ゴム工業の展望

高野良孝*・山田昌男**

1. 概 況

西インド諸島の原住民が遊びのために投げあっていた品物にすぎなかったゴムが、近代文明諸国の産業経済、文化交通などの諸活動に不可欠な材料となり、世界各国のゴム消費量は逐年増大の一途をたどっている。第1図は C. F. Ruebensaal が発表した数字から作図した各国の人口1人あたり消費量の最近の推移を示す。これはさながら各国の産業経済活動の数字をそのまま見るごとくである。

ゴム工業は他産業との関連がきわめて密接した産業であり、自動車産業との関係などはいままでもないが、これがさらに石油工業を活発にし、石油工業は合成ゴム工業に原料を還元しているように、そこには製品や原料のみごとな循環サイクルが見られる。形の上でこれほどでないとしても各産業の能率活発化にゴムが果している役割ははかりしれぬものがある。また原料ゴムと成形製品は世界的な需要供給の流れに従っている世界産業でもある。

第1表は International Rubber Study Group から発表された各国のゴム需要見込みで、メートルtに換算したものである。世界の合計は昨年は580万t、今年は

C. F. Ruebensaal (Rubber and Plastics Age, 47, No. 10 (1966) の表からメートル単位に換算して作図 (ソビエトは間接的に算定) 前方に見えるものから順に 1959, 1961, 1963, 1965 年最後のものは 1966 年推定

第1図 各国の人口1人あたりゴム消費量

* Yositaka TAKANO 財団法人ゴム製品検査協会東京研究所長

** Masao YAMADA 財団法人ゴム製品検査協会東京研究所技術課長

600万tを越すと見込まれている。年間20万tの増加である。この消費量の全部を幅1m、厚さ10cmのゴムベルトにしたとすると、地球の赤道を1周半することのできるほどのものである。

わが国の消費量も年間40万tを越し、1962年以来は世界第2位にランクされている。この消費量は太さ10mの角柱にして富士山の高さをはるかに越す。全消費量が世界2位で、国民1人あたりでは8位ということは国土と人口のアンバランスを感じさせるが、ゴム工業の潜在伸長力がきわめて盛んであるとみることができよう。

わが国ゴム工業の輸出への貢献は大きく、41年度大蔵省輸出通関統計によれば223,545,000ドル、約800億円ぐらゐのゴム製品が輸出されている。輸出入貿易品目の

第1表 1966年と1967年の天然ゴムおよび合成ゴムの消費量予想 (International Rubber Study Group 発表の数字をメートルtに換算1000t)

国 名	1966年			1967年		
	天然 ゴム	合成 ゴム	合計	天然 ゴム	合成 ゴム	合計
ア メ リ カ	564	1,687	2,251	574	1,732	2,306
日 本	206	204	410	210	230	440
イ ギ リ ス	183	188	371	178	193	371
西 ド イ ツ	155	210	365	155	215	370
フ ラ ン ス	123	163	286	122	173	295
イ タ リ ア	89	125	214	94	139	233
カ ナ ダ	50	113	163	53	119	171
チェコスロバキア	47	44	91	47	44	91
イ ン ド	66	21	87	70	29	99
ブ ラ ジ ル	34	52	86	38	56	94
オーストラリア	37	38	75	37	39	76
スウェーデン	26	37	63	29	43	72
オ ラ ン ダ	23	24	47	23	26	49
ベルギー (ルクセンブルグ)	16	24	40	16	27	43
オーストリア	11	18	29	12	19	31
インドネシア	23	—	23	24	—	24
マレーシア	16	1	17	18	1	19
デンマーク	5	5	10	5	5	10
そ の 他	880	331	1,211	915	343	1,258
合 計	2,555	3,266	5,821	2,621	3,434	6,055

第2表 各国の合成ゴム生産予想量, International Rubber Study Group 発表の数字をメートル t に換算 (1,000 メートル t)

国名	1966 年	1967 年
アメリカ	1,981	2,037
カナダ	207	218
日本	200	230
イギリス	198	213
西ドイツ	179	193
フランス	160	175
イタリア	125	135
オランダ	112	122
ブラジル	50	64
チェコスロバキア	30	30
オーストラリア	21	25
インド	15	27
ベルギー	15	17
その他	28	32
合計	3,323	3,520

金額では 10 位ぐらいであるが、自動車、自転車用タイヤチューブ、はき物、工業用品など加工度の高い製品によって外貨を獲得し、国民経済への貢献が大きい。しかし後進諸国の軽工業品での台頭があるから楽観は許されない。

第 1 表によると各国は、それぞれ天然ゴムに対する依存度を異にしている。南方諸国は環況的に天然ゴムの使用が優位にあるが、欧州諸国では合成ゴムの方がしだいに割合を増し、アメリカやカナダでは 70～75% というように高率な合成ゴムが使用されている。これは 600 万 t にも及ぶ膨大な金需要に対し、天然ゴムの供給が半分にも満たないために、地域的に、経済的に有利な方向に傾くためである。

合成ゴムの生産は、第 2 表のように 1967 年にはアメリカが 200 万 t 以上となり、わが国も 23 万 t を生産し、第 2 位となり、世界的には 352 万 t が供給されようとしている。合成ゴム工場は現在では、インド、南アフリカ共和国においても設立されており、前記 Ruebensaal は共産圏を含めて、各国の合成ゴムの種類別生産能力を算定し一表をまとめているが、それによれば 1966 年には 5,029,000 (メートル t)、1969 年には 6,394,000 (メートル t) と発表している。世界的にみると合成ゴムは品種により差はあるが、生産能力が需要を上回っている。SBR について一部の国のダンピングなどが伝えられ、後発国が圧迫を受けているようである。このような能力過剰の傾向が後に述べるように、1) 従来の合成ゴムより低価格なもの、2) 特性のよりすぐれたもの、3) 特殊性能のゴム、などの開発に対し、各国が懸命になる

原動力だとも考えられる。

原住民の玩具からこのような巨大な工業への発展は、ゴムのもつ不思議な物性の発見とその応用によるところであり、その発展過程には、技術的に経済的に幾多のドラマチックな場面が展開した。また世界一流の頭脳がその物性に魅せられ、また一方には黄金の支配者もその魅力のとりこになるという、ゴムとは不思議なものであり、この工業は多面的な要素を含んでいる。

2. 原料ゴムについて

原料ゴムポリマーの種類や物性の差異が、1) 最終製品の用途や特性を決定し、2) ゴム製品製造工場での加工処理方法や機械設備に影響し、3) 製品コストを左右することとなるから、製品の最終需要家、ゴム製品工場、合成ゴム工業のいずれの立場でも、原料ゴムに対する知識や情報が尊重されている。ゴム工業界で技術講演会の開催が盛んであり、技術カタログやパンフレットの発行が盛んなのもこの知識情報の集積が技術の中心をなすからであろう。したがって各種の出版物に現われていることではあるが、この展望でも若干の点描を試みることにする。

2-1. 汎用ゴム

2-1-1. 天然ゴム

南方熱帯地域で 1,500～2,000 kg/ha/年の生産はかなりの条件の良いところといわれている。合成ゴムプラントで年間 15,000～20,000 t というのは小規模のところとみられるが、天然ゴムをそれだけ生産するためには 10 km 四方という広大な地域を必要とすることになる。地積生産性からみて、天然ゴムの生産は非効率であるが、南方地域住民の生活と経済がかかっているという見地から、その経営に対し健闘を祈りたい。幸にして天然ゴムは永年のゴム工業における特性の認識があり、かこくな使用条件に対する製品、たとえば大形航空機タイヤや重量トラックタイヤなどにはまだ合成ゴムの追従を許さぬものがある。これは低発熱、強力という優秀な特性によるが、その他にもきわめて加工性がすぐれていることによるのであって、必ずしもゴム工業者のノスタルジャのみではない。天然ゴムの加工性のすぐれていることの秘密はいくつかあるであろうが、その一つに天然に含有されているタンパク物質による独特な構造粘性が役割を果たしているように思われる。このようなわけで、天然ゴムに対する需要は今後も活発であろう。特に昨年あたりから、価格がかなり低下したことなどあって、アメリカでは少しではあるが SBR の需要をおさえたようである。産地でも生産性の良い新樹への切替えを行ったり、ラテックスを凝固して乾燥する際に合成ゴム製造の際の手法を取り入れて能率を上げ、品質の一定化、包装の改良など懸命な努力が報ぜられている。油展の天然ゴムなど

も試作されている。

2-1-2. SBR

戦時中アメリカ、ドイツ、ソビエトで天然ゴムの不足を補うため最も力を入れ、大規模生産の先手をつけ Hot 重合から Cold 重合技術に発展し、現在汎用合成ゴムの第1位に位している。合成ゴム生産の後進国でプラントを計画する際はまず SBR であり、現在では世界の主要国に普及した。全体的にみれば供給過剰の傾向がある。わが国の SBR は、国内需要の盛んなことがささえとなって伸長をつづけ、外国品の輸入に対抗し、輸出をさへ行なっている。なみなみならぬ企業の努力が察せられる。

SBR の重合は従来からエマルジョンに開始剤を加えるラジカル重合であり、まだこれによるものの方が圧倒的であるが、ステレオ合成ゴム触媒のリシウムアルキルなどの有機金属化合物を用いる溶液重合法によるものが脚光を浴びてきた。これによると 1) 純度の高い、したがって淡色なものが得られる、2) 分子量がきわめて高いものとすることもでき、油で伸展しカーボンブラックなどの大量添加ができる、3) 分子単量体の空間配置をかなり自由にコントロールできるなどの特徴があげられている。3) によるとブタジエンとスチレンが—B·B·B·B—S·S·S·S—のようにブロック状に配列した Block copolymer というようなものができる。これはブタジエン部分がゴム状弾性、スチレン部分が補強充テン剤として作用し、他に加硫剤や無機物充テン剤を添加しなくても、加硫ゴムの補強三次元網状構造に相当した弾性体を得られる。これはまた熱可塑性も持っているから、プラスチックのように、押出し、注入などの機械で製品として成形が可能である。Shell Chemical 社から発売されている Thermoplastics とか Thermoplastic Rubber (TR) などという類がこれである。

2-1-3. BR

ポリブタジエンもステレオ合成ゴムとして登場した。原料コストは SBR よりも有利なわけであるが、まだ発生初期の段階のゆえか市価は SBR より安価とはいっていない。このゴムは SBR に対する最も強力な挑戦者となると期待が持たれており、アメリカでは SBR プラントがこれに転換の機運もあるという。

溶液重合ゴムの特徴として純度のよい淡色重合物、高分子量で高油展、高充テンのきくゴムとされている。製造各社によりシス-1,4, トランス-1,4の含有率の異なるものが発売されている。いずれも低ヒステリシスロス、高弾性、耐寒、耐摩耗性などの特性が宣伝されている。

2-1-4. EPR

エチレンとプロピレンの共重合体のこのゴムも原料コストから見て、有利と目される。しかし不飽性を有さないために加硫には過酸化物を使用する必要があり普及上

の難点となっている。耐老化、耐オゾン、耐熱耐寒などには大きな期待がかけられる。EPR の加硫上の難点を解決するために dichloropentadiene とか dicyclooctadiene などのジエン化合物を第3成分として添加したターポリマー EPT (または EPDM) が市場化され、加硫を可能にした。

BR も EPR もゴム工業への進出には、その加工性、特に天然ゴムや SBR との混和性や、共加硫性、配合生地、繊維材料への接着性など解決を要する注文がかなりある。

2-1-5. IR

リシウム-アルキルやチグラ-触媒により溶液重合で製造されているこの合成天然ゴムは、純度が高く淡色である。シス-1,4-ポリイソプレンの構造は天然ゴムのそれであるから、低ヒステリシスロス、高弾性、カーボンブラックなどによる増強性などの基本的な物性はよく近似している。従来の天然ゴムの物性に依存していた、あらゆる製品に置換することができる。しかし、先にもふれたように天然物には、タンパク質などの2次成分が存在するので、加硫反応の促進や、独特な加工特性では合成 IR は及ばぬ点がある。天然ゴムの特性が合成ゴムの進歩とともに見直され、その真価が認められてくると、その不足を本当に充足するのは IR だという考えも台頭し、合成ゴム企業では、IR をブランニングする機運も濃い。

2-2. 特殊合成ゴム

Ruebensaal の表から、Butyl, CR, NBR の生産を行なっている国を抜き出し、その 1966 年、1969 年の生産能力を第3表に示した。これらのゴムはかなり用途が拡大しているものであるが、汎用ゴムに比較すればはるかに生産量は少ない。したがって特に需要供給上の大きなアンバランスはないようである。その他の特殊合成ゴムであるアクリル酸エステルゴム、シリコンゴム、

第3表 各国の Butyl, CR, NBR の生産能力
C. F. Ruebensaal (Rubber and Plastics Age, 47
No. 10 (1966) の表からメートル t に換算 (1000 メートル t)

国 名	Butyl		CR		NBR	
	1966	1969	1966	1969	1966	1969
アメリカ	193	193	147	168	91	91
カナダ	36	36	—	—	30	30
イギリス	24	24	20	30	15	21
ベルギー	27	27	—	—	—	—
オランダ	—	—	—	—	2	3
フランス	27	30	20	20	13	15
西ドイツ	—	—	25	51	15	24
イタリア	—	—	—	—	7	7
日本	—	25	25	48	10	10

フッ素ゴム、多硫化物ゴムはそれぞれ独自の特殊用途で漸次に使用が増しているようである。

合成ゴムでは安定な需要のある特殊性能のゴムを開発しようとするのが昔から相変わらず続いている。それらには、既成のポリマーに挑戦しようとするものや、全く新しい用途を開拓しようとするものなどさまざまな意図がみられる。いま、気のついたいくつかをひろってみよう。

2-2-1. CR

カーバイドからのアセチレンと塩酸からクロロブレンを合成する du Pont 社やわが国で従来行なわれてきた方法に対し、最近ブタジエンと塩素からクロロブレンを合成する方法が開発された。アセチレンからの方法より爆発の危険がなくコストも安くできるというので、注目されている。わが国でもこの方法の企業化が行なわれようとしているとのことである。

2-2-2. NBR

耐油性の工業用品や自動車用品に単独にあるいは、塩化ビニルコンパウンドとブレンドしたものが非常に広く応用されている。アクリロニトリルとイソプレンの共重合ポリマーがカナダ Polymer 社で開発され、従来の NBR よりも作業性が良好だということで登場してきた。

2-2-3. Butyl

従来から、耐候、耐熱、耐オゾンなどにすぐれ、また気体不透過性、高緩衝性などの特性によって、電線ケーブルやチューブ用に賞用されていたが、天然ゴムや SBR との相溶性がきわめて悪いので、ブレンドとして用いることができなかったが、臭素化合物や塩素化合物が市場化され、ブレンド配合がやりよくなった。

2-2-4. Polyepichlorohydrin Elastomer

Hercules Powder 社と Goodrich Chemical 社の技術者の協力によって Epichlorohydrin を主体とする興味あるエラストマーが開発され既に“Hydrin”という商品名まで与えられた。

(2) 式のようなコポリマーもできる。触媒はアルミニウムアルキルと遷移元素金属塩の複合体であるという。

重合物はクロルメチル側鎖をもった飽和性脂肪族エーテルであって、2 官能性のジアミン、尿素、チオ尿素、2-メルカプトイミダゾリン、アンモニアなどで容易に加硫することができる。カーボンブラック 50 部配合の加硫

物は常態で 150 kg/cm² ほどの引張強さを持ち、耐熱老化性は優秀であり、耐油、耐溶剤性は CR に匹敵する。

(2) 式のコポリマーは、低温での柔軟性も良好である。

以上のように出発物はごく普通に得られる資材であり重合方法も特にむずかしいことはないと思われるから、従来の CR に対しては相当に強力な挑戦相手となるように思われる。

2-2-5. Polyalkylene Sulfide Elastomer

さきの“Hydrin”とよく似た重合体、前者の O を S で置き換えたようなポリマーが、Dunlop Research Center で発表された。

であって、触媒は Cd とか Zn のアルキル化合物であるという。耐溶剤性、耐オゾン性、耐候性にすぐれたポリマーで、従来の Thiokol に対する挑戦者となるであろう。

2-2-6. 水酸基末端液状エラストマー

Sinclair Research 社から下のようにポリブタジエンの両末端に OH を導入した液状ポリマーが発表された。TDI などのジアイソシアナートと反応し橋かけし弾性体を構成する。

このものはポリブタジエン鎖は汎用ゴム、ウレタン結合はウレタンエラストマーのそれである。汎用ゴムの炭化水素鎖の特徴としてカーボンブラックなどで補強することができる。

液状で注型によって弾性体に転化するポリマーとして従来から、液状 Thiokol、液状シリコンゴム、ウレタンエラストマーなどがあるが、このポリブタジエンを鎖に入れたプレポリマーも発展の可能性が大きいといえよう。

特殊合成ゴムは製品が比較的小形で、注文数量も小数なものに使われる場合が多いので、中小工場で受注生産されるようなことになりやすい。注文者の複雑な性能要求に対して、適当なポリマーを選定し、配合や成形加工方法などを工夫し、要求を満足させるために日夜努力するこれら企業の技術者の苦勞はたいへんなものである。

2-3. 再生ゴム

ゴム工業関係者以外の方々は再生ゴムを原料ゴムとして掲げること奇異の念を抱かれるかも知れない。しかし、当事者には、再生ゴムは第 3 の原料として名実ともに認められている。第 1、第 2 はいうまでもなく、天然

ゴムと合成ゴムである。再生ゴムは使用済みのゴム製品や工場でモールドからはみ出たゴム、または検査不適格となった製品を、化学的、熱的、機械的に再可塑化して製造したものである。これがアメリカでも年々の新ゴム消費量に対して、時には 20% 以上も使用されたことがあり、現在でも 12% 程度生産され使用されている。わが国でも年間生産され使用される量は 5 万 t は下らないであろう。再生ゴムは加硫ゴム構造のポリマー鎖が解重合されて、運動性を回復した分子鎖を多数もっており、可塑剤などによりそれがさらに活発化された状態にある。橋かけ構造の大部分は必ずしもこわされていないが、網状構造の切断部分が多いために全体として可塑性になっている。また加硫剤や促進剤を除いた他の貴重な配合剤をそのまま包含している。分子鎖が活性であるため新ゴムと混用するときわめてよく一体化した加硫物になる。再生ゴム中の橋かけ点は極性などによって適度の構造粘性を現わすなどのことによって、1) 資材と動力を節減し、配合物のコスト引き下げ、2) 配合生地形状安定性を良くする。3) 押し出しや、成形性を良くする、4) 製品の耐久性の改良向上ができるなどの多くの利益が得られる。ゴム工業の実験家によってその価値が古くから認められ必須の原材料とされている。

合成ゴムの使用が多くなると使用済みのゴム製品の中にもそれが多く現われるので再生化がやや困難になるが、可塑化油や、しやく解剤の添加により、かなり満足

な再生ゴムに還元されている。

以上各種の原料ゴムにつき概観してきたが、これらの合成ゴムが実質的にゴム工業に地歩を占めていくためには、主要原料ゴム NR, SBR などとポリマーブレンドすることの可否が当面の問題となる。理論的に相溶性良好なポリマーブレンドの例は少なく、筆者の研究によれば、NR-BR, BR-SBR ぐらいであろう。しかし実用面では二三の例外を除いてブレンドが行なわれ性能の改善、コストの引き下げなどに寄与している。理論的には数 μ 単位に非均一に分散したゴムブレンド系が大部分であるが、橋かけが両相界面で行なわれさえすれば、強度などの加成性が見られ、十分ブレンドの特徴を発揮できる。相溶性を共加硫性でカバーしているわけで、ブレンドされる 2 種類のゴムの各加硫速度が近似することが大切である。たとえば EPDM が汎用ゴムとなるか否かは、加硫速度の改善にかかっている。

3. 結 び

ゴム工業の展望でラテックス、繊維材料、ゴムにブレンドするプラスチックあるいはゴム製品と競合するプラスチックなども見逃がせない項目であり、その他にも薬品類、製造技術、試験方法など数えればきりが無いほどの問題がある。原料ドライラバーのほんの皮相的な点描のみで紙数が尽きてしまったが、今回はこれで結ばせていただく。

高分子物質のすべてがわかる **高分子物質データ集** がございます。大いにご活用下さい。

近年、高分子の進展はめざましく、しかもわれわれの日常生活に深く浸透してきております。にもかかわらず、それらの信頼すべきデータのまとめられたものは、まだ出ておりませんでした。当学会の設立 10 周年を記念して、それら高分子物質のデータを集大成し、世の現場技術者のみならず、販売商社や研究所、大学関係の方々にも利用していただければと、本データ集を上梓した次第です（会誌「高分子」Vol. 11, No. 128）。内容のあらましを下に掲げ、大方のご参考といたします。なおバックナンバーも用意しており、広く皆さま方のご利用をお待ちいたしております。頒価は 1200 円（送料実費）、申し込みは下記会員課までおねがいします。

高分子学会バックナンバー 係

東京都中央区銀座東 5-2-4 本州ビル 4 階 電話 東京 (03)(543)3771(代)

内 容

モノマー原料	シリコン樹脂	塩化ビニデン樹脂	ポリカーボネート
高分子物質の化学構造と物理的性質	尿素樹脂	塩化ビニル樹脂	ポリ酢酸ビニル
1. 縮合系重合体	フェノール樹脂	塩化ポリエーテル樹脂	ポリビニルアルコール
2. 単一重合体	不飽和ポリエステル樹脂	スチレン樹脂	ポリブテン
3. 共重合体	脂	スチレン-ブタジエン	ポリプロピレン
高分子物質のガラス転移温度と比熱集熱	フラン樹脂	共重合物	メタクリル樹脂
プラスチック	メラミン樹脂	繊維素誘導体樹脂	天然ゴム
熱硬化性樹脂	熱可塑性樹脂	ビニルカルバゾール樹脂	合成ゴム
アニリン樹脂	アクリル酸樹脂	脂	繊維
エポキシ樹脂	アクリロニトリル	ビニルブチラール樹脂	パルプ・紙
キシレン樹脂	スチレン共重合物	ビニルホルマール樹脂	イオン交換樹脂
ジアルファレート樹脂	アクリロニトリル-ブタジエン-スチレン共重合物	フッ素樹脂	塗料
	アセタール樹脂	ポリアミド	接着剤
		ポリウレタン	医療用高分子材料
		ポリエチレン	(テクニカル・レポート)