NMR による市販天然ゴムの劣化の解析

Nghiem Thi Thuong^{*1}・山本 祥正^{*2}・齊藤 貴之^{*3}
 渡邊 智子^{*3}・大武 義人^{*3}・河原 成元^{*4}

Analysis of Degradation of Commercial Natural Rubber through NMR

Nghiem Thi Thuong^{*1}/Yamamoto, Yoshimasa^{*2}/Saito, Takayuki^{*3}
 Watanabe, Tomoko^{*3}/Ohtake, Yoshito^{*3}/Kawahara, Seiichi^{*4}

Degradation of natural rubber (NR) during processing was investigated through NMR spectroscopy. Various commercial rubbers were used in the present study such as Pale Crepe (PC) Rubber Smoked Sheet (RSS 3) Technically Specific Sheet (TSS 8[®]) Standard Thai Rubber (STR 5 L) Standard Vietnamese Rubber (SVR 10) and Standard Malaysian Rubber (SMR 20). As-cast films of the rubbers were prepared by solution casting method and followed by purification by acetone extraction. Chemical structures of the rubbers were elucidated through ¹H, ¹³C-NMR, and DEPT spectroscopy. The ¹³C-NMR signals at 39.8 and 40.0 ppm were assigned to the *trans*-1,4-isoprene unit in the *trans-trans* and *cis-trans* sequences, respectively, while the signals at 60.8 and 64.5 ppm were assigned to C2 and C3 of a *cis* epoxy group. The *cis* epoxy groups were identified for PC, STR 5 L, RSS 3, TSS 8[®], SVR 10 and SMR 20, whereas the *trans*-1,4-isoprene units from *cis-trans* isomerization were detected for TSS 8[®], SVR 10 and SMR 20.

Key words : Natural Rubber, NMR, *cis-trans* isomerization, Epoxy Group, Oxidative Degradation

1. 緒 言

天然ゴムは、ゴム素材として要求される物性に、合成ゴムよりもバランスよく優れている¹⁾。この原因として、天然ゴムの *cis* 1,4 イソプレン単位の高い純度および長い連鎖、ならびにこれらに起因する迅速な延伸結晶化および生じた結晶の補強効果が挙げられている。しかしながら、天然ゴムに関する国際標準 (ISO) 規格では、*cis* 1,4 イソプレン単位の純度や連鎖に関する試験項目は無く、ムーニー粘度、揮発分、灰分、ごみ量、窒素含有量、色指数、可塑性、可塑性残留指数およびゲル含有率が試験項目となり、それぞれの結果が明示されるに留まっている。天然ゴムは、製造方法および原料の種別に応じて格付けされてお

り、これらによって構造が僅かに異なる可能性があるため、将来的には、化学試験だけではなく分子構造の正確な解析に基づく規格の制定が必要になると考えられる。例えば、スモークシートやクレープでは乾燥温度は 50~70 であるが、技術的格付ゴム (TSR)、低級ゴム、ヘベアラムおよび粘度安定化ゴムでは乾燥温度は 110~130 であるため、酸化劣化の程度は製造方法に依存して異なる可能性がある。

天然ゴムは、*cis* 1,4 ポリイソプレンを主成分とし、生合成に関与するタンパク質や脂質等の非ゴム成分を約 6w/w% 含んでいる²⁾。*cis* 1,4 ポリイソプレンは、生合成の開始末端基であるジメチルアリル基、2 個の *trans* 1,4 イソプレン単位、約数千個の *cis* 1,4 イソプレン単位の順に配列し、停止末端基は水酸基あるいはその脂肪酸エステルであると推定されている (図 1³⁾)。これらの末端基は、生合成後、反応することにより分岐点を形成するため、天然ゴムは、未加硫状態であっても、良溶媒に膨潤するだけで完

^{*1} Hanoi University of Science and Technology
 No. 1, Dai Co Viet Street, Hai Ba Trung District, Hanoi, Viet Nam

^{*2} 東京工業高等専門学校
 National Institute of Technology, Tokyo College
 八王子市桐田町 1220 2 (〒193 0997)
 1220 2, Kunugida machi, Hachioji, Tokyo 193 0997, Japan

^{*3} 化学物質評価研究機構
 Chemicals Evaluation and Research Institute, Japan
 北葛飾郡杉戸町下高野 1600 (〒345 0043)
 1600, Shimotakano, Sugito machi, Kitakatsushika gun, Saitama
 345 0043, Japan

^{*4} 長岡技術科学大学
 Nagaoka University of Technology
 長岡市上富岡町 1603 1 (〒940 2188)
 1603 1, Kamitomioka machi, Nagaoka, Niigata 940 2188, Japan
 2017.12.18 受理

Fig. 1 Structure of Natural Rubber

全に溶解することは困難である⁴⁾⁵⁾。例えば、市販の天然ゴムは良溶媒に不溶な画分(ゲル分)を30~70 w/w%含んでいる³⁾。

さらに、天然ゴムは、エポキシ基、*trans* 1,4 イソプレン単位、ホルミル基、環状エステル基(ラクトン)等のアブノーマルグループを含んでいる。アブノーマルグループは互いに反応し、天然ゴムを架橋するため、ゲル分を形成する原因の一つであると考えられている⁶⁾⁷⁾。アブノーマルグループによるゲル分は溶媒に不溶であるため、一次構造を定量的に解析することは難しく、天然ゴムの物性へのアブノーマルグループの効果は十分に検討されていない。また、アブノーマルグループはゴム分子鎖ヘラダムに導入されるため、*cis* 1,4 イソプレン単位の長い連鎖はアブノーマルグループの存在により短くなると考えられている。*cis* 1,4 イソプレン単位の連鎖が短くなると、天然ゴムの延伸結晶化は抑制される。例えば、天然ゴムの異性化により生じた *trans* 1,4 イソプレン単位は、伸長結晶化を著しく抑制するため、引張強さ、引裂強さ、永久歪み等の天然ゴムの力学物性は低下すると報告されている⁸⁾。それ故、天然ゴムの優れた力学物性を保持するためには、アブノーマルグループの量を少なくし、*cis* 1,4 イソプレン単位の連鎖を長いまま保持する必要があると考えられている。

これまでの研究では、天然ゴムのアブノーマルグループは、ろ過によってゲル分から分離された良溶媒に可溶な画分(ゾル分)を NMR 測定することにより解析されてきた⁹⁾¹⁰⁾。例えば、Farley はいくつかの市販の天然ゴムから得られたゾル分について¹H NMR 測定を行い、*trans* 1,4 イソプレン単位の量が天然ゴムの調製法に依存して変化することを見出し、*cis* *trans* 異性化により *trans* 1,4 イソプレン単位の量が増加すると報告した¹¹⁾。しかしながら、¹³C NMR 測定では *cis* *trans* 異性化によって生じる *trans* 1,4 イソプレン単位の量が少ないため、対応するシグナルはスペクトルに現れず、仮説の検証は困難であった。一方、Eng らは、UV 分解および素練りした天然ゴムについて¹³C NMR 測定を行い *cis* *trans* 異性化により生じた *trans* 1,4 イソプレン単位のシグナルが 40 ppm に現れることを報告した¹²⁾。さらに、市販の天然ゴムの¹H NMR スペクトルには、エポキシ基のメチンプロトンに由来するシグナルが 2.7 ppm に現れていることを報告した¹³⁾。しかしながら、*trans* 1,4 イソプレン単位やエポキシ基等のアブノーマルグループが生合成および製造工程のどの段階で生じているのかは、依然として不明のままである。

アブノーマルグループは、天然由来の分岐点を化学的方法および物理的方法で処理することによりゲル分を可溶化してから、溶液 NMR 法により解析できると考えられる。例えば、化学的方法としてナトリウムメトキシドを用いるエステル交換および物理的方法として極性溶媒を用いる解離が報告されている¹⁴⁾。エステル交換は、生合成に由来するエステル結合の分解に有効であるが、アブノーマルグループおよびそこから生じた架橋構造単位に影響を及ぼす可能性がある。一方、物理的方法は、極性溶媒を添加することにより水素結合や極性基による相互作用を切断し、ゲル分を分岐高分子に変換することにより天然ゴムを可溶化するため、アブノーマルグループへの影響は小さいと考え

られる。

天然ゴムの製造工程は、(1)ラテックスの凝固、(2)水洗、(3)粉碎およびシート化、(4)乾燥および(5)倉庫内での保管に分けられる。これらの中で、乾燥は酸化劣化をもたらす、アブノーマルグループの生成を促すと考えられる。それ故、乾燥温度の異なる市販の天然ゴムの構造を精緻に解析し、物性との関係を検討することができれば、天然ゴムの物性におけるアブノーマルグループの効果を解明できると考えられる。

本研究では、市販の天然ゴムのアブノーマルグループを定量的に解析し、天然ゴムの力学物性との関係を解明する検討を行った。具体的には、まず、市販の天然ゴムの一次構造を溶液 NMR 法により解析した。試料はエステル交換により物理的架橋点および化学的架橋点を切断し、NMR 測定に用いた。次に、アブノーマルグループの量と製造工程の関係および天然ゴムの力学物性との関係を検討した。

2. 実 験

2.1 試薬

トルエンは、市販品(ナカライテスク^株製)に濃硫酸を加え、分液ロートを用いて水相と有機相に分離し、有機相を水で洗浄した後、硫酸マグネシウムにより乾燥した。その後、窒素雰囲気下で細かく刻んだ金属ナトリウムとベンゾフェノン少量を加え、トルエンが深青色になるまで還流した後、蒸留して乾燥した。

メタノールは、市販品(ナカライテスク^株製)にモレキュラーシーブを通して簡易乾燥した後、窒素雰囲気下で金属マグネシウムを加え、マグネシウムメトキシドの生成によりメタノールが白濁するまで還流し、その後蒸留して乾燥した。

ナトリウムメトキシド/メタノール溶液は、乾燥メタノールに金属ナトリウムを少しずつ加えて反応させることにより調製した。

2.2 試料

天然ゴムラテックスは、ゴールデンホープ(マレーシア)から購入した市販の高アンモニア天然ゴム(HANR)ラテックスを使用した。固形ゴムは、市販の SMR 20, STR 5 L, SVR 10, スモークドシート(RSS 3), パールクレープ(PC)を用いた。TSS 8[®]は、Von Bundit Co. Ltd, Thailand のアンスモークドシートから調製した。試料の一覧を表 1 に示す。

固形ゴムは、溶媒キャスト法により成膜した。まず、固形ゴムを乾燥トルエン(1~2 w/w%)に 24 時間攪拌しながら溶解させた。次いで、少量のメタノール(トルエン溶液の約 2~4 w/w%)を加え、軟質ゲルを溶解させた。こ

Table 1 List of samples

Rubbers	Abbreviation
Standard Malaysian Rubber	SMR 20
Standard Thai Rubber	STR 5 L
Standard Vietnamese Rubber	SVR 10
Ribbed Smoked Sheet	RSS 3
Technically Specific Sheet	TSS 8 [®]
pale crepe	PC

の溶液をシャーレに流し込み、風乾後、室温で真空乾燥してゴムフィルムを作製した。

2.3 試料の精製

天然ゴムに含まれている脂質は、アセトン抽出およびエステル交換により除去した。

2.3.1 アセトン抽出

試料を約1 mm 四方に細かく切り、円筒濾紙に入れ、ソックスレー抽出器を用いて遮光しながら窒素雰囲気下で24時間アセトン抽出を行った。

得られたゴムをアセトン抽出 NR (NR AE) とした。

2.3.2 エステル交換

NR AE を1 w/w%となるように乾燥トルエンに溶解した。この溶液に直前に調製したナトリウムメトキシド/メタノール溶液をゴム1 g に対して10 ml となるように滴下ロートを用いて窒素雰囲気下でゆっくり滴下した。滴下後、窒素雰囲気下で3時間攪拌して反応を行った後、メタノールでゴム分を凝固させた。トルエン/メタノールで再沈精製を3回行い、得られたゴムを室温で1週間減圧乾燥した。得られたゴムを(エステル交換 NR) NR TE とした。

2.4 測定

2.4.1 FT-IR 測定

FT-IR 測定は、JASCO FT-IR 410 分光光度計を用い、分解能を 4 cm^{-1} 、400 から 4000 cm^{-1} の範囲で、100 回積算することにより行った。脂肪酸エステルの含有量は、ステアリン酸メチルエステルと合成 *cis*-1,4 ポリイソプレン(クラブレン IR 10)の混合物を標準試料として作成した校正曲線を用いて決定した。

2.4.2 SEC 測定

サイズ排除クロマトグラフィー (SEC) 測定は、ポンプ(東ソー株式会社 CCPD)、示差屈折計(東ソー株式会社 RI 8012)、紫外可視検出器(東ソー株式会社 UV 8011)、カラム(東ソー株式会社 G 4000 HHR×2, G 6000 HHR×1)を用い、展開溶媒として THF、流速 1 ml/min 、カラムオープン温度を 30°C に設定し、試料濃度 $0.05\text{ w/w\%}$ で行った。分子量、分子量分布は、標準ポリスチレン(分子量 2.89×10^6 , 1.26×10^6 , 7.006×10^5 , 3.55×10^5 , 1.07×10^5 , 3.79×10^4 , 9.10×10^3)を用いて算出した。天然ゴムの THF $0.05\text{ w/w\%}$ 溶液は、細孔径 $0.1\mu\text{m}$ のWhatmanメンブレンフィルターで濾過した。

2.4.3 窒素含有量

天然ゴムの窒素含有量は、マレーシアゴム研究所(RRIM)の試験法 B 7 に記載されている Kjeldahl 法により決定した。天然ゴム 0.1 g および $\text{K}_2\text{SO}_4:\text{CuSO}_4:\text{Se}$ (15:2:1)触媒 0.65 g を Kjeldahl フラスコに移し、濃硫酸 2.5 ml を加え、バーナーを用いて溶液が透明緑色に変わるまで弱火で加熱した。透明緑色の溶液を三ツ口丸底フラスコに移し、水酸化ナトリウム水溶液を加え、水蒸気蒸留を行った。回収した留分にメチルレッドを指示薬として加え、 $0.01\text{ N H}_2\text{SO}_4$ で滴定を行った。溶液が赤色から淡黄色に変化した点を終点とした滴定量(V_1)を読み取った。ブランク試料としてゴムを加えずに濃硫酸と触媒だけの溶液を調製し、同様の操作を行って滴定量(V_0)を読み取った。窒素含有量は次式を用いて見積もった。

$$\%N = \frac{(V_1 - V_0) \times 10^{-3} \times 0.01 \times 14}{0.1} \times 100$$

2.4.4 NMR 測定

溶液 NMR 測定は日本電子(株)製 FT-NMR JNM-ECA 400 および JNM-EX 400 を用いて、表 2 の条件で行った。

3. 結果と考察

表 3 に各試料のアセトン抽出前後での重量減少率を示す。重量減少率は試料に依存した。特に、SMR 20 の重量減少率は $2.9\text{ w/w\%}$ で最大であり、TSS 8[®]は $1.5\text{ w/w\%}$ で最小であった。TSS 8[®]や RSS はラテックスに酸を添加して凝固した天然ゴムを原料としていることに対して、SMR 20 や SVR 10 はラテックスが自然凝固したカップランプを原料としている。それゆえ、SMR 20 や SVR 10 に多くの不純物が含まれ、アセトン抽出前後での重量減少率が大きくなったと考えられる。

表 4 にアセトン抽出前後における各試料の窒素含有率およびエステル含有率を示す。窒素含有率はアセトン抽出前後で大きな変化は見られなかった。これに対して、エステル含有率はアセトン抽出により大きく減少した。エステル含有率の減少は、アセトン抽出により混合脂肪酸エステルが除去されたことによる。PC、STR 5 L、RSS 3、TSS 8[®]の混合脂肪酸エステル含有率は $30\sim 40\text{ w/w\%}$ 程度であった。これに対して、SVR 10 および SMR 20 の混合脂肪酸エステル含有率は $50\sim 60\text{ w/w\%}$ であった。SVR 10 および SMR 20 の高い混合脂肪酸エステル含有率は、表 3 に示されたアセトン抽出前後での高い重量減少率とよく一致している。また、アセトン抽出後の STR 5 L の結合脂肪酸エステル含有率は $13.5\text{ mmol/kg rubber}$ で最大であり、その他の試料の結合脂肪酸エステル含有率は同程度であった。一方、窒素含有率は、試料によって大きく異なり、SMR

Table 2 Measurement conditions of NMR

	^1H	^{13}C
Solvent	C_6D_6	CDCl_3
Sample tube	5 mm ϕ	10 mm ϕ
Frequency	399.65 MHz	100.40 MHz
Data point	32768	32768
Pulse delay time	4.952 sec	4.456 sec
Pulse width	6.1 μs	4.5 μs
Acquisition time	2.048 sec	0.544 sec
Scan	5000	40000
Temperature	323 K	room temp.
Sample weight	15 mg	300 mg

Table 3 Acetone extract content

Sample	Acetone extract content (w/w%)
PC	2.2
STR 5 L	2.3
RSS 3	1.6
TSS 8	1.5
SVR 10	2.6
SMR 20	2.9

Table 4 Ester content and nitrogen content before and after acetone extraction and free fatty acid ester percentage

Sample	non-AE		AE		Free fatty acid ester (w/w%)
	%N (w/w%)	Ester (mmol/kg-rubber)	%N (w/w%)	Ester (mmol/kg-rubber)	
PC	0.288	14.8	0.276	8.4	43
STR 5 L	0.415	21.4	0.408	13.5	37
RSS 3	0.414	12.2	0.345	8.5	30
TSS 8	0.480	12.4	0.435	7.6	39
SVR 10	0.228	24.3	0.213	9.4	61
SMR 20	0.190	20.0	0.166	9.9	51

20 は TSS 8[®] の値の 1/3 程度であった。

図 2 にアセトン抽出後の各試料の FT-IR スペクトルを示す。3280, 1624 および 1540 cm⁻¹ にタンパク質のペプチド結合における N-H 伸縮振動, アミド 1 バンド (C=O の伸縮振動) およびアミド 2 バンド (N-H 変角振動, C-N 伸縮振動) に由来する吸収が示された。PC, SVR 10 および SMR 20 のスペクトルにおけるこれらの吸収強度は, RSS 3, STR 5 L および TSS 8[®] のスペクトルに示されたものよりも小さかった。これは, 表 4 に示された窒素含有率の結果と合致しており, PC, SVR 10 および SMR 20 に含まれるタンパク質量が少ないことによる。一方, 1730 cm⁻¹ に示された吸収は, 脂肪酸エステル C=O の伸縮振動に由来する。表 4 に示されたようにすべての試料における結合脂肪酸量は同程度であることを反映して, 1730 cm⁻¹ の吸収強度は同程度であった。

図 3 に各試料の可溶画分の SEC 曲線を示す。分子量および分子量分布は試料によって大きく異なっていた。二峰性分布を示した試料の多分散度は 6 から 14 であった。天然ゴムの二峰性分布は, 分岐構造に由来するものである¹⁴⁾。SVR 10 と RSS 3 の SEC 曲線は二峰性を示し, 低分子量側に大きなピークが確認された。これは, SVR 10 の高温条件下での製造工程および RSS 3 の長時間にわたる薫製室での乾燥により分子鎖切断が生じたことに起因すると考えられる。

図 4 にアセトン抽出を行った各試料の ¹H NMR スペクトルを示す。ここで, ¹H NMR 測定に用いた溶媒は C₆D₆ である。¹H NMR スペクトルには, 1.77, 2.20 および 5.29 ppm に大きなシグナルが現れた。これらのシグナルは, 文献に従い, それぞれ *cis*-1,4-イソプレン単位のメチル (CH₃) 基, メチレン (CH₂) 基および不飽和メチン (CH) 基に帰属した¹⁵⁾。また, 2.63 ppm に小さなシグナルが現れた。このシグナルは, これまでの研究では, 混在する不飽和脂肪酸の酸化により生じたエポキシ基に帰属されてきた。しかしながら, 本研究では, アセトン抽出によって混在する脂肪酸エステルを除去したにもかかわらず, 天然ゴムの ¹H NMR スペクトルに 2.63 ppm にシグナルが示されていたことから, 2.63 ppm のシグナルはエポキシ化イソプレン単位のメチン基に帰属した。エポキシ化イソプレン単位は *cis*-1,4-イソプレン単位がエポキシ化されたことにより天然ゴムの主鎖にエポキシ基が導入されたことを示唆している。生合成では, 天然ゴムの主鎖にエポキシ基が導入される反応は起こり得ない。すなわち, 天然ゴムをバラ

Fig 2 Fourier transform infrared spectra of (a) PC AE, (b) STR 5 L AE, (c) RSS 3 AE, (d) TSS 8[®] AE, (e) SVR 10 AE and (f) SMR 20 AE after acetone extraction

Fig 3 Molecular weight distributions (MWD) of (a) TSS 8[®] AE, (b) SMR 20 AE, (c) SVR 10 AE, (d) PC AE, (e) STR 5 L AE, (f) RSS 3 AE after acetone extraction

Fig 4 ¹H NMR spectra for (a) PC AE, (b) RSS 3 AE, (c) STR 5 L AE, (d) TSS 8[®] AE, (e) SVR 10 AE, and (f) SMR 20 AE after acetone extraction

ゴムノキから採取後、乾燥している間に酸化等の反応が起こり、天然ゴムにエポキシ基が導入されたものと考えられる。1.5~1.8 ppm の範囲を拡大したスペクトルを図4に示す。PC AE(a), RSS3 AE(b)およびSTR5L AE(c)では1.64 ppm 付近に1つのシグナルが現れたが、TSS8® AE(d), SVR10 AE(e)およびSMR20 AE(f)では1.64 ppm と1.67 ppm に2つのシグナルが現れた。文献に従い、1.64 ppm のシグナルは、*trans-trans* 連鎖の *trans* 1,4 イソプレン単位のメチル基に帰属し、1.67 ppm のシグナルは *cis-trans* 連鎖の *trans* 1,4 イソプレン単位のメチル基に帰属した。しかしながら、1.64 ppm および1.67 ppm のシグナルは互いに重なり合い、明確に分離することはできなかった。そこで、ナトリウムメトキシドを用いてエステル交換反応を行うことにより、結合脂肪酸を除去し、生合成由来の化学的架橋点の切断を試みた。

図5にナトリウムメトキシドを用いてエステル交換を行ったPC TE(a), RSS3 TE(b), STR5L TE(c), TSS8® TE(d), SMR20 TE(e)の¹H NMR スペクトルを示す。1.4~1.8 ppm の範囲を拡大したところ、1.64 ppm と1.67 ppm のシグナルは明確に分離されていることが示された。PC TE(a), RSS3 TE(b)およびSTR5L TE(c)では1.64 ppm 付近に1つのシグナルが現れたが、TSS8® TE(d)およびSMR20 TE(e)では1.64 ppm と1.67 ppm に2つのシグナルが現れた。*trans-trans* 連鎖の *trans* 1,4 イソプレン単位のメチル基に帰属される1.64 ppm のシグナルは、生合成由来の ω 末端の ω *trans-trans* 連鎖によるものであると考えられる。一方、*cis-trans* 連鎖の *trans* 1,4 イソプレン単位のメチル基に帰属される1.67 ppm のシグナルは *cis* 1,4 イソプレン単位が *cis-trans* 異性化したことにより生じた *trans* 1,4 イソプレン単位であると考えられる。以上より、TSS8®およびSMR20では製造工程で *cis-trans* 異性化が起こることにより *cis-trans* 連鎖の *trans* 1,4 イソプレン単位が生成したが、PC STR5L およびRSS3では *cis-trans* 異性化が起こらなかったためアブノーマルグループはほとんど生成していないことが明らかとなった。

エポキシ化および *cis-trans* 異性化は天然ゴムの酸化劣化と密接な関係がある。それ故、エポキシ基含有率および *cis-trans* 異性化により生じた *trans* 1,4 イソプレン単位含有率を定量的に求めることが重要である。エポキシ基含有率 ($\chi_{2.63\text{ppm}}$) はエポキシ基に由来する2.63 ppm のシグナルと *cis* 1,4 イソプレン単位に由来する1.77 ppm のシグナル強度比から、*trans* 1,4 イソプレン単位含有率 ($\chi_{1.64-1.67\text{ppm}}$) は *trans* 1,4 イソプレン単位に由来する1.64 1.67 ppm と1.77 ppm のシグナルの強度比から、式(1)および式(2)を用いて見積もることができる。

$$\chi_{2.63\text{ppm}}(\%) = \frac{I_{2.63\text{ppm}}}{I_{1.77\text{ppm}}} \times 100 \quad (1)$$

$$\chi_{1.64-1.67\text{ppm}}(\%) = \frac{I_{1.64-1.67\text{ppm}}}{I_{1.77\text{ppm}}} \times 100 \quad (2)$$

ここで、 I はシグナル強度および下付きの数字はシグナルの化学シフトの値を表している。 $\chi_{1.64-1.67\text{ppm}}$ は、*cis-trans*

異性化により生じた *trans* 1,4 イソプレン単位と ω *trans-trans* 連鎖の *trans* 1,4 イソプレン単位の和である。

表5に各試料のエポキシ基含有率および *trans* 1,4 イソプレン単位含有率を示す。エポキシ基含有率および *trans* 1,4 イソプレン単位含有率はPCで最も低く、PC, TSS8®, STR5L, RSS3, SMR20, SVR10の順に高くなった。これにより、酸化劣化によるダメージはSVR10で最も大きく、SMR20, RSS3, STR5L, TSS8®, PCの順に小さくなることが明らかとなった。これは、SVR10およびSMR20の製造工程における乾燥温度が高い(110~130) ため、ゴム分子内にラジカルが発生しやすくなったことによると考えられる。

図6にアセトン抽出後の各試料の¹³C NMR スペクトルを示す。ここで、¹³C NMR 測定に用いた重溶媒はCDCl₃である。¹³C NMR スペクトルには23.4, 26.4, 32.2, 125.0 および135.2 ppm に大きなシグナルが現れた。これらは、文献に従い、*cis* 1,4 イソプレン単位のC5, C4, C1, C3およびC2にそれぞれ帰属した¹⁵⁾。PC AE(a), RSS3 AE(b)およびSTR5L AE(c)では39.8 ppm に1つのシ

Fig 5 Expanded ¹H NMR spectra for (a) PC TE, (b) RSS3 TE, (c) STR5L TE, (d) TSS8® TE and (e) SMR20 TE

Table 5 Epoxy content and *trans* content of commercial rubbers

Sample	$\chi_{2.63\text{ppm}}(\%)$	$\chi_{1.64-1.67\text{ppm}}(\%)$
PC	0.015	0
STR5L	0.045	0.045
RSS3	0.048	0.046
TSS8	0.036	0.037
SVR10	0.075	0.084
SMR20	0.075	0.058

Fig. 6 ^{13}C NMR spectra for (a) PC AE, (b) RSS 3 AE, (c) STR 5 L AE, (d) TSS 8[®] AE, (e) SVR 10 AE, and (f) SMR 20 AE after acetone extraction

グナルが現れたが、TSS 8[®] AE (d)、SVR 10 AE (e) および SMR 20 AE (f) では 39.8 ppm に 1 つ および 40.0 ppm に 1 つ のシグナルが現れた。これまでの研究では、39.8 ppm のシグナルは、*trans-trans* 連鎖の *trans* 1,4 イソプレン単位に帰属されているが、40.0 ppm のシグナルは、*cis-trans* 連鎖の *trans* 1,4 イソプレン単位に帰属されている。これにより、TSS 8[®]、SVR 10 および SMR 20 では製造工程で *cis-trans* 異性化が起こることにより *cis-trans* 連鎖の *trans* 1,4 イソプレン単位が生成したが、PC、STR 5 L および RSS 3 では *cis-trans* 異性化が起こらなかったためアブノーマルグループはほとんど生成していないことが裏付けられた。

PC AE (a)、RSS 3 AE (b)、STR 5 L AE (c)、TSS 8[®] AE (d)、SMR 20 AE (f) の ^{13}C NMR スペクトルでは、60.8、64.4、64.5 ppm に小さなシグナルが現れていた。過去の研究では、60.8 および 64.5 ppm のシグナルは、エポキシ化された *cis* 1,4 イソプレン単位の C_2 (C) および C_3 (CH) に帰属されている。一方、64.4 ppm のシグナルは、 α 末端の複合リン脂質に含まれるグリセリドの CH_2OCO もしくはモノ またはジ-リン酸基の CH_2OP に帰属されている。この帰属を検証するため、Distortionless enhancement by polarization transfer (DEPT) 測定を行った。

図 7 に STR 5 L AE の DEPT スペクトルを示す。64.4 ppm のシグナルは、DEPT 135 (c) では下方に現れ、DEPT 45 (a) では上方に現れたが、DEPT 90 (b) では消失したため、64.4 ppm のシグナルは 2 級炭素 (メチレン基) に帰属した。一方、64.5 ppm のシグナルは、DEPT 45 (a)、DEPT 90 (b) および DEPT 135 (c) で上方に現れたため、3 級炭素 (メチン基) に帰属した。これにより、64.5 ppm のシグナルはエポキシ化された *cis* 1,4 イソプレン単位のメチン基であり、64.4 ppm のシグナルは CH_2OP または CH_2OCO 基のメチレン基であることが確認された。60.8 ppm のシグナルは DEPT 45 (a)、DEPT 90 (b) および DEPT 135 (c) で出現しなかったため 4 級炭素に帰属した。以上より、60.8

Fig. 7 ^{13}C NMR spectra with pulse sequences of DEPT for STR 5 L: (a) DEPT 45, (b) DEPT 90, and (c) DEPT 135

および 64.5 ppm のシグナルはエポキシ化された *cis* 1,4 イソプレン単位の C_2 (4 級炭素) および C_3 (メチン基) にそれぞれ帰属され、64.4 ppm のシグナルは、 α 末端の複合リン脂質に含まれるグリセリドの CH_2OCO もしくはモノ またはジ-リン酸基の CH_2OP に帰属されることが確認できた。

^{13}C NMR スペクトルの *cis-trans* 連鎖の *trans* 1,4 イソプレン単位に由来する 40 ppm のシグナルおよび ω *trans-trans* 連鎖の *trans* 1,4 イソプレン単位に由来する 39.8 ppm のシグナル強度比から、式(3)および式(4)を用いて *cis-trans* 異性化により生じた *trans* 1,4 イソプレン単位含有率 ($\chi_{40.0\text{ppm}}$) および ω *trans-trans* 連鎖の *trans* 1,4 イソプレン単位含有率 ($\chi_{39.8\text{ppm}}$) を求めた。

$$\chi_{40.0\text{ppm}}(\%) = \frac{I_{40.0\text{ppm}}}{I_{23.4\text{ppm}}} \times 100 \quad (3)$$

$$\chi_{39.8\text{ppm}}(\%) = \frac{I_{39.8\text{ppm}}}{I_{23.4\text{ppm}}} \times 100 \quad (4)$$

ここでの I はシグナル強度、下付きの数字はシグナルの化学シフトの値、 $I_{23.4\text{ppm}}$ は *cis* 1,4 イソプレン単位に由来するシグナル強度を表している。

表 6 に PC、RSS 3、STR 5 L、TSS 8[®]、SVR 10 および SMR 20 の *cis-trans* 連鎖および ω *trans-trans* 連鎖の *trans* 1,4 イソプレン単位含有率を示す。 ω *trans-trans* 連鎖の *trans* 1,4 イソプレン単位含有率 ($\chi_{39.8\text{ppm}}$) は、ゴムのグレードに依存しなかった。一方、*cis-trans* 連鎖の *trans* 1,4 イソプレン単位含有率 ($\chi_{40.0\text{ppm}}$) の値は、PC、RSS 3 および STR 5 L で 0% であり、TSS 8[®] で 0.042%、SVR 10 で 0.096%、SMR 20 で 0.16% であった。これまでの研究では、天然ゴムの *cis-trans* 異性化は、リブドスモークドシート (RSS) を作製する際の燻煙により発生した NO_2 および SO_2 等のガスの影響により生じると報告されてきた¹⁰⁾。しかしながら、本研究により RSS 3 の *cis-trans* 連鎖の *trans* 1,4 イソプレン単位含有率が 0% であったことから、燻煙は *cis-trans* 異性化にほとんど影響しないことがわかった。一方、TSS 8[®]、SVR 10 および SMR 20 で *cis-trans* 連鎖の *trans* 1,4 イソプレン単位が検出されたことから、乾燥温度が高い (110~130) ことにより *cis-trans* 異性化が生じたこ

Table 6 *trans-trans* content and *cis-trans* content of commercial rubbers

Sample	$\chi_{39.8\text{ppm}}(\%)$	$\chi_{40.0\text{ppm}}(\%)$
PC	0.080	0
STR 5 L	0.088	0
RSS 3	0.117	0
TSS 8	0.061	0.042
SVR 10	0.073	0.096
SMR 20	0.103	0.163

とが明らかとなった。

以上の結果から、PC、RSS 3、STR 5 L、TSS 8[®]、SVR 10 および SMR 20 は 2 つのグループに大別できると考えられる。

1. PC、RSS 3 および STR 5 L

cis-trans 連鎖の *trans* 1,4 イソプレン単位を含有しないが、アブノーマルグループとしてエポキシ基を有する。

2. TSS 8[®]、SVR 10 および SMR 20

アブノーマルグループとして *cis-trans* 連鎖の *trans*

1,4 イソプレン単位およびエポキシ基を有する。

アブノーマルグループの違いは、天然ゴムの製造工程に起因すると考えられる。PC、RSS 3 および STR 5 L の乾燥温度は 50~70 であるのに対し、TSS 8[®]、SVR 10 および SMR 20 の乾燥温度は 110~130 であった。すなわち、乾燥温度が高いゴムは製造工程でより深刻なダメージを受けていることが明らかとなった。

4. 結 論

製造工程が異なる、6 つの天然ゴム (PC、RSS 3、STR 5 L、TSS 8[®]、SVR 10 および SMR 20) の構造を溶液 NMR 法により解析した。6 つの天然ゴムは、主成分の *cis* 1,4 イソプレン単位の他に生合成に由来する ω *trans-trans* 連鎖の *trans* 1,4 イソプレン単位とエポキシ基を含んでいることを見出した。TSS 8[®]、SVR 10 および SMR 20 は *cis-trans* 異性化により生じた *cis-trans* 連鎖の *trans* 1,4 イソプレン単位を微量に含んでいたが、PC、RSS 3 および STR 5 L は *cis-trans* 連鎖の *trans* 1,4 イソプレン単位を含んで

いなかった。TSS 8[®]、SVR 10 および SMR 20 の製造工程における乾燥温度は 110~130 であるが PC、RSS 3 および STR 5 L の乾燥温度は 50~70 であることから、乾燥温度が高い過酷な条件で製造された天然ゴムは酸化による深刻なダメージを受けていることが明らかとなった。

参 考 文 献

- 1) Gent, A., Kawahara, S. and Zhao, J.: *Rubber Chem. Technol.*, 71, 668(1995)
- 2) Subramaniam, A.: In "Immunology and Allergy Clinics of North America; Latex Allergy", Vol. 15, Fink, J. N., Ed., W. B. Saunders, Philadelphia, P. 1 (1995)
- 3) Tanaka, Y., Kawahara, S. and Tangpakdee, J.: *Kautsch. Gummi Kunst.*, 50, 6(1997)
- 4) Angulo-Sanchez J. L. and Carallero-Mata P.: *Rubber Chem. Technol.*, 54, 34(1981)
- 5) Fuller, K. N. G. and Fullton, W. S.: *Polymer*, 31, 609 (1990)
- 6) Burfield, D. R., Chew, L. C. and Gan, S. N.: *Polymer*, 17, 713(1976)
- 7) Eng, A. H., Tangpakdee, J. T., Kawahara, S., and Tanaka, Y.: *J. Rubber Res.* 12, 11(1997)
- 8) Cunneen, J. I.: *Proc. Int. Rubber Conf. Washington.*, 514 (1959)
- 9) Farley, P. S.: *J. Nat. Rubber Res.*, 6, 223(1991)
- 10) Farley, P. S.: *J. Nat. Rubber Res.*, 6, 215(1991)
- 11) Eng, A. H., Kawahara, S. and Tanaka, Y.: *Rubber Chem. Technol.*, 67, 159(1993)
- 12) Chaikumpollert, O., Sae-heng, K., Wakisaka, O., Mase, A., Yamamoto, Y. and Kawahara, S.: *Polym. Degrad. Stabil.*, 96, 1989(2011)
- 13) Eng, A. H., Kodama, S., Tangpakdee, J. T., Kawahara, S. and Tanaka, Y.: *J. Rubber Res.*, 1, 199(1998)
- 14) Amnuaypornsrri, S., Tarachiwin, L. and Tangpakdee, J. T.: *J. Appl. Polym. Sci.*, 115, 3645(2010)
- 15) Tanaka, Y.: *Rubber Chem. Technol.*, 74, 355(2001)