

Newsletter

Vol.03



CONTENTS

超小角X線散乱法によるディスプレイ用
カラーフィルタ材料の構造評価
/ DIC 田村雄児

放射光X線散乱を用いた機能性高分子材料の研究
/ 三井化学 三田一樹

FSBLを活用した高分子素材の構造プロセス
/ 帝人 佐藤和彦



《TOPIX》

2D-USAXS/SAXS法を用いた
低燃費タイヤ用ゴムの開発とひょうごSPring-8賞受賞
/ 住友ゴムグループ

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/>
2013/11

フロンティアソフトマター開発専用ビームライン産学連合体 Newsletter Vol.3

FSBLNewsletter編集委員会

FSBL NewsletterもVol.3を刊行させていただくことができました。2013年はビームライン建設を開始してから丸5年を迎え、中間審査を迎える予定となっております。時間の経過だけでなく、研究活動もより一層活発化しており、今回もその一部をご紹介します。

今回はDICグループよりカラーフィルタ材料の研究、三井化学グループより機能性高分子材料の研究、帝人グループより高分子素材の製造プロセス改善に関する研究をご紹介します。

トピックス記事として、2012年12月に「ひょうごSPring-8賞」を受賞された住友ゴムグループの受賞内容をご紹介します。

このようにさまざまな成果がFSBLから創出されており、出来るだけ多くの成果をより多くの方に、わかりやすい形でお伝えできればと思います。



2013.9.17 研究連絡協議会ワークショップの様子。FSBLメンバーの若手研究者62名が参加し、小角X線散乱・広角X線回折の基礎講座を受講

表紙のSPring-8全景写真はRIKEN/JASRIより提供

FSBLの現状と今後の研究活動

FSBL連合体 運営委員長 高原 淳



FSBLは連合体19社のご協力により定常的な運用がはじまり4年目が終わろうとしています。実験設備に関しては皆様の努力により整備され、ユーザーフレンドリーなソフトマター専用のBLが実現しています。産学連携は円滑に行われ、Polymer Journal量子ビーム特集号、様々な学術論文・総説などの形で多くの成果が産学から公表されています。また学術諮問委員会の先生方からは様々な視点からアドバイスをいただき、それを運営に反映させて来ました。

この4年間でソフトマテリアルのバルク階層構造の解析、すれすれ角入射を利用した微小角入射広角X線回折（GIWAXD）、微小角入射小角X線散乱（GISAXS）による薄膜・表面構造解析、マイクロビーム局所構造解析が連合体メンバーでルーチン的に行われるようになりました。また先端的な手法として入射X線エネルギーに依存した異常散乱を利用した元素特異的小角散乱（ASAXS）解析、微小角入射超小角X線散乱（GIUSAXS）、微小角入射X線光子相関分光法（GIXPCS）などの最先端の手法の開発も積極的に進められています。またこのビームラインの特徴である紡糸、熱処理、薄膜形成過程のその場解析も順調に進んでいます。

学のメンバーも積極的に大型研究費に応募し、FSBL装置の高度化をサポートするなど産学の連携が順調に進んでいます。世界的にも高いレベルの独創的な研究の展開のためには測定法の高度化をいつも頭に中に描きながら、先端的な基礎・応用研究を提案し、実施していくことが必要不可欠です。また今後は解析のためのソフトの充実も重要な課題です。真の基礎研究は様々な応用の基盤となります。先端研究と産学連携研究による今後のFSBLの発展を祈願しています。

超小角X線散乱法によるディスプレイ用カラーフィルタ材料の構造評価

DIC株式会社 先進評価解析センター 田村雄児

近年、地球環境保全への取り組みとして家電製品の省エネルギー化が重要視されており、家庭での消費電力の10%を占める液晶テレビにおいても様々な部材の高性能化により、年々省エネルギー化が進展しています。液晶テレビなどディスプレイ部材に使われている「色の元」となるカラーフィルタ（CF）においても、当社製品である有機顔料が省エネ化に貢献しており、とくに光の三原色RGBのGにあたるグリーン顔料では業界トップレベルのコントラストや輝度の高さにより、市場における主役の地位を固めつつあります。

液晶テレビの使用電力は大部分がバックライトで消費されており、いかに効率よく光を使うかが省エネ化の重要課題となっています。その解決策として、光を散乱、吸収している顔料粒子の分散性の制御が挙げられます。具体的には、CFにおけるレジストインキの樹脂塗膜内での顔料粒子分散性が光学特性を支配しており、光を効率よく透過させるためには微細な（数10 nm）一次粒子を凝集なく均一に塗膜化する必要があります。この塗膜内の分散状態を評価する目的で、高原淳教授（九大）のご指導のもと、SPring-8のBL03XUにおける高輝度放射光でのUSAXS測定を行いました。その結果、従来、定性的にしか判断できなかったものを高次粒子の粒度分布や体積分率など、CFの光学特性につながる因子として数値化することで、新規CF用インキ開発に役立てています。

図1にガラス基板上にCFインキ（グリーン）をスピンコートして作製した塗膜のUSAXSプロファイルを示します。光学特性の良くない塗膜Cは他と比べて小角領域の傾きが大きいことが判明し、凝集体の存在がCF物性に影響していることが確認できました。

散乱プロファイルの解析には、塗膜内で顔料が一次粒子と凝集による高次粒子からなる構造をとっていると仮定し、それぞれの粒径と多分散度をプロファイルフィッティングにより最適化しました。得られた結果から、一次粒子の体積分率と塗膜の光学特性である輝度との関係をプロットしたものを図2に示します。両者には良好な相関性が見られ、省エネに必要なバックライトの光を良く通す高輝度特性が塗膜内の顔料粒子の分散性に依存していることが定量的に実証され、研究開発の進展に役立っています。

DICでは、これまで得意としてきた顔料分散や高分子設計など基盤技術に基づく有機材料を無機材料と組み合わせた「HYBRID CHEMICALS」を次世代の重点領域としており、高次構造評価等の重要性が高まっています。今後もFSBLを活用し、学術チームとの連携を深めて技術の深耕を行い、高機能製品の開発に貢献することにより、「化学で彩りと快適を提案する」という経営ビジョンの実現を目指していきます。

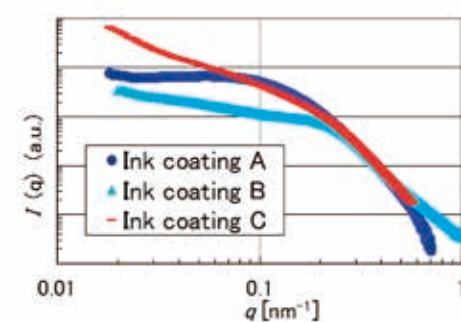


図1. 光学特性の異なる3種のCF塗膜のUSAXSプロファイル

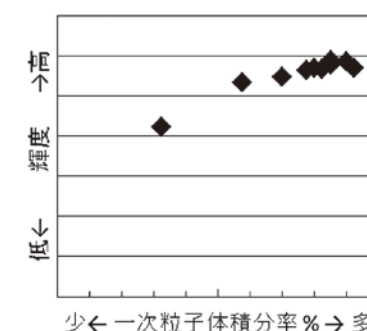


図2. USAXSプロファイルの解析で求めた一次粒子の体積分率とCF輝度との関係

フロンティアソフトマター開発専用ビームライン（FSBL）において三井化学グループでは、機能性高分子材料開発のための基礎となる、①結晶化ダイナミクスの観察、②変形下での高次構造形成とその変化の観察、③薄膜中や表面での高次構造の観察の3つの技術を獲得することに注力して参りました。九州大学 高原淳 先生、京都大学 金谷 利治 先生、竹中 幹人 先生のご協力の下、これらの技術の開発は順調に進み、高度な構造観察ができるようになりました。その結果、学術的研究と実際の材料開発研究の距離が縮まり、今まで以上に原理原則に基づいた精密な材料の設計ができるようになりました。

上述の①の成果としては、例えば、ポリ4メチルペンテン1（P4MP1）の結晶化ダイナミクスを解明できたことが挙げられます。高耐熱性プラスチックであるP4MP1（製品名：TPX®）はその優れた耐熱性以外にも、結晶性高分子であるにも関わらず透明である、密度が低く軽量化が可能といった特長があります。従来の方ではその特長の源である結晶構造が形成される過程を観察することは困難でしたが、FSBLを活用することでP4MP1の結晶化過程のリアルタイム観察が可能になりました。そして、P4MP1の嵩高い側鎖が結晶化過程において重要な役割を果たしていることを初めて明らかにすることができました（図1）。

次に、上述の②として、FSBLの大型装置設置スペースに着目し、大型延伸装置を設計・開発しました。この装置を開発したことで、実際の材料試験と同一の条件で試料を伸張変形させた時の構造変化をリアルタイムで観察することができるようになりました。本装置を用いて、例えば自動車部品や土木建築資材などに用いられる合成ゴム、エチレン・プロピレン・ジエン共重合体（EPDM、製品名：三井EPT™）の伸張変形中の構造変化を観察しました（図2）。その結果、伸張に伴って新たな結晶が生成する配向結晶化と呼ばれる構造変化が起こっていることを見出し、EPDM分子を設計するための重要な基本的知見を得ることができました。

最後に、上述の③として、結晶性高分子について、斜入射X線散乱法の測定技術確立に取り組みました。本測定では試料からの散乱光強度が非常に弱く放射光を用いても当初は測定が困難でしたが、試料チャンバーや窓材などの試行錯誤による改良を行った結果、今では散乱光を効率的に検出できるようになりました（図3）。本技術を用いて表面や界面に潜む離型性や接着性などのメカニズムの解明に現在取り組んでいます。

今後も三井化学グループでは、材料・物質の革新と新機能創出をめざし、観察技術の高度化を行って参りたいと考えています。

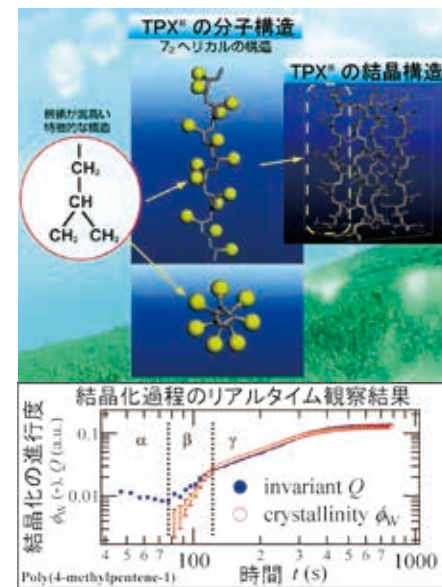


図1. P4MP1の分子構造・結晶構造（上）と溶融状態から結晶化が進行する様子を観察した実験結果（下）。

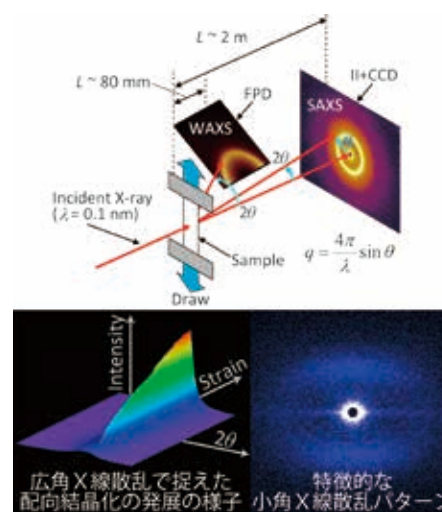


図2. 大型延伸装置を用いた実験のレイアウト例（上）とEPDMの配向結晶化に関する実験結果（左下、右下）。

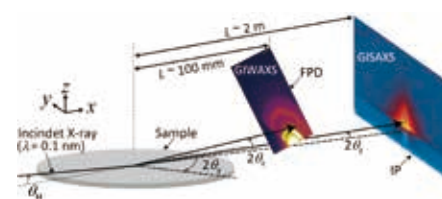


図3. 斜入射X線散乱のレイアウトと得られた散乱パターン例。

FSBLは、産学連携による新規材料開発を目標とした高度な基礎研究を行うと同時に、企業の現場レベルにおける課題解決を目的とする放射光の優位性を生かした材料分析にも積極的に活用されています。その手法の一つとして、FSBLの高輝度X線を利用した小角X線散乱（SAXS）および広角X線回折（WAXD）の高速時分割測定では、工業プロセスに近い成型加工条件下での高分子高次構造の変化を精密にその場観察により解析することが可能となりました。

帝人が研究開発を進め商業化しているポリエチレンナフタレート（PEN）樹脂は、フィルムやボトル素材などとして広く市場に普及しているポリエチレンテレフタレート（PET）樹脂と比べて、高透明性で高強度、耐熱性、ガスバリア性、耐薬品性などの優れた特性を持った高分子素材です。このPEN樹脂を素材として、高性能の繊維やフィルムが商品化され、さらに、最近では飲料用PETボトルよりも高強度を要求される機能用途を狙った成型ボトルの商品開発が進められています。このPEN樹脂のボトル成型加工で発生する外観不良の原因を究明するために、FSBLにおいて延伸成型モデル実験を行いながらSAXS/WAXDによるリアルタイムでの構造解析を実施しました。その結果、PENの延伸過程における応力と歪に対応する構造変化をX線散乱の時間変化として明瞭に捉えることができました（図1）。WAXDパターンからは、変形応力に対応するPENの非晶質・結晶構造の動的な構造変化が明らかになりました。また、SAXSでは、延伸過程での結晶化初期に成型体内部に微細な隙間（マイクロボイド）構造が発生していることが分かりました。これらモデル実験の結果をもとに、PENボトル製造工程における成型加工条件を再検討して、成形不良率の低減と品質の安定化を達成することができました。帝人グループでは、これからも、FSBLを産業利用での技術課題解決のための有用なツールとしての活用を図っていきます。

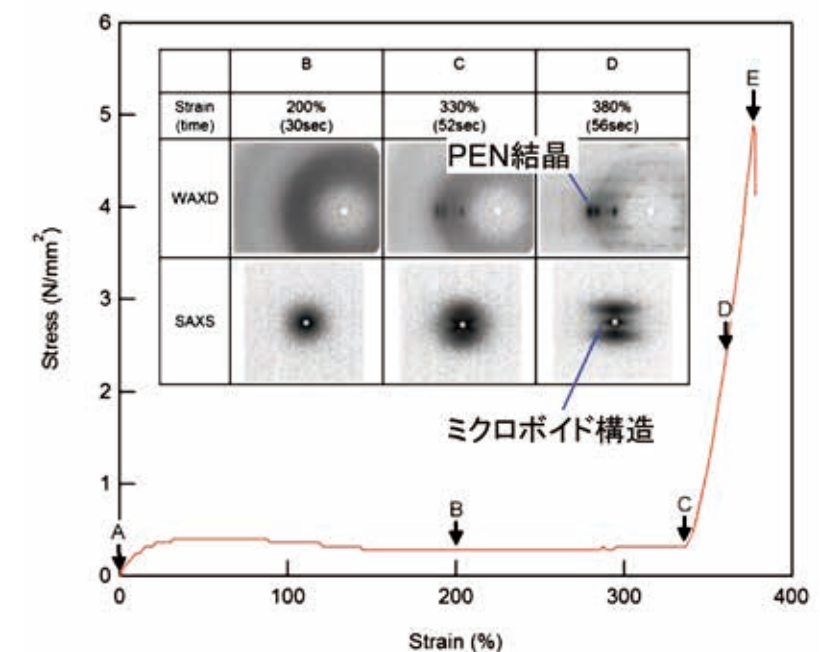


図1 PENの一軸延伸過程における応力-歪曲線とSAXS/WAXDパターン

2D-USAXS/SAXS法を用いた低燃費タイヤ用ゴムの開発と
ひょうごSPring-8受賞

受賞等一覧

住友ゴム工業株式会社 材料開発本部 岸本浩通・若林 昇
東京大学大学院新領域創成科学研究科 篠原佑也・雨宮慶幸

近年、地球環境への配慮から車のガソリン消費量を抑える低燃費タイヤの開発が強く求められています。タイヤ用ゴムは骨格となるポリマーに補強剤であるフィラー（カーボンブラックやシリカなどのナノ粒子）などから作られています。これまでの研究により、フィラーは図1に示すように広い空間スケールにわたり階層構造を形成し、低燃費性（環境）とグリップ性（安全）に関係していると考えられてきました。しかし、電子顕微鏡などではサブミクロン領域の観察が難しく、フィラー階層構造と力学物性に関する詳細な研究が困難でした。

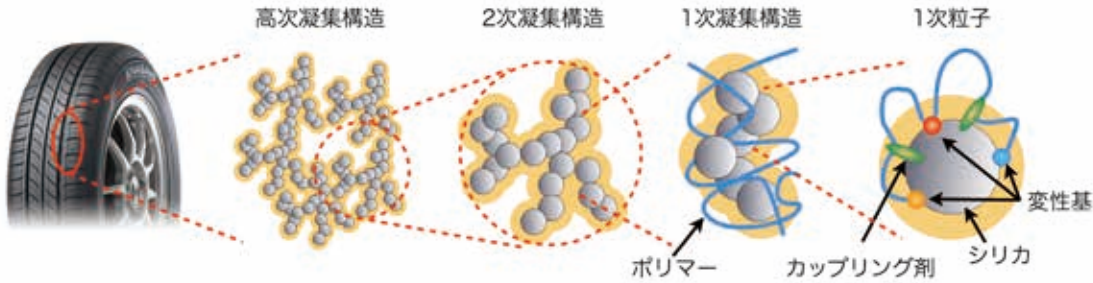


図1. ゴム中に形成されたナノ粒子階層構造と結合剤

我々は、2003年よりSPring-8の高輝度X線に着目し、SPring-8と共同で電子顕微鏡などでは難しい広い空間スケール、そして、ゴムを変形させた瞬間のフィラー階層構造の変化を捉えることができる時分割極小角/小角X線散乱法（Two-dimensional Ultra-small-angle/Small-angle X-ray Scattering：2D-USAXS/SAXS）の開発をBL20XUとBL40B2ビームラインにて進めてきました^[1]。開発当初は、ミリ秒オーダーの時分割測定をするための二次元X線検出器（ゲート電源付XRII-CCD検出器（X線イメージインテンシファイヤー＋X線CCD）、RAPID（二次元位置敏感比例検出器）など）の検討やBL20XUの160 mもあるカメラ長を最大限に活かすための最適な光学系など、基礎研究を徹底的に行いました。その中でも、BL20XUでは当時2D-USAXS測定するための設備が十分になく、第一ハッチと第二ハッチ間の数100 mの距離を1日に数10回以上も往復しました。実空間スケールで約5 μm ～ 6 nmまでの精度の高い構造データが得られた時の喜びは今でも忘れられません。その経験が、アンジュレータを有するFSBL（BL03XU）にも活かされ高精度な実験が行えています。さらに、BL20XUの光学系を改良することにより、現在では約25 μm までの精度の高い実験ができるようになってきています^[2]。

ひょうごSPring-8賞の受賞（図2）では、2D-USAXS/SAXS法を用いて電子顕微鏡では分からなかったゴム中のエネルギーロスを生むシリカ凝集構造を特定し（図3、4）、マルチスケールシミュレーションの活用により新変性ポリマーの開発を行い『低燃費タイヤの実現』と『当技術の分野への広がりへの貢献』させたことを評価していただきました。

今後、ゴムの性能・機能に直接関係する素材のダイナミクス計測について、FSBLの光源性能を活かしたX線光子相関分光法（X-ray Photon Correlation Spectroscopy: XPCS）から研究を進め、高機能ゴム材料の開発を進めていきたいと考えています。

参考文献

- [1] Y. Shinohara, et al., *SPring-8 Research Frontiers* 2004, 88-89, (2005).
[2] Y. Shinohara, H. Kishimoto, et al., *J. Appl. Cryst.*, **40**, s397-s401 (2007).
[3] H. Kishimoto, Y. Shinohara, et al., *J. Synchrotron Rad.*, **20** (2013) accepted.



図2. ひょうごSPring-8賞；
（左）篠原佑也 助教、（右）岸本

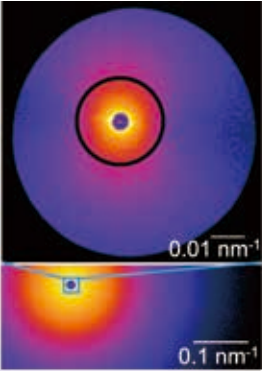


図3. シリカ充填ゴムの2D-USAXS/
SAXS像

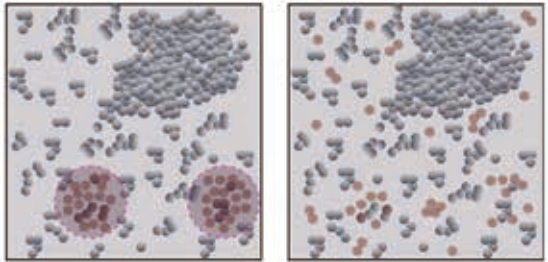


図4. ゴム中のシリカ凝集構造；（左）燃費性能が
悪いゴム、（右）燃費性能が良いゴム

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 ー日本ゼオン賞	小椎尾 謙	長崎大学 (昭和電工グループ)	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 亮輔	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 (デンソーグループ)	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, WILEY-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(per-fluoroalkyl) 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！タ方ニュース」 「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クスと力学的性質に関する研究

広報活動の報告

《BL03XUの視察・見学》

＊2012年度下期＊

2012年

12月26日 電通大学長 梶谷さま

2013年

1月21日 三井化学(株)専務取締役 鈴木さま

1月23日 (株)ブリヂストン常務執行役員 武濤さま

1月31日 帝人グループ執行役員 松村さま

2月21日 英国STFC CEO Prof. John Womersley

2月21日 一般大学生2名

3月28日 (株)ブリヂストン中央研究所所長 小松さま

＊2013年度上期＊

2013年

4月19日 神戸市立工業高等専門学校応用化学科4年 41名

4月25日 財務省主計局文部科学第4・5係担当主計官補佐 古井さま他3名

4月27日 SPring-8第21回施設公開 来場者総数 4,513人

5月7日 理研 理事 米倉さま

5月10日 理研-BNLセンター所長 アロンソンさま 他5名

7月15日 (株)デンソー 常務役員 有馬さま他3名

7月18日 文部科学省 補佐官 田淵さま

7月23日 文部科学省 研究開発基盤課課長 弦本さま他

3名

7月30日 山梨県立韮崎高等学校 12名

8月1日 香川県立観音寺第一高等学校 31名

8月2日 奈良県立青翔高等学校理数科 28名

8月7日 (株)デンソー 5名

8月9日 島根大学総合理工学部 30名

8月9日 内閣府特命担当大臣 山本一太さま

8月26日 財務省主計官 井藤さま

8月27日 京都大学学生3名

9月5日 奈良女子大学付属中等教育学校SSH 30名

9月17日 文部科学省 量子放射線研究推進室室長補佐

神部さま

10月10日 文部科学省 政策評価審議官 川上さま

10月12日 横浜ゴム 執行役員 タイヤ技術開発本部長

菊地さま

10月18日 日本自動車部品工業会 30名