

Newsletter

Vol.10

TOPICS

BL03XU における小角 X 線散乱測定における装置変更の省力化
(公財) 高輝度光科学研究センター 増永啓康・加部泰三

CONTENTS

ベンベルグ® 紡糸機構の解明
旭化成株式会社 廣澤和、岩間立洋、坂本直紀

放射光 X 線を利用した EPDM ゴムの研究
三井化学株式会社 中西洋平、三田一樹、山本健太郎、市野光太郎
京都大学化学研究所 竹中幹人

延伸に伴うポリプロピレン結晶多型の構造変化
日本ポリケム株式会社 栗原英夫、北出愼一
北九州市立大学 秋葉勇、櫻井和朗



FSBL Newsletter Vol.10をお届けいたします。

2019年10月よりFSBLは第二期を15研究グループで共用開始し、2020年4月から運営体制や事務局も新体制でスタートを切った途端、新型コロナウイルスの感染拡大による緊急事態宣言の発令で、多くの課題がキャンセルとなる前代未聞の事態となりましたが、10月以降は予定通り実験を実施しており、多くの成果が生まれています。

今回は旭化成グループ、三井化学グループ、三菱ケミカルグループの研究成果のご紹介と、2020年度に実施した実験設備のハイスループット化について、BL担当よりご報告いたします。

このハイスループット化により、実験の効率化、安全性の向上、システムの安定化などの性能が大幅にアップし、より質の高い成果の輩出が期待されています。

このようにFSBLより創出される成果、FSBL実験設備の最先端技術について、わかりやすくより多くの皆様にお伝えできれば幸いです。

今こそ、第Ⅱ期発足記念式典を思い出して

FSBL連合体 運営委員長 岩田 忠久

猛威を振るっている新型コロナのせいで、いろいろなことが遠い過去のように思えてきますが、2020年1月7日に、第Ⅱ期発足記念式典と特別シンポジウムを開催しました。皆さん、覚えておられますか？この時はまだ、今のような事態は想像すらできておらず、新たな目標と更なる発展に胸を躍らせておりました。残念ながら2020A期は全く実験を行うことができませんでしたが、2020B期には、少しずつ新たな生活・研究のスタイルで活動を再開できました。これからも決して無理はせず、少しずつでも結構ですので研究の歩みを止めず、社会のため、人類のために役立つ製品・成果を生み出すための努力を続けてください。共に頑張りましょう。

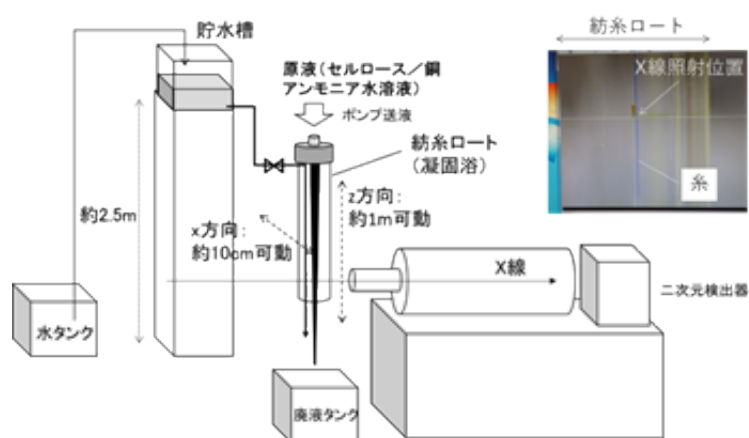


ベンベルグ®紡糸機構の解明

旭化成株式会社 廣澤 和、岩間 立洋、坂本 直紀

ベンベルグ®(一般名:キュプラ)は世界で唯一旭化成が製造している銅アンモニア法再生セルロース繊維で、1931年以来、現在に至るまで主力繊維として生産されています。これまで衣料の裏地としての用途が有名でしたが、近年、柔らかさや吸放湿性、染色性の良さといった特長からインド、パキスタンの民族衣装、あるいは機能性インナーとして利用されています。この繊維は銅アンモニア水溶液に溶解したセルロース溶液(原液)を水中で湿式紡糸することで製造されています。紡口から吐出された後、原液中のアンモニアが水相に移動(拡散)することでセルロースの溶解度が低下し、凝固すると考えられています。しかし、これまで90年近く、紡糸時における構造形成過程を捉えることはできていませんでした。フロンティアソフトマター開発専用ビームライン(FSBL)はアンジュレーターによる強力なX線を用いた小角X線散乱(SAXS)測定が可能だけでなく、ビームライン設計時から企業の製造機を持ち込んでのin situ測定に対応できるよう考慮されています。そこで、我々は試験紡糸機を持ち込んでハッチ内に設置し

するとともに、工場から紡糸原液と紡水(約2トン!!)を持ち込み、ハッチ内で実際に紡糸を行い、その構造形成過程をその場観測することに成功しました¹⁾。ここから得られた知見をプロセス設計に活かしていきたいと考えています。



【参考文献】

- 1) 坂本直紀, 繊維学会誌, 第76巻 第6号, 214 (2020)



Figure 1 FSBLハッチ内での紡糸模式図(上)と実際の様子(下)

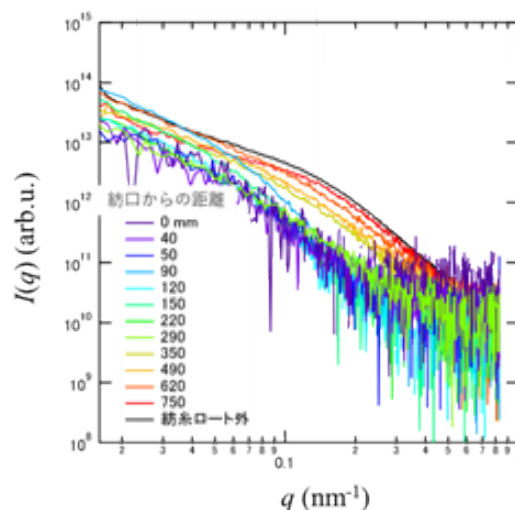


Figure 2 紡口からの距離を変えて測定した糸のSAXSプロフィール

放射光X線を利用したEPDMゴムの研究

三井化学株式会社 中西洋平・三田一樹・山本健太郎・市野光太郎
京都大学 化学研究所 竹中幹人

エチレン-プロピレン-ジエン共重合体 (EPDM) ゴムは主鎖に二重結合がないため、耐熱および対候性に優れるといった特徴を有し、自動車材料をはじめ様々な分野に用いられています。他のゴム材料と同様に補強材としてカーボンブラックが、ゴム分子同士の橋かけ構造 (架橋構造) を形成するための橋かけ剤として硫黄が、橋かけ反応の促進剤として亜鉛化合物が添加されます。これら副資材の分散性の違いは最終的なゴムの機械物性に大きな影響を及ぼすと考えられています。我々はSPring-8の高輝度な放射光X線を用いて混練方法の異なるEPDMゴム中のカーボンブラック、硫黄および亜鉛化合物の分散構造を評価しました。

混練法Ⅰではバンバリミキサーで数分間、混練法Ⅱでは2本ロールで30分間、EPDMと亜鉛化合物、カーボンブラックを混練した後、硫黄を加えて2本ロールで5分間混練しました。他にオイルなどの一般的な副資材も用いました。Figure 1はそれらのプレス成形品の応力-歪み曲線です。混練法Ⅱで得た試料の方が混練法Ⅰで得た試料よりも破断強度および破断伸びが優れることが分かりました。

カーボンブラックがEPDM中に分散している様子をSPring-8 BL03XUの超小角X線散乱法で観察した結果をFigure 2に示します。2つのプロファイルはよく一致しており、カーボンブラックの分散は同等であることが分かりました。さらに、硫黄および亜鉛化合物の分散状態をSPring-8 BL27SUの微小部蛍光X線分析 (μ -XRF) マッピング法で評価しました (Figure 3)。得られた結果を詳細に解析したところ、優れた破断強度や破断伸びが得られた混練法Ⅱの方が、混練法Ⅰよりも硫黄と亜鉛化合物が同じ場所に存在する確率が高いことが分かりました。今後もさらに研究を進め、構造と物性との相関を明らかにし、高機能なEPDMゴムの開発を進めて参ります。

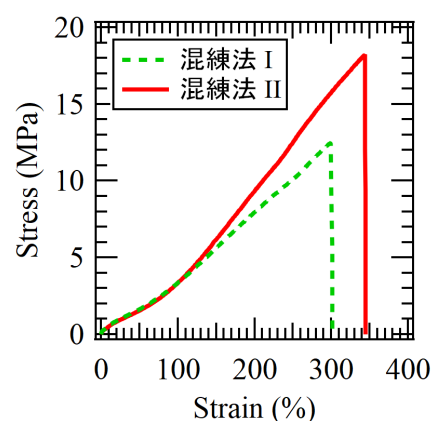


Figure 1. EPDMゴムの応力-歪み曲線

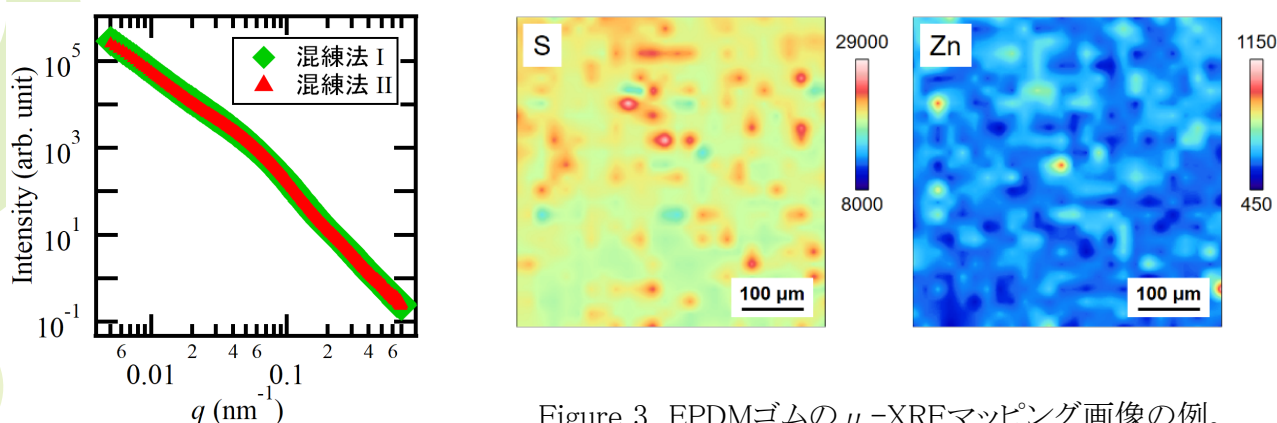


Figure 2. EPDMゴムの超小角X線散乱プロファイル

Figure 3. EPDMゴムの μ -XRFマッピング画像の例。左側は硫黄、右側は亜鉛の空間分布図

延伸に伴うポリプロピレン結晶多型の構造変化

日本ポリケム(株)¹・北九州市立大学² 栗原英夫¹・北出慎一¹・秋葉勇²・櫻井和朗²

ポリプロピレンは結晶性を持つ熱可塑性樹脂であり、その優れた機械的特性や耐薬品性から様々な容器、医療用シリンジや自動車用バンパーなどの各種成形分野で広く用いられています。ポリプロピレンの結晶は α 晶、 β 晶やスメクチック晶といった様々な系が知られていますが、一般的には最も安定で剛性に優れる α 晶を用いた材料設計が行われています。しかし最近では β 晶の衝撃強さ、靱性高さやボイド形成のし易さを活かしたり、スメクチック晶の成形性の良さと透明性を利用したりする材料設計も進んでいます。

β 晶は延伸に伴う力学的要因により α 晶に転移しますが、温度等の延伸条件は材料の結晶構造、つまり最終製品の力学物性に影響を与えます。そこで私たちはSPring-8のBL03XU第2ハッチを利用し様々な条件における延伸時の時分割広角X線回折(WAXD)、小角X線散乱(SAXS)測定をする事で結晶構造がどのように変化するか検討しました。

Figure 1に β 晶シートにおける115°C、200%延伸時の応力-ひずみ曲線と、その際に測定したWAXD、SAXS像を示します。Figure 1のWAXD像より β 晶は延伸に伴い α 晶へ転移する過程が明らかになりました。また、延伸に伴いSAXS像の中心に大きな散乱が現れ、ボイドが発生している事が分かります。条件を種々変更してこのような検討を行い、その結果はポリプロピレンシートを熱成形して製造する飲料カップなどの、寸法安定性と熱収縮性の向上につながりました。

また、スメクチック晶においても一度スメクチック晶を作製してから α 晶に熱転移させたシートを延伸する事で、 α 晶を延伸した際とは異なる結晶構造を持つ材料を作製し、透明性が必要な用途への適用を検討しています。

今後も私たち日本ポリケムはFSBLを最大限に活用し、新規機能性ポリプロピレンの開発を行っていきたいと考えています。

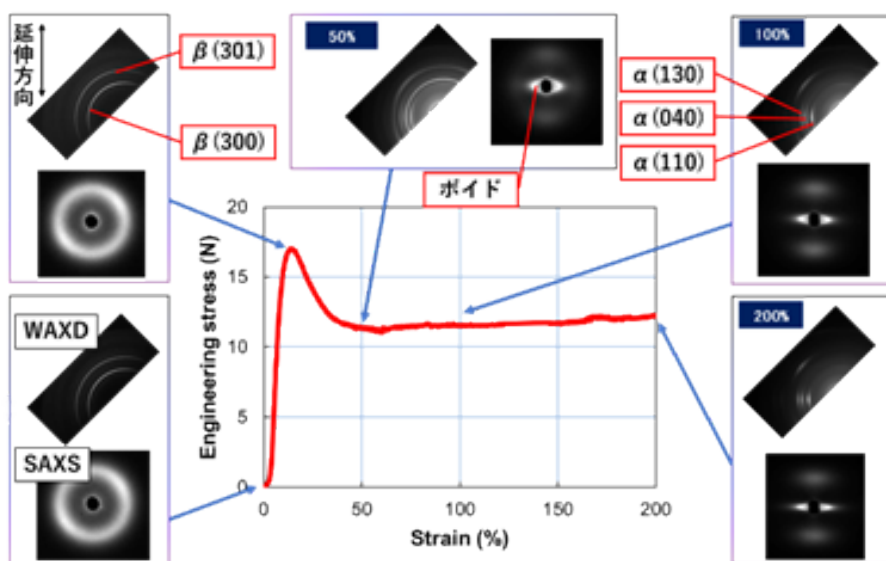


Figure 1. β 晶フィルム延伸時における結晶構造変化。

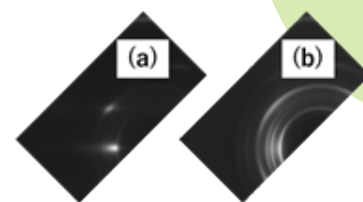


Figure 2. 延伸後のWAXD像。
(a) α 晶フィルム、(b)スメクチック晶熱転移フィルム。

BL03XUにおける小角X線散乱測定における装置変更の省力化

高輝度光科学研究センター 増永啓康・加部泰三

BL03XUでは小角X線散乱法を基本とし、カメラ距離0.25m～4mまでの様々なカメラ距離（試料と検出器との距離）におけるX線散乱測定、カメラ距離8mの超小角X線散乱測定、マイクロビームX線散乱測定、微小角斜入射X線散乱測定、X線光子相関分光法など、様々な測定を行うことができます。しかしながらそれらの測定を行うための実験装置の変更には数時間から1日弱の時間を有していました。なかでもカメラ距離を0.25 m～4 mまでの範囲で変更する散乱測定は最も多く、1日の実験の中で数回カメラ距離変更をすることもあります。昨年度までは検出器位置を固定し、試料位置を上下流に移動させることで、カメラ距離の変更を達成していました。しかしながら、試料回りには寄生散乱除去のためのピンホール、試料観測用の顕微鏡、試料用XZステージ、広角X線散乱測定用検出器、実験者が持ち込む様々な装置など、多くの機器が存在します。そのためカメラ距離変更及びそれに伴う光学系調整に多くの時間を要していました。そこで、試料位置を固定し検出器を上下流に移動させることで、カメラ距離変更の自動化・省力化を達成しました。

今年度からユーザーはセットアップ変更の際に寄生散乱除去のための光学系調整の必要なく、カメラ距離4mから0.4mの範囲であれば、数回のボタン操作により距離変更を完了させることが可能となっています。試料用架台には寄生散乱除去のためのScatter less Slitが設置され窒化シリコン窓により真空とHeパイプとが切り離されます。Figure 1にその模式図を示します。試料部分に設置する装置サイズに応じてHeパイプを伸縮させることにより、数cmから数十cmの装置をSlit調整の必要なく利用することが可能となります。また、カメラ距離変更は完全に自動化されており、PCソフトの所定のカメラ距離を選択し実行ボタンを押すことで、真空リーク、真空パイプの長さ変更、検出器移動、真空引きまでが自動で実施されます。これによりBL担当者による作業で1時間程度有していたカメラ距離変更が、一般ユーザー作業でも可能になり、作業時間も10分程度で完了します。今後、他の測定装置への変更についても省力化を達成し、より使いやすいBL装置の完成を目指します。

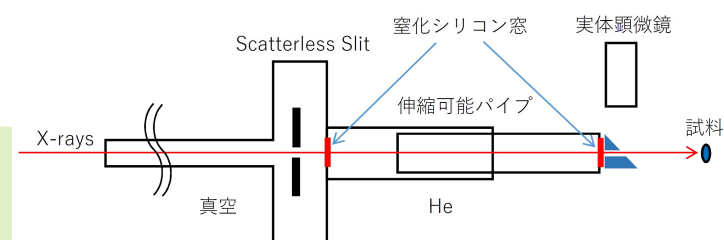
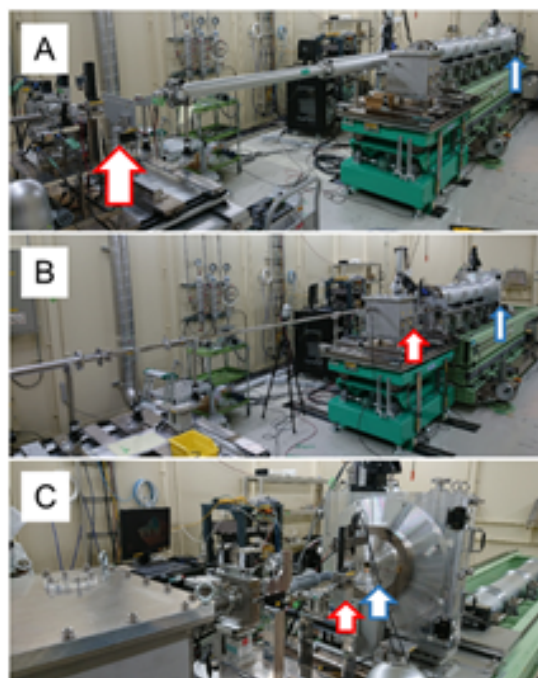


Figure 1. 試料上流部分の装置模式図

Figure 2. ハイスループット化後の第二ハッチ新レイアウト。
(A)USAXSレイアウト(8m)、(B)SAXSレイアウト(2m)、
(C)WAXDレイアウト(0.4m)。赤矢印はサンプル位置、青矢印はビームストップチャンバー位置を意味する。検出器はビームストップチャンバー直下に位置する。



受賞等一覧

日付	賞など	受賞者	所属	内容
2017.4.20	科学技術分野の文部科学大臣表彰	住友ゴムグループ	住友ゴム工業株式会社、東京大学	SPring-8/J-PARC/京の連携と先進タイヤ開発
2017.5.18	日本レオロジー学会 技術賞	小椎尾 謙	九州大学	立体異性体構造を制御した脂環式ジイソシアナートを用いた高弾性・高耐久性ポリウレタンの開発
2017.5.29	第66回高分子学会年次大会 優秀ポスター賞	辻岡 宏太	京都大学 (日東電工グループ)	テンター領域斜入射 X線散乱法によるポリスチレン-ヘポリ(2-ビニルピリジン)薄膜の深さ方向構造観察
2017.5.30	平成28年度高分子学会賞	陣内 浩司	東北大学 (ブリヂストングループ)	高分子多成分系界面の3次元形態観察およびダイナミクスの解明
2017.6	平成29年度(第39回)日本接着学会奨励賞	織田ゆかり	九州大学	界面設計に基づく高分子への生体付着制御
2017.6.7	第38回繊維学会 功績賞	高原 淳	九州大学	繊維・高分子材料の表面構造・物性に関する研究と繊維学会への貢献
2017.7.13	第46回信頼性・安全性シンポジウム 奨励論文賞	岡本 泰志	株式会社デンソー	架橋構造解析による熱硬化性樹脂の高信頼性硬化研究
2017.9.20	第66回高分子討論会優秀ポスター賞	栗林純平	東京工業大学 (昭和電工グループ)	130nm周期のラメラ状相分離構造を形成する非晶-液晶-非晶三元ブロック共重合体
2017.11.20	2017年日経地球環境技術賞(第27回)最優秀賞 受賞	住友ゴム工業株式会社	住友ゴム工業株式会社	先端構造解析とシミュレーション研究から生まれた最高グレード低燃費タイヤ
2018.5	平成29年度高分子研究奨励賞	織田ゆかり	九州大学	高分子界面改質剤の精密合成と機能化展開
2018.5	平成29年度高分子科学功績賞	高原 淳	九州大学	ソフトマテリアル表面・界面の構造と物性に関する研究
2018.5.30	第30回日本ゴム協会賞	小椎尾 謙	九州大学	新規な高弾性脂環式ポリウレタンエラストマーの開発
2018.6	繊維学会学会賞	松野寿生	九州大学	高分子次元制御に基づくバイオスキャホールド設計に関する新概念
2018.6.14	繊維学会奨励賞	加部 泰三	JASRI	微生物産生ポリエステルを用いた高強度繊維およびフィルム作製と放射光X線による高強度化機構解明
2018.6.14	繊維学会功績賞	金谷利治	高エネルギー加速器研究機構	高分子繊維材料の構造研究と繊維学会活動への貢献
2018.6	日本接着学会 学会賞	田中敬二	九州大学(DICグループ)	接着界面の分子描像に関する研究
2018.9	Fellow of the American Physical Society	田中敬二	九州大学(DICグループ)	For developing innovative methods that significantly enhance our understanding of the conformation, structure and relaxations of polymers confined to thin films and their interfaces with solid substrates, liquids, and other environments
2018.9.6	2018年度色材研究発表会 優秀ポスター賞	荒井 達彦	DIC(株)	剪断流動下でのUSAXSによる粒子分散体の構造解析
2019.3.1	18-3エコマテリアル研究会 学生優秀ポスター賞	甘弘毅	東京大学	beta-1,3-グルカンエステル誘導体の結晶弾性率
2019.5.30	2018年度 高分子学会賞	岩田 忠久	東京大学	高性能バイオマスプラスチックの構造制御とその応用
2019.6.23	第68回高分子学会年次大会 学生優秀ポスター賞	川村 祐貴	東京大学	微生物産生ポリエステルを用いた伸縮性フィルムの作製と大型放射光を用いた構造解析
2020.9.9	高分子学会 広報委員会バブリシティ賞	大村 拓	東京大学	新規溶解紡糸法による高強度かつ伸縮性を有する[(R)-3-ビドロキシブチレート-co-4ヒドロキシブチレート]繊維の開発と物性および高次構造解析
2020.10.8	分子討論会 優秀ポスター賞	込山 活哉	東京大学	伸縮性を有したP(3HB-co-3HV)繊維の作製とその構造解析

▼ SPring-8 リング棟とSACLA
中央管理棟 屋上より撮影



▲ SPring-8 放射光普及棟前の紅葉