

博士論文題目：Characterization of Networks in Cross-linked Rubbers by Synchrotron *In situ* X-ray Analyses

学位論文の要約： 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亜鉛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亜鉛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亜鉛/ステアレート錯体が生成していることを同定している。

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。