合成ゴム・エラストマーの最近の技術動向

服部 岩和*

1. はじめに

日本ゴム協会80周年を機に主に70周年(1997年)以降の合成ゴム・エラストマー関連の動向を振り返ってみた。1997年、日本はバブル崩壊後の「失われた10年」といわれる不景気のまただ中で北海道拓殖銀行破綻や山一證券自主廃業等があったが、その後中国等のアジアの経済発展の影響で次第に日本経済は回復してきた。

また、同年は12月に京都市で開催された第3回気候変動枠組条約締約国会議(地球温暖化防止京都会議、COP3)で京都議定書が議決され、2008年の「環境元年」に向けてカウントダウンを始めた年でもあった。この会議では二酸化炭素(CO₂)を1990年対比で2008年から2012年の間に、日本で6%、アメリカで7%、ヨーロッパで8%減少させることが決められた。しかし紆余曲折があり、2005年での国別のCO₂排出割合は図1¹⁾に示すとおりで、排出削減の義務のある国の合計排出量は世界全体の1/4以下となったが、今年よりCO₂削減がスタートした。

京都議定書でのCO₂削減による地球環境改善の効果は疑問視されているが、現在では京都議定書後のさらに大きなCO₂削減案が国連気候変動会議ばかりでなく、国連安全保障理事会やサミット、アジア太平洋経済協力会議等の国際会議でも真剣に討議されている。これらに関連したタイヤの転がり抵抗の低減や各種材料の軽量化、リサイクル性向上、バイオ燃料・バイオ材料対応技術等もゴム業界における重要なテーマの一つとなっている。

一方、合成ゴムと天然ゴムの世界の消費量は図2²⁾に示すとおりである。1999年に合成ゴムの消費量が1000万トン/年を超え、2004年には天然ゴムと合成ゴムの合計消費量が2000万トン/年を超えた。この間、ゴムの消費量の多い国はアメリカ、日本、中国の順から、中国、アメリカ、日本の順になり、中国のゴム消費量が大きく伸びた。

図2 世界のゴムの消費量

図3 世界のゴムの種類別消費量

図1 2005年の国別世界のCO₂排出量割合
イタリック国名はCO₂の削減義務がある国

* JSR(株)、東海支部長。

IISRP(International Institute of Synthetic Rubber Producers)によれば、代表的合成ゴムのSBR, BR, EPDM, NBR, CRの種類別消費量は図3³⁾に示すとおりで、合成ゴム全体で平均2.9%/年の伸び率である。

このような状況において本論では工業的観点から合成ゴム、エラストマーに関する技術的トピックスを簡単にまとめた。最近の詳細な研究の動向も含んだ総説は本誌の合成ゴム特集号⁴⁾や熱可塑性エラストマー特集号等⁵⁻⁸⁾に掲載されている。オレフィン系エラストマーに関しては内外の文献⁹⁾を参照していただきたい。

2. 合成ゴム・エラストマーの技術動向

ここでは工業化もしくは工業化のためのブレークスルーにつながるここ10年間の面白いと感じた技術を紹介する。

2.1 SBRとBR

ゴムの一番大きな用途であるタイヤは、地球温暖化防止にもつながる日米欧の厳しい車の燃費規制のため、より粒径の小さいカーボンブラックで補強・分散することで低転がり抵抗と濡れた路面でのウェットグリップを両立することがオイルショック以降の1970年代後半から検討されてきた。この要求に対して1980年代は、合成ゴムの中でもリビング重合性があり両末端の変性が可能な溶液重合SBR(S-SBR)が研究の中心¹⁰⁾であった。1990年ごろからは基本のゴムはS-SBRのままであったが、コストや加工性に課題があるものの、カーボンブラックより低転がり抵抗でウェットグリップの優れたシリカ配合に研究の中心は移行した。さらにはシリカとカーボンブラック両方への補強性が求められ、2000年代初めに優れたS-SBRが開発された。Morikawaら¹¹⁾はSBRの重合開始片末端、停止片末端、両末端にシリカと親和性の高い官能基を導入した数種のS-SBRを検討して、停止末端に一級アミノ基とアルコキシシリル基を導入すると、シリカやカーボンブラックと結合したゴム分が増加し、タイヤの転がり抵抗に対応する

室温付近の $\tan \delta$ や耐摩耗性が改良されることを報告している。

ポリマーの片末端もしくは両末端の変性方法ばかりでなく、林らは官能基を有する1,1-ジフェニルエチレン誘導体の重合挙動を解析し、モノマーの追加量と回数を変えるだけでS-SBRのポリマー鎖の任意の位置へ官能基を導入する方法を提案¹²⁾した。

さらに、高シスBR製造用の遷移金属触媒は長い間、S-SBRと異なりリビング重合性が無いので末端変性ができないと考えられてきた。しかし、擬似リビング重合性のNd-BRの重合挙動を解析し、高シスBRでも末端変性が可能なことが判明¹³⁾し、この技術の応用と思われるBRの工業化が但木¹⁴⁾によって報告されている。このBRは加工性や耐摩耗性等が改良されている。

2.2 オレフィン系エラストマー

1980年にKaminskyらによってジルコノセンクロリド/メチルアルモキシサン(MAO)触媒がエチレンの重合に対して非常に高い活性を示すことが発見されて以来、メタロセン触媒は世界中で精力的に研究され、1990年代の初めにメタロセン化合物の構造と重合挙動との関係がほぼ把握された。メタロセン触媒によって製造されるポリオレフィン系エラストマーの特徴⁹⁾は概略次のようである。

脱触媒が不要ほど重合活性が高く、高温重合が可能であり、活性点が均一なことから、生成ポリマーの分子量分布が狭く、分子組成や分岐度が均一である。また、メタロセン化合物の配位子により、イソタクチック、シンジオタクチック、アタクチック等の立体規則性や共重合性がほぼ決定される。

従来の触媒系ではPPは立体規則性が低いと低分子量であったが、木島は^{5d)}メタロセン化合物の配位子を設計することで、立体規則性が低くて高分子量のPPを工業化し、イソタクチックPPの改質剤としての用途を提案している。詳細は不明であるが、他社からもこのようなPP改質

図4 ポリオレフィンマルチブロックコポリマーの生成概念

用オレフィン系エラストマーの開発が発表されている。

1995年にBrookhartら¹⁵⁾によって、メタロセン化合物の代わりにNi及びPd系ジイミン錯体を用いることがポリオレフィン重合に非常に効果的であるばかりでなく、極性モノマーも共重合できることが報告された。1997年にShionoら¹⁶⁾はジアルケニル亜鉛(ZnR_2)を活性化剤及び連鎖移動剤として用いるイソタクチックPPの合成において、開始末端にアルケニル基、停止末端にPP-Zn結合を有する両末端変性PPの合成を報告した。

さらに、これらの遷移金属錯体の共重合性と連鎖移動剤の特徴を非常に上手く設計することによって、ポリオレフィンマルチブロックコポリマーが最近工業化された。Arriolaら¹⁷⁾は図4に模式的に示されるエチレンと1-オクテンの共重合において、エチレンの重合しやすい触媒Cat 1(Zrビスフェノキシイミン)と共重合しやすい触媒Cat 2(Hfピリジルアミド)の2種類の触媒を同時に使用するとともに、Chain Shuttling Agent(CSA)と名づけた連鎖移動剤として ZnEt_2 を用いて重合を行うと、ポリエチレン状のハード成分とエチレン/1-オクテン共重合体のソフト成

分との重合が数回繰り返されて、マルチブロックとなるポリオレフィンブロックコポリマーの工業化を報告している。次の項で示すSEBSに比較して、連続重合で製造でき、得られたポリマーは融点が約120℃の熱可塑性エラストマーの性能を示すことから、安価な熱可塑性エラストマーとして広範囲での用途展開が期待されている。

2.3 熱可塑性エラストマー

熱可塑性エラストマーの中でもスチレン系熱可塑性エラストマーで、図5に示すカチオン重合ブロックコポリマーSIBS¹⁸⁾が2003年に新規に工業化された。従来のブロックコポリマーはアニオン重合のリビング重合性を利用したSBSが最初に工業化され、その後耐熱性や耐候性を改良するためにC=C結合が水添されたSEBSが工業化された。SEBSは重合後、水添反応を行うために生産性が高くない欠点がある。しかし、SIBSは極低温下リビングカチオン重合でイソブチレンを重合後、スチレンを重合するだけで完全飽和なブロックコポリマーとなる。ソフト成分がポリイソブチレン構造のため、ガスバリアー性や防振性に特徴があり、用途展開が図られている。

<アニオン重合ブロックコポリマー>

<カチオン重合ブロックコポリマー>

図5 スチレン系ブロックコポリマーの構造

図6 SEBSの変性方法と種類

他方, SEBSは耐熱性や耐候性, リサイクル性に優れており, 既にポリオレフィンを改質でき, 自動車部品等に用いられている. しかし, SEBSではポリアミドやポリエステル等の極性ポリマーには改質効果が無いため, 図6に示す変性SEBS-AのようにSEBSにラジカル反応で無水マレイン酸を側鎖に付加して官能基化していた. この場合, ポリアミド等との相容性は改良されるが, 官能基の数や副反応の分子間架橋をコントロールができないため, 改質後流動性が非常に低くなる問題があった.

そこで, SBSを製造後末端に-COOHや-NHR, -OHになる官能基を導入した後, 水添した変性SEBS-Bが開発され, ポリ乳酸やPETの改質, クレーのナノコンポジット化等が報告¹⁹⁾ されている.

詳細は不明であるが, PET/PPの相容化剤として優れた性能の変性SEBS²⁰⁾ も開発されている.

3. ま と め

日々業務に追われていると, 技術の進歩は分かりにくいのが改めて10年を振り返るとバブル期ほどではないが, 種々の進歩した材料に驚かされる. 10年後の進歩が楽しみである.

References

- 1) Zenkoku Tikyuu Ondanka Boushi Katsudou Center: <http://www.jccca.org/content/view/1040/781/>
- 2) a) *Kagaku Keizai*, **54**(15), 157 (2007); b) *ibid.*, **53**(14), 156 (2006); c) *ibid.*, **52**(14), 157 (2005); d) *ibid.*, **51**(14), 133 (2004); e) *ibid.*, **50**(14), 131 (2003); f) *ibid.*, **49**(15), 123 (2002); g) *ibid.*, **48**(14), 128 (2001); h) *ibid.*, **47**(14), 143 (2000); i) *ibid.*, **46**(15), 90 (1999).
- 3) IISRP: "Worldwide Rubber Statistics (2007)", IISRP, Houston (2007)
- 4) a) Tadaki, T.: *Nippon Gomu Kyokaishi*, **78**, 42 (2005); b) Matsuda, T.: *ibid.*, **78**, 46 (2005); c) Yoshimura, T.; Nagamori, H.: *ibid.*, **78**, 51 (2005); d) Sassa, T.: *ibid.*, **78**, 56 (2005); e) Kishine, M.: *ibid.*, **78**, 60 (2005); f) Suganuma, N.: *ibid.*, **78**, 65 (2005); g) Koga, M.: *ibid.*, **78**, 69 (2005); h) Otake, T.: *ibid.*, **78**, 73 (2005); i) Takeda, T.: *ibid.*, **78**, 78 (2005); j) Takenoshita, Y.: *ibid.*, **78**, 81 (2005); k) Kakinuma, Y.: *ibid.*, **78**, 85 (2005)
- 5) a) Takenaka, K.: *Nippon Gomu Kyokaishi*, **76**, 274 (2003); b) Sawamoto, M.; Kamigaito, M.; Ando, T.: *ibid.*, **76**, 285 (2003); c) Fukuda, T.; Goto, A.: *ibid.*, **76**, 289 (2003); d) Kijima, M.: *ibid.*, **76**, 294 (2003); e) Kojima, J.: *ibid.*, **76**, 310 (2003)
- 6) Balta Calleja, F. J.; Roslaniec, Z. Eds.: "Block Copolymers", Marcel Dekker, New York (2000)
- 7) a) Hadjichristidis, N.; Pitsikalis, M.; Pispas, M.; Iatrou, H.: *Chem. Rev.*, **101**, 3747 (2001); b) Hadjichristidis, N.; Pispas, S.; Floudas, G.: "Block Copolymer", John Wiley & Sons, Hoboken (2003); c) Hadjichristidis, N.; Pitsikalis, M.; Iatrou, H.: *Adv. Polym. Sci.*, **189**, 1 (2005)
- 8) Li, M.; Coenjarts, C. A.; Ober, C. K.: *Adv. Polym. Sci.*, **190**, 183 (2005)
- 9) a) Ittel, S. D.; Johnson, L. K.; Brookhart, M.: *Chem. Rev.*, **100**, 1169 (2000); b) Alt, H. G.; Koppl, A.: *ibid.*, **100**, 1205 (2000); c) Coates, G. W.: *ibid.*, **100**, 1223 (2000); d) Resconi, L.; Cavallo, L.; Fait, A.; Piemontesi, F.: *ibid.*, **100**, 1253 (2000); e) Hlatky, G. G.: *ibid.*, **100**, 1347 (2000); f) Soga, K.; Shiono, T.: *Prog. Polym. Sci.*, **22**, 1503 (1997); g) Komatsu, K.; Ono, S.; Imaizumi, F.: "Metallocene-Shokubai de Tsukuru Shin-Polymer", Kougyou Tyousakai, Tokyo, p.141 (1999); h) Shiono, T.: *Nippon Gomu Kyokaishi*, **72**, 247 (1999); i) Kashiwa, N.; Kaneko, H.; Kojoh, S.: *ibid.*, **75**, 390 (2002)
- 10) Gomu Gizyutsu Forum Ed.: "Gomu Kougyou niokeru Gizyutsu Yosoku", Posty Corp., Tokyo (1990)
- 11) Morikawa, A.; Sone, T.; Shibata, M.; Tadaki, T.: Preprint of IRC 2005 Yokohama, Paper No. 26-S1-I-01 (2005)
- 12) Hayashi, M.; Inagaki, K.; Imai, A.; Hirao, A.: *Nippon Gomu Kyokaishi*, **78**, 91 (2005)
- 13) Hattori, I.; Tsutsumi, F.; Sakakibara, M.; Makino, K.: *J. Elastomers Plastics*, **23**, 135 (1991)
- 14) Tadaki, T.: *Nippon Gomu Kyokaishi*, **76**, 441 (2003)
- 15) Jhonson, L. K.; Killian, C. M.; Brookhart, M.: *J. Am. Chem. Soc.*, **117**, 6414 (1995)
- 16) Shiono, T.; Kurosawa, H.; Soga, K.: *Macromolecules*, **28**, 437 (1995)
- 17) Arriola, D. J.; Carnahan, E. M.; Hustad, P. D.; Kuhlman, R. L.; Wenzel, T. T.: *Science*, **312**, 714 (2006)
- 18) a) Kaneka.: *Polyfile*, **42**(6), 57 (2005), b) <http://www.kaneka.co.jp/news/n070822.html>
- 19) Kato, K.; Fujiwara, M.; Araki, Y.: *JETI*, **54**(12), 85 (2006)
- 20) Hattori, I.: *Settyaku no Gizyutsu*, **25**(2), 12 (2005)

日本語表記参考文献

- (日本語文献のうち探しにくい文献だけを表記した)
- 9) g) 小松公栄, 小野進, 今泉文武: メタロセン触媒でつくる新ポリマー, 工業調査会, 東京, p.141 (1999)
 - 10) ゴム技術フォーラム編: ゴム工業における技術予測, ポスティコーポレーション, 東京, (1990)

*

*

*

*

*