

氏名	やすだ よりたか 安田 和敬
学位(専攻分野)	博士(工学)
学位記番号	博甲第720号
学位授与の日付	平成26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 Networks in Cross-linked Rubbers by Synchrotron <i>In situ</i> X-ray Analyses (シンクロトロン <i>in situ</i> X線分析による架橋ゴムネットワークの特性化)
審査委員	(主査)准教授 池田裕子 教授 箕田雅彦 教授 中 建介 教授 小林久芳

論文内容の要旨

本研究は、架橋ゴムの網目とその形成反応に関してシンクロトロン放射光を中心とする最先端の分析手法を用いて行った結果について言及したものである。特に、近年求められている低炭素化社会構築に必須の高性能ゴム材料設計に関する指針を与えるものである。

本論文は、序論および6章と総括から構成されており、序論では、架橋反応による架橋ゴムの形成、伸長結晶化、架橋ゴムの網目不均一性について紹介するとともに、近年、構造解析において活発に使用されてきたシンクロトロン放射光について述べている。また、本論文の意義および概要を記載している。

第1章では、天然ゴムのパーオキサイド架橋体の伸長結晶化挙動について、シンクロトロン放射光を用いた時分割広角X線回折/引張試験同時測定によるダイナミクス研究の結果を述べている。伸長に伴うエントロピー変化より、パーオキサイド架橋天然ゴムの伸長結晶化挙動は Flory の予言した均一網目構造が示す現象と一致することを明らかにしている。

第2章では、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り天然ゴムのパーオキサイド架橋体と硫黄架橋体の伸長結晶化挙動の違いを比較検討し、硫黄架橋天然ゴムはパーオキサイド架橋天然ゴムよりも不均一網目構造を形成していること、架橋点が密な網目ドメインが主に応力を担う変形領域があることを明らかにした。天然ゴム硫黄架橋体の高性能化の謎を解く一つの手がかりを得ている。

第3章では、加熱下、シンクロトロン放射光時分割重鉛K殻X線吸収端近傍構造測定により、反応の観点から酸化亜鉛とステアリン酸を用いた硫黄架橋反応において、メッシュ相と網目ドメイン相がそれぞれステアリン酸亜鉛と酸化亜鉛が活性化剤となって別々に形成されるという結果を提出している。

第4章では、加熱下、シンクロトロン放射光時分割重鉛K殻X線吸収微細構造測定と時分割赤外吸収スペクトル測定および密度汎関数法を用いた計算化学を用いてイソプレンゴムの硫黄架橋反応で生成する中間体の構造を探究し、ゴムマトリックス中で新規重鉛/ステアレート錯体が生成していることを世界で初めて同定している。

第5章では、加熱下、シンクロトロン放射光時分割硫黄K殻X線吸収端近傍構造測定を用いて、イソプレンゴムの硫黄架橋反応における硫黄連鎖数の変化について追跡している。スルフィド構造に含まれる硫黄連鎖数の変化は、これまで考えられてきたポリスルフィド架橋鎖が分解してジスルフィド架橋鎖になるという機構と異なることを明らかにしている。

第6章では、溶媒抽出により未反応の硫黄と加硫促進剤を除去した硫黄架橋イソプレンゴムを室温下、硫黄K殻X線吸収端近傍構造測定に供し、硫黄架橋ゴム中のスルフィド構造の架橋時間による変化を分析している。スルフィド結合の硫黄連鎖数は架橋反応の進行とともに減少し、過加硫によってモノスルフィド構造が増加することを明らかにしている。

総括では、6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を中心とする最先端の分析手法を用いて、架橋ゴムの網目とその形成反応の特徴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、ゴム科学の発展と高性能ゴム材料の創生に有用な物質設計の指針となる。

- (1) パーオキサイド架橋天然ゴムをシンクロトロン放射光を用いた時分割広角X線回折/引張試験同時測定によるダイナミクス研究に供し、その伸長結晶化が Flory の予言した均一網目構造の挙動と一致することを明らかにした。
- (2) 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り、天然ゴムのパーオキサイド架橋体と硫黄架橋体の伸長結晶化挙動の違いを比較検討し、硫黄架橋天然ゴムはパーオキサイド架橋天然ゴムよりも不均一網目構造を形成していることと架橋点が密な網目ドメインが主に応力を担う変形領域があることを明らかにした。天然ゴム硫黄架橋体の高性能化の謎を解く一つの手がかりとなった。
- (3) 加熱下、シンクロトロン放射光時分割亜鉛K殻X線吸収端近傍構造測定により、酸化亜鉛とステアリン酸、*N*-シクロヘキシルベンゾチアゾールスルフェンアミドを用いたイソプレンゴムの硫黄架橋反応では、メッシュ形成と網目ドメイン形成の2つの反応が並行して起こることを明らかにした。これは、硫黄架橋反応を *in situ* に追跡することにより、反応で形成される網目構造の特徴を解明した世界初の結果となってゴム科学の新たな展開に寄与した。
- (4) 加熱下、シンクロトロン放射光時分割亜鉛K殻X線吸収端近傍構造測定と *in situ* 赤外吸収スペクトル測定に密度汎関数法を用いた計算化学を併用して、イソプレンゴムのメッシュ形成反応の中間体が新規亜鉛/ステアレート錯体であることを明らかにした。全く知られていなかった中間体構造であり、ゴムの硫黄架橋におけるステアリン酸亜鉛の役割を解明する新たな知見となった。
- (5) 加熱下、シンクロトロン放射光時分割硫黄K殻X線吸収端近傍構造測定を行って、ステアリン酸亜鉛、*N*-シクロヘキシルベンゾチアゾールスルフェンアミド存在下でのイソプレンゴム

の硫黄架橋反応において、スルフィド結合の硫黄連鎖数の変化を *in situ* に追跡した。世界初の実験となり、その硫黄連鎖数の変化の機構は既報のポリスルフィド架橋鎖からジスルフィド架橋鎖へ変化する機構とは異なることを明らかにした。

- (6) 酸化亜鉛、ステアリン酸、*N*-シクロヘキシルベンゾチアゾールスルフェンアミド存在下で硫黄架橋したイソプレンゴムを溶媒抽出により未反応の硫黄と加硫促進剤を除去し、室温下、シンクロトロン放射光硫黄K殻X線吸収端近傍構造測定に供した。硫黄架橋ゴム中のスルフィド結合の硫黄連鎖数は反応時間の経過とともに減少し、過加硫によってモノスルフィド構造が増加することを明らかにした。溶媒抽出を行った架橋ゴムに関する初めての硫黄K殻X線吸収端近傍構造分析結果となり、架橋の化学の進歩に貢献した。

本研究は、約 170 年の歴史を有するゴムの硫黄架橋に関して、構造と物性の相関と構造形成に至る架橋反応を最新の分析技術を利用して解明したものである。特に、硫黄架橋の特色のうち、これまで十分には明らかにされていなかった二相不均一網目形成とそれを制御する一つの反応中間体の構造を詳細に探究した点で高く評価できる。また、硫黄架橋で形成されるスルフィド結合に関しても古くから知られているスルフィド結合の連鎖数の減少を一定加熱条件下 *in situ* に明らかにした申請者の研究は世界で初めてであり、その点においても独創的研究であると評価できる。本研究結果は、低炭素化社会構築に必須の高性能ゴム材料創生へ設計指針を与えるヒントとなり、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 3 編および投稿中の 1 編と投稿準備中の 2 編である。これらのうち、掲載された 1 編および投稿中の 1 編は、いずれも申請者が筆頭著者である。

(1) Strain-induced crystallization of peroxide-crosslinked natural rubber

Yuko Ikeda, Yoritaka Yasuda, Shinya Makino, Shinya Yamamoto, Masatoshi Tosaka, Kazunobu Senoo, Shinzo Kohjiya

Vol. 48, Issue No. 5, pages 1171-1175, Polymer (2007)

(2) Comparative Study on Strain-Induced Crystallization Behavior of Peroxide Cross-Linked and Sulfur Cross-Linked Natural Rubber

Yuko Ikeda, Yoritaka Yasuda, Kensuke Hijikata, Masatoshi Tosaka, and Shinzo Kohjiya

Vol. 41, Issue No. 15, pages 5876-5884, Macromolecules (2008)

(3) Two-Phase Network Formation in Sulfur Crosslinking Reaction of Isoprene Rubber

Yoritaka Yasuda, Shinya Minoda, Takumi Ohashi, Hiroyuki Yokohama, Yuko Ikeda

Vol. 215, Issue No. 10, pages 971-977, Macromolecular Chemistry and Physics (2014)

- (4) 硫黄 K 殻 X 線吸収端近傍構造測定による硫黄架橋イソプレンゴムのスルフィド構造解析
安田和敬, トーサン アチタヤ, 池田裕子
投稿中 日本ゴム協会誌 (2014)
- (5) Dinuclear Bridging Bidentate Zinc/Stearate Complex in Sulfur Cross-linking of Rubber
Yuko Ikeda, Yoritaka Yasuda, Takumi Ohashi, Hiroyuki Yokohama, Shinya Minoda, Hisayoshi Kobayashi and Tetsuo Honma
投稿準備中 Journal of the American Chemical Society (2014)
- (6) Time-resolved sulfur K-edge X-ray absorption near edge structure spectroscopy for sulfur cross-linking of rubber
Yuko Ikeda, Yoritaka Yasuda, Masahiro Ogawa and Toshiaki Ohta
投稿準備中 投稿雑誌未定 (2014)