

論 文 内 容 の 要 旨

氏 名 福 原 吏 奈

ナノマトリックス構造は、多量成分の分散質と少量成分のマトリックスから成るナノ相分離構造である。ナノマトリックス構造を有する有機物質は、多量成分である分散質の物性と少量成分であるマトリックスの物性を兼ね備えることが可能であり、ナノマトリックスを連続から不連続に変えるだけで物性を制御することができる。これは、従来の有機物質の物性が多量成分に支配されるのとは異なり、有機材料の設計指針を変革する可能性を秘めたナノ相分離構造であるといえる。さらに、非平衡状態に凍結されたナノマトリックス構造を有する有機物質は、構造の異方性により平衡状態にあるものとは異なる物性を発現することが期待される。本研究では、天然ゴムを原料とし、天然ゴムの脱タンパク質化、ナノマトリックス構造を有する天然ゴムの調製および平衡状態と非平衡凍結状態にあるナノマトリックス構造を有する天然ゴムの構造と物性の関係を検討した。

第 1 章「総合序論」では、天然ゴムの脱タンパク質化、ナノマトリックス構造、3次元観察、平衡状態と非平衡状態、構造と力学物性の関係およびプロトン伝導とナノマトリックスチャンネルに関する背景と現状を述べた。

第 2 章「天然ゴムのタンパク質の除去」では、タンパク質を除去することにより溶出タンパク質量の低い精製天然ゴムを調製することを試みた。具体的にはリーチングによる天然ゴム手袋のタンパク質の除去および尿素、界面活性剤および有機溶媒を用いた高アンモニア天然ゴムラテックスのタンパク質の除去を行った。溶出タンパク質量および全窒素含有率は改良 Lowry 法および Kjeldahl 法により測定した。リーチングによるタンパク質の除去では、溶出タンパク質量は大幅に減少したが、全窒素含有率はわずかに低下するだけであった。一方、脱タンパク質化によりタンパク質を除去した天然ゴムでは、溶出タンパク質量および全窒素含有率はそれぞれ $0.0 \mu\text{g/g}$ および $0.000 \text{ w/w}\%$ に激減した。モルフォロジー観察により、窒素含有率が低下するとナノマトリックス構造は消失することが明らかとなった。

第 3 章「新鮮天然ゴムにスチレンをグラフト共重合することにより形成されたナノマトリックス構造」では、ナノマトリックス構造を形成することによって、天然ゴムの力学物性の改良を試みた。ここでは、市販の天然ゴムおよび新鮮天然ゴムを原料とし、力学物性の測定およびモルフォロジーの観察を行った。ナノマトリックス構造の形成は、ラテックスの状態で脱タンパク質化天然ゴム (DPNR) にスチレンをグラフト共重合することにより行った。得られたグラフト共重合体 (DPNR-graft-PS) の構造は、 $^1\text{H-NMR}$ および TEM によって解析した。モルフォロジー観察では、平均粒径 $1 \mu\text{m}$ のゴム粒子が厚さ $10 \sim 30 \text{ nm}$ のポリスチレンのナノマトリックスに分散していることを見出した。天然ゴムの引張強度は 2 MPa であったのに対し、ナノマトリックス構造を形成した天然ゴムでは 18 MPa となり、さらにナノマトリックス構造を形成した新鮮天然ゴムでは 22 MPa に向上することを見出した。

第4章「ナノマトリックス構造を有する天然ゴムのFIB加工」では、集束イオンビーム/走査型電子顕微鏡(FIB SEM)観察および透過型電子線トモグラフィー(TEMT)観察によるナノマトリックス構造の3次元(3D)イメージを得る検討を行った。ここで、TEMT測定のための超薄切片はFIB SEMを用いたFIB加工およびクライオマイクロトームを用いた加工により作製した。クライオマイクロトームを用いた加工では物理的接触のダメージは大きいですが、FIB加工ではダメージは小さくなった。これにより、FIB加工はソフトマテリアルのナノ構造の観察に優れていることが明らかとなった。

第5章「非平衡凍結状態に変形されたナノマトリックス構造の3D FIB-SEMおよびTEMT法による観察」では、モルフォロジーの3D観察を行うことにより非平衡凍結状態に変形された天然ゴムナノマトリックス構造の力学物性への効果を検討した。まず、ラテックスの状態天然ゴムにスチレンをグラフト共重合し、凝固することにより、ナノマトリックス構造を有する天然ゴムを調製した。次に、加熱プレスしてから冷却することにより、非平衡状態のモルフォロジーを凍結した。非平衡凍結状態のナノマトリックス構造はTEMT法とFIB-SEMによって観察し、平衡状態のナノマトリックス構造はTEMT法、FIB-SEMおよび放射光散乱法によって精確に分析した。ナノマトリックス構造は、天然ゴム粒子とポリスチレンナノ粒子からなる階層構造であった。不連続なナノマトリックス構造を形成することにより損失正接は周波数に対して一定となり、130、7 MPaで熱処理することによってナノマトリックスを連続的に繋げることにより引張強度および貯蔵弾性率の値は増加した。また、損失正接はDPNRと同様に周波数に依存し、その値はDPNRの約1.5倍に増加することを見出した。

第6章「ナノマトリックスチャンネル構造を有する高分子電解質膜の調製」では、ナノマトリックスチャンネル構造を有するポリマー電解質膜(PEM)のプロトン輸送のメカニズムを検討した。ナノマトリックスチャンネルは、DPNRにスチレンをグラフト共重合し、スルホン化することにより形成した。スルホン化DPNR-*graft*-PS(SDPNR-*graft*-PS)はFT-IR、固体CP/MAS ^{13}C -NMR法、元素分析、TEMおよびインピーダンス測定により解析した。PEMは平均粒径1 μm の天然ゴム粒子および厚さ約60 nmのスルホン化ポリスチレンからなる完全に連続なナノマトリックスチャンネルを形成していた。SDPNR-*graft*-PSのプロトン伝導度の温度依存性(アレニウスプロット)から見積もった活性化エネルギーの値は12 kJ/molであり、プロトン輸送がGrotthussメカニズムで起きていることが明らかとなった。

第7章「総括」では、ナノマトリックス構造を形成することにより、引張強度は向上し、動的粘弾性は特異な振る舞いを示し、プロトン電導度は向上することを総括した。