

CONTENTS

エポキシ樹脂の架橋構造解析研究

株式会社デンソー 材料技術部 岡本泰志

天然ゴムの伸長結晶化のその場観察

株式会社ブリヂストン 中央研究所 北村祐二

FSBLを用いた炭素繊維の構造解析

三菱レイヨン株式会社 大竹研究所 小林貴幸 平野健司

TOPIX

Paul J. Flory 賞を受賞して

豊田工業大学主担当教授 田代孝二



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/>

2015/12

FSBL
03XU

Advanced Softmaterial BL Consortium

FSBL Newsletter 編集委員会

株式会社デンソー 材料技術部 岡本泰志

FSBL Newsletterも Vol.5を刊行させていただくことができました。
2015年は、学術諮問委員の橋本竹治先生(京都大学名誉教授)による小角X線散乱のワークショップを全6回開催し、多くのメンバーにご参加いただきました。

このように、FSBL全体の取り組みとしてワークショップを開催し、若手研究者の育成、研究活動のレベルアップを目指しています。

Newsletter Vol.5では、その研究活動の一部をご紹介させていただきます。

今回はデンソーグループ、ブリヂストングループ、三菱レイヨングループの研究成果をご紹介させていただきます。

トピックス記事として、「第23回Paul J. Flory賞」を受賞された豊田工業大学 田代孝二教授の受賞内容をご紹介させていただきます。

このようにさまざまな成果がFSBLから創出されており、出来るだけ多くの成果をより多くの方に、わかりやすい形でお伝えできればと思います。



2015.8.4 第10回研究連絡協議会ワークショップ(橋本先生第5回講義)の様子

表紙SPRing-8写真:RIKEN/JASRI提供

FSBLの研究活動と今後

FSBL連合体 運営委員長 金谷利治



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)が活動を開始して約6年半が経過しました。今年度より、高原淳前運営委員長の後任として、FSBLの運営委員長を務めさせていただくことになりました。連合体では、19社のご協力を得て、ビームライン(BL)担当者の不断努力もあり、非常に先進的かつユーザーフレンドリーなソフトマター研究開発に適したBLが実現しています。産学連携将来高度化委員会をはじめとする各種委員会の活動、学術諮問委員会の先生方からの適切なお助言により、産学連携は順調に行われております。それにより産業的結果をはじめ、学術論文・総説、特許などの形で多くの成果が産学から公表されています。産学連携として始まったGI分科会や熱硬化研究分科会も独自の活動を展開しており、勉強会のみならずビームタイムの共有化まで展開し、FSBLならではのユニークな連携も進んでおります。このような活動により、FSBLは非常に成功した産学連携のモデルとして産官学はもとより海外からも注目されており、多くの要人の訪問があり高い評価を受けています。高原前運営委員長をはじめとする学術メンバーの大型研究費の獲得により、FSBLの装置の一層の高度化もその大きな活動の一環と言えます。このような実績をもとに、平成26年3月に中間評価を受け、皆様のご協力のもと高い評価を頂くことができました。

この6年半でFSBLは確実に成果を上げてまいりました。現状の高い評価に甘えることなく、さらに新たな発展を目指す必要があります。FSBL代表の帝人 城戸伸明様、副代表のクラレ 石井孝浩様、さらには今季から副運営委員長に就任いただきました東京大学 岩田忠久先生、九州大学 田中敬二先生をはじめとするメンバーの方々のご協力をいただき、さらなるFSBLの発展を目指します。真にレベルの高い独創的な研究を目指すには、優れた研究テーマはもとより、現在進行しております入射X線強度振動の低減、ピラタスの導入、GISAXSとCT法を組み合わせた表面・界面の可視化など新たな測定技術導入、新たな解析技術やソフトの充実も重要です。基礎研究を重視しながらも、様々な応用研究へと広がっていくようにFSBLの発展に尽力していきます。

現在の自動車産業では、電動化やエレクトロニクス化が進展しており、コイルやインバータ等の絶縁および固定に用いられる注型材料、電子デバイスのチップの固定や配線の保護、耐食のために用いられる封止材料、部品の固定に用いられる接着材料として多用されているのがエポキシ樹脂をはじめとする熱硬化性樹脂です。熱硬化性樹脂は、低分子の主剤と硬化剤を混合して硬化反応させることにより、3次元架橋構造を有する高分子を生成します。このとき主剤・硬化剤の種類や構造だけでなく、温度や時間等の硬化条件によっても生成する硬化物の物性が変化することが知られています。たとえば、高温で一段硬化するよりも、低温から徐々に温度を上げていく多段硬化の方が、強度や耐熱性が向上することが知られています。これは硬化条件により、最終的な架橋構造に不均一(架橋の粗密)が生じるためと推定していますが、架橋構造の解析はいまだ手法が確立しておらず、詳細は不明です。そこで本研究ではエポキシ樹脂の架橋構造解析手法確立を目的として検討を進めています。この中で、硬化初期の樹脂を溶媒に膨潤することでX線散乱測定による解析が可能となることを利用してエポキシ樹脂の架橋構造解析を進めています。

図1aに示すエポキシ主剤をイミダゾール系の触媒で硬化する場合、高温で一段硬化した試料AのTgは低温から高温に二段硬化した試料Bよりも約60°C低下します(図1b)。これは一段硬化した場合には架橋の粗密(不均一)が生じるのに対して二段硬化では均一な架橋が生成するためであることを確認しています(図1c)。この架橋の不均一性が生じる理由を溶媒膨潤X線散乱法を用いて解析しています。

100°Cおよび150°Cで所定時間硬化したエポキシ樹脂に溶媒を加えて膨潤し、X線散乱測定を行ない、散乱パターンから得られた網目情報の変化を図1dに示します。100°Cでは重合が先行して大きな網目が生成した後に架橋が進行して網目が小さくなるのに対して、150°Cでは初期に小さな網目ができてこれが凝集すると考えられます(図1e)。

当社は今後もFSBLを活用し、ものづくりに貢献していきます。

なお、本研究はFSBL熱硬化研究分科会において、旭化成株式会社、住友ベークライト株式会社、当社の産学メンバーの助言のもと検討を行なった成果です。

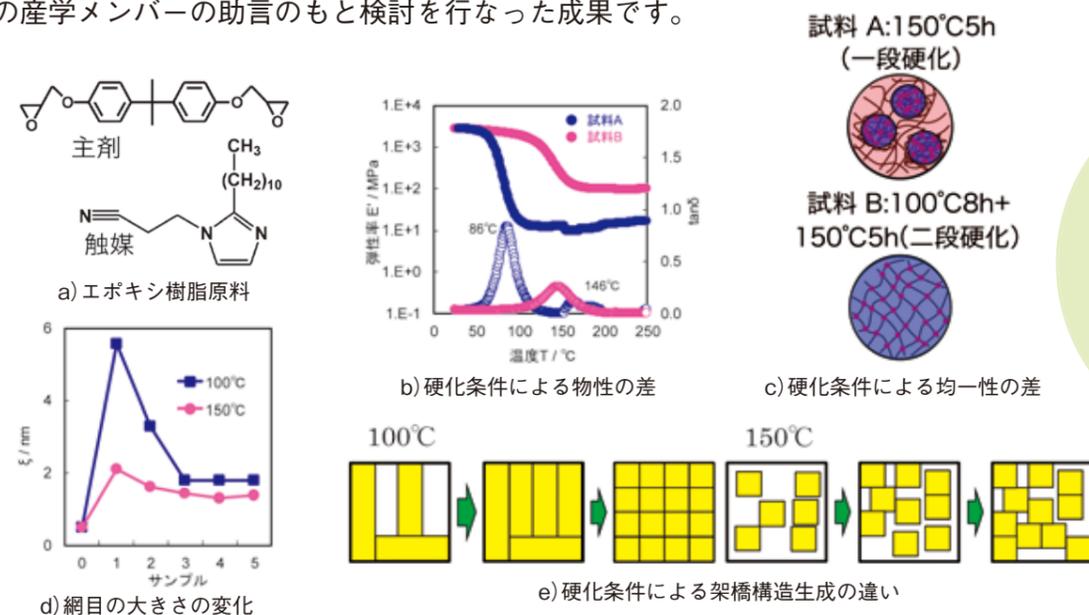


図1 エポキシ樹脂の構造解析

天然ゴム (Natural Rubber; NR) は、言うまでもなく非常に重要な高分子材料です。全世界で消費されるNRは、年間約1,000万トンに及びます。弊社の主力商品である自動車用のタイヤにおいても、使用されるすべてのゴムのうち約半分はNRです。NRは硫黄などにより化学架橋され、工業的に利用されるようになってから100年以上の歴史を持っています。その間、様々な合成ゴムが開発されましたが未だにこれだけたくさんのNRが使用されているのは、NRがタイヤ用材料として優れた性能を持っている証拠に他なりません。NRは特に破断しにくい、という特徴を持っています。この理由として、NRの伸長結晶性 (ゴムを引っ張ると結晶化する性質) が深く関わっていると長い間考えられてきました。伸長結晶化を解析するためには広角X線回折 (Wide Angle X-ray Diffraction; WAXD) による測定が有効ですが、実験室の装置では測定に長時間かかることが問題でした。すなわち、タイヤが実際に受けるような短時間で大きな変形をゴムに与え、伸長結晶化をその場観察することが出来なかったのです。そのためNRの伸長結晶化は古くから知られていましたが、詳細な解析は十分に行われていませんでした。しかし、近年は高輝度な放射光X線を利用することにより瞬時にゴムを変形しながらWAXDのその場観察が出来るようになりました。そこで我々は大型実験装置を使用できるFSBLの第二ハッチに、ゴム引張り/高速時分割WAXDの同時測定システムを作り、NRの伸長結晶化をその場観察してきました。図1は架橋したNRの応力-歪曲線と、各点におけるWAXD像の変化を示したものです。ゴムが伸びるに従って結晶化によるパターンが表れています。図2はNRを瞬時に引き伸ばし、伸長結晶化の挙動を観察した結果です。1.5秒ほどの間に100回以上のWAXD測定を実施しました。この結果は実験室で同様の観察を実施した時に比べ、約1,000倍の速度でWAXD測定を行ったこととなります。このように実際のタイヤが使用中に受ける変形に近い条件で伸長結晶化を解析することにより、これまで不明だったNRの伸長結晶化メカニズムが少しずつ解明できるようになってきました。我々は、FSBLの高輝度X線を用いて瞬時に起こるNRの構造変化を解析することにより、NRが優れた性能を示す本当の理由が明らかになると考えています。そうなればNRの持つ能力を最大限に発揮させ、今より高性能なタイヤを作ることができるようになります。NRは代表的なサステナブル・マテリアル (持続可能な資源) です。NRを活用して高性能タイヤを開発することは、我々の目指すサステナブルな社会の実現につながります。我々はこの目標に向かい、NRの伸長結晶化をはじめゴムの様々な研究をFSBLの高輝度X線を活用して進める計画です。

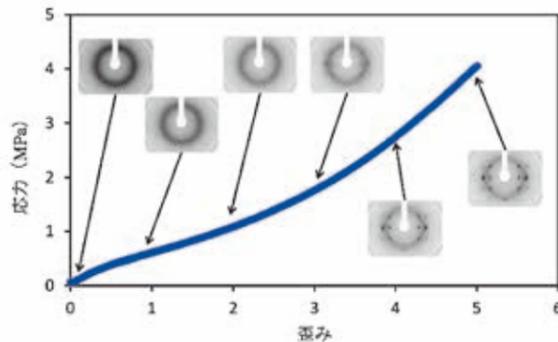


図1. NRの応力-歪曲線とX線回折像

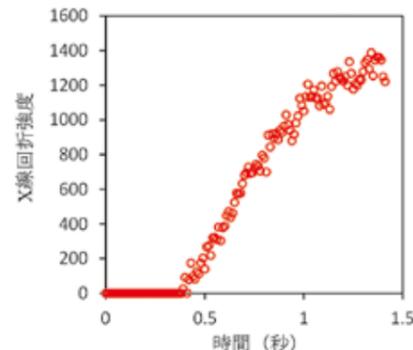


図2. NRの引張り/高速時分割WAXD同時測定

炭素繊維は軽量かつ機械特性に優れた材料として注目されており、さらなる高性能化のためには材料のより詳細な構造の理解が必要となっています。三菱レイヨングループはFSBLに参加してから一貫して炭素繊維の構造解析に取り組んできました。ここでは2つの研究成果をお伝えします。

1. 熱処理過程の構造変化の追跡手法の確立

炭素繊維はPAN (ポリアクリロニトリル) からなる前駆体繊維を熱処理することで得られます。これまで熱処理の際の温度や張力によって、構造が変化してゆく過程は詳しく分かっていませんでした。そこで我々は豊田工業大学の田代孝二教授と共同で、高温炉と引張試験機を組み合わせた装置を開発して、熱処理過程における構造変化のその場測定を実施しました。

PAN繊維を空气中で熱処理した工程系を準備して、これを一定長さに保持した状態で、窒素雰囲気下・400℃で熱処理している過程のWAXDプロファイルを得ました (図1)。熱処理過程でPANが逐次反応して、炭素繊維の基本構造である黒鉛構造が形成される様子が分かるようになりました。特に熱処理時間が比較的早い段階 (図1の②) でPAN由来のピークが急激に減少することが分かりました。

今後は熱処理時の伸長率や昇温速度などの条件が構造変化に与える影響を明確にする予定です。

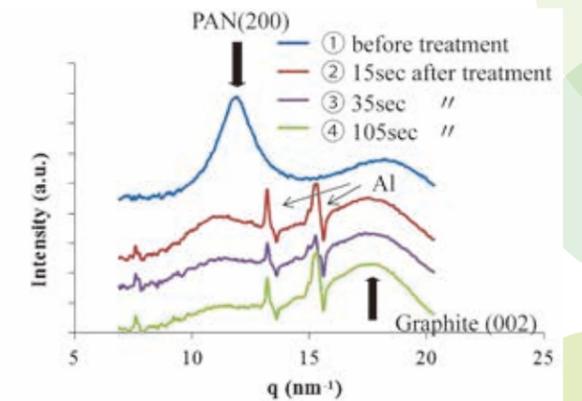


図1. 熱処理過程におけるWAXDパターンの変化。なおAlのピークは高温炉の窓材によるものであり、熱処理とは無関係である。

2. 炭素繊維のナノボイドと圧縮強度の関係解明

炭素繊維の大切な機械特性の1つに圧縮強度があります。これまで圧縮強度を支配する因子は詳しく分かっていませんでした。そこで、東京工業大学の塩谷正俊准教授と協力して圧縮強度を支配する因子の調査を行いました。

炭素繊維には繊維軸に沿ってナノサイズのボイド (ナノボイド) が存在します。今回、小角X線散乱から繊維軸に沿った「ナノボイドの長さ」を詳細に調べたところ、ナノボイドの長さが短いほど圧縮強度が高くなる関係を明らかにすることができました。たとえば短い柱と長い柱があった場合に圧縮荷重に対して長い柱は座屈破壊を起こしますが、これが炭素繊維の中の黒鉛シートでも起こることが推定されました (図2参照)。現在は圧縮応力によってナノボイドがどのように変形するかを詳細に調べているところです。

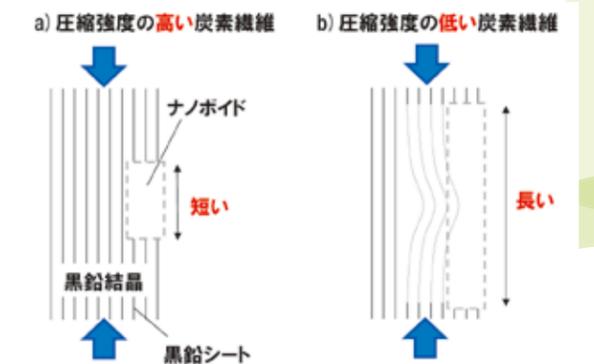


図2. 圧縮強度とナノボイドの長さの関係を示した模式図。ナノボイドが長いと黒鉛シートが座屈破壊する機構が推定された。

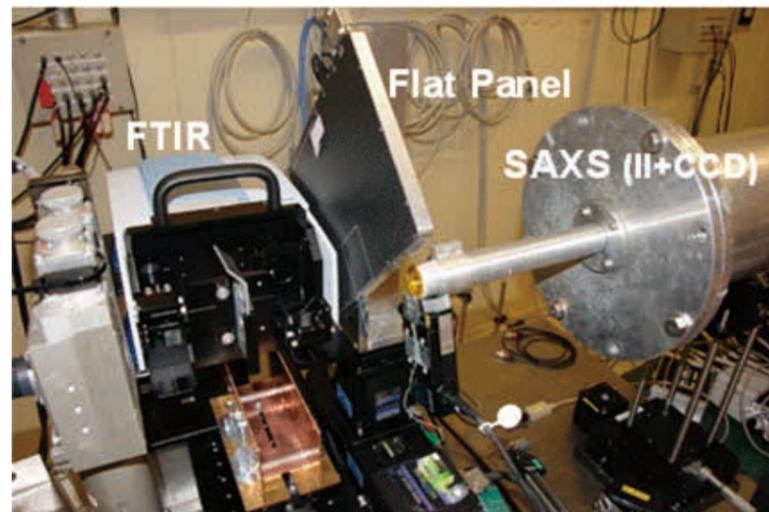
以上のようにFSBLを活用することで炭素繊維の構造形成過程や機械特性の支配因子が詳しく分かってきました。三菱レイヨングループでは、今後もFSBLで得られた結果を開発に役立ててゆく予定です。

豊田工業大学主担当教授 田代孝二

フロンティアソフトマター開発専用ビームライン(FSBL)も典型的な一つであるが、高分子物質のキャラクタリゼーションは、高分子科学・工業の発展の上で不可欠である。優れた分析機器が世界中に普及するようになり、この分野の競争は極めて激しい。とは言え、様々の国の研究者が協力しつつ複雑な高分子物質の本質解明に共同で取り組んでいる例も多い。このような状況の中、開催地は異なれども毎年、高分子のキャラクタリゼーションに携わる数多くの研究者が一同に会し、その研究内容について互いに議論を戦わせ、交流を深めているのが、IUPAC主催国際会議の一つであるWorld Forum on Advanced Materialsである。別名POLYCHAR(Polymer Characterization)と呼ばれる。キャラクタリゼーションという特定テーマの会議ではあるが、ヨーロッパ、アジア、オセアニア、南北アメリカ、アフリカ…と世界中の学者が参加するユニークな会議である。スタート以来今年で23回目になる。5月11日～15日の5日間、アメリカのネブラスカ大学リンカーン校において開催された。初日は若手研究者や学生を対象とした高分子キャラクタリゼーションの基礎について著名な学者が講義を行った。二日目から本題に入り、基調講演、招待講演、口頭およびポスター併せて150件ほどが発表された。

この会議では毎年、高分子キャラクタリゼーション分野で活躍している世界の研究者10名ほどが委員会推薦で候補者として選出され、その中から1、2名にPaul J. Flory賞が授けられる。Flory博士については説明するまでもないであろうが、重合反応機構、溶液論、高分子鎖コンフォーメーション理論、結晶化理論など高分子化学・物理の幅広い分野で数多くの優れた業績を挙げた学者で、1974年ノーベル化学賞を受賞した。当時、世界的石油ショックが高分子分野にも重大な影響を与えていたが、大阪大学での講演の際、高分子科学はいつまで続くのかとの質問に対して彼が即答した言葉「As long as People Have Ideas…」は小生の研究のleading principleになっている。そのFlory博士の名前を冠した賞が、23回POLYCHARにおいて単独受賞の形で小生に与えられた。受賞対象となったのは「高分子材料の構造物性相関の微視的解明」であり、長年高分子キャラクタリゼーションに携わってきた研究者としては非常に名誉なことと喜んでいる。

最近の小生のキャラクタリゼーション研究においては、様々の分析機器の同時測定システム開発を手掛けており、結晶化や相転移における複雑な構造変化を様々の階層構造から総合的に解明することを狙っている。図は、その一例として試料周りに透過赤外分光器、広角X線回折検出器ならびに小角X線散乱検出器を配置したもので、分子レベルから高次組織レベルまでの情報を秒単位で同時に収集できる。高分子結晶構造解析についても、水素原子位置の抽出をも含め、信頼性の高い構造情報を如何に導き出すか、その構造が如何なる機構で力学物性や熱物性、電気物性に反映しているか、を分子レベルから解明しようとしている。今回の受賞を契機として、キャラクタリゼーションの立場から高分子科学の更なる発展に少しでも貢献していきたいと、気持ちを引き締めている。



高分子階層構造の複雑な変化を高速追跡するための透過赤外スペクトル、広角および小角X線散乱データ同時測定システム

| 日付 | 賞など | 受賞者 | 所属 | 内容 |
|---------|---|-------|----------------------------------|--|
| 2014.5 | 日本ゴム協会 第7回CERI若手奨励賞 | 山本 勝宏 | 名古屋工業大学 (日東電工グループ) | 微小角入射小角X線散乱法によるソフトマテリアル薄膜の相分離構造解析と相分離構造配向化制御 |
| 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 |
| 2014.6 | 平成26年度繊維学会年次大会ポスター賞 | 城戸 信人 | 九州大学 (DICグループ) | 側鎖型電子受容性高分子の合成と薄膜状態における高次構造解析 |
| 2014.6 | 平成26年度繊維学会年次大会ポスター賞 | 椋山 博文 | 九州大学 (デンソーグループ) | 電界紡糸ポリブチレンテレフタレート微細径繊維の結晶構造 |
| 2014.10 | 第63回高分子討論会優秀ポスター賞 | 城戸 信人 | 九州大学 (DICグループ) | 側鎖型ヘリンジイミド含有高分子の放射光測定に基づく階層構造評価 |
| 2014.12 | アメリカ化学会 FLUOROPOLYMER 2014 Outstanding Contribution and Innovation in Fluoropolymer Science | 高原 淳 | 九州大学 (デンソーグループ、三井化学グループ、DICグループ) | Outstanding Contribution and Innovation in Fluoropolymer Science |
| 2014.12 | 第26回エラストマー討論会ポスター優秀発表賞 | 松田 明倫 | 名古屋工業大学 (日東電工グループ) | ジブロック共重合体薄膜中における垂直配向化シリンダー構造の膜厚方向の深さ依存性 |
| 2014.12 | 第26回エラストマー討論会優秀発表賞 | 斎藤 樹 | 名古屋工業大学 (日東電工グループ) | 鉄イオンをドーブしたポリスチレン-b-ポリ2-ビニルピリジン薄膜の自発的配向化メカニズムの考察 |
| 2015.3 | 2014年度矢崎学術賞 | 岩田 忠久 | 東京大学 (帝人グループ) | 高耐熱性バイオマスプラスチックの開発と応用に関する研究 |
| 2015.3 | 京都若手ソフトマター研究会ポスター賞 | 坊野 慎治 | 京都大学 (キヤノングループ) | ナノセルに閉じ込められた液晶の層秩序 |
| 2015.3 | 物構研サイエンスフェスタ2014学生奨励賞 | 斎藤 樹 | 名古屋工業大学 (日東電工グループ) | 低エネルギーX線を用いた斜入射小角X線散乱法による高分子薄膜の深さ分解構造解析 |
| 2015.3 | 日本化学会第95回春季年会優秀講演賞(学術) | 野村圭一郎 | 東レ株式会社 | “ナノアロイ”技術による熱硬化性樹脂の高性能化と相分離過程の解析 |
| 2015.4 | 日本接着学会 奨励賞 | 平井 智康 | 九州大学 (DICグループ) | 高分子界面の精密設計と分子間相互作用の制御 |
| 2015.4 | 平成27年度長瀬研究振興賞 | 岩田 忠久 | 東京大学 (帝人グループ) | 微生物産生バイオリエステルの超高分子量化と高性能繊維化 |
| 2015.4 | 第64回高分子学会年次大会優秀ポスター賞 | 野崎 修平 | 九州大学 (昭和電工グループ、デンソーグループ) | 動的X線回折法に基づく結晶性高分子固体の局所力学物性評価法の確立 |
| 2015.6 | 平成27年度繊維学会年次大会若手優秀発表賞 | 檜垣 勇次 | 九州大学 (デンソーグループ) | 電界紡糸ポリブチレンテレフタレート繊維の昇温過程時分割X線構造解析 |
| 2015.9 | 東海高分子研究会 学生研究奨励賞 | 斎藤 樹 | 名古屋工業大学 (日東電工グループ) | 低エネルギーX線を用いた斜入射小角X線散乱法によるジブロック共重合体の薄膜中における相分離構造の配向挙動に関する調査 |
| 2015.9 | 日本液晶学会討論会 虹彩賞(ポスター賞) | 坊野 慎治 | 京都大学 (キヤノングループ) | ナノセルコアに閉じ込められた液晶の層秩序 |

広報活動の報告

《BL03XUの視察・見学》

2014年度下期

2014年

- 10月14日 スイスノイエ・チュルヒャー・ツァイトウング紙 在京局長 ウルス・ショットリー氏 他4名
- 10月22日 経産省製造産業局化学課機能性化学品室西村室長 他2名
- 10月23日 アメリカSLAC National Accelerator Laboratory Director Dr.Chi-Chang Kaoさま 他2名
- 11月4日 三井業際研究所最先端材料技術調査研究委員会 約15名
- 12月11日 文部科学省科学技術・学術政策局 岸本康夫次長 他3名

2015年

- 1月19日 理化学研究所 有信理事
- 1月23日 文部科学省 山本朋広大臣政務官 他3名
- 1月26日 タイNANOTEC 12名

2月16日 文部科学省 山中伸一事務次官

3月9日 光・量子融合連携研究開発プログラム サイトビジット

2015年度上期

2015年

- 4月26日 第23回 SPring-8 施設公開 来場者数 5,629名
- 5月16日 NHK テレビ取材(住友ゴムグループ)
- 6月15日 近畿財務局長 富永哲夫さま 他2名 視察
- 8月7日 三井化学(株) 高分子材料研究所 所長 岡部雅行さま 他7名

2015年度下期

10月27日 (株)デンソー 専務役員 下川さま、常務役員 山崎さま 他3名

- 11月2日 さきがけ「分子技術と新機能創出」領域 44名
- 11月9日 関西学院大学「さくらサイエンス」20名