

SPring-8 NEWS

83

2015.11

ポリマーを使った接着フィルムの開発

ー伸びと柔軟性を両立させて機能性をアップー



©RIKEN

SPring-8の利用をご検討中の皆様へ
SPring-8を支える技術

- ・小角X線散乱（SAXS）装置
- ・第16回：電子ビームサイズの光診断

行事報告・お知らせ

- ・“SPring-8シンポジウム 2015”にて
紫綬褒章受章の入船徹男・豊島近
両教授が講演
- ・第2回SPring-8文化財分析技術
ワークショップを開催します

SPring-8 News アドレス

<http://www.spring8.or.jp/ja/sp8news>



登録施設利用促進機関
公益財団法人 高輝度光科学研究センター（JASRI）
国立研究開発法人 理化学研究所（RIKEN）

研 究 成 果 ・ ト ピ ッ ク ス

ポリマーを使った接着フィルムの開発 ー伸びと柔軟性を両立させて機能性をアップー

応用に期待が高まる機能性ポリマー

近年、さまざまな機能を備えたポリマー※¹が注目を集めています。ポリマーは石油化学製品の代表的なものの一つで、電子部品や耐久材料、特殊ゴム、接着剤、レンズ、浸透膜など、実に幅広い分野の製品材料として私たちの生活を支えています。その中でも複合材料としたポリマーは、さらに機能性を高めたり、これまでにない性質を生み出したりすることで、製品に新たな価値を付加できる新規材料としての大きな期待が寄せられています。

例えば、「エラストックフィルム」も高分子複合材料を使った製品のひとつです。エラストックフィルムとは、伸縮性のある接着フィルムのことで、すでに紙おむつの粘着テープとして利用されています。また、従来の材料よりも低価格に機能を実現できるとして、超高齢化社会の到来などを背景に、さらなる機能の向上と量産化が進められています。

そうした中、特殊ゴムなどの材料メーカーである日本ゼオン株式会社は、応力（力強い伸び）と復元性（柔軟性）に優れたエラストックフィルムの材料開発に成功しました。この材料開発の過程において、材料の構造を調べるために、2012年よりSPring-8を活用した極小角・小角X線散乱法（USAXS、SAXS）による実験・観察が行なわれました。

非対称な材料と対称な材料を 混ぜて機能を向上

エラストックフィルムの材料となるのは、熱可塑性エラストマー SIS（スチレン-イソプレン・ブロック・コポリマー※²、以下SIS）と呼ばれる、ゴムのような弾性と優れた粘着性・接着性を備えたポリマーです（図1）。SISは、鎖状に連なるイソプレン（ポリマー）の両端に、スチレンポリマーを重合させた物質で、熱や圧力を加えても、イソプレンとスチレンの二つの部位が独立して混ざりにくい「相分離」と呼ばれる構造をしています。

スチレン部は、室温ではガラスのように固まって、

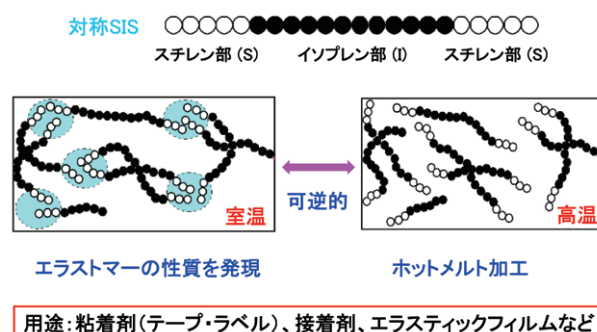


図1 熱可塑性エラストマー SISの構造と一般特性

イソプレン部を物理的に支えますが、熱を加えると鎖がほどけて液体状になり、プラスティックのように自在に成形できる性質を持っています。さらに、弾性を高めるための硫黄などの添加剤を加える必要がなく、加工時に溶剤も使わないことから、環境負荷の少ない材料として、保護フィルムやテープ・ラベルなどに広く活用されています。

しかし、このSISには課題がありました。日本ゼオンで材料開発における物性解析を手がける高柳篤史さんは、次のように説明します。

「SISはイソプレンに対して対称（同じ長さ）にスチレンの鎖を配置し、用途に応じてスチレンの含有量を変えることで機能性を引き出していましたが、スチレンを減らすと復元性は向上するけれど応力が低下し、逆にスチレンを増やすと応力は高まるけれど復元性が低下するという“トレードオフ”の関係にあったのです（図2）。紙おむつのエラストックフィルムで言えば、応力はフィット感に、復元性は伸縮性に対応します。そのため、その両立が求められていました」。

これを解決したのが、スチレンのブロック鎖を非対称にしたSISを、スチレンを対称に配置した従来の対称SISに混ぜるという方法でした。

「これが“特殊SIS”です。さまざまな配合を試す中で開発に至った材料ですが、その詳しいメカニズムは謎のままでした。それを明らかにするために、透過型電子顕微鏡やSPring-8による実験、さらに

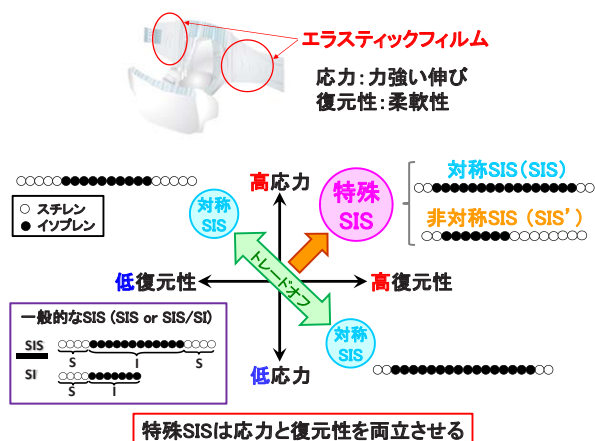


図2 SISの応力と復元性の関係

はスーパーコンピュータによるシミュレーション解析を行いました」(高柳さん)。

SPring-8でSISの詳細な構造を解析する

実験に用いられたのは、スチレンの含有量がそれぞれ18%の試料A、30%の試料B、44%の試料Cの対称SISの3種類に加え、対称SISとスチレンブロック鎖の長さが異なる非対称SIS (SIS') を混合し、その混合比を変えてスチレンの含有量が全体として48%になるように調整した特殊SIS 1、2、3の計6種類です(表1)。なお、試料は熱と圧力を加えるプレス加工で製造した材料を採用しました。

「まず、透過型電子顕微鏡で局所的な構造を見た後、SPring-8のビームラインBL19B2で極小角・小角X線散乱法(USAXS、SAXS)によって、全体の構造を確認しました。SAXSとは、試料にX線を照射し、試料から散乱したX線(以下“散乱X線”)※3のうち、散乱角(2θ)が小さいX線を解析して材料の構造を調べる方法です」と、高柳さんは説明します。

その結果、試料Aではスチレンが球状に、試料Bではシリンダー(柱)状に、試料Cではラメラ状といて層状にスチレンとイソプレンが交互に並んでいることを確認しました。つまり、スチレンの含有量が増えると、層状のスチレンが邪魔をして弾性が失われることがわかったのです(図3)。

表1 今回の分析に用いた試料

対称	試料A	試料B	試料C
スチレン含有量	18%	30%	44%
イメージ			
特殊	特殊SIS_1	特殊SIS_2	特殊SIS_3
スチレン含有量	48%	48%	48%
イメージ			

対称SIS

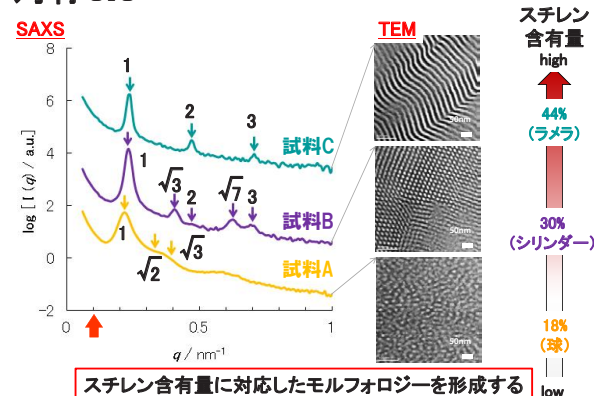


図3 SAXSとTEMによる対称SISの解析

「続いて、特殊SIS 1、2、3を調べたところ、いずれもスチレンは球状をしています。非対称SIS (SIS') の長い方のスチレンブロック鎖 (S' 鎖) が長いほど、スチレンの球が大きくなり、その周囲や界面に小さなスチレンの球が取り囲んでいることがわかりました(図4)。

実は、これまでもSAXSでこうした構造を調べることは可能でしたが、従来はより小さい角度、具体的には散乱ベクトル※4の大きさqが0.1 nm⁻¹以下の領域を調べることができないでした。SPring-8のビームラインは、試料から検出器までの距離が40 mと長いものもあり、またX線の強度も非常に強いため、非常に小さい角度の散乱X線を調べることができました。これにより、特殊SISの散乱X線の強さのピークの出方にそれぞれ違いが見られ、構造の違いが明らかになったのです」(高柳さん)。

シミュレーションで構造を可視化して確認

さらに、スーパーコンピュータ「京」によるシミュレーションも行いました。シミュレーション解析を

特殊SIS

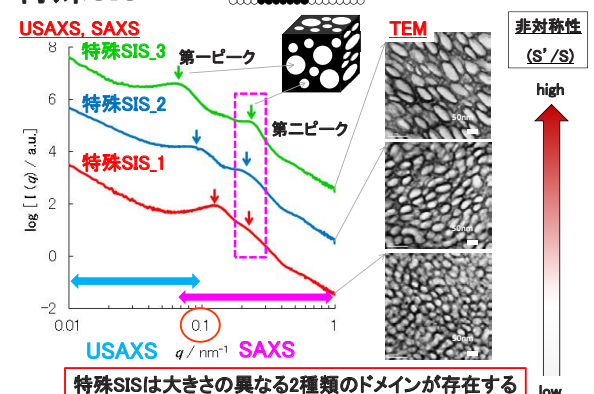


図4 USAXS、SAXSとTEMによる特殊対称SISの解析

手がけた、日本ゼオンの首席研究員である本田隆さんは次のように語ります。

「ポリマーの相分離構造を解析するために用いたのが、相分離した構造を形成するブロック鎖の密度を計算するSCF法と呼ばれる手法です。その結果を用いて二次元の画像として可視化したところ、特殊SIS 3の試料では、大きな球となっているのが非対称SIS由来のスチレンであることがわかりました。逆に、そのまわりにある小さなスチレンは、非対称SISの短いSブロック鎖と対称SISのSブロック鎖に由来のものです。さらに、三次元画像として可視化することにより、SPring-8で得られた結果を検証することができました」(図5)。

またSPring-8のビームラインBL08B2で試料を引っばって力を加え、SAXSにより応力と復元性を調べたところ、対称SISではトレードオフの関係であり、特殊SISでは構造を保ったまま、それらを両立していることを確認しました。

また、力で引き延ばす工程がない製造方法で作られたキャストフィルムの試料について解析したところ、プレスフィルムとは相分離構造が違って、特殊SISであっても、復元性を保てない構造である

ことが判明したのです。

「通常の測定では、試料を引っばりながら測定するのは難しいのですが、SPring-8では動いている試料の構造解析をすることができ、大変興味深い結果を得ることができました」と、高柳さん。

今後は材料の配合や条件を変えるなどして、より詳しい分析を進め、さらなる機能性の向上を目指されるそうです。

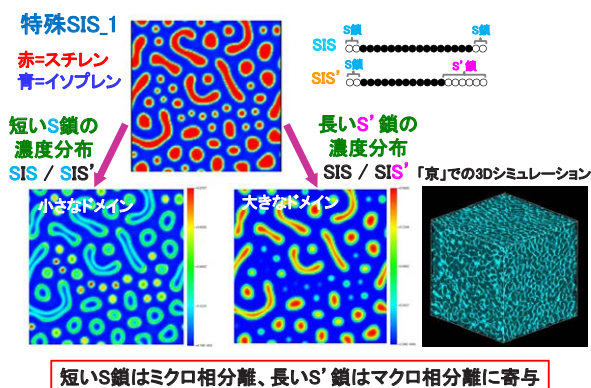


図5 シミュレーションによる二次元画像

用語解説

*1 ポリマー

重合体。単量体（モノマー）が重合した高分子化合物。重合の様式によって直線状に伸びた高分子や、分岐のある高分子となる。

*2 コポリマー

2種類以上の単量体（モノマー）を用いて重合されたポリマー。

*3 散乱X線

物質にX線を当てた際に、X線を吸収すると同時に、四方八方に放出するX線のこと。散乱角は入射X線に対する散乱X線の角度。

*4 散乱ベクトル

SAXS測定では“散乱角度”より“散乱ベクトルの値（ q ）”を用いる。 q の値が小さいほど大きな構造の物質を測定できる。

column コラム SPring-8だからこそ迅速に

SPring-8での実験は、とても順調だったと高柳さん。

「SPring-8は非常に強いX線を照射できるので、圧倒的に短い時間で、しかも少ない試料で観察できることが大きな魅力でした。実験にかかった日数も数日と非常に短く、大変スムーズでした」(高柳さん)。今後は、さらに引っばる力に加えて、熱を加えるなど、製造工程を反映した実験をしたいと、展望を語ります。

一方で、シミュレーションを手掛けた本田さんは、実験結果とシミュレーション結果を突き合わせることで、より緻密な構造解析ができたことに、大きな手応えを感じました。

「SPring-8を使用するにあたっては、申請から実験まで、SPring-8の産業利用推進室の方々からさまざまに支援していただき、良い結果を得ることができて感謝しています」と本田さんは締めくくりました。



エラストマーを製造している工場写真を前に、高柳さん（左）と本田さん（右）

文：サイテック・コミュニケーションズ 田井中 麻都佳

SPring-8 の利用を

検討中の皆様へ

小角X線散乱 (SAXS) 装置

「研究成果・トピックス」で紹介された研究は、産業利用 I ビームライン BL19B2 の小角 X 線散乱 (Small Angle X-ray Scattering : SAXS) 装置を用いて実施されました。

SAXS 測定はその名の通り、物質の構造を解析する X 線散乱測定の一つで、角度数度 (°) 以下の小さい散乱角領域の X 線散乱を測定する実験です。X 線散乱で評価できる構造のサイズと散乱角の大きさは、およそ反比例の関係にあります。SAXS の産業利用における主な分析対象は、析出粒子やミセルなどの分子会合構造、相分離構造など、数 nm ～ 数 10 nm 以上のメソスコピックな構造です。BL19B2 の SAXS 装置は 2 次元検出器を用いて測定するタイプで、その最大の特長は試料と検出器の間の距離を約 42 m と非常に長くできることにあります (図 1)。この特長によって約 0.01 度以下の極小散乱角領域の SAXS 測定 (極小角 X 線散乱 : Ultra Small Angle X-ray Scattering : USAXS) が可能となり、従来の SAXS 装置では評価することができなかった粒子の凝集体などの数 100 nm 程度の構造も評価することが可能です。さらに本装置は自動試料交換ロボット (図 2) を用いた大量の試料の効率的な測定が可能であるため、多数の試料の比較が必要となる企業の材料開発研究に役立っています。

SPring-8 の利用事例や相談窓口

<http://www.spring8.or.jp/ja/science>

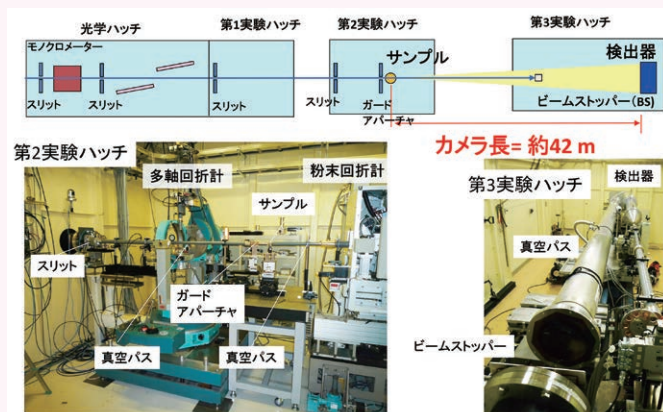


図1 極小角X線散乱測定の装置レイアウト

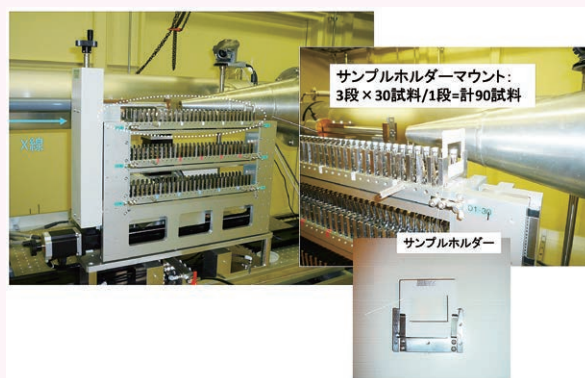


図2 自動試料交換ロボット

SPring-8 を 支える技術

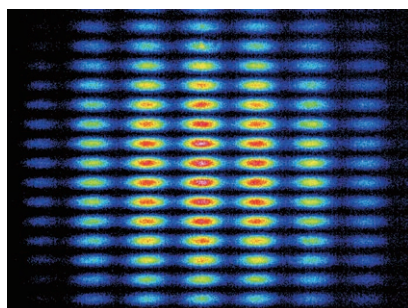


図1 2次元放射光干渉計で観測される可視光の干渉縞

の測定ができます。SPring-8では、0.1 mm程度の狭スリットによって回折された特殊なX線のパターン (図2) を用いて10 μm以下の極小ビームサイズも測定しています。

第16回：電子ビームサイズの光診断

蓄積リング中の電子ビームは、概ね数十μm程度に“ぎゅつ”と細く絞り込まれています。これによって放射光の指向性 (光の進む向きが揃い、広がりにくくなる) が向上し、光子密度が非常に高く明るい光が試料上で得られます。ビームの細さを非破壊的に測定する装置が、放射光を用いたビームサイズモニターです。一例が、2次元干渉計で放射光の可視光成分を用いています。これは、矩形状に配置された4小孔からなるマスクを通った4本の光線を集光して重なった所に生じる干渉縞 (図1) の“見えやすさ”からビームサイズを測定します。ビームが細いときは干渉縞がくっきり見え、太ってくるとぼやけてきます。ビームは常時監視されており、異常な太さになると干渉縞がにじむのでひと目で分かります。また、可視光線よりもずっと波長が短いX線を用いると、数μmの極細ビーム

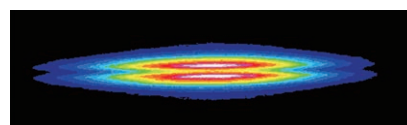


図2 X線回折像の上下2つのピークと中央の谷の強度比から垂直ビームサイズ (7 μm) を測定

行事報告

“SPring-8シンポジウム 2015”にて 紫綬褒章受章の入船徹男・豊島近 両教授が講演

9月13日（日）・14日（月）の2日間にわたり、九州大学 伊都キャンパス カーボンニュートラル・エネルギー国際研究所/¹²CNER（アイスナー）にて、“SPring-8シンポジウム 2015”が開催されました。SPring-8シンポジウムとしては初の九州地方（福岡県）での開催でしたが、総勢259人の参加者が集まり、盛会のうちに終了いたしました。

今回のシンポジウムでは、“放射光が先導するグリーンイノベーション”と題し、基礎科学の分野から産業応用の分野までの幅広い講演となり、台湾とオーストラリアからの講演もありました。また施設者側よりSPring-8のビームラインの現状や、高度化計画の講演なども行われました。

1日目には“紫綬褒章受章記念講演”のセッションが設けられ、平成27年春の紫綬褒章を受章された、愛媛大学の入船徹男教授と東京大学の豊島近教授の講演が行われました。

入船教授は“SPring-8の利用による地球深部科学の発展”の題目で、地球深部の研究に放射光が関わってきた歴史や、建設・立ち上げ時のSPring-8において初めての大きな研究成果を発表されたこと、それらの成果が新たな研究の展開につながったことなどについてお話をされました。

豊島教授は“イオンポンプタンパク質の構造生物学とSPring-8”の題目で、タンパク質におけるカルシウムポンプの役割などの総説から、2007年からSPring-8の長期利用課題として継続されている、タンパク質膜輸送体結晶構造の解明が教授自身の研究を進展させるために大きな役割を果たしたことなどもお話をされました。

両教授とも長年にわたってSPring-8を利用し、数多くの成果を上げられています。さらなる研究の発展を祈念いたします。



会場の九州大学伊都キャンパス



講演を行う入船教授（左）と豊島教授（右）

（参考）SPring-8 HP トピックス
2015年4月28日付

- ・愛媛大学 地球深部ダイナミクス研究センター 入船徹男教授が紫綬褒章を受章
- ・豊島近 東京大学教授（東京大学分子細胞生物学研究所）が紫綬褒章を受章

お知らせ

第2回SPring-8文化財分析技術ワークショップを開催します

開催日：2016年1月30日（土）

場所：奈良春日野国際フォーラム（旧奈良公会堂）

本ワークショップは、2015年11月6日（金）に開催された“第1回SPring-8文化財分析技術ワークショップ”に続き2回目の開催で、関西での開催になります。文化財におけるSPring-8の“蛍光X線分析”“赤外分光”“イメージング”“X線回折”“XAFS”の各分析手法について、手法と事例の紹介を行います。

詳細・プログラム等につきましてはSPring-8 HP（www.spring8.or.jp）にて順次発表いたします。



SPring-8 News

No.83 2015.11 発行

SPring-8 Document D2015-015

編集 SPring-8 News 編集委員会

発行 公益財団法人 高輝度光科学研究センター

Japan Synchrotron Radiation Research Institute
〒679-5198 兵庫県佐用郡佐用町光都1丁目1番1号
TEL(0791)58-2785 FAX(0791)58-2786 E-mail:kouhou@spring8.or.jp
<http://www.spring8.or.jp/>