

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 8 月 3 日現在

機関番号：17102

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2015～2016

課題番号：15K17871

研究課題名(和文) 固体界面における高分子ネットワークの架橋構造とダイナミクス

研究課題名(英文) Structure and dynamics of polymer network at solid interface

研究代表者

犬束 学 (Inutsuka, Manabu)

九州大学・工学研究院・特任助教

研究者番号：70735852

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,300,000円

研究成果の概要(和文)：室温でゴム状態にあるポリイソプレンを用いて、架橋した高分子系における固体界面の凝集状態を、良溶媒に浸漬させた際の膨潤度の差異から検討した。石英基板上に作製したポリイソプレン架橋薄膜を、良溶媒である重水素化ヘキサンに浸漬させた際の膨潤度の膜厚方向の分布を中性子反射率法(SOFIA, J-PARC)に基づき解析し、固体界面近傍においてはほとんど膨潤しない層、および試料内部よりも膨潤しにくい層がそれぞれ存在することを見出した。これらは、石英基板との界面において基板と強く相互作用し、運動性が著しく低下した吸着層と、基板と弱く相互作用し運動性がやや低下した中間層であると解釈できる。

研究成果の概要(英文)：In rubber nanocomposites, it is known that adsorbed polymer chain layer on the filler interface plays an important role for the performance of the material. The detailed structure of the interfacial rubber layer is, however, still unknown. In this study, the structure of 1,4-cis-polyisoprene (PI) at quartz interface was discussed. The volume fraction distribution of the PI film swollen in deuterated hexane along the direction normal to the interface was evaluated by neutron reflectometry. Scattering length density of cross-linked PI at substrate interface became smaller than that in the bulk, meaning less penetration of deuterated hexane into the interfacial layer. We found that there is a hardly-swollen thin layer and less swollen intermediate layer at the interface, with the thickness of about 1 and 10 nm respectively. Each interfacial layer should be corresponding to the "tightly adsorbed" and "loosely adsorbed" bound rubber layer in the previous reports.

研究分野：高分子物理

キーワード：ゴム 無機フィラー 界面 コンポジット材料 中性子反射率

1. 研究開始当初の背景

低環境負荷・省エネルギー社会の実現に向けて、自動車用タイヤ材料の力学物性の精密な制御が求められている。既存技術の限界を超えた性能を引き出すためにはブレーキ性能を損なうことなく転がり抵抗を下げるといって見れば相反する物性を兼ね備えたゴム材料を開発する必要がある。ゴム材料の代表的な用途であるタイヤは、架橋したゴム状高分子と無機フィラーとの複合化により構成される。一般に、タイヤに必要とされる転がり抵抗やウェットグリップ性能は、コンポジット材料の損失正接 ($\tan\delta$) の周波数依存性に大きく依存する。双方の性能を同時に高めるためには、ゴム中の無機フィラーの分散性および界面の制御が重要である。このようは背景の下、近年では、ゴム、あるいは、フィラーを化学修飾することで界面での親和性を高める戦略が開発の主流となっている。

シリカフィラー等の無機固体との界面において、ゴム状高分子は熱運動性が抑制された“バウンドラバー”層を形成することが知られている。このような熱運動性が抑制された界面層が、フィラー間、ひいては材料全体をつなぐネットワークを形成し、材料全体の力学物性に大きく影響すると信じられている。しかしながら、このような高分子と固体との界面はいわゆる“埋もれた界面”であり、非破壊的に観測する手法が限定されることから、その詳細な構造解析は未だ手つかずであった。

2. 研究の目的

本研究では、固体界面におけるゴム状高分子の界面層について詳細な構造を明らかにすることを目的とした。

3. 研究の方法

本研究の目標はゴムとシリカなどの無機フィラー界面に存在すると考えられる数～数十 nm の界面層を定量的に評価することであるが、この層を直接観測するのは非常に困難である。そこでモデル系として、基板上に作製した架橋ゴム薄膜を良溶媒で膨潤させ、オルガノゲルとして扱う。この際、架橋密度の分布は膨潤度（すなわち高分子の体積分率）の分布に変換され、また不均一性のサイズスケールも膨潤によって拡大される。こうして架橋不均一性を可視化した試料について、中性子反射率測定法(NR)により定量的な構造解析を行った。

中性子反射率測定法では、基板上に作製し重溶媒で膨潤させた PB 架橋薄膜について、水晶基板側から入射した中性子ビームの界面での反射率から界面の鉛直方向の構造を解析する(図1)。この際フィルム試料に散乱長密度の差を持った層があれば、その上下の

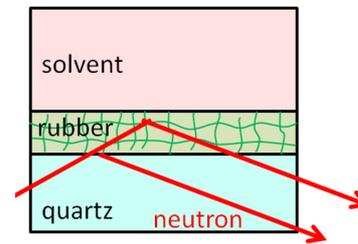


図1. 中性子反射率法の概略図。

界面のそれぞれで反射された中性子線の干渉により、反射率曲線にフリンジが乗ることになる。このフリンジをコンピュータ計算により解析し、0.1 nm 程度の精度で鉛直方向の構造情報を得ることができる。

試料として、数平均分子量が 91k、分子量分布指標が 1.08 の PI を用いた。架橋剤として、トリメチロールプロパントリス(3-メルカプトプロピオネート)(TMMP)およびビス(2,4,6-トリメチルベンゾイル)-フェニルフォスフィンオキサイド(Irgacure 819)を用いた。PI と架橋剤を混合したトルエン溶液を基板上にスピコートすることで PI を製膜した。架橋剤の濃度は、PI に対して 2.0 wt% とした。製膜後、紫外(UV)光を照射し、膜中に存在する PI の架橋反応を行った。UV 光の波長は 365 nm、照射時間は 15 秒間とした。良溶媒であるヘキサン中に膜を 10 分間浸漬することで未反応の PI および架橋剤を除去した。さらに、膜を室温にて 24 時間真空乾燥した。

界面濃縮現象等により、作製した PI 架橋膜内部の架橋剤の分布に偏りが生じた場合、本研究で意図している PI の凝集状態における固体界面の影響ではなく、架橋剤の分布を反映した膨潤度の分布を観測することになる。この影響を考慮して考察するため、作製した架橋 PI 膜にたいして、二次イオン質量分析法(DSIMS)に基づき、膜内の架橋剤の濃度分布を解析した。装置は、SIMS 400 (AtomikaAnalysetechnik GmbH)を使用した。シリコン基板上に架橋 PI 膜を作製し、この上に犠牲層として重水素化ポリスチレン膜をフローティング法により重ね、チャージアップを防ぐため、この上に金薄膜を蒸着して試料とした。

大気および d_{14} -ヘキサン中における架橋 PI 膜の膜厚方向の密度分布を NR 測定に基づき評価した。NR 測定には、J-PARC 物質・生命科学実験施設(茨城県東海村)内に設置されている SOFIA を用いた。測定用試料の基板には、石英基板を用いた。中性子ビームは、大気中測定では大気側から、ヘキサン中測定では基板側面から導入した。大気中における PI、石英基板および d_{14} -ヘキサンの散乱長密度(b/V)は、それぞれ 0.76×10^{-4} 、 3.48×10^{-4} および $6.14 \times 10^{-4} \text{ nm}^{-2}$ を用いた。

4. 研究成果

図 2(a)および(b)は、それぞれ架橋 PI 膜の DSIMS プロファイル、およびこのプロファイルから計算された PI 架橋膜内における架橋剤の分布である。膜内部の深さ方向における TMMP および Irgacure 819 の分布はほとんど均一とみなすことができる。この結果から、もし d_{14} -ヘキサン中において PI 架橋膜が架橋密度のみに依存して膨潤するとすれば、その膨潤度は界面からの距離によらず一定となるはずであるといえる。

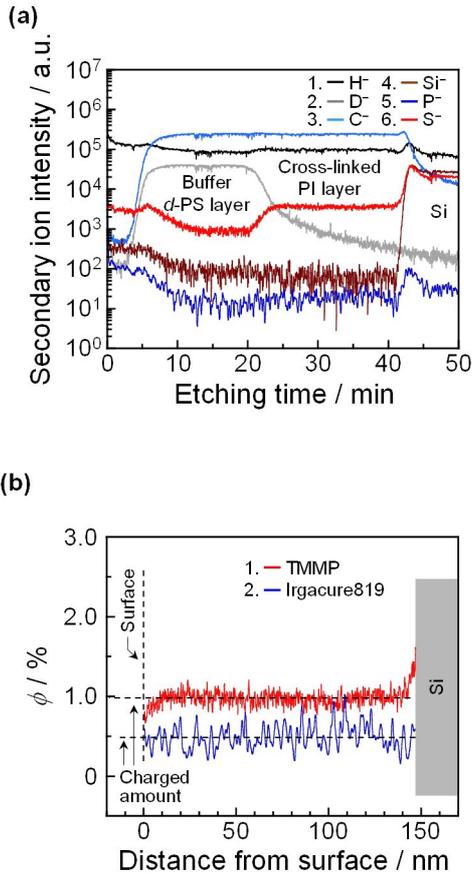


図 2. (a)架橋 PI 膜の DSIMS プロファイル、および(b)計算された PI 架橋膜内における架橋剤の分布。

図 3(a)および(b)は、それぞれ石英基板上に製膜した PI 架橋体薄膜の空气中および重ヘキサン中における中性子反射率曲線、およびこれらをフィッティングする際に用いた PI 架橋体薄膜の膜厚方向に対する散乱長密度 (b/V) プロファイルである。横軸の h は基板界面からの距離とした。計算値が実験結果をよく再現したことから、図 3(b)のプロファイルは試料中の (b/V) の分布を正確に反映していると考えてよい。空气中における PI 架橋膜の反射率曲線は、基板上に均一な単層の PI 膜が存在すると仮定したモデルでフィッティングできた。得られた膜厚は 44 nm 程度であった。この結果から、 d_{14} -ヘキサン中における中性子

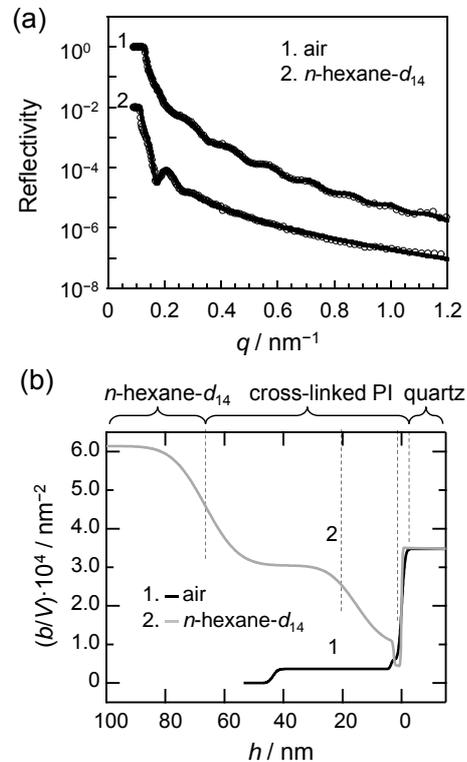


図 3 (a) 空气中および d_{14} -ヘキサン中における架橋 PI 膜試料の中性子反射率曲線。マーカーは測定値、実線は(b)に示す (b/V) に基づき計算されたフィッティング曲線を示す。

反射率のフィッティングでも、膨潤前後で PI の総量が変わらないとの拘束条件を課してフィッティングを行った。

重ヘキサン中における PI 架橋体薄膜の反射率曲線は、均一膨潤膜を仮定したモデル、および、バルク層と 1 層の界面層を仮定したモデルに基づく (b/V) プロファイルでは再現できなかった。我々は更に界面層を追加し、バルク層と 2 層の界面層からなるモデルに基づく (b/V) プロファイルを用いて、実験値を再現することに成功した。

膜厚全体としては、乾燥状態の 44 nm から 67 nm 程度に膨潤した。基板界面の影響を受けていないとみなせるバルク層の PI の体積分率は 0.5 程度であり、この値は、添加した架橋剤濃度から概算される架橋密度に基づき、1次元の Flory-Rehner の式

$$v = \frac{\ln(1-\phi) + \phi + \chi\phi^2}{\frac{1}{2}V_{\text{hex}}(\phi - 2)}$$

から計算した膨潤度の値とほぼ一致した。ここで、 v は架橋密度、 ϕ は PI の体積分率、 χ は相互作用パラメータ、 V_{hex} は d_{14} -ヘキサンのモル体積である。一方、2 層の界面層の膨潤度はバルク層よりも低く見積もられた。以降、これらの 2 層の界面層を、基板に近い側から

接触層および中間層と呼ぶ。

接触層の厚みは2 nm程度であり、PIの体積分率は良溶媒であるはずの d_{14} -ヘキサンにおいても1に近く、ほとんど膨潤していないことが明らかとなった。この結果は、基板最界面においてPI鎖は強く拘束されているためと理解される。また、この接触層とバルク層をつなぐ中間層においては、PIの体積分率は接触層よりは高いものの、バルク層と比較して低かった。中間層の厚みは20 nm程度であり、PI鎖の空間的な広がりサイズに対応している。これらの界面層は、これまでに報告されてきた、固体界面における高分子吸着層の tightly adsorbed chain および loosely adsorbed chain に対応していると考えられる。これらの2層の界面層の存在は、これまでパルスNMR法や吸着層の議論から提唱されてきたものであるが、その詳細な構造を直接的に観測したのは本研究が初めてである。

本研究では、平板基板上に調製した架橋ゴム膨潤膜の中性子反射率測定に基づき、これまで皆無であった固体界面におけるゴム状高分子の構造を解析する手法を提示した。また、得られた結果は、これまで提唱されてきた tightly adsorbed chain および loosely adsorbed chain の2つの界面層の存在を裏付け、その詳細な構造を明らかにするものであった。以上の研究成果は、今後のゴム/無機固体複合材料の開発に大いに資するものである。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計 1件)

(1) Manabu Inutsuka, Shinichiro Shimomura, Norifumi L. Yamada, Keiji Tanaka, Unswollen layer of cross-linked polyisoprene at the solid interface. *Polymer*, 査読有、105巻、2016、526-531.

DOI: 10.1016/j.polymer.2016.07.047

〔学会発表〕(計 3件)

(1) 犬束 学、下村信一郎、山田悟史、田中敬二、「架橋ポリイソプレン薄膜の膨潤不均一性」、日本中性子科学会、2016年12月1日 - 2日、名古屋

(2) 犬束 学、下村信一郎、杉本晋、山田悟史、田中敬二、「高分子界面におけるポリイソプレンの凝集状態とダイナミクス」、九州地区高分子若手研究会・冬の後援会、2016年11月17日、熊本

(3) 犬束 学、下村信一郎、山田悟史、田中敬二、「固体界面におけるポリイソプレン架橋体の凝集状態」、日本ゴム協会2016年年次大会、2016年5月19日 - 20日、埼玉

(4) Manabu Inutsuka, Shinichiro Shimomura,

Norifumi L. Yamada, Keiji Tanaka, "Interface-induced peculiar aggregation states of polyisoprene with inorganic material", The International Rubber Conference 2016, 2016年11月24日 - 28日、北九州

(5) 犬束 学、下村信一郎、山田悟史、田中敬二、「架橋ポリイソプレン薄膜の凝集構造における界面の効果」、第27回エラストマー討論会、2015年12月3日 - 4日、北九州

(6) 下村信一郎、犬束 学、山田悟史、田中敬二、「ポリイソプレンゴム薄膜の凝集構造と分子鎖熱運動性」、第63回レオロジー討論会、2015年9月23日 - 25日、神戸

(7) 犬束 学、下村信一郎、山田悟史、田中敬二、「固体界面におけるモデルゴムの構造と物性」、第45回繊維学会夏季セミナー、2015年7月29日 - 31日、北九州

(8) 下村信一郎、犬束 学、山田悟史、田中敬二、「固体界面におけるモデルゴムの凝集状態」、日本ゴム協会2015年年次大会、2015年5月22日 - 23日、京都

(9) 下村信一郎、犬束 学、山田悟史、田中敬二、「固体界面におけるポリイソプレンゴムの架橋構造」、第64回高分子学会年次大会、2015年5月27日 - 29日、札幌

〔図書〕(計 0件)

〔産業財産権〕

○出願状況(計 0件)

○取得状況(計 0件)

〔その他〕

ホームページ等

<http://www.cstf.kyushu-u.ac.jp/~tanaka-lab/>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

犬束 学 (INUTSUKA Manabu)

九州大学・大学院工学研究院・特任助教
研究者番号：70735852

(2) 研究分担者

なし

(3) 連携研究者

なし

(4) 研究協力者

なし