

## 科学研究費助成事業（学術研究助成基金助成金）研究成果報告書

平成25年 6月 7日現在

機関番号：82110  
 研究種目：若手研究(B)  
 研究期間：2011～2012  
 課題番号：23750263  
 研究課題名（和文） 核スピン偏極コントラスト変調法の低燃費タイヤゴム材料への応用  
 研究課題名（英文） Spin Contrast Variation Study of fuel-efficient tire rubber  
 研究代表者  
 能田 洋平 (NODA YOHEI)  
 独立行政法人日本原子力研究開発機構・量子ビーム応用研究部門・任期付研究員  
 研究者番号：50455284

研究成果の概要（和文）：低燃費タイヤゴムとして広く用いられているシリカ充填 SBR ゴムに対して、核スピン偏極コントラスト変調適用下の中性子小角散乱測定を行った。通常測定ではタイヤゴム中に添加されている酸化亜鉛などの多様な成分に由来する散乱の重なり合いのため正確な構造情報を得ることは難しいが、コントラスト変調によって変化する散乱プロファイルに対して解析的处理を施すことで低燃費性能と強い相関があるシリカのみに由来する散乱を抽出することに成功した。

研究成果の概要（英文）：For silica-filled SBR rubber, which is widely used for fuel-efficient tire, small-angle neutron scattering measurements were conducted under the contrast varied states by proton spin polarization. In conventional measurements, because of the overlap of scattering contributions due to multiple components in rubber, it is difficult to determine structural parameters precisely. However, by use of proton spin contrast variation technique, we succeeded in abstracting scattering contribution only due to silica component, whose dispersion is known to be a key factor for fuel-efficiency.

### 交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
交付決定額	3,400,000	1,020,000	4,420,000

研究分野：化学

科研費の分科・細目：材料化学・高分子・繊維材料

キーワード：低燃費タイヤ、シリカ充填 SBR ゴム、中性子小角散乱、コントラスト変調法、核スピン偏極

#### 1. 研究開始当初の背景

タイヤ補強材としてシリカナノ粒子を添加したゴムは変形に伴うヒステシスロスが小さく、低燃費タイヤゴムとして広く活用されている。これまで経験的にシリカナノ粒子の分散性を向上させることで低燃費性能が向上することが知られており、更なる分散性の向上を指向した様々な取り組み（ゴム高分子鎖末端にシリカと親和性の高い置換基を導入するなど）がなされている。その詳細なメカニズムの理解にはシリカの最小分散ユ

ニットだけではなく、それらが連結して形成する高次構造をも含めた構造解析が必須で、中性子を始めとした小角散乱法への期待は大きい。しかしながら、市販のタイヤゴム材料にはシリカだけではなく硫黄や酸化亜鉛などが添加されており、それら多成分に由来する散乱が重なり合うため、シリカ分散性の高精度評価は困難であった。これを解決するためには「コントラスト変調法」の適用が有効である。

「コントラスト変調法」とは試料の構造を

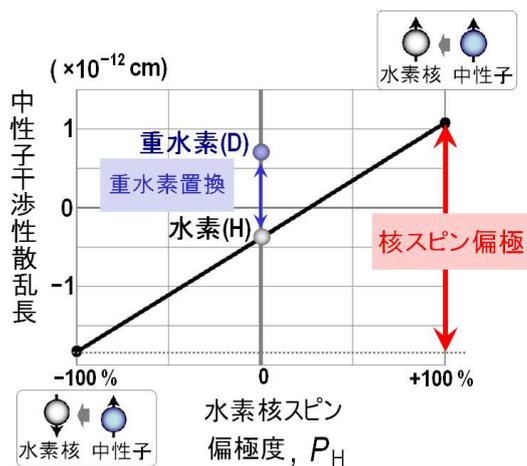


図1. 軽水素および重水素の中性子散乱長

維持したままコントラストのみを制御する手法で、これによって多成分から成る試料の散乱から各成分の部分散乱関数を分離することが可能となる。中性子の特徴として軽水素・重水素に対して異なる干渉性散乱長を有する点が挙げられる。これを利用してコントラスト変調法が実現でき、各種の水素含有試料のナノ構造解析に既に幅広く有効に活用されている。しかし、ゴム材料の重水素化体の作成は多大なコスト・労力を要し、コントラスト変調法を適用する際の足かせとなってきた。そこで、我々は代替手法としての「核スピンの偏極法」に着目した。

中性子はスピンをもち、その向きが試料中の水素核スピンの平行なときと反平行なときとで散乱長が大きく異なるという特徴がある。これを利用するのが「核スピンの偏極法」である(図1)。この「核スピンの偏極法」は「重水素置換法」の約2.5倍もの幅で中性子散乱長を変化させることができるという高いポテンシャルを有する。しかしながら、その実現には多岐にわたる高度な実験技術(強磁場・極低温・マイクロ波・NMR計測・中性子スピンの偏極など)が要求され、現状ではほとんど活用されていない。実際、本手法の研究開発を現在進行形で進めているのは我々のグループが世界で唯一である。

このような背景の中、我々は水素核スピンの偏極コントラスト変調法を**重水素化困難な樹脂・ゴム材料**へと適用できないかと、その可能性を検討してきた。水素核スピンの偏極を効率よく起こすためには、後述するように試料中へと電子スピン源となる安定ラジカルを導入する必要がある。ここでブレークスルーとなったのは密閉容器中で安定ラジカルTEMPOが蒸気となって樹脂・ゴム材料中の流動相へと浸透することを利用する「ラジカル蒸気浸透法」であった。水素核スピンの偏極のための最適TEMPO濃度は約0.5vol%と少ない

もので試料のナノ構造に与える影響は無視できる。我々はポリエチレンやブロックポリマーを対象とした実証研究を経て本手法を確立してきた。本手法は、ラジカル蒸気浸透という後処理のみで適用可能というメリットがあり、とりわけ工業製品試料への直接適用に期待が持たれる。

## 2. 研究の目的

これまでに研究開発を進めてきた核スピンの偏極コントラスト変調法をシリカ充填SBRゴム材料へと適用し、シリカナノ粒子のゴム中における分散状態を高精度で評価することを目的とする。

シリカ充填SBRゴムは、(i)母材であるゴム成分がラジカル蒸気を吸収しやすい、さらに(ii)水素を含むゴム成分および水素を含まない充填粒子成分(シリカ、酸化亜鉛)から構成され、水素核スピンの偏極による散乱コントラストへの影響が顕著であるといった特徴を有し、本手法の適用対象として申し分ない条件を備えている。

## 3. 研究の方法

### (1) 核スピンの偏極コントラスト変調実験

数10%以上に及ぶ高い水素核スピンの偏極度( $P_H$  = 上向きスピンと下向きスピンの存在率の差)を実現するためには動的核スピンの偏極(Dynamic Nuclear Polarization, DNP)という手法を用いることが必須である。これは、水素核スピンの約600倍の磁気モーメントを持ち、スピンの偏極させやすい「電子スピン」を利用する手法である。強磁場・極低温環境における電子スピンの高偏極をマイクロ波照射による電子スピン・水素核スピンの同時反転を介して水素核スピンへと移動させることで、水素核スピンの高偏極を実現できる。

具体的な実験条件を以下に示す。TEMPOラジカル蒸気を浸透させたシリカ充填SBRゴムをHeガスパージしつつ冷凍機内へと設置し、3.3 Teslaの磁場、1.2 Kの低温環境にて、

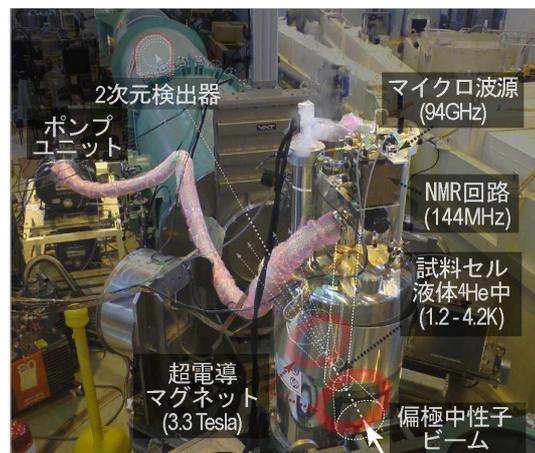


図2. 核スピンの偏極下での中性子小角散乱実験の実際の写真

94 GHz のマイクロ波照射を行うことで、核スピンの偏極度 $-26\%$ ~ $+20\%$ を得た。この状態で中性子小角散乱 (Small Angle Neutron Scattering, SANS) 測定を行った。なお、用いた中性子波長は  $6.5 \text{ \AA}$  で、磁気多層膜スーパーミラーを透過させることで  $98.5\%$ までスピン偏極させた上で試料へと入射させ、微小角散乱中性子を  $10 \text{ m}$  後方の 2 次元検出器によって観測した。(図 2)

### (3) 具体的な装置改善

本研究資金による具体的な装置改善として以下を実施した。

- ①およそ 1 週間という長時間を要しやり直しのきかない冷凍機の立ち上げ作業を人為的ミスなく円滑に実施できるように、冷凍機配管の再編成を行った。各所にバルブ・圧力計を新たに配置することで、冷媒およびガスのハンドリングを再現性良くなおかつ柔軟に行えるようになった。
- ②本冷凍機は多数回の試料交換に対応できるようにトップロード式インサートを採用している。ここで問題となるのが、常磁性体である大気中の酸素分子が試料内へと浸透することによって、水素核スピンの緩和促進ひいては偏極度低下が引き起こされることであった。脱酸素環境に保たれた容器内から試料を取り出し冷凍機内へと設置する間、試料と大気との接触を最小化するため、試料周辺を He ガスでパージし続ける方式のトップロード式インサートを新たに設計・製作した。また、He ガスによって試料セル内をパージすることによって液体 He チャンバー内の大気による汚染を抑える効果もあった。
- ③水素核スピン偏極度決定のため、NMR 計測が必要である。偏極度の絶対値算出の際には基準となる  $4.2\text{K}$  の熱平衡信号を正確に計測する必要があるが、積算に長時間を要し、一連の計測ルーチンにおけるボトルネックとなっていた。以前は NMR 回路主要ユニット (位相検波器およびプリアンプ) を、冷凍機から  $5 \text{ m}$  程度離れた計測ラック内に設置していたため、これらと試料の間を接続する同軸ケーブルがノイズを拾っていたが、NMR 回路主要ユニットをトップロード式インサートの上面フランジの直近に設置することでケーブルを短縮でき NMR 計測の際のノイズを大幅に低減できた。結果として計測時間を短縮できるようになった。

## 4. 研究成果

### (1) 研究の主な成果

水素核スピン偏極の結果、図 3(a)に示すように、SANS プロファイルの顕著な変化が観測された。なお、縦軸は散乱強度で、横軸は散乱ベクトル ( $q = (4\pi/\lambda)\sin(\theta/2)$ ,  $\lambda$ : 中性子波長,  $\theta$ : 散乱角) であり散乱角に相当

する値である。本データはゴム材料へと核スピン偏極コントラスト変調法の適用に成功した世界で初めてのものである。

本試料の主構成成分である SBR、シリカ、および酸化亜鉛の中性子散乱長密度はそれらの化学組成から図 3 (b)のように算出される。水素を含む SBR ゴム成分のみが水素核スピン偏極に応じてその散乱長密度を大きく変化させる。観測された SANS プロファイル変化は以下のように説明できる。すなわち、 $P_H = +20\%$ では SBR-シリカ間のコントラストがほとんど消失し、結果として酸化亜鉛由来の散乱が支配的になっており、一方、 $P_H = -26\%$ では、SBR-シリカ間のコントラストと、SBR-酸化亜鉛間のコントラストが共に増大し結果としてシリカ由来の散乱が強調されてい

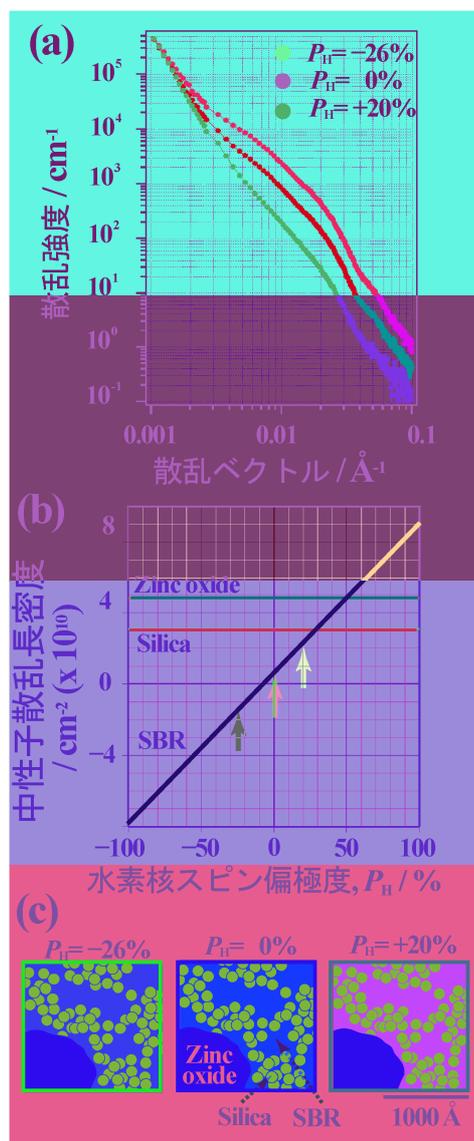


図 3. (a) 得られた中性子小角散乱プロファイル (b) 試料中の各成分の中性子散乱長密度 (c) 試料の微細構造の模式図 (中性子散乱長密度に応じて色付けしている)

る。すなわち、 $P_{11} = -26\%$ のプロファイルにて強調されているショルダーにおいてシリカ散乱の寄与が大きいと考えられる。なお、図3(c)には中性子散乱長密度で色付けした試料構造の模式図を示している。

このような考察に基づき、得られた SANS プロファイルに解析的手順を適用することでシリカの部分散乱関数を分離した。シリカの部分散乱関数は、観測された SANS プロファイルとは異なり極めて明確なショルダーを示した。このショルダーを Guinier 関数でフィットしたところ回転半径( $R_g$ )として 80Å を得た。ここから剛体球直径として 207Å が得られるが、これはゴム混合前シリカ粉末の TEM 観察による一次粒子粒径(160Å)よりもやや大きいもので、数個のシリカ粒子が連結し最小分散ユニットを形成していることが示唆された。さらに、このショルダーよりも小角側の領域では  $q^3$  のべき乗則が観測された。これは、シリカ1次粒子同士がゆるく結びついて均一に広がるネットワーク構造を形成していることを意味する。このように、本試料の優れたシリカ分散性を高精度で定量評価できた。

## (2) 国内外におけるインパクト

核スピン偏極コントラスト変調法が、重水素置換法の代替手段として、ゴム材料に対して十分に使えるということを実証出来た。ナノ粒子による材料特性改善は、学術的にも産業的にも多くの関心を集めているトピックである。ゆくゆくは、本手法が有効なツールとして幅広く活用されることを期待している。学会発表を通じての反応は良好であり「是非使ってみたい」との声を多数頂戴している。将来的には、供用装置として開放し、幅広く活用されることを願っている。

世界的に見ても、核スピン偏極コントラスト変調法の研究開発に現在進行形で取り組んでいるのは我々のグループが唯一である。本手法の技術そのものは海外発祥によるところが大きい「何に应用するか」という点に我々の新規性がある。とりわけ「ラジカル蒸気浸透法」に着目し、世界に先駆けて産業的にも重要度の高い有効なアプリケーションを見出したという点に高い評価を得ている。

## (3) 今後の展望

更なる応用展開として、カーボンブラックを含むタイヤゴム材料への展開を引き続き進めている。タイヤゴムの補強材微粒子として、カーボンブラックは長い歴史を有している。実際の低燃費タイヤゴムには、シリカに加えてカーボンブラックも含まれていることが多い。カーボンブラックは、シリカ、酸化亜鉛よりも大きい中性子散乱長 (6.51

$\times 10^{10}$  [cm<sup>2</sup>]) を持ち、高強度散乱の発生源となるが、散乱が強すぎるゆえに、共存する他成分の散乱評価が極めて難しいという問題がある。核スピン偏極法の適用によるこの問題の解決に期待がもたれる。そのためには、核スピン偏極度の大幅な向上 (20%→70%) が必要である。試料調整法および装置環境の両面の改善からこれを達成するべく引き続き研究開発を進めている。

核スピン偏極法が汎用的な手法として広く活用されるには、本手法の有用性が広く認識されることと同時に有用性を更に向上させることが重要である。本研究成果をきっかけとして、本分野への参入が増え、参入が増えることで技術向上が促進され、ひいては技術向上により本手法の有用性が向上する。という好循環を期待している。現状では一般的な手法と呼ぶには程遠い核スピン偏極コントラスト変調法であるが、近い将来、爆発的に普及する素地は整いつつあるように感じている。

## 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計1件)

- (1) Noda, Yohei; Yamaguchi, Daisuke; Hashimoto, Takeji; Shamoto, Shin-ichi; Koizumi, Satoshi; Yuasa, Takeshi; Tominaga, Tetsuo; Sone, Takuo "Spin contrast variation study of fuel-efficient tire rubber" *Physics Procedia* 2013, 42, 52-57. (査読有)

[学会発表] (計5件)

- (1) 能田洋平「核スピン偏極を用いたコントラスト変調 SANS」中性子連携研究会、平成 25 年 3 月 13 日、東京 (口頭)
- (2) 能田洋平、山口大輔、橋本竹治、社本真一、小泉 智、湯浅 毅、富永哲雄、曾根卓男「核スピン偏極コントラスト変調法による低燃費タイヤゴムのナノ構造解析」中性子科学会、平成 24 年 12 月 11 日、京都 (ポスター)
- (3) Noda, Yohei; Yamaguchi, Daisuke; Hashimoto, Takeji; Shamoto, Shin-ichi; Koizumi, Satoshi; Yuasa, Takeshi; Tominaga, Tetsuo; Sone, Takuo "Proton spin contrast variation approach: from basic polymer to fuel-efficient tire rubber" *Small Angle Scattering* 2012, Nov. 22, 2012, Sydney, Australia (oral)

- (4) 能田洋平、山口大輔、橋本竹治、社本真一、小泉 智、富永哲雄、曾根卓男、湯淺 毅「動的核スピン偏極によるコントラスト変調を用いた中性子小角散乱研究：シリカ充填 SBR ゴムへの応用」第 61 回高分子討論会、平成 24 年 9 月 19 日、名古屋（ポスター）
- (5) Noda, Yohei; Yamaguchi, Daisuke; Hashimoto, Takeji; Shamoto, Shin-ichi; Koizumi, Satoshi; Yuasa, Takeshi; Tominaga, Tetsuo; Sone, Takuo "spin contrast variation study of fuel-efficient tire rubber" Polarized Neutron for Condensed Matter Investigation 2012, Jul. 4, 2012, Paris, France (oral)

〔その他〕

ホームページ等

Annual Report QuBS 2012, p13

[http://qubs.jaea.go.jp/annual/pdf/QuBS2012\\_light.pdf](http://qubs.jaea.go.jp/annual/pdf/QuBS2012_light.pdf)

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

能田 洋平 (NODA YOHEI)

独立行政法人日本原子力研究開発機構・量子ビーム応用研究部門・任期付研究員

研究者番号：50455284