

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：挑戦的萌芽研究

研究期間：2014～2015

課題番号：26620176

研究課題名(和文)無機ナノ粒子のナノマトリックス構造を有するソフトマテリアルの創製

研究課題名(英文)Preparation of Softmaterial with nanomatrix structure of inorganic nano-particles

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) 3,100,000円

研究成果の概要(和文)：無機ナノ粒子を平均直径1 μm 程度のゴム粒子と化学的に結合し、凝固することにより、無機ナノ粒子のナノマトリックス構造を有するエラストマーを調製した。ナノマトリックス構造を有するエラストマーは『力学エネルギーの散逸は高周波数で小さく、低周波数で大きくなる』というゴム材料の常識を覆す充填ゴムであることを見出した。動的粘弾性の温度および周波数依存性を測定した結果、ナノマトリックス構造を有するエラストマー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)：Natural rubber with organic-inorganic nanomatrix structure was prepared by forming chemical linkages between natural rubber particles and silica nano-particles. The organic-inorganic nanomatrix structure was formed by graft-copolymerization of vinyltriethoxysilane onto natural rubber particles in the latex stage followed by casting of the latex. The silica nano-particles were produced during the graft-copolymerization through hydrolysis and condensation, i.e. sol-gel reaction. The nanomatrix structure was observed by transmission electron microscopy. Tensile properties were significantly improved by forming organic-inorganic nanomatrix structure. The loss modulus and loss tangent of the natural rubber with the organic-inorganic nanomatrix structure were almost independent of deformation frequency in the rubbery plateau region, which was explained to be due to both the energetic elasticity and entropic elasticity characteristics of the nanomatrix structure.

研究分野：高分子材料・物性、天然ゴム化学

キーワード：エラストマー 無機ナノ粒子 ナノマトリックス構造 ラテックス 動的粘弾性

1. 研究開始当初の背景

ナノマトリックス構造は、厚さ数〜数 10 nm のポリマーのマトリックス (ナノマトリックス) に平均直径 1 μm 程度のゴム粒子が分散したナノ構造であり (S. Kawahara, *et. al.*, *Polymer*, 44, 4527 (2003)), ナノマトリックスはポリマーのナノ粒子を密に充填することにより形成されることが知られている (図 1)。この構造は、従来の高分子多成分系のナノ相分離構造 (海島構造, シリンダー構造, ジャイロイド構造, ラメラ構造) とは異なり, バルクであっても表面から裏面まで均一なナノ構造を形成できる可能性を秘めている。また, 有機ナノ粒子のナノマトリックス構造を有するゴムは, 通常のゴムとは異なり, ゴム状平坦領域において周波数が高くなればなるほど貯蔵弾性率および損失弾性率は増加することが見出されている。この通常のゴムとは異なる動的粘弾性の周波数依存性を一般化するためには, 無機ナノ粒子のナノマトリックス構造を有するゴムを調製し, 損失弾性率の値が高周波数で大きくなり, 低周波数で小さくなることを検証しなければならない。

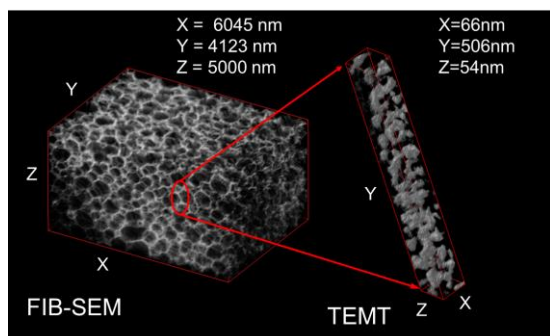


図 1 ナノマトリックス構造

2. 研究の目的

無機ナノ粒子を平均直径 1 μm 程度のゴム粒子と化学的に結合し, 凝固することにより, 無機ナノ粒子のナノマトリックス構造を有するエラストマーを創製することを目的とした。ナノマトリックス構造を有するエラストマーが『力学エネルギーの散逸は高周波数で小さく, 低周波数で大きくなる』というゴム材料の常識を覆す充填ゴムであることを検証することを目標とした。具体的には, ビニルトリエトキシシランをラテックスの状態から天然ゴム粒子にグラフト共重合し, 加水分解および縮合してから凝固することにより, シリカナノ粒子のナノマトリックス構造を有する天然ゴムを調製した。動的粘弾性測定を行うことにより, 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を普遍則として実証した。

3. 研究の方法

無機ナノ粒子を平均直径 1 μm 程度のゴム粒子と化学的に結合するため, ゴムと化学結合を形成する二重結合およびゾルゲル法に

よりシリカを形成するアルコキシシランを有するモノマー (ビニルトリエトキシシラン) のグラフト共重合, 加水分解, 縮合を検討した。凝固によって得られる生成物のモルフォロジーは透過型電子線トモグラフィ (TEM) 法により観察し, 損失弾性率 (G'') は動的粘弾性測定により求めた。モルフォロジーと損失弾性率の周波数依存性との関係を精緻に解析することにより, 損失弾性率の値が高周波数で大きく, 低周波数で小さくなるようにモルフォロジーを最適化した。平成 26 年度は, ゴム粒子へのビニルトリエトキシシランのグラフト共重合および加水分解と縮合の最適化を検討した。平成 27 年度は, モルフォロジーと動的粘弾性との関係を検討し, モルフォロジーを最適化した。

無機ナノ粒子を平均直径 1 μm 程度のゴム粒子と化学的に結合するために, ビニル基を有するアルコキシシランをモノマーとして用いた。図 2 にビニルトリエトキシシランをモノマーとし, グラフト共重合, 加水分解, 縮合によりシリカナノ粒子のナノマトリックス構造を有する天然ゴムを調製するための反応スキームを示す。

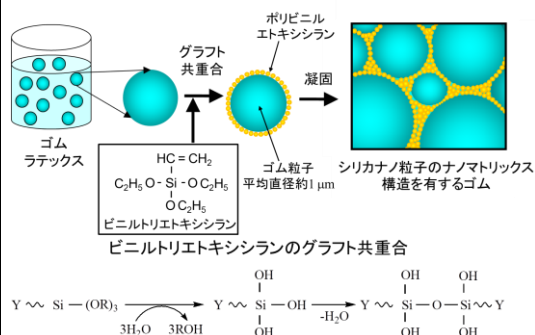


図 2 ビニルトリエトキシシランをモノマーとして用い, グラフト共重合, 加水分解, 縮合の反応スキーム

ゴムラテックスには, これまで, 多くの研究で原料として用いられてきた天然ゴムラテックスを使用した。天然ゴムラテックスは, 本申請者らが開発したタンパク質含有率をほぼ 0% にする方法で精製した。精製天然ゴム (DPNR) ラテックスの界面活性剤濃度を正確に調整し, 所定量の開始剤を添加してからビニルトリエトキシシランを滴下することにより, 天然ゴム粒子の表面にポリビニルトリエトキシシランをグラフトした。さらに, 加水分解および縮合させることにより, シリカナノ粒子を天然ゴム粒子の表面に化学的に結合した。この天然ゴムラテックスを凝固することにより, シリカナノ粒子のナノマトリックス構造を有する天然ゴム (DPNR-graft-PVTES) を調製した。

- (1) 平成 26 年度
天然ゴム粒子へのビニルトリエトキシシラン

のグラフト共重合の最適化およびシリカナノ粒子の生成の最適化を検討した。ビニルトリエトキシシランのグラフト重合の最適化

精製天然ゴムラテックスは、ゴム分濃度を調整し、1時間窒素置換してから、開始剤 (*tert*-ブチルヒドロペルオキシド-テトラエチレンペンタミン (TBHPO-TEPA) または加硫酸カリウム ($K_2S_2O_8$) 3.3×10^{-2} mol/kg-rubber、ビニルトリエトキシシランを順次滴下し、最適温度で2時間重合を行った。反応後、未反応モノマーを減圧除去した。

(2) 平成27年度

シリカナノ粒子のナノマトリックス構造を有する天然ゴムのモルフォロジー観察および物性測定を行った。

モルフォロジー観察

クライオミクロトームを用い、 -80°C でシリカナノ粒子のナノマトリックス構造を有する天然ゴムの超薄切片を作製した。得られた超薄切片を染色した後、透過型電子顕微鏡 (TEM) 観察を行った。

構造と物性の関係

シリカナノ粒子のナノマトリックス構造を有する天然ゴムに関して動的粘弾性測定を行い、ゴム状平坦領域における貯蔵弾性率 (G')、損失弾性率 (G'') および損失正接 ($\tan\delta$) の周波数依存性を求めた。とりわけ、ゴム状平坦領域における損失弾性率の周波数依存性を精緻に解析した。

4. 研究成果

(1) グラフト共重合

① グラフト共重合体の調製

DPNR への VTES のグラフト共重合における反応条件を表 1 に示す。ここで、No.1 はこれまでに報告された DPNR へのスチレンのグラフト共重合におけるナノマトリックス構造を形成するための最適条件である。VTES を用いて同様の条件で DPNR へのグラフト共重合を行ったところ、重合中にラテックスが不安定化し、ゴム分が凝固したためグラフト共重合を完結することができなかった。重合中にラテックスが不安定化した原因として、界面活性剤の不足や攪拌速度が速すぎたことにより、ラテックス中のゴム粒子同士が頻りに接触したことによるものと考えられる。そこで、モノマー濃度および開始剤濃度をそれぞれ 1.0 [mol/kg-rubber]、 0.066 [mol/kg-rubber] と一定にし、DRC、SDS 濃度および攪拌速度を変えることによりラテックスの不安定化を防ぐことを試みた。その結果、No.7 の合成条件でラテックスが凝固することなく重合を完結することができた。これにより、VTES を用いた DPNR ラテックスへのグラフト共重合における最適反応条件は、DRC 20%、SDS 濃度 0.5 w/w%。攪拌速度 200 rpm に決定した。

表 1 DPNR-graft-PVTES の実験条件

sample No.	DRC	SDS	Agitation speed
	[w/w%]	[w/w%]	[rpm]
1	30	0.05	400
2	30	0.05	200
3	20	0.05	200
4	20	0.1	200
5	20	0.1	400
6	20	0.2	200
7	20	0.5	200

② モノマー反応率

仕込みモノマー量から求めた理論シリカ含有量と実験で求めたシリカ含有量の比から、モノマーの反応率および含有率を算出した。表 2 に本研究で調製した DPNR-graft-PVTES のモノマー反応率とシリカ含有率を示す。

表 2 DPNR-graft-PVTES の合成条件

Sample No.	TEPA /TBHPO	VTES	Conv.	content
	mol/kg	mol/kg	w/w%	w/w%
A	0.066	0.50	98.6	7.1
B	0.066	1.00	98.0	10.0
C	0.066	1.50	98.8	13.1

全ての仕込みモノマー濃度において、反応率は 98 %以上という高い値であり、使用した VTES はほぼ全てが反応したと考えられる。

(2) DSC 測定

DPNR、PVTES ホモポリマーおよび DPNR-graft-PVTES の DSC サーマグラムを図 3 に示す。DSC サーマグラムは、ガラス転移温度 (T_g) で不連続に変化するため、サーモグラムの変曲点を T_g とした。DPNR の T_g は -67.4°C であり、PVTES ホモポリマーの T_g は 33.4°C であった。DPNR-graft-PVTES の DSC サーマグラムには 66.7°C および 38.4°C に 2 つの T_g が観測された。 -66.7°C の T_g は NR の T_g であり、 38.4°C の T_g はナノマトリックスの構成成分である PVTES の T_g であると考えられる。

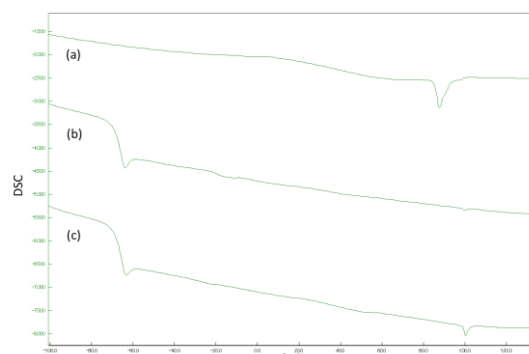


図 3 DSC 曲線 (a) PVTES ホモポリマー (b) DPNR (c) DPNR-graft-PVTES

(3) モルフォロジー観察

図 4 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。

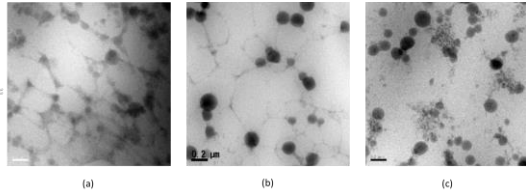


図 4 モノマー濃度:(a) 0.5 mol/kg-rubber (b) 1.0 mol/kg-rubber (c) 1.5 mol/kg-rubber

図 5 および 6 にモノマー濃度 1.0 mol/kg-rubber で調製した DPNR-*graft*-PVTES, および同量量のシリカ(6 phr)をブレンドした DPNR-*blend*-silica の TEM 画像を示す。DPNR-*blend*-silica は NR 粒子の隙間を埋めるようにシリカ粒子が充填されており, NR 粒子同士も一部融着していた。充填されたシリカは, 粒径が 4~6 nm と小さかったため, 鮮明に写すことができなかった。DPNR-*graft*-PVTES は, NR の粒子間に厚さ十数 nm の薄い灰色の層が形成されており, NR 同士の融着は見られなかった。また, DPNR-*graft*-PVTES 内には様々な粒径のシリカ粒子が形成されており, 大きいものでは約 200 nm を超えるシリカが形成されていた。以上より, DPNR-*graft*-PVTES はシリカ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。

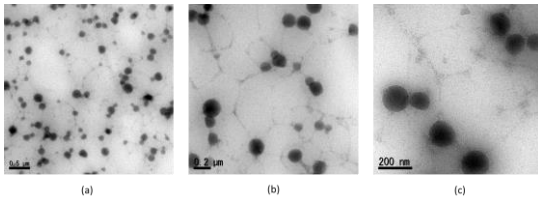


図 5 DPNR-*graft*-PVTES の TEM 画像 (a)5,000倍 (b) 10,000倍 (c) 20,000倍

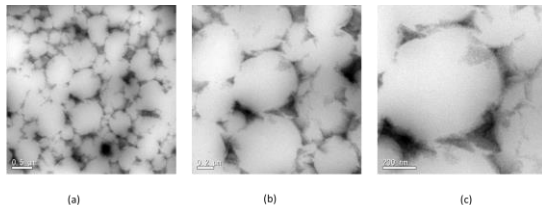


図 6 DPNR-*blend*-silica の TEM 画像 (a)5,000倍 (b) 10,000倍 (c) 20,000倍

(4) 引張り試験

図 7 に DPNR, DPNR-*blend*-silica, および DPNR-*graft*-PVTES の応力-歪曲線を示す。それぞれの破断応力の値は, DPNR は約 6 MPa, DPNR-*blend*-silica は約 8 MPa,

DPNR-*graft*-PVTES はモノマー濃度 0.5 mol/kg-rubber では約 9 MPa, 1.0 mol/kg-rubber では約 11 MPa, 1.5 mol/kg-rubber では約 12 MPa であった。DPNR と比較すると DPNR-*blend*-silica, DPNR-*graft*-PVTES とともに破断応力の値は増大したが, 破断伸びの値は 1600 % と同程度であった。また, DPNR-*graft*-PVTES の破断応力は PVTES 含有量が高くなるとともに増大することが明らかとなった。モノマー濃度 1.0 mol/kg-rubber で調製した DPNR-*graft*-PVTES と同量のシリカをブレンドした DPNR-*blend*-silica の破断応力を比較すると, DPNR-*graft*-PVTES の方が約 1.4 倍大きな値となった。これは, シリカナノマトリックス構造が形成されることにより, DPNR-*graft*-PVTES のナノマトリックスにシリカナノ粒子が分散し, PVTES がバインダーの役割を果たすことにより, 物性が向上したことを示唆している。

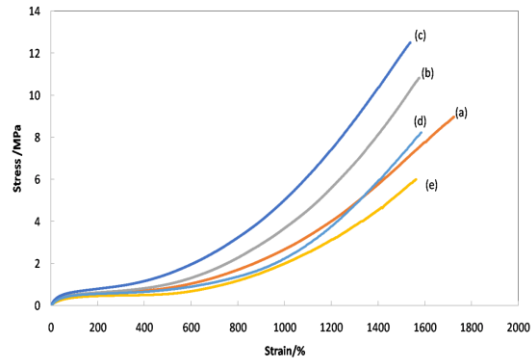


図 7 応力-歪曲線

モノマー濃度: (a) 0.5 mol/kg-rubber, (b) 1.0 mol/kg-rubber, (c) 1.5 mol/kg-rubber, (d) DPNR-*blend*-silica (e) DPNR

(5) 動的粘弾性試験

① 測定条件の選定

図 8 に DPNR, DPNR-*blend*-silica, および DPNR-*graft*-PVTES の歪スweep測定の結果を示す。DPNR では歪が約 3 % まで複素弾性率 (G^*) の値はほぼ一定であった。一方, DPNR-*blend*-silica では約 0.6 %, DPNR-*graft*-PVTES では約 0.5 % まで G^* の値

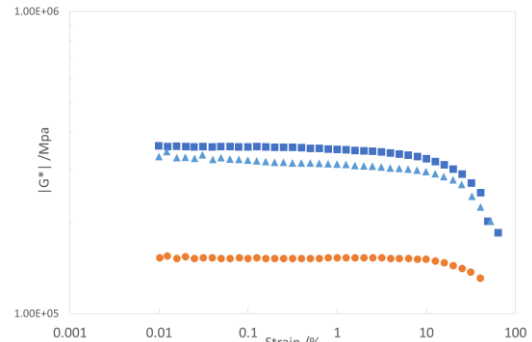


図 8 室温(30 °C)における G^* の歪依存性 (●) DPNR (▲) DPNR-*graft*-PVTES (■) DPNR-*blend*-silica

はほぼ一定であり、それ以上の歪では徐々に $|G^*|$ の値が下がり、歪が約10%を超えたところでPayne効果によるものと思われる $|G^*|$ の大幅な低下が観測された。

② 動的弾性率の周波数依存性

図9にDPNR, DPNR-*blend-silica*, およびDPNR-*graft-PVTES*の貯蔵弾性率(G')の周波数依存性を示す。DPNRの G' の値は約0.2 MPaであった。DPNR-*blend-silica*の G' の値は約0.4 MPaであり、DPNR-*graft-PVTES*の G' の値は約0.35 MPaであった。これらの試料とDPNRを比較したところ G' は約2倍に増加していることが明らかとなった。

本研究で調製したDPNR-*graft-PVTES*は、シリカナノマトリックス構造を有しているにも関わらず、DPNR-*blend-silica*よりも G' の値が小さくなった。これは、TEM観察の結果より、DPNR-*graft-PVTES*のナノマトリックスに分散したシリカナノ粒子が不連続であること、また、シリカナノ粒子の粒径が約200~250 nmとDPNR-*blend-silica*の(シリカナノ粒子の粒径(4~6 nm)の50倍以上であったことにより、ナノマトリックスにおけるシリカナノ粒子の分散が疎らになり、補強効果が小さくなったためであると考えられる。DPNR-*graft-PVTES*のシリカナノ粒子の粒径をDPNR-*blend-silica*と同程度に制御することができれば、更なる G' の増加が可能になると考えられる。

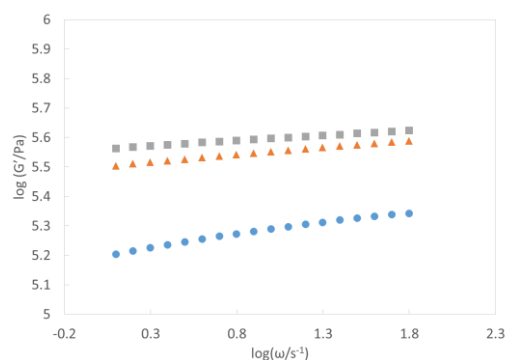


図9 室温(30°C)での G' の周波数依存性 (●) DPNR (▲) DPNR-*graft-PVTES* (■) DPNR-*blend-silica*

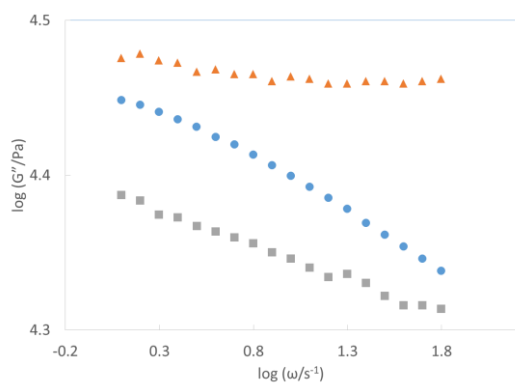


図10 室温(30°C)での G'' の周波数依存性 (●) DPNR (▲) DPNR-*graft-PVTES* (■) DPNR-*blend-silica*

図10にDPNR, DPNR-*blend-silica*, およびDPNR-*graft-PVTES*の30°Cにおける損失弾性率(G'')の周波数依存性を示す。DPNR, およびDPNR-*blend-silica*は一般的な高分子材料と同様に傾きは負であったが、DPNR-*graft-PVTES*の傾きはほぼ0となり、 G'' は周波数に依存しないことが明らかとなった。

③ 横シフトファクターの温度依存性

図11にDPNR, DPNR-*blend-silica* およびDPNR-*graft-PVTES*の横シフトファクター(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るため、同一のWLF式に一致しなかったと考えられる。

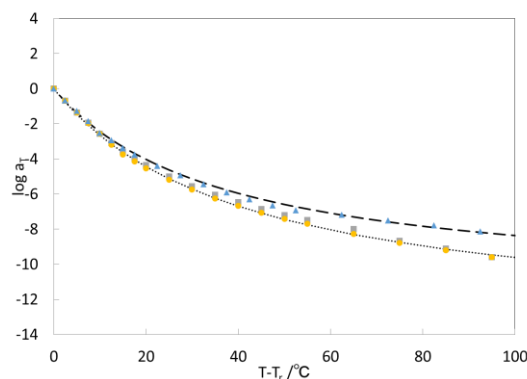


図11 横シフトファクター a_T の温度依存性 (●) DPNR (▲) DPNR-*graft-PVTES* (■) DPNR-*blend-silica* (点線) DPNR から求めたWLF式 (破線) DPNR-*graft-PVTES* から求めたWLF式

④ 縦シフトファクターの温度依存性

図12にDPNR, DPNR-*blend-silica* およびDPNR-*graft-PVTES*の縦シフトファクター(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が示された。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 $T_T+50\sim 100$ ℃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_T+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、DPNR-graft-PVTESにおいて、 T_T+50 ℃から b_T が負の傾きを示したのは、シリカナノマトリックスが形成されたことに起因することが明らかとなった。

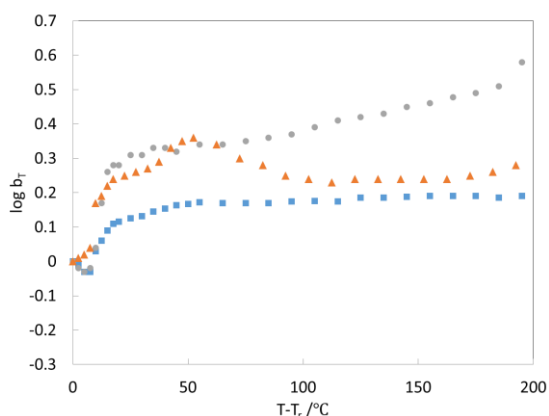


図12 シフトファクター b_T の温度依存性 (●) DPNR (▲) DPNR-graft-PVTES (■) DPNR-blend-silica

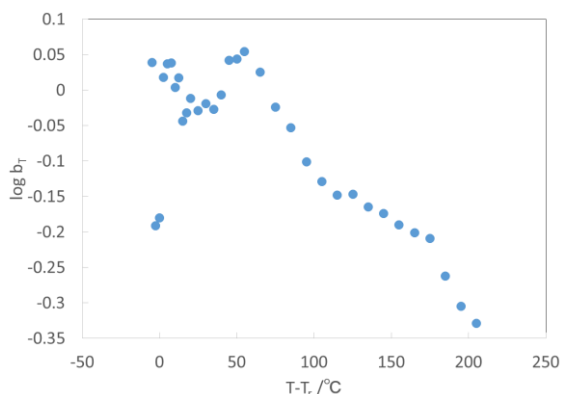


図13 シリカナノマトリックス成分のシフトファクター b_T の温度依存性

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