

Newsletter

Vol.08

CONTENTS

セルロースナノファイバー配合ゴムの延伸過程での内部構造変化
横浜ゴム株式会社 川添 真幸
CROSS 富永 大輝・山田 武

FSBL を利用したスーパー繊維の微細構造評価
帝人株式会社 佐藤 和彦

FSBL 熱硬化研究分科会の活動の紹介 2
住友バークライト株式会社 和泉 篤士
旭化成株式会社 坂本 直紀
株式会社デンソー 岡本 泰志

TOPICS

高速変形下におけるゴム伸長結晶化観察技術
株式会社ブリヂストン 北村 祐二



Advanced Softmaterial BL Consortium

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/> 2018/12

FSBL Newsletter 編集委員会



2018.5.22 第18回研究連絡協議会ワークショップ (Moonhor Ree先生講演)の様子

FSBL NewsletterのVol.8を刊行させていただくに至りました。
今年度は、韓国浦項工科大学 Moonhor Ree 教授をお招きして「日本と韓国における放射光利用による産学連携」を主題とした研究連絡協議会ワークショップを開催しました。その他、国際会議 The 10th International Conference of Modification, Degradation and Stabilization of Polymers (MoDeSt 2018, Tokyo) および、The XVII International Small Angle Scattering Conference (SAS2018, USA) において出展し成果の発信を行いました。

またFSBL最終年度として、各メンバーが最後の総まとめに取り組みながら、次のステップへの産学連携を強化し、研究の一層の発展を目指しております。

News Letter Vol.8では、これらの研究活動の一部として、横浜ゴムグループ、帝人グループ、熱硬化研究分科会の研究成果を紹介させていただきます。トピックス記事としては、「第7回FSBL成果報告会 堀江賞」を受賞され、雑誌・新聞各紙に取り上げられたブリヂストングループからご研究をご紹介します。

基礎研究から応用研究にわたる多くの成果がFSBLから創出されております。できる限りこれらの成果を広くわかりやすく皆様にお伝えできればと思っております。

表紙SPring-8写真:RIKEN提供

FSBLの研究活動と今後

FSBL連合体 運営委員長 田中 敬二



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) の運営委員長を仰せつかって約1年半が経過しました。右も左もわからないまま、代表の中瀬古広三郎 様、副代表の松野信也 様、副運営委員長の岩田忠久 先生、竹中幹人 先生をはじめとする執行部、メンバー、また、事務局のサポートを頂きながら、運営を行っております。連合体では18社のご協力、ご担当者のご尽力で素晴らしいビームライン (BL) が実現しています。また、各種委員会の活動、学術諮問委員会の先生方からのご助言により、産学連携は順調に進んでおります。FSBLでは、ソフトマターの特徴である階層構造を解析するため、小角X線散乱、広角X線回折を中心とした実験系の整備を進めてまいりました。これまでの成果は、繊維・高分子やゴム材料などの開発に貢献しております。

ビームラインの契約は2019年9月27日をもって満了となります。今後の方針について、メンバーはじめ有識者の方々と議論を重ねた結果、再契約との結論に至りました。2018年9月には、理化学研究所および高輝度光科学研究センターに申込書を提出しました。年度明けには最終評価が予定されています。その後は、光源アップグレードまでの期間をどのような形で運営するか、計画を固める必要がございます。専用ビームラインのあり方が問われている中、FSBL発の新しいビームラインの形を提案できればと考えております。そのためにも皆様のご支援・ご協力が必要不可欠でございます。執行部として、今後の準備はもちろん、基礎研究を重視しながらも、様々な応用研究が継続できるよう努力してまいります。どうぞ宜しくお願い致します。

横浜ゴム株式会社 川添 真幸
CROSS 富永 大輝・山田 武

木綿や木材を原料とするセルロースは、タイヤの補強材として古くから使われてきました。大正時代には綿布にゴムを浸み込ませたものが、タイヤの骨格を成す下地として使われはじめました。しばらくして燃った糸で補強するコードタイヤが発明され、綿やレーヨンがその役割を担いました。それぞれ呼び名は違いますが、何れの素材も分子としてはセルロースで出来ています。現代のタイヤコードはナイロン、ポリエステルへと進化してきましたが、今でもセルロースから成るレーヨンコードは一部のタイヤで使われています。この様にセルロースとタイヤの関係は現在までに百年ほども続いているのです。

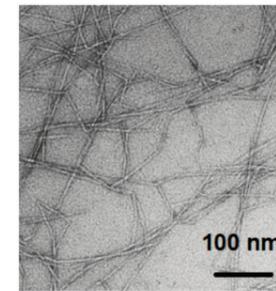


図1. 透過型電子顕微鏡で観察されたセルロースナノファイバーの形態

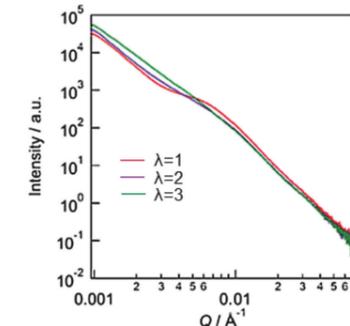


図2. CB配合ゴムの延伸による散乱プロファイル変化

近年、セルロースナノファイバー (CNF) と呼ばれる新素材が世間に知られるようになってきました。この繊維もやはり分子としてはセルロースなのですが、その構造が今までの綿やレーヨンと異なり分子が数ナノメートルの太さの束になっていることが特徴的です (図1)。このナノ繊維をゴムに配合すると優れた補強性を得られることが予想されていますが、今のところその技術は発展途上であり、内部構造の解析がその補強メカニズムの解明には必要です。私たちはその研究をSPring-8で進めています。

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 (BL03XU) の第2ハッチでは超小角X線散乱 (USAXS) の測定を時々刻々と進めることができ、複合材料の内部構造の変化を静止画ではなく動画で見えるような具合に計測できます。特にこの測定では顕微鏡で観察することが難しい数十ナノメートルからミクロンまでの幅広いサイズでの観測が可能です。私たちはセルロースナノファイバーを配合して補強したゴムを引張りながら高輝度のX線を照射して随時変化する散乱パターンと、その強度の変化を見ることで内部に何が起きているのかを推定しました。

通常のタイヤの補強に使われるカーボンブラック (CB) を配合したゴムを延伸しながらUSAXS測定をおこなうと、散乱強度の積分値の上昇が観測されます (図2)。これは、延伸とともに破壊しそうな領域付近でCBとゴムの間に微細な空隙が無数に発生したためだと解釈されます。それにより一点に応力が集中して生じる突然の破壊に繋がらないように応力が分散されます。延伸前の状態を基準値1として規格化した散乱強度の積分値を伸張率に対してプロットすると右肩あがりになり、先に述べた空隙が延伸とともに連続的に発生していることが示唆されます (図3(a))。

一方でCNFを配合したゴムでは延伸にともなう散乱強度の積分値の上昇の仕方がCBに比べて急であることがわかりました (図3(b))。つまり、このゴムの内部では微細な空隙の発生がより顕著に起こり、破壊しそうな部分の周囲ですぐにそれを防ぐような応力集中を回避する仕組みが働いているのではないかと推定されます。この結果に沿うように、実際にCNFを配合したゴムは通常のCBの場合より強靱化されている結果が得られています。

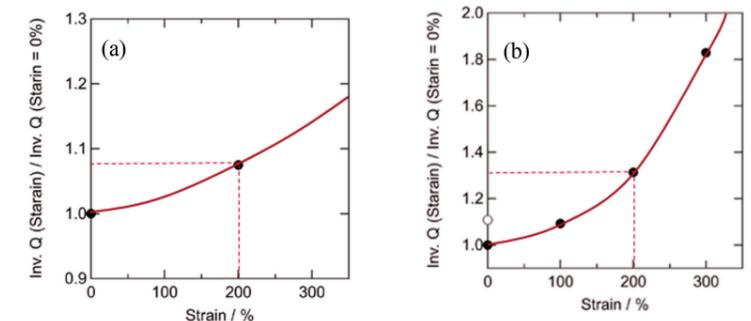


図3. 延伸による散乱強度の積分値の上昇 (a)CB配合、(b)CNF配合

帝人株式会社 構造解析センター 佐藤 和彦

スーパー繊維の代表として挙げられるパラ型アラミド繊維は、高強度・高弾性と耐熱性を兼ね備えており、産業資材用途として広く利用されている繊維素材です。なかでも、ポリパラフェニレンテレフタルアミド (PPTA) で構成されるトワロン®やケブラー®は、タイヤ・プラスチックなどの複合材料や光ケーブルの補強材としての用途展開が進んでいます。また、PPTA繊維の構造解析については、これまで多数の分析事例や構造モデルが報告されています。そこで、私たちは繊維試料の構造解析の新たなアプローチとして、FSBLでの放射光のX線散乱実験によりPPTA繊維の微細構造の評価を行いました。

実験は直径12 μmのPPTA単繊維を試料として、二次元検出器で広角X線回折パターンを取得しました。PPTA繊維の回折パターン(図1)のピーク位置からは結晶面間隔が求まり、繊維に引張り応力を加えながら測定することにより格子変形の大きさが見積もられます。繊維軸平行方向の回折ピークは応力に対して低角側へのシフトが観測され、応力による面間隔の拡大を検出することができました(図3)。応力に対する面間隔の変化(格子歪)からは結晶弾性率が求まり、同時に繊維の伸び率から繊維弾性率が算出されます(図3)。この結果、PPTAの結晶弾性率152 GPa、繊維弾性率85 GPaが得られました。繊維の高弾性化を達成するために極めて重要な因子である結晶弾性率はポリマーとしての最高値であり、今回の測定試料の繊維弾性率は結晶弾性率の約半分程度になっていることが分かりました。また、繊維の赤道回折ピークから結晶配向が求まり、配向度は応力に対して漸増し高応力ではほぼ一定になる傾向が示されました(図4)。

以上のようにFSBLの放射光分析を利用して単繊維試料について無負荷から破断までの幅広い応力下での結晶および高次構造の変化挙動を迅速に測定できることが確認できました。今後さらに、FSBLのマイクロビーム測定手法を適用して繊維内部の結晶サイズや配向の分布を調べることで、総合的な構造評価を進めて繊維物性の改良に役立てていきます。

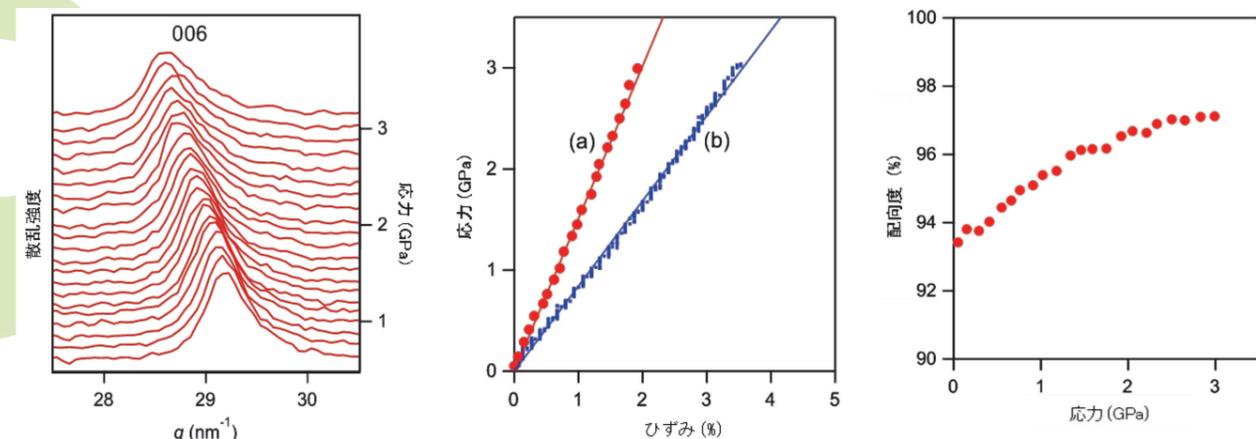


図2. PPTA単繊維試料の子午線006回折ピークプロファイルの引張り応力依存性

図3. PPTA繊維および結晶の応力-歪曲線 (a) 結晶c軸 (結晶弾性率152GPa) (b) 単繊維 (ヤング率85GPa)

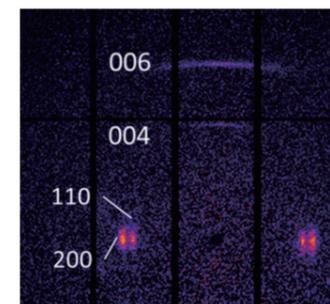


図1. PPTA単繊維の広角X線回折パターン

住友ベークライト株式会社 和泉 篤士
旭化成株式会社 坂本 直紀
株式会社デンソー 岡本 泰志

エポキシ樹脂やフェノール樹脂などの熱硬化性樹脂は、硬化によって緻密な架橋ネットワーク構造を形成する。その構造に存在する不均一性は、弾性率や強度などの硬化物性に影響を及ぼすと考えられている。樹脂の更なる高性能化のためには構造解析が重要であるのは明らかであるが、現状は樹脂毎に評価手法を開発する必要が生じている。そこで、当分科会では「熱硬化性樹脂に共通の評価解析基盤技術を開発する」という目標を掲げ、企業グループの垣根を越えた研究活動を行っている。分科会発足の趣旨はNewsletter vol. 2 (2012)に記載したが、今回はその後の活動概要について紹介する。

分科会で最初に行った検討は、フェノール樹脂の新しい評価技術として提案した「溶媒膨潤法小角X線散乱(SAXS)」をエポキシ樹脂に適用することである。この手法は、架橋ネットワークが未発達な硬化初期段階であれば熱硬化性樹脂も溶媒膨潤するという点に注目したものである。架橋粗密は局所的な膨潤度差をもたらし、不均一性に由来する散乱コントラストが生じる。その結果、各社材料における硬化初期過程の架橋ネットワーク構造形成挙動が初めて明らかとなり、溶媒膨潤SAXSがフェノール樹脂以外にも適用でき、熱硬化性樹脂の評価解析技術として有効であることが示された。また、これら検討の過程で、溶液やゲル状試料の弱い散乱を精度良く観測するための全真空SAXS測定技術の高度化にも成功した。具体的には、全真空光学系では試料セルからの散乱の影響も顕著となり、試料からの散乱が弱い場合には試料セルの僅かな形状の差(個体差)も問題となる。そこで、分科会では独自に全真空SAXS用の薄板ガラスを用いた簡易的な密閉型平板溶液セルを開発した。この平板セルの技術は学術メンバーにも展開し、大学での研究にも活用していただいている。これらSAXSによる評価技術以外にも、小角中性子散乱、中性子準弾性散乱、X線光子相関法、パルスNMR、動的粘弾性、赤外分光、分子動力学シミュレーションなど様々な手法の適用可能性も各社検討し、熱硬化性樹脂を測定する上での技術課題も含め、分科会内で検討結果の共有を行ってきた。

BL03XUでの合同実験では、第二ハッチの3社ビームタイムを連結し、各社が一定時間を供出することで分科会実験枠を確保した。3社が実験現場で一堂に会することで、各社の実験テクニックの共有化や技術者交流など見えない成果も生まれている。また、年3回ペースで定例会を開催し、産学メンバーが一堂に会し、各社検討結果について時間をかけて討議する場を設けている(図1)。この定例会開催にあわせ、各社の会社見学や、学術メンバーの研究室見学、京コンピュータ見学会などのイベントも企画し、分科会内交流も進めている。現在、分科会のゴール地点をFSBL10年目のタイミングに設定し、これまでの検討成果を論文としてまとめることも検討している。



図1. 定例会の様子：(左) 第8回、2014/8/29京大工繊大。(右) 第18回、2017/12/19東大物性研。

株式会社ブリヂストン 分析基盤技術開発部 北村 祐二

タイヤ用材料として、ポリイソプレンは年間100万トン単位で利用される非常に重要な材料です。その多くは天然ゴム（Natural Rubber, NR）であるため、石油資源の保護や地球環境の保全（CO₂削減）に対して大きな役割を果たしています。しかし、我々はポリイソプレンの潜在能力を100%使い切っている訳ではなく、ゴム複合体としての構造制御により更に高性能化の可能性を持っていると考えています。更なる高性能化、多機能化が進めば、タイヤ製造におけるポリイソプレン使用率を高めることが出来、あらゆる資源・エネルギーの削減に繋がります。また、長寿命化が促進されれば更にエネルギー削減を実現できます。

タイヤ用材料として見た場合、NRは「き裂が進展しにくい」という重要な性質を持っています。この理由は、NRが伸ばされると結晶化する性質、いわゆる伸長結晶化（Strain Induced Crystallization, SIC）のためだと古くから考えられてきました。しかし、SICのメカニズムは不明な部分が多く、SICを活用した高性能タイヤの開発は十分進んでいませんでした。高性能NR材料の開発には、SICメカニズムの基礎研究に加え、タイヤが実際に受けるような高速大変形の下で、SICがどのように起きるか観察することが必要です。そこで我々は、FSBLの良質な高輝度X線を用いて、高速変形中のSIC挙動をその場観察できるシステムを開発しました。このシステムにより、ゴムを300s⁻¹という高速で引張りながらSICの過程を詳細に観察できるようになりました。300s⁻¹とは、1秒間で試料を元の長さの301倍まで引っ張る変形速度のことです。従来の研究では、NRと合成イソプレンゴム（Isoprene Rubber, IR）を数分かけてゆっくり引っ張ると、IRよりNRの方が早く結晶化することが分かっていました。今回、我々が開発したシステムでNRとIRを比較したところ、300s⁻¹でもNRの方が早く結晶化することを見出しました。この結果は、タイヤが使用中に高速大変形を受けた際でも、NRのSICによりき裂進展を抑制していることの証拠となるデータです。

以上の成果をまとめて第7回FSBL成果報告会でポスター発表したところ、堀江賞を頂くことが出来ました。また、業界誌の記者向け説明会を行ったところ、雑誌・新聞各紙に取り上げて頂きました。我々は今後もこのような基盤研究を通じ、高性能タイヤの開発を進めて行く計画です。

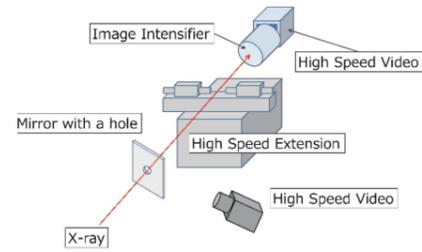


図1. 高速引っ張り・時分割WAXS観察システム

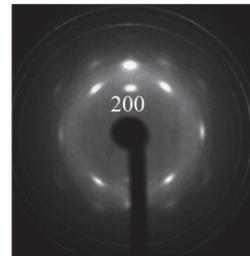


図2. 典型的なSICしたNRのWAXS像

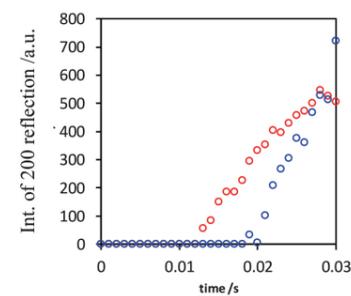


図3. 300s⁻¹におけるSIC挙動の比較

日付	賞など	受賞者	所属	内容
2015.4	日本接着学会 奨励賞	平井 智康	九州大学 (DICグループ)	高分子界面の精密設計と分子間相互作用の制御
2015.4.23	平成27年度長瀬研究振興賞	岩田 忠久	東京大学 (帝人グループ)	微生物産生バイオポリエステルの高分子量化と高性能繊維化
2015.4	第64回高分子学会年次大会 優秀ポスター賞	野崎 修平	九州大学 (昭和電工グループ、デンソーグループ)	動的X線回折法に基づく結晶性高分子固体の局所力学的物性評価法の確立
2015.5.11	IUPAC Polychar 第23回Paul J. Flory賞	田代 孝二	豊田工業大学 (東洋紡グループ)	高分子材料の構造物性相関の微視的解明
2015.5.21	日本ゴム協会 第62回優秀論文賞	網野 直也 佐藤 正樹 石川 泰弘	横浜ゴム株式会社	X線イメージング法を用いたゴムと路面の接触状態解析ー摩擦時のゴムの破壊挙動のその場観察ー
2015.6	平成27年度繊維学会年次大会 若手優秀発表賞	檜垣 勇次	九州大学 (デンソーグループ)	電界紡糸ポリブチレンテレフタレート繊維の昇温過程時分割X線構造解析
2015.9.5	東海高分子研究会 学生研究奨励賞	斎藤 樹	名古屋工業大学 (日東電工グループ)	低エネルギーX線を用いた斜入射小角X線散乱法によるジブロック共重合体の薄膜中における相分離構造の配向挙動に関する調査
2015.9.7	日本液晶学会討論会 虹彩賞 (ポスター賞)	坊野 慎治	京都大学 (キヤノングループ)	ナノミセルコアに閉じ込められた液晶の層秩序
2015.12.3-4	第27回エラストマー討論会 優秀発表賞 (ポスター優秀発表賞)	三田 一樹	三井化学株式会社	散乱法を用いたメタロセンEPDMの構造解析とその物性
2016.5	平成27年度日本レオロジー学会 奨励賞	春藤 淳臣	九州大学	局所レオロジー解析によるソフトマテリアルのメゾスコピックな空間不均一性
2016.5	第63回高分子学会年次大会 優秀ポスター賞	田代 孝二	豊田工業大学 (東洋紡グループ)	
2016.5.19	日本ゴム協会 第63回優秀論文賞	清水 克典 鹿久保 隆志 網野 直也 小澤 健一	横浜ゴム株式会社	X線高分解能光電子分光を用いた黄銅/ゴム接着界面観察
2016.5.24	第28回日本ゴム協会賞	岸本 浩通	住友ゴム工業株式会社	新材料開発技術「ADVANCED 4DNANO DESIGN」
2016.6	繊維学会功績賞	田代 孝二	豊田工業大学 (東洋紡グループ)	繊維科学の発展と繊維学会への貢献に対して
2016.6.8	平成28年度繊維学会年次大会 若手優秀発表賞	加部 泰三	JASRI	超高分子量ポリ[(R)-3-ヒドロキシブチレート-co-(R)-3-ヒドロキシヘキサノエート]を用いた高強度フィルムの作製
2016.9.7	第14回ひょうごSPRING-8賞	妹尾 政宣	住友ベークライト株式会社	超高引き裂き強度シリコンゴム開発への貢献
2017.4.20	科学技術分野の文部科学大臣表彰	住友ゴムグループ	住友ゴム工業株式会社、東京大学	SPRING-8/J-PARC/京の連携と先進タイヤ開発
2017.5.18	日本レオロジー学会 技術賞	小椎尾 謙	九州大学	立体異性体構造を制御した脂環式ジイソシアナートを用いた高弾性・高耐久性ポリウレタンの開発
2017.5.29	第66回高分子学会年次大会 優秀ポスター賞	辻岡 宏太	京都大学 (日東電工グループ)	テンドー領域斜入射X線散乱法によるポリスチレン-b-ポリ(2-ニルビリジン)薄膜の深さ方向構造観察
2017.5.30	平成28年度高分子学会賞	陣内 浩司	東北大学 (ブリヂストングループ)	高分子多成分系界面の3次元形態観察およびダイナミクスの解明
2017.6	平成29年度 (第39回) 日本接着学会奨励賞	織田ゆかり	九州大学	界面設計に基づく高分子への生体付着制御
2017.6.7	第38回繊維学会 功績賞	高原 淳	九州大学	繊維・高分子材料の表面構造・物性に関する研究と繊維学会への貢献
2017.7.13	第46回信頼性・安全性シンポジウム 奨励論文賞	岡本 泰志	株式会社デンソー	架橋構造解析による熱硬化性樹脂の高信頼性硬化研究
2017.9.20	第66回高分子討論会 優秀ポスター賞	栗林 純平	東京工業大学 (昭和電工グループ)	130nm周期のラメラ状相分離構造を形成する非晶-液晶-非晶三元ブロック共重合体
2017.11.20	2017年日経地球環境技術賞 (第27回) 最優秀賞 受賞	住友ゴム工業株式会社	住友ゴム工業株式会社	先端構造解析とシミュレーション研究から生まれた最高グレード低燃費タイヤ
2018.5	平成29年度高分子研究奨励賞	織田ゆかり	九州大学	高分子界面改質剤の精密合成と機能化展開
2018.5	平成29年度高分子科学功績賞	高原 淳	九州大学	ソフトマテリアル表面・界面の構造と物性に関する研究
2018.5.30	第30回日本ゴム協会賞	小椎尾 謙	九州大学	新規な高弾性脂環式ポリウレタンエラストマーの開発
2018.6	繊維学会学会賞	松野 寿生	九州大学	高分子次元制御に基づくバイオスキャホールド設計に関する新概念
2018.6.14	繊維学会奨励賞	加部 泰三	JASRI	微生物産生ポリエステルを用いた高強度繊維およびフィルム作製と放射光X線による高強度化機構解明
2018.6.14	繊維学会功績賞	金谷 利治	高エネルギー加速器研究機構	高分子繊維材料の構造研究と繊維学会活動への貢献
2018.6	日本接着学会 学会賞	田中 敬二	九州大学 (DICグループ)	接着界面の分子描像に関する研究
2018.9	Fellow of the American Physical Society	田中 敬二	九州大学 (DICグループ)	For developing innovative methods that significantly enhance our understanding of the conformation, structure and relaxations of polymers confined to thin films and their interfaces with solid substrates, liquids, and other environments
2018.9.6	2018年度色材研究発表会 優秀ポスター賞	荒井 達彦	DIC株式会社	剪断流動下でのUSAXSによる粒子分散体の構造解析