

## 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>, 増井 友実<sup>b</sup>  
Kiyoshi Kanie<sup>a</sup>, Masaki Matsubara<sup>a</sup>, Shen Chen<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ところ、六角平盤状ナノ粒子の均一磁場配向が可能であることが明らかとなった。

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。この際、ナノ粒子としては六角平盤状のマグネタイトとすることで、磁場下において一軸配向させることが可能となる。このようにして得られるタイヤゴムは、“推測”が限りなく少ない理想的なゴムとなる。その小角および超小角放射光散乱測定による解析は、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、表面ポリスチレン修飾六角平盤状マグネタイトナノ粒子 **FP** の合成は、著者らの過去の報告に基づき実施した<sup>[1]</sup>。Figure 1 に合成した粒子の透過型電子顕微鏡 (TEM) 像を示す。サイズ・形態制御された平盤方向粒子径約 200 nm の **FP** が、スタックした状態で存在している様子が伺える。得られた **FP** をポリスチレン-ポリブタジエン系ゴム **C2525** 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

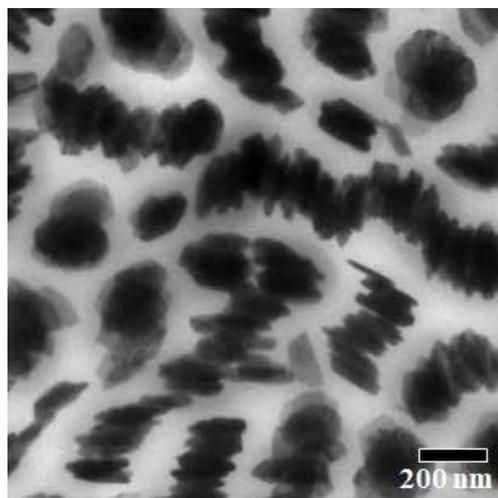


Figure 1. TEM images of polystyrene-modified Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles with a hexagonal platelet shape (**FP**).

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 FP 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したゴムを FPC, 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, FPCH および FPCV 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, X 線エネルギーは 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 に FPC, FPCH, および FPCV 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 FPC 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 260 nm 程度であった (Figure 2 (a)). 同様の傾向が FPCV においても観察された. これらのことから, フィルムに対して垂直方向への磁場の印加は, 放射光照射方向に対して, 異方的な自己組織構造の形成に影響を与えないことが分かった. 個々に観察された散乱パターンは, 六角平盤状の形態を有する FPC の直径方向の散乱に由来すると考えられる. すなわち, FPC は, 平盤状粒子が Figure 1 に示すようにスタッキングすることで柱状組織を形成し, その柱状組織同士の平均距離が 260 nm 程度となることにより, 得られた散乱パターンであると推察できる. 一方, FPCH では, 図の上下方向に強い異方的な散乱を示すパターンとなることが明らかとなった (Figure 2 (b)). この際, 散乱中心は 244 nm であった. 異方的な散乱パターンは, 前述の柱状組織が, 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. すなわち, FPC は, ゴム中において, 柱状組織を形成し, その柱状組織は, 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. また, 粒子間距離が 260 nm から 244 nm へと短くなる挙動も観察された. 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, 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.

#### 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. Muramatsua, K. Kanie, *Nanoscale Adv.* **2**, 814 (2020).

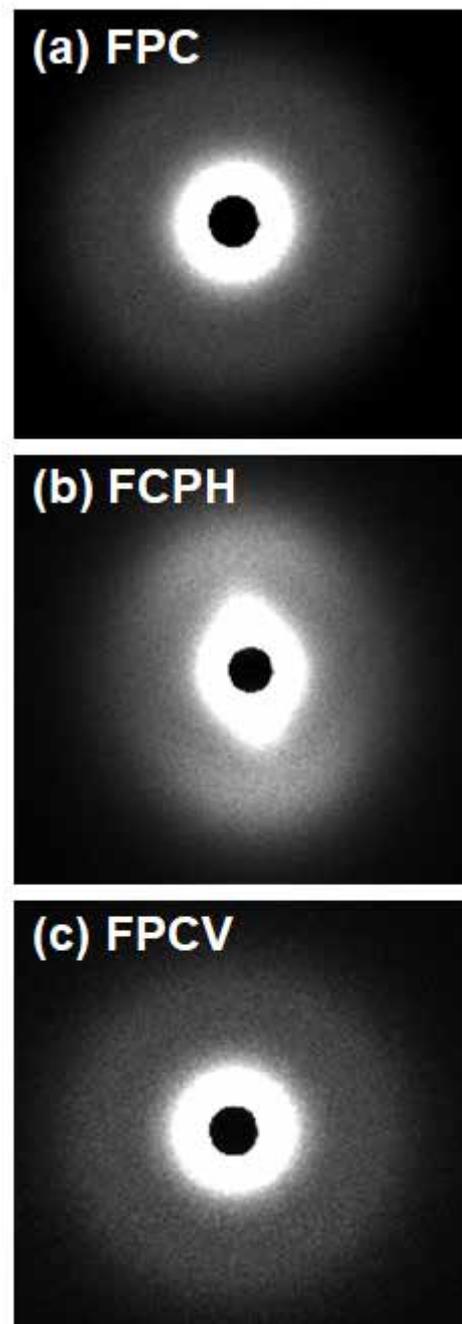


Figure 2. 2D images of ultra small-angle synchrotron light scattering profiles of (a) FPC, (b) FPCH, and (c) FPCV.