

Newsletter

Vol.07

CONTENTS

液晶材料の構造解析
三菱ケミカル株式会社 鈴木 拓也・角谷 和宣・小島 優子
京都大学 竹中 幹人

分離膜形成過程のその場観察
東レ株式会社 志村 俊
株式会社東レリサーチセンター 中田 克

斜入射小角 X 線散乱 / 広角 X 線回折同時測定による塗工過程のその場観察技術の確立
京都大学 小川 紘樹
総合科学研究機構 宮崎 司

TOPICS

海外から見た FSBL について
University of Tennessee 篠原 佑也

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/> 2017/12



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 Newsletter Vol.7

FSBL Newsletter 編集委員会

FSBL NewsletterのVol.7を刊行させていただきに至りました。

今年度は、豊田工業大学名誉教授の田代孝二先生（高度化委員会委員長）に広角X線散乱に関するワークショップを全6回の予定でお願いし、多くのメンバーの方にご参加いただいています。

また、FSBLも来年2018年度が最終年度であり、各メンバーも総まとめにも取り掛かり始めました。産学が連携してますますの成果をあげるべく一層の研究に取り組んでいます。

Newsletter Vol.7では、これらの研究活動の一部として、三菱ケミカルグループ、東レグループ、日東電工グループの研究成果を紹介させていただきます。

また、トピックス記事としては、現在米国のOak Ridge国立研究所で研究に携わっていらっしゃる篠原佑也先生より「海外からみたFSBL」と題しました記事をご執筆いただきましたので、これを紹介させていただきます。

若手研究者の育成から研究活動のレベルアップを目指した日々の活動の成果として、様々な成果がFSBLから創出されております。多くの皆様にこれらの活動の一端をご紹介できればと考えております。



2017.8.31 第13回研究連絡協議会ワークショップ（田代先生第2回講義）の様子

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 田中 敬二



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（FSBL）の運営委員長を仰せつかり約半年が経過しました。右も左もわからない状況でのスタートでしたが、FSBL代表のクラレ 石井孝浩 様、副代表の住友ゴム 中瀬古広三郎 様、副運営委員長の東京大学 岩田忠久 先生、京都大学 竹中幹人 先生をはじめとする執行部の方々、メンバーの方々、また、事務局の強力なサポートを頂きながら、運営を行っております。連合体では18社のご協力、ビームライン（BL）担当者の努力もあり、ソフトマター研究開発に適した素晴らしい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ご助言により、産学連携は順調に進んでおります。また、GI分科会、熱硬化研究分科会、量子ビーム連携研究分科会による産学連携も好調です。一方、FSBLが活動を開始して8年半が経過しており、最終評価が目前に迫ってまいりました。これまでの研究成果は素晴らしいものであると自負しておりますが、これを有効な形でアピールしなければなりません。放射光光源のアップグレード計画や放射光施設間の今後の連携など、不透明な要素が多い現在こそ、FSBL設立の理念に立ち返ることが必要です。ソフトマターにおける産学連携研究をさらに飛躍させるには、産業界、学術界のメンバーの方々のご協力が必要不可欠です。執行部として、今後の準備はもちろん、基礎研究を重視しながらも、様々な応用研究が継続できるよう努力してまいります。ご支援の程、どうぞ宜しくお願い致します。

液晶材料の構造解析

三菱ケミカル株式会社 鈴木 拓也・角谷 和宣・小島 優子
京都大学 竹中 幹人



図1. 外場印加による液晶分子の配向の模式図

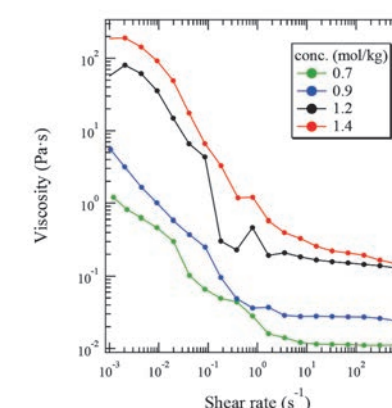


図2. 濃度の異なるSSY水溶液の粘度の剪断速度依存性

三菱ケミカルグループでは、有機薄膜・高分子・液晶材料を中心とした様々なソフトマター材料における物性と構造の相関解明により高性能材料開発のための知見を得るべく、FSBLを積極的に活用しています。ここでは、液晶材料に関するFSBLを用いた研究成果をご紹介します。

液晶材料は、電圧等の外場を印加した環境下で分子が配向します。この性質を利用することで、液晶分子は光のシャッターとしての機能を果たします(図1)。液晶分子の配向機構の解明は高性能液晶の開発には不可欠なものです。代表的な液晶材料の一つであるサンセトイエロー FCF (SSY) は、剪断速度の増大により粘度が急激に低下するという興味深い物性を示すことが知られています(図2)。これは、剪断印加下においてSSY分子が剪断方向に配向していることを示唆します。我々は、SSY分子の剪断印加下の配向構造、および剪断力による配向を活用した剪断塗布後における構造形成に着目しました。FSBLにてin-situ GI-XRD手法を用いてSSY分子の配向構造を追跡した結果、剪断塗布時において分子の積層体がある程度離れた状態で剪断方向に緩く配向していることが分かりました(図3、図4上)。さらに、剪断塗布後の乾燥時間の経過と共に、SSY分子の剪断方向への分子の積層および配向が進展し、分子の積層体同士は高い秩序性を持った構造になることが明らかになりました(図3、図4下)。以上の結果は、SSY分子の剪断方向への伸長および分子の積層体同士の秩序が、低粘効果と配向に影響しうることを示します。液晶材料の光学的なシャッターとしての性能を向上・制御する上での非常に重要な知見を得ることができました。

我々は、今後も、産学連携およびFSBLの世界トップレベルの装置環境を効果的に活用していく予定です。それにより様々なモノづくりに多大に貢献したいと考えております。

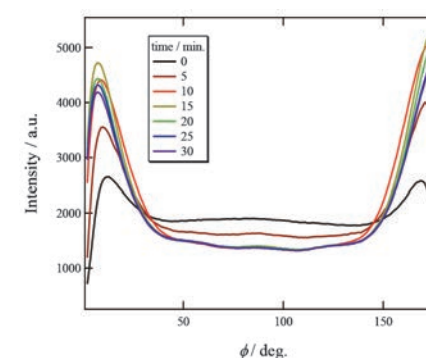


図3. SSY分子の積層ピークに関する方位角依存性の剪断塗布直後からの時間変化

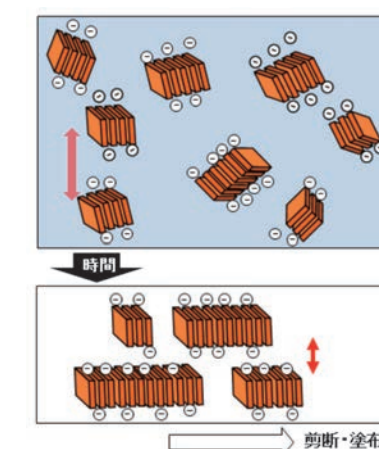


図4. SSY分子の(上)剪断塗布直後、(下)剪断塗布・乾燥後の構造の模式図

分離膜形成過程のその場観察

東レ株式会社 志村 俊
株式会社東レリサーチセンター 中田 克

人口増加にともなう水需要の急拡大と、地球温暖化による干ばつや工業化による汚染によって水資源不足が深刻化しており、質・量ともに十分な水の確保が困難となっています。高精度な水質制御と高速処理が可能な「膜処理法」に期待が集まっており、用途に応じて様々な孔サイズの分離膜が使い分けられています。東レグループでは、RO膜、NF膜、UF膜、MF膜の4種類の孔径の分離膜をすべて商品ラインアップし、利用目的に合わせた最適な膜システムを提案しています。本研究では、分離膜の性能を更に高めるために、分離膜がどのように形成するかを正確に把握し、制御することに取り組みました。

分離膜の製造方法の中でも、一相の高分子溶液に非溶媒が接触することで相分離し、溶媒と非溶媒の置換とともに構造成長する非溶媒誘起相分離法(図1)は工業的に広く用いられている手法のひとつですが、高分子、溶媒、非溶媒の三成分が存在する複雑系であり、相分離過程を直接観察することは非常に難しく、そのメカニズムには不明な点が多くありました。

今回、高輝度放射光の散乱を解析することによって、分離膜の構造成長をその場観察することができました。その際、放射光の光路上の試料厚みを制御して非溶媒の散乱、吸収の影響を抑制すること、溶媒と非溶媒の交換を均一に発生させることのできる測定セルの設計(図2)がポイントとなりました。この測定セルを用いて得られた放射光の散乱(図3)を解析することにより、膜の形成過程を追跡することができました。

こうした成果は、化学工学会第82回年会、高分子学会第63回高分子研究発表会で発表し、多くの研究者の方と意見交換をさせて頂いています。今後も東レグループでは高輝度放射光を活用して得られる知見を基に、分離膜形成過程を精密制御して高性能な分離膜創出を進めていきます。

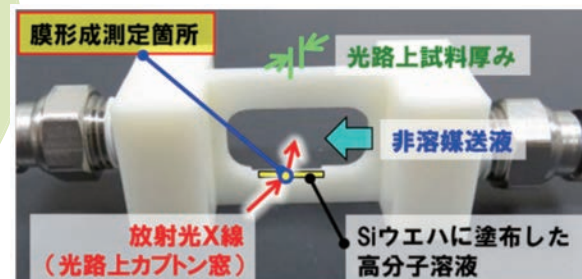


図2. 分離膜形成過程測定セル

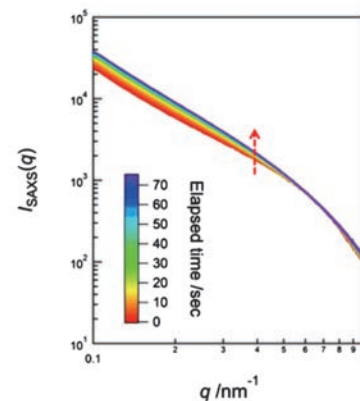


図3. 分離膜形成過程の小角X線散乱

斜入射小角X線散乱/広角X線回折同時測定による塗工過程のその場観察技術の確立

京都大学 小川 紘樹
総合科学研究機構 宮崎 司

日東電工は、高機能性フィルム・シートの開発をおこなっており、フィルムおよびそれらを積層するための粘着剤は、塗工法により作製します。塗工過程では溶剤の蒸発にともない塗膜が形成されます。そこでは相分離や結晶化など複雑な構造変化がおこります。その結果として塗膜に機能が付与されるので、塗膜形成過程をその場観察することは、製品の機能設計のために極めて重要です。日東電工GrではSPring-8 BL03XUの第一ハッチで、斜入射小角X線散乱(GISAXS)と斜入射広角X線回折(GIWAXD)の同時測定による塗工過程のその場観察技術の開発をおこなってきました。

塗工方法は実際の製品の塗工過程のモデルとして重要なスピンコート法とアプリケーション塗工法を採用しています。スピンコートでは、塗液を基板に滴下後、基板を高速で回転させることで基板上に1 μ m以下の非常に薄い膜を形成します(図1)。数秒間の間に塗工液の広がり、溶剤の蒸発などがおこり、塗膜内部の構造が決まります。数十ミリ秒程度以下の時間分解能で塗膜の膜厚をモニターしながら塗膜の構造をその場観察する必要があります。そこで高精度のスピンコータを開発し、SPring-8の放射光を使うことによって、世界最高性能をもつその場観察システムを完成させることができました(図2)。図3はあるブロックポリマーのGISAXSによる塗工過程のその場観察結果の一例です。3000 ms(3秒)間で膜構造が完成することが膜厚の変化からわかります。この過程を30 msの時間分解能で観察できました。このような多相系の塗膜では、各相からの溶剤の蒸発が均一でないなど、現在その場観察することで初めて気づかされたり、実証されたりした知見がたくさん得られています。今後もこのシステムを使い、塗工に関わる新たな知見を蓄え、革新的なプロセス開発により、新規機能性フィルムの開発につなげていきたいと考えています。

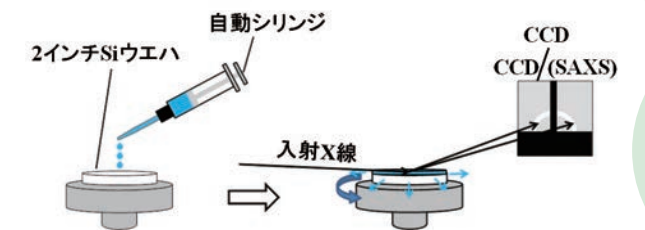


図1. スピンコート法の概念図

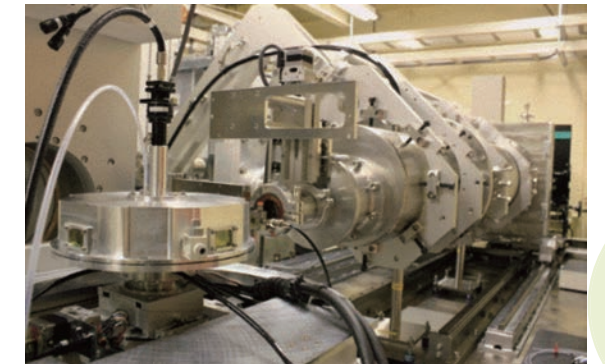


図2. BL03XUでの実験セットアップ

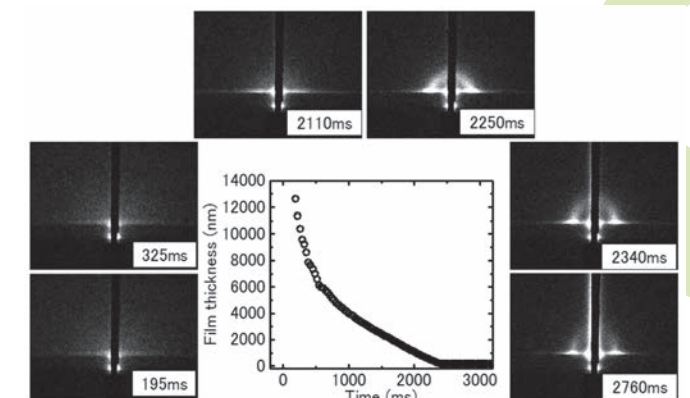


図3. スピンコート過程のその場観察実験例

University of Tennessee, Knoxville/Oak Ridge National Laboratory 篠原佑也

「○○ではこうだ、なのに日本では云々」と語る人を、洒落も交え出羽守と揶揄することがあります。インターネットを介した双方向かつ多方面への情報発信が容易になった昨今、出羽守の存在、及びそれに対する批判がより可視化されています。そのため在米で日本の現状について述べにくい空気が醸成されておりますが、ご依頼頂きましたので、渡米して1年未満、日本での記憶を色濃く残している立場からみたFSBLについて雑駁に述べます。

FSBLは専用ビームラインであるため、連合体外部への研究成果以外の情報発信が難しい面もあり、海外からはその存在が見えにくくなってしまう。成果に関しても私も携わり国内では有名なタイヤの研究も、海外からは見えないようです。企業の放射光利用の場合、実際の製品開発につながる研究でも個々の課題解決事例は潜在化しやすく、網羅的な測定が重要な場合は実験量に比して表に出る結果は限られてしまうため、成果の表現が容易でないことも大きいのでしょう。しかしこれは連合体が掲げてきた先端的な取り組みを通じた未踏の高分子科学の開拓が道半ばであり、さらに発展させていく必要があることを端的に示しています。「産官学連合」という標語を掲げ専用ビームラインを有している以上、各企業グループにおける課題解決に留まらず、短期的な利用では解決できないより本質的な課題への挑戦が必要と感じます。

私の勤務先では、国民という不明瞭な対象ではなく、エネルギー省の示す明確な方針に対して、個々の成果よりも部門全体で基礎から応用まで形を伴った連携に基づく成果を求められ、その境界条件下で各自の独創性を発揮した研究推進が要求されており、個々の研究者の能力より戦略・構想が重要であることを実感します。製品開発や個別の課題解決を主眼とすると連合体レベルで纏まることは困難でしょうから、連合体である強みを活かし、他のビームラインにはない一段高いレベルでの日本の高分子関連産業全体を俯瞰した中長期的な戦略の立案、実行が未踏の高分子科学の開拓には求められると思います。

計測技術は5年もすれば陳腐化し、専用ビームラインでは技術の蛸壺化が進行します。これを避ける上で、高度な手法開発に主眼を置き、興味のベクトルの向きが産とは直交した学の貢献は欠かせないものの、昨今そのような研究室は姿を消しつつあります。米国のように自国人を育てなくとも世界中から人材が流入することは当面なさそうですので、人材育成も数十年後を見据えた対応をしていくことが、産学問わず必要だと思います。

日本では、余人をもって代えがたい人が研究や事務の現場において頻出します。これは日本人全般の優秀さ・勤勉さを物語っておりますが、とかく個々の頑張りに頼る部分があるように見受けられます。これを活かす戦略の重要性について、米国、特にマンハッタン計画の中心地で日本の様々な歴史に思いを馳せつつ勤務しておりますと、より一層強く認識します。FSBLも発足以来、驚異的な仕事ぶりにより乗り切ってきた部分がありますが、将来の戦略・構想をいち早く立案されFSBLが更に発展することを祈念いたします。



自宅の庭でBBQを日常的にするようになり、東京に居た頃と比べて職場外での生活環境は大きく変わりました。

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	梶山 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)	側鎖型ペリンジ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
2014.12.4	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
2014.12.4	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
2014.12	アメリカ物理学会フェロー (American Physical Society, Fellow)	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)	
2015.3.12	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
2015.3.13	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 (キャノングループ)	ナノミセルに閉じ込められた液晶の層秩序
2015.3.17	物構研サイエンスフェス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. 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
2015.4.23	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)	微生物産生バイオポ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
2015.9.5	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
2015.3.28	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
2015.5.11	IUPAC Polychar 第23回 Paul J.Flory賞	田代 孝二	豊田工業大学 (東洋紡グループ)	高分子材料の構造物性相関の微視的解明
2015.9.7	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 (キャノングループ)	ナノミセルコアに閉じ込められた液晶の層秩序
2015. 1	日本放射光学会 学生発表賞	山本奈央子	東京大学 (住友ゴムグループ)	ヘテロダイナXPCSを用いた延伸ゴム中のナノ粒子ダイナミクス観測
2015.12.3-4	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)	三田 一樹	三井化学株式会社	散乱法を用いたメタロセンEPDMの構造解析とその物性
2016. 5	第63回高分子学会年次大会 優秀ポスター賞	田代 孝二	豊田工業大学 (東洋紡グループ)	
2016.5.24	第28回日本ゴム協会賞	岸本 浩通	住友ゴム工業株式会社	新材料開発技術「ADVANCED 4DNANO DESIGN」
2016. 6	繊維学会功績賞	田代 孝二	豊田工業大学 (東洋紡グループ)	繊維科学の発展と繊維学会への貢献に対して
2016.9.7	第14回ひょうごSPring-8賞	妹尾 政宣	住友ベークライト株式会社	超高引き裂き強度シリコーンゴム開発への貢献
2017.4.20	科学技術分野の文部科学大臣表彰	住友ゴムグループ	住友ゴム工業株式会社、 東京大学	SPring-8/J-PARC/京の連携と先進タイヤ開発
2017.5.29	第66回高分子学会年次大会 優秀ポスター賞	辻岡 宏太	京都大学 (日東電工グループ)	テンダー領域斜入射 X線散乱法によるポリスチレン -b-ポリ(2 -ビニルピリジン)薄膜の深さ方向構造観察
2017.5.30	平成28年度高分子学会賞	陣内 浩司	東北大学 (ブリヂストングループ)	高分子多成分系界面の3次元形態観察およびダイナミクスの解明
2017.7.13	第46回信頼性・保全性シンポジウム 奨励報文賞	岡本 泰志	株式会社デンソー	架橋構造解析による熱硬化性樹脂の高信頼性硬化研究
2017.9.20	第66回高分子討論会 優秀ポスター賞	栗林 純平	東京工業大学 (昭和電工グループ)	130nm周期のラメラ状相分離構造を形成する非晶－液晶－非晶三元ブロック共重合体
2017.11.20	2017年日経地球環境技術賞 (第27回)最優秀賞 受賞	住友ゴム工業株式会社	住友ゴム工業株式会社	先端構造解析とシミュレーション研究から生まれた最高グレード低燃費タイヤ