

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 第12回成果報告会
ポスター発表リスト

奇数 … ポスターⅠ、偶数 … ポスターⅡ

2023.1.11

	グループ	発表者	タイトル
1	旭化成	廣澤 和 (旭化成(株))	in situ SAXS/XPCSによる銅アンモニアセルロース溶液の 非溶媒誘起相分離メカニズムの解析
2	関西学院大学	松下 瞳 (関西学院大学)	マイクロビーム放射光X線による角栓の局所構造解析
3	クラレ	岡田 璃生 (株)クラレ	放射光実験における高分子材料のX線損傷軽減に関する取り組み
4	住友化学	山口 大輔 (住友化学(株))	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
5	住友ゴム	増井 友美 (住友ゴム工業(株))	X線光子相関分光法による動的変形下でのゴム中のフィラーの運動 解析
6	住友ベークライト	首藤 靖幸 (住友ベークライト(株))	電子材料用ネットワークポリマーの高次構造解析
7	デンソー	星野 大樹 (東北大学)	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
8	東洋紡	渡邊 悠介 (東京工業大学)	ポリマーグラフト板状粒子の配列制御
9	東レ	志村 俊 (東レ(株))	In-situ Observation of Nonsolvent Induced Phase Separation Processes in Polymer Solution
10	東レ	岡田 一幸 (株)東レリサーチセンター	二軸延伸PETフィルムのT _g 直上での分子鎖方向の格子面伸長の異 方性
11	東レ	富澤 錬 (信州大学)	分子量が異なるポリエステル繊維延伸時のUltra-SAXS測定
12	ブリヂストン	安威 友裕 (京都工芸繊維大学)	天然ゴムを等2軸伸長した際の亀裂進展抑制のメカニズムの考察 ~マイクロビーム広角X線回折測定による亀裂先端部でのひずみ誘起結晶化の検証~
13	三井化学	内田 公典 (三井化学(株))	μビーム広角X線回折測定によるポリプロピレン不織布繊維の構造 解析
14	三菱ケミカル	青木 勝 (日本ポリエチレン(株))	直鎖状エチレン系アイオノマーの構造解析
15	横浜ゴム	渡辺 幸 (横浜ゴム(株))	加硫過程に生成される亜鉛化合物の時間発展及び空間分布に関する 研究
16	帝人	大川 侑久 (帝人(株))	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
17	DIC	川口 大輔 (九州大学)	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
18	アドバンス 竹中	竹中 幹人 (京都大学)	低分子液体の剪断誘起密度揺らぎ
19	アドバンス 岩田	加部 泰三 (東京大学)	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
20	アドバンス 奥田	奥田 浩司 (京都大学)	SAXSTモグラフィーによる軽金属 多層 組織の評価
21	アドバンス 関口	関口 博史 (JASRI)	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
22	アドバンス 櫻井	櫻井 伸一 (京都工芸繊維大学)	加硫天然ゴムにひずみを印加して発現させた結晶の融解挙動の 広角X線回折による研究
23	アドバンス 小椎尾	小椎尾 謙 (九州大学)	小角・広角X線散乱同時測定に基づく高分子材料の疲労試験過程 における破壊機構の解明
24	アドバンス 山本	山本 勝宏 (名古屋工業大学)	ロック共重合体ブレンド系の相分離構造における準結晶構造 および新規ネットワーク構造

in situ SAXS/XPCSによる銅アンモニアセルローズ溶液の 非溶媒誘起相分離メカニズムの解析

旭化成株式会社¹・東北大学 国際放射光イノベーション・スマート研究センター²

○廣澤和¹・岩間立洋¹・坂本直紀¹・星野大樹

【緒言】再生セルローズ繊維であるキュプラアンモニウムレーヨン¹⁾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から系の運動性の情報を得ることはできない。今回、X線光子相関分光（XPCS）により、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。

【実験】厚み1 mmのアクリル板上に紡糸原液をクリアランス：600 μmで塗工した。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×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。

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

$I_p(q, t)$ は時間 t における散乱強度であり、 $\langle \cdot \rangle_{\Psi}$ は散乱ベクトルの大きさ $q = 4\pi \sin \theta / \lambda$ （ 2θ ：散乱角、 λ ：入射X線波長）に対応する全てのピクセルに対する平均を意味する。 $\langle \cdot \rangle_t$ 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2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。

【結果と考察】XPCS測定より得られた $g^{(2)}(q, \tau)$ に対してKohlausch-Williams-Watts (KWW)式： $gg^{(2)}(\tau\tau) = \beta\beta \exp[-2(\Gamma\tau)^{\alpha}] + \text{baseline}$ 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 $v = \Gamma q^{-1}$ を計算した。 v の浸漬時間依存性をFigure 1に示した。また、円環平均SAXSプロファイル $I(q)$ から算出した相分離構造の相関長 Ξ についても併せて示した。 $I(q)$ はDebye-Bueche関数 $I(q) = I_0/[1 + \Xi^2 q^2]^2$ で概ね再現可能であったので、 $I(q)_{1/2}$ vs q^2 プロットにおける傾きと切片から Ξ を算出した。Figure 1において、 Ξ は経時的に減少し、また運動速度 v が0に漸近する時間において Ξ の変化が停止していることが見てとれる。ここで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および構造変化の停止が観測されていると考える。今回、相分離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。

【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

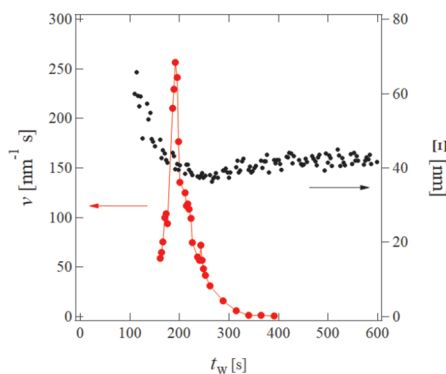


Figure 1. Immersion time (t_w) dependence of the correlation length Ξ (black circles), and “velocity” $v = \Gamma q^{-1}$.

マイクロビーム放射光 X 線による角栓の局所構造解析

関西学院大学 ○松下瞳・中沢寛光・加藤知

毛穴内を充填するヒト角栓は、皮脂線からの分泌物と落屑した角質細胞から構成される¹⁾。角栓はニキビ形成の場所として注目され、さまざまな研究がなされているが、著者の知る限り角栓の内部構造についての詳細な研究はほとんど報告例がない。本研究は角栓の形成メカニズムとニキビへと変質していく過程を理解するために、角栓の内部構造について基礎的知見を得ることを目的とした。

実験では、角栓を市販のパックを用いて採取し、マイクロビーム X 線 (BL03XU) を照射することによって、角栓の部位による構造の違いについて調べた。採取した角栓は、概略直径数 100 μm 、長さ 1 mm 程度の大きさの円筒形をしている。角栓試料は表面側を下にして可動式の試料台にセットし、水平方向と鉛直方向に移動させて回折像を取得した。

その結果、ヒト皮膚角層で得られるのと似た回折像 (Figure 1、1次元プロファイル) や脂質の結晶構造由来と考えられる回折像 (data not shown) がかなりの頻度で得られた。また小角領域のピークから、健全なヒト皮膚角層由来のラメラ層(面間隔 6nm, 13nm)とは異なるピーク(面間隔 4.7nm, 5.3nm, 7.5nm)が観測され、複数の秩序構造が存在していること示唆された。Figure 1 に示した回折像では、小角のピーク位置から脂質分子が層周期 5.3nm のラメラ構造を取っていることが示唆され、広角領域においては面間隔 0.41nm のピークが現れ、脂質分子はヘキサゴナル構造で側方充填していると考えられた。この構造は皮膚角層と似ており、落屑した角質細胞間の脂質層に由来している可能性が示唆されるが、層周期が短く、皮膚角層とは異なる充填構造を取っているか皮膚角層細胞間脂質を構成するセラミドとは異なる分子種から構成されているかもしれない。

Figure 1 に示した回折像以外に中角領域に比較的鋭いピークが現れる回折像も得られており、皮脂を構成するトリグリセリドなどが結晶化していることが示唆された。このような秩序構造の分布が角栓の部位によって異なっていることを示唆するデータが得られているが、試料とした角栓に特異的な分布か角栓一般の特徴かについては、今後さらに試料数を増やして実験する必要がある。

ニキビの形成に関与するアクネ菌が分泌するリパーゼによってトリグリセリドが遊離脂肪酸に分解されることが知られており²⁾、マイクロビーム X 線構造解析に加えて角栓切片を用いたマイクロビーム放射光による FTIR の実験 (BL43IR) によってトリグリセリドや遊離脂肪酸の分布の解析する実験も進めており、発表ではこの実験結果についても報告する。

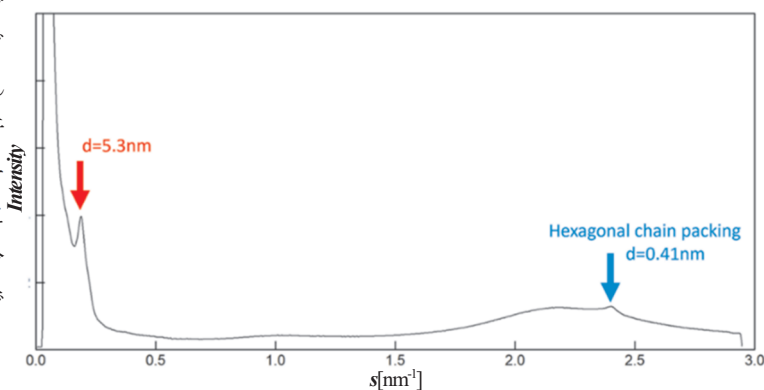


Figure 1. Diffraction pattern suggesting the presence of stratum corneum intercellular lipids with hexagonal packing

【課題ナンバー】

2021A7202、2022A7202

【参考文献】

- 1) Robert M. Lavker and James J. Leyden, *Journal of Ultrastructure Research*, **69**, 362(1979)
- 2) Gwendal Josse, Celine Mias, Jimmy Le Digabel, Jerome Filiol, Celia Ipinazar, Aurelie Villaret, Caroline Gomiero, Marc Bevilacqua, Daniel Redoules, Therese Nocera, Jean-Hilaire Saurat, Etienne Gontier, *Experimental Dermatology*, **29**, 168 (2020).

放射光実験における高分子材料の X 線損傷軽減に関する取り組み

株式会社クラレ¹・大阪大学² ○岡田璃生¹・津村佳弘¹・斎藤耕太郎²・小野寛太²

【緒言】高分子材料は、SPring-8 のような大型放射光施設の高輝度 X 線照射によって容易にダメージを受ける。ダメージの一因として、X 線照射によって高分子鎖や雰囲気酸素からラジカル発生し、それが連鎖的に起こる劣化がある。その結果、測定中に結晶化度が低下する、マイクロボイドが発生するなどの現象が生じ、観測したい構造を正しく捉えられなくなる。露光時間の調整やアッテネータの利用、試料位置の変更などでダメージを抑えることは可能だが、熱処理過程や延伸過程などの動的な構造変化を観察すべく同一箇所を繰り返し測定する場合、マイクロビーム X 線測定などでそもそも照射体積が小さく、ダメージを抑えた条件では十分な S/N のデータが得られない場合などにおいては、多少のダメージを容認した測定条件を設定せざるを得ないのが現状である。また条件設定は限られたビームタイムの中で種々の条件で測定し、そのデータの確認とこれまでの経験に基づいて行っており、迅速に最適な条件設定が必ずしもできているわけではない。これらの課題を解決すべく、高分子材料の放射光実験における測定の効率化およびサンプルの X 線ダメージ回避を目的とし、統計数理的な方法論に基づいた測定条件の自動決定に取り組んだ^{1) 2) 3)}。

【実験】測定にはポリビニルアルコールを用いた。樹脂を水に溶解し、スライドガラス上にキャストして得たフィルム状の試料（厚みは 100 μm ）を測定に使用した。

実験は BL03XU ビームラインの第 2 ハッチで実施した。SAXS 測定は波長 0.12 nm の X 線を用い、カメラ長は 1.3 m とした。検出器は PILATUS 1M を使用し、露光時間は 1 秒、0.5 秒のインターバルで同じ場所を 100 回繰り返し測定しデータを取得した。得られた二次元散乱像は 1 回目から k 回目 ($1 \leq k \leq 100$) まで積算した。カウント数を確率密度とみなし、カーネル密度推定を用いてそれぞれの測定データの真の強度分布を推定¹⁾した。

【結果と考察】k 回目の散乱像から 1 回目の散乱像の差分をとり、全ピクセルを母集団として標準偏差を計算したところ、約 60 回目のデータから標準偏差が二次関数的に増大した。ダメージによりマイクロボイドが発生し低角側の散乱が増大したためであると考え、ダメージの影響がない 45 回目までのデータを積算したものを”正解データ”とした。

統計的品質の指標として、正解データから得た一次元プロファイルと、k 回目まで積算したデータから得たプロファイルとのユークリッド距離を計算した。KDE を実施したデータは実施していないデータと比べ、積算数の少ない領域において顕著にユークリッド距離の低下が確認でき、より短時間の露光で高品質のデータを得られることがわかった。解析の精度等の詳細は当日報告する。

【課題ナンバー】 2021B7255、 2022A7206

【参考文献】

- 1) K Saito, M Yano, H Hino, T Shoji, Asahara, H Morita, C Mitsumata, J Kohlbrecher, K Ono, *Sci Rep.* **9**, 1526 (2019)
- 2) H Sekiguchi, SPring-8 利用課題実験報告書 (課題番号 ; 2020A2130)
- 3) H Sekiguchi, N Ohta, H Ishibashi, H Hino, M Mizumaki, *Sci Technol Adv Mater*, **2:1**, 426-434 (2022)

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 ○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。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).

X線光子相関分光法による動的変形下でのゴム中のフィラーの運動解析

住友ゴム工業株式会社 ○増井友美・尾藤容正・菊地龍弥・岸本浩通

【緒言】

タイヤ用ゴムにおいては、カーボンブラックやシリカなどの充填剤（フィラー）はゴムの補強性において非常に重要な役割を果たしている。ゴムの弾性率はフィラー添加によって大きく増大し、ゴムのヒステリシスロスも増大することが知られている。フィラー充填ゴムの非線形挙動としてペイン効果があり、ひずみ振幅を大きくすると弾性率は低下する。特に、ペイン効果はフィラー量が多い場合に顕著な現象であり、フィラーの高次構造の弱い相互作用がひずみによって解砕するために生じると考えられている。しかしながらゴム内部のミクロスコピックな描像は明らかになっていない。X線光子相関分光法（X-ray Photon Correlation Spectroscopy : XPCS）は、数十から数百ナノメートルスケールでのフィラーの運動性を評価可能な手法であり、我々はこれまでの取組において、フィラーとポリマーとを結合させるカップリング剤種の違いがシリカ表面ポリマーの運動特性を変化させ、さらにはフィラーネットワークの運動性に影響することを明らかにしてきた¹⁾。最近では、本手法を動的変形下で行う研究が行われつつあり²⁾、ゴムに適用した場合には、変形下でのフィラーのミクロスコピックな応答特性を明らかにすることが期待される。そこで、本研究では、フィラー配合ゴムの動的変形下での XPCS 測定を行い、ひずみ量違いでのフィラーの動的応答特性解析の検討を行った。

【実験および実験結果】

XPCS 測定は BL03XU の第 2 ハッチで行った。X 線エネルギーは 8 keV、試料と検出器間の距離は 3m で実施した。コヒーレント X 線を形成するために、上流に直径約 20 μm のピンホールスリットを設置し、試料直前にスキッターレススリットを設置して寄生散乱を除去した。二次元 X 線検出器には SOPHIAS を用いた。ゴム試料は動的粘弾性装置に取り付け、動的粘弾性装置から出る信号を電気刺激装置に入力し、ゴムの変形と検出器の取り込み時刻を同期させることで、動的変形下で同一位相での二次元小角 X 線散乱像の時間発展像を得た。試料としてシリカ配合ゴムを用い、ゴムのマリンズ効果の影響を取り除くために予備伸長を行った後に、動的粘弾性測定下での XPCS 測定を実施した。動的粘弾性の周波数は 1Hz とし、1Hz を 10 分割し、Figure 1 に示したようにそれぞれの遅延時刻での二次元小角 X 線散乱像を、取込時間 32 ms、600 フレームを取得し、散乱強度の時間相関関数を得た。発表では、マクロな力学特性である動的粘弾性特性とフィラーの動的変形下での応答特性の関係について議論する予定である。

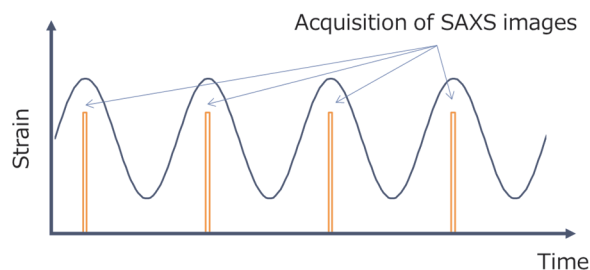


Figure 1. Schematic representation of measurement

【課題ナンバー】

2021B7257、2022A7208

【参考文献】

- 1) 篠原佑也、岸本浩通、日本ゴム協会誌, 90, 16 (2017)
- 2) M. C. Rogers, K. Chen, L. Andrzejewski, S. Narayanan, S. Ramakrishnan, R. L. Leheny and J. L. Harden, Phys.Rev. E 90, 062310(2014)

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ーン（低応力化剤）を 100°C で溶融混合後、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ーンのランダム二相構造および秩序構造によるものと仮定し、 $q <$

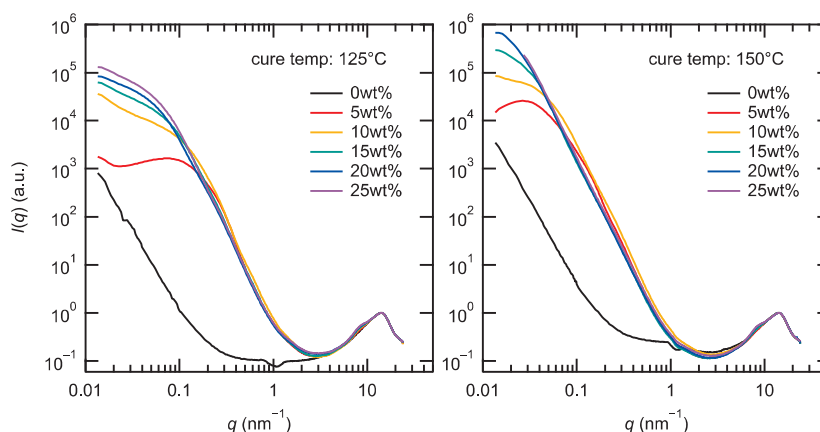


Figure 1. SAXS profiles of cured epoxy resin containing various weight fractions of silicone cured at 125 (left) and 150 °C (right), respectively.

1.0 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。得られた相関長さ ξ の値はシリコーン量に応じて増加する傾向であり、また 25 wt%における相長はそれぞれ 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/シリコー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).

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・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ん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 4 m に設置した検出器で散乱スペック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んキャスト薄膜を 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ック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。

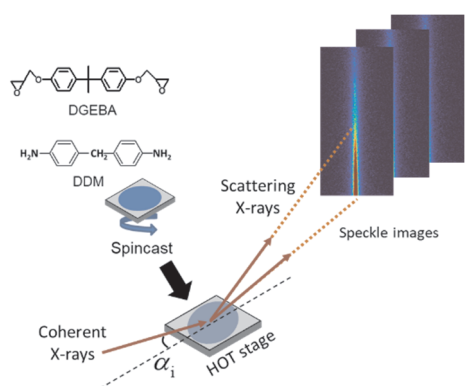


Figure 1. Schematic illustration of GI-XPCS measurement in the curing process of the epoxy resin thin film.

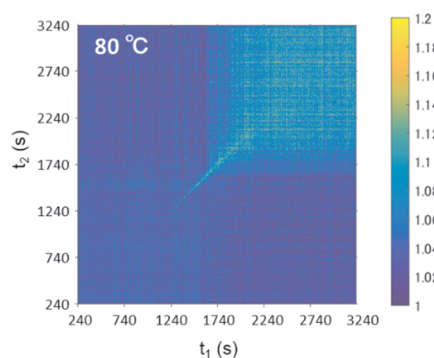


Figure 2. Two-time correlation function at $q_{//} = 1.78 \times 10^{-4} \text{ nm}^{-1}$ obtained from the GI-XPCS measurement.

【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).

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

【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、粒子間距離を超小角 X 線散乱 (USAXS) で評価した。

【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 Mn=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-bromoisobutylate (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 $\sigma = 0.73 \text{ chains nm}^{-2}$ (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 2 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。

【結果と考察】SEM 像で、Hem 粒子の形状が幅 $460 \pm 43 \text{ nm}$ 厚さ $49 \pm 9 \text{ nm}$ の板状であることを確認した。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 1a)。フィルム面外方向の散乱強度プロファイルには $q = 0.0261, 0.0514 \text{ nm}^{-1}$ ($d = 241, 122 \text{ nm}$)、フィルム面内方向には $q = 0.0140 \text{ nm}^{-1}$ ($d = 449 \text{ nm}$) に極大が見られた (Figure 1b)。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 コンホメーションをとった PBMA 鎖の末端間距離 (130 nm) の 1.5 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られる。

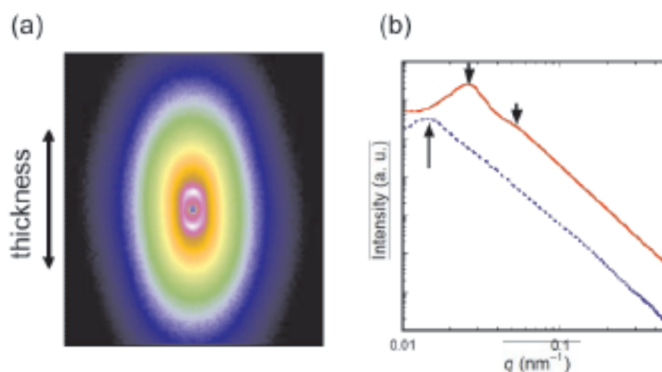


Figure 1. (a) 2D USAXS image measured for a PBMA-g-Hem film by irradiating X-ray beam was irradiated along the film surface. (b) Scattering intensities measured along the film thickness direction (on the meridional line on the image) and along the film surface direction (on the equatorial line). The arrows indicate the positions of intensity maxima.

【課題ナンバー】

2021B7260

【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).

In-situ Observation of Nonsolvent Induced Phase Separation Processes in Polymer Solution

東レ株式会社¹・株式会社東レリサーチセンター² ○志村俊¹・中田克²・花川正行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体が分離膜として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(Nonsolvent Induced Phase Separation: NIPS)は多くの研究が報告されており、ポリマー分子量等の各条件で多孔体の構造が制御されている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)によりその場観察に成功し、ポリマー溶液から構造が形成する過程における分子量の影響を解析したので報告する。

【実験方法】ポリフッ化ビニリデン(PVDF)を良溶媒であるヘキサメチルリン酸トリアミド (HMPA)を溶媒として用いて濃度 20wt%の PVDF 溶液を調製した。SPring-8(BL03XU)にて、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、ビームサイズ約 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。

【結果と考察】重量平均分子量が 680 kg/mol の PVDF を用いた PVDF 溶液の NIPS 過程における *in-situ* SAXS プロファイルを Figure 1 に示す。PVDF 溶液に水が接触した時点を 0s とした。水接触前(0s 以前)のプロファイルにおいて、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し小角側へのシフトが観察され、PVDF の相分離が起こり、更にその構造成長を示していると考えている。PVDF の分子量の影響を検討するため、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)を時間に対する変化を Figure 2 に示す。重量平均分子量が大きい方が、 R_g の成長速度が緩やかで、また凝固までの時間が長くなる傾向を示した。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、多孔体形成過程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。

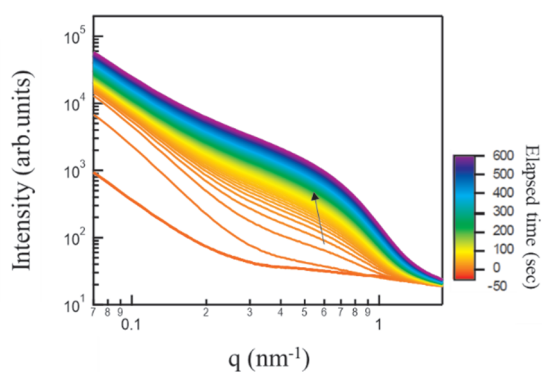


Figure 1. Variations of SAXS profiles after water contact.

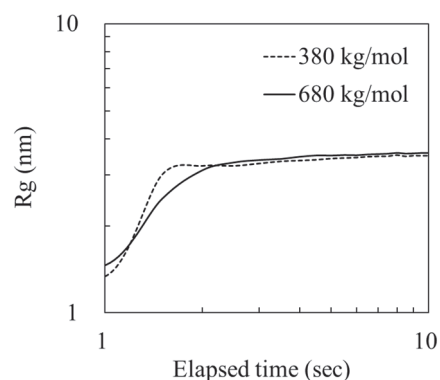


Figure 2. Time course of R_g estimated from SAXS profiles.

【課題ナンバー】

2021A7211

【参考文献】

- 1) E. M. V. Hoek et al., *Ind. Eng. Chem. Res.*, **50**, 3798 (2011).

二軸延伸 PET フィルムの Tg 直上での分子鎖方向の格子面伸長の異方性

東レリサーチセンター¹・信州大繊維²・京大³

○岡田一幸¹・富澤錬²・金慶孝²・大越豊²・金谷利治³

【緒言】 ポリエチレンテレフタレート(PET)フィルムは工業的には結晶や非晶などのナノ構造を制御して製造されている。その中、光学フィルム等では熱収縮などの物性が重要であり、その異方性を評価する必要がある。従来、結晶や非晶の配向を静的な状態で評価することが行われてきたが、今回、フィルムをガラス転移温度の直上で加熱したときの PET ($\bar{1}05$)ピークの変化のフィルム面内における違いを評価した。

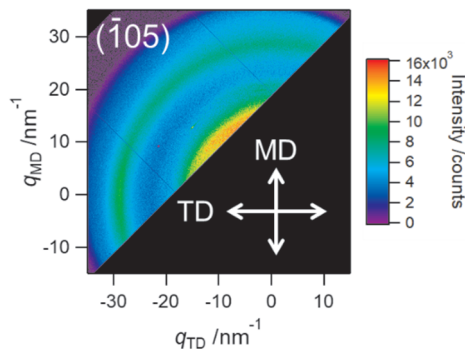


Figure 1. WAXS image of a biaxially drawn PET film (draw ratio; 2.5 x 3.8) before annealing.

【実験】 縦横延伸倍率の異なる PET フィルムを定長に固定した状態で室温から 90 °C に温度ジャンプさせて WAXS 測定を行い、PET ($\bar{1}05$)回折リングをフィルム面内の MD から TD に渡り 5 分割し、3 sec ステップで回折ピークの時間変化を解析した。

【結果と考察】 Figure 1 に 90 °C で MD に 2.5 倍、95 °C で TD に 3.8 倍逐次延伸したフィルム(2.5 x 3.8)の加熱前の PET ($\bar{1}05$)の WAXS 像を示す。また、Figure 2 にフィルム面内方位毎の PET ($\bar{1}05$)の格子面間隔の経時変化を示した。各方位とも時間とともに格子面間隔が伸びるが、方位によりその変化率に違いがあることがわかった。100 sec 以降の結晶格子面間隔の伸長は、室温から 90 °C に昇温した際の変化より緩慢であり、単なる熱膨張ではなく、非晶が熱収縮することで生じると考えられる。Figure 3 に延伸倍率の異なる試料について、フィルム面内方向ごとに 400 秒間での格子面間隔の変化を示した。この格子面間隔の伸長率の違いは、収縮応力の大きさおよび延伸によって生成した結晶の伸びやすさの違いを反映していると思われる。当日は、結晶弾性率の違いについても考察する予定である。

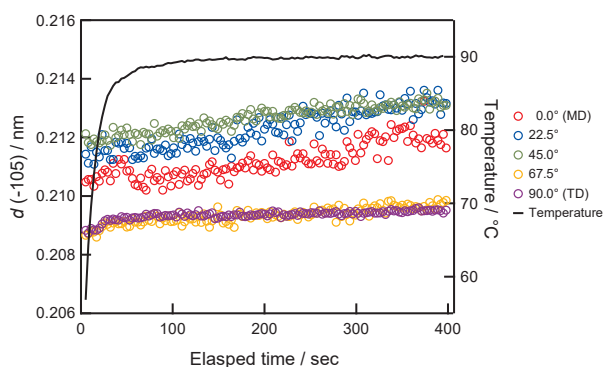


Figure 2. ($\bar{1}05$) lattice spacing of PET film (2.5 x 3.8) at several azimuthal angles in the film plane. Solid line represents temperature change against time.

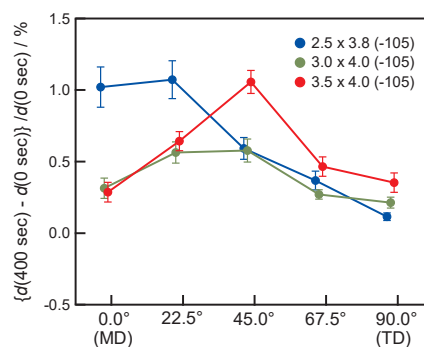


Figure 3. Elongations of ($\bar{1}05$) lattice spacing at several azimuthal angles of different draw ratio films.

【課題ナンバー】

2021B7261、2019A7212、2019B7262

分子量が異なるポリエステル繊維延伸時の Ultra-SAXS 測定

信州大¹・TRC²・JASRI³・東レ⁴・京大⁵

○富澤鍊¹・谷本悠紀¹・伊香賀敏文¹・金慶孝¹・大越豊¹・

岡田一幸²・増永啓康³・土屋匠平⁴・勝田大士⁴・前川茂俊⁴・金谷利治⁵

【緒言】 Poly(ethylene terephthalate 以下 PET)繊維の強度発現に関しては、延伸時のマイクロフィブリル形成過程の観察結果からマイクロフィブリル間をつなぐタイ分子鎖の量と配向によって説明している研究¹⁾がある。また、このタイ分子鎖を含む数 10 nm - 1000 nm スケールの構造が形成される過程²⁾や、引張試験中での構造破壊過程を、Ultra-SAXS を使用して解析した研究も報告されている³⁾。本研究では、延伸時の Ultra-SAXS 測定により、このスケールの構造形成におよぼす分子量の影響に注目した。

【実験】 IV=0.56, 1.32 dL/g の PET を各 280, 310°C で押し出し、300 m/min で巻き取った。得られた繊維を延伸応力 100 MPa でレーザー加熱しながら連続的に延伸し、ネック変形点近傍、延伸後、および延伸後 160°C で 1 時間定長熱処理した繊維の USAXS 像を撮影した。SPring-8 のシンクロトロン放射 X 線源 (BL03XU) を光源とし、KB ミラーで集光後、スリットで Φ30 μm に切り出した光学系を用いた。カメラ長は 8255 mm とし、得られた像から空気散乱を減算し、解析に用いた。

【結果および考察】 各 IV で得られた USAXS 像を Figure 1 に示す。いずれの Series についても、As-spun 繊維段階から熱処理繊維まで一貫して、IV 1.32 dL/g では等方的、IV 0.56 dL/g では赤道方向に配向した散乱が観察された。高 IV 繊維では延伸後に明瞭な層線状の散乱が出現するが、その層線状散乱は熱処理によってほぼ消失したのに対し、低 IV 繊維の USAXS 像変化は小さかった。このうち延伸後の変化は両 IV とともにほぼ 0.3 ms 以内に完了した。これらの結果のうち、特に As-spun 繊維の時点で両 IV の USAXS 像に差が生じた点は興味深い。この原因として、紡糸線張力を揃えるために変えた紡糸温度が、紡糸機のスクリー内で起こり得るエステル交換反応やノズル付近で起こることが知られているダイスウェル現象、また紡糸線上でひずみ速度が最大になるときの温度に影響していることなどが考えられる。しかし、現状どの段階で数 10–1000 nm スケールの内部構造の差が生まれたのかは分かっておらず、今後の研究が期待される。発表当日は子午線プロフィールによる繊維軸方向に対する構造解析、さらに As-spun 繊維で見られた差について考察するために行った熔融紡糸線上変形挙動シミュレーション結果についても報告する予定である。

【課題ナンバー】 2022A7212

【参考文献】

- 1) R. Tomisawa et al., *Polymer* **164**, 163-173(2019)
- 2) R. Tomisawa et al., *Polymer Journal* **51**, 211–219(2019)
- 3) 布施遼平他, 2022, 第 71 回高分子討論会予稿集 1Pf036

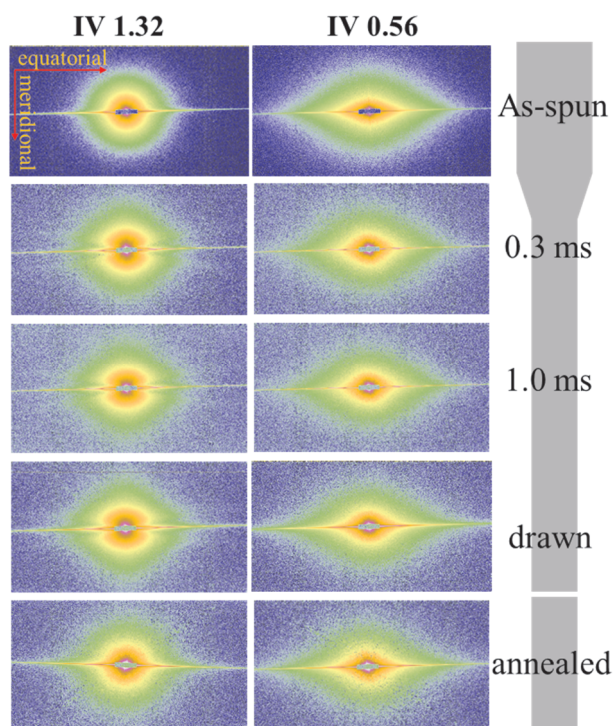


Figure 1. USAXS pattern of as-spun, certain time after necking, drawn, and annealed fibers. The pellet IV, and the time after necking are shown in the figure.

天然ゴムを等2軸伸長した際の亀裂進展抑制のメカニズムの考察 ～マイクロビーム広角X線回折測定による亀裂先端部でのひずみ誘起結晶化の検証～

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・田中壘登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、天然ゴムを等2軸伸長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) 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。

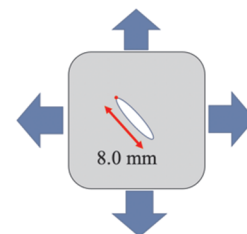


Figure 1. Schematic illustration of the experimental set-up where the red dot indicates the position of the microbeam (20 μm) was irradiated.

【実験】用いた試料は、硫黄を 1.40 phr 配合して加硫した天然ゴムにカーボンブラックを 50 重量部添加したゴムシート (34.3×34.3 mm、厚さ 0.22mm) である。このゴムシートに、斜め 45° 方向に長さ 13.0mm 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 2 軸伸長装置に試料を装着し、両方向に均等に段階的に伸長した (3.0 倍と 3.5 倍)。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 1 に模式図で示したように、亀裂先端にマイクロビームを照射し SPing-8・BL03XU にて室温 (25°C) で WAXD 測定を行った。亀裂の先端から結晶のピークが見られなくなるまでマイクロビームの照射位置を縦横各 0.1 mm ずつ変え WAXD パターンのマッピングを行った。X 線の波長は 0.1 nm、ビームサイズは 30×37 μm であった。また、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。

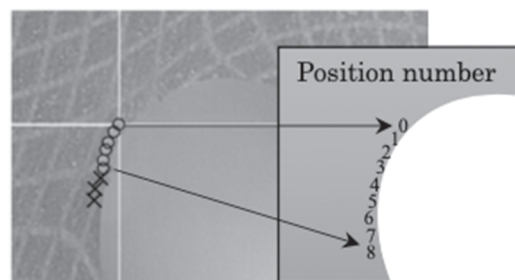


Figure 2. Appearance of the notched specimen biaxially elongated with 3.0 × 3.0 times.
○ Crystallization was detected.
× Crystallization was not detected.

【結果と考察】亀裂先端部において 2 次元 WAXD パターンに結晶由来のピークが観察された。ここで観測された反射は、一軸伸長し SIC が発現した場合に見られるパターンと同様の特徴を有していた。マッピングにより亀裂先端部のみ SIC によって発現した結晶が存在することが分かった (Figure 2. の○印で示す部分)。亀裂の先端部以外の部分では SIC が発現していなかったため、結晶が存在することにより亀裂の進展を阻害することができた、ということが明確に示された。また、結晶の c 軸の配向方向は、亀裂の接線方向に完全に平行ではないことが明らかになった (Figure 3.)。局所的なひずみの主軸の方向に c 軸が配向していることが予想され、この予測の検証は、平面伸長時の実験によって行った。その結果は、口頭発表にて行う予定である。

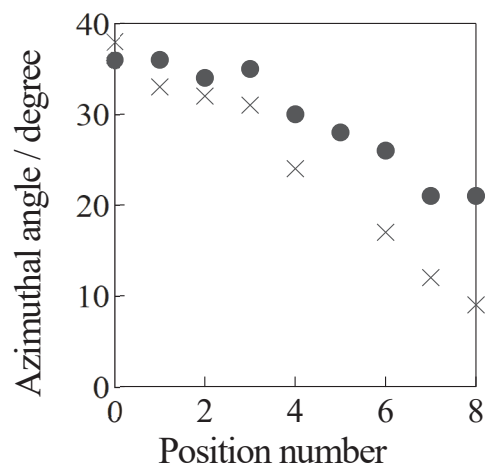


Figure 3. Relationship between the orientation direction of the c-axis and the tangential direction of the crack.

【課題ナンバー】 2021A7212、2021B7262

μ ビーム広角 X 線回折測定によるポリプロピレン不織布繊維の構造解析

三井化学株式会社 中西洋平*・○内田公典・大土井正昭・飯場康三

【緒言】 ポリプロピレン (PP) 不織布はPP 繊維を織らずにからみ合わせ、結合させたシートであり、マスクやおむつといった衛生材料をはじめ衣料用や工業資材等幅広い分野に用いられる。不織布の繊維の結晶構造を解析し得られた知見を材料設計にフィードバックすることにより不織布の高性能化や安定生産によるおよび生産能力向上に寄与できる。そこで本研究ではマイクロビーム広角 X 線回折(μビーム WAXD)測定を行い不織布繊維の結晶構造回折を試みた。

【実験】 試料には2種類のアイスタクチックポリプロピレン(iPP)を使用した。不織布はスパンボンド法により作製した。スパンボンド法では押出機で熔融した樹脂を紡糸口金から 240°Cで吐出し、エアエジェクターにより600 倍に延伸した繊維をコレクター上に捕集して不織布を得る。この際用いた iPP のうち一方は紡糸途中で突発的な糸切れが発生し、安定な生産が困難であった。それぞれの iPP を使用した繊維を採取し、BL03XU 第2ハッチにおいて μ ビーム WAXD 測定を実施した。波長 0.11 nm の入射 X 線に対して繊維を 1 μm 間隔で走査し回折像を得た。検出器は SOPHIAS を用い、カメラ長は 56.8 mm であった。露光時間は 10 秒とした。

【結果および考察】 Figure 1 は 2 種類の iPP 不織布繊維の WAXD パターンである。図中矢印で示した方向 (赤道方向) が繊維長手方向である。スポット状の回折パターンが得られ、子午線方向に見られる3つのスポット状の回折はそれぞれ散乱ベクトル q が 10.1 nm^{-1} 、 12.0 nm^{-1} および 13.2 nm^{-1} の位置に見られ、 α 晶の(110)、(040)および(130)面に起因した回折ピークと帰属した。(hk0)面に起因する回折ピークが繊維長手方向に対して直交した方向に出現することより iPP の分子鎖軸は繊維長手方向に対して平行である。iPP は親ラメラの ac 面においておよそ 99° 傾いた方向に a 軸を有する子ラメラがエピタキシャル成長したクロスハッチ構造を形成することが知られている。WAXD パターン中矢印で示したスポットは繊維長手方向に配向したラメラに対して形成された子ラメラの(110)面からの回折に起因するものである。ここで親ラメラと子ラメラの(110)面からの回折強度の比をとると糸切れを起こしやすい iPP を用いた繊維は子ラメラからの回折の割合が相対的に大きいことが分かった。繊維長手方向に対して直交した方向に分子鎖軸を有する結晶成分を多く有するため引張強度に劣り、糸切れが多発したと考えられる。当日は用いた iPP についてキャラクタリゼーションを行った結果と合わせて考察を行う。

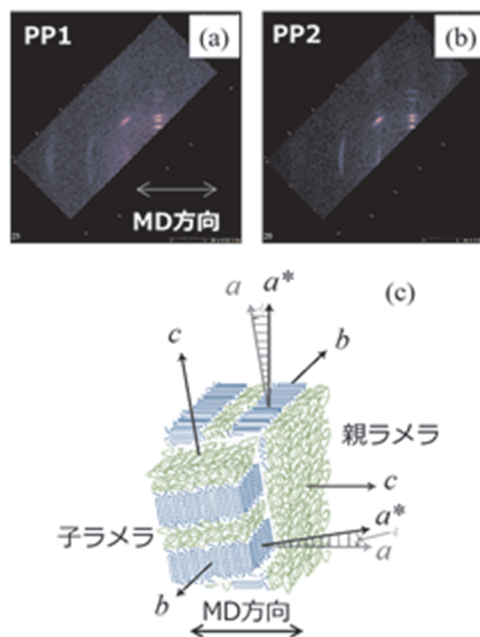


Figure 1. WAXD patterns of the iPP fibers manufactured via (a) stable and (b) unstable conditions. (c) Schematic illustration of the crystalline structure of a PP fiber.

【課題ナンバー】

2020A7213、 2022A7214、 2022B7263

*現在 京都大学化学研究所所属

【参考文献】

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

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Figure1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)

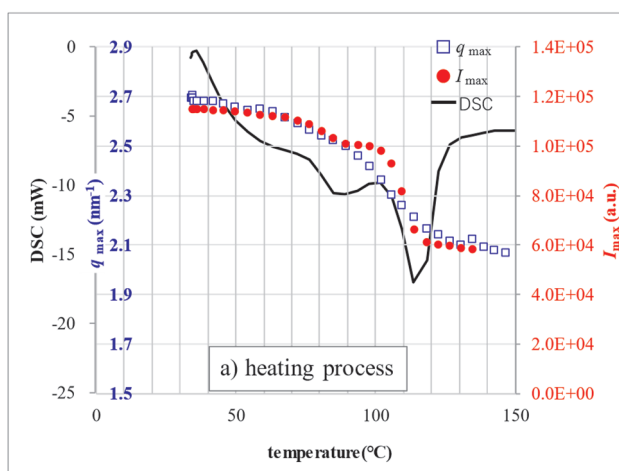


Figure 1. Temperature dependences of q_{max} and I_{max} plotted with DSC data for a) heating process

加硫過程に生成される亜鉛化合物の時間発展及び空間分布に関する研究

横浜ゴム¹・京都大学²・山形大学³ ○渡辺幸¹、網野直也¹・竹中幹人²・西辻祥太郎³

ゴムの加硫には架橋反応促進や物性制御のために様々な添加剤が加えられており、それらは非常に複雑な構造や反応を示す。ゴムの一般的な配合例としてゴム/硫黄/加硫促進剤/ステアリン酸/酸化亜鉛(ZnO)の系がよく用いられており、ステアリン酸は加工助剤、ZnOは無機加硫促進剤や加硫促進助剤として加硫過程において重要な役割を持つ。池田らは小角中性子散乱を用いた構造解析の結果、ZnOの空間不均一性が網目不均一性の1つの主要因であり、ZnOがステアリン酸と反応して生成するステアリン酸亜鉛錯体が架橋点の多い領域を形成していることを明らかにしている¹⁾。そこで本研究では超小角X線散乱(USAXS)と小角X線散乱(SAXS)を用いて加硫過程において生成されるZnSやZnSt₂およびZnOなどのZn化合物の構造の変化を幅広いスケールで観察し、加硫過程での反応過程と空間分布についての知見を得ることを目的とした。

サンプル組成をTable 1に示す。サンプルは2軸ロールで混合して約0.5 mm厚のサンプルを作成した。USAXS、SAXS測定はそれぞれSPring-8のBL03XU、BL05XUにて行った。それぞれカメラ距離は7.8 m、1 m、入射X線エネルギーは6.2 keV、12.4 keVに設定した。サンプルは温度ジャンプ装置を用いて、加硫温度160°Cで実験を行った。

Figure 1に加硫過程におけるUSAXS測定の一次元プロファイルを示す。すべての q 範囲において時間の経過とともに散乱強度が減少していることが分かる。これはSAXSとX線吸収微細構造(XAFS)との同時測定などの研究²⁾によってZnOの減少であることが分かっており、本実験では小角側でサイズを求めると約400 nmの粒径であることが分かった。

Figure 2に加硫過程におけるSAXS測定の一次元プロファイルを示す。2.3 minまでの散乱プロファイルに着目すると、 $0.15 \text{ nm}^{-1} < q < 0.4 \text{ nm}^{-1}$ の範囲では散乱強度が減少し、 $0.7 \text{ nm}^{-1} < q < 3 \text{ nm}^{-1}$ の範囲では強度が増加していることが分かる。小角側ではUSAXSの結果と同様にZnOの減少に伴う散乱強度の減少を示しており、広角側の散乱強度の増加は亜鉛化合物形成によるものと考えられる。その後、加硫時間の経過と共に $q=0.3 \text{ nm}^{-1}$ 、 1.3 nm^{-1} にショルダーが現れてきており、これは加硫の最終生成物であるZnSが生成されており、その慣性半径の大きさが異なっていることが分かる。

Table 1. Composition of samples used in this study

(phr)	Sample1
IR	100
ZnO	3
硫黄	2
加硫促進剤	1.5
ステアリン酸	1

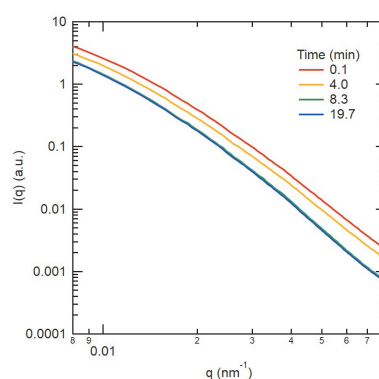


Figure 1. USAXS scattering profile

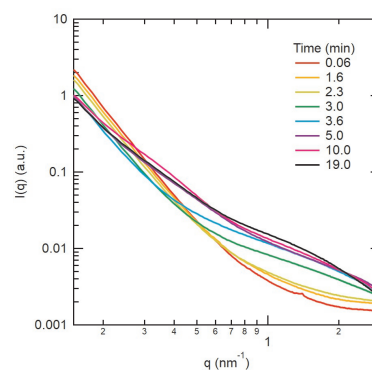


Figure 2. SAXS scattering profile in vulcanization process

【課題ナンバー】 2021A7215、2021B7265

【参考文献】

- 1) Ikeda, Y. et al. *Macromolecules*, **42**, 2741-2748, (2009).
- 2) Shirode, K., et al. *Status Report of Hyogo-Beamlines with Research Results*, **4**, 21-23, (2015).

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・東北大 SRIS² ○大川侑久¹・尾山太郎¹・星野大樹²

【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、さらには機械物性に影響を及ぼす。今回、硬化条件の影響を調査する一環として、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 X 線光子相関分光法（XPCS）で評価した。

【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 2 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。

【結果】XPCS 測定で得られた結果から、式（1）で自己相関関数のフィッティングを行い、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。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。

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

5°C/min 昇温条件では、180°Cに到達した段階のサンプルの緩和時間は短かったが、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ためと推察している。一方、0.7°C/min 昇温条件では、180°Cへの昇温過程における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)）。5°C/min の時と比較して、昇温過程でエポキシオリゴマーの形成、架橋反応の進行が大きく進行していると推察される。これらのダイナミクスの違いから、昇温過程におけるエポキシ樹脂の硬化過程が異なることが推察される。

【課題ナンバー】

2021B7266

【参考文献】

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

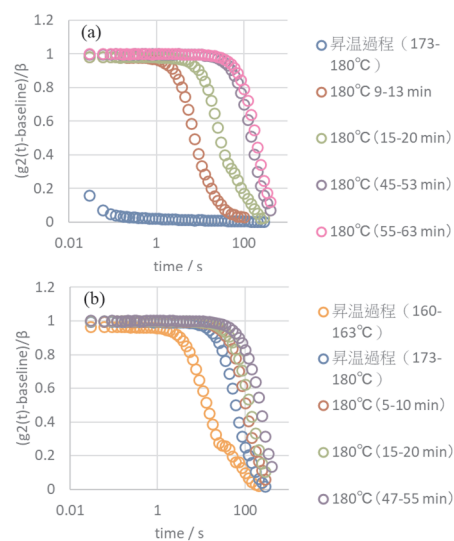


Figure 1. Normalized autocorrelation functions at $q = 0.0326 \text{ nm}^{-1}$ of epoxy resins heated to 180°C at temperature rising rates of (a) 5°C/min and (b) 0.7°C/min.

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・緒方雄大¹
加部泰三³・松下裕秀²・田中敬二¹

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の影響について検討した。

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ン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 熔融させた後、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。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。

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。 $M_n = 15k$ 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、 $M_n = 171k$ 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。

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。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 の関数として評価した。 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り。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。

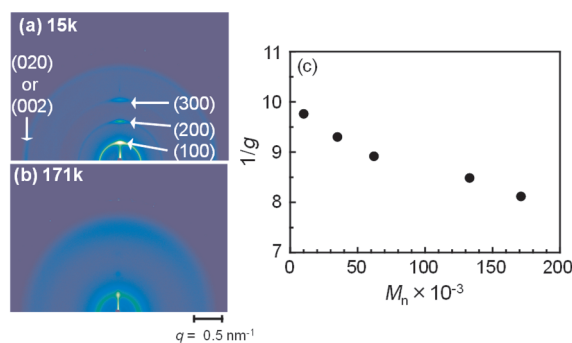


Figure 1. GIWAXD patterns for P3HT thin films with M_n of (a)15k and (b) 171k. (c) M_n dependence of $1/g$ based on the paracrystal analysis.

【課題ナンバー】

2016A7225、2016B7273、2021A7217

【参考文献】

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

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・狩谷柁・小川紘樹

【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、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、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。

【実験】 低分子ガラス試料には高分子性を示さない東ソー製 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。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。測定温度を 321K/326K、印加剪断速度を $1 \text{ s}^{-1} \sim 150 \text{ s}^{-1}$ の範囲で設定し、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。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 $1 \mu\text{m}$ 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。

【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。また、定常流粘度の Shear-thinning の転移点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も Furukawa-Tanaka の理論が成立することがわかった。

【課題ナンバー】

2021A7224、2021B7283

【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)

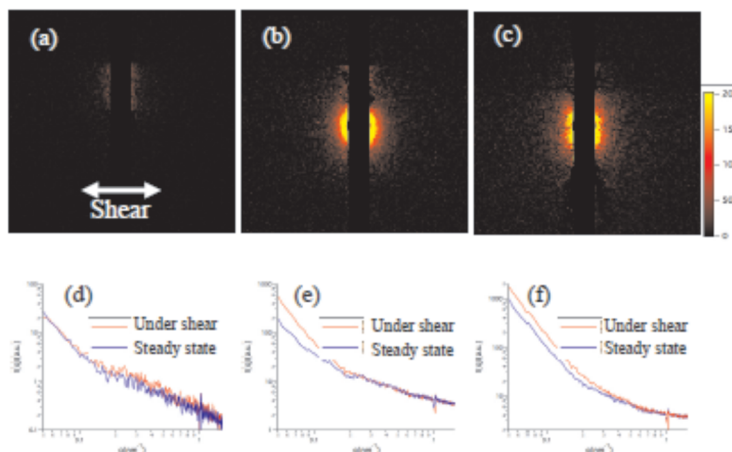


Figure 1. 2DSAXS images at (a) 1 s^{-1} , (b) 20 s^{-1} , and (c) 40 s^{-1} , and the scattering profiles along shear direction at (d) 1 s^{-1} , (e) 20 s^{-1} , and (f) 40 s^{-1} .

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

東大院農¹・JASRI² 大村拓¹、辻本桜¹、甘弘毅¹、○加部泰三^{1,2}、岩田忠久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ため医療分野への展開が望まれる。特に、既存の手術用縫合糸と比較して、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⁾。このため、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、薬剤徐放性や、結紮部(結び目)を小さくすることを旨とし、P(3HB-co-4HB)から伸縮性のポーラス繊維を作製し、その高次構造解析を行った。

【実験】P(3HB-co-4HB)は第二成分である4HBが16 mol%含まれるものを使用した。170 °Cで溶融紡糸し、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、室温で延伸することで伸縮性を有するポーラス繊維を得た。また、SPring-8、BL03XU、第2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0MPaに戻すサイクル試験(伸縮試験)を4回繰り返した。

【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)。

【課題ナンバー】2021B7254

【参考文献】

- 1) Omura, T., Komiyama, K., Maehara, A., Kabe, T., & Iwata, T. *ACS Applied Polymer Materials*, **3**(12), 6479-6487. (2021)

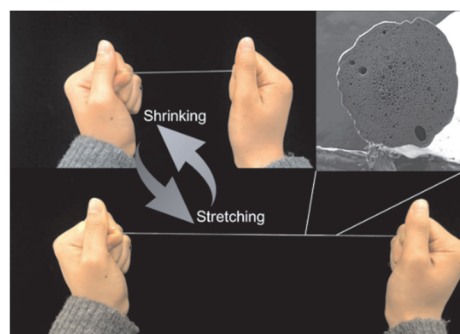


Figure 1. Optical images of elastic porous fiber with/without loading and cross-sectional SEM image of the fiber.

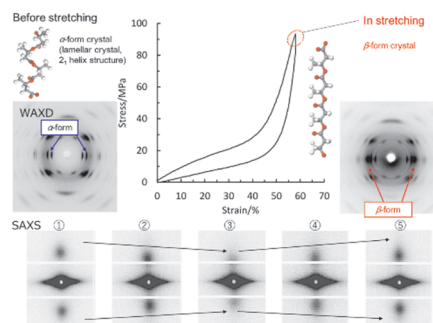


Figure 2. Stress-strain hysteresis loop and in-situ wide-angle X-ray diffraction (upper) and small-angle X-ray scattering (lower) images. SAXS images were taken at the corresponding numbers indicated at the hysteresis curve.

SAXS トモグラフィーによる軽金属 多層 組織の評価

京大工¹・京都工繊大²・JASRI³

○奥田浩司¹・林杉^{1*}・宮辺智之¹・平山恭介¹・櫻井 伸一²・増永啓康³・加部泰三³

構造用金属材料ではその強度特性の向上を目的として、析出強化および結晶粒サイズ方位制御による強化が利用されている。析出強化理論によるアルミニウム合金の強化機構の解析は均一な組成の試料に関しては長い歴史のあるテーマであるが、近年複合化により、マイクロ（ナノ）スケールの析出物がマクロな多層あるいは埋め込み構造などによって μm あるいは mm スケールで複合化された材料が設計されるようになってきている。この状況は構造用材料には限らないが、特性との関係という観点で分かりやすい構造材料について SAXS トモグラフィー法によるナノ組織分布の可視化を試みた。

析出強化型材料の強度は析出物と転位の相互作用による 変形強度の増加によって決まり、析出物のもつサイズ、数密度や分布、整合歪などによって決まる¹⁾。これらは変形時の律速過程により分類されており、どの機構が強度を決めているかは上記の析出物分布に依存するため、その定量的評価は機械的強度の 評価に必須である。一方で実用上重要な合金系である Al Mg Zn 合金では Al Mg 系の析出物については散乱コントラストがつかないため、Al Mg/Al Zn の相互拡散による Al Mg 側では析出構造の評価が困難であるという課題もある。

2021B 期におこなった SAXS トモグラフィーによる評価に対してその後 AlZn/AlMg 系に拡張して得られた結果についてと、エネルギー領域としては透過能の関係でトモグラフィーが不可能な条件ではあるものの、Mg 吸収端での異常分散効果による AlMg 合金系の ASAXS 評価 について、実用材料への展開のための拡張の方向の現状として紹介する。これまで 軽金属材料 のモデル系として Al/AlZn/Al 試料 に対して定量 SAXS トモグラフィーによるナノ組織分布の定量評価を試みた²⁴⁾。一方で課題として AlZnMg 系のような 3 元系の組成傾斜材では析出物組成が位置によって変化する平均組成に対応してタイラインも変化する、特に原子番号の近い Al と Mg では 組成変化 による コントラスト変化により、体積率が 積分強度だけでは評価できなくなるという問題がある。これらの観点から、まず第一歩として AlZnMg 合金系での定量 SAXS トモグラフィーをおこなうとともに、その組織評価をおこなった。また、並行して Zn の拡散が届いていない表面近傍の AlMg 領域における強度が固溶強化か析出強化かという観点での検討をおこなうためのツールとして、軟 X 線 ASAXS 法を試行した結果についても紹介する。

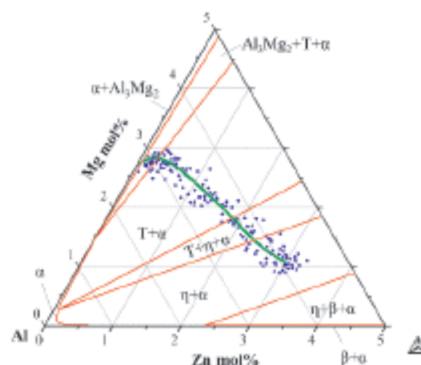


Figure 1. The composition profile of the annealed multilayer sample after interdiffusion treatments plotted in the phase diagram and the lines for Al Mg Zn alloys at the Al rich corner⁵⁾. The composition of the precipitates changes with the change of local composition.

【課題ナンバー】

2020A 7224、 2021B 7281

【参考文献】

- 1) 「材料強度の 原子論」日本金属学会 編 1985 丸善
- 2) H.Okuda, S.Lin, S.Sakurai, Y.Nishikawa, Applied Physics Express, 12(2019)105503
- 3) S. Lin, H.Okuda, K.Matsumoto, M.Yamaguchi, K.Sato, Mater. Trans. 62(2021) 603
- 4) S.Lin, H.Okuda, Y.Nishikawa, S.Sakurai, T.Kabe, H.Masunaga Mater. Trans. 62 (2021)1673.
- 5) S.Lin Doctor Thesis submitted to Kyoto University, 2022.3.

*現 中国科学院金属研究所（瀋陽）

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

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区別し、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、その実施可能評価を行なったので報告する。

試作した同時計測ユニットは、X 線ビームモニタ(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, 0.03mm) と穴あきプリズムを導入して改造したユニットである(Fig. 1-A)。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。ユニットは、BL03XU のカメラ長 4m・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)に配置した。SAXS 検出器として PILATUS 1M(Dectris)、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。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)を用いて評価した(Figure 1-B)。Line & Space(スリット幅は同値)が 3.0 μm , 2.0 μm , 1.5 μm , 1.0 μm 部分を画像化したところ、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った。Figure 1-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。発表では、生分解性高分子 (P(3HB-co-3HH): poly[(R)-3-hydroxybutyrate-co-(R)-3-hydroxyhexanoate]) の延伸配向処置の有無で比較した透過 X 線像と散乱像結果について報告する。

実材料においても妥当なシグナルが得られた一方で、薄膜シンチレータ面はフリースタANDING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)などの課題が見つかった。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。

【課題ナンバー】 2021B2082

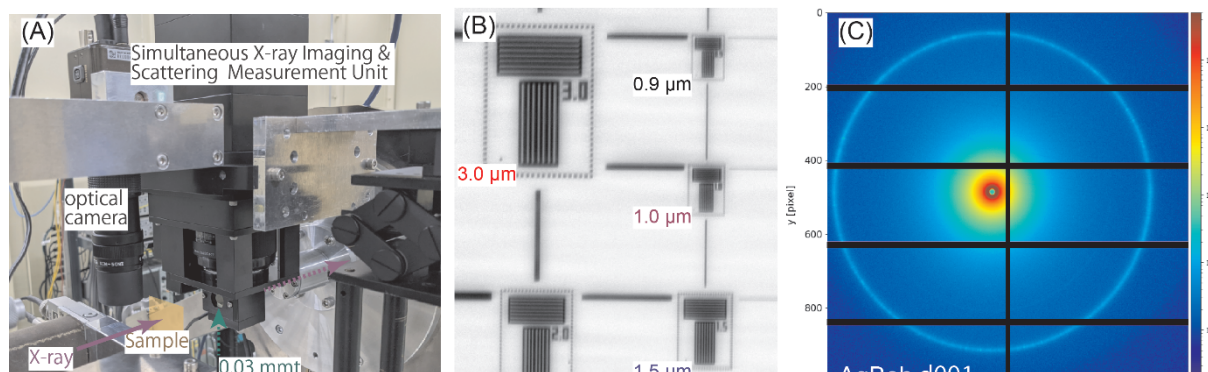


Figure 1: Simultaneous X-ray Imaging and Scattering Measurement. (A) The picture of equipment unit, (B) X-ray imaging result from standard sample, (C) SAXS signal from Silver Behenate

加硫天然ゴムにひずみを印加して発現させた結晶の融解挙動の 広角 X 線回折による研究

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・田中壘登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】天然ゴム(NR)はゴムの性質に加えて、大変形時や瞬間的な応力が印加された場合でも破壊しない性質を合わせ持つ。両方の性質を持つ要因としてひずみ誘起結晶化(SIC)の寄与が指摘されており、加硫NRについてSICによる結晶化と融解の挙動についての研究が多くなされてきている。結晶化と融解の挙動についての報告は、一定の温度で試料の伸長、収縮を行い考察しているものが多い。そこで本研究では室温で任意の伸長倍率まで延伸した後に、昇温させながらの広角X線回折(WAXD)の時分割測定を行うことにより、SIC結晶の融解の挙動を結晶構造の観点から調べた。

【実験】試料は加硫NR(硫黄1.4phr配合)を用いた。試料を初期長10mm、幅4mm厚み0.251mmで切り出した。特注の温調が可能な伸長試験機をSPring-8のBL03XUに設置し実験を行った。一軸伸長で試料を7倍まで伸長し、伸長倍率を一定に保ち室温から2°C/minで昇温させながらWAXDの時分割測定を行った。波長は0.0923nmカメラ長は0.25mであった。

【結果と考察】二次元WAXDパターンから7倍伸長により室温で現れていたSIC結晶由来の(200),(201),(120),(002)回折ピークが昇温により徐々に薄くなっていく傾向が見られた。これは昇温によるSIC結晶の融解のためである。Figure 1にはそれぞれの結晶の回折ピークを中心に扇型平均をとり作成した1次元プロフィールから算出した格子定数の温度依存性を示した。本研究では加硫NRの微結晶が斜方晶であると仮定している¹⁾。また、結晶子サイズ*L*の温度依存性を求めた。Figure 1からa,b軸は大きくなるのが分かる。これは結晶が熱膨張ためであると考えられる。一方でc軸は減少した。温度が高くなり、ゴム弾性によりc軸が縮んだためと考えられるが、結論には至っていない。微結晶サイズはb軸の情報を含む*L*₍₁₂₀₎が他の値に比べて顕著に小さい値となった。この結果からSICにより生じる結晶はb軸が短い平らな直方体であると考えられる。次にFigure 1の値を用いて結晶の体積の温度依存性を求めFigure 2に示した。a,b軸は長くなり、体積が大きくなることから、SIC結晶の融解は結晶の外側にある主鎖が熱膨張により動き、結晶から徐々に離れていくことで起こるということが考えられる。今後は、伸長倍率を固定したままで昇温・降温での測定を行いSIC結晶の融解が可逆的であるかや応力との関係についても考察を進める予定である。

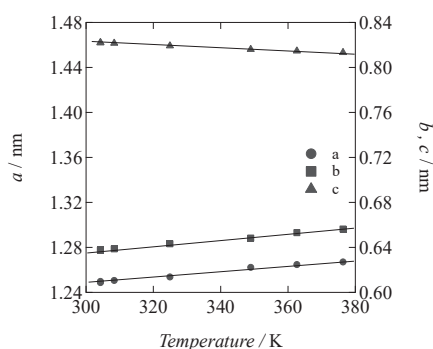


Figure 1. Temperature dependence of lattice constant of vulcanized natural rubber fixed at 7 times uniaxial elongation.

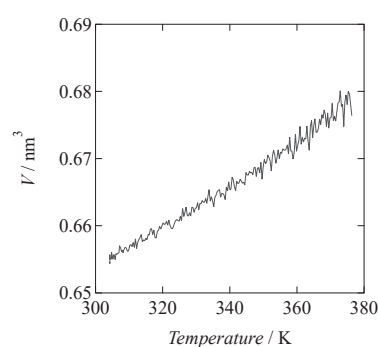


Figure 2. Temperature dependence of the volume of crystals generated by SIC with vulcanized natural rubber fixed at 7 times uniaxial elongation.

【参考文献】

- 1) Nyburg, S. C, Acta Cryst., 7, 385 (1954)

【課題ナンバー】 2021B7282

小角・広角 X 線散乱同時測定に基づく高分子材料の疲労試験過程における破壊機構の解明

九大先導研¹・九大院工² 戸高 昌俊¹・大林 駆²・川床亮輔²・小椎尾 謙^{1,2}

【緒言】 炭素繊維強化プラスチック(Carbon Fiber Reinforced Plastics; CFRP)は、金属材料と比較して、軽量であるため、建築、自動車産業および宇宙航空分野など、幅広い分野で使用されており、構造と物性に関する評価を進めることは重要である。特に、疲労破壊は、破壊ひずみや破壊応力と比較して、小さな刺激を長時間繰り返すことにより到達される破壊現象であり、実際の使用環境と類似していることから極めて重要な力学物性である。

本研究では、種々の疲労状態の CFRP の小角/広角 X 線の散乱像を解析することで、疲労による CFRP の内部構造変化を評価することを目的とする。

【実験】 疲労試験過程におけるその場内部構造解析を行った。試料として、炭素繊維の積層構成が[0/90_4/0]の方向で編まれ、マトリクスにエポキシを有する CFRP を使用した。(Figure 1(a)参照)試料サイズは約 $2 \times 1 \times 40 \text{ mm}^3$ である。当研究室にて試作した 200 N 正弦波振動疲労試験機を SPring-8, BL03XU ビームラインに設置し、CFRP の疲労過程における構造変化を小角/広角 X 線散乱 (SAXS/WAXS) 測定を Figure 1(b)に示すように位置を変えて行った。疲労試験条件は、初期長 20 mm、周波数 5 Hz、動的振幅 0.1 mm とした。波長 0.1 nm の X 線を用いて、WAXS はカメラ長 103 mm、露光時間 0.2 s、検出器に SOPHIAS を用いて、SAXS はカメラ長 3905 mm、露光時間 0.2 s、検出器に PILATUS 1M を用いて測定した。

【結果および考察】 Figure 2 にマッピング位置が 1 の箇所における 354000 cycle 時 (図左側) および 421000 cycle 時 (図右側) の SAXS パターンを示す。像中、炭素繊維表面における反射による十字のストリークが観測された。421000 cycle 時点の SAXS パターンから、ビームストッパー近傍の散乱強度が増加していることが観察された。そこで、伸長方向に対して 45° 方向の 1D プロファイルを Figure 2 のように算出したところ、散乱強度が増加していることが明らかになった。これは、疲労によるボイドの発生によるものと考えられる。また、このパターンはマッピング位置が 1~7 の方向で観測されたことから、伸長方向に平行方向に破壊が進行していると考えられる。Figure 3 は、試料内の 12 点における Figure 2 に示す最大強度の疲労サイクル依存性である。 4×10^5 cycle において、疲労試験の荷重が低下すると同時に、SAXS 強度が上昇することが明らかとなった。これより、疲労後期において、破壊が進行していることが明らかとなった。

【課題ナンバー】 2021A7223

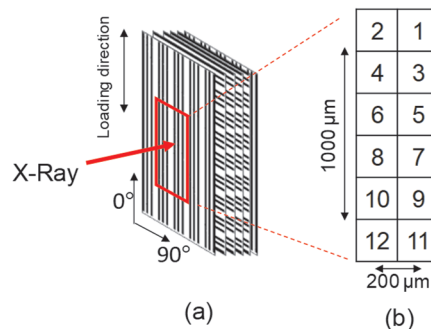


Figure 1. (a) Illustration of specimen and incident direction of X-ray, and (b) position of mapping measurement

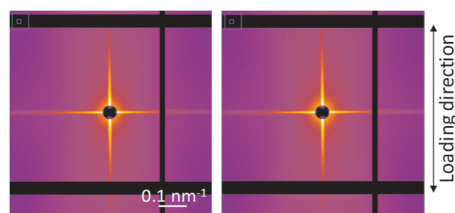


Figure 2. SAXS patterns of CFRP fatigued with various cycles, and their 1D profile along 45° direction to stretching direction.

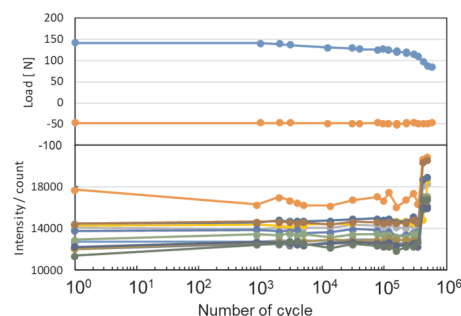


Figure 3. Number of cycle dependence of SAXS intensity of CFRP during fatigue process.

ロック共重合体ブレンド系の相分離構造における準結晶構造 および新規ネットワーク構造

名古屋工業大学¹・KEK²

○山本勝宏¹・三尾亮輔¹・水野利紀²・高井裕介³・高木秀彰²

【緒言】 互いに非相溶な二種類の高分子鎖からなる高分子ブロック共重合体 (BCP) が相分離により形成する球状マイクロ相分離構造において、多くの場合、その球状ドメインが体心立方格子状に配列する。近年、BCP および BCP に第三成分 (高分子) を混合した系で、この空間配列において、12 回対称準結晶 (DDQC) やその近似結晶が発見され、我々もこれまで BCP ブレンド系で、Frank-Kasper σ 相を発見し、 σ 相への相転移過程において DDQC が形成することを発見した^{1,2)}。BCP ブレンド系の理論的予測からも DDQC やその近似結晶形成が報告され、きわめて単純な BCP 系で実験的にも証明された³⁻⁵⁾。これらの構造が特殊な高分子系のみを発現するのではなく、様々な BCP 系において QC やその近似結晶の発現の普遍性を追究する。

【実験】 2 種類のブロック共重合体 Polystyrene-*b*-Poly(methyl acrylate) (PS-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 19.10% $M_{n,PS}$ = 3,600, $M_{n,PMA}$ = 17,700) のブレンド試料を作成した。ブロック共重合体は Polystyrene-*b*-Poly(methyl acrylate) (SMA) の 2 種類である。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 (5wt%) 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 1 μ m 圧の薄片を作成した。マイクロビーム SAXS 実験は BL03XU にて行い、カメラ長 3,376mm 波長 0.15nm とした。

【結果】 180°C で熱処理すると、Frank Kasper σ 相を形成した。さらに 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 1)。加えて、PS-PMA の分子量や組成違いの系および新規ブロック共重合体である Poly(*n*-butyl acrylate)-*b*-poly(methyl methacrylate) のブレンド系においても、通常単独の BCP では発現しにくい Hexagonal Close-Packed (hcp) 構造の形成を確認した。hcp の近傍に σ 相や DDQC が観測される実験例があり、新たな系での準結晶形成を期待し、結果として DDQC の形成を確認した。さらに、偶然ではあるが研究の過程で準結晶構造ではないが、PS-PMA 系のブレンドで三重周期極小局面を持つ共連続ダブルネットワーク相分離構造 (P-surface, Figure 2c) を世界で初めて発見した。

【課題ナンバー】 2021A7221

【参考文献】

- 1) H. Takagi, K. Yamamoto, et al., *J. Phys., Condens. Mat.* **29** (2017) 204002. *Macromolecules* **52** (2019) 2007.
- 2) K. Kim, F.S. Bates et al. *PNAS* **115** (2018) 847.
- 3) A.P. Lindsay, F.S. Bates et al. *ACS Macro Lett.* **9** (2020) 197.
- 4) K. Yamamoto, H. Takagi, *Materials Transactions* **62** (2020) 325.
- 5) L.Han, S.Che, *Adv. Mater.* **30** (2018) 1705708

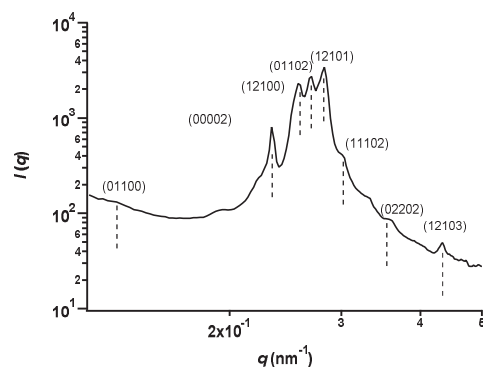


Figure 1. 1D SAXS profile of BCP blend samples: SMA_A: SMA_S=71:29

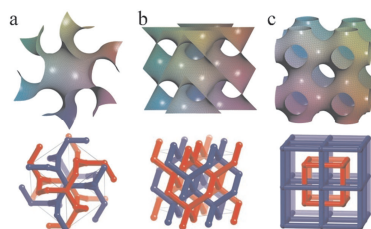


Figure 2. Schematic illustration of triply periodic minimal surface. (a) G surface, (b) D surface, and (c) P surface. Reprinted with copyright 2018⁵⁾.