

## 科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成 25 年 6 月 8 日現在

機関番号：13102

研究種目：基盤研究(B)

研究期間：2010～2012

課題番号：22350100

研究課題名（和文） ナノマトリックス構造におけるナノ空間に存在するゴムの物性への効果

研究課題名（英文） Effect of rubber confined in nano-space of nanomatrix structure on the mechanical properties

研究代表者 河原 成元 (Kawahara Seiichi)  
長岡技術科学大学・工学部・准教授

研究者番号：00242248

## 研究成果の概要（和文）：

ナノマトリックス構造を有するゴムが特異的に優れた力学物性を示す原因を解明するため、集束イオンビーム・走査型電子顕微鏡および透過型電子線トモグラフィー法によりナノマトリックス構造を精緻に観察した。ナノマトリックスの中に直径数～数 10 nm のナノ粒子が数 nm の間隔で密に充填されている場合、破断応力の値は約 10 倍となり、貯蔵弾性率は 10～100 倍に増加し、損失正接は周波数に依存しなくなることを見出した。これらの物性はナノマトリックスを連続相にすることにより激減したことから、ナノマトリックスの中にナノ粒子を数 nm の間隔で密に充填することが力学物性に重要な役割を果たしていることが明らかとなった。

## 研究成果の概要（英文）：

Effect of physical interaction such as entanglement on the mechanical properties was investigated, in order to elucidate the origin of outstanding mechanical properties of rubbers with nanomatrix structure. The nanomatrix structure was formed by graft-copolymerization of styrene onto natural rubber in latex stage followed by coagulation of the resulting latex; so that, the dispersoid of natural rubber of about 1  $\mu\text{m}$  in average diameter was well dispersed in the nanomatrix of polystyrene of 10 – 60 nm in thickness. The polystyrene nano-particles of about 5 nm in average diameter were dispersed in the nanomatrix, in which natural rubber existed between the polystyrene nano-particles. The effect of the polystyrene nano-particles and natural rubber present in the nanomatrix was assessed with an Anton Paar MCR 302 Rheometer

The sample used in the present work is commercial high ammonia natural rubber (HANR) latex. The HANR latex was subjected to deproteinization with urea and sodium dodecyl sulfate in order to prepare deproteinized natural rubber (DPNR). The graft-copolymerization of styrene onto natural rubber was carried out in latex stage with tert-butyl hydroperoxide with tetra ethylene pentamine. After coagulation of the grafted latex, morphology was observed by transmission electron microscopy.

The nanomatrix structure was found for graft-copolymer of DPNR and polystyrene (DPNR-*graft*-PS), in which the dispersoid of natural rubber of about 1  $\mu\text{m}$  in average diameter was well dispersed in the nanomatrix of polystyrene of 10 – 60 nm in thickness.

Value of storage modulus of DPNR-*graft*-PS with the nanomatrix structure was about 10-100 times as high as that of DPNR at 30 OC, whereas the value of DPNR-*graft*-PS with the island-matrix structure was about 1-3 times. The 10-100 times higher value of the storage modulus was remarkable advantage of the nanomatrix structure. When the size of PS nano-particle in the nanomatrix was about 5 nm and 60 nm, value of loss tangent of the DPNR-*graft*-PS with the nanomatrix structure was about 0.15 and 0.08, respectively, which were independent of frequency. The frequency independent loss tangent of the DPNR-*graft*-PS with the nanomatrix structure was distinguished from that of DPNR, itself. Consequently, it is concluded that a novel material, which possesses frequency independent loss tangent, is prepared by densely distributed the nano-particles into the nanomatrix.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2010年度	13,100,000	3,930,000	17,030,000
2011年度	1,000,000	300,000	1,300,000
2012年度	1,300,000	390,000	1,690,000
年度			
年度			
総計	15,400,000	4,620,000	20,020,000

研究分野： 化学

科研費の分科・細目： 材料化学・高分子・繊維材料

キーワード： ゴム材料

1. 研究開始当初の背景

ナノマトリックス構造は、厚さ数 nm～数十 nm のマトリックス (ナノマトリックス) によって形成されるナノ相分離構造であり、高分子多成分系の物性がマトリックスに支配されることに着眼して本申請者が 2003 年に提案したものである (S. Kawahara, *et al.*, *Polymer*, 44, 4527 (2003)、特許第 4025868)。ナノマトリックスは、図 1 に示すように完全に連続なものから直径数 nm のナノ粒子を密に充填した不連続なものまで変えることが可能であり、この間で、力学物性や電気物性等を制御できると考えられる。

これまでの研究では、ブロック共重合体やグラフト共重合体のマイクロ相分離構造がナノ相分離構造として研究されてきた (T. Hashimoto, *et al.*, *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, 34, 1819 (1996))。現在では、ブロック共重合体やグラフト共重合体のラメラ構造やシリンダー構造等を利用して、力学物性や電気物性に優れる材料を作製する試みが行われている。しかしながら、これらのナノ相分離構造はごく限られた領域 (グレイン) だけで観察される構造であり、グレイン・バウンダリーが存在する (H. Jinnai, *et al.*, *Macromol. Symp.*, 245-246, 170(2006)) ため、期待通りの物性を発現させることは難しいと考えられている。それ故、従来の相分離構造とは異なる新しいナノ相分離構造を形成することにより、力学物性や電気物性に優れる材料を新規に作製することが望まれている。

本申請者らは、これまでの研究で、天然ゴムを原料として、ナノマトリックス構造の形成方法 (N. Pukkate, *et al.*, *Eur. Polym. J.*, 43, 3208 (2007)、N. Pukkate, *et al.*, *Colloid Polym. Sci.*, 286, 411 (2008))、ナノマトリックス構造に特徴的な物性 (S. Kawahara, *et al.*, *Macromolecules*, 41, 4510 (2008))、およびナノマトリックス構造の三次元可視化 (K. Akabori,

*et al.*, *J. Phys. Conf. Ser.*, 184, 012027 (2009)) に関する研究を行ってきた。ナノマトリックス構造を有する天然ゴムは、未加硫状態での引張試験における破断時応力の値が約 18 MPa であり、天然ゴム (約 5 MPa) の約 4 倍で、加硫天然ゴムに匹敵する物性を示すことが見出された (図 2)。

ナノマトリックス構造を有する天然ゴムは、平均直径約 1 μm の天然ゴムの粒子を水に分散し、その粒子の表面に直径数 nm のポリスチレン (重合度：約 100) のナノ粒子を化学的に結合してから凝集することにより調製される。それ故、天然ゴム粒子の間には化学結合は形成されていないと考えられる。また、透過型電子線トモグラフィ (TEM) 法によるナノマトリックス構造の三次元観察により、ナノマトリックスは直径約 5 nm のポリスチレンのナノ粒子が約 5 nm の間隔で不連続に密集していることが見出されている。この不連続なナノマトリックスが天然ゴムを加硫していないにもかかわらず破断時応力の値を加硫天然ゴムのそれと同程度に高くしていると予想されるが、詳しい原因は明らかになっていない。

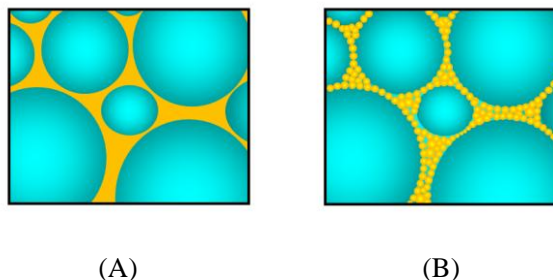


図 1 ナノマトリックス構造の模式図  
(A) 連続なナノマトリックス  
(B) 不連続なナノマトリックス

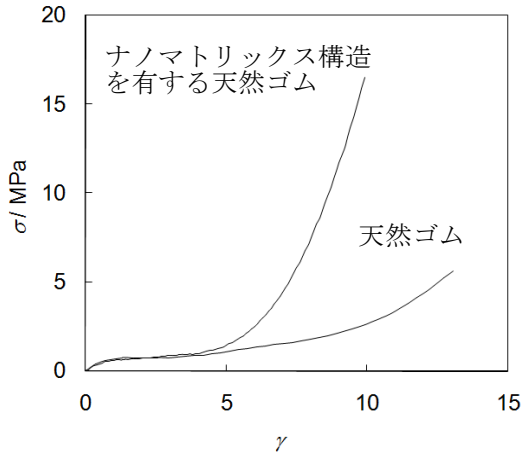


図2 応力-歪曲線

## 2. 研究の目的

ナノマトリックス構造を有するゴムが特異的に優れた力学物性を示す原因を解明することを目的とした。グレイン・バウンダリーが存在するため、ブロック共重合体やグラフト共重合体を用いて期待通りの物性を発現させることは困難であったゴムに関して、従来とは異なる新しいナノ相分離構造（ナノマトリックス構造）を形成することにより、力学物性に優れたゴムを新規に作製するための基礎を築くための検討を行った。具体的には、加硫せずに加硫ゴムと同程度の力学物性を示すゴムを作ること为目标として、天然ゴム粒子の間に化学結合は無いにもかかわらず、天然ゴム粒子を凝集し、ナノマトリックス構造を形成することによって破断時応力の値が加硫ゴムと同程度に高くなった原因の少なくとも一つを解明することを目指した。

## 3. 研究の方法

試料には、パラゴムの樹 (*Hevea brasiliensis*) からラテックスとして産出され、ゴム状高分子としてゴム弾性論の成立に広く用いられてきた天然ゴムを用いた。天然ゴムは、これまでの研究によりネットワーク構造と物性との関係に関して豊富なデータが蓄積されているため、ネットワークの比較例として最も適切であると考えられる。一方、天然ゴム粒子にグラフト共重合するモノマーは、重合後のポリマーのガラス転移温度が 100°C 程度のスチレンを採用した。室温でスチレンをグラフト共重合する場合、生成するポリスチレンの分子量が 100 以上であれば、ガラス化によりポリスチレンのナノ粒子どうしは融着しないと考えられる。さらに、ポリスチレンのナノ粒子が、ゴム粒子に結合していれば、ガラス転移温度以上の温度で加熱プレスすることにより、ナノマトリックスを融着できると考えられる。

天然ゴムラテックスは、市販の高アンモニア天然ゴムラテックス (HANR) を用いた。天然ゴムラテックスの脱蛋白質化は、1.0 w/w%の界面活性剤存在下、0.1 w/w%の尿素を添加してから所定の温度でインキュベートした後、 $10^4 g$  で遠心分離することにより行った。得られた脱蛋白質化天然ゴム (DPNR) ラテックスを全固形分濃度 30 w/w% に調整し、*tert*-ブチルヒドロペルオキシドおよびテトラエチレンペンタミンを濃度が  $3.25 \times 10^{-5} mol/g-rubber$  となるようにそれぞれ加え、スチレンモノマーを滴下してから、窒素雰囲気下、30 °C で 2 時間グラフト共重合を行なった。反応後、未反応モノマーを減圧除去し、ディッピング法および溶媒キャスト法にてフィルムを作製した。フィルムのモルフォロジー観察は透過型電子顕微鏡 (JEOL JEM2100) を用いて行った。TEM 観察用の超薄切片はマイクロトームを用いて、-90 °C で作製した。動的粘弾性測定は、Anton Paar MCR300 を用い、線形領域の微小歪下で行った。

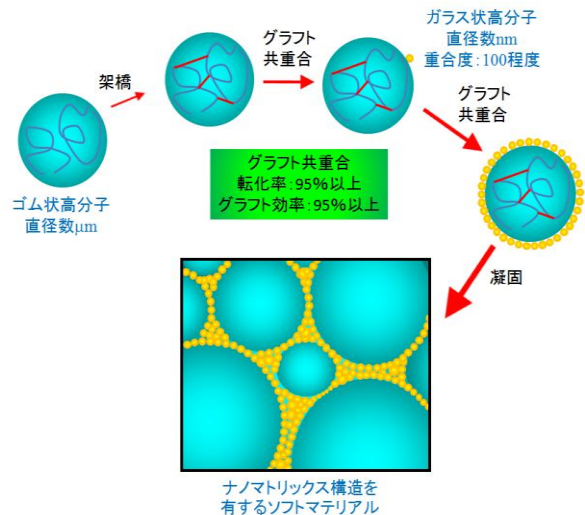


図3 ナノマトリックス構造形成の基本指針

## 4. 研究成果

スチレンをグラフト共重合した天然ゴム (DPNR-*graft*-PS) から超薄切片を作製し、オスミウム酸で染色してから撮影した TEM イメージを図4に示す。ここで、白いドメインはポリスチレンであり、黒いドメインは天然ゴムである。モノマー濃度が 0.5 および 1.0 mol/kg-rubber の場合、ポリスチレンの含有率が 1.2 および 6.7 w/w% と低いことを反映し、染色された天然ゴム粒子の間に染色されていないポリスチレンの小さい粒子が点在していた。これに対し、モノマー濃度が 1.5 mol/kg-rubber では、染色されていない 12.4 w/w% のポリスチレンが厚さ約 15nm のマトリックス (ナノマトリックス) を形成し、染色された平均直径約 1  $\mu m$  の天然ゴム粒子が

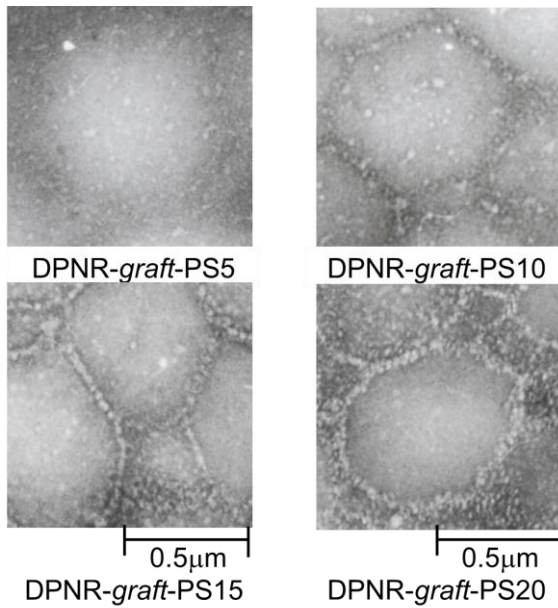


図4 スチレンをグラフト共重合した天然ゴム (DPNR-graft-PS) のTEMイメージ

ナノマトリックスに分散していた。さらに、モノマー濃度が 2.0 mol/kg-rubber になると 14.1w/w% のポリスチレンのナノマトリックスの厚さは約 20 nm に厚化した。以上により、モノマー濃度が 1.5 mol/kg-rubber で調製された DPNR-graft-PS (DPNR-graft-PS15) は、ナノマトリックス構造を形成していることが明らかとなった。

図5に集束イオンビーム・走査型電子顕微鏡 (FIB-SEM) 観察により得られた DPNR-graft-PS15 の3次元イメージを示す。FIBを用いて 100 nm の間隔で断面を切削し

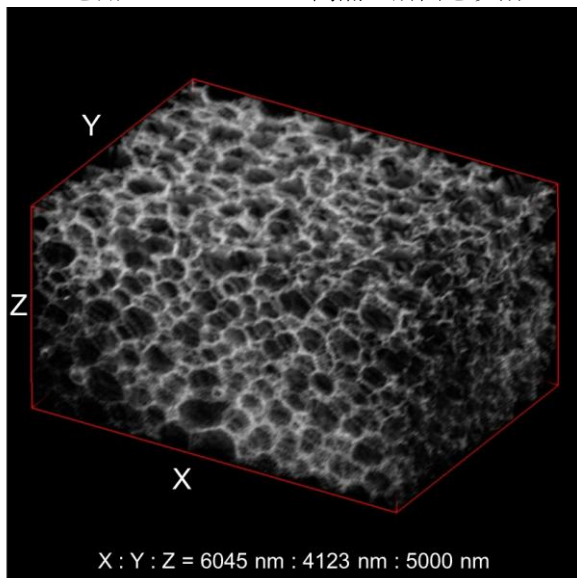


図5 集束イオンビーム・走査型電子顕微鏡 (FIB-SEM) 観察により得られた DPNR-graft-PS15 の3次元イメージ

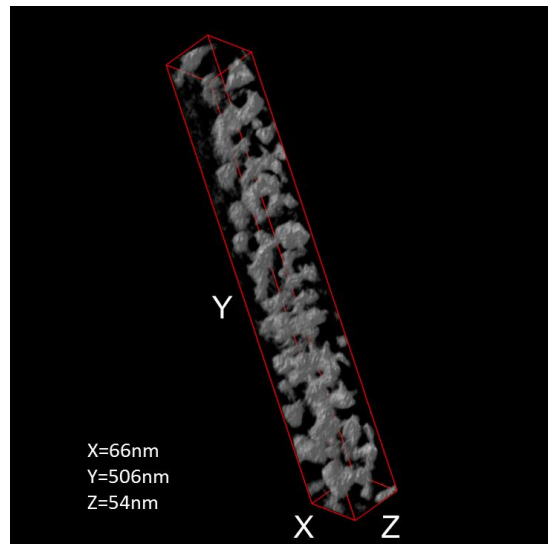


図6 透過型電子線トモグラフィー (TEM) 法により得られた DPNR-graft-PS15 のナノマトリックスの3次元イメージ

てから SEM で観察することにより得られた 3次元イメージには、ポリスチレン (白色ドメイン) はナノマトリックスを形成し、天然ゴム (黒色ドメイン) は粒子として分散していることが示された。透過型電子線トモグラフィー (TEM) 法により、ナノマトリックスを高倍率で観察して得られた 3次元イメージ図6に示す。3次元ナノネットワークとしてのナノマトリックスの中には、直径数 nm のポリスチレンのナノ粒子が数 nm の間隔で密に分散していることが示された。

図7にタンパク質を除去した天然ゴム、ナノマトリックス構造を有する天然ゴム、130°Cで加熱プレスされたナノマトリックス構造を有する天然ゴムのアズキャスト膜を

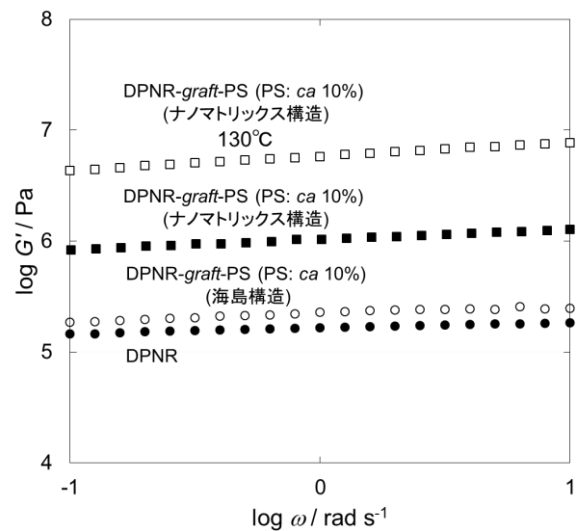


図7 DPNR, DPNR-graft-PS15, 130°Cで加熱プレスされた DPNR-graft-PS15 の応力-歪曲線

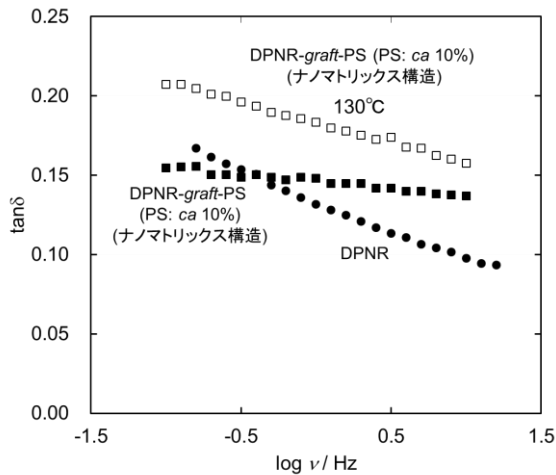


図 8 DPNR, 海島構造を有する DPNR-graft-PS15, ナノマトリックス構造を有する DPNR-graft-PS15, 130°Cで加熱プレスされたナノマトリックス構造を有する DPNR-graft-PS15 のゴム状平坦領域 (30°C付近) における  $G'$  の周波数依存性

一軸伸長することにより得られた応力-歪曲線を示す。タンパク質を除去した天然ゴムの破断応力の値は約 1 MPa であるが、ナノマトリックス構造を有する天然ゴムの破断応力の値は約 18 MPa であった。約 18 MPa という破断応力の値は、硫黄で架橋 (加硫) された天然ゴムの破断応力の値と同程度である。ナノマトリックス構造は平均直径約 1  $\mu\text{m}$  の天然ゴム粒子の表面に直径約数 nm のポリスチレンのナノ粒子を結合してから凝集しただけであるため、天然ゴム粒子どうしは化学的に結合していない。それにもかかわらず、破断応力の値が 18 MPa になったのは、ナノマトリックスに直径数 nm のポリスチレンのナノ粒子を数 nm の間隔で密に分散したことによるものと考えられる。実際、加熱プレスによりポリスチレンのナノ粒子を融着してから一軸伸長試験を行ったところ、破断応力の値は約 9 MPa に低下した。これにより、ポリスチレンのナノ粒子を密に分散したナノマトリックスは破断応力の増加に重要な役割を果たすと考えられる。

図 8 にタンパク質を除去した天然ゴム、海島構造を有する天然ゴム、ナノマトリックス構造を有する天然ゴム、130°Cで加熱プレスされたナノマトリックス構造を有する天然ゴムのゴム状平坦領域 (30°C付近) における貯蔵弾性率 ( $G'$ ) の周波数依存性を示す。タンパク質を除去した天然ゴムの  $G'$  の値は約  $10^5$  Pa であったが、ナノマトリックス構造を有する天然ゴムの  $G'$  の値は約 10 倍の  $10^6$  Pa 程度に増加した。一方、海島構造を有する天然ゴムの  $G'$  の値は約 1.2 倍増加しただけであった。また、ナノマトリックス構造を有する天然ゴムの  $G'$  の値は 130°Cで加熱プレ

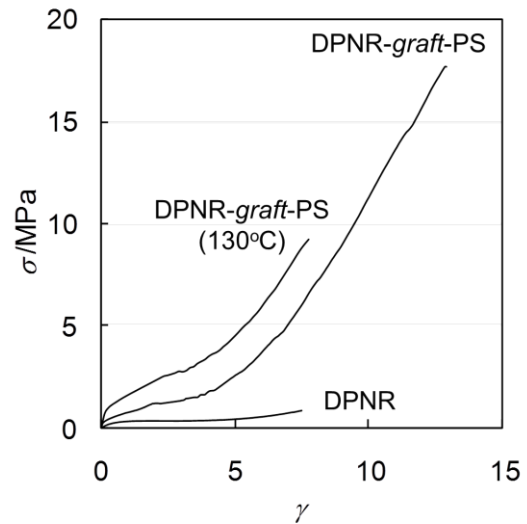


図 9 DPNR, ナノマトリックス構造を有する DPNR-graft-PS15, 130°Cで加熱プレスされたナノマトリックス構造を有する DPNR-graft-PS15 のゴム状平坦領域 (30°C付近) における  $\tan\delta$  の周波数依存性

スすることにより天然ゴムの 35 倍に増加したが、海島構造を有する天然ゴムの  $G'$  の値はほとんど変化しなかった。ナノマトリックス構造を有する天然ゴムの  $G'$  の値が加熱プレスにより高くなったのは、ポリスチレンのナノ粒子が融着したことによるものと考えられる。

図 9 にタンパク質を除去した天然ゴム、ナノマトリックス構造を有する天然ゴム、130°Cで加熱プレスされたナノマトリックス構造を有する天然ゴムのゴム状平坦領域における損失正接 ( $\tan\delta$ ) の周波数依存性を示す。タンパク質を除去した天然ゴムの損失正接の値は、周波数に依存し、周波数が高くなると低下した。これに対し、ナノマトリックス構造を有する天然ゴムの損失正接の値は約 0.15 であり、周波数に対してほとんど変化しなかった。このナノマトリックス構造を有する天然ゴムを 130°Cで加熱プレスすると、損失正接の値は再び周波数に依存するようになり、全ての周波数でタンパク質を除去した天然ゴムよりも 1.5 倍程度高くなったと考えられる。

これらの結果から、ナノマトリックス構造は天然ゴムの物性に重要な役割を果たし、ナノマトリックスを不連続から連続に変えることにより物性を制御できることが明らかとなった。

##### 5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 18 件)

1) K. Kosugi, R. Sutthangkul, O. Chaikumpollert, Y. Yamamoto, J. Sakdapipanch, Y. Isono, S. Kawahara, "Preparation and Characterization of

Natural Rubber with Soft Nanomatrix Structure”  
Colloid. Polym. Sci., 290, 1457-1462 (2012).  
(査読有り)

2) O. Chaikumpollert, Y. Yamamoto, K. Suchiva, S. Kawahara, “Mechanical Properties and Crosslinking Structure of Crosslinked Natural Rubber”, Polym. J., 44, 772-777 (2012). (査読有り)

3) N. Kado, P. Suksawad, K. Akabori, Y. Yamamoto, S. Kawahara, “Fabrication of a completely continuous nanomatrix channel and its proton conductivity” Kautsch. Gummi Kunst., 65(7), 26-29 (2012). (査読有り)

4) S. Amnuaypornsril, S. Kawahara, S. Toki, B. S. Hsiao, M. Hikosaka, J. Sakdapipanich, Y. Tanaka, “Strain-induced crystallization of un-vulcanized natural rubber measured by synchrotron X-ray diffraction, Kautsch. Gummi Kunst., 65(6), 46-50 (2012). (査読有り)

5) O. Chaikumpollert, Y. Yamamoto, K. Suchiva, P. T. Nghia, S. Kawahara, “Preparation and characterization of protein-free natural rubber”, Polym. Adv. Technol., 23, 825-828 (2012). (査読有り)

6) O. Chaikumpollert, Y. Yamamoto, K. Suchiva, S. Kawahara, “Protein-free Natural Rubber”, Colloid. Polym. Sci., 290, 331-338 (2012). (査読有り)

[学会発表] (計 74 件)

1) S. Kawahara, Mechanical Properties and Crosslinking Structure of Crosslinked Natural Rubber, International Rubber Conference 2012 (IRC 2012), 韓国, 2012 年 5 月 21 日-24 日

2) Seiichi Kawahara, Yoshimasa Yamamoto, "Hierarchical Structure and Properties of Natural Rubber", 181st ACS Rubber Division Technical Meeting, Texas, USA, 2012 年 4 月 22 日-25 日

3) K. Kosugi, Y. Yamamoto, S. Kawahara, "Morphology and Properties of Natural Rubber with Nanomatrix of Polystyrene", International Rubber Conference 2012 (IRC 2012), 韓国, 2012 年 5 月 21 日-24

4) Oraphin Chaikumpollert, Seiichi Kawahara, “Effect of Decelerated Fermentation on Morphology and Mechanical Properties of Natural Rubber Latex”, 10th Fall Rubber Colloquium, November 7-9, 2012, Radisson Blu Hannover, Hanover, Germany

5) Seiichi Kawahara, "Nanomatrix Structure and Properties of Natural Rubber", 10th Fall Rubber Colloquium, November 7-9, 2012, Radisson Blu Hannover, Hanover, Germany

6) 新井仁志, 河原成元, "有機-無機ナノマトリックス構造を有する天然ゴムの合成", 第 61 回高分子学会北陸支部研究発表会, 2012 年 11 月 17~18 日, 福井大学文京キャンパス

7) 新井仁志, 河原成元, "有機-無機ナノマトリックス構造を有する天然ゴムの創製", 第 24 回エラストマー討論会, 2012 年 11 月 29~30 日, 東京理科大学・森戸記念館

8) 野口賢至, 河原成元, "シランカップリング能を有する天然ゴムグラフト共重合体の創製と物性" 第 24 回エラストマー討論会, 2012 年 11 月 29~30 日, 東京理科大学・森戸記念館

9) 山本祥正, 河原成元, "水反応系での陽極酸化反応による天然ゴムの臭素化", 第 24 回エラストマー討論会, 2012 年 11 月 29~30 日, 東京理科大学・森戸記念館

10) 河原成元, 小杉 健一朗, 山本祥正, "ナノマトリックス構造の形成による天然ゴムの粘弾制御", 第 24 回エラストマー討論会, 2012 年 11 月 29~30 日, 東京理科大学・森戸記念館

[図書] (計 3 件)

1) 河原成元, “加硫ゴムの架橋点の構造決定”, 18-21 (分担執筆)、朝倉哲郎編著、“広がる NMR の世界”, コロナ, 2011.

2) Seiichi Kawahara, “Study of Crystallization of Natural Rubber with Differential Scanning Calorimetry”, in “Thermal Analysis of Rubbers and Rubbery Materials”, Eds. P. P. De, N. Roy Choudhuy and N. K. Dutta, Smithers Rapra Technology Ltd., P335-352, 2010.

3) Seiichi Kawahara, “Latex state and solid-state NMR spectroscopy of elastomers”, in ACS Symposium Series, 1077 (NMR Spectroscopy of Polymers), American Chemical Society, 475-494, 2011

[その他]

ホームページ等

<http://mst.nagaokaut.ac.jp/organic/index.php>

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

河原 成元 (KAWAHARA SEIICHI)

長岡技術科学大学工学部・准教授

研究者番号：0 0 2 4 2 2 4 8

### (2) 研究分担者

山本 祥正 (YAMAMOTO YOSHIMASA)

東京工業高等専門学校物質工学科・准教授

研究者番号：9 0 4 4 4 1 9 0