

超小角 X 線散乱測定で明らかにする天然ゴムの高次構造
**Higher-order structure of natural rubber
revealed by ultra-small X-ray scattering measurement**

池田 裕子, 東谷 仁史, 浅井 華子
Yuko Ikeda, Norihito Higashitani, Hanako Asai

京都工芸繊維大学
Kyoto Institute of Technology

力学的性質に優れる天然ゴムの構造と物性の相関を明らかにするために、超小角 X 線散乱測定を行った。天然ゴムの非ゴム成分に由来すると考えられる高次構造について検討し、そのモルロジーに関する知見を得た。また、天然ゴムと脱たんぱく質天然ゴムとの高次構造の違いについての知見も得た。

キーワード：天然ゴム、高次構造、非ゴム成分

背景と研究目的：

天然ゴム (NR) は現在でも全ゴム消費量の 40% を越える物質であり、飛行機や大型トラックなどのタイヤや免震ゴム、保健衛生用筒型チューブなど、様々な分野における材料として使用されている。これらは化学合成で得られるゴムでは代替不能な用途であり、NR は我々の社会になくってはならない物質となっている。では、「なぜ、NR は力学物性に優れるのか？ NR のどのような特徴が高性能ゴムとして有功に機能しているのか？」これらを明らかにして 21 世紀のゴム工業に役立てることを目的として研究を行った。我々は、ゴムのエントロピー弾性に伴う構造変化に関する研究を特に NR 架橋体の伸長結晶化の点から展開してきた [1-4]。その過程で、非ゴム成分が繰り返し変形に伴う伸長結晶化や応力軟化に影響することを見出した [5]。また、SPring-8 での小角 X 線散乱測定と東大物性研究所での小角中性子散乱測定を併用して NR の構造と物性の相関について検討を加え、NR 中の非ゴム成分が形成する高次構造が NR の特異な物性発現の大きな要因であることを明らかにした [6]。しかし、それらは小角散乱領域での結果に留まり、さらに超小角 X 線散乱測定での検討が必要となっていた。

実験：

固形天然ゴム (NR) と脱たんぱく質化した天然ゴム (DPNR) を試料とし、室温下、SPring-8 の BL19B2 ラインにて X 線強度 18keV、波長 0.689Å、カメラ長 34.8m で超小角 X 線散乱 (USAXS) 測定を行った。

結果および考察：

図 1 に NR と DPNR の USAXS プロファイルを示す。NR では、たんぱく質やリン脂質などの非ゴム成分の凝集構造に由来すると考えられる散乱曲線の立ち上がりが小角側で認められた。DPNR でも、同様に主にリン脂質に由来すると推定される非ゴム成分の凝集構造に起因すると考えられる散乱曲線の立ち上がりが小角側で検出された。しかし、たんぱく質がかなりの割合で除かれた DPNR では、散乱強度は NR より小さいことが判った。そこで、先ず、おおよその非ゴム成分の凝集構造の大きさを見積もるために、これまで我々が行ってきたゲル化の Tree モデルと二相不均一構造に基づく Debye-Bueche 型散乱関数をあわせる方法により、物理的相互作用でネットワークを形成するポリマーの高次構造解析 [7] を行った。そのフィッティング結果を図 1 のそれぞれのプロファイル中、実線で示す。その結果、NR の非ゴム成分の凝集構造は数十ナノメートルの大きさで、凝集構造間の距離

は百～二百ナノメートルの大きさであると評価することができた。DPNR では、非ゴム成分の凝集構造の大きさもそれらの距離も共に NR より大きくなることが判った。

これらの知見は、NR や DPNR の原子間力顕微鏡観察結果 [6] や試料の応力-歪特性 [6] を解釈する上で有用な知見となった。

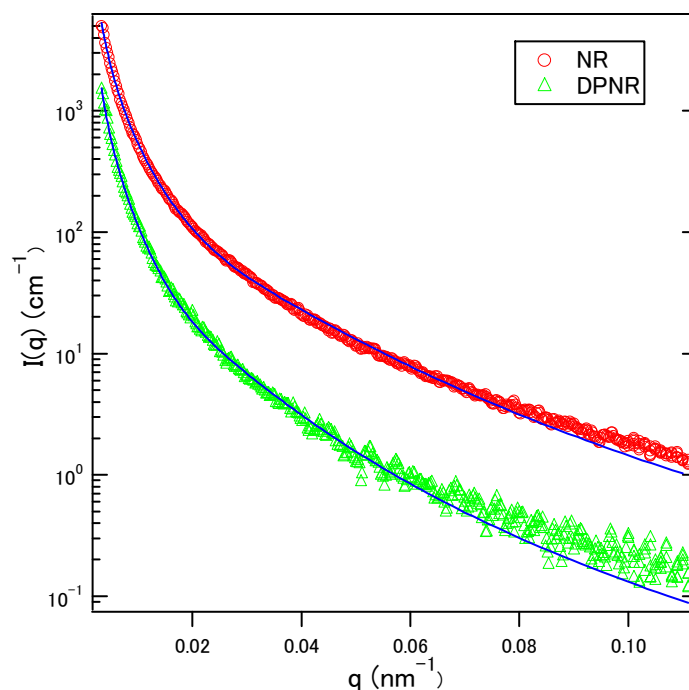


図 1. USAXS profiles of NR and DPNR.

今後の課題：

精度を高めて解析するとともに、さらに適切な構造解析用の関数を検討し、それを用いて詳細に NR および DPNR の高次構造を解析する。そして、これまでに得た原子間力顕微鏡観察結果や応力-歪特性との相関を検討して天然ゴムの高性能性に与える非ゴム成分の構造因子について知見を得る。この研究目的の遂行には、SPRING-8 の BL19B2 は大変有用である。

参考文献：

- [1] Y. Ikeda, Y. Yasuda, S. Makino, S. Yamamoto, M. Tosaka, K. Senoo, S. Kohjiya, *Polymer*, **48**, 1171-1175 (2007).
- [2] M. Tosaka, S. Murakami, S. Poompradub, S. Kohjiya, Y. Ikeda, S. Toki, I. Sics, B. S. Hsiao, *Macromolecules*, **37**, 3299-3309 (2004).
- [3] M. Tosaka, S. Kohjiya, S. Murakami, S. Poompradub, Y. Ikeda, S. Toki, I. Sics, B. Hsio, *Rubber Chem. Technol.*, **77**, 711-723 (2004).
- [4] Y. Ikeda, Y. Yasuda, K. Hijikata, M. Tosaka, S. Kohjiya, *Macromolecules*, **41**, 5876-5884 (2008).
- [5] 浅井華子, 井川大裕, 池田裕子, *Polym. Preprints, Jpn*, **57**(2), 3560 (2008).
- [6] T. Karino, Y. Ikeda, Y. Yasuda, S. Kohjiya, M. Shibayama, *Biomacromolecules*, **8**, 693-699 (2007).
- [7] Y. Ikeda, T. Murakami, Y. Yuguchi, K. Kajiwara, *Macromolecules*, **31**, 1246-1253 (1998).