

PRESS RELEASE

2023年9月5日

東京大学

茨城大学

住友ゴム工業株式会社

産業技術総合研究所

科学技術振興機構 (JST)

世界最速 890 ナノ秒で微粒子と高分子の動きを同時に捉えた！ ～高精度なタイヤゴム劣化評価の実現に近づく～

発表のポイント

- ◆欧州 X 線自由電子レーザーを用いて、世界最高速度 890 ナノ秒の時間分解能で、タイヤゴム中のカーボン微粒子と高分子（ポリブタジエン）の動きの同時観察に成功しました。
- ◆微粒子と高分子の複合材料について、各成分の運動計測を原子サイズの高精度で実現し、両者が接する界面付近の結合状態が異なると両成分の動きも変化することを実証しました。
- ◆本計測法は、複合材料においても各成分を高速度高精度かつ同時に分子動態計測することができ、特に微粒子を用いた極めて多様な材料系の評価法として非常に有効です。

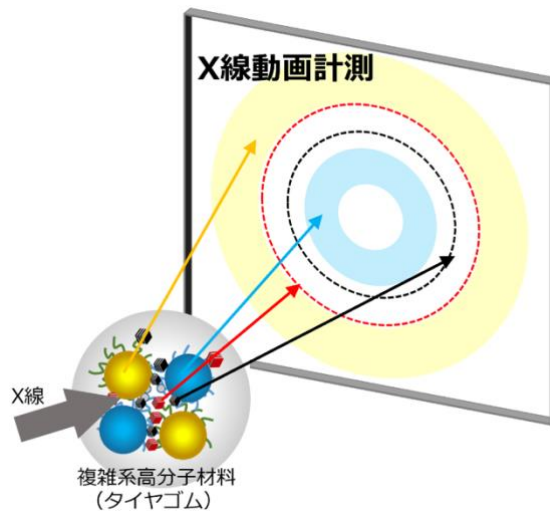
発表概要

東京大学大学院新領域創成科学研究科物質系専攻の佐々木裕次教授（産業技術総合研究所先端オペランド計測技術オープンイノベーションラボラトリ特定フェロー兼務）、茨城大学大学院工学研究科物質科学工学領域の倉持昌弘助教、住友ゴム工業（株）研究開発本部分析センターの岸本浩通センター長らの研究グループは、タイヤゴムのサンプルとし、標識することなく、タイヤゴムに使用されるフィラー（注 2）の一つであるカーボン微粒子と高分子の動く様子を、世界最高速度 890 ナノ秒（10 億分の 1 秒）の時間分解能で計測することに成功しました。計測には、ドイツのハンブルクにある欧州 X 線自由電子レーザー（European XFEL、注 1）を用いました。

タイヤゴムのような複合材料系では、異種成分間の界面付近における微粒子や高分子の動きを把握することが、タイヤの性能を評価する上で重要です。今回、本研究グループは、世界で初めて、ナノ秒レベルで原子サイズの高精度の分子運動計測に成功しました。これにより、タイヤゴムの性能評価をするため、微粒子と高分子の動きの観察が可能となりました。

本計測法の活用によりゴム劣化の早期診断や耐久性を向上させる材料開発などで時間短縮が期待できます。

本研究成果は、2023 年 9 月 4 日（米国東部夏時間）に米国物理学協会が発行する学術論文誌 Applied Physics Letters (APL) のオンライン版へ掲載されました。



回折 X 線ブリッキング法を用いた成分ごとの分子動態計測の概念

発表内容

〈研究の背景〉

様々な産業から私たちの日常生活に至るまで幅広く利用されているタイヤゴムには、これまで以上に高い機能性や耐久性が求められます。特に、タイヤのグリップ性能や耐摩耗性能は、分子レベルの構造的特徴や複合材料における微粒子の分散性、母材である高分子（ポリブタジエン）との成分間の相互作用に依存します。そのため、ナノ秒レベルの時間分解能での分子の動きの把握が、構造と機能の関係を理解するための鍵を握っています。

従来の技術では、X 線情報が平均化されてしまい、微粒子と高分子それぞれの運動特性を抽出した成分間での動きを厳密に比較することができません。そこで、タイヤゴムの個々の成分の動きについて、高精度で高速度かつ同時計測が可能な技術が求められていました。

〈研究の内容〉

2018 年、佐々木教授らは単色 X 線を利用した回折 X 線ブリッキング法 (Diffracted X-ray Blinking: DXB、注 3、図 1) を世界で初めて提案し、生体分子をモデルとして 1 分子の内部運動を高精度に捉えることに成功しました (※1)。DXB 法は、生体分子だけでなく、無機・有機の材料が複合的に絡み合い、複雑な動きを示すタイヤゴム系の分子に対しても、原理的に有効です。

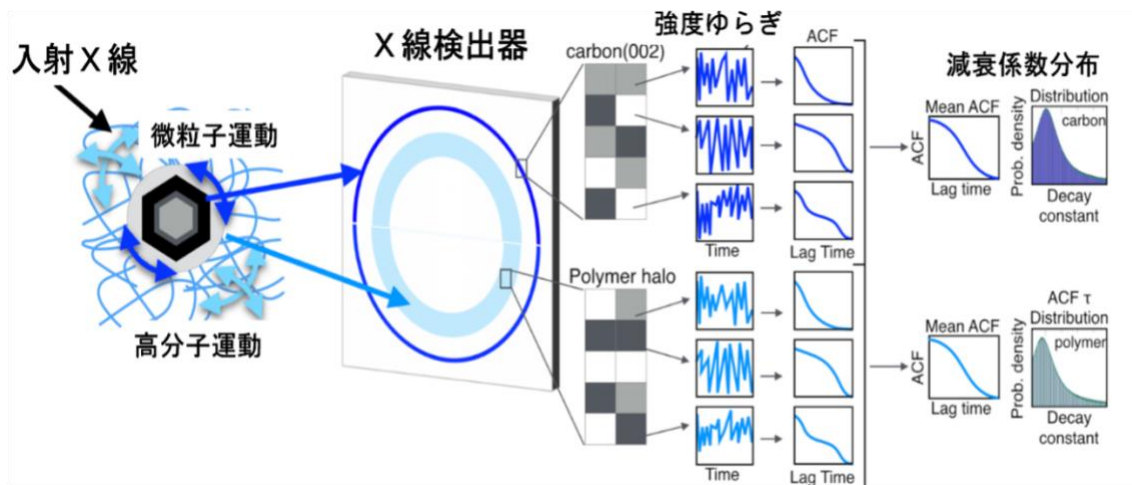


図1：回折X線ブリッキング法DXBの原理図

X線2次元検出器で得られたハローを含む回折像において、1ピクセルごとに自己相関解析を行い、検定と信頼性評価を経て分子の運動情報を算出。

本研究では、タイヤゴムの主要成分であるタイヤゴム内部のカーボンブラック（直径50～80ナノメートル）と高分子（ポリブタジエン）に着目し（図2）、DXB法を用いて、各成分が動く様子とこれらの相互作用の様子を世界最高速度の890ナノ秒の時間分解能で観察しました。図2のように、ゴム配合状態の異なる2種類の試料を用いてX線回折の時分割測定を行いました。これらの回折像から、カーボンの回折リングと高分子からのX線ハロー（注4）を確認することができました。次に、これら回折領域に対して自己相関解析（Auto-Correlation Function：ACF、注5）を実施し、微粒子および高分子構造の動きに関する減衰係数を抽出しました。

その結果、世界で初めて、カーボンと高分子間の相互作用に関連したそれぞれの分子の動きの変化を同時に検出することに成功しました。この複雑な構成要素から同時計測で得られた減衰係数は、カーボンと高分子で微粒子と高分子構造の動きが大きく異なり、これは各サンプルの分子界面の拘束環境や摩擦条件の違いが原因であることを示しています。異種成分間の界面付近では、各成分の動きが異なることを実証しました。

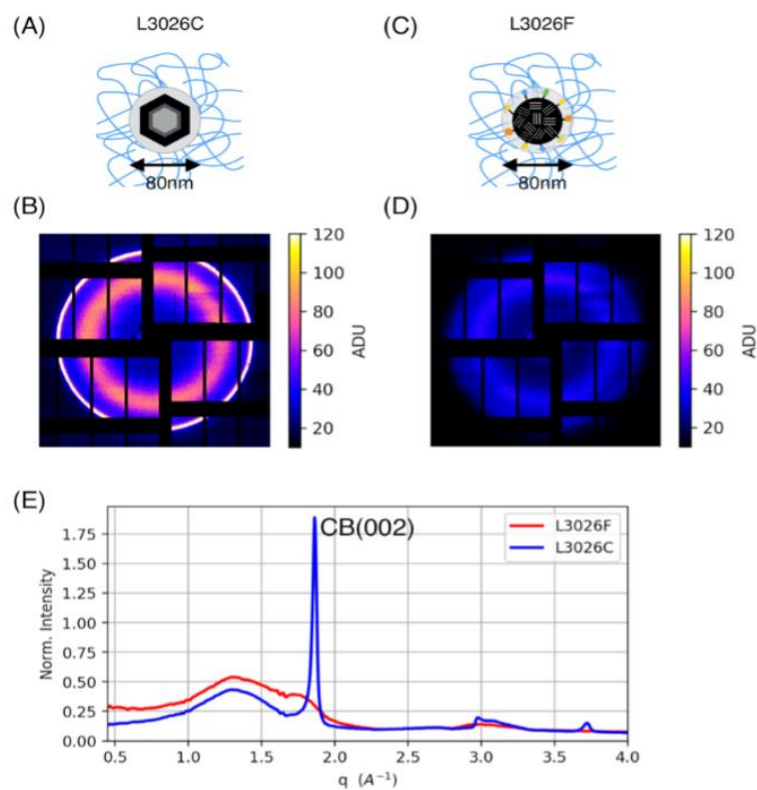


図 2：力学特性の違う二つのタイヤゴム

(A) 結晶性の良い微粒子カーボンブラック (CB) を含有するタイヤゴム。CB と高分子 (ポリブタジエン) の間にはほとんど相互作用がない (L3026C)。タイヤゴムが劣化した状態に近い。

(B) L3026C サンプルからの X 線 2 次元回折像。外側の明白な回折リングは、CB (002) からの回折ピークリング。その内側のエネルギー幅の広い回折リングは高分子成分 (ポリブタジエン) からの X 線ハロー。

(C) 微粒子 CB を含有するタイヤゴム (L3026F)。CB 表面と高分子は、強く結合しており大きな相互作用が存在している。通常のタイヤゴム状態に近い。

(D) L3026F サンプルからの X 線 2 次元回折像。L3026C サンプルの X 線回折像と違い外側の明白な回折リングが存在しない。このサンプルの CB が非結晶であることが分かる。その内側のブロードな回折リングは高分子成分 (ポリブタジエン) からの X 線ハロー。回折像のコントラストが変わっているが、L3026C サンプルと同様に広い幅を持つ X 線ハロー領域が確認できる。

(E) L3026C サンプルと L3026F サンプルからの X 線回折像の 1 次元強度表記。CB (002) 回折ピーク以外は、ほとんど違いがないことが分かる。

〈今後の展望〉

タイヤゴムの劣化プロセスの重要な現象の一つは、この計測された異種成分間の界面の変化であると考えられています。今回の高速 DXB 計測により、材料を構成する分子構造の特異的な運動性と、分子の周りの環境でその運動性が変化することが確認できました。今後、これらのデータを基に、より合理的で高い耐久性のある材料設計の指針の提供が可能になるでしょう。

〈文献〉

※1 Sekiguchi *et al.*, *Sci. Rep.*, Vol. 18, 17090 (2018)

Mio *et al.*, *Biochem. Biophys. Res. Commun.*, Vol. 529, 306–313 (2020)

発表者

東京大学大学院新領域創成科学研究科 物質系専攻

佐々木 裕次（教授）〈産業技術総合研究所先端オペランド計測技術オープンイノベーションラボラトリ特定フェロー〉

茨城大学大学院理工学研究科 物質科学工学領域

倉持 昌弘（助教）

住友ゴム工業株式会社 研究開発本部分析センター

岸本 浩通（センター長）

論文情報

〈雑誌〉 Applied Physics Letters (APL) (オンライン版：9月4日)

〈題名〉 Direct observation of 890 ns dynamics of carbon black and polybutadiene in rubber materials using diffracted X-ray blinking

〈著者〉 Masahiro Kuramochi 1,2*, Henry J. Kirkwood 3, Jayanath C. P. Koliyadu 3, Romain Letrun 3, Raphael de Wijn 3, Chan Kim 3, Tomomi Masui 4, Kazuhiro Mio 5, Tatsuya Arai1, Hiroshi Sekiguchi 6, Hiroyuki Kishimoto 4, Adrian P. Mancuso 3, Tokushi Sato 3* and Yuji C. Sasaki 1,5,6*. 1 東京大学大学院新領域創成科学研究科、2 茨城大学大学院理工学研究科 物質科学工学領域、3 欧州 XFEL、4 住友ゴム工業（株）研究開発本部分析センター、5 産総研・東大先端オペランド計測技術オープンイノベーションラボラトリ、6（財）高輝度光科学研究センター *著者責任者

〈DOI〉 <http://doi:10.1063/5.0157359>

〈URL〉 <https://pubs.aip.org/aip/apl>

研究助成

本研究は、科学技術振興機構（JST） 戦略的創造研究推進事業 チーム型研究（CREST）「計測技術と高度情報処理の融合によるインテリジェント計測・解析手法の開発と応用」（研究総括：雨宮 慶幸・高輝度光科学研究センター 理事長）における研究課題「クライオ電子顕微鏡法のベイズ高度化と他計測との融合（JPMJCR1865）」（研究代表者：光岡 薫・大阪大学 教授）、および戦略的創造研究推進事業 ACT-X「環境とバイオテクノロジー」（研究総括：野村 暢彦・筑波大学 教授／微生物サステナビリティ研究センター センター長）における研究課題「凍結低温制御分子の構造特異機能の解明および個体丸ごと保存技術の開発（JPMJAX22B7）」（研究者：倉持 昌弘・茨城大学 助教）等の支援を受けて実施されました。

用語解説

(注1) 欧州 X 線自由電子レーザー (European X-ray Free Electron Laser)

EU 加盟国などが協力してハンブルクのドイツ電子シンクロトロン (DESY) 敷地内に建設された世界最高強度の X 線自由電子レーザー施設。2017 年から利用運転が開始された。超高輝度の X 線は極めて短いパルス幅を持ち、超高速な物質のダイナミクスを解析することが可能である。物質科学、生命科学、物理学、化学、地球科学などの幅広い分野において、物質の構造や反応に関わる研究に活用されている。本施設は、先端的な科学研究を支える重要なツールとなっており、科学界において大きな注目を集めている。

(注2) フィラー (filler)

フィラーは、材料の中に添加される微粒子状の物質。主に樹脂や高分子などの基材に混ぜて、目的に応じて、材料の特性や性能を改善するために使用される。例えば、ガラス繊維や炭素繊維のような強化フィラーは、樹脂や高分子の強度や剛性を高める。また、フィラーは、比較的安価な材料であり、基材との組み合わせによって全体の材料費を削減することができる。一般的なフィラーの種類は、ガラス繊維、炭素繊維、アルミナ、シリカ、タルク、カーボンブラックなど多様である。

(注3) 回折 X 線ブリンクング法 (Diffracted X-ray Blinking : DXB)

単色 X 線を利用した量子ビーム唯一のオペランド計測 (デバイスが機能している状態において計測できる計測方法) が可能な 1 分子計測手法。2018 年に佐々木教授らによって、タンパク質 1 分子の内部動態の計測技術として新規に提案された。それ以前は、分子の動きを計測したい標的の分子に数十ナノメートルの金ナノ結晶を化学標識し、そのナノ結晶の動きと連動した分子ゆらぎ回転運動情報を 1 分子計測していた。この方法は白色 X 線という特殊な X 線を用いなければならなかった。一方、DXB 法は通常の放射光施設で利用できる単色 X 線を用いる。本法は、1 分子の内部運動を反映した回折点を特定の波長領域内でのみ検出し、回折強度の時間変化を計測する。分子運動を反映した回折強度の変化を時系列解析して、分子運動を評価する。本法は、大型放射光施設だけでなく、研究室レベルの X 線光源装置を利用しても、タンパク質 1 分子の内部運動を取得できる。本研究では、機能発現に伴う複合型多結晶材料の動態計測法として、世界で初めて DXB 法を適用した。

(注4) X 線ハロー

X 線回折法では、測定する材料の中の結晶成分からは、鋭い回折ピークが得られ格子定数などの構造情報が得られる。非結晶成分からは、ハローと呼ばれる幅広い帯状の様相が得られる。高分子材料では、ハローパターンが得られることが多い。本研究で、タイヤゴム成分の一つである高分子 (ポリブタジエン) から幅広い X 線ハローパターンが得られた。通常の X 線回折技術では、このハローパターンを詳細に解析することはほとんどない。今回のように、X 線ハローパターンを用いて、分子の動きの情報を抽出したのは世界初である。

(注5) 自己相関解析 (Auto-Correlation Function : ACF)

時系列データ解析法の一つ。自己相関は、得られた時系列データを時間シフトさせたときの自身の信号とどれだけ良く整合相関するかを測る尺度として定義される。本 DXB 計測法研究でそ

の利用が提案されその有効性を実証した。DXB 法では、X 線 1 次元検出器の中の 1 ピクセルごとに自己相関解析 (Single-pixel Auto-Correlation Function : sp-ACF) を行う。解析から算出された sp-ACF 曲線から数理的フィッティングにより減衰定数を抽出する。取得した減衰定数の分布から運動を評価することができる。統計的検定を実施することで、運動性の差異を明確に特徴付けることができる。

問合せ先

〈研究に関する問合せ〉

東京大学大学院新領域創成科学研究科 物質系専攻
教授 佐々木 裕次 (ささき ゆうじ)
E-mail : ycsasaki@edu.k.u-tokyo.ac.jp

〈報道に関する問合せ〉

東京大学大学院新領域創成科学研究科 広報室
Tel : 04-7136-5450 E-mail : press@k.u-tokyo.ac.jp

茨城大学 広報室

Tel : 029-228-8008 E-mail : koho-prg@ml.ibaraki.ac.jp

住友ゴム工業 (株) 広報部

Tel : 03-5546-0113

産業技術総合研究所 ブランディング・広報部 報道室

E-mail : hodo-ml@aist.go.jp

科学技術振興機構 広報課

Tel : 03-5214-8404 E-mail : jstkoho@jst.go.jp

〈JST 事業に関する問合せ〉

科学技術振興機構 戦略研究推進部 グリーンイノベーショングループ
安藤 裕輔 (あんどう ゆうすけ)

Tel : 03-3512-3531 E-mail : crest@jst.go.jp