ジエン・ゴム

写真 1. 工場全景

—ポリブタジエンおよびコポリマーの製造技術—

峯 川 三 郎*

1. ま え が き

旭化成工業が溶液重合ポリブタジエンの製造を計画したのはかなり以前からであるが、それまでアクリロニトリルの製造に携わっていた私が、このゴムの開発に当るように命ぜられたのは、客観的情勢がようやく熟してきた昭和 37 年の暮に近いころであった。翌 38 年 5 月に政府の認可を得、さらに 39 年 9 月には操業開始というテンポであったために、本稿の主題である「研究から生産まで」のイメージとはほど遠く、むしろ強いていえば「生産から研究まで」とでもいうべき経過であった。

しかし一方、研究室内に孤立した研究から、商品をつくり出す企業にするまでの、各段階に存在する多くの無知とむだのために浪費されているエネルギーがいかに大きいかを考えると、最初から生産が研究であり、研究がまた生産である、いわば野に出た研究開発態勢で、どれほど大切な時間が節約されるものであろうか、またそれに伴って貴重なエネルギーの浪費をどれほど防げるものであろうかを試みる絶好の機会でもあった。

試運転開始以来ようやく 3 年あまりにしかならず、しかも当然のことながら、最初から確固たる研究目標の存在しない、あるのはただ「売れる商品をつくり出すこと」だけで、研究目標は日々ドラスティックにさえ変化しているわれわれの工場に、この試みが成功であったかどうかを判断する資格がないことも当然で、むしろいまだに悪戦苦闘の連続である。しかし極端に言えば導入技術の中で残っているのは、ブタジエンと触媒を使うことだけともいえるほど変わってしまった製造工程と、これに伴って約 20 種類に及ぶジエン タフデンシリーズを

発売しうに至った、この両三年のわれわれの工場の動きを報告して、読者諸賢のご批判、ご教示を賜われれば幸いと思って筆をとった次第である。

2. ポリブタジエンの製造技術の変化

われわれのポリブタジエンの製造技術は日々変化しており、いつ確立されるのかわからない。以下この変化した経過の幾つかを中心に述べてみたい。

工場のスタートアップまでの期間は、もちろん導入技術を主として、商品をつくるに必要なあらゆる過程を、最低限のレベルまで各層の要員に落ちなく一線にそろえて教育することだけでせいはいっぱいであった。

2-1. プロセスコントロール方法の変更

唯一の例外は、スタート以前にプロセスコントロールの方法を導入技術を全く無視して変更し、われわれの方法に適したような装置を追加しておいたことである。

BuLi 触媒による重合は、反応の初期に不純物による触媒の消費が起こり、その後はモノマーが存在する限り重合反応は継続する。したがって分子量の調節は一にかかって反応系に導入するモノマーと触媒の量比だけに依存する。実際に不純物は、その各々が現在の分析技術の検出限度以下であっても、系全体としては反応を生じし継続するのに必要な触媒量よりも多い触媒を消費する。したがって事前に分析的に、重合度制御に必要な程度に確認することはほとんど不可能に近い。連続重合ではさらに、この不純物以外に、モノマー濃度や流量の刻々の変化も、それが自動制御装置の許容誤差範囲内であっても、十分に製品の重合度を大きく変化させうる。またきわめて微量の触媒であるから、ときには重合反応を生じしない場合もあり、このプロセスコントロールはきわめて重要なノウハウであった。39 年 4 月、初めてその実態

* Saburo MINEKAWA 旭化成工業株式会社合成ゴム工場工場長

第1図 工程管理図

を限のあたりにしたとき、正直、これはたいへんなことだと思ったが、しばらく見ているうちに、何としてももっと簡単なものにしないと工業にならないと思われるので、われわれの考え方を述べて、いろいろ話し合ったが、かなり本質的な思考方法の差がありわれわれには実証する術がなく、他日を期した。工場完成後、最初の1週間はわれわれの方法で行ない、もしうまくゆかないときには導入技術に従うことにして、独自で試運転に入ったが、結果は第1日目から予期以上に上々でその後の新製品もすべてこのコントロール方式で行なっている。第1図は翌年の同時期の彼我のムーニー粘度の管理図を重ね合わせたものであり、その差が判然としている。

これは非常に重大なことで、あらゆる事象が誤差の中に埋没されてしまうか否かは、その後のきわめて短い期間内に、事実認識の上にも、また実際の製造法にもきわめて大きな差を生むことになり、われわれの製造技術の進歩の第一歩であったといっても過言でない。

2-2. ブタジエンの品質基準の確立

一般に溶液重合に用いるモノマーは可能な限り、不純物の少ないことが望まれる。しかし上述のようにわれわれの場合は高価な触媒の損失とそれに伴うコントロールの困難性さえいとわなければ、ブタジエンの純度は本質的なものではないとされており、その他の理由もあって2社から原料モノマーの供給を受けることになっていた。われわれは最初A社から通常のSBR用のモノマーの供給を受けて工場のスタートを行なった。一方B社は某社の溶液重合用ブタジエンの品質基準に合致させるようなプラントを建設され、われわれの工場の試運転と略同時にスタートに入った。このB社のサンプルは分析的には予想どおり純度の高いものであったが、ボトル重合の結果はきわめて不安定で重合しない場合が多かった。これにはB社の幹部も驚かれ、非常な協力をお願いして両社でさらに未知の不純物の検出や相互のプロセスの再検討を行なったが約1カ月経っても何の手がかりも得

第2図 ムーニー粘度と溶液粘度の関係

られなかった。B社ではタンクがいっぱいになり、運転を止めざるをえなくなるし、私もまたボトル重合よりもわれわれのコントロール方式によるプラントでの連続重合の方がはるかに精度が高いという自信ができたので、非常な冒険ではあったがプラントを用いる試験運転に踏み切った。結果はA社と全く様相は異なるが安定に重合反応は継続することがわかったけれども、全く予期しない品質上の大問題に新しく逢着した。第2図はそれまで市場開拓に用いていた輸入品の品質規格と、A B両社のモノマーを用いたわれわれの試作品との関係を示したものである。図からわかるようにわれわれの試作品はパラッキはきわめて少ないけれども特にB社のモノマーの場合どうしても品質規格に合わないのである。プラスチック用途の場合、溶液粘度は最も重要なスペックであり、このままではどうしても商品にならない。そこでもう一度A B両社のモノマーを比較した。未知の不純物は依然としてわからない。B社の純度の高いモノマーはそれまで実験的にずいぶん確認され反応機構についても十分解明され公開文献も多い、反応には全く影響がないとされている成分が少なくだけである。これが原因ではないか、文献に毒されてはならないと、早速B社に相談してこの成分の抽出を依頼し、これと純ブタジエンとのいろいろな混合物でのボトル重合試験を行なう一方、A社と同一水準までその成分を増したロットでプラントでの試験生産、あとは一瀉千里である。3カ月後には反応機構の解明まで終り、A社の品質も最適レベルに修正を依頼した。この場合もプラントのデータの方が比較にならぬほど精度が高かったことを付言する。われわれの無理な要

求に応じて筆舌に表わしがたいご協力を賜ったB社幹部に厚く感謝している。

2-3. プロセスの根本的な変更

われわれは年産1万tの規模でスタートしたが、ご承知のようにポリブタジエンの消費の伸びは予想以上に悪く、このまま運転を継続すれば、たちまち在庫の山をかかえてしまうことは明りょうであった。そこで販売量に見あう量を連続生産できるように、工場設備を縮小するための投資の許可を求めた。これは営利会社としては容易に許可されないフィロソフィーである。導入技術で建設したばかりの工場を、さらに投資して縮小する、当然運転経費は上昇する。それよりも工場を止めるべきである。しかし幸いにして、私の上司はこの投資を許可してくれた。これがわれわれの工場の技術の進歩の第2歩である。毎日事象を確認すること、これ以外に技術の進歩はない。

次に逢着した問題はゲルであった。分岐をつくらないとされているLi触媒も、モノマーが存在する間は重合を続けるために連続重合による滞留時間の分布はそのまま重合度の分布となり局部的に滞留を始めた高粘度部分は時間とともにますます高粘度になり動かなくなる。最後にはガラス状の透明なゲルが重合系を全く閉塞するばかりか製品にまで混入する。フィルターは何の役にも立たない。これについてもいろいろの試みの失敗の末、ゲルの核ができる前に反応器を切換え交互に用いことにした。この方法も大成功で当初は4日ごとに反応器の切換運転を実施し機械的クリーニングを行なうことなく完全にゲルから解放された連続運転が可能になり品質も一段と向上した。この切替運転の最初、反応が継続せず中断する現象に悩まされた。この現象の解決に取り組むことによって、われわれの今まで気のつかなかった反応機構の本質的な問題にぶつかり、導入技術によれば数個の重合器を直列に用いてようやく1万tの生産が可能であったのが、現在われわれが行なっている重合器1基で約4万t（正確な上限は乾燥設備の容量が小さいのでまだ確認できない）の連続生産が可能な方法へと発展したのである。

また4日ごとに切り換えた重合器の内部を詳細に点検することにより、初期ゲルの分布状態から重合器内部の反応の様相が手に取るように明りょうになり、重合器の改造はもとより、反応液組成、調合法、フィード方式まですっかり変わってしまった。現在ではもちろん重合器の切換えもフィルターも不必要で安定した連続重合を行なっている。

2-4. コールドフローの制御

商品としてのジェンの泣き所はコールドフローであっ

た。「低シスであるからコールドフローする」という何の関係もない二つの現象を結びつけた俗説がいつとはなしにわれわれの仲間の心の一部を占めていることに気づいたとき、私は愕然とした。これでは研究の糸口さえつかめない。はっきり、問題として意識することからすべてが始まる。その後約1年の模索の結果俗説は否定することはできたが、積極的に商品として十分な解決策はなかなか見出せなかった。しかし過去1年間の運転データを詳細に見ている間にふと妙なことを考えた。それらのデータはたとえば第1図のように、ムーニー粘度と溶液粘度、全触媒量とムーニー粘度、等々のようにいずれも二元で整理されている。しかも上述のようにきわめて精度の高いコントロールが行なわれているにもかかわらず、原料ロットごとにあるいは重合法の変化に伴う期間的にやはり若干の偏倚があり全体としては相当バラツキしている。そしていわゆるムーニー粘度だけでゴムは定まらないという現象を呈している。これをながめているうちに、Li触媒でもある条件では分岐ポリマーをつくっているのではないだろうか。そしてムーニー粘度がわれわれの測定しているいくつかのパラメーターの高次の関数ではないだろうか、という疑問が起こった。分岐度の直接測定はわれわれのようにパラツキのない一定商品をつくるのが目的の工場の毎日から得られるサンプルを対象とするときは、きわめて精度が悪い。そこでもっとも簡単な関数系として、

$$\text{ムーニー粘度} = (\text{主鎖の長さ}) \times (\text{分岐度})$$

を仮定し、その各々にわれわれの測定値のなかから、溶液粘度と、ウィリアムス回復度をあてはめて見たところ、今まで無意味なバラツキであったデータが、双曲線らしく配列され始めしかも分岐の多いと仮定されるものがどのようなロットに、あるいはどのような条件のときに多いかがおぼろげながらわかってきた。とすれば、あとは意識的に確かめるだけ。第3図はこのようにして完成された、ムーニー粘度と溶液粘度および分岐度との関係図である。また写真2は、第3図上の①②③④の各点に対応する製品のコールドフローの程度を示すものである。もちろん、いずれもムーニー粘度は35である。われわれは現在ジェンについて第3図に示す平面上のいかなる点の製品でも、きわめて正確に製造することができる。こうなれば反応機構も解明され極限粘度と重量平均分子量から求める分岐度とウィリアムス回復度にきわめて高い相関度があることが確認されるまでに、長い時間を必要とはしなかった。

2-5. その他

溶液重合コポリマーの開発に言及する紙数がなくなったが、われわれはいわゆるパイロットプラントなるもの

写真 2

を持っていない。すべて実験室のデータから直接工場運転に移している。実験がいわゆる実験室的制約と称する安易な逃口上の中に逃避せず、工業化に必要なデータは何かを真剣に考え、また製造技術者がいたずらにデータの不足を嘆かず不足のときには過去のあらゆる知識を総合し、なお未知のときは考えるすべてのモデルを想定して製造の際に起こりうる可能性のある、あらゆる場を計算する。そのためには電子計算機もきわめて有効である。このような準備をすれば製造工程にかけたとき得られる最初の一点のデータが、われわれが今行なっていることが想定されたどの場のどこに位置しているかを、きわめてすみやかにかつ的確に教えてくれるものである。いろいろに条件変更ができるように設計されたパイロットプラントは、よほど問題点の認識が明確でないと、膨大なエネルギーの浪費に終る可能性があるのではないだろうか。

われわれの工場は全員が研究者であり、製造技術者である。新しい分析法を開発するのもほとんど学歴的には高卒以下のものである。先にも述べたように、現在われわれは20種に及ぶ製品をつくっているために少なくとも

第3図 ムーニー粘度、溶液粘度
および分岐度との関係

1カ月に数回～十数回の品種の切替えを行なっている。品質本位に考えるとき、この切替えの際に若干の中間品ができるのは避けられなかった。この中間品を少なくすることは、大問題であったが、最近画期的な方法が発明され、切替えロス完全にゼロになってしまった。この発明者2人の学歴は、高等小学校と新制高校である。中間品は避けられないと考えている人々には、減少させようとする努力はあっても、飛躍的にゼロにすることはなかなかできないものである。

3. む す び

限られた紙数で、しかもきわめて最近の生々しいいずれも未発表の事実ばかりなので、表現が抽象的かつ独断的になったことをおわびする。

この間、終始適切なご指導を賜わり、かつ発表を許可していただいた、弊社の小林祐二事業部長と、ありがたいご指導とご協力を賜った、日石化学水谷嘉之工場長の両氏に厚くお礼を申し上げる。

国際高分子化学シンポジウムの Preprints of Scientific Papers (全 6 冊) お頒ちいたします。

国際高分子化学シンポジウムにおける“Preprints of Scientific Papers”全6冊をお頒ちいたします。ご希望の方は至急下記にてお申込下さい。残部は僅少でございますので早目にお申込下さい。なお、Abstracts of Scientific Papers ならびに General Program もございます。

頒 価	Preprints of Scientific Papers	3600 円	} (送料別)
	Abstracts of Scientific Papers	500 円	
	General Program	100 円	

申込先 高分子学会国際高分子化学シンポジウム係
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)