

氏 名	たなか るいと 田中 壘登
学位(専攻分野)	博 士 ( 工 学 )
学 位 記 番 号	博 1 1 5 2 号
学位授与の日付	令和 6 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 バイオベースマテリアル学専攻
学 位 論 文 題 目	Studies on Strain-Induced Crystallization of Vulcanized Natural Rubber by Synchrotron Wide- Angle X-ray Diffraction (シンクロトロン放射光を用いた広角 X 線回折による加硫天然 ゴムのひずみ誘起結晶化に関する研究)
審 査 委 員	(主査)教授 櫻井 伸一 教授 佐々木 園 准教授 丸林 弘典

## 論文内容の要旨

本学位論文では、加硫天然ゴムのひずみ誘起結晶化 (SIC) についての研究成果が第 1 章と第 2 章でまとめられている。まず、**General Introduction** で、SIC は天然ゴム材料の強靱化に寄与しているため、その結晶化メカニズムを正確に理解することは非常に重要であることが述べられている。さらに、これまでの SIC の説明には不備があることも指摘している。すなわち、伸長方向に高度に引き伸ばされた天然ゴム鎖が核となり、結晶化が起こるとする説が一部の研究者によって提唱されているが、これは SIC が通常のポリマーの結晶化とは異なるメカニズムで起こるのかのような印象を与える。SIC が通常のポリマーの結晶化である核形成・成長メカニズムにしたがうことを実証するためには、SIC によって形成された微結晶の融点を求めることや、温度上昇にともなう融解直前の微結晶サイズを評価することが重要であるとも述べられ、本学位論文研究の位置付けが示されている。実際、室温で加硫天然ゴムを 7 倍に一軸伸長した状態で結晶を形成させ、その状態で試料を固定し、室温から装置の限界温度である 110℃まで昇温させ、シンクロトロン施設において 2 次元広角 X 線回折 (2d-WAXD) 測定を実施した結果が、第 1 章にまとめられている。天然ゴムを一軸伸長した場合の結果に対して、逐次二軸伸長した場合、より興味深い現象が未発表ではあるが申請者によって見出されていることが、同じく **General Introduction** で述べられている。それは、第一段階の伸長によって形成された結晶が、第二段階の直交方向への伸長によって結晶の融解が促進されるというものである。これは、SIC によって生じた結晶の融点が、その結晶配向の方位とアモルファス鎖の配向方位のズレによって影響を受け、低下するという示唆を与える。一軸伸長ではこれらの方位は一致しているのに対して、逐次二軸伸長では直交あるいは複雑な関係にある。つまり、二軸伸長は、結晶配向方位とアモルファス鎖の配向状態の関係を多様に変化させることができる伸長様式であるため、結晶の融点に与える配向方位のズレの影響を調べる有効な手段になる。このような研究を行う上で、結晶の配向状態を正確に把握することが重要であるため、第 2 章でまとめられているような研究の重要性が位置づけられ、結晶の融点や融解挙動に与える配向の影響を精密に解明する第一歩であるとの観点から、これら二つの章の関連性が **General Introduction** で述べられている。

まず第 1 章では、室温で加硫天然ゴムを 7 倍に一軸伸長した状態で結晶を形成させ、その状態で試料を固定し、室温から装置の限界温度である 110℃まで昇温させ、シンクロトロン施設において 2d-WAXD 測定を実施した結果がまとめられている。その結果に基づき、昇温過程での結晶格子の軸長 (直方晶の  $a$ ,  $b$ ,  $c$  軸長) の変化と微結晶サイズの変化が評価され、昇温とともに  $a$ ,  $b$  軸長は増加し  $c$  軸長は減少することがわかった。 $c$  軸長の減少は高分子鎖のセグメント運動の活発化によるものと説明され、高分子の種類によらない共通の挙動である。また、融点に達する前に、装置の限界によってそれ以上の温度に上昇させることができなかったため、微結晶がまだ残存している状態からの冷却過程で同様の測定が実施された。その結果、昇温過程で  $a$  軸方向、 $b$  軸方向には微結晶サイズが減少したが、 $c$  軸方向には増大し、その後の冷却過程では、微結晶サイズが全ての方向で増大した。したがって、微結晶の形状の変化としては、室温で形成された微結晶がほぼ等方的な形状であったが、昇温過程で伸長軸方向に少し伸びたような形状に変化し、その

後の冷却過程で伸長方向に少し伸びた形状を維持しながら、その体積を増大させていくことがわかった。このように、温度変化に応じた構造の変化が詳細に明らかにされた。この結果は、室温のみならず、高温にゴム材料が曝された時の力学物性や強靱性を考察する上で重要な知見となることが期待される。

第2章では、冒頭の **General Introduction** で述べられた逐次二軸伸長の特異的な融解挙動に関連した構造解析の結果がまとめられている。逐次二軸伸長の第一段階の伸長過程においては、伸長と垂直な方向で試料が収縮しないようにチャックで固定されているため、そのような変形様式は平面伸長と呼ばれる。先行研究で、平面伸長あるいは等二軸伸長によって生じた結晶は面配向を示すこと、すなわち、結晶格子の *ac* 面が試料表面に平行に配向することが報告されているが、再度、この場合の配向状態の詳細を明らかにすることを目的として、シンクロトロン施設で7倍に平面伸長した加硫天然ゴム試料を伸長軸周りに回転させ 2d-WAXD 測定を実施した。回折スポットの強度の回転角度依存性を考察し、*ac* 面が試料表面に完全に平行ではなく、わずかに  $6.4^\circ$  傾斜していることや、(120)面が試料表面に平行である面配向状態も存在していることが明らかにされ、これまで定説であった面配向に修正を加えるべきであることが述べられている。

以上、本学位論文研究で明らかにされた成果は、ゴム材料が高温に晒された場合の力学物性の低減を阻止するための対策を考える際にも有効である。実際、タイヤ、特に航空機のタイヤは着陸時に大きな負荷がかかると同時に、地面との摩擦により高温に曝されるため、乗客・乗員の生命に直接関わる問題となる。したがって、本学位論文研究の成果は、学術的のみならず、工学的にも非常に価値が高いと認められた。

## 論文審査の結果の要旨

本学位論文では、加硫天然ゴムのひずみ誘起結晶化(SIC)についての研究成果がまとめられている。SIC は天然ゴム材料の強靱化に寄与しているため、その結晶化メカニズムを正確に理解することは非常に重要である。伸長方向に高度に引き伸ばされた天然ゴム鎖が核となり、結晶化が起こるとする説が一部の研究者によって提唱されているが、これは SIC が通常のポリマーの結晶化とは異なるメカニズムで起こるかのような印象を与える。SIC によって形成された微結晶の融点を求めることや、温度上昇にともなう融解直前の微結晶サイズを評価することによって、SIC が通常のポリマーの結晶化である核形成・成長メカニズムにしたがうことを実証することができる。具体的には、室温で加硫天然ゴムを7倍に一軸伸長した状態で結晶を形成させ、その状態で試料を固定し、室温から装置の限界温度である  $110^\circ\text{C}$  まで昇温させ、シンクロトロン施設において2次元広角 X 線回折 (2d-WAXD) 測定を実施した。その結果に基づき、昇温過程での結晶格子の軸長 (直方晶の *a*, *b*, *c* 軸長) の変化と微結晶サイズの変化を評価し、昇温とともに *a*, *b* 軸長は増加し *c* 軸長は減少することがわかった。*c* 軸長の減少は高分子鎖のセグメント運動の活発化によるものと説明され、高分子の種類によらない共通の挙動である。また、融点に達する前に、装置の限界によってそれ以上の温度に上昇させることができなかったため、微結晶がまだ残存している状態からの冷却過程で同様の測定が実施された。その結果、昇温過程で *a* 軸方向、*b* 軸方向には微結晶サイズが減少したが、*c* 軸方向には増大し、その後の冷却過程では、微結晶サイズが全ての方向で増大した。したがって、微結晶の形状の変化としては、室温で形成された微結晶がほぼ等方的な形状であったが、昇温過程で伸長軸方向に少し伸びたような形状に変化し、その後の冷却過程で伸長方向に少し伸びた形状を維持しながら、その体積を増大させていくことがわかった。

一方、室温での加硫天然ゴムの逐次二軸伸長によって、次のような興味深い結果が得られていることが冒頭で述べられている。それは、第一段階の伸長によって形成された結晶が、第二段階の直交方向への伸長によって結晶の融解が促進されるというものである。これは、SIC によって生じた結晶の融点が、その結晶配向の方位とアモルファス鎖の配向方位のズレによって影響を受け、低下するという示唆を与える。一軸伸長ではこれらの方位は一致しているのに対して、逐次二軸伸長では直交あるいは複雑な関係にある。つまり、二軸伸長は、結晶配向方位とアモルファス鎖の配向状態の関係を多様に変化させることができる伸長様式であるため、結晶の融点に与える配向方位のズレの影響を調べる有効な手段になる。このような研究を行う上で、結晶の配向状態を正確に把握することが重要である。上述の逐次二軸伸長の第一段階の伸長過程においては、伸長と垂直な方向で試料が収縮しないようにチャックで固定されているため、そのような変形様式は平面伸長と呼ばれる。先行研究で、平面伸長あるいは等二軸伸長によって生じた結晶は面配向を示すこと、すなわち、結晶格子の *ac* 面が試料表面に平行に配向することが報告されているが、再度、この場合の配向状態の詳細を明らかにすることを目的として、シンクロトロン施設で7倍に平面伸長した加硫天然ゴム試料を伸長軸周りに回転させ 2d-WAXD 測定を実施した。回折スポットの強度の回転角度依存性を考察し、*ac* 面が試料表面に完全に平行ではなく、わずかに  $6.4^\circ$  傾斜していることや、(120)面が試料表面に平行である面配向状態も存在していることが明らかにされ、これまで定説であった面配向に修正を加えるべきであることが述べら

れている。

これらの内容は学術的にも工学的にも非常に価値が高いと認められ、本学位論文は博士論文として十分な水準を満たしていると判定された。

本論文の基礎となった学術論文 2 編を以下に示す。すべてレフェリー制度の確立した国際的に著名な学術誌に掲載されており、いずれも申請者が筆頭著者である。また、剽窃や二重投稿などの研究倫理に違背する不正行為がないことを確認した。

1. R. Tanaka, T. Yasui, H. Takagi, N. Shimizu, N. Igarashi, H. Masunaga, Y. Kitamura, K. Tsunoda, T.-T. Mai, K. Urayama, S. Sakurai; “Revisit of crystal orientation in a vulcanizate of natural rubber under planar elongation”, *Polymer Journal*, 56, 753-763 (2024).
2. R. Tanaka, T. Yasui, Y. Kitamura, K. Tsunoda, H. Takagi, N. Shimizu, N. Igarashi, H. Masunaga, K. Urayama, S. Sakurai; “Application of a Strained Natural Rubber at High Temperatures”, *ACS Applied Polymer Materials* 2024, 6, 2799-2806.