

タンポポを用いた 天然ゴム代替資源の開発

継続研究

実験期間 2014年10月～2015年9月

東京都立戸山高等学校 SSⅢ化学コース
3年 紺野沙友莉 矢島佳歩

目次

1 はじめに

1-1 背景

1-2 目的

2 実験

2-1 使用する溶媒の決定

2-2 析出物の分析

2-3 抽出条件による比較

2-4 加硫

2-5 強度の比較

2-6 酸化への耐性の比較

2-7 熱への耐性の比較

3 考察

4 結論

5 今後の展望

6 参考文献

7 謝辞

2実験 2-1から2-3までは2014年9月までに行った実験である

1 はじめに

1-1 背景

私達の身の周りはゴム製品で溢れている。その多くは石油を原料とした合成ゴムまたはパラゴムノキから得られる天然ゴムを主成分としている。天然ゴムは合成ゴムでは代替することのできない性能を有している。例えば、天然ゴムは高延伸状態で硬化し、力学的に強いため航空機の車輪のタイヤには天然ゴムが必要不可欠である。

パラゴムノキは東南アジアなどの限られた地域でのみ生産されており、日本ではその100%を輸入に頼っている。現在、天然ゴム資源供給源の多様化が求められる中、ブリヂストン社がカザフスタンおよびウズベキスタン原産の多年草であるロシアンタンポポからゴム成分を抽出し、タイヤなどのゴムへの活用に向けて研究をおこなっている。私達は日本に生息するタンポポ^{注1)}から同様にゴム成分を抽出できないかと考え、研究をはじめた。

1-2 目的

本研究では、まず、タンポポに含まれるゴム成分を抽出する方法を探究する。そして得られたタンポポに含まれるゴム成分を同定し、パラゴムノキから得られる成分と比較する。更に効率のよい抽出条件を確立することで抽出率の向上を計る。そして得られたゴム成分を加工し、物性の検証を行うことを目的とする。

2 実験

2-1-1 実験 1 使用する溶媒の決定

- ① 戸山高校の構内に自生しているタンポポの根を洗浄し、乾燥させ粉末状にしたもの（図1）を、試料として用いた。
- ② 溶媒 100mL に試料約 5g を加え、一定温度で加熱し、還流させて抽出を行った。
- ③ その後吸引ろ過をし、ろ液をエバポレーターで約 10 分の 1 程度に濃縮した。
- ④ 多量のメタノールに③で濃縮したろ液を入れ、析出した固体を得た。



図1 実験で使用した粉末

溶媒はアセトン、トルエン、ヘプタンを用いて析出物の量の比較を行った。

2-1-2 実験 1 の結果

表1に各溶媒の抽出結果を示す。アセトンを用いた場合では、固体は析出しなかった。トルエン、ヘプタンを用いた場合は固体が析出し、ヘプタンを用いた場合の抽出物はトルエンの6倍の量だった。

	アセトン	トルエン	ヘプタン
試料の量	4.30g	5.81g	4.90g
攪拌温度	100°C	100°C	80°C
抽出物の量	—	0.001g	0.006g
根 1 g あたりの析出物の量	—	0.17mg	1.2mg

表1 抽出溶媒と抽出量

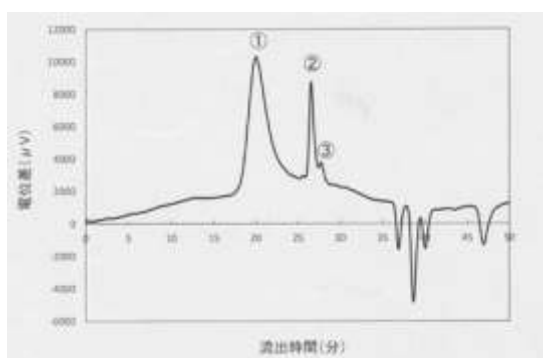
注1) 現在自生しているタンポポの多くはセイヨウタンポポとカントウタンポポの雑種とされている

2-2-1 実験2 析出物の分析

実験1にて得られた固体を群馬大学理工学部にてサイズ排除クロマトグラフィーとNMRで分析を行い、天然ゴムに含まれる成分との比較を行った。

2-2-2 実験2の結果

図2にサイズ排除クロマトグラフィーの結果を示す。3成分のピークが得られ、各成分の分子量を表2に示した。ピーク①の分子量は10万を超えており、この成分がゴム成分だと考えられる。ピーク②と③はポリイソプレン以外の物質だと考えられる。



	ピーク①	ピーク②	ピーク③
Mn(数平均分子量)	120,361	2,068	598
Mw(重量平均分子量)	805,985	2,282	678
Mw/Mn(分子量分布)	6.69	1.10	1.13

表2 各成分の Mn Mw 及び Mw/Mn

図2 サイズ排除クロマトグラフィーの結果

図3に得られた抽出物のNMRスペクトルを示す。 ^{13}C についての結果である図3-1と3-2を比べると同じピークが存在しており、抽出した成分が類似構造であることがわかる。図3-1のピークに加えて図3-2とは異なるピークも存在している。これは、サイズ排除クロマトグラフィーで見られたピーク②と③だと考えられる。 ^1H についての結果である図3-3、3-4についても同様な結果であった。

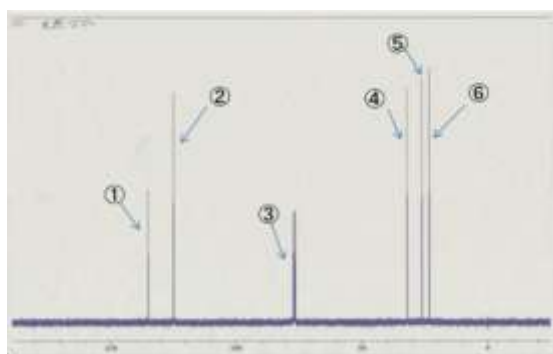


図3-1 天然ゴム (炭素)

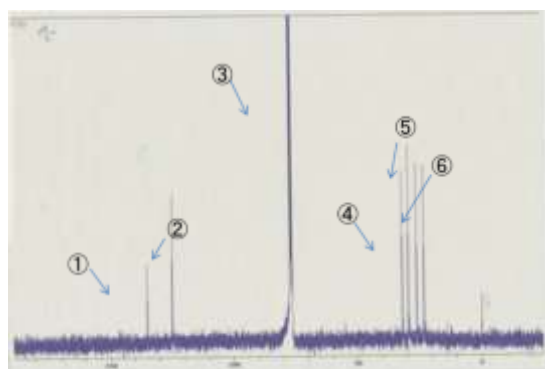
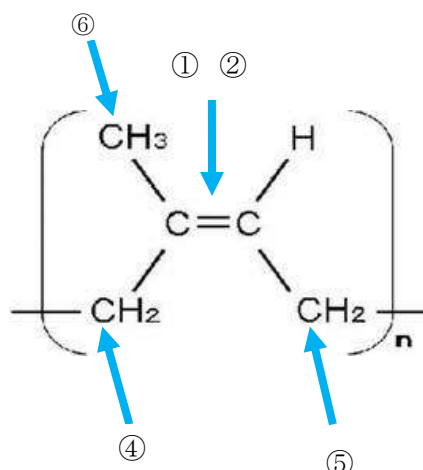


図3-2 析出物(炭素)

上記で示したピークは

- ①二重結合
- ②二重結合
- ③展開溶媒のクロロホルム
- ④メチル基 (CH_3) に近い方の CH_2
- ⑤メチル基 (CH_3) に遠い方の CH_2
- ⑥メチル基 (CH_3)

それ以外の図3-2のみにあらわれたピークは不純物である

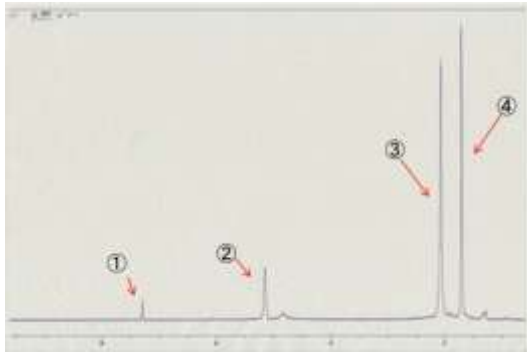
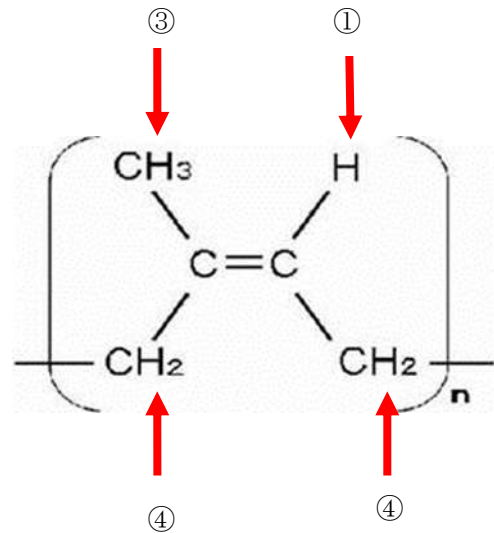


図 3-3 天然ゴム (水素)



上記で示したピークは

- ① H
- ② 展開溶媒のクロロホルム
- ③ メチル基(CH₃)
- ④ 左右の CH₂

これ以外の図 3-4 のみに表れたピークは不純物である

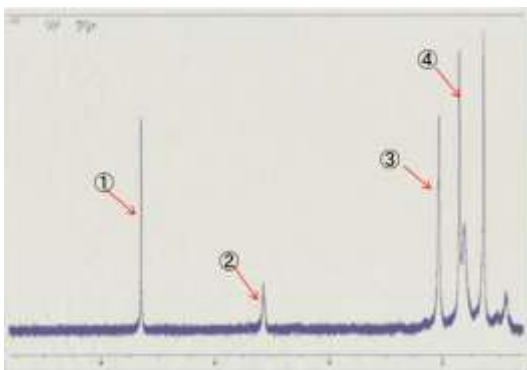


図 3-4 析出物 (水素)

2-3-1 実験 3 抽出条件による比較

ゴム成分の収量を増やす最適条件を探するために実験 1 と同様の方法で、溶媒はヘプタンを用い、温度、時間などの条件を変えて析出物の量を比較した。

2-3-2 実験 3 の結果

抽出条件を最適化するために抽出時間による抽出量の変化を図 4 に示す。抽出量は攪拌時間が 6 時間まで増加したが、8 時間では減少した。更に攪拌温度依存性を検討した結果を図 5 に示す。80℃までは抽出量が増加するが 100℃は 80℃に比べて変化量はわずかとなっている。

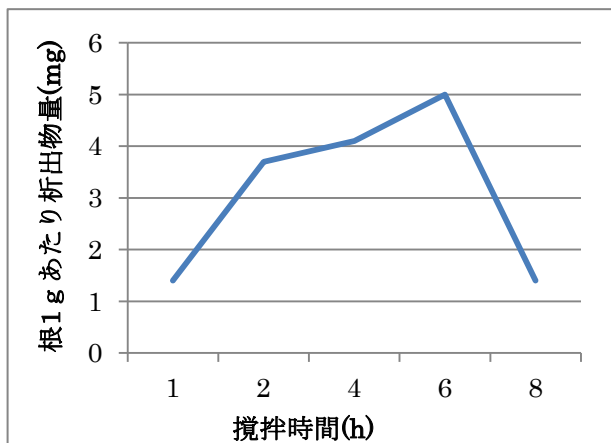


図 4 時間による析出物の量の変化

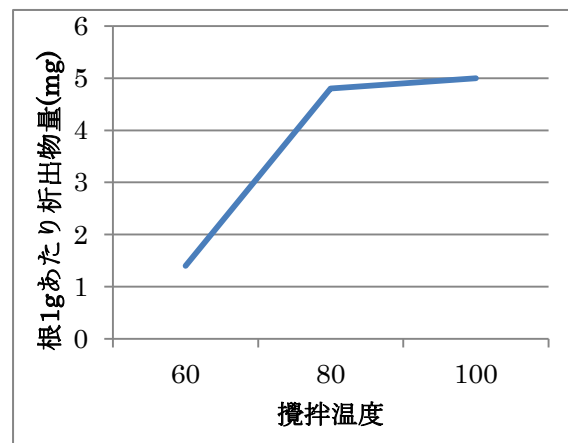


図 5 温度による析出物の量の変化

※以降が 2014 年 10 月から現在までに行った実験である

2-4-1 実験 4 加硫

実験 3 で得られたゴム成分に質量 20%分の硫黄粉末を練りこみ輪ゴム型または短冊型に入れ、150℃で1時間ホットティングスターラーを用いて加熱した。この加硫という加工方法は一般的な天然ゴムの精製でも用いられる方法であり、ゴムの架橋反応がおこることによってゴムは弾性が現れるようになる。

2-4-2 実験 4 の結果

加硫前の抽出物は粘性を示し、弾性は示さなかったが、加硫をすることで弾性が現れ、切れにくくなった。よってタンポポから得られたゴム成分も、ラテックスゴムと同様に、加硫によって架橋反応がおこることがわかった。



図 6 加硫後のゴム

2-5-1 実験 5 強度の比較

強度を比較するために実験 4 にて加硫した短冊型のゴムと、同様にラテックスを加硫し短冊型に成型したゴムを、それぞれをバネにつるし重りをかけていき、10g ずつ重りをかけていったときに何 g まで耐えられるか実験した。また、タンポポのゴムを輪ゴム型に加硫成型したものと市販の輪ゴムとを、同様にして 10g ずつ重りをつるすことで強度の比較を行った。



図 7 実験 5 の様子

2-5-2 実験 5 の結果

結果を表 3 に示す。ラテックスゴムより、タンポポから作ったゴムはやや強度は劣るものの同程度の強さをもつことがわかった。

	ラテックスゴム	自作ゴム	市販輪ゴム
短冊状	190	170	—
輪ゴム型	—	120	200～*

表 3 耐えられた重さ (g)

*200g の重りを
つるしても耐えられた

2-6-1 実験 6 酸化への耐性の検証

耐候性を比較するために酸素およびオゾンのゴムへの影響を検討した。加硫する前のタンポポから抽出したゴムとラテックスに酸性の液体を加え固めたゴムとを、サンプル瓶に同質量分入れ、酸素またはオゾンで中を満たし、5日間経過を観察した。酸素は市販の酸素ボンベを使用し、オゾンはオゾン発生器を用いた。



図 8 酸素で満たしたサンプル瓶

2-6-2 実験6の結果

酸素で満たした場合には、ラテックスゴムとタンポポからのゴムのどちらも色や、引っ張ったときの様子に変化は見られなかった。(図 9) オゾンで満たした場合には、ラテックスゴムは2日目には赤く変色し、5日目には触ると崩壊してしまったのに対し、タンポポのゴムは、見た目、感触ともに変化は見られなかった。(図 10)



図 9 O₂ 2日後



図 10-1 O₃ 2日後



図 10-2 O₃ 5日後

(左…ラテックスゴム 右…タンポポのゴム成分)

2-7-1 実験7 熱への耐性の検証

耐候性を比較するために次の実験を行った。加硫後のタンポポから抽出したゴムとラテックスの熱耐性を下記の方法で比較した。

- ① 氷に飽和食塩水をいれ、約 0°Cで冷却した(図 12)
- ② ホットイングスターラーを用いて約 200°Cで加熱した(図 13)
- ① ②を 20 分ごとに 5 回ずつ繰り返し、熱により強度に劣化が見られないか観察した。



図 11 実験前の状態

(右:ラテックスゴム 左:自作ゴム)



図 12 冷却の様子



図 13 加熱の様子

2-7-2 実験7の結果

結果を表4に示す。どちらも変色し、硬化し、劣化が見られた。(図 14)自作ゴムに比べ、ラテックスゴムは弾性が残っていたが、自作ゴムではほぼ弾性は見られなかった。

	ラテックスゴム	自作ゴム
実験前	190	170
実験後	150	50

表 4 耐えられた重さ(g)



図 14 実験後の状態

(右:自作ゴム 左:ラテックスゴム)

3 考察

3-1 溶媒の決定

溶媒としてアセトンを用いた場合には抽出ができなかった。アセトンはカルボニル基を含み極性が強い非極性のゴム成分は抽出されなかったと考えられる。トルエンとヘプタンを用いた場合にはゴム成分は析出することができた。抽出量はヘプタンの方が多かった。トルエンとヘプタンの構造を比較すると、芳香族のトルエン（図 11-1）は環状、脂肪族のヘプタン（図 11-2）は鎖状の構造をしており、ヘプタンの方が天然ゴムの主成分であるポリイソプレン（図 11-3）に似ていることがわかる。似ている構造の物質どうしは溶解しやすく、結果としてヘプタンによる析出物の量が多くなったのではないかと考えられる。

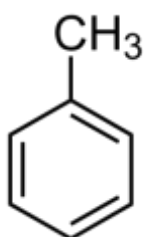


図 11-1 トルエンの構造

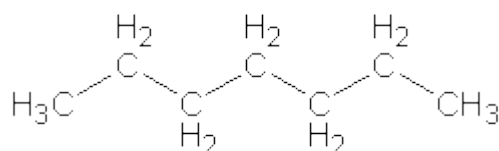


図 11-2 ヘプタンの構造

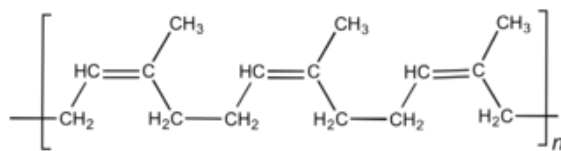


図 11-3 ポリイソプレン（シス型）

3-2 タンポポに含まれるゴム成分の特定

ラテックスから得られた天然ゴムのスペクトルと、実験によって抽出したゴム成分のスペクトルが酷似していることから、タンポポに含まれるゴム成分は天然ゴムに含まれるポリイソプレン（シス型）であるといえる。NMR スペクトルではラテックスに存在しないピークが存在していた。この可能性としてはサイズ排除クロマトグラフィーの結果の②、③のピークに含まれる他の成分からの寄与があると考えられる。

3-3 抽出条件の検討

6 時間までは、還流時間を長くすればするほど析出物の量は多くなったが、6 時間で最大値を示し、8 時間では減少した。この原因として、長時間熱を加えることでゴム成分が分解してしまい、析出されなくなったのではないかと考えた。

温度による析出物の量の違いを調べた結果、温度が高ければ高いほど抽出量は増加したが、100℃と 80℃の結果の違いはごくわずかであった。高温になれば抽出物の分解も考えられるので 80℃が最適温度と考えられる。

3-4 加硫

タンポポから得られたゴム成分も、天然ゴムと同様に加硫し成型することが可能である。つまり、硫黄による架橋構造が生成し、3次元ネットワーク構造を形成することが可能であることがわかった。

3-5 強度の比較

タンポポのゴム成分から作成した輪ゴムが、市販の輪ゴムよりも強度が落ちてしまった原因としては、作成した輪ゴムは、幅が均一ではなかったことがあげられる。力学物性測定においては構造上の欠陥が影響する。市販の輪ゴムではなく、ラテックスゴムを輪ゴム状に加硫成型したものとの比較を行えば、短冊型での結果と同様に、あまり差が出ない結果になったのではないかと考えられる。今後の実験で引き続き検証していきたい。加硫、成型の方法を工夫すれば、強度を上げて、市販のゴムに近づけられると考える。

3-6 酸化への耐性

タンポポから得られたゴムは、天然ゴムに比べ、オゾン耐性が強いことがわかった。実験2で得られたスペクトルのうち、ラテックスには含まれず、タンポポからのゴム成分にのみ含まれるピークがあることが分かっている。オゾン耐性が強いことの原因として、この不純物がオゾンによる酸化を防ぐ役割をしている可能性があるのではないかと考える。今後はこの不純物を詳しく分析していきたい。

3-7 熱への耐性

タンポポから得られたゴムは、ラテックスゴムに比べ、熱耐性が弱いことがわかった。実験2のサイズ排除クロマトグラフィーの結果からわかるように、タンポポから得られたゴムはラテックスよりも分子量が少ないことがわかる。熱耐性が弱い原因として、分子量が少ない、つまり結合が少ないため、ゴムとしての弾性が早く失われたのではないかと考える。

4 結論

タンポポに含まれるゴム成分はポリイソプレン（シス型）と類似構造である。最適な抽出条件は、溶媒にヘプタンを用い、6時間80℃で還流することであった。加硫と成型をおこなうことで、輪ゴムなどへの成型が可能であり、作製したゴムは、ラテックスゴムよりもやや強度は劣るものの、十分な強度を持っているので加工方法の工夫によって強度はさらに上げることが可能である。また、タンポポから抽出したゴムは、ラテックスゴムよりも強いオゾン耐性を示すことが明らかになった。それに対し、熱耐性はラテックスゴムに比べ弱いことがわかった。

5 今後の展望

強度と耐性の比較を更に細かく継続して行い、また、得られる収量を増やすために抽出方法を工夫する。行った実験から得られた結果をもとにパラゴムノキ、ロシアンタンポポとタンポポの収率を比較したのが以下の表5である。タンポポ中のゴム成分の含有率を0.5%としたのは私達の実験に基づくデータである。現段階ではタンポポから得られるゴム成分は少ないが、実験の工夫によってゴムの収量を増やせれば、タンポポの生息域が温帯で広いこと、繁殖力が強いことから、天然ゴム代替資源としての活用が可能ではないかと考える。

	含有率 (%)	収穫量 (kg/ha)	ゴムの収量 (kg/ha)
タンポポ (推定値)	0.5	3000	15
パラゴムノキ	30~50	1523 *1	450~750
ロシアンタンポポ	微量~30	1500 *2	~450

表5 ゴムの収量の比較

*1 単位収穫量が最大であるタイのデータ

*2 ブリヂストーン社が試作段階で成功した最高値

また、レタスやゴボウなどの他のキク科の植物からも同様にゴム成分を抽出できないか調べる。さらに純度の高いゴムを抽出し、ラテックスアレルギーの原因物質であるタンパク質の有無を調べることも今後検討していきたいと考える。

6 参考文献

- ・ブリヂストーン HP ニュースリリース「天然ゴム資源『ロシアンタンポポ』の研究活動を加速」<http://www.bridgestone.co.jp/corporate/news/2012051701.html>
- ・村橋俊介・小高忠男ほか編 (2008年) 「高分子化学[第5版]」共立出版株式会社
- ・ジョンマクマリー著 児玉三明ほか訳(1998年) 「マクマリー有機化学(上)」化学同人
- ・ゴムのデータ http://www.meti.go.jp/meti_lib/report/2013fy/E002753.pdf
https://www.jstage.jst.go.jp/article/gomu/82/10/82_10_424/_pdf

7 謝辞

メンターとしてこの研究に助言を下された、群馬大学工学研究科応用化学・生物化学科教授山延健先生、メンター制度という機会を下さり、研究のサポートをして下さる日本科学協会の方々、タンポポを採取する際にお世話になった、本校主事多重田聖さん、越智恵子さんにこの場を借りてお礼申し上げます。