

令和 5 年 6 月 9 日現在

機関番号：11301

研究種目：若手研究

研究期間：2019～2022

課題番号：19K20600

研究課題名（和文）高機能性タイヤ開発のための高感度原子ダイナミクス測定法の開発

研究課題名（英文）Development of Highly Sensitive Atomic Dynamics Measurement System for the Improvement of the Performance of Tires

研究代表者

齋藤 真器名（SAITO, MAKINA）

東北大学・理学研究科・准教授

研究者番号：80717702

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 2,900,000円

研究成果の概要（和文）：本研究ではまず時間領域干渉計法を高度化することで、測定の効率を2倍程度向上し、さらに微視的構造が時間的に緩和する様子のより明瞭な可視化が可能となった。この新手法を用いることで、ポリブタジエンゴムにシリカナノ粒子を添加するとJohari-Goldstein(JG)緩和が遅くなることが分かった。次に、シリカナノ粒子を含まないポリブタジエンゴム中に延伸ひずみを与えると、逆にJG緩和は速くなるという結果が得られた。これらの結果から、シリカナノ粒子の添加や延伸によりJG緩和はそれぞれ鈍化、高速化するという高分子材料の物性理解や機能向上のための新規で重要な知見が得られた。

研究成果の学術的意義や社会的意義

Johari-Goldstein(JG)緩和はプラスチックなどの非晶質固体の粘弾性特性や破壊力学特性、安定性に強い影響を与える緩和であるため精力的に研究されている。しかし、その微視的な起源（緩和の描像）は未だ明らかになっていない。本研究の結果は、ゴム中のJG緩和に対するシリカナノ粒子添加や延伸の影響を明らかにしただけでなく、JG緩和の起源に関する大きなヒントを与えるものである。本研究から得られた特異な挙動をもとにJG緩和の描像を明らかにしていくことで、微視的な構造ダイナミクスの観点から高分子物質のマクロ物性の微視的理解やその機能改善の道を切り開くことが可能となる。

研究成果の概要（英文）：In this study, we first improved the measurement efficiency of time-domain interferometry by a factor of two. In addition, the developed new system was found to visualize the temporal relaxation of the microstructure more clearly. Using this new method, we found that the addition of silica nanoparticles to polybutadiene rubber slows down the Johari-Goldstein (JG) relaxation. On the other hand, we found that the JG relaxation becomes faster when the polybutadiene rubber is stretched in the absence of silica nanoparticles. These results provide new and important insights for understanding the properties and improving the functionality of polymeric materials, as the addition of silica nanoparticles and stretching slow and accelerate the JG relaxation, respectively.

研究分野：量子ビーム物理

キーワード：原子・分子ダイナミクス 放射光 準弾性散乱 核共鳴散乱 メスバウアー ゴム

## 1. 研究開始当初の背景

(1) タイヤなどのソフトマターでは、広い空間スケールに渡って存在する静的・動的な階層性がマクロな機能や物性を特徴づけている。しかし、階層的な構造ダイナミクスを調べる手法は図1に示すように限られているため、その機能や物性のメカニズムの基礎理解はまだまだ困難である。例えばタイヤに関しては、燃費性能や耐摩耗性能の向上のためゴムにナノ粒子を添加すると、それにより粘性が増大してグリップ性能が低下してしまうことが問題となっており、その微視的なメカニズムはよく分かっていない。

(2) この状況を打開するため、申請者は放射光で生成された高輝度・高指向性のガンマ線を用いた準弾性散乱法を開発してきた。図1に示すように、この手法は原子・分子のダイナミクスを、“運動を調べる構造スケールを特定して”ナノ～マイクロ秒時間スケールで測定可能なユニークな手法である。さらに申請者らは、多色のガンマ線を同時に用いる新手法により、測定効率を100倍近く改善することに成功している。(M. Saito *et al.*, *Sci. Rep.* 7, (2017) 12558) この手法は微視的な高分子セグメントの拡散運動 ( $\alpha$ 緩和) を測定できるものであることが知られていたが、申請者は、本手法を用いてガラス転移温度近傍で生じ始める熱活性化過程である Johari-Goldstein 緩和を測定することができることを見出している。(M. Saito *et al.*, *Phys. Rev. Lett.* 109, 115705 (2012).) この Johari-Goldstein 緩和はその起源は不明であるが、分子鎖間スケールよりも局所的な空間スケールの緩和過程であり、プラスチックなどの非晶質固体の力学物性に強い影響を与える緩和であるため大変重要視されているものである。

(3) また、タイヤのモデル系に対しても本手法の有用性を初めて実証している。まず、これまで詳細に研究してきた高分子ポリブタジエン (T. Kanaya, *et al.*, *J. Chem. Phys.* 140, 144906 (2014).) の知見を出発点として、シリカナノ粒子を添加することで微視的な高分子セグメントの拡散運動 ( $\alpha$ 緩和) の時定数が遅くなることを示してきた。(M. Saito *et al.*, *Hyperfine Interact.* 238, 99 (2017).) また、理論と実験の両面からのアプローチにより階層ダイナミクスとマクロ粘性の関係性を明らかにしている。(T. Yamaguchi, M. Saito, *et al.*, *J. Phys. Chem. Lett.* 9, 298 (2018).)

## 2. 研究の目的

### (1) 時間領域干渉計の高度化

本研究の第1の目的は、ガンマ線時間領域干渉計を高度化し、これまで以上に高感度に原子・分子のダイナミクスを測定可能とすることである。時間領域干渉計法は、準弾性散乱測定を行う試料の前後に 57-Fe ガンマ線放射体 A、B を配置し、A、B から放射されるガンマ線の干渉パターン上に乗っている試料のダイナミクスの情報を読み取る手法である。高分子ダイナミクスへのシリカナノ粒子添加の影響をより効率的に調べるため、時間領域干渉計の高度化を目指す。

### (2) シリカナノ粒子添加によるゴム物性変化のメカニズムの理解

第2の目的は、新手法を用いることでポリブタジエンゴムにシリカナノ粒子を添加すること

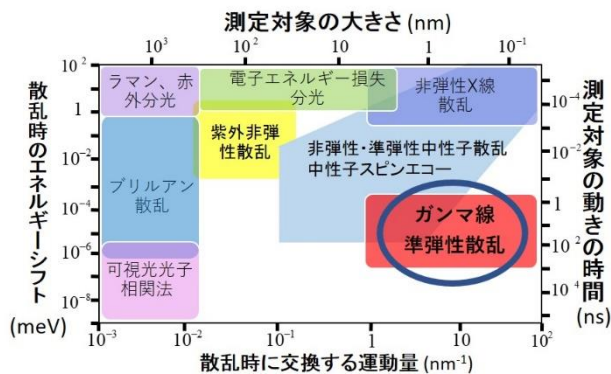


図1 ダイナミクス測定手法

による $\alpha$ 、Johari-Goldstein 緩和ダイナミクスの変化を明らかにし、その変化のメカニズムを明らかにすることで、シリカナノ粒子の添加によるゴムの粘弾性変化のマイクロな起源を明らかにすることである。

### 3. 研究の方法

#### (1) 時間領域干渉計の高度化

令和1年度は、時間領域干渉計法に対し2つの独立なアプローチによる高度化を行った。1つ目は逆位相法で、A、Bから放射されるガンマ線の位相を真逆の条件にすることで、試料の運動性のガンマ線干渉強度に対する影響を増大する方法である。2つ目の方法は高度化多色法で、時間領域干渉計にもちいるガンマ線のエネルギー帯を増やすことで、測定の効率を向上させることを目指す。開発された逆位相法と高度化多色法の測定効率やダイナミクスを可視化する性能などの有用性を比較し、2手法の中から本研究を遂行していくにあたり最も有効な手法を確立する。

#### (2) シリカナノ粒子の添加がゴムの $\alpha$ 緩和、Johari-Goldstein 緩和に与える影響の観測

令和2年度は、ナノ粒子の添加により Johari-Goldstein 緩和がどのように影響を受けるか詳細に明らかにする。Johari-Goldstein 緩和は、静的構造因子のピークよりも波数が大きい側で観測可能なことが分かっている。このような波数の大きな領域では、 $\alpha$ 緩和が観測できる静的構造因子のピークよりも散乱強度が小さくなり、シリカナノ粒子が入っているためにそもそも試料によるガンマ線の内部吸収が大きいという条件を加味すると、既存の測定系では十分に測定できず、そのため(1)の研究で十分高度化された装置系を使う必要がある。

#### (3) シリカナノ粒子が微視ダイナミクスを遅くするメカニズムの研究

令和3から4年度にかけて、シリカナノ粒子の添加により微視ダイナミクスの時間スケールが長くなるメカニズムの研究を行った。このダイナミクスの鈍化の起源として、シリカナノ粒子の表面に高分子鎖が吸着し、さらに両端が拘束された一部の高分子鎖が引き延ばされるせいで周囲の高分子まで分子運動が低下するというメカニズムが提案されている。このメカニズムはゴム内部に応力が発生することで、シリカナノ粒子の添加によりゴムが固くなることも説明する。このメカニズムが妥当であるかを検証するため、シリカナノ粒子を添加しないゴムを延伸し、各緩和の緩和時間や緩和強度に対する延伸の影響を調べ、シリカナノ粒子の添加と同様の変化が起こるかを調べた。

### 4. 研究成果

#### (1) 時間領域干渉計の高度化

まず新規逆位相法を用いたガンマ線準弾性散乱法の実証実験を行った。その結果、新手法の実証実験に成功することができ、これまでは存在しなかった偏光と時間領域における干渉性を組み合わせた新しいメカニズムでの干渉計を実証することができた。また、この新手法がこれまでの手法に比べて2倍弱の効率でダイナミクスの時定数を決定できるなどの高い性能を有することを確認した。さらに、高度化多色法の開発も行った。これまでの時間領域干渉計に比べ、1.5倍のエネルギー帯のガンマ線を用いた多色法の開発を行い、およそ2倍程度測定効率を向上させることができた。さらに、高度化多色法では、分子構造の相関が時間とともにどのように相関を失っていくかという情報を持つ中間散乱関数を、逆位相法よりも広い時間レンジで明瞭に観測できることがわかった。これより、高度化多色法を用いて研究を推進することで、測定の効率が向上するばかりか、緩和の形状のより明瞭な可視化が可能となる。本研究で開発

された高度化多色法は、高分子材料のみならず、様々なソフトマター、非晶質材料に適用されている。(参考文献①～⑦)

### (2) シリカナノ粒子の添加がゴムの $\alpha$ 緩和、Johari-Goldstein緩和に与える影響の観測

ポリブタジエンゴム中にシリカナノ粒子が添加された場合に高分子の  $\alpha$  緩和が遅くなることが分かっている。(M. Saito *et al.*, *Hyperfine Interact.* 238, 99 (2017).) 本研究では、もう一つの重要な緩和であるJohari-Goldstein緩和ダイナミクスへのシリカナノ粒子添加の影響を調べた。その結果、ポリブタジエンゴムではシリカナノ粒子の添加によりJohari-Goldstein緩和ダイナミクスの時間スケールが有意に遅くなることをはじめて微視的に示すことができた。(参考文献⑥) このように、高分子系の物性研究に関しては、ゴムとプラスチックの物性を支配している2つの重要な緩和過程である  $\alpha$  緩和とJohari-Goldstein  $\beta$  緩和の2つの緩和が、それぞれシリカナノ粒子の影響を受けて遅くなっていることを見出すことができた。

### (3) シリカナノ粒子の添加が微視ダイナミクスを遅くするメカニズムの研究

シリカナノ粒子の添加により、 $\alpha$  緩和、Johari-Goldstein緩和が遅くなるメカニズムの理解のため、シリカナノ粒子の添加を含まないポリブタジエンゴム中の  $\alpha$  緩和、Johari-Goldstein緩和が延伸ひずみによりどのように影響を受けるかを調べた。その結果、 $\alpha$  緩和に関しては延伸ひずみに相関して分子運動は遅くなるが、Johari-Goldstein緩和に関しては逆にその運動は速くなるという特異な結果が得られた。このことは、シリカナノ粒子の添加が単に内部に応力を発生させて分子運動を遅くするわけではなく、緩和のモードごとに異なった影響を与えるような複雑な状況となっていることがわかった。本研究の結果は、延伸下にあるゴム中の分子運動に対する影響やその微視的緩和描像を明らかにしたばかりか、Johari-Goldstein緩和の起源に関する大きなヒントを与えるものである。(参考文献⑦) この緩和モードごとに影響が異なる起源として、延伸による自由体積の変化やエントロピー変化により説明できないか検討中である。もしこのアプローチが有効であれば、シリカナノ粒子を添加した際の緩和挙動の変化を理解する有用な手立てとなると考えられる。

#### <引用文献>

- ①M. Saito, J. Yamamoto, R. Masuda, M. Kurokuzu, Y. Onodera, Y. Yoda, M. Seto, *Phys. Rev. Res.* **1**, 012008(R) (2019).
- ②M. Saito, J. Yamamoto, R. Masuda, M. Kurokuzu, Y. Yoda, M. Seto, *Hyperfine Interact.* **241**, 14 (2020).
- ③M. Saito, Y. Onodera, K. Ohara, M. Kurokuzu, Y. Yoda, M. Seto, *Phys. Status Solidi B* **257**, 2000113 (2020).
- ④M. Nagao, E. G. Kelley, A. Faraone, M. Saito, Y. Yoda, M. Kurokuzu, S. Takata, M. Seto, P. D. Butler, *Phys. Rev. Lett.* **127**, 78102 (2021).
- ⑤M. Saito, M. Kurokuzu, Y. Yoda, M. Seto, *Phys. Rev. E* **105**, L012605 (2022).
- ⑥M. Saito, R. Mashita, T. Kanaya, H. Kishimoto, Y. Yoda, M. Seto, *Hyperfine Interact.* **242**, 58 (2021).
- ⑦R. Mashita, M. Saito, Y. Yoda, H. Kishimoto, M. Seto and T. Kanaya, *J. Synchrotron Rad.* **29**, 1180 (2022).

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計8件（うち査読付論文 8件/うち国際共著 1件/うちオープンアクセス 1件）

1. 著者名 Saito Makina, Mashita Ryo, Kanaya Toshiji, Kishimoto Hiroyuki, Yoda Yoshitaka, Seto Makoto	4. 巻 242
2. 論文標題 Effect of silica-nanoparticle fillers on the Johari-Goldstein- process in polymer nanocomposites	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Hyperfine Interactions	6. 最初と最後の頁 58
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1007/s10751-021-01784-w	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 Saito Makina, Kurokuzu Masayuki, Yoda Yoshitaka, Seto Makoto	4. 巻 105
2. 論文標題 Microscopic observation of hidden Johari-Goldstein- process in glycerol	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Physical Review E	6. 最初と最後の頁 L012605
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1103/PhysRevE.105.L012605	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 Nagao Michihiro, Kelley Elizabeth G., Faraone Antonio, Saito Makina, Yoda Yoshitaka, Kurokuzu Masayuki, Takata Shinichi, Seto Makoto, Butler Paul D.	4. 巻 127
2. 論文標題 Relationship between Viscosity and Acyl Tail Dynamics in Lipid Bilayers	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Physical Review Letters	6. 最初と最後の頁 78102
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1103/PhysRevLett.127.078102	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 該当する
1. 著者名 Saito Makina, Onodera Yohei, Ohara Koji, Kurokuzu Masayuki, Yoda Yoshitaka, Seto Makoto	4. 巻 257
2. 論文標題 Dynamics Study of Superionic Conducting Glass Na <sub>3</sub> PS <sub>4</sub> Using Quasi Elastic Gamma Ray Scattering: Analysis Based on Diffraction and RMC-DFT Modeling	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 physica status solidi (b)	6. 最初と最後の頁 2000113 ~ 2000113
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/pssb.202000113	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 Saito Makina, Yamamoto Jun, Masuda Ryo, Kurokuzu Masayuki, Onodera Yohei, Yoda Yoshitaka, Seto Makoto	4. 巻 1
2. 論文標題 Direct observation of interlayer molecular translational motion in a smectic phase and determination of the layer order parameter	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Physical Review Research	6. 最初と最後の頁 -
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1103/PhysRevResearch.1.012008	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 Makina Saito, Jun Yamamoto, Ryo Masuda, Masayuki Kurokuzu, Yoshitaka Yoda, Makoto Seto	4. 巻 241
2. 論文標題 Microscopic molecular translational dynamics in cholesteric and cholesteric blue phases	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Hyperfine Interact.	6. 最初と最後の頁 -
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1007/s10751-019-1670-z	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 Saito Makina, Kanaya Toshiji, Mashita Ryo	4. 巻 -
2. 論文標題 Synchrotron Radiation-Based Quasi-Elastic Scattering Using Mossbauer Gamma Ray with neV-Energy Resolution	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Intec Open	6. 最初と最後の頁 -
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.5772/intechopen.88898	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 Mashita Ryo, Saito Makina, Yoda Yoshitaka, Kishimoto Hiroyuki, Seto Makoto, Kanaya Toshiji	4. 巻 29
2. 論文標題 Microscopic observation of the effects of elongation on the polymer chain dynamics of crosslinked polybutadiene using quasi-elastic -ray scattering	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Journal of Synchrotron Radiation	6. 最初と最後の頁 1180 ~ 1186
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1107/S1600577522007998	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14件（うち招待講演 4件 / うち国際学会 5件）

1. 発表者名 齋藤真器名
2. 発表標題 最近のガンマ線準弾性散乱法の進展
3. 学会等名 核共鳴散乱研究会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Makina Saito
2. 発表標題 Development of novel spectroscopy systems to directly observe microscopic translational molecular dynamics in various liquid crystal phases
3. 学会等名 Optics of Liquid Crystals 2021 (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Makina Saito, Ryo Mashita, Toshiji Kanaya, Hiroyuki Kishimoto, Yoshitaka Yoda, Makoto Seto
2. 発表標題 EFFECT OF SILICA NANOPARTICLE ON INTRA-CHAIN DYNAMICS OF POLYMER: QUASI-ELASTIC STUDY USING MOSSBAUER GAMMA RAYS
3. 学会等名 3rd International Conference on Hyperfine Interactions and their Applications
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Makina Saito
2. 発表標題 Time-domain interferometry for dynamics study
3. 学会等名 Expert Workshop on Nuclear Resonant Scattering of Synchrotron Radiation (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 齋藤真器名
2. 発表標題 放射光メスパワーガンマ線を用いたダイナミクス研究
3. 学会等名 日本放射化学会第64回討論会原子核プローブ分科会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 齋藤真器名
2. 発表標題 ガンマ線準弾性散乱法の現状と今後の展開
3. 学会等名 核共鳴散乱研究会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 Makina Saito
2. 発表標題 Dynamics study in time scales between nano second and micro second by quasi elastic scattering based on synchrotron radiation
3. 学会等名 11th International Conference on Inelastic X-ray Scattering (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Makina Saito
2. 発表標題 Dynamics study using Mossbauer gamma ray and its various applications
3. 学会等名 International Conference on the Application of the Mossbauer Effect (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2019年



1. 発表者名 Makina Saito
2. 発表標題 Microscopic Picture of Ionic Motions in Prototypical Ionic Glass $\text{Ca}_{0.6}\text{K}_{0.4}(\text{NO}_3)_{1.4}$ and Superionic Conducting Glasses $\text{Na}_3\text{PS}_4$ and $\text{Li}_3\text{PS}_4$
3. 学会等名 The 14th International Conference on the Structure of Non-Crystalline Materials (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 齋藤真器名
2. 発表標題 Johari-Goldstein 過程の微視的観測とそのガラス転移への関わり
3. 学会等名 第9回ソフトマター研究会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 齋藤真器名
2. 発表標題 核共鳴散乱ガンマ線を用いた準弾性散乱研究の展望
3. 学会等名 核共鳴散乱研究会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 齋藤真器名
2. 発表標題 放射光を用いた液体のガラス転移研究 ナノ秒-マイクロ秒の原子ダイナミクスの観点から
3. 学会等名 日本物理学会 (招待講演)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 齋藤真器名
2. 発表標題 ガンマ線準弾性散乱法によるソフトマターの動的構造研究
3. 学会等名 不規則系研究会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 齋藤真器名
2. 発表標題 液晶分子の微視的なダイナミクスの直接測定とその応用
3. 学会等名 第9回合同ソフトマターダイナミクス研究会
4. 発表年 2019年

〔図書〕 計1件

1. 著者名 Yoshida, Yutaka, Langouche, Guido (Eds.)	4. 発行年 2021年
2. 出版社 Springer Nature	5. 総ページ数 523
3. 書名 Modern Mossbauer Spectroscopy New Challenges Based on Cutting-Edge Techniques	

〔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