

特別講演①

高分子材料の環境劣化とマイクロプラスチック

高原 淳

(九州大学・ネガティブエミッションテクノロジー研究センター)



環境に誤って放出された高分子(プラスチック)が、分解・劣化によりマイクロプラスチック(MP)となり、土壌、湖沼、河川、海洋などで環境汚染問題を引き起こしている。高分子の分解・劣化の仕組みを理解し、劣化が制御可能な新しい高分子材料を創る試みが重要になっている。

多くの高分子材料はエネルギーの高い太陽光や酸素の共存する環境に長時間晒されると分子鎖の切断や酸化に代表される化学反応が起こる。環境劣化の原因としては太陽光、酸素、熱、温度、水分、pH、薬品、微生物の作用、外部からの力学的な刺激があげられる。それらの刺激を環境中で繰り返し受けると、高分子の各階層レベルでの劣化が起こりマイクロプラスチックやMPが生成すると考えられる。高分子の劣化は、高分子集合体の中の化学的に弱い部分(結晶性高分子では非晶部分)、ミクロな視点から見ると高分子鎖の中に存在する異種結合、二重結合、触媒残渣などが原因となる。例えばポリオレフィンの場合には製品として使用されている高分子には酸化防止剤、難燃剤、紫外線吸収剤などが添加されるが、長期間環境中に放置されるとそれらが溶出した場合、劣化しやすくなる。本講演では放射光も含めた先端分析法によるMPの形成過程と高分子劣化機構の解析例を紹介し、MP生成を材料化学的な視点から解説する。

【参考文献】

- 1) 高原 淳、*高分子*、**70**, 12-15 (2021)
- 2) 高原 淳、梶原朋子、*化学と教育*、**70**, 480-485(2022)
- 3) 高原 淳、*milsil (国立科学博物館)*、**15(6)**,6-8(2022)
- 4) 梶原朋子、YingJun An, Adchara Padermshoke, 熊谷明美, 丸林弘典, 池本夕佳, 陣内浩司, 磯辺篤彦, 高原 淳、*分析化学*,**72**,539-546 (2022)
- 5) A. Padermshoke, T. Kajiwara, Y. An, M. Takigawa, T. Van Nguyen, H Masunaga, Y. Kobayashi, H. Ito, S. Sasaki, A. Takahara, *Polymer* , **263**, 125455(2022)

【略歴】

1983年九州大学大学院工学研究科修了(工学博士)、助手、助教授を経て、1999年九州大学有機化学基礎研究センター教授、2003年九州大学先端物質化学研究所教授、2012-2016年九州大学先端物質化学研究所所長、2021年九州大学名誉教授、九州大学・ネガティブエミッションテクノロジー研究センター特任教授。その間JST/ERATO 高原ソフト界面プロジェクト研究総括(2008-2014)、日本学術会議会員(2005-2008、2011-2017)、SPRUC 委員長(2011-2012)、高分子学会長(2014-2016)、Senior Editor of Langmuir (2016-)、日本MRS 会長(2017-2019)、JST CREST「分解と安定化」研究総括(2021-)を歴任。

非溶媒誘起相分離過程の紡糸 in-situ SAXS 解析

旭化成株式会社 ○岩間立洋・廣澤和・舟久保翔太・坂本直紀

【諸言】高分子溶液を非溶媒で満たした凝固浴中に吐出すると溶液中の溶媒が凝固浴に移行するとともに、非溶媒が高分子溶液中に侵入することで相分離が生じる。こうした相分離は非溶媒誘起相分離(Non-Solvent Induced Phase Separation : NIPS)と呼ばれており、工業的には限界ろ過用途の中空糸膜、平膜の製造等に用いられている。一般的な紡糸プロセスにおいて、Figure 1(a)に示すように、吐出原液は空走部(air-gap)を通過し、凝固液に浸漬させることで相分離が起こる。また、空走部中においても吸湿により相分離が生じることがあり、蒸気誘起相分離(Vapor Induced Phase Separation : VIPS)と呼ばれている。しかし、NIPS/VIPS では膜中の組成が時々刻々と変化することにより、粘度変化、相分離、ゲル化や結晶化など複雑に変化がおこるため、詳細な構造形成過程の解析が少ない。そこで我々は NIPS の相分離計算技術¹⁾²⁾と NIPS/VIPS 過程に対する紡糸 in-situ 小角 X 線散乱(Small Angle X-ray Scattering :SAXS)の解析技術を開発した。本発表では、空走部に対する測定技術の結果を報告する。

【実験】空走部中の吐出原液(高分子溶液)に対して紡糸 in-situ SAXS を行うために、Figure 1(a)に示すような装置を作成した。吐出条件は以下の通り(吐出量 : 1 ml/min、紡口サイズ : 1 mmφ)。Z ステージにより紡糸機の位置を制御することで、空走距離の異なる吐出原液に対して X 線を照射し、SAXS 測定を実施した。SAXS 測定条件は以下の通り(カメラ長 : 4 m、X 線波長 : 0.2 nm、減衰板 : なし、検出器 : PILATUS 1M、露光時間 : 1 s)。測定は SPring-8、BL03XU、第 2 ハッチで実施した。

【結果と考察】Figure 1(b)に、吐出方向に対して扇型平均した 1 次元 SAXS プロフィールを示した。空走距離 20 mm 以降、 $q = 0.015 \sim 0.1 \text{ nm}^{-1}$ 付近に散乱ショルダーが出現しており、nm スケールの相分離構造形成が示唆された。空走距離 20 mm の SAXS プロファイルに対して Debye-Bueche の散乱関数²⁾を用いてフィッティングを行ったところ、相分離初期の相関長 ξ は $\approx 30 \text{ nm}$ であることが明らかになった。大気中に含まれる蒸気を吸湿することにより VIPS が起こったと考えられる。本検討により、紡糸過程における空走部中の吸湿による相分離構造形成過程の in-situ SAXS 測定技術を構築できた。

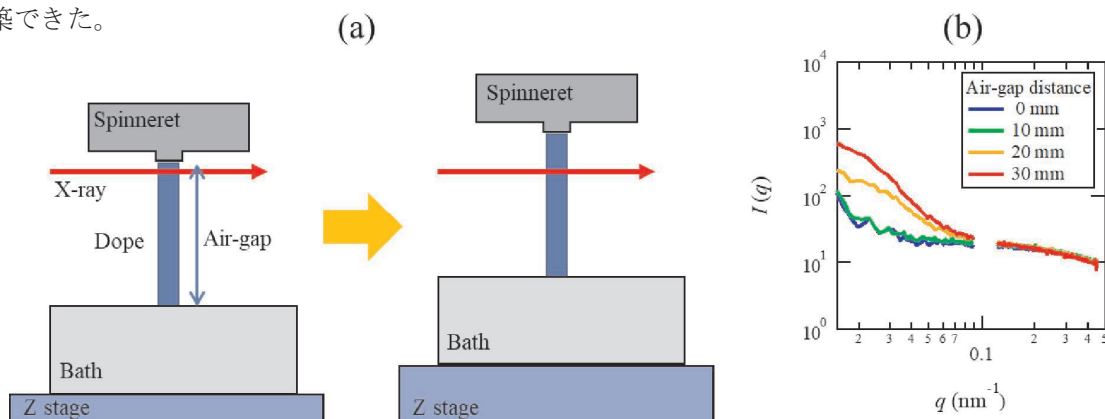


Figure 1 (a) Apparatus for in-situ SAXS on vapor induced phase separation of polymer solution in air-gap.

(b) Sector-averaged SAXS profiles with different air-gap distance.

【課題ナンバー】 2022A7201、2022B7251

【参考文献】

- 1) D. R. Tree, et. al, Soft Matter, 13, 3013 – 3030 (2017)
- 2) J. U. Garcia, et. al, ACS Macro Letters, 9, 1617 – 1624 (2020)
- 3) R. J. Roe, “Method of X-ray and Neutron Scattering in Polymer Science”, Oxford, Oxford University Press (2000)

BL03XU の授業活用による人材育成の実践

関学¹・JASRI² ○藤原明比古¹・高橋功¹・中沢寛光¹・加藤知¹・増永啓康²

【はじめに】

大学での SPring-8 利用の多くは研究室での研究推進が主目的であり、人材育成の視点では、放射光利用研究を推進する研究室に所属する限られた学生のみが学ぶことができる状況にある。一方、放射光分析は、近年、学術界のみならず産業界においても必須の分析ツールとなっており、放射光利用実験の基礎を習得した人材を多く輩出することは人材育成の観点で極めて重要である。SPring-8 共用ビームラインを利用するには、選定を経て課題が採択される必要があるため、定期的、継続的なビームタイムを必要とする授業には適していない。関西学院大学では、FSBL メンバーとしてビームタイムを計画的に利用できる利点を生かし、SPring-8 BL03XU の実験講習を実施し、放射光利用研究の概要を学ぶ集中講義形式の授業（通称：SPring-8 活用プログラム）を 2021 年度より実施している¹⁾³⁾。

【プログラム概要】

SPring-8 活用プログラムは、安全確保の観点からクラスの定員を 10 名程度に制限し、事前申し込みした希望者から受講生を選抜している。2022 年度も 2 クラスを開講し、クラス 1 は毛髪の階層構造の分析、クラス 2 は高分子薄膜の高次構造の多様な成長過程をテーマとした。授業は放射光利用実験の体験を希望する全ての学生に開講するため、放射線業務従事者教育訓練講習や健康診断を授業の冒頭に取り入れている。その後、放射光の発生、加工、利用に関する基礎内容を学ぶ。ここまでは、クラスによらず共通の内容である。その後、2 クラスに分かれて、テーマにかかわる研究背景や研究分野の基礎についての講義、SPring-8 での講習、取得したデータの解析を実施する。(Figures 1 & 2)

	クラス1 毛髪などの生体材料の構造解析 (理学部・加藤知教授)	クラス2 高分子薄膜の構造解析 (理学部・高橋功教授)
	WEB問診、健康診断予約	
	健康診断	
1回～3回	放射線業務従事者教育訓練講習	
4回～7回	放射光・SPring-8の基礎	
8回～9回	毛髪の放射光分析の基礎	高分子薄膜の放射光分析の基礎
10回～12回	SPring-8での講習(SAXS)	SPring-8での講習(GISAXS)
13回～14回	実験結果の解析	実験結果の解析



Figure 1. Outline of SPring-8 synchrotron radiation class at FSBL BL03XU, SPring-8.

Figure 2. On-the-Job Training for class 1.

2022 年度は、初年度の経験をふまえ、学生へのプログラム案内を強化するとともに、SPring-8 の登録手続きに漏れが起りにくいスケジュール設定、様々な専門分野（学科）、学年の異なる受講生に対して、習熟度に合わせた講義設定をするなどの改善を行った。

【謝辞】

本プログラムを実施するにあたり、FSBL 執行部、運営委員会委員、メンバーの皆様、施設者である理化学研究所と登録施設利用促進機関である JASRI の皆様のご理解、ご協力、ご指導を頂くことで実施しております。ここに謝意を示します。

【課題ナンバー】

2022B7252、2022B7253

【参考文献】

- 1) https://fsbl.sakura.ne.jp/wp/2021/05/25/kwansei_educational-program/
- 2) <https://www.kwansei.ac.jp/news/detail/4325>
- 3) <https://youtu.be/QOk0Bt4IK7M>



多糖誘導体であるカードランプロピオネートの溶融紡糸過程における結晶構造形成

東京大学¹・JASRI²・京都大学³ ○加部泰三¹・甘弘毅^{1,2}・増永啓康²・小川紘樹³・岩田忠久¹

【緒言】 カードランはグラム陰性菌によって生産されるβ-1,3-グルカンであり、直鎖状の結晶性多糖類である。増粘多糖類としての利用が有名である。水酸基をエステル基に置換したカードランプロピオネート(CDPr)は熱可塑性¹⁾や結晶性²⁾、熱成型性³⁾を有していることが明らかとなっているが、この高次構造については詳細な解析がなされていない。

本発表では、CDPrの溶融紡糸過程における結晶化について、溶融紡糸ダイから吐出された直後の繊維について広角X線回折(WAXD)測定を行った。さらに、ロッド形状のサンプルをT_g付近で延伸することで、延伸倍率が連続的に変化する延伸ロッドを作製し、SAXS-CT⁴⁾法と同様な手法であるWAXD-CTを用い、ロッド内部の配向結晶分布を可視化した。これらの結果を基に、カードランプロピオネート結晶の形成過程について考察を行った。

【実験】 CDPrは既報に従い合成した²⁾。溶融紡糸は溶融炉を備えた押出型の小型溶融紡糸機を使用した。吐出後の測定は、紡糸装置をBL03XUの第二ハッチにセットし、WAXD測定を行った。測定中は、繊維が空中で動くので、X線が繊維に当たっていることを担保する必要がある。そこで、X線と同軸で撮影できる試料観察用同軸カメラを設置した。これにより、同軸カメラの画像を基に、X線が繊維に当たっている状態の回折・散乱像を選別できるようにした。WAXD-CT測定用のサンプルは、非晶質CDPrロッドを、ホットステージの上空で加熱延伸し作製した。このロッドの異なる高さ位置(異なる延伸倍率の場所)でWAXD-CT測定を行った。得られた回折像の特定の範囲からCT像を再構築した。

【結果と考察】 溶融紡糸機を設置し、同軸カメラで試料を撮影しつつWAXD回折を測定することで、溶融紡糸過程の回折パターンを撮影することが出来た(Figure 1)。巻取速度が上昇するに従い赤道線から回折が出現し、速度の上昇に伴い、第一層線、第二層線と回折点が登場した(Figure 1B-D)。回折点は初期の状態から高い配向度を示し、非晶質に由来する散乱の配向は認められなかった。WAXD-CTの結果からは、配向非晶部分から優先的に配向結晶が生じることが示唆された(Figure 2)。このことから、

CDPrの結晶化は巻取によって配向した非晶分子鎖が選択的かつ迅速に結晶化していると考えられる。多糖は大きなピラノース環を主鎖に持つことから、分子運動が乏しく静的な状態では結晶化しづらいが、外場によって分子鎖が配向し、ある程度整列している場合、容易に結晶化を起こすと予想される。

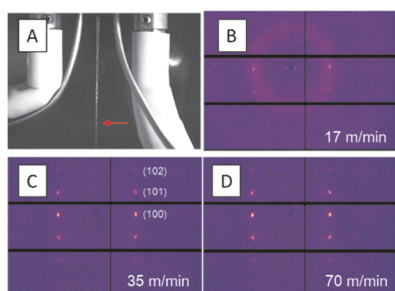


Figure 1. (A) Photograph in the melt-spun process; red arrows show measured positions. WAXD diagrams with collecting speeds at (B) 17, (C) 35, and (D) 70 m/min, respectively.

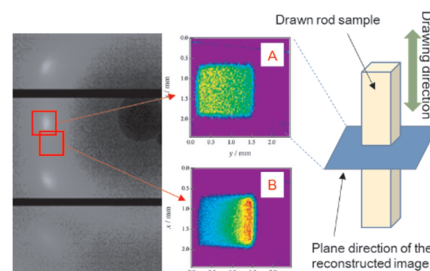


Figure 2. WAXD image and a CT image reconstructed by (A) diffraction from oriented crystal and (B) scattering from oriented amorphous.

【課題ナンバー】 2018A7232, 2019B7272, 2020A2094, 2021B2034, 2022A7222

【参考文献】

- 1) Marubayashi, H., Iwata, T. *etal.*, Carbohydr. Polym. 2014, 103, 427-33 (2014).
- 2) Marubayashi, H.; Iwata, T. *etal.*, ACS Macro Letters 2016, 5, 607-611(2016).
- 3) Kabe T, Gan H, Wakamoto K, and Iwata T. Polymer 2021, 215, 123418 (2021).
- 4) Ogawa, H., Takenaka, M. *etal.*, Journal of Applied Crystallography, 54 (2021).

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

【緒言】

エポキシ樹脂は架橋反応によって三次元ネットワーク構造を形成する熱硬化性樹脂であり、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。

【実験】

SAXS 測定は SPring-8 BL03XU 第 2 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ン（低応力化剤）を 100°C で熔融混合後、熱板上で硬化させることで作成した。

【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られる。小角領域における SAXS プロファイルは樹脂とシリコンのランダム二相構

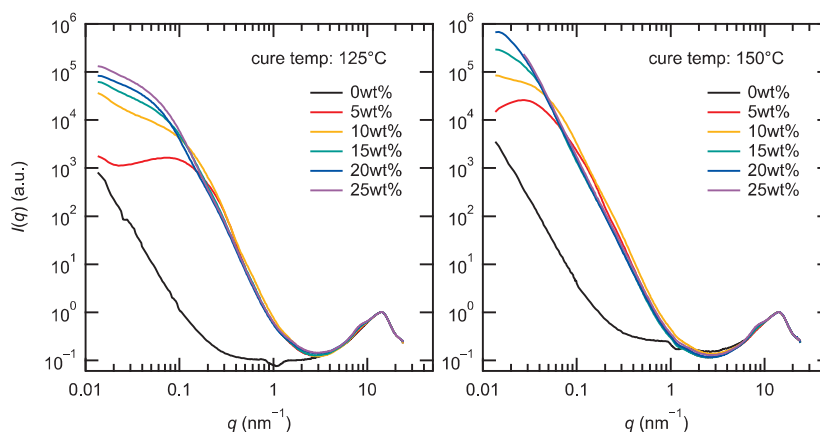


Figure 1. SAXS profiles of cured epoxy resin containing various weight fractions of silicone cured at 125 (left) and 150 °C (right), respectively.

造および秩序構造によるものと仮定し、 $q < 1.0 \text{ nm}^{-1}$ の範囲において Debye-Bueche 関数と Gauss 関数を用いてフィッティングした。得られた相関長 ξ の値はシリコン量に応じて増加する傾向であり、また 25 wt% における相関長はそれぞれ 125°C 硬化では 29.5 nm ($\xi = 21 \text{ nm}$), 150°C 硬化では 126.0 nm ($\xi = 90 \text{ nm}$) と熱硬化温度に依存して変化する傾向も確認された。150°C 硬化では 125°C 硬化の場合と比較し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/シリコン間の相溶性低下が急激に進行することでマクロドメインが形成したものと考えられる。

【課題ナンバー】

2021A7208、2021B7258

【参考文献】

1) J.-P. Pascault, H. Sautereau, J. Verdu, and R. J. J. Williams, *Thermosetting Polymers*, Marcel Dekker, New York (2002).

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・SPring-8²・(株)ブリヂストン³・京都大学大学院工学研究科⁴
 安威友裕¹・田中墨登¹・増永啓康²・北村祐二³・角田克彦³・浦山健治⁴・○櫻井伸一¹

【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。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きたので、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。

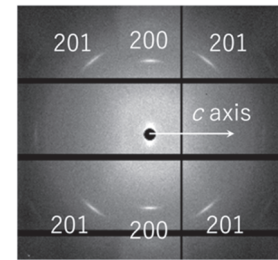


Figure 1. 2d-WAXD pattern obtained by irradiating the beam at the position just below the apex point of the

【実験】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専用の試料ホルダーに取り付け、水平方向に 1.6 倍伸長し、その状態で保持し、亀裂が進展しないことを確認した。亀裂周辺部の領域 [3.2 mm × 0.6 mm] にマイクロビーム（ビームサイズ：水平方向 8.9 μm × 鉛直方向 10.0 μm）を照射し SPing-8・BL03XU にて室温（25°C）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 線照射時間は 0.2 秒であった。

【結果と考察】Figure 1 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。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 2(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。これにより、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 が起こっていることが確認された。また、c 軸が配向していることが Figure 2(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 2(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った。一方、Figure 2(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。

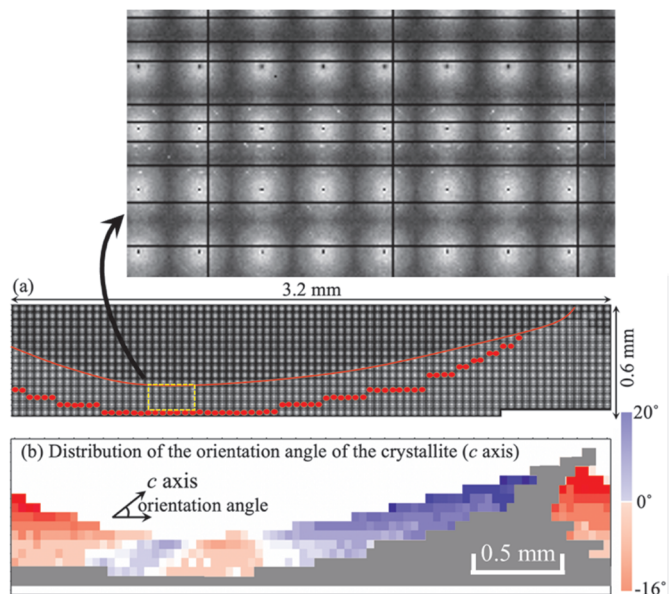


Figure 2. (a) 2d-WAXD patterns arranged according to the position of the irradiation point of the X-ray microbeam in the mapping area. (b) False color mapping of the orientation angle of the c-axis. The definition of the color bar and that of the orientation angle are schematically shown in this figure.

【課題ナンバー】 2021A7212、2021B7262

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

北出慎一²・栗原英夫²・秋葉勇³・櫻井和朗³

【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。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であるが、我々は配位アニオン重合による極性モノマーの共重合によって、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た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、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。

【実験】

使用した直鎖状エチレン系アイオノマーは、エチレン-アクリル酸共重合体をNa⁺イオンで中和したもので、酸含量が3.5 mol%、中和度50%、190℃のメルトフローレートが2.0 g/10分のサンプルである。SPring-8、BL03XU 第2ハッチでDSCを測定しながら、同時にSAXS、WAXSの測定を行った。

【結果と考察】

SAXSからは $q=2\sim 3\text{ nm}^{-1}$ の領域にイオン会合体由来の散乱ピークが得られる。そのピーク的位置を q_{max} とした。またWAXSからはポリエチレン結晶(110)面由来のピークが得られ、その強度を I_{max} とした。それらをDSCデータとともにプロットしたのがFigure 1である。

アイオノマーのDSCカーブでは、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おり、そ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。80~90℃の T_i ピークの領域でわずかに I_{max} が変化する我々の結果は、 T_i が微結晶の融解に由来することを支持するものであった。 q_{max} もポリエチレン結晶の融解に伴って変化した。この変化は単に結晶の融解による非晶部の体積膨張のみで説明されるよりも大きかった。 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⁾。

【課題ナンバー】 2020A7242、2021A7214、2021B7264

【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 予稿集 p.227 (2021)
- 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)

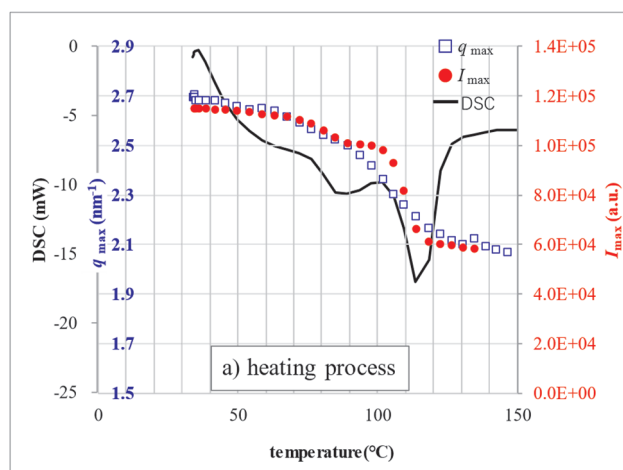


Figure 1. Temperature dependences of q_{max} and I_{max} plotted with DSC data for a) heating process

Poly(ethylene terephthalate)繊維延伸時の構造形成と延伸繊維の引張強度

信州大¹・TRC²・JASRI³・東レ⁴・京大⁵ ○大越豊¹・富澤錬¹・伊香賀敏文¹・金慶孝¹・岡田一幸²
 増永啓康³・土屋匠平⁴・勝田大士⁴・金谷利治⁵

【緒言】

全繊維生産量の60%以上を占める Poly(ethylene terephthalate) (PET)繊維について、外力を支える構造による繊維強度の定量的設計に挑んだ。低配向 PET 繊維を高倍率延伸した場合の繊維構造形成時に観察される smectic 相の面間隔と、得られた繊維の引張物性の間に良い線形関係が発見された。

【実験】

重量平均分子量(以下, M_w) = 13,800, 20,900, 28,300 g/mol の低配向繊維を炭酸ガスレーザーで加熱しながら連続的に延伸し、波長 0.1 nm の X 線のビームと FPD/SOPHIAS 検出器により WAXS/SAXS 同時測定を行った。また、延伸後の繊維に対して引張試験と熱機械分析を行った。

【結果および考察】

延伸後約 0.3 ms で最大値を示す smectic 相の(001')面回折強度は平均分子量が大きいほど強く、その面間隔は分子量に加え応力にも依存する。ネック変形直後に延伸応力を支える分子鎖の量を見積もるため、(001')面間隔をネック変形直後に外挿し、延伸繊維の力学物性と比較した (Figure 1)。各物性と面間隔との間に良好な線形関係が得られたことは、延伸繊維中で外力を支える構造 (マイクロフィブリル) を構成する分子鎖の多くが、ネック変形直後にも外力を支えていたことを示している。この様に繊維物性、特に引張強度を定量的に推定し得る構造因子が得られたことは、物性設計上も意義深い。

上記の良好な線形関係を構造モデルにより説明する。面間隔の応力依存性から求めた配向分子鎖束のみかけ弾性率と PET 結晶の理論弾性率との比より、ネック変形直後に外力を支えた分子鎖の割合を見積もることができる。各試料の分子量分布より、この割合はおよそ分子量 23,000 g/mol 以上の分子鎖の割合と一致し、この分子量に対応する分子鎖長 130 nm は smectic 相の持続長 60 nm のほぼ2倍に相当する。したがって Figure1 に示すような Shish-Kebab モデルを想定すれば、繊維に加わる外力を支えるマイクロフィブリル、およびマイクロフィブリル間を結びつける inter-microfibrillar tie-chain が主に延伸時に外力を支えていた分子鎖で構成され、これらの量によって繊維強度などの物性が決まると説明できる。

【課題ナンバー】 2019A7212

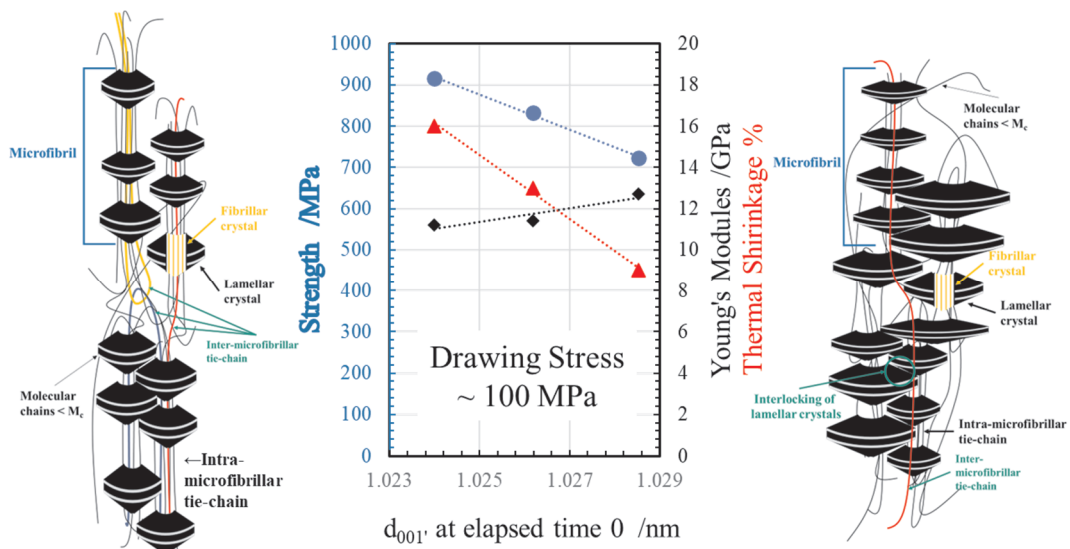


Figure 1 Relation between tensile properties and d-spacing of smectic (001') diffraction for the fiber drawn under the drawing stress about 100 MPa. The d-spacing is the extrapolated value to the necking point (elapsed time 0). Typical structure models are also shown.

時分割超小角 X 線散乱法を用いた一軸伸張下における 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(株)²・京都大学化学研究所

○西辻祥太郎¹・森谷太祐¹・渡辺幸²・網野直也²・竹中幹人³

近年、SDGs への関心が高まっており、ゴム・フィラー混合系材料の一つである SBR/silica 混合系材料が使用されている自動車タイヤの低燃費化が求められている。そのため、転がり抵抗を減らすことで燃費の向上を目指すのだが、同時に雨天でのスリップ等による事故を防ぐためウェットグリップ性能の向上も求められている。これらの問題を解決するには、SBR 中 silica の分散状態を明らかにする必要がある、SBR 中 silica の分散状態と力学物性の関係を知ることは非常に重要である。そこで本研究では変形下での SBR 中 silica の構造の変化を明らかにすることを目的とする。特に 1 次凝集体の相関が変形によってどのように変化するかに着目して研究を行った。

Figure1 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

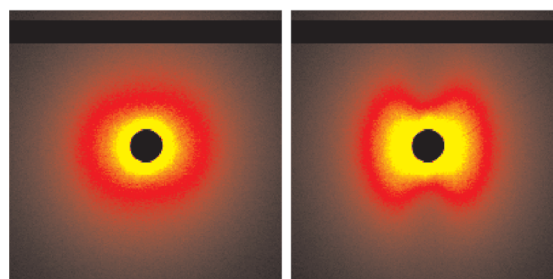


Figure 1. 2D SAXS images at 0 % and 100 % strain

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。また、Figure2 に示すように 1 次元プロファイルを見ると、延伸によって延伸方向の散乱強度が増加しているのがわかる。

次に、Polydisperse Born-Green 近似¹⁾を用いて、一次凝集体間距離 ζ_{PBG} の見積もりを行った。Figure 3 に延伸に対して平行方向の ζ_{PBG} を示す。1 周期目はひずみが増加すると、 ζ_{PBG} は急激に増加しているのがわかる。2 周期目以降の増加の傾向は同じであるが、1 周期目の増加の傾向とは異なることがわかった。

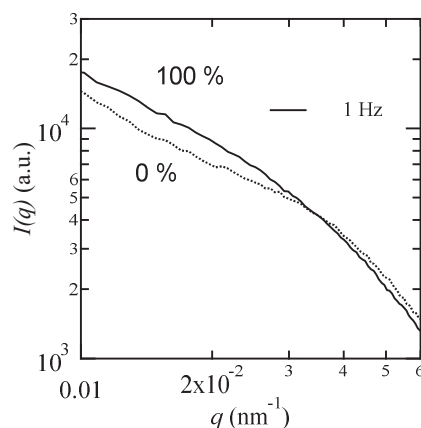


Figure 2. 1D SAXS profiles parallel to elongation at 0 % and 100 % strain

【課題ナンバー】 2021A7215、2021B7265、2022A7216

【参考文献】

1) A. McGlasson, K. Rishi, G. Beaucage, M. Chauby, V. Kuppa, J. Ilavsky and M. Rackaitis, *Macromolecules*, **53**, 2235-2248 (2020).

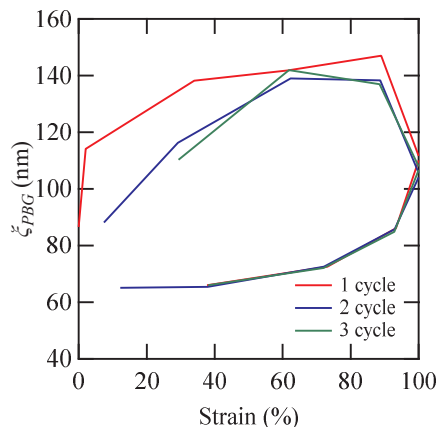


Figure 3. The correlation distance ζ_{PBG} as a function of strain

斜入射 X 線光子相関分光法による 熱硬化エポキシ樹脂薄膜硬化過程のダイナミクス評価

東北大 SRIS¹・(株) デンソー² ○星野大樹¹・岡本泰志²・山本渥史²

エポキシ樹脂は、優れた機械特性、耐薬品性、成形性を持ち、自動車製品を含めた産業に欠かせない材料の一つである。我々は、最近バルク系において、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、その架橋構造の形成過程および温度依存性を議論した¹⁾。一方で、エポキシ樹脂は、コーティング剤や半導体保護膜、接着剤など、薄膜状態で広く利用されているが、その硬化過程でのダイナミクスの詳細に関する知見は不十分である。本研究では、薄膜硬化過程のダイナミクスを議論することを目的として、エポキシ樹脂薄膜表面の動的な熱揺らぎを斜入射 X 線光子相関分光法 (GI-XPCS) により評価した。

試料には、主剤 (bisphenol A diglycidyl ether, DGEBA)、硬化剤 (diaminodiphenylmethane, DDM) のエポキシ樹脂を用いた。DGEBA に対して DDM を 10:3 の割合で混合し、シクロペンタノンに溶かした溶液を作成し、シリコン基板上にスピンキャスト薄膜を作成した。膜厚は約 370 nm であった。GI-XPCS 測定では、直径 20 μm のピンホールで切り出した高コヒーレント X 線 (7.3 keV) を、薄膜試料に全反射臨界角度よりも小さい入射角度 0.14 度で入射し、下流約 4m に設置した検出器で散乱スペクトルを時分割で取得した。測定手順としては、シリコン基板上に作成したスピンキャスト薄膜を 70 °C に保持されたサンプルステージに設置し、アライメント後、測定を開始した。1 フレーム 0.3 s の露光で、3 s おきに 1000 枚の散乱画像を取得した。

XPCS では、コヒーレント X 線散乱により得られるスペckルの揺らぎから時間相関関数を計算し議論する。Figure 2 に 80 °C 硬化過程で得られた $q_{//} = 1.78 \times 10^{-4} \text{ nm}^{-1}$ での two-time correlation function C_I の一例を示す。 C_I では左下から右上への対角線上から直交方向に切り出すことで各経過時間での緩和時間が得られ、対角線上の等高線が太くなるほど遅い緩和を持つことを示す。Figure 2 に示すように 1600 s および 2000 s 付近で大きな急激な変化が見られ、これらは硬化挙動に伴う表面張力波の凍結を示していると考えられる。表面張力波のダイナミクスなど、議論の詳細について報告する予定である。

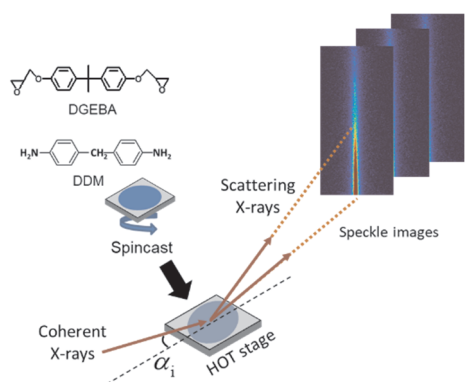


Figure 1. Schematic illustration of GI-XPCS measurement in the curing process of the epoxy resin thin film.

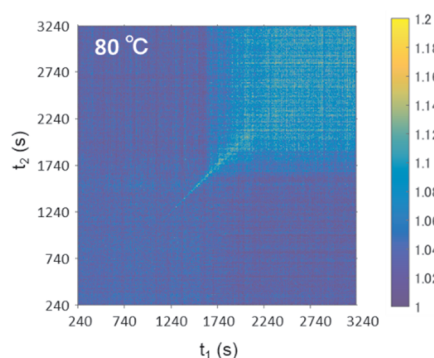


Figure 2. Two time correlation function at $q_{//} = 1.78 \times 10^{-4} \text{ nm}^{-1}$ obtained from the GI-XPCS measurement.

【課題ナンバー】

2021B7259、2022A7210

【参考文献】

- 1) T. Hoshino, Y. Okamoto, A. Yamamoto, H. Masunaga, Sci. Rep. 11, 9767 (2021).

pH 調整したゼラチンゲルの広角及び小角 X 線散乱と動的粘弾性解析

帝人（株） ○松井一樹・大川侑久・蓑毛優一・斎藤徳顕・永阪文惣

【緒言】食品、医薬製剤、生体適合材料、再生医療の足場材などで利用されるゼラチンゲルは、アミノ酸高分子が架橋した 3 次元網目構造に水を吸収・膨潤したハイドロゲルである。これまでに放射光を用いた超小角 X 線散乱 USAXS と熱分析を行い、エタノールを添加したゼラチンゲルについてエタノールのゲル化を抑制する作用について報告してきた。本研究では、pH を調整したゼラチンゲルについて広角 X 線散乱 WAXS 及び USAXS と動的粘弾性測定を行い、ゼラチンゲルの架橋ネットワーク構造とゲル物性が pH によってどのように変化するかについて調べた。

【実験】試料は、市販の等電点 pH4.9 のゼラチンを緩衝液に 60°C 加温して溶解させ、pH を 4.2~9.3 に調整した溶液を室温でゲル化したものを用いた。BL03XU の第 2 ハッチにおいて X 線波長 0.15 nm、ビーム径 約 100 μm、カメラ長 8m、PILATUS 1M 検出器を用い、露光時間 360 sec で USAXS 測定した。動的粘弾性は TA インストルメント社製 ARES 装置を共軸二重円筒型のジオメトリーで使用し、3~60°C の範囲を 3.0°C/min で昇降温し測定した。

【結果】 Figure 1 に pH を調整したゼラチンゲルの USAXS プロファイルを示す。ゼラチンゲルの架橋ネットワーク構造として架橋の粗密に由来した比較的大きな凝集構造と、微細なゼラチン鎖の網目構造から構成されると仮定し、Debye-Bueche 散乱関数と Ornstein-Zernike 散乱関数を適用して USAXS プロファイルを解析したところ、Figure 2 に赤●で示すように pH が高くなると網目サイズ ξ が小さくなる傾向がみられた。またゼラチンゲルの架橋部としてコラーゲン様の 3 重らせん構造の割合を WAXS で調べた結果(Figure 2 青●)、pH の高いゼラチンゲルがより多くの 3 重らせん構造をもっていることがわかった。以上の結果から pH が高いゼラチンゲルでは、より緻密な架橋ネットワーク構造が形成されていることが示唆され、この構造変化が動的粘弾性より見積もられた高いゲル弾性率 (Figure 2 緑■) に繋がっていると解釈された。

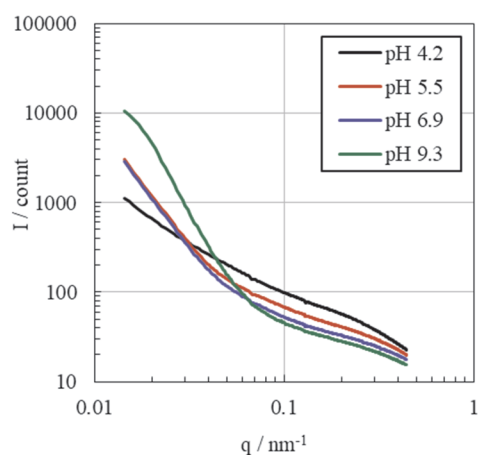


Figure 1. USAXS profiles of gelatin hydrogels with different pH.

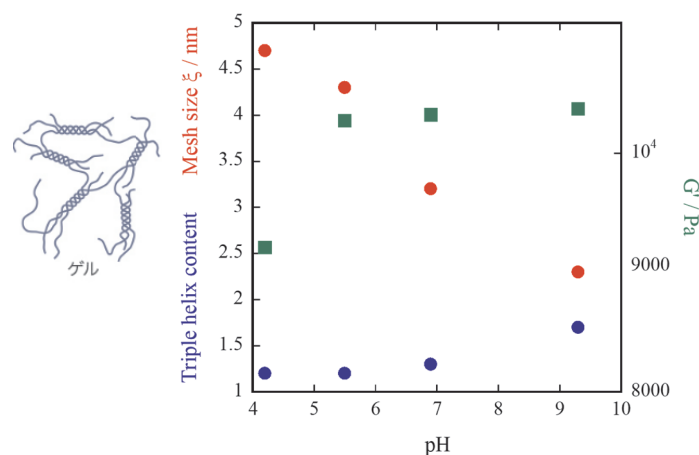


Figure 2. Characteristic parameters of cross-linked network structure and storage shear modulus G' of gelatin hydrogel vs pH of the gel.

【課題ナンバー】 2022A7217、2022B7266

【参考文献】 柴山, 高分子論文集, **63**, 345 (2006).

伊藤, 大川, 小林, 大野, 加藤, 日本写真学会誌, **58**, 2 (1995).

ビームラインの整備状況報告

ビームタイムの高効率化利用のための整備

高輝度光科学研究センター¹・理化学研究所² ○増永啓康¹・矢橋牧名²

BL03XU では、小角 X 線散乱(SAXS)測定法を軸とした様々な測定が行われている。本発表では、測定レイアウト変更の省力化・自動化に関する最近の開発・整備・運用状況を中心に報告を行なう。この取り組みにより、調整時間の短縮と実効的な利用時間の増加にとどまらず、ユーザー自身によるセットアップ変更も可能となり、試料に依存した測定スケジュールの実験が可能になると期待される。本整備は 2020 年度から開始され、ユーザー自身で変更可能な項目が増加している (Table 1)。また、測定システム変更に半日から数時間を要していた複雑な作業についても省力化を進め、テクニカルスタッフへの技術移転も積極的に行なっている。

Table 1 Items of optical system and experimental layout setting

項目		実施者	備考
カメラ距離変更	0.3 m~4m	ユーザー	自動
	0.2 m	Staff	
	8 m (USAXS)	Staff	
波長変更	0.06 ~ 0.2 nm の波長変更	ユーザー	自動
μBeam 成形	1μm, 3μm, 10μm	Staff	μBeam から 200μm は半自動
	30~300 μm (任意)	Staff	自動化を検討
試料周り変更	数 cm~40cm の装置スペース	ユーザー	Slit 等の調整はほぼ不要
	XPCS, GI, ASAXS, 大型装置	Staff	

マイクロビームと標準(200μm 径)X 線の併用

BL03XU では、マイクロビームの生成に屈折レンズ(CRL)集光もしくはピンホールコリメート光学系を利用している。それぞれ、ユーザーが要望するビームサイズや波長に依存して使い分けることになる。これらの光学系は光軸の変化を伴わないため、マイクロビームへの切り替えが可能である。Figure 1 にマイクロビーム生成のための装置模式図を示す。真空チャンバー内にピンホールや屈折レンズが配置され、自動ステージにより外部から位置制御がなされる。チャンバー内の光学系素子を光軸から退避し、試料直前の Guard Slit 開口を広げることで、標準サイズの X 線を利用することができる。ただし、1μm ビームの利用の際には、試料周りのスペースが非常に狭くなっているため、入れられる装置に制限があることに注意されたい。3μm ビームを利用する場合には、真空チャンバーは試料から 0.9m 程度上流に配置されているため、比較的大きな装置の利用も可能である。

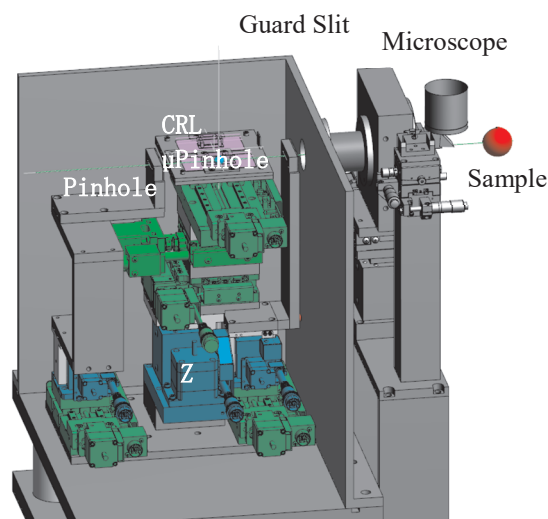


Figure 1 Schematic diagram of the μBeam generator. When using a 1μm beam, a vacuum chamber is placed 0.3m upstream from the sample.

特別講演②

濃厚ポリマーブラシのソフト&レジリエント・トライボロジー ー異分野・産学連携による展開ー

辻井 敬亘
京都大学 化学研究所
E-mail: tsujii@scl.kyoto-u.ac.jp



材料表面の構造や性状を精密制御し、摩擦・摩耗を高度に低減した材料の開発は、燃費や製品寿命の向上に直結し、省エネルギー・低環境負荷を実現する。現行、機械システムの多くの摺動部には、金属やセラミックスなど、硬質(=ハード)材料が好んで用いられている。対照的に、軟質(=ソフト)材料の利用は、特に機械工学分野ではタイヤやウェブハンドリングなど摩擦力を積極利用する摺動部を除けば限定的であった。しかし、高摩擦であることを解決できれば、軟質材料のポテンシャルを引き出すトライボロジー設計が可能である。具体的には、内部に潤滑液を包含し、高潤滑・低摩擦を実現しうるソフト系先進材料として、ポリマーブラシ、ポリマーゲル、ポリマーモノリスが挙げられる。本発表では、我々が着目してきた「濃厚ポリマーブラシ」を例に、柔軟性・強靱性(復元性)・低摩擦性(高潤滑性)を鍵として発現する「ソフト&レジリエント・トライボロジー」特性について概説するとともに、「ハードからソフトへのパラダイムシフト」を目指して産学連携で取り組んできた研究成果を紹介する。

【参考文献】「JST-ACCEL プロジェクト：異分野融合・産学連携によるソフト&レジリエント・トライボロジー（SRT）の研究開発」辻井敬亘,松川公洋, 潤滑経済, 2020年4月号.

【略歴】

- 1985年3月 京都大学大学院工学研究科 高分子化学専攻 修士課程修了
- 1988年3月 同大学院 博士後期課程 研究指導認定退学
- 1989年7月 京都大学 化学研究所 助手
(1992年6月～1993年12月 ドイツ・マックスプランク高分子研究所博士研究員)
- 2001年7月 同研究所 助教授 (2007年より准教授)
- 2008年2月 同研究所 教授、現在に至る
(2018年4月～2022年3月 同研究所所長)
- 2022年4月 京都大学研究連携基盤 基盤長、現在に至る

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

【緒言】 アイソタクチックポリプロピレン (iPP) の結晶化では、静置融液からは主に α 相 (単斜晶) が生成する。 α 相は、単斜晶の結晶格子内に配列した 3_1 らせんのメチル基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。両相の格子定数はほぼ同じであるが、 b は低い結晶化温度 (T_c) で生成する $\alpha 1$ 相 (20.80Å) よりも高 T_c で生成する $\alpha 2$ 相 (20.73Å) のほうがやや小さく¹⁾、中間の $T_c = 120 \sim 150^\circ\text{C}$ 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の広角 X 線回折 (WAXD) 実験で、 α 相の 040 反射が多重ピークとなることが観測され、格子定数 b の異なる結晶が共存していることが示唆された。本研究の目的は、040 反射の多重ピークの由来を明らかにすることと、融解再結晶化挙動を明らかにすることである。

【実験】 試料には iPP ($M_w = 240 \times 10^3$, $M_w/M_n = 4.4$, $[\text{mmmm}] = 97.8\%$) を用いた。WAXD 測定は、SPRing-8 BL03XU、第 2 ハッチ ($\lambda = 0.1 \text{ nm}$ 、透過法、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) を用いた。

【結果と考察】 $T_c = 110^\circ\text{C}$ での等温結晶化後に、 $10^\circ\text{C}/\text{分}$ で 164°C まで昇温したとき (Figure 1)、および、そのまま 164°C で保持したとき (Figure 2) の子午線方向のプロファイルの変化を示す。等温結晶化で得られた試料の 040 プロファイルは非対称であり、低角側のピーク A、広角側のピーク B の 2 つのピークで構成されることが推測され、両者は $\alpha 1$ の 040 反射と考えられる。昇温によりピーク A が消失し、高温では広角側にショルダー (ピーク C) が出現した。さらに、 164°C 等温保持中には、さらに広角側のピーク C' ($q = 11.9 \text{ nm}^{-1}$) が出現した。ピーク C、C' は $\alpha 2$ 相の 040 反射と考えられる。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' ($\alpha 2$)、となる。ピーク A は配列秩序の乱れた $\alpha 1$ 相であることが、また、ピーク C' はより高秩序な配列をもつ $\alpha 2$ 相であることが推測される。

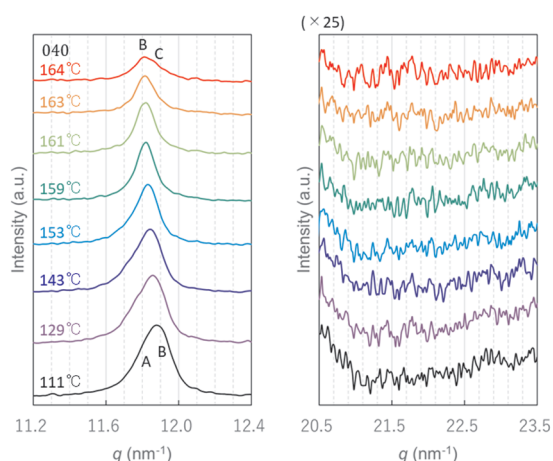


Figure 1. WAXD profiles during heating at the rate of $10^\circ\text{C}/\text{min}$ after isothermal crystallization at $T_c = 110^\circ\text{C}$.

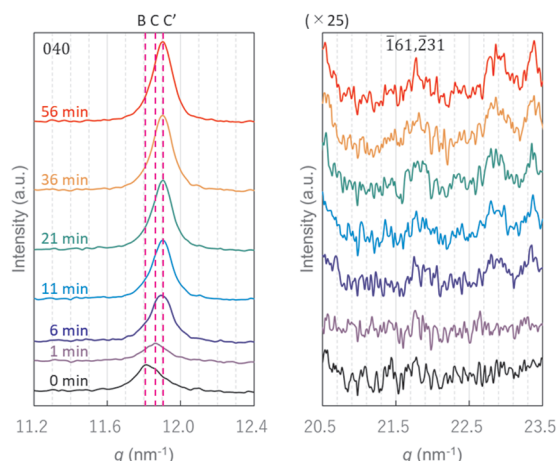


Figure 2. WAXD profiles during holding at 164°C .

【課題ナンバー】

2021A727210、2021B727260

【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, **70(2)**, 1G12 (2021).
- 3) K. Nakamura, S. Shimizu, S. Umemoto, A. Therry, B. Lotz and N. Okui. *Polym. J.*, **40**, 915 (2008).

結晶性高分子のサブミクロンスケールの不均一構造の研究

京大化研¹・京大院工²・三井化学³ ○竹中幹人¹・岸本瑞樹³・中西洋平¹・荒川勝利^{1,2}

【緒言】

ポリエチレンはその優れた力学物性および成形性により、工業的に広く使われる高分子材料の 1 つである。以前の研究¹⁾において、Figure 1 に示す様に高密度ポリエチレン(HDPE)において、延伸によりサブミクロンスケールの密度揺らぎが誘起されることが超小角 X 線散乱法(USAXS)により観測されている。本研究では、密度だけではなく、偏光によって分子配向を明らかにすることができる走査型透過 X 線顕微鏡(STXM)測定を延伸 HDPE に対して行い、分子鎖の配向を調べた。

【実験】

実験に用いた HDPE のポリスチレン換算の重量平均分子量 M_w 、分子量分布 M_w/M_n はそれぞれ、 2.3×10^5 、11.9 である。HDPE を延伸誘起密度揺らぎが見られた伸張比 1.09 まで延伸速度 15 mm/min で延伸した。その後、延伸部分をクライオミクロトーム (EM UC7, Leica Microsystems) により、厚さ 100 nm 程度に切り出し超薄切片を作製し、STXM 測定を行った。STXM 測定は、フォトンファクトリー(PF BL19A)にて行った。入射 X 線エネルギーは C の K 殻吸収端近傍である 280~320 eV の範囲で、同視野で、偏光(電場)方向が延伸方向に対して平行方向および垂直方向それぞれ行った。



Figure 1 USAXS pattern of stretched HDPE at strain = 0.09.

【結果と考察】

STXM の像は次式の Optical Density(OD) $OD = -\ln(I/I_0) = \mu \rho t$ により表される。ここで I は X 線透過光強度、 I_0 は X 線入射光強度、 μ は質量吸収係数、 ρ は密度、 t は試料厚みである。吸収端より離れた 320eV 付近においては、OD は C の密度のみに依存する。それに対して、288 eV および 293 eV に観測される吸収ピークでは、延伸方向に対して平行および垂直方向に偏光した X 線により得られた OD をそれぞれ OD_{\parallel} 、 OD_{\perp} を用いて、次式で表される配向パラメータ OP $OP = (OD_{\parallel} - OD_{\perp}) / (OD_{\parallel} + OD_{\perp})$ により、延伸方向に対しての分子鎖の空間配向分布を得ることができる。OP>0 の時、分子鎖は延伸方向に対して平行の配向が支配的であることを表し、OP<0 の時、垂直の配向が支配的であることを表す。Figure 2(a)は 318±2 eV の OD 像を示している。MD は延伸方向を、PD は X 線の偏光方向を示している。318±2 eV の OD 像は USAXS で観測された密度揺らぎを観測することができた。Figure 2(b)および(c)は Figure 2(a)と同一視野で、C-C 結合の吸収に由来する 292±1eV の OP 像および 287.5±0.2 eV での C-H 結合の配向に対応した OP 像をそれぞれ示している。Figure 2(a), (b)を比較した結果、低密度領域では C-C 結合の延伸方向に対して平行の配向が支配的となり、高密度領域ではランダム配向が支配的となることが分かった。これは、低密度領域では延伸により結晶・非晶部分の配向が延伸方向に対して平行に配向し、高密度領域では延伸方向に平行に伸びたフィブリルの結晶部分の配向が延伸によって変化せず残ったと考えられる。

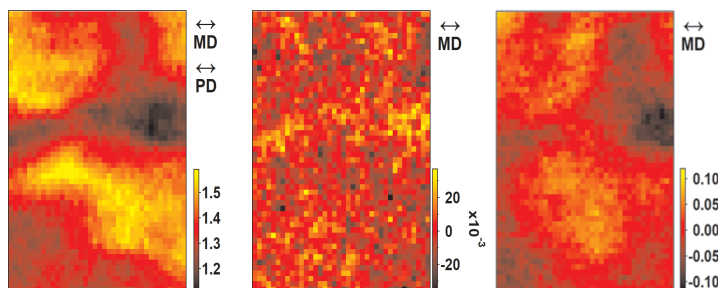


Figure 2 The spatial distributions of (a) OD (318±2 eV), (b) OP of C-C chain (292±1 eV), and (c) OP of C-H chain (287.5±0.2 eV).

【課題ナンバー】

2021A7213, 2021B7263

【参考文献】

- 1) M. Kishimoto, et al., *Macromolecules* **2020** 53, 9097-9107

X線小角散乱-CT法によるフィラー充填系ゴム材料のフィラー不均一評価

住友ゴム工業株式会社¹・京都大学化学研究所²
間下亮¹・岸本浩通¹・小川紘樹²・竹中幹人²

【緒言】 フィラー（ナノ粒子）を配合したゴムは、ゴム中に形成されたフィラーの階層的な凝集構造およびゴムに変形が加えられた際の凝集構造変化が密接に関係していると考えられている。このフィラーの階層構造情報を明らかにする研究が、小角 X 線散乱法を主として進んできた^{1,2)}。しかしながら、フィラーが試料内部にどのように分布しているかについての情報はほとんどない。そこで、ゴム充填系のシリカ充填剤が形成するナノスケール構造の空間不均一性を CT 像として可視化するため、SAXS-CT 法と情報処理(トータルバリエーション正則化、チコノフ正則化)を組み合わせたその場可視化手法の開発を進めた。

【実験】 試料は、シリカ粒子含有スチレン-ブタジエンゴムを用いて行った。SAXS-CT 測定は、SPRing-8 における BL03XU で測定した。測定条件は、波長 0.15nm, カメラ長 8.0m で実施した。試料位置におけるビームサイズは、横方向で FWHM:80 μ m であった。また、並進方向(X)のステップング間隔は 20 μ m で、 ± 10 mm を測定し、回転角を、0°から 180°までの 3°間隔で測定した。データの解析は、得られた散乱像 $I(q_x, q_z)$ の任意の位置におけるシグナルを用いてシノグラムを作成し、CT 像を再構成した。

【結果】 再構成した SAXS-CT 像の位置分解能は、SAXS 測定時の X 線のサイズ、スキャン幅、投影角度で決まるため、像の位置分解能に限界が生じる。少ない投影角度から得られた CT 像では、ノイズやアーティファクトが大きくなるため CT 像の質が大幅に低下する。そこで、得られた CT 像をトータルバリエーション(TV)正則化により CT 像の画像回復を目的とした³⁾。TV 正則化を、CT 像に適応することで、ノイズ及びアーティファクトを除去することに成功した(Figure 1)。

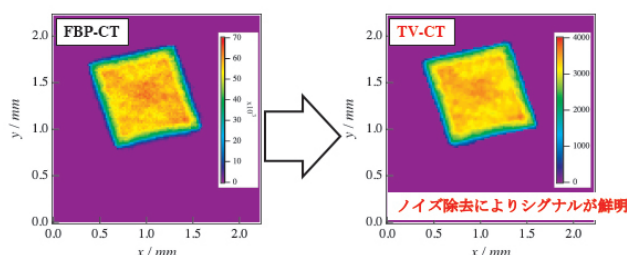


Figure 1. ゴム充填系試料におけるシリカ粒子からの通常の(a) Filtered back projection により再構成した SAXS-CT 像と(b)今回開発した TV により画像回復した SAXS-CT 像

また、試料を各位置で SAXS 測定すると、試料の端面において必要な散乱強度に加えて、界面からの反射が強いストリークとして発生してしまう。このストリークは水平方向において発現するため、一部の散乱強度から CT 像を再構成することが困難となる。そのため、チコノフ正則化によりストリーク由来の散乱を除去することで、CT 像を再構成することに成功した⁴⁾。

【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) Y. Shinohara *et al.* *J. Appl. Cryst.* **2007** 40, 397.
- 2) M. Takenaka. *Polymer J.* **2013** 45, 10.
- 3) H. Ogawa *et al.* *J. Appl. Cryst.* **2020** 53, 140.
- 4) H. Ogawa *et al.* *J. Appl. Cryst.* **2021** 54, 1784.

【課題ナンバー】

2021B7257, 2022A7208

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

【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。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。

【実験】

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

微小角入射小角広角 X 線散乱 (GI-SAXS/WAXS) 測定を SPring-8、BL03XU、第 2 ハッチで行った。測定条件は、X 線波長 0.1 nm、検出器に PILATUS 1M、SOPHIAS を用いた。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。

【結果と考察】

Figure 1 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¹⁾。一方、入射角 0.08° 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、膜厚 55 nm に比べ水との接触角が高く、膜表面が疎水性官能基リッチになっているとの報告²⁾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。

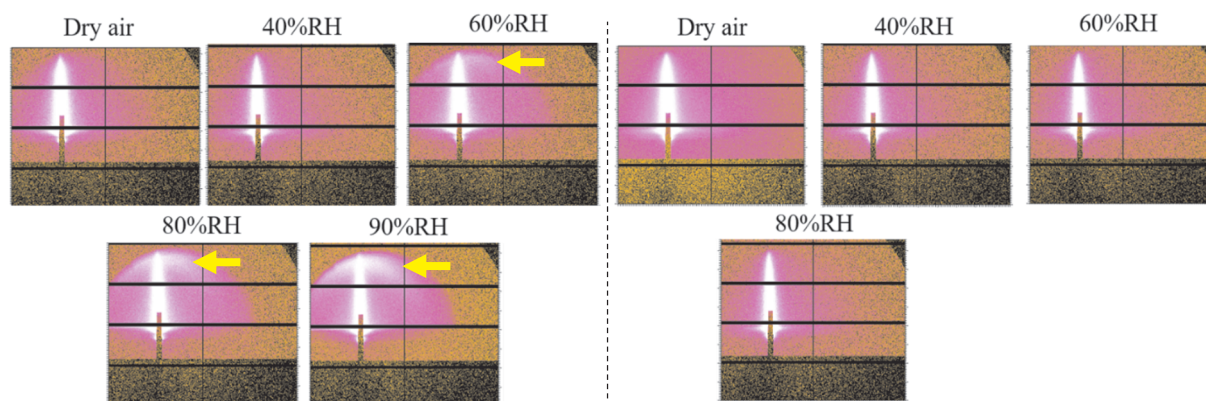


Figure 1. 2D GI-SAXS images of Nafion D521 thin film at various humidity. X-ray incident angle is 0.12° (left), 0.08° (right) and measurement temperature is room temp. Arrows indicate $q = 2 \text{ nm}^{-1}$.

【課題ナンバー】

2021A7217、2021B7267

【参考文献】

- 1) G. Gebel, *Polymer*, **41**, 5829 (2000).
- 2) D. K. Paul, K. Karan, A. Docoslis, J. B. Giorgi, J. Pearce, *Macromolecules*, **46**, 3461(2013).

表面性状が異なるフェームドシリカの混合による高分子コンポジットの粒子分散状態と粘弾性特性

三重大学 福浦桃奈・藤井義久・○鳥飼直也

高分子コンポジットは、固体粒子の添加により機械的強度、導電性、熱伝導などの材料特性の向上や機能を発現することから、近年、さまざまな用途に利用されている¹⁾。これまでの高分子コンポジットの研究の多くでは、単一の固体粒子が添加された系について、高分子中の粒子の分散・凝集状態と粘弾性特性などとの関係が調べられてきた。これまでに我々はフェームドシリカやカーボンブラック²⁾などの単一の固体粒子を添加し、溶媒キャストにより得たコンポジット試料の粘弾性特性を調べてきた³⁾。本研究では、粒子特性として、表面性状が異なる粒子を混合添加することによる、高分子マトリックス中の粒子の分散・凝集状態と粘弾性特性に対する影響を調べた。

マトリックス高分子には、分子量が約 100×10^3 の単分散ポリスチレン (PS、Polymer Source 社) を用いた。また、固体粒子としては、一次粒子径が 12 nm および 70 nm で、それぞれ表面性状が異なる親水性および疎水性のフェームドシリカ (FS、日本アエロジル株式会社) を用いた。FS は、PS に対して総添加量が 5 vol% で、表面性状の違う FS を識別するために、それぞれ一次粒子径が異なる FS を混合比を変えて添加した。PS のクロロホルム溶液を分散媒とする FS のサスペンションから溶媒キャストにより得たフィルム状のコンポジット試料を、減圧下 150°C で 24 時間の熱処理をして測定に用いた。PS マトリックス中の FS の μm スケールの分散状態を透過型電子顕微鏡 (TEM) 観察、nm スケールでの凝集状態を超小角・小角 X 線散乱 (USAXS・SAXS) 測定により評価した。USAXS・SAXS 測定については、SPring-8 の FSBL (BL03XU) の第 2 実験ハッチで、それぞれカメラ長は約 8 m および約 2 m、X 線の波長は 0.2 nm および 0.1 nm の条件で行なった。PS コンポジットの特性として 150°C における弾性率を MCR302 (Anton Paar 社) により評価した。

TEM 観察の結果、一次粒子径が小さい FS の組成が高いほど、PS マトリックス全体に FS が広く分散する傾向にあった。この傾向は FS の一次粒子径と表面性状の組み合わせの違いによっても異なった。USAXS/SAXS 測定の結果を Figure 1 に示す。散乱プロファイル中には、FS の異なる一次粒子径それぞれに対応した q 位置に変曲点が見られた。フラクタル解析により、マトリックス中に分散・凝集した FS のフラクタル次元を見積もった。動的粘弾性測定より、PS コンポジットの 150°C における弾性率の角周波数 ω 依存性を比較した。同じ FS 添加量でも、一次粒子径が小さい FS の組成が高いほど、低 ω 領域における貯蔵弾性率 G' は高い値を示した。また、一次粒子径が小さい FS が親水性の場合の方が、疎水性の場合よりも G' 値が高かった。

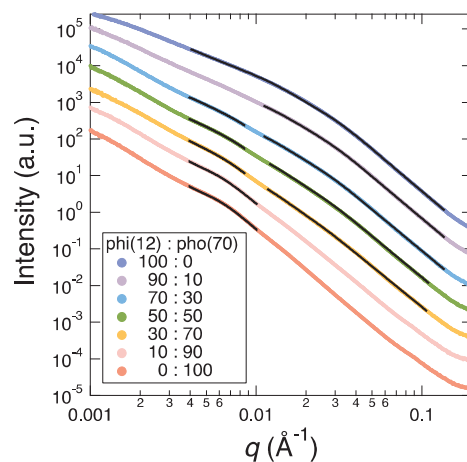


Figure 1. USAXS/SAXS profiles for the PS composites with total FS contents of 5 vol% at the different composition of hydrophilic (12 nm) and hydrophobic (70 nm) FS.

【課題ナンバー】

2021A7205、2021B7255

【参考文献】

- 1) S. K. Kumar, B. C. Benicewicz, R. A. Vaia, K. I. Winey, *Macromolecules*, **50**, 714 (2017).
- 2) Y. Fukunaga, Y. Fujii, S. Inada, Y. Tsumura, M. Asada, M. Naito, N. Torikai, *Polym. J.*, **51**, 275 (2019).
- 3) 「動的粘弾性測定とそのデータ解釈・事例集」技術情報協会, p. 200 (2021).

逆空間の三次元測定によるポリプロピレン成形体の構造解析手法の検討

住友化学株式会社 ○山口大輔・板東晃徳・中島秀明・濱松浩

【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⁾。本検討でも同様の方法で極点図を算出することを検討した。

【実験】 PP の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、MD-ND 断面、または、TD-ND 断面を切り出し、それぞれ ND を回転軸とした WAXS 測定を FSBL 第 2 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、各ミラー指数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。

【結果】 (110)、(040)面の極点図を解析した結果、延伸方向に垂直な方向に回折がみられ、一軸延伸 PP について極点図の測定を行った長尾らの報告²⁾と類似の結果を示し、測定や極点図への変換は妥当であることが分かった^{3,4)}。結果の詳細については当日報告する。

【課題ナンバー】

2020A7206、2020B7206、2021A7206、2021B7256

【参考文献】

- 1) Y. D. Wang, M. Cakmak, *Polymer*, **42**, 4233 (2001).
- 2) 長尾 圭悟, 佐々木明登, リガクジャーナル, **50**, 9 (2019).
- 3) 板東 晃徳, 桑崎直人, 穂坂直, 金坂将, 濱松浩, 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).
- 4) 板東 晃徳, 山口大輔, 金坂将, 濱松浩, 2021 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 (2022).