

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/









Advanced Softmaterial BL Consortium



成果報告書(2012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 住友ベークライト株式会社 竹田敏郎



フロンティアソフトマター開発専用ビームライン産学連合体(FSBL)は2010年2月にビー ムラインが竣工してほぼ4年が経過し、これまで各企業グループにおかれましては数多く の研究成果を挙げられていることと存じます。これも一重に理研並びにJASRIの関係者の 皆様方のご支援と学術の先生方のご指導並びに参加企業グループの皆様ご自身の努力の賜 物と拝察いたします。この場をお借りしまして関係の皆様方に心より御礼申し上げます。

さてここに2012年版の成果報告書を発刊する事が出来ました。3月に予定されている中 間評価に対してはこれまでの成果も合わせてまとめて報告させていただく予定です。内容 の中心は学術の先生方と企業グループの連携によって生み出された成果、いわゆる産学連 携の成果であります。更にデンソーグループ、旭化成グループ、住友ベークライトグルー プで取り組んでいる熱硬化研究分科会の活動成果についても熱硬化性樹脂のゲル化・硬化 過程の現象解析を共同で議論、解析している内容も付け加えさせていただきます。これは 企業間連携と呼んでも良いかもしれません。また学術の先生方から大学、企業の新人、若 手を対象に散乱解析の基礎をワークショップで講義いただいたり、GI研究会などの勉強 の機会をもうけていただくなどの人材育成の活動についても成果をアピールできればと考 えています。更に学術メンバーが主体となって産学連携・将来高度化委員会においても測 定装置技術の高度化や解析技術の高度化に向けた議論が活発になされていますのでFSBL の将来構想として中間評価に盛り込められたらと思います。『産学連携』『企業間連携』『人 材育成』『将来構想』の4つのキーワードで中間評価に臨む所存です。今後とも皆様方のご 指導、ご鞭撻のほどよろしくお願い申し上げます。



2013.1.9 第2回FSBL研究発表会



2013.9.17 第5回FSBL研究連絡協議会ワークショップ

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 2012年度成果報告書

成果報告書 (2012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
住友ベークライト株式会社 竹田 敏郎
加化成グループ
● その堤SAXS/WAXS/応力測定による一軸延伸過程における
関西学院大学グループ
●ヒト皮膚角層の構造と溶液吸収性の温度依存性解析
● SAXS/WAXD同時測定とケモメトリックス法を用いた分子内水素結合を有する
生分解性ポリマーの結晶構造形成過程の追跡
● 薄膜中のポリ乳酸ステレオコンプレックスの形成・消失過程の観察
キヤノングループ
●屈曲型-コレステリック液晶2成分混合系のナノ相分離構造評価
クラレグループ
● 高分子吸着フュームドシリカの高分子マトリックス中での分散・凝集状態
●両親媒性高分子薄膜PEO-b-PBOの秩序構造形成過程の解析
● ポリビニルアルコール繊維の延伸過程の高次構造解析
 Poly nonamethyleneterephthalamideの等温結晶化過程における 方が構造発展過程の観察 17
同八隅迫先展迥性の観奈
□111 电 1 / 1 / 1 / 1 / 1 / 1 / 1 / 1 / 1
(二) (1) (1) (1) (1) (1) (1) (1) (1) (1) (1
▲ 三公子 ブル ク ● 三公子 蒲晴の 涂本・ 乾燥 過程 に おける 構造 形成の その 堤 測定
●マイクロビームX線散乱法によるポリプロピレン射出成形品ならびに
フィルムの延伸挙動のその場観察
● 高分子の等温結晶化過程における構造発展過程追跡への
広角小角X線散乱・透過赤外スペクトル同時測定系の応用25
住友ゴムグループ
●動的変形下における時間分割2D-SAXS測定
住友ベークライトグループ
● すれすれ入射X線散乱によるナノフィラー複合化膜の高次構造解析
●フェノール樹脂の架橋ネットワーク構造不均一性の解析
デンソーグループ
● 微細構造を有する (P3HT/PCBM) ハイブリッド薄膜の精密構造評価
●自動車用樹脂材料の構造解析と物性発現機構の解明─エポキシ樹脂の架橋構造解析─35
● 新規結晶性-非晶性-結晶性トリノロック共里台体エフストマーノイルムの个均一構造3/
 ●マイクロビームの局分す構造解析への応用 ● 京クスフィルノの狂体) ● 京クスフィルノの狂体) ● 京クスフィルノの狂体) ● 京クスフィルノの狂体) ● 京クスフィルノの狂() ● 京クスクィルノの狂() ● 京和() ● 京和() ● 京クスクィル() ● 京和() ● 京和()
■ 向分丁ノイルムの延伸回住で構造形成の単接観測
▼ 妲淂 リノ┐ ソノノ゙円 ス 舔 則 乩 測 足 わ よ ∪゙ I ヒⅣI 眖 奈

東レグループ
●延伸ロールを用いた一軸延Poly(ethylene terephthalate)フィルムの
横延伸過程の構造変化45
日東電エグループ
● 溶媒蒸発に伴うブロックコポリマーの塗膜形成過程の解明
●表面粘着性評価を目指したアクリル系ブロック共重合体のミクロ相分離構造の配向制御…49
ブリヂストングループ
●高分子融液伸長結晶化におけるナノ配向結晶生成の滑り拡散依存性
三井化学グループ
● 超小角・小角・広角X線散乱測定によるポリ4メチルペンテン1の不均一構造に関する研究…53
三菱化学グループ
●長鎖分岐ポリプロピレンのステップ剪断後の結晶化挙動55
●ボイドの生成を伴う、高速度大変形下でのポリオレフィンフィルムの
時分割SAXS/WAXD測定57
● 有機薄膜太陽電池の活性層のナノ構造解析59
三菱レイヨングループ
●X線マイクロビームを用いた炭素繊維の単繊維の張力下における構造変化61
●高分子繊維の成形加工における構造変化の解析63
●エンジニアリングプラスチックアロイの溶融せん断下における相分離挙動解析65
 ● 炭素繊維の軸方向構造分布の解析
横浜ゴムグループ
●ポリマーコンポジットの作製条件で変化するフィラー分散構造の研究69
帝人グループ
● SAXS/WAXDによるポリマー成型過程の高次構造評価
●ポリアクリロニトリル繊維の熱処理過程におけるSAXS/WAXDその場解析
● 超臨界二酸化炭素によるブロックコポリマーのエッグカートン形成
DICグループ
●オフセットインキ中の顔料凝集性評価とせん断流動下の動的SAXS測定のトライアル77
●微小角入射小角・広角X線散乱測定を利用した液晶性トリブロック共重合体薄膜の
構造解析
● 電界紡糸ポリブチレンテレフタレート繊維の伸長誘起結晶構造変化81
◆キラル高分子薄膜の構造解析
資料
2010 ~ 2013年度 連合体メンバー 成果発表一覧

2010	2010			 	يحو	00
受賞等	一覧					
FSBL通	重合体	実験(の実績	 	 	 102

2012A7201、2012B7251

BL03XU

その場SAXS/WAXS/応力測定による 一軸延伸過程における液晶エポキシ構造変化の追跡

旭化成イーマテリアルズ(株)¹・関西大学²・旭化成(株)³ 山本久尚^{1,2}・藤田明²・原田美由紀²・越智光一²・坂本直紀³・山崎輝昌³

1. 緒言

骨格中にメソゲン基を有し、硬化後に液晶構造を形成する液晶性エポキシ樹脂は、優れた力学的特性を示すことが知られている¹⁾。しかし、こうした液晶構造がどのように力学物性に寄与しているかについてはほとんど研究がなされていない。そこで、スメクチック液晶相を形成する液晶エポキシ硬化物に対して一軸延伸を行い、その変化をその場SAXS/WAXS/応力測定により追跡した。

2. 実験

 [試料]エポキシ樹脂として、従来から知られていた DGEDHMS²⁾に加えて新たに開発した低融点液晶エポキシ樹脂 (DGE (C2-MS-C2))³⁾を用いた。 で他剤にはジアミノジフェニルエタン(DDE)を用いた。それぞれの構造をFigure 1に示す。 DGE (C2-MS-C2)ではメチルス チルベン骨格(メソゲン基)の両端にスペーサー(-CH₂-CH₂-O-) を導入することで、融点が50 ℃以上低下している。なお、ど

Table 1. Curing condition of DGEDHMS/DDE and DGE(C2-MS-C2)/DDE systems.

Curing System	Curing Condition	Structure
DGEDHMS	110°C 2.5h + 160°C 0.5h	LC
/DDE	160°C 3.0h	isotropic
DGE(C2-MS-C2)	90°C 3.5h + 170°C 20min	LC
/DDE	170°C 1.5h	isotropic

DGEDHMS (m.p. = 128°C)





Figure 1. Chemical structures of epoxy resin.

ちらの系についても硬化条件により液晶相、等方相を形成した硬化物を得ることができた。 各硬化条件をTable 1 に示す。

[その場SAXS/WAXS/応力測定]測定はSPring-8 BL03XU 第二ハッチにて行った。入射X 線波長は0.06 nm、検出器はII+CCD/FPD(SAXS/WAXS)、カメラ長は678 mm/72.6 mmとし た。延伸にはアイランド工業製X線散乱測定用一軸延伸機を用い、ひずみ速度は0.01 [s⁻¹]、 温度は室温とした。延伸開始後、1.35秒サイクルでSAXS/WAXS測定(露光:1秒)を実施した。

3. 結果と考察

Figure 2に室温におけるDGEDHMS/DDE、DGE (C2-MS-C2) /DDEの等方相、液晶相硬 化物のSSカーブを示す。いずれも*T*gは100℃以上であり、*T*g以下での伸長挙動を観察し ている。DGE (C2-MS-C2)系では伸度が30~ 60%と熱硬化性樹脂としては非常に高く、大 きな破壊エネルギーを持つことがわかる。ま た、どちらの系も等方相に比べ、液晶相硬化 物のほうが高伸度となっており、液晶構造が 力学特性に影響していることが示唆される。

Figure 3 にDGE (C2-MS-C2) /DDE (液晶 相)のその場SAXS/WAXS/応力測定結果を示 す。SAXSパターンにはスメクチック構造に 由来する鋭いピーク、WAXSパターンには主 にメソゲン基の配列に由来するピークが観測 されている。WAXSでは伸長に伴い延伸と垂 直方向にピークが配向しており、メソゲン基 が延伸方向に配向している様子が分かる。一 方、延伸、及び延伸と垂直方向における扇 状平均SAXSプロフィールから求めたブラッ グスペーシングとピーク面積の変化をFigure 4に示す。スメクチック層間隔が延伸方向に 0.1 nm程度広がる一方、垂直方向には0.2 nm 程度減少している。メソゲン基両端のスペー サー部分の変形により、剛直なメソゲン基の 配列に応力が集中するのを抑制することで高 伸度までの伸長を可能にしているのかもしれ ない。尚、ひずみ30%以上で延伸と垂直方向 のピーク面積が急減しているが、これはこの 方向に働く圧縮応力にスメクチック構造が耐 えられず、破壊される過程を観測していると 考えられる。

- M. Harada, Y. Watanabe, Y. Tanaka, M. Ochi, J. Polym. Sci. Part B; Polym. Phys, 44, 2486 (2006).
- C. Ortiz, R. Kim, E. Rodighiero, C. K. Ober,
 E. J. Kramer, *Macromolecules*, **31**, 4074 (1998).
- H. Yamamoto, A. Fujita, M. harada, M.Ochi, Mol. Crys. Liq. Cryst, in press.



Figure 2. SS curves of DGEDHMS and DGE(C2-MS-C2)/DDE systems



Figure 3. Changes of stress and SAXS / WAXS patterns during elongation process for DGE(C2-MS-C2)/DDE with liquid crystalline phase



Figure 4. Changes of (a) Bragg spacing and (b) peak area obtained from SAXS profiles parallel and perpendicular to the elongation directions for DGE(C2-MS-C2)/DDE with liquid crystalline phase

2012A7203、2012B7253

BL03XU

ヒト皮膚角層の構造と溶液吸収性の温度依存性解析

関西学院大学中沢寛光・今井友裕・加藤知

1. 緒言

人体最大の臓器である皮膚は、生体の最外層を覆い、そこでバリア機能を発揮する¹⁾。 皮膚は形態学的に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厚さわず か10µm程度の角層の領域が、このバリア機能の中心的役割を担っていると考えられてい る¹⁾。角層は主に角質細胞とその周りを取り囲む細胞間脂質から構成されており、この細 胞間脂質は板状の角質細胞に対して垂直に配列し、さらにそれらが積層して細胞の面と水 平なラメラ構造を形成している(Figure 1)²⁾。角層内において、これらの構造体が高密度 化(高秩序化)された状態で存在することで、高いバリア性を発揮していると考えられてい る(Figure 1)³⁾。これを示すものとして、アトピー性皮膚炎などの病変皮膚や荒れ肌状態 にある角層において、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⁴⁾。

一方で、このようなバリア性の高い角 層の高秩序化構造は、経皮吸収性の薬剤 を体内へ浸透させる場合には、逆に大き な障壁となる。より吸収性の高い経皮吸 収剤を開発する為には、製剤と角層の相 互作用を分子レベルで明らかにすること が重要な課題となる^{5).6)}。

本研究では、経皮吸収を促進する効果 が期待されているエステル油剤のミリス チン酸イソプロピル(以下IPM)が、ヒトの 皮膚角層の構造にどのような影響を与え ながら吸収されていくのかについて、ま たその温度特性について詳細に解析した。



Figure 1. The schematic illustration of a stratum corneum cross-section (a), lamellar (b) and packing (c) structure of the intercellular lipid in the stratum corneum. It has been known that two lamellar structure with the periodicity of 6 and 13 nm.

2. 実験

実験はすべてSPring-8、BL03XU、第2ハッチにて実施された。試料は、美容外科手術 で切除された皮膚片より分離抽出されたヒト胸部由来皮膚角層(フランス, BIOPREDIC International)を用いた。皮膚角層にIPM溶液を塗布し、様々な温度に設定して、その後の 構造変化の様子を観察した。ヒトの皮膚角層に放射光を照射すると、小角領域には角層内 に存在する細胞間脂質のラメラ構造由来の回折ピーク($s \sim 0.15 \text{ nm}^{-1}$, $s = 2\sin\theta/\lambda$, 20は散乱 角)^{2),7)}が、中角領域にはケラチン繊維間隔由来の回折ピーク($s \sim 1 \text{ nm}^{-1}$)⁷⁾が、広角領域 には細胞間脂質の側方配列構造(ゲル相)由来の回折ピーク($s \sim 2.4 \text{ nm}^{-1}$)が観察される^{3),4),8)}。 それら広範囲の散乱を同時に観測する為、X線の波長は0.0886 nm (14 keV)、カメラ長は おおよそ50 cmに設定し、検出器にはイメージングプレート(RAXIS-VII、RIGAKU)を用 いて実験を行った。なお、我々は、この条件での角層の細胞間脂質構造に対するX線のビー ムダメージは、ごく僅かであることをすでに確認している。IPM溶液の浸透に対する温度 効果を確認するため、試料温度を15、25、30、39、45、55℃に設定して同様の実験を実 施した。

3. 結果と考察

それぞれの温度に設定した角層試料にX線を連続的に照射し、IPMの角層内への浸透の 様子を解析したところ、時間の経過に伴う角層の構造変化が確認され、当手法によるIPM の浸透特性の解析が可能であることが分かった。またこの構造変化の様子は、広角側より も小角側により顕著に現れ、IPMは基本的には細胞間脂質ラメラ構造に影響を与えながら 浸透していく可能性が示唆された。各温度における試料の小角、広角プロファイルの温度 特性を詳細に解析したところ、小角の散乱ピークは温度依存的にその時間変化が大きくな るが、広角の散乱ピークも基本的には温度依存的に振る舞うが、生体温度付近で著しく時 間変化が小さくなることが分かった。

今回の結果より、いずれの温度の角層においても、小角のラメラピーク面積を広角の側 方配列ピーク面積で割った値は、IPMの添加後、時間の経過と共に大きく減衰することが 分かった。このことは、IPMは細胞間脂質の側方配列構造にはそれほど影響を与えないが、 ラメラ構造は大きく乱していることを意味しており、IPMはラメラ構造の間や、元々回折 ピークを生じないラメラ内のゲル相以外の領域(例えば流動相など)を通って、吸収してい ることが推測された。

八田らは、皮膚角層の細胞間脂質は温度相転移により側方配列構造を変化させること、 また側方配列構造とラメラ構造の関係性について詳細に報告している⁸⁾。本実験における 温度挙動も細胞間脂質の相転移によるものであることが示唆されるが、特に広角の挙動に ついて温度一律的に変化しなかったことは大変興味深い。

今後は、これらの結果の再現性を確認し、さらに様々な溶液についても詳細に解析し、 経皮吸収メカニズムを明らかにしていきたいと考える。

【参考文献】

1) P. M. Elias, J Invest Dermatol, 80, 44 (1983).

- 2) J. A. Bouwstra et al, *J Invest Dermatol*, **97**(6), 1005-12 (1991).
- 3) H. Nakazawa, S. Kato et al, Biochim. Biophys. Acta, 1828(6), 1424-31 (2013).
- 4) G.S. Pilgram et al, J Invest Dermatol, 117(3), 710-7 (2001).
- 5) I. Hatta, H. Nakazawa et al, Chemistry and Physics of Lipids, 163 (4-5), 381-9 (2010).
- 6) H. Nakazawa, S. Kato et al, *Chemistry and Physics of Lipids*, **149** (1), 34 (2007).
- 7) H. Nakazawa et al, *Chemistry and Physics of Lipids*, **165** (2), 238-43 (2012).
- 8) I. Hatta et al, Biochim. Biophys. Acta, 1758, 1830-6 (2006).

2012A7202、2012B7252

BL03XU

SAXS/WAXD同時測定とケモメトリックス法を用いた 分子内水素結合を有する生分解性ポリマーの 結晶構造形成過程の追跡

関西学院大学¹·神戸大学²

佐藤春実^{1,2}・高橋功¹・尾崎幸洋¹

1. 緒言

我々はこれまでの研究で、微生物由来の生分解性脂肪族ポリエステルであるポリヒドロ キシブタン酸(PHB; Figure 1(a))は、その結晶構造中に弱い水素結合を有し、この水素結 合が結晶構造の安定化に寄与していることを見出した。また、PHBと良く似た構造を有す るポリグリコール酸(PGA; Figure 1(b))は、PHBと同様、熱可塑性の生分解性脂肪族ポリ エステルで、その融点および結晶化度は共に高く、その成形加工性の良さや優れた力学物 性を示すことから、これまで様々な研究がなされてきた。また、PHBは結晶構造中ではら せん構造を有し、らせん間には水素結合が形成されているが、PGAの結晶構造は平面ジグ ザグ構造を有することが分かっている。PGAの赤外スペクトル測定からはPGAにおいても PHBと同様に結晶構造中に分子鎖間で何らかの相互作用の存在があることが示唆された。 そこで、本研究では、PGAの等温結晶化過程のSAXS/WAXD同時測定と赤外スペクトルと 比較することで、PGAの結晶構造における分子鎖間相互作用の有無について検討し、さら にPHBとの違いを調べることを目的としている。最終的には、得られたデータをケモメト リックス法および2次元相関分光法を用いて解析することにより、SAXSとWAXDの相関 についても検討する。

2. 実験

試料であるPGAは1,1,1,3,3,3-ヘキサフルオロ-2-プロパノー ルに溶解し、キャストフィルムを作成した。これらのフィ ルムを約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小角(SAXS)・広角(WAXD) X 線散乱測定用試料とした。SAXS/WAXD同時測定(SPring-8, BL03XU, 第2ハッチ)による結晶化過程の観察では、試料を 230℃に保持した後、135℃へ温度ジャンプさせ、等温結晶化 過程をSAXS/WAXD同時測定した。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、約78 mm下流に WAXD測定用検出器としてフラットパネル検出器を配置した。 SAXS測定用の検出器としては、SAXS真空パスの下流約1800 mmの位置にCCDカメラを設置した。入射X線の波長は0.1 nm である。



(b) PGA

Figure 1. Chemical structures of (a) poly (3-hydroxy butyrate) (PHB) and (b) Polyglycolic acid (PGA).

3. 結果と考察

PGAを融点以上である230℃で完全に融解させた後、135℃に温度ジャンプさせたとき の等温結晶化過程の様子をSAXS/WAXD同時測定で観察した。Figure 2(a)にPGAの等温結 晶化におけるWAXDの時間変化を示す。図中に現れている2つのピークはそれぞれ(110) と(020)面による回折ピークである。(110)および(020)面の回折ピーク位置は時間が経過 するに従い高角度側にシフトしている。特に(020)面による回折ピークのシフトが大きい。 これは、時間の経過に伴い、結晶化が進行し、より結晶のパッキングが良くなるために、 格子定数の値が小さくなっていくと考えられる。また、格子定数 b は時間の経過に伴い 大きく変化していることが示された[Figure 2(b)]。PGAの赤外スペクトルの温度変化測定、 偏光赤外スペクトル測定の結果や量子力学計算の結果からは、PGAにおいてもPHBと同様 に結晶構造中に何らかの相互作用を示唆する結果が得られている。報告されている結晶 構造からエーテルのO原子とCH2のH原子との距離が2.53ÅとVan der Waals半径の和である 2.73Åより短いものとなっているため、これらの原子間での相互作用が示唆され、これが 格子定数 b の熱膨張係数の熱挙動に関与していると考えられる。Figure 2(b)に示すように、 温度ジャンプ直後では格子定数 a および b が僅かに大きくなり、その後時間と共にそれら の値は小さくなっていくことが示された。これは、結晶構造形成の初期過程ではdisorder な結晶が形成しているため、格子定数 a および b の値が僅かに大きくなったのではないか と考えられる。その後時間とともに、より規則正しく配列した結晶構造を形成していくた め、これらの値は小さくなっていくと考えられる。

ケモメトリックス法および2次元相関分光法を用いたSAXSとWAXDの相関については 現在検討中である。



Figure 2. (a) Apparent WAXD diffraction profiles corrected for the amorphous halo. (b) Temperature dependences of a/a_0 and b/b_0 for PGA. a_0 and b_0 are lattice parameters at room temperature.

2012A7204、2012B7254

BL03XU

薄膜中のポリ乳酸ステレオコンプレックスの形成・ 消失過程の観察

関西学院大学

RAGHUNATHA REDDY KUMMETHA・中谷貴司・高橋功

1. 緒言

Poly (L-lactic acid) (PLA) は様々な農産物の廃棄材等より工業的に大量合成することが 可能であり、熱可塑性や生体適合性などの応用上有用な特性を兼ね備えた生分解性高分 子としてこれまでに多くの研究がなされてきた。PLAにはL体(PLLA)、D体(PDLA)が存 在するが、L体とD体を1:1でブレンドした際にはStereo Complex (S.C.)が形成される¹⁾。 PLAやPLA-S.C.の物理特性のさらなる改善を求めて様々な研究が精力的に行われている が、薄膜や表面領域における分子配列や結晶性の制御については他の高分子同様、バルク のそれに比べると必ずしも十分とは言えない。今回我々はPLLAとPDLAの1:1ブレンド溶 液より薄膜を形成し昇温・降温時の薄膜におけるS.C.の形成過程を観察したので報告する。

2. 実験

今回用いた試料はPLLA ($M_w = 13,100$) とPDLA ($M_w = 14,300$)である。溶媒としてクロ ロホルムを用い、Si(100)ウエハー (SiOx基板)上にスピンコートすることで薄膜を得た。 スピンコート後は真空下・室温で24時間乾燥させた後、光学顕微鏡とAFMで表面観察し、 de-wetting等が生じていないことを確認してから放射光による評価を行った。GIWAXS測 定はSPring-8のBL03XUの第一ハッチの多軸回折計で行った(波長0.1 nm)。X線の入射角は 全反射の臨界角の前後に設定し、X線の侵入長による回折強度の変化も併せて測定した。

3. 結果と考察

Figure 1に15 nm厚さのPLLA/PDLAブレンド膜を160℃に昇温した際のGIWAXSのパターンを示す。入射角は0.1°と臨界角よりも僅かに大きいため、入射X線は薄膜と基板の界面部分にまで十分に到達していると想定される。S.C.は三斜晶系の格子中に交互に配置したPLLAとPDLA分子がc軸方向に平行な3回らせんを有するヘリックス構造であるとされている²、今回観測された反射の回折角よりFigure 1に現れている反射はPLLAやPDLA単体からのBragg反射ではなく、S.C.のBragg反射であると結論づけられる。最も強度が強いスポット状の反射の指数は100、もしくは010、ないしは-110である((100/010/-110)反射と表記)。(100/010/-110)反射のプロファイルの温度変化をFigure 2に示す。初期状態(40℃)ではS.C.はほとんど形成されておらず、昇温により(100/010/-110)反射が出現し、温度の上昇と共に強度が増大していくことがわかる。この反射は170℃以上では強度の減少に転じ、融点である230℃で完全に消失した。Figure 1のコントラストからは判別しがたいが、

FSBL03XU

In-plane方向にもOut-of-plane方向に比して非常に強度の弱い(100/010/-110)反射が現れてい る。さらにIn-plane方向とOut-of-plane方向の中間の方向には検出可能なレベルの(100/010/-110)反射は認められなかったため、薄膜中ではL体、D体分子鎖が試料表面に対して平行 なS.C. (Out-of-plane方向の(100/010/-110)反射で観察可能)と、試料表面に対して垂直に配 置するS.C. (In-plane方向の(100/010/-110)反射で観察可能)な二種類の選択配向を有する微 結晶が選択的に形成されること、さらには分子鎖が平行配置をとるS.C.体が支配的である ことが明らかになった。ここでは示さなかったが、メルトからの降温時に得られるパター ンはFigure 1とは異なるものであり、配向制御の鍵となり得る結果であると考えられる。



Figure 1. GIWAXS of PLLD/PDLA blend thin film with thickness of 15 nm measured at 160°C.



Figure 2. Temperature dependence of diffraction profile of (100/010/-110) reflection of PLLD/PDLA blend thin film.

謝辞

測定に関してはJASRIの小川紘樹博士と増永啓康博士には大変お世話になりました。神 戸大の佐藤春美先生と豊橋技術科学大学の辻秀人先生には何度もご議論いただき、多くの 貴重なご意見を賜ることができました。謹んで感謝の意を表明したく存じます。本研究は JSPS科研費24560033の助成を受けて遂行されました。

- 1) Y. Ikada, K. Jamshidi, H. Tsuji, S.-H. Hyon, *Macromolecules*, 20, 904 (1987).
- 2) T. Okihara, M. Tsuji, A. Kawaguchi, K. Katayama, H. Tsuji, S. H-. Hyon, Y. Ikeda, *J. Macromol. Sci.*, *-Phys.* **B30**, 119 (1991).

2012A7205、2012B7255

BL03XU

屈曲型-コレステリック液晶2成分混合系の ナノ相分離構造評価

京都大学1・キヤノン(株)2

高西陽一¹·山川秀充²·向出大平²·高田一広²·野間敬²

1. 緒言

近年我々は、新しい分子間相互作用を考慮した液晶複合系の研究を行っている。屈曲型 液晶は分子に不斉炭素を有しないにも関わらず、(反)強誘電性特性を示す相や、キラル分 割を示す相を生じるなど、独特の液晶相を出現させる非常に興味深い現象をみせる系であ る。我々はこの屈曲型液晶にアキラルなネマチック棒状分子を混合した結果、屈曲型液晶 に特有に出現するB4相が安定化し、キラルドメインが巨大化すること、棒状分子の多い 系ではもう一つのキラルドメイン相(Bx相)が低温側に発現することを見出し¹⁾、動的光散 乱の研究などにより、屈曲型液晶と棒状液晶がナノスケールで相分離している可能性を示 した²⁾。一昨年度BL03XUにおいて、この系の構造に関し更に詳細に調べるため小角X線 散乱測定を行い、屈曲型液晶の形成するナノフィラメントバンドル構造が棒状液晶ネマ チックドメイン中に分散しており、ナノフィラメントのバンドルサイズや、フィラメント とネマチックの配向について明らかにした³⁾。今回我々はネマチック液晶をコレステリッ ク(CLC)液晶に替えた系に関して同様の構造解析を行った。この複合系でもネマチック液 晶の場合と類似の構造が達成できれば、ナノ相分離構造という高次構造により多重散乱し、 光のアンダーソン局在によるランダムレージング特性を示す可能性が高く、コレステリッ ク相の分布帰還型レージング特性と合わせて光増強がより促進する可能性がある。物性研 究と合わせ、構造を明らかにし比較することで、この系におけるアンダーソン局在に最適 な構造を探索できると期待される。

2. 実験

試料は屈曲型液晶P-8-OPIMB、ならびに棒状コレステリック混合液晶である。コレステ リック液晶はネマチック液晶ZLI-2293にキラル剤MLC6248を25wt%混合したもので、キ ラル剤も液晶相を示す。P-8-OPIMBとコレステリック混合液晶の混合比は3:7である(以下 CLCmixと呼ぶ)。また比較のためにP-8-OPIMB:MLC6248=3:7の混合試料も調整した(以下 MLCmixと呼ぶ)。各化合物と相系列をFigure 1に示す。

P-8-OPIMB : Iso 168°C B2 159°C B3 143°C B4 CLCmixutre(ZLI-2293:MLC-6248=75:25) : Iso 80°C Ch

MLC-6248 : Iso 73°C Ch 45°C SmA



測定はSPring-8のBL03XU第2ハッチにて、μビーム光学系(λ=1Å,カメラ長2.2 m,ビーム サイズFWHM 7×8 μm²)を用い、ガラス厚80 μm、セル厚25 μmのサンドイッチセルに液 晶を注入し、測定試料とした。備え付けの偏光顕微鏡で照射位置の組織を観察しつつ、基 板面にほぼ垂直に入射して各組織における2次元X線散乱測定を行った。検出器はイメー

ジングプレートを用い、積算は10 min程度である。

3. 結果と考察

2011Bにおいて屈曲型液晶とコレステリック液晶の 混合系のµビーム小角散乱測定では、小角部の散乱は 屈曲型 – ネマチック液晶混合系でも観測された、ナ ノ相分離構造における束ねられたフィラメントの周 期構造によるものの他に、B4相の相構造とは異な るスメクチック層構造由来の回折ピークが広角側に 観測され、徐冷の行程で混合コレステリック液晶の キラル化合物MLC6248がホストネマチック液晶ZLI-



Figure 2. 2D-µbeam SAXS patterns of a MLC mixture(a), (b) and CLC mixture (c), (d).

2293から相分離している可能性が示された。そこで今回はMLC6248単体と屈曲型液晶の 混合系で同様の測定を行った所、コレステリック液晶混合系の徐冷試料と同様な回折が観 測された(Figure 2a)。ただし温度依存性については大きな違いがあり、MLC6248単体と の混合系ではMLC6248のSmA-Ch相転移温度である45℃以上でスメクチック層構造由来の 回折が消失したが、混合コレステリック液晶と屈曲型液晶の混合系では80℃でも回折は 観測された(Figure 2b)。また広角側の回折に対応する格子定数も、MLC6248との混合系 では25.7ÅとMCL6248単体の層間隔(25.8Å)とほぼ同じなのに対し、コレステリック液晶 との混合系では24.4Å程度と短くなっている。この違いが何に起因するのかは不明である が、単純なキラル化合物とネマチック液晶のナノ相分離ではないことは推測でき、ナノ相 分離構造の状態が根本的に違うのは間違いない。なお、屈曲型液晶とコレステリック液晶 の混合系で急冷試料の測定を試みたが、やはりB4相の相構造とは異なるスメクチック層 構造由来の回折ピークは観測されず、構造が降温速度に大きく依存することもわかった。 これは構造形成のキネティクスを反映した非平衡過程の結果であり、降温速度を色々変え て構造解析を行うことで構造形成の本質に追れるものと期待される。

謝辞

屈曲型試料は東工大 渡辺順次教授より、コレステリック液晶はメルク株式会社からご 提供頂きました。ここに感謝の意を表します。

- 1) Y. Takanishi et al, J. Mater. Chem, 15, 4020 (2005).
- 2) Y. Yamazaki, Y. Takanishi and J. Yamamoto, EuroPhysics Letters, 88, 56004 (2009).
- 3) 高西陽一他, 2010年度FSBL成果報告集, 7.

2012A7206

BL03XU

高分子吸着フュームドシリカの 高分子マトリックス中での分散・凝集状態

三重大学¹・(株)クラレ²

近藤雄介¹·鳥飼直也¹·浅田光則²·鎌田洋平^{1,2}·石井孝浩²

1. 緒言

高分子中に微量の固体粒子が添加された高分子コンポジット材料の物性は、単にそれを 構成する個々の成分の性質だけでなく、高分子中での固体粒子の分散・凝集状態に強く依 存する。また、用いる固体粒子のサイズが小さいほど、材料中に占める固体粒子とマトリッ クス高分子との界面積が増加するため、固体粒子の表面特性を僅かに変えることで材料物 性を大きく変化させ得る。

本研究では、親水性フュームドシリカの表面特性を高分子の物理吸着を利用して変化さ せ、高分子吸着フュームドシリカの高分子マトリックス中での分散、凝集状態について透 過型電子顕微鏡(TEM)観察と小角X線散乱(SAXS)測定により調べた。

2. 実験

添加する固体粒子には、一次粒子径が16 nm、表面シラノール基の数密度が2.0 nm⁻²の 親水性フュームドシリカAerosil-130(日本アエロジル)を用いた。シリカ表面への吸着質 として、ポリスチレン(PS)(数平均分子量*M*_n:60×10³)とポリ(2-ビニルピリジン)(P2VP) (*M*_n:56×10³)を用いた。高分子吸着シリカは、PSの場合にはシクロヘキサン溶液を分散 媒として35℃で、P2VPの場合にはクロロホルム溶液を分散媒に25℃で、シリカサスペン ションを24時間振とうした後、遠心分離により下層として取り分けた。いずれも飽和吸 着量はシリカ1gあたり約0.1gであった。マトリックス成分には、*M*_nが112×10³、1.05× 10⁶、6.00×10⁶のPSを用いた。これら分子量が異なるマトリックスPSそれぞれに5 wt%の シリカを混合し、クロロホルムを分散媒とするサスペンションから溶媒キャストにより フィルム状試料を得て、減圧下180℃で24時間の熱処理を行った。

TEM観察には、三重大学電子顕微鏡センター所有のJEOL1011(日本電子)を使用した。 TEM観察用の試料には染色を施さなかった。SAXS測定は、大型放射光施設SPring-8のフ ロンティアソフトマター開発専用ビームラインFSBL(BL03XU)第二実験ハッチで実施し た。検出器にはRAXIS VIIイメージングプレート(リガク)を使用し、カメラ長:約8m, X 線の波長:0.2 nmと,カメラ長:約2m,X線の波長:0.1 nmの二条件で測定を行った。

3. 結果と考察

Figure 1に、PS (a-c)あるいはP2VP (d-f)を物理吸着させた親水性フュームドシリカを 分子量が異なるPS中に分散させた系についてTEM画像を比較する。TEM画像中のコント ラストの暗い部分が、電子密度のより高いシリカに対応する。これより分子量が同じPS 中では、シリカ表面に P2VPが吸着していた方 がPSよりも分散性が高い ことが判った。

異なる分子量のPSマ トリックス中に分散し たPS $(M_n=60 \times 10^3)$ 及び P2VP $(M_n=56 \times 10^3)$ 吸 着シリカに対して得られ たUSAXS及びSAXSプロ ファイルをqが0.06 nm⁻¹ 付近で繋げてFigure 2に



Figure 1. TEM images for (a-c) PS-adsorbed and (d-f) P2VP-adsorbed fumed silica dispersed in PS matrices with different molecular weights. The molecular weights for the matrix PS are (a, d) 112×10^3 , (b, e) 1.05×10^6 , and (c, f) 6.00×10^6 .

示す。*M*_nが112×10³のマトリックスPS中の高分子吸着シリカ以外のプロファイルはいず れも、吸着高分子及びマトリックスPSの分子量の違いに依らず同様の*q*依存性を示した。 これらの散乱プロファイルが系内のシリカのみに起因すると仮定して、Beaucageの統一式¹⁾

によりフィッティングを行い、 シリカの質量及び表面フラク タル次元(D_m 及び D_s)、一次粒 子径(d_1)を見積もった。それ らの値は M_n が112×10³のPSを マトリックスとする系以外は ほぼ一定の値を示し、平均値 として D_m が2.0、 D_s が2.0、 d_1 が 23 nmと見積もられた。以前に 同シリカに対してPSのtrans-デ カリン溶液を分散媒とするサ スペンション中で、中性子小 角散乱測定から D_m が2.0、 D_s が 2.8と報告されている²⁰。

Figure 2. USAXS and SAXS profiles for the fumed silica in PS matrices with different molecular weights.

- 1) G. Beaucage, J. Appl. Cryst, 28, 717 (1995).
- 2) M. Kawaguchi et al., Langmuir, 12, 6179 (1996).

2012A7207

BL03XU

両親媒性高分子薄膜PEO-b-PBOの秩序構造形成過程の解析

(株)クラレ1・三重大学2

浅田光則¹·鎌田洋平¹·鳥飼直也²

1. 緒言

両親媒性のブロックコポリマーは、水中で親水ブロックを表面に、疎水ブロックをコア とする膜からなる袋状のベシクル構造を形成する。ベシクルを作製する方法に、基板に支 持された高分子薄膜を水中に浸漬する手法が報告されているが¹⁾、薄膜がどのような構造 を経てベシクルに発展するのかはよくわかっていない。高分子薄膜からのベシクル形成の 機構を解明するために、水中でベシクルを形成するジブロックコポリマーである、ポリエ チレンオキシド-*b*-ポリブチレンオキシド(PEO-*b*-PBO)の薄膜の吸水挙動、秩序構造の形 成過程を、中性子反射率測定や分光エリプソメトリーによって調べてきた。

これまでに、親水性のPEOブロックの体積分率 φ_{PEO}がおおよそ0.371であるPEO₁₁₅-b-PBO₁₀₃ 薄膜を調製し、調整湿度下での吸水過程におけるその場微小角入射小角X線散乱測 定(*in situ* GISAXS)を実施した。薄膜はある吸水率で基板に水平に配向したラメラ構造を 形成することがわかった。この変化は、別途実施したその場中性子反射率測定における膜 厚および吸水率の急激な変化とよく対応した。形成されたラメラ構造は、吸水率の増大に 伴って、相分離の周期も増大することが判明した。そこで、本実験では、分子量の異なる PEO₄₈-b-PBO₆₅を用い、薄膜の吸水挙動と相分離構造の形成過程に対する分子量、ブロッ ク比の影響を調査した。用いたコポリマーのPEOブロックの体積分率φ_{PEO}は、おおよそ、 0.281であった。

2. 実験

Siウエハ表面を洗浄し、末端に カルボシル基をもつポリスチレン を表面修飾したものを基板とし た。1 wt%のPEO₄₈-*b*-PBO₆₅のトル エン溶液を基板にスピンキャスト し、おおよそ100 nmの薄膜を作 製した。Figure 1 に示す水蒸気ガ スフローチャンバーを用い、吸水



Figure 1. The developed sample chamber used for the *in situ* GISAXS measurements. The humidity of the chamber is controlled via two flow meters and the vapor temperature and the sample temperature are separately monitored.

過程の*in situ* GISAXS測定を実施した。ガスにはHeを用い、flow meter A を 0.0 Lm⁻¹、flow meter Bを 1.0 Lm⁻¹、水蒸気温度を 20 \mathbb{C} 、試料温度を 20 \mathbb{C} として 25 min保持した後、水蒸 気温度を 25 \mathbb{C} に変更してさらに吸水過程を観察した。GISAXS測定はSPring-8、BL03XU、 第1ハッチでおこない、X線波長を 0.1 nm、X線の入射角を 0.12°とした。検出器には、イメージインテンシファイア付きCCD検出器を用いた。

3. 結果と考察

Figure 2に、吸水過程でのGISAXS散乱像の変化を示す。スピンキャストした薄膜(0 min)には、相分離構造に由来する明確な散乱は観測されなかった。20 ℃の水蒸気温度条 件での吸水過程において、25 minまではGISAXS散乱像に大きな変化は現れず、本測定条 件下では薄膜の吸水が不十分であることが示唆された。そこで、水蒸気温度を25℃に切 り替え、より吸水を促進する条件にした。切り替えから4 min後(吸水開始から29 min)、 in-plane方向の散乱強度に変化が観測された。さらに7 min後(吸水開始から32 min)には、 明瞭な散乱ピークが出現した。このことから、ある吸水量において、含水したPEO相と PBO相が、無秩序的な状態から、一気に秩序的な相分離構造を形成したものと考えられる。 GISAXS像から、形成した相分離構造は、基板に垂直に配向したシリンダー様の相分離構 造と推測している。25 ℃の水蒸気温度条件で30 min以上保持してもこの構造は大きく変 化しない。本ブロックコポリマーは水中でベシクルを形成することから、吸水が過剰な環 境においては、垂直は配向したシリンダー構造が基板に水平に並んだラメラ構造に変化す るものと推測している。本実験での水蒸気フロー環境条件では、ラメラ構造に至るための 十分な吸水量まで薄膜が吸水できていないものと考えられる。エリプソメトリーによる膜 厚変化評価と対応させ、各吸水率と構造変化の関係を調べるとともに、分子量の効果につ いて検証したい。



Figure 2. The obtained *in situ* GISAXS images for the PEO₄₈-*b*-PBO₆₅ thin film exposed to water vapor. The vapor temperature was switched to 25 °C after the exposure at 20 °C for 25 min.

謝辞

本研究はThe University of SheffieldのProfessor Richard A. L. Jones、Dr. Andrew Parnellとの共同研究であり、測定試料を提供頂いたことに深く感謝いたします。

【参考文献】

1) A. J. Parnell et al, Faraday Discussions, 143, 29-46 (2009).

2012B7256

BL03XU

ポリビニルアルコール繊維の延伸過程の高次構造解析

(株)クラレ1

浅田光則¹·津村佳弘¹·大倉守¹

1. 緒言

ポリビニルアルコール繊維は、環境配慮の観点から、アスベスト代替のセメント補強繊 維として年々需要が拡大している。ポリビニルアルコール繊維の高次構造は補強用繊維に 求められる強度や伸度、ヤング率などの諸物性と深く関連しており、その構造・物性相関 はもちろんのこと、生産工程条件との関係性を定量的に見出すことは研究開発および生産 活動の効率化にとって重要である。延伸されたポリビニルアルコール繊維の高次構造は、 融液状態から等方的に結晶化した構造とは異なり、一般的には、微結晶と非晶部が交互に 積層した繰り返し単位がフィブリル状の高次の凝集構造を形成することが知られている。 そして、繊維構造と呼ばれるこの階層的な高次構造と諸物性との関係は極めて複雑である。 弊社では、種々の工程条件で作製したポリビニルアルコール繊維の広角X線回折(WAXD)、 小角X線散乱(SAXS)、示差走査熱量測定などから、繊維構造と物性の関係、また製造工 程条件の影響を系統的に調べてきた。しかしながら、紡糸、延伸、熱処理の複数工程によっ て繊維構造は段階的に大きく変化するため、製造した繊維の静的な測定だけからでは工程 の影響を明らかにするには不十分であった。そこで、繊維構造形成に最も重要である延伸 工程に着目し、延伸中の高次構造変化をリアルタイムで観測するために、繊維延伸装置を 開発した。ポリビニルアルコール繊維延伸中のリアルタイムWAXD/SAXS同時測定によっ て、繊維構造化の詳細描像を分子論的に理解するとともに、得られた知見を通して、高性 能ポリビニルアルコール繊維の開発を促進することを目的とする。

2. 実験

実験はSPring-8、BL03XU、第2ハッチに延伸装置を設置して実施した。WAXD測定には フラットパネルディスプレイ検出器を、SAXS測定にはイメージインテンシファイア付き 電荷結合素子検出器を用いた。X線波長は0.1 nm、カメラ距離はWAXDとSAXSで、それ ぞれ、約100 nmと1500 nmとした。Figure 1に実験に使用した延伸装置の写真を示す。装 置は繊維の送出装置、繊維位置調整機能付きの延伸炉、繊維巻取装置、熱風発生装置から 構成されており、送出装置と巻取装置のローラーの回転速度によって延伸速度と延伸倍率 を設定した。熱風発生装置によって延伸温度を制御し、熱風炉の温度は熱電対で直接計測 した。延伸炉には、入射X線および散乱X線が透過できるようにカプトン膜の窓を設けた。 延伸装置を延伸方向に走査することで、延伸炉の各位置における繊維へのX線照射位置を 制御した。延伸倍率は、延伸炉の各位置での繊維径を光学顕微鏡を用いて測定し、算出した。

3. 結果と考察

Figure 2に、延伸炉温度が 210 ℃、延伸倍率が6倍の延 伸条件での、WAXDにおけ るポリビニルアルコールの (100)回折信号の方位角分散 から求めた配向因子を示し た。ここで、延伸炉の入口 位置は0 mm、出口位置は60



Figure 1. The introduction of the developed drawing system for poly(vinyl alcohol) fiber to BL03XU.

mmである。用いた原糸は無配向であることをあらかじめ確認した。繊維は、炉の直前で わずかに配向し、延伸炉に導入されると急激に配向度が増大した。これは、炉の繊維導入 口から多少の熱風漏れが存在し、繊維の細化が炉外でも起こることによる。配向度の変化 と繊維の細化の挙動を比較したところ、繊維は炉に入ってから一気に細化し、その時に分 子配向も同時に増大した。その後、高い配向度を維持したまま、さらに繊維は細化した。 一方、結晶化度ならびに結晶子サイズは、結晶の配向度が0.9程度に達した後も、徐々に 増大し続けた。結果として、延伸後の繊維の結晶化度は、延伸前と比較して20%程度増大 した。一方、SAXSパターンの観察からは、まず結晶配向度が増加する炉の入口付近で積 層ラメラ構造が延伸方向に配向し、その後、炉の入口から30~40 mmの位置で、2点状散 乱から4点状の散乱へと変化した。これらの結果から、炉に導入されたポリビニルアルコー ル繊維は、マクロな細化に伴ってまず結晶および非晶が急激に延伸方向に配向し、続いて、 積層ラメラ構造が破壊されて繊維構造に変化する。その後、さらに、微結晶サイズおよび 結晶化度が増大し、繊維構造が堅牢になる。以上のような構造変化に、延伸温度と延伸倍

率が強く影響することを確認 した。高強度を発現するポリ ビニルアルコール繊維を安定 的に生産するには、繊維の融 点近傍の温度で延伸しなけれ ばならない。本研究により、 繊維のミクロ構造と物性の関 係、生産安定性への構造変化 の影響が明確になり、今後の 研究開発に応用したい。



Figure 2. The plot of the orientation factor obtained from (100) diffraction signal.

2012B7257

BL03XU

Poly nonamethyleneterephthalamideの 等温結晶化過程における高次構造発展過程の観察

(株)クラレ¹・豊田工業大学² 李雅綺¹・浅田光則¹・勝部勝義¹・大倉守¹・三原一郎¹・田代孝二²

1. 緒言

高分子の結晶構造と高次構造は溶融成型過程での履歴、即ち成形条件に応じて敏感に 変化し、結果として材料の諸性質に大きく影響する。溶融状態からの構造形成過程を

明らかにすることが、機能性高分子材料の力学的 性質などの物性制御に不可欠である。PA9T (Poly nonamethyleneterephthalamide、ジェネスタ:Figure 1) は、テレフタル酸とC9ジアミンからなる半芳香族ポ リアミドである。PA9Tは、融点近傍で相転移を示唆

するような特異的な熱的挙動を示す^{1),2)}。そこで、我々は、溶融状態からの結晶化過程に おける結晶構造、高次構造の発展過程を解明すべく、概報³⁾を参考にし、産学共同で温度 ジャンプセルを製作し、温度ジャンプ法による等温結晶化過程での広角X線回折(WAXD)、 小角X線散乱(SAXS)同時測定を実施した。その結果から、融点近傍の温度域で分子鎖の コンフォメーション乱れが異なる相が存在することが示唆された⁴⁾。しかしながら、温度 ジャンプセルの温度制御性能が不十分であったため、仮説を裏付けるための融点直下の温 度での構造差を十分に精度良く観測できなかった。そこで、温度ジャンプセルに更なる改 良を施した。本実験では、仮説を検証すべく、改良した温度ジャンプセルを使用し、融点 近傍での等温結晶化過程での高次構造形成を追跡し、精密評価することを目的とした。

2. 実験

2. 1. 温度ジャンプセルの改良

等温結晶化実験は、試料を溶融状態からある結晶化温度(T_c) まで急速に冷却し、その後T_cに保ち、結晶化挙動を観察する。 なるべく高速で温度ジャンプさせ、温度ジャンプ間に結晶化が 開始しないことが望ましい。以前の実験の問題点を踏まえ、主 に、温度ジャンプセルの温度制御の高精度化と温度ジャンプ速 度の向上を図った。試料ホルダー厚みと加熱炉、冷却炉間のピッ チ調整等によって、T_cを±0.5℃の範囲で制御することが可能と なった。また、炉の移動速度の調整により、温度ジャンプ後の オーバーシュートが大幅に軽減され、最高約2600℃/minの冷却 速度を実現した(Figure 2)。結晶化実験においては、わずか1℃ の違いにより、大きく高次構造形成挙動が変化する場合があり、





NH Long-chain diamine Terepitchalic acid

Figure 1. Chemical formula for PA9T.

T。の制御が非常に重要である。改良により、精密な等温結晶化実験が可能となった。

2. 2. 測定

試料をホットプレートで溶融させ、厚み0.3 mmの試料ホルダーに熱電対とともに充填 した。試料ホルダーを温度ジャンプセルにセットし、340℃に設定しておいた炉に移動さ せ、十分融解させた。4分間保持した後、冷却炉をすばやく通過させ、結晶化温度に設定 しておいた炉で約1時間等温保持を行った。この間に、SAXS(Ⅱ+CCD)及びWAXD(FPD) 二次元散乱写真を5 sec/cycleで連続的に取得した。SAXSはカメラ距離3382 mm、WAXDは カメラ距離117 mmの条件に検出器を配置し、入射X線波長0.15 nmの条件で測定を実施し た。解析は、Fit2Dプログラムを用いて、二次元散乱写真から一次元プロファイル化し、バッ クグラウンド補正を行った後に、ラメラ長周期間隔、結晶化度、結晶子サイズなど面間隔 の構造パラメーターの評価を行った。

3. 結果と考察

溶融状態から温度ジャンプした瞬間を0秒とした。 $T_c=305^{\circ}\mathbb{C}^{\circ}$ のWAXDの変化をFigure 3に示す。340 $^{\circ}\mathbb{C}$ 及び 温度ジャンプ中に試料は溶融状態にあった。温度ジャン プしてから約60秒経過したときに初めて回折角20 $^{\circ}$ 付近 に回折ピークが観察され始め、Figure 3のように、105秒 後にピークは顕著になった。結晶化が開始するまでに誘 導時間が存在し、精度良く実験できたことがわかる。本 実験では、相転移の温度近傍で等温結晶化温度を設定し、 他にも297 $^{\circ}\mathbb{C}$ 、301 $^{\circ}\mathbb{C}$ 、302 $^{\circ}\mathbb{C}$ 、306 $^{\circ}\mathbb{C}^{\circ}$ の等温結晶化測定 に成功した。全ての温度条件においてWAXDプロファイ



Figure 3. Time dependence of WAXD profiles measured the crystallinity in the isothermal crystallization process for PA9T at 305°C.

ルの形状、結晶ピークの強度比に相違は見られないことから、これらの結晶化温度では結 晶型が同じであることを確認した。さらに、各条件の結晶化度の変化に対して、Avrami解 析を行った所、結晶化速度定数は、結晶化温度が低くなるにつれて大きくなるが、302℃ 前後で極少になるという特異な挙動を示すことが確認され、これまでの検討結果が裏付け られた。また、302℃前後で分子鎖軸方向への面間隔が不連続的に変化することも判明した。 以上のように、本実験では、温度精度を改善することで、特異的な熱的挙動が、結晶型の 転移でなく、メチレン鎖のコンフォメーション乱れが関与した構造変化に由来することを、 構造パラメーターから初めて証明した。

- 1) 勝部勝義, 遠藤了慶, 田代孝二, 第56回高分子討論会予稿集, 3805 (2007).
- 2) 勝部勝義, 遠藤了慶, 田代孝二, 第16回ポリマー材料フォーラム予稿集, 120 (2007).
- 3) 田代孝二,山元博子,吉岡太陽, T. H. Ninh,嶋田茂,中谷剛,岩本裕之,太田昇, 增永啓康,高分子論文集, **69**, 213(2012).
- 4) 勝部勝義, 李雅綺, 田代孝二他, 2011年度FSBL成果報告集, 13-14.

2012A7208、2012B7258

BL03XU

無機ナノ粒子-高分子複合透明材料中の粒子分散状態の評価 昭和電工(株)¹・長崎大学²・東京工業大学³

高橋信行¹·山竹邦明¹·小椎尾謙²·戸木田雅利³

1. 緒言

有機-無機ハイブリッド透明材料はガラスの代替材料をはじめとする光学材料への応用 が図られ、高透明性および高耐熱性が求められている。透明性を保つためには10⁻¹~10² nmの無機ナノフィラーを配合する必要があり、その分散状態の解析は必要不可欠である。 その分析手法としては、電子顕微鏡観察などが知られているが、分解能や視野の制限によ り、微細構造や全体の分散状態の把握には不十分である。一方、高輝度X線散乱による構 造解析は、無機ナノフィラーの微細構造から全体の分散構造を解析することができる¹⁾こ とから、実空間での観察と相補的に考察することで階層構造の全体像が解明できる。近年、 我々はポリマー中に無機ナノ粒子(粒径10 nm)を高濃度(~ 60wt%)で均一に分散する技術 を確立し、透明(全光線透過率が92%以上)で高耐熱性の有機-無機ハイブリッド材料を開 発した^{2,3)}。本課題では、本材料の無機ナノ粒子の分散状態を高輝度X線散乱により解析し た。分散状態と調製条件との相関を解明すれば分散状態のナノレベルでの制御につながり、 従来の有機物と無機物の組み合わせを使用しつつハイブリッド材料をさらに高機能化でき ると期待される。

2. 実験

平均粒径10 nmのシリカナノ粒子を表面処理し、メタクリレート系樹脂に10~60wt% (ca.5~40vol%相当)⁴⁾分散し、熱重合開始剤を添加して透明な粘性液体を調製した。これ を熱処理して200 µm厚のフィルム形状に硬化させて測定試料として用いた。

SAXS (0.06 nm⁻¹ < q < 1.0 nm⁻¹)およびUSAXS (0.012 nm⁻¹ < q < 0.1 nm⁻¹)測定はBL03XU 第二ハッチで行った。カメラ長はそれぞれ2および8 m、X線波長は0.1および0.2 nmとし、 CCDカメラを検出器に用いて2次元散乱像を測定した。

3. 結果と考察

無機ナノ粒子配合量 $\phi = 10 \sim 60$ wt%の試料のSAXS・USAXSプロファイルをFigure 1に示 す。 $\phi = 60 \sim 30$ wt%の試料のプロファイルにおいてそれぞれ散乱極大がみられ、 ϕ が増加 すると散乱極大は鋭くなり、小角側にシフトした。これらの散乱極大は粒子が材料中であ る平均距離を保って分散しているために生じるものと考えられる⁵⁾。散乱極大のqから求 められる粒子間平均距離は ϕ の増加とともに減少した(Table 1)。

無機ナノ粒子配合量 $\phi = 50$ wt%の試料のSAXS・U-SAXSプロファイルをFigure 2に示す。 高角度側の領域(0.6 nm⁻¹ > q > 1 nm⁻¹)における両対数プロットで傾き-3.3の直線が得られた。その傾きから粒子表面のsurface fractal次元が2.7と算出され、表面が平滑ではないこ

Table 1. Distance of inorganic particles in hybrid materials

Contents of inorganic particle (%)	Distance of particles (nm) ^{a)}
60	18
50	22
40	25
30	30
20	-
10	-

^{a)} Calculated from *q*-value at local maximum point of intensity in SAXS profile.

とが示唆される。

 一方、小角側のU-SAXS領域では、q < 0.03
 nm⁻¹でqの減少に伴い散乱強度が増加する。
 両対数プロットの傾きからフラクタル次元は
 1.8と算出され、mass fractal構造を有した分 散状態であることが示唆される⁷⁰。

以上から、本ハイブリッド材料中のナノ粒 子は平滑でない表面を持ち、粒子径オーダー の距離をもって分散しつつmass fractal構造の 集合体を形成していることがわかった。無機 ナノ粒子の体積分率と分散状態の関係、集合 体の詳細な構造、透明性などの他の物性との 関係は未だ解明されておらず、今後の検討課 題としたい。



Figure 1. SAXS and USAXS profile of the hybrid materials with inorganic contents from 10 to 60wt%.



Figure 2. SAXS and USAXS profile of the organic-inorganic hybrid material including inorganic particle (50wt%), 10 nm in diameter.

【参考文献・注記】

- 1) D. W. Schaefer, and J. E. Martin, Phys. Rev. Lett., 52, 2371 (1984).
- 2) 浦川慶史,山木繁,宮田英雄,御手洗信幸,石井伸晃,第18回ポリマー材料フォーラム,61 (2009).
- 3) 高橋信行, 浦川慶史, 山木沙織, 関根敬史, 宮田英雄, 山木繁, 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 第2回研究発表会, 15 (2013).
- 4)体積分率は粒子の平均粒径と材料の比重より算出した。表面修飾の厚みや粒子の凹凸 なども考慮した議論がさらに必要であり、これらの値は参考値である
- 5) 妹尾政宣, 竹内健, 岡渉, ネットワークポリマー, 31, 19 (2010).
- T. Koga, T. Hashimoto, M. Takenaka, K. Aizawa, N. Amino, M. Nakamura, D. Yamaguchi, and S. Koizumi, *Macromolecules*, 41, 453 (2008).
- 7) D. L. Schaefer, Science, 243, 1023 (1989).

2012A7209、2012B7259

BL03XU

高分子薄膜の塗布・乾燥過程における構造形成のその場測定 _{住友化学}(株)¹・東京大学²・豊田工業大学³ 吉田秀和¹・濱松浩¹・篠原佑也²・雨宮慶幸²・田代孝二³

1. 緒言

有機トランジスター、有機太陽電池の半導体層として用いられる共役系導電性高分子は、 印刷法など低コストの造法が適用できるなどの理由から注目され、活発な研究開発が行わ れている。これらの材料の移動度は、高分子の一次構造だけでなく、その結晶構造やその サイズ、配向性が大きく影響することが知られており¹⁾、製膜過程での構造制御は重要な 課題である。配向構造の形成メカニズムや乾燥プロセスの最適化に関する知見を得るため、 高分子薄膜の塗布・乾燥過程における構造形成のその場解析を検討した。

2. 実験

微小角入射広角X 線回折(GI-WAXD)測定は、SPring-8 BL03XU 第一ハッチにてX 線波 長0.1 nm で行った。Poly-(3-hexylthiophene) (P3HT)のシクロヘキシルベンゼン溶液をドク ターブレードにてSi 基板上に塗布した後、X 線(波長 0.1 nm)を集光ミラーで約4 mrad振 り下げ、試料を水平の状態でGI-WAXD 時分割測定を行った。カメラ長約20 cm のフラッ トパネル検出器(FPD)で溶媒由来の散乱を、50 cm のIP かII-CCD でポリマー由来の散乱を 検出した。露光時間1 s とし、1.5 s 間隔で散乱像を撮影した。ポリマー溶液の濃度(0.3 ~ 1wt%)や塗布厚みを変えることで、乾燥後のポリマー膜厚を約10 ~ 100 nm の範囲で変化 させた試料について測定した。

3. 結果と考察

II-CCD およびIP でGI-WAXD 測定を実施した結果、いずれの検出器においても露光時間 1 sec でP3HT の回折像を感度よく検出できた。時間分解能の点から、以後の乾燥過程の時 分割測定ではII-CCD 検出器を用いるこ

ととした。

乾燥後膜厚が70 nm の条件で塗布し、 乾燥過程をGI-WAXD 時分割測定した 散乱像をFigure 1 に示す。乾燥時間と ともにFPD では溶媒からの散乱強度の 減少が、一方II-CCDではP3HT の100 ピークの方位角(β)方向の変化が観察 された。

乾燥時間による100 ピークのβ方向 のプロファイルの変化をFigure 2 に示



Figure 1. Two dimensional GI-WAXD patterns at various time of the solvent evaporation process.

す。乾燥後のP3HT 膜厚が10 nm の条件[Figure 2(a)]では、 $\beta = 90^{\circ}$ 方向に散乱強度が集中 しており、基板に対して100 が垂直方向に配向した構造(エッジオン配向²⁾)を示している。 一方、乾燥後の膜厚が70 nm の条件[Figure 2(b)]では、構造形成の初期には10 nm と同様 にエッジオン配向した成分が観測されたが、その後プロファイルが広幅化した。

乾燥時間によるエッジオン配向(β =85 ~ 90°)と全方位(β =0 ~ 90°)の成分を積分した 散乱強度の変化をFigure 3 に示す。10 nm の条件では、構造形成の初期からエッジオン配 向のみが成長した。一方、70 nm の条件では、構造形成の初期(t < 120 sec)にはエッジオ ン配向のみが成長するが、後期では配向方向が基板に対して傾いた成分が成長した。

さらに乾燥時間 300 sec において、全方位の強度は膜厚にほぼ比例しているのに対して、 エッジオン配向の強度は膜厚に依らず同等であった。このことから、極薄膜では界面の影響によってエッジオン配向が支配的になるのに対し、膜厚が厚いと界面の影響が小さくな るため、配向方向が基板に対して傾いた成分が形成されたのではないかと考えられる。

溶媒からの散乱強度を用いてP3HT の重量分率の算出を検討したが、FPD 検出器の感度 やデータ読み込み時の不具合などのため、再現性の高いデータの取得には至っていない。 今後は、溶媒散乱強度の測定精度を向上させ、乾燥過程での溶液濃度と構造形成の時間変 化を調べ、高分子薄膜の配向構造が形成されるメカニズムについてより詳細な解析を行う。



【参考文献】

1) A. Facchetti, Chem. Mater, 23, 733 (2011).

H. Sirringhaus et al, *NATURE*, **401**, 685 (1999).



Figure 2. Azimuthal-profiles of 100 spot of P3HT at various time of solvent-evaporation process. Final film thickness of P3HT is ca. 10 nm (a) and ca. 70 nm (b).

Figure 3. Time dependence of integrate-intensity of 100 spot of P3HT during solvent-evaporation process.

2012A7209、2012B7259

BL03XU

マイクロビームX線散乱法によるポリプロピレン射出成形品 ならびにフィルムの延伸挙動のその場観察

住友化学(株)¹・東京大学²

桜井孝至¹·松井和也¹·梅垣直哉¹·蔭山仁志¹·篠原佑也²·雨宮慶幸²

1. 緒言

流動場で結晶化した高分子材料には、結晶の配向分布や異なる結晶多形が存在している ことが多い。また、局所領域の変形挙動が材料の力学物性や機能に影響していると考えら れている。しかしながら、これまで局所領域の結晶の配向分布や結晶多形に関して実験的 に十分な検討はされていないのが現状である。

そこで、偏光顕微鏡を配置したマイクロビームX線散乱の光学系を構築して、ポリプロ ピレン射出成形品ならびにフィルムの局所領域の延伸挙動を観察することを試みた。

2. 実験

BL03XUの第2ハッチを使用した。Figure 1 に測定系の概略を示す。10 µm径のピンホー ルを用いてマイクロビームを生成、検出器に はフラットパネルならびにII+CCDを使用し た。試料内の注目する局所領域での構造発展 を観察するため、偏光顕微鏡(POM)像を観 察しながらX線散乱の広角(WAXS)及び小角 (SAXS)同時測定を行った。



Figure 1. Setup of microbeam SWAXS and POM measurements.

射出成形ポリプロピレンの延伸挙動の観察では、厚み40 μmとなるように切削した短冊 状試験片を用いた¹⁾。X-Zステージに延伸装置(LINKAM社製)を設置した。室温下でステッ プ的に歪み(ε)を加え、歪み一定の条件下で延伸装置をZ方向に走査することにより、ス キン層からコア層までの散乱像を取得した。

フィルム延伸挙動の観察では、α球晶とβ球晶が共存するポリプロピレンフィルム(厚み 40 µm)を用いた。加熱延伸(110~150℃)下で、"一つ"の球晶内部からの散乱像の時間変化 を測定するため、延伸しながら試料位置を上下左右に移動可能な機構を有する加熱延伸装 置²⁾を適用した。

3. 結果と考察

Figure 2 に、 $\varepsilon = 50\%$ において測定した射出成形ポリプロピレンのPOM像、WAXS像及び SAXS像を示す。延伸により中心散乱がSAXSで観測された。コア層付近では球晶が破壊

したときに生じるボイド由来の中心散乱 が観察されているが、スキン層ではナノ サイズでかつサイズ分布が小さいボイド に由来すると思われる散乱が観察された。 スキン層とコア層で変形挙動が異なって いるものと考えられる。

ポリプロピレンフィルムのβ球晶内部 の変形挙動を観察した一例をFigure 3に示 す。延伸温度は150℃である。延伸に伴い β晶の回折強度が低下し、30 secあたりで α晶に結晶転移している様子が観察され た。またSAXSにおいて中心散乱は観測さ れなかった。110℃の温度では、延伸初期



Figure 2. POM, SAXS and WAXS dataset of injection molded PP at the strain of 50%.

の段階でSAXSの中心散乱が立ち上がるとともに、この段階ではα晶への結晶転移が起き ていないことが確認されていることから³⁾、延伸温度によりβ球晶内部のβ晶の変形挙動 が変化しているものと考えられる。



Figure 3. Time dependence of WAXS and SAXS measured in a β spherulite of PP film during drawing.

- Y. Shinohara, K. Yamazoe, T. Sakurai, S. Kimata, T. Maruyama and Y. Amemiya, *Macromolecules*, 45, 1398 (2012).
- 2) Y. Nozue, Y. Shinohara, Y. Ogawa, T. Sakurai, H. Hori, T. Kasahara, N. Yamaguchi, N. Yagi and Y. Amemiya, *Macromolecules*, **40**, 2036 (2007).
- 3) 桜井孝至,梅垣直哉,他,SPring-8利用課題実験報告書,課題番号2012A7209.

2011A7209、2011B7259

BL03XU

高分子の等温結晶化過程における構造発展過程追跡への 広角小角X線散乱・透過赤外スペクトル同時測定系の応用

豊田工業大学¹・住友化学(株)²

田代孝二¹·山元博子¹·吉岡太陽¹·吉田秀和²·桜井孝至²

1. 緒言

既に報告したように、我々は、アンジュレーター放射光を用いたWAXD, SAXS測定系に 小型透過型フーリエ変換赤外分光光度計を組み合わせた「WAXD/SAXS/FTIR同時測定系」 を開発し、張力下あるいは加熱冷却時における高分子物質の構造変化の高速時分割測定を 行なってきた¹⁾。この系をFSBLに取り付け、メルトからの等温結晶化過程における構造 発展の様子を時間の関数として追跡することを試みた。

2. 実験

温度ジャンプセルは、我々が嘗て開 発してきた手動のセルに替えて、今回 新たにコンピュータ制御のシステムを 作成した。再現性、温度ゆらぎの点で ともに優れている。Figure 1は、このセ ルを試料台にセットしたものである。 この系を用いて、イソタクティックポ リプロピレン(it-PP)のメルトからの等 温結晶化過程を測定した。



3. 結果と考察

Figure 1. SAXS/WAXD/FTIR simultaneous measurement system

既に我々は、SAXS, WAXD, FTIRデータを組み合わせメルトからの結晶化過程における 構造変化の詳細を提案したが²⁾、その際、FTIRとX線散乱とは別々に行なっており、必ず しも同一のタイミングで比較できている保証がない。今回の同時測定系の適用は、その確 認のためである。温度ジャンプは202℃から130℃に凡そ720℃/minのスピードで行い、10 秒ごとにデータ収集を行なった。Figure 2に、かくして得られた結果の一部を示す。SAXS プロファイル、WAXDプロファイル、赤外スペクトルのいずれについても、ジャンプ後の 結晶性シグナルの成長が確認できるが、詳細は現在検討中である。この実験を通じて、温 度ジャンプセルの様々の問題点が浮かび上がってきた。例えば、赤外測定においては、試 料を支える窓剤として、強度の強い沢山のバンドが出て試料からのバンドを妨げてしまう ような物質は使えない。ここでは雲母箔を用いたが、指紋領域の一定範囲のスペクトルが 覆われてしまった。この雲母箔はWAXDにかなり強いブラッグ反射を与えてしまう。アン ジュレーターによる強力なX線を照射することで、雲母箔からの反射で検出器にダメージ を与えかねない恐れもなきにしもあらずである(減衰板の使用で避けたが)。今後、ジャン プセル改造を行うとともに、様々の高分子試料について、WAXD, SAXS, FTIR同時測定を 行い、従来よりも圧倒的に広い、かつ深い階層構造の観点から結晶化の本質を見極めたい と考えている。

- 1) K. Tashiro, H. Yamamoto, T. Yoshioka, T. H. Ninh, S. Shimada, T. Nakatani, H. Iwamoto, N. Ohta, H. Masunaga, 高分子論文集, 213 (2012).
- 2) K. R. Reddy, K. Tashiro, T. Sakurai, N. Yamaguchi, S. Sasaki, H. Masunaga and M. Takata, *Macromolecules*, **42**, 4191 (2009).



Figure 2. Time-dependence of FTIR, WAXD, and SAXS profiles measured for it-PP during isothermal crystallization process from the melt.

2012A7210、2012B7260

BL03XU

動的変形下における時間分割2D-SAXS測定

住友ゴム工業(株)1・東京大学2

岸本浩通^{1,2}·間下亮¹·增井友美¹·松本典大¹·篠原佑也²·雨宮慶幸²

1. 緒言

ゴムにカーボンやシリカなどのナノ粒子を分散させると強度や繰り返し変形時のエネ ルギーロスが増大する「補強効果」を示すことが知られている。この補強効果により高耐 久・高クリップなタイヤ材料の開発が可能となるが、エネルギーロスの増大により燃費性 能が低下してしまう背反性能を有している。補強効果の起源は、ゴム中に形成されたナノ 粒子による階層的な凝集構造が関係し(Figure 1)、ゴムに変形が加えられた際の凝集構造 変化と密接に関係していると考えられてきた。我々は、これまでSPring-8 BL20XUおよび BL03XUを用いることで、ナノメートルからミクロンスケールにおける幅広い空間構造解 析を可能とする二次元極小角/小角X線散乱法(2D-USAXS/SAXS法)を用いてゴム中のナ ノ粒子階層構造の研究を進め、低燃費タイヤの開発を行ってきた。さらに優れたタイヤ用 ゴムを開発するには、ゴムに動的な外場を加えた際の応答特性とシリカ階層構造変化との 関係を明らかにする必要がある。

本研究では、動的粘弾性装置と2D-SAXS法を組み合わせた高速時分割測定の検討を行い、ゴムへの動的歪み印加時におけるフィラー凝集構造の応答特性について調査することを目的として実験を行った。



Figure 1. Hierarchical Structure of nano-particles in rubber.

2. 実験

2D-SAXS測定はBL03XU第二ハッチにて実施した。実験セットアップをFigure 2に示す。 X線エネルギーは8 keVとし、二次元検出器は、ゲート電源付6-inch X線イメージインテン シファイヤーにX線CCDを組み合わせたXRII-CCD検出器を用いた。XRII-CCD前にAI製の アッテネータを設置し、中心付近の散乱強度を減衰させることで見かけのダイナミックレ ンジを上げる工夫を行った。カメラ長は3 mとした。動的粘弾性装置とXRII-CCDを同期 させることで高速時分割2D-SAXS測定を行った。この時の動的粘弾性装置の加振周波数 を10 Hzとし、露光時間を10 msとすることで、一周期を10分割した2D-SAXSを測定した (Figure 3)。試料は、スチレン-ブタジエン共重合体にシリカを配合した加硫ゴムを用いた。



Figure 2. Experimental setup.



3. 結果と考察

Figure 4の上図にシリカ充填 加硫ゴムの動的変形下におけ る2D-SAXS像から延伸方向に 対して平行方向を円環平均し て得られた散乱強度曲線を示 す。途切れている部分は、アッ テネータで減衰されたLow-q 側の散乱強度を戻す際の影響 によるものである。図から分 かるように、散乱強度曲線は ほぼ一致した。そこで、Kratky Plotした結果をFigure 4の下図 に示す。q = 0.06 nm⁻¹付近に見 られるピークは、シリカの二 次凝集構造に由来し、変化が 見られた。これは、動的変形 に対し二次凝集構造の向きが 変化していることに対応する と考えられる。以上の結果よ り、動的粘弾性と2D-SAXSの 同時計測を行うことで、シリ カ応答特性の解析できる可能 性を見いだせた。



Figure 4. (Upper) SAXS intensity profiles along stretching direction, and (Lower) their kratky plots.

今後、BL20XUにて2D-USAXS測定を行い、さらにlow-q側の測定を行い、統合的な解 析を実施していく。 2012A7212、012B7261

BL03XU

すれすれ入射X線散乱によるナノフィラー複合化膜の 高次構造解析

住友ベークライト(株)¹・住ベリサーチ(株)²・神戸大学³・京都大学⁴ 野田実希¹・妹尾政宣¹・馬路哲²・小寺賢³・奥田浩司⁴

1. 緒言

医薬品のパッケージは、医療用錠剤を物理的・化学的ダメージから保護するために、力 学的強度や酸素・水蒸気バリア性などの特性が求められている。一般的にガスバリア性を 高める手法としては、①結晶化度を高める、②結晶を配向させる、③蒸着法により材料表 面に金属・無機薄膜を付与する、などが挙げられる¹⁾。高いガスバリア性を発現する③材 料表面への金属・無機薄膜付与については、透明性が損なわれ錠剤認知性の低下や、透明 性を備えた無機酸化物においても脆性故、加工時の変形や運搬時の衝撃によるガスバリア 性の低下が問題となっている。

ところで多層膜中でのポリエチレンオキシド(PEO)は、薄膜化に伴い結晶ラメラが面内 方向に成長する特異な結晶配向を示し、酸素バリア性がバルクフィルムに比較し2ケタ増 加することが報告されている^{2,3)}。本研究では、②結晶を配向させる手法に着目した。また、 これまでの検討により、薄膜化によりPEO結晶が配向すること、および少量のセルロース ナノファイバー (CSNF)添加により配向がさらに高まることを見出した⁴⁾⁻⁶⁾。

しかしながら、ガスバリア性と相関があると推定されるPEOやCSNFが形成する高次構造については未だ明らかとなっていない。そこで、本研究では、すれすれ入射小角X線散乱法(Grazing Incident Small Angle X-ray Scattering; GI-SAXS)によりCSNF充てんPEO薄膜中での高次構造について検討した。

2. 実験

PEOおよびCSNF/PEO薄膜(CSNF充てん率:25 wt%)は、CSNF(繊維径:約4 nm、繊維長: 数~数+ μ m)を分散させたPEO(数平均分子量:500,000)水溶液をシリコンウエハ上にス ピンコートして作製し、スピンコートによる応力を緩和するため、100°C(>Tm)で30分 間熱処理を施したものを測定試料とした。GI-SAXS測定はBL03XUビームライン第1ハッ チにて実施した(X線波長:0.1 nm、検出器:II+CCD、カメラ長:2 m)。X線入射角は膜全 体からの情報を観測するため、PEO薄膜のX線臨界角の計算値0.12°より大きい0.14°とし た。

3. 結果と考察

Figure 1は、膜厚 200 nm程度のPEO膜およびCSNF/PEO膜の二次元画像を示した。PEO 膜では q_z 方向に周期的強度ピークが観察された。CSNF/PEO膜では散漫散乱が強いものの、PEO膜と同様 q_z 方向に散乱が観察された。

Figure 2には、GI-SAXS二次元画像につ いて、各サンプルの q_z および q_y 方向プロ ファイルを示した。PEO膜では、 q_z =0.51, 0.73 nm⁻¹にピークが観察された。これま での研究から、薄膜化によりPEO分子鎖 が基板表面とほぼ垂直に配向することが 分かっている⁴⁾⁻⁶⁾。従って、これらピー クはPEO結晶のラメラ厚によると考えら れる。計算上のYonedaの位置が $q_z \sim 0.28$ nm⁻¹程度であり、ピーク位置がおおよそ 2:3であることから、それぞれのピークは



Figure 1. GI-SAXS patterns for PEO thin film and CSNF composited PEO thin film (left: PEO, right: CSNF/PEO) detected by II+CCD at BL03XU.

2次、3次ピークであると推測され、ラメラ厚みは24.6 nmである。一方、CSNF/PEOでは q_z=0.55 nm⁻¹にピークが観察された。これは、CSNFを添加することによるラメラ厚みの変 化を示唆している。

*q*_y方向ではCSNFを添加することにより*q*_y=0.1~1.0 nm⁻¹の領域で膨らみが見られた。以上 より、CSNFを添加することで異なる高次構造が形成されたと考えられる。今後、CSNFの 添加量を変えることで、CSNFが複合フィルムの高次構造に与える影響およびバリア性と の相関について詳細に検討する予定である。



Figure 2. a) q_z profiles and b) q_y profiles of PEO and CSNF/PEO thin films.

- 1)「ガスバリア性・保香性包装材料の新展開」東レリサーチセンター編,9(1999).
- H. Wang, J. K. Keum, A. Hiltner, E. Baer, B. Freeman, A. Rozanski and A.Galeski, *Science*, 323, 757 (2009).
- 3) H. Wang, J. K. Keum, A. Hiltner and E. Baer, *Macromolecules*, 42, 7055 (2009).
- 4) 野田実希他, SPring-8利用課題実験報告書, 課題番号2011B1811.
- 5) 野田実希他, SPring-8利用課題実験報告書, 課題番号2011A7211.
- 6) 野田実希他, SPring-8利用課題事件報告書, 課題番号2011B7262.

2012A7211、2012B7262

BL03XU

フェノール樹脂の架橋ネットワーク構造不均一性の解析

住友ベークライト(株)1・東京大学2

和泉篤士¹·中尾俊夫²·柴山充弘²

1. 緒言

1907年に人類が初めて発明したプラスチックであるフェノール樹脂は、フェノールが メチレンを介して三次元に架橋したネットワーク構造を有し、強度、弾性率、耐熱性、絶 縁性などに優れる熱硬化性樹脂として現在も様々な産業分野(例えば、自動車部品、電子 材料、建築材料など)において広く利用されている。前記物性の中でも特に弾性率や強度 については樹脂のネットワーク構造が影響を与えていると考えられ、架橋ネットワークの 不均一性と機械特性の相関把握のための研究が1930年代より活発に行われている。しか しながら、不溶不融という構造解析上の制約によって、不均一性を明確に説明できる実験 結果は未だに得られていないのが現状である。我々はこれまでにDLS, SANS, SEM, NMR, MDなど、これまでのフェノール樹脂研究において十分に検討されていなかった手法を用 いて不均一性の解明に取り組んできた¹⁾⁻⁵⁾。今回、SAXSによる更なる不均一性の解明に 取り組んだ。不均一性の把握によって材料開発における構造設計への指針が得られ、新た な機能性材料の創製が期待される。

2. 実験

フェノール (PhOH)、ホルムアルデヒド (HCHO)水溶液、シュウ酸 (OX) からなる溶液 ([HCHO]₀/[PhOH]₀=1.2 (NV12), 1.5 (NV15); $[OX]_0/[PhOH]_0 = 0.01$)を調整し、各々6 個の硝子容器に等分した。容器を密閉後、100°Cで50, 100, 150, 200, 300, 450 min加熱し て得られた反応物は、小型粉砕機を用いて水中での粉砕洗浄を3回行い、更に70°Cで2日 間減圧乾燥した。SAXS測定はSPring-8 BL03XU第二ハッチで実施、THF溶液(7 wt%)ま たはTHF平衡膨潤状態の散乱関数を測定した。試料-検出器間距離は1.1 m、X線波長は 0.1 nmとした。検出器はRigaku R-AXIS VII++を用い、試料セルは石英硝子キャピラリー (Hilgenberg製Mark-Tube, 直径2 mm ϕ)を用いた。

3. 結果と考察

NV12とNV15は、各々 150 minおよび 100 min以降でゲル化によりTHF不溶となった。反応に伴う散乱関数変化をSAXSにより解析した⁵⁾。ゲル化前の散乱関数はOrnstein–Zernike (OZ)式($I(q) = I(0)/(1+\xi^2q^2)$)によりフィッティング可能であり、準希薄溶液中のポリマー鎖の振る舞いとして解析可能であった。ゲル化後の散乱関数は、架橋不均一性を示す項としてSquared–Lorentz (SL)式($I_{ex}(q) = I_{ex}(0)/(1 + E^2q^2)^2$)をOZ式に加えた関数によりフィッティングが可能であり、フェノール樹脂架橋ネットワークの不均一性がゲル化初期過程に発生することがSAXSにより明らかとなった。
フィッティングパラメータとして得られた二種類の相関長(ξ, Ξ)の反応時間変化を Figure 1に示す。相関長ξはゲル化点付近において極大値をとるが、これは可溶分子鎖成 長によるξ増加、およびゲル化後の網目サイズ緻密化によるξ減少によって説明可能であ る。一方、不均一性のサイズを示すΞは、反応時間と共にNV12は減少、NV15は増加した。 この結果は、不均一性発現と成長に関する異なるメカニズムの存在が示唆される。そこで、 NV12およびNV15を各々 (a)架橋剤が不足する系、(b)架橋剤が十分に存在する系として モデル化すると、(a)架橋剤が不足する系では、ゲル化時に大きなサイズの高架橋密度ド メインが生成し、以降はそのドメイン内部において架橋反応が進行する。一方、(b)架橋 剤が十分に存在する系では、ゲル化時に小さなサイズの高架橋密度ドメインが生成し、以 降はそのドメイン外周部において架橋反応が進行し、ドメインサイズが増大する(Figure 2)。このように、ゲル網目の緻密化の過程において、架橋剤の量によって異なる不均一性 の発現と成長のメカニズムが存在することがSAXSにより示唆された。これらのSAXSで 得られたゲル化メカニズム仮説について、今後SANSやパルスNMRなどにより検証を行う 予定である。



Figure 1. Change in the fitting parameters as a function of reaction time: Open symbols, correlation length; Filled symbols, correlation length of the inhomogeneity. Solid lines are guides for the eyes.



Figure 2. Schematic image representing the formation and growth of the inhomogeneity during the gelation process of phenolic resins with (a) an insufficient and (b) a sufficient amount of a cross-linker.

- 1) A. Izumi, T. Takeuchi, T. Nakao, and M. Shibayama, Polymer, 52, 4355–4361 (2011).
- 2) A. Izumi, T. Nakao, and M. Shibayama, J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem., 49, 4941–4947 (2011).
- 3) A. Izumi, T. Nakao, and M. Shibayama, Soft Matter, 8, 5283–5292 (2012).
- 4) A. Izumi, T. Nakao, H. Iwase, and M. Shibayama, Soft Matter, 8, 8438-8445 (2012).
- 5) A. Izumi, T. Nakao, and M. Shibayama, Soft Matter, 9, 4188–4197 (2013).

2012A7213、2012B7263

BL03XU

微細構造を有する (P3HT/PCBM) ハイブリッド薄膜の 精密構造評価

九州大学¹・JST ERATO²・(株)デンソー³

·篠原貴道¹·星野大樹²·檜垣勇次^{1,2}·石毛亮平¹·高原淳^{1,2}·岡本泰志³·青木孝司³

1. 緒言

有機薄膜太陽電池(OPVs)の光変換効率(PCE)を向上させるため、ドナー/アクセプター 界面積の増加による電荷分離効率の向上、自己組織化による移動度の増加といった微細構 造制御に基づく材料設計が検討されている。ドナー/アクセプター界面の構造を秩序化し た秩序ヘテロ接合(OHJ) -OPVsは従来のバルクヘテロ接合(BHJ) OPVsと比較して、PCE が向上することが報告されている¹⁾。しかし、OHJ-OPVs内部に存在する'埋もれた'微細 構造や分子鎖凝集構造はいまだ解明されていない。本研究では、ナノインプリント法によ り調製したOHJ-OPV薄膜の'埋もれた'微細構造および分子鎖凝集構造の解析を、放射光 を用いた小角X線散乱(SR-SAXS)測定および斜入射広角X線回折(GIXD)測定により行っ た。

2. 実験

poly (3-hexylthiophene) (P3HT)の2 wt%ジクロロベンゼン溶液をSi基板上にスピンコー トし膜厚約200 nmのP3HT薄膜を製膜した。調製したP3HT薄膜に対し、押付温度140°C、 押付圧力40 MPaの条件でNIを行い線幅約200 nm、周期400 nmのLine/Space (LS)パター ンを賦形した(NI_P3HT)。NI_P3HT薄膜上に[6,6'] -phenyl C61-butyric acid methyl ester (PCBM)の1wt%ジクロロメタン溶液をスピンコートし、PCBM膜を積層することでOHJ-OPVsのモデル系であるPCBM/NI P3HTを調製した(Figure 1)。調製した薄膜を原子間力顕

微鏡(AFM)観察、SR-SAXS測定およびGIXD測定に基づき評価した。SR-SAXS測定はSPring-8
BL03XU第二ハッチにて、X線波長0.1 nm、カメラ長4185 mmの条件で行い、検出器としてイメージングプレートを用いた。GIXD測定はSPring-8 BL03XU第一ハッチにおいて、X線波長0.1 nm、入射角0.16°の条件にて行い、シンチレーションカウンターを検出器として用いた。



Figure 1. Schematic illustration of OHJ-OPV consisted of P3HT and PCBM (PCBM/NI_P3HT).

3. 結果と考察

NI_P3HTのAFM観察像においてLSパターンが観察された一方で、PCBM/ NI_P3HTにおいては表面形状が埋もれており、OHJ-OPVsの形成を確認した。

二次元SAXS像において、PCBM積層前後いずれにおいても、微細構造を反映した異方

的な回折が高次まで観測された。また、回折像より、 PCBM積層後も周期411 nmの内部構造を維持して いることが明らかとなった。

Figure 2 にPCBM/NI_P3HTのGIXDプロファイル を示す。なお、GIXDはラインパターンに対して平 行および垂直方向からX線を入射して測定した。inplane方向において、q_{xy} = 3.7, 16.5 nm⁻¹に回折が観 測された(Figure 2-a.)。 $q_{xy} = 3.7 \text{ nm}^{-1}$ に観測された 回折はP3HT主鎖間の距離に対応する(100)面、q_{xy} = 16.5 nm⁻¹の回折はチオフェン環のπ-πスタック に対応する(010)面にそれぞれ由来する。ラインパ ターンに対して平行な方向では(100)面に由来する 回折、ラインパターンに対し垂直方向では(010)面 に由来する回折がそれぞれ強く観測された。一方、 out-of-plane方向では $q_z = 3.7, 7.4, 11.4 \text{ nm}^{-1}$ に(100) 面に由来する回折のみが観測された(Figure 2-b.)。 また、測定方向による回折強度の変化は観測され なかった。したがって、PCBM/NI_P3HTラインパ ターンにおいて、P3HT主鎖は基板に対して垂直に 配向した 'end-on' 構造を形成し、さらにチオフェ ン環はラインパターン方向に配列していることが 明らかとなった²⁾。これらの結果は、NI法により秩 序構造を形成したOHJ-OPVsのPCEの向上には、ド ナー/アクセプター界面積の増加、およびP3HT主 鎖の配向が寄与していることを示唆している。



Figure 2. a) In-plane and b) out-of-plane GIXD profiles of PCBM/NI_P3HT.



Figure 3. The schematic model of molecular aggregation state of P3HT.

- 1) J. Y. Park, N. R. Hendricks, K. R. Carter, Langmuir, 27, 11251 (2011).
- 2) M. Aryal, K. Trivedi, W. Hu, ACS Nano, 3, 3085 (2009).

2012A7213、2012B7263

BL03XU

自動車用樹脂材料の構造解析と物性発現機構の解明 ーエポキシ樹脂の架橋構造解析ー

(株)デンソー¹・九州大学²

岡本泰志¹·青木孝司¹·高原淳²

1. 緒言

近年の自動車業界では、環境に適応する製品開発が進められており、省エネ(燃費向上) のための軽量化や排気ガス浄化のためのエレクトロニクス化が進展している。このため用 いられる材料は金属から樹脂に変わり、製品形状は小型化している。これに伴い接合方法 も従来の金属接合から接着が多用されるようになってきた。一方で自動車用途では高度な 信頼性が要求され、接着接合でも接着強度のばらつきを低減して接着強度を向上し、かつ 長寿命を達成する必要がある。本研究は自動車用樹脂材料の接着信頼性向上に関する構造 解析と物性発現機構の解明を行うものである。

本研究は接着剤として使用されるエポキシ樹脂の構造解析を行ない、物性との相関を明 らかにすることを目的とする。エポキシ樹脂は主剤と硬化剤および添加剤からなり、主剤 の分子構造に加えて硬化剤や添加剤の種類や配合、硬化温度を変化することによって強度 や物性を変えることが可能である。これは材料組成や硬化条件で分子構造や架橋密度(架 橋点間距離)が変わるためといわれているが詳細は不明である。今回はエポキシ樹脂の硬 化条件を変化した際の物性と架橋構造の変化を検討した。

2. 実験

使用したエポキシ樹脂をFigure 1に示す。主剤に 三菱化学製ビスフェノールA型エポキシ樹脂828を、 硬化剤にジアミノジフェニルメタン(DDM)を用い て、所定の割合で混合して180℃3時間(以下1STEP

硬化) または 120°C 5時間 + 180°C 3時間 (以下 2STEP Figure 1. a) Epoxy base(828) b) curing agent(DDM) 硬化) 加熱硬化したサンプルを T_g 測定およびパルスNMR測定に供した。また 120°C で 10、 60分、180°C に昇温して 10、 60分にX線小角散乱 (SAXS)測定を行った。

パルスNMR測定はJEOL製JNM-MMU25装置により180℃でスピン-スピン緩和時間(T_2) を測定し、得られたFIDシグナルをhardとSoftの2成分に近似して式(1)を用いて解析した。 ここで、hardは分子の拘束が強く T_2 が短い成分、softは拘束が弱く T_2 が長い成分を表す。



M(τ):時間τの磁化強度 f:成分比/% τ:時間/μs (1) T₂:スピン-スピン緩和時間/μs

SAXS測定はSPring-8のBL03XU第2ハッチで行ない、波長0.1 nmのX線を用いて、カメ ラ長4200 mmで測定した。検出器にはイメージングプレート(IP)を用いて適当なアッテ



ネータを使用し、10~20秒間露光した。SAXS測定ではベヘン酸銀を標準物質としてビーム中心を、コラーゲンを標準物質として正確なカメラ長を算出し、検出器のピクセル値と q値の変換を行なった。

3. 結果と考察

Figure 2に示したように1STEP硬化ではT_g が2STEP硬化よりも14℃低下した。パルス NMR測定の結果、Figure 3 およびTable 1 に示 したように、2STEP硬化では1成分で架橋構 造が均一であるのに対して、1STEP硬化では 2成分に分離し構造が不均一であることが示 唆された。SAXS測定結果をFigure 4に、また、 Figure 5にエポキシ硬化物に対応するブロッ ブモデル¹⁾を示した。Figure 4のSAXSパター ンからOrstein-Zernike式により相関距離 そを 求め¹⁾、120℃10分、60分から180℃に昇温 して10分、60分後の変化をFigure 6に示した。 その値は120℃では増加し、180℃では減少 する傾向を示した。エポキシ主剤と硬化剤と の反応では鎖状に結合する重合反応と分子間 を結合する架橋反応により構造が形成される ことが知られており、120℃では重合反応が、 また180℃では架橋反応が優先的に進行して いることが示唆された。





Figure 3. T_2 relaxation time of epoxy resin

Table 1. Ratio of hard and soft components by 1 step or 2 step curing

Component	2ST	ΈP	ISTEP		
	$T_2/\rho s$	f/%	$T_2/\rho s$	f/%	
hard	26.7	100	31.1	67.2	
soft		0	90.8	32.8	





of epoxy resin¹⁾



Figure 6. Change of ξ by temperature and time

【参考文献】

1) M. Shibayama, Kobunshi Ronbunshu, 63, 345-359(2006).

2012A7213、2012B7263

BL03XU

新規結晶性-非晶性-結晶性トリブロック共重合体 エラストマーフィルムの不均一構造

(株)デンソー¹・九州大学²・JST ERATO³ 岡本泰志¹・青木孝司¹・鈴木研²・石毛亮平²・檜垣勇次^{2,3}・星野大樹³・高原淳^{2,3}

1. 緒言

シンジオタクチックポリスチレン(*syn*PSt)は、多様な結晶形態を形成する特異的な結晶 性高分子であり、高融点(~270℃)、高弾性率、低誘電率、耐熱性、耐薬品性などの優れ た特性を有する一方で、その脆弱性により用途範囲が制限されている¹⁾。この脆弱性を改 善すべく開発された*syn*PStとポリイソプレン(PIp)の共重合体は²⁾、新規耐熱性エラスト マーとして期待される。本研究では、エラストマー特性を制御する上で重要な階層構造を X線回折・散乱法により解明することを目的とする。

2. 実験

synPSt-b-PIp-b-synPStトリブロック共重合体(理化学研究所 侯 召民 先生より提供、Table 1)を170℃で加熱撹拌することでo-ジクロロベンゼンに溶解し(酸化防止剤:Pentaerythritol Tetrakis [3-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl) propionate],1000ppm添加)、120℃で溶媒を蒸発させてフィルム状の試料(厚さ200 µm)を得た。室温で十分に真空乾燥した後、150℃で12時間減圧乾燥した。

相転移挙動を示差走査熱量(DSC)測定より評価した。分子鎖凝集構造を広角X線回折 (WAXD)・小角X線散乱(SAXS)測定より評価した。WAXD測定は、ULTRAX 18kにてX 線波長0.154 nm (CuKα)、カメラ長70 mm、検出器イメージングプレート、SAXS測定は、 大型放射光施設SPring-8 BL03XUビームラインにて、X線波長0.1 nm、カメラ長4255 mm、 検出器イメージングプレートにて実施した。

ruble 1. Characterization of sym of b 11p b sym of							
Si Run No.	St content (1)	Ip content (%) $^{(1)}$		M * 10 ⁻⁴ ⁽²⁾			
	(%)	1,4	3,4	M _n *10	$\mathbf{W}_{w}/\mathbf{W}_{n}$		
1	21	25	54	15	1.15		
2	45	15	40	16.2	1.43		

Table 1. Characterization of synPSt-b-PIp-b-synPSt

 $Sequential Styrene (St) - Isoprene (Ip) - Styrene Triblock Copolymerization Catalyzed by (C_5Me_4SiMe_3) \\ Sc(CH_2SiMe_3)_2(THF)(1)/[Ph_3C][B(C_6F_5)_4]; Polymerization conditions: Sc = 20 mmol; [Sc]/[B] = 1/1 (mol/mol); toluene (Ip) - Styrene (Ip) - Styrene$

+ isoprene + styrene = 40 mL; 298 K.

(1) Determined by ¹H-NMR and ¹³C-NMR spectra.

(2) Determined by GPC with THF solvent at 313 K calibrated with PS standards.

3. 結果と考察

昇温過程DSC曲線には、PIpとsynPStのガラス転移がそれぞれ観測され、270℃付近に

synPSt結晶の融解ピークが観測されたことから、PIpとsynPStが偏析していることを確認した。

フィルムy方向[Figure 1(a)]からの偏光顕微鏡観察を行ったところ、synPStの微結晶がフィルム全体に分布していた。昇温過程にて280℃で結晶が融解し、降温過程にて260℃で結晶化が観測された。フィルムz方向からの偏光顕微鏡観察により、フィルムxy面における分子鎖の配向を確認した。

X線をy方向より入射したWAXD像ではデ バイ・シェラー環が観測され、SAXS像では 相関長約140 nmの等方的な散乱が観測され た。Figure 1(b)のWAXD像から、synPSt(β 晶)のc軸がy方向に配向していることが分 かった。Figure 1(c)のSAXS像から、Run1で は q_y 方向に長い楕円状の散乱が観測され、 q_y 方向の相関長は約90 nmで x_2 面の相関長より 短く、ラメラが x_2 面内に弱く配向している と考えた。Run2では q_y 方向に比較的よく配 向した散乱を得た[Figure 1(d)]。これより x_2 面内に配向したラメラ構造が示唆され、 q_y 方 向の1次元自己相関関数からラメラ厚19 nm、 ラメラ間距離45 nmと評価した(Figure 2)。

応力-歪み曲線より、初期弾性率はRun1 = 24.9 MPa、Run2 = 103.5 MPaで あ っ た。 synPSt分率が低いRun1 は、エラストマー特有 のSS曲線を示した。Run1 は1100%まで伸長 し、破断後およそ300%程度まで形状が回復 した。synPSt分率が高いRun2 は、結晶性高分 子に見られる降伏、ネッキング及び白化が観 測された。



Figure 1. (a) Definition of the axis of film and scattering vector. (b) WAXD pattern of Run1 and SAXS pattern of (c) Run1 and (d) Run2 along the edge direction.



Figure 2. Schematic model of *syn*PSt crystal lamella structure.

謝辞

*syn*PSt-*b*-PIp-*b*-*syn*PStトリブロック共重合体をご提供いただきました理化学研究所 侯召 民先生に心より御礼申し上げます。

【参考文献】

1) N. Tomotsu, N. Ishihara, T. H. Newman, M. T. Malanga, J. Mol. Catal. A: Chem., 128, 167 (1998).

2) H. Zhang, Y. Luo, Z. Hou, *Macromolecules*, 41, 1064 (2008).

2012A7214、2012B7264

BL03XU

マイクロビームの高分子構造解析への応用

東洋紡(株)¹・豊田工業大学²・京都大学³

船城健一1・村瀬浩貴1・今井徹1・末井匠1・山田浩司1

田代孝二²·山元博子²·吉岡太陽²·竹中幹人³

1. 緒言

高分子成形品では表面構造と内部構造には差異があるのが一般的であり、その構造差を 解明し制御することは製造業にとって重要な課題である。そこで我々は実験室のX線発生 装置では実現不可能なマイクロビームを光源として用いることによりこれまでは観察不可 能であった領域の構造解析に取り組んできた。2011年には通常のピンホール光学系による 約7×5 µm (H×V、半値巾)のマイクロビームを用い溶融押出-Tダイ法で作製したポリプ ロピレンシート中のスキン・コア構造について結晶化度や結晶系の変化について調べた¹⁾。 更なる微細構造解明のため2012年度にはBL03XUに新たに導入されたフレネルゾーンプ レート(FZP)を用いた集光マイクロビームによる構造解析を行ったので報告する。

2. 実験

SPring-8、BL03XU 第2ハッチのFZP光学系を用いた。用いたX線のエネルギーは9.5 keV、試料位置でのビームサイズは1.1 µm × 0.96 µm (H×V、半値巾)であり検出器とし てはビームライン備え付けのFPD及びII-CCDを用いた。測定試料としては汎用のチューブ ラー延伸ポリエチレンフイルム、芯鞘構造をもった単繊維を用いた。

3. 結果と考察

高分子材料に対するダメージが懸念されるためまずチューブラー延伸ポリエチレンフイ ルムにX線を照射し続けた際のダメージによる構造変化を観察した。Figure 1にフラット パネル広角像から算出した円環平均プロファイルのX線照射時間依存性およびSAXSイン バリアントを照射時間に対してプロットした結果を示した。約1.5secまでは一定であるが その後減少しているため、1点あたりの測定時間は1.5sec以内が望ましいことがわかった。 こうした結果を踏まえて市場より入手した直径約15 µmの芯鞘構造(芯部分直径約7 µm)を もった単繊維(芯PET /鞘PE)に対して繊維軸と垂直方向に集光したX線を入射し、試料ス テージを駆動することにより露光時間1sec、1 µm間隔で繊維全巾に対して小角/広角同時 測定を行った[Figure 2(a)]。測定結果の一例として中心部分の小角・広角像をFigure 2(b) に示した。1秒露光でも十分な強度が得られることがわかった。広角像から円環平均プロ ファイルを抽出し測定位置ごとにプロットした結果をFigure 2(c)に示した。繊維中心付近 でのみPET由来のピークが観察されていることからFZP光学系を用いればマイクロメート ルスケールでの構造評価が十分可能であることがわかった。



Figure 1. Changes of WAXS profile (a) and SAXS invariant (b) as the functions of the exposure time.



Figure 2. (a) Schematic picture of the sample cross section. (b) SAXS/WAXS images for 1 sec exposure time. (c) WAXS profile waterfall plot of sheath (PE)-core (PET) single fiber.

【参考文献】

1) 船城健一, 村瀬浩貴, 田代孝二他, 2011年度FSBL成果報告集, 35-38.

2012A7214、2012B7264

BL03XU

高分子フイルムの延伸過程で構造形成の直接観測

東洋紡(株)¹·豊田工業大学²

船城健一1・村瀬浩貴1・今井徹1・末井匠1・早川章太1・山田浩司1・田代孝二2

1. 緒言

高分子材料には、繊維、フイルム、成形品など多様な形態があり、同じ材料を用いて も製造工程の条件が少し異なるだけで内部の微細構造が変化し、その結果として物性が変 化する。製造工程での構造変化のメカニズム解明のために、単純化しつつも本質に迫るモ デル実験系を用いて構造形成現象を直接観測する試みは重要である。そこで我々はより実 機に近い製膜工程を再現することを目的として放射光実験用延伸装置を製作し広角X線回 折、小角X線散乱同時測定を2011年より開始した¹⁾。しかし一軸延伸とは異なり二軸延伸 時には測定点と延伸点が一致しないなど困難な点が多く十分な成果を得ることができな かった。そこで2012年にはフイルムを把持するチャック部分を改良することにより逐次お よび同時二軸延伸中の構造変化の観察が可能となったので結果について報告する。

2. 実験

逐次または同時二軸延伸可能な放射光実 験用延伸装置をSPring-8、BL03XU第2ハッ チの架台レール上に設置して広角小角同 時測定を行った(Figure 1)。X線波長は0.1 nmとし、ビームライン備え付けのフラッ トパネル(FPD)、イメージインテンシファ イア付CCDを広角、小角の検出器として用 いた。この装置では延伸速度は0.1 mm/sec ~ 10 mm/sec、雰囲気温度を室温~ 300℃ まで変化させることが可能であり延伸応力 も2方向同時測定可能である。

3. 結果と考察

結果の一例として25 mm角の未延伸アイ ソタクチックポリプロピレンシートを雰囲 気温度150℃、延伸速度1 mm/secで



Figure 1. Pictures of biaxial stretching machine set on the BL03XU beamline at SPring-8.

・逐次二軸延伸法(X方向に3倍延伸後Y方向に3倍延伸)

・同時二軸延伸法(X、Y方向に同時に3倍延伸)

を用いそれぞれ延伸した際の代表的な倍率での小角・広角散乱像をFigure 2-aに示した。 さらにPP分子鎖の配向変化を調べるため*i*-PPα 晶(110)面からの回折の方位角βを延伸倍 率に対してプロットした結果をFigure 2-bに示した。なお、延伸に伴い試料厚さが薄くなり散乱強度が低下することからアテネッターを切り替える必要がありデータを取得できていない時間が存在する。

逐次二軸延伸では未延伸状態の等方的な配向が一軸目の延伸で延伸方向に分子鎖が配向 し二軸目を1.4倍延伸直後に急激に分子鎖の配向が変化することがわかった。一方で同時 二軸延伸では配向角はほぼ一定であり延伸後のフイルムの配向状態も異なるものとなっ た。



Figure 2-a WAXS/SAXS images during biaxial stretching.



Figure2-b Changes of i-PP (110) peak angles as a function of stretching ratio.

【参考文献】

1) 船城健一, 村瀬浩貴, 田代孝二他, 2011年度FSBL成果報告集, 35-38.

2012A7214

BL03XU

超薄切片の小角X線散乱測定およびTEM観察

東洋紡(株)¹·京都大学²

船城健一¹·村瀬浩貴¹·井上綾乃²·竹中幹人²

1. 緒言

近年、ブロックコポリマーの自己組織化によって形成されるミクロ相分離構造は、トッ プダウンの手法ではなしえないシングルナノスケールでの電子デバイスのパターニングへ の有効性が認められ、その配向自己組織化に関しての研究が多く行われている。ミクロ相 分離構造の構造解析には透過型電子顕微鏡(TEM)による実空間観察と、SAXSによる逆空 間観察が用いられている。TEM観察においてはネットワーク構造の繋がりやその形態など を視覚的に把握できるが、ミクロ相分離構造の対称性などの決定においては困難を生じる 場合がある。一方SAXSにおいては、ネットワーク構造の連続性などについては困難であ るが、対称性については構造が乱れている場合でも、容易に判定できる場合が多い。TEM による実空間構造とそれに対応したSAXS像が測定できればその構造の連続性と対称性と を明確に理解できると考えられる。そこで、本研究ではTEM観察で用いられる超薄切片を マイクロビームSAXS法により観察する事により両方の手法を同じサンプルにて適用でき ないかについての検討を行った。

2. 実験

サンプルにはPolystyrene-*b*-polyisoprene-*b*-polydimethylsiloxane (tri8)トリブロックコポリ マーを用いた。このtri8の数平均分子量は $M_n = 17.9 \times 10^4$ g/molであり、各成分の重量比は PS:PI:PDMS = 28:36:36である。フィルムから –120℃でクライオミクロトームを用いて厚 さ80 nm程度の超薄切片を作製した。この超薄切片を電子顕微鏡観察用のグリット上に載 せSPring-8、BL03XU第2ハッチのマイクロビーム光学系でSAXS測定を行った。

3. 結果と考察

Figure 1に装置付属の顕微鏡で観察した超薄切片を示す。このサンプルに対してマクロ ビームを照射して測定したSAXS像をFigure 2に示す。80 nmの厚みしかないサンプルから も十分な強度の散乱パターンが得られた。また、Figure 3にTEM像を示す。この像より Ordered Bicontinuous Double Diamond (OBDD)と思われる構造が観測されるが、SAXS像に おいても図中に示す様にOBDD構造に対応したピークが観測された。このことより、超薄 切片→散乱測定→染色→TEM観察(Figure 3)の手順で散乱とTEM観察場所を一致させるこ とにより、実空間と逆空間の両方の情報が得られることが確認できた。



Figure 1. 顕微鏡で観察したtr i8 の超薄切片



Figure 2. 超薄切片より観測されたtri8のSAXS像



Figure 3. tri8のTEM像

2012A7215、2012B7265

BL03XU

延伸ロールを用いた一軸延伸Poly(ethylene terephthalate) フィルムの横延伸過程の構造変化

(株)東レリサーチセンター¹・東レ(株)²・信州大学³・京都大学⁴ 岡田一幸¹・中川武志¹・中田克¹・東大路卓司²・高橋健太²・大越豊³・金谷利治⁴

1. 緒言

高分子の特性はナノスケールの高次構造制御により飛躍的に向上させることができる。 我々は、これまでにフィルムの製造工程に近い速度で一軸延伸したフィルムをフィルム法 線方向にX線を入射して測定した散乱像から、延伸方向に伸びたフィブリルのような構造 ができていることを見出した¹⁾。今回二軸延伸過程での構造変化を調べるため、一軸延伸 フィルムを最初の延伸方向と直交するフィルムの幅(TD)方向へ延伸しながらSAXS/WAXS 同時その場測定を行った。

2. 実験

延伸ロールを用いて機械軸(MD)方向に予熱温度100 ℃、延伸倍率3.5倍(延伸速度 数 万%/min)で一軸延伸(縦延伸)されたフィルムを用意し、TD方向に100 ℃、178%/minで横 延伸しながらSAXS/WAXS同時その場測定を行った。用いた波長は0.08 nm、カメラ長は SAXSが1342 nm、WAXSが111 nmである。SAXSは6.7 sec毎に、WAXSは1.1 sec毎にデー タを取得した。尚、MD方向の幅は固定せずに延伸を行った。

3. 結果と考察

PETは低温(100 °C -150 °C)では[0Ī1]方向に結晶が成長しやすい²⁾。Figure 1 (a)にTD方 向への延伸に伴う0Ī1反射ピーク(20 = 8.4°)の方位角プロファイルの変化とTD、MD方向 の回折プロファイルの変化のカラーマップを示す。また、Figure 1 (b)に配向変化の大き な領域[Figure 1(a)中の(1)~(4)]でのSAXS/WAXS像を示す。その結果、SAXS像の配向方 向は、横延伸を始めてから30 shot(ひずみ約185%)までの間に、縦方向フィブリルを示す 赤道2点像から4点像を経て横延伸方向ラメラへと変化することがわかった。一方WAXS 像では、そのひずみ量までは縦延伸時に形成された結晶の回折が消失するのみであり、そ の後100 shot(約400%)以上までの横延伸ひずみを加えることに伴って、急激に新たに横 延伸方向に配向した結晶が形成される。

Figure 2 (a)に配向変化が大きな領域の方位角ピークプロファイルの変化を示す。011反 射が現れる方位角65°付近のピーク形状が延伸とともにブロードになる挙動から縦延伸で 形成した結晶が横延伸により配向が低くなる傾向が認められた。しかし、今回測定した測 定ステップでは結晶の回転を明確に確認することはできなかった。

また、Figure 2 (b)の方位角65°付近の回折ピーク幅の変化から、配向変化の大きな6 shotから22 shotの領域において、縦延伸で形成した結晶の結晶性が低くなっていると考え

られる。

今後、試料に記したマーカーを光学顕微鏡で観察することにより、測定領域での延伸倍 率を評価し、延伸条件の違いによる構造形成の違いについて調べていく予定である。



Figure 1. (a) Color maps of diffraction intensity changes near $(0\overline{1}1)$ peak with the drawing to the transverse direction(TD) (b) SAXS/WAXS images at (1)~(4).



Figure 2. Peak profile changes with the drawing near $(0\overline{1}1)$ peak between 6 shot and 22 shot.

- 1) 岡田一幸 他, SPring-8 利用課題実験報告書, 課題番号 2011A7215.
- 2) T. Asano and T. Seto, Polym. J., 5, 72 (1973).

2012A7216、2012B7266

BL03XU

溶媒蒸発に伴うブロックコポリマーの塗膜形成過程の解明

日東電工(株)¹・JASRI²・名古屋工業大学³

下北啓輔¹·宮崎司¹·小川紘樹²·山本勝宏³

1. 緒言

塗工により作製されたポリマー塗膜はエレクトロニクスなど様々な分野に応用されてい る。塗工の利点は、簡便に大面積のフィルムを作製できる点である。一方、塗工液をキャ

ストした後、溶媒を蒸発させるため膜 中で非対称な濃度勾配が生じたり、相 分離や結晶化などの現象が複雑にから み合うことにより、成膜条件によって 塗膜の高分子構造は著しく異なる。そ のため所望の機能を塗膜に付与するに は塗膜形成メカニズムを明らかにする ことが不可欠である。しかし、これま で塗膜形成過程について調べられた研



Figure 1. The illustration of the simultaneous measurement system of SAXS/WAXD and the film thickness.

究は少ない¹⁾。そこで我々はSPring-8のBL03XUの第1ハッチに設置可能な自動塗工機を開発しFigure 1に示すように塗工直後からの小角/広角X線散乱(SAXS/WAXD)・膜厚同時測定による塗膜形成過程の評価を可能にした。本報では、ブロックコポリマーの塗膜形成過程におけるミクロ相分離構造の時間発展について調べた結果を報告する。

2. 実験

ポリメチルメタクリレート-b-ポリノルマルブチルアクリレート-b-ポリメチルメタクリ レート(PMMA-b-PnBA-b-PMMA、PMMA=30 wt%)、またはポリスチレン-b-ポリブタジ エン-b-ポリスチレン(PS-b-PB-b-PS、PS=30 wt%)のトリブロックコポリマーを、それぞれ 25.2 vol%、28.3 vol%となるようにトルエンに溶解した。塗布速度50 mm/sec、アプリケー タのクリアランス100 µmにし、これらの溶液を室温下で塗工した。塗工直後からSAXS・ 膜厚同時測定を行いトルエン蒸発に伴う塗膜形成過程を調べた。SAXS、膜厚測定はそれ ぞれ2sec間隔、1sec間隔で行い、各過程のポリマー濃度は塗工直後のポリマー濃度、膜厚 および各過程の膜厚から算出した。

3. 結果と考察

成膜中ポリマー濃度は増加し塗膜の線吸収係数は変化する。塗膜形成過程の散乱強度変 化を正確に調べるためには、各ポリマー溶液の線吸収係数を求め散乱強度を補正する必 要がある。そこで、セル長の違うセルを用い濃度の異なるブロックコポリマー溶液(0~ 25.2 vol%)の透過率を測定することで 各濃度の溶液の線吸収係数を求めた。 その結果、線吸収係数は濃度に対して 線形関係にあった(Figure 2)。得られた 関係式から他の濃度での線吸収係数を 求め、散乱強度の補正を行った。

Figure 3に両方の溶液の塗膜形成過程 におけるSAXSの散乱強度変化および 塗膜に対して垂直方向の構造周期 (d_z) を示す。PMMA-*b*-PnBA-*b*-PMMA溶液 では40 vol%でミクロ相分離した後、散 乱強度は80 vol%まで増加し、その後減



Figure 2. X-ray linear-absorption coefficients versus the polymer concentrations in the LA2250 solutions.

少した。また、d₂は80 vol%まではほぼ一定であったがその後減少した。一方、PS-b-PB-b-PS溶液では32 vol%でミクロ相分離した後、溶媒が完全に蒸発するまで散乱強度は単調に 増加した。d₂はPMMA-b-PnBA-b-PMMA溶液と同じく80 vol%で減少し始めた。この結果 から、ミクロ相分離を伴う塗膜形成過程におけるSAXSの散乱強度の時間発展は単調に増 加する場合だけではないことがわかった。散乱強度は2相間での電子密度差に主に依存す るので、PMMA-b-PnBA-b-PMMA溶液では80 vol%以上においてPMMA相とPnBA相間の電

子密度差が小さくなったと考えられる。 また、d₄の減少はマトリックスである PnBAの脱膨潤が原因であるとすると、 塗膜形成の初期ではトルエンがPMMA 相から優先的に蒸発していると示唆さ れる。一方、PS-*b*-PB-*b*-PS溶液ではd₄の 減少は見られたが散乱強度の減少は見 られなかったことから、優先的な溶媒 蒸発が生じていないと考えられる。今 後は他の溶媒と組み合わせた実験を行 い、溶媒蒸発に伴う塗膜形成過程を明 らかにしていく。



Figure 3. The scattering intensity of PMMA-*b*-PnBA-*b*-PMMA solution (\bigcirc) or PS-*b*-PB-*b*-PS solution (\bigcirc) and the correlation length, d_z , of PMMA-*b*-PnBA-*b*-PMMA solution (\blacktriangle) or PS-*b*-PB-*b*-PS solution (\bigtriangleup) as a function of polymer concentrations.

【参考文献】

 M. J. Heinzer, S. Han, J. A. Pople, D. G. Baird, and S. M. Martin, *Macromolecules*, 45, 3471-3479 (2012). 2012A7216、2012B7266

BL03XU

表面粘着性評価を目指したアクリル系ブロック共重合体の ミクロ相分離構造の配向制御

日東電工(株)¹·名古屋工業大学²

宮崎司¹・山本勝宏²

1. 緒言

粘着剤のモデル高分子としてポリメタクリル酸メチル(PMMA)とポリアクリル酸アル キル(PRA)からなるブロック共重合体(PMMA-*b*-PRA)を合成し、内部のミクロ相分離構 造とその配向性と粘着特性に与える影響の相関を解明することを目的とした。本実験では、 種々のPMMA-*b*-PRAを合成し、まずPMMAとアルキル側鎖の異なるPRAとの相溶性につ いて考察し、PMMA-*b*-PRA薄膜中のシリンダー状ミクロ相分離構造の溶媒アニール法¹¹に よる配向制御について実験を行った結果を報告する。

2. 実験

PMMA-*b*-PRAの合成:原子移動ラジカル重合によりPMMAマクロイニシエーターを重 合し、続いて第二成分のアクリル酸*tert*-ブチルを成長させることでPMMA-*b*-PtBAを合成 した。PtBAの*tert*-ブチル基を第一級アルコールとのエステル交換反応により置換(>98%) し種々のPMMA-*b*-PRAを合成した(Table 1)。薄膜試料はPMMA-*b*-PRAの溶液(5-10 wt%) をシリコン基板上にスピンキャスト(3000 rpm、30 sec)し製膜した(膜厚 600-2000 nm)。薄 膜を室温にて適当な溶媒の飽和蒸気にさらす溶媒アニール処理を行った。ミクロ相分離構 造は透過SAXS(高エネルギー加速器研究機構PF BL6A、波長0.15 nm)法を利用し、薄膜 内部の構造解析はGISAXS(SPring-8 BL03XU 第一ハッチ、波長0.1 nm)法により行った。

3. 結果と考察

種々のPMMA-*b*-PRAの相分離構造を評価した。Figure 1(a)にSAXS測定結果を示す。ア クリレート側鎖の炭素数(N)が5以上では明瞭な散乱ピークが観測され、BBC球構造を形 成していることが確認できる。N=4では高次ピークは不明瞭であるがDSC測定では二つの

Table 1. Characteristics of synthesized block copolymers								
Sample $M_{\rm n}$ $M_{\rm w}$ $M_{\rm w}/M_{\rm n}$ $\phi_{\rm PMMA}$ (mol%) $\phi_{\rm PMMA}^{*4}$								
$PMMA-b-PtBA^{*1}$	PMMA- <i>b</i> -P <i>t</i> BA ^{*1} 29,000 29,000 1.30 17.7				'.7	15.3 vol%		
PMMA-b-PHA2*1,2	35,100	49,	500	1.41	34.8 22.9 vo		vol%	
various types of <i>normal</i> -alkyl acrylate								
PMMA- <i>b</i> -PRA ^{*3}	CH ₃	C_2H_5	C_3H_8	C_4H_9	C ₅ H ₁₁	C ₆ H ₁₃	$C_{7}H_{15}$	C_8H_{17}
$\phi_{ ext{PMMA}} \left(ext{vol}\% ight)^{*_4}$	24.4	19.1	21.1	21.8	19.5	22.3	22.4	19.2

*1 via ATRP, *2 via trans-esterification of *tert*-butyl groups in PMMA-*b*-PtBA with corresponding primary alcohols, *3 determined using molar composition and specific volume of homopolymers

ガラス転移温度が観測され[Figure 1 (b)]、相分離していると思われる。N = 2,3ではSAXS、DSC測定結果に基 づき完全に相溶することが分かる。N = 1については現状では相分離か否か は結論づけられない。これらの結果 は各成分の溶解度パラメータ(δ)の関 係[Figure 1(c)]にも一致する。

相分離構造が明瞭になる試料 PMMA-b-PHA2を用いてシリンダー 状ミクロ相分離構造の配向制御を試 みた。溶液にはポリnへキシルアク リレート(PHA)の選択溶媒となる混 合溶媒(THF/Hexane、重量比1/2)を用 い、その溶液をスピンキャストする ことで初期球状ミクロ相分離構造を

薄膜中に形成させた。続いてブロック共重合体の 両成分のδ値の平均値 δ_{BCP} [9.7 (cal/cm³)^{1/2}]となる 共通良溶媒(混合溶媒:雰囲気中の体積比Acetone/ Dioxane = 9/1)で所定の時間アニールした。Figure 2のGISAXSパターンが示すようにモルフォロジー 転移を伴い垂直配向シリンダー構造が形成した。 またジクロロメタンや他の混合溶媒(Acetone/THF、 雰囲気中の体積比 3/1)でも同様に垂直配向を確認 した。これらも δ_{solv} = 9.7(cal/cm³)^{1/2}である。アニー ル溶媒の混合比を変化させる($\delta_{solv} \neq \delta_{BCP}$)と平行配 向になるなど垂直配向には至らなかった。つまり



Figure 1. (a) SAXS profiles, (b) glass transition temperatures T_g (solid and open (dotted lines) symbols are obtained experimentally and literature, respectively) and (c) solubility parameters of PMMA-*b*-PRA. The numbers of carbons in side chain in poly(acrylate)s are denoted by N.



Figure 2. GISAXS pattern and 1D *in-plane* profiles at $q_z = 0.21$ (upper; scattering from reflected beam) and 0.00 (lower; from direct beam) of PMMA-PHA2.

垂直配向達成には、共通良溶媒アニールが効果的である。これら手法で配向性の異なる試 料作成が可能となる。今後は薄膜表面物性(粘着特性)と構造(配向性)との相関、相溶性と の関連を含め追究していく。

【参考文献】

1) K. Yamamoto, T. Miyazaki, et al., Nanoscale, 5, 6713 (2013).

2012A7217、2012B7267

BL03XU

高分子融液伸長結晶化におけるナノ配向結晶生成の 滑り拡散依存性

広島大学¹・(株)ブリヂストン²

彦坂正道¹·岡田聖香¹·北村祐二²

1. 緒言

伸長結晶化メカニズム解明は、ゴムや合成高分子において重要な未解決問題である。我々 はisotactic polypropylene (iPP)を用いた過冷却融液からの伸長結晶化により、以下のこと を示した^{1),2)}。(i)伸長ひずみ速度(ɛ)がある臨界値(ɛ^{*})を超えると新形態の「ナノ配向結晶 (Nano-oriented crystals) (NOC)」が生成する(ii)「融液伸長により局所的に配向融液が発生 し、核剤によらない"均一核生成"³⁾によってNOCが生成する」というNOC生成メカニズム の提案(iii)iPPのNOC生成が結晶化初期過程の「核生成」で律速されている。さらに最近フッ 素系高分子を用いて、NOC生成が結晶性高分子において普遍的であることを示した⁴⁾。 一方我々は静置場の結晶化において、高分子の鎖軸に沿った「滑り拡散」が容易なほど核生 成が加速されることを示した⁵⁾。 滑り拡散の難易は、滑り拡散係数(*D*_{stid})の大きさで表現 できる。本研究の目的は、NOC生成メカニズム解明のために、NOC生成の*D*_{stid}依存性を明 らかにすることである。

2. 実験

試料には以下の高分子を用いた(Table 1): Poly vinylidene difluoride (PVDF) (MFR=2~4); iPP (重量平均分子量(23~34)×10⁴,分散指数7~30,ペンタッド分率0.98); Vinylidene fluoride / trifluoroethylene copolymer [P(VDF/TrFE)] (VDF分率75 mol%)。静置場における 平衡融点(T_m^0)より20 K高い温度で試料を融解後に結晶化温度(T_c)に降温してから、プレ ス型とロール型の伸長結晶化装置を用いて $\dot{\epsilon} = 1 \sim 10^3 \text{ s}^{-1}$ の範囲で伸長結晶化した¹⁾。 T_c は $\dot{\epsilon}^*$ が最小になる温度とした(Table 1)。伸長結晶化物の形態・構造の観察は、偏光顕微鏡と SPring-8、BL03XU、第2ハッチのSAXS、WAXSを用いて三方向から行った。X線散乱の 光学条件は、波長を0.1~0.2 nm、カメラ長を0.07~3 mとし、検出器にはイメージング プレート(IP)とフラットパネルディスプレイ(FPD)を用いた。

3. 結果と考察

έ^{*}以上で、三物質のSAXSとWAXS像が静置場の等方的なパターンから、NOC特有の配 向2点像と配向パターンに変わった Table 1 Chain mability T and it of complex

向2点像と配向パターンに変わった (Figure 1)。偏光顕微鏡像も、等方 的な像から配向した像へ変化した。 よって $\dot{\epsilon} \ge \dot{\epsilon}^*$ でNOCへと形態・構造 が変化することがわかった。また、

Table 1. Chain mobility, T_c and ε of samples						
Materials	Crystalline phase	$D_{ m slid}$	$T_{\rm c} / ^{\circ}{ m C}$	$\dot{\varepsilon}^*$ / s ⁻¹		
PVDF	Immobile	Large	150	5×10 ²		
iPP	Semi-mobile	Middle	155	1×10 ²		
P(VDF/TrFE)	Mobile	Small	140	1×10		

D_{slid}が大きいほどNOC生成が容易になることがわかった(Table 1 and Figure 2)。

古典的核生成理論から、核生成速度 (I)は $I = I_0 \exp(-\Delta G^*/kT)$ (1)で与えら れる³⁾。ただし、 I_0 はprefactor、 ΔG^* は臨 界核生成の活性化自由エネルギーであ る。 I_0 は滑り拡散理論より $I_0 \propto D_{stid}$ (2)⁶⁾、 $\Delta G^* \propto \sigma^2 \sigma_e / \Delta T^2$ for均一核生成(3)であ る。ただし、 $\sigma \geq \sigma_e$ は核の表面自由エネ ルギーと端面の自由エネルギー、 $\Delta T \equiv$ T_m^0 (om) $-T_e$ は過冷却度、kTは熱エネ ルギーである。ここで T_m^0 (om) は配向融液 中の T_m^0 である。核生成時の結晶がMobile相 とImmobile相である場合を比較すると、 D_{stid}

に Infinobile(日である場合を比較すると、 D_{slid} (Mobile) >> D_{slid} (Immobile)(4)である。また σ (Mobile) << σ (Immobile)、 σ_e (Mobile) << σ_e (Immobile)(5)である。以上の考察から、I(Mobile) >> I(Immobile) for ΔT =const. (6)で ある。よってNOC生成においても、 D_{slid} が大 きいMobile相ではIが大きくなるためにNOC 生成が加速されたと考えられる。



Figure 1. Material dependence of SAXS and WAXS patterns of NOC for through-view.



Figure 2. $\dot{\varepsilon}^*$ against D_{slid} . D_{slid} is plotted qualitatively.

本研究により、*D*_{sid}が大きいほどNOC生成が加速されることがわかった。NOC生成が核 生成律速であることの検証とNOC生成・高性能発現のメカニズム解明が今後の課題であ る。

謝辞

試料を提供してくださいました(株)クレハ、サンアロマー(株)、ダイキン工業(株)に感謝いた します。

- 1) K. Okada et al, *Polymer J*, **42**, 464 (2010).
- 2) K. Okada et al, Polymer J, 45, 70 (2013).
- 3) F. P. Price, Nucleation, Marcel, Dekker, 405-488 (1969).
- 4) 彦坂正道, 岡田聖香, 北村祐二, FSBL第2回成果報告会 要旨集, 3 (2013).
- 5) M. Hikosaka et al, Jpn. J. Appl. Phys, 33, 214 (1994).
- 6) M. Hikosaka, Polymer, 28, 1257 (1987).

2012A7219、2012B7269

BL03XU

超小角・小角・広角X線散乱測定による ポリ4メチルペンテン1の不均一構造に関する研究

三井化学(株)¹·京都大学院工²·理研³·京都大学化研⁴ 三田一樹¹·内田公典¹·伊崎健晴¹·竹中幹人²³·金谷利治⁴

1. 緒言

ポリ4メチルペンテン1 (P4MP1)は結晶性ポリオレフィンで、高耐熱性、軽量、高い剥 離性、高い透明性などの卓越した特性を持っている事から、重要な工業材料として用いら れている。これらの特性は、学術的観点からも非常に興味深い。例えば、高耐熱性、つまり、 高い融点は、P4MP1の融解エントロピーが他のポリオレフィンに比べて極めて小さい^{1),2)} という熱力学的な特徴に由来し、溶融状態で何らかの不均一構造が存在している事^{3),4)}と 関係している。また、軽量であるという特性は、結晶部の密度が極めて低いという結晶そ のものの特徴に由来する。これは、高分子鎖の分子鎖軸方向に垂直な方向に嵩高い側鎖が 存在し、結晶内でそれらがお互いにぶつかり合っている(インターロッキングしている)た めである⁵⁾。

前報^{6),7)}ではこれらのユニークな特徴を持つP4MP1の結晶化ダイナミクスについて小角 X線散乱法(SAXS)と広角X線散乱法(WAXS)を用いた観察を行い、溶融状態および結晶 化誘導期において不均一構造の存在を示唆するデータを示した。しかしながら、不均一 構造はSAXSで観測できる構造サイズよりも大きな構造であったため、前報では不均一構 造を十分に評価することができなかった。本報告では、その不均一構造を観察するため、 SAXSとWAXSに加えて超小角X線散乱(USAXS)測定を行った結果を報告する。

2. 実験

三井化学製のP4MP1 (TPX[®])のプレス成形品を試料として用いた。示差走査熱量分析 (DSC)を用いて昇温速度10°C/min で測定した本試料の融点は240℃であった。X線散乱測 定は、SPring-8、BL03XU、第2ハッチにて行った。USAXS測定は入射X線の波長は0.2 nmで、 検出器にはイメージインテンシファイヤー付きCCDカメラを用いた。サンプルから検出器 までの距離は7837 nmとした。SAXS/WAXS測定については、入射X線の波長を0.1 nmとし、 SAXSはイメージインテンシファイヤー付きCCDカメラで、WAXSはフラットパネルディ テクターで検出した。サンプルから検出器までの距離は、SAXSで2496 nm、WAXSでは 83 nmとした。試料温度を室温、80°C、180°C、227°C、264°C、280°Cの順に変化させ、各 温度で5 min保持後にX線散乱測定を行った。

3. 結果と考察

各温度において得られたUSAXS、SAXS、WAXSプロファイルをFigure 1に示す。横軸 q は散乱ベクトルの大きさである。強度は一桁ずつ縦方向にシフトした。最も特徴的なの が測定を行った全ての温度で q = 0.06 nm⁻¹よりも小角側の領域に明確な強 度の立ち上がりが見られることであ る。この強度の立ち上がりは、100 nm以上の大きさを持った密度の不均 一性が確かに存在することを示して いる。この不均一構造の特徴を調べ るため、熱的な揺らぎの散乱を表す Ornstein-Zernikeの式(OZ関数、式1) よるフィッティングとランダムな2相 構造を表すDebye-Beucheの式(DB関 数、式2)によるフィッティングを試 みた。

$$I(q) = \frac{I_0}{1 + q^2 \zeta^2}$$
(1)
$$I(q) = \frac{I_0}{(1 + q^2 a^2)^2}$$
(2)



Figure 1. Combined USAXS, SAXS and WAXS profiles for P4MP1(+). USAXS profiles were fitted by DB function (solid line).

ここで、*I*₀は*q*=0の時の強度、*ξとa*は相関長である。その結果、OZ関数は測定デー タに全くフィットしなかったが、DB関数はOZ関数よりも良好にフィットした。DB関数 でフィッティングした結果をFigure 1中に実線で示す。また、得られた*a*の値をTable 1に まとめた。ただし、*a*の値の解釈については現時点では十分な議論ができないため今後の 課題としたい。DB関数を用いた場合でも、上に凸になった散乱曲線の曲率を、特に低温 側で過小評価している点など、実測データからの乖離が見られるが、本結果により少なく ともシャープな界面を持った何らかの不均一構造が存在することを示すことができたと考 えられる。

Table 1. <i>a</i> values obtained by DB functions shown in Figure 1.							
Temperature (°C)	Room Temp.	80	180	227	264	280	
a (nm)	95.9	95.3	93.1	91.2	87.9	85.5	

- 1) G. Charlet, G. Delmas, J. Polym. Sci. B. Polym. Phys, 26(5), 1111-1125 (1988).
- 2) P. Zoller, et al, J. Polym. Sci. B. Polym. Phys, 24(7), 1451-1458 (1986).
- 3) C. F. Pratt, P. H. Geil, J. Macromol. Sci. B, 21(4), 617-649 (1982).
- 4) C. E. Wilkes, M. H. Lehr, J. Macromol. Sci. B, 7(2), 225-230 (1973).
- 5) H. Kusanagi, et al, J. Polym. Sci. Polym. Phys. Edit, 16(1), 131-142 (1978).
- 6) 三田一樹 他, 2011年度FSBL成果報告集, 47-48.
- 7) K. Mita, H. Okumura, K. Kimura, T. Isaki, M. Takenaka, T. Kanaya, Polym J, 45 (1), 79-86 (2013).

2012A7221

BL03XU

長鎖分岐ポリプロピレンのステップ剪断後の結晶化挙動

日本ポリケム(株)¹・日本ポリプロ(株)²・北九州市立大学³ 北出愼一¹・栗原英夫¹・飛鳥一雄²・勝野悟史²・眞田雄介³・秋葉勇³・櫻井和朗³

1. 緒言

昨年度までに、定常剪断流動下あるいはステップ剪断流動下での長鎖分岐ポリプロピレン(LCB-PP)の剪断誘起結晶化挙動について報告してきた^{1),2)}。特にLCB-PPのステップ剪 断後の結晶化過程では、流動方向への通常のc軸配向と同時に、それを親ラメラとした娘 ラメラ由来と思われるa軸配向の反射が明瞭に観察された²⁾。そのような反射は、同様な 測定を行った線状PPに対しては観測されず、LCB-PP特有の現象である。今回、前回の温 度 – 剪断パターンから少し変更を加え、上記の親ラメラ、娘ラメラの形成の時間発展に関 して詳細な検討を行った。

2. 実験

結晶化の時間発展を詳細に検討すべ く、Figure 1 に示す温度 – 剪断プロファ イルを採用した。剪断は温度が測定温 度 T_s に達すると同時に 2sだけ与える。 T_s は $135 \sim 160$ C までの広い範囲で検 討した。試料は昨年度と同じものを用 い、時分割SAXS/WAXD測定条件も、 ほぼ同条件で行った^{1),2)}。



Figure 1. The schematics of tested shear and temperature sequence. Shearing temperature, Ts, was changed in the range of 135 to 160°C.

3. 結果と考察

Figure 2は、剪断印加後十分時間が経過した後のSAXSとWAXDの二次元パターンの 代表図である。線状PP(Figure 2a,b)では、Somaniらが報告した結果³⁾と同じく、SAXS、 WAXD共に比較的等方的なパターン中に結晶 *c* 軸配向由来の弱い異方性が確認されるに過 ぎないが、LCB-PP(Figure 2c,d)では剪断印加時の温度 *T*s が線状PPよりかなり高いにも関 わらず、顕著な異方性が認められる。Figure 2dに認められる(110)面の流動方向(これを方 位角 $\phi = 0^{\circ}$ とする)に対して $\phi \approx \pm 17^{\circ}$ の位置に鋭く現れるピークは、その位置から判断し てa軸配向のラメラ、すなわち娘ラメラ由来のものと考えられる。

LCB-PPのWAXD結果で、流動方向に対して ϕ =90°方向に見られる *c* 軸配向由来の(110) 面および(040)面と、 ϕ =17°に見られる娘ラメラ由来の(110)面の強度の時間発展のプロッ トをFigure 3に示す。

 $\phi=17^{\circ}$ の娘ラメラ形成が、親ラメラの形成から時間的に遅れて始まる(Figure 3中矢印)



Figure 2. 2D-SAXS(a, c) and WAXD(b, d) patterns for linear-PP(a, b) and LCB-PP(c, d). Shearing temperature for linear-PP and LCB-PP is 140°C and 155 °C, respectively. Fat arrows in the figures represent the flow direction.

ことが良く分かる。LCBと直鎖の剪断 結晶化挙動の違いの理由について、我々 は以下のように考察する。剪断結晶化 においては、流動の影響を受ける分子 は、剪断速度と、その分子との緩和時 間との関連によって定まる。直鎖の場 合であれば、剪断の影響を受ける分子 と受けない分子は、異なる分子である のに対し、LCBでは同じ分子内に、長 い緩和時間を持つ主鎖と、比較的短い 緩和時間を持つ側鎖が存在している。 直鎖であっても剪断の影響を受けた分 子が他の分子の結晶化を促進するが、



Figure 3. Time development of the diffraction intensities of (110) at ϕ =17° (solid line), (110) at ϕ =90° (broken line) and (040) at ϕ =90° (dotted line). Shearing temperature is 155 °C.

その相互作用はinter-molecularである。一方、LCBでは相互作用はintra-molecularであり、 相互作用する距離も格段に近く、剪断結晶化の影響が顕著となる。

- 1) S. Kitade et al, *Polymer*, **54**, 246 (2013).
- 2) 北出慎一他, 2011年度FSBL成果報告集, 49.
- 3) R. H. Somani et al, *Macromolecules*, **38**, 1244 (2005).

2012B7271

BL03XU

ボイドの生成を伴う、高速度大変形下でのポリオレフィン フィルムの時分割SAXS/WAXD測定

日本ポリケム(株)1・日本ポリエチレン(株)2・北九州市立大学3 北出愼一1・栗原英夫1・小玉和史2・渡邊香織2・服部高明2 眞田雄介³·秋葉勇³·櫻井和朗³

1. 緒言

高密度ポリエチレン(HDPE)やポリプロピレンフィルムを延伸して、内部に数十〜数百 nmサイズの孔(ボイド)を空隙率で数十%形成させた微多孔膜は、リチウムイオンバッテ リ(LIB)のセパレータフィルム等に使用され、その生産量は年々増加している。微多孔膜 の製造方法としては大別して湿式・乾式があり、後者は簡便かつ低コストで製造できる反 面、微多孔のサイズや分布の制御に課題を有している。

LIBセパレータフィルムの乾式製法自体は古くに確立されており決して新しい技術では ないが¹⁾、従来はボイドの形状やサイズの情報を得るためには、成形後のフィルムの気体 の透過度を測定したり、電子顕微鏡による観察を行うことが主流であった。近年のX線解 析技術の進歩により、変形過程での結晶構造やボイド生成のダイナミクスを測定できる環 境が整った。ポリオレフィンの延伸下でのX線解析の結果は既に幾報も報告がなされてい る²⁾⁴⁾。しかし、これらの検討では、歪速度は数%/minの低速度に設定されることが多い。 一方で乾式LIBセパレータフィルムの製造においては、効率よくボイドを生成させるため に、原反のフィルムに高配向度、高結晶性のものを使用し、かつ延伸速度も比較的高いな ど、現実の製法に即した結果を得るためには、報告例とは異なった条件での測定が必要で ある。今回我々は、試料としてLIB製造工程に近い条件で成形した配向HDPEフィルムを 用い、その一軸延伸過程でのSAXS/WAXD測定を行った。

2. 実験

日本ポリエチレン社製のHDPE (code:HDPE-A)を用い、Tダイ成形機にて厚さ約30µmの 原反フィルムを作製した。原料ペレット及びフィルムの物性値をTable 1に示す。

Table 1. Characteristics of TIDI E-A perict and the film						
material	MI ^a dg/min	Mw ^b g/mol	MWD ^b	density g/cm ³	fc ^c	crystallinity %
HDPE-A	0.3	166,000	8.3	0.964	0.653	76

Table 1. Characteristics	of HDPE-A	pellet and	the film
--------------------------	-----------	------------	----------

a: Measured at 190°C, 2.16Kgf.

b: Measured by size exclusion chromatography.

c: Orientation function of c-axis against MD obtained by pole figure measurement.

試料の延伸には、井元製作所製引張圧縮試験機IMC-18E0型をBL03XUの仕様に合わせ て改造したものを用いた。試料フィルムはダンベル(規格ASTM D-1822 TypeS)にて、フィ ルム成形の機械方向(MD)に平行に打ち抜いて測定試料とした。すなわち延伸方向はフィ

FSBL03XU

ルムMDに平行とした。初期長さ6.5 mm、幅3.2 mmとして工学的応力及び工学的歪を求めた。延伸速度は1 mm/min(=0.25%/s)と100 mm/min (=25%/s)の2水準で行った。X線波長は0.1 nm、SAXSカメラ長1.81 m、WAXDカメラ長0.079 mである。

3. 結果と考察

延伸速度1 mm/minでの応力 – 歪曲線と、 代表的なSAXSパターンをFigure 1に示す。 試料フィルムは配向しているため、歪0で も長周期のピークはMD(=延伸方向)に スポット状に現れている。降伏を僅かに 過ぎた歪0.14程度で延伸平行方向に沿っ たビームストッパ近傍に強い散乱が現れ る。これがボイドの形成に対応すると考 えられる³⁾。

ボイドの生成はサンプル中に密度差 を生じることになるので、ボイド形成 をInvariant Q (= $\int I \cdot q^2 dq$) にて評価した。 Figure 2に、Qの歪依存性をSSカーブと同 時に示す。Qは延伸速度が高いほど大き く、速度によるボイド形成の様式が異な ることを示唆する結果である。しかしな がら、試験後のSEM観察結果からは、ボ イドのサイズは100 nm以上のものが含ま れ、SAXSカメラ長1.81 mではボイドに関 する全情報を測定できているとは言い難 い。次回以降カメラ長を長くした測定で 検討を継続する予定である。また今回の 測定では、SAXS/WAXD同時測定ではFPD の時間分解能が大きな制約となることや、 CCDではボイドと結晶長周期との強度が 違いすぎて信号が飽和しやすい等、考慮 すべき課題も見つかった。



Figure 1. The stress-strain curve and typical SAXS patterns for the test of extension speed 1 mm/min. The full scale of color bars is 1000.



Figure 2. Invariant Q (symbols) and stress (lines) plotted against strain.

- 1) 例えば、特公昭55-32531号公報、US patent 3, 679, 538等
- 2) M. F. Butler, A. M. Donald, A. J. Ryan, Polymer, 38, 5521 (1997).
- 3) A. Pawlak, Polymer, 48, 1397 (2007).
- 4) Y. Nozue et al. *Macromolecules*, **40**, 2036 (2007).

2012A7220、2012B7270

BL03XU

有機薄膜太陽電池の活性層のナノ構造解析

(株)三菱化学科学技術研究センター¹・京都大学² 小島優子¹・鈴木拓也¹・竹中幹人²

1. 緒言

有機薄膜太陽電池の光電特性は活性層のナノ構造に依存することが知られており、その製造にあたっては塗布プロセスにおける薄膜形成・薄膜構造の制御が重要である。高分子系薄膜太陽電池の活性層では、ポリチオフェンをはじめとするp型半導体である導電性高分子とn型半導体であるフラーレン誘導体とがバルクヘテロジャンクション(BHJ) 構造と呼ばれるナノスケールの相分離構造を形成していることが知られている¹⁾。高分子 系薄膜太陽電池に可視光を照射するとBHJ構造のp/n界面で電荷分離が起こり、生成した 正負電荷はそれぞれp層、n層を通って各電極に至り発電する。よって太陽電池としての 性能を高めるためには、BHJ構造の最適化が必須である。今回の実験ではp型半導体が poly (3-hexylthiophene) (P3HT)の場合において、フラーレン誘導体分子の違いがどの程 度BHJナノ構造に影響するかを検討するため、P3HT に2種類のフラーレン誘導体([6,6] -phenyl-C61- butyric acid methyl ester (PCBM)およびbis-indene-C60 (ICBA))をそれぞれ混合 して成膜したP3HT:PCBM薄膜とP3HT:ICBA薄膜についてGI-SAXSを用いたナノ構造解析 を実施した。

2. 実験

シリコン基板上に作製した膜厚約150 nmのアニール (120[°]、150[°]におよび180[°])前後のP3HT:PCBM薄膜およ びP3HT:ICBA薄膜について、SPring-8 BL03XU 第1ハッ チにてX線波長 = 0.1 nm、X線入射角 = 0.1°、カメラ長 = 2 m、検出器 = CCDカメラ、露光時間 = 100 msecの測 定条件でGI-SAXS測定を行なった。得られた各2次元画 像のin-plane方向の強度をq/nm⁻¹に対してプロットして散 乱曲線を得た。



P3HT:ICBA film before annealing

3. 結果と考察

アニール前のP3HT:C60PCBM 薄膜およびP3HT: ICBA薄膜ともに球状モデルを用いた カーブフィッティング²⁾を行なうことが可能な散乱曲線が得られ、カーブフィッティン グの結果、P3HT:C60PCBM 薄膜では半径約8 nmの凝集体が存在することが示唆された。 本結果は2010年度に本ビームラインで実施した同様の実験結果³⁾をほぼ再現した。今回 測定したP3HT:C60PCBM 薄膜は前回測定した試料と同じものであり、本試料のナノ構 造の経時変化(約2年間)はほとんどないことが確認された。P3HT:ICBA薄膜では半径約 11 nmの凝集体が存在することが示唆された。よってアニール前のP3HT:ICBA薄膜の方が P3HT:PCBM薄膜よりもフラーレン由来の凝集体(球状モデル)が若干大きいことが明らか になった。P3HT:PCBM 薄膜よりもP3HT:ICBA薄膜の方が太陽電池としての発電効率が高 いことが報告されている⁴⁾。今回の結果は、P3HT:ICBA薄膜の方がP3HT:PCBM薄膜より も電荷分離における光電特性が高いことに加えて、フラーレン凝集体の成長によってBHJ の相分離が進み電荷輸送にも有利であることを示唆している。

次に120℃、150℃および180℃でアニールした各薄膜の散乱曲線から上記と同様に球 形モデルでカーブフィッティングを行なったところ、P3HT:PCBM 薄膜ではアニール温 度が150℃以上でフラーレン凝集体の半径が大きくなった。P3HT:ICBA薄膜ではアニール 温度によるフラーレン凝集体の大きさの明確な変化は見られなかった。これらの薄膜は 150℃以上でアニールすると発電効率が向上することが確認されている。今回の結果では P3HT:PCBM 薄膜ではPCBM凝集体の大きさと発電効率との間に相関が見られたのに対し て、P3HT:ICBA薄膜では同様の関係は確認できなかった。今回観測されたフラーレン凝集 体を単位とした2次的な凝集構造の変化も考えられるため、今後はGI-USAXSによるより 大きなスケールの構造評価を行う予定である。



Figure 2. Values of radius (R) for the fullerene derivatives of a)P3HT:PCBM and b)P3HT:ICBA films after annealing

- 1) G. Li, V. Shrotriya et al, *Mater*, 4, 864 (2005).
- 2) T. Freltoft, J. K. Kjems, and S. K. Sinha, Phys. Rev. B, 33, 269 (1986).
- 3) 赤井俊雄, 小島優子, 鈴木拓也, SPring-8 利用課題実験報告書, 課題番号 2010B7230.
- 4) A. M. Nardes et al, Adv. Funct. Mater, 22, 4115 (2012).

2012A7222

BL03XU

X線マイクロビームを用いた炭素繊維の単繊維の 張力下における構造変化

三菱レイヨン(株)1・豊田工業大学2

小林貴幸1·角谷和宣1·川邊徳道1·平野健司1·田代孝二2

1. 緒言

炭素繊維複合材料は軽量かつ物性に優れる材料として、航空宇宙用途や産業用途で需要 が拡大しつつある。それにともない炭素繊維の物性改善が一層要求されている。炭素繊維 の高性能化のためには、炭素繊維の構造を理解することが必要であり、特に張力下におけ る構造の変化を詳細に解析することが重要である。

既に知られているように炭素繊維にはスキン-コア構造があり、構造の不均一性がある とされるが^{1),2)}、この構造の不均一性が応力分布の不均一性(応力集中)に影響している可 能性がある。そこで、SPring-8(BL47)にて、繊維径(約5 µm)よりも細いX線(サブµm)を作 製して、これを単繊維の表層と内部に照射して、張力下における表層と内部の構造変化の 違いを測定した(課題番号:2010B1771)³⁾。その結果、表層と内部で結晶の変形に大きな 違いは確認されず、従って張力下における単繊維の構造変化を把握するには、繊維径より も大きなビームを繊維に照射して、単繊維全体の構造変化を追跡することが有効であると 推定された。

そこで本研究ではX線をピンホールで約10 µmに絞り、これを張力下における単繊維に 照射して結晶の変形を追跡する。得られた結晶の変形から見かけの結晶弾性率を算出して 過去の結果と比較を行った。

2. 実験

実験は第二ハッチで行った。弾性率が445 GPaの単繊維を荷重計に取り付け、マイクロ メーターで歪を与えた状態でX線を照射して、荷重による10回折の変化を捉えた。張力印 加にともなう試料のドリフトを検出するために、試料にAIの粉末を付けてリファレンスと した。

- ・波長 1Å
- ・アッテネータ 無し(air)
- ・ビーム径 半価幅で7.5 μm
- ・カメラ長 59.4 mm
- ・検出器 フラットパネル
- ・露光と積算 10秒露光で10回積算

3. 結果と考察

Figure 1に応力による10回折のピーク位置の変化を示す。応力によってピーク位置が低

角側にシフトしていることが分かる。これは応力によって10面が繊維軸方向に広がった ことを示している。Figure 2には応力に対する結晶の歪(ε_{10})を示す。応力に対する結晶部 の歪は線形関係にあることが分かる。ここで繊維に与えた応力が結晶部に等しく負荷され るものと仮定して、見かけの結晶弾性率(E_c^{app})を求めたところ769 GPaであった。これは 繊維束を使った場合の値(732 ± 73 GPa)⁴⁾やX線マイクロビームを用いて求めた単繊維の内 部と表層のそれぞれの見かけの結晶弾性率(内部:749 ± 12 GPa、表層:676 ± 88 GPa)³⁾と 同等であった。従来の繊維束を用いた実験では応力がそれぞれの単繊維に均等にかかって いない可能性があるが、今回の単繊維を使った実験ではそのような問題は回避されている ものと考えられる。今後は各種炭素繊維の見かけの結晶弾性率を求めて、弾性率や強度な どの力学物性との関係を把握する予定である。



Figure 1. X-ray diffraction profiles measured under various tensile stress.

- 1) O. Paris, D. Loidl, H. Peterlik, Carbon, 40, 551 (2002).
- 2) T. Kobayashi, K. Sumiya, Y. Fukuba, M. Fujie, T. Takahagi, K. Tashiro, Carbon, 49, 1646 (2011).
- 3) T. Kobayashi, K. Sumiya, Y. Fujii, M. Fujie, T. Takahagi, K. Tashio, Carbon, 53, 29 (2013).
- 4) T. Kobayashi, K. Sumiya, Y. Fujii, M. Fujie, T. Takahagi, K. Tashiro, Carbon, 50, 1163 (2012).

2012A7223、2012B7273

BL03XU

高分子繊維の成形加工における構造変化の解析

三菱レイヨン(株)1・豊田工業大学2

平野健司¹・角谷和宣¹・小林貴幸¹・藤江正樹¹・川邊徳道¹・田代孝二²

1. 緒言

炭素繊維は軽量かつ物性に優れる材料として、航空宇宙用途や産業用途で需要が拡大し つつあり、更なる高性能化が求められている。炭素繊維の物性は、前駆体繊維であるポリ アクリロニトリル(PAN)繊維の構造に大きく依存するため、PAN繊維の詳細な構造解析が 必要となる。これまで当グループでは、第二ハッチにある装置設置用の3m×3m×4mの フリースペースに高温炉付引張り試験装置を持ち込み、PAN繊維の熱処理過程における構 造形成過程を追跡することで、基礎データの蓄積を行ってきた。本実験では、CF前駆体 繊維であるPAN繊維になるまでの構造変化メカニズムを把握するため、PAN繊維の延伸過 程におけるWAXD/SAXS同時測定を行った。

2. 実験

第二ハッチの大型装置設置用のフリースペースに高温炉付引張り試験装置を設置し、 PAN繊維の引張り測定を行いながら、WAXDおよびSAXSの同時測定を行った。測定条件 は以下の通りである。引張りながらXRD測定できる装置は小型のものも市販されている が、将来的に雰囲気温度が異なる場合の構造変化メカニズムを把握し、製造条件へのフィー ドバックを行うため、本実験では当初より大型装置を利用している。

サンプル:数百フィラメントのPAN繊維
延伸速度:20%/min(サンプル長に対して)
温度:室温
波長:0.1 nm
カメラ長:WAXD・・・120 mm、SAXS・・・2230 mm
検出器:WAXD・・・FPD、SAXS・・・CCD
露光時間:WAXD・・・500 msec、SAXS・・・500 msec

3. 結果と考察

Figure 1にPAN繊維の室温での延伸過程における試験力 – 歪曲線、およびその延伸過程 におけるWAXD-SAXS像を示す。延伸に伴いSAXS像の子午線方向に散乱が現れ始めた。 またこの散乱強度は、延伸するほど大きくなった。PANはポリエチレンのような結晶性高 分子ではないので、ラメラ構造のようなものが形成されることは考えにくく、これは室温 による延伸のため、分子鎖の運動が大きく拘束されることによりボイドが発生したことが 原因であると考えられる。今後は加温下での延伸過程による構造変化追跡をすることによ り、より詳細に考察を行う予定である。

一方、WAXD像からは、延伸に伴いPANの微結晶由来である(200)反射のβ方向の半値幅 が狭くなっていることが分かった。これは繊維軸方向に対する配向度が向上していること を表している。一方、赤道方向の半値幅は広くなっていることから、繊維軸に対して垂直 方向のPAN分子鎖の微結晶領域のサイズは減少していることが分かった。室温における延 伸では、分子鎖の運動が大きく拘束されるため延伸に伴い微結晶の配向は向上する一方で、 不均一な応力集中が生じてしまい微結晶領域のサイズは大きくならなかったものと推測さ れる。

今後、本検討で得られた構造変化モデルの知見を活かし、繊維延伸時の雰囲気温度や延 伸速度の影響を含めた実験を行う予定である。



Figure 1. SAXS and WAXD images for PAN fiber under stretching process.

2012B7272

BL03XU

エンジニアリングプラスチックアロイの 溶融せん断下における相分離挙動解析

三菱レイヨン(株)1・京都大学2

松岡新治1・角谷和宣1・平野健司1、木浦正明1・上田雅博1・竹中幹人2

1. 緒言

エンジニアリングプラスチックアロイで、せん断誘起相溶現象を起こす系では、せん断 変形下で光散乱パターンは変化する。せん断速度の増加に伴い、相分離構造がせん断方向 に引き延ばされる事により生じる横方向のストリーク状散乱が現れ、やがて相分離構造の 相溶化に伴い減衰していくことが観測される。よって散乱光の変化を観察することにより、 せん断誘起相溶現象を明らかにすることができる。今回SAXS測定によってエンジニアリ ングプラスチックアロイの溶融加工時の相分離サイズを定量的に解析する手法の確立を目 的とする研究を行った。

2. 実験

本実験は300℃程度の高温で行うため、石英板を利用してSAXS測定を行うことにした。 しかし石英板(厚み1.0 mm×2枚)は、通常使われる1.5Åの波長のX線は透過しない。そこ で波長を0.6Åにすることによって透過性を確保し、SAXS測定が実施できるようにした。 その結果、300℃付近でポリカーボネート系アロイに2000 sec⁻¹のせん断速度を与えて測 定することが可能となった。装置としてはリンカム社製の小角散乱用加熱せん断ステー ジCSS450CXを用いた。尚、カメラ距離は4 mである。ディテクターにはII+CCDを用い た。測定手順としてはセルにサンプルを装塡後、サンプルの温度を測定温度に上昇させ、 サンプルを40 µmの厚みにした後、せん断速度を10、20、50、70、100、200、500、700、 1000、2000 sec⁻¹へと30秒毎に上昇させてSAXS像のせん断速度依存性を測定し、散乱プロ ファイルをDebye-Buche プロットにより解析を行った。

3. 結果と考察

Figure 1に300℃での2次元SAXSパターンのせん断速度依存性を示す。せん断速度の上 昇に伴い、10~100 sec⁻¹にかけてせん断に垂直方向にストリークが現れてきているのが 観測される。これはせん断に伴い、相分離構造がせん断方向に引き延ばされてくることに よって生じたものと考えられる。さらにせん断速度を上昇させるとストリークは消え、相 分離構造が消滅してくるのが観測される。これは相分離構造が高いせん断下で不安定にな り相溶化する、せん断誘起相溶現象が生じたためと考えられる。

これらの解析により相関距離には異方性が観測されたが、その大きさは10 nmのオー ダーであった。これは測定されたq領域が相分離構造の大きさを特徴づけるより小角側 のq領域まで観測できなかったためと考えられる。今回の研究により石英板と高エネル

FSBL03XU

ギーX線を使用することで300℃、200 sec⁻¹の条件下で高い粘度を有するサンプルに対し てSAXS測定が可能であることを示すことはできたものの、更なる構造解析を行うために は、超小角X線散乱法を用いて、より小角の散乱を測定する必要があることが分かった。 その問題を解決するためには、FSBL03XUにおいてさらにパスを長くして測定を行う等の 必要がある。



Figure 1. SAXS images under shearing process at $300^\circ\!\!\mathbb{C}$.

2012B7274

BL03XU

炭素繊維の軸方向構造分布の解析

東京工業大学1・三菱レイヨン(株)2

塩谷正俊¹·杉本慶喜¹·加藤貴志¹·木村遼平¹·小林貴幸²

1. 緒言

炭素繊維のように脆性の高い材料では、欠陥の形状やサイズなどの僅かな変動が強度に 直接反映されるために、一般に幅広い強度分布を示す。炭素繊維の軸方向圧縮強度に関し ては、繊維に含まれるボイドの繊維軸方向の長さが強度を支配する要因であるため¹⁾、ボ イド長の分布が圧縮強度の分布に影響を及ぼしていると予想される。本研究では、炭素繊 維単繊維に沿ったボイド長の分布と単繊維軸方向圧縮強度の相関を明らかにすることを目 的として、高輝度X線源を用いた炭素繊維単繊維の小角X線散乱(SAXS)測定を行った。

2. 実験

炭素網面積層厚 L_eが異なる6種類のPAN系炭素繊維を実験に供した。BL03XUにおいて、 直径10 µmのピンホールによってビーム断面内強度分布のFWHMを水平方向8 µm、垂直方 向6 µmに絞ったマイクロビームを用いて炭素繊維単繊維のSAXS測定を行った。ピクセル サイズ 63 µm×63 µmのCCD (ORCA-R2、浜松ホトニクス)を4ピクセル分まとめたピクセ ルサイズ 126 µm×126 µmのCCDを用いて、積算時間を60 sとして散乱パターンを取得し た。単繊維上のある位置から繊維軸に沿った100 µmの区間を10 µm間隔で、1000 µmの区 間を100 µm間隔でSAXS測定を行った。なお、今回の測定ではビーム強度の時間変動が大 きかったために、繊維軸に沿ったボイド量の変動は解析することができなかった。

3. 結果と考察

炭素繊維のSAXSパターンには、繊維軸方向に伸びたボイドによる赤道方向のストリークが生じる。赤道ストリークの幅からRulandの方法²⁾に従って、繊維軸方向のボイド長*L*₃及びボイドの配向度を分離して評価した。繊維軸に沿った*L*₃の変動をFigure 1に示す。

炭素繊維の軸方向圧縮強度 σ_cは、軸方向圧縮応力によって炭素網面が座屈する領域の 長さをL_u、炭素網面間隔を d₀₀₂、炭素網面の弾性率をE_o、繊維断面に作用する応力と結晶 子に作用する応力の比をξとして、次式のように表すことができる¹⁾。炭素網面が座屈す る領域はボイドに沿った領域であるために、L_uはL₃と近い値をとる¹⁾。

$$\sigma_c = \frac{\pi^2 \xi E_0}{3} \left(\frac{d_{002}}{L_u} \right)^2 \tag{1}$$

Figure 1から、各繊維について、 L_3 の平均値< L_3 >及び変動係数 ΔL_3 /< L_3 >を求めた。また、炭素繊維の単繊維軸方向圧縮試験を行った結果から、軸方向圧縮強度の平均値< σ_c >及び変動係数 $\Delta \sigma_c$ /< σ_c >を求めた。< σ_c >を1/< L_3 >²に対してFigure 2に示す。式(1)から予
想されるように、両者がほぼ比例していること がわかる。式(1)の両辺を L_u で微分することに より、 $\Delta \sigma_c / < \sigma_c > \dot{m} \Delta L_3 / < L_3 >$ に比例し、その比 例係数が2であると予想される。 $\Delta \sigma_c / < \sigma_c > \dot{c}$ $\Delta L_3 / < L_3 >$ に対してFigure 3に示す。 $L_c \dot{m}$ 3.8 nm の炭素繊維以外の繊維については、 $\Delta \sigma_c / < \sigma_c >$ は $\Delta L_3 / < L_3 >$ にほぼ比例している。ただし、比例 係数は予想される値よりも大きい4.0となって いる。

一方、 L_c が3.8 nmの炭素繊維については、 $\Delta \sigma_c / < \sigma_c >$ が予想される値よりも著しく大きい。 この繊維は本実験に用いた他の繊維とは異な り、直径が大きな部分ほど単繊維軸方向圧縮強 度が高い傾向を示し、また、 L_c とのバランスか ら見て他の繊維よりもボイドのアスペクト比が やや高いなどの特異性が見出されている¹¹。こ の繊維の構造と物性の関係に関しては、今後、 更なる検討が必要である。

以上を総括すると、炭素繊維の軸方向圧縮強 度の分布はボイド長の分布と強く相間すると結 論される。

【参考文献】

- Y. Sugimoto, M. Shioya, K. Yamamoto, S. Sakurai, *Carbon*, **50**, 2860 (2012).
- 2) W. Ruland, J. Polymer Sci.: Part C, 28, 143 (1969).



Figure 1. Distribution of L_3 along single carbon fibers with various values of L_c .



Figure 2. Axial compression strength vs. $1/\langle L_{3}\rangle^{2}$ for carbon fibers with various values of L_{c} .



Figure 3. Relationship between coefficients of variation of axial compression strength and L_i for carbon fibers with various values of L_c .

2012A7224、2012A7225、2012A7226、2012B7275

BL03XU

ポリマーコンポジットの作製条件で変化する フィラー分散構造の研究

横浜ゴム(株)¹・京都大学²・首都大学東京³ 川添真幸¹・網野直也¹・三原論¹・竹中幹人²・吉田博久³

1. 緒言

自動車タイヤ用ゴムに代表されるカーボンブラック(CB)やシリカなどのフィラーで補 強されたポリマーコンポジットでは、フィラーの分散構造に違いがあれば、製品の性能が 大きく変わる。例えば、スチレンブタジエンゴム(SBR)とイソプレンゴム(IR)にそれぞれ 混合されたフィラーの分散構造を解析した結果、IRではSBRよりもフィラーの連鎖構造が 発達していることが示唆されており¹⁾、その粘弾性的挙動は大きく変わる。低燃費タイヤ を開発するにあたり、このようなフィラー分散性制御は鍵となる技術であるが、その違 いが発生するメカニズムは十分に解明されておらず、フィラー表面とゴムの親和性、ゴ ム分子の運動性などいくつかの物理化学的因子により説明されることが期待されている。 SPring-8での小角X線散乱(SAXS)測定は、一般の実験室では困難なポリマー中のフィラー 分散状態変化を時々刻々と観測できるので、フィラー分散メカニズムを解明するには非常 に強力なツールであると考えている。本研究では、SBRにCBを分散させたポリマーコン ポジットの引張試験をおこないながらSAXS測定することにより、その分散構造の変化を 追跡することを試みた。

2. 実験

ポリマーコンポジットの作製:SBRとCBの所定量(最後に得られるポリマーコンポジッ ト中で15,20,25 vol%となるような量)をトルエンに加えて、超音波分散装置で十分混合し たのち、架橋剤ジクミルパーオキサイド(DCP)をSBRに対して5 wt%加えて良く溶かした。 架橋密度の影響を見るために、CB量の多いものと少ないものについてはDCPの量を2,4,6 wt%に変量した。これらの溶液から溶媒を除去して未加硫ゴムを得た。それをコンプレッ ションモールドにより160℃で20分間プレスして、厚さ0.2 mmの加硫シートに成型加工 したのち、JIS2号ダンベル形状の引張試験用サンプルを作製した。

SAXS測定:測定はBL03XUの第2ハッチにて、上記サンプルを室温で卓上小型引張試験 機(イマダ社製)にセットし、速度10 mm/minで引張試験をしながら100 sec毎にSAXS測定 をおこなった。得られた二次元データに対してダークとバックグランド補正をおこない円 環平均された散乱強度を計算した。

3. 結果と考察

散乱曲線の両対数プロットにおいて曲線形状の変化はゴム中でのCB粒子凝集構造の変化を反映する。今回の実験では、CBの濃度を低中高としてそれぞれ15,20,25 vol%の3種類用意し、引張試験中の散乱曲線の変化を追った。まず、引張試験前にq値の範囲0.03~

FSBL03XU

0.05の傾きからマスフラクタル次数(D_m)を求めたところ、CB濃度の低中高についてそれ ぞれ $D_m = 2.69, 2.43, 1.65$ が得られた[Figure 1(a)]。これらを引張り始めると、CB濃度低 と中については D_m の変化がほとんど見られず、CB濃度が高い場合のみ、 D_m の値が上昇し 始めて、伸張比 $\lambda = 2$ で $D_m = 1.93$ にまで達した[Figure 1(b)]。このことはポリマーコンポ ジット内部でのCB連鎖の崩壊を反映していると思われる。

次に架橋反応がCBネットワーク構造の形成に与える影響をみた。CB濃度が25 vol%と 高い場合には D_m の変化がほとんど見られず、CB濃度が15 vol%と低い場合のみ、 D_m の値 が架橋密度の上昇とともに、僅かではあるが低下している傾向が見られた(Figure 2)。し かし、これらを伸張比 λ =2まで引張試験しても、 D_m の変化はほとんど観測されず、CBが 15 vol%の低い配合量ではポリマーコンポジット内部でのCB連鎖がそもそも発達していな かったことを示唆していた。



Figure 1. SAXS profiles for SBR/CB composites: filler loading variation (a) and elongation (b) effect on D_m

【参考文献】

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

2012A7227、2012B7276

BL03XU

SAXS/WAXDによるポリマー成型過程の高次構造評価

帝人(株)

佐藤和彦・永阪文惣・栗本博文・堀内健

1. 緒言

高分子材料の成形加工工程で起こる構造変化をin situで解析することにより、構造解析 的なアプローチから加工プロセスの最適化を図るために有用な情報を得ることができる。 BL03XUにおける先期実験では、小型延伸機を用いて、ポリエステルフィルムを延伸しな がらWAXDによりin situの構造変化を追跡し、ポリエチレンテレフタレート(PET)および ポリエチレンナフタレート(PEN)について、延伸過程およびポストアニールにおける高次 構造発現を詳細に解析できる見通しが得られた¹⁾。今期の課題実験では、成形プロセスと 高分子成形体の力学物性との構造物性相関を明らかにするため、PENの成形プロセス条件 に合致した延伸温度、速度をパラメータとして時分割WAXDおよびSAXSによる高次構造 変化の詳細な解析を実施した。

2. 実験

試料は厚さ0.8 mmの非晶質PENフィルムを用い、昇温延伸実験はリンカム社製延伸ス テージをBL03XU第二ハッチ内に設置して実施した。延伸温度は100 ~ 170℃、試料初期 長は15 mmで延伸速度は0.1 ~ 1.0 mm/secで一軸延伸した。試料雰囲気は窒素置換をおこ なった。WAXDはX線波長0.06 nm、カメラ長220 mmで測定した。SAXSはX線波長0.1 nm、 カメラ長1200 mmで測定した。検出器はII-CCDを用い、1 sec間隔でデータ取込みを行った。

3. 結果と考察

PENの一軸延伸過程におけるWAXD/SAXSで観測された構造変化の一例をFigure 1およ びFigure 2に示す。延伸途中の応力-歪曲線に対応して、広角回折パターンの初期の等方的 な非晶質構造から、配向結晶化する過程が明瞭に捉えられた。PENのガラス転移点は約 120℃であり、温度160℃で1 mm/secの高速延伸条件下では、赤道上にα晶010、100、-110 線が明確に観測された。また、結晶化初期に微弱なβ晶の回折線が観測された[Figure 2 (a)]。小角散乱においては、結晶化初期の特異的なX字状の散乱パターンが観測され、そ の後、子午線方向に結晶化進行に伴うラメラ長周期構造の成長が観察された。X字状小角 散乱はPETの延伸実験においても類似パターンの発生が報告されており²⁾、PENの延伸結 晶化初期過程ではPETと類似の過渡的構造を形成することが示唆された。また、結晶化と 同時に、赤道方向の小角散乱にストリークが現れ、延伸結晶化とともにストリーク散乱の 強度が増大した[Figure 2(b)]。このストリークの原因としては延伸方向に伸長したフィブ リル構造ないしミクロボイド構造などが想定された。また、ストリーク発生と同時に、延 伸試料が白化する現象が観察され、光学オーダーの散乱構造を形成していることが確認で きた。



Figure 1. Stress-strain curve and selected WAXD/SAXS image of the PEN film drawing at 165°C.



Figure 2. SAXS/WAXD profile of PEN film drawing at 165°C, (a) WAXD profile of equatorial and (b) SAXS profile of meridionl and equatorial. A, B, C, D and E indicated the positions on S-S curve in Figure 1.

【参考文献】

- 1) 佐藤和彦他, SPring-8利用課題実験報告書, 課題番号 2011A7278.
- 2) D. Kawakami, et al., *Macromolecules*, **39**, 2909 (2006).

2012B7277

BL03XU

ポリアクリロニトリル繊維の熱処理過程における SAXS/WAXDその場解析

帝人(株)¹·東京大学²

永阪文物1・佐藤和彦1・堀内健1・栗本博文1・鳴海雅人1

斉藤徳顕²·圖子博昭²·村山英晶²

1.緒言

BL03XUビームラインの第2ハッチは高分子材料をはじめとするソフトマターのin situ X 線解析に有効であり、我々はこのビームラインに1500℃まで昇温が可能な延伸ステージ を設置し、ポリアクリロニトリル(PAN)繊維から得られる炭素繊維の焼成実験解析を進め ている。そこでは炭素繊維の焼成プロセスにおいて温度や張力でどのような構造変化が起 こっているか"その場"解析を行い、環化反応や炭素化といった素反応過程"のダイナミク スと力学物性発現との相関を調べることを目標としている。今回、PANの耐炎化工程およ び炭素化初期に相当する温度域条件でWAXD/SAXS同時測定による構造変化を調べるとと もに、高速昇温が可能な高温延伸ステージの開発を行った。

2. 実験

測定には分子量約40万のPANをジメチルスルホキシド溶媒に溶解させ、紡糸した繊維 を27 mg / 8 cmとなるよう秤量して束ねたバンドルサンプルを用いた。BL03XU第二ハッ チ内にリンカム社製延伸ステージを設置し、これにPANバンドルサンプルを取り付けて、 Air雰囲気のもと一定長条件でWAXD/SAXS同時測定をおこなった。X線波長0.1 nmで、カ メラ長はWAXD/SAXSがそれぞれ67 mm/1300 mmとした。検出器はFP検出器(WAXD)およ びII-CCD検出器(SAXS)を用い、5秒間隔でデータ取込みを行った。Airパージをさせなが ら温度範囲は室温から350℃まで、30 K/minで昇温した。また、開発した高温延伸ステー ジに上記バンドルサンプルをセットしN₂ガスパージさせながら250 K/minの昇温速度で 1300℃まで一定長となるよう焼成実験を行った。

3. 結果と考察

Figure 1 (a)に350℃までの昇温過程におけるPANバンドルサンプルのWAXDパターンに おいてq = 11.6 nm⁻¹付近に現れるPAN結晶回折ピーク強度の温度依存性をプロットした。 約 100℃から250℃付近までPANの結晶回折ピーク強度が単調増加した後、300℃付近から 急激に強度減少する挙動が観測された。DSC熱分析からは300℃付近で急激な発熱ピーク が観測されることから、耐炎化工程の温度域では温度上昇とともに一旦、結晶化度が大き くなるが、300℃付近で酸化を伴う大きな発熱反応とともにPANの分子構造が大きく変化 していることがわかった。同時測定したSAXSの結果より、このPANの分子構造が大きく 変化する300℃以上で一定長条件でも一部、配向緩和し長周期構造の生成が僅かに確認さ $hc[Figure 1(b)]_{\circ}$

昇温過程後のWAXD回折パターンは、工業プロセスでの耐炎化工程で得られる炭素繊維 中間体とよく一致していることから、今回の *in situ* 解析により工業プロセスの温度プログ ラムとは異なるものの、耐炎化に相当する構造変化を再現できたと考えられる。



Figure 1. (a) Temperature dependence of the peak intensity $(q = 11.6 \text{ nm}^{-1})$ in WAXD pattern of PAN bundle sample. (b) SAXS pattern of PAN bundle sample at 320°C.



Figure 2. Schematic picture of the new developed high temperature drawing system.

Figure 2は今回開発した高温延伸ステージの概略図で、ロードセルに固定したサンプル に4極の凹面鏡で赤外光を集光し、250 K/minで1300℃まで昇温し、炭素繊維が得られる ことを確認した。X線検出器へ回折光の取り込み窓材としてAI蒸着させたポリイミドフィ ルムを採用し、この窓材が輻射熱で溶融しないようにクーリングシステムの改良を行った。 今後、本開発ステージを用いて1000℃以上の高温下での炭素化過程について *in situ* 解析を 実施予定である。

【参考文献】

1) 大谷杉郎他,"炭素繊維",近代編集社,107 (1983).

2012A7278

BL03XU

超臨界二酸化炭素によるブロックコポリマーの エッグカートン形成

帝人(株)¹・東京大学²

佐藤和彦¹・横山英明²

1.緒言

二種類の高分子を共有結合で一本の鎖にしたブロック共重合体は広義には両親媒性物質 と見做すことが出来、そのメルトはnmオーダの相分離を起こす。さらに溶媒とブロック 共重合体の混合系では、片方のブロックと溶媒の間に親和性がある選択溶媒の濃度の調節 によりメルトよりも多様なモルフォロジーを生み出すことが知られている。

我々は超臨界流体とブロック共重合体の混合系の研究を行なっている。従来のブロック 系ではモルフォロジーが一度形成されると、そのモルフォロジーを維持したまま後から溶 媒の濃度を変えることは非常に困難であった。ところが、超臨界流体は高い拡散性を有し、 圧力を調整することで、ブロック共重合体中に浸透する溶媒の分子数を後から調節するこ とができる。選択溶媒として超臨界流体を用いれば、秩序 – 秩序転移(OOT)が起こるこ とが予想される。いわばケミカルポテンシャルの調節による濃度変化に誘起されるOOT と言える。その後超臨界流体は容易に除去が可能であり、その結果として新規ナノ多孔体 構造の作製が可能である。本実験では、その中でも興味深いエッグカートンモードで波打 つシート構造(EC, Figure 1)の形成メカニズムについての研究を行った。

2. 実験

超臨界流体として超臨界二酸化炭素(scCO₂)を、ブロッ ク共重合体としてバルクでラメラ構造を形成するPoly (styrene-*b*-perfluorooctylethyl methacrylate) (PS-PFMA)を 用いた。PS-PFMAに対してCO₂は非常に強い選択溶媒と して作用し、OOTの誘起に適している。すなわちPFMA はCO₂と非常に高い親和性をもちscCO₂中で大きく膨 潤するのに比べて、PSはわずかに可塑化するのみでほ とんど膨潤しない。PS-PFMAのtrifluorotoluene溶液をシ リコン基板上スピンコートして100-200 nm程度のPS-PFMA薄膜のサンプルを得た。超臨界二酸化炭素中で薄



Figure 1. Egg-carton undulation of block copolymer nanosheets The arrows and circles are spatial correlation between layers and expected shape of Bragg peak, respectively.

膜を選択膨潤させたまま、構造を凍結し、減圧・CO₂脱離をおこなうことで、CO₂が浸透 していた体積に相当する空孔を持つ薄膜を待機中に取り出すことが出来る。多孔構造の解 析のために射入射小角X線散乱(GISAXS)を用いて解析を行った。BL03XU、第1ハッチに て、8 keVのX線を用いた。

その他第一ハッチの標準設定にて実験を実施した。

3. 結果と考察

Figure 2に多孔化後のPFMA-28wt%の試料について得られた薄膜GISAXSの結果を示す。 15MPa、60℃に昇温した後の時間を変化させ、取り出した後の薄膜試料のGISAXSを測定

した。いずれも、垂直方向(基板垂直方向) に整数次のパターンが確認できる。従っ てバルクの構造であるラメラ(Lam)由来 のシート状の多孔構造が基板に平行に積 層していることわかる。薄膜には基板に 平行に積層したシート状の多孔構造が形 成されているが、そのBraggピークは水平 方向にスプリットしたパターンとなって いる。このパターンはLamが不安定化し て波打ったUndulated Lam (UL, Figure 1) であることがすでに分かっている。先行 研究では、水中でのブロック共重合体膨 潤においてULや表面上のベシクルの形成 などが報告されているが、超臨界二酸化 炭素の系でこのような構造が見られるの は興味深い。今回の実験では、同じ温度 圧力の超臨界状態へ昇温・昇圧したが、 ECが生成したのは、処理過程が二酸化炭 素の臨界点近傍か、二相共存線を横切っ た場合のみであった。従って、超臨界流 体の揺らぎ・液滴形成が、EC形成のカギ であることがわかった。また、その時間 発展は、Figure 2のように、UL 周期の増 大が起こっていることが示された。二酸 化炭素の小さな揺らぎを引き金としてUL が起こり、その空間的サイズが時間とと もに発展することがわかった。







Figure 2. Time evolution of egg-carton undulation of block copolymer lamellae processed in supercritical carbon dioxide. Process time: 1 min (top), 3 min (middle) and 120 min (bottom).horizontal direction is parallel to the surface. The splitting Bragg peak indicate formation of egg-carton undulation of block copolymer nanosheets.

2012A7228、2012B7280

BL03XU

オフセットインキ中の顔料凝集性評価と せん断流動下の動的SAXS測定のトライアル

DIC(株)¹・九州大学²・JST ERATO³・JASRI⁴ 小池淳一郎¹・日下貴絵¹・田村雄児¹・矢田真¹・浅田匡彦¹ 檜垣勇次^{2,3}・星野大樹³・高原淳^{2,3}・増永啓康⁴

1.緒言

新聞などに用いられるオフセット印刷用の高粘度インキは、媒体であるワニスや高濃度 で含有する顔料の相互作用により凝集由来の構造粘性を持つことが知られており、レオロ ジー測定ではチキソトロピー性と呼ばれるせん断速度依存性を有する。この凝集状態や構 造粘性を把握することは印刷適性や印刷物の光学特性を改良するうえでとても重要な因子 である。本研究ではこのオフセットインキの顔料凝集状態をUSAXSやX線CT(Computerized Tomography)観察などの手法から評価を行った。さらに、せん断流動下での構造粘性の変 化に伴う凝集構造を評価することを目的としてせん断流動用リンカムステージを導入しト ライアル実験を行った。

2. 実験

2-1. 実験1 オフセットインキのUSAXS測定

銅フタロシアニン系有機顔料とワニスを用いてフーバーマーラーでの練肉回数で分散条件を変えたインキ3種ink1 (100回), ink2 (200回), ink3 (300回)を作製し、BL03XU第2 ハッチにて透過USAXS測定を行った。X線波長0.1 nm、カメラ長7700 mm、検出器はイメージングプレート(RIGAKU R-AXIS VII)を用い、インキを試料ホルダの穴(2 mmφ, t=1 mm)に詰めて測定を行った。

2-2. 実験2 オフセットインキのX線CT観察

USAXSで評価できる粒子径よりもさらに大きい凝集体を含めて評価する目的で、ink1 とink3についてX線CT観察を行った。装置はFLEX-M345-CT [西川准教授(京都工芸繊維 大)・Beamsense社共同開発品:空間分解能3µm]を用いた。インキ試料を内径約2mmのプ ラスチックチューブに入れ、管電圧70 kv, 管電流100µAで観察を行った。

2-3. 実験3 せん断流動下での動的SAXS測定

BL03XU第2ハッチにて透過SAXS測定[波長0.1 nm, カメラ長2225 mm, 検出器はIP(実験2と同一)]を行った。今回は条件確認を主目的とし、構造既知の直径100 nmシリカ粒子の水分散体を用いた。せん断印加部の石英ガラス板(1 mm厚)2枚で試料をはさんでセットしてせん断速度100 s⁻¹にてSAXS測定を行った。

3. 結果と考察

3-1. オフセットインキのUSAXS測定

Figure 1に各インキのUSAXSプロファイル を示す。q = 0.01 ~ 0.02 nm⁻¹の領域において 試料間の違いが現れており、ink3が小角域で 最もフラットなパターンを示した。ink1や2 は顔料の凝集による粗大粒子が含まれるため 散乱強度が大きくなっていると考えられた。 そこで凝集性を評価するためにマスフラクタ ル次元による解析を行った。 $I(q) \sim q^{-d_M}$ で表 されるマスフラクタル次元*d*_Mの値を強度プ ロファイルの小角域の傾きから求めた結果、 ink1 \mathcal{C} *lt* $d_M = 0.50$, ink2 $\mathcal{C} 0.40$, ink3 $\mathcal{C} 0.13$ となり、凝集性がink1 > 2 > 3であることがわ かった。練肉回数の増加により顔料分散が進 むと考えられ、印刷物の光学特性も3>2>1の 順で優れていることから、インキ中の顔料分 散性が光学特性と関連することが確認できた。

3-2. オフセットインキのX線CT観察

X線CT観察により練肉回数が少ないink1で は白い輝点で見える粗大粒子が多く存在し、 回数を増やしたink3では粗大粒子がほとんど 見られず分散性が良くなっていることが確認 できた(Figure 2)。USAXSでの凝集性評価を 補完する結果が得られたと言える。

3-3. せん断流動下での動的SAXS測定

高輝度放射光により石英ガラスを透過して 十分なシリカの散乱データを得ることができ た(Figure 3)。今回の条件ではせん断速度の影 響は見られなかった。インキの場合でも散乱 データは得られているが、ステージの不具合 のためせん断流動下での有効なデータは現時 点で得られていない。



Figure 1. SAXS profiles of offset inks. a) is magnification of lower q area. Solid line shows the slope of mass fractal dimension analysis.



Figure 2. X-Ray CT images of offset inks. Bright part shows coarse pigment particles. (a) ink1 (100times mixing), (b) ink3 (300times mixing)



Figure 3. SAXS profile of silica $(100 \text{nm}\phi)$ dispersion in water on the shear induce sample stage.

謝辞

インキのX線CT観察についてご協力くださった京都工芸繊維大学の西川准教授に御礼申 し上げます 2012B7280

BL03XU

微小角入射小角・広角X線散乱測定を利用した 液晶性トリブロック共重合体薄膜の構造解析

DIC(株)¹・九州大学²

石毛亮平²·星野大樹²·高原淳²·小池淳一郎¹

1.緒言

スメクチックB相(S_B相)を発現する含フッ素側鎖型液晶性高分子PFA-C₈を末端Aブ ロックとし、スメクチックCA相(S_{CA}相)を発現する主鎖型液晶性ポリエステルBB-5(3-Me)を中央BブロックとしたABA型液晶性トリブロック共重合体PFA-C₈-*b*-BB-5(3-Me)

-*b*-PFA-C₈ (Figure 1)は、中央ブロックの BB-5 (3-Me)が1.7以上の大きな分子量 分散をもつにもかかわらず、規則正しい 層状ナノ周期構造を形成する¹⁾。また、 AブロックのPFA-C₈は側鎖フルオロアル キル(FA)基がメソゲンとして機能し、さ



Figure 1. The Chemical structure of the triblock copolymer, PFA-C8-b-BB-(5-3-Me)-b-PFA-C8.

らに末端CF₃基の極めて低い表面自由エネルギーのために空気表面に垂直に配向すること が知られ、この表面配向特性を利用することで層状周期構造の配向制御が可能になると考 えた。そこでこのトリブロック共重合体の薄膜(膜厚150~250 nm前後)をスピンコート法 によりSiウェハ上に調製し、その構造を微小角入射小角X線散乱・広角X線回折(GI-SAXS/ WAXD)同時測定により解析した。

2. 実験

測定に使用したX線の波長は0.100 nm、カメラ長は2220 mm(SAXS)及び137 mm(WAXD)、 検出器II-CCD (SAXS)及びFP (WAXD)、入射角α_iを薄膜の臨界角以下の0.08°、ポリマー の臨界角以上の0.16°として測定を実施した。薄膜は、PFA-C₈の重量分率*w*_Aが0.38、0.47、0.78 の3種のトリブロック共重合体P1、P2、P3をクロロホルム/AK225 (70/30wt%)混合溶媒に 溶かした溶液を、蒸留水で洗浄したシリコン基板上にスピンコート(2000 rpm, 30 sec)し、 100 ℃で12時間熱処理することで調製した。

3. 結果と考察

Figure 2(a) に入射角0.08°にて測定したGI-SAXS/WAXD像を示す。SAXS像では、P1、 P2、P3のいずれもin-plane(赤道線)方向に33 nm程度の長周期に対応する散乱ピークが観 測された。更にP1においてはout-of-plane(子午線)方向にも等間隔に出現する散乱がみら れ、層状周期が存在することが分かった。これらの結果より、P2、P3では垂直配向した 層状構造が膜表面に存在し、P1では高配向した層構造も共存していると考えられる。GI-

FSBL03XU

WAXD像においては、いずれの試 料においてもPFA-C₈ブロックのS_B 相由来の層反射が子午線方向に観 測され、S_B相の層が表面に平行に 配向していることが示唆される。 興味深いことに、P3においては、 層内の隣接FA基間距離に由来する 回折が、ホモポリマーのそれに比 べ広角側により鋭く出現している。 すなわち、ブロック共重合体薄膜 の最表面は垂直配向したPFA-C₈の FA鎖で覆われており、P3薄膜の 最表面のスメクチック層内でFA鎖 がホモポリマーよりも密に充填し ていることが示唆される。入射角 0.16°で測定した、薄膜内部の情報 に対応するSAXS/WAXD像をFigure 2(b) に示す。P1、P2ではSAXSの 赤道線上と子午線上の両方に層状 周期に由来する散乱が観測された。



Figure 2. GI-WAXD and GI-SAXS patterns for P1, P2, and P3 thin films on a Si substrate, which were spin-coated from 1.0 wt% solution (AK-225 /CHCl3=70/30v/v%) at 2,000 rpm. The thin films were annealed at 100°C for 12 hours. The pattern were taken with incident angle of $\alpha i = 0.08^{\circ}$ (a) and 0.16° (b).

また、WAXD領域では水平及び垂直配向したPFA-C₈のスメクチック相由来の層反射(3.2 nm)が観測され、層内のFA鎖間距離(0.5 nm)に由来する反射はホモポリマーに比べ散漫で あった。すなわち、P1、P2においては膜内部で水平及び垂直配向の層状長周期構造が混 在し、PFA-C₈の液晶構造はホモポリマーに比べ秩序性が低下していると考えられる。また、 P3ではSAXS領域で赤道線方向にのみ長周期構造由来の散乱が観測され、WAXD領域では PFA-C₈のスメクチック相由来の層反射が子午線にのみ観測され、赤道線上には層内のFA 鎖間距離に相当する散漫反射が観測された。従って、P3ではFA鎖の表面配向性が支配的 となり層状周期構造が垂直に配向し、膜内部ではPFA-C₈の液晶構造の秩序性が低下する ことが明らかとなった。以上をまとめると、w_Aが0.5以下のトリブロック共重合体薄膜で は、PFA-C₈のFA鎖の表面配向力が十分ではなく層状構造の垂直と水平配向が共存し、一 方w_A= 0.78のP3ではPFA-C₈の表面配向性が支配的となり、層状構造は垂直配向すると考 えた。

【参考文献】

1) 石毛亮平, 高原淳, 他, SPring-8 利用課題実験報告書, 課題番号 2012B1218.

2012A7228

BL03XU

電界紡糸ポリブチレンテレフタレート繊維の 伸長誘起結晶構造変化

DIC(株)¹・九州大学²・JST ERATO³ 小池淳一郎¹・浅田匡彦¹・椛山博文²・檜垣勇次^{2,3}

石毛亮平²·星野大樹³·高原淳^{2,3}

1.緒言

ポリブチレンテレフタレート(PBT)は、その優れた結晶性と電気絶縁性により、電気・ 電子材料用途に幅広く用いられているエンジニアリングプラスチックである。PBTは応力 によりα-β結晶相転移が誘起されることが知られており、この結晶相転移により優れた力 学物性を発現するとされている^{1,2)}。PBT繊維径の微細化により、フィルムや溶融紡糸繊維 とは異なる結晶相転移挙動の発現が期待され、その知見は微細材料を設計する上で非常に 重要である。本研究では、電界紡糸法により調製したPBT微細繊維の一軸伸長過程におけ る結晶相転移挙動の解明を目的とした。

2. 実験

PBT (*M*_v: 38,500)のヘキサフルオロイソプロパノール溶液より、NANON-01A (メック 株式会社製)を用い、電界紡糸法(印加電圧: 20 kV、吐出量: 1.0 mL/h、ノズル径: 0.41 mm) によりPBT繊維を紡糸した³⁾。高速回転ディスクコレクター (2,000 rpm)を用いることに より、繊維配向性の高い不織布を調製した。調製したPBT電界紡糸繊維不織布を、定長 固定状態にて160℃で12時間熱処理して測定試料として用いた。SPring-8 BL03XUにて、 小角X線散乱(SAXS)、広角X線回折(WAXD)その場同時測定を行った。X線波長は0.100 nm、検出器はSAXSについてはイメージングプレート、WAXDについてはフラットパネル を使用した。ビームラインに延伸機を設置し、歪み速度: 10 mm/minにて伸長した後、伸 長固定状態にて測定し、PBT繊維の一軸伸長歪みによる結晶構造及び、長周期構造の変化 を測定した。

3. 結果と考察

調製した不織布が繊維径約1 µmの繊維配向性の高いPBT不織布であることを、SEM観察により確認した(Figure 1)。WAXD像において赤道線上に(100)回折が観測され[Figure 2(a)]、SAXS像において子午線上に結晶ラメラの長周期に由来する散乱が観測された [Figure 2(b)]。したがって、PBT結晶の分子鎖は繊維軸方向に配向し、ラメラは繊維軸方向に垂直に配向している。赤道方向の1次元WAXDプロファイルから(100)面由来の回折 ピークの散乱ベクトルq(4 π sin θ / λ)が伸長に伴い16.5 nm⁻¹から16.9 nm⁻¹にシフトしており、a相から β 相への転移が観測された[Figure 3(a)]。子午線方向の1次元SAXSプロファ イルのピーク位置から、未延伸繊維の結晶ラメラの長周期は約8 nmであり、伸長に伴い



Figure 1. SEM image of the uniaxially oriented electrospun PBT fibers.



Figure 2. (a) WAXD and (b) SAXS pattern of PBT electrospun fibers without stretching (diameter: $1\mu m$). The fiber axis is vertical direction.

その周期が増大した[Figure 3(b)]。子午線方向 の一次元自己相関関数より伸長方向(繊維軸方 向)のラメラ厚と長周期を評価したところ、歪 み10%から15%においてα相からβ相への転移 に起因するラメラ厚、長周期の急激な変化が観 測された。除荷後の1次元WAXD、SAXSプロ ファイルは、未延伸試料の散乱パターンに相似 しており、歪み30%の伸長変形領域まで相転移 が可逆的であることが示唆された。したがって、 繊維径1 μmの電界紡糸繊維においてもフィルム と同等の歪みで結晶相転移し、その転移は可逆 的であることが明らかとなった。

【参考文献】

- M. Yokouchi, Y. Sakakibara, Y. Chatani, H. Tadokoro, T. Tanaka, K. Yoda, *Macromolecules*, 9, 266 (1976).
- K. Tashiro, Y. Nakai, M. Kobayashi, H. Tadokoro, Macromolecules, 13, 137–145 (1980).
- L. H. Catalani, G. Collins, M. Jaffe, *Macromolecules*, 40, 1693 (2007).



Figure 3. Series of (a) equatorial 1D WAXD profiles and (b) meridional 1D SAXS profiles of PBT electrospun fiber (diameter: $1\mu m$) at various elongation.

2012A7229、2012B7279

BL03XU

キラル高分子薄膜の構造解析

九州大学¹・DIC(株)²

春藤淳臣¹·小池淳一郎²·田中敬二¹

1.緒言

今日におけるナノテクノロジーの発展に伴い、高分子材料の微細化・薄膜化が求められ ている。一般に、高分子材料が薄膜化すると、試料全体積に占める表面の割合が増加する ため、表面に存在する高分子の凝集状態を正確に理解する必要がある。そこで、我々は 放射光を光源とした、すれすれ入射X線散乱・回折(GI-SAXS, GI-WAXD)に着目した。GI-SAXSおよびGI-WAXDは、X線を試料に対して低角度で入射し、その散乱・回折を測定す る手法である。X線の入射角によって試料表面からの分析深さを変えることができ、試料 表面から10 nm未満の深さとそれよりも内部(バルク)における分子鎖凝集状態の比較・検 討も可能となる。本研究では、GI-SAXS測定によるキラル高分子薄膜の表面近傍およびバ ルクにおける分子鎖凝集状態の評価、ならびに製膜に用いる溶媒が凝集状態に与える影響 を明らかにすることを目的とした。

2. 実験

Figure 1は、本研究で用いたキラル高分子(*S*-**P** および*R*-**P**)の化学構造である¹⁾。ゲル浸透クロ マトグラフィーの結果、*S*-**P**および*R*-**P**の数平 均分子量はどちらも18k、分子量分布指標はそ れぞれ1.9および2.3であった。溶液状態におけ る*S*-**P**および*R*-**P**の会合状態は、紫外可視域吸 収(UV-vis)および円二色性(CD)測定によって





評価した。S-PおよびR-Pはクロロホルム溶液およびn-ヘキサン溶液からスピンコート法 によってシリコン基板上に製膜し、室温にて24時間減圧乾燥した。S-Pの膜凝集状態は、 SPring8, BL03XUのGI-SAXS測定によって評価した。X線の入射角は臨界角の0.09°より小 さな0.08°および大きな0.18°とした。

3. 結果と考察

Figure 2は、n-ヘキサン、クロロホルムに溶解させた*S*-Pと*R*-PのUV-visおよびCDスペクトルである。*S*-Pのn-ヘキサン溶液で観測された極大吸収波長(λ_{max})は、クロロホルム溶液のそれと比較して短波長側にシフトしたことから、ビフェニル部位が π - π 相互作用によって*H*会合体を形成していると結論できる。また、n-ヘキサン中において、 λ_{max} 値は*S*-Pの濃度に依存しなかった。それゆえ、*H*会合は分子間、すなわち側鎖配向に基づくと考えられる。

S-Pのn-ヘキサン溶液のCDスペクトルにおいて、 励起子分裂型のCotton効果が確認された。また、 R-Pの場合、S-Pとは逆の符号のCDスペクトルが観 測された。したがって、n-ヘキサン中において、側 鎖は分子キラリティーに依存して一方向に捩じれて スタッキングしていると結論できる。

Figure 3(a) および(b) は、クロロホルム溶液から 製膜したS-P膜のGI-SAXS測定結果である。X線の 入射角は0.08°および0.18°とした。両者はそれぞれ 全反射角より小さく、また、大きいため、表面およ びバルクの情報を反映していると考えてよい。0.18° の入射角にて得られた散乱プロファイルにおいて、 4.6 nmの面間隔(d) に相当する明瞭な散乱とその二 次散乱が観測された。また、WAXD測定結果におい て、ベンゼン環のスタッキングに帰属される回折が 観測されている。したがって、SAXS測定で観測さ れた面間隔は、側鎖配向し、層状構造を形成してい るモデルによって説明できる。また、入射角が0.08° の場合、明瞭な散乱が観測されなかった。このこと は、表面近傍における秩序性はバル

クのそれと比較して、低いことを示 唆している。

Figure 3(c)は、n-ヘキサン溶液か ら製膜したS-P膜のGI-SAXS測定結 果である。興味深いことに、SAXS 像において、子午線方向に強い散乱 が観測された。これは、層状構造が 一方向に配向していることを示して いる。しがたって、製膜に用いる溶 媒によって層状構造の配向状態を制 御できることが明らかになった。



Figure 2. UV-vis (a) and CD spectra (b) obtained for the chloroform and *n*-hexane solutions of *S*-**P** and *R*-**P**.



Figure 3. GI-SAXS profiles obtained for the *S*-**P** film prepared from the chloroform (a and b) and the *n*-hexane solutions (c). X-ray incident angles were 0.08° (b) and 0.18° (a and c). The insets show two-dimensional pattern on the imaging plate.

謝辞

CDスペクトル測定にご協力頂きました九州大学大学院・君塚信夫教授に御礼申し上げ ます。

【参考文献】

1) A. Shundo, K. Hori, T. Ikeda, N. Kimizuka, K. Tanaka, J. Am. Chem. Soc, 135, 10282 (2013).

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
船城	健一	東洋紡績㈱ 総合研究所 コーポレート研究所 分析センター	企業における放射光の活用事例と解析の実際	なし		口頭/ ポスター発表	平成22年度シンクロトロン光 利用者研究会小角散乱グループ 第3回利用者研究会	2011/3/1	2010A7222	
船城	健一	東洋紡績㈱ 総合研究所 コーポレート研究所 分析センター	有機材料の構造と物性 ~放射光を用いた解析事例~	なし		口頭/ ポスター発表	物質構造解析研究会 第3回討 論会	2011/3/4	2010B7268	
北出 飛鳥 根葉	愼一 一雄 和朗 勇	日本ポリケム(株) 日本ポリプロ(株) 北九州市立大	融点近傍・定常剪断下におけるポリプロピレ ンの構造形成のその場観察	なし	19878	口頭/ ポスター発表	第59回高分子討論会	2010 9/15~9/17	2010A7231	北出 愼一 飛鳥 一雄 櫻井 和朗 秋葉 勇
高原	淳	九州大学 先導物質化学研究所	Static and Dynamic Scattering from Polysulfobetaine Immobilized on Silica Nanoparticle in Ionic Liquid	あり		プロシーディ ングス	Journal of Physics: Conference Series		2010A7220	 菊池 守也 表 友樹 大樹 大樹 大 大 (本樹) (本) (-1) (-1)
妹尾	政宣	住友ベークライト(株)	放射光を利用したナノ粒子高充填ネットワー クの分散構造の解明	あり		口頭/ ポスター発表	第60回ネットワークポリマー 討論会	2010 10/13	2010B7266	妹尾 政宣
和泉	篤士	住友ベークライト㈱	Structure Analysis of Phenolic Resin by Small- Angle Neutron and X-ray Scattering 小角中性子およびX線散乱法によるフェノー ル樹脂の構造解析	あり		口頭/ ポスター発表	高分子討論会	2010 9/15~9/17	2010A7218	和泉 篤士 中尾 俊夫 柴山 充弘
妹尾	政宣	住友ベークライト(株)	シリカの規則配列構造を利用した構造発色透 明基板の創製	あり		口頭/ ポスター発表	第19回ポリマー材料フォーラム	2010/12/2	2010B7266	妹尾 政宣 佐藤 健太
篠原	佑也	東京大学大学院 新領域創成科学研究 科 物質系 住友ゴムグループ	Dynamics of Nanoparticles in Vulcanized Rubber 加硫ゴムにおけるナノ粒子のダイナミクス	なし		学位論文	東京大学 卒業論文		2010B7264	井上伊知郎 篠原 佑也 雨宮 慶幸 岸本 浩通
篠原	佑也	東京大学大学院 新領域創成科学研究 科 物質系 住友ゴムグループ	Microscopic Observation of Aging of Silica Particles in Unvulcanized Rubber	なし	17882	原著論文	誌名:Macromolecules 巻:43 号:22 発行年:2010 頁:9480-9487		2010A7217	篠原 佑也 岸本 浩通 八木 直人 雨宮 慶幸
篠原	佑也	東京大学大学院 新領域創成科学研究 科 物質系 住友ゴムグループ	Study of Aging Behavior of Filled Rubber by using X-ray Photon Correlation Spectroscopy	なし	18638	口頭/ ポスター発表	日本放射光学会年会・放射光科 学合同シンポジウム	2011 1/8~1/11	2010A7217	篠原 佑也 岸本 浩通 雨宮 慶幸
篠原	佑也	東京大学大学院 新領域創成科学研究 科 物質系 住友ゴムグループ	Structure and Dynamics of Liquid-Crystalline Composite	なし	18639	口頭/ ポスター発表	日本放射光学会年会・放射光科 学合同シンポジウム	2011 1/8~1/11	2010A7217 2010B7264	Zhong Xu 篠原 佑也 井上伊知郎 雨宮 慶幸
鳥飼	直也	三重大学大学院 工学研究科	 1)ブロック共重合体/シリカ混合系の相分離 挙動 2)シリカー高分子複合体中の相互作用による 薄膜凝集構造の制御 	なし		口頭/ ポスター発表	東海高分子研究会講演会	2010 9/3 ~ 9/4	1) 2010A7208 2) 2010A7206	
田頭	克春	サンアロマー(株) 昭和電エグループ	特許出願 2011-038249	なし				2011/2/24	2010B7261	
待永	広宣	日東電工㈱	Simultaneous Stress-Strain-Resistance Measurement of PET/ITO Film during Tensile Stretching with Synchrotron Radiation	なし	18710	口頭/ ポスター発表	春季 応用物理学関係連合講演 会	2011 3/24~3/27	2010A7224 2010B7270	待永 広宣 佐々木恵梨 水池 敦子 武田 越希 下北 啓輔 宮崎 司
小林	貴幸	三菱レイヨングルー プ	張力下における炭素繊維の構造変化と力学モ デル	なし	18721	口頭/ ポスター発表	炭素材料学会 年会	2010 12/1~12/3	2010A7233	小林 貴幸 角谷 和宣 田代 孝二
山本	勝宏	名古屋工業大学 日東電エグループ	Solvent Annealing Induced Perpendicular Orientation of Cylindrical Microdomains in Polystyrene-b-poly(4-hydroxyl styrene)/PEG Oligomer Blend Thin Film Made by Spin-coating from Selective Solvent	なし	18732	原著論文	誌名:Journal of Physics: Cnference Series 巻:272 号:1 発行年:2011 頁:012015		2010A7225	山本 勝宏 松谷 泰斗 宮崎 司
佐藤	健太	住友ベークライト㈱	Molecular Orientation and the X-ray Structure Analysis by the Extension of the Polypropylene Film ポリプロビレンフィルムの延伸による分子配 向とそのX線構造解析	なし	20151	口頭/ ポスター発表	エラストマー討論会	2010 12/2~12/3	2010B7266	佐藤 健太 妹尾 政宜
高原	淳	九州大学 先導物質化学研究所 DICグループ	Characterization of Surface Microstructures on Bio-based Polymer Film Fabricated with Nano- imprint Lithography	なし		ポスター発表	Korea-Japan Forum 2010 on Organic Materials for Electronics and Photonics (KJF2010)	2010 8/22~8/25	2010A7239	小池淳一郎 星野 大樹 篠原 貴道 白波瀬朋子 村樹 菊地 守也 高原 淳

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
高原 淳	九州大学 先導物質化学研究所 DICグループ	ナノインプリント法によるポリ乳酸フィルム への表面微細周期構造の形成と散乱法・顕微 手法を用いた精密構造評価	なし		ポスター発表	第59回高分子討論会	2010 9/15~9/17	2010A7239	小池淳一郎 星野 大樹 音波瀬朋子 台上 大樹 菊地 守也 高原 淳
高原 淳	九州大学 先導物質化学研究所 DICグループ	ナノインブリント法により表面微細構造を付 与したポリ乳酸薄膜の顕微・散乱手法による 精密構造解析	なし		ポスター発表	第19回ボリマー材料フォーラム	2010 12/2~12/3	2010A7239	小池淳一郎 星野 大樹 儀原 貴道 白波潮聞子 村上 大樹 菊地 守也 臺原 淳
高原 淳	九州大学 先導物質化学研究所 DICグループ	高分子材料上に形成したナノインプリント構 造の小角X線散乱による評価	なし		ポスター発表	第24回放射光学会年会	2011 1/7~1/10	2010A7239	小池淳一郎 星野 大樹 音波 湖 村上 守也 場 城樹 菊 堀 天 村 上 守 七 樹 二 村 樹 二 村 樹 二 村 樹 二 大樹 二 大樹 二 大樹 二 大樹

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
北出	愼一	日本ポリケム(株) (三菱化学グループ)	The shear-induced structures and rheological properties of Long chain branched polypropylene near melting temperature 長鎖分岐ボリプロビレンの融点近傍での剪断 誘起構造と粘弾性	なし	19882	口頭発表	第6回次世代ポリオレフィン総 合研究会	2011 8/4~8/5	2010A7231	北出 愼一
北出	愼一	日本ポリケム(㈱) (三菱化学グループ)	Shear Induced crystallization of long chain branched polypropylene	なし	19884	口頭発表	高分子討論会	2011 9/28~9/30	2010B7275 2011A7221	北出 愼一 飛鳥 一雄 秋葉 勇 櫻井 和朗
菊地	守也	九州大学 (デンソーグループ)	Static and Dynamic Scattering from Polysulfobetaine Immobilized on Silica Nanoparticle in Ionic Liquid	なし	18377	原著論文	Journal of Physics: Conference Series	2011	2010A7220	 菊地 守也 表し、 表し、 表し、 大し、 大し、 大し、 大し、 たい、 たい、
中沢	寛光	関西学院大学	Structural Analysis of Human Stratum Corneum by Electron and X-ray Diffraction	なし	18826	口頭/ ポスター発表	第2回 コスメティクスジャパ ン 化粧品技術フォーラム	2011 6/29~7/1	2010B7252	中沢 寛光 加藤 知 今井 友裕 八田 一郎
待永	広宣	日東電工㈱	In-situ Stress Analysis of ITO Film during Tensile Stretching with Synchrotron Radiation and Fracture Mechanism 放射光によるITOフィルム引張過程の応力解 析と破断機構	なし	19563	口頭/ ポスター発表	秋季 応用物理学会学術講演会	2011 8/29~9/2	2010B7270	待永 広 広 恵 梨 子 糸 水 市 、 敦 子 糸 水 市 、 敦 子 糸 水 志 歌 表 子 木 、 敦 子 糸 木 、 文 志 歌 子 糸 本 、 教 子 糸 本 、 物 田 歌 本 本 本 、 物 田 郎 本 本 本 本 本 本 本 本 本 本 本 本 本
村上	大樹	九州大学 (東洋紡績グループ)	In situ GISAXS of Structure Formation of Block- Copolymer on Solvent Evaporation Process 高分子溶液蒸発過程での構造形成のその場観 測	なし	20380	口頭/ ポスター発表	PF研究会「GISAS法の展開」	2011 9/5~9/6	2010A7222	村上 大樹 松隈 大樹 星野瀬 大満貴 船城 鏈樹 加肉内 浩淳
山本	勝宏	名古屋工業大学 (日東電エグループ)	Highly Perpendicular Orientation of Hydrophilic Cylindrical Microdomains in Polystyrene-b- poly(4-hydroxyl styrene)/PEG Blend Thin Film	なし	20455	口頭/ ポスター発表	The 12th Pacific Polymer Conference	2011 11/13~11/17	2010A7225 2010B7271 2011A7217	山本 勝宏 大矢 聡 櫻井 伸一 宮崎 司
岡田	聖香	広島大学 (ブリヂストングルー プ、昭和電エグルー プ)	Elongational Crystallization of Isotactic Polypropylene Forms Nano-oriented Crystals with Ultra-High Performance	なし	20677	招待講演	高分子学会 年次大会	2011 5/25~5/27	2010B7262 2010B7272	岡田 聖香 彦坂 正道
岡田	聖香	広島大学 (ブリヂストングルー プ、昭和電エグルー プ)	Novel Morphology of Nano-oriented Crystals Crystallized by Extreme Melt-elongation 極限的な融液伸長で結晶化する新形態・ナノ 配向結晶体	なし	20678	招待講演	第26回 中国四国地区高分子若 手研究会	2011 11/10~11/11	2010B7262 2010B7272 2011A7208 2011A7218 2011A7219	岡田 聖香
小林	貴幸	三菱レイヨン㈱	Stress-Induced Microstructural Changes and Crystallite Modulus of Carbon Fiber as Measured by X-ray Scattering	なし	20937	原著論文	Carbon	2012	2010A7233	 小林 貴幸 角谷 和宣 藤江 正樹 藤井 泰之 田代 孝二
岸本	浩通	住友ゴム工業㈱	高性能・高品質タイヤの新材料開発技術[4D NANO DESIGN (フォーディーナノデザイン)] を確立ー 地球環境への配慮と安全・安心を 両立するタイヤの開発を加速 -	あり		プレス発表		2011/12/11		
高原	淳	九州大学 先導物質化学研究所 DICグループ	Characterization of Surface Microstructures on Bio-based Polymer Film Fabricated with Nano- imprint Lithography by Synchrotron Radiation Small Angle X-ray Scattering	なし		プロシーディ ングス	IOP Conference Series: Materials Science and Engineering	2011	2010A7239	小池淳 星野 大樹 首 音 一 樹 一 一 村 古 大樹 道 子 村 七 大樹 道 子 大樹 道 子 大樹 道 子 大樹 道 子 大樹 道 子 大樹 道 子 大樹 道 子 大樹 道 子 大樹 道 子 大樹 志 滅 潮 肥 村 本 大 大 大 樹 市 大 志 大樹 大 赤 大 唐 一 大 長 一 大 長 一 大 長 一 一 大 長 一 一 大 長 一 一 大 長 一 一 大 長 一 一 一 大 長 一 一 一 一 一 一 一 一 一 一 一 一 一
高原	淳	九州大学先導物質化 学研究所 DICグループ	Chain Dimension of Polyampholytes in Solution and Immobilized Brush States	なし		原著論文	Polymer Journal 44	2012/1	2010A7239	菊寺石田 中 ち 友 違 也 樹 大 志 樹 康 郎 操 彦 志 樹 樹 水 秋 本 志 樹 市 大 志 樹 市 本 志 樹 市 本 志 樹 市 本 志 本 樹 市 本 大 志 樹 市 本 本 樹 市 本 本 古 一 新 木 元 樹 市 本 本 志 樹 市 本 本 本 樹 市 本 本 本 樹 市 本 本 本 樹 康 郎 二 来 本 志 樹 市 本 本 本 樹 市 本 本 本 樹 市 本 本 本 樹 康 部 本 来 本 本 樹 市 本 本 本 樹 市 本 本 本 樹 市 本 本 本 樹 市 本 本 本 樹 市 本 本 本 一 本 本 樹 市 本 本 本 一 本 本 一 本 本 一 本 本 本 一 本 本 一 本 本 一 本 本 一 本 本 本 一 本 本 本 一 本 本 本 二 本 石 一 本 本 本 本 本 本 本 本 本 本 本 本 本

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
高原	淳	九州大学 先導物質化学研究所 DIC グループ	Precise and Nondestructive Characterization of Surface Nano-structure on Polymer Film by Scattering Technique	なし		ポスター発表	The 2nd FAPS Polymer Congress (FAPS-PC2011)	2011 5/8~5/11	2010B7287	篠原 貴道 白波瀬朋子 村上 大樹 支援 夏地 大七 雪地 啓康 小川湾 小 城樹 小川湾 城樹 京原
高原	淳	九州大学 先導物質化学研究所 DICグループ	ナノインプリント法により高分子固体表面上 に形成した周期構造の小角X線散乱測定によ る精密構造解析	なし		口頭発表	第60回高分子年次大会	2011 5/25~5/27	2010B7287	篠原 貴道 白波瀬朋子 大樹 星野 大樹 菊地・淳一 小地淳一/ 城米 高原
高原	淳	九州大学 先導物質化学研究所 DICグループ	高分子薄膜に形成した'埋もれた'微細構造 の散乱手法による精密構造評価	なし		ポスター発表	平成23年度繊維学会秋季研究 発表会	2011 9/8~9/9	2010B7287	 篠原 貴道 白波上 大樹 星子 星子 村星野 大樹 守地 小地淳 中路 小海原 淳
高原	淳	九州大学 先導物質化学研究所 DICグループ	(高分子薄膜/ナノインブリント高分子)積層 系における '埋もれた' 微細構造の小角X線散 乱測定による非破壊精密構造評価	なし		口頭発表	第60回高分子討論会	2011 9/28~9/30	2010B7287	篠原 貴道 白波潮朋子 村上 村上 大樹 星野 大樹 菊地 守也 小池淳一郎 城米 高原 淳
高原	淳	九州大学 先導物質化学研究所 DICグループ	Precise and Non-destructive Characterization of 'Buried' Nano-structure by Scattering Technique	なし		ポスター発表	12th Pacific Polymer Conference (PPC12)	2011 11/13~11/17	2010B7287	篠原 貴道 有村上野 大樹樹 星菊地 大樹樹 星菊地 水田 本樹樹 小川池淳 堀 泉
高原	淳	九州大学	Influence of Molecular Weight Dispersity of poly(2-(perfluorooctyl)ethyl acrylate)Brushes on Their Molecular Aggregation States and Wetting Behavior			原著論文	Macromolecules	2012/1/27		Hiroki Yamaguchi Moriya Kikuchi Motoyasu Kobayashi Hiroki Ogawa Hiroyasu Masunaga Osami Sakata Atsushi Takahara
佐藤	春実	関西学院大学	Multistep Crystallization Process Involving Sequential Formations of Density Fluctuations, "Intermediate Structures", and Lamellar Crystallites: Poly(3-hydroxybutyrate) As Investigated by Time-Resolved Synchrotron SAXS and WAXD	なし	21051	原著論文	Macromolecules 巻:45 号:1 発行年:2012 頁:313-328	2012	2010A7202 2011A7203	Guo Longhai Spegazzini Nicolas Sato Harumi Hashimoto Takeji Masunaga Hiroyasu Sasaki Sono Takata Masaki Ozaki Yukihiro
西田	理彦	東京大学 住友ベークライトグ ループ	Structural Analysis and Mechanical Properties of High Performance Nanocomposite Gels 高性能ナノコンポジットゲルの構造解析と力 学物性	なし	21174	原著論文	Doctor Thesis (The University of Tokyo)	2011	2010B7266 2011A7212	西田 理彦
和泉	篤士	住友ベークライト㈱	SANS and SAXS Studies of Phenolic Resins	なし	21177	口頭/ ポスター発表	1st Asia-Oceania Conference on Neutron Scattering	2011 11/20~11/24	2010B7266 2011A7212 2011B7261	和泉 篤士 中尾 俊夫 柴山 充弘
和泉	篤士	住友ベークライト㈱	フェノール樹脂硬化物における密度揺らぎの 検証	なし	21179	口頭/ ポスター発表	第61回 ネットワークポリマー 講演討論会	2011 10/12~10/14	2010B7266 2011A7212	和泉 篤士 中尾 俊夫 柴山 充弘
松野	寿生	九州大学 DICグループ	Mechanical Properties and Molecular Chain Orientation of Deoxyribonucleic Acid Solid Films DNA固体フィルムの引張特性と分子鎖配向挙 動	なし	21306	口頭/ ポスター発表	日本化学会 春季年会	2012 3/26~3/29	2011B 7279	Matsuno Hisao Zhan Jie Koike Junichiro Horigome Misao Ogawa Hiroki Masunaga Hiroyasu Tanaka Keiji
平井	智康	九州大学 DICグループ	Aggregation Structure of Polymer with Liquid Crystal Side Chain 側鎖液晶高分子の膜凝集構造	なし	21309	口頭/ ポスター発表	日本放射光学会年会・放射光科 学合同シンポジウム	2012 1/6~1/9	2011A7233	Hirai Tomoyasu Osumi Syota Ogawa Hiroki Masunaga Hiroyasu Tanaka Keiji

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
春藤	淳臣	九州大学 DICグループ	側鎖型誘起キラル高分子の膜凝集状態	なし	21310	ロ頭/ ポスター発表	日本放射光学会年会・放射光科 学合同シンボジウム	2012 1/6~1/9	2011A7233 2011B7279	Shundo Atsuomi Ikeda Takuya Fujii Yoshihisa Ogawa Hirok Masunaga Hiroyasu Tanaka Keiji
三原	諭	横浜ゴム(株)	Ultra Small-Angle X-ray Scattering Study of Silica Flocculation in Filled Rubber	なし	21646	口頭/ ポスター発表	Tire Technology EXPO 2012	2012 2/14~2/16	2010A7235 2010B7280 2011B7276	Mihara Satoshi Amino Naoya Takenaka Mikihito Dierkes Wilma Noordermeer Jacques W. M.
田代	孝二	豊田工業大学	In the Simultaneous Measurement System of Synchrotron Small-angle and Wide-angle X-ray Scatterings and Vibrational Spectra for Analysis of Polymer Spherulite 高分子球晶の屈折率異方性と広角小角X線散 乱パターンおよび二次元偏向顕微赤外スペク トルとの関わり	なし	21698	口頭/ ポスター発表	日本放射光学会年会・放射光科 学合同シンボジウム	2012 1/6~1/9		Tashiro Kohji Yamamoto Hiroko Yoshioka Taiyo Raghunatha Reddy Tran HaiNinh Masunaga Hiroyasu Woo Eamor M
池田	拓也	九州大学 DICグループ	側鎖誘起キラル高分子の合成とその薄膜凝集 状態	なし		口頭/ ポスター発表	九州大学工学部・卒業研究試問 会	2012/3/2	2010B7288	池田 拓也
浅田	光則	(株)クラレ	Advanced Characterization for Polymer Materials using SPring-8		22157	口頭/ ポスター発表	第139回ポバール会	2012 1/27~1/28	2010B7260	浅田光則
野田	実希	住友ベークライト㈱	異方性フィラーを充てんすることによるポリ エチレングリコールの配向結晶化観察	あり	22177	口頭/ ポスター発表	精密ネットワークポリマー 第58回若手シンポジウム	2012/3/9	2011A7211	野田 実希 小寺 賢 妹尾 政宣
		東レ㈱	放射光小角 X 線散乱による相分離挙動解析 Study of Phase Separation Behavior by Small Angle X-ray Scattering	あり	22313	口頭発表	第60回高分子学会年次大会	2011/5/25	2010B7269 2011A7215	野村圭一郎 小林 定之
		東レ㈱	放射光小角 X 線散乱による相分離構造解析 Study of Phase Separation Behavior by Synchrotron SAXS	あり	22318	ポスター発表	第20回ポリマー材料フォーラ ム	2011/11/24	2010B7269 2011A7215	野村圭一郎 小林 定之
佐藤	春実	関西学院大学	Time-Resolved Synchrotron SAXS and WAXD Studies on Morphological Evolutions of Poly(3-hydroxybutyrate) during Isothermal Crystallization	なし		口頭発表	The 12th Pacific Polymer Conference (PPC12)	2011/11/15	2010A7202 2011A7203	佐藤 春実 Guo Longhai Spegazzini Nicolas 尾崎 幸洋 橋本 竹治 增永 啓康 高田 昌樹 佐々木 園
鈴木	拓也	(株)三菱化学科学技術 研究センター (三菱化学グループ)	GI-SAXSを用いた有機薄膜太陽電池のナノ構 造解析	あり		口頭発表	第60回高分子討論会	2011 9/28~9/30	2010A7230	赤井 俊雄 鈴木 拓也 小島 優子
岡本	泰志	(株)デンソー	特願 2011-144330	なし		特許出願		2011/6/29	2010A7220 2010B7267	岡本 泰志
岡田	聖香	広島大学 (ブリヂストングルー プ、昭和電エグルー プ)	Nano-Oriented Crystals Formed by Extreme Melt-Elongation and its Nucleation Mechanism	なし	23629	口頭発表	International Discussion Meeting on Polymer Crystallization	2011 8/1~8/5	2010A7228 2010B7262 2010B7272 2011A7208 2011A7218	岡田 聖香 彦坂 正道
彦坂	正道	広島大学 (ブリヂストングルー プ、昭和電エグルー プ)	Crystallization of Polymers under Super-Critical Elongational Strain Rate	なし	23707	招待講演	International Discussion Meeting on Polymer Crystallization	2011 8/1~8/5	2010A7228 2010B7262 2010B7272 2011A7208 2011A7218	彦坂 正道 岡田 聖香
田中		九州大学 (DICグループ)	Surface Properties of a Polymer Film with Chirality Induced by Side-chain Ordering	なし	23632	口頭発表	第60回高分子討論会	2011 9/28~9/30	2010B7277 2011A7231	地田 拓 弘淳一 野 務 " 之 田 天 朱
田中	敬二	九州大学 (DICグループ)	側鎖型液晶高分子の精密合成とその薄膜凝集 構造	なし	23634	口頭発表	第60回高分子討論会	2011 9/28~9/30	2011A7231	大隅 祥太 平井 智康 小池淳一郎 浅田 匡彦 堀米 操 小川 紘樹 増永 密康 団中 敬二

担当	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
田中	敬二	九州大学 (DICグループ)	側鎖型誘起キラル高分子の合成とその薄膜凝 集状態	なし	23633	口頭発表	第48回化学関連支部合同九州 大会	2011/7/9	2010B7277 2011A7231	池田 拓也 春遊淳一郎 浅田 医彦 城米 操 小川 紘樹 増永 啓康 君塚 信夫 田中 敬二
今井	友裕	関西学院大学	ヒト皮膚角層細胞間脂質膜の温度相転移	なし		ポスター発表	日本物理学会第67回年次大会	2012/3/24	2011A7202	中沢 寛光 加藤 知 今井 友裕
吉田	博久	首都大学東京 横浜ゴムグループ	金クラスターの二次元配列制御-金イオンド- プナノシリンダーのGISAXSによる観察-	あり		ポスター発表	高分子学会年次大会	2011 5/25~5/27	2011A7228	中川隆太郎 吉田 博久
吉田	博久	首都大学東京 横浜ゴムグループ	Structure Controlled Hexagonally Packed Cylinders for a Nano Reactor	あり		ポスター発表	6th International & 8th Japan- China Joint Symposium on Calorimetry and Thermal Analysis; CATS2011	2011 8/1~8/4	2011A7228	Ryutarou Nakagawa Hirohisa Yoshida
吉田	博久	首都大学東京 横浜ゴムグループ	サイズ制御したナノ粒子合成場としての両親 媒性ブロック共重合体のミクロ相分離構造の 配向制御	あり		口頭発表	第25回日本放射光学会	2012 1/6~1/9	2011A7228	吉田 博久 浅岡 定幸(京都工繊大) 川添 真幸(横浜ゴム)
岸本	浩通	住友ゴム工業㈱	2011年東京モーターショー	なし		展示会	2011年東京モーターショー	2011/12/1	2010A7217 2010B7264 2011A7210 2011B7260	住友ゴム工業㈱
岸本	浩通	住友ゴム工業㈱	住友ゴム プレスセミナー	なし		プレス発表	住友ゴム プレスセミナー	2011/12/12	2010A7217 2010B7264 2011A7210 2011B7260	住友ゴム工業㈱
岸本	浩通	住友ゴム工業㈱	新材料開発技術「4D NANO DESIGN」を確立	なし		プレス発表	住友ゴム ホームページ	2011/12/1	2010A7217 2010B7264 2011A7210 2011B7260	住友ゴム工業(株)
岸本	浩通	住友ゴム工業㈱	エナセーブ史上最高の低燃費性能「エナセー ブPREMIUM」新発売	なし		プレス発表	住友ゴム ホームページ	2011/12/1	2010A7217 2010B7264 2011A7210 2011B7260	住友ゴム工業㈱
岸本	浩通	住友ゴム工業㈱	高性能・高品質タイヤの新材料開発技術[4D NANO DESIGN (フォーディーナノデザイン)」 を確立ー 地球環境への配慮と安全・安心を 両立するタイヤの開発を加速 -	なし		プレス発表	SPring-8 ホームページ	2011/12/12	2010A7217 2010B7264 2011A7210 2011B7260	住友ゴム工業(株) JASRI
山本	勝宏	名古屋工業大学 (日東電エグループ)	Solvent Annealing Induced Perpendicular Orientation of Cylindrical Microdomains in Polystyrene-b-poly(4-hydroxyl styrene)/PEG Oligomer Blend Thin Film Made by Spin-coating from Selective Solvent	あり	18732	原著論文	誌名:Journal of Physics: Con- ference Series 巻:272 号:1 発行年:2011 頁:012015		2009B1103 2010A1180 2010A7225	松谷 泰斗
山本	勝宏	名古屋工業大学 (日東電エグループ)	ブロック共重合体/オリゴマーブレンド薄膜 の溶媒アニールによるシリンダー状ミクロ相 分離構造の垂直配向化	なし		ポスター発表	第25回日本放射光学会年会	2012 1/6~1/9	2010A1180 2010B7271 2011A7217	櫻井 伸一 宮崎 司 大矢 智士
山本	勝宏	名古屋工業大学 (日東電エグループ)	Highly Perpendicular Orientation of Hydrophilic Cylindrical Microdomains in Polystyrene-b- poly(4-hydroxyl styrene)/PEG Blend Thin Film	なし	20455	口頭発表	The 12th Pacific Polymer Conference	2011 11/13~11/17	2010A7225 2010B7271 2011A7217	櫻井 伸一 宮崎 司 大矢 智士
山本	勝宏	名古屋工業大学 (日東電エグループ)	Perpendicular Orientation Cylindrical Microdomain of Block Copolymers by Solvent Annealing	なし		口頭発表	Innovation in Polymer Science and Technology	2011 11/28~12/2	2010A1180 2010B7271 2011A7218	櫻井 伸一 宮崎 司 大矢 智士
山本	勝宏	名古屋工業大学 (日東電エグループ)	Solvent Annealing Induced Highly Perpendicular Orientation of Cylindrical Microdomains in Block Copolymer Thin Film and Fabrication of Hexagonally Arrayed Nano-channels	なし		招待講演	21st Academic Synposium of MRS-Japan 2011	2011 12/19~12/21	2010A1180 2010B7271 2011A7217	櫻井 伸一 宮崎 司 大矢 智士
山本	勝宏	名古屋工業大学 (日東電エグループ)	選択溶媒キャスト法によるPS-b-PMA ジブ ロック共重合体のシリンダー状ミクロドメイ ンの膜面垂直配向挙動	なし		口頭発表	高分子年次大会	2011 5/25~5/27	2010A1180 2010B7272	櫻井 伸一宮崎 司藤川 雅道
山本	勝宏	名古屋工業大学 (日東電エグループ)	両親媒性ジブロック共重合体/親水性オリゴ マーブレンド薄膜のミクロ相分離構造配向挙 動の溶媒アニール効果	なし		口頭発表	高分子年次大会	2011 5/25~5/28	2010A1180 2010B7272	松谷 泰斗 大矢 智士 櫻井 伸一 宮崎 司
山本	勝宏	名古屋工業大学 (日東電工グループ)	Highly Perpendicular Orientation of Cylindrical Microdomains in Polystyrene-b- poly(4-hydroxylstyrene)/PEG Oligomer Blend Thin Film	なし		ポスター発表	2nd International Symposium, Frontiesr in Polymer Science, May 29-31, 2011 Centre de Congre, LYON, France	2011 5/29~5/31	2010A1180 2010B7272	松谷 泰斗 大矢 智士 櫻井 伸一 宮崎 司
山本	勝宏	名古屋工業大学 (日東電エグループ)	ブロック共重合体/オリゴマーブレンド薄膜 中のシリンダー状ミクロ相分離構造の高度配 向化 Highly Perpendicular Orientation of Cylindrical Microdomains in Polystyrene-b-poly	なし		口頭発表	平成23年度繊維学会年次大会	2011 6/8~6/11	2010A1180 2010B7271	松谷 泰斗 大矢 智士 櫻井 伸一 宮崎 司
山本	勝宏		選択溶媒キャスト法を用いたPS-b-PMAジブ ロック共重合体厚膜中のシリンダー状ミクロ ドメインの膜面垂直配向挙動	なし		口頭発表	高分子討論会	2011 9/28~9/30	2010A1180 2010B7271 2011A7219	櫻井 伸一 宮崎 司 藤川 雅道

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
山本	勝宏	名古屋工業大学 (日東電エグループ)	ポリスチレンわポリヒドロキシスチレンブ ロック共重合体/親水性オリゴマーブレンド 薄膜の溶媒アニールによるシリンダー状ミク ロ相分離構造の垂直配向化	なし		口頭発表	高分子討論会	2011 9/28~9/31	2010A1180 2010B7271 2011A7220	櫻井 伸一 宮崎 司 大矢 智士
山本	勝宏	名古屋工業大学 (日東電エグループ)	GISAXSによる両親媒性ブロック共重合体薄 膜中のシリンダー状相分離構造の高度垂直配 向化観察	なし		依頼講演	第137回東海高分子研究会講演 会	2011 9/2~9/3	2010A1180 2010B7271 2011A7221	櫻井 伸一 宮崎 司
山本	勝宏	名古屋工業大学 (日東電エグループ)	ブロック共重合体薄膜中のシリンダー状ミク ロ相分離構造の高度垂直配向化	なし		依頼講演	PFにおけるマイクロビームを利 用したXAFX,XRF,SAXSの実験 の展望/GISAS法の展開 合同PF研究会	2011 9/5~9/8	2010A1180 2010B7271 2011A7220	櫻井 伸一 宮崎 司

担当	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
田代	孝二	豊田工業大学	Structure Analysis of Polyester and Nylon Spherulites Based on the Synchrotron Microbeam X-ray Scattering Measurements		21709	口頭/ ポスター発表	高分子学会 年次大会	2012 5/29~5/31		田代孝二
小椎	尾 謙	長崎大学	Simultaneous Small-Angle X-ray Scattering/ Wide-Angle X-ray Diffraction Study of the Microdomain Structure of Polyurethane Elastomers during Mechanical Deformation		21756	原著論文	Polymer Journal 巻:43 号:8 発行年:2011 頁:692-699		2010A7210	小椎尾 謙
和泉	篤士	住友ベークライト㈱	Structural Analysis of Cured Phenolic Resins using Complementary Small-Angle Neutron and X-ray Scattering and Scanning Electron Microscopy	あり	21962	原著論文	Soft Matter 巻:8 号:32 発行年:2012 頁:8438-8445	2012	2010B7266 2011A7212 2011B7261	和泉 篤士 中尾 俊夫 岩瀬 浩紀 柴山 充弘
佐藤	春実	関西学院大学	Simultaneous Synchrotron SAXS/WAXD Study of Composition Fluctuations, Cold- Crystallization, and Melting in Biodegradable Polymer Blends of Cellulose Acetate Butyrate and Poly(3-hydroxybutyrate)		22112	原著論文	Macromolecules 巻:45 号:6 発行年:2012 頁:2783-2795	2012	2010B7253 2011A7203	Sato Harumi Suttiwijitpukdee Nattaporn Hashimoto Takeji Ozaki Yukihiro
矢野	貴大	九州大学 (DICグループ)	Orientation of Poly(vinyl alcohol) Nanofiber and Crystallites in Non-Woven Electrospun Nanofiber Mats under Uniaxial Stretching		22144	原著論文	Polymer 巻:53 号:21 発行年:2012 頁:4702-4708	2012	2011A7232	Yano Takahiro Takahara Atsushi Higaki Yuji Tao Di Murakami Daiki Kobayashi Motoyasu Ohta Noboru Koike Junichiro Horigome Misao Masunaga Hiroyasu Ogawa Hiroki Ikemoto Yuka Moriwaki Taro Takahara Atsushi
浅田	光則	(株)クラレ	Heterogeneous Lamellar Structure Near the Polymer/Substrate Interface	あり	22156	原著論文	Macromolecules 巻:45 号:17 発行年:2012 頁:7098-7106	2012	2011B7256	Asada Mitsunori Jiang N. Sendogdular L. Gin Peter Wang Y. Endoh M. K. Koga Tadanori Fukuto M. Schultz D. Lee M. Li X. Wang J. Kikuchi Moriya Takahara Atsushi
船城	健一	東洋紡㈱	高輝度放射光を用いた高分子構造の解析		22161	口頭/ ポスター発表	第57回高分子夏期大学	2012/7/18	2011B7264	船城健一
和泉	篤士	住友ベークライト㈱	Inhomogeneity of Cross-Linked Phenolic Resins	あり	22168	ロ頭/ ポスター発表	第61回高分子討論会	2012 9/19~9/21	2012A7211	和泉 篤士 中尾 俊夫 柴山 充弘
伊藤	和太	住友ベークライト㈱	シリカ充填ポリジメチルシロキサン架橋体の 放射光X線散乱による伸長同時観察 (2)	あり	22176	口頭/ ポスター発表	日本ゴム協会年次大会通常総会	2012 5/24~5/25	2011B7261	伊藤 和太 佐藤 健太 妹尾 政宣 登阪 雅聡
野田	実希	住友ベークライト(株)	ポリエチレンオキシド配向結晶化に対する異 方性フィラーの添加効果	あり	22178	口頭/ ポスター発表	第8回日本接着学会関西支部 若手の会	2012/9/3	2011A7211 2011B7262	野田 実希 小寺 賢 妹尾 政宣
野田	実希	住友ベークライト㈱	Observation of Crystal Orientation of Poly(ethylene glycol) Composited with Cellulose Nanofiber	あり	22179	口頭/ ポスター発表	高分子研究発表会	2012/7/13	2011A7211 2011B7262	野田 実希 小寺 賢 妹尾 政宣
≡⊞	一樹	三井化学㈱	Viscoelastic Properties of Ethylene Vinyl Acetate Copolymers	なし	22269	口頭/ ポスター発表	日本レオロジー学会 レオロ ジー討論会	2012 9/26~9/28	2012A7219	八百板隆俊 狩野 武志 三田 一樹 伊崎 健晴 黒田 博之
≡⊞	—樹	三井化学㈱	Simultaneous Small- and Wide-Angle X-ray Scattering Studies on Crystallization Dynamics of Poly(4-methylpentene-1) from Melt	なし	23200	原著論文	Polymer Journal 巻:45 発行年:2013 頁:79-86	2012	2010A7229 2010B7274 2011A7220 2011B7270	Kazuki Mita Hiroshi Okumura Kazuki Kimura Takeharu Isaki Mikihito Takenaka Toshiji Kanaya
岡田	一幸	㈱東レリサーチセン ター (東レグループ)	光散乱および放射光小角X線散乱による相分 離挙動解析	なし		口頭発表	第50回高分子材料自由討論会	2012/7/10	2011A7215 2011B7265	野村圭一郎 小林 定之
岡田	一幸	(株東レリサーチセン ター (東レグループ)	Structure Development of Polymerization Induced Phase Separation	あり	22319	口頭発表	IUMRS-International Conference on Electronic Materials (IUMRS- ICEM 2012)	2012/9/24	2011A7215 2011B7265	野村圭一郎 小林 定之

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
岡田	-+	㈱東レリサーチセン ター (東レグループ)	Structural Analysis of Poly(ethylene terephthalate) during Uniaxial Drawing above the Glass Transition Temperature	あり	22853	原著論文	Polymer Journal 巻:45 号:1 発行年:2012 頁:50-56	2013	2010A7223 2010B7269	Kazuyuki Okada Takuji Higashioji Takeshi Nakagawa Hirohito Uchida Kenta Takahashi Rintaro Inoue Koji Nishida and Toshiji Kanaya
桜井	孝至	住友化学(株)	マイクロビームX線を用いた射出成型ポリプ ロピレンの熱処理過程のその場観察	なし		口頭発表	第7回次世代ポリオレフィン総 合研究会	2012/8/9	2010A7216 2010B7263	
桜井	孝至	住友化学(株)	構造解析技術のポリプロピレン材料開発への 適用	あり		社内報	住友化学 2012技術誌	2012	2011A7209 2011B7259	
高橋	功	関西学院大学	Novel molar mass effects of Poly(L-lactic acid) on crystallization of biodegradable Poly[3- hydroxybutyrate] in ultrathin polymer-blend	なし		口頭発表	16th International Conference on Solid Films and Surfaces	2012/7/5	2011B7254	高橋 功
高橋	功	関西学院大学	単分散ポリスチレン超薄膜のガラス転移緩和 特性に対する基板効果	なし		口頭発表	日本物理学会2012年秋季大会	2012/9/21	2012A7204	高橋 功 鬼塚 玲奈 石本 紘平 楊 春明
高橋	功	関西学院大学	生分解性ポリマー PLLA/PDLAブレンド薄膜 におけるStereocomplex体の熱的挙動	なし		口頭発表	平成24年度日本結晶学会年会	2012/10/25	2012A7204	高橋 功 中谷 貴司 大路 祐介 孫 暁麗
高橋	功	関西学院大学	ナノ薄膜・表面・界面構造の創生と、迅速・ 超精密構造評価からなる正のサイクル・シス テムの構築	あり		研究成果報告 書	平成19年度~平成23年度私立 大学学術研究高度化推進事業 「ナノ界面創生・評価サイクル 研究センター」	2012/5		
佐藤	春実	関西学院大学	SAXS/WAXD Study of CompositionFluctuations, Cold-Crystallization, and Melting in Cellulose Acetate Butyrate and Poly(3-hydroxybutyrate) blends	なし		口頭発表	第61回高分子討論会	2012/9/20	2010B7253	佐藤 春実 Nattaporn Suttiwijipukdee 橋本 竹治 尾崎 幸洋
佐藤	春実	関西学院大学	振動分光法および小角X線散乱法を用いた ジェランガムのゲル化過程に関する研究	なし		口頭発表	第61回高分子討論会	2012/9/20	2011B7252	佐藤 春実 崎山 貴文 窪田 健二 尾崎 幸洋
佐藤	春実	関西学院大学	振動分光法・X 線回折法・量子化学計算によ るボリグリコール酸の結晶構造と熱挙動の研 究	なし		ポスター発表	第61回高分子討論会	2012/9/19	2011B7252 2012A7202	佐藤 春実 宮田 真衣 山本 茂樹 尾崎 幸洋
今井	友裕	関西学院大学	Difference in Temperature-dependent Structural Change between Human Corneocyte Cells	なし		ポスター発表	53th International Conference of the Bioscience of Lipids	2012/9/3	2010B7252	中沢 寛光 今井 友裕 加藤 知
佐藤	春実	関西学院大学	時間分解小角・広角X 線散乱測定によるポリ ヒドロキシブタン酸の結晶化過程の研究	なし		ポスター発表	第61回高分子学会年次大会	2012/5/30	2011A7202 2011A7203	佐藤 春実 Guo Longhai Spegazzini Nicolas 尾崎 幸洋 橋本 竹治 高田 昌樹 佐々木 園
佐藤	春実	関西学院大学	赤外分光法とX線回折法によるポリグリコー ル酸の結晶構造と熱挙動に関する研究	なし		ポスター発表	第62回高分子学会年次大会	2012/5/30	2011B7252 2012A7202	佐藤 春実 宮田 真衣 尾崎 幸洋
中沢	寛光	関西学院大学	Breakthrough for Unresolved Structural Problems in Skin Function by Combined Use of X-ray and Electron Diffraction Methods	なし		口頭発表	第50回日本生物物理学会年会	2012/9/22	2012A7203	加藤 知 中沢 寛光 八田 一郎
中沢	寛光	関西学院大学	特願 2012-071442			特許出願		2012/3/27	2010A7203	加藤 知 中沢 寛光
佐藤	和彦	帝人㈱	放射光による高分子成型体の高次構造評価手 法の開発 〜延伸によるPENフィルムの結晶 構造変化解析〜	なし		ポスター発表	第9回SPring-8產業利用報告会	2012/9/7	2010A7237 2010A7283	佐藤 和彦 杉本 健二
佐藤	和彦	帝人㈱	放射光で測る高分子の高次構造	なし		口頭発表	日本分析化学会高分子分析研究 懇談会第362回例会	2012/4/26	2010A7237 2010A7283	佐藤 和彦 杉本 健二
鎌田	洋平	(株)クラレ	両親媒性ブロック共重合体薄膜の膨潤過程に おける秩序構造形成	なし	22791	口頭発表	高分子討論会	2012 9/19~9/21	2011B7256 2012A7207	鎌田洋平
鎌田	洋平	(株)クラレ	The Hydration and Ordering of Lamellar Block Copolymer Films Prior to the Formation of Polymer Vesicles	なし	22792	口頭発表	15th International Small-Angle Scattering Conference 2012	2012 11/18~11/23	2011B7256 2012A7207	鎌田 洋平
高橋	信行	昭和電工㈱	耐環境性を有する有機・無機ハイブリッド材 料の開発	なし	22799	口頭発表	高分子学会年次大会	2012 5/29 ~ 5/31	2011A7208	高橋信行
≡⊞	一樹	三井化学㈱	エチレン酢酸ビニル共重合体のレオロジー特性	なし	22596	口頭発表	成形加工シンポジア '12	2012 11/30~12/1	2012A7219	八百板隆俊 狩野 武志 三田 一樹 伊崎 健晴 黒田 博之

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
三田	一樹	三井化学㈱	小角・広角X線散乱同時測定によるポリ4メ チルペンテン1の結晶化ダイナミクスの研究	なし	22595	口頭発表	成形加工シンポジア 12	2012 11/30~12/1	2010A7229 2010B7274 2011A7220 2011B7270	三田 一樹 奥村 寛 木村 一樹 伊崎 健晴 竹中 幹人 金谷 利治
櫻井	和朗	北九州市立大 (三菱化学グループ)	Crystallization Kinetics of Polypropylene Containing a Sorbitol Nucleating Agent	あり	22672	原著論文	Polymer Journal 巻:45 号:1 発行年:2012 頁:87-93	2012	2012A7221 2012A1817 2012B7271	勝野 勝野 正
櫻井	和朗	北九州市立大 (三菱化学グループ)	Shear-Induced Pre-Crystallization Structures of Long Chain Branched Polypropylene under Steady Shear Flow Near the Melting Temperature	あり	22671	原著論文	Polymer 巻:54 号:1 発行年:2012 頁:246-257	2012	2012A1817	北出 愼一 飛鳥 和進 秋葉 勇 夏田 雄介 櫻井 和朗 增永 啓康
櫻井	和朗	北九州市立大 (三菱化学グループ)	Hydrophobic Molecules Infiltrating into the Poly(ethylene glycol) Domain of the Core/Shell Interface of a Polymeric Micelle: Evidence Obtained with Anomalous Small-Angle X-ray Scattering	あり	23574	原著論文	Journal of the American Chemical Society 巻:135 号:7 発行年:2013 頁:2574-2582	2013	2010B1726 2011A1668 2011B1735 2010B2000 2011A2045	Sanada Yusuke Akiba ilsamu Sakurai Kazuo Shiraishi Kouichi Yokoyama Masayuki Mylonas Efstratios Ohta Noboru Yagi Naoto Shinohara Yuya Amemiya Yoshiyuki
今井	徹	東洋紡㈱	マイクロビームによる成形品の厚さ方向分析	なし		口頭発表	物質構造解析研究会 第5回討 論会	2013/3/1	2011A7214 2011B7264	今井 徹
田頭	克春	サンアロマー(株) (昭和電エグループ)	特願 2013-37968	なし		特許出願		2013/2/27	2010B7261	
田頭	克春	サンアロマー(株) (昭和電エグループ)	特願 2013-37526	なし		特許出願		2013/2/27	2010B7261	
鈴木	拓也	(株)三菱化学科学技術 研究センター (三菱化学グループ)	Microscopic-structure Analysis of Polymer- based Bulk Heterojunction Films	なし		ポスター発表	SAS2012	2012 11/19~11/23	2010B7276 2011A7222	Takuya Suzuki Hiroyuki Imura Yuko Kojima Kenta Yamamoto
中沢	寛光	関西学院大学	Low-Flux Electron Diffraction Study for the Intercellular Lipid Organization on a Human Corneocyte	あり	23158	原著論文	Biochimica et Biophysica Acta 巻:1828 号: 発行年:2013 頁:1424-1431	2013	2011B7253	中沢 寛光 今井 友裕 加藤 知 八田 一郎
中沢	寛光	関西学院大学	電子線及びX線回折法を用いた皮膚角層の構 造解析	なし		招待講演	第59回界面科学会秋季セミナー	2012/11/1	2012A7203	中沢 寛光
田中	敬二	九州大学 (DICグループ)	DNAフィルムの分子鎖凝集構造と力学特性	なし	23637	口頭/ ポスター発表	第61回高分子学会年次大会	2012 5/29 ~ 5/31	2011B7279 2012A7228	松野 寿生 戦 走 小池淳一郎 堀米 操 小川 総樹 増永 啓康 田中 敬二
田中	敬二	九州大学 (DICグループ)	DNA固体膜の分子鎖凝集構造と延伸特性	なし	23641	口頭/ ポスター発表	第61回高分子討論会	2012 9/19 ~ 9/21	2011B7279 2012A7228	松野 寿生 戦 走 小池淳一郎 堀米 操 小川 紘樹 増永 啓康 田中 敬二
田中	敬二	九州大学 (DICグループ)	Precise Synthesis and Structural Characterization of Polymer with Liquid Crystal Side Chains	なし	23635	口頭/ ポスター発表	Korea-Japan Joint Symposium 2012	2012 11/7~11/10	2011B7279 2012A7228 2012A7229	Shota Osumi Tomoyasu Hirai Junichiro Koike Kunihiko Asada Misao Horigome Hiroki Ogawa Hiroyasu Masunaga and Keiji Tanaka
田中	敬二	九州大学 (DICグループ)	水分率で制御するグリーンポリマーフィルム の力学特性	なし	23640	口頭/ ポスター発表	2012 年度 高分子計算機科学研 究会・高分子基礎物性研究会・ 高分子ナノテクノロジー研究会 合同討論会	2012 11/21~11/22	2011B7279 2012A7228	松野 寿生 戦 淳一郎 堀米 操 塔永 啓康 小川 紘樹 田中 敬二

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
田中	敬二	九州大学 (DICグループ)	櫛形高分子の精密合成と凝集構造解析	なし	23636	口頭/ ポスター発表	第61回高分子学会年次大会	2012 5/29 ~ 5/31	2011B7279 2011B7280 2012A7228	平井 智康 酒井 剛志司 小治司 沙市 小川 紘樹 小川 総康 田中 敬二
和泉	篤士	住友ベークライト㈱	フェノール樹脂ゲル化過程の不均一性解析	なし	23313	口頭/ ポスター発表	第62回ネットワークポリマー 講演討論会	2012 10/17~10/19	2012A7211 2012B7262	和泉 篤士 中尾 俊夫 柴山 充弘
和泉	篤士	住友ベークライト㈱	フェノール樹脂の架橋構造不均一性	なし	23314	口頭/ ポスター発表	日本中性子科学会第12回年次 大会	2012 12/10~12/11	2010B7266 2011A7212 2011B7261 2012A7211 2012B7262	和泉 篤士 中尾 俊夫 柴山 充弘
和泉	篤士	住友ベークライト㈱	Inhomogeneity of Cross-Linked Phenolic Resins	なし	23315	口頭/ ポスター発表	The 9th SPSJ International Polymer Conference (IPC2012)	2012 12/11~12/14	2010B7266 2011A7212 2011B7261 2012A7211 2012B7262	和泉 篤士 中尾 俊夫 柴山 充弘
和泉	篤士	住友ベークライト(株)	SAXSおよびNMRによるフェノール樹脂ゲル 化過程の不均一性解析	なし	23316	口頭/ ポスター発表	第24回高分子ゲル研究討論会	2013 1/16 ~ 1/17	2012A7211 2012B7262	和泉 篤士 中尾 俊夫 柴山 充弘
和泉	篤士	住友ベークライト㈱	Gelation and Cross-Link Inhomogeneity of Phenolic Resins Studied by 13C-NMR Spectroscopy and Small-Angle X-ray Scattering	あり	23317	原著論文	Soft Matter 巻:9 号:16 発行年:2013 頁:4188-4197	2013	2012A7211 2012B7262	和泉 篤士 中尾 俊夫 柴山 充弘
和泉	篤士	住友ベークライト㈱	Cross-link Inhomogeneity of Phenolic Resins (フェノール樹脂の架橋ネットワーク不均一性)	なし	23321	学位論文	Doctor Thesis (The University of Tokyo)	2013	2010B7266 2011A7212 2011B7261 2012A7211 2012B7262	和泉 篤士
増永	啓康	JASRI	Accurate Measurements of Intrinsic Scattering from Window Materials by Use of a Vacuum Camera	なし	23711	原著論文	Journal of Applied Crystallography 巻:46 号:2 発行年:2013 頁:577-579	2013	2010B2000 2011A2045	Masunaga Hiroyasu Sakurai Kazuo Akiba Isamu Ito Kazuki Takata Masaki
岡田	聖香	広島大学 (ブリヂストングルー プ、昭和電エグルー プ)	Temperature Dependence of Crystallization of Nano-Oriented Crystals of iPP and the Formation Mechanism	あり	22841	原著論文	Polymer Journal 巻:45 号:1 発行年:2013 頁:70-78	2013	2010A7228 2010B7262 2010B7272 2011A7208 2011A7219 2011B7258 2011B7268 2012A7208 2012A7207	Okada Kiyoka Tagashira Katsuharu Sakai Kazuhiko Masunaga Hiroyasu Hikosaka Masamichi
岸本	浩通	住友ゴム工業㈱	環境対応低燃費タイヤの新材料技術開発	なし		招待講演	SPring-8施設公開 科学講演会	2012/4/30	2010A7217 2010B7264 2011A7210 2011B7260	岸本 浩通
岸本	浩通	住友ゴム工業㈱	エコと安全を両立する高性能タイヤの開発 ~材料内部の構造解析が生きる~	なし		その他	SPring-8NEWS 63号	2012	2010A7217 2010B7264 2011A7210 2011B7260	岸本 浩通 内藤 正登
岸本	浩通	住友ゴム工業㈱	SPring-8研究者インタビュー	なし		その他 (You Tube)	SPring-8研究者インタビュー		2010A7217 2010B7264 2011A7210 2011B7260	岸本浩通
岸本	浩通	住友ゴム工業㈱	ナノ粒子階層構造制御による低燃費タイヤ用 ゴム材料の開発	なし			SPring-8 シンポジウム 2012	2012/8/25	2010A7217 2010B7264 2011A7210 2011B7260	岸本 浩通 篠原 佑也 雨宮 慶幸
岸本	浩通	住友ゴム工業㈱	USAXSデータに基づく大規模シミュレーショ ンによる低燃費タイヤ用ゴム材料の設計開発	なし		招待講演	第1回RSC(理化学研究所 放 射光科学総合研究センター) CMSI(計算物質科学イニシア ティブ)合同セミナー	2012/9/15	2010A7217 2010B7264 2011A7210 2011B7260 2012A7210	岸本 浩通 篠原 佑也 雨宮 慶幸
岸本	浩通	住友ゴム工業㈱	SPring-8とスパコンを活用した低燃費タイヤ 開発 ~物質材料研究のマルチスケール問題~	なし		招待講演	JST COI(Center of Inovation) ワークショップ イノベーション 創出に向けた大型先進ルーツの 活用	2012/12/7	2010A7217 2010B7264 2011A7210 2011B7260 2012A7210	岸本 浩通 篠原 佑也 雨宮 慶幸
岸本	浩通	住友ゴム工業㈱	物質材料研究開発におけるマルチスケールの 総合的理解 ~低燃費タイヤ開発を通したマルチスケール 問題~	なし		招待講演	 JSTセミナー	2012/10/29	2010A7217 2010B7264 2011A7210 2011B7260 2012A7210	岸本 浩通 間下 売 増井 友美 篠原 佑也 雨宮 慶幸

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
岸本 浩通	住友ゴム工業㈱	ナノ粒子充填ゴムの時空間構造解析とシミュ レーション応用 ~先端実験と大規模計算の応用に向けて~	なし		招待講演	東京大学物性研究所 計算物質 科学研究センター 第2回シン ボジウム	2012/10/22	2010A7217 2010B7264 2011A7210 2011B7260 2012A7210	岸本 浩通 間下 浩通 第二章 法 一 二 浩 売 二 一 二 売 二 一 二 売 二 一 二 売 二 二 一 二 売 二 二 二 一 二 二 売 二 二 二 二
岸本浩通	住友ゴム工業(株)	タイヤ材料の環境対応技術開発の取り組み	なし		招待講演	KRI クライアントコンファレ ンス&ワークショップ'12	2012/10/25	2010A7217 2010B7264 2011A7210 2011B7260 2012A7210	岸本 浩通 門下 売 美 佑也 雨宮 慶幸
岸本 浩通	住友ゴム工業㈱	Analysis of Silica Dispersion State in Rubber Composite with 2D-USAXS/SAXS Measurement.	なし		ポスター発表	SAS2012	2012/11/18	2010A7217 2010B7264 2011A7210 2011B7260 2012A7210	岸本 浩通 間下 亮 若林 昇 篠原 佑也 雨宮 慶幸
岸本 浩通	住友ゴム工業㈱	新材料開発技術「4D NANO DESIGN」	なし		その他出版物			2010A7217 2010B7264 2011A7210 2011B7260	内藤 正登
岸本 浩通	住友ゴム工業(株)	タイヤ開発におけるシミュレーション活用事例 -新材料開発技術[4D NANO DESIGN]につい て	なし		口頭発表	日本機械学会関西第88期第2 回支部専門部会	2012/9/4	2010A7217 2010B7264 2011A7210 2011B7260 2012A7210	内藤 正登
岸本 浩通	住友ゴム工業(株)	New "4D Nano Design" Material Development Technology	なし		口頭発表	ITEC2012	2012/9/12	2010A7217 2010B7264 2011A7210 2011B7260 2012A7210	内藤 正登
岸本浩通	住友ゴム工業㈱	新材料開発技術 4D NANO DESIGNにおける Abaqusの活用	なし		招待講演	2012 SIMULIA Customer Con- ference Japan	2012/10/16	2010A7217 2010B7264 2011A7210 2011B7260 2012A7210	内藤 正登
岸本浩通	住友ゴム工業㈱	タイヤ用ゴム材料のミクロ・ナノレベルシ ミュレーション	なし		招待講演	日本ゴム協会 ゴムの力学ワー クショップ2012	2012/11/16	2010A7217 2010B7264 2011A7210 2011B7260 2012A7210	内藤 正登
岸本浩通	住友ゴム工業(株)	タイヤゴムのナノ粒子階層構造とマクロ物性	なし		招待講演	日本学術振興会 研究開発専門 委員会	2012/12/14	2010A7217 2010B7264 2011A7210 2011B7260 2012A7210	岸本 浩通 篠原 佑也 雨宮 慶幸
岸本浩通	住友ゴム工業(株)	2D-USAXS法によるシリカ充填ゴムの階層構 造と物性	なし		ポスター発表	第61回高分子討論会	2012/9/11	2010A7217 2010B7264 2011A7210 2011B7260 2012A7210	岸本 浩通 間下 亮 孫原 佑也 雨宮 慶幸
岸本 浩通	住友ゴム工業㈱	中性子・X線を用いた非架橋高分子の分子構 造解析	なし		ポスター発表	第61回高分子討論会	2012/9/11	2010B7264	間下 亮 岸本 浩通 井上倫太郎 金谷 利治
岸本 浩通	住友ゴム工業(株)	『4D NANO DESIGN』技術説明	なし		プレスリリース	住友ゴム環境対応タイヤ技術セ ミナー	2012/9/20	2010A7217 2010B7264 2011A7210 2011B7260 2012A7210	岸本 浩通
岸本 浩通	住友ゴム工業㈱	XPCS (X線光子相関分光法)による高分子ダ イナミクスの計測と応用	なし		招待講演	第5回中性子ソフトマター研究 会 「産業利用を目指した中性 子が拓くダイナミクス研究」	2012/3/28	2010A7217 2010B7264 2011A7210 2011B7260 2012A7210 2012B7260	岸本 浩通 篠原 佑也 雨宮 慶幸
岸本 浩通	住友ゴム工業㈱	スーパーコンピュータ「京」で低燃費タイヤを 開発する	なし		プレスリリース	理研ニュース	2013/1/5	2010A7217 2010B7264 2011A7210 2011B7260 2012A7210	中瀬古広三郎 岸本 浩通 内藤 正登
岸本浩通	住友ゴム工業㈱	低燃費タイヤ開発における実験とシミュレー ション連携	なし		招待講演	ICSCP スーパーコンピューティ ング技術産業応用協議会 平成 24年度 第3回スーパーコン ビューティング・セミナー	2013/2/21	2010A7217 2010B7264 2011A7210 2011B7260 2012A7210 2012B7260	岸本 浩通 篠原 佑也 雨宮 慶幸
岸本 浩通	住友ゴム工業(株)	Designing Tire Materials for the Future -Visualization and Simulation at the Molecular Level	なし		口頭発表	TiretechnologyEXP02013	2013/2/5	2010A7217 2010B7264 2011A7210 2011B7260	内藤 正登

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
岸本浩通	住友ゴム工業㈱	Small-angle X-ray and neutron scattering analyses of highly crosslinked rubber with unsaturated carboxylic acid.	あり	22982	原著論文	Polymer Journal 巻:45 発行年:2013 頁:57-63	2013/7/5	2010B7264	間下 亮 岸本 浩通 井上倫太郎 金谷 利治
岸本 浩通	住友ゴム工業㈱	ナノ粒子充填ゴムにおける時空間構造解析 ~低燃費タイヤ開発を通して~	なし		招待講演	SPring-8 ガラス・セラミック 研究会(第4回)	2013/3/14	2010A7217 2010B7264 2011A7210 2011B7260 2012A7210 2012B7260	岸本 浩通 篠原 佑也 雨宮 慶幸
岸本 浩通	住友ゴム工業(株)	SPring-8とスーパーコンピュータを活用した 低燃費タイヤ開発秘話	なし		招待講演	芦屋公民館講座 2012年サイ エンス・トピック 〜兵庫県の 最先端技術を知ろう〜	2013/2/9	2010A7217 2010B7264 2011A7210 2011B7260 2012A7210	若林 昇
岸本 浩通	住友ゴム工業㈱	ゴム階層構造の解析と制御による低燃費タイ ヤの開発 〜時空間構造解析の重要性〜	なし		招待講演	第26回日本放射光学会年会・ 放射光科学合同シンポジウム	2013/1/12	2010A7217 2010B7264 2011A7210 2011B7260 2012A7210 2012B7260	岸本 浩通 高売 道井 友美 佐也 幸 宮 慶幸
岸本 浩通	住友ゴム工業㈱	エコと安全を両立する高性能タイヤの開発 ~マルチスケールの総合的理解にむけて~	なし		招待講演	兵庫県立大学高度産業科学技 術研究所 先端技術セミナー 2013	2013/3/14	2010A7217 2010B7264 2011A7210 2011B7260 2012A7210 2012B7260	岸本 浩通 篠原 佑也 雨宮 慶幸
岸本 浩通	住友ゴム工業㈱	フィラー充填ゴムの構造とダイナミクス	なし		招待講演	第1回 放射光・中性子の相補 利活用セミナー	2013/3/22	2010A7217 2010B7264 2011A7210 2011B7260 2012A7210 2012B7260	增井 友美 間下 亮 岸本 浩通
岸本浩通	住友ゴム工業㈱	Large scale coarse-grained molecular dynamics simulations of rubber on the K computer	なし		ポスター発表	The 3rd AICS International Symposium	2013/2/1	2010A7217 2010B7264 2011A7210 2011B7260	坂牧 隆司 尾藤 容正 多田 俊生 岸本 浩通 増渕 雄一
岸本 浩通	住友ゴム工業(株)	京コンビュータを用いた大規模粗視化分子動 力学シミュレーションの検討	なし		口頭発表	高分子学会 高分子計算機科学 研究会	2013/3/6	2010A7217 2010B7264 2011A7210 2011B7260	坂牧 隆司 尾藤 容正 多田 俊生 岸本 浩通 増渕 雄一
岸本 浩通	住友ゴム工業㈱	粗視化分子動力学法を用いたゴムの大規模シ ミュレーション	なし		口頭発表	平成24年度「京」を中核とする HPCIシステム利用研究課題 中間報告会	2013/3/15	2010A7217 2010B7264 2011A7210 2011B7260	坂牧 隆司 岸本 浩通
篠原 佑也	東京大学 (住友ゴムグループ)	フィラー充填ゴムの放射光X線を用いた時空 間構造解析	なし		解説記事			2010A7217 2010B7264 2011A7210 2011B7260 2012A7210 2012B7260	篠原 佑也 岸本 浩通 雨宮 慶幸
篠原 佑也	東京大学 (住友ゴムグループ)	X線散乱を用いたナノ粒子充填ゴム材料の解 析	なし		依頼講演	第1回グリーンマテリアルワー クショップXAFS・SAXS研究会	2013/3/5	2010A7217 2010B7264 2011A7210 2011B7260 2012A7210 2012B7260	篠原 佑也
篠原 佑也	東京大学 (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ナノ粒 子ダイナミックスの観察	なし		招待講演	日本放射光学会	2013/1/14	2010A7217 2010B7264 2011A7210 2011B7260 2012A7210 2012B7260	篠原 佑也
篠原 佑也	東京大学 (住友ゴムグループ)	硫黄K吸収端における異常小角X線散乱法の 加硫ゴム材料への応用	なし		ポスター発表	日本放射光学会	2013/1/14	2010A7217 2010B7264 2011A7210 2011B7260 2012A7210 2012B7260	篠原 佑也
篠原 佑也	東京大学 (住友ゴムグループ)	高輝度放射光を用いた先端的小角X線散乱で 見るソフトマターの階層構造とダイナミクス	なし		招待講演	高分子討論会	2012/9/19	2010A7217 2010B7264 2011A7210 2011B7260 2012A7210	清家はるか 篠原 佑也 半田 伊知郎 岸本 浩雄 雨宮 慶幸

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
篠原	佑也	東京大学 (住友ゴムグループ)	異常小角X線散乱法による加硫スチレンブタ ジエンゴムにおける硫黄分散性の評価	なし		口頭発表	高分子討論会	2012/9/19	2010A7217 2010B7264 2011A7210 2011B7260 2012A7210	雨宮 慶幸 篠原 佑也
篠原	佑也	東京大学 (住友ゴムグループ)	コヒーレンスを用いた非晶質試料のダイナミ クス解析	なし		招待講演	放射光将来光源利用サイエンス 若手シンポジウム	2012/8/18	2010A7217 2010B7264 2011A7210 2011B7260 2012A7210	清家はるか 篠原 佑也 岸本 浩通 為則 雄祐 雨宮 慶幸
篠原	佑也	東京大学 (住友ゴムグループ)	コヒーレントX線を用いた時空間階層構造の 解析	なし		招待講演	コヒーレント放射光を利用した 新しい高圧力科学研究会	2012/6/9	2010A7217 2010B7264 2011A7210 2011B7260	篠原 佑也
篠原	佑也	東京大学 (住友ゴムグループ)	フィラー充填ゴムの放射光X線を用いた時空 間構造解析	なし		招待講演	高分子基礎物性・高分子計算機 科学合同研究会	2012/3/13	2010A7217 2010B7264 2011A7210 2011B7260	篠原 佑也
篠原	佑也	東京大学 (住友ゴムグループ)	新ビームラインでの SAXS 展開:どのような 先端的SAXSが利用可能なのか?	なし		招待講演	PF研究会「PFFにおけるマイク ロビームを利用したXAFS、XRF、 SAXS実験の展望」	2011/9/1	2010A7217 2010B7264 2011A7210	篠原 佑也
篠原	佑也	東京大学 (住友ゴムグループ)	Dynamics of silica nanopartivles in stryrene- butadiene rubber	なし		招待講演	5th Japan-Taiwan Joint Meeting on Neutron and X-ray Scattering	2013/2/25	2010A7217 2010B7264 2011A7210 2011B7260 2012A7210 2012B7260	篠原 佑也
篠原	佑也	東京大学 (住友ゴムグループ)	Dynamics of Nanoparticles in Rubber Observed with Coherent X-rays	なし		招待講演	SAS2012	2012/11/21	2010A7217 2010B7264 2011A7210 2011B7260 2012A7210	篠原 佑也
篠原	佑也	東京大学 (住友ゴムグループ)	Anomalous Small-Angle X-ray Scattering near the Sulfur K-edge and its Application to Rubber Materials	なし		ポスター発表	SAS2012	2012/11/21	2010A7217 2010B7264 2011A7210 2011B7260 2012A7210	清家はるか 後原 昌史 井田 伊知郎 洋本 浩祐 海則 雄祐 雨宮 慶幸
篠原	佑也	東京大学 (住友ゴムグループ)	Frozen Structures in Vulcanized Rubber Revealed by X-ray Photon Correlation Spectroscopy	なし		ポスター発表	SAS2012	2012/11/21	2010A7217 2010B7264 2011A7210 2011B7260 2012A7210	井上伊知郎 篠原 佑也 岸本 浩通 雨宮 慶幸
吉田	博久	首都大学東京 (横浜ゴムグループ)	1. Thermal Analysis for Nano-Science; Phase Transitions of Ultra-thin Samples	なし		招待講演	12th International Conference on Pharmacy and Applied Physical Chemistry	2012/5	2011A7228	吉田 博久
吉田	博久	首都大学東京 (横浜ゴムグループ)	2. 長鎖1級アミン薄膜の構造と相転移	なし		ポスター発表	第61回高分子学会年次大会	2012/5	2011A7228	江本 奏 吉田 博久 岩佐 真行
吉田	博久	首都大学東京 (横浜ゴムグループ)	3. 両親媒性ブロック共重合体による金ナノ粒 子の二次元配列と構造の制御	なし		ポスター発表	第61回高分子学会年次大会	2012/5	2011A7228	中川隆太郎 吉田 博久 岩佐 真行
吉田	博久	首都大学東京 (横浜ゴムグループ)	4. Molecular orientation and phase transition of micro phase separated thin film	なし		ポスター発表	14th International Conference on Organized Molecular Films (ICOMF14) - LB14	2012/7	2011A7228 2012A7224	Junhyeok Jang Masayuki Kawazoe Hirohisa Yoshida
吉田	博久	首都大学東京 (横浜ゴムグループ)	Effect of Interface between Carbon Black and NBR/SBR on Structures of NBR/SBR/CB Thin Film	なし		口頭発表	15th International Congress on Thermal Analysis and Calorimetry	2012/8	2011A7226 2012A7226	J. Jang M. Kawazoe H. Yoshida
吉田	博久	首都大学東京 (横浜ゴムグループ)	Effect of Thickness on Phase Transitions of Alkyl Alcohol Thin Membranes	なし		ポスター発表	15th International Congress on Thermal Analysis and Calorimetry	2012/8	2011A7228 2012A7224	K. Emoto M. Iwasa H. Yoshida
吉田	博久	首都大学東京 (横浜ゴムグループ)	長鎖アルキルアミン薄膜の相転移	なし		口頭発表	第48回熱測定討論会	2012/8	2011A7228 2012A7224	江本 奏柿木 詩織岩佐 真行吉田 博久
吉田	博久	首都大学東京 (横浜ゴムグループ)	カーボンブラックを含むゴムブレンド溶液の 相平衡	なし		口頭発表	第48回熱測定討論会	2012/8	2011A7226 2012A7226	張 埃赫 国分 博一 吉田 博久 川添 真幸
吉田	博久	首都大学東京 (横浜ゴムグループ)	Control of size and two dimensional ordering of Au nano-particle using block copolymer thin film	なし		ポスター発表	6th International Conference on Gold Science Technology and its Applications	2012/9	2011A7226 2012A7226	Ryutaro Nakagawa Kotarou Takahashi Hirohisa Yoshida
吉田	博久	 首都大学東京 (横浜ゴムグループ)	カーボンブラックを含む非晶性ゴムブレンド が形成する規則構造	なし		口頭発表	第61回高分子討論会	2012/9	2011A7226 2012A7226	張 埃赫 川添 真幸 吉田 博久

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
吉田 博久	首都大学東京 (横浜ゴムグループ)	長鎖1級アミン薄膜の構造解析	なし		ポスター発表	第61回高分子討論会	2012/9	2011A7228 2012A7224	江本 奏 岩佐 真行 吉田 博久
吉田博久	首都大学東京 (横浜ゴムグループ)	Thin Film Structure of Immiscible NBR/SBR Blend Including Carbon Black	なし		ポスター発表	2nd International GISAS meeting	2012/11	2011A7226 2012A7226	J. H. Jang T. Inoue M. Kawazoe and H. Yoshida
山本勝宏	。 名古屋工業大学 (日東電エグループ)	Control of Orientation of Phase Separated Cylindrical Microdomain in Block Copolymers	なし	25061	招待講演	高分子討論会	2012 9/19~9/21	2010A1180 2010B7271 2011A7217 2011B7267 2012A7216	櫻井 伸一 宮崎 司 下北 啓輔
山本勝宏	, 名古屋工業大学 (日東電エグループ)	Structure Analysis of Hexagonally Packed and Perpendicularly Oriented Nano-Channels in Block Copolymer Film by GISAXS	なし	22776	招待講演	The 2nd International GISAS Meeting	2012 11/13~11/16	2010A1180 2011A7217 2011B7267	櫻井 伸一 宮崎 司 大矢 智士
山本勝宏	, 名古屋工業大学 (日東電エグループ)	Orientation behavior of Block Copolymer/ Hydrophilic Oligomer Blend Thin Film in the Process of Solvent Annealing	なし		ポスター発表	The 2nd International GISAS Meeting	2012 11/13~11/16	2010A1180 2011A7217 2011B7267	櫻井 伸一宮崎 司大矢 智士
山本勝宏	, 名古屋工業大学 (日東電エグループ)	Solvent-Annelaing-Induced Perpendicular Orientation of Cylindrical Microdomains in Block Copolymer Thin Films	なし		ポスター発表	The 2nd International GISAS Meeting	2012 11/13~11/16	2010A1180 2011A7217 2011B7267	Cui Guanghui 櫻井 伸一 宮崎 司
山本勝宏	。名古屋工業大学 (日東電エグループ)	Structure Analysis of Hexagonally Packed and Perpendicularly Oriented Nano-Channels in Block Copolymer Film by GISAXS	なし	23712	ポスター発表	International Small-Angle Scattering Conference (SAS2012)	2012 11/18~11/23	2009B1103 2010A1180 2010A7225 2010B7271 2011A7217 2011B7267	櫻井 伸一 宮崎 司 大矢 智士
山本勝宏	, 名古屋工業大学 (日東電エグループ)	ブロック共重合体薄膜中のシリンダー状ミク ロ相分離構造の高度垂直配向化とナノチャネ ル創製	なし		口頭発表	高分子学会 年次大会	2012 5/29 ~ 5/31	2010A1180 2010B7271 2011A7217 2011B7267	櫻井 伸一 宮崎 司 大矢 智士
山本勝宏	。 名古屋工業大学 (日東電エグループ)	ポリメタクリル酸メチル-b-ポリアクリル酸へ キシルブロック共重合体薄膜中のシリンダー 状ミクロ相分離構造の配向挙動	なし		ポスター発表	第138回東海高分子研究会講演 会	2012 8/31 ~ 9/1	2010A1180 2010B7271 2011A7217 2011B7267 2012A7217	櫻井 伸一 宮崎 司 小原 光詞
山本勝宏	- 名古屋工業大学 (日東電エグループ)	ブロック共重合体/親水性オリゴマーブレン ド薄膜の良溶媒アニールに誘起されたモル フォロジー転移によるシリンダー状ミクロ相 分離構造の高度垂直配向化	なし		口頭発表	高分子討論会	2012 9/19~9/21	2010A1180 2010B7271 2011A7217 2011B7267 2012A7216	櫻井 伸一 宮崎 司 大矢 智士
山本勝宏	名古屋工業大学 (日東電エグループ)	ボリメタクリル酸メチル-b-ボリアクリル酸ヘ キシルブロック共重合体薄膜中の溶媒アニー ルによるシリンダー状ミクロ相分離構造の配 向制御	なし		ポスター発表	高分子討論会	2012 9/19~9/22	2010A1180 2010B7271 2011A7217 2011B7267 2012A7217	櫻井 伸一 宮崎 司 小原 光詞
山本勝宏	, 名古屋工業大学(日 東電エグループ)	Solvent Annealing Induced Highly Perpendicular Otientation of Cylinderical Microdomains in Block Copolymer / Hydrophilic Oligomer Blend Thin Film	なし	25060	口頭発表	中部化学関係学協会連合 秋季 大会	2012 11/10~11/11	2010A7225 2010B7271 2011A7217	櫻井 伸一 宮崎 司 大矢 智士

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
岸本 浩通	住友ゴム工業㈱	京を利用した大規模分子シミュレーションに よるタイヤ材料開発	なし		招待講演	京コンピュータ・シンポジウム 2013	2013/5/13	2010A7217 2010B7264 2011A7210 2011B7260	中瀬古広三郎
岸本 浩通	住友ゴム工業㈱	住友ゴム プレスセミナー	なし		プレスリリース	住友ゴム プレスセミナー	2013/5/27	2010A7217 2010B7264 2011A7210 2011B7260 2012A7210 2012B7260	若林 昇 石田 博一 中瀬古広三郎
篠原 佑也	東京大学 (住友ゴムグループ)	小角散乱を用いたタイヤゴム中でのナノ粒子 構造・ダイナミクスの観察	なし		依頼公演	SPring-8利用推進協議会	2013/4/16	2010A7217 2010B7264 2011A7210 2011B7260 2012A7210 2012B7260	篠原 佑也
網野 直也	横浜ゴム(株)	低燃費タイヤグレード最高峰の[BluEarth-1 EF20]新発売	あり		プレスリリース	プレス発表	2013/5/29		横浜ゴム(株)
戸木田雅利	東京工業大学 (昭和電エグループ)	Influence of Smectic Liquid Crystallinity on Lamellar Microdomain Structure in a Main- Chain Liquid Crystal Block Copolymer Fiber.	あり		原著論文	Macromolrcular Cheistry and Physiscs 巻:214 号:20 発行年:2013 頁:2295-2300		2012B7258	M. Koga S. Kang J. Watanabe M. Tokita
戸木田雅利	東京工業大学 (昭和電エグループ)	主鎖型スメクチック液晶性セグメントがブ ロック共重合体のラメラ構造に与える影響	なし		口頭発表	平成25年度高分子討論会	2013/9/11	2012B7258	古賀 舞都 姜 聲敏 渡辺 順次 戸木田雅利
戸木田雅利	東京工業大学 (昭和電エグループ)	スメクチック液晶性-非晶性ブロック共重合 体繊維の熱処理による構造発展と配向変化	なし		ポスター発表	平成25年度繊維学会年次大会	2013/6/12	2012B7258	古賀 舞都 姜 聲敏 渡辺 順次 戸木田雅利
北出 愼一	日本ポリケム㈱ (三菱化学グループ)	放射光によるポリエチレンフィルムの大変形 下での構造変化検討結果	なし	24925	ポスター発表	平成25年度高分子討論会	2013 9/11 ~ 9/13	2012B7271 2013A7220	Kitade Shinichi Asuka Kazuo Sanada Yusuke Akiba Isamu Sakurai Kazuo
北出 愼一	日本ポリケム(株) (三菱化学グループ)	W02013/125700	なし		特許出願		2013/2/22	2010A7231	北出 愼一
北出 愼一	日本ポリケム(株) (三菱化学グループ)	W02013/125702	なし		特許出願		2013/2/22	2010A7231	北出 愼一
浅田 光則	(株)クラレ	基板吸着層によるポリエチレン薄膜内の不均 一構造	なし	24924	口頭/ ポスター発表	平成25年度高分子討論会	2013 9/11 ~ 9/13	2013A7206	
吉田 博久	首都大学東京 (横浜ゴムグループ)	非相溶系高分子ブレンドが形成する相分離構 造 I 非平衡溶液からの形成	なし		口頭発表	第62回高分子学会年次大会	2013/5	2011A7226 2012A7226	張 埃赫 井上 剛志 吉田 博久 川添 真幸
吉田 博久	首都大学東京 (横浜ゴムグループ)	非相溶系高分子ブレンドが形成する相分離構 造 II 平衡溶液からの形成	なし		ポスター発表	第62回高分子学会年次大会	2013/5	2012A7226 2013A7223	張 埃赫 井上 剛志 吉田 博久 川添 真幸
吉田 博久	首都大学東京 (横浜ゴムグループ)	親水基の異なる両親媒性分子薄膜の相転移	なし		ポスター発表	第62回高分子学会年次大会	2013/5	2013A7223	江本 奏 柿木 詩織 吉田 博久 岩佐 真行
吉田 博久	首都大学東京 (横浜ゴムグループ)	両親媒性ブロック共重合体が形成するミクロ 相分離表面の相転移	なし		口頭発表	第62回高分子学会年次大会	2013/5	2013A7223	平野由里香 白石 貴志 吉田 博久 岩佐 真行
山本勝宏	名古屋工業大学 (日東電エグループ)	GISAXS法によるブロック共重合体薄膜中の 垂直配向ナノチャネルの構造解析	なし	25057	口頭発表	ゴム協会年次大会	2013 5/23 ~ 5/24	2011A7217 2011B7267 2012A7216 2012B7266	松田 明倫 櫻井 伸一 宮崎 司 下北 啓輔
山本勝宏	名古屋工業大学 (日東電エグループ)	溶媒アニールによるポリメタクリル酸メチル -b-ボリアクリル酸ヘキシルブロック共重合体 薄膜中のシリンダー構造の配向挙動	なし	25056	ポスター発表	高分子学会 年次大会	2013 5/29 ~ 5/31	2011A7217 2011B7267 2012A7216 2012B7266	小原 光詞 櫻井 伸一 宮崎 司 下北 啓輔
山本勝宏	名古屋工業大学 (日東電エグループ)	ブロック共重合体薄膜中の垂直配向シリン ダーナノチャネルの創製	なし		ポスター発表	高分子学会 年次大会	2013 5/29 ~ 5/31	2011A7217 2011B7267 2012A7216 2012B7266	松田 明倫 櫻井 伸一 宮崎 司 下北 啓輔
山本勝宏	名古屋工業大学 (日東電エグループ)		なし	25055	口頭発表	高分子学会年次大会	2013 5/29 ~ 5/31	2011B7267 2012A7216 2012B7266	松田 明倫 櫻井 伸一 宮崎 司 下北 啓輔

担当	皆者	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
山本	勝宏	名古屋工業大学 (日東電エグループ)	種々のポリアクリレートと PMMA から形成 されるジブロック共重合体のミクロ相分離構 造	なし		ポスター発表	高分子学会 年次大会	2013 5/29 ~ 5/31	2012A7216 2012B7266	島田 大輝 小原 光詞 櫻井 伸一 宮崎 司
山本	勝宏	名古屋工業大学 (日東電エグループ)	ブロック共重合体薄膜中の垂直配向ナノチャ ネルの創製とその応用	なし	25051	ポスター発表	高分子討論会	2013 9/11 ~ 9/13	2012A7216 2012B7266 2013A7216	松田 明倫 櫻井 伸一 宮崎 司 下北 啓輔
山本	勝宏	名古屋工業大学 (日東電エグループ)	ブロック共重合体薄膜中の高度垂直配向ナノ チャネルの創製	なし		ポスター発表	分子・物質合成プラットフォー ムH24年成果報告会	2013 5/13~5/14	2012B7266	櫻井 伸一 宮崎 司 下北 啓輔
山本	勝宏	名古屋工業大学 (日東電エグループ)	メタクリル-アクリル系ブロック共重合体の 相分離挙動	なし		ポスター発表	第145回東海高分子研究会	2013 9/27 ~ 9/28	2011A7217 2011B7267 2012A7216 2012B7266	島田 大輝 小原 光詞 櫻井 伸一 宮崎 司
山本	勝宏	名古屋工業大学 (日東電エグループ)	ブロック共重合体薄膜中の垂直配向ナノチャ ネルの創製とその応用	なし		ポスター発表	第145回東海高分子研究会	2013 9/27 ~ 9/29	2011A7217 2011B7267 2012A7216 2012B7266	松田 明倫 櫻井 伸一 宮崎 司 下北 啓輔
山本	勝宏	名古屋工業大学 (日東電工グループ)	Perpendicular Orientation of Sub-10 nm Channels in Polystyrene-b-poly(4-hydroxyl styrene)/PEG Oligomer Blend Thin Films	あり	24479	原著論文	誌名:Nanoscale 巻:5 号:15 発行年:2013 頁:6713-6719		2010A1180 2010B7271 2011A7217 2011B7267 2012A7216 2012B7266	Cui Guanghui 大矢 智士 永野 修作 櫻井 伸一 宮崎 司 他
小川	紘樹	JASRI	Dewetting Process of Deuterated Polystyrene and Poly(vinyl methyl ether)Blend Thin Films via Phase Separation	あり		原著論文	Macromolecules 巻:46 発行年:2013 頁:4540-4547		2012B1950	Tian Xia Hiroki Ogawa Rintaro Inoue Koji Nishida Norifumi L. Yamada Guangxian Li Toshiji Kanaya
高橋	功	関西学院大学	Confinement effects on glass transition tempera- ture, transition breadth, and linear expansivity: An ultraslow X-ray reflectivity study on supported ultrathin polystyrene films	あり		原著論文	THE EUROPEAN PHYSICAL JOURNAL E 巻:36 号:66 発行年:2013		2011B7254 2012A7204	Chunming Yang Rena Onitsuka Isao Takahashi
村瀬	浩貴	東洋紡㈱	ポリパラフェニレンベンゾビスオキサゾール (PBO)繊維の密度不均一構造の透過型電子顕 微鏡による直接観察	あり		原著論文	SEN'I GAKKAISHI 巻:69 号:9 発行年:2013 頁:163-168		2012A7214	Hiroki Murase

受賞等一覧

日付	賞など	受賞者	所属	内容
2010.10.13	ネットワークポリマー講演討論会 ベストポスター賞	妹尾 政宣	住友ベークライト(株)	放射光を利用したナノ粒子光充填ネットワークの分散構造の解明
2011	Polymer Journal論文賞-日本ゼオン賞	小椎尾 謙	長崎大学 (昭和電エグループ)	Simultaneous small-angle X-ray scattering/wide-angle X-ray diffraction study of the microdomain structure of polyurethane elastomers during mechanical deformation (Polym. J., 43, 692(2011))
2011.7	第43回化学関連支部合同九州大会 繊維化学部門 ポスター賞	岡崎売輔	九州大学 (デンソーグループ)	メタクリル酸メチル(MMA)と植物由来モノマーの共重合によるアクリル樹脂の耐熱化と分子特性解析
2011.9	平成23年度繊維学会秋季研究発表会 若手ポスター賞	篠原 貴道	九州大学 (DICグループ)	高分子薄膜に形成した'埋もれた'微細構造の散乱手法による精密構造評価
2011.9	242nd ACS National Meeting, WILLEY-VCH Award 2011 For THe Best Poster Presentation	山口央基	九州大学 (デンソーグループ)	Effect of molecular weight distributions of poly(perfluoroalkyl) acrylate brush on molecular aggregation states
2011.1	産学連携活動表彰 経済産業大臣賞	高原 淳	九州大学 (デンソーグループ)	自動車の軽量化に貢献するエンジニアプラスチック接着技術
2011.10.12	ネットワークポリマー講演討論会 ベストプレゼンテーション賞	和泉 篤士	住友ベークライト(株)	フェノール樹脂硬化物における密度揺らぎの検証
2012.5.24	日本ゴム協会若手優秀発表賞 日本ゴム協会2012年年次大会	山口謙一郎	京都大学 (三菱化学グループ)	GI-SAXSによるジブロックポリマー薄膜の秩序化過程に関する研究
2012.10.10	ラジオ出演	高原 淳	九州大学	NHK第一ラジオ 「私も一言!夕方ニュース」 「ここに注目!」"自然はハイテクの玉手箱"(18:30-18:45)
2012.11.15	GISAS2012, Kyoto Excellent Poster Award	篠原 貴道	九州大学 (DICグループ)	Characterization of Nano-imprinted Structure on Polymer Film by Grazing-Incidence Small angle X-ray Scattering
2012.12	ひょうごSPring-8 賞	岸本 浩通	住友ゴム工業(株)	低燃費タイヤ開発への貢献
2013.4.22	日本レオロジー学会賞	高原 淳	九州大学 (デンソーグループ)	ソフトマテリアルの界面ダイナミックスと力学的性質に関する研究

FSBL連合体 実験の実績

# 8	山圭田西米	中卧吐用	実験時間内訳				
舟	中 前林 <u></u> 抱奴	天歌时间	第1ハッチ実験	第2ハッチ実験			
2010A	41	192 シフト (1,536時間)	50 シフト (400 時間)	142シフト (1,136時間)			
2010B	37	188 シフト (1,504時間)	47シフト (376時間)	141 シフト (1,128時間)			
2011A	31	198 シフト (1,584時間)	45 シフト (360 時間)	153 シフト (1,224 時間)			
2011B	30	201 シフト (1,608時間)	54 シフト (432 時間)	147 シフト (1,176時間)			
2012A	29	194 シフト (1,552時間)	59 シフト (472 時間)	135 シフト (1,080時間)			
2012B	30	211 シフト (1,688時間)	60 シフト (480 時間)	151 シフト (1,208時間)			
2013A	27	173 シフト (1,384時間)	44 シフト (352 時間)	129 シフト (1,032 時間)			
2013B	24	146 シフト (1,168時間)	40シフト (320時間)	106 シフト (848 時間)			