

論文内容要旨 (和文)

平成 20 年度入学 大学院博士後期課程生体センシング機能工学専攻 機能センサー講座

学生番号 08522401

氏 名 近 藤 寛 朗



論文題目 水酸化フラーレンの天然ゴムに対する補強性と老化防止効果に関する研究

ナノ粒子の代表的な物質のフラーレン (以下、C60) は、正 5 角形と正 6 角形の炭素環を相互に組合せた球状構造を示し、最低非占有軌道が低いエネルギーレベルにある。そのため、化学反応性が高く様々な官能基を化学修飾したフラーレン誘導体が多数存在する。C60 に水酸基を修飾した水酸化フラーレン (以下、C60-OH) や C60 は、工業的には有機材料の補強材やラジカルスカベンジャーとしての応用が検討されているが、ゴム・エラストマーへの応用は、C60-OH、C60 が超微粒子であるため二次凝集を起こし易く、ゴム・エラストマー中における微分散化が困難である点がボトルネックとなっている。そこで、本研究では、水溶性をもつ C60-OH に着目し、水酸化ナトリウム水溶液中で溶解させた C60-OH 水溶液と天然ゴムラテックスを液/液で混合したウエットプロセス法によるコンポジット (Wet Process Composite : W.P.C) を作製し、C60-OH の天然ゴムに対する補強性と老化防止効果を研究した。また、ゴム工業において従来から使用されているオープンロールで分散したコンポジット (Roll Process Composite:R.P.C) を作製し、C60-OH の混合法の違いが補強性と老化防止効果に与える影響についても比較した。補強性と老化防止メカニズムは、水酸基数が 10 個の C60-OH₁₀ と 24 個の C60-OH₂₄ の比較から考察した。

C60-OH₁₀、C60-OH₂₄ の補強性は、硬度、引張強度で評価した。C60-OH₁₀(W.P.C) の硬度は C60-OH 未添加の純ゴム配合 (以下、Pure gum) に比べ高く、C60-OH₁₀(R.P.C) は Pure gum とほぼ同じであった。また、引張強度測定から得られる応力-ひずみ曲線からは、C60-OH₁₀(R.P.C) と Pure gum は、ほぼ同じ挙動を示した。一方、C60-OH₁₀(W.P.C) は、モジュラス及び破断強度が増加し、C60-OH₁₀ の高い補強性が認められた。また、C60-OH₁₀(W.P.C) と C60-OH₂₄(W.P.C) の比較からは、水酸基数が多くなると補強効果は低下した。C60-OH₂₄ は、水酸基が C60 を全体方位から覆うように分布しており、疎水性である天然ゴムとの相互作用が低いため補強効果が認められず、一方、C60-OH₁₀ は水酸基が C60 に対して偏って分布しており、C60 骨格の反応性の高い共役な二重結合が露出しているため、天然ゴムと相互作用し補強効果が発現したものと考えられる。従って、C60-OH の補強メカニズムは、C60 に付加している水酸基は補強性には関与せず、C60 骨格の共役な二重結合と天然ゴムが相互作用することによって発現していると考えられる。

C60-OH の分散状態の評価は、目視による外観観察、SEM-EDX による元素の分布状態で行った。補強性が認められなかった C60-OH₁₀(R.P.C) の引張強度測定後の破断面からは目視にて茶褐色の異物が認められた。そこで、破断面上に存在する茶褐色状の異物を SEM-EDX で観察分析した。C60-OH₁₀(R.P.C) の場合、SEM 写真で観察される約 70 μm の異物と同じ位置において EDX 測定でマッピングした酸素、炭素の元素分布状態が一致することから、異物は C60-OH₁₀ であることが判明した。一方、C60-OH₁₀(W.P.C)、C60-OH₂₄(W.P.C) の場合、引張強度測定後の破断面には SEM 観察において異物は全く認められなかった。

C60-OH₂₄(W. P. C)の場合、引張強度測定後の破断面にはSEM観察において異物は全く認められなかった。また、EDXによる炭素及び酸素の分布状態の偏りもなくほぼ均一であることから、C60-OH₁₀(W. P. C)、C60-OH₂₄(W. P. C)の分散状態が極めて良好であることが判明した。SEM-EDXと引張強度測定の結果から、C60-OH₁₀(R. P. C)の場合は、C60-OH₁₀がポリマー中で微分散せず、凝集塊を形成していることが判明した。

次に、C60-OHの老化防止効果を評価するため、70℃×96時間熱老化処理前後の機械的物性を比較した。C60-OHの分散が良好であるC60-OH₁₀(W. P. C)はPure gumと比べ硬度変化、破断時伸び変化率が小さく、熱老化処理による機械的物性の低下を抑制している。次に、既存の老化防止剤となるアミン系老化防止剤 IPPD 及びフェノール系老化防止剤 BHT をそれぞれ C60-OH₁₀(W. P. C)と比較したところ、C60-OH₁₀(W. P. C)は硬度変化、破断時伸び変化率が小さいことから、C60-OH はアミン系老化防止剤と同等の老化防止効果をもつことが判明した。また、C60-OH の分散が不十分な C60-OH₁₀(R. P. C)は C60-OH₁₀(W. P. C)と比べ引張強度、破断時伸びの低下が著しく、Pure gum の変化率とほぼ同じ値を示した。C60-OH₁₀(W. P. C)と C60-OH₂₄(W. P. C)の比較からは、C60-OH の水酸基数が多いほど老化防止効果が高いことが判明した。


次に FT-IR による試料表面の官能基を測定した。70℃×96時間熱処理前後の IR スペクトルからは、熱老化処理した Pure gum は、熱処理前では認められない 1740 cm⁻¹のカルボニル基や 3400 cm⁻¹の水酸基による吸収が認められ、熱酸化劣化の進行が認められた。Pure gum、C60-OH₁₀(R. P. C)はともに熱老化処理によりカルボニル基、水酸基が大幅に増加した。また、IPPD はカルボニル基が増加し、BHT は水酸基が増加した。これに対し、C60-OH₁₀(W. P. C)、C60-OH₂₄(W. P. C)はカルボニル基、水酸基の増加が少なく、ポリマーの熱酸化劣化を抑制することが判明した。また、C60-OH₂₄の方が、C60-OH₁₀よりもカルボニル基、水酸基の生成を抑制し、老化防止効果が高いことが判明した。従って、C60-OH の分散性が老化防止効果へ与える影響は大きく、老化防止効果を発現するためにはポリマー中の微分散化が極めて重要であり、C60-OH の水酸基数が多いほど老化防止効果が高いことが判明した。

C60-OH のラジカル捕捉性を評価するために、室温で比較的安定なヒドラジルラジカルをもつ DPPH (2,2-diphenyl-1-picrylhydrazyl) を用い、DPPH のヒドラジルラジカルをポリマーの劣化によって生じたモデルラジカルとみなし、ヒドラジルラジカルと C60、C60-OH₁₀、C60-OH₂₄ の反応性を ESR で測定した。C60、C60-OH₁₀、C60-OH₂₄ 無添加では、ヒドラジルラジカルに由来する 5 本線の明瞭な ESR スペクトルが得られた。次に、C60 は 0.1 μmol、1 μmol、10 μmol と添加量を増加しているにもかかわらず DPPH シグナルの形状変化は認められなかった。これに対し、C60-OH₁₀ は 0.1 μmol 添加で DPPH シグナルが減少し、1 μmol、10 μmol 添加で DPPH シグナルは消滅した。また、C60、C60-OH₁₀、C60-OH₂₄ をそれぞれ 0.1 μmol 添加し比較すると、水酸基数が多くなるに従い DPPH シグナルが減少した。従って、C60 は、ヒドラジルラジカルを殆ど捕捉しておらず、ラジカルスカベンジャーとしての機能は極めて小さいことがわかった。一方、C60-OH は、DPPH が減少傾向を示すことと、水酸基数が多いほど DPPH の減少が認められることから、C60-OH の老化防止メカニズムは、C60-OH の水酸基が天然ゴムから生じるラジカルを捕捉し、老化防止効果を発現することが判明した。

論文内容要旨 (英文)

平成 20 年度入学 大学院博士後期課程生体センシング機能工学専攻 機能センサー講座

学生番号 08522401

氏名 近藤 寛朗 

論文題目 Study on the Reinforcement and the Anti-Oxidation mechanism of Natural Rubber
by Fullerenol

Fullerene (C60) consisting of twelve five-membered rings and twenty six-membered rings has a high chemical reactivity due to the low energy level of lowest unoccupied molecular orbital. The high reactivity of fullerene enables to produce oxidized or hydroxylated derivatives. Fullerene derivatives are expected as reinforcing agents (fillers) and radical scavengers of polymers. However, it has been extremely difficult to disperse them finely in polymers, because they tend to agglomerate due to intermolecular interactions such as van der Waals forces or hydrogen bonds. In this thesis, a natural rubber containing fullerenol (C60-OH₁₀) was prepared by the following two methods; one by mixing a C60-OH₁₀ aqueous solution with a natural rubber latex followed by coagulation (wet method) and the other by mixing C60-OH₁₀ powder with a solid rubber by an open roll mixer (dry method). C60-OH₁₀ mixed by the wet method was homogeneously dispersed in the rubber, while the particle prepared by the dry method even reached 70 μ m in size. As a result, a rubber composite having finely dispersed C60-OH₁₀ was obtained by the wet method. The vulcanized sample of the composite (C60-OH₁₀ wet method) exhibited higher modulus, tensile strength, and elongation, indicating that the sample of finely dispersed C60-OH₁₀ had a reinforcing effect. The sample damage due to the heat treatment was smaller, showing that C60-OH₁₀ possessed anti-aging effect. On the other hand, C60-OH₁₀ mixed with the dry method formed aggregates and had negligible reinforcing and anti-aging effects. The radical scavenging ability of C60, C60-OH₁₀, and C60-OH₂₄ was measured by the decrease rate of the radical concentration due to 2,2-diphenyl-1-picrylhydrazyl (DPPH). No change was observed in the ESR signal for C60 even at the addition of 100 times of DPPH to C60. On the other hand, the signal for C60-OH₁₀ significantly decreased as the ratio of DPPH to C60-OH₁₀ increased. The signal almost disappeared at the addition of 10 μ M of DPPH to C60-OH₁₀. When 0.1 μ M of DPPH was added to C60, C60-OH₁₀ and C60-OH₂₄, C60-OH₁₀ and C60-OH₂₄ reacted with DPPH radical much faster than C60. The highest reaction rate was observed for C60-OH₂₄. The high reaction rate of C60-OH can be explained by the presence of phenolic OH group and/or shorter conjugation length of C60-OH and the fast reaction with the radical may lead to a higher anti-aging effect.