クローイングポリマー

天然ゴム主鎖に結合する 脂肪酸が物性に及ぼす影響

KAWAHARA Seichi
河原 成元

ゴムの樹 (*Hevea brasiliensis*) から得られる天然ゴムは、バランス良く優れた性質を示す。長い間、天然ゴムを化学的に合成することが高分子化学者の目標とされていたが、いまだにこのゴムは作られていない。天然ゴムに含まれるタンパク質やゴム炭化水素における *cis*-1,4 構造の純度が優れた性質に関係するとされてきたが、この推測を裏付けるのに足る実験的証拠は得られていなかった。天然ゴムとの出合いは、ゴム炭化水素が 100% *cis*-1,4 ポリイソプレンであるというこれまでの常識が覆されようとしている時期だった。

大学院在籍中は、合成シスポリイソプレンとポリブタジエンの相溶性を研究していた。このブレンドは、ポリブタジエンの *cis*-1,4 含有率が減少するとセグメントオーダーで相溶し、粘弾性論的に二律背反とされたタイヤ用ゴムの反発弾性率と濡れた路面での制動性を相乗的に高める組合せだった。この原因を探求する過程で、高分子の力学的性質、相転移および構造の間にある微妙な関係に興味をもち始めていた。しかし、高分子の構造解析は素人が行えるほど生やさしいものではなかった。幸運にもゴムの構造解析を専門にしておられる田中康之先生の大学院講義を聴講し、構造解析について相談をする機会を得た。これが、私を天然ゴムに引き合わせてくれた。学位取得後東京農工大学に着任し、天然ゴムの研究をすることになった。

田中先生のこれまでのご研究によると、天然ゴムの構造はタンパク質に結合した開始末端に 2 個の *trans*-1,4 イソプレン単位と約 5000 個の *cis*-1,4 イソプレン単位が順次結合しており、停止末端では脂肪酸に結合した複合リン脂質を介して分岐を形成していると推定された。ゴムの強度と結晶化挙動には関わりがあると報告されていたので、天然ゴムの構造、結晶化挙動および力学的性質の関係を研究することにした。

天然ゴムの結晶化挙動は、ガラス細工でディラトメーターを作製して観察した。ゴムの結晶化速度は予想に反してタンパク質を取り除いてもほとんど変化しなかったが、混在する脂肪酸を除去すると減少し、結合脂肪酸を取り除くとやや回復する傾向を示した。さらに、この結

①生年 ②大学(院)の研究室名
と研究テーマ ③現在の専門分野

①1965 年 ②東京農工大学大学院
工学研究科博士課程修了/秋山三郎
研究室/分子間相互作用の弱いゴム
ブレンドの相溶性の研究とその応用
③高分子物理化学, 高分子構造解析

晶化速度は脂肪酸がゴムに結合していると飽和もしくは不飽和脂肪酸の混合で増加するが、結合脂肪酸を除去すると飽和脂肪酸の混合で大きくなり不飽和脂肪酸の混合で小さくなった。モデルとして合成シスポリイソプレンを用いたところ、不飽和脂肪酸はゴムに相溶する可塑性であることと少量の混合ではゴムの初期結晶化を抑制することがわかった。ところが、合成シスポリイソプレンの 3,4 単位に脂肪酸を結合すると、結晶化速度は飽和脂肪酸のみならず不飽和脂肪酸の混合で増加した。これらの結果から、主鎖に結合している脂肪酸が混在する脂肪酸と共にゴムの結晶化に相乗的な影響を及ぼしていることを明らかにした。

この結果を第 4 回環太平洋高分子国際会議で発表した。発表会場には、ゴムの結晶化挙動および破壊機構の研究を専門にしておられる Akron 大学の Gent 先生が出席されていた。発表後、Gent 先生と討論したところゴムの物性における脂肪酸の役割に興味を示され、翌年から Akron 大学で 1 年間ゴムの破断強度の研究をすることになった。

天然由来の結晶化の促進剤がゴムの力学的性質に及ぼす影響は、天然ゴムと合成シスポリイソプレンを過酸化物で同程度に架橋して調べた。天然ゴムと合成シスポリイソプレンを 25~250% 延伸した場合、両者の融点および最終結晶化度はほぼ同じであるにもかかわらず、-25℃での結晶化速度は天然ゴムのほうが合成シスポリイソプレンより約 2 倍大きかった。引っ張り強度と引き裂き強度は、試験速度が小さいとき、天然ゴムの融点と最終結晶化度が合成シスポリイソプレンと同じことを反映して両者で同程度だった。しかし、試験速度が大きくなると、結晶化速度の大きい天然ゴムの強度は変化せず大きいのに対し合成シスポリイソプレンの強度は低下した。これにより、ゴムの強度は結晶化速度に直接関係し、結晶化速度はゴム分子鎖に結合した脂肪酸と混在する脂肪酸の影響により相乗的に増加していることを明らかにした。

今後、天然ゴムの結合脂肪酸の影響をさらに研究することで、高分子の構造と物性の関係に新しい知見を与えられそうである。

(東京農工大学工学部応用化学科・助手、工博)

Role of Linked Fatty Acid in Mechanical Properties of Natural Rubber