河原 成元・西山 直幸・松浦 亜衣
鹿久保隆志・田中 康之

CRYSTALLIZATION BEHAVIOR OF NATURAL RUBBER, PART 1. EFFECT OF MIXED FATTY ACID ON THE CRYSTALLIZATION OF CIS-1, 4 POLYISOPRENE

Seiichi KAWAHARA (Department of Chemistry, Nagaoka University of Technology, Nagaoka, Niigata 940-2188, JAPAN), Naoyuki NISHIYAMA, Ai MATSUURA, Takashi KAKUBO and Yasuyuki TANAKA (Division of Applied Chemistry, Faculty of Technology Tokyo University of Agriculture and Technology, 2-24-16, Koganei, Tokyo 184, JAPAN)

Crystallization behavior of synthetic *cis*-1,4 polyisoprene (IR), used as a model for natural rubber, was investigated by dilatometry at -25°C . The rate of crystallization increased in the presence of fatty acid. The acceleration effect of fatty acid on the rate of crystallization was explained with respect to the transition temperature, T_c , at which fatty acid crystallized during cooling after melting at 120°C . The crystallization rate of IR was accelerated at T_c . A similar dependence of crystallization behavior of IR on T_c of fatty acid was also shown for a mixture of saturated fatty acids or saturated fatty acid esters and unsaturated fatty acids. A mixture of stearic acid and methyl linoleate also promoted the crystallization of IR, despite that stearic acid was not miscible with methyl linoleate. The most rapid crystallization of IR was found when the ratio of stearic acid to methyl linoleate was 1 : 3, being consistent with the ratio of saturated to unsaturated fatty acids in natural rubber.

(Received on July 9, 1998)

Key Word : Natural Rubber, *cis*-1,4 Polyisoprene, Fatty Acids, Mixtures, Rate of Crystallization, Crystallization kinetics, Nucleating Agent

1. 緒 言

天然ゴム(NR)は、未加硫状態でのグリーン強度^{1,2)}やタック¹⁾が大きいことに加えて加硫状態での引張強度²⁾や引裂強度^{4,5)}が優れているなど、ゴム素材として要求される性質をバランスよく兼ね備えている。この原因として、NRが100%近

い *cis*-1,4 構造であること⁶⁾やNR主鎖に存在するたんぱく質などの特異的な構造の影響⁷⁾が推定されてきた。しかしながら、NRと同じ主鎖構造であるグアユーレゴムのグリーン強度がNRより劣っていたこと²⁾やNR中のたんぱく質を除去しても強度が変化しなかったこと^{8,9)}などから、NRの優れた物性を *cis*-1,4 構造の純度やたんぱく質などの影響だけでは充分説明できなかった。

NRは延伸により結晶化する^{10,11)}。Thomas

[†]本報を「天然ゴムの結晶化挙動の解析(第1報)」とする。

ら^{3,12)}は、NRの強度がブタジエンゴム(BR)やスチレンブタジエンゴム(SBR)より特異的に優れているのは、延伸により生じた結晶が物理的架橋点の役割を果たすためであると推定した。我々は、過酸化化物で架橋したNRと合成シスポリイソプレン(IR)を25~250%延伸した場合、248.2 Kでの結晶化速度はNRのほうがIRより2倍程度大きいことを見いだした¹³⁾。NRの引張強度と引裂強度は、試験速度が小さいときIRと同程度であったが、試験速度が大きくなると結晶化速度の違いを反映してIRの2倍になることを明らかにした¹³⁾。過酸化化物で架橋したNRとIRの構造はほぼ同じであると予想されることから、天然ゴム中に約6%含まれる非ゴム成分がゴムの結晶化挙動と力学的性質に影響を及ぼしていると推定した。

NRの248.2 Kでの低温結晶化速度は、アセトン抽出により天然由来の脂肪酸を除去すると大幅に減少する。これにステアリン酸を1 wt%混合すると未処理のゴムと同程度に回復することが報告されている¹⁴⁾。ステアリン酸はゴムの低温結晶化に影響を与えていると推定されたが、IRにステアリン酸を1 wt%混合しても結晶化はNRほど促進されなかった¹⁵⁾。混合したステアリン酸以外の因子の重要性が指摘されたが、除去できないたんぱく質の影響で詳細な構造解析が行われなかったため、結晶化を促進する直接の原因は解明されなかった。

我々は、たんぱく質を完全に除去したNRの構造解析から、NRには混合脂肪酸のほかに主鎖にエステル結合した脂肪酸が存在していることを明らかにした¹⁶⁾。NRの低温での結晶化速度は、たんぱく質を除去してもほとんど変化しなかった。一方、混合脂肪酸を除去すると結晶化速度は大幅に減少し、結合脂肪酸を取り除くと回復する傾向があることを見いだした¹⁶⁻²⁰⁾。NRおよびIRの低温での結晶化速度は結合脂肪酸と混合脂肪酸の相乗効果^{16,19)}や非相溶飽和脂肪酸と相溶不飽和脂肪酸の相乗効果^{20,21)}によって大きくなることを推定した²⁰⁾。飽和脂肪酸と不飽和脂肪酸による相乗効果では、非相溶飽和脂肪酸は核剤として、相溶不飽和脂肪酸は可塑剤としてゴムに作用していると推定した^{21,22)}。しかしながら、これら相乗効果における飽和脂肪酸と不飽和脂肪酸の混合比の影響やゴムの結晶化挙動における飽和脂肪

酸の混合物の影響は検討されていない。更に、ゴムの結晶化挙動における脂肪酸の効果は十分に説明されていない。

本研究では、NRのモデルとしてIRを用いた。IRの低温での結晶化挙動における飽和脂肪酸の混合物の効果を検討した。更に、IRの結晶化速度を最も大きくする飽和脂肪酸と不飽和脂肪酸の混合比を検討した。これらの効果を系統的に説明することを試みた。

2. 実 験

2.1 試 料

合成シスポリイソプレン(IR)には、クラレ製 Kuraprene IR 10(*cis*-1, 4, 98.8%; *trans*-1, 4, 1.0%; 3, 4, 0.2%)を用いた。IRは2 w/v%トルエン溶液をメタノールで再沈精製したあと313.2 Kで1週間減圧乾燥した。飽和および不飽和脂肪酸には、ミリスチン酸、ステアリン酸、ステアリン酸メチル、リノール酸メチルおよびエライジン酸を用いた。IRへの脂肪酸の混合は、IRと脂肪酸のベンゼン溶液を凍結乾燥することにより行った。

2.2 測 定

脂肪酸の融点(T_m)および脂肪酸を高温で融解後冷却する過程で結晶化する温度(T_c)の測定は、セイコー電子工業製 DSC 220 にて行った。 T_c の測定は、脂肪酸を混合したIRを393.2 Kで5分間加熱してから0.083°/secで冷却することにより行った。冷却過程での結晶化による発熱ピークの開始温度として T_c を定めた。 T_m の測定は、153.2 Kから0.17°/secで昇温することにより行った。結晶融解における吸熱ピークの開始点として T_m を定めた。IRに混合した飽和脂肪酸の

Table 1 T_m and T_c of fatty acid in IR mixture and reciprocal rate of crystallization of IR.

Sample/C14 : C18 ^{a)}	T_m /K	T_c /K	$t_{1/2}^{-1b)/10^4\text{sec}^{-1}}$
0 : 1	312.4	297.6	10.4
3 : 5	312.9	297.0	13.1
1 : 1	302.1	287.7	13.3
5 : 3	301.3	287.1	16.9
1 : 0	290.7	260.4	17.0

^{a)} Content of fatty acid, C14: myristic acid and C18: stearic acid, in IR is $4.0 \times 10^{-2} \text{mol/kg}$.

^{b)} $t_{1/2}^{-1}$: reciprocal half-life of crystallization.

T_c と T_m を Table 1 に示す。

ゴムの結晶化挙動はディラトメトリーにて観察した^{18,21)}。Pryex ガラスのリザーバー、キャピラリー (0.001 m ϕ) および水銀溜からなるディラトメーターにゴム試料および水銀を入れてから 353.2 K で 30 分間減圧脱気を行った後、水銀溜にある水銀をキャピラリーおよびリザーバーに注ぎ入れた。248.2~263.2 K での結晶化挙動は、ジェチレングリコールを冷媒にしたクーラーにディラトメーターを浸せきして測定を行った。インターバルタイマー付きビデオカメラで 3 分間に 1 回の間隔で 5 秒間データを取得し、体積変化は 248.2 K での密度を基準にして比容に換算した。

3. 結果および考察

3.1 脂肪酸混合物の影響

天然ゴムには、飽和脂肪酸と不飽和脂肪酸およびそれらのエステルが混合物として含まれている。このモデルとして二種類の飽和脂肪酸混合物および飽和脂肪酸と不飽和脂肪酸の混合物を用いた。これまでの研究では、ステアリン酸とリノール酸又はステアリン酸とリノール酸メチルの 1 : 1 および 1 : 3 混合物で、248.2 K での結晶化挙動を検討している²¹⁾。本研究では、様々な脂肪酸の組み合わせで結晶化の条件を変えて検討を行った。飽和脂肪酸にはミリスチン酸、パルミチン酸、ステアリン酸およびアラキンを使用した。一方、不飽和脂肪酸にはリノール酸を用いたが、リノール酸の融解ピークが IR の融解ピークに重なったため代わりに不飽和脂肪酸エステルであるリノール酸メチルを用いた。ここで、既報で示したように、ゴムの結晶化挙動におけるリノール酸とリノール酸メチルの効果はほぼ同じであった²¹⁾。

脂肪酸を融解後、冷却する過程で結晶化する温度を結晶化開始温度 (T_c) と定め、混合物における T_c の濃度依存性を検討した。Fig. 1 に、一例としてステアリン酸/ミリスチン酸混合物の T_c および、ステアリン酸/リノール酸メチル混合物の T_c を示す。ステアリン酸とミリスチン酸の混合物では、単一の T_c が濃度に比例して変化した。一方、ステアリン酸とリノール酸メチルの混合物では、二つの T_c が示された。大量成分の T_c は単体とほぼ同じであったが、少量成分の T_c は濃度とともに変化した。これまで報告され

Fig. 1 Crystallization temperature (T_c) of (a) stearic acid/myristic acid mixture (●) and (b) stearic acid (■) /methyl linoleate (○), measured at cooling rate of 5°/min after melting.

Fig. 2 Crystallization behavior at 248.2K of IR mixed with 4.0×10^{-2} mol/kg stearic acid (□), myristic acid (△) and stearic acid/myristic acid 1:1 mixture (●).

ているように²³⁾、飽和脂肪酸混合物は固溶体を形成するが飽和脂肪酸と不飽和脂肪酸の混合物は二相に分離することが示された。

Fig. 2 に 248.2 K での IR の結晶化における飽和脂肪酸混合物の影響を示す。この結晶化曲線に

Fig. 3 Crystallization behavior of IR mixed with stearic acid/methyl linoleate 0.25/0.75 (○) and 0.5/0.5 (□) mixtures at 258.2K, and stearic acid/methyl linoleate 0.25/0.75 (●) and 0.5/0.5 (■) mixtures at 248.2K.

おける変曲点から半結晶化時間を定め、半結晶化時間の逆数として結晶化時間を定義した。IRにミリスチン酸とステアリン酸の1:1混合物を $4.0 \times 10^{-2} \text{ mol/kg}$ 加えた場合、IRの248.2Kでの結晶化速度はステアリン酸とミリスチン酸をそれぞれ単体で加えたときの中間になった。Table 1にステアリン酸とミリスチン酸の混合比を変えたときのTcの変化とIRの結晶化速度を示す。Tcは、すべての試料でIRを結晶化する温度よりも高かった。ステアリン酸を単体で加えたときのTcが最も高く、ステアリン酸/ミリスチン酸混合物におけるステアリン酸の割合が減少するのにしたがってTcは低下した。一方、IRの結晶化速度は、ステアリン酸/ミリスチン酸混合物におけるステアリン酸の割合が減少すると大きくなった。Tcの低下により結晶化速度が増加したことから、IRの結晶化挙動は飽和脂肪酸の混合物を用いたときでも純粋な飽和脂肪酸を用いたときと同じようにTcに依存することがわかった。

飽和脂肪酸と不飽和脂肪酸の混合物の影響は、ステアリン酸とリノール酸メチルを用いて検討した。Fig. 3で示すように、248.2KにおけるIRの結晶化速度は、ステアリン酸とリノール酸メチルの1:1混合物を $4.0 \times 10^{-2} \text{ mol/kg}$ 加えたときと1:3混合物を $4.0 \times 10^{-2} \text{ mol/kg}$ 加えたときとではほぼ同程度であった。ところが、258.2Kでは1:3混合物を加えたIRの結晶化速度は、1:1混合物を加えたときより約3倍大きくなった。更に、1:4および3:7混合物を加えても

1:3混合物を加えたときほどIRの結晶化速度は大きくならなかった。以前の報告では、IRに非相溶なステアリン酸はIRの結晶化を促進するが²¹⁾、IRに相溶するリノール酸メチルは可塑剤であることを報告している²²⁾。更にFig. 1では、ステアリン酸とリノール酸メチルは混ざらないことが示された。続報で示すように²⁶⁾、ステアリン酸の濃度が $1.0 \times 10^{-2} \text{ mol/kg}$ (0.25 wt%)から $4.0 \times 10^{-2} \text{ mol/kg}$ (1.0 wt%)の範囲では、IRへの結晶化促進効果が同程度であった。以上のことから、ステアリン酸とリノール酸メチルの総添加量を $4.0 \times 10^{-2} \text{ mol/kg}$ に定めた場合には、ステアリン酸の濃度を $1.0 \times 10^{-2} \text{ mol/kg}$ にしてリノール酸メチルを $3.0 \times 10^{-2} \text{ mol/kg}$ 加えたときにゴムの結晶化速度は最も大きくなると考えた。これは、ステアリン酸とリノール酸メチルの1:3混合物である。1:4混合物を加えたときにはステアリン酸の濃度が $1.0 \times 10^{-2} \text{ mol/kg}$ 以下であるため、IRの結晶化を促進しないと考えた。したがって、Fig. 3で示されたIRの結晶化速度の違いは、 $1.0 \times 10^{-2} \text{ mol/kg}$ から $4.0 \times 10^{-2} \text{ mol/kg}$ のステアリン酸が存在している下で、可塑剤であるリノール酸メチルの量が変わったことによると推定した。天然ゴム中の脂肪酸の総量は約 $4.0 \times 10^{-2} \text{ mol/kg}$ であり、混合脂肪酸は、飽和脂肪酸と不飽和脂肪酸の約1:3混合物である^{24,25)}。本研究では、IRをNRのモデルとすることで、この混合比がゴムの結晶化速度を最も大きくすることを明らかにした。

3.2 脂肪酸の結晶化開始温度の影響

飽和脂肪酸および飽和脂肪酸混合物では、脂肪酸のTcがIRを結晶化する温度より高く、しかもその差が小さいときにIRの結晶化速度を最も大きくすることが示された。しかし、飽和脂肪酸では、カルボキシル基の相互作用が考えられるため、脂肪酸の効果をTcとIRを結晶化する温度との差だけで説明することはできない。更に、分子構造と結晶形態の異なる脂肪酸でもIRの結晶化挙動におけるTcの影響を検討する必要がある。そこで、分子構造がほぼ同じでカルボキシル基を保護した脂肪酸エステルと分子構造が異なる不飽和脂肪酸を用いて、IRの結晶化挙動における脂肪酸のTcの影響を検討した。

飽和脂肪酸エステルとしてステアリン酸メチルをIRに混合してディラトメトリーにより結晶化

Fig. 4 Crystallization behavior of IR mixed with 4.0×10^{-2} mol/kg methyl stearate at 248.2K (●) and 258.2K (■), respectively. The open points represent crystallization behavior of IR at corresponding temperatures.

Fig. 5 Crystallization behavior of IR mixed with 4.0×10^{-2} mol/kg elaidic acid at 248.2K (●) and 258.2K (■), respectively. The open points represent crystallization behavior of IR at corresponding temperatures.

挙動を観察した。Fig. 4 にステアリン酸メチルを 4.0×10^{-2} mol/kg 加えた IR の 258.2 K および 248.2 K での等温結晶化曲線を示す。248.2 K での IR の結晶化速度はステアリン酸メチルの添加により約 4 倍になった。一方、258.2 K では結晶化速度は 1.3 倍大きくなるにとどまった。IR に 4.0×10^{-2} mol/kg 混合したステアリン酸メチルの T_c は 257.7 K であったことから、248.2 K ではステアリン酸メチルは、IR が結晶化する前に結晶相を形成することがわかった。ステアリン酸メチルが結晶化したことにより、IR の 248.2 K での結晶化速度は大きくなったと推定した。一方、258.2 K ではステアリン酸メチルは安定な結晶相を形成できないためゴムの結晶化速度はほとんど変化しなかったと考えた。

不飽和脂肪酸には、 T_c が IR を結晶化する温度以上であるエライジン酸を用いた。エライジン酸は炭素-炭素二重結合がトランス型であるため T_m は 312.0 K であった。これを IR に 4.0×10^{-2} mol/kg 混ぜると T_m は 281.0 K にまで低下した。IR の 248.2 K での結晶化速度は、飽和脂肪酸を加えたときと同じようにエライジン酸を 4.0×10^{-2} mol/kg 加えることにより IR の 4 倍に増加した (Fig. 5)。一方、258.2 K での結晶化速度はステアリン酸メチルを加えたときとは異なり 4 倍に増加した。IR に 4.0×10^{-2} mol/kg 混合したエライジン酸の T_c はステアリン酸メチルより約 23° 高かったため、IR を結晶化する温度ではエライジン酸は結晶相を形成していることがわかつ

Fig. 6 Rate of crystallization of IR at 248.2K versus T_c of mixed fatty acids: saturated fatty acid (○), saturated fatty acid mixture (■), methyl stearate (●) and elaidic acid (△).

た。この違いが IR の結晶化への影響の違いとして現れたものと推定した。

IR の結晶化挙動と 4.0×10^{-2} mol/kg の脂肪酸の T_c との関係を明確にするために、Fig. 6 では IR の 248.2 K での結晶化速度を飽和脂肪酸、飽和脂肪酸エステル、飽和脂肪酸混合物および不飽和脂肪酸の T_c に対してプロットした。既報では²⁰⁾、飽和脂肪酸を単体で IR に 4.0×10^{-2} mol/kg 加えた場合、ミリスチン酸の結晶化促進効果が最も大きくパルミチン酸、ステアリン酸、アラキシン酸の順に小さくなることが報告されている。本研究では、IR に飽和脂肪酸の 1 : 1 混合物を 4.0×10^{-2} mol/kg 加えたところ、ラウリン酸/ミリスチン酸混合物の結晶化促進効果が最も大きく

ラウリン酸/パルミチン酸, ミリスチン酸/パルミチン酸およびミリスチン酸/ステアリン酸混合物の順に小さくなった。ステアリン酸メチルとエライジン酸の結晶化促進効果は、飽和脂肪酸や飽和脂肪酸混合物での結果から予想される値よりわずかながら大きかった。しかし、Fig. 6 で示されるように、両者の結晶化促進効果は飽和脂肪酸および飽和脂肪酸混合物と同程度の T_c 依存性を示した。更に、カプリン酸とラウリン酸を加えたときには T_c が IR を結晶化する温度より低くなるため、IR の結晶化速度は小さいことが明らかにされた。これらの結果から、飽和脂肪酸、飽和脂肪酸エステル、飽和脂肪酸混合物および不飽和脂肪酸では、 T_c が IR を結晶化する温度より高い場合、IR を結晶化する温度に T_c が近いほど IR の結晶化を促進することがわかった。脂肪酸の T_c が上昇すると、IR の結晶化を促進する効果は直線的に減少することが示された。この例外として飽和脂肪酸と不飽和脂肪酸の混合物の効果が示されたが、これについては現在検討を行っている。

4. 結 論

合成シスポリイソプレン (IR) の 248.2 K での結晶化速度は、脂肪酸を高温で融解後冷却する過程で再結晶化する温度 (T_c) の上昇とともに直線的に減少した。このことから、脂肪酸の T_c がゴムの結晶化挙動に直接関係していると考えた。 T_c に依存した IR の結晶化促進効果は、飽和脂肪酸混合物、脂肪酸エステルおよび不飽和脂肪酸でも同様に示された。一方、飽和脂肪酸と不飽和脂肪酸を $4.0 \times 10^{-2} \text{ mol/kg}$ 加えた場合、IR の結晶化速度は飽和脂肪酸と不飽和脂肪酸の混合比が 1 : 3 のときに最も大きくなった。ゴムの結晶化における飽和脂肪酸の効果は $1.0 \times 10^{-2} \text{ mol/kg}$ から $4.0 \times 10^{-2} \text{ mol/kg}$ の間で同じことから、混合物における飽和脂肪酸の濃度が $1.0 \times 10^{-2} \text{ mol/kg}$ 程度で、不飽和脂肪酸の濃度が高いときに最も結晶化速度が大きくなると考えた。

参 考 文 献

- 1) Bruzzzone, M., Carbonaro, A., and Gargani, L.: *Rubber Chem. Technol.*, **51**, 907 (1978)
- 2) de Valle, L.F.R., and Monterongo, M.: *Rubber Chem. Technol.*, **51**, 863 (1978)
- 3) Thomas, A.G., and Whittle, J.M.: *Rubber Chem. Technol.*, **43**, 222 (1970)
- 4) Lake, G.J., Samsuri, A., Teo, S.C., and Vaja, J.: *Polymer*, **32**, 2963 (1991)
- 5) Hamed, G.R., Kim, H.J., and Gent, A.N.: *Rubber Chem. Technol.*, **69**, 807 (1996)
- 6) Brock, M.J., and Hackathorn, M.J.: *Rubber Chem. Technol.*, **45**, 1303 (1972)
- 7) Jones, C.H.: *Spectrochim. Acta*, Part A **47**, 1313 (1991)
- 8) Ichikawa, N., Eng, A.H., and Tanaka, Y.: *Proc. Int. Rubber Conf.*, Kuala Lumpur, 1993, p.101
- 9) Nakade, S., Kuga, A., Hayashi, M., and Tanaka, Y.: *J. Nat. Rubb. Res.*, **12**, 33 (1997)
- 10) Bunn, C.W.: *Proc. Roy. Soc.*, A **180**, **40** (1942)
- 11) Andrews, E.H., and Gent, A.N.: in "The Chemistry and Physics of Rubber - Like Substances," Bateman, L., Ed., John Wiley and Sons. New York, 1963, p.225
- 12) Greensmith H.W., and Thomas, A.G.: *J. Polym. Sci.*, **18**, 189 (1955)
- 13) Gent, A.N., Kawahara, S., and Zhao, J.: *Rubber Chem. Technol.*, **71**, 668 (1998)
- 14) Gent, A.N.: *Trans. Faraday Soc.*, **50**, 521 (1954)
- 15) Burfield, D.R.: *Polymer*, **25**, 1823 (1984)
- 16) Eng, A.H., Ejiri, S., Kawahara, S., and Tanaka, Y.: *J. Appl. Polym. Sci. Appl. Polym. Symp.*, **53**, 5 (1994)
- 17) Kawahara, S., Inomata, Y., Tanaka, Y., and Ohya, N.: *Polymer*, **38**, 4113 (1997)
- 18) Kawahara, S., Inomata, Y., Kakubo, T., Tanaka, Y., Ute, K., Hatada K., and Miyatake, N.: *Rubber Chem. Technol.*, **71**, 277 (1998)
- 19) Nishiyama, N., Kawahara, S., Kakubo, T., Eng, A. H., and Tanaka, Y.: *Rubber Chem. Technol.*, **69**, 608 (1996)
- 20) Kakubo, T., Matsuura, A., Kawahara, S., and Tanaka, Y.: *Rubber Chem. Technol.*, **71**, 70 (1998)
- 21) Kawahara, S., Nishiyama, N., Kakubo, T., and Tanaka, Y.: *Rubber Chem. Technol.*, **69**, 600 (1996)
- 22) Kawahara, S., and Tanaka, Y.: *J. Polym. Sci., Part B, Polymer Physics*, **33**, 753 (1995)
- 23) Small, D.M.: "The Physical Chemistry of Lipids: From Alkanes to Phospholipids," Vol.4 in "Handbook of Lipid Research," Hanahan, D.J., Ed., Plenum Press, New York, 1986
- 24) Baily, A.E.: "Handbook of Lipid Reserch," Hanahan, D.J., Ed., Plenum Press, New York, 1950, p.280
- 25) Crafts, R.C., Davey, J.E., McSweeney, G.P., and Stephans, I.S.: *J. Nat. Rubber Res.*, **5**, 275 (1990)
- 26) 河原成元, 松浦亜衣, 鹿久保隆志, 西山直幸, 田中康之: 日ゴム協誌, 印刷中