

プログラム名：超薄膜化・強靱化「しなやかなタフポリマー」の実現

PM名：伊藤 耕三

プロジェクト名：破壊機構の分子的解明プロジェクト

委 託 研 究 開 発

実 施 状 況 報 告 書 (成 果)

平成 2 9 年 度

研究開発課題名：

タフポリマー実現のための放射光構造科学基盤の構築

研究開発機関名：

国立研究開発法人理化学研究所

研究開発責任者

高田 昌樹

## I 当該年度における計画と成果

### 1. 当該年度の担当研究開発課題の目標と計画

#### a) 放射光分析プラットフォームの高度化

前年度より提供を開始したしなやかポリマー専用実験ステーションにおいて、時空間構造解析プラットフォームのさらなる整備、高度化を実施する。特にアップグレードした光源の高輝度性を生かし、マイクロビーム測定、X線光子相関分光測定のパラットフォーム化を進める。

#### b) 放射光を利用した先導的計測・解析の実施

タフネス化を目指す新規開発材料を含めた各種ポリマー材料について、放射光の高輝度性を生かした測定・解析手法を提案し実施する。

### 2. 当該年度の担当研究開発課題の進捗状況と成果

#### 2-1 進捗状況

#### a) 放射光分析プラットフォームの高度化

専用実験ステーションにおいては、前年度末に実施した光源の真空封止アンジュレータへのアップグレードにより、輝度が1桁向上し、マイクロビームの利用、コヒーレントX線を用いたX線光子相関分光測定によるダイナミクス測定が可能となった。マイクロビーム測定においては、試料上流に10 μm角のスリットを設置し、ビームを切り出すことで、一般的な小角X線散乱測定に十分なフラックス ( $4.8 \times 10^{10}$  photons/s) を確保しつつ、ビームサイズ：半値幅8 μm (水平) × 5 μm (垂直) を利用した小角・広角散乱が実施可能となった。また、光源の高輝度化により高コヒーレントX線の利用が可能となり、ダイナミクス測定手法であるX線光子相関分光測定が可能となった。

#### b) 放射光を利用した先導的計測・解析の実施

##### b-1) 燃料電池電解質膜の一軸伸張下における構造観察

燃料電池のセパレータになる電解質膜は、高分子主鎖の結晶構造や、親水性側鎖と含有する水分子からなるクラスターなど様々なスケールの構造を持ち、これをX線散乱で捉えることができる。専用実験ステーションビームライン (BL05XU) の高輝度ビームと一軸伸長機を用いて、フレミオン薄膜の小角及び広角X線散乱の時分割測定を行った。当該年度は、特に実際の疲労により近い微小変形の繰り返しや弱い張力を保持した際の経時変化に注目して研究を進めた。

##### b-2) タイヤ材料における充填剤分散状態評価

タイヤ材料に含まれるシリカ粒子やカーボンブラックなどの充填剤の分散状態とタイヤの亀裂進展との関係をX線小角散乱データから明らかにするため、X線小角散乱用のハイスループット逆モンテカルロ法 (RMC) プログラムを開発した。バルジ試験機を用いて伸長させながらゴム中のシリカ粒子の小角散乱実験を行った。得られたデータにRMCを適用させることで、伸長に伴う粒子の分散状態の変化を追跡し、破壊メカニズムと粒子分散状態の変化との関係について解明を進めた。

#### 2-2 成果

#### a) 放射光分析プラットフォームの高度化

しなやかポリマー専用実験ステーションの利用が、学術機関だけでなく企業プロジェクトにも定着し、6 企業プロジェクトを含む 11 機関の利用実績があった。当該年度の総利用時間は 3854 時間（161 日）に達した。今年度整備したマイクロビームについては、多くの機関が定常的に利用しており、変形条件下でのマッピングによる解析や、薄膜への断面入射を用いた構造解析が実施されている。X線光子相関分光測定についても、学術機関での比較的単純な試料だけでなく、ポリマーアロイや多孔性材料などの企業開発材料についても実験が定期的に行われており、ダイナミクスの観点からしなやかさに関する理解が進んだ。

## b) 放射光を利用した先導的計測・解析の実施

### b-1) 燃料電池電解質膜の一軸伸張下における構造観察

初年度に製作した双方向駆動型の一軸伸張試験器に改良を加え、繰り返しや一定ひずみ保持などの測定モードで、小角及び広角 X線散乱の時分割測定を行った。これにより、通常の一軸伸張試験で材料が降伏するより小さなひずみでも、水クラスタ、結晶の高次構造がそれぞれ異なる時間スケールで、疲労の蓄積と共に徐々に構造を変化させていることを捉えた。

### b-2) タイヤ材料における充填剤分散状態評価

伸長におけるゴム中シリカ粒子の分散状態を評価するため、モデルサンプルとしてエラストマー中にシリカ粒子がよく分散した系をバルジ試験機による小角 X線散乱の時分割測定を行った。これらの結果を RMC により解析し、各条件下での粒子配置を決定した。図 1 に、その粒子配置を示す。緑色部分は粒子が存在しない空隙を示している。未伸長状態 (strain 0%) では、大きな空隙が存在しているが、伸長下では空隙サイズが減少し、粒子分布がより均一な分散状態へと変化していることが示された。このように伸長に伴った粒子の配置を追跡し、その変化を観測することが可能となり、現在これらの変化と破壊メカニズムの関係の議論を進めている。

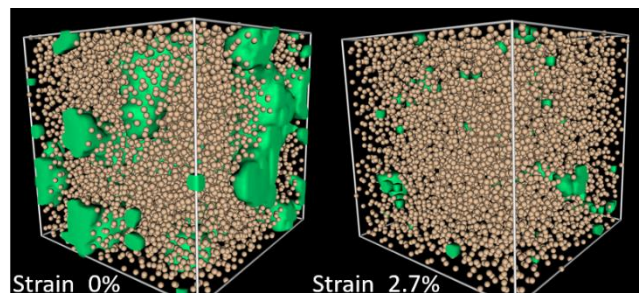


図 1：歪率 0, 2.7%における粒子配置と空隙分布

## 2-3 新たな課題など

該当する記載事項無し。

## 3. アウトリーチ活動報告

- ・ SPring-8 一般公開イベント（2017 年 4 月 30 日（日））において、ImPACT プログラム及びしなやかポリマー専用実験ステーションの紹介を行った。