

# Newsletter

## Vol.06

### CONTENTS

FSBL を用いた複合系ソフトマターの構造研究  
キヤノン株式会社 材料・分析技術開発センター 高田一広

タイヤゴムの耐摩耗性（破壊性能）を放射光解析で向上させる！！  
住友ゴム工業株式会社 研究開発本部 岸本浩通  
東京大学大学院新領域創成科学研究科 篠原佑也 雨宮慶幸

FSBL を用いた樹脂複合材料の構造解析  
昭和電工株式会社 門脇 靖 上野 眸

### TOPICS

散乱法を用いたメタロセン EPDM の構造解析とその物性  
～第 27 回エラストマー討論会優秀発表賞（ポスター優秀発表賞）～  
三井化学株式会社 三田一樹

In-situ USAXS/SAXS 法を用いた高引裂き強度シリコンゴム開発とひょうご SPring-8 賞受賞  
住友ベークライト株式会社 研究開発本部 妹尾政宣 福谷（野田）実希

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](mailto:fsbl@spring8.or.jp)

URL <http://fsbl.spring8.or.jp/> 2016/12

**FSBL**  
**03XU**

Advanced Softmaterial BL Consortium

FSBL Newsletter 編集委員会

キャノン株式会社 材料・分析技術開発センター 高田一広

FSBL Newsletterも Vol.6を刊行させていただくことができました。  
FSBL運用開始から丸6年が経ち、各グループで多くの成果を論文や学会などで発表し、全体としても海外からも多く参加されるIRC2016ゴム・エラストマー技術展へ出展するなど、積極的に成果の発信を行っております。

NewsletterVol.6では、その研究成果の一部をご紹介させていただきます。

今回はキャノングループ、住友ゴムグループ、昭和電工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27回エラストマー討論会優秀発表賞（ポスター優秀発表賞）」を受賞された三井化学 三田一樹氏、「第14回 ひょうごSPring-8賞」を受賞された住友ベークライト 妹尾政宣氏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。



2016.10.25 IRC2016に出展したブース

表紙SPring-8写真:RIKEN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チームライン産学連合体 (FSBL) の運営委員長を仰せつかり約1年半が経過し、残り半年になりました。連合体では、19社のご協力を得て、チームライン (BL) 担当者の努力もあり、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ご助言により、産学連携は順調に行われております。それにより多くの成果が産学から公表されています。産産学連携である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、また昨年度立ち上がった量子ビーム連携研究分科会も今後の連合体の活性化に貢献していくものと思われまます。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です。

これらの成果に甘えることなく、今後の準備をしていくことが重要です。まずは約2年半後に行われ連合体の最終評価に備えなければなりません。これまでの活動の積み重ねに加え、新たな連合体の成果を見せていく必要があります。これは産業界、学術界のメンバーの方のご協力がなければできません。執行部としてはその準備を加速させて参ります。その後の10年間のFSBLの活動をどのような形で続けていくのかを真剣に議論し、その方向性を見定めていくことは今季の執行部に残された重要課題であると認識し、FSBL代表のクラレ 石井孝浩様、今年度より新たに副代表に就任されました住友ゴム 中瀬古広三郎様、副運営委員長 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、検討を進めて参ります。これらの準備に加え、基礎研究を重視しながらも、様々な応用研究へと広げていけるようにFSBLの発展に尽力していきます。

我々キャノングループは、高西陽一准教授 (京大)、蟹江澄志准教授 (東北大) の学術メンバーに加わっていただき、実験技術や解析技術について相互に技術交流を行いながら研究を進めています。我々グループの共通課題は、ナノ粒子、液晶、高分子を要素とする複合材料の構造と物性の関係です。それを解明することにより、新規材料開発につながる知見が得られます。例えば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、その粒子自体の特性で分散性が変化し、またその粒子同士が形成する高次構造によって発現する機能も変わってきます。ナノ粒子自体を透過型電子顕微鏡 (TEM) や走査型電子顕微鏡 (SEM) を用いて評価することも重要ですが、我々が最終的に必要とする物性は、より大きな構造体で発現する物性であるため、nmサイズ (ナノ粒子の大きさ) からμmサイズ (高次構造の大きさ) の構造の情報を小角X線散乱という分析手法で評価できるFSBLは、非常に有益なツールであります。

以下では、表面化学状態を制御したカーボンブラック (CB) を、アクリロニトリル・ブタジエンゴム (NBR) 中に分散させた材料の分散状態に関する研究成果について報告します。CBは一次粒子、一次粒子から構成される一次凝集体 (アグリゲート)、一次凝集体から構成される二次凝集体 (アグロメレート) 等の複雑な構造をとることが知られています。CBのナノ粒子をゴム中に分散させると、ゴムに補強性や導電性に代表される様々な機能性を付与できることが知られていますが、所望の機能を安定的に発現させるためには、その分散状態をゴム中で精密に制御して作成することが重要になります。実験は、NBRに粒子表面の表面酸素濃度を変えたCBを添加・混練・加硫することによってシートを作成し、CB構造体の大きさ (粒径分布) の分布の解析を行いました (図1)。図1から、主に約100nm以上の凝集構造に違いが見られることがわかりました。図1中の粒径分布幅 ( $D_{max}$ : 一次粒子頻度に対する1/100頻度の幅) を指標として、この粒径分布幅と表面酸素濃度の関係を調べると、表面酸素濃度が高くなると、大粒径のアグロメレートが存在する傾向が明らかになりました (図2)。これはCB粒子表面の表面酸素濃度が変わることで、アグロメレート領域における分散状態へ影響を及ぼしていることを示唆しています。

ここで得られたような基礎的な情報を活用することで、我々は色々な材料開発にFSBLの結果を役立てていく予定です。

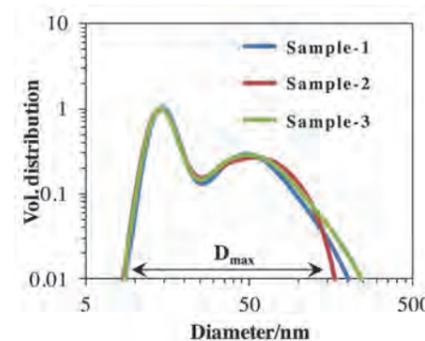


図1. CB構造体の分布

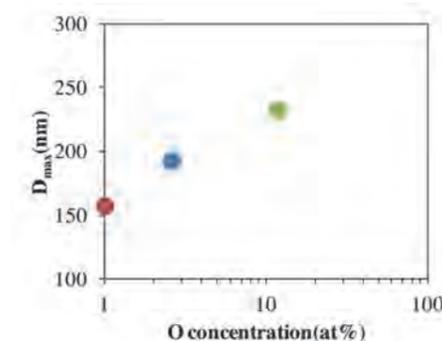


図2. CBの表面酸素濃度と $D_{max}$ との関係

# タイヤゴムの耐摩耗性（破壊性能）を放射光解析で向上させる!!

住友ゴム工業株式会社 研究開発本部 岸本浩通  
 東京大学大学院新領域創成科学研究科 篠原佑也 雨宮慶幸

地球環境への配慮から低燃費性能（環境）とグリップ性能（安全）を両立させた低燃費タイヤの開発が強く求められています。さらに、今後重要となるのが省資源化の技術となります。しかし、これら性能は相反関係にあるため全ての性能を向上させることは困難です。我々は、大型研究施設SPring-8・J-PARC・「京」コンピュータを連携活用することで、低燃費性能とグリップ性能を維持しながら耐摩耗性を200%に向上させたコンセプトタイヤ※1の開発に成功し（図1）、第44回東京モーターショー2015にて発表を行いました。その取り組みのうち、FSBLで実施した研究事例を紹介いたします。

タイヤ用ゴムにはフィラー（シリカやカーボンブラックなど）が配合されています。タイヤの低燃費性能、グリップ性能や耐摩耗性能は、フィラーが形成する複雑な階層構造と密接に関係しています。これまで我々は、SPring-8 USAXS/SAXS法（極小角/小角X線散乱法）を用いてフィラーの階層構造の研究を進め低燃費タイヤの開発を行って来ました。一方、フィラー界面に拘束されたポリマーは古くからゴムの特性に大きく影響していると考えられてきましたが、未だよく分かっていませんでした。

我々はSPring-8の高輝度X線を活かした先端的小角散乱実験としてXPCS法（X線光子相関分光法）の開発を進め、ゴム中のフィラーのダイナミクス（運動性）研究を実施して来ました。光学系を調整しコヒーレントX線を試料に照射すると、図2に示すようなスペckル状の小角X線散乱パターンを得ることができます。このスペckル像における強度の時間変化を調べる方法がXPCS法です。

今回着目したのはシリカ表面改質についてです（図3）。ゴムに用いるポリマーとシリカは油と水の関係にあり、そのままでは分散しにくい状態にあるのでシリカ表面改質するのですが、我々は単にシリカ分散だけではなくシリカ界面に拘束されたポリマーのダイナミクスが変化しているのではないかと考えました。そこで、J-PARC MLFにてQENS法（中性子準弾性散乱法）を用いてシリカ表面改質の効果を調査した結果、シリカ界面に拘束されたポリマーのダイナミクスが変化していることが分かりました。すなわち、シリカ表面改質により、単にシリカの分散が向上しているだけでなく、シリカ界面の拘束ポリマーの粘弾性特性が変化していることが明らかとなりました。また、シリカ界面拘束ポリマーの特性がゴム全体の特性に影響するためには、ゴム中に形成されたシリカネットワークのダイナミクスがどのように変化しているのかが重要となります。BL03XUにてXPCS実験を行い解析した結果を図3に示します。図からわかる通り、シリカ表面改質することにより緩和時間が変化していることからシリカネットワークのダイナミクスが変化していることが明らかとなりました。このような結果をもとに、コンピュータシミュレーションから解析、種々の新材料開発を行うことで、前述の通り先進的タイヤの開発を行うことができました。

今後もSPring-8 BL03XUの優れたX線を活かした研究を行い、タイヤ性能を向上させるゴム材料開発を行っていきます。

※1：2011年当時の住友ゴム製品搭載のトレッドゴムと比較。このタイヤはコンセプトタイヤであり、現在商品化の予定はありません。



図1. 耐摩耗性を200%に向上させたコンセプトタイヤ。東京モーターショー2015にて発表。

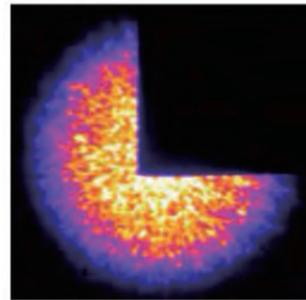


図2. スペckル状の小角X線散乱パターン

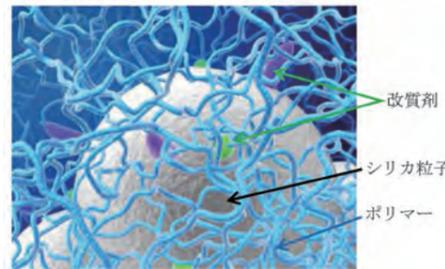


図3. シリカ界面のモデル図

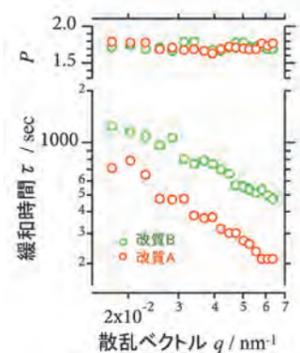


図4. XPCS実験により得られた緩和時間  $\tau$  の  $q$  依存性

# FSBLを用いた樹脂複合材料の構造解析

昭和電工株式会社 門脇 靖 上野 眸

昭和電工グループでは、高分子材料や添加剤の性能の向上や用途拡大を目指し、FSBLを活用して、それらの構造と物性との相関を明らかにしています。ここでは2つの研究成果をご紹介します。

## 1. 添加フラーレンの凝集構造がブチルゴムの耐熱分解性、粘弾性に及ぼす影響

我々は樹脂にフラーレン（以下Fln.）を添加すると樹脂の耐熱分解性が向上し、ブチルゴムでは10%質量減少温度（ $T_{d10}$ ）が約50℃上昇することを見出しました。ただし、Fln.添加量（ $C_0$ ）を1wt%以上にしても $T_{d10}$ はそれ以上に上昇しません（図1）。ブチルゴム中のFln.の凝集状態を超小角X線散乱（USAXS）で調べたところ、Fln.は $C_0$ が1wt%未満では100nmオーダーの、1wt%以上ではそれに加えて1 $\mu$ mオーダーの大きさに凝集していることが明らかになりました（図2）。以上の結果はFln.添加による樹脂の耐熱性向上がFln.の凝集状態に大きく影響されることを示しています。Fln.を樹脂添加物として活用していくための基礎的かつ重要な知見が得られました。

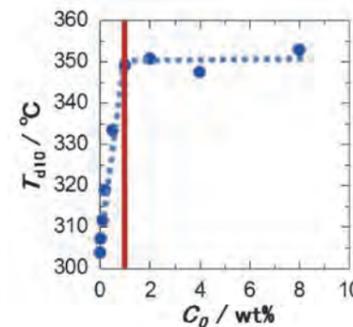


図1. Fln.添加ブチルゴムの10%質量減少温度（ $T_{d10}$ ）の添加量（ $C_0$ ）依存性  
 $C_0 < 1\text{wt}\%$ では10%質量減少温度（ $T_{d10}$ ）は上昇、 $C_0 \geq 1\text{wt}\%$ では $T_{d10}$ はほぼ一定になりました。

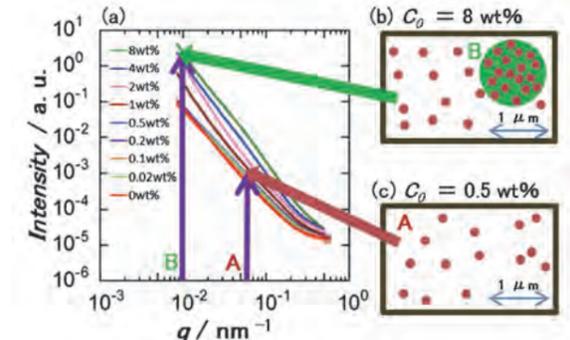


図2. (a) Fln.添加ブチルゴムのUSAXSプロファイルと、(b, c) 推定されるFln.の分散状態  
 $C_0 < 1\text{wt}\%$ では大きさ100nmの凝集構造Aが、 $C_0 \geq 1\text{wt}\%$ ではAのみならず、Aが会合した1 $\mu$ mの凝集構造Bが形成されていました。

## 2. 生分解性PLA/PBSブレンドポリマーの結晶ラメラ構造

植物起源の原料から生産可能なポリ乳酸（PLA）は、カーボンニュートラルな合成樹脂として注目を浴びています。単独では固いPLAに対し、柔軟なポリブチレンサクシネート（PBS）樹脂をブレンドし、耐衝撃性の向上が図られています。

ブレンドポリマーの結晶構造やラメラ構造は、樹脂物性に大きな影響を与えます。そこで、PLA/PBSブレンドポリマーの冷結晶化について小角X線散乱（SAXS）の *in situ* 観察を行い、PLAおよびPBSのラメラ構造形成へのブレンド効果を検討しました（図3）。室温下ではブレンド物は散乱極大を示しません（曲線①）。この樹脂を図3中の温度プログラムで昇温すると、30分後120℃でPBSの結晶化に伴いラメラ構造も成長し $q = 0.6\text{nm}^{-1}$ に散乱極大が現れ、そのまま保持すると50分後には $q = 0.3\text{nm}^{-1}$ 付近に別の極大が現れました。これはPLAのラメラ成長によるものです。またPLAの結晶化は広角X線回折で確認されます。PLAは溶融体を冷却しても結晶化しないままガラス化し、それを10℃/minの速度で再加熱すると、約120℃で結晶化します。しかしPBSをブレンドして昇温すると、PLAの結晶化温度は低下しPBSの添加でPLAの結晶化が促進されることがわかりました。

今後も昭和電工グループは産学連携のもと、FSBLを利用してものづくりに貢献していきます。

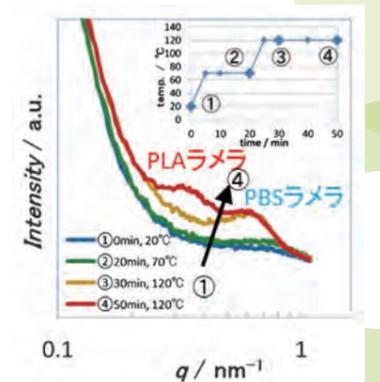


図3. PLA/PBSブレンド（PLA/PBS = 7/3）フィルムのSAXSプロファイルと昇温プログラム

散乱法を用いたメタロセンEPDMの構造解析とその物性  
～第27回エラストマー討論会優秀発表賞(ポスター優秀発表賞)～

三井化学株式会社 三田一樹

合成ゴム的一种であるエチレン・プロピレン・ジエン共重合体(EPDM)は分子鎖の骨格部分が化学的に安定な飽和炭化水素から成り、優れた耐候性、耐オゾン性、耐熱性を示すことで知られています。これらの長所を活かして、自動車部品、土木建設資材、電線ケーブルといった幅広い用途に用いられていますが、各用途に適した物性を得るためには、結晶構造や架橋網目構造といった“高次構造”を制御しなければなりません。そのためには分子構造を変化させた時に高次構造がどのように変化するか、また、温度や変形といった外場の下で高次構造がどのように形成されるか、などを正確に把握することが必要となります。三井化学グループでは、このような場合にフロンティアソフトマター開発専用ビームライン(FSBL)を積極的に活用しています。

結晶構造に関して行ったFSBLでの実験例を図1に示します。FSBLでの実験によって、EPDMに伸長変形を印加すると変形に誘起された結晶化(伸長結晶化)が起こることを見出すことができました。さらに、この伸長結晶化の程度を共重合組成で制御できること、プロピレンの代わりにブテンを共重合することでその制御範囲が広がることなど、分子設計のために重要な基本的知見を得られました。

架橋網目構造についてはFSBLの小角X線散乱法と大強度陽子加速器施設J-PARCでの小角中性子散乱法を組み合わせた実験を行いました。一般に、ゴムの架橋網目構造には空間的な不均一性が存在し、何らかの方法でその不均一性を小さくできれば架橋ゴムの物性が向上すると考えられています。しかしながら、その詳細は十分には解明されておらず、均一な架橋網目を得るための高分子設計指針を得ることは困難でした。そこでEPDMの長鎖分岐構造に着目した実験を行いました。実験結果の例を図2に示します。本実験によって長鎖分岐の少ないEPDMの方が長鎖分岐の多いEPDMよりも架橋網目の不均一性が小さいことが分かりました。さらに実用物性評価の結果、不均一性が最も小さかったEPDMを用いた時に最も優れた物性バランスが得られることが分かりました。以上により、架橋網目の不均一性が小さいEPDMが工業的に得られる可能性を示すことができました。

これらの研究結果を第27回エラストマー討論会で発表したところ、ポスター優秀発表賞を受賞致しました。また第5回FSBL成果報告会で、本稿に記載したEPDMに関する研究に加えてポリウレタンエラストマーに関する研究に関して発表したところ、これら一連の研究成果に対して故堀江一之先生に因んだ堀江賞を受賞致しました。関係各位に感謝の意を表します。今後も三井化学グループでは、材料・物質の革新と新機能創出を目指し、放射光X線や中性子線を用いた貴重なデータを有効に活用して参りたいと考えています。

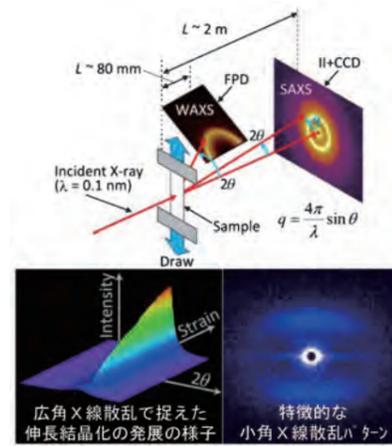


図1. 大型延伸装置を用いた実験のレイアウト例(上)とEPDMの伸長結晶化に関する実験結果(左下、右下)。

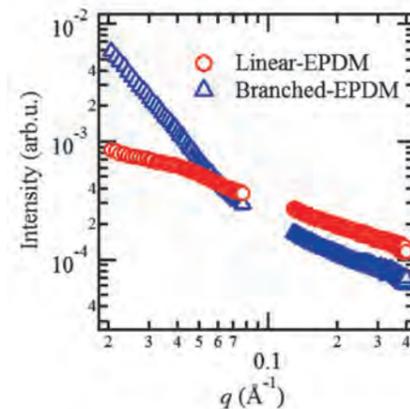


図2. 長鎖分岐構造の異なるEPDMの小角中性子散乱プロファイル。長鎖分岐が多いEPDM(△)、長鎖分岐が少ないEPDM(○)。

In-situ USAXS/SAXS法を用いた高引裂き強度シリコーンゴム開発と  
ひょうごSPring-8賞受賞

住友ベークライト株式会社 研究開発本部 妹尾政宣 福谷(野田)実希

我が国の近年の少子高齢化に伴い、医療の発展と医療機器の高機能化が強く望まれています。シリコーンゴムは耐熱・耐寒性、化学的安定性、電気絶縁性、気体透過性、透明性、離形性などの優れた特性を有しているため様々な医療機器に用いられています。しかしながら、従来のシリコーンゴムは他のゴム材料と比べて機械的強度に劣り、特に引裂き強度や引張強度が1/5以下と信頼性が低いため、利用範囲は限定されています。当社はカテーテルなど医療機器の高機能化のためシリコーンゴムのフィラー凝集状態を把握することで透明性を維持しつつ機械的強度改善に努めて参りました(図1)。

一方、我々は2001年にSPring-8(BL40XU)の高輝度放射光を用いたゴムの延伸同時その場合広角X線回折観察を開始しました<sup>[1]</sup>。その後、今や世界で広く用いられている放射光その場合観察手法を極小角/小角X線散乱(USAXS/SAXS)測定に利用し、シリコーンゴム内のフィラー凝集状態の階層構造の観察を行いました。そして、延伸によるフィラーの凝集状態変化の結果を得て当社開発にフィードバックすることで硬度30～70の幅広い範囲で引裂き強度が50N/mmを超えるNBR等のゴムに匹敵する強度を持つシリコーンゴムを得ることに成功しました<sup>[2]</sup>。その間にはゴムの緩和状態の解析を念頭に1m/sのX線定点観察可能な超高速延伸機を京都大学の登阪先生のご協力を得て作製出来ました(図2)<sup>[3]</sup>。また、兵庫県ビームライン(BL08B2)でのSAXS実験および産業ビームライン(BL19B2)でのUSAXS実験で繰り返しの測定と解析を行いました。その後、FSBL(BL03XU)におけるアンジュレーター光での高精度観察を行うに至り、開発へのフィードバックに足りる多くのデータを得ることが出来ました。

ひょうごSPring-8賞の受賞(図3)に関しましては当社の高引裂きゴムの開発で使用されている一次粒子径10nm以下のナノシリカの凝集状態の延伸による階層的構造変化を観察しました(図4)。各延伸倍率λにおいて電子密度揺らぎに起因する特徴的なパターンが観察され、延伸度合いを大きくするとUSAXS領域で散乱強度の顕著な増大が見られたことからフィラーの凝集構造の変化を捉える事ができました。このように処方開発の試行錯誤だけではなく、放射光によるその場合階層構造観察が科学的に材料特性の改善につながり、製品開発へ進めることが出来た点を評価頂きました。

当社の高引裂きシリコーンゴムは医療機器のみならず、車両・航空機などの摺動部品をはじめとした機械部品やウェアラブル関連商品など幅広い用途が期待されております。今後はSPring-8の放射光を利用して高分子の内部に分散させたフィラーの高次構造挙動を製造プロセス・実使用中のその場観察にまで広げることで安心・安全な社会を目指した材料開発に貢献したいと考えております。

参考文献

- [1] S. Murakami, K. Senoo, S. Toki, S. Kohjiya, *Polymer* 2002, **43**, 2117. 12. S.Toki, I. Sics, S. Ran, L. Liu, B. S. Hsiao, S. Murakami, K. Senoo, S. Kohjiya, *Macromolecules* 2002, **35**, 6578.
- [2] C. Brick, K. Senoo, M. Mori, K. Ito, *International SAMPE Technical Conference 2007*, 44.
- [3] M. Tosaka, K. Senoo, K. Sato, M. Noda, N. Ohta, *Polymer* 2012, **53**, 864.



図1. 医療用シリコーン利用製品例：手術後における創部の血液、膿、滲出液などの持続吸引器

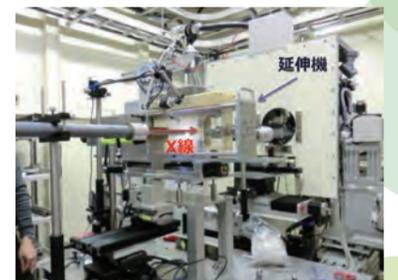


図2. BL19B2ラインでの世界最速引張・破壊試験(1m/s)同時X線散乱観察



図3. ひょうごSpring-8 賞授賞式(左)井戸兵庫県知事(右)妹尾

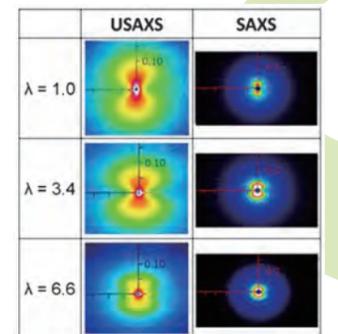


図4. ナノシリカフィラー充填シリコーンゴム(フィラー含量34.1wt%)の散乱像