

# 水を介した特殊ケイ酸カルシウムと糖質の相互関係の解析

利用者 ○平井伸明

所属 アサヒビール株式会社（株）

## 1. はじめに

特殊ケイ酸カルシウムを湿式造粒するプロセスにおいてそのメカニズムを把握することは安定したプロセス構築には重要である。今回、このメカニズム解明の一環として特殊ケイ酸カルシウムが水を介して糖質と顆粒を形成する過程を中性子散乱により測定、メカニズムを解明できる手がかりが得られるか検討を行った。

## 2. 実験方法

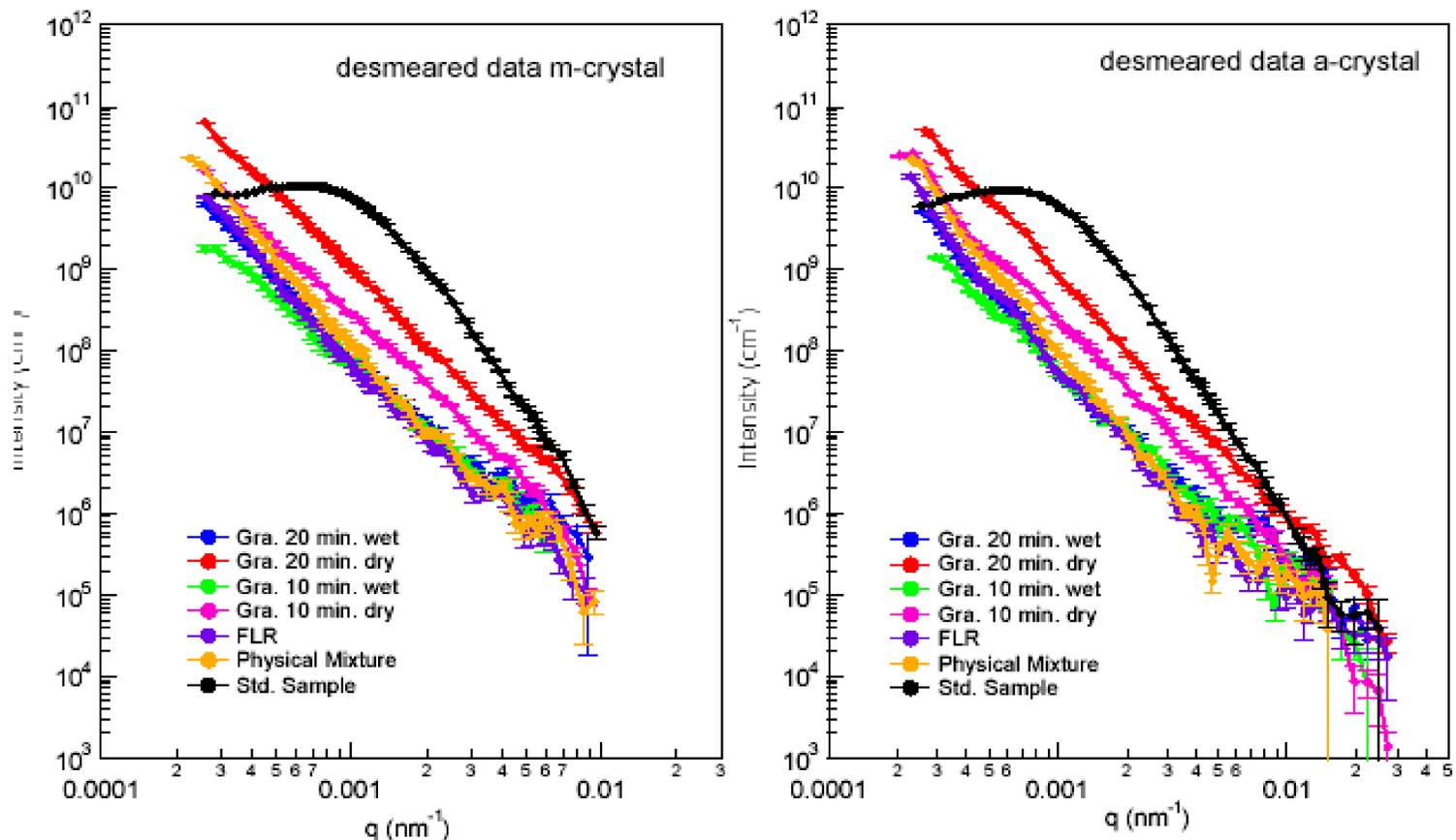
今回の実験において糖質はキシリトールを選択した。特殊ケイ酸カルシウム100g、キシリトール100g及び水300gを用いて造粒を行い、試料を調製した。この際、十分に顆粒形成がなされていない10分の段階でサンプリングを行った。更に10分間造粒を行い、十分に顆粒成長したものを得た。

それぞれ乾燥したもの、濡れた状態のもの4検体をそれぞれ中性子散乱の測定を行った。10分でサンプリングを行い乾燥しなかったものをサンプルA、乾燥したものをサンプルB、造粒終了後サンプリングし乾燥しなかったものをサンプルC及び乾燥したものをサンプルDとした。更に特殊ケイ酸カルシウム（対象品A）、特殊ケイ酸カルシウムとキシリトールの混合物（対象品B）を対象とした。

測定は、日本原子力研究開発機構研究用原子炉(JRR-3)の炉室内3Gポートに設置されている、2結晶型超小角中性子散乱装置(PNO)により行った。用いた中性子の波長は2Åである。

## 3. 実験結果

サンプルA~D、対象品Aの粒度分布を測定したところ、サンプルA (D50 : 35.0 μm)、B (D50 : 36.2 μm) 及び対象品A (D50 : 31.7 μm) には差は認められなかった。また、粒子成長したサンプルC (D50 : 491.5 μm) とD (D50 : 445.2 μm) の間にも差は認められなかった。未乾燥のサンプルA、サンプルCの粒度分布は異なるが、ほぼ同一の中性子散乱を示した。また、これらの中性子散乱は対象品A、Bに近いパターンだった。しかしながら乾燥品であるサンプルBとDの中性子散乱は散乱強度が増大（高エネルギー側へシフト）し、その増大の仕方（エネルギーシフト）は造粒プロセスの進行に依存していた。



サンプルA : Gra.10min,wet    サンプルB : Gra.10min,dry  
 サンプルC : Gra.20min,wet    サンプルD : Gra.20min,wet  
 対象品A : FLR    対象品B : Physical Mixture

図1 中性子散乱の測定結果

## 4. まとめ

造粒初期と後期の未乾燥サンプルの間に粒度分布に差がありながら、中性子散乱に差が現われなかったことは多量の水を使う特殊なプロセスに由来すると考えられる。すなわち、今回のサンプルは固体状でありながら、その60%は水であることより、水を測定したことに等しく、粒子径以上に中性子散乱が水の挙動を捉えているためと考えられた。

乾燥品の間に差が現われていることは水の影響が消失したことによると考えられた。また、粒度分布を考慮すると特殊ケイ酸カルシウム（対象品A）とサンプルBの粒度分布に差がないにもかかわらず、散乱強度に差（エネルギーシフト）が生じており単純に粒子径依存のシフトではないと考えられる。また、単純混合物である対象品Bと比較すると同様に散乱強度に差（エネルギーシフト）が観察され、この現象は造粒することによる相互作用を捉えていると考えられた。これは乾燥の過程で水が消失すると同時に粉末間の水素結合が強固になったことを捉えていると考えられるが、明確な実証はできていない。しかしながら、特殊ケイ酸カルシウムを使った造粒プロセスの特徴の一つを捉えたものと考えられ、重要な知見と考えられる。

# バルクゴム中の分子鎖の広がり 外部歪依存性の測定

利用者 ○今瀬 肇<sup>1</sup>、荒井宏一<sup>2</sup>  
所属 <sup>1</sup>茨城県企画部、<sup>2</sup>住友ゴム工業株式会社

## （目的）

本研究は、当社の主力製品原材料である汎用ゴム（NR(IR), SBR, BR）のバルク状態における1本の分子鎖の広がり（慣性半径、 $R_g$ ）を、無歪状態、延伸下、延伸を解き放った後の緩和状態において測定することを目的とする。今回のトライアルユースでは第1段階として、3種のゴムの無歪状態での測定をおこなった。無歪状態、延伸下、緩和状態でのゴム分子の広がりや挙動の理解は、ゴム配合材料の機能発現において最も重要かつ根本的な知見と考えられる。近年の社会情勢や環境に対する世の中の大きな変化に応じて、タイヤには従来からの走行特性や燃費の向上に加えて、原材料についても脱石油資源等の要請も出てきている。その中で、ゴムの幅広い種類について分子レベルでの基本的な科学的知見がこれまで以上に重要になりつつあり、分子情報をバルクで観察できる中性子実験に対する期待は大きい。高分子の一分子鎖の広がり、光散乱法等で求めることができるが、試料が希薄溶液状態でなければ求められない。ゴムの物性が発現する真の状態であるゴム固体中の一分子鎖の広がりを測定できるのは、現時点では中性子散乱法のみが可能である。この度の我々の実験のように、重水素化したポリマー（あるいは通常水素体ポリマー）を数パーセント以下の希薄濃度でブレンドしたバルク中での分子鎖1本の広がりの測定は、中性子散乱を高分子へ応用する代表的かつ歴史的な実験としてこれまでなされて来ているが、種々のゴムにおけるデータの公表は少ない。本研究では、中性子小角散乱法で得られた散乱曲線を、指数式+OZ(Ornstein-Zernike)式で解析を行った。

## （実験）

試料として、PB（ポリブタジエン）、PI（ポリイソプレン）、SBRの、通常水素体（H）及び、重水素体（D）をリビングアニオン重合により合成した。表1に、GPCで求めた分子量、分子量分布を示す。中性子小角散乱実験は、文部科学省委託事業であるH20年度中性子利用技術移転推進プログラムに沿って、茨城県東海村の日本原子力機構、原子力科学研究所内原子炉JRR-3に設置された、小角散乱測定装置SANS-JIIを用いた。測定試料は、表中のD-体/H-体のブレンド比を、99/1, 93/3, 95/5, 75/25, 50/50, 10/90, 5/95と7通りに変え、溶媒キャストしたものを用いた。いずれも、純ゴム未加硫状態である。中性子波長は、6.5Å、検出器の距離は10m、2.5mの二通り、測定時間は各試料とも30分~1時間とした。

表-1.

	PB		PI		SBR	
	Mn	Mw/Mn	Mn	Mw/Mn	Mn	Mw/Mn
D-	88100	1.03	167000	1.05	80300	1.03
H-	76800	1.03	89000	1.04	90600	1.03

## （結果と解析）

散乱理論によると、散乱強度  $I(q)$  はDまたはHの体積分率を  $x$  とすると、 $I(q) \propto x(1-x)$  の関係がある。図1に、PBについて、H-体の体積分率を  $x$  とし、 $\log q = -2$  付近の散乱強度  $I$  をプロットした。図中赤線は散乱理論に基づくフィッティングであり、D/H組成を変えた今回の実験試料は、理論どおり組成に応じた散乱強度を与えていることがわかる。PI, SBRについても同様のプロットを行い、ほぼ理論どおりの組成・散乱強度の関係を得た。図2に、PI(D/H=97/3)の試料の中性子小角散乱曲線を示した。横軸は散乱ベクトル  $q$ （入射線と散乱線のベクトル差）、縦軸は散乱強度である。散乱体の大きさ  $d$  と  $q$  はブラッグ式より、 $q = 2\pi/d$  の関係にあり、 $q$  が小さいほどより大きな散乱構造の情報を与える。図中の白丸が測定データ、赤線はポリマー一分子鎖の慣性半径 ( $R_g$ ) を含む理論モデルを仮定した時の、モデル式によるカーブフィッティングである。

（モデル式：指数式+Ornstein-Zernike式）

$$I(q) = A \times q^{-D} + \frac{C}{1 + q^2 \xi^2}$$

ほぼすべての試料について、右図と同様な極めて精度の良いフィッティング結果が得られた。各試料について求められた  $R_g$  を表2に示す。D/H比が99/1, 5/95等のどちらかに偏っている場合、HまたはDポリマーがほぼ一分子状に孤立しており、 $R_g$  値が一分子状の広がりに近い値を与えると考えられる。

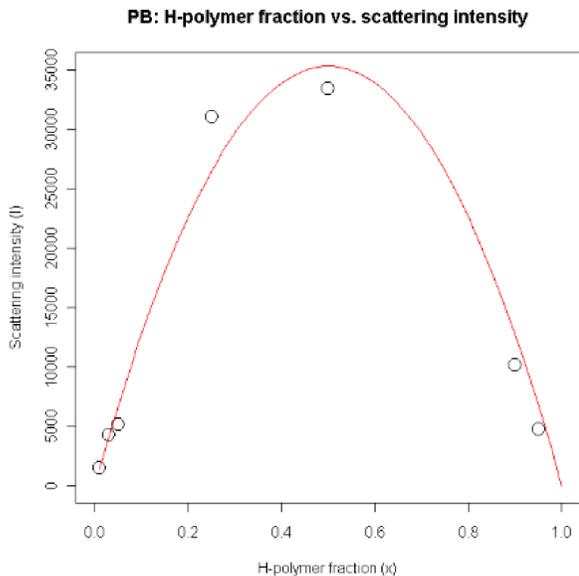


図1. PBの散乱強度とH体組成成分率

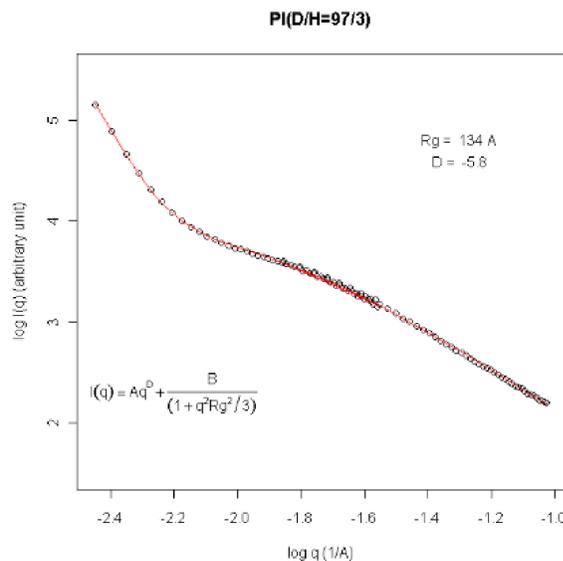


図2. 散乱データの指数式+OZ式によるカーブフィッティング

表2. 指数式+OZフィッティングにより求めた、分子鎖1本の慣性半径 ( $R_g$ )

Rg (単位: Å)(モデル式: 指数式+Ornstein-Zernike式)

D/H	99/1	97/3	95/5	75/25	50/50	10/90	5/95
PB	120	142	146	194	222	138	119
PI	108	134	140	157	[222]	151	144
SBR		143	148	167	162	114	103

## （結論と今後の方向）

この度の実験で、D/Hブレンド比を偏らせた試料を用いることにより、中性子小角散乱法でゴム固体中の一分子鎖の広がり  $R_g$  を求めることができた。今後は、試料を加硫した場合、さらに延伸した場合の測定を行い、加硫や外部変形に伴いゴム固体内部で一分子がどのように変形していくのかを定量的に解析していく予定である。

# バルクゴム中の分子鎖の広がり 外部歪依存性の測定 (Ⅱ)

利用者 ○今瀬 肇<sup>1</sup>、荒井宏一<sup>2</sup>、岸本浩通<sup>2</sup>、金子房恵<sup>2</sup>  
 所属 <sup>1</sup>茨城県企画部、<sup>2</sup>住友ゴム工業(株)

## 1. はじめに (背景、目的等)

無歪状態、延伸下、緩和状態でのゴム分子の広がりや挙動の理解は、ゴム材料の機能発現において最も重要かつ根本的な知見を与えると考えられる。近年の社会情勢や環境に対する世の中の大きな変化に応じて、タイヤには走行特性や燃費のより一層の向上が強く求められている。その中で、ゴムの固体状態における分子レベルでの基本的な科学的知見がこれまで以上に重要であり、分子情報をバルクで観察できる中性子実験に対する期待は大きい。高分子の一分子鎖の広がり、光散乱法等で求めることができるが、試料が希薄溶液状態でしか測定ができない。それに対し、中性子小角散乱法 (SANS) はゴムの物性が発現する真の状態であるゴム固体中の一分子鎖の広がりを測定が可能である。トライアルユース上期では、汎用ゴム (IR, SBR, PB) における未加硫ゴムのバルク状態での中性子小角散乱測定を行い、1分子鎖の広がりを求めた。今回、ポリブタジエン (PB) ゴムについて、未加硫ゴム、加硫ゴムにおける1本の分子鎖の広がり (慣性半径、 $R_g$ ) を、無歪状態、延伸下、延伸を解き放った後の緩和状態において求めることを目的とした。

## 2. 実験

実験に用いたポリブタジエンゴム (PB) は、重水素体 (d) 及び通常水素体 (h) 共にリビングアニオン重合により合成した。GPCで求めた数平均分子量は、(d体) 97000、(h体) 102000であり、共に $M_w/M_n = 1.05$ 前後であった。試料は、d体/h体=93/3の比でブレンドしたゴムを用いた。加硫ゴムシートは、イオウ1部、促進剤1部を加え、オープンロールを用いてシート状に作製し、150°C 30分でプレス加硫を行うことで得た。SANS測定はJRR-3 SANS-JIIにて行った。中性子波長は6.5Å、カメラ長は10m、2.5m、測定時間は各試料とも30分~1時間の条件下でSANS測定を行った。未加硫ゴムは、クォーツセルを用いSANS測定を行った。加硫ゴムは5cm×2cm×1mmの短冊状の試料を歪ゲージ付一軸延伸装置に取り付け、伸張率 $\lambda = 0, 1, 2$ で固定し、さらに $\lambda = 1, 0$ と元に戻した状態でSANS測定を行った。

## 3. 結果と解析

図1に、未加硫ゴム及び加硫ゴムの中性子小角散乱曲線を示す。横軸は散乱ベクトルの絶対値 $q$ 、縦軸は散乱強度である。面間隔 $d$ と $q$ はブラッグ式より、 $q = 2\pi/d$ の関係にあり、 $q$ が小さいほど大きな散乱構造の情報を与える。未加硫ゴムは低 $q$ 側がフラットな散乱曲線となったが、加硫ゴムは低 $q$ 側に立ち上がりが見られた。図中の赤線はポリマー1分子鎖の慣性半径 ( $R_g$ ) を含む理論モデルを仮定した時の、モデル式によるカーブフィッティングである。未加硫ゴムは、Ornstein-Zernike式、加硫ゴムは、指数式+Ornstein-Zernike式 (下式) で解析を行った。フィッティングにより得られた $R_g$ は、それぞれ未加硫ゴム: 195Å、加硫ゴム: 185Åであった。

$$I(q) = A \times q^{-D} + \frac{C}{1 + q^2 \xi^2} \quad (\text{ここで、} \xi^2 \approx R_g^2 / 3)$$

ガウス鎖として計算した1分子鎖の広がり112Åである。次に図2に、加硫ゴムについて、伸張率 $\lambda = 0, 2$ で一軸方向に延伸した場合の散乱パターンを示す。ゴムを伸張すると、分子鎖は伸張方向に引伸ばされ、伸張と垂直方向に縮むと考えられる。実際、伸張により散乱パターンに異方性がみられた。

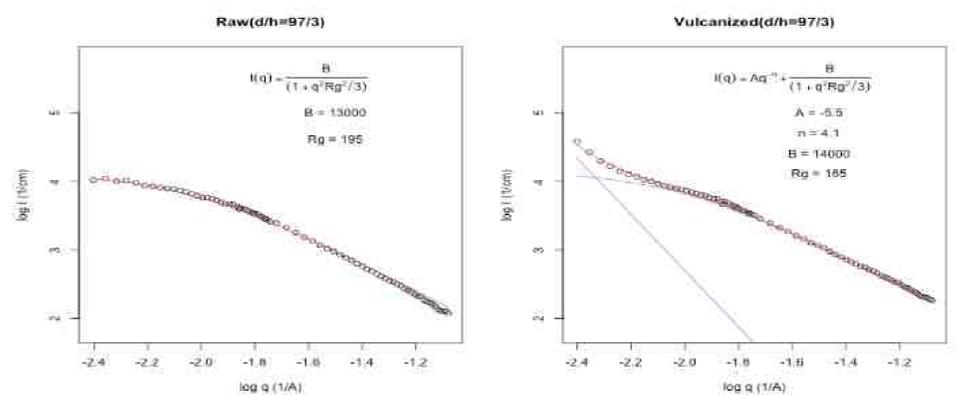


図1. (左)未加硫ゴム, (右)加硫ゴムの小角散乱曲線 (赤線: 理論式によるフィッティング)

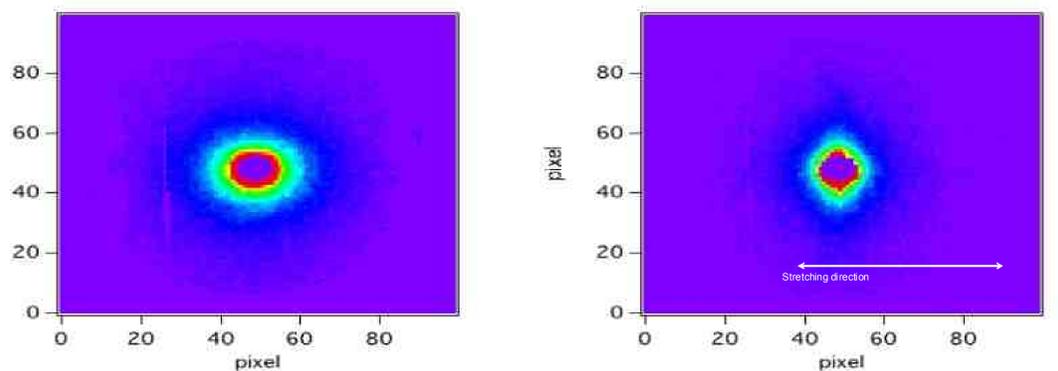


図2. 延伸状態下での加硫ゴムの散乱パターン, (左)  $\lambda=0$ , (右)  $\lambda=2$

## 4. まとめ

未加硫ゴムと加硫ゴムの散乱曲線から得られた慣性半径 $R_g$ は190Å前後で、ほぼ同程度の大きさであった。1分子鎖の広がり、加硫によって余り変わらないと考えられる。また加硫ゴムの低 $q$ 側の立ち上がりは、加硫剤などの影響によるものと推定される。高分子固体中の分子鎖の広がり、ガウス鎖で表されると報告されているが、我々の試料はガウス鎖理論よりも広がった状態であることが確認された。一方、加硫ゴムは延伸により、1分子鎖も伸張方向に配向することが実験的に確かめることができた。今後、より詳細な解析を進める。

# 末端を官能基修飾した高機能ゴム材料中の フィラーの構造解析

利用者 ○富永哲雄、曾根卓男、湯浅毅之  
所属 JSR株式会社

## 1.はじめに

自動車の燃費効率の向上は、環境問題対策(CO<sub>2</sub>排出量削減量等)における重点課題の一つである。自動車の燃費を向上させるうえでタイヤの転がり抵抗を低減することは重要な因子であり、材料面からの改良が進められている。地面と接するタイヤトレッド部は、主に合成ゴムとフィラーで構成されているが、ゴム中でのフィラーの分散状態はタイヤの性能に大きく影響すると言われている。タイヤ用フィラーとしては従来からカーボンブラックが使われてきたが、転がり抵抗とウェットスキッド特性の両方を改善できることからシリカが主流になりつつある。このような背景から、ゴム中でのシリカの分散性向上の目的で末端変性した溶液重合スチレンブタジエンゴム(SBR)が開発されている。変性されたポリマー末端がシリカと結合することにより、混練時にシリカがゴム中に微分散されることでフィラー由来のロスが大幅に低減され、さらに、ポリマーの自由末端が減少することでポリマー由来のロスが低減されると考えられる。しかし、実用配合に近いゴム組成物中で、フィラーの分散状態を直接観察し詳細に検討した例は少なく、特に末端変性SBRを使用した検討例はない。これらを詳細に解析し、粘弾性、更にはタイヤ試験結果との相関が得られれば、ポリマー開発において重要な情報となる。ゴム中でのフィラーの構造解析には小角散乱法が適しておりいくつかの研究例が報告されている。また、ゴム中のフィラーはナノオーダーからミクロンオーダーに至る高次構造を形成しているため、この高次構造を調べるためには広い散乱角(wide q-range)での小角散乱プロファイルを得る必要がある。日本原子力研究開発機構の研究炉JRR-3に設置されている二台の超小角中性子散乱(USANS)装置PNOおよびSANS-J-IIは、両者の散乱プロファイルを繋ぎあわせることにより数nmから10μmに渡る構造からの散乱プロファイルを連続的に得ることができることから、ゴム中でのフィラーの高次構造の解析に適している。そこで、末端変性SBR中のフィラーの高次構造を解析する目的で、PNOおよびSANS-J-IIを用いwide q-range USANS測定を行った。

## 2.実験方法

末端にシリカと反応する官能基を導入した末端変性SBRを一般的なアニオン重合法により合成した。このSBRにフィラー(シリカ、カーボンブラック)、硫黄、ゴム配合薬品を配合し、バンバリー型ミキサーにより混練りし、160℃のプレス加硫成型機でシート状の加硫物を作成し測定に用いた。USANS測定は日本原子力研究開発機構研究炉JRR-3のPNOおよびSANS-J-IIで行った。二結晶Bonse-Hert型の光学系を有するPNOで $q=0.0003\sim 0.01(\text{nm}^{-1})$ 、SANS-J-IIの集光型光学系で $q=0.005\sim 0.05(\text{nm}^{-1})$ 、ピンホール型光学系で $q=0.03\sim 0.3(\text{nm}^{-1})$ および $q=0.1\sim 1.0(\text{nm}^{-1})$ の各q-rangeについて測定した。

## 3.実験結果

Fig.1にシリカを配合した末端変性SBR試料およびシリカ粒子単体、Fig.2にカーボンブラック(CB)を配合した末端変性SBR試料およびCB粒子単体のUSANSプロファイルを示す。ここで、横軸は散乱ベクトルの大きさ、縦軸はAl標準試料で規格化された散乱強度を表す。いずれの試料についてもPNOとSANS-J-IIのデータを繋げることにより $q=0.0003\sim 1.0(\text{nm}^{-1})$ の連続的なUSANSプロファイルが得られていることが分かる。Fig.1、Fig.2においてフィラー単体とフィラー配合末端変性SBR試料のUSANSプロファイルが大きく異なることが分かる。このことから末端変性SBR中でのフィラーの構造はもとの構造から変化していると考えられる。今後、末端変性SBR中でのフィラーの高次構造について定量的に評価するためBeaucage Unified Functionによるフィッティングを行う予定。

## 4.まとめ

末端変性SBR中のフィラーの高次構造を解析する目的で、日本原子力研究開発機構実験炉JRR-3に設置されたPNOおよびSANS-J-IIを用いUSANS測定を行った。両者のデータを繋げることにより数nmから10μmに渡る構造からの散乱プロファイルを連続的に得ることに成功した。これによりフィラーの高次構造について定量的な評価を行うことが可能になった。

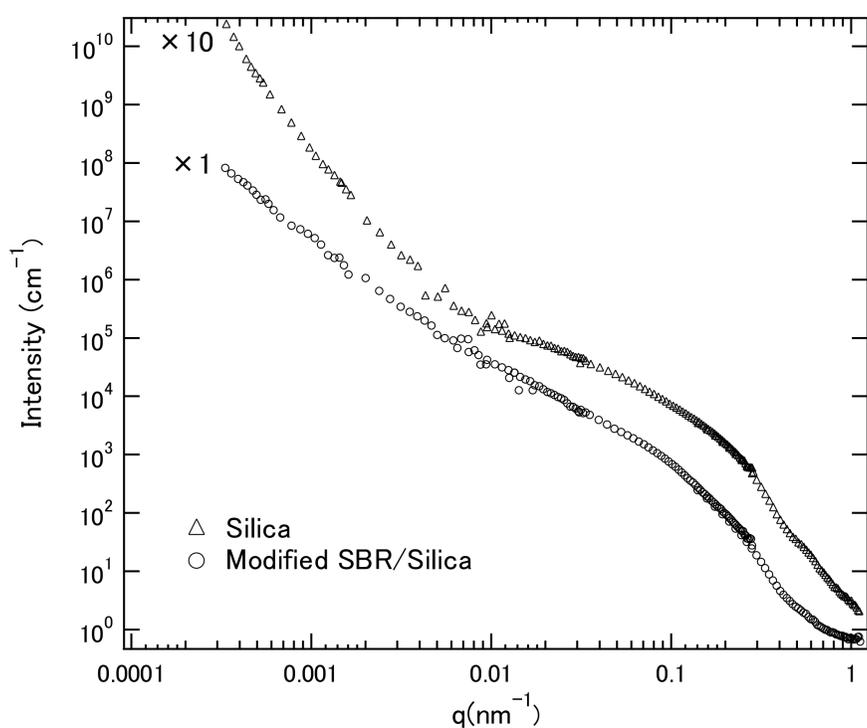


Fig.1 USANS profiles of silica and modified SBR/silica.

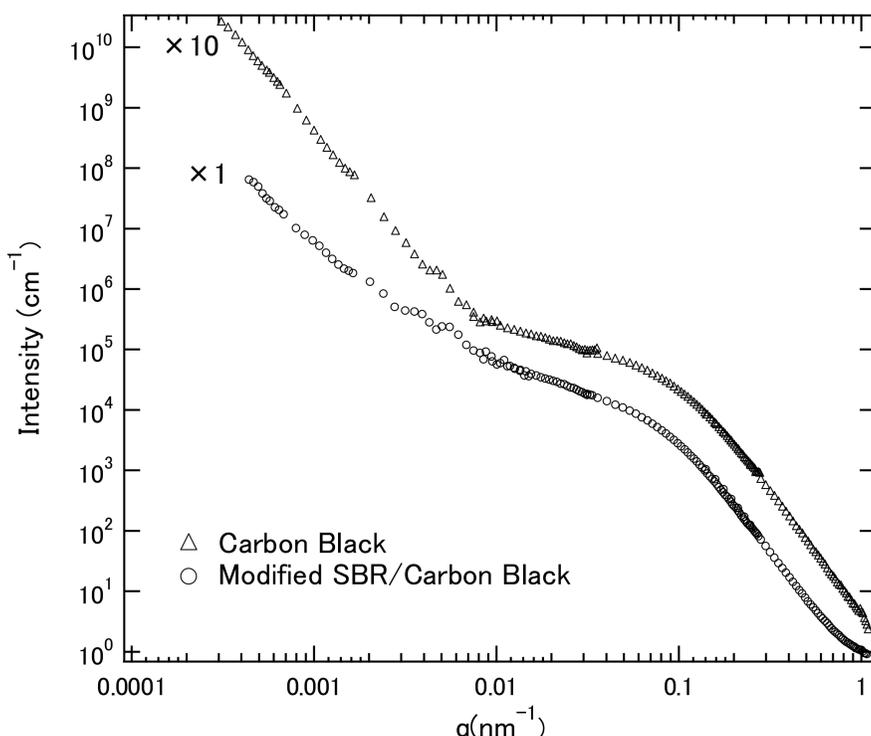


Fig.2 USANS profiles of carbon black and modified SBR/carbon black.

# Organoclayのナノ構造解析

利用者 ○今瀬肇<sup>1</sup>、原田雅史<sup>2</sup>、蒲沢和也<sup>2</sup>、谷昌明<sup>2</sup>、福森健三<sup>2</sup>、杉山純<sup>2</sup>

所属 <sup>1</sup>茨城県企画部、<sup>2</sup>豊田中研

## 1. はじめに

Organoclayは平板状のclayの両面に有機化合物が共有結合したハイブリッド材料である<sup>1)</sup>。オルガノトリアルコキシシランR-Si(OR)<sub>3</sub> (R:有機部分)と金属化合物の共重合によって得ることができるが、有機部分としてR=3-(methacryloxy)propyl, 金属としてMg, Al, Ni, Ti等を用いると、生成物は凝集することなく単分子レベルで有機溶媒に分散する。これまでに、X線回折、赤外分光、NMRなどで構造が評価され、二次元的な形状を持つと考えられているが、溶媒に分散したときの形状は明確になっていなかった。そこで、小角中性子散乱法によって構造を解析する。

## 2. 実験

Ti系とAl系のOrganoclay (Ti-OC, Al-OC) を合成した。典型的な合成方法は以下のとおりである。3-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン49.6 g (0.2 mol) をテトラヒドロフラン500 mlに加えて攪拌する。ここに、チタンイソプロポキシド28.4 mlを加えてさらに攪拌し、メタノール500 mlで希釈したイオン交換水18 gを加える。さらに、この溶液を4000 mlのイオン交換水中に滴下し懸濁液を調製した。ロータリーエバポレーターによりこの懸濁液から有機溶媒を除去して全体が2000 mlになるまで濃縮した後、凍結真空乾燥を行う。このようにして得たOrganoclayをトルエンとd-トルエンの混合溶液に1 wt%と5 wt%の濃度で分散させた。トルエンと d-トルエンの比率によってコントラストバリエーションをつけることができる。なお、Organoclayは分散性が高く数カ月放置しても沈降はみられない。小角中性子散乱は、波長6.5 Å, 試料と検出器の距離2.5 m, 10 mで測定した。一部、集光光学系での測定を実施したが、溶液と溶媒の散乱強度に差はみられなかったため、超小角中性子散乱の実験は実施しなかった。また、散乱ベクトルqがより大きな領域での測定は実施できなかった。

## 3. 結果および考察

図1と図2にTi-OCとAl-OCの小角中性子散乱(SANS)スペクトルを示す。それぞれ、d-トルエンに1 wt%分散させたもので、透過率で補正し溶媒からの散乱を引いて表示した。両対数プロットで傾きが-2の領域が存在することから、円板モデルが妥当と考えられる。円板モデルによるフィッティングは式1を用いた。

$$I(q) \propto \int_0^{\pi/2} d\gamma \left\{ \frac{\sin(0.5qL \cos \gamma)}{0.5qL \cos \gamma} \frac{2J_1(qR \sin \gamma)}{qR \sin \gamma} \right\}^2 \sin \gamma \quad (1)$$

実線は図中に示したモデルに基づく理論曲線である。円板の厚さはX線回折の結果に基づいて20 Åに固定した。直径をフィットパラメータとすることにより、形状を定量的に求めることができた。Ti-OCの直径は142 Å, Al-OCの直径は64 Åである。

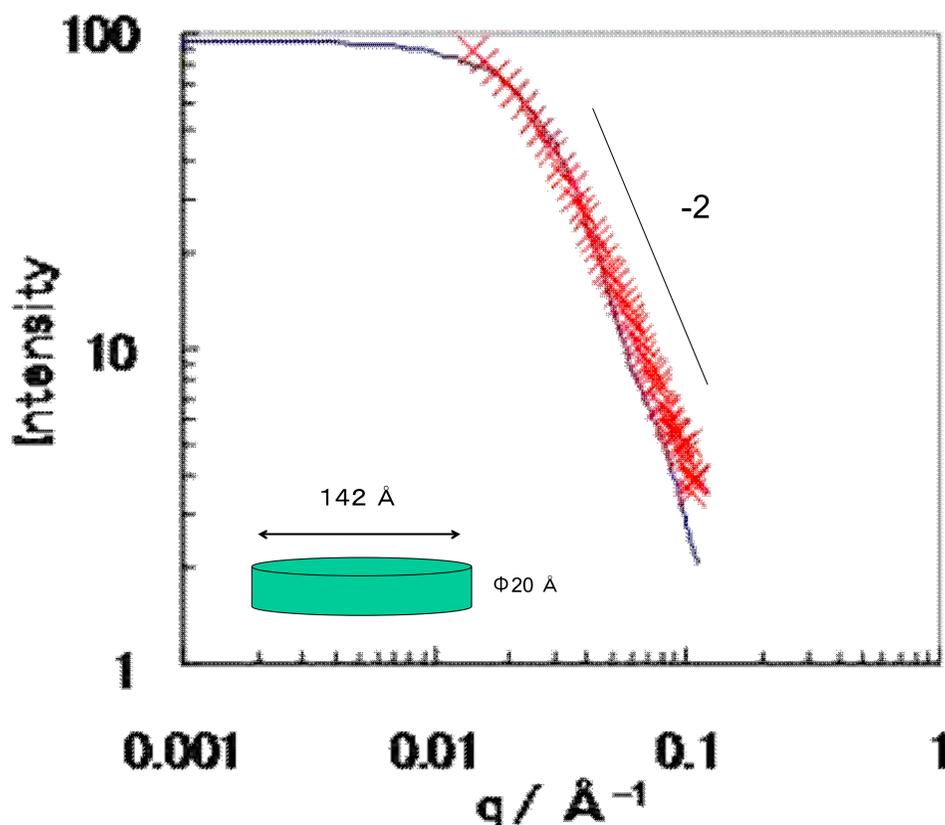


図1 Ti-OCのSANSスペクトル

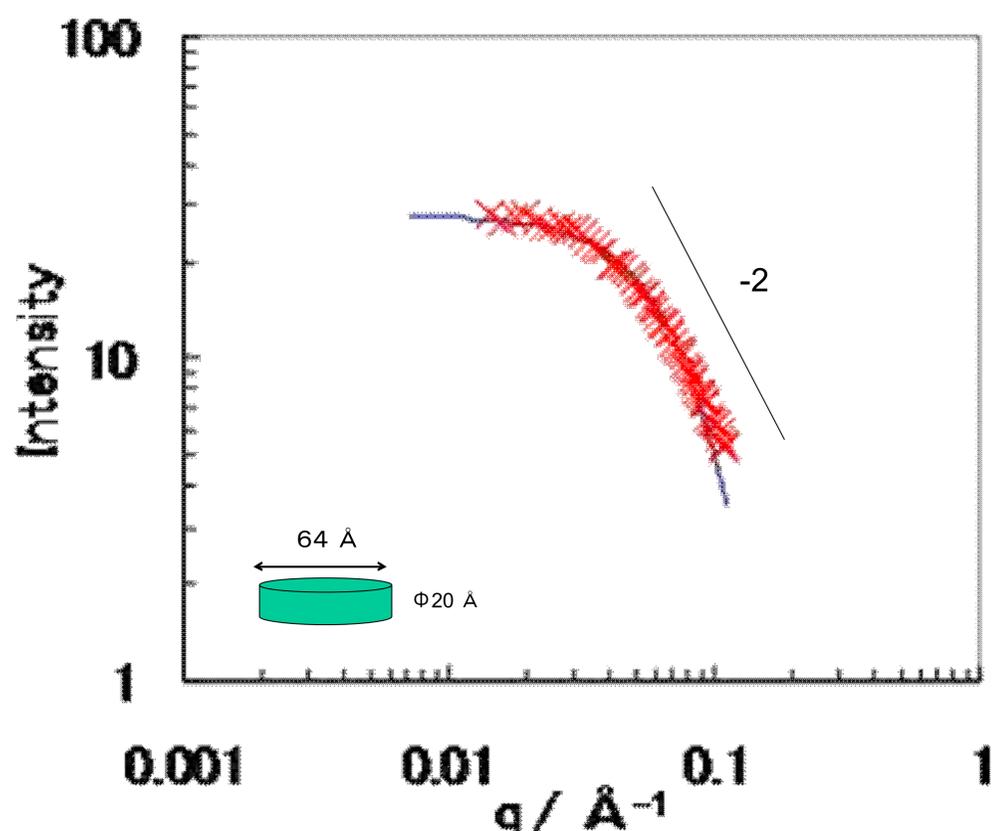


図2 Al-OCのSANSスペクトル

## 4. まとめ

小角中性子散乱法によってOrganoclayが溶媒に分散したときの形状を明らかにすることができた。今後は、小角X線散乱法を用いた相補的な解析を実施するとともに、qがより大きな領域での測定を実施することにより、モデルの妥当性を検討する予定である。

### 【参考文献】

1) 谷ら, スメクタイト研究会 会報, 8, 14 (1998) が確認できた。

# オレフィン系熱可塑性エラストマー中の架橋ゴム粒径の解析

利用者 ○今瀬 肇<sup>1</sup>、中野秀健<sup>2</sup>、浅見琢夫<sup>2</sup>、元川竜平<sup>3</sup>

所属 <sup>1</sup>茨城県企画部、<sup>2</sup>三井化学株式会社、<sup>3</sup>日本原子力研究開発機構

## 1. はじめに

オレフィン系熱可塑性エラストマー（TPV）は島相：オレフィン系架橋ゴム（EPDMなど）、海相：オレフィン系樹脂（PPやPEなど）から構成され、海島構造を有し、分散性を評価する際、電子顕微鏡観察（TEM、SEM）写真からの画像解析が一般的である。しかし、短所としては①2次元データであること、②サンプルの局所的な部分しか観察できないことが挙げられ、サンプル全体についての架橋ゴム島相の島相径分布を解析することは、現状、不可能である。一方、中性子小角散乱法は、直接的にその場観察（熔融状態、溶液、重合過程など）が可能であり、サンプル全体の統計的かつ定量的な情報が得られるなどの特徴を有しており、TPV中の架橋ゴム島相の統計的な情報（サイズ、数、形状、島相径分布など）が得られる可能性がある。そこで分散性の異なる3種類のTPVについて、小角中性子散乱、及び超小角中性子散乱測定を実施した。

## 2. 実験方法

試料は同組成で分散性の異なる3種類のTPV（表1、TEM写真1）を使用した。測定サンプルは、乾燥状態のサンプル1～3、及び室温、72時間、Dトルエン溶媒に膨潤させたサンプルを準備し、超小角中性子散乱、及び小角中性子散乱測定を実施した。膨潤サンプルについては、D化トルエンに浸漬させた状態で測定を実施した。

表1. 各種サンプルの粒径と分布

	サンプル1	サンプル2	サンプル3
分散粒径	大きい	細かい	大きい
粒径分布	2峰性	狭い	広い



写真1. 各種サンプルの分散状態（黒色部：ゴム相、白色部：樹脂相）

## 3. 実験結果

**膨潤前** 乾燥状態の中性小角散乱プロファイル（図1）から $q > 0.005 \text{ \AA}^{-1}$ の波数領域では、全ての試料でほぼ同様の散乱強度と波数依存性（ $I \sim q^{-4}$ ）を有する小角散乱が観測された。そのため、同程度の平均サイズ（ $R=100 \sim 300 \text{ nm}$ ）を有するドメインが全ての試料中に形成されていると考えられる。 $q < 0.005 \text{ \AA}^{-1}$ の波数領域では、 $I \sim q^{-\alpha}$ の指数則に従う小角散乱が観測されている。指数 $\alpha$ はドメインの空間分布状態を反映するパラメータである。サンプル3では、他の2つのサンプルと比較して散乱強度と $\alpha$ が小さいため、ドメインが空間的に疎に分散していると思われる。また、 $\alpha=1$ に近い指数を有することから、ドメインがパーコレートした棒状の構造を形成している可能性も考えられる。一方で、サンプル1と2では $\alpha$ 値が2に近く、ドメインが空間的により密に分散した凝集構造を形成していると考えられる。

**膨潤後** Dトルエン溶媒で膨潤させたサンプルの中性小角散乱プロファイルを図2に示す。 $Q \sim 0.04 \text{ \AA}^{-1}$ 付近にマトリックスPP中の結晶相、非晶相のドメイン間隔（長周期）由来と思われるピークが観測されており、このピーク位置からそのサイズを約15nm程度と見積もることができた。これは、マトリックス非晶部にDトルエン溶媒が浸透したため、結晶相と非晶相間の中性子に対するコントラストが増幅されて観測できたと考えられる。 $q < 0.01 \text{ \AA}^{-1}$ の小角散乱は全てのサンプルでほとんど変化がなく、100nmから1 $\mu\text{m}$ 程度の空間スケールにおける微視的な構造の不均一性には大きな差がないことが明らかになった。この結果は、乾燥状態におけるTEM写真から予想される結果と大きく異なっており、今回の中性小角散乱測定で初めて明らかにされた知見である。

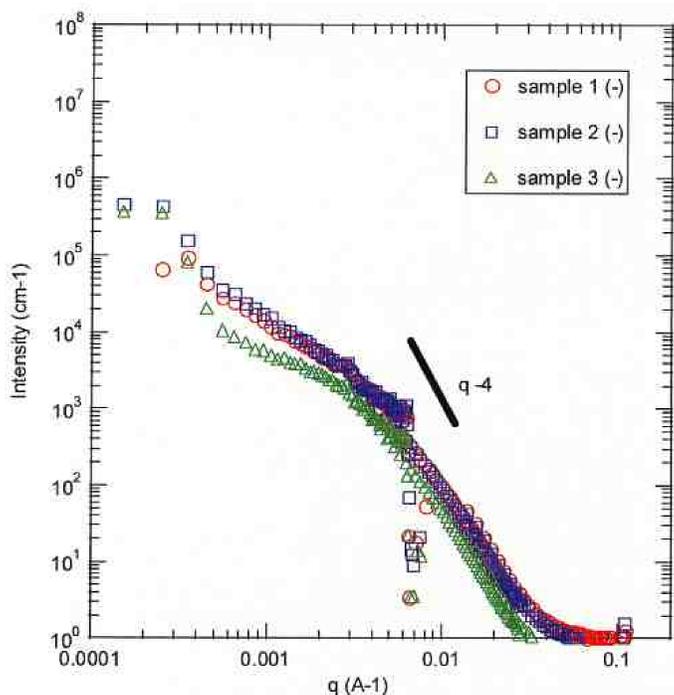


図1. 各種TPVの散乱曲線（無溶媒）

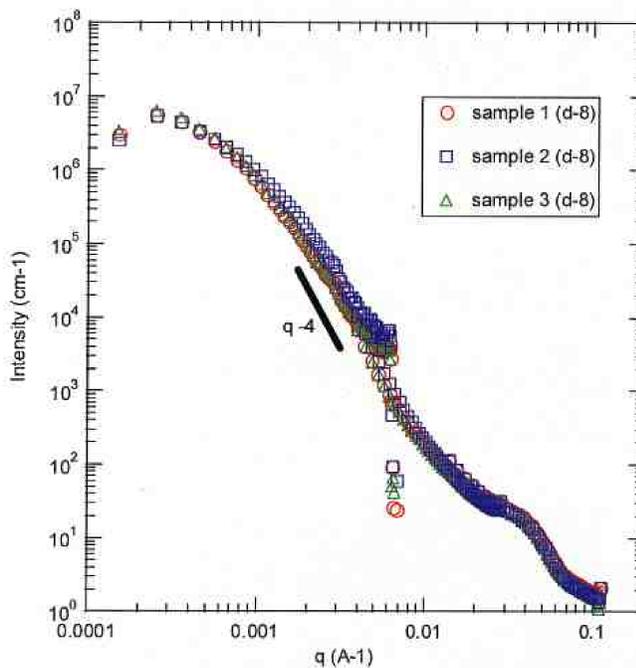


図2. 各種TPVの散乱曲線（Dトルエン）

## 4. まとめ

分散性の異なる3種類のTPVサンプルについて、Dトルエン溶媒膨潤前後で、中性小角散乱測定を実施した。その結果、膨潤前のサンプルで散乱曲線に違いが見られ、サンプル3においてドメインが疎に分散していることがわかった。また、サンプルを膨潤させると散乱曲線が似通ったものとなり、分散形態が同程度になるという、予想に反する興味深い結果が得られた。また、今回無溶媒下で観測されたドメインは、1) 島相（黒色部）そのもの、2) 島相内の構造由来（架橋網目の分布）などの可能性があり、今後、さらなる検討を行う必要がある。

# 中性子回折装置用V合金ウィンドウ材の 中性子線を用いた評価

利用者 ○今瀬肇<sup>1</sup>、掛井貞紀<sup>2</sup>、吉永英雄<sup>2</sup>、大沼正人<sup>3</sup>

所属 <sup>1</sup>茨城県企画部、<sup>2</sup>太陽鋳工株式会社、<sup>3</sup>物質・材料研究機構

## 1. はじめに

バナジウム(V)は、干渉性核散乱振幅が小さく、回折能が小さいことより、中性子回折実験用の試料ホルダー材料として使用されている。しかしながら、僅かに出現するVの回折ピークを低減する為には、Vと相反する符号の干渉性核散乱振幅を有する元素(Al,Cr,Fe,Ni...etc.)との合金を用いるのが有力である。同様に中性子ビームライン上に位置する試料周辺環境機器の窓材においても、中性子に対して回折の少ない材料が求められている。大強度陽子加速器計画(J-PARC)の物質・生命科学実験施設では、中性子強度の飛躍的な増大に伴い、中性子に対してより回折の少ない試料ホルダーが求められている。本研究の成功により、これまで存在しなかった中性子干渉性散乱断面積が理論上ゼロの試料ホルダーを安定して供給することが可能となり、より高精度な中性子測定が実現されると考えられる。

## 2. 実験方法

JRR-3に設置された集光型偏極中性子小角散乱装置(SANS-J-II)を用いて、V合金圧延材の測定を実施した。用いた中性子は波長が0.65nm、波長分解能が12.88%である。試料、検出器間の距離は10mとし、600mm径の<sup>3</sup>He検出器を用いたHigh-q領域の測定(P-SANS)、及び5inch径の高分解能検出器を用いたLow-q領域の測定(F-SANS)を実施した。SANS-J-IIで測定を行った試料はV,V-Al,V-Cr,V-Fe,V-Niの五種類であり、測定試料はW25×L25×t0.05mmの圧延材を20枚積層させて測定した。各試料の測定時間はP-SANSで5,400sec、F-SANSで6,100secとした。得られた測定結果より試料の偏析や粒界による小角散乱について評価を行った。

## 3. 実験結果

Fig.1にVとV合金の中性子小角散乱プロファイルを示す。また、Fig.2にブランク処理及び、標準試料(Al-7)の測定結果を用いて散乱強度を絶対値化した後のプロファイルを示す。

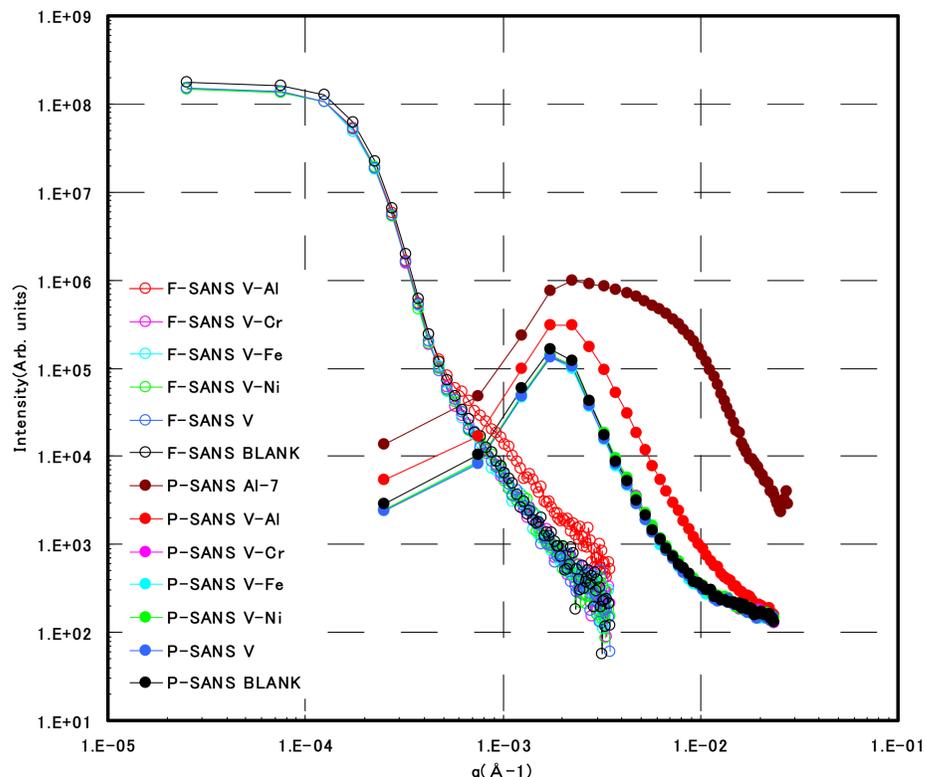


Fig.1 SANS profiles of V-alloys.

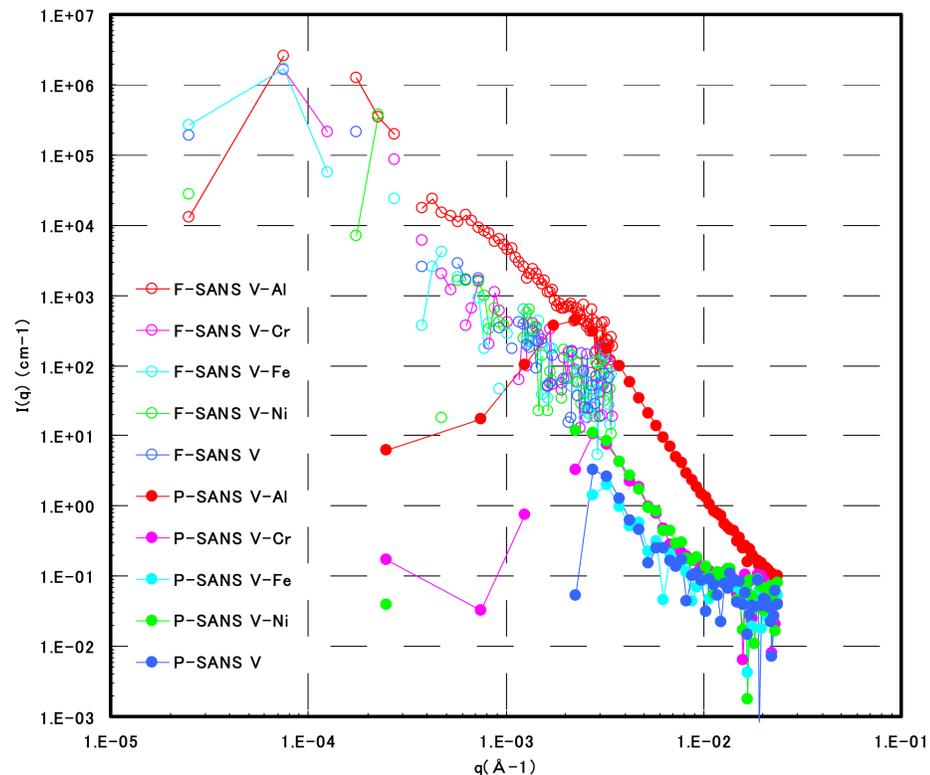


Fig.2 SANS profiles that a blank scattering is eliminated.

## 4. まとめ

SANS-J-IIを用いて種々のV合金の中性子小角散乱を測定した結果、いずれの試料でも有意な小角散乱が観測された。特にV-Alでは散乱強度が強く、これは他の合金と比べてD=600nm程度の粒子が多く存在することが明らかとなった。それに対して、V-Feは純Vと同程度の散乱強度であり、窓材などの余分な散乱が無く、中性子透過能力にも優れた材料として適していることが明らかとなった。本トライアルコースにおいては、日本原子力研究開発機構の鈴木淳市博士のご尽力により、貴重なデータを得ることができた。

# 中性子回折装置用V合金試料ホルダー及び ウィンドウ材の中性子線を用いた評価

利用者 ○今瀬肇<sup>1</sup>、掛井貞紀<sup>2</sup>、吉永英雄<sup>2</sup>、大沼正人<sup>3</sup>

所属 <sup>1</sup>茨城県企画部、<sup>2</sup>太陽鋳工株式会社、<sup>3</sup>物質・材料研究機構

## 1 はじめに

バナジウム(V)は、干渉性散乱断面積が小さく、中性子の透過能が高い事より、中性子回折装置用の試料ホルダーとして使用されている。しかしながら、僅かに出現するVの回折ピークを低減する為には、Vと相反する干渉性核散乱振幅を有する元素(Al, Cr, Fe, Ni... etc.)との合金を用いるのが有力である。同様に中性子ビームライン上に位置するウィンドウ材等の試料周辺環境機器においても、中性子に対して透明な材質が求められている。大強度陽子加速器計画(J-PARC)では、中性子線強度の飛躍に伴い、より中性子線に対して透明な試料容器が求められている。本研究が達成される事により、これまで存在しなかった中性子干渉性散乱強度が理論上ゼロの試料容器を安定して供給する事が可能となり、より高精度な測定結果が得られると予想され、今後の中性子測定の高精度化に重要な研究と考えられる。

## 2 実験方法

JRR-3に設置された中性子光学システム評価装置(NOP)を用いて、V合金圧延材の中性子小角散乱測定を実施した。NOPで測定を行った試料はV、V-Al、V-Cr、V-Fe、V-Niの五種類であり、測定試料はW25×L25×t0.05mmの圧延材を20枚積層させて測定した。その結果より試料の偏析や粒界による小角散乱について評価を行った。

また、V合金試料ホルダーの回折ピークの測定は、多目的単色熱中性子ビームポート(MUSASI)を用いて、V(110)の回折線の測定を実施した。MUSASIで測定を行った試料はV、V-Fe、V-Niの三種類であり、試料形状は内径6mm、深さ63mm、側面厚み0.1mmの底付き円筒容器である。回折データを測定し、その結果よりVに起因するBraggピークの減少について評価を行った。

## 3 実験結果

Fig.1に試料-検出器間距離L:420mmでのVとV-Al、V-Ni合金の中性子小角散乱プロファイルを示す。いずれも測定時間は3,600secとした。また、Fig.2にブランクの散乱強度を差し引いた後の小角散乱プロファイルを示す。

Fig.3にV及びV-Ni合金試料ホルダーのV(110)回折線測定結果を示す。

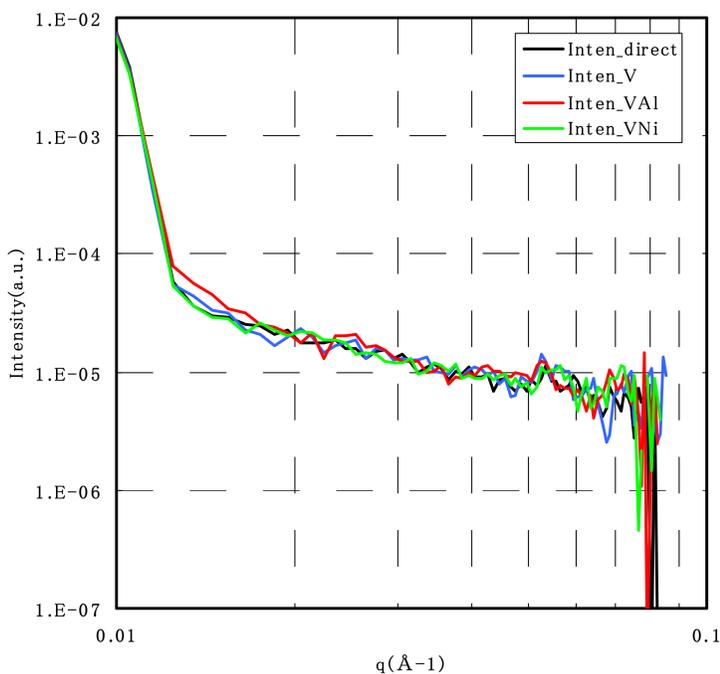


Fig.1 The SANS profile of V-alloys

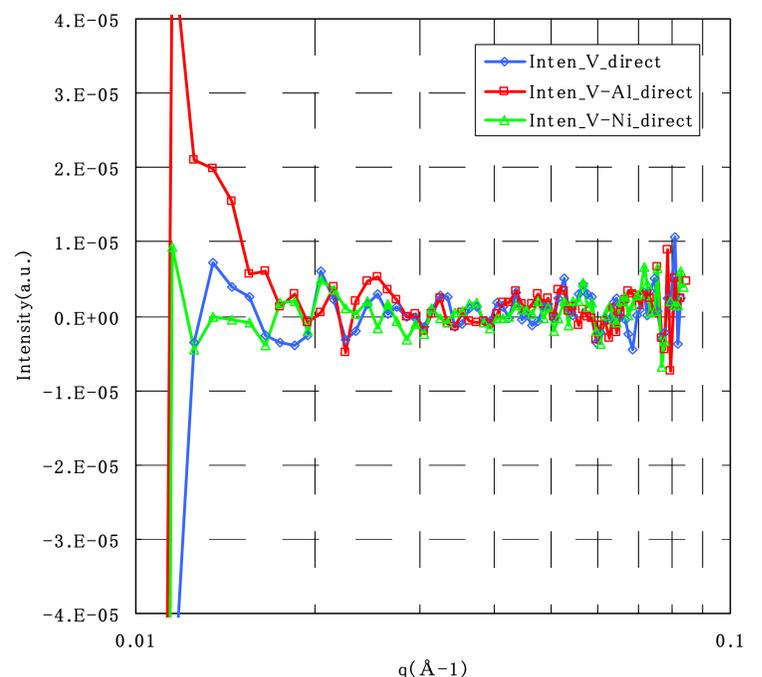


Fig.2 The V-alloys profile that considered a blank

## 4 まとめ

NOPでの中性子小角散乱測定結果より、V-Al合金で粒界での微少析出物に起因する有意な小角散乱が観測された。またV-Ni合金では有意な小角散乱が観測されなかった。

MUSASIでのV(110)回折線の測定では、V製の試料ホルダーでV(110)のピークが検出できなかった。ホルダー状態では試料体積が小さく、またMUSASIでは装置分解能が低い為に、Vの回折ピークが強い非干渉性散乱に埋もれてしまう結果となった。今後、他の高分解能の装置を用いた検証が必要であると考えられる。

本トライアルユースにおいては、日本原子力研究開発機構の鈴木淳市博士、奥隆之博士のご尽力により、貴重なデータを得る事ができた。

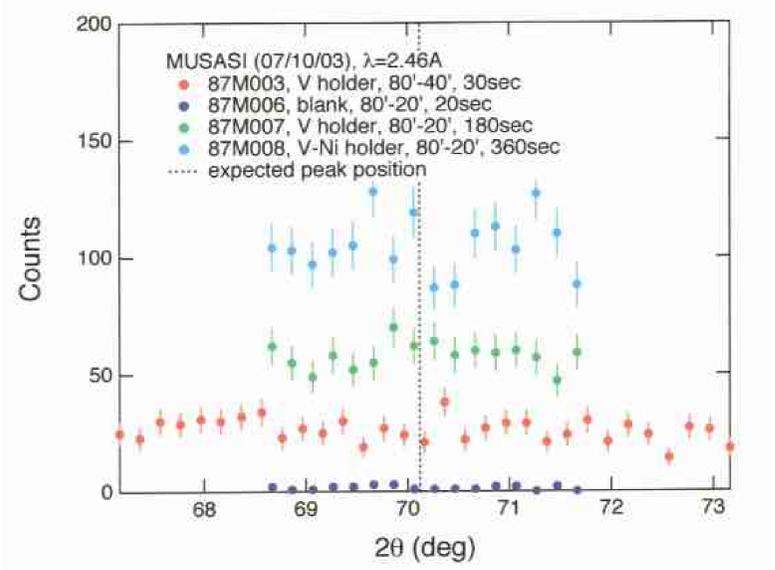


Fig.3 The neutron diffraction pattern of V-alloys sample holder

# 溶媒で膨潤したポリフェニレンサルファイド の構造解析

利用者 ○江幡 吉美<sup>1</sup>、岡本 泰志<sup>2</sup>、川野 晋司<sup>2</sup>、高倉 朗<sup>2</sup>、原田 雅史<sup>3</sup>  
所属 <sup>1</sup>茨城県企画部、<sup>2</sup>デンソー、<sup>3</sup>豊田中央研究所

## 1. 要旨

PPS樹脂の中性子小角散乱測定においてd-トルエンに浸漬したPPS樹脂は明確なピークが得られラメラ晶が確認されたが、h-トルエン及びトルエンに浸漬していない系ではラメラ晶が確認されなかった。

## 2. 実験目的

PPS樹脂は耐熱性及び機械的特性に優れたスーパーエンブラであり、耐熱要求性の高い自動車用途に多く使われているが、成形加工や熱処理による結晶・非晶構造の出来栄は不明確である。今回、熱処理条件（有り、無し）を変えたPPS樹脂のラメラ構造をd及びh-トルエンに浸漬させ、またドライでの測定により明確にする。

## 3. 実験方法

- ・ サンプル：100°Cにてd及びh-トルエンに浸漬させ飽和膨潤させたPPS樹脂及び未浸漬のPPS樹脂
- ・ 測定設備：JRR-3 SANS-JII
- ・ 測定方法：アルミ製の容器にd及びh-トルエンに浸漬させた状態及びドライ状態で設置し、中性子を照射
- ・ 測定条件： $\lambda=6.56\text{\AA}$  カメラ長 10m、2.5mの2水準

## 4. 研究成果

- ・ d-トルエンに浸漬したPPS樹脂では熱処理有り、無しでの構造差がある可能性が示唆された。

## 5. 結論・考察

- ・ d-トルエンに浸漬したPPS樹脂は小角X線散乱測定で見られるような明確なピークが得られラメラ晶が確認されたが、h-トルエン及びトルエンに浸漬していない系ではラメラ晶が確認されなかった。（図1、2）
- ・ 上記点に関しては今後の課題として捉え、例えばd及びh-トルエンの混合溶媒に浸漬させたPPS樹脂サンプルでの測定を行うなど別途実験により明らかにしていく事を検討する。
- ・ d-トルエンに浸漬したPPS樹脂では熱処理有り、無しの差が確認され構造差があると考えられる。

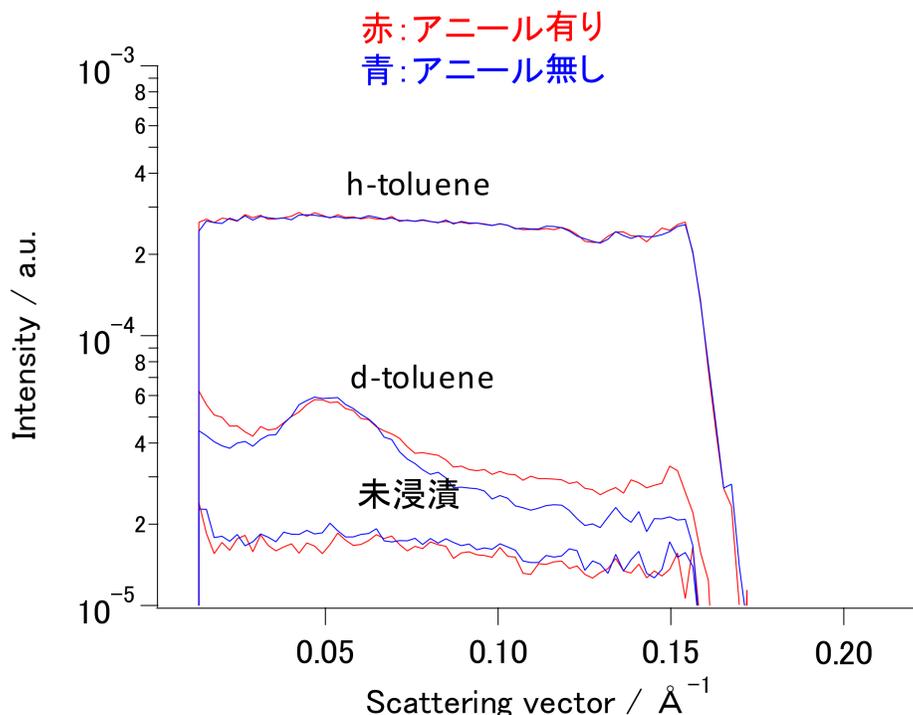


図1 PPS樹脂の中性子小角散乱測定結果

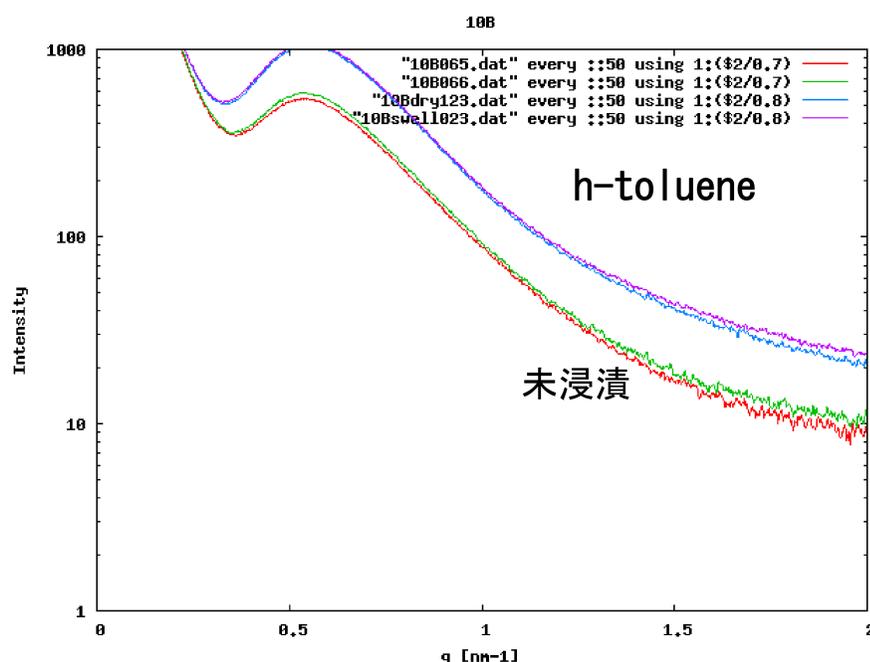


図2 (参考)PPS樹脂の小角X線散乱測定結果

## 6. 引用（参照）文献等

なし

# 中性子小角散乱法による樹脂中無機質 フィラー分散状態の検討

利用者 ○小島 均<sup>1</sup>、磯山 亮<sup>1</sup>、石渡 恭之<sup>1</sup>、児玉 弘人<sup>2</sup>、武田 久徳<sup>3</sup>、落田 仁<sup>3</sup>、高嶋 良行<sup>3</sup>  
 所属 <sup>1</sup>茨城県工業技術センター、<sup>2</sup>茨城県商工労働部、<sup>3</sup>ALBAファインテック（株）

## 1. はじめに

樹脂中の無機質フィラーの分散や凝集状態の評価を目的に、中性子小角散乱法により測定と評価を行なった。混練条件による散乱プロファイルに差異はなく、材質及び粒度分布により散乱プロファイルに差異が見られた。今後は、散乱プロファイルの定量的解析のため、理論計算と実験結果を比較するとともに、樹脂中粒子のSEM観察など分析評価を実施する計画である。

## 2. 実験目的

日常使用されるプラスチック材料には、高機能化や高付加価値化のため、各種無機材料粉体（無機質フィラー）が配合されている。近年、さらなる高機能化や高付加価値化のためナノフィラーに代表される、フィラーの微粒子化が進んでいる。これらの微粒子化フィラーの特性活用の課題は、いかに材料中に微粒子フィラーを均一に分散させるかにある。従来のフィラー分散の評価方法としては、SEMによる観察、材料の機械的特性測定、難燃性など付与機能を測定する。これらは、微少領域の直接観察か、間接的に評価に留まっている。中性子小角散乱法により、直接的且つ広い領域で樹脂中の無機質フィラー分散や凝集状態評価を行い、フィラーの最適混合・分散手法検討の強力なツールするため本実験を行なう。

## 3. 実験方法

### 3.1 試料調整

#### 3.1.1 試料調整材料

ベース樹脂としてポリプロピレン（PP）（(株)プライムポリマー製 J247M）、フィラーとしてタルク（竹原化学製 Talc）及び酸化チタン（TiO<sub>2</sub>）を用いた。配合は、タルク試料を[20wt/wt%(7.7Vol%)]及び酸化チタン試料を[3.0wt/wt% (0.66Vol%)]に各々1kgを調整した。

#### 3.1.2 ベース樹脂とフィラーの混練

(株)栗本鐵工所製ニーダ：S-1 KRCを使用し、混練条件を加熱温度200℃及びパドル回転数85rpmとして、表1に示す回数の混練を行ない試料とした。

#### 3.1.3 試験体の成形

上記条件で混練した試料をホットプレス成形機により用い、200℃、55分間で、90mm×90mm×0.3mmの板に成形し、少角散乱測定用の試験体とした。

#### 3.2.1 無機フィラーの粒度分布

島津製作所製レーザ回折式粒度分布測定装置SALD-1100を用い0.2wt/Vol%ヘキサリン酸ナトリウム水溶液100mlに1gの試料を入れ、マグネチックスタラーで攪拌し、フィラー粒子を分散させ粒度分布を測定した。

#### 3.2.2 フィラー粒子形状の観察及びベース樹脂中のフィラー分散状態の観察

フィラー粒子形状を日本電子（株）製捜査型電子顕微鏡JSM-6480CAを用い観察した。また、（株）キーエンス製デジタルマイクロスコープVHX-200を用い、プレス成形試料中のフィラー分散状態を観察した。

#### 3.2.3 中性子小角散乱

JAEA内研究炉JRR-3に設置されている中性子小角散乱測定装置SANS-J-II及びPNOを使用して測定を行なった。各測定条件を表2-1及び2-2に示す。

表2-1 中性子小角散乱測定条件 フィラー1:タルク

中性子小角散乱測定装置	測定時間	試料厚	中性子波長
SANS-J-II	10m	1200sec	6.56nm
	2.5m	1800sec	
	Foucs	2400sec	
PNO	-	15hr	1.5mm

表2-2 中性子小角散乱測定条件 フィラー2:酸化チタン

中性子小角散乱測定装置	測定時間	試料厚	中性子波長
SANS-J-II	10m	1200sec	6.56nm
	2.5m	2400sec	
	Foucs	2400sec	
PNO	-	15hr	1.5mm

表1 試料調整条件

フィラー	試料名	混練回数
-	PP	0
タルク	Talc No0	2
	Talc No1	3
	Talc No2	4
酸化チタン	TiO2 No0	2
	TiO2 No1	3
	TiO2 No2	4

ニーダ:S-1 KRC  
 加熱温度200℃ パドル回転数:85rpm  
 ベース樹脂:ポリプロピレン(PP)

## 4. 研究成果

### 4.1 粒度分布

図1-1及び図1-2に粒度分布測定結果を示す。タルクは、約10μmに最大値を持ち、大径方向に裾を引く粒度分布を示し、平均粒径は、10.3μmであった。酸化チタンは、約0.35μmに最大値を持ち、平均粒径は0.32μmであった。また、粒度分布はタルクが0~50μm、酸化チタンが0~0.8μmであり、タルクは酸化チタンと比較し広い粒度分布を持つフィラーであった。

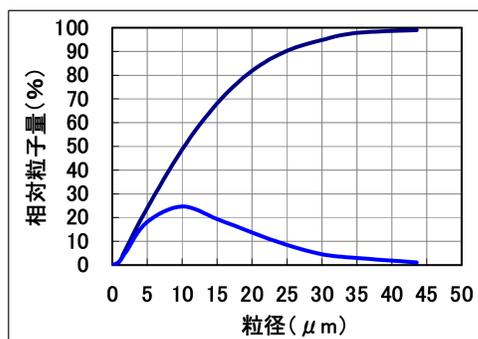


図1-1 タルクの粒度分布測定結果

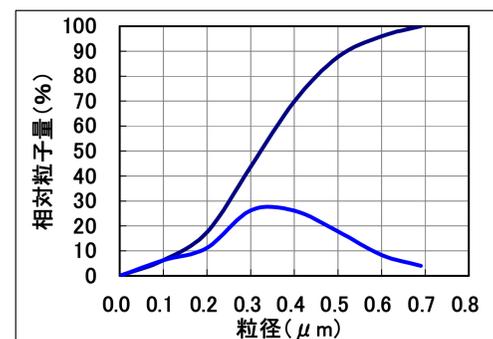


図1-2 酸化チタンの粒度分布測定結果

#### 4. 2 フィラー粒子形状及び樹脂中のフィラー分散状態の観察結果

SEMによるフィラー粒子形状観察の結果を図2-1及び図2-2に示す。タルクは、概ね扁平な四角形～不定形であった。酸化チタンは、0.2～0.5 μm程度のほぼ球形であった。樹脂中のフィラー分散状態観察の結果を図3示す。画像処理ソフトにより、エッジ強調処理を行いフィラーの状態を観察した。フィラーを配合しないPP樹脂のみでも異物や気泡と思われる像が観察された。タルク試料では、10～数 μmのタルク粒子と思われるやや楕円～球状の粒子が観察された。酸化チタン試料では、10数 μm程度のフィラー凝集部と1 μm程度のフィラー粒子と思われる像が観察された。

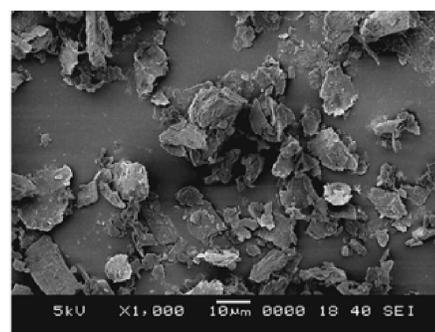


図2-1 フィラー タルクの粒子形状

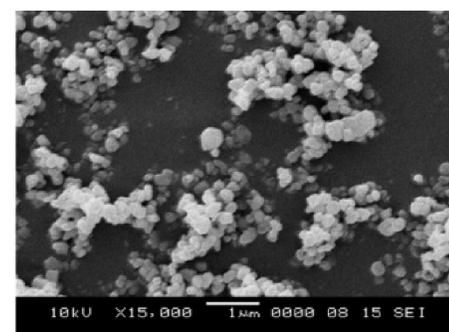
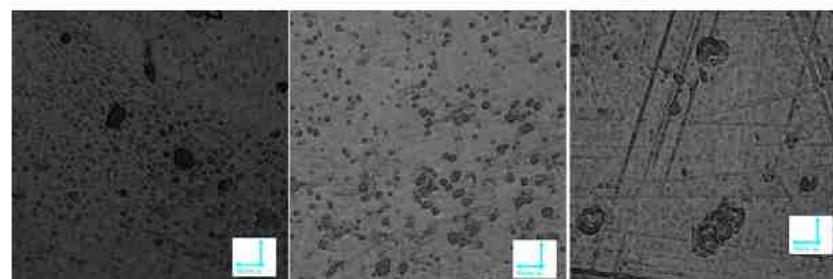


図2-2 フィラー 酸化チタンの粒子形状

#### 4. 3 中性子小角散乱

中性子小角散乱プロファイルを図4に示す。タルク及び酸化チタン試料とも混練条件による大きな差異は見られなかった。散乱強度は、平均粒径の小さい酸化チタン試料が、タルク試料の比較し低い値であった。散乱プロファイルは、タルク試料が高q側に向かい緩やかに低下し、 $q=5 \times 10^{-3}$ に変曲点が観察された。酸化チタン試料は、 $q=10^{-3}$ 及び $q=10^{-2}$ 付近に2つの変曲点が観察された。



フィラー:なし ×1000      フィラー:タルク\_No=2 ×1000      フィラー:TiO2\_No=2 ×1000

図3 樹脂中のフィラーの分散状態観察結果

[樹脂:ポリプロピレン フィラー:タルク、酸化チタン 装置:デジタルマイクロスコブ VHX-200]

### 5. 結論・考察

小角散乱プロファイル解析のため、線形フィッティングを行なった結果を図5-1及び図5-2に示す。タルク試料のプロファイルは、 $q$ 範囲が $5 \times 10^{-3} \sim 0.5$ の間でほぼ $10^{-4}$ で強度が減少し、 $q$ が $5 \times 10^{-3}$ より低い領域では $10^{-3}$ で減少した。酸化チタン試料のプロファイルは、 $q$ が $10^{-1} \sim 10^{-2}$ の範囲でほぼ $10^{-4}$ の値で減少し、 $10^{-2} \sim 10^{-3}$ では $10^{-1.5}$ 、 $10^{-2} \sim 10^{-3}$ の範囲では $10^{-3}$ と急激に変化した。以上のことから、今回の実験により以下の知見を得た。

- 1) フィラー配合樹脂の混練条件(回数)による散乱プロファイルに差異は見られなかった。
- 2) フィラーの材質及び粒径分布により中性子小角散乱プロファイルの差異が観察できた。
- 3) 粒径分布が狭く、平均粒径の小さい酸化チタン試料では、 $q$ が $10^{-3}$ より小さい領域の小角散乱プロファイルとマイクロスコブ観察結果とあわせ、フィラー粒子凝集が観察されと思われる。今後は、小角散乱プロファイルの定量的な解析のため、理論計算によるプロファイルと今回の実験で得られた結果を比較するとともに、樹脂中の粒子が各フィラーであることを確認するためSEM観察など分析評価を実施する計画である。また、混練回数だけでなく、ベース樹脂やフィラーの種類、配合割合などを変化させた実験も行い、中性子小角散乱による樹脂中の無機質フィラー分散状態評価法の開発を進めたい。

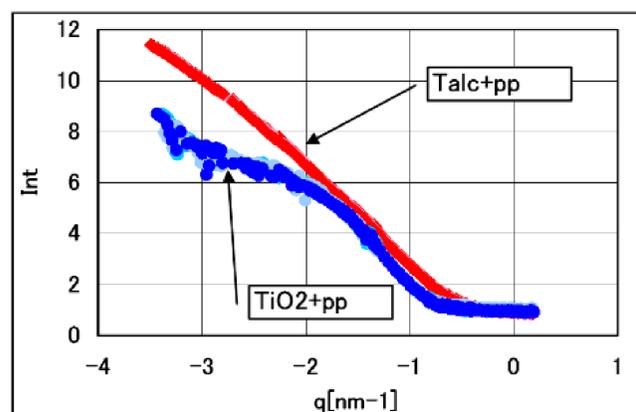


図4 中性子小角散乱 測定結果

[樹脂:PP フィラー:Talc & TiO2 装置:SANS-J-II+PNO]

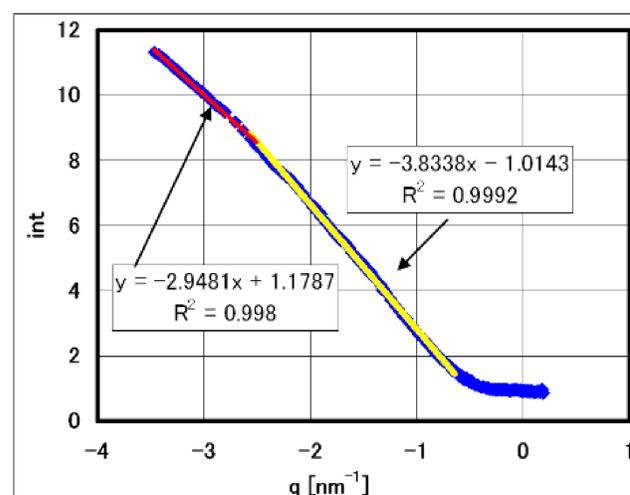


図5-1 中性子小角散乱 解析結果

[樹脂:PP フィラー:Talc 装置:SANS-J-II+PNO 試料No=2]

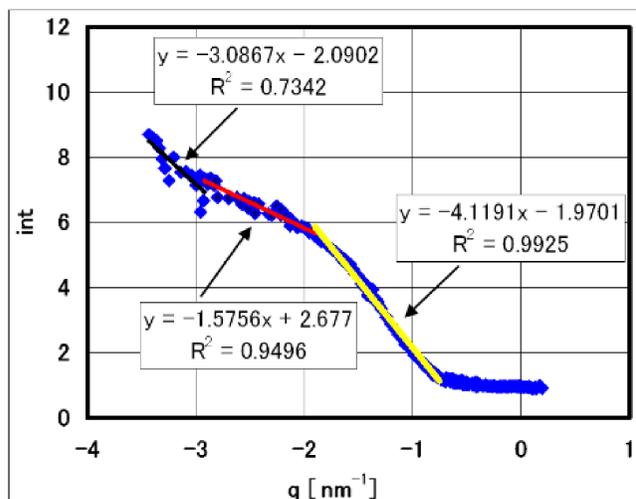


図5-2 中性子小角散乱 解析結果

[樹脂:PP フィラー:TiO2 装置:SANS-J-II+PNO 試料No=2]

### 6. 引用(参照)文献等

- 1) 大沼正人 先端ナノヘテロ金属組織解析法第20回 最先端X線回折技術:小角散乱方(1) 金属、Vol.73(2003) No.12
- 2) 大沼正人 先端ナノヘテロ金属組織解析法第21回 最先端X線回折技術:小角散乱方(2) 金属、Vol.74(2004) No.1
- 3) 鈴木淳一 中性子科学への招待(5) 中性子小角散乱 日本結晶学界誌 46,381-389(2004)
- 4) 藤澤哲郎 SPring-8 夏の学校2002 応用講座4 溶液散乱

# TiO<sub>2</sub>系光触媒の中性子小角散乱による ナノ構造解析

利用者 ○久保陽介<sup>1</sup>、長谷川良雄<sup>1</sup>、菱沼行男<sup>1</sup>、鈴木将<sup>1</sup>、栗原克宜<sup>1</sup>、児玉弘人<sup>2</sup>

所属 <sup>1</sup>(株)アート科学、<sup>2</sup>茨城県商工労働部

## 1. はじめに

(株)アート科学が開発したTiO<sub>2</sub>ナノシートと他社製の高触媒活性のTiO<sub>2</sub>の小角散乱を測定する。これによりナノオーダーの構造を分析し、光触媒活性の相関を調べる。

## 2. 実験目的

これまでアート科学では光触媒の高性能化の為に中性子粉末回折やXAFSの測定を行って来た。しかしTiO<sub>2</sub>の光触媒活性と構造の間に有意な相関関係を見出す事は出来ていない。そこで原子オーダーの構造だけではなく、ナノオーダーの構造に着目し、それを調べることによって構造と触媒活性の相関関係を分析する。

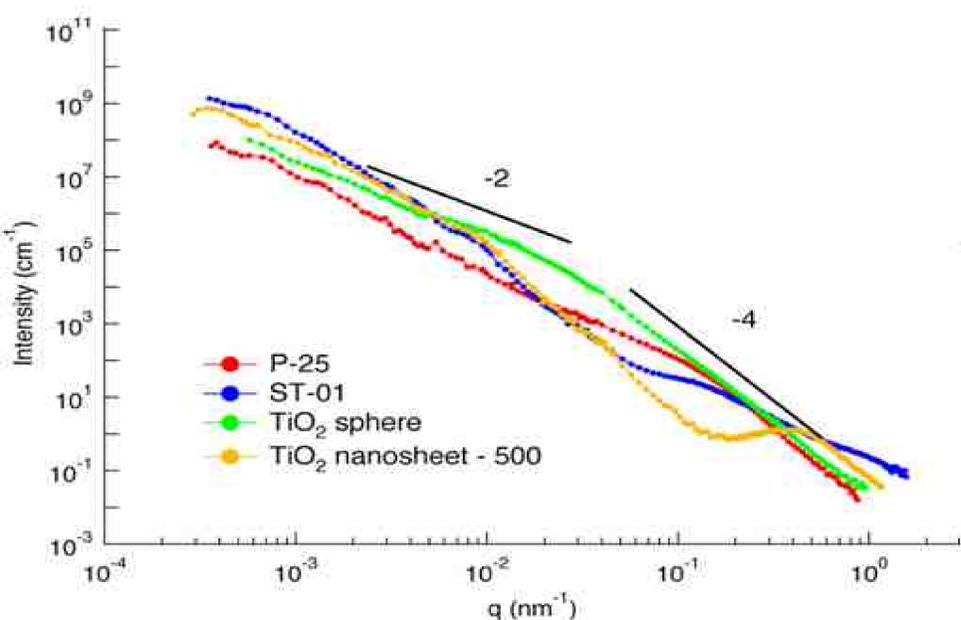
## 3. 実験方法

光触媒の構造(結晶構造、サイズ、表面構造など)を分析する為に中性子小角散乱測定をJRR-3のSANS-Jを用いて行う。サンプルはアート科学が開発したTiO<sub>2</sub>ナノシートと他社製の高触媒活性のTiO<sub>2</sub>とする。測定条件は常温大気中としSANS-J備品石英製セルを用いて測定を行う。

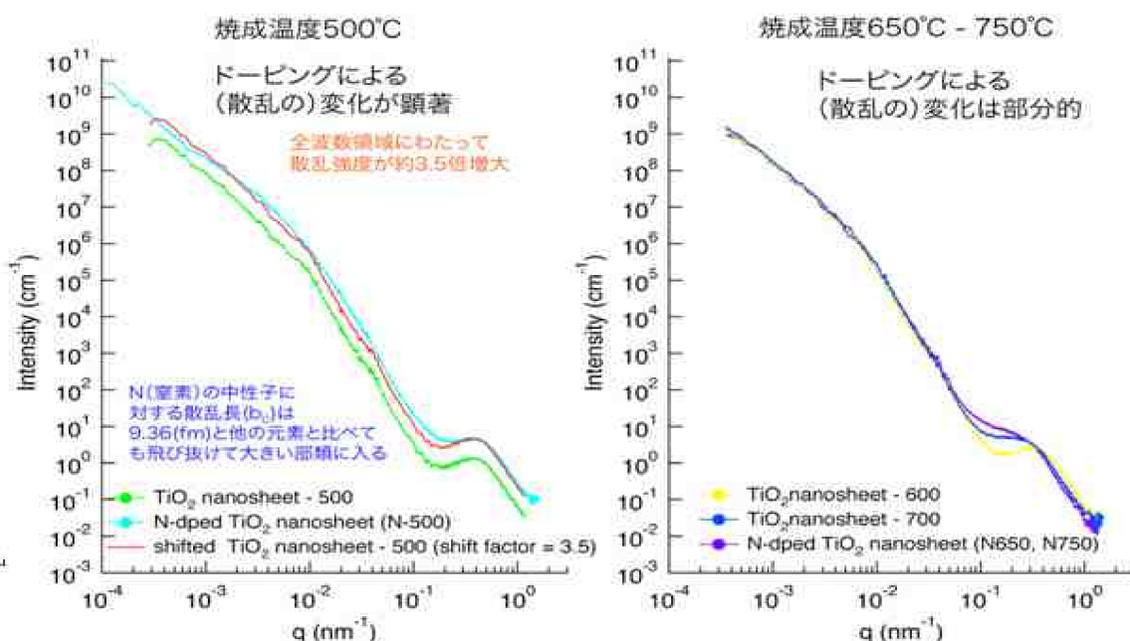
## 4. 研究成果

市販のTiO<sub>2</sub>光触媒であるP25は変曲点が1ヶ所の極めて典型的なパターンであり単分散の1次粒子のみで構成されていることがわかった。一方、同じく市販のTiO<sub>2</sub>光触媒であるST-01は変曲点が3ヶ所あり、3次粒子を構成していることが推定された。アート科学が開発したTiO<sub>2</sub>ナノシートについては明確なピークがあり規則的な構造があることが推定されたが、TEMでの観察結果と合わせると結晶粒界のサイズとほぼ一致し、結晶粒界が規則的に並んでいることが推定された。またこの規則性は焼成温度と共に変化することがわかった。また窒素ドーピングをする事により散乱長が3.5倍になっておりドーピングによる差は出たが、曲線の形状の違いは小さく、構造を議論するだけの成果を得るには至らなかった。

種々の酸化チタン光触媒からの散乱



窒素(N)ドーピングナノシートにおける焼成温度の違いが(構造に)もたらす効果



## 5. 結論・考察

今回の測定結果より、P25とST-01では1次粒子径はST-01の方が小さいが、最終的な高次粒子を含めるとP25の方が小さく、これが水中、気中での触媒活性の差に繋がっている可能性があり今後評価を進めたい。これまで行った各種測定では結晶化度以外に大きな差が見られなかったサンプルであったが、中性子小角散乱により極めてバラエティに富んだサンプルであることが初めて判明した。結晶化度と触媒活性の相関は全体を支配するほどの相関ではなく、小角散乱によって分かった粒界や微粒子の構造の影響が主要因である可能性も高く、今後積極的な分析を行うこととする。

## 6. 引用(参照)文献等

なし

# コロイド結晶固定高分子ゲルにおける ゲル網目の不均一性の評価

利用者 ○渡邊 勇基<sup>1</sup>、山中 淳平<sup>2</sup>、豊玉 彰子<sup>2</sup>、奥蘭 透<sup>2</sup>、澤田 勉<sup>3</sup>  
所属 <sup>1</sup>(株)エイ・イー・エス、<sup>2</sup>名古屋市立大学、<sup>3</sup>物質・材料研究機構

## 1. はじめに

本提案では、荷電コロイド結晶を固定した高分子ゲル網目の均一性を中性子散乱法により評価した。中性子小角散乱により、ゲル化固定荷電コロイド結晶における数百nmオーダーから数nmの広範囲にかけての連続的な構造を取得することができた。詳細な解析は今後実施する予定である。

## 2. 実験目的

ゲル化固定荷電コロイド結晶の研究において、ゲル化による結晶の光学特性（回折波長における透過率や、透過禁止帯の半値幅等）の劣化が認められ、光学材料として十分な特性を発揮する材料の取得には至っていない。これまで、分光測定や超小角X線散乱法などのコロイド粒子の配列構造に着目した検討により、ゲル固定時における結晶構造の乱れが原因であることが明らかになっている。本研究課題においては、種々の実験条件で作成したゲル試料に対して中性子小角散乱法を適用し、コロイド結晶格子のオーダーであるサブミクロンから、高分子ゲル網目の乱れのナノメートルまでの広い範囲における構造を取得することで、コロイド結晶構造の乱れと、ゲル網目の不均一性を同時に比較検討することを目的とした。

## 3. 実験方法

小型石英容器に、ゲル化固定コロイド結晶試料をできるだけ多く入れ、室温での中性子散乱測定を行い、得られたデータからS(Q)を導出した。作製条件（モノマー、架橋剤、重合開始剤等の各濃度）を変えたゲル試料を5種類程度準備し、それぞれについて中性子小角散乱測定を実施した。

## 4. 研究成果

ゲル化固定荷電コロイド結晶において、数百nmオーダーのコロイド結晶格子を観察すると共に、数nmメートルのオーダーまでの連続的な構造を取得することができた。また、今後の測定に繋げるため、重水を用いたコントラストマッチングの確認を実施し、コロイド粒子からの散乱を低減し、ゲルの構造をより正確に把握するための実験手法を取得した。

## 5. 結論・考察

中性子小角散乱により、ゲル化固定荷電コロイド結晶における数百nmオーダーから数nmの広範囲にかけての連続的な構造を取得することができた。詳細な解析は今後実施する予定である。また、X線小角散乱による測定においては、カウント数を上げるために長時間強力なX線を当てると試料が変性する事があったが、今回の中性子利用（SANS-JII）によりその問題が解決できる可能性が見い出された。

## 6. 引用（参照）文献等

なし

# 鋼中微細析出物や第二相の構造変化

利用者 ○細谷 佳弘<sup>1</sup>、中島 勝己<sup>1</sup>、高坂 典晃<sup>1</sup>、船川 義正<sup>1</sup>、宮本 吾郎<sup>2</sup>  
所属 <sup>1</sup>JFEスチール、<sup>2</sup>東北大学

## 1. はじめに

表題のトライアルユースとして、中性子小角散乱を用いて、熱延ハイテンの鋼中在物や延性破壊過程のマイクロボイドの観察を実施した。後者の概要を記す。

## 2. 実験目的

高強度鋼板活用による自動車軽量化は地球規模の喫緊のテーマである。自動車足回り部品等へ熱延ハイテンを適用していく場合、伸びフランジ性や曲げ性をいかに確保するかが最初にクリアしなければならない課題である。本研究は、高強度鋼板の材料組織とマイクロボイドの挙動の関係を明らかにし、上述の加工性を支配する局部延性と延性破壊挙動を解明し、高強度鋼板の局部延性支配因子を明確にすることを旨とする。

## 3. 実験方法

JRR-3の集光型偏極中性子小角散乱装置(SANS-JII)を用いて、780MPa級熱延DP鋼の歪付与試料の中性子小角散乱測定を行った。測定に用いた中性子の波長は $6.5\text{\AA}$ （波長分解能は約10%）である。試料-検出器間の距離は2.5m及び10mとし、検出器は<sup>3</sup>Heの棒カウンタを横に64本並べた2次元型の検出器である。試料には、試料からの磁気散乱と核散乱を分離するために1 Teslaの磁場を電磁石により印加した。測定試料は、3mmR切欠き引張試験で14%の歪(GL=10mm)を付与し切欠き底部から切り出した加工試料(寸法8mmW×10mmL×1mmt)と比較用の無加工試料の2水準である。

## 4. 研究成果

無加工材と加工材(3mmR切欠き引張試験で14%歪付与)の中性子散乱特性を得た。加工材の強度は全 $q$ 領域で無加工材より低く、hor(実空間で垂直方向)はver(同水平方向)より低い強度を示した。後者は試料の引張方向を水平方向に揃えて測定したことによる。加工材のhor, verグラフの変曲点から、散乱が捉えている不均一構造の代表サイズはそれぞれ300, 400nm程度となり、マイクロボイドのサイズとオーダーがほぼ符合した。

## 5. 結論・考察

本DP鋼の異なる歪量試料の中性子散乱実験をトライするとともに、ミクロ組織の異なる他の供試材についても適用し、材料組織と延性破壊のマイクロボイド挙動の関係を明らかにしていきたい。

## 6. 引用（参照）文献等

なし

# フェライト系合金の構造と機能に関する研究

利用者 ○東 司<sup>1</sup>、村田 純教<sup>2</sup>

所属 <sup>1</sup>(株)日本製鋼所、<sup>2</sup>名古屋大学

## 1. はじめに

フェライト系耐熱鋼の長時間時効にともなう微細析出物の経時変化を、中性子小角散乱を用いて調査した。その結果、時効時間の増加に伴う析出物のサイズ・量の変化を評価することができたことから、将来的にクリープ強度との相関検討に役立つであろうことが示唆された。

## 2. 実験目的

核融合炉等に用いられるフェライト系耐熱鋼は、マルテンサイトラス・ブロック・パケットといった階層構造を有するマイクロ組織を有する。長時間クリープ変形の過程において、微細分散析出した炭窒化物・金属間化合物の粗大化や析出物の種類の変化が起こり、転位密度の変化、ラス・ブロック階層構造のサブグレイン化といった組織変化に影響する<sup>1),2)</sup>。しかし、それら析出物の変化とマイクロ組織の変化の相互作用には不明な点が多く、その相関関係を明確にすることが望まれている。そこで、まずフェライト系耐熱鋼において、高温長時間時効に伴う微細析出物の変化を中性子小角散乱で調べることが、どこまで可能なのかを調査することを目的とした。

## 3. 実験方法

実験はSANS-J-IIを使用し、室温、1 Tの磁場中で行った。Cr濃度の異なる2鋼種についてクリープ試験と同条件の650°Cで異なる時効時間（作製まま、1800, 11000, 30000時間）の時効処理を行った合計8試料の測定を行った。磁場印加は磁区構造による磁気散乱を抑えるためである。得られた異方的な散乱パターンのうち、磁場印加方向に平行な方向(±20度の領域)を各散乱成分として解析に使用した。測定は物質レンズを使用したフォーカシングSANS測定、検出器位置を2.5m, 10mとした測定、および高分解能検出器を使用した4条件で行い、 $0.009 < q < 3 \text{ nm}^{-1}$ の範囲でプロファイルを得た。さらに標準試料を使い、測定データの絶対強度化を行っている

## 4. 研究成果

図1および図2に示したように時効時間の増加に伴うプロファイル変化が観測された。プロファイルの形状変化はlow-q側の形状変化とhigh-q側のPorod領域の強度変化として観測され、前者は時効時間の増加に伴い、増加傾向、後者は減少傾向となり、平均構造が時効により粗大化していることに対応している。対数正規分布を仮定したフィッティングからは数10nm程度の微細析出物の減少とサイズの粗大化が明らかとなった。さらに、強度変化が顕著となる時効時間（802試料では30000時間、804試料では11000時間）でサイズ分布幅の縮小が観測された。

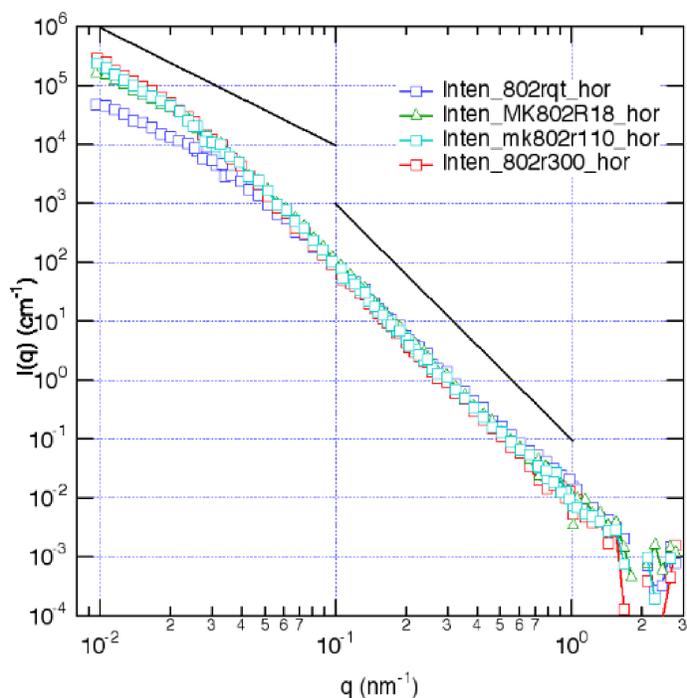


図1 9%Cr鋼の中性子小角散乱のプロファイル

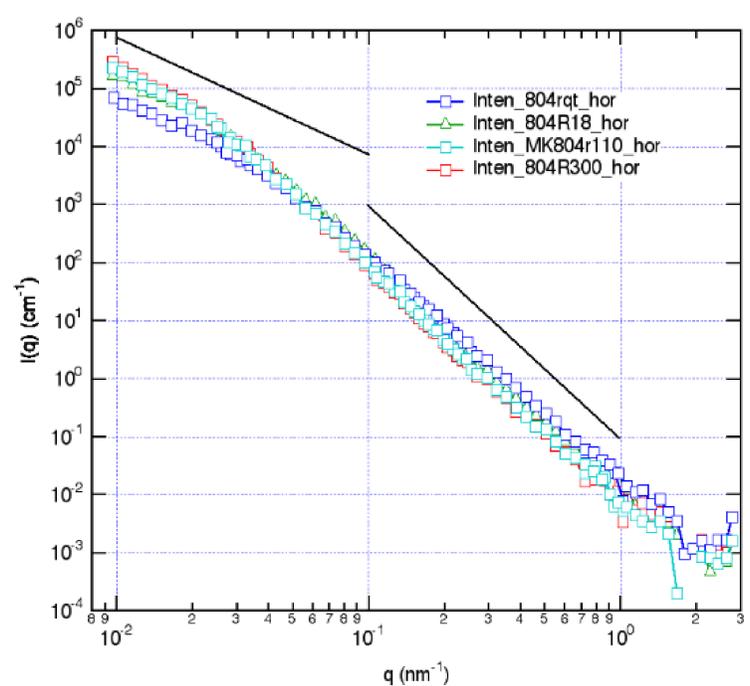


図2 10.5%Cr鋼の中性子小角散乱のプロファイル

## 5. 結論・考察

上述の結果は中性子小角散乱が非破壊的に組織変化を追跡可能であることを示しており、長時間にわたる連続的な組織変化の追跡、すなわちクリープ研究への応用可能性が明らかとなった。High-q側の測定精度の向上やX線小角散乱との複合利用も含めて、今後は各サイズにおける析出相の種類も考慮した解析を行う事でクリープ特性への各析出物の影響を検討する予定である。

## 6. 引用（参照）文献等

- 1) 東司, 三木一宏, 田中泰彦, 石黒徹: 鉄と鋼, 88(2002)10, pp.678-685
- 2) 橋詰良吉, 三木一宏, 東司, 石黒徹, 村田純教, 森永正彦: 鉄と鋼, 88(2002)11, pp.793-800

# 結晶性フッ素樹脂透明ファイバーの変形に伴う構造変化の解明

利用者 ○窪田 宗弘<sup>1</sup>、黒坂 恵一<sup>1</sup>、乳井 樹<sup>2</sup>、藤森 厚裕<sup>2</sup>

所属 <sup>1</sup>クニミネ工業株式会社、<sup>2</sup>山形大学

## 1. はじめに

結晶でありながら透明性のプラスチックファイバーの小角中性子散乱(SANS)測定を行った。得られた結果は小角X線散乱(SAXS)の結果と極めてよく一致し、透明性の起源が結晶/非晶の電子密度差の減少に帰属できることが示唆された。

## 2. 実験目的

結晶性高分子は本質的に結晶領域と非晶領域の混在状態であり、多くの場合、100%の結晶化度は得られ難い。故に現存するプラスチック光ファイバー(POF)は、完全非晶性試料であり、結晶領域と非晶領域界面での光の屈折による光伝送の著しい損失を避けている。しかし、これが現存するPOFの耐熱性・寸法安定性の乏しさの原因ともなっており、既製品の最大耐熱温度は105°Cとされ、試作段階のものでも125°Cが最大といわれる。そこで我々は、ポリテトラフルオロエチレン(PTFE)に代表される高結晶性のフッ素樹脂を用いることにより、初めての”結晶性”POFを構築することで、260°C以上の連続使用温度を誇りつつ、光伝送損失の少ない耐熱性のPOFを提案することを考えた。POFの次世代における新規用途として期待されるのは、自家用車や航空機における車内LANであるが、耐熱性に乏しい非晶性POFはエンジン周りの制御系等、高温にさらされる部分への適用は困難である。もし、耐熱性POFがこの用途に使用されれば、ノイズ対策が必要無くなるので、車が軽量化され、現代の燃料高の時代に低燃費化が実現され、更に事故によって失われる命が守られるかもしれない。加えて、結晶性フッ素樹脂を用いることで、C-H結合の存在により吸収される赤外領域の波長も伝送することが可能になるので、より広範囲な波長領域における情報通信の高度化も期待できる。我々はこれまで、フッ素系共重合体である poly[tetrafluoroethylene-co-(perfluoroethylvinylether)] (以下PFA)を繊維化し、高温延伸を施すことで、結晶性でありながら透明なプラスチックファイバーを形成させることに成功してきた。この試料は延伸倍率に依存して、その透明性、結晶性を系統的に変化させる材料であった。そこで本研究では、各種延伸倍率におけるPFA”結晶性”透明ファイバーのラメラ配列変化を小角中性子散乱(SANS)測定により併せて解明することで、光学機能の向上につながる有用な情報の獲得を目指した。

## 3. 実験方法

試料として用いた結晶性フッ素樹脂PFAは、tetrafluoroethyleneと7 wt%のperfluoroethylvinylether)のランダム共重合体である。繊維化の後、280°Cの高温条件で延伸を施し、水中急冷して測定に使用した。延伸倍率は延伸前にファイバーにマーキングした点の間隔の変化から算出した。固定熱処理ファイバーは240°C、280°Cの2種類の温度で5倍まで延伸した後、240°C、280°Cの2種類の温度で、1時間アニーリングを施し、測定に使用した。

## 4. 研究成果

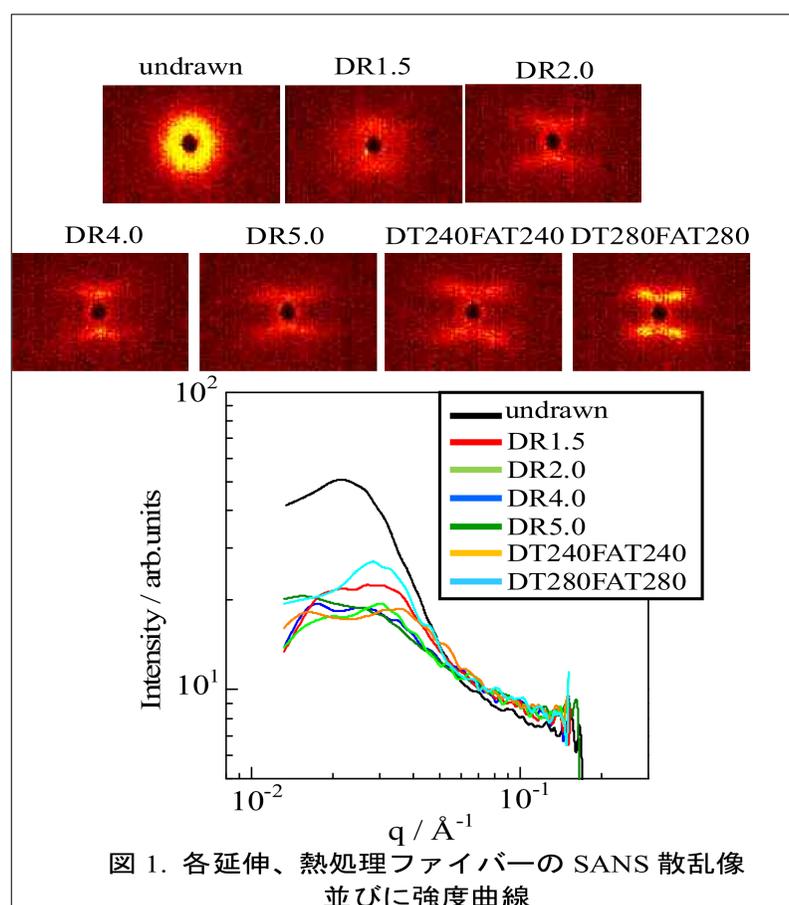
図1に様々な延伸倍率・固定熱処理条件を施したフッ素系共重合体ファイバーのSANS散乱像、並びに強度曲線を示す。未延伸ファイバーでは円環状の散乱パターンが観察された。延伸倍率(DR)を上げると、円環状のパターンから、4点像のパターンへと変化した。そのとき、散乱強度は延伸倍率に反比例して減少していき、DR5で最小となった。また、固定熱処理を施したファイバーでは、DR5と同様に4点像散乱が観察された。240°C延伸、240°C固定熱処理(DT240FAT240)のファイバーではDR5のものより、散乱強度が減少した。それに対して、280°C延伸、280°C固定熱処理(DT280FAT280)のファイバーでは散乱強度が増加するといった傾向が見られた。

## 5. 結論・考察

今回得られた結果は、事前に行った小角X線散乱(SAXS)測定の結果と同様の傾向がみられた。延伸による透明性の向上に伴い、散乱強度が減少していることから、透明性と散乱強度が相関をもっているのではないかと考えられる。

## 6. 引用(参照)文献等

- Changes in Lamellar Arrangement of Crystalline and Flexible Fluorinated Transparent Films with Drawing A. Fujimori\*, K. Numakura, Y. Hayasaka, *Polym. Eng. Sci.*, **50**(7) (2010) 1295-1305.
- Changes in Arrangement of Lamella and Fine Crystallite in Fluorinated “Crystalline” Transparent Fibers with Drawing. A. Fujimori\*, Y. Hayasaka, *Macromolecules*, **41**(20) (2008) 7606-7615.



# 剪断変形下の高分子溶液のSANS解析

利用者 ○奥田 治己<sup>1</sup>、林田 賢吾<sup>1</sup>、岡田 一幸<sup>2</sup>、中川 武志<sup>2</sup>、富田 直人<sup>3</sup>

所属 <sup>1</sup>東レ株式会社、<sup>2</sup>株式会社東レリサーチセンター、<sup>3</sup>山形大学

## 1. はじめに

高分子溶液系として分子量の異なるポリアクリロニトリル（PAN）を含む溶液について、剪断変形下における小角中性子散乱実験を行った結果、剪断により散乱強度が増大する傾向を見出した。せん断により濃度揺らぎが誘起されるものと考えられる。

## 2. 実験目的

剪断流動下での高分子融液、溶液の構造を中性子散乱で行う研究は多数行われている。例えば、線形粘弾性領域での高分子鎖のコンフォメーションや変形に関するもの<sup>1)</sup>、非線形粘弾性領域の研究<sup>2)</sup>、チューブ理論を背景とした理論的考察<sup>3),4)</sup>などが挙げられる。これらは試料高分子全体または平均的な分子量を対象にした実験であり、基礎的な研究として重要なものである。

最近、i-PPの中性子散乱によって、高・低分子量の成分が繊維構造（ジューガブ）のどの部分に取り込まれるのかを検討した研究が報告された<sup>5)</sup>。この研究は高分子融液系での検討であるが、溶液系の場合には高分子のコンフォメーションが異なるため、改めて実験検討が必要となる。そこで我々は、高分子溶液としてPAN溶液を選択し、剪断変形下での構造形成に関して検討した。

## 3. 実験方法

試料として、重量平均分子量（以降、Mwと記載する）が670万のPAN（UHMw-d）、Mwが30万のPAN（LMw）、溶媒として重水素化ジメチルスルホキシド（DMSO-d）を用いた。PANはどちらも水系懸濁重合により合成した。これらを表1の組成で混合し測定に供した。小角中性子散乱実験には、研究原子炉JRR-3に附設された小角中性子散乱測定装置SANS-JIIを用いた。剪断セルには、Linkam CSS-450を用い、窓材として厚みの合計が0.8mmのAl板を使用し、試料厚みは2mmとした。中性子波長は6.5Åであり、カメラ長は10mとした。測定は定剪断（剪断速度=0、25、50 s<sup>-1</sup>）を印加しながら、室温で2時間行った。いずれの条件においても得られた散乱像は等方的であったため、得られた2次元散乱像を円環平均処理により一次元化し、吸収補正した後にセルブランクを差し引いた。

## 4. 研究成果

図1は、剪断速度25 s<sup>-1</sup>において得られた、サンプル1および2の散乱曲線である。サンプル1はS/N比が悪いため形状の詳細な解析には立ち入らないが、小角側で散乱強度の増大が見られることから、LMwとDMSO-dの二成分系の段階で既に、絡み合い網目の熱揺らぎに加えて、よりスケールの大きな濃度揺らぎを有していることが示唆される。UHMwを含むサンプル2も同様の傾向であった。剪断の影響をみるために、3通りの剪断速度で測定した結果を図2に示す。剪断速度が大きいほど小角側の立ち上がりが急になったことから、剪断により濃度揺らぎが誘起されていると考えられる。UHMwを含まないサンプル1でみられた小角側の立ち上がりと、サンプル2で剪断に依存して増大した小角側の立ち上がりが同一の現象に起因するかは不明であるが、剪断印加により溶液構造の不均一性が増していると考えられる。

## 5. 結論・考察

PAN溶液の小角中性子散乱実験を行い、以下の結果を得た。

- (1) PAN溶液はUHMwを含まない場合でも、濃度揺らぎを有することが示唆される
- (2) UHMwを含む場合、剪断に伴って濃度揺らぎが増大する  
今後、光散乱、中性子散乱を用いて、より広いq範囲のデータを拡充させ、モデルフィッティングから溶液構造の概要を明らかにしていく。

## 6. 引用(参照)文献等

- 1) Macromolecules; 1993, 26, 4356, PRL; 1998, 81, 4524.
- 2) Macromolecules; 2004, 37, 9083.
- 3) Science; 2003, 301, 1691.
- 4) Adv. Phys.; 2002, 51, 1379.
- 5) Science; 2007, 316, 1014

表1 サンプル

	UHMw-d (wt%)	LMw (wt%)	DMSO-d (wt%)
サンプル1	0	20	80
サンプル2	0.3	19.7	80

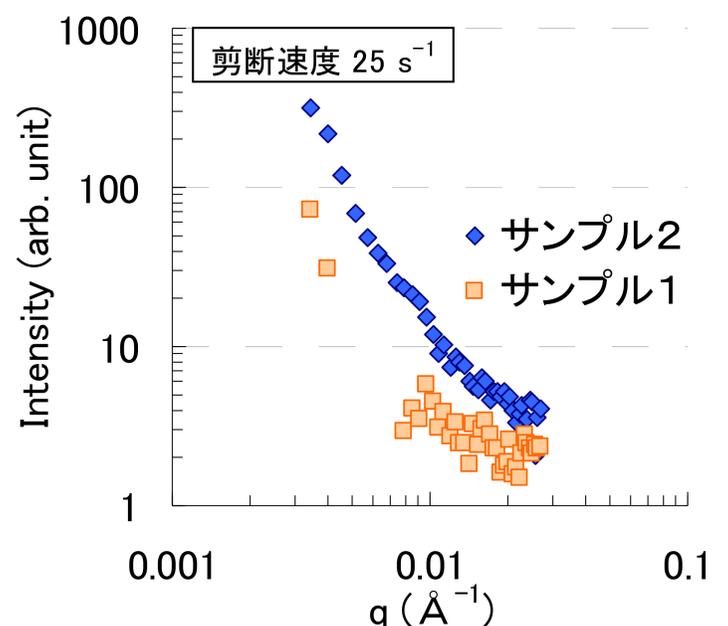


図1 UHMWの有無

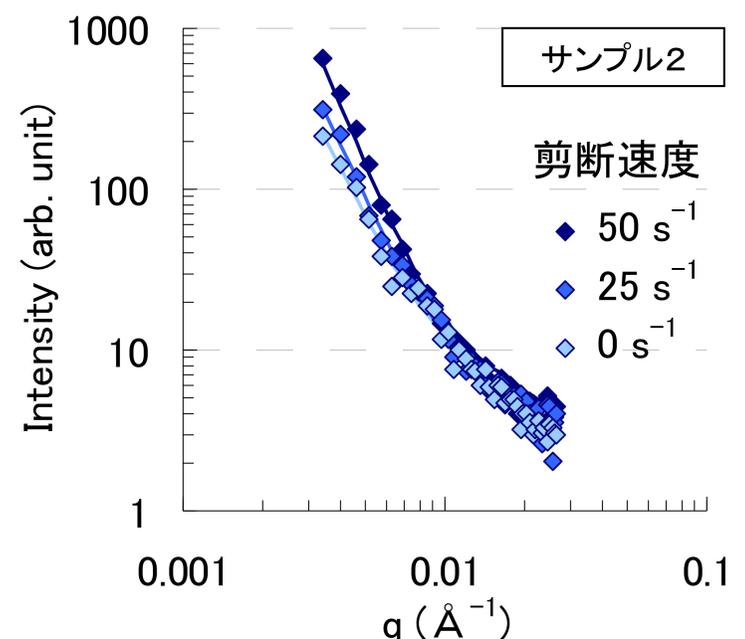


図2 剪断速度の影響

# 毛髪内部構造の解析

利用者 ○小野瀬 政美<sup>1</sup>、梶浦 嘉夫<sup>2</sup>、伊藤 隆司<sup>2</sup>

所属 <sup>1</sup>茨城県企画部、<sup>2</sup>花王株式会社

## 1. はじめに

種々のヘアケア剤の作用メカニズムや毛髪の損傷挙動の解明を目指して、重水/軽水混合液中に浸漬した毛髪の小角中性子散乱実験を行った。重水比率とともに散乱強度が変化し、100%重水中では毛髪内の中間径フィラメント（～10nm）に由来すると思われる散乱ピークが観測された。また、化学処理した毛髪の中間径フィラメントの構造変化に対応する散乱プロファイルの変化を捉えることが出来た。

## 2. 実験目的

「髪」は人、特に女性にとってはいくつになっても大きな関心事のひとつである。今日、毛髪の形を永久的に変えるパーマントウェーブや髪色を永久的に変えるヘアカラーなどの毛髪美容技術が広く普及している。また、近年では、消費者の“傷んだ髪”に対する意識が向上し、そうした傷みから髪を保護し、また、補修する技術の開発が進んでいる。こうしたヘアケア技術の多くは、毛髪に処理剤を塗布して毛髪内部に有効成分を浸透させ、目的とする効果を発現させる。従って、剤処理過程で湿潤状態にある毛髪の内部構造変化を知ることは、剤の作用メカニズムを理解し、より高機能なヘアケア技術を開発する上で極めて重要である。そこで本研究は、中性子散乱によってヘアカラーやパーマといった種々のヘアケア剤で変化する毛髪の内部構造を解析する手法を確立することを目的とする。

## 3. 実験方法

化学処理を施していない未処理の毛髪、および化学処理を施した毛髪を重水/軽水混合液中に浸漬し、小角中性子散乱実験を行った。測定はJRR-3のSANS-Jにおいて、試料-検出器間の距離2.5mおよび10mで行なった。試料毛髪は約5cmの長さに切り揃え、毛髪繊維同士が平行になるように束ねて重水/軽水混合液を満たした石英セル（光路長2mm）に挿入した。試料毛髪の入った石英セルを、中性子ビームが毛髪繊維軸と垂直になるように配置して小角散乱を測定した。二次元検出器で取得した試料の散乱像から空の石英セルのみの散乱像を差し引き、毛髪軸と垂直な方向に開き角30度のセクターアベレージをとって動径方向の一次元散乱強度プロファイルを求めた。

## 4. 研究成果

カメラ長2.5mおよび10mで測定した、100%重水中に浸漬した未化学処理毛と化学処理毛の散乱プロファイルと比較した結果をFig.1に示す。未化学処理毛では $q=0.06\text{\AA}^{-1}$ 付近（面間隔およそ100 Å）にピークが観測された。一方、化学処理毛ではこのピークが消失した。これは、化学処理によって毛髪内部構造が変化したことを示している。なお、結果は提示しないが、この散乱ピークは毛髪軸と垂直な方向にのみ観測されたことから、このピークの由来となる構造は毛髪軸方向に配向していると推察された。次に、カメラ長2.5mで測定した、重水/軽水比率の異なる混合液中に浸漬した毛髪の小角散乱プロファイルを図2に示す（ただし、表示を見やすくするため、各プロファイルに適当な係数をかけて上下にズラして表示してある）。重水比率とともに $q=0.06\text{\AA}^{-1}$ 付近の散乱プロファイルの形状が変化し、重水比率75%以上でピークが観測された。重水比率50%以下でほとんどピークが見えないのは、軽水比率の増加とともに水素原子からのインコヒーレントな散乱が増大し、微弱な散乱ピークが埋没してしまったためと考えられる。これまでの小角X線散乱による検討では、毛髪軸と垂直な方向の $q=0.06\text{\AA}^{-1}$ 付近に観測されるピークは毛髪繊維軸方向に配向した中間径フィラメント配列に帰属されている。また、本実験に用いた化学処理毛のX線散乱プロファイルからは中間径フィラメント由来のピークが消失していることも確認している。従って、今回の中性子散乱実験で観測された散乱ピークは毛髪の中間径フィラメント配列に由来し、散乱ピークの消失は化学処理によって中間径フィラメントの配列が崩れたことを意味していると考えられる。

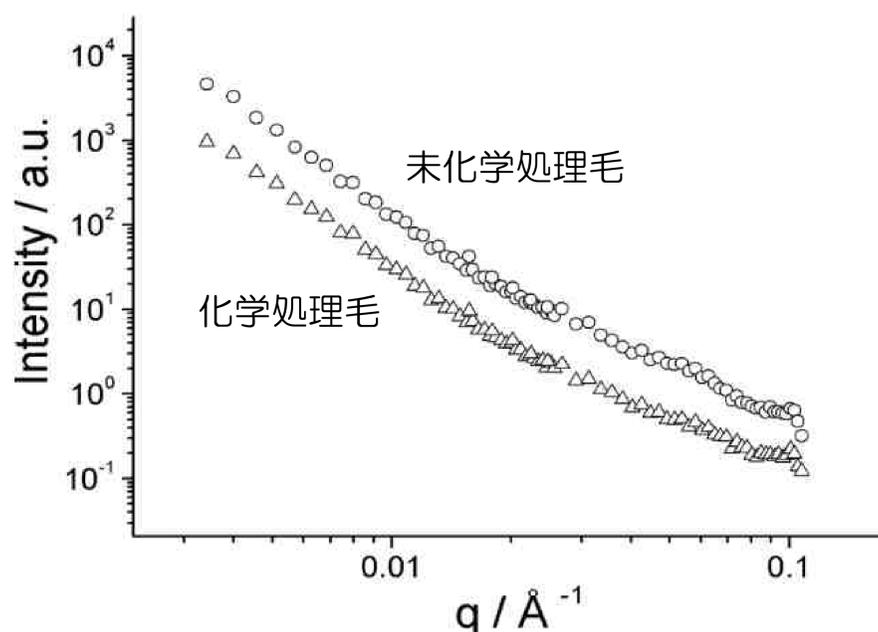


Fig.1 100%重水中に浸漬した毛髪の中性子散乱プロファイル

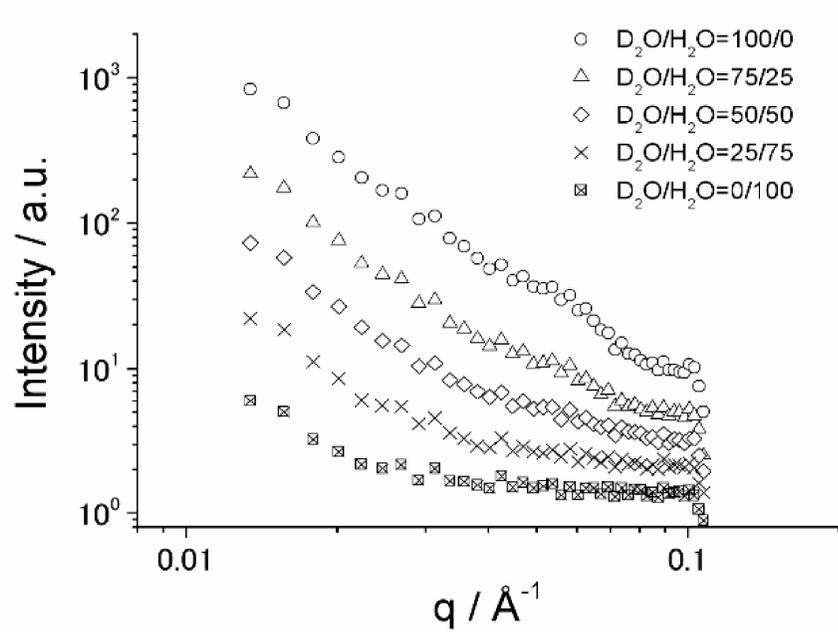


Fig.2 重水/軽水混合液中に浸漬した毛髪の中性子散乱プロファイル

## 5. 結論・考察

100%重水中に浸漬した毛髪の散乱プロファイルに見られた $q=0.06\text{\AA}^{-1}$ 付近のピークは、毛髪内で配向した中間径フィラメントの配列構造に帰属された。また、化学処理による配列構造の変化を中性子散乱プロファイルの変化によって捉えることができた。今後、測定したデータをどのように解析するかが課題であるが、散乱プロファイルから毛髪の構造情報を定量的に求めることができるようになれば、中性子散乱を毛髪構造解析の新しい手法として確立することが可能であると考えている。