

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（2018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/>

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



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

CGC
Coke & Comfort by Chemistry

DIC株式会社

成果報告書（2018 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 は産業界の新しい解析手法の探求と各企業の研究活動の新領域開拓や方向性を見極めるために学術メンバーと密接に連携し、SPring-8 施設において最初の産学連携ビームラインとして設立建設され 2010 年に竣工いたしております。

以来産学連携での研究開発を進めて 10 年目になりました。振り返りますとこの産学連合体は現在の日本産業界の基盤産業であり今後も世界の最先端で有り続ける事が期待される材料分野の中でも様々な最終製品の物づくりに貢献するソフトマテリアルやポリマーの開発企業が集結し研究の革新をリードする学術の先生方と産業界の研究メンバーによって活発に運営されてきました。その間 FSBL-BL03XU は 2 つの意味で産官学の各方面からの評価を得て施設内でも注目される産学連携ビームラインとなりましたが、これらの運営の過程に於いては学術諮問委員の皆様方や理研ならびに JASRI の皆様からのご支援、運営企業メンバーの皆様方、そして連合体への高度化を含む様々な活動に参画、貢献頂きました学術の先生方にこの場を借りて厚く感謝を申し上げます。

まず研究産学連合体での成果創出という観点では施設を利活用するにおいて科学的な新発見や新しい手法研究などで学術的な成果としての論文はもとより産業界が抱えていた様々な課題や製造品質、産業界のブラックボックスの見える化によるイノベーションへのヒントなど多角的な競争力強化への成果が認められ各種外部機関の表彰を数多く受賞してまいりました。またこの産学連合体が単なるコンソーシアムではなく自らが資金参加しながらソフトマターに関連する日本の産業界先端研究員が単一のテーマに共同作業するのではなく有志連合という形で上述の成果を、まさに産官学のチームワークで Win-Win-Win を得られるように切磋琢磨してきたその運営実績が一つのモデルケースとして認められた事も各参画メンバー各位の長年の努力の成果であると思います。

ここで産学連合体の活動も 2019 年 9 月末をもって初期の 10 年契約期間を終えて昨年 6 月には最終評価を受け更には今後についても引き続き研究活動を進めるべく次期計画の提案も申請を致しました。

産学連携での新しいビームラインを設置と利用をしてきたこの 10 年に対する科学や技術的な成果と産学の連携については良い評価が得られた訳ではありますが、一方でこの施設において常に先端的な設備や解析手法を追求し続ける継続的な技術レベルアップを求められる中で現状は FSBL 産学連合体が国や施設側とコミュニケーション良く次々と産業と学術テーマを研究できるレベル向上策を提案し実行継続して来たかという点ではまだ不満足な点も指摘されています。

今一度参画メンバー各位とよく議論し次期計画の中で専用ビームラインの契約者である FSBL 連合体に求められる将来に向けた最新解析装置や手法を追求していくという理念を具現化できるような組織運営や次期の高度化計画を策定していきたいと考えています。

さあ今回の研究発表会と報告集は次期計画へ移行した最初の記念すべき行事であり皆様方に於かれましては 2018 年度研究発表会での議論を通じて上記の如く期待される将来のソフトマターの解析研究にご意見や実行案提案がなされますように本年も宜しく研究活動と共に参画いただけますようお願い申し上げます。

CONTENTS

フロンティアソフトマター開発専用ビームライン産学連合体 2018 年度成果報告書

成果報告書（2018 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

- ・小角 X 線散乱による銅アンモニアセルロース溶液の in-situ 凝固過程解析 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モデル膜の均質性の解析 3
- ・時間分解 SAXS/WAXD と振動分光法による高分子の分子間水素結合と高次構造に関する研究 6
- ・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 8
- ・ガラス転移に伴うポリメタクリル酸メチル樹脂表面および
ポリスチレン表面の密度ゆらぎの検出 12

キヤノングループ

- ・ 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 SmCa*相の構造解析 14
- ・表面ポリマー修飾六角平盤状 Fe_3O_4 磁性ナノ粒子からなる
リオトロピック液晶のナノ組織構造解析 17

クラレグループ

- ・異なる分散媒により作り出された高圧解繊セルロースの凝集状態と
コンポジットの粘弾性特性 20

昭和電工グループ

- ・広角 X 線回折測定によるクロロプレンゴムの伸長結晶化挙動評価 22

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 25

住友ゴムグループ

- ・X 線光子相関分光法を用いたゴム中のフィラーのダイナミクス 27

住友ベークライトグループ

- ・フェノール樹脂硬化過程の構造解析 30

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-エポキシ樹脂の硬化挙動解析- 32

東洋紡グループ

- ・ポリプロピレン共重合体の結晶多形と球晶成長機構 35
- ・時分割 GISAXS 法によるブロックコポリマー薄膜の自己組織化過程の解明 38

東レグループ

- ・ Large apparent internal deformation of carbon fibres in tension
as observed via single fibre in-situ microbeam SAXS measurements 42
- ・ ポリエステル繊維の繊維構造形成におよぼす共重合成分の影響 46

日東電工グループ

- ・ スピンコート過程における PS-*b*-P2VP 薄膜の自己組織化構造への組成効果 48

ブリヂストングループ

- ・ 小角 X 線散乱と逆モンテカルロ法によるゴム中粒子分散状態解析 52

三井化学グループ

- ・ 種々の基板上における iPP 薄膜の結晶構造解析 58

三菱ケミカルグループ

- ・ 放射光マイクロビームを用いたピッチ系炭素繊維の構造解析 60
- ・ スメクチック晶ポリプロピレンフィルムの延伸に伴う構造変化 66

横浜ゴムグループ

- ・ 異常小角 X 線散乱による多成分ゴム充填系の構造解析 68

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 (2) 71

DIC グループ

- ・ 塗膜中の分子配向形成過程の GIWAXS 動的評価 73
- ・ USAXS による剪断流動下での分散剤添加シリカ分散体の構造解析 75
- ・ 曇点近傍における温度応答性高分子溶液の不均一性 77

資料 79 から

- 2019 年度 連合体メンバー成果発表一覧 79
- FSBL 連合体 実験の実績 80

小角 X 線散乱による銅アンモニアセルロース溶液の *in-situ* 凝固過程解析

旭化成株式会社

廣澤和、岩間立洋、坂本直紀、森田徹、塩見祥之、細谷輝、荒牧昌作

1. 諸言 セルロースを銅アンモニア水溶液に溶解させた溶液は銅アンモニアセルロース溶液と呼ばれ、この溶液を水中で湿式紡糸することにより銅アンモニアレーヨン（ベンベルグ®）が得られる。我々はこれまでにベンベルグの湿式紡糸過程を時分割小角 X 線散乱(SAXS)法により解析し、紡糸工程においてセルロース溶液中のアンモニアが水中に拡散することにより相分離・凝固が起こることを明らかにしてきた^{1),2)}。また、凝固液にアセトン等の非水溶媒を添加することにより繊維中のマイクロ構造を制御できることが分かっている。しかし、凝固液中の非水溶媒が相分離構造、相分離のキネティクスにどのような影響を与えているかは未解明である。今回我々は銅アンモニアセルロース溶液の湿式紡糸メカニズムをより体系的に理解することを目的とし、アセトン水溶液中での銅アンモニアセルロース溶液の凝固過程を *in-situ* SAXS により解析した。

2. 実験 クリアランス 300 μm のアプリケーションを用い、銅アンモニアセルロース溶液をアクリル板上に塗工した。これを X 線軸上に設置した凝固浴に浸漬し、時分割 SAXS 測定により構造変化を追跡した。詳しい測定条件は以下の通り [カメラ長 : 8 m、X 線波長 : 0.1 nm、減衰板 : Mo 60 μm 、検出器 : PILATUS 1M、露光時間 : 1 sec、休止 : 2 sec (アセトン水溶液中), 5 sec (水中)、X 線入射 : through 方向、温度 : 室温]。測定は SPring-8、BL03XU、第 2 ハッチで行った。送液ポンプにより常に凝固液を供給しながら測定を行った。

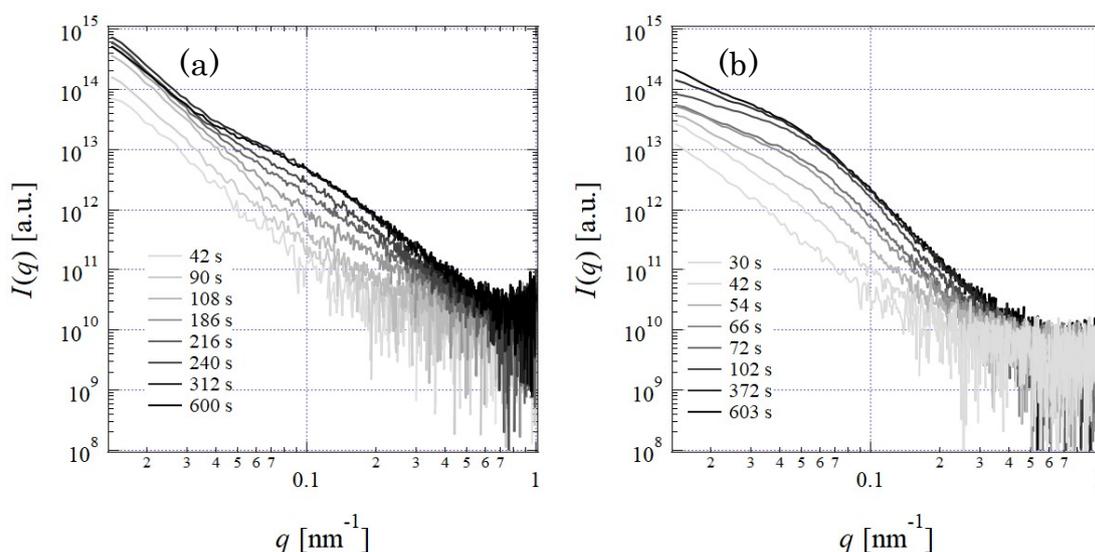


Figure 1. Time-resolved SAXS profiles of cellulose cuprammonium solution immersed in water (a), and in acetone aqueous solution (b).

3.結果と考察 水、アセトン水溶液に浸漬した際の銅アンモニアセルローズ溶液の SAXS プロファイルの時間変化を、それぞれ Figure 1(a), 1(b)に示した。水中、アセトン水溶液中のいずれにおいても散乱強度 $I(q)$ は時間の経過とともに増加し、相分離後期には相分離構造に由来するショルダーが観測された。相分離後期のプロファイルに対して Debye-Bueche の散乱関数³⁾を用いてフィッティングを行ったところ、相分離構造の相関長 Ξ は水中において $\Xi = 9 \text{ nm}$ 程度、アセトン水溶液中において $\Xi = 31 \text{ nm}$ 程度であった。このことから、凝固浴に非水溶媒を添加することにより相分離構造のスケールが大きくなることが分かった。Figure 2 に、下式により計算される不変量 Q の時間変化を示した。

$$Q = \frac{1}{2\pi} \int q^2 I(q) dq \propto (\Delta\rho)^2 \phi_1 \phi_2$$

上式に示した通り Q は二相間の電子密度差 $\Delta\rho$, 各相の体積分率 ϕ_1, ϕ_2 に関係しており、 Q を相分離進行の指標として用いることが出来る。Figure 2 より明らかなようにアセトン水溶液中では水中よりも短い浸漬時間で Q の増加が起っていた。この結果は、凝固浴中に非水溶媒を添加することにより、相分離の進行が加速されることを示唆する。先述の水中とアセトン水溶液中での相関長 Ξ の違いは、相分離開始時の溶液組成の違いに起因するものと考えられる。今後、相分離構造や相分離キネティクスの支配因子をより詳細に理解するために、膜組成の時間変化の解析を進めていく予定である。

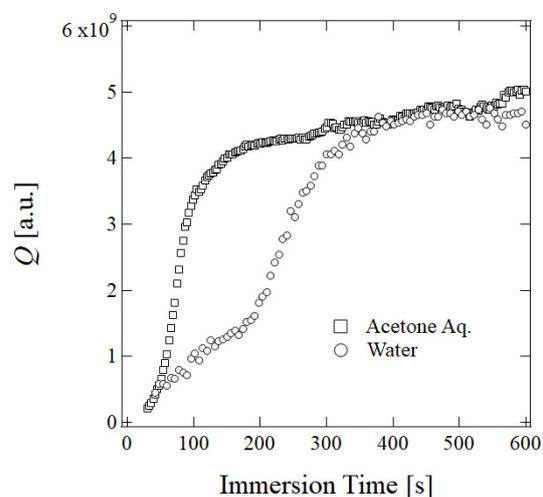


Figure 2. Time variation of the invariant, Q calculated from time-resolved SAXS profiles of cellulose cuprammonium solution immersed in water (circles) and in acetone aqueous solution (squares). The invariants were normalized by the value of the plateau for comparison.

【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, 坂本直紀, 森田徹, 平成 29 年度繊維学会年次大会, 1A02.
- 3) P. Debye and A. M. Bueche, *J. Appl. Phys.*, 20, 518(1949).

ヒト角層細胞間脂質構造を模倣したモデル膜の均質性の解析

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

人体最大の臓器である皮膚の最も重要な役割は、外界と体の内部を隔て、両者間における物質の移動を抑制する、いわゆる皮膚バリア機能を発揮することである。この皮膚は、コラーゲンなどの弾性繊維を主成分とする真皮の上に、ケラチノサイトを主成分とする表皮が上積みされた構造を形成している。この表皮は内部を構成するケラチノサイトの形状によりいくつかの層に分類されるが、その中でも最も外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ことが知られている¹⁾。

角層では、ケラチノサイトが角化し扁平状のコルネオサイトに変化、さらにコルネオサイトの周囲には細胞間脂質（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）の連続層が形成されている。角層内の細胞間脂質は結晶に近いような高密度化された構造を形成しており、それゆえ放射光や電子線の回折により構造を詳細に解析することができる。近年の研究により、細胞間脂質は扁平状のコルネオサイトに対して規則正しく垂直に配列し、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、細胞間脂質の側方充填配列構造が、高いバリア性能の発揮に重要であることなどが明らかとなっている²⁾³⁾。実際、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³⁾。

一方で、このようなバリア性の高い細胞間脂質の充填配列構造は、経皮吸収性の薬剤を体内へ浸透させる際には大きな障壁となりうる。経皮吸収性の薬剤を開発する際には、製剤と角層内で連続層を形成する細胞間脂質と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⁴⁾⁵⁾。この問題を解決する手段として、最近、細胞間脂質ラメラ構造を模倣した人工膜（以下、モデル膜）を作製し、それを用いてバリアメカニズムや薬剤との相互作用を解明しようとする試みが多くなされている⁶⁾。我々も以前より、再現精度の高いモデル膜の作製手法を検討してきているが、今回、経皮吸収試験にモデル膜を利用する際に重要となる膜の構造の均質性について、Spring-8、BL03XUのマイクロビームを用いて解析することを試みた。

2. 実験

X線回折実験は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になるように合計1mg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⁶⁾。調製した試料に直接マイクロビームX線を照射し、フィル

ター表面付近に形成されたモデル膜の構造の均質性を解析した。

ヒト角層やモデル膜に X 線を照射すると、小角領域には細胞間脂質ラメラ構造由来の回折ピーク ($s \sim 0.15 \text{ nm}^{-1}$, $s = 2\sin\theta/\lambda$, 2θ は散乱角) が、広角領域には細胞間脂質側方配列構造 (ゲル相) 由来の回折ピーク ($s \sim 2.4 \text{ nm}^{-1}$) が観察される^{2)~5)}。これらの散乱を同時に観測する為、X 線の波長は 0.1 nm (12.4 keV)、カメラ長はおおよそ 30 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。試料位置におけるビーム径をおおよそ $1 \times 1 \mu\text{m}^2$ に設定し、 $3 \mu\text{m}$ 間隔で縦横 30 箇所、合計 $90 \times 90 \mu\text{m}^2$ の領域に X 線を照射し、モデル膜の微細領域の構造を解析した。

3. 結果と考察

モデル膜が形成されたフィルターの様々な箇所に X 線を照射すると、ほぼ全ての領域で $s \sim 0.15 \text{ nm}^{-1}$ 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た。またそれらピークの積分強度値の分布の様子を評価したところ、標準誤差は 1% 程度であることが分かり、フィルター表面全体に μm オーダーで比較的均質にモデル膜が形成されていることが確認された。

これらの構造特性を詳細に解析するため、Figure 1 にモデル膜の $90 \times 90 \mu\text{m}^2$ の範囲内における $1 \times 1 \mu\text{m}^2$ の領域の、ラメラ由来ピーク (a)、コレステロール結晶由来ピーク (b)、側方配列由来ピーク (c) の積分強度値をマッピング表示した。これらの図では、各箇所における各ピーク

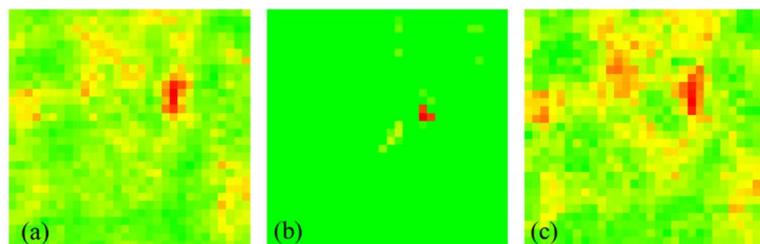


Figure 1. Mapping images of X-ray diffraction intensity of lipid lamellae (a), cholesterol (b) and lipid packing (c) in model membrane. The X-ray intensity are indicated by a color gradation from green to red..

の積分強度値を高い方から赤、黄、緑のカラーグラデーションで拡大表示している。この図より、ラメラピーク (a) と側方配列ピーク (c) の強度分布はほぼ同じような形状になることが確認され、当モデル膜においてもヒト角層と同じようなゲル相を中心とするラメラ構造が形成されていることが確認された。一方で、ヒト角層ではあまり観察されないコレステロールピーク (b) は、脂質が多く吹き付けられた周辺部に観察される傾向があり、スプレー時の吹き付けムラの制御が重要であることも示唆された。

今回の実験においては、モデル膜のこれらの構造特性が、膜を構成する脂質成分によって大きく変化することも見い出された。今後、当手法を用いてモデル膜の構造を評価することで、様々な脂質分子の膜形成特性を明らかにし、当モデル膜を汎用的な経皮吸収評価システムに応用することを目指す。

【謝辞】

本研究は JSPS 科研費 (15K05253) の助成を受けたものです。

【参考文献】

- 1) P.M. Elias et al., *J. Cell Biol.*, 65, 180-191 (1975).
- 2) H. Nakazawa et al., *Biochim. Biophys. Acta* **1828**(6), 1424-31 (2013).
- 3) G.S. Pilgram et al., *J Invest Dermatol.* **117**(3), 710-7 (2001).
- 4) I. Hatta et al., *Chemistry and Physics of Lipids.* **163** (4-5), 381-9 (2010).
- 5) H. Nakazawa et al., *Chemistry and Physics of Lipids.* **165** (2), 238-43 (2012).
- 6) M. W. de Jager et al. *Biochim.Biophys.Acta* 1758, 636-644 (2016).

時間分解 SAXS/WAXD と振動分光法による 高分子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¹・神戸大学² 尾崎幸洋^{1,2}・高橋功¹・佐藤春実²

1. 緒言

これまでの我々の研究で、ポリヒドロキシブタン酸(PHB)、ポリグリコール酸(PGA)、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結晶構造中には、分子間水素結合が存在し、それが結晶構造の安定化に寄与していることが最近分かってきた^{1),2)}。例えば、PHBの高い結晶化度やPGAの異常に高い融点は、この分子間水素結合が要因の一つであると考えられる。また、テラヘルツ帯には水素結合などに関係する分子間振動や分子全体の振動を観測することができるため、この領域に現れるスペクトルには高分子の高次構造が反映される。よって、テラヘルツスペクトルおよび低波数ラマンスペクトルの温度変化測定や等温結晶化過程の測定より、高分子の高次構造形成過程や分子間相互作用の変化を観察することができる。低波数領域におけるスペクトル解析の研究例は非常に少なく、この領域には有機材料による様々なモードが存在し帰属が難しいが、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、新しい分析法として期待されている。

本研究では、ポリブチレンテレフタレート(PBT)の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、高分子化合物の高次構造や分子間相互作用について、より詳細な議論をすることを試みた。同じ測定条件で（例えば温度変化測定や等温結晶化過程など）測定を行うことで、WAXD/SAXS による結果と、テラヘルツスペクトルや低波数領域のラマンスペクトルの変化と比較検討することにより、これまで直接観察することが難しかった分子間相互作用や高次構造に関する情報を引き出す新しい分析法の確立を最終的な目的としている。

2. 実験

PBT (Sigma-Aldrich 社製, $T_m \sim 225$ °C) を溶融させて約 0.5 mm の厚みの金属製ワッシャーに詰め、カプトンフィルムで挟んだものを温度変化測定用試料とした。昇温過程の観察では試料を測定温度に保持した後、SAXS/WAXD 同時測定を行った。測定は 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 77 mm 下流に WAXD 検出器として SOPHIAS 検出器を配置し、1804 mm 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 0.1 nm である。

3. 結果と考察

温度変化過程における PBT の WAXD プロファイルから、(011)面、(010)面、(100)面のピークについて解析を行なった。昇温過程において、PBT の結晶格子は熱膨張がみられ、それぞれの面間隔から算出した熱膨張率は約 1.03、1.02、1.02 となった。先行研究でポリグリコール酸(PGA)の温度変化測定から(110)面と(020)面の熱膨張率は約 1.02、1.04 であり、(110)面方向に存在する分子間水素結合がこれらの熱膨張率の違いに影響を与えていると報告されている³⁾。PBT においても、報告されている結晶構造から原子間距離を見積もると、*b* 軸方向に隣り合う分子間の C=O 基と CH₂ 基の間で水素結合を形成していることが予想され、*a* 軸方向には π - π 相互作用の存在が考えられる。

また、PBT のテラヘルツスペクトルや低波数ラマンスペクトルの温度変化測定では、分子鎖間の振動モードに由来すると考えられるピークのシフトがみられ、このピークシフトは PGA と同様に格子面間隔の熱膨張によるものと示唆される。分子間相互作用を考慮した量子化学計算によると、低波数ラマンスペクトルに現れる温度依存性を示すピークは、結晶構造中の分子間水素結合に関与したピークであることが示されたことから、このピークの変化は結晶格子の熱膨張とも関係しており、WAXD の昇温過程でみられた熱膨張率の違いに影響を与えていると考えられる。さらに、PBT の等温結晶化過程における WAXD の結果から、相互作用の有無による格子面間隔の変化率を比較した。(010)面と(100)面による回折ピークは温度ジャンプ後約 180 sec 後にほぼ同時に現れ、(011)面による回折ピークは遅れて現れた。この結果は格子面間隔の熱膨張率と対応しており、*a* 軸と *b* 軸方向にある分子間相互作用の存在を支持するものと考えられる。

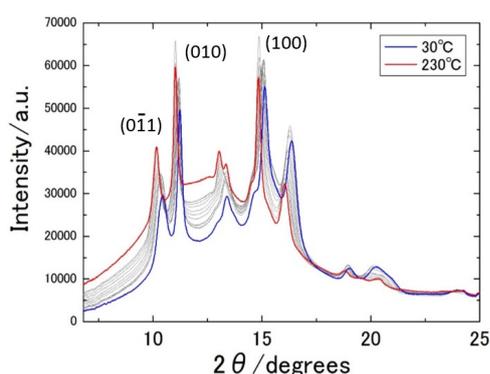


Figure 1. Temperature dependent WAXD profiles of PBT from 30 to 230 °C.

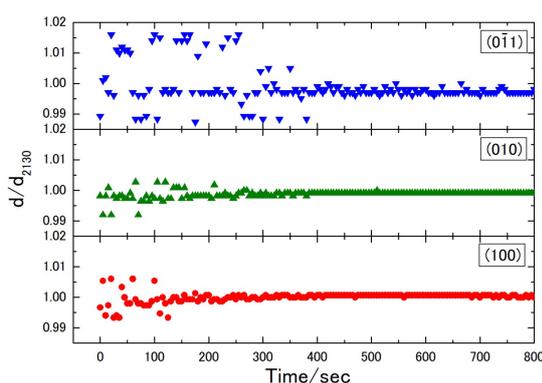


Figure 2. Changes in the lattice planes during the isothermal crystallization process at 206 °C.

【参考文献】

- 1) H. Sato, M. Miyada, S. Yamamoto, K. R. Reddy, Y. Ozaki, *RSC Adv.*, **6**, 16817 (2016).
- 2) C. Funaki, S. Yamamoto, H. Hoshina, Y. Ozaki, H. Sato, *Polymer*, **137**, 245 (2018).
- 3) S. Yamamoto, M. Miyada, H. Sato, H. Hoshina, Y. Ozaki, *J. Phys. Chem.* **B121**, 1128 (2017).

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¹・関西学院大学²・金沢大学³
大和田謙二¹・町田晃彦¹・藤原明比古²・綿貫徹¹・石川和宏³

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耐水素脆化性が必要となる。Nb-TiNi 合金は水素透過膜合金の候補であり¹⁾、高温水素環境下で水素分離のために用いられる。Nb-TiNi 合金は bcc 構造の Nb 相と B2 構造の TiNi 相からなり、水素化による体積膨張率は、Nb 相は TiNi 相よりも約 10 倍程度大きいことが分かっている。Nb 相、TiNi 相はそれぞれ単相状態では水素化により脆性破壊が起こるが、体積膨張量が大きく異なる 2 つの相の共晶合金では破壊が起こらない。このように Nb-TiNi 合金は水素透過性と耐水素脆化性を両立した水素透過合金であるが、耐水素脆化性の発現メカニズムは不明である。

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（サブミクロン）か塊状（数ミクロン）となるが、この組織形状によって水素拡散速度が異なる。また、水素化状態でのミクロンスケールの合金組織の状態は明らかになっていないが、耐水素脆化性の発現メカニズムには合金組織の状態変化に関する情報は必要不可欠である。X線小角散乱により合金組織の異なる Nb-TiNi 合金を測定し、耐水素脆化メカニズム解明に向けた構造ダイナミクスの知見を得ることが重要である。

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（X-ray Photon Correlation Spectroscopy: XPCS）にて、構造ダイナミクスを明らかにすることを目的としている。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、XPCS を利用したその場計測に発展させたいと考えている。2017B7254 課題²⁾では、試料からスペックル散乱が計測可能であること、セル中にマウントした試料からのスペックル散乱が計測可能であることが示された。この成果を受け、本課題では水素化過程、脱水素化過程におけるスペックル散乱の観察を試みた。

2. 実験

水素化は 400-500 °C 程度の高温状態で起きる事から、温度変化の最中に X線が照射される試料位置の変動が起きることが予想される。試料位置の変動はスペックル散乱パターンを変化させることから、スペックル散乱の変化を追跡する光子相関法にとり望ましくない。今回、X線が計測毎に同じ試料位置を照射

している保証を得るための基準位置を①ビッカース圧痕、②金線の交点の 2 通りで検討した。今回の実験では、これらの基準点の有用性の評価を行い、位置特定をしたうえで 450 °Cにて水素化実験を行った。

X 線波長は 0.155 nm を利用した。検出器面で焦点を結ぶように集光された X 線を直径 8 μm のピンホールにより切り出しコヒーレント成分を得た。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。検出器は光子計数型 2 次元 X 線検出器 PILATUS 1M を利用した。また、画像処理は ImageJ プログラム³⁾を用いて行った。

3. 結果と考察

Figure 1 に、試料を水素化セル中にマウントし顕微鏡にて観察した結果を示す。ビッカース圧痕 (7 点) が明瞭に識別できるほか、十字に張られた金線も確認できる。セルに PEEK 窓を取り付けて小角散乱装置に設置し、これらの基準点が X 線小角散乱にて識別できるかどうかを調査した。当初、ビッカース圧痕の形状に由来する小角散乱パターンを期待したが、今回それらを明瞭に観測する事は出来なかった。一方、金線は強いストリーク状の散乱を出すことからその交点を探ることが容易であった。今回我々は、金線の交点を位置基準とし、基準点から z 方向に 300 μm ずらした位置を X 線照射位置と定め (Figure 1 参照)、水素化、脱水素化実験を行った。Figures 2(a)、(b)に示すように、2 回の計測において実験開始時の散乱パターンはほぼ同一のものが得られた。X 線が照射される試料位置がほぼ再現していたことを示している。

上記で得られたセッティングの下、水素化、脱水素化実験を実施した。測定レートは 1 フレーム/2 sec であった。水素化実験においては真空状態のセルへ水素を導入する事により外界との熱接触が起り試料の温度が 420 °Cまで低下した。一方脱水素化実験においては、真空引きによりセル中から水素がなくなる事により試料の温度が 425 °Cから 450 °Cまで上昇した。これらの影響により、試料位置がわずかに動き照射位置が変動した。その結果、Figures 2(a')、(b')に示すように、開始時に比べて散乱パターンが回転した。今回これらの影響を差し引いたとしても、ラメラ構造を示すピーク位置やスペックル散乱の劇的な変化は観測されなかった。ラメラ構造は水素導入後も安定していることを示唆している。すなわち、水素が試料を透過すること (水素透過性) により、水素が原子レベルで試料内に取り込まれ、原子レベルで見た構造は劇的な変化を起こしつつ、マクロなラメラ構造は崩さずに耐えたこと (耐水素脆化性) を示唆している。

本成果が、水素透過性と耐水素脆化性を示す直接的な証拠になるかについては、今後、広角散乱 (回折実験) との同時計測を行う必要があり、そのためには水素化セルの設計を広角対応にするなどの対策が必要である。また、観測点

を不動とするために、レーザーを用いた局所加熱法も検討に値すると考えている。

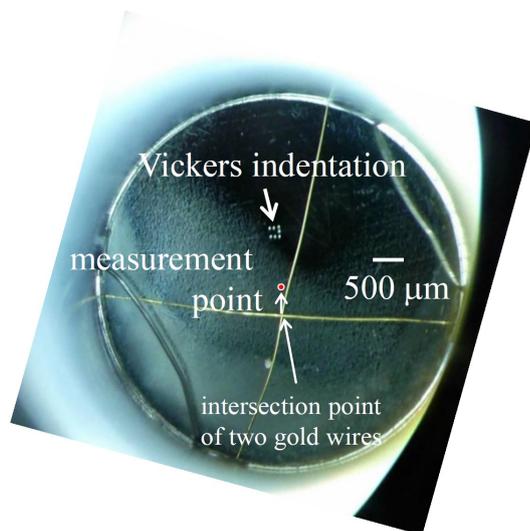


Figure 1. Optical microscope view of the Nb-TiNi alloy mounted in the hydrogenation cell. Seven points of Vickers indentations are seen. The present XPCS measurements were performed at 300 μm distant from the intersection point of the two gold wires in the z direction.

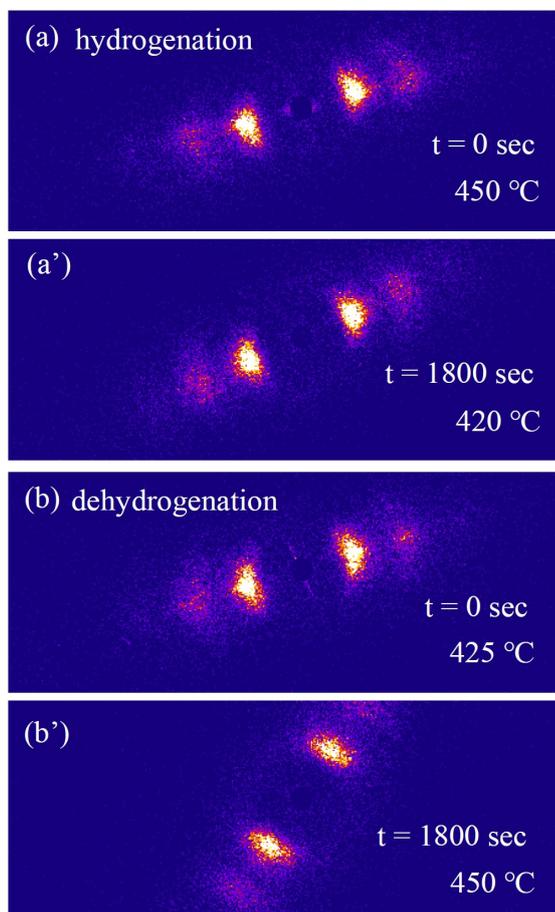


Figure 2. Observed speckle patterns of both hydrogenation and dehydrogenation processes. (a) and (b) were taken at 0 sec, while (a') and (b') were taken at 1800 sec. Both processes show no clear change.

【参考文献】

- 1) K. Hashi, K. Ishikawa, T. Matsuda, K. Aoki, *J. Alloys Compds* **368**, 215 (2004).
- 2) 大和田謙二,他,FSBL 成果報告集,課題番号 2017B7254.
- 3) M. D. Abramoff, P. J. Magelhaes, and S. J. Ram, *Biophotonics Int.* **11**, 36 (2004).

ガラス転移に伴うポリメタクリル酸メチル樹脂表面および ポリスチレン表面の密度ゆらぎの検出

関西学院大学理工学部 鳴川啓輔、高橋功

1. 緒言

ガラス形成高分子を薄膜化していくと、ある厚さ以下ではバルク試料とは異なるガラス転移挙動を示す。様々な物理量がバルクのそれらから外れ出す膜厚は通常高分子のモノマーサイズよりも遥かに厚い、数十 nm 台であり、そこでは高分子の慣性半径(R_g)が特徴的な長さスケールとして現れ、さらには高分子と界面との相互作用の強弱がガラス転移の膜厚依存性に対して重要な役割を果たすとされている。固体基板に支持された高分子薄膜では基板との界面層以外に、空気との界面(自由表面)が存在し、その結果厚さ数~数十 nm の狭い領域に自由表面領域/バルクの領域/基板との界面領域 という大きく環境の異なる三層が隣接する興味深い系を形成する(より薄い試料ではバルクの領域の存在は無視し得ると考えられる)。今回、薄膜におけるガラス転移挙動が詳しく研究されている二種の高分子[ポリメタクリル酸メチル樹脂(PMMA)、ポリスチレン(PS)]に対して GISAXS 測定を行い、表面張力波によるゆらぎの効果が少ない、散乱ベクトルの試料表面垂直成分(q_z)の小さな領域における散漫散乱の温度変化に臨界的な振る舞いが現れることを見出したので、以下に報告する。

2. 実験

PMMA (Sigma-Aldrich 社製)は、公称値として $M_w=815,100$ g/mol、 $M_w/M_n=1.09$ 、バルク試料の $T_g=121$ °Cのものを用いた。PS (polymer Source 社製)ではそれらの値は $M_w=955,000$ 、 $M_w/M_n=1.09$ 、バルク試料の $T_g=105$ °Cである [R_g はそれぞれ 28 nm(PMMA)、26 nm(PS)と見積もられる]。基板は有機溶媒と脱イオン水で洗浄した Si(100)ウエハーを用い、トルエンに溶解した PMMA、PS それぞれのスピンコート膜(厚さ 2 nm 前後と 30 nm 前後)とキャスト膜(厚さ 0.1 ミクロン以上と推定される)を作製した。製膜後 150 °Cで 12 時間アニールし、残留溶媒と熱履歴の除去を行った後、0.3 °C/min で室温まで冷却した。スピンコート膜は X 線反射率(XR)で精密な膜厚を評価し、原子間力顕微鏡(AFM)で均一な製膜がなされているかどうかを確認した。GISAXS の測定は Spring-8、BL03XU、第 1 ハッチで行った。X 線の波長は 0.1 nm、試料は He 雰囲気下に置かれ、その温度は室温~200 °Cである。X 線の入射角 0.07°と 0.1°のそれぞれに対し Pilatus を検出器として 2 次元データを収集した。

3. 結果と考察

q_z の値が大きい領域の XR 散漫散乱成分(non-specular XR)の解析を行うことで表面張力波に起因する表面の高さ-高さ相関関数が得られることが示されている¹⁾。今回は $q_z \approx 0$ である、いわゆる Yoneda ライン上の GISAXS の強度分布を散

乱ベクトルの試料表面に対して水平方向の成分(q_x)の関数とみなし、 $0.3 < q_x < 0.6 \text{ nm}^{-1}$ の範囲で $I(q_x) = A / [(q_z \xi)^2 + 1]$ を用いてフィッティングを行った。Figure 1 に PMMA の 2 nm 膜とキャスト膜のパラメータの温度変化を示す。それぞれ 50 ~ 60 °C 付近で A と ξ の増大が認められる。図に示してはいないが PMMA では入射角 0.1° の場合にも同様の振る舞いが認められた。PS では 2 nm 膜とキャスト膜の入射角 0.07° の場合と、30 nm 膜の入射角 0.1° の場合にのみ 40 ~ 50 °C をピークとする A と ξ の、Figure 1 と同様の増大が観察された。

今回得られた散乱強度とゆらぎの相関長と解釈可能な量である A と ξ のバルク T_g よりも遥かに低い温度における発散的挙動はどの様に解釈すべきであろうか。PS 膜では全ての試料で発散的振る舞いが観測されなかった理由が不明である点、PMMA 膜でも再現性を慎重に調査する必要性、および q_z の大きい領域における散漫散乱の振る舞いと整合性など、さらに調査・解決しなければならない問題は山積しているが、この段階で提示できると思われるひとつのアイデアとして、自由表面領域ではこの様な低温でガラス状態から熔融状態への転移が局所的に(モザイク状に)生じ²⁾、それが表面の面内の相関を伴う密度ゆらぎによる散漫な散乱として検出された、ということはあるのかも知れない。

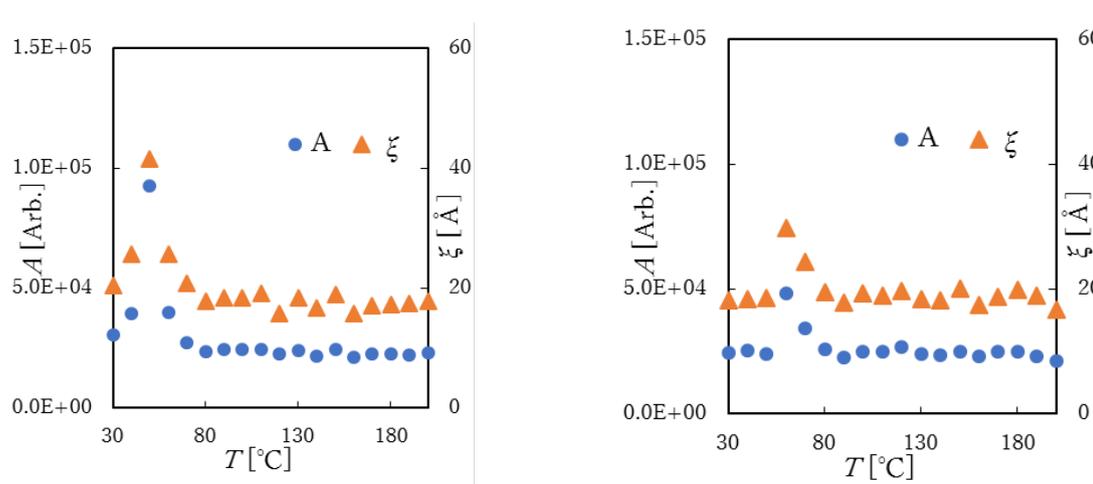


Figure 1. Temperature dependence of fitted parameters A and ξ , where diffuse scattering from PMMA films as a function of horizontal component of scattering vector q_x . Definition of parameters is described in the text. Thickness was estimated to be 2 nm (left) and several micrometers (right). Angle of incidence was 0.01 degrees.

【参考文献】

- 1) Young-Soo Seo, T. Koga, J. Sokolov, M. H. Rafailovich, M. Tolan and S. Sinha, *Physical Review Letters* **94**, 157802 (2005).
- 2) K. Shimizu, S. Higuchi, A. Kitahara, H. Terauchi and I. Takahashi, *e-Journal of Surface Science and Nanotechnology*, **10**, 591 (2012); C. Yang, R. Onitsuka and I. Takahashi, *European Physical Journal E*, **36**, 66 (2013); C. Yang, K. Ishimoto, S. Matsuura, N. Koyasu and I. Takahashi, *Polymer Journal*, **46**, 873 (2014).

**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
SmC α *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における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、その逐次相転移に関する議論がなされており、我々もその構造解析を行うべく、BL03XUで μ ビーム共鳴 X 線散乱測定を行い、いくつかの新しい副次相の構造に関して報告してきた¹⁾。こうした副次相が出現する化合物や混合物では、SmA 相の低温側にらせんピッチがスメクチック層数層程度と非常に短いチルトスメクチック相が出現し、SmC α *相と呼ばれている。最初の反強誘電性液晶 MHPOBC では SmA 相と SmC*相の間に出現することから SmC*相とも区別されている。本研究では、この SmC α *相の電場印加時の構造変化に関して、電場誘起複屈折測定ならびに μ ビーム共鳴 X 線散乱を用いて、その構造と発現機構に関して考察した¹⁾。

2. 実験

使用したキラル液晶は含 Se キラル液晶 AS657 と MMHPOCBC の 2:8 混合物である。この液晶をガラス厚 80 μm の ITO 付き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、徐冷及び矩形波高電場印加により一様水平配向ドメインを得た。この配向液晶に対して μ ビーム共鳴 X 線散乱測定を SPring-8、BL03XU、第 2 ハッチにて行った。二結晶分光器で入射 X 線を Se 原子の共鳴エネルギー 12.65 keV に単色化し、約 7 μm 四方に集光し試料に照射した。電場印加は 100 Hz の矩形波を印加し、まず各電場強度において層に平行な軸で試料を回転させロッキングカーブを測定し、スメクチック層間隔に対応する 1 次回折のブラッグ条件を満たす角度を見つける。

そこから主として 1-1/3, 1-1/2, 1-1/4 次 Bragg 回折条件に試料の回転角を調整し、共鳴 X 線散乱測定を行った。検出器には半導体検出器 Pilatus 1M を使い、カメラ長は約 0.85~1.7m、一回の積算時間は約 1~2 分程度である。

電場誘起複屈折測定についてはセル厚 25 μm の垂直配向セルに基板に平行に電場を印加できるように ITO 電極を 180 μm の間隔で配置した。図のような光学配置で 10 Hz 0-2.5 V/ μm の矩形波電場印加時に He-Ne レーザーを照射し、2 枚のクロスニコル偏光子間に、試料と光弾性変調器を電場印加方向ないし変調方向を偏光子の透過容易軸に対して 45° の変調周波数 50

kHz と同じ周波数と 2 倍の周波数の透過光強度をロックインアンプにより計測し、電場誘起複屈折を求めた²⁾。

3. 結果と考察

SmCA*相から SmC α *相にかけての共鳴散乱ピーク Q の温度依存性を図 1 に示す。 Q_0 は層間隔に対応する 1 次反射の散乱ベクトルで、 $Q/Q_0=0.5$ の共鳴ピークは二層周期構造を示し SmCA*相、その高温側が SmC α *相で、共鳴ピークで決まる周期はらせん構造の周期（らせんピッチ）に対応する。その周期は低温側では 3 層以下 ($Q/Q_0 > 1/3$)、高温側では 3 層以上 ($Q/Q_0 < 1/3$) と周期が短くなっている。

つづいて SmC α *相の低温側と高温側で矩形波を印加した際の共鳴散乱ピークの変化を示したのが Figure 3 で、低温側は 0V で $Q/Q_0 > 1/3$ ($p < 3$ layers) であるが、印加電圧が増加するにつれて減少し、約 $0.9 \text{ V}/\mu\text{m}$ で $Q/Q_0 \sim 1/3$ となり、その後はほぼ一定になることからここで 3 層周期構造に電場誘起相転移したものと推察される。一方高温側、0V で $Q/Q_0 < 1/3$ ($p > 3$ layer) の状態となる温度では、印加電場強度を増加させると $Q/Q_0 = 1/4$ ($p = 4$ layers) に漸近し、その後強誘電相に電場誘起相転移している。このことは SmC α *相は不整合的な

らせん構造を有してらせんピッチの周期が伸びるように温度変化するが、電場印加時には一番近い整数層周期を持った整合相（低温側で 3 層、高温側で 4 層）に構造変化しているものと推測される。高温側の 4 層構造に関しては、フェリ誘電構造と反強誘電構造の可能性が考えられるが、電場誘起複屈折測定の結果、高温側 SmC α *相では AS657:MHPOCBC=2:8 混合物では高電場まで複屈折がほぼ 0、MHPOCBC 単体では複屈折が電場印加にもかかわらず負になる領域があり、この 4 層構造は反強誘電的な秩序を有している可能性が高く、強誘電と反強誘電の拮抗における長距離相互作用に加え、SmA 相との拮抗も考慮し短距離の相互作用も取り入れることで、SmC α *相

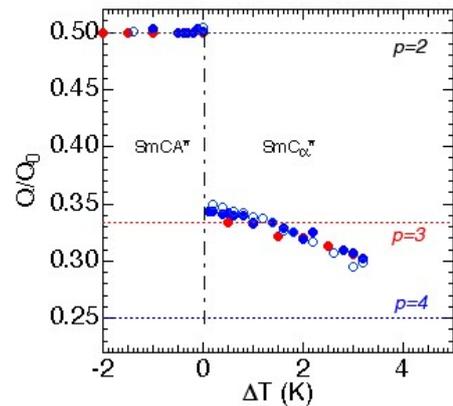


Figure 1. Temperature dependence of resonant x-ray scattering peak position Q in the mixture of S-MHPOCBC with 20wt% S-AS657. Q is normalized by Q_0 , which corresponds to the reciprocal lattice constant of the single layer thickness.

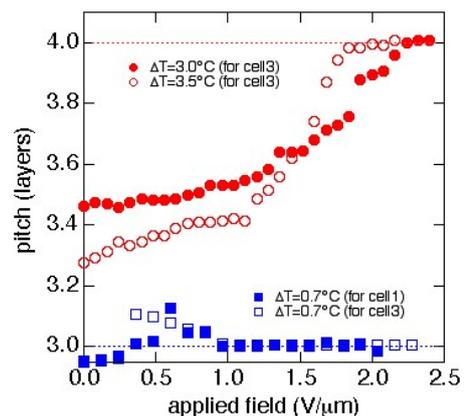


Figure 2. Applied field dependence of super-lattice periodicities determined by resonant x-ray scattering peak in the mixture of S-MHPOCBC with 20wt% S-AS657.

及び観測された構造が発現することを考えることができる¹⁾。

【参考文献】

1) Y. Takanishi et al., accepted to Phys. Rev. E

2) N. M. Shtykov et al., Phys. Rev. E **71**, 021711 (2005).

表面ポリマー修飾六角平盤状 Fe_3O_4 磁性ナノ粒子からなる リオトロピック液晶のナノ組織構造解析

東北大学¹・京都大学²・キヤノン株式会社³
蟹江澄志¹・高西陽一²・山川秀充³・向出大平³・高田一広³

1. 緒言

近年、無機材料表面にポリマーを導入する手法として、表面開始原子移動ラジカル重合 (SI-ATRP) が開発され、微粒子表面のポリマー修飾として活用されている。得られる粒子は、擬似的なポリマー微粒子とみなすことができる。一方、ポリマー微粒子の形態制御は粒子成長を介する手法では本質的に困難である。我々はこれまでに、サイズ・形態を厳密に制御した酸化鉄微粒子に対し SI-ATRP 法を適用することで、粒子表面が完全にポリマーで被覆された擬似的なサイズ・形態制御ポリマー粒子の合成法を示してきた¹⁾。特に、PMMA により表面修飾することにより得られた粒子は有機溶媒のみならずイオン液体にも一次粒子分散状態で高濃度分散しリオトロピック液晶構造を形成する²⁾。そこで本研究では、六角平盤状マグネタイトナノ粒子にあらたに着目し、SI-ATRP 法により PMMA 鎖を導入後、イオン液体中に高濃度分散することにより、六角平盤状磁性ナノ粒子からなる安定なりオトロピック液晶を構築するとともに、その磁場応答性を評価することとした³⁾。

2. 実験

合成はまず、既報^{4),5)}を元に各種条件検討を行うことで、六角平盤型のマグネタイト Fe_3O_4 ナノ粒子 **F** を得た。得られた粒子 **F** の PMMA 修飾は、まず、粒子表面にアミノ基を導入し、ついで、導入したアミノ基を介し、ATRP 開始剤をベンジル化により粒子表面に固定した。粒子表面への PMMA 鎖の付与は、フリーの開始剤の存在下、ATRP により MMA を重合することで行った。分離精製後、共存するフリーの PMMA の GPC 測定により粒子表面の PMMA の分子量および分子量分布を決定した。得られた PMMA 修飾酸化鉄微粒子 **F-Pn** の TEM 像を Figure 1 に示す。この際、**F-Pn** 表面に存在する PMMA 鎖の数平均分子量は **F-P1**, **F-P2**, **F-P3** それぞれ、 3.2×10^4 , 6.7×10^4 , 9.2×10^4 であった。続いて分散媒として、イオン液体であり、PMMA を

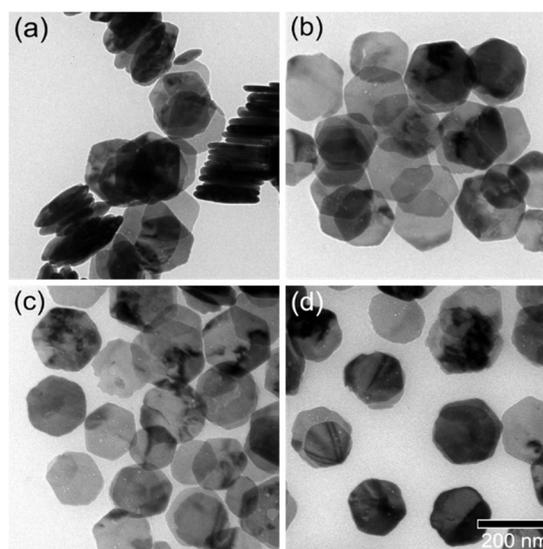


Figure 1. TEM images of (a) Fe_3O_4 nanoplates **F**, (b) **F-P1**, (c) **F-P2** and (d) **F-P3**. The scale bar shown in (d) is common for all images.

溶解させることができる 1-Butyl-3-methylimidazolium bis(tri-fluoromethyl sulfonyl)imide (IL) を選択した。PMMA 修飾酸化鉄微粒子 **F-Pn** の IL への高濃度分散は、粒子を THF に分散させた後に、IL との重量比が 3/1, 2/1, 1/1, 1/2, 1/3 となるように IL を加え超音波照射を行い、次いで乾燥させることで行なった。得られた分散液の液晶性の評価は偏光顕微鏡 (POM) 観察および SPring-8、BL03XU、第2ハッチでの超小角放射光散乱測定により評価した。この際、X線波長は 0.2 nm とした。サンプルへの磁場の印加は、自作の直流磁場印加装置により行った。

3. 結果と考察

POM 観察の結果、**F-Pn** はすべての混合比において室温から 250 °C まで複屈折と流動性を示した。但し、**F** は黒色であることから複屈折は極めて弱いものであった。これらのことよりコアの粒子の形状異方性を反映した液晶構造が形成されたといえる。Figure 2 に磁場印加時の **F-P3** = 1/3 の USAXS プロファイルを示す。短軸方向への 195 nm および 95 nm の平均粒子間距離に由来した散乱が見られた。一方、磁場印加前はブロードな散乱パターンであることが示された。これらの知見を元に、磁場印加時における **F** のナノ組織構造の解析を行った。その模式図を Figure 3 に示す。まず、用いた粒子の盤状構造の平均粒径は 177 nm であることから、USAXS で観察された 195 nm の散乱は粒子長軸方向での粒子間距離に由来すると考えられる。一方、95 nm の粒子間距離は、短軸方向での間隔であると理解できる。磁場を印加した際のみ散乱強度が増大するのは、粒子の磁化容易軸が [110] 方向であり、図示した均一ドメインを形成したためであると考えられる。

4. まとめ

本研究では、表面に PMMA 鎖を有する盤状マグネタイト粒子とイオン液体とからなるリオト

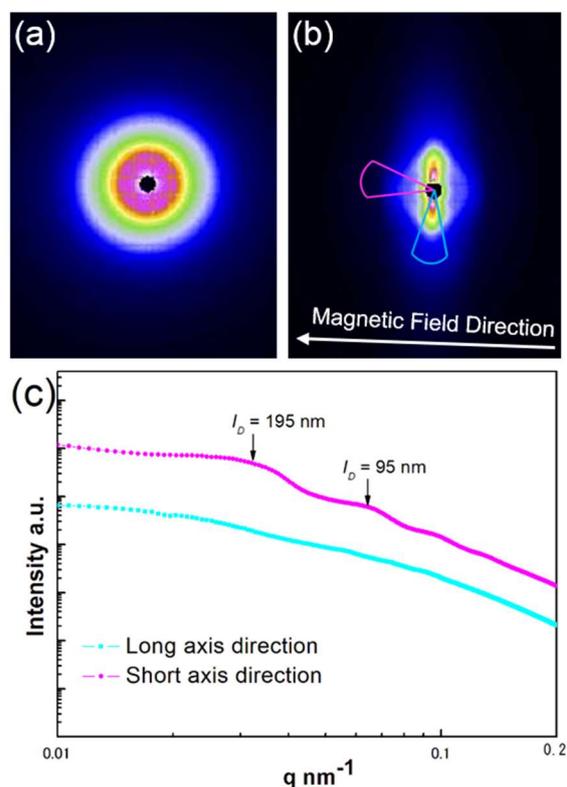


Figure 2. USAXS images of **F-P3**/[Emim⁺][NTf₂⁻] (weight ratio:1/3) (a) without the external magnetic field and (b) with the external magnetic field (3 A/m), (c) USAXS curves of short and long axes of the elliptic scattering image at 3 A/m.

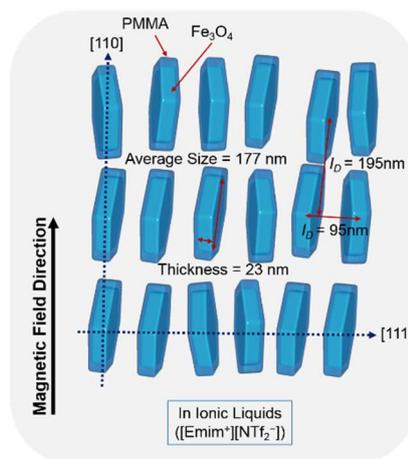


Figure 3. A plausible model of magnetic field and interparticle interaction induced lyotropic LC self-organized structure of **F-P3**/[Emim⁺][NTf₂⁻] (weight ratio:1/3).

ロピック液晶に対し、USXS 測定を行うことにより、形成されたナノ組織構造を評価した。その結果、磁場配向することにより、散乱パターンが明確となり、カラム状に連なったナノ組織像が得られることが示唆された。今後、粒子の配列構造に由来した異方的粘度の発現など、様々な機能性材料の開発に繋がることを期待できる。

【参考文献】

- 1) K. Kanie, J. Yabuki, K. Hayashida, O. Watanabe, M. Matsubara, M. Nakaya, A. Muramatsu, *Chem. Lett.*, **45**, 119 (2016).
- 2) J. Yabuki, M. Matsubara, Y. Takanishi, A. Muramatsu, and K. Kanie, *Chem. Lett.*, **46**, 303 (2017).
- 3) C. Shen, M. Matsubara, K. Kanie *et al*, *manuscript in preparation*.
- 4) Y. Yang, X. Liu, Y. Lv, T.S. Heng, X. Xu, W. Xia, T. Zhang, J. Fang, W. Xiao, and J. Ding, *Adv. Funct. Mater.*, **25**, 812 (2015).
- 5) L. Chen, X. Yang, J. Chen, J. Liu, H. Wu, H. Zhan, C. Liang, and M. Wu, *Inorg. Chem.*, **49**, 8411 (2010).

異なる分散媒により作り出された高圧解繊セルロースの凝集状態と コンポジットの粘弾性特性

三重大院工¹・株式会社クラレ² 鈴木秀至¹・津村佳弘²・
浅田光則²・鳥飼直也¹

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については、これまでにシリカやカーボンブラックを添加粒子として数多くの研究がなされ¹⁾、その機械的強度などの物性が、構成する材料個々の性質のみならず、高分子中の粒子の分散状態や凝集構造の形成に依存することが知られる。

本研究では、湿式高圧分散により解繊された低置換度ヒドロキシプロピルセルロース(L-HPC)を分散質に、ポリスチレン(PS)をマトリックスとして、溶媒キャストにより作製した高分子コンポジットについて、高圧解繊 L-HPC の凝集構造と粘弾性特性の関連を明らかにする。昨年度は、L-HPC を分散させる際の高圧の印加回数を変えることで、L-HPC の解繊の度合いの影響について報告した²⁾。ここでは、高分子コンポジットの作製に用いた分散媒の影響を明らかにするために、高圧解繊 L-HPC の凝集構造を超小角および小角 X 線散乱 (USAXS および SAXS)、粘弾性特性を動的粘弾性測定により調べ比較した。

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 100×10^3 ($M_w/M_n = 1.06$) の PS を用いた。分散質には、平均分子量 120×10^3 、モル置換度 0.26 の、信越化学工業の L-HPC を溶媒に高圧分散して使用した。吉田機械興業の湿式微粒化装置により 200 MPa の高圧を印加して L-HPC を純水中に分散させた。分散媒にはテトラヒドロフラン(THF)および 1,4-ジオキサソランを使用し、高圧分散により得た L-HPC サスペンションの水をそれぞれの有機溶媒に置換した。L-HPC サスペンションから溶媒キャスト法により得られるフィルム状試料を真空加熱乾燥器で真空下 150 °C で 24 hrs 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。

SAXS、USAXS 測定は、SPring-8、BL03XU、第 2 ハッチで実施した。SAXS についてはカメラ長約 2 m、波長 0.1 nm、USAXS についてはカメラ長約 8 m、波長 0.2 nm の条件で測定を行った。いずれも溶媒キャスト膜の膜面に対して垂直な方向から X 線を照射して測定を行った。動的粘弾性測定は、レオメータ MCR302(Anton Paar)を用いて貯蔵弾性率 G' 及び、損失弾性率 G'' の周波数依存性を評価した。測定は直径 8 mm の平行プレートを用いて、150 °C において、ひずみ 0.1%、角周波数 ω が 0.01 から 100 rad/sec まで行った。

3. 結果と考察

Figure 1 に、2 回の高圧印加により解繊した L-HPC を用いて、THF および 1,4-ジオキサンをそれぞれ分散媒とするサスペンションから溶媒キャストで作製したコンポジット試料について、得られた USAXS および SAXS プロファイルをつなぎ合わせて示す。ここでは、L-HPC から成るブロックが PS 中に分散していると仮定して、Beaucage の統一式³⁾を用いてフィッティングすることにより、ブロック中で L-HPC が形成する網目のサイズ R 、また網目の質量および表面フラクタル次元 (D_m および D_s) を見積もった。L-HPC への高圧の印加回数が少ない場合には、分散媒に依らず、ほぼ一定で、 R は約 13 nm、 D_m および D_s はそれぞれ約 2.8 および約 2.4 と見積もられた。これは、L-HPC の凝集状態が、高圧解繊のプロセスで作られ、分散媒により変わらないためと考えられる。

これらコンポジット試料に対して得られた粘弾性率の ω 依存性を Figure 2 に示す。L-HPC 添加の影響は G'' より G' に顕著に見られ、低 ω 領域における G' の ω 依存性が PS 単独の場合より明らかに低くなった。また、THF よりも 1,4-ジオキサンの方が僅かに低い G' の ω 依存性を示した。これは、L-HPC の分散安定性が 1,4-ジオキサン中の方が低いことに起因し、同じ添加量でも、L-HPC フロックの凝集がより嵩高くなったためと考えられる。

謝辞 コンポジット試料の動的粘弾性測定に MCR302 を使用させていただきました物質・材料研究機構の内藤昌信博士に感謝いたします。

【参考文献】

- 1) S. K. Kumar, B. C. Benicewicz, R. A. Vaia, K. I. Winey, *Macromolecules*, **50**, 714 (2017).
- 2) 鈴木秀至, 鳥飼直也, 浅田光則, 2017年度FSBL成果報告集.
- 3) T. Chatterjee, A. Jackson and R. Krishnamoorti, *J. Am. Chem. Soc.*, **130**, 6934 (2008).

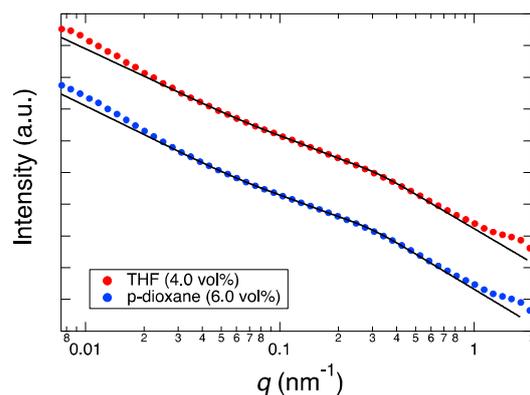


Figure 1. Combined USAXS and SAXS profiles for PS composites with L-HPC prepared from the suspensions in different dispersion media.

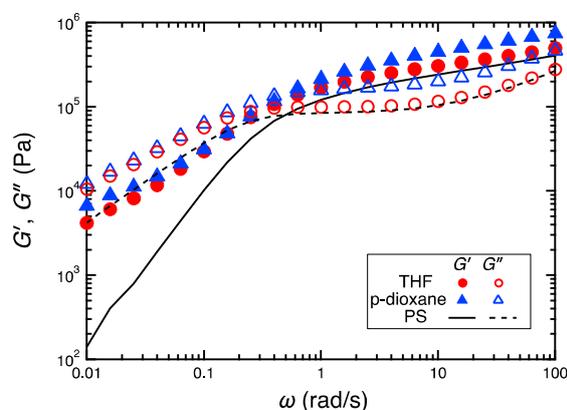


Figure 2. The angular frequency dependence of viscoelastic moduli for PS composites with L-HPC at 4.0 vol% prepared using different dispersion media.

広角 X 線回折測定によるクロロプレンゴムの伸長結晶化挙動評価

昭和電工(株)¹・東京工業大学²・九州大学³ 小川真広¹・大熊雄也¹・上野 眸¹・門脇 靖¹・坂口泰之¹・戸木田雅利²・小椎尾 謙³

1. 緒言

伸長結晶化とは、高分子鎖を伸長すると伸長方向に配向した分子が結晶を形成する現象である。天然ゴムを始めとした様々なゴムにおいて観測されるが¹、その発現機構については未解明の部分も多い。

またゴム手袋のような柔軟性と強度の両立が求められる材料では、伸長結晶化と力学特性が密接に関連している可能性がある。クロロプレンゴム(Figure 1)は結晶性の合成ゴムであり、ゴム手袋に利用されている。クロロプレンゴムについては、重合条件による結晶性の制御は行われてきている一方、伸長結晶化挙動に関する研究例は極めて少ない²⁾。

本研究では、一軸伸長過程におけるクロロプレンゴムの伸長結晶化挙動を広角 X 線回折(WAXD)測定によって観測し、クロロプレンゴムの結晶性が伸長結晶化に与える影響を明らかにすることを目的とした。

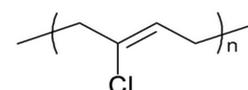


Figure 1. Chemical structure of polychloroprene

2. 実験

クロロプレンゴムの加硫フィルムを測定試料とした。Table 1 に示す各種クロロプレンゴム(CR-1、CR-2、CR-3)のラテックス液に酸化亜鉛、加硫促進剤、酸化防止剤を添加した。この液に硝酸カルシウム水溶液を塗布したセラミックプレートに浸漬させ、得られた厚さ約 0.2 mm のフィルムを 130 °C で 20 分間加熱することで測定試料を作製した。

SPring-8、BL03X、第 2 ハッチにおいて WAXD 測定を行った。自作した一軸延伸機を実験ハッチの架台上に設置してクロロプレンゴムの加硫フィルムを水平方向に伸び 600 % または 900 % まで一軸延伸し、フィルムに対して垂直方向から X 線を照射した。測定条件は、カメラ長 76 mm あるいは 77 mm、X 線波長 0.1 nm とし、検出器には SOPHIAS を用いた。WAXD の 2 次元散乱像については延伸方向を 0° とし、反時計回りに定義した方位角 85° ~ 95° の範囲内で散乱強度を平均 (扇形平均) し、バックグラウンド散乱を差し引いた散乱強度を散乱ベクトル q に対してプロットした。

各種クロロプレンゴムの結晶化度は上記で取得した延伸倍率 0 % の WAXD データから、クロロプレンゴム由来の反射(120)について結晶領域および非晶領域を分離し、それぞれの積分強度を測定することで求めた。使用ソフトは PDXL2[(株)リガク製]を用い、ピークフィッティングは強反射の位置が特にフィ

ットするようにマニュアルにてフィッティングを行った。

結晶化度は以下の式に従って算出した。

$$\text{結晶化度(\%)} = \frac{\text{結晶部のピーク面積}}{(\text{結晶部のピーク面積} + \text{非晶部のピーク面積})} \times 100$$

3. 結果と考察

CR-1、CR-2、CR-3 の 2 次元 WAXD パターンおよび WAXD プロファイルを Figure 2、3 に示す。結晶化度の高い CR-1 においては延伸する前から斜方晶に起因する反射(120)が観察され^{2),3)}、これがモジュラスが高い（柔軟性が低い）という性質に影響している。

一方、Figure 2 に示すように CR-2 および CR-3 については延伸前には CR-1 で観測されたような斜方晶に起因する反射は観測されず等方的な非晶ハローが得られたが、900 %まで延伸すると異方性をもつ斜方晶に起因する新たな反射(120)が観察された。この反射は延伸後に応力を除くと消失したことから、伸長結晶化に由来するものと示唆される。

4. 結論

WAXD 測定によりクロロプレンゴムの一軸延伸時の伸長結晶化挙動を評価した。結晶化度が高い場合には、もともと存在している結晶部分が延伸により配向されるが、結晶化度が低い場合には伸長結晶化に伴う異方的な結晶の反射が観測された。今後は架橋構造（架橋度、架橋粗密）と伸張結晶化の起こりやすさの関係を明らかにし、伸長結晶化の物性への寄与メカニズムを解明したいと考えている。

【参考文献】

- 1) J. L. Bernstein and S. C. Abrahams, *Acta Crystallog. B*, **25**, 1233 (1969).
- 2) 土岐重之, 日本ゴム協会誌, **79**, 472 (2006).
- 3) C. C. Birkett, *Proc. Roy. Soc. London, Ser. A*, **180**, 100 (1942).

Table 1. Physical and mechanical properties of CRs

	CR-1	CR-2	CR-3
crystallinity (%)	57	0	0
THF insoluble gel content (%)	2	37	79
500% modulus (MPa)	10.2	1.66	2.28
tensile strength (MPa)	36.9	18.8	12.8
elongation at break (%)	950	1250	1150

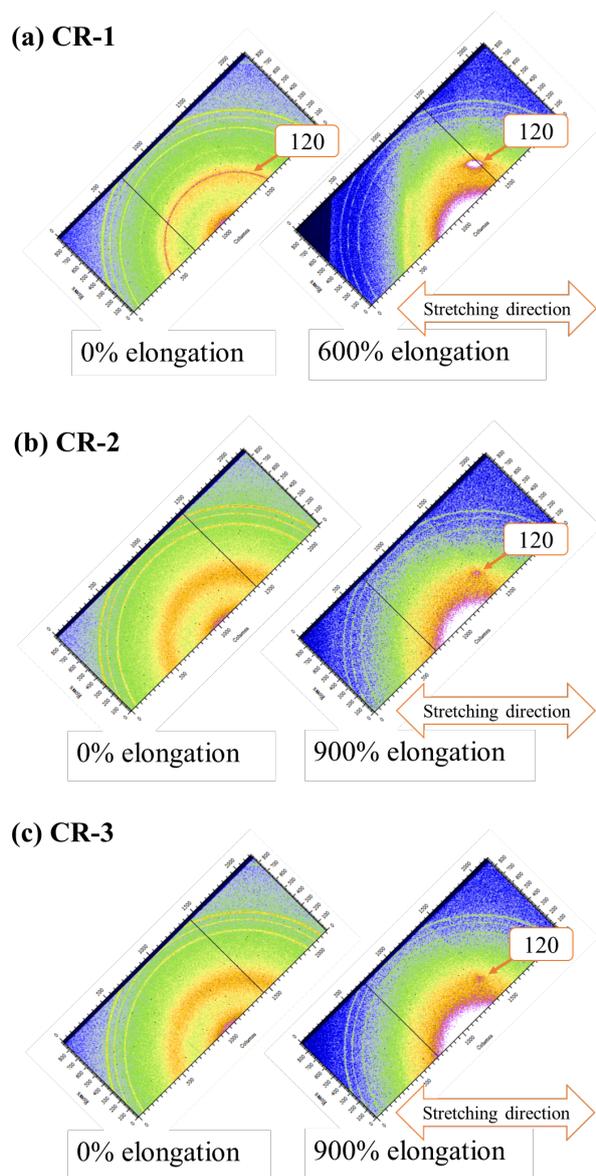


Figure 2. 2D WAXD patterns of Cured CR films.

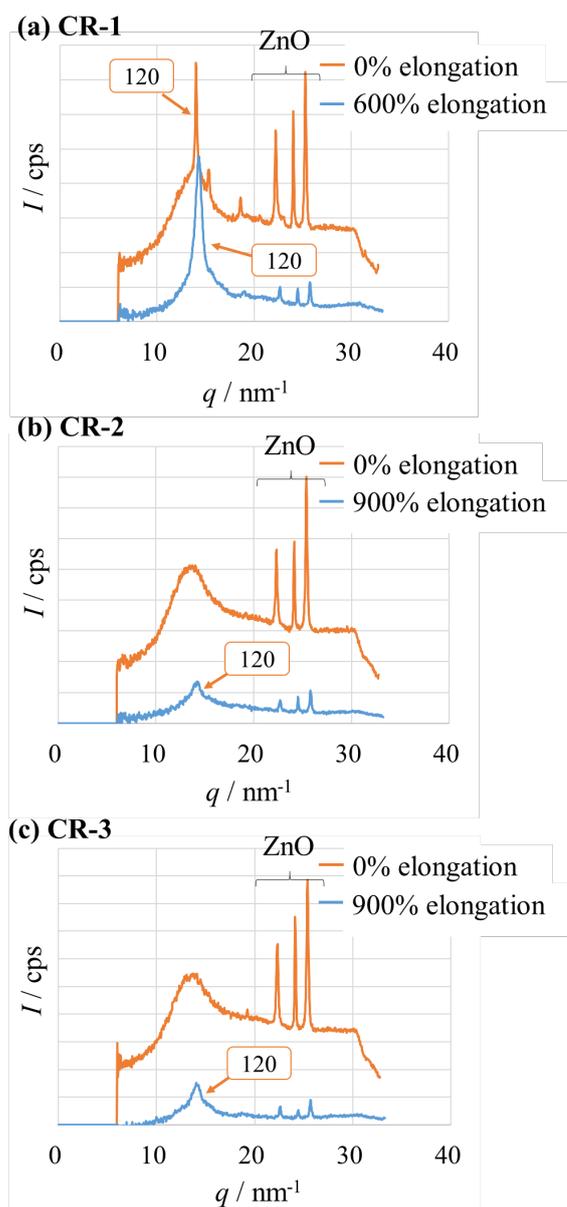


Figure 3. WAXD profiles of Cured CR films.

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

住友化学株式会社

西田理彦・濱松浩

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¹⁾。種々の用途に使用される LCP の成形体は、その内部に高分子の配向度の違いに基づく多層構造（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、成形体の強度や成形収縮性、ウェルド強度などの諸物性に大きく影響を与えると考えられる。しかし、諸物性と多層構造の間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することで、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と期待される。

我々は μ ビーム広角 X 線散乱法(μ -WAXS)を LCP 成形体に適用し、高位置分解能でその多層構造の膜厚方向の構造変化を調べる研究を継続しておこなっている。本研究では、(1) フィラーであるガラスファイバー含有量を変えた際の LCP 射出成形体の配向分布変化と、(2) フィラー未含有射出成形体の厚みによる配向度分布変化を調べた。

2. 実験

試料は当社製液晶高分子を用いた。膜厚 0.2 mm~1.6 mm の射出成形体を、流動方向と厚み方向に平行な面で試料厚み 100 μm の短冊状に切り出して試験片とした。 μ -WAXS 測定は Spring-8、BL03XU、第 2 ハッチで行った。1 μm^{ϕ} に集光した μ ビーム X 線（波長 1.31 Å）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。 μ ビームの試料照射位置は、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 2 μm [検討 (1)]、10 μm 間隔 [検討 (2)] で μ ビームをスキャンして μ -WAXS 測定を実施した。2 次元 X 線検出器は 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²⁾。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) フィラー添加による LCP の配向分布の変化

Figure 1 にフィラー未含有 LCP、ならびに、LCP にフィラーとしてガラスファイバーを 25 wt%、または、40 wt% 含有した厚み 0.2 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 0 μm と定義した。フィラー未含有 LCP では配向度が低下した領域の厚さが成形体の中央に約 30 μm あったが、フィラー添加によりその領域の厚さが増加した。フィラー量が増えるほどこの傾向は顕著であった。コア層に配向したガラスファイバーによって特に LCP の配向が乱されたと考えられる。

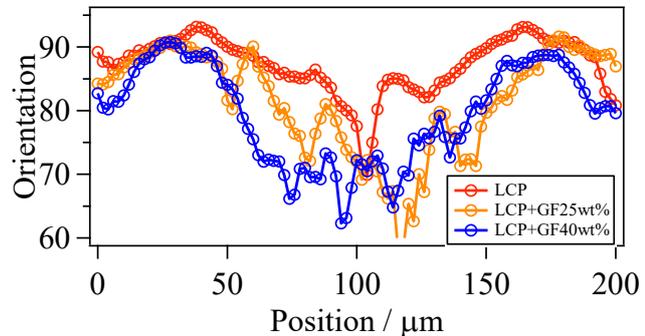


Figure 1. Distribution of the orientation degree of LCP and LCP filled with filler (glass fiber 25 wt%, 40 wt%).

(2) 成形体の厚みによる LCP の配向分布の変化

Figure 2 に厚みの異なる射出成形体における、膜厚方向の配向度分布を示す。いずれのサンプルも、成形体の中央部に厚さが 100 μm 程度の配向度が低い層（コア層）が存在していた。また、再表面から若干内側の領域は、再表面よりも配向度が低下していることが分かった。

今後、データの解析を継続し、配向度と物性（強度、成形収縮性、耐熱性）の関係を調べ高性能材料の設計指針に関する知見を得る予定である。

【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, *Macromol.* **29**, 6246 (1996).

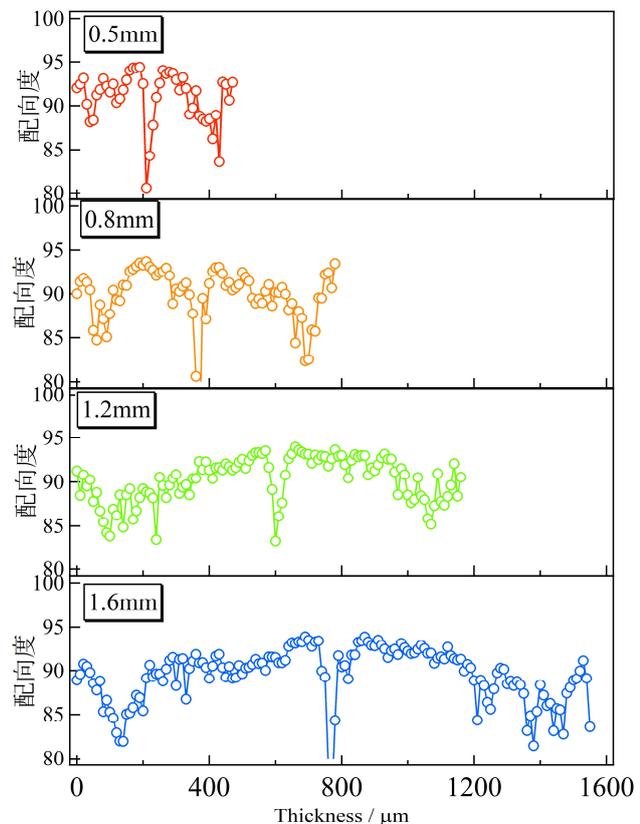


Figure 2. Thickness dependence of the orientation degree in LCP.

X線光子相関分光法を用いたゴム中のフィラーのダイナミクス

住友ゴム工業株式会社¹・J-PARC センター²・JASRI³
増井友美¹・菊地龍弥^{1,2}・間下亮¹・岸本浩通¹・増永啓康³

1. 諸言

地球環境への国際的な関心と安全意識が高まる中、タイヤが自動車燃費に与える影響が約 20%あり、相反性能である低燃費性能（環境）とグリップ性能（安全）を両立させた低燃費タイヤの開発が重要となっている。また、世界的な自動車需要の増加に伴い、持続可能な社会に向けて重要となるのが「省資源化」の技術である。

タイヤ用ゴムは骨格となるポリマーに加え、フィラーや架橋剤など 10 数種類以上の材料から構成された複雑系である。そして、それぞれの材料が広い空間と時間スケールにわたり階層構造を形成している。タイヤとしてのマクロ物性はこの階層構造と密接な関係があることから、材料の時空間階層構造の統合的理解が進めば、タイヤ材料におけるイノベーションに繋がると考えられる。

我々は、ゴムの時空間階層構造を明らかにし、高性能タイヤゴムを開発するために X 線と中性子を相補的に活用してきた。X 線では 2D-USAXS（二次元極小角 X 線散乱法）および XPCS（X 線光子相関法）を用いて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てきた^{1)~4)}。これまでの XPCS の研究からシリカ配合ゴムで用いられる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。

ゴム中のシリカのダイナミクスは「シリカ分散」「シリカ界面の吸着ポリマー量」「シリカ界面吸着ポリマーの質」のそれぞれの影響を受けていると考えられるが、その切り分けについては十分に議論がなされていない。そこで本研究では、シリカ分散状態およびカップリング剤の反応量の違いによるシリカ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

本実験に用いた試料の配合表を表 1 に示す。本実験では、試料をロール練りにて混合することでゴムにシリカを分散させた。シート出ししたゴムのそれぞれを 150 °C でプレス時間 2 分、30 分と変え、シリカ界面吸着ポリマー量を変化させたゴムを準備した。

試料のシリカ分散は、デスクトップ型小角 X 線散乱測定装置（NANOPIXmini, RIGAKU 社製）を用いて調べた。また、シリカ界面吸着ポリマー量の評価は以

Table 1. Composition of rubber samples.

Sample	SBR	Silica	Coupling agent
SBR1	94.2	5.1	0
SBR2	94.2	5.1	0.7

下の方法を用いた。はじめに、プレスした練りゴムをポリマーの良溶媒であるトルエンに膨潤し、シリカに結合しないポリマーを遊離させた後に、遠心分離によって除去し、ペレットを回収した。ペレットの乾燥重量と仕込みの配合比からシリカ界面吸着ポリマー量を評価した。

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、試料前に直径約 20 μm のピンホールスリットを設置し、試料直前にスキャッタレススリットを設置し寄生散乱を除去した。二次元 X 線検出器には SOPHIAS を用いた。



Figure 1. Schematic view of experimental setup.

3. 結果と考察

はじめに、プレス時間によるシリカ界面吸着ポリマー量について調べた。表 2 に SBR1 の熱プレス時間 2 分を基準とした規格化吸着ポリマー量を示す。カップリング剤を添加しない場合 (SBR1_2, SBR1_30) には、吸着ポリマー量の変化は小さいが、カップリング剤があるとプレス時間によってシリカ界面吸着ポリマー量が約 3 倍に変化することが分かった (SBR2_2, SBR2_30)。

次に、試料中のシリカの分散状態を確認するために USAXS 実験を行った。Figure 2 に得られた USAXS 曲線の Krathky プロットを示す。カップリング剤がある場合には、一次凝集構造に対応する $q \sim 0.003 \text{ \AA}^{-1}$ 付近のピークが low- q 側にシフトし、high- q 側の散乱強度の q 依存性は一致することが分かった。このことはシリカの一次凝集を形成する一次粒子の形状は変わらず、一次凝集のサイズが大きくなることを意味する。また、熱プレス時間によって、一次凝集構造のサイズはほとんど変化しないことが分かった。

それぞれの試料を用いて 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

Table 2. The amount of silica adsorbed polymer, which is standardized SBR1_2.

Sample	熱プレス 時間(分)	Adsorbed Polymer
SBR1_2	2	100
SBR1_30	30	119
SBR2_2	2	67
SBR2_30	30	219

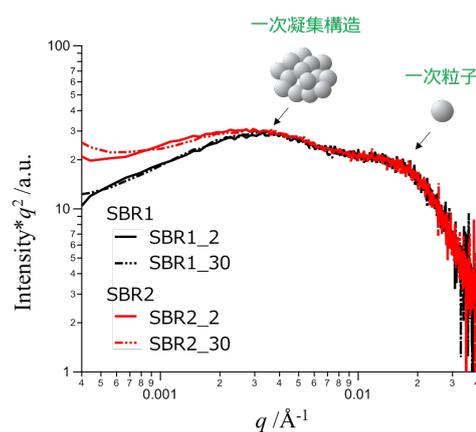


Figure 2. Krathky plots of SBR1 (No coupling agent) and SBR2 (with coupling agent), respectively.

和時間 τ を得た。

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

Figure 3 に式(1)から得た緩和時間 τ を波数ベクトル q に対してプロットした。

その結果、シランカップリング剤を添加しない SBR1_2 と SBR1_30 を比較した場合、ゴム試料は熱プレス時間に依存せず、緩和時間 τ が変化しないのに対し、カップリング剤配合ゴム SBR2 では、熱プレス時間が長くなると緩和時間 τ は大きくなった。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。熱プレス時間によるシリカ界面吸着ポリマー量の変化から、熱プレスによって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するといえる。したがって、ゴムにシリカが拘束されたためにシリカの運動性が低下したと考えられる。一方、SBR1_2 と SBR2_2 の比較では、SBR2_2 のシリカ界面吸着ポリマー量が少ないと、緩和時間 τ が小さく、運動性が高いことが分かった。USAXS 実験の結果から、SBR2_2 の方がシリカの一次凝集が大きくなっており、これは、シリカ一次凝集構造が大きくなることで一次凝集構造間の距離が広がったことで運動性が高くなった可能性がある。

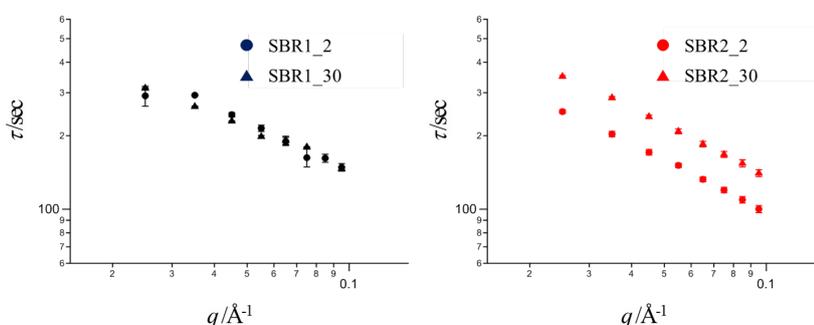


Figure 3. Relaxation time τ obtained from fitting using Eq. 1.

【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).

フェノール樹脂硬化過程の構造解析

住友ベークライト株式会社¹・東京大学²

和泉篤士¹・首藤靖幸¹・柴山充弘²

1. 緒言

フェノール樹脂は熱によって緻密な三次元架橋ネットワーク構造を形成し、優れた耐熱性、機械特性、電気絶縁性などの物性を発現するため、輸送機器、電子機器、住宅など様々な産業分野において使用されている。これらの優れた樹脂物性を引き出すためには、熱硬化プロセスの最適化が重要課題であり、硬化過程における構造変化の把握が必要となる。今回、様々な温度条件下における硬化過程の SAXS その場観察を行った。

2. 実験

ノボラック/ヘキサミン = 1.0/0.12 (wt/wt)の混合粉末を用い、175 °Cで 3 min の圧縮成形を行い、厚さ 1.6 mm の半硬化樹脂板を得た。SAXS 測定は SPring-8、BL03XU、第 2 ハッチ (カメラ距離 4.2 m、波長 0.1 nm) および BL08B2、第 2 ハッチ (カメラ距離 2.6 m、波長 0.1 nm; 課題番号 2018A3330) で実施した。検出器には Pilatus 1M を用いた。試料位置に小型加熱炉 (アイエス技研製) を設置し、加熱炉内で樹脂の硬化処理を行った。

3. 結果と考察

硬化過程における SAXS プロファイル変化を Figure 1 および 2 に示す。いずれの硬化条件においても、硬化反応進行に伴って全体的に散乱強度が増加する傾向が観察された。なお、昇温中の強度変化の揺らぎは樹脂中の低分子成分の溶解などに伴うものと推定している。一般に 180 °Cでの硬化反応は 6 h 以内に完了するが、6 h 到達時においても散乱強度の継続的な増大が確認されているため、ボイド形成などの構造変化が進行していたと考えられる。また、硬化処理後の冷却過程において、180 °C硬化のみでは全ての q 領域において散乱強度が減少したのに対し(Figure 1)、180 °C硬化前に 150 °C, 1 h の処理を加えることで大幅な散乱強度の減少が観測されなくなり(Figure 2)、硬化前の前処理条件によって異なる高次構造の生成を示唆する興味深い結果である。

なお、Figure 1 および 2 の測定後試料には、明らかな照射領域の黒色化が目視確認でき、測定結果に対する照射ダメージの影響が懸念される。そこで、BL08B2 ビームラインにて、相対的にフロンフラックスの小さい X 線を用い、同様の実験を行った結果、測定後試料の目立った変色はなく、180 °C硬化過程の散乱強

度増大が抑えられた結果が得られた(Figure 3)。安定した評価結果を得るために、長時間の連続測定における照射ダメージの影響についても今後検証する。

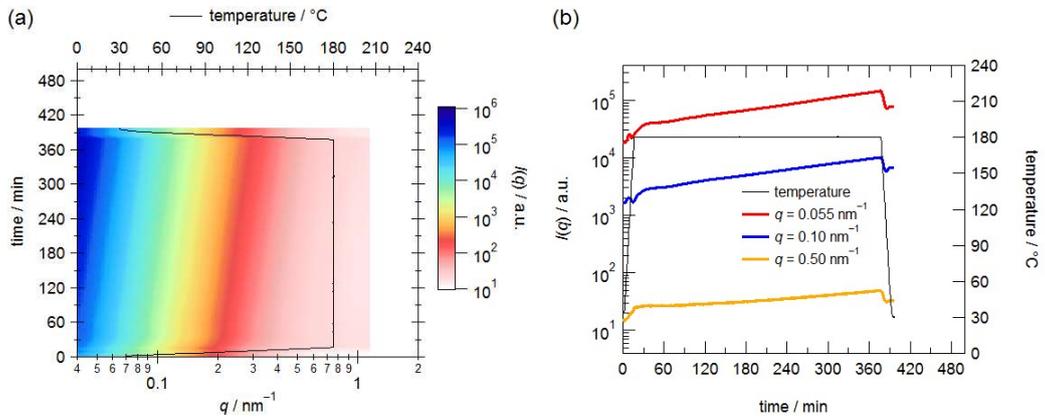


Figure 1. (a) 2D and (b) 1D SAXS profiles during curing at 180 °C for 6 h measured at BL03XU beamline.

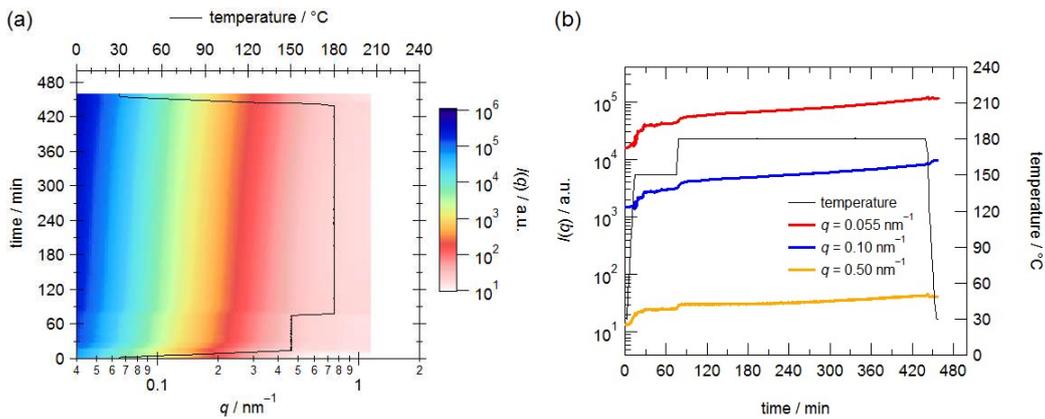


Figure 2. (a) 2D and (b) 1D SAXS profiles during curing at 150 °C for 1h and 180 °C for 6 h measured at BL03XU beamline.

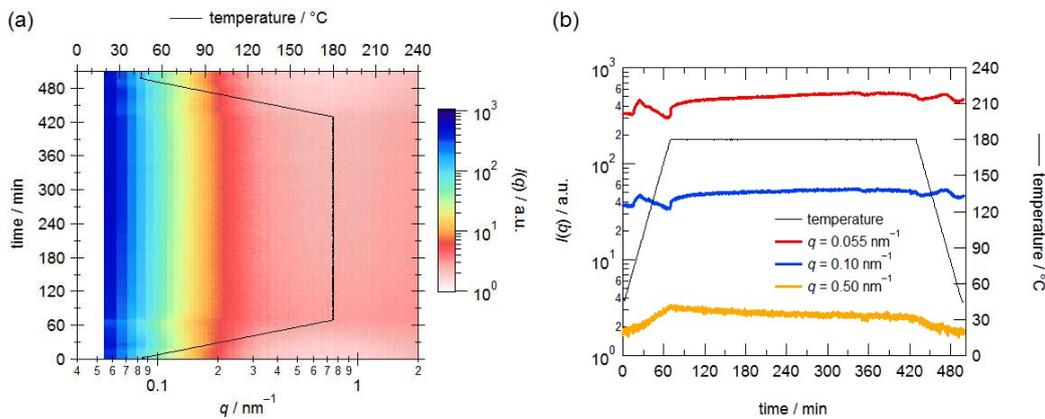


Figure 3. (a) 2D and (b) 1D SAXS profiles during curing at 180 °C for 6 h measured at BL08B2 beamline.

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¹・理化学研究所²・九州大学³ ○岡本泰志¹・星野大樹²・高原淳³

1. 緒言

現在の自動車産業は、従来の内燃エンジン自動車から、駆動力の一部もしくは全部を電気で購入ハイブリッド車、電気自動車、燃料電池車への転換期を迎えており、電動化やエレクトロニクス化が進展している。これら電動化やエレクトロニクス化を支える製品において、注型材料、封止材料、接着材料として使用されているのがエポキシ樹脂をはじめとする熱硬化性樹脂である。エポキシ樹脂は主剤と硬化剤からなり、製造工程において硬化して使用するため短時間で硬化することが望ましい。しかし高温短時間硬化すると架橋に粗密が生じ、生成する硬化物の耐熱性等の物性が低下するため、通常は低温から段階的に昇温して硬化している¹⁾。本研究はエポキシ樹脂の構造解析を行ない、硬化条件および物性との相関を明らかにすることを目的とする。これまでに溶媒膨潤 SAXS 法およびパルス NMR 法により、エポキシ樹脂の高温短時間硬化では、ゲル化点後に硬化反応が停止するため架橋の粗密が生じることを報告した¹⁾²⁾。今回はエポキシ分子の運動性から架橋構造および硬化挙動を解析するために X 線光子相関分光(XPCS)法を検討した。

2. 実験

2. 1. 硬化サンプルの運動性解析

触媒硬化系エポキシは主剤のビスフェノール A ジグリシジルエーテル (三菱化学製 jER828) と触媒の 1-シアノエチル-2-ウンデシルイミダゾール(四国化成製 C11ZCN) を 100/3 の割合で、酸無水物系エポキシは主剤、硬化剤の 4-メチルヘキサヒドロ無水フタル酸 (新日本理化リカシッド MH-T)、触媒の N,N-ジメチルベンジルアミン (和光純薬工業製 DMBA) を 100/85/0.5 の割合で混合し、それぞれにシリカゲル(SiO₂)が 1 vol%となるようにシリカゾル (日産化学製 MEK-AC-5140Z 40 wt%-SiO₂/MEK 粒径 124 nm) を混合して、減圧下メチルエチルケトン(MEK)の除去と脱気を行なった。厚さ 1 mm に調整した型に流し込み、100 °C 2 h + 150 °C 5 hr (以下通常硬化)、150 °C 5 hr (以下短時間硬化) で硬化した板状サンプルを 10 mm 角に切断して XPCS 測定に供した。XPCS 分析は SPring-8、BL03XU、第 2 ハッチにて、ビームサイズ 20 μm²、X 線波長 0.155 nm (エネルギー 8 keV)、カメラ距離 8 m、測定時間 0.5 sec、測定間隔 5 sec、フレーム数 120 枚、測定温度 200 °C の条件で行なった。また、サンプル中のシリカゲルの粒径と分散性を小角 X 線散乱(SAXS)測定にて確認した。SAXS 測定は SPring-8、BL03XU、第 2 ハッチ (X 線波長 0.155 nm、カメラ距離 8 m) または SPring-8、BL19B2 (X 線波長 0.69 nm、カメラ距離 41 m) にて行い、シリカゲルの粒径は約 120 nm で均一分散していることを確認した。

2. 2. 硬化挙動解析

触媒硬化系エポキシは、主剤、触媒、シリカゾルを所定の割合で混合し、減圧下 MEK

の除去と脱気を行なった後、セルに充填して XPCS 測定に供した。XPCS 測定は、測定時間 1-100 msec、測定間隔 1-5000 msec、フレーム数 500 枚、測定は 100 °C 1 hr + 150 °C 1 hr (通常硬化を模擬) および 150 °C 1 hr (短時間硬化を模擬) の温度条件で行なった。

3. 結果および考察

3. 1. 硬化サンプルの運動性解析

Figure 1 に XPCS 測定概念図を示した。試料にコヒーレントな X 線を照射するとスペckル散乱像が得られる。散乱ベクトル q と時間 t に依存するスペckル散乱強度 $I(q,t)$ を測定して時間自己相関関数 $g_2(q,t) = \langle I(q,t)I(q,0) \rangle / \langle I(q,t) \rangle^2$ を求めることで試料のダイナミクスについて議論が可能になる。今回の測定では、得られた時間自己相関関数は、 $g_2(q,t) = 1 + \beta \exp[-2(\Gamma t)^\gamma]$ (β : スペckルコントラスト、 Γ : 緩和速度、 γ : 単純指数関数からのずれを表す指数) で表された。

Figure 2 にエポキシ樹脂硬化物 4 種 [触媒系短時間硬化 (CAT_RAPID)、触媒系通常硬化 (CAT_NORMAL)、酸無水物系短時間硬化 (AA_RAPID)、酸無水物系通常硬化 (AA_NORMAL)] の緩和速度 Γ の q 依存性を示した。Figure 2 に示したように架橋の粗密とエポキシ分子の運動性との間には相関が認められた。すなわち、架橋が疎であるほど運動性は高くなった。エポキシ樹脂のように硬く高 T_g の樹脂でも 200 °C まで加熱することで分子運動性の差を検出することが可能であることを確認した。

Figure 3 にエポキシ樹脂硬化物 4 種の物性 (耐熱性の指標であるガラス転移点 T_g) と XPCS による分子運動性との相関を示した。エポキシ樹脂は材料系と硬化条件により異なる物性 (T_g) を示し、これらと分子運動性は高い相関を示す。すなわち、材料系および硬化条件により架橋密度が異なり、密な架橋が形成されると分子運動性は低下し、 T_g は向上する。

3. 2. 硬化挙動解析

Figure 4 に触媒系エポキシ樹脂の 150 °C 1 hr 硬化および 100 °C 1 hr + 150 °C 1 hr 硬化における時間自己相関関数の硬化時間依存性を示した。硬化時間に伴い緩和時間は長くなり、ゲル化点に相当する反応時間で緩和挙動が大きく変化した。すなわち、硬化前半は原料が重合して分子量が増加することにより、後半は架橋反応が進行して分子が拘束されることにより緩和時間が長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, 高倉朗, 青木孝司, 杉浦昭夫, 高原淳, 柴山充弘, 第 46 回信頼性・安全性シンポジウム発表報文, 263-268(2016).
- 2) 岡本泰志, 青木孝司, 杉浦昭夫, 高原淳, 2015 年度 FSBL 成果報告集, 32-33.

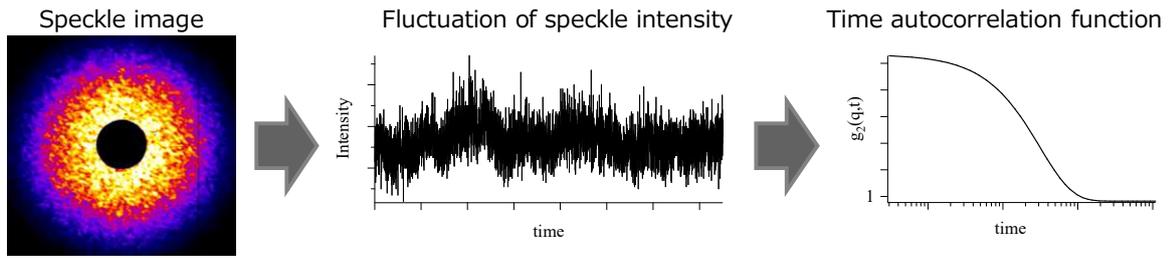


Figure 1. XPCS analysis

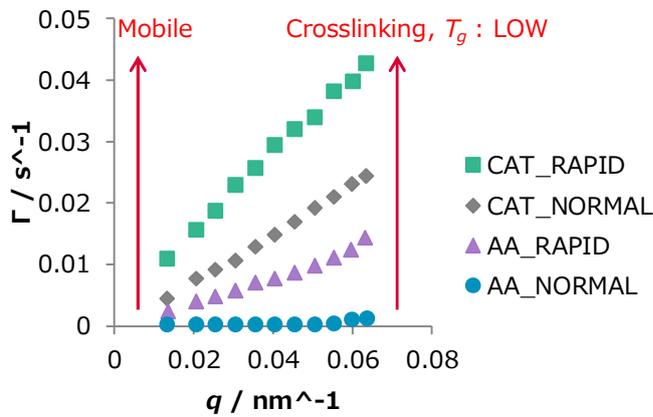


Figure 2. The q -dependence of relaxation rates Γ measured by XPCS for the epoxy including silica particles at 473.15 K.

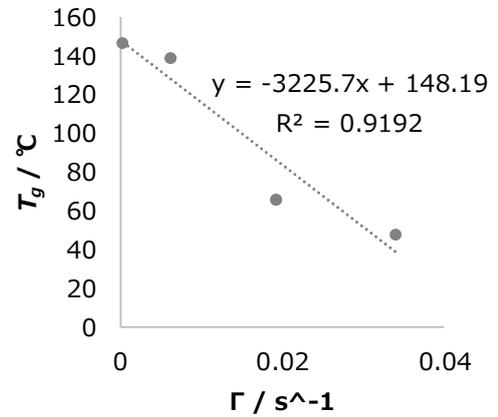


Figure 3. The relations of T_g and Γ .

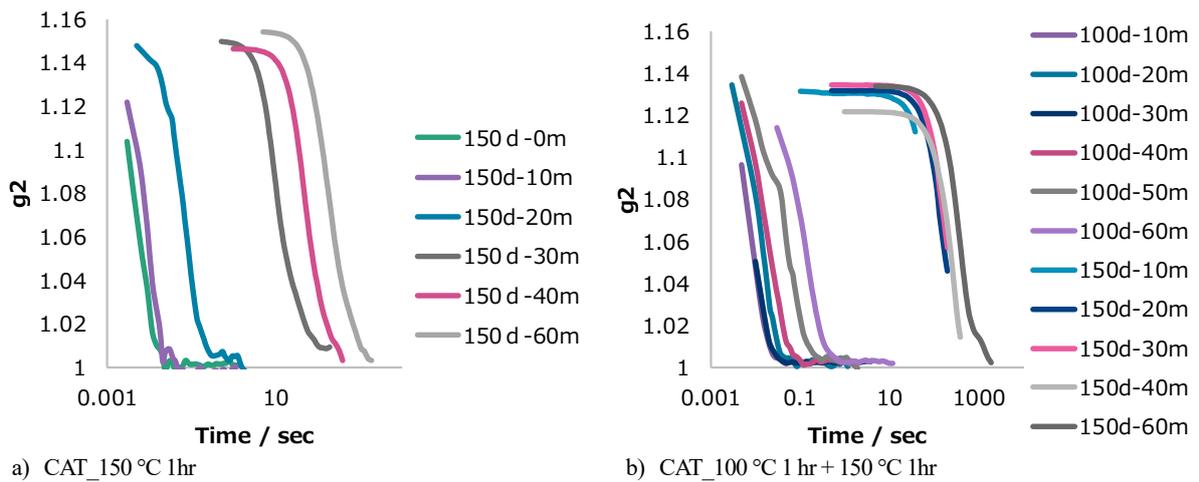


Figure 4. Autocorrelation functions measured at $q = 0.05 \text{ nm}^{-1}$ for epoxy hardening process.

ポリプロピレン共重合体の結晶多形と球晶成長機構

広島大学¹・東洋紡² 田口健¹・戸田昭彦¹・船城健一²・今井徹²・山田浩司²

1. 緒言

ポリプロピレン(PP)にはいくつかの結晶多形(α_1 、 α_2 、 β 、 γ)が存在する。その一つである γ 晶では、一対の平行な 3_1 らせん分子鎖が交互に約 80° 軸を傾けて積層するという、高分子結晶では他に類を見ない特異な結晶構造をとる¹⁾。 γ 晶は高圧下において形成されることが知られているが、常圧下においても低分子量試料や、立体規則性や共重合体等の欠陥が少量導入された試料で形成される。これらのことは γ 晶形成にはその特異な結晶構造と折り畳み構造とのエネルギー的競合が関連していると考えられ、その結晶化機構と高次構造形成過程は大変興味深い。本研究では、 γ 晶を高分率で形成するプロピレン-エチレン・ランダム共重合体 [(P-E)RCP]試料を用い、その球晶形成過程を明らかにするため、時分割 X 線測定による等温結晶化その場観察と球晶のマイクロビーム X 線回折測定を行った。

2. 実験

試料として γ 晶を高分率で形成する(P-E)RCP ($M_w = 260 \times 10^3$, $M_w/M_n = 3.8$, エチレン分率 = 4.7 mol%) を用いた。この試料は結晶化温度約 $80 \sim 115^\circ\text{C}$ の範囲で γ 晶を高分率で形成し 107°C 付近で γ 晶分率は約94%に達する(Figure 1)。時分割 X 線測定には溶融加圧によって作製した厚さ約0.4 mmの試料を用い、等温結晶化($T_x = 85 \sim 115^\circ\text{C}$)のその場観察を行った。また、p-xylene 溶液から作製した厚さ約 $10 \mu\text{m}$ のキャスト膜から等温成長させた球晶($T_x = 110 \sim 117.5^\circ\text{C}$)をマイクロビーム X 線回折測定に用いた。時分割 X 線測定を SPring-8、BL40B2、マイクロビーム X 線回折測定(ビームサイズ $\sim 1 \mu\text{m} \times 1 \mu\text{m}$)を SPring-8、BL03XU、第2ハッチにおいて実施した。X線の波長はいずれも $\lambda = 0.1 \text{ nm}$ である。

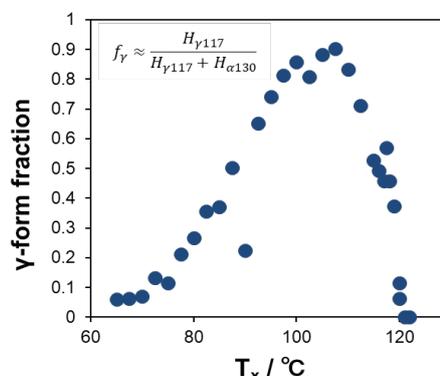


Figure 1. The γ fraction, f_γ vs. crystallization temperature T_x of the (P-E)RCP sample.

3. 結果と考察

Figure 2 に、時分割 X 線測定から得られた 115°C 等温結晶化における γ 晶分率の時間発展を示す。各結晶化時間における γ 晶分率は γ 晶固有の $\gamma(117)$ 反射ピ

ーク高さ(H_γ)と α 晶固有の $\alpha(130)$ 反射ピークの高さ(H_α)(Figure 3)の比から $f_\gamma = H_\gamma / (H_\gamma + H_\alpha)^2$ で見積もった。 γ 晶分率は結晶化初期には低く結晶化の進行につれて増大して最終値に漸近していく。このような γ 晶分率の増大は、結晶化温度に依らず共通して観察された。

次に、マイクロビーム X 線回折測定結果の一例として、球晶 [$T_x = 115^\circ\text{C}$, Figure 4(a)] の 1 領域 (黄色領域) から得られた広角 X 線回折(WAXD)パターンと、その X 線強度プロファイル $I(q)$ を Figure 3 に示す。Figure 4(a) のメッシュ ($5\ \mu\text{m}^2$; 20×20) 各領域から得られた WAXD パターンから求めた α 晶 a^* 軸方位 (針状方向、矢印) と、 $I(q)$ から求めた γ 晶分率 (緑色濃度) の 2 次元空間マップを Figure 4(b) に示す。 α 晶が球晶中で動径方向に成長していることを確認できることに加え、 γ 晶分率が球晶中心付近で高く周縁部に近づくにつれて相対的に低くなっていることが明らかとなった。また、 α 晶と γ 晶の局所的な方位関係を明らかにするため、 $\alpha(130)$ 反射と $\gamma(117)$ 反射の WAXD パターン上の方位角 χ の相関関係³⁾ を Figure 5 に示す。両反射は常にほぼ同じ方位に現れることが分かる。

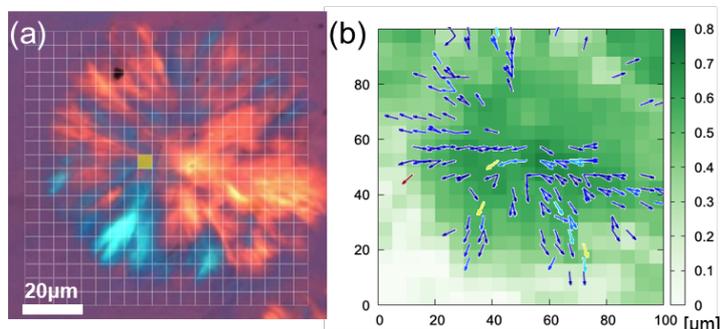


Figure 4. (a) Polarized-optical micrograph of the spherulite isothermally crystallized at 115°C for 62 min. The overlapped mesh with $20 \times 20\ 5\ \mu\text{m}$ squares represents the areas scanned by microbeam. (b) The distribution map of γ -fraction (green concentration) and the direction of a -axis of α -crystals determined by WAXD patterns and $I(q)$ at each mesh points.

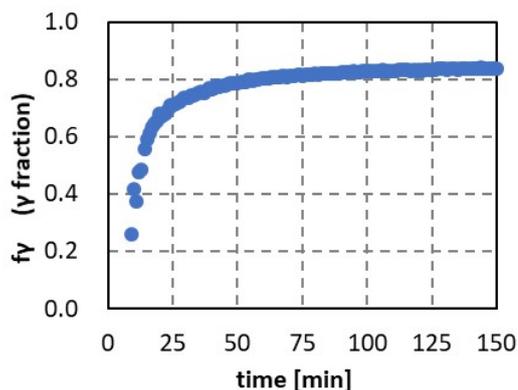


Figure 2. The time development of γ fraction of (P-E)RCP during isothermal crystallization at 115°C .

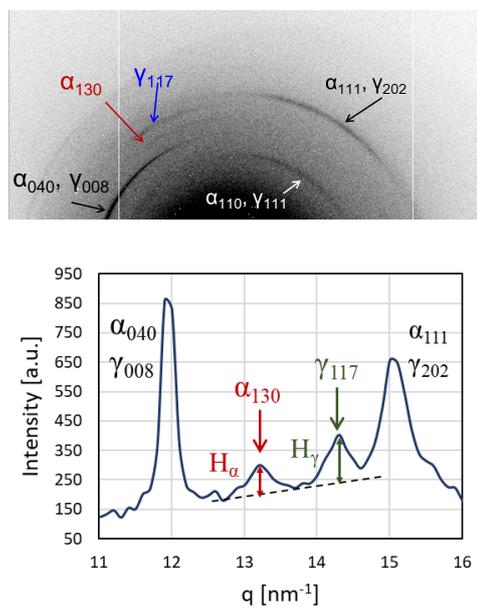


Figure 3. WAXD pattern and X-ray intensity profile, $I(q)$, obtained from the yellow area of fig. 4(a)

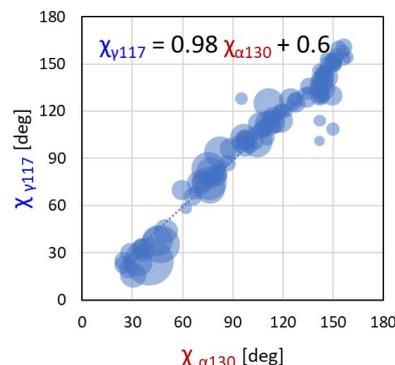


Figure 5. The relation between azimuthal angles of the $\alpha(130)$ and $\gamma(117)$ reflections in the WAXD patterns obtained from the each scanned point of the spherulite of fig. 4(a).

このことは、針状 α 晶の(010)側面からエピタキシャル的に γ 晶が成長した場合の方位関係が球晶中においても維持されていることを意味する。

本研究における以上の結果と (P-E)RCP 超薄膜からの結晶成長の結果³⁾を総合すると、以下の様な球晶成長機構が考えられる。まず、成長速度の速い針状 α 晶が動径方向に成長して球晶の骨格を形作っていく。その針状 α 晶の(010)側面から、成長速度の遅い γ 晶が針状 α 晶に対して垂直に順次遅れて成長し、針状 α 晶間の隙間を埋めていきながら球晶が形成されていく。針状 α 晶は分岐しながらもほぼ 1 次元的に成長していくのに対し、その側面から成長する γ 晶は 2 次元的に増大していくため、球晶成長にともない γ 晶分率は増大していく。球晶成長先端付近では γ 晶の成長の遅れのため γ 晶分率が相対的に低い状態であり、球晶同士が衝突した後にも、遅れて成長する γ 晶によって γ 晶分率の増大が継続する。 γ 晶分率の増大にはこのほか、成長中に分別された低分子量成分による γ 晶 2 次結晶化による寄与⁴⁾もありうるが、基本的にはこのような成長機構によって、成長中の γ 晶分率の増大や球晶周縁部における γ 晶分率の低下を説明できるであろう。

【参考文献】

- 1) Brückner, S.; Meille, S. V. *Nature* **340**, 455–457 (1989).
- 2) A. Turner-Jones, *Polymer* **12**, 487 (1971).
- 3) Taguchi et.al, *Polymer Preprints, Japan* **65**, 2 (2016) 1Pa023.
- 4) K. Nozaki et.al, *J. Macromol. Sci. Pt B—Physics*, **B42**, 3&4, 697-707(2003).

時分割 GISAXS 法によるブロックコポリマー薄膜の 自己組織化過程の解明

京都大学¹・東洋紡(株)²・重栖拓也¹・竹中幹人¹・船城健一²

1. 緒言

近年、ビッグデータの活用など取り扱うデータ容量の増大に伴い、メモリデバイスさらなる大容量化がもとめられている。この大容量化を達成するために、10~sub-10 nm でのパターンニング技術の開発が急務となっている。このスケールでのパターンニング技術の有力な手法の一つとして、ブロックコポリマーの誘導自己組織化がある。この手法では、ボトムアップの手法であるブロックコポリマーの自己組織化とトップダウンの手法で作成したガイドパターンを組み合わせることによって高精度・無欠陥の 10~sub-10 nm パターンニングを行う^{1),2)}。この手法における現在の課題は、パターン欠陥をいかに減らすかであり、そのためには、ブロックコポリマー薄膜の自己組織化過程を明らかにすることが重要な研究テーマとなっている。

そこで、本研究では斜入射小角 X 線散乱法 (GI-SAXS 法) を用いてジブロックコポリマー薄膜の自己組織化過程を解明することを目的とした。GI-SAXS 法では薄膜試料に対し、膜面に対して平行に近い角度で X 線を入射して小角 X 線散乱の測定を行うことにより、膜面に対して平行な面内方向の構造だけでなく膜面に対して垂直な面外方向の構造の観察も可能となる。また臨界角より浅い入射角では表面側のみから得られる散乱を、臨界角以上の入射角では表面から基板までのサンプル全体からの散乱が得られるため、構造の深さ依存性を測定することができ、自己組織化の起こる場所を確認できる。

2. 実験

試料として Poly(styrene-*b*-methyl methacrylate) (PS-*b*-PMMA) ($M_n=29800$ -*b*-28700)を用いた。この PS-*b*-PMMA はラメラ構造を自己組織化する。このラメラ構造を試料に垂直に配向させるために、まずシリコン基板上に PS-*r*-PMMA を塗布しアニールすることでグラフトさせ中性化膜を作成した。その上から PS-*b*-PMMA を PGMEA 溶液とし、中性化膜上に滴下、スピコートにより薄膜にしたものを用いた。

測定には SPring-8 の BL03XU³⁾,45XU⁴⁾ビームラインを使用し、時分割 GI-SAXS を行った。測定波長は 0.1 nm、入射角は 0.12°と 0.05°、露光時間は 5 秒、真空下で実験を行った。臨界角より浅い入射角 0.05°では表面から約 5 nm から得られる散乱を、臨界角より深い 0.12°ではサンプル全体から得られる散乱を観察できるため、試料の構造の深さ依存性を調べることができる。昇温過程は 80 °Cから

5 °Cずつ昇温し、目標温度に達してから10分間アニール後に測定というプロセスで200 °Cまで測定を行なった。

3. 結果と考察

Figure 1 には stepwise 昇温実験における各温度、入射角の GISAXS の二次元像を示す。入射角 0.05° においては 130 °C までリングパターンが見られるが、135 °C あたりからリングパターンの消失が確認できる。一方、入射角 0.12° においてはリングパターンが 145 °C まで確認できる。これは等方的なネットワーク構造が基板の表面側では 135 °C あたりで崩れているのに対し、膜内全体で見ると 145 °C まで存在していることを表し、構造の変化が表面側から起きていることを示す。また二次元像の形状から等方的な構造が崩れながら垂直ラメラ構造を形成していることがわかる。各温度で得られた二次元パターンに対して、Yoneda ピークにおいて in-plane 方向へスライスしたものを Figure 2 に示す。両角度共に 135 °C あたりでピークが立ち始め、ラメラ構造を示すピークが現れるまで温度が上昇するにつれてピークが小角側にシフトしていく様子がうかがえる。

これはガラス転移温度を超えたあたりで比較的周期の小さな等方的なネットワーク構造が誘起され、その構造が崩れてより大きな周期構造を持つ垂直ラメラ構造に変化していることを示す。また温度が上昇するにつれてピーク強度が増加していることから、長距離秩序が形成されていること、半値幅が小さくなっていることから d -spacing のばらつきが少なくなっていることがわかる。次に二

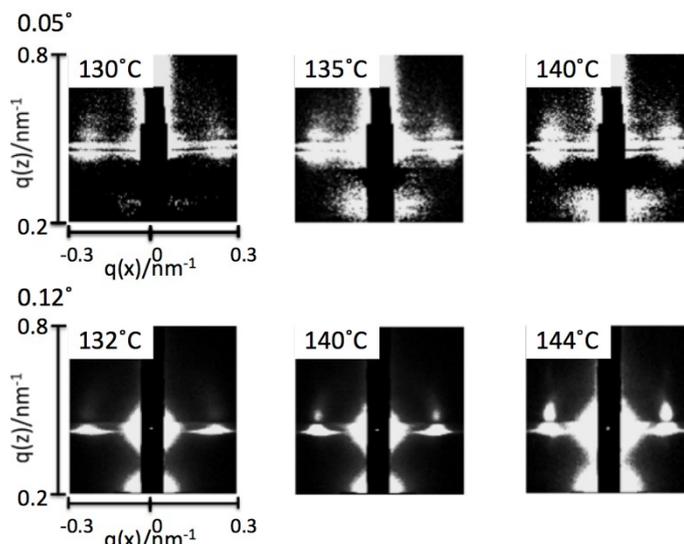


Figure 1. Two-dimensional GISAXS images of PS-*b*-PMMA in stepwise annealing process.

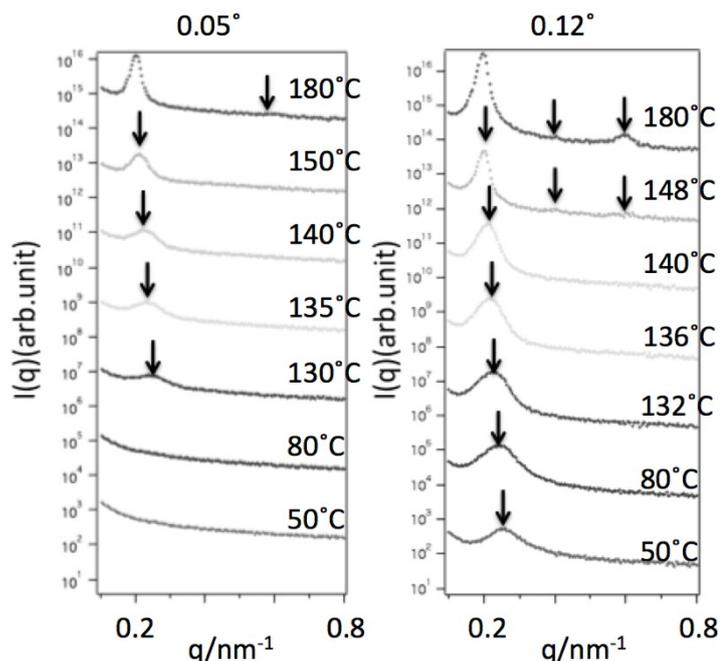


Figure 2. Scattering intensity of in-plane with the incident angle of (a) 0.05°, and (b) 0.12°.

次元像を一次ピークが見える位置において out-of-plane 方向にスライスし、構造形成の温度依存性を調べた。入射角 0.12° における out-of-plane 散乱プロファイルを図 3 に示す。 130°C から 135°C の間で大きく散乱光強度が変化するが、表面側でラメラ構造が形成され始めたためと考えられる。また 144°C あたりから反射光の二次ピークが確認でき、面外方向への構造の成長がわかる。

Figure 4 に Figure 3 を DBWA の計算により垂直ラメラ構造のモデル式で fitting して面外方向の構造の大きさを求めたものを示す⁵⁾。 135°C では厚さ 20 nm の構造が存在しており、 0.05° と 0.12° の二次元像のリングパターンの消失タイミングから表面側 20 nm が垂直ラメラ構造を生じ、表面から 20 nm 以降から基板までが等方的な構造をとっていることがわかる。また 140°C で膜厚程度の構造が形成されているが、 0.12° の二次元像にはまだリングパターンが確認できるので、一部表面から基板まで垂直ラメラが立っているが、一部には等方的な構造も存在していることがわかる。これは out-of-plane のスライスで 144°C まで反射光の二次ピークが見えなかったことからわかる。

GI-SAXS 法により測定した PS-*b*-PMMA 薄膜の相分離過程について、以下に述べる様な過程をとることが明らかになった。ガラス転移温度付近で等方的な構造が誘起され、 135°C あたりで表面側から、等方的な構造より大きな周期を持つラメラ構造の成長が始まること、その構造は温度に応じて徐々に成長していき、 145°C で膜全体が垂直ラメラ構造をとっていることがわかった。またそれ以上の温度へと加熱を続けるとより長距離の秩序構造を形成し、*d*-spacing の乱れが小さくなるなど、構造が整っていく。

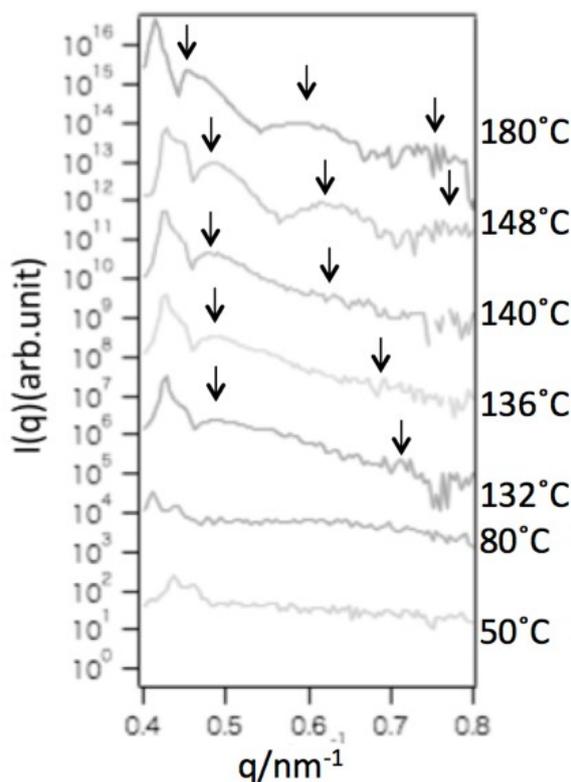


Figure 3. Scattering intensity of out-of-plane with the incident angle 0.12° .

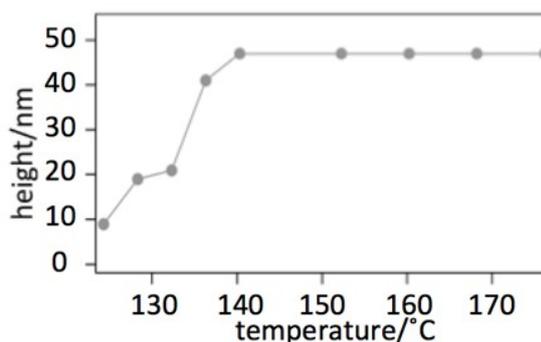


Figure 4. Thickness of lamella layer calculated from fitting of out-of-plane.

【参考文献】

- 1) “Self-Assembly of Block Copolymers: Its Science and Technology” M. Takenaka, H. Hasegawa ed., CMC Republishing (2013).
- 2) “Nanolithography: The Art of Fabricating Nanoelectronic and Nanophotonic Devices and Systems (Woodhead Publishing Series in Electronic and Optical Materials)”, 1st edition, M. Feldman ed., Woodhead Publishing (2013).
- 3) “Experimental station for multiscale surface structural analyses of soft-material films at SPring-8 via a GISWAX/GIXD/XR-integrated system” H. Ogawa, H. Masunaga, S. Sasaki et al. *Polymer Journal*, **45**, 109-116 (2013).
- 4) T. Fujisawa, K. Inoue, T. Oka et al. *J. Appl. Crystallogr.*, **33**, 797-800(2000).
- 5) M. Takenaka, Y. Wang, and T. Hikima *KOUBUNSHI RONBUNSHU*, **74**, 49-53 (2017).

Large apparent internal deformation of carbon fibres in tension as observed via single fibre in-situ microbeam SAXS measurements

東レ株式会社¹・株式会社東レリサーチセンター²

奥田治己¹・田中文彦¹・中田克²・岡田一幸²

1. 緒言

Thanks to the excellent combination of the mechanical performances and the low specific gravity, polyacrylonitrile (PAN)-based carbon fibres are playing essential roles today in various important industrial fields. Amongst them, especially, “carbonised fibres”, which have the Young’s moduli of around 230-300 GPa, takes a major part of the demand due mainly to their superior cost performance. A major challenge in further enhancing their performance to allow them to fit yet wider applications is to obtain clear insight into their complicated nanostructure, which consist of the crystalline and amorphous regions¹⁾.

Amongst available techniques to characterize nanostructures in carbon fibres, Small-angle X-ray scattering (SAXS) is one of the most widely used techniques. In the late 1960s, Perret & Ruland²⁾ and Johnson *et al.*³⁾ performed the SAXS measurements on Rayon-based and PAN-based carbon fibres, respectively, and suggested that the X-ray scattering originates from the internal voids and the density fluctuation within carbon itself. In 1985, Shioya & Takaku discussed on the size, the volume fraction and the number of voids in PAN-based carbon fibres⁴⁾. SAXS measurements for the carbon fibres often suffers from the intense total reflection of the incident x-ray at the fibre edges. Lozano-Castelló *et al.*, in 2002, characterised the pore distribution in activated carbon fibres with the microbeam SAXS measurements⁵⁾, where the fibre edges were not illuminated to avoid the total reflection. Recently, Zhu *et al.*⁶⁾ and Sugimoto *et al.*⁷⁾ performed in-situ SAXS experiments for PAN-based carbon fibres under tensile, compressive stress, respectively, suggesting a stress dependent deformation of the voids.

In this present study, we perform a single fibre tensile in-situ microbeam SAXS analysis for the PAN-based carbonised fibres, with an expectation that the complicated internal structure of the carbonised fibres are reflected in the shape change of the scatterers.

2. 実験

Intermediate modulus, high strength PAN-based carbon fibres “Torayca T800S[®]”, which has the Young’s modulus of 294 GPa, was used as a representative

sample for the carbonised fibres. The measurements were performed at the beamline BL03XU/FSBL in SPring-8. Incident beam, which has the wavelength λ of 0.1 nm, was focused down to $1 \times 3 \mu\text{m}$ at the sample surface, with the long axis being parallel to the fibre axis. Pilatus3S 1M (Dectris) was used as a detector. Each single fibre was scanned radially 15 points with $1 \mu\text{m}$ interval and axially 3 points with $5 \mu\text{m}$ interval (**Figure 1a**), thus 45 points in total. As shown in **Figure 1b**, the 2D SAXS patterns obtained near the fibre edge show sharp equatorial streak that is associated to the total reflection at the fibre edge, whereas near the fibre centre, only butterfly-shaped pattern was observed. As have been shown elsewhere [1], the total reflection streak usually overwhelms the butterfly-shaped internal scattering in the conventional SAXS of the fibre bundle. The SAXS equatorial profiles for each position as shown in **Figure 1c** demonstrate that the fibre centre is free of intense total reflection, which facilitate the accurate analysis of the scatterers. The length and the average orientation of the scatterer were estimated using eq.1 after Ran *et al.*⁸⁾.

$$B_{\text{obs}}(s) = \frac{1}{l_f} s^{-1} + B_\phi \quad (1)$$

where $B_{\text{obs}}(s)$, B_ϕ , s and l_f correspond to the full width at half maximum of the azimuthal profile at scattering vector s fitted with a Lorentzian function, the misorientation width, the scattering vector and the scatterer length, respectively.

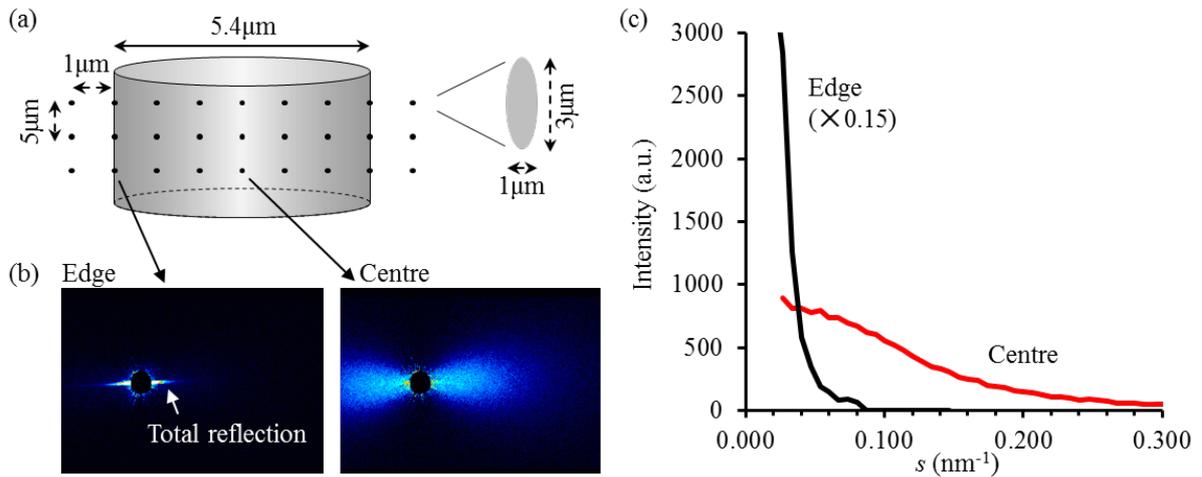


Figure 1. (a) Geometry of the single fibre microbeam SAXS measurements, (b) SAXS 2D patterns obtained at fibre edge and the fibre centre, (c) SAXS equatorial profiles plotted against the scattering vector $s (=2\sin\theta/\lambda)$ for the fibre edge and the centre.

3. 結果と考察

Figure 2a shows the plot of B_{obs} against the reciprocal of the scattering vector s

at the applied stress of 0, 3.7, 6.8 GPa, where it can be seen that the slope and the intercept depend upon the applied stress. We translated these slopes into the scatterer length using eq.1 and then plotted them against the applied stress σ as exemplified in **Figure 2b**. The scatterer length l_f was found to be 44 nm at zero load. Quite interestingly, the value of the scatterer length l_f showed a significant increase of as much as 25 % from its initial value to 58 nm (at $\sigma = 6.8$ GPa) under tensile stress. Elongation of the fibre itself, on the other hand, stayed only around 2.3 % ($= 6.8$ GPa/294 GPa). If the X-ray scattering in the PAN-based carbon fibres originates from voids as generally assumed, a strain concentration of as much as 11 times around the voids would be required to explain this considerable change in the value of the scatterer length. However, considering that the stress concentration at the equator of the spherical void is 3 times, this significant strain concentration would not be justifiable. We thus expect that the X-ray scattering in the PAN-based carbon fibres comes not from voids but from other sort of density fluctuations as have been pointed out in the earlier studies^{2),3)}.

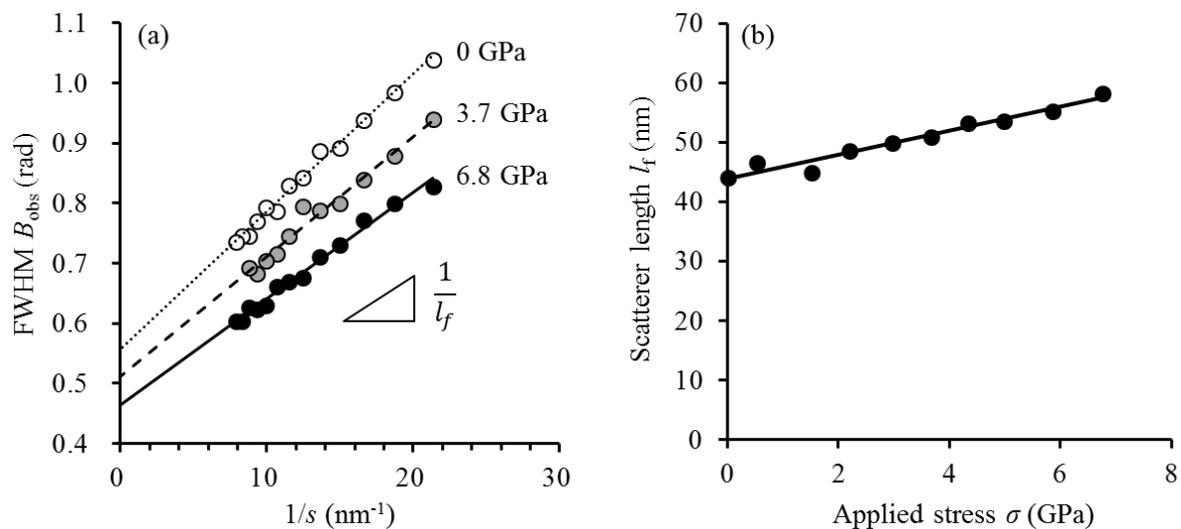


Figure 2. (a) Relation between B_{obs} and $1/s$ at different applied stress σ , (b) Applied stress σ dependent change in the scatterer length l_f .

謝辞

The microbeam SAXS measurements were carried out at the second hutch of SPring-8 BL03XU constructed by the Consortium of Advanced Softmaterial Beamline (FSBL), with the proposal number 2018A7214, 2018B7214.

【参考文献】

- 1) F. Tanaka, T. Okabe, H. Okuda, M. Ise, I.A. Kinloch, T. Mori and R.J. Young, *Carbon* **52**,

372–378 (2013).

2) R. Perret, W. Ruland, *J Appl Cryst* **2**, 209-218 (1969).

3) D.J. Johnson, C.N. Tyson, *J Phys D: Appl Phys* **2**, 787-797 (1969).

4) M. Shioya, A. Takaku, *J Appl Phys* **58**, 4074-4082 (1985).

5) D. Lozano-Castelló, E. Raymundo-Piñero, D. Cazorla-Amorós, A. Linares-Solano, M. Müller, C. Riekkel, *Carbon* **40**, 2727–2735 (2002).

6) C.Z. Zhu, X.F. Liu, X.L. Yu, N. Zhao, J.H. Liu, J. Xu, *Carbon* **50**, 235-243 (2012).

7) Y. Sugimoto, T. Kato, M. Shioya, T. Kobayashi, K. Sumiya, M. Fujie, *Carbon* **57**, 416-424 (2013).

8) S. Ran, D. Fang, X. Zong, B.S. Hsiao, B. Chu, P.M. Cunniff, *Polymer* **42**, 1601-1612 (2001).

ポリエステル繊維の繊維構造形成におよぼす共重合成分の影響

信州大学¹・東レリサーチセンター²・東レ³・京都大学⁴・JASRI⁵
大越豊¹・金慶孝¹・富澤鍊¹・伊香賀敏文¹・岡田一幸²・船津義嗣³・勝田大士³・金谷利治⁴・増永啓康⁵

1. 緒言

ポリエステル[Poly(ethylene terephthalate)]繊維生産に際して、結晶化の抑制による生産性向上や染色性改善などの物性制御を目的としてイソフタレート(Isophthalate)成分を共重合することがある。本研究では、共重合の有無が連続的にネック延伸した後の繊維構造形成過程におよぼす影響を評価し、共重合による物性制御メカニズムに迫る。

2. 実験

試料には、PET ホモポリマー（以下 HPET）と、イソフタル酸（以下 IPA）残基を 10 mol%共重合したもの（以下 CPET）を用いた。IV は 0.68(dL/g)でほぼ等しい。両者を 275 °C、5 g/min で吐出し、250—2000 m/min で巻き取った。得られた as-spun 繊維を、レーザー光照射で加熱しながら連続的にネック延伸し、繊維構造形成過程を on-line 測定した¹⁾。X 線源には BL03XU の Undulator 光源を用いた。また、得られた繊維について、複屈折、引張試験、X 線回折、DSC、TMA の各測定を行い、構造・物性を評価した。

3. 結果と考察

得られた As-spun 繊維および延伸繊維の複屈折および強度・伸度・ヤング率・自然延伸倍率(NDR)・熱収縮応力はそれぞれ紡糸速度および延伸応力に依存し、共重合の影響は見られなかった。一方で共重合により最大延伸応力、融点、および as-spun 繊維の結晶化度が低下し、延伸繊維の熱収縮率が増加した。延伸繊維の結晶化度や微結晶サイズ、および熱収縮応力には差が見られないことから、共重合による熱収縮率の増加は、高温での構造の安定性低下を意味する。

on-line 測定によって得られた結果の一部を Figure 1-3 に示す。各図の実験条件名は素材(HPET、CPET)、紡糸速度、延伸応力を表現している。例えば C250-74 は CPET を速度 250 m/min で紡糸し、応力 74 MPa で延伸した場合を意味する。Smectic 相の(001')面回折の面間隔は、共重合によっていずれも 1 %程度短くなる。また紡糸速度 250 m/min、延伸応力 74-79 MPa での積分強度は、共重合により弱くなり、特に強度の増加速度が遅くなる様に見える。同じ回折から求めた smectic 相の持続長についても、同様の傾向が見られる。さらに共重合繊維では、特に高速紡糸繊維や低応力で延伸した場合、結晶化度インデックスが増加し始めるまでに、より長い時間を要する様になる。

Smectic 相は PET などの配向結晶化過程で形成される準安定状態であり、持続

長が 50-70 nm に達することから、高度に配向した分子鎖の束と考えられている¹⁾。IPA の共重合によって(001')面間隔が短くなることは、IPA 成分が smectic 相中に取り込まれ、PET 分子鎖の all-trans conformation が乱れることで、分子鎖軸に沿った繰り返し単位長が短縮したと説明できる。また smectic 相の形成速度や形成量が低下することや、smectic 相に印可される応力が比較的小さい条件で結晶化誘導時間が長くなることは、IPA が取り込まれることで smectic 相の形成が阻害され、形成される smectic 相の秩序性が低下することで説明できる。一方で、得られた結晶の c 軸長に共重合の影響は見られないことから、結晶化に際して IPA が結晶外に排出されたことが示唆される。繊維を昇温した際、排出された IPA が再結晶化を阻害するため、熱収縮応力を担持するインターロック構造が不安定になり、結果として熱収縮率が増加したと考えている。

謝辞 この研究は、科学研究費補助金 16K05910 および 17K05990 の補助を受け、多くの学生諸君の協力の上に遂行された。

【参考文献】

- 1) R. Tomisawa, S. Oneda, T. Ikaga, K.H. Kim, Y. Ohkoshi, K. Okada, H. Masunaga, T. Kanaya, H. Katsuta, Y. Funatsu, *Polymer*, **164**, 163-173 (2019). 等

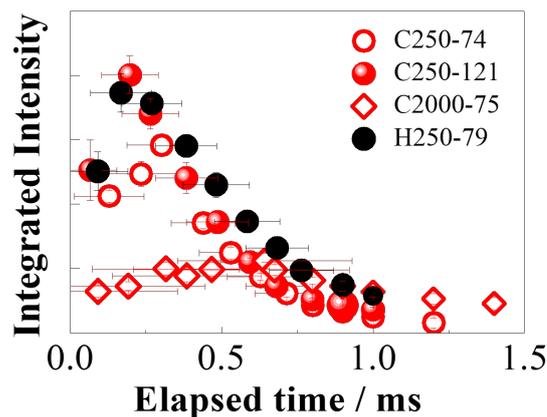


Figure 1. Integrated intensity of smectic (001') diffraction.

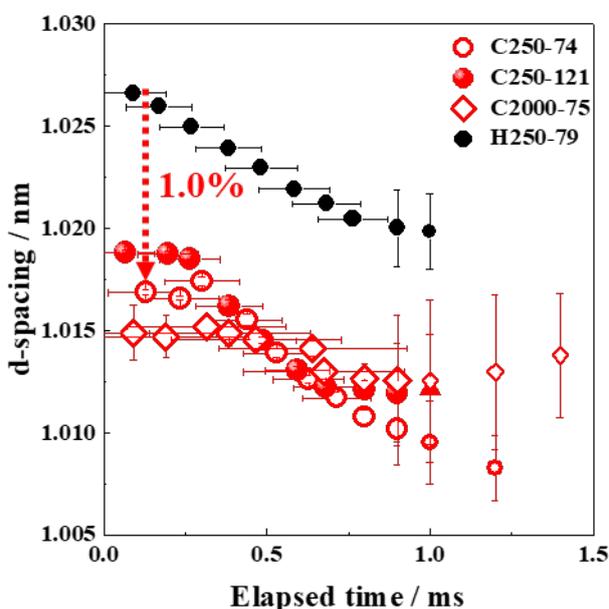


Figure 2. d-spacing of smectic (001') diffraction.

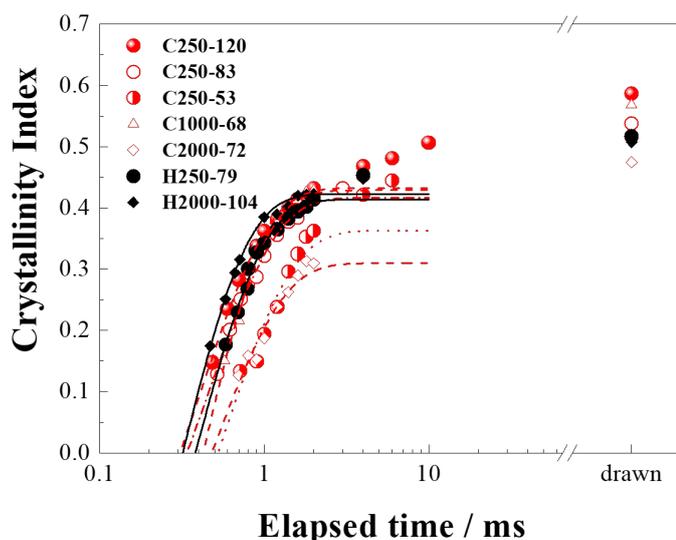


Figure 3. Crystallinity index estimated by the equatorial intensity fraction.

スピコート過程における PS-*b*-P2VP 薄膜の自己組織化構造への組成効果

京大化研¹・CROSS²・名工大³小川紘樹¹・竹中幹人¹・宮崎司²・山本勝宏³

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、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¹。この様な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、溶媒の選択性、揮発溶媒の対流効果やガラス転移効果が要因であることがわかった。また、これらに加えて、ブロック共重合体の組成を変化させることも準安定構造を発現させる因子の一つである。同一の分子量において、組成が異なる対称・非対称性のブロック共重合体薄膜のスピコート中の形成過程を直接観察したところ、対称組成の $\phi_{P2VP} = 0.50$ では、揮発に伴いミセル構造から BCC 構造へと転移し、その後膜面に垂直に配向したシリンダー構造へと転移することがわかった。非対称組成の $\phi_{P2VP} = 0.70$ では、ミセル構造から BCC 構造へと転移し、その後膜面に垂直に配向したストライプ構造へと転移することがわかった。一方の非対称組成 $\phi_{P2VP} = 0.30$ では、ミセル構造からシリンダー構造へと直接転移することがわかった²。これらの実験から対称・非対称組成ではそれぞれ転移過程が異なることがわかった。しかしながら、各組成では両成分の分子量が異なっているため、PS もしくは P2VP のどちらの成分が主に転移過程へ影響しているかについては不明であった。そこで本研究では、PS の分子量が一定の条件で、P2VP の分子量を変えたブロック共重合体を用いた。スピコート中の形成過程を直接観察することで、P2VP 成分の分子量が及ぼす揮発中の転移過程の影響について調べた。

2. 実験 試料として、ブロックコポリマーであるポリスチレン-*b*-ポリ(2ビニルピリジン)(PS-*b*-P2VP)の PS 分子量がほぼ一定で、P2VP の分子量が異なる A.(PS-*b*-P2VP, $M_n=27,700$ - b - 4000 , $M_w/M_n=1.04$), B.(PS-*b*-P2VP, $M_n=23,000$ - b - $14,000$, $M_w/M_n=1.09$), C. (PS-*b*-P2VP, $M_n=25,000$ - b - $25,000$, $M_w/M_n=1.06$) 及び D. (PS-*b*-P2VP, $M_n=28,000$ - b - $36,000$, $M_w/M_n=1.18$) の四種類の試料を用いた。溶媒はトルエンを用いており、シリコン基板は直径 2 インチを用いた。試料の膜厚は、溶液濃度を調整することによりコントロールし、200 nm の膜厚になるように、2.5 wt% 溶液を作製した。スピコートの回転数は、2000 r.p.m の室温で測定を行った。波長は 0.1 nm、入射角は 0.14°、カメラ長は約 2.0 m

で行い、検出器はイメージイ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、膜厚 150 nm のスピんキャストによって製膜した各試料の(a)-(d)二次元 GISAXS 像の測定結果を示す。全ての散乱ピークは、in-plane 方向に観察されており、垂直配向した構造の中心-中心間の相関距離を示している。Figure 2 には、二次元 GISAXS 像から得られた in-plane 方向のプロファイルを示す。各試

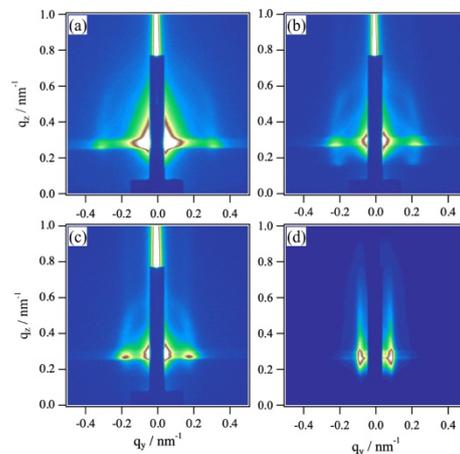


Figure 1. Two dimensional measured GISAXS images of (a) Sample A, (b) Sample B, (c) Sample C and (d) Sample D samples in PS-*b*-P2VP thin film.

料において、(a)-(c)では散乱ピークが観察されており、P2VP の分子量が長くなるにつれて低波数にシフトしている。これらの散乱ピークは、シリンダー構造間の距離に対応していると考えている。(d) D 試料では、一次の散乱ピークに加えて、二次の散乱ピークが観察された。 q_y 値のピーク比が 1:2 において発現していることから、ラメラ構造を形成していることがわかった。これらの結果から、P2VP の分子量を増加するにつれて、PS マトリックス中での P2VP のマイクロドメインのサイズが大きくなっていることが示唆された。

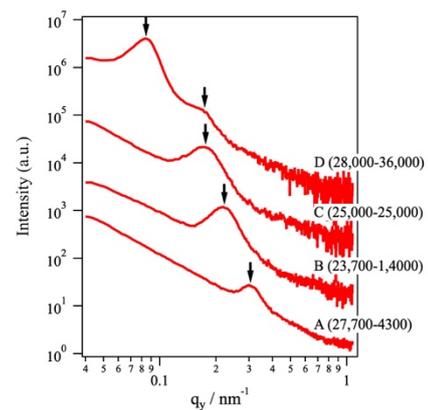


Figure 2. In-plane profiles of A - D samples of in PS-*b*-P2VP thin film.

次にスピんコート中における薄膜形成過程の *In-situ* GISAXS 結果を示す。GISAXS 測定は、高分子薄膜の臨界角以上の入射角 0.14° で行った。Figure 3(a) – (e)に、試料 A の 2.5 wt%溶液試料におけるスピんコート過程の代表的な二次元 GISAXS パターンを示す。(a) スピんコートの初期から 4050 ms 後までは、ビームストップ近傍において diffuse 散乱が観察された。(c) 4095 ms では、弱い散乱が in-plane 方向に観察された。この散乱ピークにおける散乱強度は、(d) 4230 ms で増加した。(e) 揮発終了する 4905 ms では、in-plane 方向における散乱ピークが発現しており、シリンダー構造が形成された。試料 B のスピんコート過程の代表的な二次元 GISAXS パターンを示す。(f)(g) スピんコートの初期から、ビームストップ近傍において diffuse 散乱が観察された。(h)3735 ms 後では、弱い

等方的なリング状の散乱が観察された。トルエン溶媒[$18.2 \text{ (J/cm}^3)^{1/2}$]に対する各高分子の溶解度[PS : $18.6 \text{ (J/cm}^3)^{1/2}$, P2VP : $21.7 \text{ (J/cm}^3)^{1/2}$]が異なるため、溶液中ではコア-シェル構造を形成する。このミセル間の構造因子が散乱ピークとして発現している。(i) さらに次の 3915 ms 後には、非常に強度が弱い

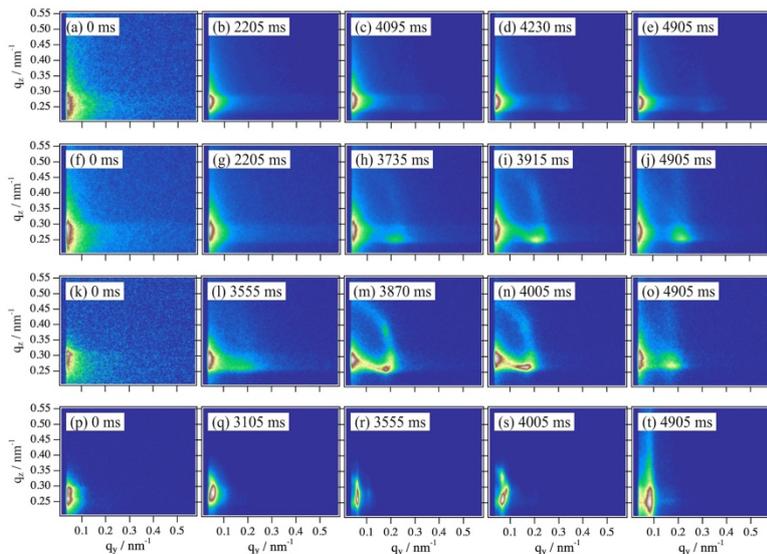


Figure 3. Two dimensional *in-situ* GISAXS images of A - D samples during spin-coating processes.

が、散乱スポットが発現した。各スポットをアサインしたところ、BCC(110)面が基板に垂直方向に配向し、BCC(111)面が基板に平行に配向していることがわかった。その後散乱スポットの強度は消滅し、(j) 揮発終了する 4905 ms では、in-plane 方向における散乱ピークが発現しており、シリンダー構造が形成された。さらに分子量が大きい条件の試料 C では、(k) スピンコート初期からビームストップ近傍において diffuse 散乱が観察された。(l) 3555 ms 後では、弱い等方的なリング状の散乱が観察された。(m) さらに次の 3870 ms 後には、BCC に由来する散乱スポットが発現した。(n) その後散乱スポットの強度は消滅し、等方的なリング状の散乱に変化した。(o) 揮発終了する 4905 ms では、in-plane 方向における散乱ピークが発現しており、シリンダー構造が形成された。P2VP の分子量が、PS の分子量よりも大きい試料 E の代表的な二次元 GISAXS パターンを Figure 3(p) – (t) に示す。(p) スピンコート初期から、ビームストップ近傍において diffuse 散乱が観察された。(q) 3105 ms では、リング状の散乱が観測された。溶媒の揮発が進むと (r) 3555 ms では、in-plane 方向に散乱ピークが $q_y = 0.062 \text{ nm}^{-1}$ 及び $q_y = 0.109 \text{ nm}^{-1}$ 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(rHCP)であることが考えられる。さらに揮発が進むと、(s) 4005 ms では、rHCP とは異なる BCC 構造由来の散乱スポットが発現した。(t) その後、揮発終了する 4905 ms では、ラメラ構造に由来する散乱ピークが in-plane 方向に観察された。

以上の結果より、PS 分子量が一定の条件で、P2VP の分子量が 4000 の場合は、

ミセル構造から直接シリンダー構造に転移した。さらに P2VP の分子量が、14,000 から 25,000 の時には、揮発に伴いミセル構造から BCC 構造へと転移し、その後膜面に垂直に配向したシリンダー構造へと転移することがわかった。さらに、P2VP の分子量が PS の分子量よりも大きいときには、ミセル構造から rHCP 構造へと転移し、さらに rHCP から BCC 構造へと転移した。その後膜面に垂直に配向したラメラ構造へと転移することがわかった。今後は、溶液中における測定を行い、ミセル構造についての詳細な解析を行う。また、最終構造の原子間力顕微鏡を行うことで、成膜後の最終構造について情報を得る。

【参考文献】

- 1) H. Ogawa et al., *Macromolecules*, **49**, 3471 (2016).
- 2) H. Ogawa et al., *Macromolecules*, **51**, 10040 (2018).

小角 X 線散乱と逆モンテカルロ法によるゴム中粒子分散状態解析

株式会社ブリヂストン¹・理研²

北村祐二¹・伊藤芳孝¹・仲谷友孝²・藤波想²・星野大樹²

1. 緒言

一般的にタイヤ用ゴム材料は、カーボンブラックやシリカ等の充填剤（フィラー）が配合されている。転がり抵抗（低燃費性）等のゴム物性を制御するためには、フィラーの分散状態は重要な制御因子である。近年、タイヤに対する低燃費性能の要求が高まっているため、フィラーの分散状態を評価しコントロールする技術が重要となっている。フィラーの分散状態を評価する手法としては、小角 X 線散乱(SAXS)を用いる方法が広く利用されている。しかし、SAXS の解析モデルに任意性があることや、得られるパラメータが直感的に理解しにくいことは、企業の開発現場ではデメリットであった。そのため、SAXS の結果を逆モンテカルロ(Reverse Monte Carlo; RMC)法シミュレーションにより実空間の粒子配置に変換し、解析する試みも報告されている¹⁾。しかし、報告例では RMC シミュレーションに大型計算機を利用しており、多大な時間を要するものだった。実際の材料開発を行うためには様々なサンプルを比較したり、サンプルが変形する過程での構造変化を評価する必要がある。つまり、大量の SAXS データを開発現場でシミュレーションし、実空間の粒子配置を求める必要がある。仲谷らはこの手順を日々の開発業務に利用できるツールにするため、PC で動作可能なコンパクトな RMC シミュレーションプログラムを開発した^{2),3)}。

本研究では、仲谷らの RMC プログラムがタイヤ用ゴム材料開発のツールとして有用か、検証することを目的とした。検証はゴム中にシリカ粒子を分散したモデルゴムについて小角 X 線散乱(SAXS)を測定し、得られた SAXS 曲線を RMC シミュレーションすることによって行った。コロイダルシリカを分散させた一つ目のモデルサンプルでは、RMC プログラムの基本的な動作を検証した。製品でも使用されるタイヤ用シリカ粒子を分散させた二つ目のモデルサンプルでは、より現実に近いサンプルに適用した場合を想定した有用性について検証を行った。

2. 実験

2. 1. サンプル

サンプルは次の 2 種類のシリカ配合モデルゴムを用いた。

(1) コロイダルシリカ配合モデル

スチレンブタジエンゴム(SBR)にヘキサメチルジシラザンで表面処理したコロイダルシリカ (Cabot 社 TG-C413) を 20 体積%配合し、ジクミルパーオキ

サイドで架橋して 2 mm 厚のシート状ゴムサンプルを得た。

(2) タイヤ用シリカ配合モデル

SBR にタイヤ用シリカを 19 体積%配合し、硫黄と加硫促進剤で架橋して 2 mm 厚のシート状ゴムサンプルを得た。

2. 2. SAXS

SAXS 測定は各々のサンプルについて以下の条件で実施した。

2. 2. 1. コロイダルシリカ配合モデル

SAXS 測定は BL03XU および BL19B2 で行い、得られた SAXS 曲線は強度を調整して結合し、広い q (散乱ベクトル) 範囲のデータを得た。主な実験条件は以下の通り。

- ・ BL03XU : 波長=0.15 nm、カメラ長=約 8 m、検出器=Pilatus 1M (Dectris 社)
- ・ BL19B2 : 波長=0.069 nm、カメラ長=約 42 m、検出器=Pilatus 2M (Dectris 社)

2. 2. 2. タイヤ用シリカ配合モデル

SAXS 測定は BL03XU、BL05XU および BL19B2 で行い、同様に得られた SAXS 曲線は強度を調整して結合し、広い q (散乱ベクトル) 範囲のデータを得た。主な実験条件は以下の通り。

- ・ BL03XU : 波長=0.15 nm、カメラ長=約 6.5 m、検出器=Pilatus 1M (Dectris 社)
- ・ BL05XU : 波長=0.10 nm、カメラ長=約 4 m、検出器=Pilatus 1M (Dectris 社)
- ・ BL19B2 : 波長=0.069 nm、カメラ長=約 42 m、検出器=Pilatus 2M (Dectris 社)

2. 3. RMC シミュレーション

RMC シミュレーションは仲谷らが開発したプログラムを用いて行った。シミュレーションの主な条件は以下の通り。

- ・ コロイダルシリカ配合モデル : 粒子形状=球、直径=65 nm、粒径の分布を導入 (ガウス分布、分散=8 nm)、シミュレーション BOX サイズ=2.8 μm \times 2.8 μm \times 2.8 μm 、試行回数=3,000 万回
- ・ タイヤ用シリカ配合モデル : 粒子形状=球、直径=25 nm、シミュレーション BOX サイズ=1.4 μm \times 1.4 μm \times 1.4 μm 、試行回数=1,200 万回~5,000 万回、孤立粒子または半径の 20 %まで粒子同士の重なりを許容

2. 4. シミュレーションと直接観察の比較

コロイダルシリカ配合モデルについては、RMC シミュレーションにより得られた粒子配置とゴムの断面を直接観察した結果を比較した。直接観察像は FIB で加工した断面を SEM で観察して行った。シミュレーションの結果は BOX の任意の位置でスライス像を取り出して得た。各々の像について画像解析を行い、

粒径と最近接粒子間距離について比較した。

3. 結果と考察

3. 1. コロイダルシリカ配合モデル

Figure 1 に観察された SAXS 曲線と RMC シミュレーションの結果を示す。すべての q 範囲において良くフィッティングした。Figure 2 にシミュレーションにより得られた粒子の配置 (2D スライス像) を示す。接近した粒子は見られるが大きな凝集塊は無く、良好な分散を示した。シミュレーションの制約上、粒子同士が重なることが出来ないため当然の結果である。この結果を検証するための観察結果 (SEM 像) を Figure 3 に示す。孤立した粒子も見られるが、粒子同士が接近した領域も多くみられる。さらに、明らかに接触している粒子がいくつも確認できる。SEM 像では FIB 加工による断面を観察しているため、TEM のような厚み方向での重なりは発生しない。従って、初期は粒子が結合した一次凝集を作らないコロイダルシリカであっても、ゴム中では一定量の凝集塊を形成することが確認された。画像解析による両者の比較は Figure 4 にまとめた。粒径分布はよく一致した。これはシミュレーションに用いる粒子径と分布を、直接観察により決定したため当然の結果である。一方、最近接粒子間距離の分布を比較すると、分布の幅はおよそ同じであったが異なる部分もあった。シミュレーションでは 65 nm の距離にピークを持つ。すなわち、多くの粒子同士が 65 nm の距離で配置されていた。これは凝集塊を形成するとフィッティングの結果が良化するが、シミュレーションの制約でこれ以上近付けなかったためと考えられる。また、SEM 像では粒子間距離の小さいものが多くなっている。これは、接触している粒子が多く見られたことを反映した結果と考えられる。

3. 2. タイヤ用シリカ配合モデル

Figure 5 に観察された SAXS 曲線と RMC シミュレーションの結果を示す。Figure 5.1 は粒子同士の重なりを禁止した場合 (通常の場合)、Figure 5.2 は粒径の 20% まで粒子同士の重なりを許容した場合の結果に対応する。粒子の重なりを許容するとフィッティングの精度が向上した。Figure 6 に RMC シミュレーションにより得られた粒子配置 (重なりを許容) を 3D 表示したものを示す。図中黄色で表示している部分は連続したひとつの領域を示している。つまり、シリカ粒子はシミュレーション BOX 全域にわたりどこかで連続している巨大なネットワークを形成していることが示唆された。Figure 7 はタイヤ用シリカ原料の TEM 観察像である。多くの粒子同士が接触 (密着) し、凝集塊を形成しているように見える。また、シリカやカーボンブラックのようなナノ粒子を配合した実用ゴムにおいて、一般的に粒子はパーコレーションを起こしていると考えられている。これらを考慮すると、RMC シミュレーションにより示唆されたシリカ粒子ネットワークは、リーズナブルな結果と考えられる。

3. 3. 結論

仲谷らの開発した RMC プログラムを用い、タイヤ用ゴム材料を模したモデルゴムの SAXS データからシリカ粒子の配置を推定することが出来た。観察された SAXS 曲線とシミュレーション結果はよく一致した。シミュレーションは PC にて一日程度で収束した。以上の結果から、SAXS と RMC シミュレーションによる粒子分散解析は、現場での開発ツールとして十分な有用性があると判断した。一方、粒子の重なりを許容してシミュレーションを行った場合、ひょうたん型の粒子からの散乱を正しく表現できるかは検証が出来ていない。識者の協力を得て「実用的な」シミュレーション手続きの妥当性を確認することが課題と言える。

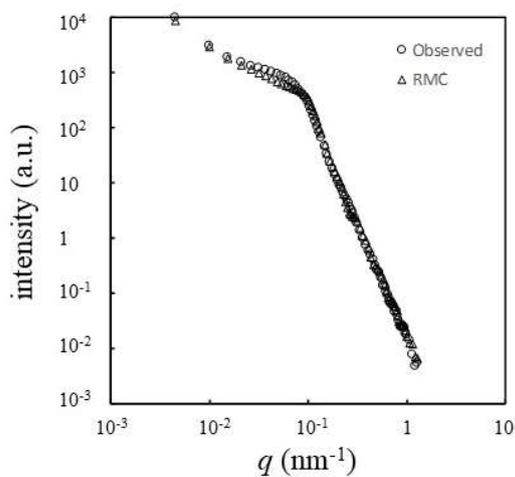


Figure 1. Comparison between observed SAXS curve and simulated one by RMC for colloidal silica model.

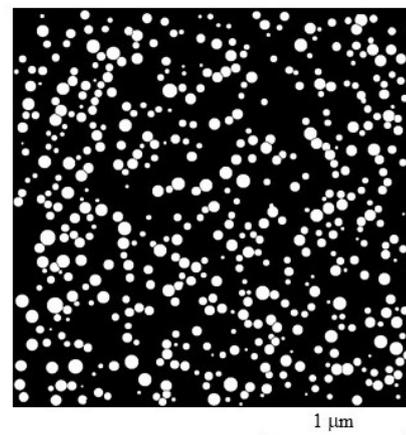


Figure 2. Sliced image of 3D silica coordinate determined by RMC simulation for colloidal silica model.

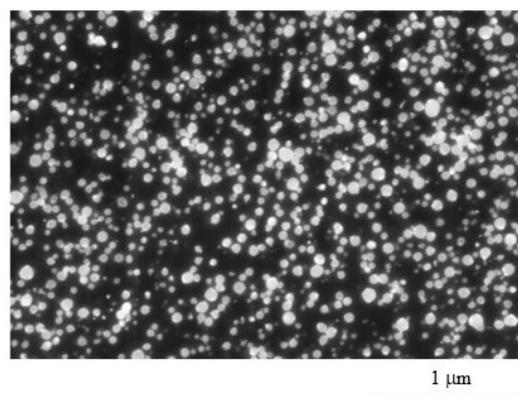


Figure 3. SEM image of FIB cross-section of colloidal silica model.

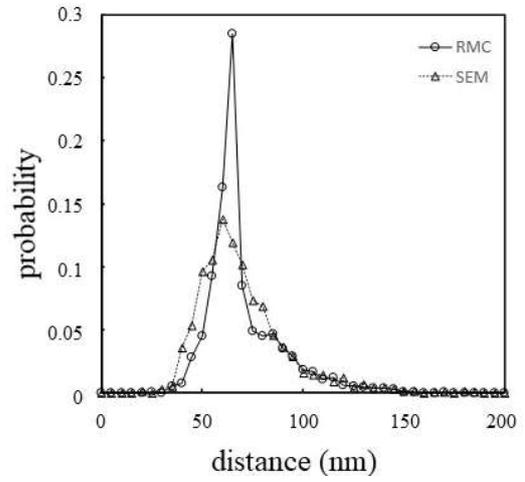
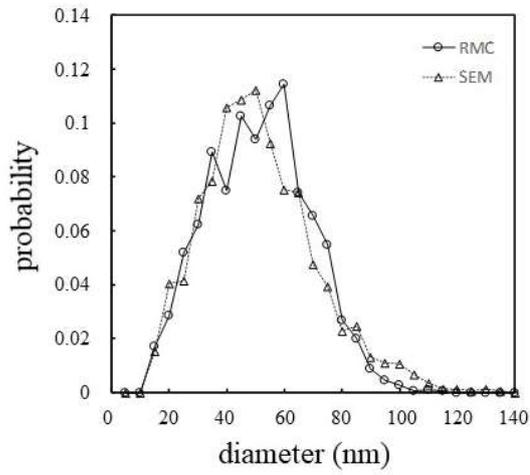


Figure 4.1. (left) Distribution of silica size in diameter for colloidal silica model. Circle shows simulated value by RMC and triangle shows observed value by SEM.

Figure 4.2. (right) Distribution of distance to the nearest particle for colloidal silica model. Circle shows simulated value by RMC and triangle shows observed value by SEM.

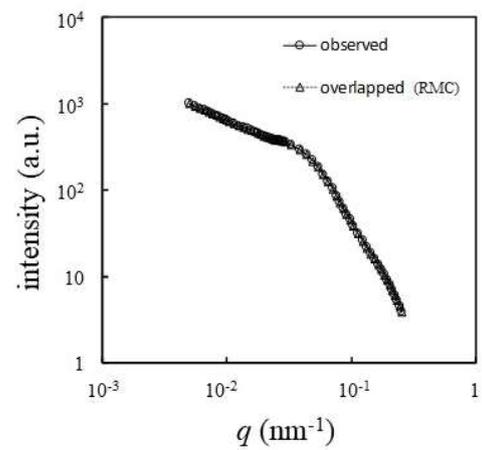
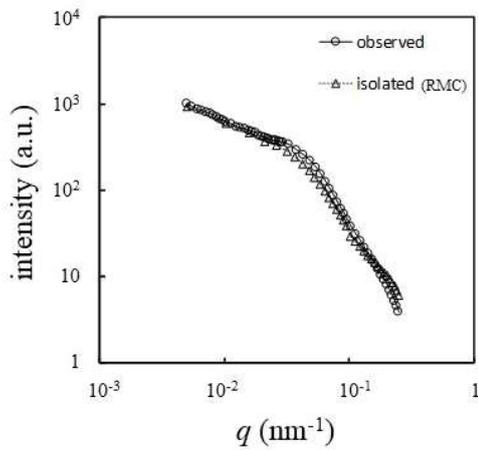


Figure 5.1. (left) Comparison between observe SAXS curve and simulated one by RMC for tire model under the condition of isolated particles.

Figure 5.2. (right) Comparison between observe SAXS curve and simulated one by RMC for tire model under the condition of overlapped particles.

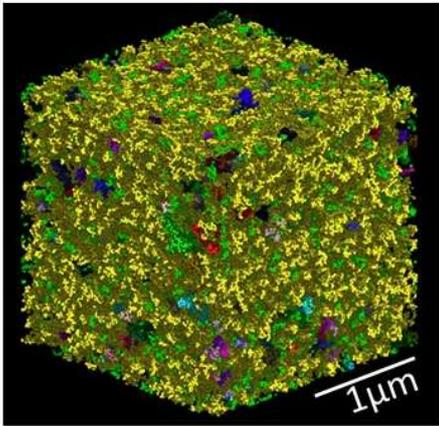


Figure 6. Image of 3D coordinate of silica particles simulated by RMC for tire model under the condition of overlapped particles.

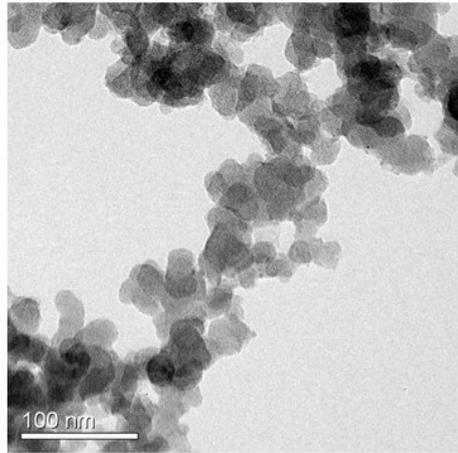


Figure 7. TEM image of silica material for automobile tires.

【参考文献】

- 1) K. Hagita, T. Arai, H. Kishimoto, N. Umesaki, Y. Shinohara and Y. Amemiya, *J. Phys. Condens. Matter*, **19**, 335127 (2007).
- 2) 仲谷友孝, 北村祐二, 他, FSBL 第 7 回成果報告会要旨集 (2018).
- 3) 仲谷友孝, 小原真司, 星野大樹, 藤波想, 高田昌樹, *日本ゴム協会誌*, 第 92 卷第 4 号, 152 (2019).

種々の基板上における iPP 薄膜の結晶構造解析

三井化学(株)¹・九大先導研²

中西 洋平¹・内田 公典¹・三田 一樹¹・小椎尾 謙²・高原 淳²

1. 緒言

界面の影響下で形成される高分子結晶高次構造は、異種材料との接着や材料の複合化に大きな影響を及ぼす。固体基板上の結晶性高分子薄膜は界面の性質を色濃く反映しており、その結晶構造を解析し得られた知見を材料設計にフィードバックすることによって材料の高性能化が期待される。アイソタクチックポリプロピレン(iPP)は力学特性や耐熱性、成形性等に優れ、自動車材料から日用品まで様々な用途で用いられる工業的に非常に重要な高分子材料である。筆者らはシリコン基板上で等温結晶化した iPP について、親ラメラが基板に対して flat-on 配向し [Figure 1(a)参照]、その親ラメラに対して子ラメラがほぼ直交に成長した iPP に特有なクロスハッチ構造が薄膜中でも形成されていることを報告した¹⁾。これをさらに発展させ、今回は種々の基板上における結晶高次構造について知見を得るべく、カーボンを蒸着したシリコン基板およびグラファイト基板上に iPP 薄膜を製膜した。これらの薄膜の結晶高次構造を解析するために、斜入射広角 X 線回折(GIWAXD)測定を行った。

2. 実験

試料は重量平均分子量 25 万、分子量分布指数 3.7 の iPP (Aldrich 社製)を使用した。基板にはカーボンを蒸着したシリコン基板およびグラファイト基板を用いた。iPP を 150 °C の *p*-xylene に溶解させ 1 wt% 溶液を調製した。80 °C に加熱した基板上に iPP 溶液を滴下して 2000 rpm でスピんキャストした後に 80 °C で一晚真空乾燥した。続いて、温度制御ステージ (東陽テクニカ製 HCS302) を用いてサンプルを 10 °C/min で 180 °C まで昇温させて iPP を熔融させ、熱履歴を消去するために 5 分間静置した後、50 °C/min で降温し 120 °C で等温結晶化した。得られた iPP 薄膜それぞれについて、室温での GIWAXD 測定を SPring-8、BL03XU、第 1 ハッチにて実施した。GIWAXD 測定セットアップについて、X 線の波長は 0.1 nm、検出器は SOPHIAS (ピクセルサイズ 30 μm)、カメラ長は 118 mm、入射角は 0.16° とした。

3. 結果と考察

Figure 2(a)はカーボンを蒸着したシリコン基板上にて等温結晶化した iPP 薄膜の GIWAXD パターンである。回折パターンの散乱ベクトル q の値から iPP 薄膜中では α 晶を形成しており、(110)、(040)および(130)面からの回折が赤道方向に

明瞭に観測されたことから、ラメラは分子鎖軸が基板に対して垂直な flat-on 配向であることが明らかとなった。また、図中矢印で示した子午線方向に観測される2つの回折スポットは子ラメラの(110)面に起因するものであり、既に報告したシリコン基板上の iPP 薄膜の系と同様に、カーボンを蒸着したシリコン基板においても iPP に特有なクロスハッチ構造の形成が確認された。Figure 2(b)はグラファイト基板上で等温結晶化した iPP 薄膜の GIWAXD パターンである。回折スポットの q 値からこの薄膜中でも同様に iPP が α 晶を形成していることを確認したが、カーボン蒸着したシリコン基板の回折パターンとは回折点の出現位置が大きく異なっており、(040)面からの回折が子午線方向に鋭く観測された。この GIWAXD パターンを解析した結果、グラファイト基板上の iPP 薄膜ではラメラは分子鎖軸が基板に対して平行な edge-on 配向 [Figure 1(b)参照] であるとともに、基板法線方向に b 軸が強く配向していることが明らかとなった。

【参考文献】

1) K. Uchida, K. Mita, Y. Higaki, K. Kojio, and A. Takahara, *Polym. J.*, **51**, 183 (2019).

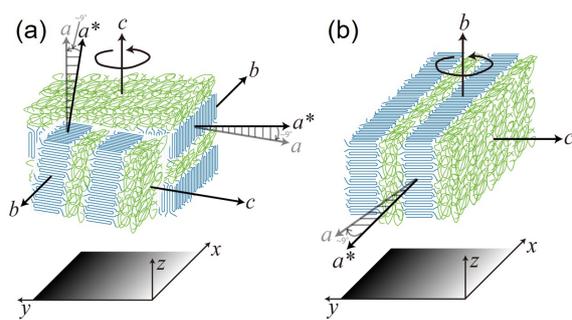


Figure 1. Schematic illustrations of the lamellae orientation of iPP thin films on substrates; (a) flat-on lamellae and (b) edge-on lamellae.

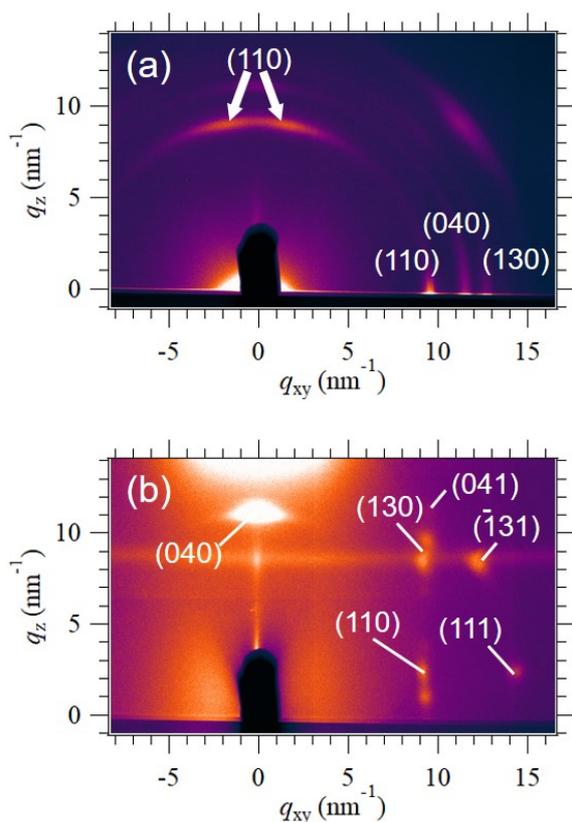


Figure 2. GIWAXD patterns with incident angle 0.16° of iPP thin films prepared on (a) a carbon-coated Si wafer and (b) a graphite substrate. GIWAXD measurements were carried out at room temperature.

放射光マイクロビームを用いたピッチ系炭素繊維の構造解析

東京工業大学 物質理工¹・三菱ケミカル(株)²

塩谷正俊¹・井戸栄善¹・小林貴幸²・角谷和宣²

1. 緒言

軽量で高強度・高弾性率を有する炭素繊維を航空機や自動車をはじめとする様々な分野に応用展開することにより二酸化炭素排出量やエネルギー消費量の大幅な削減が期待される。このため工業的生産が開始されてから半世紀以上が経過した現在でも炭素繊維の構造・物性・製造方法などに関して活発に研究がなされている。炭素繊維のように脆性が高い材料の引張破壊は材料中に含まれる初期クラックからのクラック進展によってもたらされ、クラックが進展を開始する応力は材料物性だけではなくクラック形状やサイズに依存して決まる。しかし、引張破壊をもたらす初期クラックの位置を引張試験を行う前に特定し、その形状やサイズなどの詳細を調べることは実際上不可能であるために、通常の引張試験で得られる強度はクラック形状やサイズなどに関する未知の因子に支配された値となっている。炭素繊維の構造と強度の関係についてこれまでに極めて多くの報告がなされてきたが、その多くは繊維束を試料とする X 線回折・散乱実験によって得られた繊維の平均構造と上記のように未知の因子に支配された強度を議論したものが殆どであった。これに対して著者らは繊維内の局所領域の構造と強度のより直接的な関係を得るための方法について検討を行っている。未知の因子を含まない局所領域の強度の測定に関しては、集束イオンミリング装置を用いて所定の形状及びサイズを有する表面ノッチを導入してから引張試験を行うことによって、炭素繊維をノッチ先端部で破断させ、ノッチ形状及びサイズに基づいて求めた応力集中係数を考慮してノッチ先端の局所領域で実際に発現している引張強度を求める方法を提案しており^{1)~3)}、このようにして求めた強度を到達可能強度と名付けた。また、局所領域の構造解析に関しては放射光マイクロビームを用いた X 線回折・散乱実験を行っているが、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ので、著者らは目的とする領域以外の部分を除去した試料を用いた測定を行っている。

ところで、ポリアクリロニトリル(PAN)系炭素繊維とピッチ系炭素繊維はいずれも炭素網面積層体が繊維軸方向に高度に配向した構造を有しているが、前者では強度が非常に高い繊維が得られるのに対して、後者では弾性率や熱伝導率が非常に高い繊維が得られる特徴がある。昨年度は PAN 系炭素繊維について局所領域の構造解析を行った⁴⁾。本年度はピッチ系炭素繊維について局所領域の

構造解析を行ったので、結果を報告する。

2. 実験

弾性率 420GPa のピッチ系炭素繊維を実験に供した。集束イオンビームミリング装置を用いてこの炭素繊維の繊維断面中央部分を残した試料及び輪切り状に切り出した試料を作製した。これらの試料及び未加工試料に対して放射光マイクロビームを用いた WAXD 及び SAXS 測定を SPring-8、BL03XU において実施した。Figure 1 に示すようにマイクロビームは未加工試料及び繊維断面中央の領域を残した試料に対しては繊維軸と垂直な方向に照射し、輪切り状試料に対しては繊維軸方向に照射した。マイクロビームの断面サイズは $0.9 \mu\text{m} \times 0.9 \mu\text{m}$ に絞り、波長は 0.1 nm とした。WAXD はカメラ長を 38 mm 、露光時間を 1 s とし SOPHIAS を用いて測定した。SAXS はカメラ長を 1100 mm 、露光時間を 1 s とし Pilatus を用いて測定した。

3. 結果と考察

形状の異なる試料に対して得られた SAXS パターンを Figure 2 に示す。未加工試料及び繊維断面中央部分を残した試料の SAXS パターンには、ナノボイドによる赤道方向のストリーク状散乱が生じている。輪切り状試料の SAXS パターンにもナノボイドによるストリーク状散乱が生じているが、その方向は繊維の円周に沿って均一ではなく、離散的な方位に放射状に伸びている。これらのいずれの形状の試料についても散乱がストリーク状であることは、入射ビームに垂直な平面内における散乱体形状が高いアスペクト比を有していることを示している。すなわち、実空間での散乱体のサイズとその逆空間像のサイズは大小関係が逆になるので、散乱体形状のアスペクト比が高い場合には、散乱パターンの全体的な広がりには散乱体形状の短い方向のサイズで決まり、この方向に長く伸びたストリーク状散乱となる。ナノボイドは炭素網面積層体間に生じていると考えられ、以上の散乱パターンの特徴からこのピッチ系炭素繊維のナノボイドは Figure 3 に模式的に示した形状を有していると考えられる。また、輪切り状試料の散乱パターンにおいて、ストリーク状散乱の方位が離散的である理由は、ナノボイドのサイズが大きいため、入射ビームによる照射体積内に含まれるナノボイドの数が少ないためであると推察される。

形状の異なる試料に対して得られた WAXD パターンを Figure 4 に示す。未加工試料及び繊維断面中央部分を残した試料の WAXD パターンには、炭素網面の積層の周期性を反映する(002)面及び(004)面反射並びに炭素網面内の炭素原子の配置の周期性を反映する(100)面反射が生じている。一方、輪切り状試料の WAXD パターンには、(100)面反射及び炭素網面積層体の 3 次元的な規則性を反映する(101)面反射が生じている。これらの反射の帰属は散乱ベクトルの大きさに基づいて行なった。

Figure 5(a)に示すように、X線照射体積に含まれる全ての炭素網面積層体のc軸が特定の方向を向いており、a軸及びb軸が様々な方位を向いている場合には、Figure 4に示したWAXDパターンが生じる。この場合の(100)面及び(101)面の逆格子点の位置をFigure 5(b)に●で示した。Figure 5(c)に示すように、反射球の中心から逆格子点とEwaldの反射球が交わる方向に向けて回折線が生じる。その結果、Figure 5(d)に示すようなWAXDパターンが得られる。WAXDパターン上における(100)面及び(101)面反射がなす中心角は 30° であり、黒鉛結晶に近い値となっていることから、この解釈が妥当であることが示唆される。

【参考文献】

- 1) M. Shioya, H. Inoue, Y. Sugimoto, *Carbon*, **65**, p.63(2013).
- 2) Y. Sugimoto, M. Shioya, K. Kageyama, *Carbon*, **100**, p.208(2016).
- 3) M. Shioya, T. Kajikawa, K. Takahashi, Y. Sugimoto, *Advanced Materials Letters*, **9**, p.885(2018).
- 4) 塩谷正俊, 井戸栄善, 梶川貴司, 高橋邦明, 伊村宏之, 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携体成果報告書集(2017年度版)

Figure captions:

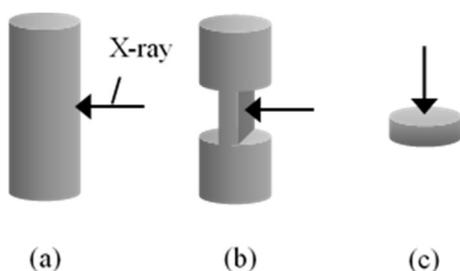


Figure 1. (a) Specimen before milling, (b) specimen milled for removing the region except for the central part of the fiber cross section and (c) round shaped specimen. The direction of the incident X-ray beam is also shown.

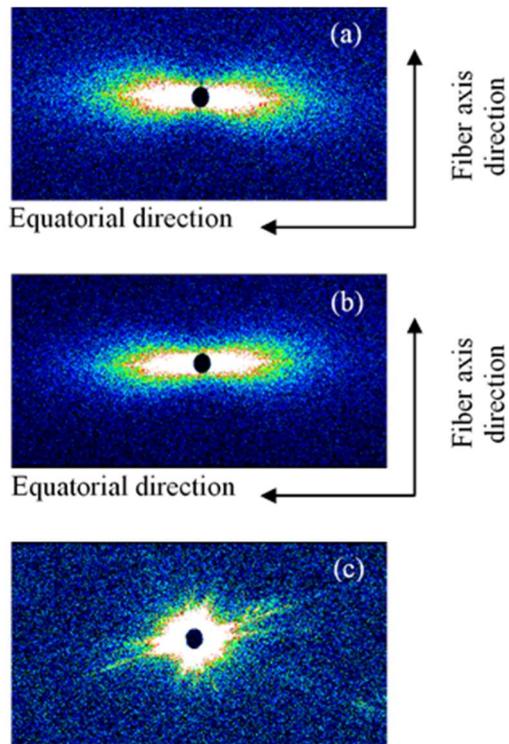


Figure 2. (a) to (c) are the SAXS patterns obtained for the specimens shown in Figure 1 (a) to (c), respectively.

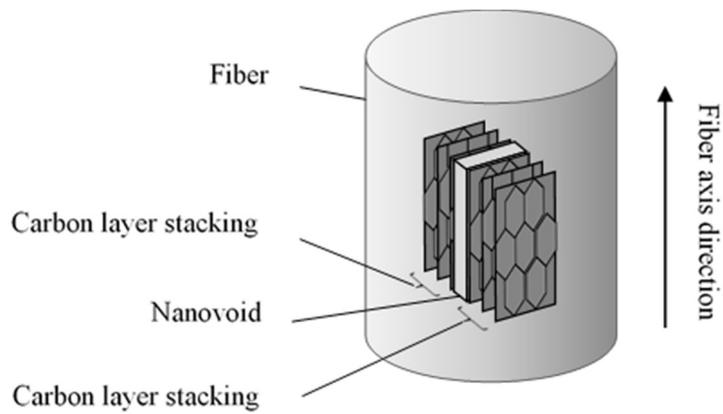


Figure 3. Schematic illustration of carbon layer stacking and nanovoid in the pitch-based carbon fiber used in this study.

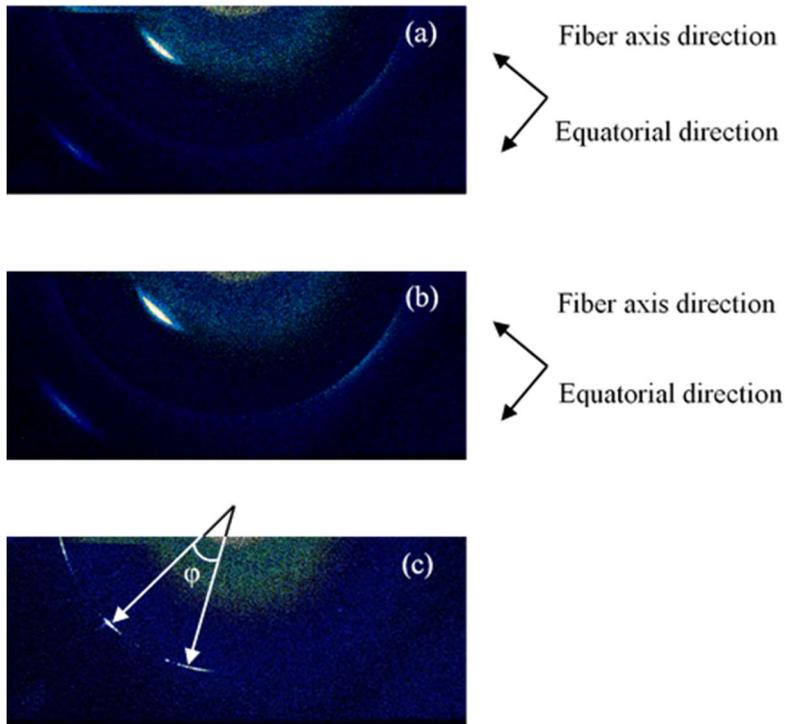
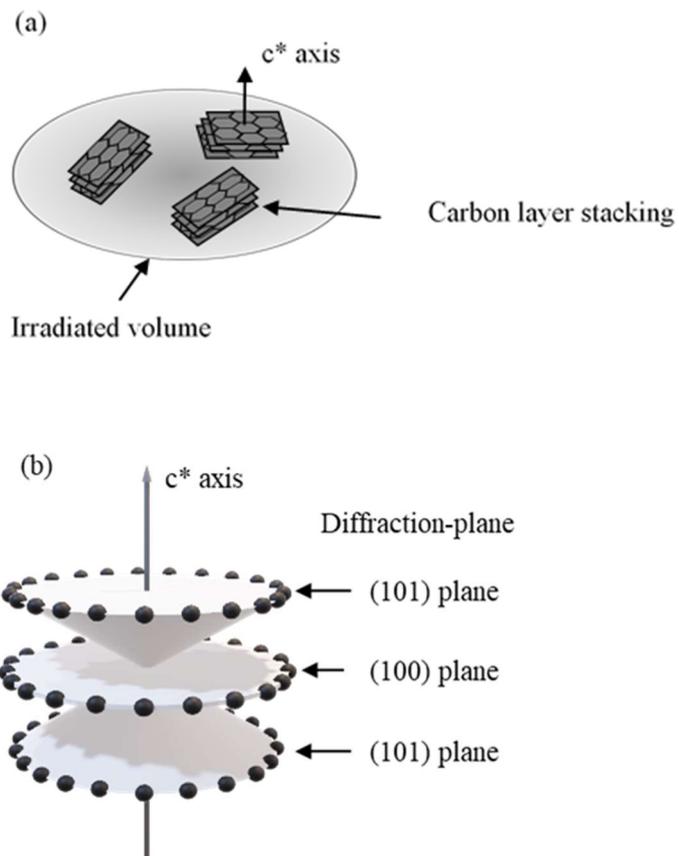
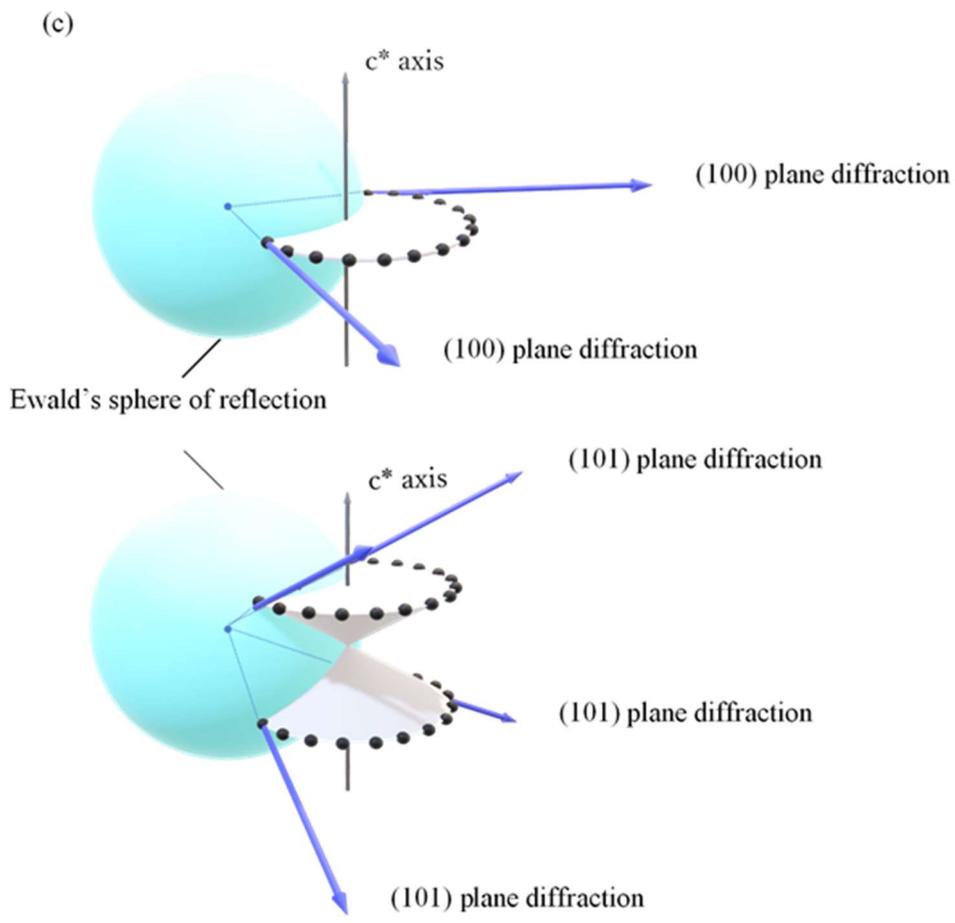


Figure 4. (a) to (c) are the WAXD patterns obtained for the specimens shown in Figure 1 (a) to (c), respectively.





(d) WAXD pattern

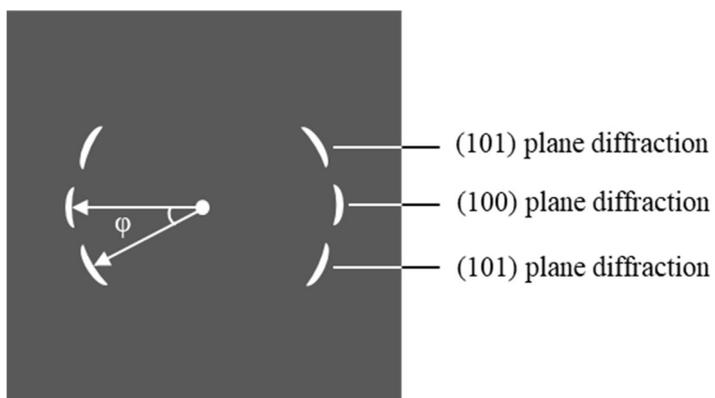


Figure 5. (a) Distribution of the a and b axis of the carbon layer stackings in the irradiated volume of the specimen, (b) reciprocal lattices, (c) diffraction beams and (d) WAXD pattern of the round shaped specimen.

スメクチック晶ポリプロピレンフィルムの延伸に伴う構造変化

日本ポリケム（株）¹・北九州市立大学²
栗原英夫¹・北出愼一¹・秋葉勇²・櫻井和朗²

1. 諸言

ポリプロピレン(PP)のスメクチック晶(擬六方晶)は加熱により α 晶(単斜晶)へ転移する事が知られており、これまでに我々はホモPPとランダムPPにおいてスメクチック晶が α 晶に転移する温度について検討を行ってきた¹⁾。その結果、晶系と温度の関係については一定の知見が得られたものの、その他の性質、例えばスメクチック晶に応力を加えた際の晶系や配向については未だ不明な点も多く残っている。

そこで今回、応力を加えた際におけるスメクチック晶フィルムの基礎的な性質を明らかにする為に① α 晶フィルム、②スメクチック晶フィルム、および③スメクチック晶フィルムを加熱し α 晶に転移させたフィルムをそれぞれ延伸し、延伸部のX線測定を実施する事により、配向にどのような特長を持つか比較検討した。

2. 実験

PPはZN触媒を用いて重合した日本ポリプロ社製ホモPP(グレード名FY4、MFR=5 g/10 min: 230 °C、2.16 kgf 条件)を用いた。これを210 °C加熱プレス後、約0 °Cに調整した水中に入れ急冷する事で厚さ約100~150 μm のスメクチック晶フィルムを作製した。スメクチック晶フィルムを加熱オープン中にて110、120、130、140 °Cでそれぞれ1 hr保持する事により、アニール温度の異なる4種類のフィルムを得た。比較対象の α 晶フィルムはスメクチック晶同様に加熱プレス後、約25 °Cの水冷プレスで冷却する事により作製した。その後、フィルムをJIS K7162-5A形(平行部分の長さ25 mm)に打ち抜き、延伸用試料とした。試料片を島津社製引張試験機(AG-X plus)にて室温、10 mm/minの速度でチャック間距離50 mmから150 mmまで延伸し、その後試験機から取り外したものをX線測定用試料とした。

X線測定はSPring-8、BL03XU、第2ハッチを用い、X線波長は0.1 nm、ビーム径30 μm ×30 μm で行った。

3. 結果と考察

フィルムをアニールした結果、延伸前のスメクチック晶フィルムは加熱温度に係わらず全て α 晶へ転移している事を確認した[Figure 1(a)]。また、長周期はアニール温度が高温である程、大きくなっている事が確認できた[Figure 1(b)]。

次に、延伸部（延伸サンプル中央部）の SAXS 測定結果に注目すると α 晶フィルム
の延伸部では大きなボイドに由来する散乱が観察された [Figure 2(a)]
のに対し、スメクチック晶では大きなボイドは観察されなかった [Figure 2(b)]。また、
僅かに長周期の散乱が確認され、一定量のラメラが残存している事が確認された。
一方、スメクチック晶をアニールした試料ではアニール温度によって散乱形状が異なり、
アニール温度が低いほどボイドに由来する散乱が少なく、長周期に由来するクローバー
パターンの散乱が確認された [Figure 2(c) ~ (f)]。この原因としては一度スメクチック
晶を介した試料は最初から α 晶を介した試料と違い球晶構造を持たない事などが
原因ではないかと考えている。

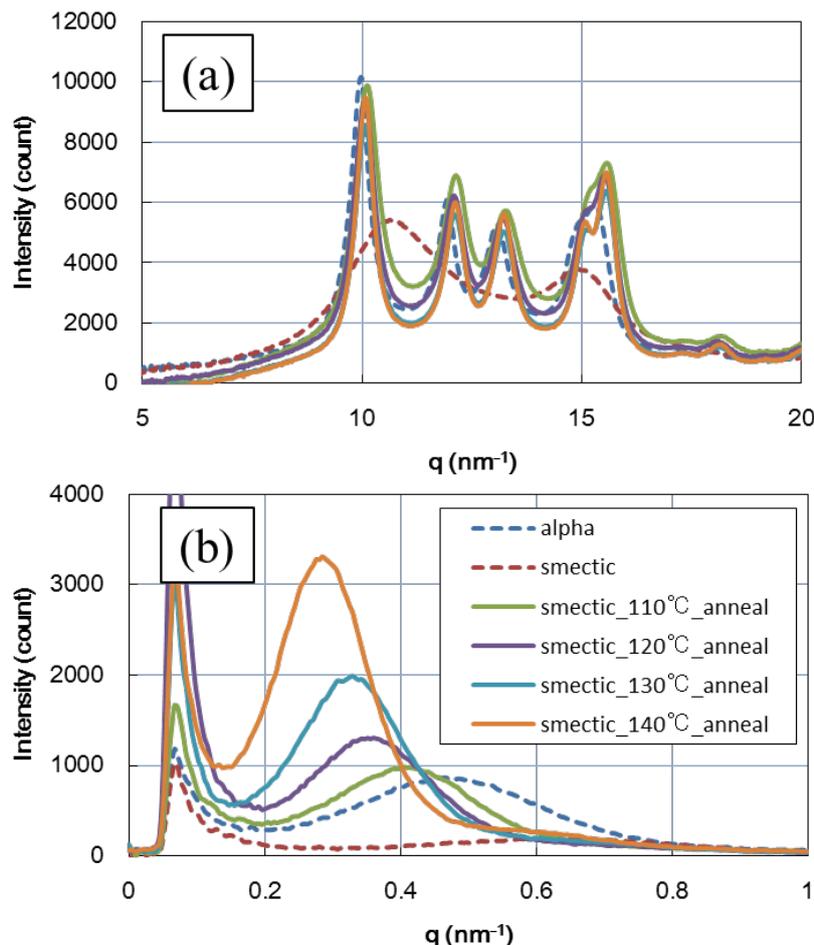


Figure 1. WAXD/SAXS profiles of the films before elongation. (a) WAXD, (b) SAXS.

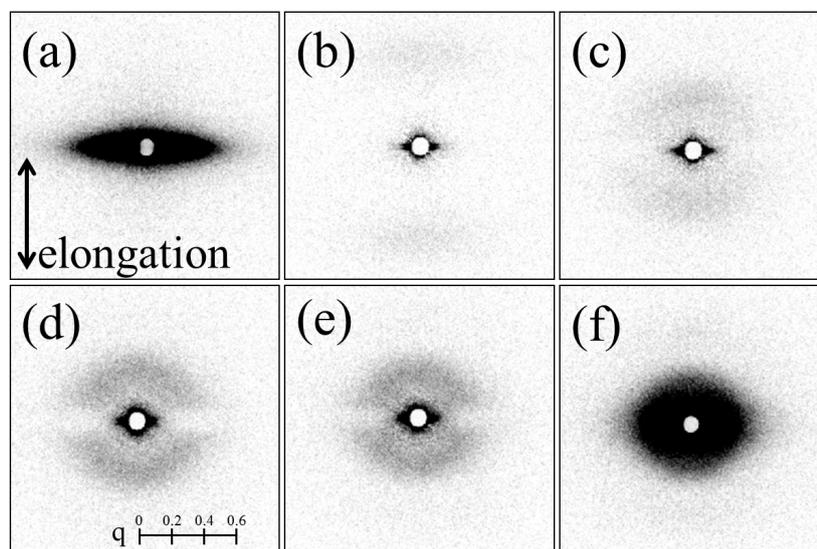


Figure 2. SAXS images of the elongated films. (a) α film. (b) smectic film. Annealed smectic film at (c) 110 °C, (d) 120 °C, (e) 130 °C, (f) 140 °C.

【参考文献】

- 1) 栗原英夫, 北出慎一, 他, 2017年度FSBL成果報告書, 54-55 (2018).

異常小角 X 線散乱による多成分ゴム充填系の構造解析

横浜ゴム¹・京都大学²・山形大学³

網野直也¹・竹中幹人²・渡辺幸²・池田雄太²・西辻祥太郎³

1. 緒言

タイヤの主原料であるゴム充填系は、ゴム単体では得られない優れた力学物性を発現する。以前の研究において、ゴム充填系においては Figure 1 に示す様に、充填剤が一次粒子→一次粒子の凝集体→凝集体によるフラクタル構造、という階層構造を形成していることが明らかになっている¹⁾。しかし、実用に付されているゴム充填系にはゴムと充填

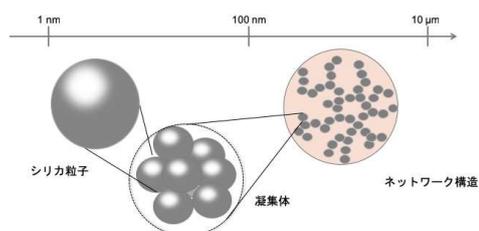


Figure 1. Schematic model for the hierarchical structure of the silica filler in the rubber matrices.

剤だけではなく、ゴムの架橋するための硫黄、架橋を促進する酸化亜鉛などの他の成分も含まれている。X 線散乱法において、これらの成分のうち、酸化亜鉛は X 線において散乱コントラストが強いため、充填剤の構造を X 線散乱法で観察する場合に、問題を生じる可能性がある。そこで、我々は、異常小角 X 線散乱(ASAXS)に着目した。ASAXS 法とは特定の原子の吸収端近傍で X 線のエネルギーを変化させることで散乱のコントラストを変化させてそれぞれの散乱を取り出す手法である。本研究では、酸化亜鉛を含む SBR/カーボンブラック(CB)充填系において亜鉛の K 殻吸収端近傍で ASAXS 測定を行うことによって、亜鉛の構造関数と CB の構造関数を分離して CB 充填剤そのものの構造を明らかにすることを試みた。

2. 実験

本研究のサンプルは SBR/CB/ZnO/硫黄/架橋促進剤を混練して作成した。サンプルの組成を Table 1 に示す。ASAXS 実験は SPring-8、BL03XU にておこなった。カメラ長は 7.53 m である。入射 X 線のエネルギーを 9.636, 9.651, 9.654, 9.657, 9.661 keV に設定して測定を行った。

Table 1. Characterization of Samples used in this experiment, phr (parts per hundred rubber)

Code	SBR	CB	酸化亜鉛	ステアリン酸	硫黄	加硫促進剤
SBRCB20	100	20	3	2	1.5	2.5
SBRCB50	100	50	3	2	1.5	2.5
SBRCB95	100	95	3	2	1.5	2.5

3. 結果と考察

Figure 2 に入射 X 線のエネルギーを変化させた散乱プロファイルを示す。どのサンプルにおいても、小角側にネットワーク構造由来の散乱と凝集体に由来するショルダーが観測されている。充填量が多くなると、凝集体に由来するショルダーが明確になってきているのがわかる。また、入射 X 線エネルギーが変化することにより $q = 0.01 \sim 0.02 \text{ nm}^{-1}$ での散乱強度が変化している。

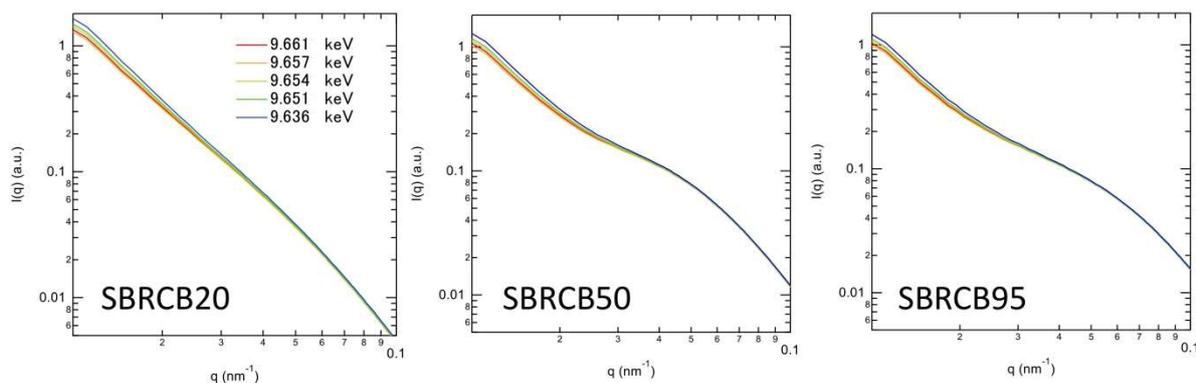


Figure 2. Energy dependence of SAXS profiles.

この散乱関数を SBR、CB、亜鉛の 3 成分系と見なした場合、散乱関数は

□ □ □ □

$$I(q, E) = \left[\left(\rho_{0,Z} + \rho'_Z(E) - \rho_{0,SBR} \right)^2 + \rho''_Z(E)^2 \right] S_{ZZ}(q) + 2 \left(\rho_{0,Z} + \rho'_Z(E) - \rho_{0,SBR} \right) \left(\rho_{0,C} - \rho_{0,SBR} \right) S_{ZC}(q) + \left(\rho_{0,C} - \rho_{0,SBR} \right)^2 S_{CC}(q)$$

S_{ZZ} : 亜鉛の部分構造関数

S_{ZC} : 亜鉛-CB の部分構造関数

S_{CC} : CB の部分構造関数

$\rho_{0,i}$: 成分 i の Thomson 散乱項 (原子番号) からのコントラストファクター

$\rho'_Z(E)$: 亜鉛の共鳴項実部からのコントラストファクター

$\rho''_Z(E)$: 亜鉛の共鳴項虚部からのコントラストファクター

Z: 亜鉛, C: CB

と書くことができる。よって、3つの異なるエネルギーの散乱強度から連立方程式を解くことによって部分散乱関数を求めることができる。Figure 3に部分散乱関数を示す。どの組成においてもCBの部分散乱関数を求めることができた。SBRCB20においては、CBの部分散乱関数には、 $I(q, E)$ で観測されたネットワークに由来する小角側の散乱が観測されず、CBがネットワーク構造を形成していないことが見出された。この違いは、 $I(q, E)$ からZnの影響を除いた結果であると考えられる。

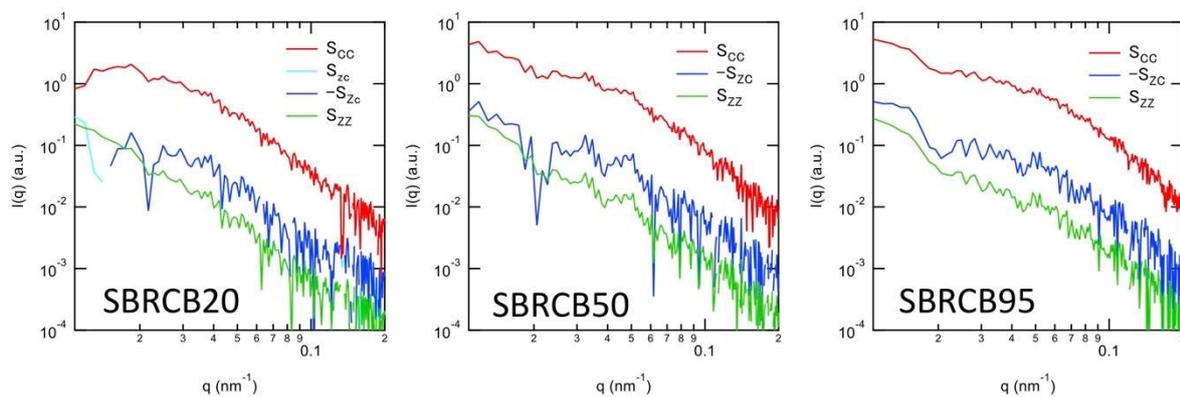


Figure 3. Partial scattering function S_{zz} , S_{zc} , S_{cc} obtained from Figure 2.

以上より、ASAXS測定を行うことによって、亜鉛の構造関数とCBの構造関数を分離してCB充填剤そのものの構造を明らかにすることができた。

【引用文献】

- 1) T. Koga, T. Hashimoto, M. Takenaka, K. Aizawa, N. Amino, M. Nakamura, D. Yamaguchi, S. Koizumi, *Macromolecules*, **41**, 453(2008).

放射光 X 線を用いたアラミド繊維の微細構造評価 (2)

帝人(株)¹・JASRI²・東京大学³佐藤和彦¹・永阪文惣¹・松井一樹¹・加部泰三²・岩田忠久³

1. 緒言

芳香族ポリアミド（アラミド）繊維は、高強力、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ルアミド(PPTA)繊維が挙げられる。我々は PPTA 単繊維について放射光を用いた X 線回折法(WAXD)による結晶弾性率測定や、マイクロビーム WAXD による単繊維内部の微細構造分布の定量評価を実施してきた。本研究では、引張弾性率の異なる PPTA 繊維について、結晶弾性率および結晶のポアソン比の関係を検討した。

2. 実験

試料の PPTA 繊維として、引張弾性率が 80 GPa(ST)と 100 GPa(HM)の 2 水準を用いた。試料の繊維直径は SEM により測長した。実験は SPring-8、BL03XU、第 2 ハッチを使用して、X 線波長 0.06 nm、ビーム径 100 μm で、SOPHIAS 検出器を用いた。応力ひずみは、単繊維試料を小型延伸ステージ（リンカム社製）により伸長しながら破断までの繊維ひずみと荷重を検出し、同時に WAXD パターンを観測した。繊維試料の配置は、PPTA 結晶の (006)面の反射ピークが 2θ 配置と一致するように繊維軸を X 線入射方向に対して傾斜させて測定した。

3. 結果と考察

PPTA 繊維の無負荷での WAXD パターンを Figure 1 に示す。子午線方向に PPTA(004)面と(006)面、赤道方向に(110)面と(200)面の反射ピークが観測された。赤道ピークの方位角半値幅から求めた結晶配向度¹⁾の応力依存性を Figure 2 に示す。変形初期の配向度は ST に比

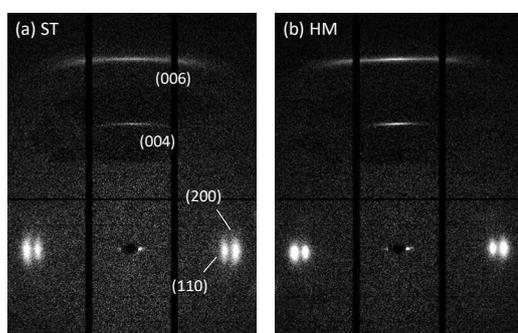
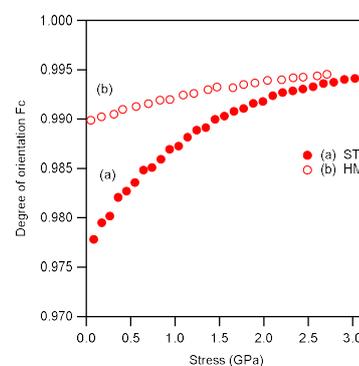


Figure 1. 2D-WAXD pattern of PPTA fiber.(a) ST. (b) HM.

Figure 2. Variation of orientation degree F_c of PPTA fiber as a function of applied stress.

較して HM が高く、応力の増加とともに配向度は漸増して、高応力でほぼ同等の配向度となった。初期配向度の違いが繊維弾性率 E_f の差に反映していると考えられた。Figure 3 に PPTA 結晶面のひずみ-応力曲線を示す。(006)面間隔の変化から求めた c 軸方向の結晶弾性率 E_l は 150~160 GPa で ST と HM で大きな違いは認められなかった。また、繊維軸と平行する(200)面、(110)面については圧縮変形による負の相関が観察された。これらのひずみ-応力の傾きの比から各結晶面のポアソン比を求めた結果を Table 1 にまとめた。(010)面のポアソン比は(200)面と(110)面の実験値から PPTA 結晶系 (直方晶) に基づいて求めた計算値である。得られたポアソン比の値は Nakamae らの報告²⁾と概ね良い一致を示した。また、(010)面のポアソン比が低くなるのは PPTA 結晶の b 軸方向に分子鎖間の水素結合を有する影響と解釈されている。

【参考文献】

- 1) C. Riekkel, T. Diaing, P. Engstrom, L. Vincze, *Macromolecules*, **32**, 7859 (1999).
- 2) K. Nakamae, T. Nishino, X. Airu, *Polymer*, **33**, 4898 (1992).

Table 1. Microscopic properties of PPTA fibers

	E_f (GPa)	E_l (GPa)	Poisson's ratio ν		
			(200)	(110)	(010) ^a
ST	82	151	0.23	0.09	0.20
HM	105	159	0.28	0.11	0.24
Kevlar ^b	-	-	0.31	0.24	0.20

^a Calculated from ν values for the (200) and (110) planes

^b Measured for Kevlar49 and Kevlar29²⁾

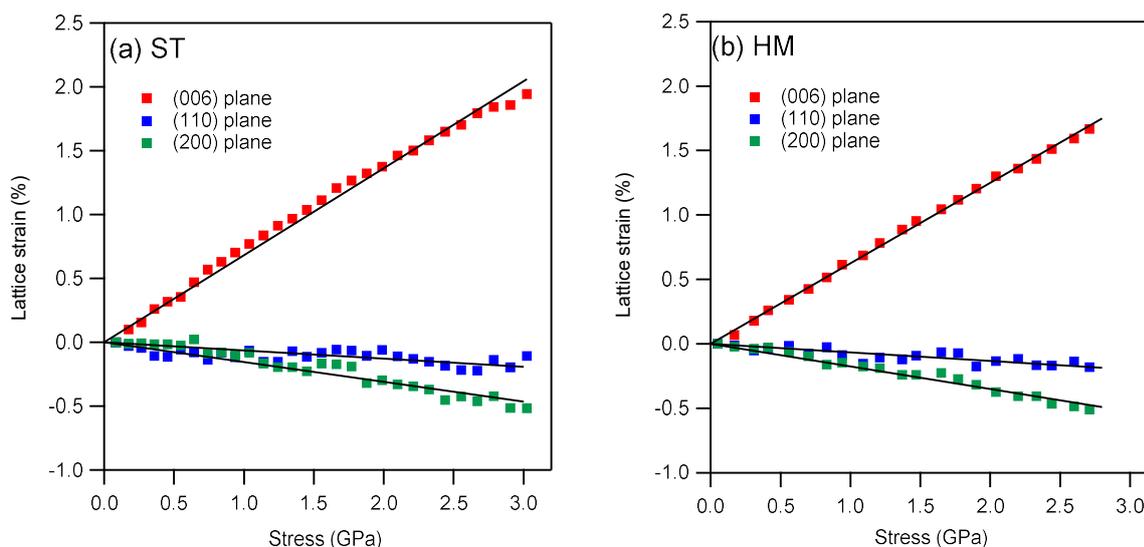


Figure 3. Stress-strain curve for (006), (110) and (200) planes of PPTA in the stress of parallel to the fiber axis.

塗膜中の分子配向形成過程の GIWAXS 動的評価

DIC(株)

宍倉正視・藤澤佳右・小池淳一郎・田村雄児

1. 緒言

現在、ディスプレイ向け光学フィルムなどにおいて、フィルムなどの基板上へ特性を付与するために分子配向構造を持つ塗膜を形成する手法が用いられている。この手法においては、溶液塗布から溶剤乾燥、加熱、冷却工程を経て塗膜中の分子配向が形成される。この分子配向の評価としては、各工程における静的条件での SAXS や WAXS が実施されてきた¹⁾。しかしながら、実際の生産現場においては、それら工程はシームレスに行われている。そこで本研究では斜入射広角 X 線散乱 (GIWAXS) を用いて、それら各工程において“どのように分子配向が形成されていくか”のメカニズム解明を目的とし、UV 重合性液晶を対象とした塗膜の分子配向形成過程について動的評価を行った。

2. 実験

試料は UV 重合性液晶 (以下 UCL) [DIC 株式会社製 UCL-001、ネマチック⇄等方相の転移温度 42 °C] を酢酸 2-メトキシ-1-メチルエチル (以下 PGMEA) に光開始重合剤とともに溶解し、25 wt% となるよう調整した。UCL の化学構造式を Figure 1 に示す。

GIWAXS 測定を SPring-8、BL03XU、第 1 ハッチで行った。測定条件として、X 線波長は 0.1 nm、試料-検出器間距離は 117 mm、アッテネータは Mo 60 μm、検出器は SOPHIAS を用い、入射角は UCL 塗膜面に対し 0.12° とした。溶液塗布から冷却工程までの動的計測は、塗布方向に対し直交方向に X 線を入射するように自動塗工機を設置し、同塗工機の上でガラス基板上に塗布して実施した。塗布後より GIWAXS 計測を開始し、溶剤乾燥 (非加熱)、加熱および冷却工程を時間分割で計測を行った。加熱工程は、同塗工機の試料台のヒートステージ機能により加熱処理 (温度範囲=30 °C~80 °C) を行いながら計測した。冷却工程は、試料台を室温まで下げた状態にて計測した。解析においては、標準物質としてビームラインで準備された CeO₂ を用いてビーム中心及びカメラ長の算出を行った。

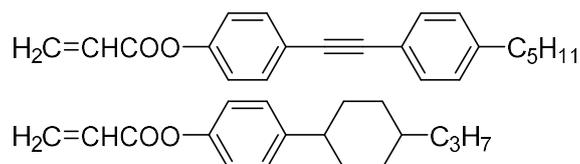


Figure 1. Chemical structures of UCL

3. 結果と考察

Figure 2 に、塗布直後および溶剤乾燥時（非加熱 180 秒後）の GIWAXS 2 次元プロファイルを示す。塗布直後は、プロファイルには目立ったピークはみられず、分子の配向性はランダムであると推察された[Figure 2(a)]。時間経過に従い、In-Plane と Out-Plane 間の斜め方向にピークが現れてくることを確認した[Figure 2(b)]。これより、乾燥に伴って、液晶分子に配向性が生じて構造が形成されていると考えられる。また、溶剤乾燥後の加熱工程においては転移温度に近づくにつれピークは消失していき、その後の冷却工程によりピークが再び見られることを確認した。本 UCL はネマチック液晶であるため、分子短軸情報として水平配向時には Out-Plane 側、垂直配向時には In-Plane 側にピークがみられる。斜め方向にピークが現れた理由については、液晶分子が特定の斜め方向に配向しているのではなく、塗膜—ガラス基板界面付近ではガラス基板に対し水平方向に配向し且つ空気—塗膜界面に近づくに従って液晶分子が垂直方向へ配向しているハイブリッド配向を形成しているためと推察する。同原因予想を検証するため、空気—塗膜界面の垂直配向性を弱めるレベリング剤を加えたサンプルを同様に計測した。その結果、レベリング剤追加前に比べ、ピーク位置が Out-Plane 側へ移動することを確認し上記予想が正しいと考察した。

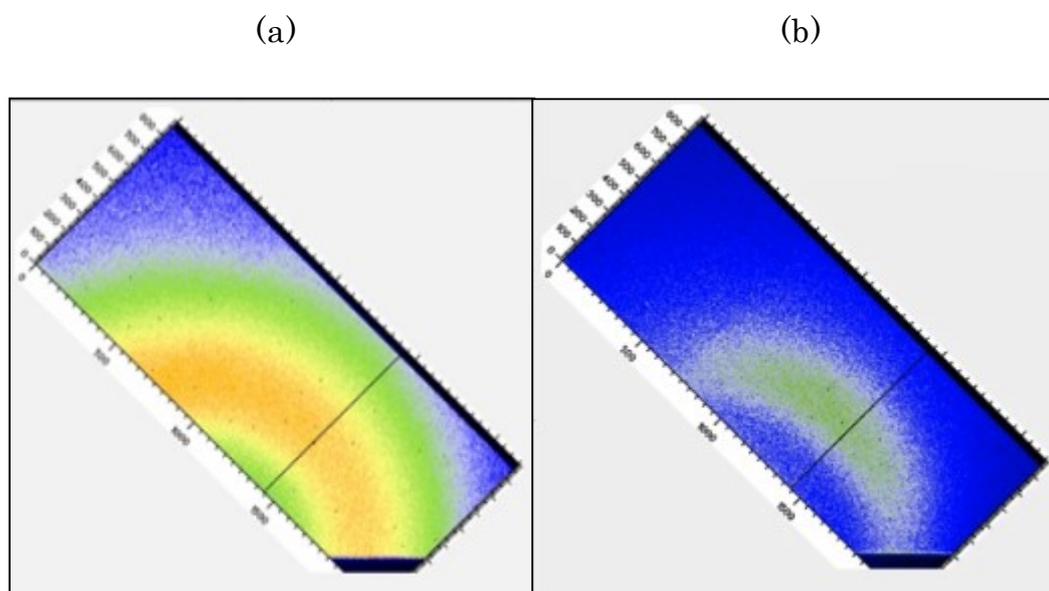


Figure 2. 2D-GIWAXS Patterns (a) just after coated (b) in drying (after 180 sec)

【参考文献】

- 1) B. J. Factor, T. P. Russel and M. F. Toney, *Macromolecules*, 26, 2847 (1993).

USAXS による剪断流動下での分散剤添加シリカ分散体の構造解析

DIC¹・九州大学先導物質化学研究所²

荒井達彦¹・田村雄児¹・小池淳一郎¹・高原淳²

1. 緒言

インキや塗料は印刷や塗工といった剪断のかかる環境下で使われる。しかし、その分散性の評価は通常剪断のかかっていない状態で測定されることが一般的であり、印刷や塗工時の流動性の正しい理解に至っていないことが多い。そこで我々はモデル粒子を用いた分散体において、構造評価の強力なツールである放射光を光源とした剪断流動下での USAXS 測定などを行ってきた。それにより、シリカと分散媒の水のみから成る分散体について、剪断印加によって粒子集合体が形成することを観測した¹⁾。本研究では、シリカ粒子分散体に分散剤を添加した系を用いて剪断流動下での USAXS 測定を行った。分散剤の添加量の違いに応じた、剪断印加による構造因子のピークシフトの違いを観測し、その違いについて考察を行った。

2. 実験

試料はシリカ粒子[粒子径 0.1 μm 、シーホスターKE-P10(日本触媒)]と水および分散剤としてスチレンアクリル樹脂を、自転公転ミキサーを用いて 2000 rpm で3分間混合して調製したシリカ分散体を用いた。シリカ粒子の濃度は 33 vol%、分散剤の濃度はシリカ粒子に対して 0, 1, 5 wt%となるように調製した。

透過 USAXS 測定を SPring-8、BL03XU、第2ハッチで行った。測定条件は、X線波長 0.1 nm、試料-検出器間距離約 7.9 m、検出器は PILATUS 1M を用い、アッテネータは無し(Air)で露光時間は 30 秒で測定した。測定は剪断流動ステージ(リンカム製 CSS-450)を、顕微鏡観察用の石英ガラス窓部に X線ビームが透過するよう縦置きにして行った。測定温度は室温で行った。剪断印加については、剪断を印加しない状態からステップ状に 1, 100 s^{-1} と変化させた。解析においては、標準物質としてビームラインで準備されたコラーゲンを用いてビーム中心及びカメラ長の算出を行った。

3. 結果と考察

Figure 1 に分散剤を添加していないシリカ粒子分散体の USAXS プロファイルから得られた構造因子を示す。剪断速度を変化させることに伴うピーク位置の変化に着目すると、剪断速度を上昇させるとピーク位置が高角側にシフトする様子が観測された。剪断を印加していない時には独立状態であった粒子が、剪断を印加することで粒子間距離が小さくなっていき、集合体を形成したため

あると推測される。次に、Figure 2(a)に分散剤をシリカ粒子に対して 1 wt%加えた分散体の USAXS プロファイルから得られた構造因子を、Figure 2(b)に分散剤をシリカ粒子に対して 5 wt%加えた分散体の USAXS プロファイルから得られた構造因子を示す。分散剤添加量 1 wt%では、分散剤を添加していない系と同じく、剪断速度を変化させるとピーク位置が高角側にシフトしていく様子が観測された。しかし、分散剤添加量 5 wt%では、剪断速度変化によるピーク位置のシフトは小さくなり、 1 s^{-1} と 100 s^{-1} で比較するとピーク位置がシフトしていない。このように分散剤の添加量の違いにより、剪断速度変化によるピーク位置のシフトすなわち粒子間距離の変化に違いが見られた。

分散剤を添加していない又は少ない場合には、粒子間にスペースがあり、流動とともに粒子間距離が変化した。分散剤の添加量が多い場合には、流動はするものの、分散剤の存在により粒子間距離が大きく変化するほど動く余地がなかったと推察される。今後はこのような挙動と分散性との関係性を詳細に評価していく。

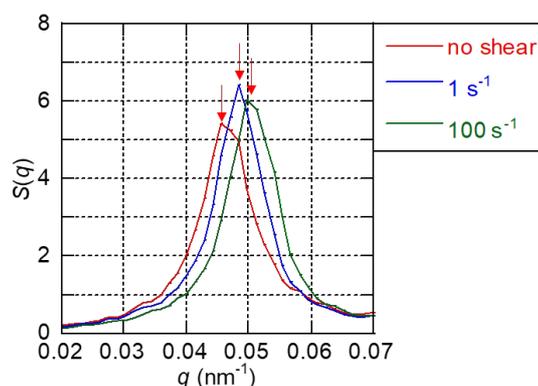


Figure 1. Structure factor profiles of 33 vol% silica water dispersion under shear. Red: no shear, blue: 1 s^{-1} , green: 100 s^{-1} .

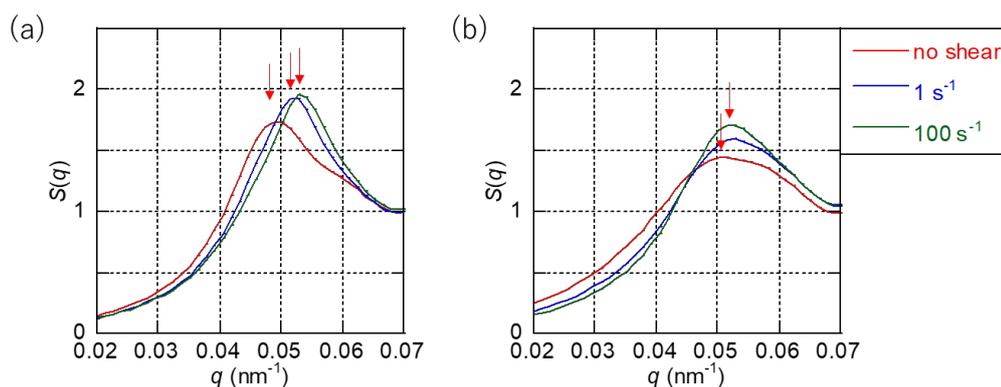


Figure 2. Structure factor profiles of (a) 33 vol% silica water dispersion with 1 wt% dispersant, (b) 33 vol% silica water dispersion with 5 wt% dispersant. Red: no shear, blue: 1 s^{-1} , green: 100 s^{-1} .

【参考文献】

- 1) 荒井達彦, 田村雄児, 小池淳一郎, 檜垣勇次, 高原淳, 2016年度FSBL成果報告書集, 65-66.

曇点近傍における温度応答性高分子溶液の不均一性

九大院統合新領域¹・九大院工²・DIC（株）³・国立成功大⁴
春藤淳臣¹・古後拓朗²・小池淳一郎³・Chi Wang⁴・田中敬二^{1,2}

1. 緒言

ポリ (*N*-イソプロピルアクリルアミド) (PNIPAM) に代表される温度応答性高分子の水溶液は、ある温度 (曇点、 T_{cp}) 以上に加熱すると相分離し、白濁する。 T_{cp} は下限臨界共溶 (LCST) 温度と同義で使用される場合も多い。しかしながら、上述の現象は側鎖の脱水和による高分子鎖のコイル-グロビュール転移を伴っており、一般的な相分離現象とはその機構が異なる。そのため、相分離現象を正確に理解するためには、濃度揺らぎの時空間発展という観点から、曇点近傍における構造・物性の解析も必要である。そこで本研究では、(超) 小角 X 線散乱 (USAXS、SAXS) および粒子追跡法¹⁾に基づき、曇点近傍における PNIPAM 水溶液の様々な空間スケールにおける構造と物性を評価・理解することを目的とした。

2. 実験

数平均分子量および分子量分布指標がそれぞれ 193k および 2.2 である PNIPAM を用いて、10 wt% の水溶液を調製した。水溶液の T_{cp} は、He-Ne レーザー光 (波長: 633 nm) に対する透過率の温度依存性に基づき評価した。水溶液の温度は熱電対を用いて小数点以下 1 桁まで計測した。昇温過程において透過率が減少し始める温度 (T_{cp}') を様々な昇温速度 (ν) で求め、 $\nu = 0$ に外挿した T_{cp}' を T_{cp} と定義した。10 wt% の PNIPAM 水溶液は石英製ガラスキャピラリーに入れて測定試料とし、測定前に 294 K および 302 K にて 3 時間静置した。USAXS および 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

10 wt% の PNIPAM 水溶液の T_{cp} は 304 K であった。Figure 1 は、294 K および 302 K にて 3 時間静置した PNIPAM 水溶液の外観を示した写真である。 T_{cp} 近傍の 302 K にて静置した場合、294 K では観測されなかった流動性の低下が観測された。Figure 2 は、294 K および 302 K にて 3 時間静置した PNIPAM 水溶液の散乱プロ

ファイルである。図中における 302 K の場合の実験値は、USAXS と SAXS 測定で得られたプロファイルを重ね合わせている。302 K にて静置した水溶液における散乱強度 $I(q)$ は、294 K の場合に比べて大きかった。これは、302 K にて静置すると、構造体とその周囲媒体の電子密度の差が大きくなったことに対応している。また、散乱ベクトル (q) が 0.03 nm^{-1} 以下の領域において、 q の減少に伴う $I(q)$ の増大が確認された。そこで、次式でプロファイルのフィッティングを行った²⁾。

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

ここで、 ξ は相構造を仮定した場合の相関長、 $I(0)_{DB}$ は $q = 0$ における $I(q)$ 、 d_s は界面のフラクタル次元、 A は比例定数である。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り、 ξ 値は 4.1 nm であった。

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。294 K および 302 K にて静置した PNIPAM 水溶液中における PS 粒子の熱運動に基づき平均二乗変位 ($\langle \Delta r^2(t) \rangle$) を算出した。Figure 3 は所定の時間間隔 (40 ms) における $\langle \Delta r^2(t) \rangle$ の度数分布である。 $\langle \Delta r^2(t) \rangle$ は異なる 20 点の測定場所で得られた平均値 $\langle \Delta r^2(t) \rangle_{ave}$ によって規格化しており、系が不均一な場合、非ガウス型の度数分布が得られる。294 K で静置した試料の度数分布はガウス分布に従っていた。一方、302 K で静置した場合、 $d = 120 \text{ nm}$, 200 nm においてガウス型の分布が観測されたが、 $d = 50 \text{ nm}$ において、度数分布はガウス分布から逸脱した。したがって、曇点近傍の温度にて静置した PNIPAM 水溶液の物性は、 50 nm 程度以下の空間スケールにおいて不均一であると言える。以上のように、SAXS 測定と粒子追跡法を用いて、様々な空間スケールにおける構造の議論が可能であった。

【参考文献】

- 1) D. P. Penalzoza, K. Hori, A. Shundo, K. Tanaka, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **14**, 5247 (2012).
- 2) K. Nishi, T. Hiroi, K. Hashimoto, K. Fujii, Y.-S. Han, T.-H. Kim, Y. Katsumoto, M. Shibayama, *Macromolecules*, **46**, 6225 (2013).

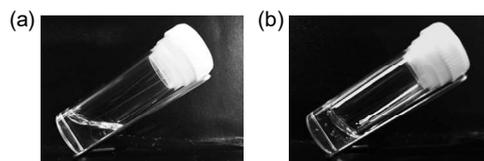


Figure 1. Photographic images showing the fluidity of PNIPAM solutions, which were aged at (a) 294 K and (b) 302 K for 3 hours.

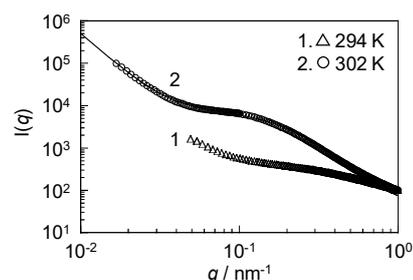


Figure 2. Scattering profiles of PNIPAM solution, which were aged at 294 K and 302 K for 3 hours. Open symbols and solid lines denote experimental data and fitting curves, respectively.

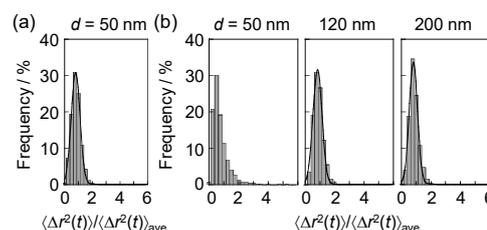


Figure 3. Probability distributions of normalized $\langle \Delta r^2(t) \rangle$ for PS particles in PNIPAM solutions, which were aged at (a) 294 K and (b) 302 K for 3 hours.

2019年度 連合体メンバー 成果発表一覧

担当者	所属	題名	添付資料	SPRING-8 成果登録 No.	発表形式	発表先	発表日	課題ナンバー	著者名
高橋 倫太郎	北九州市立大学	Observing the Kinetic Pathway of Nanotube Formation from Bolaamphiphiles by Time-Resolved Small-Angle X-ray Scattering	なし	38369	原著論文/博士論文/査読付プロシーディングス	The Journal of Physical Chemistry B 巻 123 号 19 発行年 2019 頁 4340-4345	2019	2018A7231 2017B1354 2017B7282 2018B1370 2018B7283	Takahashi Rintaro Kawauchi Hiroki Kameta Naohiro Lee Ji Ha Fujii Shota Shimizu Toshimi Sakurai Kazuo
Gan Hongyi	東京大学	Crystal Structures and Crystalline Elastic Modulus of Paraxylon Esters	なし	38867	原著論文/博士論文/査読付プロシーディングス	Polymer 巻 172 号 20 発行年 2019 頁 7-12	2019	2017A7232 2017B7281 2018A7232	Gan Hongyi Kabe Tazuo Mita Kazuki Hikima Takasaki Takata Masaki Iwata Tadahisa
内田 公典	三井化学(株)	Lamellar Orientation in Isotactic Polypropylene Thin Films: a Complement Study via Grazing Incidence X-ray Diffraction and Surface/Cross-Sectional Imaging	なし	37492	原著論文/博士論文/査読付プロシーディングス	Polymer Journal 巻 51 号 2 発行年 2019 頁 183-188	2019	2013A7218 2013B7266 2015A7216 2015B7267 2016A7217 2017B7267	Uchida Kiminori Mita Kazuki Higaki Yuji Kojio Ken Takahara Atsushi
和泉 篤	住友ベークライト(株)	Network Structure Evolution of a Hexamethylenetetramine-Cured Phenolic Resin	なし	37611	原著論文/博士論文/査読付プロシーディングス	Polymer Journal 巻 51 号 2 発行年 2019 頁 155-160	2019	2017A7209 2017B7261	Izumi Atsushi Shudo Yasuyuki Shibayama Mitsuhiko
河内 博基	北九州市立大学	Encapsulation of Albumin in Organic Nanotube Channel: Structural Investigation by Small-Angle X-ray Scattering	なし	37826	原著論文/博士論文/査読付プロシーディングス	ACS Applied Bio Materials 巻 2 号 4 発行年 2019 頁 1652-1659	2019	2018B1370 2017B1354 2017B7282	Kawauchi Hiroki Takahashi Rintaro Kameta Naohiro Fujii Shota Lee Ji Ha Shimizu Toshimi Sakurai Kazuo
福永 雄大	三重大学 (クラレグループ)	Dispersion State of Carbon Black in Polystyrene Produced with Different Dispersion Media and its Effects on Composite Rheological Properties	なし	38130	原著論文/博士論文/査読付プロシーディングス	Polymer Journal 巻 51 号 2 発行年 2019 頁 275-281	2019	2016A7206 2016B7256 2017A7205 2017B7257	Fukunaga Yudai Fujii Yoshitsugu Inada Seisuke Tomura Yoshihiro Asada Mitsunori Nato Masanobu Torikai Naoya
高澤 隼	信州大学 (東レグループ)	Effects of Dimensions and Regularity on the Mechanical Properties of the Smectic Phase Formed during Orientation-Induced Crystallization of Poly(ethylene terephthalate)	なし	37495	原著論文/博士論文/査読付プロシーディングス	Polymer 巻 164 号 発行年 2019 頁 163-173	2019	2017A7212 2015B7263	Tomisawa Ren Onaga Shun Ikaga Toshifumi Kim Kyounghou Ohkoshi Yutaka Okada Kazuyuki Masunaga Hiroyasu Kanaya Toshiji Katsuma Hiroo Funatsu Yoshitsugu
岸本 瑞樹	三井化学(株)	A Study on the Isothermal Crystallization of Poly(3-methylbutene-1)	なし	37858	原著論文/博士論文/査読付プロシーディングス	Polymer Journal 巻 51 号 発行年 2019 頁 173-182	2019	2013B7266 2014A7217 2014B7266 2015B7267 2016A7217 2016B7266 2017A7215	Kishimoto Mizuki Mita Kazuki Jang Junhyeok Takahashi Nobuaki Ogawa Hiroki Nishida Keiji Kanaya Toshiji Takenaka Mikihito
篠原 佑也	東京大学 (住友ゴムグループ)	Microscopic Structural Response of Nanoparticles in Styrene-Butadiene Rubber under Cyclic Uniaxial Elongation	なし	37078	原著論文/博士論文/査読付プロシーディングス	Polymer Journal 巻 51 号 2 発行年 2019 頁 161-171	2019	2014B1069 2014A1287 2014A7209 2014B1490 2014B7259 2015A1625 2015A7209 2015B1425 2015B7259 2016A1368 2016A7209 2016B1512 2016B7259	Shinohara Yuya Kishimoto Hiroyuki Masui Tomomi Hattori Shinya Yamaguchi Naoko Amemiya Yoshiyuki
栗原 英夫	日本ポリケム(株) (三菱ケミカルグループ)	Elongation Induced β - to α -crystalline Transformation and Microvoided Formation in Isotactic Polypropylene as Revealed by Time-Resolved WAXS/SAXS	なし	37720	原著論文/博士論文/査読付プロシーディングス	Polymer Journal 巻 51 号 2 発行年 2019 頁 199-209	2019	2015A7218 2015B7269 2016A7218 2016B7268	Kurhara Hideo Kitade Shinichi Ichino Kazuyuki Akiba Isamu Sakurai Kazuo
中沢 寛光	関西学院大学	Simultaneous Measurements of Structure and Water Permeability in an Isolated Human Skin Stratum Corneum Sheet	なし	37911	原著論文/博士論文/査読付プロシーディングス	Polymers 巻 11 号 5 発行年 2019 頁 829	2019	2015A7203 2015B7253 2016A7203 2016B7253	Nakazawa Hiromitsu Imai Tomohiro Suzuki Mika Akaike Masaki Hatta Ichiro Kato Satoru
申 健	神戸大学 (住友ベークライトグループ)	Fabrication and Characterization of Elastomeric Semiconductive Thiophene Polymers by Peroxide Crosslinking	なし	38128	原著論文/博士論文/査読付プロシーディングス	Polymer Journal 巻 51 号 2 発行年 2019 頁 256-263	2019	2015A7210 2015B7260 2016A7210 2016B7260	Shen Jian Sugimoto Iori Matsumoto Takuya Horike Shohei Koshiba Yasuko Ishida Kenji Mori Atsunori Nisino Takashi
山本 健太郎	九州大学 (三井化学グループ)	Aggregation States of Poly(4-methylpentene-1) at a Solid Interface	なし	38127	原著論文/博士論文/査読付プロシーディングス	Polymer Journal 巻 51 号 2 発行年 2019 頁 256-263	2019	2016A7217	Yamamoto Kentaro Kawaguchi Daisuke Sasahara Kazuki InuTsuka Manabu Yamamoto Satoru Uchida Kiminori Mita Kazuki Ogawa Hiroki Takenaka Mikihito Tanaka Keiji
北村 祐二	(株)ブリヂストン	Role of Strain Rate in the Strain-Induced Crystallization (SIC) of Natural and Synthetic Isoprene Rubber	なし	38126	原著論文/博士論文/査読付プロシーディングス	Polymer Journal 巻 51 号 2 発行年 2019 頁 221-226	2019	2014A7216 2014B7265 2015A7215 2015B7266	Kitamura Yuji Okada Kiyoka Masunaga Hiroyasu Hikosaka Masamichi

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 総ユーザーマシナ 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		13.3%	62.5%	19.7%	4.5%
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		11.3%	67.7%	17.0%	4.0%
2018A	27	合計	416	273 シフト	25 シフト	191 シフト	45 シフト	12 シフト
		企業メンバー	271	2,184 時間	200 時間	1,528 時間	360 時間	96 時間
		学術メンバー	145		9.2%	70.0%	16.5%	4.4%
2018B	26	合計	417	279 シフト	18 シフト	198 シフト	51 シフト	12 シフト
		企業メンバー	287	2,232 時間	144 時間	1,584 時間	408 時間	96 時間
		学術メンバー	130		6.5%	71.0%	18.3%	4.3%
2019A	29	合計	406	275 シフト	27 シフト	204 シフト	32 シフト	12 シフト
		企業メンバー	240	2,200 時間	216 時間	1,632 時間	256 時間	96 時間
		学術メンバー	166		9.9%	74.7%	11.7%	4.4%
2019B	21	合計	239	290 シフト	18 シフト	219 シフト	47 シフト	6 シフト
		企業メンバー	157	2,320 時間	144 時間	1,752 時間	376 時間	48 時間
		学術メンバー	82		6.5%	78.5%	16.8%	2.2%

* 2019B期は、2019年12月3日現在の実績