

# ナノマトリクス分散エラストマーの 創製による天然ゴムの改質

長岡技科大 ○山本祥正・澤田拓巳・河原成元

## 1. 緒言

ゴムの樹 (*Hevea brasiliensis*) から産出される天然ゴム (NR) はゴム素材として要求される物性をバランスよく兼ね備えているが、耐油性や耐気体透過性などに劣ることが問題とされている。これらの問題点は NR へのビニルモノマーのグラフト共重合によって克服されると考えられる。特に、ラテックス状態での NR 粒子表面へのビニルモノマーのグラフト共重合によるナノマトリクス構造は興味深く、多量成分である NR が少量成分である機能性ポリマーに分散された相分離構造を形成しているため、たとえ機能性ポリマーが少量であっても NR の優れた物性を損なうことなくその機能を十分に付与できると考えられる。しかしながら、水中に分散する NR 粒子は化学反応を阻害するタンパク質で覆われているため、NR ラテックスにグラフト共重合をしても副反応によりグラフト効率は低くなることが知られている。本研究では、尿素を用いた天然ゴムラテックスの迅速な脱タンパク質化により得られた脱タンパク質化天然ゴム (DPNR) ラテックスを用いた NR 粒子表面へのアクリロニトリル (AN) のグラフト共重合を行うための反応条件を検討し、得られた生成物を耐油性試験により評価した。

## 2. 実験

NR ラテックスには、市販の高アンモニア天然ゴム (HANR) ラテックスを用い、1.0 wt% のドデシル硫酸ナトリウム存在下、0.1 wt% の尿素を添加してから室温下で1時間インキュベーションをした後、10,000 g で3回遠心分離することにより DPNR ラテックスを調製した。得られた DPNR ラテックスに、*tert*-ブチルヒドロペルオキシド-テトラエチレンペンタミン (TBHPO-TEPA) および AN を順次滴下し、35°C で2時間重合を行った。反応後、未反応モノマーを減圧下で除去してから浸漬法により薄膜を作成した。生成物 (DPNR-*graft*-PAN) の耐油性は、試作装置 (Fig. 1) を用いてリノール酸の浸透速度を測定することにより評価した。

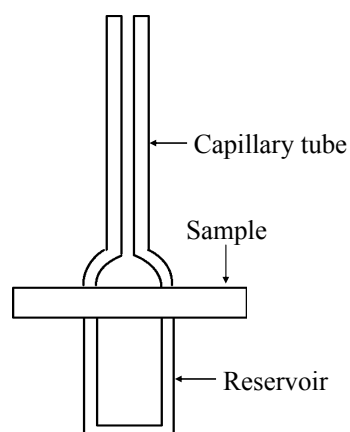


Fig. 1 Apparatus for examination of penetration time

### 3. 結果と考察

ANの仕込み量が3.0 mol/kg-rubberで調製したDPNR-*graft*-PANのTEM写真をFig.2に示す。ここでは、試料をOsO<sub>4</sub>で染色しているため、暗い相はNRであり、明るい相はポリアクリロニトリル(PAN)である。TEM写真には、直径約1 $\mu$ mのNR粒子が厚さ10 nm程度のPANによって覆われていることが明確に示された。NR粒子がPANで覆われていれば、リノール酸の浸透時間はより長くなると思われる。そこで、DPNR-*graft*-PANラテックスから浸漬法により作成したフィルムの浸透時間を測定した。ここで、浸透時間は毛細管中のリノール酸が1cm浸透するまでの平均時間として算出した。Fig. 3にDPNR-*graft*-PANのリノール酸の浸透時間を示す。ANの含有量が11wt%以上のDPNR-*graft*-PANの浸透時間は未処理のDPNRと比較して約9倍も長くなった。また、ANの含有量が11wt%以上のDPNR-*graft*-PANでは、ANの含有量が増えても浸透時間にあまり大きな違いが見られなかった。これは、PANがNR粒子を覆っている場合、PANが厚くなってもリノール酸の浸透速度にほとんど影響がないことによるものと考えられる。以上の結果からも、少量のANをDPNRにラテックスの状態でグラフト共重合することにより、NR粒子がPANで覆われていると考えられる。

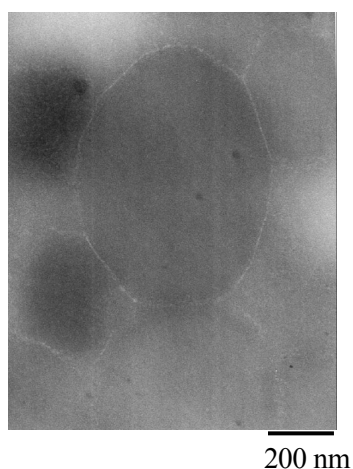


Fig. 2 TEM photograph for DPNR-*graft*-PAN

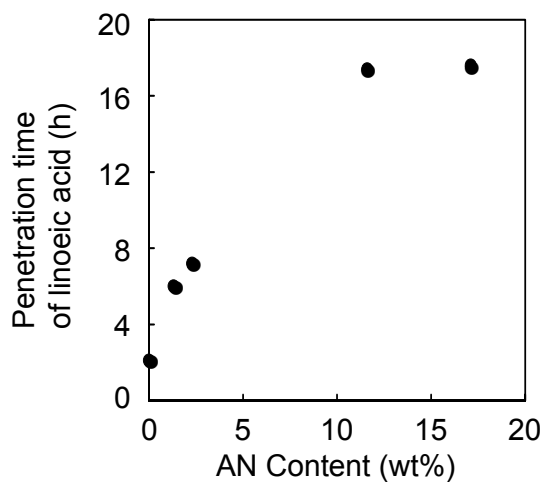


Fig. 3 Penetration time of linoleic acid