

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：タイヤ薄ゲージ化プロジェクト

委 託 研 究 開 発

実 施 状 況 報 告 書 (成 果)

平 成 27 年 度

研究開発課題名：

無機固体界面における高分子の凝集状態と緩和挙動

研究開発機関名：

国立大学法人 九州大学

研究開発責任者

田中 敬二

# 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

平成 27 年度において、ゴムとフィラーのモデル界面を用いた基礎的理解を達成することを目的とした。ここでいう「モデル界面」とは、実際に工業的に使用される球状・繊維状などの曲率を持った無機フィラーとゴム材料との「実界面」を近似した、平面的な無機固体基板とゴム材料との界面を指す。このようなモデル界面を使用することで、和周波発生分光法、偏光解消法、中性子反射率法などの界面選択的な解析手法を用いることができる。また、無機フィラーの形状などの影響を取り除いて界面凝集構造を検討し、より詳細な情報が得られると期待できる。このような知見は、平成 29 年度以降に計画している実界面試料を用いた分析・解析の遂行、また、その設計・制御の達成にも必須である。本年度ではより基礎的な知見を得るため、以下の 4 点を計画および実施した。

### (1) モデル界面の作製

無機フィラー界面の界面エネルギーの影響を検討するため、石英板をピラニア処理により付着有機物を洗浄した親水性基板、およびこれに重水素化オクタデシルトリクロロシラン (OTS-*d*) を化学修飾した疎水性基板を作製した。このようなシランカップリング剤による表面処理は実際の無機フィラー系でもよく検討されているが、後述する和周波発生 (SFG) 分光法による解析のために、重水素化物を合成して使用した。

### (2) モデル界面における分子鎖凝集状態の評価

作製した基板上にゴム状高分子薄膜を調製し、基板界面におけるゴム状高分子の凝集構造について、界面選択的な測定が可能な振動分光である SFG 分光法を用いて解析した。

### (3) モデル界面における吸着高分子層の評価

ゴムと固体基板との相互作用は、ナノ吸着層の厚さに基づき評価した。固体上に製膜したゴム試料を、その良溶媒によって洗浄・除去したのち、可視光・X 線・中性子反射率測定によってナノ吸着層の密度分布を評価した。上述した親水性および疎水性モデル界面に対して、ナノ吸着層の厚さを検討し、高分子と固体界面の相互作用を定量的に議論した。

### (4) モデル界面における分子鎖ダイナミクスの評価

高屈折率ガラス基板上にゴム/フィラーモデル界面を作製した。この界面にレーザー光を導入し、染み出したエバネッセント波によって界面近傍の蛍光プローブ分子のみを励起した。プローブ分子の偏光解消挙動から局所粘度を評価し、界面におけるゴム状高分子鎖のダイナミクスについて検討した。

## 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

モデル界面の作製については、OTS-*d* の合成に成功し、これを用いた化学修飾による疎水性基板の作製も達成した。またこれらの基板を用いて、代表的なゴム状高分子であるポリイソプレンの親水性および疎水性基板との界面における凝集構造を SFG 分光法により解析した。更に、吸着層の厚さの評価から、各試料におけるポリイソプレンと基板との相互作用の強さが SFG 分光により明らかにした分子鎖凝集構造と対応していることを確認した。エバネッセント波を励起光とした偏光解消測定では、固体界面近

傍において、試料内部よりもポリイソプレン分子鎖の熱運動性が低下していることが定性的に明らかとなった。

## 2-2 成果

図1は、石英基板上に調製したPI膜の、偏光組み合わせを *ssp* (SFG 光: *s*, 可視光: *s*, 赤外光: *p*) および *ppp* (SFG 光: *p*, 可視光: *p*, 赤外光: *p*) とした際の SFG スペクトルである。偏光組み合わせが *ssp* の場合、SFG スペクトルは界面に対して垂直方向の成分の情報を、*ppp* とした場合は、界面に対して全方向の情報を与える。石英基板上では、*ppp* 条件において  $3020\text{ cm}^{-1}$  付近にアルケンの C-H 伸縮振動に由来する

ピーク (=CH) が観測されたことから、C=C 結合は基板に対して平行に近い方向に配向していると考えられる。一方、OTS-*d* 修飾基板界面でのスペクトルではこのシグナルは観測されない。この結果は、石英基板上では基板の水酸基とポリイソプレンの C=C 結合が相互作用しているためであると理解できる。

また、ポリイソプレンよりも実際の材料に近い系として、スチレン-ブタジエンゴムについても検討した。具体的には、スチレン-ブタジエンゴムの溶液にシリカ微粒子を分散させつつ溶媒を揮発させてフィラー添加ゴム材料を作製した。この試料を更に良溶媒で洗浄した後に残った吸着高分子を、熱重量測定に基づき定量的に評価した。

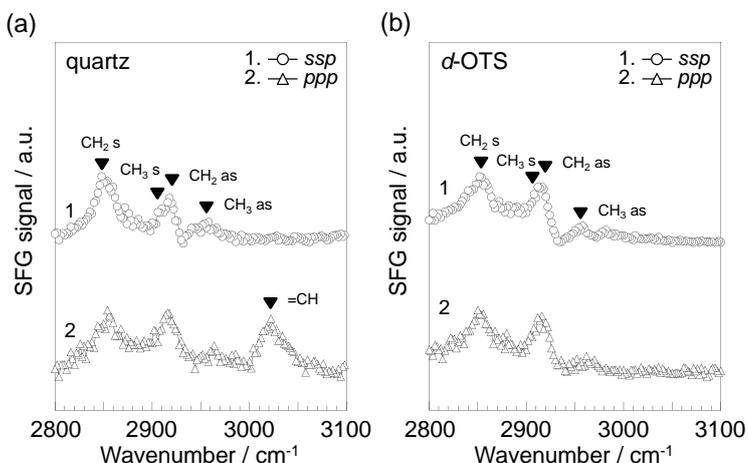


図1. (a)石英界面、および(b)OTS-*d* 修飾した石英界面におけるポリイソプレンの SFG スペクトル。

## 2-3 新たな課題など

我々は更に実験を行い、同じ親水的な石英基板上においても、スピンコート法によって調整した試料と溶媒キャスト法によって調整した試料とでは界面凝集構造が異なることを明らかとした。ポリイソプレンのガラス転移温度よりもはるかに高い室温においても製膜履歴が観測されるということは、固体界面においてポリイソプレンの分子鎖熱運動性が著しく抑制されていることを示唆している。これに関連した新たな課題として、より精密な偏光解消測定法により界面近傍におけるポリイソプレンの分子鎖熱運動性を界面からの距離および温度の関数として定量的に評価し、フラジリティの観点から議論することを検討している。これまでに、界面領域におけるポリイソプレンの運動性の抑制効果が、低温になるにつれてより顕著になることが明らかとしている。

## 3. アウトリーチ活動報告

- ・「小中学生向け夏休み体験実験～ふしぎなプラスチックの科学～」(福岡市産学連携交流センター、平成27年8月8日)において、福岡市内の小中学生にゴム材料およびタフポリマーの重要性を周知した。
- ・第27回エラストマー討論会(福岡、平成27年12月3日)他、国際学会を含む26件の学会において発表し、うち2件で「発表賞」を受賞した。また、比較として同様の検討をガラス状高分子で行った研究結果などを論文として発表した。