

|             |                                                                                                 |
|-------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------|
| 氏 名         | アザナム シャー ハシム<br>Azanam Shah Hashim                                                              |
| 学位(専攻分野)    | 博 士 (工 学)                                                                                       |
| 学 位 記 番 号   | 博 甲 第 91 号                                                                                      |
| 学位授与の日付     | 平成 7 年 3 月 24 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   | 工芸科学研究科材料科学専攻                                                                                   |
| 学 位 論 文 題 目 | <b>CURING AND REINFORCEMENT OF EPOXIDIZED<br/>NATURAL RUBBER</b><br>(エポキシ化天然ゴムの架橋および補強)         |
| 論文審査委員      | (主査)<br>教 授 川 端 成 彬      教 授 梶 原 莞 爾<br>教 授 林   良 之      教 授 今 村 成 一 郎      京都大学<br>教 授 梶 谷 信 三 |

## 論 文 内 容 の 要 旨

天然ゴムをエポキシ化して得られるエポキシ化天然ゴム (ENR) は、現在 25 モル%エポキシ化物 (ENR 25) 及び 50%エポキシ化物 (ENR 50) という 2 種類の商品が市販されている。しかし加工技術が確立されていないために実用的には発展途上にあるのが現状である。ENR は化学反応性に富むオキシラン環を含むので、この化学反応性を活用した様々な加工技術の展開が可能である。本論文は ENR に含まれるエポキシ基の化学反応性に着目して開発した新しい架橋方法、及びシランやシリカを用いた新しい補強方法など、ENR の新しい加工技術について述べたものである。本研究では一般に広く行われている硫黄架橋方法、及びエポキシ基とアミノ基との反応に基づくアミン架橋方法を用いて ENR の架橋を行い、アミンとして p-フェニレンジアミン (pPDA) および 3-アミノプロピルトリエトキシシラン (APS) を用いている。

第 1 章は序論である。第 2 章では ENR の架橋反応および得られた架橋ゴムの物性について述べている。天然ゴムをエポキシ化すると硫黄架橋に要する時間が短縮され、架橋密度も高くなり、架橋ゴムの引張り強度も向上することが見い出されている。pPDA 及び APS を用いたアミン架橋反応では、ビスフェノール A などのフェノール性化合物がエポキシ基の開環反応の触媒として有効であることを見い出している。架橋反応に用いるアミンとしては、ENR 25 の架橋には APS が、ENR 50 の架橋には pPDA が、それぞれ適していることを見い出している。硫黄架橋は通常 150°C で行われるが、アミン架橋の場合は 180°C が必要であって、硫黄架橋と比較して大きい活性化エネルギーが必要なことを示しているものと思われる。

第 3 章では ENR の pPDA による架橋反応及び得られた架橋体の物性について詳細に研究した結果を述べている。この架橋反応においてビスフェノール A が触媒として非常に有効であることを見い出している。カーボンブラックなどの補強剤を用いない場合、pPDA を用いて架橋した ENR は硫黄架橋した ENR と比較して引張り強度が低いが、ビスフェノール A が優れた補強効果を示すことも見い出している。ビスフェノール A のフェノール性水酸基と ENR のエポキシ基との間の水素結合が寄与しているものと推察している。補強しない架橋ゴムの場合は pPDA 架橋物の引張り強度は硫黄架橋物より劣るが、カーボンブラックで補強した pPDA 架橋物の物性は対応する硫黄架橋物よりも優れていることを見い出している。

第 4 章では APS を用いた ENR の架橋における微量水分の作用について研究した結果を述べている。この場合 APS を用いて ENR を軽く前架橋した後、微量水分による APS のアルコキシシリル基の加水分解

解反応と引き続き縮合反応によってシラン結合を形成して強く架橋するのである。微量水分を利用した架橋の場合、硫黄架橋の場合と比較して架橋反応に要する時間が長く、架橋体の強度も低い。しかしシラン-シリカを用いて補強する場合には有益であることを明らかにしている。すなわち、この微量水分を利用した架橋物のシリカを用いたゾルーゲル法による補強について研究し、硫黄架橋物と物性を比較して長所及び短所について議論している。ゾルーゲル法において、テトラエチルオルトシリケート (TEOS) をシリカ前駆体として用いている。ENR をまず APS を用いて前架橋し、シート状にして TEOS を用いて膨潤させ、ブチルアミンの水溶液中でゾルーゲル反応を行わせている。TEOS の加水分解と縮合反応によって架橋ゴムのネットワークの中でシリカを生成させ、シリカ含有架橋ゴムを得ている。TEOS のシリカへの変換率は約 60% で、シリカの含有量は 36% に達している。過酸化物を用いて前架橋した ENR を用いて同様な反応を行った場合は、得られたシリカ含有架橋ゴムの強度は APS を用いて前架橋した場合よりも劣っていたと述べている。適当な条件を選べば、ゾルーゲル法を用いて得られる架橋体は一般的な硫黄架橋体よりも優れた強度を示すことを明らかにしている。この結果は、シリカの存在下に架橋反応を行うのではなく、反応系中でシリカを生成させたことによるものと推察している。

#### 論文審査の結果の要旨

本論文原稿は序論と本文及び結論を含めて110頁より成り、内容に即して適切に章立てされ、適切に記述されていると判断される。本論文原稿に書かれている内容は、加工技術が確立されていないために実用的には発展途上にあるエポキシ化天然ゴムを研究対象として取り上げ、このゴムに含まれるエポキシ基の化学反応性に着目して開発した、新しい架橋方法及びシランやシリカを用いた新しい補強方法などの加工技術について述べたものである。エポキシ化天然ゴムの実用的な利用価値を高めるための有益な指針を与えるものと期待される。なお、本論文の内容はすべて以下の通り3編の論文として学術雑誌に既に公開されている。すべて英文で書かれており、いずれも申請者が筆頭著者となっている。この他に1編の論文が投稿中で、さらに1編の論文が投稿準備中である。

- (1) A. S. Hashim and S. Kohjiya, Preparation and Properties of Epoxidized Natural Rubber, *Kautsch. Gummi. Kunststof.*, **46**, 208-213 (1993).
- (2) A. S. Hashim and S. Kohjiya, Curing of Epoxidized Natural Rubber with p-Phenylenediamine, *J. Polym. Sci. Part A, Polym. Chem.*, **32**, 1149-1157 (1994).
- (3) A. S. Hashim and S. Kohjiya, Preparation and Properties of Epoxidized Natural Rubber Network Crosslinked by Ring Opening Reaction, *Polym. Gels Networks*, **2**, 219-227 (1994).
- (4) A. S. Hashim, N. Kawabata and S. Kohjiya, Reinforcement of Epoxidized Natural Rubber by the Sol-Gel Method, submitted to *J. Sol-Gel Sci. Technol* for publication.
- (5) A. S. Hashim, Y. Ikeda, Y. Tsukahara and S. Kohjiya, Moisture Cure and In Situ Silica Reinforcement of Epoxidized Natural Rubber, in preparation to submit.