

氏名	ばっくきーりー とうりーていっぷ PHAKKEEREE TREETHIP
学位(専攻分野)	博士(工学)
学位記番号	博甲第828号
学位授与の日付	平成29年3月24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 生命物質科学専攻
学位論文題目	Study on High Performance Lignin/Natural Rubber Bionanocomposites (高性能リグニン/天然ゴムバイオナノコンポジットに関する研究)
審査委員	(主査)教授 池田裕子 教授 前田耕治 教授 亀井加恵子

## 論文内容の要旨

本研究は、21世紀の低炭素社会にますます重要な物質となるバイオマス天然ゴムの高性能化を目指したものである。天然ゴムは、合成ゴムでは代替不可能な物質であり、近未来に起こりうると予測されている「石油・石炭の枯渇」や、待ったなしで課されている「CO<sub>2</sub>排出量制限の強化」にも十分に対応できる材料である。一方、リグニンは、現在、その実用化研究が加速されているバイオマスであり、優れた研究成果は低炭素社会構築に寄与すると考えられている。従って、天然ゴムとリグニンからオールバイオマス系複合材料を創生し、その特性化を行って材料科学の発展に寄与する研究成果の発信が求められている。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3章と総括から構成されており、序論では、ゴム科学における天然ゴムの位置づけやカーボンブラックなどの汎用補強充てん材の役割を紹介して、ゴム系ナノコンポジットの重要性を述べている。特に、ゴム材料の補強性向上に大きな影響を及ぼしているフィラーネットワークのモデルとなった *in situ* シリカ充てん天然ゴム架橋体の作製法（ソフトプロセス；キャスト法による製膜プロセス）と、その伸長結晶化挙動の特徴を紹介している。そして、天然ゴムラテックスからソフトプロセスにより作製できるリグニン充てん天然ゴム架橋体に言及して、本論文の意義について考察するとともに本論文の概要を述べている。

第1章では、天然ゴムラテックスを用いたソフトプロセスにより10重量部のリグニンを充てんしたナノコンポジットに関して、リグニンのモルフォロジーと機械的性質の相関について述べている。リグニンをフィラーネットワーク状にゴムに充てんすることにより初めて発現した高いリグニンの補強効果を紹介して、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、天然ゴムラテックスを用いたソフトプロセスで5、10、20、40重量部のリグニンを充てんしたナノコンポジットについてそれらの作製を述べるとともに、リグニン含量が及ぼすモルフォロジーと機械的性質の相関について紹介している。特に、5～10重量部と20～40重量部で異なる補強効果を示すリグニンのモルフォロジーの特徴を紹介して、ゴムの補強のための材料設計指針を述べている。そして、ゴム科学の長い歴史の中で未だ十分には明らかに

されていないフィラーネットワークの働きをリグニン含量の違いから初めて紹介している。

第3章では、リグニン充てん天然ゴム系ナノコンポジットに関して、*in situ* シンクロトロン放射光時間分解広角X線回折/引張試験同時測定によるダイナミクス研究の解析結果を述べている。伸長結晶化が、天然ゴムラテックス中のゴム粒子の大きさの違いを反映して段階的に起こることを報告し、リグニンフィラーネットワークが天然ゴムの特徴の一つである伸長結晶化に与える影響と補強効果の相関を述べている。さらに、天然ゴムの伸長結晶化による補強効果とリグニンのフィラーネットワークによる補強効果を分けて評価することに成功し、ゴム材料科学の発展に役立つ貴重な結果を述べている。

総括では、3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

本研究は、シンクロトロン放射光を用いた最先端の分析手法や走査型プローブ顕微鏡および共焦点レーザー顕微鏡等を用いて、天然ゴムとリグニンからなる新規ナノコンポジットの構造と物性の相関を解明したものである。世界初の知見も含まれる結果は、主に次のようにまとめられ、高性能天然ゴム材料の創生に有用な物質設計の指針となると評価した。

(1) 木材からパルプを得た後に残るリグニンの有効利用を目指して、高性能リグニン/天然ゴムバイオナノコンポジットに関する研究が行われた。従来の加工法を改良して、天然ゴムラテックス中でリグニンのフィラーネットワーク構造を形成させる方法により、リグニン10重量部という僅かな充てん量でも高いゴムの補強効果が得られることが見いだされた。21世紀の低炭素社会に必須のオールバイオマス系ナノコンポジットの創生に役立つ知見が報告された。

(2) リグニン含量5, 10, 20, 40重量部のリグニン/天然ゴムバイオナノコンポジットが、キャストして製膜するソフトプロセスで作製され、リグニン含量が及ぼすフィラーネットワークの補強効果が探究された。5~10重量部のリグニンを充てんすると天然ゴムの伸長結晶化が促進されること、20~40重量部のリグニンを充てんすると低ひずみにおける応力が高くなる補強効果が発現することが見出された。これらのリグニン/天然ゴムバイオナノコンポジットは、ゴムの補強解析に重要なフィラーネットワークの有用なモデル物質となり、ゴム科学の進歩に貢献する結果がまとめられた。

(3) リグニン/天然ゴムバイオナノコンポジットのダイナミクス研究が、1分間に約5倍の変形率で伸長させながら *in situ* でシンクロトロン放射光時間分解広角X線回折/引張試験同時測定により行われた。天然ゴム粒子の周りに選択的にリグニンを充てんさせた新規硫黄架橋バイオナノコンポジットが、段階的伸長結晶化を示すことが見出された。これは、天然ゴムラテックス中のゴム粒子の大きさの違いを反映して生じた伸長結晶化であった。さらに、リグニン含量によって結晶化指標は大きく変わらないことが見出された。特に、天然ゴムの伸長結晶化による補強効果とリグニンのフィラーネットワークによる補強効果を分けて評価することに成功し、ゴム材料科学の発展に役立つ貴重な結果がまとめられた。

以上のように、申請者の研究内容は、パルプ工業で出る残渣「リグニン」の有効利用に関して、世界で長年にわたって行われてきたにもかかわらず十分に達成されてこなかった「ゴムへの補強充てん材の利用」を可能にする基礎研究となっている。従って、これらの成果は、ゴム科学にと

どまらない、材料科学に有用な成果となると評価した。

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2編と、投稿準備中の1編である。また、レフェリー制度のある国際的な書籍に掲載した1編である。これらのうち、雑誌に掲載した1編は、申請者が筆頭著者である。その他、本研究内容は3件の国際会議での proceedings にまとめられている。

#### **Original papers with a peer-review**

1. T. Phakkeeree, Y. Ikeda, H. Yokohama, P. Phinyocheep, R. Kitano, A. Kato, Network-like structure of lignin in natural rubber matrix to form high performance elastomeric bio-composite, *J. Fiber Sci. Technol.*, 2016, **72**, 160–165.
2. Y. Ikeda, T. Phakkeeree, P. Junkong, H. Yokohama, P. Phinyocheep, R. Kitano, A. Kato, Reinforcing biofiller “Lignin” for high performance green natural rubber nanocomposites, *RSC Adv.*, 2017, **7**, 5222–5231.
3. Y. Ikeda, T. Phakkeeree, P. Junkong, T. Ohashi, Strain-induced crystallization behaviours of lignin/natural rubber soft biocomposites revealed by quick time-resolved simultaneous wide-angle X-ray diffraction, in preparation to be submitted to an international academic journal.

#### **Book chapter with a peer-review**

1. A. Kato, A. Tohsan, S. Kohjiya, T. Phakkeeree, P. Phinyocheep, Y. Ikeda, in “*Progress in Rubber Nanocomposites*”, eds. S. Thomas, H. J. Maria, Woodhead Publishing, Elsevier, Oxford, 2016, Chapter 12, 415–461.

#### **Proceedings in International conferences**

1. T. Phakkeeree, P. Junkong, T. Ohashi, Y. Ikeda, Stepwise Strain-Induced Crystallization of Lignin/Natural Rubber Bio-composites, Presented in *The 9th International Conference on Green Composites (ICGC-9)*, November 2-4, 2016, Kobe, JAPAN
2. Y. Ikeda, T. Phakkeeree, Bio-Filler “Lignin” for Natural Rubber, Presented in *ASP-16 (The 3<sup>rd</sup> International Symposium on Advances in Sustainable Polymers)*, August 4th-6th, 2016, Kyoto, JAPAN
3. T. Phakkeeree, T. Ohashi, Y. Ikeda, High Performance Lignin/Natural Rubber Green Bio-Composite, Presented in *The International Rubber Conference 2016 (IRC 2016 Kitakyushu)*, October 24-28, 2016, Kitakyushu, JAPAN