

論文審査の結果の要旨

氏名 篠原佑也

小角X線散乱法 (small-angle x-ray scattering, 以後 SAXS) は、散乱角が数度以下の散乱X線を測定して物質のナノ構造に関する知見を得る手法であり、特にソフトマテリアルを対象として広く用いられている。物質が結晶のように規則正しい周期構造をもつ場合は、斑点状の信号雑音比の高い回折像が得られるが、SAXS が対象とするソフトマテリアルの多くは、非晶質・非対称・不均一な構造をもつため、得られる散乱像は信号雑音比の低い散漫な形状を示し、構造情報を引き出すことが難しい場合がある。またソフトマテリアルは内部自由度を多くもち、マクロな平衡状態であってもミクロには構造が揺らいでいることがあり、構造ダイナミクスに関する理解が重要である。

このような背景の下、本論文では、(1) 高輝度放射光X線の特長を最大限に活用した先端的SAXSの開発・高度化を実施し、(2) それをゴム材料に応用して、従来の手法では得ることのできなかったナノ構造とそのダイナミクスに関する情報を得ることに成功した。本論文では、まず、先端的SAXSの開発・高度化に取り組んだ。それらは、(1) 100 nm から 5 μ m 程度の構造範囲に対応した2次元散乱像を測定するための2次元時間分割極小角X線散乱法、(2) X線領域の動的散乱であるX線光子相関分光法、(3) イオウ原子起因の散乱を選択的に測定するためのイオウK吸収端における異常小角X線散乱法、(4) 従来のフ라운ホーファー回折ではなくフレネル回折を測定することで、極小角X線散乱よりもさらに大きなサイズの構造情報を得ることのできる近接場小角X線散乱法、である。

上記の先端的SAXSのうち、極小角X線散乱法とX線光子相関分光法を、ナノ粒子充填ゴムへ応用した。一般にカーボンブラックやシリカなどを充填したゴムでは、その力学物性・粘弾性特性に顕著な変化があらわれ(補強効果)、タイヤをはじめとしたゴム製品の応用に必要不可欠なものとなっている。しかし補強効果の発現機構については未解明な部分が多く、近年、高グリップ性能と高燃費性能の相反する性質をもったタイヤ開発の要請に応えるために、補強効果の機構理解に基づく材料設計が求められており、機構解明に向けた研究が期待されている。本論文ではナノ粒子充填ゴムのうち、ナノ粒子が形成する凝集構造とそのダイナミクスに着目して、極小角X線散乱法とX線光子相関分光法を構造解析・ダイナミクス解明に応用した。ナノ粒子は数十ナノメートルから数ミクロンより大きなスケールまで、ゴム中で階層的な凝集構造をとることが知られている。以前はこのような階層的な凝集構造、特にゴム変形時の凝集構造変化を測定するための有効な手法がなかったが、2次元時間分割極小角X線散乱法を用いることで、ゴム延伸時のフィラー凝集構造の変形に関する知見を得ることに成功した。さらに、ナノ粒子充填ゴムの動的物性を理解するために必要なゴム中でのナノ粒子ダイナミクスの観察に成功した。動的散乱法は、可視光に対して不透明なナノ粒子充填ゴムへ応用することが困難であるが、X線光子相関分光法を用いることにより、この問題を解決すると共にX線の波長が短いため、より微小なダイナミクスの観察が可能になった。本論文では未加硫のスチレンブタジエンゴム中でのナノ粒子のダイナミクスを観察してその温度依存性がナノ粒子の体積分率やナノ粒子とゴムの間の界面状態

に大きく依存することを明らかにした。さらにゴムにナノ粒子を練り込んでからの経過時間に応じて、ナノ粒子のダイナミクスが大きく変わるエージング現象を観察することに成功した。またゴム分子をイオウで架橋する過程（加硫過程）におけるダイナミクス変化を解析し、加硫が進行する際に、空間的な運動の凍結が進んでいくことを明らかにした。

本論文の構成は大きく3部から成っている。第1部（第1章-第4章）の第1章、第2章では、SAXS、X線光子相関分光法の基礎について、第3章では、実験に必要な放射光源・X線検出器・X線光学素子について、第4章では先端的SAXSについて記述されている。第2部（第5章-第8章）では先端的SAXSの各手法について詳述されている。第5章では時間分割2次元極小角X線散乱法について、第6章ではX線光子相関分光法および新規導入した検出器について記述されている。第7章ではイオウK吸収端における異常小角X線散乱法について、第8章では近接場小角X線散乱法について記述されている。第3部（第9章-第12章）では、極小角X線散乱法、X線光子相関分光法をゴム材料へ応用した結果が記述されている。第9章では、時間分割2次元極小角X線散乱法を用いた一軸延伸時におけるフィラー凝集構造変化について、第10-12章ではナノ粒子充填ゴムへのX線光子相関分光法の応用が記述されている。第10章では定常状態におけるナノ粒子充填ゴムダイナミクスの温度依存性・体積分率依存性ナノ粒子界面状態依存性について、第11章ではゴムの加硫過程におけるダイナミクス変化について、第12章ではゴムへのナノ粒子練り込みからの経過時間によるダイナミクス変化について議論が行われている。第13章は総括である。

以上、本論文は、(1) 高輝度放射光X線の特長を最大限に活用した先端的SAXSを開発・高度化し、(2) それをゴム材料に応用して、従来の手法では得ることのできなかつたナノ構造とそのダイナミクスに関する情報を得ることに成功し、物質科学の発展に大きく寄与した。よって、博士（科学）の学位を授与するに十分に値すると認める。