

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29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 29 年度は、ゴム状高分子と平滑な基板との界面（モデル界面）、および無機フィラーとの界面（実界面）についてダイナミクス評価を行い、モデル界面と実界面における観測結果を比較すること、さらには、これらの界面ダイナミクスが実際の複合材料の力学物性や破壊挙動に及ぼす影響を明らかにすることを目的とした。以上のことを明らかにすることで、古くから検討されてきたフィラー添加ゴムのダイナミクス評価を、実際のナノスケールの界面構造と結び付けて検討することが可能となる。また、これまで解明が困難であった、界面層の存在が実際の材料性能に及ぼす影響についての理解を深めることができると期待される。具体的には、以下の 3 点について研究を計画した。

(1) 界面選択分光に基づくモデル界面系のダイナミクス評価

固体界面におけるゴム状高分子の配向状態を和周波発生（SFG）分光測定に基づき評価する。試料温度を変化させながら SFG 分光測定を行うことで、その配向緩和挙動を評価する。これまで評価してきたポリイソプレン（PI）に加え、当該年度は、スチレンーブタジエンゴム（SBR）、ニトリルゴム（NBR）および水素化ニトリルゴム（H-NBR）を試料として用いる。

(2) 誘電緩和測定に基づく実界面系のダイナミクス評価

シリカ等の微粒子を分散させたゴム状高分子材料について、ゴム状高分子と粒子との界面（実界面）における分子鎖ダイナミクスを誘電緩和測定により評価する。

(3) 界面ダイナミクスと複合材料の力学物性との相関性解明

これまで検討したモデル界面および実界面における界面ダイナミクスが、実際のゴム／無機フィラー複合材料の力学特性にどのように影響しているかを明らかにする。

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) 界面選択分光に基づくモデル界面系のダイナミクス評価

平成 28 年度までに、石英プリズム上に調製した典型的なゴム状高分子である PI について、試料温度を変化させながら SFG 分光測定を行うことで、固体界面における PI 鎖の配向緩和挙動を観測することに成功した。この結果を踏まえ、平成 29 年度では、産業的に使用されているゴム材料に近い SBR、NBR および H-NBR を試料に用い、同様に分子鎖配向状態の緩和挙動を評価した。いずれの試料においても、石英との最界面において分子鎖コンフォメーションが変化する温度は、それぞれのゴム状高分子のバルクのガラス転移温度よりも著しく高かった。これにより、石英界面においてゴム状高分子の熱運動性はバルクのそれと比較して著しく抑制されると結論した。

(2) 誘電緩和測定に基づく実界面系のダイナミクス評価

直径 18 nm の SiO₂ 粒子を分散させた NBR について、誘電緩和測定に基づき、バルクと界面領域における分子鎖ダイナミクスを評価した。誘電緩和測定によるセグメントの緩和時間の温度依存性を Vogel-Fulcher-Tammann パラメータで解析することで、界面における NBR セグメント運動がバルクにおけるそれよりも高温側で観測されることを明らかにした。さらに、偏光解消測定に

基づき評価した緩和時間の温度依存性も、同一の Vogel-Fulcher-Tammann 式で記述できることを明らかにした。

(3) 界面ダイナミクスと複合材料の力学物性との相関性解明

フィラー充填ゴム材料の力学物性測定を実施し、Payne 効果の温度依存性を評価した。これまでモデル界面ならびに実界面において得られた界面ダイナミクスに関する知見と併せることで、界面近傍における分子鎖熱運動性の深さプロファイルと力学物性との相関について検討した。

2-2 成果

※界面ダイナミクスと複合材料の力学物性との相関について

図 1(a)および(b)は、それぞれ、シリカ粒子を 14 vol% 充填した PI 試料における貯蔵弾性率(G')の振幅歪み(γ)依存性と、低歪み($\gamma = 0.1\%$)および高歪み($\gamma = 20\%$)におけるそれぞれの G' の比 ($G'_{20}/G'_{0.1}$)を温度の関数としてプロットした図である。 $G'_{20}/G'_{0.1}$ は昇温するにつれ減少したが、335 K より高温ではほぼ一定値となった。フィラー添加によって生成した界面拘束ゴム層は、ブリッジングによって力学的に相互作用しネットワーク構造を形成する。上述した結果は、昇温するにつれて、界面に存在する分子鎖の緩和によりネットワークの補強効果が次第に減少し、335 K 以上では期待できないことを示している。同温度は、平成 28 年度に SFG 分光測定で観測した PI 最界面における配向緩和温度と良く一致した。SFG 分光測定の分析深さが分子レベルであることから、ナノスケールの界面層がゴム/無機フィラー複合材料のマクロな力学物性に重要な影響を及ぼしていることが示唆された。

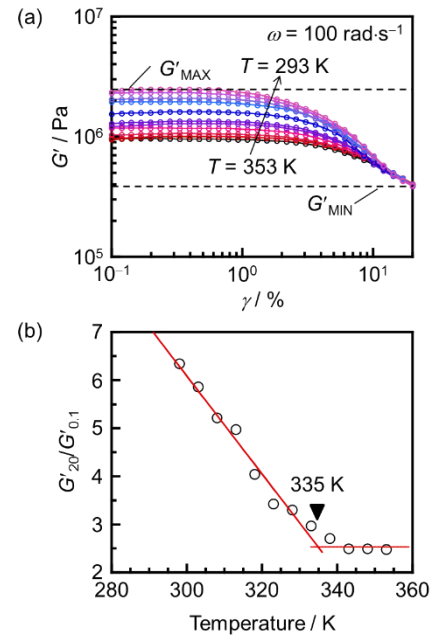


図 1. (a)貯蔵弾性率(G')の振幅歪み(γ)依存性および(b)低歪み($\gamma = 0.1\%$)および高歪み($\gamma = 20\%$)における G' の比 ($G'_{20}/G'_{0.1}$)の温度依存性。

2-3 新たな課題など

本年度に得られた成果は、界面層の存在によるネットワークの形成がゴム/無機フィラー複合材料の力学物性に大きく作用するとの仮説を支持する結果であった。今後は、他のゴム試料である SBR、NBR、H-NBR にフィラー充填した複合材料についても同様に動的粘弾性測定を実施し、これらの力学物性と SFG 測定や誘電緩和測定、偏光解消測定より得られた分子鎖熱運動特性に関する結果とを比較し、現在の仮説が普遍的に成立するかを検討する。さらに、力学物性だけでなく、破壊挙動への影響も評価する。

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 29 年 8 月 5 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。