

戦略的創造研究推進事業(ALCA)
技術領域(特別重点技術領域)
「ホワイトバイオテクノロジーによる
次世代化成品創出」 A2 要素技術型

課題名「加硫の技術革新による
天然ゴムの新展開」

終了報告書

研究開発期間 平成27年10月～令和2年3月

研究開発代表者:池田 裕子
(京都工芸繊維大学・分子化学系,
教授)

○報告書要約（和文）

研究開発代表研究者：京都工芸繊維大学 教授 池田 裕子

研究開発課題名：加硫の技術革新による天然ゴムの新展開の研究

1. 研究開発の目的

本研究開発によって創出を目指す技術は、二酸化炭素の削減、より安全な交通化社会の構築、世界経済の平和的発展に寄与することができる環境適合性高性能ゴム材料創生の鍵となる加硫の革新的基礎技術、および、それに基づくバイオフィラーのゴム材料への応用技術である。従って、本研究で達成されるゴム材料設計技術の進歩は、地球規模での温室効果ガス削減に以下の示す多岐にわたるシナリオにより波及効果を及ぼす。

- ① 燃費性能の良いエコタイヤの材料製造への寄与による二酸化炭素排出量の削減
- ② 天然ゴム産出植物の育成促進とそれに伴う二酸化炭素削減
- ③ 天然ゴム充足に伴う交通化社会の安定化と世界経済の平和的発展
- ④ バイオフィラーの有効利用促進とそれに伴う二酸化炭素削減

2. 研究開発の概要

(1)内容：低炭素社会構築のため、環境適合性高性能ゴム材料創生の鍵となる加硫の革新的基礎技術を確立し、ゴム科学のブレークスルーの開始点を確立することを目的として本研究を行った。そこでは、二酸化炭素削減やより安全な交通化社会の構築、さらに世界経済の平和的発展につながるゴム技術を創生するために、新規反応中間体“亜鉛複核錯体”の加硫における役割を解明し、加硫の化学を深化させてゴム材料科学の新展開を図った。そして、天然ゴムの生物多様性とバイオセキュリティの観点から、非ヘベア天然ゴムの加硫制御に役立つ技術の確立を目指した。さらに、その応用展開として、リグニンに焦点を当ててオールバイオマスゴム系高性能コンポジットを創生する技術の確立に挑戦した。その結果、以下の成果を得ることができた。

(2)成果：

- ① 加硫の新規反応中間体「ブリッジ型二配座亜鉛/ステアレート錯体」によるゴムの新規加硫反応機構の解明に成功した。
- ② 網目ドメイン形成に関するゴムの新規加硫反応機を提案した。
- ③ メッシュ網目と網目ドメインの硫黄架橋スルフィド結合様式の解明に成功した。
- ④ 加硫ゴムの二相不均一網目モルフォロジーの可視化に成功した。
- ⑤ 加硫反応が及ぼす補強効果に関する新しい概念を確立した。
- ⑥ 天然ゴムの主たる非ゴム成分の加硫に及ぼす影響を解明した。
- ⑦ ワユール天然ゴムとタンポポ天然ゴムから高性能加硫ゴムの作製に成功し、それらの伸長結晶化挙動を世界初で解明した。
- ⑧ ワユール天然ゴムとタンポポ天然ゴムの非ゴム成分凝集による高次構造を初めて提案した。
- ⑨ リグニン充てん加硫天然ゴムの高性能化に有用な知見を得た。
- ⑩ 「加硫の技術革新による天然ゴムの新展開」に役立つ研究結果を提出した。

(3)今後の展開：

実際のゴム材料には、カーボンブラックやシリカなどの補強性フィラーが充てんされていることから、フィラー充てん天然ゴムおよび合成ゴムの加硫反応機構の解明と網目構造制御技術の確立と、構造と物性の相関の解明を行い、ゴム材料科学のブレークスルー達成を目指す。そして、低炭素社会に必須のカーボンブラック代替バイオフィラーの応用展開にも挑戦する。リグニン、ナノセルロースファイバー、バイオシリカなど、可能性は広い。なお、本研究成果は加硫反応の制御技術に基づく網目モルフォロジーの制御と物性制御の道を拓いたものであり、マテリアルズインフォマティクスの分野の進歩にも貢献できると考える。

○Report summary (English)

Yuko Yuko: University professor in Kyoto Institute of Technology

R & D title: New Development of Natural Rubber by the Technological Innovation of Vulcanization

1. Purpose of R & D

We aim to create a new rubber science *via* this project for the reduction of carbon dioxide, the construction of safe transportation society and the establishment of fundamental technology of vulcanization method. Environmentally compatible high-performance rubber materials, which can be produced by our new vulcanization technology, will contribute to the peaceful development of the world economy. The several scenarios are shown below.

- 1) Reduction of carbon dioxide emissions by contributing to the production of eco-tires with good fuel efficiency
- 2) Promotion of natural rubber-producing plants, which is useful for the reduction of carbon dioxide
- 3) Stabilization of transportation society and construction of peaceful world economy by a good supply of natural rubber
- 4) Reduction of carbon dioxide emissions by promotion of effective usage of bio-fillers

2. Outline of R & D

(1) Contents:

To establish a low-carbon society, this research was conducted with the aim of constructing an innovative basic technology of vulcanization, which can be a key to creating environmentally compatible high-performance rubber materials. The following points shown in the section of (2) were mainly achieved in the project period of 4.5 years.

(2) Achievements:

- 1) A novel vulcanization mechanism *via* dinuclear bridging bidentate zinc/stearate complexes was revealed successfully.
- 2) A new vulcanization mechanism of network domain formation was proposed well.
- 3) The characteristics of the sulfidic linkages in the mesh network and the network domain were revealed for the first time.
- 4) The two-phase inhomogeneous network morphology of vulcanized rubber was visualized successfully.
- 5) A new concept on the reinforcing effect by vulcanization was constructed for the first time.
- 6) Effects of a few non-rubber components in natural rubber on vulcanization reaction were elucidated for natural rubber technology.
- 7) High performance rubber vulcanizates of non-*Hevea* natural rubbers were produced on the basis of new vulcanization mechanism, and their strain-induced crystallization behaviors were found to be comparable to that of *Hevea* natural rubber vulcanizate.
- 8) Higher-order structures of guayule and dandelion natural rubbers were proposed for the first time.
- 9) A material design for performance lignin-filled natural rubber vulcanizates was proposed newly.
- 10) New development of natural rubber was achieved by the technological innovation of newly observed vulcanization system.

(3) Future developments:

- 1) Study on the vulcanization mechanism of filler mixed rubbers
- 2) Study on the control of network morphology in filler mixed rubbers
- 3) Study on the relationship between the controlled network morphology and the mechanical properties of filler mixed rubber vulcanizates
- 4) Application of the new concept of vulcanization for biomass filler mixed rubber systems
- 5) Contribution to the progress of materials informatics in rubber science and technology