

氏名	じゅんこん ぷりやーぬっち JUNKONG PREEYANUCH
学位(専攻分野)	博士(工学)
学位記番号	博甲第841号
学位授与の日付	平成29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	Study on Strain-Induced Crystallization of Natural Rubbers from Guayule and Rubber Dandelion (ワユール天然ゴムとタンポポ天然ゴムの伸長結晶化に関する研究)
審査委員	(主査)教授 池田裕子 教授 前田耕治 教授 亀井加恵子

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バイオセキュリティと植物多様性の観点から、ヘベア天然ゴムの代替ゴムに関して研究を行ったものである。現在、汎用ゴム材料として用いられている天然ゴムは、その約98%が東南アジアにおいてパラゴムの樹から採取されるヘベア天然ゴムである。ヘベア天然ゴムは、合成ゴムでは代替できない大型タイヤ、さらに免震用積層ゴムの素材として、また、エイズ予防や外科用手術手袋等のための筒型の医療保健材料として、人類社会に欠かせない物質となっている。しかし、近年の地球規模での異常気象は、ヘベア天然ゴムの栽培量の低下や、病害虫の発生による天然ゴム不足を招く危険性を増している。天然ゴム不足は人類の生活を乱し、大きな社会問題となることから、その代替ゴムの特性化を行って材料科学の発展に寄与する研究成果の発信が求められている。そのような中、本博士論文の研究が行われた。

本論文は、序論および3章と総括から構成されており、序論では、ゴム科学におけるヘベア天然ゴムの歴史と位置づけ、および、社会におけるその役割を紹介して、ヘベア天然ゴムの重要性を述べている。また、ヘベア天然ゴムの代替ゴムとして、現在、世界で最も有望視されているワユールとゴムタンポポから採取される天然ゴムに関して、それらの歴史と、現在までの研究・開発動向を述べている。さらに、天然ゴムの基礎特性の一つとして重要な伸長結晶化現象を概説するとともに、ワユール天然ゴムとゴムタンポポ天然ゴムの伸長結晶化に関する研究の必要性に言及して本論文の意義と本論文の概要を述べている。

第1章では、ワユールとゴムタンポポから採取された天然ゴムについて、長年にわたりその解明が求められてきた高速変形下での伸長結晶化挙動について述べている。SPring-8 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、硫黄で架橋したワユール天然ゴムとゴムタンポポ天然ゴムが、硫黄架橋ヘベア天然ゴムに匹敵する伸長結晶化挙動を示すことを世界で初めて紹介して、世界のこの研究分野における研究成果の独創性とその意義について述べている。

第2章では、たんぱく質がほとんど含まれていないワユレ天然ゴムの伸長結晶化の特徴と、化学合成で得られるイソプレンゴムとの比較結果を紹介して、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こなかった、たんぱく質以外の非ゴム成分の伸長結晶化への影響を述べている。

第3章では、硫黄で架橋したワユレ天然ゴムとゴムタンポポ天然ゴムの繰り返し変形に伴う引張物性の変化と動的粘弾性の解析結果を述べている。特に、ゴムタンポポ天然ゴムに含まれるたんぱく質のバイオフィラーとしての役割や架橋体作製における配合制御の重要性、さらにワユレ天然ゴムの医用ゴムとして有用性を述べ、ゴム材料科学の発展に役立つ貴重な研究結果を報告している。

総括では、3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

現在、ヘベア天然ゴムは、合成ゴムでは代替できない大型タイヤや免震用積層ゴムなどの素材として、人類社会に欠かせない物質となっている。しかし、バイオセキュリティと植物多様性の観点からヘベア天然ゴムの代替ゴム研究を推進する必要がある。その様な背景のもと、本研究はシンクロトロン放射光時分割X線測定と引張試験を組み合わせた手法を用いて、現在、最も注目されているワユレ天然ゴムとゴムタンポポ天然ゴムの伸長結晶化挙動を世界で初めて解明したものである。

本研究は、主に次のようにまとめられ、天然高分子材料学の観点のみならず、サステナビリティ科学の観点からも有用な新規知見を含む独創性のある基礎研究と評価した。

(1) ワユレとゴムタンポポという植物から採取された2種類の天然ゴムについて、長年にわたりその解明が求められてきた高速変形下での伸長結晶化挙動に関する研究が行われた。SPring-8 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、硫黄で架橋したワユレ天然ゴムとゴムタンポポ天然ゴムが、硫黄架橋ヘベア天然ゴムに匹敵する伸長結晶化挙動を示すことが明らかにされた。結晶化度の相対的評価のほか、伸長結晶化で生成する微結晶の大きさや数、伸長方向への配向性などの分析も行われ、これらの天然ゴムがヘベア天然ゴムに代わる高性能ゴムとして使用可能であることが見いだされた。21世紀の低炭素社会に必須の「天然ゴムの材料科学の進歩」に役立つ知見が報告された。

(2) たんぱく質がほとんど含まれていないワユレ天然ゴムの伸長結晶化を詳細に解明するために、合成天然ゴムと位置づけられているイソプレンゴムを比較試料とする研究が行われた。ワユレ天然ゴムに含まれる非ゴム成分が伸長結晶化を促進すること、その結果、ワユレ天然ゴムが高性能ゴムとして優れた特性を発揮することが見出された。また、化学合成で作るゴムの高性能化設計に有用な結果もまとめられた。

(3) 硫黄で架橋したワユレ天然ゴムとゴムタンポポ天然ゴムの繰り返し変形に伴う引張物性の変化と動的粘弾性が研究された。その結果、ゴムタンポポ天然ゴムに含まれるたんぱく質がバイオフィラーとしての役割を担うこと、しかし、架橋体作製における配合を制御しないとその熱安定性には劣ることが明らかされた。また、硫黄架橋ワユレ天然ゴムは、硫黄架橋ゴムタンポポ天然ゴムに比べてヒステリシス損失が少なく、残留ひずみも小さく、熱安定性も良好であることが見出され、特に、医用材料用ゴムとして有用であることが報告された。

以上のように、申請者の研究は天然ゴムに関する新規知見を含むゴム科学とゴム工業の発展に貢献する学術的基礎研究であると評価した。

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2編である。これらのうち、1編は申請者が筆頭著者である。その他、本研究内容は申請者が筆頭著者である投稿中の1編と、国際会議での3件の proceedings にまとめられている。

Original papers with a peer-review

1. Yuko Ikeda, Preeyanuch Junkong, Takumi Ohashi, Treethip Phakkeeree, Yuta Sakaki, Atitaya Tohsan, Shinzo Kohjiya and Katrina Cornish, “Strain-induced crystallization behaviour of natural rubbers from guayule and rubber dandelion revealed by simultaneous time-resolved WAXD/tensile measurements: indispensable function for sustainable resources”, *RSC Adv*, 2016, **6**, 95601-95610.
2. Preeyanuch Junkong, Takumi Ohashi, Treethip Phakkeeree, Yuta Sakaki, Atitaya Tohsan, Katrina Cornish, and Yuko Ikeda, “Comparative Study on Strain-Induced Crystallization Behaviours of Sulphur Cross-linked Guayule Natural Rubber and Synthetic Isoprene Rubber”, *Kautschuk Gummi Kunststoffe*, 2017, **7-8**, 38-43.

Manuscript submitted to an international academic journal

1. Preeyanuch Junkong, Yuko Ikeda and Katrina Cornish, “Roles of Physically Aggregated Non-rubber Components on Mechanical Characteristics of Sulfur Cross-linked Guayule and Dandelion Natural Rubbers”, submitted to *RSC Adv*.

Proceedings in Conferences

1. Yuko IKEDA, Preeyanuch JUNKONG, Yuta SAKAKI, Takumi OHASHI, Atitaya TOHSAN, Katrina CORNISH, “Mechanical properties and strain-induced crystallization behavior of sulfur cross-linked dandelion natural rubber”, Presented in the 65th symposium on macromolecules, Sept. 14th -16th, 2016, Yokohama, JAPAN.
2. Preeyanuch Junkong, Katrina Cornish, Yuko Ikeda, “Strain-Induced Crystallization Behaviour of Guayule Rubber”, Presented in the International Rubber Conference 2016 (IRC2016), October, 24th -28th, 2016, Kitakyushu, JAPAN
3. Preeyanuch Junkong, Katrina Cornish and Yuko Ikeda, “Mechanical Characteristics of Sulfur Cross-linked Guayule and Dandelion Natural Rubbers”, Presented in the International Polymer Conference of Thailand (PCT-7), June 1st -2nd 2017, Bangkok, THAILAND.