

## ポリマー修飾した六角平盤状マグネタイトナノ粒子の配向制御による 高機能性ゴム材料の開発

### Development of Highly Functional Rubber Materials by Controlling the Orientation of Polymer-modified Hexagonal Disk-shaped Magnetite Nanoparticles

蟹江 澄志<sup>a</sup>, 松原 正樹<sup>a</sup>, 沈 晨<sup>a</sup>, 堀合 理子<sup>a</sup>, 増井 友実<sup>b</sup>  
Kiyoshi Kanie<sup>a</sup>, Masaki Matsubara<sup>a</sup>, Shen Chen<sup>a</sup>, Riko Horiai<sup>a</sup>, Tomomi Masui<sup>b</sup>

<sup>a</sup> 東北大学 多元物質科学研究所, <sup>b</sup> 住友ゴム工業(株)

<sup>a</sup>IMRAM Tohoku University, <sup>b</sup>Sumitomo Rubber Industries, Ltd.

本研究では、サイズ・形態が精密に制御された磁性ナノ粒子表面に、精密にポリマー鎖を修飾した理想的なナノ粒子をゴム中で均一分散させることで、よく定義されたゴムを調製し、そのゴム特性とナノ組織構造との相関を精査する事を目的としている。六角平盤状のマグネタイトナノ粒子を用いて得られたゴムに対し磁場配向を施し、その小角および超小角放射光散乱測定により、ゴム中での配向・配列構造を精査した。その結果、六角平盤状ナノ粒子の均一磁場配向が可能であり、磁場の印加方向により配列状態の制御が可能であることが示された。

キーワード： 小角放射光散乱, 機能性ゴム, ナノ粒子

#### 背景と研究目的：

エコタイヤに代表されるように、タイヤゴムの高性能化・機能化は、車の燃費向上に直結し、SDGsの実現に直結する重要な課題である。近年の精力的な研究により、SPRING-8をはじめとした放射光測定により、タイヤゴムの機能化について、フィラーやカーボンとポリマーとの相互作用に基づき理解されつつある。しかしながら、タイヤゴム中に含まれるフィラーやカーボンは、基本的に不定形の凝集体であり、サイズや形がバラバラである。そのため、放射光散乱測定から得られる結果については、その凝集体の構造を何らかの形で“推測”する必要がある。このことがフィラーやカーボンとポリマーとの相互作用をさらに明確にする上での障害となっている。そこで本研究では、サイズ・形態が精密に制御された磁性ナノ粒子表面に、精密にポリマー鎖を修飾した理想的な表面修飾ナノ粒子をゴム中で均一分散させることで、よく定義されたゴムを調製し、そのゴム特性とナノ組織構造との相関を精査する事を目的としている。前回のまでの研究(課題番号 2021A1540)では、ナノ粒子として、六角平盤状のマグネタイトを用い、磁場下において一軸配向させた状態の SAXS/USAXS 測定を行ってきた。その結果、六角平盤状のマグネタイトは、柱状の組織を形成し、それらが、ゴム中で一軸配向した自己組織構造を形成することを見出してきた。そこで本研究課題ではあらたに、球状の形態からなるマグネタイトナノ粒子を用い、BL19B2での SAXS/USAXS 測定により、ゴム中での自己組織構造の解析に取り組んだ。このようにして得られる理想的な形態からなるナノ粒子を混合させたタイヤゴムは、“推測”が限りなく少ない理想的なゴムとなる。その SAXS/USAXS 測定による解析は、フィラーとポリマーとの相互作用のさらなる理解となり、将来のエコタイヤ開発に与える知見は多大となることが期待できる。

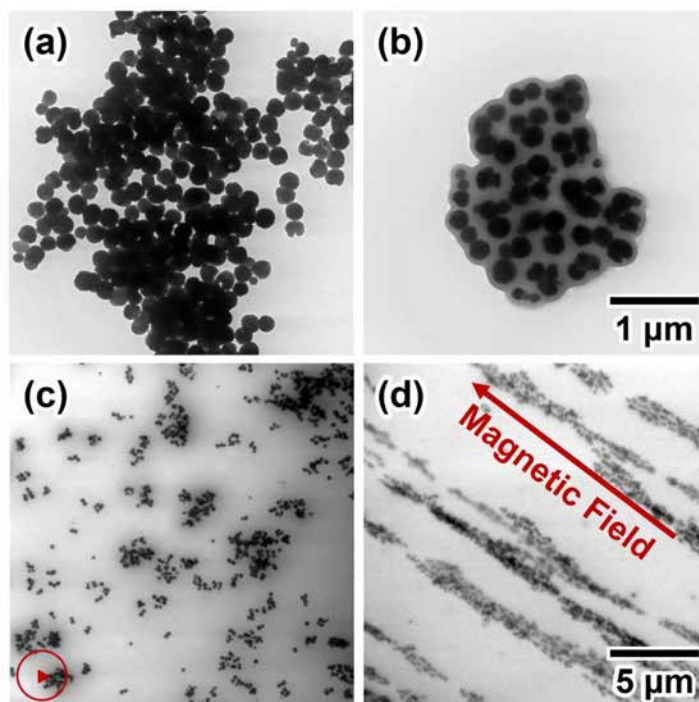
#### 実験：

小角および超小角放射光散乱測定を行うための、球状マグネタイトナノ粒子 (FS) を合成し、ついでその表面に、著者らの過去の報告[1]に基づきポリスチレン修飾を行う事で表面ポリスチレン修飾球状マグネタイトナノ粒子 (FSPS) を合成した。Figure 1 (a) および (b) に FS および FSPS の透過型電子顕微鏡 (TEM) 像を示す。得られた FSPS をポリスチレン-ポリブタジエン系ゴム BR150B と重量比 1:9 となるように THF 中で混合し、少量の加硫剤を添加した。得られた THF 分散液をカプトンフィルム上に滴下することでフィルム化した。この際、Nd 磁石を用いてフィルムに対して水平および垂直方向に磁場を印加しながら THF を徐々に蒸発・除去すること

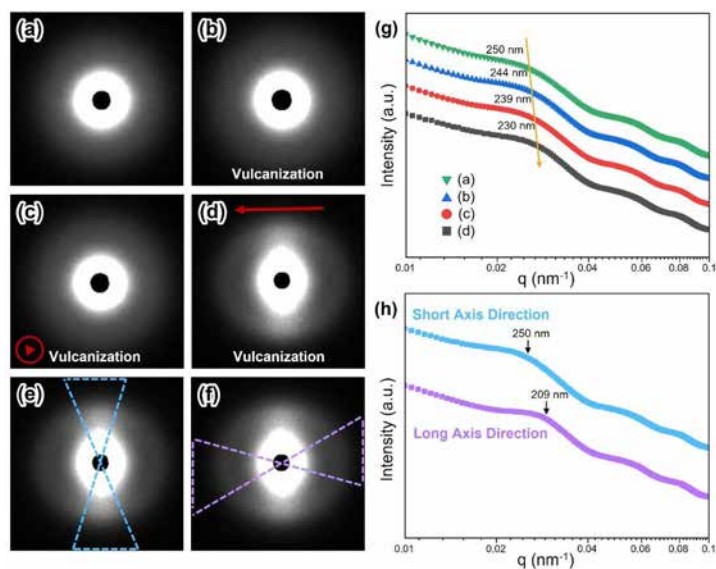
により、ゴム中での **FSPS** の配向を試みた。その後、得られたフィルムを 170 °C で 4 時間、大気下において加熱することにより架橋ゴムとしての測定用サンプルを得た。この際、磁場無印加状態において調製、架橋したゴムを **FSBV**、フィルムに対して水平および垂直方向に磁場を印加しながら調製したゴムをそれぞれ、**FSBVV** および **FSBVH** とした。なお、磁場無印、架橋前のゴムを **FSB** とした。小角および超小角放射光散乱測定は、SPring-8 BL19B2 に行った、この際、波長は 18 keV、カメラ長は小角および超小角放射光散乱測定条件において、それぞれ 3.04 m および 40.8 m とした。検出器は PILATUS 2M を用いた。

### 結果および考察：

Figure 2 (a)–(d) に **FSB**, **FSBV**, **FSBVV** および **FSBVH** について、超小角放射光散乱測定を行った際の 2 次元散乱像を示す。磁場無印加時の **FSB** においては、リング状の散乱プロファイルが得られ、その散乱中心は 250 nm 程度であった (Figure 2 (a)). 同様の傾向が架橋後の **FSBV** においても観察された (Figure 2 (b)). さらに、垂直方向に磁場を印加することで得られた **FSBVV** においても同様に、等方的なリング状の散乱プロファイルとなった (Figure 2 (c)). これに対し、水平方向に磁場を印加することにより得られた **FSBVH** については、散乱パターンが異方的なものとなった (Figure 2 (d)). ここで観察された異方的な散乱パターンは、ゴム中のナノ粒子が、磁場によりフィルムに対して水平一軸方向に配列したことに由来すると考えられる。同様の挙動が Figure 1 (d) に示す TEM 像でも観察されている。すなわち、**FSPS** は、ゴム中において、チェーン構造を形成し、そのチェーン状組織は、磁場に対して平行な方向に一軸配向することが明らかとなった。現在、得られたフィルムの動的粘弾性特性を評価しており、今後、前回までの実験の結果および本研究により得られた結果と合わせて比較評価することで、ゴム中で均一に配列したナノ粒子がどのようにゴム特性に影響を与えるかについて精査していく予定である。



**Figure 1.** TEM images of (a) FS, (b) FSPS, (c) FSB under a vertical magnetic field, and (d) FSB under a parallel magnetic field. The scale bar of (a) and (b) (or (c) and (d)) is same.



**Figure 2.** USAXS images of (a) **FSB**, (b) **FSBV**, (c) **FSBVV**: **FSBV** treated by a vertical magnetic field, and (d) **FSBVH**: **FSBV** treated by a parallel magnetic field, (e) Integration area to obtain  $q$ - $I$  profile of **FSBVH** towards the short axis direction, and (f) Integration area to obtain  $q$ - $I$  profile of **FSBVH** towards the long axis direction; (g) The USAXS curves of (a), (b), (c), and (d); (h) The USAXS curves of the long and short axes of the anisotropic elliptic scattering image.

**今後の課題：**

本研究では、あらかじめ磁場配向させたサンプルの小角および超小角放射光散乱測定を行った。今後、磁場を印加しながらの測定やゴムの引っ張り時における散乱パターンを取得することにより、より実用的なゴム材料の高機能化に向けた研究へと発展させていく必要がある。

**参考文献：**

[1] C. Shen, M. Matsubara, M. Yabushita, S. Maki, A. Muramatsu, K. Kanie, *Nanoscale Adv.* **2**, 814 (2020).