

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
成果報告書集（2020年度）

**FSBL
03XU**



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

**FSBL
03XU**



Advanced Softmaterial BL Consortium

Asahi**KASEI**

 関西学院大学
KWANSEI GAKUIN UNIVERSITY

kuraray

 住友化学
SUMITOMO CHEMICAL

 住友ゴム工業株式会社
SUMITOMO RUBBER INDUSTRIES, LTD.

 住友ベークライト株式会社

DENSO
Crafting the Core

TOYOBO

'TORAY'

BRIDGESTONE

 三井化学

 MITSUBISHI
CHEMICAL

 **YOKOHAMA**

TEIJIN
Human Chemistry, Human Solutions

 **DIC**
Color & Comfort

DIC 株式会社

成果報告書（2020 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
旭化成株式会社
松野 信也



2020 年（令和 2 年）は人類の現代史に暗い影をおとした 1 年でした。2019 年に中国から広がった新型コロナウイルス感染症（COVID-19）の世界的大流行です。COVID-19 は世界規模で我々の日常生活、社会活動、政治・経済活動等あらゆる局面に甚大な制限を課しました。フロンティアソフトマター開発専用ビームライン FSBL (BL03XU) の運営・諸活動におきましても、2020 年 A 期には SPring-8 が停止、そして第 2 波、第 3 波が来て、この 1 年は対面での会議ができない等、まさにコロナ禍の 1 年でした。しかしながら、このような状況下におきましても、様々な試行と工夫により、研究発表会のオンライン開催、解析手法の深耕と各企業の研究活動が実施できましたことは関係各位の創意と協奏の結果であると思います。

ソフトマターは主として高分子・有機物からなる材料で、ペットボトルなどの身近な品に広く利用されている材料であると同時に、自動車・航空機から人工心臓などの生体材料、水処理膜や人工腎臓などのろ過器、さらに有機太陽電池などの分野でも欠かすことのできない材料です。さらに、ソフトマターは軽量であるため、輸送エネルギーの低減につながることや、主成分が炭素・水素・酸素で形成されることから、生物資源の利用が可能であるなど、グリーンサステイナブルケミストリーを目指す社会においても必要不可欠な材料です。

FSBL では、これらのソフトマターの分子レベルからミクロンレベルでの構造解析、製造プロセスや様々な環境下での動的構造変化の計測など、次世代ソフトマター材料開発を強力かつ効果的に推進しております。FSBL は産官学の各方面からの評価も得て施設内でも注目される産学連携ビームラインとなりましたが、これまでの運営に於きましては学術諮問委員の先生方や理研ならびに JASRI の皆様からのご支援、企業メンバーの協力を賜りました。そして連合体の高度化を含む様々な活動に参画頂きました学術の先生方にこの場を借りて厚く感謝を申し上げます。

まず産学連合体での成果創出という観点では、施設を活用することにより、科学的な新発見や新しい手法開発などに関する学術成果としての論文はもとより、産業界が抱えていた様々な課題、製造における品質管理、プロセスのブラックボックスの見える化によるイノベーションへのヒントなど競争力強化への成果が認められ、各種外部機関の表彰を受賞してまいりました。また、この産学連合体が単なるコンソーシアムではなく有志連合という形で切磋琢磨してきた運営実績が一つのモデルケースとして認められている事も参画メンバー各位の長年の努力の成果であると思います。

2021 年度は、第 2 期 3 年間の中間評価に向け、今一度参画メンバー各位とよく議論し、FSBL 連合体に求められている新しい解析手法や装置開発を迫及していくという設立当初からの理念を具現化できるような組織と将来計画を策定していきたいと考えています。引き続き皆様のご指導とご支援をお願い致します。

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 2020 年度成果報告書集

成果報告書（2020 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

旭化成株式会社 松野 信也

旭化成グループ

- 銅アンモニアセルロース溶液の凝固過程における小角 X 線散乱/NIR 透過率同時測定 1

関西学院大学グループ

- X 線マイクロビームを用いたヒト皮膚角層深さ方向の構造解析 3
- ガラス状物質における延伸誘起密度揺らぎの普遍性 6
- 小角/広角 X 線散乱と低周波領域の振動分光法による
二成分系共重合体の分子間水素結合に関する研究 9

クラレグループ

- 一次粒子径の異なるフュームドシリカの混合添加による
高分子コンポジットの粒子分散と粘弾性特性 10

住友化学グループ

- 極点図法を用いたポリプロピレン成形体の構造解析 13

住友ゴムグループ

- X 線光子相関分光法によるゴム中のフィラーの運動解析 15

住友ベークライトグループ

- ガラス繊維強化フェノール樹脂の SAXS マッピング解析 18
- Quantification for the Mixing of Polymers on Microspheres in Waterborne Latex Films 20
- Structural deformation of elastic polythiophene with disiloxane moieties under stretching 21

デンソーグループ

- X 線光子相関分光法によるエポキシ樹脂の間歇的ダイナミクスの観測 22

東洋紡グループ

- 超高速示差走査装置を用いて結晶化させたポリプロピレンの構造解析 25
- セルロース系天然繊維の構造解析 27

東レグループ

- ポリエステル繊維における熱収縮応力発現メカニズムの解明 30
- 非溶媒誘起相分離過程における分子量の影響 32
- 炭素繊維における結晶子の配向角による歪み状態の解析 34
- 低分子量 Poly(ethylene terephthalate) の繊維構造形成 39

ブリヂストングループ

- 高強度ゴムの XPCS を用いたダイナミクス解析 41

三井化学グループ

- マイクロビーム広角 X 線回折測定による不織布繊維の構造解析 43
- Effect of Submicron Structures on the Mechanical Behavior of Polyethylene 45
- Effects of mixing process on spatial distribution and coexistence of sulfur and zinc in vulcanized EPDM rubber 46

三菱ケミカルグループ

- 射出成形品の配向結晶層の形成へのタルクの影響 47
- エポキシ樹脂の架橋構造解析 50

横浜ゴムグループ

- 加硫過程において生成される亜鉛化合物の時間発展に関する研究 53

帝人グループ

- 小角 X 線散乱を用いたゼラチンゲルの構造解析 56

DIC グループ

- ポリオール成分の異なるポリウレタン薄膜の構造と吸湿特性 58
- ポリオキサゾリン誘導体の凝集状態とバイオイナート特性 61
- 高分子マトリクス中における星型かご状シルセスキオキサンの表面偏析 63
- 曇点近傍におけるポリ(N-アクリルアミド)溶液のゲル化を伴う不均一性 64

アドバンスチャレンジ課題

- 深海に設置した微生物産生ポリエステルの構造変化 65
- USAXS 法による各種ポリエチレンのサブミクロンスケールの不均一構造の解析 67

資料

- 2019-2021 年度 連合体メンバー成果発表一覧 70
- FSBL 連合体 実験の実績 73

銅アンモニアセルローズ溶液の凝固過程における 小角 X 線散乱/NIR 透過率同時測定

旭化成株式会社 廣澤和・岩間立洋・舟久保翔太・坂本直紀

1. 諸言

銅アンモニアセルローズ溶液を湿式紡糸により水中で凝固させることで、再生セルローズ繊維が製造される。我々はこれまでに銅アンモニアセルローズ溶液の凝固過程を時分割小角 X 線散乱 (SAXS) 法により解析し、凝固過程においてセルローズ溶液中のアンモニアが水中に拡散し相分離が起こること^{1),2)}、凝固液にアセトン等の非水溶媒を添加すると糸中に形成される相分離構造の相関長や相分離キネティクスが変化することを明らかにしてきた³⁾。SAXS で解析してきた相分離構造サイズは数 nm – 数十 nm 程度のスケールであるが、凝固過程において試料が白濁することから、より大きな構造が形成されていることが予想される。しかしながら SAXS では試料の白濁につながるような粗大な構造の解析を行うことができないため、現状では粗大な構造の知見は得られていない。そこで、時分割 SAXS に加えて近赤外 (NIR) 光の透過率測定を行うことで、nm スケールの構造と μm スケールの大きな構造の成長を同時に追跡することを試みた。本来 NIR を用いた時分割光散乱測定を実施することが望ましいが、今回はより簡便な透過率測定で代替することとした。なお当初、可視光を用いた透過光強度測定を行ったが、散乱による入射光の減衰が顕著であり透過光強度の測定が困難であった。このため、散乱による光の減衰を小さくすべく光源を NIR とした。

2. 実験

SAXS および NIR 透過率の同時測定を行うために、Figure 1(a)に示すような装置を作成した。X 線光軸と垂直方向から入射した中心波長 850 nm の LED 光を平凸レンズ、プリズムミラーを介して凝固浴に照射し、透過光強度を NIR 検出器で測定した。X 線と NIR が照射される試料位置は数 mm 異なるが、極力近い位置になるよう調整した。アプリケーションを用いてアクリル板上に塗工した銅アンモニアセルローズ溶液を X 線軸上に設置した凝固浴に浸漬し、時分割 SAXS/NIR 透過光同時測定を行った。SAXS 測定条件は以下の通り (カメラ長 : 8 m、X 線波長 : 0.1 nm、減衰板 : Mo 60 μm 、検出器 : PILATUS 1M、露光時間 : 1 s、休止 : 2 s、温度 : 室温)。測定は SPring-8、BL03XU、第 2 ハッチで行った。送液ポンプにより常に凝

固液（アセトン 30 wt%水溶液）を供給しながら測定を行った。

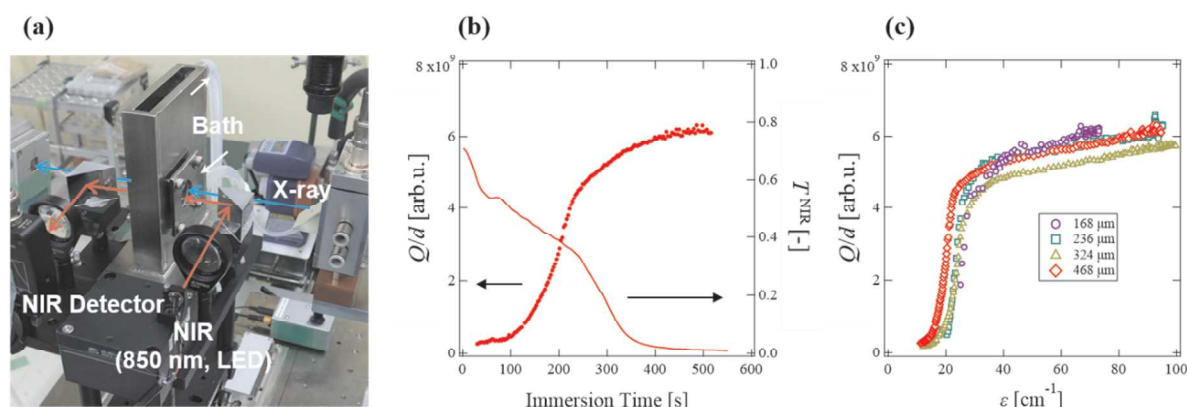


Figure 1 (a) Apparatus for simultaneous measurement of SAXS and NIR transmittance on phase separation of cuprammonium cellulose solution in a coagulation bath. (b) Time variation of NIR transmittance, T^{NIR} and the invariant, Q calculated from SAXS profiles of cuprammonium cellulose solution in acetone aqueous solution. Q is normalized by initial film thickness, d . (c) Q/d plotted against the linear attenuation coefficient for NIR, $\epsilon \equiv -\ln(T^{NIR})/d$.

3. 結果と考察

Figure 1(b)に、凝固過程における塗工膜の NIR 透過率 T^{NIR} および SAXS プロファイルより得られた不変量 Q の時間変化を示す。ここで、 $Q = \int q^2 I(q) dq / 2\pi$ であり、塗膜時の膜厚 d で補正した (q は散乱ベクトル、 $I(q)$ は散乱強度)。 Q は SAXS で観測可能な数十 nm 程度の構造成長を概ね反映する。 Figure 1(b)より、相分離に伴う Q の増加に少し遅れて NIR 透過率が低下していることが見てとれる。 NIR 透過率は明らかに膜厚の影響を受けるため、NIR 透過率を塗膜時の膜厚で補正し線減衰係数 $\epsilon \equiv -\ln(T^{NIR})/d$ を得た。それぞれ塗膜時膜厚が異なる試料で得られた不変量 Q を ϵ に対してプロットした結果を Figure 1(c)に示した。膜厚によらず $\epsilon = 20 \text{ cm}^{-1}$ 付近で Q が増加しており $\epsilon > 30 \text{ cm}^{-1}$ の領域では Q は変化せずに ϵ のみが増加する。このことから、ミクロな相分離構造の成長に遅れて何らかの粗大構造の成長が進行することが明らかになった。

【参考文献】

- 1) 宮本郁也 他, 繊維学会誌, vol.49, No.12, 45 (1996)
- 2) 坂本直紀, 繊維学会誌, vol.76, No. 6, 214 (2020)
- 3) 廣澤和 他, FSBL 成果報告書集, 課題番号 2018A7201, 2018B7251

X線マイクロビームを用いたヒト皮膚角層深さ方向の構造解析

関西学院大学理学部 中沢 寛光・赤下部 奈月・重 裕介・加藤 知

1. 緒言

我々の人体は皮膚に覆われ、その最外層で角層（厚さ 10 数 μm 程度）は生体の内部と外界を隔離するいわゆる皮膚バリア機能を発揮する¹⁾。この角層内では、表皮細胞が角化し扁平状の角質細胞に変化しており、さらに角質細胞の周囲には細胞間脂質（多種のセラミド、脂肪酸、コレステロールなどを主成分とする）の連続層が形成されている。細胞間脂質は角層内で結晶に近いような高密度化された配列構造を形成し、それゆえ放射光や電子線の回折を利用することにより、角層の構造を詳細に解析することができる。近年の研究により、細胞間脂質は扁平状の角質細胞に対して規則正しく垂直方向に配列し、さらにそれらが積層して細胞面と水平な多重のラメラ構造を形成していることが明らかとなっている²⁾。

この細胞間脂質の連続層は皮膚バリア機能に対して重要な役割を發揮する。経皮吸収する物質はこの細胞間脂質領域を経る必要があるため、細胞間脂質の構造が乱れると、物質の吸収性が高くなる。また、アトピー性皮膚炎などの病変皮膚や荒れ肌状態にあるバリア機能が低下した角層においては、この細胞間脂質の配列構造に乱れが生じていることも報告されている³⁾。よって、正常なバリア機能を發揮するためには、細胞間脂質の構造を正常に保つ必要があり、それゆえバリア機能の作用メカニズムを明らかにするためには、細胞間脂質の構造を分子レベルで明らかにすることが重要な課題となる。本研究では X 線マイクロビームを用いることにより、バリア機能に重要な役割を果たす角層細胞間脂質の微細領域の配列構造を明らかにすることを目指す。特に最近、皮膚の深さ方向で角層の構造が異なり、それがバリア機能の発現に重要であることが示唆されている⁴⁾。SPring-8 BL03XU の高輝度かつ高精度なマイクロビーム X 線を用いることにより、角層の深さ方向の構造上の違いについて明らかにすることを目指す。

2. 実験

X 線回折実験は SPring-8、BL03XU、第 2 ハッチで実施した。ロータリーポンプ真空下で一晩以上乾燥保管したシート状のヒト皮膚角層（BioPredic 社、フランス）を、正常な皮膚の水分量である 25 wt% 程度に水和調整し、特製の試料保持装置に固定して X 線散乱実験を実施した。

ヒト角層に X 線を照射すると、小角領域には細胞間脂質ラメラ構造由来の回折ピーク ($s \sim 0.15 \text{ nm}^{-1}$, $s = 2\sin\theta/\lambda$, 2θ は散乱角) が、広角領域には細胞間脂質側方配列構造（ゲル相）由来の回折ピーク ($s \sim 2.4 \text{ nm}^{-1}$) が観察される²⁾。これらの散

乱を同時に観測する為、X線の波長は 0.08267 nm (15 keV)、カメラ長はおおよそ 60 cm に設定し、検出器には半導体検出器 Pilatus 1M (Rigaku) を用いて実験を行った。

試料位置におけるビーム径をおおよそ $1 \times 1 \mu\text{m}^2$ に設定し、 $1 \mu\text{m}$ 間隔で角層の表面側から深部方向にスキャンしておおよそ 50 箇所まで回折データを取得し、1次元化して細胞間脂質側方配列構造由来のパッキングピークの積分面積を連続的に解析した。

3. 結果と考察

X線ビームに対して水平に設置されたシート状の角層試料に対し、試料の側面方向からX線を照射した。徐々に試料をX線に近づける形で試料表面側から深部方向にスキャン測定したところ、 $s \sim 2.4 \text{ nm}^{-1}$ (細胞間脂質の hexagonal と orthorhombic 由来) と $s \sim 2.7 \text{ nm}^{-1}$ (orthorhombic 由来) 付近に赤道線方向を中心にアーク状に広がった細胞間脂質側方配列パッキング由来回折ピークが現れた (Figure 1)。このアーク状の回折ピークの強度は、試料の深部方向に進むにしたがって強くなり、一定の深さのところで減少に転じた (Figure 2)。角層の深さと回折強度の関係を示したグラフの形状より、おおよそ角層の厚さは $10 \sim 20 \mu\text{m}$ と見積もられ、実際の角層の厚さと対応することが分かった。最近の研究により、角層は深さ方向で構造に分布があり、表層と中央部、深部で細胞の構造や内部特性が異なり、おおよそ 3 層に区別可能な構造を形成していることが報告されている⁴⁾。今回の測定では中央部の回折強度が高く、それに対応するような興味深い結果が得られたのではないかと考えている。ただし、試料の幾何学的な構造特性や細胞間脂質の配向特性等も考慮する必要があるので、周回方向の回折線の分布幅の解析やその解析の方法など、今後実験を重ね慎重に議論していきたい。

今回の測定により、本手法を用いることにより、 $1 \times 1 \mu\text{m}^2$ という微細領域の細胞間脂質の深さ方向の構造分布も明らかになる可能性があり、今回大変興味深い測定を実施することができたと考えている。このような高分解能で角層の構造を示した研究例はこれまでない。一般的な角層のX線回折の2次元パターンでは、細胞間脂質のラメラ周期 ($s \sim 0.15 \text{ nm}^{-1}$) やコレステロール結晶 ($s \sim 0.29 \text{ nm}^{-1}$)、細胞内部のケラチン構造 ($s \sim 1 \text{ nm}^{-1}$) 由来と思われる回折ピークも確認できる⁵⁾。今後はさらにデータ数を増やすことにより、角層内におけるこれらの構造の分布状態も明らかにしていく予定である。また上述したように、細胞間脂質の深さ方向の解析は、経皮吸収薬などの物質の浸透特性を解析する場合にも大きな威力を発揮すると期待される。角層表面に塗布した物質がどのような経路を通して角層内に浸透していくのかを解析することも興味深いと考えている。

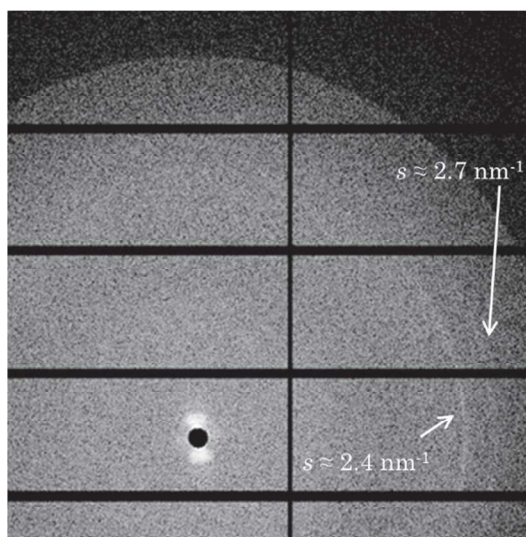


Figure 1. The representative micro beam X-ray diffraction pattern of sheet-like human stratum corneum. The arrow indicates the arc of diffraction originating from intercellular lipid packing structure in stratum corneum.

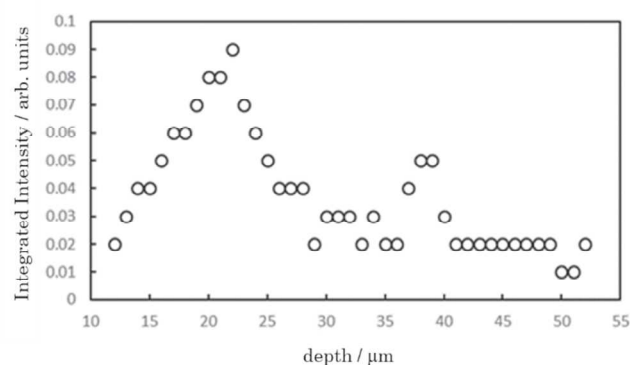


Figure 2. Dependence of the integrated intensity of mosaic spread peak at $s \sim 2.4 \text{ nm}^{-1}$ on the depth from the stratum corneum surface. The integrated intensity reaches maximum at the depth of about 20 μm , and then begins to decrease. The thickness of the stratum corneum is estimated to be about 10-20 μm .

【謝辞】

本研究は JSPS 科研費（19K08803）の助成を受けたものです。

【参考文献】

- 1) P.M. Elias et al., *J. Cell Biol.*, 65, 180-191 (1975).
- 2) H. Nakazawa et al., *Biochim. Biophys. Acta* 1828(6), 1424-31 (2013).
- 3) G.S. Pilgram et al., *J Invest Dermatol.* 117(3), 710-7 (2001).
- 4) J. Caussin et al., *Exp Dermatol* 16, 891-898 (2007).
- 5) H. Nakazawa et al., *Polymers* 11(5), 829-839 (2019).

ガラス状物質における延伸誘起密度揺らぎの普遍性

京都大学 竹中幹人・青倉周太

1. 緒言

ガラス状物質等に変形を印加するとボイドやクレーズが生じやがて破壊へと至るが、この過程において破壊の前駆体と考えられるのが密度揺らぎである。すなわち、変形に伴い密度揺らぎが誘起され、低密度相が粘性的な挙動を示し、さらなる低密度化を起こすことでボイドやクレーズへと発展し、破壊へと至るということである。これまでの研究から、ガラス状高分子に対する延伸印加下での小角 X 線散乱測定(SAXS 測定)において、「バタフライパターン」と呼ばれる二次元パターンが観察され、これにより変形初期において延伸に平行な方向に密度揺らぎが誘起される、「延伸誘起密度揺らぎ」が生じることが示された。また温度・ひずみ速度の条件を、一定の範囲でそれぞれ設定して行った SAXS 測定により、ガラス状高分子では、密度揺らぎが誘起される条件と誘起されない条件が存在し、密度揺らぎが生じる下限のひずみ速度である臨界ひずみ速度が存在することが知られている。

この延伸誘起密度揺らぎという現象は、密度揺らぎと結合した応力の空間不均一性に伴う¹⁾粘弾性効果によって生じると考えられる。動的に非対称な系においては、密度場の揺らぎに伴って生じる応力場の空間不均一性が密度揺らぎを発展させようとする。静置状態においては応力の勾配が小さく、密度揺らぎを緩和させようとする等温圧縮率よりも小さいため、密度揺らぎは成長しない。しかし、一定以上の変形下においては応力場の不均一性の勾配が等温圧縮率よりも大きくなり密度揺らぎが成長すると考えられる。Furukawa と Tanaka は²⁾ガラス状物質の液体由来の密度の不均一性に伴う応力場の不均一性が延伸時に揺らぎを成長させるものとし、応力と密度揺らぎのカップリングによる密度揺らぎの時間発展方程式を導いた。この式から、臨界ひずみ速度は粘度 η の圧力 p 依存性 $(\partial\eta / \partial p)_T$ の逆数に一致することが示された。また、その計算機シミュレーションより、臨界ひずみ速度以上において、ひずみ速度の増加に伴い Newtonian な粘性から粘度が減少する Shear-thinning が生じることが示された。実際、ガラス状高分子においては Shear-thinning の Newtonian-NonNewtonian 転移点と密度揺らぎの臨界ひずみ速度が一致し、延伸誘起密度揺らぎが Furukawa-Tanaka の理論で記述できることが明らかにされている。

近年、金属ガラスにおいてもガラス状高分子と同様に延伸誘起密度揺らぎが見出されており、その普遍性の解明は非平衡統計物理にとって重要な課題である。金属ガラスは、明確なガラス転移点を有するアモルファス合金の一種であり、強度、磁性、耐腐食性などにおいて優れた特性を示したことから、幅広い応用を目指し

て研究開発が行われている材料である。そこで本研究では、ガラス状物質において延伸誘起密度揺らぎが普遍的な現象であるか調べることを目的とし、金属ガラスに対して延伸印加下での SAXS 測定を行うとともに、誘起密度揺らぎの臨界ひずみ速度が

Shear-thinning の Newtonian-NonNewtonian 転移点と一致するかについて実験を行うことで、ガラス状物質に対する Furukawa-Tanaka の理論の普遍性を検討した。

2. 実験

金属ガラスはメルトスピン法により作製した La 基金属ガラス(組成: $\text{La}_{55}\text{Al}_{25}\text{Ni}_{15}\text{Cu}_{10}\text{Co}_5$, $T_g=465.2\text{K}$) を用いた。サンプルの延伸に関しては、リンカム社製延伸装置 10073B を使用した。初期長を 15mm とし、ガラス転移点付近において温度・ひずみ速度の条件をそれぞれ設定し、設定温度に達したのち 10 分静置した上で、SAXS による延伸過程の in-situ 測定を行った。同時にひずみおよび応力を記録し、得られた応力ひずみ曲線から定常流粘度を算出することで、Shear-thinning 現象について検討を行った。SAXS 測定は BL03XU ビームラインを用いて実施した。

3. 結果と考察

Figure 1(a)は La 基金属ガラスの測定温度 448K、初期のひずみ速度 $6.67 \times 10^{-5} \text{ (s}^{-1}\text{)}$ の条件におけるひずみ 15% での二次元 SAXS 像である。延伸に平行な方向に異方的な散乱強度を示して

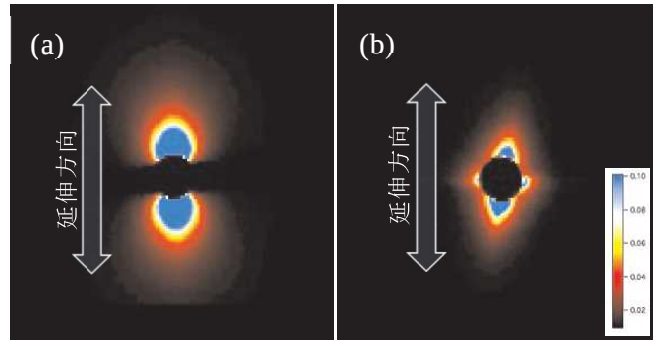


Figure 1. 2D-SAXS patterns of the metallic glasses
(a) under strain rate $6.67 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ at 448K.
(b) under strain rate $1.33 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ at 473K.

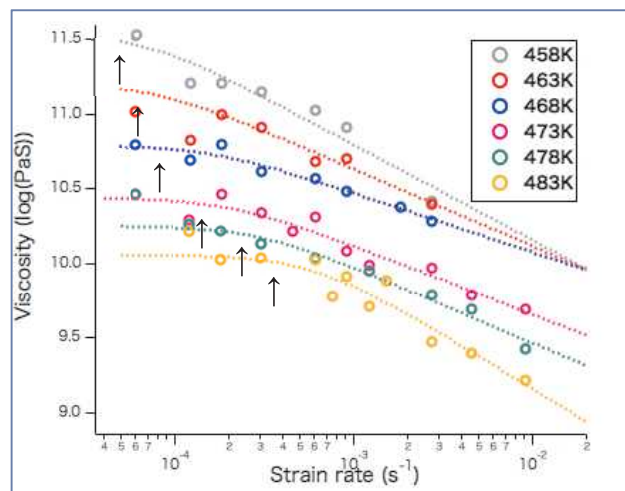


Figure 2. Viscosity measurements results
(↑ : critical point of the shear-thinning)

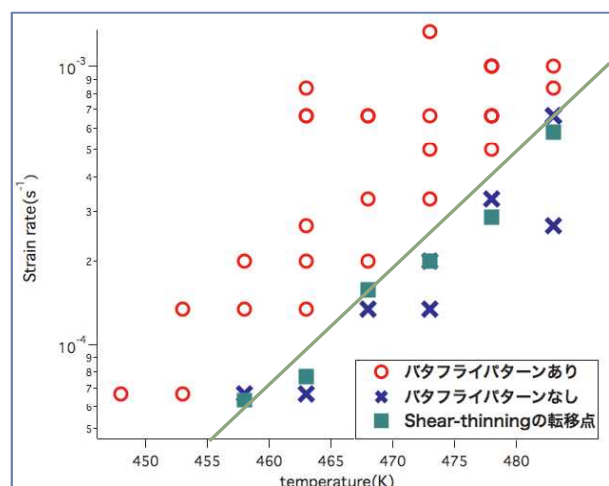


Figure 3. Dynamic phase diagram for metallic glasses and critical point of the shear-thinning

おり、明瞭なバタフライパターンが観察された。対して Figure 1(b)は温度 473K、ひずみ速度 $1.33 \times 10^{-4} \text{ (s}^{-1}\text{)}$ の条件における二次元 SAXS 像であり、この条件ではバタフライパターンが観察されなかった。このことから、金属ガラスにおいてもガラス状高分子と同様に、延伸誘起密度揺らぎが生じること、また誘起密度揺らぎに臨界ひずみ速度が存在することが示された。

作成した応力ひずみ曲線を基に算出した定常流粘度を、各温度でひずみ速度に対してプロットしたものを Figure 2 に示す。いずれの温度においてもあるひずみ速度($\uparrow$)より、ひずみ速度の増加に伴い定常流粘度の減少が生じており、金属ガラスが **Shear-thinning** 流体であることが確認された。ここで、この **Shear-thinning** を記述するモデルとして次の Carreau モデルを用いた。

$$\eta_L = \eta_0 [1 + (\beta \dot{\gamma})^2]^{(n-1)/2}$$

なお η_L は液体粘度、 η_0 はゼロ剪断速度粘度、 $\dot{\gamma}$ はひずみ速度、 n は粘度減少の勾配、 $1/\beta$ は粘度減少が開始する下限のひずみ速度、つまり **Shear-thinning** の **Newtonian** 粘性からの転移点を示す。実験結果についてこの式を用いて Figure 2 の点線のように **Fitting** を行った。

バタフライパターンが観察された条件(○)と観察されなかった条件(×)を示す力学相図に **Fitting** で得られた $1/\beta$ (■) をプロットしたものが Figure 3 である。この図から、密度揺らぎが誘起される臨界ひずみ速度と **Shear-thinning** 現象の転移点が一致することが確認された。以上の結果から、金属ガラスの延伸変形下における揺らぎの変化が、ガラス状高分子と同様に **Furukawa-Tanaka** の理論で記述できることが示された。

4. 結論

本研究では、小角 X 線散乱法を用いて、金属ガラスのガラス転移点付近での延伸過程において、ガラス状高分子と同様に、バタフライパターンが観察されることを見出した。これにより、金属ガラスにおいてもガラス状高分子と同様に延伸誘起密度揺らぎが生じることが示された。また密度揺らぎの臨界ひずみ速度が **Shear-thinning** の **Newtonian-NonNewtonian** 転移点と一致することを示し、この現象が **Furukawa-Tanaka** の理論で記述できることを明らかにした。以上の結果から、延伸誘起密度揺らぎはガラス状物質において普遍的な現象であると考えられる。

【参考文献】

- 1) Doi M, Onuki A. *J Phys II France*, 2(8): 1631–1656(1992).
- 2) Furukawa A, Tanaka H. *Nat Mater*, 8(7): 601–609(2009).

小角/広角 X 線散乱と低周波領域の振動分光法による 二成分系共重合体の分子間水素結合に関する研究

関西学院大学¹・神戸大学² 高橋功¹・佐藤春実²

1. 緒言

テラヘルツスペクトルや低波数ラマンスペクトルなどの低波数領域のスペクトルには分子間振動(格子振動)や水素結合に起因する振動モードが現れ、高分子の高次構造の変化に非常に敏感である。ポリグリコール酸(PGA)とポリ乳酸(PLLA)の共重合体(P(GA-co-LLA))において、LLAの割合が30%程度までは、PGAホモポリマーでみられる結晶構造中の分子間水素結合由来のピークが、P(GA-co-LLA)のテラヘルツスペクトルにも現れ、そのピーク位置がLLAの割合が増えるに従い高波数シフトを示した。この高波数シフトは、PGA結晶構造中の分子間水素結合が強くなることを意味している。またP(GA-co-LLA)共重合体において、LLAの割合が20mol%程度までは、PGAの結晶構造中にLLA成分が共結晶化することが辻らによって報告されている¹⁾。本研究では、テラヘルツおよび低波数ラマンスペクトルの温度変化測定とSAXS/WAXDの温度変化測定を組み合わせることにより、共重合化による結晶構造と分子間水素結合の変化について詳細に検討することを目的とした。

2. 実験

実験に用いた試料は、株式会社BMGのP(GA-co-LLA)共重合体で、P(GA-co-LLA) (LLA=10, 20, 30 mol%)の融点はそれぞれ約200、180、160℃である。SAXS/WAXD同時測定では試料を約0.5 mmの厚みの金属製ワッシャーに詰め、2枚のカプトンフィルムで挟んだものをSAXS/WAXD温度変化測定用試料とした。テラヘルツスペクトル測定には、厚さ約100 μmにプレスしたフィルムを用いた。

測定のレイアウトは、第2ハッチを使用し、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75.1 mm下流にWAXD検出器としてSOPHIASを使用し、1798 mmのSAXS真空パス下流にPILATUS3S1Mを設置しWAXD/SAXS同時測定セットアップとした。入射X線の波長は0.1 nmである。

テラヘルツスペクトルの測定はADVANTEST社製TAS7400を用いて透過法により測定した。波数範囲は40~150 cm⁻¹、積算は128回、分解能は0.25 cm⁻¹である。

3. 結果と考察

PGAホモポリマーおよびP(GA-co-LLA)共重合体のWAXDの温度変化測定より(Figure 1)、温度の上昇と共に結晶が崩れ、結晶格子の熱膨張が確認された。また、テラヘルツスペクトルの温度変化測定からは、P(GA-co-LLA)共重合体におい

でもPGAの分子間水素結合に起因するピークが温度の上昇に伴い低波数シフトを示し、分子間水素結合が弱くなっていることが示された。(Figure 2)

また、P(GA-co-LLA)のSAXS/WAXD同時測定から、LLAの割合が30mol%程度まではPGAの結晶構造を有しており、LLAの組成比が増えるに従い結晶格子は膨張し、長周期およびラメラの厚みが大きくなることが示された。DSC測定からも、LLAの割合が増えるに従い、融点は直線的に降下していくことが示されており、P(GA-co-LLA)はLLAがラメラ構造中に均一に存在するユニフォームラメラの共結晶構造を形成していることが推察される。

一方で、P(GA-co-LLA)共重合体における、室温でのテラヘルツスペクトルを比較すると、分子間水素結合に起因するピーク(C=O基の面外変角振動モード)は、LLAの割合が増えるに従い高波数シフトを示した。この高波数シフトは、分子間水素結合が強くなることを示している。また、赤外スペクトルからは、共重合化することでPGAのC=O基とPLLAのCH₃基との間で新たな水素結合が形成されることが示唆された。以上のことから、P(GA-co-LLA)共重合体では、共結晶化することで結晶構造中に新たな分子間水素結合が形成され、総合的に分子間水素結合が僅かに強くなり、分子間水素結合に起因するピークが高波数シフトを示したものと考えられる²⁾。また昇温によりこれらのピークが低波数シフトを示したのは、昇温によりP(GA-co-LLA)共重合体の結晶格子の面間隔が広がり、新たに形成された水素結合も含めて弱くなるためと理解できる。

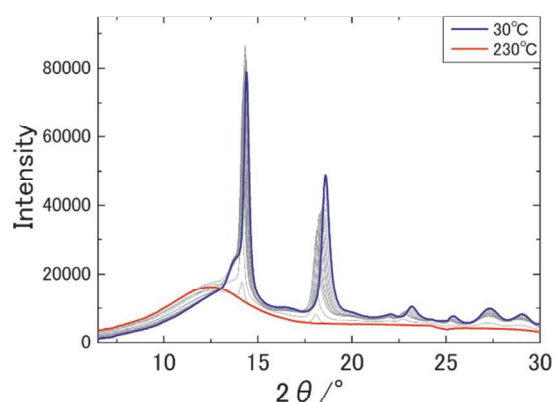


Figure 1. Temperature dependences of the X-ray diffraction of P(GA-co-LLA)(LLA=10 mol%).

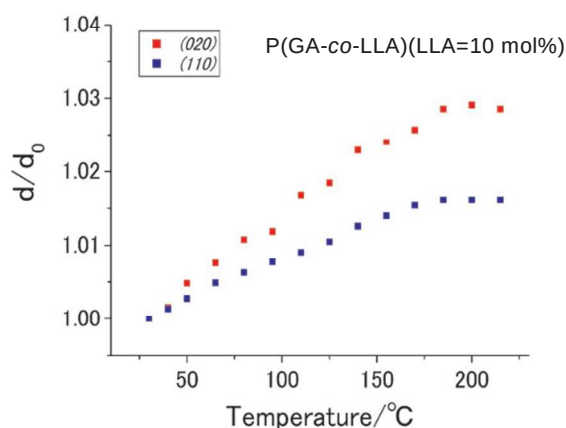


Figure 2. Changing rate of lattice parameters of P(GA-co-LLA)(LLA=10 mol%). d and d_0 are lattice parameters of (110) and (020) plane at 30°C and particular temperatures.

【参考文献】

- 1) H. Tsuji, K. Kikkawa, Y. Arakawa, *Polym. J.*, 50, 1079(2018).
- 2) A. Nishimae, H. Sato, *Macromolecules*, 54, 6440 (2021).

一次粒子径の異なるフュームドシリカの混合添加による 高分子コンポジットの粒子分散と粘弾性特性

三重大院工 池田莉紗子・鳥飼直也

1. 緒言

高分子コンポジットは、軽くて強い材料として、近年、タイヤ材料をはじめとする、さまざまな用途に用いられている。コンポジット材料が示す特性や機能は、それを構成する高分子あるいは添加された固体粒子の性質に加えて、高分子中での粒子の分散状態や凝集構造の形成に強く依存する。

これまでに我々はフュームドシリカやカーボンブラック¹⁾などの固体粒子をそれぞれ単独添加した高分子コンポジットについて、キャスト溶媒の種類や高分子吸着の有無によって作り出された固体粒子の分散・凝集状態の違いが、高分子コンポジットの粘弾性特性にどのように影響するかを調べてきた。本研究では、一次粒子径が異なる二種類の親水性フュームドシリカを混合添加することによる、高分子マトリックス中での粒子の分散・凝集状態への影響と、高分子コンポジットの粘弾性特性との関係を調べた。

2. 実験

マトリックス成分に、Polymer Source 社より購入した、数平均分子量 M_n が 100×10^3 、多分散度 M_w/M_n が 1.05 のポリスチレン (PS) を用いた。固体粒子としては、日本アエロジル社より提供された、一次粒子径が 16 nm および 70 nm の二種類の親水性フュームドシリカ（以下、それぞれ s-FS および l-FS と表記）を使用した。

PS に対するシリカの総添加量を 5 vol% として、s-FS と l-FS の混合比が異なるコンポジット試料を調製した。コンポジット試料は、PS のクロロホルム溶液を分散媒とするシリカサスペンションから溶媒キャスト法により作製し、真空下、150°C で 24hrs の熱処理を行なった。

超小角 X 線散乱 (USAXS) 測定は、SPRING-8 の BL03XU フロンティアソフトウェア開発専用ビームラインの第 2 実験ハッチで実施した。USAXS 測定は X 線の波長 0.2 nm、カメラ長約 8 m の条件で行なった。いずれもフィルム状試料の膜面に対して垂直な方向から X 線を照射して測定を行なった。動的粘弾性測定には、レオメータ MCR302 (Anton Paar 社) を用いた。厚み 1 mm、8 mmφ のディスク状に成型した試料について、150°C で、線形領域内の低ひずみ下において、角周波数 ω が 0.01 から 100 rad/s の範囲で、貯蔵弾性率 G' および損失弾性率 G'' の ω 依存性を測定した。

3. 結果と考察

Figure 1 に、シリカの総添加量が 5 vol% で、s-FS と l-FS の混合比が異なる PS コンポジット試料に対して得られた USAXS プロファイルを散乱ベクトル q の関数として示す。それぞれ FS を単独で添加したコンポジットでは、一次粒子径の違いを反映して、l-FS (約 $0.006 \text{ \AA}^{-1}$) は s-FS (約 $0.02 \text{ \AA}^{-1}$) よりも low- q 側に変曲点が見られた。l-FS の変曲点より低い q 領域において、散乱強度の q 依存性から FS の質量フラクタル次元 D_m を見積もった。FS をそれぞれ単独添加した場合、 D_m 値は l-FS (約 1.9) の方が s-FS (約 1.6) よりも高かった。また、両者を混合添加した場合には、l-FS の混合比が高いほど D_m は高く l-FS 値に近くなった。

次に、 150°C での動的粘弾性測定から得られた G' の ω 依存性を Figure 2 に示す。低い ω 領域において、PS の G' は ω^2 の依存性を示したのに対し

て、s-FS および l-FS をそれぞれ単独でより G' が高く、また添加量が同じでも s-FS を添加した方が l-FS よりもはるかに G' が高かった。一方、シリカを混合添加した場合には、l-FS の混合比が高いほど G' は低い値を示した。ここには示せていないが、高分子コンポジットの透過型電子顕微鏡観察から、s-FS は l-FS よりも PS マトリックス中で大きく拡がって凝集する傾向にあり、l-FS が添加されることで s-FS の大きな凝集体の形成を妨げる様子が見られた。このような s-FS 凝集体のマトリックス中での拡がりの度合いがコンポジットとしての G' の大きさに反映されたと考えられる。

【参考文献】

- 1) Y. Fukunaga, Y. Fujii, S. Inada, Y. Tsumura, M. Asada, M. Naito and N. Torikai, *Polym. J.*, 51, 275 (2019).

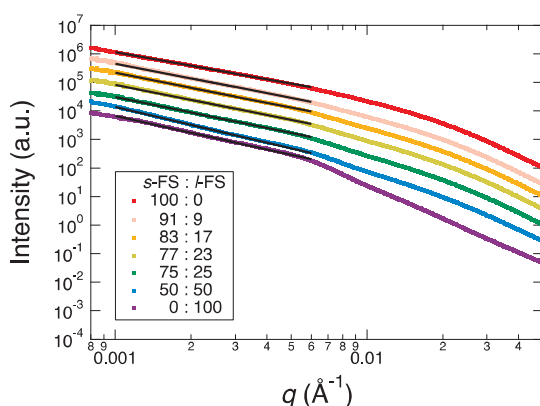


Figure 1. USAXS profiles as a function of q for the PS composites at total silica content of 5 vol% with the different blend ratios of s-FS and l-FS.

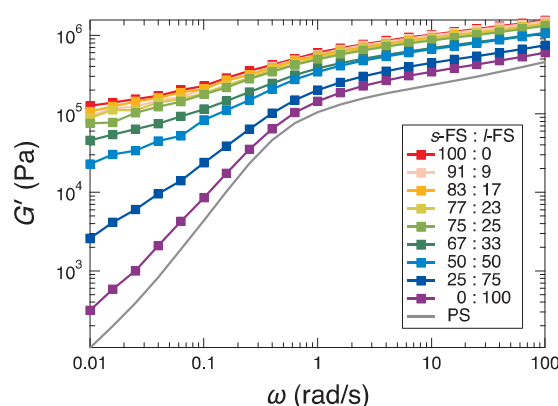


Figure 2. The angular frequency ω dependence of storage modulus G' for the PS composites at total silica content of 5 vol% with different blend ratios of s-FS and l-FS together with PS at 150°C .

極点図法を用いたポリプロピレン成形体の構造解析

住友化学 板東晃徳・桑崎直人・穂坂直・金坂将・濱松浩

1. 緒言

ポリプロピレン (PP) は自動車部品、家電部品、包装材料、医療品等、様々な分野で活用されている。PP の特性は、平均分子量や立体規則性に代表されるような一次構造だけではなく、射出成型、押出成型、一軸延伸、二軸延伸などの加工方法やその条件に大きく左右されるため、材料開発を進める上で特性と関係する高次構造の特徴を明らかにすることが重要となる。特に重要な構造因子の一つとして、結晶の配向が挙げられる。

特定の方向から X 線を入射して回折パターンを測定するだけでは、結晶の配向に関する限られた情報しか得ることができない。結晶の配向分布をより正確に求めるためには、極点図を得ることが望ましい。極点図を得るための方法としては、例えば、回転ステージを使用し、様々な方向から X 線を入射して得られる多数の回折パターンから極点図に変換する方法が挙げられる¹⁾。本実験でも同様の方法で極点図を算出することを検討した。

2. 実験

PP の一軸延伸フィルムの WAXS 測定を FSBL 第 2 ハッチで行った。フィルムの厚み方向に平行方向に X 線を入射した時の入射角度を 0 度とし、-40 度から 40 度まで 4 度間隔で延伸方向を軸にステージを回転させて WAXS の測定を行った。露光時間は一つの角度につき 1 秒とした。波長は 0.06 nm で測定を行った。WAXS の検出器に SOPHIAS を用いた。

各入射角度での回折パターンから空気散乱を控除した後、(110)、(040)、(130) 面の方位角プロファイルを算出した。入射角度の絶対値が大きくなるとサンプルを通過する X 線の距離が長くなるため、入射角度に応じた厚み補正を行った。厚み補正を行った後に極点図への変換を行った。

3. 結果と考察

入射角度を -40 度から 40 度まで変量した時の (040) 面の方位角プロファイルを並べたイメージプロットを Figure 1(a) に示す。一軸延伸フィルムなので、(040) 面の回折強度は延伸軸まわりに等方的になるのが妥当である。また、延伸軸まわりに回転しているので、入射角度に対して方位角プロファイルは変化しないのが妥当だと考えられる。入射角度に応じた厚み補正を行った結果、入射角度に対する変化の少ない方位角プロファイルとなることが確認できた (Figure 1(b))。

PPの一軸延伸フィルムの(110)、(040)、(130)面の極点図を Figure 2 に示す。延伸方向 (longitude が 0 度の方向) と垂直な方向に(110)、(040)、(130)面の回折ピークがみられることから、c 軸が延伸方向に配向していることが示唆された。長尾らによる報告²⁾と同様の結果を再現できており、測定やデータ処理は妥当であると考えられる。

今回の検討ではフィルムの表面から X 線を入射して測定しているため、極点図の北極 (Figure 2 中の N) や南極近傍のデータをとることが困難であることが課題として挙げられる。今後は、断面についても同様に測定することで、より広い範囲の極点図を得られるように検討を行う予定である。

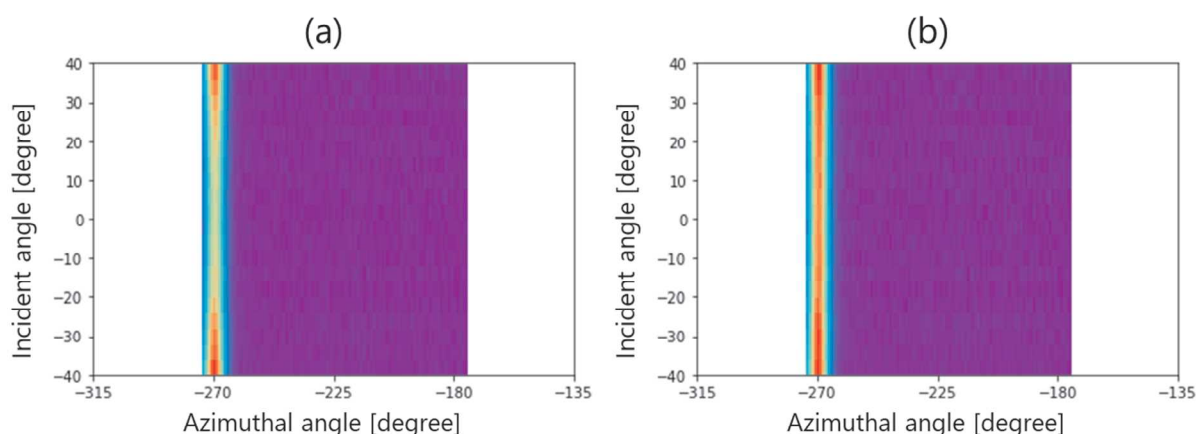


Figure 1. Diffraction intensity of (040) crystallographic plane of uniaxially stretched polypropylene film as a function of azimuthal and incidence angles without thickness correction (a) and with thickness correction (b).

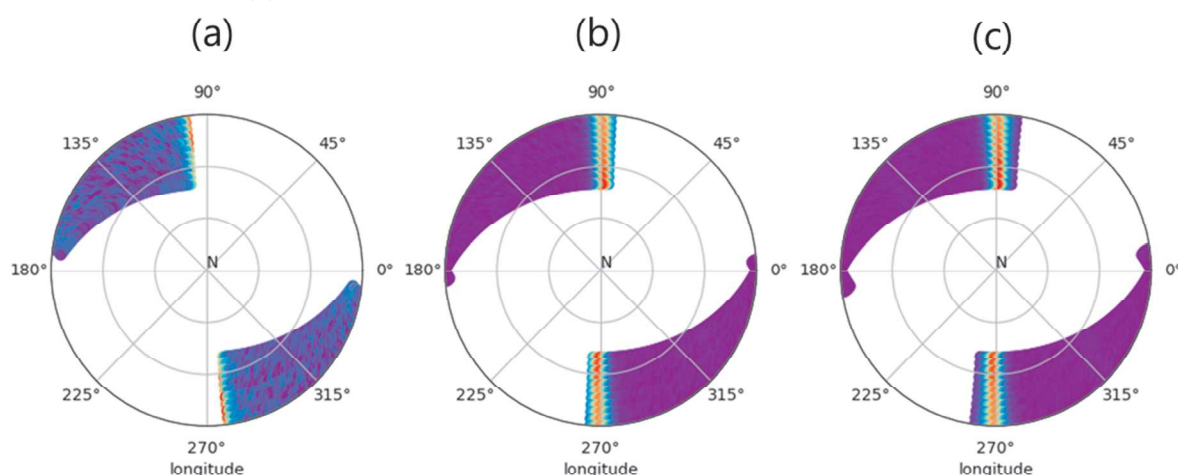


Figure 2. Pole figures of the (110) (a), (040) (b), and (130) (c) crystallographic planes of uniaxially stretched polypropylene film.

【参考文献】

- 1) Y. D. Wang et al., *Polymer*, 42, 4233 (2001).
- 2) 長尾 圭悟ほか, リガクジャーナル, 50, 9 (2019).

X線光子相関分光法によるゴム中のフィラーの運動解析

住友ゴム工業株式会社¹・東北大学²

増井友美^{1,2}・菊地龍弥¹・尾藤容正¹・岸本浩通¹

1. 緒言

タイヤ用ゴムはナノコンポジットの一つであり、主成分であるポリマーに、補強性を付与するカーボンブラックやシリカなどの充填剤（フィラー）、ゴム弾性を発現するイオウ架橋剤、シリカとポリマーとを結合させるカップリング剤が添加されている。ゴムの補強性能向上において、カップリング剤は重要な役割を果たしており、様々な基礎研究から、カップリング剤によるシリカ表面の改質がポリマーの運動性やフィラーの運動性に影響することが明らかになっている。

ゴム中のフィラーの運動性を評価する手法として X 線光子相関分光（XPCS）法^{1)~4)}が用いられる。XPCS 測定では、コヒーレントな X 線を用い、試料から散乱された X 線強度の時間変化について自己相関関数を得ることでフィラーの運動性を評価することができる。さらに、Two-time correlation の計算では、測定中のフィラーの構造および運動がどのように時間変化しているかを評価することができる。

我々は XPCS 法を用い、シリカ表面の改質によってポリマーの運動性が高くなると同時にフィラーネットワークの運動性が向上することを明らかにしてきた。一方、ゴム変形下でのシリカの運動応答性については十分に明らかにできていない。そこで、本研究では、Two-time correlation を計算し、伸長時でのゴム中のフィラーの運動の時間変化と運動の異方性について検討を行った。

2. 実験

試料はゴム成分としてスチレンブタジエンランダム共重合体（SBR）、充填剤としてシリカ粒子（VN3）、シランカップリング剤（TESPD, bis(triethoxysilyl propyl) disulfide）、硫黄、促進剤（DPG: 1,3-diphenylguanidine, TBBS: N-tert-Butyl-2-benzothiazylsulfenamide）を用いた。

配合比は Table 1 に示した通りである。バンバリー練りおよびロール練にて混練を行い、シート出したゴムは 170℃ 12 分で加硫した。

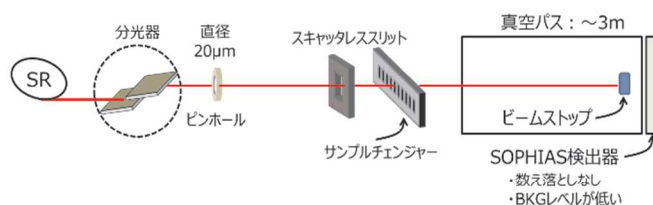


Figure 1. Schematic view of experimental setup.

XPCS 測定は、SPRING-8 BL03XU 第 2 ハッチで行った。実験のセットアップを Figure 1 に示す。X 線エネルギーは 8 keV とした。コヒーレント X 線を形成するために、上流に直径約 20 μm のピンホールスリットを設置し、試料直前にスクャッタレススリットを設置して寄生散乱を除去した。二次元 X 線検出器には SOPHIAS を用いた。試料は測定前にひずみ 100 % になるように伸長させ、伸長後 30 分後から測定を開始した。自己相関関数および two-time correlation を計算する

ために、試料に対して 2 秒間隔で二次元散乱像を測定した。

Table 1. Composition of rubber samples. All numbers represent the weight ratio. TESP, DPG and TBBS stand for bis(triethoxysilylpropyl)disulfide, 1,3-diphenylguanidine and N-tert-Butyl-2-benzothiazylsulfenamide, respectively

SBR	VN3	TESPD	Sulfur	DPG	TBBS
100	53.2	4.26	1.5	2.3	2.0

3. 結果と考察

伸長によるフィラー運動性の変化を調べるために、two-time correlation を計算した。two-time correlation は以下の式(1)により計算した。

$$G(Q, t_1, t_2) = \frac{\langle I(Q, t_1) I(Q, t_2) \rangle_\phi}{\langle I(Q, t_1) \rangle_\phi \langle I(Q, t_2) \rangle_\phi} \quad (1)$$

ここで、 Q は散乱ベクトル、 ϕ はゴムの伸長方向に対して垂直を $\phi = 0$ とした方位角を示す。Figure 2 にシリカ配合ゴムの 100 % 伸長下での two-time correlation の計算結果を示す。Figure 2 の左図と右図は、それぞれ $Q = 0.08 \text{ nm}^{-1}$ で伸長方向に対して垂直方向に $-15^\circ < \phi < 15^\circ$ を平均化した $G(Q, t_1, t_2)$ の結果である。

左図は伸長から 30 分経過後を起点として 800 秒後まで、右図には 800 秒後から 1600 秒後までの $G(Q, t_1, t_2)$ を示す。 $t_1 = t_2$ である緑色の G の値は高く、 t_1 と t_2 の差が大きくなると緑から赤色へと G の値が小さくなる。これは、時間差が大きくなるにつれて運動の相関が小さくなることを意味する。伸長初期では、緑の線幅が時間とともに広がっていくのに対し、伸長から 800 秒から 1600 秒後まででは、時間経過しても線幅が広いままで線幅が変化しないことが分かる。これは、伸長によって生じたゴム中のシリカ構造が緩和し、シリカの運動性としては定常

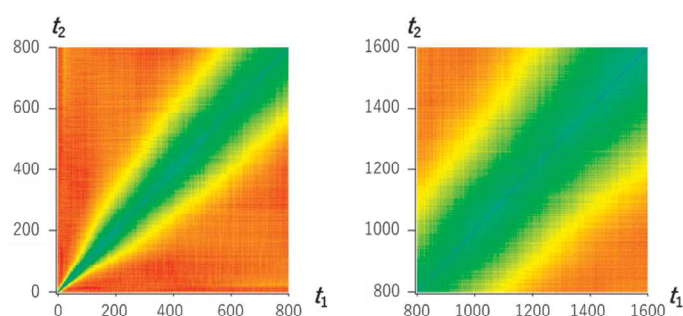


Figure 2. The two-time correlation functions for silica filled rubber perpendicular to elongation. The corresponding time-scales are left is from 0 s to 800 s and right is 800 s to 1600 s, respectively.

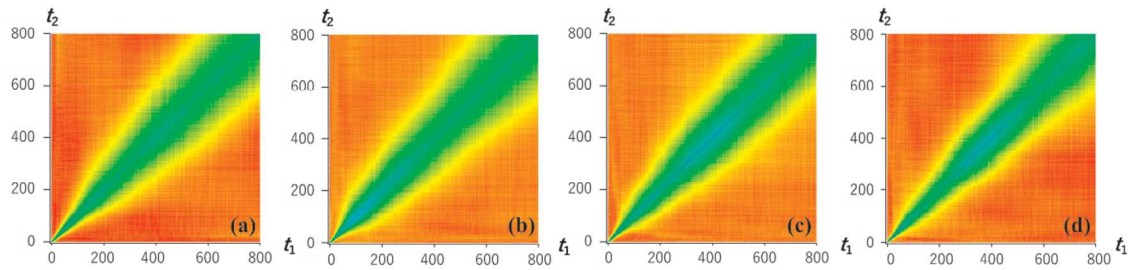


Figure 3. The two-time correlation functions for silica filled rubber. (a) $-15^\circ < \phi < 15^\circ$, (b) $15^\circ < \phi < 45^\circ$, (c) $45^\circ < \phi < 75^\circ$ and (d) $75^\circ < \phi < 105^\circ$, respectively. The corresponding time-scales are left is from 0 s to 800 s.

状態になったことを意味する。Figure 3 に伸長に対する $G(Q, t_1, t_2)$ の方位角依存性を示す。方位角によって線幅の変化の時間依存性が異なり、一軸伸長下では、シリカの運動性の変化が方位角依存性をもつことが分かる。伸長に平行方向である $75^\circ < \phi < 105^\circ$ では線幅が細く、シリカの緩和速度が短い一方で、伸長に垂直方向である $15^\circ < \phi < 15^\circ$ は伸長に平行方向と比較して線幅が太く、緩和時間が長く、シリカの運動がゆっくりであることが分かる。伸長による応力緩和過程では、ポリマーが分子鎖間でのすべりや再配列を引き起こし、結果としてシリカは伸長下で最も安定な配置へと変化すると考えられる。一軸伸長下でのシリカの運動性の変化を **two-time correlation** の計算を通して評価することで、変形によって生じたゴム中の応力場の不均一性がどのように変化していくかを明らかにすることができると期待される。

【参考文献】

- 1) Y. Shinohara, H. Kishimoto, N. Yagi, and Y. Amemiya, *Macromolecules*, 43, 9480 (2009).
- 2) Y. Shinohara, A. Watanabe, H. Kishimoto and Y. Amemiya, *J. Synchrotron Rad.*, 20, 801 (2013).
- 3) 篠原佑也, 岸本浩通, 日本ゴム協会誌, 90, 190 (2017).
- 4) 篠原佑也, 放射光, 30, 123 (2017).

ガラス繊維強化フェノール樹脂の SAXS マッピング解析

住友ベークライト¹・CROSS² 和泉篤士¹・首藤靖幸¹・柴山充弘²

1. 緒言

フェノール樹脂を自動車の電装部品や機構部品などに適用する場合、高強度・高剛性という機能付与のため樹脂とガラス繊維との複合化が行われる。ガラス繊維強化樹脂の内部構造の非破壊解析手法として X 線 CT が挙げられるが、分解能の問題でナノ構造解析は困難であり、解析内容は繊維配向解析やマクロ欠陥の空間分布解析などに留まる。今回、ガラス繊維強化フェノール樹脂の新しい評価技術として、SAXS を用いたナノ構造の空間分布解析について検討した。

2. 実験

ノボラック樹脂、レゾール樹脂、ガラス繊維を主成分とする成形用材料を 175℃ で圧縮成形した後、大気圧下で 180℃ の熱処理を行うことでガラス繊維強化フェノール樹脂硬化物を得た。硬化物を厚さ 2 mm に切り出し、断面研磨したものを評価試料とした。成形品中のガラス繊維含有量は約 50 wt% であり、Figure 1 に示す X 線 CT 像により繊維の分散および配向状態はランダムとみなせることを確認した。

SAXS 測定は SPring-8 BL03XU ビームライン第 2 ハッチにて、試料-検出器間距離 4.2 m で Pilatus 1M 検出器を用いて実施した。入射 X 線の波長は 0.1 nm、試料位置でのビームサイズ (FWHM) を約 $\phi 50 \mu\text{m}$ とした。試料断面のマッピング測定は、測定点間隔 50 μm で行い、1 測定点当たりの露光時間は 2 s とした。

3. 結果と考察

Figure 2 に任意位置で測定した SAXS プロファイルを示す。 $q < 0.7 \text{ nm}^{-1}$ の領域で $I(q) \sim q^{-3.7}$ の冪乗則、 $q = 1.3 \text{ nm}^{-1}$ に散

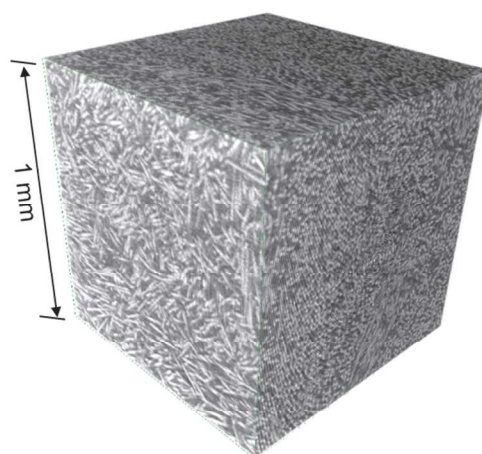


Figure 1. X-ray CT image of a glass fiber-reinforced phenolic resin.

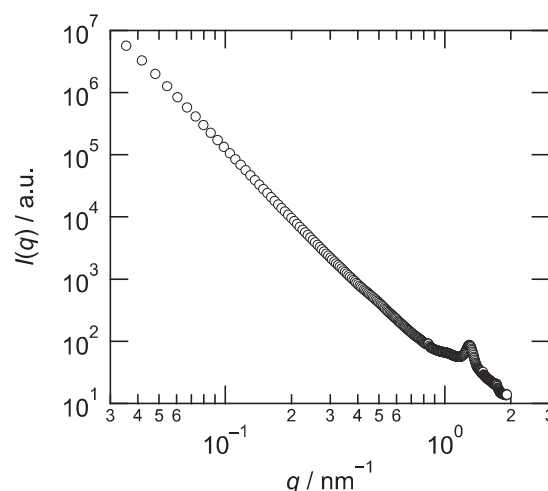


Figure 2. SAXS profile of a glass fiber-reinforced phenolic resin.

乱ピークが観察された。ここで、充填剤を含まない樹脂単体の SAXS では、成形時に形成された数十~数百 nm サイズのナノボイドに由来する $I(q) \sim q^{-3.5}$ の冪乗則が観察されるが¹⁾、今回評価した試料には、樹脂-ナノボイド界面と比べて遥かに多い樹脂-ガラス界面が含まれるため、Figure 2 の冪乗則は樹脂-ガラス界面構造に由来する散乱と考えるのが妥当である。また、広角側の散乱ピークは離型剤として配合されているステアリン酸塩のラメラ長周期に由来するものである。

Figure 3 に X 線透過率のマッピング結果を示す。測定領域全体において透過率の揺らぎは少なく、透過率に影響する試料厚みや繊維充填率といったマクロな構造に関しては均一な状態であるとみなせる。Figure 4a に $q = 0.05 \text{ nm}^{-1}$ の SAXS 強度分布を示す。SAXS 強度には最大と最小で約 4 倍もの差が存在した。試料断面は平滑研磨されているため、試料断面の研磨痕に由来するものではなく、この散乱強度分布は内部構造に由来する散乱と考えられる。散乱強度は照射体積におけるガラス繊維の表面積に比例すると仮定すると、散乱強度が大きい領域では繊維折れによって表面積が増加した領域であるという可能性も考えられる。次に、ステアリン酸塩の濃度分布に対応する $q = 1.3 \text{ nm}^{-1}$ の SAXS 強度分布を Figure 4b に示す。離型剤は硬化後においても成形品中に均一分散しているとみなせる結果であるが、試料内部に存在する僅かな濃度揺らぎを捉えることができている。これらの結果より、SAXS による試料マッピングを行い、試料の内部構造を特定の q に着目して可視化するというナノ構造の空間分布解析技術の有効性が示された。

【参考文献】

- 1) A. Izumi, T. Nakao, H. Iwase, M. Shibayama, *Soft Matter*, 8, 8438–8445 (2012).

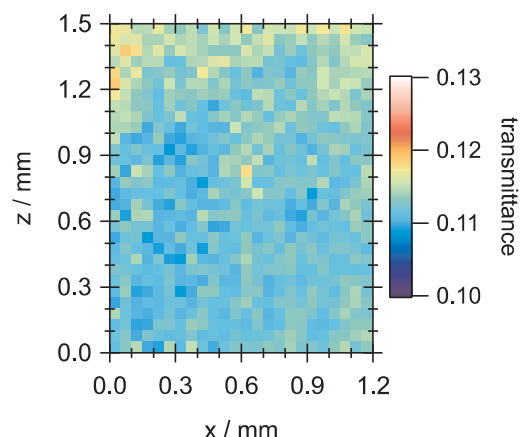


Figure 3 Transmittance map.

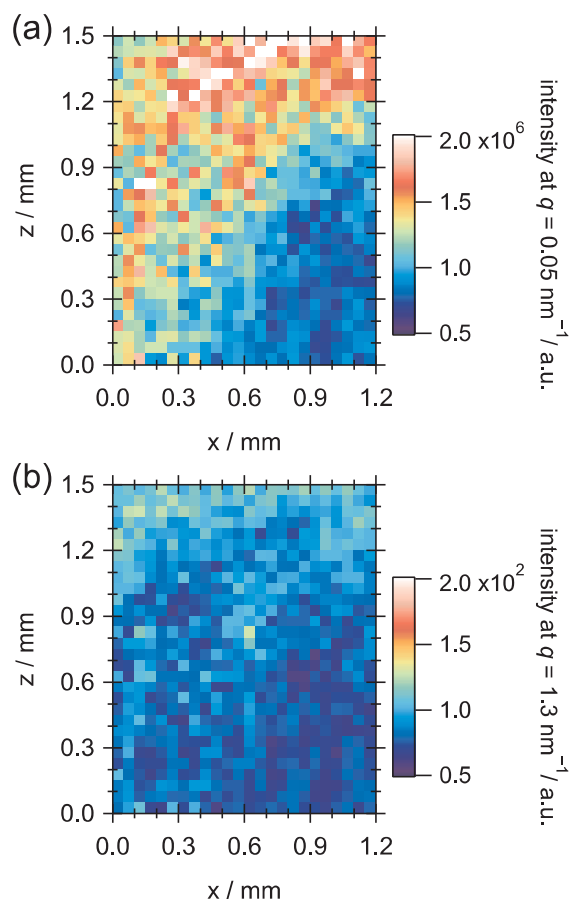


Figure 4 SAXS intensity maps at (a) $q = 0.05$ and (b) 1.3 nm^{-1} .

Quantification for the Mixing of Polymers on Microspheres in Waterborne Latex Films

Univ. Tokyo,¹ Shinshu Univ.,² Tokyo Tech.,³ JST CREST⁴
Takuma Kureha,¹ Seina Hiroshige,² Daisuke Suzuki,^{2,4} Jun Sawada,³ Daisuke Aoki,^{3,4}
Toshikazu Takata,^{3,4} and Mitsuhiro Shibayama¹

1. 論文の情報

掲載誌 : *Langmuir*, **36**(18), 4855–4862 (2020).

DOI : 10.1021/acs.langmuir.0c00612

SPRING-8 成果登録 No.39954

2. Abstract

Although tremendous efforts have been devoted to the structural analysis and understanding of the toughness of latex films, in which soft elastomer microspheres are interpenetrated, a method to quantitatively analyze the mixing of polymer chains at the microsphere surface, i.e., delocalization of hydrophilic charged group on the polymer chains by aging, has not yet been established. In this study, small-angle X-ray scattering was applied to characterize latex films by assuming a pseudo-two-phase system, which consists of an average-electron density microsphere core and a high-electron density interphase between the microsphere interfaces due to localized charged groups. The thus obtained parameter, i.e., the characteristic interfacial thickness (t_{inter}), quantitatively reflects the degree of mixing of polymer chains on the microsphere surface. We found that t_{inter} is strongly correlated to the fracture energy of the latex films. The proposed analysis method for the microscopic mixing of polymers on the microsphere surface in the film can thus be expected to shed light on design guidelines for industrial latex films and on the understanding of the mechanical properties of such films.

Structural deformation of elastic polythiophene with disiloxane moieties under stretching

Kobe University

Jian Shen, Masaki Kashimoto, Takuya Matsumoto, Atsunori Mori, Takashi Nishino

1. 論文の情報

掲載誌 : *Polym. J.*, **52**(11), 1273–1278 (2020).

DOI : <https://doi.org/10.1038/s41428-020-0385-y>

SPRING-8 成果登録 No.39954

2. Abstract

For the development of wearable and stretchable devices, insights into the mechanical properties and structural deformation of functional conjugated polymers are required. In particular, polythiophene has received much attention as a typical hole transfer material in electronic devices. However, the widely accepted polythiophenes are brittle because of the rigid chemical structure of thiophene rings. We have reported on the synthesis and flexible properties of polythiophene with disiloxane groups in side chains, and it was revealed that the polythiophene exhibited greater than 200% elongation at break at room temperature. In this study, we investigated the deformation process of polythiophene through in situ measurements under stretching using X-ray diffraction of synchrotron radiation and polarized infrared spectroscopy. In the X-ray diffraction measurements, orientation of the crystallites occurred after yielding, while the relative intensities of the polarized infrared absorption bands gradually increased during stretching. As seen from these results, during the initial deformation, the polythiophene chains in the amorphous region were aligned, and then, the whole bulk of the polythiophene, including crystallites and amorphous regions, were oriented after yielding. We succeeded in tracing the structural deformation of polythiophene during stretching.

X線光子相関分光法による エポキシ樹脂の間歇的ダイナミクスの観測

理化学研究所¹・デッソー² 星野大樹¹・岡本泰志²・山本渥史²・武藤正誉²

1. 緒言

エポキシ樹脂は、接着剤、半導体配線保護剤、自動車部品など、現代産業において不可欠な材料である。熱硬化性エポキシ樹脂では、主剤と硬化剤を混合し加熱することで架橋反応が進行し硬化する。加熱温度や硬化時間によって架橋構造が異なり、硬化物の物性が大きく変化することが知られているが、分子スケールの運動性が硬化過程でどのように変化するかはほとんど未知であった。本研究では、硬化過程のダイナミクスを明らかにすることを目的として、X線光子相関分光法(XPCS)による評価を行った¹⁾。

2. 実験

XPCS 測定は、BL03XU 第2ハッチで行い、入射エネルギー8 keVのX線を試料上流で直径20 μmに切り出した部分コヒーレントなX線を試料に照射し、約8 m下流に設置した2次元光子計数型検出器 EIGER 1M (Dectris 社)を用いて散乱像の時分割測定を行った。

試料であるエポキシ原料は、主剤のビスフェノール A ジグリシジルエーテル (BADGE)と触媒の1-シアノエチル-2-ウンデシルイミダゾール(C11ZCN)を100 / 3 [g / g]の割合で混合して用いた。また、プローブ粒子として、直径120 nmのシリカ粒子を希薄 (~1 vol%) に分散させた。

XPCS 測定では、100℃または150℃の熱浴に試料を投入し、その直後から4 ms×150000 フレームの測定を、照射位置を変えながら繰り返すことで、約2時間、ダイナミクス測定を実施した。

3. 結果と考察

XPCS では、コヒーレント X 線散乱により得られた散乱強度 $I(q, t)$ (q : 散乱ベクトル、 t : 時間) の時間自己相関関数 $g_2(q, t) = \langle I(q, t)I(q, 0) \rangle / \langle I(q, t) \rangle^2$ を計算し議論する。得られる g_2 の形状や緩和時間から、プローブ粒子の運動性やエポキシ樹脂の硬化の進行過程を議論することが可能である²⁾。

さらに詳細にダイナミクスの時間変化を議論する際には、two-time correlation function $C_I(q, t_1, t_2) = \langle I_p(q, t_1)I_p(q, t_2) \rangle_\Psi / (\langle I_p(q, t_1) \rangle_\Psi \langle I_p(q, t_2) \rangle_\Psi)$ (I_p は検出器各ピクセルでの強度、 $\langle \cdot \rangle_\Psi$ は、同じ散乱波数 q に対応するピクセルでの平均) が有効である。 C_I では時間自己相関関数の時間依存性を視覚的にグラフ化することが可能で、動的な不均一性を詳細に議論することができる。

Figure 1 a-e に、100℃硬化過程で得られた代表的な C_I を示す。初期の時間領域(I)では、Figure 1a に示すように、左下から右上に向かって対角線上の帯が太くなっている。これは、緩和時間の増加を示しており、観測されているダイナミクスが遅くなっていることを示している。これは、Figure 1f に模式的に示す分子のオリゴマー、高分子化の進行によるものと考えられる。続く時間領域(II)では、Figure 1b に示すように間歇的な揺らぎが観測された。この時間領域はいわゆるゲル化が進行していると考えられ、Figure 1g のような網目構造の形成が進むことで、分子運動の遅い領域と、網目構造が未形成で分子運動が速い領域が共存することで生じた分子運動の不均一性を反映している。このような間歇的な揺らぎは、100℃硬化過程では 10 分程度しか観測されず、その後の時間領域(III)では、Figure 1c-e のような比較的緩やかな揺らぎが観測された。この時間領域では、Figure 1h のような網目構造の高密度化が進行する過程であったと考えられる。

Figure 2 a-e に、150℃硬化過程で得られた代表的な C_I を示す。この温度では、加

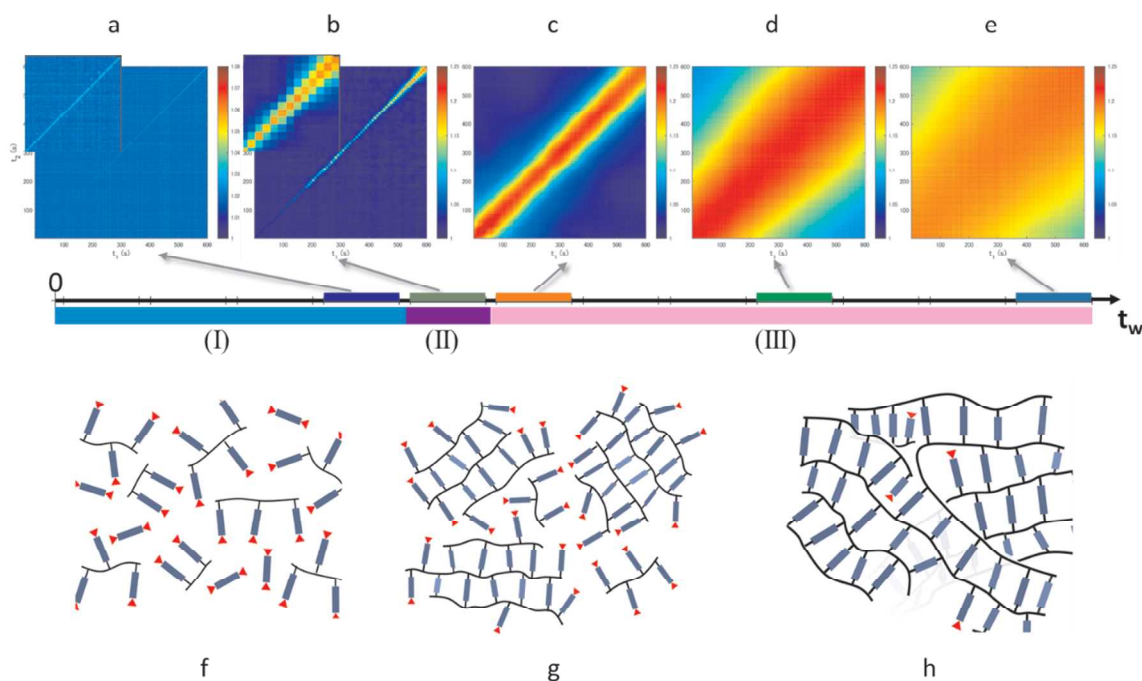


Figure 1. Two-time correlation function C_I at $q = 0.0325 \text{ nm}^{-1}$ in the 100 °C curing process at $t_w = 1448\text{--}2048 \text{ s}$ (a), $2136\text{--}2736 \text{ s}$ (b), $2825\text{--}3425 \text{ s}$ (c), $4895\text{--}5495 \text{ s}$ (d), and $7648\text{--}8248 \text{ s}$ (e). The insets in a and b show the magnified plot at the last 100 s. The schematic illustration of the structure of the epoxy resin in regions (I), (II), and (III) is shown in f, g, and h, respectively. The rod part represents the main chains of DGEBA, and the red triangle represents the unreacted end group. (Reprinted from T. Hoshino et al.: Sci. Rep.11. 9767 (2021). Copyright © 2021, T. Hoshino, Y. Okamoto, A. Yamamoto, and H. Masunaga)

熱初期から Figure 2a に示すような間歇的な揺らぎ観測され、約 1.5 時間にわたって間歇的な揺らぎが観測された。これは、150℃では、BADGE 分子両端での化学結合反応が 100℃よりも起こりやすいことで、Figure 2f のようにオリゴマー化、高分子化、網目構造の形成が同時に進行し、分子運動の不均一性が大きくなった

ためと考えられる。その後、さらに硬化反応が進むと、間歇的な揺らぎは観測されなくなった。しかし、フーリエ変換型赤外線分光測定による反応率の見積もりから、150℃ 硬化過程では、最終的な反応率が 40 %程度と、100℃硬化の 80 %に比べて小さいことが明らかとなっている。このことから、Figure 2g に示すように多くの未反応基を残していると考えられる。

このように、硬化温度によって、硬化過程で観測される動的な揺らぎが大きく異なることが明らかとなった。また、 $^1\text{H-NMR}$ 測定から 100℃硬化で得られる硬化物の方が、150℃硬化で得られる硬化物よりも高い架橋密度を持つことが明らかとなっており、動的粘弾性測定から 100℃硬化物の方が 150℃硬化物よりも高いガラス転移温度を持つことが明らかとなっている。今後、材料のマクロな物性を制御する上で、形成・作成過程での動的な不均一性に着目することは、ますます重要になると考えられる。

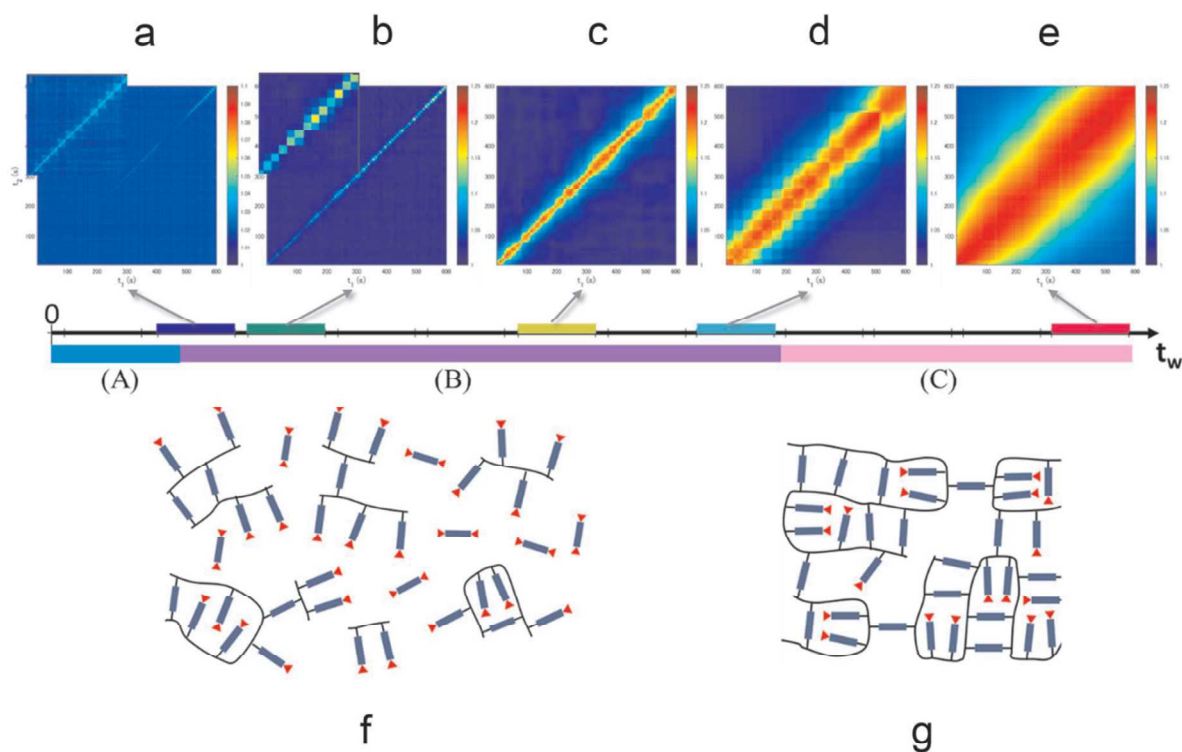


Figure 2. Two-time correlation function C_I at $q = 0.0325 \text{ nm}^{-1}$ in the 150 °C curing process at $t_w = 825\text{--}1425 \text{ s}$ (a), $1524\text{--}2124 \text{ s}$ (b), $3620\text{--}4220 \text{ s}$ (c), $5007\text{--}5607 \text{ s}$ (d), and $7762\text{--}8362 \text{ s}$ (e). The schematic illustration of the structure of the epoxy resin in regions (A) and (B) is shown in f, and the illustration in region (C) is shown in g. (Reprinted from T. Hoshino et al.: Sci. Rep.11. 9767 (2021). Copyright © 2021, T. Hoshino, Y. Okamoto, A. Yamamoto, and H. Masunaga)

【参考文献】

- 1) T. Hoshino, Y. Okamoto, A. Yamamoto, and H. Masunaga, *Sci. Rep.* 11, 9767 (2021).
- 2) 星野大樹,岡本泰志,山本渥史,武藤正誉,フロンティアソフトマター開発専用ホームページ産学連合体 2019年度成果報告書集, 35(2020)

超高速示差走査装置を用いて結晶化させた ポリプロピレンの構造解析

東洋紡(株) 堀之内一仁・船城健一・山田浩司

1. 緒言

食品包装やディスプレイ用途などに使用される高分子フィルムは原料樹脂を押出機で混練後にダイスから吐出させ、金属製ドラムに密着させ冷却固化した後に二軸延伸して製造されることが多い。結晶性樹脂の場合は冷却過程で結晶化が生じるが、この工程の制御がその後の成形加工性、ひいては製品の物性に大きく影響する。これまで冷却過程を調べるために、市販のリンカム冷却加熱ステージ（ジャパンハイテック社製）や示差走査熱量装置（リガク製 DSC 8230 改造品:BL03XU 保有）などをビームラインに設置して時分割測定を行ってきた。しかし実際の製造工程での冷却速度と比較すると遅く、モデル実験の域を出ていなかった。近年非常に速い昇降温速度でも高精度の測定が可能な超高速示差走査熱装置（Flash DSC:メトラートレド(株)製）が利用できるようになった。金属パンの中に数 mg の試料を詰めて数 $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ の速度で昇降温を行う通常の DSC とは異なり、チップセンサー上に $100\ \mu\text{m}$ 四方、厚さ $1\ \mu\text{m}\sim 10\ \mu\text{m}$ 程度の試料を置きセンサー内の微小領域で昇降温させるため、通常の DSC では実現できない数 $1000^{\circ}\text{C}/\text{sec}$ の冷却が可能となる。しかし試料量がごく微量であるため、高輝度な放射光を用いても測定には困難が予想される。

チップセンサー上で冷却速度の異なる条件で冷却した微量の試料を用いて小角、広角散乱を測定した結果について報告する。

2. 実験

今回予備検討として市販のアイソタクチックポリプロピレン PP-A(MFR 2 g/10 min)と PP-B(MFR7.5 g/10 min)を、ミクロトームを用いて薄片化し、メトラートレド製 DSC Flash DSC2+内で熔融させた後、種々の条件で冷却した試料をチップセンサーごと BL03XU 第二ハッチのビームライン上に設置して設置して小角広角同時測定を行った。検出器として広角測定には SOPHIAS 検出器、小角測定には Pilatus 1M を用い、測定は波長 $0.11\ \text{nm}$ で屈折レンズを用いて $2\ \mu\text{m}\Phi(\text{FWHM})$ 程度に集光した条件で、露光時間は 5 sec とした。

3. 結果と考察

得られた散乱像の一例として、PP-A の $50^{\circ}\text{C}/\text{sec}$ で冷却したサンプルの散乱像を Figure 1 に示した。小角、広角共に解析に耐えうる散乱像が得られることがわかった。

また降温速度を 500°C/sec、80°C/sec、50°C/sec、1°C/sec と変えた試料について広角像より円環平均したプロファイルを Figure 2 に示した。PP-A では、冷却速度が 1°C/sec では α 晶のみが生成しているのに対して 500°C/sec、80°C/sec ではメゾ晶が生成しており、50°C/sec ではメゾ晶と微量の α 晶が生成していることが分かった (Figure 2(a))。PP-B では冷却速度が 1°C/sec、50°C/sec、80°C/sec において α 晶の生成が見られ、メゾ晶の生成は少ないことが分かった (Figure 2(b))。これらの結果より、 $10^0 \sim 10^2$ °C/sec 程度の冷却速度において PP-B は PP-A よりも α 晶への結晶化が進行しやすいことが示された。

500°C/sec で冷却したサンプルは PP-A、PP-B ともにメゾ晶の生成が見られているが、アイソタクチックポリプロピレンはガラス転移温度が室温以下であり、室温に測定までにメゾ晶の結晶化が進行した可能性がある。今後は Flash DSC2+ の温調部分を分離してビームラインに設置しその場観察に挑戦したい。

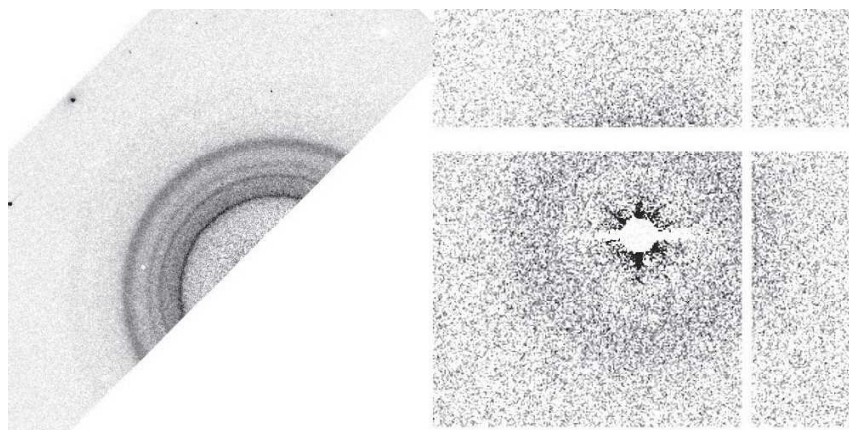


Figure 1. WAXD and SAXS patterns of PP-A: cooling rate 50K sec⁻¹.

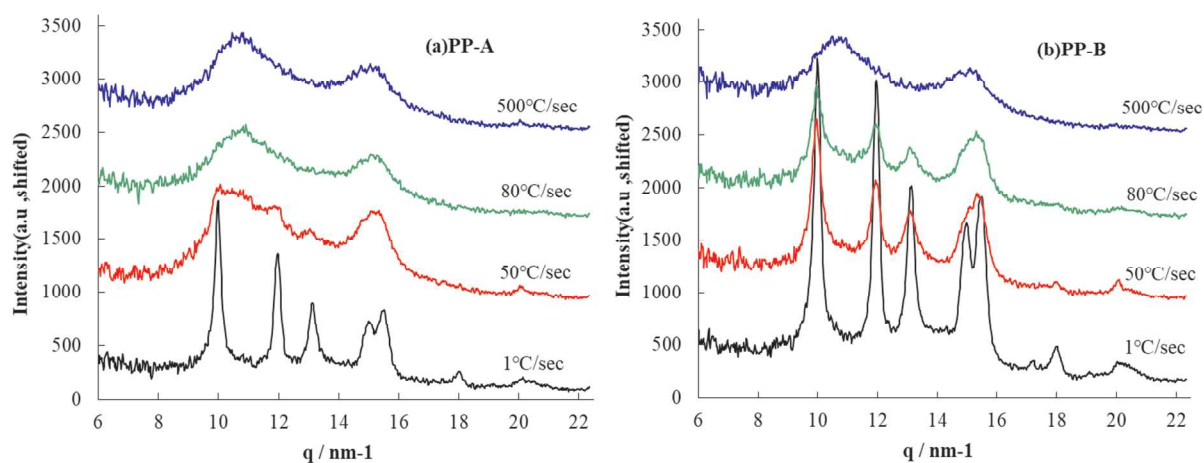


Figure 2. WAXD intensity profiles of *isotactic*-PP at different cooling rates: (a)PP-A and (b)PP-B.

セルロース系天然繊維の構造解析

共立女子大学¹・東洋紡² 村瀬浩貴¹・船城健一²

1. 諸言

セルロースは地球上で最も多く産生される天然高分子であり、植物細胞から様々な方法で取り出されたセルロースナノファイバーは新材料として注目されている¹⁾。持続可能な開発目標 SDGs の観点からも、その材料としての重要性はますます高まっている。そして、綿は衣料用繊維中で第2位の生産量²⁾を示すことからわかるように、綿や麻などのセルロース系天然繊維は被服材料として依然として重要な材料である。そこで本研究では、綿や麻などのセルロース系天然繊維に注目し、その高次構造を放射光 X 線で詳細に解析することを目的とする。特に、水によって膨潤した綿や麻の構造を解明することにより、結晶のみならず、非晶層の構造を明らかにすることを試みる。非晶層は水や染料が浸透する領域であるため、被服材料としての性質を理解する上でその構造を明らかにすることは重要であるが、詳細は解明されていない。まずは、水膨潤状態と乾燥状態の繊維の小角 X 線散乱(SAXS)から非晶領域の寸法変化を調べることから始める。また、大型放射光の強力な X 線は1本の繊維の構造解析を可能とする一方、強力であるがゆえにセルロース結晶の放射線損傷が観察された。放射光によるセルロース結晶の損傷の程度を調査し、適切な照射条件の設定を検討することも今回の実験で行った。

2. 実験

セルロース系天然繊維として綿(アップランド綿、学名 *Gossypium hirsutum*)およびラミー(Ramie、苧麻、学名 *Boehmeria nivea* var. *candicans*)をサンプルに用いた。ラミーは東洋紡株式会社から提供されたラミースライバーを用いた。ラミーは入手した状態では乾燥していたので、膨潤状態を得るために純水に浸漬した。ラミーの他に、綿の開絮(かいじょ、果実が割れて綿繊維が露出すること)前に収穫した蒴果(さくか)から取り出した未乾燥綿繊維もサンプルに用いた。綿は横浜市で栽培し、開花後50日経過した蒴果を2020年10月28日に収穫したものである。この未乾燥綿繊維は、繊維中のセルロースが生合成されてから一度も乾燥履歴を経っていないことに注目している。いずれのサンプルも繊維1本を放射光実験に用いた。水で膨潤したラミー単繊維および綿単繊維を自作のサンプルホルダーに設置した。このサンプルホルダーは7 μm 厚のカプトンフィルムを窓材に用いて単繊維の周辺に水が保持されるように設計されている。また、乾燥状態の各繊維の散乱実験も行った。放射光実験は、ビームライン BL03XU 第2ハッチにて実施した。入射 X 線のエネルギーは 12.4 keV (波長 0.1 nm) で、カメラ長は 1800 mm とし、検出器は PLATUS3 S 1M を用いて小角散乱(SAXS)を記録した。また、同時に SOPHIAS を検出器に用いて広角 X 線回折(WAXD)も記録した。照射ビームの寸法は、水平 90 μm 、垂直 60 μm であった。

3. 結果と考察

3.1 セルロース結晶の放射線損傷の見積り

Figure 1 は、乾燥したラミー繊維に放射光 X 線を入射した後の、セルロース結晶の(200)回折のピーク強度を照射時間に対してプロットしたものである。ピーク

強度は、照射開始時の値で規格化してある。○印はアッテネータを用いていない時の回折強度の変化であり、照射開始から 30 秒程度では回折強度に変化は無いが、照射 50 秒から回折強度が低下し始め、100 秒以上では初期強度から半減してしまう。○印はアッテネータとして Au100 μm を用いた時の結果である。300 秒経過後でも初期強度の約 90% を維持できている。そこで、以降の散乱実験はアッテネータ Au100 μm 、積算照射時間を 300 秒以下の条件にて撮影することにした。

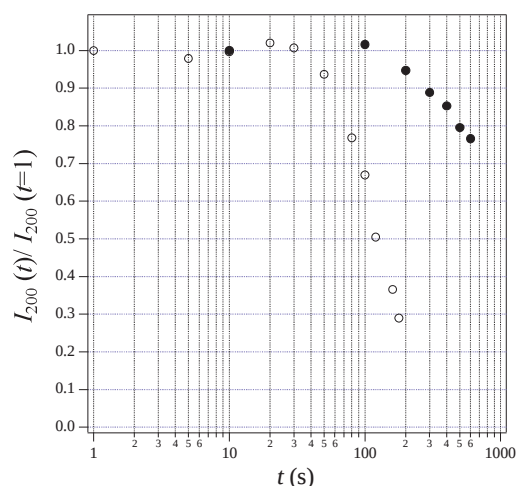


Figure 1. Decay curve of (200) diffraction of cellulose crystal as a function of irradiation curve.

3.2 ラミー繊維の乾燥・湿潤状態の SAXS

Figure 2 は乾燥状態(Dry Ramie)と水中 (Wet Ramie) でのラミー単繊維の SAXS パターンと、繊維軸に垂直な方向の散乱強度の散乱ベクトル q 依存性である。乾燥状態では小角側に強いストリーク散乱が存在する。散乱強度と q の両対数プロットでは直線状に減衰し、そのべきは-3.65 乗であった。このストリーク散乱は繊維表面からの全反射の可能性もあるが、その由来に関しては今後マイクロビーム USAXS で確認してゆく。水で膨潤すると、乾燥状態に比較して、より強いストリーク状の散乱になる。セルロース系繊維は、セルロースミクロフィブリルと呼ばれる直径数 nm の繊維状結晶で構成される。ラミー繊維の場合は、このセルロースミクロフィブリルが繊維軸にほぼ平行に配向している。水膨潤状態の綿繊維の散乱に関する先行研究³⁾を参考にして、Figure 2 中に挿入した図のような 2 重円筒からの散乱関数を用いて実際の散乱を再現することを試みた。Figure 2 中の○印が実測の散乱強度で、それに添う直線が計算結果である。完全ではないがある程度再現できている。2 重円筒の内円筒はセルロース結晶、内円筒の周囲の鞘の部分は非晶セルロースやその他の多糖類によって構成される含水非晶層を想定したモデルである。最小角側にはべき乗で減衰する散乱を付加してある。計算で得られた内円筒半径、外円筒半径は、それぞれ 1.2 nm、2.8 nm であった。このモデルの妥当性は、より広い q 範囲での測定を実施することによって今後検証してゆく。

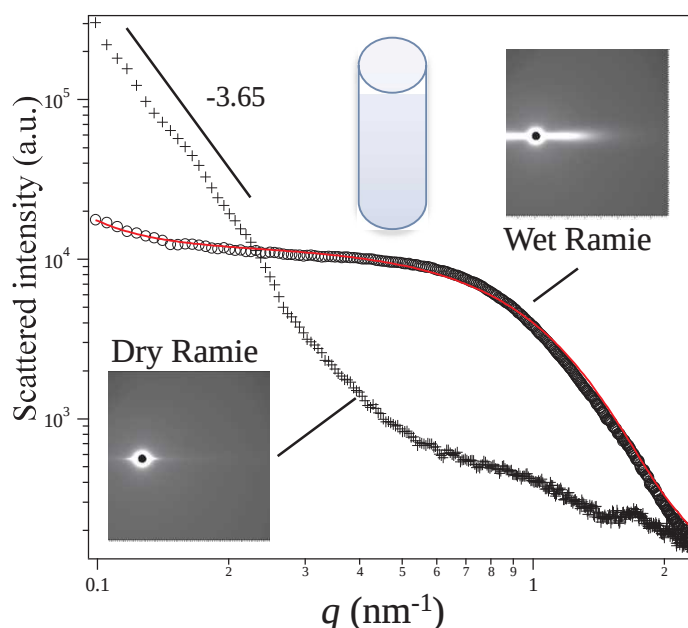


Figure 2. SAXS results of dry and wet ramie fibers.

3.3 綿繊維の乾燥・湿潤状態の SAXS

Figure 3 は乾燥状態と水中での綿単繊維の結果である。乾燥状態ではラミーと同様に小角側に強いストリーク散乱が存在し、そのべきは -4.0 乗であった。そして水膨潤状態ではさらに強いストリーク散乱が観測された。**Wet Cotton(never dried)**は、蒴果から取り出してから一度も乾燥履歴を受けていない綿繊維の散乱である。一方、**Wet Cotton** と表示されているものは、蒴果から取り出した綿繊維を一度乾燥させたのち再び水中に浸漬した綿繊維からの散乱である。綿繊維の細胞壁構造は、乾燥履歴を受けることで不可逆的に変化していることが示された。ラミー繊維と同様に、水膨潤状態の綿繊維の散乱を 2 重円筒モデルで fitting した結果が Figure 2 中の直線である。

いずれも計算で得られた内円筒半径、外円筒半径は、それぞれ 1.1 nm 、 3.5 nm となりほとんど変化していなかった。したがって、乾燥による不可逆な構造変化は、 $q = 0.2 \text{ nm}^{-1}$ 以下の小角側の散乱を与えている構造に関するものと推定される。つまり、セルロースマイクロフィブリルおよびその周囲の非晶成分の変化ではなく、より大きな構造が変化していると考えられた。これらの構造の詳細は、今後のマイクロビーム **USAXS** などの実験で明らかにしてゆく。また、水膨潤状態から乾燥してゆく過程の構造変化を追跡する実験を行うことにより、非晶層の構造を今後明らかにしてゆく。

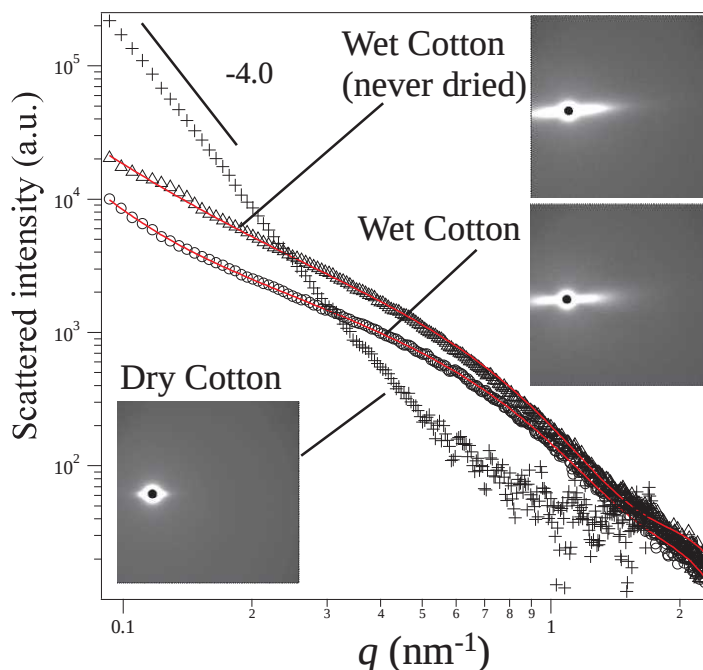


Figure 3. SAXS results of dry and wet cotton fibers.

【参考文献】

- 1) セルロースナノファイバー材料の開発と実装, 矢野浩之, 繊維学会誌, 76, 440-448 (2020).
- 2) 内外の化学繊維生産動向 (2017年度版), 日本化学繊維協会, <https://www.jcfa.gr.jp/mg/wp-content/uploads/2018/06/ed0d7cac100ad6f59f4297632c0a77c8.pdf> (2021.8.28閲覧).
- 3) Structure of cellulose microfibrils in mature cotton fibers, Marta Martinez-Sanz, et al., *Carbohydrate Polymers*, 175, 450-463 (2017).

ポリエステル繊維における熱収縮応力発現メカニズムの解明

東レ(株)¹・(株)東レリサーチセンター²

松浦知彦¹・森岡英樹¹・増田正人¹・中田克²

1. 緒言

繊維素材設計において繊維が熱収縮した際に発現する熱収縮応力は、原糸からテキスタイルまでの広範な素材設計に関わる重要なファクターの一つである。一方、その発現メカニズムは未だ経験則に基づいたものであり、定量的な解明がなされたとは言い難い。

そこで、本研究では、繊維の熱収縮応力発現メカニズムを解明するため、ポリエステル繊維の熱処理過程における熱収縮応力と繊維構造（結晶構造）の同時 *in-situ* 測定を実施した。

2. 実験

固有粘度 0.66 dl/g のポリエチレンテレフタレート（以下 PET）を紡糸速度 1000 m/min で巻き取って得られた *as-spun* 繊維を、延伸温度／熱セット温度／延伸倍率＝90℃／130℃／3.7 倍で延伸して、複屈折率 0.17、160℃収縮率 13.9 %の延伸糸を作製した。作製した延伸糸を、LINKAM 社製の顕微鏡用延伸ステージを用いて初期荷重 0.05 cN/dtex、温度域 40～200℃、昇温速度 5℃/min で昇温し、昇温中の繊維に大型放射光施設 SPring-8 の高輝度 X 線（波長 0.1 nm）を照射することで、昇温過程の熱収縮応力と WAXS を同時に測定した。なお、X 線の検出器には SOPHIAS（カメラ長 97 mm）を用いた。

3. 結果と考察

昇温過程の熱収縮応力と WAXS の同時測定結果を Figure 1 に示す。収縮応力の変化に応じて、WAXS 像の結晶回折強度が変化する挙動が観察され、熱処理過程における熱収縮応力と繊維構造（結晶構造）の同時 *in-situ* 測定に成功した。

熱収縮応力と繊維構造（結晶構造）の関係の詳細解析を進めるべく、収縮応力の変化が顕著であった 80～180℃の範囲において、WAXS 像の赤道方向のプロファイルから求めた結晶化度と(100)面の結晶子サイズを評価した。評価結果をそれぞれ Figure 2, 3 に示す。

初期過程（80～110℃）では、熱収縮応力が増加傾向である一方で、結晶子サイズと結晶化度は一定であり、結晶化がほぼ進行しないことがわかる。これは、PET のガラス転移温度である 75℃以上であることを踏まえると、配向緩和による収縮で熱収縮応力が増大したと考えられる。

中期過程（110～150℃）になると、熱収縮応力がピークに到達するのに伴って、

結晶子サイズと結晶化度が増加しており、結晶成長と結晶生成が進行している挙動が観察された。これは、結晶化が進行するにつれて、結晶による分子鎖の拘束が強まり、配向緩和量が減少したことで、熱収縮応力の増加も抑制されたと考えられる。

後期課程（150℃以上）では熱収縮応力が減少するに従い、結晶子サイズが増加する一方、結晶化度は微増となっており、結晶生成よりも融解再結晶化による結晶成長が優位となる挙動が観察された。これは、結晶成長により分子鎖の拘束がより強まるのみならず、高温で分子鎖の運動性が高まることで分子鎖間の絡み合いが解消され、収縮時の応力が伝播されにくくなったことで、熱収縮応力が減少したと考えられる。

以上の結果より、結晶成長による分子鎖の拘束と共に、熱収縮応力増加が抑制されることが分かり、熱収縮応力発現には配向緩和量と結晶成長（再結晶化）が影響することが示唆された。今後は **SAXS** による結晶高次構造やラマン分光による繊維配向についても評価し、より詳細なメカニズム解明を進める。

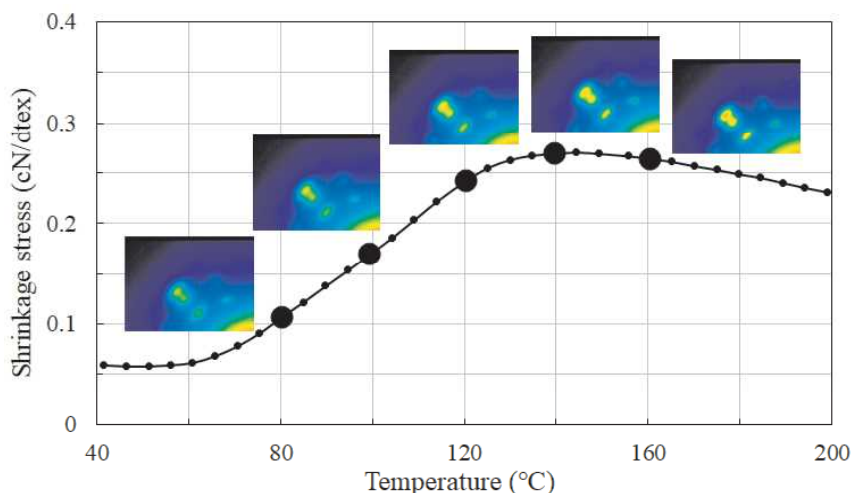


Figure 1. Shrinkage stress and WAXS images against temperature.

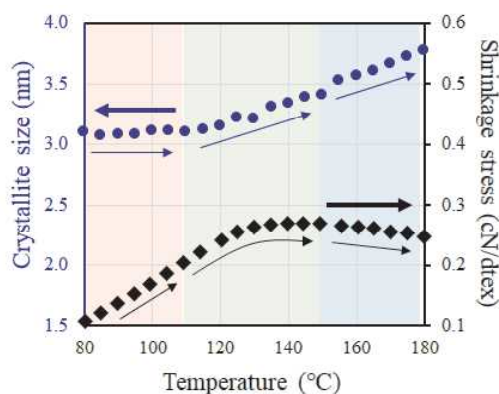


Figure 2. Crystallite size of (100) plane and shrinkage stress against temperature.

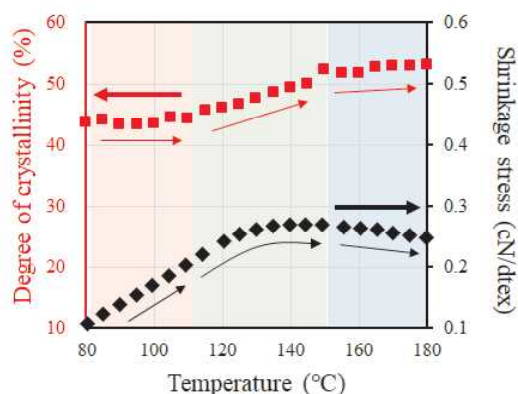


Figure 3. Degree of crystallinity and shrinkage stress against temperature.

非溶媒誘起相分離過程における分子量の影響

東レ(株)¹・(株)東レリサーチセンター²

柴村弘希¹・志村俊¹・花川正行¹・中田克²

1. 緒言

水不足問題を背景に高品質な水の供給が可能な分離膜による水処理が普及し、とりわけ加工性に優れた高分子分離膜は一般に広く使用されている。高分子分離膜の製造方法の一つである非溶媒誘起相分離（NIPS）は、高分子と良溶媒からなる均一溶液を水などの非溶媒に接触させ、良溶媒と非溶媒の溶媒交換で起こる相分離を利用したものである。NIPSにおける高分子溶液組成・非溶媒組成、プロセス条件等の操作因子と得られる分離膜の構造の関係は、多数報告されている¹⁾。しかし、相分離構造が非平衡状態で成長するため、その相分離過程をその場観察することは非常に困難である。本研究では高分子分離膜の構造制御に向けた知見獲得のために、NIPS過程の*in-situ* 測定を放射光 X 線散乱測定により検討し、膜孔径に特に影響を与えることが知られているポリマーの分子量が相分離過程に与える影響を調べた²⁾。

2. 実験

X 線散乱による非溶媒誘起相分離の観察においては、水を非溶媒とした場合、非溶媒自身の吸収が強いため、観察対象である高分子の散乱の変化を捉えることが難しかった。そこで、高強度放射光 X 線(SPring-8、BL03XU、第 2 ハッチ)を活用すると同時に、光路上の非溶媒の影響を抑制すべく、測定箇所での光路方向の厚みを 2 mm にした *in-situ* 測定系を作製した(Figure 1)。

ポリフッ化ビニリデン（PVDF）溶液（溶媒:NMP）を Si ウエハ上に塗布して液膜を作製し、この測定系内に設置した。液膜に X 線を照射しながら測定系内に非溶媒（水）を送液し、非溶媒接触後の SAXS プロファイルの経時変化を観察した。用いた PVDF の分子量は、それぞれ 68 万、60 万、38 万 g/mol である。

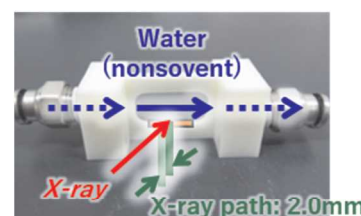


Figure 1. Experimental set of *in-situ* X-ray scattering.

3. 結果と考察

Figure 2 は、分子量 38 万の PVDF 溶液の相分離過程における SAXS のプロファイル変化である。数 nm–数十 nm の構造に対応する SAXS 領域では、相分離前に観測された $0.3\text{--}0.7\text{ nm}^{-1}$ 付近のショルダーピークが水接触後に、小角側へ経時的にシフトした。このショルダーピークは溶液中における高分子凝集体の存在を示

し、SAXS プロファイルの変化は相分離過程で溶液中の凝集体の成長に対応していると考えている。経過時間ごとに得られた SAXS プロファイルから慣性半径 (R_g) を評価し、経過時間に対してプロットしたところ、1 分程度以内に凝集体の急激な成長が起こり、その後は緩やかな速度で成長することが示唆された (Figure 3)。この急激な初期変化は、溶液中の PVDF の分子量が大きいほど緩慢になる様子が観察された。異なる分子量の PVDF 溶液から膜を作製したところ、分子量が大きい PVDF 溶液ほど、その表面孔径は小さくなる結果が得られた (Figure 4)。分子量の増大にともない、高分子鎖の絡み合い点が増加するため、構造成長時の PVDF 鎖の運動性が低下し、孔の粗大化が抑制されたと考える。

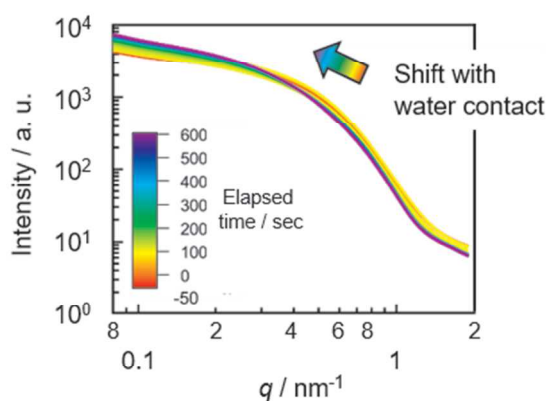


Figure 2. Variations of SAXS profiles after water contact. Elapsed time of 0 sec represents the time of contact with water.

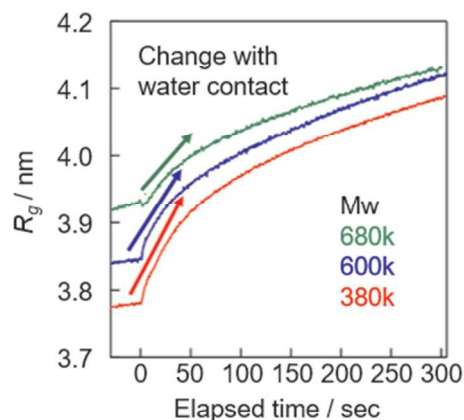


Figure 3. Molecular weight dependence of radius of gyration change estimated from SAXS profiles.

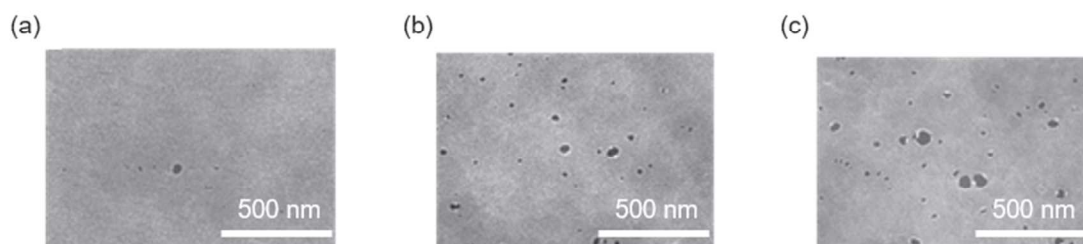


Figure 4. SEM images of membrane surfaces prepared from PVDF with different molecular weight of 680k (a), 600k (b), and 380k (c), respectively.

【参考文献】

- 1) E. M. V. Hoek et al., *Ind. Eng. Chem. Res.*, 50, 3798 (2011).
- 2) M. Hanakawa et al., (2020, December). *Super water permeable PVDF UF membrane for fine separation*, International Congress on Membranes & Membrane Processes.

炭素繊維における結晶子の配向角による歪み状態の解析

東レ(株)¹・(株)東レリサーチセンター²

石川透¹・奥田治己¹・田中文彦¹・中田克²・岡田一幸²

1. 緒言

炭素繊維は比強度・比弾性率に優れることから、航空宇宙用途をはじめとした様々な分野に応用されている。炭素繊維は結晶性の異なるグラファイトからなる複雑な内部構造をもつとされており、この内部構造の明確化が力学特性のさらなる向上に重要である。炭素繊維の内部構造は古くからモデル化が検討されており、特に結晶性の高いグラファイト部分である結晶子の配向の影響が議論されてきたものの、結晶子の配向と歪み・応力状態の関係は理解されていなかった。そこで、本検討では内部構造を明確化し、力学特性の向上につなげるため結晶子の配向と歪み・応力状態の関係について考察した。

2. 実験

測定は BL03XU の第 2 ハッチで実施した。試料として、東レ(株)製炭素繊維トレカ®T800G に主剤としてセロキサイド 2021P ((株)ダイセル) を 100 重量部、硬化剤として三フッ化ホウ素ジエチルエーテル錯体 ((株)ステラケミファ) を 3 重量部混合したエポキシ樹脂組成物を含浸し、125℃で硬化して作製した樹脂含浸ストランドを用いた。樹脂含浸ストランドを自作の引張試験機を用いて 3.0 GPa または 6.0 GPa の応力を印加し、X 線波長 0.08 nm での広角 X 線回折(WAXD)を測定した。回折パターンにおける子午線方向からの角度を方位角と定義し、方位角ごとの回折パターンの解析について、バルクの外部応力 σ を印加した時のグラファイトの c 軸（積層方向）の歪みは(002)面の歪み $\varepsilon_{(002)}$ として面間隔 $d_{(002)}$ の応力依存性から計算した。面間隔は Bragg の式から算出した。添え字の f, i はそれぞれ応力印加後および印加前の状態を示す。

$$\varepsilon_{(002)} = \frac{d_{(002),f} - d_{(002),i}}{d_{(002),i}} \quad \varepsilon_{(100)} = \frac{d_{(100),f} - d_{(100),i}}{d_{(100),i}} \quad (1)$$

また、配向角は実空間において繊維軸方向から結晶子の[002]または[100]がなす角として定義する。まず[002]について、[002]が basal plane 内に存在しないことと、繊維断面方向には結晶子の配向分布はなく等方的であると考えられることから、次の関係が成り立つ。

$$\alpha_{(002)} = \varphi_{(002)} \quad (2)$$

α は配向角、 φ は方位角であり、添え字は面方向を示す。一方、 $[100]$ は **basal plane** 内に存在することから、**Bragg** の式で決定される回折角 $\theta_{(100)}$ と配向角、方位角について、 x 軸まわりに $\theta_{(100)}$ 回転する回転行列 $R_x(\theta_{(100)})$, y 軸まわりに $\varphi_{(100)}$ 回転する回転行列 $R_y(\varphi_{(100)})$ を用いれば次の関係が成り立つ。ここで、実空間の座標系は入射 **X** 線方向を y 軸、繊維軸方向（回折パターンの子午線方向）を z 軸とし、それらの直交方向を x 軸とした。 $\mathbf{r}_{(100)}$ は $[100]$ 、 $\mathbf{r}_z$ は繊維軸方向に対応する単位ベクトルである。

$$\mathbf{r}_{(100)} = R_y(\varphi_{(100)})R_x(\theta_{(100)})\mathbf{r}_z \quad (3)$$

$$\alpha_{(100)} = \cos^{-1}(\cos \theta_{(100)} \cos \varphi_{(100)}) \quad (4)$$

ただし、

$$\theta_{(100)} = \sin^{-1} \frac{\lambda}{2d} \quad (5)$$

$$R_x(\theta_{(100)}) = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & \cos \theta_{(100)} & -\sin \theta_{(100)} \\ 0 & \sin \theta_{(100)} & \cos \theta_{(100)} \end{pmatrix} \quad (6)$$

$$R_y(\varphi_{(100)}) = \begin{pmatrix} \cos \varphi_{(100)} & 0 & \sin \varphi_{(100)} \\ 0 & 1 & 0 \\ -\sin \varphi_{(100)} & 0 & \cos \varphi_{(100)} \end{pmatrix} \quad (7)$$

λ は **X** 線波長、 d は対応する面間隔であり、 (100) 回折について本実験系では $\theta_{(100)}=10.9^\circ$ となった。結晶子の応力について、結晶子の応力テンソルを $\boldsymbol{\sigma}$ 、弾性係数テンソルを $\mathbf{E}$ 、歪みテンソルを $\boldsymbol{\varepsilon}$ とすると、構成式とその行列表示は次の通りである。なお、本報告では結晶性による結晶子の弾性係数への影響は考慮せず、弾性係数については **Table 1** に示した既報のグラファイトの値を仮定し¹⁾、座標系は **Figure 1** のように設定した。

$$\boldsymbol{\sigma} = \mathbf{E}\boldsymbol{\varepsilon} \quad (8)$$

$$\begin{pmatrix} \sigma_{11} \\ \sigma_{22} \\ \sigma_{33} \\ \tau_{44} \\ \tau_{55} \\ \tau_{66} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} c_{11}c_{12} & 0 & 0 & 0 & 0 \\ c_{12}c_{11} & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & c_{33} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & c_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & c_{44} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & c_{66} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \varepsilon_{11} \\ \varepsilon_{22} \\ \varepsilon_{33} \\ \gamma_{44} \\ \gamma_{55} \\ \gamma_{66} \end{pmatrix} \quad (9)$$

ここで、本検討で解析対象とする $\varepsilon_{(002)}$ と $\varepsilon_{(100)}$ は次の関係を満たす。

$$\varepsilon_{33} = \varepsilon_{(002)} \quad \varepsilon_{11} = \varepsilon_{(100)} \quad (10)$$

$$\sigma_{11} = c_{11}\varepsilon_{11} + c_{12}\varepsilon_{22} \quad (11)$$

$$\sigma_{22} = c_{12}\varepsilon_{11} + c_{11}\varepsilon_{22} \quad (12)$$

$$\sigma_{33} = c_{33}\varepsilon_{33} \quad (13)$$

すなわち、**basal plane** の垂直方向については $\varepsilon_{(002)}$ から応力 σ_{33} を算出可能であり、歪みと応力について以下議論した。**[100]** の応力 σ_{11} はその面内垂直方向の歪み ε_{22} も算出に必要であることから、本実験結果からの算出は困難であり、**[100]** については歪みによる議論を以下行った。

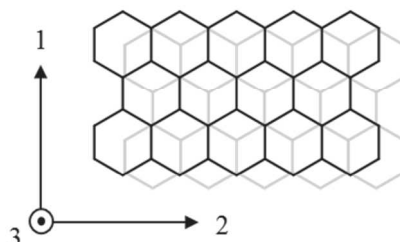


Figure 1. Coordinate system of graphite crystallite in carbon fibers. The 3-direction is perpendicular to a basal plane of graphite.

Table 1. Elastic constants c and Young's moduli E of graphite¹⁾

	C_{11}	C_{12}	C_{13}	C_{33}	C_{44}	C_{66}	E_{33}	E_{11}
GPa	1109	139	0	38.7	5.0	485	38.7	1092

3. 結果と考察

Figure 2 に T800G 炭素繊維の X 線回折パターンを示す。繊維の赤道方向にはグラファイトの(002)面に対応する回折が観察され、繊維軸方向には(100)面に対応する回折が観察された。(002)面のシグナルは赤道方向にのみ観察されており、一般的な PAN 系炭素繊維と同様、T800G 内部のグラファイト結晶子は **basal plane** が繊維軸方向に平行に配向していることを確認した。

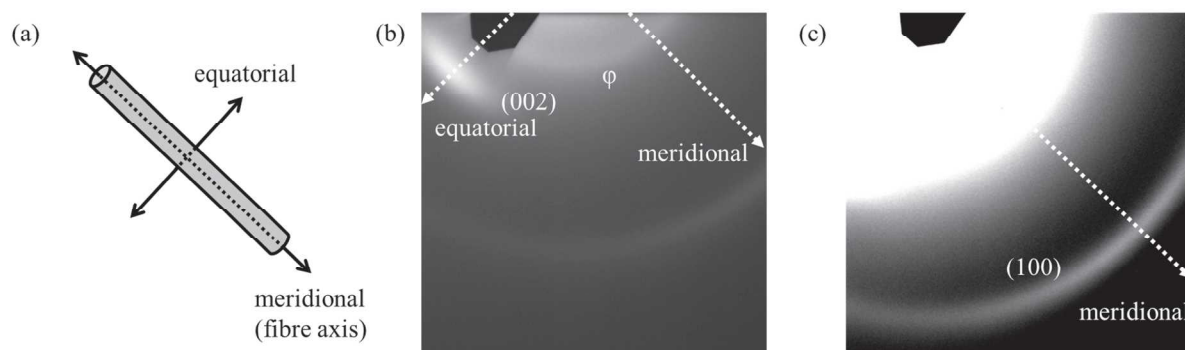


Figure 2. (a) Schematic illustration of the meridional direction and equatorial direction of a T800G carbon fiber in real space. (b) Graphite (002) and (c) (100) X-ray diffraction pattern of a T800G carbon fiber resin impregnated strand.

続いて、結晶子の配向角と歪みの関係を解析した。配向角 α に対する結晶子の歪みを **Figure 3** に示す。本報告では、炭素繊維の内部構造について、非晶質炭素のような結晶子以外の構造の影響は考慮せず、さらにグラファイトの弾性係数から計算される面内方向と垂直方向間のポアソン比が 0 であることから、[002]と[100]間の相互作用は無視できるとし、各軸方向について独立に解析を行った。配向角 α_{002} の依存性について、[002](**Figure 3(a)**)と[100](**Figure 3(b)**)の両方とも、結晶面の配向角が小さくなるほど歪みが大きくなる傾向が見られた。[002]の応力と配向角の関係については、 90° から 60° まで配向角が小さくなると応力負担は増加する傾向で、 30° の配向変化で約 4 倍大きくなることを確認した(**Figure 4**)。一方、(100)面の歪みのオーダーについて、今回解析した範囲で最も配向角の小さい $\alpha_{100}=10.9^\circ$ ($\phi_{100}=0^\circ$)の場合、外部応力 6.0 GPa に対して[100]の歪みは 0.013 となった。網面内方向については、1 軸と 2 軸方向間のポアソン効果が存在することと同一の配向角の結晶子における[100]の向きの影響が不明であることから、[002]に比べて応力状態は複雑と考えられる。[100]の歪みと配向角の関係については、 30° から 10.9° まで配向角が小さくなると歪みが増加する傾向が見られ、[100]の応力負担が増加していることが示唆される。外部応力の[100]への影響は増加すると推測されることから、こちらも妥当な傾向と考えられる。

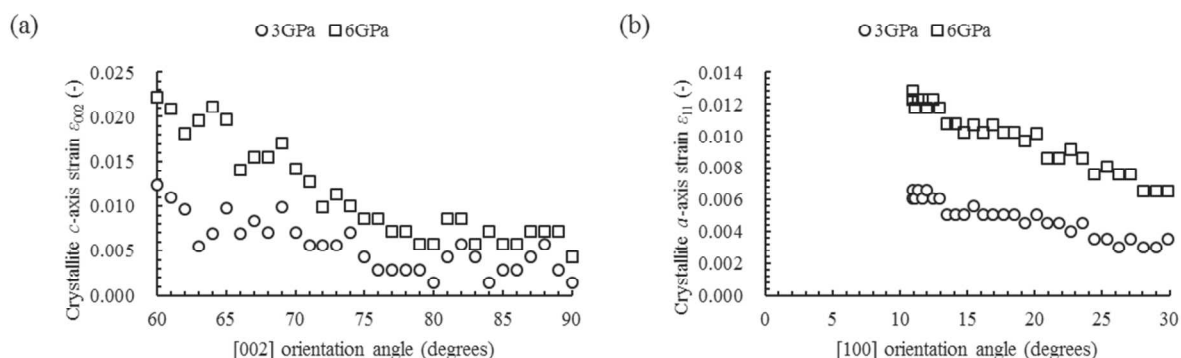


Figure 3. Relationship between strain on the (a) c-axis and (b) a-axis of crystallites and their orientation angles.

これらの結果から、配向角に応じて結晶子の歪み状態は異なることが確認され、応力状態も異なることが示唆された。最近、結晶子の配向と応力状態について、Mori-Tanaka の平均場理論をベースとした解析による理論的アプローチでの炭素繊維の内部構造の理解が進歩してきており^{2,3)}、今回の実験結果

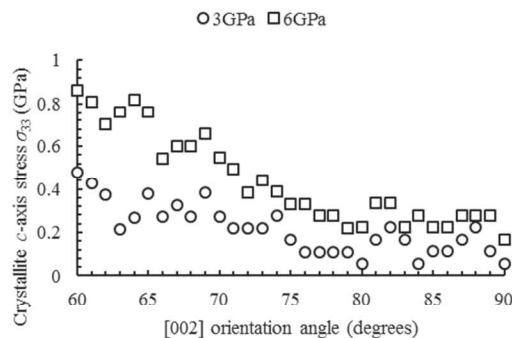


Figure 4. Relationship between estimated stress on the c-axis of crystallites and their orientation angles.

との整合性を確認しながら内部構造モデルの検証を進めていく。

【参考文献】

- 1) A. Bosak, M. Krisch, M. Mohr, J. Maultzsch, and C. Thomsen, *Phys. Rev. B*, 75, 153408 (2007).
- 2) F. Tanaka, T. Okabe, H. Okuda, M. Ise, I. A. Kinloch, T. Mori, and R. J. Young, *Carbon*, 52, 372 (2013).
- 3) M. Tane, H. Okuda, and F. Tanaka, *Acta Materialia*, 166, 75 (2019).

低分子量 Poly(ethylene terephthalate)の繊維構造形成

信州大学¹・東レリサーチセンター²・東レ³・京都大学⁴・JASRI⁵

大越豊¹・金慶孝¹・大塚由夢¹・伊香賀敏文¹・

岡田一幸²・船津義嗣³・勝田大士³・金谷利治⁴・加部泰三⁵

1. 緒言

ポリエチレンテレフタレート(Poly(ethylene terephthalate)以下 PET)繊維は様々な用途で使われる汎用繊維である。我々は連続延伸過程における PET の構造形成からの繊維設計最適化を目指してきた¹⁾。本研究では昨年の実験で差が認められた分子量の効果を検証するため、低分子量の PET について実験を行った。得られた WAXD/SAXS 像からフィブリル状中間相(smectic 相)および結晶の量および形態の変化を評価し、物性との対応を調べた。

2. 実験

固有粘度(以下、IV) IV=0.56 dl/g の PET を紡糸速度 300 m/min で巻き取って得られた as-spun 繊維を、炭酸ガスレーザーの照射によって加熱し、連続的に延伸した。延伸条件を Table 1 に示す。延伸中の繊維に大型放射光施設 SPring-8 の高輝度 X 線(波長 0.1 nm、ビームサイズ 40×40 μm(Vertical×Horizontal))を照射し、カメラ長 93 mm の位置に FPD、カメラ長 448 mm の位置に SOPHIAS を設置して、ネック変形後の各経過時間における WAXD 像と SAXD 像を同時に測定した。得られた延伸糸と as-spun 繊維について引張試験を行った。

Table 1. Drawing conditions

Sample	As-spun fiber	Draw ratio (DR)	Drawing stress / MPa	Laser power / W	Time resolution / ms	Take-up speed / m/min
300-5.0	300	5.0	66	18.4	0.11	110
300-5.2		5.2	81	18.9	0.09	
300-5.3		5.3	88	18.5	0.09	
300-5.5		5.5	101	19.5	0.09	
300-5.8		5.8	127	19.2	0.09	
300-6.0		6.0	148	18.8	0.09	
1500-3.5	1500	3.5	87	17.6	0.14	
1500-3.7		3.7	119	18.5	0.14	

3. 結果と考察

Figure 1 に紡糸速度 300 m/min で巻き取り、各倍率で延伸した際の WAXD 像と SAXS 像を示す。高分子量 PET と比較すると smectic 相に由来の(001')面回折強度が明瞭に弱く、高分子量 PET でこの回折の消失と並行して現れた結晶回折が、延伸倍率によらず、高分子量 PET よりも明瞭に早く現れた。この違いは、高分子量では smectic 相を経て形成される fibril 結晶が多いのに対し、低分子量ではどの延伸倍率でも smectic 相を経ないで形成される lamellae 結晶が多いことを示唆しており、前回の実験結果がより広い延伸倍率・延伸応力範囲で成立することが確かめられた。また、smectic 相の持続長も、高分子量 PET よりも短い傾向が見られた。一方で、前回の実験で差の見られた面間隔に関しては、明確な差が検証できなかった。

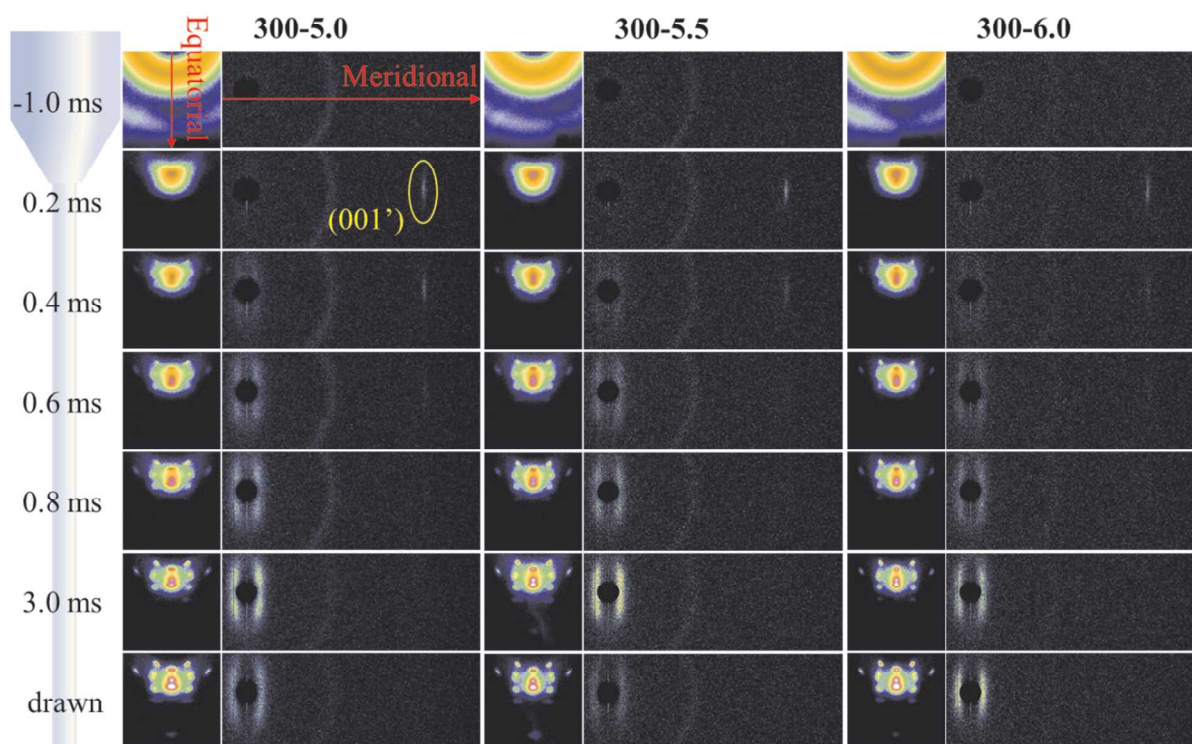


Figure 1. WAXD/SAXS images of PET fibers at corresponding elapsed times after necking. The take-up speed, draw ratio, and elapsed times after necking are noted in the figure.

【謝辞】 この研究は、科学研究費補助金 JP19K05597 の補助を受け、多くの学生諸君の協力の上に遂行された。

【参考文献】

- 1) R. Tomisawa, S. Oneda, T. Ikaga, K. Kim, Y. Ohkoshi, K. Okada, H. Masunaga, T. Kanaya, H. Katsuta, and Y. Funatsu, *Polymer*, 164, 163 (2019).

高強度ゴムの XPCS を用いたダイナミクス解析

株式会社ブリヂストン¹・理化学研究所² 北村祐二¹・星野大樹²

1. 緒言

水添 NBR (HNBR) をメタクリル酸亜鉛 (ZDMA) とパーオキサイドで架橋したゴム材料は、天然ゴム (NR) やスチレンブタジエンゴム (SBR) にカーボンブラックを充填して硫黄で架橋したゴム材料 (タイヤに広く用いる材料) に比べて高強度であることが知られている¹⁾。この HNBR/ZDMA 系ゴムの強度は、ZDMA が加硫中に重合して生成する微粒子による補強効果と考えられている。これまでにモルフォロジーの観察²⁾や ZDMA の重合反応に関する研究³⁾は数多く行われてきたが、ダイナミクスの研究、特に X 線光子相関分光法 (X-ray Photon Correlation Spectroscopy; XPCS) が対象とする緩和時間の長い現象には殆ど報告例がない。今回の検討では HNBR/ZDMA 系ゴムの特異な物性を理解するため、ダイナミクスにどのような特徴があるか解明することを目指とした。

2. 実験

市販の HNBR に ZDMA (担持体としてシリカ粒子 30 重量%を含む) とジクミルパーオキサイド (DCP) を Table 1 のように配合し、160℃で 20 min 熱プレスして 2 mm 厚のシート状サンプルを得た。10 mm×25 mm 程度の短冊状に切り出した試験片にて XPCS 測定を行った。

XPCS 測定は SPring-8、BL03XU、第 2 ハッチにて実施した。カメラ距離は約 8 m、X 線の波長は 0.1 nm とした。直径 20 μm のピンホールを挿入することにより高コヒーレントな X 線を取り出した。二次元検出器は EIGER 1M (DECTRIS 社) を用いた。0.1 sec×500 フレームで散乱像を取得し、再現性を確認するため、同一試料で照射位置を変えながら 3 点程度の測定を実施した。接触式の温調ステージを使い、室温 (約 30℃)、60℃、90℃にて測定を行った。散乱強度 $I(q, t)$ (q : 散乱ベクトル、 t : 時間) から、時間自己相関関数 $g_2(q, t) = \langle I(q, t')I(q, t' + t) \rangle / \langle I(q, t) \rangle^2$ を計算し、ZDMA の配合量や温度がダイナミクスに与える影響を議論した。

	ZDMA5	ZDMA20	ZDMA35
HNBR	100	100	100
ZDMA	5	20	35
DCP	1	1	1

Table 1. Formulation of samples. The amount is described in parts per hundred rubber.

3. 結果と考察

得られた時間自己相関関数は、次式によるフィッティングにより解析した。

$$g_2(q, t) = \beta \exp[-2(\Gamma t)^\alpha] + 1 \quad (1)$$

なお、 β , Γ , α は、それぞれスペックルコントラスト、緩和速度、緩和の形状に関する指数である。

Figure 1 に各温度における緩和速度 (Γ) の散乱ベクトル (q) 依存性を示す。同一サンプルを繰り返し測定した場合のバラつきが大きいことを考慮すると、ZDMA5 と ZDMA20 は今回検討した温度範囲では緩和挙動に大きな変化がないものと考えられる。一方 ZDMA35 は測定温度の上昇に伴い全体の緩和速度が明らかに低下した。このことから、ZDMA の配合量（すなわち ZDMA の重合により生成した微粒子の量）が多くなった場合に何らかの構造変化が生じ、緩和挙動の温度依存性が変わったものと推定できる。一般に同様の系のゴムでは、ZDMA の配合量が 50phr 程度までは ZDMA 量に応じて高強度化する。今回観察された ZDMA 量による緩和挙動の違いは、高強度化の要となる何らかの構造形成を反映した現象の可能性がある。今後は高強度化の要となる構造について考察を深めるため、伸長下でのダイナミクス解析などを実施する計画である。

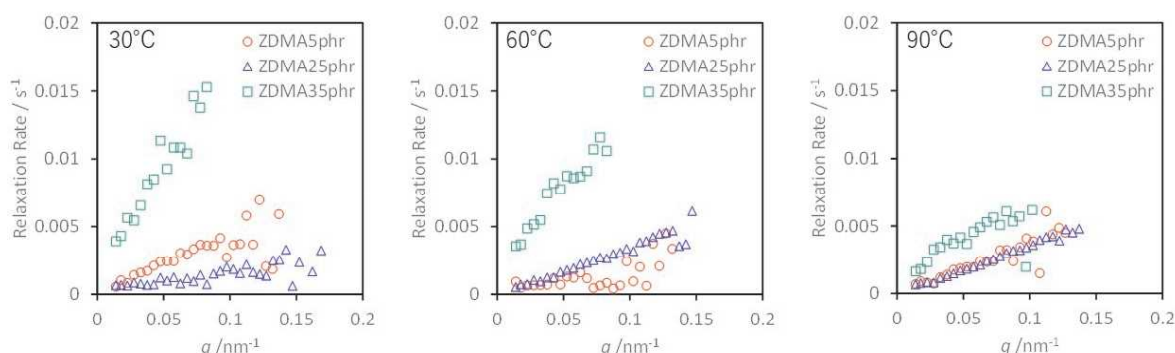


Figure 1. Scattering vector (q) dependence of relaxation rate of ZDMAs at 30, 60 and 90°C. The relaxation rate of ZDMA35 decreased with increasing of temperature.

【参考文献】

- 1) 佐藤隆, 日本ゴム協会誌, 75, 162 (2002).
- 2) 野村顕正, 高野仁, 他, 日本ゴム協会誌, 66, 830 (1993).
- 3) 斉藤孝臣, 浅田美佐子, 他, 日本ゴム協会誌, 67, 867 (1994).

マイクロビーム広角 X 線回折測定による不織布繊維の構造解析

三井化学株式会社 中西洋平*・中田智之・内田公典・大土井正昭・飯場康三

1. 緒言

ポリプロピレン (PP) 不織布は PP 繊維を織らずにからみ合わせ、結合させたシートであり、マスクやおむつといった衛生材料をはじめ衣料用や工業資材等幅広い分野に用いられる。不織布は樹脂を熔融混練した後に連続した繊維状に吐出し形成される。その繊維の結晶構造と製造条件との相関を明らかにすることで安定生産および生産能力向上に寄与できる。また、得られた知見を材料設計にフィードバックすることにより不織布の高性能化が期待される。本研究では異なる PP で作製した不織布サンプルより PP 繊維を取りだしマイクロビーム広角 X 線回折 (μ ビーム WAXD)測定を行い繊維の結晶構造回折を試みた。

2. 実験

試料には 2 種類の固有粘度 $[\eta]$ が異なるアイソタクチックポリプロピレン(iPP)を用い不織布を作製した。以降 $[\eta]$ が小さいものを iPP A、大きいものを iPP B とする。不織布はスパンボンド法により作製した。スパンボンド法では押出機で熔融した樹脂を紡糸口金から吐出し、エアエジェクターにより冷却延伸した繊維をコレクター上に捕集して不織布を得る。iPP を紡糸口金温度 240°C で吐出し、延伸倍率が約 600 倍になるようにエア量を調整した。それぞれの不織布サンプルより取り出した iPP 繊維の直径はおよそ 16 μ m であり、結晶構造を評価するために BL03XU 第 2 ハッチにおいて μ ビーム WAXD 測定を実施した。波長 0.11 nm の入射 X 線に対して繊維を 1 μ m 間隔で走査し回折像を得た。検出器は SOPHIAS (ピクセル分解能 30 μ m $\times$ 30 μ m)、カメラ長は 56.8 mm、露光時間は 10 秒とした。

3. 結果と考察

Figure 1 は iPP 不織布繊維の WAXD パターンならびに子午線方向の扇形平均強度プロファイルである。図中矢印で示した方向 (赤道方向) が繊維長手方向である。いずれの試料についてもスポット状の回折パターンが得られた。子午線方向に見られる 3 つのスポット状の回折はそれぞれ散乱ベクトル q が 10.1 nm⁻¹、12.0 nm⁻¹および 13.2 nm⁻¹の位置に見られ、 α 晶の(110)、(040)および(130)面に起因した回折ピークと帰属した。(hk0)面に起因する回折ピークが繊維長手方向に対して直交した方向に出現することより iPP の分子鎖軸は繊維長手方向に強く配向していることが分かる。

Figure 2(a)で定義する方位角 ϕ に対して $q = 10.1 \text{ nm}^{-1}$ における回折強度を Figure 2(b)にプロットした。 $\phi = 90^\circ$ 方向とともに $\phi = 170^\circ$ 方向にも小さなピークが見られた。iPP は親ラメラの ac 面において $80^\circ 40'$ 傾いた方向に a 軸を有する子ラメラがエピタキシャル成長したクロスハッチ構造を形成することが知られている¹⁾。したがって $\phi = 170^\circ$ 方向に見られるピークは子ラメラの(110)面に起因した回折ピークである。Figure 2(c)に PP 繊維中の結晶構造の模式図を示す。繊維長手方向に分子鎖軸が配向した親ラメラに対しておよそ直交した方向に子ラメラが存在している。ここで親ラメラおよび子ラメラの(110)面からの回折強度をそれぞれ I_m 、 I_d として、子ラメラの強度比 r_d を式(1)で定義する。

$$r_d = \frac{I_d}{I_m + I_d} \quad (1)$$

iPP A、B それぞれについて r_d は 0.009 ± 0.002 、 0.102 ± 0.010 と求められた。 r_d の値が大きいほど子ラメラが多いことを意味しており、iPP B のほうが PP 繊維に含まれる子ラメラの割合が大きいことが分かった。今後紡糸する iPP の種類や運転条件による結晶構造の違いを評価し、不織布の物性との相関を調査して行く予定である。

*現在 京都大学化学研究所所属

【参考文献】

- 1) Padden FJ, Keith HD, *J Appl Phys*, 44, 1217 (1973).

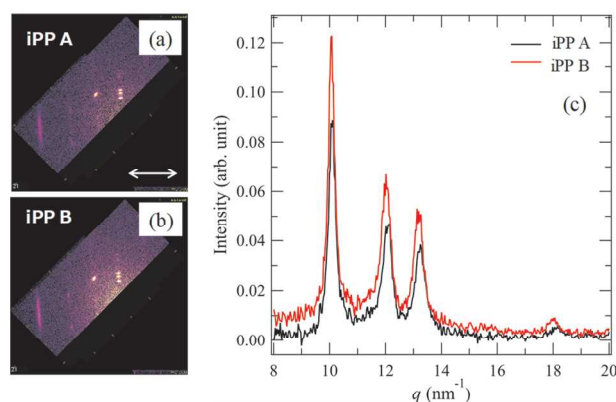


Figure 1. WAXD patterns of the iPP fibers manufactured via (a) iPP A and (b) iPPB. The white arrows indicate the longitudinal direction of fiber. (c) WAXD profiles along the meridian.

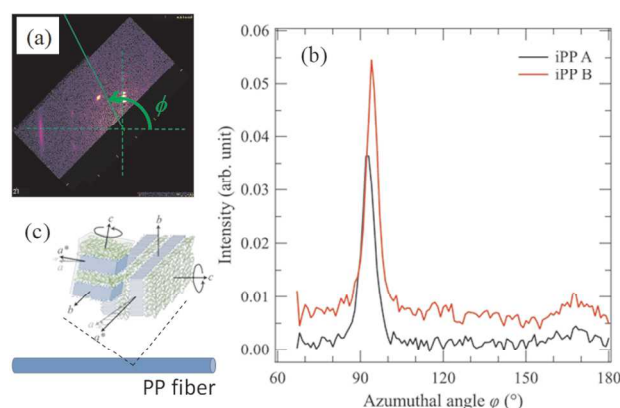


Figure 2. (a) Schematic image for defining azimuthal angle ϕ . (b) Azimuthal plots of diffraction intensity at $q = 10.1 \text{ nm}^{-1}$. (c) Schematic illustration of the crystalline structure of PP fiber.

Effect of Submicron Structures on the Mechanical Behavior of Polyethylene

¹Institute of Chemical Research, Kyoto University,²Mitsui Chemicals, Inc.,
Mizuki Kishimoto,^{1,2} Kazuki Mita,² Hiroki Ogawa,¹ Mikihiro Takenaka

1. 論文の情報

掲載誌名 : Macromolecules 巻 53 発行年 2020 頁 9097-9107

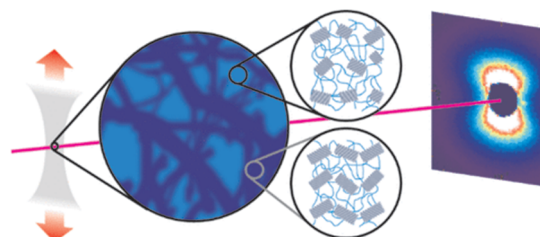
DOI : 10.1021/acs.macromol.0c00896

URL : <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acs.macromol.0c00896>

SPRING-8 成果登録 No.41175

2. Abstract

We investigated changes in the hierarchical structures of polyethylene (PE) during tensile testing by means of time-resolved ultrasmall-angle scattering (USAXS), small-angle scattering, and wide-angle X-ray scattering. We discovered the enhancement of density



fluctuation on the submicron scale by USAXS, which led to the generation of voids and necking. The spatial inhomogeneity of the stress fields associated with density or crystallinity fluctuation on the submicron scale induced the inhomogeneous flow during stretching. In other words, the change in the higher order structure than in the lamellar structure dominated the mechanical properties of PE. The enhancement of the fluctuation in linear low-density PE (LLDPE) was smaller than that in high-density PE (HDPE). Mechanical melting in the LLDPE suppressed the inhomogeneous flow and delayed the generation of voids and necking. As a result, the LLDPE exhibited two yield points on a S–S curve, while the HDPE exhibited one yield point.

Reprinted from *Macromolecules* **53**, 9097-9107, Kishimoto, M., Mita, K., Ogawa, H., Takenaka, M. Effect of Submicron Structures on the Mechanical Behavior of Polyethylene, Copyright (2020), with permission from American Chemical Society.

Effects of mixing process on spatial distribution and coexistence of sulfur and zinc in vulcanized EPDM rubber

Mitsui Chemicals, Inc.¹, Institute of Chemical Research, Kyoto University²
 Yohei Nakanishi,¹ Kazuki Mita,¹ Kentaro Yamamoto,¹ Kotaro Ichino,¹
 Mikihiro Takenaka²

1. 論文の情報

掲載誌名： Polymer 巻 218 発行年 2020 頁 123486

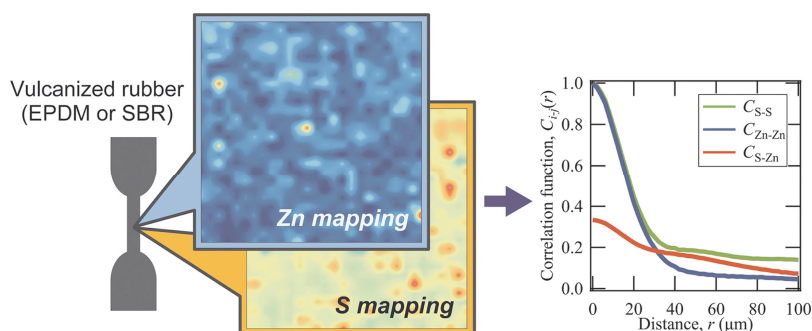
DOI：10.1016/j.polymer.2021.123486

URL：https://doi.org/10.1016/j.polymer.2021.123486

SPRING-8 成果登録 No. 41356

2. Abstract

Vulcanization of rubber is performed through mechanical mixing of rubber, sulfur, and zinc oxide (ZnO). Sulfur cross-links the rubber by reacting with the double bonds in the rubber, and ZnO is an



activator that efficiently accelerates the vulcanization of rubber with sulfur. The extent of coexistence of sulfur and ZnO is an important factor for ensuring effective cross-linking and sufficient dispersion. In this study, we successfully observed the spatial distributions of sulfur and zinc as well as their spatial correlation in vulcanized ethylene–propylene–diene copolymer (EPDM) rubber using microscopic X-ray fluorescence mapping with synchrotron radiation. We found that the mixing processes substantially affects the extent of coexistence of sulfur and ZnO, as well as the spatial distribution of each component. The improved spatial cross-correlation and homogeneity of sulfur and zinc enhances the performance of EPDM rubber.

Reprinted from *Polymer* **218**, 123486, Nakanishi, Y., Mita, K., Yamamoto, K., Ichino, K., Takenaka, M., Copyright (2020), with permission from Elsevier.

射出成形品の配向結晶層の形成へのタルクの影響

日本ポリケム¹・北九州市立大²

北出愼一¹・栗原英夫¹・秋葉勇²・櫻井和朗²

1. 緒言

我々はこれまで、ポリプロピレン (PP) の射出成形体を対象に、成形時の流動による配向結晶の形成の様子について検討し、報告してきた¹⁾。しかし、実際の PP 材料の開発のステージにおいては、特にバンパーに代表される自動車向けの PP 材料では、ニートの PP が使われるケースは少なく、補強材であるタルクが配合される場合がほとんどである。タルクはそれ自身に核剤効果があり、その表面の法線方向に PP 結晶の **b** 軸が平行となるように異方性を生じることが知られている。

今期は、PP/タルク複合材の射出成形品中に生じる、PP 配向結晶についての検討を実施した。

2. 実験

PP として、JIS K7210 に準拠して測定したメルトフローレートが 1.5 g/10 分、立体規則性 (mm : トリアッド) 98% のホモ PP を使用し、これを単独で使ったもの (sample 1) および、これを 82 重量%、タルクを 18 重量% ブレンドしたもの (sample 2) の 2 種を材料として使用した。シリンダー温度 200°C、金型温度 40°C の条件で、100(長さ)×10(幅)×4(厚さ) mm³ の試験片を射出成形によって作製した。

射出成形品中央部から MD-ND 面を出すように切片を切り出すことで、前報¹⁾と同様に Edge-View 測定を実施した。ただし、射出成形品から切り出した試験片の厚み (TD 方向) は 300μm である。X 線ビームサイズは 30×30μm² と絞り、ND 方向への位置スキャン測定を実施した。波長は 0.1nm である。

本報告では、試験片の厚み中央部からの距離を z とし、これを厚み D で割ることで、中央部を座標 $z/(D/2)=0$ 、表面 (MD-TD 面) を座標 $z/(D/2)=\pm 1$ と表現する。

3. 結果と考察

Figure 1 には、MD-ND 面のクロスニコル条件下での sample 1 および sample 2 の偏光顕微鏡像を示している。ニート PP である sample 1 の方には、わかりにくいですが表面付近の強配向層があり、それより内側に偏光下では暗線に見えるやや β 晶が優勢になる層があり、中央付近では配向の弱い層が存在するという、通常の階層構造が観察されるのに対し、タルクとの複合材である sample 2 では、中央付近を除き、あまりはっきりとした構造が見られなくなってしまう。

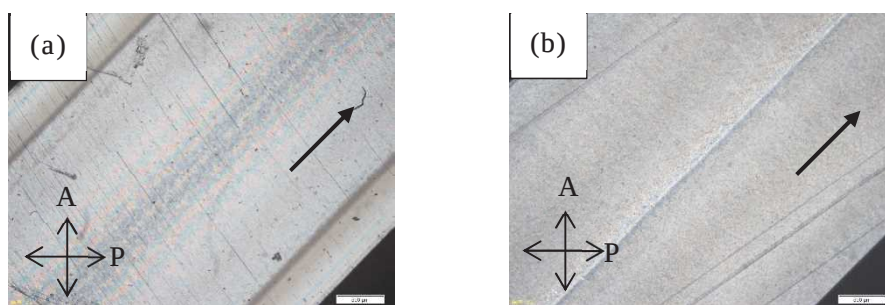


Figure 1. Polarized optical microscope images for MD-ND cross section under crossed Nicols condition for (a) sample 1 and (b) sample 2. Arrow in the picture represents flow direction. P and A represents polarizer and analyzer, respectively.

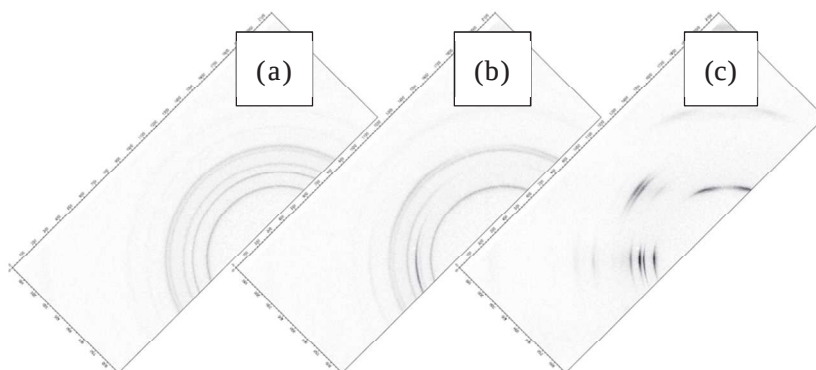


Figure 2. 2D-WAXS images for sample 1 at (a) $z/(D/2)=0$, (b) 0.5 and (c) 0.9. Vertical and horizontal direction corresponds to MD and ND, respectively.

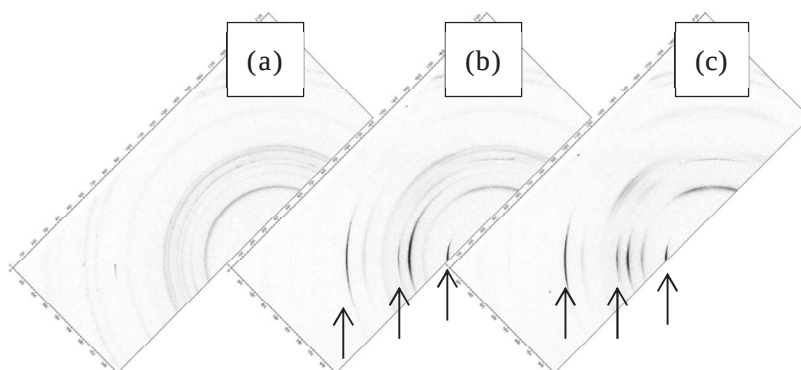


Figure 3. 2D-WAXS images for sample 2 at (a) $z/(D/2)=0$, (b) 0.5 and (c) 0.9. Vertical and horizontal direction corresponds to MD and ND, respectively. Arrows denote the diffractions caused by talc.

Figure 2 と 3 はそれぞれ sample 1 と 2 の測定位置 $z/(D/2)=0$ (試験片中央)、0.5 (試験片中央と表面の中間位置)、0.9 (かなり表面に近い位置) の WAXS 二次元イメージである。Figure 2 では、中央ではほぼ無配向の $PP\alpha$ 晶回折が見えているのが、表面に近づくにつれ、配向度が強くなり、表面近くでは強い c 軸配向であることがパターンを見て判断できる。

一方で、Figure 3 を見ると、(a)の試験片中央ではほぼ等方的なパターンであるのに対し、(b)の $z/(D/2)=0.5$ の位置でかなりタルクの回折が強くなり、同時に(040)面の ND 方向への回折が目立つようになっている。

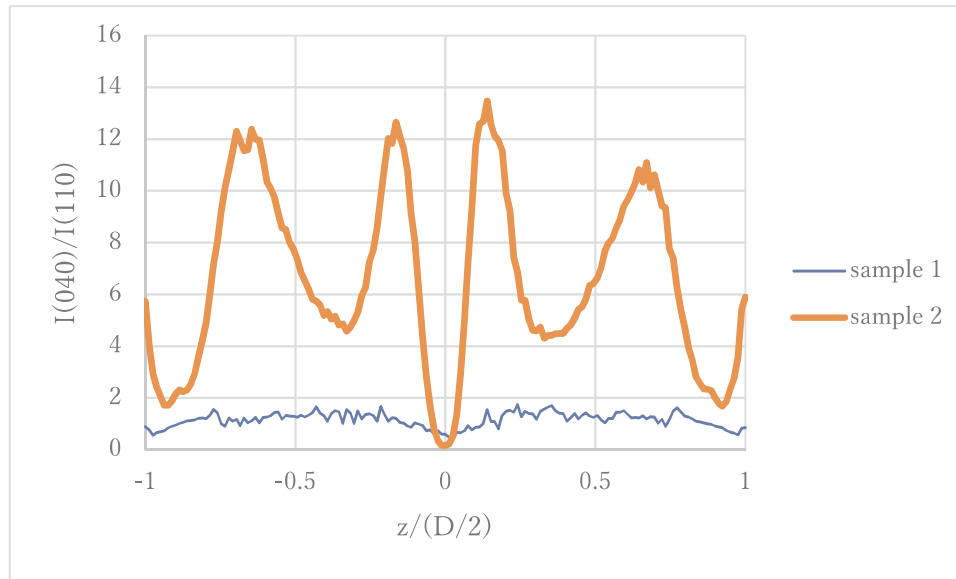


Figure 4. Intensity ratio of (040) to (110) for the sector averaged profiles for sample 1 and 2.

この二次元パターンの ND 方向の $\pm 10^\circ$ の扇形平均をとり、(040)面強度の(110)面強度との比をとって $z/(D/2)$ に対してプロットしたものが **Figure 4** である。無配向の PP 結晶であれば、(110)面強度に対しての(040)面強度が若干低い程度であることは知られている²⁾。従って、(040)/(110)強度比は、検出方向つまり ND 方向への b 軸の配向度の強さを示している。タルクの入っていないニート PP (sample 1) では、2D WAXS 像に見るように流動による結晶配向が生じていることが明らかではあるが、(040)面強度の(110)面強度に対する比は、わずかに 1 を超える程度でそれほど大きくないことから、配向様式は c 軸が流動方向に向く一軸配向に近いものと推定される。一方、タルクの入っているサンプルでは、中央に近いごく狭い領域では寧ろ(110)面強度が強い領域もあるが、ほぼ全領域にわたって、明らかに(040)面が ND に優先的に配向している様子がわかる。ニート PP の場合とは異なり、射出の流動によって配向した平面状のタルクを核剤として結晶が成長したものと考えられる。**Figure 4** で、sample 2 の強度比が大きく変動し安定していないことなど、流動によるタルクの複雑な配向を示唆していると思われるが、これについてはさらなる検討が必要である。

【参考文献】

- 1) 北出慎一, 栗原英夫, 秋葉勇, 櫻井和朗, SPring-8 利用課題実験報告書, 課題番号2019A7217、2019B7266
- 2) A. Khare, A. Mitra, S. J. Radhakrishnan, *J. Mater. Sci.*, 31, 5691 (1996)

エポキシ樹脂の架橋構造解析

三菱ケミカル株式会社 小林貴幸・寺西拓也・渡辺賢一・市野正洋

1. 緒言

熱硬化性樹脂の配合設計において、機械特性や耐熱性の向上のためには架橋構造の理解が必要である。これまでの架橋構造の評価は T_g 測定や粘弾性測定などの間接的な手法による推定に留まっていた。

近年、溶媒膨潤 SAXS 法 (SAXS: 小角 X 線散乱) を用いた架橋構造の解明に関する報告がされている¹⁾。これによれば架橋物を溶媒で膨潤させることで、架橋構造の不均一性に起因する散乱コントラストを増幅させて SAXS によって架橋構造の解析が可能となる。そこで本検討では、熱硬化性樹脂の一つであるエポキシ樹脂の架橋構造を溶媒膨潤 SAXS 法で解析することで、分子構造あるいは官能基当量の違いが架橋構造に与える影響を調べたので報告する。

2. 実験

エポキシ樹脂は代表的な 2 官能エポキシ樹脂として DGEBA (ビスフェノール A 型エポキシ樹脂) と DGEBF (ビスフェノール F 型エポキシ樹脂)、これらに比べてエポキシ当量が小さく架橋密度の高い構造を形成すると推定される GAN (グリシジルアニリン) を検討した (Table 1 参照)。硬化剤は 4,4'-DDS (ジアミノジフェニルスルホン) として厚み 2 mm の硬化板を作製した。Figure 1 にはエポキシ樹脂および硬化剤の構造式を示した。

得られた硬化板を 10 mm×10 mm に切断して、190℃の NMP (N-メチル-2-ピロリドン) に 2 時間浸漬させて膨潤させた。ここで膨潤処理前後の樹脂板の厚みを測定して厚みの増加率を膨潤度の指標とした。硬化板および膨潤させたサンプルの SAXS 測定を SPring-8、BL03XU、第 2 ハッチで実施した。測定は波長; 0.2 nm、カメラ長; 7.9 m で検出器は PILATUS を用いた。

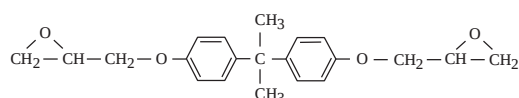
3. 結果と考察

膨潤度を Table 1 に示す。GAN の硬化物の膨潤度は DGEBA や DGEBF の硬化物に比べて高い結果となった。GAN の硬化物には溶剤で膨潤するような架橋密度の低い場所の存在が示唆される。Figure 2 に膨潤前後の SAXS の 1 次元プロファイルを示す。GAN の硬化物のみ膨潤前後で散乱プロファイルに変化があり、膨潤後のプロファイルには密度差の存在を示す散乱が Figure 2b 矢印付近に確認された。その密度差の構造周期を見積もると約 45 nm であった。この密度差は架橋構造の不均一性に起因するものと考えられ、膨潤前の SAXS 測定では十分に捉えられないが、膨潤操作によって架橋密度の低い部分が膨潤して散乱コントラストが増幅され SAXS で捉えられるようになったと考えている。一方、DGEBA に着

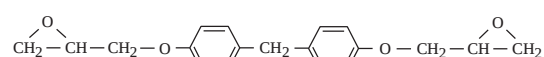
目すると、膨潤前のプロファイル（Figure 2a）には他のサンプルに比べてわずかに散乱が確認され、この散乱は膨潤操作後も変化しなかった。散乱の起源は明確になっていないが、より膨潤するような条件が見いだせれば溶媒膨潤 SAXS 法からその起源に迫れる可能性がある。

以上のように GAN の硬化物には架橋密度の不均一性の存在が示唆され、溶媒膨潤 SAXS 法の有効性を確認することができた。引き続き分子構造や官能基当量の異なるエポキシ樹脂を検討に加えて架橋構造の不均一性を詳細に解析するとともに、物性との関係を把握する予定である。

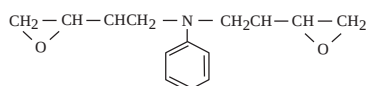
DGEBA



DGEBF



GAN



4,4'-DDS

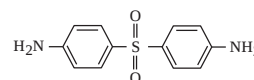


Figure 1. Chemical structures of epoxy resins and curing agents.

Table.1 Property of epoxy resin

Epoxy resin	Epoxy equivalent /g·eq ⁻¹	Increase rate of thickness
DGEBA	190	0.20
DGEBF	170	0.24
GAN	125	0.69

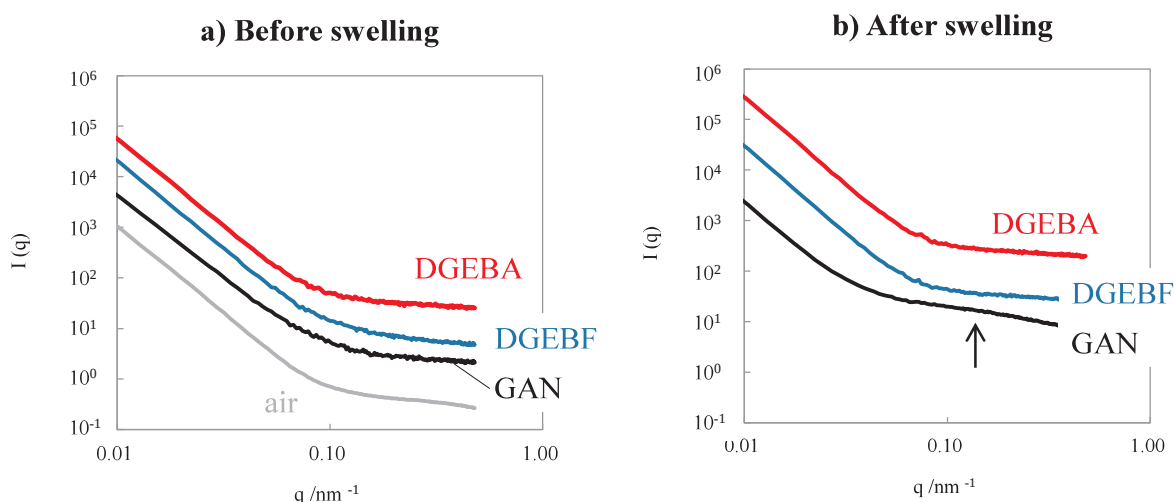


Figure 2. SAXS profiles before and after swelling. The red line is DGEBA, the blue line is DGEBF, and the black line is GAN.

【参考文献】

- 1) 坂本直紀，今泉公夫，山本久尚，原田美由紀，越智光一，2014年度FSBL成果報告集.

加硫過程において生成される亜鉛化合物の時間発展に関する研究

京都大学¹・山形大学²・横浜ゴム（株）³

渡辺幸¹・竹中幹人¹・西辻祥太郎²・網野直也³

1. 緒言

ゴムの加硫には架橋反応促進や物性制御のために様々な添加剤が加えられており、それらは非常に複雑な構造や反応を示す。ゴムの一般的な配合例としてゴム/硫黄/加硫促進剤/ステアリン酸/酸化亜鉛(ZnO)の系がよく用いられており、ステアリン酸は加工助剤、ZnOは無機加硫促進剤や加硫促進助剤として加硫過程において重要な役割を持つ。近年、池田らによる小角中性子散乱(SANS)を用いた構造解析の結果、ZnOが網目不均一性の1つの主要因であり、ZnOがステアリン酸と反応して生成するステアリン酸亜鉛錯体が架橋点の多い領域を形成していることが明らかにされている¹⁾。このように加硫機構の解明は物性向上のために不可欠である。ゴムの加硫過程におけるZnOの変化については、X線吸収微細構造(XANES)と小角X線散乱(SAXS)の同時測定を用いて城出らや岸本らによって報告されている。彼らはZnOが最終的に硫化亜鉛(ZnS)に変化すること報告している^{2),3)}。しかし、加硫過程においてZnOはステアリン酸亜鉛(ZnSt)などの中間体を経てZnSに変化していることが分かっている。これは我々の小角X線異常散乱測定(ASAXS)においても加硫後のサンプルでZnSやZnStの散乱が生成されることを見出している。そこで本研究では超小角X線散乱(USAXS)とSAXSを用いて加硫過程において生成されるZnSやZnStおよびZnOなどのZn化合物の構造の変化を幅広いスケールで観察し、加硫過程での反応過程と空間分布についての知見を得ることを目的とした。

2. 実験

サンプル組成はTable 1に示す。サンプルはポリイソプレン(IR)、ZnO、ステアリン酸、硫黄、加硫促進剤を2軸ロールで混合して約0.5mm厚のサンプルを作成した。測定はSPring-8、BL03XU、第二ハッチで行った。USAXS、SAXSの測定条件はそれぞれ、カメラ長が7.8 m、1.0 m、入射X線波長を0.2 nm、0.1 nmに設定して行った。サンプルは温度ジャンプ装置を用いて、25℃から160℃へジャンプさせて実験を行った。

Table 1 Characterization of Sample used in this experiment

	IR	ZnO	Sulfur	Accelerator	Stearic acid
Sample 1	100	3	2	1.5	1.5
Sample 2	100	3	2	1.5	

3. 結果と考察

Figure 1 に加硫過程における一次元プロファイルを示す。USAXS 領域ではどちらのサンプルでも加硫時間の経過とともに散乱強度が減少していることが分かる。これは XANES との同時測定などの研究^{2), 3)}によって ZnO の減少であることが分かっており、本実験では超小角側で ZnO のサイズを求めると約 400 nm の粒径であることが分かった。また、Sample 1の方が散乱強度の減少が顕著である。これはステアリン酸が ZnO と反応し ZnSt としてゴム中に分散することで加硫反応を促進させているためであると考えられる。

次に SAXS 領域における変化を見ると、Sample 1 の加硫初期(< 5 min)では、 $0.2 < q < 0.4 \text{ nm}^{-1}$ の q 範囲では散乱強度が減少し、 $0.7 < q < 3 \text{ nm}^{-1}$ の範囲では強度が増加していることが分かる。それぞれ $0.2 < q < 0.4 \text{ nm}^{-1}$ では USAXS の結果と同様に ZnO の減少に伴う散乱強度の減少を示しており、 $0.7 < q < 3 \text{ nm}^{-1}$ は ZnSt の形成によるものと考えられる。その後、加硫時間の経過とともに $q = 0.4 \text{ nm}^{-1}$ の位置に明確なショルダーが現れてきており、これは加硫の最終生成物である ZnS の凝集体が形成している。またそのサイズは加硫時間の増加とともに小角側へシフトしていることから ZnS のサイズが大きくなっていることが示唆される。一方、Sample 2 の加硫初期では僅かな散乱強度の増減が見られた。これはステアリン酸の有無にかかわらず見られたことから、加硫促進剤などが反応していると示唆される。一方、Sample 1 で見られた ZnS のショルダーは明確に見られなかった。これは ZnS のサイズが小さいためであると考えられる。

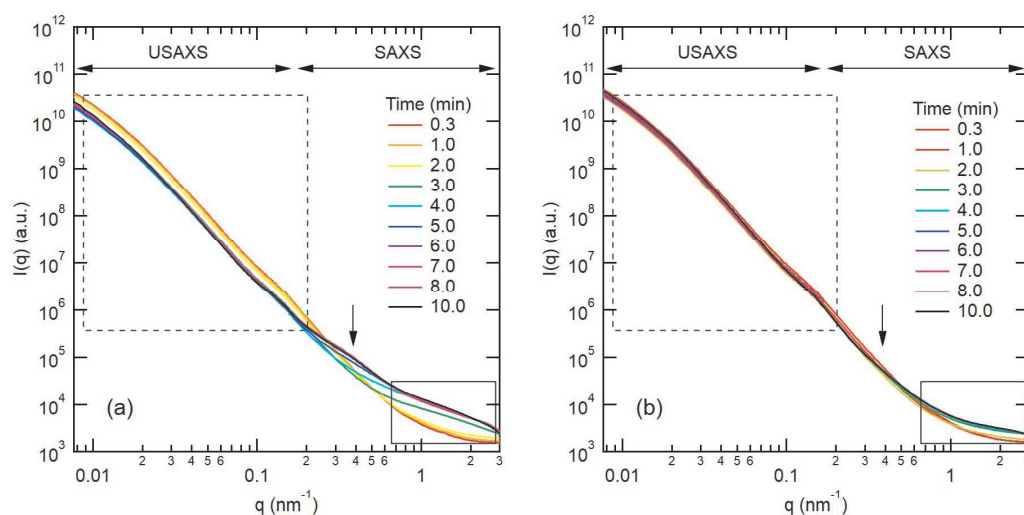


Figure 1. Scattering profile of (a) Sample 1 and (b) Sample 2 in Vulcanization process.

加硫時間に対する散乱強度の変化を見るために特定の q 領域において散乱強度の積算を行った。Figure 2 に Sample 1 と Sample 2 の積分散乱強度の加硫時間依存性と 160°C での加硫曲線の結果を示す。上述したように $0.009 < q < 0.1 \text{ nm}^{-1}$ の q 領域は ZnO からの散乱強度が主であると考えられる。したがって、加硫初期(<5 min)ではどちらのサンプルも散乱強度が減少していることから ZnO を含む反応が進行していることが分かる。また、ステアリン酸の有無によって ZnO の減少量や減少速度が異なっている。その後、散乱強度が変化しない時間帯を経て急激に散乱強度が減少している。これはどちらのサンプルでもトルクの上昇の後に現れたことから、ZnO から ZnS に変化していることが考えられる^{2), 3)}。

次に $1.0 < q < 3.0 \text{ nm}^{-1}$ の散乱強度変化は加硫初期(< 5 min)に散乱強度が増加した、その後は大きく変化していない。この領域は亜鉛化合物の散乱が観察されることが考えられる。散乱強度変化と加硫曲線の差の原因として、散乱測定は Zn 化合物の反応による変化を Zn の構造を介して観察している為、実際に加硫が進行する様子を観察していない為であると考えられる。

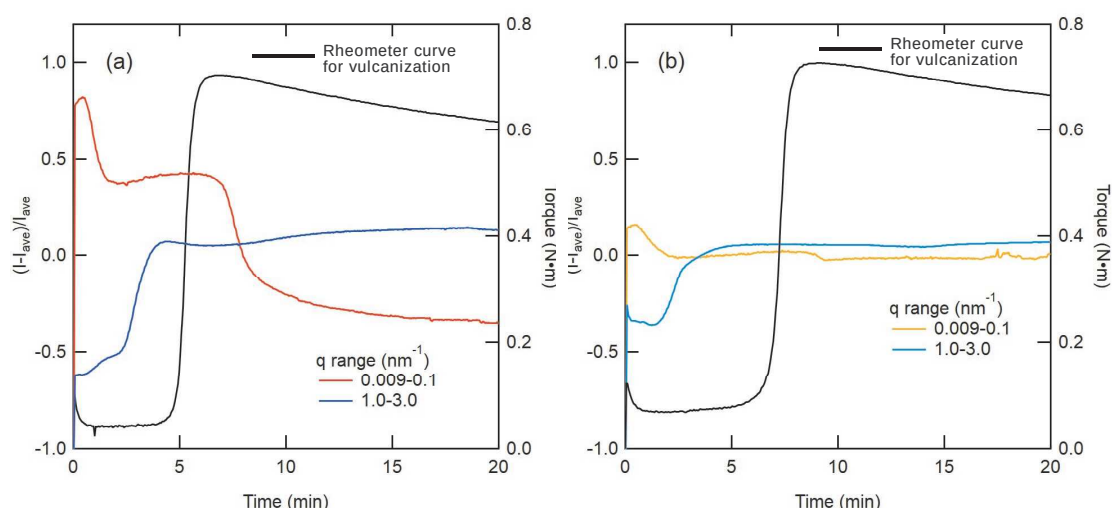


Figure 2. Time changes in Vulcanization process on Scattering Intensity and Torque of (a) Sample 1 and (b) Sample 2

【参考文献】

- 1) Ikeda, Y. et al. Macromolecules 2009, 42, 2741-2748.
- 2) Kishimoto, H., et al. SPring-8/SACLA 利用研究成果集 vol.9-1, 2021, 68-71
- 3) Shirode, K., et al. Status Report of Hyogo-Beamlines with Research Results Vol. 4, 2015, 21-23

小角 X 線散乱を用いたゼラチンゲルの構造解析

帝人(株) 松井一樹・永阪文惣・佐藤和彦

1. 緒言

高分子ゲル材料は吸水・保水材をはじめ電池部材や医薬・医療材料などの幅広い分野で応用されている。例えば、ゼラチンはアミノ酸高分子が架橋した 3 次元網目構造に水を吸収・膨潤したハイドロゲルで、食品、製剤、生体適合材料、再生医療の足場材などとして利用される。また、ゼラチンゲルに金属イオンやアルデヒド類などの架橋剤を添加することにより、ゲルの機械特性の調整が行われる。本研究では、架橋剤を用いたゼラチンゲルの吸水特性や粘弾性挙動と架橋ネットワーク構造の相関を調べるため、放射光による小角 X 線散乱法 (SAXS) を用いてゲルの架橋構造について定量的な評価を行った。

2. 実験

試料は、濃度 0~1 wt.% のグルタルアルデヒド (GA) 水溶液をゼラチンに添加して架橋反応させ、粉末化したものを膨潤飽和量以上の水と共に 3 mm 径のガラスキャピラリーに充填し、調整した。SAXS 測定は、BL03XU の第 2 ハッチにおいて実施した。入射 X 線波長 0.1 nm (12.4 keV)、ビーム半値幅は約 100 μm 、カメラ長は 4.3 m とした。試料のビームダメージを避けるため、Au10 μm の減衰板を使用した。検出器は PILATUS 1M を用い、露光時間は 60 sec とした。

3. 結果・考察

Figure 1 に GA 濃度の異なるゼラチンゲルの SAXS 曲線を示す。図では、散乱曲線の形状を比較するために、各散乱強度に定数を掛けてシフトさせて表示している。GA 添加により $q < 0.5 \text{ nm}^{-1}$ の低角側の傾きが増し、 $q > 0.5 \text{ nm}^{-1}$ では傾きの変化はわずかであった。低角側の散乱パターンの変化は、ゼラチンの GA 架橋によって生じたゲル中の凝集構造に由来し、高角側の散乱はゼラチンの網目構造を反映していると考えられた。そこで、ゲルの散乱関数を表すモデルとして、以下の式を適用した^{1),2)}。

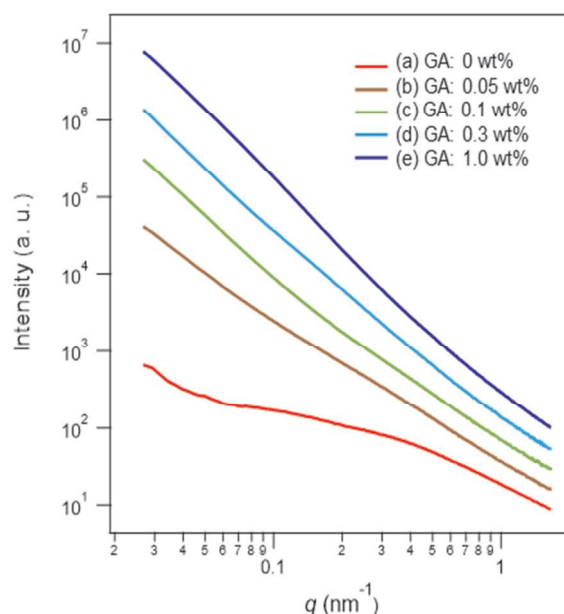


Figure 1. SAXS profiles of gelatin hydrogels with various concentrations of glutaraldehyde (a) 0 wt.%, (b) 0.05 wt.%, (c) 0.1 wt.%, (d) 0.3 wt.%, (e) 1.0 wt.%.

$$I(q) = \frac{A}{1 + q^2 \xi^2} + \frac{B}{(1 + q^2 \Xi^2)^2} \quad (1)$$

(1)式の第1項は Ornstein - Zernike (OZ) 式で、 ξ はゲルの網目サイズに対応する。第2項は squared - Lorentz (SL) 式、 Ξ はゲル密度の不均一構造の相関長である。Figure 2 に SAXS 曲線のフィッティング結果を示す。フィッティング曲線は実験結果を良く再現し、網目サイズ ξ は GA 無添加時で 3.4 nm、GA 濃度の増加によって網目サイズが広がる傾向が認められた。また、不均一構造の相関長 Ξ は GA 濃度によらずほぼ一定の 30 nm 前後の値が得られた。ただし、相関長の算出に影響する低 q 範囲でのデータ点が不足しているため、USAXS 実験によりさらに低角領域の散乱データを追加することにより、解析モデルの妥当性を検証できると考えられる。

本研究により、ゼラチンゲルの SAXS データの定量的な解析に OZ-SL 式のモデルを適用して、網目サイズと相関長が得られることが確認できた。

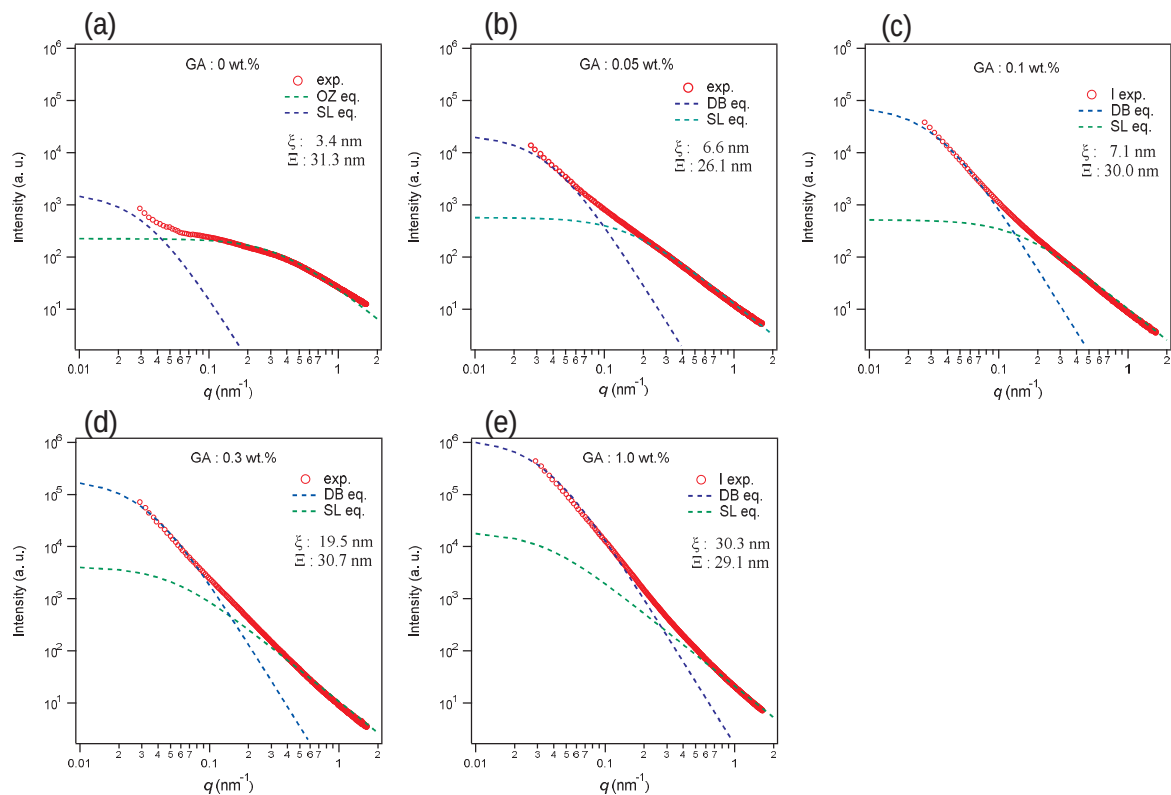


Figure 2. The experimental SAXS profiles fitted with Ornstein - Zernike (OZ) and squared - Lorentz (SL) equations.

【参考文献】

- 1) 柴山 充弘, 高分子論文集, 63, 345-359 (2006)
- 2) 柴山 充弘, 首藤 靖幸, 和泉 篤士, 日本接着学会誌, 54, 451-458 (2018)

ポリオール成分の異なるポリウレタン薄膜の構造と吸湿特性

D I C株式会社 里川雄一・藤澤佳右・小池淳一郎

1. 緒言

当社では従来からインキ材料に加え、接着剤やコーティング材料、および各種複合材料など多岐に渡る材料開発を行っている。インキや接着剤の用途の一つに、各種食品パッケージ用のラミネートフィルムへの印刷・塗工があるが、近年は意匠だけでなく高いラミネート密着性やガスバリア性、各種の保存環境耐性などの機能性が求められている。こうした機能は内容物の保存期間の長期化などによるフードロス削減といった全世界的な社会課題の解決につながると認識されている¹⁾。とくに、レトルト用パッケージに使われる場合には湿熱環境での耐性が必要とされており、湿熱環境下でのフィルム部材の膜構造と物性変化を明らかにすることは製品開発の重要課題の1つである²⁾。分子構造と湿熱環境下での膜質への影響はパッケージ用途として必要不可欠な情報である。本研究では、ラミネート用接着剤として使われるポリウレタン (PU) に着目した。構成するポリオールの分子構造が PU 薄膜の構造及び湿熱環境下における吸湿特性に及ぼす影響について検討することを目的とした。

2. 実験

ポリオールとして、Poly(1,4-butylene glycol adipate) (14BG/AA)、Poly(diethylene glycol adipate) (DEG/AA)、Polycaprolactone diol (PCL)及び Poly(tetramethylene ether) glycol (PTMG)の4種を用いた (いずれも $M_n \sim 2000$)。それぞれのポリオールとイソシアネート系硬化剤とを酢酸エチルに溶解させ、60℃で10時間反応させてプレ反応物を得た。自立 PU 膜は、プレ反応物をシャーレに注ぎ、100℃で24時間反応・乾燥させて得た。膜厚は約 300 μm であった。スピンコート PU 膜は、プレ反応物を 1-Methyl-2-pyrrolidone で希釈後、自然酸化膜付きのシリコンウェーハ上にスピンコート後、100℃で24時間反応・乾燥させて得た。膜厚は約 60 nm であった。以下、PU を構成するポリオールの略称をそのまま試料名として用いる。

小角 X 線散乱 (SAXS) 及び広角 X 線回折 (WAXD) 測定は、SPRing-8、BL03XU、第2ハッチで行った。X 線波長 0.1 nm、試料-検出器間距離は SAXS で 2291 mm、WAXD で 58 mm とし、検出器は SAXS で PILATUS 1M を、WAXD で SOPHIAS を用い、測定温度は室温、アッテネータは厚さ 20 μm の Mo 箔、露光時間は 1 sec とした。解析においては、標準物質としてビームラインで準備されたベヘン酸銀及び二酸化セリウムを用いてビーム中心及びカメラ長を求めた。動的粘弾性測定は、

DVA-205（アイティー計測制御株式会社）を用いて、周波数 10 Hz にて行った。中性子反射率（NR）測定は、J-PARC、MLF、BL17 にて、重水と窒素ガスによる相対湿度の制御が可能なチャンバーを用いて行った。中性子のパルスは 25 Hz、入射角は 0.3° から 3.6° の範囲で変化させた。

3. 結果と考察

Figure 1 は、自立 PU 膜の SAXS 及び WAXD プロファイルを示す。SAXS プロファイルでは、PTMG において、 $q = 0.64 \text{ nm}^{-1}$ 付近にハードセグメント（HS）のドメインスペーシング由来のピークが観測された。他の試料においては、明瞭なピークは観測されず、HS とソフトセグメント（SS）の相溶性が高いことが示唆される。一方、WAXD プロファイルでは、全ての試料で $2\theta = 13^\circ$ 付近にブロードなハローを示すのみで、結晶性のピークは観測されなかった。従って、いずれの試料も非晶性と考えられる。

Figure 2 は、自立 PU 膜の貯蔵弾性率及び損失正接の温度依存性を示す。14BG/AA、DEG/AA 及び PCL は、 10°C 付近で E' の急激な低下と $\tan\delta$ のピークが、またそれより高温側で E' の平坦部がそれぞれ観測された。一方、PTMG のガラス転移領域はブロードで、 -50°C 及び 70°C 付近に不明瞭ながら二つの $\tan\delta$ ピークが観測された。このことから、PTMG は HS と SS の相溶性が低いことが示唆される³⁾。この結果は、SAXS プロファイルでドメインスペーシング由来のピークが観測された事実と矛盾しない。

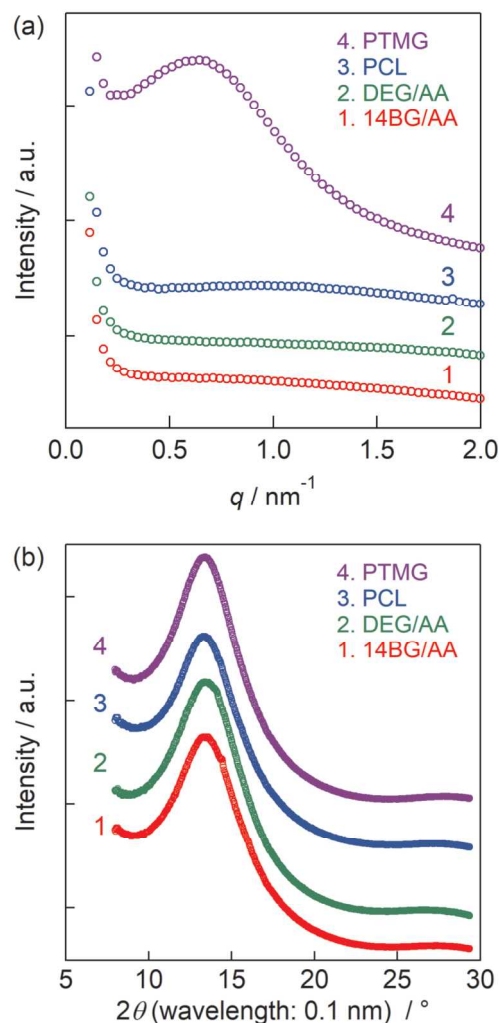


Figure 1. SAXS (a) and WAXD (b) profiles for free-standing PU films. The wavelength

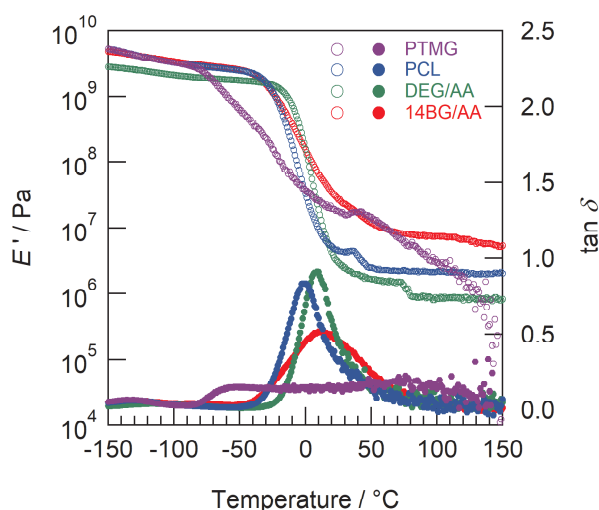


Figure 2. Temperature dependence of tensile storage modulus (open circles) and tangent of the phase angle (closed circles) for free-standing PU films.

Figure 3 は、85℃、異なる相対湿度下におけるスピコート PU 膜の NR プロファイルを示す。構成ポリオール成分の種類によって、相対湿度によるプロファイルの変化の仕方が異なった。SAXS/WAXS 測定及び動的粘弾性測定の結果から示唆された膜構造の違いを反映していると考えられるものの、現状では定性的な解析に留まっている。今後、反射率プロファイルの詳細な解析により、湿熱環境下における PU 膜の構造解析を進める予定である。

以上述べたとおり、PU 薄膜の構造及び吸湿特性は、構成するポリオールの構造を反映して変化した。今後は、BL03XU に設置できる調湿装置とチャンバーを導入し、制御された湿熱環境下での PU 薄膜の解析を進めるとともに、その他の測定手法による結果と矛盾しない構造モデルを構築していく。

【謝辞】

NR 測定は、J-PARC、MLF、BL17（課題番号 2020C0004）にて実施した。

【参考文献】

- 1) J. Dixon, “*Packaging materials: 9. multilayer packaging for food and beverages*”, (2011), ILSI Europe, Brussel.
- 2) L.M. Júnior, M. Cristianini, M. Padula, C.A.R. Anjos, *Food Res. Int.*, 119, 920 (2019).
- 3) D.K. Lee, H.B. Tsai, R.S. Tsai, P.H. Chen, *Polym. Eng. Sci.*, 47, 695 (2007).

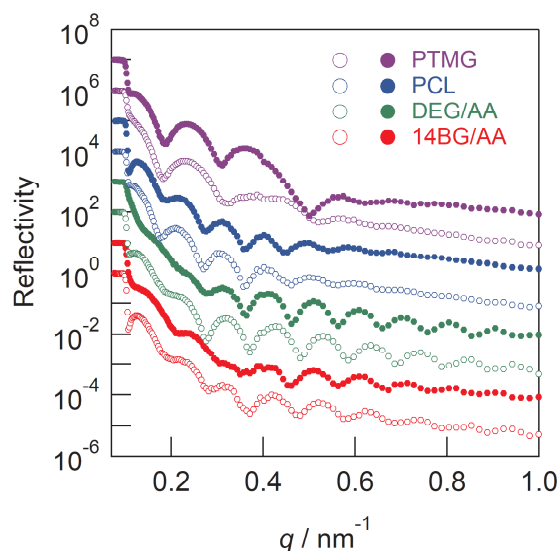


Figure 3. Neutron reflectivity profiles under humidity conditions of 0% RH (open circles) and 85% RH (closed circles) at 85 °C for spin-coated PU films.

ポリオキサゾリン誘導体の凝集状態とバイオイナー特性

九州大学¹・JASRI²・KEK³ 松野寿生¹、川口大輔¹、増永啓康²、山田悟史³、Jinhyeok Hong¹、戸谷匡康¹、田中敬二¹

1. 緒言

医用デバイスに資する高分子材料において、細胞やタンパク質など生体由来成分の付着を抑制する特性(バイオイナー特性)は、デバイス性能や安全性を左右する重要な因子の一つである。これまでに、多様なバイオイナー高分子材料が設計されており、例えば、ポリエチレングリコール(PEG)誘導体は、比較的大きな排除体積効果に基づく高いバイオイナー特性やステルス性を示すことから、センサーのコーティング剤やドラッグデリバリーシステム(DDS)のキャリアをはじめ、種々のデバイスに応用されてきた。その一方で、近年、抗 PEG 抗体の保有者が、PEG 化薬剤の投与を受けている患者に限らず見出されたことから、従来の PEG 誘導体に替わる新たな生体適合性高分子材料の開発が強く望まれている。

本研究では、pseudo peptide 骨格を有するポリオキサゾリン誘導体に着目した。ポリオキサゾリン誘導体はモノマーの選択により多様な分子設計が可能であることから、バイオマテリアルとしても期待されている。ここでは、オリゴ(2-ethyl-2-oxazoline)部位を側鎖に有し、また、種々の基板へのコーティングが可能になるよう疎水性部位としてポリメタクリル酸(PMMA)を導入したボトルブラシ型ブロック共重合体 PMMA-*b*-P[O(Ox)MA]を設計し、PMMA-*b*-P[O(Ox)MA]の分子鎖凝集状態とバイオイナー特性の関係について理解することを目的とした。

2. 実験

Figure 1 は、PMMA-*b*-P[O(Ox)MA]の化学構造式である。マクロモノマーとして、リビングカチオン開環重合に基づき oligo(2-ethyl-2-oxazoline) methacrylate (O(Ox)MA)を調製した。次いで、開始剤として末端に Br 基を有する poly(methyl methacrylate) (PMMA)を用いた O(Ox)MA の原子移動ラジカル重合に基づき PMMA-*b*-P[O(Ox)MA]を調製した。

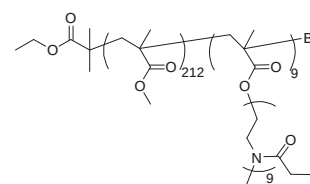


Figure 1. Chemical structure of PMMA-*b*-P[O(Ox)MA].

PMMA-*b*-P[O(Ox)MA]バルク膜は、溶媒キャスト法に基づき 5 wt%クロロホルム溶液を poly(tetrafluoroethylene)基板上に滴下することで調製し、413 K で 24 h 熱処理を施した。PMMA-*b*-P[O(Ox)MA]膜のガラス転移温度(T_g)は、示差走査熱量測定(DSC)に基づき評価した。バルク膜の凝集状態は、小角 X 線散乱(SAXS)測定に基づき評価した。SAXS 測定は、SPring-8 内に設置された FSBL BL03XU において実施した。X 線波長は 0.1 nm、カメラ長は 2,310 mm であり、検出器は PILATUS3 S

1M を用いた。PMMA-*b*-P[O(Ox)MA]薄膜は、スピンコート法に基づき作製し、413 Kにおいて12 h 熱処理を施した後、各測定に供した。薄膜の表面組成は、角度分解 X 線光電子分光(AD-XPS)法に基づき評価した。薄膜のバイオイナート特性は、NIH/3T3 線維芽細胞を用いた接着試験に基づき評価した。

3. 結果と考察

Figure 2 は、PMMA-*b*-P[O(Ox)MA]および PMMA バルク膜の DSC 曲線である。PMMA の T_g ($T_{g,PMMA}$) は 389 K であった。一方、PMMA-*b*-P[O(Ox)MA]では、2 つのベースラインシフトが観測された。高温側で観測されたベースラインシフトの温度域は、PMMA の T_g より低く、また、ホモ PMMA のそれよりもブロードであることから、PMMA-*b*-P[O(Ox)MA]は、弱く相分離していることがわかる。

Figure 3 は、PMMA-*b*-P[O(Ox)MA]バルク膜の1次元 SAXS プロファイルおよび Kratky プロットである。散乱ベクトル(q) = 0.172nm^{-1} に観測されたピークは、 $d\text{-spacing} = 36.5\text{ nm}$ に対応しており、PMMA-*b*-P[O(Ox)MA]は、バルク状態でミセル様構造を形成していることが示唆された。

AD-XPS 測定の結果、PMMA-*b*-P[O(Ox)MA]薄膜の最表面領域は、厚さ 5 nm 程度の PMMA-rich 層が形成されていることがわかった。一方、凍結乾燥処理を施した PMMA-*b*-P[O(Ox)MA]薄膜試料の測定結果から、水との接触に伴い、薄膜最外領域には、N 原子を含む P[O(Ox)MA]ブロックが偏析したことがわかった。

Figure 4 は、(a) PMMA-*b*-P[O(Ox)MA]および(b) PMMA 薄膜に接着した NIH/3T3 細胞の位相差顕微鏡像である。PMMA 薄膜上と比較して、PMMA-*b*-P[O(Ox)MA]薄膜上では、接着数が著しく抑制されたことがわかる。すなわち、PMMA-*b*-P[O(Ox)MA]共重合体は、高いバイオイナート特性を発現することがわかった。

【参考文献】

- 1) J.-H. Hong, M. Totani, D. Kawaguchi, H. Masunaga, N. L. Yamada, H. Matsuno, K. Tanaka, *ACS Appl. Bio Mater.* 3, 7363-7368 (2020).

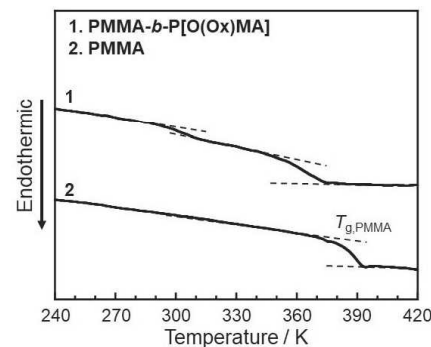


Figure 2. DSC curves for PMMA-*b*-P[O(Ox)MA] and PMMA at the third heating scan. Dashed lines are tangents of baselines.

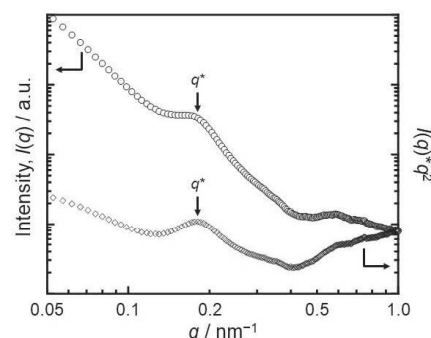


Figure 3. A one-dimensional SAXS profile for PMMA-*b*-P[O(Ox)MA] and its Kratky plot.

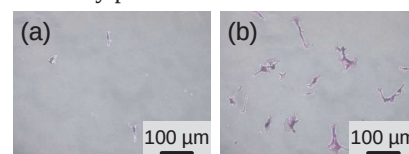


Figure 4. Phase-contrast microscopic images for NIH/3T3 fibroblasts cultured on (a) PMMA-*b*-P[O(Ox)MA] and (b) PMMA films, respectively, acquired after fixing them with glutaraldehyde and staining with crystal violet.

高分子マトリクス中における星型かご状シルセスキオキサンの表面偏析

九州大学¹・JASRI²・京都工芸繊維大学³

山本健太郎¹・川口大輔¹・阿部建樹¹・小蓑 剛¹・儘田正史¹

加部泰三²・安達千波矢¹・中 建介³・田中敬二¹

1. 論文等の情報

掲載誌名：Langmuir 巻 36 号 33 発行年 2020 頁 9960–9966

DOI：10.1021/acs.langmuir.0c01785

オープンアクセスジャーナル URL：-

SPRING-8 成果登録№：42328

2. Abstract

これまでバルク特性を変えることなく、ポリマー材料の表面特性のみを制御する簡単な方法が望まれている。本研究では、8つのかご型シルセスキオキサン(POSS)アームを有する星型構造の POSS(s-POSS)とポリメタクリル酸メチル(PMMA)とのブレンド膜(s-POSS/PMMA)における表面組成と表面機能特性について検討した。X線光電子分光測定に基づき、PMMA 膜の表面は、わずか 5 wt%の s-POSS を添加することにより、POSS ユニットではほぼ完全に覆われていることが明らかになった。表面偏析した POSS の影響により、PMMA 膜表面における力学的性質および濡れ性が劇的に変化した。また、s-POSS/PMMA ブレンド膜をゲート絶縁層として用いた有機電界効果トランジスタのホール移動度は s-POSS の添加量に依存することも見出した。以上の結果から、s-POSS は少量の添加で膜表面の凝集状態および表面機能特性を制御できる高効率な界面改質剤であると結論した。

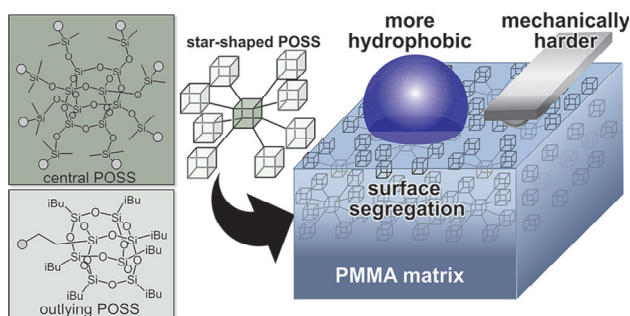


Figure 1. Schematic illustration showing the surface segregation of s-POSS in a PMMA film.

【謝辞】

斜入射広角 X 線回折測定の際

に、多大なるご支援頂きました DIC 株式会社・小池淳一郎様、田村雄児様に厚く御礼申し上げます。

曇点近傍におけるポリ(*N*-アクリルアミド)溶液の ゲル化を伴う不均一性

九州大学¹・国立成功大学²古後拓朗¹・春藤淳臣¹・Chi Wang²・田中敬二¹

1. 論文等の情報

掲載誌名：Macromolecules 巻 53 号 24 発行年 2020 頁 10964–10971

DOI：10.1021/acs.macromol.0c02292

オープンアクセスジャーナル URL：-

SPRING-8 成果登録№：42264

2. Abstract

ポリ(*N*-イソプロピルアクリルアミド) (PNIPAM) 水溶液はある温度 (曇点、 T_{cp}) 以上に加熱すると、相分離し、巨視的に白濁する。相分離現象を正確に理解するためには、濃度揺らぎの時空間発展という観点から、 T_{cp} 近傍における構造・物性の解析が必要である。本研究では、小角 X 線散乱、粒子追跡法、赤外分光法、共焦点レーザー走査顕微鏡に基づき、PNIPAM 水溶液の不均一性を評価した。その結果、(1) PNIPAM 水溶液を T_{cp} 近傍の温度にて静置すると、透明な物理ゲルが形成すること、ならびに、(2) それに伴って、50~100nm の特徴長さをもつ不均一性が発現することが明らかになった。これらの結果は、PNIPAM のセグメント鎖の凝集とそれに伴う疎水的なネットワーク状ドメインの形成によって理解できる。

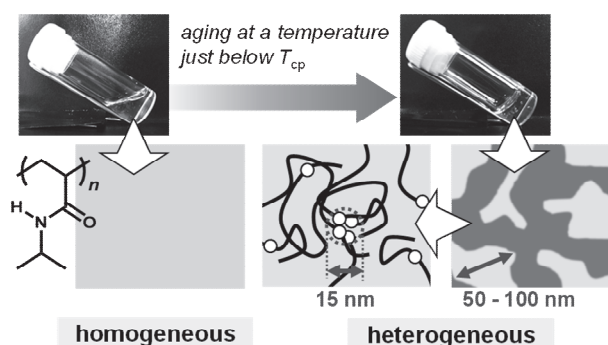


Figure 1. Schematic illustration showing the evolution of the heterogeneity accompanying gel formation of PNIPAM aqueous solution.

【謝辞】

小角 X 線散乱測定の際に、多大なるご支援頂きました DIC 株式会社・小池淳一郎様、田村雄児様に厚く御礼申し上げます。

深海に設置した微生物産生ポリエステルの構造変化

東大¹・JASRI² 岩田忠久¹・大村拓¹・込山活哉¹・甘弘毅¹・加部泰三²

1. 緒言

近年、環境問題や資源問題などの解決に向けて、環境に優しく持続可能なプラスチックの開発が求められている。微生物産生ポリエステル(PHA)は、糖や植物油を原料として微生物が体内に蓄積するとともに、土壌や海などの自然環境で生分解される生分解性バイオマスプラスチックである (Figure 1)。微生物の種類や与える炭素源を変えることにより、P[(R)-3-ヒドロキシブタン酸] (P(3HB))に加え、第2成分として3-ヒドロキシバレリル酸(3HV)、3-ヒドロキシヘキサン酸(3HH)、4-ヒドロキシブタン酸(4HB)を有する共重合体を生合成し、その物性は共重合体の種類や成分率により、硬い材料からゴム状の柔らかい材料まで様々に変化することが知られている。

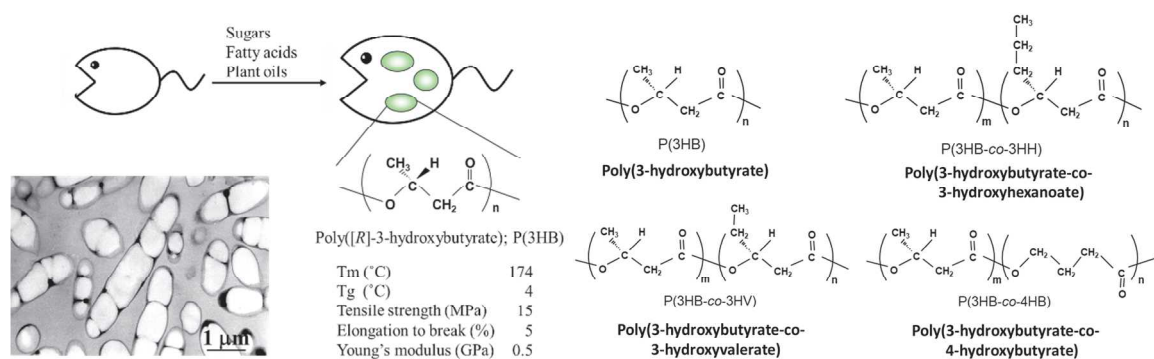


Figure 1. Microbial synthesis of P(3HB), TEM picture of microorganisms accumulated PHA, and chemical structures of 4 kinds of PHAs

PHA の環境分解性についてはこれまで多くの報告があるが、深海における生分解性の報告例はない。深海の環境は通常の海水中とは大きく異なり、高い水圧(10mにつき約 0.1MPa)、低い水温(4℃付近)、酸素が少ない(嫌気性)、光が遮蔽されているなどの特徴がある。そこで我々は、海洋研究開発機構(JAMSTEC)と共同で、PHA を深海へ設置し、その生分解性の実環境実験を開始した。

本研究では、PHA サンプルを実際に深海に設置するにあたり、深海の圧力を想定した水圧装置内に射出成形体を所定の期間置き、その内部構造の変化の有無について、広角および小角 X 線測定により明らかにすることを目的とした。さらに、実際に深海に 4 か月設置したサンプルについて、その内部構造の変化の有無について検討した。

2. 実験

4 種類の微生物産生ポリエステル、ポリ乳酸、ポリプロピレンから長さ 4 cm、幅 1 cm、厚さ 4 mm の射出成形体を作製した。耐圧管を用いて、深海と同じ水圧条件下、0 MPa、10 MPa (1,000 m 相当)、25 MPa (2,500 m 相当)、55 MPa (5,500 m 相当) に 1 週間静置した。一方、実海域試験として、2019 年 9 月に静岡県初島の沖合、深海底 850 メートルにサンプルを設置し、2020 年 1 月 (4 ヶ月後) にサンプルを回収した。全てのサンプルの広角 X 線回折と小角 X 線散乱の測定を行った。波長は 0.1 nm とし、カメラ長は広角の場合で約 10 cm、小角の場合では約 230 cm とした。

3. 結果と考察

Figure 2 に P(3HB)、PLLA、PP の水圧実験後のサンプルの広角 X 線回折を示す。全てのサンプルは高水圧下に設置しても、寸法変化は起こらないことが分かった。P(3HB)は結晶性ポリマーであるが、更なる結晶化はいずれの水圧下でも進行しないことが分かった。また、PLLA においても、非晶質の状態のままで、結晶化が全く進行しないことが分かった。これは、4 °C の条件では、PLLA の $T_g = 60^\circ\text{C}$ 以下なので二次結晶化が進行しないためと考えられる。しかし、PP では結晶化が進行し、結晶配向度も増すことが分かった。これは、PP の T_g が 0°C 付近であることに起因するとも考えられるが、明確な理由は現在のところ不明である。

深海に設置する前と深海に 4 ヶ月沈めたサンプルの広角 X 線回折および小角 X 線散乱を Figure 3 に示す。広角 X 線回折を比較すると、設置前に比べ、4 か月後のサンプルの回折パターンは非晶部の散乱強度が減少し、相対的に結晶化度が高くなっていることが分かった。一方、小角 X 線散乱においては、明瞭な変化は認められなかった。

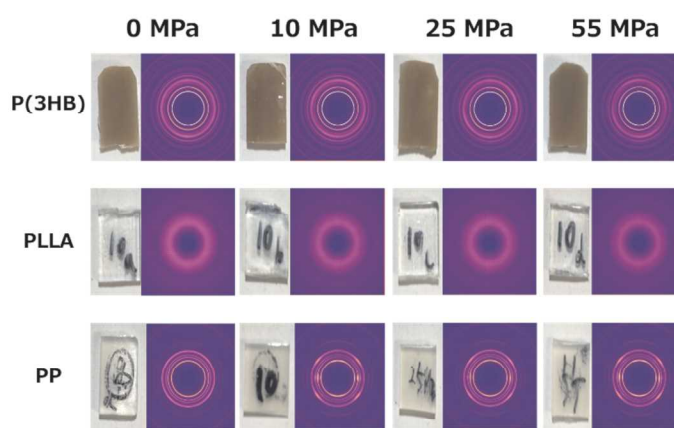


Figure 2. WAXD of samples before and after water pressure resistance test

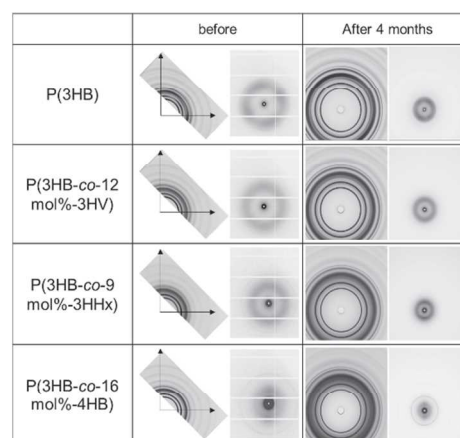


Figure 3. WAXD and SAXS of samples before and after depth-sea setting test

USAXS 法による各種ポリエチレンのサブミクロンスケールの不均一構造の解析

京都大学 竹中幹人・岸本瑞樹

1. 緒言

ポリエチレン (PE) は、優れた力学特性および成形性から日常的に最も広く用いられる高分子材料の一つである。PE は分子鎖が規則正しく折りたたまれた結晶格子構造、結晶相と非晶相が交互に積層したラメラ構造、成長したラメラ構造が形成する分岐構造、分岐構造が充填されてできる球晶構造、といった階層構造を形成する。

我々は、時分割 USAXS/SAXS/WAXS 法により、変形下におけるサブミクロンスケールのその場観察をした結果、ある条件下で USAXS のパターンに「バタフライパターン」と呼ばれる散乱パターンが現れることを見出した。これは、粘弾性効果によって初期のサブミクロンスケールの密度揺らぎから不均一な変形が起こり、密度揺らぎが成長することに対応している。この不均一な変形および密度揺らぎの成長は、PE の力学物性に大きな影響を与える。この密度揺らぎの成長は、初期の密度揺らぎによって影響を受けるが、この揺らぎは直鎖状低密度ポリエチレン(LLDPE)においては、結晶化度やコモノマーにより強く依存する。そこで、本研究では結晶化度やコモノマーの異なる LLDPE において、サブミクロンスケールの初期の密度揺らぎがどのように異なるかを、USAXS 法により明らかにすることを目的とした。

2. 実験

用いた LLDPE のキャラクタリゼーションを Table 1 に示す。プレス機 (MINI TEST PRESS-10、東洋精機) を用いて、熔融状態 (180℃) で 10 分間加圧した後、25℃に急冷しプレスシートを作製した。そこから砂時計型の試験片を打ち抜いた。作成したサンプルを BL03XU 第 2 ハッチにおいて USAXS/SAXS/WAXS 測定を行った。

Table 1. Characterization of the materials used herein

Name	Comonomer	M_w	M_w/M_n	Density of the sheet (at 20℃)
H920	4-methylpentene-1	2.0×10^5	4.2	0.919 g/cm ³
H935	4-methylpentene-1	2.1×10^5	5.3	0.937 g/cm ³
B920	butene-1	2.2×10^5	3.2	0.920 g/cm ³
B935	butene-1	2.2×10^5	4.7	0.933 g/cm ³

3. 結果と考察

Figure 1 に、すべての LDPE サンプルの延伸前の USAXS、SAXS、WAXS の散乱曲線を示す。すべての USAXS、SAXS、WAXS のパターンは等方的であり、すべての USAXS にピークは見られなかった。

H935、H920、B920 の場合、 $q < 0.06 \text{ nm}^{-1}$ での $I(q)$ は Debye-Bueche 関数（式 1）で表されることがわかった。

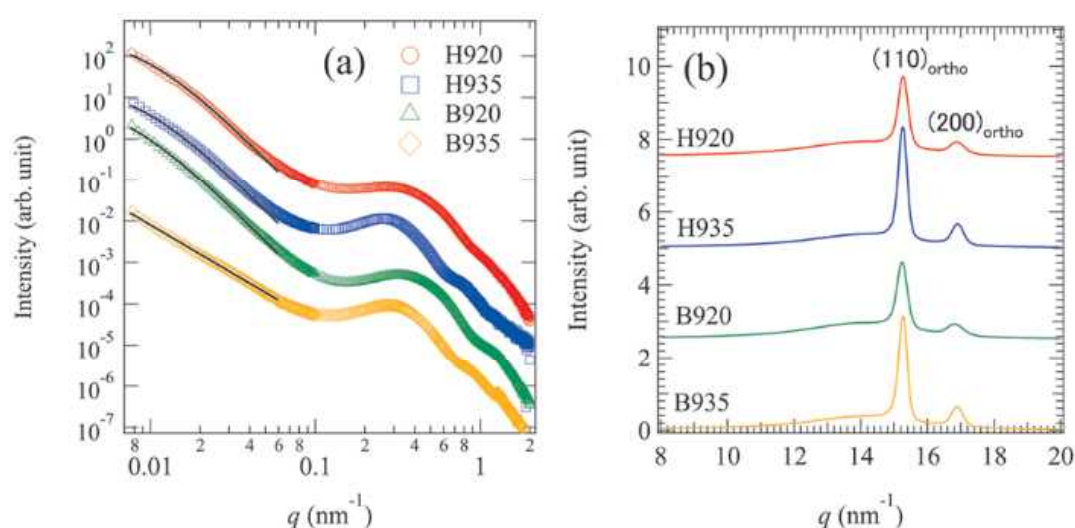


Figure 1 (a) Combined USAXS/SAXS profiles and (b) WAXS profiles of all samples before the application of strain. The solid lines in part(a) indicate the fitting curves. Each profile is shifted vertically for clarity.

$$I(q) = \frac{I(0)}{[1+(q\xi)^2]^2} \quad (1)$$

ここで、 ξ と $I(0)$ はそれぞれ、不均一構造を特徴づける相関長と、 $q = 0$ のときの $I(q)$ である。得られたパラメータを Table 2 に示す。Table 2 には結晶化度 X_c も示す。 ξ の値は、モノマーの種類に影響されないようである。

B935 の場合、B935 の特性長を見つけることはできず、 $q < 0.05 \text{ nm}^{-1}$ における $I(q)$ は次のようなべき乗則で表された。

$$I(q) = Aq^{-n} \quad (2)$$

Table 2 Characteristic parameters

Name	$I(0)$	ξ	X_c
H920	0.295	109	38.0
H935	0.199	112	50.8
B920	0.884	144	36.9
B935	-	-	48.4

ここで、 A と n はそれぞれ、フロントファクターと質量フラクタル次元である。**B935** の n の値は 2.3 であり、**B935** の球晶にはマスフラクタル的な不均一構造に伴う密度揺らぎが存在し、他の試料よりも密度揺らぎの程度は小さいものであった。

以上より、サブミクロンスケールの初期の密度揺らぎにおいては、モノマー結晶化度に対して特定の相関は観測されなかった。初期のサブミクロンスケールの不均一構造は、試料作製の手順に依存する可能性があり、結晶化温度や冷却速度などの試料作製条件によって不均一性の特性が変化するので、その点についても考える必要があると思われる。

2019年度 連合体メンバー 成果発表一覧

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
高橋 倫太郎	北九州市立大学	Observing the Kinetic Pathway of Nanotube Formation from Bolaamphiphiles by Time-Resolved Small-Angle X-ray Scattering	なし	38369	原著論文／博士論文／査読付プロシーディングス	The Journal of Physical Chemistry B 巻 123 号 19 発行年 2019 頁 4340-4345	2019	2018A7231 2017B1354 2017B7282 2018B1370 2018B7283	Takahashi Rintaro Kawauchi Hiroki Kameta Naohiro Lee Ji Ha Fuji Shota Shimizu Toshimi Sakurai Kazuo
Gan Hongyi	東京大学	Crystal Structures and Crystalline Elastic Modulus of Paranylon Esters	なし	38867	原著論文／博士論文／査読付プロシーディングス	Polymer 巻 172 号 20 発行年 2019 頁 7-12	2019	2017A7232 2017B7281 2018A7232	Gan Hongyi Kabe Taizo Kimura Satoshi Hikima Takaaki Takata Masaki Iwata Tadahisa
河内 博基	北九州市立大学	Encapsulation of Albumin in Organic Nanotube Channel: Structural Investigation by Small-Angle X-ray Scattering	なし	37626	原著論文／博士論文／査読付プロシーディングス	ACS Applied Bio Materials 巻 2 号 4 発行年 2019 頁 1652-1659	2019	2018B1370 2017B1354 2017B7282	Kawauchi Hiroki Takahashi Rintaro Kameta Naohiro Fuji Shota Lee Ji Ha Shimizu Toshimi Sakurai Kazuo
富澤 隼	信州大学 (東レグループ)	Effects of Dimensions and Regularity on the Mechanical Properties of the Smectic Phase Formed during Orientation-Induced Crystallization of Poly(ethylene terephthalate)	なし	37495	原著論文／博士論文／査読付プロシーディングス	Polymer 巻 164 号 発行年 2019 頁 163-173	2019	2017A7212 2015B7263	Tomisawa Ren Onaga Shun Izaga Toshiyuki Kim KyungHou Ohkoshi Yutaka Okada Naoyuki Masunaga Hiroyasu Kanaya Toshiji Katsuma Hiroo Funatsu Yoshitsugu
中沢 寛光	関西学院大学	Simultaneous Measurements of Structure and Water Permeability in an Isolated Human Skin Stratum Corneum Sheet	なし	37911	原著論文／博士論文／査読付プロシーディングス	Polymers 巻 11 号 5 発行年 2019 頁 829	2019	2015A7203 2015B7253 2016A7203 2016B7253	Nakazawa Hiromitsu Imai Tomohiro Suzuki Mika Akakabe Mutsuki Hatta Ichiro Kato Satoru
柴山 充弘	東京大学(住友ベークライトグループ)	Phenolic Resins - Recent Progress of Structure and Properties Investigations	あり	40257	原著論文／博士論文／査読付プロシーディングス	Macromolecular Symposia 巻385号1発行年2019頁1800156	2019	2015A7210	Shibayama Mitsuhiko Shibayama Yukihiko Izumi Atsushi
小川 紘樹	京都大学 (アドバンス)	Improving Grazing-Incidence Small-Angle X-ray Scattering-Computed Tomography Images by Total Variation Minimization	なし	39497	原著論文／博士論文／査読付プロシーディングス	Journal of Applied Crystallography 巻 53 号 1 発行年 2020 頁 140-147	2020	2018A2025 2018B2057	Ogawa Hiroki Nishikawa Yukihiko Fujiwara Akahiko Kabe Taizo Takenaka Mikihiro
中西 洋平	三井化学(株)	種々の基板上におけるiPP薄膜の結晶構造解析 Crystal structure analysis of iPP thin films on various substrates		40433	口頭/ポスター発表	第68回高分子学会年次大会	2019.5	2017B7267 2018A7217 2018B7267	中西洋平 内田公典 三田一樹 小榎尾謙 高原洋
中西 洋平	三井化学(株)	種々の基板上におけるiPP薄膜の結晶構造解析 Crystal structure analysis of iPP thin films on various substrates		40437	口頭/ポスター発表	第30回成形加工学会年次大会	2019.6	2017B7267 2018A7217 2018B7267	中西洋平 内田公典 三田一樹 小榎尾謙 高原洋
中西 洋平	三井化学(株)	種々の基板上におけるiPP薄膜の結晶構造解析 Crystal structure analysis of iPP thin films on various substrates		40438	口頭/ポスター発表	第18回高分子表面研究討論会	2019.1	2017B7267 2018A7217 2018B7267	中西洋平 内田公典 三田一樹 小榎尾謙 高原洋
内田 公典	三井化学(株)	柔軟かつ高強度なエチレン・αオレフィン共重合体の開発		40435	口頭/ポスター発表	成形加工シンポジウム '19	2019.11	2015B7267 2016B7266 2017A7215 2017B7267 2018A7217	内田公典 三田一樹 久保田直也 吉本洗哉 田中宏和 池永成伸
内田 公典	三井化学(株)	柔軟かつ高強度なエチレン・αオレフィン共重合体の開発		40436	口頭/ポスター発表	第28回ポリマー材料フォーラム	2019.11	2015B7267 2016B7266 2017A7215 2017B7267 2018A7217	内田公典 三田一樹 久保田直也 吉本洗哉 田中宏和 池永成伸
内田 公典	三井化学	Investigation of Deformation Behavior of Thiourethane Elastomers Using In Situ X-ray Scattering, Diffraction, and Absorption Methods	なし	40527	原著論文／博士論文／査読付プロシーディングス	Macromolecules Vol.52 No.18 発行年:2019 頁:6825-6833	2019	2014B7266 2015A7216 2015B7267 2016A7217 2016B7266 2017A7215 2017B7267 2018A7217 2018B7267	RahmawatiRahmawati MasudaShiori ChengChao-Hung NaganoChigusa NozakiShinpei KamitaniKazutaka KojimaKen TakaharaAtsushi ShimoharaNaoki MitaKazuki UchidaKiminori YamasakiSatoshi
田中 敬二	九州大学	Heterogeneity in the Curing Process of an Epoxy-Amine System	なし	40491	原著論文／博士論文／査読付プロシーディングス	Macromolecules 巻52, 号 5, 発行年 2019 頁2075-2082	2019	2017A7221 2017B7273	Mika Aoki Atsushi Shindo Ruichi Kuwahara Satoru Yamamoto Keiji Tanaka

2020年度 FSBL連合体メンバー 成果発表一覧

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
呉羽 拓真	東京大学(住友ベークライトグループ)	Quantification for the Mixing of Polymers on Microspheres in Waterborne Latex Films	あり	39954	原著論文／博士論文／査読付プロシーディングス	Langmuir 巻 36 号 18 発行年 2020 頁 4855-4862	2020	2018B7261 2019A7209	Kureha Takuma Hiroshige Seina Suzuki Daisuke Sawada Jun Aoki Daisuke Tanaka Toshikazu Shibayama Mitsuhiro
Gan Hongyi	東京大学 (アドバンス)	Manufacture, Characterization, and Structure Analysis of Melt-Spun Fibers Derived from Polyamylol Esters	なし	39967	原著論文／博士論文／査読付プロシーディングス	Journal of Fiber Science and Technology 巻 76 号 5 発行年 2020 頁 151-160	2020	2017A1440 2018A7232 2019A7234 2019A1213	Gan Hongyi Kabe Taizo Iwata Tadahisa
高橋 倫太郎	北九州市立大学 (アドバンス)	Polymersome Formation Induced by Encapsulation of Water-Insoluble Molecules within ABC Triblock Terpolymers	なし	40034	原著論文／博士論文／査読付プロシーディングス	Polymer Chemistry 巻 11 号 20 発行年 2020 頁 3446-3452	2020	2019A7231 2016B1481 2017A1414 2017A1238	Takahashi Rintaro Mina Shotaro Ressel Carsten Fuji Shota Lee Ji Ha Schacher Folk H. Sakurai Kazuo
小池 直樹	信州大学 (東レグループ)	Effects of Melt-Spinning Speed on Structure Development of Polypropylene Fiber After Necking	なし	40103	原著論文／博士論文／査読付プロシーディングス	Journal of Fiber Science and Technology 巻 76 号 5 発行年 2020 頁 161-169	2020	2014B7263	Koike Naoki Tomisawa Ren Izaga Toshiyumi Kim Kyounghou Ohkoshi Yutaka Okada Kazuyuki Masunaga Hiroyasu Kanaya Toshiji Katsuta Hiroo Funatsu Yoshitsugu
奥田 治己	東レ	Large Apparent Internal Deformation of Carbon Fibres under Tension Observed by in-situ Microbeam Small-Angle X-ray Scattering	なし	40522	原著論文／博士論文／査読付プロシーディングス	Carbon 巻 157 号 発行年 2020 頁 295-297	2020	2018A7214 2018B7264	OkudaHaruki OnoKimihiro IshikawaToru TanakaFumihiko
内田 公典	三井化学	Development of elastic recovering 4-methyl-1-pentene/propylene copolymer	なし	40526	原著論文／博士論文／査読付プロシーディングス	Polymer Vol. 191 発行年 2020 頁 122269	2020	2011A7220 2011B7270 2012A7219 2013A7218	Okamoto Masahiko MitaKazuki UekusaTakayuki TakenakaMakihito ShibayamaMitsuhiro
ShenChen	東北大学 (キヤングループ)	Magnetic Field Induced Uniaxial Alignment of the Lyotropic Liquid-Crystalline PMMA-grafted Fe ₃ O ₄ @PS Nanoplates with Controllable Interparticle Interaction	なし	40580	原著論文／博士論文／査読付プロシーディングス	Nanoscale Advances 巻 2 号 2 発行年 2020 頁 814-822	2020	2019A7204	ShenChen MatsubaraMasaki YabuchiMasahiro MakiSachiko MuramatsuAtsushi KanieKiyoshi
Kanie Kiyoshi	東北大学 (キヤングループ)	Self-Assembly of Photoresponsive Azo-Containing Phospholipids with a Polar Group as the Tail	なし	40581	原著論文／博士論文／査読付プロシーディングス	RSC Advances 巻 10 号 54 発行年 2020 頁 32984-32991	2020	2016B7255	MaSu KuriharaSeiji TomimoriYasuhiro KimSunnam KwonEunsung MuramatsuAtsushi KanieKiyoshi
Kanie Kiyoshi	東北大学 (キヤングループ)	Homeotropically Aligned Monodomain-like Smectic-A Structure in Liquid Crystalline Epoxy Films: Analysis of the Local Ordering Structure by Microbeam Small-Angle X-ray Scattering	なし	40582	原著論文／博士論文／査読付プロシーディングス	ACS Omega 巻 5 号 33 発行年 2020 頁 20792-20799	2020	2019A7232 2018B7282	TanakaShingo TakezawaYoshitaka KanieKiyoshi MuramatsuAtsushi
Katsuhiro Yamamoto	名古屋工業大学 (アドバンス)	Analysis of Homopolymer Distribution in a Polymer Blend Thin Film by Anomalous Grazing Incidence Small-Angle X-ray Scattering at the Bromine K-Edge	あり	40938	原著論文／博士論文／査読付プロシーディングス	Macromolecules 巻 54 号 1 発行年 2021 頁 488-498	2020	2017A7213 2017B7265 2018A7215 2019A7235	Hiroki Hamamoto Hideaki Takagi Isamu Akiba Katsuhiro Yamamoto*
OgawaShigesaburo	関西学院大学	Thermal Behavior of Anhydrous Ascorbic Acid 6-Palmitate with Trace of Decomposition	あり	41369	原著論文／博士論文／査読付プロシーディングス	ChemistrySelect 巻 5 号 32 発行年 2020 頁 10022-10028	2020	2018A7203	OgawaShigesaburo OhishiTomoyuki HaraSatoshi TakahashiIsao
OgawaShigesaburo	関西学院大学	Unveiling the Uniqueness of Crystal Structure and Crystalline Phase Behavior of Anhydrous Octyl β -D-Glucoside Using Aligned Assembly on a Surface	あり	41370	原著論文／博士論文／査読付プロシーディングス	Polymers 巻 12 号 3 発行年 2020 頁 671	2020	2014B7254 2015B7254 2016A7204 2017A7203	OgawaShigesaburo TakahashiIsao
岸本 瑞樹	三井化学	Effect of Submicron Structures on the Mechanical Behavior of Polyethylene	なし	41174	原著論文／博士論文／査読付プロシーディングス	Macromolecules 巻 53 号 20 発行年 2020 頁 9097-9107	2020	2017A7215 2017B7267 2018A7217 2018B7267 2019A7215 2019B7264	KishimotoMizuki MitaKazuki OgawaHiroki TakenakaMakihito
加部 泰三	JASRI	Thermal Degradation and Isothermal Crystallization Behavior of Curdlan Propionate and its Melt-Spinning Fiber	なし	41159	原著論文／博士論文／査読付プロシーディングス	Polymer 巻 215 号 発行年 2021 頁 123418	2021	2017A1875 2018B7272 2017A7232 2017B7281 2018A7232 2018B1966 2019A7234	KabeTaizo GanHongyi WakamotoKazutoshi IwataTadahisa
ShenJian	神戸大学 (住友ベークライト)	Structural Deformation of Elastic Polythiophene with Disiloxane Moieties under Stretching	なし	40854	原著論文／博士論文／査読付プロシーディングス	Polymer Journal 巻 52 号 11 発行年 2020 頁 1273-1278	2020	2017A7209 2017B7261 2018A7211 2018B7261 2019A7209 2019B7259	ShenJian KishimotoMasaki MatsumotoTakuya MoriAtsunori NishinoTakashi
NishimuraTomoki	京都大学	Biocatalytic Hybrid Films Self-Assembled from Carbohydrate Block Copolymers and Polysaccharides for Enzyme Prodrug Therapy	なし	40831	原著論文／博士論文／査読付プロシーディングス	ACS Applied Bio Materials 巻 3 号 12 発行年 2020 頁 8865-8871	2020	2019A7235	NishimuraTomoki NakamuraYusuke KinoshitaNaoya YamamotoKatsuhiko SasakiYoshihiro AkiyoshiKazunari
里川 雄一	DIC	Aggregation Structure of Aqueous Pigment Dispersions Evaluated by Rheology and Small-Angle X-ray Scattering	なし	40799	原著論文／博士論文／査読付プロシーディングス	色材協会誌 (Journal of the Japan Society of Colour Material) 巻 93 号 10 発行年 2020 頁 304-308	2020	2018A7222	SatakeYayichi KoikeJunichiro AsadaMasahiko
KanieKiyoshi	東北大学 (アドバンス課題)	Homeotropically Aligned Monodomain-like Smectic-A Structure in Liquid Crystalline Epoxy Films: Analysis of the Local Ordering Structure by Microbeam Small-Angle X-ray Scattering	なし	40582	原著論文／博士論文／査読付プロシーディングス	ACS Omega 巻 5 号 33 発行年 2020 頁 20792-20799	2020	2019A7232 2018B7282	TanakaShingo TakezawaYoshitaka KanieKiyoshi MuramatsuAtsushi

2021年度 FSBL連合体メンバー 成果発表一覧

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
戸木田 雅利	東京工業大学 物質理工学院 応用化学系 教授 (昭和電工グループ)	Low-temperature graphitization of poly(acrylonitrile) densely grafted onto a silica core surface	あり		原著論文／博士論文 ／査読付ブローニングス	Polymer 225 (2021)	2021	2018B7257	Shohei Yamazaki Keiichiro Yoshida Hidetoshi Matsumoto Masatoshi Tokita
星野 大樹	理化学研究所 放射光科学 研究センター (デンソーグループ)	Heterogeneous dynamics in the curing process of epoxy resins	あり	41857	原著論文／博士論文 ／査読付ブローニングス	Scientific Reports Vol.11 No.: 発行年:2021 頁:9767	2021	2019B7259 2020A7209	Taki Hosono Yasushi Okamoto Atsushi Yamamoto Hiroyasu Masunaga
中沢 寛光	関西学院大学	Elucidation of the Skin Care Mechanisms of Liposomes, Focusing on the Lamellar Structures they Form	なし	41688	口頭／ポスター発表	講演会名 the 35th Conference of the European Colloid and Interface Society (ECIS) 開催都市 Athens, Greece	2021.09.05-09.10	2018B7252 2018B7281	Kamimoto-KurokiJunko YamashitaMika OhtaniHiroki NakazawaHironitsu
小川 紘樹	京都大学化学研究所	Molecular Weight Effect on the Transition Processes of a Symmetric PS-b-P2VP during Spin-Coating	なし	41607	原著論文／博士論文 ／査読付ブローニングス	誌名 Macromolecules 巻 54 号 2 発行年 2021 頁 1017-1029	2021	2019B7271	OgawaHiroki TakenakaMikihito MiyazakiTsukasa
中西 洋平	三井化学株式会社	Effects of Mixing Process on Spatial Distribution and Coexistence of Sulfur and Zinc in Vulcanized EPDM Rubber	なし	41356	原著論文／博士論文 ／査読付ブローニングス	誌名 Polymer 巻 218 号 発行年 2021 頁 123486	2021	2019B7264 2020A7213	NakanishiYohhei Mitsukazu YamamotoKentaro IchinoKotaro TakenakaMikihito
岸本 浩通	住友ゴム工業株式会社	住友ゴム、先端研究施設を積極活用 新たなタイヤ材料開発へ	あり		記事掲載	自動車春秋社 https://www.jdt-news.co.jp/news/85552/	2021.7.1		
岸本 浩通	住友ゴム工業株式会社	最先端研究施設の活用テーマに 住友ゴムが見学会開く	あり		記事掲載	ゴムタイムス https://www.gomutimes.co.jp/?p=164757	2021.6.24		
岸本 浩通	住友ゴム工業株式会社	住友ゴム工業のタイヤ開発にも生きる 世界最高峰の性能もつ「SPRING-8」	あり		記事掲載	ゴム報知新聞 https://gomuhouchi.com/category/industrial/	2021.6.29		
Yamazaki Shohei	東京工業大学 (昭和電工グループ)	Low-temperature Graphitization of Poly(acrylonitrile) Densely Grafted onto a Silica Core Surface	なし	41971	原著論文／博士論文 ／査読付ブローニングス	誌名 Polymer 巻 225 号 発行年 2021 頁 123768	2021	2018B7257	YamazakiShohei YoshidaKeiichiro MatsumotoHidetoshi KonishiKota
岩田 忠久	東京大学	Mechanism of Elastic Properties of Biodegradable Poly[(R)-3-Hydroxybutyrate-co-L-hydroxybutyrate] Films Revealed by Synchrotron Radiation	なし	42242	原著論文／博士論文 ／査読付ブローニングス	誌名 ACS Omega 巻 6 号 11 発行年 2021 頁 7387-7393	2021	2019B7270 2019A7234	KawamuraYuuki GanHongyi KabeTaizo MaeharaAkira KimuraSatoshi HikamiTakashi TakataMasaki IwataTadahisa
KogoTakuro	九州大学 (DICグループ)	Spatial Heterogeneity Accompanying Gel Formation of Poly(N-isopropylacrylamide) Aqueous Solution at a Temperature below Cloud Point	なし	42264	原著論文／博士論文 ／査読付ブローニングス	誌名 Macromolecules 巻 53 号 24 発行年 2020 頁 10964-10971	2021	2018A7222 2018B7272	KogoTakuro ShundoAtsuomi WangDih TanakaKeiji
YamamotoKentaro	九州大学 (DICグループ)	Surface Segregation of a Star-Shaped Polyhedral Oligomeric Silsesquioxane in a Polymer Matrix	なし	42328	原著論文／博士論文 ／査読付ブローニングス	誌名 Langmuir 巻 36 号 33 発行年 2020 頁 9960-9966	2021	2017B7274	YamamotoKentaro KawaguchiDaisuke AbeTatsuki KominatoTakeshi MamadaMasashi KabeTaizo AdachiChihiro Nakakensuke TanakaKeiji
田村 雄児	DIC株式会社	Structural Characterization of Dispersant Resins with Excellent Pigment Dispersibility Using Synchrotron Small-Angle X-ray Scattering	なし	42392	口頭／ポスター発表	色材研究発表会	2021.3.16-17	2013A7276 2013B7273	TamuraYuji KohyamaMariko TanakaHisakazu AsadaMasahiko KakeiJunichiro
奥田 浩司	京都大学 (アドバンス課題)	Nondestructive Nanostructure Analysis of Al/Al-Zn Interdiffusion Layer by Quantitative SAXS Tomography	なし	42531	原著論文／博士論文 ／査読付ブローニングス	誌名 Materials Transactions 巻 62 号 11 発行年 2021 頁 1673-1676	2021	2020A7224	LinShan OkudaHiroshi NishikawaYukihiro Sakurai Shirochi KabeTaizo MasunagaHiroyasu
中沢 寛光	関西学院大学	リポソーム製剤が形成するラメラ構造に着目した 肌効果メカニズムの解明	なし	42749	口頭／ポスター発表	第87回 SCCJ研究討論会	2021	2020A7202	KurokiJunko NakazawaHironitsu

FSBL連合体 実験の実績

期	申請課題数	利用者数 (延べ人数)		SPring-8 総ユーザーマシ タイム	実験時間内訳			
					第1ハッチ実験	第2ハッチ実験	BL調整 (立上調整、緊急利 用枠など)	高度化プロジェクト
2010A	41	合計	497	249 シフト	50 シフト	142 シフト	45 シフト	12 シフト
		企業メンバー	307	1,992 時間	400 時間	1,136 時間	360 時間	96 時間
		学術メンバー	190		20.1%	57.0%	18.1%	4.8%
2010B	37	合計	467	264 シフト	47 シフト	141 シフト	63 シフト	13 シフト
		企業メンバー	310	2,112 時間	376 時間	1,128 時間	504 時間	104 時間
		学術メンバー	157		17.8%	53.4%	23.9%	4.9%
2011A	31	合計	462	252 シフト	45 シフト	153 シフト	42 シフト	12 シフト
		企業メンバー	284	2,016 時間	360 時間	1,224 時間	336 時間	96 時間
		学術メンバー	178		17.9%	60.7%	16.7%	4.8%
2011B	30	合計	413	246 シフト	54 シフト	147 シフト	35 シフト	10 シフト
		企業メンバー	248	1,968 時間	432 時間	1,176 時間	280 時間	80 時間
		学術メンバー	165		22.0%	59.8%	14.2%	4.1%
2012A	29	合計	400	249 シフト	59 シフト	135 シフト	43 シフト	12 シフト
		企業メンバー	261	1,992 時間	472 時間	1,080 時間	344 時間	96 時間
		学術メンバー	139		23.7%	54.2%	17.3%	4.8%
2012B	30	合計	425	276 シフト	60 シフト	151 シフト	52 シフト	13 シフト
		企業メンバー	250	2,208 時間	480 時間	1,208 時間	416 時間	104 時間
		学術メンバー	175		21.7%	54.7%	18.8%	4.7%
2013A	27	合計	385	227 シフト	44 シフト	129 シフト	42 シフト	12 シフト
		企業メンバー	244	1,816 時間	352 時間	1,032 時間	336 時間	96 時間
		学術メンバー	141		19.4%	56.8%	18.5%	5.3%
2013B	24	合計	378	198 シフト	40 シフト	106 シフト	44 シフト	8 シフト
		企業メンバー	186	1,584 時間	320 時間	848 時間	352 時間	64 時間
		学術メンバー	192		20.2%	53.5%	22.2%	4.0%
2014A	25	合計	414	219 シフト	43 シフト	129 シフト	35 シフト	12 シフト
		企業メンバー	263	1,752 時間	344 時間	1,032 時間	280 時間	96 時間
		学術メンバー	151		19.6%	56.9%	16.0%	5.5%
2014B	25	合計	449	288 シフト	52 シフト	175 シフト	49 シフト	12 シフト
		企業メンバー	280	2,304 時間	416 時間	1,400 時間	392 時間	96 時間
		学術メンバー	169		18.1%	60.8%	17.0%	4.2%
2015A	23	合計	395	258 シフト	36 シフト	158 シフト	52 シフト	12 シフト
		企業メンバー	238	2,064 時間	288 時間	1,264 時間	416 時間	96 時間
		学術メンバー	157		14.0%	61.2%	20.2%	4.7%
2015B	25	合計	416	252 シフト	36 シフト	168 シフト	36 シフト	12 シフト
		企業メンバー	247	2,016 時間	288 時間	1,344 時間	288 時間	96 時間
		学術メンバー	169		14.3%	66.7%	14.3%	4.8%
2016A	26	合計	376	270 シフト	38 シフト	187 シフト	33 シフト	12 シフト
		企業メンバー	217	2,160 時間	304 時間	1,496 時間	264 時間	96 時間
		学術メンバー	159		14.1%	69.3%	12.2%	4.4%
2016B	25	合計	498	249 シフト	15 シフト	159 シフト	63 シフト	12 シフト
		企業メンバー	305	1,992 時間	120 時間	1,272 時間	504 時間	96 時間
		学術メンバー	193		6.0%	63.9%	25.3%	4.8%
2017A	25	合計	466	264 シフト	35 シフト	165 シフト	52 シフト	12 シフト
		企業メンバー	276	2,112 時間	280 時間	1,320 時間	416 時間	96 時間
		学術メンバー	190		13.3%	62.5%	19.7%	4.5%
2017B	29	合計	325	300 シフト	34 シフト	203 シフト	51 シフト	12 シフト
		企業メンバー	203	2,400 時間	272 時間	1,624 時間	408 時間	96 時間
		学術メンバー	122		11.3%	67.7%	17.0%	4.0%
2018A	27	合計	416	273 シフト	25 シフト	191 シフト	45 シフト	12 シフト
		企業メンバー	271	2,184 時間	200 時間	1,528 時間	360 時間	96 時間
		学術メンバー	145		9.2%	70.0%	16.5%	4.4%
2018B	26	合計	417	279 シフト	18 シフト	198 シフト	51 シフト	12 シフト
		企業メンバー	287	2,232 時間	144 時間	1,584 時間	408 時間	96 時間
		学術メンバー	130		6.5%	71.0%	18.3%	4.3%
2019A	29	合計	406	275 シフト	27 シフト	204 シフト	32 シフト	12 シフト
		企業メンバー	240	2,200 時間	216 時間	1,632 時間	256 時間	96 時間
		学術メンバー	166		9.9%	74.7%	11.7%	4.4%
2019B	21	合計	340	294 シフト	15 シフト	214 シフト	47 シフト	18 シフト
		企業メンバー	226	2,352 時間	120 時間	1,712 時間	376 時間	144 時間
		学術メンバー	114		5.4%	76.7%	16.8%	6.5%
2020A (第1～第3サイ クル)	26	合計	69	70 シフト	3 シフト	36 シフト	25 シフト	6 シフト
		企業メンバー	34	560 時間	24 時間	288 時間	200 時間	48 時間
		学術メンバー	35		1.1%	13.2%	9.2%	2.2%
2020B (2020A第4・第5 サイクル)	25	合計	289	291 シフト	16 シフト	214 シフト	40 シフト	21 シフト
		企業メンバー	174	2,328 時間	128 時間	1,712 時間	320 時間	168 時間
		学術メンバー	115		5.7%	76.7%	14.3%	7.5%
2021A	23	合計	307	270 シフト	0 シフト	225 シフト	27 シフト	18 シフト
		企業メンバー	155	2,160 時間	0 時間	1,800 時間	216 時間	144 時間
		学術メンバー	152		0.0%	82.4%	9.9%	6.6%
2021B	23	合計	266	285 シフト	0 シフト	225 シフト	36 シフト	24 シフト
		企業メンバー	141	2,280 時間	0 時間	1,800 時間	288 時間	192 時間
		学術メンバー	125		0.0%	80.6%	12.9%	8.6%

* 2020A(第1～第3サイクル)はコロナウイルス感染拡大による、SPring-8ユーザー受け入れ停止等による実験中止 216シフト

* 2021A期コロナウイルス感染拡大によるキャンセル 8シフト、メールインサービス等の運用 21シフト を含む

* 2021B期利用者は2021年12月12日実施実験までの未所予定数

フロンティアソフトウェア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.sakura.ne.jp/wp/>

2021/12

