

氏名	とーさん あていたや TOHSAN ATITAYA
学位(専攻分野)	博士(工学)
学位記番号	博甲第674号
学位授与の日付	平成25年9月25日
学位授与の要件	学位規則第4条第1項該当
研究科・専攻	工芸科学研究科 生命物質科学専攻
学位論文題目	CHARACTERIZATION OF BIPHASIC STRUCTURED NATURAL RUBBER/ <i>IN SITU</i> SILICA COMPOSITES (二相構造を有する天然ゴム/ <i>in situ</i> シリカ複合体の特性化)
審査委員	(主査)准教授 池田裕子 教授 浦川 宏 教授 箕田雅彦

論文内容の要旨

本研究は、21世紀の低炭素社会にますます重要な物質となるバイオマス天然ゴムの高性能化を目指したものである。天然ゴムは、合成ゴムでは代替不可能な物質であり、近未来に起こりうると予測されている「石油・石炭の枯渇」や待ったなしで課されている「CO₂排出量制限の強化」にも十分に対応できる。従って、「天然ゴムの持続的発展」に役立つ研究が期待されている。

本論文は、序論および5章と総括から構成されており、序論では、ゴム科学における天然ゴムや補強充てん剤、ゾル-ゲル法による *in situ* シリカ生成、および、ゴムの伸長結晶化などについて紹介している。また、本論文の意義について考察するとともに本論文の概要を述べている。

第1章では、*in situ* シリカ充てん天然ゴム複合体に関して、2000年以降における世界の研究動向をレビューし、世界のこの研究分野における本論文の位置付けを明確にするとともに、独創性について述べている。

第2章では、*in situ* シリカ充てん天然ゴムソフトコンポジットに関して、透過型電子顕微鏡観察や動的粘弾性試験、硫黄 K 殻 X 線吸収端近傍構造測定などによる特性化の結果を述べている。そして、天然ゴムラテックス中での *in situ* シリカ充てんとキャスト法による製膜プロセスにより、天然ゴム粒子の周りに選択的にシリカを充てんさせた新規ソフトコンポジットが作製できることを明らかにしている。特に、本論文の研究試料がゴム科学の長い歴史の中で未だ十分には明らかにされていないフィラーネットワークのモデル物質になることを示している。

第3章では、*in situ* シリカ充てん天然ゴムソフトコンポジットに関して、シンクロトロン放射光時分割広角 X 線回折/引張試験同時測定によるダイナミクス研究の解析結果を述べている。伸長結晶化が、天然ゴムラテックス中のゴム粒子の大きさの違いを反映して段階的に起こることを初めて報告し、シリカフィラーネットワークが天然ゴムの特徴の一つである伸長結晶化に与える影響と補強効果の相関を明らかにした。

第4章では、架橋の影響を除いた *in situ* シリカ充てん天然ゴムソフトコンポジットをシンクロトロン放射光時分割広角 X 線回折/引張試験同時測定に供し、繰り返し変形による伸長結晶化挙動から構造変化と物性の相関について明らかにして、シリカフィラーネットワークの天然ゴム

の補強に及ぼす役割を述べている。

第5章では、*in situ* シリカ充てん天然ゴムに関して汎用の混練が及ぼすフィラーネットワークの構造変化と伸長結晶化について明らかにした。

総括では、5章までの概要と主要な結論を述べている。

論文審査の結果の要旨

本研究は、シンクロトロン放射光など最先端の分析手法を用いて、天然ゴムと *in situ* シリカからなる新規ソフトコンポジットの構造と物性の相関を解明したものである。世界初の知見も含まれる結果は、主に次のようにまとめられる。高性能天然ゴム材料の創生に有用な物質設計の指針となる。

(1) 天然ゴムラテックス中でゴム粒子をテンプレートとして *in situ* シリカ充てんを行い、キャスト法によりフィルムを作製すると、天然ゴム粒子の周りに選択的にシリカを充てんさせた新規ソフトコンポジットを作製することができた。コンポジットは、柔軟でかつ低歪で高応力の力学物性を示す高性能材料として応用への展開が期待される。さらに、このソフトコンポジットは、ゴムの補強の解析に重要なフィラーネットワークの特性化に有用なモデル物質になる。

(2) 1 分間に約5倍の変化率で伸長するソフトコンポジットのダイナミクス研究から、天然ゴム粒子の周りに選択的に10重量部の *in situ* シリカを充てんさせた新規硫黄架橋ソフトコンポジットが、これまでに見出されていなかった段階的伸長結晶化を示すことを明らかにした。天然ゴムラテックス中のゴム粒子の大きさの違いを反映して、段階的に伸長結晶化は起こることが判り、フィラーネットワークに囲まれたゴム相の引張変形に伴う構造変化を提案することができた。

(3) 未架橋の新規ソフトコンポジットの繰り返し変形に伴う伸長結晶化に関するダイナミクス研究から、シリカフィラーネットワークのみに焦点を当てて、天然ゴムの補強に及ぼすその役割を明らかにした。フィラー/フィラー相互作用は、結晶化に至らない配向成分を増加させ、応力を上げるが、繰り返し変形に伴いその効果は減少し、応力低下が生じること、しかし、フィラー/フィラー相互作用が減少してもフィラー/ゴム相互作用があれば伸長結晶化は繰り返し変形においても同様に生じることを明らかにした。

(4) 天然ゴムラテックス中でのゾル-ゲル法による *in situ* シリカ充てんとキャスト法により作製した材料は、汎用の混練によりフィラーネットワークは破壊されるが、シリカとゴムの相互作用は認められゴムの補強効果に寄与することが判った。

本研究は、従来のゴムへのシリカ充てん法や既報の *in situ* シリカ充てん法とも異なる方法によって作製された新規ソフトコンポジットを試料として用いた研究であり、これまでゴム科

学の分野で十分には解明されていなかったフィラーネットワークの特徴や補強に及ぼす役割を明らかにした点で高く評価できる。また、ゴムの伸長結晶化に関しても古くから知られている現象であるが、段階的に起こる伸長結晶化現象を見出し、それが天然ゴムラテックス中のゴム粒子の大きさと相関していることを捉えた研究は、申請者の研究が初めてであり、その点においても独創的研究であると評価できる。*in situ* シリカの代わりに、様々な機能性物質をラテックス中のゴム粒子を一種のテンプレートとして位置選択的に導入することができると予想されることから、本研究結果は新規機能性ソフトコンポジット創生へと将来の発展が期待できる。

本論文の基礎となっている学術論文は、以下に示すように、レフェリー制度の確立した雑誌に掲載の1編および掲載予定の1編と投稿中の1編である。また、投稿準備中の1編と国際的な書籍に掲載予定の1編である。これらのうち、掲載および掲載予定の3編は、いずれも申請者が筆頭著者である。

1. Atitaya Tohsan, Pranee Phinyocheep, Sumet Kittipoom, Wanwisa Pattanasiriwisawa and Yuko Ikeda, “Novel biphasic structured composite prepared by *in situ* silica filling in natural rubber latex” *Polymers for Advanced Technologies*, Vol. 23, pages 1335–1342, (2012)

2. トーサン アチタヤ, ピンヨチープ プラニー, 浦川 宏, 池田裕子 (Atitaya Tohsan, Pranee Phinyocheep, Hiroshi Urakawa, and Yuko Ikeda), “天然ゴムラテックスと *in situ* シリカから作るパーオキサイド架橋ソフトコンポジット (Peroxide Cross-linked Soft Composite Prepared from Natural Rubber Latex and Silica Generated *in situ*) ”, 繊維学会誌, 印刷中 (Accepted to be published in SEN'I GAKKAISHI)

3. A. Tohsan and Y. Ikeda, “Generating particulate silica fillers *in situ* to improve the mechanical properties of natural rubber” Accepted to be published in “Chemistry, manufacture and applications of natural rubber” S. Kohjiya and Y. Ikeda, Eds, Woodhead Publishing, Oxford.

4. Yuko Ikeda, Atitaya Tohsan, “Stepwise strain-induced crystallization of biphasic-structured soft composites prepared from natural rubber latex and silica generated *in situ*” Submitted to *Colloid and Polymer Science* for publication

5. Yuko Ikeda and Atitaya Tohsan, “Role of *in situ* silica network on strain-induced crystallization of natural rubber revealed by cyclic tensile deformation”, In preparation to be submitted to an academic journal