

論文の内容の要旨

論文題目 放射光 X 線と中性子を用いたゴムの時空間階層 構造の研究

氏 名 岸本 浩通

高性能低燃費タイヤの開発には、フィラー充填ゴムの示す力学特性および補強効果と、フィラー充填ゴム中に形成された数桁にわたる広い時空間スケールでの構造・ダイナミクスの間の関係を明確にすることが求められている。本論文は、放射光 X 線および中性子線を利用した最先端の解析手法を用いて、フィラー充填ゴムの時空間階層構造を明らかにし、力学特性と補強効果に関する知見を得ることを目的とした。

第 1 章では、ゴムの時空間階層構造の研究背景・目的および本論文構成について述べた。

第 2 章では、ゴムの粘弾性・補強効果の基礎理論・背景を述べ、ゴムの時空間階層構造とタイヤ性能の関係、および、放射光 X 線・中性子線の応用について述べた。

第 3 章では、X 線散乱法およびイメージング法を用いてゴム中に形成されたシリカ階層構造を明らかにするとともに、シミュレーションと組み合わせて力学物性との相関を議論した。ゴム変形下におけるシリカ階層構造変化を解析するために、2D-USAXS/SAXS（時分割 2 次元極小角／小角 X 線散乱法）を開拓し、ダイナミックレンジの向上や、高分解能化のための光学系の最適化を実施した。その結果、約 $25\ \mu\text{m} - 6\ \text{nm}$ までの幅広い空間スケールにおけるシリカ充填ゴムの構造情報を得ることに成功した。2D-USAXS/SAXS と引張物性との同時測定から、シリカ階層構造における直径約数百 nm の 2 次凝集構造変化と引張物性との相関が明らかとなった。低歪み領域では、2 次凝集構造の破壊によりシリカの有効体積が変化し、弾性率が急激に変化することが質量フラクタル次元の考察から示唆された。高歪み領域では 2 次凝集構造へ歪みが集中し応力が増大することが分かり、シリカ充填によるゴムの補強効果の機構の一部を解明することができた。

ゴム変形時におけるヒステリシスロスによるタイヤ転がり抵抗（低燃費性）へのシリカ階層構造の影響について、変性ポリマーを用いて 2D-USAXS/SAXS と FEM（有限要素法）およ

びDPD（散逸粒子動力学法）から研究した。2D-USAXS/SAXS 解析から変性基の種類・位置とシリカ高次凝集構造の相対量の間の相関が観察され、タイヤ転がり抵抗と密接な関係にあることが分かった。ゴム中のシリカ三次元構造をモデル化し FEM 計算した結果、高次凝集構造と推定される局所的にシリカ粒子濃度の高い部分に歪みが集中し、エネルギーロスが増大していることが推定された。DPDにより熱平衡状態におけるシリカ分散性を評価した結果、変性ポリマー種によりシリカ分散性が変化した。以上の結果から、変性基の位置と数によりシリカ界面での結合様式の変化によるポリマーの状態数が変化するエントロピー的な効果と、巨視的には変性基の導入がゴムとシリカに関する χ パラメータの変化に寄与した結果、シリカの分散性が向上したと考えられる。本研究は、2008 年対比で車の燃費性能を約 6 % 向上させるタイヤ用ゴムの開発に応用された。

より詳細な構造解析には、実空間構造情報による相補的理解が有効となる。本研究では高空間分解能を有する結像型 Zernike 位相コントラスト CT 法を用い、シリカ配合ゴムの三次元構造の可視化検討、および、FEM によるポリマーマトリックスの不均一変形の可視化の研究を行った。擬似ケラ照明を用いた結像光学系に位相コントラスト法を適用することでゴムとシリカ粒子の再構成像を約 300 nm の空間分解能で得ることに成功した。シリカ三次元空間配置を基に FEM 計算を行い、局所的なポリマーの変形とシリカ充填ゴムの強度の関係を議論した。

第 4 章では、ゴムの物性や機能と直接関係するフィラーやゴムのダイナミクス（時間構造）の研究を行った。シリカ配合ゴムにおけるシリカ・ゴム間の化学結合の有無と、シリカのダイナミクスの関係について XPCS（X 線光子相関分光法）を用いて検討した。その結果、化学結合の有／無に関係なくゴム中でシリカは Super-diffusive な運動をしていた。シリカとポリマーの化学結合は界面での滑りを抑制し、ポリマーの運動がシリカの運動に大きく影響を及ぼすことが分かった。これは逆に、シリカの存在がポリマーの運動に影響するというものであり、巨視的な粘弾性に影響を与えることを示唆している。さらに、結晶性粒子からの回折ピークの位置変化を通して回転運動を捉える DXT（回折 X 線追跡法）を XPCS と組み合わせることで、ゴム中での結晶性ナノ粒子の並進運動と回転運動を同時に測定することができた。

XPCS と併せて、中性子を用いた QENS（準弾性散乱）測定からシリカ充填ゴム中のポリマーのダイナミクスを解析した。その結果、シリカ充填量は高分子の局所的なねじれ減衰運動には影響せず、シリカ界面でポリマーが空間的に拘束され高分子セグメント運動に影響していると推定された。シリカの体積分率が閾値を超えると、滞在時間が減少することがわかった。これは、シリカ充填に伴いシリカ間の距離が短くなり、ポリマーがシリカ間から出た方がエントロピー的に有利になることを示唆していると考えられる。このとき、シリカ同士は凝集し、破壊エネルギーが低下すると推察された。このようにポリマーダイナミクスを調査することで、シリカ充填における補強効果や粘弾性発現の機構を研究できることが明らかとなった。

界面ポリマーの詳細な構造ダイナミクスを明らかにするために、カーボン表面に吸着したバウンドラバーについて SANS（小角中性子散乱法）および NSE（中性子スピンエコー法）により研究を行った。トルエン溶媒に分散したカーボンバウンドラバーの SANS 測定から、バウンドラバー厚みは約 80 Å とわかった。また、75 Å と 3.5 Å の 2 つの Blob サイズの存在がわかった。NSE からカーボン表面に吸着したポリマーは、動いている層と拘束層の 2 つが存在していた。拘束層の割合が q 依存性を示すことから運動が完全に凍結されているのではないことも推定された。また、バウンドラバーの運動は NSE から求まる粘度から予測され、

QENS で得られたシリカ表面ポリマーの挙動と傾向が一致した。トルエン中でのカーボンバウンドラバーは特徴的な挙動を示していることから、実際のゴム中でもマトリックスポリマーに比べカーボン界面ポリマーは異なるダイナミクスを示し、ゴムの力学特性に大きな影響を与えていることが考えられる。

第5章では、XAFS (X線吸収微細構造) を用いて、硫黄架橋に関する研究を実施した。硫黄架橋構造形成における酸化亜鉛の役割を解明するために亜鉛 *K*-edge XAFS 解析を実施した。加熱過程において加硫開始前に酸化亜鉛とステアリン酸が反応しステアリン酸亜鉛を生成し、その後加硫促進剤 TBBS(*N*-*tert*-butyl-2-benzothiazole sulfenamide) との反応によって ZMBT(bis(2-mercaptobenzothiazole)Zn(II)) が生成することがわかった。酸化亜鉛と TBBS の反応は硫黄により促進され、ステアリン酸亜鉛は ZMBT の生成を加速させることがわかった。ZMBT は加硫を安定化しリバーション (加硫戻り) を抑制する効果がある。酸化亜鉛の反応機構の理解は、力学物性や耐熱劣化性の向上につながると考えられる。

ポリマー間を架橋する硫黄原子数 $R-S_x-R$ (架橋形態) はポリマー強度に関係し、硫黄原子数により結合エネルギーが異なることからゴムの熱的安定性 (経時変化) に関係している。ゴム材料を高性能化させるためには架橋形態を詳細に解析する必要がある。本研究では、硫黄 *K*-edge XAFS の測定技術を開発し硫黄架橋ゴムへの応用検討を実施した。その結果、X線強度向上および試料損傷を軽減させることで硫黄 *K*-edge XAFS 測定が可能ながことが分かった。一方で、ゴム中に含まれる硫黄濃度は数%以下であるため蛍光法が必要となるが、硫黄 *K*-edge 付近の X 線の透過力の関係から自己吸収 (厚み効果) の影響が大きいことが確認された。さらに、様々な結合状態を反映した複雑な EXAFS スペクトルが観察され、EXAFS (広域 X 線吸収微細構造) 解析で通常行われる結合距離や配位数の算出だけでは架橋形態 ($R-S_x-R$ の分布) を求めることは困難であった。このような複雑な状態を解析するには、リバースモンテカルロ法を用いた EXAFS 計算と第一原理計算の組み合わせが有効と考えられる。

第6章では、本論文で実施した放射光 X 線および中性子線を利用したゴムの時空間階層構造研究について総括した。

このように、本論文ではゴムに含まれるフィラー、ポリマー、架橋により広い時空間スケールにわたり形成される階層構造について放射光 X 線および中性子線を用いて研究を実施した。本研究では、従来未解明であったゴムの構造とダイナミクスに関して多様な情報が得られた。詳細な補強効果や粘弾性発現機構を解明するためには、さらなる研究が必要となる。しかし、対象とする構造が複雑であり、各階層が複雑に相互作用しゴムの機能や性質を発現しているため、実験・理論的アプローチだけでは総合的な理解は難しい。現在、大規模かつ長い時間スケールでのコンピュータシミュレーションが可能になってきており、今後は先端実験とシミュレーションを相補活用し、実験から得られる構造ダイナミクスからシミュレーションモデルの検証、あるいは、シミュレーションから実験現象の解明など相補的に研究を進めることにより、ゴム材料に関する新たな理論や高機能化させるための新素材開発が可能になることが期待される。