

氏 名	宮地 皓佑 みやじ こうすけ
学位(専攻分野)	博士 (工学)
学 位 記 番 号	博甲第 989 号
学 位 授 与 の 日 付	令和 3 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	<b>Study on Characteristics of Sulfur Cross-Linking of Rubbers Activated by Dinuclear Bridging Bidentate Zinc/Carboxylate Complexes</b> (複核ブリッジ型二配座亜鉛/カルボキシレート錯体によって活性化された硫黄架橋ゴムの特性に関する研究)
審 査 委 員	(主査)教授 池田裕子 教授 佐々木園 准教授 金折賢二 教授 亀井加恵子

### 論文内容の要旨

本博士論文は、ゴム材料の進化の観点から、ゴムの硫黄架橋の特性を探究し、その網目構造を解明して力学物性との相関を明らかにすることを目的として行ったものである。ゴムの加硫（硫黄架橋）は、約 180 年の歴史を有するが、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。そのような中、高性能ゴム材料の創製に寄与するために、本博士論文の研究は行われた。

本論文は、序論および 3 章と総括から構成されており、全て英語で記載されている。

序論では、加硫で形成されるゴム網目構造の特徴とその定量分析の重要性を述べている。特に、加硫の歴史とともに、2015 年に見出された「加硫反応における新規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」の紹介と、それが触媒して進む硫黄架橋反応の反応機構とその特徴に関する現在までの研究動向を述べている。そして、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／ステアレート錯体を活性化剤としてイソプレンゴムの加硫物を作製し、その網目構造の特性化を行っている。時間領域核磁気共鳴 (TD-NMR) 分析の二重量子核磁気共鳴 (DQ NMR) 法と原子間力顕微鏡観察におけるフォースボリューム測定という現代科学の最先端手法を用いて探究している。全く異なる分析方法であったが、両測定結果は類似であり、この複核ブリッジ型二配座亜鉛／ステアレート錯体を活性化剤として作製された硫黄架橋ゴムの網目均一性が高いこと、錯体濃度の変量により網目構造と機械的特性の制御が可能であることを世界で初めて明らかにしている。

第 2 章では、*in situ* 時分割フーリエ変換赤外吸収スペクトル分析、レオロジー測定、*in situ* 時分割亜鉛 K 装 X 線吸収微細構造測定と示差走査熱量測定の分析手法を組み合わせて、イソプレンゴム中、炭素数が 12、14、16、20 の飽和脂肪酸と酸化亜鉛が反応して、それぞれ複核ブリッジ型二配座亜鉛／カルボキシレート錯体を生成していること、それらは炭素数が 18 のステアリン酸の場合と類似の構造であることを明らかにしている。そして、それらの錯体がゴムの硫

黄架橋を促進させていること、炭素数の増加に伴って加硫反応が遅くなることを見出している。また、酸化亜鉛を加硫促進助剤として用いた天然ゴムの硫黄架橋では、天然ゴムに炭素数の異なる脂肪酸が含まれているため、天然ゴム網目の制御には、配合設計の工夫が必要であることを報告している。

第3章では、複核ブリッジ型二配座亜鉛／ステアレート錯体を活性化剤として、アモルファス性の高いエチレンプロピレンジエンゴムの加硫物を作製し、その網目構造の特性化を行っている。TD-NMRのDQ NMR法測定の結果、その網目はイソプレンゴムの場合と異なり、非常に幅広い架橋点間分子量分布を持つことを見出している。そして、シンクロトロン放射光広角X線散乱測定同時引張試験により、その加硫物の引張物性は配向したアモルファスセグメントの割合とその伸長方向への配向度の揃い方によって支配されること、特に、後者の影響が大きいことを明らかにしている。また、その加硫ゴムの特異な変形挙動をパンタグラフの変形モデルの拡張によって説明することに成功している。

総括では、3章までの概要と主要な結論を述べ、今後の当該分野の研究を展望している。

### 論文審査の結果の要旨

高性能、かつ、環境適合性に優れるゴム材料作製のために、ゴム材料の網目制御技術の確立が求められている。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。従って、ゴムの硫黄架橋の特徴を解明する研究は、ゴム網目の制御技術の確立に先立って行うべき重要な課題である。

しかし、これまで、ゴム網目形成反応が非常に複雑であることから、網目構造解析、特に、架橋点間分子量の定量分析は困難であり、ゴム材料科学の発展が遅れた一因であった。さらに、ゴム網目構造が明確でないのにもかかわらず、加硫ゴムの網目鎖密度と物性の相関に関する論文が、多数、発表されてきた。従って、その相関に関する考察の多くは、十分に正確ではなく、ゴム科学と技術のさらなるパラダムシフトを達成するためには、構造の明確なゴム網目形成と特性化、そして、そのゴム網目の物性評価が必須となっている。その様な背景のもと、本研究は、現代の最先端の分析手法とこれまでの汎用測定法を組み合わせて、加硫の新規反応中間体『複核ブリッジ型二配座亜鉛／ステアレート錯体』が活性化剤となって進むゴムの硫黄架橋の特性化が行われ、網目制御技術の確立に有用な知見が提出された。

本研究は、主に次のようにまとめられており、合成ゴムの硫黄架橋のみならず、天然ゴムの硫黄架橋の観点からもゴム科学と技術の進歩に役立つ新規知見を含み、かつ、独創性の高い研究であると評価した。

（1）時間領域核磁気共鳴（TD-NMR）分析における二重量子核磁気共鳴（DQ NMR）法と原子間力顕微鏡観察におけるフォースボリューム測定を併用して、加硫イソプレンゴムの網目構造の特性化が行われた。複核ブリッジ型二配座亜鉛／ステアレート錯体により活性化されて作製された硫黄架橋イソプレンゴム網目は、機械的混練手法により作製された試料であるにもかかわらず、非常に均一性が高いこと、錯体濃度の変量により網目構造と力学特性の制御が可能であることが世界で初めて明らかにされた。

（2）*in situ* 時分割フーリエ変換赤外吸収スペクトル分析と *in situ* 時分割亜鉛K殻X線吸収微

細構造測定、レオロジー測定、示差走査熱量測定の組み合わせにより、炭素数が 12、14、16、20 の飽和脂肪酸と酸化亜鉛がイソプレンゴム中で反応して、炭素数が 18 のステアリン酸の場合と類似の構造である複核ブリッジ型二配座亜鉛／カルボキシレート錯体を生成していることが見出された。また、その錯体はゴムの硫黄架橋を促進させていること、炭素数の増加に伴って加硫反応は遅くなることが明らかにされた。さらに、天然ゴムには炭素数の異なる脂肪酸が含まれているため、天然ゴムの網目構造制御には、配合設計の工夫が必要であることが報告された。

(3) 複核ブリッジ型二配座亜鉛／ステアレート錯体により活性化されて作製されたアモルファス性の高いエチレンプロピレンジエンゴムの硫黄架橋網目は、TD-NMR 測定の DQ NMR 法により、非常に幅広い架橋点間分子量分布を有していることが見出された。そして、シンクロトロン放射光広角 X 線散乱測定同時引張試験により、その加硫ゴムの引張物性は配向したアモルファスセグメントの割合と伸長方向への配向度の揃い方によって影響されること、影響は後者の方が大きいことが明らかにされた。さらに、その加硫ゴムの特異な変形挙動がパンタグラフの変形モデルの拡張によって合理的に説明できることが報告された。

以上のように、申請者の研究はゴムの加硫に関する新しい知見を含み、今後のゴム科学とゴム工業の発展に貢献する学術基盤研究であり、大きな意義をもつと評価した。

本博士論文の基礎となっている学術論文は、以下の 2 編の論文にまとめられている。いずれも査読制度のある国際学術雑誌に掲載されており、これらのうち、1 編は申請者が筆頭著者である。いずれの論文も研究者倫理に反するような不正行為のないことを確認した。その他、申請者が関与する参考論文が 1 編ある。図書の一つの章として掲載予定の解説論文である。

## 発表論文

1. Kosuke Miyaji, Takuma Sugiyama, Takumi Ohashi, Kay Saalwächter, and Yuko Ikeda  
“Study on Homogeneity in Sulfur Cross-Linked Network Structures of Isoprene Rubber by TD-NMR and AFM – Zinc Stearate System”  
*Macromolecules*, **2020**, *53*, 8438–8449.
2. Preeyanuch Junkong, Rie Morimoto, Kosuke Miyaji, Atitaya Tohsan, Yuta Sakaki, and Yuko Ikeda  
“Effect of fatty acids on the accelerated sulfur vulcanization of rubber by active zinc/carboxylate complexes” *RSC Advances*, **2020**, *10*(8), 4772–4785.

## 参考論文（関連論文）

1. Yuko Ikeda, and Kosuke Miyaji  
“New Insight into the vulcanization mechanism of natural rubber”  
in “Chemistry, Manufacture and Applications of Natural Rubber, 2nd Edition”, Eds., S. Kohjiya, Y. Ikeda, Chapter 3, Woodhead Publishing, Oxford, ELSEVIER, in press (2021).  
ISBN: 9780128188439

以上の結果より、本論文の内容は十分に新規性と独創性、さらに工業的な意義があり、博士論文として優秀であると審査員全員が認めた。