

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 6 月 23 日現在

機関番号：13102

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2013～2015

課題番号：25288098

研究課題名(和文) ナノマトリックス構造によるゴム状高分子の粘弾性制御

研究課題名(英文) Control of Viscoelastic Properties of Rubbery Polymer with Nanomatrix Structure

研究代表者

河原 成元 (Kawahara, Seiichi)

長岡技術科学大学・工学(系)研究科(研究院)・准教授

研究者番号：00242248

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 14,700,000円

研究成果の概要(和文)：タンパク質等の非ゴム成分を含む天然ゴムで新たに発見された、ゴム状平坦領域における力学エネルギーの散逸が低周波数で小さく、高周波数で大きくなるという新現象の発現機構を解明するための検討を行った。厚さ数10 nmのタンパク質等のマトリックスに平均直径約1 μm の天然ゴム粒子を分散させることより形成されたナノマトリックス構造と動的粘弾性との関係をモデル化合物を用いて検討した。ナノマトリックス構造を有する天然ゴムは、ゴム由来のエントロピー弾性とナノマトリックス構造由来のエネルギー弾性の兼ね合いにより損失弾性率(G'')の値が高周波数で大きく、低周波数で小さくなることが明らかとなった。

研究成果の概要(英文)：Empirical research work was performed to elucidate an origin of anomalous viscoelastic properties of natural rubber with nanomatrix structure of proteins; that is, higher the frequency, the lower the mechanical energy dissipation in rubbery plateau region. Relationship between the viscoelastic properties and the nanomatrix structure formed by dispersing natural rubber particles into the nanomatrix of the proteins was investigated by using model elastomer with the nanomatrix structure. It was found that the anomalous viscoelastic properties of natural rubber with the nanomatrix structure were attributed to a combination of entropic elasticity of rubber and energetic elasticity of the nanomatrix.

研究分野：高分子構造・物性、天然ゴム化学

キーワード：ナノマトリックス 天然ゴム ポリスチレン 力学物性 動的粘弾性

1. 研究開始当初の背景

高分子の力学エネルギーの散逸は、ゴム状平坦領域において低周波数で大きく高周波数で小さくなることが知られている。この現象は、遅い変形に対して粘性的となり、速い変形に対して弾性的となる高分子に特徴的な粘弾性として、高分子科学の草創期から天然ゴムを用いて精力的に研究されてきた (J. D. Ferry, “Viscoelastic Properties of Polymers”, John Wiley & Sons, Inc., 1980)。今では、ナノフィラーを充填した高分子ナノコンポジットや高分子ゲルの動的粘弾性として研究が行われるようになり、その力学エネルギーの散逸は本質的に高分子と同じであることが報告されている (Y. Isono, *et. al.*, *Adv. Mater. Res.*, **11-12**, 729 (2006))。すなわち、高分子および高分子多成分系の力学エネルギーの散逸は、ゴム状平坦領域において低周波数で大きく高周波数で小さくなることが常識となっている。

これに対して、本申請者らは蛋白質や脂質等の非ゴム成分の量を約 10 w/w% に増加させた天然ゴムで、ゴム状平坦領域における力学エネルギーの散逸が低周波数で小さく高周波数で大きくなるという常識では考え難い現象を発見した (S. Kawahara, *et. al.*, *Polym. Adv. Technol.*, **22**, 2665 (2011))。この原因を究明するため、タンパク質を完全に除去した天然ゴム粒子にポリスチレンナノ粒子をグラフトしてから凝固することによりモデルとしてナノマトリックス構造を形成した。その結果、ナノマトリックス構造を有する天然ゴムの損失弾性率はゴム状平坦領域において周波数が高くなればなるほど増加するという現象を再現することができた (S. Kawahara, *et. al.*, *Macromolecules*, **41**, 4510 (2008))。このポリスチレンのナノマトリックス構造を有する天然ゴムを透過型電子線トモグラフィ (TEMT) 法および集束イオンビーム・走査型電子顕微鏡 (FIB-SEM) 観察により精緻に解析したところ、ナノマトリックスには直径約 5 nm のポリスチレンナノ粒子が約 5 nm の間隔で密に充填されていることが明らかとなった。

ナノマトリックスに密に充填されたポリスチレンナノ粒子の間には天然ゴムが存在していると考えられる。天然ゴムの慣性半径は 50 nm 以上なので、ナノマトリックスに充填されたポリスチレンナノ粒子の約 5 nm の隙間に天然ゴムが存在するためにはランダムコイルの形状を保持することは困難である。むしろ、天然ゴムの分子鎖がポリスチレンナノ粒子の約 5 nm の隙間を縫うように存在していると考えほうが自然である。ここで、天然ゴムの分子鎖の幅が約 1 nm であることを考慮すると、ポリスチレンナノ粒子の間には数本の天然ゴムが存在していることになる。これを変形すればポリスチレンナノ粒子と天然ゴムの分子鎖が直接接触するため、力学エネルギーの散逸は摩擦が支配的

なると考えられる。これは、高分子の緩和を基本概念として構築された温度時間換算則に基づく力学エネルギーの散逸とは異なるものであり、高分子にナノフィラーを充填しただけでは実現できなかった力学エネルギーの散逸に関する新機構であるといえる。

2. 研究の目的

タンパク質等の非ゴム成分を多く含む天然ゴムで新たに発見された、ゴム状平坦領域における力学エネルギーの散逸が低周波数で小さく高周波数で大きくなるという現象の発現機構を解明することを目的とした。この常識では考え難い動的粘弾性の周波数依存性について、天然ゴムの構造と物性との関係を解析し、その作動原理を解明し、普遍則を導くことを目指した。具体的には、厚さ数十 nm のタンパク質等のマトリックスに平均直径約 1 μm の天然ゴム粒子を分散させることより形成されたナノマトリックス構造と動的粘弾性との関係を解明するための検討を行った。また、タンパク質を完全に除去した天然ゴム粒子にナノ粒子を結合してから凝固させることにより、モデルとして構造が精密制御されたナノマトリックス構造を形成し、タンパク質等の非ゴム成分を多く含む天然ゴムで見出された動的粘弾性の周波数依存性を検証した。

3. 研究の方法

ナノマトリックス構造を有する天然ゴムについて、ゴム状平坦領域における力学エネルギーの散逸が低周波数で小さく高周波数で大きくなるという現象とナノマトリックス構造との関係を解明するための検討を行った。平成 25 年度は、非ゴム成分のナノマトリックス構造を有する天然ゴムおよびナノ粒子のナノマトリックス構造を有する天然ゴム (モデル) を調製し、その構造を精緻に解析した。平成 26 年度は、モデルに関して、ナノマトリックスの厚さ、充填されたナノ粒子の直径、数、間隔等を変化させることによりナノマトリックス構造を形成し、動的粘弾性と引裂エネルギーの関係を検討した。平成 27 年度は、モデルを用いて得られた研究成果に基づき、タンパク質等の非ゴム成分のナノマトリックス構造を有する天然ゴムに関して、力学エネルギーの散逸が低周波数で小さく高周波数で大きくなるという現象の原因解明を検討した。

平成 25 年度

ナノマトリックス構造を有する天然ゴムは二通りの方法で調製した。ここで、原料は平均直径約 1 μm の天然ゴム粒子を水に分散させた天然ゴムラテックスを用いた。

① 非ゴム成分のナノマトリックス構造を有する天然ゴムは、天然ゴムラテックスを凝固することにより調製した。ナノマトリックスの厚さは、天然ゴムラテックスに非ゴム成分を添加することにより制御した。

② ナノ粒子のナノマトリックス構造を有する天然ゴムは、天然ゴムラテックスからタンパク質を完全に除去した脱蛋白質化天然ゴムにスチレン、メタクリル酸メチル、アクリロニトリル等のモノマーをグラフト共重合してから凝固することにより調製した。グラフト共重合に用いたモノマーの量は 1.5 ~ 5.5 mol/kg-rubber の間で変化させ、開始剤濃度を制御することにより、生成したポリマーのほぼ全てが天然ゴム粒子の表面に化学的に結合する条件を検討した。グラフト共重合は生成物であるポリマーのガラス転移温度よりも十分に低い 30°Cで行うことにより、ポリマーどうしの融着を防いだ。

生成物のモルフォロジーは TEMT 法および FIB-SEM 観察により 3 次元的に解析した。平成 26 年度

タンパク質等の非ゴム成分を多く含む天然ゴムのモデルとして平成 25 年度に調製された、ナノ粒子のナノマトリックス構造を有する天然ゴムのナノマトリックス構造と動的粘弾性との関係を解明するための検討を行った。ナノマトリックスの厚さ、充填されるナノ粒子の直径、数、間隔等を変化させたナノマトリックス構造を有する天然ゴムについて、Anton Paar Physica MCR 301 を用いて動的粘弾性測定を行った。また、万能試験機を用いて引裂試験を行った。

平成 27 年度

平成 26 年度までの研究成果に基づき、タンパク質等の非ゴム成分のナノマトリックス構造を有する天然ゴムに関して、ゴム状平坦領域における力学エネルギーの散逸が低周波数で小さく高周波数で大きくなるという現象の原因を解明するための検討を行った。非ゴム成分の量を変化させることによりナノマトリックスの厚さを制御し、種々の非ゴム成分のナノマトリックス構造を有する天然ゴムを調製した。TEMT 法および FIB-SEM 観察により、非ゴム成分のナノマトリックスを精緻に解析し、タンパク質、脂質、炭水化物等の非ゴム成分が形成する階層構造を決定した。種々の非ゴム成分のナノマトリックス構造を有する天然ゴムについて動的粘弾性測定および引裂試験を行い、それらとナノマトリックスの階層構造との関係を解明するための検討を行った。

4. 研究成果

(1) 天然ゴムのナノマトリックス構造

天然ゴムは、平均直径約 1 μm の天然ゴム粒子が水に分散したラテックスとしてパラゴムノキから産出される。ゴム粒子の表面にはタンパク質や脂質等の非ゴム成分が厚さ数十 nm の層を形成し、ラテックスを安定化している。それ故、ラテックスを凝固することにより得られる天然ゴムは、非ゴム成分のナノマトリックスに天然ゴム粒子が分散したナノマトリックス構造を形成していると考えられる。

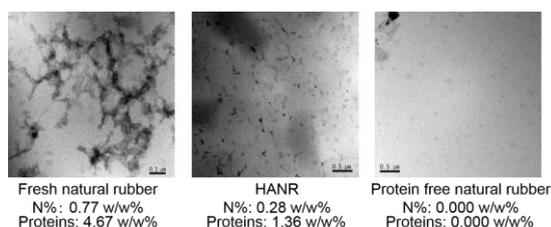


図 1 新鮮天然ゴム、天然ゴムおよび DPNR の TEM イメージ

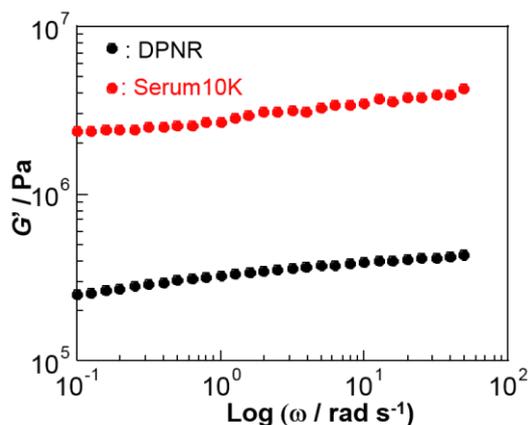


図 2 DPNR およびタンパク質の量を増やした天然ゴムの貯蔵弾性率 (G') の周波数依存性

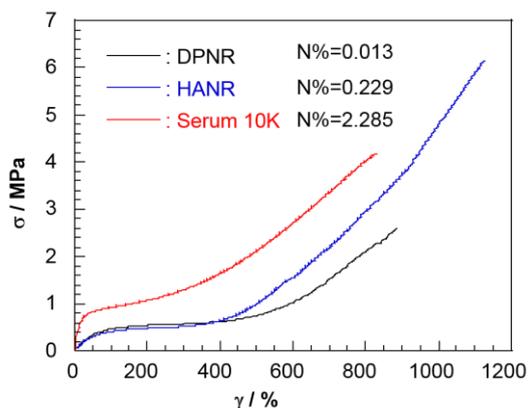


図 3 DPNR、天然ゴムおよびタンパク質の量を増やした天然ゴムの応力-歪曲線

図 1 に天然ゴムおよび DPNR の TEM イメージを示す。リンタンゲステン酸で染色された黒いタンパク質の相はナノマトリックスを形成していたが、ナノマトリックスはタンパク質を除去することにより消失した。図 2 に DPNR およびタンパク質の量を増やした天然ゴムの貯蔵弾性率 (G') の周波数依存性を示す。 G' の値は、DPNR では 10^5 Pa 程度であったが、タンパク質を多く含む天然ゴムでは 10^6 Pa 程度まで増加した。これは、タンパク質や脂質等の硬い成分がナノマトリックスを形成しているため、マトリックスの物性が顕在化することにより弾性率の値が大きくなったことを示唆している。

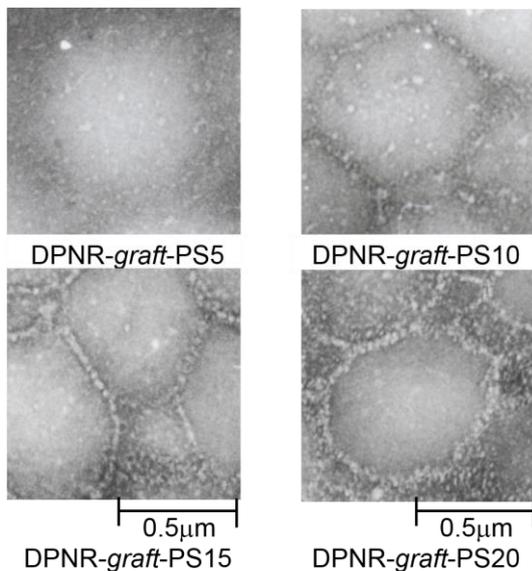


図 4 スチレンをグラフト共重合した天然ゴム (DPNR-graft-PS) の TEM イメージ

図 3 に DPNR, 天然ゴムおよびタンパク質の量を増やした天然ゴムの応力-歪曲線を示す。DPNR と天然ゴムの応力-歪曲線はほぼ同じであったが、破断応力の値は天然ゴムの方が DPNR よりも大きくなった。タンパク質の量を増やした天然ゴムの応力-歪曲線は DPNR や天然ゴムとは異なり、破断応力の値は小さくなった。一方、初期応力の値は、タンパク質の量を増やした天然ゴムが DPNR および天然ゴムの約 2 倍になった。ナノマトリックス構造は、タンパク質や脂質等の硬い成分のナノマトリックスに平均直径約 1 μm の天然ゴム粒子が分散していることにより、初期応力の値は大きくなったと考えられる。

以上より、天然ゴムの優れた物性は、非ゴム成分のナノマトリックス構造に起因することが示唆された。

(2) ナノ粒子のナノマトリックス構造を有する天然ゴム

① スチレンのグラフト共重合

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mium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 15 nm 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 μm の天然ゴム粒子が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 14.1 w/w% のポリスチレンのナノマトリックス

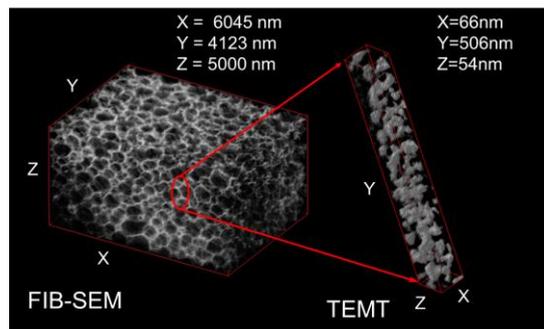


図 5 DPNR-graft-PS15 の FIB-SEM イメージおよび TEM イメージ

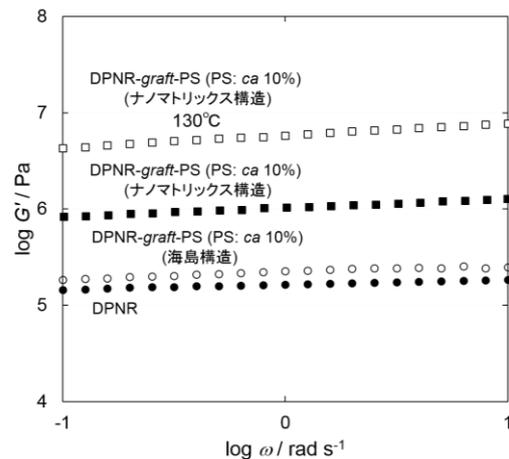


図 6 ゴム状平坦領域 (30°C 付近) における G' の周波数依存性

スの厚さは約 20 nm に厚化した。以上より、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 の三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 次元イメージを図 5 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 6 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) における 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

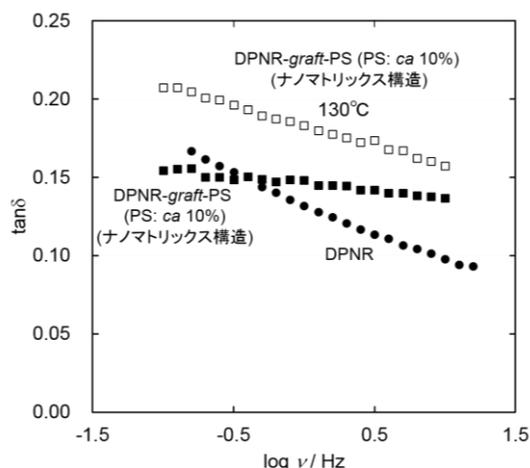


図7 ゴム状平坦領域 (30°C付近) における $\tan\delta$ の周波数依存性

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であると考えられる。

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、周波数が高くなることにより低下した。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。

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。

② ビニルトリエトキシシランのグラフト共重合

図8に異なるモノマー濃度で調製した DPNR-graft-PVTES の TEM 画像を示す。ここで、白い領域は NR 粒子、黒い領域はシリカ粒子である。モノマー濃度 1.0 mol/kg-rubber で調製した DPNR-graft-PVTES において、ナノマトリックス構造が鮮明に観察された。ナノマトリックスには直径数 nm から 150 nm のシリカナノ粒子が分散していた。

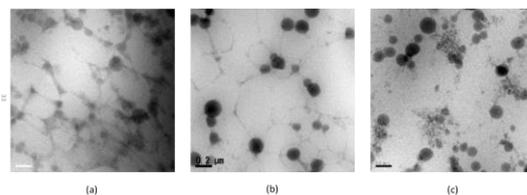


図8 モノマー濃度:(a) 0.5 mol/kg-rubber (b) 1.0 mol/kg-rubber (c) 1.5 mol/kg-rubber

動的粘弾性の温度および周波数依存性を測定し、横シフトファクター (a_T) と縦シフトファクター (b_T) の温度依存性を求めた。図9に DPNR, DPNR-blend-silica および DPNR-graft-PVTES の a_T の温度依存性を示す。ここで、点線および破線は WLF 式を用いて計算した。DPNR および DPNR-blend-silica には $C_1=13.6$ $C_2=41.1$, DPNR-graft-PVTES には $C_1=11.4$ $C_2=36.8$ を用いた。DPNR および DPNR-blend-silica は T_r から T_r+100 °C の範囲で点線の WLF 式にほぼ一致し、DPNR-graft-PVTES は破線の WLF 式にほぼ一致した。これは、DPNR および DPNR-blend-silica のナノマトリックスのマトリックスポリマーは NR であるのに対し、DPNR-graft-PVTES はシリカナノマトリックス構造を形成していたため、ナノマトリックスのマトリックスポリマーは PVTES であることによると考えられる。DPNR-graft-PVTES のみマトリックスポリマーが異なっていたため、同一の WLF 式に一致しなかったと考えられる。

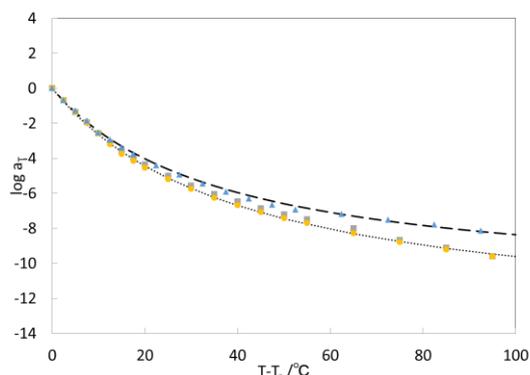


図9 横シフトファクター a_T の温度依存性 (●) DPNR (▲) DPNR-graft-PVTES (■) DPNR-blend-silica (点線) DPNR から求めた WLF 式 (破線) DPNR-graft-PVTES から求めた WLF 式

図10に DPNR, DPNR-blend-silica および DPNR-graft-PVTES の b_T の温度依存性を示す。全ての試料において、*cis*-1,4-ポリイソプレンの T_g 以下の温度では負の傾きを示された。これは *cis*-1,4-ポリイソプレンがガラス化していたためエネルギー弾性を示したことに起因すると考えられる。DPNR の b_T は、*cis*-1,4-ポリイソプレンの T_g よりも高い温度では正の傾きを示し、エントロピー弾性を示すことが確認された。一方、DPNR-blend-silica の b_T

は、 T_g よりも高い温度で温度に依存せず、ほぼ一定であった。これは、シリカナノ粒子が密に充填されていたため、フィラー-フィラー間相互作用によるエネルギー弾性が起こったことによると考えられる。DPNR-graft-PVTESは $T_r+50\sim 100$ ℃付近にかけて b_T の傾きが負になることが見出された。一般に、フィラー配合ゴムの物性は、多量成分およびマトリックス成分に支配されることが知られている。各温度におけるDPNR-graft-PVTESの b_T の値から、各温度におけるDPNRの b_T の値をDPNRの占める割合だけ減じることにより、多量成分であるDPNRの b_T の温度依存性を減算し、マトリックス成分の b_T の温度依存性を求めた。図13に得られたシリカナノマトリックス成分の b_T の温度依存性を示す。 T_r+50 ℃よりも高い温度では傾きは負であった。これにより、シリカナノマトリックスはエネルギー弾性を示すことが証明された。

以上より、ナノマトリックス構造を有する天然ゴムは、エネルギー弾性とエントロピー弾性が重畳して発現することが明らかとなった。

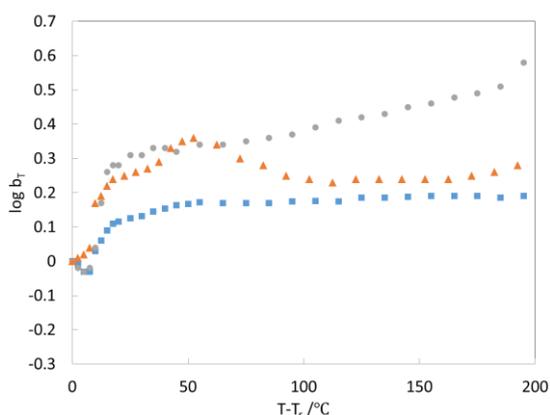


図10 シフトファクター b_T の温度依存性 (●) DPNR (▲) DPNR-graft-PVTES (■) DPNR-blend-silica

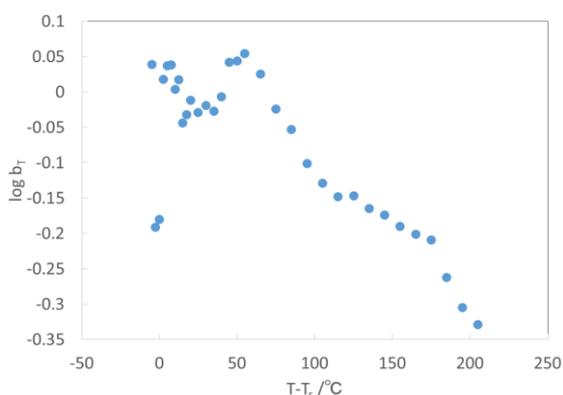


図11 シリカナノマトリックス成分のシフトファクター b_T の温度依存性

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計8件)

① L. Fukuhara, K. Kosugi, Y. Yamamoto, H. Jinnai, H. Nishioka, H. Ishii, S. Kawahara, "FIB

Processing for Natural Rubber with Nanomatrix Structure", Polymer 査読有り, 57, 143-149 (2015).

DOI: 10.1016/j.polymer.2014.11.020

② L. Fukuhara, K. Kosugi, Y. Yamamoto, H. Jinnai, H. Nishioka, H. Ishii, M. Fukuda, S. Kawahara, "Frozen Non-Equilibrium Structure for Anisotropically Deformed Natural Rubber with Nanomatrix Structure Observed by 3D FIB-SEM and Electron Tomography", Colloid Polym. Sci. 査読有り, 293, 2555-2563 (2015).

DOI: 10.1007/s00396-015-3631-7

③ N. H. Yusof, K. Noguchi, L. Fukuhara, Y. Yamamoto, S. Kawahara, "Preparation and Properties of Natural Rubber with Filler Nanomatrix Structure", Colloid Polym. Sci. 査読有り, 293, 2249-2256 (2015).

DOI: 10.1007/s00396-015-3615-7

④ N. T. Ha, K. Kaneda, Y. Naitoh, L. Fukuhara, K. Kosugi, S. Kawahara, "Preparation and Graft-Copolymerization of Hydrogenated Natural Rubber in Latex Stage "J. Appl. Polym. Sci. 査読有り, 132, 42435 (2015).

DOI: 10.1002/app.42435

〔学会発表〕(計21件)

① Seiichi Kawahara, "Nanomatrix and Mechanical Properties of Natural Rubber", IRRDB International Rubber Conference 2015 (November 2-6, 2015, Rex Hotel, Ho Chi Minh, Vietnam) 基調講演

② Seiichi Kawahara, "Preparation and Properties of Natural Rubber with Filler Nanomatrix Structure", The 2nd Asia Pacific Rubber Conference (ARPC2015) (October 15-16, 2015, Duangjitt Resort & Spa, Phuket, Thailand) 招待講演

③ Seiichi Kawahara, "Hierarchical Structure and Mechanical Properties of Natural Rubber", ACS Rubber Division 188th Technical Meeting (October 13-15, 2015, Cleveland Convention Center, Ohio, USA) 招待講演

④ Seiichi Kawahara, "Viscoelastic Properties of Natural Rubber with Filler Nanomatrix Structure", The 4th Federation of Asian Polymer Societies International Polymer Congress (4FAPS-IPC2015) (October 5-8, 2015, Putra World Trade Centre, Kuala Lumpur, Malaysia) 招待講演

〔その他〕

ホームページ

<http://mst.nagaokaut.ac.jp/>

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 大学院工学研究科
准教授

研究者番号: 00242248