

シリカがタイヤを高性能化する秘密を 中性子と水素のスピンで解明

熊田 高之*¹
Kumada Takayuki

岩原 大輔*²
Iwahara Daisuke

1. シランカップリング剤で異分子を結合

自動車用タイヤでは、シリカ微粒子をゴム材料中に添加することによりグリップ性能を損なうことなく燃費性能を改善させている。その鍵となるのが、シリカとゴムを結び付けるシランカップリング剤 (SCA) である。SCA は脱水反応によってシリカと反応し、架橋や相互浸透によってゴム材料と結合する。ゴム材料と架橋できる適切な官能基を持たない長鎖アルキル SCA では、ゴム材料との相互浸透が結合を支配する。

SCA が正しく働くためには、SCA がシリカとゴム材料との界面で層を作り、シリカとゴム材料それぞれと結合する必要がある。しかしながら、従来の構造解析技術ではその層形成と結合状態の双方を確認することはできなかった。そこで筆者らは、これまで開発を進めてきたスピントラスト変調中性子反射率法を用いて、両材料の界面に埋もれた SCA 層を観測しようと考えた。

中性子反射率法は、薄膜試料からの中性子反射強度の運動量移行 Q と呼ばれる入射角及び波長の関数に対する変化から、物質中に埋もれた層やその界面の構造をサブ nm スケールの精度で調べる測定手法である。また、複数の軽元素層を持つ多層膜試料では、特定の層の軽水素を干渉性中性子散乱長が大きく異なる重水素に置換 (重水素ラベル) することで他の層と識別し、その層構造や界面状態を調べることができる。しかしながら、従来の中性子反射率法では一試料に1つの反射率曲線しか得られないため、多層膜試料が持つ複数の構造因子を決定することが

難しい。特に、SCA 単分子層のような厚さ数 nm の層ともなると構造解析には困難を極める。

2. スピントラスト変調中性子反射率法

筆者らが開発したスピントラスト変調中性子反射率法は、偏極中性子と呼ばれるスピン方向がそろった中性子の軽水素に対する干渉性散乱長 b_H が試料の水素核偏極度 P_H に対し、 $b_H = [-0.374 + 1.456 P_H] \times 10^{-12} (\text{cm})$ にしたがって変化する性質を利用した多層膜試料の構造解析法である。 P_H と共に変化する複数の偏極中性子反射率曲線から、多層膜試料における表・界面それぞれで反射した中性子を識別して構造を正確に決定することができる。

本研究¹⁾では、重水素化ポリブタジエン (dPB) と長鎖アルキル基を持つ SCA ($\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{17}\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$) の混合溶液をシリコン基板にスピントラスト後に 120°C で熱処理した「同時コート試料」、及び SCA と dPB を順次にコートした「順次コート試料」を用意した。両試料とも、核偏極媒体となる 1 wt% 程度の 2,2,6,6-テトラメチルピペリジン 1-オキシル (TEMPO) を添加した後、大強度陽子加速器施設 (J-PARC) の物質・生命科学実験施設 (MLF) における偏極中性子反射率計 (SHARAKU) に組み込まれた動的核偏極装置に取り付けた。試料は 1 K, 3.37 T 下で 94 GHz のマイクロ波を照射することで水素核を偏極させながら偏極中性子反射率を測定した。

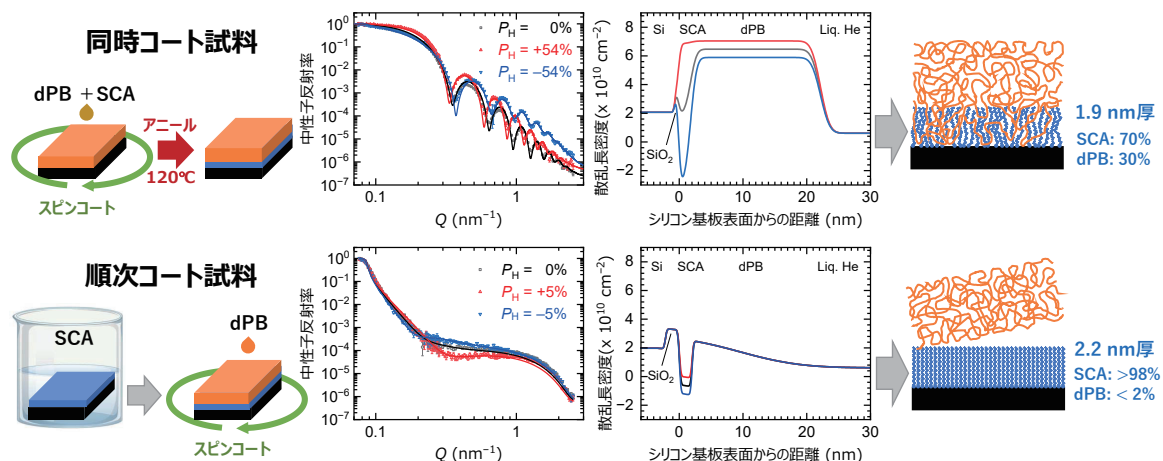


図1 各試料における中性子反射率曲線（左）とそこから求まる散乱長密度の厚さ方向の分布（右）

3. シランカップリング剤層の構造と組成

図1左は各試料のスピンコントラスト変調中性子反射率曲線である。右は反射率曲線のフィッティングから求めた体積当たりの干渉性中性子散乱長の和である散乱長密度の厚さ方向の分布を示したものである。散乱長密度は光の屈折率のようなものであり、各界面における中性子反射強度は散乱長密度変化の自乗に比例し、その変化が急峻なほど Q に対する反射強度の減少は抑制される。また、複数の界面における反射波の干渉が反射率曲線の振動としてあらわれ、その周期から膜厚が決定される。

軽水素を主成分とするSCA分子の散乱長密度は $P_H = -54, 0, +54\%$ でそれぞれ $-5.7, -1.7, 5.4 \times 10^{10} \text{cm}^{-2}$ と大きく変化する一方、軽水素を含まないdPBは P_H によらず $7.2 \times 10^{10} \text{cm}^{-2}$ である。その情報に基づき散乱長密度の分布を見ると、同時コート試料では基板表面のシリカ層とdPB層の間にSCAとdPBが7:3の比で混ざり合った厚さ1.9 nmのSCA層が生成していることが分かる。膜厚はSCA分子の鎖長2.3 nmの8割程度であることから、SCA層は基板面から垂直方向にやんわりと伸びた単分子膜を構成していると考えられる。

一方、順次コート試料の反射率曲線では同時コート試料で見られた細かな振動が消えていた。これは実験に向けて試料を1 Kに冷やす間にdPB層が剥離してしまったことを示している。片や基板上に残ったSCA層の膜厚はSCA分子鎖長と同程度の2.2 nmであり、SCA分子は基板に対し垂直かつ剛直に伸びていることがうかがい知れる。また、SCA層内の散乱長密度はSCA分子そのものの値と変わらない

い、つまり同時コート試料とは異なりSCA層内にdPBがほぼ浸透していないことが分かった。その浸透不足がdPB層のSCA層からの剥離を招いたと考えられる。筆者らは、順次コート試料では最初にコートしたSCA分子は基板表面に密に集積して結晶のような状態を作り、後からコートしたdPB分子の浸透を妨げたのではないかと推察している。

4. まとめ

スピンコントラスト変調中性子反射率法で、dPBとシリカの界面に生成したわずか2 nm厚のSCA層の膜厚と組成を決定できることを示した。筆者らは、今後も同実験法の改良を進め、最先端の材料開発研究に貢献できる埋もれた界面の構造解析法として確立させたいと考えている。

本研究はJ-PARC MLF 一般・プロジェクト課題2020P0203, 2020A0031, 2022A0087, 2022B0103, 2023A0046において進められました。協力いただいた山形大学 西辻祥太郎、総合科学研究機構 阿久津和宏、日本原子力研究開発機構 三浦大輔、元川竜平、杉田剛、奥隆之、三重大学 鳥飼直也、横浜ゴム(株) 網野直也、京都大学 竹中幹人の諸氏に深く感謝申し上げます。

参考文献

1) T. Kumada, *et al.*, *J. Phys. Chem. C*, **128**, 8797-8802 (2024)

(*¹ 日本原子力研究開発機構 物質科学研究センター, *² 山形大学 大学院有機材料システム研究科 (現所属 横浜ゴム(株) 研究先行開発本部))