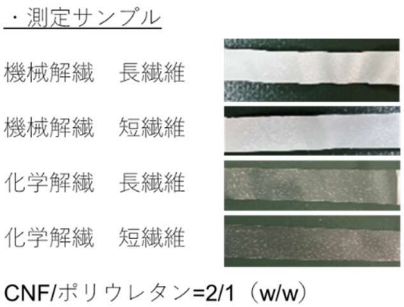
（別紙様式６－１）

利用実績報告書

（令和８年度）

<table>
<tr><td>企業名等</td><td colspan="3">山形県工業技術センター</td><td>利用実績</td><td>8 時間</td></tr>
<tr><td>課題名</td><td colspan="5">① セルロースナノファイバー添加ポリウレタンフィルムの SAXS 測定
② 小角 X 線散乱による無機塗膜の構造解析</td></tr>
<tr><td>利用ビームライン</td><td colspan="2">BL（ 08W-SAXS ）</td><td>測定手法</td><td colspan="2">SAXS（X 線小角散乱）</td></tr>
<tr><td>測定体制</td><td colspan="5">① 山形県工業技術センター置賜試験場：試料作製、SAXS 測定、解析
② 山形県工業技術センター：試料作製、SAXS 測定、解析</td></tr>
<tr><td>利用目的</td><td colspan="5">① セルロースナノファイバー（CNF）は天然原料を用いたナノ材料であり、高強度、高弾性率などの優れた物性に加え、非石油由来の環境配慮材料として注目を集めている。本研究では、CNF をフィラーとして添加したポリウレタンフィルムにおける CNF の凝集状態を分析した。フィルム中におけるフィラーの分散状態は、フィルムの力学特性に大きな影響を与えることが知られている。CNF は機械解繊と化学解繊、および短繊維と長繊維の 4 種類を用いて、フィルム中に形成された凝集を分析した。CNF のタイプにより繊維長と繊維径が異なるため、CNF のサイズと凝集サイズの関係を比較分析した。
② アルカリシリケート系無機塗膜に特定の耐久性試験を行うと、塗膜の色味や元素分布に変化が生じることが分かっている。この変化が起きる前後での塗膜のナノスケールの構造変化を明らかにすることを目的とする。</td></tr>
<tr><td>測定条件・内容</td><td colspan="5">① 測定材料は、CNF 4 種類（機械解繊または化学解繊、長繊維または短繊維の組み合わせ）をそれぞれポリウレタンに対して重量比 2：1 で添加した。各材料を混合撹拌（2200 rpm、1 min）した後、PP トレイにキャストし、100℃で 3 時間加熱してフィルムを得た。フィルムの平滑部分を切り取り、測定試料とした（図 1）。測定試料は、専用のサンプルホルダー（Multi-Solid Holder 4 × 5）に固定した。SAXS 測定は、BL08W、エネルギー8.1 keV、カメラ長 1600 mm、露光時間 1 秒×5 回の条件で実施した。
② アルカリシリケート塗膜をアルミ基材上に成膜し、それに対して耐久性試験を行った。アルミ基材側を研磨して全体厚さを 100 μm 以下まで薄くして測定試料とした。測定試料は、専用のサンプルホルダー（Multi-Solid Holder 4 × 5）に固定した。SAXS 測定は、BL08W、エネルギー8.1 keV、カメラ長 800 mm、露光時間 30 秒×1 回の条件で実施した。

図 1. 測定試料の作製</td></tr>
<tr><td>結果概要</td><td colspan="5">① 凝集サイズを分析するため、各種サンプルの SAXS プロファイルより得られた Kratky Plot を作成した（図 2）。横軸が散乱ベクトル q（nm^{-1}）、縦軸が散乱強度 Intensity（a.u.）に散乱ベクトル q（nm^{-1}）の二乗を乗じた数値である。Kratky Plot において、極大値は凝集物のサイズに対応する。機械解繊の CNF を使用したサンプルは測定 q 値の範囲内に極大値は見られなかった。これは凝集体のサイズが大きいため、より低 q 値領域に極大値が存在することを示唆している。一方、化学解繊 CNF では極大値が観測された。極大値の q 値に基づく凝集物のサイズは、短繊維タイプでは d = 90 nm、20 nm、長繊維タイプでは d = 37 nm である。CNF の繊維直径が数 nm であることから、複数本の CNF が凝集した構造を示唆している。CNF の繊維長と凝集サイズの間に正の相関が認められなかった点は、大変興味深い結果である。今後、力</td></tr>
</table>

学特性と比較し、凝集サイズがフィルム強度に与える影響を検討する。

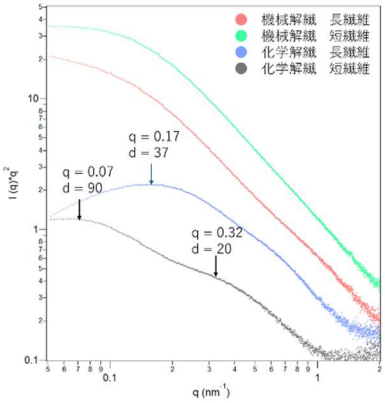


図 2. Kratky plot

結果概要

② 図 3 に、耐久性試験前後の塗膜の散乱光強度を波数 q(nm^{-1})に対して両対数プロットした結果を示す。なお、散乱光強度はバックグラウンド補正を行っている。耐久性試験の前後の結果を比較すると、全ての波数 q(nm^{-1})において耐久性試験後の方が散乱強度は大きくなった。塗膜の膜厚が試料間でほとんど差がないことを踏まえると、耐久性試験によって塗膜構造が変化し、散乱に寄与する構造成分が増加したことが推察された。

図 4 に、耐久性試験前後における散乱光強度の比率を示す。q ≈ 0.9 nm^{-1}付近で幅広く極大化している。q ≈ 0.9 nm^{-1}は約 7 nm の実空間スケールに対応しており、耐久性試験後はこの周辺の広い構造スケールに関係する散乱寄与が増加した可能性がある。

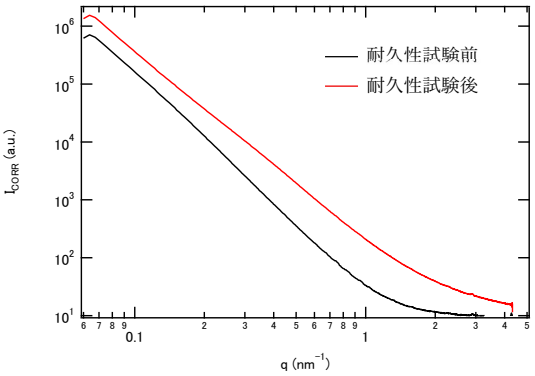


図 3. 無機塗膜の SAXS プロファイル

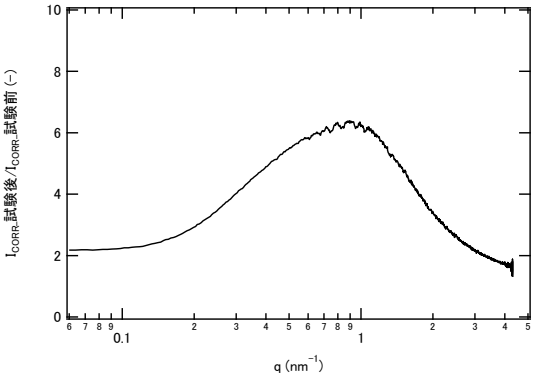


図 4. 耐久性試験前後の散乱光強度の比率