

令和 3 年 6 月 11 日現在

機関番号：32612

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2018～2020

課題番号：18H01190

研究課題名(和文) 時空間分解テラヘルツ流動光学の創出とゴムの力学特性と内部フィラー構造の相関解明

研究課題名(英文) Rheo-optical study on internal filler structures in rubber composites with terahertz polarization spectroscopy

研究代表者

岡野 真人 (Okano, Makoto)

慶應義塾大学・理工学部(矢上)・講師

研究者番号：10612525

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 13,600,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、代表的な実用高分子材料の1つであるカーボンブラックフィラー添加ゴムを研究対象とし、時空間分解テラヘルツ偏光分光計測を通じてマクロな力学特性にともなうミクロな内部フィラー構造変化の観測を目的として研究を行った。応力緩和と応力軟化という2つの特徴的な力学変形に着目し、高速・高精度テラヘルツ偏光測定装置の開発と、内部フィラー構造の配向分布を考慮した有効媒質理論に基づく複素誘電率スペクトル解析を行うことで、それぞれの力学応答中の内部フィラー状態の変化を系統的に理解することに成功した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

カーボンブラックフィラー添加ゴムは我々の日常生活に欠かせない物質であるが、その内部状態については未解明な点も残っている。本研究では、内部フィラー構造を敏感に検出できるテラヘルツ光に着目し、マクロな力学応答にともなうミクロな内部フィラー構造の変化を実験的に観測することに成功した。本研究のマクロな特性からミクロな構造を推定するというアプローチは、ミクロな構造の観察からマクロな力学応答を推定する従来の方法とは大きく異なるため、従来の方法に対して相補的な情報を与えることが期待できる。

研究成果の概要(英文)：We studied the relationship between carbon black fillers and host rubber matrices in a carbon-black-rubber composite, which is one of the typical polymer composites, with a spatio-temporal resolved terahertz polarization spectroscopy. We focus on the investigation of change in internal filler structures during two characteristic dynamical mechanical responses, i.e., the stress relaxation and the stress softening. Through the development of high-speed, high precision terahertz polarimeter and the spectral analysis based on a combination of Monte-Carlo simulation and effective medium theory, we systematically revealed the change in internal filler structures due to the mechanical responses. Our findings would provide a new perspective for the investigation of the relationship between the fillers and rubber molecules in the black rubbers during dynamical, mechanical responses.

研究分野：光物性物理学

キーワード：テラヘルツ偏光計測 流動光学 ゴム複合材料 テラヘルツ光弾性

### 1. 研究開始当初の背景

テラヘルツ光は電波と光の中間にあたる 0.1-10 THz 程度の周波数を持つ電磁波である。テラヘルツ光の光子エネルギーは可視光に比べて 2 桁ほど小さいため、可視光に対して不透明な高分子材料にも高い透過率を示す。そのため、高分子材料の新しい非破壊・非侵襲光源として期待されている。

研究代表者は、タイヤなどに利用されているカーボンブラックフィラー添加ゴム（黒色ゴム）はテラヘルツ光以外を通さないため（図 1）、その内部構造を非破壊・非接触で調べるためにはテラヘルツ光が適していることを見出した。また、黒色ゴムを延伸するとテラヘルツ周波数帯で大きな屈折率の異方性（複屈折）を生じること、その複屈折の起源が内部に含まれている異方的な形状を持った導電性カーボンフィラーの配向分布であることを発見した[1]。この「テラヘルツ光によってカーボンフィラーの状態を直接検出できる」という知見を利用することで、複素誘電率・伝導度スペクトルから内部フィラー構造を推定する手法を開発した[2]。

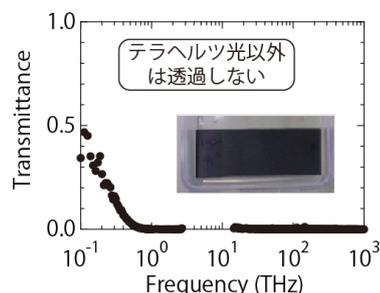


図 1. 厚さ 1 mm のカーボンフィラー添加フッ素ゴムの透過スペクトル。1 THz 以上では透過率がほぼ 0 であることがわかる。

黒色ゴムの力学特性とカーボンフィラーの内部構造には密接な関係があるが、動的な力学応答中の内部フィラー構造を観察することは通常困難であるため未解明な点が多く残っていた。そのため、非破壊・非接触で内部状態を測定可能なテラヘルツ分光法を用いることで、動的な力学変形にともなう内部フィラー構造の挙動を理解することは極めて重要である。

### 2. 研究の目的

本研究では、自作の高速高精度テラヘルツ偏光計測装置を用いて時空間分解テラヘルツ偏光分光計測を行い、カーボンブラックフィラー添加ゴムの力学特性と内部フィラー構造との関係を明らかにすることを目的とした。特に、応力緩和と応力軟化という 2 つの典型的な力学応答に着目し、測定装置やスペクトル解析方法の改良を行うことで、マクロな力学変形時のマイクロな内部フィラー構造の挙動を明らかにすることを目指した。

### 3. 研究の方法

#### (1) テラヘルツ偏光計測装置の高速・高精度化

研究開始当初の自作テラヘルツ偏光計測装置では、十分な精度で偏光測定を行うために 1 秒程度データを積算する必要があった。この状態でも世界最高レベルの測定速度・精度であったが、応力緩和のような数秒以内に起こる比較的速い物理現象を調べるためには測定精度を保ったまま、更に測定を高速化する必要があった。そこで、測定装置の改良を行った。

本装置では、テラヘルツ光パルスの発生と検出に市販のテラヘルツ送信機と受信機を使用し、受信機の前に設置した中空回転モーターに固定した偏光子を回転させながら測定することで偏光測定を実現している。当初は、テラヘルツ光の測定周波数 (~1 kHz) と回転周波数 (~40 Hz) を同期していなかった。しかし、前者の周波数の揺らぎを制御することができないため、光パルスの測定タイミングと偏光子の角度が時間的に変化してしまい、測定精度が下がるという問題点があった。そこで、自作の電気回路によって 2 つの周波数を同期することで測定精度の向上を行った。

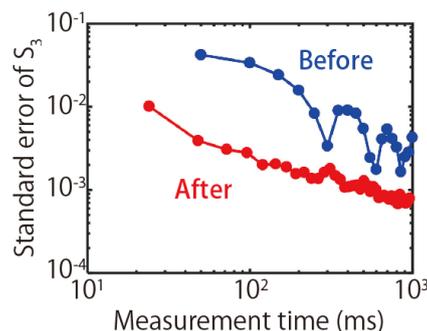


図 2. 自作の高速テラヘルツ偏光計測装置の測定精度評価。青色の丸が装置改良前、赤色の丸が改良後のデータに対応。特に、100 ms 以下では改良によって 1 桁ほど測定精度が向上していることがわかる。

図 2 に装置改良前後のストークスパラメータ  $S_3$  (偏光状態を記述するパラメータで楕円率角を反映) の標準誤差の測定時間依存性を示す。図より、改良前の装置で 1 秒積算した時と同程度の精度が改良後の装置では 0.1 秒程度で得られていることがわかる。この改善によって、4-(2)で述べるように応力緩和にともなう内部フィラー構造変化をより詳細に測定することが可能になった。

#### (2) 任意の延伸状態における内部フィラー構造推定法の開発

先行研究[2]では、スペクトル解析による内部フィラー構造の推定方法の開発に成功していたが、この方法が適用できるのは未延伸状態と完全配向状態（内部のフィラーがほぼ全て延伸方向

に配列した状態でゴムを大きく延伸した際に実現する) という 2 つの限られた条件下のみであった。そこで、より詳細に力学変形と内部フィラー構造の相関を調べるために、任意の延伸状態での複素誘電率・伝導度スペクトルを解析する方法を開発した。具体的には、先行研究[1]に倣って実際の延伸率から内部フィラーの配向分布をモンテカルロ計算によって数値計算し、その配向分布に基づいて延伸方向と平行および垂直方向の複素誘電率・伝導度スペクトルを有効媒質理論 (Maxwell-Garnett あるいは Bruggeman モデル) を通じて計算した。この手法を用いることで、4-(3)で示すように応力軟化時の任意の配向状態における内部フィラー構造の状態をスペクトル解析から見積もることが可能になった。

#### 4. 研究成果

##### (1) テラヘルツ偏光反射測定による内部フィラー配向分布の空間分解測定

これまでのテラヘルツ光を用いた内部フィラー構造の研究は全て透過配置によって行われていたが、得られた知見をより幅広く応用展開していくために、反射配置において延伸時の内部配向分布を推定する方法を開発した。

図 3(a)に開発した装置配置図を示す。この測定系では 2 つの中空回転モーターに固定した偏光子 (RP1,RP2) を回転することで、試料に入射するテラヘルツ光の偏光状態を変調するとともに試料から反射してきたテラヘルツ光の偏光状態を解析している。この装置においても、3-(1)で述べたようにテラヘルツ光の測定周波数と RP1, RP2 の回転周波数を完全に同期させることによって測定精度を向上させることに成功した。本手法では、試料表面で反射した光と試料裏面で反射した光の偏光状態を比較することで、図 3(b)-(d)に示すように異なる延伸率 (最終的な試料の長さを初期の長さで割ったもの) の時の内部フィラー状態の配向分布をイメージングすることに成功した。開発した反射測定系および測定原理を利活用することで、例えばタイヤなどの透過測定が困難な材料に対するその場観測が可能になると期待できる。

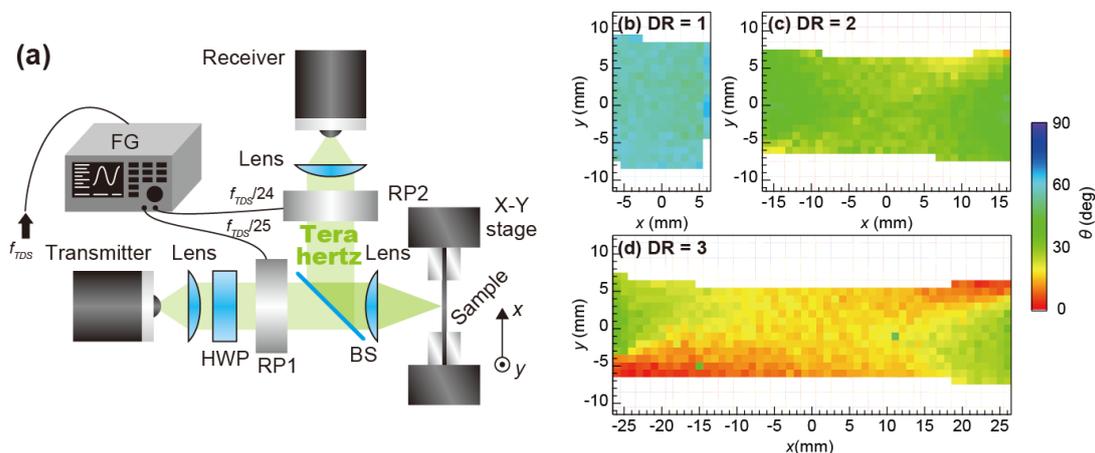


図 3. (a) 2 重変調テラヘルツ偏光反射測定装置の概要図およびカーボンフィラー添加フッ素ゴム内部のフィラー配向分布の延伸率依存性(b)-(d)[3]。  $\theta$  はフィラーの配向方向の  $x$  軸に対する角度に対応。  $x$  軸方向に試料を延伸していくにつれて  $\theta$  が  $0$  に近づいていく、すなわちフィラーが延伸方向に配向していく様子が明瞭に観測されている。

##### (2) 応力緩和中の内部フィラー配向緩和の時空間分解測定

ゴム試料を延伸したうえでその状態を保つと、延伸によって延伸方向に配向したゴム分子が徐々に元の未配向の状態に戻っていくため、それにもなつて応力が減少 (緩和) していくことが知られている (応力緩和現象)。一方、カーボンフィラーは剛体であるためゴム分子のように延伸によって変形しないため、カーボンフィラーの配向および配向緩和はゴム分子との相互作用によって引き起こされる。そこで、応力緩和中の内部フィラーの配向および緩和をテラヘルツ複屈折の変化を通じて調べることでフィラーとゴム分子の相互作用について調べた。

フィラーとゴム分子の相互作用を変化させるために、異なるゴム母材をもつカーボンフィラー添加ゴムに対して応力緩和にもなうテラヘルツ複屈折緩和の温度依存性を測定した。その結果、相互作用が弱い試料では温度に対して配向緩和の傾向が大きく変化する一方で、強い試料ではあまり傾向が変化しないことがわかった。この原因の詳細はまだ明らかになっていないが、この結果は応力緩和にもなうテラヘルツ複屈折緩和の温度依存性を調べることでゴム-フィラー間の相互作用を評価することができる可能性を示唆している。また、温度時間換算則 (温度依存性から幅広い時間依存性を推定する方法) を利用することより幅広い時間領域での内部フィラーの配向緩和を調べることを試みた。しかし、テラヘルツ複屈折緩和には温度時間換算則をそ

のまま適用できないことが明らかになった。これらの成果については、論文投稿準備中である。

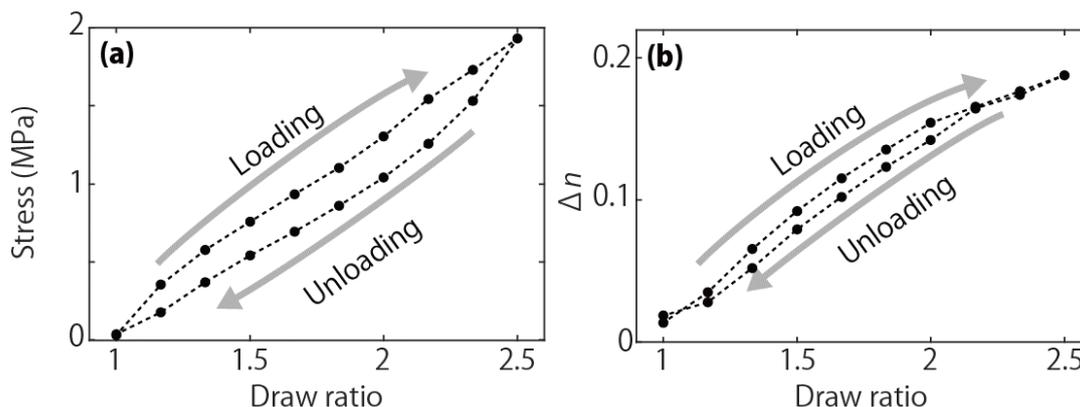


図 4. カーボンフィラー添加ウレタンゴムの繰り返し伸縮時の(a)応力および(b)複屈折の延伸率依存性[4]。両者ともに、同じ延伸率の時に延伸時(loading)に比べて収縮時(unloading)の値の方が小さくなっていることがわかる。

(3) 複素誘電率/伝導度スペクトル解析による応力軟化にともなう内部フィラー状態変化の観察  
黒色ゴムに外力を加えて延伸した後に、外力を徐々に取り除きながら元の長さまで収縮させると、延伸時の応力に比べて収縮時の応力が減少することが知られている（応力軟化現象）。黒色ゴムではフィラーが重要な役割を果たすと考えられているため、詳細なスペクトル解析を行うことで応力軟化にともなう内部フィラー状態の変化を調べた。

図 4(a),(b)に繰り返し伸縮時の応力とテラヘルツ複屈折の延伸率依存性を示す。応力は延伸率に対して応力軟化に特徴的なヒステリシスの傾向を示す一方で、テラヘルツ複屈折の方もヒステリシスの傾向を示した[4]。テラヘルツ複屈折は内部フィラー状態を反映するため、この結果は繰り返し伸縮時に内部フィラー状態が不可逆に変化していることを示唆している。この誘電率の不可逆変化の起源を調べるために、各延伸率における複素誘電率/伝導度スペクトルの解析を行った。3-(2)で述べた解析方法を用いることで、フィッティングパラメータの変化として内部フィラー状態を定量的に評価することに成功した。その結果、延伸時に内部フィラー凝集体が破断することが不可逆変化の原因であることを突き止めた。この成果については国際会議で発表するとともに[5]、論文投稿準備中である。

#### (4) その他の知見

テラヘルツ光を用いた高分子材料の非破壊測定の実用可能性を模索するため、典型的な高分子材料であるポリ乳酸に対する研究も行った。ポリ乳酸の結晶化およびガラス転移にともなう誘電率スペクトル変化を実時間観測し、特に誘電率スペクトルの実部の傾きを利用することで相変化を定量的に観測できることを見出した[6]。また、異なる結晶化度を持つステレオコンプレックス（L体とD体が対となった結晶構造）型ポリ乳酸結晶の複素誘電率スペクトル測定を行ったところ、誘電率虚部に見られるステレオコンプレックス結晶由来の1.4 THzのピークが結晶化度の増加にともなって低周波側にシフトすることを発見した。1.4 THzのピークは水素結合に由来した非調和ポテンシャルをもつ束縛回転運動モードに対応することが指摘されており、結晶化度にもなって非調和性が増加することでピークシフトが起こっていると結論付けた[7]。

#### 【参考文献】

- [1] [M. Okano](#) and S. Watanabe, *Sci. Rep.* **6**, 39079 (2016).
- [2] [M. Okano](#), M. Fujii, and S. Watanabe, *Appl. Phys. Lett.* **111**, 221902 (2017).
- [3] [M. Okano](#) and S. Watanabe, *Polym. Test.* **72**, 196 (2018).
- [4] T. Tsujimoto, A. Moriwaki, M. Fujii, [M. Okano](#), and S. Watanabe, 43rd International Conference on Infrared, Millimeter and Terahertz Waves (IRMMW THz-2018) (Nagoya, Japan, Sep. 9-14, 2018)
- [5] M. Mizuta, [M. Okano et al.](#), 46th International Conference on Infrared, Millimeter and Terahertz Waves (IRMMW THz-2021) (Chengdu, China, Aug. 29–Sep. 3, 2021) (to be scheduled)
- [6] M. Nakamura, [M. Okano](#), and S. Watanabe, *ACS Appl. Polym. Mater.* **1**, 3008 (2019).
- [7] J. Hirata, N. Kurokawa, [M. Okano](#), A. Hotta, and S. Watanabe, *Macromolecules* **53**, 7171 (2020).

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計5件（うち査読付論文 4件 / うち国際共著 0件 / うちオープンアクセス 1件）

1. 著者名 Hirata Junya, Kurokawa Naruki, Okano Makoto, Hotta Atsushi, Watanabe Shinichi	4. 巻 53
2. 論文標題 Evaluation of Crystallinity and Hydrogen Bond Formation in Stereocomplex Poly(lactic acid) Films by Terahertz Time-Domain Spectroscopy	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Macromolecules	6. 最初と最後の頁 7171 ~ 7177
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.macromol.0c00237	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Nakamura Madoka, Okano Makoto, Watanabe Shinichi	4. 巻 1
2. 論文標題 Real-Time Monitoring of Structural Changes in Poly(lactic acid) during Thermal Treatment by High-Speed Terahertz Time-Domain Spectroscopy for Nondestructive Inspection	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 ACS Applied Polymer Materials	6. 最初と最後の頁 3008 ~ 3016
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acsapm.9b00703	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 岡野真人、渡邊紳一	4. 巻 10
2. 論文標題 テラヘルツ偏光計測による高分子材料の内部異方性検査	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 プラスチック	6. 最初と最後の頁 22 ~ 25
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) なし	査読の有無 無
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 M. Okano, S. Watanabe	4. 巻 11
2. 論文標題 Internal Status of Visibly Opaque Black Rubbers Investigated by Terahertz Polarization Spectroscopy: Fundamentals and Applications	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Polymers	6. 最初と最後の頁 9
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.3390/polym11010009	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -

1. 著者名 M. Okano, S. Watanabe	4. 巻 72
2. 論文標題 Inspection of internal filler alignment in visibly opaque carbon-black rubber composites by terahertz polarization spectroscopy in reflection mode	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Polymer Testing	6. 最初と最後の頁 196 ~ 201
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.polymeresting.2018.10.020	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計20件 (うち招待講演 2件 / うち国際学会 7件)

1. 発表者名 K. Mizuta, M. Okano, T. Morimoto, S. Ata, S. Watanabe
2. 発表標題 Deformation-Induced Structure Changes of Carbon Black fillers in Rubbers Investigated by Terahertz Polarization Spectroscopy
3. 学会等名 46th International Conference on Infrared, Millimeter, and Terahertz Waves (IRMMW-THz 2021) (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 M. Okano, Y. W. Wang, J. Hirata, T. Shimizu, G. Isoyama, M. Nakajima, S. Watanabe
2. 発表標題 Intense-Terahertz-Wave-Induced Crystallization in Poly(lactic) Acid with Terahertz Free Electron Laser
3. 学会等名 46th International Conference on Infrared, Millimeter, and Terahertz Waves (IRMMW-THz 2021) (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 J. Hirata, N. Kurokawa, M. Okano, A. Hotta, and S. Watanabe
2. 発表標題 Evaluation The Hydrogen Bonding in Stereocomplex Poly(lactic acid) by Terahertz Spectroscopy
3. 学会等名 APS March Meeting 2021 (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 神田龍星, 岡野真人, 渡邊紳一
2. 発表標題 黒色ゴムの応力緩和に伴うテラヘルツ周波数帯複屈折変化の温度依存性
3. 学会等名 日本物理学会第76回年次大会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 岡野真人, 中村円香, 渡邊紳一
2. 発表標題 複素誘電率スペクトル解析によるポリ乳酸薄膜の熱誘起状態変化の観測
3. 学会等名 テラヘルツ科学の最先端VII
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 水田圭祐, 岡野真人, 森本崇宏, 阿多誠介, 渡邊紳一
2. 発表標題 テラヘルツ偏光計測によるゴム伸縮過程における内部カーボンナノフィラー構造変化の推定
3. 学会等名 日本物理学会2020年秋季大会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 岡野真人, 中村円香, 渡邊紳一
2. 発表標題 高速テラヘルツ時間領域分光装置によるポリ乳酸の熱誘起構造変化の実時間観測
3. 学会等名 第80回応用物理学会秋季学術講演会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 平田純也、黒川成貴、岡野真人、堀田篤、渡邊紳一
2. 発表標題 テラヘルツ時間領域分光法を用いたステレオコンプレックス型ポリ乳酸の結晶化度の評価
3. 学会等名 第68回高分子討論会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 岡野真人、渡邊紳一
2. 発表標題 テラヘルツ偏光計測を用いたゴム複合材料内部のゴム-フィラー間相互作用の研究
3. 学会等名 第30回エラストマー討論会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 岡野真人
2. 発表標題 テラヘルツ偏光計測技術を用いた黒色ゴムの内部検査法の開発
3. 学会等名 第51回エラストマーの補強研究分科会（招待講演）
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 水田圭祐、岡野真人、森本崇宏、阿多誠介、渡邊紳一
2. 発表標題 伸縮過程にともなう黒色ゴムのテラヘルツ光学伝導度の不可逆変化
3. 学会等名 日本物理学会第75回年次大会
4. 発表年 2020年

1 . 発表者名 M. Nakamura, M. Okano, and S. Watanabe
2 . 発表標題 Real-Time Observation of Thermally-Induced Structural Changes of Poly(Lactic Acid) Thin Film by Terahertz Spectroscopy
3 . 学会等名 2018 MRS Fall Meeting ( 国際学会 )
4 . 発表年 2018年

1 . 発表者名 T. Tsujimoto, A. Moriwaki, M. Fujii, M. Okano, and S. Watanabe
2 . 発表標題 Optical Response Change Of Black Rubbers Under Cyclic Deformation Investigated By Terahertz Polarization Spectroscopy
3 . 学会等名 43rd International Conference on Infrared, Millimeter, and Terahertz Waves (IRMMW-THz 2018) ( 国際学会 )
4 . 発表年 2018年

1 . 発表者名 A. Moriwaki, M. Okano, and S. Watanabe
2 . 発表標題 Internal Strain Imaging of Visibly-Opaque Black Rubbers by Terahertz Polarization Spectroscopy
3 . 学会等名 The 13th Pacific Rim Conference on Lasers and Electro-Optics (CLEO Pacific Rim, CLEO-PR 2018) ( 国際学会 )
4 . 発表年 2018年

1 . 発表者名 M. Okano and S. Watanabe
2 . 発表標題 Observation of strain-induced anisotropic percolative conduction in rubber-filler composites by terahertz polarization spectroscopy
3 . 学会等名 The 12th International Conference on Excitonic and Photonic Processes in Condensed Matter and Nano Materials (EXCON 2018) ( 国際学会 )
4 . 発表年 2018年

1. 発表者名 辻本敬斗, 森脇淳仁, 藤井美佐子, 岡野真人, 渡邊紳一
2. 発表標題 テラヘルツ偏光計測による繰り返し伸縮に伴う黒色ゴム内部構造変化の研究
3. 学会等名 日本物理学会 第74回年次大会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 森脇淳仁, 岡野真人, 渡邊紳一
2. 発表標題 テラヘルツ偏光測定を用いた黒色ゴムの応力緩和現象の観察
3. 学会等名 日本物理学会 第74回年次大会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 岡野真人, 渡邊紳一
2. 発表標題 テラヘルツ光学伝導度測定を通じた黒色ゴムの内部伝導ネットワーク構造の推定
3. 学会等名 日本物理学会 第74回年次大会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 岡野真人, 渡邊紳一
2. 発表標題 反射型テラヘルツ偏光分光装置を用いた黒色ゴム複合材料の内部フィラー配向状態の観測
3. 学会等名 第66回応用物理学会春季学術講演会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 岡野真人
2. 発表標題 テラヘルツ偏光分光による黒色ゴム複合材料の研究：基礎物理と応用展開
3. 学会等名 テラヘルツ科学の最先端V（招待講演）
4. 発表年 2018年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------