

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 6 月 17 日現在

機関番号：13102

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2012～2013

課題番号：24655204

研究課題名(和文) ナノ細孔と高分子の相互作用による絡み合い結合の形成

研究課題名(英文) Formation of Entanglement Junctions due to Interaction between Nano-pore and Polymer

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

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,100,000円、(間接経費) 930,000円

研究成果の概要(和文)：ナノメートルサイズの細孔(ナノ細孔)と高分子の絡み合いを組み合わせることで、化学結合と同程度の力を支えることが可能な“絡み合い結合”を有する有機材料を調製した。ナノ細孔(直径数nm)を数nmの間隔で配列した薄膜の上に分子量が約百万 g/molのゴム状高分子を置き、ゴム状高分子が複数のナノ細孔を往復することによって絡み合い結合を形成した。このナノ細孔を数nmの間隔で形成する方法として、集束イオンビーム・走査型電子顕微鏡(FIB-SEM)を用いるナノシートへのナノ細孔の形成、および、直径数ナノメートルのナノ粒子を細密充填することによるナノ細孔の形成を検討した。

研究成果の概要(英文)：Organic materials with entanglement junctions, which possess the same ability to support and hold forces as a chemical crosslink junctions, were prepared by combining small pore of several nano-meters in diameter (nano-pore) and entanglement of the polymers. The entanglement junctions were formed by penetrating the polymers through the nano-pore several times, after putting the high molecular weight polymers on the nano-pores aligned at each several nano meter interval. The nano-pores were formed by nano-processing with a focused ion beam / scanning electron microscope and by loading nano-particles closely in the thin nano-sheet.

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：ナノ材料

1. 研究開始当初の背景

直径数 nm のナノ細孔と高分子との相互作用は、高分子のサイズにより、高分子のサイズがナノ細孔より小さいケース（高分子はナノ細孔の内部に浸透）、高分子のサイズがナノ細孔と同程度のケース（高分子はナノ細孔に一部浸透）、高分子のサイズがナノ細孔より大きいケース（高分子はナノ細孔に浸透不可）に分けることができる。この3つのケースを利用し、サイズ排除クロマトグラフィーが行われている。しかしながら、高分子のサイズがナノ細孔より大きくても、高分子がナノ細孔を浸透することが報告されている (E. Arkhangelsky, J. Membr. Sci., 371, 45 (2011))。これは、高分子がコンフォメーションを変えて一方向に異方的に伸びることにより、サイズ排除クロマトグラフィーとは異なる新しい原理でナノ細孔に入ることができると示唆している。

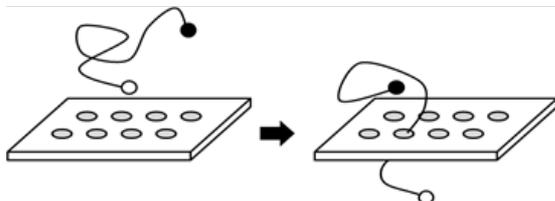


図1 ナノ細孔と異なる末端官能基を有する高分子との相互作用の模式図

高分子の異方性を表す尺度の一つに両末端間距離がある。この両末端間距離に関して、一方の末端をナノ細孔と親和性の高い官能基とし、もう一方の末端を溶媒と親和性の高い官能基となるようにすれば、高分子が一方向に異方的に伸びることにより、両末端間距離は広がる。この場合、ナノ細孔と親和性の高い末端はナノ細孔に入りこむ確率は高くなると考えられる (図1)。また、ナノ細孔を通り抜けて薄膜の裏面に出た末端は、ナノ細孔との相互作用から再びナノ細孔に入り込み、裏面から表面に抜け出すと考えられる。これを繰り返すことにより、ナノ細孔を伝って薄膜の表裏を高分子がジグザグに縫うような形態が形成されると考えられる。このような高分子がナノ細孔の中に複数個存在すれば、ナノ細孔の空間と高分子の絡み合いを組み合わせた強固な絡み合い結合が形成できると期待される。そこで、本研究では、研究期間内に以下の二つを検討する。

1. ナノシートに数 nm の間隔でナノ細孔を形成し、分子量約数百万 g/mol の高分子とナノ細孔との相互作用により絡み合い結合を形成する。

2. 種々のナノ粒子を細密充填することによりナノ細孔を形成し、分子量約 106 g/mol の高分子とナノ細孔との相互作用により絡み合い結合を形成する。

当該分野では、高分子の紐としての絡み合いに関する概念が確立され、変形・回復過程における絡み合いの生成と消滅に関する基礎研究が現在でも行われている。これに対し

て、本研究では、ナノ細孔という束縛空間を利用し、絡み合いを時空間制御することにより、化学結合と同程度の強度を有する“絡み合い結合”を形成するための方法論の基礎を築くことを目指している。それ故、当該分野において独創的研究と位置づけられ、その意義は重要であると考えられる。

2. 研究の目的

ナノメートルサイズの細孔（ナノ細孔）と高分子の絡み合いを組み合わせることにより、化学結合と同程度の力を支えることが可能な“絡み合い結合”を創成することを本研究の目的とする。具体的には、ナノ細孔（直径数 nm）を数 nm の間隔で配列した薄膜の上に分子量が約 106 g/mol のゴム状高分子を置き、ゴム状高分子が複数のナノ細孔を往復することによって絡み合い結合を形成する。このナノ細孔を数 nm の間隔で形成する方法として、集束イオンビーム・走査型電子顕微鏡 (FIB-SEM) を用いるナノシートへのナノ細孔の形成、および、直径数ナノメートルのナノ粒子を細密充填することによるナノ細孔の形成を検討する。以上により、絡み合い結合に関する化学の新領域を創成するための基礎を築くことを目指す。

3. 研究の方法

ナノメートルサイズの細孔を有するナノシートを作ることが本研究において重要な課題の一つであると考えられる。なぜなら、ゴム状高分子がナノメートルサイズの細孔の表面から裏面に通り返り、再び裏面から表面に細孔を通り抜けることを繰り返すためには、ゴム状高分子の長さおよびランダムコイルのサイズを考慮する必要があるからである。ナノメートルサイズのシートが薄い場合、ある頻度で表面から細孔に入り込んだ末端が瞬時に裏面を通り抜け、元のランダムコイルに戻ると考えられる。一方、ナノメートルサイズの細孔を有するシートが厚い場合、ゴム状高分子がランダムコイルになるように熱運動により、末端は表面から裏面を通り抜ける前に表面に引き戻される確率が高い。

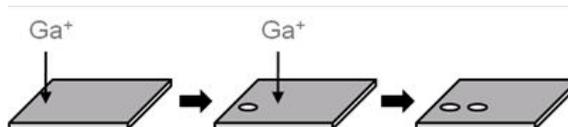


図3 グラフェンへの FIB 加工

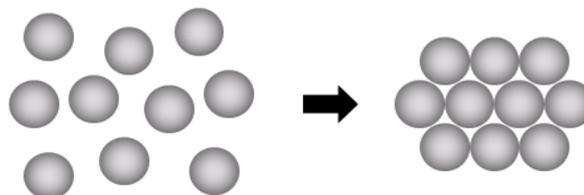


図4 ナノ粒子の細密充填

ナノメートルサイズの細孔を数 nm の間隔で形成するためには、グラフェン等のカーボンナノシートに Ga⁺等の集束イオンビーム (FIB) を照射して細孔を形成する方法が考えられる (図3)。また、細孔のサイズが約 5nm のナノポラスシートを利用することが考えられる。一方、サイズが均一なナノ粒子を細密充填すると、粒子間に数 nm の隙間が形成される (図4)。この隙間は縦横無尽に形成されているため、シートが厚くなっても、縦の細孔に入り込んだゴム状高分子の末端は横の細孔を伝って別の縦の細孔に入り込み、ランダムコイルに戻るができると考えられる。すなわち、シートの厚さに関係なく、ゴム状高分子がナノメートルサイズの細孔の表面から裏面に通り抜け、再び裏面から表面に細孔を通り抜けることを繰り返すことが可能であると考えられる。

厚さ数 nm のナノシートへのゴム状高分子の侵入は、FIB で表面から深さ方向に断面を削ってから走査型電子顕微鏡 (FE-SEM) を用いることにより観察できる。このような観察は、長岡技術科学大学アジア・グリーンテック開発センターに既設の集束イオンビーム・フィールドエミッション走査型電子顕微鏡 (FIB-SEM) を用いることによって行うことができる。以上の方針にしたがって、平成 24 年度はナノメートルサイズの細孔を有するナノシートまたは薄膜を作製し、平成 25 年度は得られたナノシートまたは薄膜へのゴム状高分子の侵入と絡み合いを観察する。

4. 研究成果

天然ゴムにラテックスの状態でビニルトリエトキシシラン (VTES) をグラフト共重合させることにより、ナノ細孔にゴムを充填した天然ゴムを調製した。(図5)

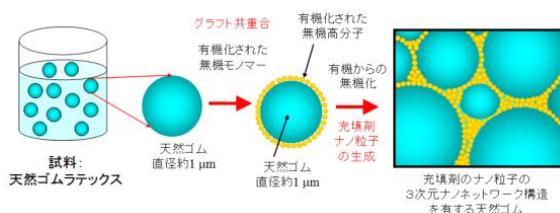


図5 充填剤のナノ粒子の3次元ナノネットワークを有する天然ゴムの製造方法

乾燥ゴム重量 (DRC) 20 w/w%、ドデシル硫酸ナトリウム (SDS) 濃度を 0.1 w/w% に調整した脱蛋白質化天然ゴム (DPNR) ラテックスを、150 rpm で攪拌しながら 30 で 1 時間窒素置換し、ラテックス中の溶存酸素を除去した。その後、200 rpm で攪拌しながら、tert-ブチルヒドロペルオキシド (TBHP) およびテトラエチレンペンタミン (TEPA) をそれぞれ $3.3 \times 10^{-2} \sim 9.9 \times 10^{-2} \text{ mol/kg-rubber}$ 加え、5 分後に VTES ($0.5 \sim 1.25 \text{ mol/kg-rubber}$) を滴下し、30 で 2 時間反応を行った。ここで、加硫酸カリウムを開始剤として用いる

グラフト共重合も検討したが、ホモポリマーが優先的に重合したため、開始剤として適さないことが明らかとなった。

重合の際、TEPA を加えることにより、ラテックスは瞬時に pH12 とアルカリ性になった。ビニルトリエトキシシランの加水分解は pH4 で最も遅く、pH の増減によって速くなることが知られている。それ故、TEPA を加えてから VTES を滴下することにより、加水分解が迅速に起こり、続いて縮合反応も起こり、表面に二重結合を有する SiO₂ ナノ粒子が大量に生成したと考えられる。この二重結合の一部はグラフト共重合により天然ゴムと反応し、SiO₂ ナノ粒子は天然ゴム粒子 (直径約 1 µm) の表面に結合したと考えられる。

反応後、ラテックスをバットに広げて乾燥し、脱蛋白質化天然ゴム-ポリビニルトリエトキシシラングラフト共重合体 (DPNR-graft-PVTES) を得た。

図6に DPNR-graft-PVTES の TEM イメージを示す。ここで、白い領域は天然ゴムリッチ相であり、黒い領域は PVTES と加水分解および縮合により生じた SiO₂ の相である。DPNR-graft-PVTES の TEM イメージには、PVTES および SiO₂ 粒子が凝集することにより形成されたナノ細孔のナノシートに平均直径約 1 µm の天然ゴム粒子が分散していることが示された。このナノネットワークにおける PVTES および SiO₂ 粒子のサイズは開始剤濃度およびモノマー濃度に依存して変化した。SiO₂ 粒子のサイズは、直径約 5 ~ 150 nm であり、開始剤濃度が $6.6 \times 10^{-2} \text{ mol/kg-rubber}$ で比較的小さくなることが明らかとなった。

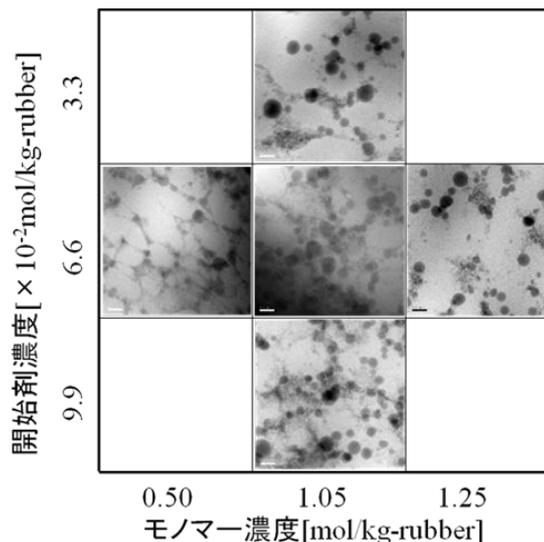


図6 DPNR-graft-PVTES の TEM イメージ (棒線: 0.5µm)

図7の DPNR-graft-PVTES のナノシートを拡大して撮影した TEM イメージを図8に示す。ここで、白い領域は天然ゴムリッチ相であり、黒い領域は PVTES と加水分解および縮合により生じた SiO₂ の相である。直径 5 ~ 20 nm、60 nm 程度、約 150 nm の SiO₂ ナノ粒子が密に凝集し、ナノシートが形成されていることが示

された。天然ゴムの数平均分子量が 30 万 g/mol 程度であり、重量平均分子量が 200 万 g/mol であることを考慮すると、SiO₂ ナノ粒子間には天然ゴムの分子鎖が SiO₂ に纏わりつくように存在していると考えられる。すなわち、平均直径約 1 μm の天然ゴム粒子から天然ゴムの分子鎖の一部を出して SiO₂ ナノ粒子に纏わりつくように絡ませることにより、SiO₂ のナノ粒子を数 nm の間隔で分散したナノシートが形成されたものと考えられる。

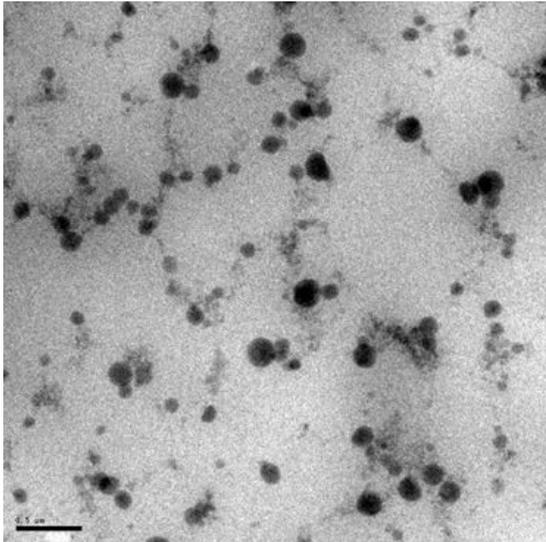


図7 DPNR-graft-PVTES の TEM イメージ (棒線:0.5μm)

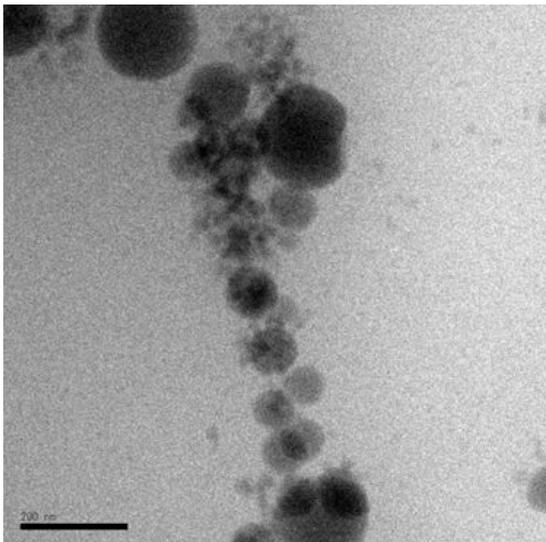


図8 DPNR-graft-PVTES の TEM イメージ (棒線:0.2μm)

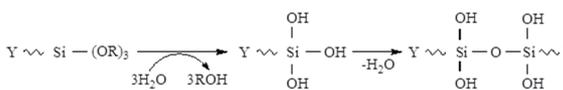


図9 アルコキシシランの加水分解及び縮合反応

図9に示すアルコキシシランの加水分解及び縮合反応の反応式では、SiO₂ は乾燥の段階で生成すると考えられる。したがって、乾

燥条件を精密制御することにより粒子径を均一にすることができると考えられる。

一軸伸長試験は、DPNR-graft-PVTES を加硫せずに厚さ 1 mm に成膜し、引張 7 号形 ダンベル状 (JIS K 6251) を用いてダンベル形試験片を作製した。引張試験は万能試験機 (Instron 3365) を用いて実施した。

図10に典型的な DPNR-graft-PVTES の応力-歪曲線を示す。歪を軸伸長比で表した時の伸長比 100%、200%、300%の時の応力 (σ₁₀₀、σ₂₀₀、σ₃₀₀)、破断応力 (σ_b) および破断伸び (E_b) を表1に示す。σ₁₀₀、σ₂₀₀、σ₃₀₀ の値はほぼ同じであったが、σ_b の値は 9.2 ~ 16.0 MPa となり、最も良いものは、目標値の 20 MPa 程度になった。これは、図8に示すようにナノ細孔を有するナノシートが形成されたことによるものと考えられる。

以上により、目標としていたナノ細孔を有するナノシートを形成し、優れた力学物性を具現することに成功した。

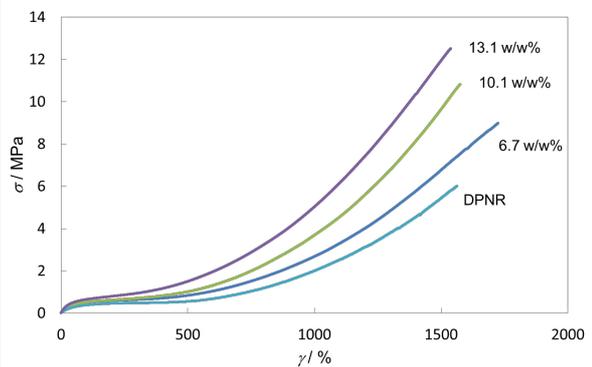


図10 DPNR-graft-PVTES の応力歪曲線

表1 歪を軸伸長比で表した時の伸長比 100%、200%、300%の時の応力 (σ₁₀₀、σ₂₀₀、σ₃₀₀)、破断応力 (σ_b) および破断伸び (E_b)

試料名	σ ₁₀₀ /MPa	σ ₂₀₀ /MPa	σ ₃₀₀ /MPa	σ _b /MPa	E _b /%
DPNR	0.4	0.5	0.5	4.1	1070
DPNR-graft-PVTES	0.5	0.6	0.6	10.5	1050
DPNR-graft-PVTES	0.5	0.6	0.6	9.8	970
DPNR-graft-PVTES	0.5	0.6	0.6	10.1	975
DPNR-graft-PVTES	0.9	0.9	1.0	9.2	960
DPNR-graft-PVTES	0.7	0.8	0.8	14.7	820
DPNR-graft-PVTES	0.6	0.7	0.8	16.0	880

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

〔雑誌論文〕(計14件)

1) Yoshito Ohtake, Yoshimasa Yamamoto, Mio Gonokami, Tsutomu Nakamura, Hiroyuki Ishii, Seiichi Kawahara, "Degradation Profiles in Aged EPDM Water Seals Using Focused Ion Beam-Scanning Electron Microscopy", Polym. Degrad. Stabil., 98,

- 2489-2496 (2013).
- 2) Oraphin Chaikumpollert, Osamu Wakisaka, Akio Mase, Yoshimasa Yamamoto, Krisda Suchiva and Seiichi Kawahara, "Effect of Decelerated Fermentation on Morphology and Mechanical Properties of Natural Rubber Latex", *Rubber Chem. Technol.*, 86, 615-625 (2013).
 - 3) Tetsuji Kawazura, Oraphin Chaikumpollert and Seiichi Kawahara, "Morphology dependence on crystallization of natural rubber in blends", *Chinese J. Polym. Sci.*, 31, 1424-1431 (2013).
 - 4) Warunee Ariyawiriyanan, Jutharat Nuinu, Kewwarin Sae-heng, Seiichi Kawahara, "The Mechanical Properties of Vulcanized Deproteinized Natural Rubber", *Energy Procedia*, 34, 728-733 (2013).
 - 5) Oraphin Chaikumpollert, Yoshimasa Yamamoto, Seiichi Kawahara, "Structural Analysis of Crosslinking Junctions of Vulcanized Natural Rubber by Solid-State NMR Spectroscopy Equipped with Field-Gradient-Magic Angle Spinning Probe", *Kautsch. Gummi Kunst.*, 66 (5), 28-33 (2013).
 - 6) Takayuki Saito, Seiichi Kawahara and Yoshito Ohtake, "Assignment of NMR signals for chloroprene rubber by 2D NMR spectroscopy", *Rubber Chem. Technol.*, 86, 250-260 (2013).
 - 7) Oraphin Chaikumpollert, Yoshimasa Yamamoto, Krisda Suchiva and Seiichi Kawahara, "Mechanical Properties and Crosslinking Structure of Crosslinked Natural Rubber", *Polym. J.*, 44, 772-777 (2012).
 - 8) 五野上美緒、中村勉、山本祥正、大武義人、河原成元、"集束イオンビーム・走査型電子顕微鏡を用いたEPDMパッキンの劣化解析", *成型加工*, 24, 335-340 (2012).
 - 9) 角紀行、Suksawad Patjaree、赤堀敬一、山本祥正、河原成元、"天然ゴムを原料とするプロトン伝導性高分子電解質の創製", *高分子論文集*, 69, 228-234 (2012).
 - 10) Noriyuki Kado, Patjaree Suksawad, Keiichi Akabori, Yoshimasa Yamamoto and Seiichi Kawahara, "Fabrication of a completely continuous nanomatrix channel and its proton conductivity" *Kautsch. Gummi Kunst.*, 65(7), 26-29 (2012).
 - 11) Sureerut Amnuaypornsril, Seiichi Kawahara, Shigeyuki Toki, Benjamin S. Hsiao, Masamichi Hikosaka, Jitladda Sakdapipanich, Yasuyuki Tanaka, "Strain-induced crystallization of un-vulcanized natural rubber measured by synchrotron X-ray diffraction, *Kautsch. Gummi Kunst.*, 65(6), 46-50 (2012).
 - 12) Kenichiro Kosugi, Ratchaniwan Sutthangkul, Oraphin Chaikumpollert, Yoshimasa Yamamoto, Jitladda Sakdapipanich, Yoshinobu Isono, Seiichi Kawahara, "Preparation and Characterization of Natural Rubber with Soft Nanomatrix Structure" *Colloid. Polym. Sci.*, 290, 1457-1462 (2012).
 - 13) Oraphin Chaikumpollert, Yoshimasa Yamamoto, Krisda Suchiva, Phan Trung Nghia and Seiichi Kawahara, "Preparation and characterization of protein-free natural rubber", *Polym. Adv. Technol.*, 23, 825-828 (2012).
 - 14) Oraphin Chaikumpollert, Yoshimasa Yamamoto, Krisda Suchiva, Seiichi Kawahara, "Protein-free Natural Rubber", *Colloid. Polym. Sci.*, 290, 331-338 (2012).
- [学会発表](計82件)
- 1) Seiichi Kawahara, "Nanomatrix Structure of Natural Rubber", ACS Rubber Division, 185th Technical Meeting, 平成26年3月25日, Louisville, USA
 - 2) Noriyuki Kado, Mitsuaki Tokuta, Patjaree Suksawad, Yoshimasa Yamamoto, Seiichi Kawahara, "Polymer Electrolyte Membrane with Nanomatrix Channel Prepared by Sulfonation of Natural Rubber Grafted with Polystyrene", ACS Rubber Division, 185th Technical Meeting, Louisville, USA
 - 3) Seiichi Kawahara, "Nanomatrix Structure and Mechanical Properties of Natural Rubber", RubberCon 2013、平成25年12月17日、Bangkok, Thailand
 - 4) Yoshimasa Yamamoto, Kai Miyano, Hiroyuki Ishii, Seiichi Kawahara, Extractable Protein Content and Total Nitrogen Content of Natural Rubber Products, RubberCon 2013、平成25年12月17日、Bangkok, Thailand
 - 5) Seiichi Kawahara, Yoshimasa Yamamoto, "Characterization and Properties of Natural Rubber with Nanomatrix Structure", 183rd ACS Rubber Division Technical Meeting, 平成25年4月22-24日, Ohio, USA.
 - 6) Seiichi Kawahara, "Mechanical Properties of Natural Rubber with Nanomatrix Structure", International Rubber Conference 2013 (IRC 2013), 平成25年3月20-22日, Paris, France.
 - 7) Naoki Miyazaki, Seiichi Kawahara, "Characterization of Purified Natural Rubber", 3rd Thailand-Japan Rubber

- Symposium、平成 25 年 3 月 12 日、東京
- 8) Oraphin Chaikumpollert, Tetsuji Kawazura, Seiichi Kawahara, “Morphology Dependence on Crystallization of Natural Rubber in Blend”, 3rd Thailand-Japan Rubber Symposium、平成 25 年 3 月 12 日、東京
- 9) Nurul Hayati Yusof, Kenshi Noguchi, Shintaro Shioyama, Seiichi Kawahara, “Inorganic-Organic Nanomatrix of Natural Rubber and Nano-Silica”, 3rd Thailand-Japan Rubber Symposium、平成 25 年 3 月 12 日、東京
- 10) Kewwarin Sae-Heng, Seiichi Kawahara, “Graft-Copolymerization of Styrene onto Synthetic *cis*-1,4-Polyisoprene”, 3rd Thailand-Japan Rubber Symposium、平成 25 年 3 月 12 日、東京
- 11) Keisuke Kaneda, Keiichiro Shiobara, Seiichi Kawahara, “Hydrogenation of Deproteinized Natural Rubber in Latex Stage”, 3rd Thailand-Japan Rubber Symposium、平成 25 年 3 月 12 日、東京
- 12) Yoshimasa Yamamoto, Seiichi Kawahara, Bromination of natural rubber by anodic oxidation in water process、The 28th International Conference of Polymer Processing Society、平成 24 年 12 月 12 日、Pattaya, Thailand
- 13) Oraphin Chaikumpollert, Seiichi Kawahara, “Effect of Decelerated Fermentation on Morphology and Mechanical Properties of Natural Rubber Latex”, 10th Fall Rubber Colloquium、平成 24 年 11 月 9 日、Hannover, Germany
- 14) Seiichi Kawahara, “Nanomatrix Structure and Properties of Natural Rubber”, 10th Fall Rubber Colloquium、平成 24 年 11 月 9 日、Hannover, Germany
- 15) Noriyuki Kado, Patjaree Suksawad, Yoshimasa Yamamoto, Keiichi Akabori, Seiichi Kawahara, Preparation of polymer electrolyte membrane with nanomatrix channel prepared by sulfonation of natural rubber grafted with polystyrene、10th Fall Rubber Colloquium、平成 24 年 11 月 9 日、Hannover, Germany
- 16) Warunee Ariyawiriyanan, Kewarin Sae-Heng, Seiichi Kawahara, “Properties and Characterization of Vulcanized Deproteinized Natural Rubber”, Asian Workshop on Polymer Processing 2012 (AWPP2012)、平成 24 年 8 月 28 日-31 日、京都
- 17) Oraphin Chaikumpollert, Yoshimasa Yamamoto, Seiichi Kawahara, “Preparation of Protein-free Natural Rubber”, Asian Workshop on Polymer Processing 2012 (AWPP2012)、平成 24 年 8 月 28 日-31 日、京都

- 18) Seiichi Kawahara, “Mechanical Properties and Crosslinking Structure of Crosslinked Natural Rubber”, International Rubber Conference 2012 (IRC 2012)、平成 24 年 5 月 21-24 日、Jeju, Korea
- 19) Kenichiro Kosugi, Yoshimasa Yamamoto, Seiichi Kawahara, “Morphology and Properties of Natural Rubber with Nanomatrix of Polystyrene”, International Rubber Conference 2012 (IRC 2012)、平成 24 年 5 月 21-24 日、Jeju, Korea
- 20) Seiichi Kawahara, Yoshimasa Yamamoto, “Hierarchical Structure and Properties of Natural Rubber”, 181st ACS Rubber Division Technical Meeting、平成 24 年 4 月 22-25 日、San Antonio, USA

〔図書〕(計 1 件)

Yoshimasa Yamamoto, Seiichi Kawahara, Oakville, ON, Canada、Advances in Materials Science、2013、327-343

〔産業財産権〕

出願状況(計 1 件)

名称：シリカ含有改質天然ゴムラテックス、シリカ含有改質天然ゴム材料およびその製造方法

発明者：間瀬昭雄、脇坂治、河原成元

権利者：東海ゴム工業、長岡技術科学大学

種類：特許

番号：特願 2010-24361

出願年月日：H22.10.29

国内外の別：国内

〔その他〕

ホームページ等

<http://mst.nagaokaut.ac.jp/organic/kawahara/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