

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（2017年度）



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/> 2018/12

# 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(2017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  
住友ゴム工業株式会社 技監  
中瀬古 広三郎



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、SPring-8施設における最初の産学連携ビームラインとして、学術と産業界が新しい解析手法への探究と各企業の研究活動の新しい方向性を目指して設立活動を行い、2010年2月に竣工しました。以来産学連携での研究開発を共に進めて9年目になり、単に産学連携のグループに留まらず将来日本産業の基盤産業となるべき材料分野、特に適用製品群が非常に多いソフトマテリアルやポリマーの企業が集結し連合体を活性化して運営されてまいりました。

これまでの運営にあたりましては、基礎研究から素材開発への様々な開発要素に関しまして、学術諮問委員の先生方をはじめとして理研ならびにJASRIの皆様からのご支援、連合体の運営各企業を通じて参画、貢献頂きました学術の先生方、運営委員の皆様方にこの場を借りて感謝申し上げます。

これまでのFSBL連合体では、小角散乱を出発点として高度化委員会などの開発プロジェクトを通じて継続的な新技術開発や手法の開発を行って、その成果を構成する各企業グループが活用し、自社の各種未解明なテーマに取り組んでまいりました。

各企業と研究員の努力により近年、各方面からソフトマターにおける研究成果の産業利用が認められることとなり、SPring-8の放射光研究活用の有用性のみならず、連合体の運営形態やその実績にも注目されるようになってきております。

こうして、今回2017年度の研究成果を取りまとめて成果報告書の発刊を無事行えることとなりました。

ここで、この報告書は単に連合体における各企業、学術の先生方の成果を取りまとめる事では無く、SPring-8と言う大きな公的資金を投じて設置運営されている大規模施設を活用している以上、その成果自体が次世代の産業界各社の商品開発や品質の向上を持って成果創出を目に見える形で対外的に発信する責務を果たすと共に、学会発表や論文と言う学術的な成果を公表する取り組みの一環になる事が重要と考えております。

そして、連合体が専用ビームライン施設を活用する第一世代の一旦の10年使用契約期間が、2019年9月末に期限を迎える事になりました。

この成果報告書を発刊すると同時に、各参画グループにはこの10年に亘る連合体の研究活動を集大成すべく最終報告書、特に産業応用成果のまとめと論文や各種講演会での成果の開示記録を報告書として作成いただいているところです。

この最終報告書につきましては過去の成果を産業利用、及び学術的成果の両面から集約することが要求されるわけですが、同時にその次の世代のソフトマター研究の為の挑戦的なテーマの提案や新規観察手法への取り組みなどの企画提案が大変重要になってまいります。

皆様方におかれましては、2017年度版成果報告書や成果報告会での議論を通じてこの将来計画にも思いを巡らせて頂き、引き続き産学連携連合体としてのFSBLの研究開発体制や持続的な技術開発力の向上を目指す計画を検討頂きますように、今後も何卒よろしくご協力のほどお願い申し上げます。

〔表紙SPring-8写真：RIKEN提供〕

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

 DENSO  
Crafting the Core

TOYOBO

'TORAY'

Nitto

BRIDGESTONE

三井化学

三菱ケミカル

YOKOHAMA

 TEIJIN  
Human Chemistry, Human Solutions


 DIC 株式会社  
Color & Comfort by Chemistry

# 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 2017年度成果報告書

## 成果報告書 (2017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

住友ゴム工業株式会社 技監 中瀬古 広三郎

### 旭化成グループ

- キュプラアンモニウムレーヨン湿式紡糸過程の *in situ* SAXS解析 ..... 1

### 関西学院大学グループ

- ヒト角層細胞間脂質構造を模倣した人工膜によるセラミド分子の特性解析 ..... 3
- 時間分解SAXS/WAXDと振動分光法による生分解性ポリエステル分子間水素結合と高次構造に関する研究 ..... 5
- X線光子相関法を利用したニオブ・チタン・ニッケル合金の観察 ..... 7
- 極薄PHB膜の結晶成長と配向状態 ..... 9

### キャノングループ

- $\mu$ ビーム共鳴X線散乱を用いたキラルスメクチック液晶副次相の構造解析 ..... 11
- 有機ダブルシェル修飾 $Fe_3O_4$ ナノ粒子の精密合成による自己組織構造形成と磁気特性評価 ..... 13

### クラレグループ

- ポリビニルアルコールのモデル塗工過程のその場観察手法の構築 ..... 16
- セルロースマイクロ繊維の高分子マトリックス中における凝集構造と粘弾性特性 ..... 18

### 昭和電工グループ

- 銀ナノワイヤの径の測長と樹脂・ゲル中での配向解析 ..... 20

### 住友化学グループ

- 液晶高分子成形体の多層構造(スキン-コア構造)に関する研究 ..... 22
- ポリプロピレンの二軸延伸過程に関する検討 ..... 24

### 住友ゴムグループ

- X線光子相関分光法を用いたシリカ分散とダイナミクスとの関係 ..... 26

### 住友ベークライトグループ

- 部分重水素化フェノール樹脂の硬化初期過程の構造解析 ..... 29

### デンソーグループ

- 自動車用樹脂材料の構造解析と物性発現機構の解明  
ーエポキシ樹脂の硬化挙動解析ー ..... 31

### 東洋紡グループ

- PETフィルム高温延伸過程における構造解析 ..... 34
- 高精度ナノパターンの欠陥構造に関する研究 ..... 36

### 東レグループ

- ポリエステル繊維のネック変形直後に形成されるsmectic相の形態 ..... 38
- ポリフェニレンサルファイドの熔融結晶化の動的解析 ..... 40

### 日東電工グループ

- スピンコート過程におけるPS-*b*-P2VP薄膜の溶媒依存性 ..... 42

### ブリヂストングループ

- 高速変形下におけるゴム伸長結晶化の *in situ* 観察技術開発 ..... 45

### 三井化学グループ

- 対称構造を有する脂環族ジイソシアネートを用いたポリウレタンの伸長過程における分子鎖凝集構造解析 ..... 47

### 三菱ケミカルグループ

- リオトロピッククロモニック液晶材料の構造解析 ..... 50
- 放射光マイクロビームを用いた炭素繊維の構造分布の解析 ..... 52
- スメクチック晶ポリプロピレンの熱転移の観察 ..... 54

### 横浜ゴムグループ

- セルロースナノファイバー配合ゴムの亀裂先端部での構造変化 ..... 56

### 帝人グループ

- 放射光X線を用いたアラミド繊維の微細構造評価 ..... 58

### DICグループ

- エポキシ反応系における不均一硬化過程 ..... 60

### 資料

- 2018年度 連合体メンバー 成果発表一覧 ..... 62

- FSBL連合体 実験の実績 ..... 64

2017A7201、2017B7251

BL03XU

## キュプラアンモニウムレーヨン湿式紡糸過程の *in situ* SAXS解析

旭化成(株)

山縣麻衣子・岩間立洋・黒木諒・坂本直紀・土橋歩実  
森田徹・日比野将和・奈須健・佐藤潤一・塩見祥之

### 1. 緒言

再生セルロース繊維であるキュプラアンモニウムレーヨン(ベンベルグ®)は銅アンモニウム水溶液に溶解したセルロース溶液(原液)を水中で湿式紡糸することで製造される。このプロセスでは原液中のアンモニウムが水相に移動することでセルロースの溶解度が低下し、凝固することが知られているが<sup>1)</sup>、凝固浴中のどこでどのように構造形成がなされるかについてはこれまで観測手段がなかったため不明のままである。我々はこれまでにモデル系として、このセルロース溶液から製膜した平膜を水に浸漬した後の変化を時分割*in situ*小角X線散乱(SAXS)により追跡することで構造形成メカニズムを解析してきた<sup>2)</sup>。しかし、紡糸条件により構造形成がどのように変化するのか、あるいはそもそも紡糸においても平膜と同様のメカニズムで構造形成がなされるのか、ということが明らかになっておらず、平膜の結果を紡糸プロセス設計に活用する上での課題となっていた。今回、湿式紡糸機を実験ハッチ内に持ち込み、実際の紡糸工程における構造形成過程を捉えることを試みた。

### 2. 実験

キュプラアンモニウムレーヨン湿式紡糸の模式図をFigure 1に示す。紡水を流したアクリル製ロート内に原液を吐出することで紡糸する。ロートをx方向に10 cm程度、z方向に1 m程度可動できる紡糸機を製作して*in situ* SAXS実験に用いた。紡口は単孔で、原液吐出量、紡水速度を制御可能となっている。ロートをz方向に動かすことで紡口に近い位置から出口付近までどのように構造形成されるかを測定した。若干糸揺れはあったがロートをx方向に移動することで繊維をX線照射位置に移動し、散乱測定を実施した。測定はSPring-8、BL03XU、第2ハッチで実施し、測定条件は以下の通りとした：カメラ長：6862 mm、X線波長：0.1 nm、検出器：PILATUS1M、露光時間：1 sec。併せて平膜の凝固過程の時分割SAXS測定も実施した。実験条件は参考文献<sup>2)</sup>と同じである。

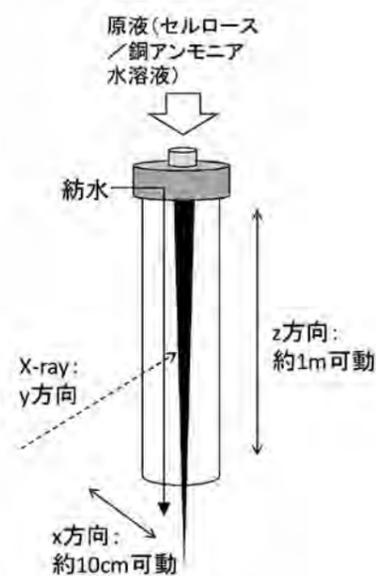


Figure 1. Schematic illustration for wet spinning process of cuprammonium rayon.

### 3. 結果と考察

まず、平膜の凝固過程におけるSAXSプロフィール変化をFigure 2に示す。Figure 2より

以下のことがわかる：凝固浴に浸漬後、まず最小角の散乱強度( $q < 0.05 \text{ nm}^{-1}$ )が増大し、その後、この散乱が減少するとともに $q < 0.1 \text{ nm}^{-1}$ 付近に散乱ショルダーが出現し、成長する。この散乱ショルダーをDebye-Buecheの式によりフィッティングを行い、相関長 $\xi$ を算出すると12 nm程度であった。次に、紡糸実験により得られた結果をFigure 3に示す。紡口からの距離が異なる部位におけるSAXSプロフィールを示している。紡口からの距離が大きいほど凝固時間が長い。紡口から150 mm以内の点では構造由来の明確な散乱は得られておらず、150 mm付近から構造が形成されることが判明した。さらに、200 mmに比べると900 mmのほうが散乱ショルダー位置が広角に存在しており、凝固時間の経過とともに構造サイズが小さくなっていることを示唆している。900 mmにおけるSAXSプロフィールから算出した $\xi$ は平膜実験から得られた値とほぼ同じであった。このように、平膜モデル系、実際の紡糸とも、大きな構造が生成した後、小さな構造由来の散乱が現れるという同様の傾向で構造形成されることが明らかになった。なぜ、このような構造変化をするのかについては引き続き検討を行い明らかにしていく予定である。

### 謝辞

湿式紡糸装置を実験ハッチ内に設置し、紡糸を行いながらSAXS測定を行うにあたり、事前検討、光学系の調整等においてビームライン担当者の増永啓康博士、加部泰三博士に多大な協力を頂いた。この場を借りてお礼申し上げます。

### 【参考文献】

- 1) 宮本郁也, 松井敏彦, 斉藤政利, 岡島邦彦, 繊維学会誌, vol.49, No.12, 45 (1996).
- 2) 山縣麻衣子, 岩間立洋, 黒木諒, 坂本直紀, 2016年度FSBL成果報告書集, 1.

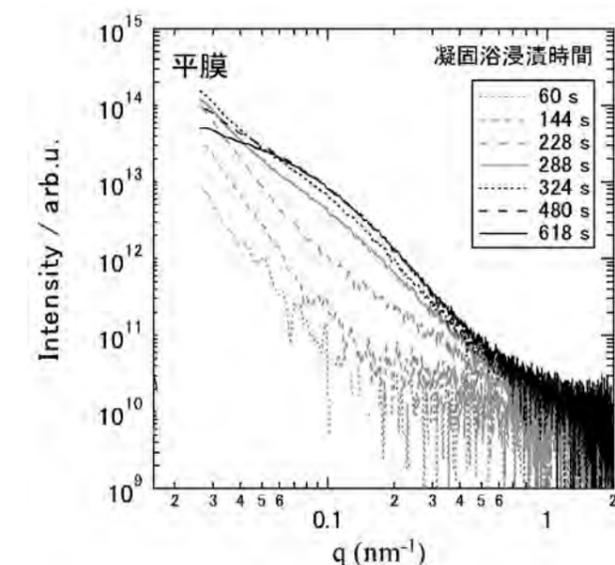


Figure 2. Time-evolution of the SAXS profiles after immersion of the cellulose solution film into water.

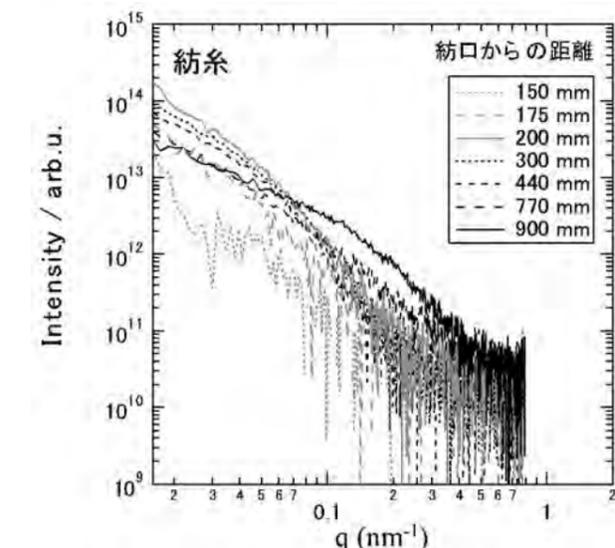


Figure 3. SAXS profiles of cuprammonium rayon fiber at different position in coagulation tube.

2017A7202、2017B7252

BL03XU

## ヒト角層細胞間脂質構造を模倣した人工膜によるセラミド分子の特性解析

関西学院大学理工学部  
中沢寛光・赤下部奈月・加藤知

### 1. 緒言

生体皮膚の最も重要な機能は、外界物質(アレルゲン)の体内への侵入や、体内から過剰な水分が蒸散することを防ぐ、いわゆる皮膚バリア機能を発揮することである<sup>1)</sup>。皮膚は主に、コラーゲンなどの弾力繊維を主成分とする真皮と、角質細胞やその周りに存在する細胞間脂質を主成分とする表皮から構成される。この表皮はさらに、その内部を構成する細胞の形状によりいくつかの層に分類され、その中でも最も表層側に位置する角層がバリア機能に対して重要な役割を果たしている。

近年の放射光技術の発展により、細胞間脂質(多種のセラミド、脂肪酸、コレステロールなどを主成分とする)は板状の角質細胞に対して垂直に配列し、さらにそれらが積層して細胞の面と水平なラメラ構造を形成していることが見いだされ、それらの高密度化された充填構造が、高いバリア性能の発揮に重要であることが徐々に明らかとなってきた(Figure 1)<sup>1)</sup>。これを示すものとして、アトピー性皮膚炎などの病変皮膚や荒れ肌状態にあるバリア機能が低下した角層において、細胞間脂質の配列構造に乱れが生じていることも近年報告されている<sup>2)</sup>。

当然ながらこのようなバリア性の高い角層の充填配列構造は、経皮吸収性の薬剤を体内へ浸透させる際には、逆に大きな障壁となる。より吸収性の高い経皮吸収剤を開発する為には、製剤と角層の相互作用を分子レベルで明らかにすることが重要となるが、生体試料である角層は定常的な入手が難しく、また個体差もあって系統立てて解析することは難しい<sup>3),4)</sup>。そこで、当研究課題では、ヒトの細胞間脂質を用いて人工的に角層ラメラ構造を作製し、細胞間脂質ラメラの構造とバリア性能(物質透過特性)との関係性を明らかにすることを旨とした。

### 2. 実験

実験はSPring-8、BL03XU、第2ハッチで実施した。クロロホルム-メタノール溶液中に、ヒト角層内に含まれるセラミド、コレステロール、遊離脂肪酸をモル比で1:0.7:1になるよ

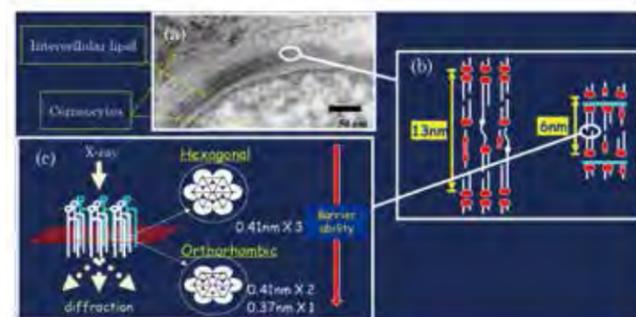


Figure 1. (a) Transmission electron microscopy micrograph of the stratum corneum. (b) Schematic images of lamellar structures of the intercellular lipid in stratum corneum. (c) Lateral packing structures of the intercellular lipid. It has been known that intercellular lipid organizes lamellar structures with repeat distances of 6 nm and 13 nm, and arranges in orthorhombic and hexagonal lattices within the lamellae.

うに分散し、塗料塗布用のスプレーノズルを用いてメンブレンフィルター上に吹き付けた<sup>5)</sup>。セラミドにはCer2とCer3を用い、それらの配合比を変えて(両者の総量は上記のモル比)試料を作製し、その温度変化特性を解析した。ヒトの皮膚角層に放射光を照射すると、小角領域には角層内に存在する細胞間脂質ラメラ構造由来の回折ピーク( $s \sim 0.15 \text{ nm}^{-1}$ ,  $s = 2\sin\theta/\lambda$ ,  $2\theta$ は散乱角)が、中角領域にはケラチン繊維間隔由来の回折ピーク( $s \sim 1 \text{ nm}^{-1}$ )が、広角領域には細胞間脂質の側方配列構造(ゲル相)由来の回折ピーク( $s \sim 2.4 \text{ nm}^{-1}$ )が観察される<sup>1)-4)</sup>。この人工膜にも同様の構造が形成されていると想定し、これらの散乱を同時に観測する為、X線の波長は0.0827 nm (15 keV)、カメラ長はおおよそ50 cmに設定し、検出器には半導体検出器(Pilatus 1M)を用いて実験を行った。アッテネーターはMo 30  $\mu\text{m}$ を用い、試料位置におけるビーム径をおおよそ200  $\times$  200  $\mu\text{m}$ に設定して実験を行った。なお、我々は、この条件での細胞間脂質構造に対するX線のビームダメージはごく僅かであることをすでに確認している。

### 3. 結果と考察

脂質溶液を吹き付けたフィルターに直接X線を照射すると、 $s \sim 0.15 \text{ nm}^{-1}$ 付近に細胞間脂質のラメラ構造に由来する回折ピークが、 $s \sim 2.4 \text{ nm}^{-1}$ と $s \sim 2.7 \text{ nm}^{-1}$  (orthorhombic由来)付近に細胞間脂質の側方配列に由来する回折ピークが得られ、ヒト角層に近いラメラ構造が形成される条件があることが分かった。またこれらの試料の温度変化解析を行ったところ、ヒトと同様に脂質分子の相転移に伴う格子定数の変化が観察された(Figure 2)。さらにCer2とCer3の配合比を変えて温度変化特性を解析したところ、Cer3の配合比が多くなるほど $s \sim 2.7 \text{ nm}^{-1}$ 付近のピークが高温側まで存在していることがわかった(Figure 2)。

Cer3は正常なヒトの角層内に多く含まれ、特にアトピー性皮膚炎においては、その存在量が低下していることが報告されている<sup>6)</sup>。今後は、これらの結果の再現性を確認し、さらに様々な細胞間脂質の分子特性について詳細に解析し、皮膚バリアメカニズムを明らかにしていきたい。

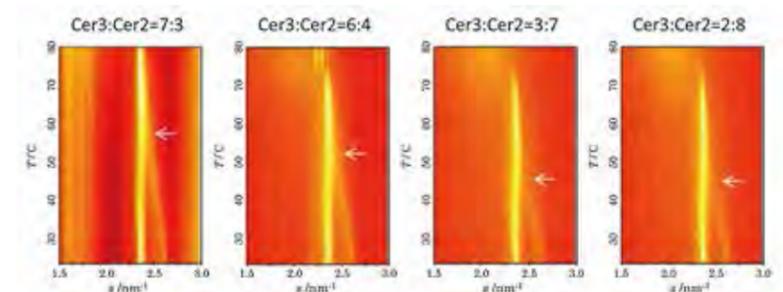


Figure 2. Wide-angle X-ray diffraction measurements of the temperature dependence of intensity in model stratum corneum membrane. The intensity of X-ray profiles is indicated by color (high intensity is bright and low intensity is dark). White arrow indicates the temperature at which the orthorhombic peak disappears.

### 【参考文献】

- 1) H. Nakazawa et al., *Biochim. Biophys. Acta* **1828**(6), 1424-31 (2013).
- 2) G.S. Pilgram et al., *J Invest Dermatol.* **117**(3), 710-7 (2001).
- 3) I. Hatta et al., *Chemistry and Physics of Lipids.* **163** (4-5), 381-9 (2010).
- 4) H. Nakazawa et al., *Chemistry and Physics of Lipids.* **165** (2), 238-43 (2012).
- 5) M. W. de Jager et al. (2006) *Biochim. Biophys. Acta* 1758, 636-644.
- 6) J. Ishikawa et al., *J Invest Dermatol.* **130**, 2511-2514 (2010).

2017B7253

BL03XU

## 時間分解SAXS/WAXDと振動分光法による 生分解性ポリエステルの分子間水素結合と 高次構造に関する研究

関西学院大学<sup>1</sup>・神戸大学<sup>2</sup>  
尾崎幸洋<sup>1</sup>・高橋功<sup>1</sup>・佐藤春実<sup>2</sup>

### 1. 緒言

我々はこれまで時間分解SAXS/WAXDと振動分光法を用いて、ポリヒドロキシブタン酸(PHB)、ポリグリコール酸(PGA)、ポリ乳酸(PLA)、ポリεカプロラク톤(PCL)、ポリブチレンサクシネート(PBS)などの生分解性ポリエステルおよびその共重合体における結晶構造中の水素結合や、その結晶構造形成過程との関係を調べてきた<sup>1)~3)</sup>。また、分子間振動や分子間水素結合などを捉えることができるテラヘルツ分光法および低波数ラマン分光法による温度変化測定や等温結晶化過程のスペクトル測定より、高分子の高次構造形成の様子や分子間相互作用の変化についても研究を進めてきた。高分子化合物の低波数領域におけるスペクトル解析は研究例が少なく、未知な部分が多い。しかしながら低波数領域は高分子化合物の高次構造や分子間相互作用を鋭敏に反映するため、新しい分析手法としても期待される。本研究では、生分解性ポリエステルであるポリジオキサノン(PDS)の温度変化や等温結晶化の様子を、テラヘルツ分光法や低波数ラマン分光法の結果とSAXS/WAXD同時測定の結果を併せて解析し、テラヘルツ領域のスペクトル変化の意味するところを明らかにすることを目的としている。それにより、高分子の高次構造形成過程における分子間相互作用の役割を明らかにできると考えられる。

### 2. 実験

試料であるPDSは、Sigma-Aldrich社製の融点約110℃、ガラス転移温度約-10~-5℃のものを用いた。PDSを溶融させて約0.5mm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等温結晶化測定用試料とした。結晶化過程の観察では試料を融点以上に数分間保持した後、結晶化温度である68℃へ温度ジャンプさせ、等温結晶化過程を時分割SAXS/WAXD同時測定を行った。測定のレイアウトは、SPring-8、BL03XU、第2ハッチを使用し、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81mm下流にWAXD検出器としてFlat Panel検出器を配置し、1769mmのSAXS真空パス下流にPILATUS3S1Mを設置しWAXD/SAXS同時測定セットアップとした。入射X線の波長は1Åである。測定は6秒毎に連続測定した。

テラヘルツスペクトルは、膜厚約300μmのPDSフィルムを、ADVANTEST社製TAS7400を用いて透過法によって測定した。波数範囲は50~150cm<sup>-1</sup>、積算は128回、分解能は0.25cm<sup>-1</sup>の条件で30sec毎に測定を行い、3600秒間、実験を行った。

### 3. 結果と考察

Figure 1に68.0℃での等温結晶化測定におけるWAXDプロファイルを示す。赤色が等温結晶化測定1cycle目(t=0min)、青色が198cycle目(t=32min)である。結晶化過程において、相互作用の有無による格子面間隔の変化率を比較するため、(210)面と(020)面のピークについて解析を行なった。

Figure 2に(210)面の時間に対する強度変化と格子面間隔の時間に対する変化率を示す。温度が安定してから約32min後(198cycle目)には強度がほぼ一定の値となっていることから、その時間には結晶化が安定化していることがわかる。ここでd<sub>32min</sub>は時間t=32minのときの格子面間隔である。格子面間隔の時間に対する変化率はa軸とb軸で大きく異なっていた。b軸はおよそ5分程度で一定値に落ち着いていくのに対し、a軸では15分程度の時間を要する(Figure 2)。

テラヘルツスペクトルの等温結晶化過程の測定では、75cm<sup>-1</sup>と93cm<sup>-1</sup>に現れる分子鎖に垂直偏光の振動モードが、最初の5分間は強度変化はあまり見られないが、その後強度変化が確認された。最終的に結晶化から15分程度で強度変化は小さくなることから、これらの挙動が格子面間隔の変化率に対応しているものと考えられる。テラヘルツスペクトルの75cm<sup>-1</sup>と93cm<sup>-1</sup>に現れるピークは垂直偏光であり、PDSは斜方晶であることから、これらのピークはa軸もしくはb軸方向の分子間相互作用に関係しているものと考えられる。

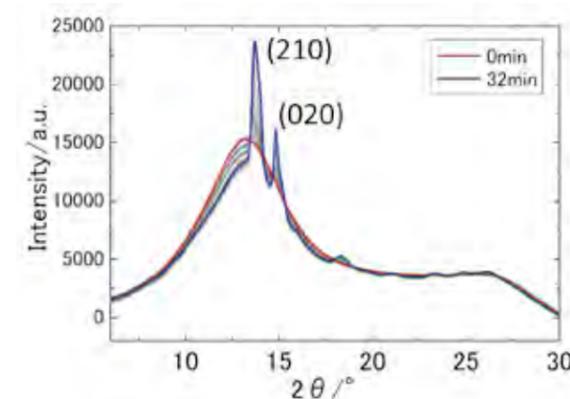


Figure 1. Time-resolved WAXD profiles of PDS on the isothermal crystallization process at 68 °C.

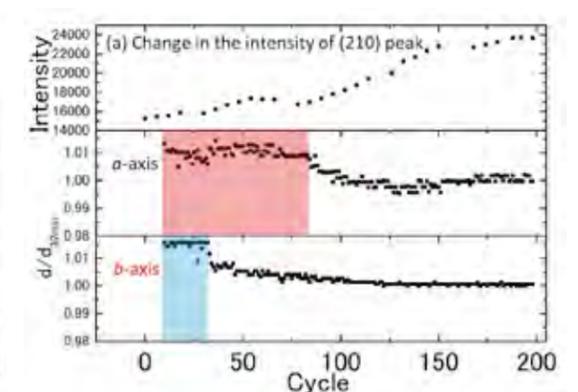


Figure 2. The spacings  $a(t)$ ,  $b(t)$ , and (210) lattice plane during the isothermal crystallization process at 68 °C.

### 【参考文献】

- 1) H. Sato, K. Mori, R. Murakami, Y. Ando, I. Takahashi, J. Zhang, H. Terauchi, F. Hirose, K. Senda, K. Tashiro, I. Noda, Y. Ozaki, *Macromolecules* **39**, 1525-1531 (2006).
- 2) H. Sato, M. Miyada, S. Yamamoto, K. R. Reddy, and Y. Ozaki, *RSC Adv.*, **6**, 16817 (2016).
- 3) C. Funaki, S. Yamamoto, H. Hoshina, Y. Ozaki, H. Sato, *Polymer*, **137**, 245 (2018).

2017B7254

BL03XU

## X線光子相関法を利用した ニオブ・チタン・ニッケル合金の観察

量子科学技術研究開発機構<sup>1</sup>・関西学院大学<sup>2</sup>・金沢大学<sup>3</sup>  
大和田謙二<sup>1</sup>・町田晃彦<sup>1</sup>・藤原明比古<sup>2</sup>・綿貫徹<sup>1</sup>・石川和宏<sup>3</sup>

### 1. 緒言

水素透過膜合金は水素のみ透過するため、天然ガス等からの水素の分離精製のための有力な材料である。そのため水素透過率が高いことに加えて水素化により破壊が起こらないことが必要となる。Nb-TiNi合金は水素透過膜の候補材料である<sup>1)</sup>。Nb単体およびTiNi単体では水素透過過程でおこる水素吸収により体積膨張が起き破壊してしまうが、NbとTiNiが共存した共晶合金を形成することにより水素吸収時にも破壊されにくい性質が現れる。このようにNb-TiNi合金は水素透過性と破壊されにくい性質を両立した水素透過合金であるが、水素導入により材料内で体積膨張がどのように起き、それらの体積膨張をどのように緩和しているかについては知られていない。

Nb-TiNi合金は熱処理条件によってその組織形状がラメラ状か塊状となるが、この組織形状によって水素拡散速度が異なる。これらを明らかにするために、水素導入による体積膨張が一様に進むのか、非一様に進むのかをまず明らかにする必要がある。ラメラ構造はおよそ100 nm幅であり、さらにその一階層上の数 $\mu\text{m}$ 程度のドメイン構造がSEM像で観測されており、これらのスケールを持つ構造の変化はちょうど小角散乱領域で検出可能である。また、これらの反応は500 $^{\circ}\text{C}$ 程度の温度において起こるため、ダイナミックな吸水素過程は現在の所、X線でのみ観察可能である。これらの構造および時間発展については、非一様性はコヒーレント(スペckル)小角散乱に強く反映され、その時間発展は光子相関法(2時間相関を導出)で検出できると期待されている。尚、時間スケールは水素化完了までに数分程度と見積もられている。

我々は、Nb-TiNi合金において、コヒーレントX線を利用した小角散乱測定配置でのX線光子相関法にて、構造ダイナミクスを明らかにすることを目的とする。これまでにNb-TiNi合金からラメラ構造由来の小角散乱が計測できることを確認しており、これをXPCSを利用したその場計測に発展させたいと考えている。本課題では、試料からスペckル散乱の計測、セル中にマウントした試料からのスペckル散乱の計測を行い、スペckルのvisibilityや強度から計測時間スケールの評価を行うためのデータセットを得ることを目的とした。

### 2. 実験

SPring-8、BL03XU、第2ハッチにて実験を行った。X線波長は0.155 nmを利用した。直径20  $\mu\text{m}$ のピンホールによりコヒーレント成分を切り出した。Si111二結晶にてピンホール由来の寄生散乱を除去し試料にX線を導いた。試料-検出器間距離は7.6 mであった。

試料は水素化セル中(今回は水素は導入していない)に保持し、ビームライン標準の試料台に搭載した。検出器はピクセルサイズ30  $\mu\text{m}$ のSophiasを利用した。また、画像処理はImageJプログラム<sup>2)</sup>を用いて行った。

### 3. 結果と考察

Figure 1(a)はセル中のNb-TiNi合金試料から得られたコヒーレント散乱パターンである。パターンは特徴的な斑点(スペckル)模様を示したほか(Figure 1(a')参照)、ラメラ構造に相当する周期性と異方性のある散乱パターンを示した。この異方性のある散乱パターンはX線照射位置を若干ずらすだけで大きく変化することが確認された。今回の測定系において検出器上でのスペckルサイズはおよそ100  $\mu\text{m}$ 程度であった。Figure 1(b)はセルの窓材であるPEEK膜の散乱である。PEEK膜由来の散乱は強度が弱い(Figure 1(a)ではほとんど見られない)波数空間でNb-TiNi由来の散乱と分離されることが分かった。Figure 1(c)に示す一次元化したデータはピーク間の谷が強度0まで落ち込んでおらずスペckルのvisibilityが100%ではない事を示しているが、これはSophias検出器のピクセルサイズが30  $\mu\text{m}$ と有限である事、また、20  $\mu\text{m}$ で切り出したコヒーレントX線が完全コヒーレントではない事、の二つの原因が考えられる。本計測は露光時間10秒で行ったが、強度が十分であるためサブ秒程度のモニタリングが可能であることも分かった。以上の結果はXPCSを利用したその場計測に発展させることが可能であることを示している。

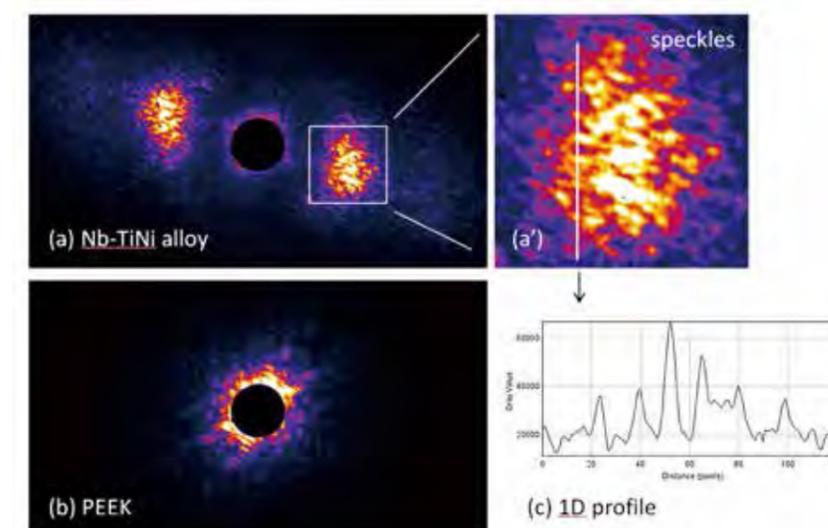


Figure 1. (a) A typical SAXS pattern from Nb-TiNi alloy. (a') Speckles can be clearly observed. (b) A typical scattering pattern from PEEK film (without sample). (c) A one dimensional profile obtained from (a').

### 【参考文献】

- 1) K. Hashi, K. Ishikawa, T. Matsuda, K. Aoki, *J. Alloys Compds* **368**, 215 (2004).
- 2) M. D. Abramoff, P. J. Magelhaes, and S. J. Ram, *Biophotonics Int.* **11**, 36 (2004).

2017A7203、2017B7255

BL03XU

## 極薄 PHB 膜の結晶成長と配向状態

関西学院大学理工学部  
Khasanah・尾崎幸洋・高橋功

### 1. 緒言

生分解性高分子の応用の範囲を広げることは資源・環境に対する様々な問題の解決の一助となり得る行為である。生分解性、非生分解性を問わず高分子は薄膜や繊維状の形態で応用されることが多く、その際には必然的にメソスコピックなスケールにおける表面モルフォロジーや表面領域の分子レベルでの詳細かつ再現性のある構造制御の可否が問われることになる。PHB [Poly(3-hydroxybutyrate)] は研究例の多い生分解性高分子であるが(Figure 1)、ガラス転移温度が室温以下( $\sim 0^\circ\text{C}$ )であるために室温領域における結晶化度の制御が特に容易でなく、応用の範囲を狭めてきた理由のひとつとされている。我々のグループでは放射光を用いた PHB やその共重合体、他の生分解性高分子とのポリマーブレンド薄膜中の結晶の成長や融解時の観察を行うことで、多形や準安定相など結晶化に際してバルク試料とは異なる振る舞いを示すことを明らかにしてきた<sup>1)</sup>。結晶性高分子を薄膜化した場合、結晶化度に加えて基板・表面に対する結晶の配向性が膜の物理特性に大きな影響を与える因子として登場する。PHB 薄膜中の結晶の配向性についても我々のグループで調査し、報告を行ってきた<sup>2)</sup>。X線の入射角を変えながらの微入射広角X線回折(GI-WAXD)や赤外反射吸収分光(IR-RAS)を用いた測定より、1)室温付近では膜の表面領域で *a-c* 面を面内に配した edge-on ラメラ型の配向を有する微結晶が優先的に成長する；2)室温以上かつ融点以下の温度領域では基板と高分子の界面領域にて *a-b* 面が面内配向した flat-on ラメラ型の結晶が形成される、ということが判っている。今回の研究ではこれまで主に観察してきた 50 nm 前後の膜厚の試料よりも十分に薄い、膜厚 5 nm 程度の超薄膜に対して結晶化度や配向性の調査を行った。

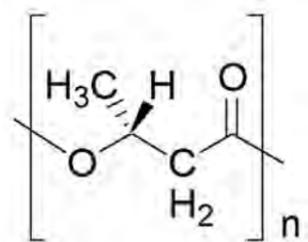


Figure 1. Chemical structures of poly(3-hydroxybutyrate) (PHB).

### 2. 実験

PHB はシグマアルドリッチジャパンより購入した。クロロホルムを溶媒とした PHB 溶液を表面が自然酸化膜で覆われた Si(100) ウェハ上にて回転速度 4,000 rpm で 45 秒スピコートすることで 4 nm から 100 nm 厚さの薄膜を作製した。dewet の有無などの膜の均一性、膜厚や膜の平均電子密度、表面ラフネス等の評価は X 線反射率[SmartLab(リガク)]と AFM [SPM-9700(島津製作所)]を用いて行った。GI-WAXD の測定は SPring-8、BL03XU、第1ハッチ(波長 0.1 nm)で行った。

### 3. 結果と考察

Figure 2 に膜形成後に  $120^\circ\text{C}$  まで昇温後保持し、結晶化させた約 50 nm 厚さの試料の GI-WAXD の例を示す。入射角は使用した X 線の全反射の臨界角の 1.3 倍であるため表面のみならず膜の内部(バルク領域)にも X 線は侵入しているものと期待される。PHB 結晶の 020 反射が図の鉛直方向(out-of-plane 方向)と水平方向(in-plane 方向)に認められる。これより PHB の微結晶の多くが膜中で選択配向していることが理解される。out-of-plane 方向の 020 反射は edge-on ラメラによるものであり、in-plane 方向の 020 反射は face-on ラメラに起因する。In-plane 020 反射に比して out-of-plane 020 反射の強度が強いことが判るが、さらに入射角を小さくしていくと強度比はさらに大きくなり、臨界角付近で in-plane 020 反射は消失してしまう。Edge-on ラメラが高分子の表面由来であると考えられる所以である。



Figure 2. GI-WAXD of a 50 nm-thick PHB film measured with angle of incidence =  $1.3\theta_c$ .

Figure 3 に Figure 2 と同様の条件で熱処理した膜厚 4 nm の超薄膜の GI-WAXD を示す。X 線の入射角等の測定条件も Figure 2 とほぼ同一であるが、膜の薄さを反映して回折強度が極端に弱いため、Figure 2 とは異なる階調を用いて描いてある(Figure 2 に比して Figure 3 の広角領域が“暗い”のは X 線の出射側の窓の大きさがより小さい高温チャンバーを用いたためであると考えられる)。図では In-plane 020 反射と 110 反射しか観測されていない為、この PHB 薄膜は完全に flat-on 配向しているものと判断される(Figure 2 における階調では認め難かった in-plane 110 反射が Figure 3 では明瞭に観察されている点に注意されたい)。拙速に結論を下すことは行うべきではないが、単純化してまとめを試みるならば、膜が厚い際には易動度の面で有利な表面領域で edge-on 配向した微結晶の成長が促進されていたのに対して、超薄膜では基板との相互作用により易動度が制限されてしまい、不均一核形成の面で有利な界面由来の flat-on 配向結晶の成長が勝ったということになるのかもしれない。ならば相互作用の異なる基板を用いた検証が今後の課題となるのであろう。



Figure 3. GI-WAXD of a 5 nm-thick PHB film measured with angle of incidence =  $1.3\theta_c$ .

### 【参考文献】

- 1) X. Sun, et al., *Macromolecules*, **45**, 2485 (2012); Khasanah, et al., *Polymer*, **75**, 141 (2015); Khasanah, et al., *RSC Advances*, **7**, 52651 (2017).
- 2) K. Mori, et al., *Macromolecules*, **41**, 1713 (2008); X. Sun, et al., *Polymer*, **52**, 3865 (2011); Khasanah, et al., *Macromolecules*, **49**, 4202 (2016).

2017A7204、2017B7256

BL03XU

## μビーム共鳴X線散乱を用いたキラルスメクチック液晶副次相の構造解析

京都大学  
高西陽一

### 1. 緒言

キラルスメクチック液晶の強誘電相と反強誘電相の間にはその拮抗によりいくつかの副次相と呼ばれる相が出現し、誘電および光学的測定などから、構造は隣接層間の傾き (clincity) による一種の超格子構造が推定され、隣接層間の synclincity [F], anticlincity [A] の比率  $q_T = [F] / ([F] + [A])$  を使って副次相は定義されている (Figure 1)。共鳴X線散乱測定は系の対称性を反映して通常のX線回折での禁制反射を出現させ、系の詳細な構造を解析できる方法であるが、これにより少なくとも3層周期構造 ( $q_T = 1/3$ ) と4層周期構造 ( $q_T = 1/2$ ) をもつ副次相に関しては、その構造の詳細が決定的となった。3,4層以外の周期構造を持った副次相の存在も以前から指摘されていたが、その構造を決定できないためになかなか認知されないのが現状である。

我々は最近、含臭素キラル液晶を合成し、別のキラルスメクチック液晶との2成分混合系について、μビーム共鳴X線散乱測定を行い、6層周期の副次相を発見した<sup>1)</sup>。今回更にSe含有キラル液晶の系で新たな長周期構造をもつ副次相を解析した結果を報告する<sup>2)</sup>。

### 2. 実験

含Seキラル液晶AS657とAS620 (Figure 2)を適当な濃度で混ぜ測定試料とした。偏光顕微鏡観察、誘電・電気光学測定などで副次相の存在、相転移温度を確認後、厚さ80 μmのITO付きガラス基板で作製したセル厚25 μmの片面ラビングサンドイッチセルに注入し、徐冷及び交流高電場印加により一様水平配向ドメイン試料を作成し、これに対しμビーム共鳴X線散乱測定を行った。測定はSPring-8、BL03XU、第2ハッチにて、試料のX線吸収測定を行ってSe原子の吸収端(共鳴エネルギー) 12.66 keVに入射X線のエネルギーを合わせ、層に平行な軸で試料を回転させ層間隔に対応する1次回折のブラッグ条件を満たす角度を見つけ、そこから共鳴反射のブラッグ条件を満たす角度に試料の回転角を調整して散乱測定を行った。ビームサイズは7ミクロン程度、検出器はPilatus 1 Mを用い、測定の露光時間は120-180 sec程度である。

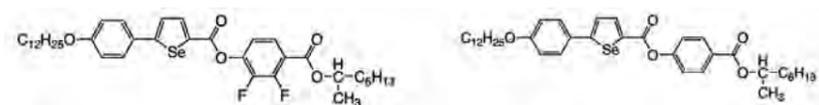


Figure 2. Chemical structures of Se containing liquid crystals.(left:AS657,right:AS620)

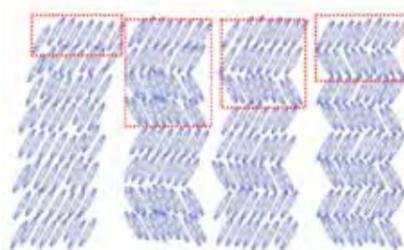


Figure 1. Molecular arrangement of (a) SmC\*, (b)SmC\*( $q_T=1/3$ ), (c)SmC\*( $q_T=1/2$ ) & (d)SmC\*

### 3. 結果と考察

質量比でAS657:AS620=8:2の液晶混合物での反強誘電SmCA\*( $q_T=0$ )相とフェリ誘電SmCA\*( $q_T=1/3$ )相の間を0.1℃おきに共鳴X線散乱測定を行い、1次元強度プロファイルにした結果をFigure 3に示す。 $Q_0$ を層間隔に対応する散乱ベクトル、 $l$ はその回折次数(整数)、 $v$ を超格子の周期とすると、計算から共鳴散乱ピークは $Q/Q_0 = l \pm m/v$ の位置に観測されることがわかっている( $m$ は $v$ 以下の整数)<sup>3)</sup>。SmCA\*( $q_T=0$ )とSmCA\*( $q_T=1/3$ )ではそれぞれ2層周期、3層周期構造を示す、 $Q/Q_0=1/2$ と $1/3, 2/3$ の共鳴散乱ピークが観測されている。そしてその間の0.1~0.2℃程度の温度範囲で $Q/Q_0=3/8$ と $5/8$ の位置に散乱ピークが観測されるようになる<sup>2)</sup>。この共鳴ピークはMHPOCBCとAS657の混合系でも同様にSmCA\*( $q_T=0$ )とSmCA\*( $q_T=1/3$ )の間に観測されているので、8層周期構造をもつ副次相SmCA\*( $q_T=1/4$ )は普遍的に存在するといつてよいと思われる。

さらに高温側のSmCA\*( $q_T=1/3$ )からSmCA\*( $q_T=1/2$ )にかけて、測定した1次元共鳴X線散乱強度プロファイルをFigure 4に示す。SmCA\*( $q_T=1/2$ )相では $Q/Q_0=1/4$ と $3/4$ に共鳴散乱ピークが観測されるが、SmCA\*( $q_T=1/3$ )からSmCA\*( $q_T=1/2$ )の間約0.2℃にわたって、図中央のような共鳴散乱ピーク位置の異なる温度域が観測された<sup>2)</sup>。そのピーク位置は $Q/Q_0=3/10$ と $7/10$ にあたることから、10層構造を持つ相でSmCA\*( $q_T=2/5$ )であることが示唆される。強度比から分子配列構造をある程度特定することができ<sup>4)</sup>、更に光学測定と組み合わせて分子配列構造まで決定することができた(構造については文献<sup>2)</sup>を参照)。

### 【参考文献】

- 1) Y. Takanishi et al., *Phys. Rev. E (rapid comm.)* **81**, 011701 (2013).
- 2) Z. Feng et al., *Phys. Rev. E* **96**, 012701 (2017).
- 3) P. Mach et al., *Phys. Rev. Lett.* **81**, 1015 (1998).
- 4) M.A. Osipov and M.V. Gorkunov, *Liq. Cryst.* **33**, 1133 (2006).

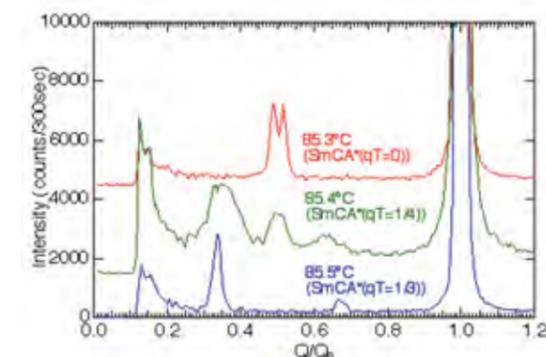


Figure.3 RXS intensity profiles along layer normal as a function of the normalized scattering vector ( $Q/Q_0$  where  $Q_0 = 2\pi/d$  and  $d$  is a layer spacing) in SmCA\*( $q_T=0, 1/4$  and  $1/3$ ) of AS657 mixed with 20 wt% AS620.

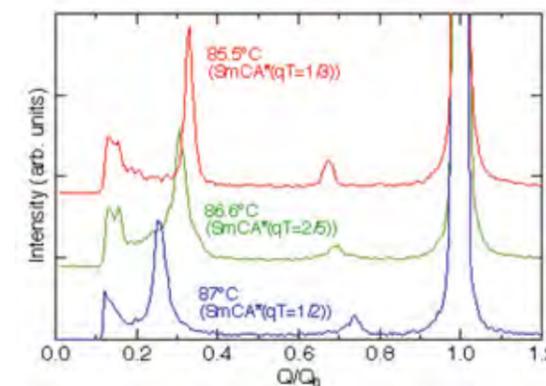


Figure.4 RXS intensity profiles along layer normal in SmCA\*( $q_T=1/3, 2/5, 1/2$ ) of AS657 mixed with 20 wt% AS620.

2017A7204、2017B7256

BL03XU

## 有機ダブルシェル修飾 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ナノ粒子の精密合成による自己組織構造形成と磁気特性評価

東北大学<sup>1</sup>・京都大学<sup>2</sup>・キヤノン(株)<sup>3</sup>  
蟹江澄志<sup>1</sup>・高西陽一<sup>2</sup>・山川秀充<sup>3</sup>・向出大平<sup>3</sup>・高田一広<sup>3</sup>

### 1. 緒言

無機ナノ粒子の精密配列制御は、新たな機能の発現や粒子自身の特性制御に繋がる。すなわち、ナノ粒子からなる自己組織構造の動的な制御は、ナノ粒子の機能や特性の動的な制御を可能とする。液晶性を有する dendron は、動的に自己組織構造



Figure 1. A schematic illustration to obtain organic-inorganic hybrid dendrimer with a  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  magnetic NP core.

が変化する代表的な有機材料である (Figure 1左)。これまでの研究により、ナノ粒子表面への液晶性 dendron の精密修飾は、ナノ粒子への自己組織構造付与、さらにはナノ粒子配列構造の動的な制御が可能であることが見出されている<sup>1),2)</sup>。そこで本研究では、 $\text{Fe}_3\text{O}_4$  磁性ナノ粒子に着目し、その自己組織構造制御による磁気特性制御を試みた。

### 2. 実験

コアとなる  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  ナノ粒子の合成は、オレイン酸とオレイルアミン存在下、錯体熱分解法により行った。ついで、配位子交換により、粒子表面のオレイン酸とオレイルアミンをホスホン酸へと変換した。この際、ホスホン酸配位子として、Dodecylphosphonic Acid (DPA) と、COOH 基末端を持つ (PHDA) を使用した。具体的には、DPA と PHDA の混合モル比を変えつつオレイル基修飾  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  ナノ粒子の分散液に加え、75 °C で攪拌することで配位子をホスホン酸へと変換した。続いて、アミノ基を有する dendron とホスホン酸修飾  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  ナノ粒子を水/THF 混合液に加え、水系での縮合剤存在下、室温で攪拌し、アミド結合により dendron 修飾を行った。これにより内層をホスホン酸、外層を dendron としたダブルシェル構造の  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  粒子を得た。さらに dendron 修飾密度の調整として、DPA と PHDA の混合モル比を変えて、粒子表面の COOH 基導入量を調節した。これにより dendron 層の密度を調整し、自発的に規則配列が形成される条件探索を行った。得られた有機無機ハイブリッド dendrimer のナノ組織構造解析は、SPRING-8、BL03XU、第2ハッチでの放射光小角 X 線散乱 (SR-SAXS) 測定により評価した。この際、X 線波長は 0.15 nm とした。また、配列構造と磁気特性との相関については、零磁場冷却 (ZFC) と磁場中冷却 (FC) における粒子の磁化率を Quantum Design 6700 により測定し、配位子および粒子間距離が磁気特性に及ぼす影響を調査した。

### 3. 結果と考察

得られたホスホン酸修飾前の  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  粒子、ホスホン酸修飾、および dendron 修飾粒子の TEM 像を Figure 2 に示す。 $\text{Fe}_3\text{O}_4$  ナノ粒子の粒径は  $7.1 \pm 0.4$  nm であった。TEM 像より、dendron 修飾粒子では、ヘキサゴナル配列が確認された。粒子間距離を算出するとホスホン酸修飾粒子では  $9.0 \pm 0.8$  nm、dendron 修飾粒子では  $11.6 \pm 1.5$  nm となり、配位子による粒子間距離の拡大が確認された。続いて、DPA と PHDA の仕込みモル比を変化させて、dendron の修飾密度を調節した。Figure 3 に各サンプル名及びホスホン酸の仕込み比と、その TEM 像を示す。PHDA が COOH 基を有するため、F1 から F4 の順に COOH 基密度が高くなる。評価として、TEM 像における二次元的な規則配列の観察を行った。その結果、最も規則的な二次元配列が得られる仕込み比は、F2 の DPA : PHDA = 4 : 1 であることがわかった。TG 測定により、1 粒子あたりの dendron 結合分子は F2, F3, F4 でそれぞれ 84, 122, 106 分子であると算出

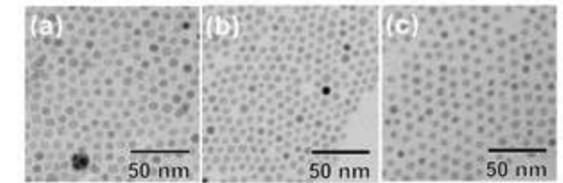


Figure 2. TEM images of  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  NPs after (a): preparation; (b): phosphoric acid modification; (c): dendron modification.

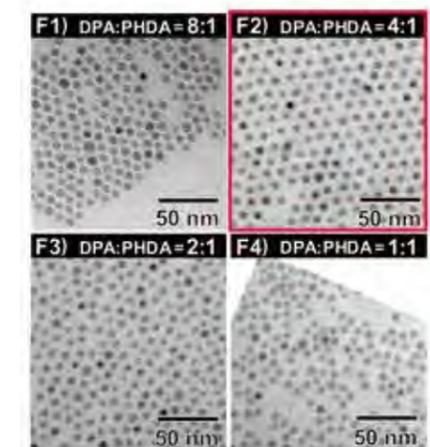


Figure 3. TEM images of dendron-modified  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  NPs by change in the modification amount of dendrons.

された。以上より、ナノ粒子の規則配列には適切な有機層の修飾密度が必要であるとわかった。また、ヘキサゴナル配列した F2 について SR-SAXS 測定を行ったところ、bcc 構造の形成に伴う散乱と帰属されるパターンが得られた。今後、さらなる解析を進めることで、詳細な帰属を行う予定である。続いて、ZFC および FC における磁化率を測定し、各粒子のブロッキング温度 ( $T_B$ ) を求めた。 $T_B$  とは、超常磁性状態において熱攪拌により回転した磁気モーメントが、冷却によって固定化され強磁性体に変化する温度である。測定の結果、各粒子の  $T_B$  は、 $\text{Fe}_3\text{O}_4$  ナノ粒子で 28 K、カルボキシル基修飾粒子で 16 K、dendron 修飾粒子で 8 K とわかった。この結果より、粒子間距離が広くかつ規則的に配列した粒子ほど  $T_B$  が低くなるとわかった。考察として、粒子間距離が広がるほど周囲の粒子から受ける磁気的な相互作用が減少し、磁気モーメントの自由度が増すため、回転を止めるためにより低い温度を要したと考えられる。結果として、合成した  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  ナノ粒子は 2 nm 程度の粒子間距離の変化で  $T_B$  が変化するとわかった。

### 4. まとめ

ホスホン酸を内層としたダブルシェル構造の dendron 修飾粒子の合成を達成した。dendron の修飾密度は規則配列の形成に重要であることがわかり、最適な修飾密度が得ら

れた。また、数nmの粒子間距離の違いで粒子の磁気特性が変化できるとわかった。

#### 【参考文献】

- 1) K. Kanie, M. Matsubara, X. Zheng, F. Liu, G. Ungar, H. Nakamura, A. Muramatsu, *J. Am. Chem. Soc.*, **134**, 808 (2012).
- 2) M. Matsubara, W. Stevenson, J. Yabuki, X. Zeng, H. Dong, A. Muramatsu, G. Ungar, K. Kanie, *Chem*, **2**, 860-876 (2017).

2017A7205、2017B7257

BL03XU

## ポリビニルアルコールのモデル塗工過程の その場観察手法の構築

(株)クラレ  
浅田光則・津村佳弘

### 1. 緒言

ポリビニルアルコールには接着・粘着剤やコーティング剤、偏光板、セメント補強用繊維などの多くの用途がある。一般的にポリビニルアルコールは水に溶解させたのちにコーティングや乾式での塗工、乾式・湿式での紡糸などの方法で成形されている。成形物に要求される物性は用途によって異なるが、水が除去される過程でのポリビニルアルコールの高次構造形成が物性を決めるため、いかにそれをコントロールできるかが製品差別化の鍵となる。われわれはポリビニルアルコール水溶液を塗工する過程での結晶化や積層ラメラ構造形成などの高次構造発展を調べるため、モデル塗工のその場観察の手法開発を検討してきた。温度や湿度などの乾燥条件の違いが構造形成に及ぼす影響を明確にすることが目的である。また水分率と構造形成の関係を把握することも狙いとす。これら知見は生産条件の適正化やトラブル発生時の解決策提示に重要な役割を果たす。

これまでに市販のX線回折装置で可能なX線-DSC同時測定法を利用し、ポリビニルアルコール水溶液の乾燥過程の広角X線回折(WAXD)測定を実施してきた。しかし当該方法では、①試料を薄膜状態にできないことから乾燥ムラ(水分率のムラ)が顕著であること、②水分率の同時測定ができないこと、③線源の輝度の制限によって小角X線散乱(SAXS)測定が難しいこと、などの課題を抱えていた。そこで放射光の特長(自由度の高い実験系、高輝度線源)を活用し、モデル塗工の高精度その場観察の手法開発を行った。

### 2. 実験

#### 2-1. 試料の作製

完全鹸化したポリビニルアルコールを使用した。3 wt%の水溶液を調製し、2インチのシリコン基板に溶液をスピんキャストして測定に供した。

#### 2-2. 装置セットアップ

SPring-8のBL03XUにて、Figure 1に示すように、斜入射広角X線回折(GIWAXD)/小角X線散乱(GISAXS)/分光エリプソメトリーの同時測定を実施した。X線波長を0.1 nmとし、GIWAXD測定にはフラットパネルディスプレイ検出器を、GISAXS測定にはイメージンテンシファイア付きCCD検出器を使用した。カメラ距離はそれぞれ、およそ100 mmと1800 mmとした。飽和水蒸気法で湿度を制御する方式の調湿チャンバを使用し、乾燥中の温度と湿度を制御した。X線入射方向と垂直方向にはエリプソメーターを設置し、乾燥中の試料の膜厚を計測することで水分率を見積もった。

### 2-3. その場観察

測定の流れを以下説明する。まず実験ハッチ外にてスピナーに設置したシリコン基板の表面が隠れる程度にポリビニルアルコール水溶液を室温にて基板に垂らし、1500 rpmの回転速度で5秒間ステージを回転させ薄膜状態の試料を作製した。水溶液は完全に乾燥せず基板に広がっただけの状態であった。なお乾燥後の薄膜の厚みはほぼ面内で均一であることを確認した。この試料をあらかじめ20-50℃に設定したチャンバに素早く移した。即座に各温度の飽和水蒸気量を含むヘリウムガスをチャンバ内に循環させ(2 L/minの流量)、試料の乾燥を大幅に抑制した。そして試料の光学位置合わせをおこない、X線が試料を透過してシリコン基板表面で全反射する角度(0.12°)に設定した。その後水分を含まないヘリウムガスに循環を切り替え、基板上的水溶液を乾燥させる過程をその場観察した。

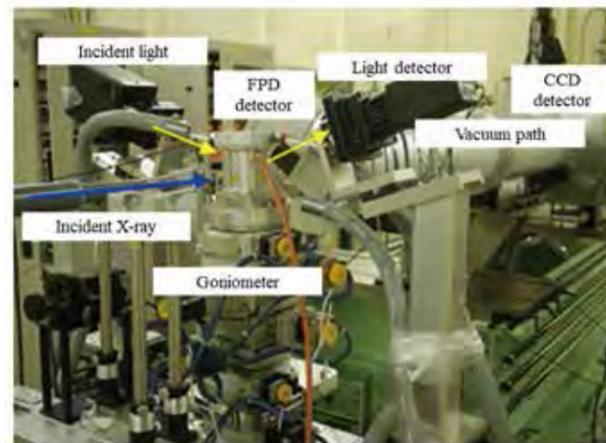


Figure 1. The developed humidity controlled heating stage for in-situ simultaneous GIWAXD/GISAXS/ellipsometry measurement.

### 3. 結果と考察

乾燥温度を30℃としたとき、乾燥後の膜厚をもとに算出した測定開始直後の水溶液の水分率はおよそ40 vol%であった。WAXDプロファイルから計算したみかけの結晶化度はすでに20 wt%であり、光学位置調整中の乾燥で結晶化が起こっていた。水を含まないガスに切り替えると、最初の1 minで水分率は一気に減少していき、3 min後には水分率が5 vol%にまで減少して一定となった。この過程において、みかけの結晶化度は30 wt%まで増えていた。この状態からさらにガスの流量を8倍に増やすと、水分率は1 vol%以下まで減り、みかけの結晶化度は35 wt%に増大した。このように水分率と高次構造を精確に紐づけ可能な測定システムを構築できることを確認した。

しかしながら当該手法には次の2つの問題があることがわかった。1つは50℃以上では試料が光学位置合わせ中に乾燥してしまった。チャンバ内で水溶液を基板に展開するような工夫が必要である。2つめとしては、乾燥過程において理想的な光学位置条件を維持できなかったことが挙げられる。そのため取得したWAXD/SAXSプロファイルの定量的な解析が一部の測定では困難であった。乾燥に伴う大きな膜厚変化が理由であり、さらなる工夫と条件の最適化が課題である。

2017A7205、2017B7257

BL03XU

## セルロースマイクロ繊維の高分子マトリックス中における凝集構造と粘弾性特性

三重大院工<sup>1</sup>・(株)クラレ<sup>2</sup>  
鈴木秀至<sup>1</sup>・鳥飼直也<sup>1</sup>・浅田光則<sup>2</sup>

### 1. 緒言

高分子中に固体粒子を分散させた高分子コンポジットは、粒子の分散状態や凝集によって材料の機械的強度などの物性が大きく向上する。これまでシリカやカーボンブラックなどを用いた高分子コンポジットの研究が数多くなされてきたが、アスペクト比の高いマイクロ繊維を分散質とした研究は限られている。

本研究では、低置換度ヒドロキシプロピルセルロース(L-HPC)の湿式高压分散により得られるマイクロ繊維を分散質、ポリスチレン(PS)溶液を分散媒とするサスペンションから溶媒キャストで得た高分子コンポジットのレオロジー特性を動的粘弾性測定、高分子コンポジット中のセルロースマイクロ繊維の凝集構造を超小角および小角X線散乱(USAXSおよびSAXS)を用いて調べた。

### 2. 実験

マトリックスにはPolymer Source社より購入した、分子量 $M_n$ が $100 \times 10^3$  ( $M_w/M_n = 1.06$ )のPSを用いた。また平均分子量が $120 \times 10^3$ 、モル置換度が0.26のL-HPC(信越化学工業)を高压印加により水に分散させることで、マイクロ繊維を得た。純水100 mlあたりL-HPCを0.9 g秤量し、高速脱泡機で攪拌後、湿式微粒化装置(吉田機械興業)により200 MPaの高压を2~20回印加した。L-HPCサスペンションの分散媒を水からTHFに溶媒置換した。マトリックスPSに対して15wt%のL-HPCを混合したL-HPCのTHFサスペンションから溶媒キャスト法により得られたフィルム状試料を真空下150℃で24時間の熱処理を施し、厚さ1 mm、8 mmφのディスク状に成型して動的粘弾性測定に用いた。動的粘弾性測定は、レオメータMCR302(Anton Paar社)を用いて貯蔵弾性率 $G'$ 及び、損失弾性率 $G''$ の角周波数依存性を評価した。測定は8 mmφのParallel-Plateを用い、150℃において、ひずみ0.1%、周波数0.1-100 rad/sの条件で行った。USAXS、SAXS測定は、SPring-8、BL03XU、第2ハッチで実施した。USAXSについてはカメラ長約8 m、波長0.2 nm、SAXSについてはカメラ長約2 m、波長0.1 nmの条件で測定を行った。

### 3. 結果と考察

Figure 1にL-HPC/PSコンポジットについて、高压の印加回数による $G'$ および $G''$ の周波数依存性を示す。L-HPCを添加することでPS単体に比べて $G'$ 、 $G''$ ともに増加した。また、高压を印加する回数が少ない方が $G'$ 、 $G''$ ともに高い値を示した。これは、高压の印加回数が少ないと、L-HPCマイクロ繊維自体のサイズが大きいことに伴い、PS中で形成

されるマイクロ繊維の凝集体も大きくなるためと考えられる。

USAXS、SAXS測定で得られた二次元散乱パターンを円環平均することで、散乱強度 $I(q)$ プロファイルが散乱ベクトル $q$ の関数として得た。THFを分散媒として調製されたL-HPC/PSコンポジットの動的粘弾性測定後のUSAXS/SAXSプロファイルをFigure 2に示す。高圧の印加回数が少ない場合には、 $q$ が低い領域における散乱強度の立ち上がり大きいことから、サイズの大きな凝集体が多いことが示唆された。いずれのプロファイルにも棒状粒子の形状由来する $q^{-1}$ の依存性<sup>1)</sup>が見られないことから、Beaucageの統一式<sup>2),3)</sup>を用いて、それぞれの $I(q)$ プロファイルの $q$ 依存性からマイクロ繊維凝集体の質量フラクタル次元 $D_m$ および、表面フラクタル次元 $D_s$ を評価した。 $D_m$ は高圧の印加回数に依らず2.7-2.8の値を示し、一方の $D_s$ については高圧の印加回数に伴い2.6から2.9まで増加した。このことから、PS中でのマイクロ繊維の凝集状態は、USAXSおよびSAXSで観測されるnm領域では、高圧の印加回数に依存しないことが示唆された。

### 【参考文献】

- 1) B. J. Bauer et al., *Macromolecules*, **39**, 2637 (2006).
- 2) G. Beaucage, *J. Appl. Cryst.*, **28**, 717 (1995).
- 3) T. Chatterjee et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **130**, 6934 (2008).

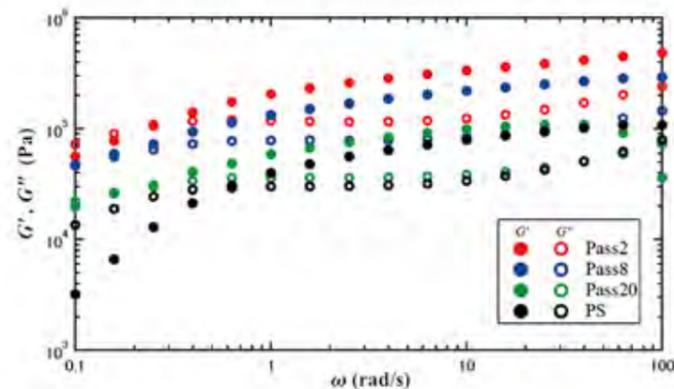


Figure 1. The angular frequency dependence of  $G'$  and  $G''$  for the L-HPC/PS composites at 150 °C.

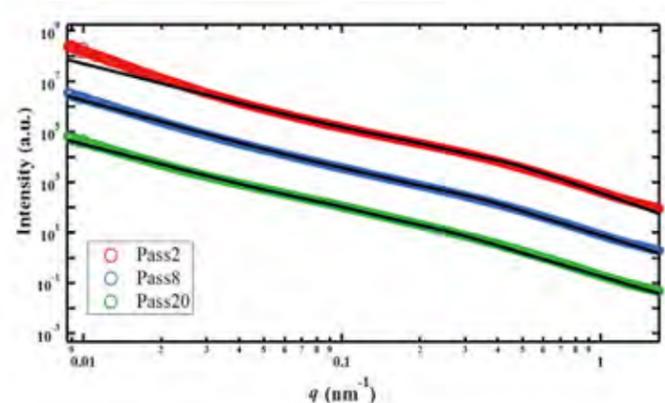


Figure 2. The connected USAXS and SAXS profiles for PS composites with L-HPC prepared using THF as a dispersion medium. Each profile is vertically shifted for clarity. The solid lines are the fitting results using the unified equation of Beaucage.

2017A7206、2017B7258

BL03XU

## 銀ナノワイヤの径の測長と樹脂・ゲル中での配向解析

昭和電工(株)<sup>1</sup>・東京工業大学<sup>2</sup>  
宮村泰直<sup>1</sup>・門脇靖<sup>1</sup>・戸木田雅利<sup>2</sup>

### 1. 緒言

銀ナノワイヤ(AgNW)は直径 $2R$ が数十nm、長さ $L$ はその1000倍という高いアスペクト比を有する棒状粒子である。分散状態で可視光に対して透明であり、かつ高い導電性を有することから透明電極に用いられる。AgNWの形態は、透過型電子顕微鏡(TEM)像で多数のAgNWの $2R$ を計測して求めた平均値 $\langle 2R \rangle$ とその標準偏差 $\sigma$ で評価される。一方、小角X線散乱(SAXS)法では、 $\langle 2R \rangle$ と $\sigma$ を迅速かつ簡便に評価できる。軸比が十分大きな半径 $R$ の棒状粒子の形状因子 $P(q)$ は $qR = 3.83, 7.02, 10.17 \dots$ となる散乱ベクトル $q$ で極小になる<sup>1)</sup>。したがってAgNWが分散した試料の散乱強度が極小となる $q$ から $\langle 2R \rangle$ が求められる。 $\sigma$ は、 $\sigma$ を考慮して計算した散乱強度と散乱プロファイルとの比較で求められる。本研究では、AgNW分散液のSAXS強度プロファイル解析でAgNWの $\langle 2R \rangle$ と $\sigma$ を決定した。

さらに、AgNWを樹脂およびゲル中に分散させたAgNW樹脂コンポジットフィルム(AgNW-PCF)およびAgNW分散アクアゲル(AgNW-AG)についても検討した。AgNWを分散、延伸や射出で配向させたソフトマターは、導電異方性、光学異方性透明材料への応用が期待される。二次元SAXSパターンの散乱強度の方位角分布より延伸・射出によるAgNWの配向を定量的に評価した。

### 2. 実験

太径AgNW (TEM:  $\langle 2R \rangle = 28$  nm、 $\sigma = 9.2$  %、平均長さ $26 \mu\text{m}$ 、Figure 1a)および細径AgNW (TEM:  $\langle 2R \rangle = 20$  nm、 $\sigma = 5.9$  %、平均長さ $20 \mu\text{m}$ 、Figure 1b)の500 ppmメタノール分散液を、ガラスニードルを用いて内径2 mmのキャピラリー中に注入しSAXS試料とした。また、これらのAgNW分散液をグリッド上にキャスト・乾燥させた試料を日立HF-2200透過型電子顕微鏡で観察した。

AgNW-PCFは太径AgNWの0.2 wt%水分散液を用いて0.1 wt%AgNW/5 wt%ポリビニルアルコール水分散液を調製、キャスト・乾燥して調製した。球状AgNW-AGは、太径AgNWの0.2 wt%水分散液を用いて調製した0.1 wt%AgNW/0.5 wt%アルギン酸ナトリウム(AlgNa)水溶液を10 wt%CaCl<sub>2</sub>水溶液中に滴下して得た。線状AgNW-AGは0.1 wt%AgNW/0.5 wt%AlgNa水溶液をシリンジで速度0.1 mL/sでCaCl<sub>2</sub>水溶液中に射出して得た。

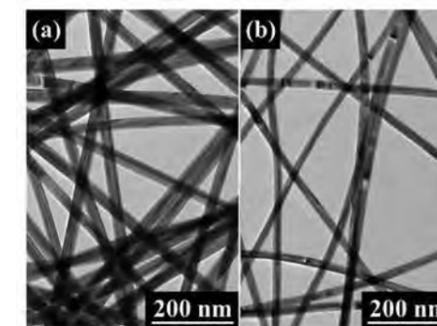


Figure 1. TEM micrographs of (a) thick and (b) thin AgNWs.

SAXS プロファイルはBL03XU 第2ハッチにてX線波長0.1 nm、カメラ長2.3 m、検出器にPILATUS 3 1Mを用いて測定した。AgNW-PCFおよびAgNW-AGは、 $q = 0.3 \text{ nm}^{-1}$ の散乱極大の方位角強度分布( $I(\beta)$ )からAgNW長軸の配向秩序パラメータ $S$ を求めた<sup>2)</sup>。散乱が極大となる方位角 $\beta$ (延伸・射出方向と垂直)を $0^\circ$ とし、 $\beta = 90^\circ$ の散乱強度曲線で決定したバックグラウンドを差し引いた<sup>1),2)</sup>。

### 3. 結果と考察

AgNW分散液のSAXSプロファイルをFigure 2に丸印で示す。太径AgNWのSAXS強度は $q = 0.25, 0.47, 0.68 \text{ nm}^{-1}$ で極小となった(Figure 2青丸)。これらの極小位置は、 $2R = 30 \text{ nm}$ 、 $L = 10 \mu\text{m}$ の棒状散乱体の $P(q)$ (Figure 2青線)

$$P(q) = 4 \int_0^1 \left( \frac{J_1(qR\sqrt{1-x^2})}{qR\sqrt{1-x^2}} \right)^2 \left( \frac{\sin(qLx/2)}{qLx/2} \right)^2 dx \quad (1)$$

( $J_1$ は1次のベッセル関数)の極小位置と合致した。細径AgNWのSAXS強度は $q = 0.35, 0.64, 0.92 \text{ nm}^{-1}$ で極小となった(Figure 2赤丸)。これら極小位置は、 $2R = 22 \text{ nm}$ 、 $L = 10 \mu\text{m}$ の棒状粒子の $P(q)$ の極小位置(Figure 2赤線)と一致している。散乱曲線のフリンジは、 $P(q)$ より振幅が小さく、ブロードになっている。この特徴は、小角散乱シミュレーションソフトSasView<sup>3)</sup>で $\sigma = 10\%$ として計算した散乱プロファイルで再現された(Figure 2、ドット)。これら $2R$ 、 $\sigma$ の値はTEMの結果と一致した。

AgNW-PCFの2次元SAXSパターンと $I(\beta)$ をFigure 3aに示す。樹脂中のAgNWは $S = 0.29$ で配向していた。分散液では $S = 0.05$ と等方的であったことから、乾燥過程でAgNWが自発的に配向したと考えられる。この試料を飽和ほう砂水溶液に含浸しAgNWの配向方向に150%延伸するとAgNWの $S$ は0.50に増加した(Figure 3b)。

球状AgNW-AG中のAgNWの $S$ は0.07であり、ほぼ等方的であった。一方、線状AgNW-AG中のAgNWはゲル長軸方向に配向、その $S$ は0.24であった。射出時のせん断でAgNWが配向したと考えられる。

#### 【参考文献】

- 1) A. Guinier and G. Fournet: *Small Angle Scattering of X-rays*, Wiley, New York, 19 (1955).
- 2) J. J. Hermans *et al.*, *Recl. Trav. Chim. Pays-B.*, **7**, 427 (1946).
- 3) <http://www.sasview.org/>

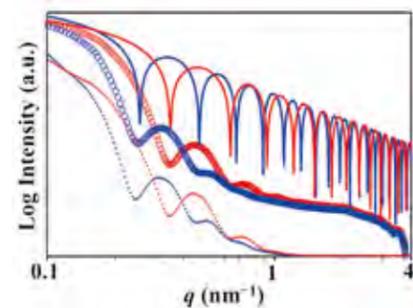


Figure 2. SAXS profile (open circles) of (blue) thick and (red) thin AgNWs. Solid lines show  $P(q)$  of thin rods with  $2R = 30 \text{ nm}$  and  $L = 10 \mu\text{m}$  (blue) and with  $2R = 22 \text{ nm}$  and  $L = 10 \mu\text{m}$  (red). Dots show SAXS profile calculated with assuming  $\sigma = 10\%$ .

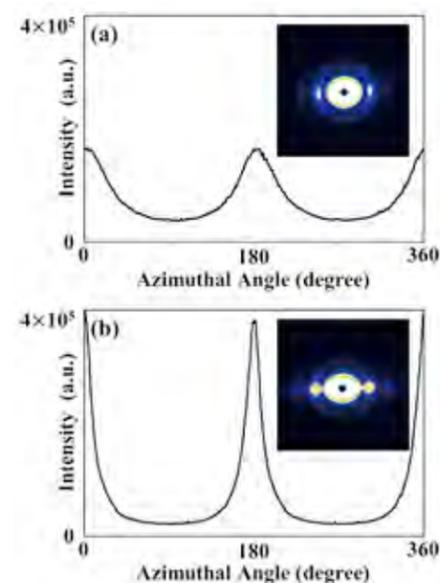


Figure 3. Azimuthal scattering intensity distribution of SAXS patterns measured for AgNW-PCFs (a) as prepared and (b) after stretching treatment. (Inset: corresponding 2D SAXS patterns)

2017A7207、2017B7259

BL03XU

## 液晶高分子成形体の多層構造(スキン-コア構造)に関する研究

住友化学(株)<sup>1</sup>・東京大学<sup>2</sup>  
西田理彦<sup>1</sup>・松見志乃<sup>1</sup>・雨宮慶幸<sup>2</sup>

### 1. 緒言

サーモトロピック液晶高分子(LCP)は、電子・電気機器分野を中心に自動車用途など広く適用可能なエンジニアリングプラスチックとして知られている<sup>1)</sup>。種々の用途に使用されるLCPの成形体は、内部で高分子の配向度の違いに基づき多層構造(スキン-コア構造)を構成すると一般に言われている。LCP成形体の多層構造は成形体の強度、流動性、成形収縮性、ウェルド強度などの諸物性に大きく影響を与えられている。しかし、諸物性と多層構造の間の関係を系統的に調べた研究は十分にはなされていない。多層構造と物性の関係性を明らかにし、得られた結果をもとに優れた物性を示すLCP材料の開発に役立つ知見が得られることが期待できる。

そこで、本研究では $\mu$ ビームX線広角散乱法( $\mu$ -WAXS)をLCP成形体に適用し、高位置分解能で膜厚方向の構造変化を調べる研究を開始した。(1) LCPに $\mu$ ビームX線散乱法を適用した際の照射損傷の影響の確認、(2)コア部とスキン部での配向度の違い(多層構造の確認)、(3)フィラー添加によるLCPの配向分布の変化について報告する。

### 2. 実験

試料は当社製液晶高分子Aを用いた。膜厚1 mmの射出成形体を使用し、流動方向と厚み方向に平行な面に試料厚み100  $\mu\text{m}$ で短冊状に切り出し $\mu$ ビーム用の試験片とした。 $\mu$ -WAXS測定はFSBL第2ハッチで行った。フレネルゾーンプレート(FZP)で1  $\mu\text{m}\phi$ に集光した $\mu$ ビームX線(波長1.31  $\text{\AA}$ )を用いた。X線による試料の照射損傷を低減させるためにヘリウム雰囲気下にて測定した。 $\mu$ ビームの試料位置はビームライン設置の偏光顕微鏡により決定した。膜厚方向に10  $\mu\text{m}$ 間隔で $\mu$ ビームをスキャンして $\mu$ -WAXS測定を実施した。2次元X線検出器は以下の研究(1)(2)はFPD、研究(3)はPILATUSを用いて行った。

LCPは広角散乱において、 $q = 14.4 \text{ nm}^{-1}$ において流動方向に垂直な方向に回折ピークを示す。このピークは、射出成形による流動方向に平行方向に配向したLCPに起因することが知られている<sup>2)</sup>。配向評価には、広角散乱で得られたデータから $q = 14.4 \text{ nm}^{-1}$ での方位角強度分布の半値幅から $(180 - \text{半値幅}) / 180 \times 100$ の式で算出される「配向度(Orientation degree)」を用いた。

### 3. 結果と考察

#### (1) LCPに $\mu$ ビームX線散乱法を適用した際の照射損傷の影響の確認

FZPを用いると単位面積あたりの照射エネルギー密度が高くなるため、照射損傷の影響

が懸念されたが、損傷が発生しない露光時間でも十分な統計精度で測定できることを確認できた。

### (2) 中心部と表面部での配向度の違い(多層構造の確認)

Figure 1(a)に示すように、液晶高分子Aは $q = 14.4 \text{ nm}^{-1}$ において流動方向に垂直な方向に回折ピークを示す。このピークは、射出成形により流動方向に平行に配向したLCPに起因することが知られている<sup>2)</sup>。LCPの配向度を調べるため $q = 14.4 \text{ nm}^{-1}$ における回折強度の方位角分布を調べた。10  $\mu\text{m}$ 間隔で方位角分布を並べ二次元強度分布図を作成したものをFigure 1(b)に示す。10  $\mu\text{m}$ 間隔で成形体の表面からの方位角分布を測定することができた。代表点として、①スキン層、②コア層の方位角分布をFigure 1(c)に示す。スキン層(①)のほうがコア層(②)よりも鋭い方位角強度分布を示した。すなわち、スキン層で高配向であることがわかった。

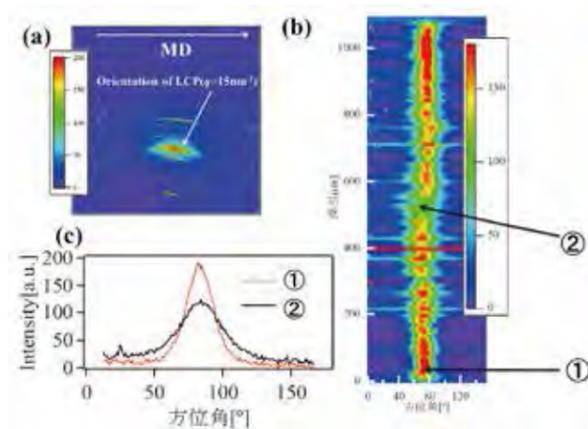


Figure 1. (a) 2D-WAXS pattern of LCP A (b) azimuthal scattering intensity profile of circular averaged scattering intensity of LCP. ① skin layer, ② core layer (c) Azimuthal scattering intensity of LCP. ① skin layer, ② core layer.

### (3) フィラー添加によるLCPの配向分布の変化

Figure 2にフィラー未含有LCPおよびLCPにフィラーとしてガラスファイバーを含有した厚み1.2 mmの射出成形体の膜厚方向の配向度分布を示す。最表面部を厚み0  $\mu\text{m}$ と定義した。フィラー添加前後の配向度分布を比較すると、フィラー添加により全体的に配向度が低下した。特に、樹脂中央部でフィラー添加後に配向度が大きく低下し配向が大きく乱されていることがわかった。

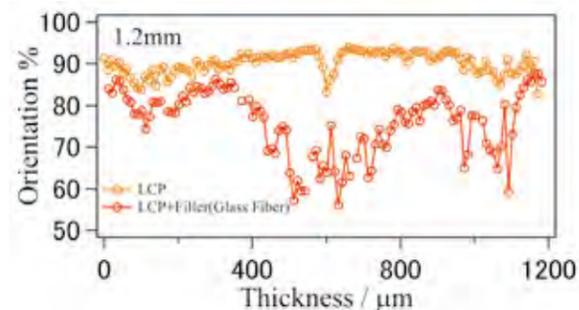


Figure 2. Distribution of the orientation degree of LCP and LCP filled with filler (glass fiber).

### 【参考文献】

- 1) 小出直之監修, 液晶ポリマーの開発技術 - 高性能・高機能化 -, CMC 出版(2004).
- 2) A. Romo-Urbe et.al, *Macromolecules*, **29**, 6246 (1996).

2017A7207、2017B7259

BL03XU

## ポリプロピレンの二軸延伸過程に関する検討

住友化学(株)<sup>1</sup>・東京大学<sup>2</sup>板東晃徳<sup>1</sup>・鈴木知也<sup>1</sup>・濱松浩<sup>1</sup>・雨宮慶幸<sup>2</sup>

### 1. 緒言

ポリプロピレン(PP)フィルムは食品包装や医療品、エレクトロニクス製品等、様々な分野で活用されている。PPフィルムの特性は無延伸、一軸延伸、二軸延伸など、加工方法に大きく左右されるため、それぞれの特性を活かした用途に利用されている。我々はこれまで一軸延伸過程の時分割放射光X線散乱法を活用して、キャパシタ向けPPフィルムやPP多孔質フィルムの高次構造形成メカニズム解析と加工条件の最適化の検討を行ってきた<sup>1,2)</sup>。今後さらにFSBLの適用範囲を広げるためには、二軸延伸など、様々な加工方法での観察ができることが望ましい。また、近年、新型検出器の導入により時間分解能も向上しているため、実機相当の延伸速度での観察が期待される。そこで、二軸延伸過程の時分割放射光X線散乱測定の実験を行った。

### 2. 実験

加熱二軸延伸ステージを用い、PP(膜厚:200  $\mu\text{m}$ )の二軸延伸過程の広角X線散乱(WAXS)により測定した。温度162 $^{\circ}\text{C}$ 、ひずみ速度0.33  $\text{s}^{-1}$ で等二軸延伸を行った。波長は0.06 nmとし、検出器はPilatus 1Mを用い、露光時間は0.9 s、露光間隔は1 sとした。

### 3. 結果と考察

等二軸延伸過程の各ひずみ( $\epsilon$ )での二次元WAXSパターンをFigure 1に示す。膜厚が薄くなることによる散乱強度の低下が観察された。等二軸延伸のため、WAXSパターンはほぼ等方的なパターンのまま強度のみ減衰した。PPの(110)面に対応する $q = 10 \text{ nm}^{-1}$ のピーク強度の変化をFigure 2に示す。特に延伸初期は強度の変化が大きく、より露光間隔を短くできた方が望ましい。

S/N比の推定から、実施可能な露光間隔の下限を推定した。まず、空気散乱のラインプロファイルのノイズの大きさを露光時間に対してフィッティングすることで、露光時間を短くした時のノイズの大きさを推定した。このノイズの大きさと、延伸前の(110)面に対応する $q = 10 \text{ nm}^{-1}$ のピーク強度からS/N比を算出した(Figure 3)。この結果から、延伸前のサンプルで露光間隔の下限は0.2 s程度と予想される。延伸に伴う膜厚減少を考慮すると現状のS/N比では不十分である。空気散乱のノイズの大きさは空気散乱の強度にも依存するため、露光間隔をより短くするためには空気散乱の低減が必要であることが分かった。今後、空気散乱の低減について検討を行う。

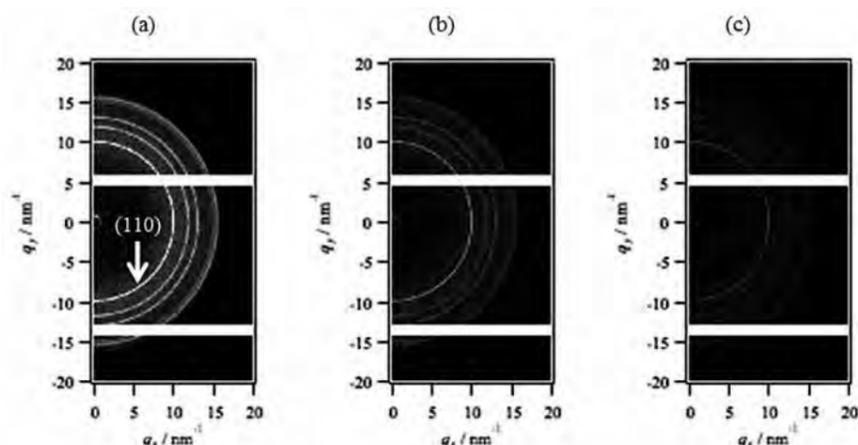


Figure 1. Two dimensional WAXS patterns during equi-biaxial extension at (a)  $\varepsilon = 0$ , (b)  $\varepsilon = 0.67$ , (c)  $\varepsilon = 1.3$ , where  $\varepsilon$  is strain.

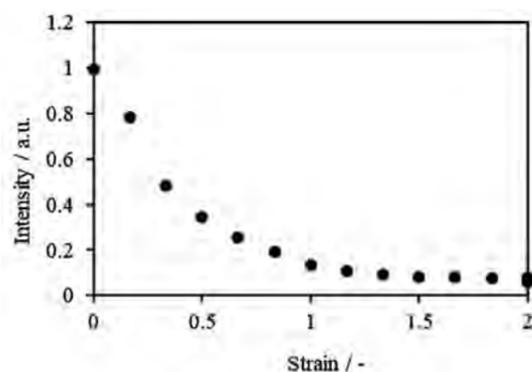


Figure 2. Scattering intensity at  $q = 10 \text{ nm}^{-1}$  corresponding to the reflection from (110) planes during equi-biaxial extension.

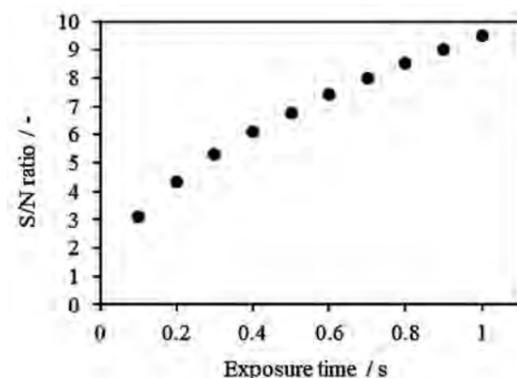


Figure 3. Estimated S/N ratio at  $q = 10 \text{ nm}^{-1}$  corresponding to the reflection from (110) planes before extension.

2017A7208、2017B7260

BL03XU

## X線光子相関分光法を用いたシリカ分散とダイナミクスの関係

住友ゴム工業(株)<sup>1</sup>・J-PARC<sup>2</sup>・JASRI<sup>3</sup>・東京大学<sup>4</sup>  
増井友美<sup>1</sup>・菊地龍弥<sup>1,2</sup>・間下亮<sup>1</sup>・岸本浩通<sup>1</sup>・増永啓康<sup>3</sup>・雨宮慶幸<sup>4</sup>

### 1. 緒言

タイヤゴム材料は10数種類以上の材料からなる複雑系であり、広い時間・空間スケールにわたり階層性を有している。我々は、ゴム内部に形成されたフィラーの時空間階層構造を解析し高性能タイヤゴムを開発するために2D-USAXS（二次元極小角X線散乱法）およびXPCS（X線光子相関分光法）を用いた研究を実施してきた<sup>1)~4)</sup>。これまでのXPCSの研究からシリカ配合ゴムで用いられるシランカップリング剤種によって、ゴム中でのシリカのダイナミクスが変化することを明らかにしている<sup>1)</sup>。ゴム中のシリカのダイナミクスはシランカップリング剤種だけでなくシランカップリング剤の反応量、シリカ分散の影響を受ける。したがって、それぞれの因子を系統的に変えた実験が、より複雑な実験系の解析を進めるための基盤となる。そこで本研究では、シリカ分散状態が同じでシランカップリング剤の反応量を変えた場合でのシリカのダイナミクスの変化を調査することを目的とした。

### 2. 実験

XPCS実験はSPring-8、BL03XU、第2ハッチで行った。実験セットアップをFigure 1に示す。X線エネルギーは8 keVとした。コヒーレントX線を形成するために、上流に直径約9  $\mu\text{m}$ のピンホールスリットを設置し、試料直前に直径約20  $\mu\text{m}$ のピンホールスリットを設置した。そして2組の回折コリメータにて寄生散乱を除去した。二次元X線検出器にはSOPHIASを用いた。

試料はシリカ充填スチレン・ブタジエンゴムを用いた。シリカ充填量は5 vol%であり、シランカップリング剤としてはビス(トリエトキシシリルプロピル)ジスルフィドを用いた。一般的なゴム練りでは、シランカップリング剤はシリカをゴム中に分散させる際の混練り時の温度上昇により反応する。本実験では、ゴム中にシリカを分散させながらもシランカップリング剤の反応を抑制するために、シランカップリング剤が反応しない温度40  $^{\circ}\text{C}$ でロール練りを用いてシート状ゴム試料を作製した。そしてシート状のゴム試料に対して150  $^{\circ}\text{C}$ で2、10、30分と熱プレスを行った。加硫剤等を含まないため、熱プレスによる架橋の影響なく

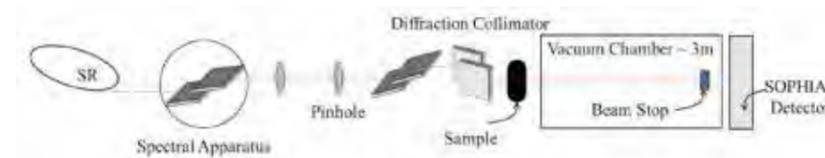


Figure 1. Schematic view of experimental setup.

### 【参考文献】

- 1) 桜井孝至, 山越静人, 渡邊堅二, 梅垣直哉, 住友化学, 17-26 (2012).
- 2) K. Matsui, N. Hosaka, K. Suzuki, Y. Shinohara, Y. Amemiya, *Polymer*, **70**, 215-221 (2015).

シランカップリング剤の反応量のみが異なる試料を準備できる点に本研究の特徴がある。またX線照射による試料損傷の影響を調べるために、XPCS実験で得られた二次元スペckル像を円環平均し、小角X線散乱曲線(SAXS)の変化を調べた。

### 3. 結果と考察

はじめに試料のX線照射による試料損傷の影響を調べるために、XPCS実験前後でのSAXS曲線の変化を調べた。その結果、Figure 2に示すようにlow- $q$ 側の散乱強度の増大が見られた。散乱強度の増大は、X線による試料損傷と考えられ、正確なXPCS測定ができていないことを示している。露光時間に対し、X線シャッターの開時間が長いことがその原因と考えられるため、X線シャッターとSOPHISAS検出器の同期を見直し、X線統計量を保ちながらXPCS測定中の照射線量を約60%にした条件で実験を実施した。その結果、Figure 3に示すようにlow- $q$ 側の散乱強度の増大が抑制され、測定終了後も測定前の散乱曲線が再現されることが確認できた。したがって、X線ダメージなくXPCS測定することが可能となった。

つぎに、SAXS測定により熱プレス時間違いでのシリカ分散を調べた。その結果、SAXS曲線が一致し(Figure 4)、プレス時間を変えてもシリカ分散が同等であることが確かめられた。

最適化した測定条件および分散同等の試料を用いてXPCS測定を行った。得られた二次元スペckル像から時間相関関数 $g^2(q, t)$ を得た。データ解析には伸長緩和関数(式1)を用い、最小二乗法によるフィッティングを行い緩和時間 $\tau$

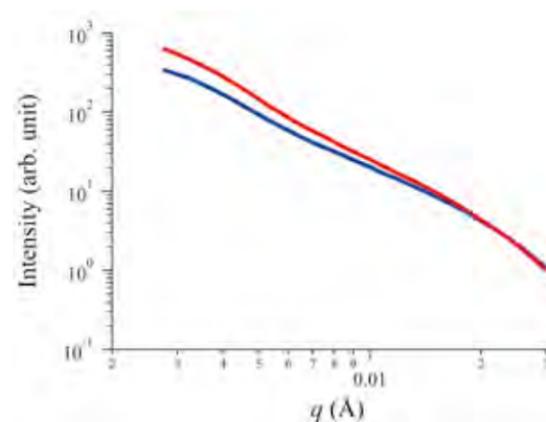


Figure 2. Comparison of scattering profile before (blue line) and after (after line) the measurements under before optimized measurement condition.

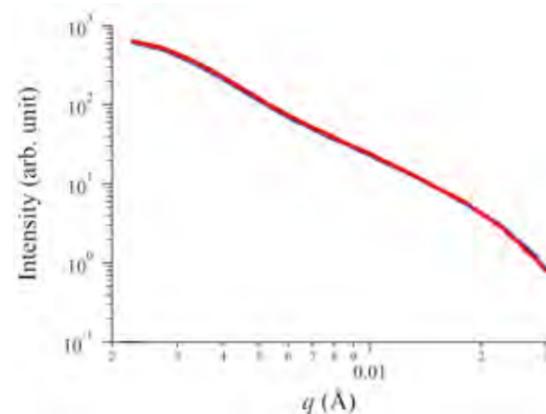


Figure 3. Comparison of scattering profile before (blue line) and after (after line) the measurements under optimized measurement condition.

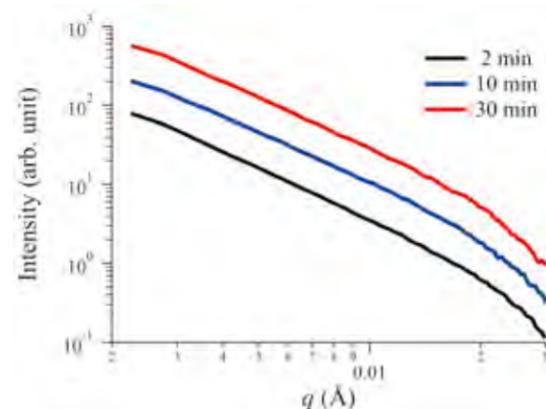


Figure 4. Scattering profiles obtained from hot pressed sample.

を得た。

$$g^2(q, t) = 1 + A \exp(-(t/\tau(q))^\beta) \quad (1)$$

Figure 5に式(1)から得た緩和時間 $\tau$ を波数ベクトル $q$ に対してプロットした。

その結果、ゴム試料の熱プレス時間の増大により、緩和時間 $\tau$ の波数ベクトル $q$ 依存性は、熱プレス時間10分と30分ではほぼ一致するのに対して、2分では緩やかであることが分かった。これは、熱プレス時間によってシリカの運動モードが変化することを意味するが、この運動モードの詳細について検討中である。また、緩和時間 $\tau$ は熱プレス時間に対して大きくなった。これは、ゴム中のシリカの運動性が低下したことを意味する。熱プレス時間を増やすと、シランカップリング剤の反応が進行してシリカへのゴムの結合量が増加していることから、本実験結果はこのシリカへのゴムの結合量の増加によって、ゴム中でのシリカが拘束されたためだと考えられる。

本実験により、シリカ分散の寄与なしでシランカップリング剤の反応量のみの違いによる影響を調べられるようになった。本実験で得られた知見は、シリカ分散が大きく異なる試料やシリカ充填量の違うゴム試料でシリカのダイナミクスを定量的に調べる上で大変重要な知見になると期待される。

本実験により、シリカ分散の寄与なしでシランカップリング剤の反応量のみの違いによる影響を調べられるようになった。本実験で得られた知見は、シリカ分散が大きく異なる試料やシリカ充填量の違うゴム試料でシリカのダイナミクスを定量的に調べる上で大変重要な知見になると期待される。

### 【参考文献】

- 1) Y. Shinohara, H. Kishimoto, N. Yagi, and Y. Amemiya, *Macromolecules*, **43**, 9480 (2009).
- 2) Y. Shinohara, A. Watanabe, H. Kishimoto and Y. Amemiya, *J. Synchrotron Rad.*, **20**, 801 (2013).
- 3) 篠原佑也, 岸本浩通, 日本ゴム協会誌, **90**, 190-194(2017).
- 4) 篠原佑也, 放射光, **30**, 123(2017).

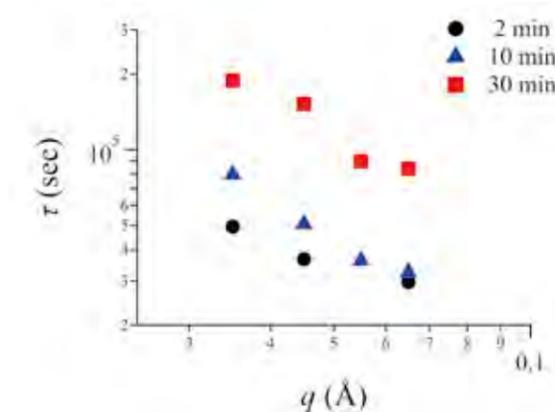


Figure 5. Relaxation time  $\tau$  obtained from fitting using Eq. 1.

2017A7209、2017B7261

BL03XU

## 部分重水素化フェノール樹脂の硬化初期過程の構造解析

住友ベークライト(株)<sup>1</sup>・東京大学<sup>2</sup>  
和泉篤士<sup>1</sup>・首藤靖幸<sup>1,2</sup>・柴山充弘<sup>2</sup>

### 1. 緒言

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、絶縁性などに優れた熱硬化性樹脂として様々な産業分野で利用されている。前記物性の中でも特に強度や弾性率については、樹脂の架橋ネットワークの不均一性が影響を与えていると考えられているが、不均一性と機械特性の相関は実験的には未だ明らかとなっていない。我々は樹脂の更なる高性能化のために、不均一性の解明について検討を行い<sup>1)~3)</sup>、ゲル化直後の樹脂を溶媒膨潤状態で SAXS/WAXS 測定することで、フェノール樹脂の不均一性が解析可能となることを見出し、硬化初期過程における構造解析技術を確立した。本検討では、架橋点とマトリックス樹脂との間に H/D コントラストを有する部分重水素化フェノール樹脂<sup>1)</sup>について、SAXS/WAXS による硬化初期過程の架橋ネットワーク構造形成挙動を解析した。当樹脂の分子設計は、NMR および中性子散乱解析による架橋点の構造解析を目的としたものであり、今回報告する X 線散乱の結果は H/D コントラストによらない樹脂全体の構造について解析したものである。

### 2. 実験

重水素化ノボラック樹脂 (NVD) とヘキサメチレンテトラミンの 1/0.06 (wt/wt) 混合粉末を 120°C で加熱溶解したものを粉砕し、更に 135°C から 155°C まで段階的に加熱処理することで、硬化度の異なる部分重水素化フェノール樹脂 (PR06D) を得た。各温度で得た半硬化物をメタノール-d<sub>4</sub> (MeOD) で洗浄し、不溶部を MeOD 膨潤状態で回収した。SAXS 測定は SPring-8、BL03XU、第2ハッチにて試料-検出器間距離 4 m、X 線波長 0.15 nm の条件下で実施し、検出器として Pilatus 1M を用いた。WAXS 測定は NANO-Viewer (Rigaku) を用いた。試料セルには直径 2 mm の石英キャピラリーを用いた。

### 3. 結果と考察

Figure 1 に示す SAXS/WAXS プロフィール変化より、硬化温度上昇、すなわち硬化反応の進行に伴い  $q = 0.05\text{--}0.5\text{ nm}^{-1}$  付近の散乱強度が低下する挙動が確認された。溶媒膨潤フェノール樹脂の理論散乱関数 (eq. 1)<sup>3)</sup> によるフィッティング結果を Figure 1 に実線で示した。Figure 2 にネットワーク構造に関するフィッティングパラメータ変化を示す。硬化進行に伴い  $I_{oz}(0)$  が一定のまま  $I_{sl}(0)$  が減少し (Figure 2a)、この硬化過程において不均一性の相関長 ( $\Xi$ ) および網目揺らぎの相関長 ( $\xi$ ) は硬化温度によらずほぼ一定とみなすことができる (Figure 2b)。過去の検討結果も踏まえ、今回の検討温度においては樹脂中に高架橋およ

び低架橋密度の領域が存在し、更に架橋ネットワーク形成が十分に進行した状態、すなわち低架橋密度ドメインがマイナー成分であると仮定すると、 $\Xi$  および  $\xi$  は低架橋密度ドメインのサイズとその内部のメッシュサイズを各々示すと考えられる。Figure 2b より、低架橋密度ドメインのサイズは数 nm オーダーで、そのドメインは数メッシュで構成されていると推定される。これらのサイズが変化せずに不均一性に関する  $I_{sl}(0)$  のみが減少する挙動については、 $I_{sl}(0)$  を決定する因子の一つである高/低架橋密度ドメイン間の電子密度コントラストの減少、すなわち低架橋密度ドメインの電子密度が上昇したためと考えられる。すなわち、ドメインサイズやメッシュサイズを大きく変化させない低架橋密度ドメイン内反応の進行が示唆される結果である。

今後、SANS、QENS などの中性子散乱や <sup>1</sup>H パルス NMR などにより、架橋点とマトリックス樹脂に導入した H/D コントラストに着目した評価を行い、架橋点の構造解析を通じてより詳細な硬化挙動の解明につなげたい。

$$I(q) = A \cdot q^{-4} + \frac{I_{sl}(0)}{(1 + \Xi^2 q^2)^2} + \frac{I_{oz}(0)}{1 + \xi^2 q^2} + B \cdot \exp\left[-\frac{(q - q_0)^2}{2w^2}\right] + C \cdot I_{MeOD}(q) \quad (1)$$

### 謝辞

本検討は、FSBL 熱硬化研究分科会において、旭化成、デンソー、住友ベークライト各グループ所属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 *et al.*, *Soft Matter*, **8**, 8438 (2009).
- 2) A. Izumi *et al.*, *Polymer*, **59**, 226 (2015).
- 3) A. Izumi *et al.*, *Polymer*, **103**, 152 (2016).

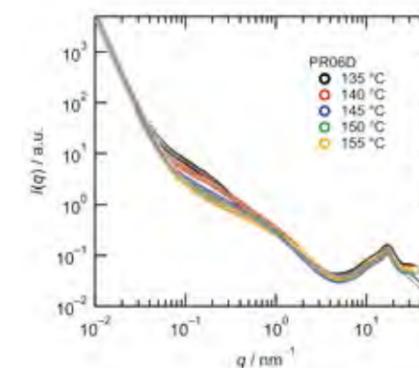


Figure 1. SAXS and WAXS profiles of PR06D in MeOD.

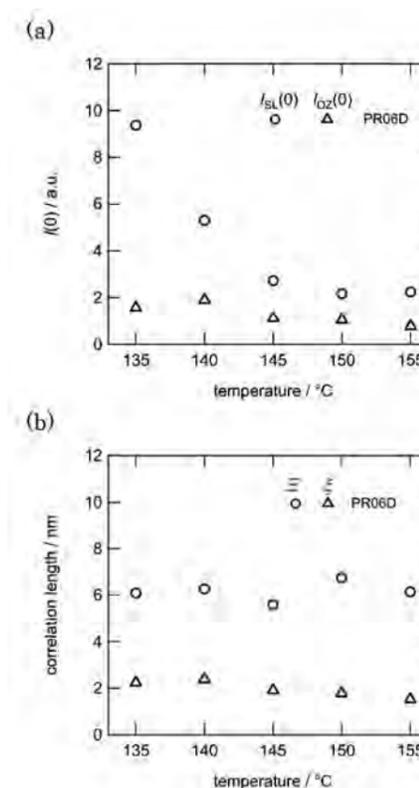


Figure 2. Changes in the fitting parameters as a function of curing temperature.

2017A7210、2017B7262

BL03XU

## 自動車用樹脂材料の構造解析と物性発現機構の解明 －エポキシ樹脂の硬化挙動解析－

(株)デンソー<sup>1</sup>・九州大学<sup>2</sup>  
岡本泰志<sup>1</sup>・山本渥史<sup>1</sup>・高原淳<sup>2</sup>

### 1. 緒言

本研究は自動車用接着剤として使用されるエポキシ樹脂の構造解析を行ない、物性ととの相関を明らかにすることを目的とする。今回は触媒硬化系において、異なる硬化条件における硬化物のひずみと硬化挙動の関係を検討した。

### 2. 実験

エポキシ樹脂は、主剤のBisphenol-A diglycidyl etherと触媒の1-Cyanoethyl-2-undecyl imidazoleを重量比100/3で混合して用いた。ひずみは0.5×50×50 mmのAl板に5×30×30 mmのエポキシ樹脂を注型して100℃ 2 h+150℃ 5 h硬化(以下通常硬化)または150℃ 5 h硬化(以下短時間硬化)した際の反り量を測定して求めた。また、架橋構造解析のため、反り量測定後のエポキシ硬化物を2 mm程度に破碎してパルスNMR測定に供した。パルスNMR測定はSolid-Echo法により測定温度120℃で行なった。得られた緩和曲線を指数関数でフィッティングし、架橋密度の異なる領域(密、疎、フリー)の比率および緩和時間を求めた。硬化挙動は、SAXS測定により解析した。エポキシ樹脂をサンプル管に500 mgずつ分注し、100℃(通常硬化を模擬)で20~140分または150℃(通常硬化を模擬)で5~40分加熱硬化した。サンプル管を室温まで冷却した後、テトラヒドロフラン(THF) 10 mlを添加して-20℃で静置した。溶液(SOL)をキャピラリに、ゲル(GEL)を平セルに充填してSAXS測定に供した。SAXS測定はSPRing-8、BL03XUで行ない、波長0.15 nmのX線を用いてカメラ長4 mで行った。

### 3. 結果と考察

ひずみを示す反り量は通常硬化で小さく、短時間硬化で大きくなった(Figure 1)。ひずみが大きいと割れや剥がれの原因となり、小さい方が望ましい。パルスNMR測定による架橋構造解析(Figure 2)では、通常硬化で架橋密な領域が大きく、短時間硬化では架橋疎またはフリーの領域が多くなり架橋が不均一となった。また、緩和時間も通常硬化の方が小さく、架橋が密で分子が拘束されていることが示唆された。SOLサンプルのSAXS散乱パターンに対してGuinier式から慣性半径( $R_g$ )を、また、GELサンプルの散乱パターンに対してOrnstein-Zernike式から網目の大きさ( $\xi$ )を求めてその時間変化を示した(Figure 3)。 $R_g$ は硬化時間に伴い、ゲル化点まで増加した後に減少しているが、a) SOL-100℃では原料レベルまで減少しているのに対して、c) SOL-150℃では反応途中で一定値となった。SOLサンプル中では反応に伴い重合が進み分子サイズは増加するが、ゲル化点で一部の分

子がゲルとして不溶化し、溶液中から系外に移動するため、溶液中には低分子成分(オリゴマーや原料)が残存することにより、分子サイズは低下する。a) SOL-100℃では反応が進行して溶液中の分子サイズは反応時間に従い減少しているのに対して、c) SOL-150℃では反応途中で一定値を示しており、反応が停止したことが示唆された。GELサンプルでも同様に、b) GEL-100℃では網目の大きさは硬化時間に伴い減少しており架橋反応が進行しているが、d) GEL-150℃では変化がなく反応が停止していることが示唆された。この硬化挙動の差が硬化物の架橋構造(粗密)およびひずみ(反り)量に影響していると考えられる。この傾向は、耐熱性の指標であるガラス転移点と硬化条件との関係と同様の結果であった<sup>1)</sup>。以上の結果より、硬化温度によるひずみ発生量の違いの仮説を示した(Figure 4)。エポキシ原料混合物を加熱すると膨張するが、反応がはじまると収縮する。反応が進みゲル化点で架橋が形成されるが、その際に100℃硬化では近くの反応点から順に結合が生成して密で歪の少ない架橋が生成するのに対して、150℃硬化では分子運動が激しいために100℃では反応しない反応点とも結合して潜在的にひずみを有する架橋を形成する。さらに反応が進んで分子が拘束されてくると、反応点は存在するが相手方がいない状況が生じるため、反応は進行しにくくなる。さらに通常硬化では150℃に昇温することにより、さらに硬化反応が進行するとともにひずみの緩和が起こるのに対して短時間硬化では150℃で硬化反応と緩和が同時に起こり、通常硬化と比較して緩和の時間が少なくなる。このため硬化が終了し、室温に戻った際のひずみは短時間硬化の方が大きくなると考えられる。

### 謝辞

本研究は、FSBL熱硬化研究分科会において旭化成グループ、住友ベークライトグループ、デンソーグループの産学メンバーの助言のもとで検討を行なった成果である。

### 【参考文献】

- 1) 岡本泰志, 青木孝司, 高原淳, 2015年度FSBL成果報告集, 29-30.

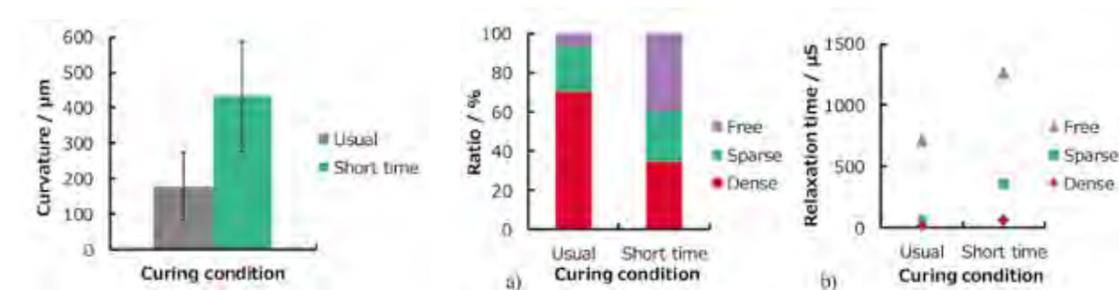


Figure 1. Camber test result at usual and short time curing conditions.

Figure 2. Cross-linking structure at usual and short time curing conditions, a) Ratio, and b) Relaxation time.

2013B7262、2017A7211、2017B7263

BL03XU

### PET フィルム高温延伸過程における構造解析

東洋紡(株)<sup>1</sup>・共立女子大学<sup>2</sup>

谷村彩<sup>1</sup>・堀之内一仁<sup>1</sup>・船城健一<sup>1</sup>・村瀬浩貴<sup>2</sup>

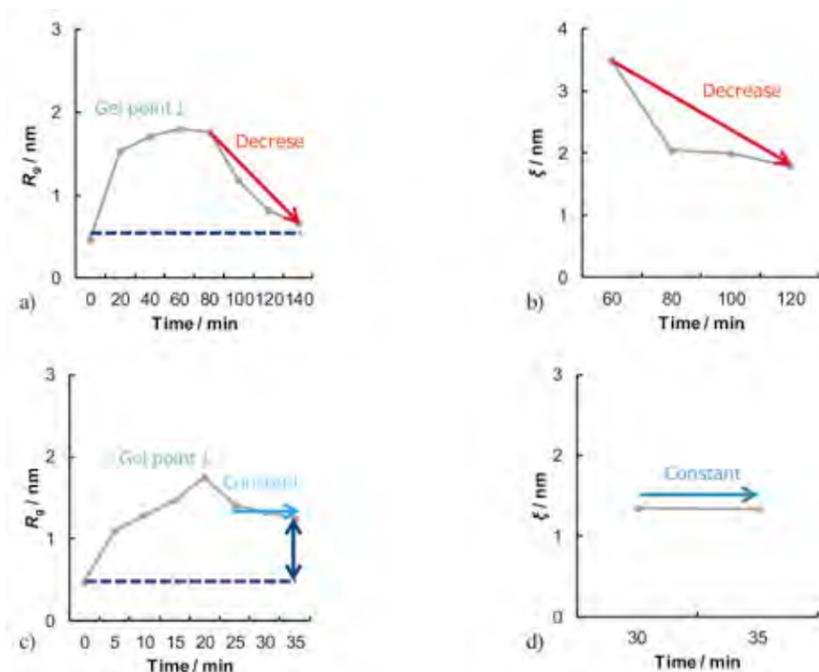


Figure 3. Relationship between Rg and curing time at a) SOL-100 °C, b) GEL-100 °C, c) SOL-150 °C, d) GEL-150 °C.

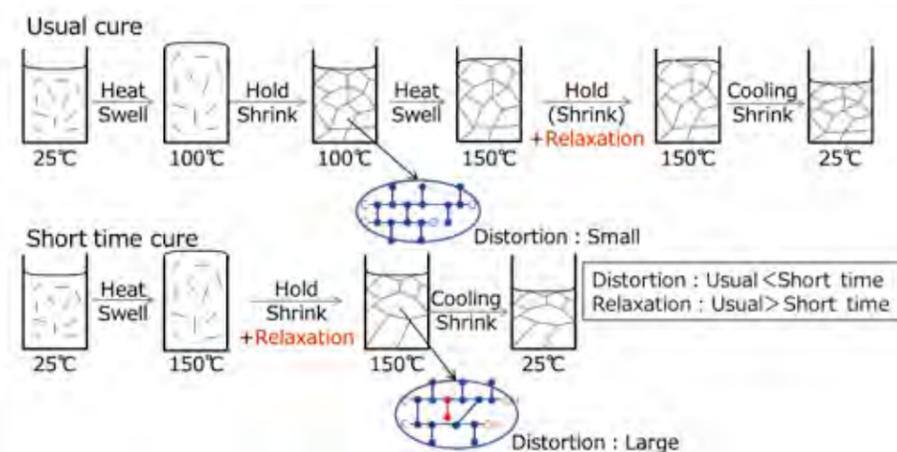


Figure 4. Distortion outbreak hypothesis.

### 1. 緒言

プラスチックフィルムの開発において結晶構造や分子配向の制御は、重要な高機能化の技術であり、これまでにBL03XUにおいて延伸リンカム(2010～)、小型延伸機(2013～)、熱風発生循環装置付延伸機(2018～)を用いて各種フィルムの延伸過程での構造変化について調べてきた。PETフィルムの製膜方式は、ロールにより長手(MD)方向に延伸後テンターによる幅(TD)方向延伸による逐次二軸延伸方式で行われることが多い。本研究においては、PETフィルムの主要な製法であるMD-TD逐次二軸延伸におけるTD方向延伸工程に注目し、延伸温度の改変によるPETフィルムの高機能化を検討した。PETの場合TD方向延伸における温度は、通常ガラス転移点よりやや高温とすることが理想であるが破断や厚み斑が生じやすくなる。そこで高温域での安定した延伸を達成するため、MD方向延伸後TD方向延伸を行う前に一軸延伸シートを赤外線(IR)ヒーターにより加熱結晶化させる手法を開発した。こうして得られた結晶化シートをTD方向に延伸する過程での構造変化を自作した小型二軸延伸機を用いて調べた事例について報告する。

### 2. 実験

実験はSPring-8、BL03XU、第2ハッチにおいて実施した。小型二軸延伸機を実験ハッチの架台上に設置し、一軸延伸シートを加熱下でTD方向に延伸した。同時に、シートに対し垂直方向からX線を照射し、広角X線回折法(WAXS)、小角X線散乱法(SAXS)での測定を行った。WAXS・SAXS同時測定は露光時間を500 msec、測定時の波長は0.1 nmとした。また検出器には、広角側ではフラットパネル(FPD)を用いカメラ長は84.8 mmとした。小角側ではイメージインテンシファイア付CCDを用いカメラ長は1806 mmとし、延伸速度は1 mm/minとした。延伸条件は2条件であり、a) IR未加熱シートを100 °C延伸、b) IR90 °C加熱シートを180 °C延伸の2条件とした。

### 3. 結果と考察

Figure 1(a)は、MD方向延伸後のIR未加熱の一軸延伸シートを、100 °CでTD方向延伸した際のWAXSとSAXSの測定画像であり、ひずみ0 %から250 %にかけての変化を示した。これはPETの一般的な延伸条件に相当する。Figure 1(b)は、MD方向延伸後に集光IR装置により一軸延伸シートを90 °Cに加熱し、180 °CでTD方向延伸した際のWAXSとSAXSの測定画像であり、ひずみ0 %から250 %にかけての変化を示した。これは本研究における高温延伸条件に相当する。Figure 1(a)と(b)を比較すると、ひずみの進行に伴う

構造変化に明確な差異がみられる。Figure 1(a)では、延伸開始初期より WAXS 像において、結晶子ピークが不明瞭になり、ひずみ 200 % までぼやけた像が観察された。加えて SAXS 像において、ラメラが分離し、ひずみ 200 % において再び収束した。これは延伸開始すぐに結晶子レベルで結晶構造が崩壊し、ランダムな配向状態がしばらく続いた後、ひずみ 200 % 付近で再結晶化が起こったと考えた。つまり延伸の半ばでは非晶構造・結晶構造の区別がなく、全体で配向変化を起こしていると考えられ、一般的な PET の逐次二軸延伸に関する過去の知見に対応する結果であった。一方で Figure 1(b)では Figure 1(a)とは異なり、延伸過程で一貫して結晶子ピークは明瞭であり、またラメラは分離を起こさなかった。結晶子やラメラのピークは、ひずみの進行に伴って角度を徐々に変化させる。延伸過程で常に結晶性が高く、構造を維持した状態のまま、配向変化を起こしていると考えた。

ガラス転移温度より十分に高い温度での延伸では、非晶分子鎖は非常に運動性が高いと推測される。絡み合い点からすり抜けやすいため、MD 方向に配向した分子鎖は、延伸過程で配向が低下すると考えられる。すなわち、MD 方向の配向が残りにくく、TD 方向の配向が強くと進行すると考えられる。一方で結晶部においては、MD 方向延伸後の加熱によって構造が導入され、配向変化が起こりにくいため、一時的な結晶性の低下がみられないと考えられる。すなわち、MD 方向に非晶配向が低く、結晶性が高く熱収縮が起こりにくいフィルム構造を形成すると考えられる。

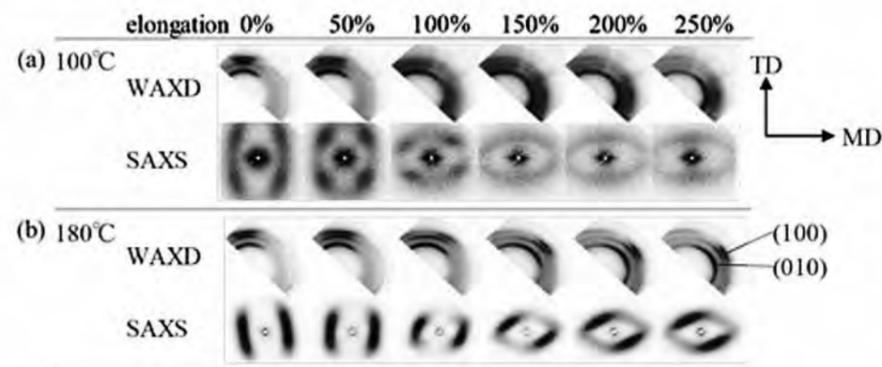


Figure 1. WAXS and SAXS patterns during stretching.  
(a) Non-IR heated sheet, stretched under 100 °C  
(b) 90°C IR heated sheet, stretched under 180 °C

2017A7211、2017B7263

BL03XU

## 高精度ナノパターンの欠陥構造に関する研究

東洋紡(株)<sup>1</sup>・京都大学<sup>2</sup>  
船城健一<sup>1</sup>・重栖拓也<sup>2</sup>・竹中幹人<sup>2</sup>

### 1. 緒言

電子機器の小型化、大容量化が求められる中で、半導体をより高性能化させるためにはサブ 10 nm 周期での欠陥のないパターンニング技術とその検査技術の開発が急務となっている。パターンニングの欠陥検査には今まで走査型電子顕微鏡 (SEM) が用いられてきたが、サブ 10 nm での検出は SEM では困難となる。我々は SEM に代わる手段として X 線小角散乱 (SAXS) を用いることで、より微細な構造を三次元的に検査できるのではないかと考えた。

昨年度 SPring-8、BL03XU において、X 線の入射に対してサンプルを回転させることで、非破壊で面内方向だけでなく深さ方向の情報を取得し、構造体内部の欠陥を解析することを試みた。その結果、顕微鏡では観察できなかった構造欠陥を、サンプルを回転させて SAXS 測定し解析を行うことで非破壊的に観測することに成功したが、回転ステージの精度が低いために、精度よく構造を明らかにすることができなかった。そこで、今回の実験においてはより回転制度の高い回転ステージを用いて実験を行った。その結果、回転軸のブレによる照射位置のズレを大幅に減少することができた。

### 2. 実験

PS-b-PMMA の誘導自己組織化により転写された 30 nm 周期の直線パターンの Si 基板を試料として用いた。SAXS 測定は SPring-8、BL03XU、第 2 ハッチにて行った。Figure 1 に測定の概要を示す。入射 X 線のエネルギーは 15 keV、ビーム直径 10  $\mu\text{m}$  であり、PILATUS 1M で散乱光を検出した。試料はラインパターンが光軸に対し垂直になるように設置し測定ごとに 0.6° 回転させ -42.6° ~ 48.6° まで測定した。

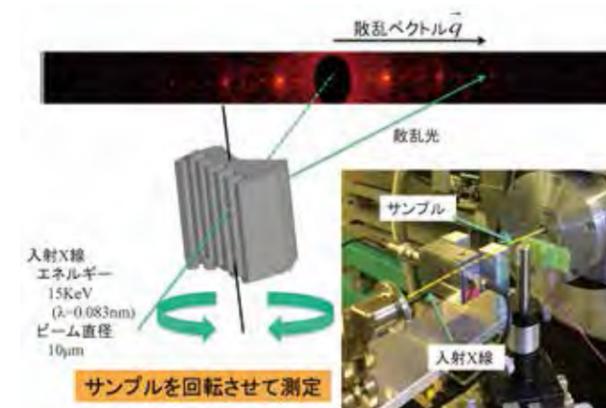


Figure 1. Schematic picture of the SAXS analyses system.

### 3. 結果と考察

Figure 2にSAXSで得られた二次元散乱像からビームを垂直に入射したときの散乱プロファイルを示す。この図から誘導自己組織化に由来する30 nm周期の構造から来るピークに加えて、90 nm周期の構造に由来するピークも観察された。この90 nm周期の構造はSEMによる表面観察では確認されなかったものである。よって表面観察からでは明らかにできない構造をこの方法では明らかにできることがわかった。

Figure 3には得られた散乱像を試料の回転角に応じてマッピングしたものである。PS-b-PMMAの自己組織化による周期30 nmに対応するピークだけでなく、ガイドパターンの90 nmの周期に対応するピークも見られる。このマッピング像をリバースモンテカルロ法により解析を行うとFigure 4のような構造であると考えられる。この結果より、顕微鏡では観察できなかった内部の構造を、サンプルを回転させてSAXS測定し解析を行うことで非破壊的に観測することができるとわかった。

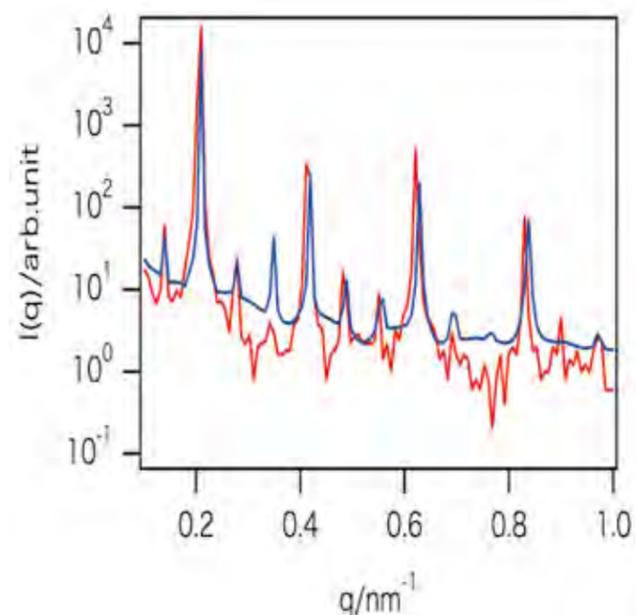


Figure 2. in-plane SAXS profile of Si substrate.

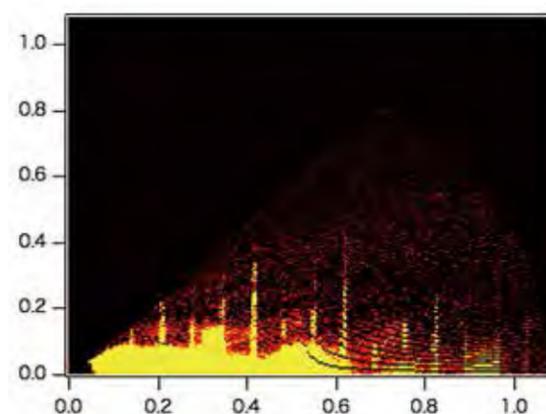


Figure 3. SAXS pattern of Si substrate.

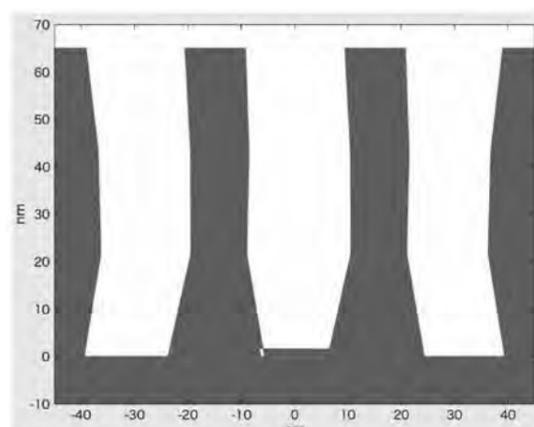


Figure 4. Real space image obtained by RMC method.

2017A7212

BL03XU

## ポリエステル繊維のネック変形直後に形成される smectic 相の形態

信州大学<sup>1</sup>・(株)東レリサーチセンター<sup>2</sup>・東レ(株)<sup>3</sup>・京都大学<sup>4</sup>・JASRI<sup>5</sup>  
大越豊<sup>1</sup>・金慶孝<sup>1</sup>・富澤錬<sup>1</sup>・伊香賀敏文<sup>1</sup>・岡田一幸<sup>2</sup>  
船津義嗣<sup>3</sup>・勝田大士<sup>3</sup>・金谷利治<sup>4</sup>・増永啓康<sup>5</sup>

### 1. 緒言

比較的低配向、低結晶化度のポリエステル(PET)繊維を連続的に延伸すると、ネック変形直後に smectic 相と言われる準安定状態が観察される。この相の量はネック変形0.3 ms後に最大になった後、結晶化および長周期構造の形成に伴って消失する。我々はこれまでに、紡糸・延伸条件がこの相の量<sup>1)</sup>、サイズおよび秩序性<sup>2)</sup>におよぼす影響について検討してきた。2017Aの実験では、従来のPilatus検出器の代わりにSOPHIAS検出器を用いることにより、この相の面間隔およびサイズを、より高精度に測定すること成功した。この結果、smectic相の持続長と面間隔から、ポリエステル繊維の変形メカニズムと繊維強度の発現機構をより定量的に解釈することが可能になった。以下にその概要を示す。

### 2. 実験

巻取速度250 – 2000 m/minで巻き取ったPET繊維を、80 – 150 MPaの延伸応力下で連続的に延伸しつつ、ネック延伸点付近でのX線回折像を撮像した。X線の波長は0.1 nm、カメラ長は543 mmである。各6秒の露光時間で10回以上撮像し、smectic相の(001')面回折<sup>1)</sup>について面間隔、半価幅の平均値と標準偏差を求め、半価幅からは持続長を算出した。

### 3. 結果と考察

Smectic相の繊維軸方向に対する持続長は、ネック変形後約0.3 msまで増大する。得られた持続長の最大値をas-spun繊維の自然延伸比(NDR)に対してプロットしたのがFigure 1である。NDRはネック延伸が安定する最低の倍率であるが、得られるsmectic相の長さは延伸倍率(延伸応力)には依存せず、as-spun繊維の巻取速度で決まる点が興味深い。すなわち、延伸時に形成し得るsmectic相の長さとはNDRは、いずれ

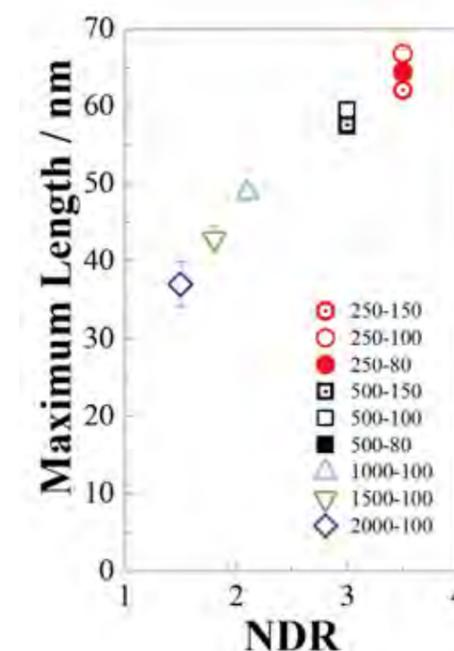


Figure 1. Relation between the maximum persistence length of smectic fibril plotted against the natural draw ratio of as-spun fiber. Take-up speed (m/min) and drawing stress (MPa) are noted in the figure.

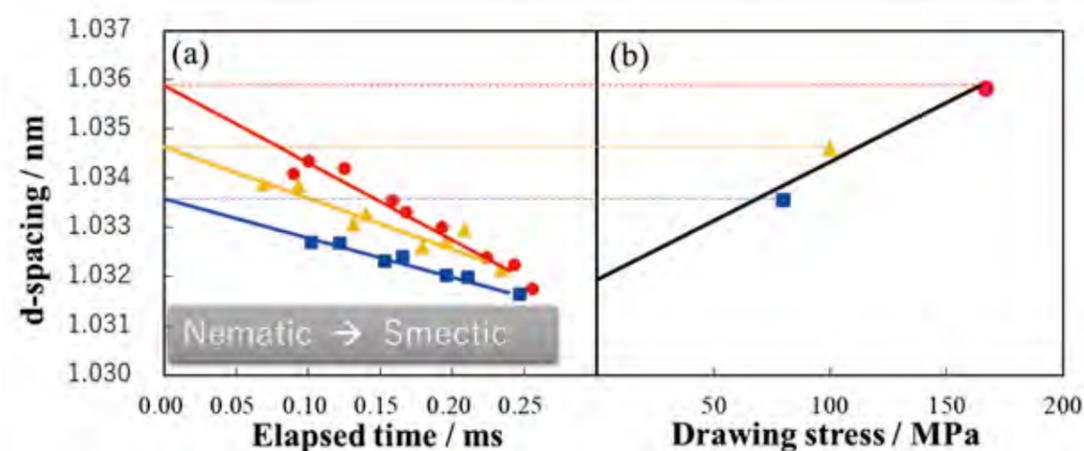


Figure 2. (a) d-spacing of smectic (001), and (b) its extrapolated value. Take-up speed of as-spun fiber is 250 and 500 m/min, and the drawing stress is 80 MPa (■), 100 MPa (▲), and 150 MPa (●).

も as-spun 繊維中の分子鎖絡み合い構造で決まると考えられる。

Figure 2に、250 m/min および 500 m/min で巻取った繊維を3水準の延伸応力でネック延伸した直後の面間隔の変化を示した。この時間帯、この巻取速度では、面間隔に巻取速度による差はほとんど見られず延伸応力のみ依存し、しかもほぼ直線的に減少している。この面間隔を経過時間0に外挿し、さらに得られた外挿値を延伸応力に対してプロットすることによって、やがて smectic 相を経てマイクロフィブリルを構成する配向分子鎖束の、ネック変形直後時点でのヤング率を概算することができる。得られた値は約40 GPa。この値はPETの結晶弾性率として報告されている値(125 GPa)の1/3ほどであり、得られた延伸繊維のヤング率の約4倍に相当する。

ネック変形直後の繊維温度は、紡糸・延伸条件によって異なるが130–190 °Cであり、いずれにしても明瞭にPETのガラス転移温度を超えている。したがってこの時間帯、延伸応力はほぼ上記の配向分子鎖束が支えていると考えられる。この構造はほぼ伸びきった分子鎖の束からなると考えられるが、弾性率が125 GPaを超えるとは考えにくい。このことは、ネック変形直後、繊維断面内分子のうち少なくとも1/3以上が配向分子鎖束として延伸応力を支えていたことを意味する。また、この配向分子鎖束が母体となって形成されるマイクロフィブリルのヤング率は、少なくとも上記で求めた40 GPaよりは大きくなると考えられる。この場合、延伸後の繊維を引張試験した際の歪のうち、マイクロフィブリル自体の伸びは1/4以下であり、歪のほとんどはマイクロフィブリル間の引張やせん断に帰せられる。すなわち、マイクロフィブリル間の引張やせん断によるフィブリル間 tie-chain の破断が、繊維自体の強度を支配していると考えられる。

## 【参考文献】

- 1) R. Tomisawa, T. Ikaga, K.H. Kim, Y. Ohkoshi, K. Okada, H. Masunaga, T. Kanaya, M. Masuda, Y. Maeda, *Polymer*, **116**, 357 & 367 (2017).
- 2) 金慶孝, 大越豊, 大根田俊, 富澤錬, 伊香賀敏文, 岡田一幸, 勝田大士, 増田正人, 金谷利治, 増永啓康, *FSBL 第6回研究発表会要旨集*, 23, (2017).

2017A7264

BL03XU

## ポリフェニレンサルファイドの溶融結晶化の動的解析

(株)東レリサーチセンター<sup>1</sup>中田克<sup>1</sup>・古島圭智<sup>1</sup>・岡田一幸<sup>1</sup>

### 1. 緒言

ポリフェニレンサルファイド(PPS)は、その熱的・機械的特性から高性能な結晶性ポリマーの一つとして知られている。PPSおよびPPSのコンポジットは自動車や電子デバイスやその他の用途に広く用いられている。工業的な観点では、製造工程における広い温度範囲での結晶化挙動を把握しておくことは重要である。しかし、一般的な示差走査熱量計(DSC)などを用いた熱分析で実現できる冷却速度に比べてPPSの結晶化速度は非常に速いため、溶融結晶化挙動の定量的な解析は困難であった。2017A実験では、高速カロリメトリー(FSC)を用いて溶融状態から高速冷却およびアニールし結晶化させた試料について、1 $\mu$ mマイクロビームを用いたSAXS測定を行い、PPS結晶構造のアニール温度依存性について解析した。

なお、FSCで得られる試料量は数10 ngと極少量であり、本実験はBL03XUの強力なX線源と微小PPS試料に選択的にX線を照射できる1 $\mu$ mマイクロビームによって実現することができたことを付記する。

### 2. 実験

PPS樹脂片を、320 °Cで溶融後、下記のアニール温度まで10,000 °C s<sup>-1</sup>で高速冷却し、同温度で400 sアニールした。その後、10,000 °C s<sup>-1</sup>で室温まで冷却して試料調製した。アニール温度はそれぞれ120、140、160、180、200、および220 °Cとした。検出器にはPilatus 1Mを用い、X線波長0.1305 nm、カメラ長630 mmでSAXSを測定した。各試料について測定位置を変えながら3箇所10秒露光測定を行い、SAXS像を得た。SAXS像の円環平均から得た一次元プロファイルをフーリエ変換した動径分布関数<sup>1)</sup>から、PPSのラメラ厚さと長周期を見積った。

### 3. 結果と考察

一次元化SAXSプロファイルとフーリエ変換して求めた動径分布関数 $K(z)$ をFigure 1と

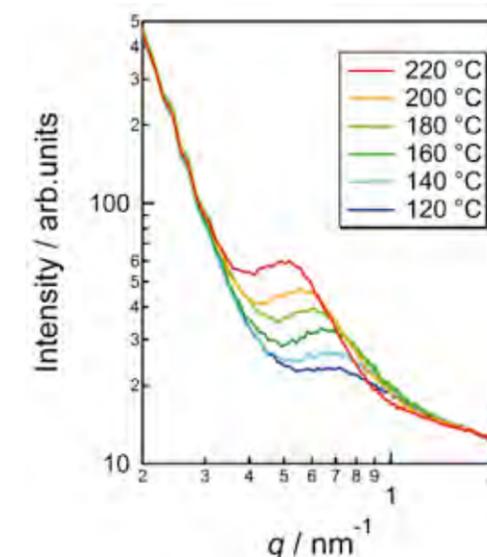


Figure 1. SAXS profiles for isothermally crystallized PPS.

Figure 2に示す。

Figure 3には、動径分布関数から見積もったラメラ厚さと非晶相の厚さ(=長周期-ラメラ厚さ)のアニール温度依存性を示す。アニール温度が高くなるにつれて、ラメラ厚さが大きくなっていることが確認できた。これはアニール温度が明確に結晶成長に影響を及ぼしていることを示す結果である。

従来のDSCでは冷却中に結晶化が進行してしまうため、低過冷却状態での結晶化挙動解析に限定されていた。本実験ではFSCにより、冷却中の結晶化を完全に抑制することができ、幅広い温度域でのPPSの結晶化挙動解析を実現することができた。また、本実験ではFSCで作製した極少量試料について、BL03XUの1  $\mu\text{m}$  マイクロビームを用いて良好なSAXSデータを得ることができた。この様にPPSの結晶化挙動の解明に成功した本研究の手法は非常に有用であり、今後ポリアミドなどさまざまな結晶性ポリマーの製造工程を模擬した結晶化挙動解析への展開が期待できる。

## 【参考文献】

1) G. R. Strobl, M. Schneider, *Journal of Polymer Science*, **18**, 1343-1359 (1980).

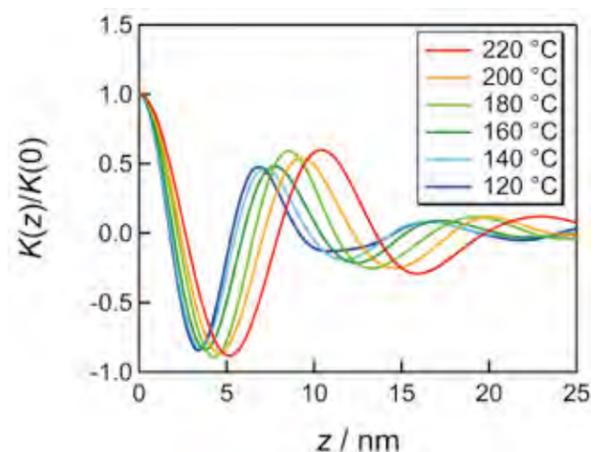


Figure 2. Radial distribution functions derived from Fourier transform of SAXS profiles for isothermally crystallized PPS.

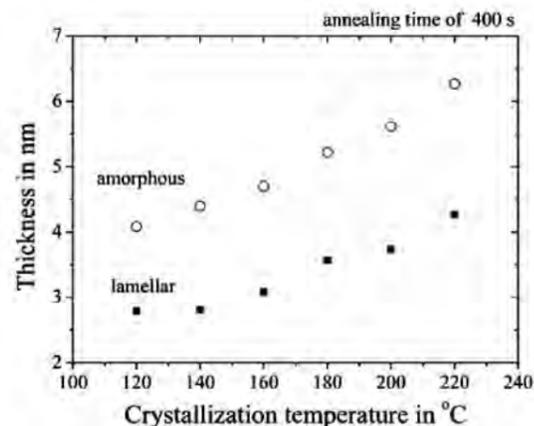


Figure 3. Lamellar and amorphous thicknesses of isothermally crystallized PPS against anneal temperature.

2017A7213、2017B7265

BL03XU

## スピコート過程におけるPS-*b*-P2VP 薄膜の溶媒依存性

京大化研<sup>1</sup>・CROSS 東海<sup>2</sup>・名工大<sup>3</sup>  
小川紘樹<sup>1</sup>・竹中幹人<sup>1</sup>・宮崎司<sup>2</sup>・山本勝宏<sup>3</sup>

### 1. 緒言

ブロック共重合体薄膜の自己組織化構造は、バルクとは異なることが報告されている。例えば、対称組成のポリスチレン-*b*-ポリ(2ビニルピリジン)(PS-*b*-P2VP)は、バルクではラメラ構造を形成する組成において<sup>1)</sup>、溶媒にトルエンを用いると基板に垂直方向に配向するシリンダー構造を形成することがわかった<sup>2)</sup>。準安定なシリンダー構造を形成する要因を調べるため、スピコート中の製膜過程を斜入射小角X線散乱(GISAXS)によりその場測定したところ、この要因の一つとして、選択溶媒であることがわかった。そこで本研究では、SPring-8、BL03XU、第1ハッチ<sup>3)</sup>において、PS-*b*-P2VPブロック共重合体薄膜の形成過程を種々の溶媒を用いた時のスピコート中の直接観察を行うことで、溶媒の選択性や揮発速度の違いが及ぼす転移過程の影響について調べた。

### 2. 実験

試料はPoly(styrene-*b*-2-vinylpyridine)(PS-*b*-P2VP)( $M_n=40,000$ - $b$ - $44,000$ ,  $M_w/M_n=1.10$ )、溶媒にはトルエン、*n*-BtCl、1,4-ジオキサン、THFの4種類を用いた。トルエンと*n*-BtClは、PSとP2VPに対して選択性の高い溶媒であり、1,4-ジオキサンとTHFは両成分に良溶媒である。また、溶液濃度は2.5 wt%とした。シリコン基板上に溶液を滴下し、スピコート法により薄膜を作製する過程を直接観察するため、GISAXSにより時分割測定した。測定にはSPring-8のBL03XUビームラインを使用し、測定波長は1 Å、入射角は0.14°、カメラ長は2 mという条件の下で測定を行った。検出器はイメージンテンシファイアとCCDカメラを用いた。測定は露光時間が45 ms、間隔は60 msで行った。

### 3. 結果と考察

Figure 1に溶媒が(a)トルエン、(b)*n*-BtCl、(c)1,4-ジオキサン、(d)THF中でのPS-*b*-P2VP溶液中からの小角X線散乱プロファイルを示す。トルエン及び*n*-BtCl溶媒中では、ミセル構造に由来する散乱プロファイルが得られた。これら溶媒の溶解度パラメータ(トルエン[18.2(J/cm<sup>3</sup>)<sup>1/2</sup>], *n*-BtCl[17.4(J/cm<sup>3</sup>)<sup>1/2</sup>], 1,4-ジオキサン[20.5(J/cm<sup>3</sup>)<sup>1/2</sup>], THF[20.3(J/cm<sup>3</sup>)<sup>1/2</sup>])とPSとP2VPの溶解度パラメータより、トルエン及び*n*-BtCl溶媒中ではPS

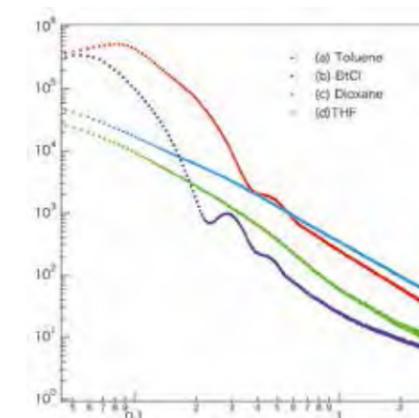


Figure 1. SAXS profiles for (a)Toluene, (b)*n*-BtCl, (c)Dioxane, (d)THF solutions.

[18.6(J/cm<sup>3</sup>)<sup>1/2</sup>]の選択溶媒のため、P2VP [21.7(J/cm<sup>3</sup>)<sup>1/2</sup>]がコアを形成し、PSがシェル構造を形成していることが示唆された<sup>2)</sup>。

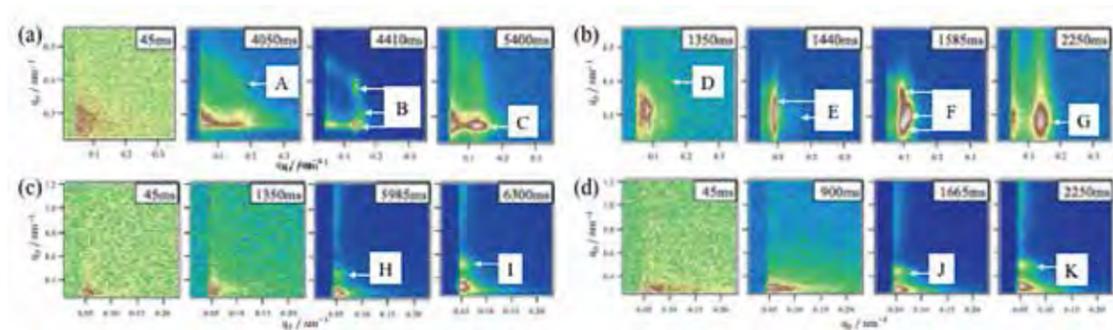


Figure 2. GISAXS profiles for (a)Toluene, (b)n-BtCl, (c)Dioxane, (d)THF solutions during spin-coating processes.

Figure 2(a)-(d)に、各溶媒下におけるスピコート中のGISAXS二次元像を示す。Figure 2(a)のトルエン溶媒下においては、4050msの矢印Aに示すリング状の散乱がミセル構造由来のものであると思われる。時間が経過し溶媒の揮発が進むと、4410msにおいて矢印Bに示す散乱スポットが観察された。このスポットは、X線がBCC(110)面から入射した時の計算結果より導出した各回折点の位置と、測定結果が良く一致していることから、揮発中にBCC構造を経由していると考えられる。さらに揮発が進むとスポットが消え、最終的には5400msの矢印Cに示すin-plane方向の散乱が観察された。In-plane方向に対して観察されるピークは、基板に対して垂直なシリンダー構造に対応している。この散乱ピーク位置は、シリンダー構造の中心-中心間の相関距離に対応していた。

Figure 2(b)においては、トルエン溶媒時と同様にミセル構造由来のリング状の散乱が観測された(矢印D)。溶媒の揮発が進むと1440msの矢印Eに示すin-plane方向に散乱ピークが $q_{\parallel} = 0.074 \text{ nm}^{-1}$ 及び $q_{\parallel} = 0.128 \text{ nm}^{-1}$ に観察された。二次のピーク位置が $\sqrt{3}$ に帰属することから、六方最密充填構造(HCP)を形成していることが示唆された。Out-of-plane方向には、散乱スポットは観察されていないことから、ランダム配向したHCPであることが考えられる。その後、矢印Fに示すように、rHCPとは異なる散乱スポットが観察された。これを帰属したところ、トルエンと同様にBCC構造を形成していることがわかった。さらに揮発が進むと、このBCC構造由来の散乱スポットから、In-plane方向にのみ散乱ピークが発現した(矢印G)。この結果、BCC構造から、基板に対して垂直なシリンダー構造へと転移していることが示唆された。ミセル構造からHCP構造への転移メカニズム要因として、n-BtClの揮発速度が要因と考

えている。Figure 3に、模式図を示す。P2VP成分からn-BtClが急激に揮発する一方で、PS成分には溶媒が残存している。コア部分のP2VP成分が収縮してしまい、PS成分との化学結

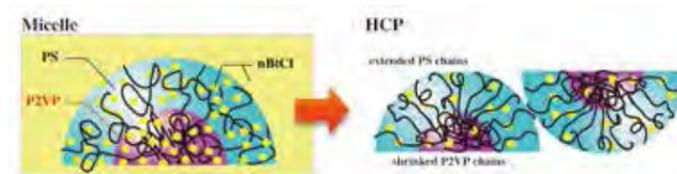


Figure 3. Details of evolution process from micelles to HCP in n-BtCl solvent during spin-coating.

合部分の界面密度が増加する。結果として、溶媒を含んでいるPS鎖が伸びてしまう。この伸びたPS成分同士は、互いに相互貫入が困難なために、ハードな球状相互作用ポテンシャルとなる。そのため、HCP構造へと転移する。

トルエン及びn-BtClは選択溶媒である一方で、1,4-ジオキサン及びTHFは、非選択溶媒であることから、Figure 2(c),(d)に示すように、ミセル構造に由来する散乱プロファイルは得られなかった。これらのスピコート過程においては、1,4-ジオキサンでは5985ms(矢印H)、THFでは1665ms(矢印J)のとき、out-of-plane方向にのみピークが観察された。反射光からのラメラ構造の1次周期に由来するものであると考えられる。このことから、直接基板に対して平行なラメラ構造を形成していると考えられ、揮発に伴い6300ms(矢印I)および2250ms(矢印K)に示す様に高波数側にシフトした。

### 【参考文献】

- 1) M. Schultz et al., *Macromolecules*, **29**, 2857 (1996).
- 2) H. Ogawa et al., *Macromolecules*, **49**, 3471 (2016).
- 3) H. Ogawa et al., *Polymer Journal*, **45**, 109 (2013).

2017A7214、2017B7266

BL03XU

## 高速変形下におけるゴム伸長結晶化の *in situ* 観察技術開発

(株)ブリヂストン<sup>1</sup>・JASRI<sup>2</sup>北村祐二<sup>1</sup>・加賀紀彦<sup>1</sup>・奥野憲一郎<sup>1</sup>・増永啓康<sup>2</sup>

### 1. 緒言

我々は自動車用タイヤに限らず、二輪車用、トラック用、航空機用など様々なタイヤを生産し利用している。中でもトラック用や航空機用等の高負荷で使用されるタイヤには、他のゴムに比べて壊れにくい天然ゴム (Natural Rubber; NR) が必要不可欠な材料である。NR がスチレンブタジエンゴム (Styrene Butadiene Rubber; SBR) 等の合成ゴムに比べて壊れにくい理由として、NR は伸長結晶化 (Strain Induced Crystallization; SIC) するためと考えられてきた<sup>1)</sup>。そのため、NR の SIC を広角 X 線散乱 (Wide Angle X-ray Scattering; WAXS) により研究した報告は数多い<sup>2)</sup>。

近年、シンクロトロン放射光と高感度検出器の普及により、実際に製品が使用される環境を模した SIC のその場 (*in situ*) 観察が可能となった。さらに、タイヤの使用環境からは数  $10 \text{ s}^{-1}$  という高速変形を受けることが想定されているため、そのような大きな伸長歪速度  $\dot{\epsilon}$  での *in situ* 観察例も報告されている<sup>3)4)</sup>。しかし、短時間 (例えば  $0.1 \text{ s}$ ) で起こる SIC 挙動を十分な時間分解能で観察し、同時にゴムの物性を理解するために重要なパラメータである歪を正確に測定するシステムというものは、報告例がない。

### 2. 実験

本研究では、 $1 \text{ ms}$  毎に時分割 WAXS 測定を行い同時にゴムの歪を実測する技術を開発した。概要は Figure 1 の通りで、サンプル前に斜めに配置した穴あきミラーによりサンプル表面のランダムドットを高速ビデオ撮影し、歪を実測するシステムである。時分割 WAXS は、高速消光型のイメージインテンシファイヤと高感度高速カメラの組み合わせで実現した。完成したシステムの能力を検証するため、加硫 NR の SIC 挙動観察を以下のように行った。

市販の NR (RSS#3) に硫黄・加硫促進剤などを配合し、熱プレスにより加硫ゴムサンプルを得た。カーボンブラックやシリカなどの充填剤は配合しなかった。自作の引張り装置により試験片を一軸伸長しつつ、時分割 WAXS により SIC を観察した。 $\dot{\epsilon}$  は  $100 \text{ s}^{-1}$  (初速) で観察を行った。WAXS 観察は SPring-8、BL03XU、第 2 ハッチにて実施した。X 線の波長は  $0.08 \text{ nm}$ 、カメラ距離は  $115 \text{ mm}$  とした。伸長開始と同時に時分割観測

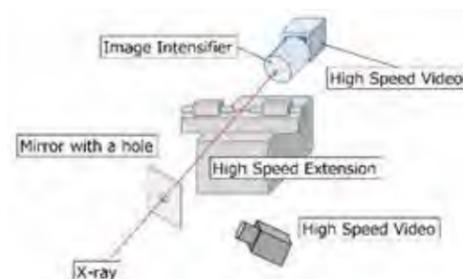


Figure 1. The *in-situ* SIC observation system. Time resolved WAXS measurement with high speed video for simultaneous strain evaluation.

を開始し、 $1 \text{ ms}$  のインターバルで二次元 WAXS 像の時間発展を直接観察した。200 反射の積分強度を  $I_x$  とする。赤道方向を中心角  $20^\circ$  の扇型積分して得た X 線散乱強度の一次元プロファイルを、試料厚みの変化、カメラの熱雑音、空気散乱等について補正し、さらに非晶分を差し引いて  $I_x$  を得た。

### 3. 結果と考察

Figure 2 に歪  $\epsilon$  および  $I_x$  の時間発展と、対応する光学観察像および WAXS 像を示す。 $\epsilon$  に注目すると、引張り開始直後のタイムラグ (モーターの加速にかかる時間) および後半での  $\epsilon$  増加量の鈍化 (チャックからのゴムの引出しによると推定) が見られた。一方  $I_x$  は、 $\epsilon \geq 2.5$  から直線的に増加する様子が見られた。これは Toki らの報告<sup>5)</sup> と同様の結果であるが、時間スケールが大きく異なっている。Toki らは数 min かけて  $\epsilon = 6$  までの SIC 挙動を観察したが、今回は  $0.1 \text{ s}$  で  $\epsilon = 5$  までの SIC 挙動を観察した。これだけ時間スケールが異なるにもかかわらず同様の SIC 挙動が観察された原因は、我々が既に報告<sup>6)</sup> したように「核生成速度  $I$  が  $\dot{\epsilon}$  に比例する」からに他ならない。

以上のように、 $0.1 \text{ s}$  という短い時間の中で NR の SIC および  $\epsilon$  の時間発展を、詳細に *in situ* 観察することが出来た。ブリヂストンではこの技術を活用し、NR を上回る高性能合成ゴムの開発や、NR のポテンシャルを最大限発揮する使いこなし技術の開発を進める計画である。

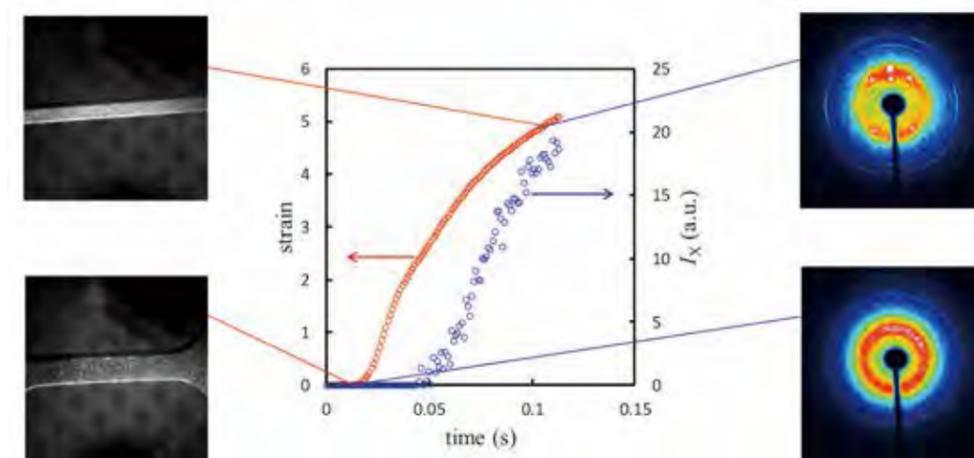


Figure 2. Time development of  $\epsilon$  (red) and  $I_x$  (blue). Corresponding optical and WAXS images are shown on left and right side, respectively.

### 【参考文献】

- 1) J-B. Le Cam and E. Toussaint, *Macromolecules*, **43**, 4708 (2010).
- 2) B. Huneau, *Rubber Chem. Technol.*, **84**, 425 (2011).
- 3) N. Candau, et al., *Polymer*, **53**, 2540 (2012).
- 4) B. Zhao, et al., *J. Polym. Sci.*, **B50**, 1630 (2012).
- 5) S. Toki, et al., *Macromolecules*, **35**, 6578 (2002).
- 6) Y. Kitamura, et al., *Polymer Preprints, Japan*, **64**, No.2, 1G13 (2015).

2017A7215、2017B7267

BL03XU

## 対称構造を有する脂環族ジイソシアネートを用いた ポリウレタンの伸長過程における分子鎖凝集構造解析

九大院工<sup>1</sup>・九大先端研<sup>2</sup>・WPI-I<sup>2</sup>CNER<sup>3</sup>・三井化学(株)<sup>4</sup>  
増田汐里<sup>1</sup>・野崎修平<sup>1</sup>・小椎尾謙<sup>1,2,3</sup>・高原淳<sup>1,2,3</sup>・三田一樹<sup>4</sup>・山崎聡<sup>4</sup>

### 1. 緒言

熱可塑性ポリウレタンエラストマー(TPU)は、ソフトセグメント成分とハードセグメント成分からなり、その化学構造を適切に選択し凝集構造を制御することで幅広い物性を示すため、弾性繊維および医用材料等に幅広く用いられている。TPUは、ガラス転移温度が室温より低いソフトセグメントが、ハードドメインによって物理的に架橋されることによりゴム弾性を発現する。一般的にハードセグメントは、イソシアネートと鎖延長剤と呼ばれる短鎖のジオールから構成される。この鎖延長剤を添加することで、ハードセグメント鎖を長くすることが可能となり、TPU中で強固な物理架橋を形成する。先行研究より、対称構造を有する1,4-bis(isocyanatomethyl)cyclohexane(1,4-H<sub>6</sub>XDI)を基材とするTPUのハードセグメントは凝集力が非常に強いことが明らかにされている。<sup>1</sup>そのため、1,4-H<sub>6</sub>XDIとポリオールのみからなるTPUはハードセグメントを有さないが、その高い対称性のために1,4-H<sub>6</sub>XDI残基に隣接するウレタン基の水素結合により物理架橋点を形成し、鎖延長剤がなくてもゴム弾性を示すと期待される。本研究では、鎖延長剤を用いない1,4-H<sub>6</sub>XDIとポリオールのみからなるTPUを合成し、分子鎖凝集構造と力学物性の関係および伸長過程における分子鎖凝集構造変化を解明することを目的とする。

### 2. 実験

Figure 1は1,4-H<sub>6</sub>XDIおよび4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート(MDI)の化学構造である。1,4-H<sub>6</sub>XDIまたはMDIおよびポリ(オキシテトラメチレン)グリコール(PTMG:  $M_n=1800$ または1000)をモル比1.04で混合し、80℃、24時間の条件で重合した。1,4-H<sub>6</sub>XDIを用いたTPUの合成の際には、触媒としてジブチルラウリン酸スズ(IV)を加えた。得られたTPUの力学物性を繰返し引張試験により、伸長過程における分子鎖凝集構造を小角X線散乱(SAXS)測定およびフーリエ変換赤外分光(FT-IR)測定により評価した。比較的力学物性が高いことが知られているMDIを用いたTPUを比較試料として用いた。試料名は、PTMGの $M_n$ およびイソシアネートの略称を用いて表記した。

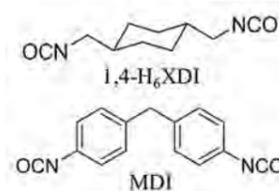


Figure 1. Chemical structure of 1,4-H<sub>6</sub>XDI.

Table 1. Molecular weight and molecular weight dispersion of 1k-HX, 1.8k-HX and 1k-MD

	$M_n$ [g/mol]	$M_w$ [g/mol]	$M_w/M_n$
1k-HX	185,000	415,000	2.2
1.8k-HX	106,000	221,000	2.1
1k-MDI	7,5000	164,000	2.2

### 3. 結果および考察

Table 1は得られたTPUの分子量および分子量分布である。Figure 2は、1k-HX、1.8k-HXおよび1k-MDの動的貯蔵弾性率( $E'$ )および動的損失正接( $\tan\delta$ )の温度依存性である。1k-HX、1.8k-HXおよび1k-MDにおいて、それぞれ-60、-65および-40℃付近に $E'$ の急激な減少および $\tan\delta$ のピークを観測した。これらは、ソフトセグメント鎖の $\alpha$ 緩和に由来すると考えられる。1k-HXにおいては、1k-MDよりもソフトセグメント鎖の $\alpha$ 緩和をより低温で観測した。したがって、1k-HXは1k-MDよりも水素結合しているウレタン基-イソシアネート残基-ウレタン基(ウレタンユニット)同士がより多く存在し、相分離していると考えられる。また、1k-HXおよび1.8k-HXにおいては、-50から0℃の温度域に $E'$ の緩やかな減少を観測した。これらは、ソフトセグメント鎖の再配列結晶化および結晶の融解に由来すると考えられる。さらに、1k-MDは、40℃付近で溶融したのに対し、1k-HXおよび1.8k-HXは、100℃付近まで溶融しなかった。これは、1k-HXおよび1.8k-HXの水素結合したウレタンユニット同士が、1k-MDのそれらよりも強固な物理架橋部位として機能したためと考えられる。Figure 3は、伸長過程における1k-HXおよび1.8k-HXの(a)、(c)NH基の伸縮振動および(b)、(d)C=O基の伸縮振動領域のFT-IRスペクトルである。1k-HXおよび1.8k-HX共に3335 cm<sup>-1</sup>に吸収バンドを観測した。これは、カルボニル酸素と水素結合しているNH基の伸縮振動 $\nu(\text{NH})_{\text{H-bond(carbonyl)}}$ に帰属される。また、1722、1705および1692 cm<sup>-1</sup>に吸収バンドを観測した。これらは、それぞれ遊離したC=O基、無秩序状態および配列状態のウレタンユニット間で水素結合したC=O基の伸縮振動( $\nu(\text{C=O})_{\text{free}}$ 、 $\nu(\text{C=O})_{\text{H-bond(disorder)}}$ および $\nu(\text{C=O})_{\text{H-bond(order)}}$ )に帰属される。未伸長状態で1k-HXおよび1.8k-HXにおいては、 $\nu(\text{C=O})_{\text{H-bond(order)}}$ に由来する吸収バンドを観測し、1k-MDにおいては、観測しなかったことから、1k-HXおよび1.8k-HXではウレタンユニット同士で水素結合していることが確認された。また1k-HXおよび1.8k-HXにおいては、それぞれひずみ1.5および4.0以上で、 $\nu(\text{C=O})_{\text{H-bond(order)}}$ に由来する吸収強度が増加した。したがって、1k-HXおよび1.8k-HXにおいては、それらのひずみで、ウレタンユ

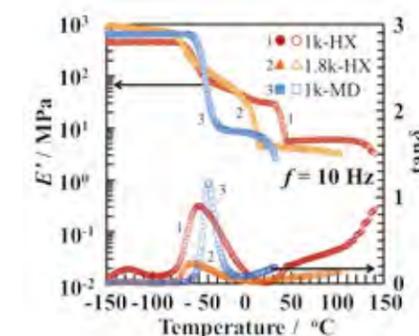


Figure 2. Temperature dependence of dynamic storage modulus ( $E'$ ) and loss tangent ( $\tan\delta$ ) of 1k-HX, 1.8k-HX and 1k-MD.

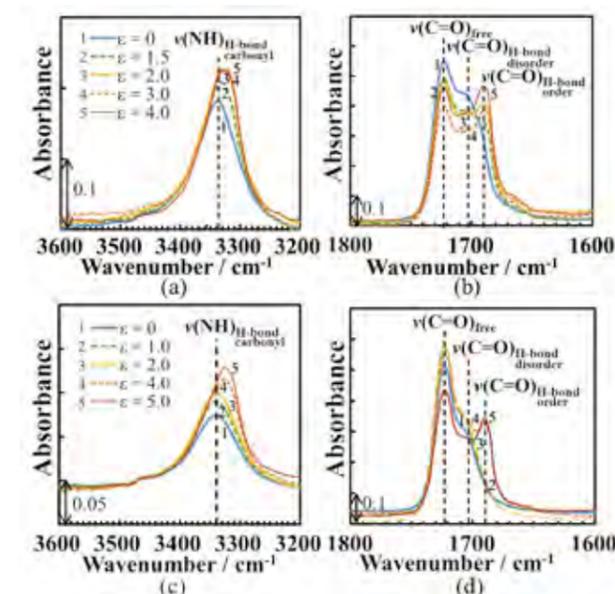


Figure 3. FT-IR spectra of 1k-HX and 1.8k-HX: (a), (c) NH stretching and (b), (d) C=O stretching band regions measured at various strains.

ニット同士が、1k-MDのそれらよりも強固な物理架橋部位として機能したためと考えられる。Figure 3は、伸長過程における1k-HXおよび1.8k-HXの(a)、(c)NH基の伸縮振動および(b)、(d)C=O基の伸縮振動領域のFT-IRスペクトルである。1k-HXおよび1.8k-HX共に3335 cm<sup>-1</sup>に吸収バンドを観測した。これは、カルボニル酸素と水素結合しているNH基の伸縮振動 $\nu(\text{NH})_{\text{H-bond(carbonyl)}}$ に帰属される。また、1722、1705および1692 cm<sup>-1</sup>に吸収バンドを観測した。これらは、それぞれ遊離したC=O基、無秩序状態および配列状態のウレタンユニット間で水素結合したC=O基の伸縮振動( $\nu(\text{C=O})_{\text{free}}$ 、 $\nu(\text{C=O})_{\text{H-bond(disorder)}}$ および $\nu(\text{C=O})_{\text{H-bond(order)}}$ )に帰属される。未伸長状態で1k-HXおよび1.8k-HXにおいては、 $\nu(\text{C=O})_{\text{H-bond(order)}}$ に由来する吸収バンドを観測し、1k-MDにおいては、観測しなかったことから、1k-HXおよび1.8k-HXではウレタンユニット同士で水素結合していることが確認された。また1k-HXおよび1.8k-HXにおいては、それぞれひずみ1.5および4.0以上で、 $\nu(\text{C=O})_{\text{H-bond(order)}}$ に由来する吸収強度が増加した。したがって、1k-HXおよび1.8k-HXにおいては、それらのひずみで、ウレタンユ

ニット同士の水素結合が形成されたと考えられる。また、1k-HXおよび1.8k-HXにおいては、ひずみ解放後、未伸長状態と同様のFT-IRスペクトルを示した。一方、1k-MDにおいては、前述のように $\nu(\text{C=O})_{\text{H-bond(order)}}$ の割合が少なく、また伸長時においてもFT-IRスペクトルは変化しなかった。したがって、1k-MDにおいては、MDIが屈曲した構造であるためパッキングの向きが限定され、1k-HXおよび1.8k-HXより水素結合したウレタンユニット同士の割合が非常に少ないと考えられる。

Figure 4は、1k-HX、1.8k-HXおよび1k-MDの伸長過程における二次元SAXSパターンである。1k-HXにおいては、未伸長時にブロードな散乱を、ひずみ1.0において方位角方向 $30^\circ$ 方向に散乱を、ひずみ1.5以上で伸長方向にブロードな散乱を観測した。また、1.8k-HXにおいては、未伸長時では散乱を観測しなかったが、ひずみ4.0以上において二種類のスポットを観測した。一方、1k-MDにおいては、未伸長時に加え伸長状態においても散乱を観測しなかった。1k-HXにおいては、未伸長状態でウレタンユニットが凝集しており、ひずみ1.0以上で配向し、ひずみ1.5以上で伸長方向と垂直方向に配列したウレタンユニットが、伸長方向にある一定の間隔で存在していると考えられる。また、1.8k-HXにおいては、未伸長状態ではウレタンユニットがほとんど凝集していなかったが、ひずみ3.3

以上では、凝集し、物理架橋部位として機能することで周期的な構造を形成していると考えられる。また、ひずみを解放後、1.8k-HXにおいては、散乱が消失し、1k-HXにおいて伸長方向の散乱は残存するものの強度は非常に弱くなった。一方、1k-MDにおいては、伸長状態であってもTPU中にウレタンユニットが分散した状態のままであったと考えられる。これらの結果より、1k-HXおよび1.8k-HXにおいては、伸長に伴いウレタンユニット同士が接近、水素結合を形成後、相分離度が増大し、周期的な構造を形成したと考えられる。一方、1k-MDにおいては、ウレタンユニット同士の凝集が少ないため塑性変形した。

## 【参考文献】

- 1) S. Nozaki, S. Masuda, K. Kamitani, K. Kojio, A. Takahara, G. Kuwamura, D. Hasegawa, K. Moorthi, K. Mita, S. Yamasaki, *Macromolecules*, **50**, 1008-1015 (2017).

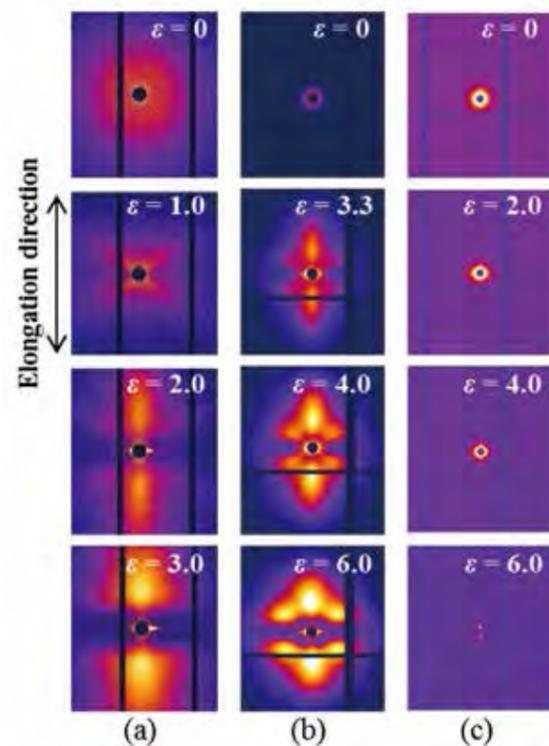


Figure 4. SAXS patterns of (a) 1k-HX, (b) 1.8k-HX and (c) 1k-MD measured at various strains.

2017A7217、2017B7268

BL03XU

## リोटロピッククロモニック液晶材料の構造解析

三菱ケミカル(株)<sup>1</sup>・京都大学<sup>2</sup>

鈴木拓也<sup>1</sup>・角谷和宣<sup>1</sup>・小島優子<sup>1</sup>・竹中幹人<sup>2</sup>

### 1. 緒言

イオン基を有する分子の自発的な高次構造形成により実現されるリोटロピッククロモニック液晶(LCLC)は、広く研究されてはいるものの構造形成機構そのものがよく理解されていないソフトマターの分類に位置づけられる。水中では、LCLC分子は互いに面同士が向かい合い、水との界面にイオン基を配置したスタック型の凝集構造(H-aggregation)を形成することが知られている。しかしながら、凝集構造の形成機構、分子の濃度や温度、イオン強度の影響といった、LCLCの構造形成に関する根本的なメカニズムは、未だ未解明な部分が多い<sup>1,2)</sup>。我々は2017年度、LCLC材料としてよく知られるsunset yellow FCF(SSY) (disodium 6-hydroxy-5-[(4-sulfophenyl)azo]-2-naphthalene-sulfonate)に着目し、室温での経時による凝集構造の形成機構および経時後の温度依存性を評価した。

### 2. 実験

SPring-8、BL03XU、第2ハッチを使用した。波長；0.10 nm、カメラ長；1.7 m、attenuator；Cu20  $\mu\text{m}$ 、露光時間；1 sec、検出器はPILATUS-3Mを用いた。時分割測定では、待機時間；5 secとした。試料は1.1 mol/kgのSSY水溶液を用いた。

### 3. 結果と考察

約1週間室温で経時後の試料に関して、Figure 1に、(a)昇温前(室温時)、(b)80  $^\circ\text{C}$ 昇温時、(c)室温降温時の2Dプロファイル、Figure 2に、(a)小角、(b)広角領域の1Dプロファイルを示す。室温時、小角領域の立ち上がりおよび広角領域のピークが観測されたことから、不均一な結晶性の構造が存在すると推定される。これは、調製後のフレッシュ時には見られず<sup>3)</sup>、経時変化によって生じた現象と推定される。80  $^\circ\text{C}$ 昇温時、等方的かつブロー

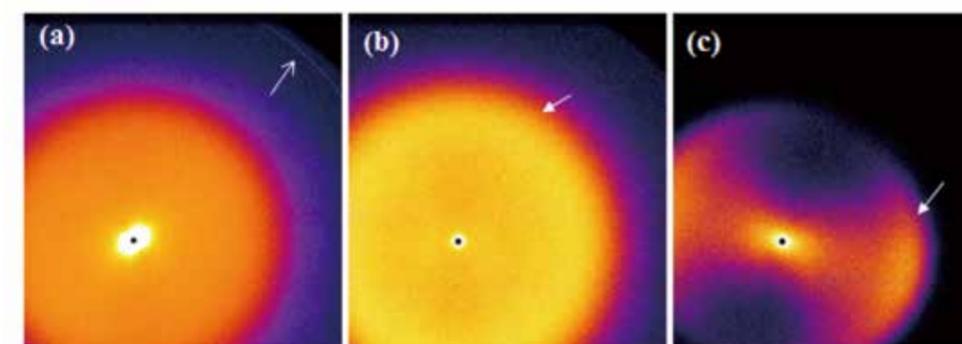


Figure 1. 2D profiles of 1.1mol/kg SSY solution at (a) R.T., (b) 80  $^\circ\text{C}$ , and (c) R.T. after 80  $^\circ\text{C}$  heating.

ドなピークが $q=2.2 \text{ nm}^{-1}$ 付近に観測された。これは、Isotropic相の形成を反映する<sup>1)</sup>。さらに、室温降温時において、異方的かつシャープなピークが観測された。これはNematic相に特徴的な挙動である<sup>1)</sup>。

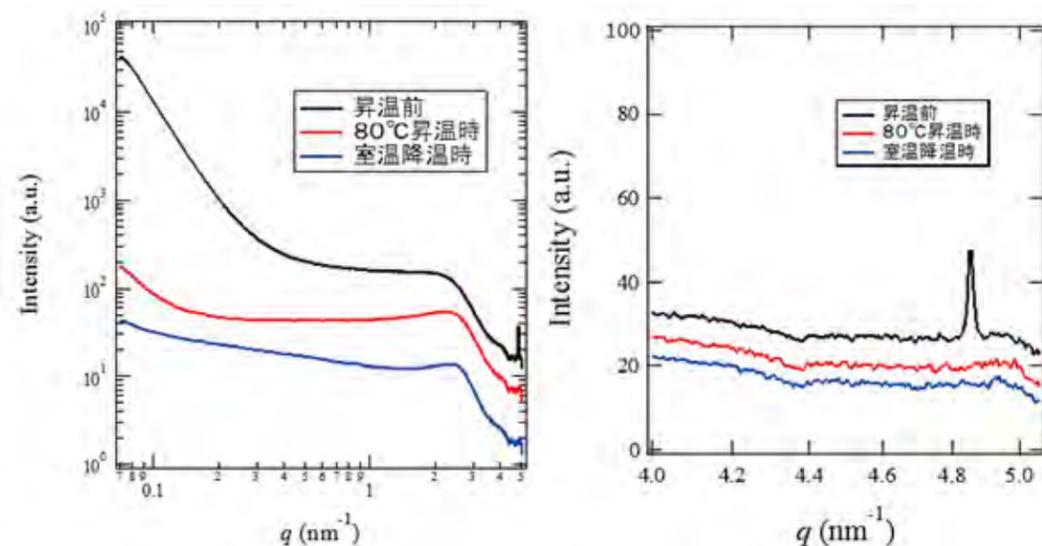


Figure 2. 1D profiles of 1.1 mol/kg SSY solution at R.T., 80 °C, and R.T. after 80 °C heating. (left) low- $q$  and (right) high- $q$  regions.

Figure 3に、室温から80 °C昇温時における時分割1Dプロファイルを示す。約60 °Cで、小角領域の立ち上がりおよび広角領域のピークの消失より、Isotropic相が出現したと判断される。今後、小角/広角同時測定により、経時および温度に対する構造変化の機構の詳細を明らかにする見込みである。

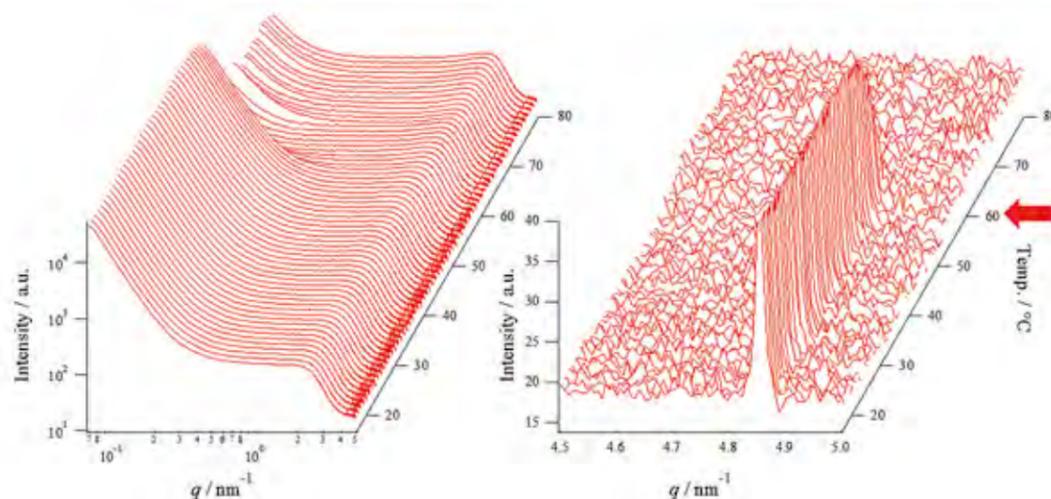


Figure 3. Time-resolved 1D profiles of 1.1 mol/kg SSY solution from R.T. to 80 °C heating.

## 【参考文献】

- 1) H-S. Park, et al., *J. Phys. Chem. B*, **112**, 16307 (2008).
- 2) H-S. Park, et al., *Langmuir*, **27**, 4164 (2011).
- 3) 角谷和宣, 鈴木拓也, 小島優子, 他, SPring-8 利用課題実験報告書, 課題番号 2017A7217.

2017A7216、2017B7268

BL03XU

## 放射光マイクロビームを用いた炭素繊維の構造分布の解析

東京工業大学 物質理工<sup>1</sup>・三菱ケミカル(株)<sup>2</sup>塩谷正俊<sup>1</sup>・井戸栄善<sup>1</sup>・梶川貴司<sup>1</sup>・高橋邦明<sup>1</sup>・伊村宏之<sup>2</sup>

### 1. 緒言

炭素繊維は航空機の機体等に多量に用いられる段階に至り、現在、二酸化炭素排出量やエネルギー消費量の大幅な削減を目指した自動車分野やエネルギー分野への展開が図られている。この段階では炭素繊維及びその複合材料の生産性の向上、低コスト化等が課題となっており、新たな原料や製造方法に関する研究開発が現在も活発になされている。炭素繊維の構造は黒鉛と類似した炭素網面積層体、構造の規則性がない無秩序領域及びそれらの間の空隙であるナノボイドで形成されているが、それらの形状、サイズ、量、配向等は比較的大きな半径方向の分布を持つ。炭素繊維に関する研究開発では、このような構造分布を詳細に解析する手法の開発が重要である。

炭素繊維は直径が数 $\mu\text{m}$ であるために、その構造分布の解析にはビームサイズが1 $\mu\text{m}$ 程度以下であり、かつ高い輝度を有する放射光マイクロビームの利用が不可欠である。しかし、放射光マイクロビームを用いて得られるX線回折・散乱パターンは目的とする局所領域のみからの回折・散乱ではなく、ビームの光路上にある全ての領域の散乱・回折が重畳したものである。

局所領域のみの回折・散乱パターンを抽出する方法には、ビームを様々な方向から入射して得られる一連の回折・散乱強度分布に対してトモグラフィーを用いた逆解析を行なう方法と、目的とする領域以外の部分を除去した試料を用いる方法が考えられる。本年度までの一連の実験では、後者の方法を用いて炭素繊維の構造分布の解析を行なっている<sup>1)~4)</sup>。昨年度は、この方法を用いて炭素繊維の広角X線回折から炭素網面積層体の構造分布を解析することが可能であるかを検討した<sup>2), 3)</sup>。本年度は、この方法を用いて炭素繊維の小角X線散乱(SAXS)からナノボイドの構造分布を解析することが可能であるかを検討した。

### 2. 実験

製造条件が異なるものの、引張強度及び引張弾性率が同程度である2種類のPAN系炭素繊維CF-1及びCF-2に対して集束イオンビームミリング装置(FIB)による加工を施し、繊維断面中央の領域及び表面付近の領域を残した試料を製作した。これらの試料に対して、

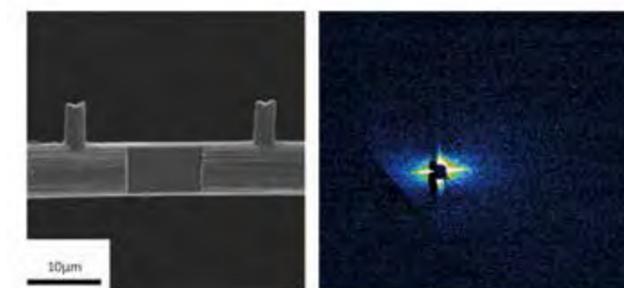


Figure 1. (Left) Scanning ion microscope image of a carbon fiber specimen for which FIB milling has been performed to remove the material except for the central region of the fiber and (right) SAXS pattern of this specimen.

SPring-8、FSBLO3XU、第2ハッチにおいて放射光マイクロビームを用いたSAXS測定を行った。マイクロビームの断面サイズは繊維軸方向及びそれと垂直な方向にいずれも1.5  $\mu\text{m}$ とし、波長を0.13 nmとした。このビームを繊維軸と垂直に炭素繊維試料に照射し、生じたSAXSパターンをCCDを用いて、カメラ長を630 mm、露光時間を4sとして測定した。

### 3. 結果と考察

炭素繊維の中心部分を残してそれ以外の領域をFIBによって除去した試料及びそれによるSAXSパターンの例をFigure 1に示す。SAXSパターンから得られたナノボイドの構造に関するパラメータの値をTable 1に示す。ナノボイドの繊維軸方向の長さ $L_3$ 及び繊維軸に対する実用配向度のいずれについてもCF-1では構造の分布が小さいが、CF-2では顕著な分布が見られた。CF-1及びCF-2は引張強度及びヤング率が同程度であるが、局所構造にはこのように大きな差がある事が分かった。炭素繊維の構造と強度の関係については、今後更なる検討が必要である。

Table 1. Mechanical properties and structure distribution of nanovoids in PAN-based carbon fibers.

Specimen codes		CF-1		CF-2	
Mechanical properties	Tensile modulus (GPa)	228		236	
	Tensile strength (GPa)	6.8		6.9	
Structure of nanovoids	Location across fiber diameter	Center	Surface	Center	Surface
	Length in fiber axis direction, $L_3$ (nm)	33	31	51	16
	Weighted average of area of cross section perpendicular to fiber axis, $S_3$ (nm)	3.9	2.3	2.6	3.1
	Degree of orientation around fiber axis	0.75	0.73	0.81	0.74

### 【参考文献】

- 1) 塩谷正俊, 伊村宏之, 他, SPring-8 利用課題実験報告書, 課題番号 2016A7220.
- 2) 塩谷正俊, 伊村宏之, 他, SPring-8 利用課題実験報告書, 課題番号 2016B7269.
- 3) 塩谷正俊, 伊村宏之, 他, SPring-8 利用課題実験報告書, 課題番号 2017A7216.
- 4) 塩谷正俊, 井戸栄善, 他, SPring-8 利用課題実験報告書, 課題番号 2017B7268.

2017A7218、2017B7269

BL03XU

## スメクチック晶ポリプロピレンの熱転移の観察

日本ポリケム(株)<sup>1</sup>・日本ポリプロ(株)<sup>2</sup>・北九州市立大学<sup>3</sup>  
栗原英夫<sup>1</sup>・北出慎一<sup>1</sup>・内田大介<sup>2</sup>・秋葉勇<sup>3</sup>・櫻井和朗<sup>3</sup>

### 1. 緒言

ポリプロピレン(PP)の結晶構造は最も一般的に現れる安定形の $\alpha$ 晶の他、 $\beta$ 晶、 $\gamma$ 晶そしてスメクチック晶など幾つかの晶系が広く知られている。これら晶系の中でスメクチック晶のフィルムは弾性率や降伏応力が低く、100  $^{\circ}\text{C}$ 程度の温度で $\alpha$ 晶に転移する事が知られている<sup>1,2)</sup>。しかし、スメクチック晶を形成させるためには、一般的なホモPPの場合で溶融状態の材料を80  $^{\circ}\text{C}$  /sec以上の速度で冷却させる必要があるため<sup>3)</sup>、産業的な利用例は多くは無いが、超高透明なPPシート製造のための利用例がある<sup>4)</sup>。文献4の例では、高立体規則性のPPを140  $^{\circ}\text{C}$ の熱処理により $\alpha$ 晶に転晶させている。融点の異なる場合の転晶挙動の詳細は、例えば同様の製造工程を取る場合の熱処理の条件を決定する際の知見として工業的に有用であり、今回ホモPPおよびランダムPPの昇温過程でのスメクチック $\rightarrow\alpha$ 晶転晶挙動についてDSC測定と時分割SAXS/WAXDの手法を用いて検討した。

### 2. 実験

PPは日本ポリプロ社製のメタロセン触媒によって重合されたランダムPPグレード名WSX03、MFR=25 g/10 min、融解温度125  $^{\circ}\text{C}$ のグレードおよび、ZN触媒によって重合されたホモPPグレード名FY4(MFR=4 g/10 min、融解温度161  $^{\circ}\text{C}$ )を用いた(ただし、MFRはJIS K7210準拠230  $^{\circ}\text{C}$ 、2.16 kgf条件の値)。これを加熱プレス(200  $^{\circ}\text{C}$ 、余熱4 min、加圧1 min、10 MPa)後、約0  $^{\circ}\text{C}$ に調整した水中へ投入する事で、厚さ約50  $\mu\text{m}$ のスメクチック晶フィルムを作製し、X線測定用試料とした。

サンプルセルとして、Linkam社製ホットステージ(10002L)を使用し、フィルムを40  $^{\circ}\text{C}$ より融解するまで10  $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ の昇温速度で加熱し、その過程のWAXD時分割測定を行った。時分割測定は6秒毎とした。

DSC測定はX線測定用と同様に調製したスメクチック晶フィルム約5 mgをTAインスツルメント社製DSC-Q2000を用いて測定した。昇温速度は10  $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ で行った。

### 3. 結果と考察

フィルムを加熱した結果、ホモPPではWAXDでは80  $^{\circ}\text{C}$ 程度よりスメクチック晶のピーク( $q=10.6 \text{ nm}^{-1}$ や $q=15 \text{ nm}^{-1}$ )強度が減少し、代わって $\alpha$ 晶のピーク( $q=10.0 \text{ nm}^{-1}$ や $q=11.7 \text{ nm}^{-1}$ 等)が現れた。また、100  $^{\circ}\text{C}$ を過ぎた辺りにおいてスメクチック晶のピークは完全に消失し、 $\alpha$ 晶のピークのみが確認された。その後、加熱を続けるとフィルムは融解しPPの結晶ピークは全て消失した。

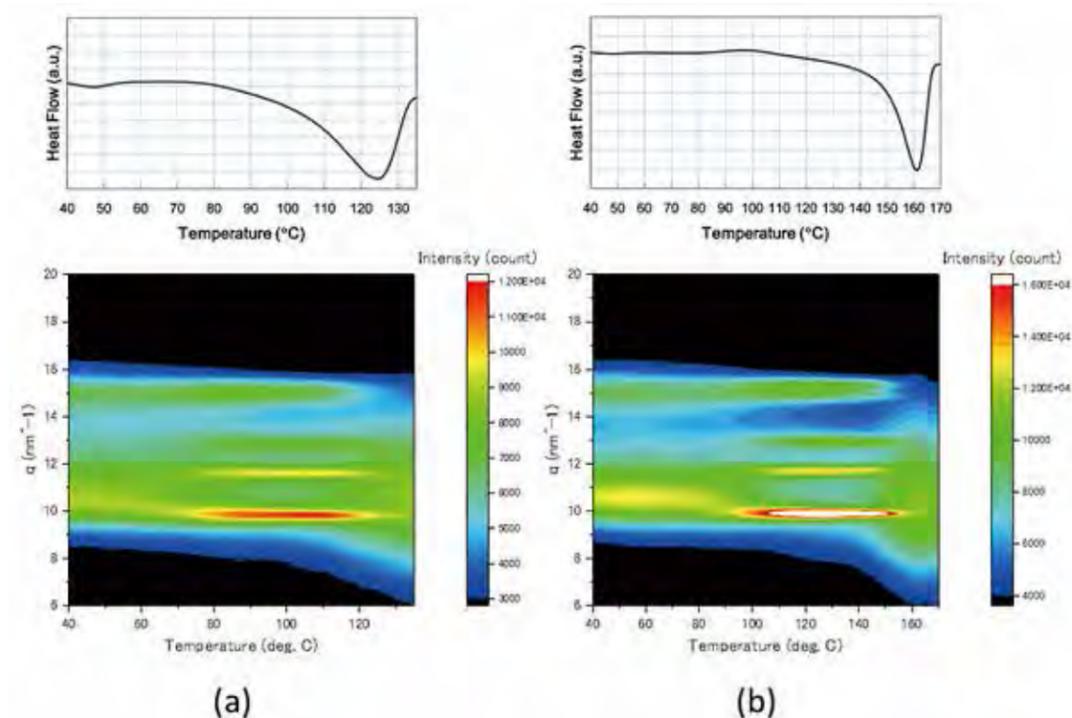


Figure 1. DSC and WAXD images during heating of the smectic phase films (a) random PP, (b) homo PP.

WAXD強度を時間と $q$ ベクトルに関する等高線図として表し、DSCプロファイルと比較したものがFigure 1である。なお、WAXD測定ホットステージ温度軸については、設定温度から実測温度への補正を行っている。

Figure 1から、ランダムPP、ホモPPでは、スメクチック晶から $\alpha$ 晶の転移はそれぞれ約50°C、約80°C<sup>5)</sup>から開始していることがわかる。すなわち転移温度は、およそ $0.8 \times T_m$  [in K]である。DCSでは対応する温度にごくわずかに発熱ピークがある。その後それぞれのサンプルの融解温度に向かって、 $\alpha$ 晶分率が徐々に高くなる様子が明瞭に観察されている。

### 【参考文献】

- 1) R. L. Miller, *Polymer* **1**, 135-143 (1960).
- 2) N. Alverola, M. Fugier, D. Petit, B. J. Fillon, *Mater. Sci.* **30**, 860-868 (1995).
- 3) ネロ・パスクイーニ「新版ポリプロピレンハンドブック」日刊工業新聞社, 東京, 254, (2012).
- 4) A. Funaki, T. Kanai, Y. Saito, T. Yamada, *Polym. Eng. Sci.* **50**, 2356-2365 (2010).
- 5) X. Li, J. Ding, Y. Liu, X. Tian, *Polymer* **108**, 242-250 (2017)

2017A7219、2017B7271

BL03XU

## セルロースナノファイバー配合ゴムの 亀裂先端部での構造変化

横浜ゴム(株)<sup>1</sup>・CROSS<sup>2</sup>  
川添真幸<sup>1</sup>・富永大輝<sup>2</sup>・山田武<sup>2</sup>

### 1. 緒言

セルロースナノファイバー(CNF)で補強されたゴムの特徴を従来のカーボンブラック(CB)による場合と比較した。CNFは直径3-5 nmで長さ約500 nmの棒状のナノ繊維であり、かたやCBは数十nmの球状粒子が凝集したサブミクロンサイズのアグリゲートである。CNFがゴム中で効果的にネットワークを形成できれば極めて少量でCBと同等の補強効果が得られると期待される。しかし現状ではゴムとの親疎水性の不一致により、CNFだけでゴムを十分に補強することは非常に困難である。そこでCBを併用してCNFを上乗せして補強した場合に発現する物性の特徴を内部構造の推定から理解することを試みた。

### 2. 実験

SBR1502にカーボンブラック(CB)を30, 50, 70 phr配合したベースコンパウンドにCNF(20 phr)を添加した。ベースコンパウンドは密閉型混練機でSBRにCBを加えて作製した。このベースコンパウンドにCNFをロールで少量ずつ添加して生地によく馴染ませたのち架橋剤を添加した。得られたコンパウンドを熱プレスしてシート状の架橋サンプルに仕上げ、それらをダンベル形状に加工し引張試験機で物性を測定した。SPring-8、BL03XU、第2ハッチにおけるUSAXS測定では、ダンベル状サンプルに剃刀でノッチを入れて破壊が進まない程度に延伸した状態で亀裂先端部に横方向からビームをあて亀裂進展方向にスキャンし散乱強度の積分値(Q)の変化を調べるとともに、ノッチを入れない場合に延伸させたときのQの変化を追跡した。

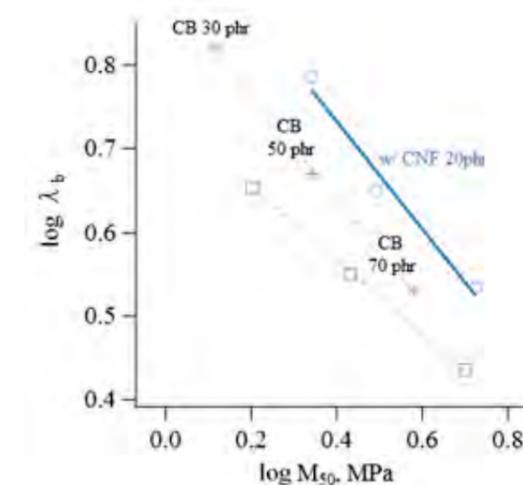


Figure 1. Modulus and ductility balance of CNF reinforced rubber compounds.

### 3. 結果と考察

CB補強ゴムでは硬さと伸びを同時に高めることが難しくこれらは二律背反の関係にある。つまりFigure 1のように50%ひずみでの応力( $M_{50}$ )と破断伸張比( $\lambda_b$ )との関係はCB配合量の変化により左上から右下への直線的なものとなる。硬さと伸びを両立する方向はグラフの右上である。今これらのコンパウンドの架橋剤の濃度を高めて硬くすると硬さと

伸びのバランスは悪化する(図中の□のプロット)。一方、基準のCB配合にCNFを添加するとM50が高められるにも関わらず $\lambda_b$ の低下が少ない。

Figure 2にノッチを入れたサンプルを延伸したときの亀裂進展の様子を示す。CBのみのコンパウンドでは亀裂の形状は左右対称であるがCNFを加えると亀裂の進展が不安定化し非対称になった。これは天然ゴム(NR)のように強靱性の高いゴムが破壊するときに見られることが多く、亀裂先端での応力集中が起こり難くなったことを示唆している。Figure 2 (a)の矢印の方向にビームをスキャンしたときの散乱強度の積分値の変化をFigure 3に示す。CBのみでもCNFを加えた場合でも亀裂先端部で強度は最大になり、徐々に減衰していく。この強度の上昇はCBやCNFとゴムの界面が剥離し微細なボイドの発生による空気との屈折率の差によるものと推定している<sup>1)</sup>。CNFとゴムの界面はCBのそれよりも親和性が低いため剥離しやすくなり、より顕著なボイドの発生により応力集中が起こり難くなったために亀裂の進展が不安定化したものと思われる。

また、ノッチをいれずに延伸実験をおこなった場合には、CBのみでもCNFを加えた場合でも延伸により散乱強度の積分値は上昇するが、その傾向はCNFを配合した場合のほうがより顕著となり、200%延伸時にはCBに比べて約3.75倍の強度の上昇が観測された。

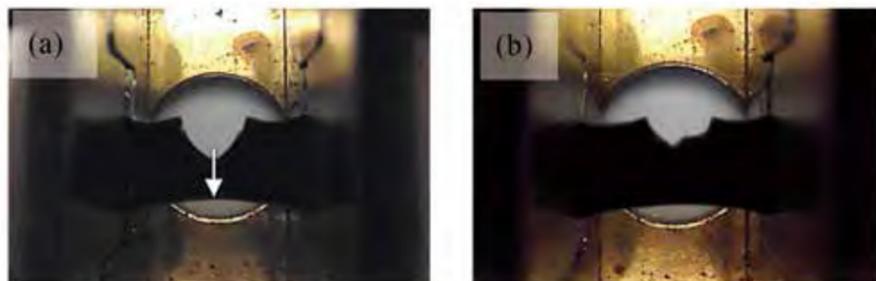


Figure 2. Cracking manner (a) CB reinforcement, (b) CNF addition.

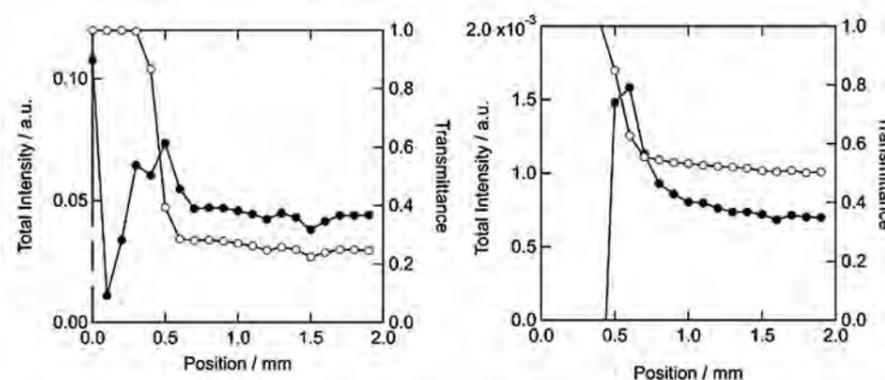


Figure 3. Scattering intensity near crack tip to inside (a) CB reinforcement, (b) CNF addition.

## 【参考文献】

- 1) Zhang, H., Scholz, A. K., Crevoisier, J., Vion-Loisel, F., Besnard, G., Hexemer, A., Brown, H. R., Kramer, E. and Creton, C., *Macromolecules*, **45**, 1529 (2012).

2017A7270, 2017B7272

BL03XU

## 放射光X線を用いたアラミド繊維の微細構造評価

帝人(株)<sup>1</sup>・JASRI<sup>2</sup>・東京大学<sup>3</sup>

佐藤和彦<sup>1</sup>・永阪文惣<sup>1</sup>・増永啓康<sup>2</sup>・加部泰三<sup>2</sup>・岩田忠久<sup>3</sup>

### 1. 緒言

アラミド(芳香族ポリアミド)繊維は、高強度、高弾性率の高性能繊維として産業資材用途などに広く利用され、なかでも代表的なパラ型アラミド繊維としてポリパラフェニレンテレフアミド(PPTA)繊維が挙げられる<sup>1)</sup>。繊維力学物性を発現する上で高分子の結晶弾性率は重要なパラメータの一つであり、PPTA結晶弾性率についても多くの報告がある<sup>2),3)</sup>。また、放射光マイクロビームX線を利用してPPTA単繊維の微細構造が調べられている<sup>4),5)</sup>。本実験は、放射光を用いたX線回折法(WAXD)による結晶弾性率の測定と、マイクロビームWAXDによる単繊維内部の結晶高次構造分布の評価手法を確立することを目的とした。

### 2. 実験

実験はSPring-8、BL03XU、第2ハッチで実施した。結晶弾性率測定は、X線波長0.06 nm、ビーム径40  $\mu\text{m}$ で、検出器はPILATUS3S 1Mを用いた。応力-ひずみ関係は、単繊維を小型延伸ステージ(リンク社製)により伸長しながら破断までの変位と荷重を得ると同時に、繊維子午線反射ピークを対称反射配置で観測した。マイクロビームによる単繊維構造評価は、延伸ステージで伸長固定した繊維試料について、X線波長0.1 nmでビーム径1  $\mu\text{m}$ に集光したX線を繊維直径方向に1  $\mu\text{m}$ ピッチで移動させながら、各点のWAXDパターンをSOPHIAS検出器で取得した。

### 3. 結果と考察

PPTA繊維のヤング率と結晶弾性率を同時測定した結果をFigure 1に示す。結晶格子歪はPPTA(006)面の子午線反射ピーク位置の変位から求めた。PPTA繊維と結晶の応力-ひずみ曲線は試料破断までほぼ直線となり、繊維ヤング率 $E_f$ は85 GPa、c軸方向の結晶弾性率 $E_c$ は152 GPaが得られた。本実験で求めた結晶弾性率は、これまでの報告結果(156 GPa)<sup>2),5)</sup>と良く一致し、放射光ビームによる試料ダメージなどの影響の無い妥当な測定が行えたものと判断した。

つぎにマイクロビーム測定で得られた赤道反射のPPTA繊維の繊維直径方向の変化をFigure 2に示

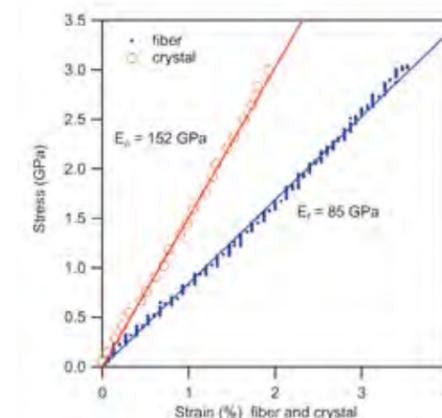


Figure 1. Stress-strain curve for PPTA single fiber and (006) plane of PPTA in the direction parallel to the chain axis.

す。赤道プロファイルで検出されるPPTAの(110)と(200)反射ピークは直径方向で異なる強度変化を示し、このような挙動は結晶b軸が繊維軸回りにラジアル配向したモデルによって説明されている<sup>3)</sup>。また、(110)と(200)反射ピークの方角半値幅 $W_{110}$ と $W_{200}$ から既報の方法<sup>4)</sup>に従ってPPTA結晶の配向度 $f_c$ を求めた(Figure 3)。配向度は繊維中心で低く半径方向に漸増する傾斜構造が認められた。Figure 4にPPTA繊維の伸長ひずみ(応力)に対する配向度分布の変化を示す。応力印加とともに直径平均の配向度は増加し、無負荷で低配向の繊維中心の配向度増加が著しい結果、高応力での直径方向の配向分布が平坦化する傾向が確認された。このような挙動はRiekelらの報告<sup>3), 4)</sup>の結果と良く一致した。

単繊維試料の結晶弾性率と微細高次構造の放射光測定による評価手法を確立し、今後のアラミド繊維の高性能化の検討に活用する。

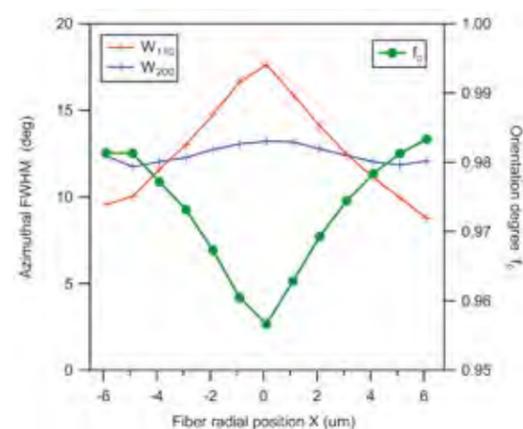


Figure 3. Variation of azimuthal width ( $W_{110}$ ,  $W_{200}$ ) and orientation degree ( $f_c$ ) of across PPTA fiber.

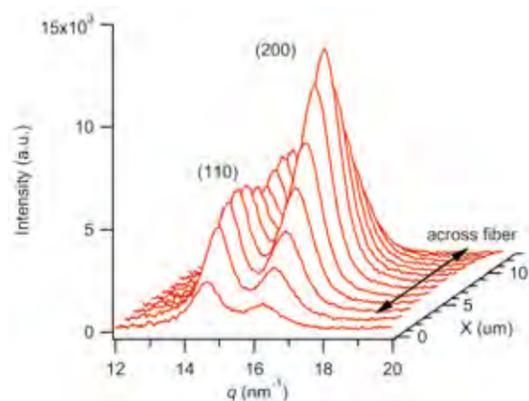


Figure 2. Equatorial diffraction profiles of PPTA across fiber.

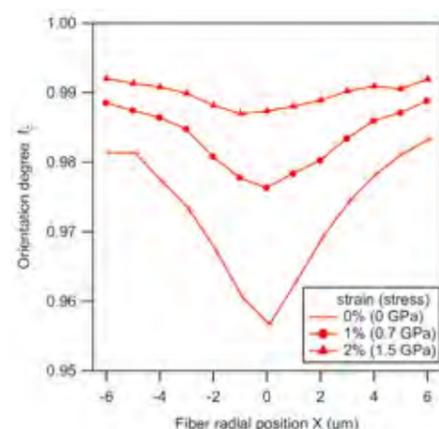


Figure 4. Variation of orientation degree  $f_c$  across the PPTA fiber as a function of applied strain.

## 【参考文献】

- 1) 山口順久, 繊維学会誌, **73**, 436 (2017).
- 2) 中前勝彦, 西野孝, 清水幸夫, 松本恒隆, 高分子論文集, **45**, 573 (1988).
- 3) C. Riekel, A. Cedola, F. Hidelbach, K. Wagner, *Macromolecules*, **30**, 1033 (1997).
- 4) C. Riekel, T. Diaing, P. Engstrom, L. Vincze, *Macromolecules*, **32**, 7859 (1999).
- 5) M. Kotera, A. Nakai, M. Saito, T. Izu, T. Nishino, *Polymer. J.*, **39**, 1295 (2007).

2017A7221、2017B7273

BL03XU

## エポキシ反応系における不均一硬化過程

九大院統合新領域<sup>1)</sup>・九大院工<sup>2)</sup>・DIC(株)<sup>3)</sup>  
春藤淳臣<sup>1)</sup>・青木美佳<sup>2)</sup>・小池淳一郎<sup>3)</sup>・田中敬二<sup>1,2)</sup>

### 1. 緒言

エポキシ樹脂は三次元網目構造を有する熱硬化樹脂であり、接着剤や塗料等として広く用いられている。エポキシ樹脂の網目構造とその不均一性は、巨視的な力学物性に影響を及ぼすと考えられており、これまで盛んに研究されてきた。しかしながら、不均一構造に関する研究は、エポキシ樹脂の破断面の観察・解析が主流であった。その背景には、エポキシ樹脂が不溶性かつ不融性であるため、非破壊で評価可能な測定手法が限られていたことが挙げられる。そこで本研究では、小角X線散乱(SAXS)および粒子追跡法<sup>1)</sup>に基づき、エポキシ樹脂の硬化過程における不均一性とその空間スケールを評価・理解することを目的とした。

### 2. 実験

試料として、水素化ビスフェノールAジグリシジルエーテルと1,4-ビス(アミノメチル)シクロヘキサンを用いた。これらを当量(モル比2:1)で混合し、296 Kにて所定時間硬化処理した。硬化処理した混合物をテトラヒドロフラン(THF)に浸漬した。硬化時間が1, 6, 12時間の場合、混合物は溶解したが、15, 24時間の場合、不溶なゲルが得られた。THF溶液および平衡膨潤したゲルは直径2 mmおよび壁厚0.01 mmの石英製ガラスキャピラリーに入れて、測定試料とした。SAXS測定は、SPRing-8、BL03XU、第2ハッチで実施した。波長0.10 nmのX線を入射し、試料からの散乱をPILATUS-1Mで検出した。また、混合物の局所物性は、直径( $d$ )が200、120および50 nmのポリスチレン(PS)粒子を用いた粒子追跡法に基づき評価した。試料中におけるPS粒子の熱運動は、倒立蛍光顕微鏡に付属した電子増倍型電荷結合素子カメラを用いて追跡した。同一試料中の異なる20点の場所で、1点の測定箇所につき10回ずつ測定を行った。

### 3. 結果と考察

Figure 1は、硬化過程におけるSAXSプロファイルである。硬化時間1時間の場合、散乱ベクトル( $q$ )が $0.2 \text{ nm}^{-1}$ 以下の領域において、散乱強度( $I(q)$ )の増大が確認された。 $I(q)$ の傾きは $-4$ であるため、 $I(q)$ の増大は大きな構造体、すなわち架橋ドメインのPorod則を反映していると考えられる。硬化時間の増加に伴い、 $I(q)$ の増大が観測された領域が低 $q$ 領域にシフトした。これは、硬化に伴いドメインのサイズが大きくなったことに対応する。そこで、Porod則、Ornstein-Zernike式、Squared-Lorentz式を組み合わせた次式でフィッティングを行った<sup>2)</sup>。

$$I(q) = Aq^{-(6-d_s)} + \frac{I(0)_{OZ}}{1 + \xi^2 q^2} + \frac{I(0)_{SL}}{(1 + \Xi^2 q^2)^2} \quad (1)$$

ここで、 $\xi$ は濃度揺らぎの相関長、 $\Xi$ は不均一性の特徴長さ、 $d_s$ は界面のフラクタル次元である。その結果、すべての $q$ 領域で散乱プロファイルはフィッティング可能であった。Figure 2は、 $\xi$ および $\Xi$ の硬化時間依存性である。 $\xi$ は時間経過に伴い増加し、15時間以降減少した。 $\xi$ の増加および減少はフェノール樹脂でも観測されており、それぞれ、オリゴマー鎖の成長および網目の緻密化として解釈される<sup>2)</sup>。一方、 $\Xi$ は15時間以降で有限の値となり、硬化に伴い減少した。これは、ドメイン内部における架橋密度の上昇によって説明できる<sup>2)</sup>。

より大きな空間スケールにおける構造を議論するため、局所物性を粒子追跡法に基づき評価した。Figure 3は、硬化過程における粒子のノンガウシアンパラメーター( $\langle a_2(t) \rangle$ )と硬化時間の関係である。 $\langle a_2(t) \rangle$ は粒子の平均四乗変位と平均二乗変位の比に対応しており、粒子の熱運動が測定場所に依存する場合、すなわち系が不均一の場合、有限の値となる。 $d = 200$  nmの場合、 $\langle a_2(t) \rangle$ は時間経過に伴い増加し、6時間後で最大となった後、減少した。また、サイズの小さな粒子を用いて同様の解析を行った。その結果、 $d = 200$  nmの場合と同様の挙動が観測されたが、 $d = 120$  および  $50$  nmの場合、硬化時間が12および14時間の際に $\langle a_2(t) \rangle$ の最大値が観測された。これらは、エポキシ樹脂の硬化過程において、200 nm程度の空間スケールの不均一性が生じたこと、およびその空間スケールが硬化反応の進行に伴い減少することを示している。これらの結果は、硬化過程において、架橋領域と未架橋領域が存在し、硬化反応の進行に伴って、架橋領域のサイズが増加(未架橋領域のサイズが減少)したと考えれば理解できる。以上のように、SAXS測定と粒子追跡法によって、ナノからサブマイクロスケールに至る構造の議論が可能であることが示された。

【参考文献】

- 1) D. P. Penaloza, K. Hori, A. Shundo, K. Tanaka, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **14**, 5247 (2012).
- 2) A. Izumi, Y. Shudo, T. Nakao, M. Shibayama, *Polymer*, **103**, 152 (2016).

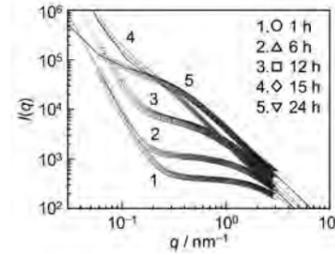


Figure 1. Change in SAXS profiles as a function of curing time. Open symbols and solid lines denote experimental data and fitting curves, respectively.

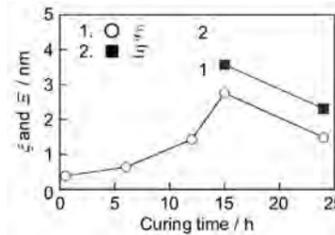


Figure 2. Change in the fitting parameters as a function of curing time.

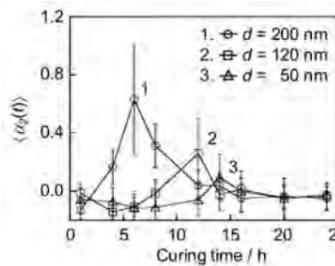


Figure 3. Correlation between  $\langle a_2(t) \rangle$  and curing time for PS particles with  $d = 200$ ,  $120$  and  $50$  nm in an epoxy-amine mixture.

2018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	課題番号	著者名
船城 健一	東洋紡株式会社	融点付近でのPETフィルム延伸過程におけるX線構造解析	なし	35893	原著論文 / 博士論文 / 査読付プロシーディングス	成形加工 (Journal of the Japan Society of Polymer Processing) 巻: 30 号: 2 発行年: 2018 頁: 81-86		2013B7262	Tanimura Aya Horinouchi Kazuhito Funaki Kenichi Inagaki Jun Shimizu Toshiyuki Numata Yukihiko Ito Katsuya
三田 一樹	三井化学株式会社	この10年間の技術進展	なし	37115	その他出版物	成形加工学会 創立30周年記念冊子	2018	2011A7220 2011B7270	三田 一樹
岸本 瑞樹	三井化学株式会社	Neutron in Petrochemical industry: Elucidation of Chemical Cross-Linking Structure by Neutron Small-Angle Scattering	なし	37085	招待講演	3rd International Symposium of Quantum Beam Science at Ibaraki University	2018 5/30~6/2	2011B7270 2012A7219 2012B7269	Kishimoto Mizuki Uchida Kiminori Mita Kazuki Isaki Takeharu Shishido Keisuke Sakai Tatsuya Arino Mitsunao Kikuchi Yoshiharu Ichino Kotaro
内田 公典	三井化学株式会社	給水・給湯パイプ用プラスチック(ポリブテン)の高性能化	なし	37108	口頭 / ポスター発表	第15回SPRING-8産業利用報告会	2018 9/6~9/7	2016A7217 2016B7266	Uchida Kiminori Mita Kazuki Yasuda Mayumi Okamoto Masahiko
志村 俊	東レ株式会社	In-situ小角X線散乱測定を用いた非溶媒誘起相分離の研究	なし		ポスター発表	高分子学会67回年会	2018/5/25	2017A7212	志村 俊 安田 貴亮 榮村 弘希 花川 正行 木村 将弘 中田 克 岡田 一幸
大越 豊	信州大学 (東レグループ)	ポリエチレンテレフタレートおよびポリフェニレンサルファイド繊維のネック変形直後におけるフィブリルとクレーズの形成	なし		ポスター発表	繊維学会年次大会, 2P238	2018/6	2016A7213	大越 豊 岡田 一幸 増永 啓康 金谷 利治 勝田 大士 船津 義嗣
大越 豊	信州大学 (東レグループ)	ポリエチレンテレフタレートの配向誘起結晶化過程で形成されるsmectic相におよぼす紡糸・延伸条件の効果	なし		口頭発表	繊維学会年次大会, 2B06	2018/6	2017A7212	大越 豊 岡田 一幸 増永 啓康 金谷 利治 勝田 大士 船津 義嗣
大越 豊	信州大学 (東レグループ)	Poly (ethylene terephthalate) 繊維延伸後の高次構造形成と延伸繊維の強度	なし		口頭発表	繊維学会年次大会, 1E13	2018/6	2017A7212	大越 豊 岡田 一幸 増永 啓康 船津 義嗣 勝田 大士 金谷 利治
宮崎 司	CROSS (日東電工グループ)	Effect of Preferential Orientation of Lamellae in the Interfacial Region between a Block Copolymer-based Pressure-Sensitive Adhesive and a Solid Substrate on the Peel Strength	なし		原著論文 / 博士論文 / 査読付プロシーディングス	Langmuir 2018, 34, 2856-2864	2018		Keisuke Shimokita Itsuki Saito Katsuhiko Yamamoto Mikihito Takenaka Norifumi L. Yamada Tsukasa Miyazaki
荒井 達彦	DIC株式会社	剪断流動下でのUSAXSによる粒子分散体の構造解析	なし	36812	口頭 / ポスター発表	2018年度色材研究発表会	2018 9/6~9/7	2016A7224 2016B7272 2017A7221 2017B7273	Arai Tatsuhiko Tamura Yuji Koike Junichiro Asada Masahiko
大越 豊	信州大学 (東レグループ)	Effects of spinning speed and draw ratio on the fibril structure development of poly(ethylene terephthalate) fiber after neck-drawing	なし		総説	SPRING-8/SACLA Research Frontiers 2017, 94-95	2018/8	2013B7263	Yutaka Ohkoshi Ren Tomisawa Kyoung Hou Kim
大越 豊	信州大学 (東レグループ)	Ultra-SAXS observation of fibril-sized structure formation after the necking of poly(ethylene terephthalate) and poly(phenylene sulfide) fibers	なし		原著論文	Polymer Journal accepted	2018	2016A7213	R. Tomisawa T. Ando T. Ikaga K. H. Kim Y. Ohkoshi K. Okada H. Masunaga T. Kanaya H. Katsuta Y. Funatsu

2018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
大越 豊	信州大学 (東レグループ)	Fibril Structure Development and Strength of Polyester Fiber	なし		招待講演	ISDF2018	2018 11/11~11/13	2017A7212	Yutaka Ohkoshi
和泉 篤士	住友ベークライト(株)	Formation and Disappearance of Crosslink Inhomogeneity in Phenolic Resins of Novolac-Hexamine Curing System	なし	37189	口頭/ポスター発表	第68回ネットワークポリマー講演討論会	2018 11/7~11/9	2017A7209 2017B7261	和泉 篤士 首藤 靖幸 柴山 充弘
田中敬二	九州大学 (DICグループ)	Heterogeneous adhesion of cells on polymer surfaces with underlying amorphous/crystalline phases	なし		原著論文/博士論文/査読付プロシーディングス	J. Mater. Chem. B 巻:6号:6 発行年:2018 頁:903-907	2018	2015B7274	H. Matsuno S. Irie T. Hirata R. Matsuyama Y. Oda H. Masunaga Y. Seki S. Aoshima K. Tanaka
田中敬二	九州大学 (DICグループ)	Mesoscopic Heterogeneity in Curing Process of An Epoxy Reaction System	なし		口頭/ポスター発表	APS March Meeting	2018 3/5~3/9	2017A7221 2017B7273	Mika Aoki Atsumi Shundo Keiji Tanaka
田中敬二	九州大学 (DICグループ)	高分子半導体の物性—機能相関と界面特性	なし		招待講演	第91回高分子若手研究会[関西]	2018/11/17		川口 大輔 田中 敬二
田中敬二	九州大学 (DICグループ)	エポキシ樹脂硬化過程における不均一性の発現とその接着特性への影響	なし		口頭/ポスター発表	接着界面科学研究会PartⅥ第3回例会	2018/11/16	2017A7221 2017B7273	青木 美佳 春藤 淳臣 山本 智 桑原 理 田中 敬二
田中敬二	九州大学 (DICグループ)	曇点近傍における温度応答性高分子溶液の不均一性とその時間発展	なし		口頭/ポスター発表	第66回レオロジー討論会	2018/10/18		春藤 淳臣 古後 拓朗 Chi Wang 田中 敬二
田中敬二	九州大学 (DICグループ)	Temperature-Dependent Heterogeneity in a Poly(N-isopropylacrylamide) Solution	なし		口頭/ポスター発表	2018 Taiwan-Japan Bilateral Polymer Symposium (TJBPS 2018)	2018 9/30~10/4		Takuro Kogo Atsumi Shundo Chi Wang Keiji Tanaka
田中敬二	九州大学 (DICグループ)	Surface and Interfacial Effects on Photo-carrier Generation in Poly(3-hexylthiophene) Thin Films	なし		口頭/ポスター発表	The 13th International Symposium on Polymer Physics (PP' 2018)	2018 6/11~6/15		Daisuke Kawaguchi Shuhei Yamaguchi Keiji Tanaka
田中敬二	九州大学 (DICグループ)	Mesoscopic Heterogeneity in Epoxy Curing Process and Its Effect on Macroscopic Physical Properties	なし		口頭/ポスター発表	The 7th Pacific Rim Conference on Rheology (PRCR 2018)	2018 6/10~6/15	2017A7221 2017B7273	Mika Aoki Atsumi Shundo Keiji Tanaka
田中敬二	九州大学 (DICグループ)	Cell Adhesion on Polymer Surface with Underlying Amorphous/crystalline Phases	なし		口頭/ポスター発表	第67回高分子学会年次大会	2018 5/23~5/25	2015B7274	Hisao Matsuno Shunya Irie Toyoaki Hirata Runiko Matsuyama Yukari Oda Hiroyasu Masunaga Yukiko Seki Sadahito Aoshima Keiji Tanaka
田中敬二	九州大学 (DICグループ)	Thermal and Solvent Annealing Effects on Exciton Dynamics in Poly(3-hexylthiophene) Films	なし		口頭/ポスター発表	第67回高分子学会年次大会	2018 5/23~5/25		Daisuke Kawaguchi Shuhei Yamaguchi Keiji Tanaka

2017年度以前の成果につきましてはFSBL ホームページ <http://fsbl.spring8.or.jp/> に掲載しております。

FSBL連合体 実験の実績

期	申請 課題数	利用者数 (延べ人数)		SPring-8 総ユーザー マシンのタイム	実験時間内訳			
					第1ハッチ 実験	第2ハッチ 実験	BL調整 (立上調整、緊急利用枠 など)	高度化 プロジェクト
2010A	41	合計	497	249 シフト	50 シフト	142 シフト	45 シフト	12 シフト
		企業メンバー	307	1,992 時間	400 時間	1,136 時間	360 時間	96 時間
		学術メンバー	190		20.1%	57.0%	18.1%	4.8%
2010B	37	合計	467	264 シフト	47 シフト	141 シフト	63 シフト	13 シフト
		企業メンバー	310	2,112 時間	376 時間	1,128 時間	504 時間	104 時間
		学術メンバー	157		17.8%	53.4%	23.9%	4.9%
2011A	31	合計	462	252 シフト	45 シフト	153 シフト	42 シフト	12 シフト
		企業メンバー	284	2,016 時間	360 時間	1,224 時間	336 時間	96 時間
		学術メンバー	178		17.9%	60.7%	16.7%	4.8%
2011B	30	合計	413	246 シフト	54 シフト	147 シフト	35 シフト	10 シフト
		企業メンバー	248	1,968 時間	432 時間	1,176 時間	280 時間	80 時間
		学術メンバー	165		22.0%	59.8%	14.2%	4.1%
2012A	29	合計	400	249 シフト	59 シフト	135 シフト	43 シフト	12 シフト
		企業メンバー	261	1,992 時間	472 時間	1,080 時間	344 時間	96 時間
		学術メンバー	139		23.7%	54.2%	17.3%	4.8%
2012B	30	合計	425	276 シフト	60 シフト	151 シフト	52 シフト	13 シフト
		企業メンバー	250	2,208 時間	480 時間	1,208 時間	416 時間	104 時間
		学術メンバー	175		21.7%	54.7%	18.8%	4.7%
2013A	27	合計	385	227 シフト	44 シフト	129 シフト	42 シフト	12 シフト
		企業メンバー	244	1,816 時間	352 時間	1,032 時間	336 時間	96 時間
		学術メンバー	141		19.4%	56.8%	18.5%	5.3%
2013B	24	合計	378	198 シフト	40 シフト	106 シフト	44 シフト	8 シフト
		企業メンバー	186	1,584 時間	320 時間	848 時間	352 時間	64 時間
		学術メンバー	192		20.2%	53.5%	22.2%	4.0%
2014A	25	合計	414	219 シフト	43 シフト	129 シフト	35 シフト	12 シフト
		企業メンバー	263	1,752 時間	344 時間	1,032 時間	280 時間	96 時間
		学術メンバー	151		19.6%	58.9%	16.0%	5.5%
2014B	25	合計	449	288 シフト	52 シフト	175 シフト	49 シフト	12 シフト
		企業メンバー	280	2,304 時間	416 時間	1,400 時間	392 時間	96 時間
		学術メンバー	169		18.1%	60.8%	17.0%	4.2%
2015A	23	合計	395	258 シフト	36 シフト	158 シフト	52 シフト	12 シフト
		企業メンバー	238	2,064 時間	288 時間	1,264 時間	416 時間	96 時間
		学術メンバー	157		14.0%	61.2%	20.2%	4.7%
2015B	25	合計	416	252 シフト	36 シフト	168 シフト	36 シフト	12 シフト
		企業メンバー	247	2,016 時間	288 時間	1,344 時間	288 時間	96 時間
		学術メンバー	169		14.3%	66.7%	14.3%	4.8%
2016A	26	合計	376	270 シフト	38 シフト	187 シフト	33 シフト	12 シフト
		企業メンバー	217	2,160 時間	304 時間	1,496 時間	264 時間	96 時間
		学術メンバー	159		14.1%	69.3%	12.2%	4.4%
2016B	25	合計	498	249 シフト	15 シフト	159 シフト	63 シフト	12 シフト
		企業メンバー	305	1,992 時間	120 時間	1,272 時間	504 時間	96 時間
		学術メンバー	193		6.0%	63.9%	25.3%	4.8%
2017A	25	合計	466	264 シフト	35 シフト	165 シフト	52 シフト	12 シフト
		企業メンバー	276	2,112 時間	280 時間	1,320 時間	416 時間	96 時間
		学術メンバー	190		13.0%	61.1%	19.3%	4.4%
2017B	29	合計	325	300 シフト	34 シフト	203 シフト	51 シフト	12 シフト
		企業メンバー	203	2,400 時間	272 時間	1,624 時間	408 時間	96 時間
		学術メンバー	122		13.7%	81.5%	20.5%	4.8%
2018A	25	合計	416	285 シフト	28 シフト	200 シフト	45 シフト	12 シフト
		企業メンバー	271	2,280 時間	224 時間	1,600 時間	360 時間	96 時間
		学術メンバー	145		10.4%	74.1%	16.7%	4.4%
2018B	27	合計	357	291 シフト	25 シフト	205 シフト	49 シフト	12 シフト
		企業メンバー	255	2,328 時間	200 時間	1,640 時間	392 時間	96 時間
		学術メンバー	102		10.0%	82.3%	19.7%	4.8%

\* 2018B期は、2018年11月28日現在の実績