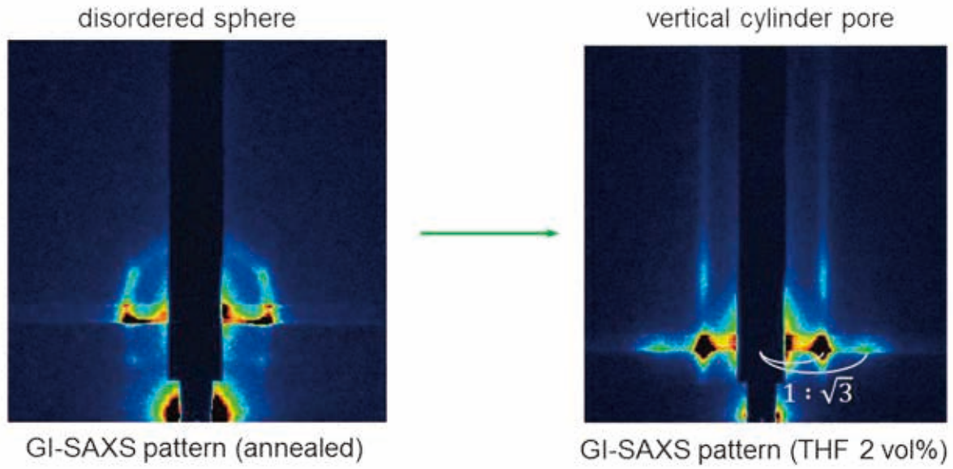

Figure 3. GISAXS patterns of before (left) and after (right) porous treatment as described in the experimental section. Disordered spherical domains before the treatment showed well-ordered hexagonal pores after the treatment, suggesting a successful fabrication of nanopores with vertical connectivity.

2013A7276、2013B7274、2013B7273 BL03XU

扁平フィラーを含有した水性塗料の乾燥過程における モルフォロジー評価

DIC(株)[1]・九州大学[2]
田村雄児[1]・小池淳一郎[1]・檜垣勇次[2]・高原淳[2]

1. 緒言

複合材料における高機能化において、内部構造を知り、制御することは新製品開発において極めて重要な要素となる。一例として、ガスバリア材における粘土鉱物(クレイ)の配向性と迷路効果、バリア性には密接な関係があると考えられ、塗膜形成過程における動的な配向評価は非常に興味深い分野である。本研究では、小型の自動塗工機[1)]を導入して、試料ステージ上で製膜直後からのGISAXS/WAXSによる時分割測定による実験を試みた。試料はクレイを含有した水性塗料を用い、乾燥製膜過程での扁平フィラーであるクレイの配向を動的に捉えることを目的とした。

2. 実験

フィラー含有水性塗料としてモンモリロナイト0.5 % / ポリビニルアルコール(PVA) 2 % / 水97.5 %(いずれも重量%)溶液を超音波分散により調製した。GISAXS/WAXS測定をSPring-8のBL03XU第1ハッチで行った。塗工基板として2 inch シリコンウエハを用い、基板温度を80 ℃に設定し、バーコータ#26(ウェット厚 59 μm)により、塗工速度50 mm/secで試料を塗布した。

塗布直後から10 secごとに10 min間データの取り込みを行った。検出器はフラットパネル検出器(FPD、露光時間 5 sec)を用いた。X線入射は塗布方向に平行とし、X線波長 0.1 nm、カメラ長 187 mm、入射角 0.2° の条件とした。

3. 結果と考察

Figure 1にFPDで得られた広角領域の二次元散乱像とそれに対応する Out of plane方向に一次元化した散乱プロファイルを示す。最上段が塗布直後、中段が80 ℃乾燥時の散乱像であり、最下段に比較として室温で放置しゆっくり乾燥させた塗膜の散乱像を示してある。乾燥条件の違いにより二次元散乱像の異方性の現れ方などで顕著な違いが見られた。

層状化合物であるクレイが有する層構造の間隔に由来するX線回折ピークは$2\theta = 10^\circ$付近に現れることが知られており、図の室温乾燥塗膜のプロファイルに見られるピークはクレイの配向に由来すると考えられる。二次元散乱像ではIn plane方向に特徴的なピークが見られないことから、塗膜のモルフォロジーとしては膜厚方向にクレイが積層した構造を有することが示唆される。この室温乾燥塗膜では扁平なクレイが基板に対して平行に比較的よく配向した状態で塗膜中にあることが推測される。一方で80 ℃乾燥塗膜では10° 近傍のピークはブロードであり、速い乾燥条件での製膜では扁平粒子が平行に配向しきれずに低い配向度で固定化されていることが推測される。

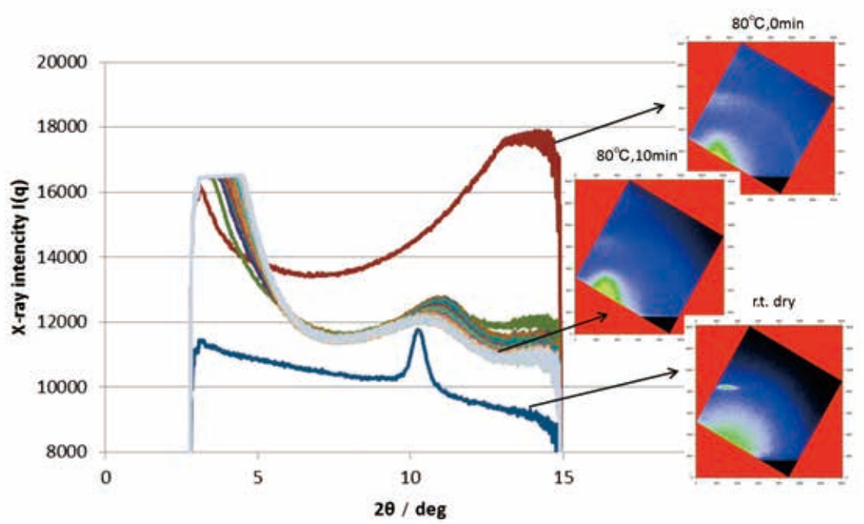

Figure 1. WAXD profile of clay-PVA sample at coating formation process

80 ℃乾燥におけるクレイ配向度の時間変化について二次元散乱像の解析を行った結果、配向ピークの強度変化は塗工後1分程度で収束していることが判明した。1分というのは80 ℃の基板上で塗膜から水分が蒸発する時間と対応しており、クレイの配向度は流動性を有し積層に時間がかけられる条件の方が有利であると考えられた。今後は乾燥温度など製膜条件を変えた実験を行うとともに、膜断面のTEM観察などと合わせ、詳細なメカニズムを明らかにしていく予定である。

謝辞

本実験を行うにあたり、日東電工株式会社から塗工機の情報をご提供いただきました。心より御礼申し上げます。

【参考文献】

1) K. Shimokita, T. Miyazaki, H. Ogawa, K. Yamamoto, *J. Appl. Cryst*, **47**, 476 (2014).

2013A7277、2013B7274 BL03XU

電子受容分子塗布過程の凝集構造変化のその場評価

DIC(株)[1]・九州大学[2]
小池淳一郎[1]・浅田匡彦[1]・城戸信人[2]・平井智康[2]・檜垣勇次[2]・高原淳[2]

1. 緒言

高度に秩序化したペリレンジイミド(PDI)誘導体は優れた電子移動度を示すため、有機薄膜太陽電池を始めとする電子材料の電子受容体成分として応用が期待されている[1)]。これまでに我々は、側鎖部位にPDI成分を導入した高分子が、スピンキャスト膜においてPDI部位が秩序化した周期構造を形成することを見いだしている(Submitted to ACS Macro letters)。しかしながら、工業的な用途を考慮した際、スピンキャスト法では今後益々求められる基材の大面積化に対応することは困難である。一方、バーコート法は基材への大面積塗布を可能にする技術であるが、濃厚溶液より製膜する必要があるため、スピンキャスト膜とは全く異なる凝集構造を形成する。本研究では、PDI含有高分子の構成モノマーのバーコート製膜過程における凝集構造変化を解析することにより、乾燥過程におけるPDI部位の秩序構造形成ダイナミクスを解明することを目的とした。

2. 実験

Figure 1に側鎖基にPDIを含有するモノマー(Ac12PDI)の化学構造を示す。Ac12PDIジクロロベンゼン溶液より、スピンキャスト法およびバーコート法に基づきシリコン基板上に製膜した。膜内部に形成される分子鎖凝集構造のダイナミクスを微小角入射広角X線回折(GIWAXD)測定(SPring-8 BL40B2、BL03XU)により評価した。入射波長は0.1 nm、検出器としてイメージングプレート(IP、カメラ長638 mm、BL40B2)、フラットパネルディスプレイ(FPD、カメラ長160 mm、BL03XU)をそれぞれ用いた。露光時間を3.5 sとし、5秒間隔で測定を行った。散乱ベクトルqは$q = 4\pi\sin\theta/\lambda$と定義した。

Figure 1. Chemical structure of Ac12PDI.

3. 結果と考察

Figure 2にAc12PDIスピンキャスト膜のGIWAXD像を示す。結晶化に起因する明瞭な回折斑点をIP上に観測した。この結果から、スピンキャスト膜内部においてAc12PDIモノマーはa = 2.15 nm, γ = 120° からなる六方晶を形成し、芳香環面を基板に対して垂直方向に配向していることが明らかである。

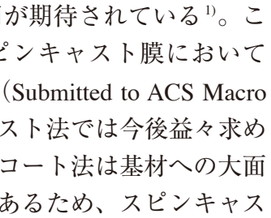

Figure 2. GIWAXD result of Ac12PDI.

前述した様に、製膜は分子の凝集構造に大きな影響をおよぼす。バーコート法に基づき調製した膜の結晶構造形成過程を明らかにするために、膜乾燥過程のGIWAXD時分割測定を行った(Figure 3)。回折斑点を帰属することで、乾燥過程の膜内部にはスピンキャスト膜とは異なる、a)b軸が基板に対して水平方向に配向した六方晶とb)b軸が基板に対して30°傾いた六方晶の2種類が混在していることが明らかとなった(Figure 4)。ガウス関数に基づきFigure 4 a)、b)の2種類の配向に対応する回折斑点をフィッティングし、その半値幅を算出することにより、膜内部における六方晶の配向の乱れの程度を評価した。その結果、a)の格子が乾燥過程の膜内部でb)の格子と比較して相対的に安定に存在していることが明らかとなった。Figure 5にa軸格子定数の乾燥時間依存性を示す。塗布直後からa(= b)軸が短くなり、塗布1分後でa = 1.8 nmで一定となった。濃厚溶液中でAc12PDIはすでに配向した微結晶を形成し、乾燥の経過と共に、Figure 4 a)、b)に対応する配向を維持したまま、単位結晶格子が縮小していることは明らかである。この結果は、結晶構造が準安定構造から安定構造に変化していることを示唆している。また、塗布過程初期のa軸の長さは、スピンキャスト膜中に形成した六方晶のa = 2.15 nmと良い一致を示した。スピンキャスト法は溶媒の蒸発速度がバーコート法と比較して著しく速いため、濃厚溶液中に形成した準安定結晶構造がそのまま凍結される。一方、バーコート法では溶媒の蒸発過程でより安定な結晶構造が形成されるため、その膜内部にはスピンキャスト膜と比較して小さな単位結晶格子が形成される。本研究を通じて、塗膜過程におけるAc12PDIの結晶構造の形成には、溶媒の蒸発速度が大きく影響をおよぼしていることを明らかにした。

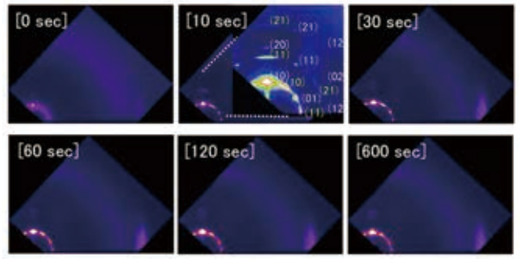

Figure 3. Time dependence GIWAXD measurement for Ac12PDI.

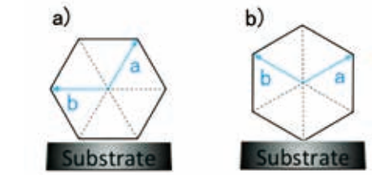

Figure 4. Schematic illustration for crystalline structure of Ac12PDI.

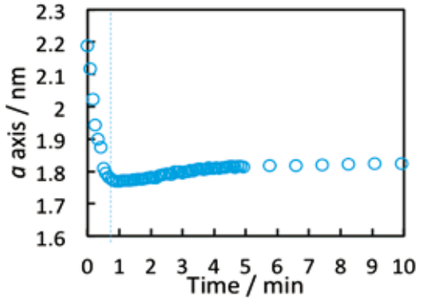

Figure 5. Time dependence of a axis size for AC12PDI.

4. 結言

放射光X線によるGIWAXDの時分割測定により、バーコート法に基づき調製したAc12PDI膜の結晶構造形成ダイナミクスを評価した。膜内部にはb軸が基板面に対して水平、および30° 傾いて配向した結晶が2種類存在しており、前者の方が熱力学的に安定であった。濃厚溶液においてAc12PDIは配向した結晶構造を形成しており、膜の構造制御には、溶媒の蒸発速度の制御が必要不可欠である。

【参考文献】

1) C. Li, H. Wonneberger, *Adv. Mater.*, **24**, 613-636 (2012).

2013A7277、2013B7274 BL03XU

イソタクチックポリプロピレン薄膜の構造解析

九州大学[1]・DIC(株)[2]
山本健太郎[1]・川口大輔[1]・小池淳一郎[2]・田中敬二[1]

1. 緒言

近年、表面・界面の特性を積極的に利用した高機能な高分子材料が創成されている。このような材料は薄膜として使用される場合も多いため、構造および物性への表面・界面の影響はもちろん、薄膜化の効果も理解することが必要不可欠となる。これまで、非晶性高分子超薄膜における分子鎖の凝集状態ならびにダイナミクスは精力的に研究が行われ、多くの知見が集積されている。しかしながら、オレフィンに代表される結晶性高分子の場合、調製法により凝集構造および物性が大きく異なることから、非晶性高分子と比較して複雑である。結晶性高分子薄膜内部の凝集状態と分子運動特性を理解することは、高分子材料の物性を制御する上で極めて重要な知見となりうる。本研究では、斜入射広角X線回折(GI-WAXD)および優れた界面選択能を有する和周波発生(SFG)分光測定に基づき、ポリオレフィン薄膜内部に存在するラメラ界面の分子鎖凝集状態を明らかにすることを目的とする。

2. 実験

試料として日本ポリケム㈱提供のアイソタクチックポリプロピレン(*i*PP)を用いた。*i*PP膜はスピンキャスト法に基づき、石英プリズムおよびシリコン基板上に調製した。製膜時の履歴を取り除くため、473 Kで溶融させた後、室温まで除冷した。*i*PP膜の結晶構造はSPring8、BL03XUのGI-WAXD測定により評価した。X線の波長および入射角はそれぞれ0.1 nmおよび0.11°、カメラ長は182 mmの条件で測定を行った。ラメラ界面における分子鎖凝集状態はSFG分光測定に基づき評価した。SFGは二次の非線形光学効果に基づく分光法であり、界面に存在する官能基の情報を取り出すことが可能である。測定は大気中、室温の条件で行った。

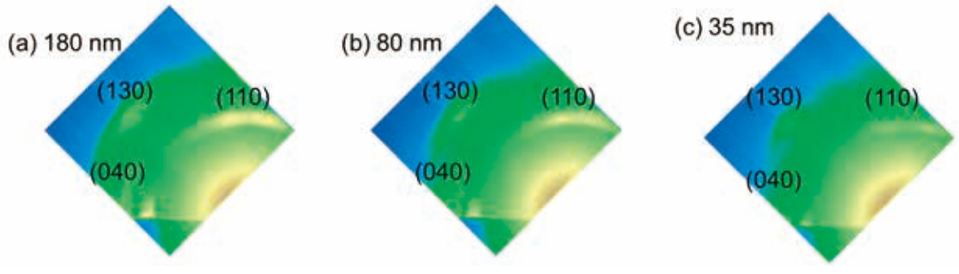

Figure 1. GI-WAXD patterns for iPP films with thicknesses of (a) 180 nm, (b) 80 nm and (c) 35 nm.

3. 結果と考察

Figure 1は異なる膜厚を有する*i*PP膜のGI-WAXDパターンである。いずれの膜厚でも、(110)、(040)、(130)面の反射が観測されたことから、結晶系は膜厚に依存せずα晶であることが明らかである。Figure 2は方位角方向における(110)面の相対強度の分布である。膜厚180 nmおよび80 nmにおける強度分布は、81°および99°付近で最大値を示した。これは、edge-on配向したラメラが優先的に形成していることを示している。一方、膜厚35 nmにおける強度分布は、75°および105°付近で最大値を示した。これは、薄膜化によりラメラが膜面に対して平行方向に傾いたことを示している。

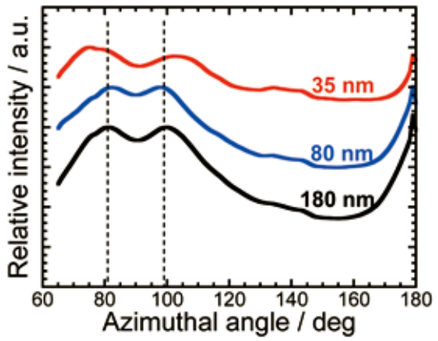

Figure 2. Azimuthal distribution of (110) reflections of *i*PP thin films with various thicknesses.

Figure 3は異なる膜厚を有する*i*PP膜のSFGスペクトルである。偏光組み合わせを*ssp*(SFG光:s, 可視光:s, 赤外光:p)とした際の*i*PP膜のSFGスペクトルであり、界面に対して垂直方向の双極子モーメントを反映している。2835、2878、2902および2950 cm^{-1}付近にCH伸縮振動由来のピークが観測され、それぞれ、メチレン基、メチル基の対称および逆対称伸縮振動(CH_2 s、CH_3 sおよびCH_3 as、CH_2 as)に帰属できる。膜厚35 nmの膜におけるSFGスペクトルは、180、80 nmの膜におけるスペクトルと比較して形状が異なっていた。35 nmの膜においてメチレン基、メチル基それぞれのピーク強度は対称伸縮振動由来のピーク強度が減少し、逆対称伸縮振動由来のピーク強度が増加した。*i*PP膜の薄膜内部における結晶系は膜厚に依存せずα晶であることを考慮すると、SFGスペクトルの相違は、薄膜内部におけるラメラ界面の配向状態が変化したことを示しており、Figure 2の結果ともよく対応した。

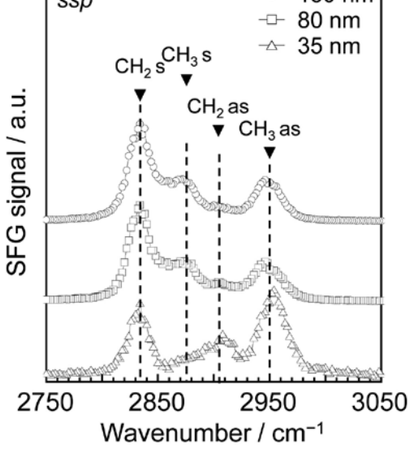

Figure 3. SFG spectra for *i*PP films with thicknesses of 180, 80, and 35 nm with the *ssp* polarization combination.

2011B2012、2012A1822、2012A1971、2013A1871、2013A1881　BL03XU

GIUSAXS領域におけるXPCS測定

名古屋工業大学[1]・理研RSC[2]・京都大学[3]
山本勝宏[1]・星野大樹[2]・小川紘樹[3]

1. 緒言

薄膜の物性を精密に制御するには、薄膜の静的な性質のみならず、ダイナミクスについても様々なスケールで評価することが重要である。これまで高分子薄膜におけるミクロンスケールの構造の観測を可能にするために、BL03XUにおいてGIUSAXSの測定技術の確立を行い、薄膜におけるソフトマターの広い空間スケールに亘る階層構造の測定を可能にする事を目指してきた[1]。本年度は超小角領域での薄膜のダイナミクス測定を目的としてGI-USAXSセットアップでの微小角入射X線光子相関分光(GI-X-ray Photon Correlation Spectroscopy: GI-XPCS)測定を試みた。

2. 実験

GI-XPCSは、コヒーレンスの高いX線を薄膜試料に微小角で入射し、試料から得られる散乱スペックルの強度揺らぎを様々な散乱ベクトルqで得て、その時間自己相関関数から試料のダイナミクスについての情報を得る手法である。本実験では、入射X線のエネルギーは7.3 keV(λ = 0.17 nm)とし、高コヒーレントなX線を得るために、スリットで30 μm×30 μmにビームを切り出して試料に照射した。スペックル強度の揺らぎ測定には、光子計数型2次元CMOS型検出器PILATUSに各ピクセル検出面の前に直径45 μmの穴開きマスクを装着して使用した。試料は、かご型シルセスキオキサン(POSS)により片末端が置換されたポリスチレン(分子量:43 k)および、単体ポリスチレン(分子量:44 k)のスピンキャスト薄膜を用いた。

3. 結果と考察

Figure 1に140 ℃でのXPCS実験により得られた異なるqにおける時間自己相関関数を示す。すべてにおいて遅速二種類の緩和が観測されることが分かる。実験データを二つの緩和モードを仮定した式(1)でFittingを行い、緩和速度Γを見積もった。

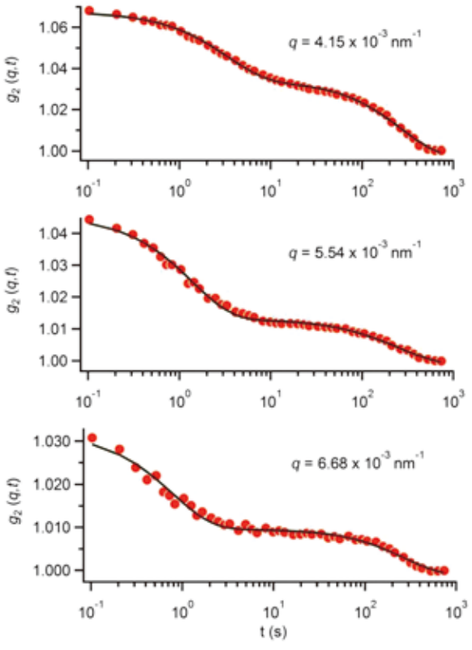

Figure 1. Time auto correlation functions for PS thin film at various q vectors.

$$g_2(q,t) = A\exp(-2\Gamma_1 t) + B\exp[-(2\Gamma_2 t)^{\gamma}] + 1 \quad (\Gamma_1 > \Gamma_2) \qquad (1)$$

その結果、遅い緩和(Γ_2)については、目立ったq依存性は得られなかった。これは、遅い緩和が測定time windowよりも長いために、正確な緩和速度が見積もられていないためと考えられる。一方で、速い緩和(Γ_1)のq依存性はFigure 2(白丸)のように得られ、以下の表面張力波の分散関係の式(2)[2),3)]で精度よく表すことができた(Figure 2の破線)。

$$\Gamma = \frac{\sigma}{2\eta} q \frac{\sinh(qh)\cosh(qh) - qh}{\cosh^2(qh) + q^2h^2} \qquad (2)$$

ここで、σは表面張力、ηは粘度、hは膜の厚みを表す。このことから、速い緩和は薄膜の表面張力波に由来するスペックルの揺らぎを観察していると考えられる。現状では、今後遅い緩和の議論を行うための測定時間・試料温度の最適化や、速い緩和も含めたデータの再現性についての確認を行う必要があると考えている。

BL03XUではGIUSAXS静的測定に加え、時間分割法によるその場観察(ミクロンスケールの構造解析)の遂行、さらに安定的な高輝度X線と比較的コヒーレントな光が利用できる利点を生かし、GIUSAXS領域におけるX線光子相関分光法(XPCS)によるサブミクロンスケールの高分子薄膜の試料表面や内部のダイナミクス解析を進めた。GIUSAXS領域でのXPCS法の確立により、薄膜系での高分子混合系の臨界現象における濃度揺らぎのダイナミクスやガラス転移点近傍の動的不均一性などが観測できるものと期待している。

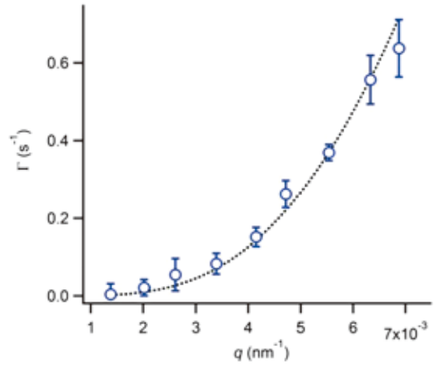

Figure 2. q dependence of fast relaxation rate auto at 140 °C.

謝辞

一連の実験は、FSBL第1ハッチ高度化プロジェクトメンバー(竹中幹人准教授、奥田浩司准教授、横山英明准教授、小椎尾謙准教授、高原淳教授、金谷利治教授、高田昌樹教授)の共同研究で行った。

【参考文献】

1) K. Yamamoto, *ぶんせき*, **473(5)**, 231 (2014).
2) H. Kim et al.. *Phys. Rev. Lett.* **90**, 068302 (2003).
3) J. Jäckle, J. Phys.; *Condens. Matter*, **10**, 7121 (1998).

2010年度　連合体メンバー　成果発表一覧

担当者	所属	題名	添付資料	SPring-8成果登録No.	発表形式	発表先	発表日	課題ナンバー	著者名
船城　健一	東洋紡績㈱ 総合研究所 コーポレート研究所 分析センター	企業における放射光の活用事例と解析の実際	なし		口頭／ポスター発表	平成22年度シンクロトロン光利用者研究会小角散乱グループ第3回利用者研究会	2011/3/1	2010A7222	
船城　健一	東洋紡績㈱ 総合研究所 コーポレート研究所 分析センター	有機材料の構造と物性 ～放射光を用いた解析事例～	なし		口頭／ポスター発表	物質構造解析研究会　第3回討論会	2011/3/4	2010B7268	
北出　慎一 飛鳥　一雄 櫻井　和朗 秋葉　勇	日本ポリケム 日本ポリプロ 北九州市立大	融点近傍・定常剪断下におけるポリプロピレンの構造形成のその場観察	なし	19878	口頭／ポスター発表	第59回高分子討論会	2010 9/15～9/17	2010A7231	北出　慎一 飛鳥　一雄 櫻井　和朗 秋葉　勇
高原　淳	九州大学 先導物質化学研究所	Static and Dynamic Scattering from Polysulfobetaine Immobilized on Silica Nanoparticle in Ionic Liquid	あり		プロシーディングス	Journal of Physics: Conference Series		2010A7220	菊池　守也 寺山　友規 星野　大樹 小林　元康 小川　紘樹 増永　啓康 高原　淳
妹尾　政宣	住友ベークライト㈱	放射光を利用したナノ粒子高充填ネットワークの分散構造の解明	あり		口頭／ポスター発表	第60回ネットワークポリマー討論会	2010/10/13	2010B7266	妹尾　政宣
和泉　篤士	住友ベークライト㈱	Structure Analysis of Phenolic Resin by Small-Angle Neutron and X-ray Scattering 小角中性子およびX線散乱法によるフェノール樹脂の構造解析	あり		口頭／ポスター発表	高分子討論会	2010 9/15～9/17	2010A7218	和泉　篤士 中尾　俊夫 柴山　充弘
妹尾　政宣	住友ベークライト㈱	シリカの規則配列構造を利用した構造発色透明基板の創製	あり		口頭／ポスター発表	第19回ポリマー材料フォーラム	2010/12/2	2010B7266	妹尾　政宣 佐藤　健太
篠原　佑也	東京大学大学院 新領域創成科学研究科　物質系 住友ゴムグループ	Dynamics of Nanoparticles in Vulcanized Rubber 加硫ゴムにおけるナノ粒子のダイナミクス	なし		学位論文	東京大学　卒業論文		2010B7264	井上伊知郎 篠原　佑也 雨宮　慶幸 岸本　浩通
篠原　佑也	東京大学大学院 新領域創成科学研究科　物質系 住友ゴムグループ	Microscopic Observation of Aging of Silica Particles in Unvulcanized Rubber	なし	17882	原著論文	誌名：Macromolecules 巻：43　号：22　発行年：2010 頁：9480-9487		2010A7217	篠原　佑也 岸本　浩通 八木　直人 雨宮　慶幸
篠原　佑也	東京大学大学院 新領域創成科学研究科　物質系 住友ゴムグループ	Study of Aging Behavior of Filled Rubber by using X-ray Photon Correlation Spectroscopy	なし	18638	口頭／ポスター発表	日本放射光学会年会・放射光科学合同シンポジウム	2011 1/8～1/11	2010A7217	篠原　佑也 岸本　浩通 雨宮　慶幸
篠原　佑也	東京大学大学院 新領域創成科学研究科　物質系 住友ゴムグループ	Structure and Dynamics of Liquid-Crystalline Composite	なし	18639	口頭／ポスター発表	日本放射光学会年会・放射光科学合同シンポジウム	2011 1/8～1/11	2010A7217 2010B7264	Zhong Xu 篠原　佑也 井上伊知郎 雨宮　慶幸
鳥飼　直也	三重大学大学院 工学研究科	1)ブロック共重合体/シリカ混合系の相分離挙動 2)シリカ―高分子複合体中の相互作用による薄膜凝集構造の制御	なし		口頭／ポスター発表	東海高分子研究会講演会	2010 9/3～9/4	1)2010A7208 2)2010A7206	
田頭　克春	サンアロマー㈱ 昭和電工グループ	特許出願　2011-038249	なし				2011/2/24	2010B7261	
待永　広宣	日東電工㈱	Simultaneous Stress-Strain-Resistance Measurement of PET/ITO Film during Tensile Stretching with Synchrotron Radiation	なし	18710	口頭／ポスター発表	春季　応用物理学関係連合講演会	2011 3/24～3/27	2010A7224 2010B7270	待永　広宣 佐々木恵梨 水池　敦子 武田　雄希 下北　啓輔 宮崎　司
小林　貴幸	三菱レイヨングループ	張力下における炭素繊維の構造変化と力学モデル	なし	18721	口頭／ポスター発表	炭素材料学会　年会	2010 12/1～12/3	2010A7233	小林　貴幸 角谷　和宣 田代　孝二
佐藤　健太	住友ベークライト㈱	Molecular Orientation and the X-ray Structure Analysis by the Extension of the Polypropylene Film ポリプロピレンフィルムの延伸による分子配向とそのX線構造解析	なし	20151	口頭／ポスター発表	エラストマー討論会	2010 12/2～12/3	2010B7266	佐藤　健太 妹尾　政宣
高原　淳	九州大学 先導物質化学研究所 DICグループ	Characterization of Surface Microstructures on Bio-based Polymer Film Fabricated with Nano-imprint Lithography	なし		ポスター発表	Korea-Japan Forum 2010 on Organic Materials for Electronics and Photonics (KJF2010)	2010 8/22～8/25	2010A7239	小池淳一郎 星野　大樹 篠原　貴道 白波瀬朋子 村上　大樹 菊地　守也 高原　淳
高原　淳	九州大学 先導物質化学研究所 DICグループ	ナノインプリント法によるポリ乳酸フィルムへの表面微細周期構造の形成と散乱法・顕微手法を用いた精密構造評価	なし		ポスター発表	第59回高分子討論会	2010 9/15～9/17	2010A7239	小池淳一郎 星野　大樹 篠原　貴道 白波瀬朋子 村上　大樹 菊地　守也 高原　淳

2010年度　連合体メンバー　成果発表一覧

担当者	所属	題名	添付資料	SPring-8成果登録No.	発表形式	発表先	発表日	課題ナンバー	著者名
高原　淳	九州大学 先導物質化学研究所 DICグループ	ナノインプリント法により表面微細構造を付与したポリ乳酸薄膜の顕微・散乱手法による精密構造解析	なし		ポスター発表	第19回ポリマー材料フォーラム	2010 12/2～12/3	2010A7239	小池淳一郎 星野　大樹 篠原　貴道 白波瀬朋子 村上　大樹 菊地　守也 堀米　操 高原　淳
高原　淳	九州大学 先導物質化学研究所 DICグループ	高分子材料上に形成したナノインプリント構造の小角X線散乱による評価	なし		ポスター発表	第24回放射光学会年会	2011 1/7～1/10	2010A7239	小池淳一郎 星野　大樹 篠原　貴道 白波瀬朋子 村上　大樹 菊地　守也 堀米　操 高原　淳
鳥飼　直也	三重大学 （クラレグループ）	1)ブロック共重合体／シリカ混合系の相分離挙動 2)シリカー高分子複合体中の相互作用による薄膜凝集構造の制御	なし		口頭発表	東海高分子研究会講演会	2010 9/3～9/4	2010A7208 2010A7206	

2011年度　連合体メンバー　成果発表一覧

担当者	所属	題名	添付資料	SPring-8成果登録No.	発表形式	発表先	発表日	課題ナンバー	著者名
北出　慎一	日本ポリケム㈱（三菱化学グループ）	The shear-induced structures and rheological properties of Long chain branched polypropylene near melting temperature 長鎖分岐ポリプロピレンの融点近傍での剪断誘起構造と粘弾性	なし	19882	口頭発表	第6回次世代ポリオレフィン総合研究会	2011 8/4～8/5	2010A7231	北出　慎一
北出　慎一	日本ポリケム㈱（三菱化学グループ）	Shear Induced crystallization of long chain branched polypropylene	なし	19884	口頭発表	高分子討論会	2011 9/28～9/30	2010B7275 2011A7221	北出　慎一 飛鳥　一雄 秋葉　勇 櫻井　和朗
菊地　守也	九州大学（デンソーグループ）	Static and Dynamic Scattering from Polysulfobetaine Immobilized on Silica Nanoparticle in Ionic Liquid	なし	18377	原著論文	Journal of Physics: Conference Series	2011	2010A7220	菊地　守也 寺山　友規 星野　大樹 小林　元康 小川　紘樹 増永　啓康 高原　淳
中沢　寛光	関西学院大学	Structural Analysis of Human Stratum Corneum by Electron and X-ray Diffraction	なし	18826	口頭／ポスター発表	第2回 コスメティクスジャパン化粧品技術フォーラム	2011 6/29～7/01	2010B7252	中沢　寛光 加藤　知 今井　友裕 八田　一郎
待永　広宣	日東電工㈱	In-situ Stress Analysis of ITO Film during Tensile Stretching with Synchrotron Radiation and Fracture Mechanism 放射光によるITOフィルム引張過程の応力解析と破断機構	なし	19563	口頭／ポスター発表	秋季　応用物理学会学術講演会	2011 8/29～9/2	2010B7270	待永　広宣 佐々木恵梨 水池　敦子 武田　雄希 下北　啓輔 宮崎　司
村上　大樹	九州大学（東洋紡績グループ）	In situ GISAXS of Structure Formation of Block-Copolymer on Solvent Evaporation Process 高分子溶液蒸発過程での構造形成のその場観測	なし	20380	口頭／ポスター発表	PF研究会「GISAS法の展開」	2011 9/5～9/6	2010A7222	村上　大樹 松隈　大輔 星野　大樹 村瀬　浩貴 船城　健一 小川　紘樹 陣内　浩司 高原　淳
山本　勝宏	名古屋工業大学（日東電工グループ）	Highly Perpendicular Orientation of Hydrophilic Cylindrical Microdomains in Polystyrene-b-poly(4-hydroxyl styrene)/PEG Blend Thin Film	なし	20455	口頭／ポスター発表	The 12th Pacific Polymer Conference	2011 11/13～11/17	2010A7225 2010B7271 2011A7217	山本　勝宏 大矢　聡 櫻井　伸一 宮崎　司
岡田　聖香	広島大学（ブリヂストングループ、昭和電工グループ）	Elongational Crystallization of Isotactic Polypropylene Forms Nano-oriented Crystals with Ultra-High Performance	なし	20677	招待講演	高分子学会　年次大会	2011 5/25～5/27	2010B7262 2010B7272	岡田　聖香 彦坂　正道
岡田　聖香	広島大学（ブリヂストングループ、昭和電工グループ）	Novel Morphology of Nano-oriented Crystals Crystallized by Extreme Melt-elongation 極限的な融液伸長で結晶化する新形態・ナノ配向結晶体	なし	20678	招待講演	第26回 中国四国地区高分子若手研究会	2011 11/10～11/11	2010B7262 2010B7272 2011A7208 2011A7218 2011A7219	岡田　聖香
小林　貴幸	三菱レイヨン㈱	Stress-Induced Microstructural Changes and Crystallite Modulus of Carbon Fiber as Measured by X-ray Scattering	なし	20937	原著論文	Carbon	2012	2010A7233	小林　貴幸 角谷　和宣 藤江　正樹 藤井　泰之 田代　孝二
岸本　浩通	住友ゴム工業㈱	高性能・高品質タイヤの新材料開発技術「4D NANO DESIGN（フォーディーナノデザイン）」を確立ー 地球環境への配慮と安全・安心を両立するタイヤの開発を加速 ー	あり		プレス発表		2011/12/11		
高原　淳	九州大学 先導物質化学研究所 DICグループ	Characterization of Surface Microstructures on Bio-based Polymer Film Fabricated with Nano-imprint Lithography by Synchrotron Radiation Small Angle X-ray Scattering	なし		プロシーディングス	IOP Conference Series: Materials Science and Engineering	2011	2010A7239	小池淳一郎 星野　大樹 篠原　貴道 白波瀬朋子 村上　大樹 増永　啓康 小川　紘樹 菊地　守也 堀米　操 高原　淳
高原　淳	九州大学 先導物質化学研究所 DICグループ	Chain Dimension of Polyampholytes in Solution and Immobilized Brush States	なし		原著論文	Polymer Journal　44	2012/1	2010A7239	菊地　守也 寺山　友規 石川　達也 星野　大樹 小林　元康 小川　紘樹 増永　啓康 小池淳一郎 堀米　操 石原　一彦 高原　淳

2011年度　連合体メンバー　成果発表一覧

担当者	所属	題名	添付資料	SPring-8成果登録No.	発表形式	発表先	発表日	課題ナンバー	著者名
高原　淳	九州大学 先導物質化学研究所 DICグループ	Precise and Nondestructive Characterization of Surface Nano-structure on Polymer Film by Scattering Technique	なし		ポスター発表	The 2nd FAPS Polymer Congress (FAPS-PC2011)	2011 5/8～5/11	2010B7287	篠原　貴道 白波瀬朋子 村上　大樹 星野　大樹 菊地　守也 増永　啓康 小川　紘樹 小池淳一郎 堀米　操 高原　淳
高原　淳	九州大学 先導物質化学研究所 DICグループ	ナノインプリント法により高分子固体表面上に形成した周期構造の小角X線散乱測定による精密構造解析	なし		口頭発表	第60回高分子年次大会	2011 5/25～5/27	2010B7287	篠原　貴道 白波瀬朋子 村上　大樹 星野　大樹 菊地　守也 小池淳一郎 堀米　操 高原　淳
高原　淳	九州大学 先導物質化学研究所 DICグループ	高分子薄膜に形成した‘埋もれた’微細構造の散乱手法による精密構造評価	なし		ポスター発表	平成23年度繊維学会秋季研究発表会	2011 9/8～9/9	2010B7287	篠原　貴道 白波瀬朋子 村上　大樹 星野　大樹 菊地　守也 小池淳一郎 堀米　操 高原　淳
高原　淳	九州大学 先導物質化学研究所 DICグループ	(高分子薄膜/ナノインプリント高分子)積層系における‘埋もれた’微細構造の小角X線散乱測定による非破壊精密構造評価	なし		口頭発表	第60回高分子討論会	2011 9/28～9/30	2010B7287	篠原　貴道 白波瀬朋子 村上　大樹 星野　大樹 菊地　守也 小池淳一郎 堀米　操 高原　淳
高原　淳	九州大学 先導物質化学研究所 DICグループ	Precise and Non-destructive Characterization of ‘Buried’ Nano-structure by Scattering Technique	なし		ポスター発表	12th Pacific Polymer Conference (PPC12)	2011 11/13～11/17	2010B7287	篠原　貴道 白波瀬朋子 村上　大樹 星野　大樹 菊地　守也 増永　啓康 小川　紘樹 小池淳一郎 堀米　操 高原　淳
高原　淳	九州大学	Influence of Molecular Weight Dispersity of poly(2-(perfluorooctyl)ethyl acrylate)Brushes on Their Molecular Aggregation States and Wetting Behavior			原著論文	Macromolecules	2012/1/27		Hiroki Yamaguchi Moriya Kikuchi Motoyasu Kobayashi Hiroki Ogawa Hiroyasu Masunaga Osami Sakata Atsushi Takahara
佐藤　春実	関西学院大学	Multistep Crystallization Process Involving Sequential Formations of Density Fluctuations, "Intermediate Structures", and Lamellar Crystallites: Poly(3-hydroxybutyrate) As Investigated by Time-Resolved Synchrotron SAXS and WAXD	なし	21051	原著論文	Macromolecules 巻：45　号：1　発行年：2012 頁：313-328	2012	2010A7202 2011A7203	Guo Longhai Spegazzini Nicolas Sato Harumi Hashimoto Takeji Masunaga Hiroyasu Sasaki Sono Takata Masaki Ozaki Yukihiro
西田　理彦	東京大学 住友ベークライトグループ	Structural Analysis and Mechanical Properties of High Performance Nanocomposite Gels 高性能ナノコンポジットゲルの構造解析と力学物性	なし	21174	原著論文	Doctor Thesis (The University of Tokyo)	2011	2010B7266 2011A7212	西田　理彦
和泉　篤士	住友ベークライト㈱	SANS and SAXS Studies of Phenolic Resins	なし	21177	口頭／ポスター発表	1st Asia-Oceania Conference on Neutron Scattering	2011 11/20～11/24	2010B7266 2011A7212 2011B7261	和泉　篤士 中尾　俊夫 柴山　充弘
和泉　篤士	住友ベークライト㈱	フェノール樹脂硬化物における密度揺らぎの検証	なし	21179	口頭／ポスター発表	第61回 ネットワークポリマー講演討論会	2011 10/12～10/14	2010B7266 2011A7212	和泉　篤士 中尾　俊夫 柴山　充弘
松野　寿生	九州大学 DICグループ	Mechanical Properties and Molecular Chain Orientation of Deoxyribonucleic Acid Solid Films DNA固体フィルムの引張特性と分子鎖配向挙動	なし	21306	口頭／ポスター発表	日本化学会　春季年会	2012 3/26～3/29	2011B 7279	Matsuno Hisao Zhan Jie Koike Junichiro Horigome Misao Ogawa Hiroki Masunaga Hiroyasu Tanaka Keiji
平井　智康	九州大学 DICグループ	Aggregation Structure of Polymer with Liquid Crystal Side Chain 側鎖液晶高分子の膜凝集構造	なし	21309	口頭／ポスター発表	日本放射光学会年会・放射光科学合同シンポジウム	2012 1/6～1/9	2011A7233	Hirai Tomoyasu Osumi Syota Ogawa Hiroki Masunaga Hiroyasu Tanaka Keiji

2011年度　連合体メンバー　成果発表一覧

担当者	所属	題名	添付資料	SPring-8成果登録No.	発表形式	発表先	発表日	課題ナンバー	著者名
春藤　淳臣	九州大学 DICグループ	側鎖型誘起キラル高分子の膜凝集状態	なし	21310	口頭／ポスター発表	日本放射光学会年会・放射光科学合同シンポジウム	2012 1/6～1/9	2011A7233 2011B7279	Shundo Atsuomi Ikeda Takuya Fujii Yoshihisa Ogawa Hirok Masunaga Hiroyasu Tanaka Keiji
三原　諭	横浜ゴム	Ultra Small-Angle X-ray Scattering Study of Silica Flocculation in Filled Rubber	なし	21646	口頭／ポスター発表	Tire Technology EXPO 2012	2012 2/14～2/16	2010A7235 2010B7280 2011B7276	Mihara Satoshi Amino Naoya Takenaka Mikihito Dierkes Wilma Noordermeer Jacques W. M.
田代　孝二	豊田工業大学	In the Simultaneous Measurement System of Synchrotron Small-angle and Wide-angle X-ray Scatterings and Vibrational Spectra for Analysis of Polymer Spherulite 高分子球晶の屈折率異方性と広角小角X線散乱パターンおよび二次元偏向顕微赤外スペクトルとの関わり	なし	21698	口頭／ポスター発表	日本放射光学会年会・放射光科学合同シンポジウム	2012 1/6～1/9		Tashiro Kohji Yamamoto Hiroko Yoshioka Taiyo Raghunatha Reddy Tran HaiNinh Masunaga Hiroyasu Woo Eamor M
池田　拓也	九州大学 DICグループ	側鎖誘起キラル高分子の合成とその薄膜凝集状態	なし		口頭／ポスター発表	九州大学工学部・卒業研究試問会	2012/3/2	2010B7288	池田　拓也
浅田　光則	㈱クラレ	Advanced Characterization for Polymer Materials using SPring-8		22157	口頭／ポスター発表	第139回　ポバール会	2012 1/27～1/28	2010B7260	浅田　光則
野田　実希	住友ベークライト㈱	異方性フィラーを充てんすることによるポリエチレングリコールの配向結晶化観察	あり	22177	口頭／ポスター発表	精密ネットワークポリマー第58回 若手シンポジウム	2012/3/9	2011A7211	野田　実希 小寺　賢 妹尾　政宣
	東レ㈱	放射光小角X線散乱による相分離挙動解析 Study of Phase Separation Behavior by Small Angle X-ray Scattering	あり	22313	口頭発表	第60回高分子学会年次大会	2011/5/25	2010B7269 2011A7215	野村圭一郎 小林　定之
	東レ㈱	放射光小角X線散乱による相分離構造解析 Study of Phase Separation Behavior by Synchrotron SAXS	あり	22318	ポスター発表	第20回ポリマー材料フォーラム	2011/11/24	2010B7269 2011A7215	野村圭一郎 小林　定之
佐藤　春実	関西学院大学	Time-Resolved Synchrotron SAXS and WAXD Studies on Morphological Evolutions of Poly(3-hydroxybutyrate) during Isothermal Crystallization	なし		口頭発表	The 12th Pacific Polymer Conference (PPC12)	2011/11/15	2010A7202 2011A7203	佐藤　春実 Guo Longhai Spegazzini Nicolas 尾崎　幸洋 橋本　竹治 増永　啓康 高田　昌樹 佐々木　園
鈴木　拓也	㈱三菱化学科学技術研究センター （三菱化学グループ）	GI-SAXSを用いた有機薄膜太陽電池のナノ構造解析	あり		口頭発表	第60回高分子討論会	2011 9/28～9/30	2010A7230	赤井　俊雄 鈴木　拓也 小島　優子
岡本　泰志	㈱デンソー	特願　2011-144330	なし		特許出願		2011/6/29	2010A7220 2010B7267	岡本　泰志
岡田　聖香	広島大学 （ブリヂストングループ，昭和電工グループ）	Nano-Oriented Crystals Formed by Extreme Melt-Elongation and its Nucleation Mechanism	なし	23629	口頭発表	International Discussion Meeting on Polymer Crystallization	2011 8/1～8/5	2010A7228 2010B7262 2010B7272 2011A7208 2011A7218	岡田　聖香 彦坂　正道
彦坂　正道	広島大学 （ブリヂストングループ，昭和電工グループ）	Crystallization of Polymers under Super-Critical Elongational Strain Rate	なし	23707	招待講演	International Discussion Meeting on Polymer Crystallization	2011 8/1～8/5	2010A7228 2010B7262 2010B7272 2011A7208 2011A7218	彦坂　正道 岡田　聖香
田中　敬二	九州大学 （DICグループ）	Surface Properties of a Polymer Film with Chirality Induced by Side-chain Ordering	なし	23632	口頭発表	第60回高分子討論会	2011 9/28～9/30	2010B7277 2011A7231	池田　拓也 宇野　弘基 春藤　淳臣 小池淳一郎 浅田　匡彦 堀米　操 小川　紘樹 増永　啓康 君塚　信夫 田中　敬二
田中　敬二	九州大学 （DICグループ）	側鎖型液晶高分子の精密合成とその薄膜凝集構造	なし	23634	口頭発表	第60回高分子討論会	2011 9/28～9/30	2011A7231	大隅　祥太 平井　智康 小池淳一郎 浅田　匡彦 堀米　操 小川　紘樹 増永　啓康 田中　敬二

2011年度　連合体メンバー　成果発表一覧

担当者	所属	題名	添付資料	SPring-8成果登録No.	発表形式	発表先	発表日	課題ナンバー	著者名
田中　敬二	九州大学 （DICグループ）	側鎖型誘起キラル高分子の合成とその薄膜凝集状態	なし	23633	口頭発表	第48回化学関連支部合同九州大会	2011/7/9	2010B7277 2011A7231	池田　拓也 春藤　淳臣 小池淳一郎 浅田　匡彦 堀米　操 小川　紘樹 増永　啓康 君塚　信夫 田中　敬二
今井　友裕	関西学院大学	ヒト皮膚角層細胞間脂質膜の温度相転移	なし		ポスター発表	日本物理学会第67回年次大会	2012/3/24	2011A7202	中沢　寛光 加藤　知 今井　友裕
吉田　博久	首都大学東京 横浜ゴムグループ	金クラスターの二次元配列制御ー金イオンドーブナノシリンダーのGISAXSによる観察ー	あり		ポスター発表	高分子学会年次大会	2011 5/25～5/27	2011A7228	中川隆太郎 吉田　博久
吉田　博久	首都大学東京 横浜ゴムグループ	Structure Controlled Hexagonally Packed Cylinders for a Nano Reactor	あり		ポスター発表	6th International & 8th Japan-China Joint Symposium on Calorimetry and Thermal Analysis; CATS2011	2011 8/1～8/4	2011A7228	Ryutarou Nakagawa, Hirohisa Yoshida
吉田　博久	首都大学東京 横浜ゴムグループ	サイズ制御したナノ粒子合成場としての両親媒性ブロック共重合体のミクロ相分離構造の配向制御	あり		口頭発表	第25回日本放射光学会	2012 1/6～1/9	2011A7228	吉田　博久 浅岡　定幸（京都工繊大） 川添　真幸（横浜ゴム）
岸本　浩通	住友ゴム工業㈱	2011年東京モーターショー	なし		展示会	2011年東京モーターショー	2011/12/1	2010A7217 2010B7264 2011A7210 2011B7260	住友ゴム工業㈱
岸本　浩通	住友ゴム工業㈱	住友ゴム　プレスセミナー	なし		プレス発表	住友ゴム　プレスセミナー	2011/12/12	2010A7217 2010B7264 2011A7210 2011B7260	住友ゴム工業㈱
岸本　浩通	住友ゴム工業㈱	新材料開発技術「4D NANO DESIGN」を確立	なし		プレス発表	住友ゴム　ホームページ	2011/12/1	2010A7217 2010B7264 2011A7210 2011B7260	住友ゴム工業㈱
岸本　浩通	住友ゴム工業㈱	エナセーブ史上最高の低燃費性能「エナセーブPREMIUM」新発売	なし		プレス発表	住友ゴム　ホームページ	2011/12/1	2010A7217 2010B7264 2011A7210 2011B7260	住友ゴム工業㈱
岸本　浩通	住友ゴム工業㈱	高性能・高品質タイヤの新材料開発技術「4D NANO DESIGN（フォーディーナノデザイン）」を確立ー 地球環境への配慮と安全・安心を両立するタイヤの開発を加速 ー	なし		プレス発表	SPring-8　ホームページ	2011/12/12	2010A7217 2010B7264 2011A7210 2011B7260	住友ゴム工業㈱ JASRI
山本　勝宏	名古屋工業大学 （日東電工グループ）	Solvent Annealing Induced Perpendicular Orientation of Cylindrical Microdomains in Polystyrene-b-poly(4-hydroxyl styrene)/PEG Oligomer Blend Thin Film Made by Spin-coating from Selective Solvent	あり	18732	原著論文	誌名：Journal of Physics: Conference Series 巻：272 号：1 発行年：2011 頁：012015		2009B1103 2010A1180 2010A7225	松谷　泰斗
山本　勝宏	名古屋工業大学 （日東電工グループ）	ブロック共重合体/オリゴマーブレンド薄膜の溶媒アニールによるシリンダー状ミクロ相分離構造の垂直配向化	なし		ポスター発表	第25回日本放射光学会年会	2012 1/6～1/9	2010A1180 2010B7271 2011A7217	櫻井　伸一 宮崎　司 大矢　智士
山本　勝宏	名古屋工業大学 （日東電工グループ）	Highly Perpendicular Orientation of Hydrophilic Cylindrical Microdomains in Polystyrene-b-poly(4-hydroxyl styrene)/PEG Blend Thin Film	なし	20455	口頭発表	The 12th Pacific Polymer Conference	2011 11/13～11/17	2010A7225 2010B7271 2011A7217	櫻井　伸一 宮崎　司 大矢　智士
山本　勝宏	名古屋工業大学 （日東電工グループ）	Perpendicular Orientation Cylindrical Microdomain of Block Copolymers by Solvent Annealing	なし		口頭	Innovation in Polymer Science and Technology	2011 11/28～12/2	2010A1180 2010B7271 2011A7218	櫻井　伸一 宮崎　司 大矢　智士
山本　勝宏	名古屋工業大学 （日東電工グループ）	Solvent Annealing Induced Highly Perpendicular Orientation of Cylindrical Microdomains in Block Copolymer Thin Film and Fabrication of Hexagonally Arrayed Nano-channels	なし		招待講演	21st Academic Synposium of MRS-Japan 2011	2011 12/19～11/21	2010A1180 2010B7271 2011A7217	櫻井　伸一 宮崎　司 大矢　智士
山本　勝宏	名古屋工業大学 （日東電工グループ）	選択溶媒キャスト法によるPS-b-PMA ジブロック共重合体のシリンダー状ミクロドメインの膜面垂直配向挙動	なし		口頭	高分子年次大会	2011 5/25～5/27	2010A1180 2010B7272	櫻井　伸一 宮崎　司 藤川　雅道
山本　勝宏	名古屋工業大学 （日東電工グループ）	両親媒性ジブロック共重合体/親水性オリゴマーブレンド薄膜のミクロ相分離構造配向挙動の溶媒アニール効果	なし		口頭	高分子年次大会	2011 5/25～5/28	2010A1180 2010B7272	松谷　泰斗 大矢　智士 櫻井　伸一 宮崎　司
山本　勝宏	名古屋工業大学 （日東電工グループ）	Highly Perpendicular Orientation of Cylindrical Microdomains in Polystyrene-b-poly(4-hydroxylstyrene)/PEG Oligomer Blend Thin Film	なし		ポスター発表	2nd International Symposium, Frontiesr in Polymer Science, May 29-31, 2011 Centre de Congre, LYON, France	2011 5/29～5/31	2010A1180 2010B7272	松谷　泰斗 大矢　智士 櫻井　伸一 宮崎　司
山本　勝宏	名古屋工業大学 （日東電工グループ）	ブロック共重合体/オリゴマーブレンド薄膜中のシリンダー状ミクロ相分離構造の高度配向化 Highly Perpendicular Orientation of Cylindrical Microdomains in Polystyrene-b-poly	なし		口頭	平成23年度繊維学会年次大会	2011 6/8～6/11	2010A1180 2010B7271	松谷　泰斗 大矢　智士 櫻井　伸一 宮崎　司

2011年度　連合体メンバー　成果発表一覧

担当者	所属	題名	添付資料	SPring-8成果登録No.	発表形式	発表先	発表日	課題ナンバー	著者名
山本　勝宏	名古屋工業大学（日東電工グループ）	選択溶媒キャスト法を用いたPS-b-PMAジブロック共重合体厚膜中のシリンダー状ミクロドメインの膜面垂直配向挙動	なし		口頭	高分子討論会	2011 9/28～9/30	2010A1180 2010B7271 2011A7219	櫻井　伸一 宮崎　　司 藤川　雅道
山本　勝宏	名古屋工業大学（日東電工グループ）	ポリスチレン-b-ポリヒドロキシスチレンブロック共重合体/親水性オリゴマーブレンド薄膜の溶媒アニールによるシリンダー状ミクロ相分離構造の垂直配向化	なし		口頭	高分子討論会	2011 9/28～9/31	2010A1180 2010B7271 2011A7220	櫻井　伸一 宮崎　　司 大矢　智士
山本　勝宏	名古屋工業大学（日東電工グループ）	GISAXSによる両親媒性ブロック共重合体薄膜中のシリンダー状相分離構造の高度垂直配向化観察	なし		依頼講演	第137回東海高分子研究会講演会	2011 9/2～9/3	2010A1180 2010B7271 2011A7221	櫻井　伸一 宮崎　　司
山本　勝宏	名古屋工業大学（日東電工グループ）	ブロック共重合体薄膜中のシリンダー状ミクロ相分離構造の高度垂直配向化	なし		依頼講演	PFにおけるマイクロビームを利用したXAFX,XRF,SAXSの実験の展望/GISAS法の展開　合同PF研究会	2011 9/5～9/8	2010A1180 2010B7271 2011A7220	櫻井　伸一 宮崎　　司

2012年度　連合体メンバー　成果発表一覧

担当者	所属	題名	添付資料	SPring-8成果登録No.	発表形式	発表先	発表日	課題ナンバー	著者名
田代　孝二	豊田工業大学	Structure Analysis of Polyester and Nylon Spherulites Based on the Synchrotron Microbeam X-ray Scattering Measurements		21709	口頭／ポスター発表	高分子学会　年次大会	2012 5/29～5/31		田代　孝二
小椎尾　謙	長崎大学	Simultaneous Small-Angle X-ray Scattering/Wide-Angle X-ray Diffraction Study of the Microdomain Structure of Polyurethane Elastomers during Mechanical Deformation		21756	原著論文	Polymer Journal 巻：43　号：8　発行年：2011 頁：692-699		2010A7210	小椎尾　謙
和泉　篤士	住友ベークライト㈱	Structural Analysis of Cured Phenolic Resins using Complementary Small-Angle Neutron and X-ray Scattering and Scanning Electron Microscopy	あり	21962	原著論文	Soft Matter 巻：8　号：32　発行年：2012 頁：8438-8445	2012	2010B7266 2011A7212 2011B7261	和泉　篤士 中尾　俊夫 岩瀬　浩紀 柴山　充弘
佐藤　春実	関西学院大学	Simultaneous Synchrotron SAXS/WAXD Study of Composition Fluctuations, Cold-Crystallization, and Melting in Biodegradable Polymer Blends of Cellulose Acetate Butyrate and Poly(3-hydroxybutyrate)		22112	原著論文	Macromolecules 巻：45　号：6　発行年：2012 頁：2783-2795	2012	2010B7253 2011A7203	Sato Harumi Suttiwijitpukdee Nattaporn Hashimoto Takeji Ozaki Yukihiro
矢野　貴大	九州大学（DICグループ）	Orientation of Poly(vinyl alcohol) Nanofiber and Crystallites in Non-Woven Electrospun Nanofiber Mats under Uniaxial Stretching		22144	原著論文	Polymer 巻：53　号：21　発行年：2012 頁：4702-4708	2012	2011A7232	Yano Takahiro Takahara Atsushi Higaki Yuji Tao Di Murakami Daiki Kobayashi Motoyasu Ohta Noboru Koike Junichiro Horigome Misao Masunaga Hiroyasu Ogawa Hiroki Ikemoto Yuka Moriwaki Taro Takahara Atsushi
浅田　光則	㈱クラレ	Heterogeneous Lamellar Structure Near the Polymer/Substrate Interface	あり	22156	原著論文	Macromolecules 巻：45　号：17　発行年：2012 頁：7098-7106	2012	2011B7256	Asada Mitsunori Jiang N. Sendogdular L. Gin Peter Wang Y. Endoh M. K. Koga Tadanori Fukuto M. Schultz D. Lee M. Li X. Wang J. Kikuchi Moriya Takahara Atsushi
船城　健一	東洋紡㈱	高輝度放射光を用いた高分子構造の解析		22161	口頭／ポスター発表	第57回高分子夏期大学	2012/7/18	2011B7264	船城　健一
和泉　篤士	住友ベークライト㈱	Inhomogeneity of Cross-Linked Phenolic Resins	あり	22168	口頭／ポスター発表	第61回高分子討論会	2012 9/19～9/21	2012A7211	和泉　篤士 中尾　俊夫 柴山　充弘
伊藤　和太	住友ベークライト㈱	シリカ充填ポリジメチルシロキサン架橋体の放射光X線散乱による伸長同時観察 (2)	あり	22176	口頭／ポスター発表	日本ゴム協会年次大会通常総会	2012 5/24～5/25	2011B7261	伊藤　和太 佐藤　健太 妹尾　政宣 登阪　雅聡
野田　実希	住友ベークライト㈱	ポリエチレンオキシド配向結晶化に対する異方性フィラーの添加効果	あり	22178	口頭／ポスター発表	第８回 日本接着学会関西支部若手の会	2012/9/3	2011A7211 2011B7262	野田　実希 小寺　　賢 妹尾　政宣
野田　実希	住友ベークライト㈱	Observation of Crystal Orientation of Poly(ethylene glycol) Composited with Cellulose Nanofiber	あり	22179	口頭／ポスター発表	高分子研究発表会	2012/7/13	2011A7211 2011B7262	野田　実希 小寺　　賢 妹尾　政宣
三田　一樹	三井化学㈱	Viscoelastic Properties of Ethylene Vinyl Acetate Copolymers	なし	22269	口頭／ポスター発表	日本レオロジー学会　レオロジー討論会	2012 9/26～9/28	2012A7219	八百板隆俊 狩野　武志 三田　一樹 伊崎　健晴 黒田　博之
三田　一樹	三井化学㈱	Simultaneous Small- and Wide-Angle X-ray Scattering Studies on　Crystallization Dynamics of Poly(4-methylpentene-1) from Melt	なし	23200	原著論文	Polymer Journal 巻：45　発行年：2013 頁：79-86	2012	2010A7229 2010B7274 2011A7220 2011B7270	Kazuki Mita, Hiroshi Okumura, Kazuki Kimura, Takeharu Isaki, MikihitoTakenaka Toshiji Kanaya
岡田　一幸	㈱東レリサーチセンター（東レグループ）	光散乱および放射光小角X線散乱による相分離挙動解析	なし		口頭発表	第50回高分子材料自由討論会	2012/7/10	2011A7215 2011B7265	野村圭一郎 小林　定之
岡田　一幸	㈱東レリサーチセンター（東レグループ）	Structure Development of Polymerization Induced Phase Separation	あり	22319	口頭発表	IUMRS-International Conference on Electronic Materials (IUMRS-ICEM 2012)	2012/9/24	2011A7215 2011B7265	野村圭一郎 小林　定之

2012年度　連合体メンバー　成果発表一覧

担当者	所属	題名	添付資料	SPring-8成果登録No.	発表形式	発表先	発表日	課題ナンバー	著者名
岡田　一幸	㈱東レリサーチセンター (東レグループ)	Structural Analysis of Poly(ethylene terephthalate) during Uniaxial Drawing above the Glass Transition Temperature	あり	22853	原著論文	Polymer Journal 巻：45　号：1　発行年：2012 頁：50-56	2013	2010A7223 2010B7269	Kazuyuki Okada Takuji Higashioji Takeshi Nakagawa Hirohito Uchida Kenta Takahashi Rintaro Inoue Koji Nishida and Toshiji Kanaya
桜井　孝至	住友化学㈱	マイクロビームX線を用いた射出成型ポリプロピレンの熱処理過程のその場観察	なし		口頭発表	第7回次世代ポリオレフィン総合研究会	2012/8/9	2010A7216 2010B7263	
桜井　孝至	住友化学㈱	構造解析技術のポリプロピレン材料開発への適用	あり		社内報	住友化学　2012技術誌	2012	2011A7209 2011B7259	
高橋　　功	関西学院大学	Novel molar mass effects of Poly(L-lactic acid) on crystallization of biodegradable Poly[3-hydroxybutyrate] in ultrathin polymer-blend	なし		口頭発表	16th International Conference on Solid Films and Surfaces	2012/7/5	2011B7254	高橋　　功
高橋　　功	関西学院大学	単分散ポリスチレン超薄膜のガラス転移緩和特性に対する基板効果	なし		口頭発表	日本物理学会2012年秋季大会	2012/9/21	2012A7204	高橋　　功 鬼塚　玲奈 石本　紘平 楊　　春明
高橋　　功	関西学院大学	生分解性ポリマーPLLA/PDLAブレンド薄膜におけるStereocomplex体の熱的挙動	なし		口頭発表	平成24年度日本結晶学会年会	2012/10/25	2012A7204	高橋　　功 中谷　貴司 大路　祐介 孫　　暁麗
高橋　　功	関西学院大学	ナノ薄膜・表面・界面構造の創生と、迅速・超精密構造評価からなる正のサイクル・システムの構築	あり		研究成果報告書	平成19年度～平成23年度私立大学学術研究高度化推進事業「ナノ界面創生・評価サイクル研究センター」	2012/5		
佐藤　春実	関西学院大学	SAXS/WAXD Study of CompositionFluctuations, Cold-Crystallization, and Melting in Cellulose　Acetate Butyrate and Poly(3-hydroxybutyrate) blends	なし		口頭発表	第61回高分子討論会	2012/9/20	2010B7253	佐藤　春実 Nattaporn Suttiwijipukdee 橋本　竹治 尾崎　幸洋
佐藤　春実	関西学院大学	振動分光法および小角X線散乱法を用いたジェランガムのゲル化過程に関する研究	なし		口頭発表	第61回高分子討論会	2012/9/20	2011B7252	佐藤　春実 崎山　貴文 窪田　健二 尾崎　幸洋
佐藤　春実	関西学院大学	振動分光法・X 線回折法・量子化学計算によるポリグリコール酸の結晶構造と熱挙動の研究	なし		ポスター発表	第61回高分子討論会	2012/9/19	2011B7252 2012A7202	佐藤　春実 宮田　真衣 山本　茂樹 尾崎　幸洋
今井　友裕	関西学院大学	Difference in Temperature-dependent Structural Change between Human Corneocyte Cells	なし		ポスター発表	53th International Conference of the Bioscience of Lipids	2012/9/3	2010B7252	中沢　寛光 今井　友裕 加藤　　知
佐藤　春実	関西学院大学	時間分解小角・広角X 線散乱測定によるポリヒドロキシブタン酸の結晶化過程の研究	なし		ポスター発表	第61回高分子学会年次大会	2012/5/30	2011A7202 2011A7203	佐藤　春実 Guo Longhai Spegazzini Nicolas 尾崎　幸洋 橋本　竹治 増永　啓康 高田　昌樹 佐々木　園
佐藤　春実	関西学院大学	赤外分光法とX線回折法によるポリグリコール酸の結晶構造と熱挙動に関する研究	なし		ポスター発表	第62回高分子学会年次大会	2012/5/30	2011B7252 2012A7202	佐藤　春実 宮田　真衣 尾崎　幸洋
中沢　寛光	関西学院大学	Breakthrough for Unresolved Structural Problems in Skin Function by Combined Use of X-ray and Electron Diffraction Methods	なし		口頭発表	第50回日本生物物理学会年会	2012/9/22	2012A7203	加藤　　知 中沢　寛光 八田　一郎
中沢　寛光	関西学院大学	特願 2012-071442			特許出願		2012/3/27	2010A7203	加藤　　知 中沢　寛光
佐藤　和彦	帝人㈱	放射光による高分子成型体の高次構造評価手法の開発　～延伸によるPENフィルムの結晶構造変化解析～	なし		ポスター発表	第9回SPring-8産業利用報告会	2012/9/7	2010A7237 2010A7283	佐藤　和彦 杉本　健二
佐藤　和彦	帝人㈱	放射光で測る高分子の高次構造	なし		口頭発表	日本分析化学会高分子分析研究懇談会第362回例会	2012/4/26	2010A7237 2010A7283	佐藤　和彦 杉本　健二
鎌田　洋平	㈱クラレ	両親媒性ブロック共重合体薄膜の膨潤過程における秩序構造形成	なし	22791	口頭発表	高分子討論会	2012 9/19～9/21	2011B7256 2012A7207	鎌田　洋平
鎌田　洋平	㈱クラレ	The Hydration and Ordering of Lamellar Block Copolymer Films Prior to the Formation of Polymer Vesicles	なし	22792	口頭発表	15th International Small-Angle Scattering Conference 2012	2012 11/18～11/23	2011B7256 2012A7207	鎌田　洋平
高橋　信行	昭和電工㈱	耐環境性を有する有機・無機ハイブリッド材料の開発	なし	22799	口頭発表	高分子学会年次大会	2012 5/29～5/31	2011A7208	高橋　信行
三田　一樹	三井化学㈱	エチレン酢酸ビニル共重合体のレオロジー特性	なし	22596	口頭発表	成形加工シンポジア'12	2012 11/30～12/1	2012A7219	八百板隆俊 狩野　武志 三田　一樹 伊崎　健晴 黒田　博之

FSBL03XU

2012年度　連合体メンバー　成果発表一覧

担当者	所属	題名	添付資料	SPring-8成果登録No.	発表形式	発表先	発表日	課題ナンバー	著者名
三田　一樹	三井化学㈱	小角・広角X線散乱同時測定によるポリ4メチルペンテン1の結晶化ダイナミクスの研究	なし	22595	口頭発表	成形加工シンポジア'12	2012 11/30～12/1	2010A7229 2010B7274 2011A7220 2011B7270	三田　一樹 奥村　　寛 木村　一樹 伊崎　健晴 竹中　幹人 金谷　利治
櫻井　和朗	北九州市立大 (三菱化学グループ)	Crystallization Kinetics of Polypropylene Containing a Sorbitol Nucleating Agent	あり	22672	原著論文	Polymer Journal 巻：45　号：1　発行年：2012 頁：7-93	2012	2012A7221 2012A1817 2012B7271	勝野　聡史 吉永　正弘 真田　雄介 秋葉　　勇 櫻井　和朗 増永　啓康 北出　慎一
櫻井　和朗	北九州市立大 (三菱化学グループ)	Shear-Induced Pre-Crystallization Structures of Long Chain Branched Polypropylene under Steady Shear Flow Near the Melting Temperature	あり	22671	原著論文	Polymer 巻：54　号：1　発行年：2012 頁：246-257	2012	2012A1817	北出　慎一 飛鳥　和雄 秋葉　　勇 真田　雄介 櫻井　和朗 増永　啓康
櫻井　和朗	北九州市立大 (三菱化学グループ)	Hydrophobic Molecules Infiltrating into the Poly(ethylene glycol) Domain of the Core/Shell Interface of a Polymeric Micelle: Evidence Obtained with Anomalous Small-Angle X-ray Scattering	あり	23574	原著論文	Journal of the American Chemical Society 巻：135　号：7　発行年：2013 頁：2574-2582	2013	2010B1726 2011A1668 2011B1735 2010B2000 2011A2045	Sanada Yusuke Akiba Ilsamu Sakurai Kazuo Shiraishi Kouichi Yokoyama Masayuki Mylonas Efstratios Ohta Noboru Yagi Naoto Shinohara Yuya Amemiya Yoshiyuki
今井　　徹	東洋紡㈱	マイクロビームによる成形品の厚さ方向分析	なし		口頭発表	物質構造解析研究会　第5回討論会	2013/3/1	2011A7214 2011B7264	今井　　徹
田頭　克春	サンアロマー㈱ (昭和電工グループ)	特願　2013-37968	なし		特許出願		2013/2/27	2010B7261	
田頭　克春	サンアロマー㈱ (昭和電工グループ)	特願　2013-37526	なし		特許出願		2013/2/27	2010B7261	
鈴木　拓也	㈱三菱化学科学技術研究センター (三菱化学グループ)	Microscopic-structure Analysis of Polymer-based Bulk Heterojunction Films	なし		ポスター発表	SAS2012	2012 11/19～11/23	2010B7276 2011A7222	Takuya Suzuki Hiroyuki Imura Yuko Kojima Kenta Yamamoto
中沢　寛光	関西学院大学	Low-Flux Electron Diffraction Study for the Intercellular Lipid Organization on a Human Corneocyte	あり	23158	原著論文	Biochimica et Biophysica Acta 巻：1828　号：　発行年：2013 頁：1424-1431	2013	2011B7253	中沢　寛光 今井　友裕 加藤　　知 八田　一郎
中沢　寛光	関西学院大学	電子線及びX線回折法を用いた皮膚角層の構造解析	なし		招待講演	第59回界面科学会秋季セミナー	2012/11/1	2012A7203	中沢　寛光
田中　敬二	九州大学 (DICグループ)	DNAフィルムの分子鎖凝集構造と力学特性	なし	23637	口頭／ポスター発表	第61回高分子学会年次大会	2012 5/29～5/31	2011B7279 2012A7228	松野　寿生 戦　　捷 小池淳一郎 堀米　　操 小川　紘樹 増永　啓康 田中　敬二
田中　敬二	九州大学 (DICグループ)	DNA固体膜の分子鎖凝集構造と延伸特性	なし	23641	口頭／ポスター発表	第61回高分子討論会	2012 9/19～9/21	2011B7279 2012A7228	松野　寿生 戦　　捷 小池淳一郎 堀米　　操 小川　紘樹 増永　啓康 田中　敬二
田中　敬二	九州大学 (DICグループ)	Precise Synthesis and Structural Characterization of Polymer with Liquid Crystal Side Chains	なし	23635	口頭／ポスター発表	Korea-Japan Joint Symposium 2012	2012 11/7～11/10	2011B7279 2012A7228 2012A7229	Shota Osumi Tomoyasu Hirai Junichiro Koike Kunihiko Asada Misao Horigome Hiroki Ogawa Hiroyasu Masunaga and Keiji Tanaka
田中　敬二	九州大学 (DICグループ)	水分率で制御するグリーンポリマーフィルムの力学特性	なし	23640	口頭／ポスター発表	2012年度 高分子計算機科学研究会・高分子基礎物性研究会・高分子ナノテクノロジー研究会合同討論会	2012 11/21～11/22	2011B7279 2012A7228	松野　寿生 戦　　捷 小池淳一郎 堀米　　操 増永　啓康 小川　紘樹 田中　敬二

2012年度　連合体メンバー　成果発表一覧

担当者	所属	題名	添付資料	SPring-8成果登録No.	発表形式	発表先	発表日	課題ナンバー	著者名
田中　敬二	九州大学 (DICグループ)	櫛形高分子の精密合成と凝集構造解析	なし	23636	口頭／ポスター発表	第61回高分子学会年次大会	2012 5/29～5/31	2011B7279 2011B7280 2012A7228	平井　智康 酒井　篤 樋口　剛志 陣内　浩司 小池淳一郎 浅田　匡彦 小川　紘樹 増永　啓康 田中　敬二
和泉　篤士	住友ベークライト㈱	フェノール樹脂ゲル化過程の不均一性解析	なし	23313	口頭／ポスター発表	第62回ネットワークポリマー講演討論会	2012 10/17～10/19	2012A7211 2012B7262	和泉　篤士 中尾　俊夫 柴山　充弘
和泉　篤士	住友ベークライト㈱	フェノール樹脂の架橋構造不均一性	なし	23314	口頭／ポスター発表	日本中性子科学会第12回年次大会	2012 12/10～12/11	2010B7266 2011A7212 2011B7261 2012A7211 2012B7262	和泉　篤士 中尾　俊夫 柴山　充弘
和泉　篤士	住友ベークライト㈱	Inhomogeneity of Cross-Linked Phenolic Resins	なし	23315	口頭／ポスター発表	The 9th SPSJ International Polymer Conference (IPC2012)	2012 12/11～12/14	2010B7266 2011A7212 2011B7261 2012A7211 2012B7262	和泉　篤士 中尾　俊夫 柴山　充弘
和泉　篤士	住友ベークライト㈱	SAXSおよびNMRによるフェノール樹脂ゲル化過程の不均一性解析	なし	23316	口頭／ポスター発表	第24回高分子ゲル研究討論会	2013 1/16～1/17	2012A7211 2012B7262	和泉　篤士 中尾　俊夫 柴山　充弘
和泉　篤士	住友ベークライト㈱	Gelation and Cross-Link Inhomogeneity of Phenolic Resins Studied by 13C-NMR Spectroscopy and Small-Angle X-ray Scattering	あり	23317	原著論文	Soft Matter 巻：9　号：16　発行年：2013 頁：4188-4197	2013	2012A7211 2012B7262	和泉　篤士 中尾　俊夫 柴山　充弘
和泉　篤士	住友ベークライト㈱	Cross-link Inhomogeneity of Phenolic Resins（フェノール樹脂の架橋ネットワーク不均一性）	なし	23321	学位論文	Doctor Thesis (The University of Tokyo)	2013	2010B7266 2011A7212 2011B7261 2012A7211 2012B7262	和泉　篤士
増永　啓康	JASRI	Accurate Measurements of Intrinsic Scattering from Window Materials by Use of a Vacuum Camera	なし	23711	原著論文	Journal of Applied Crystallography 巻：46　号：2　発行年：2013 頁：577-579	2013	2010B2000 2011A2045	Masunaga Hiroyasu Sakurai Kazuo Akiba Isamu Ito Kazuki Takata Masaki
岡田　聖香	広島大学 (プリヂストングループ, 昭和電工グループ)	Temperature Dependence of Crystallization of Nano-Oriented Crystals of iPP and the Formation Mechanism	あり	22841	原著論文	Polymer Journal 巻：45　号：1　発行年：2013 頁：70-78	2013	2010A7228 2010B7262 2010B7272 2011A7208 2011A7218 2011A7219 2011B7258 2011B7268 2012A7208 2012A7217	Okada Kiyoka Tagashira Katsuharu Sakai Kazuhiko Masunaga Hiroyasu Hikosaka Masamichi
岸本　浩通	住友ゴム工業㈱	環境対応低燃費タイヤの新材料技術開発	なし		招待講演	SPring-8施設公開　科学講演会	2012/4/30	2010A7217 2010B7264 2011A7210 2011B7260	岸本　浩通
岸本　浩通	住友ゴム工業㈱	エコと安全を両立する高性能タイヤの開発 ～材料内部の構造解析が生きる～	なし		その他	SPring-8NEWS 63号	2012	2010A7217 2010B7264 2011A7210 2011B7260	岸本　浩通 内藤　正登
岸本　浩通	住友ゴム工業㈱	SPring-8研究者インタビュー	なし		その他 (You Tube)	SPring-8研究者インタビュー		2010A7217 2010B7264 2011A7210 2011B7260	岸本　浩通
岸本　浩通	住友ゴム工業㈱	ナノ粒子階層構造制御による低燃費タイヤ用ゴム材料の開発	なし			SPring-8シンポジウム2012	2012/8/25	2010A7217 2010B7264 2011A7210 2011B7260	岸本　浩通 篠原　佑也 雨宮　慶幸
岸本　浩通	住友ゴム工業㈱	USAXSデータに基づく大規模シミュレーションによる低燃費タイヤ用ゴム材料の設計開発	なし		招待講演	第1回RSC（理化学研究所　放射光科学総合研究センター）/CMSI（計算物質科学イニシアティブ）合同セミナー	2012/9/15	2010A7217 2010B7264 2011A7210 2011B7260 2012A7210	岸本　浩通 篠原　佑也 雨宮　慶幸
岸本　浩通	住友ゴム工業㈱	SPring-8とスパコンを活用した低燃費タイヤ開発 ～物質材料研究のマルチスケール問題～	なし		招待講演	JST COI（Center of Inovation）ワークショップ　イノベーション創出に向けた大型先進ルーツの活用	2012/12/7	2010A7217 2010B7264 2011A7210 2011B7260 2012A7210	岸本　浩通 篠原　佑也 雨宮　慶幸
岸本　浩通	住友ゴム工業㈱	物質材料研究開発におけるマルチスケールの総合的理解 ～低燃費タイヤ開発を通したマルチスケール問題～	なし		招待講演	JSTセミナー	2012/10/29	2010A7217 2010B7264 2011A7210 2011B7260 2012A7210	岸本　浩通 間下　亮 増井　友美 篠原　佑也 雨宮　慶幸

2012年度　連合体メンバー　成果発表一覧

担当者	所属	題名	添付資料	SPring-8成果登録No.	発表形式	発表先	発表日	課題ナンバー	著者名
岸本　浩通	住友ゴム工業㈱	ナノ粒子充填ゴムの時空間構造解析とシミュレーション応用 ～先端実験と大規模計算の応用に向けて～	なし		招待講演	東京大学物性研究所　計算物質科学研究センター 第2回シンポジウム	2012/10/22	2010A7217 2010B7264 2011A7210 2011B7260 2012A7210	岸本　浩通 間下　亮 増井　友美 篠原　佑也 雨宮　慶幸
岸本　浩通	住友ゴム工業㈱	タイヤ材料の環境対応技術開発の取り組み	なし		招待講演	KRI　クライアントコンファレンス＆ワークショップ'12	2012/10/25	2010A7217 2010B7264 2011A7210 2011B7260 2012A7210	岸本　浩通 間下　亮 増井　友美 篠原　佑也 雨宮　慶幸
岸本　浩通	住友ゴム工業㈱	Analysis of Silica Dispersion State in Rubber Composite with 2D-USAXS/SAXS Measurement.	なし		ポスター発表	SAS2012	2012/11/18	2010A7217 2010B7264 2011A7210 2011B7260 2012A7210	岸本　浩通 間下　亮 若林　昇 篠原　佑也 雨宮　慶幸
岸本　浩通	住友ゴム工業㈱	新材料開発技術「4D NANO DESIGN」	なし		その他出版物			2010A7217 2010B7264 2011A7210 2011B7260	内藤　正登
岸本　浩通	住友ゴム工業㈱	タイヤ開発におけるシミュレーション活用事例-新材料開発技術「4D NANO DESIGN」について	なし		口頭発表	日本機械学会関西第88期第2回支部専門部会	2012/9/4	2010A7217 2010B7264 2011A7210 2011B7260 2012A7210	内藤　正登
岸本　浩通	住友ゴム工業㈱	New "4D Nano Design" Material Development Technology	なし		口頭発表	ITEC2012	2012/9/12	2010A7217 2010B7264 2011A7210 2011B7260 2012A7210	内藤　正登
岸本　浩通	住友ゴム工業㈱	新材料開発技術4D NANO DESIGNにおけるAbaqusの活用	なし		招待講演	2012 SIMULIA Customer Conference Japan	2012/10/16	2010A7217 2010B7264 2011A7210 2011B7260 2012A7210	内藤　正登
岸本　浩通	住友ゴム工業㈱	タイヤ用ゴム材料のミクロ・ナノレベルシミュレーション	なし		招待講演	日本ゴム協会　ゴムの力学ワークショップ2012	2012/11/16	2010A7217 2010B7264 2011A7210 2011B7260 2012A7210	内藤　正登
岸本　浩通	住友ゴム工業㈱	タイヤゴムのナノ粒子階層構造とマクロ物性	なし		招待講演	日本学術振興会　研究開発専門委員会	2012/12/14	2010A7217 2010B7264 2011A7210 2011B7260 2012A7210	岸本　浩通 篠原　佑也 雨宮　慶幸
岸本　浩通	住友ゴム工業㈱	2D-USAXS法によるシリカ充填ゴムの階層構造と物性	なし		ポスター発表	第61回高分子討論会	2012/9/11	2010A7217 2010B7264 2011A7210 2011B7260 2012A7210	岸本　浩通 間下　亮 篠原　佑也 雨宮　慶幸
岸本　浩通	住友ゴム工業㈱	中性子・X線を用いた非架橋高分子の分子構造解析	なし		ポスター発表	第61回高分子討論会	2012/9/11	2010B7264	間下　亮 岸本　浩通 井上倫太郎 金谷　利治
岸本　浩通	住友ゴム工業㈱	『4D NANO DESIGN』技術説明	なし		プレスリリース	住友ゴム環境対応タイヤ技術セミナー	2012/9/20	2010A7217 2010B7264 2011A7210 2011B7260 2012A7210	岸本　浩通
岸本　浩通	住友ゴム工業㈱	XPCS（X線光子相関分光法）による高分子ダイナミクスの計測と応用	なし		招待講演	第5回中性子ソフトマター研究会 「産業利用を目指した中性子が拓くダイナミクス研究」	2012/3/28	2010A7217 2010B7264 2011A7210 2011B7260 2012A7210 2012B7260	岸本　浩通 篠原　佑也 雨宮　慶幸
岸本　浩通	住友ゴム工業㈱	スーパーコンピュータ「京」で低燃費タイヤを開発する	なし		プレスリリース	理研ニュース	2013/1/5	2010A7217 2010B7264 2011A7210 2011B7260 2012A7210	中瀬古広三郎 岸本　浩通 内藤　正登
岸本　浩通	住友ゴム工業㈱	低燃費タイヤ開発における実験とシミュレーション連携	なし		招待講演	ICSCP スーパーコンピューティング技術産業応用協議会 平成24年度　第3回スーパーコンピューティング・セミナー	2013/2/21	2010A7217 2010B7264 2011A7210 2011B7260 2012A7210 2012B7260	岸本　浩通 篠原　佑也 雨宮　慶幸
岸本　浩通	住友ゴム工業㈱	Designing Tire Materials for the Future -Visualization and Simulation at the Molecular Level	なし		口頭発表	TiretechnologyEXPO2013	2013/2/5	2010A7217 2010B7264 2011A7210 2011B7260	内藤　正登

2012年度　連合体メンバー　成果発表一覧

担当者	所属	題名	添付資料	SPring-8成果登録No.	発表形式	発表先	発表日	課題ナンバー	著者名
岸本　浩通	住友ゴム工業㈱	Small-angle X-ray and neutron scattering analyses of highly crosslinked rubber with unsaturated carboxylic acid.	あり	22982	原著論文	Polymer Journal 巻：45　発行年：2013 頁：57-63	2013	2010B7264	間下　　亮 岸本　浩通 井上倫太郎 金谷　利治
岸本　浩通	住友ゴム工業㈱	ナノ粒子充填ゴムにおける時空間構造解析～低燃費タイヤ開発を通して～	なし		招待講演	SPring-8　ガラス・セラミック研究会（第4回）	2013/3/14	2010A7217 2010B7264 2011A7210 2011B7260 2012A7210 2012B7260	岸本　浩通 篠原　佑也 雨宮　慶幸
岸本　浩通	住友ゴム工業㈱	SPring-8とスーパーコンピュータを活用した低燃費タイヤ開発秘話	なし		招待講演	芦屋公民館講座　2012年サイエンス・トピック　～兵庫県の最先端技術を知ろう～	2013/2/9	2010A7217 2010B7264 2011A7210 2011B7260 2012A7210	若林　　昇
岸本　浩通	住友ゴム工業㈱	ゴム階層構造の解析と制御による低燃費タイヤの開発　～時空間構造解析の重要性～	なし		招待講演	第26回　日本放射光学会年会・放射光科学合同シンポジウム	2013/1/12	2010A7217 2010B7264 2011A7210 2011B7260 2012A7210 2012B7260	岸本　浩通 間下　　亮 増井　友美 篠原　佑也 雨宮　慶幸
岸本　浩通	住友ゴム工業㈱	エコと安全を両立する高性能タイヤの開発～マルチスケールの総合的理解にむけて～	なし		招待講演	兵庫県立大学高度産業科学技術研究所　先端技術セミナー2013	2013/3/14	2010A7217 2010B7264 2011A7210 2011B7260 2012A7210 2012B7260	岸本　浩通 篠原　佑也 雨宮　慶幸
岸本　浩通	住友ゴム工業㈱	フィラー充填ゴムの構造とダイナミクス	なし		招待講演	第1回 放射光・中性子の相補利活用セミナー	2013/3/22	2010A7217 2010B7264 2011A7210 2011B7260 2012A7210 2012B7260	増井　友美 間下　　亮 岸本　浩通
岸本　浩通	住友ゴム工業㈱	Large scale coarse-grained molecular dynamics simulations of rubber on the K computer	なし		ポスター発表	The 3rd AICS International Symposium	2013/2/1	2010A7217 2010B7264 2011A7210 2011B7260	坂牧　隆司 尾藤　容正 多田　俊生 岸本　浩通 増渕　雄一
岸本　浩通	住友ゴム工業㈱	京コンピュータを用いた大規模粗視化分子動力学シミュレーションの検討	なし		口頭発表	高分子学会　高分子計算機科学研究会	2013/3/6	2010A7217 2010B7264 2011A7210 2011B7260	坂牧　隆司 尾藤　容正 多田　俊生 岸本　浩通 増渕　雄一
岸本　浩通	住友ゴム工業㈱	粗視化分子動力学法を用いたゴムの大規模シミュレーション	なし		口頭発表	平成24年度「京」を中核とするHPCIシステム利用研究課題中間報告会	2013/3/15	2010A7217 2010B7264 2011A7210 2011B7260	坂牧　隆司 岸本　浩通
篠原　佑也	東京大学 （住友ゴムグループ）	フィラー充填ゴムの放射光X線を用いた時空間構造解析	なし		解説記事			2010A7217 2010B7264 2011A7210 2011B7260 2012A7210 2012B7260	篠原　佑也 岸本　浩通 雨宮　慶幸
篠原　佑也	東京大学 （住友ゴムグループ）	X線散乱を用いたナノ粒子充填ゴム材料の解析	なし		依頼講演	第1回グリーンマテリアルワークショップXAFS・SAXS研究会	2013/3/5	2010A7217 2010B7264 2011A7210 2011B7260 2012A7210 2012B7260	篠原　佑也
篠原　佑也	東京大学 （住友ゴムグループ）	X線光子相関分光法を用いたゴム中のナノ粒子ダイナミックスの観察	なし		招待講演	日本放射光学会	2013/1/14	2010A7217 2010B7264 2011A7210 2011B7260 2012A7210 2012B7260	篠原　佑也
篠原　佑也	東京大学 （住友ゴムグループ）	硫黄K吸収端における異常小角X線散乱法の加硫ゴム材料への応用	なし		ポスター発表	日本放射光学会	2013/1/14	2010A7217 2010B7264 2011A7210 2011B7260 2012A7210 2012B7260	篠原　佑也
篠原　佑也	東京大学 （住友ゴムグループ）	高輝度放射光を用いた先端的小角X線散乱で見るソフトマターの階層構造とダイナミクス	なし		招待講演	高分子討論会	2012/9/19	2010A7217 2010B7264 2011A7210 2011B7260 2012A7210	清家はるか 篠原　佑也 半田　昌史 井上伊知郎 岸本　浩通 為則　雄祐 雨宮　慶幸

2012年度　連合体メンバー　成果発表一覧

担当者	所属	題名	添付資料	SPring-8成果登録No.	発表形式	発表先	発表日	課題ナンバー	著者名
篠原　佑也	東京大学 （住友ゴムグループ）	異常小角X線散乱法による加硫スチレンブタジエンゴムにおける硫黄分散性の評価	なし		口頭発表	高分子討論会	2012/9/19	2010A7217 2010B7264 2011A7210 2011B7260 2012A7210	雨宮　慶幸 篠原　佑也
篠原　佑也	東京大学 （住友ゴムグループ）	コヒーレンスを用いた非晶質試料のダイナミクス解析	なし		招待講演	放射光将来光源利用サイエンス若手シンポジウム	2012/8/18	2010A7217 2010B7264 2011A7210 2011B7260 2012A7210	清家はるか 篠原　佑也 岸本　浩通 為則　雄祐 雨宮　慶幸
篠原　佑也	東京大学 （住友ゴムグループ）	コヒーレントX線を用いた時空間階層構造の解析	なし		招待講演	コヒーレント放射光を利用した新しい高圧力科学研究会	2012/6/9	2010A7217 2010B7264 2011A7210 2011B7260	篠原　佑也
篠原　佑也	東京大学 （住友ゴムグループ）	フィラー充填ゴムの放射光X線を用いた時空間構造解析	なし		招待講演	高分子基礎物性・高分子計算機科学合同研究会	2012/3/13	2010A7217 2010B7264 2011A7210 2011B7260	篠原　佑也
篠原　佑也	東京大学 （住友ゴムグループ）	新ビームラインでの SAXS 展開：どのような先端的SAXSが利用可能なのか？	なし		招待講演	PF研究会「PFにおけるマイクロビームを利用したXAFS、XRF、SAXS実験の展望」	2011/9/1	2010A7217 2010B7264 2011A7210	篠原　佑也
篠原　佑也	東京大学 （住友ゴムグループ）	Dynamics of silica nanopartivles in stryrene-butadiene rubber	なし		招待講演	5th Japan-Taiwan Joint Meeting on Neutron and X-ray Scattering	2013/2/25	2010A7217 2010B7264 2011A7210 2011B7260 2012A7210 2012B7260	篠原　佑也
篠原　佑也	東京大学 （住友ゴムグループ）	Dynamics of Nanoparticles in Rubber Observed with Coherent X-rays	なし		招待講演	SAS2012	2012/11/21	2010A7217 2010B7264 2011A7210 2011B7260 2012A7210	篠原　佑也
篠原　佑也	東京大学 （住友ゴムグループ）	Anomalous Small-Angle X-ray Scattering near the Sulfur K-edge and its Application to Rubber Materials	なし		ポスター発表	SAS2012	2012/11/21	2010A7217 2010B7264 2011A7210 2011B7260 2012A7210	清家はるか 篠原　佑也 半田　昌史 井上伊知郎 岸本　浩通 為則　雄祐 雨宮　慶幸
篠原　佑也	東京大学 （住友ゴムグループ）	Frozen Structures in Vulcanized Rubber Revealed by X-ray Photon Correlation Spectroscopy	なし		ポスター発表	SAS2012	2012/11/21	2010A7217 2010B7264 2011A7210 2011B7260 2012A7210	井上伊知郎 篠原　佑也 岸本　浩通 雨宮　慶幸
吉田　博久	首都大学東京 （横浜ゴムグループ）	1. Thermal Analysis for Nano-Science; Phase Transitions of Ultra-thin Samples	なし		招待講演	12th International Conference on Pharmacy and Applied Physical Chemistry	2012/5	2011A7228	吉田　博久
吉田　博久	首都大学東京 （横浜ゴムグループ）	2. 長鎖1級アミン薄膜の構造と相転移	なし		ポスター発表	第61回高分子学会年次大会	2012/5	2011A7228	江本　　奏 吉田　博久 岩佐　真行
吉田　博久	首都大学東京 （横浜ゴムグループ）	3. 両親媒性ブロック共重合体による金ナノ粒子の二次元配列と構造の制御	なし		ポスター発表	第61回高分子学会年次大会	2012/5	2011A7228	中川隆太郎 吉田　博久 岩佐　真行
吉田　博久	首都大学東京 （横浜ゴムグループ）	4. Molecular orientation and phase transition of micro phase separated thin film	なし		ポスター発表	14th International Conference on Organized Molecular Films (ICOMF14) - LB14	2012/7	2011A7228 2012A7224	Junhyeok Jang Masayuki Kawazoe Hirohisa Yoshida
吉田　博久	首都大学東京 （横浜ゴムグループ）	Effect of Interface between Carbon Black and NBR/SBR on Structures of NBR/SBR/CB Thin Film	なし		口頭発表	15th International Congress on Thermal Analysis and Calorimetry	2012/8	2011A7226 2012A7226	J. Jang M. Kawazoe H. Yoshida
吉田　博久	首都大学東京 （横浜ゴムグループ）	Effect of Thickness on Phase Transitions of Alkyl Alcohol Thin Membranes	なし		ポスター発表	15th International Congress on Thermal Analysis and Calorimetry	2012/8	2011A7228 2012A7224	K. Emoto M. Iwasa H. Yoshida
吉田　博久	首都大学東京 （横浜ゴムグループ）	長鎖アルキルアミン薄膜の相転移	なし		口頭発表	第48回熱測定討論会	2012/8	2011A7228 2012A7224	江本　　奏 柿木　詩織 岩佐　真行 吉田　博久
吉田　博久	首都大学東京 （横浜ゴムグループ）	カーボンブラックを含むゴムブレンド溶液の相平衡	なし		口頭発表	第48回熱測定討論会	2012/8	2011A7226 2012A7226	張　　埈赫 国分　博一 吉田　博久 川添　真幸
吉田　博久	首都大学東京 （横浜ゴムグループ）	Control of size and two dimensional ordering of Au nano-particle using block copolymer thin film	なし		ポスター発表	6th International Conference on Gold Science Technology and its Applications	2012/9	2011A7226 2012A7226	Ryutaro Nakagawa Kotarou Takahashi Hirohisa Yoshida
吉田　博久	首都大学東京 （横浜ゴムグループ）	カーボンブラックを含む非晶性ゴムブレンドが形成する規則構造	なし		口頭発表	第61回高分子討論会	2012/9	2011A7226 2012A7226	張　　埈赫 川添　真幸 吉田　博久

2012年度　連合体メンバー　成果発表一覧

担当者	所属	題名	添付資料	SPring-8成果登録No.	発表形式	発表先	発表日	課題ナンバー	著者名
吉田　博久	首都大学東京（横浜ゴムグループ）	長鎖1級アミン薄膜の構造解析	なし		ポスター発表	第61回高分子討論会	2012/9	2011A7228 2012A7224	江本　　奏 岩佐　真行 吉田　博久
吉田　博久	首都大学東京（横浜ゴムグループ）	Thin Film Structure of Immiscible NBR/SBR Blend Including Carbon Black,	なし		ポスター発表	2nd International GISAS meeting	2012/11	2011A7226 2012A7226	J. H. Jang T. Inoue M. Kawazoe and H. Yoshida
下北　啓輔	日東電工	Simultaneous GISAXS/GIWAXD Measurements of Coating Films during Film Formation by Solvent Evaporation		26064	口頭発表	15th International Small-Angle Scattering Conference	2012 11/18～11/23	2012A7216 2012B7266	Shimokita Keisuke Miyazaki Tsukasa Ogawa Hiroki Yamamoto Katsuhiro
山本　勝宏	名古屋工業大学（日東電工グループ）	Control of Orientation of Phase Separated Cylindrical Microdomain in Block Copolymers	なし	25061	招待講演	高分子討論会	2012 9/19～9/21	2010A1180 2010B7271 2011A7217 2011B7267 2012A7216	櫻井　伸一 宮崎　　司 下北　啓輔
山本　勝宏	名古屋工業大学（日東電工グループ）	Structure Analysis of Hexagonally Packed and Perpendicularly Oriented Nano-Channels in Block Copolymer Film by GISAXS	なし	22776	招待講演	The 2nd International GISAS Meeting	2012 11/13～11/16	2010A1180 2011A7217 2011B7267	櫻井　伸一 宮崎　　司 大矢　智士
山本　勝宏	名古屋工業大学（日東電工グループ）	Orientation behavior of Block Copolymer/ Hydrophilic Oligomer Blend Thin Film in the Process of Solvent Annealing	なし		ポスター発表	The 2nd International GISAS Meeting	2012 11/13～11/16	2010A1180 2011A7217 2011B7267	櫻井　伸一 宮崎　　司 大矢　智士
山本　勝宏	名古屋工業大学（日東電工グループ）	Solvent-Annelaing-Induced Perpendicular Orientation of Cylindrical Microdomains in Block Copolymer Thin Films	なし		ポスター発表	The 2nd International GISAS Meeting	2012 11/13～11/16	2010A1180 2011A7217 2011B7267	Cui Guanghui 櫻井　伸一 宮崎　　司
山本　勝宏	名古屋工業大学（日東電工グループ）	Structure Analysis of Hexagonally Packed and Perpendicularly Oriented Nano-Channels in Block Copolymer Film by GISAXS	なし	23712	ポスター発表	International Small-Angle Scattering Conference (SAS2012)	2012 11/18～11/23	2009B1103 2010A1180 2010A7225 2010B7271 2011A7217 2011B7267	櫻井　伸一 宮崎　　司 大矢　智士
山本　勝宏	名古屋工業大学（日東電工グループ）	ブロック共重合体薄膜中のシリンダー状ミクロ相分離構造の高度垂直配向化とナノチャネル創製	なし		口頭発表	高分子学会　年次大会	2012 5/29～5/31	2010A1180 2010B7271 2011A7217 2011B7267	櫻井　伸一 宮崎　　司 大矢　智士
山本　勝宏	名古屋工業大学（日東電工グループ）	ポリメタクリル酸メチル-b-ポリアクリル酸ヘキシルブロック共重合体薄膜中のシリンダー状ミクロ相分離構造の配向挙動	なし		ポスター発表	第138回東海高分子研究会講演会	2012 8/31～9/1	2010A1180 2010B7271 2011A7217 2011B7267 2012A7217	櫻井　伸一 宮崎　　司 小原　光詞
山本　勝宏	名古屋工業大学（日東電工グループ）	ブロック共重合体/親水性オリゴマーブレンド薄膜の良溶媒アニールに誘起されたモルフォロジー転移によるシリンダー状ミクロ相分離構造の高度垂直配向化	なし		口頭発表	高分子討論会	2012 9/19～9/21	2010A1180 2010B7271 2011A7217 2011B7267 2012A7216	櫻井　伸一 宮崎　　司 大矢　智士
山本　勝宏	名古屋工業大学（日東電工グループ）	ポリメタクリル酸メチル-b- ポリアクリル酸ヘキシルブロック共重合体薄膜中の溶媒アニールによるシリンダー状ミクロ相分離構造の配向制御	なし		ポスター発表	高分子討論会	2012 9/19～9/22	2010A1180 2010B7271 2011A7217 2011B7267 2012A7217	櫻井　伸一 宮崎　　司 小原　光詞
山本　勝宏	名古屋工業大学（日東電工グループ）	Solvent Annealing Induced Highly Perpendicular Otientation of Cylinderical Microdomains in Block Copolymer / Hydrophilic Oligomer Blend Thin Film	なし	25060	口頭発表	中部化学関係学協会連合 秋季大会	2012 11/10～11/11	2010A7225 2010B7271 2011A7217	櫻井　伸一 宮崎　　司 大矢　智士

2013年度　連合体メンバー　成果発表一覧

担当者	所属	題名	添付資料	SPring-8成果登録No.	発表形式	発表先	発表日	課題ナンバー	著者名
岸本　浩通	住友ゴム工業㈱	京を利用した大規模分子シミュレーションによるタイヤ材料開発	なし		招待講演	京コンピュータ・シンポジウム2013	2013/5/13	2010A7217 2010B7264 2011A7210 2011B7260	中瀬古広三郎
岸本　浩通	住友ゴム工業㈱	住友ゴム　プレスセミナー	なし		プレスリリース	住友ゴム　プレスセミナー	2013/5/27	2010A7217 2010B7264 2011A7210 2011B7260 2012A7210 2012B7260	若林　　昇 石田　博一 中瀬古広三郎
篠原　佑也	東京大学（住友ゴムグループ）	小角散乱を用いたタイヤゴム中でのナノ粒子構造・ダイナミクスの観察	なし		依頼公演	SPring-8利用推進協議会	2013/4/16	2010A7217 2010B7264 2011A7210 2011B7260 2012A7210 2012B7260	篠原　佑也
網野　直也	横浜ゴム㈱	低燃費タイヤグレード最高峰の「BluEarth-1 EF20」新発売	あり		プレスリリース	プレス発表	2013/5/29		横浜ゴム
網野　直也	横浜ゴム㈱	東京モーターショー出展			展示会	東京モーターショー2013	2013/11/20		横浜ゴム
戸木田雅利	東京工業大学（昭和電工グループ）	Influence of Smectic Liquid Crystallinity on Lamellar Microdomain Structure in a Main-Chain Liquid Crystal Block Copolymer Fiber.	あり		原著論文	Macromolrcular Cheistry and Physiscs 巻：214　号：20　発行年：2013 頁：2295-2300.		2012B7258	M. Koga S. Kang J. Watanabe M. Tokita
戸木田雅利	東京工業大学（昭和電工グループ）	主鎖型スメクチック液晶性セグメントがブロック共重合体のラメラ構造に与える影響	なし		口頭発表	平成25年度高分子討論会	2013/9/11	2012B7258	古賀　舞都 姜聲　　敏 渡辺　順次 戸木田雅利
戸木田雅利	東京工業大学（昭和電工グループ）	スメクチック液晶性-非晶性ブロック共重合体繊維の熱処理による構造発展と配向変化	なし		ポスター発表	平成25年度繊維学会年次大会	2013/6/12	2012B7258	古賀　舞都 姜　　聲敏 渡辺　順次 戸木田雅利
北出　慎一	日本ポリケム㈱（三菱化学グループ）	放射光によるポリエチレンフィルムの大変形下での構造変化検討結果	なし	24925	ポスター発表	平成25年度高分子討論会	2013 9/11～9/13	2012B7271 2013A7220	Kitade Shinichi Asuka Kazuo Sanada Yusuke Akiba Isamu Sakurai Kazuo
北出　慎一	日本ポリケム㈱（三菱化学グループ）	WO2013/125700	なし		特許出願		2013/2/22	2010A7231	北出　慎一
北出　慎一	日本ポリケム㈱（三菱化学グループ）	WO2013/125702	なし		特許出願		2013/2/22	2010A7231	北出　慎一
浅田　光則	㈱クラレ	基板吸着層によるポリエチレン薄膜内の不均一構造	なし	24924	口頭／ポスター発表	平成25年度高分子討論会	2013 9/11～9/13	2013A7206	
吉田　博久	首都大学東京（横浜ゴムグループ）	非相溶系高分子ブレンドが形成する相分離構造 I 非平衡溶液からの形成	なし		口頭発表	第62回高分子学会年次大会	2013/5	2011A7226 2012A7226	張　　埈赫 井上　剛志 吉田　博久 川添　真幸
吉田　博久	首都大学東京（横浜ゴムグループ）	非相溶系高分子ブレンドが形成する相分離構造 II 平衡溶液からの形成	なし		ポスター発表	第62回高分子学会年次大会	2013/5	2012A7226 2013A7223	張　　埈赫 井上　剛志 吉田　博久 川添　真幸
吉田　博久	首都大学東京（横浜ゴムグループ）	親水基の異なる両親媒性分子薄膜の相転移	なし		ポスター発表	第62回高分子学会年次大会	2013/5	2013A7223	江本　　奏 柿木　詩織 吉田　博久 岩佐　真行
吉田　博久	首都大学東京（横浜ゴムグループ）	両親媒性ブロック共重合体が形成するミクロ相分離表面の相転移	なし		口頭発表	第62回高分子学会年次大会	2013/5	2013A7223	平野由里香 白石　貴志 吉田　博久 岩佐　真行
山本　勝宏	名古屋工業大学（日東電工グループ）	GISAXS法によるブロック共重合体薄膜中の垂直配向ナノチャネルの構造解析	なし	25057	口頭発表	ゴム協会年次大会	2013 5/23～5/24	2011A7217 2011B7267 2012A7216 2012B7266	松田　明倫 櫻井　伸一 宮崎　　司 下北　啓輔
山本　勝宏	名古屋工業大学（日東電工グループ）	溶媒アニールによるポリメタクリル酸メチル-b-ポリアクリル酸ヘキシルブロック共重合体薄膜中のシリンダー構造の配向挙動	なし	25056	ポスター発表	高分子学会　年次大会	2013 5/29～5/31	2011A7217 2011B7267 2012A7216 2012B7266	小原　光詞 櫻井　伸一 宮崎　　司 下北　啓輔
山本　勝宏	名古屋工業大学（日東電工グループ）	ブロック共重合体薄膜中の垂直配向シリンダーナノチャネルの創製	なし		ポスター発表	高分子学会　年次大会	2013 5/29～5/31	2011A7217 2011B7267 2012A7216 2012B7266	松田　明倫 櫻井　伸一 宮崎　　司 下北　啓輔
山本　勝宏	名古屋工業大学（日東電工グループ）	ブロック共重合体薄膜中の垂直配向ナノチャネルの創製	なし	25055	口頭発表	高分子学会　年次大会	2013 5/29～5/31	2011B7267 2012A7216 2012B7266	松田　明倫 櫻井　伸一 宮崎　　司 下北　啓輔

2013年度　連合体メンバー　成果発表一覧

担当者	所属	題名	添付資料	SPring-8成果登録No.	発表形式	発表先	発表日	課題ナンバー	著者名
山本　勝宏	名古屋工業大学（日東電工グループ）	種々のポリアクリレートと PMMA から形成されるジブロック共重合体のミクロ相分離構造	なし		ポスター発表	高分子学会　年次大会	2013 5/29～5/31	2012A7216 2012B7266	島田　大輝 小原　光詞 櫻井　伸一 宮崎　　司
山本　勝宏	名古屋工業大学（日東電工グループ）	ブロック共重合体薄膜中の垂直配向ナノチャネルの創製とその応用	なし	25051	ポスター発表	高分子討論会	2013 9/11～9/13	2012A7216 2012B7266 2013A7216	松田　明倫 櫻井　伸一 宮崎　　司 下北　啓輔
山本　勝宏	名古屋工業大学（日東電工グループ）	ブロック共重合体薄膜中の高度垂直配向ナノチャネルの創製	なし		ポスター発表	分子・物質合成プラットフォームH24年成果報告会	2013 5/13～5/14	2012B7266	櫻井　伸一 宮崎　　司 下北　啓輔
山本　勝宏	名古屋工業大学（日東電工グループ）	メタクリル-アクリル系ブロック共重合体の相分離挙動	なし		ポスター発表	第145回東海高分子研究会	2013 9/27～9/28	2011A7217 2011B7267 2012A7216 2012B7266	島田　大輝 小原　光詞 櫻井　伸一 宮崎　　司
山本　勝宏	名古屋工業大学（日東電工グループ）	ブロック共重合体薄膜中の垂直配向ナノチャネルの創製とその応用	なし		ポスター発表	第145回東海高分子研究会	2013 9/27～9/29	2011A7217 2011B7267 2012A7216 2012B7266	松田　明倫 櫻井　伸一 宮崎　　司 下北　啓輔
山本　勝宏	名古屋工業大学（日東電工グループ）	Perpendicular Orientation of Sub-10 nm Channels in Polystyrene-b-poly(4-hydroxyl styrene)/PEG Oligomer Blend Thin Films	あり	24479	原著論文	誌名：Nanoscale 巻：5　号：15　発行年：2013 頁：6713-6719		2010A1180 2010B7271 2011A7217 2011B7267 2012A7216 2012B7266	Cui　Guanghui 大矢　智士 永野　修作 櫻井　伸一 宮崎　　司 他
下北　啓輔	日東電工	Preferential Solvent Evaporation under Coating Film Formation by Block Copolymer Solution		26066	口頭発表	高分子討論会	2013 9/11～9/13	2013A7216	Shimokita Keisuke Miyazaki Tsukasa Ogawa Hiroki Yamamoto Katsuhiro
下北　啓輔	日東電工	Development of Simultaneous Measurement System of SAXS/WAXD and Thickness of Coating Films during Film Formation by Solvent Evaporation SAXS/WAXD 同時測定による溶媒蒸発に伴う塗膜乾燥過程の評価		26065	口頭発表	高分子学会　年次大会	2013 5/29～5/31	2012A7216	Shimokita Keisuke Miyazaki Tsukasa Ogawa Hiroki Yamamoto Katsuhiro
小川　紘樹	JASRI	Dewetting Process of Deuterated Polystyrene and Poly(vinyl methyl ether)Blend Thin Films via Phase Separation	あり		原著論文	Macromolecules 巻：46　発行年：2013 頁：4540-4547		2012B1950	Tian Xia Hiroki Ogawa Rintaro Inoue Koji Nishida Norifumi L. Yamada Guangxian Li Toshiji Kanaya
高橋　　功	関西学院大学	Confinement effects on glass transition temperature,transition breadth,and linear expansivity:An ultraslow X-ray reflectivity study on supported ultrathin polystyrene films	あり	24872	原著論文	THE EUROPEAN PHYSICAL JOURNAL E 巻：36　号：66　発行年：2013		2011B7254 2012A7204	Chunming Yang Rena Onitsuka Isao Takahashi
村瀬　浩貴	東洋紡㈱	ポリパラフェニレンベンゾビスオキサゾール（PBO)繊維の密度不均一構造の透過型電子顕微鏡による直接観察	あり		原著論文	SEIN GAKKAISHI 巻：69　号：9　発行年：2013 頁：163-168		2012A7214	Hiroki Murase
鎌田　洋平	㈱クラレ	両親媒性ブロック共重合体薄膜の膨潤過程における秩序構造形成	なし		口頭発表	日本化学会中国四国支部大会 若手セッション企画「機能性ソフトマテリアルと分子統計学」	2013/11/16	2011B7256 2012A7207	
船城　健一	東洋紡㈱	高輝度放射光を用いた高分子構造の解析	なし	25244	口頭ポスター発表	成形加工学会 第21回 秋季大会	2013 11/7～11/8	2010A7222 2010B7268 2011A7214 2011B7264	Funaki Kenichi Murase Hiroki Imai Tohru Suei Takumi Yamada Koji
奥田　浩司	京都大学（住友ベークライトグループ）	Grazing-Incidence Small-Angle X-ray Scattering from Ge Nanodots Self-Organized on Si(001) Examined with Soft X-rays	なし	25601	原著論文	Journal of Synchrotron Radiation 巻：21　号：1　発行年：2014 頁：161-164		2011A7297 2012B1950	Yamamoto Takayoshi Okuda Hiroshi Takeshita Kohki Usami Noritaka Kitajima Yoshinori Ogawa Hiroki
岸本　浩通	住友ゴム工業㈱	Pinhole-Type Two-Dimensional Ultra-Small-Angle X-ray Scattering on the Micrometer Scale	なし	25617	原著論文	Journal of Synchrotron Radiation 巻：21　号：1　発行年：2014 頁：1-4		2012B7260	Kishimoto Hiroyuki Shinohara Yuya Suzuki Yoshio Takeuchi Akihisa Yagi Naoto Amemiya Yoshiyuki
今井　　徹	東洋紡㈱	マイクロビームによる成形品の厚さ方向分析	なし	25324	口頭／ポスター発表	物質構造解析研究会　第5回討論会	2013/3/1	2011A7214 2011B7264	Imai Tohru Funaki Kenichi Kinoshita Osamu Yamada Koji Murase Hiroki Tashiro Kohji

FSBL03XU

2013年度　連合体メンバー　成果発表一覧

担当者	所属	題名	添付資料	SPring-8成果登録No.	発表形式	発表先	発表日	課題ナンバー	著者名
和泉　篤士	住友ベークライト	Gelation Mechanisms of Phenolic Resins Studied by Small-Angle X-ray Scattering 小角X線散乱法によるフェノール樹脂ゲル化メカニズムの解析	なし	25926	原著論文	誌名：ネットワークポリマー (Journal of Network Polymer, Japan) 巻：34　号：6　発行年：2013 頁：330-335		2012A7211 2012B7262	Izumi Atsushi Nakao Toshio Shibayama Mitsuhiro
和泉　篤士	住友ベークライト	SAXS and pulsed-NMR Analysis of Phenolic Resin During Gelation Process SAXSおよびパルスNMRによるフェノール樹脂のゲル化メカニズム解析	なし	25925	口頭／ポスター発表	平成25年度高分子討論会	2013 9/11～9/13	2012A7211 2012B7262	Izumi Atsushi Nakao Toshio Shibayama Mitsuhiro
和泉　篤士	住友ベークライト	Structural Analysis of Gelation of Phenolic Resins using SAXS and Pulse NMR SAXSおよびパルスNMRによるフェノール樹脂のゲル化メカニズム解析	なし	25924	口頭／ポスター発表	第63回 ネットワークポリマー講演討論会	2013 10/21～10/23	2012A7211 2012B7262	Izumi Atsushi Nakao Toshio Shibayama Mitsuhiro
和泉　篤士	住友ベークライト	Structural Analysis of Inhomogeneity of Phenoilc Resins during Gelation Process フェノール樹脂ゲル化過程の不均一性解析	なし	25923	口頭／ポスター発表	平成24年度 茨城県ビームライン・CROSSトライアルユース成果報告会	2013/10/18	2012A7211 2012B7262	Izumi Atsushi Nakao Toshio Shibayama Mitsuhiro
三田　和樹	三井化学	The Development of Ultra High Molecular Weight Ethylene - propylene - diene Ternary Copolymer (UHMW-EPDM) Rubber 超高分子量エチレン・プロピレン・ジエン共重合体を用いた架橋ゴムフィルムの開発		25760	口頭／ポスター発表	ポリマー材料フォーラム	2013 11/28～11/29	2012B7269	Uchida Kiminori Mita Kazuki Isaki Takeharu Kotaro Ichino Yoshiharu Kikuchi Hiroyasu Yamaoka
三田　和樹	三井化学	Development of Ultra High Molecular Weight Ethylene - propylene - diene ternary copolymer (UHMW-EPDM) rubber 超高分子量エチレン・プロピレン・ジエン共重合体を用いた架橋ゴムの開発		25759	口頭／ポスター発表	成型加工シンポジア'13	2013 11/7～11/8	2012B7269	Uchida Kiminori Mita Kazuki Isaki Takeharu Kotaro Ichino Yoshiharu Kikuchi Hiroyasu Yamaoka
三田　和樹	三井化学	Simultaneous Small- and Wide-Angle X-ray Scattering Studies on Crystallization Dynamics of Poly(4-methylpentene-1) from Melt		25758	口頭／ポスター発表	International Discussion Meeting on Polymer Crystallization	2013 6/30～7/4	2010A7229 2010B7274 2011A7220 2011B7270	Mita Kazuki Okumura Hiroshi Kimura Kazuki Isaki Takeharu Takenaka Mikihito Kanaya Toshiji
石毛　亮平	九州大学（DICグループ）	Structural Analysis and Surface Wettability of a Novel Alternated Vinylidene Cyanide with Fluorinated Vinyl Ether Copolymer	なし	25043	原著論文	Polymer Journal 巻：45　号：10　発行年：2013 頁：1041-1046		2011A7299	Ishige Ryohei Yamaguchi Hiroki Shinohara Takamichi Meskini Ahmed Raihane Mustapha Takahara Atsushi Ameduri Bruno
彦坂　正道	広島大学（昭和電工グループ・ブリヂストングループ）	融液伸長結晶化におけるiPPのナノ配向結晶の生成メカニズム	なし	24464	招待講演	International Discussion Meeting on Polymer Crystallization	2013 6/30～7/4	2010A7228 2010B7262 2010B7272 2011A7208 2011A7218 2011A7219 2011B7258 2011B7268 2012A7208 2012A7217 2012B7258 2012B7267 2013A7208 2013A7217	Hikosaka Masamichi Okada Kiyoka
岡田　聖香	広島大学（昭和電工グループ・ブリヂストングループ）	融液伸長結晶化におけるナノ配向結晶生成の物質依存性	なし	24463	口頭／ポスター発表	International Discussion Meeting on Polymer Crystallization	2013 6/30～7/4	2010A7228 2010B7262 2010B7272 2011A7208 2011A7218 2011A7219 2011B7258 2011B7268 2012A7208 2012A7217 2012B7258 2012B7267 2013A7208 2013A7217	Hikosaka Masamichi Okada Kiyoka
杉本　慶喜	東京工業大学（三菱レイヨングループ）	Structure Change of Carbon Fibers during Axial Compression	なし	23265	原著論文	Carbon 巻：57　号：　発行年：2013 頁：416-424		2011A7224	Sugimoto Yoshiki Kato Takashi Shioya Masatoshi Kobayashi Takayuki Sumiya Kazunori Fujie Masaki
星野　大樹	九州大学（DICグループ）	Surface and Interface Analyses of Polymer Brushes by Synchrotron Radiation	なし	22790	原著論文	Journal of the Physical Society of Japan 巻：82　号：2　発行年：2013 頁：021014		2010A7239	Hoshino Taiki Tanaka Yoshihito Jinnai Hiroshi Takahara Atsushi

2013年度　連合体メンバー　成果発表一覧

担当者	所属	題名	添付資料	SPring-8成果登録No.	発表形式	発表先	発表日	課題ナンバー	著者名
奥田　浩司	京都大学 (住友ベークライトグループ)	Contrast Matching of an Si Substrate with Polymer Films by Anomalous Dispersion at the Si K Absorption Edge	なし	22741	原著論文	Journal of Applied Crystallography 巻：45　号：1　発行年：2012 頁：119-121		2011A7297	Okuda Hiroshi Takeshita Kohki Ochiai Shojiro Kitajima Yoshinori Sakurai Shinichi Ogawa Hiroki
高原　　淳	九州大学 (DICグループ)	Precise snd nondestructive characterization of a 'buried' nanostructure in a polymer thin film using synchrotron radiation ultra-small angle X-ray scattering	あり		原著論文	Polymer Journal 巻：45　号：　発行年：2013 頁：307-312			
田村　豪主	東京大学 (住友ゴムグループ)	Dependence of the Swelling of a pH-responsive PEG-Modified Nanogel on the Cross-Link Density	なし	22669	原著論文	Polymer Journal 巻：44　号：3　発行年：2012 頁：240-244		2009B7200	Tamura Goshu Shinohara Yuya Tamura Atsushi Sanada Yusuke Oishi Motoi Akiba Isamu Nagasaki Yukio Sakurai Kazuo Amemiya Yoshiyuki

2014年度　連合体メンバー　成果発表一覧

担当者	所属	題名	添付資料	SPring-8成果登録No.	発表形式	発表先	発表日	課題ナンバー	著者名
浅田　光則	クラレ	Melt Crystallization/Dewetting of Ultrathin PEO Films via Carbon Dioxide Annealing: The Effects of Polymer Adsorbed Layers	あり	27259	原著論文	誌名：Soft Matter 巻：10　号：34　発行年：2014 頁：6392-6403		2013A7206	Asada Mitsunori Jiang Naisheng Sendogdular Levent Sokolov Jonathan Endoh Maya K. Koga Tadanori Fukuto Masafumi Yan Ling Akugun Bulent Dimitriou Michael Satija Sushil
浅田　光則	クラレ	Green Nanoprocessing of Polymer Surfaces with Supercritical Carbon Dioxide(超臨界二酸化炭素による高分子薄膜の表面／界面構造制御に関する研究)	あり		学位論文		2014	2011B7256 2013A7206	浅田　光則
岸本　浩通	住友ゴム	Study on Hierarchical Spatio-Temporal Structure of Rubber Composite with Synchrotron X-rays and Neutron 放射光X線と中性子を用いたゴムの時空間階層構造の研究	なし		学位論文	東京大学	2014	2011B7260 2011A7210 2010B7264 2010A7217 2013A7210 2012B7260 2012A7210	岸本　浩通
奥田　浩司	京都大学 (住友ベークライト)	Normalization of Grazing-Incidence Small Angle Scattering of Phospholipid Alloy Systems at the K Absorption Edge of Phosphorous: A Standard Sample Approach	なし	26666	原著論文	誌名：Japanese Journal of Applied Physics 巻：53　号：5S1　発行年：2014 頁：05FH02		2012A7212 2012B7261	Okuda Hiroshi Yamamoto Takayoshi Takeshita Kohki Hirai Mitsuhiro Senoo Kazunobu Ogawa Hiroki Kitajima Yoshinori
篠原　貴道	九州大学 (デンソー)	"Buried" Nano-Structure and Molecular Aggregation State in Ordered Heterojunction Poly(3-hexylthiophene)-Based Photivoltaics	なし	26212	原著論文	Japanese Journal of Applied Physics 巻：53 号：5S1 発行年：2014 頁：05FH09		2012A7213 2012B7263	Shinohara Takamichi Higaki Yuji Hoshino Taiki Masunaga Hiroyasu Ogawa Hiroki Okamoto Yasushi Aoki Takashi Takahara Atsushi
下北　啓輔	日東電工	Development of Simultaneous Measurement System of SAXS/WAXD and Thickness of Coating Films during Film Formation by Solvent Evaporation	なし	26067	原著論文	誌名：Journal of Applied Crystallography 巻：47 号：1 発行年：2014 頁：476-481		2012A7216 2012B7266 2013A7216	Shimokita Keisuke Miyazaki Tsukasa Ogawa Hiroki Yamamoto Katsuhiro
山本　勝宏	名古屋工業大学 (日東電工グループ)	Solvent Annealing Induced Perpendicular Orientation of Microdomains in Block Copolymer Thin Films 溶媒アニールによるブロック共重合体薄膜中のミクロ相分離構造の垂直配向化	なし	26050	原著論文	誌名：高分子論文集 (Japanese Journal of Polymer Science and Technology) 巻：71　号：3　発行年：2014 頁：104-111		2010A7225 2010B7271 2011A7217 2012A7216 2012B7266 2013A7216	Yamamoto Katsuhiro Ohara Koji Cui Guanghui Tanaka Ryo Shimada Daiki Nagano Shusaku Sano Masami Sakurai Shinichi Shimokita Keisuke Miyazaki Tsukasa
山本　勝宏	名古屋工業大学 (日東電工グループ)	Perpendicular Oriented Cylinders via Directional Coalescence of Spheres Embedded in Block Copolymer Films Induced by Solvent Annealing	なし	26005	原著論文	誌名：Polymer 巻：55　号：6　発行年：2014 頁：1601-1608		2010A7225 2010B7271 2011A7217 2011B7267 2012A7216 2012B7266	Cui Guanghui Fujikawa Masamichi Nagano Shusaku Sano Masami Takase Hiroshi Miyazaki Tsukasa Sakurai Shinichi Yamamoto Katsuhiro
和泉　篤士	住友ベークライト	Small Angle X-ray and Neutron Scattering Analysis of Phenolic Resins 小角中性子散乱法および小角X線散乱法によるフェノール樹脂の構造解析	なし	25928	単行本	誌名：ゲルの安定化と機能性付与・次世代への応用開発 巻：　号：　発行年：2013 頁：275-281		2010B7266 2011A7212 2011B7261 2012A7211 2012B7262	Izumi Atsushi
和泉　篤士	住友ベークライト	Structural Analysis of Cured Phenolic Resins using Complementary SANS and SAXS SANSおよびSAXSによるフェノール樹脂硬化物の構造解析		25927	総説	誌名：波紋 (日本中性子科学会誌, Hamon) 巻：24　号：1　発行年：2014 頁：11-14		2010B7266 2011A7212 2011B7261	Izumi Atsushi Nakao Toshio Iwase Hiroki Shibayama Mitsuhiro
岸本　浩通	住友ゴム	Pinhole-Type Two-Dimensional Ultra-Small-Angle X-ray Scattering on the Micrometer Scale		25617	原著論文	誌名：Journal of Synchrotron Radiation 巻：21　号：1　発行年：2014 頁：1-4		2012B7260	Kishimoto Hiroyuki Shinohara Yuya Suzuki Yoshio Takeuchi Akihisa Yagi Naoto Amemiya Yoshiyuki
奥田　浩司	京都大学 (住友ベークライト)	Grazing-Incidence Small-Angle X-ray Scattering from Ge Nanodots Self-Organized on Si(001) Examined with Soft X-rays		25601	原著論文	誌名：Journal of Synchrotron Radiation 巻：21　号：1　発行年：2014 頁：161-164		2011A7297 2012B1950	Yamamoto Takayoshi Okuda Hiroshi Takeshita Kohki Usami Noritaka Kitajima Yoshinori Ogawa Hiroki

受賞等一覧

日付	賞など	受賞者	所属	内容
2010.10.13	ネットワークポリマー講演討論会 ベストポスター賞	妹尾　政宣	住友ベークライト	放射光を利用したナノ粒子光充填ネットワークの分散構造の解明
2010	Polymer Journal論文賞－日本ゼオン賞	岡田　聖香	広島大学 （昭和電工グループ）	Elongational crystallization of isotactic polypropylene forms nano-oriented crystals with ultra-high performance (Polym. J., 42, 464(2010))
2011	Polymer Journal論文賞－日本ゼオン賞	小椎尾　謙	長崎大学 （昭和電工グループ）	Simultaneous small-angle X-ray scattering/wide-angle X-ray diffraction study of the microdomain structure of polyurethane elastomers during mechanical deformation (Polym. J., 43, 692(2011))
2011.7	第43回化学関連支部合同九州大会　繊維化学部門 ポスター賞	岡崎　亮輔	九州大学 （デンソーグループ）	メタクリル酸メチル(MMA)と植物由来モノマーの共重合によるアクリル樹脂の耐熱化と分子特性解析
2011.8	The 2011 Gordon Research Conference on X-ray Science Poster Award	篠原　佑也	東京大学 （住友ゴムグループ）	
2011.9	平成23年度繊維学会秋季研究発表会 若手ポスター賞	篠原　貴道	九州大学 （DICグループ）	高分子薄膜に形成した‘埋もれた’微細構造の散乱手法による精密構造評価
2011.9	242nd ACS National Meeting, WILLEY-VCH Award 2011 For THe Best Poster Presentation	山口　央基	九州大学 （デンソーグループ）	Effect of molecular weight distributions of poly(perfluoroalkyl) acrylate brush on molecular aggregation states
2011.1	産学連携活動表彰　経済産業大臣賞	高原　　淳	九州大学 （デンソーグループ）	自動車の軽量化に貢献するエンジニアプラスチック接着技術
2011.10.12	ネットワークポリマー講演討論会 ベストプレゼンテーション賞	和泉　篤士	住友ベークライト	フェノール樹脂硬化物における密度揺らぎの検証
2012.5.24	日本ゴム協会若手優秀発表賞 日本ゴム協会2012年年次大会	山口謙一郎	京都大学 （横浜ゴムグループ）	GI-SAXSによるジブロックポリマー薄膜の秩序化過程に関する研究
2012.5.24	日本ゴム協会第59回優秀論文賞	竹中　幹人	京都大学 （横浜ゴムグループ）	
2012.10.10	ラジオ出演	高原　　淳	九州大学	NHK第一ラジオ　「私も一言！夕方ニュース」 「ここに注目！」”自然はハイテクの玉手箱”（18:30-18:45）
2012.11.15	GISAS2012, Kyoto Excellent Poster Award	篠原　貴道	九州大学 （DICグループ）	Characterization of Nano-imprinted Structure on Polymer Film　by Grazing-Incidence Small angle X-ray Scattering
2012.12	ひょうごSPring-8賞	岸本　浩通	住友ゴム工業	低燃費タイヤ開発への貢献
2013.1	日本放射光学会奨励賞	篠原　佑也	東京大学 （住友ゴムグループ）	X線光子相関分光法を用いたゴム中のナノ粒子ダイナミックスの観察
2013.4.22	日本レオロジー学会賞	高原　　淳	九州大学 （デンソーグループ）	ソフトマテリアルの界面ダイナミックスと力学的性質に関する研究
2013.6	繊維学会賞	田中　敬二	九州大学 （DICグループ）	固体界面における高分子の凝集状態と熱運動特性に関する研究
2013.10.22	第37回合成樹脂工業協会学術奨励賞	和泉　篤士	住友ベークライト	フェノール樹脂の架橋不均一性解明に関する研究
2014.6	第40回繊維学会賞	戸木田雅利	東京工業大学 （昭和電工グループ）	高分子液晶の構造とダイナミクスに関する研究

FSBL連合体　実験の実績

期	申請課題数	実験時間	実験時間内訳	
			第1ハッチ実験	第2ハッチ実験
2010A	41	192シフト (1,536時間)	50シフト (400時間)	142シフト (1,136時間)
2010B	37	188シフト (1,504時間)	47シフト (376時間)	141シフト (1,128時間)
2011A	31	198シフト (1,584時間)	45シフト (360時間)	153シフト (1,224時間)
2011B	30	201シフト (1,608時間)	54シフト (432時間)	147シフト (1,176時間)
2012A	29	194シフト (1,552時間)	59シフト (472時間)	135シフト (1,080時間)
2012B	30	211シフト (1,688時間)	60シフト (480時間)	151シフト (1,208時間)
2013A	27	173シフト (1,384時間)	44シフト (352時間)	129シフト (1,032時間)
2013B	24	146シフト (1,168時間)	40シフト (320時間)	106シフト (848時間)
2014A	25	172シフト (1,376時間)	43シフト (344時間)	129シフト (1,032時間)
2014B	25	227シフト (1,816時間)	52シフト (416時間)	175シフト (1,400時間)