リビング重合による液状 1,2-ポリブタジエン およびその誘導体の研究と工業化

リビングポリマーといえば今では高分子を学ぶ者は誰でも知っている。しかし 1956 年に Szwarc が最初の報告を発表したときには、当時知られていた重合法に比べ画期的ともいえる諸特性を備えたものであっただけに大きな反響を呼んだ。以来多くの研究者がこの特異なポリマーと取り組み、重合機構、動力学、新種ポリマーの合成など幾多の新知見が蓄積されてきたことは周知のところである。一方この新しい手法を工業的に応用しようとする試みは、それが技術的に多くの問題点を含んでいたためにこれまで成功していなかった。著者らはこれをブタジエンの低量重合に適用し、新しい高分子材料を市場に提供することを目的として『ニュープロセスによるニュープロダクツ』の研究に携わり、このたびこれを企業化することができた。ここではその R & D に関するフィロソフィーとその過程について述べたいと思う。

平 岡 道 夫*

1. 緒 言

テトラヒドロフラン (THF) 中で調製したナフタリン-ナトリウム錯体溶液にスチレンを加えれば重合が開始され、生成する赤色の溶液は水、空気などにふれないかぎり重合活性を持続することが 1956 年に Szwarc によって見出され、停止のない重合であることから“living polymer”と名づけられた¹⁾。これ以来リビングポリマーの特異性が注目されて多くの研究が続けられ、その重合機構、動力学、諸特性などがしだいに解明されるとともに、この手法を用いて各種のリビングポリマー、2 官能性ポリマー、ブロックおよびグラフト共重合体などの合成が試みられている^{2)~4)}。しかしながらこのようなリビング重合は、高分子科学の基礎的研究手段としてはきわめて重要な役割を果たしつつあるものの、技術的、経済的には幾多の問題点が存在するために、これまで（いわゆるリチウム重合による高分子量のジエン系ポリマーを除いては）リビングポリマーの工業的製造は成功していなかった。

著者らは Szwarc の報告以来リビングポリマーに深い興味をいだき、工業技術者としてこの手法の工業化に

ついて種々検討を加えた結果、ブタジエンが種々の結合様式をとりうる可能性をもつことから、これのリビング重合により新規な構造、性質をもつポリマーが得られるものと考察し、その工業的製造技術の確立を目的として 1960 年に研究に着手し、開始剤、溶媒、重合各素反応、官能基導入諸反応、2 次的誘導体合成反応、生成ポリマーおよびその誘導体の諸特性などに関して詳細かつ広範な検討を行ない、多くの新知見の蓄積を得た。次いでこれら製造基礎研究の成果に基づき、従来の開始系に比べきわめて簡略かつ経済的な“改良リビング重合法”を確立し、さらにはブタジエンを含む C₄ 留分、いわゆる“B-B 留分”を直接に原料としてブタジエンのみを選択的にリビング重合させるきわめて経済的な製造プロセスを開発した。

上記の基礎研究成果に基づき、1965 年 9 月よりベンチ規模の回分式装置により工業化のための基礎データ、工業的諸データの収集を開始し、これと併行して、得られる新規熱（酸化）硬化性ポリマーである“液状 1,2-ポリブタジエン”およびその各種誘導体の物理的、化学的諸性質の詳細な検討を行ない、これに基いて用途開発研究を開始した。

用途開発の進展に伴い、1 t/日の規模をもつ連続重合方式のパイロット・プラントを建設し、1967 年 2 月より工業化試験を実施するとともに、これを半工業装置としても兼用し、得られる製品によって広範な用途分野にわたり応用研究、実用化試験を重ね、市場開拓に努めた。

* Michio HIRAOKA 日本曹達株式会社 (110 東京都千代田区大手町 2-2-1) 技術開発本部次長・工博 Research and Development of Liquid 1,2-Polybutadienes and Their Derivatives Prepared by “Living” Polymerization.

これにより製造各工程の諸条件がはあくされ、装置設計に要する工学的諸資料が蓄積され、“ブタジエンのリビング重合”という新規プロセスが、工業的に十分成立しうる見通しが得られるとともに、塗料（とくに電着塗料）、積層品、成形品、建材、ゴム改質材、エラストマー、シーラント、コーキング材、接着材、プラスチック改質材、紙加工などきわめて広い分野にわたって新しい用途が開発されるに至り、その企業化を決定し、1968年12月、分子量1,000~4,000の液状ポリブタジエン、同グリコール、同ジカルボン酸3種9銘柄（2次の誘導体を除く）計7,200t/年の能力を有するプラントの建設に着工し、1970年5月に完成、以後順調に稼働している⁵⁾。

以上のように、液状1,2-ポリブタジエンの工業化については、自社の発想に基いて独自のR&Dを展開し、基礎研究、商品開発、中間試験、工業化への移行などがきわめて緊密かつ有機的な連携をとり、これらが総合された成果として、いまだ世界に前例をみない“ブタジエンのリビング重合”というニュープロセスの工業化に成功し、“液状1,2-ポリブタジエン（およびその誘導体）”というニュープロダクツを新しい高分子材料として商品化し市場へ送り出したものである。

ここではこのような液状1,2-ポリブタジエン（商品名『NISSO-PB』）の研究と開発に関し、これまでたどってきた経過を述べるとともに将来の可能性について説明する。

2. 研究開始の動機

前述のように Szwarc のリビングポリマーに関する報文が発表された当時、著者はアルカリ金属、とくにナトリウムを用いる有機合成、高分子合成に関する研究に携わっていた。イオン化電圧が小さく、容易に核外電子を放出して陽イオンとなるアルカリ金属は有機合成の分野においても古くから多くの反応が知られているが、とくにナトリウムは工業的にも大量、安価に製造され、これをいわば電子の供給源として見るときは、有機化学工業的にも利用の道は広いものがあるとの考えのもとに調査研究を進めているうちに、いくつかの反応が注目された。それらの中でも Scott ら^{6),7)}によるナトリウムと各種芳香族炭化水素との反応は興味深く、これの有機合成工業への応用を検討中、Szwarc のリビング重合の報告に接したものである。

新しい発見、発明というものは決して突如として生れ出るものではなく、そこには必ずいわば科学技術の系譜ともいべきものが存在することは、科学史、技術史上多くの例が見出されよう。Szwarc も近著⁴⁾では彼のリビングポリマーの発見について rediscover と称しているが感銘深いものがある。著者はこれらの系譜を調べ、さらに将来の展開を考察した結果、当時知られていた重

縮合、ラジカル重合、イオン重合に比べ、きわめて特異なリビング重合の工業的応用価値は大きいものと確信し、この研究に重点をおいたが、モノマーとしてとくにブタジエンを選んだのは、当時の研究対象がほとんどスチレン、 α -メチルスチレンであったのに対し、ブタジエンの場合は結合様式、tacticity の多様性から、リビング重合によれば従来の重合方式で得られるポリブタジエンとは異なった構造のポリマーが得られることを予想したことが大きな理由である。

一方リビングポリマーの諸特性のうち、最も重要なものは、1) 分子量がモノマーと開始剤とのモル比で規制されること、2) 分子量分布がきわめて狭く、単分散に近いものが得られること、3) 親電子試剤で処理することにより末端に官能基をもつポリマーが容易に得られること、4) 効率よくブロックまたはグラフト共重合体が得られることなどがあげられる。これら他の重合方法にみられない特性を生かすためには、巨大分子よりもむしろ分子量が数千程度のオリゴマー領域こそ独自の広い用途分野が潜在するであろうと考え、末端官能基をもつ液状ポリブタジエンを製品目標と定めて研究を開始したものである。

3. ニュープロダクツの基礎研究から工業化まで

化学工業とはいってもなく化学的手段により付加価値を加えた製品を製造する工業である。とどまるところを知らない科学技術の急速な進歩は、とくに高分子科学のめざましい展開を原動力として化学工業をそれまでの前近代的マニュファクチュアから完全に脱却させ、その

（ネパールにて、左から2人が筆者）

平岡道夫氏 昭和26年東京大学第1工学部大学院（旧制）特別研究生修了、日本曹達（株）入社。脂肪酸誘導体、エチレン、酸化エチレンおよびその誘導体、クマリンなど香料、シクロヘキサノン、高級アルコール、界面活性剤など有機製造化学に関する基礎、応用研究、中間試験、工業化などを経て高分子合成、高分子反応を専門研究分野とするに至る。著書に「塗料、顔料」日刊工業新聞社、「プラスチック」日本経済新聞社など。趣味は絵画（個展を開いたことあり、最近はお絵と取り組むゆとりもなくもっぱらスケッチ淡彩）、音楽（ピアノ、エレキトーン演奏、……ブロードウェイのピアノバーでの演奏歴あり；パロック、宗教音楽を主とするレコード鑑賞）、スキー（アスペン・コロラド・スキークラブ名誉会員）、登山（天山山脈の一角チム・ガン峰に日本人として初登頂）などきわめて多趣味。

〈製造プロセスのR&D〉

〈用途開発のR&D〉

第1図 R & D の展開

構造を大きく変貌させるに至った。装置工業、コンピュータの2点と並んで近代化学工業の大きな特徴の一つは最も理論先行型、研究集約的な産業であるといえることができる。革新的なニュープロセス、ニュープロダクトの出現はばく大な研究投資、設備投資の上に築かれた技術を一朝にして陳腐化し、スクラップと化せしめる可能性を秘めており、その例は二三にとどまらない。高分子化学工業を中核とする近代化学工業は非情なまでのきびしさをもっているといえよう。

とはいえニュープロセス、ニュープロダクトの研究開発が一気に成るものでないことはいまさらいうまでもない。とくにニュープロダクトを世に送り出すことは、従来市場にある製品の製造方法を改善するニュープロセスに比べ、異質かつ幾層倍の労苦を必要とする。著者らが携わった液状ポリブタジエンおよびその誘導体は、製造方式がニュープロセスであるのみならず、製品自身がこれまで市場になかった全く新しい高分子物質であるため、製造技術の確立と並んで、これらの用途開発、市場開拓が企業化決定の重大要素となることはいうまでもない。

新規高分子物質の用途開発にあたっては、その物理的および化学的性質を明らかにすることがまず決である。諸性質の十分な解明、はあくのないままに拙速的、現象論的な実用化試験を行なうときは、かえって評価を誤まることが多く、結局は非効率的である。新物質固有の諸物性、化学反応性をはあくし、現象の physical meaning, chemical meaning を究明し、その基礎的知見の蓄積の上に立ってその物質特有の本性を生かした用途面に対する応用化研究を行ない、長所を助長し、短所を是正しつつ実用化試験を重ねたうえで初めて商品化が可能となる。このようなフィロソフィーの上に立ち著

者らが展開してきた R & D の過程を要約すれば第1図のようになる。

4. 製造基礎研究

4-1. 工業化の問題点

研究着手にあたり、リビング重合が基礎研究手段としてはめざましい展開を示しつつあるにもかかわらず工業化されていない理由を考察した結果、次のような製造技術的、工学的および経済的に多くの問題点が存在するからにはかならないと考えられた。すなわち、

1) 開始剤製造工程および重合工程において、水分、空気その他不純物に対しきわめて鋭敏で、ただちにアニオン活性が *kill* されて重合が停止するため、モノマー、溶媒をはじめ原材料はきわめて高度に精製する必要がある。

2) 同じ理由から装置は徹底的に清浄でなければならない。

3) THF または 1,2-ジメトキシエタンのような高価な溶媒を必要とし、またこれらエーテル型溶媒はきわめて親水性が大きいので、その回収、脱水、精製が比較的むずかしく、製造原価中に占める溶剤費、回収精製費の割合が大きくなる。

4) 開始剤製造にはナトリウムに対し当量の多核芳香族炭化水素を要するが、これらの分子量は大きいので、とくに比較的低分子量のリビングポリマーを製造する場合には芳香族炭化水素の所要量はきわめて大きくなり、またこれらは重合停止後は主としてジヒドロ誘導体となり、回収して循環使用することはできないため原単位は大きく、さらにポリマーとの完全分離もむずかしいなど原価への影響が著しく大きい。

5) 開始剤製造時のナトリウムの使用形態、たとえば蒸着膜のようなものは、工業的には大きな問題がある。

6) 重合工程のかきまぜの影響が大きい。

7) 連鎖移動を抑制するためには重合を低温で行なわなければならない。

8) 末端基導入反応では会合のため強固なゲルとなり、工学的処理がむずかしい。

リビング重合による独自の構造、性質をもった液状ポリブタジエンおよびその誘導体を新しい高分子材料として市場に提供することを目的とした著者らの研究においては、研究着手以来一貫して工業化を念頭におき、基礎研究段階においても上記諸問題点を克服する方向に研究を展開させてきたものである。

4-2. 基礎研究の展開

4-2-1. ナトリウム分散体の製造研究

開始剤としての芳香族炭化水素-ナトリウム錯体の調製にあたり、ナトリウムの形態としては工業的取扱が容易であり、表面積が広く活性の大きい分散体として用い

る方針を定め、ナトリウム分散体製造のための基礎的検討をまず行ない、独自の製造装置を製作し、推計学的手法を用いて粒径、粒度分布に関する諸因子効果を明らかにして平均粒径が数 μ 以下の微細な分散体を製造する条件を確立した。

4-2-2. 芳香族炭化水素-ナトリウム錯体の研究

各種の縮合環型および非縮合環型芳香族炭化水素とナトリウム分散体との反応について基礎的検討を行ない、さらに ESR、電子線スペクトル、IRS の測定などにより錯体の構造、性質を調べ、また芳香族炭化水素の電子親和力の序列を求め、さらに溶媒の役割について検討し、溶媒効果、ルイス塩基-炭化水素混合溶媒系の錯体生成限界組成を明らかにした。これらによりブタジエンのリビング重合における最適溶媒、最適開始剤系がはあくされ、またカルバニオンの取扱法および親電子試剤による末端官能基導入反応について基礎的知見が得られた⁸⁾。

4-2-3. ブタジエンのリビング重合初期過程の研究

初期過程である錯体からモノマーへの電子移動、生成するモノマー・ラジカルアニオンのカップリングによる2量体ジアニオンの生成について詳細な検討を行ない、末端基導入反応により生成する低分子量化合物の組成分析単離、構造確認などを GLC、蒸留、分別、再結晶、化学分析、IRS、NMR など通常の有機化学分析の手法を駆使して行ない、これらによりリビング重合の生長核として最も重要な2量体ジアニオンの選択的生成条件がはあくされ、初期過程の機構が解明されるとともに末端官能基導入諸反応に関する基礎的知見が得られた。また混合溶媒系下での2量重合についても検討し、リビング重合を炭化水素希釈剤の存在下に行なう場合は、連鎖移動の生起を抑制するためには溶媒のイオン化ポテンシャルに留意しなければならないことを知った^{9)~11)}。

4-2-4. 他のモノマーの低量重合

ブロック共重合に関する基礎的知見を求める目的でイソブレン、スチレンをはじめ極性の高いアクリロニトリルに至るまで各種のビニルモノマーについてブタジエンと同様に低量重合を試みた結果、ブタジエンと極性の近似したモノマーの場合はブタジエンと同様の挙動を示し、ブロックまたは交互ブロック共重合の可能なことを知ったが、極性が高くなるにつれ重合速度が大きくなるとともに極性基も反応に関与し、たとえばアクリロニトリルでは環化して重合が停止することを知った。

4-2-5. ブタジエンのリビング重合と“改良リビング重合法”の開発

初期過程の検討結果に基づき、まずブタジエンのリビング重合における動力学的研究を行ない、低温ではモノマー濃度に関して見かけの1次で重合が進み、分子量は理論値とほぼ一致し、狭い分子量分布をもつが、重合温度

が高くなるにつれモノマー、溶媒への連鎖移動が活発に生起することを知った。また生成ポリブタジエンの微細構造、固有粘度と分子量との関係、Huggins 定数などを求めた。

ついで2量重合の手法を拡大し、ルイス塩基溶媒の存在下、計算量のナトリウム分散体とこれに対し化学量論的にきわめて少量の芳香族炭化水素より成る開始剤系にブタジエンを逐次添加して重合させる『改良リビング重合法』を開発し、分子量、官能基数がほとんど理論値に一致する数平均分子量約 400~100,000 の液状ポリブタジエン、同グリコール、同ジカルボン酸などを理論収率で得ることに成功した^{12)~17)}。この改良リビング重合法における素反応を一般式で示せば次のようになる。

〔(2) 式以降は対カチオン Na^+ を略した〕

すなわち芳香族炭化水素 R とモノマー M との電子親和力の相対的な関係により、M に対し R を適当に選択するならば、化学量論的にはきわめて微量の R がいわば電子の *Träger* となり、再生循環をくり返すことによりアニオン生長 (4) が起こるより前に金属ナトリウムを全量カチオンとして系に溶解させモノマーと反応させるものである。この場合、開始反応の速度 $k_i(k_1 \sim k_3)$ が生長速度 k_p に比べて十分大きくなければならぬことはいうまでもないが、これは R, M, 溶媒の組合せおよび反応条件を選択することによって達成される。

以上のようにこの“改良リビング重合法”は従来法に比べ工程はきわめて簡略であり、重合度はナトリウム分散体の仕込み量とブタジエンの量により容易に制御することができ、さらに芳香族炭化水素は従来法が化学量論量を要したのに対し、はるかに少量でよいため、きわめて経済的であり、かつポリマーの精製上も有利であるなど多くの利点をもち、その工業的意義は大きく、リビング重合の工業化に成功したキイポイントともいえよう。

4-2-6. B-B 留分を原料とするブタジエンのリビング重合

改良リビング重合法の開発により工業化の可能性が開けたブタジエンのリビング重合について、さらに製造原価を低減させるべく予想原価試算に基づいて検討した結果、原材料費中の比重が大きい溶剤費を低減する目標を立て、これについて種々検討を行なったが、炭化水素系溶媒の酸性度、イオン化ポテンシャルなどから、ブタ

第2図 B-B 留分を原料とするブタジエンのリビング重合過程

ン、ブテン類を希釈剤とする系では連鎖移動が生じがたいのではないかと考察し、ブタジエンの粗原料である B-B 留分を原料とするリビング重合について検討した。

まずブタジエンを含まない C_4 留分-ルイス塩基混合溶媒系中での芳香族炭化水素-ナトリウム錯体の生成限界組成を測定し、ついで C_4 留分-ルイス塩基系におけるブタジエンの2量重合、B-B 留分によるブタジエンの2量重合について一連の予備実験を行ない、B-B 留分を原料とする改良リビング重合法の可能性を知った。これらの結果に基づき、開始剤系に B-B 留分を直接に添加してブタジエンのみを選択的にリビング重合させ、他の C_4 留分は希釈剤として系内に蓄積させる方式について検討した。その結果、比較的高温では主としてイソブチレンに対する連鎖移動が活発になりポリマー総収率は理論値を越え、一方分子量、官能基数は理論値より低下し、分子量分布は広くなり分布に二つのピークの存在することもあったが、低温では重合速度は逐次低下するが連鎖移動、停止を伴うことなく B-B 留分中のブタジエンのみが選択的にリビング重合し、分子量、官能基数がほぼ理論値に一致し、分子量分布がきわめて狭く $\bar{M}_w/\bar{M}_n$ が1に近い液状 1,2-ポリブタジエン、同グリコール、同ジカルボン酸が理論収率で得られた^{(12), (18)~(22)}。これにより、液状 1,2-ポリブタジエンおよびその誘導体を工業的にきわめて安価に製造しうるプロセスが開発された。第2図はこの重合過程を模式的に示したものである。

5. 液状 1,2-ポリブタジエン、同グリコール、同ジカルボン酸合成の中間規模試験

5-1. ベンチ規模試験

基礎研究の成果よりリビング重合による液状 1,2-ポリブタジエンおよびその誘導体を工業的に低価格で製造

しうることが期待されるに至り、ベンチ規模の製造試験設備を設計、建設し、1965年9月より試験を開始した。

ベンチ規模試験装置は能力 6 kg/回分の 回分方式をとり、(1) ナトリウム分散体製造、(2) 開始剤製造、(3) 重合、(4) 末端官能基導入、(5) 重合停止、分解、(6) C_4 留分回収蒸留、(7) 溶剤回収蒸留、(8) 精製、の各工程より成る。

ベンチ規模試験の目的は基礎研究から工業化への第1段階として経済的な製造方式、装置の選定および工業装置設計のための化学工学的データの収集におき、同時に用途開発のための試料製造をも兼ねた。このような目的のもとに開始したベンチ規模試験において検討した項目のうち主要なものは次のとおりである。

- 1) 原料……B-B 留分組成の重合に及ぼす影響、不純物の種類とその許容限度、精製方法、条件、分析操作基準の設定
- 2) ナトリウム分散体……製造装置に関する工学的検討、製造条件と粒度、安定度、分散体の計測、輸送、材質の選定
- 3) 開始剤……製造条件、開始反応速度の測定、材質
- 4) 重合……条件、生長速度の測定、リビング末端濃度の測定法、重合熱、重合液粘度の測定、かきまぜ速度の影響、その他工学的諸データの測定、装置材質、連続重合方式の検討
- 5) 末端官能基導入……条件、反応熱の測定、ゲル生成反応に適した反応方式、装置の検討、連続反応方式の検討、生成ゲルの物性測定、材質
- 6) 停止、分解……条件、終点測定法、水層分離法、材質
- 7) C_4 留分回収……回収方式の検討、気-液平衡図の作製、その他工学的諸データの測定、材質
- 8) 溶剤回収……回収方式の検討、回収損失の防止法、高粘度ポリマーからの完全分離法、気-液平衡図の作製その他工学的諸データの測定、回収溶剤精製法、材質
- 9) 精製……精製方式の検討、材質
- 10) 製品……製品の物理定数の測定、分析操作基準、品質標準の設定

11) 安全対策(全工程)

12) 物質収支、原単位、予想原価計算

ベンチ規模装置の運転開始以来約1年3カ月の期間に200 回分の重合を行ない、上記諸項目を検討した結果、諸原単位は基礎研究と同等の成績が得られ、この新規プロセスが工業的に十分成立しうる見通しを得ることができた。とくに連続重合の可能性が立証されたことの意義はきわめて大きい。

5-2. パイロットプラント試験

ベンチ規模試験および用途開発研究の結果より、B-B

第3図 ブタジエンのリビング重合プラント
(千葉県市原市五井日曹化成千葉工場)

留分を用いるブタジエンのリビング重合が企業化可能の見通しが得られるに至り、第2段階として半工業製造装置ともいふべきパイロットプラントを計画した。この目的はベンチ規模試験の成果を基礎とし、スケールアップの影響を調べるとともに製造のノウハウを確立することおよび需要家の要求に応ずる大量試料の製造にある。

パイロットプラントの基本フローに関しては慎重な技術的検討の結果、全工程一貫した連続方式をとることとした。規模については上記の目的、需要推定と原価試算に基く企業化計画などより総合的に検討した結果、1t/日を適正規模として決定し、1967年2月より運転を開始し、工業化試験を実施するとともに得られる製品により広範な分野にわたって応用研究、実用化試験を重ね、市場開拓に努めた。

6. 応用化基礎研究、用途開発研究、実用化試験

前述のように、製造研究と併行して新規物質である液状1,2-ポリブタジエンおよびその誘導体の諸性質をまずはあきし、これらの基礎的知見の上になって固有の性質を生かした用途開発、実用化試験を重ねて商品化に到達したものである。これらの成果としてのNISSO-PBの諸性質、用途については後述するが、ニュープロダクツの企業化は、既存商品の製造に関するニュープロセスの開発、企業化とは異質であり、しかもはるかに労力と日時と経費を要することは強調しておかなければなるまい。

第4図 分子量の分布(例)

第1表 NISSO-PBの種類

シリーズ	能末基端官	物質	銘柄	分子数 子平均	比重 (d_{4}^{15})	流動 点(°C)
B シリーズ	—	ブタジエン ホモポリマー	B-1,000	1,000	0.86	-15
			B-2,000	2,000	0.86	8
			B-3,000	3,000	0.87	17
			B-4,000	4,000	0.87	23
G シリーズ	OH	α, ω -ポリブ タジエンジ リコール	G-1,000	1,000	0.88	3
			G-2,000	2,000	0.88	17
			G-3,000	3,000	0.88	23
I C シリーズ	COOH	α, ω -ポリブ タジエンジ カルボン酸	C-1,000	1,000	0.89	7
			C-2,000	2,000	0.89	20

7. NISSO-PBの製造プラント

前述の経過により、工業的製造プロセスが開発され、広い分野にわたって新しい用途が開発されるに至り、1968年12月、千葉県市原市五井に7,200t/年の能力をもつ完全連続式プラントの建設に着工し、1970年5月に完成、以後順調に稼動している。第3図にプラントの一部を示した。

8. NISSO-PBの構造と性質

NISSO-PB(以下NS-PBと略記)は第1表に示すように現在末端官能基をもたないB、両末端に第1ヒドロキシル基をもつG、両末端にカルボキシル基をもつCの3シリーズ、9銘柄があり、いずれも粘稠な液状ポリマーで、独特の構造と性質をもった新しい熱(酸化)硬化性樹脂である。主鎖の構造は次式のように約90%が1,2結合から成るatactic 1,2-ポリブタジエンであり、分岐ビニル基をもったペンダントビニルポリマーといふことができる。

第2表 B-3000 のクリアー塗膜の性質

項 目	常温乾燥塗膜*		焼付塗膜	
	常温 (20°C 75% RH)	150°C 30分	150°C 60分	
硬化条件				
膜厚 (μ)	20	21	28	
完全硬化 (時間)	12	—	—	
塗布後試験までの経過日数	7	30	—	—
膜面鉛筆硬度	H	4H	3H	5H
硬度スオードロック	23	30	21	28
エリクセン	9.0	7.9	7.3	6.1
クロスカット (%)	100	100	100	100
耐屈曲性 (mm)	2	2	2	2
デュボネン衝撃 (cm)	1/2×500g (表)	—	50	50
	1/2×1000g (表)	50	10	50
耐沸騰水性 (30分)	○	○	○	○
耐酸性 (3% H ₂ SO ₄ 20°C 4時間)	○	○	○	○
耐アルカリ性 (3% NaOH 20°C 24時間)	○	○	○	○
耐塩水性 (10% NaCl 20°C 5日)	○	○	○	○

* 常温乾燥塗膜にはナフテン酸コバルト 0.05% とナフテン酸鉛 0.5% を添加 (○印: 合格)

第5図 NISSO-PB B, G, C の粘度

第3表 注型樹脂の性質

組成・特性		処 方 番 号				備 考
		C-1	C-2	C-3	C-4	
組 成	B-4000 (重量部)	100	90	—	—	
	GTE (変性 PB) (〃)	—	—	100	80	
	スチレン (〃)	—	10	—	20	
	DCPO (〃)	2	2	2	2	
比 重		0.97	0.97	1.04	1.03	23°C ASTM D 792
機械的性質	バーコール硬度	34	35	40	40	23°C ASTM D 2583
	曲げ強さ (kg/mm ²)	3~5	5~6	7~9	8.5~9.5	〃 D 790
	曲げ弾性率 (kg/mm ²)	100~140	100~150	110~180	120~160	〃 〃
熱的性質	熱変形温度 (°C)	>280	175	255	127	264 psi ASTM D 6488
	加熱減量 (%)	—0.02	0.02	0.10	0.27	180°C 24 時間
	〃 (%)	—0.05	0.08	0.39	0.41	180°C 240 時間
電気的性質	表面固有抵抗 (Ω)	10 ¹⁶ ~10 ¹⁷	10 ¹⁶ ~10 ¹⁷	10 ¹⁵ ~10 ¹⁶	10 ¹⁶ ~10 ¹⁷	ASTM D 257
	体積固有抵抗 (Ω-cm)	10 ¹⁶ ~10 ¹⁷	10 ¹⁶ ~10 ¹⁷	10 ¹⁵ ~10 ¹⁶	10 ¹⁶ ~10 ¹⁷	〃 〃
	誘電率 (1 kc)	2.4	2.4	2.7	2.6	25°C 〃 D 150
	〃 (100 kc)	2.4	2.4	2.7	2.6	〃 〃 〃
	誘電正接 (1 kc)	<0.002	<0.002	0.004	0.003	〃 〃 〃
	〃 (100 kc)	<0.002	<0.002	0.004	0.004	〃 〃 〃
吸 水 率 (g/m ²)		3.2	3.5	13.8	13.1	沸騰水中に 30 時間浸漬
耐薬品性	10% NaOH 水溶液 (g/m ²)	0.2	0.2	0.9	0.9	60°C 6 時間浸漬
	10% NaCl 水溶液 (〃)	0.1	0.1	0.4	0.4	〃 〃
	10% 塩酸 (〃)	0.1	0.1	0.5	0.6	〃 〃
	10% 硝酸 (〃)	0.2	0.1	0.8	0.7	〃 〃
	30% 硫酸 (〃)	0.1	0.1	0.5	0.5	〃 〃

NS-PB の分子量分布は第4図に例示したようにきわめて狭く、単分散に近い。B, G, C 3 シリーズについて粘度と分子量、温度との関係を第5図に示したが、粘度の温度傾斜が大きいたことが一つの特徴といえよう。一般溶剤に対する溶解性も大きく、炭化水素、ハロゲン化炭化水素、エステル、ケトン、エーテルなどにはいずれも易溶であるが、極性の高い低級アルコール、低級脂肪酸に対する溶解度は小さい。また油脂、エステル系可塑剤とはあらゆる割合で相容するが、樹脂、合成ゴムとの相容性は分子量、官能基の有無、種類によって異なる。しかしこれらの相容性は2次的な改質によって改善することができる。

8-2. 化学的性質とその応用

8-2-1. 主鎖の自動酸化による橋かけ

NS-PB の主鎖には反応サイトとして二重結合位とアリル位水素との2箇所がある。G, C の場合はそれぞれ両末端のヒドロキシル基、カルボキシル基に固有の反応が加わることはいうまでもない。したがって NS-PB は一種の反応性プレポリマーであり、これらの反応を利用した多くの用途がある。また各種の改質が可能であり、多くの誘導体が2次的に得られるためその応用範囲をさらに広くしている。

主鎖の反応中最も基本的なものは主鎖の橋かけによる硬化である。NS-PB の塗膜は室温で硬化膜を形成する。遷移金属塩などの触媒を添加すれば硬化は促進され、加熱すればさらに短時間で硬化する。この硬化現象は自動酸化機構に従い、連鎖反応によって橋かけ密度の高い三次元巨大分子化が進むものである。

このような硬化性をもつ NB-PB は一種の合成乾性油であり、塗料ビヒクルとして用いられる。第2表に常温乾燥塗膜および焼付硬化塗膜の性質を示したが、適切な触媒と条件を選ぶことにより物性的にバランスのとれた塗膜を与え、とくに硬度、光沢、耐屈曲性、接着性、耐水耐薬品性がすぐれている。また乾性油と同様にボイル化、ボディ化して乾燥性、相容性を改善することができ、このような2次的変性誘導体を BQ と名付けているが、主として合成樹脂系塗料の改質に有効である。

8-2-2. 主鎖のラジカル橋かけ

NS-PB にラジカル開始剤を添加して加熱すれば硬度の高い透明な樹脂となる。またスチレン、メタクリル酸エステルなどのビニルモノマーとの混合物もラジカル開始剤によりグラフト共重合して硬化する。注型硬化樹脂の性質を第3表に示したが、比重の小さいこと、熱変形温度の高いこと、硬度、透明度、耐水耐薬品性、電気特性がとくにすぐれていることはこの硬化樹脂の長所であり、注型、圧縮成形品、積層品などとして広い用途がある。

8-2-3. マレイン化

NS-PB は無水マレイン酸と反応して次式のように容易に主鎖中の第3級炭素位にエン付加の機構によって無水マレイン酸が付加する。

親水基をもつマレイン化 PB (商品名 BN) はエマルジョン塗料、水性塗料、電着塗料などの水性塗料をはじめ反応性高分子、高分子電解質として種々の用途がある。とくに近年車両、電気機器などに広く採用されるようになった電着塗料としては、浴の安定性がよく、throwing power が大きく、光沢に富み平滑な、諸物性のすぐれた電着塗膜が得られる。

8-2-4. エポキシ化

NS-PB を通常のエポキシ化剤で処理すれば容易に二重結合にオキシラン酸素が付加し、粘稠なエポキシ化 PB (商品名 BF) が得られる。他の樹脂との相容性が大きく、またエポキシ環の開環による橋かけの他にポリブタジエン主鎖に固有の橋かけもあわせ行なうことができ、塗料、接着剤、樹脂改質材などとして用いられる。とくに塩化ビニル樹脂との相容性がよく、混合物を加熱すると接着性と耐水性の大きい硬化膜が得られることから、塩化ビニル樹脂の塗料化、シーラント、鋼板の接着などに応用できる。

8-2-5. 水素添加、ハロゲン化

NS-PB の二重結合が容易に水素添加、ハロゲン化されることがいうまでもない。水素添加により二重結合の反応性を任意に低下させることができ、ハロゲン化 PB は樹脂改質材、難燃剤としての用途が期待される。

8-2-6. 末端官能基の反応

NS-PB のうち G, C はそれぞれの末端官能基に固有の反応性を利用することにより、他の重合法による液状ポリブタジエンでは達成できない用途が可能となる。たとえば C の末端カルボキシル基を Mg^{2+} , Zn^{2+} などでイオン橋かけしたものは顆粒状とすることができ、加熱すればイオン橋かけが離れて流動性をもつようになることから作業性のよいモールドニングコンパウンドとして使用することができる。また G, C は多官能性化合物との反応により 1,2-ポリブタジエン鎖をもった各種のポリエステル、ポリウレタン、ポリアミド、ポリイミドなど独特の性質をもった新しい重縮合系ポリマーを合

第6図 NISSO-PB を使用した製品例

成することができる。これらのうちポリウレタンをラジカル開始剤で硬化させたものは米国 TRW 社で宇宙材料の研究成果の一つとして開発され“HYSTL”と名づけられている。HYSTL は粘稠液からゴム状までの B ステージ組成物をつくることのできるため加工性がすぐれ、硬化物はとくに高周波特性、耐水耐薬品性がすぐれ、注型、圧縮成形品、積層品などとしてレーダードーム、電子レンジ用品など電子電気材料をはじめとして広範な応用開発が進められている。原料としての液状ポリブタジエンは現在全量を日本曹達(株)からの輸出にしているが、その技術輸出の話も進行中である。

9. 用 途

NS-PB はその誘導体、変性樹脂を含め前述のような独特の性質を利用した広い用途分野に新しい高分子材料として進出しつつある。

塗料ビヒクルとしてはワニス、ペイント、エナメル、ラッカー、エマルジョン塗料、水溶性塗料、電着塗料、電子線硬化塗料などに広く用いられ、また絶縁テープ、コイル含浸ワニスやキャパシター、変圧器など電子電気部品被覆封入材料としての応用もその特性を生かした用途である。その他各種の成形品、積層品、FRP としても広く用いられ、シーテント、コーキング材、接着材、プラスチック改質材、ゴム添加剤や建材の改質、紙加工などその用途分野はきわめて多岐にわたっている。第6図に NS-PB を使用している製品の一部を示した。

10. 結 び

十年ひと昔という。古ぼけた実験室の片隅で、著者と共同研究者の高瀬と2人、失敗を重ねながら、リビング重合の実験に取り組んでからすでに十余年、独自の技術で独自の新製品をという高邁ではあるがいささか盲蛇に怖じずの感もあった意気込みを、とにもかくにも工業化まで漕ぎつけるまでには、それがニュープロセスであるとともにニュープロダクトであったがために幾多の試行錯誤と紆余曲折とがあった。今順調に稼動しつつあるプラントを前に眼を閉じれば、それらの一つ一つがまぶ

たの裏に浮かんでくる。事を成し遂げるためには、何をおいてもそれに対する情熱と、それにも増して人の和が要諦であるということ、これが著者のささやかな経験からの教訓である。

とはいえ NS-PB はまだまだ生れたばかりの子供である。リビング重合という新技術が生んだこの新しい高分子材料はさらに大きな可能性を秘めていると確信しているが、社会の要請に応じた今後の応用開発により、さらに多種多彩な用途が開拓され、りっぱに成長して行くことを願ってやまない。

文 献

- 1) M. Szwarc: *Nature.*, **178**, 1168 (1956)
- 2) M. Szwarc: "Carbanion, Living Polymer and Electron Transfer Processes", Interscience Publishers, Inc., New York, N.Y. (1968)
- 3) L. Reich, A. Schindler: "Polymerization by Organometallic Compounds", Interscience Publishers, Inc., New York, N.Y. (1966) 他成書多数
- 4) 平岡道夫: 高分子, **13**, 538 (1964) 他総説多数
- 5) 平岡道夫: 化学と工業, **24**, 121 (1971)
- 6) N.D. Scott, J.F. Walker, V.L. Hansley: *J. Am. Chem. Soc.*, **58**, 2442 (1936)
- 7) J.E. Walker, N.D. Scott: *J. Am. Chem. Soc.*, **60**, 951 (1938)
- 8) 平岡道夫, 高瀬武伸, 御園生晃: 工化, **66**, 1074 (1963)
- 9) 平岡道夫, 高瀬武伸, 御園生晃: 工化, **66**, 1080 (1963)
- 10) 平岡道夫, 高瀬武伸, 御園生晃: 油化学, **12**, 335 (1963)
- 11) 平岡道夫, 永井 昭, 小林康国, 御園生晃: 油化学, **12**, 343 (1963)
- 12) M. Hiraoka, T. Takase, Y. Kobayashi: Preprints of Scientific Papers, International Symposium on Macromolecular Chemistry, Tokyo, Kyoto, 1969, AI-73.
- 13) 日本特許 457,059
- 14) 日本特許 496,750
- 15) 日本特許 584,572
- 16) U.S.P. 3,488,332
- 17) Brit. Pat. 1,104,994
- 18) 日本特許 564,144
- 19) U.S.P. 3,488,340
- 20) Brit. Pat. 1,109,081
- 21) Fr. Pat. 1,430,643
- 22) Ital. Pat. 756,706