

氏 名	シリラック ブムプラダ Sirilux POOMPRADUB
学位(専攻分野)	博 士 (工 学)
学位記番号	工 博 第 2581 号
学位授与の日付	平成 17 年 9 月 26 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	工学研究科高分子化学専攻
学位論文題目	STRUCTURE AND PHYSICAL PROPERTIES OF NATURAL RUBBER BASED COMPOSITE MATERIALS (天然ゴムをベースとする複合体の構造と物性)
論文調査委員	(主 査) 教授 麴 谷 信 三 教授 金 谷 利 治 教授 福 田 猛

論 文 内 容 の 要 旨

本論文は、天然ゴムのエラストマーとして優れた特性を解明するため、その伸長結晶化挙動および充てん剤の効果を複合体の構造と物性関係の観点から研究した結果をまとめたもので、次の7章から構成されている。

第1章は総論であり、天然ゴムが天然高分子の中で唯一の炭化水素であり、高度の立体規則性を有するユニークな高分子であること、天然ゴムの利用に始まったゴムの加工プロセスを含めて、ゴムの科学と技術について申請者自身の結果を用いて一般的な解説を簡単に述べている。

第2章では立体規則性ポリマーである天然ゴムが、基本的にはアモルファス材料でありながら伸長時には結晶化して優れた力学的特性を発揮する点に着目して研究を行った。シンクロトロン放射光を利用した広角 X 線回折 (WAXD) 法を用いた時分割測定により、天然ゴムの伸長結晶化の挙動を明らかにしている。WAXD 解析から天然ゴム架橋体は伸長比3.0を越えると結晶化を開始するが結晶化度は約15%に留まること、生成微結晶サイズは高伸長になるにしたがって小さくなることなどが示された。これらのデータをもとに、ゴム架橋体についてパンタグラフ型の変形が示唆されている。

第3章は伸長結晶化の機構をさらに明らかにするため、天然ゴムおよび合成イソプレンゴム (IR, 合成天然ゴムと呼ばれることもある) の架橋度を変化させた数種の架橋ゴムを試料として行った結果を述べている。ゴム架橋体の物性は架橋度に大きく依存することが知られている。しかし、伸長結晶化の始まる伸長比は、架橋度によらず約3.5であった。この架橋度に依存しない点は天然ゴムと IR に共通しており、架橋ゴムの伸長結晶化を考える上で極めて重要な結果といえる。同時に測定されたアモルファスの部分の配向は伸長によりほぼ直線的に増加しているが、伸長比が6を越えても配向部分は20%程度であった。前章の結果と合わせて、非配向アモルファス部は高伸長下でも50%を越えていることなどゴム架橋体の結晶化の特徴が明らかとなった。

第4章は、実用に供される天然ゴムは充てん剤との複合体であることから、カーボンブラックおよび炭酸カルシウムとの複合体の伸長挙動を調べている。これら充てん剤は天然ゴムの伸長結晶化と相互作用することなく、独立に力学特性の向上に寄与することが明らかにされている。

第5章は、ゴム用充てん剤として最も重要なカーボンブラック (CB) の天然ゴムへの効果を述べている。天然ゴム/CB 複合体において、CB 量が 40phr (ゴム100に対する CB の配合重量部) を越えると CB の凝集体 (アグリゲート) が系全体に広がる (パーコレート) ことが透過電子顕微鏡 (TEM) 像から示唆された。この構造上の特徴に依り、複合体の動的弾性率などの物性値はしきい値を有しており、複合体中における CB のモルフォロジーの重要性が明らかとなった。また、前章に示された天然ゴム/CB 複合体の伸長結晶化が力学特性に与える効果も明らかにされている。

第6章は、天然ゴム系複合体において今後重要になると考えられるゾルーゲル法を用いた in situ (その場) シリカ混合について述べている。従来、この方法での天然ゴム系複合体ではシリカ含量が 30phr 程度が限界であったが、ゾルーゲル反応の触媒と反応条件の最適化により、70phr を越える in situ シリカの導入に成功している。

第7章は、前章で作製された *in situ* シリカと市販シリカの天然ゴムに対する効果を明らかにしている。市販シリカはシリカ粒子間の相互作用が大きく、アグリゲート形成が粒子の良好な分散を阻害する。工学的にはシランカップリング剤の利用によりこの問題解決が計られているが、ゾルゲル反応によって天然ゴムマトリックス中で生成された *in situ* シリカは、シランカップリング剤の併用なしにCBと同様な高性能フィラーとして作用することが明らかとなった。バイオマスである天然ゴムと *in situ* シリカの複合体は、環境適合型の複合体として今後が期待される素材であることが明らかにされた。

以上、全体として高分子材料の中でも長い歴史を有する天然ゴムが、今後も増々利用される工業材料であることを踏まえ、その複合体マトリックスとしての優れた特性を構造と物性面から解明している。特に天然ゴムとIRの伸長結晶化挙動の解明と、*in situ* シリカの天然ゴムマトリックス中での挙動を明らかにしている点は工業材料の設計上きわめて大きな意義を有するものと考えられる。

論文審査の結果の要旨

天然ゴムは高性能タイヤなど工業材料として広く用いられているバイオマスで、交通化社会ともいえる現代社会に不可欠な材料である。その優れた力学的特性と、天然ゴムが伸長時に結晶化する事との関係が長く議論的であった。また、天然ゴムに充てん剤が加えられた複合体系で、結晶化の挙動と機械的性質がどう変わるかも重要な問題である。本論文は、天然ゴムの伸長結晶化機構と、充てん剤が伸長結晶化と力学特性に及ぼす影響を明らかにすることを目的としたものであり、得られた成果は以下のように要約できる。

1. 試料を伸長しながら、応力とX線回折の同時測定を行った。これらの結果を解析して、伸長結晶化の進行、微結晶サイズの変化、応力による単位格子の変形などを定量した。この結果に基づき、架橋天然ゴムの伸長結晶化がシシカバブ結晶の形成と類似の機構で進行する事、結晶部が外部応力を荷っているが、その応力は周囲の網目鎖を経由した間接的なものである事などを提案した。また、充てん剤を添加すると応力に対する結晶格子の変形が小さくなる事を見出した。ゴムの成分の実質的な変形を考慮すると、結晶化は架橋密度やフィラーの充てんにかかわらず一定の歪みで開始する事を示した。
2. カーボンブラックの充てん量を広範囲に変化させた試料を作製し、しきい値以上のカーボンブラックを含む系では、パーコレーションにより擬ネットワークが形成され、複合体の物性が大きく変化すること、またその挙動がGuth-Gold式でほぼ説明される事を示した。高変形下でこの式に従わないことは、前項に示した伸長結晶化に依ると推定している。
3. 充てん度の高い *in situ* シリカ/充てん天然ゴム複合体試料の作製に成功した。また、その試料中で、シリカ粒子が良好に分散している事と、その結果として市販シリカ充てんゴムよりも優れた力学特性を発揮する事を示し、*in situ* シリカ/天然ゴム複合体が環境調和型エラストマーとして、優れた特性を有すると結論している。

以上、本論文はバイオマスである天然ゴムの伸長結晶化挙動およびナノフィラーとの複合体の力学特性に関して重要な知見を提供したもので学術上、實際上寄与するところが少なくない。よって、本論文は博士(工学)の学位論文として価値あるものと認める。また、平成17年8月12日、論文内容とそれに関連した事項について試問を行った結果、合格と認めた。