

天然ゴムが生来持つ高次構造の解明 Study for an inherent higher order structure of natural rubber

川面 哲司^a, 吉田 博久^b
Tetsuji Kawazura^a, Hirohisa Yoshida^b

^a横浜ゴム(株), ^b首都大学東京
^aThe Yokohama Rubber Co., Ltd., ^bTokyo Metropolitan University

天然ゴムならびに化学処理を行った天然ゴムの小角 X 散乱測定を行った。 $q < 0.1 \text{ nm}^{-1}$ の領域に散乱極大を持つラテックス粒子が存在し、この粒子は延伸によって散乱異方性を示した。化学処理によってゲル成分が存在しない場合に、ラテックス粒子は延伸によって散乱異方性を示さなかった。ゲル成分が天然ゴムの力学的性質を支配する因子であることが明らかになった。

キーワード：天然ゴム、ゲル、小角 X 線散乱

背景と研究目的：

多種多様な高分子が合成されている今日においても、天然ゴムは最も多く使用されている高分子のひとつである。また、大気中の二酸化炭素を炭素元として生合成される理想的なバイオポリマーであることから、将来、石油由来原料である合成ゴムの代替原料としても重要であると考えられる。天然ゴムの主成分はシスポリイソプレンであるが、合成シスポリイソプレンには見られない特性を持つ。この原因は、天然ゴムに生来含有される数%の非ゴム成分に起因していることが分かってきた。特に、たんぱく質やリン脂質は、天然ゴムのゲル成分の生成に深く関与しており、その力学特性に大きく影響している。しかしながら、実際のゲルの構造については未だ解明されておらず推定の域にある[1]。天然ゴムが優れた力学特性を示す原因の解明や種々の特性を制御するためには、このゲルの構造を解明することが不可欠である。天然ゴムのゲル成分は、ラテックスでの貯蔵過程や固形ゴムとした後の貯蔵過程でも変化することが知られている。このようなゲル成分の変化は、天然ゴムの品質の変動をもたらす。天然ゴムのゲル構造を明らかにすることは、それを制御する方法の開発につながり、天然ゴムの混練加工時のエネルギーの削減、天然ゴムを原料とする各種材料の品質安定に大きく寄与する。また前述のように、ゲル成分は天然ゴムを架橋して使用する際の力学物性にも大きく影響するため、それらの材料の性能を制御することにも大きく寄与する。例えば、タイヤ産業において天然ゴムはトラック・バス用タイヤのトレッド部分に使用されるが、ゲル成分の構造解析によってそれらが制御できるようになれば、耐摩耗性や耐発熱性の制御につながり、タイヤ性能の大幅な向上に貢献することができる。

本課題研究においては、天然ゴムのゲル成分の構造を解明することを目的として、ゲル成分を含む天然ゴムおよび前処理によってゲル成分をなくした天然ゴムの SAXS 測定を行った。

実験：

試料の調製：各種処理を行った天然ゴムラテックス（フィールドラテックス）をガラス板上にキャストして厚さ約 1mm の固形ゴムシートを作製した。膨潤試料はこれらの固形ゴムシートを平衡膨潤に達するまでトルエンに浸漬して作製した。CF-1 は天然ゴムラテックス、CF-2 は CF-1 を遠心分離したものである。CF-3 は天然ゴムラテックスに 0.4w% のりん酸水素二アンモニウムを添加した後に遠心分離により高比重成分を除去して得たラテックスから得た固形ゴムシートである。CF-4 は、天然ゴムラテックスから遠心分離により高比重成分を除去し、乾燥した後に、ナトリウムメトキシドによってエステル交換処理を行った。得られたゴム成分をトルエンに溶解した後、ガラス板上で乾燥して得た。CF-3 および CF-4 のゲル成分（トルエン不溶分）はそれぞれ 11w% と 0w% であった。CF-4 はエステル交換処理によってゲルの分岐点を形成すると考えら得ているリン脂質が除去されたことでゲル成分が無くなったものと考えられる。CF-5 はヒドロキシルアミン処理によってリン脂質ミセルを崩壊した試料である。

SAXS 測定：キャストフィルム(CF1~8)は 50 ms で積算 10 回、トルエン膨潤試料は自作の溶液セルにトルエンに平衡膨潤したキャストフィルム(CFS1~8)を入れて 400 ms で積算 10 回で測定した。得られた二次元データに対して暗電流とバックグラウンド補正を行い、円環平均をとって一次元データとした。トルエン膨潤試料のバックグラウンド補正はトルエンからの散乱を用いた。

二次元 SAXS データ：

精製方法の異なる天然ゴムの未配向ならびに 1 軸延伸試料の小角ならびに広角散乱を測定した。CF-2 と CF-4 の二次元 SAXS パターンを図 1 に示す。延伸 CF-2 のプロフィール(図 1(B))から延伸によって配向する構造が $q < 0.1 \text{ nm}^{-1}$ の領域に存在することを示している。この領域は使用した光学系の測定範囲よりも低 q 領域に相当するが、延伸によって可逆的に変形する構造である。TEM 観察では $0.5 \sim 1 \text{ }\mu\text{m}$ の粒子状構造(一次粒子)があり、これが延伸によって変形配向すると考えられる。

CF-4 は未延伸、延伸共に

同様の二次元パターンを示した。CF-4 は延伸によって変形しその変形は測定中にも保持されているが、変形したラテックス粒子の緩和時間が早く配向緩和が生じたため異方性の無い二次元パターン(図 1(D))が観察されたと考えられる。CF-4 はゲル成分を持たないため、ラテックス粒子の延伸によって配向が測定時間内で保持されなかったことが原因と考えられる。すなわち、天然ゴム(NR)ではゲル成分が分子配向を維持するのに重要な役割を果たしていることを示唆している。

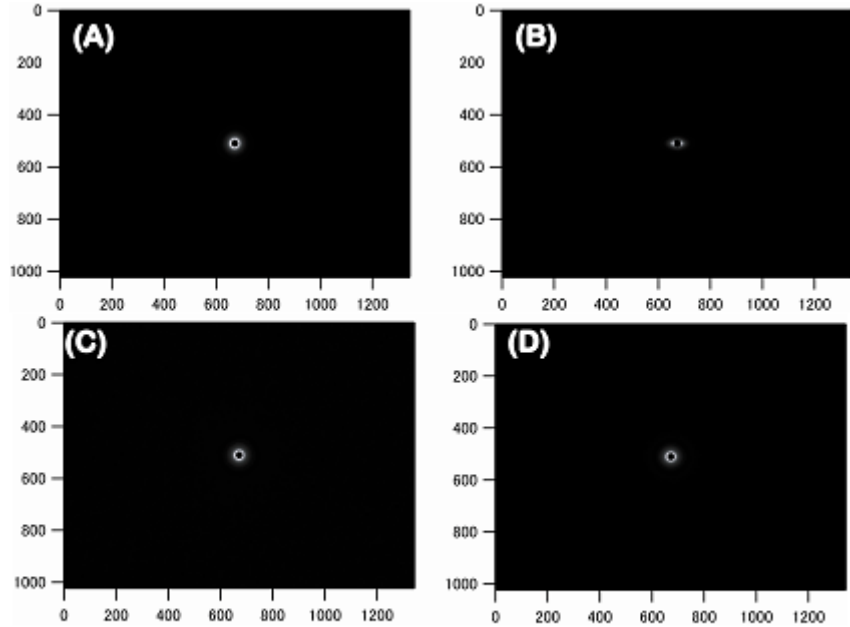


図 1. 未延伸ならびに延伸試料の二次元 SAXS プロファイル；CF-2 未延伸(A),延伸(B),CF-4 未延伸(C),延伸(D),延伸軸は上下方向

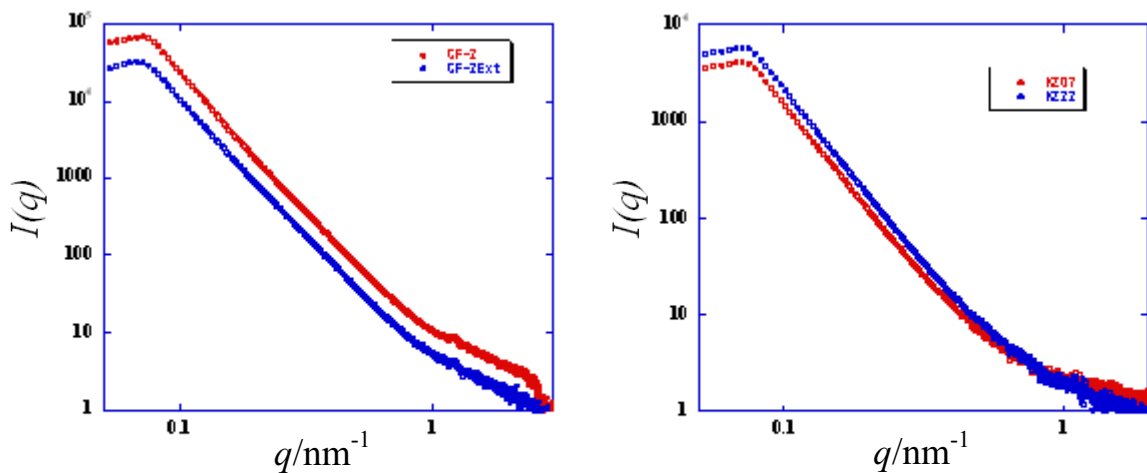


図 2. CF-2(左)と CF-4(右)の二次元パターンの円環平均 SAXS プロファイル
未延伸試料(赤)、延伸試料(青)

延伸による散乱プロファイルの変化：

図1に示したCF-2とCF-4の二次元パターンを円環平均プロファイルとして図2に示す。延伸によって散乱パターンに異方性を示すCF-2では、延伸試料の円環平均プロファイルの散乱強度は未延伸試料よりも小さいが、プロファイルは相似している。延伸によって配向する散乱体（ラテックス粒子）の電子密度は外部応力の印加、解除によって可逆的な変化をしている。一方、延伸によってラテックス粒子が配向しないCF-4では、延伸試料と未延伸試料の散乱強度が 0.8 nm^{-1} を境に逆転している。図2に示す散乱プロファイルは傾きの異なる二つの領域で構成されていて、 $q < 0.5 \text{ nm}^{-1}$ はラテックス粒子の、 $q > 0.5 \text{ nm}^{-1}$ はラテックス粒子の内部構造を反映すると考えられる。CF-4は延伸によってラテックス粒子の異方性は観察されないが、延伸によって $q > 0.5 \text{ nm}^{-1}$ 領域の傾きが大きくなることから、ラテックス粒子の内部構造は延伸の影響を受け電子密度の持続長が変化する。CF-4以外の化学処理を行った試料は全て延伸によってラテックス粒子は配向し二次元散乱プロファイルに異方性を示した。現在、各試料の配向度評価を行っている。

化学処理による散乱プロファイル変化：

図3に化学処理を行った試料CF-3とCF-5の円環平均プロファイルを示す。CF-3はMg⁺イオンを除去した試料、CF-5はリン脂質ミセルを崩壊させた試料である。比較のため化学処理をしていない試料であるCF-2の散乱プロファイルを示す。CF-3とCF-5の特徴は $q > 0.5 \text{ nm}^{-1}$ 領域の散乱が小さくなっていることである。ラテックス粒子内部の電子密度が両者の化学処理によって均一化していることを示唆しており、特にCF-5はその傾向が強い。リン脂質ミセルが存在しているCF-3では内部構造由来の散乱が観察されることから、CF-1、CF-2、CF-4で観察される $q > 0.5 \text{ nm}^{-1}$ 領域の散乱がリン脂質ミセルに起因するものと予想される。CF-3とCF-5では $q = 0.11 \sim 0.13 \text{ nm}^{-1}$ 領域で散乱ピークが弱いながら観察されるようになる。ラテックス粒子内部に残在するリン脂質などの凝集体からの散乱の可能性もある。CF-3ではリン脂質ミセルをNRの α' 末端に結びつけていたMg⁺イオンが除去され、リン脂質ミセルがラテックス粒子内部で拡散することで粒子散乱が測定されるようになったと考えられる。またCF-5はリン脂質ミセルが崩壊しラテックス粒子内部でリン脂質が凝集して散乱ピークの要因になったと考えられる。散乱ピークの原因についてはさらに検討が必要である。

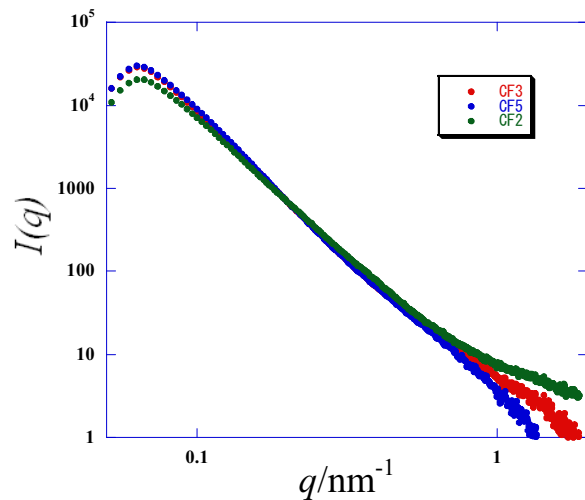


図3. CF-2(緑)、CF-3(赤)、CF-5(青)の二次元パターンの円環平均 SAXS プロファイル

トルエン膨潤による散乱プロファイル変化：

図4にCF-1とCF-4のトルエン膨潤試料(CFS-1, CFS-4)の散乱プロファイルを示す。比較のため未膨潤試料の散乱プロファイルも示した。トルエン膨潤試料は未膨潤試料と比較すると、 $q < 0.2 \text{ nm}^{-1}$ 領域での散乱すなわちラテックス粒子からの散乱はほとんど変化しないが、 $q > 0.2 \text{ nm}^{-1}$ 領域の散乱バックグラウンドが強くなり、 $q = 1 \text{ nm}^{-1}$ 付近に散乱ピークが観察される。トルエン膨潤によってラテックス粒子サイズは大きくなるが、ラテックス粒子は凝集や結合などが起こらずに分散状態は変化しないと考えられる。一方でラテックス粒子内部には、トルエンによって膨潤する領域と膨潤しにくい領域が存在しており、膨潤による電子密度分布が未膨潤試料よりも大きくなる。ラテックス粒子内部の構造としてリン脂質ミセルがあり、リン脂質ミセルが形成する領域は未膨潤試料では周囲のNR成分と大きな密度差がないため、あるいは規則的な分散状態ではないために散乱ピークとして観察されない。トルエン膨潤によって周辺のNRと電子密度差が生じることで、また膨潤することで分散状態が変化することで、 $q > 0.2 \text{ nm}^{-1}$ 領域に散乱ピークが出現したと考えられる。

一方、 $q < 0.2 \text{ nm}^{-1}$ 領域の散乱はCF-1とCF-4では異なる傾向を示した。巨視的なゲル成分を含むCF-1では、未膨潤試料と膨潤試料の散乱プロファイルは $q = 0.5 \text{ nm}^{-1}$ 付近で交差している。ゲル

成分を含まない CF-4 では散乱プロファイルが交差していない。 $q < 0.2 \text{ nm}^{-1}$ 領域の散乱にはラテックス粒子以外に巨視的なゲル成分からの散乱も含む可能性があり、さらに検討が必要である。

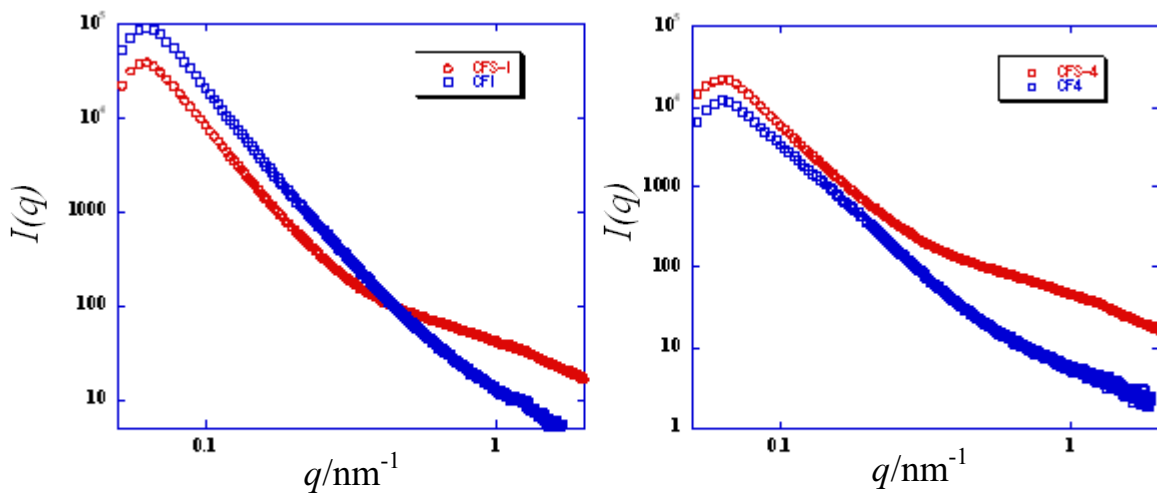


図 4. CF-1(左)と CF-4(右)の二次元パターンの円環平均 SAXS プロファイル
トルエン膨潤試料(赤)、乾燥試料(青)

まとめ：

種々の化学処理によって天然ゴムに含まれる巨視的なゲル成分を調整した試料の SAXS プロファイルを延伸ならびにトルエン膨潤などの条件で測定した。散乱プロファイルの特徴を整理すると次のようになる。

- 1 SAXS プロファイルは $q < 0.5 \text{ nm}^{-1}$ の低 q 領域のラテックス粒子からの散乱と、 $q > 0.5 \text{ nm}^{-1}$ の高 q 領域のラテックス粒子内部構造からの散乱から構成される。
- 2 巨視的ゲル成分を含む試料は全て延伸によって、ラテックス粒子の散乱異方性が観察されるのに対し、巨視的ゲル成分を含まない CF-4 は延伸によって形状は変化するがラテックス粒子の配向は保持されなかった。巨視的なゲル成分が NR の配向や力学特性に影響することが示唆された。
- 3 リン脂質ミセルの崩壊あるいはリン脂質ミセルを NR と結び付けている Mg⁺イオンを除去することで高 q 領域のラテックス粒子内部構造からの散乱が減少し、散乱ピークが観察されるようになる。ラテックス粒子の内部構造にリン脂質ミセルが関与していると考えられる。
- 4 トルエン膨潤によって、ラテックス粒子の内部構造が変化する。粒子内部の不均一な膨潤挙動を反映したと考えられる。

今後の課題：

今後は、より高 q 領域、より低 q 領域の測定を実施することによって、ラテックス分散質である主として天然ゴム分子からなる部分の構造やゲルの架橋を形成する領域（天然ゴム分子鎖末端の会合部分と推測される）の分布やその内部構造を明らかにしていく必要がある。

参考文献：

- [1] Y.Tanaka: *Rubber Chem. Tech.*, **74**,355(2001)