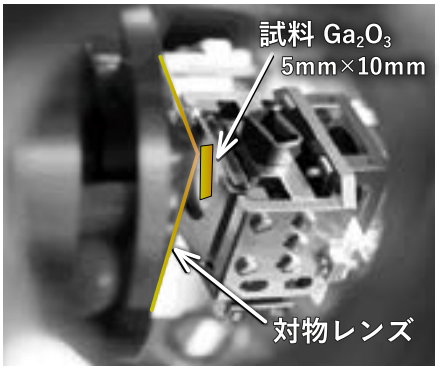
物構研 News

大学共同利用機関法人
高エネルギー加速器研究機構
物質構造科学研究所

2017.12　No.22

写真：フェムト秒時間分解光電子顕微鏡
TR-PEEMの対物レンズと試料

TR-PEEMの成果情報は6ページに



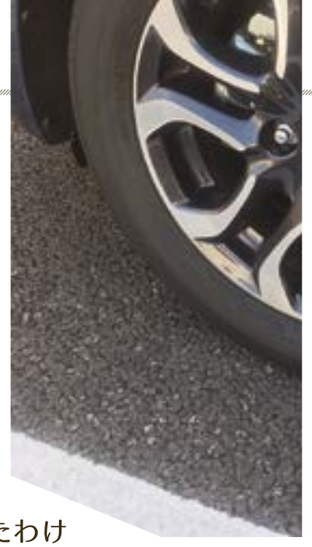
「タイヤのゴムの充填剤フィラーを探る」

最近のプレスリリースから

PF 屋根修繕・イベント情報

タイヤのゴムの充填剤フィラーを探る

クルマの下の力持ち タイヤを知ろう



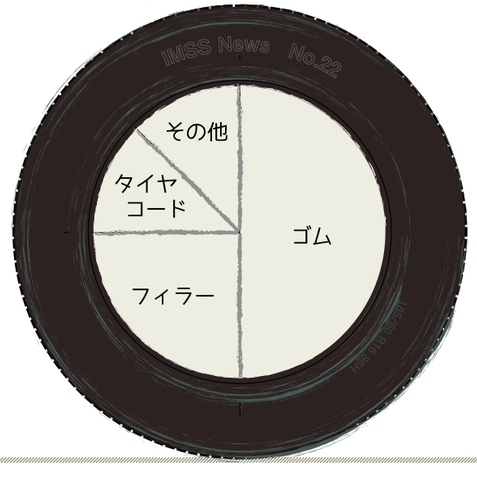
20 世紀初頭まで自動車のタイヤは白かったことをご存じだろうか？白いタイヤのクラシックカーを見たことがある方もいるかもしれないが、ほとんどの人が思い浮かべるタイヤの色はおそらく黒であろう。では、普段目にするタイヤがなぜ黒いのか？その理由は充填剤（フィラー）にある。

タイヤは何でできている？

現在、自動車用のタイヤでは、天然ゴムと数種類の合成ゴム（イソプレンゴム、ブタジエンゴム、スチレン・ブタジエンゴムなど）が使い分けられている。そのうち、最も生産量が多く汎用性の高い合成ゴムが スチレン・ブタジエンゴム（SBR）である。合成ゴムの主原料であるブタジエンと、プラスチックの原料の一種であるスチレンを混合し重合すると、一つの紐状の高分子＊の中にスチレン部とブタジエン部が混在する新しい高分子ができる。現在、工業的には、ガス状のブタジエンとスチレンを加熱せずに触媒などと混ぜ合わせる製造法が主流で、こうしてできる SBR は乳白色である。

ゴムは柔らかい紐状の高分子でできており、そのままではとても自動車のような重いものを支えることはできない。強度を保つため、ゴムに色々な混ぜ物が加えられている。その混ぜ物の一つがフィラーなのである。

この他にもタイヤには、形状を保持するための補強材として、合成繊維でできたタイヤコードなどが使われている。



＊高分子：多数の小さな分子（モノマー）が結合（重合）したもの。ポリマー。

タイヤが黒くなったわけ

フィラーの先駆けは、カーボンブラックである。1904 年にイギリスの S.C. Mote が、ゴムに練り込むと、ゴムが強くなり長持ちするようになることを発見した。カーボンブラックとはいわゆる「煤（すす）」のことで、油やガスを燃やしてできる直径数～数百 nm 程度の黒い粒子だ。大気中に漂う浮遊粒子の平均サイズはこれよりも大きいと言われているから、塵も積もればとでも言おうか、小さな小さな粒子たちがタイヤを黒くしていたのである。「黒いタイヤ」は耐摩耗性とグリップ性に優れており、1910 年頃アメリカにあったグッドリッチ社が開発し売りだすと、自動車のタイヤは瞬く間に黒くなっていったと言われている。

古くて新しいカーボンブラック

カーボンブラックは、古くから新聞などの印刷用の黒色顔料として、また近代では電子機器の導電性を高める材料としても使われている。

黒い粒と言っても、実際には一粒一粒がばらばらの状態でいるわけではなく、図のようなブドウの房状の塊（カーボンストラクチャー）を最小単位として存在する。カーボンブラックが練り込まれたゴムは、ゴムの高分子の中にカーボンストラクチャーが浮かんでいる状態になる。

＊スチレン・ブタジエンゴム（styrene-butadiene rubber：SBR）：ガラス転移温度は -50℃程度。

＊スチレン：プラスチックの原料の一種。常温で液体。スチレンだけが重合するとポリスチレン（PS）となり、CD ケースのような透明なプラスチックも、スチレンボードなどの発泡スチロール、不透明なプラスチック容器も作れる。PS は常温でガラス状態。

＊ブタジエン：合成ゴムの主原料。常温で気体。ブタジエンだけが重合するとブタジエンゴム（BR）になる。BR は常温でゴム状態。ガラス転移温度は -100℃程度。

カーボンストラクチャー
イメージ図

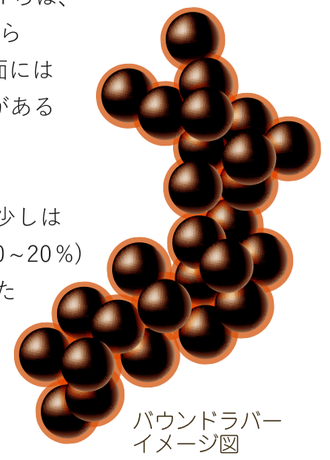
タイヤ用ゴムの性質を変えるのに、カーボンストラクチャーの形を制御する技術が用いられることがある。例えば、一つの塊の中の分岐を変えることで、タイヤのグリップ性能や強度を変化させている。

バウンドラバー

ゴムはトルエンやベンゼンなどの有機溶媒によく溶ける。ところが、ゴムにカーボンブラックを加えて練り混ぜると、これらの溶媒に長時間浸けてもゴムの一部が溶けなくなる。カーボンブラックの周りに付いた一部の高分子だけが溶けずに残るのだ。これはバウンドラバーと呼ばれ、ゴムの力学物性と密接に関係すると言われている。

1971 年に Kaufman らは、NMR を用いた研究からカーボンとゴムの界面には異なった 3 つの領域があることを示した。

1 . 動けるゴム
2 . カーボンの外殻の少しは動けるゴム（ゴムの 10～20％）
3 . 内殻の強く結合したほとんど動けないバウンドラバー（ゴムの 2～3％）



バウンドラバー
イメージ図

バウンドラバーを電子顕微鏡で観察すると、カーボンブラックの周りに厚さ 10 nm 弱の高分子の吸着層が形成されていることが明らかになった。このことは、フィラーの役割を理解する上での鍵になると考えられる。

もう一つのフィラー、シリカ粒子

現在、タイヤのゴムにはフィラーとしてカーボンブラックに加えシリカ（SiO_2）粒子が配合されている。シリカ粒子には低燃費性とグリップ性を向上させる効果があるからだ。しかし、低燃費性が上がると、カーボンブラックの特性である耐摩耗性が下がると言われている。

ゴムは誰もが使っている身近なソフトマター材料の一つだが、タイヤ用のゴムには混ぜ物が多いという複雑さから、経験則に基づいて改良が進められてきたと言われている。科学的な分析が始まったのはごく最近のことで、量子ビームを使った分子レベルでの解析により数十年前では考えられなかったような知見が得られている。

例えば、住友ゴム工業株式会社は J-PARC MLF の中性子線を用いてシリカ表面のゴム分子を分析し、シリカ粒子の表面はスチレンが多く吸着して運動性が低下していること、シリカの表面に改質剤を付与することによってシリカに吸着したゴムの運動性が制御できることを見いだした。この結果は SPring-8 の放射光 X 線を用いた分析やスーパーコンピュータ京を用いたシミュレーションと組み合わせることにより新たなエコタイヤの開発[1]に繋がっている。

スチレンとシリカ粒子の相互作用については、多くの研究者が着目している。ポリスチレンとシリカの界面において、ポリスチレン高分子が動きにくくて硬い「ガラス状態」から、動きやすくて柔らかい「ゴム状態」へと変わる運動性の変化についての研究が盛んに行われている。

1　住友ゴム工業ら、SPring-8・J-PARC・スーパーコンピュータ「京」を連携活用させたタイヤ用新材料開発技術「ADVANCED 4D NANO DESIGN」を確立（2015 年 11 月 12 日プレスリリース）

キーワード

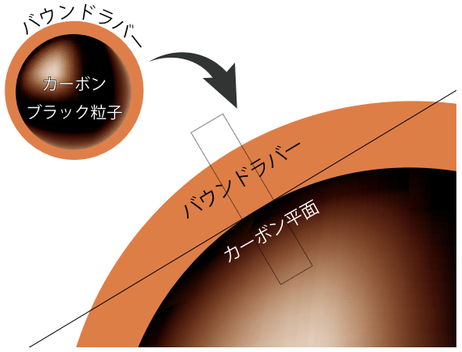
＊ガラス転移温度 Tg：
高分子などが硬い状態から温度を上げていったときに、軟らかい状態に変化する温度。
例えば、チューインガムなどは、通常ガラス状態で口に入り、口の中で温められてガラス転移温度に達し、ゴム状態になる。

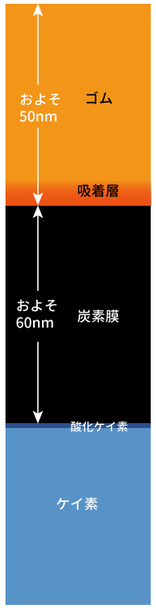
タイヤのゴムの充填剤フィラーを探る

ゴム / フィラー界面のナノ構造

物構研 中性子科学研究系のソフトマターグループ 堀 耕一郎 特任助教、山田 悟史 助教、瀬戸 秀紀 教授、三重大学 工学研究科 藤井 義久 准教授、住友ゴム工業株式会社 分析センター 増井 友美 氏、岸本 浩通 氏からなる共同研究チームは、以前の研究で、SBR のスチレン部分がシリカに選択的に吸着されることを確かめた。ならば、カーボンブラックに吸着しやすいのは SBR のブタジエン部分ではないかと推測できる。

「SBR のスチレン部分はシリカに吸着して運動性が低下するようだが、カーボンではどうだろうか？」研究チームは評価例が少ないゴムの主原料「ブタジエン」とフィラー「カーボンブラック」の界面の評価を通して、カーボンブラックによるゴムの性能向上のメカニズム解明を試みた。





カーボンブラック粒子に吸着したゴムの界面を拡大して平面とみなし、炭素薄膜上にブタジエンゴムを吸着させたモデルを考えた。実際にはシリコンウエハーの上に厚さ約 60 nm の炭素膜、さらにその上に厚さ約 50 nm のブタジエンゴム膜を成膜した。

また、カーボンブラックは、その作り方によって性質に違いがあり、表面に酸素が存在するなどの理由で親水性などに違いが生じる。紫外線によるオゾン処理を施すと、これを再現することができるので、比較のために炭素膜表面の親水性を変えたものも準備した。

ブタジエンゴム BR の密度測定

まずは、このモデル上でも練ったゴムの中同様にバウンドラバーができているのか、確認する必要がある。そこで、X 線反射率法によりゴムの電子密度測定を行なった。

界面付近のゴムの密度は、炭素膜の親水性に依存していることが分かる。界面から 7 nm 程度の領域では、炭素膜の疎水性が高いほど密度が高くなった。このことは、カーボンブラック表面の親水性が高いとゴムの力学特性が落ちる、というゴム業界の経験則と関係があるように見える。

このモデル系に対し、バウンドラバーを取り出す際に行う有機溶媒での洗浄を行い、同様の電子密度測定をしたところ、炭素界面から厚さ 7 nm ほどのゴムの層は、密度をほとんど変えることなく残存することが分かった。洗浄にも耐えたこの層は炭素膜に強く吸着していると言えるので、以降「吸着層」と呼ぶ。

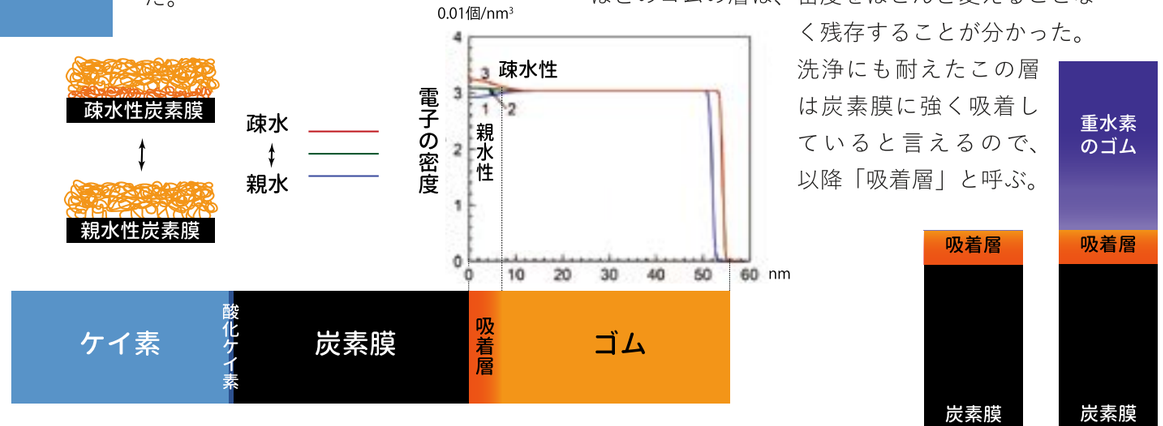


図 1：X 線反射率法により評価した、炭素膜との界面におけるブタジエンゴムの電子密度の深さプロファイル
グラフの横軸はブタジエンゴム中の炭素との界面からの距離、縦軸はブタジエンゴムの電子密度である。3 色のグラフは、炭素膜の親水性の違いを示している。

BR の加熱拡散実験

質量数 2 の重水素と、質量数 1 の一般的な水素は、中性子線で観察すると区別できる。吸着層とその周辺のゴムとの関係を調べるために、重水素のみを用いて作ったブタジエンゴムをむき出しの吸着層の上に載せ、180°C で 8 時間加熱した。加熱によって吸着層が拡散するかどうか、中性子反射率計 SOFIA* で観察したところ、親水性に依らず吸着層は界面に吸着されたままであった。ただし、親水性が高い炭素膜上では、吸着層の最表面が重水素のブタジエン分子と一部混合しており、分子の運動性については多少の違いがあることを示している。

AFM による力学特性評価

次に、この吸着層の力学特性を評価するために原子間力顕微鏡（Atomic Force Microscope：AFM）を用いた実験を行った。一般的に、密度が上昇すると分子の運動性が低下し、硬くなることが知られているが、親水性との関係はあるだろうか。

図 2 は室温（24°C）で吸着層に探針を押しつけた際の垂直抗力を測定した結果である。グラフ 2 と 3 では、上部から近づいてきた探針がゴムに触れたのち、探針がゴム表面を押す力に比例した垂直抗力を受けたのに対して、グラフ 1 では垂直抗力はなだらかに変化し探針がゴム内部にめり込んでいったことを表している。また、探針がゴムから離れていく様子を見ると、グラフ 2 と 3 では探針がゴムから瞬間的に離れるのに対し、グラフ 1 では探針はゴムから瞬間的には離れず、引っ張り上げているのが分かる。つまり、親水度が高い炭素膜上の吸着膜は柔らかいゴム状態であるのに対して、より疎水的な炭素膜上の吸着膜は硬いガラス状態になっていることを示唆している。

通常、ブタジエンゴムがガラス化する温度 Tg は -105°Cだが、疎水性の高い炭素膜に吸着することでガラス転移温度が 100°C以上上昇したと考えられる。この劇的な変化は特筆に値する。

また、探針で吸着層をスクラッチして耐摩耗性を評価したところ、ゴム状態の吸着層で摩耗が観察されたのに対し、ガラス状態の吸着層では摩耗が観察されなかった。このタフな吸着膜がカーボンブラックを添加した際の性能向上に寄与していると考えられる。

さらなる高性能化に向けて

本研究では炭素の表面の親水度に着目し、その違いを明らかにしたが、実際のタイヤ中ではシリカ粒子の表面も改質剤による修飾が行われている。フィラー表面の改質効果を普遍的に理解することができれば、さらなるタイヤの高性能化に繋がると期待できる。また、スチレンの混合効果についても理解することが重要であろう。

量子ビームを用いたタイヤ材の研究はまだまだ始まったばかりである。

論 文 情 報：K. Hori, N. L. Yamada, Y. Fujii, T. Masui, H. Kishimoto, and H. Seto, "Structure and Mechanical Properties of Polybutadiene Thin Films Bound to Surface-Modified Carbon Interface", *Langmuir* 33 (2017) 8883-8890. (2017/9/12)

（執筆：山田 悟史・深堀 協子）

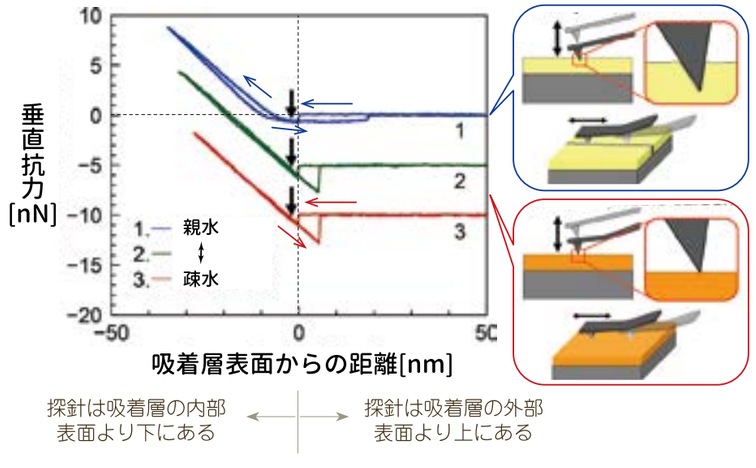
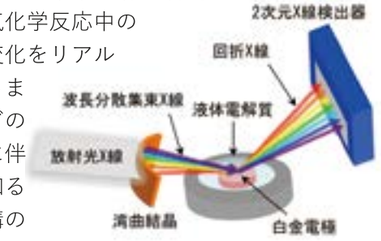


図 2：原子間力顕微鏡で吸着層に探針を押しつけた際の垂直抗力測定結果
探針はグラフの右からやってきて折り返し、右に戻っていく。
グラフの色の違いは、炭素膜の親水性の違いを示しており、グラフ 2,3 はそれぞれ縦軸方向に -5,-10nN シフトさせて描かれている（グラフ右端では、探針はゴムに触れていないので垂直抗力は 0 nN）。

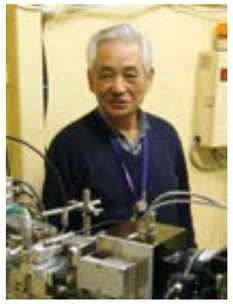
最近のプレスリリースから

固体と液体の界面での原子の動きをリアルタイムに観察 -2017/10/25-

産総研 物質計測標準研究部門・NIMS GREEN・東京学芸大・物構研 松下 正 名誉教授らの研究グループは、放射光を用いた「表面 X 線回折法」を従来比で約 100 倍高速化できる技術を開発しました。様々な波長の X 線を一度に照射できる集束 X 線を利用することで、電気化学反応中の固液界面構造の変化をリアルタイムに観察できます。燃料電池などのエネルギー変換に伴う原子の動きを知ることで、反応機構の解明につながることが期待されます。



この研究には「固液界面の反応の直接測定」を目指していた物構研の元副所長 松下先生のアイデアが生かされています。松下先生は、今年の春先までフォトンファクトリーにて精力的に研究活動を続けていましたが、論文掲載を待たずに 7 月 7 日にご逝去されました。心よりお悔み申し上げます。

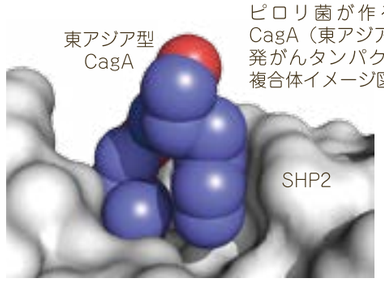

（2007 年 12 月撮影）

日本になぜ胃がんが多いかを分子構造学的につきとめた -2017/9/19-

ピロリ菌の慢性感染が胃粘膜病変に関わっていることはよく知られていますが、特にピロリ菌が作る病原因子 CagA タンパク質が胃がん発症に関わっています。近年の研究で、CagA は東アジア型と欧米型に大別され、日本を含む東アジア型の方ががんを発症しやすいことが分かっていました。

東京大学 医学系研究科と物構研 構造生物学研究センターの研究グループは、両者の構造を詳しく調べ、先端のかたちのわずかな違いによって、東アジア型は欧米型よりもヒト発がんタンパク質 SHP2 と 100 倍以上強く結合することを確かめました。東アジア型 CagA は、ヒト発がんタンパク質にぴったりはまり込んでしまうために、異常活性化を起こしやすく、細胞のがん化につながるというしくみが明らかになったのです。

構造生物学研究センターの千田 俊哉 教授、千田 美紀 助教、鈴木 喜大 特命准教授（現・茨城高専）、長瀬 里沙 研究員は、結晶化したタンパク質の X 線結晶構造解析により CagA と SHP2 との複合体の構造を三次元的に明らかにしました。



ピロリ菌が作る病原因子 CagA（東アジア型）とヒト発がんタンパク質 SHP2 の複合体イメージ図

グラフェンの厚さの違いと電子の動きの関係を世界で初めて観察 -2017/9/15-

放射光科学研究系の福本 恵紀 特任助教は、東京工業大学およびフランス国立科学研究センター、九州大学の研究者らと共同で、工業的に作られたグラフェンの結晶構造の違いと、それにより超高速な電子の動きが異なる様子を、時間・空間的に高分解能で観測しました。

グラフェンは優れた性質をもつ材料ですが、ナノスケールの不均一な構造が実用化の妨げになっていると考えられています。研究グループは独自に開発したフェムト秒時間分解光電子顕微鏡（TR-PEEM）を用いて、空間的に不均一な試料において電子が面内方向に伝搬する過程を観察しました。電子・光電デバイスの性能評価技術として今後が期待されます。

TR-PEEM 発光部の光学レンズ群
表紙の写真は、TR-PEEM の対物レンズと試料

施設情報

夏の運転停止期間中に、フォトンファクトリー光源棟屋根の補修が行われました。日照による温度差で、光源棟が変形し、放射光ビームの位置が変動するのを防ぐために、屋根には断熱材が貼られています。その上の防水シートが劣化したため 、補修工事を行ったものです。

イベント報告

8/20　J-PARC 施設公開

ミュオンの性質を磁石で学ぼう

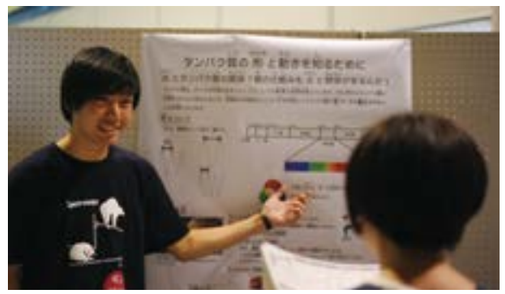
サイエンスカフェ「スイーツで知るソフトマター ～防弾スイーツはどれ？～」瀬戸秀紀 教授

力を加えると動きにくくなる「ダイラタンシー」という性質を体験中

手の中のダイラタンシー体験に欠かせないのが「ナス６号」

9/3　KEK 一般公開

ロイジービブ
＝ Roy.G.Biv
＝赤橙黄緑青藍紫



フォトンファクトリーでの X 線の分光を可視光で解説

ポケット分光器を作ろう！

イベント

物質構造科学研究所 設立 20 周年記念シンポジウム 「物質構造科学の過去・現在・未来」

物構研の来し方を振り返るとともに、将来を担う中堅・若手研究者が、自らの未来の姿も重ねながら当研究所での研究活動の将来を語ります。

2017 年 12 月 27 日（水）13:00 ～ 19:00
KEK つくばキャンパス 研究本館 小林ホール
終了後、会場隣のラウンジにて懇親会を予定しています。

つくばキャンパス（1997 年撮影）

日本放射光学会　市民公開講座 「放射光で輝く！女性研究者」

今年の放射光学会はつくばで開催されます。それに合わせ、開催される市民公開講座です。どなたでもご参加いただけます。

2018 年 1 月 8 日（月・祝）13:30 ～ 16:30
つくば国際会議場（茨城県つくば市竹園 2 丁目 20-3）
・「放射光で見えた！ 触媒～未来を拓く働き者」
　唯 美津木（名古屋大学 物質科学国際研究センター）
・「X 線レーザーで見えた！生命を司る精巧な分子機械」
　南後 恵理子（理化学研究所 放射光科学総合研究センター）
・「女性研究者によるパネルディスカッション」
　癸生川 陽子（横浜国立大学大学院 工学研究院）
　永村 直佳（物質・材料研究機構）
　保倉 明子（東京電機大学 工学部）
　村尾 玲子（新日鐵住金株式会社）

市民公開講座 特設ページ

2017 年度 量子ビームサイエンスフェスタ （第 9 回 MLF シンポジウム／第 35 回 PF シンポジウム）

量子ビームサイエンスフェスタとして 3 回目の今回は、初めて水戸市で開催されます。

2018 年 3 月 2 日（金）～ 4 日（日）
茨城県立県民文化センター（茨城県水戸市千波町東久保 697）

IMSS 物質構造科学研究所
KEK
編集： 物構研 広報委員会
（山田 和芳（委員長）、足立 伸一、安達 成彦、阿部 仁、岩野 薫、宇佐美 徳子、大島 寛子、木村 正雄、小嶋 健児、瀬谷 智洋、伴 弘司、深堀 協子、山田 悟史）
発行： 高エネルギー加速器研究機構 物質構造科学研究所
〒 305-0801 茨城県つくば市大穂 1-1　https://www2.kek.jp/imss/
TEL: 029-864-5602　e-mail: imss-pr@ml.post.kek.jp
禁無断転載 ©All rights reserved by High Energy Accelerator Reseach Organization (KEK)
IMSS Facebook