

氏名	さかき ゆうた 榎 優太
学位(専攻分野)	博士(工学)
学位記番号	博甲第944号
学位授与の日付	令和2年3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 物質・材料化学専攻
学位論文題目	Study on Sulfur Cross-Linking of Isoprene Rubber via Dinuclear Bridging Bidentate Zinc/Stearate Complexes (複核ブリッジ型二配座亜鉛/ステアレート錯体を経由するイ ソプレンゴムの硫黄架橋に関する研究)
審査委員	(主査)教授 池田裕子 教授 中建介 教授 田嶋邦彦 教授 清水正毅

論文内容の要旨

本研究は、21世紀の安全・安心な低炭素社会構築のために、エコタイヤや免震ゴム等のさらなる高性能化が達成できるゴムの科学と技術の進歩を目標として行ったものである。それは、約180年の歴史を有するゴムの加硫（硫黄架橋）が、現在においてもゴム製品製造において最も多用されているゴムの三次元網目形成反応であり、その技術革新が求められているからである。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4章と総括から構成されており、序論では、ゴム科学における加硫の歴史と位置づけ、および、社会におけるその役割を紹介して、加硫の重要性を述べている。また、2015年に見出された「 Zn^{2+} に OH^- と H_2O が、ゴム鎖が結合した複核ブリッジ型二配座亜鉛／ステアレート錯体」の紹介と現在までの研究動向を述べている。さらに、加硫で形成されるスルフィド結合様式の特徴とその化学分析法の紹介を行い、複雑な硫黄架橋ゴム網目の基礎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、「複核ブリッジ型二配座亜鉛／ステアレート錯体がどのような反応経路を経由してイソプレンゴムの硫黄架橋反応を進行させるのか」という課題に答える研究が行われている。ゴムの加硫温度下における全反射法 *in situ* 時分割フーリエ変換赤外吸収スペクトル(FT-IR)測定、*in situ* 時分割亜鉛K殻X線吸収微細構造 (Zn-XAFS) 測定、レオロジー測定、密度汎関数理論 (DFT) 計算の結果を相補的に解析することにより新しい反応機構が提案され、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、*in situ* FT-IR 測定、レオロジー測定、*in situ* Zn-XAFS 測定、示差走査熱量測定と DFT 計算の結果がさらに詳細に探究されて、原料から主生成物と副生成物にいたるイソプレンゴムの加硫の新規反応機構の全貌解明が行われている。また、*in situ* XAFS 結果の線形結合フィッティングの手法により数種の反応中間体と亜鉛化合物の濃度がどのように変化して硫黄架橋に至るかが研究されている。加硫の長い歴史の中で、複核ブリッジ型二配座亜鉛／ステアレート錯体の役割の全貌が初めて明らかにされ、有用な結果がまとめられている。

第3章では、酸化亜鉛とステアリン酸から生成する複核ブリッジ型二配座亜鉛／ステアレート錯体の特性化がシンクロトロン放射光硫黄 *K*殻 X 線吸収端近傍構造 (S-XANES) 測定によりイソプレンゴムの加硫系に関して行われ、加硫ゴムに対して窒素下、溶媒抽出法を行うことにより定量的にスルフィド結合様式が分析できることが明らかにされている。そして、複核ブリッジ型二配座亜鉛／ステアレート錯体がジスルフィド結合様式に富む硫黄架橋体を形成させることが報告されている。

第4章では、ステアリン酸亜鉛から複核ブリッジ型二配座亜鉛／ステアレート錯体のみを生成するイソプレンゴムの加硫系を用いてさらに詳細に S-XANES 測定が行われ、ゴム材料のマトリックスとなるメッシュ網目形成においてジスルフィド結合様式に富む硫黄架橋体が生成していることを解明し、ゴム製品の耐熱性や耐老化性に優れる要因が世界初で明らかにされている。

総括では、4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

約 180 年の歴史を有するゴムの加硫（硫黄架橋）は、ゴム製品製造において、現在も最も多用されているゴムの三次元網目形成反応である。ゴム製品製造における加工性と省エネルギー化の観点から、これまで、加硫促進剤や加硫促進助剤等が活発に開発してきた。しかし、未だ十分には、加硫反応機構については解明されておらず、高性能ゴム材料の材料設計は、多くの場合、トライアンドエラーに基づく経験側で行われてきた。従って、21 世紀の安全・安心な低炭素社会構築のために、エコタイヤや免震ゴム等のさらなる高性能化が達成できるゴムの科学と技術が必要であった。その様な背景のもと、本研究は加硫温度での数種の *in situ* 測定と計算化学の手法を組み合わせて、酸化亜鉛とステアリン酸の存在下における *N*-シクロヘキシリ-2-ベンゾチアゾールスルフェンアミド (CBS) 系硫黄架橋の反応機構を新たに解明した研究である。本研究は、主に次のようにまとめられ、ゴム科学の観点のみならず、有機金属化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) 「 Zn^{2+} に OH^- と H_2O が、ゴム鎖が結合した複核ブリッジ型二配座亜鉛／ステアレート錯体がどのような反応経路を経由してイソプレンゴムの硫黄架橋反応を進行させるのか」という課題に答える研究が行われた。ゴムの加硫温度下における全反射法 *in situ* 時分割フーリエ変換赤外吸収スペクトル (FT-IR) 測定、*in situ* 時分割亜鉛 *K*殻 X 線吸収微細構造 (Zn-XAFS) 測定、レオロジー測定、密度汎関数理論 (DFT) 計算の結果を相補的に解析することにより新しい反応機構が提案された。興味深いことに、この複核ブリッジ型二配座亜鉛／ステアレート錯体が CBS と配位し、さらに、亜鉛イオンに水分子が位置特異的に配位することにより CBS の加水分解が進行すること、生成したベンゾチアゾールアニオンが酸化亜鉛に配位していることにより、活性な状態を保持して硫黄の挿入反応が起こること、引き続き生成した反応中間体がイソプレンゴムのアリル位の水素を引き抜き、硫黄架橋反応が進行することが世界初で解明された。

(2) *in situ* FT-IR 測定、レオロジー測定、*in situ* Zn-XAFS 測定、示差走査熱量測定と DFT 計算の結果がさらに詳細に探究されて、原料から主生成物と副生成物にいたるイソプレンゴ

ムの加硫の新規反応機構の全貌解明が行われた。特に、最も妥当と考えられる反応中間体のモデル物質をデータより抽出し特性化を行って、数種の反応中間体と亜鉛化合物の濃度がどのように変化して硫黄架橋に至るかが研究された。加硫の長い歴史の中で、新規反応中間体である複核ブリッジ型二配座亜鉛／ステアレート錯体の役割の全貌が初めて明らかにされ、有用な結果がまとめられた。

- (3) 酸化亜鉛とステアリン酸から生成する複核ブリッジ型二配座亜鉛／ステアレート錯体の特性化の1つとして、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 (S-XANES) がイソプレンゴムの加硫系に関して行われ、加硫ゴムに対して窒素下、溶媒抽出法を行うことにより定量的にスルフィド結合様式を分析できることが見出された。そして、この複核ブリッジ型二配座亜鉛／ステアレート錯体がジスルフィド結合様式に富む硫黄架橋体を形成させることが報告された。
- (4) 複核ブリッジ型二配座亜鉛／ステアレート錯体のみを生成するステアリン酸亜鉛を添加したイソプレンゴムの加硫系を用いてさらに詳細に S-XANES 測定が行われ、ゴム材料のマトリックスとなるメッシュ網目形成においてジスルフィド結合様式に富む硫黄架橋体が生成していることを解明し、ゴム製品が耐熱性や耐老化性に優れる要因が初めて明らかにされた。21世紀の安全・安心な低炭素社会構築に役立つ知見が報告された。

以上のように、申請者の研究は、ゴムの加硫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3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、本研究内容は投稿準備中のオリジナル論文1編と申請者が筆頭著者であり、レフェリー制度の確立した雑誌に掲載された総説論文1編にまとめられている。

オリジナル論文（審査有）

1. Yuko Ikeda, Yuta Sakaki, Yoritaka Yasuda, Preeyanuch Junkong, Takumi Ohashi, Kosuke Miyaji, and Hisayoshi Kobayashi, “Roles of Dinuclear Bridging Bidentate Zinc/Stearate Complexes in Sulfur Cross-Linking of Isoprene Rubber”, *Organometallics*, 2019, **38**, 2363-2380.
2. Atitaya Tohsan, Yoritaka Yasuda, Ryota Usami, Takumi Ohashi, Yuta Sakaki, Preeyanuch Junkong, Yuko Ikeda, “Effect of solvent Extractions on a linear Combination fitting in sulfur *K*-edge X-ray Absorption near edge structure Spectroscopy for Sulfur cross-linked Rubber”, *Kautschuk Gummi Kunststoffe*, 2018, **6**, 111-115.
3. Yuta Sakaki, Ryota Usami, Atitaya Tohsan, Preeyanuch Junkong and Yuko Ikeda, “Dominant formation of disulfidic linkages in the sulfur cross-linking reaction of isoprene rubber by using zinc stearate as an activator”, *RSC Advances*, 2018, **8**, 10727-10734.

総説論文（審査有）

1. 榎 優太, 宮地皓佑, 池田裕子, ”放射光 X 線吸収微細構造測定による加硫ゴム網目の研究”, 日本ゴム協会誌, 2019, **92**, 69-75.