

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
成果報告書集（2021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** 株式会社
Color & Comfort

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 2021 年度成果報告書集

成果報告書（2021 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

三菱ケミカル株式会社 小島 優子

旭化成グループ

- XPCS/SAXS を用いた銅アンモニアセルロース溶液の相分離過程における構造とダイナミクスの解析 1
- in-situ USAXS による非溶媒誘起相分離ダイナミクスの構造解析 4

関西学院大学グループ

- ヒト角層細胞間脂質構造を模倣した人工膜の開発研究 5
- ポリ乳酸薄膜の再結晶化と基板のモフォロジーとの相関 7
- SAXS-CT 法による高分子材料の空間不均一分布評価 9
- 微生物産生ポリエステルを用いた伸縮性ポーラス繊維の創製と物性及び高次構造解析 12
- Mechanical properties and highly-ordered structural analysis of elastic poly[(R)-3-hydroxybutyrate-co-(R)-3-hydroxyvalerate] fibers fabricated by partially melting crystals 14

クラレグループ

- 表面性状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 15

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手法の検討 17

住友ゴムグループ

- ポリマー修飾マグネタイトナノ粒子の配向制御による高機能性ゴム材料の開発 20

住友ベークライトグループ

- 電子材料用ネットワークポリマーの高次構造解析 23

デンソーグループ

- X 線光子相関分光法による熱硬化エポキシ樹脂における動的揺らぎ波数依存性の観測 25
- Heterogeneous dynamics in the curing process of epoxy resins 29

東洋紡グループ

- アイソタクチックポリプロピレン α 相結晶の秩序性と融解再結晶化 30
- ポリマーグラフト板状粒子の配列制御 33

東レグループ

- ポリマー溶液の非溶媒誘起相分離過程 35
- 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 37
- 炭素膜前駆体焼成過程の構造解析のための評価系構築とモデル評価 41
- WAXD/SAXS 同時測定を用いた中分子量 Poly(ethylene terephthalate)の繊維構造形成 43

ブリヂストングループ

- 天然ゴムを平面伸長した際の亀裂周辺でのマイクロビーム広角 X 線回折マッピング 45

三井化学グループ

- ASAXS によるゴム/フィラー混合系の分散状態に関する研究 49

三菱ケミカルグループ

- 結晶性高分子材料の表面構造解析 52
- 直鎖状エチレン系アイオノマーの構造解析 54

横浜ゴムグループ

- 時分割超小角 X 線散乱法を用いた一軸伸長下における
SBR 中 silica の分散状態の変化に関する研究 57

帝人グループ

- X 線光子相関分光法によるエポキシ樹脂硬化過程のダイナミクス評価 59

DIC グループ

- 高分子電解質薄膜の調湿環境下における GI-SAXS/WAXS 測定 61
- 半導体高分子の励起子ダイナミクスに及ぼす分子量依存性 63

アドバンスチャレンジ課題

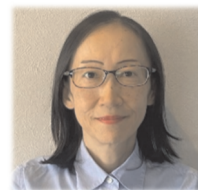
- マイクロビーム小角散乱による球状マイクロドメインが形成する
準結晶およびその近似結晶の構造解析 66
- 低分子液体の剪断誘起密度揺らぎ 69
- X 線イメージング・SAXS 同時計測システムの実施可能評価 73

資料

- 2020-2022 年度 連合体メンバー成果発表一覧 75
- FSBL 連合体 実験の実績 80

成果報告書（2021 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
三菱ケミカル株式会社
小島 優子



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）の世界的大流行は、ワクチンの普及や感染症対策によってようやくピークを越えたかに見えてはおりますが、まだまだ油断は禁物で今後も警戒を要する日々が続くと思われます。さらに追い打ちをかけるようにロシアによるウクライナ侵攻が始まり、先の見えない不安定な世界情勢が続いています。フロンティアソフトマター開発専用ビームライン FSBL (BL03XU) におきましては、我々の使命である研究活動を継続、発展させるべく、感染防止対策の徹底に努めながら日々活動しています。関係各位の絶え間ない努力とご理解により、厳しい状況にもかかわらず無事に成果を挙げることができました。深く御礼申し上げます。2020 年 11 月末に完成した実験設備のハイスループット化工事によって実験の自動化、効率化を達成し、より密度の高い結果を得ることができました。今回お届けする 2021 年度成果報告集は FSBL 第 2 期前半の中核をなす 1 年間の成果をまとめたものです。

高分子産業は我が国を代表する基幹産業であり、日用品である汎用樹脂や繊維をはじめ、電子・情報機器、航空機、医療用品等で用いられる先端材料までの広い範囲をカバーしております。我々が目指す目標には高分子材料の高性能化、高機能化のみならず、近年社会問題となっている持続可能社会の実現への貢献も重要課題として挙げております。製造、流通、消費、廃棄（再利用）の各段階におけるカーボンニュートラル化・省エネルギーに寄与する環境負荷低減を目指した材料開発が求められています。高分子材料の高次構造を理解すること、機能の発現メカニズムを解明することは材料開発においては不可欠であり、FSBL では SPring-8 の高輝度放射光を最大限に活かした計測技術を駆使して課題解決に取り組んでいます。

FSBL は 2008 年 2 月の第 1 期発足以来一貫して、ソフトマター・高分子材料の研究開発及び製造プロセスの技術革新をターゲットとして産学が強固に連携して研究活動を実施しております。企業のメンバーと学術のメンバーとが協力して、様々な環境下での動的構造変化の計測などの放射光ならではの測定法や材料に適した解析法をきめ細かく検討することで多くの成果が得られています。産学連携の強みを生かした研究発表会、ワークショップを定期的に開催し、人材育成にも力を注いでいます。さらに計測技術の高度化という観点では、学術メンバーが中心となって技術開発を進めており、その成果は有力な学術誌に論文として毎年発表しています。施設の利用にあたっては、理研ならびに JASRI の皆様に多大なるご支援、ご協力を賜りました。この場を借りて深く感謝申し上げます。

2022 年度からは第 2 期も後半に入ります。ビッグデータ解析などの今後の技術課題への取り組みや将来計画についてより具体的に参画メンバー各位とよく議論して、ソフトマター開発の行く手を明るく照らす FSBL の将来像を描いていきたいと考えております。引き続き皆様のご指導とご支援をお願い致します。

XPCS/SAXS を用いた銅アンモニアセルローズ溶液の 相分離過程における構造とダイナミクスの解析

旭化成株式会社¹・理化学研究所 放射光科学研究センター²

廣澤和¹・岩間立洋¹・坂本直紀¹・星野大樹²

1. 緒言

再生セルローズであるキュプラアンモニウムレーヨンは、銅アンモニアセルローズ溶液（紡糸原液）を湿式紡糸することで製造される。これまで、凝固浴浸漬後の相分離構造形成過程をその場小角 X 線散乱(*in situ* SAXS)により明らかにしてきた^{1),2)}。一方、相分離進行に伴い紡糸原液の運動性が低下し構造が凍結される現象（固化）の理解も製造プロセス設計上重要であるが、SAXS からは系の固化の情報を得ることができない。今回、凝固浴に浸漬した紡糸原液に対し X 線光子相関分光（XPCS）によるダイナミクスの解析を行い、相分離過程における構造変化および固化の *in situ* 解析を行った。

2. 実験

紡糸原液を厚み 1 mm のアクリル板上にクリアランス : 600 μm でアプリケーションにて塗工した。これを X 線軸上に設置した厚み 5 mm の凝固浴に浸漬し、直ちに XPCS 測定を開始した。長時間露光による試料損傷を考慮し、取り込み時間 30 ms $\times$ 600 フレームごとに 100 μm ずつ X 線照射位置を移動させながら時分割測定を実施した。下式により散乱強度の時間相関関数 $g^{(2)}(q, \tau)$ を得た。

$$g^{(2)}(q, \tau) = \frac{\langle I_p(q, t) I_p(q, t + \tau) \rangle_\Psi \rangle_t}{\langle I_p(q, t) \rangle_\Psi \langle I_p(q, t + \tau) \rangle_\Psi \rangle_t} \quad (1)$$

$I_p(q, t)$ は時間 t における散乱強度であり、 $\langle \rangle_\Psi$ は散乱ベクトルの大きさ q に対応する全てのピクセルに対する平均を意味する。 $\langle \rangle_t$ は時間平均である。また、XPCS 測定においては二次元 SAXS 像の時間変化が同時に得られる。各フレームにおける円環平均 SAXS プロファイルから相分離構造を解析した。測定は BL03XU 第二ハッチで行った。X 線波長は 0.1 nm、カメラ長は 8 m とし、検出器には EIGER 1M を用いた。

3. 結果と考察

相分離過程の紡糸原液の円環平均 SAXS プロファイル変化を Figure 1 に示した。散乱強度が経時的に増加し、小角領域にショルダーが形成されていることが分かる。ここで見られたショルダーは理想二相系の散乱を記述する Debye-Bueche 関数 : $I(q) =$

$I_0[1+\Xi^2q^2]^2$ で再現することができた。フィッティングにより得られた相分離構造の相関長 Ξ は 45 nm 程度であることが明らかになった。

XPCS 測定より得られた $g^{(2)}(q, \tau)$ の時間変化を Figure 2(a), Figure 2(b) に示した。浸漬時間 t_w が 161 秒よりも小さい時間領域では、相分離に伴う濃度揺らぎや構造が発達しておらず、散乱が非常に小さいため $g^{(2)}(q, \tau)$ を得ることができなかった。161 s < t_w < 195 s

(Figure 2(a)) では緩和が経時的に短時間側へシフトする振る舞いが見られたが、 t_w が 195 s よりも長い領域 (Figure 2(b)) では緩和が長時間シフトし、固化が進行していることが示唆された。緩和を定量的に解析するために時間相関関数に対して Kohlrausch-Williams-Watts (KWW) 式 : $g^{(2)}(\tau) = \beta \exp[-2(\Gamma\tau)^a] + \text{baseline}$ によるフィッティングを行い、緩和率 Γ を計算した。得られた緩和率 Γ は q の 1 乗に比例しており、運動性の指標として、速度の次元を持つ $\nu = \Gamma q^{-1}$ を計算した。 ν の浸漬時間依存性を Figure 3 に示した。また、SAXS プロファイルから計算した不変量 $Q = \int q^2 I(q) dq / 2\pi$ についても併せて示した。これまでの *in situ* SAXS による検討^{1,2}により不変量 Q は相分離進行の指標となることが示されている。Figure 3 において、 ν が極大値を取る点は、不変量 Q の増加が終了する点とおおむね一致していることがわかる。不変量 Q が増加する $t_w < 195$ s は相分離前駆過程に該当し、溶液中の濃度揺らぎが主に観測されていると考えられる。この時間領域において紡糸原液は凝固浴中の水を著しく吸収することが分かっており、高分子濃度低下に伴う運動速度の増加が観測されていると考える。一方、 $t_w > 195$ s においては不変量 Q の増加は小さく、相分離構造形成は概ね完了していることが分かる。

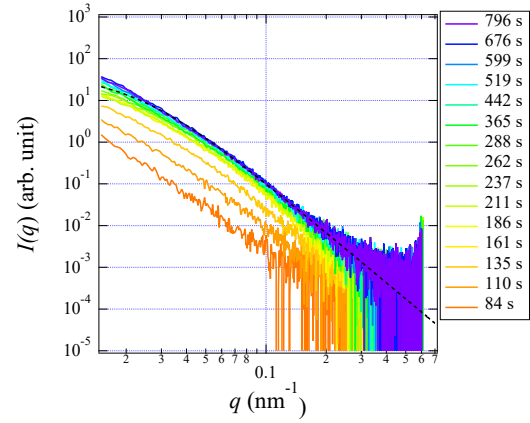


Figure 1. The circular averaged SAXS profiles of the cuprammonium cellulose solution in coagulation bath at various immersion times. The dotted line shows the Debye-Bueche function, $I(q) = I_0/[1+\Xi^2q^2]^2$ with the correlation length, $\Xi = 45$ nm.

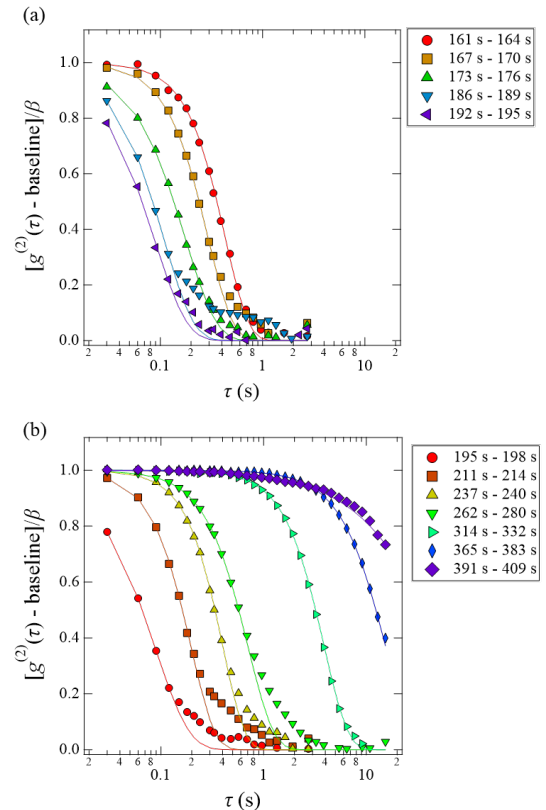


Figure 2. The normalized time-correlation function of scattering intensity, $[g^{(2)}(\tau) - \text{baseline}]/\beta$ at $q = 0.0285$ nm⁻¹ in the range of (a) immersion time, $t_w = 161$ s – 195 s and (b) $t_w = 195$ s – 409 s, respectively. The solid lines show fitting curves by the KWW equation.

この時間領域における v は相分離構造の運動を反映し、ポリマーリッチ相からの溶媒脱離に伴う運動速度低下、すなわち固化が観測されていると考える。

今回、相分離構造形成に伴う構造変化とダイナミクス変化を *in situ* XPCS 測定により観測することができた。本解析は湿式紡糸過程において起こる相分離現象の理解、およびプロセス設計を行う上で強力な手法となる。

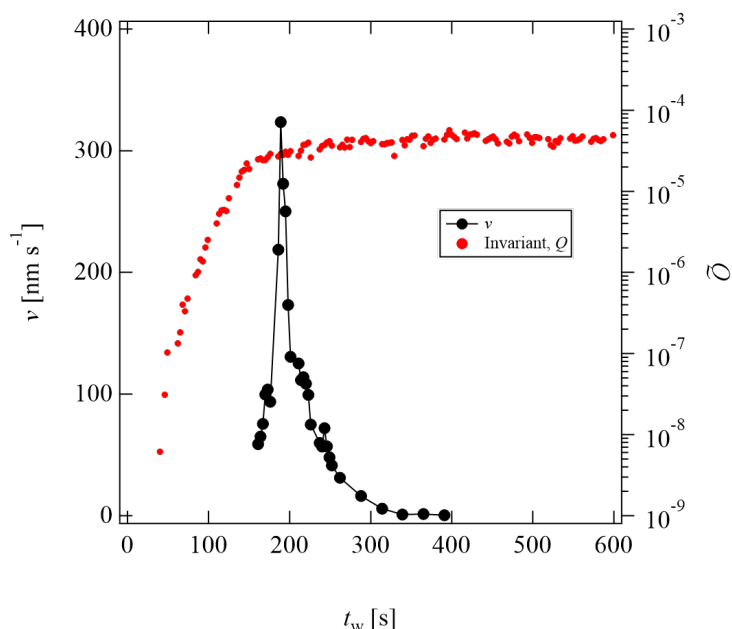


Figure 3. Immersion time (t_w) dependence of the invariant, Q , and “velocity” $v = \Gamma q^{-1}$.

【参考文献】

- 1) 坂本直紀, 繊維学会誌, vol.76, No. 6, 214 (2020)
- 2) 廣澤和 他, 2018 年度 FSBL 成果報告書集, 課題番号 2018A7201, 2018B7251

***in-situ* USAXS による非溶媒誘起相分離ダイナミクスの構造解析**

旭化成株式会社 岩間立洋・廣澤和・坂本直紀

(1) 論文の情報

掲載誌名： SPring-8/SACLA 利用研究成果集 10 巻(2022) 3 号, 305

DOI：10.18957/rr.10.3.305

オープンアクセスジャーナル URL：

SPring-8 成果登録№：43836

(2) Abstract

銅アンモニアセルロース溶液の非溶媒誘起相分離における構造形成過程を *in-situ* Ultra Small Angle X-ray Scattering (USAXS) で追跡した。原液を凝固液浸漬後まず超小角領域において散乱強度が増加し、その後、ある誘導時間経過後に約 10 nm の相分離構造が形成されることが明らかになった。浸漬時間 60 秒において超小角領域に散乱ショルダーが観察され、その構造サイズは約 270 nm であることがわかった。その散乱ショルダーは経時的に不明瞭になりべき乗の散乱へと変化した。超小角領域に観察された構造は初期構造が数 100 nm であり、経時的に成長する可能性が示唆された。

ヒト角層細胞間脂質構造を模倣した人工膜の開発研究

関西学院大学 理学部

中沢寛光・赤下部奈月・米永沙世・加藤知

1. 緒言

ヒトの皮膚は細胞の形態学的にいくつかの層に分類されるが、その最外層に位置する角層はとてもユニークな構造特性を持つ。内部を構成する角質細胞は、脱核し、もはや生命活動を停止しており、ケラチンや角化不溶性膜などが主成分となって非常に強固な構造をとる。この角質細胞の周囲は細胞間脂質分子で満たされ、その一部は角化不溶性膜と結合し、それが土台となって脂質ラメラ構造を形成する。角層は厚さにしてわずか 10 数 μm 程度であるが、この角質細胞と細胞間脂質の連続構造が皮膚バリア機能に対して非常に重要な役割を担っている。近年の研究により、アトピー性皮膚炎などの皮疹部では、細胞間脂質の組成や配列構造に異常が認められ、これがバリア機能の低下につながっている可能性が指摘されている。

角層細胞間脂質は、セラミド、脂肪酸、コレステロールなどの分子から構成され、これらがおおよそ 1 : 1 : 1 のモル比で存在していることが知られている。またこれらの脂質分子は、角質細胞間において、規則正しく側方に充填配列し、おおよそ 6 nm 程度の周期性を持つラメラ構造を形成している。上述のようにアトピー性皮膚炎や、一部の細胞間脂質の産生遺伝子が欠損した個体では、これらの構造が乱れ、バリア機能が低下していることが指摘されているが、そのメカニズムを左右する多様な各脂質分子のバリア機能に対する分子特性はまだよく知られていない。

本研究では、角層中における細胞間脂質の構造を模倣したモデル膜（以下、人工膜）を作製する手法を開発し、それを用いて細胞間脂質の構造特性を明らかにし、バリア機能に対する細胞間脂質の役割を解明することを目指す。このような人工膜はバリア機能が低下したあれ肌のモデル系や経皮吸収薬の浸透性の評価系としても期待されており、その作製方法を確立することはとても重要な課題となる。

2. 実験

有機溶媒中に、セラミド、コレステロール、遊離脂肪酸を 1 : 1 : 1 のモル比になるように分散し、市販のスプレーガンを用いてメンブレンフィルター（GSWP, Millipore 社）上に脂質溶液を噴霧した¹⁾。有機溶媒と脂質分子が付着したフィルターを 70°C で 15 分間温め、その後、過剰量の水を付加してさらに同じ温度で 15 分間保温した。得られたフィルターを細断し、Kapton® フィルムで密封して、そこに放射光を照射してフィルター上に形成された人工膜の構造を解析した。また試料の温度を室温から 85°C まで上昇させ、人工膜の温度相挙動の解析も同時に行った。

実験は SPring-8、BL03XU、第二ハッチを使用した。X 線のエネルギーを 15 keV、

カメラ長を～580 mm、X 線の露光時間を 10 秒に設定し、検出器には半導体検出器 Pilatus 1M を用いて小広角同時解析を実施した。

3. 結果と考察

作製した人工膜に X 線を照射すると、 $s \sim 0.20 \text{ nm}^{-1}$ 付近に細胞間脂質のラメラ構造に由来する回折ピークが、 $s \sim 2.4 \text{ nm}^{-1}$ (hexagonal と orthorhombic 由来) と $s \sim 2.7 \text{ nm}^{-1}$ (orthorhombic 由来) 付近に細胞間脂質の側方配列に由来する回折ピークが得られ、ヒト角層に近いラメラ構造が形成されていることが確認された。また、 $s \sim 0.29 \text{ nm}^{-1}$ 付近にコレステロール由来と思われるピークも観察された。さらに、脂質の組成を変更するとヒト角層ではあまり見られないピーク ($s \sim 0.23 \text{ nm}^{-1}$ 付近、 $s \sim 0.27 \text{ nm}^{-1}$ 付近など) も出現することが分かり、試料条件によって相分離が生じていることが推測された。セラミドをはじめとし、これら脂質分子の結晶性は高いので、さまざまな構造特性を持つ人工膜の作製には、脂質分子の相分離の問題を解決する必要がある。今後、種々の人工膜を作製し、その構造特性を詳細に解析することで、荒れ肌モデルや浸透性評価などの応用実験に転用することを目指す。

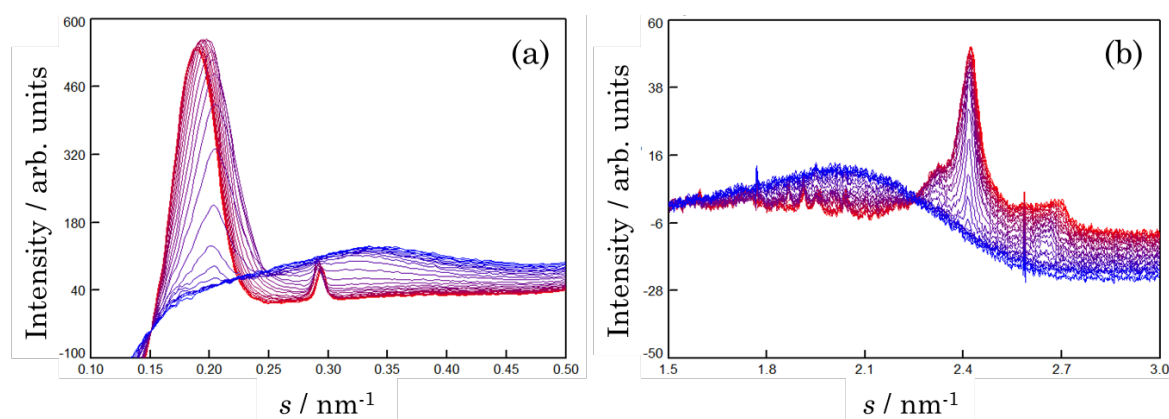


Figure 1. Small (a) and wide (b) angle x-ray diffraction profiles of the temperature dependence in model lipid membranes mimicking the human skin stratum corneum lipid organization. These profiles are shown by subtracting the background profile of the membrane filter. The thermal behavior within a temperature range of 25 – 85 °C are illustrated from red to blue curves with increasing temperature.

【参考文献】

- 1) M. Jager et al., (2006) Preparation and characterization of a stratum corneum substitute for in vitro percutaneous penetration studies. *Biochimica et Biophysica Acta* 1758, 636–644.

ポリ乳酸薄膜の再結晶化と基板のモフォロジーとの相関

関西学院大学理工学研究科 迫田 怜・高橋 功

1. 緒言

非化石燃料由来高分子の応用の範囲を広げることは資源・環境に対する様々な問題の解決の一助につながる行為である。化石燃料由来、非化石燃料由来を問わず高分子は薄膜や繊維状の形態で応用されることも多く、その際には必然的にメゾスコピックなスケールにおける表面モフォロジーや表面領域の分子レベルでの詳細かつ再現性のある構造制御の可否が問われることになる。ポリ乳酸 (PLA) はカーボンニュートラルな素材として工業的に製造・販売されている生分解性高分子であるが、キラルな分子であることに起因する圧電性や旋光性を活かすことで応用の幅が大きく広がる可能性を有した材料でもある。我々のグループでは PLA やポリヒドロキシ酪酸 (PHB) などの生分解性高分子のキャスト膜やスピコート膜の結晶化における膜厚依存性は基より、熱履歴や溶媒依存性についての研究を行い、膜内の結晶化 (結晶構造 (相)、結晶化度、面方位 (Flat-on か Edge-on か) 等) が様々な条件の微細な変化により大きく変化し得ることを明らかにしてきた^{1,2)}。一方、基板や他の高分子との界面の状態も高分子の結晶化に影響を与える筈である。本研究では化学的組成は同一であるが表面の粗さが異なる基板上に PLA 膜を形成し比較することで、基板表面のモフォロジーの効果を調査した。

2. 実験

PLLA (L 体 PLA) は Polymer Source 社より購入した。用いた溶媒は、無極性溶媒としてクロロホルムおよびトルエン、非プロトン性極性溶媒として 2-ブタノン、THF、アセトン、酢酸ブチル、それにプロトン性極性溶媒の 2-プロパノールである。基板は表面が自然酸化膜 (SiO_2) で覆われた Si(100) ウェハであり、片面研磨した“研磨面「 SiO_2 -Flat 基板”とそれに対して、“非研磨状態の裏面 (いわゆる梨地面)「 SiO_2 -Rough 基板”の双方の基板に同一条件で成膜を行い、基板のモフォロジーが結晶化や融解、再結晶にどのような影響を与え得るのかを観察した。Flat 基板と Rough 基板の AFM 像を Figure 1 に示す。それぞれの基板表面のモフォロジーの評価は GI-SAXS [NanoViwer (リガク)] と AFM [SPM-9700 (島津製作所)] を用い、膜の均一性、膜

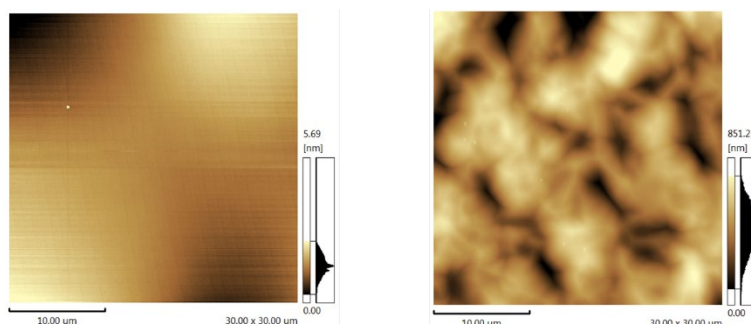


Figure 1. AFM images of Si(100) wafers: polished surface “Flat substrate”(left); unpolished surface “Rough substrate”(right).

厚や膜の平均電子密度、表面ラフネス等の評価は X 線反射率 [SmartLab (リガク)] を用いて行った。GI-WAXD および GI-SAXS の測定は SPring-8、BL03XU、第一ハッチ (波長 0.1 nm) で行った。

3. 結果と考察

Figure 2 にクロロホルムを溶媒として Flat 基板の上にキャスト膜を形成した際の GI-WAXS 像を、Figure 3 には Rough 基板の上にキャスト膜を形成した際の GI-WAXS 像を示す。溶液をキャストして室温で乾燥させた時点 (Figure 2a、Figure 3a) ではほとんど差異は認められず、100°C に保持して結晶成長させた場合 (Figure 2b、Figure 3b) でも 200 反射とほぼ同一の回折角を有する 110 反射のパターンには質的に大きな違いは認められなかった。しかしながら更に昇温して結晶を融解させた後、室温まで徐冷すると Flat 基板を用いた場合では Edge-on 成長した結晶粒が優勢であり (Figure 2c)、Rough 基板を用いた場合では Flat-on 成長した結晶粒が選択的に成長した (Figure 3c)。このような再結晶時の結晶成長が基板のモフォロジーに依存する現象には溶媒による違いがあり、今回用いた溶媒の中ではクロロホルムの場合に最も顕著であったことを記しておく。

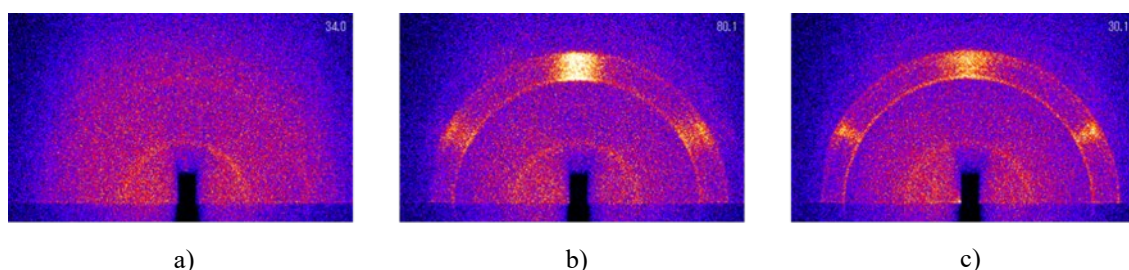


Figure 2. GI-WAXS images of PLLA film on Flat substrate. 200 and 110 reflections are recorded: a) at room temperature just after evaporation of chloroform; b) at 100°C; c) at room temperature after melting.

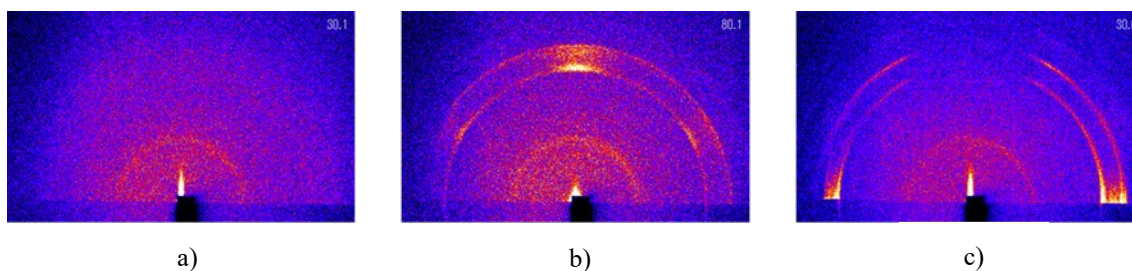


Figure 3. GI-WAXS images of PLLA film on Rough substrate. 200 and 110 reflections are recorded: a) at room temperature just after evaporation of chloroform; b) at 100°C; c) at room temperature after melting.

【参考文献】

- 1) X. Sun et.al., *Langmuir*, 30, 7585 (2014); X. Sun et.al., *Macromolecules*, 46, 1573 (2013).
- 2) Khasanah et.al., *RSC Advances*, 7, 52651 (2017); Khasanah et.al., *Macromolecules*, 49,4202 (2016).

SAXS-CT 法による高分子材料の空間不均一分布評価

京大化研¹・東工大²・関学大³
小川紘樹¹・竹中幹人¹・渡辺幸¹・小野峻佑²・藤原明比古³

1. 緒言

小角 X 線散乱(SAXS)法は、ナノスケール構造のキャラクタリゼーションをするために、ソフトマテリアル材料に対して幅広く使われている。最近になり、SAXS と CT 法を組み合わせた SAXS-CT 法が、試料内部のナノスケール構造の分布状態を可視化する強力なアプリケーションであることが報告されている^{1), 2)}。本手法では、試料内部における散乱コントラストから起因する散乱強度を使う。このことは、測定試料が混合物だけでなく、単一成分も対象にし、その構造分布をイメージングすることを可能にする。SAXS 測定では、試料からの散乱光を二次元の検出器を使うことで、二次元像として得られる。各散乱ベクトル q 上の強度は、異なる構造情報を反映している。我々の過去の報告では、各 q ベクトルの散乱強度から CT 像を再構成することで、異なる構造情報をそれぞれ個別に再構成できることを報告した³⁾。二次元像で検出する利点の一つとして、赤道方向や、子午線方向の q ベクトルに対応した二次元の構造情報を得ることができる。そのため、これらの方向における散乱強度は、任意の配向角における構造情報を有している。二次元像内での特定の角度における散乱強度から CT 像を再構成すると、試料内部の配向情報を可視化できることも報告されている¹⁾。これら 2 つの特徴から、配向角や構造サイズを個々の CT 像として得ることが可能になる。SAXS-CT 法では、各投影角度において試料を y 方向に走査して SAXS 測定を実施する必要がある。この場合、入射 X 線とは垂直方向を y 方向として定義する。測定により、各投影角(ϕ)における各試料位置(y)での二次元像が得られる。像内の任意の q 位置における散乱強度を選択することで、CT 像を再構成するためのシノグラムが ϕ に対する y のイメージとして得られる。ここで、 y 方向への走査に際しては、試料をまたいでスキャンする必要がある。試料と空気界面部分では、時として余計な散乱像が生じる要因ともなり得る。投影角度によっては、入射 X 線が試料の表面や、角部分に照射されることで、表面・界面での反射や散乱がストリークの起源になる。これらは、二次元像において本来必要なシグナル以上の散乱強度として観察される場合がある。主として挙げられるこれらの課題は、測定手法の開発だけでは、解決が困難である。そこで、本研究では、Tikhonov 正則化法という画像処理法を SAXS-CT 法に応用することで、高空間分解能な像の再構成や、従来よりも少ない投影データから像を再構成、アーティファクト除去することを試みた。

2. 実験

代表的な結晶性高分子である高密度ポリエチレン(HDPE, Toshoh Coporation)を角柱

状に成形した試料を測定に用いた。試料のサイズは、 $0.98 \times 0.86 \times 22.5 \text{ mm}^3$ であった。HDPE は、SAXS 測定によりラメラ構造由来の等方的なリング状パターンが得られることは多くの過去の研究から報告されている。熔融状態から結晶化することで、無配向な構造が試料内部で形成する。このことは、各 y 位置で得られるパターンが同じであり、このパターン由来の構造識別を容易にする。さらに、融点(131°C)が高いことから凍結した状態で、試料表面における構造が配向することなくフラットな表面形状で切削することができる。そのため、切削により試料サイズを制御することが容易である。これらの理由から、本デモンストレーションを示す最適な試料として HDPE を選定し、測定用試料を成形した。

3. 結果と考察

Figure 1 に、試料から得られた二次元 SAXS 像を示す。Figure 1 (a)には、リング状の散乱パターンが発現しており、これは高分子鎖が折りたたまれた状態でラメラ構造を形成し、この結晶と非晶の積層構造がランダムに配向していることを示している。Figure 1(a)の二次元像を中心から赤道方向に沿ってスライスした時の一次元プロファイルを図 1(e)に示す。リング上の $q = 0.21 \text{ nm}^{-1}$ 近傍においてブロードなピーク(位置 A)が発現しており、この位置はラメラ構造間の周期長に対応している。このパターンは、 y 方向に走査した SAXS 測定時に、入射 X 線が試料内部を通過した時に得られる。一方で、入射 X 線が試料の端部分に照射した時に得られる代表的な二次元像を、Figure 1(b)-(d)に示す。Figure 1(b)では、中心位置から赤道線方向に非常に強いストリークが発現した。特に $q_y > 0 \text{ nm}^{-1}$ 方向でのストリークが強く、これは試料の片側表面において反射した X 線がこの方向に減衰せずに観察されていることを示している。

一方で、それとは逆側の試料表面で反射した時には、 $q_y < 0 \text{ nm}^{-1}$ 方向でのストリークが強く観察された(Figure 1(c))。例えば、Figure 1(e)のリングパターン上のピーク位置 $q_y = 0.17 \text{ nm}^{-1}$ を選択し、各 ϕ と y に関する散乱強度を二次元上にプロットしたシノグラムイメージから再構成した CT 像は試料の四面部分において非常に強いアーティファクトが発現した(Figure 2(a))。一方で、我々の開発した Tikhonov 正則化によるフレームワークを使い、ノイズを除去したシグナル成分のシノグラムから

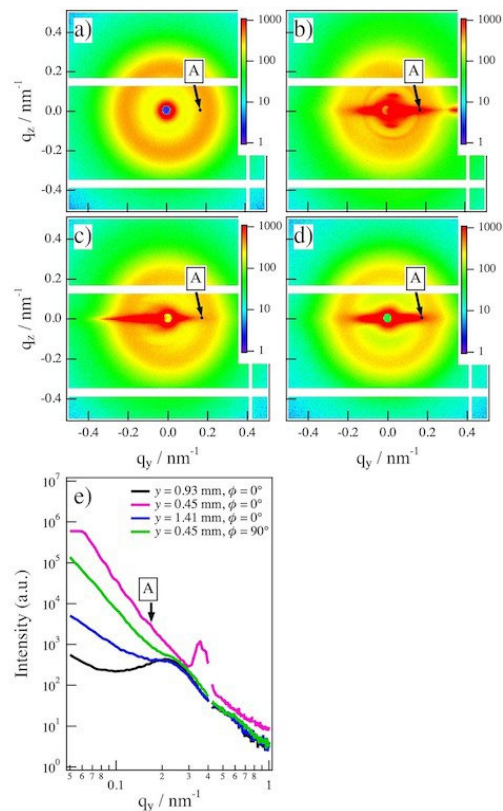


Figure 1. (a) 2D SAXS image without streak patterns. (b)-(d) Representative 2D SAXS images containing streak patterns. (e) 1D profile of each 2D SAXS image plotted along the horizontal direction. The down-pointing arrow with the full line indicates the position at which the sinogram was obtained from the intensities.

CT 像を再構成した結果を Figure 2(b)に示す。輪郭部分のアーティファクトが除去されており、表面領域が明確に観察できた。

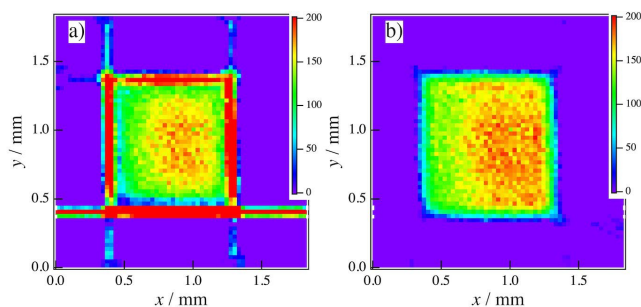


Figure 2. (a) Original CT images reconstructed. (b) Improved CT images reconstructed from the sinogram the scattering intensities at point A in Fig.1.

【謝辞】

本研究は、JST さきがけ「計測技術と高度情報処理の融合によるインテリジェント計測・解析手法の開発と応用」、グラント番号 JPMJPR1672 の支援によって行われた。

【参考文献】

- 1) F. Schaff, M. Bech, P. Zaslansky, C. Jud, M. Liebel, M. Guizar-Sicairos and F. Pfeiffer, *Nature*, 527, 353 (2015).
- 2) E. T. Skjønseth, T. Kringeland, H. Granlund, K. Høydalsvik, A. Diaz and D. W. Breiby, *J. Appl. Cryst.*, 49, 902 (2016).
- 3) H. Ogawa, Y. Nishikawa, A. Fujiwara, M. Takenaka, Y-C, Wang, T. Kanaya and M. Takata, *J. Appl. Cryst.*, 48, 1645 (2016).

微生物産生ポリエステルを用いた伸縮性ポラス繊維の創製と物性及び高次構造解析

東大院農¹・JASRI² 大村拓¹・甘弘毅^{1,2}・加部泰三^{1,2}・岩田忠久¹

1. 緒言

ポリヒドロキシアルカン酸(PHA)の一種であるポリ [(R)-3-ヒドロキシブチレート-co-4-ヒドロキシブチレート] (P(3HB-co-4HB)) は優れた生分解性に加え、生体吸収性も有する高分子であることから医療分野への展開が望まれる。現在、手術用縫合糸で使用されているポリグリコール酸やポリ乳酸は、柔軟性に乏しいため結び目の不安定性や、摩擦係数が大きいために縫合部位を動かすと生体組織が炎症を起こしてしまう。一方で、P(3HB-co-4HB)は柔軟でしなやかかつ、既存の生体吸収性材料には見られなかった伸縮性を有する¹⁾。したがって、

既存の手術用縫合糸の代替だけではなく、可動域へ使用されてきた非生体吸収性の伸縮性材料の代替が期待される。本研究では、内部に薬剤を含浸させ、分解とともに薬剤が徐放されるという薬剤徐放性や、結紮部（結び目）を小さくすることを目指し、P(3HB-co-4HB)から伸縮性のポラス繊維を作製し、その高次構造解析を行った。

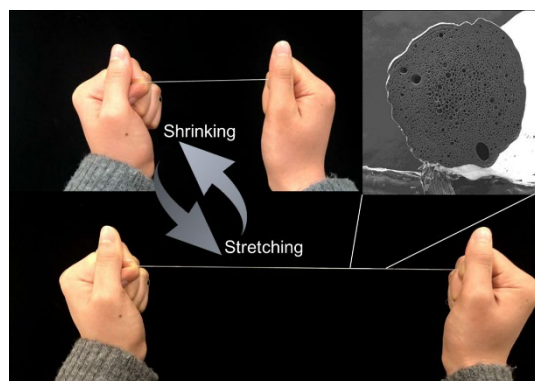


Figure 1. Optical images of elastic porous fiber with/without loading and cross-sectional SEM image of the fiber.

2. 実験

P(3HB-co-16 mol%-4HB)は三菱ガス化学から提供されたものを使用した。170 °C で熔融紡糸し、氷浴中（4 °C）にて巻き取ることで非晶質繊維を得た。その後4 °C で72 hr 静置した後、室温で十二倍に延伸することで伸縮性を有するポラス繊維を得た。また、SPring-8、BL03XU、第二ハッチにて、伸縮試験を行いながら広角 X 線回折（WAXD）および小角 X 線散乱（SAXS）をリアルタイム同時測定することにより伸縮時の高次構造を解析した。伸縮試験は初期長 1.5 cm（ひずみ 0 %）から 10 mm/min の速度で約 2.4 cm（ひずみ 60 %）まで伸張し、その後除荷して応力を 0 MPa に戻すサイクル試験（伸縮試験）を 4 回繰り返した。

3. 結果と考察

作製した繊維は、約 1.6 倍伸びた後、応力を開放するとほぼ元の状態に戻る伸縮性を有していた。また、繊維断面を走査型電子顕微鏡（SEM）で評価したところ、繊維内部にマイクロサイズのポアを有していることが分かった(Figure 1)。作製した繊維の

伸縮時の構造変化を評価するために伸縮試験を行いながら、*in situ* WAXD/SAXS 測定を行った。伸張前後の WAXD において、応力をかける前は PHA の最も安定した結晶構造である α 晶が配向した回折のみが観察され、応力をかけると α 晶に加えて平面ジグザグ構造の β 晶に由来する回折が観察された(Figure 2)。その後、除荷に伴って β 晶の回折強度は弱くなり、最終的には消失した。また、SAXS に関してはラメラの周期的構造に由来する散乱が子午線上に観察され、伸長に伴って長周期が変化していることが観察された。伸長がかかっているときは、長周期の増加によって散乱が小角側へ移動した。また、散乱強度の低下は、フィルム厚さの減少と積層ラメラの周期構造が崩れているためだと考えられる。伸張伸縮性には、非晶部（ラメラ間に存在するランダムコイルの帯分子やフリーな非晶）と β 晶の可逆的な転移が寄与している(Figure 2)。

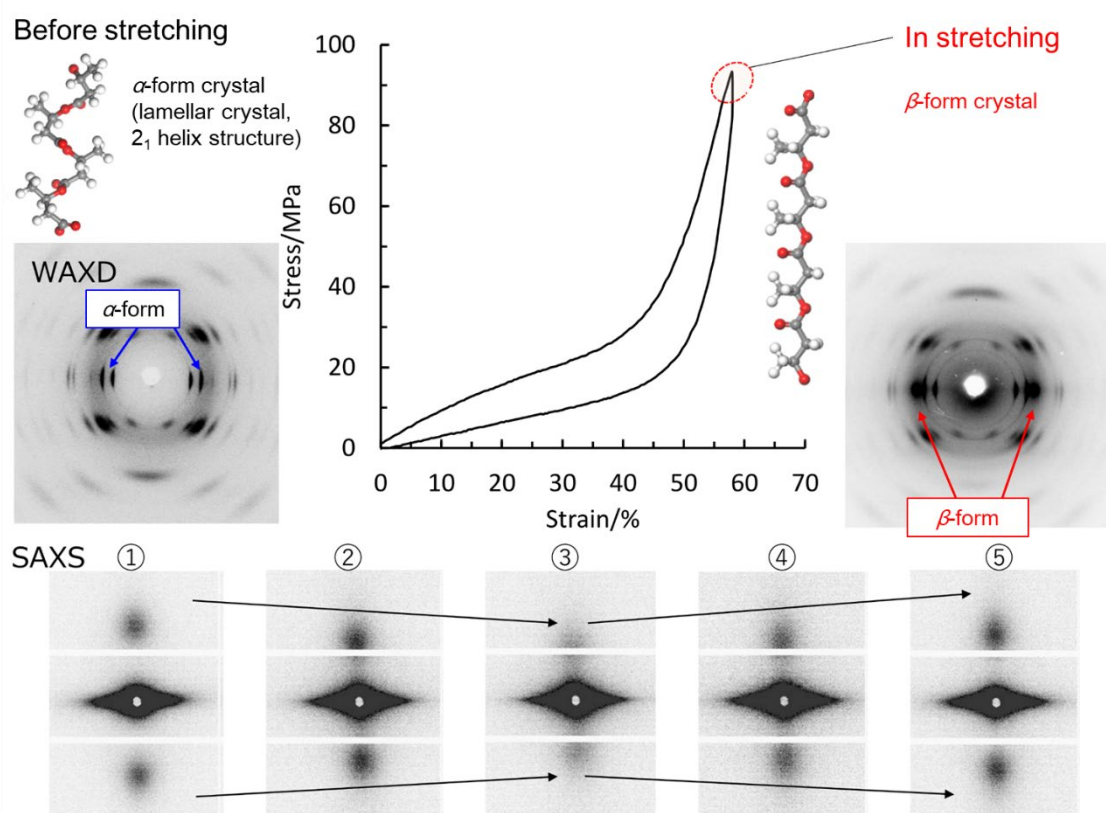


Figure 2. Stress-strain hysteresis loop and *in-situ* wide-angle X-ray diffraction (upper) and small-angle X-ray scattering (lower) images. SAXS images were taken at the corresponding numbers indicated at the hysteresis curve.

【参考文献】

- 1) Omura, T., Komiyama, K., Maehara, A., Kabe, T., & Iwata, T. (2021). Elastic Marine Biodegradable Fibers Produced from Poly [(R)-3-hydroxybutylate-co-4-hydroxybutylate] and Evaluation of Their Biodegradability. *ACS Applied Polymer Materials*, 3(12), 6479-6487.

Mechanical properties and highly-ordered structural analysis of elastic poly[(*R*)-3-hydroxybutyrate-*co*-(*R*)-3-hydroxyvalerate] fibers fabricated by partially melting crystals

Graduate School of Agriculture and Life Science, The University of Tokyo¹

Japan Synchrotron Radiation Research Institute (JASRI)²

Katsuya Komiyama¹ • Taku Omura¹ • Taizo Kabe^{1,2} • Tadahisa Iwata¹

(1) 論文の情報

掲載誌名 : Polymer Vol.247, Issue 28, 発行年 2022 頁 124772

DOI : 10.1016/j.polymer.2022.124772

SPring-8 成果登録№ : 43993

(2) Abstract

Poly[(*R*)-3-hydroxybutyrate-*co*-(*R*)-3-hydroxyvalerate] (P(3HB-*co*-3HV)) elastic fibers were prepared at temperatures close to or below the melting temperature by partially melting thin crystals with no associated reduction in molecular weight. The obtained fibers exhibited elastic properties and good long-term stability of their mechanical properties, even after aging for 330 days. Cycle tests were conducted with simultaneous *in-situ* wide-angle X-ray diffraction and small-angle X-ray scattering using synchrotron radiation to investigate the mechanisms governing these fibers' elasticity. It was determined that the main factor contributing to the elasticity is the reversibility between the random coil structure of tie molecules and the planar zigzag conformation of molecular chains in response to loading and unloading.

(3) 謝辞

This work was supported by Grants-in-Aid for Scientific Research (A) (grant No: 19H00908) from the Japan Society for the Promotion of Science (JSPS, Japan) and by the Moonshot Research & Development Program “Research and development of marine biodegradable plastics with degradation initiation switch function” from the New Energy and Industrial Technology Development Organization (NEDO, Japan). The synchrotron radiation experiments were performed at BL03XU, SPring-8, with the approval of Frontier Softmaterial Beamline (FSBL) (proposal Nos: 2019A7234, 2019B7270, 2020A7223, and 2021A7204).

表面性状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 福浦桃奈・鳥飼直也

1. 緒言

高分子コンポジットが示す特性や機能は、構成成分それぞれが持つ性質だけでなく、マトリックス中での固体粒子の分散状態や凝集構造の形成に大きく依存する。一般に、高分子コンポジットは高温で熔融した高分子中に固体粒子を機械的に混練することで作製されるが、作製された高分子コンポジット中の粒子の分散状態は主に機械的な混練条件により決まる。一方、われわれはサスペンション中で働くさまざまなコロイド相互作用を用いて粒子の分散・凝集状態に違いを作り出せる溶媒キャスト法により高分子コンポジットを作製し、高分子マトリックス中の固体粒子の分散・凝集状態と高分子コンポジットの粘弾性特性との相関を調べてきた¹⁾。

本研究では、粒子の特性として、表面性状が異なる親水性および疎水性のフュームドシリカを混合添加することで作り出される高分子中の粒子の分散・凝集状態とコンポジットの粘弾性特性との関係性を調べた。

2. 実験

添加粒子として、親水性フュームドシリカ (FS) およびポリジメチルシロキサンで表面処理された疎水性 FS を用いた。それぞれ FS の一次粒子径は 12 nm および 70 nm であった。いずれの FS も日本アエロジル株式会社より提供された。マトリックス高分子については、数平均分子量が 100×10^3 の単分散ポリスチレン (PS) を Polymer Source 社より購入して用いた。PS のクロロホルム溶液を分散媒とする FS サスペンションを調製し、溶媒キャスト法によりフィルム状のコンポジット試料を得た。これらコンポジット試料は、減圧下 150°C で 24 hrs の熱処理をしてから測定に用いた。

超小角および小角 X 線散乱 (USAXS および SAXS) 測定は、SPring-8 の BL03XU 第二ハッチで行なった。それぞれカメラ長は約 8 m および約 2 m、X 線の波長 λ は 0.2 nm および 0.1 nm の条件であった。測定は、フィルム状試料の膜面に対して垂直な方向から X 線を入射し、得られた二次元散乱パターンを Pilatus 1M により観測した。ここで作製されたコンポジット試料に対する二次元散乱パターンが等方的であったため、円環平均により散乱ベクトル q ($= (4\pi/\lambda)\sin\theta$, ここで 2θ は散乱角を表す) に対する散乱強度プロファイルを得た。

動的粘弾性測定は、MCR302 (Anton Paar) で行なった。フィルム状のコンポジット試料を高温での熱プレスにより厚み 1 mm、直径 8 mm のディスク状に成型した。測定には、直径 8 mm の平行プレートを用い、150°C で窒素ガスをフローさせながら測定を行なった。

3. 結果と考察

Figure 1 に、FS を混合添加した PS コンポジットに対して得られた USAXS および SAXS プロファイルをつなぎ、散乱ベクトル q の関数として示す。親水性および疎水性の FS をそれぞれ単独で添加したコンポジットでは、変曲点の q 位置は一次粒子径の大きさを反映して、一次粒子径が小さい親水性 FS ($q \sim 0.03 \text{ \AA}^{-1}$) の方が疎水性 FS ($q \sim 0.006 \text{ \AA}^{-1}$) よりも high- q 側に見られた。また、FS を混合添加したコンポジットでは、FS の混合比に応じて、それぞれの FS からの散乱の寄与の違いが観測された。フラクタル解析¹⁾から、マトリックス中の FS の質量フラクタル次元 D_m は、疎水性 FS の混合比が低い場合には親水性 FS 単独が示す約 2.1、逆に疎水性 FS の混合比が高い場合には疎水性 FS 単独に近い約 1.6 と見積もられた。

これら PS コンポジットに対して、動的粘弾性測定により、低ひずみ下の線形領域内で測定した貯蔵弾性率 G' の角周波数 ω 依存性を Figure 2 に示す。FS の添加量が同じにも関わらず、一次粒子径の小さい親水性 FS が単独添加された方が一次粒子径の大きい疎水性 FS の単独添加よりも、また FS を混合添加した場合には一次粒子径の小さい親水性 FS の組成が高いほど、低 ω 領域における G' が高いことが判った。ここにはデータを示していないが、疎水性および親水性 FS の一次粒子径の大小関係が逆の場合と比較することで、PS コンポジットの弾性率の増加には一次粒子径が小さい親水性 FS の添加が有効であることが明らかになった。

【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).

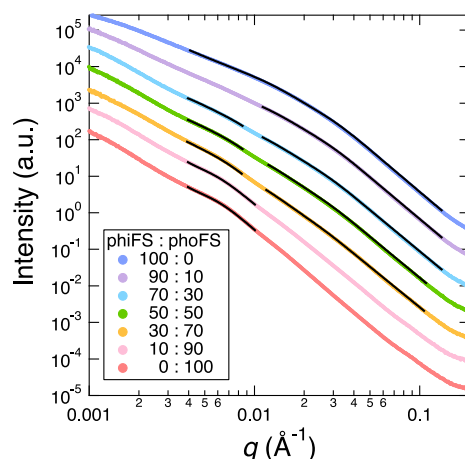


Figure 1. The combined USAXS and SAXS profiles as a function of q for the PS composites with hydrophilic (phi) and hydrophobic (pho) FS at the different blend ratios. The black lines in the figure are the fitting results by the Beaucage unified equation.

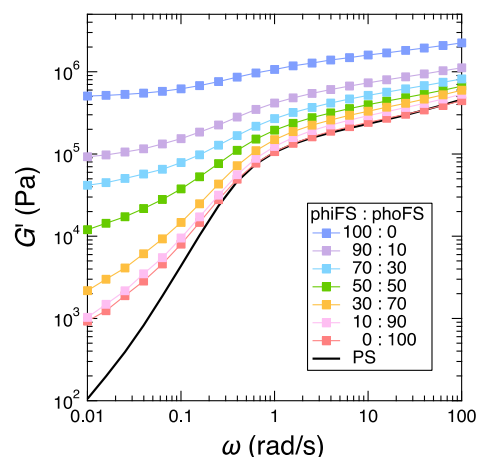


Figure 2. The angular frequency ω dependence of storage modulus G' for the same PS composites at 150°C as those in Figure 1 along with pure PS.

極点図法を用いたポリプロピレン成形体の構造解析手法の検討

住友化学 板東晃徳・山口大輔・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。

結晶の配向分布を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⁾。これまでの検討では、一軸延伸フィルムの延伸方向を MD、幅方向を TD、厚み方向を ND としたときに、Figure 1(a)に示すように MD を回転軸とする測定を行い、得られた極点図 (Figure 2) が長尾らの報告²⁾と類似の結果を示し、測定や極点図への変換が妥当であることを報告した³⁾。360 度回転すれば極点図の全領域をカバーすることができるが、Figure 1(a)のセッティングでは TD と X 線が平行に近い角度ではステージによって X 線が遮られるため測定ができない。そこで、本検討では、Figure 1(b)、(c)に示すように ND を回転軸とした MD-ND 断面と TD-ND 断面の 2 つの断面で測定を行い、極点図の全領域を算出することを試みた。

2. 実験

PP の一軸延伸フィルムの MD-ND 断面、または、TD-ND 断面を切り出し、それぞれ WAXS 測定を FSBL 第二ハッチで行った。断面と垂直に X 線を入射した時の入射角度を 0 度とし、-60 度から 45 度まで 5 度間隔で ND 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 0.1 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。

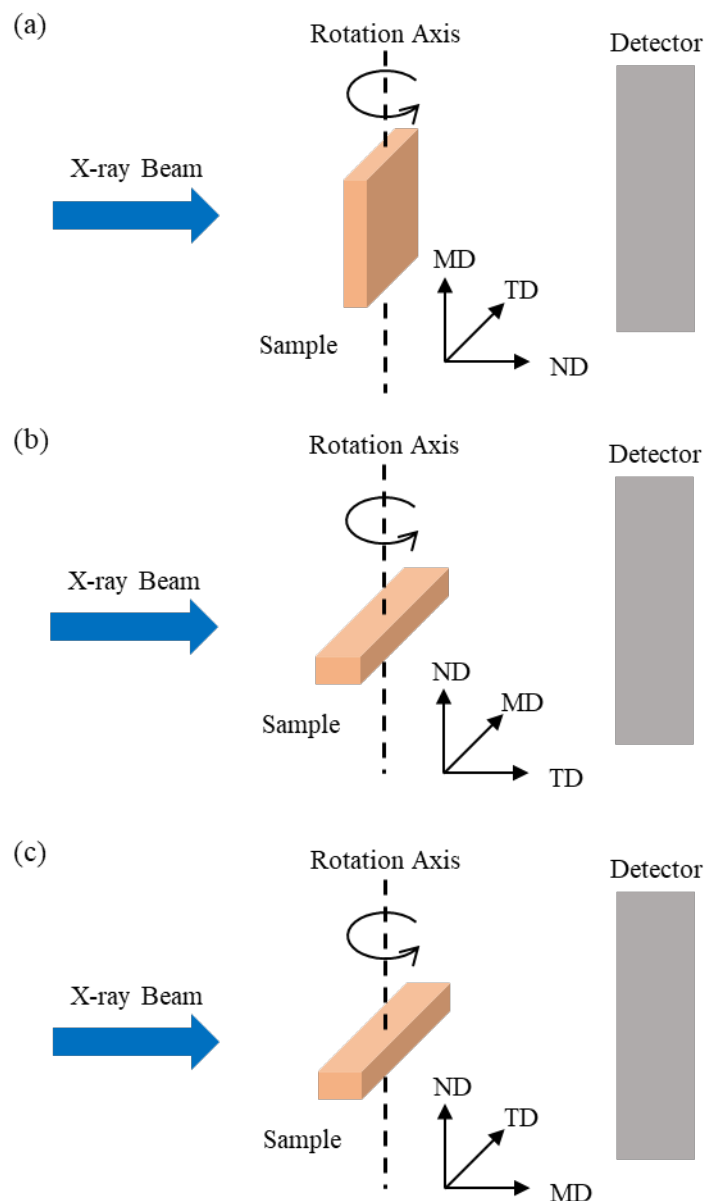


Figure 1. Setting of a uniaxially stretched film sample for the WAXS measurements. The rotation axis is parallel to the MD (a) and the ND (b), (c) of the film. The incident X-ray direction is normal to the MD-TD plane (a), the MD-ND plane (b) and the TD-ND plane (c) of the film at the rotation angle 0° .

3. 結果と考察

MD-ND 断面および TD-ND 断面に切り出したサンプルについて測定して得られた PP の一軸延伸フィルムの(110)、(040)、(130)面の極点図を **Figure 3** に示す。これらの結果はいずれも TD に回折が現れ、**Figure 2** と同様に長尾らの報告²⁾と類似の結果を示しており、測定や極点図への変換は妥当であると考えられる。ND を回転軸にした場合の測定では北極点近傍の範囲も含めて極点図が得られることが確認できた。今回の測定では回転角度が -60 度から 45 度までの 105 度のため全領域をカバーできていないが、ND を軸に 180 度回転させてサンプルを設置し、同様に測定すれば全領域の極点図を得ることができる。

一方で、断面の測定ではサンプルの傾きが生じやすいことが分かった。サンプルが傾いていたため、一軸延伸フィルムにも関わらず MD と垂直方向の回折強度に異方性がみられ、回折方向が MD と垂直な方向からややずれていたと考えられる。今後、サンプルの固定方法やデータ処理方法の改善を検討する。

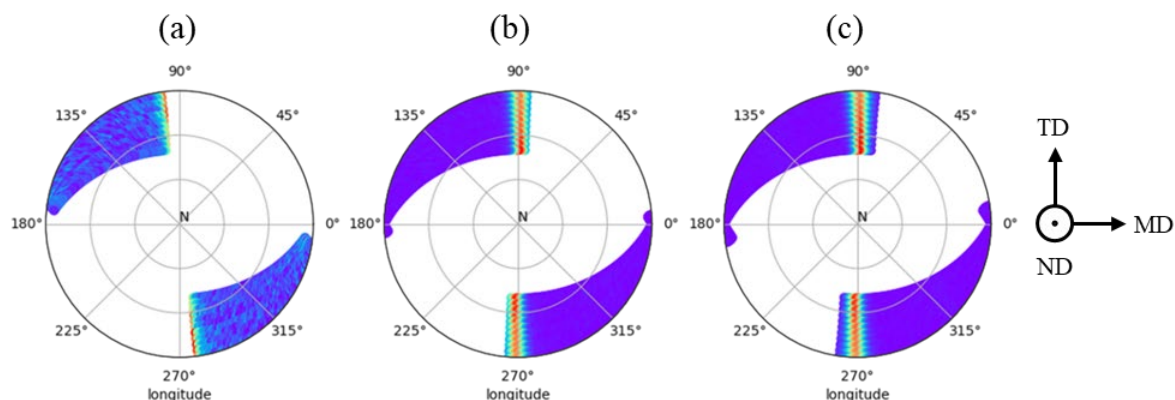


Figure 2. Pole figures of the (110) (a), (040) (b), and (130) (c) crystallographic planes of uniaxially stretched polypropylene film obtained by the WAXS measurement. The rotation axis of the sample is parallel to the MD³⁾.

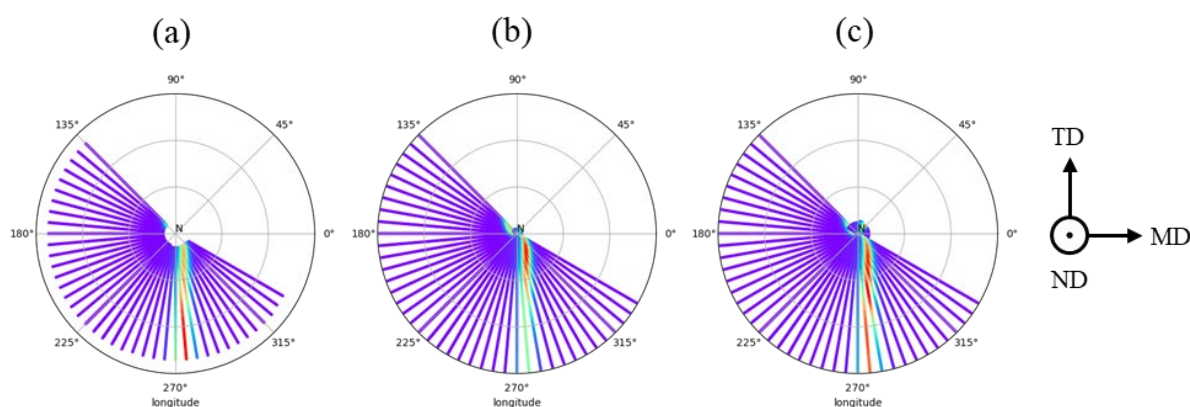


Figure 3. Pole figures of the (110) (a), (040) (b), and (130) (c) crystallographic planes of uniaxially stretched polypropylene film obtained by the WAXS measurement. The rotation axis of the sample is parallel to the ND.

【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).
- 3) 板東 晃徳ほか, 2020 年度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 (2021).

ポリマー修飾マグネタイトナノ粒子の配向制御による 高機能性ゴム材料の開発

東北大学¹・住友ゴム工業² 蟹江澄志¹・松原正樹¹・沈 晨¹・増井友美²

1. 緒言

エコタイヤに代表されるように、タイヤゴムの高性能化・機能化は、車の燃費向上に直結し、SDGs の実現に直結する重要な課題である。近年の精力的な研究により、SPring-8 をはじめとした放射光測定により、タイヤゴムの機能化について、フィラーやカーボンとポリマーとの相互作用に基づき理解されつつある。しかしながら、タイヤゴム中に含まれるフィラーやカーボンは、基本的に不定形の凝集体であり、サイズや形がバラバラである。そのため、放射光散乱測定から得られる結果については、その凝集体の構造を何らかの形で“推測”する必要がある。このことがフィラーやカーボンとポリマーとの相互作用をさらに明確にする上での障害となっている。そこで本研究では、サイズ・形態が精密に制御された磁性ナノ粒子表面に、精密にポリマー鎖を修飾した理想的な表面修飾ナノ粒子をゴム中で均一分散させることで、よく定義されたゴムを調製し、そのゴム特性とナノ組織構造との相関を精査する事を目的としている。この際、ナノ粒子としては六角平盤状のマグネタイトとすることで、磁場下において一軸配向させることが可能となる。このようにして得られるタイヤゴムは、“推測”が限りなく少ない理想的なゴムとなる。その小角および超小角放射光散乱測定による解析は、フィラーとポリマーとの相互作用のさらなる理解となり、将来のエコタイヤ開発に与える知見は多大となることが期待できる。

2. 実験

超小角放射光散乱測定を行うための、表面ポリスチレン修飾六角平盤状マグネタイトナノ粒子(FP)の合成は、著者らの過去の報告に基づき実施した¹⁾。得られた FP をハイシスポリブタジエン(PB, cis:trans:vinyl = 96.2:1.8:2.1, 重量平均分子量(M_w) 1.6×10^5 , $M_w/M_n = 3.10$)と重量比 1 : 1 もしくは 1 : 2 となるようにトルエン中で混合し、少量の加硫剤を添加した。得られたトルエン分散液を Kapton®フィルム上に滴下することでフィルム化した。この際、Nd 磁石を用いてフィルムに対して水平方向に磁場を印加しながらトルエンを徐々に蒸発・除去することにより、ゴム中での FP の配向を試みた。その後、得られたフィルムを 170 °C で 12 分、大気下において加熱することにより架橋ゴムとしての測定用サンプルを得た。この際、磁場無印加状態において調製したゴムを FPB1 (FP : PB = 1 : 1) および FPB2 (FP : PB = 1 : 2)、フィルムに対して水平方向に磁場を印加しながら調製したゴムを FPB1H および FPB2H とした。超小角放射光散乱測定、SPring-8 BL03XU および BL19B2 (2021A1540, 2021B1733)にて行った。この際、BL03XU での測定では第二ハッチにて行い、X 線エネルギー: 0.2 nm、

カメラ長: 7 m とした。検出器は PILATUS 2M を用いた。

3. 結果と考察

Figure 1 に合成した粒子の透過型電子顕微鏡(TEM)像を示す。サイズ・形態制御された平盤方向粒子径約 180 nm の **FP** がスタックした状態で存在している様子が伺える。

FP 上に修飾したポリスチレン鎖は、数平均分子量(M_n) 40,100 および M_w 56,000 であり、 $M_w/M_n = 1.40$ であった(GPC 換算)。Figure 2 に **FPB1** および **FPB2** について、超小角放射光散乱測定を行った際の 2 次元散乱像を示す。磁場無印加時の **FPB1** および **FPB2** においては、リング状の散乱プロファイルが得られ、その散乱中心はそれぞれ 342 nm および 259 nm であった(Figure 2 (a) and (c))。磁場印加後の散乱パターンでは、散乱中心位置の変化は見られず、磁場印加方向に対して垂直な方向への散乱強度の増加が観察された。すなわち、磁場印加により、ゴムへ異方性が導入されたことが示された (Figure 2 (b) and (d))。Figure 1 に示すように **FP** は、数十枚程度の平盤粒子からなるカラム組織体を形成する。このカラム組織体は、磁場に対して水平方向に配列する²⁾。これらのことから、ここで得られた散乱は、カラム間の平均距離に由来すると帰属できる。すなわち、**FP** は、ゴム中において、カラム組織体を形成し、そのカラム状組織は、磁場に対して平行な方向に一軸配向することが明らかとなった。一方、**FPB1** は **FPB2** に比べ、**PB** の混合割合が低いことから、**PB** をマトリクスとして考えた場合、**FPB1** の方が **FPB2** に比べ、平均カラム間距離が短くなると推察される。しかしながら今回の結果では、逆の挙動が観察された。フィルム作成時の条件や **FP** と **PB** との相溶状態など、さらなる解析が

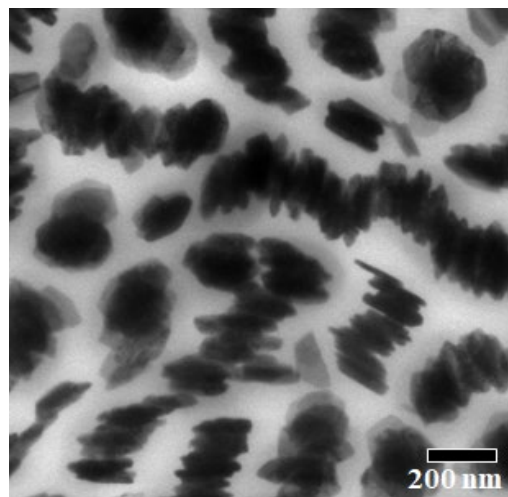


Figure 1. TEM images of polystyrene-modified Fe_3O_4 nanoparticles with a hexagonal platelet shape (**FP**).

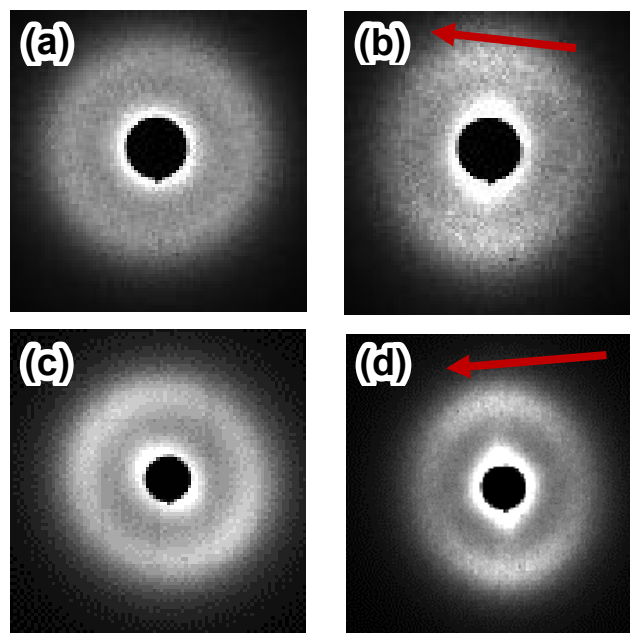


Figure 2. 2D images of ultrasmall-angle synchrotron light scattering profiles of (a) **FPB1**, (b) **FPB1H**, (c) **FPB2**, and (d) **FPB2H**. Red arrow: direction of applied magnetic field.

必要であると考えられる。現在、得られたフィルムの動的粘弾性特性を評価しており、今後、本研究により得られた結果と合わせて比較評価することで、ゴム中で均一に配列したナノ粒子がどのようにゴム特性に影響を与えるかについて精査していく予定である。

【参考文献】

- 1) C. Shen, M. Matsubara, M. Yabushita, S. Maki, A. Muramatsu, K. Kanie, *Nanoscale Adv.*, **2**, 814 (2020).
- 2) C. Shen, M. Matsubara, T. Masui, H. Kishimoto, S. Yamanaka, A. Muramatsu, K. Kanie, *ACS Appl. Polym. Mater.*, in press (DOI: 10.1021/acsapm.2c01096).

電子材料用ネットワークポリマーの高次構造解析

住友ベークライト株式会社 首藤靖幸・和泉篤士

1. 緒言

エポキシ樹脂やフェノール樹脂などの熱硬化性樹脂は架橋反応によって三次元的なネットワーク構造を形成し、優れた機械特性、絶縁性、耐熱性を発揮することから電子材料用途において重要な役割を果たしている¹⁾。回路封止材料用途では、樹脂材料は剛性の向上と熱膨張率の低減を目的として無機フィラーを、また反りや剥離などの抑制を目的として低応力化剤（可塑剤やエラストマーなど）を配合している。しかしながら低応力化剤を多量添加した系においては、材料製造時のプロセス条件に依存して最終成形物の機械的特性が変化する傾向が確認されている。本検討では硬化物の機械特性が樹脂の相分離構造に起因するものと仮定し、低応力化剤が樹脂の高次構造に与える影響を分析するため、小角 X 線散乱(SAXS)による構造解析を検討した。

2. 実験

SAXS 測定は SPring-8 BL03XU 第二ハッチで行った。測定は室温で実施し、波長 0.1 nm および 0.15 nm の X 線を用いてカメラ長 4.0 m, 1.2 m, および 0.3 m の条件で行った。検出器は Pilatus 1M を用いた。試料はノボラック型エポキシ樹脂（主剤）、ノボラック型フェノール樹脂（硬化剤）、硬化触媒、アルキル変性シリコーン（低応力化剤）からなる樹脂組成物を 100°C で熔融混合後、熱板上でそれぞれ異なる温度で硬化させることで作成した。

3. 結果と考察

Figure 1 に硬化温度 125°C, 150°C で作成した試料の SAXS プロファイルを示す。プロファイルはシリコーン量および熱硬化温度に依存して変化していることから、樹脂とシリコーンの反応誘起相分離による高次構造の形成が進行したものと考える。

小角領域における SAXS プロファイルは樹脂とシリコーンのランダム二相構造および秩序構造からなるものと仮定し、 $q < 1.0 \text{ nm}^{-1}$ の範囲において Debye-Bueche

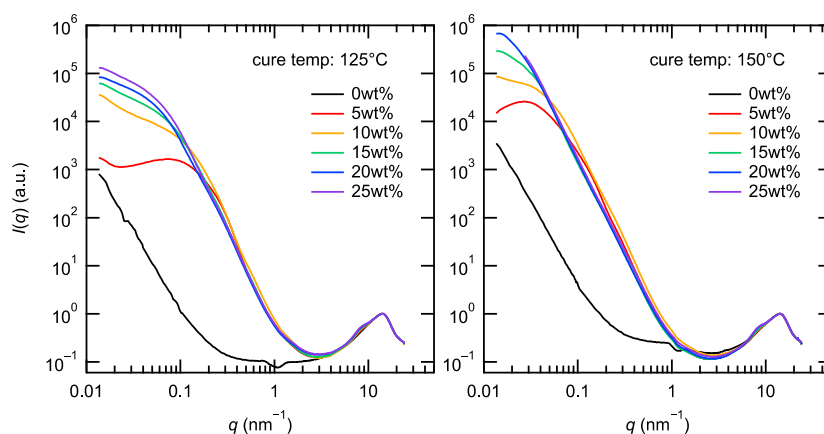


Figure 1. SAXS profiles of cured epoxy resin containing various weight fractions of silicone cured at 125 (left) and 150 °C (right), respectively. /LSA

関数と Gauss 関数の和によって散乱関数をフィッティングした。

$$I(q) = \frac{I_{DB}}{(1 + \xi^2 q^2)^2} + I_G \exp \left[- \left(\frac{\ln q - \ln q_0}{\sqrt{2}\sigma} \right)^2 \right] + \text{bkg.}$$

ここで、 q は $q = 4\pi \lambda^{-1} \sin (2\theta/2)$ (λ : X 線の波長、 2θ : 散乱角)、 ξ は Debye-Bueche 関数の相関長、 q_0 および σ は Gauss 関数の中央値および標準偏差に相当する定数である。 I_{DB} , I_G はそれぞれ Debye-Bueche 関数および Gauss 関数の係数であり、 bkg はバックグラウンドである。

Figure 2 にフィッティングにより得られた Debye-Bueche 関数の相関長 ξ から計算したコード長²⁾のシリコーン (LSA) 量依存性を示す。シリコーン成分のコード長は、125°C 硬化、150°C 硬化のいずれの系についてもシリコーン量に応じて増加する傾向が確認され、また 25 wt% におけるコード長

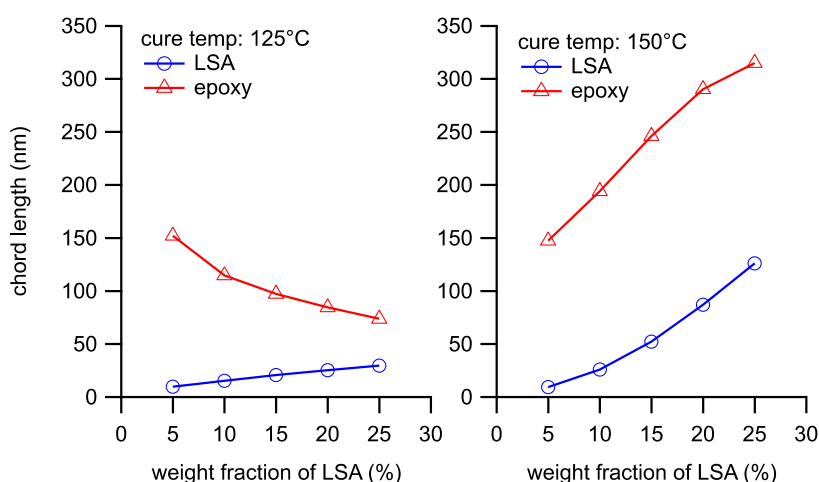


Figure 2. SAXS profiles of cured epoxy resin containing various weight fractions of silicone (LSA) cured at 125 (left) and 150 °C (right), respectively.

はそれぞれ 125°C 硬化では 29.5 nm ($\xi = 21$ nm), 150°C 硬化では 126.0 nm ($\xi = 90$ nm) と硬化温度によって変化する傾向も確認された。150°C 硬化の系では 125°C 硬化の系と比較して反応速度が大きいため樹脂の高分子量化が早く進行し、樹脂/シリコーン間の相溶性低下が急激に進行することによってマクロドメインが形成したものと考えられる。

以上の結果から、シリコーンの添加量および樹脂の架橋反応温度が樹脂/シリコーンの反応誘起相分離構造に影響する因子であることが確認された。これらの制御を行うことが製品特性の安定化を図る上で重要であると考えられる。

【参考文献】

- 1) J.-P. Pascault, H. Sautereau, J. Verdu, and R. J. J. Williams, *Thermosetting Polymers*, Marcel Dekker, New York (2002).
- 2) P. Debye, H. R. Anderson, and H. Brumberger, *J. Appl. Phys.*, 28(6), 679–683 (1957).

X 線光子相関分光法による 熱硬化エポキシ樹脂における動的揺らぎ波数依存性の観測

理化学研究所¹・デンソー² 星野大樹¹・岡本泰志²・山本渥史²

1. 緒言

熱硬化性エポキシ樹脂は、自動車製品の注型、封止、接着など幅広く使用されており、現代産業において欠かせない材料である。我々は、これまで、その硬化過程でのダイナミクスを X 線光子相関分光法 (XPCS) により詳細に調べ、架橋構造の形成とその温度依存性を議論してきた¹⁻⁴⁾。本研究では、これまで得た知見に加え、後硬化過程まで含めた硬化過程のダイナミクスの変化を調べ、そこで現れるダイナミクスの揺らぎについて、散乱波数によるデータの違いから空間スケール依存性の議論を試みた。

2. 実験

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 (三菱化学社 jER828) と硬化剤の 4-メチルヘキサヒドロ無水フタル酸 MHT (新日本理化社 リカシッド MHT)、および触媒のジメチルベンジルアミン DMBA (和光純薬社) を 100 / 85 / 0.5 [g / 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 測定は、BL03XU 第二ハッチで行い、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。

まず 100 °C 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した。2.2 時間後、セルの温度を 150 °C へと昇温し、後硬化過程でも同様の計測を 2.2 時間実施した。なお、100°C から 150°C への昇温に要した時間は約 3 分であった。

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 : 散乱波数、 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。

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、緩和の形状に関係す

る指数である。

Figure 1 に、硬化過程における、 $q = 0.0326 \text{ nm}^{-1}$ での Γ の経過時間 t_w 依存性を示す。まず、前半の 100°C 硬化過程において、 Γ に 3 段階のダイナミクスの変化が観測された。すなわち、(I) 初期のオリゴマー化による緩やかな減少、(II) ゲル化による Γ の急激な減少、(III) 架橋の高密度化によるわずかな減少、である。これらの変化は、以前に我々が触媒系エポキシ樹脂の熱硬化過程で観測した結果と一致する¹⁾。

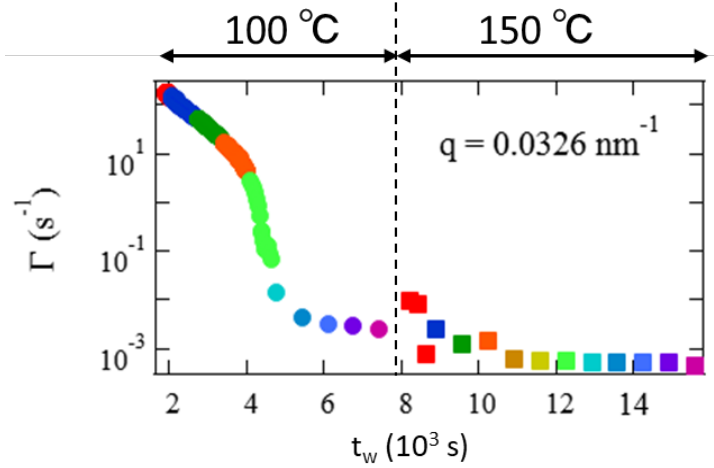


Figure 1. Time dependence of Γ at $q = 0.0325 \text{ nm}^{-1}$ in the coring process at 100 and 150 °C.

その後、150°Cに昇温直後、 Γ は一度増加し、再び減少へと転じている。これは、昇温によって、一時的にエポキシ樹脂が軟化し、プローブ粒子のダイナミクスが速くなった後、再び硬化が進行したことを示している。 $t_w > 10000 \text{ s}$ では、100°C硬化過程の最後に得られていた Γ よりも小さな値が得られており、150°Cの後硬化過程により、エポキシ樹脂の硬化がさらに進行したことが示されている。

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 $C_I(q, t_0, t_1) = \langle I_p(q, t_0) I_p(q, t_1) \rangle_\Psi / (\langle I_p(q, t_0) \rangle_\Psi \langle I_p(q, t_1) \rangle_\Psi)$ ($\langle \cdot \rangle_\Psi$ 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、ダイナミクスの揺らぎを詳細に議論できる。

Figure 2 に、 $8237 \text{ s} < t_w < 8837 \text{ s}$ で得られた様々な q における C_I を示す。この時間領域は、150°C昇温直後であることから、比較的大きなダイナミクスの変化が観測された。いずれの q においても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、時間経過によって緩和時間が増加していることを示しており、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。さらに、この時間領域の特徴として、30 s と 200 s 付近に間歇的な揺らぎが観測された。これは、昇温直後で照射体

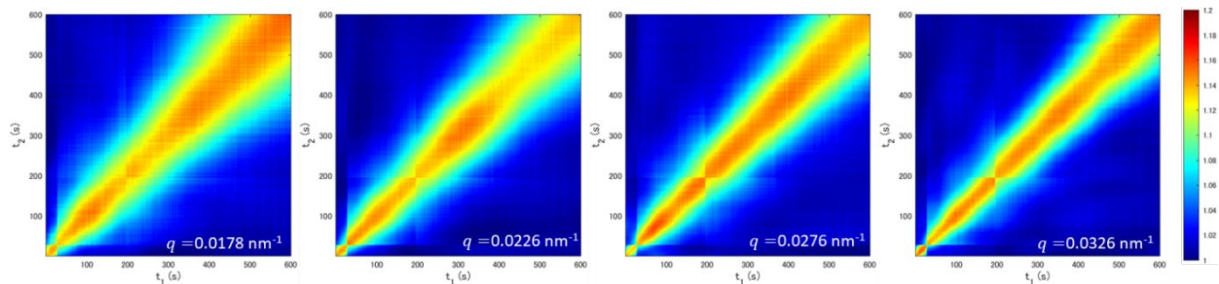


Figure 2. Two-time correlation function C_I at $t_w = 8237 - 8837 \text{ s}$ in the 150 °C post curing process at $q = 0.0178, 0.0226, 0.0276, \text{ and } 0.0326 \text{ nm}^{-1}$.

積内部に動的物性の大きな不均一性が生じ、ダイナミクスの不連続な揺らぎが観測されたと考えられる。これらの揺らぎがすべての q で同時に観測されていることから、照射体積程度の巨視的な領域で変化が生じたと推測される。

Figure 3 に、 $8907 \text{ s} < t_w < 9507 \text{ s}$ で得られた様々な q における C_I を示す。この時間領域では、緩やかな揺らぎのみが観測され、間歇的な揺らぎは観測されていない。これらの緩やかな揺らぎは、 q によって異なる振る舞いを示しており、空間スケール依存性を持つダイナミクスの揺らぎが存在することを示唆している。例えば、 $q = 0.0178 \text{ nm}^{-1}$ の C_I では、0-100 s 付近の短時間領域に比較的遅い緩和（赤い部分）が観測され、その後は安定したダイナミクスが観測されているが、 q の増加とともに、この遅い緩和は、右上の遅い時間領域へと推移している。すなわち、low- q （大きな空間スケール）で比較的早い時間に観測された揺らぎが、high- q （小さな空間スケール）では遅いタイミングで観測されていると考えることができる。これは、架橋密度の高密度化とともに、大きな空間サイズの揺らぎがまず安定化し、その後、小さな空間サイズの揺らぎが安定化する過程が観測されていると考えられる。これは、青木らが粒子追跡法によって硬化過程で観測した構造不均一性の空間サイズの変化と一致している⁵⁾。本研究の XPCS では、このような不均一性による揺らぎの空間サイズによる差が散乱波数での差として現れたと考えられる。このように、XPCS で得られたダイナミクスの変化を時間依存性、波数依存性を合わせて議論することで、時空間のダイナミクスの変化を議論できることが示された。

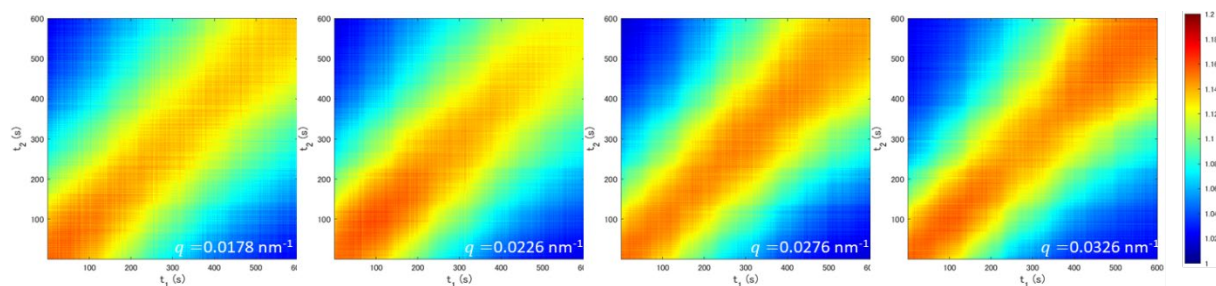


Figure 3. Two-time correlation function C_I at $t_w = 8907 - 9507 \text{ s}$ in the 150°C post curing process at $q = 0.0178, 0.0226, 0.0276, \text{ and } 0.0326 \text{ nm}^{-1}$.

【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「放射光X線を用いたエポキシ樹脂硬化過程ダイナミクスの評価」、エポキシ樹脂の設計技術と市場2022（シーエムシー出版）(2022).
- 3) 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ビームライン産学連合体 2019年度成果報告書集, 35(2020)
- 4) 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ビームライン産学連合体 2020年度成果報告書集, 22(2021)
- 5) M. Aoki, A. Shundo, R. Kuwahara, S. Yamamoto, and K. Tanaka, *Macromolecules* 52, 2075 (2019).

Heterogeneous dynamics in the curing process of epoxy resins

RIKEN SPring-8 Center¹ • DENSO CORPORATION²

Japan Synchrotron Radiation Research Institute/SPring-8³

Taiki Hoshino¹ • Yasushi Okamoto² • Atsushi Yamamoto² • Hiroyasu Masunaga³

(1) 論文の情報

掲載誌名： Scientific Reports 巻 11 発行年 2021 頁 9767

DOI： 10.1038/s41598-021-89155-x

オープンアクセスジャーナル URL：

<https://doi.org/10.1038/s41598-021-89155-x>

SPring-8 成果登録№：41857

(2) Abstract

Epoxy resin is indispensable for modern industry because of its excellent mechanical properties, chemical resistance, and excellent moldability. To date, various methods have been used to investigate the physical properties of the cured product and the kinetics of the curing process, but its microscopic dynamics have been insufficiently studied. In this study, the microscopic dynamics in the curing process of a catalytic epoxy resin were investigated under different temperature conditions utilizing X-ray photon correlation spectroscopy. Our results revealed that the temperature conditions greatly affected the dynamical heterogeneity and cross-linking density of the cured materials. An overview of the microscopic mechanism of the curing process was clearly presented through comparison with the measurement results of other methods, such as ¹H-pulse nuclear magnetic resonance spectroscopy. The quantification of such heterogeneous dynamics is particularly useful for optimizing the curing conditions of various materials to improve their physical properties.

(3) 謝辞

DMA measurements were performed by Nitto Analytical TechnoCenter Co., Ltd. T. H. acknowledges JSPS KAKENHI (Grant No. JP18K05226).

アイソタクチックポリプロピレン α 相結晶の秩序性と融解再結晶化

東洋紡株式会社¹・山口大学²

山田浩司¹・船城健一¹・三好崇太²・野崎浩二²

1. 緒言

アイソタクチックポリプロピレン (*i*PP) にはいくつかの結晶多形が存在し、このうち α 相 (単斜晶) が最も多く発現する。 α 相は、結晶格子中の 3_1 らせんの上下の向きがランダムな $\alpha 1$ 相 ($C2/c$) と、らせんの上下に秩序性をもつ $\alpha 2$ 相 ($P2_1/c$) に区別される¹⁾。格子定数は、特に b 軸サイズが、 $\alpha 1$ 相 ($20.80\text{\AA}$) よりも $\alpha 2$ 相 ($20.73\text{\AA}$) のほうがやや小さいことが報告されており、 b 軸サイズは分子鎖のパッキングの影響を最も受けやすいことが推測される。 $\alpha 1$ 相は低い結晶化温度 (T_c) で、また、高秩序性の $\alpha 2$ 相は高い T_c で生成し、中間の $T_c=120^\circ\text{C}\sim 150^\circ\text{C}$ 程度の範囲では両者は共存する^{2),3)}。最近、シンクロトロン放射光を用いた高分解能広角 X 線回折実験で、 $\alpha 1$ 相と $\alpha 2$ 相が共存する温度範囲で結晶化した α 相の 040 反射が多重ピークとなることを観測した。これは、格子定数 b が異なる結晶が共存していることを示している。本研究の目的は、040 反射の多重ピークの理由を明らかにするとともに、融解、再結晶化時の多重ピーク挙動の検討から構造形成メカニズムを解明することである。

2. 実験

試料には市販の *i*PP ($M_w=240 \times 10^3$ 、 $M_w/M_n=4.4$ 、 $[mmmm]=97.8\%$) を用いた。高分解能 WAXD 測定は、SPring-8 BL03XU、第二ハッチ (透過法、 $\lambda=0.1\text{ nm}$ 、検出器: SOPHIAS、カメラ長: 70 mm) にて実施した。温度制御には、温度ジャンプ装置 (日新精器製) (Figure 1) を用いた。

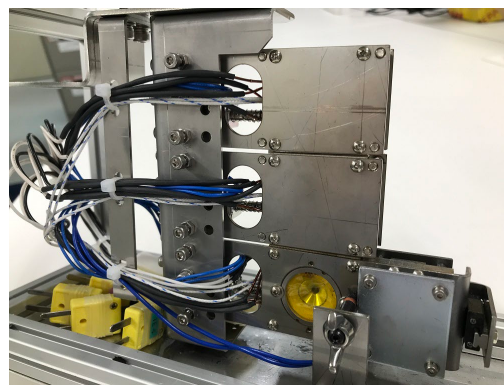


Figure 1. Three-stage type T-jump hot stage.

3. 結果と考察

(a) $T_c=110^\circ\text{C}$ 、または、 $T_c=130^\circ\text{C}$ での等温結晶化中、(b)等温結晶化温度から $10^\circ\text{C}/\text{min}$ での昇温中、(c)到達温度 164°C での等温保持中、の各ステージにおける子午線方向の WAXD プロファイルの変化を Figure 2 および 3 に示す。

(1) $T_c=110^\circ\text{C}$ (Figure 2)

(a) 等温結晶化中に現れた 040 プロファイルは非対称であり、多重ピークで構成されることが推測された。そこで、低角側: ピーク A、広角側: ピーク B のダブルピークとしてピーク分離を行った。 $\alpha 2$ 相固有の $\bar{1}61$ 、 $\bar{2}31$ 反射が観測されないことから、両者は $\alpha 1$ 相の反射と考えられる。(b) 等温結晶化後の昇温途中にピーク A が消失し、

また、高温では、 $\bar{1}61$ 、 $\bar{2}31$ 反射とともに広角側にショルダー（ピーク C）が観測された。(c) 164°Cに到達するとピーク B もほぼ消失した。ピーク C のさらに広角側にピーク C' ($q=11.9 \text{ nm}^{-1}$) が出現し、時間とともに結晶化の進行に伴う強度の増大が観測された。このとき、 $\bar{1}61$ 、 $\bar{2}31$ 反射強度も同様に増大した。よって、ピーク C、C' は $\alpha 2$ 相の 040 反射と考えられる。

(2) $T_c=130^\circ\text{C}$ (Figure 3)

(a) 等温結晶化初期より 040 反射は明瞭なダブルピークであった。低角側はピーク A であり、広角側のピークは、高散乱角領域で $\bar{1}61$ 、 $\bar{2}31$ 反射がみられることから(1)で $\alpha 2$ 相の 040 反射であると同定したピーク C であると考えられる。(b) 昇温により、 $T_c=110^\circ\text{C}$ の場合と同様にピーク A が消失した。(c) 164°C 等温保持中にピーク C の増大が観察されるが、これは、 $T_c=110^\circ\text{C}$ の場合のピーク C' と同じ位置に出現したピーク C' の増大によるものであると考えられる。これに対応して $\bar{1}61$ 、 $\bar{2}31$ 反射強度も増大した。

以上のように、異なる格子定数 b に対応する 4 種類の 040 反射が観測された。すなわち、ピーク A、B に対応する $\alpha 1$ 相と、ピーク C、C' に対応する $\alpha 2$ 相である。格子定数 b は、ピーク A ($\alpha 1$) > ピーク B ($\alpha 1$) > ピーク C ($\alpha 2$) > ピーク C' ($\alpha 2$)、となり、順序は結晶の秩序性に対応していると考えられる。ピーク B とピーク C の q は、報告されている $\alpha 1$ 相、 $\alpha 2$ 相の格子定数 b にそれぞれほぼ対応する。

ピーク A はピーク B に比較して、格子定数 b と半値幅が大きく、また、融点も低いことから、配列秩序の乱れた $\alpha 1$ 相であることが推測される。 $\alpha 1$ 相は、らせんの巻き方向には規則性があるが、上下の向きはランダムである。この乱れた $\alpha 1$ 相は、例えばらせんの巻き方向の配列が乱れた、meso 相と $\alpha 1$ 相の中間的な構造であること

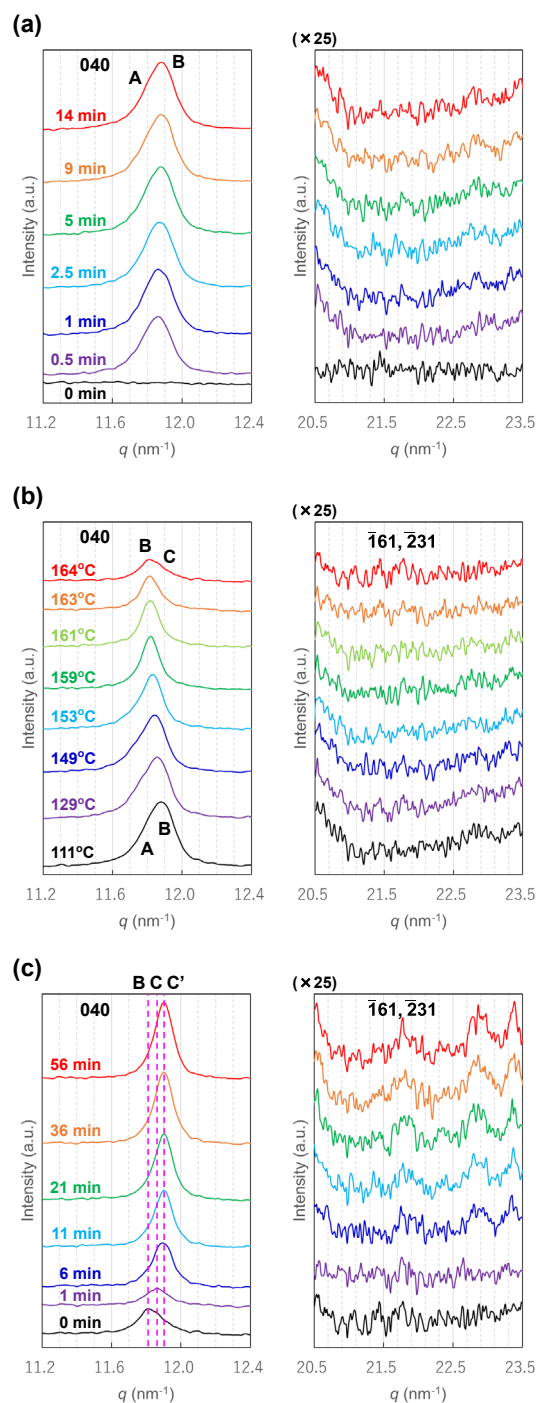


Figure 2. WAXD profiles of *i*PP during (a) isothermal crystallization at $T_c=110^\circ\text{C}$, (b) heating at the rate of $10^\circ\text{C}/\text{min}$ and (c) holding at 164°C .

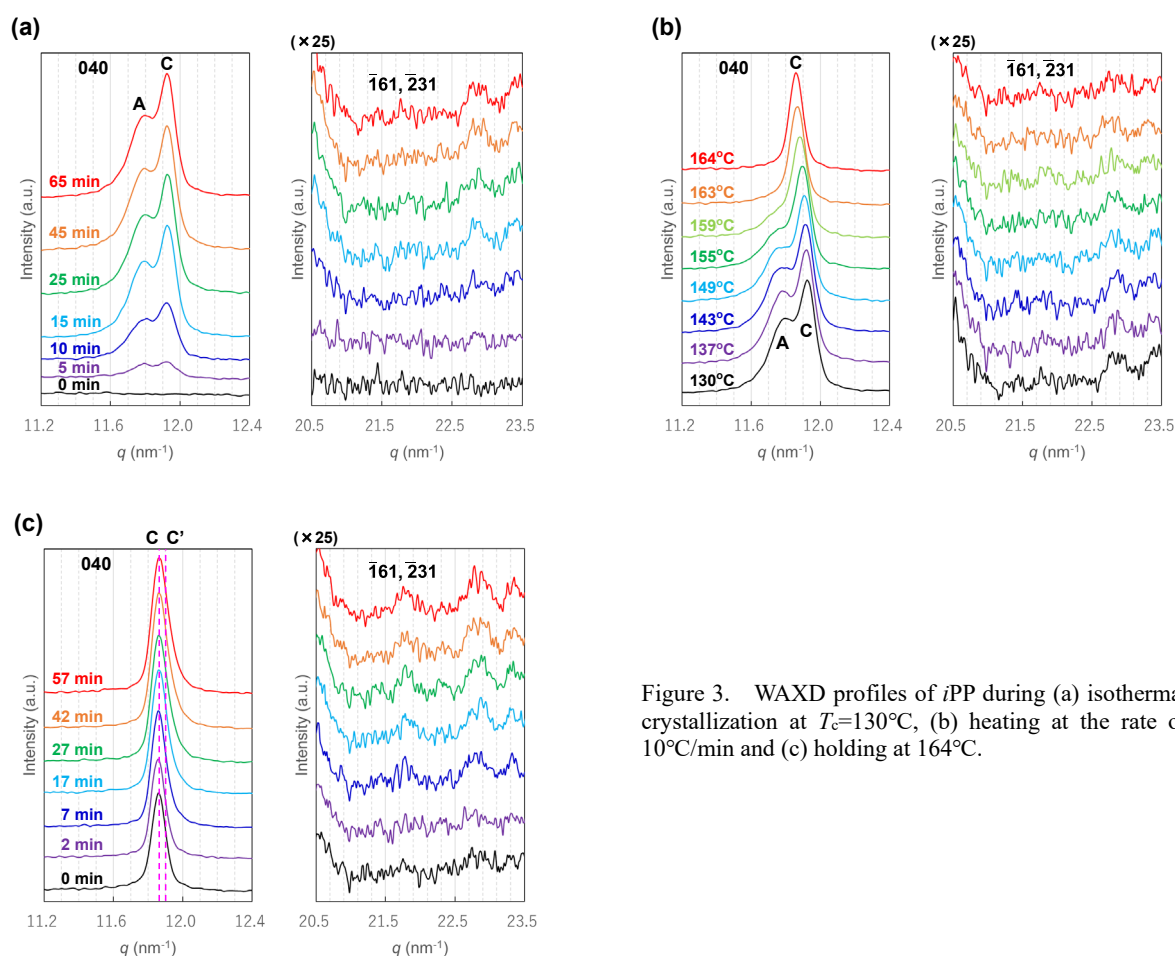


Figure 3. WAXD profiles of *i*PP during (a) isothermal crystallization at $T_c=130^\circ\text{C}$, (b) heating at the rate of $10^\circ\text{C}/\text{min}$ and (c) holding at 164°C .

推測される。また、ピーク C'に相当する高温で成長する α_2 相結晶は、ピーク C よりも格子定数 b が $0.07\text{\AA}$ 程度小さく、構造欠陥の少ない、より高秩序な配列をもつ α_2 相であることが考えられる。

謝辞

広島大学大学院先進理工系科学研究科 戸田昭彦教授には有意義なディスカッションを行っていただきました。深く感謝いたします。

【参考文献】

- 1) M. Hikosaka and T. Seto. *Polym. J.*, 5, 111 (1973)
- 2) 稲垣美沙子, 三好崇太, 野崎浩二, 山田浩司, 高分子学会予稿集, Vol.70, No. 2, 1G12 (2021)
- 3) K. Nakamura, S. Shimizu, S. Umemoto, A. Therry, B. Lotz and N. Okui. *Polym. J.*, 40, 915 (2008)

ポリマーグラフト板状粒子の配列制御

東京工業大学¹・東洋紡株式会社²渡邊悠介¹・柿澤勇介¹・戸木田雅利¹・船城健一²

1. 緒言

無機粒子表面へのポリマー鎖のグラフトは、高分子コンポジット材料における粒子の分散性向上を目的としたものにとどまらず、溶媒存在下における異形状無機粒子のリオトロピック液晶形成¹⁾、磁場中での粒子配列²⁾など盛んに研究がなされてきている。本研究では、ヘマタイト (Hem, Fe₂O₃) 板状粒子の表面にポリブチルメタクリレート (PBMA) をグラフトし、成形加工により固体 (無溶媒) 状態で配列する試みを行った。成型フィルム中の粒子の配向状態、粒子間距離粒子を超小角 X 線散乱 (USAXS) で評価した。

2. 実験

Hem 粒子は、脱イオン水/エタノール(3/1 w/w)の混合溶媒 64 g に FeCl₃・6H₂O (7 g) を溶解させ、酢酸ナトリウム (20 g) を加え、耐圧容器中 180°C に入れて 100 時間加熱して合成した³⁾。粒子の形状は走査型顕微鏡 (SEM、日立 TM-4000 Plus II) で確認した。Hem 粒子表面に結合させた(2-bromo-2-methyl)propionyloxy hexyltriethoxysilane (BHE) を開始剤にブチルメタクリレートを原子移動ラジカル重合法で重合し、PBMA が表面にグラフトした Hem 粒子 (PBMA-g-Hem) を得た。グラフトした PBMA の分子量 (数平均分子量 $M_n = 73k$ 、分子量分布指数 $PDI = 1.4$) は、重合の際に共存させたフリー開始剤 ethyl-2-bromoisobuthylate (EBIB) から成長したポリマーのサイズ排除クロマトグラフィー (SEC) で決定した。熱重量分析の結果、グラフトポリマーの重量分率は $\phi = 41\%$ であった。これらから、粒子表面に、ポリマー鎖が密度 $\sigma = 0.73$ chains nm⁻² (無次元化グラフト密度 $\sigma^* = 0.77$) でグラフトされていることを確認した⁴⁾。USAXS 測定は SPring-8、BL03XU 第二ハッチで行った。X 線波長は 0.2 nm、カメラ長は 8 m とした。

3. 結果と考察

SEM 像で、Hem 粒子の形状が幅 460 ± 43 nm 厚さ 49 ± 9 nm の板状であることを確認した (Figure 1a)。BHE で表面修飾した Hem 粒子分散液の USAXS 強度プロファイルには、粒子の厚みに由来する極大が $q = 0.16$ nm⁻¹ と 0.36 nm⁻¹ に見られた (Figure 1b)。

150°C で 5 分間、圧力 3 MPa でプレスした PBMA-g-Hem フィルムは、フィルム面外方向に長い異方的な USAXS 像を示した (Figure 2a)。フィルム面外方向の散乱強度プロファイルには $q = 0.0261, 0.0514$ nm⁻¹ ($d = 241, 122$ nm)、フィルム面内方向には $q = 0.0140$ nm⁻¹ ($d = 449$ nm) に極大が見られた (Figure 2b)。散乱強度の異方性か

ら、Hem 粒子は、上下面をフィルム面に平行に向けて配向していること、フィルム厚さ方向の散乱強度極大の q 値から、フィルム厚さ方向の粒子表面間の距離は、 $D = 190 \text{ nm}$ と決定される。この D の値は、all trans コンフォメーションをとった PBMA 鎖の末端間距離 (260 nm) の 0.73 倍である。一方、フィルム面内方向の散乱極大の面間隔 ($d = 449 \text{ nm}$) は粒子の幅 (460 nm) にほぼ等しい。面内方向に粒子が密に充填していると考ええる。

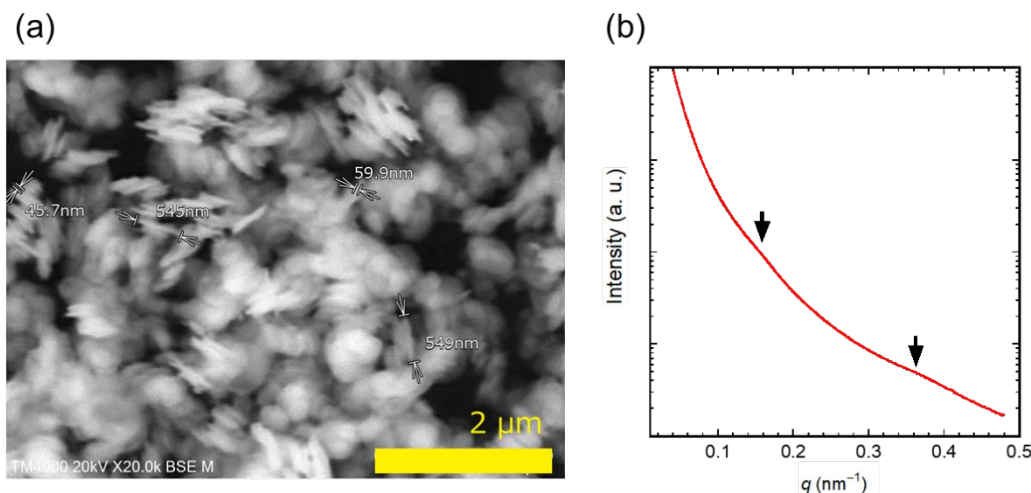


Figure 1. (a) SEM image of Hem particle and (b) USAXS intensity profile measured for a Hem dispersion. The Hem was modified with BHE and dispersed in tetrahydrofuran at a fraction of 5 wt.%. The arrows indicate the positions of intensity maxima.

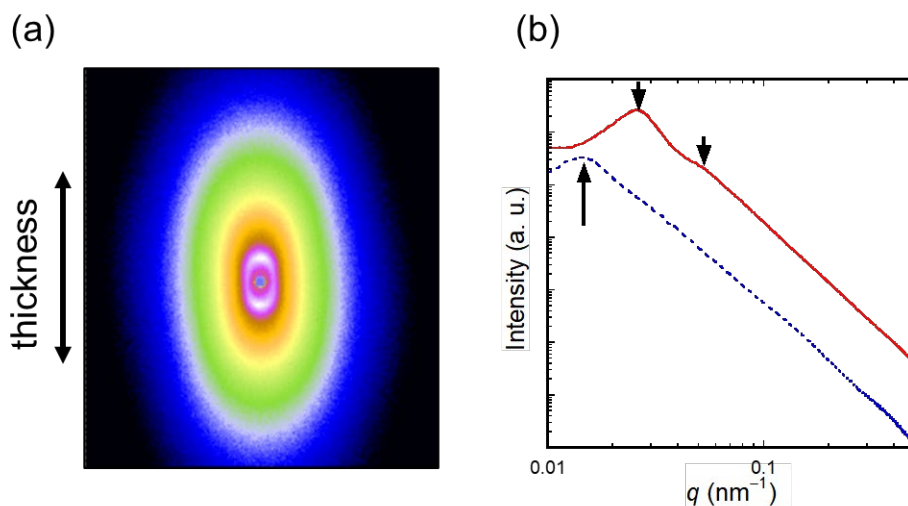


Figure 2. (a) 2D USAXS image measured for a PBMA-g-Hem film by irradiating X-ray beam was irradiated along the film surface. (b) Scattering intensities measured along the film thickness direction (on the meridional line on the image) and along the film surface direction (on the equatorial line). The arrows indicate the positions of intensity maxima.

【参考文献】

- 1) K. Ohno, S. Masuda, H. Ogawa, *Polym. Chem.*, 10, 2686 (2019).
- 2) Shen, M. Matsubara, M. Yabushita, S. Maki, A. Muramatsu, K. Kanie, *Nanoscale Adv.* 2, 814 (2020).
- 3) L. Chen, X. Yang, J. Chen, J. Liu, H. Wu, H. Zhan, C. Liang, M. Wu, *Inorg. Chem.* 49, 8411 (2010).
- 4) Y. Tsujii, K. Ohno, S. Yamamoto, A. Goto, T. Fukuda, *Adv. Polym. Sci.* 197, 1 (2006).

ポリマー溶液の非溶媒誘起相分離過程

東レ（株）¹・（株）東レリサーチセンター²志村俊¹・榮村弘希¹・花川正行¹・中田克²

1. 緒言

世界的な水不足を背景に、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ており、とりわけ加工性に優れたポリマー製の多孔質分離膜が広く使用されている。ポリマー溶液に溶解度の低い非溶媒を接触させることで相分離を誘起し、多孔体を形成する非溶媒誘起相分離法（NIPS）は、多くの研究が報告されており、多孔体の構造を制御する様々な条件が報告されている¹⁾。一方、非溶媒の存在によりその場観察が難しく、構造形成過程を解析した例は少ない。本研究では、多孔体形成の設計指針を明確にするため、放射光を用いた小角 X 線散乱測定（SAXS）を行った。前報では、多孔体形成に広く利用されるポリマー溶液として、ポリフッ化ビニリデン（PVDF）の N-Methyl-2-pyrrolidone（NMP）溶液について NIPS 過程を観察したが、非溶媒と接触前のポリマー溶液に散乱が見られ、凝集体の存在が示唆されていた²⁾。今回は、PVDF の良溶媒である Hexamethylphosphoric triamide（HMPA）を用いることで非溶媒接触前に有意な散乱が検出されない PVDF 溶液となることを確認し、その NIPS 過程を観察した。

2. 実験

前報²⁾と同様に、PVDF 溶液を Si ウエハ上に厚み 250 μm で塗布後、Si ウエハを幅 2.0 mm の流通セル内にセットし、半値の線幅が約 100 μm の X 線を PVDF 溶液の厚みに対して垂直に照射した。その後、非溶媒として室温の水をセル内に流通させ、PVDF 溶液が水と接触し、PVDF 溶液の小角散乱が変化する様子を観察した。窓材はポリイミドフィルムを用い、小角散乱は 0.5 sec 刻みで記録した。PVDF はソルベイスペシャルティポリマーズジャパン株式会社製の Solef6020（重量平均分子量：680 kg/mol）、Solef6012（重量平均分子量：380 kg/mol）を用い、HMPA は富士フイルム和光純薬株式会社製の試薬を特に精製せずに用いた。PVDF 溶液は 20 wt% とし、100 $^{\circ}\text{C}$ で 4 hr 加熱攪拌して溶解した後に、室温に放冷して SAXS 測定に使用した。

3. 結果と考察

Figure 1 に、PVDF 溶液の NIPS 過程における *in-situ* SAXS プロファイルを示す。PVDF 溶液に水が接触した時点を 0 sec とした。水接触前（0 sec 以前）の赤色プロファイルにおいて、重量平均分子量（Mw）が 380 kg/mol および 680 kg/mol のいずれの PVDF 溶液にも特徴的な散乱は確認されず、PVDF は HMPA に良好な相溶性を示すと考えられる。水接触後は、 $q=0.6\text{ nm}^{-1}$ 近傍においてショルダーピークの立ち上がりと

小角側へのシフトが観察され、PVDF の相分離および構造成長を示していると考えている。

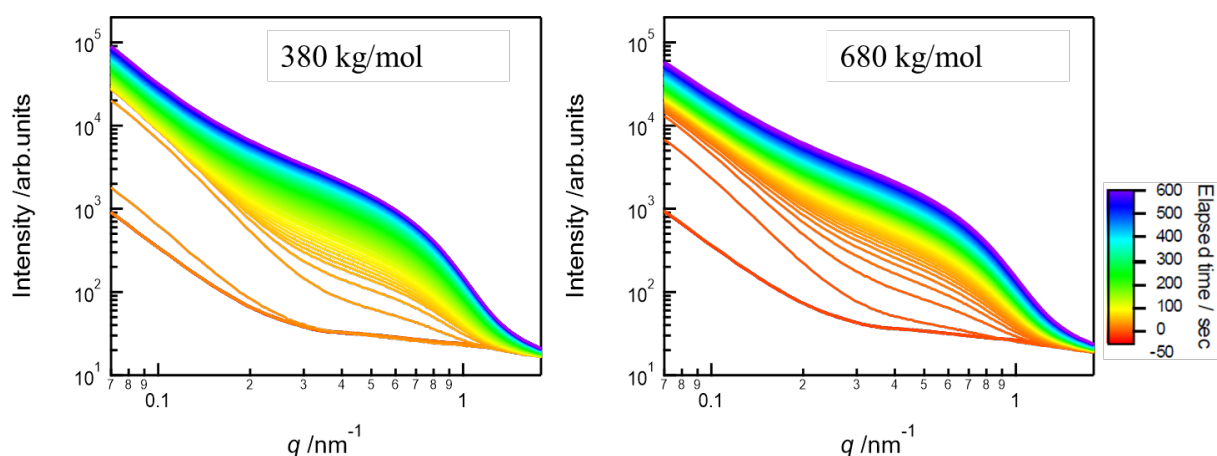


Figure 1. SAXS variations during NIPS process in PVDF solutions.

Left: Mw of PVDF is 380 kg/mol. Right: Mw of PVDF is 680 kg/mol.

このショルダーピークに対し、ギニエプロットから見積もった慣性半径 (R_g) を時間に対してプロットすることで、構造形成過程の評価を試みた結果を Figure 2 に示す。重量平均分子量が高い方が、 R_g の成長が緩やかになる傾向を示し、前報²⁾の PVDF/NMP と同様の傾向であった。重量平均分子量の増大に伴い、PVDF の絡み合いによって構造成長が抑制されたと考えており、多孔体形成の設計においてポリマーの絡み合いが重要であることが示唆された。

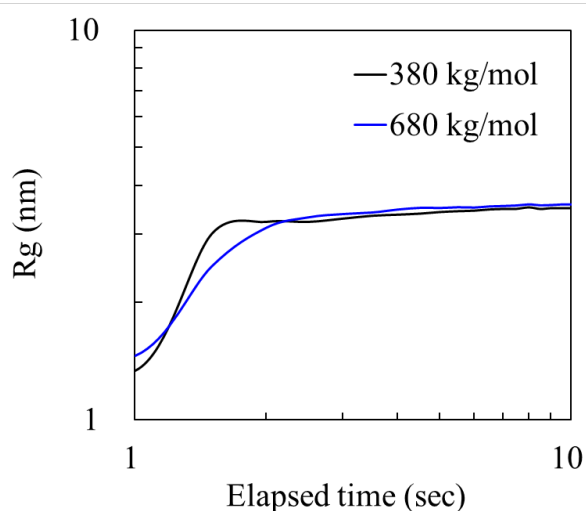


Figure 2. Time course of R_g estimated from SAXS profiles.

【参考文献】

- 1) E. M. V. Hoek et al., *Ind. Eng. Chem. Res.*, 50, 3798 (2011).
- 2) 志村俊, 花川正行, 他, SPring-8 成果報告集, 課題番号2020A7211.

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、弾性率の異なる炭素繊維について結晶子の配向と歪み・応力状態の関係を調査した。

2. 実験

測定は SPring-8 BL03XU の第二ハッチで実施した。試料として、東レ(株)製炭素繊維トレカ®M40 を用いた。M40 の単繊維を自作の引張試験機を用いて応力を印加し、μ-ビーム X 線(波長 0.12 nm, ビームサイズ 1.0 μm)を用いて広角 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_0 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。

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

結晶子の応力について、結晶子の応力テンソルを σ 、弾性係数テンソルを $\mathbf{E}$ 、歪みテンソルを ε 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。

$$\sigma = \mathbf{E}\varepsilon \quad (2)$$

$$\begin{pmatrix} \sigma_{11} \\ \sigma_{22} \\ \sigma_{33} \\ \tau_{44} \\ \tau_{55} \\ \tau_{66} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} c_{11} & c_{12} & 0 & 0 & 0 & 0 \\ c_{12} & c_{11} & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & c_{33} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & c_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & c_{44} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & c_{66} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \varepsilon_{11} \\ \varepsilon_{22} \\ \varepsilon_{33} \\ \gamma_{44} \\ \gamma_{55} \\ \gamma_{66} \end{pmatrix} \quad (3)$$

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

$$\varepsilon_{33} = \varepsilon_{(002)} \quad (4)$$

$$\sigma_{33} = c_{33}\varepsilon_{33} \quad (5)$$

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、応力について以下議論した。

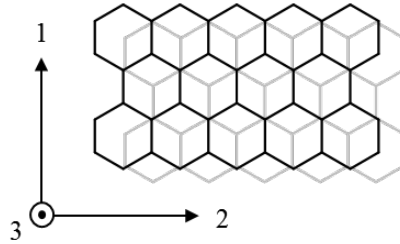


Figure 1. Coordinate system of graphite crystallite in carbon fibers. The 3-direction is perpendicular to a basal plane of graphite.

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 2b–d に M40 炭素繊維の X 線回折パターンを示す。ここで回折パターンに対する繊維の配置は Figure 2(a) のような関係にある。結晶子の配向角 α は結晶子[002]に垂直な[100]が繊維軸方向となす角として定義する。回折パターン上の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た。(002)面のシグナルは赤道方向をピークトップとして観察されており、一般的な PAN 系炭素繊維と同様、M40 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。

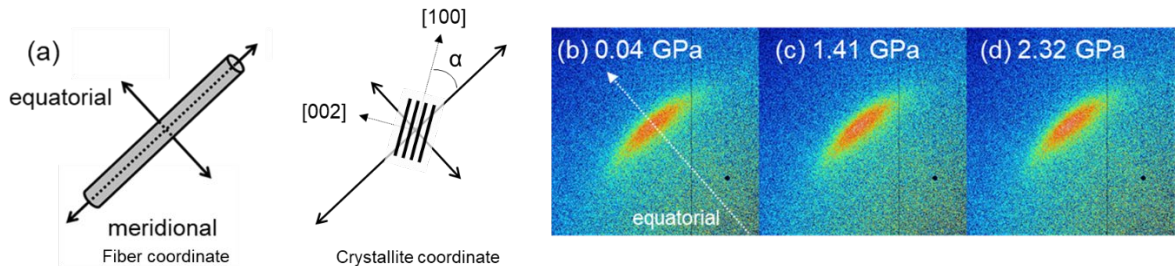


Figure 2. (a) Schematic illustration of the meridional and equatorial direction of a M40 carbon fiber in real space, and definition of orientation angle in reciprocal space. (b-d) Graphite (002) X-ray diffraction pattern of a M40 carbon fiber under stress of (b) 0.04 GPa, (c) 1.41 GPa, (d) 2.32 GPa.

まず、(002)面の回折パターンの円周方向にプロットし、pseudo-Voigt 関数でフィッティングした面積で規格化した配向分布関数を Figure3 に示す。T800G と M40 を比較すると、M40 の方が繊維軸方向に配向した結晶子が多いのに対し、T800G は分布が広く配向が低いことが明らかになった。

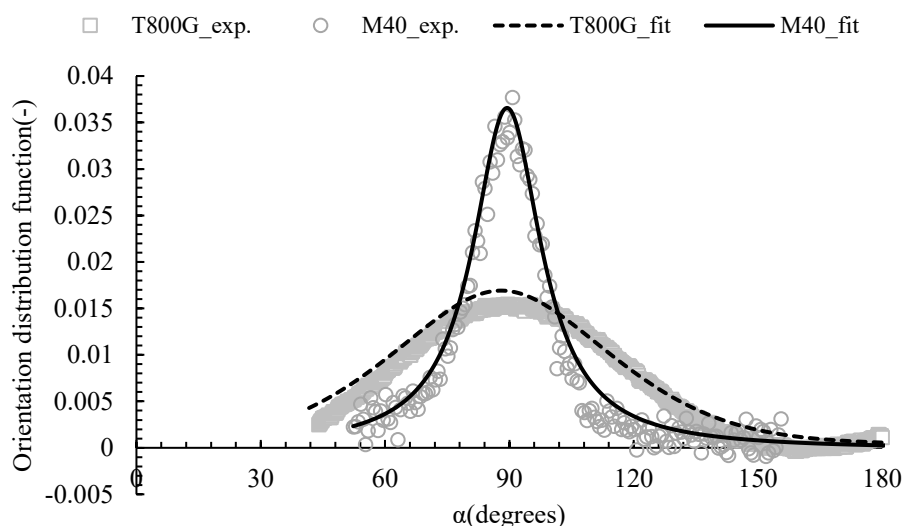


Figure 3. Orientation distribution function of (002) plane in T800G and M40 carbon fibers.

続いて、結晶子の配向角と歪みの関係を解析した。M40 および、過去検討の T800G²⁾ の配向角 α に対する結晶子の応力を Figure 4 に示す。M40 の配向角 α_{002} の依存性について、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。応力と配向角の関係については、 0° から 15° まで配向角が大きくなると応力負担は増加する傾向で、およそ 2 倍大きくなることを確認した。配向角が大きくなるほど [002] が繊維軸方向に配向するため、繊維軸方向に作用する外部応力の影響を受けやすくなることは定性的に妥当と考える。なお、 15° よりも配向角の大きい範囲については回折強度が低く十分な精度での解析を行うことができなかった。

M40 と T800G の結晶子の応力について比較する。作用している応力については、M40 のほうが T800G よりも小さい結果となった。一般的に PAN 系炭素繊維においては高弾性率であるほど結晶子のサイズや体積分率が多いことが知られているが、M40 の引張弾性率 (392 GPa) は T800G の引張弾性率 (294 GPa) よりも大きいことから、より結晶子が多いことが予想される。また、配向角に対する応力の変化については似た傾向であり、どちらも配向角が大きくなるほど応力が増加している。各結晶子に作用する応力は各配向角における結晶子の量に影響を受けることが予想され、配向分布が広い T800G の方が配向角による応力の変化が小さいと考えられるが、本実験の結果では顕著な差異は認められなかった。この理由として、結晶子のアスペクト比の差などの要因が予想され、内部構造のより詳細な解析が重要と考える。

以上をまとめると、炭素繊維の弾性率の違いによって結晶子(002)面に作用する応力

は変化するが、配向角に対する応力の挙動は同等で、配向分布関数の影響が見かけ上小さいことが明らかになった。

今後の計画として、近年、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^{3, 4)}、シミュレーションと今回の実験結果をもとに内部構造モデルの検証を進めていく。

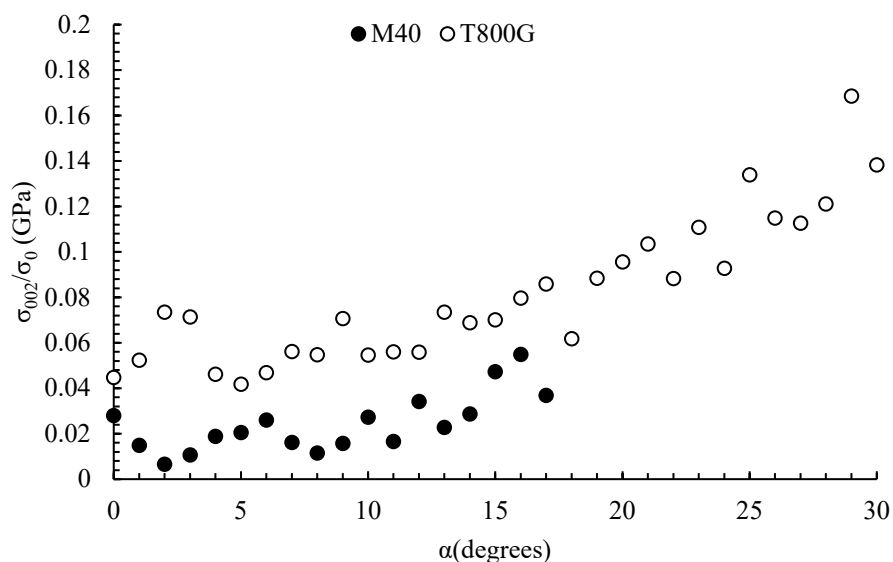


Figure 4. Relationship between strain on the (a) *c*-axis and (b) *a*-axis of crystallites and their orientation angles.

【参考文献】

- 1) A. Bosak, M. Krisch, M. Mohr, J. Maultzsch, C. Thomsen, *Phys. Rev. B*, 75, 153408 (2007).
- 2) 石川透, 奥田治己, 田中文彦, 中田克, 岡田一幸, フロンティアソフトマター開発専用 BL 産学連合体成果報告書集, 2020, 34-38.
- 3) F. Tanaka, T. Okabe, H. Okuda, M. Ise, I. A. Kinloch, T. Mori, R. J. Young, *Carbon* 52, 372 (2013).
- 4) M. Tane, H. Okuda, F. Tanaka, *Acta. Materialia* 166, 75 (2019).

炭素膜前駆体焼成過程の構造解析のための評価系構築とモデル評価

東レ株式会社 山下祐樹・三原崇晃

1. 緒言

近年、膜を用いたガス分離は、従来の吸着、吸収、蒸留法などに比べて省エネルギーであることから注目されている。ガス分離膜にはセルロースやポリイミドなどの高分子膜や、ゼオライト、炭素、シリカなどの無機膜が存在し、その中で炭素膜は、一般的にガス分子をサイズで分離する分子篩膜として知られている¹⁾。炭素膜の要求特性であるガス透過速度や分離係数と関連する重要なパラメータである炭素構造中の孔サイズは、前駆体の種類や焼成条件等により制御可能である。しかしながら、焼成過程における孔サイズの変化に関する分析は、炭素構造が解析の難しいアモルファス構造であるためかほとんどなされておらず、未知の部分が多い。

これまで我々は、炭素構造中の孔サイズを評価する方法として、電子回折法やXRDにより炭素網面間隔を測定し、ガス透過速度や分離係数との相関を評価してきた。しかしながらこれらの手法は破壊検査であることや、加熱しながらの測定が難しいこと、光強度が弱いことから積算に時間がかかり時間分解能が低いという課題があり、焼成過程における構造変化を捉えることが困難であった。そこで、SPRing-8の高輝度X線による時間分解能の高さと装置構成の自由度の高さを活かし、炭素膜前駆体焼成過程の*in-situ* WAXS測定による炭素構造解析を検討した。本報告では、評価系の構築と、モデルサンプルとして、ポリマー構造の平面性が高く炭素網面がスタックしやすいことから不活性ガス雰囲気下で高温処理することでグラファイト構造を形成しやすいことで知られるKapton[®]フィルムを用い、焼成過程における*in-situ* WAXS測定した結果について報告する。

2. 実験

SPRing-8 BL03XU ビームラインに、米倉製作所製の赤外線ランプ発光および反射集光加熱方式の急速加熱炉（IR-TPS）を設置した。白金製の試料ホルダーへ5 mm角にカットした市販のKapton[®]フィルムをセットし、フィルム表面に対し垂直にX線が入射するように急速加熱炉に取り付けた。加熱炉の観察窓はガラスからKapton[®]フィルムに変更しX線が透過できるようにした。焼成条件は、窒素雰囲気下で100 °Cから1100 °Cまで昇温速度100 °C/minで加熱し、加熱中の*in-situ* WAXS測定を行った。実験で利用したX線のビームサイズは約100 μm×55 μm、波長は0.1 nm、カメラ長は58.89 mmであった。X線照射時間は2秒、散乱データ取得間隔は4秒で測定した。

焼成したKapton[®]の散乱データは、空気中での散乱や、観察窓として用いたKapton[®]の熱変性による散乱変化の影響を除外するため、試料をセットした状態で加熱した散乱データから、ブランクとして試料をセットせず加熱した状態での散乱データを差し引いて取得した。

3. 結果と考察

Kapton®フィルムの焼成過程における散乱データを Figure 1 に示す。縦軸に散乱強度、横軸に散乱ベクトル q を取っており、各散乱データに対応する加熱温度はカラーバーに示す通りである。加熱初期 100 °C~300 °C の範囲では、特徴的なピークが複数見られた。これは、Kapton®自体のポリマー構造やフィルム延伸などによる分子鎖配向により生じたものと思われる。さらに加熱していくと次第にピーク形状がブロードになり、ガラス転移温度 410 °C³⁾を超えたところで変化が

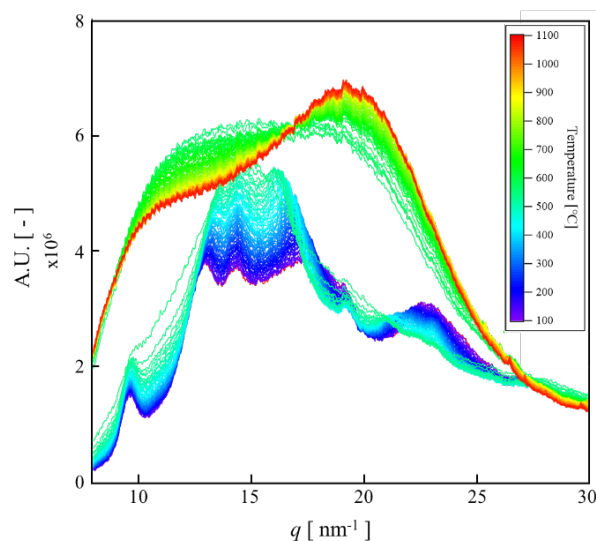


Figure 1. *In-situ* WAXS profile of Kapton® film during carbonization under N₂ gas atmosphere.

顕著になった。これはポリマーの配向緩和の影響によると推察される。さらに 500 °C~700 °C 付近では、特徴的なピークは消失し一度ブロードになった後、 $q = 17 \text{ nm}^{-1}$ 付近にショルダーが生じた。この温度域は、Kapton®フィルムの加熱時発生ガス分析の結果²⁾から、CO や CO₂、H₂ 等のガス発生により最も重量減少が激しい温度域と一致しており、ポリマーライクな構造から、熱分解による分子鎖切断等の影響で分子量が下がって運動性が増したことにより構造の秩序性が低下しブロード化後、さらに炭化が進むことでアモルファスライクな炭素構造に変化したと思われる。~1100 °Cにかけては、新たに生じたショルダーが高温になるにつれて高角側へシフトするとともにシャープな形状へと変化していき、1100 °C時点でのピーク位置は $q = 19.3 \text{ nm}^{-1}$ 付近であった。 $q = 19.3 \text{ nm}^{-1}$ ($d = 0.325 \text{ nm}$) はグラファイトの(002)面間隔である $d = 0.335 \text{ nm}$ に近いことから、加熱温度が高くなるにつれて炭素網面が成長し、グラファイトライクな炭素構造に変化していると考えられる。本モデル測定の結果は、TG-DTA の結果と比較しても妥当であり、フィルム状前駆体の焼成過程の構造変化を追うための評価系として利用可能であることが確認された。一方で、Kapton®は前述したように、グラファイト構造を形成しやすい構造であるため炭化時の構造変化の観測が容易であったが、アモルファスライクな炭素構造を評価する場合には、さらに測定精度を高める工夫が必要な可能性がある。今後は実際の炭素膜前駆体を用いた *in-situ* WAXS 測定から焼成過程における炭素構造変化を明らかにし、炭素膜のガス分離性能向上に向けた最適焼成条件を決定するための知見獲得を目指す。

【参考文献】

- 1) Meha Rungtae et al., *Carbon*, 115, 237 (2009).
- 2) 稲垣道夫ら, 炭素, No.154, 244 (1992).
- 3) 今井淑男, エレクトロニクス実装学会誌, Vol.4 No.7, 640 (2001).

WAXD/SAXS 同時測定を用いた中分子量 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・富澤錬¹・伊香賀敏文¹・菅原昂亮¹・永田睦也¹
布施遼平¹・岡田一幸²・勝田大士³・土屋匠平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り、用途に合わせて製造条件を最適化する必要がある。我々は製造条件のうち分子量に注目し、分子量が繊維構造形成を経て繊維の最終物性におよぼす影響について本 BL で研究を進めて来た。今回は重量平均分子量が 19,600 の中分子量グレードでの測定を行い、過去得ている実験データの拡充を図り、より詳細な繊維構造形成の分子量効果解明を目指した。

2. 実験

PET ペレットを紡糸速度 300, 1500 m/min で巻き取り、重量平均分子量(以下 M_w) が 19,600 の as-spun 繊維を作製した。得られた繊維を炭酸ガスレーザーの照射によって加熱し、Table 1 の延伸条件に従って連続的に延伸した。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 mm、ビームサイズ $40 \times 80 \mu\text{m}^2$ (Vertical×Horizontal))を照射し、カメラ長 95 mm の位置に FPD、カメラ長 367 mm の位置に SOPHIAS を設置して、繊維が急激に細化するネック変形点を 0 msec とした各経過時間における WAXD 像と SAXS 像を同時に測定した。

3. 結果と考察

WAXD 像より求めた結晶化度 index の時間変化を Figure 1 に、SAXS 像より求めた smectic 相の面間隔の時間変化を Figure 2 に示す。延伸応力 99 MPa 以上では、結晶化度 index の時間変化に明確な延伸応力依存性が見られず、また経過時間 0.3 msec までの値を 0 msec に外挿した面間隔は延伸応力に対して直線的に増加した。

延伸応力 99 MPa 以上の結果を近似した直線の傾きから求めたネック変形直後の配向分子鎖束の見かけ弾性率 E は 25 GPa であった。一方延伸応力 92 MPa 以下では、結晶化の開始が遅くなり、結晶化度 index の増加速度も遅くなるように見える。さらに 0 msec に外挿した面間隔も、99 MPa 以上で求めた直線より大きく減少する。これらの結果は、延伸応力 92 MPa 以下では、ネック変形直後に分子鎖にかかる力が延伸応力の低下以上に減少し、これに伴って配向結晶化が大きく遅れることを示している。

Table 1. Experimental conditions

Spinning speed / m/min	Draw ratio	Drawing stress / MPa	Time resolution / msec	Take-up speed / m/min
300	4.8	61	0.13	110
	5.3	92	0.12	
	5.4	99	0.11	
	5.5	114	0.13	
	5.8	138	0.11	
	6.0	162	0.10	
1500	3.4	102	0.13	

今回の実験結果を、紡糸後の M_w が 13,800、20,900、28,300 のポリマーについて得られた以前の結果²⁾と比較する。本研究(M_w 19,600)の延伸応力 99 MPa 以上の測定点について得られた結晶化速度、結晶化誘導時間、みかけ弾性率は、それぞれ $1800 - 2800 \text{ sec}^{-1}$ 、 $0.2 - 0.4 \text{ msec}$ 、25 GPa であり、 M_w 20,900 のポリマーを応力 104 MPa で延伸した場合について報告された 2500 sec^{-1} 、0.3 msec、32 GPa[2]とほぼ等しかった。この結果は、高延伸応力領域での再現性を確認すると共に、データの信頼性を向上できた。また今回得られた中分子量のみかけ弾性率は M_w 28,300 について得られた 73 GPa²⁾に比べて明瞭に小さい。見かけ弾性率は延伸時に外力を支え得る分子鎖の量だと考察されており¹⁾、平均分子量が増すほど延伸時に外力を支える分子鎖が増えることが示される。一方で、前報では行わなかった応力 92 MPa 以下の延伸の場合、 M_w 28,300 を延伸した場合には今回観察された様な smectic 相面間隔の大きな減少や結晶化の遅延は観察されていない。今回得られたこれらの延伸応力依存性は、今後より詳細に検討すべき課題と考える。

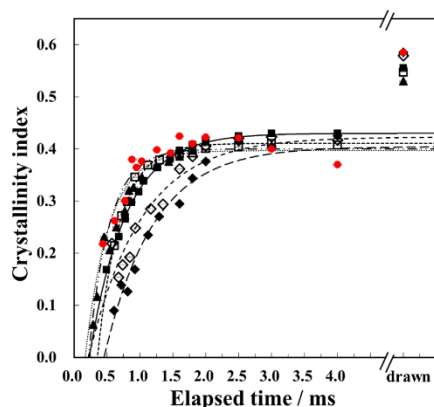


Figure 1. Crystallinity indices estimated from the wide-angle X-ray diffraction plotted against elapsed time after necking. The fitting curves are also shown. Drawing stress for each experiment is 61(◆), 92(◇), 99(■), 114(□), 138(▲) MPa for spinning speed of 300 m/min. Spinning speed of 1500 (●) m/min is also shown in figure.

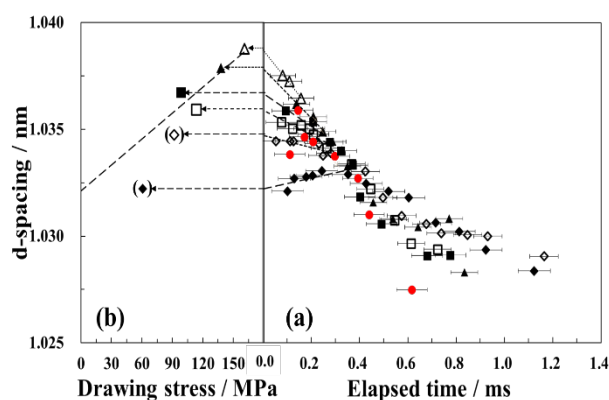


Figure 2. (a) Smectic (001') d-spacings plotted against elapsed time after necking. Drawing stress for each experiment is 61(◆), 92(◇), 99(■), 114(□), 138 (▲), 162(△) MPa for spinning speed of 300 m/min. spinning speed of 1500 (●) m/min is also shown in figure. The d-spacing of each experiment is extrapolated to the elapsed time of zero, and (b) the extrapolated values are plotted against the drawing stress applied during each experiment.

【謝辞】 この研究は、科学研究費補助金 22K05226 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 et al., *Polymer*, 164, 163, 2019.
- 2) 大塚由夢他, 2020 年繊維学会秋季研究発表会予稿集, 1C19

天然ゴムを平面伸長した際の亀裂周辺でのマイクロビーム広角 X 線回折マッピング

京都工芸繊維大学¹・京都大学大学院工学研究科²・(株)ブリヂストン³
安威友裕¹・田中墨登¹・浦山健治²・櫻井伸一¹・北村祐二³・角田克彦³

1. 緒言

近年のゴム製品の高性能化や小型・軽量化などの要請により、エラストマーの力学的強靱化は喫緊の課題である。エラストマーを伸長することによって高分子鎖が高配向し結晶化する現象、いわゆる“ひずみ誘起結晶化(Strain-Induced Crystallization; 以下 SIC と略す)”はよく知られ、天然ゴムやポリイソプレンゴムで多数の研究結果が発表されている。特に、SIC 由来の高強度化に関しては、高伸長時の張力の著しい増加や、亀裂先端部でのひずみ硬化による亀裂進展の抑制などに寄与する。天然ゴムが航空機タイヤなどの過酷条件で高信頼性が必要な用途に専ら使用されるのは、天然ゴムが現状で最も優れた耐久性を持つ材料であり、その理由は天然ゴムの優れた SIC 性能にあると広く考えられている。本研究では、亀裂進展の抑制に注目する。これまでの研究では、一軸伸長変形時に発現する亀裂進展抑制について SIC との関連において考察されている。また、昨年度は、等二軸伸長変形時の亀裂進展の抑制について報告した (Figure 1)。そこで本研究では、天然ゴムを平面伸長 (一方向のみの伸長で、伸長方向と垂直な方向には初期長から縮まないように試料を拘束した変形様式) した際の亀裂進展抑制のメカニズムの考察を目的とし、マイクロビームを用いた広角 X 線回折 (WAXD) マッピング測定による亀裂先端周辺部でのひずみ誘起結晶化の状況、微結晶の配向方向の分布を調べた。

2. 実験

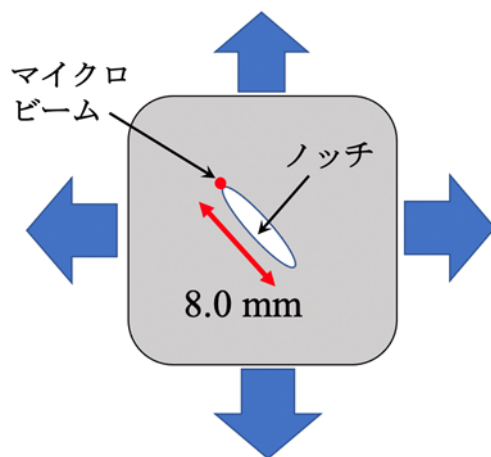


Figure 1. Schematic illustrations of the experimental set-up for the case of the equibiaxial elongation, where the red dot indicates the position of the microbeam (20 μm) was irradiated.

用いた試料は加硫天然ゴムシート（幅 40 mm × 初期長 10 mm × 厚み 0.25 mm）である。硫黄を 1.40 phr 配合して加硫した。ただし、カーボンブラックは添加していない。このゴムシートに、鉛直に長さ 2 mm の亀裂をカッターナイフで入れた。その後、X 線散乱測定用に開発した試料ホルダー（Figure 2 の黄色のジグ）に取り付け、水平方向に 1.6 倍伸長した。この時、鉛直方向に試料は縮もうとするが、この黄色のジグに固定されているため、縮むことができない。このように、容易に平面伸長を達成できる。その状態で保持し、亀裂が進展しないことを確認した。亀裂の進展が抑制されている理由を SIC と関連づけるため、Figure 2 に模式図で示したように、亀裂周辺部（赤い破線で示した領域 [3.2 mm × 0.6 mm] ）にマイクロビーム（ビームサイズは Figure 3 に模式的に示した）を照射し SPring-8・BL03XU にて室温（25℃）で WAXD マッピング測定（縦横ともに 40 μm ステップ）を行った。X 線の波長は 0.1 nm、2 次元検出器として PILATUS 1M を用いた。1 箇所あたりの X 線照射時間 0.2 秒であった。

3. 結果と考察

Figure 3 に実際の試料の亀裂の状態を示す。少し不明瞭であるが、U 字型の亀裂が開いている様子が観察された。なお、丸い穴の開いた真鍮のジグに取り付けて測定したため、真鍮の色を呈した部分が観察されたが、試料は黒い部分である。また、この写真の白い十字の交点にマイクロビームが照射されている。

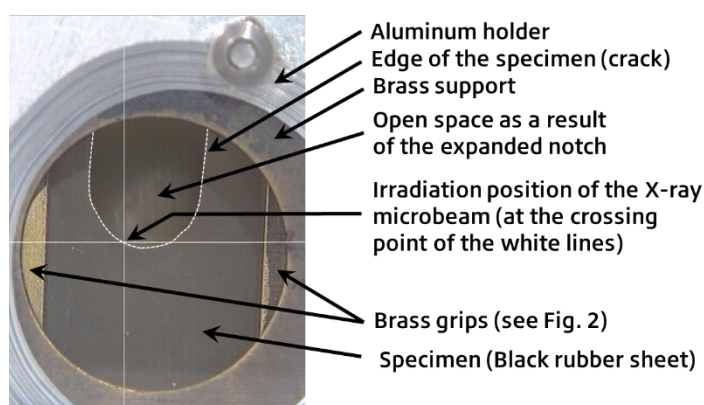


Figure 3. Image exhibiting the real specimen subjected to the WAXD mapping with the quiescent U-shaped crack. The microbeam was irradiated at the crossing point of the white lines.

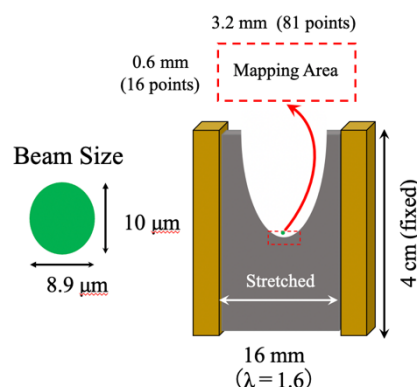


Figure 2. Schematic illustration of the WAXD mapping for the specimen subjected to the planar extension with the microbeam. The mapping area was shown with broken rectangle and the step of the irradiated positions was 40 μm for both horizontal and vertical directions.

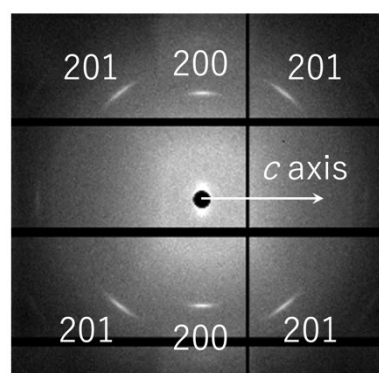


Figure 4. 2d-WAXD pattern obtained by irradiating the beam at the position just below the apex point of the crack.

Figure 4 に亀裂の最先端の部分にビームを照射して測定された 2 次元 WAXD パターンを示す。200 面反射と 201 面反射のピークが明確に観察されたが、120 面反射ピークは観察されなかった。これまでの研究によって、平面伸長の場合に、微結晶が面配向することによって 120 面反射ピークが現れなくなることがわかっているため、Figure 4 に示す結果は、平面伸長の特徴が現れていると言える。また、これらの反射ピークの出現している方位角から、微結晶の配向方向 (c 軸の配向方向) は、水平方向であることがわかる。

Figure 5(a) に全ての位置で測定して得られた 2d-WAXD パターンを示した。赤い実線の曲線は、2d-WAXD パターンの輝度が著しく異なっている境界を示したもので、この曲線より上部では、2d-WAXD パターンには空気散乱しか現れていないため、輝度が低いのに対して、この曲線より下部では、X 線ビームが試料に照射されているため、2d-WAXD パターンの輝度が高い。これは主にアモルファスハローの強度を反映しているためであり、結晶化を意味しているものではないことに注意が必要である。なお、Figure 5(a) に示した赤い実線の曲線は、実際の試料の亀裂の形状を完全に反映したものになっている。Figure 4 に示すように、2d-WAXD パターンに結晶面反射によるピークが観測されているかが、SIC 結晶の現れている領域を判断するために重要であり、その観点から、Figure 5(a) に赤い塗り潰しの丸印で、SIC 結晶が現れている境界を示した。このように、亀裂から最大でも 0.4 mm 程度しか離れていない狭い領域でのみ、SIC 結晶が確認された。なお、Figure 5(a) の亀裂先端の下部の位置では、赤い塗り潰しの丸印が水平方向に直線的に並んでいるが、これは SIC 結晶の存在の有無の境界を示しているわけではなく、mapping area が十分取れていなかったためであり、もう少し下部の領域でも SIC 結晶の存在が別の測定で確認できている。

Figure 4 に示したように、 c 軸が配向している様子が Figure 5(a) の結晶ピークが現れている全ての 2d-WAXD パターンで確認できた。そこで、 c 軸の配向方向の分布を mapping 位置に対応させて示すために、Figure 5(b) の内部に示した定義に従って、微結晶の配向方向を角度で表し、色分けしてその分布状況を示した。その結果、亀裂のごく近傍では、微結晶の配向方向は亀裂の形状に沿うように、すなわち亀裂の接線方向と等しくなっていることがわかる。これと同じ結果は、昨年 の 報告書で報告した、2 軸伸長にともなう亀裂の場合にも得られている。一方、Figure 5(a) では、亀裂から離れた位置では、微結晶の配向方向 (c 軸の配向方向) はほぼ水平方向であることが確認でき、試料にかかるひずみの方向と一致していることが予想される。現在、試料に実際かかっている局所的なひずみ方向を、ミクロなデジタル画像相関法によって解析しているところである。なお、Figure 5(b) の右端の領域で結晶化領域が確認されているが、この部分は測定のエラーである可能性が高く、再現性を今後確認する予定である。

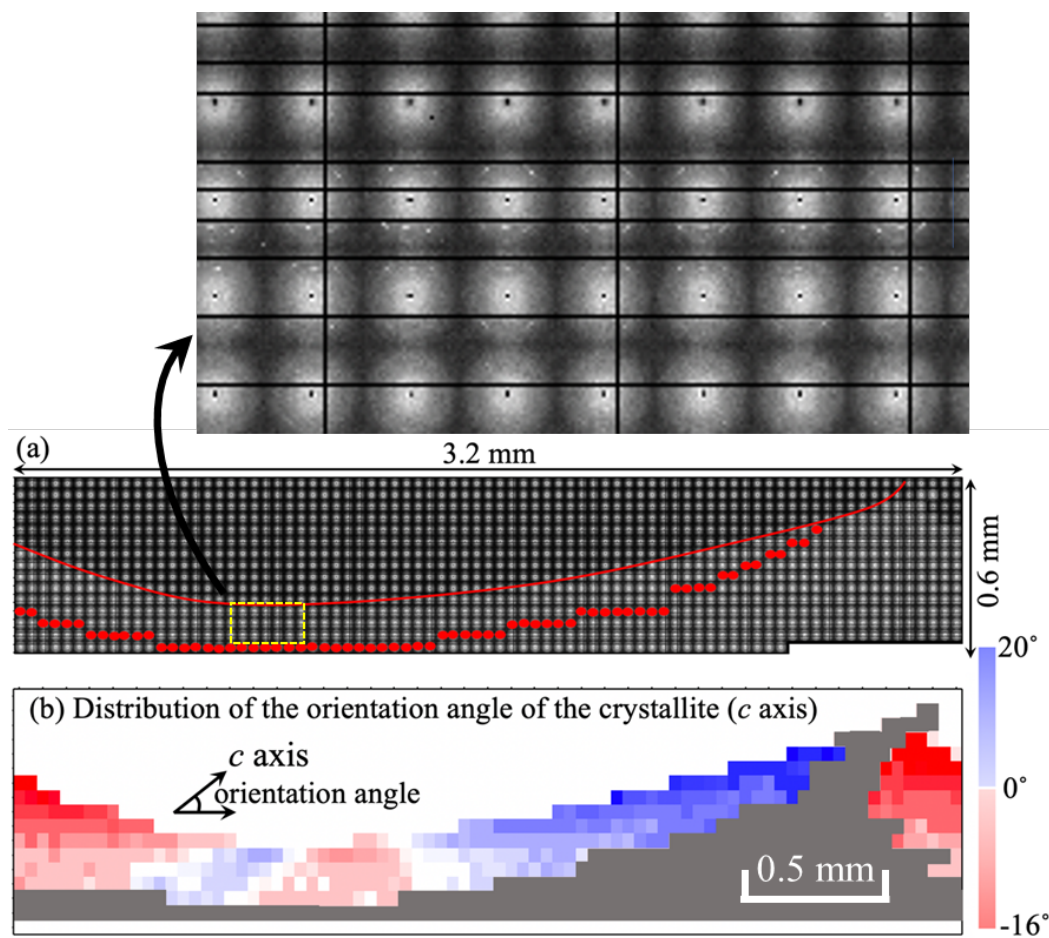


Fig. 5 (a) 2d-WAXD patterns arranged according to the position of the irradiation point of the beam in the mapping area. The solid red curve indicates the border of the sharp change in the appearance of the WAXD pattern, which indicates the position of the crack edge. The filled red circle indicates the border of the 2d-WAXD pattern exhibiting the crystalline peaks or not. Note here that the horizontally arrangement of the red filled circles at the bottom line, which is located just below the apex point of the crack, is due to the fact that the mapping area was limited. Actually, the crystalline peaks were observed when the lower portion below this mapping area was examined by conducting another mapping experiment. (b) False color mapping of the orientation angle of the crystallite (*c* axis). The definition of the color bar and that of the orientation angle was schematically shown in the inset.

4. 結論

本研究では、平面伸長の亀裂進展阻害と SIC との関係を明らかにする目的でマイクロビームを用いた 2d-WAXD mapping を行った。その結果、亀裂から最大でも 0.4 mm 程度離れた場所では、SIC 結晶は見られなかった。亀裂のごく近傍では、亀裂の形状に則して微結晶の配向が確認できたが、その領域はごく狭く、それより外側では、微結晶の配向は水平方向、すなわち、伸長方向に平行であった。また、SIC によって生じた微結晶は、面配向していることが判明した。これらの結果は、昨年度報告した二軸伸長の場合の結果と少し異なる点があり、平面伸長の特徴がでていいると考えることができる。今後、ミクロなデジタル画像相関法の解析を行い、その妥当性を検証する予定である。

ASAXS によるゴム/フィラー混合系の分散状態に関する研究

三井化学¹・山形大学²・京都大学³田中雄基¹・内田公典¹・西辻祥太郎²・中西洋平³・竹中幹人³

1. 緒言

ゴム/フィラー混合系において、フィラーは Figure 1 のように階層構造を有し、そのフィラーの分散状態は性能に大きく影響を与える。酸化亜鉛(ZnO)は、加硫促進助剤として架橋反応において重要な役割を果たす一方、フィラーの分散状態にも影響を与え

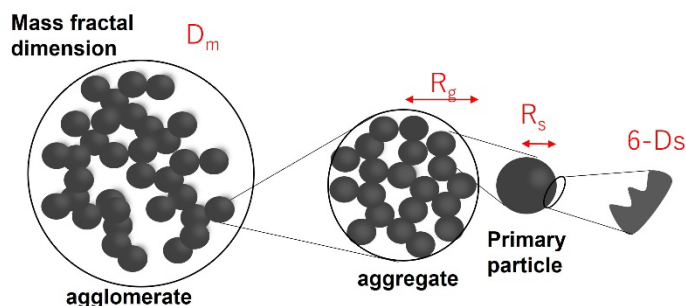


Figure 1. The hierarchical structure of filler

るために、ZnO 自体の分散状態も重要である。これまでの研究で、異なる混練過程で作製した EPDM/カーボンブラック(CB)/ZnO 中における硫黄と亜鉛の分散状態を、微小部 X 線蛍光分析(μ -XRF)によって調べた¹⁾。その結果、亜鉛の分散状態が混練過程によって変化することを定性的に見出している。しかしながら、 μ -XRF で検出できる分散構造のサイズは μm オーダーであり、 nm オーダーの分散状態については不明である。 nm オーダーの分散状態を調べる強力な手法として、小角 X 線散乱法(SAXS)が挙げられるが、EPDM/CB/ZnO 混合系の場合、CB と ZnO の分散構造のサイズが近いいため、それぞれの分散状態を把握することが困難である。この問題を解決するために、我々は小角 X 線異常散乱法(ASAXS)に注目した。ASAXS は、元素固有の X 線吸収端近傍で入射 X 線のエネルギーを変化させることによって、コントラストを変化させて小角 X 線散乱測定を行う手法である。この方法を用いると、それぞれの成分の部分散乱関数を求めることができ、CB や ZnO の分散状態を明らかにすることができる。そこで本研究では、EPDM/CB/ZnO において亜鉛の X 線吸収端近傍のエネルギーの X 線を入射し、ASAXS を行った。そして、CB と ZnO の部分散乱関数を求めて、それぞれの分散状態の解析を行った。

2. 実験

本実験で用いた EPDM/CB/ZnO は 2 つの step で混練した。はじめに 1ststep では Process IからIIIの 3 つの方法でそれぞれ混練した。その時の組成とプロセスを Table 1 に示す。次に 2ndstep では、2-Mercaptobenzothiazole (0.5)、Tetramethylthiuram disulfide (1)、Sulfur (1.5)を加えて 6-inch two-roll mill で 5 分間混練した。ASAXS は SPring-8、BL03XU、第二ハッチで行い、入射 X 線のエネルギーは 9640、9650、9656、9659 eV に設定した。

Table 1. List of compositions and mixing processes (1st step)

Component (Weight ratio)	Process I	Process II	Process III
EPDM (100)	Banbury-	Kneader	8-inch two-roll mill
CB (80)	type mixer	(for 5 min)	(for 30 min)
Paraffin process oil (50)	(for 5 min)		
ZnO (5)			
Stearic acid (1)			

3. 結果と考察

Figure 2 に CB の部分散乱関数 S_{cc} を示す。Process I と Process II の S_{cc} はほとんど変化がなかったが、Process III の S_{cc} は他のプロファイルと比べて小角側の強度が低いことがわかる。CB の分散状態を定量的に求めるために、このプロファイルに対して以下の式で表される Unified Guinier/Power-Law Approach²⁾によってフィッティングし、各種パラメータを求めた。

$$\begin{aligned}
I(q) = & A \exp(-q^2 R_g^2/3) \times q^{-D_m} \\
& + B \exp(-q^2 R_g^2/3) \\
& + C \exp(-q^2 R_s^2/3) \times ((\text{erf}(qR_g/\sqrt{6}))^3/q)^{D_g} \\
& + D \exp(-q^2 R_s^2/3) \\
& + E((\text{erf}(qR_s/\sqrt{6}))^3/q)^{D_s}
\end{aligned}$$

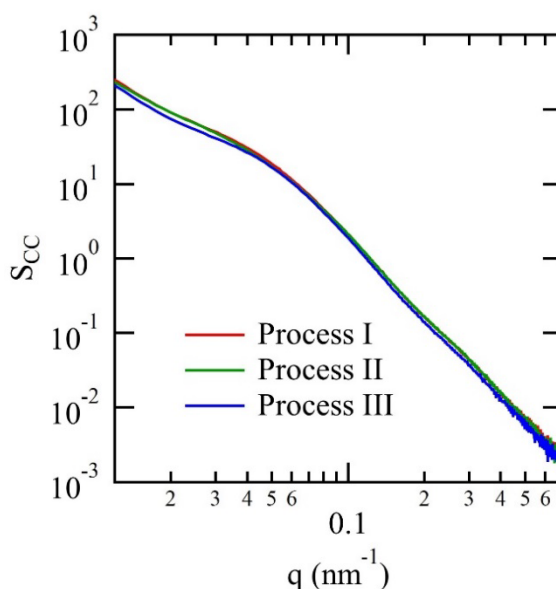


Figure 2. Partial scattering function of CB

D_m はアグロメレートのマスフラクタル次元、 R_g はアグリゲートの慣性半径、 R_s は 1 次粒子の慣性半径、 D_s は表面フラクタル次元である。Table 2 にフィッティングの結果を示す。

Table 2. Values of various parameters in three processes

	Process I	Process II	Process III
D_m	2.61	2.53	2.97
R_g (nm)	40.6	43.2	40.3
R_s (nm)	7.36	7.51	7.69
D_s	3.26	3.33	3.46

Process によって R_g はほとんど変化しなかったが、 D_m は Process III の時、大きな値になった。つまり、Process III の混練方法が最もアグリゲートが密になるということがわかった。

Figure 3 に ZnO の部分散乱関数 S_{zz} を示す。Process I と Process II の S_{zz} はほとんど差がなく、傾きが-4 であることから Porod 則に従っており、観測波数領域より大きな構造の界面領域が観測されていると考えられる。一方、Process III の S_{zz} は $q = 0.04 \sim 0.2 \text{ nm}^{-1}$ 付近に粒子内干渉からのフリンジが観測されており、これは、Process I と Process II よりも小さな ZnO の構造が観測されているとことになる。このことは Process III における混練が最も ZnO の分散が良いということを示している。

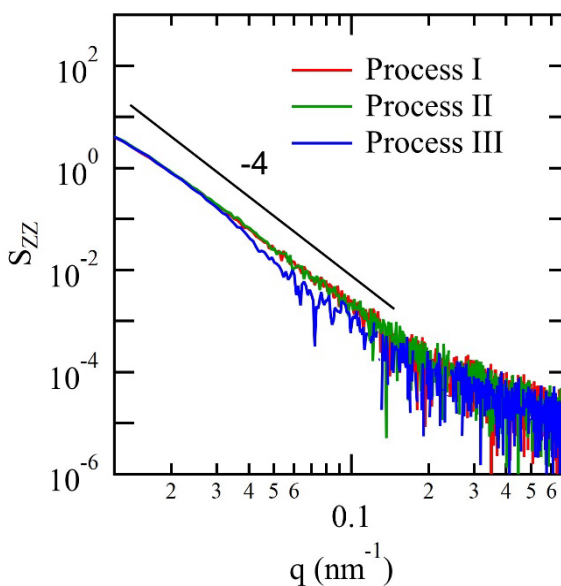


Figure 3. Partial scattering function of ZnO

【参考文献】

- 1) Y. Nakanishi, K. Mita, K. Yamamoto, K. Ichino and M. Takenaka, *Polymer*, 218, 123486 (2021).
- 2) G. Beaucage and D.W.Schaefer, *J- Non-Crystal. Solid.*, 172, 797 (1994).

結晶性高分子材料の表面構造解析

三菱ケミカル株式会社

鈴木拓也・菊地優冴・菊地裕明・小林貴幸・小島優子

1. 緒言

高分子材料の表面はバルクとは異なる非常に複雑な構造や物性を示すことが知られている。特に結晶性高分子の場合は結晶格子構造やラメラ結晶、球晶といった nm から μm に渡る階層的な構造を形成するという特徴がある。これらの構造は材料の物性と密接に関連するため、詳細な構造を解明することは結晶性高分子製品の性能向上を目指す上で重要である。

今回、代表的な結晶性高分子材料であるポリエチレンテレフタレート (PET) の表面構造および深さ方向の構造変化を SPring-8 の μ ビーム小角 X 線散乱 (SAXS) / 広角 X 線散乱 (WAXS) を用いて評価した。

2. 実験

測定には、SPring-8、BL03XU、第二ハッチを使用した。波長は 0.12 nm (10.3 keV)、カメラ長は WAXS ; 60 mm、SAXS ; 1.3 m である。検出器は WAXS ; SOPHIAS、SAXS ; PILATUS とした。ビームサイズ 1.1 μm の X 線を縦 10mm $\times$ 横 20mm $\times$ 厚さ 1mm 程度の短冊形の PET の試験片に対して edge 方向に照射し、最表面から 1 μm 間隔で 100 点の測定をした。測定温度は室温、露光時間は 1 sec である。

3. 結果と考察

Figure 1 に、WAXS プロファイルの表面からの深さ依存性を示す。表面においてはピークがほぼ観測されていないため結晶性は低いと推定される。深くなるにつれて結晶性ピークが現れ、特に $q = 18 \text{ nm}^{-1}$ 付近に 100 面に対応するピークが明瞭に観測された。

Figure 2(a) に 100 面に対応する面間隔 $d_{(100)}$ 、(b) にシェラーの式より求めた結晶子サイズ $L_{(100)}$ の深さ依存性を示す。深さと共に面間隔が小さくなり結晶子サイズが増大していることがわかった。

Figure 3 に、SAXS プロファイルの表面からの深さ依存性を示す。 $q = 0.6 \text{ nm}^{-1}$ 付近にラメラ結晶由来のピークが観測され、表面においてはブロードで深さと共にシャープになることが確認された。

Figure 4 にラメラ間隔 D の深さ依存性を示す。 D は表層において 13 nm 程度であり深くなるにつれて単調に減少することが明らかになった。

以上より、表面近傍よりバルクの方がラメラ結晶が明確に形成されていることが推定された。今後は結晶化度や配向構造などのより詳細な構造評価を実施する予定である。

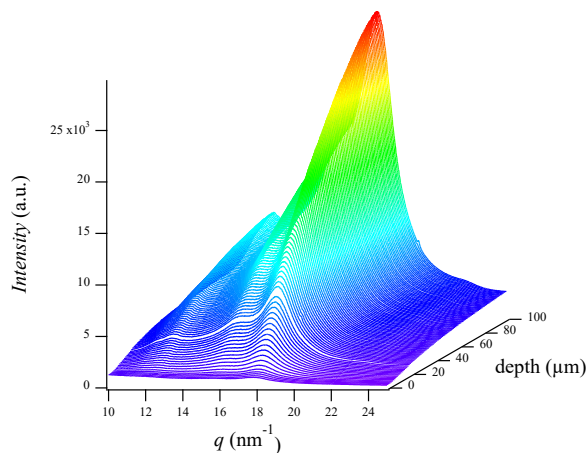


Figure 1. Depth dependence of the WAXS profiles.

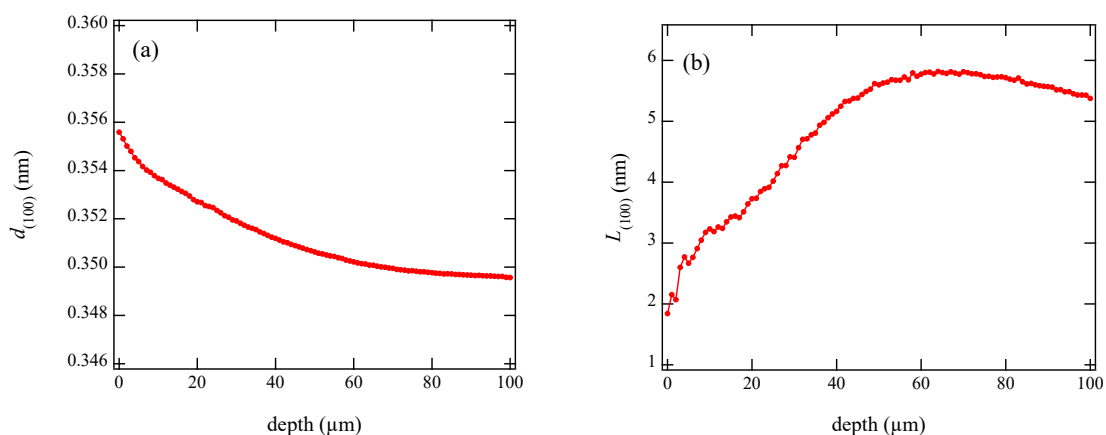


Figure 2. (a) Depth dependence of the repeat spacing d corresponding to (100) plane. (b) Depth dependence of the crystallite size L corresponding to (100) plane.

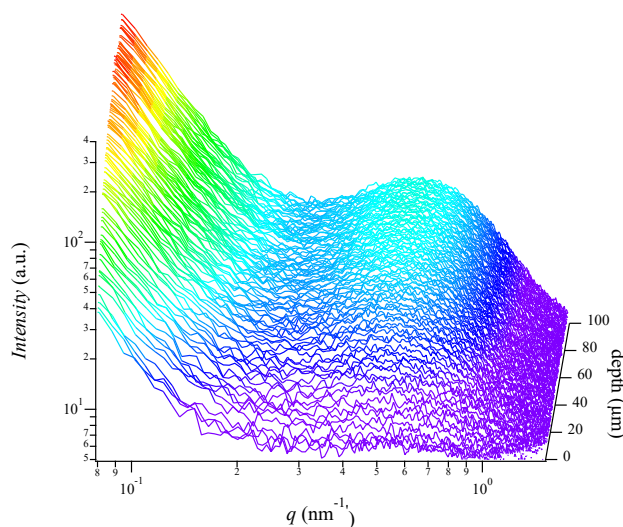


Figure 3. Depth dependence of the SAXS profiles.

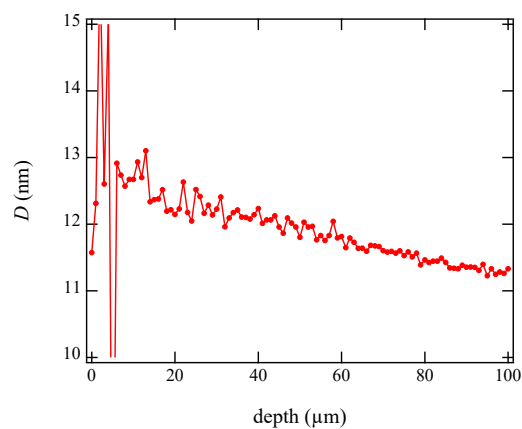


Figure 4. Depth dependence of the lamellar spacing D .

直鎖状エチレン系アイオノマーの構造解析

日本ポリエチレン¹・日本ポリケム²・北九州市立大³
青木勝¹・河戸勇磨¹・黒川菜摘¹・高光航平¹・上松正弘¹
北出愼一²・栗原英夫²・秋葉勇³・櫻井和朗³

1. 緒言

エチレン系アイオノマーはエチレンとメタクリル酸またはアクリル酸の共重合体を金属イオンで中和したものである。共重合体に含まれる極性基と金属イオンが凝集力によりイオン会合体を形成し、それが疑似架橋として働くことで、高透明かつ高強度等の優れた特性を有すると考えられており、スポーツ用品や包装材等の様々な用途に展開されている。ただ従来のエチレン系アイオノマーは高圧法によるラジカル共重合体から得られるため多分岐構造となり、そのために強度・剛性・耐熱性には自ずと制限があった。

そこで我々はより高強度・高剛性・高耐熱性を目指し、遷移金属触媒を使用した配位アニオン重合を進展させ極性モノマーの共重合を可能とし、直鎖構造を持つ新規エチレン系アイオノマーを得ることに成功した。得られた直鎖状エチレン系アイオノマーは従来の多分岐構造のエチレン系アイオノマーに比べ、剛性 - 靱性バランス、物理的耐久性、耐熱性が飛躍的に向上し、インフレフィルムでは透明性と光沢性に優れるなどの優位性がある¹⁾。

新規に得られた直鎖状エチレン系アイオノマーについて、構造の詳細な知見を得るために、示差走査熱量(DSC)と小角 X 線散乱(SAXS)、広角 X 線散乱(WAXS)の同時測定を行い、昇降温過程での構造変化を調べた。

2. 実験

使用した直鎖状エチレン系アイオノマーは、中心金属が Ni の触媒を使用し配位アニオン重合によりエチレンと *tert*-ブチルアクリレートとを共重合したポリマーを酸変性してエチレン-アクリル酸共重合体とし、さらに Na イオンで中和したもので、酸含量が 3.5 mol%、中和度 50 %、190 °C のメルトフローレートが 2.0 g/10 分のサンプルである。

吸湿の影響を避けるため 180 °C のプレスにて 1 mm 厚のシートを作製し、60 °C で 24 時間真空乾燥したものを打ち抜いたサンプルについて、SPRING-8、BL03XU 第二ハッチで DSC を測定しながら、同時に SAXS、WAXS の測定を行った。

DSC の昇降温速度は 20 °C/min で、室温から 150 °C まで昇温し、150 °C で 1 min 保持後に室温まで冷却した。X 線ビームサイズは 200×200 μm²、波長は 0.1 nm である。X 線によるサンプルダメージを避けるためのアテネーターには厚さ 40 μm のモリブデンを使用した。

3. 結果と考察

Figure 1 に SAXS の Figure 2 に WAXS のプロファイルを示す。a) は昇温過程、b) は降温過程である。

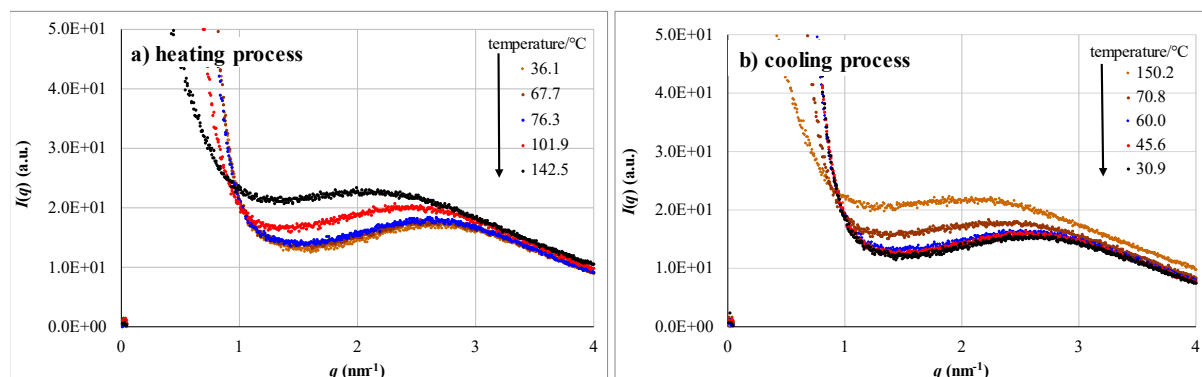


Figure 1. Typical SAXS profiles during a) heating process and b) cooling process.

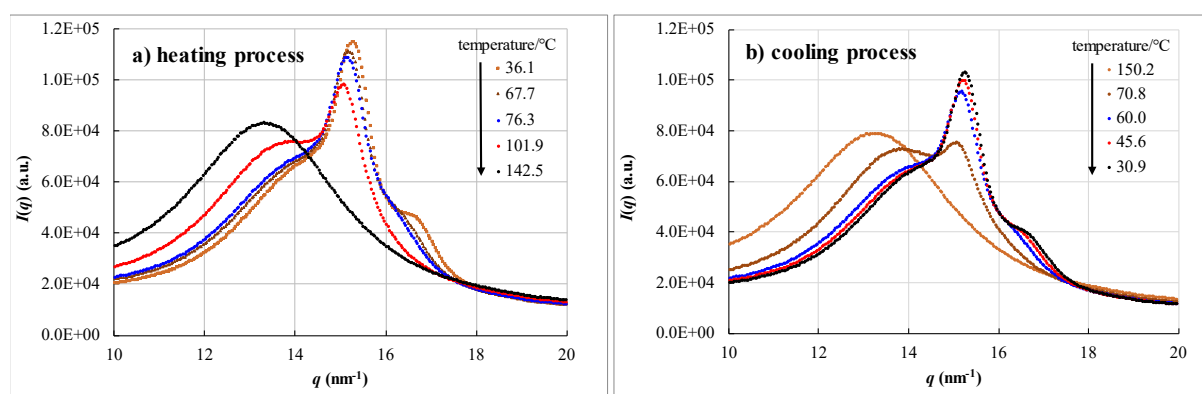


Figure 2. Typical WAXS profiles during a) heating process and b) cooling process.

Figure 1 の散乱ベクトル $q=2\sim3\text{ nm}^{-1}$ の領域に観測されるのはイオン会合体由来の散乱ピークでピーク位置が温度によってシフトしているのが見て取れる。このピーク位置を $q_{\max}$ とする。Figure 2 では $q=15\text{ nm}^{-1}$ 付近にポリエチレン結晶の(110)面起因のピークが観測される。ピークの位置は温度による熱膨張の影響を受け若干シフトするので、(110)面に関係する X 線強度として q 値が $15\sim16\text{ nm}^{-1}$ の範囲での X 線強度の最大値($I_{\max}$)をサンプルが完全に融解するまでの、あるいは結晶化開始以後の結晶性の指標とした。

SAXS から得られる $q_{\max}$ と WAXS から得られる $I_{\max}$ の温度依存性を DSC データとともにプロットしたのが Figure 3 である。アイオノマーの昇温過程の DSC カーブ上では、結晶融解による吸熱ピーク温度 T_m 以下の温度領域にも一般に T_i ピークと呼ばれる吸熱ピークが観測されることが知られている²⁾。本サンプルは Figure 3a より、 $118\text{ }^{\circ}\text{C}$ に融点の吸熱ピーク T_m が、 $90\text{ }^{\circ}\text{C}$ 付近に T_i の吸熱ピークが確認できる。

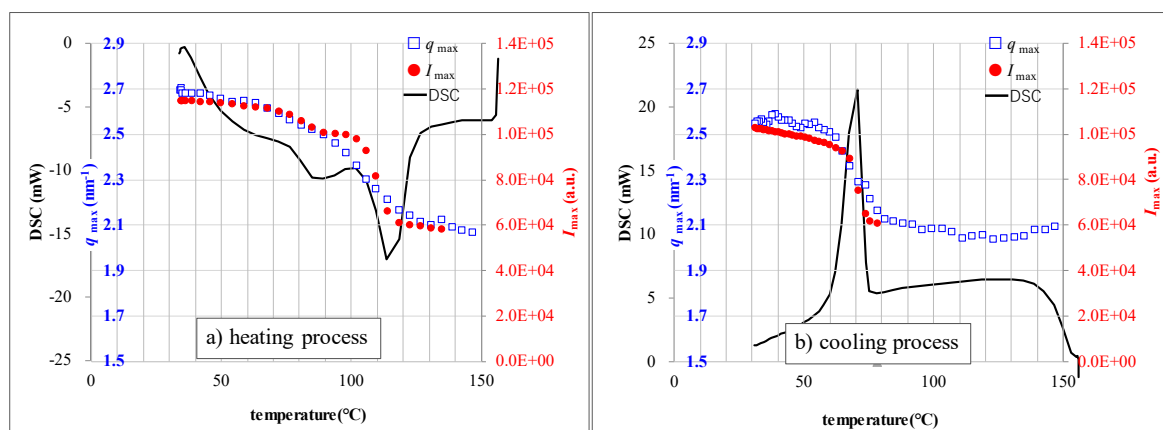


Figure 3. Temperature dependences of $q_{\max}$ and $I_{\max}$ plotted with DSC data for a) heating process and b) cooling process.

Figure 3a の昇温過程では 90 °C 付近の吸熱ピーク T_i で $I_{\max}$ の温度変化にも段が表れている。 T_i の起源については微結晶の融解の他にイオン会合体の秩序－無秩序転移に由来する²⁾との説もあるが、我々の結果は T_i とポリエチレン結晶(110)面に関する X 線強度変化が対応していることを示しており、 T_i が微結晶の融解に由来することを支持している。実験に使用したアイオノマーは従来のエチレン系アイオノマーに比べ T_m が高く、 T_m と T_i の差が大きいため微結晶の影響を検出しやすくなったのであろう。

イオン会合体に由来する $q_{\max}$ も $I_{\max}$ とよく似た温度変化をしており、ポリエチレン結晶の融解や結晶化に伴う非晶部の体積変化がイオン会合体の散乱に影響していることが分かる。例えば Figure 3a の結晶融解前後の $q_{\max}$ の比は 1.28 にも達する。イオンクラスターは、ポリエチレン結晶部には存在しないと仮定したうえで、 $q_{\max}$ の変化を結晶の融解のみで説明すると、結晶化度 ϕ_c は融解前後の $q_{\max}$ 比 $= (1 - \phi_c)^{-1/3}$ より 50 % 程度と見積もられる。一方 DSC の融解熱量や Figure 2 の WAXS から見積もられる結晶化度は 25 ~ 35 % 程度であり、融解前後の $q_{\max}$ の比から見積もられる値より明らかに低い。このことから $q_{\max}$ の変化は単に結晶の融解・結晶化に伴う体積変化だけではなく、同時にイオン会合体の凝集・分配等の再配列も伴っているものと推定される³⁾。

今期はエチレン系アイオノマーの昇降温過程での構造変化を調べたが、今後は延伸過程での構造変化を追跡していく予定である。

【参考文献】

- 1) 高光航平, 青木晋, 上松正弘, 服部高明, 池野元, プラスチック成形加工学会第 29 回秋季大会成形加工シンポジウム'21
- 2) 矢野紳一, 平沢栄作 監修 アイオノマー・イオン性高分子材料の開発, シーエムシー出版 (2003)
- 3) D. J. Quiram, R. A. Register, A. J. Ryan, *Macromolecules*, 31, 1432 (1998).

時分割超小角 X 線散乱法を用いた一軸伸長下における SBR 中 silica の分散状態の変化に関する研究

山形大学¹・横浜ゴム²・京都大学化学研究所³

西辻祥太郎¹・網野直也²・竹中幹人³

1. 緒言

ゴム（生ゴムやスチレンブタジエンゴム(SBR)等）にフィラー（カーボンブラック(CB)やシリカ(silica)等）を混練すると、耐摩耗性や引張強度の向上といった補強効果を得られる。このゴム・フィラー混合系材料の代表例として SBR/silica 混合系材料がある。この材料は自動車タイヤのトレッド面等に使用されている。タイヤの性能は燃費の20%~25%に影響すると考えられており資源枯渇や環境問題の観点から燃費に大きく影響する転がり抵抗性能の向上が求められている。同時に雨天でのスリップ等による事故を防ぐためにウェットグリップ性能の向上も求められている。しかし、一般的に転がり抵抗性能とウェットグリップ性能は二律背反の関係にある。この問題を解決するために、SBR 中の silica の分散状態を明らかにすることが非常に重要である。

フィラーは Figure 1 のようにゴム中で階層構造を有していることが知られている¹⁾。これまでの研究で、変形下での SBR 中の silica の階層構造の変化について調べており、aggregate のサイズはひずみとともに延伸方向は増加し、垂直方向は減少することがわかっている(Figure 2)。しかし、aggregate 間の相関がどのように変化するかに関しては未だ解析されていない。

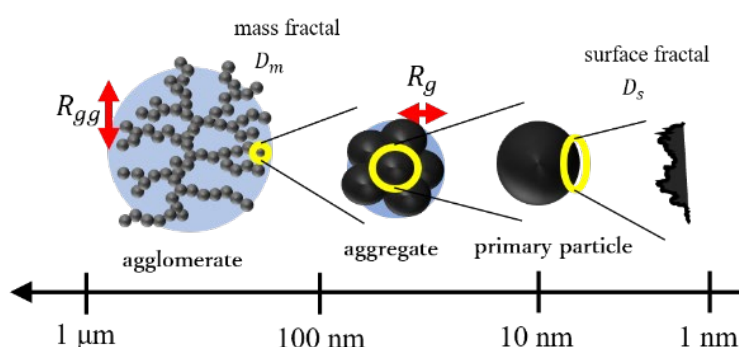


Figure 1. Hierarchical structure of filler in rubber

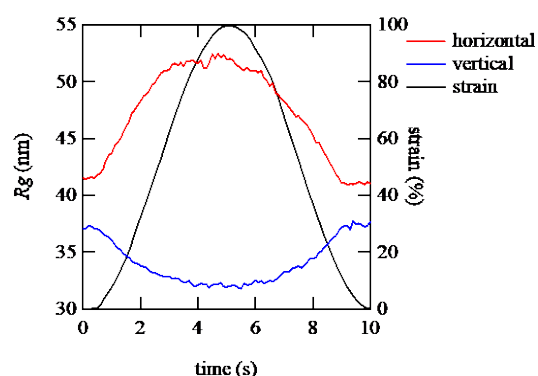


Figure 2. The change of the radius of aggregate

Figure3 にひずみを 0%、100% 印加時のそれぞれの二次元散乱画像を示す。ひずみ 0% では等方的な散乱を示すのに対しひずみ 100% ではバタフライパターンと呼ばれる延伸方向に異方的な散乱が確認された。silica は粒子間や凝集体間の相互作用により SBR 中で不均一に分散している。この空間不均一性が延伸により増加したためバタフライパターンが発現したと考えられる。この不均一性についてより詳細に調べるために、Polydisperse Born-Green 近似(PBG)²⁾に着目した。McGlasson ら³⁾は SBR に

silica や CB を配合した系の aggregate の凝集体間距離などを、PBG を用いて解析した。本研究では、この方法を用いて SBR/silica 混合系における silica の aggregate 間の距離が 1 軸伸長下でどのように変化するのかについて定量的な解析を行った。

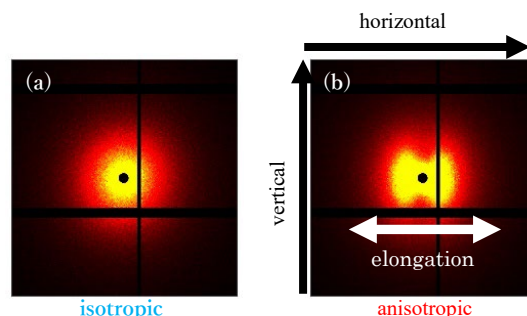


Figure 3. 2D scattering images at strain 0% (a) and 100% (b)

2. 実験

本研究では SBR($M_w=500,000$, $T_g: -39.5\text{ }^\circ\text{C}$)に silica を 15 vol% 充填し、シランカップリング剤をシリカに対し 8 wt% 加えた系を使用した。周波数 0.1 Hz、最大ひずみ 100 %、測定温度を 25 $^\circ\text{C}$ の条件の下、一軸周期伸長下で時分割超小角 X 線散乱(USAXS)測定を行った。USAXS は SPring-8 BL03XU、第二ハッチで行い、入射 X 線のエネルギーは 6.2 keV に設定した。

3. 結果と考察

Figure4 に変形による一次凝集体間距離 (ξ_{PBG}) の変化を示す。 ξ_{PBG} は延伸方向の場合、ひずみとともに増加し、ひずみが減少すると減少している。一方、延伸に対して垂直方向はひずみとともに減少しているが、その変化は延伸方向の変化に比べて小さくなった。このことから、伸長方向に aggregate はより広がり、垂直方向にはそれほど近づかないということがわかった。

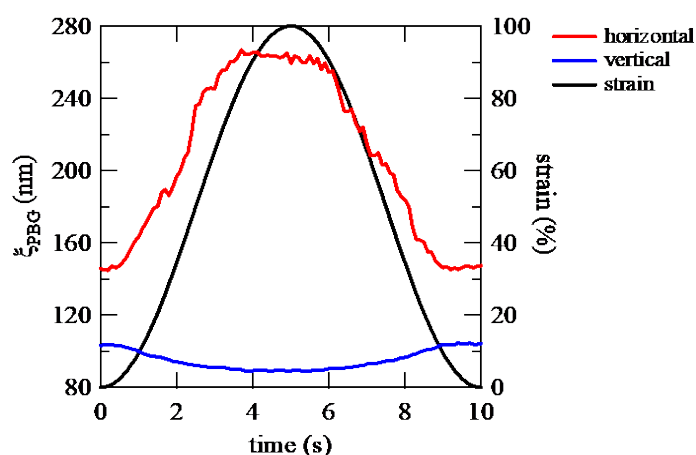


Figure 4. The change of the distance of the

【参考文献】

- 1) Koga et al., *Macromolecules*, 41, 2, 453-464(2008).
- 2) Guinier, A.; Fournet, G. *Small Angle Scattering of X-rays*; John Wiley & Sons: New York, US, 1955.
- 3) Alex McGlasson. *et.al. Macromolecules*, 53, 2235-2248(2020).

X線光子相関分光法によるエポキシ樹脂硬化過程の ダイナミクス評価

帝人株式会社¹・理化学研究所² 大川侑久¹・尾山太郎¹・星野大樹²

1. 緒言

エポキシ樹脂は炭素繊維強化プラスチック（CFRP）等の繊維強化複合材料用のマトリックスとして使用されている。エポキシ樹脂は、昇温速度、キュア温度といった熱硬化条件により、エポキシ樹脂の硬化状態、さらには圧縮強度といった機械物性が変化する。今回、異なる昇温速度で加熱したエポキシ樹脂について、硬化過程・硬化状態の違いをダイナミクスの観点から評価するため、X線光子相関分光法（XPCS）を実施した。

2. 実験

ビスフェノール A 型エポキシ樹脂、アミン系硬化剤、さらにプローブとしてシリカ粒子（粒子径約 100 nm）を室温で混合したものを試料とし、厚さ 20 μm のアルミニウム箔を窓板とした銅製のセルに入れ、昇温速度 5°C/min、0.7°C/min の各条件で 180°C まで昇温し、昇温過程及び 180°C に保持した状態での XPCS 測定を実施した。本測定は、BL03XU の第二ハッチを使用し、カメラ長約 8 m、ビーム幅 20 μm、波長 0.10 nm の X 線で、二次元検出器 EIGER 1M を使用した。露光時間、フレーム間隔は、それぞれ 0.03 s で、計 10 分間の二次元散乱像を取得した。XPCS 測定の際、X 線のダメージを回避する為、都度 X 線照射位置を移動させつつ測定を行った。

3. 結果と考察

Figure 1 に昇温速度 5°C/min の場合の $q = 0.0326 \text{ nm}^{-1}$ における時間自己相関関数を示した。得られた時間自己相関関数については式(1)でフィッティングを行った。ここで β はスペックルコントラスト、 Γ は緩和速度、 α は系の運動モードを特徴づける量である。得られた β 、baseline を使用して時間自己相関関数を規格化した¹⁾。

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

180°C に到達した段階ではサンプルの緩和時間が短かったが、保持時間に伴い緩和時間が長くなる挙動が確認された (Figure 1. (a))。これはエポキシオリゴマーの形成、架橋反応の進行が 180°C 保持の段階で大きく進行していることを示している。一方、0.7°C/min で昇温した場合、180°C への昇温過程においてサンプルの緩和時間が長くなっていることが確認された (Figure 1. (b))。これはエポキシオリゴマーの形成、架橋

反応の進行が昇温過程で大きく進行していることを示している。

次いで two-time correlation から 180°C 保持過程におけるダイナミクスの違いを調べた。時間自己相関関数の形状から、5°C/min で昇温した場合については、180°C で 55-63 min 保持、0.7°C/min で昇温した場合については、180°C で 47-55 min 保持した状態の two-time correlation を比較した (Figure 2.)。0.7°C/min で昇温した場合については対角線方向における帯に揺らぎが観察された。ネットワーク構造が不均一な系では、ダイナミクスの揺らぎが不均一になることが指摘されている²⁾。硬化物のマクロな物性測定では、昇温速度の速い場合の方が高い機械物性を示す結果が得られており、今後、ネットワーク構造の均一性との関連について詳細な議論を進める予定である。

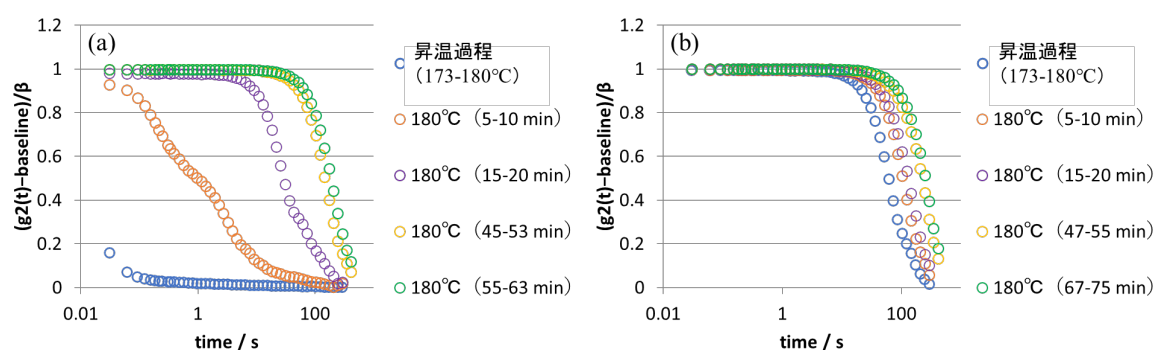


Figure 1. Normalized autocorrelation functions at $q = 0.0326 \text{ nm}^{-1}$ of epoxy resins heated to 180°C at temperature rising rates of (a) 5°C/min and (b) 0.7°C/min.

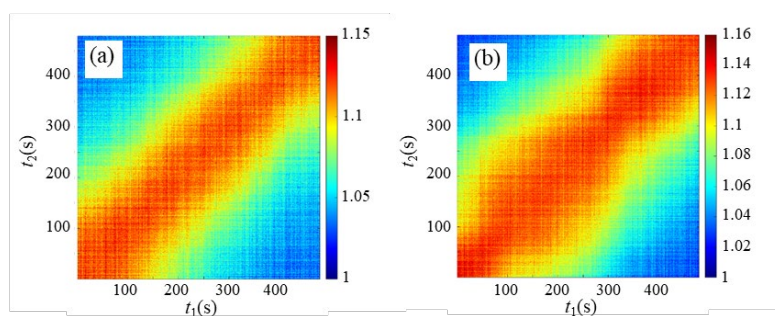


Figure 2. Two-time correlation functions at $q = 0.0326 \text{ nm}^{-1}$ in the 180°C curing process of epoxy resins heated at temperature rising rates of (a) 5°C/min and (b) 0.7°C/min.

【参考文献】

- 1) T. Hoshino, Y. Okamoto, A. Yamamoto, H. Masunaga, *Sci. Rep.* **11**, 9767 (2021).
- 2) A. Duri and L. Cipelletti, *Europhys. Lett.*, **76**, 972 (2006).

高分子電解質薄膜の調湿環境下における GI-SAXS/WAXS 測定

DIC 株式会社 田村雄児・里川雄一・鈴木淳平・小池淳一郎

1. 緒言

Nafion に代表される高分子電解質膜は水分子の取り込みによるクラスター構造形成によりプロトン伝導パスを形成する性質を有し、燃料電池部材等に用いられている¹⁾²⁾。本検討では、湿度変化とクラスター構造のダイナミクスを明らかにするため、BL03XU での調湿測定環境の設置と Nafion 薄膜の GI-SAXS/WAXS 実験を行った。

2. 実験

1) 試料

5% Nafion 水/1-プロパノール溶液 (D521、Sigma-Aldrich 社) を Si ウエハ上に 6000 rpm、40 s の条件でスピンコートし、80°C で 3 hr 乾燥した薄膜を試料とした (膜厚約 160 nm)。

2) 測定

微小角入射小角広角 X 線散乱 (GI-SAXS/WAXS) 測定を SPring-8、BL03XU、第二ハッチで行った。測定条件は、X 線波長 0.1 nm、試料-PILATUS 1M 検出器間距離を約 2 m (小角測定)、試料-SOPHIAS 検出器間距離を約 10 cm (広角測定) とした。

試料ステージには自社設計の小型調湿チャンバーをセットし、精密調湿発生装置 (マイクロ・イクイップメント株) を接続、室温にて乾燥空気 (湿度約 5%) ~ 設定湿度 90% の範囲で相対湿度を調整した。測定では X 線入射角を 0.12° (バルク測定)、0.08° (表面測定) とし、各状態での二次元散乱像を取得した。

3. 結果と考察

Figure 1、2 に X 線入射角 0.12°、0.08° における各設定湿度での GI-SAXS 像を示す (0.08° の 90%RH のデータは未取得)。入射角 0.12° では設定湿度が 60% になると out of plane 方向に散乱ピークが出現し、湿度の増加とともに散乱強度が増していくことが判明した。このピークの q 値は約 2 nm^{-1} であり、水分子の取り込みによるクラスター構造の形成に由来するものと考えられた³⁾。一方、入射角 0.08° での測定では湿度を変えても明確な散乱像の変化は見られなかった。これは含水クラスター構造のサイズに対して X 線の潜り込み深さが浅い条件となったため、散乱が出なかった可能性が考えられた。また、Paul らによれば、ナフィオンの膜厚が 160 nm の場合、55 nm に比べ水の接触角が高く、膜表面が疎水性官能基リッチになっているとの報告⁴⁾があり、浅い入射角での測定領域に含水クラスターが生成していない可能性も考えられた。今後は高温高湿条件での測定、膜厚や基板、入射角影響などの評価を行い、電解質膜の特性解明を進めていく計画である。

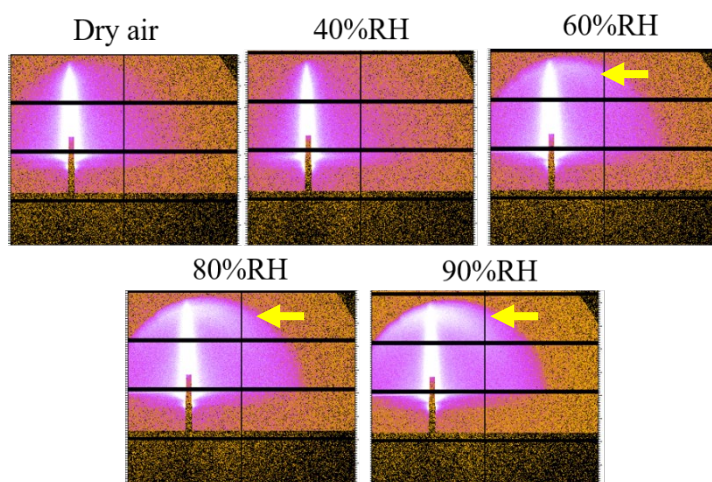


Figure 1. 2D GI-SAXS images of Nafion D521 thin film at various humidity. X-ray incident angle is 0.12° and measurement temperature is room temp. Arrows indicate $q=2 \text{ nm}^{-1}$.

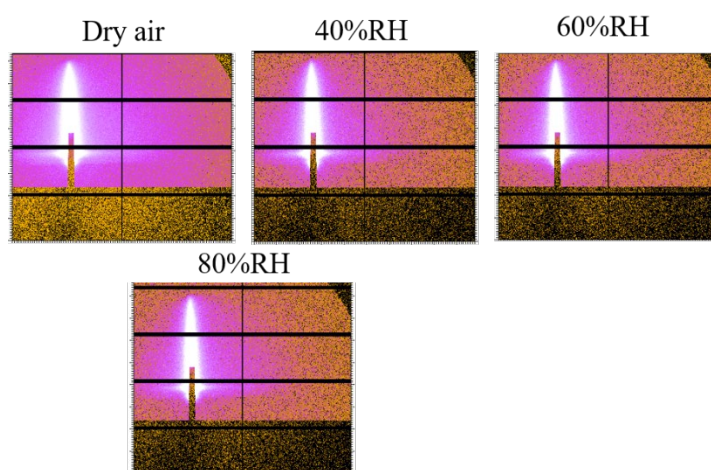


Figure 2. 2D GI-SAXS images of Nafion D521 thin film at various humidity. X-ray incident angle is 0.08° and measurement temperature is room temp.

【参考文献】

- 1) M.S Wilson, S. Gottesfeld. Thin-film catalyst layers for polymer electrolyte fuel cell electrodes. *Journal of applied Electrochemistry*, 1992, 22, 1-7.
- 2) T.A. Zawodzinski, C. Derouin, S. Radzinski, R.J. Sherman, V.T. Smith, T.E. Springer, S. Gottesfeld. Water Uptake by and Transport Through Nafion® 117 Membranes. *Journal of the electrochemical society*, 1993, 140, 1041-1047.
- 3) G. Gebel, *Polymer* 2000, 41, 5829.
- 4) D. K. Paul, K. Karan, A. Docoslis, J. B. Giorgi, J. Pearce, *Macromolecules* 2013, 46, 3461.

半導体高分子の励起子ダイナミクスに及ぼす分子量依存性

九州大学¹・名古屋大学²・JASRI³川口大輔¹・日笠山綾乃²・山口修平¹・緒方雄大¹加部泰三³・松下裕秀²・田中敬二¹

1. 緒言

ポリ(3-ヘキシルチオフェン) (P3HT)は、軽量かつ柔軟性に富むことから、有機薄膜太陽電池に代表されるエネルギーデバイス等への応用が期待される。P3HT は剛直な主鎖と柔軟な側鎖を有する半結晶性の高分子であり、主鎖が規則的に配列したラメラ晶を形成する。その凝集構造は結晶化動力学的に依存するため、分子量の影響を受ける。一方、P3HT に光照射すると、配列した分子鎖間に電荷が生成する。したがって、P3HT における電荷生成は凝集構造および配列した分子鎖の熱運動特性を通じて分子量の影響を強く受けると予想される。本研究では、種々の分子量を有する単分散 P3HT 薄膜を用い、電荷生成に及ぼす凝集状態と分子運動特性について検討した。

2. 実験

試料として Sigma-Aldrich より購入した Head-to-tail 型の立体規則性を有する数平均分子量(M_n)が 26k、分子量分布指標(M_w/M_n)が 2.4 の P3HT を用いた。分取ゲル浸透クロマトグラフィー(GPC)を用いて、同試料を分子量の異なる単分散試料に分画した。P3HT 薄膜は 2 wt%のクロロホルム溶液よりスピんキャスト法に基づき、厚さ 200 nm 程度の膜を Si 基板、石英およびポリイミド基板上に作製した。その後、513 K で 30 min 溶融させた後、474 K で 48 h 熱処理を施した。P3HT 薄膜の凝集構造は微小角入射広角 X 線回折(GI-WAXD)測定に基づき評価した。測定は SPring-8 の BL-03 を用いて、波長 0.1 nm、入射角 0.125° の条件で行った。P3HT の分子鎖熱運動性は、ポリイミド基板上に作製した試料の動的粘弾性測定に基づき評価した。測定は、乾燥窒素雰囲気下で行い、測定温度は 123~423 K、昇温速度は $1.0 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$ 、測定周波数(f)は 3.5~110 Hz とした。光電荷生成過程はフェムト秒過渡吸収分光(TAS)測定に基づき評価した。

3. 結果と考察

Figure 1(a)および(b)は M_n が 15k および 171k の P3HT 薄膜の 2 次元 X 線回折パターンである。 $M_n = 15\text{k}$ の場合、(100)、(200)および(300)に由来するシャープな回折が観測されたが、 $M_n = 171\text{k}$ の場合、面内および面外方向に(100)に由来するブロードな回折が観測された。各分子量

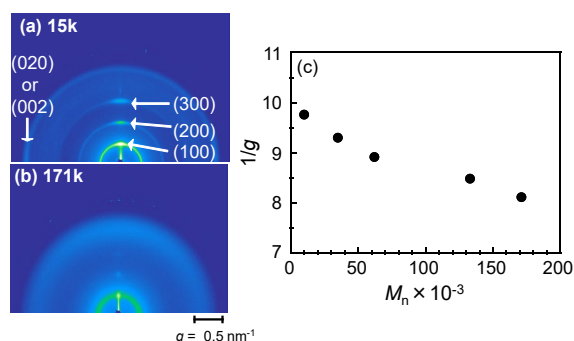


Figure 1. GIWAXD patterns for P3HT thin films with M_n of (a)15k and (b) 171k. (c) M_n dependence of $1/g$ based on the paracrystal analysis.

における面内および面外方向のセクター平均をとった 1 次元 GIWAXD プロファイルを作製し、パラクリスタル解析に基づき格子の乱れの尺度を表す g 値を計算した。Figure 1(c)は $1/g$ 値の M_n 依存性である。 $1/g$ 値は M_n の減少とともに増加した。これは、 M_n の減少に伴い結晶の規則性が向上したことを示している¹⁾。

P3HT 膜の動的粘弾性測定に基づき、310 K 付近に結晶中のチオフェン環のねじれ運動に起因する α_1 緩和が観測されることを明らかにした。

励起子ダイナミクスを明らかにするため、過渡吸収スペクトルの時間依存性を解析した。励起直後において、ホットエキシトンと呼ばれる高いエネルギー状態から一重項励起子(S)、正孔と電子が静電相互作用により束縛されたポーラロン対(PP)、自由電荷であるポーラロン(P)が生成することが知られている。Figure 2 は、室温において、励起直後に生成した S、PP および P の割合を M_n の関数としたプロットである。 M_n が 35k 以上の場合、P はホットエキシトンから直接生成しなかった。この結果は、多分散試料の結果とよく対応した。一方、最も結晶の規則性が高い $M_n=15k$ の場合、P がホットエキシトンから直接生成した¹⁾。この結果は、室温において、結晶の凝集状態が P の生成過程に影響することを示している。

光学密度の時間依存性に対し、励起子各成分の時間変化を記述した連立微分方程式を用い、速度定数 (k) をフィッティングパラメーターとした回帰分析を行った。その結果、PP から P が生成することが明らかになった。Figure 3 は $M_n = 35k$ の P3HT 膜において PP から P が生成するときの速度定数($k_{PP \rightarrow P}$)を温度の関数としたプロットである。 $k_{PP \rightarrow P}$ は低温領域ではほぼ一定であったのに対し、ある温度以上で温度とともに増加した。 $k_{PP \rightarrow P}$ が上昇し始める温度を $T_{PP \rightarrow P}$ と定義すると、 $T_{PP \rightarrow P}$ は 310 K 程度であった。この値は α_1 過程の緩和温度($T_{\alpha 1}$)とよく一致した。

Figure 4 は $T_{PP \rightarrow P}$ および $T_{\alpha 1}$ の M_n 依存性である。 $T_{PP \rightarrow P}$ と $T_{\alpha 1}$ はよく一致した。これは、PP から P が生成する過程が結晶中のチオフェン環のねじれ運動が解放されることにより活性化することを示している。換言すると、電荷生成に及ぼす分子運動の効果は高温において顕著になると言える。

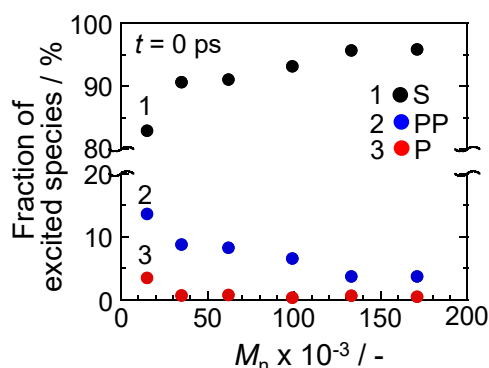


Figure 2. M_n dependence of fractional amounts for S, PP and P at $t = 0$.

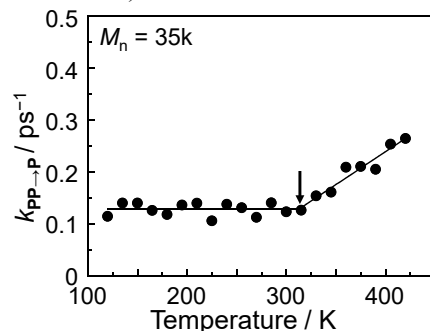


Figure 3. Temperature dependence of $k_{PP \rightarrow P}$ for a thin film of monodisperse P3HT film with M_n of 35k.

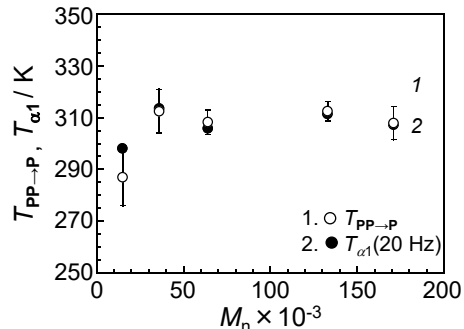


Figure 4. M_n dependence of $T_{PP \rightarrow P}$. For comparison, $T_{\alpha 1}$ is also plotted.

以上の結果から、P3HT の電荷生成は、 $T_{\alpha 1}$ 以下の温度では結晶構造の規則性に、 $T_{\alpha 1}$ 以上の温度では結晶内におけるチオフェン環のねじれ運動に依存すると結論できる。

【参考文献】

- 1) D. Kawaguchi, A. Higasayama, Y. Ogata, T. Kabe, Y. Matsushita, K. Tanaka, *Polym. J.*, *in press*.

マイクロビーム小角散乱による球状マイクロドメインが形成する 準結晶およびその近似結晶の構造解析

名古屋工業大学¹・高エネルギー加速器研究機構² 山本勝宏¹・高木秀彰²

1. 緒言

準結晶 (Quasi-crystal) は 1982 年にイスラエルのシュヒトマンによって Al-Mn 合金中の準安定相に発見された。電子顕微鏡観察で 10 回回転対称性の回折パターンを見出したことを発端に、世界中で次々と準結晶の発見が報告されてきた。金属系の合金の多くに、準結晶が発見されているが、その形成は原子同士の強い結合によるものであり、またそこに電子状態が寄与している。その後、非金属系の準結晶として、ナノ粒子の自己組織化構造やデンドリマーの自己組織化構造、コロイド粒子による準結晶が報告された。これらは相互作用の相関が弱い粒子系や分子やその集合体を幾何学的見地から準結晶が発現するという考えが基礎となっている。一方、高分子ブロック共重合体 (BCP) においても三元スタートリブロック共重合体において 3 角形と 4 角形のドメインが二次元空間を埋め尽くす際のタイリングパターンに準結晶タイリングパターンが見出されている。本申請研究で扱う系は、二元高分子 BCP であり、片方成分が球状マイクロ相分離ドメインを形成する系を扱う。球状マイクロドメインは多くの場合、体心立方格子 (BCC) に配列した構造を形成する。これは、近接ドメイン間距離を二等分する点を結んだ面で囲まれる多角形 (Voronoi Cell) を考えた時、その多角形面までのドメインを形成する界面からの距離が最も均一となることからコロナ鎖のコンフォメーションが均一に保たれることに関わる。近年、単純なブロック共重合体やブロック共重合体ブレンドにおいて、球状ドメインの空間配列が BCC 以外の、複雑なパッキング様式が安定化される系が様々見つかった。その中には、準結晶も含まれる。この形成機構を明らかにすることが本研究の課題であり、様々な系での複雑な配列様式 (準結晶やその近似結晶) の発現条件などを探る。

2. 実験

2 種類のブロック共重合体 Polystyrene-*b*-Poly(methyl acrylate) (PS-*b*-PMA) の対称性 BCP (PS 50.6 vol% $M_{n,PS} = 15,700$, $M_{n,PMA} = 17,700$) と非対称性 BCP (PS 19.1% $M_{n,PS} = 3,600$, $M_{n,PMA} = 17,700$) のブレンド試料を作製した。準備した両 BCP を所定割合でブレンドしたトルエン溶液を調整 (5 wt%) し、一週間かけて室温で溶媒をゆっくりと蒸発させ、溶媒を除去するため室温で真空乾燥させた。その後真空下 180°C で熱処理を 4 日間行った試料を用いて SAXS 測定を行った。さらにマイクロビーム SAXS 測定を行うために、熱処理後の試料をマイクロトームで厚み約 10 μm 厚の薄片を作成した。マイクロビーム SAXS 実験 (ビームサイズ 7 μm : X 線強度の半値全幅) は BL03XU に行い、カメラ長 3,376 mm 波長 0.15 nm とした。

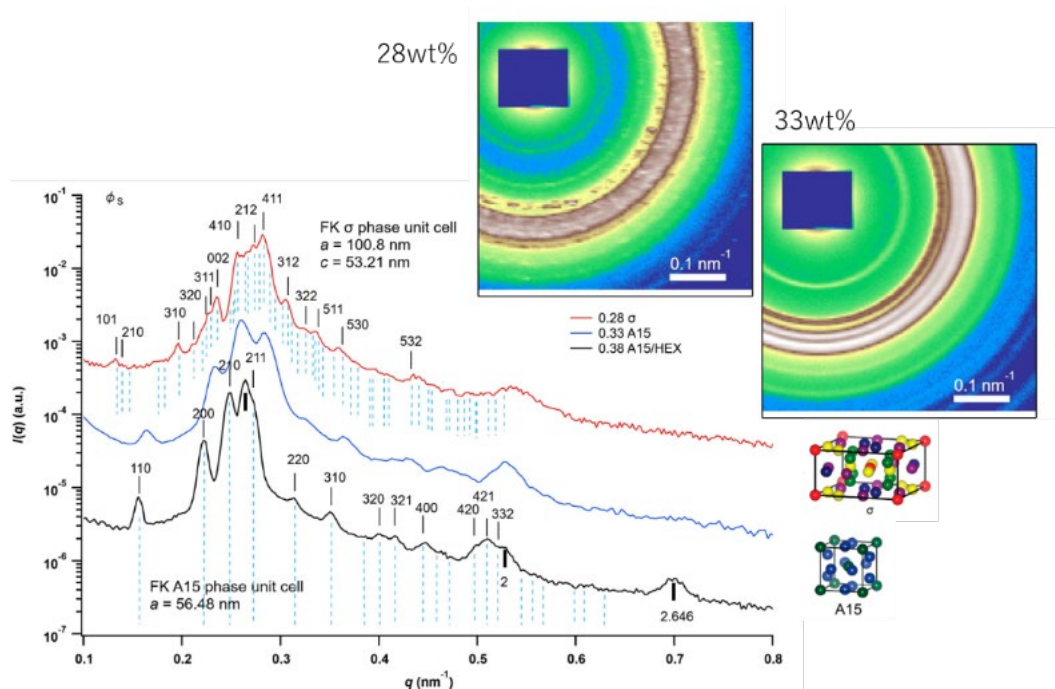


Figure 1. 2D SAXS images and 1D circular-averaged SAX profiles of PS-b-PMA blend systems (The weight fractions of symmetric block copolymer are indicated beside 2D images).

3. 結果と考察

Figure 1 に示すように、この系ではブレンドの比率に依存して、準結晶の近似結晶である σ 相および A15 相を形成することを発見した¹⁾。続いて、 σ 相を形成した試料に関して、熱処理時間を 18 時間程度と短くすると、 σ 結晶ではなく 12 回対称準結晶 (Dodecagonal Quasi-crystal: DDQC) の形成が示唆される結果が得られた (Figure 2 下)。これまでに報告されている DDQC の散乱プロファイルにほぼ一致しているが、完全に DDQC であるか不十分である。そのため、試料を薄切片 (10 μm) 化し、マイクロビーム SAXS 法 (ビーム径 7 μm) により、散乱パターンが 12 回対称になるかどうかを、試料をスキャンしながら SAXS 測定を行い探索した (スキャン Figure 3 左; 幅 10 ~ 50 μm step)。

Figure 2 で DDQC と推測される試料について、マイクロビーム SAXS の二次元パターンを Figure 3 の右に示す。赤丸で示す 12 個の位置のスポ

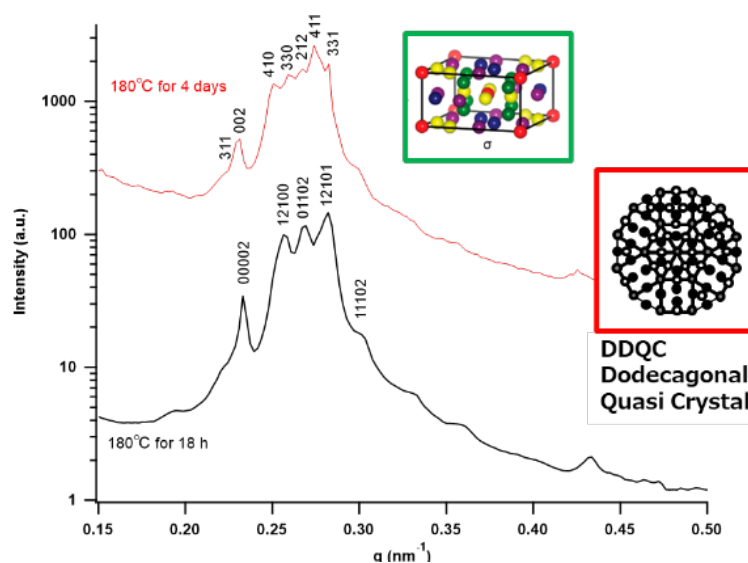


Figure 2. 1D SAXS profiles from structures observed in the PS-b-PMA blend systems. (Top) Scattering from sigma-phase, (Bottom) 12-fold symmetry quasicrystal (2D quasicrystal).

ットが強く観測されている。おおむね方位角 30° 離れた位置に観測され 12 回対称性を支持するような結果であった。現時点は熱処理時間が長いと、 σ 結晶に転移するため、この系の準結晶は過渡的な構造であると思われる。複雑な構造が形成するためには、今回のブレンド系は意図的にコロナ鎖になる成分の長さが異なるようにブレンドの組み合わせを設定したことで、Voronoi Cell の空間を無理なく埋めることができたものと考えている。

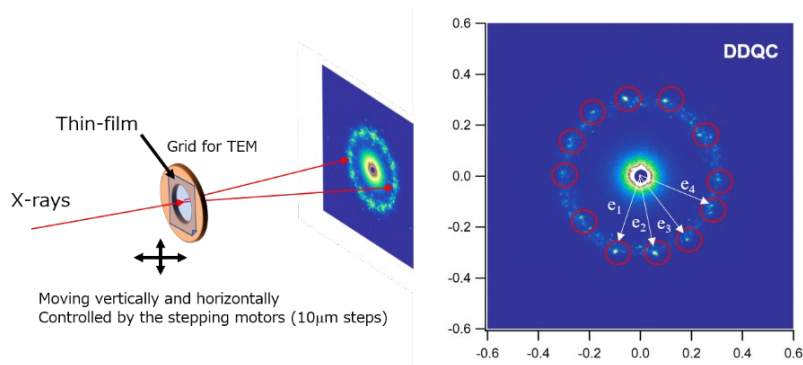


Figure 3. SAXS from quasicrystals from the structure observed in the PS-b-PMA blend systems. (Left) Illustration of microbeam experiment, (Right) SAXS pattern from a 12-fold symmetry quasicrystal (2D quasicrystal).

【参考文献】

- 1) K. Yamamoto and H. Takagi, *Materials Transactions* 62(3), 325-328 (2021).

低分子液体の剪断誘起密度揺らぎ

京都大学 竹中幹人・青倉秀太

1. 緒言

高分子材料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。この過程においてボイドやクレーズの起源とされるのが密度揺らぎである。これまでの研究から、ガラス状高分子のガラス転移点付近での延伸変形において、小角X線散乱測定(SAXS測定)によるその場観察を行うと、「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」が起こることが示された。また各温度・ひずみ速度条件における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。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。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、低分子ガラスの剪断印加下について延伸誘起密度揺らぎについて検討を行うことで、変形による密度揺らぎの誘起がガラス状物質に対して共通の性質を持つ現象であるかを調べた。

2. 実験

低分子ガラス試料には東ソー製 TSKgel 標準ポリスチレン(Mw: 1.12×10^3 g/mol, Mw/ Mn: 1.17, ガラス転移温度 Tg: 280K)を用いた。分子量 1000 程度のスチレンオリゴマーは線形粘弾性測定において高分子的な緩和が存在せず、高分子性を示さないことが報告されているため、本研究における低分子ガラス試料として用いた。また同じ分子量のスチレンオリゴマーの定常流粘度測定において、ガラス状高分子と同様に Shear-thinning が生じることが報告されている。試料はホットプレートを用いて直径 5mm 程度のペレット状に成形したのち、真空オーブンにて 5 時間真空脱気を行った上で、レオメーターにて剪断を印加した。

剪断印加下の *in-situ* 測定には、AntonPaar 社製レオメーターMCR302e を用いた。測定治具として直径 8mm、コーン角 3.4° で先端を 100 μ m 削り取ったコーンプレートを用いた。測定温度を 321K/326K、印加剪断速度を 1 s^{-1} ~ 150 s^{-1} の範囲で設定し、低分子ガラス試料を充填したのち測定温度にて 10 分間静置した上で、SAXS による定常剪断流下の *in-situ* 測定を行った。同時にレオメーターによる定常流粘度測定を行った。定常剪断流下の SAXS 測定は SPring-8 のビームライン BL03XU を使用した。露光時間は 5s、検出器には PILATUS 1M を使用し、エネルギーおよびパス長は 12.4keV および 2.4m の条件で測定を行った。またビームサイズが 1 μ m と非常に小さいマイクロビ

ームを使用し、レオメーターに充填された試料に対して水平方向から X 線を照射した。

3. 結果と考察

温度 321K の条件における、剪断速度 1 s^{-1} 、 20 s^{-1} 、 40 s^{-1} の条件での剪断印加下の差分散乱像（剪断速度 0 s^{-1} における散乱から増加した散乱強度の像）、および剪断印加下、剪断印加前の散乱強度の剪断方向の一次元プロファイルを図 1 に示す。剪断変形は二次元像における左右方向に対して印加している。二次元像において、(a) のような剪断速度の遅い条件では散乱強度変化が見られなかった。対して (b)(c) のような剪断速度の速い条件では散乱強度が増加した。また一次元プロファイルにおいて、(d) のような遅い条件では剪断印加前後で変化がないのに対して、(e)(f) のような速い剪断変形下では剪断印加前に比べて小角側の散乱強度が増加していることを確認した。これらの結果より、速い剪断変形において、ガラス状高分子、金属ガラスの延伸変形と同様に密度揺らぎが誘起されたと考えられる。

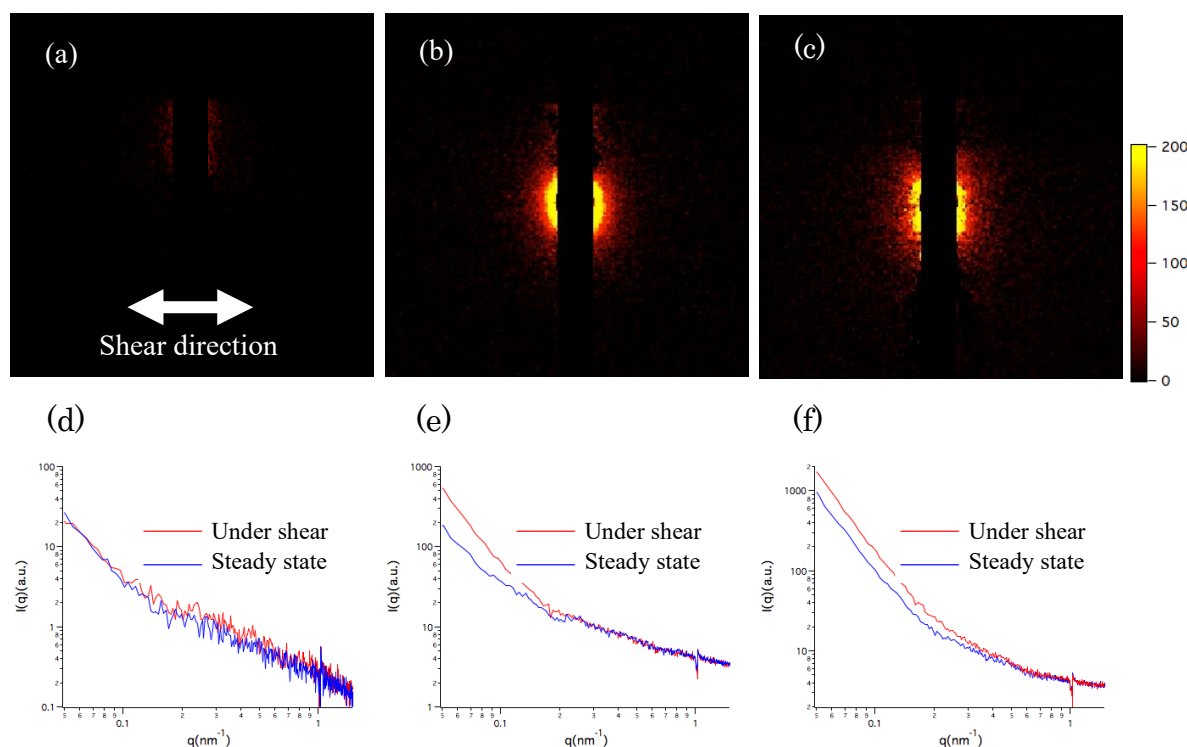


Figure 1. 2DSAXS images at (a) 1 s^{-1} , (b) 20 s^{-1} , and (c) 40 s^{-1} , and the scattering profiles along shear direction at (a) 1 s^{-1} , (b) 20 s^{-1} , and (c) 40 s^{-1} .

また剪断速度 40 s^{-1} の条件における、温度 321K および 326K の条件での差分散乱像を図 2 に示す。(a) のような温度が低い条件では散乱強度の増加が見られたのに対して、(b) のような温度が高い条件では散乱強度の変化が確認されなかった。これらの

結果より、ガラス状高分子、金属ガラスと同様に誘起密度揺らぎに温度依存性が存在すると考えられる。各測定条件において密度揺らぎが誘起されたか否かを確認し動的相図へとまとめたものを Figure 3 に示す。

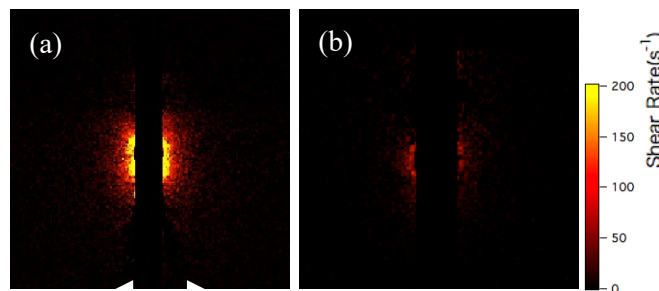


Figure 2. 2DSAXS images at 40s⁻¹, (a) 321K and (b) 326K.

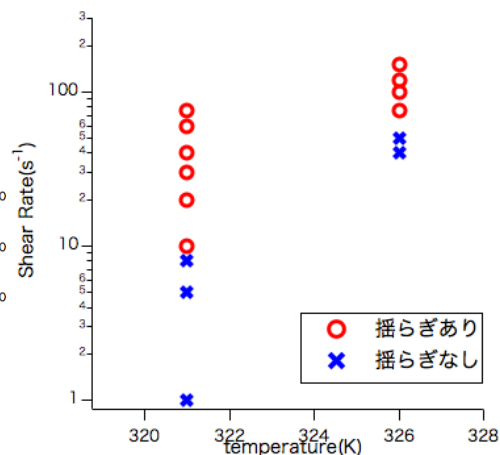


Figure 3. Phase diagram of oligo PS.

○が散乱強度の増加がみられた、剪断により密度揺らぎが誘起された条件、×が散乱強度の増加がみられない、密度揺らぎが誘起されなかった条件を示す。より低温の条件、速い剪断変形の条件にて密度揺らぎの誘起が確認され、温度に依存する臨界剪断速度が存在することが示唆された。Furukawa と Tanaka¹⁾は Doi-Onuki の理論²⁾を応用し、液体由来の密度の揺らぎに伴う応力場の不均一性を考慮した、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、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 が生じることも示した。レオメーターによって得られた定常流粘度の測定結果を各温度で剪断速度に対してプロットしたものを Figure 4 示す。スチレンオリゴマーはどちらの温度条件でも Shear-thinning を示すことが確認された。そこで Shear-thinning 流体を記述するフィッティングモデルとして次の Carreau モデル³⁾を用い、Newtonian-Non Newtonian 転移点を求めた。

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

ここで 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、 β は粘度減少を開始するひずみ速度を規定する特性時間を示す。また β の逆数が Shear-thinning 現象の粘度減少が開始する速度、Newtonian-Non Newtonian 転移点を示す値となる。ここで金属ガラスの場合と同様に Carreau モデルにより点線のように fitting を行い、その Newtonian-Non Newtonian 転移点 $1/\beta$ を算出した。得られた転移点を低分子ガラスにおける剪断誘起密度揺らぎの動的相図へとプロットしたものを Figure 5 に示す。■が Shear-thinning の転移点を示す。その値と剪断誘起密度揺らぎの臨界剪断

速度が一致し、低分子ガラスにおける剪断誘起密度揺らぎにおいて、ガラス状高分子および金属ガラスにおける延伸誘起密度揺らぎと同様に Furukawa-Tanaka の理論が成立することがわかった。

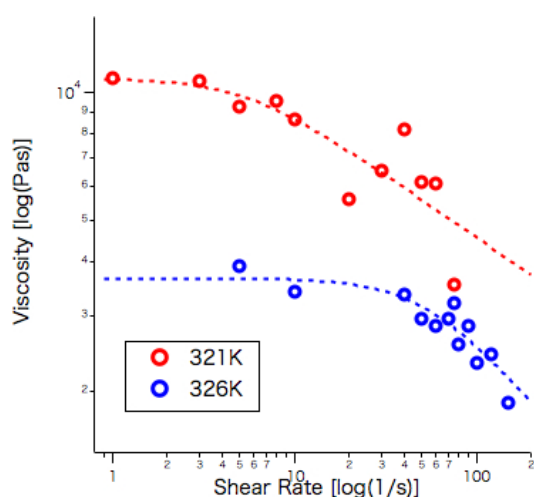


Figure 4. Shear rate dependence of viscosity for oligo PS.

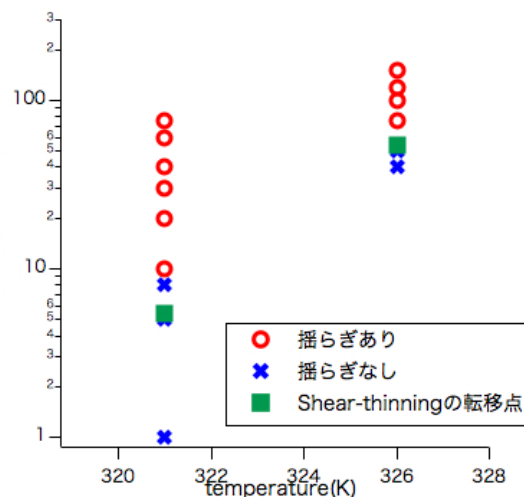


Figure 5. Comparison between the critical shear rate estimated from the viscosity measurement and that obtained from SAXS experiments.

【参考文献】

- 1) A. Furukawa, H. Tanaka, *Nat. Mater.*, 8, 601-609 (2009)
- 2) M. Doi, A. Onuki, *J.Phys. II France*, 2, 1631-1656 (1992)
- 3) P. J. Carreau, *Trans. Soc. Rheol.*, 16, 99-127 (1972)

X線イメージング・SAXS 同時計測システムの実施可能性評価

高輝度光科学研究センター 関口博史・増永啓康・加部 泰三・上杉 健太郎

1. 緒言

高分子材料開発の高度化・高機能化に伴い、様々な実験手法から得た情報を統合的に評価することが日常的になっている。多くの場合、同様の条件で作製した試料を分けし、それぞれの実験手法で分析しているが、得られた情報の相関を精緻に得るためには複数の実験手法の同時計測が理想である。放射光計測に関連すると、とりわけ、要望として挙げられるのが、「散乱とイメージング」、「散乱と XAFS」といった複合測定である(SPRUC の動向調査, 2021 年 3 月)。今回、小角 X 線散乱(SAXS)と透過 X 線イメージングの複合測定を可能とするユニットのプロトタイプを製作し、その実施可能性評価を行なったので報告する。

2. 実験

試作した同時計測ユニットは、大型放射光施設用・X 線ビームモニタ(高解像度 X 線イメージングシステム, 浜松ホトニクス)をベースとし、X 線(12.4 keV)透過率が 90% 程度の薄型シンチレータ (Ce:YAG) と穴あきプリズム(2mm Φ)を導入して改造したユニットである(Figure 1)。X 線透過像はシンチレータおよびプリズムを介して観察し、サンプルからの散乱シグナルは(シンチレータからの散乱と併せて)プリズム穴を通して取得する。通常の 4m カメラ長・SAXS 配置のサンプル直下流(サンプル-シンチレータ面距離: 55 mm)に本ユニットを配置した。サンプル上流に穴開きプリズムを介した光学カメラを導入することで、光学像と X 線透過像、SAXS 像を同時に取得す

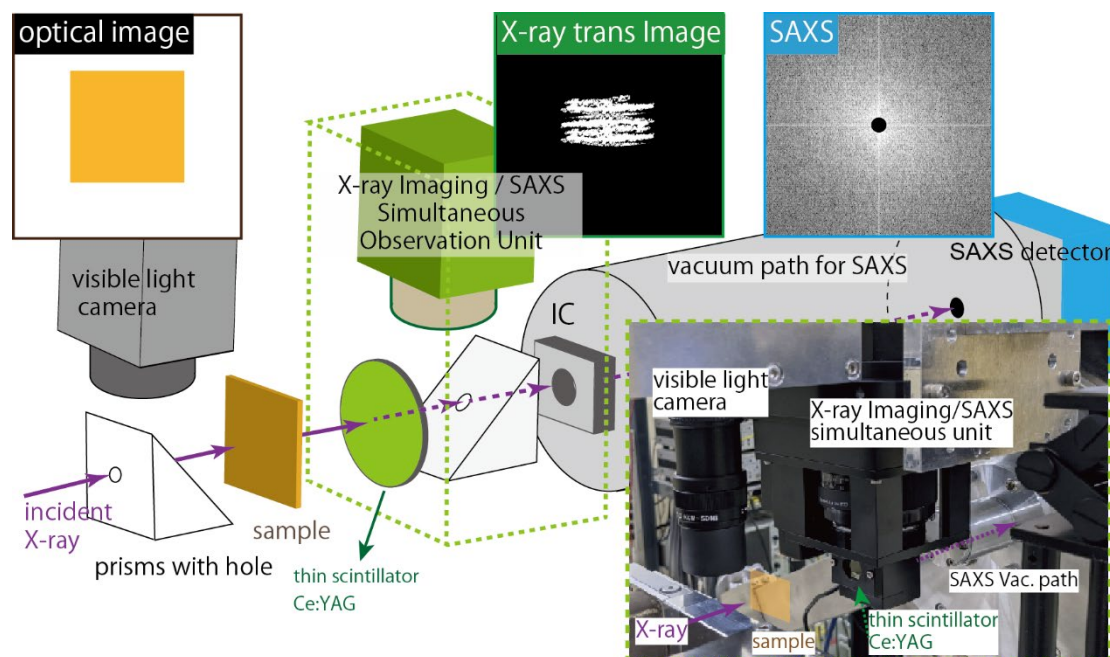


Figure 1. Schematics of Simultaneous SAXS / X-ray Imaging Measurements.

ることが可能となる(Figure 1)。SAXS 検出器として PILATUS 1M(Dectris)、光学カメラは BL03XU 常設カメラ、透過 X 線イメージング用カメラは CMOS カメラ (OrcaSpark, 浜松ホトニクス) を用いた。入射 X 線エネルギーは 12.4 keV (波長 0.1 nm), サンプル位置でのビームサイズは 0.3mm 角、フォトンフラックスは 5×10^{10} phs 程度に調整した。X 線イメージング・SAXS 同時観察用のシンチレータは「Ce:YAG, 0.03 mmt」を用いた。透過 X 線イメージングの解像度はマイクロチャート試験片(RT-RC-04, 日本検査機器工業会)を用いて評価し、実材料のテスト・サンプルとして、生分解性高分子 (P(3HB-co-3HH): poly[(R)-3-hydroxybutyrate-co-(R)-3-hydroxyhexanoate]) を延伸配向処置の有無で、透過 X 線像と散乱像について X 線露光時間 5 sec. で比較した。

3. 結果と考察

散乱と透過 X 線イメージングの複合測定を実現するユニットを試作し、その実施可能性を標準試料および配向/無配向高分子を用いて評価した。Figure 2-A は、本ユニットを用いて取得したマイクロチャート試験片(RT-RC-04, 日本検査機器工業会)の透過 X 線像である。Line & Space(スリット幅は同値)が 3.0 μm , 2.0 μm , 1.5 μm , 1.0 μm 部分を画像化し、それぞれの断面図を Figure 2-B にオフセットをつけて示した。透過像および断面プロファイルから、分解能は 1.5 μm 程度を有することがわかる。Figure 2-C は、同ユニットを用いて取得したベヘン酸銀標準サンプルの SAXS 像である。全てのアジマス角・方位についてベヘン酸銀の回折を確認できる。

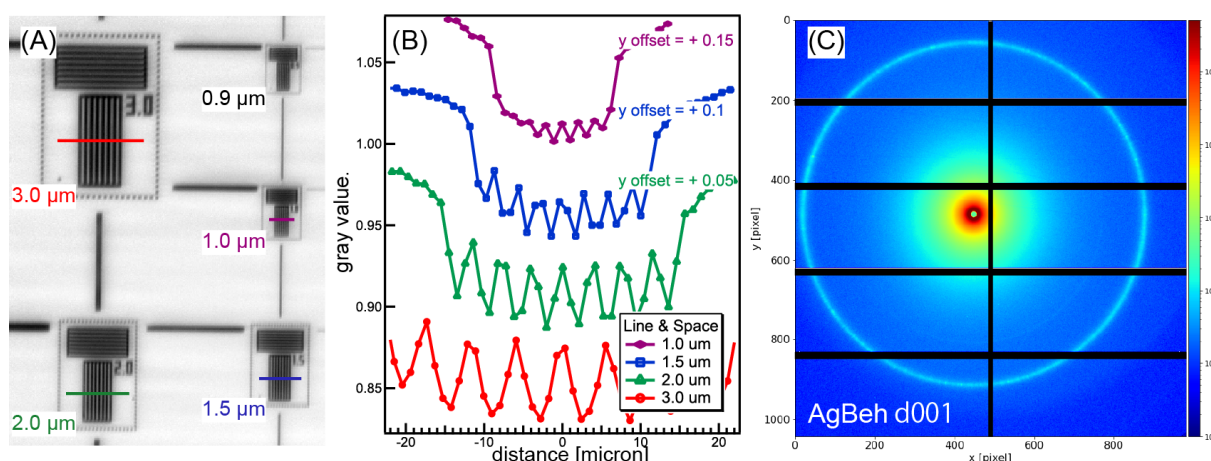


Figure 2. Output from Simultaneous SAXS / X-ray Imaging Measurements. (A) X-ray imaging for micro-chart (RT-RC-04, JIMA) (B) The cross-sectional analysis of (A). (C) SAXS image from silver behenate.

Figure 3 は、高分子材料(P(3HB-co-3HH)、上写真)の配向部(A)および 配向・無配向部境界(B)、 無配向部(C)における透過 X 線像(中段)、散乱像(下段)であり、それぞれ妥当なシグナルを得ることができた。その一方で、薄膜シンチレータ面はフリースタンディングとなっているため、残留歪みと高強度の X 線照射による蛍光面ダメージのため、SAXS シグナルが安定しない(例えば、10 秒間測定を 1 分毎に 60 回繰り返

した時に、 q レンジ:0.04~0.1 1/nm において 10%の変動あり)などの課題がみつかった。

見つかった課題を解決/最小限化し、今後は、たとえば、高分子材料・引張試験時の ナノボイド やその前駆体構造が形成され、ボイドが成長して破壊に至る過程を実空間 および逆空間で時分解評価する、といった測定を実現させたい。

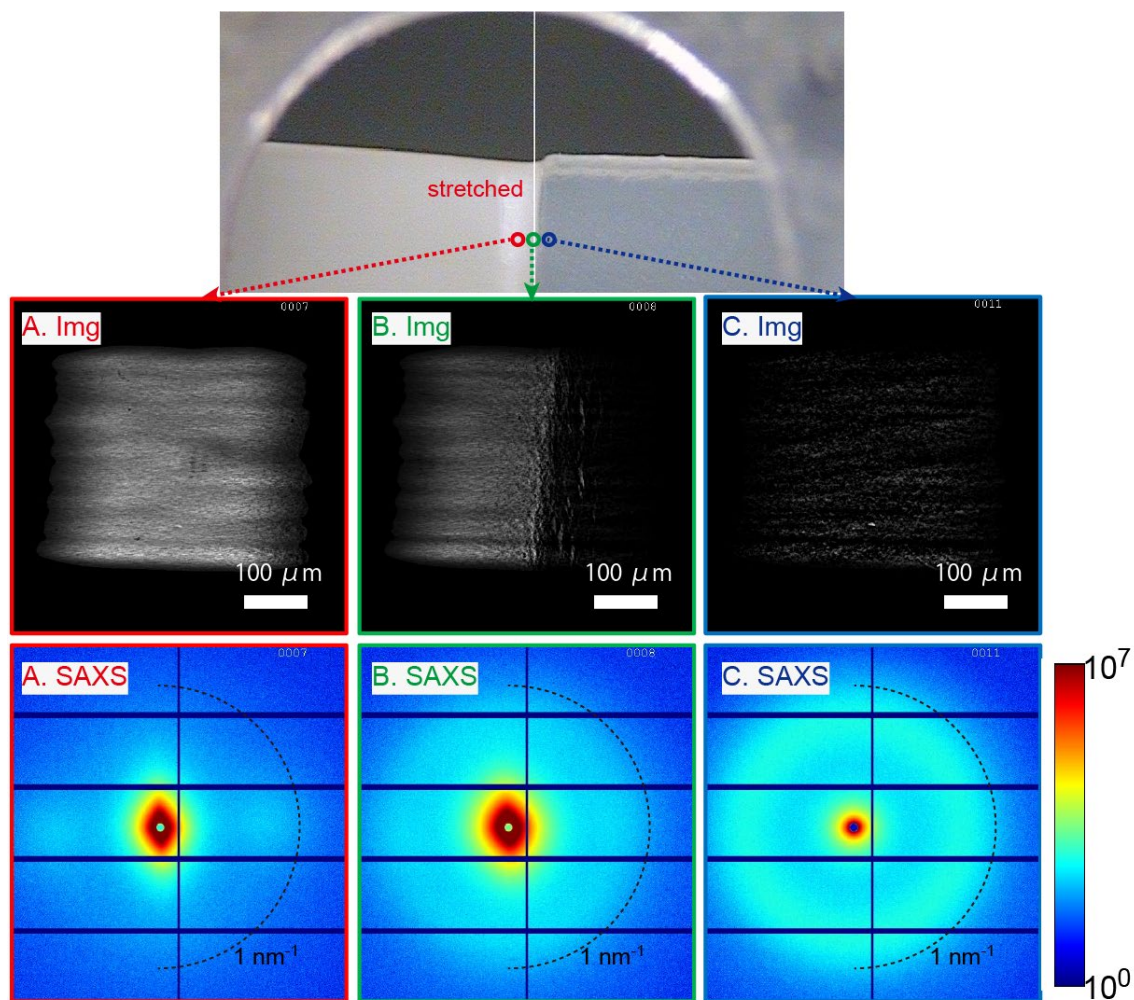


Figure 3. Transmission x-ray image (middle rows) and SAXS image (bottom rows) from stretched (oriented) and non-stretched part of the biodegradable polymer (P(3HB-co-3HH): poly[(R)-3-hydroxybutyrate-co-(R)-3-hydroxyhexanoate]).

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 Mitsuhito
Gan Hongyi	東京大学 (アドバンス)	Manufacture, Characterization, and Structure Analysis of Melt-Spun Fibers Derived from Paramylon 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 Mitsui Shintaro Russel Carsten Fuji Shota Lee Ji Ha Schacher Felix 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 Ikaga Toshifumi Kim Kyounghou Okoshi Yutaka Okada Kazuyuki Masunaga Hiroyasu Kanaya Toshiji Katsuta Hiroo Funatsu Yoshitatsu
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 OnoKiminori 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 UkusaTakayuki TakanakaMikihito ShibayamaMitsuhito
ShenChen	東北大学 (キャンパングループ)	Magnetic Field Induced Uniaxial Alignment of the Lyotropic Liquid-Crystalline PMMA-grafted Fe3O4(ssbc)4 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	henChen MatsubaraMasaki YabushitaMizuhito MakSachiko MuramatsuAtsushi KanekiKiyoshi
Kanie Kiyoshi	東北大学 (キャンパングループ)	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 TomimuraYasuhiro KimSunam KwonEunsang MuramatsuAtsushi KanekiKiyoshi
Kanie Kiyoshi	東北大学 (キャンパングループ)	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 TakezawaYoshihiko KanekiKiyoshi 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 Akishima 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 ObishiTomoyuki HaraSetsuko 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 TakanakaMikihito
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 2019B7272 2017A7232 2017B7281 2018A7232 2016B1966 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 KashimotoMasaki MasumotoTakuya MoriAtsuo 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 YamamotoKatsuhito 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	SatokawaYuichi 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 TakezawaYoshihiko KanekiKiyoshi MuramatsuAtsushi
Gan Hongyi	東京大学 (アドバンス)	Manufacture, Characterization, and Structure Analysis of Melt-Spun Fibers Derived from Paramylon 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 発行年 2020 頁 151-160	2020	2017A1440 2018A7232 2019A7234 2019A1213	Gan Hongyi Kabe Taizo Iwata Tadahisa
田中 敬二	九州大学 (DICグループ)	ポリオキサゾリンを基盤とする生体不活性界面の凝集状態	なし		口頭／ポスター発表	2020年度量子ビームサイエンスフェスタ	2020	2019A7220	Hisao Matsuno, Jin-Hyok Hong, Masayasu Totani, Daisuke Kawaguchi, Norifumi L. Yamada, Keiji Tanaka
田中 敬二	九州大学 (DICグループ)	水界面におけるポリオキサゾリン薄膜の分子鎖凝集状態と生体不活性	なし		口頭／ポスター発表	2020年繊維学会秋季研究会	2020	2019A7220	Hisao Matsuno, Jin-Hyok Hong, Masayasu Totani, Daisuke Kawaguchi, Norifumi L. Yamada, Keiji Tanaka
田中 敬二	九州大学 (DICグループ)	Deformation-induced Change in Heterogeneity of a Polymer Network	なし		口頭／ポスター発表	第69回高分子討論会	2020	2019A7220 2019A7221	Atsushi Shindo, Aoki Kawaguchi Keiji Tanaka
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)	Dynamical study of epoxy resin in the thermostat process using X-ray photon correlation spectroscopy	なし		口頭／ポスター発表	第69回高分子学会年次大会	2020.5	2019A7210 2019B7259	Taiki Hoshino Yasushi Okamoto Atsushi Yamamoto Hiroyasu Masunaga
坂本 直紀	旭化成株式会社	In situ SAXS による銅アンモニア法再生セルロースの凝集メカニズム解明にむけて	なし	43200	記事掲載	繊維学会誌 第76巻 第6号 発行年 2020 頁 214	2020	2019B7231 2019D7241	坂本 直紀
中沢 寛光	関西学院大学	放射光X線によるナノサイズ水粒子の皮膚角層への浸透挙動の解析	なし	43229	口頭／ポスター発表	第71回コロイドおよび界面化学討論会	2020	2017B1057	中沢寛光・田端友紀・平野明良・井上慎介・加藤知

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
奥田 治己	東レ株式会社	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	OkadaHaruki OnoKinnori IshikawaToru TanakaFumihiko
小林 定之	東レ株式会社	車体構造用高弾性樹脂の開発	なし		原著論文／博士論文 ／査読付プロシーディングス	ポリマーの強弱化技術最前線 3編2章1節 発行年 2020	2020	2015A7213,20 15B7263,2016 A7213,2016B7 263,2017A721 2,2017B7264,2 018A7214,201 8B7264,2019A 7212,2019B72 67	Sadayuki Kobayashi
小林 定之	東レ株式会社	しなやかタフポリマータフ化メカニズムの解明	なし		原著論文／博士論文 ／査読付プロシーディングス	2019年度成果報告書集	2020	2015A7213,20 15B7263,2016 A7213,2016B7 263,2017A721 2,2017B7264,2 018A7214,201 8B7264,2019A 7212,2019B72 67	Takumi Wakabayashi Sadayuki Kobayashi
志村 俊	東レ株式会社	Super water permeable PVDF UF membrane for fine separation	なし		口頭／ポスター発表	The North American Membrane Society 2020	2020	2019A7212	Shun Shimura, Hiroki Eimura, Masayuki Hanakawa and Masahiro Kimura
志村 俊	東レ株式会社	Super water permeable PVDF UF membrane for fine separation	なし		口頭／ポスター発表	International Congress on Membranes & Membrane Processes 2020	2020	2019A7212	Masayuki Hanakawa, Shun Shimura, Hiroki Eimura and Masahiro Kimura
栄村 弘希	東レ株式会社	放射光X線散乱を用いた非溶媒誘起相分離のIn-situ観察	なし		口頭／ポスター発表	第29回ポリマー材料フォーラム	2020	2020A7211	栄村弘希、志村俊、安田貴 亮、花川正行、中田亮、木村 得弘
村瀬 浩貴	共立女子大学 (東洋紡グループ)	乾燥過程における綿繊維およびラミー繊維の構造変化	なし		口頭／ポスター発表	繊維学会秋季研究発表会	2020	2018A7213	村瀬 浩貴 船橋 健一
岡本 泰志	株式会社デンソー	自動車用樹脂材料の構造解析と物性発現機構の解明ーエポキシ樹脂の架橋構造・硬化挙動と耐熱性の関係ー	なし		原著論文／博士論文 ／査読付プロシーディングス	月刊ソフトマター(Soft Matter) No.022 1月号 発行年2020 頁10-12	2020	2013A7213,20 13B7216,2014 A7211,2014B7 261,2015A721 1,2015B7261,2 016A7211,201 6B7261,2017A 7210,2017B72 62	岡本 泰志
佐々木 園	京都工芸繊維大学	最大エントロピー法と放射光X線回折データを用いたポリエチレンのパラクリスタル構造の電子密度分布イメージング法の検討	なし	44320	修士論文	誌名 Master Thesis (Kyoto Institute of Technology) 巻 号 発行年 2020 頁 1-67	2020	2017B7284	NosoKosei SasakiSoto KatoKenichi TashiroKoichi YamamotoJunji NagaoMiho Takara Masaki SakuraShinichi MasunagaHiroyasu
田中 敬二	九州大学 (DICグループ)	Design of a Bioinert Interface Using an Amphiphilic Block Copolymer Containing a Bottlebrush Unit of Oligo(oxazoline)	なし	43168	原著論文／博士論文 ／査読付プロシーディングス	誌名 ACS Applied Bio Materials 巻 3 号 11 発行年 2020 頁 7363-7368	2020	2019A7220	HongJin-hyeok TotaniMasayasu KawaguchiDaisuke MasunagaHiroyasu YamadaNorihisa L. MatsunoHiso TanakaKeiji

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/査読付プロシーディングス	Polymer 225 (2021)	2021	2018B7257	Shohei Yamazaki Kaichiro Yoshida Hidetoshi Matsumoto Masatoshi Tokita
星野 大樹	理化学研究所 放射光科学センター (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/査読付プロシーディングス	Scientific Reports Vol.11 No.: 発行年:2021 頁:9767	2021	2019B7259 2020A7209	Taiki Hoshino 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-Kureki Junko Yamashita Mita Omura Hiroki Nakazawa Hirofumi
小川 誠樹	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/査読付プロシーディングス	誌名 Macromolecules 巻 54 号 2 発行年 2021 頁 1017-1029	2021	2019B7271	Ogawa Hiroki Takemura Mikihito Miyazaki Tadashina
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/査読付プロシーディングス	誌名 Polymer 巻 218 号 発行年 2021 頁 123486	2021	2019B7264 2020A7213	Nakamichi Yohsei Mitakuraki Yamamoto Kentaro Ichino Kotaro Takemura Mikihito
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/65552/	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/査読付プロシーディングス	誌名 Polymer 巻 225 号 発行年 2021 頁 123768	2021	2018B7257	Yamazaki Shohei Yoshida Kaichiro Matsumoto Hidetoshi Komishi Kota
岩田 忠久	東京大学	Mechanism of Elastic Properties of Biodegradable Poly[(R)-3-Hydroxybutyrate-co-4-hydroxybutyrate] Films Revealed by Synchrotron Radiation	なし	42242	原著論文/博士論文/査読付プロシーディングス	誌名 ACS Omega 巻 6 号 11 発行年 2021 頁 7387-7393	2021	2019B7270 2019A7234	Kawamura Yuki Gan Hongyi Kabe Taizo Machura Akira Kimura Satoshi Hikima Takaki Takata Masaki Iwata Tadahisa
田中 敬二	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/査読付プロシーディングス	誌名 Macromolecules 巻 53 号 24 発行年 2020 頁 10964-10971	2021	2018A7222 2018B7272	Kogo Takuro Shundo Atsuo Wang Chi Tanaka Keiji
Yamamoto Kentaro	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/査読付プロシーディングス	誌名 Langmuir 巻 36 号 33 発行年 2020 頁 9960-9966	2021	2017B7274	Yamamoto Kentaro Kawaguchi Daisuke Abe Tatsuki Komino Takeshi Mameda Masashi Kabe Taizo Adachi Chihaya Nakamura Keiji Tanaka Keiji
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	2021.9.16-17	2013A7276 2013B7273	Tamura Yuji Kobayashi Mariko Tanaka Hirokazu Asada Masahiko Koike Junichiro
小椋尾 謙	九州大学 (昭和電工グループ)	Crystallization behavior of biodegradable poly(L-lactic acid) (PLLA)/ poly(butylene succinate) (PBS) blends based on in situ simultaneous wide-angle x-ray diffraction/small-angle x-ray scattering techniques and thermal analyses	あり		原著論文/博士論文/査読付プロシーディングス	Journal of Polymer Research (2022) 29:137	2022.3.15	2015A7207 2015B7257	Yasushi Kadowaki Ken Kojo
Kabe Taizo	JASRI	Thermal degradation and isothermal crystallization behavior of curdlan propionate and its melt-spinning fiber		41159	原著論文/査読付プロシーディングス	Polymer 巻 215 発行年 2021 頁 123418	2021	2019A1213 2019B1081 2016B1966 2017A1440 2017A1875 2018A7232 2019A7234 2019B1081 2019B7272 2020A7226	Kabe Taizo Gan Hongyi Wakamoto Kazutoshi Iwata Tadahisa
Kawamura Yuki	東京大学 (アドバンス)	Mechanism of Elastic Properties of Biodegradable Poly[(R)-3-Hydroxybutyrate-co-4-hydroxybutyrate] Films Revealed By Synchrotron Radiation		42242	原著論文/査読付プロシーディングス	ACS OMEGA 巻 6 発行年 2021 頁 7387-7393	2021	20180079 2019A1213 2019B1018 2019A7234 2019B7270	Kawamura Yuki Gan Hongyi Kabe Taizo Machura Akira Kimura Satoshi Hikima Takaki Takata Masaki Iwata Tadahisa
Fukata Yuya	東京大学 (アドバンス)	Manufacture of strong melt-spun fibers derived from α-1,3-glucan esters and determination of their crystal structures and crystalline elastic moduli		43235	原著論文/査読付プロシーディングス	Polymer 巻 234 発行年 2021 頁 124225	2021	2019A1213 2019A7234 2019B1081 2019B7270 2020A7223	Fukata Yuya Kimura Satoshi Kabe Taizo Gan Hongyi Iwata Tadahisa
Omura Taku	東京大学 (アドバンス)	Elastic Marine Biodegradable Fibers Produced from Poly[(R)-3-hydroxybutyrate-co-4-hydroxybutyrate] and Evaluation of Their Biodegradability		43236	原著論文/博士論文/査読付プロシーディングス	ACS Applied Polymer Materials 巻 3 発行年 2021 頁 6479-6487	2021	2020A7223 2021A7204	Omura Taku Komiya Katsuya Machura Akira Kabe Taizo Iwata Tadahisa
田中 崇登	京都工芸繊維大学 (ブリヂストングループ)	シンクロトロン放射光を用いた天然ゴムのひずみ誘起結晶化の研究～伸長様式の違いが天然ゴムのひずみ誘起結晶化に与える影響～	なし		口頭発表	繊維学会2021年秋季研究発表会	2021/11/18	2021A7212 2021B7262	田中崇登 安部太郎 大角峻輔 清水秀彰 清木和樹 五十嵐敦之 北村裕一 丹羽正彦 浦山健治 櫻井裕一
田中 敬二	九州大学 (DICグループ)	Design of a Bioinert Interface Using an Amphiphilic Block Copolymer Containing a Bottlebrush Unit of Oligo(oxazoline)	なし	43168	原著論文/博士論文	誌名 ACS Appl. Bio Mater. 巻 3 号 11 発行年 2020 頁 7363-7368	2021	2019A7220	Jin-Hyeon Hong, Masayasu Totani, Daisuke Kawaguchi, Hiroyasu Masunaga, Norihisa I. Yamada, Hisao Matsumo, Keiji Tanaka
川口大輔	九州大学 (DICグループ)	界面分子鎖の緩和挙動に基づく複合材料設計	なし		口頭/ポスター発表	第59回日本接着学会年次大会	2021.6.24-25	2016A7224 2016B7273 2017B7274	Kawaguchi Daisuke
田中 敬二	九州大学 (DICグループ)	高分子マトリクス中における星型かご状オリゴシルセキオキサンの表面解析	なし		口頭/ポスター発表	第70回高分子討論会	2021.9.6-8	2017B7274	Kawaguchi Daisuke Yamamoto Kentaro Abe Tatsuki Komino Takeshi Mameda Masashi
田中 敬二	九州大学 (DICグループ)	Evolution of Heterogeneity and Gelation of Poly(N isopropylacrylamide) Aqueous Solution at a Temperature below Cloud Point	なし		口頭/ポスター発表	25th Congress of the International Union of Crystallography	2021.8.14-22	2018A7222 2018B7272	Atsuo Shundo, Takuro Kogo, Chi Wang, Keiji Tanaka
田中 敬二	九州大学 (DICグループ)	水環境下におけるポリオキサソリン誘導体アロイ界面の凝集状態と生体不活性	なし		口頭/ポスター発表	2021年繊維学会年次大会	2021.6.9-11	2019A7220	Hisao Matsumo, Jin-Hyeon Hong, Masayasu Totani, Daisuke Kawaguchi, Hiroyasu Masunaga, Norihisa I. Yamada, Hisao Matsumo, Keiji Tanaka
田中 敬二	九州大学 (DICグループ)	水界面におけるポリオキサソリン誘導体の分子鎖凝集状態と生体不活性	なし		口頭/ポスター発表	第70回高分子学会年次大会	2021.5.26-28	2019A7220	Jin-Hyeon Hong, Masayasu Totani, Daisuke Kawaguchi, Hiroyasu Masunaga, Norihisa I. Yamada, Hisao Matsumo, Keiji Tanaka
星野 大樹	理化学研究所 放射光科学センター (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熱硬化過程における不均一ダイナミクスの観測	なし		口頭/ポスター発表	日本物理学会 2021年秋季大会	2021.9.23	2019B7259 2020A7209	Taiki Hoshino Yasushi Okamoto Atsushi Yamamoto Hiroyasu Masunaga
星野 大樹	理化学研究所 放射光科学センター (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熱硬化過程における局所的ダイナミクスの観測	なし		口頭/ポスター発表	第34回日本放射光学会年会・放射光科学合同シンポジウム	2021.1.8	2019B7259 2020A7209	Taiki Hoshino Yasushi Okamoto Atsushi Yamamoto Hiroyasu Masunaga
星野 大樹	理化学研究所 放射光科学センター (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熱硬化過程における不均一ダイナミクスの観測	なし		口頭/ポスター発表	第70回高分子学会年次大会	2021.5.26	2019B7259 2020A7209	Taiki Hoshino Yasushi Okamoto Atsushi Yamamoto Hiroyasu Masunaga
星野 大樹	理化学研究所 放射光科学センター (デンソーグループ)	Dynamical study of epoxy resin in the thermostat process using X-ray photon correlation spectroscopy	なし		口頭/ポスター発表	第70回高分子学会年次大会	2021.5.26	2019B7259 2020A7209	Taiki Hoshino Yasushi Okamoto Atsushi Yamamoto Hiroyasu Masunaga

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	著者名
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)	低温反応でエポキシ樹脂の物性向上 理研が解明	あり		記事掲載	化学工業日報	2021.5.24	2019B7259 2020A7209	Taiki Hoshino Yasushi Okamoto Atsushi Yamamoto Hiroyasu Masunuma
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)	高耐熱性エポキシ樹脂 効果メカニズムを解明 低温の方が効率的・高密度 理研が成果	あり		記事掲載	科学新聞	2021.6.4	2019B7259 2020A7209	Taiki Hoshino Yasushi Okamoto Atsushi Yamamoto Hiroyasu Masunuma
丸山 一平	名古屋大学	Hindrance of C-S-H sheet piling during first drying using a shrinkage reducing agent: A SAXS study	なし	43199	原著論文／博士論文 ／査読付プロシー ディングス	Cement and Concrete Research vol. 144 発行年 2021 頁 106429	2021	2014B7251	Uppu Marayana Go Iguchi Kunio Matsui Naoki Sakamoto
中沢 寛光	関西学院大学	化粧剤と皮膚角層相互作用の解析	なし	43227	総説(解説本)	技術教育出版社「化粧品の機能創製・処方・ 素材開発・解析評価技術と美容理論」	2021.09.20	2018A7252 2020A7202	中沢 寛光
中沢 寛光	関西学院大学	Stratum Corneum Function: A Structural Study with Dynamic Synchrotron X-ray Diffraction Experiments	なし	43226	原著論文／博士論文	Journal of Oleo Science 巻70 号9 発行年 2021 頁1181-1199	2021.08.06	2018A1388 2019B1283	Ichiro Hatta, Hiromitsu Nakazawa, Noboru Ohta, Tomonobu Uchino, Kaori Yamane
中沢 寛光	関西学院大学	化粧剤と皮膚角層の相互作用の解析	なし	43228	口頭／ポスター発表	技術教育出版セミナー(肌荒れ手荒れ防止・ 保湿化粧品の開発と最新技術)オンライン開催	2021.5.28	2016B7253	中沢 寛光
中沢 寛光	関西学院大学	ナノサイズ微細水粒子の角層内浸透メカニズム の解析研究	なし	43230	口頭／ポスター発表	第120回日本皮膚科学会総会	2021.6.12	2019B7254 2020A1419 2020A7202	中沢寛光・田端友紀・平野明 良・井上慎介・加藤知
小林 定之	東レ株式会社	しなやかタフポリマー・ポリアミド6新規ポリマーの 創出	なし		原著論文／博士論文 ／査読付プロシー ディングス	プラスチックスエー ジ Vol67 号 10 発行年 2021 頁64-67	2021	2013A7213.20 15B7263.2016 A7213.2016B 7263.2017A72 12.2017B7264 2018A7214.2 018B7264.201 9A7212.2019 B7263	Sadayuki Kobayashi
小林 定之	東レ株式会社	ポリマーナノイロによる高分子材料の創出	なし		口頭／ポスター発表	第72回白石記念講座「進化するポリマー」	2021	2013A7213.20 15B7263.2016 A7213.2016B 7263.2017A72 12.2017B7264 2018A7214.2 018B7264.201 9A7212.2019 B7263	Sadayuki Kobayashi
宋村 弘希	東レ株式会社	多孔構造形成過程のIn-situ X線散乱測定	なし		口頭／ポスター発表	プラスチック成形加工学会第32回年次大会	2021	2020A7211	宋村弘希、志村優、安田貴 亮、花川正行、中田亮、木村 昌弘
栗原 英夫	日本ポリケム株式会社 (三菱ケミカルグループ)	延伸に伴うPP結晶多型の構造変化と材料設計へ の応用	なし	43092	口頭／ポスター発表	第14回ポリオレフィン総合研究会	2021.8.25	2015A7218 2015B7269 2016A7218 2016B7268 2017A7218 2017B7269 2018A7219 2018B7269 2019A7217 2019B7266	栗原英夫 北出優一 市野利香 秋葉勇 櫻井和朗
大原 明宏	三菱ケミカル株式会社 (三菱ケミカルグループ)	折り曲げひずみ下における高分子フィルムの凝集 構造解析	なし		口頭／ポスター発表	第30回ポリマー材料フォーラム	2021.11.10	2021A7214	大原 明宏 小椋 隆
桑崎 直人	住友化学株式会社	マイクロビームX線を用いた射出成形体の変形挙 動と耐衝撃特性	なし		口頭	プラスチック成形加工学会	2021.11.30	2019B7257	桑崎直人 飯東英徳 金塚 博 渡辺 隆
田口 健	広島大学 (東洋紡グループ)	ポリプロピレン共重合体の融解挙動と結晶多形	なし		口頭発表	第70回高分子年次大会、3D24	2021.5/28	2019A7211	TAGUCHI Ken TODA Akihiko IMAI Taro FUNAKI Ken-ichi YAMADA Kouji
田口 健	広島大学 (東洋紡グループ)	ポリプロピレン・コポリマーの結晶多形と成長機構	なし		口頭発表	日本物理学会 2021年秋季大会、20aJ1-11	2021.9/20	2020A7210	TAGUCHI Ken TODA Akihiko YAMADA Kouji
田口 健	広島大学 (東洋紡グループ)	ポリプロピレン・コポリマーの球晶成長と結晶多形	なし		口頭発表	日本物理学会 第77回年次大会、16aGE11-9	2022/3/16	2020A7210	TAGUCHI Ken TODA Akihiko YAMADA Kouji
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)	放射光X線を用いたエポキシ樹脂硬化過程ダイナ ミクスの評価	なし		原著論文／博士論文 ／査読付プロシー ディングス	エポキシ樹脂の設計技術と市場2022【技術 編】第8章 頁99-110	2022.05	2019B7259 2020A7209	星野 大樹 岡本 泰志
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)	X線光子相関分光を用いた高分子ダイナミクスの 評価	なし		原著論文／博士論文 ／査読付プロシー ディングス	化学工学誌 86巻8号(2022) 表紙掲載予定	2022	2019B7259 2020A7209	星野 大樹
栗原 英夫	日本ポリケム株式会社 (三菱ケミカルグループ)	Structural Changes of PP Crystalline Polymorphism with Stretching and Their Application to Material Design	なし	43092	口頭／ポスター発表	講演会名 第14回 次世代ポリオレフィン総合研 究会	2021.8.25	2015A7218 2015B7269 2016A7218 2016B7268 2017A7218 2017B7269 2018A7219 2018B7269 2019A7217 2019B7266	KuriharaRideo KindeShinichi IchinoKazuyuki AkibaTakumi SakuraiKazuo
小川 敏樹	京都大学化学研究所	Artifact Removal in the Contour Areas of SAXS- CT Images by Tikhonov-L1 Minimization	なし	42847	原著論文／博士論文 ／査読付プロシー ディングス	誌名 Journal of Applied Crystallography 巻 54 号 6 発行年 2021 頁 1784-1792	2021	2019B7252 2019A2030 2020A7210	OgawaHiroki Onoshimodeki WatanabeYuki NishikawaYukihito NishitaniShota KabeTaro TakemakiYukihito
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	42749	口頭／ポスター発表	講演会名 第87回 SCC研究討論会	2021.12.3	2020A7202	KurokiJunko NakazawaHiromitsu
奥田 浩司	京都大学	Nondestructive Nanostructure Analysis of Al/Al- Zn Interdiffusion Layer by Quantitative SAXS Tomography	なし	42531	原著論文／博士論文 ／査読付プロシー ディングス	誌名 Materials Transactions 巻 62 号 11 発行年 2021 頁 1673-1676	2021	2020A7224	LinShanKyoto University OkudaHiroshi NishikawaYukihito SakuraiShinichi KabeTaro MasunagaHiroyasu

2022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
和泉 篤士	住友ベークライト	Interchain ordering structure and main chain conformation analysis of thermal stability in vinyl-addition polynorbornene	あり	44162	原著論文／博士論文 ／査読付プロシーデ ィングス	Polymer 巻 257 発行年 2022 頁 125260	2022	2021A7208 2021B7258 2022A7209	Hideki Kai, Atsushi Izumi, Shun Hayakawa, J. Alex Niemec, Carl Ebner, Mike Schofield, Doug Sklisky, Larry F. Rhodes
田代 孝二	あいしンクロトロン	Synchrotron X-ray-analyzed inner structure of polyethylene spherulites and atomistic simulation of a trigger of the lamellar twisting phenomenon	なし	44310	原著論文／博士論文 ／査読付プロシーデ ィングス	Polymer Journal(2022) Online published 4 Oct. 2022	2022	2013A7214 2013B7262 2014B7262 2015B7262 2016A7212 2017A7211 2017B7263 2018B7263 2019B7261 2020A7225	Hiroko Yamamoto Taiyo Yoshioka Kenichi Funaki Hiroyasu Masunaga Eunor M. Woo Kohji Tashiro
山本 勝宏	名古屋工業大	Complex formation of potassium salt of highly fatty acid with hemagglutinin protein in influenza virus via exothermic interaction	あり	43894	原著論文／博士論文 ／査読付プロシーデ ィングス	Biochemistry and Biophysics Reports, 31, (2022) 101302	2022	2021A7221	Takayoshi Kawahara Megumi Sakou Yukie Funotogawa Satoshi Kanazawa Takemasa Sakaguchi Isamu Akiba
内田 公典	三井化学	Spatial Inhomogeneity of Chain Orientation Associated with Strain-Induced Density Fluctuations in Polyethylene	あり	43062	原著論文／博士論文 ／査読付プロシーデ ィングス	Polymer Journal, 54, (2022) 243-248	2022	2019A7215 2019B7264 2020A7213 2021A7213 2020A7220	ArakawaMasato KishimotoMizuki NakanishiYohci MitsukaKazuki TakemasaMikihito
岩田 忠久	東京大学	Elastic Marine Biodegradable Fibers Produced from Poly[(R)-3-hydroxybutyrate-co-4-hydroxybutyrate] and Evaluation of Their Biodegradability		43236	原著論文／博士論文 ／査読付プロシーデ ィングス	誌名 ACS Applied Polymer Materials 巻 3 号 12 発行年 2021 頁 6479-6487	2022	2021A7204 2020A7223	OmuraTaku KomiyaKatsuya MacharaAkira KabeTaizo IwataTadahisa
岩田 忠久	東京大学	Mechanical Properties and Highly-ordered Structural Analysis of Elastic Poly[(R)-3-hydroxybutyrate-co-(R)-3-hydroxyvalerate] Fibers Fabricated by Partially Melting Crystals		43993	原著論文／博士論文 ／査読付プロシーデ ィングス	誌名 Polymer 巻 247 号 28 発行年 2022 頁 124772	2022	2019A7234 2019B7270 2020A7223 2021A7204	KomiyamaKatsuya OmuraTaku KabeTaizo Iwata Tadahisa
高橋 功	関西学院大学	Short-Chain Mono-Alkyl β-D-Glucoside Crystals—Do They Form a Cubic Crystal Structure?		44089	原著論文／博士論文 ／査読付プロシーデ ィングス	誌名 Molecules 巻 27 号 14 発行年 2022 頁 4359	2022	2018A7203	OgawaShigesaburo TakahashiIsao
中沢 寛光	関西学院大学	Analyzing the Interactions between Transdermal Substances and the Skin Stratum Corneum		43766	総説	誌名 Fragrance Journal 巻 50 号 6 発行年 2022 頁 17-21	2022	2021B7252	NakazawaHiromitsu
中沢 寛光	関西学院大学	Analysis of the Behavior of Water in the Stratum Corneum, a Factor Important for Understanding the Skin Barrier Function		43636	総説	誌名 Fragrance Journal 巻 50 号 5 発行年 2022 頁	2022	2021A7202	NakazawaHiromitsu
中沢 寛光	関西学院大学	Low-flux Electron Diffraction Study on Body Site Dependence of Stratum Corneum Structures in Human Skin		43635	原著論文／博士論文 ／査読付プロシーデ ィングス	誌名 Biochimica et Biophysica Acta - Biomembranes 巻 1864 号 9 発行年 2022 頁 183933	2022	2020A7202	NakazawaHiromitsu ImaiTomohiro Hattachihiro KatoSatoru
大越 豊	信州大学 (東レグループ)	Fiber Structure Development of Poly(ethylene terephthalate-co-isophthalate) Copolymer		43422	原著論文／博士論文 ／査読付プロシーデ ィングス	誌名 Polymer 巻 245 号 発行年 2022 頁 124708	2022	2018A7214	TomisawaRen OkazakiMiko ItagiToshifumi KimYoungJou OhkoshiYutaka OkadaKazuyuki KabeTaizo KamayaToshiji KatsutaHiroo FunatsuYoshitatsu
三田 一樹	CROSS	高分子材料開発における量子ビーム利用			講演	高分子学会webinar	2022.11.22		

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 総ユーザーマシンタイム	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)	アドバンスチャレンジ課題
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%	58.9%	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	321	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	168	2,280 時間	0 時間	1,800 時間	288 時間	192 時間
		学術メンバー	153		0.0%	80.6%	12.9%	8.6%
2022A	22	合計	318	290 シフト	0 シフト	242 シフト	30 シフト	18 シフト
		企業メンバー	180	2,320 時間	0 時間	1,936 時間	240 時間	144 時間
		学術メンバー	138		0.0%	86.7%	10.8%	6.5%

* 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

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/>

2022/12

