

## 亜鉛 K 殻 XAFS 測定によるタンポポ天然ゴムの加硫の研究 Study on Vulcanization of Dandelion Natural Rubber by Zinc K-edge XAFS Measurement

池田 裕子<sup>a</sup>, Junkong Preeyanuch<sup>a</sup>, 榊 優太<sup>a</sup>, 中島 太智<sup>a</sup>, 宮地 皓佑<sup>a</sup>, 小森 寛之<sup>b</sup>  
Yuko Ikeda<sup>a</sup>, Preeyanuch Junkong<sup>a</sup>, Yuta Sakaki<sup>a</sup>, Taichi Nakajima<sup>a</sup>, Kosuke Miyaji<sup>a</sup>, Hiroyuki Komori<sup>b</sup>

<sup>a</sup>京都工芸繊維大学, <sup>b</sup>アイエス技研(株)  
<sup>a</sup>Kyoto Institute of Technology, <sup>b</sup>Aiesu Giken, Co.

へベア天然ゴムの代替ゴムとして世界で最も注目されているゴムの一つであるタンポポ天然ゴムの高性能化への指針を示すために、シンクロトロン放射光亜鉛 K 殻 X 線吸収微細構造測定を用いて検討を行った。その結果、タンポポ天然ゴム中の非ゴム成分と酸化亜鉛との反応が生じていることが認められ、材料設計に基づいてタンポポ天然ゴムを加硫反応に供するためには、適切な精製が必要であることが判った。

**キーワード：** 加硫, タンポポ天然ゴム, XAFS 測定

### 背景と研究目的：

免震ゴムや航空機用タイヤ等の製品に代表されるように、硫黄架橋天然ゴムは我々の生活において無くてはならない材料である。多くのゴム材料は、硫黄架橋(加硫)反応による三次元網目形成により、はじめて有用なゴム材料となることから、加硫反応は極めて重要な製造プロセスである。このゴムの硫黄架橋反応は、既に約 180 年の歴史を有し、これまで様々な改良が行われ、ゴム製品製造技術は目覚ましい発展を遂げてきた[1]。しかし、その硫黄架橋構造形成の反応機構については、未だ十分には明らかにされておらず、今後の低炭素化時代における安全で安心な社会の構築に役立つ高性能ゴム製品製造のために、その反応機構の解明が急がれている。

一方、現在、使用されている天然ゴムの 98%以上はアジアで採培されているへベア樹から採取されており、しかも栽培へベア樹のほぼ全てはウイッカムがアマゾンのタパジヨス河左岸で採取したものの子孫であるため遺伝子の多様性の点で問題があり絶滅しやすい状況にある。そして、へベア天然ゴムの樹には、南アメリカ枯葉病に対する病理学的に有効な対策が未だ確立されていない。このような状況下、近年頻発している地球規模の温室効果による異常気象の発生等により、東南アジアで栽培されるへベア天然ゴムの生産量が不足し、世界的な社会問題になることが懸念されている[2,3]。

このように、天然ゴム産出量の維持は人類にとって極めて重要な課題となっており、自動車関連産業を中心に、その解決への試みが勢いを増してきた。その一つの解決案として、へベア代替天然ゴムの実用化が積極的に行われるようになってきた[3]。しかし、天然ゴム中には多種類の非ゴム成分が含まれており、未だに、その成分の全貌は解明されていない。従って、高性能天然ゴム材料製造には、化学的な観点からの硫黄架橋反応を検討する必要がある。

そこで本研究では、へベア天然ゴムの代替天然ゴムとして有力視されているタンポポ天然ゴムの有効利用を図るために、亜鉛 K 殻吸収端 X 線吸収微細構造 (Zn K-edge XAFS) 測定を行って、タンポポ天然ゴム中の非ゴム成分と酸化亜鉛の反応に関して検討を行ったので報告する。

### 実験：

タンポポ天然ゴムは、植物から得られたものをそのまま使用した。汎用のゴム加工法により、タンポポ天然ゴムを室温下、二本ロールを用いて酸化亜鉛 (ZnO) を所定量混練して、ゴム配合物を作製した。Zn K-edge XAFS 測定は、モノクロメーターとして Si (311) を用いて、透過法により行った。測定は、配合物を加熱用セルに装填し、SPring-8 の BL14B2 にて室温と所定の加熱温度で測定を行った。また、イソプレンゴムに同じ量の酸化亜鉛を添加した系を参照試料として同様の

方法により作製し、Zn K-edge XAFS 測定に供した。各試料コードを DR-ZnO 及び IR-ZnO とする。得られたデータをソフトウェア Athena により解析した。

#### 結果および考察：

一例として、図 1 に室温下 Zn K-edge XAFS 測定で得られた DR-ZnO と IR-ZnO の吸収端近傍領域の XAFS スペクトルを示す。点線で示す DR-ZnO のスペクトルの吸収端エネルギーのピーク形状は、実線で示す IR-ZnO スペクトルと異なっていることが判った。加熱下で得られた XAFS スペクトルにも異なる傾向が認められた。これらの結果は、タンポポ天然ゴム中に酸化亜鉛と反応する非ゴム成分が存在することを示唆した。従って、我々が既に報告した加硫の分子設計につながる加硫の反応中間体“複核ブリッジ型二配座亜鉛／ステアレート錯体” [4] を生成させるためには、適切な方法で非ゴム成分を除く必要があることが判った。

加硫反応の鍵物質である反応中間体生成からの探究は、タンポポ天然ゴムを有用なゴム材料として利用するために意義深いと考えられる。

#### 今後の課題：

測定で得られた XAFS スペクトルについて成分分離を行うなど、引き続き Zn K-edge XAFS スペクトルの定量解析を行う。また、ゴム種の違いによる影響や硫黄含有系における Zn K-edge XAFS 測定結果の検討を行う。そして、それらの結果を引張物性や動的粘弾性、SPring-8 で行う伸長結晶化挙動と相関付ける。最終的に結果の総括を行い、へベア天然ゴムの代替ゴムとなりうるタンポポ天然ゴムの高性能化につながる材料設計指針を提出する。

#### 参考文献：

- [1] Coran, A. Y. *The Science and Technology of Rubber*, 2nd ed.; Mark, J. E., Erman, B., Eirich, F. R., Eds.; Academic Press: San Diego, 1994.
- [2] Ikeda, Y.; Tohsan, A.; Kohjiya, K.: Renewed Consideration on Natural Rubber Yielding Plants: A Sustainable Development Standpoint, in “Sustainable Development: Processes, Challenges and Prospects”, Nova Science Publishers, New York, Chapter 3, pp. 65-85, 2015.
- [3] Chem. & Eng. News (p.18, April 20, 2015).
- [4] Ikeda, Y.; Yasuda, Y.; Ohashi, T.; Yokohama, H.; Minoda, S.; Kobayashi, H.; Honma, T. *Macromolecules* **2015**, *48*, 462–475.

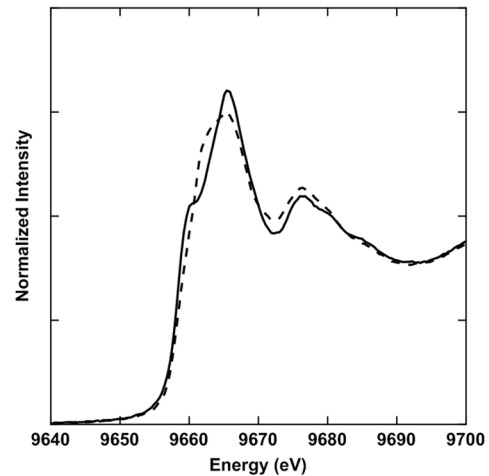


図 1. 室温における DR-ZnO (点線) と IR-ZnO (実線) の吸収端近傍領域の Zn K-edge XAFS スペクトル。