

トチュウエラストマー®の組成と物性

Components and Physical Properties of Eucommia Elastomer



武野真也	Shinya Takeno	①
利光謙一	Kenichi Toshimitsu	②
辻本敬	Takashi Tsujimoto	③
柚木功	Isao Yuki	④
武野カノクワン	Kanokwan Takeno	①
原田陽子	Yoko Harada	④
宇山浩	Hiroshi Uyama	⑤
中澤慶久	Yoshihisa Nakazawa	⑥

あ ら ま し

当社では、新たなバイオポリマーとして100%生物に由来するトチュウエラストマー®の生産技術を構築し、製品化に向けて開発を進めている。トチュウエラストマー®の構造上の特徴としては、ビニル構造やシス型構造を含まない高い立体規則性のポリ（トランス-1,4-イソプレン）であり、比較的高分子量である。物性における特徴は、常温では結晶性で硬いが低融点、力学的強度に優れている、耐衝撃性、加硫可能などである。さらに、加硫したトチュウエラストマー®では、低融点の結晶性ポリマーであることから、形状記憶性能を有している。これらの特徴を活かして、広範囲な製品分野において製品化を進めている。

Abstract

We have developed a production technology for Eucommia elastomer, a new bio-based polymer consisting exclusively of *trans*-1,4-isoprene units for ultra-high molecular weight. The characteristics of Eucommia elastomer are high hardness, high toughness, high resistance to impact, and low melting point. Moreover, it shows a shape memory effect after vulcanization. By utilizing these features, we are working to commercialize Eucommia elastomer for various applications.

1. 緒 言

ポリイソプレンはイソプレンユニットを基本単位とするポリマーであり、ミクロ構造の観点から分類するとシス-1,4-構造、トランス-1,4-構造、あるいは1,2結合と3,4結合のビニル構造に分類される(図1)。シス-1,4-構造とトランス-1,4-構造は立体異性体の関係にあり、同じイソプレンユニットで構成されているものの、物性は大きく異なる。シス-1,4-ポリイソプレンはゴム性質を示すが、ポリ(トランス-1,4-イソプレン)は熱可塑性エラストマーに分類され

る。工業的に使われるポリイソプレンはシス型あるいはトランス型が高い割合で構成されるポリマーであり、1,2結合または3,4結合のビニル構造は、合成ポリマーにおける副次的な構造である。

シス-1,4-ポリイソプレンは、分子鎖が折れ曲がった構造をとり不規則な骨格となりやすいため、分子鎖間の分子間力が働きにくく、分子同士の結晶化が起こらず柔軟な素材となる。用途としてはタイヤ、履物、ベルト、ホース

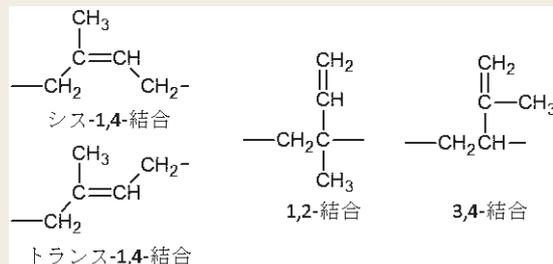


図1 トチュウエラストマーのミクロ構造

- ① Hitz日立造船(株) 技術開発本部 博士(工学)
 ② 大阪大学工学研究科応用化学専攻
 ③ 大阪大学工学研究科応用化学専攻助教
 ④ Hitz日立造船(株) 技術開発本部
 ⑤ 大阪大学工学研究科応用化学専攻教授
 ⑥ Hitz日立造船(株) 技術開発本部 博士(農学)

などに幅広く利用されている。石油由来の合成品も存在するが、天然ゴムの方が耐摩耗性などの機械的強度に優れているため、未だ天然ゴムも世界的に大きな需要がある。シス型を生産する植物としてパラゴムノキ、グアユーレ、イヌビワ、タンポポが知られている¹⁾。

一方、ポリ(トランス-1,4-イソプレン)は、分子鎖が直線構造をとりやすく分子鎖間が近づき、分子間力が働くため、結晶性があり、熱可塑性の性質を有する。化学合成で生産される前から、海底ケーブル、ゴルフボールのカバー剤、歯科充填剤などの用途で、産業的に利用されてきた²⁾。AIR₃(アルキルアルミニウム)-VCl₃系チーグラ触媒を使った溶液重合法が確立されてからは、化学合成品の使用量が増加しているが、ガツパーチャに由来する天然品は歯科材料などで未だに使用されている。トランス型を生産する植物としてトチュウ、ガツパーチャ、バラタゴムノキ²⁾が知られている。

近年、バイオポリマーへの関心が高まるとともに、ポリ乳酸(PLA)やポリヒドロキシアルカノエート(PHA)など、様々なバイオポリマーが新しく創出され、工業的に利用されている。また、新たな構造のポリマーが創られるだけでなく、バイオポリエチレンやバイオポリプロピレンなど、既存の石油由来ポリマーをバイオポリマーで置き換える動きも見られる。これは、既存のポリマーと同一構造のバイオポリマーであれば、既存の加工・成型法が使うことができ、ユーザー側が受け入れやすいためと考えられる。

トチュウエラストマー®はポリ(トランス-1,4-イソプレン)を主成分とするバイオポリマーである。ポリ乳酸などのように生物由来のモノマーを化学的に重合するバイオポリ

マーとは異なり、モノマー合成からポリマー重合反応までを一貫して植物内で行われているのがトチュウエラストマー®の特徴である。

本稿では、トチュウエラストマー®の性質と物性について述べる。

2. トチュウエラストマー®の基本特性

2.1 形状 トチュウエラストマー®は、用途や加工にあわせて3つのグレードを開発している(図2)。汎用トチュウエラストマー®の形状は綿状である。トチュウエラストマー®は植物内で繊維上に存在しているため、有機溶媒を使用せずに直接、取り出すと綿状となる。また、他の形状としては汎用トチュウエラストマー®をカッターミルで微粉化した粉碎グレード、有機溶媒を使用して純度を高めた高純度グレードを開発している。

2.2 一般的性質 トチュウエラストマー®は主成分ポリ(トランス-1,4-イソプレン)と、その他の天然由来成分から成る(図3)。汎用グレードと粉碎グレードは、形状は異なるが成分に違いはない。高純度グレードは汎用グレードのゾル部であり、ポリ(トランス-1,4-イソプレン)と溶剤可溶性天然成分を含んでいる。



表1 トチュウエラストマー®の一般的性質

		トチュウエラストマー®	試験方法
主成分		ポリ(トランス-1,4-イソプレン)	NMR
色相		薄茶	
不溶分 (wt%)		約 12	60°Cトルエン不溶分
ガラス転移点 (°C)		約-60	DSC
融点 (°C)		63	DSC
引張特性	引張強さ (MPa)	17.8	JIS K6251
	破断時伸び (%)	310	
メルトフローレート (160°C x 10kg) (g/10min)		0.55	ASTM D1238
曲げ試験	曲げ強さ (MPa)	16.6	ASTM D790
	最大点曲げひずみ (%)	8.8	
	曲げ弾性率 (MPa)	316	
アイゾット衝撃試験 (J/m)		318	ASTM D256
脆化温度 (°C)	50%衝撃脆化温度	-51	ASTM D746
溶剤		クロロホルム、トルエン、テトラヒドロフラン (THF)、石油ベンジン、ヘキサン(60°C)、石油エーテル(60°C)	

一方、汎用グレードのゾル部以外の不溶部はゲル化ポリ(トランス-1,4-イソプレン)と果皮等の固形物、その他天然成分を含んでいる。この不溶分は汎用グレードのおよそ12%である。トチュウエラストマー®の可溶性溶媒としては、クロロホルム、トルエン、THFなどの非極性溶媒などがあり、メタノールやアセトン等には溶解しない。

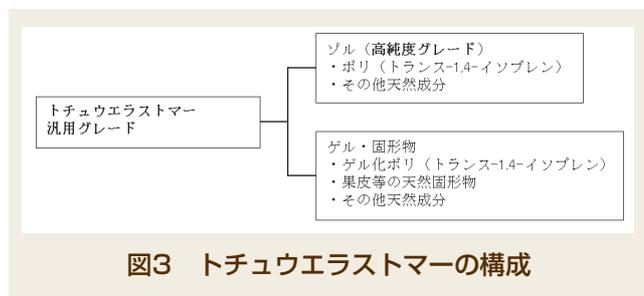


図3 トチュウエラストマーの構成

トチュウエラストマー®に含まれるポリ(トランス-1,4-イソプレン)以外の天然成分は現状、不明であるが、トチュウ植物はアウクビンやゲニポシドなどのイリドイド系化合物³⁾やプロトカテク酸⁴⁾などのポリフェノール、ルチンなどのフラボノイドなど、様々な機能性成分を含んでいることから、トチュウエラストマー®にもそれら機能性成分が含まれている可能性が高い。

2.3 ミクロ構造 トチュウエラストマー®のポリマー構造はNMRを用いて確認することができる。図4に¹H-NMRスペクトル、図5に¹³C-NMRスペクトルを示す。トチュウエラストマー®の基本単位はイソプレン構造であり、メチル基、メチレン基、メチン基を有している。これらはそれぞれ、¹H-NMRにおいて1.6、2.00、2.06、5.12ppmに割り当てられる。また、¹³C-NMRにおいてはトチュウエラストマー®のシグナルは、16、27、40、124、135ppmに現れる。

3,4-ビニル基に由来するシグナルは¹H-NMRスペクトル上で4.6ppm付近に現れ⁵⁾、シス-1,4-ポリイソプレンのメチル基に由来するシグナルは、¹³C-NMRにおいて23ppm(メチル基)、26.5ppm(メチレン基)などに現れるが、これらに由来するシグナルはトチュウエラストマー®の¹H-NMR、¹³C-NMRで検出されないことから、トチュウエラストマー®はポリ(トランス-1,4-イソプレン)より構成されると考えられる。

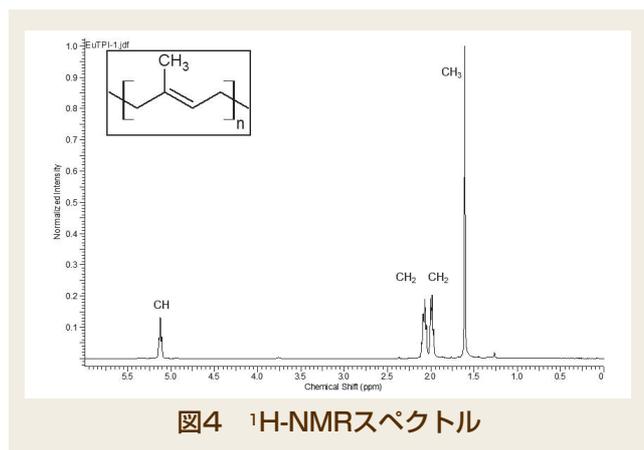


図4 ¹H-NMRスペクトル

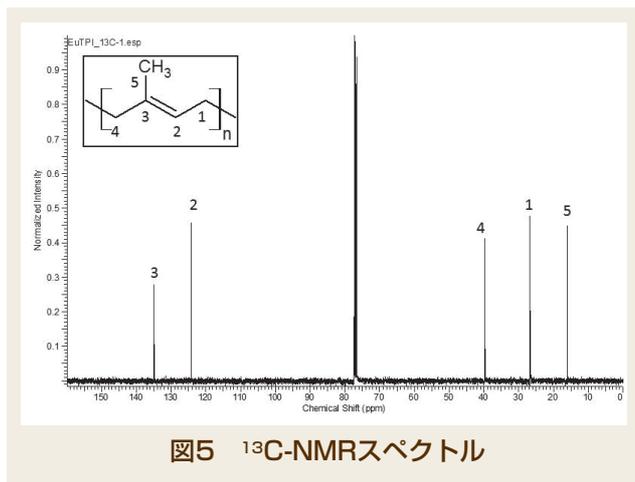


図5 ¹³C-NMRスペクトル

2.4 分子量分布 トチュウエラストマー®の分子量分布は、サイズ排除クロマトグラフィー(SEC-RI)により、調べることができる。図6にSECクロマトグラムを示す。標準ポリスチレン換算による分子量測定によれば、トチュウエラストマー®の重量平均分子量(Mw)は 1.8×10^6 、数平均分子量(Mn) 1.2×10^5 、多分散度Mn/Mwは15.7である単峰性ポリマーであり、極めて分子量が高いポリマーである。現状のSEC測定法は、分析前処理としてフィルターを使用し、カラムを詰まらせる成分を取り除いているため、実際のトチュウエラストマー®の分子量は、さらに高い可能性がある。トチュウエラストマー®は酵素反応によって規則正しく重合するため、直鎖構造であると考えられるが、SEC-RIデータからポリマー鎖構造を解析することが困難であるため、今後、光散乱などの多様な検出装置を用いて、明らかにしていく必要がある。

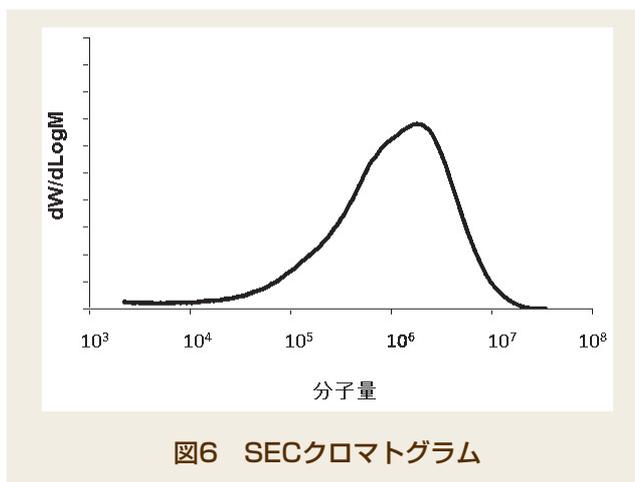


図6 SECクロマトグラム

3. トチュウエラストマー®の物性

トチュウエラストマー®は天然ゴムと同じイソプレンユニットを基本単位とするが、天然ゴムとは立体異性体の関係にあるため、天然ゴムのようなゴム性質を示さない。トチュウエラストマー®はオープンロールによる混練後、熱プレスにより、板状への成型が可能であることから、

未加硫状態での各種物性を測定できる。以降の物性データに関しては、断りがない限り汎用トチュウエラストマー®の物性値である。

3.1 機械的性質 トチュウエラストマー®の引張試験の応力-歪曲線(S-Sカーブ)を図7に示した。引張試験とは、軸方向の引張荷重を受ける材料の挙動を測定する試験である。

トチュウエラストマー®の引張特性として、初期の歪に対して高い応力があり、初期弾性率(ヤング率)が高い傾向がある。また、S-Sカーブ上にわずかであるが降伏点が見られている。これはトチュウエラストマー®が結晶性エラストマー®であることから、引張荷重による結晶の崩壊が降伏点として現れたと考えられる。

トチュウエラストマー®の引張破断強度、破断伸びはそれぞれ17.8MPa、310%であり、低密度ポリエチレン(LDPE)やポリプロピレン(PP)などに近い⁶⁾。曲げ特性は曲げ強度で16.6MPaであった。曲げ弾性率は316MPaであり、LDPEに近い。

耐衝撃性に関する物性値は、アイゾット衝撃試験において318J/mを示し、高密度ポリエチレン(HDPE)やポリプロピレン(PP)より高く、ABS樹脂や耐衝撃性ポリスチレンに近い。トチュウエラストマー®は耐衝撃性に優れた素材と考えられる。これらの機械的性質からトチュウエラストマー®はポリエチレンやポリプロピレンなどのプラスチックに近い素材であるが、耐衝撃性に優れているため、耐衝撃性に劣るプラスチックの改質剤などの用途が考えられる。

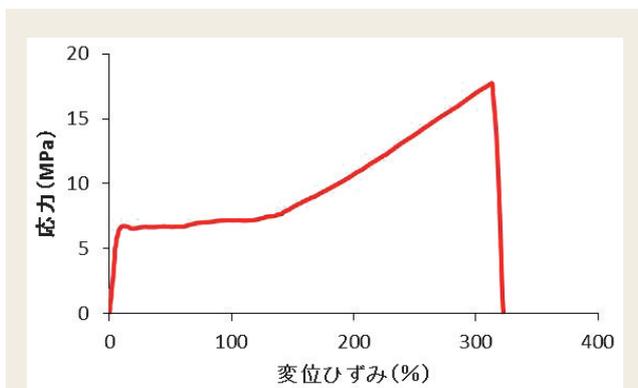


図7 応力-ひずみ曲線

3.2 熱的性質 トチュウエラストマー®の示差走査熱量測定(DSC)サーモグラムを図8に示した。DSCは物質に入るエネルギーを温度の関数として測定する方法であり、ガラス転移温度、融解等の相変化の測定に使用される。

トチュウエラストマー®の熱的性質の特徴として、20℃近辺から70℃近辺までの広い範囲に渡って、結晶の融解による吸熱が続く。融点はおよそ60℃であり、比較的低い融点をもつポリマーである。そのため、低温での加工・成型が容易であると考えられる。一方、ガラス転移点はおおよそ-60℃である。

トチュウエラストマー®の熱重量分析(TG)サーモグ

ラム(N₂雰囲気下)を図9に示した。熱重量分析は、ポリマーに温度変化を与え、質量の変化を測定するものであり、熱による分解などを調べることができる。

トチュウエラストマー®の熱重量分析の結果から、およそ320℃近辺で重量減少が開始することから、この付近の温度から分解が開始されると考えられる。このことから、320℃以上でのトチュウエラストマー®の加工や使用は難しいと考えられる。

脆化温度は-51℃であり、ポリプロピレンよりも低く、低温での使用がある程度可能である。

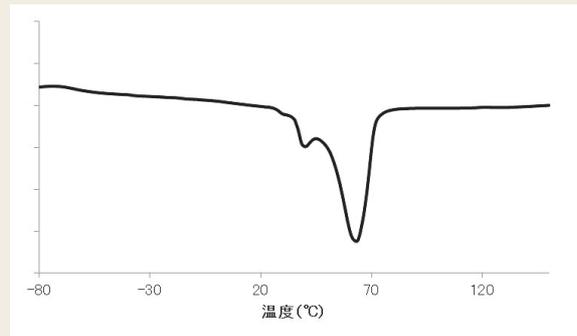


図8 DSCサーモグラム

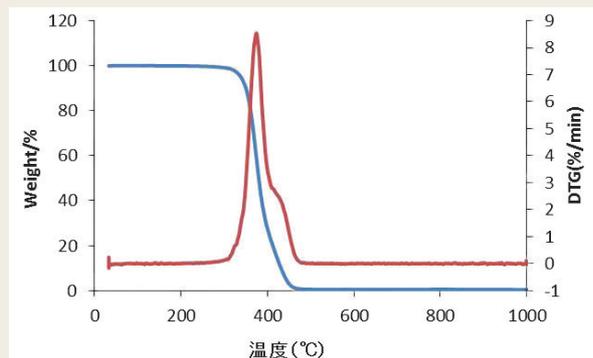


図9 TGサーモグラム

4. 加硫トチュウエラストマー®の物性

トチュウエラストマー®は天然ゴムと同様にイソプレンユニットを有するため、加硫処理が可能である。トチュウエラストマー®を硫黄や加硫促進剤などと混練し、加熱するとトチュウエラストマー®のポリマー鎖間に硫黄が結合し、ネットワークが生じる(図10)。このネットワークにより、強度が確保される。加硫したトチュウエラストマー®の物性について述べる。

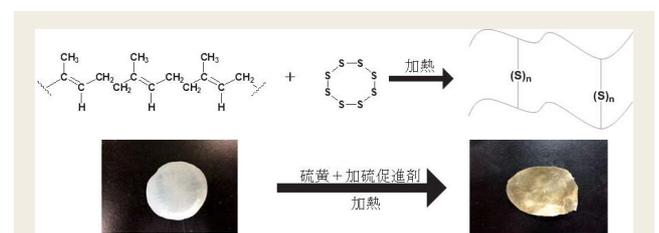


図10 トチュウエラストマー®の加硫

4.1 力学的性質 硫黄部数1部で加硫したトチュウエラストマー®と天然ゴムのS-Sカーブを図11に示した。

S-Sカーブの形状から、加硫トチュウエラストマー®は天然ゴムに比べ、初期弾性率(ヤング率)が高い特徴がある。これは未加硫トチュウエラストマー®引張特性の項でも述べたとおり、トチュウエラストマー®の主成分であるポリ(トランス-1,4-イソプレン)の結晶部分が伸長とともに崩壊していくため、高い強度が発現されていると考えられる。

破断時伸びで比較すると、天然ゴムがおおよそ1800%であるのに対し、加硫トチュウエラストマー®はおおよそ500%である。一方、破断強度においては天然ゴムが5MPaに対して、トチュウエラストマー®は16MPaであった。これらのことから、トチュウエラストマー®は伸張性が低いものの、高い強度を有すると考えられる。

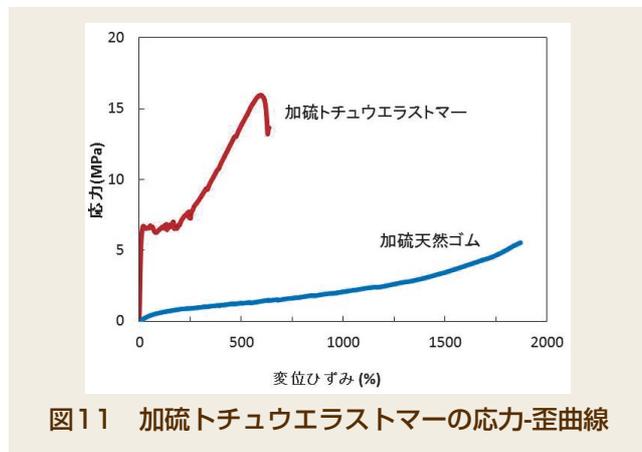


図11 加硫トチュウエラストマーの応力-歪曲線

4.2 熱的性質 硫黄含量と加硫トチュウエラストマー®の融点(T_m)を図12に示した。硫黄含量の増加とともに融点は低下していく傾向がある。しかしながら、加硫後もトチュウエラストマー®が結晶性を有しており、この結晶が加硫トチュウエラストマー®の力学的強度に寄与していると考えられる。

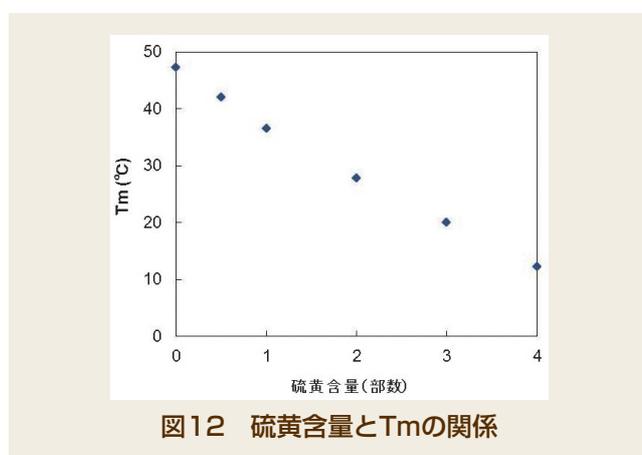


図12 硫黄含量と T_m の関係

4.3 形状記憶性 加硫したトチュウエラストマー®は形状記憶性を獲得する。つまり、ある形状に加硫したトチュウエラストマー®を融点以上に加熱し、加硫時とは別の形にしたまま常温まで戻すと結晶化が起こり、

その形が保持される。これをトチュウエラストマー®の融点以上に加熱すると加硫時の状態に戻る。図13モデル実験を示した。

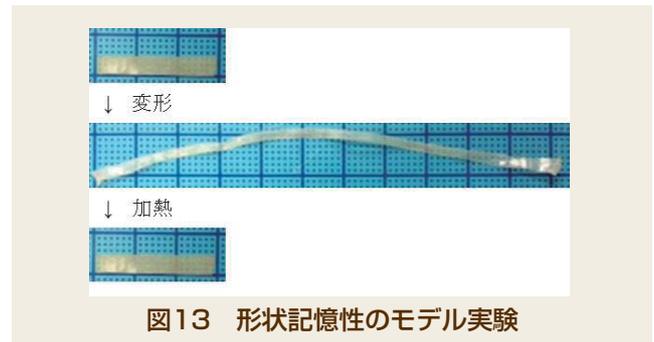


図13 形状記憶性のモデル実験

熱機械測定(TMA)により、形状記憶性能を評価した結果を図14に示した。トチュウエラストマー®を60°Cで変形させた後、冷却して形状を固定し、再び、加硫トチュウエラストマー®を60°Cに加熱したところ、元の形状に戻ることを確認できた。

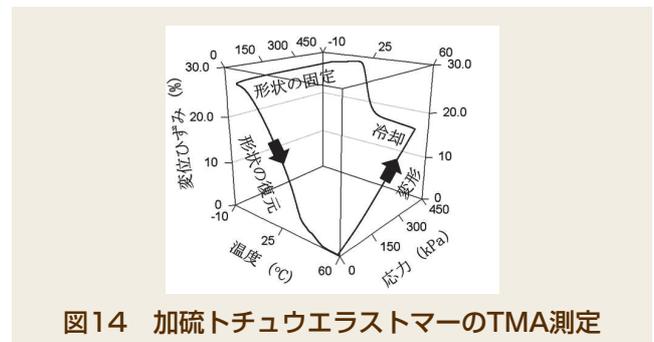


図14 加硫トチュウエラストマーのTMA測定

5. 結言

トチュウエラストマー®は天然のポリ(トランス-1,4-イソプレン)であり、立体規則性が高く、分子量が極めて高いことが特徴である。しかしながら、融点が約60°Cと低いいため、加工は容易である。機械的性質において、引張特性は汎用プラスチック(LDPEやPP)に近いが、耐衝撃性が高い特徴を有している。また、天然ゴムと同様に加硫を行うことができ、加硫トチュウエラストマー®は形状記憶性を発現する。

本稿では、加硫技術の適用のみを述べたが、天然ゴムに用いられるその他の化学変性、たとえばエポキシ化、マレイン酸変性、環化などの技術が適用可能であり、様々な機能性をトチュウエラストマー®に付与することができると考えられる。また、トチュウエラストマー®の諸物性により、各種ポリマーとブレンドすることで物性の改質効果も期待される。

トチュウエラストマー®の用途開発は、日用品分野から電子材料分野まで多岐に渡っており、他ポリマーとのブレンドや、加硫・化学変性などの処理を加えたものなど、使われ方も様々である。今後、これらの検討を行なって、トチュウエラストマー®の機能性向上を進め、用途の拡大を図っていきたい。

参考文献

- 1) Mooibroek, H. and Cornish, K.: Alternative sources of natural rubber, Appl. Microbiol. Biotechnol., **2000**, 53, 355-365.
- 2) Zhang, J. and Xue, Z.: A comparative study on the properties of *Eucommia ulmoides* gum and synthetic trans-1,4-polyisoprene, Polym.Test, **2011**, 30, 753-759.
- 3) Yahara, S.; Kato, K.; Nakazawa, Y.et.al.: New Iridoid trimmers and tetramers from seeds of *Eucommia ulmoides*, Chem. Pharm. Bull., **1990**, 38 (1) , 267-269
- 4) Xu, Z.; Tang, M.; Li, Y.et.al.: Antioxidant properties of Du-zhong (*Eucommia ulmoides* Oliv.) extracts and their effects on color stability and lipid oxidation of raw pork patties, J. Agric. Food Chem., **2010**, 58, 7289-7296
- 5) Bonnet, F.; Visseaux, M.; Pereira, A.et.al.: Stereospecific polymerization of isoprene with Nd (BH₄)₃ (THF)₃/MgBu₂ as catalyst, Macromol. Rapid Commun.,**2004**, 25, 873-877
- 6) 旭化成アマダス, プラスチックス編, プラスチック・データブック, 工業調査会, **1999**, 6

【文責者連絡先】

Hitz日立造船(株) 技術開発本部
開発プロジェクト部 バイオプロジェクト室
武野 真也
Tel : 06-6879-4165 Fax : 06-6879-4165
e-mail : takeno@hitachizosen.co.jp

Hitachi Zosen Corporation
Technology Development Headquarters
Product Development Project Division
Shiya Takeno, Ph.D.
Tel : +81-6-6879-4165 Fax : +81-6-6879-4165
e-mail : takeno@hitachizosen.co.jp



武野 真也



利光 謙一



辻本 敬



柚木 功



武野 カノクワン



原田 陽子



宇山 浩



中澤 慶久