

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28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 28 年度では、ゴム状高分子と平滑な基板との界面(以降、“モデル界面”と称する)について精密な界面分析・解析を遂行することで基礎的理解を深化させるとともに、ゴム中に分散させたナノスケールの無機フィラー界面(以降、“実界面”と称する)について、パルス核磁気共鳴分光(パルス NMR)法を用いた解析結果と対応させることを目標とした。この目標の達成により、モデル界面系での実験結果を実界面系の物性、ひいては実際のナノコンジット材料の設計につなげて考えることができると期待する。具体的には、以下の 3 点について研究を計画した。

(1) モデル界面の作製

ブリヂストン社より提供されたゴム状高分子(ポリイソプレン:PI、スチレン-ブタジエンゴム:SBR、など)に対して、潤滑性を有するフィラーおよび反応性を有するフィラーのモデル界面を作製する。反応性を有するフィラー表面上に調製したゴムの一部を化学反応させることにより界面を固定化する。

(2) モデル界面における分子鎖の凝集状態および熱運動性の評価

フィラーモデル界面におけるゴム状高分子の凝集状態を和周波発生(SFG)分光測定に基づき評価し、界面におけるゴム分子や変性末端基の配向情報を得る。界面における分子鎖配向の緩和挙動から分子鎖熱運動性についても検討する。また、偏光解消法に基づき、ゴム試料中に添加したプローブ蛍光分子の回転拡散の評価から、ゴム状高分子の熱運動性を評価する。

(3) 実界面系(パルス NMR 法、プローブ顕微鏡)との比較

ゴム状高分子にシリカ微粒子を分散させたシリカ微粒子充填ゴム試料を作製する。これらの試料を用いてパルス NMR 測定を行い界面緩和挙動の定量的な知見を得るとともに、(1)および(2)の解析で得られた結果と比較・検討する。また、プローブ顕微鏡を用いたモデル界面および実界面での比較も行う。具体的には、モデル界面系では固体基板上に調製したゴムフィルムについて厚さを変えた際の表面の力学物性を、実界面系ではフィラーからの距離に対するガラス転移温度の関係をそれぞれ評価し、比較検討する。

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

(1) 無機フィラー界面における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で洗浄した親水性基板、これにオクタデシルトリクロロシラン(OTS)を化学修飾した疎水性基板を調製した。修飾した基板についてプローブ顕微鏡観察を行い、nm レベルで平滑な修飾基板が調製できたことを確認した。また、以上と同様の手法でシリカ微粒子表面の化学修飾を行い、潤滑性界面を有するシリカ微粒子とポリイソプレンを混練した実界面試料を作製した。今後、反応性フィラーについて、ブリヂストン社が実際に使用している表面処理剤を用いて検討を継続する。

(2) 作製した基板上にゴム状高分子薄膜を調製し、基板界面における分子鎖凝集状態について、界面選択的 SFG 振動分光測定に基づき解析した。平成 27 年度までの検討では、典型的なゴム状高分子であるポリイソプレン(PI)について、試料の調製条件に依存して界面における分子鎖配向状態が変化することを

明らかとした。この結果は、室温でゴム状態であるはずの PI でも、固体界面においてはその熱運動性が大幅に抑制されることを意味している。この結果を踏まえ、平成 28 年度では、サンプルステージにヒーターを取り付け、加熱・昇温しながら SFG 測定を行った。スペクトル形状の温度依存性に基づき、固体界面における PI 分子鎖の熱運動が昇温により活性化し、局所コンフォメーションがより安定な状態に緩和する挙動について検討した。また、偏光解消法に基づき見積もったセグメントの緩和時間と、誘電緩和測定法に基づき評価した同緩和時間の温度依存性について、共通の Vogel-Fulcher-Tamman パラメータで解析できることを見出した。この結果から、偏光解消測定に基づき高分子鎖の熱運動性が評価できることが確認された。今後、偏光解消測定に基づく界面選択的な測定を進める。

(3) 上述の(1)、(2)でモデル界面の評価を行ったゴム試料について、ブリヂストン社によるシリカ微粒子充填試料のパルス NMR 法評価の結果と比較した。引き続き、複数種類のゴム試料についての結果を比較しながら、界面における分子鎖熱運動性と材料特性の関係について考察する。

2-2 成果

試料温度を変化させながら SFG 測定を行うことで、固体界面におけるゴム状高分子の配向緩和挙動を観測することに成功した。この時の緩和温度が、最界面のゴム状高分子のダイナミクスを評価する重要な指標になると考えられる。既に PI および SBR などのゴム状高分子材料で、石英界面における分子鎖配向の緩和挙動を観測した(図 1)。今後は界面の化学修飾およびゴム状高分子の分子設計により、この緩和温度がどのように変化するか、またそれらの知見が後述するパルス NMR 法の結果、ひいては材料自体の力学物性および破壊挙動にどのように影響するかについて検討する。偏光解消法など、他の界面選択的分光法による解析も、引き続き併せて行う。

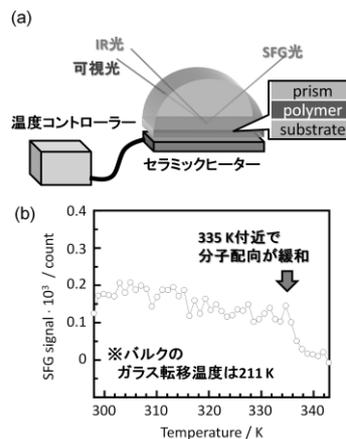


図 1. (a) 昇温環境下での SFG 分光測定の様式図. (b) CH₃S 由来の SFG シグナルの温度依存性.

2-3 新たな課題など

- (1) 作製したシリカ微粒子充填ゴム(実界面)試料を用いて、界面凝集状態と力学物性との関係を検討する。
- (2) SFG 分光、およびエバネッセント波を用いた偏光解消測定に基づく界面熱運動性の評価を複数種類のゴム材料にも適用し、界面での熱運動性と材料の力学物性との関係を比較し、検討する。
- (3) ブリヂストン社との連携を強化し、SFG 分光および偏光解消測定に基づくモデル界面の評価結果を、パルス NMR 法に基づく実界面の評価結果と比較検討する。

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 28 年 8 月 6 日)において、福岡市内の小中学生および保護者の方々(約 60 名)に、ゴム材料およびタフポリマーの重要性を周知した。
- ・本研究の成果は国際学会 14 件、国内学会 12 件の学会において発表し、2 件の賞を受賞した。また、PI の固体界面における凝集状態に関する研究結果をはじめ、関連する成果について論文 5 報を発表した。