

粉塵防止剤としての応用を目指した多分岐構造天然ゴムの合成

原島 進^{*1} 松本 利彦^{*2} 藤原 章裕^{*3}

Synthesis of hyperbranched natural rubber and application for a dust inhibitor

Susumu Harashima^{*1}, Toshihiko Matsumoto^{*2}, and Akihiro Fujiwara^{*3}

Natural rubber is harvested from “Para rubber tree” as an emulsion (latex). The principal components consist of Cis-1,4-polyisoprene, and naturally possess an biodegradability. When the diluted emulsion is sprayed on the ground, it lays the dust and inhibits a cloud of dust suspended in the air. In this study we will improve the soil infiltration ability and enhance the mechanical strength as well as control the biodegradability by hyperbranching the linear rubber polymer. Ozonolysis product of natural rubber was reacted with an epoxy compound. The reaction products were analyzed using GPC, FT-IR, and NMR.

1. 序論

マレーシア産「パラゴムの木」から採取される乳液は防塵防止剤(レヂテックス社の製品フライネットR)として利用されている。このラテックスは植物由来であり、生分解性を有し、環境にやさしい。粉塵防止剤は建築現場や造成地などの土壌・砂地に散布(図1)することにより粉塵の発生を制御するものであるが、浸透性に乏しいなどの課題が挙げられている。



図1 散布

土壌浸透性の向上には天然ゴム(ラテックス)の主成分である鎖状構造のイソプレン高分子鎖を切断(解重合;オリゴマー合成)して低分子量(オリゴマー)化させることによって溶液粘度を小さくさせることが考えられ、このオリゴマー化としてはオゾン酸化反応が利用できる。

一方、オリゴマー化により機械的強度/固化能力を低減させてしまう可能性が考えられる。これを克服するために、切断したオリゴマーを少量の架橋剤と反応させ、多分岐構造(ハイパーブランチ)状に再結合させることによって土壌浸透性が高く、高強度

の天然ゴムを作製できると考えた。

天然ゴムの主成分はシス-1,4-ポリイソプレンであるがタンパク質などを含んでいるため分析などの障害となる、そこで、本研究では、市販のシス-1,4-ポリイソプレンを用いてオリゴマー化及び多分岐構造の合成を行なう予備実験後、同様の手法を天然ゴムに適用した。

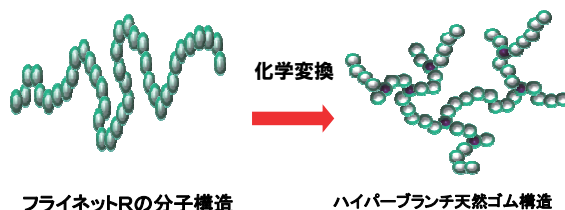


図2 多分岐構造の概念

シス-1,4-ポリイソプレンのオゾン酸化反応は二重結合がオゾン酸化によりオゾニドを生成しさらにケトン、アルデヒドとなり、アルデヒドからカルボン酸を生成することが知られている^{1) 2)}。本研究では、浸透性を改善するために低分子量化の検討、多分岐構造とするために、選択的にオリゴマー末端を反応性のあるアルデヒドあるいはカルボン酸とする検討を行なった。

オリゴマー末端が反応性のあるアルデヒドあるいはカルボン酸であればこれらと容易に反応する化合物を架橋剤とすることができる。

^{*1} 東京工芸大学大学院工学研究科工業化学専攻 博士後期課程3年

^{*2} 東京工芸大学工学部生命環境化学科/ナノ化学科 教授

^{*3} 株式会社 レヂテックス 技術部

本研究では、架橋剤としてエポキシ化合物³⁾を用いて多分岐構造シス-1, 4-ポリイソプレンオリゴマーを合成した。また、同様に多分岐構造天然ゴムを合成してゲル浸透クロマトグラフィー(GPC)による分子量測定を行ない比較検討した。

2. 実験

2-1. オゾン酸化反応

天然ゴムラテックスから再沈溶媒としてメタノールを用いて固形分を得た。得られた固形分をジクロロメタンで2重量%に溶解(不溶分あり)して下記条件でオゾン酸化反応を行なった。シス-1,4-ポリイソプレンはそのままジクロロメタンに溶解(不溶分あり)して行なった。

<オゾン酸化反応条件>

- ・オゾン発生器 ; ED-OG-R6(無声放電法)エコデザイン株式会社製
- ・オゾン発生量 ; 2.12 g/hr ・酸素流量 ; 1.0 l/min
- ・オゾン濃度 ; 35.4 g/Nm³ ・常圧 ・常温
- ・反応時間 ; 所定時間 ・反応液量 ; 約 50 g
- ・試料濃度(ジクロロメタン) ; 2.0 重量%

天然ゴムラテックスは(株)レヂテックスから入手し、シス-1,4-ポリイソプレンは Aldrich 社より購入したものをそのまま使用した。

2-2. オリゴマーとエポキシ化合物との反応

シス-1,4-ポリイソプレンを単量体として計算して、トリメチロールプロパントリグリシジルエーテル(3EP)をオゾン酸化生成物溶液に 1/3 モル添加し、磁気攪拌しながら 40℃で所定時間反応させた。反応混合物をエバポレートし、得られた固形分(オイル状)を分析した。また、天然ゴム固形分のオゾン分解物もシス-1,4-ポリイソプレンが 100%と仮定して同様な反応を行った。エポキシ化合物として単官能の 1,2-エポキシブタン(EB)、2 官能の 2,2'-ビス(4-グリシジルオキシフェニル)プロパン(EPC)、3 官能のトリメチロールプロパントリグリシジルエーテル(3EP)を用いた。

3EP は Aldrich 社より、EB と EPC は和光純薬(株)よりそれぞれ購入したものをそのまま使用した。

2-3. 分析

FT-IR スペクトルは JASCO 型式を用いて測定した。NMR は JEOL JNM-LA 500 を用い、溶媒はジメチルスルホキシド (DMSO-d₆)、内部標準は TMS を用いて測定した。GPC は JASCO GPC(RI-2031) を用い、溶媒はテトラヒドロフラン (THF) を、カラムは Shodex GPC KF-601,-602,-605 を用いて測定した。

3. 結果と考察

3-1. オゾン酸化反応

3-1-1. シス-1,4-ポリイソプレンのオゾン酸化反応

シス-1,4-ポリイソプレンのオゾン酸化反応は土壌浸透性を改善するために低分子量化を行なった、また、多分岐構造とするために、選択的にオリゴマー末端を反応性のあるアルデヒドあるいはカルボン酸とする検討を行なった。

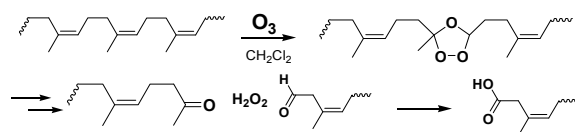


図3 シス-1,4-ポリイソプレンのオゾン酸化反応

オゾン酸化時間を 10 分(10M)、20 分(20M)、30 分(30M)と変えて得られたオゾン酸化反応物について FT-IR、¹³C-NMR 測定を行ない、結果を以下に示した。

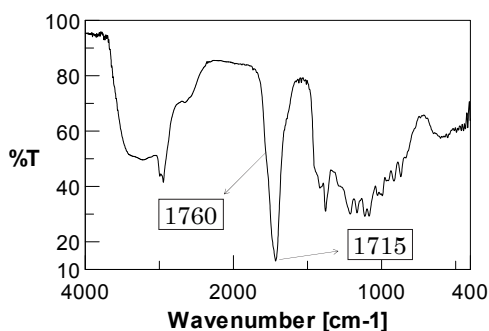


図4 FT-IR 30M

オゾン酸化反応物(30分)の FT-IR(図4)より、オゾン酸化反応物末端はケトン基(1715 cm⁻¹)とカルボキシ基(1760 cm⁻¹)を含むと推定した。¹³C-NMR より 207 ppm にケトン基、202 ppm にアルデヒド基、174 ppm にカルボキシ基に相当するシグナルが観察

され、これらの官能基が存在することがわかった。

また、 ^{13}C -NMR 測定結果を見ると、反応 10 分後に比べ 30 分後の方が 202ppm にあるアルデヒド基のシグナル強度が減少していた(図 5、図 6)。

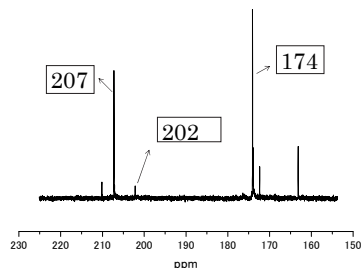


図5 ^{13}C -NMR 30M

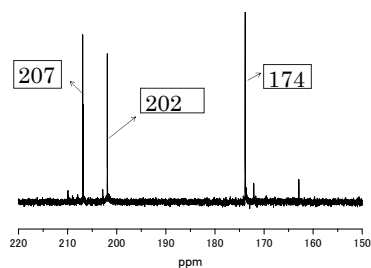


図6 ^{13}C -NMR 10M

次に、オゾン酸化時間を 4 分(4M)、6 分(6M)、8 分(8M)、40 分(40M)、50 分(50M)と変えて得られたオゾン酸化物について ^{13}C -NMR 測定を行なった。結果を以下に示した。

40 分後のオゾン酸化反応物では 202ppm のアルデヒド基のシグナルが消滅していた(図 7)。本報の条件で 40 分間以上オゾン酸化することでアルデヒド基が消滅し、ケトン基およびカルボキシ基だけが残り、反応性末端基であるカルボキシ基を有するオリゴマーを選択的に合成することができた。

オゾン酸化 4 分~8 分の反応物の測定結果では 202ppm のアルデヒド基のシグナルがカルボキシ基のシグナルより強度が高いことを確認した。10 分後のオゾン酸化反応物では、アルデヒドよりもカルボキシ基のシグナル強度の方が増加していることから、本報の条件ではオゾン酸化が 8 分間以下だとアルデヒド基の方がカルボキシ基より多く存在することがわかった。

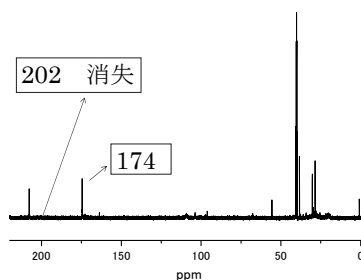


図7 ^{13}C -NMR 40M

また、4 分~8 分のオゾン酸化時間ではアルデヒド基とカルボキシ基のシグナル強度はほとんど変わらないことが確認できた。

しかし現状では、アルデヒド官能基のみを有するオリゴマーを選択的に合成することができていない。

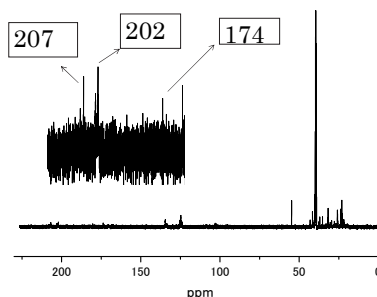


図8 ^{13}C -NMR 4M

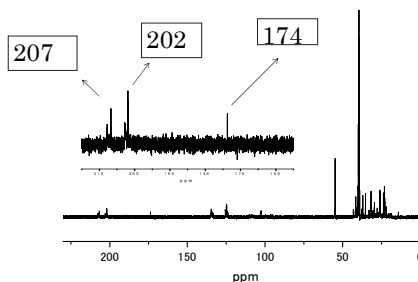


図9 ^{13}C -NMR 8M

3-1-2. 天然ゴムのオゾン酸化反応

天然ゴムを用いてカルボキシ基を有するオリゴマーの選択的合成を試みた。オゾン酸を 40 分行って得られたオゾン酸化物 (HA40M) について FT-IR (図 10)、 ^{13}C -NMR 測定 (図 11) を行なった。

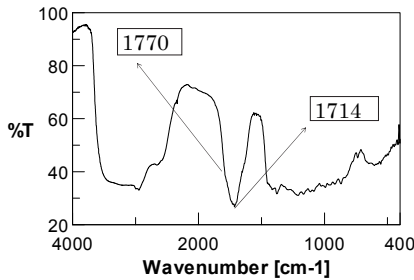


図10 FT-IR HA40M

40 分間以上オゾン酸化することでアルデヒド基 (202ppm) が消滅し、カルボキシ基 (1770 cm⁻¹、174ppm) が選択的に生成した。天然ゴムにおいてもカルボキシ基を有するオリゴマーを選択的に合成することができた。

シス-1,4-ポリイソプレンおよび天然ゴムのオゾン酸化反応において、ポリマーの低分子量化および多分岐構造による土壌への浸透性の向上を目的にオゾン酸化反応を行った結果、オリゴマーの末端を反応性のあるカルボキシ基を導入することに成功した。

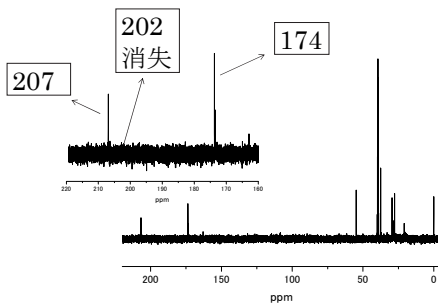


図11 ¹³C-NMR HA40M

3-2. オリゴマーとエポキシ化合物の反応

3-2-1. ポリイソプレンオリゴマ(40M)と EB の反応

ポリイソプレンオリゴマー末端に、架橋剤として単官能エポキシ化合物である EB を用いて多分岐構造とするためにモデル反応を行なった。その反応式を以下に示した (図 12)。また、反応混合物 (40MEB) について FT-IR、¹³C-NMR 測定を行なった。結果を以下に示した。

FT-IR(図 13)ではエポキシ基由来のピーク(1260 cm⁻¹)の強度が減少し、¹³C-NMR(図 14)ではエポキシ基由来のシグナル (49.6ppm) が消滅し、エステルカルボニル基由来のシグナル(173.79ppm)が観測さ

れた。

オリゴマー末端のカルボン酸基とエポキシ基は水存在下で反応してエステルが生じることを確認した。

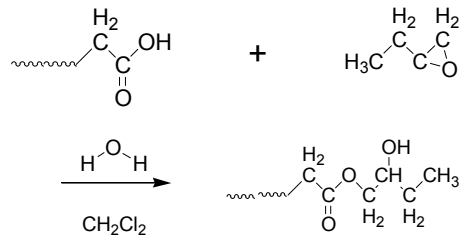


図 12 オリゴマー(40M)と EB との反応式

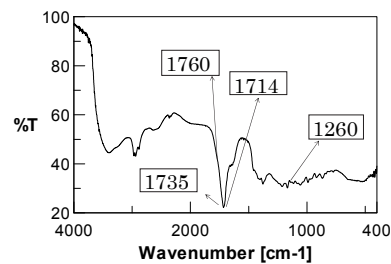


図13 FT-IR 40MEB

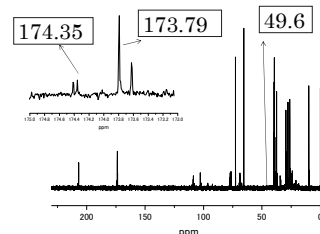


図14 ¹³C-NMR 40MEB

3-2-2. ポリイソプレンオリゴマー(40M)と EPC の反応

架橋剤として二官能エポキシ化合物である EPC を用いて多分岐構造とするためにモデル反応を行なった。その反応式を以下に示した (図 15)。また、反応混合物 (40MEPC) について FT-IR、¹³C-NMR 測定を行なった。結果を以下に示した。

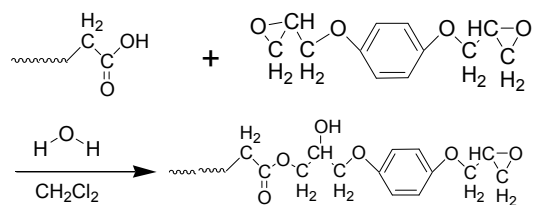


図 15 オリゴマー(40M)と EPC との反応式

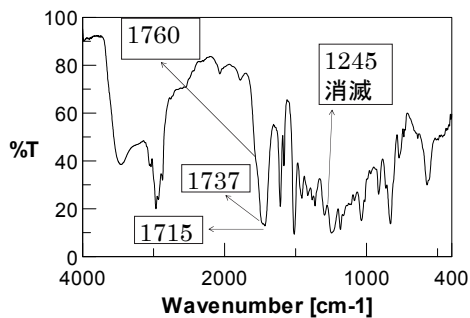
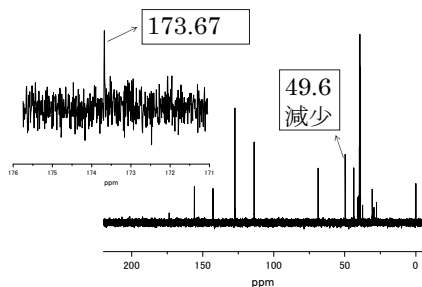


図16 FT-IR 40MEPC

図17 ¹³C-NMR 40MEPC

FT-IR (図 16)ではエポキシ基由来のピーク(1245 cm^{-1})が消滅し、¹³C-NMR(図 17)ではエポキシ基由来のシグナル(49.6 ppm)が減少し、エステルカルボニル基由来のシグナル(173.67 ppm)が観測された。水存在下ではオリゴマー末端のカルボン酸基とエポキシ基が反応してエステルになることを確認した。

3-2-3. ポリイソプレンオリゴマー(40M)と3EPの反応

架橋剤として三官能基エポキシ化合物である3EPを用いて多分岐構造とするためにモデル反応を行なった。その反応式を以下に示した(図 18)。また、反応混合物(40M3EP)について FT-IR、¹³C-NMR 測定を行なった。

FT-IR(図 19)ではエポキシ基由来のピーク(1253 cm^{-1})が、¹³C-NMR (図 20)ではエポキシ基由来のシグナル(50.46 ppm)が消滅し、エステルカルボニル基由来のシグナル(173.69 ppm)が観測された。一官能や二官能エポキシ化合物と同様オリゴマー末端のカルボン酸基とエポキシ基が水存在下で反応してエステルに変換することがわかった。

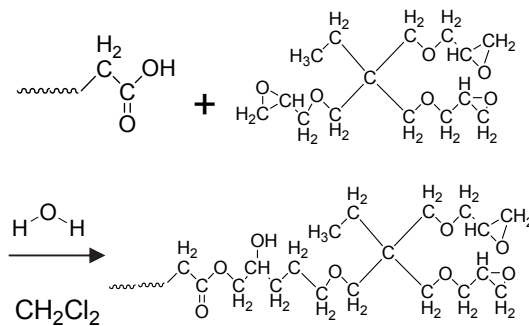


図 18 オリゴマー(40M)と 3EP の反応式

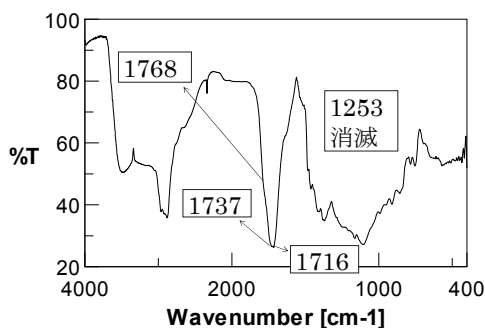
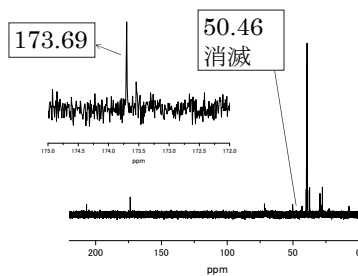


図19 FT-IR 40M3EP

図20 ¹³C-NMR 40M3EP

シス-1,4-ポリイソプレンのオゾン酸化反応時間を 40 分とすることでカルボキシ基変性ポリイソプレンを合成し、三官能エポキシ化合物と反応させることでエステル化反応を進行させ、多分岐構造とすることが出来た。

3-2-4. 天然ゴムオリゴマー(HA40M)と EB の反応

ここでは 40 分間オゾン酸化した天然ゴムオリゴマー(HA40M)を用いて多分岐構造とするために同様の反応を行なった。一官能エポキシ化合物 EB と

の反応混合物(HA40MEB)について ^{13}C -NMR 測定を行ない、結果を以下に示した。

^{13}C -NMR(図 21)ではエポキシ基由来のシグナル(45.4 ppm)が消滅し、エステルカルボニル基由来のシグナル(173.79 ppm)が観測され、天然ゴムオリゴマー末端のカルボン酸基とエポキシ基が水存在下で反応してエステルに変換することがわかった。

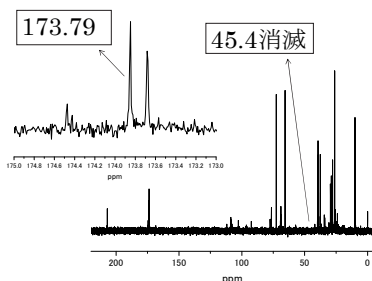


図21 ^{13}C -NMR HA40MEB

3-2-5. 天然ゴムオリゴマー(HA40M)と EPC の反応

多分岐構造とするために架橋剤として二官能エポキシ化合物である EPC を用いて反応を行なった。また、反応混合物(HA40MEPC)について、 ^{13}C -NMR 測定を行なった。結果を以下に示した。

^{13}C -NMR(図 22) ではエポキシ基由来のシグナル(49.6 ppm)が消失し、エステルカルボニル基由来のシグナル(173.65 ppm)が観測された。

天然ゴムオリゴマー末端のカルボン酸基とエポキシ基は水存在下で反応してエステルに変換することがわかった。

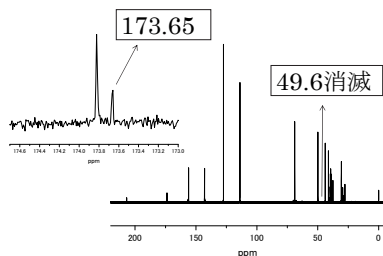


図22 ^{13}C -NMR HA40MEPC

3-2-6. 天然ゴムオリゴマー(HA40M)と 3EP の反応

多分岐構造とするために架橋剤として三官能基のエポキシ化合物である 3EP を用いて反応を行なった。また、反応混合物(HA40M3EP)について、 ^{13}C -NMR 測定を行なった。結果を以下に示した。

^{13}C -NMR(図 23)ではエポキシ基由来のシグナル(49.6 ppm)が消滅し、エステルカルボニル基由来のシグナル(173.64 ppm)が観測された。天然ゴムオリゴマー末端のカルボン酸基とエポキシ基は水存在下で反応してエステルに変換することがわかった。

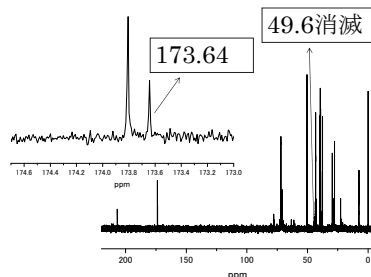


図23 ^{13}C -NMR HA40M3EP

天然ゴムはポリイソプレン以外の物質が含まれているのでエポキシ化合物との反応を阻害する可能性が考えられたがエステル化反応が進行し、NMR 測定溶媒である DMSO- d_6 に溶解することから多分岐構造であると推定される。

多分岐構造天然ゴムも天然ゴムと同様に生分解性が期待でき、エポキシ化合物との反応条件により生分解速度を制御できる可能性を示した。

3-3. GPC 測定

3-3-1. オゾン酸化物の GPC 測定

シス-1,4-ポリイソプレン原料(0M)、および各時間オゾン酸化した試料の GPC 測定結果を以下に示した。また、クロマトグラムを以下に示した。

オゾン処理時間が長くなるほど M_n (数平均分子量)、 M_w (重量平均分子量) と M_z (Z 平均分子量) は減少する傾向にあり、オゾン酸化することでオリゴマー化していることがわかる。また、分子量分布 (M_w/M_n) ではオゾン処理時間が長くなるほど狭い値を示していて、オリゴマー化が進行した事による現象である。シス-1,4-ポリイソプレンの高分子鎖を切断(解重合)して低分子量(オリゴマー)化させることによって溶液粘度を小さくすることができることを確認した。

クロマトグラム①より、原料(0M)の分子量分布が単一分散を示しているのに対し、4分オゾン処理(4M)したものは2成分(bimodal)に分離し、6分オゾン処理(6M)したものでは4分で早く溶出した成

表 1 シス-1,4-ポリイソプレンのオゾン酸化物の
分子量 M_n , M_w , $M_z \times 1000$

run	M_n	M_w	M_z	M_w/M_n
0M	128.3	1,151.2	9,106.8	8.96
4M	4.4	39.8	226.2	8.88
6M	1.5	15.9	110.7	8.28
8M	0.7	4.1	13.2	5.55
10M	0.6	3.4	10.7	5.49
20M	0.5	2.3	9.3	4.61
30M	0.3	0.9	3.4	3.73
40M	0.3	0.8	2.0	2.67
50M	0.3	0.9	2.4	2.30

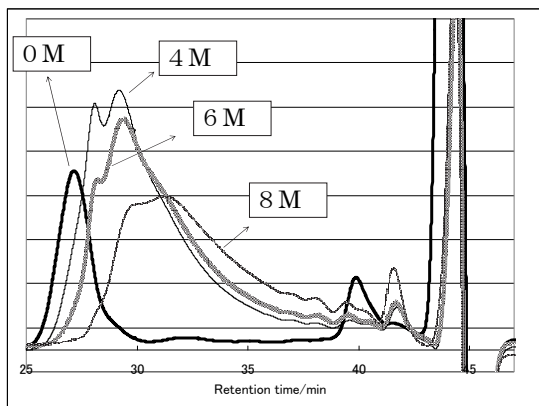


図 24 オゾン酸化時間 (0~8 分) の
クロマトグラム-①

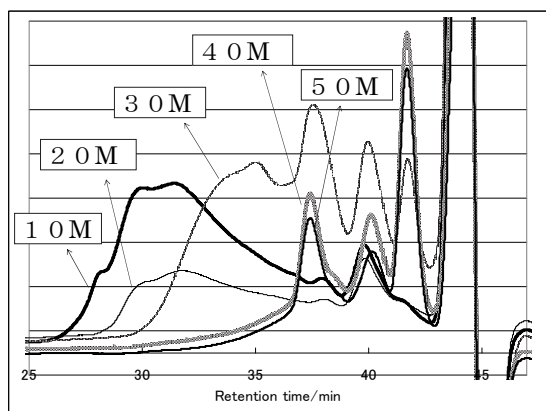


図 25 オゾン酸化時間 (10~50 分) の
クロマトグラム-②
分が減少し、8 分オゾン処理(8M)したものは全体的

に溶出時間が遅くなっているのが確認できる。このことは分子量低下がオゾン処理時間で様ではないことを示していて興味深い。

3-3-2. オゾン酸化オリゴマーとエポキシ化合物との反応物の GPC 測定

オゾン酸化オリゴマーとエポキシ化合物との反応混合物の GPC 測定結果を表 2 に示した。また、クロマトグラムを図 26 に示した。

40M、40MEB、40MEPC、40M3EP となるに従い M_n , M_w と M_z は増加している。反応させる化合物のエポキシ基が多いほど反応性も高くなり分子量が増加したのだと考えられる。

M_n に着目すると、三官能エポキシ化合物がオリゴマーと 100% 反応したとしても分子量は 1202 となるが、測定結果では 5800 とかなり離れていた。これはエポキシ化合物と反応することで溶解性が変化し、予想した以上に高粘度化している可能性が示唆された。

表 2 オゾン酸化オリゴマーとエポキシ化合物との
反応生成物の分子量

	M_n	M_w	M_z	M_w/M_n
40M	0.3	0.8	2.0	2.67
40MEB	1.4	3.8	7.7	2.36
40MEPC	1.6	7.8	20.1	2.57
40M3EP	5.8	16.7	37.7	2.24
HA40M	0.1	0.9	2.1	3.55
HA40MEB	0.5	3.3	8.5	4.71
HA40MEPC	0.7	5.3	13.9	2.60
HA40M3EP	2.5	8.7	16.4	3.42

原料である 40M と 3EP との反応生成物 40M3EP では溶出時間が早い成分(28 分)と遅い成分(40 分、42 分)が現れる。この成分(40 分、42 分)は原料とほぼ一致しており、未反応成分が含まれていることがわかる。また、40MEPC、40MEB でも三官能エポキシ化合物と同様に未反応成分が含まれていた。

GPC 測定によって、オリゴマーとエポキシ化合物との反応では、未反応成分も含まれているが、予想以上の高分子量になっていることがわかった。この

現象は本研究の目的である低分子量化したオゾン酸化物にエポキシ化合物を反応させ、高粘度化することで粉塵防止剤の強度を向上させることが可能である。

この反応混合物は GPC 測定溶媒である THF に溶解する(NMR 測定溶媒である DMSO に溶解)ことからゲル化はしておらず、多分岐構造であることが推察される。

HA40M と 40M の分子量計算結果を比較した場合、HA40M の方が低い値を示している。天然ゴムはタンパク質などを含み、シス-1,4-ポリイソプレンの濃度が低く計算された結果と考えられる。しかし、エポキシ化合物との反応では 40M を用いた場合と同様な傾向を示している。これは天然ゴムに含まれるタンパク質(主にヘベインを 4 重量%含む)などが悪影響を与えることなくエポキシ化合物と反応したと考えられる。

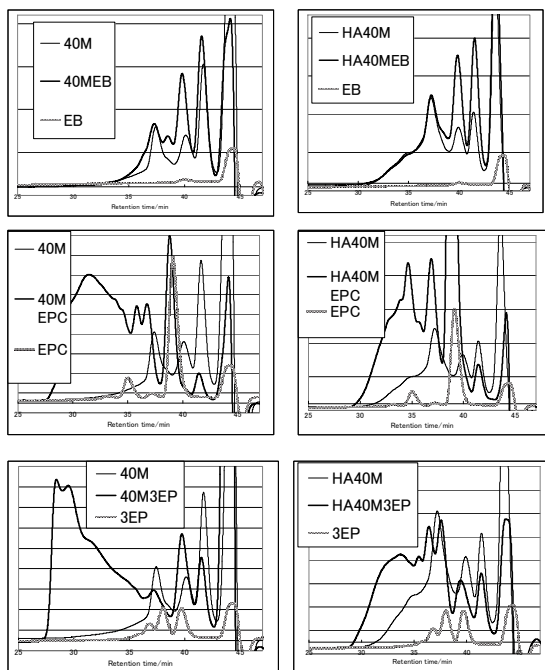


図26 クロマトグラム-③

天然ゴムはシス-1,4-ポリイソプレン以外のタンパク質などが含まれているのでオゾン酸化やエポキシ化合物との反応を阻害する可能性が考えられたが、シス-1,4-ポリイソプレンの濃度の計算上の低下以外の影響はなく、シス-1,4-ポリイソプレンと同様に処理することでオゾン酸化やエポキシ化合物との反応が進行することを確認した。

4. 結論

天然ゴムの主成分はシス-1,4-ポリイソプレンであるが、タンパク質などを含んでいるため分析などの障害となる。そこで本研究では、シス-1,4-ポリイソプレンを用いて、オリゴマー化及び多分岐構造を作製し、次いで、天然ゴムを用いて同様に反応を行った。

オリゴマー化するためにオゾン酸化反応を行ない、選択的にオリゴマー末端を反応性のあるカルボン酸とすることができ、エポキシ化合物と反応させることでエステル化反応を確認し、多分岐構造とすることができた。天然ゴムにおいても同様に処理することで多分岐構造とすることができた。また、GPC 測定において、天然ゴムは含有するシス-1,4-ポリイソプレンの濃度の計算上の低下以外の影響はなくシス-1,4-ポリイソプレンとほぼ同様な挙動を示すことを確認した。

天然ゴムの主成分のシス-1,4-ポリイソプレンがオゾン酸化により低分子量化され、土壌浸透性が向上し、エポキシ化合物と反応させることで多分岐構造となり強度が向上する。またエポキシ化合物の反応性を制御できれば粉塵防止剤の生分解性を制御できる。

謝辞

平成 21 年度 10 月より平成 23 年度 3 月までの 2 年 6 ヶ月の期間「厚木市産学共同研究事業」として承認された「植物由来粉塵防止剤の強度向上研究開発」を行なった。厚木市役所の関係各位に感謝いたします。

参考文献

- 1)Max I. Fremery.Ellis K.Fiejds.,J,Org,Chem., 28, 2537(1963)
- 2)青柳 裕一, 深沢 清文, 菊池 洋昭., 高分子論文集.,69,(4)154-159,(2012)
- 3)原島 進, 森永 博康, 岩崎 雅春., 特開., 2008-248019