

長岡技術科学大学 工学研究科  
博士後期課程 博士論文

モデルナノマトリックス構造を有する  
天然ゴムの調製と物性に関する研究

2020 年 材料工学専攻

著 者：周 遠兵

指導教員：河原 成元

## 目次

第1章 緒論.....	1
1.1 ナノマトリックス構造.....	2
1.2 天然ゴムの階層構造.....	8
1.3 ナノマトリックス構造の再構築.....	12
1.3.1 天然ゴムの脱タンパク質化 .....	14
1.3.2 有機/無機ナノマトリックス構造を有する天然ゴムの調製.....	14
1.4 論文の構成.....	15
1.5 参考文献.....	18
第2章 有機ナノ粒子を含むナノマトリックス構造を有する天然ゴムの物性.....	23
2.1 緒言.....	23
2.2 実験.....	25
2.2.1 試料・試薬.....	25
2.2.2 ナノマトリックス構造を有する天然ゴムの調製 .....	25
2.2.3 測定 .....	27
2.3 結果と考察.....	28
2.4 結論.....	39
2.5 参考文献.....	40
第3章 シリカナノマトリックス構造を有する天然ゴムの調製と物性.....	42
3.1 緒言.....	42
3.2 実験.....	43
3.2.1 試料・試薬.....	43
3.2.2 天然ゴムの脱タンパク質化 .....	44
3.2.3 ビニルトリエトキシシランのグラフト共重合.....	45
3.2.4 測定 .....	46
3.2.5 透過型電子顕微鏡観察.....	47
3.2.6 引張試験 .....	47
3.3 結果と考察.....	48
3.3.1 グラフト共重合体の調製とキャラクタリゼーション .....	48

3.3.2 モルフォロジー .....	51
3.3.3 引張強度 .....	53
3.4 結論 .....	55
3.5 参考文献 .....	56
<b>第4章 シリカ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と粘弾性</b> .....	<b>58</b>
4.1 緒言 .....	58
4.2 実験 .....	66
4.2.1 試薬・試料 .....	66
4.2.2 天然ゴムの脱タンパク質化 .....	66
4.2.3 ビニルトリエトキシシランのグラフト共重合 .....	67
4.2.4 脱タンパク質化天然ゴム/シリカブレンドの調製 .....	69
4.2.5 DPNR の灰分測定と DPNR-graft-Silica のシリカ含有率測定 .....	70
4.2.6 透過型電子顕微鏡観察 .....	70
4.2.7 動的粘弾性試験 .....	70
4.3 結果と考察 .....	71
4.3.1 グラフト共重合体のキャラクタリゼーション .....	71
4.3.2 モルフォロジー .....	72
4.3.3 動的粘弾性 .....	77
4.3.4 無機フィラーナノマトリックス構造を有する天然ゴムの弾性率 .....	86
4.4 結論 .....	92
4.5 参考文献 .....	94
<b>第5章 ナノマトリックス構造におけるシリカナノ粒子の微細化</b> .....	<b>97</b>
5.1 緒言 .....	97
5.2 実験 .....	98
5.2.1 試薬・試料 .....	98
5.2.2 天然ゴムの脱タンパク質化 .....	99
5.2.3 トリメトキシシリルスチレンのグラフト共重合 .....	100
5.2.4 試料の精製 .....	101
5.2.5 透過型電子顕微鏡観察 .....	102
5.2.6 引張試験 .....	102

---

5.2.7 動的粘弾性試験 .....	102
5.3 結果と考察.....	103
5.3.1 グラフト共重合体のキャラクタリゼーション .....	103
5.3.2 モルフォロジー .....	104
5.3.3 引張強度 .....	107
5.3.4 動的粘弾性.....	109
5.3.5 ナノシリカネットワークを有する天然ゴムの弾性率 .....	117
5.4 結論.....	119
5.5 参考文献.....	120
<b>第 6 章 総括</b> .....	125
(付 録) .....	129
<b>研究業績</b> .....	186
<b>謝 辞</b> .....	189



## 第 1 章 緒論

ナノ構造はゴムの物性に重要な役割を担うことが知られている。例えば、天然ゴムのナノ構造として最近発見された、タンパク質や脂質等のナノマトリックス構造は、天然ゴムの未加硫状態での引張強度や粘弾性の向上に寄与することが報告されている<sup>1</sup>。それ故、ナノマトリックス構造と物性との関係を研究することは極めて重要である。しかしながら、天然ゴムのナノマトリックス構造はタンパク質や脂質による複雑な階層構造を形成しているため、構造と物性の関係を一義的に検討することは困難であり<sup>2,3</sup>、研究は未だに進展していない。この問題を解決するためには、モデルナノマトリックス構造を有する天然ゴムを調製し、構造と物性の関係を精緻に解析する必要がある。

モデル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には、天然ゴムの生合成および固形化プロセスにおけるナノ構造の形成過程を理解する必要がある。天然ゴムは、パラゴムノキから *cis*-1,4-ポリイソプレン粒子が水に分散したラテックスとして産出される。この *cis*-1,4-ポリイソプレン粒子は、疎水性であるため、両親媒性の非ゴム成分に覆われることにより水中で安定になる。実際、Nawamawat らは、*cis*-1,4-ポリイソプレン粒子が非ゴム成分に覆われていることを報告した<sup>4</sup>。この構造に基づいて考えると、ラテックス

を凝固・乾燥することにより、非ゴム成分の被覆層が互いに合わさり、ナノマトリックス構造が形成されることが理解できる。それ故、この構造を模倣し、*cis*-1,4-ポリイソプレン粒子をナノ粒子で均一に覆うことによりナノマトリックス構造のモデルが作製できると考えられる。

本研究では、ラテックスの状態で脱タンパク質化天然ゴム (DPNR) 粒子の表面にビニルモノマーをグラフト共重合してから凝固・乾燥することによりナノマトリックス構造を研究するためのモデル物質を調製する検討を行った。具体的には、有機ナノマトリックス構造を形成するためにスチレンをモノマーとして用い、無機ナノマトリックス構造を形成するためにビニルトリエトキシシラン (VTES) およびトリメトキシシリルスチレン (STMS) を用いた。生成物について、モルフォロジー観察、引張試験、動的粘弾性測定を行うことにより、ナノマトリックス構造と物性との関係を実証的に検討した。

## 1.1 ナノマトリックス構造

ナノマトリックス構造は、多量成分である *cis*-1,4-ポリイソプレン粒子が少量成分である非ゴム成分のマトリックス (ナノマトリックス) に分散したナノ構造である<sup>5</sup>。2003 年に提案されてから、ナノマトリックス構造は天然ゴム分野をはじめ、種々の分野で注目され、応用されている<sup>6-10</sup>。これは、ナノマトリックス構造が、熱力学的に安

定な少量成分の分散質と多量成分のマトリックスから成るナノ相分離構造とは異なり、多量成分の分散質と少量成分のマトリックスから成るユニークなナノ構造であることによる。これまでの研究では、ゴム材料はナノマトリックス構造を形成することにより優れた物性を示すことが報告された。例えば、DPNR の引張強度および動的粘弾性等の力学物性は、ナノ粒子を用いてナノマトリックス構造を形成することにより向上した。澤田は、酵素を用いて脱タンパク質化した天然ゴム (E-DPNR) にスチレンをグラフト共重合し、スチレンの仕込み量  $1.5 \text{ mol/kg-rubber}$  で平均直径約  $1 \mu\text{m}$  の *cis*-1,4-ポリイソプレン粒子が厚さ数十 nm のポリスチレンのマトリックスに分散した構造 (ナノマトリックス構造) が形成されていることを見出した<sup>11</sup>。北居は、尿素を用いて脱タンパク質化した天然ゴム (U-DPNR) を原料として使用し、*cis*-1,4-ポリイソプレン粒子の表面にスチレンをグラフト共重合することによりスチレンナノマトリックス構造が形成できることを確認した<sup>12</sup>。Pukkate は、ポリスチレンナノマトリックス構造を有する天然ゴムにおいて、天然ゴムをオゾン分解した後グラフトされたポリスチレンの分子量を測定することによりスチレンと天然ゴムとのグラフト共重合メカニズムを解明し、ポリスチレンナノマトリックス構造を有する天然ゴムの最適調製条件は開始剤濃度が  $3.3 \times 10^{-2} \text{ mol/kg-rubber}$ 、モノマー仕込み量が  $1.5 \text{ mol/kg-rubber}$  であることを報告した<sup>13</sup>。ポリスチレンナノマトリックス構造を有する天

然ゴムでは破断応力の値は約 18 MPa に増加し、貯蔵弾性率は原料の約 8 倍となり、ゴム状平坦領域における損失正接が周波数に依存しないという特異的に優れた物性を示すことが鈴木により報告された<sup>14</sup>。

一方、有機—無機ナノマトリックス構造を有する天然ゴムは、分散質である天然ゴムに由来するエントロピー弾性と無機ナノフィラーが密に充填されたマトリックスに由来するエネルギー弾性を同時に発現することが報告されている<sup>15-17</sup>。例えば、野口は、ビニルトリエトキシシラン (VTES) を DPNR にグラフト共重合することによりシリカ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、破断応力 (12 MPa) および貯蔵弾性率が原料より大幅に増加し、ゴム状平坦領域における損失正接の値が高周波数側で周波数に対してほとんど変化しないことを見出した<sup>18</sup>。一方、コロイダルシリカと DPNR ラテックスをブレンドすることにより調製した脱タンパク質化天然ゴム/シリカブレンドでは、ナノマトリックス構造に類似のモルフォロジーが形成されたが、物性は DPNR-*graft*-PVTES よりも劣っていた。これは、DPNR-*graft*-PVTES ではシリカナノ粒子と *cis*-1,4-ポリイソプレン粒子とが化学的に結合しているのに対し、ブレンドでは化学結合が形成されていないことによると考えられる。Asangi は、ナノダイヤモンドを含むナノマトリックス構造を有する天然ゴムを調製し、その動的粘弾性は DPNR-*graft*-PVTES とほぼ同じ

であることを報告した<sup>17</sup>。以上より、マトリックスに含まれるナノ粒子の種類に関わらず、天然ゴムにナノマトリックス構造を形成すれば、物性を改良できることが明らかとなった。しかしながら、ナノマトリックス構造と物性との関係は未だに解明されていない。

高分子多成分系の物性がマトリックス成分および多量成分に支配されることに基づき、ナノマトリックス構造を有する天然ゴムは、分散質である天然ゴムの物性とマトリックスであるナノ粒子が密に分散したゴムナノコンポジットの物性に支配されることが考えられる。一般に、高分子多成分系の弾性率は高柳モデルを用いて式(1.1)で表される<sup>19</sup>。

$$\frac{1}{G^*} = \frac{\varphi}{\lambda G_B^* + (1-\lambda)G_A^*} + \frac{(1-\varphi)}{G_A^*} \quad (1.1)$$

ここで、モデルのずり変形における複素弾性率  $G^*$  は、成分 A の複素弾性率  $G_A^*$  と成分 B の複素弾性率  $G_B^*$  を用いて見積ることができる。 $\lambda$  と  $\varphi$  はそれぞれ並列モデルおよび直列モデルの分率である。

成分 A と B の二相混合系に対して、A 相が B 相に分散した海島構造は、Fig.1-1 に示す直列モデルおよび並列モデルの組み合わせで表される。

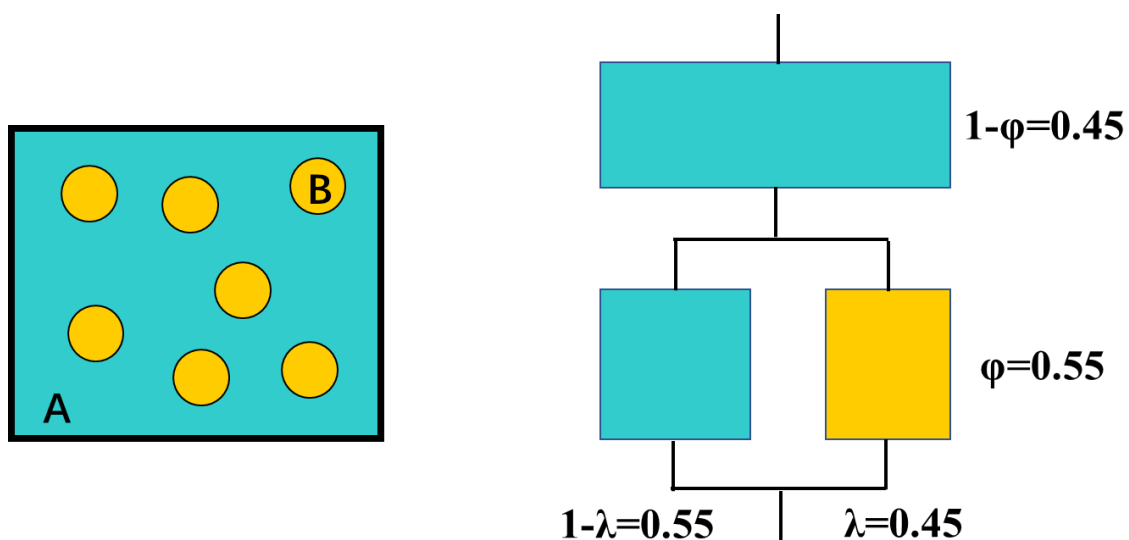


Fig. 1-1 海島構造および高柳モデルに基づく模式図

一方、ナノマトリックス構造を有する天然ゴムは、多量成分の天然ゴムが分散質（成分 B）となり、少量成分がマトリックス（成分 A）を形成しているため、Fig. 1-2 に示すモデルで表される。

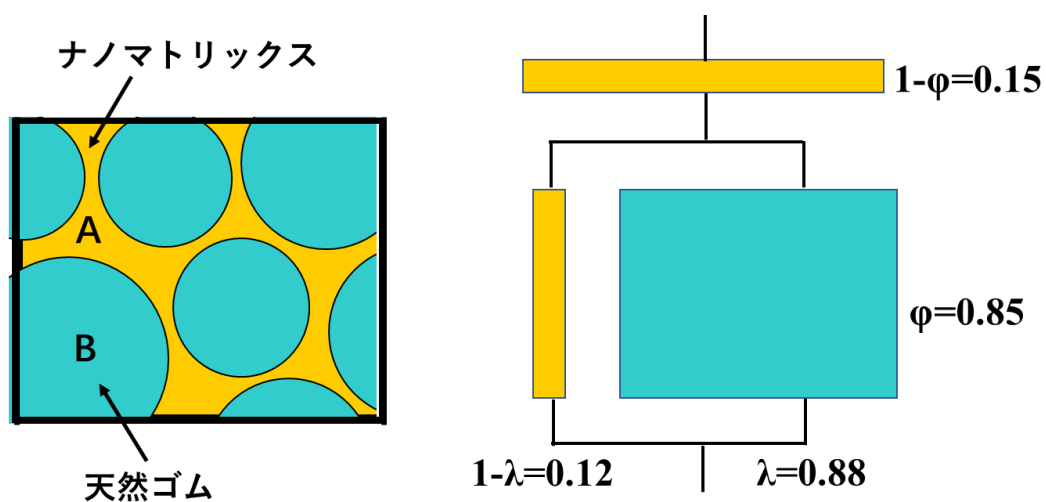


Fig. 1-2 ナノマトリックス構造および高柳モデルに基づく模式図

例えば、組成が 75:25 の天然ゴム（複素弾性率： $10^5$  Pa）とポリスチレン（複素弾性率： $10^9$  Pa）の混合系に対して、Fig. 1-1 と Fig. 1-2 に示すモデルを用いて複素弾性率を計算すると、海島構造を有する天然ゴムの複素弾性率が  $2.2 \times 10^5$  Pa であるのに対して、ナノマトリックス構造を有する天然ゴムの複素弾性率が  $1.4 \times 10^8$  Pa となる。複素弾性率の大きな増加はナノマトリックス構造の形成によるものと考えられる。これを検証するためには、モデルナノマトリックス構造を有する天然ゴムを調製し、ナノマトリックス構造と物性を関連づけて検討する必要がある。

モデル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には、ナノマトリックス構造の階層構造を正確に理解する必要がある。この検討は、天然ゴムからタンパク質等の非ゴム成分を除去することにより行われている。例えば、天然ゴムラテックスに尿素およびドデシル硫酸ナトリウム（SDS）を加え、インキュベーションしてから 10,000 g で遠心分離を行うことにより、天然ゴムからタンパク質を除去できることが報告されている。得られた脱タンパク質化天然ゴム（DPNR）の透過型電子顕微鏡（TEM）イメージには、天然ゴムで観察されたナノマトリックス構造が完全に消失していることが確認されている<sup>20</sup>。この逆の合成経路を辿ればナノマトリックス構造を形成できると考えられる。すなわち、ラテックスの状態で DPNR 粒子に適切なナノ粒子を結合してから凝固・乾燥することによりモデル

ナノマトリックス構造を有する天然ゴムを調製できる可能性がある。

本研究では、DPNR ラテックスを原料とし、DPNR 粒子にナノ粒子を結合してから凝固・乾燥することにより、モデルナノマトリックス構造を有する天然ゴムを調製する。

## 1.2 天然ゴムの階層構造

天然ゴムは、ゴム炭化水素を主成分とし、脂質、タンパク質および炭水化物などの非ゴム成分を約 6 w/w%含む高分子多成分系である。それ故、天然ゴムは、一次構造を解析するだけでなく、非ゴム成分との相互作用により形成される高次構造も解析する必要がある。

天然ゴムの一次構造は、Tanaka らにより詳細に研究されている<sup>21-24</sup>。これまでの研究により、天然ゴムの基本骨格は、 $\omega$  末端基-(*trans*)<sub>2</sub>-(*cis*)<sub>n</sub>- $\alpha$  末端基であることが報告された。しかしながら、 $\omega$  末端基および  $\alpha$  末端基の構造は未だに不明のままである。Tanaka らは、天然ゴムの  $\omega$  末端基はタンパク質と物理的架橋点を形成し、 $\alpha$  末端基はリン脂質と化学的架橋点を形成することにより Fig. 1-3 に示すような分岐構造を形成していると推定した。これにより、天然ゴムは、タンパク質やリン脂質が関与する架橋点により三次元網目を形成しているため、トルエン等の良溶媒に浸漬しても不溶分（ゲル分）が存在することが明らかとなった。実際、天然ゴムは、生合成直後にはゲル分を形成していないが、ラテックスの状態で 3 週間以上貯蔵するこ



とによりゲル含有率が増加することが報告された<sup>25</sup>。一方、脱タンパク質化によって精製された天然ゴムは貯蔵してもほとんどゲル分を形成しないことが見出された。これにより、*cis*-1,4-ポリイソプレンはタンパク質や脂質等の非ゴム成分と強く相互作用していることが推定された。

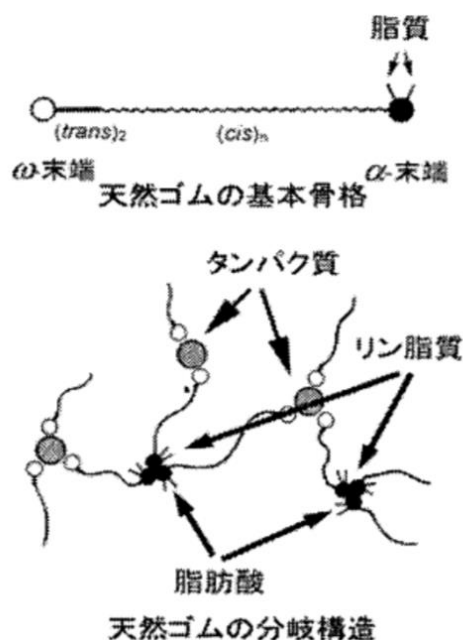


Fig. 1-3 天然ゴムの基本骨格および分岐構造

天然ゴムに含まれるタンパク質や脂質等の非ゴム成分は、ラテックスの状態では *cis*-1,4-ポリイソプレン粒子の表面に偏在している。それ故、天然ゴム粒子はパラゴムノキの乳管で安定に存在している。この構造は天然ゴムの生合成の段階で形成される。

天然ゴムの生合成は、モノマーであるイソペンテニル二リン酸

(IDP) がジメチルアリルニリン酸 (DMADP) に異性化することから始まる。DMADP に IDP が 2 回トランス付加することにより開始基質であるファルネシルニリン酸 (FDP) が合成される。この段階では、DMADP、IDP および FDP は水溶性であり、生合成が均一反応で進行する。さらに、FDP に IDP がシス付加することにより高分子量化し、天然ゴムが得られる。この生合成の途中で、重合物は親水性から疎水性に変わり、相分離することにより油滴が形成される。相分離してからも生合成を続けるため生合成酵素であるタンパク質は *cis*-1,4-ポリイソプレン粒子表面に偏在し、脂質はこのタンパク質を *cis*-1,4-ポリイソプレン粒子表面に固定するため *cis*-1,4-ポリイソプレン粒子表面に存在する<sup>26</sup>。タンパク質も脂質も両親媒性であるため、これらに覆われた疎水性の *cis*-1,4-ポリイソプレン粒子は水の中で分散質として安定になる。

最近、天然ゴム粒子の界面構造が TEM および原子力顕微鏡 (AFM) 観察等の先進解析手段により解析された。例えば、Nawamawat らは、タンパク質やリン脂質が *cis*-1,4-ポリイソプレン粒子の表面に偏在し、*cis*-1,4-ポリイソプレン粒子を覆うように存在していることを実証した<sup>4</sup>。一方、中性子小角散乱法 (SANS) および X 線小角散乱法 (SAXS) により *cis*-1,4-ポリイソプレン粒子の表面に存在するタンパク質やリン脂質は約 20 nm の層を形成していることが報告された<sup>27</sup>。これらの結果に基づいて提案された天然ゴム

粒子の模式図を Fig. 1-4 に示す。

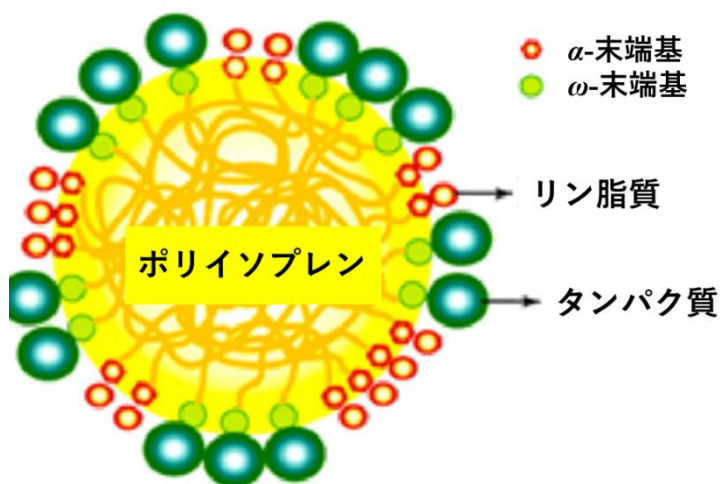


Fig. 1-4 天然ゴム粒子の模式図

Fig. 1-5 に天然ゴムの TEM イメージを示す。リントングステン酸を用いて染色をしているため、白い部分が *cis*-1,4-ポリイソプレン粒子、黒い部分がタンパク質である。平均直径約  $1\ \mu\text{m}$  の *cis*-1,4-ポリイソプレン粒子が厚さ数十 nm のタンパク質やリン脂質等の非ゴム成分のマトリックスに分散していることが示された<sup>5</sup>。これは、ラテックスの状態では、両親媒性のタンパク質やリン脂質等の非ゴム成分が疎水性の *cis*-1,4-ポリイソプレン粒子を覆うように存在しているため、凝固・乾燥する際に非ゴム成分同士が互いに合わさり、マトリックスが形成されたことによると考えられる。

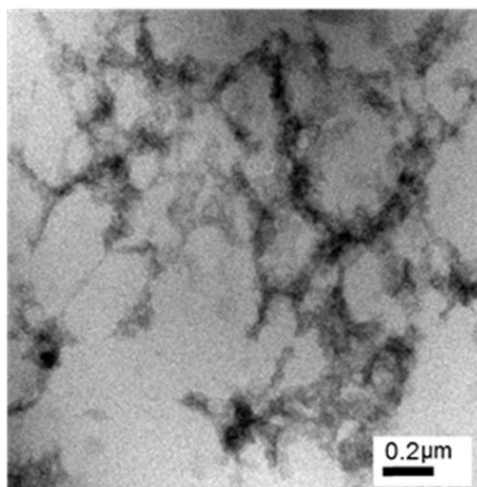


Fig. 1-5 新鮮天然ゴムの TEM イメージ

これにより、天然ゴムは *cis*-1,4-ポリイソプレンとタンパク質や脂質等の非ゴム成分との複雑な相互作用により階層構造を形成していることが明らかとなった。それ故、天然ゴムの物性とナノマトリックス構造との関係を検討するためには、タンパク質を除去した天然ゴム粒子をそのまま使用することが最善であると考えられる。すなわち、脂質による化学的架橋点は残したまま、タンパク質の代わりにナノ粒子を *cis*-1,4-ポリイソプレン粒子に表面で結合することにより、モデルナノマトリックス構造を有する天然ゴムが調製できると考えられる。

### 1.3 ナノマトリックス構造の再構築

モデルナノマトリックス構造を有する天然ゴムは、ラテックスの状態ではタンパク質を除去することにより得られた DPNR ラテックス

の *cis*-1,4-ポリイソプレン粒子にナノ粒子を結合してから、凝固・乾燥することにより調製できると考えられる。この化学結合の形成により、熱力学的に平衡なナノ構造とは異なるナノマトリックス構造がゴムの中で安定に存在できるようになる。そこで、本研究では、DPNR ラテックスの *cis*-1,4-ポリイソプレン粒子にモノマーをグラフト共重合することにより化学結合を導入することにした<sup>1</sup>。加えて、天然ゴムは高温でグラフト共重合を行うことにより低分子化することが報告されていたため、有機レドックス系開始剤を用いて室温でグラフト共重合反応を行うこととした<sup>28</sup>。

Fig. 1-6 にモデルナノマトリックス構造を有する天然ゴムの調製法を示す。ラテックスの状態で、天然ゴムからタンパク質を除去してから、*cis*-1,4-ポリイソプレン粒子にモノマーをグラフト共重合し、製膜または凝固することによりナノマトリックス構造を再構築できると考えられる。

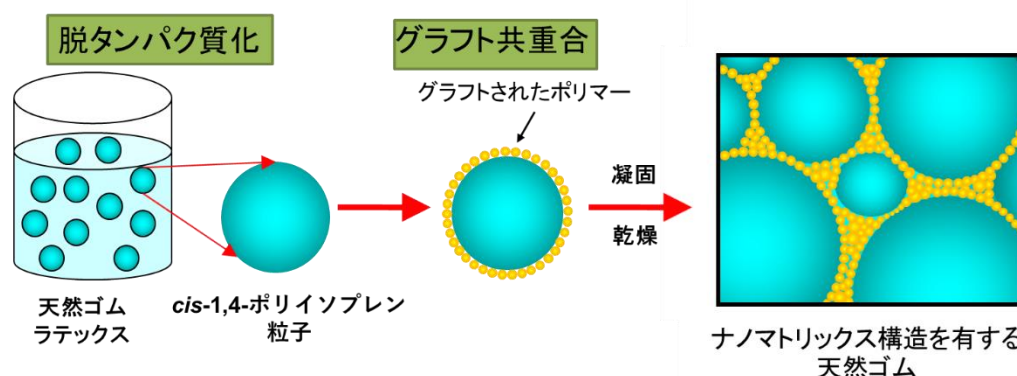


Fig. 1-6 モデルナノマトリックス構造を有する天然ゴムの調製法

### 1.3.1 天然ゴムの脱タンパク質化

パラゴムノキから得られた天然ゴムは、平均直径約 1  $\mu\text{m}$  の *cis*-1,4-ポリイソプレン粒子が水に分散したラテックスの状態で産出される。ラテックス中に存在する *cis*-1,4-ポリイソプレンは、表面がタンパク質や脂質で覆われていることにより安定化している。これらのタンパク質や脂質は通常の水洗と遠心分離で簡単に除去することができない。なぜなら、タンパク質や脂質は天然ゴムの末端基と物理的または化学的相互作用しているためである。それ故、モデル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には、*cis*-1,4-ポリイソプレン粒子の表面に存在するタンパク質を除去する必要がある。Kawahara らは、天然ゴムラテックスに尿素および SDS を加え、インキュベーションしてから 10,000 g で遠心分離を行うことにより、迅速かつ効率的に DPNR ラテックスを調製できることを報告した。そこで、本研究では、この DPNR ラテックスを原料とし、ビニルモノマーを *cis*-1,4-ポリイソプレン粒子の表面でグラフト共重合してから凝固・乾燥することによりモデルナノマトリックス構造を有する天然ゴムを調製することを検討する。

### 1.3.2 有機/無機ナノマトリックス構造を有する天然ゴムの調製

モデルナノマトリックス構造を有する天然ゴムを調製する際、ラテックスのグラフト共重合は *cis*-1,4-ポリイソプレン粒子とナノマトリックスとの間に化学結合を導入する有効な手段である。なぜなら、

ラテックスの状態で親水性のラジカル開始剤を用いる場合、グラフト共重合が *cis*-1,4-ポリイソプレン粒子の表面で起こるため、重合したポリマーが *cis*-1,4-ポリイソプレン粒子を覆うように結合するためである。そこで、本研究では、モノマーとしてスチレンを用いて有機ナノマトリックス構造を有する天然ゴムを調製し、VTES および STMS を用いて無機ナノマトリックス構造を有する天然ゴムを調製することにした。VTES および STMS は、シリカナノ粒子のプレカーサーとして、一つの分子内にゴムと反応する官能基およびシリカと反応する官能基を併せ持つ有機ケイ素化合物である。ケイ素含有ビニルモノマーを *cis*-1,4-ポリイソプレン粒子表面にグラフト共重合し、その後、加水分解・脱水縮合させることにより、マトリックスにシリカナノ粒子を生成・分散させた無機ナノマトリックス構造を形成することが可能であると考えられる。

#### 1.4 論文の構成

本論文は六章からなり、天然ゴムのナノマトリックス構造と物性との関係を研究するため、モデルナノマトリックス構造を有する天然ゴムを調製し、構造と物性との関係を検討した。

第2章ではTEMを用いて天然ゴムにおける非ゴム成分のナノマトリックス構造を観察し、高タンパク質化セラムゴムとDPNRのモルフロジーと物性との関係を確認した。有機ナノマトリックス構造

を有するモデル物質としてラテックスの状態でスチレンを DPNR にグラフト共重合することによりポリスチレンナノマトリックス構造を有する天然ゴムを調製した。生成物に関してモルフォロジー観察、引張試験および動的粘弾性測定を行った。

第 3 章ではケイ素含有ビニルモノマーである VTES を用いてシリカ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条件を検討した。ラテックスの状態で VTES を天然ゴムにグラフト共重合しながら加水分解と縮合を行うことにより *cis*-1,4-ポリイソプレン粒子とコロイダルシリカのナノ粒子を結合した。得られたラテックスをキャスト法により成膜することによりシリカナノマトリックス構造を有する天然ゴムを調製した。モノマー仕込み量および開始剤濃度を変えてグラフト共重合することにより、シリカナノ粒子の含有量および分散状態を検討した。

第 4 章では、VTES を用いて調製したシリカ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と動的粘弾性との関係を検討した。シリカナノマトリックス構造を有する天然ゴムおよびラテックスの状態でコロイダルシリカを配合することにより調製した天然ゴムのモルフォロジーと動的粘弾性とを比較することにより、コロイダルシリカと天然ゴムとの結合が動的粘弾性に及ぼす影響を検討した。

第 5 章では、STMS を用いてシリカナノマトリックス構造を有す



る天然ゴムを調製し、VTES を用いて調製したシリカナノマトリックス構造を有する天然ゴムで得られた成果の検証を行った。モルフォロジー観察、引張試験および動的粘弾性測定により、STMS を用いて調製したシリカナノマトリックス構造を有する天然ゴムの材料としての物性を評価し、ナノマトリックス構造が担う役割を解明した。

第 6 章では、第 2 章から第 5 章の研究成果を総括し、モデル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が物性に及ぼす影響を明らかにした。

## 1.5 参考文献

1. P. Suksawad; Y. Yamamoto; S. Kawahara, Preparation of thermoplastic elastomer from natural rubber grafted with polystyrene. *European Polymer Journal* **2011**, 47 (3), 330-337.
2. S. Amnuaypornsrri; J. Sakdapipanich; Y. Tanaka, Highly purified natural rubber by saponificaion of latex: Analysis of green and cured properties. *Journal of Applied Polymer Science* **2010**, 118 (6), 3524-3531.
3. K. Nawamawat; J. T. Sakdapipanich; C. C. Ho, Effect of deproteinized methods on the proteins and properties of natural rubber latex during storage. *Macromolecular Symposia* **2010**, 288 (1), 95-103.
4. K. Nawamawat; J. T. Sakdapipanich; C. C. Ho; Y. Ma; J. Song; J. G. Vancso, Surface nanostructure of Hevea brasiliensis natural rubber latex particles. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* **2011**, 390 (1), 157-166.
5. S. Kawahara; O. Chaikumpollert; K. Akabori; Y. Yamamoto, Morphology and properties of natural rubber with nanomatrix of non-rubber components. *Polymers for Advanced Technologies* **2011**, 22 (12), 2665-2667.
6. J. B. Vines; D. J. Lim; J. M. Anderson; H. W. Jun, Hydroxyapatite nanoparticle reinforced peptide amphiphile nanomatrix enhances the osteogenic differentiation of mesenchymal stem cells by compositional ratios. *Acta Biomaterialia* **2012**, 8 (11), 4053-4063.

7. Z. Jia; P. Lin; Y. Xiang; X. Wang; J. Wang; X. Zhang; Q. Zhang, A novel nanomatrix system consisted of colloidal silica and pH-sensitive polymethylacrylate improves the oral bioavailability of fenofibrate. *European Journal of Pharmaceutics and Biopharmaceutics* **2011**, 79 (1), 126-134.
8. K. Minagawa; M. R. Berber; I. H. Hafez; T. Mori; M. Tanaka, Target delivery and controlled release of the chemopreventive drug sulindac by using an advanced layered double hydroxide nanomatrix formulation system. *Journal of Materials Science: Materials in Medicine* **2012**, 23 (4), 973-981.
9. C. Li; C. Feng; Z. Peng; W. Gong; L. Kong, Ammonium-assisted green fabrication of graphene/natural rubber latex composite. *Polymer Composites* **2013**, 34 (1), 88-95.
10. J. R. Potts; O. Shankar; L. Du; R. S. Ruoff, Processing–morphology–property relationships and composite theory analysis of reduced graphene oxide/natural rubber nanocomposites. *Macromolecules* **2012**, 45 (15), 6045-6055.
11. 澤田拓巳. ナノマトリックス分散天然ゴムの調製. 長岡技術科学大学修士学位論文, **2004**.
12. 北居寿章. ナノマトリックスの調製と物性に関する研究. 長岡技術科学大学修士学位論文, **2006**.
13. N. Pukkate; Y. Yamamoto; S. Kawahara, Mechanism of graft

copolymerization of styrene onto deproteinized natural rubber. *Colloid and Polymer Science* **2008**, 286 (4), 411-416.

14. 鈴木大地. ナノマトリックス構造を有する天然ゴムの力学物性に関する研究. 長岡技術科学大学修士学位論文, **2009**.

15. S. Kawahara; N. H. Yusof; K. Noguchi; K. Kosugi; Y. Yamamoto, Organic-inorganic nanomatrix structure and properties of related naturally occurring rubbery macromolecules. *Polymer* **2014**, 55 (20), 5024-5027.

16. N. H. Yusof; K. Noguchi; L. Fukuhara; Y. Yamamoto; S. Kawahara, Preparation and properties of natural rubber with filler nanomatrix structure. *Colloid and Polymer Science* **2015**, 293 (8), 2249-2256.

17. A. Gannoruwa; M. Sumita; S. Kawahara, Highly enhanced mechanical properties in natural rubber prepared with a nanodiamond nanomatrix structure. *Polymer* **2017**, 126, 40-47.

18. 野口賢至. シリカナノマトリックス構造を有する天然ゴムグラフト共重合体の調製と物性. 長岡技術科学大学修士学位論文, **2014**.

19. 高柳素夫; 針間浩; 岩田安弘, ポリマーブレンドの粘弾性特性と模型実験による検討. *材料* **1963**, 12 (116), 389-394.

20. O. Chaikumpollert; Y. Yamamoto; K. Suchiva; S. Kawahara, Protein-free natural rubber. *Colloid and Polymer Science* **2012**, 290 (4), 331-338.

21. Y. Tanaka; M. Takagi, Structural characterization of ficaprenol-11 by  $^{13}\text{C}$  nuclear magnetic resonance. *Biochemical Journal* **1979**, 183 (1), 163-165.

22. Y. Tanaka; S. Kawahara; E. Aik-Hwee; K. Shiba; N. Ohya, Initiation of biosynthesis in cis polyisoprenes. *Phytochemistry* **1995**, 39 (4), 779-784.
23. Y. Tanaka; H. Sato; A. Kageyu, Structure and biosynthesis mechanism of natural cis-polyisoprene from Goldenrod. *Rubber Chemistry and Technology* **1983**, 56 (2), 299-303.
24. J. Tangpakdee; Y. Tanaka; K. Shiba; S. Kawahara; K. Sakurai; Y. Suzuki, Structure and biosynthesis of trans-polyisoprene from *Eucommia ulmoides*. *Phytochemistry* **1997**, 45 (1), 75-80.
25. S. Kawahara; Y. Isono; J. T. Sakdapipanich; Y. Tanaka; E. Aik-Hwee, Effect of gel on the green strength of natural rubber. *Rubber Chemistry and Technology* **2002**, 75 (4), 739-746.
26. J. Sansatsadeekul; J. Sakdapipanich; P. Rojruthai, Characterization of associated proteins and phospholipids in natural rubber latex. *Journal of Bioscience and Bioengineering* **2011**, 111 (6), 628-634.
27. C. N. Rochette; J. J. Crassous; M. Drechsler; F. Gaboriaud; M. Eloy; B. de Gaudemaris; J. F. L. Duval, Shell structure of natural rubber particles: evidence of chemical stratification by electrokinetics and cryo-TEM. *Langmuir* **2013**, 29 (47), 14655-14665.
28. P. Chaiyasat; C. Suksawad; T. Nuruk; A. Chaiyasat, Preparation and characterization of nanocomposites of natural rubber with polystyrene and styrene-methacrylic acid copolymer nanoparticles. *Express Polym. Lett.*

**2012, 6, 511-518.**

## 第2章 有機ナノ粒子を含むナノマトリックス構造を有する天然ゴムの物性

### 2.1 緒言

ナノマトリックス構造は、天然ゴムで発見されたナノ構造であり<sup>1</sup>、物性との関係を解明することが望まれている。ラテックスの状態で存在する天然ゴム粒子は、タンパク質やリン脂質等の非ゴム成分で覆われているため<sup>2</sup>、この被覆層がナノマトリックス構造の形成に関係していると考えられる。なぜなら、天然ゴムの主成分である *cis*-1,4-ポリイソプレンは疎水性であり、タンパク質やリン脂質などの非ゴム成分が両親媒性であるため、ラテックスの状態では非ゴム成分は必ず *cis*-1,4-ポリイソプレン粒子の表面に偏在し、乾燥後も *cis*-1,4-ポリイソプレン粒子の内部に拡散する可能性は低いからである。したがって、ラテックスが凝固し、乾燥する際、*cis*-1,4-ポリイソプレン粒子の表面に偏在する非ゴム成分が互いに重なり合ってマトリックスを形成し、*cis*-1,4-ポリイソプレン粒子は分散質としてその中に分散することによりナノ構造（ナノマトリックス構造）が形成されることが考えられる<sup>1,3</sup>。実際、平均直径約 1  $\mu\text{m}$  の *cis*-1,4-ポリイソプレン粒子が厚さ数十 nm の非ゴム成分のナノマトリックスに分散していることが報告されている<sup>3</sup>。

ナノマトリックス構造は、多量成分の分散質が少量成分のマトリ

ックスに分散したナノ構造である。この構造は、高分子多成分系の物性がマトリックス成分および多量成分に支配されることに基づき、分散質である高分子の物性とマトリックスである高分子の物性の両方を同時に発現させることが可能であると考えられる。過去の研究では、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にナノマトリックス由来のエネルギー弾性を重畳し、これまでにない特異的な物性を示すことが報告された<sup>46</sup>。さらに、ナノマトリックス構造を有する天然ゴムは、粘弾性体でありながらゴム状平坦領域における周波数に依存しないエネルギー散逸を示すことが見出された。これらの特異的な物性はナノマトリックス構造に起因するものであると考えられる。

ナノマトリックス構造と物性との関係を解明するためには、天然ゴムとポリスチレン (PS) をグラフト化することにより調製される PS ナノマトリックス構造を有する天然ゴムをモデルとして用いることが最適であると考えられる。なぜなら、スチレンはラテックスの状態で DPNR<sup>7,8</sup> の *cis*-1,4-ポリイソプレン粒子の表面に容易にグラフト共重合することが可能であり、凝固および乾燥することにより得られた生成物は、平均直径約 1  $\mu\text{m}$  の *cis*-1,4-ポリイソプレン粒子が厚さ数十 nm の PS ナノマトリックスに分散した構造を形成しているからである。第2章では、まず、非ゴム成分の量を変えることにより、そのナノマトリックス構造が天然ゴムの物性に及ぼす影響を確認し



た。次に、有機ナノマトリックス構造を有する天然ゴムをモデルとして調製し、モルフォロジーと動的粘弾性との関係を検討した。

## 2.2 実験

### 2.2.1 試料・試薬

#### a. 試薬

ドデシル硫酸ナトリウム (SDS, 1 級)、*tert*-ブチルヒドロペルオキシド (TBHPO, 純度 67 %)、テトラエチレンペンタミン (TEPA) はキシダ化学 (株) 製を用いた。尿素 (特級) およびスチレンは、それぞれナカライテスク (株) 製および東京化成工業 (株) 製を用いた。試料の精製等に用いた、メタノール、アセトン、トルエン、エタノールは市販品 (ナカライテスク (株) 製) をそのまま用いた。

#### b. 天然ゴムラテックス

天然ゴムラテックスはフレッシュ天然ゴムラテックス (RRIM 600, Thai Rubber Latex Co.) および市販の高アンモニア天然ゴム (HANR) ラテックス (乾燥ゴム含有率 (DRC) : 60 w/w%) を使用した。

### 2.2.2 ナノマトリックス構造を有する天然ゴムの調製

セラム天然ゴム (Serum 10k) は HANR ラテックスを 10,000 (10K) g で遠心分離することによりゴム分と漿液を分離し、回収した漿液を乾燥することにより調製した。

天然ゴムの脱タンパク質化は DRC を 30 w/w% に調整した HANR

ラテックスに界面活性剤 (SDS) 1 w/w% および尿素 0.1 w/w% を加え、室温で 1 時間インキュベーションすることにより行った。得られたラテックスを 15 °C、10,000 g で 30 分間遠心分離することによりゴム分と漿液を分離した。ゴム分を回収し、SDS 水溶液に分散させてから遠心分離を行うという一連の洗浄操作を 3 回繰り返すことにより、DRC 約 30 w/w% および SDS 濃度 0.1 w/w% の DPNR ラテックスを調製した<sup>9</sup>。このとき、SDS 濃度は、遠心分離 1 回目で 0.5 w/w%、2 回目で 0.1 w/w%、3 回目で 0.1 w/w% に調整した。DPNR ラテックスをシャーレに展開し、一昼夜風乾してから 50 °C で 1 週間減圧乾燥することにより DPNR フィルムを得た。

スチレンは、10 w/w% 水酸化ナトリウム水溶液で 3 回洗浄後、イオン交換水で中性になるまで繰り返し洗浄した。DRC 30 w/w% に調整した DPNR ラテックスを 1 時間窒素置換後、TBHPO および TEPA をそれぞれ  $3.3 \times 10^{-2}$  mol/kg-rubber, スチレンをそれぞれ 0.5、1.0、1.5、2.0 mol/kg-rubber 滴下し、窒素雰囲気下、30 °C で 2 時間グラフト共重合を行った。反応終了後、ロータリーエバポレーターを用いてスチレンを留去し、DPNR-PS グラフト共重合体 (DPNR-graft-PS) ラテックスを得た。このラテックスをシャーレに展開し、乾燥することによりアズキャスト膜を作製した。アズキャスト膜は、さらに、50 °C で 1 週間以上、減圧乾燥を行った。

### 2.2.3 測定

#### a. モルフォロジー観察

TEM 観察は日本電子（株）製 JEM-2100 を用いて加速電圧 200 kV で行った。試料の超薄切片は Reichert-Nissei 製 Ultracut N クライオミクロトームを用いて天然ゴムのガラス転移温度以下で切り出すことにより調製した。超薄切片は、セラム天然ゴムではリンタングステン酸を用い、DPNR-graft-PS では四酸化オスミウム水溶液を用いて 5 分間気相染色を行った。

集束イオンビーム-走査型電子顕微鏡（FIB-SEM）観察は SII SMI-3050SE を用いて行った。加速電圧 30 kV で Ga イオンを用いて約 100 nm 間隔で表面をエッチングし、断面を作製した。断面の SEM 観察は、2 kV の加速電圧で電子ビームを用いて行った。Frontier N Viz のシステムを用いて SEM 画像を積み重ねることにより三次元イメージを構築した。

#### b. 引張試験

引張試験は、東洋精機製作所製ストログラフ VG10E を用いて JISK6251 に準じて行った。厚さ 1 mm のキャストフィルムをダンベル状 7 号形試験片に打ち抜き、室温下、200 mm/min の条件で試験を行った。

#### c. 動的粘弾性試験

動的粘弾性測定は、Anton Paar 社製の Physica MCR 301、治具は直

径 12 mm の平行円板を用いて測定した。試料は、直径 12 mm の円盤状に打抜き、80 °C、0.2 N で 45 分間かけて治具と融着した。周波数 1 Hz、温度 30 °C でひずみ分散測定を行い、線形領域を求めた。線形領域での測定条件は角周波数 0.1~10 Hz、温度-70~130 °C とした。

### 2.3 結果と考察

Fig. 2-1 に新鮮天然ゴム (Fresh NR)、HANR および DPNR の TEM イメージを示す。ここで、白い領域は *cis*-1,4-ポリイソプレン、黒い領域は非ゴム成分のタンパク質である。新鮮天然ゴムおよび HANR の TEM イメージには多量成分の *cis*-1,4-ポリイソプレンが少量成分であるタンパク質と脂肪酸などの非ゴム成分のナノマトリックスに分散し、ナノマトリックス構造を形成していることが示された。ナノマトリックスの厚さはタンパク質の量が増えることにより厚くなった。例えば、窒素含有率が 0.777 w/w% である新鮮天然ゴム (Fig. 2-1a) は窒素含有率が 0.279 w/w% であり、HANR より厚いナノマトリックスを形成していた。これは、*cis*-1,4-ポリイソプレン粒子がタンパク質や脂質等の非ゴム成分の被覆層に覆われていることにより、乾燥する際、これらが重ね合わさり、ナノマトリックスが形成されたことによると考えられる。一方、脱タンパク質化により非ゴム成分は除去されたため、DPNR にはナノ構造は示されなかった。

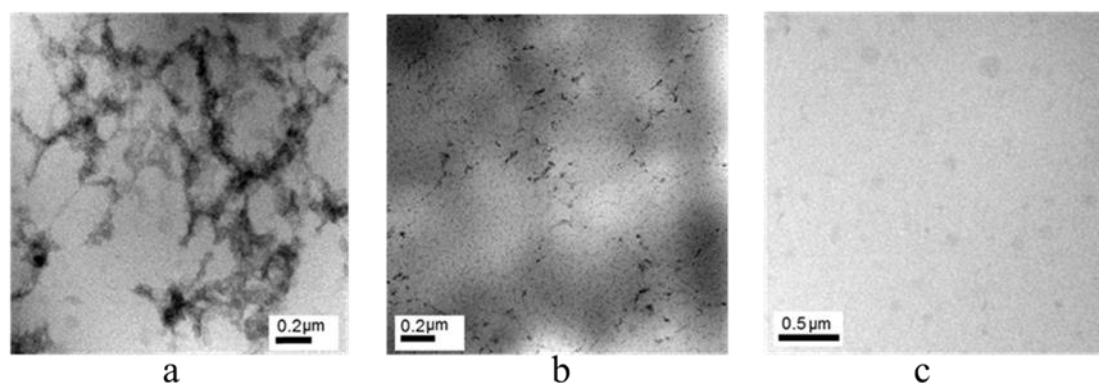


Fig. 2-1 Fresh NR (a)、HANR (b) および DPNR (c) の TEM イメージ

Table 2-1 に HANR、DPNR および Serum 10k ゴムの乾燥ゴム含有量 (DRC)、窒素含有率 (N%) および *cis*-1,4-ポリイソプレン粒子の体積平均直径を示す。HANR の DRC と窒素含有率はそれぞれ 62.4 w/w% および 0.279 w/w% であった。脱タンパク質化によりどちらも減少し、DPNR の窒素含有率は 0.013 w/w% になった。これに対し、Serum 10k ゴムの窒素含有率は、HANR の約十倍である 2.29 w/w% となった。一方、*cis*-1,4-ポリイソプレン粒子の体積平均直径は、HANR と DPNR で約 0.4  $\mu\text{m}$  とほぼ同じであったが、Serum 10k ゴムでは約半分まで減少した。

Table 2-1 HANR、DPNR および Serum 10k の DRC、窒素含有率および *cis*-1,4-ポリイソプレン粒子の体積平均直径

Specimen	DRC (w/w%)	Nitrogen content (w/w%)	Diameter ( $\mu\text{m}$ )
HANR	62.4	0.279	0.437
DPNR	25.3	0.013	0.383
Serum 10k	7.0	2.29	0.193

Fig. 2-2 に DPNR および Serum 10k ゴムの 30 °C におけるせん断貯蔵弾性率 ( $G'$ ) の周波数依存性を示す。Serum 10k ゴムの  $G'$  の値は DPNR の約 10 倍になった。これは、Serum 10k ゴムが厚いナノマトリックスを形成していることによると考えられる。

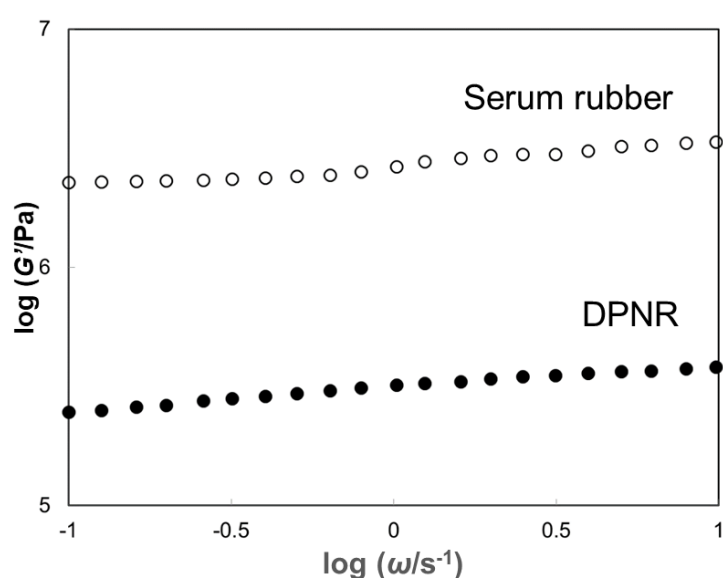


Fig. 2-2 DPNR および Serum 10k ゴムの 30 °C における  $G'$  の周波数依存性

Fig. 2-3 に DPNR および Serum 10k ゴムの 30 °C における損失正接 ( $\tan \delta$ ) の周波数依存性を示す。DPNR の  $\tan \delta$  は周波数に依存し、周波数が高くなると一義的に減少した。しかしながら、Serum 10k ゴムの  $\tan \delta$  は低周波数で周波数に依存して減少し、高周波数で周波数に依存しなくなった。これは、Serum 10k ゴムに特異的な  $\tan \delta$  の周波数依存性であり、非ゴム成分のナノマトリックスの影響によるものと考えられる。このナノマトリックス構造と損失正接との関係を解明するために、天然ゴムのモデル化合物として DPNR-graft-PS を使用した。

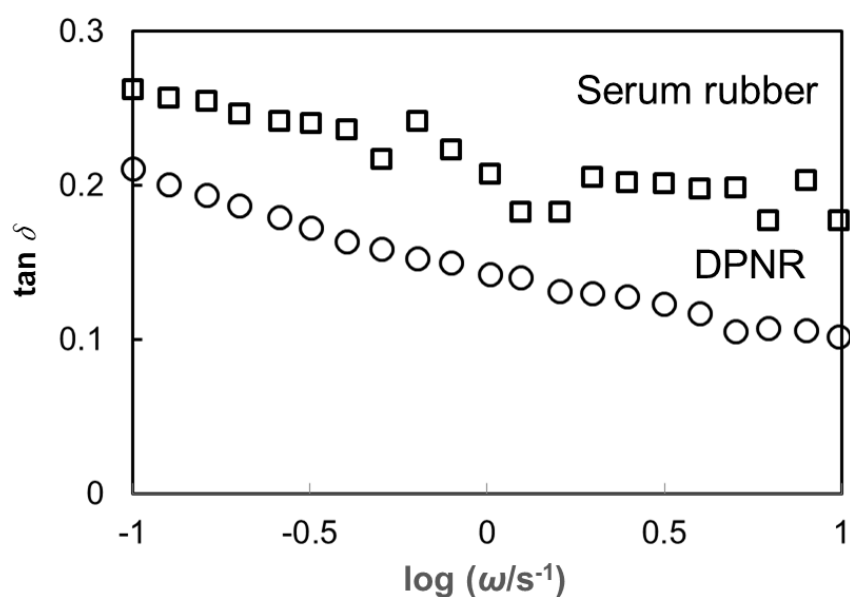


Fig. 2-3 DPNR および Serum 10k ゴムの 30 °C における  
 $\tan \delta$  の周波数依存性

Fig. 2-4 に FIB-SEM と三次元透過型電子顕微鏡（3D-TEM）を用いて観察した DPNR-*graft*-PS の三次元イメージを示す。FIB-SEM の三次元イメージは Ga イオンで 100 nm の間隔でエッチングした表面の SEM 画像を積み重ねることにより構築したものである。ここで、白い領域が PS、黒い領域が天然ゴムである。画像に示すように、PS が連続なナノマトリックスを形成し、直径約 1  $\mu\text{m}$  の *cis*-1,4-ポリイソプレン粒子がその中に良く分散していることが観察された。一方、3D-TEM により観察された三次元イメージでは、PS のナノマトリックスは不連続であることがわかった。直径約 5 nm のポリスチレンナノ粒子がナノマトリックスに密に分散し、粒子間距離は数 nm であることが明らかとなった。

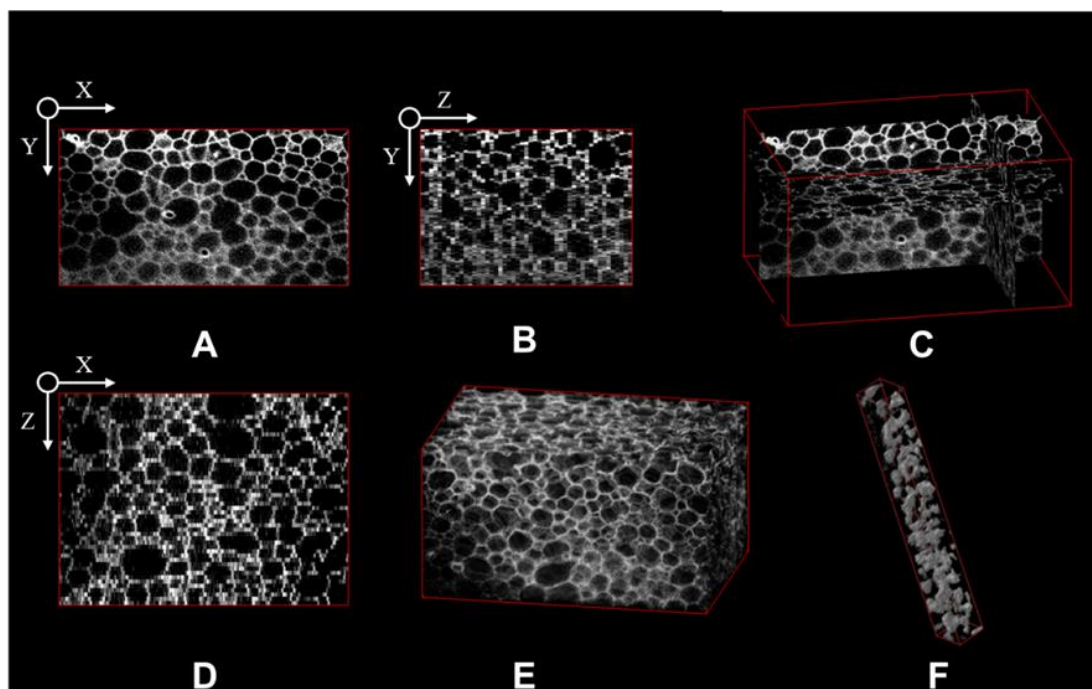


Fig. 2-4 DPNR-*graft*-PS の 3D-TEM イメージ



Fig. 2-5 に DPNR-*graft*-PS の未加硫状態での応力—ひずみ曲線を示す。DPNR-*graft*-PS-0.5、DPNR-*graft*-PS-1.0、DPNR-*graft*-PS-1.5 および DPNR-*graft*-PS-2.0 のスチレン含有率はそれぞれ 0.2、6.7、12.4 および 14.1 w/w%であった。ひずみ 1 での応力の値はスチレン含有率が高くなると大きくなった。また、各試料の破断応力の値もスチレン含有率に依存して大きくなり、DPNR-*graft*-PS-1.5 で破断応力の値は最も大きくなった。これは、PS のナノマトリックスを形成することにより、物性が効率的に補強されたためであると考えられる。Fig. 2-5 には HANR の応力—ひずみ曲線も示している。HANR にはタンパク質や脂質などの非ゴム成分が約 6 w/w%含まれていることが知られている。HANR の応力—ひずみ曲線が DPNR-*graft*-PS-1.0（スチレン含有率が 6.7 w/w%）の曲線とほぼ同じであったことから、非ゴム成分とポリスチレンという物質の違いはあっても、ナノマトリックスを形成する成分の割合が同じであれば応力—ひずみ曲線はほぼ同じであることが明らかとなった。

Fig. 2-6 に DPNR、DPNR-*graft*-PS および熱処理 DPNR-*graft*-PS のゴム状平坦領域（30 °C）における貯蔵弾性率（ $G'$ ）および損失正接（ $\tan \delta$ ）の周波数依存性を示す。DPNR の  $G'$  の値は約 0.1 MPa であり、文献に報告されている値と同程度であった<sup>10,11</sup>。ナノマトリックス構造を有する DPNR-*graft*-PS の  $G'$  の値は DPNR の約 10 倍であり、PS のガラス転移温度以上の 130 °C で熱処理することにより DPNR

の約 35 倍に増加した。PS のナノマトリックスが熱処理前は不連続であったのに対し、130 °C で熱処理することにより PS ナノ粒子が互いに融着して PS のナノマトリックスが連続になったため  $G'$  の値は増加したと考えられる。

一方、損失正接 ( $\tan \delta$ ) の周波数依存性は、DPNR と DPNR-graft-PS とで異なっていた。DPNR の  $\tan \delta$  の値は、文献値とほぼ同じ 0.1 から 0.15 であり、周波数が高くなると一義的に減少したが、ナノマトリックス構造を有する DPNR-graft-PS の  $\tan \delta$  の値は周波数に依存しなかった。これは、DPNR-graft-PS では、PS ナノ粒子がナノマトリックスに密に分散したことにより、エネルギー散逸が大きくなったためであると考えられる。この DPNR-graft-PS の  $\tan \delta$  の周波数依存性は、非ゴム成分のナノマトリックス構造を有するセラム天然ゴムの高周波数領域での  $\tan \delta$  の周波数依存性とほぼ同じであった。これに対し、130 °C で熱処理した DPNR-graft-PS の  $\tan \delta$  の値は大きくなり、DPNR と同じように周波数に依存して低下した。これにより、ナノマトリックス構造を有する天然ゴムにおいて、ナノマトリックスに PS ナノ粒子が密に分散することにより、損失正接が周波数に依存しなくなることが示唆された。

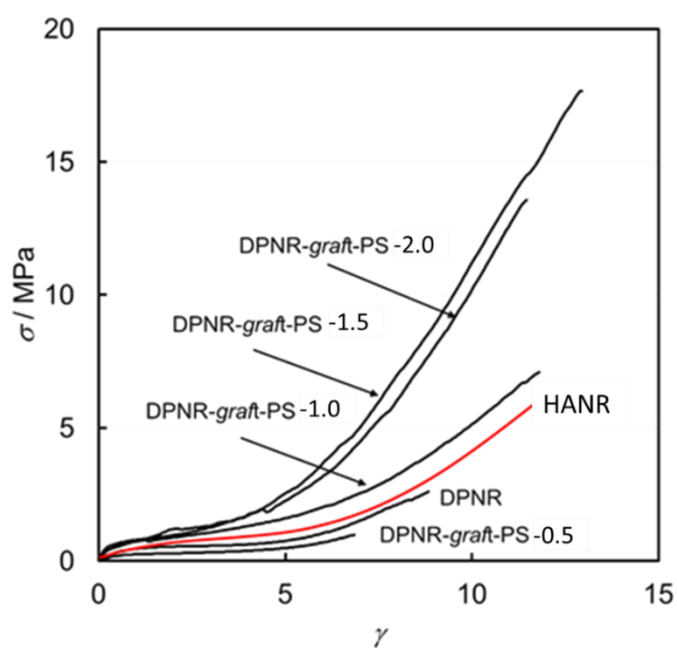


Fig. 2-5 DPNR, HANR および DPNR-graft-PS の応力—ひずみ曲線

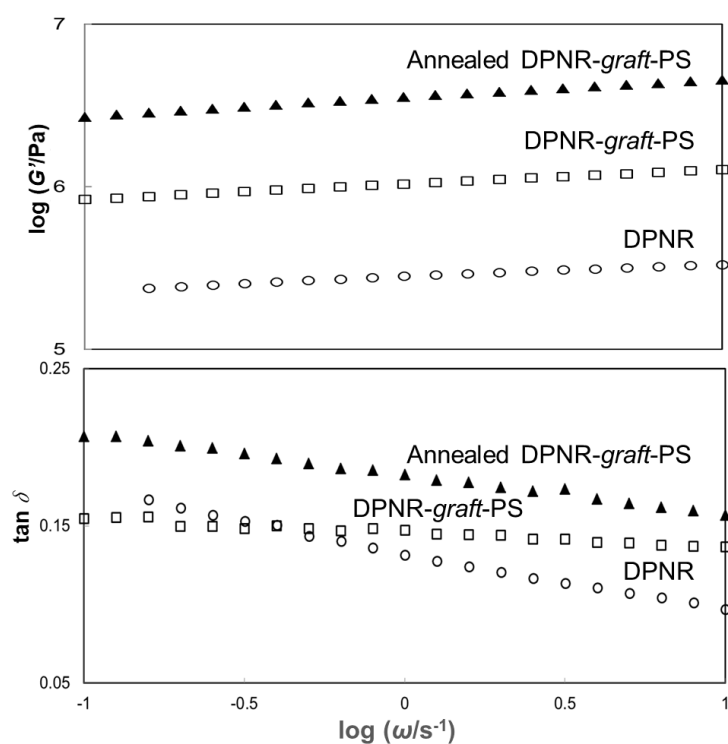


Fig. 2-6 DPNR、DPNR-graft-PS および熱処理 DPNR-graft-PS の  
30 °C における  $G'$  および  $\tan \delta$  の周波数依存性

Fig. 2-7 に DPNR、DPNR-*graft*-PS、熱処理 DPNR-*graft*-PS の  $G'$  の温度依存性を示す。DPNR の  $G'$  の値は、約  $-60 \sim -30$  °C で急激に減少し、それ以降の温度ではほとんど変化しなかった。ここで、 $G'$  の値がほとんど変化しない温度領域はゴム状平坦領域であった。一方、DPNR-*graft*-PS および熱処理 DPNR-*graft*-PS の  $G'$  の値は DPNR と同様に約  $-60$  °C で急激に減少し、 $-20$  °C 付近から再び一定の値になり、 $70$  °C 付近から徐々に減少し、PS の  $T_g$  である  $100$  °C 付近で DPNR と同程度の値となった。熱処理 DPNR-*graft*-PS の  $G'$  の値は DPNR-*graft*-PS と同じ温度依存性を示したが、PS の  $T_g$  である  $100$  °C から急激に減少した。これは、ナノマトリックスに存在する PS のガラス転移によるものであると考えられる。

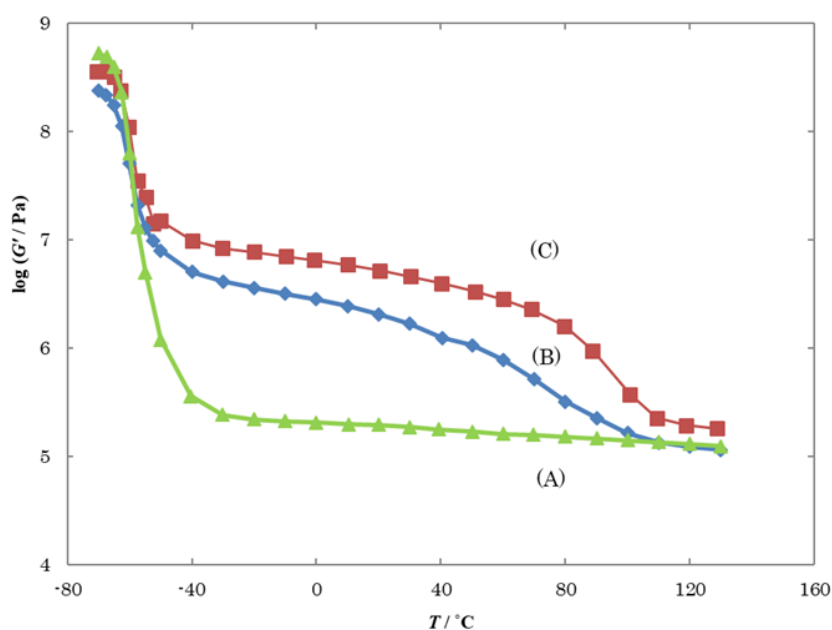


Fig. 2-7 DPNR (A)、DPNR-*graft*-PS (B) および熱処理 DPNR-*graft*-PS (C) の  $G'$  の温度依存性

Fig. 2-8 に DPNR、DPNR-*graft*-PS および熱処理 DPNR-*graft*-PS の  $G''$  の温度依存性を示す。全ての試料において、 $-62.5^{\circ}\text{C}$  に NR のガラス転移による  $G''$  のピークが示された。また、DPNR-*graft*-PS および熱処理 DPNR-*graft*-PS の  $G''$  の値は  $100^{\circ}\text{C}$  付近で急激に減少した。

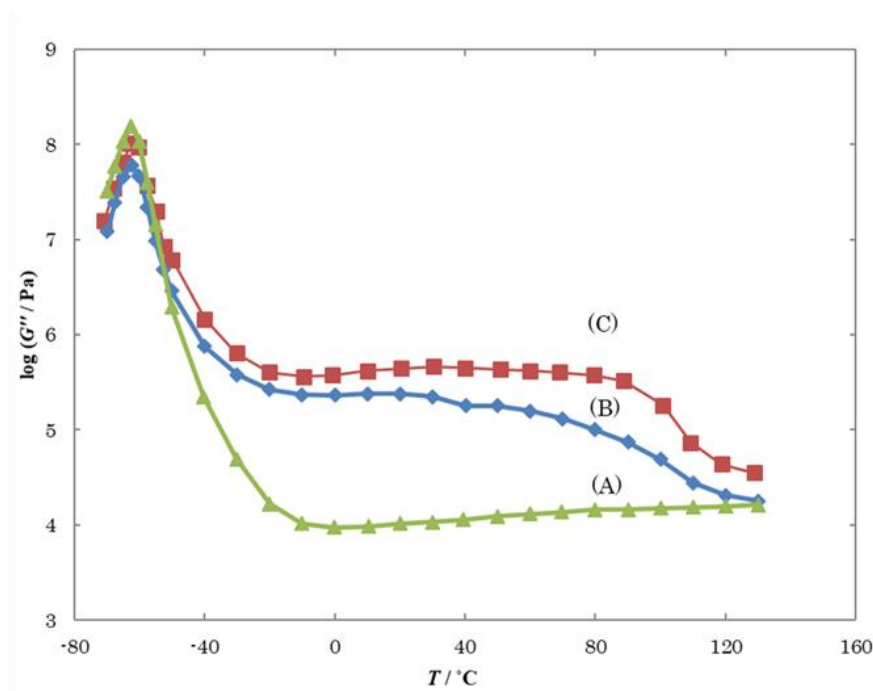


Fig. 2-8 DPNR (A)、DPNR-*graft*-PS (B) および熱処理 DPNR-*graft*-PS (C) の  $G''$  の温度依存性

Fig. 2-9 に DPNR、DPNR-*graft*-PS および熱処理 DPNR-*graft*-PS の  $\tan \delta$  の  $1\text{ Hz}$  での温度依存性を示す。全ての試料において、 $-57.5^{\circ}\text{C}$  に NR のガラス転移に由来する  $\tan \delta$  のピークが示された。DPNR の  $\tan \delta$  のピークが一番高く、DPNR-*graft*-PS および熱処理 DPNR-*graft*-

PS の  $\tan \delta$  のピークがほぼ同じであった。さらに DPNR-*graft*-PS および熱処理 DPNR-*graft*-PS では、100 °C 付近に PS のガラス転移に由来するピークが現れた。DPNR-*graft*-PS および熱処理 DPNR-*graft*-PS の -57.5 °C の NR のガラス転移由来の  $\tan \delta$  のピークの高さは同程度であったが、100 °C 付近の PS のガラス転移由来のピークは熱処理 DPNR-*graft*-PS の方が高かった。これは熱処理により PS のマトリックスが連続となることで、熱処理 DPNR-*graft*-PS の物性において PS の物性の寄与が支配的になったためであると考えられる。

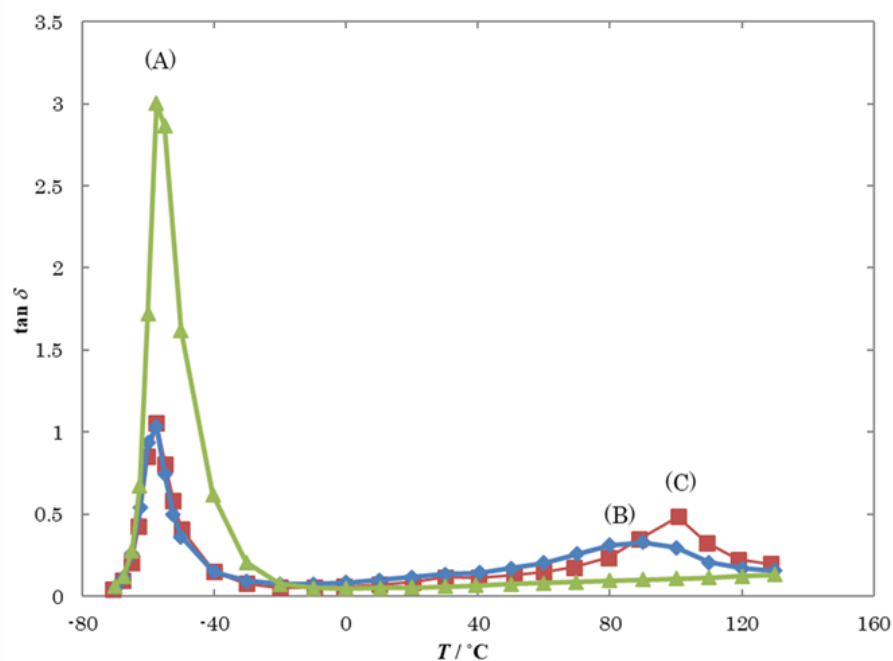


Fig. 2-9 DPNR (A)、DPNR-*graft*-PS (B) および熱処理 DPNR-*graft*-PS (C) の  $\tan \delta$  の温度依存性

## 2.4 結論

TEM 観察により天然ゴムは非ゴム成分のナノマトリックス構造を形成していることが確認された。ナノマトリックスの厚さは、非ゴム成分の量が増えると厚くなり、DPNR では消失することが明らかとなった。ナノマトリックス構造を有するセラムゴムの貯蔵弾性率はDPNR より約 10 倍高くなったが、損失正接は周波数に依存しなかった。このナノマトリックス構造が物性に及ぼす影響を検討するため、モデルとして DPNR-graft-PS を使用した。モルフォロジー観察により、直径約 1  $\mu\text{m}$  の *cis*-1,4-ポリイソプレン粒子は、数 nm の PS ナノ粒子が密に充填されたナノマトリックスに分散していることが確認された。DPNR-graft-PS の貯蔵弾性率および引張強度の値は DPNR より増加し、破断応力の値は PS の含有率に依存して増加した。また、DPNR-graft-PS の損失正接は、非ゴム成分のナノマトリックス構造を有する天然ゴムと同じように、周波数には依存しなかった。一方、DPNR-graft-PS の損失弾性率の温度依存性では、ゴムと PS の二つのピークが現れ、PS の緩和が物性に大きな影響を及ぼすことがわかった。以上より、PS ナノマトリックス構造を有する天然ゴムは、PS の緩和の影響が大きいいため、天然ゴムのモデルとしてモルフォロジーと物性との関係を検討することは困難であることが明らかとなった。

## 2.5 参考文献

1. S. Kawahara; O. Chaikumpollert; K. Akabori; Y. Yamamoto, Morphology and properties of natural rubber with nanomatrix of non-rubber components. *Polymers for Advanced Technologies* **2011**, 22 (12), 2665-2667.
2. K. Nawamawat; J. T. Sakdapipanich; C. C. Ho; Y. Ma; J. Song; J. G. Vancso, Surface nanostructure of Hevea brasiliensis natural rubber latex particles. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* **2011**, 390 (1), 157-166.
3. K. Kosugi; S. Kawahara, Natural rubber with nanomatrix of non-rubber components observed by focused ion beam-scanning electron microscopy. *Colloid and Polymer Science* **2015**, 293 (1), 135-141.
4. N. H. Yusof; K. Noguchi; L. Fukuhara; Y. Yamamoto; S. Kawahara, Preparation and properties of natural rubber with filler nanomatrix structure. *Colloid and Polymer Science* **2015**, 293 (8), 2249-2256.
5. S. Kawahara; T. Kawazura; T. Sawada; Y. Isono, Preparation and characterization of natural rubber dispersed in nano-matrix. *Polymer* **2003**, 44 (16), 4527-4531.
6. S. Kawahara; Y. Yamamoto; S. Fujii; Y. Isono; K. Niihara; H. Jinnai; H. Nishioka; A. Takaoka, FIB-SEM and TEMT observation of highly elastic rubbery material with nanomatrix structure. *Macromolecules* **2008**, 41 (12), 4510-4513.



7. O. Chaikumpollert; Y. Yamamoto; K. Suchiva; S. Kawahara, Protein-free natural rubber. *Colloid and Polymer Science* **2012**, 290 (4), 331-338.
8. W. Klinklai; T. Saito; S. Kawahara; K. Tashiro; Y. Suzuki; J. T. Sakdapipanich; Y. Isono, Hyperdeproteinized natural rubber prepared with urea. *Journal of Applied Polymer Science* **2004**, 93 (2), 555-559.
9. S. Kawahara; W. Klinklai; H. Kuroda; Y. Isono, Removal of proteins from natural rubber with urea. *Polymers for Advanced Technologies* **2004**, 15 (4), 181-184.
10. L. J. Zapas; S. L. Shufler; T. W. DeWitt, A comparison of the dynamic properties of natural rubber and GR-S. *Journal of Polymer Science* **1955**, 18 (88), 245-256.
11. W. P. Fletcher; A. N. Gent, Dynamic shear properties of some rubber-like materials. *British Journal of Applied Physics* **1957**, 8 (5), 194-201.

## 第 3 章 シリカナノマトリックス構造を有する天然ゴムの調製と物性

### 3.1 緒言

シリカナノマトリックス構造を有する天然ゴムは、天然ゴムの物性だけではなく、シリカを含むゴムの物性も重畳できると考えられる。これは、フィラーナノマトリックス構造が多量成分の分散質である天然ゴムと少量成分のマトリックスであるフィラーを含むゴムから形成されていることによる。例えば、フィラーナノマトリックス構造を形成することにより、分散質由来のエントロピー弾性とマトリックス由来のエネルギー弾性の両方を天然ゴムに付与できることが期待される。すなわち、ナノマトリックス構造が物性に及ぼす影響を検討できると考えられる。

過去の研究では、非ゴム成分の代替物として様々な機能性ポリマーを用いて有機-有機ナノマトリックス構造を有する天然ゴムが調製された<sup>1-4</sup>。原料として用いた DPNR 粒子の表面を機能性ポリマーのナノ粒子で覆い、得られたナノ層被覆 *cis*-1,4-ポリイソプレン粒子を凝集させることにより有機-有機ナノマトリックス構造が形成された。このとき、ナノマトリックス構造を安定化させるため、*cis*-1,4-ポリイソプレン粒子とフィラー粒子の間に化学結合を形成する必要があった。それ故、第 2 章ではスチレンを *cis*-1,4-ポリイソプレン粒子の表

面でグラフト共重合することにより *cis*-1,4-ポリイソプレン粒子と PS との間に化学結合を形成した。これにより天然ゴムの力学物性は向上したが、PS ナノマトリックス構造を有する天然ゴムの粘弾性は天然ゴムだけではなく PS の影響が大きく、ナノマトリックス構造と物性の関係を検討することは困難であった。

第 3 章では、無機プレカーサーを有するモノマーを天然ゴムにグラフト共重合することによりシリカナノマトリックス構造を有する天然ゴムを調製する検討を行った<sup>5,6</sup>。具体的には、無機プレカーサーを有するモノマーであるケイ素含有ビニルモノマーを *cis*-1,4-ポリイソプレン粒子の表面にグラフト共重合し、加水分解および脱水縮合により、シリカのナノマトリックス構造を形成することを検討した。VTES を *cis*-1,4-ポリイソプレン粒子表面にグラフト共重合する条件を変化させ、シリカナノマトリックス構造を有する天然ゴムの調製条件とモルフォロジーとの関係を検討した。

## 3.2 実験

### 3.2.1 試料・試薬

#### a. 試薬

ドデシル硫酸ナトリウム (SDS, 1 級)、*tert*-ブチルヒドロペルオキシド (TBHPO, 純度 67 %)、テトラエチレンペンタミン (TEPA) はキシダ化学 (株) 製を用いた。尿素 (特級) はナカライテスク (株)

製を用いた。VTES はチッソ（株）製を用いた。

試料の精製等を用いた、メタノール、アセトン、トルエン、エタノールは市販品（ナカライテスク（株）製）をそのまま用いた。

#### b. 試料

天然ゴムラテックスは市販の高アンモニア天然ゴム（HANR）ラテックス（乾燥ゴム含有率（DRC）：60 w/w%）を使用した。

#### 3.2.2 天然ゴムの脱タンパク質化

天然ゴムの脱タンパク質化は、DRC を 30 w/w% に調整した HANR ラテックスに界面活性剤（SDS）1 w/w%および尿素 0.1 w/w%を加え、室温で 1 時間インキュベーションすることにより行った（Fig. 3-1）。得られたラテックスを 15 °C、10,000 g で 30 分間遠心分離することによりゴム分と漿液を分離した。ゴム分を回収し、SDS 水溶液に分散させてから遠心分離を行うという一連の洗浄操作を 3 回繰り返すことにより、DRC 約 30 w/w%および SDS 濃度 0.1 w/w%の DPNR ラテックスを調製した<sup>7</sup>。このとき、SDS 濃度は、遠心分離 1 回目で 0.5 w/w%、2 回目で 0.1 w/w%、3 回目で 0.1 w/w%に調整した。DPNR ラテックスをシャーレに展開し、一昼夜風乾してから 50 °C で 1 週間減圧乾燥することにより DPNR フィルムを得た。

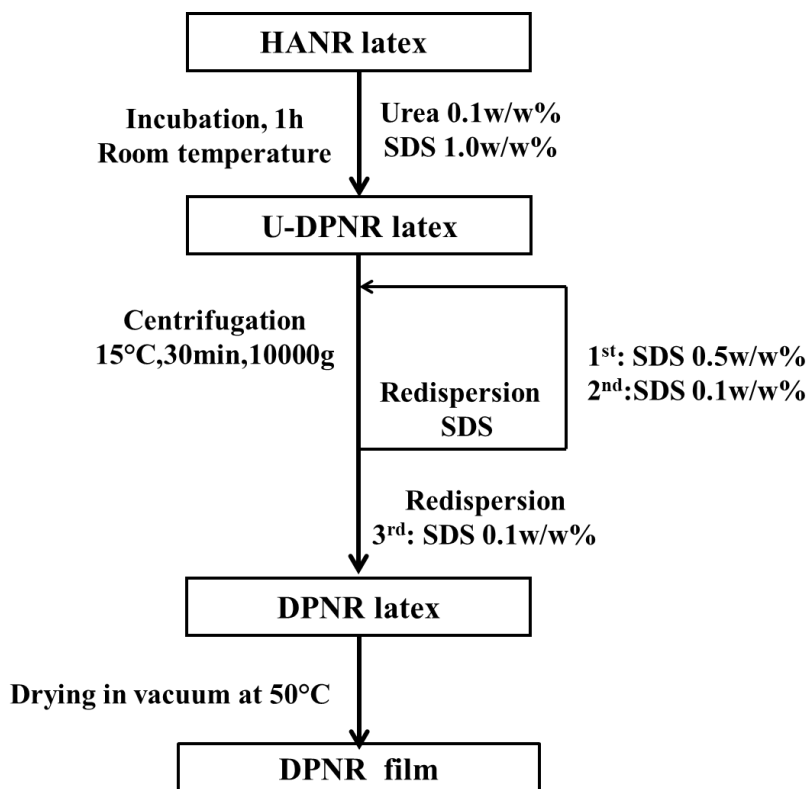


Fig. 3-1 DPNR の調製手順

### 3.2.3 ビニルトリエトキシシランのグラフト共重合

DPNR ラテックスは Fig. 3-2 に示すように、DRC 20 w/w%および SDS の濃度を調整してからセパラブルフラスコに移し、1 時間窒素ガスをバブリングすることにより溶存酸素の除去を行った。窒素雰囲気下、200 rpm で攪拌しながら、レドックス系開始剤である TBHPO/TEPA、モノマーである VTES を順次滴下してから、30 °C で 2 時間グラフト重合を行った<sup>5,6</sup>。反応終了後、ロータリーエバポレーターを用いて 80 °C で未反応モノマーを減圧除去し、得られたラテックスをシャーレに展開してから、室温で風乾および 50 °C で 1 週

間減圧乾燥することにより脱タンパク質化天然ゴム-ポリビニルトリエトキシシラングラフト共重合体 (DPNR-*graft*-Silica) のフィルムを作製した。

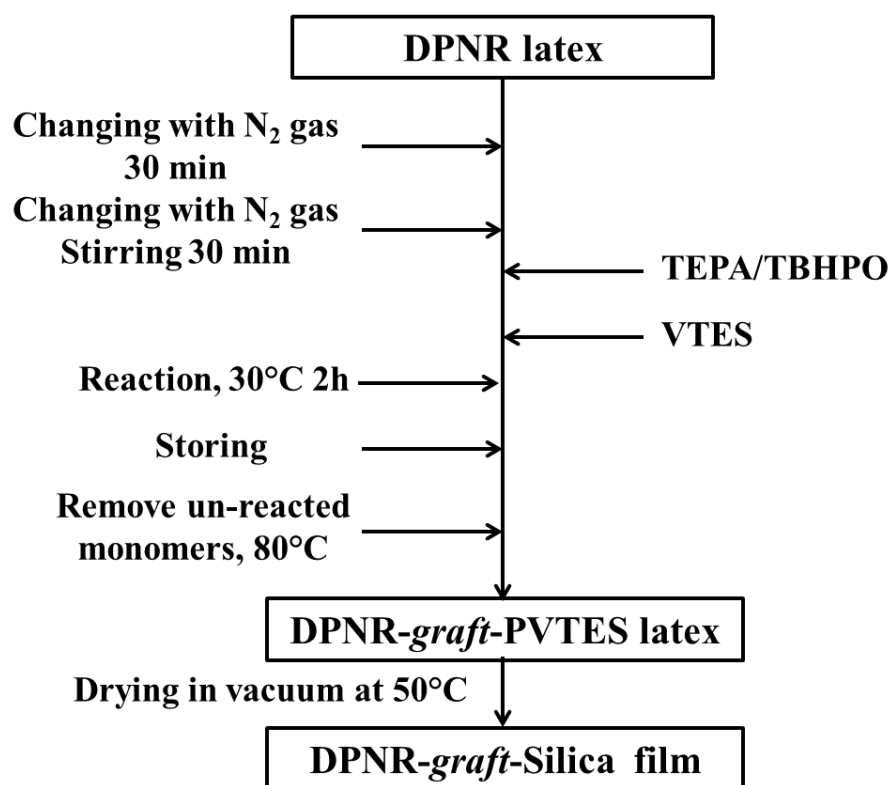


Fig. 3-2 DPNR-*graft*-Silica の調製手順

#### 3.2.4 測定

##### a. DPNR の灰分測定と DPNR-*graft*-Silica のシリカ含有率測定

DPNR フィルム 0.1 g は、細断してから恒量に達したるつぼに移し、蓋をせずにガスバーナーを用いて弱火で加熱した。白煙が上がらなくなってから蓋をし、30 分間程度強熱後、恒量に達するまで繰り返

し強熱した。得られた残留物重量から DPNR の灰分含有率を算出した。

シリカ含有率は、DPNR-*graft*-Silica に対して、DPNR と同様に求めた残留物重量から DPNR の灰分量を減算することにより算出した。

#### b. ゲル含有率

グラフト共重合体は、40 mg を秤とり、乾燥トルエン 40 ml に浸漬してから暗所で 1 週間静置した。その後、10,000 g で 30 分間遠心分離することにより、トルエン不溶分（ゲル分）をトルエン可溶分（ゾル分）から分離した。ゲル分は、1 週間減圧乾燥してから、精秤することによりゲル含有率を求めた。

#### 3.2.5 透過型電子顕微鏡観察

試料の超薄切片は Reichert-Nissi 製 Ultracut N クライオミクロトームを用いて NR のガラス転移温度以下で切り出すことにより作製した。TEM 観察は、日本電子（株）製 JEM-2100 を用いて加速電圧 200 kV で行った。

#### 3.2.6 引張試験

引張試験は東洋精機製作所製ストログラフ VG10E を用いて JIS K6251 に準じて行った。フィルムをダンベル状 7 号形で打ち抜き、室温下、引張速度 200 mm/min で引張試験を行った。

### 3.3 結果と考察

#### 3.3.1 グラフト共重合体の調製とキャラクタリゼーション

Table 3-1 に DPNR と VTES とのグラフト共重合の反応条件を示す。ここで、先行研究により報告された<sup>5</sup>、SDS 濃度 0.1 w/w%、開始剤濃度 0.066 mol/kg-rubber およびモノマー濃度 1.05 mol/kg-rubber という条件（反応条件I）を基準とし、SDS の濃度およびモノマーの仕込み量を変えることにより種々の共重合体の調製を試みた。

反応条件Iと同じ開始剤濃度（0.066 mol/kg-rubber）で、モノマーの仕込み量を 1.5 倍（反応条件III）、2 倍（反応条件IV）と増やしてグラフト共重合を行ったところ、重合している間にラテックスが凝固し、重合を完結することはできなかった。この原因として添加した界面活性剤が少量であったためゴム粒子の表面電荷が減少し、静電反発が不十分となったことによりラテックスが不安定化したものと考えられる。そこで、SDS の濃度を 5 倍とし、反応条件IIIおよびIVでグラフト共重合を行った。これらの条件では、ラテックスは凝固せず、全てのグラフト共重合は完結した。反応条件IIでは、調製した共重合体ラテックスを 30 日間静置後、未反応モノマーを除去した。



Table 3-1 DPNR-*graft*-Silica の反応条件

Sample No.	SDS [w/w%]	Initiator [mol/kg-rubber]	VTES [mol/kg-rubber]	Storage time [days]
I	0.1	0.066	1.05	1
II	0.1	0.066	1.05	30
III	0.5	0.066	1.5	1
IV	0.5	0.066	2.0	1

Table 3-2 に DPNR-*graft*-Silica の仕込み VTES 量、反応後静置時間、シリカ含有率、ゲル含有率を示す。シリカ含有率は、次式により、DPNR-*graft*-Silica の残留物重量から DPNR の灰分を減算することにより求めた。

$$\text{灰分含有率 [\%]: } R_m = \frac{W_{DA}}{W_{DB}} \times 100$$

$$\text{シリカ含有率 [\%]: } R_{Si} = \frac{W_{GA} - W_{GB} \times R_m}{W_{GB}} \times 100$$

ここで、 $W_{DB}$  (g) および  $W_{DA}$  (g) は DPNR の加熱前と加熱後の重量であり、 $W_{GB}$  (g) および  $W_{GA}$  (g) は DPNR-*graft*-Silica の加熱前と加熱後の重量である。

DPNR-*graft*-Silica のゲル含有率は、次式により算出した。

$$\text{ゲル含有率 [\%]}: R_{\text{gel}} = \frac{W_{\text{gel}}}{W_{\text{before}}} \times 100$$

ここで、 $W_{\text{gel}}$  (g) はゲル分の重量、 $W_{\text{before}}$  (g) は溶媒に浸漬する前の DPNR-*graft*-Silica の重量である。

Table 3-2 DPNR-*graft*-Silica のシリカ含有率とゲル含有率

Sample No.	VTES [mol/kg-rubber]	Storage time [days]	Silica content [w/w%]	Gel content [w/w%]
I	1.05	1	5.89	64.12
II	1.05	30	7.15	69.47
III	1.5	1	7.54	43.88
IV	2.0	1	10.48	44.77

試料IIのシリカ含有率は、モノマーの仕込み量が同じ試料Iのシリカ含有率よりも高く、モノマーの仕込量が 1.5 倍の試料IIIのシリカ含有率とほぼ同じであった。すなわち、DPNR-*graft*-Silica のシリカ含有率はモノマーの仕込み量が増えることおよび長期間貯蔵することにより増加することが明らかとなった。試料IIのシリカ含有率が高くなった原因として、グラフト共重合を中止してから静置している間に、グラフトされた VTES 単位と残存した VTES モノマーが加水分解および縮合することによりナノマトリックスが厚くなったためと考え

られる。

一方、DPNR-*graft*-Silica のゲル含有率は、40~70 w/w%程度であり、DPNR（約 20 w/w%）の 2~3 倍であった。これは、グラフト共重合により *cis*-1,4-ポリイソプレン粒子とフィラー粒子の間に化学結合が形成されたことによると考えられる<sup>8</sup>。また、ゲル含有率はモノマーの仕込み量の増加により減少する傾向を示した。4 つの試料のうち、試料Ⅲと試料Ⅳのゲル含有率は試料Ⅰと試料Ⅱのゲル含有率よりも低かった。

### 3.3.2 モルフォロジー

Fig. 3-3 に種々の条件で調製した DPNR-*graft*-Silica の 1 万倍で撮影した TEM イメージを示す。ここで、白い領域は *cis*-1,4-ポリイソプレン、黒い領域はシリカである。全ての DPNR-*graft*-Silica において、多量成分の *cis*-1,4-ポリイソプレン粒子が少量成分のシリカナノマトリックスに分散したナノ構造が形成されていることが観察された。ここで、シリカナノマトリックスには直径約 10 nm の薄灰色のシリカナノ粒子と直径約 100 nm のシリカ粒子が分散していた。試料Ⅰと試料Ⅱの TEM イメージには、薄いシリカナノマトリックスが網目状に連結し、*cis*-1,4-ポリイソプレン粒子がシリカナノマトリックスに分散していることが観察された。一方、試料Ⅲと試料Ⅳの TEM イメージには、シリカナノマトリックスが厚く、不連続であり、*cis*-1,4-ポリイソプレン粒子が所々互いに融着していることが観察された。

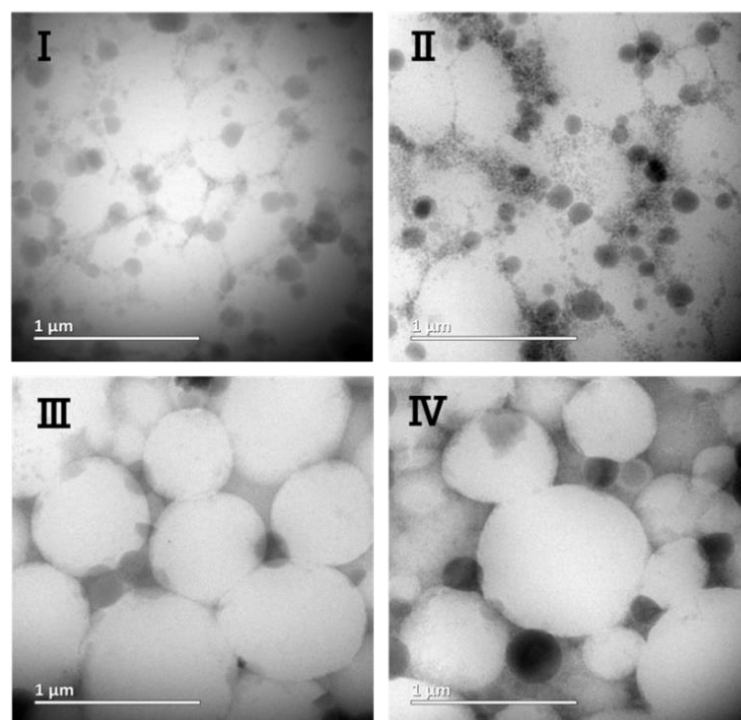


Fig. 3-3 DPNR-graft-Silica の TEM イメージ (10k)

Fig. 3-4 に、DPNR-graft-Silica (試料I～IV) について 2 万倍に拡大した TEM イメージを示す。試料Iと試料IIでは、*cis*-1,4-ポリイソプレン粒子間に厚さ数十 nm の薄い灰色のシリカナノ粒子が網目状のナノマトリックスの中に存在し、ゴム同士は融着していないことが示された。また、試料IIでは、直径約 100 nm のシリカ粒子が多く存在し、互いに隣接していることが観察された。一方、試料IIIと試料IVでは、シリカのナノマトリックスの厚さが約 100 nm 程度であり、一部の *cis*-1,4-ポリイソプレン粒子が互いに融着していることが示された。これにより、仕込み VTES の量が 1.05 mol/kg-rubber の場合には粒径が小さいシリカナノ粒子が多く生成されることにより薄い連続なシ

リカナノマトリックス構造が形成されるが、仕込み VTES の量が 1.5 および 2.0 mol/kg-rubber の場合には厚い不連続なシリカナノマトリックス構造が形成されることが示唆された。

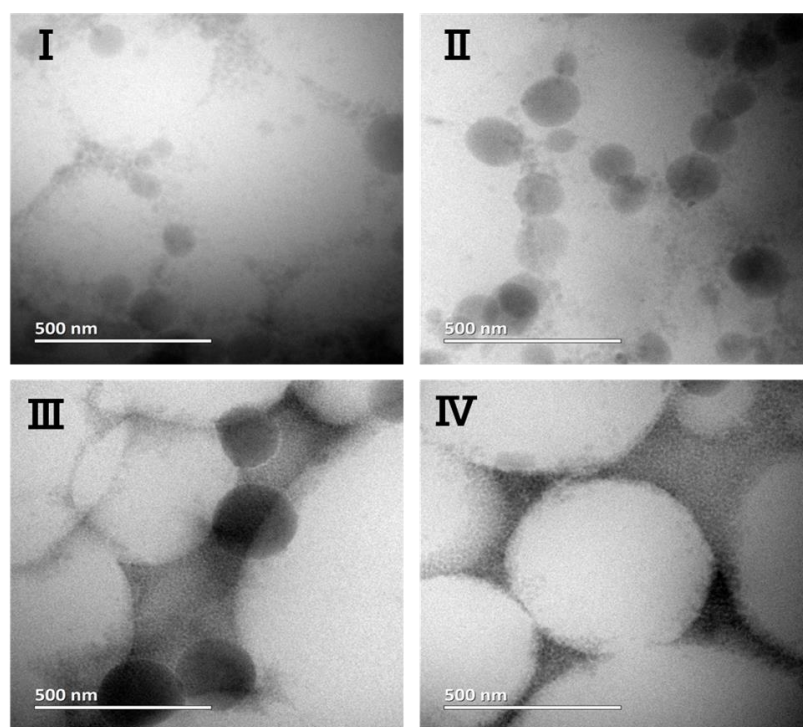


Fig. 3-4 DPNR-graft-Silica の TEM イメージ (20k)

### 3.3.3 引張強度

Fig. 3-5 に DPNR および DPNR-graft-Silica (試料I～IV) の応力-歪曲線を示す。DPNR、試料I、試料IIおよび試料IIIの応力は歪が 4 で急激に増加したが、試料IVの応力は歪が 2 で急激に増加した。破断応力の値は、DPNR は約 3 MPa であったが、試料Iでは 14 MPa、試料IIでは 6 MPa、試料IIIでは 10 MPa および試料IVでは 12 MPa と VTES をグラフト共重合することにより大幅に増加した。これは、シリカナ

ノマトリックス構造を形成することにより、物性が効率的に補強されたためであると考えられる。試料II～IVでは破断応力の値はシリカ含有率が高くなると大きくなる傾向を示したが、シリカ含有率が低い試料Iでは破断応力の値が 14 MPa と特異的に大きくなった。これは、TEM イメージから、試料Iでは直径約 10 nm のシリカナノ粒子から成るシリカナノマトリックスが形成され、試料IIIと試料IVでは直径約 100 nm のシリカ粒子から成るシリカナノマトリックスが形成されたことによると考えられる。

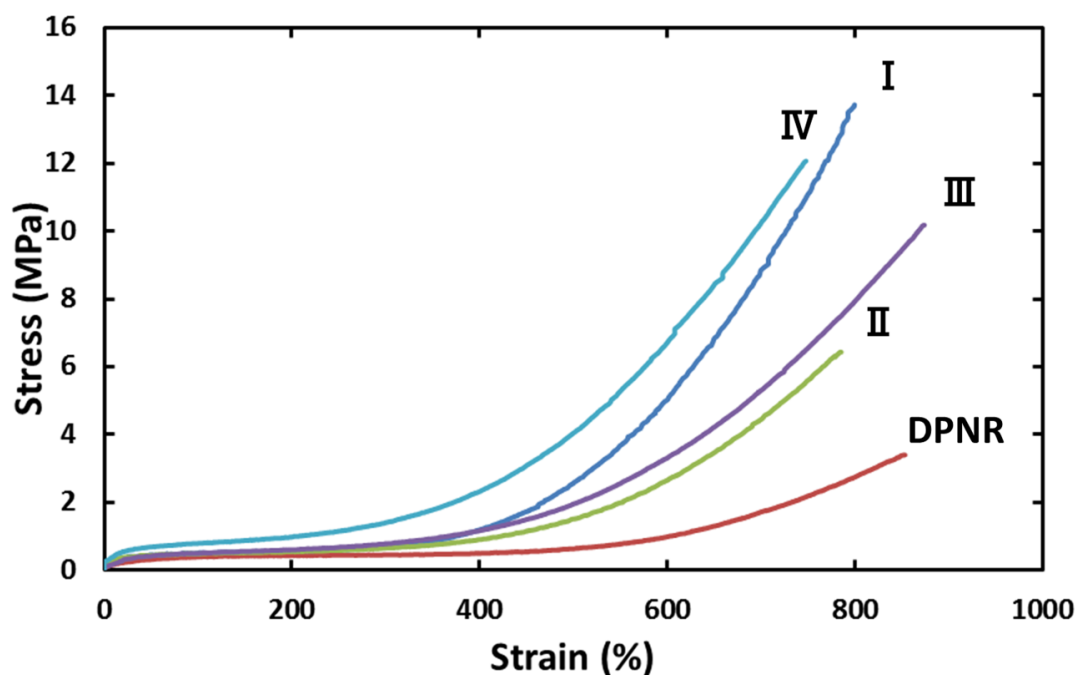


Fig. 3-5 DPNR および DPNR-graft-Silica (試料I～試料IV) の  
応力-歪曲線

### 3.4 結論

DPNR にラテックスの状態で VTES をグラフト共重合した後、アズキャスト膜を作製することにより、シリカナノマトリックス構造を有する天然ゴムを調製した。TEM 観察により、DPNR-*graft*-Silica のモルフォロジーは平均直径約 1  $\mu\text{m}$  の多量成分である *cis*-1,4-ポリイソプレン粒子が厚さ数十~百 nm のシリカナノマトリックスに分散することが見出された。このシリカナノマトリックスの厚さは反応条件に依存し、VTES の仕込み量を増やすことにより厚くなり、ナノマトリックスは不連続になって *cis*-1,4-ポリイソプレン粒子は互いに融着することが見出された。反応後の貯蔵期間を長くすることにより、シリカナノ粒子は肥大化した。VTES を用いてシリカ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最適条件は開始剤濃度 0.066 mol/kg-rubber、モノマー濃度は 1.05 mol/kg-rubber であることが明らかとなった。

## 3.5 参考文献

1. S. Kawahara; T. Kawazura; T. Sawada; Y. Isono, Preparation and characterization of natural rubber dispersed in nano-matrix. *Polymer* **2003**, *44* (16), 4527-4531.
2. S. Kawahara; Y. Yamamoto; S. Fujii; Y. Isono; K. Niihara; H. Jinnai; H. Nishioka; A. Takaoka, FIB-SEM and TEMT observation of highly elastic rubbery material with nanomatrix structure. *Macromolecules* **2008**, *41* (12), 4510-4513.
3. N. Yusof; S. Kawahara; M. M. Said, Modification of deproteinised natural rubber by graft-copolymerisation of methyl methacrylate. *Journal of Rubber Research* **2008**, *11* (2), 97-110.
4. K. Prukkaewkanjana; S. Kawahara; J. Sakdapipanich, Influence of reaction conditions on the properties of nano-matrix structure formed by graft-copolymerization of acrylonitrile onto natural rubber. *Advanced Materials Research* **2014**, *844*, 365-368.
5. N. H. Yusof; K. Noguchi; L. Fukuhara; Y. Yamamoto; S. Kawahara, Preparation and properties of natural rubber with filler nanomatrix structure. *Colloid and Polymer Science* **2015**, *293* (8), 2249-2256.
6. S. Kawahara; N. H. Yusof; K. Noguchi; K. Kosugi; Y. Yamamoto, Organic-inorganic nanomatrix structure and properties of related naturally occurring rubbery macromolecules. *Polymer* **2014**, *55* (20), 5024-5027.



7. S. Kawahara; W. Klinklai; H. Kuroda; Y. Isono, Removal of proteins from natural rubber with urea. *Polymers for Advanced Technologies* **2004**, *15* (4), 181-184.
8. K. Kosugi; H. Arai; Y. Zhou; S. Kawahara, Formation of organic–inorganic nanomatrix structure with nanosilica networks and its effect on properties of rubber. *Polymer* **2016**, *102*, 106-111.

## 第4章 シリカ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と粘弾性

### 4.1 緒言

無機フィラーナノマトリックス構造を有する天然ゴム（NR）は、エントロピー弾性とエネルギー弾性を同時に発現する可能性を秘めたゴム材料である。この無機フィラーナノマトリックス構造は、厚さ数 nm から数十 nm の無機フィラー充填 *cis*-1,4-ポリイソプレンのマトリックスに平均粒径約 1  $\mu\text{m}$  の *cis*-1,4-ポリイソプレン粒子が分散したナノ構造であり、少量成分のマトリックスに多量成分が分散したナノ構造となっている。これは、多量成分のマトリックスに少量成分が分散した海島構造とは異なるナノ構造である<sup>1</sup>。高分子多成分系の物性がマトリックス成分および多量成分に支配されるという経験則<sup>2</sup>に基づいて考えると、無機フィラーナノマトリックス構造を有する NR は、マトリックス成分である無機フィラー充填 NR の物性と多量成分である NR の物性の両方を同時に発現すると期待される。

ナノマトリックス構造は熱力学的に非平衡なナノ構造である。それ故、ナノマトリックス構造を形成し、保持するためには、マトリックスに存在するナノ粒子と天然ゴムとの間に化学結合を形成する必要がある。例えば、ラテックスの状態で *cis*-1,4-ポリイソプレン粒子の表面にモノマーをグラフト共重合することによりポリマー粒子を

化学的に結合し、得られたラテックスを凝固することによってナノマトリックス構造を形成することができると考えられる。

無機フィラーナノマトリックス構造を有する天然ゴムの調製においても、*cis*-1,4-ポリイソプレン粒子と無機ナノ粒子との間に化学結合を形成することは重要である。例えば、ケイ素含有ビニルモノマーとして VTES を *cis*-1,4-ポリイソプレン粒子表面にグラフト共重合してから加水分解および脱水縮合することにより、*cis*-1,4-ポリイソプレン粒子と無機ナノ粒子であるシリカとの間に化学結合を形成でき、無機フィラーナノマトリックス構造を有する天然ゴムが調製できることが報告されている<sup>3</sup>。

無機フィラーは、ゴムの補強のみならず機能の付与が期待できるため、多くの場面で用いられてきた。フィラーを用いる上で考慮する必要があるのがフィラー効果である。フィラー効果は体積効果、界面効果、空隙効果の3つに分けて考えることができる<sup>4</sup>。体積効果と界面効果はフィラー充填ゴムの補強および改良に重要な役割を担い、空隙効果は物性に負の働きを示すといわれている。体積効果はフィラーの体積分率に依存し、Guth-Gold 式（式 4.1-4.2）で表すことができる<sup>5,6</sup>。

$$\eta = \eta_0(1 + 2.5c + 14.1c^2) \quad (4.1)$$

$$E = E_0(1 + 2.5c + 14.1c^2) \quad (4.2)$$

$$E = E_0(1 + 0.67fc + 1.62f^2c^2) \quad (4.3)$$

ここで、 $\eta_0$  と  $E_0$  はそれぞれ純ゴムの粘度と弾性率、 $c$  はフィラーの体積分率であり、この式から球状剛体粒子がゴムに分散している際の粘度および弾性率の変化を見積もることができる。この式では、フィラーを球であると仮定しているため、フィラーが凝集している場合は形状係数  $f$  を用いて式 (4.3) で表される<sup>7)</sup>。

界面効果は、ゴムとフィラーの間の相互作用に関する効果であり、ゴムのフィラー表面への物理的または化学的吸着、フィラー表面の粗さ、フィラーの表面積などに関係づけられる。特に、フィラー表面に存在するバウンドラバーの量はフィラー充填ゴムの物性に影響を与え、バウンドラバーの量が多くなるにつれて物性も向上する。

一方、空隙効果は、ゴム-フィラー間の境界面付近で生じた空隙に由来する効果で、クラックの生成を促進するといった、補強に対し負の働きを示す。Fig. 4-1 はフィラー充填ゴムのヤング率へのフィラーの効果を図示したものである<sup>8)</sup>。この図からもわかるように、3つのフィラー効果により補強特性が決まる。それ故、材料設計の際にはそれぞれの効果を考慮し、フィラーの種類や充填量、表面構造を選択することにより、所望の力学物性を有する材料を調製することができると考えられる。

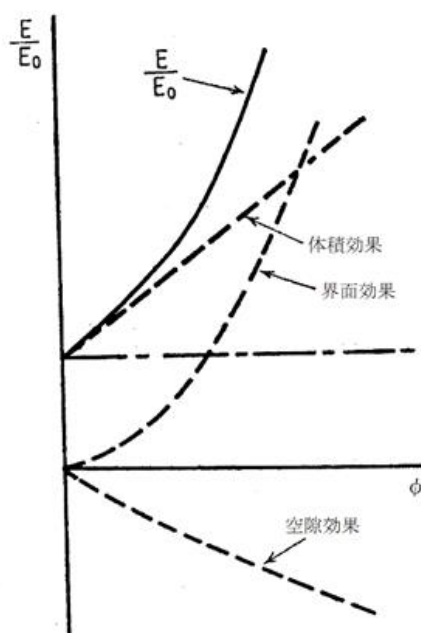
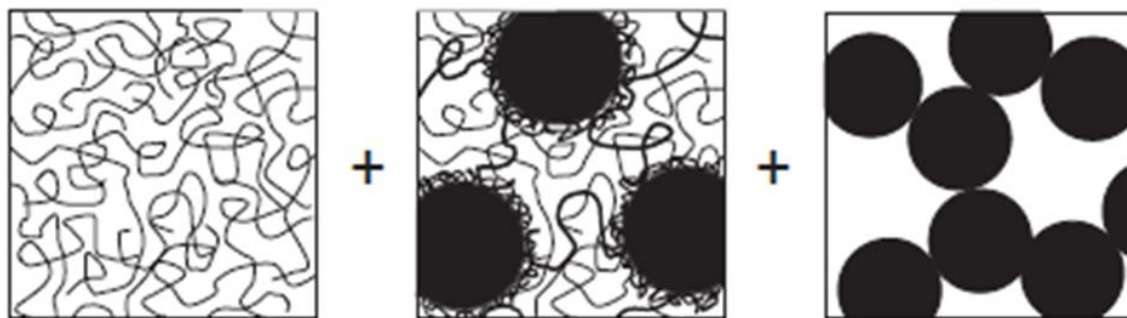


Fig. 4-1 フィラー充填ゴムにおけるヤング率へのフィラーの効果

フィラー充填ゴムは高分子とフィラーで構成されている。従って、フィラー充填ゴムの弾性はポリマー間の絡み合い網目であるポリマー-ポリマー相互作用（Chain entanglement Network : CeN）、フィラーゲルに両端が拘束された分子鎖が関与するポリマー-フィラー相互作用（Bridged Filler Network : BFN）、フィラー同士の接触によるフィラー-フィラー相互作用（Contact Filler Network : CFN）の3つの相互作用によって考えることができる（Fig. 4-2）<sup>9</sup>。



ポリマー・ポリマー相互作用      ポリマー・フィラー相互作用      フィラー・フィラー相互作用

Fig. 4-2 フィラー充填ゴムにおける相互作用の模式図

これらの 3 つの網目が全体の応力に寄与すると考えられるため、フィラー充填ゴムの応力はそれぞれの網目による応力の和で表すことができる（式 4.4）。

$$\sigma = \sigma_{CeN} + \sigma_{BFN} + \sigma_{CFN} \quad (4.4)$$

それ故、フィラー充填ゴムの弾性率は式（4.5）で表される。

$$G = (1 - \varphi)G_{CeN} + \varphi G_{BFN} + G_{CFN} \quad (4.5)$$

ここで、 $\varphi$  はフィラーの体積分率である。式（4.5）の第 1 項は高分子鎖の絡み合い網目によって生じる弾性であり、第 2 項と第 3 項目はフィラー充填の効果による弾性を示している。そのため、フィラー未充填における弾性率は第 1 項で表され、少量のフィラーを充填し

た場合は第1項と第2項で表され、フィラー間でネットワークを形成した場合はすべての項で表されると考えられる。

高分子の粘弾性は、温度に依存性し、マトリックス高分子の主鎖セグメントの摩擦係数に関係づけられる<sup>10</sup>。マトリックスに存在する半径  $R$  の剛球体の摩擦係数  $\xi$  は、ストークス-アインシュタインの式（式 4.6）を用いて求めることができ、マトリックスの粘度  $\eta_{\text{matrix}}$  に依存する。ここで、ある温度  $T$  における緩和時間  $\tau$  と参照温度  $T_r$  における緩和時間  $\tau$  の比を  $a_T$  とすると、 $a_T$  は式（4.7）で表すことができる。

$$\xi = 6\pi\eta_{\text{matrix}} \quad (4.6)$$

$$a_T = \frac{\tau_i(T)}{\tau_i(T_r)} = \frac{\eta_i(T)}{\eta_i(T_r)} \quad (4.7)$$

フィラー未充填ゴムの場合、マトリックスに剛球としてセグメントが分散していると考えることができるため、式（4.7）は式（4.8）で表すことができる。一方、フィラー充填ゴムの場合、ゴムマトリックスに剛球体であるフィラーが分散しているため、 $a_T$  は式（4.9）で表すことができる。それ故、フィラー充填ゴムの粘弾性の温度依存性は、フィラーの種類やフィラー充填量に依らず、マトリックスであるゴムのセグメントの摩擦係数によって決まると考えられる。

$$a_T = \frac{\tau_i(T)}{\tau_i(T_r)} = \frac{\eta_i(T)}{\eta_i(T_r)} = \frac{\xi_{segment}(T)}{\xi_{segment}(T_r)} \quad (4.8)$$

$$a_T = \frac{\xi_{filler}(T)}{\xi_{filler}(T_r)} = \frac{\eta_{matrix}(T)}{\eta_{matrix}(T_r)} = \frac{\xi_{segment}(T)}{\xi_{segment}(T_r)} \quad (4.9)$$

Isono らは、フィラー充填加硫ゴムおよび未加硫ゴムの動的粘弾性測定を行い、 $a_T$  はマトリックス高分子の種類によって決まり、フィラーの充填量や加硫に依存せず、温度に依存することを報告している<sup>10</sup>。これに対して、縦シフトファクター ( $b_T$ ) は、温度およびフィラーの充填量に依存することが知られている。Fig. 4-3 にフィラーの充填量が異なるカーボンブラック (CB) 充填 SBR の  $b_T$  の温度依存性を示す。 $b_T$  は、CB の充填量が少ない時は NR のガラス転移温度 ( $T_g$ ) 以上で温度に対して正の傾きを示しているが、CB の充填量を増やすと傾きが緩慢になり、CB の充填量が 60 phr で負の傾きとなっている。 $b_T$  の温度依存性において、正の傾きはエントロピー弾性を、負の傾きではエネルギー弾性を示すとされていることから、CB の充填量が少ない場合はポリマー-ポリマー相互作用およびポリマー-フィラー相互作用が支配的であるためエントロピー弾性を示すが、CB の充填量が増加するとフィラー-フィラー相互作用が支配的になるためエネルギー弾性を示すと考えられる。高分子多成分系の物性はマトリックス成分および多量成分に支配されることを鑑みると、無機フィラーナノマトリックス構造を有する天然ゴムは、天然ゴム由来のエントロピー弾性に加え、ナノマトリックスに密に充填された無



機フィラーのフィラー-フィラー相互作用由来のエネルギー弾性を同時に発現すると考えられる。

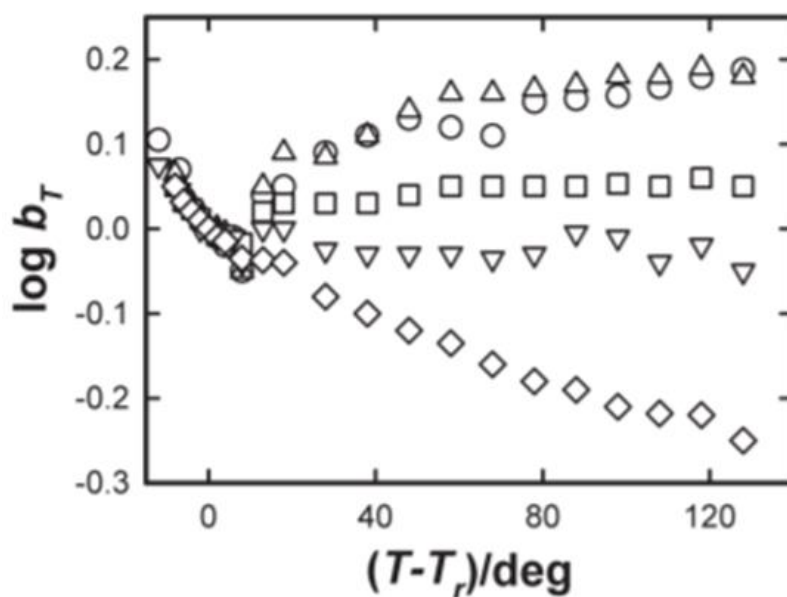


Fig. 4-3  $b_T$  の温度依存性

○フィラー未充填 SBR、 $\Delta$ CB 充填 SBR (20 phr)、  
 $\square$ CB 充填 SBR (35 phr)、 $\nabla$ CB 充填 SBR (40 phr)、 $\diamond$ CB 充填 SBR (60 phr)

第 4 章では、DPNR 粒子の表面にケイ素含有ビニルモノマーである VTES を種々のモノマー濃度および開始剤濃度でグラフト共重合してから加水分解および脱水縮合することにより、シリカナノマトリックス構造を有する天然ゴムを調製し TEM を用いて観察したモルフォロジーと動的粘弾性測定により求めた力学物性を検討し、シリカナノマトリックス構造と物性との関係を解明することを目的とした。

## 4.2 実験

### 4.2.1 試薬・試料

#### a. 試薬

ドデシル硫酸ナトリウム ((SDS) 1 級)、*tert*-ブチルヒドロペルオキシド (TBHPO, 純度 67%)、テトラエチレンペンタミン (TEPA) はキシダ化学 (株) 製を用いた。尿素 (特級) はナカライテスク (株) 製を用いた。VTES は Alfa Aesar 製を用いた。

試料の精製等に用いたメタノール、アセトン、トルエンは市販品 (ナカライテスク (株) 製) をそのまま用いた。

#### b. 試料

天然ゴムラテックスは市販の高アンモニア天然ゴム (HANR) ラテックス (乾燥ゴム含有率 (DRC) : 60 w/w%) を使用した。

### 4.2.2 天然ゴムの脱タンパク質化

天然ゴムの脱タンパク質化は Fig. 4-4 に示すように、DRC を 30 w/w%に調整した HANR ラテックスに界面活性剤 (SDS) 1 w/w%および尿素 0.1 w/w%を加え、室温で 1 時間インキュベーションすることにより行った。得られたラテックスを 15 °C、10,000 g で 30 分間遠心分離することによりゴム分と漿液を分離した。ゴム分を回収し、SDS 水溶液に分散させてから遠心分離を行うという一連の洗浄操作を 3 回繰り返すことにより、DRC 約 30 w/w%および SDS 濃度 0.1 w/w%の DPNR ラテックスを調製した<sup>11</sup>。このとき、SDS 濃度は、遠

心分離 1 回目で 0.5 w/w%、2 回目で 0.1 w/w%、3 回目で 0.1 w/w% に調整した。DPNR ラテックスをシャーレに展開し、一昼夜風乾してから 50 °C で 1 週間減圧乾燥することにより DPNR フィルムを得た。

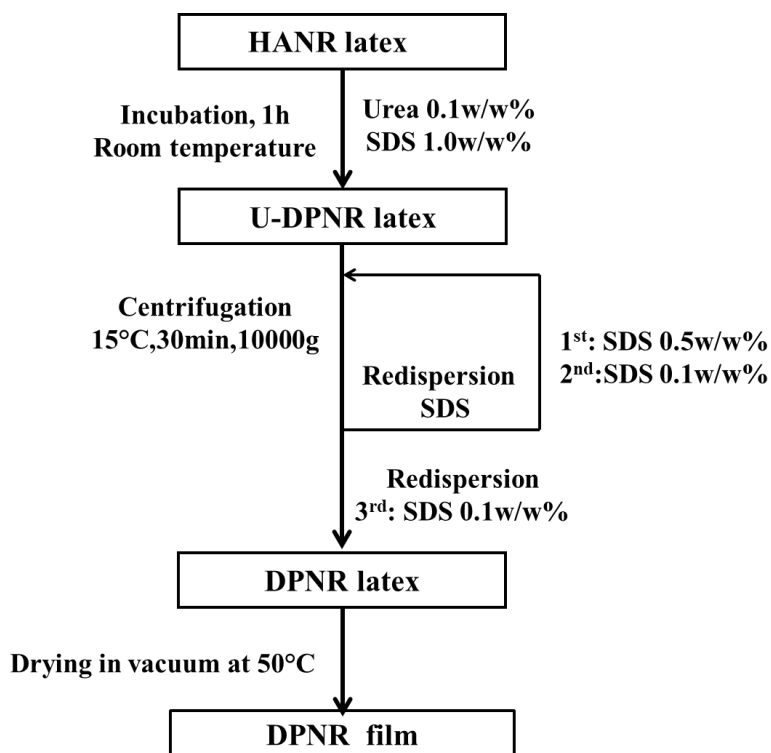


Fig. 4-4 DPNR の調製手順

#### 4.2.3 ビニルトリエトキシシランのグラフト共重合

DPNR ラテックスは Fig. 4-5 に示すように、DRC 20 w/w%および SDS の濃度を調整してからセパラブルフラスコに移し、1 時間窒素ガスをバブリングすることにより溶存酸素の除去を行った。窒素雰囲気下、200 rpm で攪拌しながら、Table 4-1 に示す条件でレドックス

系開始剤である TBHPO/TEPA、モノマーである VTES を順次滴下してから、30 °C で 2 時間グラフト重合を行った。反応終了後、ロータリーエバポレーターを用いて 80 °C で未反応モノマーを減圧除去し、得られたラテックスをシャーレに展開し、一昼夜風乾してから 50 °C で 1 週間減圧乾燥することにより脱タンパク質化天然ゴムーポリビニルトリエトキシシラングラフト共重合体 (DPNR-*graft*-Silica) のフィルムを作製した。

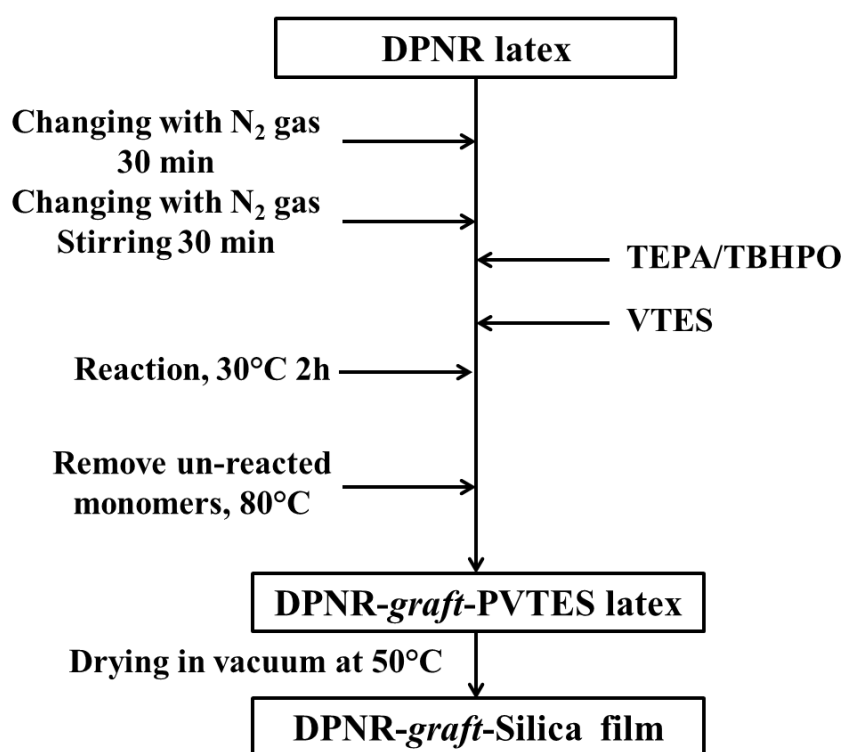


Fig. 4-5 DPNR-*graft*-Silica の調製手順

Table 4-1 各 DPNR-*graft*-Silica の反応条件

Sample No.	Initiator/mol/kg-rubber	VTES/mol/kg-rubber
DPNR- <i>graft</i> -Silica-1	0.033	0.5
DPNR- <i>graft</i> -Silica-2	0.066	0.5
DPNR- <i>graft</i> -Silica-3	0.099	0.5
DPNR- <i>graft</i> -Silica-4	0.033	1.05
DPNR- <i>graft</i> -Silica-5	0.066	1.05
DPNR- <i>graft</i> -Silica-6	0.099	1.05
DPNR- <i>graft</i> -Silica-7	0.033	1.5
DPNR- <i>graft</i> -Silica-8	0.066	1.5
DPNR- <i>graft</i> -Silica-9	0.099	1.5

#### 4.2.4 脱タンパク質化天然ゴム/シリカブレンドの調製

SDS 0.5 w/w%水溶液をセパラブルフラスコに入れ、1 時間窒素置換を行った。窒素雰囲気下、200 rpm で攪拌しながら、TBHPO/TEPA、VTES を順次滴下し、30 °C で 2 時間重合を行った。反応後、未反応モノマーはロータリーエバポレーターを用いて減圧留去し、ポリビニルトリエトキシシラン (PVTES) ラテックスを得た。

DPNR ラテックスにシリカ重量で 1.05 mol/kg-rubber 相当の PVTES ラテックスを加え、200 rpm で 30 分間攪拌することにより脱タンパク質化天然ゴム/シリカブレンド (DPNR-*blend*-Silica) ラテックスを調製した。得られたラテックスをシャーレに展開し、一昼夜風乾してから 50 °C で 1 週間減圧乾燥することにより DPNR-*blend*-Silica フィ

フィルムを作製した。

#### 4.2.5 DPNR の灰分測定と DPNR-graft-Silica のシリカ含有率測定

DPNR フィルム 0.1 g は、細断してから恒量に達したるつぼに移し、蓋をしない状態でガスバーナーを用いて弱火で加熱した。白煙が上がらなくなってから蓋をし、30 分間程度強熱後、恒量に達するまで繰り返し強熱した。得られた残留物重量から DPNR の灰分含有率を算出した。

シリカ含有率は、DPNR-graft-Silica に対して、DPNR と同様に求めた残留物重量から DPNR の灰分量を減算することにより算出した。

#### 4.2.6 透過型電子顕微鏡観察

試料の超薄切片は Reichert-Nissi 製 Ultracut N クライオミクロトームを用いて NR のガラス転移温度以下で切り出すことにより作製した。TEM 観察は、日本電子（株）製 JEM-2100 を用いて加速電圧 200 kV で行った。

#### 4.2.7 動的粘弾性試験

動的粘弾性測定は Anton Paar 製 Physica MCR 301 を用いて行った。測定治具は直径 12 mm の平行円板を用いた。試料には厚さ約 1 mm のフィルムを直径 12 mm の円盤状に打ち抜いたものを使用した。試料は、温度 130 °C、1 N の力を 45 分間かけることにより治具と融着した。動的粘弾性測定は、まず、周波数 1 Hz で歪依存性を求め、線形領域を決定した。次に、決定した線形領域において、温度-70~140 °C

で動的粘弾性の周波数依存性（周波数 0.1~10 Hz）を測定した。

### 4.3 結果と考察

#### 4.3.1 グラフト共重合体のキャラクタリゼーション

Table 4-2 に各 DPNR-*graft*-Silica のシリカ含有率を示す。シリカ含有率は、次式により、DPNR-*graft*-Silica の残留物重量から DPNR の灰分を減算することにより求めた。

$$\text{灰分含有率 [\%]: } R_m = \frac{W_{DA}}{W_{DB}} \times 100 \quad (4.10)$$

$$\text{シリカ含有率 [\%]: } R_{Si} = \frac{W_{GA} - W_{GB} \times R_m}{W_{GB}} \times 100 \quad (4.11)$$

ここで、 $W_{DB}$  (g) および  $W_{DA}$  (g) は DPNR の加熱前と加熱後の重量であり、 $W_{GB}$  (g) および  $W_{GA}$  (g) は DPNR-*graft*-Silica の加熱前と加熱後の重量である。DPNR-*graft*-Silica のシリカ含有率は 2.8~7.3 w/w% であった。DPNR-*graft*-Silica のシリカ含有率は、モノマー濃度に依存し、モノマー濃度の増加とともに増加したが、開始剤濃度には依存しなかった。この結果より、シリカ含有率はモノマー濃度のみ依存するということが明らかになった。

Table 4-2 各 DPNR-*graft*-Silica のシリカ含有率

Sample No.	Silica content/w/w%
DPNR- <i>graft</i> -Silica-1	2.8
DPNR- <i>graft</i> -Silica-2	2.8
DPNR- <i>graft</i> -Silica-3	2.8
DPNR- <i>graft</i> -Silica-4	5.4
DPNR- <i>graft</i> -Silica-5	5.7
DPNR- <i>graft</i> -Silica-6	5.3
DPNR- <i>graft</i> -Silica-7	7.6
DPNR- <i>graft</i> -Silica-8	7.5
DPNR- <i>graft</i> -Silica-9	7.3

#### 4.3.2 モルフォロジー

Fig. 4-6～14 に 5000 倍、10000 倍、20000 倍で撮影した DPNR-*graft*-Silica の TEM イメージを示す。ここで、白い領域は *cis*-1,4-ポリイソプレン粒子を、黒い領域はシリカ粒子を示している。全ての試料において、直径約 10~200 nm 程度のシリカ粒子が形成されていることが観察された。また、DPNR-*graft*-Silica-3、4、5、6、7、8、9 では多量成分である *cis*-1,4-ポリイソプレン粒子が少量成分であるシリカ粒子のマトリックスに分散し、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。Fig. 4-15 に DPNR-*graft*-Silica-5 に含まれるシリカと同量の PVTES をブレンドした DPNR-*blend*-Silica の TEM イメージを示す。DPNR-*graft*-Silica-5 では、厚さ十数 nm のナノマトリック



スが形成されていることが観察され、*cis*-1,4-ポリイソプレン粒子同士の融着は見られなかった。一方、DPNR-*blend*-Silica では、DPNR-*graft*-Silica で観察されたような粒径の大きなシリカ粒子は観察されず、*cis*-1,4-ポリイソプレン粒子の隙間を埋めるようにシリカ粒子が充填されていたが、*cis*-1,4-ポリイソプレン粒子同士が一部融着し、連続なナノマトリックスは形成されなかった。以上より、モノマー濃度 1.05 mol/kg-rubber 以上または、開始剤濃度 0.099 mol/kg-rubber で *cis*-1,4-ポリイソプレン粒子表面にケイ素含有ビニルモノマーをグラフト共重合することによってシリカナノマトリックス構造を有する天然ゴムを調製できることが明らかとなった。

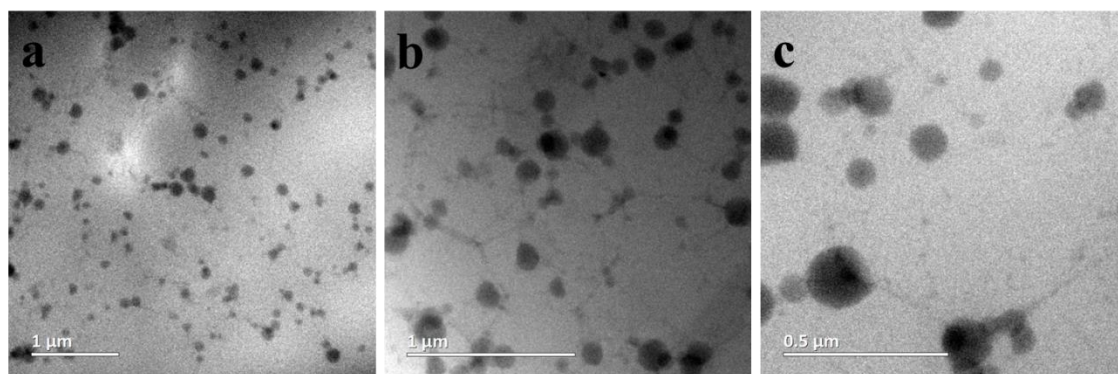


Fig. 4-6 DPNR-*graft*-Silica-1 の TEM イメージ (a) 5k (b) 10k (c) 20k

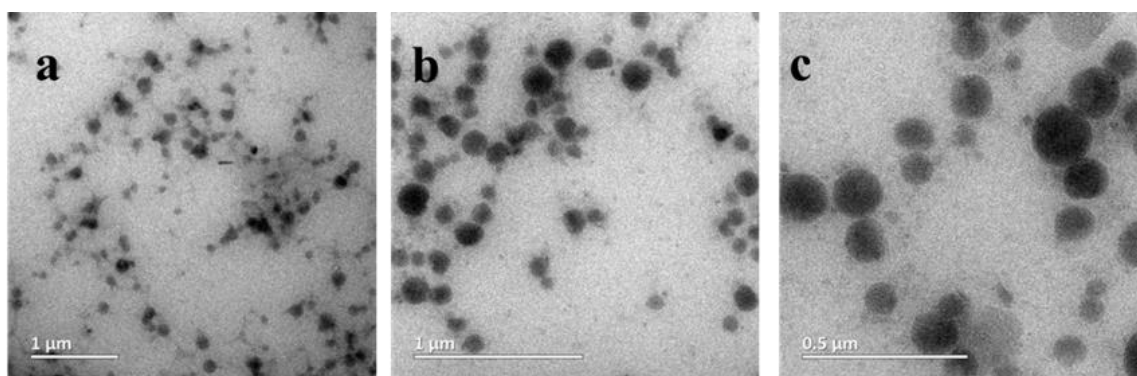


Fig. 4-7 DPNR-*graft*-Silica-2 の TEM イメージ (a) 5k (b) 10k (c) 20k

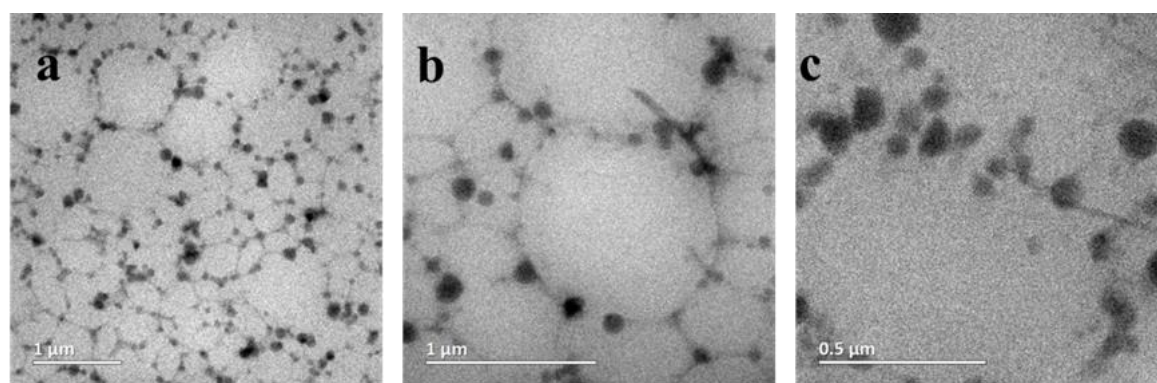


Fig. 4-8 DPNR-*graft*-Silica-3 の TEM イメージ (a) 5k (b) 10k (c) 20k

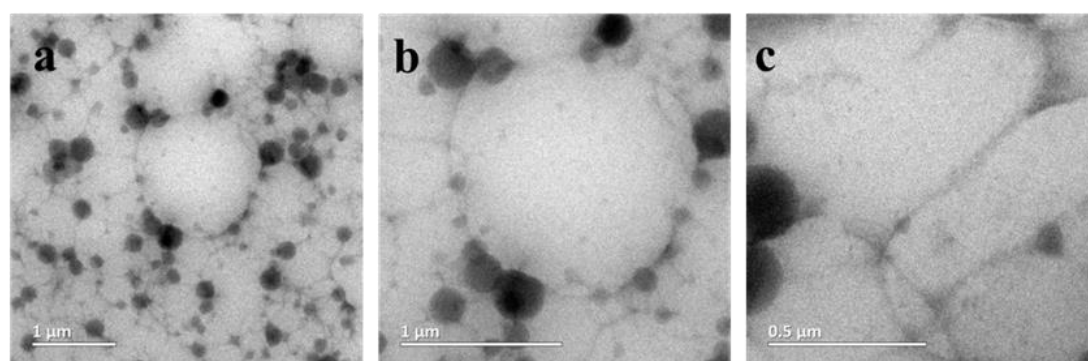


Fig. 4-9 DPNR-*graft*-Silica-4 の TEM イメージ (a) 5k (b) 10k (c) 20k

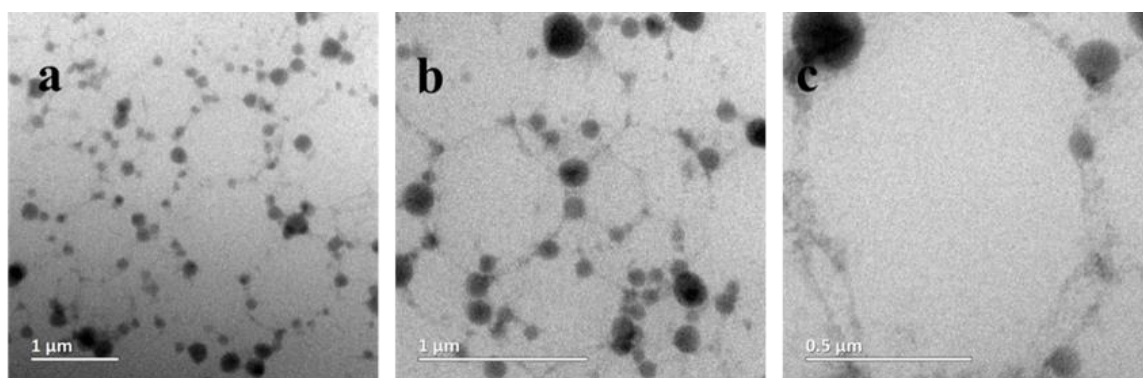


Fig. 4-10 DPNR-*graft*-Silica-5 の TEM イメージ (a) 5k (b) 10k (c) 20k

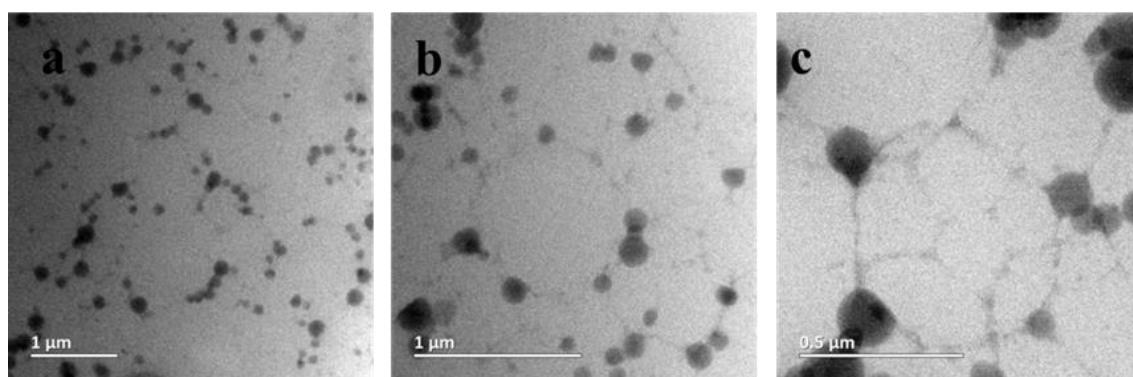


Fig. 4-11 DPNR-*graft*-Silica-6 の TEM イメージ (a) 5k (b) 10k (c) 20k

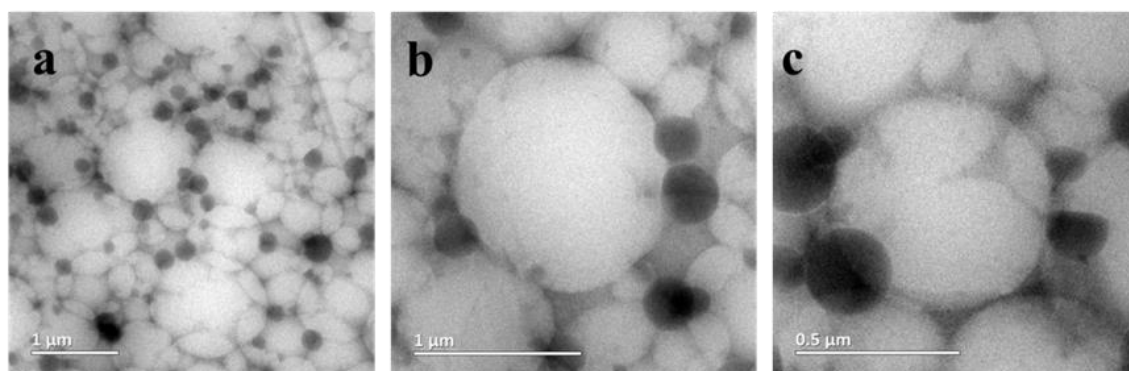


Fig. 4-12 DPNR-*graft*-Silica-7 の TEM イメージ (a) 5k (b) 10k (c) 20k

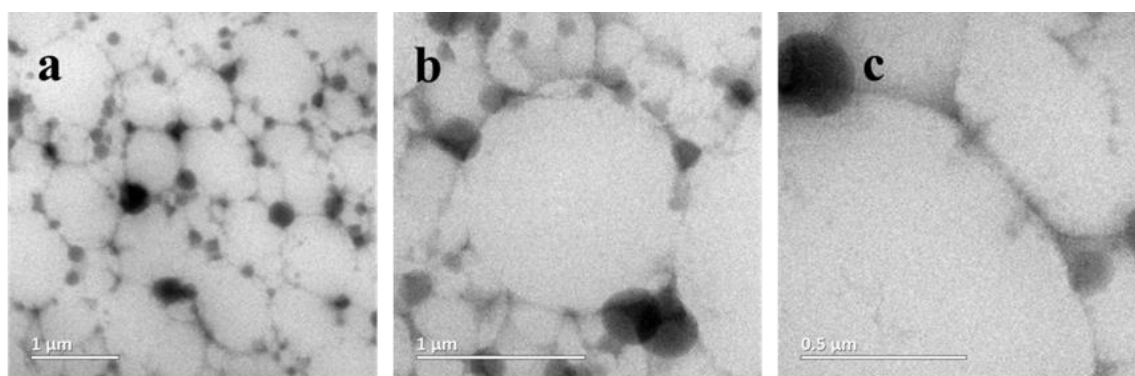


Fig. 4-13 DPNR-*graft*-Silica-8 の TEM イメージ (a) 5k (b) 10k (c) 20k

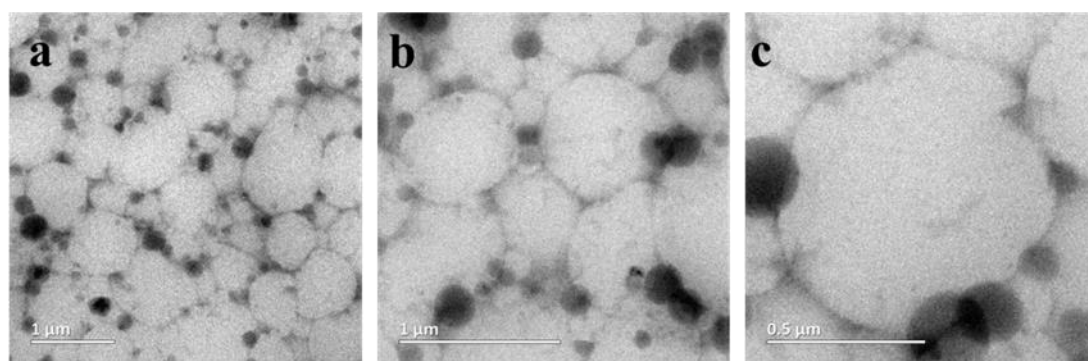


Fig. 4-14 DPNR-*graft*-Silica-9 の TEM イメージ (a) 5k (b) 10k (c) 20k

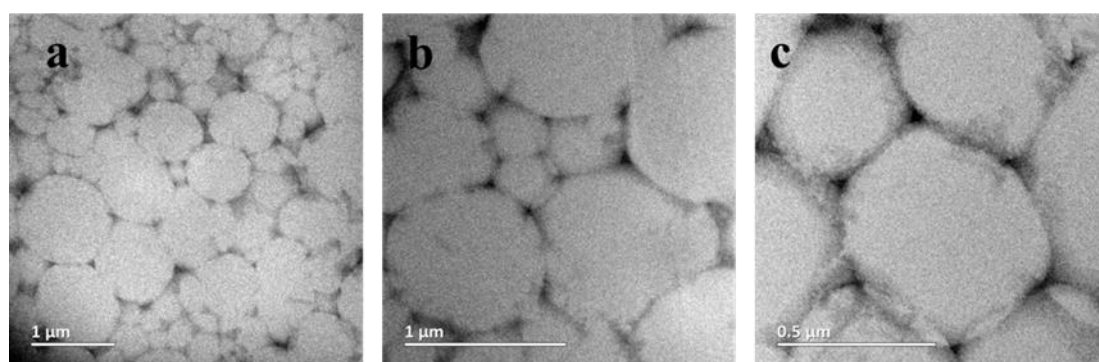


Fig. 4-15 DPNR-*blend*-Silica の TEM イメージ (a) 5k (b) 10k (c) 20k



## 4.3.3 動的粘弾性

## a. 平坦領域における動的弾性率の周波数依存性

Fig. 4-16 に DPNR-*graft*-Silica、DPNR、DPNR-*blend*-Silica の 30 °C における貯蔵弾性率 ( $G'$ ) の周波数依存性を示す。ここで、DPNR の  $G'$  の値は約 0.28 MPa であった。DPNR-*graft*-Silica の  $G'$  の値は全ての試料において DPNR の値より大きく、DPNR-*graft*-Silica-8 の  $G'$  の値は DPNR の約 2.1 倍 (0.60 MPa) であった。これに対し、DPNR-*blend*-Silica の  $G'$  の値は約 0.39 MPa であり、DPNR の約 1.4 倍であった。

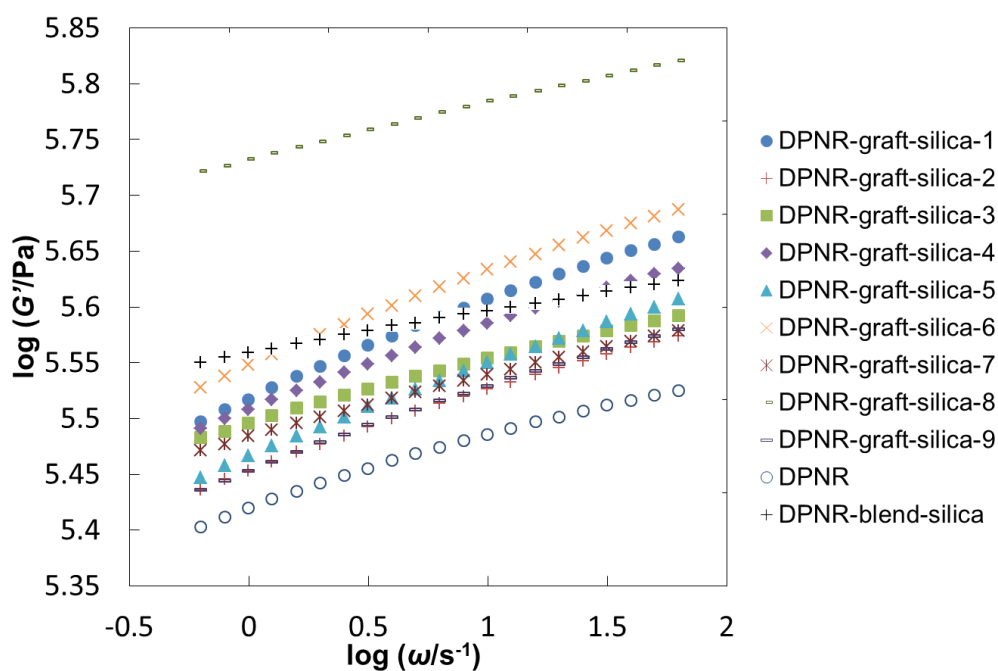


Fig. 4-16 DPNR-*graft*-Silica、DPNR、DPNR-*blend*-Silica の 30 °C における  $G'$  の周波数依存性

Fig. 4-17 に DPNR-*graft*-Silica、DPNR および DPNR-*blend*-Silica の 30 °C における損失弾性率 ( $G''$ ) の周波数依存性を示す。DPNR、DPNR-*graft*-Silica-1、2、3、4、6 および DPNR-*blend*-Silica では、 $G''$  の値は周波数の増加に伴い低下した。これは、ゴム状平坦領域における粘弾性効果によるものであり、一般的なゴム状物質と同様に  $G''$  は周波数に対して負の傾きを示した。一方、DPNR-*graft*-Silica-5、7、8、9 では、 $G''$  の値は周波数に依存せず、周波数に対する傾きはほぼ 0 であった。これは、通常のフィラー充填ゴムでは観察できなかった現象であり、ナノマトリックス構造の形成が一般的なゴム状物質とは異なる力学的エネルギー散逸を生じていることによると考えられる。

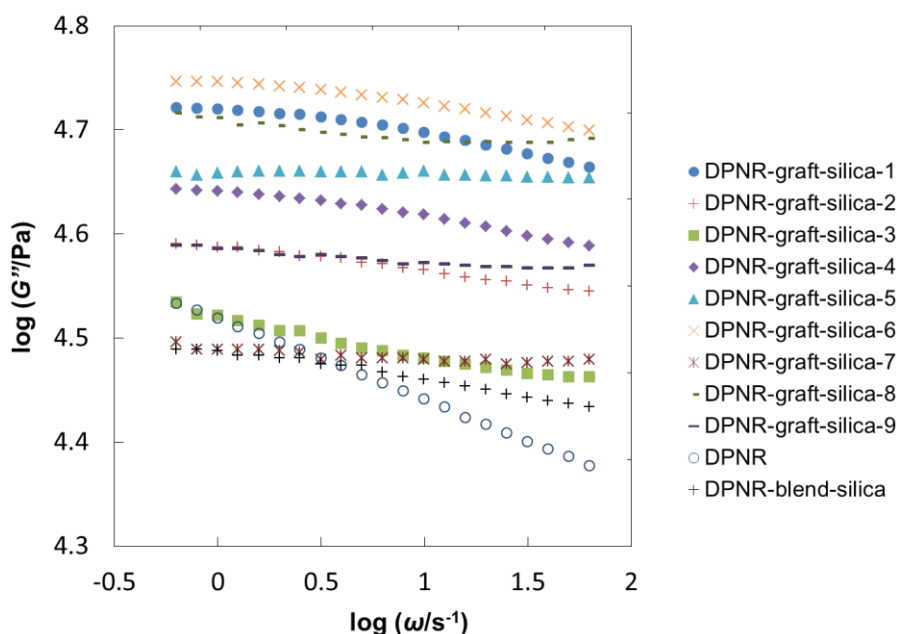


Fig. 4-17 DPNR-*graft*-Silica、DPNR および DPNR-*blend*-Silica の 30 °C における  $G''$  の周波数依存性

Fig. 4-18 に DPNR、DPNR-*graft*-Silica および DPNR-*blend*-Silica の 30 °C における損失正接 ( $\tan \delta$ ) の周波数依存性を示す。DPNR-*graft*-Silica-1、2、3、4、6、DPNR および DPNR-*blend*-Silica では、 $\tan \delta$  の値は周波数の増加に伴い低下した。一方、DPNR-*graft*-Silica-5、7、8、9 では、 $\tan \delta$  は低周波数領域で周波数に依存して変化した、周波数が増加すると周波数への依存性は小さくなった。この現象は、ポリスチレンやナノダイヤモンドをナノマトリックスとした天然ゴムにおいても観察されており<sup>12, 13</sup>、ナノマトリックス構造の形成に起因すると考えられる。

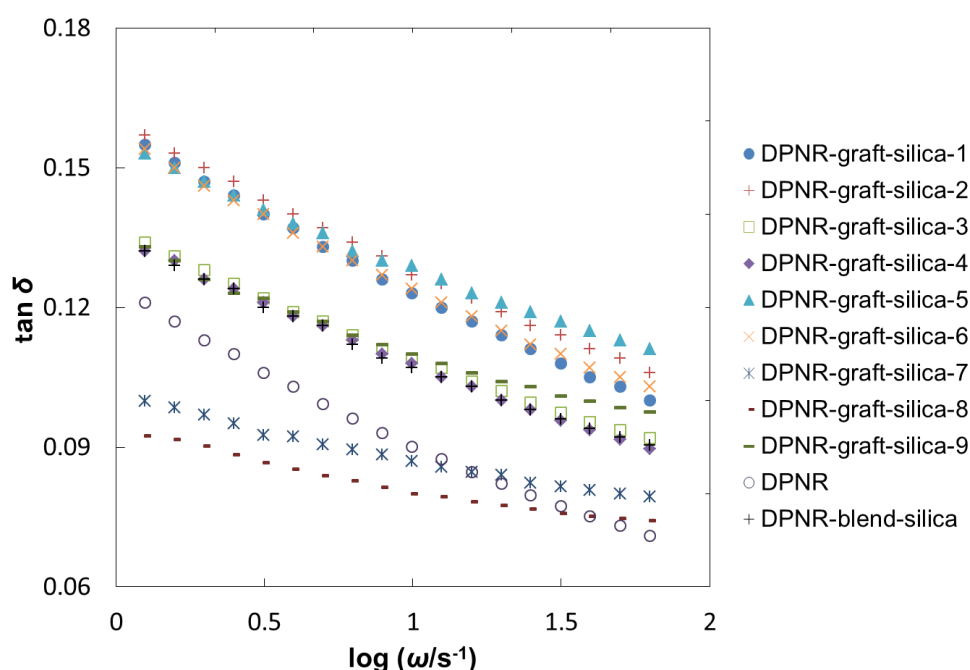


Fig. 4-18 DPNR、DPNR-*graft*-Silica および DPNR-*blend*-Silica の 30 °C における  $\tan \delta$  の周波数依存性

## b. 動的弾性率の温度依存性

Fig. 4-19 に DPNR-graft-Silica、DPNR および DPNR-blend-Silica の 1 Hz での  $G'$  の温度依存性を示す。全ての試料において  $-62.5^{\circ}\text{C}$  付近から NR のガラス転移に伴う  $G'$  の急激な低下が観察された。ガラス転移温度 ( $T_g$ ) 以上では、 $G'$  がほとんど変化しないゴム状平坦領域を示した。

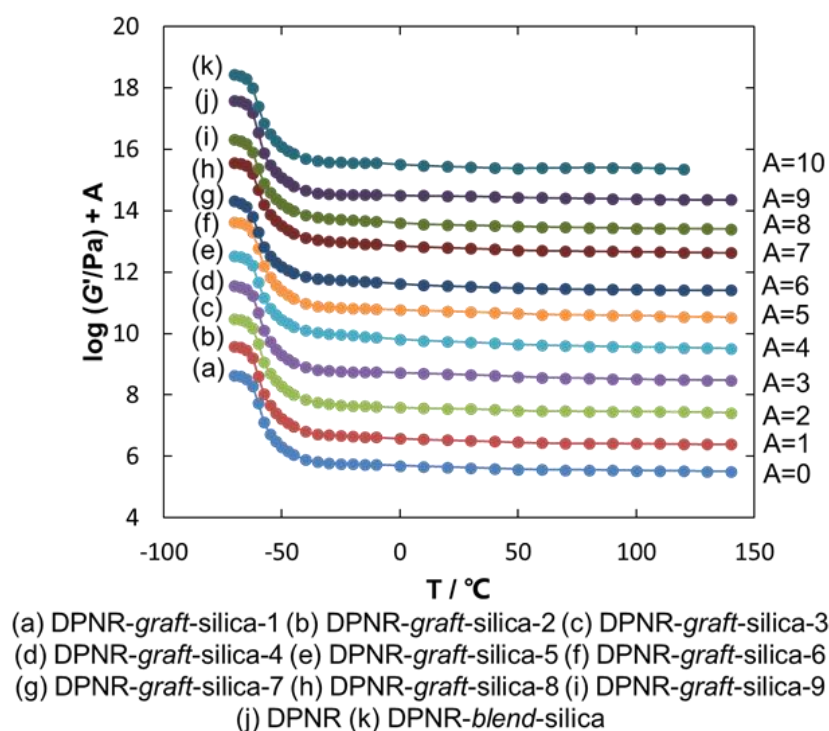


Fig. 4-19 DPNR-graft-Silica、DPNR および DPNR-blend-Silica における  $G'$  の温度依存性

Fig. 4-20 に DPNR-graft-Silica、DPNR および DPNR-blend-Silica の 1 Hz での  $G''$  の温度依存性を示す。全ての試料において  $-62.5^{\circ}\text{C}$  付近で



NR のガラス転移によるピークが観察された。Fig. 4-21 に DPNR-*graft*-Silica、DPNR および DPNR-*blend*-Silica の 1 Hz での  $\tan \delta$  の温度依存性を示す。全ての試料において  $-57.5^\circ\text{C}$  に NR のガラス転移によるピークが観察された。

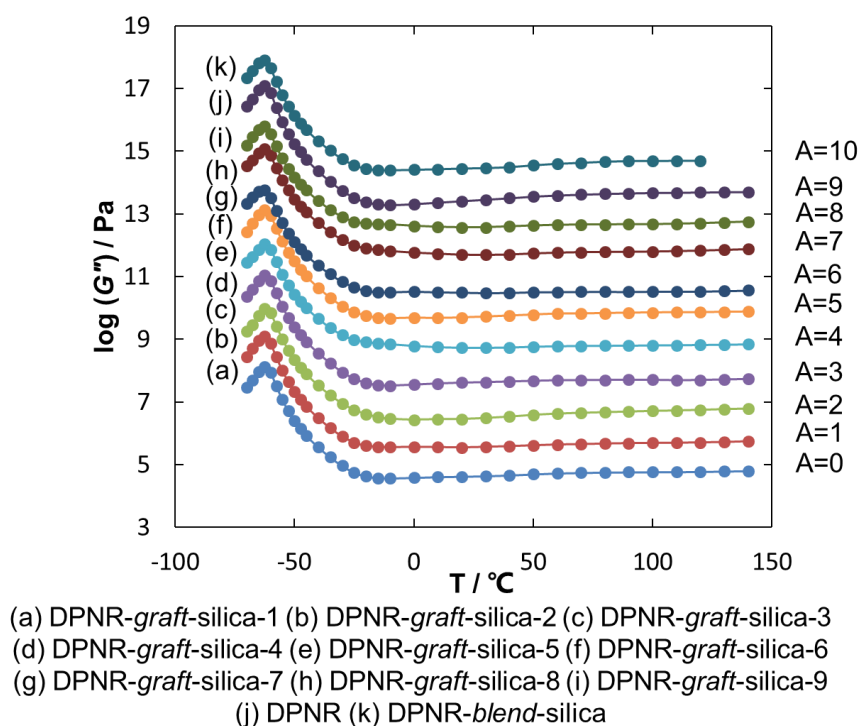


Fig. 4-20 DPNR-*graft*-Silica、DPNR および DPNR-*blend*-Silica における  $G''$  の温度依存性

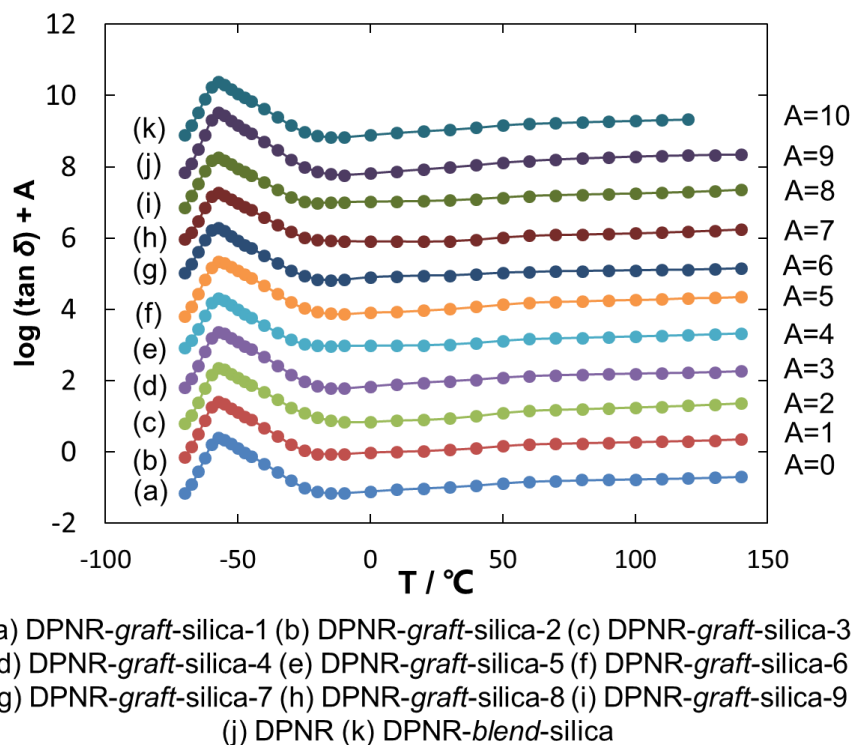


Fig. 4-21 DPNR-graft-Silica、DPNR および DPNR-blend-Silica における  $\tan \delta$  の温度依存性

#### c. 時間-温度換算則の適用

別添 1~33 に DPNR-graft-Silica、DPNR および DPNR-blend-Silica の  $-70 \sim 140$  °C での  $G'$ 、 $G''$  および  $\tan \delta$  の周波数依存性を示す。これらに時間-温度換算則を適用することによりマスターカーブの作成を試みた。ここで、基準温度 ( $T_r$ ) には周波数 1 Hz における  $G''$  のピークである  $-62.5$  °C を用いた。まず、 $\tan \delta$  の周波数依存性の測定で得られた曲線を横移動し、一本の曲線になる様に重ね合わせを行った。この際の横移動量を横シフトファクター  $a_T$  とした。次に得られた  $a_T$  用い

て、 $G''$ の周波数依存性の測定で得られた曲線を横移動した。最後に  $G''$ 曲線が一本の曲線になる様に縦移動を行い、マスターカーブを作成した。この際の縦移動量を縦シフトファクター $b_T$ として用いた。 $G'$ においても決定した $a_T$ と $b_T$ を用いて移動を行うことでマスターカーブを作成した。別添 34~44 に DPNR-graft-Silica、DPNR および DPNR-blend-Silica のマスターカーブを示す。

d. 横シフトファクター $a_T$ の温度依存性

Fig. 4-22 に DPNR-graft-Silica、DPNR および DPNR-blend-Silica の $a_T$ の温度依存性を示す。ここで点線は DPNR における WLF 式 (式 4.12) から見積もられた値を示す。WLF 式のパラメータ  $C_1$ 、 $C_2$  は Fig. 4-23 に示す DPNR の $-(T-T_r/a_T)$  対  $T-T_r$ プロットの傾きおよび切片から求め、 $C_1=13.2$ 、 $C_2=47.4$ であった。全ての試料において、 $a_T$ の温度依存性は WLF 式により見積もられた値とほぼ一致していたことから、今回調製した DPNR-graft-Silica、DPNR および DPNR-blend-Silica は NR の緩和に支配されていることが明らかとなった。

$$\log a_T = \frac{-C_1(T-T_r)}{C_2+(T-T_r)} \quad (4.12)$$

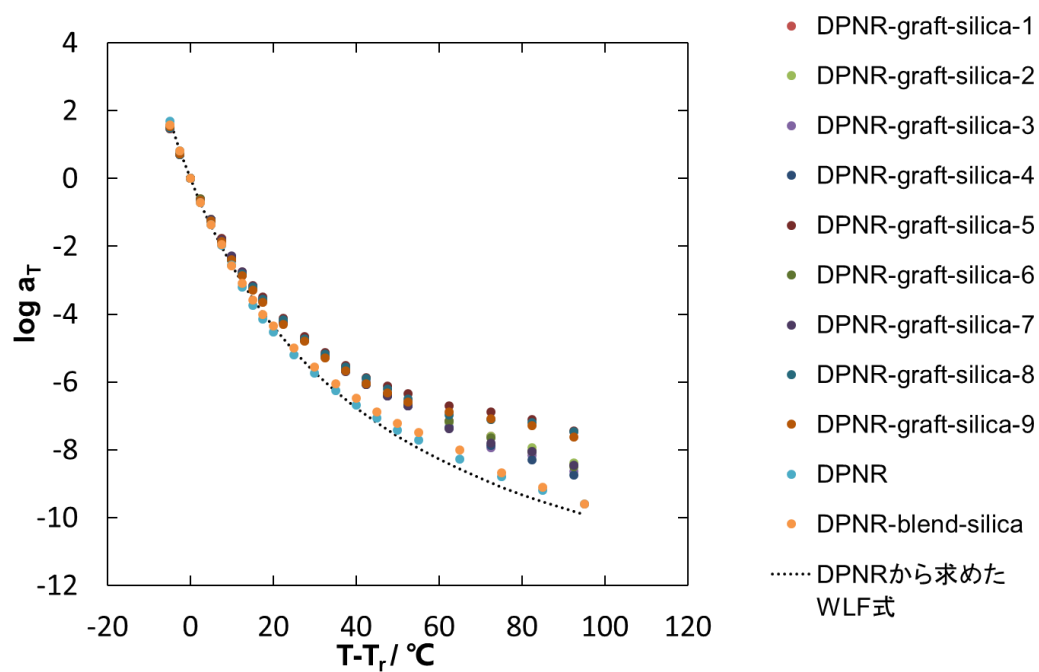


Fig. 4-22 DPNR-graft-Silica、DPNR および DPNR-blend-Silica の  $a_T$  の温度依存性

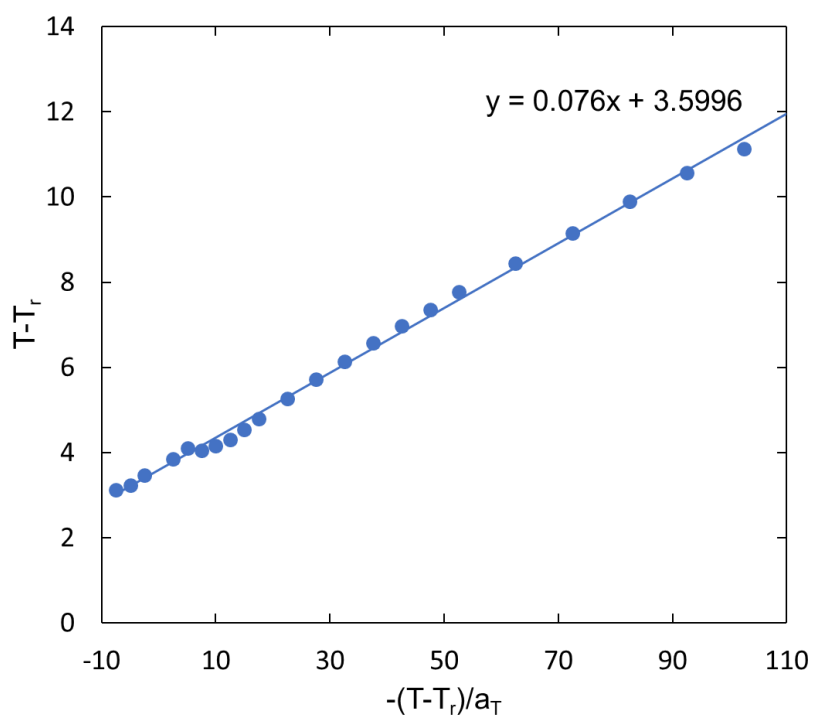


Fig. 4-23 DPNR の  $-(T - T_r/a_T)$  vs  $T - T_r$  プロット

e. 縦シフトファクター $b_T$ の温度依存性

Fig.4-24 に DPNR-*graft*-Silica、DPNR および DPNR-*blend*-Silica の  $b_T$  の温度依存性を示す。DPNR の  $b_T$  は、ガラス転移温度 ( $T_g$ ) 以下では負の傾きを示し、 $T_g$  以上では正の傾きを示した。Isono らの報告<sup>10</sup>に基づき、 $T_g$  以下では天然ゴムがガラス状態であるためエネルギー弾性を示し、 $T_g$  以上ではゴム状態であるためエントロピー弾性を示したと考えられる。

DPNR-*blend*-Silica では、DPNR と同様に  $T_g$  以下ではエネルギー弾性由来の負の傾きが観察されたが、 $T_g$  以上では傾きがほぼ 0 であった。DPNR-*blend*-Silica におけるモルフォロジー観察では所々に *cis*-1,4-ポリイソプレン粒子同士の融着が見受けられたため、フィラーが *cis*-1,4-ポリイソプレン粒子を完全に覆っていなかったが、シリカナノ粒子が密に充填されていたため、フィラー-フィラー相互作用によるエネルギー弾性を生じ、傾きがほぼ 0 になったのではないかと考えられる。

グラフト試料では、DPNR-*graft*-Silica-1、2、3、4、6 は正の傾きを、DPNR-*graft*-Silica-5、7、8、9 は負の傾きを示した。DPNR-*graft*-Silica-1、2、3、4、6 はシリカを含んでいるものの、フィラー-フィラー相互作用およびフィラー-ポリマー相互作用以上にポリマー-ポリマー相互作用が強く、エントロピー弾性が支配的であったため正の傾きを示したものと考えられる。一方、DPNR-*graft*-Silica-5、7、8、9 では、

天然ゴム由来のエントロピー弾性に加え、*cis*-1,4-ポリイソプレン粒子を完全に覆ったシリカ粒子由来のエネルギー弾性が生じ、負の傾きを示したものと考えられる。

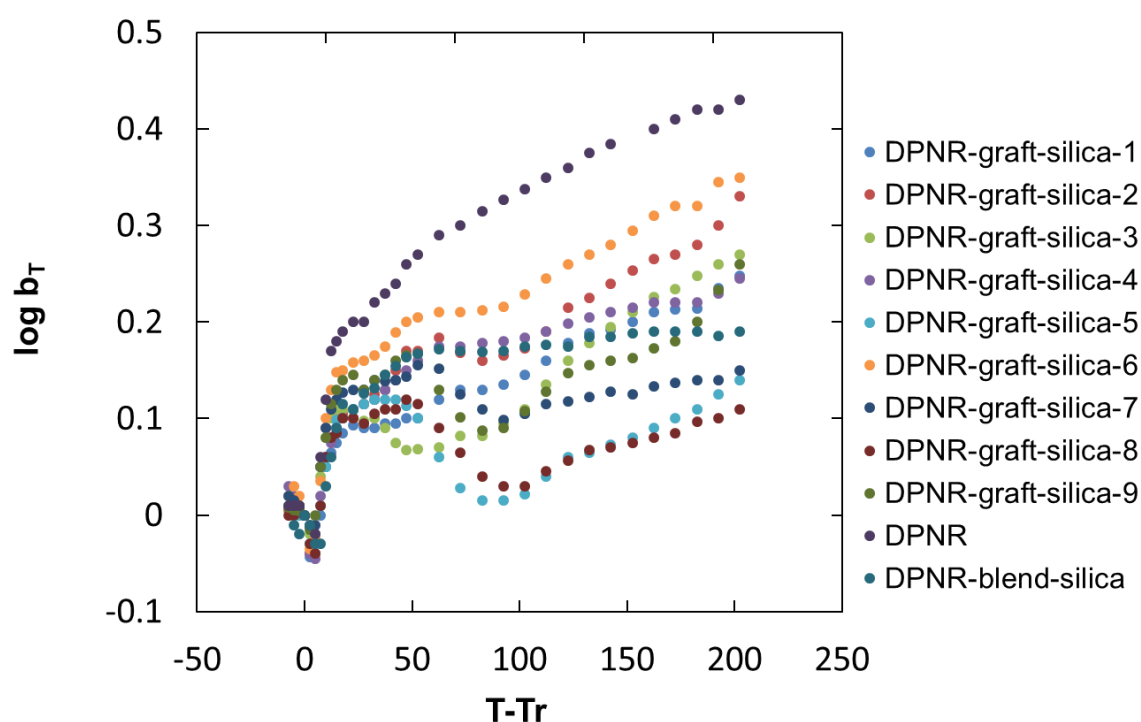


Fig.4-24 DPNR-graft-Silica、DPNR および DPNR-blend-Silica の

$b_T$  の温度依存性

#### 4.3.4 無機フィラーナノマトリックス構造を有する天然ゴムの弾性率

シリカナノマトリックス構造を有する天然ゴムは Fig. 4-25 (a) の模式図で示したようにゴムのみの領域 (ゴム単体) と天然ゴムとシリ

カで構成されたナノコンポジットの領域の 2 つから成ると考えられる。一般にブレンドポリマーの弾性率は高柳モデルによって記述できることが知られており<sup>14</sup>、直列モデルおよび並列モデルの組み合わせで考えることができ、無機フィラーナノマトリックス構造を有する天然ゴムの場合は Fig. 4-25 (b) のようなモデルが考えられる。

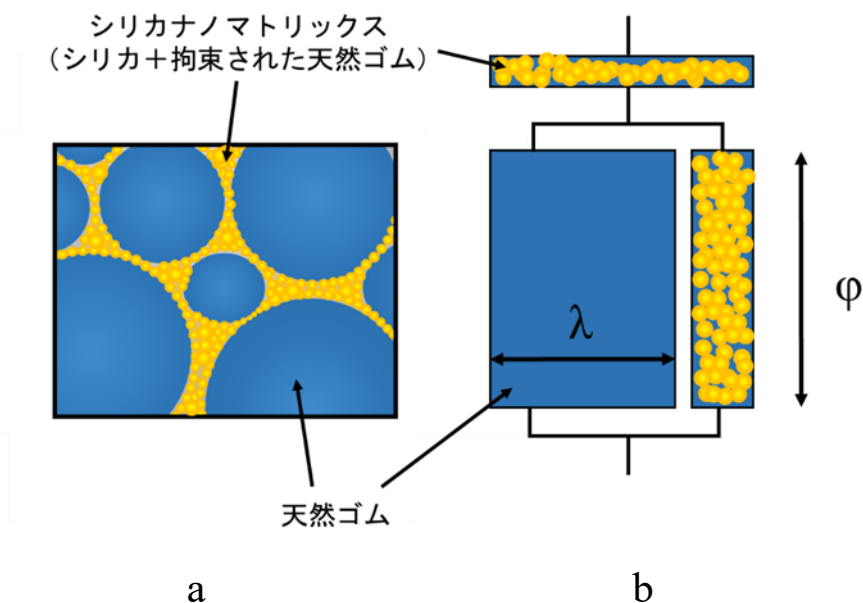


Fig. 4-25 (a) シリカナノマトリックス構造を有する天然ゴムと  
(b) 高柳モデルに基づく模式図

このモデルのずり変形における複素弾性率  $G^*$  は、式 (4.13) で表される。

$$\frac{1}{G^*} = \frac{\varphi}{\lambda G_{NR}^* + (1-\lambda) G_{NM}^*} + \frac{(1-\varphi)}{G_{NM}^*} \quad (4.13)$$

ここで、 $G_{NR}^*$ と $G_{NM}^*$ はそれぞれ天然ゴム単体およびナノマトリックス部分の複素弾性率である。 $\lambda$  と  $\varphi$  はそれぞれ並列モデルおよび直列モデルの体積分率であり、分散質である天然ゴム単体部分の体積分率  $V_{NR}$  との関係を表す式 (4.14) と式 (4.15) で表される<sup>2</sup>。

$$\lambda = \frac{(2+3V_{NR})}{5} \quad (4.14)$$

$$\varphi = \frac{5V_{NR}}{(2+3V_{NR})} \quad (4.15)$$

また、ナノマトリックス部分はバウンドラバーとして拘束されている天然ゴムとフィラーから成るナノコンポジットであると考えることができることから、ナノマトリックス部分の弾性率は Guth-Gold の式<sup>5-7</sup>を用いて式 (4.16) で表すことができる。

$$G_{NM}^* = G_{BR}^*(1 + 2.5c + 14.1c^2) \quad (4.16)$$

ここで、 $G_{BR}^*$ はバウンドラバーの弾性率、 $c$  はナノマトリックス内におけるフィラーの体積分率である。

ナノマトリックス内におけるフィラーの体積分率  $c$  は全体におけるフィラーの体積分率である  $x$  と拘束された天然ゴムの体積分率である  $y$  から式 (4.17) で表すことができる。



$$c = \frac{x}{x+y(1-x)} \quad (4.17)$$

また、天然ゴム単体部分の体積分率  $V_{NR}$  は式 (4.18) で表すことができると考えられる。

$$V_{NR} = \lambda\phi = \frac{(1-x)(1-y)}{x+y(1-x)+(1-x)(1-y)} \quad (4.18)$$

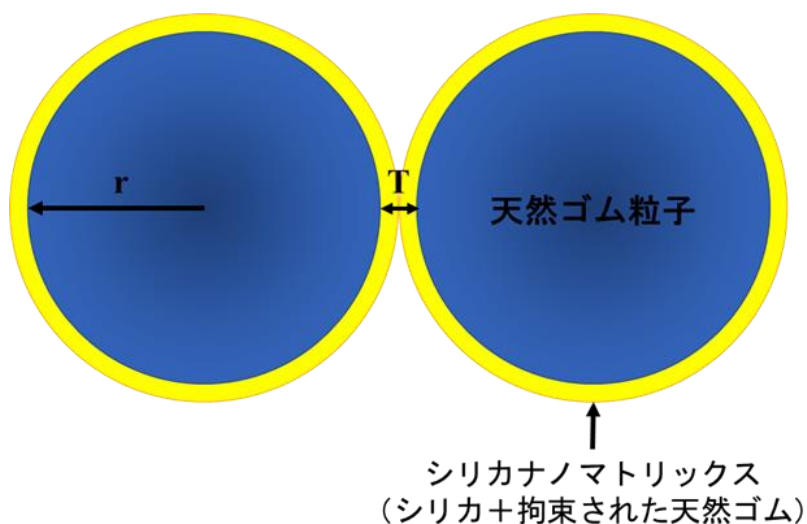


Fig.4-26 シリカナノマトリックスを介して隣合うゴム粒子の模式図

$V_{NR}$  は TEM によるモルフォロジー観察によって決定することができ、Fig. 4-26 のように厚さ  $T/2$  のナノマトリックスによって覆われた半径  $r$  の天然ゴム粒子が二つ並んでいると考えたとき、 $V_{NR}$  は式 (4.19) で算出することが出来る。

$$V_{NR} = \frac{\frac{4}{3}\pi r^3}{\frac{4}{3}\pi(r+\frac{T}{2})^3} \quad (4.19)$$

これらの式をもとに算出した各試料におけるナノマトリックス部分の弾性率、マトリックス中のバウンドラバーの弾性率、体積分率、高柳モデルにおけるパラメータを Table 4-3 に示す。

Table 4-3 各試料における弾性率および高柳モデルのパラメータ

Sample	$x$	$y$	T/nm	$V_{NR}$	$c$	$G^*$ /MPa	$\lambda$	$\phi$	$G^*_{BR}$ /MPa	$G^*_{NM}$ /MPa
DPNR-graft-Silica-3	0.010	0.020	10	0.971	0.333	0.201	0.982	0.988	0.700	2.379
DPNR-graft-Silica-4	0.019	0.010	10	0.971	0.662	0.375	0.983	0.988	1.390	12.276
DPNR-graft-Silica-5	0.020	0.009	10	0.971	0.697	0.345	0.983	0.988	1.098	10.537
DPNR-graft-Silica-6	0.019	0.010	10	0.971	0.658	0.418	0.983	0.988	1.697	14.859
DPNR-graft-Silica-7	0.028	0.002	10	0.971	0.934	0.339	0.982	0.988	0.644	10.068
DPNR-graft-Silica-8	0.027	0.002	10	0.971	0.933	0.597	0.983	0.988	1.592	24.846
DPNR-graft-Silica-9	0.026	0.003	10	0.971	0.900	0.330	0.982	0.988	0.657	9.639
DPNR-blend-Silica	0.021	0.008	10	0.971	0.730	0.262	0.982	0.988	0.560	5.786

DPNR-graft-Silica-1、2 はナノマトリックス構造の形成が観察できなかったため、弾性率を算出することはできなかった。また、*cis*-1,4-ポリイソプレン粒子間に存在するナノマトリックスの厚さはTEMイメージより、約 10 nm 程度であることが観察できたので T には 10 nm を用いた。

ゴムに CB やカーボンナノチューブ (CNT) を充填した際のバウンドラバーの弾性率は 10 MPa 程度であると報告されているが<sup>15,16</sup>、今回調製した試料において算出された $G^*_{BR}$ は 0.6~1.6 MPa であり、シリ

カ充填時のバウンドラバーの弾性率は CB や CNT 充填時の十分の一程度であるということが明らかとなった。

次に、天然ゴム-フィラー間の結合の影響を検討するために DPNR-*graft*-Silica-5 と DPNR-*blend*-Silica の弾性率を比較する。これらの試料は同量のシリカを含有していることから、違いは天然ゴム-フィラー間の結合の有無のみである。しかしながら、DPNR-*graft*-Silica-5 の  $G_{BR}^*$  と  $G_{NM}^*$  は、DPNR-*blend*-Silica の約二倍であった。この差はバウンドラバーの生成機構に起因すると考えられる。シリカにおけるバウンドラバーの生成は、CB におけるバウンドラバーの生成機構とは異なると報告されている<sup>17</sup>。CB の場合、フィラー表面とゴムの間における物理的・化学的相互作用によってバウンドラバーが生成するが、シリカの場合、フィラーが凝集する際に凝集体内にトラップされたゴムがバウンドラバーに対応すると考えられている (Fig. 4-27)<sup>18,19</sup>。従って、DPNR-*blend*-Silica では、見かけ上のバウンドラバーとしてシリカ粒子が拘束した天然ゴムが存在するのみで、ゴム-フィラー間の結合は存在しないと考えられる。これに対して、カップリング剤存在下でゴムにシリカを充填した場合は、ゴム-シリカ間で化学的な結合が生じるため、CB 充填ゴムにおけるバウンドラバーと類似の構造が形成するとされている<sup>17</sup>。それ故、DPNR-*graft*-Silica-5 では DPNR-*blend*-Silica とは異なり、化学的な結合によりバウンドラバーを形成したと考えられる。バウンドラバーは弾性率に大きな影響を与える

事を踏まえると<sup>20, 21</sup>、上記のバウンドラバーの生成機構の違いが DPNR-*graft*-Silica-5 と DPNR-*blend*-Silica の弾性率の違いを生じたと示唆される。

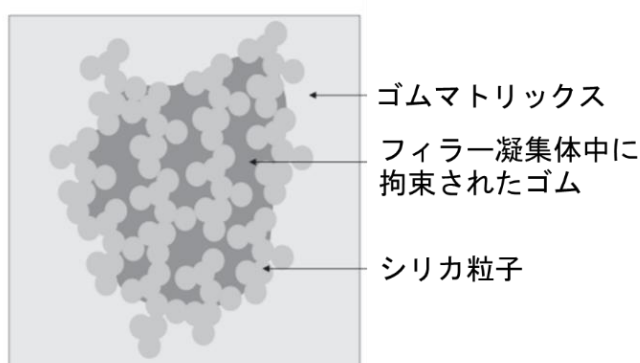


Fig.4-27 シリカナノマトリックス構造を有する天然ゴム中に存在する見かけ上のバウンドラバーの模式図

#### 4.4 結論

尿素を用いて脱タンパク質化を行ったゴム粒子の表面に、ラテックスの状態では有機レドックス開始剤 (TBHPO/TEPA) を用いてケイ素含有ビニルモノマー (VTES) をグラフト共重合してから加水分解および脱水縮合することにより DPNR-*graft*-Silica を調製した。TEM を用いて DPNR-*graft*-Silica のモルフォロジー観察を行ったところ、モノマー濃度 1.05 mol/kg-rubber 以上および開始剤濃度 0.099 mol/kg-rubber 以上で調製した DPNR-*graft*-Silica は直径約 1  $\mu\text{m}$  の *cis*-1,4-ポリイソプレン粒子が厚さ十数 nm のシリカ充填ゴムのマトリックス

に分散した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。

動的粘弾性の周波数依存性を $-70\sim 140\text{ }^{\circ}\text{C}$ で測定後、時間温度換算則を適用し、 $a_T$ および $b_T$ を決定することで $\tan \delta$ 、 $G'$ および $G''$ のマスターカーブを作成した。DPNR-*graft*-Silica、DPNR および DPNR-*blend*-Silica の $a_T$ の温度依存性は、DPNR における WLF 式によって見積もられた値とほぼ一致しており、これらの試料は NR の緩和に支配されていることが明らかとなった。また、 $b_T$ の温度依存性より、モノマー濃度  $1.05\text{ mol/kg-rubber}$ 、開始剤濃度  $0.066\text{ mol/kg-rubber}$  で調製した DPNR-*graft*-Silica およびモノマー濃度  $1.5\text{ mol/kg-rubber}$  以上で調製した DPNR-*graft*-Silica は、エントロピー弾性とエネルギー弾性を同時に発現することが明らかとなった。

NR-フィラー間の結合と物性の関係を検討するために高柳モデルと Guth-Gold の式を用いてバウンドラバーおよびナノマトリックス部の弾性率を算出した。DPNR-*graft*-Silica のバウンドラバーの弾性率は同量のシリカを含有した DPNR-*blend*-Silica の約二倍であった。2つの試料における違いは NR-フィラー間の結合の有無のみであったことから、力学物性の向上は NR-フィラー間の結合に起因することが明らかとなった。

## 4.5 参考文献

1. S. Kawahara; T. Kawazura; T. Sawada; Y. Isono, Preparation and characterization of natural rubber dispersed in nano-matrix. *Polymer* **2003**, *44* (16), 4527-4531.
2. M. Takayanagi; S. Uemura; S. Minami, Application of equivalent model method to dynamic rheo-optical properties of crystalline polymer. *Journal of Polymer Science Part C: Polymer Symposia* **1964**, *5* (1), 113-122.
3. N. H. Yusof; K. Noguchi; L. Fukuhara; Y. Yamamoto; S. Kawahara, Preparation and properties of natural rubber with filler nanomatrix structure. *Colloid and Polymer Science* **2015**, *293* (8), 2249-2256.
4. Y. Sato, A theoretical study of mechanical properties of filler reinforced rubber vulcanizates I. *Nippon Gomu Kyokaishi* **1966**, *39* (3), 185-193.
5. E. Guth; O. Gold, Viscosity and electroviscous effect of the AgI sol. II. Influence of the concentration of AgI and of electrolyte on the viscosity. *Phys. Rev* **1938**, *53*, 322.
6. H. M. Smallwood, Limiting law of the reinforcement of rubber. *Journal of Applied Physics* **1944**, *15* (11), 758-766.
7. E. Guth, Theory of filler reinforcement. *Journal of Applied Physics* **1945**, *16* (1), 20-25.
8. Y. Sato, Theoretical studies of the mechanical properties of filler reinforced rubber vulcanizates II. *Nippon Gomu Kyokaishi* **1966**, *39* (6), 420-

429.

9. Y. Isono, Study on hierarchical structures and nonlinear viscoelastic properties of polymer and rubber materials. *Nihon Reoroji Gakkaishi* **2008**, *36* (5), 203-212.

10. Y. Isono; T. Aoyama, Filler effects on temperature shift factors in viscoelastic properties of carbon black filled rubbers. *Nihon Reoroji Gakkaishi* **2013**, *41* (3), 137-144.

11. S. Kawahara; W. Klinklai; H. Kuroda; Y. Isono, Removal of proteins from natural rubber with urea. *Polymers for Advanced Technologies* **2004**, *15* (4), 181-184.

12. S. Kawahara; Y. Yamamoto; S. Fujii; Y. Isono; K. Niihara; H. Jinnai; H. Nishioka; A. Takaoka, FIB-SEM and TEMT observation of highly elastic rubbery material with nanomatrix structure. *Macromolecules* **2008**, *41* (12), 4510-4513.

13. A. Gannoruwa; S. Kawahara, Distribution of nanodiamond inside the nanomatrix in natural rubber. *Langmuir* **2018**, *34* (23), 6861-6868.

14. 高柳素夫; 針間浩; 岩田安弘, ポリマーブレンドの粘弾性特性と模型実験による検討. *材料* **1963**, *12* (116), 389-394.

15. K. Nakajima; M. Ito; H. K. Nguyen; X. Liang, Nanomechanics of the rubber-filler interface. *Rubber Chemistry and Technology* **2017**, *90* (2), 272-284.

16. D. Wang; S. Fujinami; K. Nakajima; K. Niihara; S. Inukai; H. Ueki; A. Magario; T. Noguchi; M. Endo; T. Nishi, Production of a cellular structure in carbon nanotube/natural rubber composites revealed by nanomechanical mapping. *Carbon* **2010**, 48 (13), 3708-3714.
17. M. Ito, Elastomers as network polymers. *Journal of Network Polymer, Japan* **2012**, 33 (5), 235-241.
18. F. Yatsuyanagi; N. Suzuki; M. Ito; H. Kaidou, Effects of secondary structure of fillers on the mechanical properties of silica filled rubber systems. *Polymer* **2001**, 42 (23), 9523-9529.
19. R. Unagami; M. Ito; S. Ono, Filler gel and rubber gel in silica-filled rubber systems. *Nippon Gomu Kyokaishi* **2004**, 77 (11), 375-381.
20. S. Mihara, Insight into chemical reaction and reinforcement mechanism of silica filled rubber during processing. *Nippon Gomu Kyokaishi* **2015**, 88 (10), 425-430.
21. Y. Fukahori, New progress in the carbon black reinforcement of rubber (Part 2); The interface between carbon particles and rubber confirmed through the newest observation. *Nippon Gomu Kyokaishi* **2010**, 83 (6), 182-189.



## 第 5 章 ナノマトリックス構造におけるシリカナノ粒子の微細化

### 5.1 緒言

シリカナノマトリックスは、第 4 章までの研究により、天然ゴムの物性に重要な役割を担うことが明らかとなった。これは、ナノ粒子が凝集することによって形成されるフィラーネットワーク<sup>1-7</sup>の弾性率への効果<sup>8-15</sup>よりも顕著であることがわかった。とりわけ、ナノマトリックス構造は、フィラーネットワークにおけるフィラー凝集体近傍での応力集中<sup>16-18</sup>を妨げることができるため、天然ゴムの物性をより効果的に改善することができた。これは、過去の研究で、フィラーネットワークにおける、フィラー-フィラー間相互作用を抑え、ポリマー-フィラー間相互作用を改善する試み<sup>11, 19-22</sup>よりも格段に優れていた。

しかしながら、シリカナノマトリックス構造では、ラテックスの状態で VTES を *cis*-1,4-ポリイソプレン粒子の表面にグラフト共重合する際<sup>23, 24</sup>、形成されるコロイダルシリカの粒子径を制御することはできなかった。例えば、第 4 章では、シリカナノ粒子の粒子径は数 nm から 200 nm であることが示された。それ故、天然ゴムの物性は、シリカナノマトリックス構造を形成しても、期待通りに改善できなかった。これは、異なる粒子径のシリカナノ粒子が存在することによ

り、応力集中が起こり、クラックが容易に発生したことに起因すると推定される。それ故、大粒径のシリカ粒子の生成を防ぎ、シリカナノ粒子の粒子径を制御する必要があると考えられる。この問題を解決するためには、モノマーに結合するアルコキシシリル基の加水分解の速度を制御する必要があると考えられる。

第 5 章では、STMS に着目した。STMS は、バルクな官能基であるフェニル基の立体障害により、アルコキシシリル基の加水分解を抑制できると考えられる<sup>25,26</sup>。これにより、緩やかに反応を行うことにより、大粒径のシリカ粒子の生成を妨げることができると期待される。そこで、脱タンパク質化した天然ゴム粒子に表面で STMS のグラフト共重合を行ってから加水分解および縮合することにより、微細なシリカナノ粒子を含むナノマトリックス構造を有する天然ゴムを調製する検討を行った。

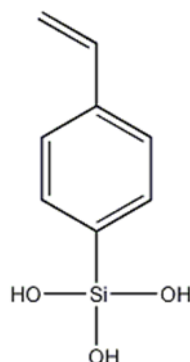
## 5.2 実験

### 5.2.1 試薬・試料

#### a. 試薬

ドデシル硫酸ナトリウム ((SDS) 1 級)、*tert*-ブチルヒドロペルオキシド ((TBHPO) 純度 67 %)、テトラエチレンペンタミン (TEPA) はキシダ化学 (株) 製を用いた。尿素 (特級)、水酸化ナトリウム、四酸化オスミウム水溶液はナカライテスク (株) 製を用いた。トリメ

トキシシリルスチレン (STMS) は信越化学工業 (株) 製を用いた。



*p*-styryltrimethoxysilane (STMS)

試料の精製等に用いた、メタノール、アセトン、トルエンは市販品 (ナカライテスク (株) 製) をそのまま用いた。

#### b. 試料

天然ゴムラテックスは市販の高アンモニア天然ゴム (HANR) ラテックス (乾燥ゴム含有率 (DRC) : 60 w/w%) を使用した。

#### 5.2.2 天然ゴムの脱タンパク質化

天然ゴムの脱タンパク質化は Fig. 5-1 に示すように、DRC を 30 w/w%に調整した HANR ラテックスに界面活性剤 (SDS) 1 w/w%および尿素 0.1 w/w%を加え、室温で 1 時間インキュベーションすることにより行った。得られたラテックスを 15 °C、10,000 g で 30 分間遠心分離することによりゴム分と漿液を分離した。ゴム分を回収し、SDS 水溶液に分散させてから遠心分離を行うという一連の洗浄操作を 3 回繰り返すことにより、DRC 約 30 w/w%および SDS 濃度 0.1 w/w%の DPNR ラテックスを調製した<sup>27</sup>。このとき、SDS 濃度は、遠

心分離 1 回目で 0.5 w/w%、2 回目で 0.1 w/w%、3 回目で 0.1 w/w% に調整した。DPNR ラテックスをシャーレに展開し、一昼夜風乾してから 50 °C で 1 週間減圧乾燥することにより DPNR フィルムを得た。

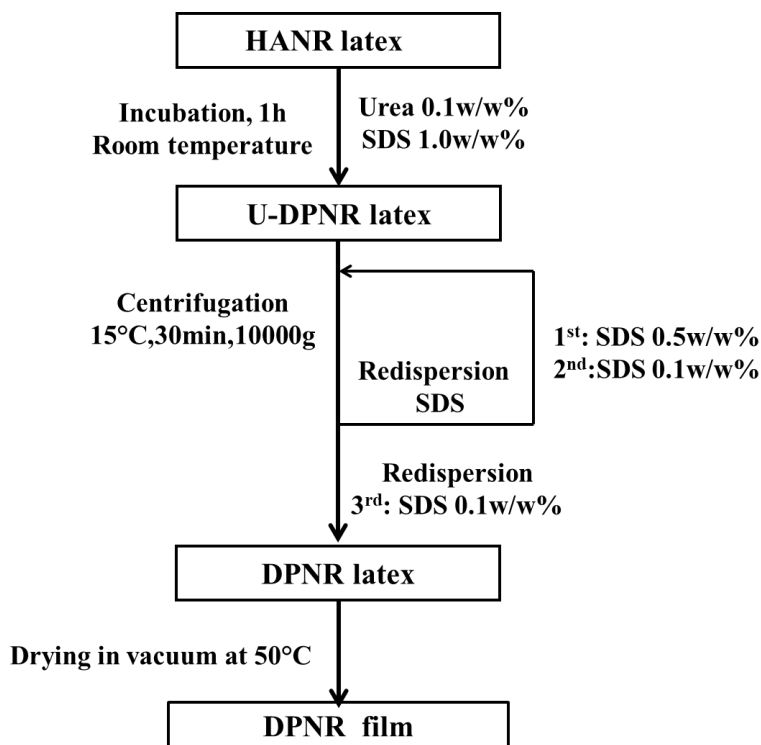


Fig. 5-1 DPNR の調製手順

### 5.2.3 トリメトキシシリルスチレンのグラフト共重合

DPNR ラテックスは Fig. 5-2 に示すように、DRC 20 w/w%および SDS の濃度を調整してからセパラブルフラスコに移し、1 時間窒素ガスをバブリングすることにより溶存酸素の除去を行った。窒素雰囲気下、200 rpm で攪拌しながら、レドックス系開始剤である TBHPO/TEPA、モノマーである STMS を順次滴下してから、30 °C で

2 時間グラフト重合を行った。反応終了後、得られたラテックスをシャーレに展開し、一昼夜風乾してから 50 °C で 1 週間減圧乾燥することにより脱タンパク質化天然ゴム-ポリトリメトキシシリルスチレン共重合体 (DPNR-*graft*-STMS) のフィルムを作製した。

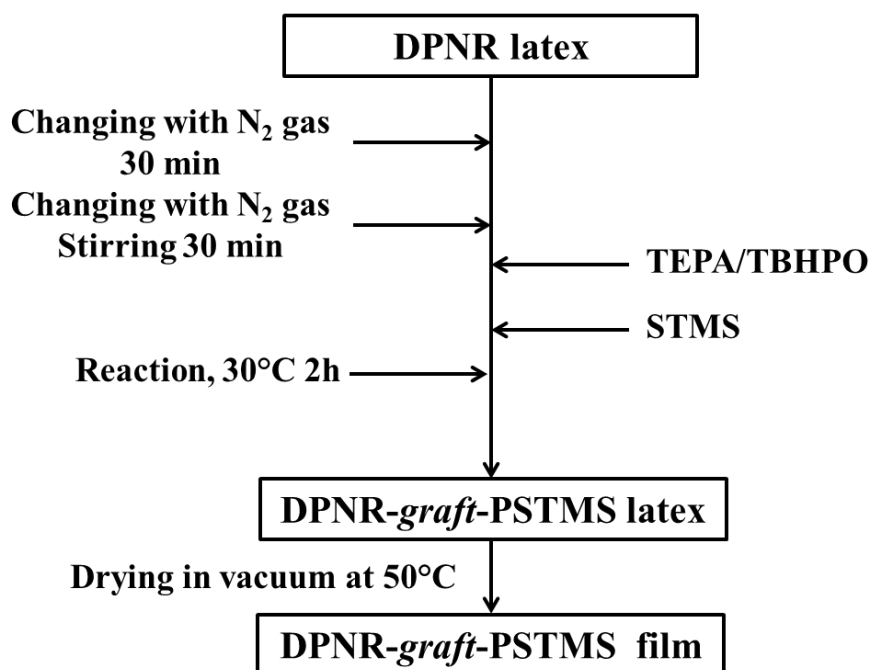


Fig. 5-2 DPNR-*graft*-PSTMS の調製手順

#### 5.2.4 試料の精製

##### a. 脱タンパク質化天然ゴムの精製

DPNR を約 1 mm 四方に細かく切り、ソックスレー抽出器を用いて遮光しながら窒素雰囲気下でアセトンを還流することにより 24 時間抽出を行った。抽出後の DPNR-AE は、50 °C で減圧乾燥を行った。

これにより、NR に含まれる混合脂肪酸を抽出した。

#### b. 脱タンパク質化天然ゴムーポリトリメトキシシリルスチレン共重合体の精製

DPNR-*graft*-PSTMS を約 1 mm 四方に細かく切り、ソックスレー抽出器を用いて遮光しながら窒素雰囲気下でアセトンを還流することにより 24 時間抽出を行った。抽出後の DPNR-*graft*-PSTMS-AE は、50 °C で減圧乾燥を行った。これにより、DPNR-*graft*-PSTMS に含まれる STMS モノマーを抽出した。

#### 5.2.5 透過型電子顕微鏡観察

試料の超薄切片は Reichert-Nissi 製 Ultracut N クライオミクロトームを用いて NR のガラス転移温度以下で切り出すことにより作製した。TEM 観察は日本電子（株）製 JEM-2100 を用いて加速電圧 200 kV で行った。

#### 5.2.6 引張試験

引張試験は Instron 製 3365 型万能試験機を用いて JIS K6251 に準じて行った。フィルムをダンベル状 7 号形で打ち抜き、室温下、200 mm/min で引張試験を行った。

#### 5.2.7 動的粘弾性試験

動的粘弾性測定は、Anton Paar 社製の Physica MCR 301、治具は直径 12 mm の平行円板を用いて測定した。試料は、直径 12 mm の円盤状に打ち抜き、130 °C、0.2 N で 30 分間かけて治具と融着した。周波数

1 Hz、温度 30 °C でひずみ分散測定を行い、線形領域を求めた。線形領域での測定条件は角周波数 0.1~10 Hz、温度-70~140 °C であった。

### 5.3 結果と考察

#### 5.3.1 グラフト共重合体のキャラクタリゼーション

Table 5-1 に DPNR への STMS のグラフト共重合の条件、各試料精製後の全固体重量から求めたモノマー反応率およびモノマー単位含有率を示す。

Table 5-1 DPNR-*graft*-PSTMS の反応条件、モノマー反応率およびモノマー単位含有率

Sample No.	Initiator [mol/kg-rubber]	STMS [mol/kg-rubber]	Conversion [w/w%]	Content [w/w%]
a	0.033	1.0	27.7	5.1
b	0.066	1.0	52.3	9.6
c	0.165	1.0	30.3	5.6
d	0.033	0.5	51.5	4.7
e	0.066	0.5	25.5	2.3

モノマー単位含有率および反応率が最も高くなったモノマー濃度および開始剤濃度はそれぞれ 1.0 mol/kg-rubber および 0.066 mol/kg-rubber、0.5 mol/kg-rubber および 0.033 mol/kg-rubber であった。(a)、(c) および (e) の条件で調製した DPNR-*graft*-PSTMS-a、DPNR-*graft*-PSTMS-c および DPNR-*graft*-PSTMS-e のモノマー反応率は 30 w/w% 前後であったが、(b) および (d) の条件で調製した DPNR-*graft*-PSTMS-b および DPNR-*graft*-PSTMS-d のモノマー反応率は 50 w/w% 程度の値となった。これにより、(b) および (d) が DPNR-*graft*-PSTMS を調製するための最適条件であることが明らかとなった。

### 5.3.2 モルフォロジー

Fig.5-3~4 に反応率が最も高い (b) および (d) の条件で調製した DPNR-*graft*-PSTMS の TEM イメージを示す。試料は未染色であるため、白い相は *cis*-1,4-ポリイソプレン、黒い相は PSTMS を表している。TEM イメージには直径 1  $\mu\text{m}$  程度の *cis*-1,4-ポリイソプレン粒子が厚さ数十 nm の PSTMS のナノマトリックスに分散しており、このナノマトリックスには直径数十 nm のシリカナノ粒子が密に充填していることが観察された。DPNR-*graft*-PSTMS-b と DPNR-*graft*-PSTMS-d はどちらも PSTMS のナノマトリックス構造を形成していたが、DPNR-*graft*-PSTMS-b のナノマトリックスは DPNR-*graft*-PSTMS-d より厚いことが示された。これは、DPNR-*graft*-PSTMS-b を調製するための仕込みモノマー量が DPNR-*graft*-PSTMS-d を調製す



るための量より多かったことによると考えられる。これにより、PSTMS マトリックスの厚さは仕込みモノマー量に依存することが明らかとなった。

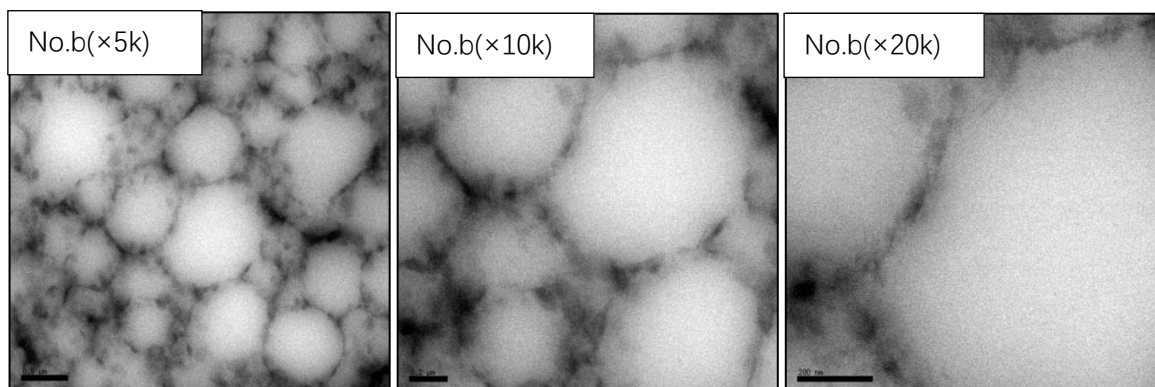


Fig.5-3 DPNR-*graft*-PSTMS-b の TEM イメージ

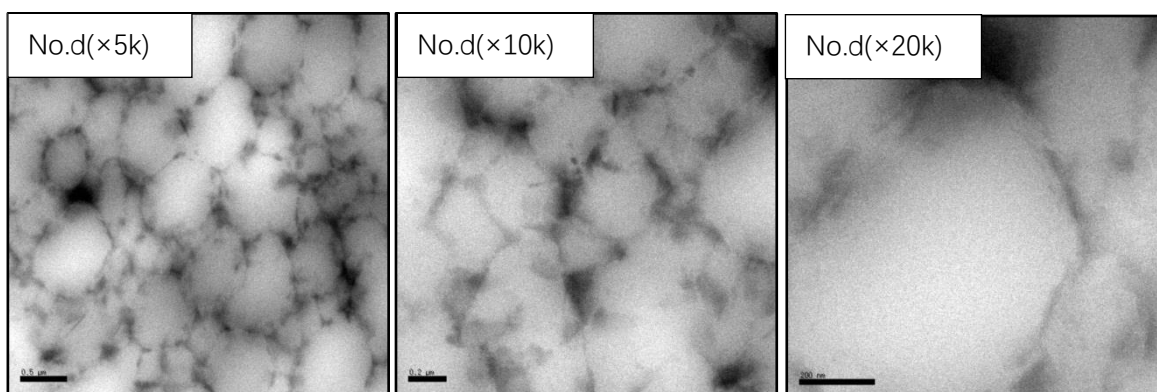


Fig.5-4 DPNR-*graft*-PSTMS-d の TEM イメージ

Fig.5-5 および Fig.5-6 にアセトン抽出により精製した DPNR-*graft*-PSTMS-b-AE および DPNR-*graft*-PSTMS-d-AE の TEM イメージを示す。ここで、白い相は *cis*-1,4-ポリイソプレン、黒い相は PSTMS を表

している。DPNR-*graft*-PSTMS-b-AE の TEM イメージには、所々で *cis*-1,4-ポリイソプレン粒子同士が融着し、ナノマトリックス構造を保持できていないことが観察された。一方、DPNR-*graft*-PSTMS-d-AE では *cis*-1,4-ポリイソプレン粒子が PSTMS のマトリックスに分散し、ナノマトリックス構造を保持できていることが観察された。これは、アセトン抽出により DPNR-*graft*-PSTMS-b に含まれている未反応モノマーとホモポリマーが除去されたことによると考えられる。DPNR-*graft*-PSTMS-b は Table 5-1 で高いモノマー単位含有率を示したが、その多くは未反応モノマーとホモポリマーであったことがわかる。一方、DPNR-*graft*-PSTMS-d では、未反応モノマーとホモポリマーは無く、PSTMS が *cis*-1,4-ポリイソプレン粒子にグラフトしていることが明らかとなった。

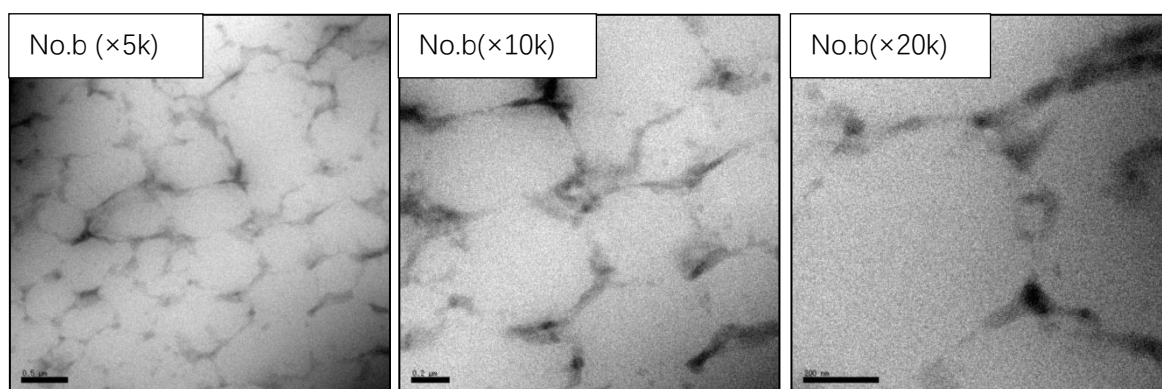


Fig.5-5 DPNR-*graft*-PSTMS-b-AE の TEM イメージ

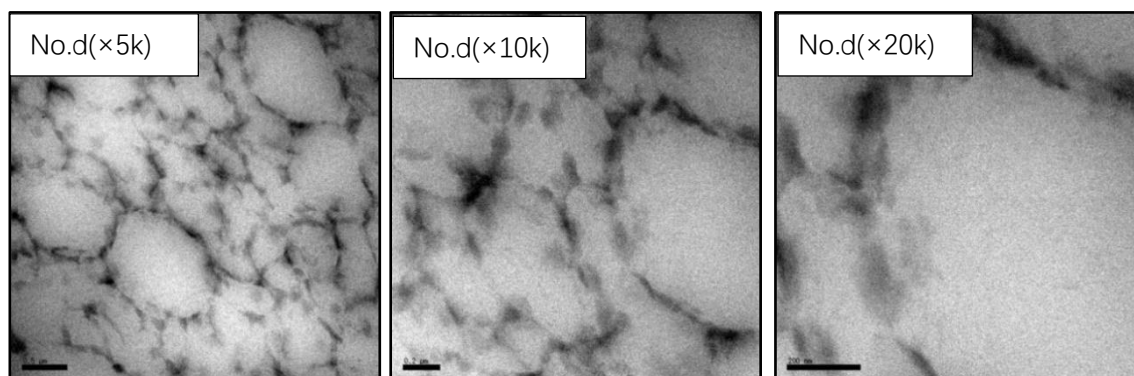


Fig.5-6 DPNR-*graft*-PSTMS-d-AE の TEM イメージ

### 5.3.3 引張強度

Fig.5-7 に DPNR、DPNR-*graft*-PSTMS-b、DPNR-*graft*-PSTMS-d およびアセトン抽出ゴム (DPNR-AE、DPNR-*graft*-PSTMS-b-AE、DPNR-*graft*-PSTMS-d-AE) の応力-ひずみ曲線を示す。コントロールとしての DPNR の破断応力の値は 4.9 MPa であった。ナノマトリックス構造を形成するにより、DPNR-*graft*-PSTMS-b および DPNR-*graft*-PSTMS-d の破断応力の値は DPNR の約 2 倍になり、それぞれ 8.1 MPa および 8.5 MPa になった。一方、破断ひずみの値は、DPNR、DPNR-*graft*-PSTMS-b および DPNR-*graft*-PSTMS-d でほぼ同じであった。

Fig.5-7 では、DPNR-AE の破断応力の値は、DPNR の 4.9 MPa から 0.8 MPa へ減少した。これは、アセトン抽出により脂質が除去されたことによると考えられる<sup>28</sup>。DPNR-*graft*-PSTMS-b-AE の破断応力の値は、アセトン抽出により未反応モノマーおよびホモポリマーが除去されたことを反映して、DPNR-*graft*-PSTMS-b の 8.1 MPa から 6.3

MPa へ減少した。一方、DPNR-*graft*-PSTMS-d-AE の破断応力の値は、DPNR-*graft*-PSTMS-d とほぼ同じである 8.8 MPa であった。これは TEM イメージ (Fig. 5-6) に示されていたように、DPNR-*graft*-PSTMS-d-AE では、アセトン抽出してもナノマトリックス構造が保持されていたことによるものであると考えられる。

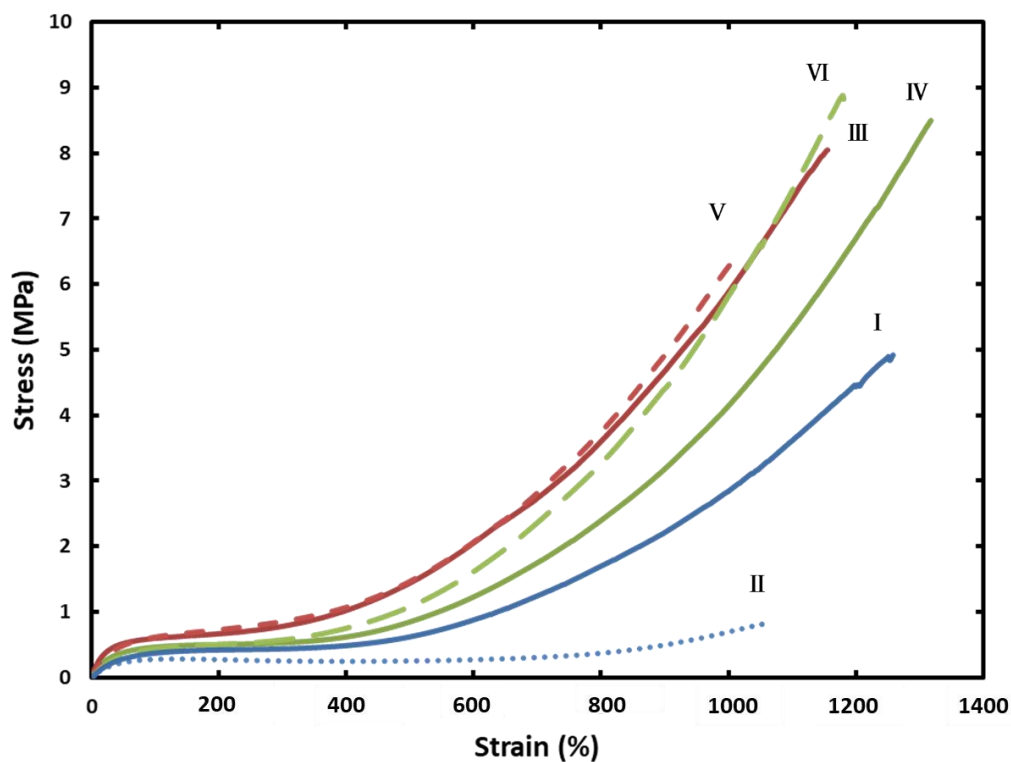


Fig.5-7 DPNR (I)、DPNR-AE (II)、DPNR-*graft*-PSTMS-b (III)、DPNR-*graft*-PSTMS-d (IV)、DPNR-*graft*-PSTMS-b-AE (V) および DPNR-*graft*-PSTMS-d-AE (VI) 各試料の応力-ひずみ曲線

## 5.3.4 動的粘弾性

## a. ゴム状平坦領域における貯蔵弾性率の周波数依存性

Fig.5-8 に DPNR-AE および DPNR-*graft*-PSTMS-d-AE の 30 °C での貯蔵弾性率 ( $G'$ ) の周波数依存性を示す。DPNR-AE の  $G'$  の値は約 0.1 MPa であったが、DPNR-*graft*-PSTMS-d-AE の  $G'$  の値は約 0.4 MPa であった。これにより、ナノマトリックス構造を形成することにより  $G'$  の値は原料の約 4 倍になることが明らかとなった。

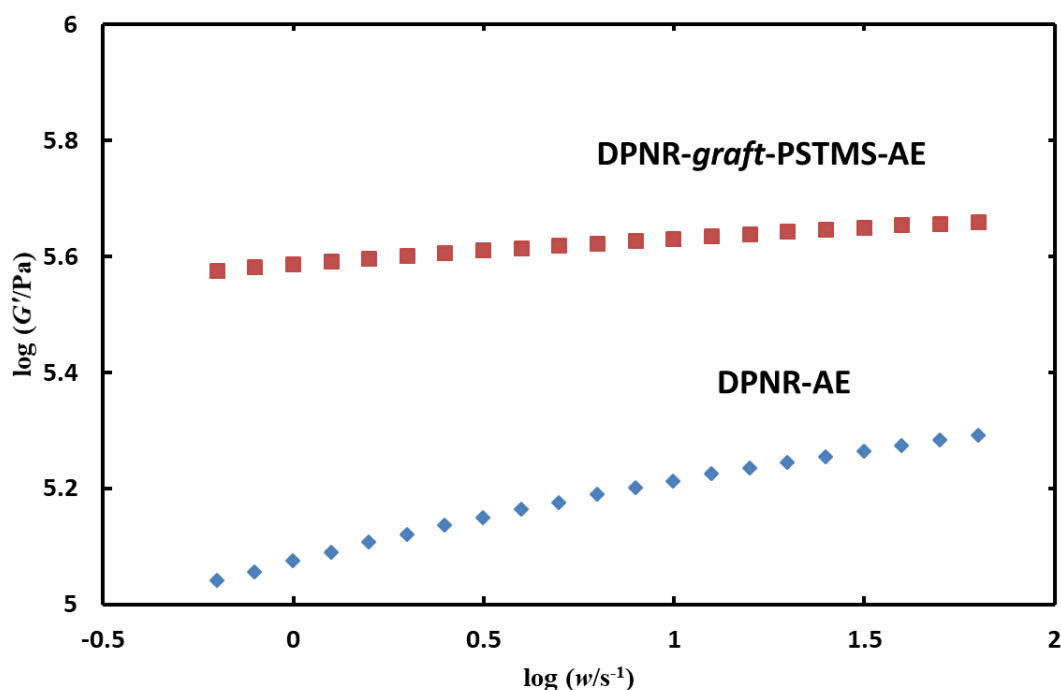


Fig.5-8 DPNR-AE および DPNR-*graft*-PSTMS-d-AE の 30 °C における  $G'$  の周波数依存性

Fig.5-9 に DPNR-AE および DPNR-*graft*-PSTMS-d-AE の 30 °C での損失弾性率 ( $G''$ ) の周波数依存性を示す。DPNR-AE および DPNR-*graft*-PSTMS-d-AE の  $G''$  の値はほぼ同じ、約  $4 \times 10^4$  Pa であった。これらの  $G''$  の値は、周波数が高くなると減少した。

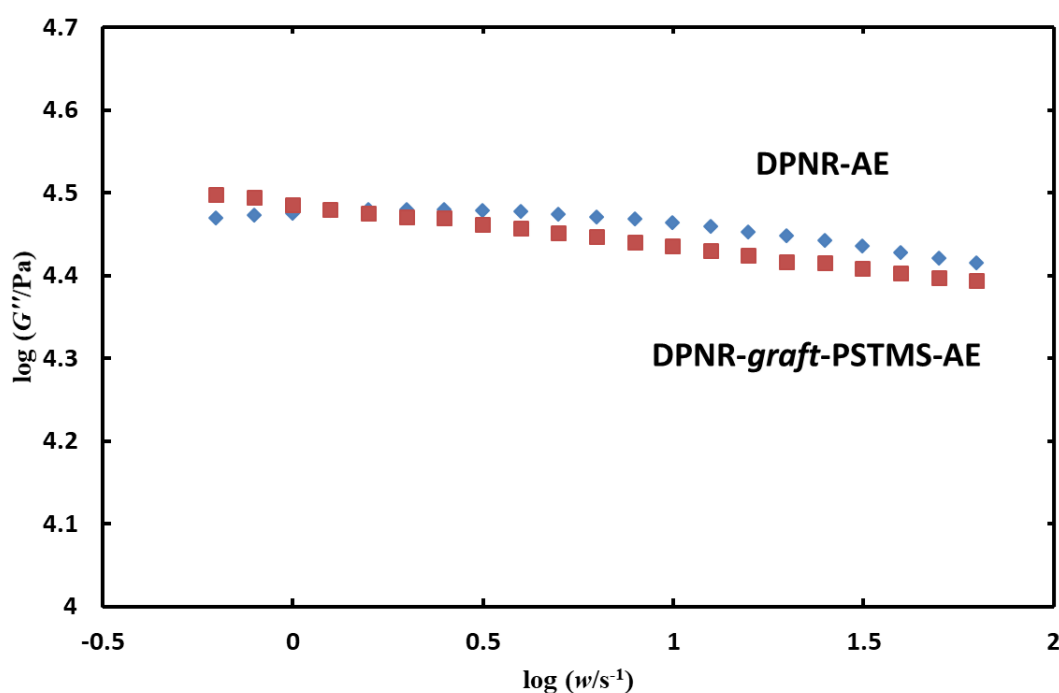


Fig.5-9 DPNR-AE および DPNR-*graft*-PSTMS-d-AE の 30 °C における  $G''$  の周波数依存性

Fig.5-10 に DPNR-AE および DPNR-*graft*-PSTMS-d-AE の 30 °C での損失正接 ( $\tan \delta$ ) の周波数依存性を示す。DPNR-AE の  $\tan \delta$  は周波数の増加に伴い一義的に低下したが、DPNR-*graft*-PSTMS-d-AE では、周波数への依存性が小さかった。

動的粘弾性測定により、DPNR-*graft*-PSTMS-d-AE の  $G'$ 、 $G''$ 、 $\tan \delta$  は周波数にほとんど依存性しないことが明らかとなった。

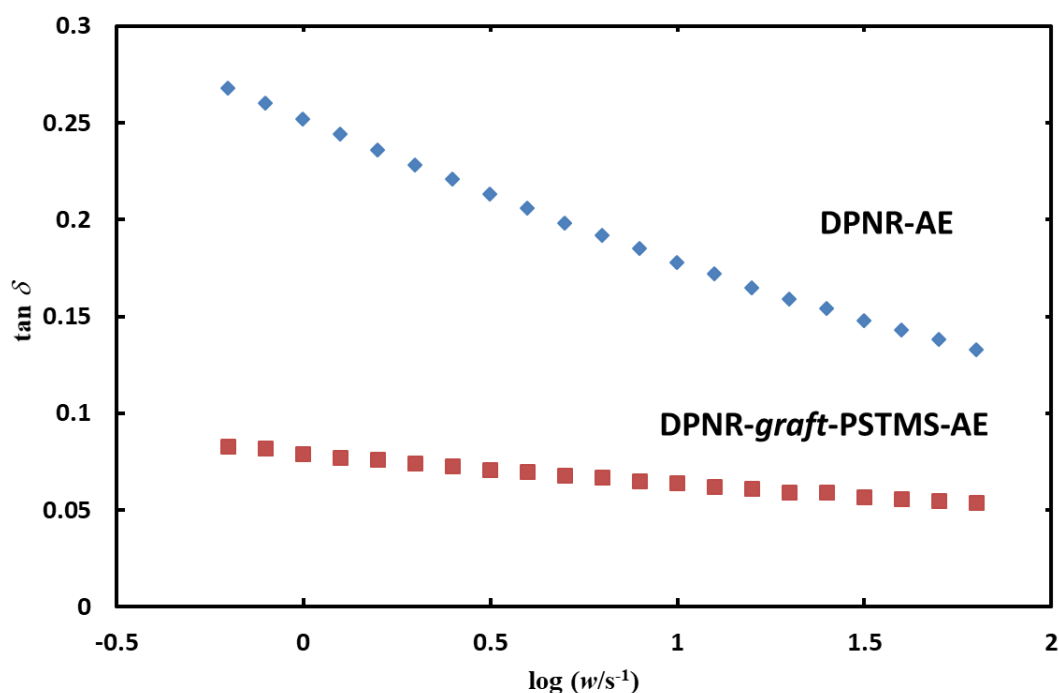


Fig.5-10 DPNR-AE および DPNR-*graft*-PSTMS-d-AE の 30 °C における  $\tan \delta$  の周波数依存性

#### b. 動的粘弾性の温度依存性

Fig.5-11 に DPNR-AE および DPNR-*graft*-PSTMS-d-AE の周波数 1 Hz での  $G'$  の温度依存性を示す。DPNR-AE の  $G'$  は、約-60 °C で DPNR のガラス転移により大幅に低下したが、それ以上の温度ではゴム状平坦領域を反映してほとんど変化しなかった。同様に、ナノマトリックス構造を有する DPNR-*graft*-PSTMS-d-AE の  $G'$  は、約-60 °C で DPNR

のガラス転移により低下したが、それ以上の温度ではほとんど変化しなかった。

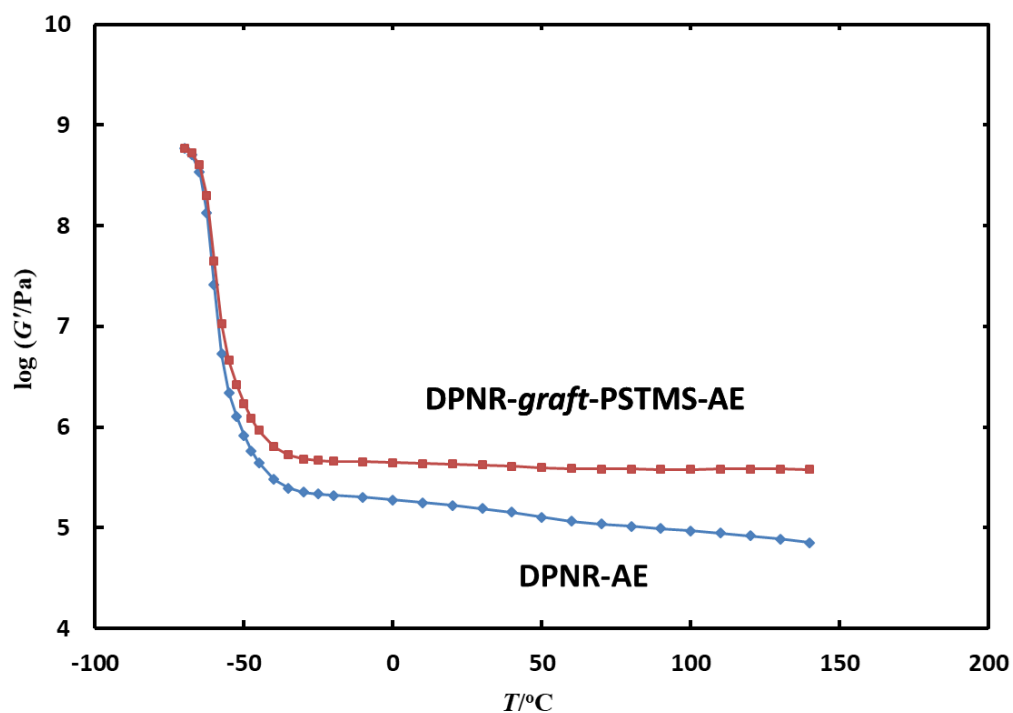


Fig.5-11 DPNR-AE および DPNR-graft-PSTMS-d-AE の  $G'$  の温度依存性

Fig.5-12 に DPNR-AE および DPNR-graft-PSTMS-d-AE の周波数 1 Hz での  $G''$  の温度依存性を示す。全ての試料で  $-65^{\circ}\text{C}$  付近に NR のガラス転移に由来するピークが現れた。



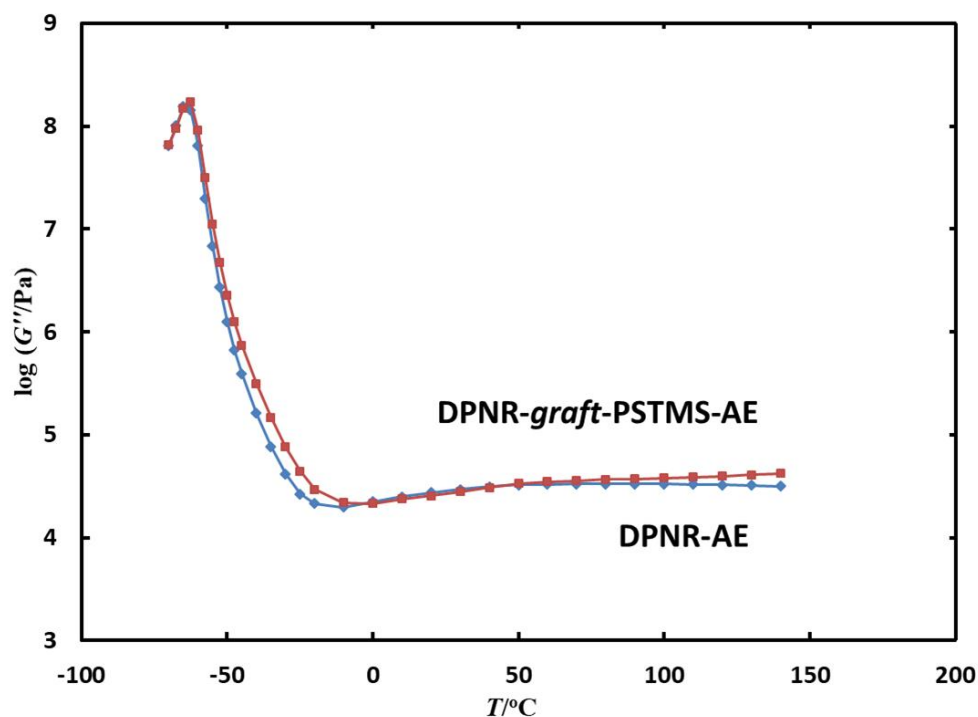


Fig.5-12 DPNR-AE および DPNR-graft-PSTMS-d-AE の  $G'$  の温度依存性

Fig.5-13 に DPNR-AE および DPNR-graft-PSTMS-d-AE の周波数 1 Hz での  $\tan \delta$  の温度依存性を示す。全ての試料で  $-57.5^{\circ}\text{C}$  に NR のガラス転移によるピークが現れた。DPNR-graft-PSTMS-d-AE の  $\tan \delta$  のピーク高さは DPNR よりも低かった。 $\tan \delta$  は  $G''$  と  $G'$  の比であり、力学エネルギー損失の指標とされている。したがって、DPNR-graft-PSTMS-d-AE は DPNR-AE よりもエネルギー損失が小さいことが明らかとなった。

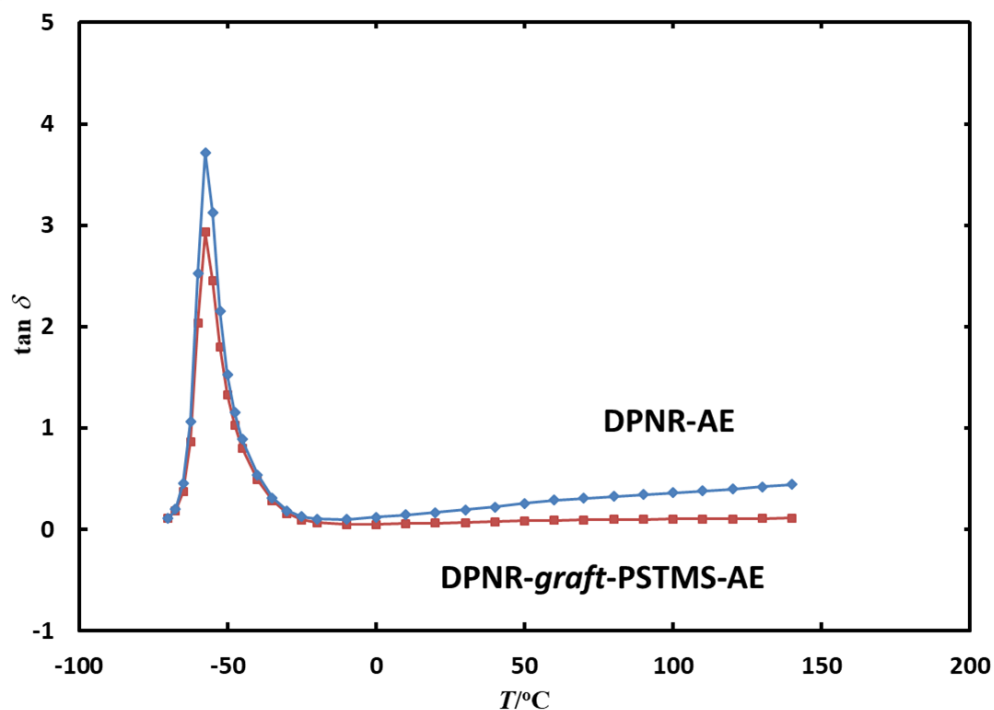


Fig.5-13 DPNR-AE および DPNR-graft-PSTMS-d-AE の  $\tan \delta$  の温度依存性

c. 時間-温度換算則の適用によるマスターカーブの作製

別添 45~50 に DPNR-AE および DPNR-graft-PSTMS-d-AE の 70~140 °C の各温度での  $G'$ 、 $G''$  および  $\tan \delta$  の周波数依存性を示す。 $G'$ 、 $G''$  および  $\tan \delta$  の温度依存性および周波数依存性に時間-温度換算則を適用することによりマスターカーブを作成した。ここで、基準温度 ( $T_r$ ) は DPNR の周波数 1 Hz での  $G''$  のピーク温度とした。まず、 $T_r$  で測定された  $\tan \delta$  の周波数依存性のデータを基準とし、各温度で得られた  $\tan \delta$  の周波数依存性のデータを周波数軸に対して横移動することにより重ね合わせを行った。この横シフト量として横シ

フトファクター ( $a_T$ ) を求めた。この  $a_T$  を用いて各温度で得られた  $G'$  および  $G''$  の周波数依存性のデータを周波数軸に対して横移動した後、 $G'$  および  $G''$  を完全に重ね合わせるために縦移動を行った。この縦シフト量として縦シフトファクター ( $b_T$ ) を求めた。得られた  $G'$ 、 $G''$  および  $\tan \delta$  のマスターカーブを別添 51~53 に示す。

Fig. 5-14 に DPNR-AE および DPNR-*graft*-PSTMS-d-AE の  $a_T$  の温度依存性を示す。破線は以下の WLF 式 (式 5.1) を用いて見積もった  $a_T$  の値を表している。

$$\log a_T = \frac{-13.7(T-T_r)}{43.5+T-T_r} \quad (5.1)$$

DPNR の  $a_T$  の値および DPNR-*graft*-PSTMS-d-AE の  $a_T$  の値は  $T_r$  から  $T_r+150$  °C の範囲でほぼ同じであった。これらの値は、WLF 式を用いて見積もった値と一致した。第 2 章では、DPNR-*graft*-PS の動的粘弾性は PS の影響により DPNR とは大きく異なることが示された。これに対して 5 章では、DPNR-*graft*-PSTMS-d-AE には PSTMS の影響は無く、DPNR-*graft*-PSTMS-d-AE の  $a_T$  の値は DPNR および WLF 式を用いて求めた  $a_T$  の値と同じになることがわかった。これにより、-70~140 °C における DPNR-*graft*-PSTMS-d-AE の動的粘弾性の温度依存性は、DPNR と同じであることが明らかとなった。すなわち、DPNR-*graft*-PSTMS-d-AE の緩和は DPNR と同じであると考えられる。

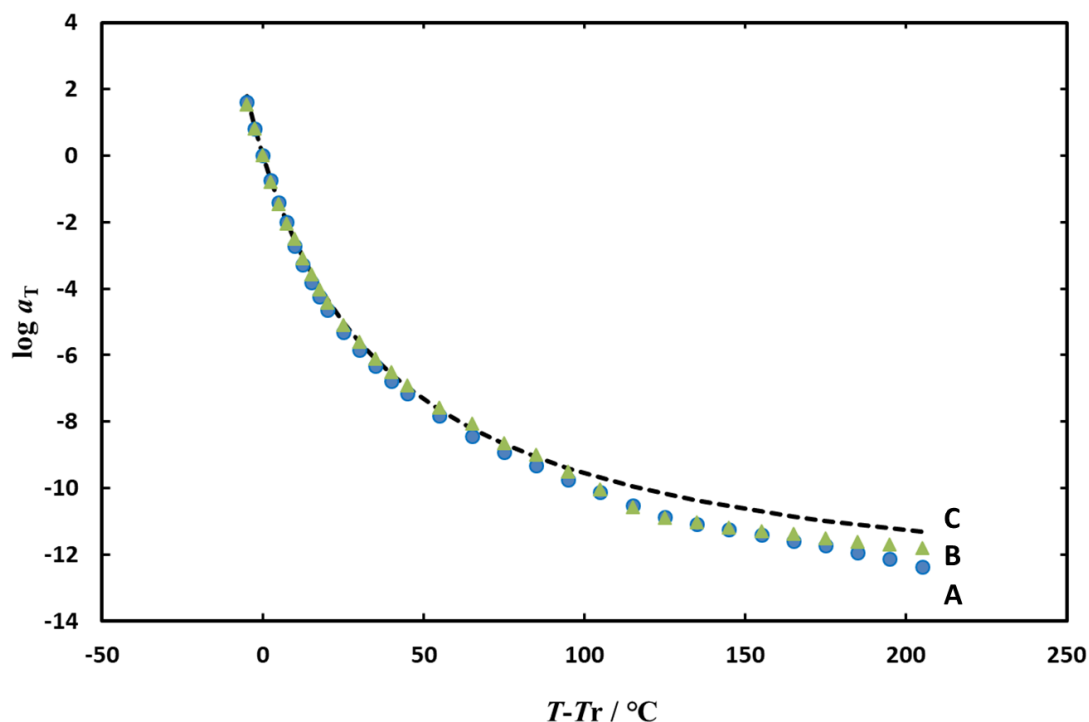


Fig.5-14 DPNR-AE および DPNR-*graft*-PSTMS-d-AE の横シフト  
 ファクター $a_T$ の温度依存性  
 (A. DPNR-AE ; B. DPNR-*graft*-PSTMS-d-AE ; C. WLF 式)

Fig.5-15 に DPNR-AE および DPNR-*graft*-PSTMS-d-AE の縦シフト  
 ファクター $b_T$ の温度依存性を示す。DPNR-AE および DPNR-*graft*-  
 PSTMS-d-AE の  $b_T$  はどちらもガラス転移温度 ( $T_g$ ) 以上で温度に対  
 して単調増加することが示された。過去の研究では、 $b_T$  が温度に対  
 して単調増加する場合はエントロピー弾性が支配的であり、 $b_T$  が単  
 調減少する場合はエネルギー弾性が支配的であることが報告されて  
 いる。それ故、DPNR-*graft*-PSTMS-d-AE は、 $b_T$  が温度に対して単調  
 増加したことから、エントロピー弾性が支配的になっていると考え

られる。この原因として、モノマー単位含有率が低いためナノマトリックス構造が形成されず、*cis*-1,4-ポリイソプレン粒子が互いに融着していたことが考えられる。

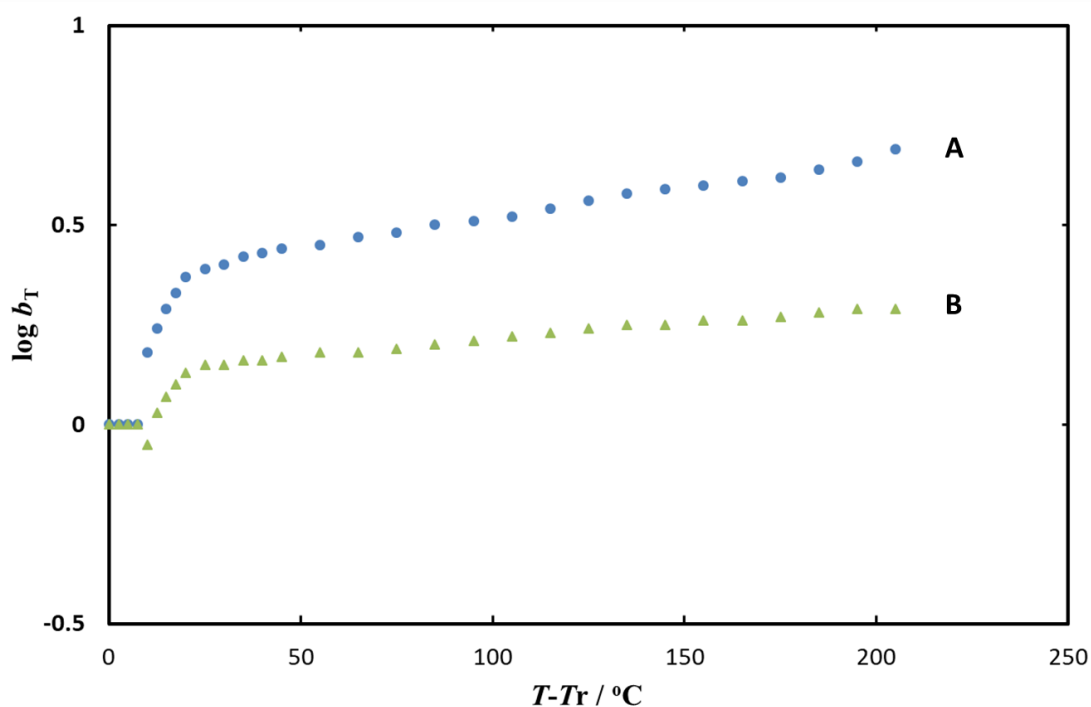


Fig.5-15 DPNR-AE および DPNR-graft-PSTMS-d-AE の縦シフト

ファクター $b_T$ の温度依存性

(A. DPNR-AE ; B. DPNR-graft-PSTMS-d-AE)

### 5.3.5 ナノシリカネットワークを有する天然ゴムの弾性率

Table 5-2 に DPNR-graft-PSTMS-d-AE のナノマトリックスの弾性率 ( $G^*_{\text{NM}}$ )、ナノマトリックスに存在するバウンドラバーの弾性率 ( $G^*_{\text{BR}}$ ) を示す。

Table 5-2 DPNR-*graft*-PSTMS-d-AE における弾性率および高柳モデルのパラメータ

Sample	$x$	$y$	T/nm	$V_{NR}$	$c$	$G^*$ /MPa	$\lambda$	$\varphi$	$G^*_{BR}$ /MPa	$G^*_{NM}$ /MPa
DPNR- <i>graft</i> -PSTMS-d-AE	0.004	0.19	75	0.806	0.023	0.427	0.884	0.912	2.06	2.192

ここで、*cis*-1,4-ポリイソプレン粒子間に存在するナノマトリックスの厚さ (T) は TEM イメージ (Fig. 5-6) から 75 nm と見積もった。DPNR-*graft*-PSTMS-d-AE の  $G^*_{BR}$  は 2.06 MPa であった。  $G^*_{BR}$  がバウンドラバーの弾性率の文献値とほぼ同じであったことから、 DPNR-*graft*-PSTMS-d-AE における PSTMS の量は少なくともナノマトリックスに分散されたシリカナノ粒子間にはバウンドラバーが形成されていることが示唆された。

## 5.4 結論

ラテックスの状態で尿素を用いて脱タンパク質化した天然ゴムに有機レドックス系開始剤を用いてケイ素含有モノマーである STMS をグラフト共重合させたところ、仕込みモノマー量および開始剤濃度が 0.5 mol/kg-rubber および 0.033 mol/kg-rubber でモノマー反応率が 50 %以上となる DPNR-*graft*-PSTMS を調製した。得られた DPNR-*graft*-PSTMS のモルフォロジーを TEM 観察したところ、平均直径約 1  $\mu\text{m}$  の *cis*-1,4-ポリイソプレン粒子が厚さ数十 nm の PSTMS のナノマトリックスに分散していることが見出された。シリカナノマトリックス構造を形成した DPNR-*graft*-PSTMS の破断応力の値は、DPNR より約 10 倍高く、 $G'$ の値は DPNR の約 4 倍であることが明らかとなった。

## 5.5 参考文献

1. J. G. Meier; M. Klüppel, Carbon black networking in elastomers monitored by dynamic mechanical and dielectric spectroscopy. *Macromolecular Materials and Engineering* **2008**, 293 (1), 12-38.
2. M. Sumita; K. Sakata; S. Asai; K. Miyasaka; H. Nakagawa, Dispersion of fillers and the electrical conductivity of polymer blends filled with carbon black. *Polymer bulletin* **1991**, 25 (2), 265-271.
3. Z. Zhu; T. Thompson; S. Wang; E. D. von Meerwall; A. Halasa, Investigating linear and nonlinear viscoelastic behavior using model silica-particle-filled polybutadiene. *Macromolecules* **2005**, 38 (21), 8816-8824.
4. N. Jouault; P. Vallat; F. Dalmas; S. Said; J. Jestin; F. Boué, Well-dispersed fractal aggregates as filler in polymer-silica nanocomposites: long-range effects in rheology. *Macromolecules* **2009**, 42 (6), 2031-2040.
5. G. Filippone; G. Romeo; D. Acierno, Viscoelasticity and structure of polystyrene/fumed silica nanocomposites: filler network and hydrodynamic contributions. *Langmuir* **2010**, 26 (4), 2714-2720.
6. Y. Isono; T. Aoyama, Filler effects on temperature shift factors in viscoelastic properties of carbon black filled rubbers. *Nihon Reoroji Gakkaishi* **2013**, 41 (3), 137-144.
7. L. Chen; W. Zhou; J. Lu; J. Li; W. Zhang; N. Huang; L. Wu; L. Li, Unveiling reinforcement and toughening mechanism of filler network in



natural rubber with synchrotron radiation X-ray nano-computed tomography.

*Macromolecules* **2015**, 48 (21), 7923-7928.

8. A. R. Payne, The dynamic properties of carbon black-loaded natural rubber vulcanizates. Part I. *Journal of Applied Polymer Science* **1962**, 6 (19), 57-63.

9. K. Yurekli; R. Krishnamoorti; M. F. Tse; K. O. McElrath; A. H. Tsou; H.-C. Wang, Structure and dynamics of carbon black-filled elastomers. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics* **2001**, 39 (2), 256-275.

10. G. Raos; M. Moreno; S. Elli, Computational experiments on filled rubber viscoelasticity: what is the role of particle–particle interactions? *Macromolecules* **2006**, 39 (19), 6744-6751.

11. C. G. Robertson; C. J. Lin; R. B. Bogoslovov; M. Rackaitis; P. Sadhukhan; J. D. Quinn; C. M. Roland, Flocculation, reinforcement, and glass transition effects in silica-filled styrene-butadiene rubber. *Rubber Chemistry and Technology* **2011**, 84 (4), 507-519.

12. F. Yatsuyanagi; N. Suzuki; M. Ito; H. Kaidou, Effects of secondary structure of fillers on the mechanical properties of silica filled rubber systems. *Polymer* **2001**, 42 (23), 9523-9529.

13. J. Oberdisse, Structure and rheological properties of latex–silica nanocomposite films: stress–strain isotherms. *Macromolecules* **2002**, 35 (25), 9441-9450.

14. C. G. Robertson; C. J. Lin; M. Rackaitis; C. M. Roland, Influence of particle size and polymer–filler coupling on viscoelastic glass transition of particle-reinforced polymers. *Macromolecules* **2008**, *41* (7), 2727-2731.
15. N. Jouault; F. Dalmas; F. Boué; J. Jestin, Multiscale characterization of filler dispersion and origins of mechanical reinforcement in model nanocomposites. *Polymer* **2012**, *53* (3), 761-775.
16. A. N. Gent; B. Park, Failure processes in elastomers at or near a rigid spherical inclusion. *Journal of Materials Science* **1984**, *19* (6), 1947-1956.
17. A. N. Gent; Y.-C. Hwang, Internal failures in model elastomeric composites. *Journal of Materials Science* **1990**, *25* (12), 4981-4986.
18. K. Akutagawa; K. Yamaguchi; A. Yamamoto; H. Heguri; H. Jinnai; Y. Shinbori, Mesoscopic mechanical analysis of filled elastomer with 3D-finite element analysis and transmission electron microtomography. *Rubber Chemistry and Technology* **2008**, *81* (2), 182-189.
19. F. Yatsuyanagi; N. Suzuki; M. Ito; H. Kaidou, Effects of surface chemistry of silica particles on the mechanical properties of silica filled styrene–butadiene rubber systems. *Polymer Journal* **2002**, *34* (5), 332-339.
20. Y. Ikeda; Y. Kameda, Preparation of “green” composites by the sol-gel process: in situ silica filled natural rubber. *Journal of Sol-Gel Science and Technology* **2004**, *31* (1), 137-142.
21. C. Gauthier; E. Reynaud; R. Vassoille; L. Ladouce-Stelandre, Analysis

of the non-linear viscoelastic behaviour of silica filled styrene butadiene rubber. *Polymer* **2004**, 45 (8), 2761-2771.

22. X. Liu; S. Zhao; X. Zhang; X. Li; Y. Bai, Preparation, structure, and properties of solution-polymerized styrene-butadiene rubber with functionalized end-groups and its silica-filled composites. *Polymer* **2014**, 55 (8), 1964-1976.

23. S. Kawahara; N. H. Yusof; K. Noguchi; K. Kosugi; Y. Yamamoto, Organic–inorganic nanomatrix structure and properties of related naturally occurring rubbery macromolecules. *Polymer* **2014**, 55 (20), 5024-5027.

24. N. H. Yusof; K. Noguchi; L. Fukuhara; Y. Yamamoto; S. Kawahara, Preparation and properties of natural rubber with filler nanomatrix structure. *Colloid and Polymer Science* **2015**, 293 (8), 2249-2256.

25. R. C. Chambers; W. E. Jones Jr; Y. Haruvy; S. E. Webber; M. A. Fox, Influence of steric effects on the kinetics of ethyltrimethoxysilane hydrolysis in a fast sol-gel system. *Chemistry of materials* **1993**, 5 (10), 1481-1486.

26. D. A. Loy; B. M. Baugher; C. R. Baugher; D. A. Schneider; K. Rahimian, Substituent effects on the sol–gel chemistry of organotrialkoxysilanes. *Chemistry of Materials* **2000**, 12 (12), 3624-3632.

27. O. Chaikumpollert; Y. Yamamoto; K. Suchiva; S. Kawahara, Protein-free natural rubber. *Colloid and Polymer Science* **2012**, 290 (4), 331-338.

28. Y. Tanaka, Structural characterization of natural polyisoprenes: solve the

mystery of natural rubber based on structural study. *Rubber Chemistry and Technology* **2001**, 74 (3), 355-375.

## 第 6 章 総括

本研究では、天然ゴムのナノマトリックス構造と物性との関係を解明することを目的として、PS ナノ粒子およびシリカナノ粒子を含むナノマトリックス構造を有する天然ゴムをモデルとして調製し、構造と物性との関係を検討した。以下に、各章で得られた結論を総括する。

第 1 章では、緒論として本研究の背景および目的について述べた。天然ゴムで発見されたナノマトリックス構造が物性に及ぼす影響を検討する意義、モデルナノマトリックス構造を有する天然ゴムを調製する重要性、モデルを調製するための概念、研究計画を詳述した。

第 2 章では、天然ゴムで発見されたナノマトリックス構造が物性に及ぼす影響を検討するため、モデルとして PS のナノマトリックス構造を有する天然ゴム (DPNR-*graft*-PS) を使用した。モルフォロジー観察により、直径数 nm の PS ナノ粒子が密に充填したナノマトリックスに平均直径約 1  $\mu\text{m}$  の *cis*-1,4-ポリイソプレン粒子が分散していることを確認した。DPNR-*graft*-PS は、ナノマトリックス構造を形成することにより  $G'$  および破断応力の値が DPNR より増加し、 $\tan \delta$  の周波数依存性が非ゴム成分のナノマトリックス構造を有する天然ゴムと同じように周波数に依存しないことを見出した。しかしながら、DPNR-*graft*-PS の動的粘弾性の温度依存性には PS の緩和の影響

が大きく現れ、DPNR-*graft*-PS は天然ゴムのナノマトリックス構造が物性に及ぼす影響を検討するモデルとしては適さないことが明らかとなった。

第 3 章では、DPNR にラテックスの状態で VTES をグラフト共重合することにより、シリカナノマトリックス構造を有する天然ゴムを調製した。TEM 観察により、DPNR-*graft*-Silica は、厚さ数十~200 nm のシリカナノ粒子が密に分散したナノマトリックスに平均直径約 1  $\mu\text{m}$  の多量成分である *cis*-1,4-ポリイソプレン粒子が分散したナノマトリックス構造を形成していることを見出した。VTES をモノマーとして用いることにより、シリカ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最適条件は、開始剤濃度 0.066 mol/kg-rubber およびモノマー濃度 1.05 mol/kg-rubber であることが明らかとなった。DPNR-*graft*-Silica は、シリカナノマトリックス構造を形成することにより、初期応力および破断応力の値が原料である DPNR よりも著しく増加することを見出した。

第 4 章では、種々の条件で DPNR-*graft*-Silica を調製し、ナノマトリックス構造と物性との関係を検討した。まず、DPNR-*graft*-Silica は、モノマー濃度 1.05 mol/kg-rubber 以上および開始剤濃度 0.099 mol/kg-rubber 以上でナノマトリックス構造を形成することを見出した。次に、DPNR-*graft*-Silica、DPNR および DPNR-*blend*-Silica の  $a_T$  の値は WLF 式によって見積もられた値とほぼ同じであることを見出し、シ

リカナノマトリックス構造を形成しても動的粘弾性には天然ゴムの緩和だけが現れていることを明らかにした。また、 $b_T$  の温度依存性から、モノマー濃度 1.05 mol/kg-rubber、開始剤濃度 0.066 mol/kg-rubber で調製した DPNR-*graft*-Silica およびモノマー濃度 1.5 mol/kg-rubber 以上で調製した DPNR-*graft*-Silica は、エントロピー弾性とエネルギー弾性を同時に発現することを見出した。

第 5 章では、ケイ素含有モノマーである STMS を用いて微細なシリカナノマトリックス構造を有する天然ゴムを調製した。DPNR-*graft*-PSTMS は、モノマー反応率が最大で 50 %であったが、厚さ数十 nm の PSTMS のナノマトリックスに平均直径約 1  $\mu\text{m}$  の *cis*-1,4-ポリイソプレン粒子が分散し、ナノマトリックス構造が形成されていることを見出した。ナノマトリックスに密に分散したシリカナノ粒子の直径は 10 nm 以下であった。シリカナノマトリックス構造を形成した DPNR-*graft*-PSTMS は、破断応力および  $G'$  の値が原料である DPNR の 10 倍および約 4 倍になることを見出した。

以上より、本研究では、VTES および STMS をモノマーとして用いることにより、モデルナノマトリックス構造を有する天然ゴムとしてシリカナノマトリックス構造を有する天然ゴムを調製した。ナノマトリックス構造と物性との関係を精緻に解析することによりナノマトリックス構造が物性に及ぼす影響として、ナノマトリックスに密に分散したシリカナノ粒子の間に存在するバウンドラバーとして

の *cis*-1,4-ポリイソプレンが重要な役割を担うことを明らかにした。  
本研究は、ゴムナノテクノロジーの発展のみならず天然ゴムの神秘  
を解く鍵に繋がると期待できる。



(付 録)

(第 4 章)

別添 1. DPNR-*graft*-Silica-1 の-70~140 °Cにおける  $G'$  の周波数依存性

別添 2. DPNR-*graft*-Silica-1 の-70~140 °Cにおける  $G''$  の周波数依存性

別添 3. DPNR-*graft*-Silica-1 の-70~140 °Cにおける  $\tan \delta$  の周波数依存性

別添 4. DPNR-*graft*-Silica-2 の-70~140 °Cにおける  $G'$  の周波数依存性

別添 5. DPNR-*graft*-Silica-2 の-70~140 °Cにおける  $G''$  の周波数依存性

別添 6. DPNR-*graft*-Silica-2 の-70~140 °Cにおける  $\tan \delta$  の周波数依存性

別添 7. DPNR-*graft*-Silica-3 の-70~140 °Cにおける  $G'$  の周波数依存性

別添 8. DPNR-*graft*-Silica-3 の-70~140 °Cにおける  $G''$  の周波数依存性

別添 9. DPNR-*graft*-Silica-3 の-70~140 °Cにおける  $\tan \delta$  の周波数依存性

別添 10. DPNR-*graft*-Silica-4 の-70~140 °Cにおける  $G'$  の周波数依存性

別添 11. DPNR-*graft*-Silica-4 の-70~140 °Cにおける  $G''$  の周波数依存性

別添 12. DPNR-*graft*-Silica-4 の-70~140 °Cにおける  $\tan \delta$  の周波数依存性

別添 13. DPNR-*graft*-Silica-5 の-70~140 °Cにおける  $G'$  の周波数依存性

別添 14. DPNR-*graft*-Silica-5 の-70~140 °Cにおける  $G''$  の周波数依存性

別添 15. DPNR-*graft*-Silica-5 の-70~140 °Cにおける  $\tan \delta$  の周波数依存性

性

別添 16. DPNR-*graft*-Silica-6 の-70~140 °Cにおける  $G'$  の周波数依存性

別添 17. DPNR-*graft*-Silica-6 の-70~140 °Cにおける  $G''$  の周波数依存性

別添 18. DPNR-*graft*-Silica-6 の-70~140 °Cにおける  $\tan \delta$  の周波数依存

性

別添 19. DPNR-*graft*-Silica-7 の-70~140 °Cにおける  $G'$  の周波数依存性

別添 20. DPNR-*graft*-Silica-7 の-70~140 °Cにおける  $G''$  の周波数依存性

別添 21. DPNR-*graft*-Silica-7 の-70~140 °Cにおける  $\tan \delta$  の周波数依存

性

別添 22. DPNR-*graft*-Silica-8 の-70~140 °Cにおける  $G'$  の周波数依存性

別添 23. DPNR-*graft*-Silica-8 の-70~140 °Cにおける  $G''$  の周波数依存性

別添 24. DPNR-*graft*-Silica-8 の-70~140 °Cにおける  $\tan \delta$  の周波数依存

性

別添 25. DPNR-*graft*-Silica-9 の-70~140 °Cにおける  $G'$  の周波数依存性

別添 26. DPNR-*graft*-Silica-9 の-70~140 °Cにおける  $G''$  の周波数依存性

別添 27. DPNR-*graft*-Silica-9 の-70~140 °Cにおける  $\tan \delta$  の周波数依存

性

別添 28. DPNR の-70~140 °Cにおける  $G'$  の周波数依存性

別添 29. DPNR の-70~140 °Cにおける  $G''$  の周波数依存性

別添 30. DPNR の-70~140 °Cにおける  $\tan \delta$  の周波数依存性

別添 31. DPNR-*blend*-Silica の-70~140 °Cにおける  $G'$  の周波数依存性

別添 32. DPNR-*blend*-Silica の-70~140 °Cにおける  $G''$  の周波数依存性

別添 33. DPNR-*blend*-Silica の-70~140 °Cにおける  $\tan \delta$  の周波数依存性

別添 34. DPNR-*graft*-Silica-1 の  $G'$ 、 $G''$  および  $\tan \delta$  のマスターカーブ

別添 35. DPNR-*graft*-Silica-2 の  $G'$ 、 $G''$  および  $\tan \delta$  のマスターカーブ

別添 36. DPNR-*graft*-Silica-3 の  $G'$ 、 $G''$  および  $\tan \delta$  のマスターカーブ

別添 37. DPNR-*graft*-Silica-4 の  $G'$ 、 $G''$  および  $\tan \delta$  のマスターカーブ

別添 38. DPNR-*graft*-Silica-5 の  $G'$ 、 $G''$  および  $\tan \delta$  のマスターカーブ

別添 39. DPNR-*graft*-Silica-6 の  $G'$ 、 $G''$  および  $\tan \delta$  のマスターカーブ

別添 40. DPNR-*graft*-Silica-7 の  $G'$ 、 $G''$  および  $\tan \delta$  のマスターカーブ

別添 41. DPNR-*graft*-Silica-8 の  $G'$ 、 $G''$  および  $\tan \delta$  のマスターカーブ

別添 42. DPNR-*graft*-Silica-9 の  $G'$ 、 $G''$  および  $\tan \delta$  のマスターカーブ

別添 43. DPNR の  $G'$ 、 $G''$  および  $\tan \delta$  のマスターカーブ

別添 44. DPNR-*blend*-Silica の  $G'$ 、 $G''$  および  $\tan \delta$  のマスターカーブ

## (第 5 章)

別添 45. DPNR-AE の-70~140 °Cにおける  $G'$  の周波数依存性

別添 46. DPNR-AE の-70~140 °Cにおける  $G''$  の周波数依存性

別添 47. DPNR-AE の-70~140 °Cにおける  $\tan \delta$  の周波数依存性

別添 48. DPNR-*graft*-PSTMS-d-AE の-70~140 °Cにおける  $G'$  の周波数依存性

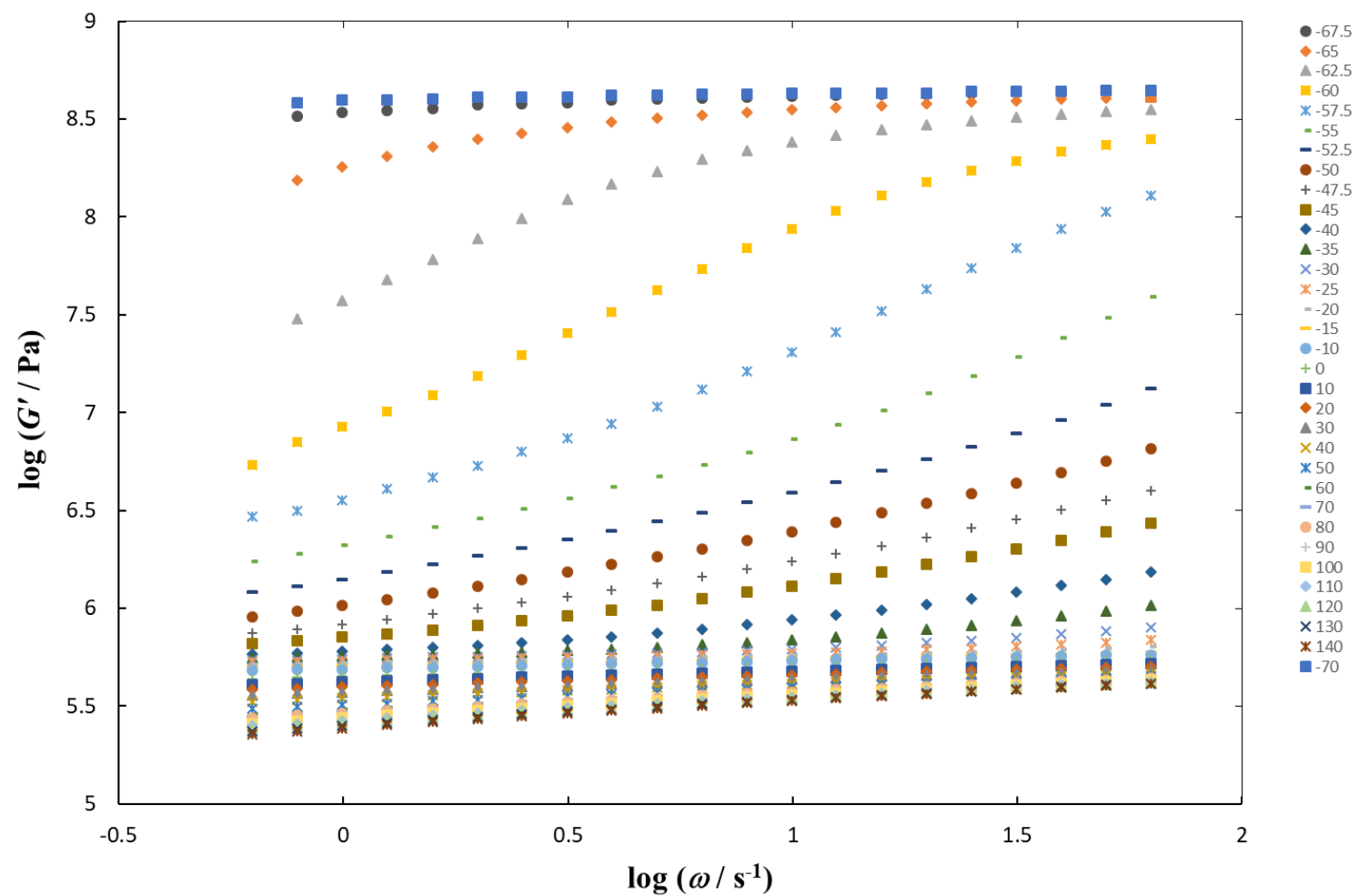
別添 49. DPNR-*graft*-PSTMS-d-AE の-70~140 °Cにおける  $G''$  の周波数依存性

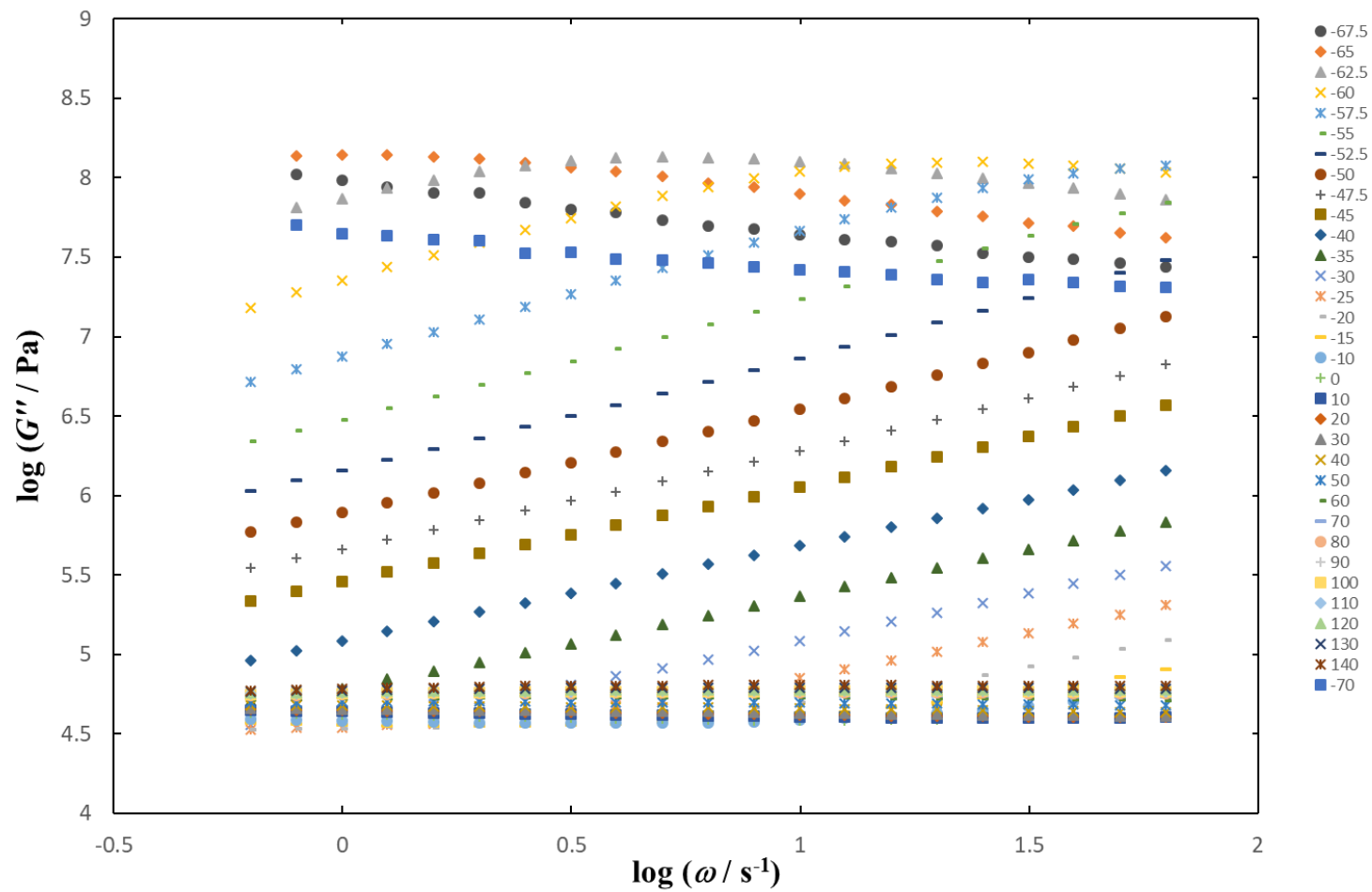
別添 50. DPNR-*graft*-PSTMS-d-AE の-70~140 °Cにおける  $\tan \delta$  の周波数依存性

別添 51. DPNR-AE および DPNR-*graft*-PSTMS-d-AE の  $G'$  のマスターカーブ

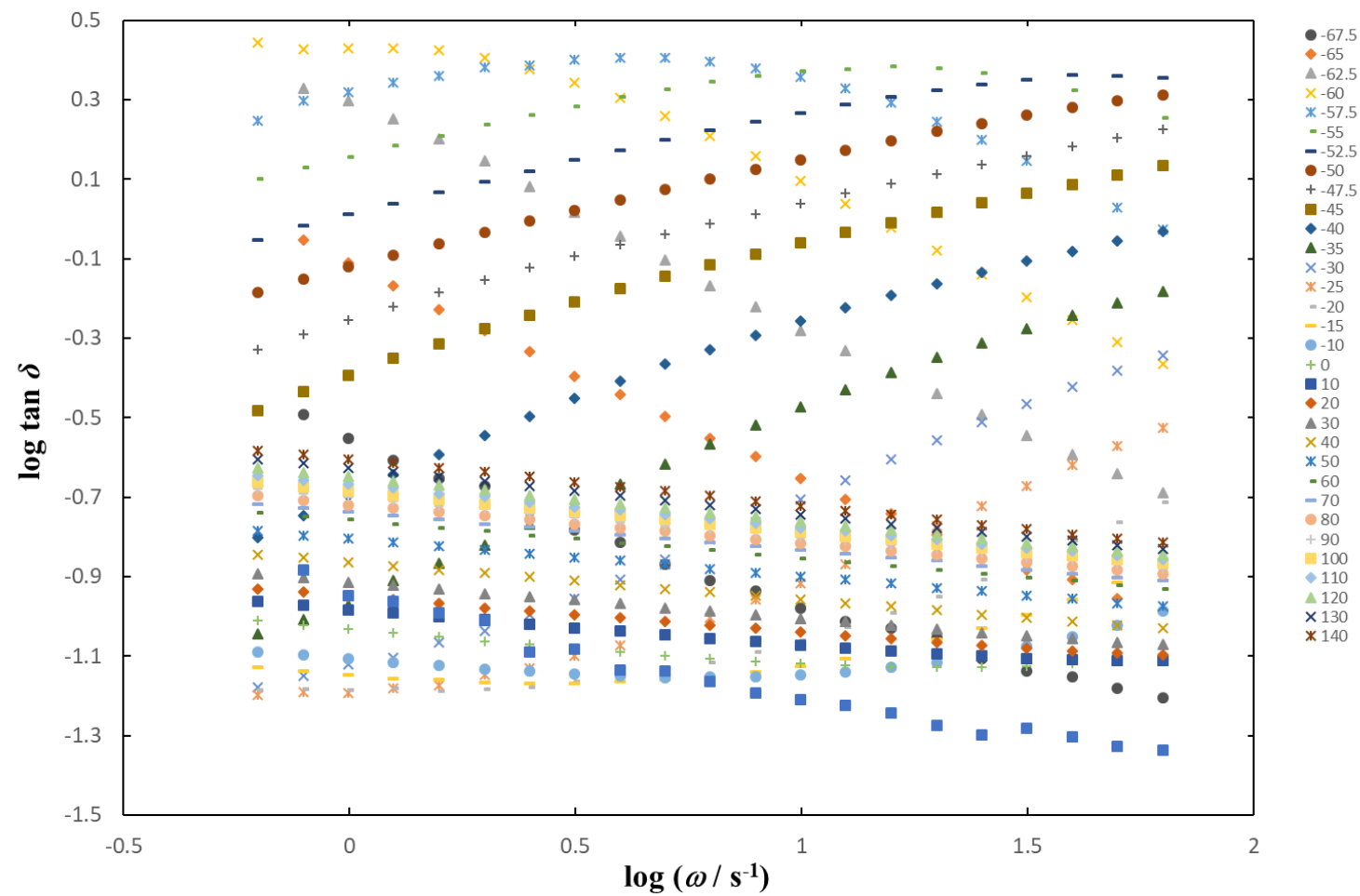
別添 52. DPNR-AE および DPNR-*graft*-PSTMS-d-AE の  $G''$  のマスターカーブ

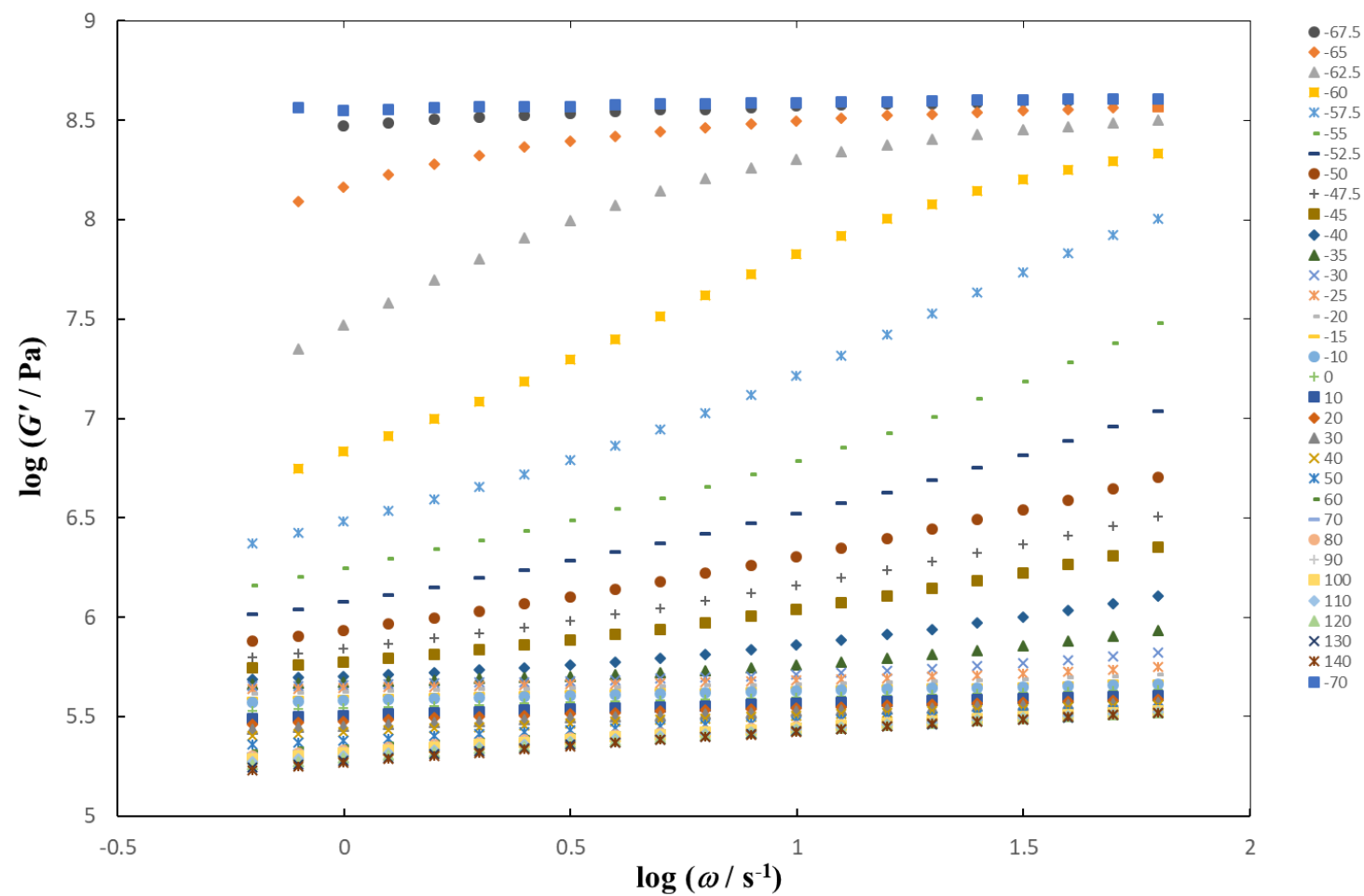
別添 53. DPNR-AE および DPNR-*graft*-PSTMS-d-AE の  $\tan \delta$  のマスターカーブ

別添 1. DPNR-graft-Silica-1 の-70~140 °Cにおける  $G'$  の周波数依存性

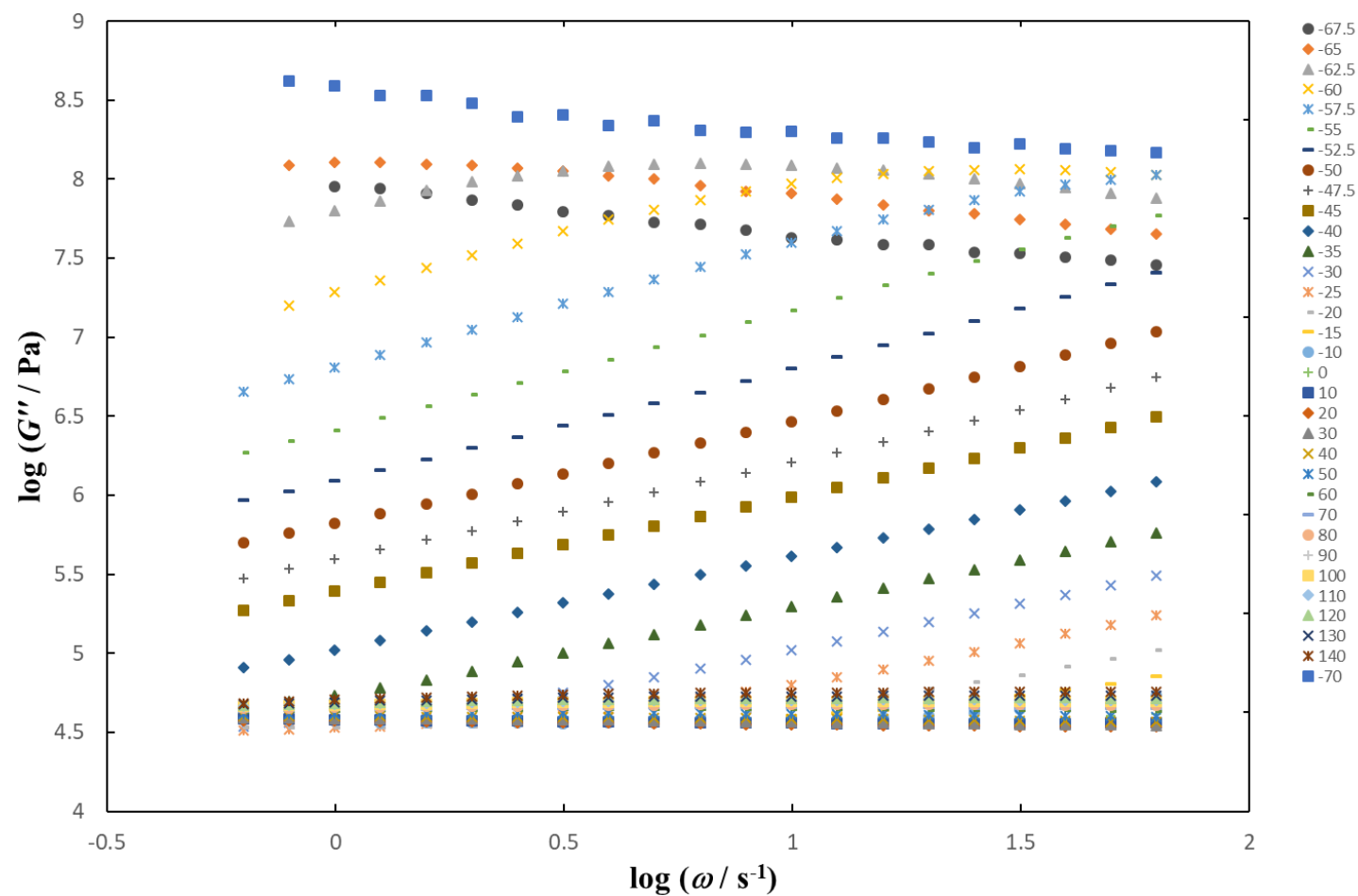


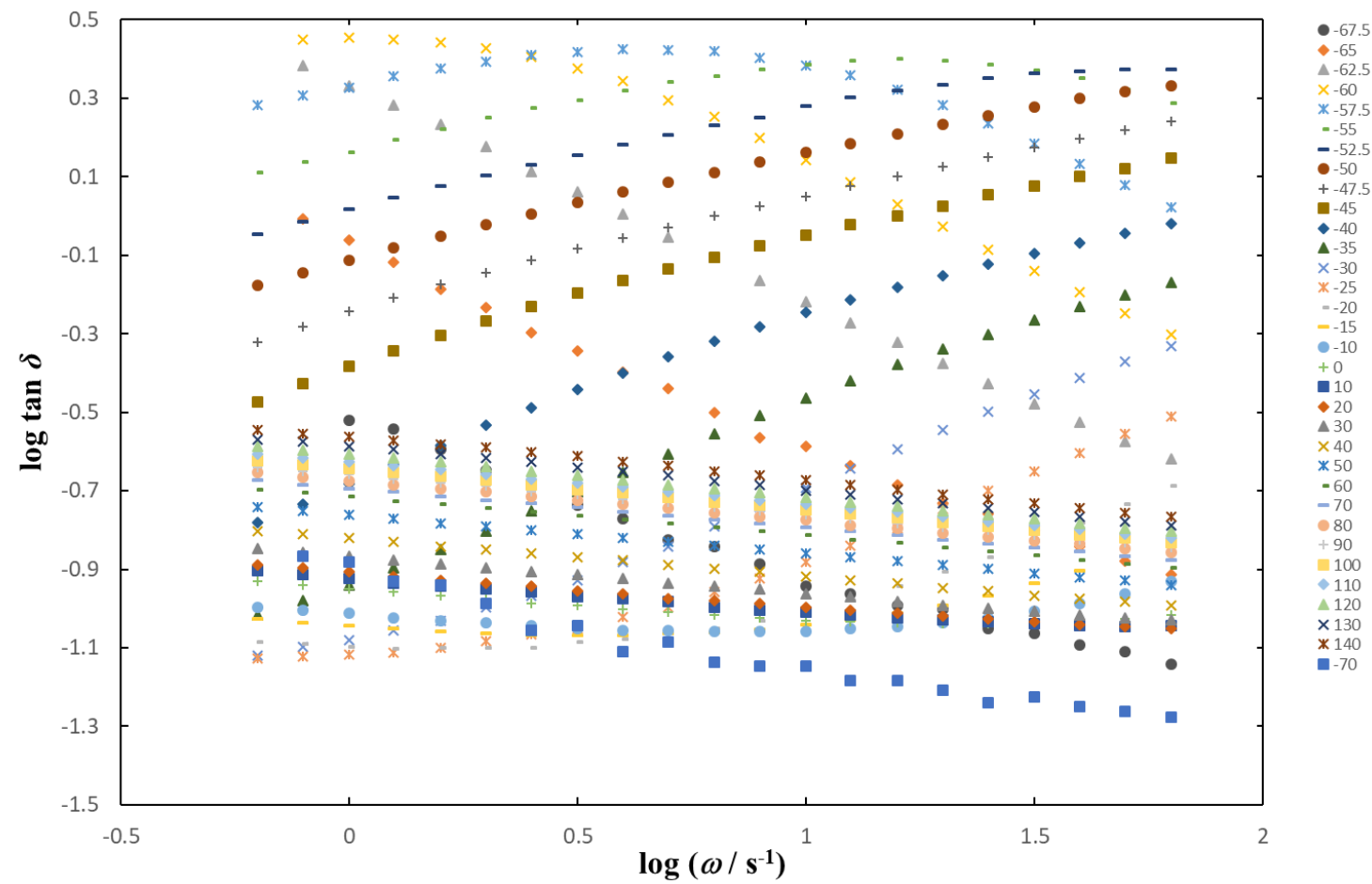
別添 2. DPNR-*graft*-Silica-1 の-70~140 °Cにおける  $G''$  の周波数依存性

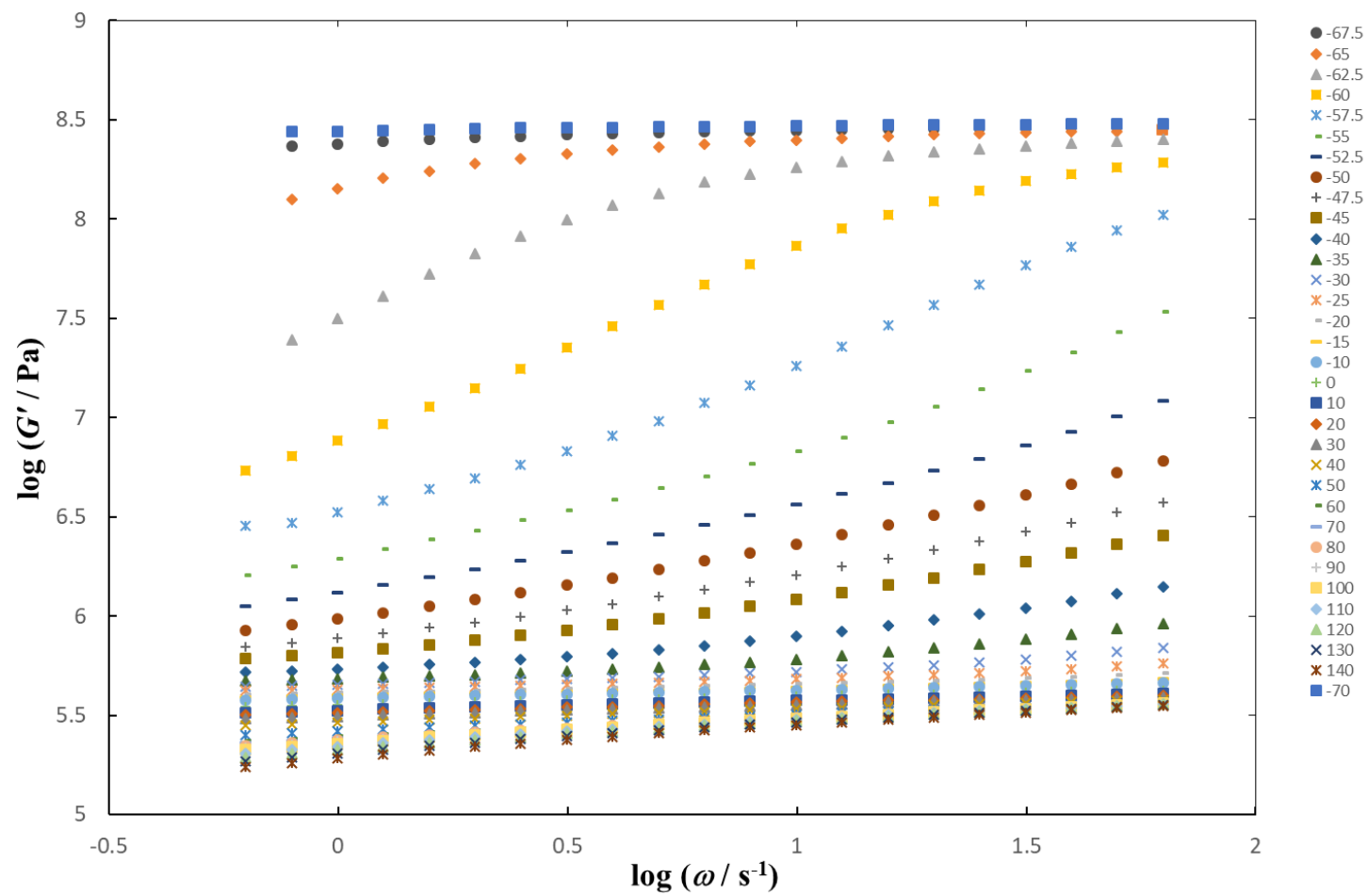
別添 3. DPNR-*graft*-Silica-1 の-70~140 °Cにおける  $\tan \delta$  の周波数依存性

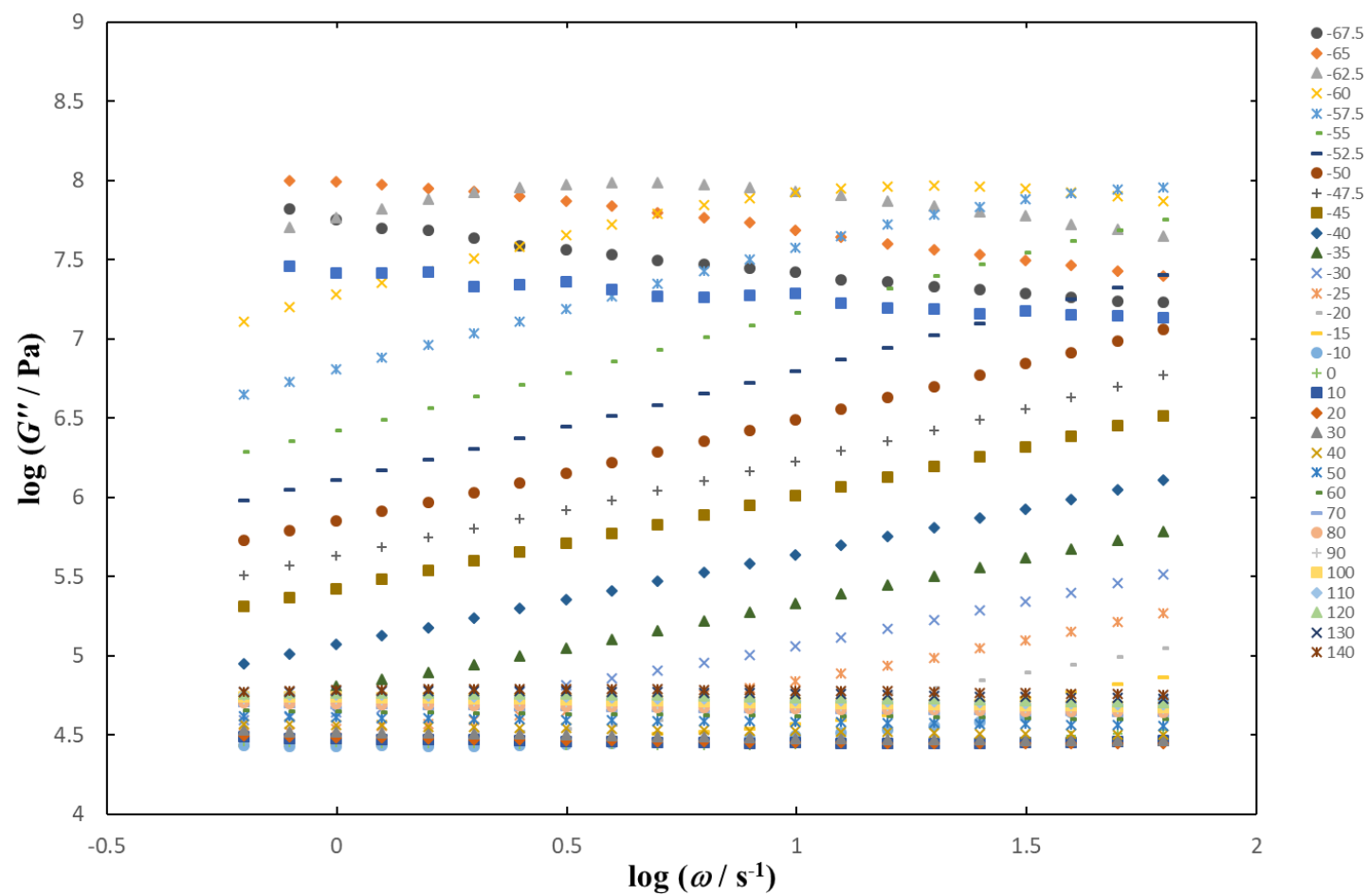
別添 4. DPNR-graft-Silica-2 の-70~140 °Cにおける  $G'$  の周波数依存性

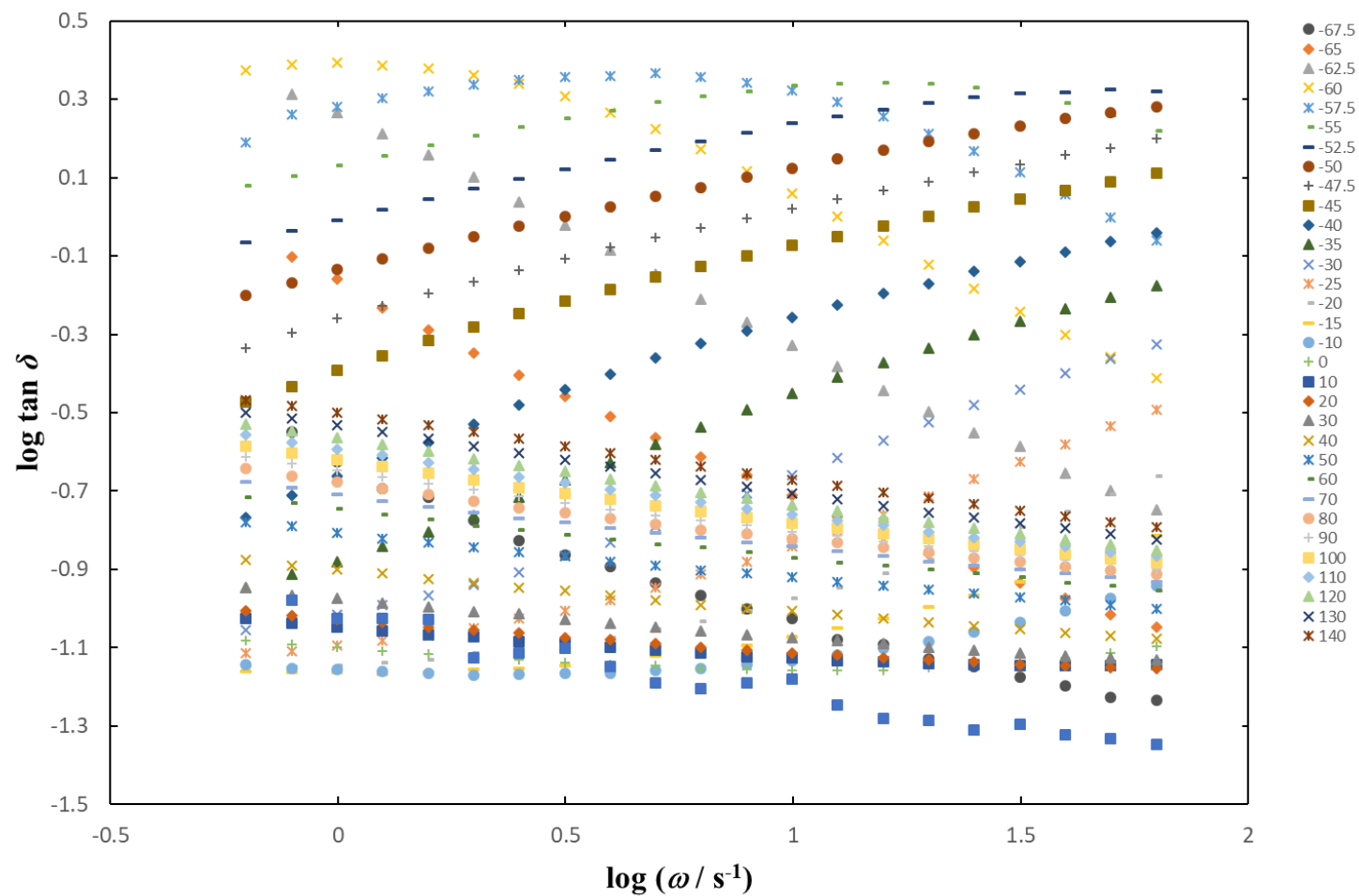


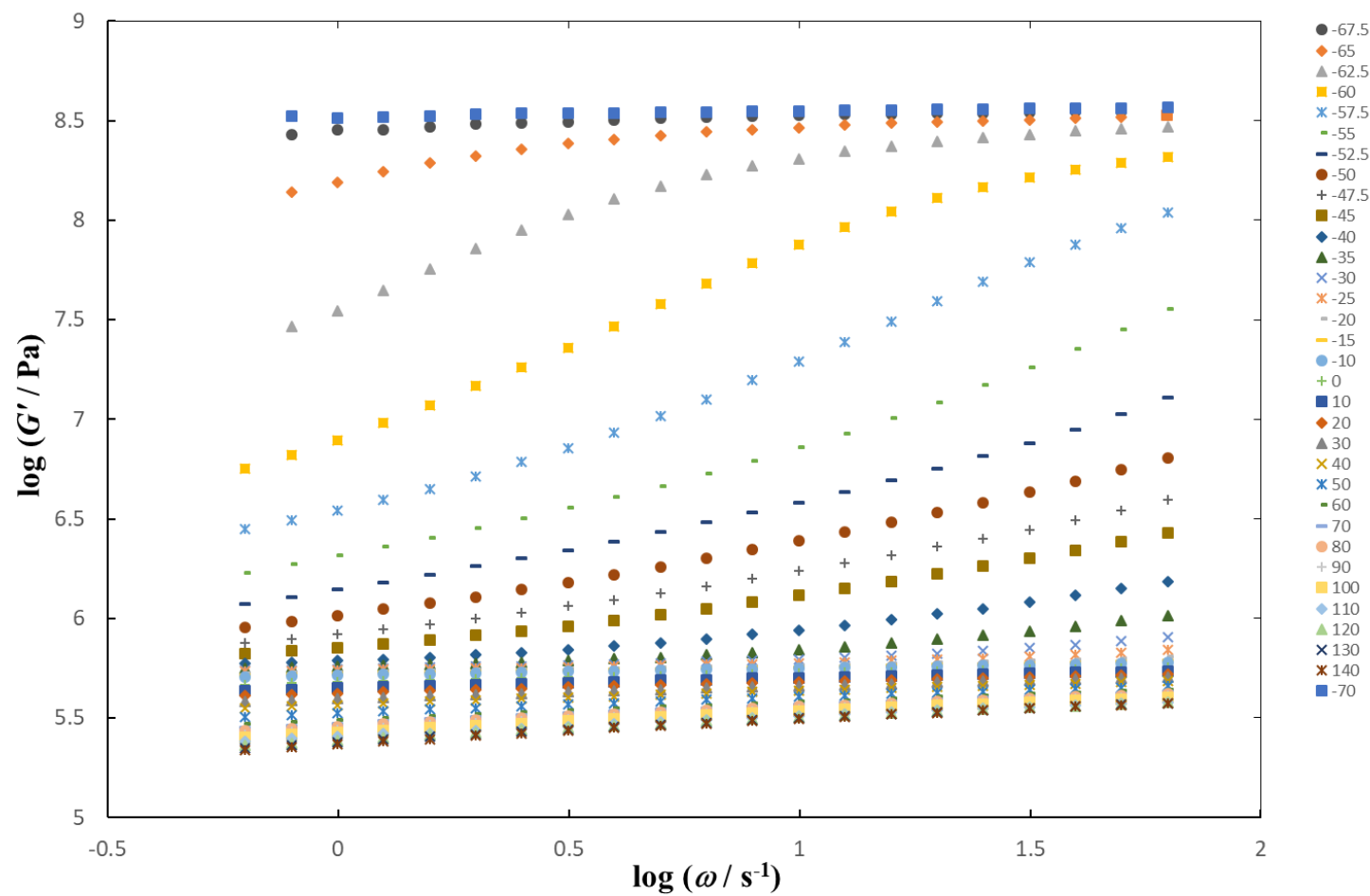
別添 5. DPNR-*graft*-Silica-2 の-70~140 °Cにおける  $G'$  の周波数依存性

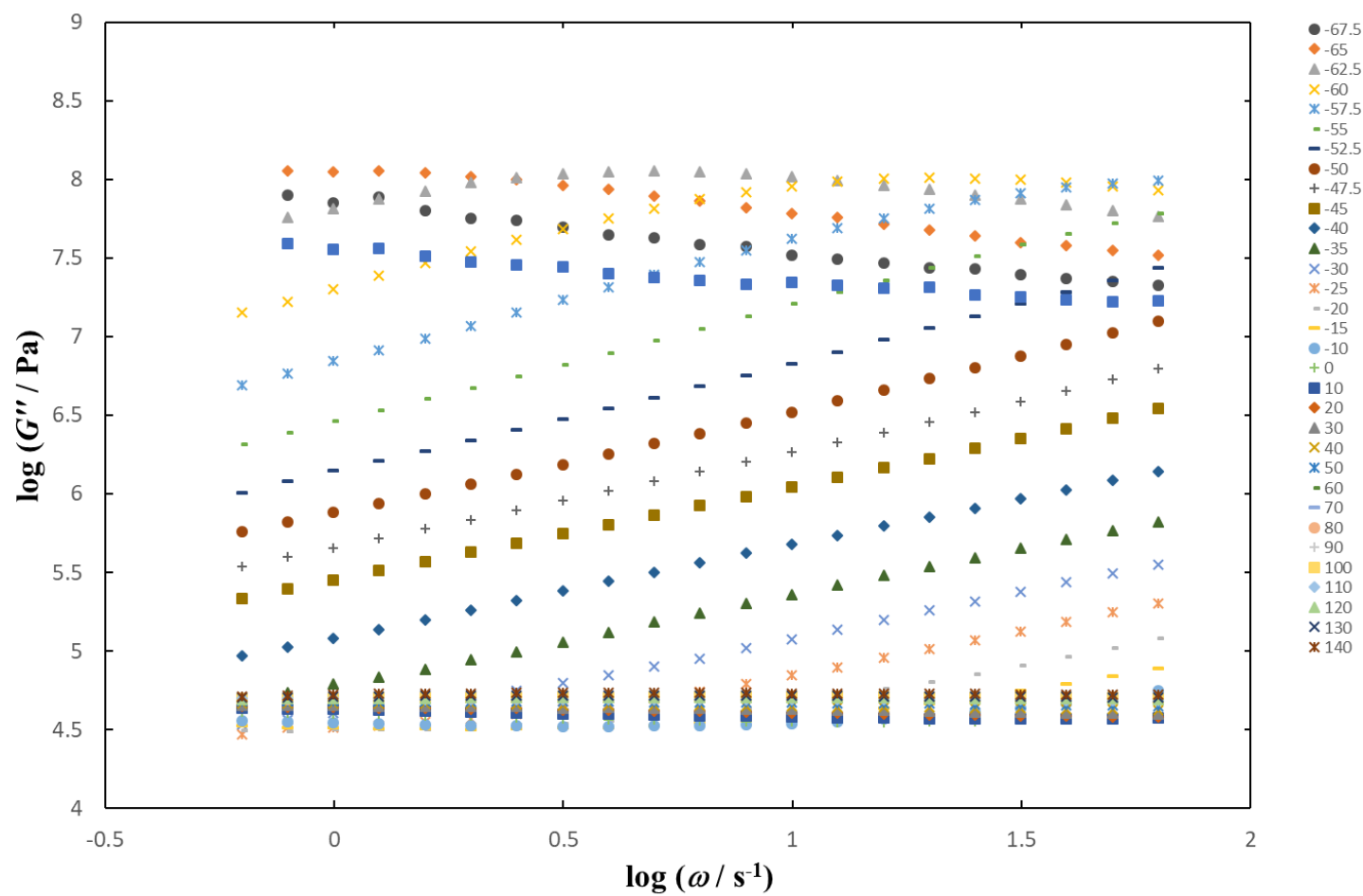
別添 6. DPNR-graft-Silica-2 の-70~140 °Cにおける  $\tan \delta$  の周波数依存性

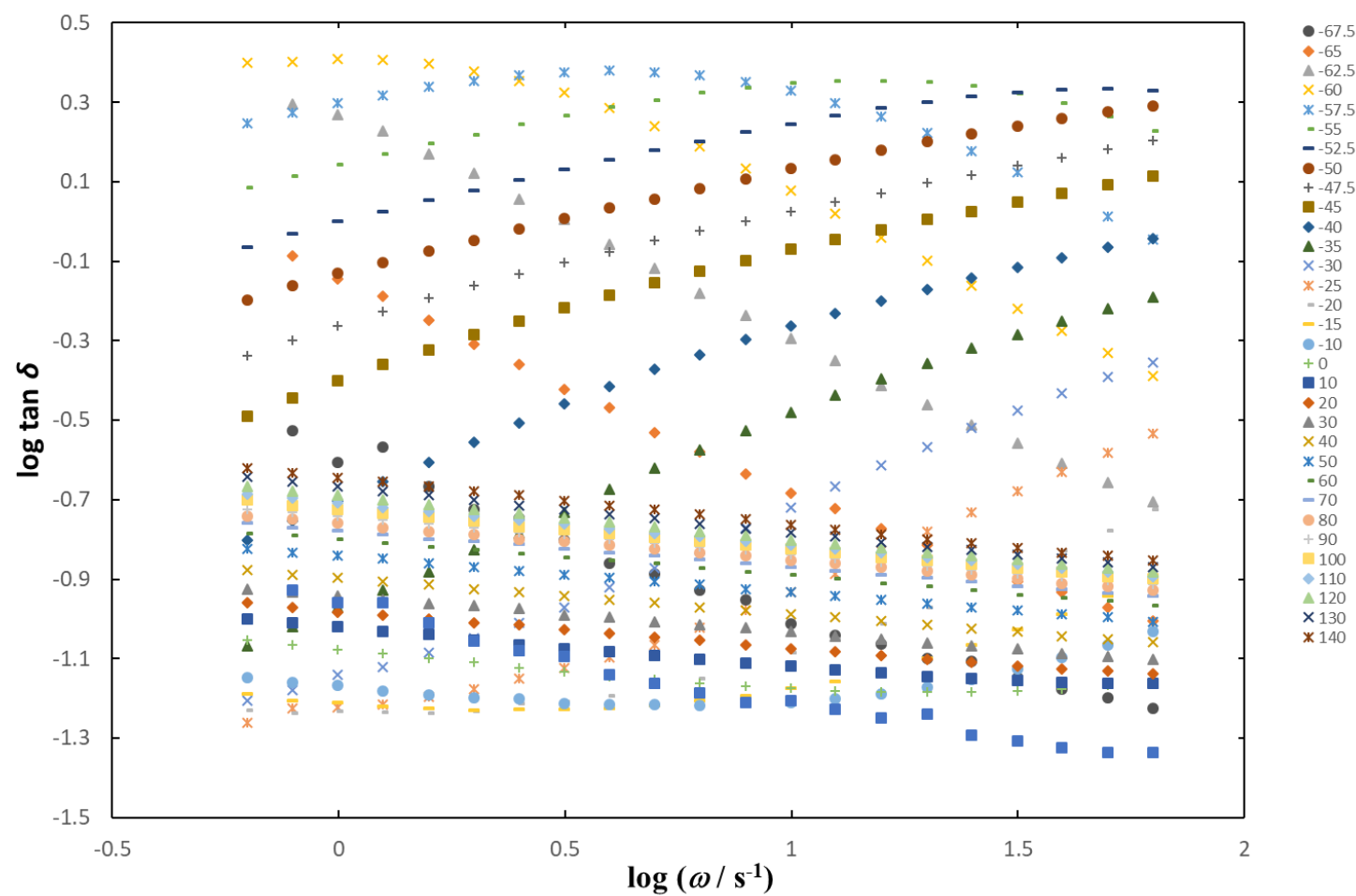
別添 7. DPNR-graft-Silica-3 の-70~140 °Cにおける  $G'$  の周波数依存性

別添 8. DPNR-*graft*-Silica-3 の-70~140 °Cにおける  $G'$  の周波数依存性

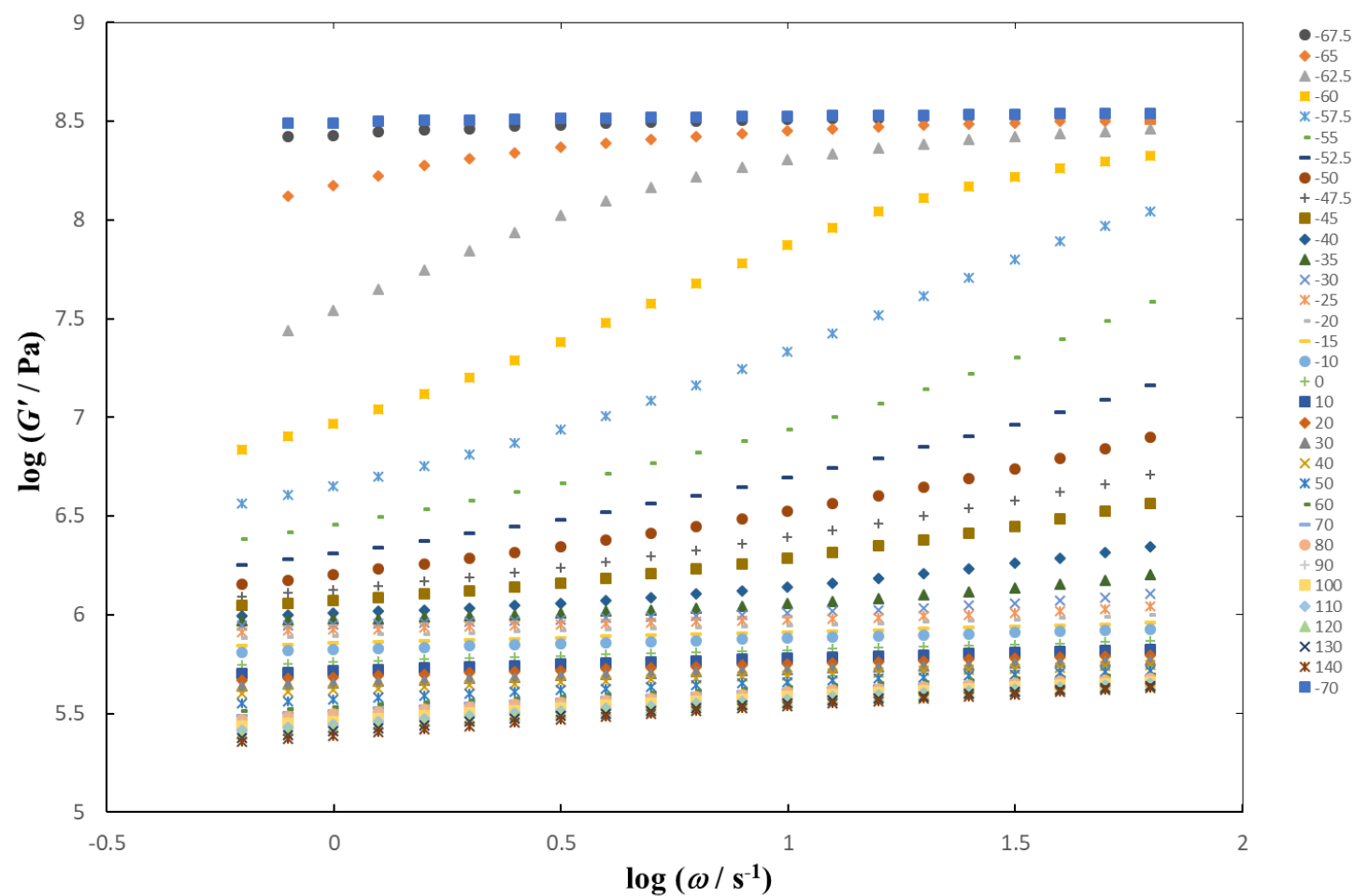
別添 9. DPNR-*graft*-Silica-3 の-70~140 °Cにおける  $\tan \delta$  の周波数依存性

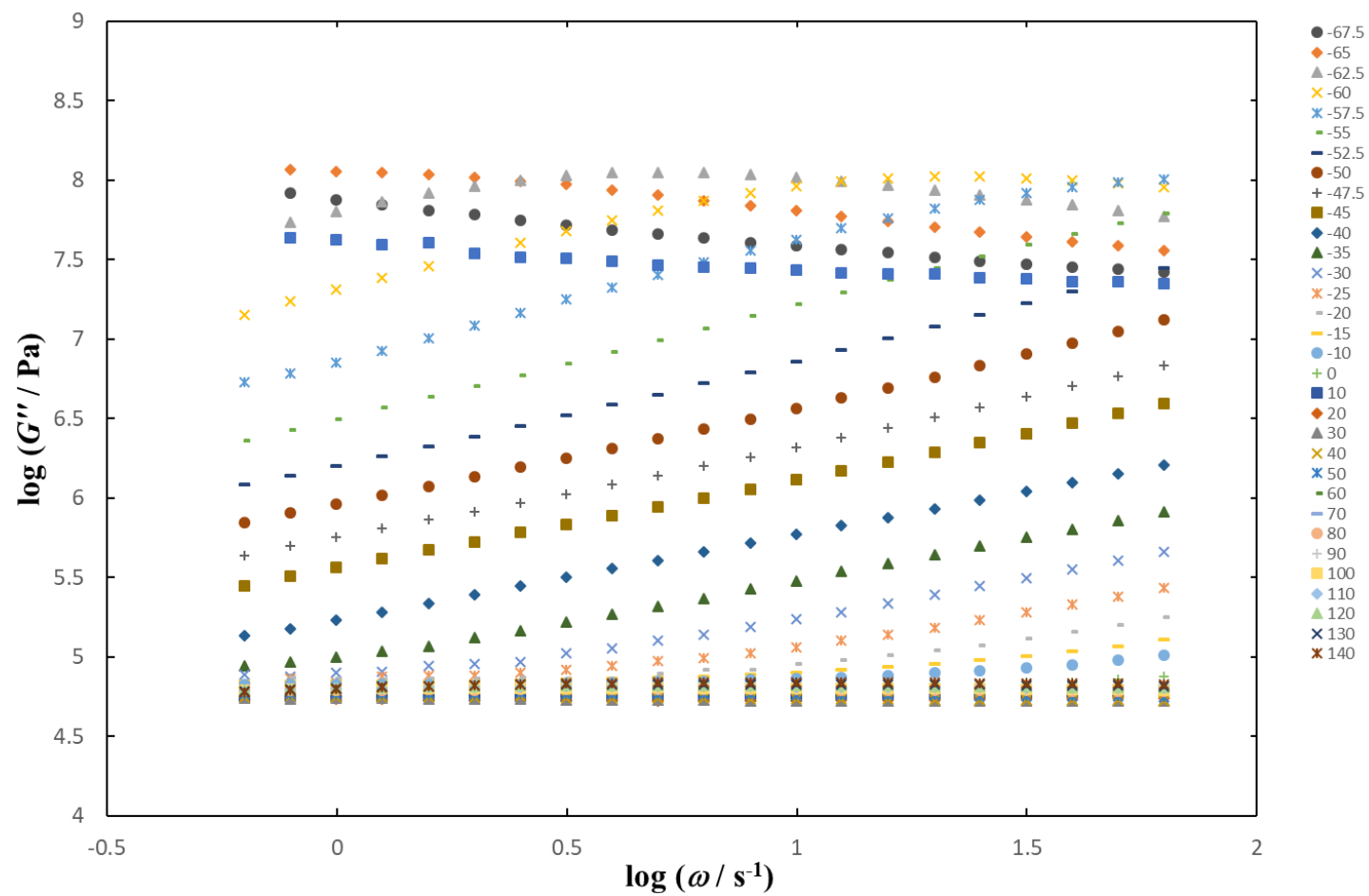
別添 10. DPNR-graft-Silica-4 の-70~140 °Cにおける  $G'$  の周波数依存性

別添 11. DPNR-*graft*-Silica-4 の-70~140 °Cにおける  $G''$  の周波数依存性

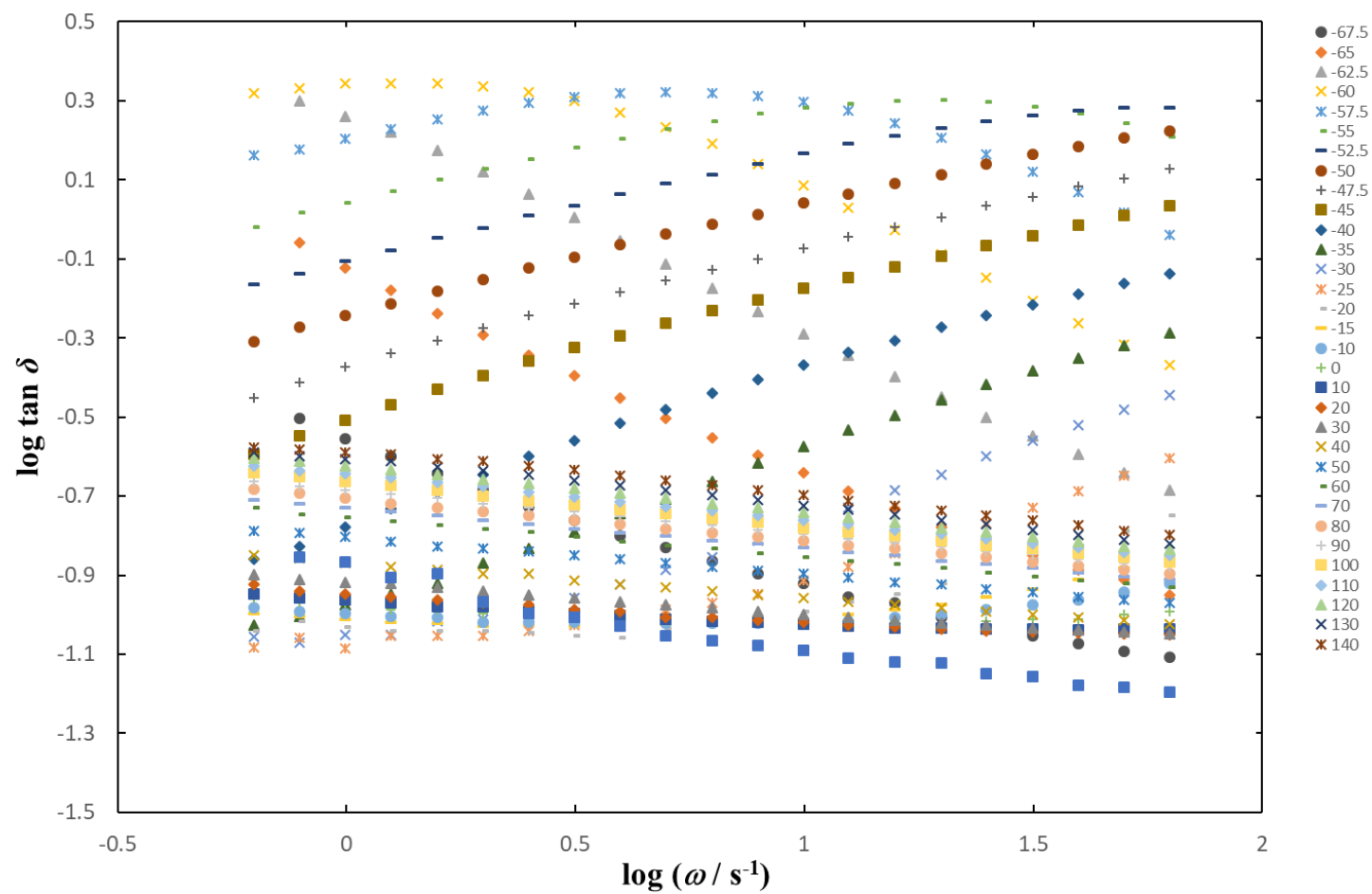
別添 12. DPNR-graft-Silica-4 の-70~140 °Cにおける  $\tan \delta$  の周波数依存性



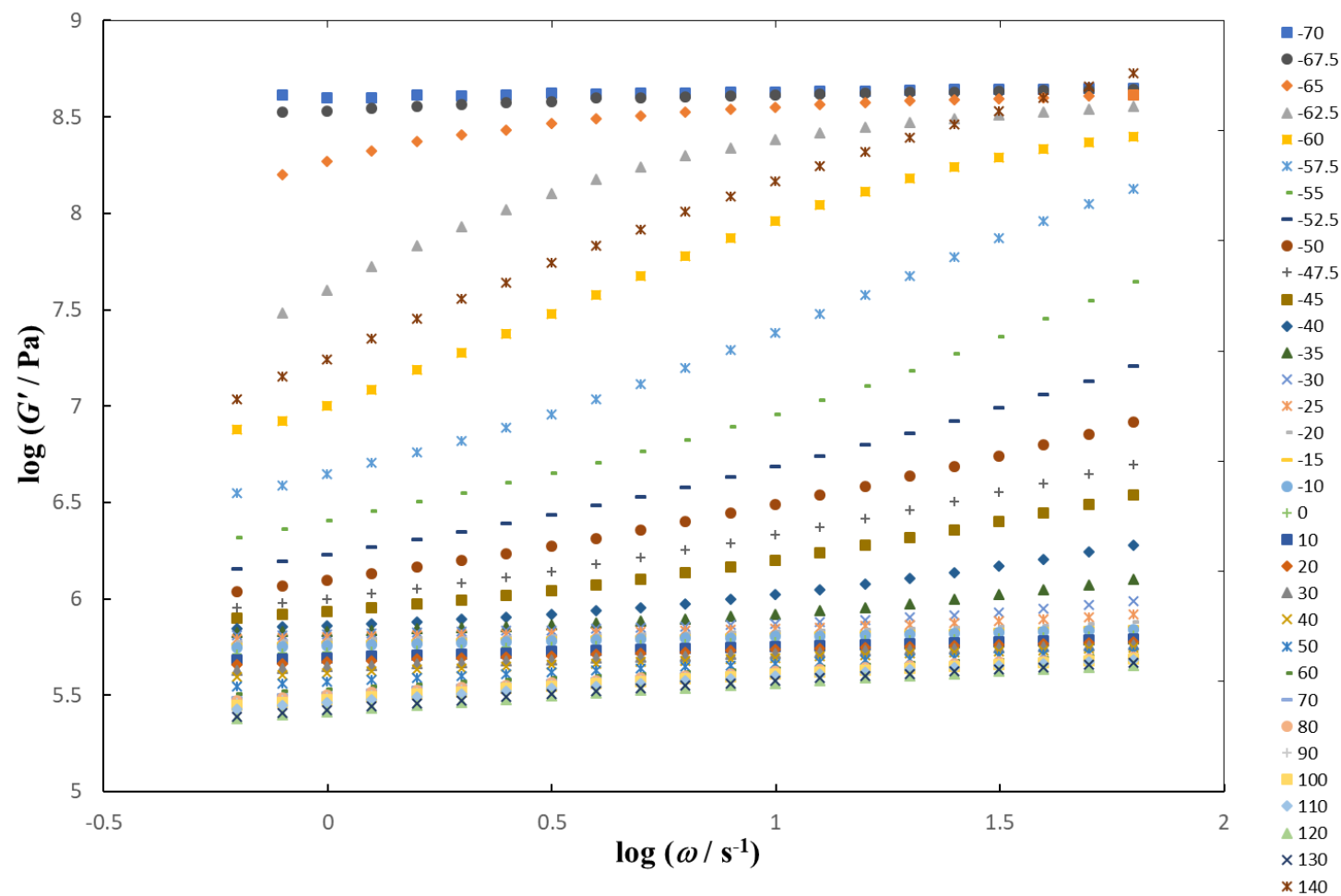
別添 13. DPNR-graft-Silica-5 の-70~140 °Cにおける  $G'$  の周波数依存性

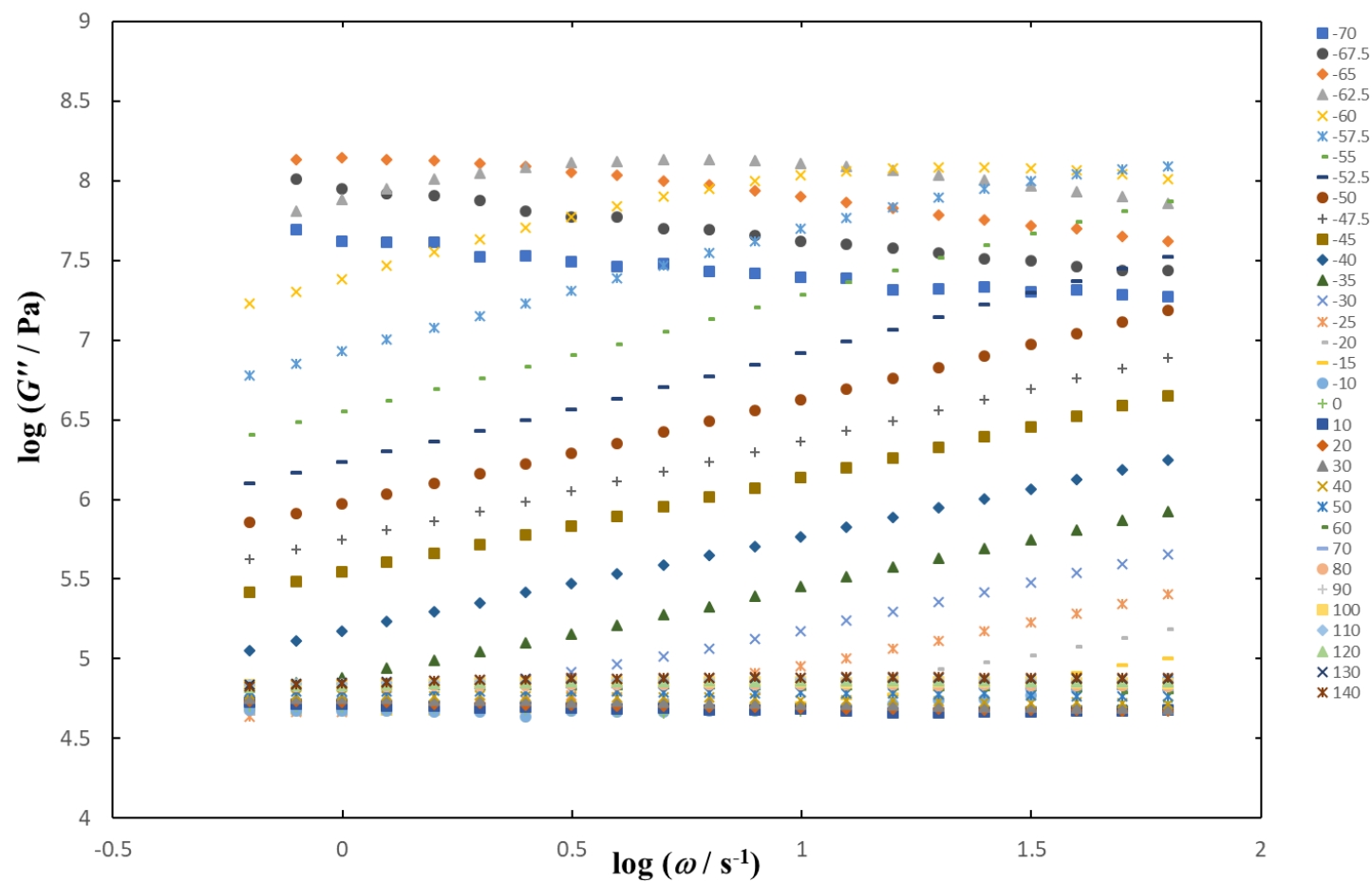


別添 14. DPNR-graft-Silica-5 の-70~140 °Cにおける  $G''$  の周波数依存性

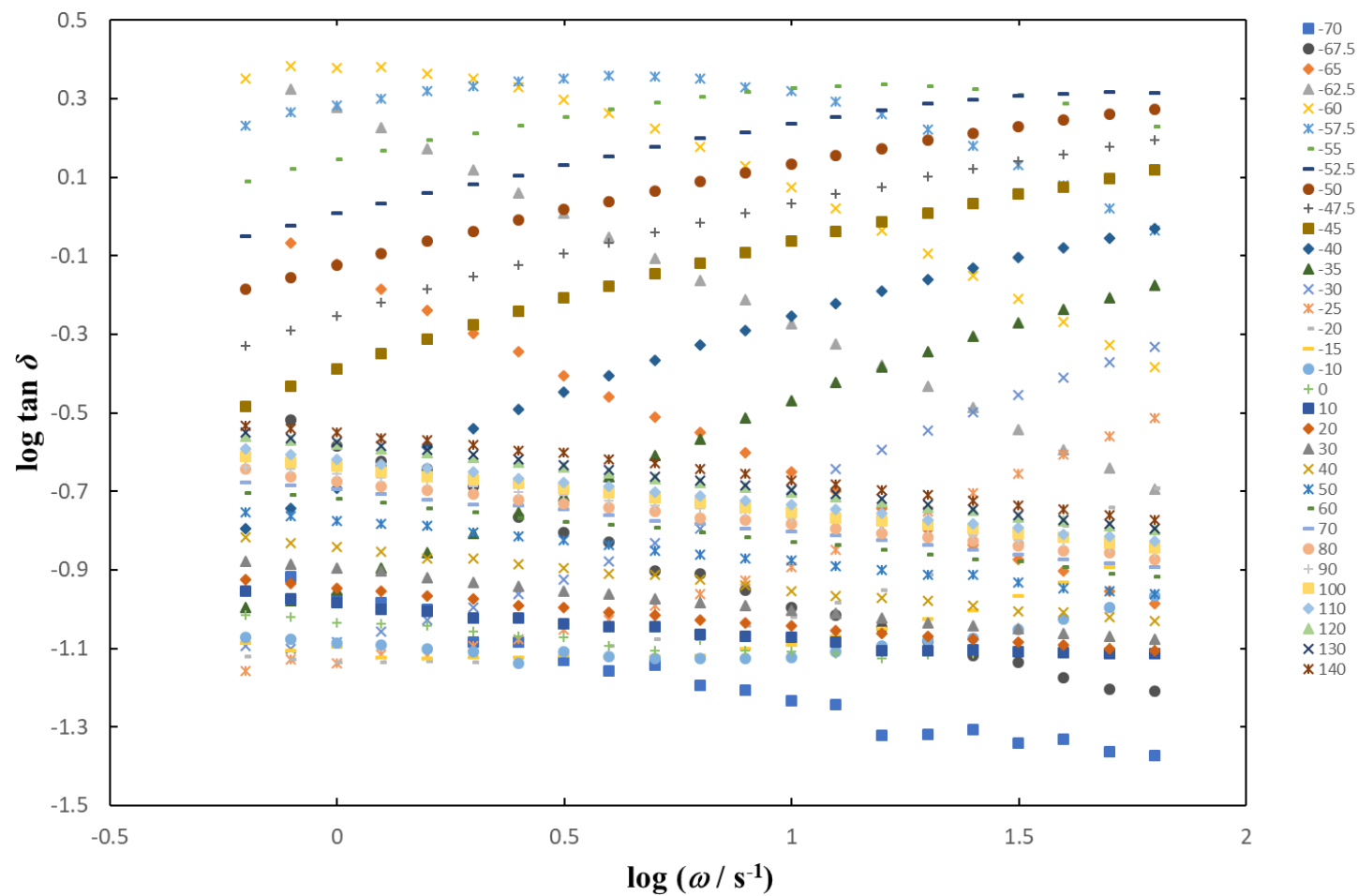


別添 15. DPNR-graft-Silica-5 の-70~140 °Cにおける  $\tan \delta$  の周波数依存性

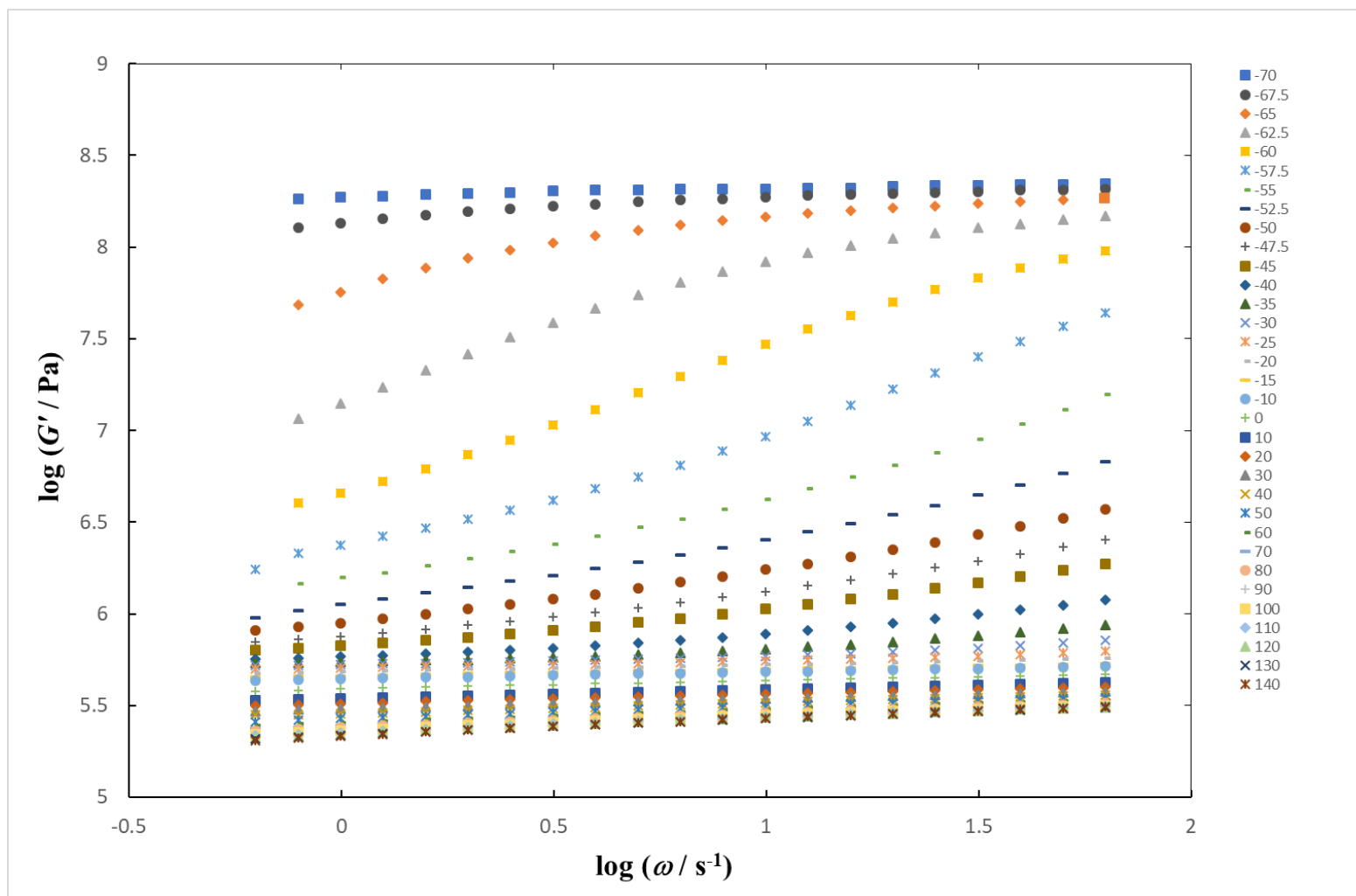
別添 16. DPNR-graft-Silica-6 の-70~140 °Cにおける  $G'$  の周波数依存性



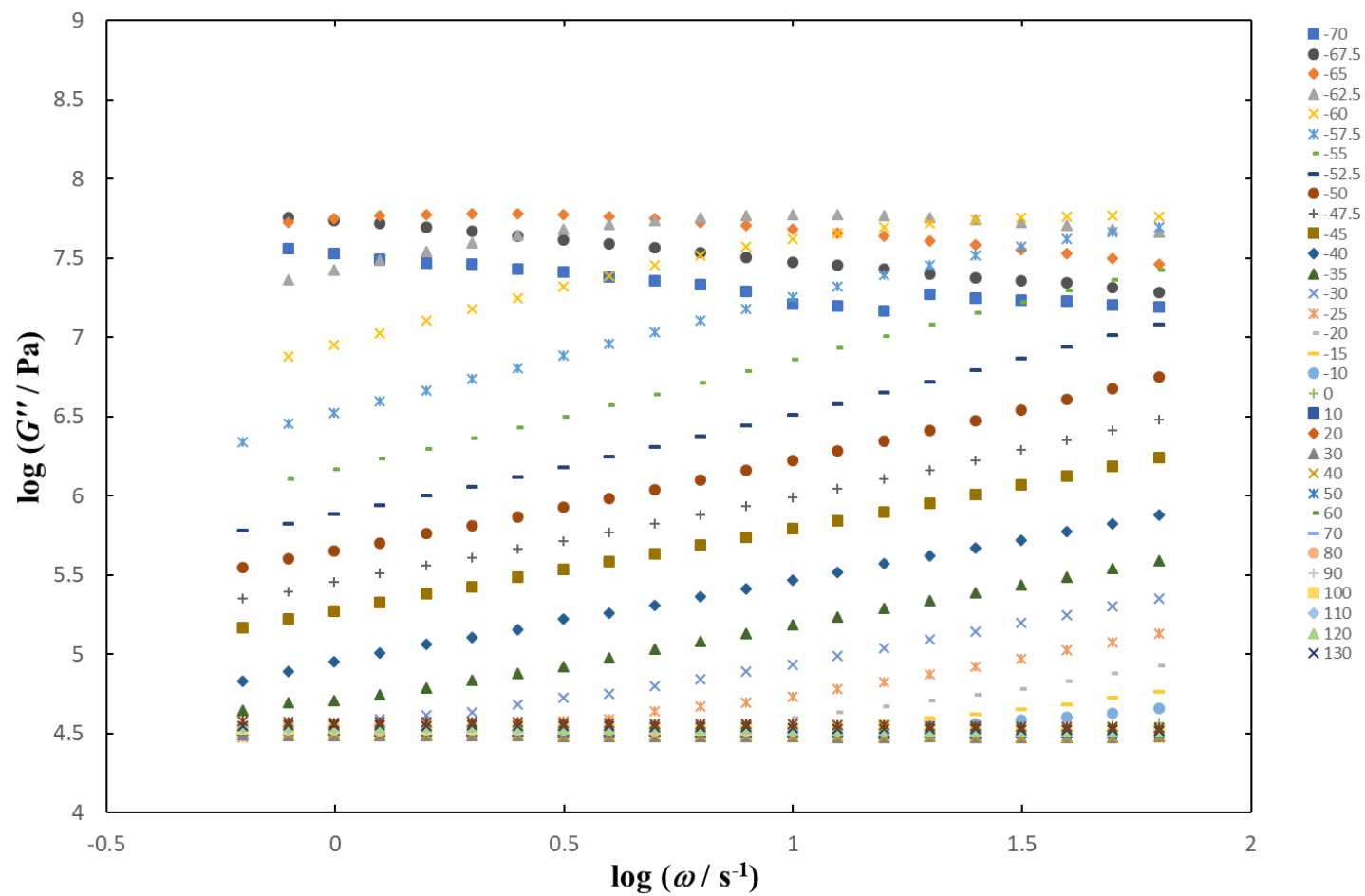
別添 17. DPNR-graft-Silica-6 の-70~140 °Cにおける  $G''$  の周波数依存性



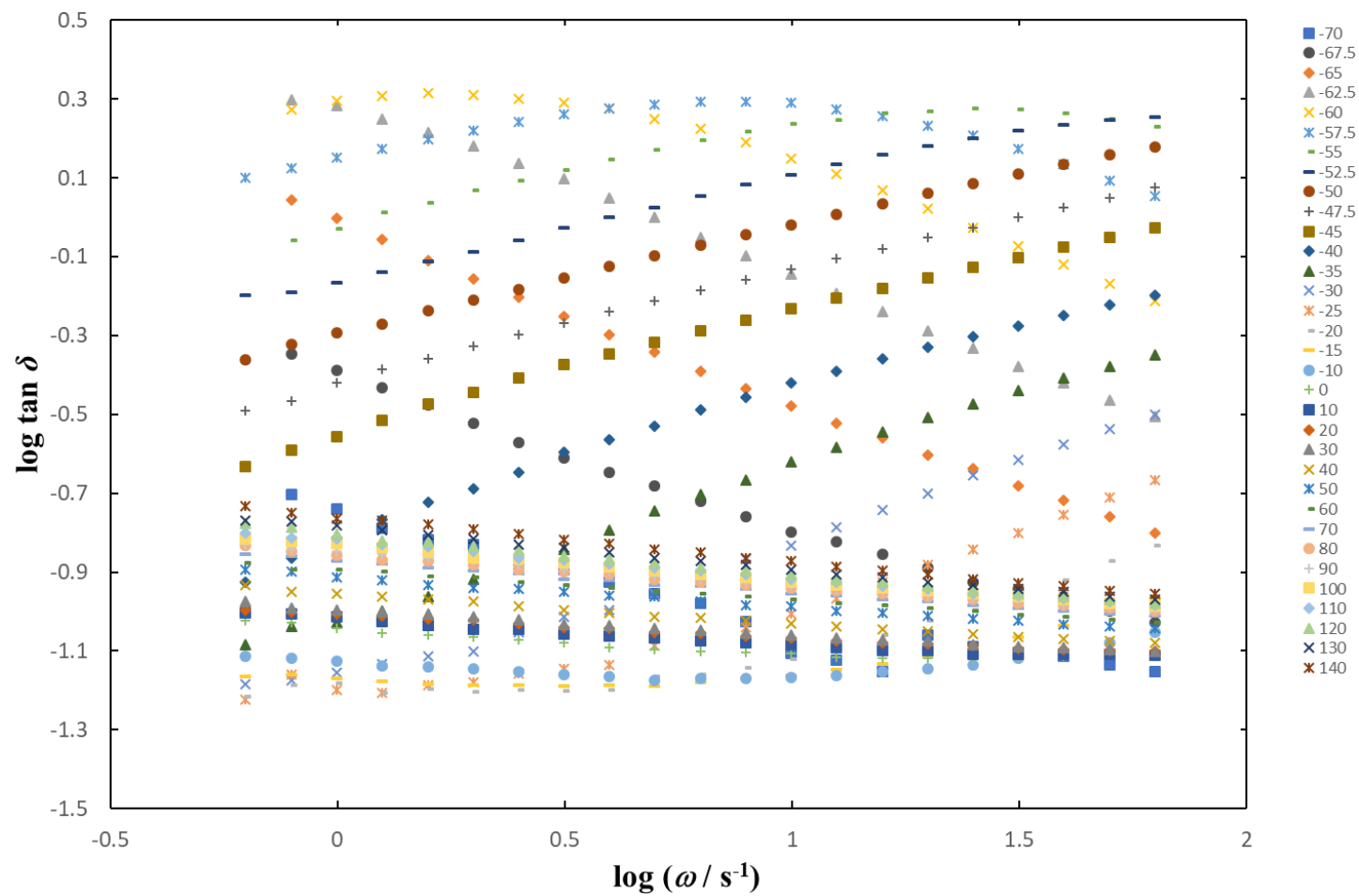
別添 18. DPNR-graft-Silica-6 の-70~140 °Cにおける  $\tan \delta$  の周波数依存性



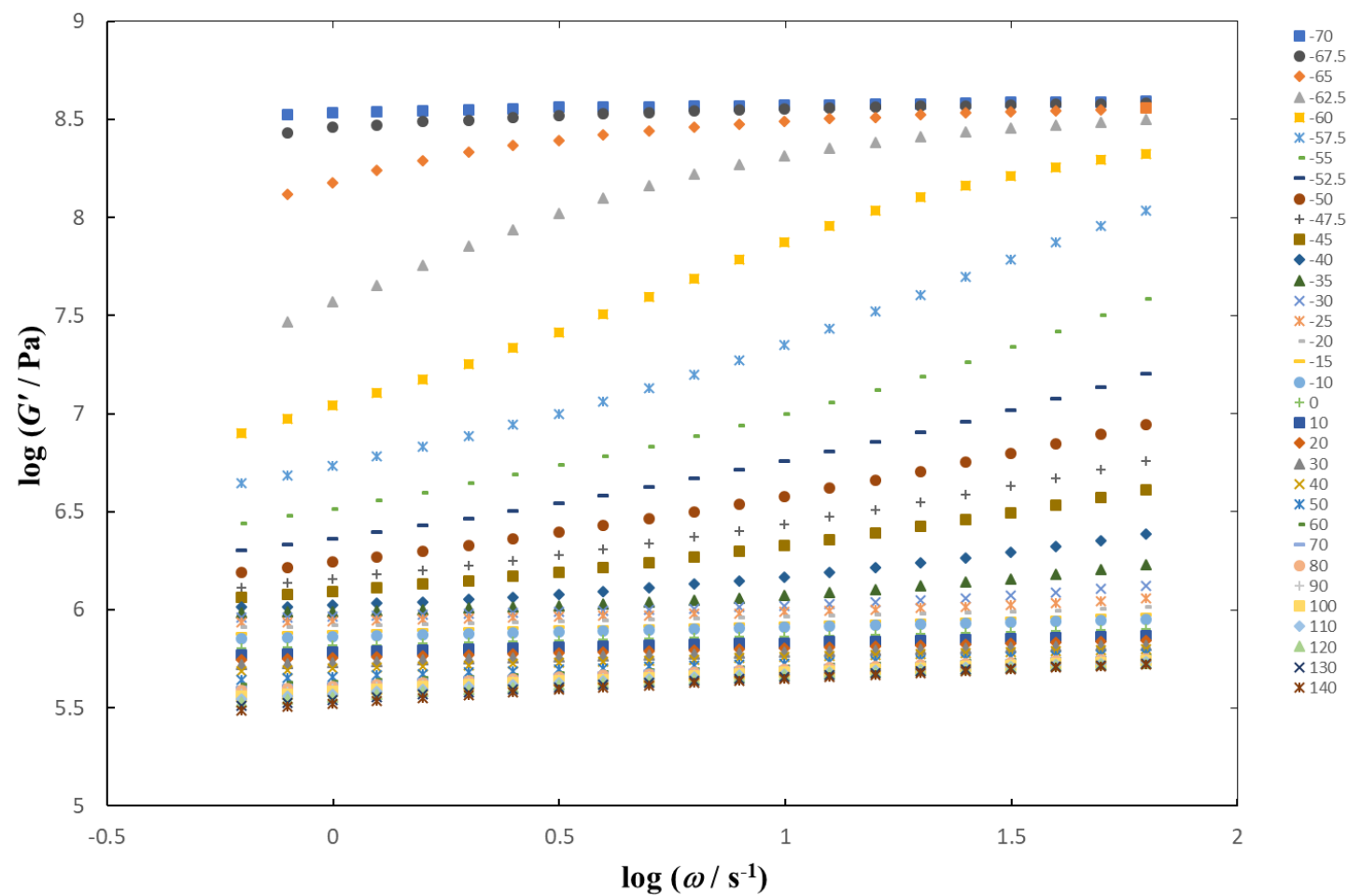
別添 19. DPNR-graft-Silica-7 の-70~140 °Cにおける  $G'$  の周波数依存性

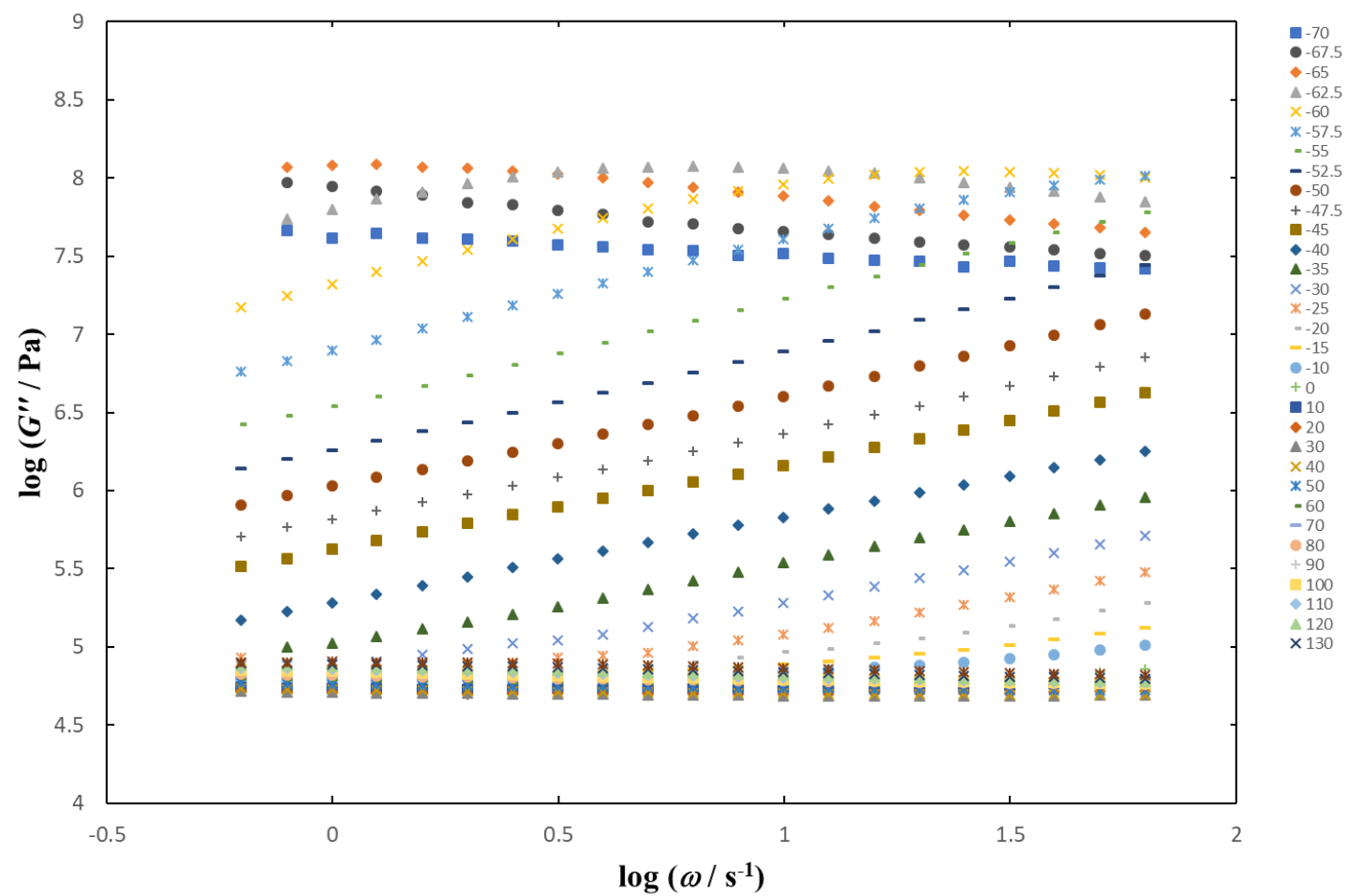
別添 20. DPNR-graft-Silica-7 の-70~140 °Cにおける  $G''$  の周波数依存性



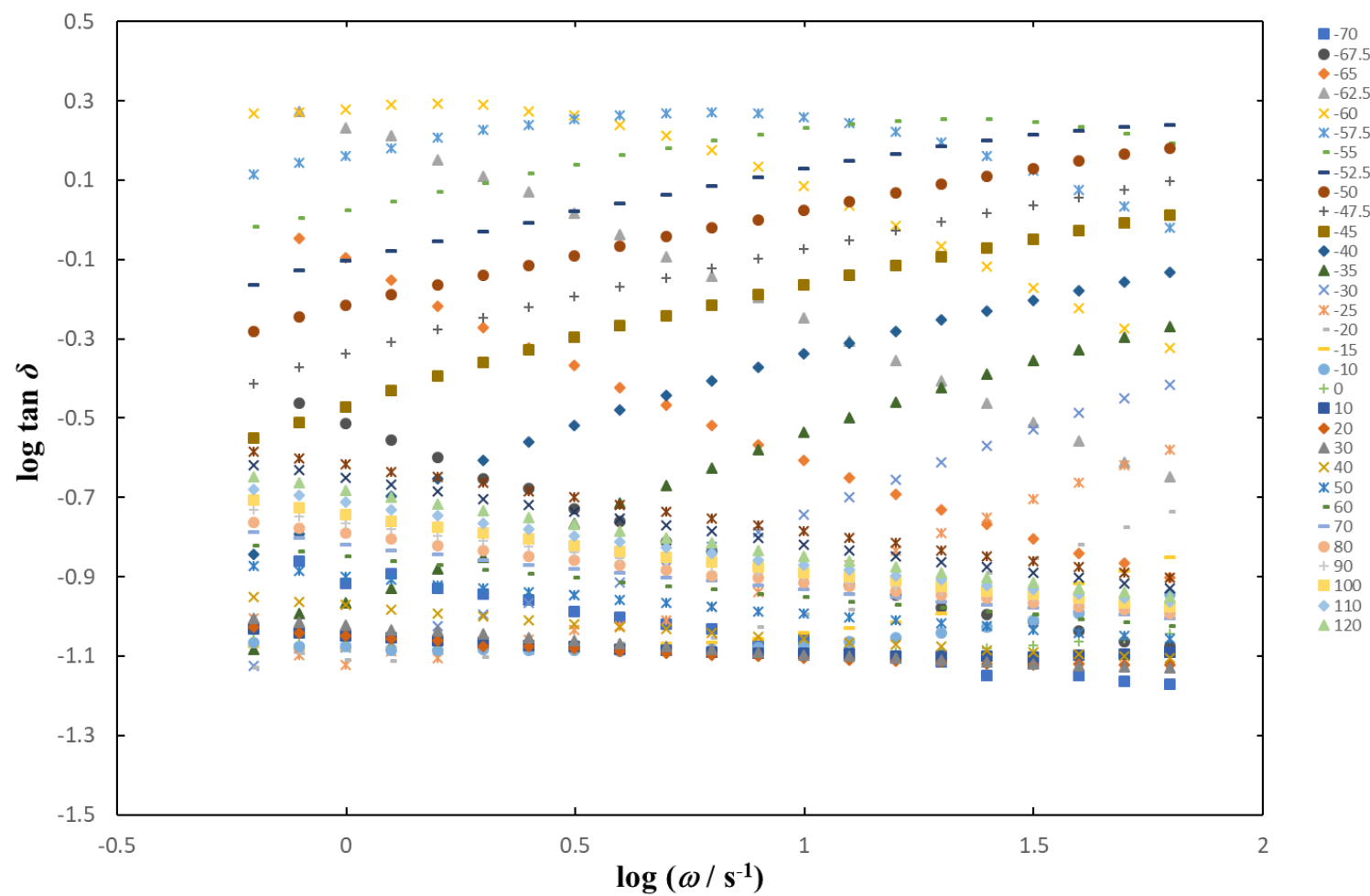


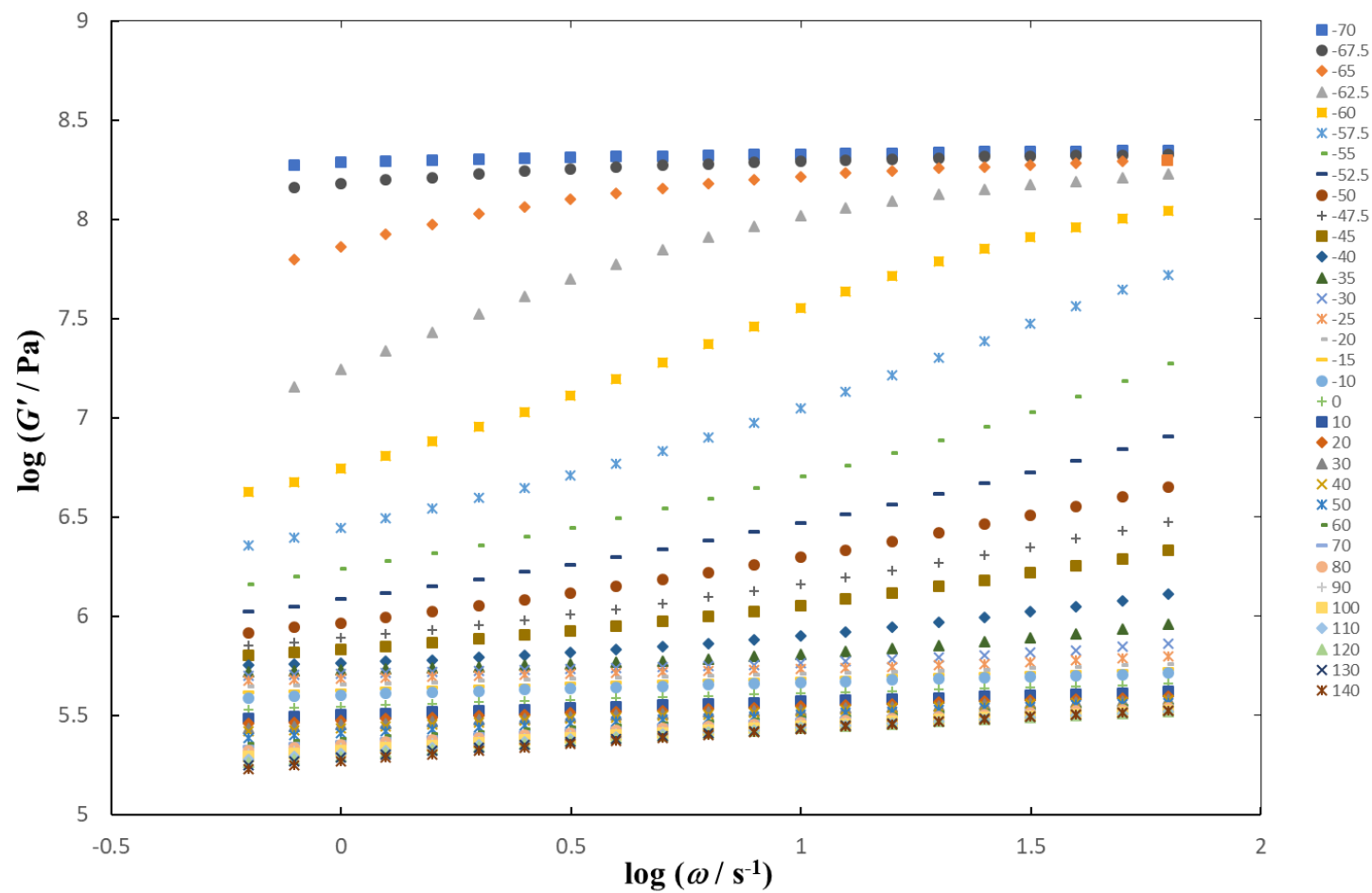
別添 21. DPNR-graft-Silica-7 の-70~140 °Cにおける  $\tan \delta$  の周波数依存性

別添 22. DPNR-graft-Silica-8 の-70~140 °Cにおける  $G'$  の周波数依存性

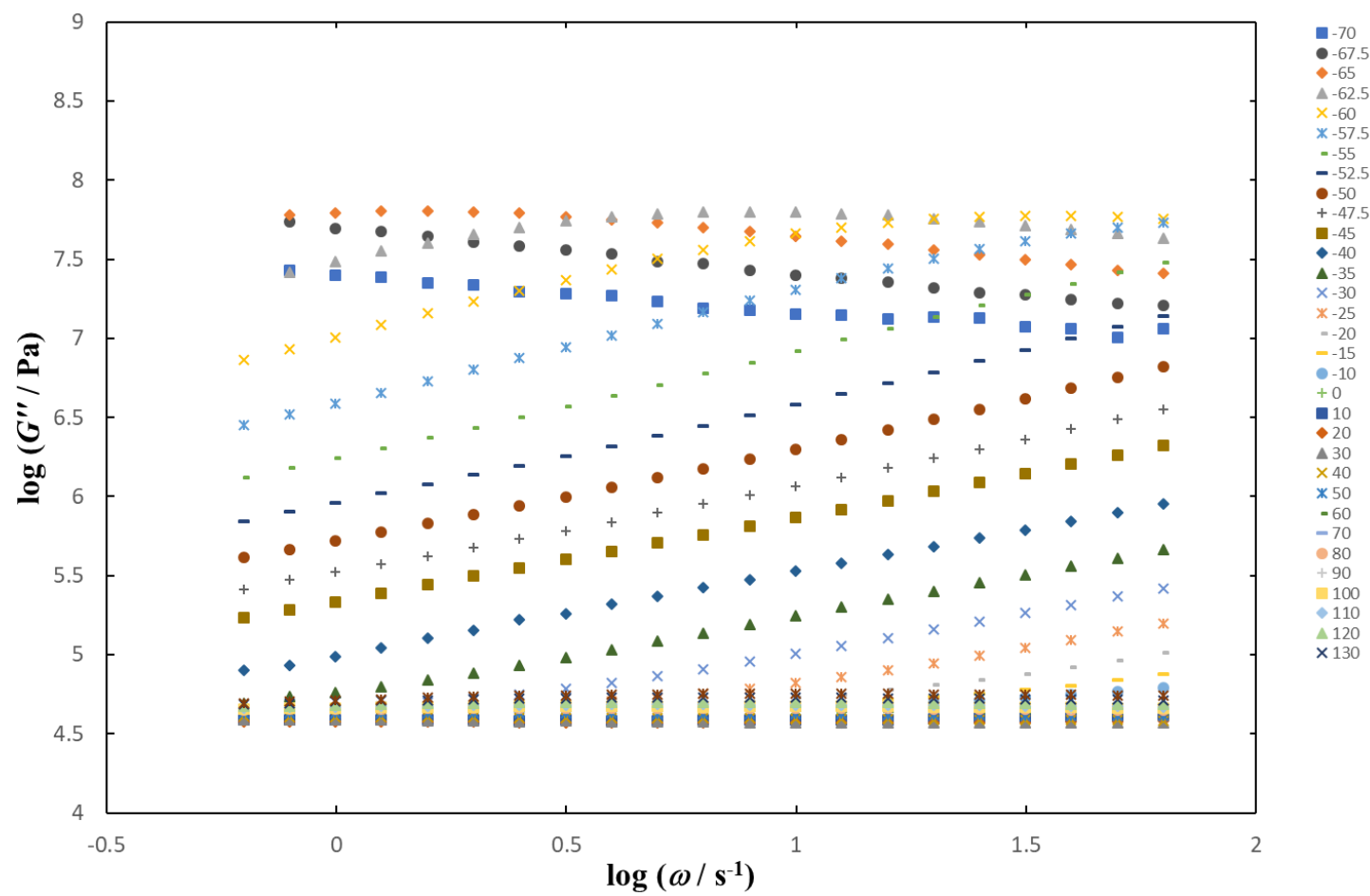


別添 23. DPNR-graft-Silica-8 の-70~140 °Cにおける  $G''$  の周波数依存性

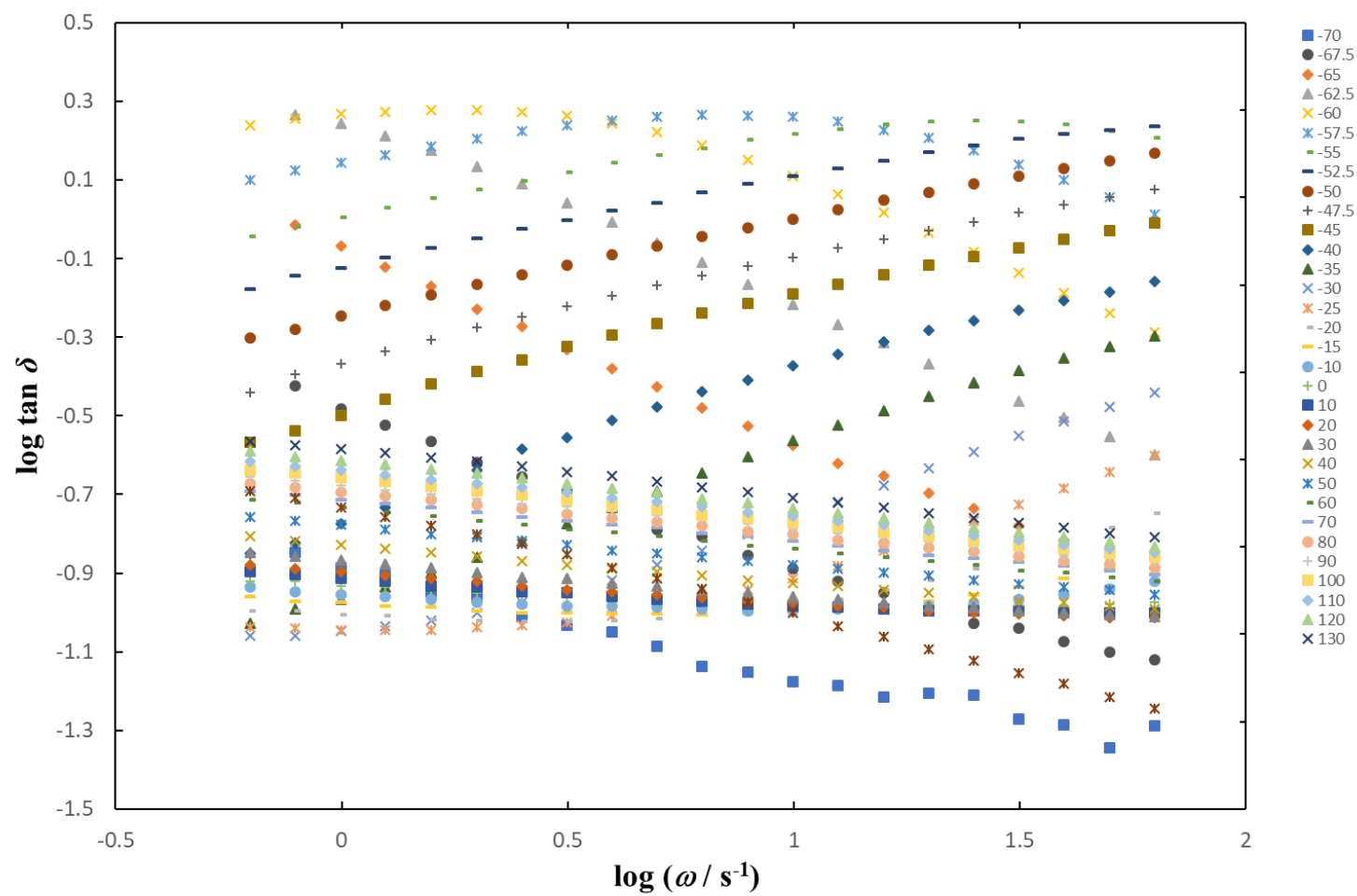
別添 24. DPNR-graft-Silica-8 の-70~140 °Cにおける  $\tan \delta$  の周波数依存性



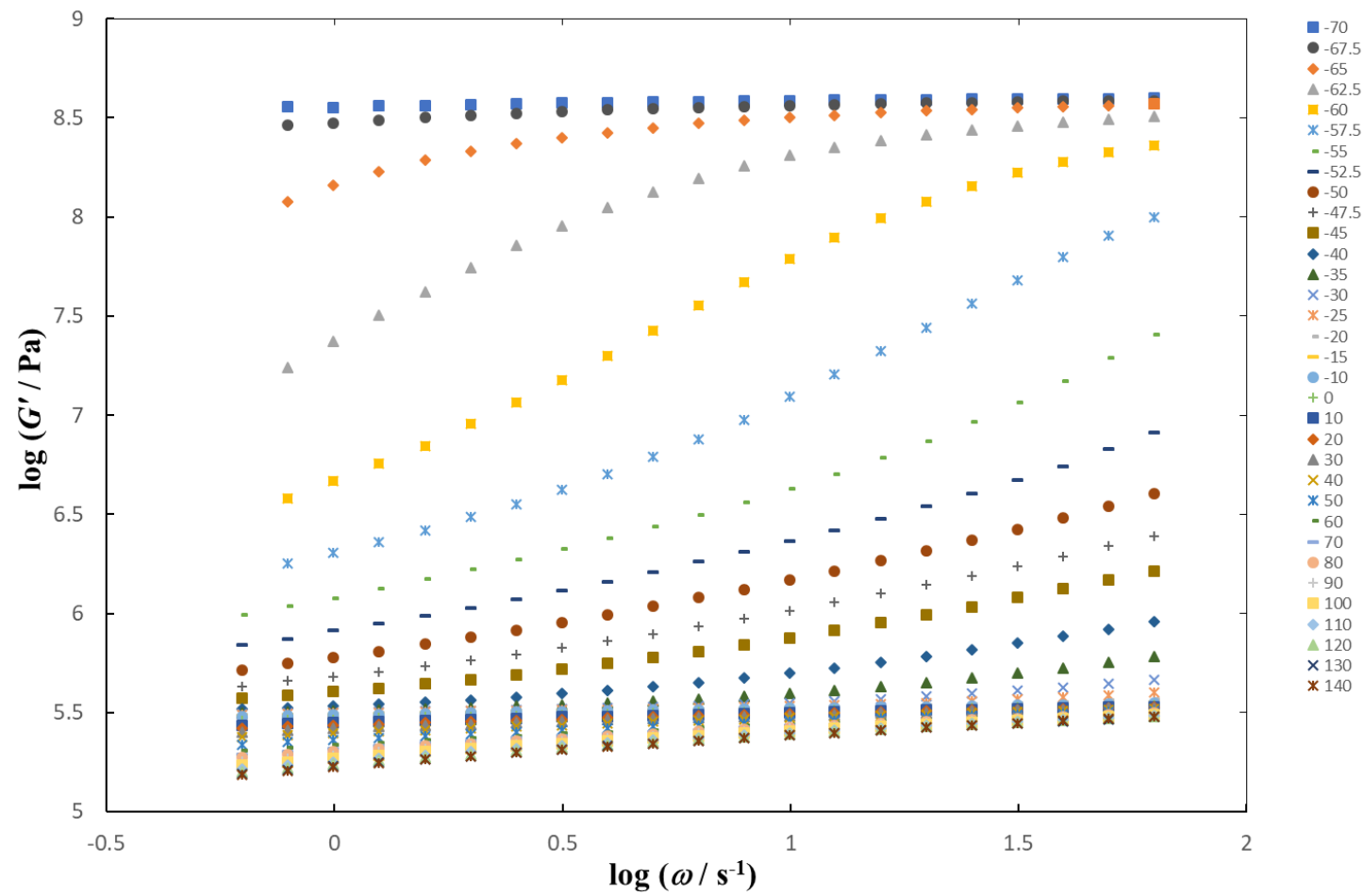
別添 25. DPNR-graft-Silica-9 の-70~140 °Cにおける  $G'$  の周波数依存性



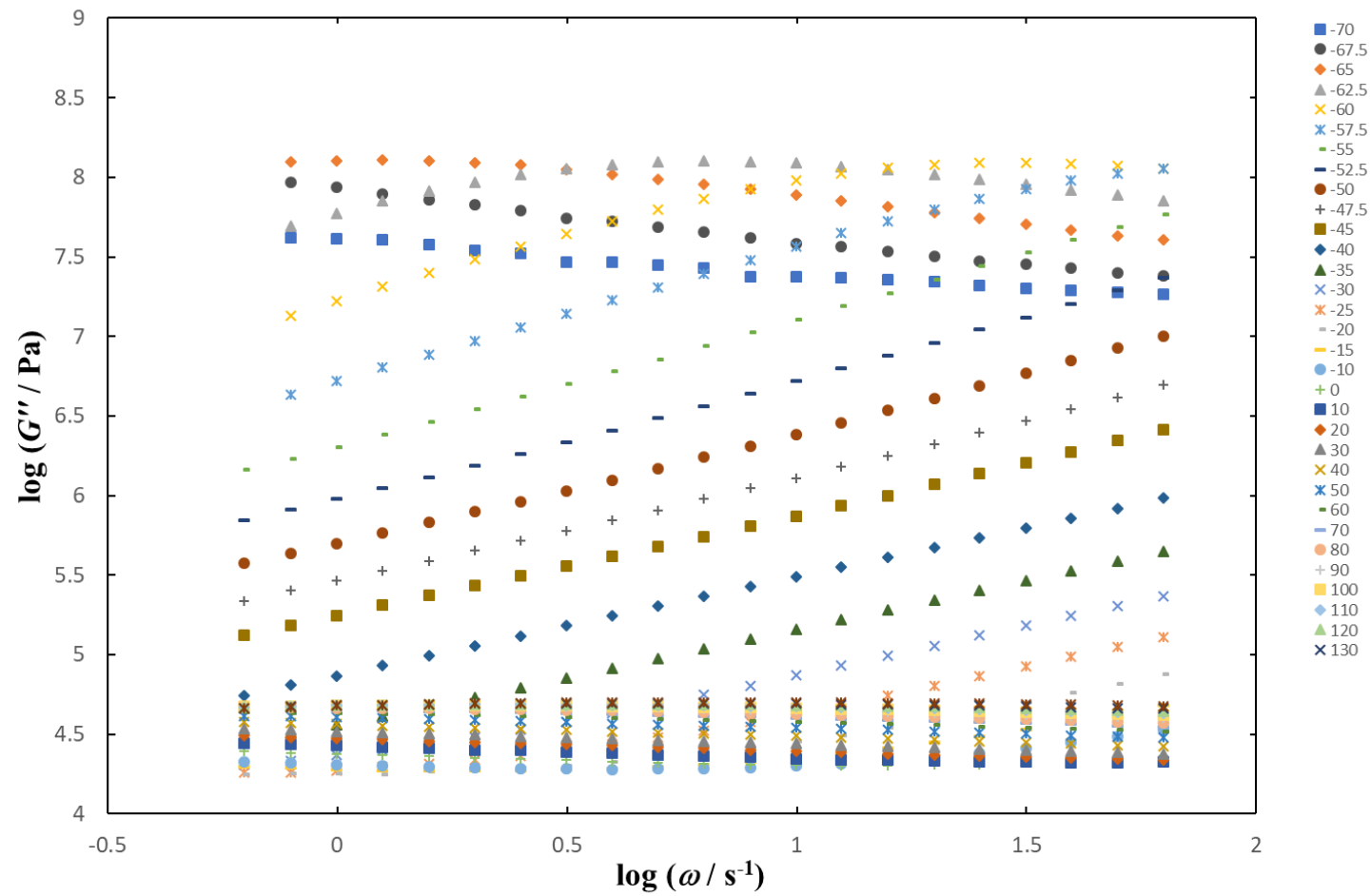
別添 26. DPNR-graft-Silica-9 の-70~140 °Cにおける  $G''$  の周波数依存性

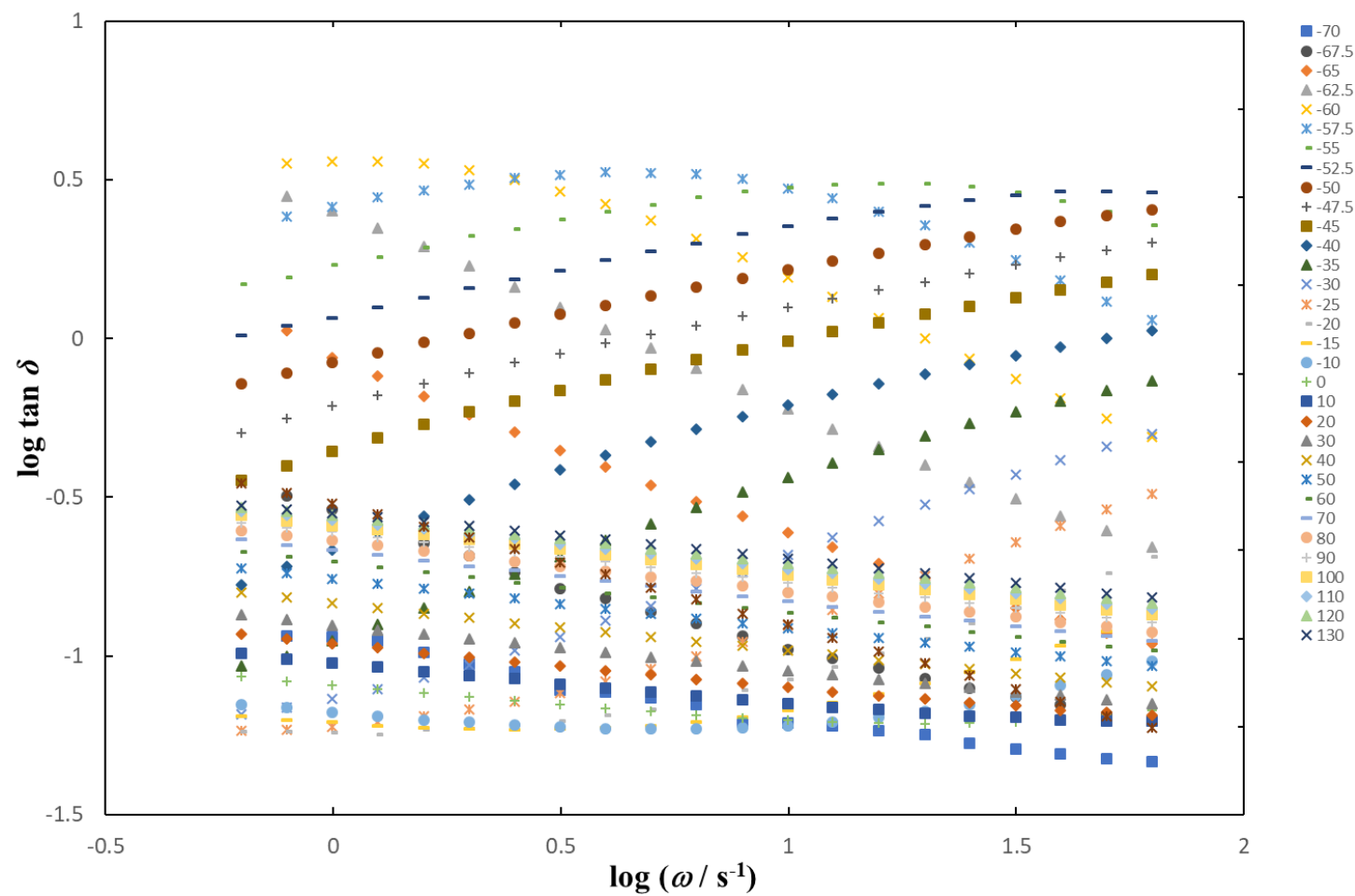


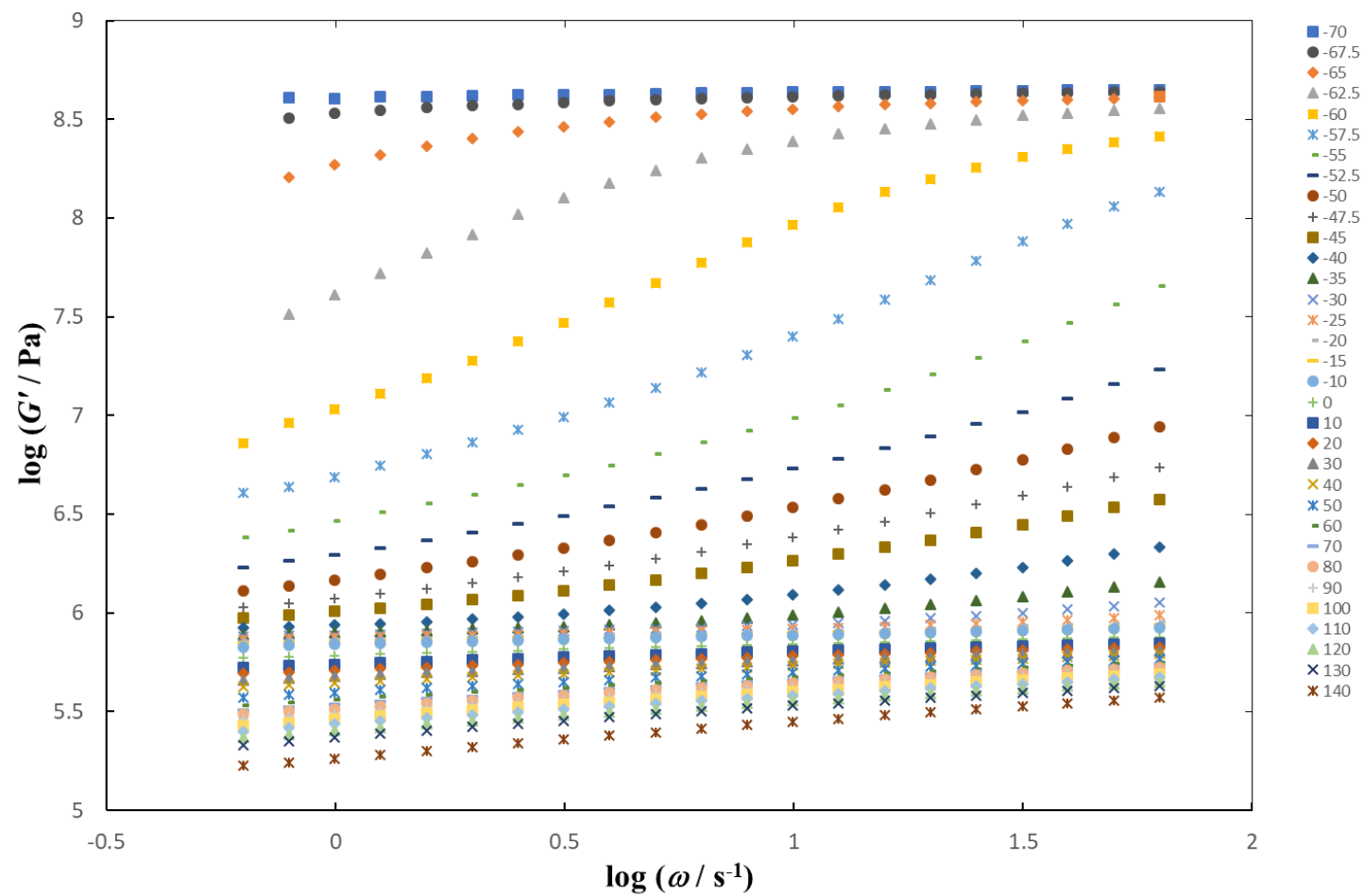
別添 27. DPNR-graft-Silica-9 の-70~140 °Cにおける  $\tan \delta$  の周波数依存性

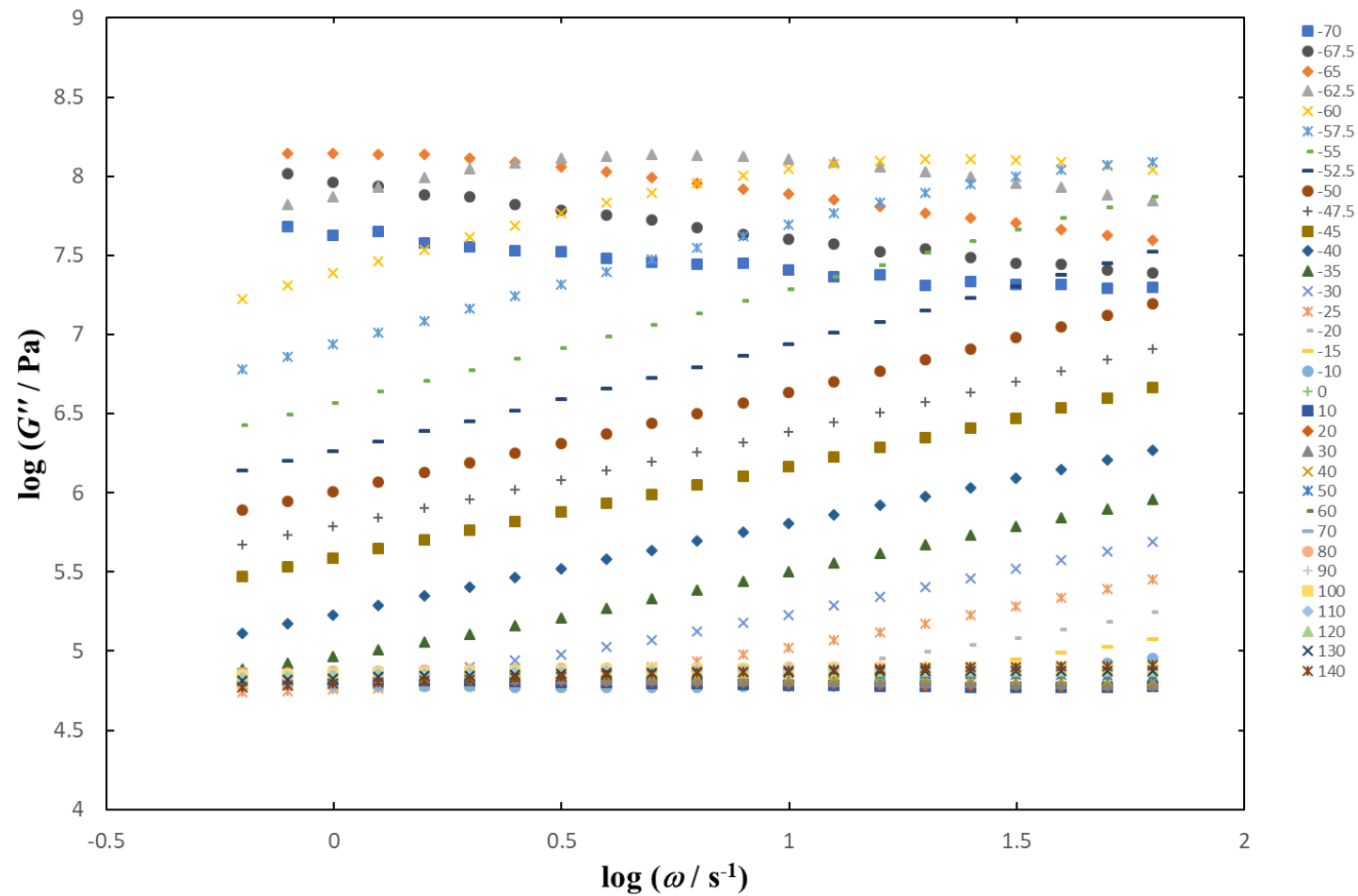
別添 28. DPNR の-70~140 °Cにおける  $G'$  の周波数依存性

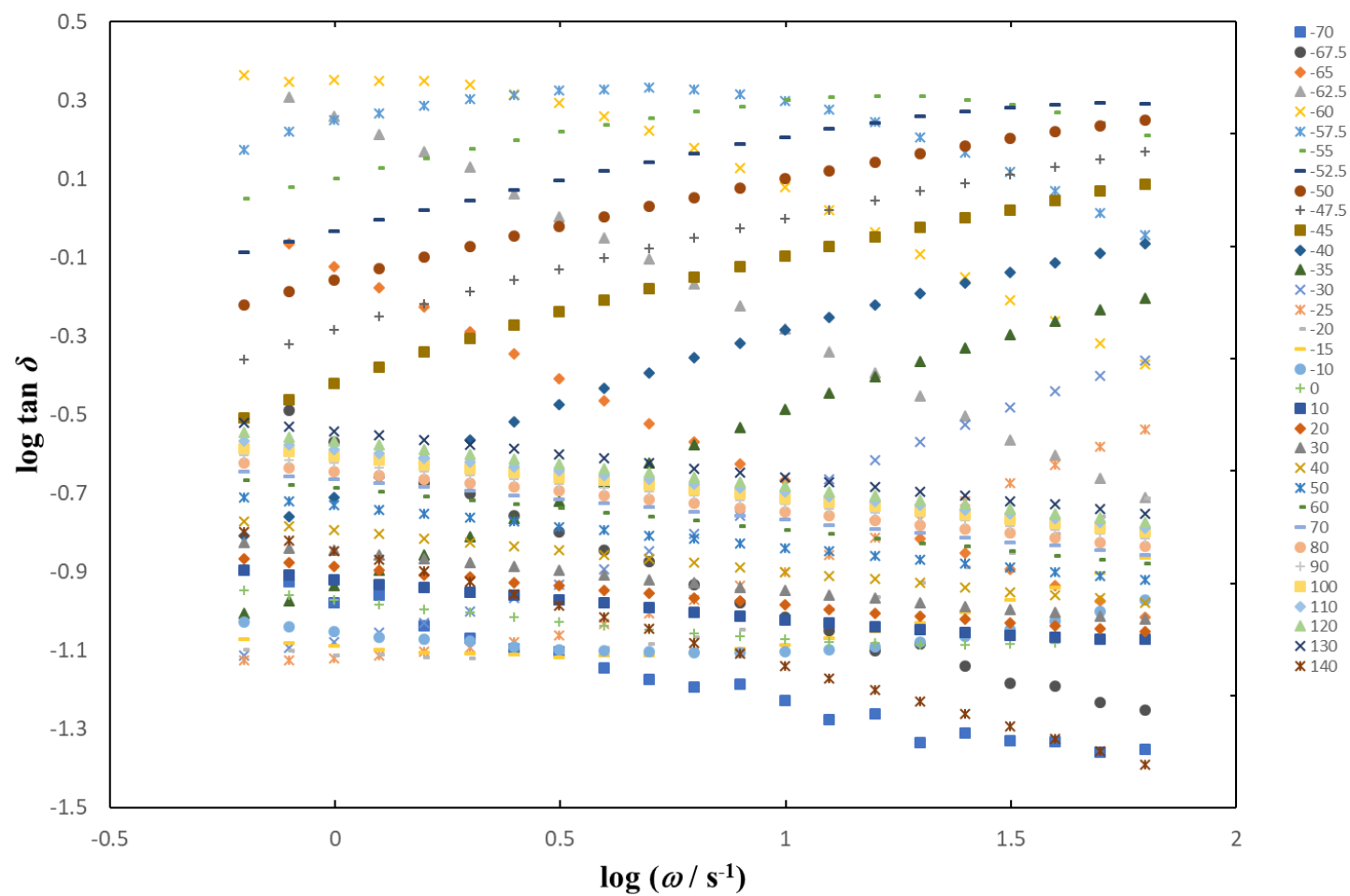


別添 29. DPNR の-70~140 °Cにおける  $G''$  の周波数依存性

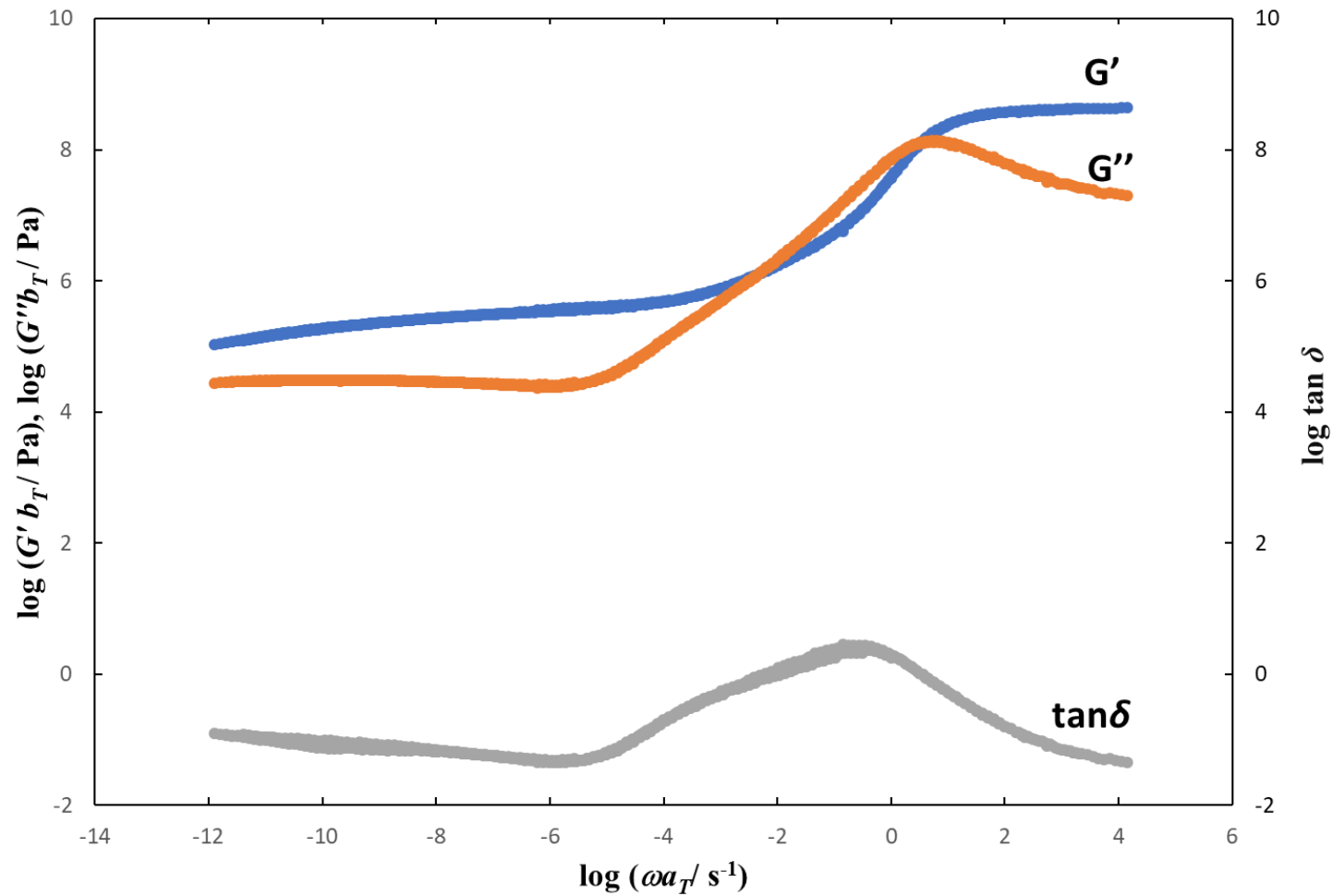
別添 30. DPNR の-70~140 °Cにおける  $\tan \delta$  の周波数依存性

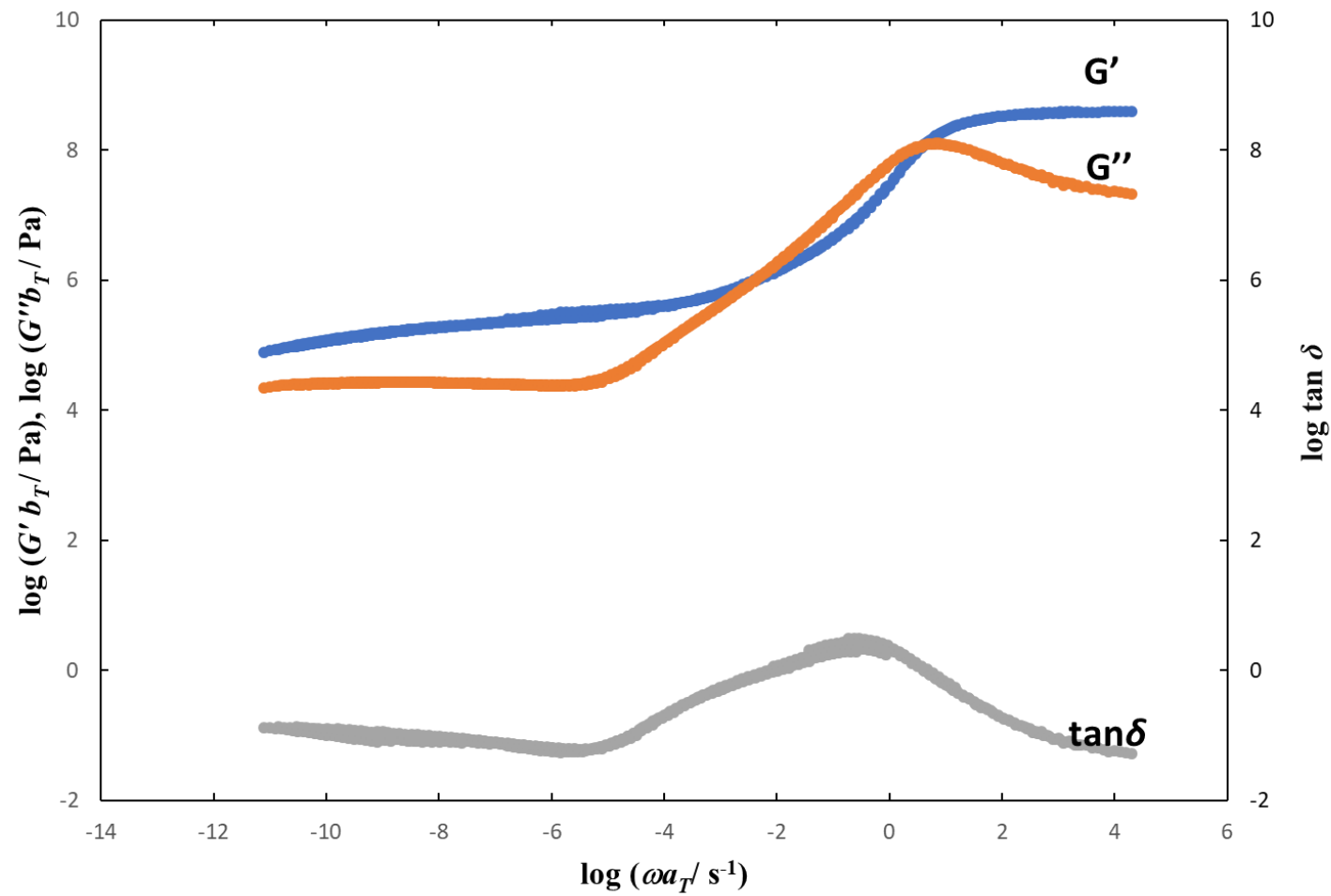
別添 31. DPNR-*blend*-Silica の-70~140 °Cにおける  $G'$  の周波数依存性

別添 32. DPNR-*blend*-Silica の-70~140 °Cにおける  $G''$  の周波数依存性

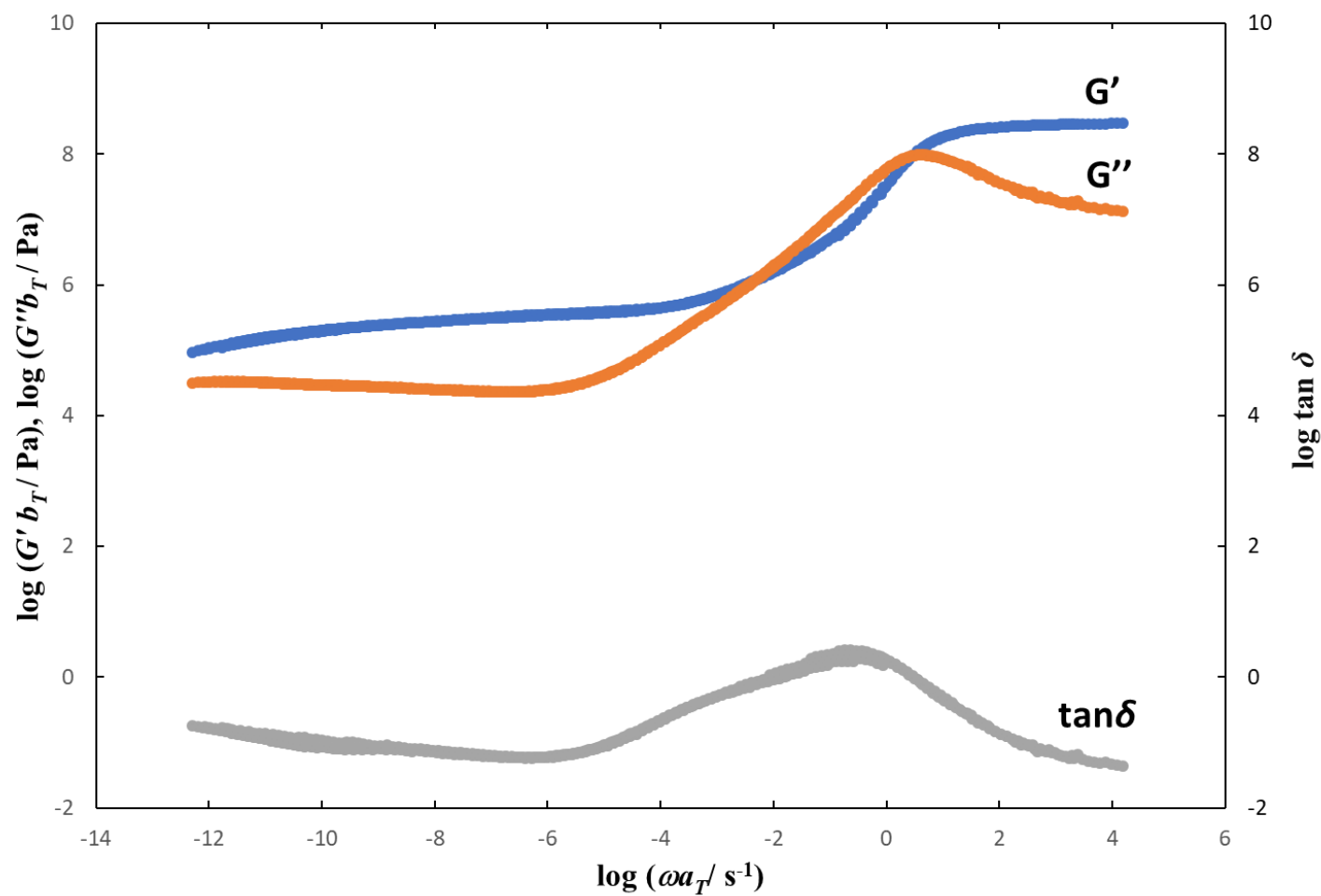


別添 33. DPNR-blend-Silica の-70~140 °Cにおける  $\tan \delta$  の周波数依存性

別添 34. DPNR-graft-Silica-1 の  $G'$ 、 $G''$ および  $\tan \delta$  のマスターカーブ

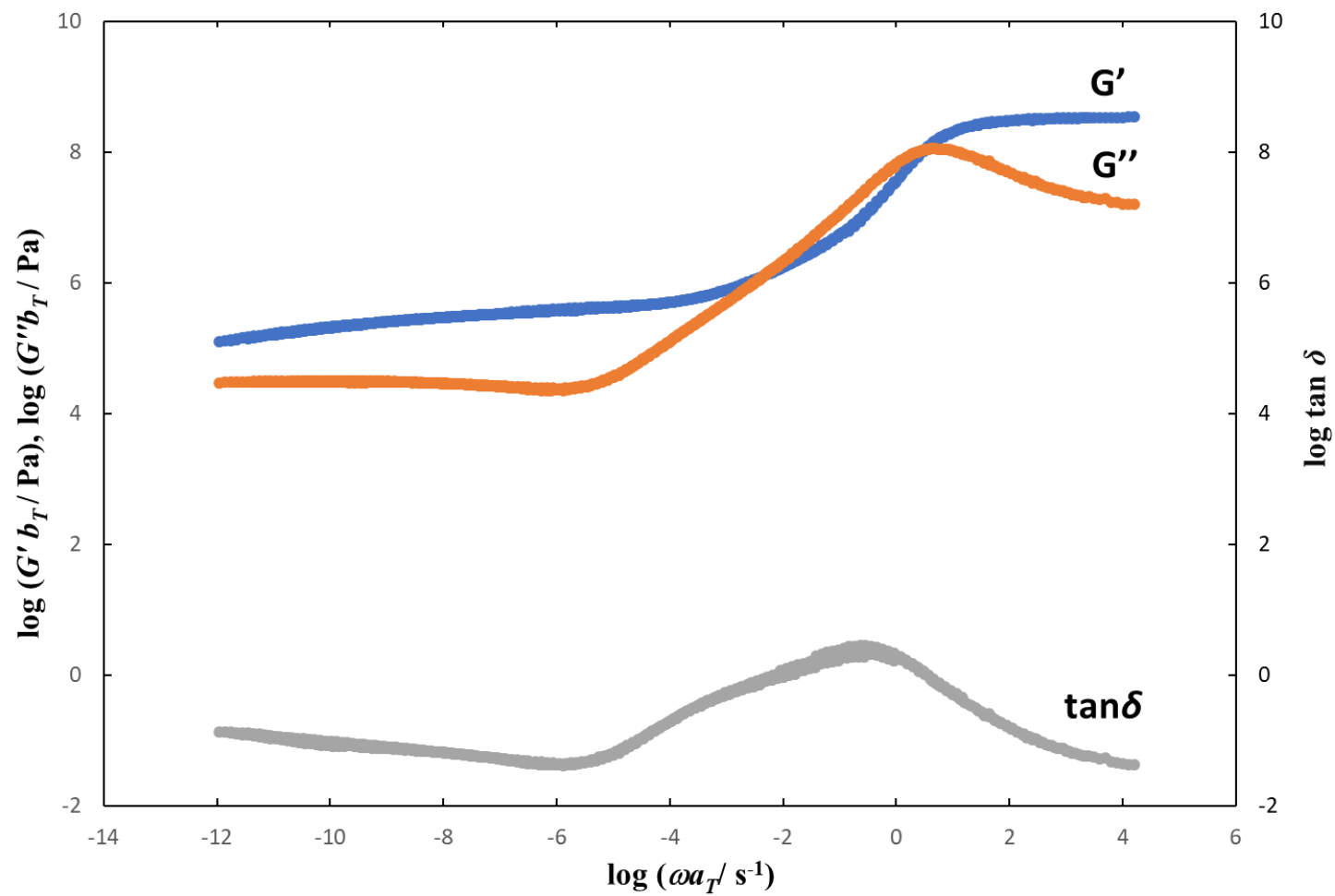


別添 35. DPNR-graft-Silica-2 の  $G'$ 、 $G''$ および  $\tan \delta$  のマスターカーブ

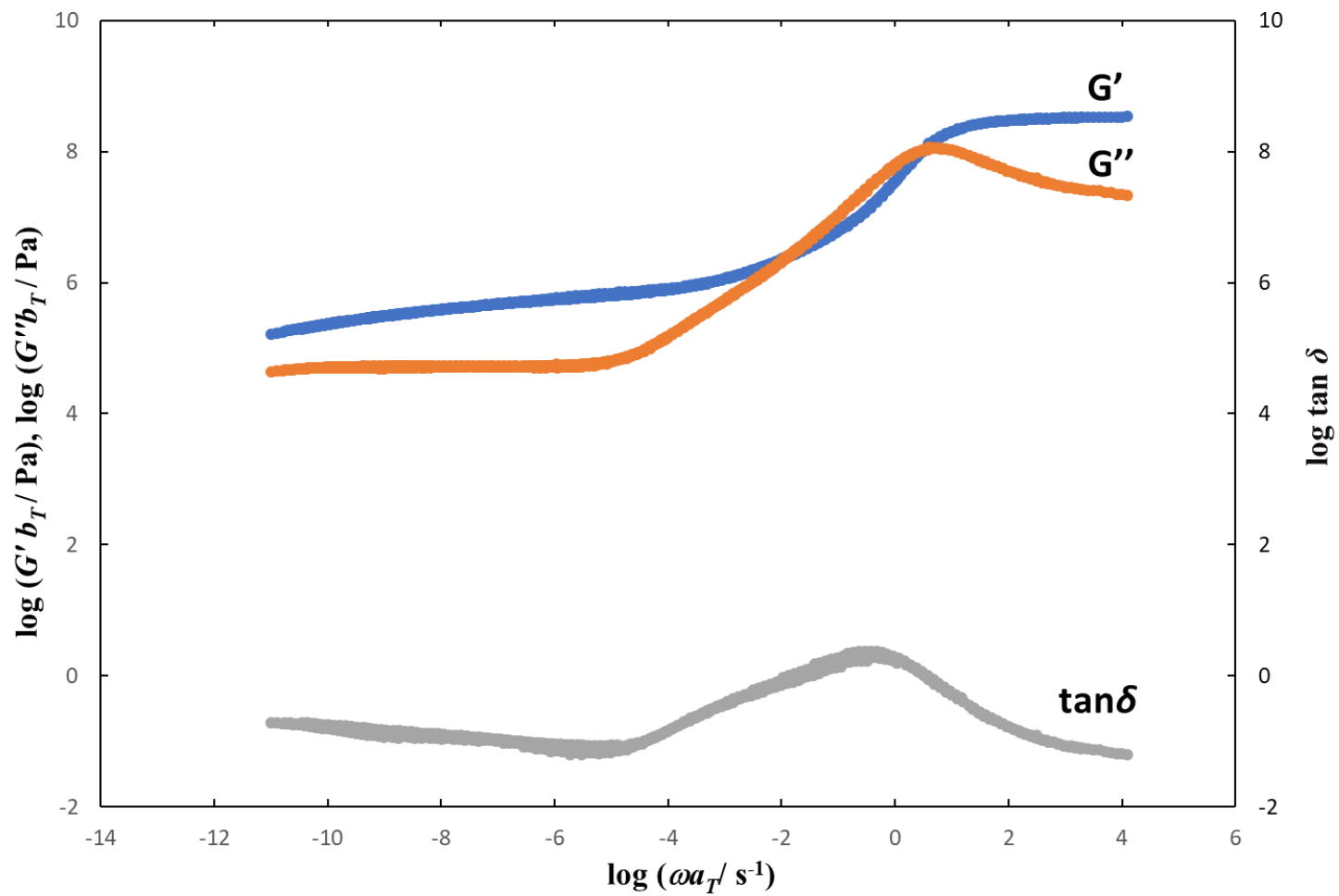


別添 36. DPNR-graft-Silica-3 の  $G'$ 、 $G''$ および  $\tan \delta$  のマスターカーブ

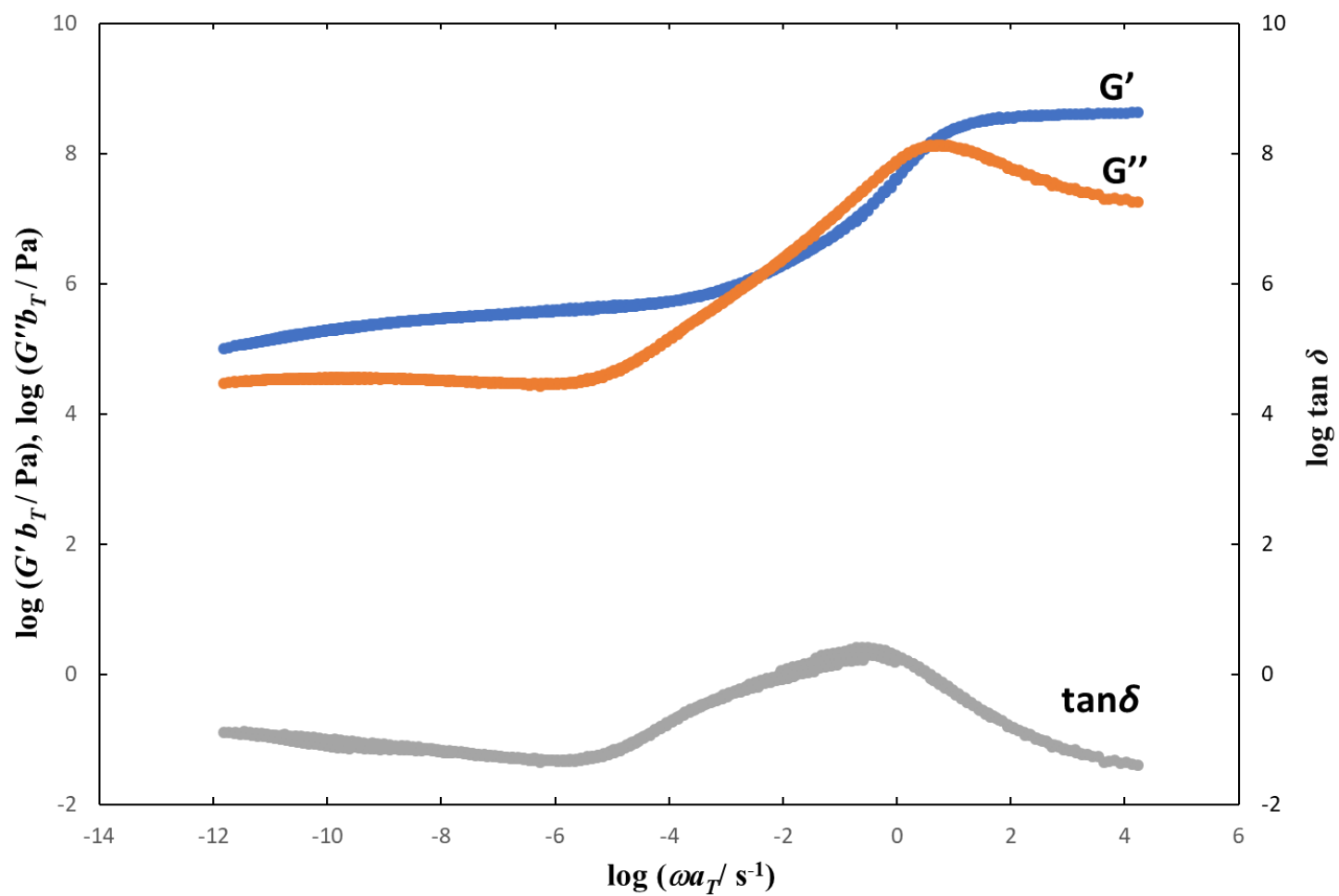




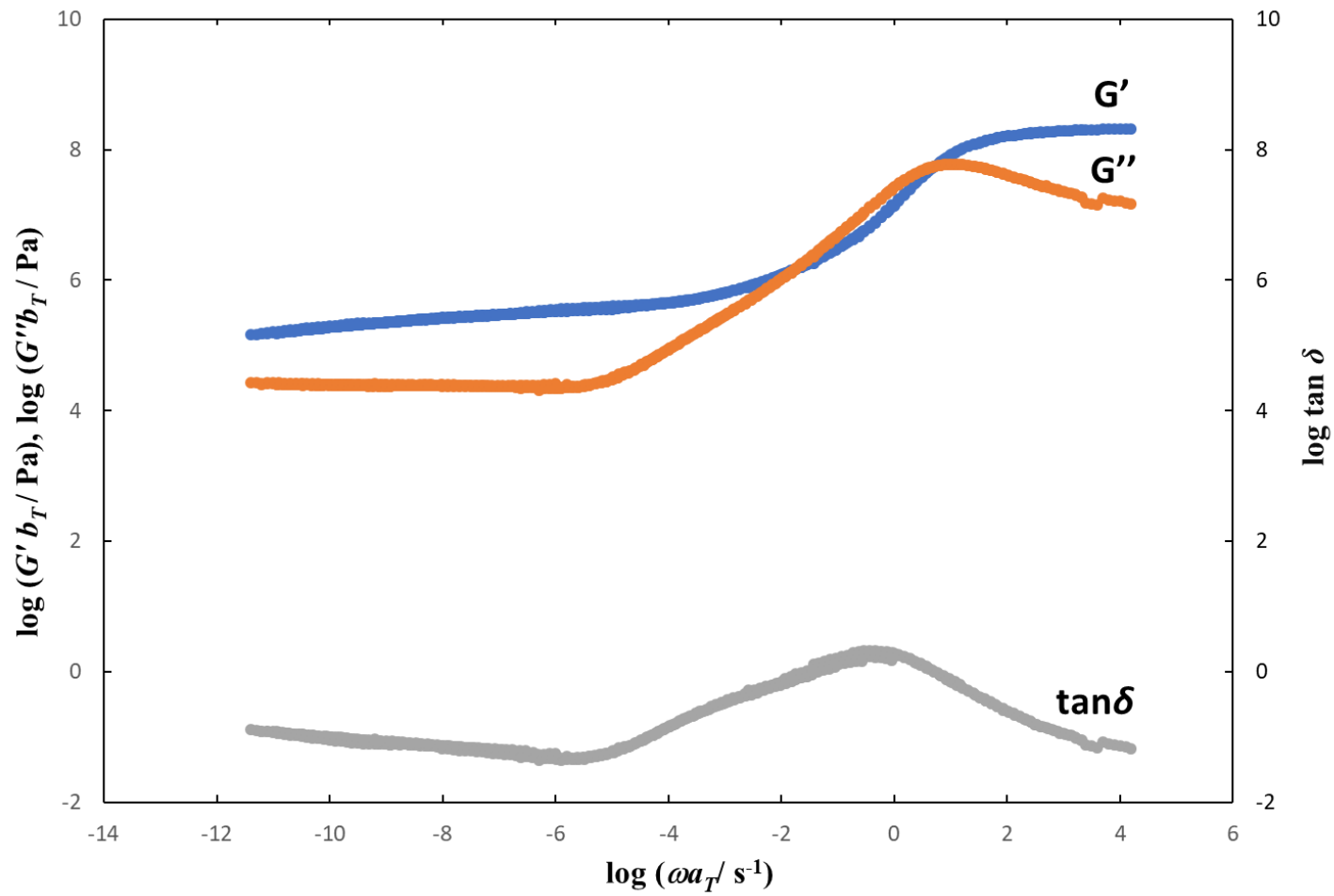
別添 37. DPNR-graft-Silica-4 の  $G'$ 、 $G''$ および  $\tan \delta$  のマスターカーブ



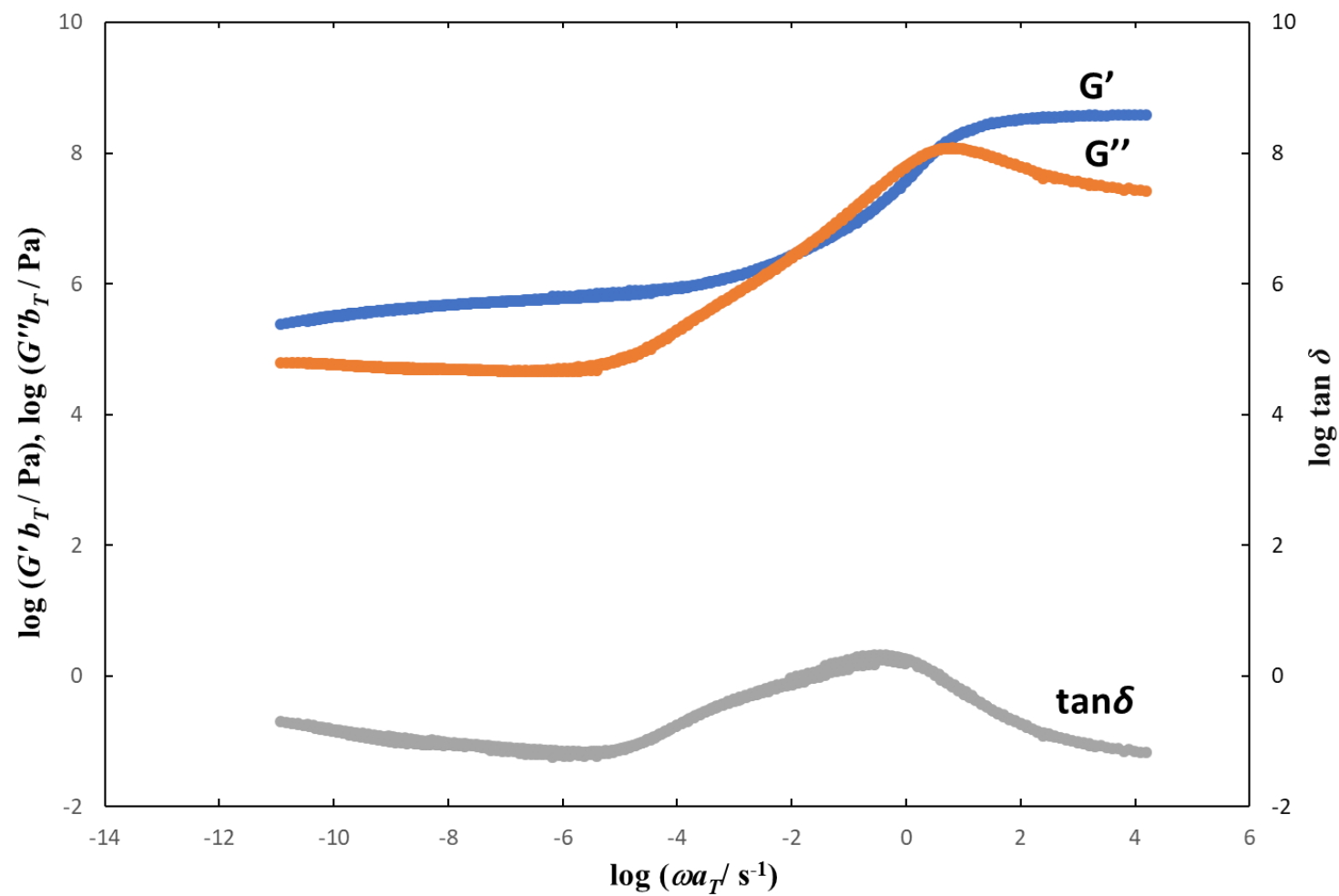
別添 38. DPNR-graft-Silica-5 の  $G'$ 、 $G''$ および  $\tan \delta$  のマスターカーブ

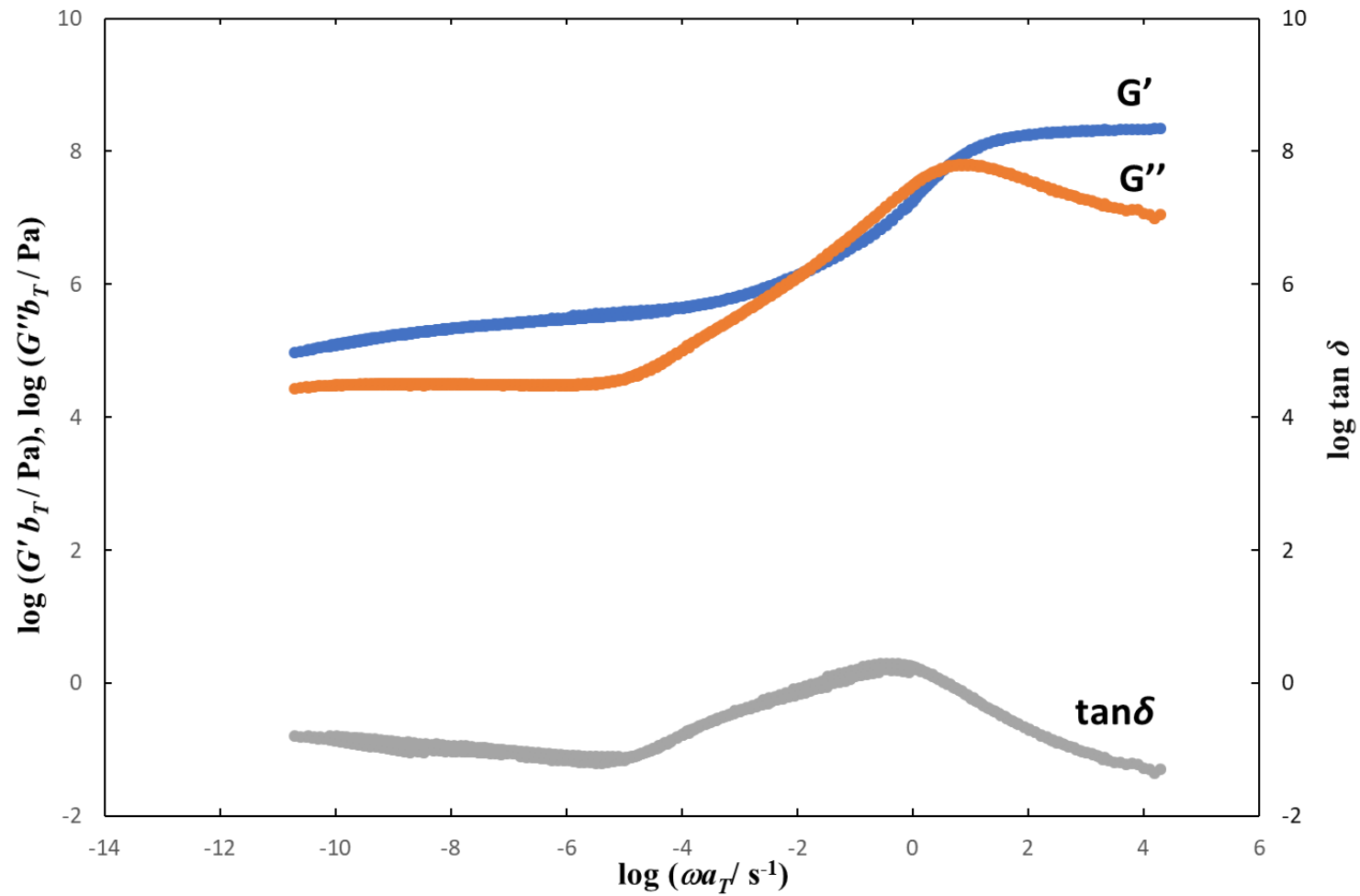


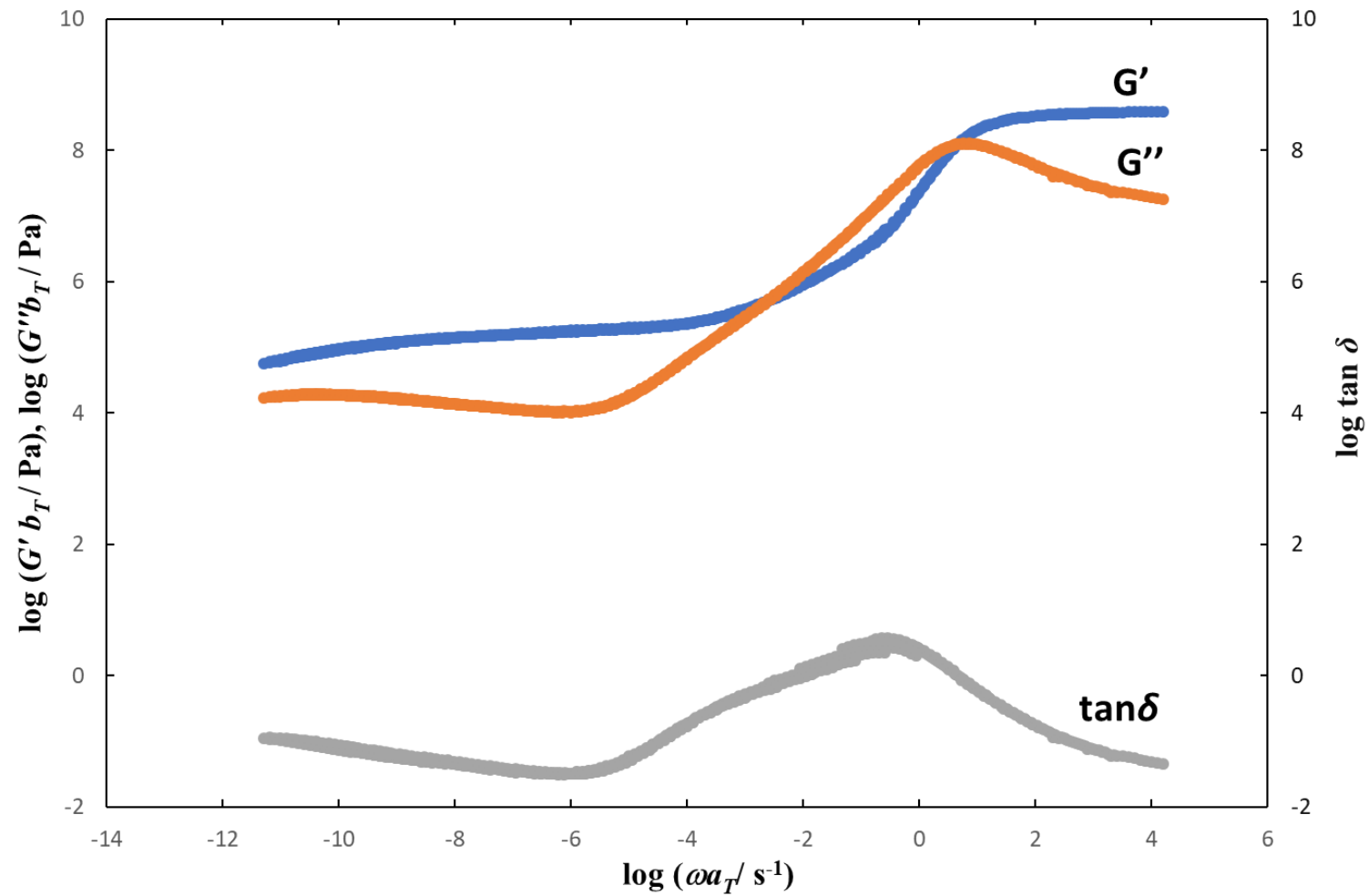
別添 39. DPNR-graft-Silica-6 の  $G'$ 、 $G''$ および  $\tan \delta$  のマスターカーブ

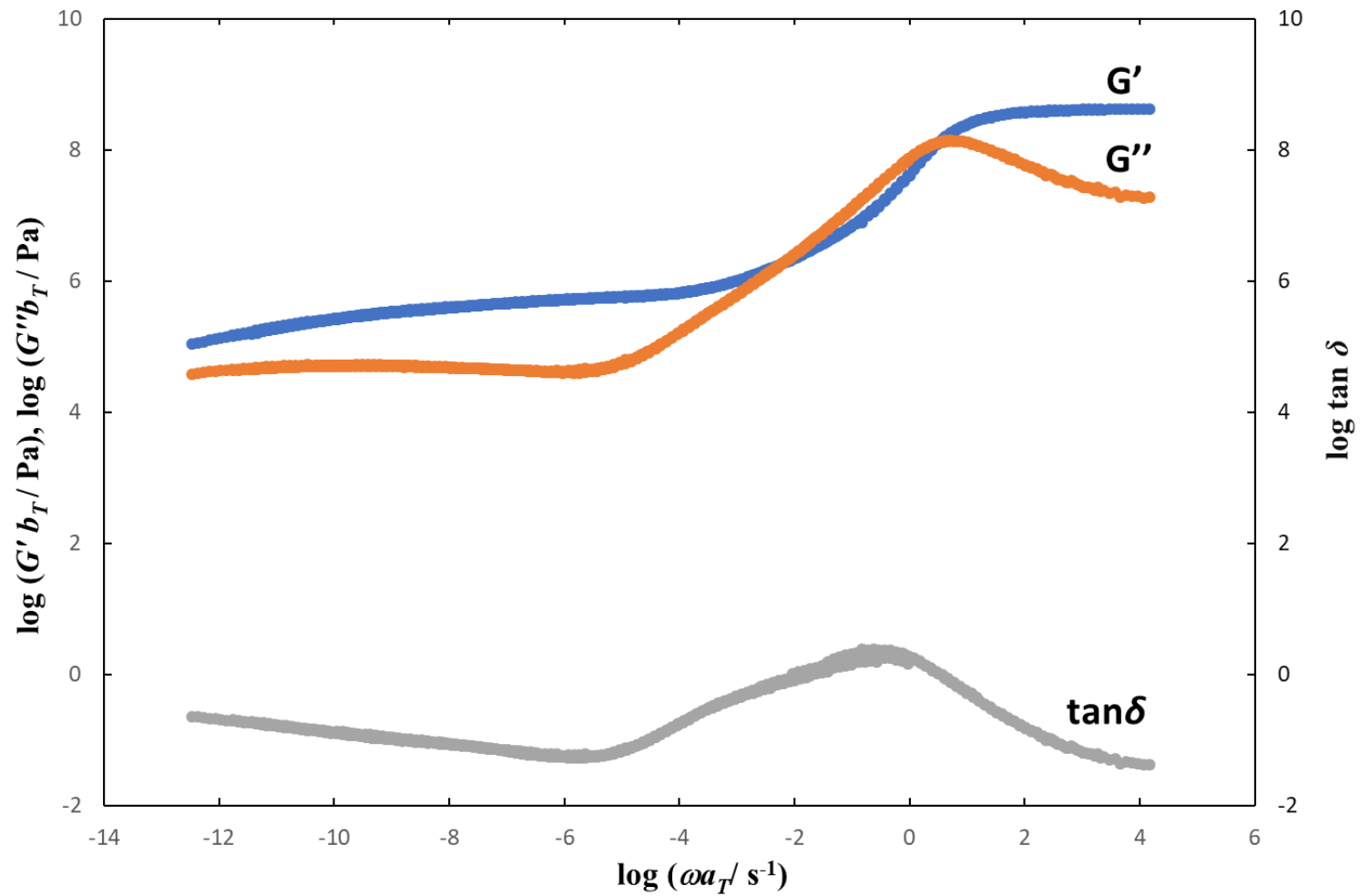


別添 40. DPNR-graft-Silica-7 の  $G'$ 、 $G''$ および  $\tan \delta$  のマスターカーブ

別添 41. DPNR-graft-Silica-8 の  $G'$ 、 $G''$ および  $\tan \delta$  のマスターカーブ

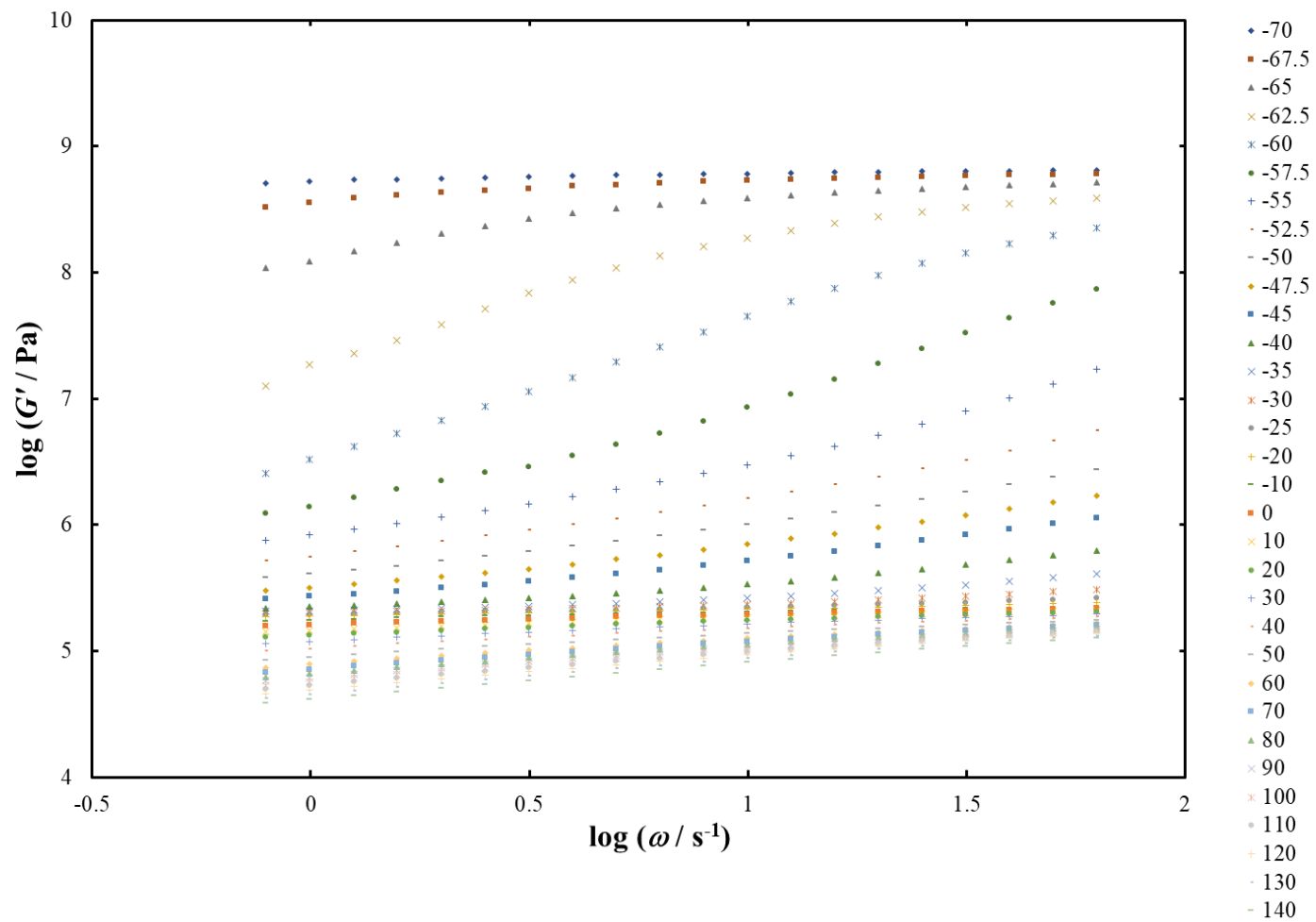
別添 42. DPNR-graft-Silica-9 の  $G'$ 、 $G''$ および  $\tan \delta$  のマスターカーブ

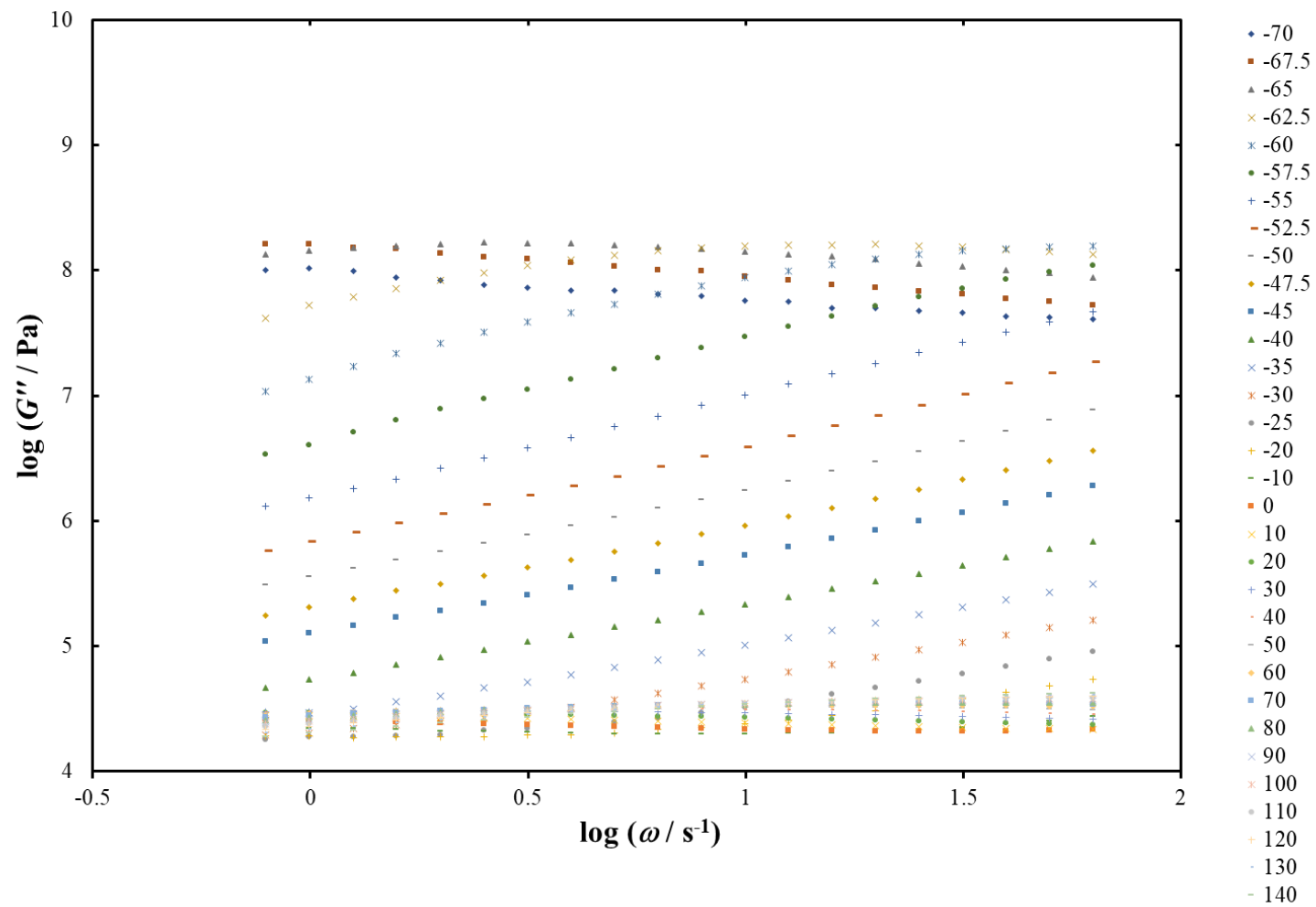
別添 43. DPNR の  $G'$ 、 $G''$  および  $\tan \delta$  のマスターカーブ

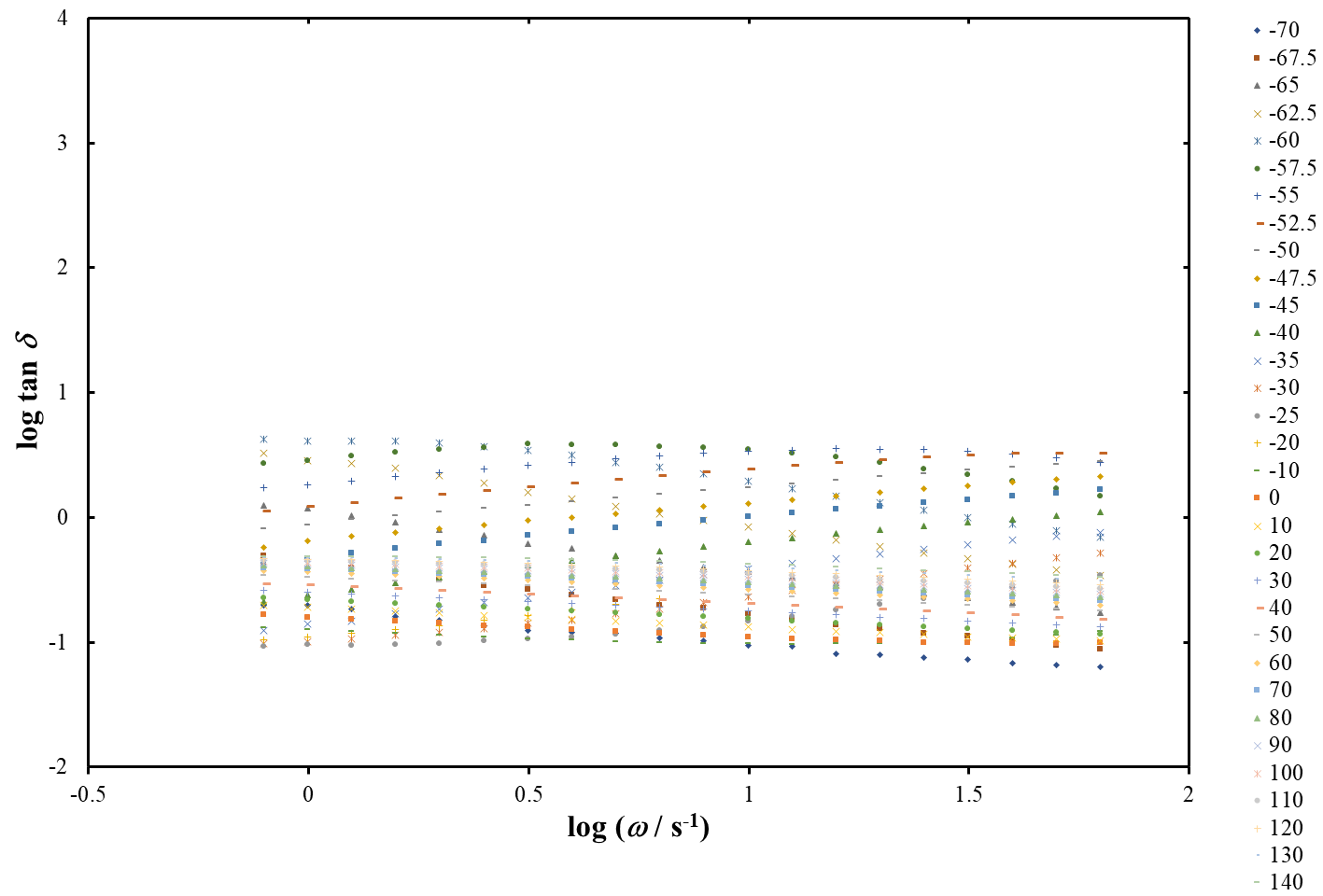


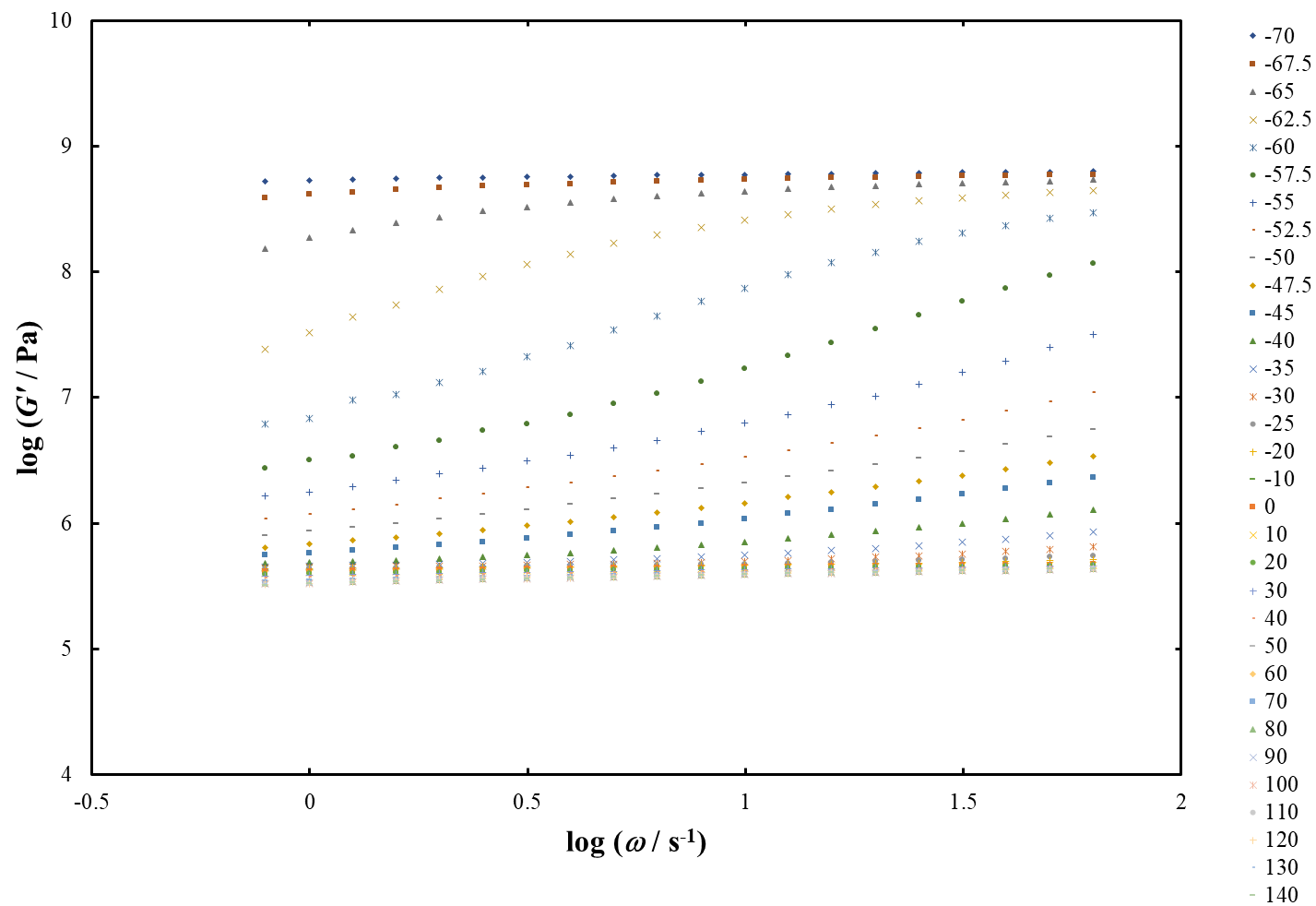
別添 44. DPNR-*blend*-Silica の  $G'$ 、 $G''$ および  $\tan \delta$  のマスターカーブ

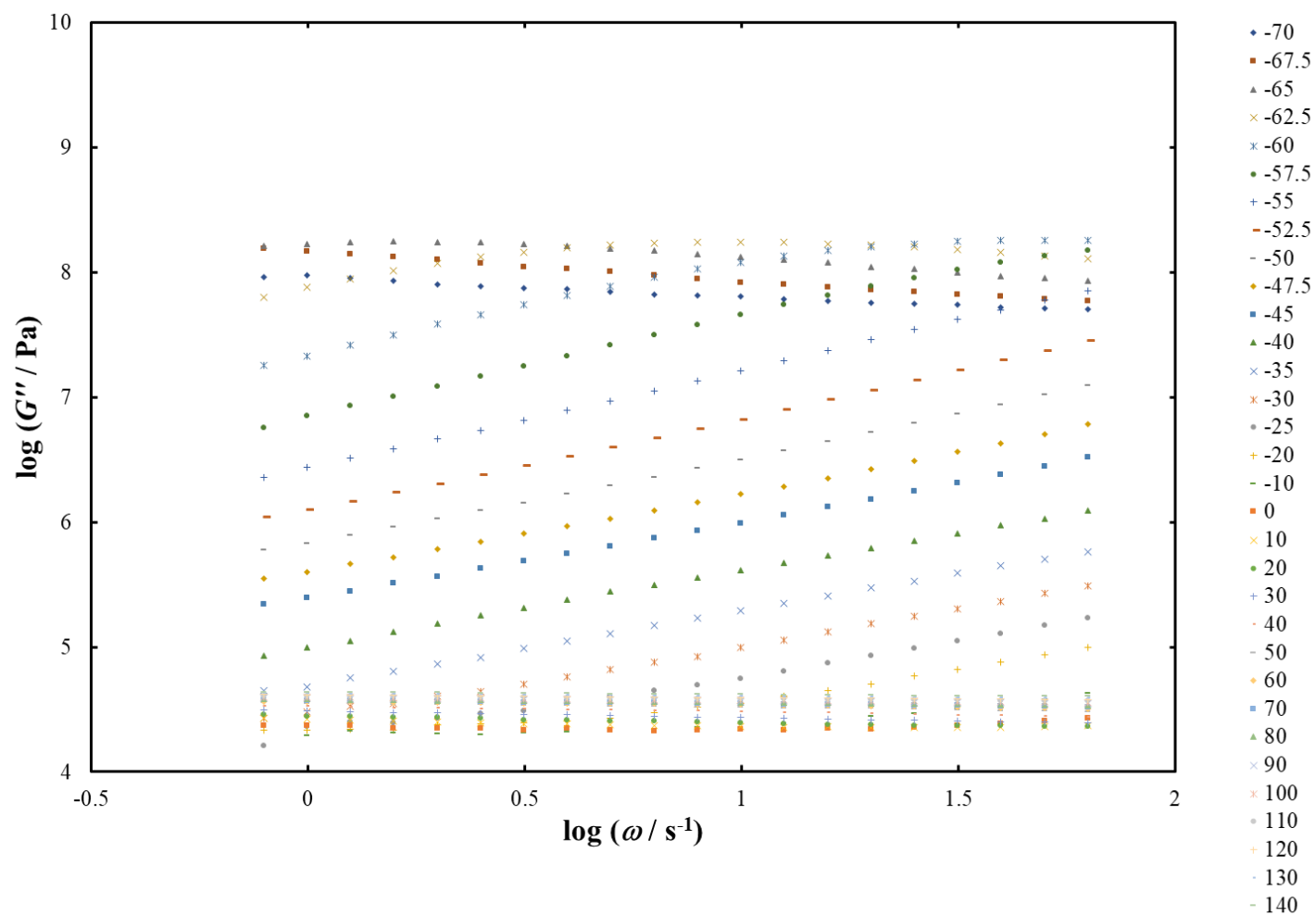


別添 45. DPNR-AE の-70~140 °Cにおける  $G'$  の周波数依存性

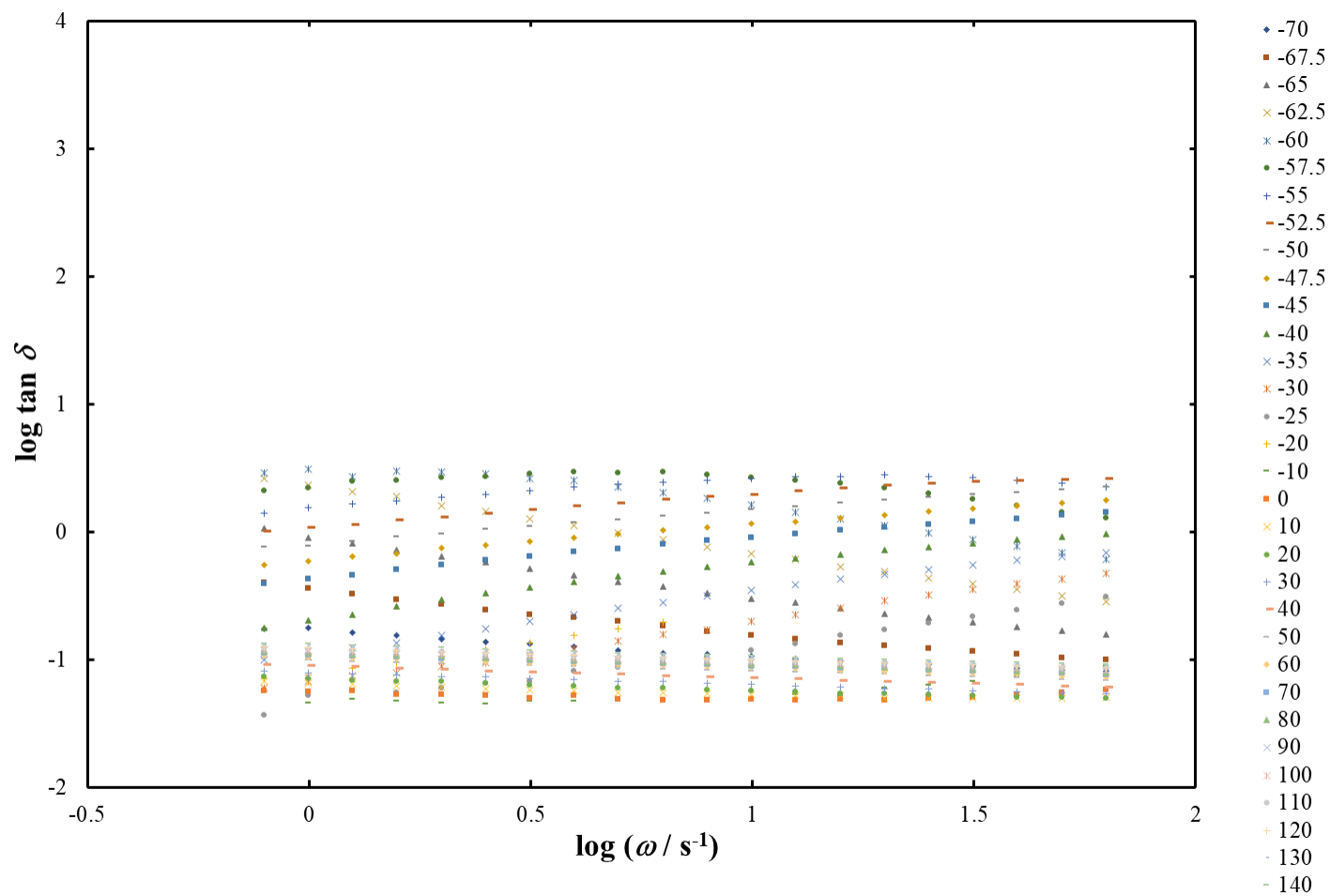
別添 46. DPNR-AE の-70~140 °Cにおける  $G''$  の周波数依存性

別添 47. DPNR-AE の-70~140 °Cにおける  $\tan \delta$  の周波数依存性

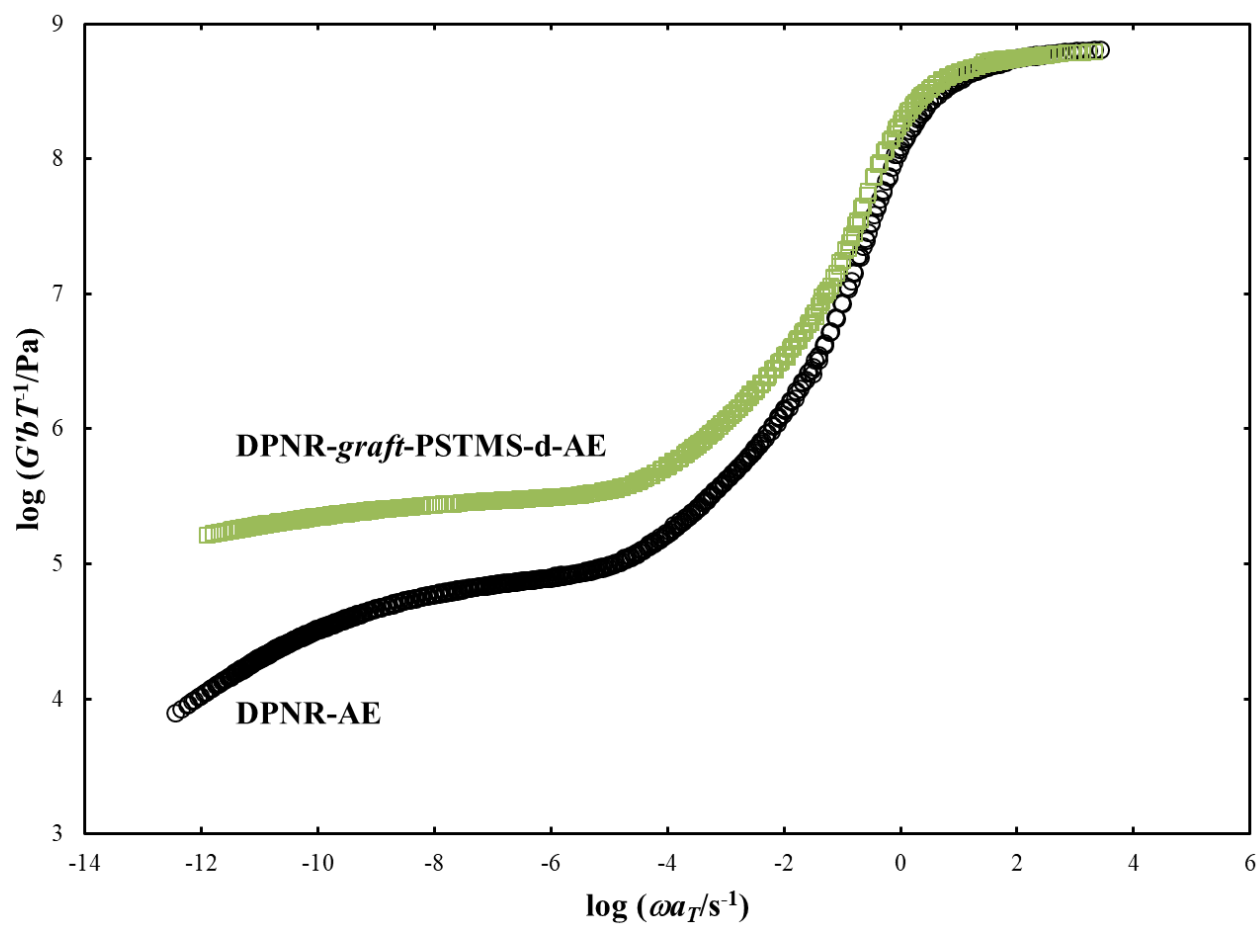
別添 48. DPNR-*graft*-PSTMS-d-AE の-70~140 °Cにおける  $G'$  の周波数依存性



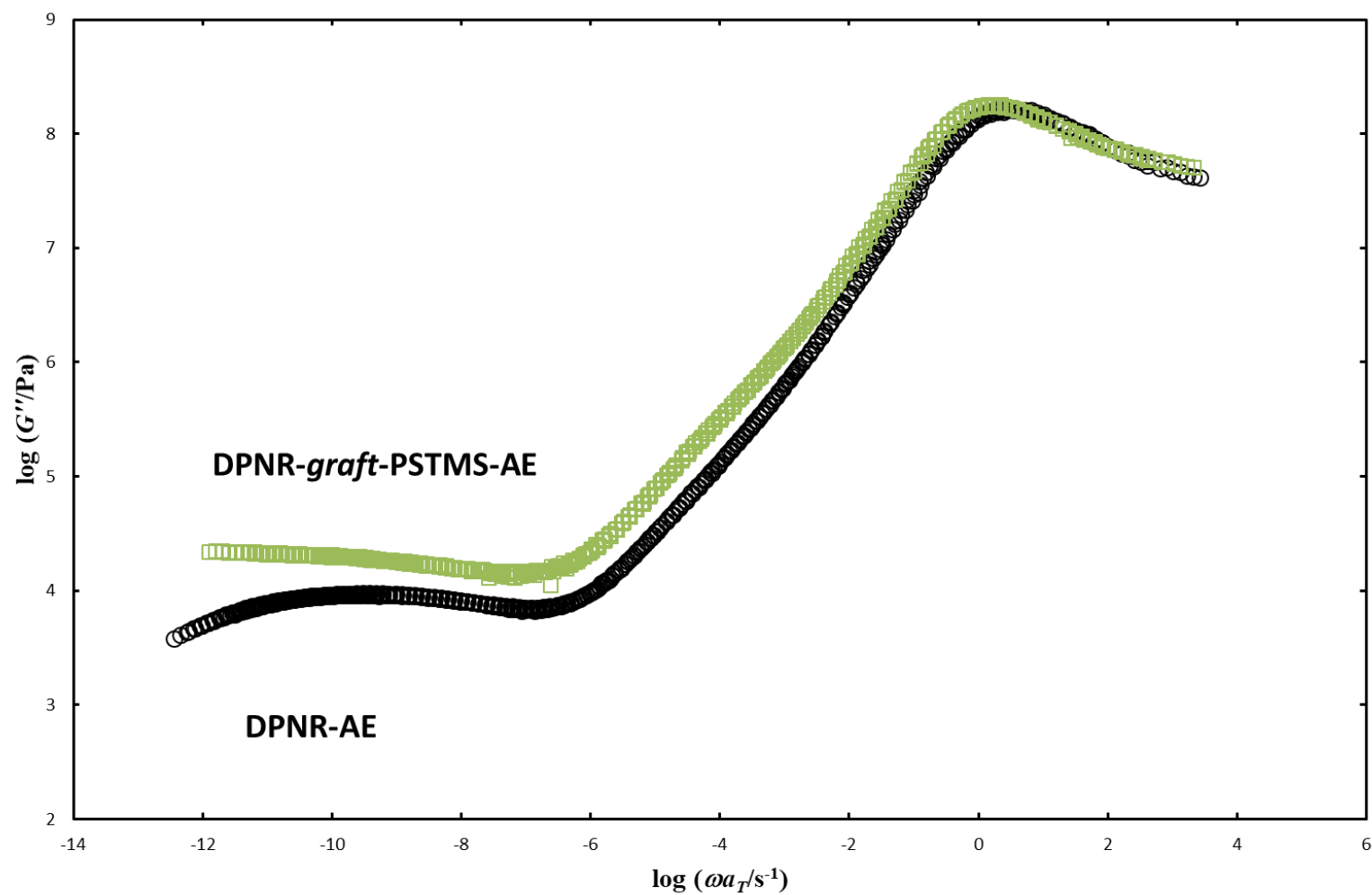
別添 49. DPNR-graft-PSTMS-d-AE の-70~140 °Cにおける  $G''$  の周波数依存性



別添 50. DPNR-graft-PSTMS-d-AE の-70~140 °Cにおける  $\tan \delta$  の周波数依存性

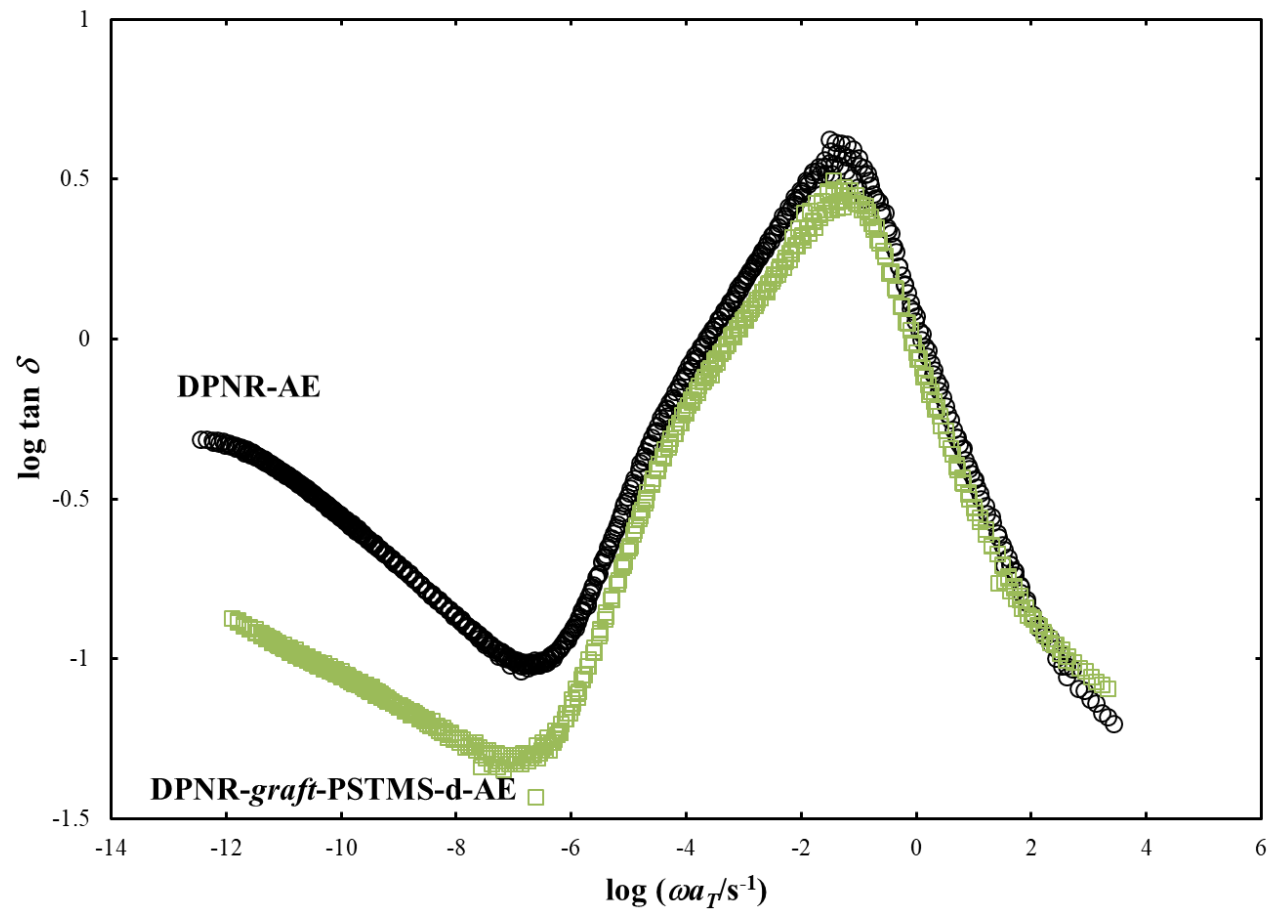


別添 51. DPNR-AE および DPNR-graft-PSTMS-d-AE の  $G'$  のマスターカーブ



別添 52. DPNR-AE および DPNR-graft-PSTMS-d-AE の  $G''$  のマスターカーブ





別添 53. DPNR-AE および DPNR-graft-PSTMS-d-AE の  $\tan \delta$  のマスターカーブ

## 研究業績

### 1. 論文リスト

1. Formation of Organic-Inorganic Nanomatrix Structure with Nanosilica Networks and Its Effect on Properties of Rubber  
Kenichiro Kosugi, Hitoshi Arai, Yuanbing Zhou, Seiichi Kawahara, *Polymer*, **102**, 106-111 (2016).
2. Effect of Non-rubber Components on the Mechanical Properties of Natural Rubber  
Yuanbing Zhou, Kenichiro Kosugi, Yoshimasa Yamamoto, Seiichi Kawahara, *Polym. Adv. Technol.*, **28**, 159-165 (2017).
3. Determination of a Suitable Condition of Graft Copolymerization of Vinyltriethoxysilane onto NR to Form Nanomatrix Structure  
Yuanbing Zhou, Yoshimasa Yamamoto, Seiichi Kawahara, *Rubber Chem. Technol.* **91**, 767-775 (2018)

### 2. 学会発表

1. Yuanbing Zhou, Seiichi Kawahara, “Characterization of purified natural rubber”, 『International Rubber Conference 2014』, P152(A93), Beijing, China, (September 16th-18th, 2014)
2. 周遠兵、河原成元、「シリカ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と物性」、第 65 回高分子学会年次大会、3Pd042 (P51, 高分子学会予稿集 65 巻 1 号/Polymer preprints, Japan Vol.65, No.1)、神戸国際展示場、2016 年 5 月 25-27 日
3. Yuanbing Zhou, Seiichi Kawahara, “Preparation and properties of natural rubber with silica nanomatrix structure”, 『12<sup>th</sup> Fall Rubber Colloquium 2016』, P83, Hannover, Germany, (November 22<sup>nd</sup>-24<sup>th</sup>, 2016)
  4. 周遠兵、河原成元、「シリカ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と物性」、2016 年度高分子基礎物性研究会・高分子計算機科学研究会・高分子ナノテクノロジー研究会 合同討論会、No.32 (P63-64, 2016 年度高分子基礎物性研究会・高分子計算機科学研究会・高分子ナノテクノロジー研究会 合同討論会講演要旨集)、東京・東京農工大学 小金井キャンパス 新 1 号館グリーンホール、2016 年 12 月 8-9 日
  5. 周遠兵、河原成元、「シリカナノマトリックス構造を有する天然ゴムの調製と物性」、第 66 回高分子学会年次大会、3E18 (P13, 高分子学会予稿集 66 巻 1 号/Polymer preprints, Japan Vol.66, No.1)、幕張メッセ、2017 年 5 月 29-31 日
  6. Yuanbing Zhou, Seiichi Kawahara, “Preparation and properties of natural rubber with silica nanomatrix structure” 『12<sup>th</sup> China-Japan Seminar on Advanced Engineering Plastics, Polymer Alloys, Blends

- and Composites』, P84, Haikou, China, (November 21<sup>st</sup>-22<sup>nd</sup>, 2017)
7. Yuanbing Zhou, Seiichi Kawahara, “Preparation of isoprene rubber with a silica nanomatrix structure”, 『The International Polymer Conference of Thailand (PCT-8)』, D011, Bangkok, Thailand, (June 14<sup>th</sup> -15<sup>th</sup>, 2018)
8. 周遠兵、河原成元、「シリカナノマトリックス構造を有する天然ゴムの構造と物性」、2018 年度高分子基礎物性研究会・高分子計算機科学研究会・高分子ナノテクノロジー研究会 合同討論会、No.13 (P25-26, 2018 年度高分子基礎物性研究会・高分子計算機科学研究会・高分子ナノテクノロジー研究会 合同討論会講演要旨集)、大阪・大阪大学中之島センター、2018 年 12 月 19-20 日

## 謝 辞

博士学位論文を完成するにあたって、多くの方々のご指導とご協力をいただきました。

本研究を遂行し学位論文をまとめるにあたり、指導教員として終始懇切丁寧なご指導、ご教授ならびご鞭撻を賜りました長岡技術科学大学河原成元教授に、深謝の意を表します。2013 年研究室に配属されてから本日に至るまで、至らない点の多い自分でしたが、多くの時間には先生の温かい褒める言葉で励ましを頂きました。長い七年間の研究生活にわたって、知識、研究に対する態度、考え方および研究に取り組む上での姿勢等非常に多くのことを辛抱強くご指導していただき、心より御礼申し上げます。

本研究の遂行にあたり有益なご助言を頂きました東京工業高等専門学校 山本祥正准教授に感謝の意を表します。電子顕微鏡観察および動的粘弾性測定にあたりご指導頂きました長岡技術科学大学 小杉健一朗技術職員に心より感謝致します。物品購入や学会出席など、研究生活において様々な便宜を図って頂きました中川麻美子様に深く感謝致します。本博士論文作成にあたり、審査委員として多くのご助言を頂きました。本学 竹中克彦教授、前川博史教授、高橋由紀子准教授および東京工業高等専門学校 山本祥正准教授には厚く御礼申し上げます。

本研究の遂行にあたり、適切なご指導、有益なご助言を頂きました研究室の先輩である Dr. Nurul Hayati Yusof、Dr. Nguyen Thu Ha、Dr.

Kewwarin Sae-heng、Dr. Nghiem Thi Thuong、Dr. Asangi Gannoruwa、Dr. Nuorn Choothong、福原吏奈博士、岩瀬由佳博士、新井仁志氏、野口賢至氏、磯憲明氏、金田圭介氏、宮崎直城氏、名倉拓実氏、Fazila Binti Jusoh 氏に感謝致します。研究生活で苦楽をともにし、様々な議論を交わし筆者を励ましてくれた同輩の飯塚悠介氏、恩蔵賢氏、山崎太博氏に感謝致します。研究室生活を一緒に盛り上げて、よく理解してくれた後輩の愛甲晋氏、石田拓馬氏、遠藤航太氏、紺野綾子氏、今井美友氏、森田展成氏、太田翔也氏、佐藤皓大氏、西岡央成氏、三原大空氏、毛利学人氏、程傲然氏、渡部健人氏、Tevenot Quentin 氏、Luu Thanh Huyen 氏、赤堀弥生氏、高橋晃一郎氏、山野将輝氏、津野貴之氏、山口颯毅氏、鈴木大輔氏、Pamanuluk Krittidech 氏、瀬下亮太氏、羽鳥碧氏、白石涼香氏、馬場翔太氏、西山良氏、李斗南氏に感謝致します。

なお、筆者に日本への留学機会を賜りましたツイニングプログラムの実施校である本学・長岡技術科学大学と母校・鄭州大学に感謝いたします。在日中、多大な経済支援を頂きました大森昌三記念財団、文部科学省およびロータリー米山記念奨学会の方々に深く感謝の意を表します。

最後に、これまで自分の思う道を進むことに対し、29年間温かく見守り、海外留学へのご理解ならびにご支援を賜った両親、家族および友人に心より感謝致します。

周 遠兵

2020 年 6 月