ゴ ム

大 西 章*・藤 本 邦 彦**

天然ゴムをモデルにして、合成ゴムの合成、加工技術がめざましい発展をした。今日では合成ゴムの合成-構造-物性の関係についての情報はおびただしい量に達し、天然ゴムの合成、あるいは天然ゴムに総合的な点で勝るとも劣らないと思われるようなブタジエン/プロピレン交互ゴムとかポリペンテナマーのようなゴムの開発が進められている。合成ゴムの加工性については従来やや軽視されたが最近では分子量分布のコントロールなどで加工性のよいゴムができている。ゴム技術の個々の技術はある程度限界に達し、これを総合化して新しい方向に進もうとしている。このような技術革新は他の工業においても同様な問題であろうが、ゴム工業は長い歴史が存在するだけ、技術、人間、組織の各面において深く考えなければいけない。

1. はじめに

天然ゴムから合成ゴムの時代に移ったという。なるほど、第1表の合成ゴム品種別出荷量の推移をみれば、合成ゴムは年 20~30% の伸びを示し、合成ゴムの使用比率は 1969 年に新ゴムの 61.4% に達している。しかし、天然ゴムは今でも、トラックやバスのタイヤ用の主要エラストマーである。加工性、物性、性能のバランスのとれたすばらしいゴムであるからである。

一方では、加工方法も、加工機械も、副資材も、あるいは、自動車や道路のようなものでさえ、それらは天然ゴムを対象に発展したからではないかという声もある。あたかも、この世の中が右利きにとって便利で左利きにとって不便であるように。

このことの当否はともかくとして、第1図に合成ゴムの使われる割合を示す。それらは、特に汎用ゴムは、天然ゴムにいかにも似ているかがうたい文句であった。これらはいずれも世に出たゴムである。その他として、一括して 1.7% に含まれているゴムでも、それぞれの特色を持っている。その他に、その何十倍、何百倍の候補があったのである。性能上の特徴があり、それが用途のために最良であるから選ばれてきたのである。天然

ゴムに似せて、その強大な背景を利用しながら、一方では天然ゴムにない特色を打ち出して、生存競争的に発展してきた、いわば生物的發展、最適化の物が多いように思われる。

それは、決して先人の業績を軽視する表現でなく、その偉業に心から敬服するものであるが、合成ゴムの今後を考えると、新しい行き方が求められているからである。合成ゴムが、ますますファイン化を進めて真に天然ゴムを追い越すものになって行くか、液状ゴムのような形でイオウ加硫からも脱却し、全く新しいエラストマーの世界を築いて行くかの岐路に近づいているようである。

ここで、そのような問題に対して解答なり、ヒントなり提供することは、筆者のとうていよくするところでない

(1969 年) 通産省統計より

第1図 合成ゴム品種別出荷量構成

* Akira OHNISHI ブリヂストンタイヤ株式会社 (187 東京都小平市小川東町 2800 の 1) 主席研究員・工博

** Kunihiko FUJIMOTO 同上・主席研究員・工博
Rubber

第1表 合成ゴム品種別出荷量の推移

	SBR	BR	CR	NBR	IIR	IR	EPM	EPDM	その他	合計
1961	76,365	—	8,557	4,966	4,248	—	—	—	1,618	95,654
1962	97,526	—	7,459	5,229	6,050	—	—	—	4,072	120,330
1963	112,304	1,157	11,095	6,325	8,304	1,442	—	—	7,109	147,739
1964	132,419	4,943	15,927	7,740	12,873	2,060	—	—	10,011	185,985
1965	150,275	9,116	19,551	8,652	14,343	2,549	10	45	2,324	206,865
1966	179,435	26,187	28,378	10,038	19,742	3,540	72	379	3,508	271,279
1967	214,755	41,733	30,523	12,546	23,208	5,474	—	908	6,333	335,480
1968	266,026	67,835	38,771	16,200	27,200	3,767	263	1,549	9,538	431,149
1969	345,602	86,261	44,095	19,895	31,548	6,241	170	2,252	7,267	543,331
対前年比	129.9	127.2	113.7	122.8	116.0	165.7	64.6	145.4	76.2	126.0
構成比	62.6	15.9	8.1	3.7	5.3	1.2	—	0.4	1.3	100.0

(注) SBR, BR, CR, NBR, IR, その他, 合計には各ラテックス量を含んでいる。(通産省統計)

(単位: t)

第2表 共役ジオレフィンの単独重合触媒とマイクロ構造

モノマー マイクロ構造	ブタジエン	イソブレン	クロロブレン
シス-1,4	Al(i-Bu) ₃ /TiI ₄ ⁸⁾ (92%) CoCl ₂ ・2ピリジン/AlEt ₂ Cl ⁹⁾ (97%) ナフテン酸 Ni/BF ₃ OEt ₂ /AlEt ₃ ¹⁰⁾ (97%)	BuLi (ペンタン溶媒) ¹⁴⁾ (93%) AlR ₃ /TiCl ₄ ¹⁵⁾ (96%)	2-トリブチルスズ-ブタジエンのラジカル重合後塩素化 ¹⁷⁾
トランス-1,4	AlR ₃ /VCl ₃ ¹¹⁾ (99%)	AlR ₃ /VCl ₃ ¹¹⁾ (99%)	ラジカル (40°C) (90%)
ビニル	Li ナフタリン錯合体/THF ¹²⁾ (96%)	—	—
3,4	—	AlEt ₃ /Ti(OR) ₄ (96%)	—
1,4	BuLi : c (36%) t (55%) v (9%)	—	—
混合型	ラジカル (5°C) ¹³⁾ c (13%) t (70%) v (17%)	—	—

カッコ内%はマイクロ構造のパーセントを示す。

いが、天然ゴムを比較対象としながら、合成ゴムの構造のコントロール、その意味、加工、複合などについて説明してみたい。したがって個々のゴムについてはきわめて簡単にしかふれないし、また全くふれないものもあるが、それについてはすぐれた文献、図書^{5), 6)}があるので、それによっていただきたい。

一方、ゴムの製造過程、および製品に関する技術は長い経験技術の蓄積により、かなり高度のものに発展し、技術的革新は長い間なかったが、この20年間にきわめて大きな転換がなされた。この大きな技術革新についてふり返ってみることは、今後のゴム技術の方向と、新しい技術を築き上げるうえで重要な問題である。ここではきわめてマクロの立場からこの転換をながめることとし、個々の研究、技術の内容には立ち入らなかった。

左から藤本氏、大西氏

大西 章氏 昭和19年京都大学工学部工業化学科卒業、研究はアセチレン化学、シスポリブタジエンの合成、高分子合成など、著作には合成ゴムハンドブック“ポリブタジエンゴムの製造”趣味は写真。

藤本邦彦氏 昭和24年京都大学理学部物理学科卒業、研究は物性、複合材料、機械力学、著作に“ゴムの性質と加工”(高分子工学講座)(共著)、“複合材料工学”(共著)。趣味は絵画。

第2図 ミクロ構造とガラス転移点⁸⁾ 第3図 T_g とビニル%の関係

2. モノマー

古くは石炭化学系のものが主流であったが、今ではほとんど石油化学系のものに移っている。ブタジエン、スチレンはそのよい例である。Nieuwland 以来、アセチレンの2量化によりモノビニルアセチレンを得、これに塩酸を付加して製造されてきたクロロブレンも、経済性、安全性の点でブタジエン法への転換が進んでいる。ブタジエン法は、ブタジエンの塩素化、異性化で3,4ジクロル1ブテンを得、これを脱塩酸してクロロブレンを得るものである¹⁾。

イソプレンの製造法は、 C_5 留分からの抽出、イソペンタンまたはイソペンテンの脱水素、プロピレンの2量化、イソブチレン・ホルマリン法、アセトン・アセチレン法など多彩であるが、決定的に安価な製造法とはいえない²⁾。

3. 単独重合によるエラストマー

共役ジオレフィンのホモポリマーのミクロ構造は、シス 1,4, トランス 1,4, ビニル, 3,4, の四つの構造に分類できる。

第2表に、触媒と得られるポリマーのミクロ構造の関

第3表 共役ジオレフィンの単独重合体のガラス転移点 (T_g) と融点 (T_m)

	ブタジエン ⁷⁾		イソプレン ⁷⁾		クロロブレン ¹⁹⁾	
	T_g	T_m	T_g	T_m	T_g	T_m
シス 1,4	-115	1	-70	13	-20	70
トランス 1,4	-83	145		74	-45	80

第4表 トランスポリアルケナマー⁷⁾

トランス ポリアルケナマー	$\left(\begin{smallmatrix} (-CH_2)_n- \\ CH=CH- \end{smallmatrix}\right)_p$ n	融点 (°C)	合成法
ポリプロペナマー	1		未知
ポリブテナマー (ポリブタジエン)	2	145(96)	BDの重合 シクロブテンの開環
ポリペンテナマー	3	23	シクロペンテンの開環
ポリヘキサナマー	4	61(41)	エチレンとの BD交互重合
ポリヘプテナマー	5	51	シクロヘプテンの開環
ポリオクテナマー	6	67(62)	シクロオクテンの開環
ポリドデセナマー	10		シクロドデセンの開環

融点があるのは異なる結晶

係を例で示す。単独型あるいは混合型のミクロ構造が、各種共役ジオレフィンについて実現できることがわかる。どのようなミクロ構造のポリマーがよいかは、大いに興味のあるところであるが、用途によっても異なり、どの特徴に重点を置くかによっても異なる。他方、構造と物性の関係もまだ十分解明されてはいない。

ミクロ構造はゴム分子の運動性やゴム分子間の力、たとえば結晶性などに影響する。たとえば、ポリブタジエンのガラス転移点は、第2図に示すように、ミクロ構造により影響され、シス<トランス<ビニルの順に高い⁸⁾。Bahary⁴⁾は、ビニル%とガラス転移点の間に、第3図に示す直線関係を認めている。これは、ビニルのような短鎖分岐が、主鎖の分子運動性を阻害しガラス転移点を上昇させるものと思われる。メチル基をもつポリイソプレンは、ポリブタジエンよりガラス転移点が高い(第3表)。ポリクロロブレンのガラス転移点は高いがシスとトランスの関係はポリブタジエンの場合と反対である(第3表)。ガラス転移点と各種物性、たとえば耐摩耗性の関係⁹⁾が論じられている。

第5表 共重合によるエラストマーの製造

M_1	M_2	重 合 触 媒	M_2 重量 %	T_g
ブタジエン	スチレン	ラジカル (5°C)	23.5	-65
ク	ク	ブチルリチウム	25%	
ク	ク	アルフィン ²⁰⁾	5, 15%	
エチレン	プロピレン	AlR_3/VCl_4	30~40%	-50
イソブチレン	イソブレン	$AlCl_3$	1~3%	-70
ブタジエン	アクリロニトリル	ラジカル	18~45%	-31
エピクロルヒドリン	エチレンオキシド	有機 Al 化合物/キレート化剤	50 モル%	-47

第6表 共重合条件と反応性比

M_1	M_2	触 媒	溶媒または添加剤	重合温度 (°C)	r_1	r_2
ブタジエン	スチレン	ラジカル	水	5	1.38	0.64
ク	ク	BuLi	ヘキサン	50	12.2	0.1
ク	ク	ク	テトラヒドロフラン	30	1.03	0.744
イソブチレン	イソブレン	$AlCl_3$	エチレン	-103	2.5	0.4
ブタジエン	アクリロニトリル	ラジカル	水	5	0.28	0.02

マイクロ構造と融点の関係を第3表に示す。シスポリイソブレンに最も近いのはシスポリブタジエンであることがわかる。ポリブタジエンと比較してトランスポリアルケナマーの融点の変化は興味があり、第4表に示す。製造法としては、シクロオレフィンに有機アルミニウムクロリドと五塩化モリブデンまたは六塩化タングステンで開環重合する方法が主である。二重結合はいずれもトランス構造であるが、ポリペンテナマーで極小の融点となり、天然ゴムに近い。シクロペンテンの価格にもよるが、興味のあるゴムである。

ブタジエンのシスとトランスあるいはビニル構造が1:1のものが最近注目されているが交互構造か否か明らかでない。

4. 共重合によるエラストマー

第5表に共重合によるエラストマーの製造例を示す。コポリマーの分子鎖におけるシーケンス分布は、モノマーの反応性比により計算できる。第6表に、工業的に重要な反応性比を示す。ラジカル重合法による SBR の製造ではランダム構造が得やすいことがわかる。スチレン含量はガラス転移点やその他の物性に影響が大きい。通常の SBR は 23.5 重量%のスチレンである。ブタジエン対スチレンの仕込比を 72 対 28 にして重合転化率 60% にすれば、上記のスチレン含量になることが Mayo-Lewis 式から計算できる。触媒はレドックス型

のスルホキシレート処方を用いられ、5°C で重合される(コールドラバー)²²⁾。

ブチルリチウムを解媒にした場合は、普通の仕込みではブロック共重合となる。ただし、重合速度より遅い速度でモノマーを添加していくか、スチレン仕込比を増してしかもモノマー追加によりモノマーの比を一定に保つ、などすればランダム構造になる。テトラヒドロフランのようなルイス塩基が共存するとブチルリチウムでランダム共重合が可能となる(第6表)。テトラヒドロフランのようなランダム化剤は、他にもエーテル、ジメトキシエタン、3級アミン、カリウム、カリウムアルコレート、高分子エーテルなどがある。ただこの場合は、ブタジエン部のマイクロ構造、特にビニル構造が増加することが多い。

エチレンプロピレンゴムの場合は、イオウ加硫のために第3成分を加えるので、シーケンス分布のコントロールはより複雑になる。最近、各種交互共重合ゴムが得られてきた。ブタジエンとアクリロニトリルの交互共重合体はアクリロニトリルで錯化された $RAICl_2$ と $VOCl_3$ から成る触媒で、モノマーを低温で重合して得られる²⁴⁾。交互度 98%、ガラス転移点 -12°C のものが得られる。またブタジエンとプロピレンの交互重合体が $AlEt_3$, $VOCl_3$, $AlEt_2Cl$ の3成分触媒で得られる²⁵⁾。交互共重合体は、その規則性に基き、分子運動性、結晶性などに特徴がある。

5. 分子量と分子量分布および分岐

分子量は、生長速度と停止速度あるいは連鎖移動速度の比によって定まる。SBR の場合はメルカプタン類が連鎖移動剤として加えられる。アルフィンゴムは、ジヒドロナフタレンのような活性水素をもつ炭化水素が連鎖移動剤として使用される。

また、2成分ないし3成分から成る触媒系、たとえばチグラ触媒などは、その組成比を変えることで分子量を変えることができるが、ミクロ構造の変化を伴う場合は好ましくない。この場合溶媒によって分子量が変化することがある。

BuLi のようなリビング重合では、触媒量により、分子量が変化する。

分子量分布は加工性、物性などに影響する。分子量の大きい分子は、物性とかコールドフローには好ましい効果を示すが加工性に対しては悪い影響を与える。分子量の小さい分子はその反対である。これらの適当な混合により、分子量分布の狭いゴムにない加工性と物性のバランスをもたせることができる。

コールド SBR はホット SBR (50°C 重合) より、物性、加工性が適当で 90% 以上の SBR はコールド型である。この場合、第4図に示すように低分子部と高分子部に特有の分布を示している。

分子量分布はまた、反応装置などによっても影響され

第4図 コールド SBR の一例とホット SBR の GPC 曲線²⁸⁾

第5図 統計的分岐²⁸⁾

る。活性ポリマーの寿命が長い場合、滞留時間の分布が大きいと分子量分布の広がりが大きい。連続法の方が回分法より分布が大きいのはこの場合である。活性ポリマーの寿命が短い場合は、モノマー濃度の変化による影響が大きく、回分法の方が分布が大きい²⁶⁾。

アルキルリチウムによるブタジエンの重合のように、活性ポリマーの寿命が長いと、滞留時間の長い反応域にゲルが発生しやすい。反応器の設計で滞留時間の分布を改良することが必要である²⁷⁾。

普通のゴム中に含まれる分岐分子は、第5図に示すような統計的分岐を示し、鎖の長さも統計的分布をもっている。阿部らは、分岐度を求めるのに、試料を効果的に分別して、得られた各区分について一連の $[\eta]$ 対 M_n の関係を求める方法を行なった²⁸⁾。

阿部らの方法によれば、ホット SBR もコールド SBR も、第6図に示すように M_n 10万以上の分子領域に分岐分子特有の挙動が観測され、ゴム中に占める割合はほぼ 50~70% に及ぶという。また、この方法で、シスポリブタジエンでも M_w 約 70 万以上の分子量区分に分岐分

第6図 いろいろな SBR の $[\eta]$ 対 M_n の関係²⁸⁾

第7図 BR の $[\eta]$ 対 M_w の関係²⁸⁾

子を含み、この分岐分子がゴム中に占める割合はほぼ 20% である (第 7 図)。シス含有量のもっとも高いポリイソプレンについて M_w 約 100 万以上の分子量区分に分岐分子が含まれる。EPDM は平均分子量が小さく分子重量分布が狭い。あまり分岐は認められない。

6. 橋かけのためのエラストマーの構造

各種のゴムがあるが、90% 近くはイオウ加硫型である。これは、性能・加工性・経済性などの利点によるが、他面、エラストマーの構造を狭める。特に、加工能率を上げるために高温高速加硫が重視されれば、ますます高い二重結合をもつゴムにとらわれてくる。EPDM やブチルゴムなどは、ぎりぎりの限度で不飽和性を導入しているだけに、個々の不飽和基は、質的に高い加硫性が必要となる。

イオウ加硫以外では、過酸化化物による橋かけがよく知られている。アイオノマーのように、分子鎖にカルボキシル基を導入し、ナトリウムや亜鉛などのカチオンでイオン橋かけしたものは、第 8 図に示すように高温になるとイオン結合がゆるみ、ゴム状平坦部が顕著に認められない。

熱可塑性エラストマーで ABA 型のブロックポリマーは有名であるが、A がスチレンブロック、B がブタジエンブロックのとき、低温特性は良好であるが、耐熱性、耐油性などは低い。プラスチックと同様にして橋かけ構造がつけられることは注目される。

加工性については、また、液状ゴムが注目されている。両末端に反応性官能基をもつ低分子ポリマー (液状) を橋かけ剤で連結や、橋かけを行なってキャストやインジェクションで成形物を高能率でつくることができれば、今までの天然ゴムから発展した加工法に大きな変

化が起こることになる。ウレタンゴムやシリコンゴム、チオコールなどの特殊の液状ゴムは実用化されている。神原ら⁸²⁾は、汎用ゴム型の液状ゴムについて注目すべき発表を行なっている。また、ナトリウム触媒によりビニル含量の多い液状ポリブタジエンが得られている。両端に水酸基やカルボキシルをもつタイプもつくられている⁸¹⁾。

7. エラストマーの製造と総合化

以上のように、構造を分類し、合成法について述べたが、これらを総合的に、どのように、またどのような方法でコントロールするかを説明すべきであるが、これは個別的になり、長い経験で改良されて行くものが多い。また、つくられたエラストマーが、加工時に、あるいは使用中にどのように変化して行くかを注意する必要がある。たとえば、ポリブタジエンやポリイソプレンで、高度にシス構造のものでもイオウ加硫によって、シスからトランスへの転移が起こり、シス%の減少が起こるといわれる。たとえば、150°C で 90 分加硫したとき、シス 95% のポリブタジエンが 86% となる⁸⁰⁾。このような変化が、すべての構造について、加工中、使用中あるいは他の材料との複合によってどのように起こるかがわかってくれば、現在のエラストマーは、さらに改良されるであろう。

また他方では、原料の秤量、反応の進行状況、反応物の構造などのオンラインでの測定技術の進歩、カキマゼや除熱、脱触媒などの装置的改良、コンピュータコントロールなどの管理技術の進歩によるポリマーの質の向上、安定化、経済性向上など工業的な製造技術の進歩は著しい。過去においては実験室においてのみの可能であった方法が、やがて可能となり、さらにプラントでのみ可能となる時代が来るように思われる。

8. マクロ的に見たゴム技術

ゴム製品、および成形加工の発達には長い経験技術の蓄積による。しかし、これらの経験的技術は加工機械などの具体的な物への変換であって、製品設計とか、加工技術を体系づけた学問技術、すなわち、抽象化された技術への方向に変換する試みは少なかった。これは、ゴム製品、および成形加工において、対象物質の高度な複合性、複雑、製品使用、加工での刺激応答の不明確さ、物質の加工性という非定量的なあいまいさなどが現在の学問の対象からはずされた領域にあるためと考えられる。

しかし、ゴム工業技術は 100 年以上の長い経験技術、(天然ゴムによる)の蓄積により、かなりの高度なもの

第 8 図 Bd-MAA 共重合体およびイオン橋かけポリマーにおける弾性率の温度依存性²⁹⁾

現代の高分子

第7表 日本のゴム技術進歩

年 度	ゴム製品生産量 ($\times 10^4$ t)	合成ゴム比率 (%)	1人あたり 生産量 (t)	技術導入件数		備 考
				ゴム製造 技術	合成ゴム 製造技術	
1950	5.8	0.2	1.10			4月統制撤廃, 6月朝鮮動乱ぼっ発
51	5.5	0.5	1.20	3		生ゴム相場大暴落(動乱景気の反動不況)
52	6.2	1.2	1.23	2		通産省の勧告による操短実施(3~9月)
53	8.6	1.9	1.30		2	国内消費ブーム
54	8.7	2.3	1.38	3		国際収支の悪化による金融引締め
55	8.7	4.7	1.33	1		神武景気(29.11~32.6)
56	11.4	7.5	1.57	5		
57	13.7	9.0	1.77	2	1	なべ底景気(32.6~33.6)
58	14.0	11.5	1.49	2	4	
59	18.9	17.8	1.71	3	1	岩戸景気(33.6~36.12)
1960	22.1	26.8	1.79	8	2	政府貿易の為替の自由化方針決定
61	25.3	32.3	1.89	10	2	
62	29.0	35.5	2.02	5	2	
63	31.4	39.5	2.22	12	7	自動車生産 100万台突破
64	35.7	46.6	2.63	10		国内不況(39.10~40.10)
65	34.7	50.7	2.70	5		自動車タイヤ社の不況カルテル認可
66	39.4	52.7	3.00	5	3	自動車生産 200万台突破
67	46.1	57.7	3.25	7	7	資本自由化(第1次)
68	53.4	61.4	3.70	15	10	自動車生産 400万台突破
69	61.2	62.5	4.25	20	8	
1970	61.9	65.5				

ゴム報知新聞社「ゴム年鑑」のデータを整理。

第8表 タイヤ加工技術の進歩

時 期	計 量	混 合	圧 延	成 形	加 硫	しあげ
初 期 1890~1915	手 動	ロール混和	カレンダー	手 動	加硫缶	手 動
工業化時代 1915~1940	手 動	バンパリー ミキサー	カレンダー チューバー	コアー式成形機 ドラム式成形機	ポット式加硫缶 インディビデュアル加硫機	手 動
技術革新時代 1940~1965	半自動計量	ゴールドンブラ スチケーター バンパリー ミキサー	クロスアックスル カレンダー チューバー	ドラム式成形機	ブラダー式加硫機	半自動
将 来 1965~	自動計量	高速高圧 バンパリー ミキサー トランスファー ミックス	自動制御 カレンダー	自動制御成形機	自動制御加硫機	自 動
集 中 管 理 方 式 採 用						

ラバーダイジェスト誌, 1968年4月号の旭化成工業(株)の佐武氏らの報告中の表を参考にした。

第9図 技術導入件数と1人あたり生産量

第10図 合成ゴム比率とゴムブレンド研究報告数との関係

に発展し、技術的には大きい変革はなかったが、海外との技術格差、その技術の導入、合成ゴムの発展、環境の急激な変化とゴム工業自体の体質改善、および新しい学問技術の発展により、天然ゴムにより築き上げられた経験技術から脱皮する方向に進んだ。

第7表は日本のゴム工業の発展の様子を1950～1970年までを示したもので、20年間に生産量は実に12倍、1人あたり生産量で4倍以上という飛躍の発展をなし、アメリカに次ぎ世界第2位のゴム工業国となった。このような戦後の急速な発展は1955年ころから遂次みり、1964年ごろから目だって伸び、現在さらに発展を示している。この急速な発展の原因として、自動車産業の発展などの外的因子と技術導入による加工技術、合成ゴムの利用技術の進歩は見逃すことはできないであろう。

第8表はゴム製品の成形加工の歴史的流れを示すもので³³⁾、現在、大きな変換期にあり、その大型化、高速化、連続化、および自動化を考慮した集中管理システム方式の方向にあり、海外の新しい加工技術の導入により、ゴム工場の形態は全く新しい様相をなしてきた。

第9図は海外技術の導入累計量と1人あたりの生産量との関係を示す例で、両者がほぼ比例した関係にあることはきわめて興味が有り、導入技術がゴムの生産性にかに大きい影響を与えたかならずされる。このように技術革新に技術導入による方法がとられたのは、日本におけるゴム企業の規模の大きさにより、基礎研究レベルにおいては格差は少ないが、多額の投資を必要とする応用研究、開発研究に格段の差が存在していたことによる。現在日本のゴム企業規模もかなり大きくなり、基礎研究にかなりのレベルを持っていることから、効率的な開発研究の方法を確立させ、自主技術の発展を考える必要がある。

第8表に見られる成形加工の技術革新は、成形加工の

組織化および総合的技術、方法を要求している。このような情勢において、現在、急速に進歩発展した高分子科学、さらに他分野での学問、および方法論を展開しゴム成形加工を体系づけた技術をつくり上げようとする試みが一方ではなされつつある。たとえば White³⁴⁾ のレオロジー的立場からゴム成形加工について384に及ぶ文献をあげ、広範囲の内容を体系化した総説、また、国内では二宮³⁵⁾の高分子科学とゴム加工との結びつきに関する総説などは、成形加工の集中管理システムに対する学問技術面からのアプローチの現われとして、成形加工における重要な位置づけを持つものであろう。

次に合成ゴムは加工物体、製品性能からの要求に対し前節までに記したように、構造コントロール技術が発達し、安価で、かつ安定した材料として供給されるようになったと同時に、合成ゴムに適した充テン剤、促進剤、オイルなどの補強剤、副資材、および加工法などが平行して、かなりの速度で開発された点があげられる。

第12図は合成ゴムの天然ゴムに対する使用比率の年度変化とゴムブレンド研究報告の累計との対応を示したもので、両者はよい対応関係をなし、合成ゴム利用に必要な多くの材料、および技術が開発され、さらに第8表に見られる集中管理方式の大型製造設備が平行的に投資された点に注目されなければならない。これらの各々の技術は導入技術によるところが大きいが、これらは日本独自の技術に変換、改善されてきたことで、日本を世界第2位のゴム工業国に発展させた大きい原因がここに存在していると考えられるであろう。

9. 研究の流れ

第10図の合成ゴム使用比率とゴムブレンド研究報告数の関連例に見られるように、各年代における研究報告数から、企業全体の技術発展の方向をある程度マクロ的

第 11 図 研究報文内容の変動

にはあくすることができるであろう。

第 11 図は 1948 年から 1970 年までに日本ゴム協会誌に記載された研究報文数、第 12 図は最近 6 年間に研究発表された件数、第 13 図は第 11 図の研究報文の総数を各研究内容別に整理したものである。ただし、これらの図には合成ゴムの合成技術に関するもの、製品技術(設計、あるいは性能)に関するもの、繊維に関するものはほとんど含まれていない。また研究内容分類は著者の主観によるもので、これらの点を注意しマクロ的にながめていただきたい。

まず、第 13 図より 20 年間におけるゴム工業の研究は、加硫、ブレンド、流動など主として加工技術に関連したものが最も多く、次に、強度、疲労、老化など製品性能に関連する基本的な研究が重点的になされている。この二つの研究の最近の流れは、前者の場合での研究量は減少の方向、後者の場合は増加の方向に向い、生産性に関連した問題から製品性能、安全を対象にした問題に逐次転換しつつある。この傾向は、第 12 図の 1964 年からの最近の研究発表数の変動に特に顕著に現われている。これは、最近の社会情勢の変化による価値感の転換と前節で見た 60 年代に高度に発達した生産性がかなり高度に達し、従来の技術がある程度限界に達してきたことによると考えられ、加工技術に対しなんらかの質的変換を考える必要性があることを示している。この一つの

現われとして 6. で記した液状ゴムの研究などは代表的な例であろう。

以上の二つの分野の研究を中心にして 1950 年からの研究の流れについて概要をながめてみる。

(1) まず加工技術に関連する加硫機構、促進剤の研究は 50 年代に NR, SBR を中心とした加硫機構に関する反応論的な基礎的研究がなされ、機器分析法の発達による分子論的観測と相まって、単一系における橋かけ機構が解明され、これらの研究成果は 50 年末から 60 年初期にかけて、新しい橋かけ法、促進剤の開発方向へ、また工業技術への応用に展開されてきた。一方、60 年より合成ゴム使用量の急激な増加に対し、NR, SBR, BR を中心としたブレンド系ゴムにおいて、上記の研究結果が展開されてきたが、ゴムブレンド系においては非相容系においても、共橋かけすることにより、一つの物質(単一物質としての分子運動)として観測されることが見出された。さらに低不飽和ゴム(たとえば EPT)の加硫、およびこれと汎用ゴムとのブレンド系となり、加硫機構、ブレンド系ゴムの研究の中心が共橋かけの課題となった。これは従来の研究が化学反応論的アプローチからなされたのに対し、相容体、拡散などの物理化学的問題と化学的問題を考慮に入れた新しい方法論を必要とする。また 50 年から 60 年中期までかけて有力な武器であった機器分析法は上記のようなゴムの分散不均質

第 12 図 研究発表内容の変動

系においてほとんど無力に等しい。このことは第 11, 12 図の試験法研究数の減少として現われている。

(2) 次に加工、流動に関する研究では、50 年中期ごろまでの研究は主として戦前からの流れであり、50 年末期から、線形粘弾体現象論のゴム加工技術への展開が活発になされた。これらの研究は物質の力学的挙動について、物質の応答と外部よりの刺激、および物質の特徴との関係を、より高精度で表現できるレオロジーモデルの展開で、60 年末にはほぼ完成の域に達し、加工法以外加硫物の物性、試験法に対し一つの転換を与えた³⁵⁾。しかし、一般に使用されるゴムは充テン剤、配合剤、オイル、異種ゴムを混合した非平衡状態の複雑な系で力学的刺激を受けた場合、ミクロからマクロの広領域の構造は安定した配位状態に進むことが見出され、加工において、機械、加工条件、物質組合せにより、ゴム物質はどの単位の構造が、どのような過程を通して安定構造に収束し、巨視的力学量といかなる関連性を持って加工性に

第 13 図 各研究の報文数

影響を与えるか、さらに製品の要求性能を満たしうるものが得られるかは、加工における重要な技術的な課題であろう。これは力学的方法と熱力学的方法を含めた境界問題である。

(3) 補強機構、ならびに充テン剤の研究は合成ゴムの利用、および破壊、疲労などの製品性能に対し、大きな役割を与えた。50 年から 60 年初期までの期間は充テン剤表面の化学、物理的構造、形態と補強性との関連、連続媒体中に粒子が分散した系での Einstein 流からの理論、ゴム性弾性理論の流れをくんだ理論的展開、およびスライダーを導入した粘弾塑性理論からの各方面からの研究がなされ、これらの成果は、充テン剤の作用機構を明確にし、合成ゴム用充テン剤の開発、性能要求に対する各種充テン剤の役割、性能、および評価法を与えた。これらの研究は 60 年に入り不均質構造に新しい力学的解析法を用いた内部変形に基く補強理論、および多くの現象の整理と構造研究との統合から分子論的不均質構造に発展し、破壊、疲労の問題へ展開されてきた。しかし、補強機構の研究は 60 年の後期には粒子分散強化は限界に達し、繊維（短い）層板状物質による新しい補強の問題、さらにこれらと粒子分散強化とを複合した複合強化の方向に逐次進みつつある。第 12 図の研究発表数の変動を参照されたい。

(4) 次に破壊、疲労、老化の研究は全く別々の方法から進み、老化の研究は加硫機構の研究とほとんど同様な道を通り、50 年代に老化機構へ基本的研究により、その機構が解明され、50 年末期から老化防止剤の研究に進み、60 年にはこれらの作用機構に関し化学反応論的整理され体系された。しかし、老化の研究のほとんどは酸化劣化の問題で、熱的刺激と力学的刺激を受ける現

現代の高分子

実の製品に対し、疲労と老化を一連化したと考えようとする方向が見られる。

破壊の研究は統計論的研究、粘弾性論的研究、および不均質構造からの分子論的研究がなされ、前者の統計論的研究は 50 年の初期から、あとの 2 者は 60 年中期ごろから活発な研究がなされているが、統計論的研究の成果が実験法に応用された以外、工業的技術に発展するまでには至っていない。次に疲労の研究は、力学的立場から破壊の流れをくんだ研究と内部構造変化から熱力学的立場を取る二つの研究に大別され、後者の研究では疲労機構がかなり明確にされ、ゴム材料設計に対しかんりの成果をあげた。しかし、疲労による内部破壊、および破壊伝ばとどのような関連をもって結びついていくか、今後の問題である。製品の設計、性能、安全強度を対象とした破壊、疲労、老化の問題は従来の研究のように各々別々の問題ではなく、これらを総合して考えなければならない。このような意味から、今後、力学的問題、熱力学的問題、化学的問題をどのような方法で総合していくか重要な課題である。さらに製品を対象とする場合、製品に作用する入力、および構造力学、熱伝導は重要な問題で最近活発に研究され始めた大変形力学、および有限要素法による構造力学、熱伝導などは今後、ゴム工業における有力な武器となるであろう。

10. あとがき

ゴム技術はこの 20 年間技術革新により急激な進歩を成し遂げ、従来、別々の立場から進められていた研究はある程度限界に達し、これらを総合化した新しい方向に進もうとしている。しかも、この 10 年間の技術進歩からもわかるようにその流れはきわめて速い速度で進んできた。このような技術革新は他の工業においても同様な問題であろうが、ゴム工業は長い歴史が存在するだけ、技術、人間、組織の各面において深く考えなければならない。

文 献

- 1) 木佐木 尚：高分子，**19**，399 (1970)
- 2) 和田義彰：高分子，**18**，721 (1969)
- 3) J.N. Short, G. Kraus, R.P. Zelinski, F.E. Naylor: *Rubber Chem. Tech.*, **32**, 618 (1959)
- 4) W.S. Bahary, D.I. Sapper: Symposium on Structure and Property in Montreal, (May 1967)
- 5) 神原 周，川崎京市，北島孫一，古谷正之編：合成ゴムハンドブック，朝倉書店 (1967)
- 6) 浅井治海：合成ゴム概説，朝倉書店 (1971)
- 7) J.P. Kennedy, E.G.M. Törnquist: "Polymer Chemistry of Synthetic Elastomers", Interscience (1969)
- 8) W.M. Saltman, T.H. Link: *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Develop*, **3**, (3), 199 (1964)
- 9) M. Gippin: *Ind. Eng. Chem.*, Prod. Res. Develop, **1**, 32 (1962)
- 10) 松平信孝，大西 章：化学と工業，**20**，83 (1967)
- 11) G. Natta, L. Porri, P. Corradini, D. Morero: *Chim. e Ind.*, **40**, 362 (1958)
- 12) A. Rembaum, F.R. Ello, R.C. Morrow, A.V. Tobolsky: *J. Polymer Sci.*, **61**, 155 (1962)
- 13) J.L. Binder: *Anal. Chem.*, **26**, 1877 (1954)
- 14) R.S. Sterns, L.E. Forman: *J. Polymer Sci.*, **41**, 381 (1959)
- 15) H.E. Adams, R.C. Sterns, W.A. Smith, J.L. Binder: *Ind. Eng. Chem.*, **50**, 1507 (1958)
- 16) G. Natta, L. Porri, A. Carbonaro: *Makromol. Chem.*, **77**, 126 (1964)
- 17) C.A. Aufdermarsh, Jr.: *J. Org. Chem.*, **29**, 1994 (1964)
- 18) R.C. Ferguson: *J. Polymer Sci.*, **A2**, 4735 (1964)
- 19) C.A. Aufdermarsh, Jr., R. Pariser: *J. Polymer Sci.*, **A2**, 4727 (1964)
- 20) V.L. Hansley, H. Greenberg: *Rubber Age*, **94**, (1), 87 (1963)
- 21) Hercules Powder: Belg. P. 579074 (1959)
- 22) 市川竜夫：ゴム協誌，**44**，490 (1971)
- 23) R.D. Gilbert, H.L. Williams: *J. Am. Chem. Soc.*, **74**, 4114 (1952)
- 24) 古川淳二：高分子，**18**，424 (1969); J. Furukawa et al.: *Polymer Letters*, **7**, 671 (1969)
- 25) A. Kawasaki et al: *Polymer Letters*, **7**, 613 (1969)
- 26) 北川克一，弓削 耕：高分子，**19**，84 (1970)
- 27) 峯川三郎：高分子，**17**，63 (1968)
- 28) 阿部充雄：ゴム協誌，**43**，38 (1970)
- 29) 井手文雄，長谷川 章：高分子，**18**，616 (1969)
- 30) 古川淳二，山下晋三：ゴム協誌，**38**，289 (1965)
- 31) 平岡道夫：化学と工業，**24**，179 (1971)
- 32) 神原 周他：第 19 回高分子学会年次大会 (1970); 第 20 回高分子学会年次大会 (1971)
- 33) 松平信孝：ゴム協誌，**42**，39 (1969)
- 34) J.L. White: *Rubber Chem. Technol.*, **42**, 257 (1969)
- 35) 二宮和彦：ゴム協誌，**43**，273 (1970)