技術論文 小角 X 線散乱を用いた配合物中での充てん剤凝集構造の解析－溶液重合 SBR 末端に導入した官能基の効果

湯浅 毅^{1*}・富永 哲雄²・曾根 卓男^{1*}

Analysis of Filler Aggregation in Compounds Using Small-angle X-ray Scattering: Effect of Functional Group Introduced into Polymer-ends of Solution-polymerized SBR

Takeshi YUASA^{1*}, Tetsuo TOMINAGA² and Takuo SONE^{1*} (¹JSR Corporation, Performance Polymer Research Laboratories, Polymer Materials Laboratory, 100 Kawajiri-cho, Yokkaichi, Mie 510-8552, Japan ²JSR Corporation, Material Characterization and Analysis Laboratory 100 Kawajiri-cho, Yokkaichi, Mie 510-8552, Japan)
* takeshi_yuasa@jsr.co.jp, takuo_sone@jsr.co.jp

Some modified styrene butadiene rubbers with functional groups at polymer chain ends have been prepared by solution polymerization system (S-SBRs). They showed reduction in the hysteresis loss of rubber compounds with silica or carbon black as reinforcing filler. Especially, the modified S-SBR with both primary amino group and alkoxysilyl group exhibited significantly lower hysteresis loss properties in both silica and carbon black compounds. In order to observe the dispersibility of silica in vulcanizates with this modified S-SBR directly, the measurements of transmission electron microscopy (TEM) and small angle X-ray scattering (SAXS) were carried out. The excellent dispersion state of silica in the vulcanizates with this modified SBR was observed. This modified SBR was also effective for improvement of dispersibility of carbon black in compound from the results of SAXS experiments. These results coincided with those obtained by dynamic viscoelastic measurement.

(Received on January 25, 2013)

(Accepted on July 3, 2013)

Key Words : S-SBR, Modification, Hysteresis loss, Silica, Dispersibility, SAXS

1. 緒 言

自動車をはじめ幅広い産業分野でゴム材料が工業的に使用されている。一般にゴム材料は、天然ゴムや合成ゴムと充てん剤などで構成される複合化材料であり、その物理的性質は充てん剤の体積分率だけではなく分散状態にも依存する。例えば、自動車用タイヤで充てん剤として使われるカーボンブラック (CB) やシリカはタイヤ特性に影響を及ぼしている^{1,2)}。タイヤ特性のなかでも転がり抵抗の低減は自動車の燃費向上に関係することから、低燃費タイヤの重要特性として注目されている。一般にタイヤの転がり抵抗は、路面と接地するタイヤトレッド部材のヒステリシスロスと密接に関係している。そして、このヒステリシスロスの大部分は配合物中での充てん剤の分散状態が影響を及ぼすと考えられている。この充てん剤の分散性を改良することを目的に開発されたのが、リビングアニオン重合の特徴を活かして製造される重合体末端に官能基を導入した溶液重合スチレンブタジエンゴム (S-SBR)、いわゆる『末端機能化SBR』である。実際1980年代から1990年代

にかけて、CBの分散性改良を目的とした末端機能化SBRが報告されてきた³⁻⁶⁾。さらに乗用車タイヤにシリカが使用されだした1990年以降は、シリカと親和性の高いアルコキシシリル基で末端機能化したS-SBR^{7,8)}が報告されている。最近、筆者らも二種類の官能基、一級アミノ基とアルコキシシリル基を同一末端に導入した末端機能化SBRを報告している⁹⁾。

一方、これまで末端機能化SBRを使用した配合物中で充てん剤の凝集状態を定量的に解析した研究は少ない。近年、小角X線散乱 (SAXS) 法がゴム材料中の充てん剤の構造解析手法として注目を集めている。そして、充てん剤凝集体の階層構造をSAXSで定量的に解析した研究がいくつか報告されている¹⁰⁻¹⁴⁾。

本研究では、S-SBR重合体末端に導入した官能基の構造が配合物中でのシリカやCBの分散状態にどう影響を及ぼしているのかを解析するため、透過型電子顕微鏡 (TEM) やSAXSによる構造解析を行った。そして、これら解析結果から、充てん剤の分散状態と動的粘弾性測定との相関関係について考察した結果を報告する。

2. 実 験

2.1 末端機能化SBRの合成

本研究で用いたSBRは、*n*-ブチルリチウムを開始剤として用いたりビングアニオン重合で合成した^{3,9)}。合成したSBRの特性値は以下の分析手法で求めた。分子量は東ソー（株）製HLC8120ゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）を使用し、溶媒にTHF（1 ml/min）、カラムに東ソー（株）製TSK gel GMHxl 30 cm×2を用いて、標準ポリスチレンで作成した検量線から求めた。ミクロ構造はCDCl₃（標準物質：テトラメチルシラン）に溶解させた試料の¹H-NMRを日本電子（株）製JEOL EX270で測定して求めた。ガラス転移温度はTA Instruments社製DSC Q1000を使用し、ASTM D-3418に準拠したDSC測定から求めた。本研究に使用したSBRの構造と分析値を表1に示す。

2.2 測定用硫黄加硫物シートの作製

各種SBRを表2に示す配合に従い、（株）東洋精機製作所製75 mlプラストミルで混練りを施し配合物を得た。この配合物を成形し160℃で40分間プレス成形加硫を行い、硫黄加硫物を作製した。なお、シリカは東ソー・シリカ（株）製Nipsil AQを、CBは東海カーボン（株）製Seast KHを使用した。

2.3 評価

2.3.1 動的粘弾性測定

動的粘弾性測定は、TA Instruments社製ARES-RDAで実施した。直径8 mm、高さ8 mmの円柱形に成形した測定試料を平行プレートに接着し、ずり変形下で測定した。歪みの大きさは0.1～10 %とし、50℃雰囲気下、角速度100 rad/sで実施した。

2.3.2 透過型電子顕微鏡（TEM）観察

TEM観察は、（株）日立製作所製透過型電子顕微鏡H-7650を用いて実施した。測定は、加硫シートを凍結ミクロトームにて100 nm程度に切削した試料を作製し、加速電圧100 kV、非染色で実施した。

2.3.3 小角X線散乱（SAXS）測定

SAXS測定は大型放射光施設SPRING-8に設置されたBL08B2とBL24XUで実施した。BL08B2ではX線エネルギーを8 keVに固定して、カメラ長を6.2 mと15.8 mの二水準とした。カメラ長の校正にはコラーゲンを用いた。検出器には（株）リガク製のR-Axis IV ++を使用した。露光時間は、カメラ長が6.2 mでは30 sec、15.8 mでは3 minとした。測定試料は厚さ1 mmに成形したシートを用いた。得られた二次元散乱像から幅40°の範囲で円環平均し一次元データに変換して散乱プロファイルを得た。本条件での散乱ベクトル範囲は $0.007 \text{ nm}^{-1} < q < 0.9 \text{ nm}^{-1}$

Table 1 Polymerization results of functionalized S-SBRs.

S-SBR	Polymer Structure	M_w [kg / mol]	Vinyl in BD [%]	ST [%]	T_g [°C]
SBR-A		189	55	20	- 36
SBR-B		201	53	19	- 37
SBR-C		190	55	20	- 36

Table 2 Formulation for SBR compounds.

Sample No.		(i)	(ii)	(iii)	(iv)	(v)
SBR-A	non	100	-	-	100	-
SBR-B	SiOR	-	100	-	-	-
SBR-C	SiOR + NH ₂	-	-	100	-	100
Silica	Nipsil AQ (TOSOH SILICA)	50	50	50	-	-
Silane	Si75 (EVONIK)	4	4	4	-	-
Carbon Black	N339 Seast KH (TOKAI CARBON)	-	-	-	50	50
oil		10	10	10	10	10
Stearic acid		2	2	2	2	2
A.O.	<i>N</i> -(1,3-Dimethylbutyl)- <i>N'</i> -phenyl- <i>p</i> -phenylenediamine	1	1	1	1	1
Acc	Diphenylguanidine	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
Acc	<i>N</i> -Cyclohexyl-2-benzothiazylsulfenamide	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8
Sulfur		1.5	1.5	1.5	1.5	1.5

[/phr]

Table 3 Dynamic viscoelastic properties.

Sample No.		(i)	(ii)	(iii)	(iv)	(v)
SBR		A	B	C	A	C
Strain Dependence at 50 °C, $\omega = 100 \text{ rad/s}$	1% G^* (MPa)	5.3	2.8	1.9	5.4	2.2
	1% G' (MPa)	5.3	2.8	1.9	5.3	2.1
	1% G'' (MPa)	0.5	0.2	0.1	1.0	0.2
	1% $\tan\delta$	0.099	0.076	0.063	0.191	0.102
	2% G^* (MPa)	5.0	2.7	1.9	4.2	2.1
	2% G' (MPa)	4.9	2.7	1.9	4.1	2.0
	2% G'' (MPa)	0.5	0.2	0.1	1.0	0.2
	2% $\tan\delta$	0.106	0.086	0.065	0.246	0.116
	3% G^* (MPa)	4.7	2.5	1.9	3.6	2.0
	3% G' (MPa)	4.6	2.5	1.9	3.5	2.0
	3% G'' (MPa)	0.5	0.2	0.1	0.9	0.2
	3% $\tan\delta$	0.111	0.095	0.066	0.269	0.124
	5% G^* (MPa)	4.2	2.2	1.9	3.0	1.8
	5% G' (MPa)	4.2	2.2	1.9	2.9	1.8
	5% G'' (MPa)	0.5	0.2	0.1	0.8	0.2
	5% $\tan\delta$	0.117	0.094	0.068	0.281	0.132
	Max $\tan\delta$	0.126	0.097	0.069	0.281	0.135
	min $\tan\delta$	0.075	0.067	0.057	0.095	0.088

であった。BL24XUではBonse-Hart型光学系を用いて測定を実施した。X線エネルギーを10 keVに固定し、検出器にはYAPシンチレーションカウンターを使用し、測定中アテネータを利用しながら角度ステップを範囲毎に変化してデータを採取した。露光時間は20 minで散乱ベクトル範囲 $0.0009 \text{ nm}^{-1} < q < 0.22 \text{ nm}^{-1}$ のデータを得た。

3. 結果と考察

3.1 ヒステリシスロス特性

表3に末端官能基を導入したSBRで作製した試料の動的粘弾性測定から得られた複素弾性率 G^* 、貯蔵弾性率 G' 、損失弾性率 G'' および損失正接 $\tan\delta$ の結果をまとめた。Sample (i) ~ (iii) はシリカを、そして (iv) と (v) はCBをそれぞれ充てんした加硫物試料の測定結果である。タイヤの転がり抵抗と相関するヒステリシスロスの指標として35~65 °Cの $\tan\delta$ 値が用いられることから^{15,16)}、温度を50 °Cに設定し測定した。表3中、同じ充てん剤種での比較では、 $\tan\delta$ 値は官能基を末端に導入したSBRを用いると、官能基を導入しないSBRに比べて、小さな値を示した。シリカ配合の場合、ヒステリシスロス($\tan\delta$)はSBR-A > SBR-B > SBR-Cの順に小さくなることが確認された。そして、官能基を導入したSBR-BとCを比較すると、一級アミノ基とアルコキシシリル基を有するSBR-Cは、アルコキシシリル基のみで変性されたSBR-Bよりも大幅にヒステリシスロスを低減できることが分かる。このヒステリシスロス特性の変化は、配合物中のシリカの分散状態の違いに起因していると考えられる。これまでの研究から、二種類の官能基を導入したSBR末端はシリカ粒子表面と強固な相互作用を形成できることが示唆されている⁹⁾。この相互作用により、混練り中のせん断エネルギーを効率よくシリカに伝達することが可能となり、その結果、

配合物中のシリカの分散性が改良されてヒステリシスロスが低減されたと推測している。

同様の結果はCB配合でも見られ、SBR-Cは、未変性のSBR-Aに比べて、小さなヒステリシスロス($\tan\delta$)を示した。これは、シリカ配合と同じく、CB表面と相互作用できる官能基として一級アミノ基を導入した結果、CBの分散性が改良されたためと推測される。以上の結果は、過去に報告された末端機能化SBRを使用した研究結果と一致している⁹⁾。

3.2 弾性率の歪み依存性 (Payne効果)

シリカやCBなどの充てん系ゴム試料の特徴的な動的粘弾性挙動として「Payne効果」が知られている^{17,18)}。Payne効果とは小さな歪み領域における弾性率は非常に高いが、大きな歪み領域になると弾性率が低下する現象であり、この弾性率の低下は配合物中における充てん剤の凝集体の分断によって説明することができる。一般的に複素弾性率 G^* の歪み依存性で表され、測定範囲で G^* の最大値 $G^*(\text{max})$ と最小値 $G^*(\text{min})$ の差、 $\Delta G^* = G^*(\text{max}) - G^*(\text{min})$ の値が小さいと試料中に充てん剤の大きな凝集体の存在割合が少なく、分散状態が良好であると言われている。

図1に、シリカおよびCBをそれぞれ充てん剤に用いた配合物試料について、 G^* の歪み依存性を示す。シリカ配合物の結果を比較すると [図1- (a)], 末端に導入した官能基種により歪み依存性が異なることが分かる。 ΔG^* は、Sample (i) > Sample (ii) > Sample (iii) の順に小さく、SBR末端に官能基を導入することによりシリカの分散性が改善されていると考えられる。特に二種類の異なる官能基を導入したSBR-Cは最も小さな ΔG^* を示した。

一方、CB配合 [図1- (b)] でもシリカ配合と同様に末端官能基を持つSBR-Cを用いたSample (v) は、Sample

(iv) に比べて小さな ΔG^* を示した。

これまで述べてきた動的粘弾性の測定結果は、SBR末端へ官能基を導入すると充てん剤の分散性が改良されて、ヒステリシスロスが低減できることを示している。特に、末端に一級アミノ基とアルコキシシリル基を導入したSBR-CはシリカおよびCBの両充てん剤に対して有効に働くことが示唆された。

3.3 小角X線散乱および透過型電子顕微鏡 (TEM) による充てん剤の構造解析

ゴム配合物中でのシリカまたはCBの凝集構造を定量的

Figure 1 Strain dependences of complex modulus of a) silica and b) carbon black reinforced compounds with S-SBRs.

に解析するため、小角X線散乱 (SAXS) 実験を大型放射光施設 SPring-8 に設置された二本のビームライン、BL08B2 および BL24XU で実施した。図2に、シリカ配合系試料、Sample (i) ~ (iii) から得られた散乱プロファイルを示す。 $q > 0.2 \text{ nm}^{-1}$ の領域では、プロファイルの形状はSBR種に依存しなかった。一方、 $q < 0.2 \text{ nm}^{-1}$ の領域では、Sample (i) ~ (iii) でショルダーの位置が異なるプロファイルが観測された。そして、ショルダーの位置は試料に依存し、Sample (iii) > Sample (ii) > Sample (i) の順に大きな q となる広角側に現れた。SBR-Cを用いたSample (iii) の場合、 $0.05 \text{ nm}^{-1} < q < 0.1 \text{ nm}^{-1}$ の間にショルダーが観測された。

次に、これら試料のTEM観察を実施した。観察結果を図3に示す。図中に黒く示される箇所がシリカ粒子である。Sample (i) に比べて、Sample (ii) と (iii) ではシリカ粒子が細かく分散していた。特に、二種類の官能基を導入

Figure 2 q -I Plots of silica reinforced compounds of Sample (i), Sample (ii) and Sample (iii).

Figure 3 TEM images of silica reinforced compounds of Sample (i), Sample (ii) and Sample (iii).

したSBR-Cではシリカ凝集体がより均一に微分散していた。この序列は、SAXS実験で得られたプロファイル形状とも相関し、TEMで分散性が良好な試料ほどショルダーピークの位置は大きな q を示す広角側に現れた。これはシリカの分散状態が散乱プロファイルに影響を及ぼすことを示唆している。また、SAXSとTEM実験で得られた結果は、動的粘弾性測定結果で考察したシリカ分散性の序列とも一致した。

次にCBに対する末端官能基の効果についてもSAXSとTEMで検証した。図4に示すCBを配合したSample (iv)と(v)のSAXS測定結果は、シリカ系と同様の傾向を示した。 $q > 0.2 \text{ nm}^{-1}$ の領域では、Sample (iv)と(v)のプロファイル形状はほぼ一致していた。一方、 $q < 0.2 \text{ nm}^{-1}$ の領域では、ショルダーの観測位置に差が見られた。両試料についてTEMを測定しCBの分散性を比較した(図5)。その結果、Sample (v)はSample (iv)に比べてCBの分散性が改良されていた。そして、Sample (v)の

Figure 4 q -I Plots of carbon black reinforced compounds of Sample (iv) and Sample (v).

Figure 5 TEM images of carbon black reinforced compounds of Sample (iv) and Sample (v).

散乱プロファイルでは、 $q < 0.2 \text{ nm}^{-1}$ の領域に観測されるショルダーが広角側に現れた。以上の結果は、CB配合系の場合も、シリカ配合系と同様に動的粘弾性測定結果から得られた序列と一致していた。

次に配合物中でのシリカまたはCBの凝集構造の定量化を目的にSAXSで得られた散乱プロファイルの解析を試みた。解析は、BeaucageらのUnified Functionのアプローチに倣ったモデル式(1)を用い、最小二乗法によりフィッティングすることにより行った¹⁹⁾。今回は一次凝集体の平均粒子径と分布を見積もるため、式(1)第二項の形状因子 $F(q)$ において、充てん剤の凝集構造を最も簡単な球状として取り扱い、これらが式(2)で表される対数正規分布に従って存在すると仮定した。式(1)はシリカまたはCBの一次凝集体の寄与だけを取り扱い、一次粒子の寄与は計算式に含まれていない。ここでは充てん剤の一次凝集体の構造や粒径分布のみ考察することを前提とした。

$$I(q) \cong A \exp(-R_{av}^2 q^2 / 3) q^{-D_m} + BF(q) \quad (1)$$

$$P(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma x} \exp\left(-\frac{(\ln x - \mu)^2}{2\sigma^2}\right) \quad (2)$$

図6に示すように、シリカを充てん剤に用いた試料のSample (i)では、散乱プロファイルは式(1)で求めた近似曲線と良い一致を示した。同様に、Sample (iii)やCBを充てん剤に使用したSample (iv)と(v)についても散乱プロファイルは式(1)で求めた近似曲線とよい一致を示した。一方、Sample (ii)は、 $q = 0.01 \text{ nm}^{-1}$ および 0.06 nm^{-1} 付近の二カ所にそれぞれショルダーが観測されたことから、式(1)で求めた近似曲線と散乱プロファイルが良い一致を示さなかった。モデル式(1)では、

Figure 6 Best fitting result of Sample (i) by equation (1).

Sample (ii) 中のシリカ分散状態の解析が困難なことを示している。したがって、シリカ凝集構造を正確に定量化できる解析モデルの確立が今後の課題である。

シリカ配合系試料, Sample (i) と Sample (iii) および CB 配合系試料, Sample (iv) と Sample (v) について, 散乱プロファイルを式 (1) で解析した結果を表4と図7にまとめた。表4は, 計算で求めた充てん剤の一次凝集体の半径に関するパラメータで, R_{md} は対数正規分布の最頻値を, R_{av} は平均値を, そして, R_{β} は文献などで報告されている実験に使用したシリカまたはCBの一次粒子の半径をそれぞれ表している。また, 図7の一次凝集体の粒径分布は, 式 (2) を用いて求めた。一級アミノ基とアルコキシシリル基を片末端に隣接させて導入したSBR-Cを用い

たシリカ配合系試料, Sample (iii) の一次凝集体の半径は $R_{av} = 26.2$ nm となり, 官能基を持たない Sample (i) の $R_{av} = 41.4$ nm に比べて小さな値を持つ。シリカの $R_{\beta} = 9$ nm であり, この一次粒子が最密に凝集したと仮定すると, 一次凝集体は, Sample (iii) で約18個, そして, Sample (i) は約72個の一次粒子が集まりそれぞれ形成されることになる。図7-(a) が示す通り, 末端官能基の有無は, 一次凝集体の粒径分布にも影響を与える。計算結果では, Sample (iii) は Sample (i) に比べて狭い一次凝集体の粒径分布となることを示した。一方で, 今回計算に用いた単純なモデルで凝集構造を解析するには限界がある。Sample (i) の計算結果では, Sample (iii) より小さな粒子から大きな粒子まで含んだ幅広い粒径分布を与える。TEM 写真の比較から, Sample (i) には Sample (iii) より小さな凝集体が一定の確率で存在しているとは考えにくい。この点は課題であり, 現在, シリカの凝集構造の詳細な解析に向けて一次凝集体の形状を考慮したモデルの確立を進めている。

次に, CB を充てん剤に用いた試料, Sample (iv) と Sample (v) の解析結果を述べる。表4と図7-(b) に結果をまとめたが, シリカ配合系と同じ傾向を示し, 末端に二種類の官能基を導入したSBR-Cで作製した Sample (v) は, Sample (iv) に比べてCBの一次凝集体の粒径分布が狭く, 小さな粒子径となる結果が得られた。平均半径 (R_{av}) の比較では, 末端に二種類の官能基を導入したSBR-Cで作製した Sample (v) は 30.0 nm と Sample (iv) の 39.6 nm に比べて小さい。半径 (R_{β}) が 12 nm のCBの一次粒子が最密に凝集したと仮定すれば, Sample (v) が約12個, Sample (iv) は約27個の一次粒子が集まり一次凝集体を形成したことになる。

以上のSAXS実験の解析結果は, SBR末端に導入した官能基の構造を選べば充てん剤の分散状態を制御できることを示している。これは, 末端に導入した官能基の役割は充てん剤表面と強固な相互作用を形成することであり, この相互作用が形成されることで混練り時のせん断エネルギーが配合物中で凝集している充てん剤の分断と分散に効率よく伝達されるという動的粘弾性挙動から推定したことを支持している。特に一級アミノ基とアルコキシシリル基を

Figure 7 Size distributions of a) silica aggregates and b) carbon black aggregates with S-SBRs.

Table 4 Analytical results of SAXS profiles.

Sample No.	R_{md} [nm]	R_{av} [nm]	R_{β}^* [nm]
Sample (i)	29.2	41.4	9**
Sample (iii)	25.3	26.2	
Sample (iv)	30.0	39.6	12***
Sample (v)	29.4	30.0	

* Radius of Silica or CB (primary particle)

** Unagami, R.; Ito, M.; Ono, S.: *Nippon Gomu Kyokaishi*, 77, 375 (2007)

*** Nippon Gomu Kyokai Tokai Branch Ed.: "Shinban Gomu Gijutsu no ABC (2nd ed.)", Nippon Gomu Kyokai, Tokai, p.415 (2010)

片末端に導入したSBR-Cは、シリカおよびCB双方の充てん剤に対しても極めて均一なサイズに微分散できることをSAXS実験の解析結果で明らかにした。

4. ま と め

末端機能化SBRは、一般的に充てん剤の分散性が優れた配合物を与えることでヒステリシスロスを低減すると言われている。今回、官能基種の異なるSBRにシリカまたはCBを充てんした加硫物を作製してSAXSとTEMを測定した。その結果、同じ充てん剤を用いた試料での比較では、充てん剤の凝集構造や分散状態がヒステリシスロスに影響を及ぼし、凝集体の粒径が細かく、均一であるほど配合物のヒステリシスロスを低減できることが分かった。またSAXSで得た散乱プロファイルの解析結果から、充てん剤の一次凝集体の大きさや粒径分布がSBR末端に導入した官能基構造で変わることを明らかにした。これら検討結果から、機能化SBRの役割は、混練り中のせん断エネルギーを効率よく充てん剤に伝えて分散を促進させるために、充てん剤表面と強固な相互作用を形成することと考えている。そして、片末端に一級アミノ基とアルコキシシリル基を有するSBRを使用するとシリカおよびCBの分散性に優れた配合物を与えることを明らかにした。

SAXSを用いた解析手法は充てん剤の階層構造を定量化できる点で有効である。これに従来知られている手法を相補的に活用すれば、低燃費タイヤ用ゴム材料の設計開発において有用な手段になると考えている。

本研究は、新エネルギー・産業技術総合開発機構(NEDO)の「ナノテク・先端部材実用化研究開発プロジェクト(平成21年度～平成23年度)」による支援のもと、株式会社ブリヂストン、東北大学原子分子材料科学高等研究機構、九州大学先端物質化学研究所、産業技術総合研究所ナノテクノロジー研究部門と共同で実施した成果である。さらに本研究の一部は、高輝度光科学研究センターとひょうご科学技術協会が採択された研究課題(2009B2021, 2010A1857, 2011A1752, 2011A1750, 2011B3249,

2011B3355)としてSPring-8のBL19B2, BL20XU, BL08B2およびBL24XUを利用して行われた成果である。ここに感謝の意を表する。

References

- 1) Kobayashi, N.; Furuta, I.: *Nippon Gomu Kyokaishi*, **70**, 147 (1997)
- 2) Doi, A.: *Nippon Gomu Kyokaishi*, **71**, 588 (1998)
- 3) Tsutsumi, F.; Sakakibara, M.; Oshima, N.: *Rubber Chem. Technol.*, **63**, 8 (1990)
- 4) Saitou, A.: *Nippon Gomu Kyokaishi*, **71**, 315 (1998)
- 5) Nagata, N.; Kobatake, T.; Watanabe, H.; Ueda, A.; Yoshioka, A.: *Rubber Chem. Technol.*, **60**, 837 (1987)
- 6) Ozawa, Y.: *Koubunshi*, **54**, 750 (2005)
- 7) Ozawa, Y.; Akutagawa, K.; Yanagisawa, K.; Hirata, Y.: *Nippon Gomu Kyokaishi*, **77**, 219 (2004)
- 8) Matsuda, T.: *Nippon Gomu Kyokaishi*, **78**, 46 (2005)
- 9) Morikawa, A.; Sone, T.; Shibata, M.; Tadaki, T.: IRC 2005 Yokohama, Paper No.26-S1-I-01 (2005)
- 10) Shinohara, Y.; Kishimoto, H.; Amemiya, Y.: *Kinouzairyoku*, **27**, 83 (2007)
- 11) Koga, T.; Takenaka, M.; Aizawa, K.; Nakamura, M.; Hashimoto, T.: *Langmuir*, **21**, 11409 (2005)
- 12) Koga, T.; Hashimoto, T.; Takenaka, M.; Aizawa, K.; Amino, N.; Nakamura, M.; Yamaguchi, D.; Koizumi, S.: *Macromolecules*, **41**, 453 (2008)
- 13) Yuasa, T.; Sone, T.; Tominaga, T.; Iwano, M.: ITEC2008, Paper No.19A (2008)
- 14) Sone, T.; Yuasa, T.: *Nippon Gomu Kyokaishi*, **83**, 103 (2010)
- 15) Futamura, S.: *Rubber Chem. Technol.*, **64**, 57 (1991)
- 16) Saito, Y.: *Kautschuk Gummi Kunststoffe*, **39**, 30 (1986)
- 17) Payne, A. R.: *J. Appl. Polym. Sci.*, **9**, 2273 (1965)
- 18) Payne, A. R.; Whittaker, R. E.: *Rubber Chem. Technol.*, **44**, 440 (1971)
- 19) Beaucage, G.: *J. Appl. Crystallogr.*, **28**, 717 (1995)

日本語表記参考文献

- 1) 小林直一, 古田勲: 日本ゴム協会誌, **70**, 147 (1997)
- 2) 土井昭政: 日本ゴム協会誌, **71**, 588 (1998)
- 4) 斉藤章: 日本ゴム協会誌, **71**, 315 (1998)
- 6) 小澤洋一: 高分子, **54**, 750 (2005)
- 7) 小澤洋一, 芥川恵造, 柳澤和宏, 平田靖: 日本ゴム協会誌, **77**, 219 (2004)
- 8) 松田孝昭: 日本ゴム協会誌, **78**, 46 (2005)
- 10) 篠原佑也, 岸本浩通, 雨宮慶幸: 機能材料, **27**, 83 (2007)
- 14) 曾根卓男, 湯浅毅: 日本ゴム協会誌, **83**, 103 (2010)