

CONTENTS

温度ジャンプ装置開発と高耐熱ポリアミド樹脂の構造解析

株式会社クラレ 浅田光則

赤外スペクトル・広角小角 X 線散乱同時測定システムの開発

豊田工業大学 田代孝二

放射光を用いた高分子材料の微細構造の研究

東洋紡株式会社 総合研究所 船城 健一

TOPIX

スメクチック液晶性-非晶性ブロック共重合体繊維の構造発展と配向変化
～第40回 繊維学会賞～

東京工業大学 戸木田 雅利



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/>

2014/12

**FSBL
03XU**

Advanced Softmaterial BL Consortium

FSBLNewsletter編集委員会

FSBL Newsletterも Vol.4を刊行させていただくことができました。
2014年は、中間審査を迎えるところから始まりました。中間審査は、広報委員会を中心に、全メンバー一丸となって協力し、高い評価を得ることができました。

NewsletterVol.4では、中間審査でも評価をいただいた研究活動の一部をご紹介します。
今回はクラレグループより温度ジャンプ装置開発と高耐熱ポリアミド樹脂の構造解析、住友化学グループより田代教授による赤外スペクトル・広角小角X線散乱同時測定システムの開発、東洋紡グループより放射光を用いた高分子材料の微細構造の研究をご紹介します。

トピックス記事として、「第40回繊維学会賞」を受賞された昭和電工グループ 東京工業大学戸木准教授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。



2014.1.28 第4回研究発表会の様子

表紙SPring-8航空写真：RIKEN/JASRI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5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、多くの学術論文・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。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。BL03XUは産学連携の成功例として、産官学に注目され、多くの産官学の要人の訪問もあり高い評価を受けています。

この5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。

またGI研究会と熱硬化性樹脂研究会が設立され、勉強会のみならずビームタイムの共有化まで展開し、これまでの産学連携では行われてこなかったユニーク横串となるグループ間の連携も進んでいます。

このような活動の実績を背景に中間評価に臨み、皆様の協力が高い評価をいただく事ができました。

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の中に描きながら、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、産学連携研究、それから研究会活動による今後のFSBLの発展を祈願しています。

株式会社クラレ 浅田光則

高分子材料の高次構造は成形条件に敏感に依存し、材料の性質(力学物性・光学物性・電気物性など)が強く影響されることは広く知られています。とくに繊維化・フィルム化・射出成形に代表される熔融成形過程での高次構造発展メカニズムを理解・制御することが、高機能性材料の創製に不可欠です。またこうしたアプローチは企業研究開発の競争力を底上げします。クラレグループでは、結晶性高分子の熔融状態からの結晶化を精密解析するための技術開発に取り組んできました。この一環として、豊田工業大学・田代孝二教授と共同開発した超急速昇温・冷却が可能な温度ジャンプ装置(図1)に

よって実際の成形・加工環境を模し、FSBLの高輝度X線を有効利用したWAXD/SAXS同時計測によって結晶性高分子の構造発展の詳細を理解しようとしています。

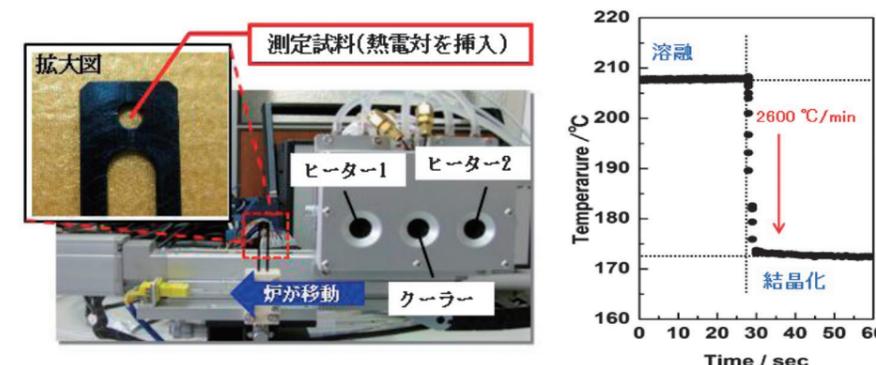


図1. 開発した温度ジャンプ装置(左)と温度プロファイルの一例(右)。

高耐熱性ポリアミド9T <ジェネスタ>は当社独自の技術を駆使して開発された半芳香族ポリアミド樹脂で、上市してから10年程度で年産10,000

トンを超える規模まで育った新規エンジニアリングプラスチックです(図2)。成形性・耐薬品性・吸水性・摺動特性・高温力学特性などに優れ、電子機器・自動車の高性能化やLEDの普及を支える新たな材料として需要が拡大しています。同ポリマーの開発と工業化で、当社は2012年度に高分子学会賞(技術部門)を受賞しました。

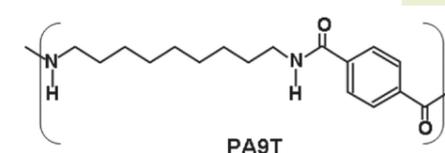


図2. 高耐熱ポリアミド9Tの分子構造。

高耐熱性ポリアミド9Tを示差走査熱量(DSC)測定すると、条件によっては融解に至る過程で複数の吸発熱ピークが出現します。開発当初、その理由は不明でした。高耐熱性材料として期待されている同ポリマーの熱的挙動を把握するために、融解・冷却過程に加えて温度ジャンプ装置を用いた等温結晶化過程での構造解析をおこないました。さらにDSCデータの速度論的解析と赤外分光測定を組み合わせた解析によって、融解時の複雑な吸発熱現象は分子鎖の乱れに関連した構造変化で説明できることを突き止めました。高耐熱性ポリアミド9Tの場合、分子鎖間には強い水素結合が形成される一方で、フレキシブルなメチレン連鎖は熱運動しやすいため、複雑な融解挙動を示すと考えています。

当グループは、今後もFSBLを活用し、高分子産業に貢献できる取り組みを推進していきます。

豊田工業大学 田代孝二

合成高分子の複雑な高次構造を様々な階層レベルから明らかにするためには、それぞれのレベルに対応した測定データを集めることが必要です。例えば、トランス、ゴーシュといった分子鎖の局所構造や分子鎖間相互作用、分子鎖の運動性を知る上では赤外ラマンスペクトル情報が適しています。これらの分子鎖が集まって格子を形成している結晶領域については、分子鎖の充填構造、原子間距離などの詳しい情報が広角X線回折データの解析から得られます。さらに、結晶領域の外形は一般には一枚の大きな薄板に喩えられ、ラメラと呼ばれています。分子鎖はラメラ内部では真っ直ぐに伸びていますがラメラの表と裏の表面で折れ曲がり、元のラメラに再侵入し、これを繰り返すことで、いわゆる折れたたみ鎖モルフォロジーを形作っています。そして、これらのラメラが何層にも重なり高次組織を形成します。このような大きなスケールの構造は小角X線散乱情報から知ることが出来ます。温度変化や力学変形によって高分子材料の階層構造は時間とともに素速く変化していきます。高分子材料は外部環境が変われば敏感にその階層構造を変化させます。従って、ある条件に曝された高分子材料の複雑な階層構造変化を様々なレベルから一度に追跡するためには、上記の種々の測定を同時に行い、全てのデータを総合的に解析、そして矛盾なく解釈することが理想と言えます。

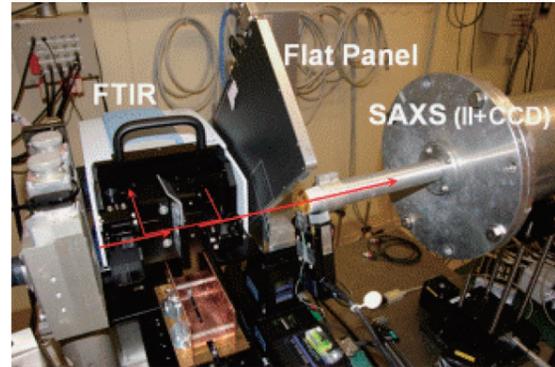


図1. 赤外、広角・小角X線散乱同時測定システム

我々は、ここ数年、透過赤外（あるいはラマン散乱）スペクトルと広角・小角X線散乱の同時測定系の開発を手懸け、図1のようなシステムを世界で初めて立ち上げることに成功しました。この図では赤外分光器をセットしていますが、赤外線代わりにレーザー光を試料に照射すればX線と同時にラマンスペクトルが測定できます。図1では、赤外線とX線を同じ軸上に沿って試料に入射します。通過した赤外線は赤外分光器で分光され、散乱されたX線は二つの検出器（フラットパネルとCCD）で集められて、それぞれ広角、小角X線散乱の2次元パターンとなります。試料周りには、温度ジャンプセルや加熱冷却用ヒーター、熱解析用DSCセルなどの装置をセットできます。一般に赤外スペクトル測定には数ミクロンの薄い試料が必要で、ラボのX線装置ではX線散乱データを集めるには長時間が必要です。しかしFSBLのアンジュレーターからのX線を用いると秒刻みで広角、小角X線散乱データを集めることが出来ます。このシステムは、メルトからの等温結晶化過程における階層構造の発展過程、昇温降温時の結晶相転移や相分離過程、張力印加に伴う分子鎖配向変化や応力誘起結晶相転移など、様々な構造変化を調べる上で大いなる威力を発揮しています。

参考文献

- [1] K. Tashiro et al., *Macromolecules*, **47**, 2052 (2014).
- [2] 田代孝二ら, *高分子論文集*, **69**, 213 (2012).

東洋紡株式会社 総合研究所 船城 健一

東洋紡グループは豊田工業大学 田代孝二教授、九州大学 高原淳教授、京都大学 竹中幹人准教授ご指導のもと、高輝度なX線を活用して

1. 高分子材料の成形加工時の構造形成を「その場」観察して解明すること
2. 細く絞ったX線ビームを試料のごく一部に照射して部位による構造の違いを明らかにすることを主な目標に置いています。そのために様々な実験を計画・実行し、解析した結果を研究開発にフィードバックすることでものづくりに役立っています。そのうち2例をご紹介します。

1. フィルム製膜中の微細構造変化観察

食品包装や電子材料、液晶テレビ、太陽電池など多くの用途に利用されている高分子フィルムは、熔融した樹脂を押し出した後に2方向に延伸して製造されます。延伸温度や速度、倍率が少し変化するだけで製品性能が大きく異なるため、用途に応じて最適な延伸条件を見出さなければなりません。従来は出来上がったフィルムの構造を評価するほかありませんでしたが、ビームラインに小型製膜装置を設置してフィルムを延伸しながらX線散乱像を測定することで、延伸工程中のフィルム内部の微細構造の変化を捉えることで、延伸条件とフィルム構造との関係がより詳細にわかるようになりました。

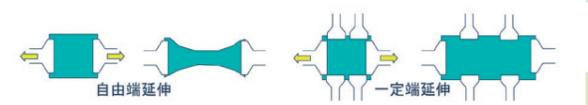
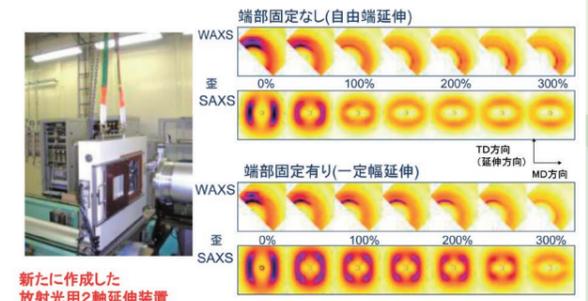


図1. FSBL用に製作した二軸延伸機とフィルム延伸工程中の構造変化観察例

2. マイクロビームを用いた繊維内部構造の解析

合成繊維は熔融した樹脂をノズルと呼ばれる小さな孔から押し出し、風を当てて冷却しながら引き伸ばしてつくられます。ところが、風の当て方ひとつで均一な繊維ができる場合と出来ない場合があります。実験室で直径10μmの繊維の構造をX線回折で調べるには繊維を束ねる必要があり1本の繊維の内部構造を評価することは不可能でした。放射光を利用することでビーム径1μmのX線を繊維1本に照射することが可能になり、風の当て方と繊維の内部構造の関係が調べられるようになりました。図2に1本のPET繊維を端から端まで測定した際に得られた広角像と小角像を示します。私たちは、この放射光マイクロビーム分析技術を繊維のみならずフィルムや成形品などの高機能化に役立っています。

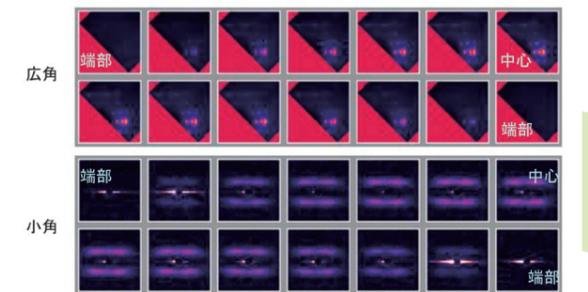
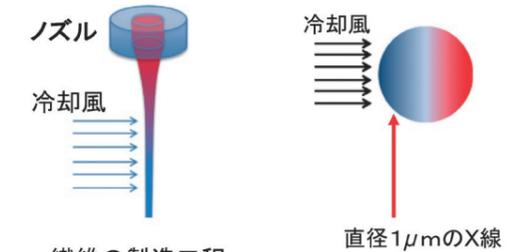


図2. 紡糸工程図及び1本の繊維をマイクロビームにより全巾観察した事例

今後も東洋紡グループは産学連携のもと高度分析技術を磨き、ものづくりに役立っています。

スメクチック液晶性-非晶性ブロック共重合体繊維の構造発展と配向変化 ～第40回 繊維学会賞～

受賞等一覧

東京工業大学 戸木田雅利

2014年6月11日から東京・タワーホール船堀で開催された平成26年度繊維学会年次大会で、第40回繊維学会賞を受賞しました。受賞研究は「高分子液晶の構造とダイナミクスに関する研究」です。液晶高分子の研究は、高分子の一次構造と液晶性及び液晶構造との相関の解明に関するものがほとんどで、その高分子の物性、高次構造やダイナミクスはほとんど調査されていません。一方、高分子の結晶化において液晶相のような中間状態の存在が明らかにされてきており、繊維構造形成過程の理解、また精緻な高分子構造制御に高分子液晶の知見が大きく関わることは間違いありません。本研究では、繊維配向試料を用いたX線回折法や力学測定法、熱分析法を駆使して液晶性高分子の高次構造を明らかにしたうえで、液晶性が高分子の構造・物性に及ぼす影響を、結晶性高分子あるいは非晶性高分子との比較を通して明らかにしてきました。ここでは、液晶性ブロック共重合体繊維で見出した特徴的な構造形成過程をFSBLで観測した結果をご紹介します。

ビフェニルとアルカンジオールからなる主鎖型液晶性ポリエステル両端からポリ(エチルメタクリレート)(PEMA)が生長したブロック共重合体はラメラ状マイクロドメインを形成します(図1)。液晶セグメントはスメクチック液晶を形成し $T_i = 143^\circ\text{C}$ で液体に転移します。このブロック共重合体を液晶セグメントが液体状態にある $T > T_i$ の温度で紡糸したのち、液晶温度($T < T_i$)で熱処理した繊維(Fiber II)は、広角X線回折(WAXD)で繊維軸方向にスメクチック層反射を与えます。また小角X線散乱(SAXS)像には繊維軸方向に散乱極大が7次まで現れ、ラメラが繊維軸に垂直にあることを示します。熱処理しないまま(as-spun試料, Fiber I) WAXDを測定するとFiber IIと同じ結果になる一方、SAXS像には繊維軸と垂直方向にストリークが現れます。この試料を $T > T_i$ で熱処理すると(Fiber III)、ストリークはラメラ構造に由来する散乱極大に変化します。つまり、as-spun繊維でラメラは繊維軸方向にあり、液晶温度での熱処理でその方向を 90° 変えるのです。

このラメラ配向変化はどのようにして生じるのでしょうか? SPring-8のBL03XU第2ハッチでas-spun試料を $2^\circ\text{C}/\text{min}$ で試料を昇温しながらSAXSパターンを測定しました。図2に特徴的なSAXSパターンと繊維軸方向(子午線)とそれに垂直方向(赤道線)に現れる1次回折ピーク強度の温度依存性を示しました。赤道線上の反射は 75°C からその強度を減少させ、 115°C で消滅する一方、子午線反射の強度は増加します。その他の方向に反射は現れません。ラメラの方向は不連続に 90° 変化するのです。変化の開始温度 75°C はPEMAのガラス転移温度(T_g)と一致することから、配向変化はPEMAのブラウン運動の解放と同時に始まるのがわかります。紡糸過程でPEMAラメラは繊維軸方向に配向し、スメクチック層を分断します。スメクチック液晶は長い層を形成したほうがエネルギー的に安定です。液晶温度での熱処理でPEMAセグメントがスメクチック層を分断しないよう移動する結果、ラメラの配向転移が起こると考えています。

以上のように、フロンティアソフトマター開発専用ビームラインを活用することで、液晶ブロック共重合体の構造形成メカニズムの本質に迫ることができました。

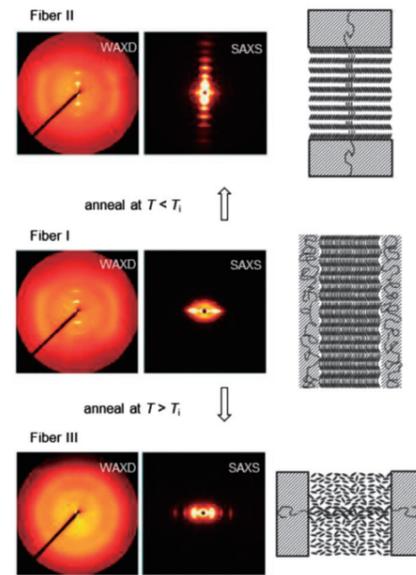


図1. 液晶性ブロック共重合体繊維の熱処理前後におきWAXD(左)、SAXS(中)像と分子充填の模式図(右)。繊維軸は上下方向。

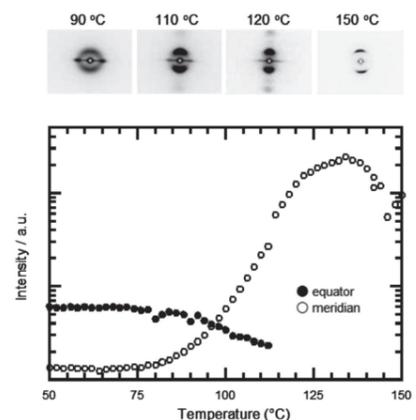


図2. 液晶性ブロック共重合体繊維の昇温過程でのSAXS像(上)と赤道線/子午線反射の強度変化(下)

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	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
2010	Polymer Journal論文賞-日本ゼオン賞	岡田 聖香	広島大学(昭和電工グループ)	Elongational crystallization of isotactic polypropylene forms nano-oriented crystals with ultra-high performance (Polym. J., 42, 464(2010))
2011	Polymer Journal論文賞-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
2011.8	The 2011 Gordon Research Conference on X-ray Science Poster Award	篠原 佑也	東京大学(住友ゴムグループ)	
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	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(横浜ゴムグループ)	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
2012.5.24	日本ゴム協会第59回優秀論文賞	竹中 幹人	京都大学(横浜ゴムグループ)	
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	低燃費タイヤ開発への貢献
2013.1	日本放射光学会奨励賞	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クスの観察
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
2013.6	繊維学会賞	田中 敬二	九州大学(DICグループ)	固体界面における高分子の凝集状態と熱運動特性に関する研究
2013.10.22	第37回合成樹脂工業協会学術奨励賞	和泉 篤士	住友ベークライト	フェノール樹脂の架橋不均一性解明に関する研究
2014.6	第40回繊維学会賞	戸木田雅利	東京工業大学(昭和電工グループ)	高分子液晶の構造とダイナミクスに関する研究

広報活動の報告

《BL03XUの視察・見学》

* 2013年度下期 *

2013年

- 12月3日 理研高田主任中間レビュー
- 12月9日 三井化学(株) 諫山常務執行役員
- 12月9日 関西経済連合会副会長・(株)神戸製鋼所会長 佐藤さま
- 12月10日 文部科学省 櫻田副大臣
- 12月25日 文部科学省 磯谷審議官
- 1月7日 文部科学省 高谷企画官 他2名
- 3月25日 タイ放射光施設(SLRI)より

* 2014年度上期 *

2014年

- 4月27日 第22回SPring-8施設公開 来場者数 8,049名
- 5月28日 文部科学省研究振興局 参事官 前田さま 他1名
- 6月26日 タイ放射光施設より

- 7月14日 住友化学(株) シニアリサーチアドバイザー(先端材料探索研究所 元所長)細田覚さま
- 8月1日 公益財団法人関西生産性本部総務政策委員会委員長 関西電力(株)代表取締役副社長執行役員 香川次朗さま 他17名
- 8月4日 財務省主計局文部科学係 片山主査 他2名
- 9月3日 大阪ガス(株) 代表取締役 副社長執行役員 本庄武宏さま 他4名
- 9月22日 文部科学省 藤井副大臣
- 10月14日 スイスノイエ・チュルヒャー・ツァイトゥング紙在京局長 ウルス・ショットリーさま 他4名
- 10月22日 経済産業省製造産業局化学課機能性化学品室 西村室長 他2名
- 10月23日 アメリカSLAC National Accelerator Laboratory Director Dr. Chi-Chang Kaoさま 他2名
- 11月4日 三井業際研究所最先端材料技術調査研究委員会 約15名