

論文内容の要旨 Abstract of Dissertation

氏名 Name 周 遠兵

ナノ構造は、ゴムの物性に重要な役割を担うことが知られている。とりわけ、天然ゴムのナノ構造として最近発見された、タンパク質や脂質等のナノマトリックス構造は、天然ゴムの力学物性の向上に寄与すると期待されている。それ故、ナノマトリックス構造と物性との関係を研究することが極めて重要である。しかしながら、天然ゴムのナノマトリックス構造は、タンパク質や脂質による複雑な階層構造を形成しているため、物性との関係を一義的に検討することは困難であり、研究は未だに進展していない。この問題を解決するためには、天然ゴムの生合成および固形化プロセスにおけるナノ構造の形成過程を理解した上でモデルナノマトリックス構造を有する天然ゴムを調製し、構造と物性との関係を精緻に解析する必要がある。

天然ゴムは、パラゴムノキから *cis*-1,4-ポリイソプレン粒子が水に分散したラテックスとして産出される。この *cis*-1,4-ポリイソプレン粒子は、疎水性であるため、両親媒性の非ゴム成分に覆われることにより水中で安定になる。この構造に基づいて考えると、ラテックスを凝固・乾燥することにより、非ゴム成分の被覆層が互いに合わさり、ナノマトリックス構造が形成されると考えられる。それ故、この構造を模倣し、*cis*-1,4-ポリイソプレン粒子をナノ粒子で均一に覆うことによりナノマトリックス構造のモデルが作製できると考えられる。

本研究では、天然ゴムのナノマトリックス構造と物性との関係を解明することを目的として、ラテックスの状態から脱タンパク質化天然ゴム (DPNR) 粒子の表面にビニルモノマーをグラフト共重合してから凝固・乾燥することによりナノマトリックス構造を研究するためのモデル物質を調製する検討を行った。具体的には、有機ナノマトリックス構造を形成するためにスチレンをモノマーとして用い、無機ナノマトリックス構造を形成するためにビニルトリエトキシシラン (VTES) およびトリメトキシシリルスチレン (STMS) を用いた。生成物について、モルフォロジー観察、引張試験、動的粘弾性測定を行うことにより、ナノマトリックス構造と物性との関係を実証的に検討した。

第1章では、緒論として本研究の背景および目的について述べた。天然ゴムで発見されたナノマトリックス構造が物性に及ぼす影響を検討する意義、モデルナノマトリックス構造を有する天然ゴムを調製する重要性、モデルを調製するための概念、研究計画を詳述した。

第2章では、天然ゴムで発見されたナノマトリックス構造が物性に及ぼす影響を検討するため、モデルとしてポリスチレン (PS) のナノマトリックス構造を有する天然ゴム (DPNR-graft-PS) を使用した。モルフォロジー観察により、直径数nmのPSナノ粒子が密に充填したナノマトリックスに平均直径約1 μm の *cis*-1,4-ポリイソプレン粒子が分散していることを確認した。DPNR-graft-PSは、ナノマトリックス構造を形成することにより貯蔵弾性率 (G') および破断応力の値がDPNRより増加し、損失正接 ($\tan \delta$) の周波数依存性

が非ゴム成分のナノマトリックス構造を有する天然ゴムと同じように周波数に依存しないことを見出した。しかしながら、DPNR-*graft*-PSの動的粘弾性の温度依存性にはPSの緩和の影響が大きく現れ、DPNR-*graft*-PSは天然ゴムのナノマトリックス構造が物性に及ぼす影響を検討するモデルとしては適さないことが明らかとなった。

第3章では、脱タンパク質化天然ゴムにラテックスの状態でVTESをグラフト共重合することにより、シリカナノマトリックス構造を有する天然ゴム (DPNR-*graft*-Silica) を調製した。モルフォロジー観察により、DPNR-*graft*-Silicaは、厚さ数十~200 nmのシリカナノ粒子が密に分散したナノマトリックスに平均直径約1 μm の多量成分である*cis*-1,4-ポリイソプレン粒子が分散したナノマトリックス構造を形成していることを見出した。VTESをモノマーとして用いることにより、シリカナノマトリックス構造を有する天然ゴムを調製するための最適条件は、開始剤濃度0.066 mol/kg-rubberおよびモノマー濃度1.05 mol/kg-rubberであることが明らかとなった。DPNR-*graft*-Silicaは、シリカナノマトリックス構造を形成することにより、初期応力および破断応力の値が原料であるDPNRよりも著しく増加することを見出した。

第4章では、種々の条件でDPNR-*graft*-Silicaを調製し、ナノマトリックス構造と物性との関係を検討した。まず、DPNR-*graft*-Silicaは、モノマー濃度1.05 mol/kg-rubber以上および開始剤濃度0.099mol/kg-rubber以上でナノマトリックス構造を形成することを見出した。次に、DPNR-*graft*-Silica、DPNRおよび脱タンパク質化天然ゴム/シリカブレンド (DPNR-*blend*-Silica) の a_T の値はWLF式によって見積もられた値とほぼ同じであることを見出し、シリカナノマトリックス構造を形成しても動的粘弾性には天然ゴムの緩和だけが現れていることを明らかにした。また、 b_T の温度依存性から、モノマー濃度1.05mol/kg-rubber、開始剤濃度0.066mol/kg-rubberで調製したDPNR-*graft*-Silicaおよびモノマー濃度1.5 mol/kg-rubber以上で調製したDPNR-*graft*-Silicaは、エントロピー弾性とエネルギー弾性を同時に発現することを見出した。

第5章では、ケイ素含有モノマーであるSTMSを用いて微細なシリカナノナノマトリックス構造を有する天然ゴムを調製した。DPNR-*graft*-PSTMSは、モノマー反応率が最大で50 %であったが、厚さ数十nmのPSTMSのナノマトリックスに平均直径約1 μm の*cis*-1,4-ポリイソプレン粒子が分散し、ナノマトリックス構造が形成されていることを見出した。ナノマトリックスに密に分散したシリカナノ粒子の直径は10 nm以下であった。シリカナノマトリックス構造を形成したDPNR-*graft*-PSTMSは、破断応力および G' の値が原料であるDPNRの10倍および約4倍になることを見出した。

第6章では本研究を総括し、VTESおよびSTMSをモノマーとして用いることにより、モデルナノマトリックス構造を有する天然ゴムとしてシリカナノマトリックス構造を有する天然ゴムを調製した。ナノマトリックス構造と物性との関係を精緻に解析することによりナノマトリックス構造が物性に及ぼす影響として、ナノマトリックスに密に分散したシリカナノ粒子の間に存在するバウンドラバーとしての*cis*-1,4-ポリイソプレンが重要な役割を担うことを明らかにした。本研究は、ゴムナノテクノロジーの発展のみならず天然ゴムの神秘を解く鍵に繋がると期待できる。