

放射光を応用した JSR高分子材料の構造解析

JSR株式会社
四日市研究センター物性分析室
富永哲雄

1. 弊社の紹介
2. 省燃費タイヤ用ゴム中のフィラーの構造解析
 - 極小角X線散乱(USAXS)
3. 液晶配向膜表面・界面の構造解析
 - 微小角入射X線回折(GIXD)
 - X線吸収端微細構造(NEXAFS)
4. まとめ

【多角化事業】

【石油化学系事業】

半導体製造材料

実装材料

電子材料

ディスプレイ材料

LCD材料

PDP材料

エラストマー
(合成ゴム)

タイヤ

ベルト

ホース

オイルシール

光学材料

光ファイバーコーティング材

反射防止フィルム

エマルジョン

PCL (ペーパーコーティング用ラテックス)
接着剤、塗料

合成樹脂

TPE
(熱可塑性エラストマー)

家電

ゲーム機

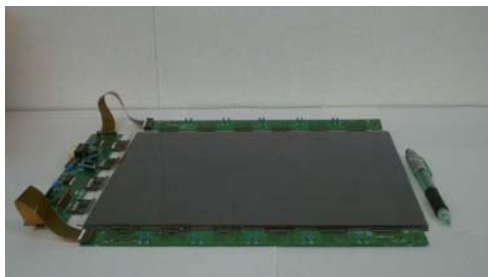
自動車内装

靴底材料

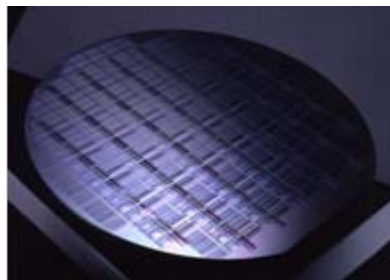
自動車制振材

ゴルフボール

液晶配向膜



フォトレジスト



タイヤ用ゴム



高分子薄膜の構造解析

ゴム中のフィラーの構造解析

市販のラボ機器では十分な分析・評価が難しい

放射光・中性子の利用

タイヤに使われる主なゴム材料

- 天然ゴム
- **スチレンブタジエンゴム(SBR)**
- ポリブタジエンゴム
- ポリイソプレンゴム
- ブチルゴム 等

省燃費タイヤ



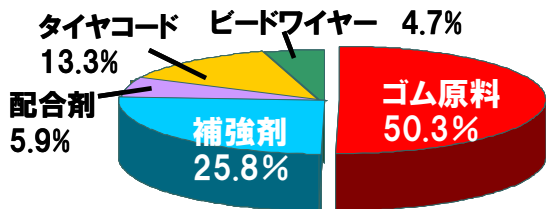
近年の厳しい環境規制(燃料消費率、CO₂排出量削減等)

→ **転がり抵抗(燃料消費率)**が小さい**省燃費タイヤ**の開発は重要

SBRをタイヤのグリップ力と転がり抵抗のバランスに優れた**省燃費タイヤの原材料**として使用

エネルギーロスの発生要因と低減機構

タイヤを構成する原材料 (ゴム組成物)

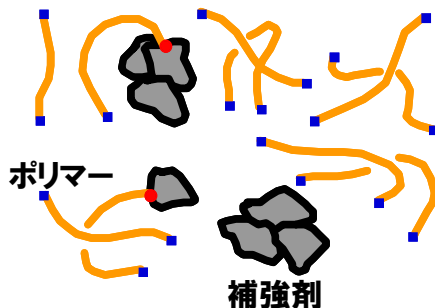


出典: 日本のタイヤ産業2006 (JATMA)

ゴム組成物中では、

- ・ ゴム原料
 - ・ 補強剤 (カーボンブラック、シリカ)
- が主原料、約75%を占める。

未変性ポリマー



悪い

補強剤の分散性

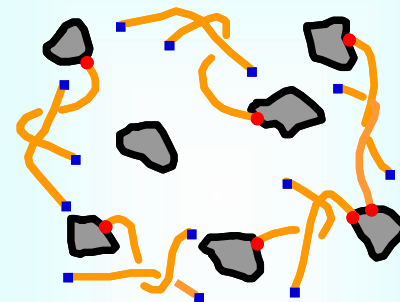
良い

大きい

エネルギーロス

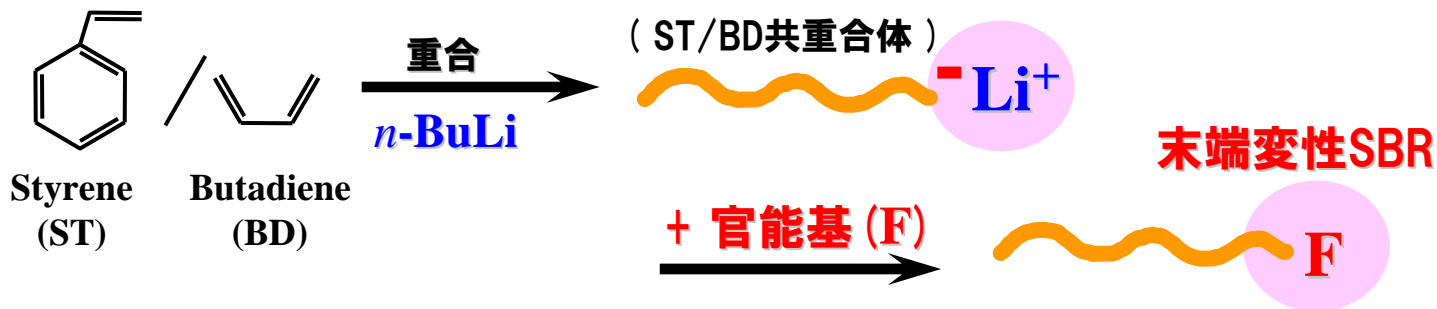
小さい

末端機能化ポリマー



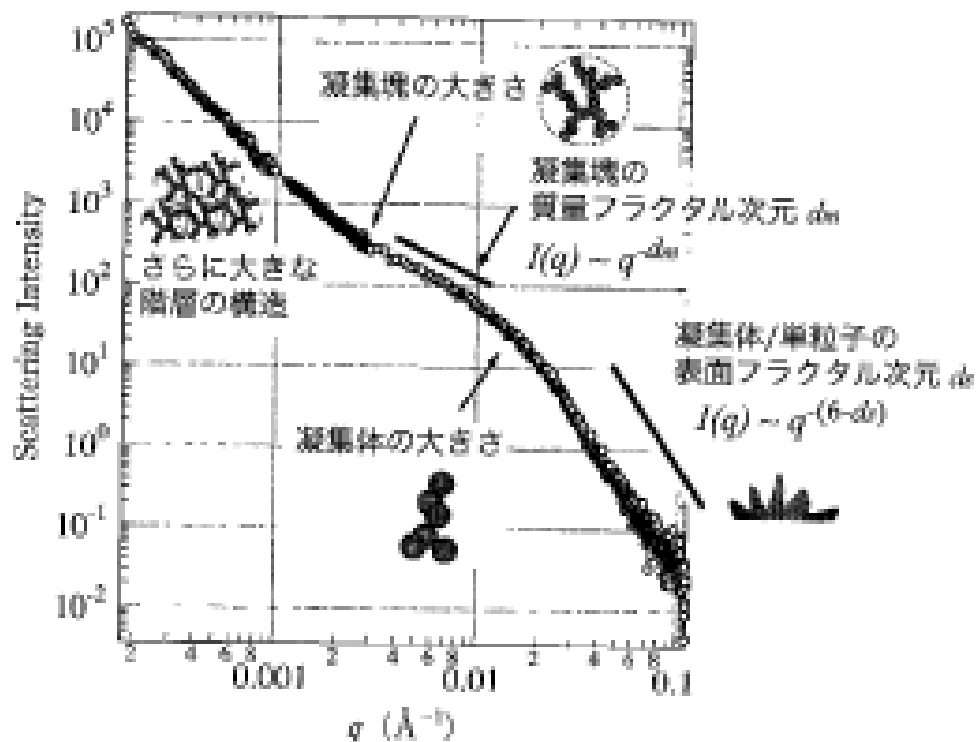
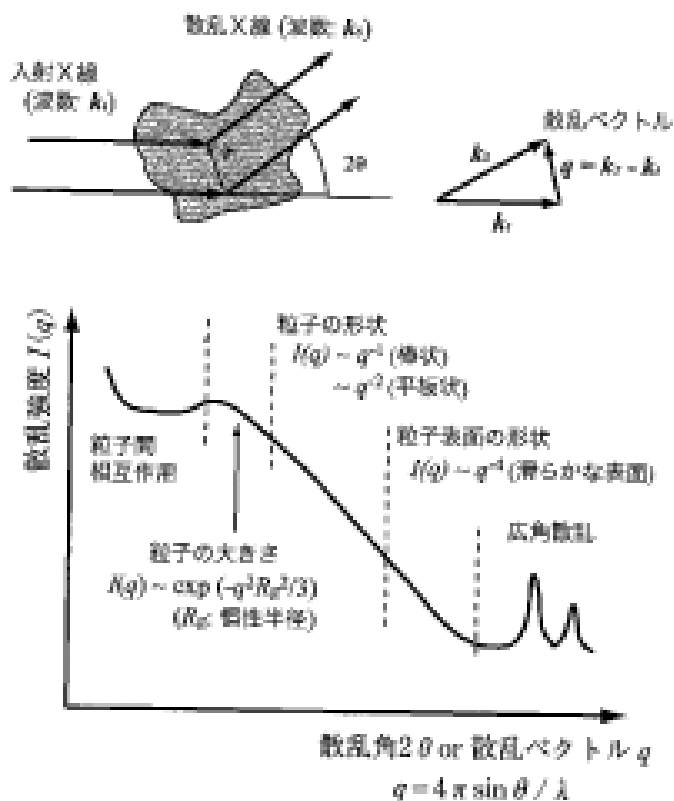
末端変性ポリマーは、補強剤と結合することで、分散性を改良

→ 末端変性には、**リビングアニオン重合**をベースにした**SBR**が有効



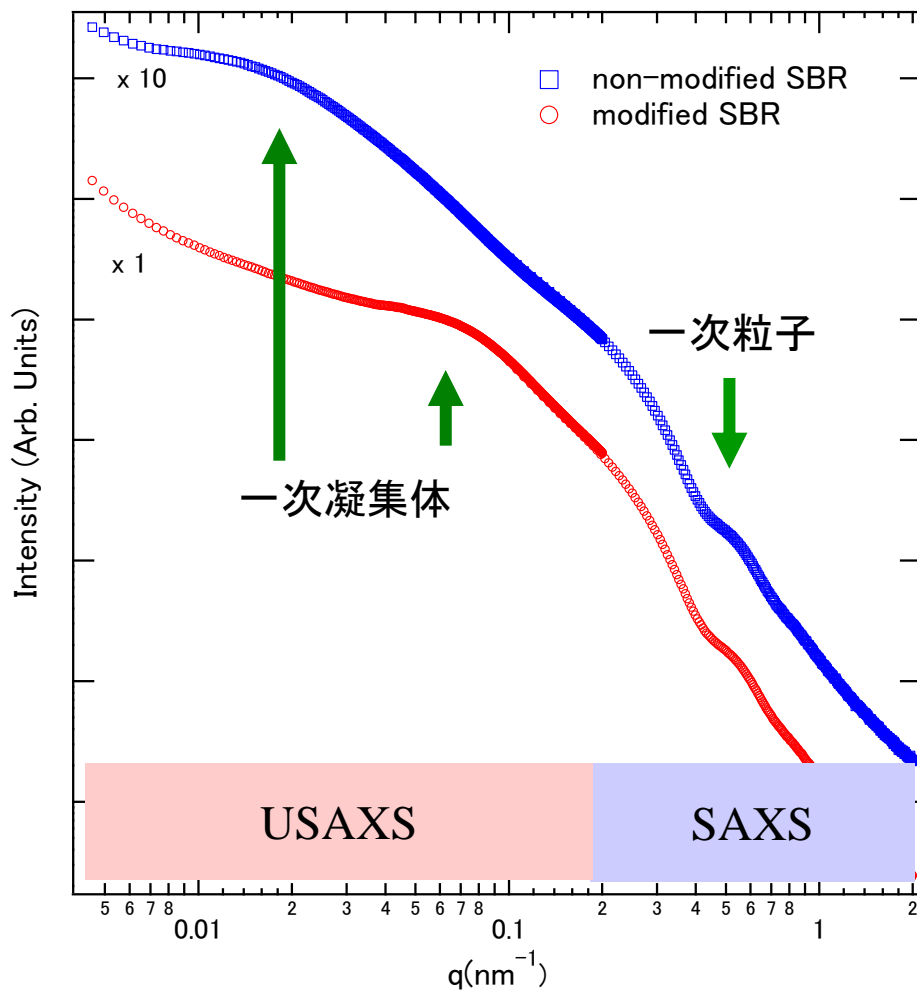
小角X線散乱

小角X線散乱は、物質によるX線の散乱のうち散乱角が小さいものを測定し、物質の構造情報を得る手法



機能材料, 27, 83 (2007)

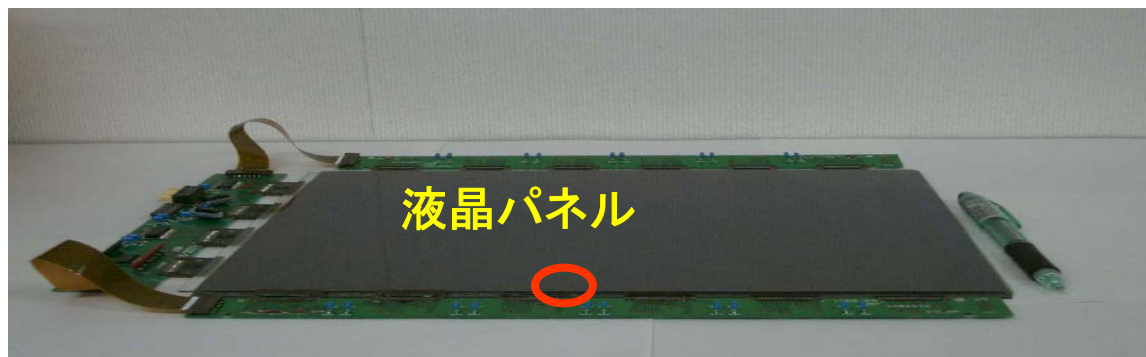
USAXS-SAXSプロフィール



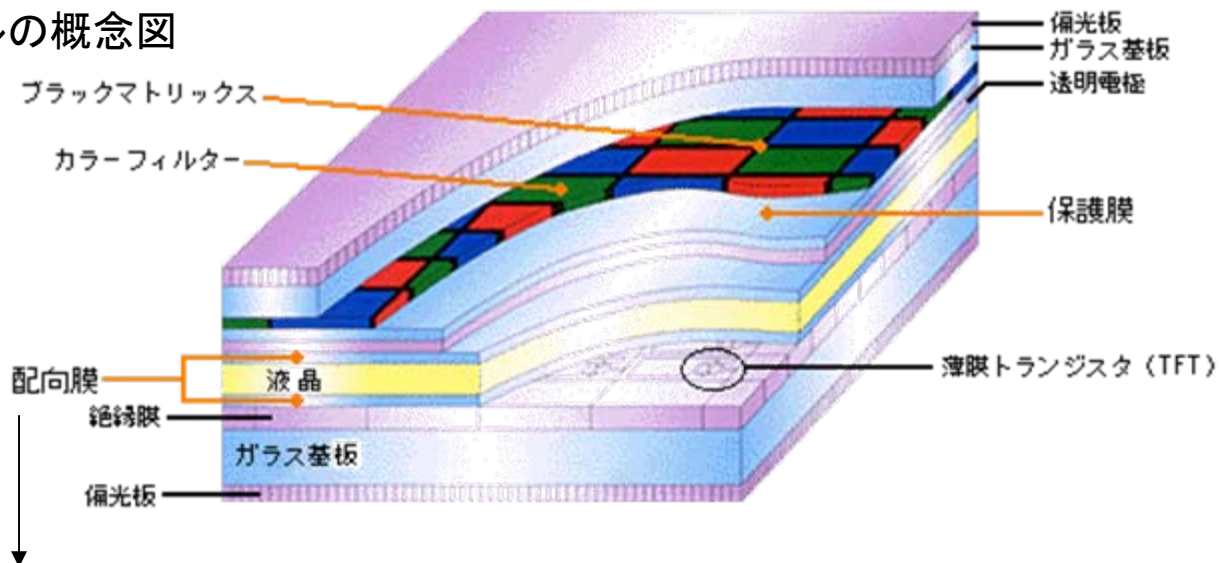
末端変性SBRと未変性SBRで一次粒子のSXAS領域は一致、一次凝集体を反映するUSAXS領域で大きく変化

- ・末端変性SBR試料ではシリカは一次凝集体まで細かく碎けて均一に分散している
- ・未変性SBR試料ではシリカ粒子の微分散性が劣り、末端変性SBRに比べ大きな凝集体として分散している

液晶配向膜について



液晶パネルの概念図



表面構造を制御することにより液晶分子を配向させる機能を持つ高分子膜
膜厚100nm程度, ポリイミドが主流

LCDの液晶配向モード

水平配向モード

TN: Twisted Nematic

PCモニター

垂直配向モード

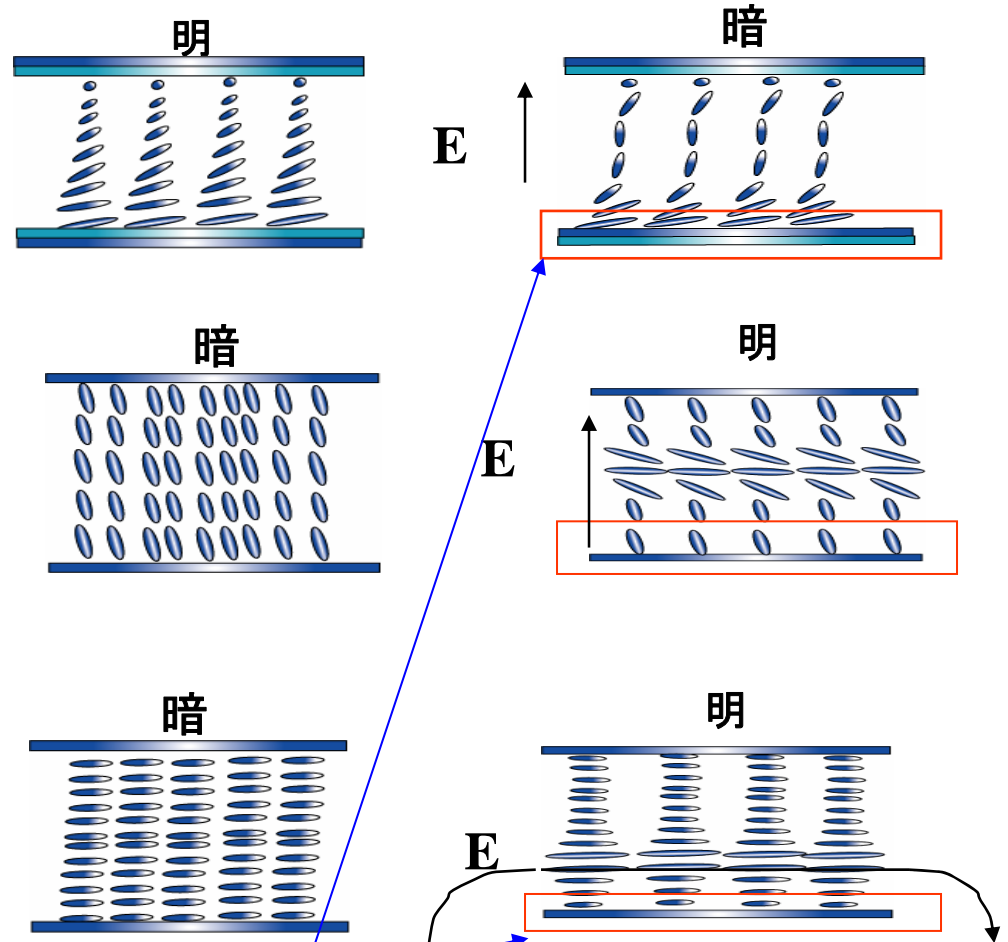
VA : Vertical Alignment

液晶テレビ

水平配向モード

IPS: In Plane Switching

液晶テレビ



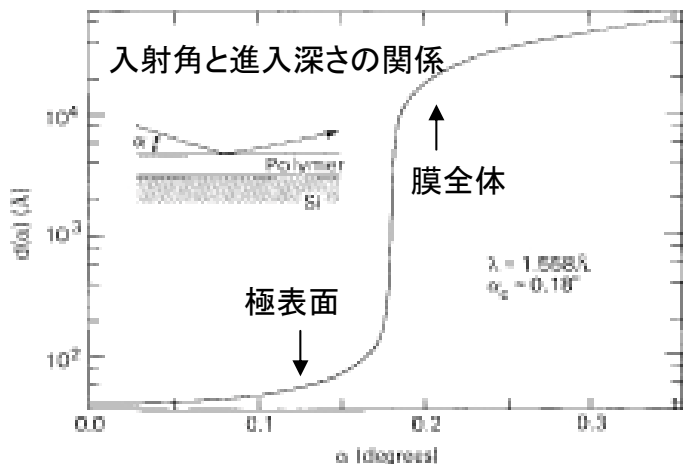
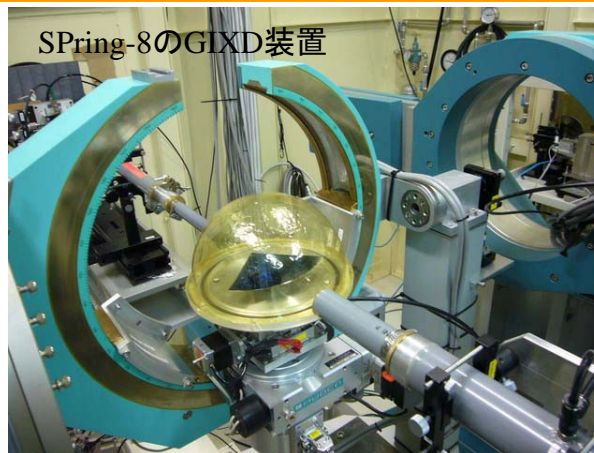
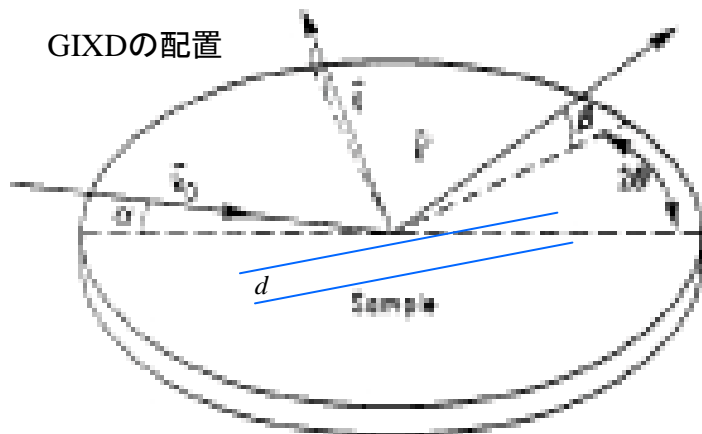
配向膜表面をラビング処理

可能にする、化学を。

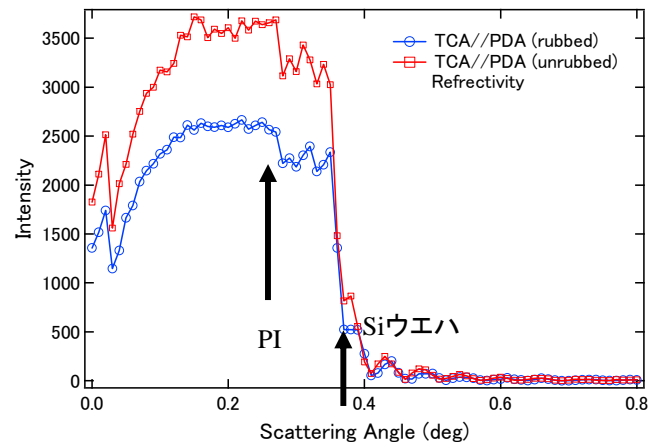
JSR Corporation

微小角入射X線回折

微小角入射X線回折(GIXD)は、全反射角で入射したX線の回折データを検出し薄膜の構造情報を得る手法。エバネッセント波を利用することで極表面(5nm)の情報を得ることができる。

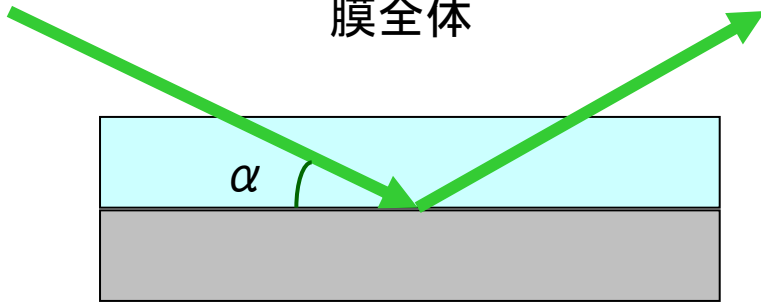


PIとSiウエハの全反射角



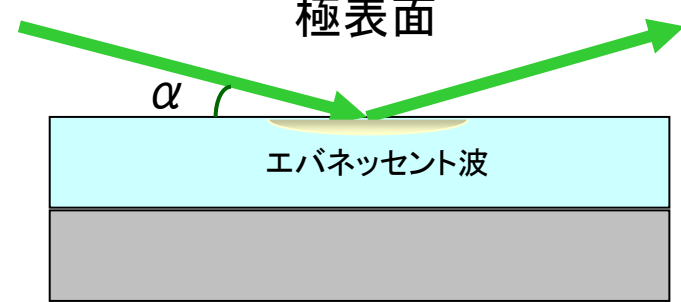
ラビング処理したPI膜のGIXD実験

膜全体



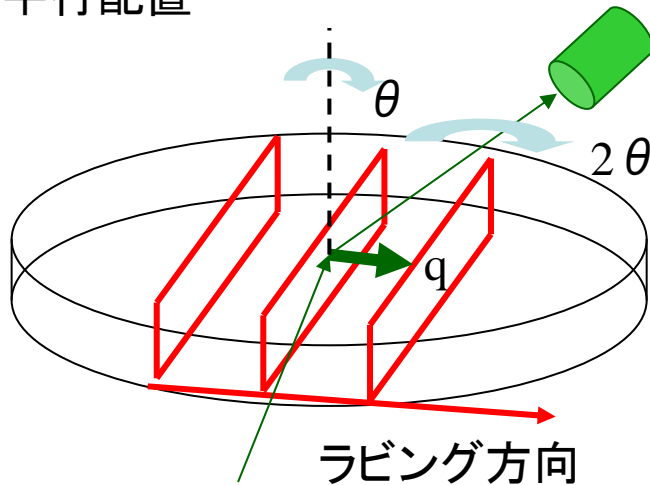
PIの全反射臨界角 $< \alpha$

極表面



$\alpha < \text{PI膜の全反射臨界角}$

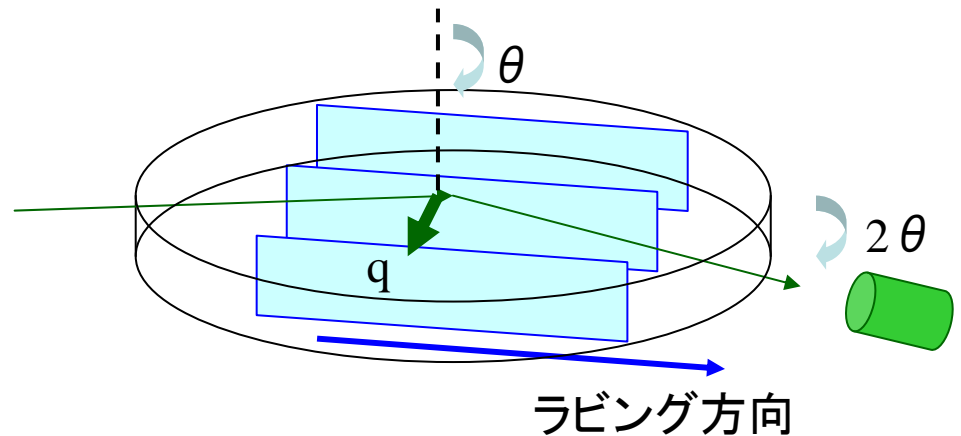
平行配置



ラビング方向

ラビング方向 // q ベクトル

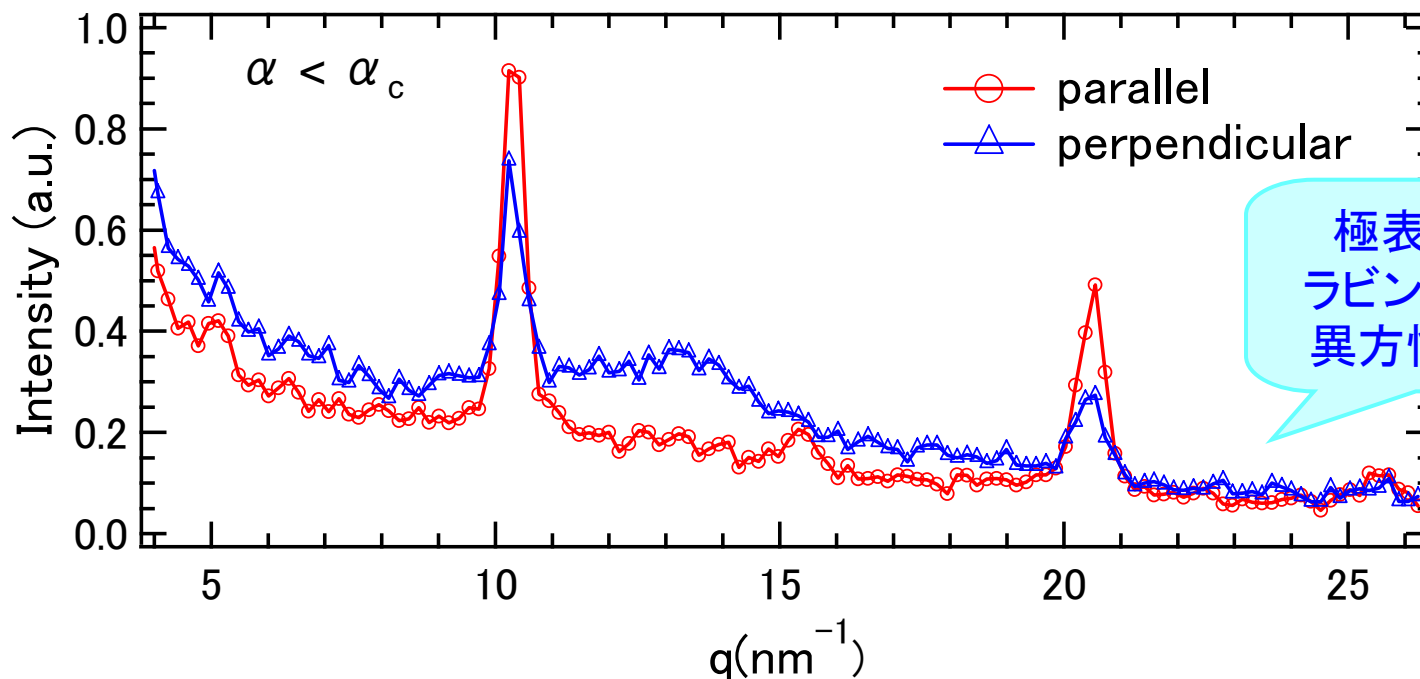
垂直配置



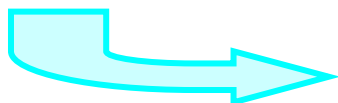
ラビング方向

ラビング方向 \perp q ベクトル

ラビング処理した芳香族PI薄膜のGIXDプロフィール



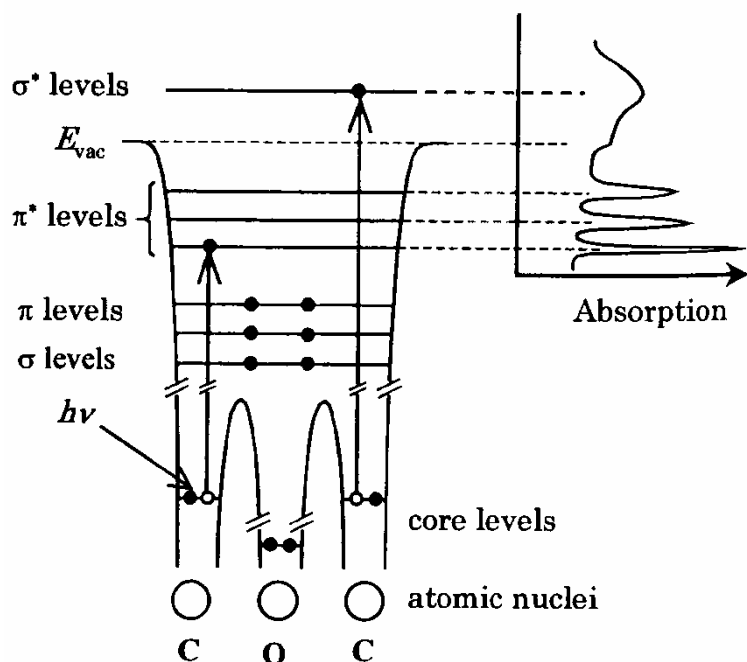
Parallel配置は, d_1 に対応する鋭いピーク強度が強い
 Perpendicular配置は, d_2 に対応するブロードなピーク強度が強い



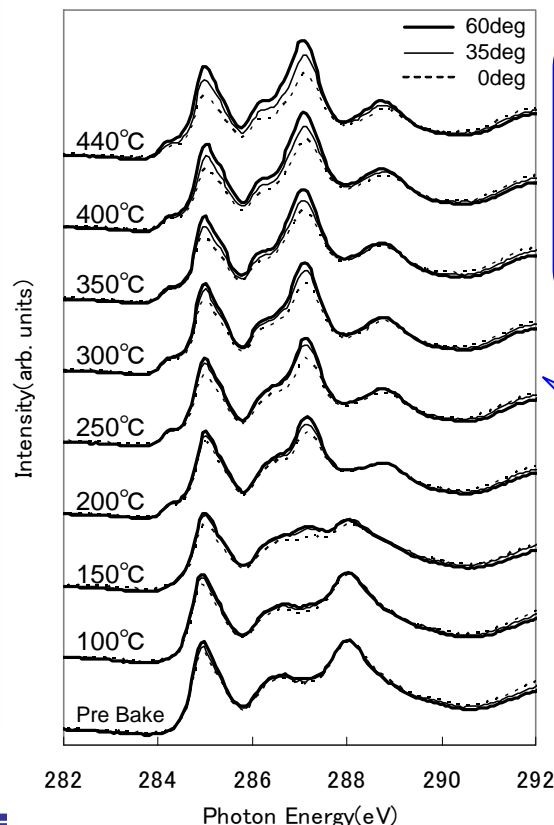
ラビング方向に配向した分子鎖が多い

X線吸収端微細構造 (NEXAFS)

X線吸収端微細構造 (NEXAFS)は、分子の**電子状態**および**分子配向**の情報を得ることができる分光法。電子収量法を用いることにより**薄膜試料表面**のスペクトルを得ることができる。



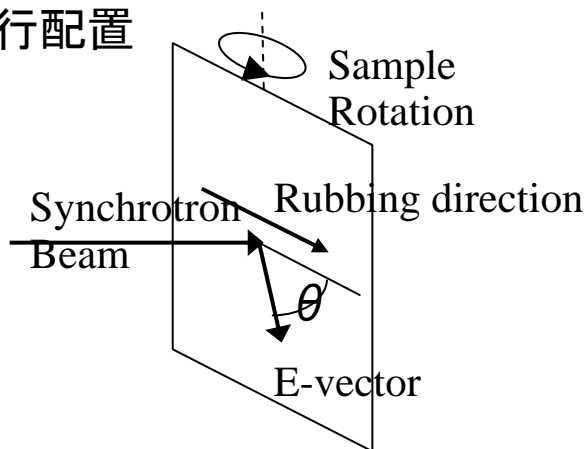
NEXAFSスペクトルの概念図



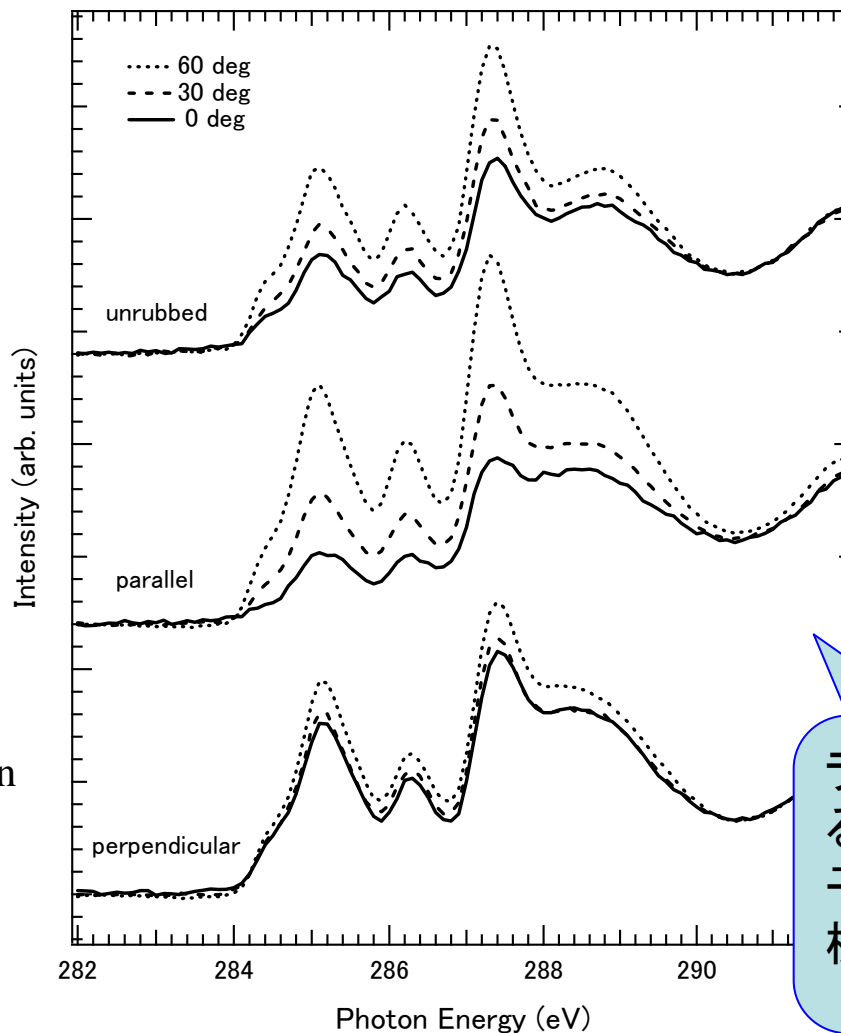
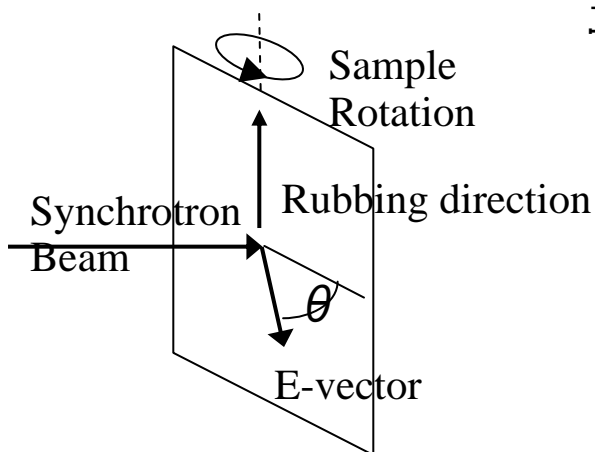
焼成温度を変えたポリイミド膜のNEXAFSスペクトル

イミド化反応による構造変化および膜表面の配向変化を検出

(a) 平行配置



(b) 垂直配置



ラビングによる
ポリマー分子の
配向を検出

- ◇ 放射光を応用した弊社高分子材料の構造解析結果について紹介した.
- ◇ 省燃費タイヤ用ゴム材料について, Spring-8のUSAXS-SAXS測定により, 末端変性SBR中のフィラーの分散構造が明らかになった.
- ◇ 液晶配向膜用ポリイミド薄膜について, Spring-8のGIXD測定, 立命館大学SRセンターのNEXAFS測定により, ラビング処理によるポリイミド分子の配向構造が明らかになった.
- ◇ 中部シンクロトン光利用施設は, 地域共同利用, 産業利用がコンセプトであることから, この地域のモノづくり技術の拠点になると期待される.