ポリジエン

服部 岩和

Iwakazu Hattori, 日本合成ゴム(株)

1. はじめに

ポリジエンはジエンモノマーの中でも1,3-ブタジエンとイソプレンを主原料として製造されるスチレン-ブタジエンゴム，ポリブタジエン，ポリイソプレン，アクリロニトリル-ブタジエンゴムなどの合成ゴムが中心となる。これら合成ゴムの出荷割合を見ると図1のようになる。上記4種類のゴムは全合成ゴム124.3万tのうち約3/4を占めており，他方，天然ゴムは56.8万t消費され，大部分は自動車タイヤを中心とした工業用品に使用されている。

本稿ではこれら大多数を占めるジエン系ゴムの高性能化を①マイクロ構造の制御 ②官能基付与 ③ポリマーの変性の3点に絞り，トピックスを述べる。

ポリジエンの高機能化の概要については最近の総説を参考にしていきたい¹⁾。

2. 高性能化の実例

2-1. ミクロ構造の制御

BRのミクロ構造がほぼ完全に制御されたシス-1,4 BRがU系触媒²⁾で，トランス-1,4 BRがRh系触媒³⁾やV系触媒⁴⁾で，1,2-アタクチック BRがLi系触媒⁵⁾で，1,2-シンジオタクチック BRがCo系触媒⁶⁾で得られており，ミクロ構造の制御度合は低いが，1,2-イソタクチック BRがCr系触媒⁴⁾で得られることが知られている。シス-1,4 BRと1,2-アタクチック BRはゴム状となるが，他は樹脂状となる。

工業上，高シス-1,4 BRはTi, Co, Niなどの遷移金属化合物と有機アルミニウム化合物を主成分とするチーグラ型触媒によって製造されている。さらに

シス-1,4 結合含量を上げる試みがなされたが，先に述べたU系 BR は放射性などの問題があり，工業生産にまで至らなかった。その後，中国，イタリア，ドイツで Nd 化合物を用いた高シス-1,4 BR が見いだされ，最近，工業生産⁷⁾されるようになった。この Nd 系 BR は Co 系，Ni 系 BR に比べ，分子構造としてはシス-1,4 結合含量がさらに高く，分岐が少なく，加工性，物性ではロール加工性，耐摩耗性，発熱性，疲労特性などが優れるという特徴を有している。

一方，Nd 触媒で得られる IR もシス-1,4 結合含量が高く，しかもリビング性が高いため，高シス-1,4 結合の BR-IR や BR-IR-BR などのブロック共重合体⁸⁾が得られ，今後の展開が期待されている。

高トランス-1,4 の SBR として，乳化重合 SBR やアルフィン触媒による溶液重合 SBR などが知られていた。最近，Ba 化合物を含む複合共触媒⁹⁾によって，さらにトランス-1,4 結合含量の高い SBR が得られることが判明した。この SBR は延伸結晶性を示すためグリーン強度に優れ，現時点では工業化されていないが，加硫物は疲労特性，発熱性および耐摩耗性に優れた特徴を有している。

2-2. 官能基付与

1973 年の石油危機以来，自動車の低燃費化要求に伴ない乗用車タイヤも低燃費化に適した性能が要求されるようになった。この目標は濡れた路面でのブレーキ特性を損うことなく，転がり摩擦抵抗 (R/R) の小さいゴムの開発であった。従来，乗用車タイヤのトレッドゴムとして乳化重合 SBR が主として用いられ，タイヤ性能のバランスをとるため，高シス-1,4 BR，低シス-1,4 BR，溶液重合 SBR，NR などがブレンド用として使用されていた。しかしこれらのゴムでは上記二つの性能は二律背反しており，同時に満足することはできなかった。そこでミクロ構造，分子量分布，スチレン連鎖などをきめ細かく制御した中高1,2 結合 SBR，BR¹⁰⁾ やさらに R/R を小さくするためにカー

〈通産省・化学製品統計〉

SBR: スチレン-ブタジエンゴム

BR: ポリブタジエン

CR: クロロプレンゴム

IIR: ブチルゴム

EPR: エチレン-プロピレンゴム

NBR: アクリロニトリル-ブタジエンゴム

IR: ポリイソプレン

図1 合成ゴムの品種別比率 (輸出含む)

ポンブラック充てん剤とゴムが相互作用をもつように、分子末端がスズ化合物^{11),12)}やアミノ基¹³⁾などの含窒素化合物で変性されたゴムが開発された。

2-3. ポリマーの変性

NBRは耐油性ゴムの中で最も多く使用されているが、主鎖中に二重結合を有しているため、耐熱性、耐候性などに劣っている。そこでNBRを水素化し、主鎖の二重結合を減少し、耐熱性を改良することが行われている^{14),15)}。このゴムの動的特性、硬度、応力の温度依存性の少ない特徴を生かし、乗用車用エンジンのタイミングベルトや油井掘削分野のシール剤やホースに使用されている¹⁶⁾。

ポリスチレン-ポリブタジエン-ポリスチレン(SBS)のBRブロック部分を水素化したSEBSはエンブラ改質用として使用されているが、最近SEBSを無水マレイン酸で変性すると、ポリアミドなどとの相溶性が極めて高くなることを見いだされている¹⁷⁾。

NRの大きい強度、低い発熱性を維持しながら、NBRの耐油性とブチルゴムの空気不透過性をもつゴムとしてエポキシ化NR¹⁸⁾が開発され、工業生産が開始された。これはNRを過酢酸で処理することによって作られ、エポキシ化率を変化することにより、タイヤトレッド、自動車部品、ダンピング材などの用途への応用が検討されており、今後の展開が期待される。

3. あとがき

ジエン系ポリマーの高性能化として、ここでは述べることはできなかったが、マイクロ複合化ポリマー、液状ポリマー、環化ポリマーなど他にも多くの例がある。

今後も高性能化においては「性能」「コスト」「用途」のバランスが必要であり、特にコストに見合った性能を引き出すことが重要であろう。そのためには、ポリマー分子鎖に最大の改良効果の得られる官能基を特定の位置に最少限導入する方法やポリマー骨格を変性することにより、従来の二律背反する性能を両立化する方法などの検討が必要であろう。

文 献

- 1) 特集号全般: 日ゴム協誌, 59, (6), 313 (1986)
- 2) M.Bruzzone, A.Mazzei, G.Giuliani: *Rubber Chem. Technol.*, 47, 1175 (1974)
- 3) V.A.Komer, B.D.Babitskii, M.I. Lobach, N.N. Chesnokova: *J. Polym. Sci., Part C, No.16*, 4351 (1969)
- 4) G.Natta: *J. Polym. Sci.*, 48, 219 (1960)
- 5) A.F.Halasa, D.F.Lohr, J.E.Hall: *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.*, 19, 1357 (1981)
- 6) E.Susa: *J. Polym. Sci., Part C, No.4*, 399 (1963)
- 7) E.Lauretti, L.Gargani: *Rubber Plastics News*, Mar. 7, 18 (1988)
- 8) H.L.Hsieh, H.C.Yeh: *Rubber Chem. Technol.*, 58, 117 (1985)
- 9) H.J. Fabris, I.G.Hargis, R.A.Livigni, S.L. Aggarwal: *Rubber Chem. Technol.*, 60, 721 (1987)
- 10) R.Bond, G.F.Morton, L.H.Krol: *Polymer*, 25, 132 (1984)
- 11) N.Ohshima, F.Tsutsumi, M.Sakakibara: I.R.C. Kyoto, Oct. (1985) 16A04
- 12) T.Fujimaki, M.Ogawa, S.Yamaguchi, S.Tomita, M. Okuyama: *ibid.*, 16A05
- 13) N.Nagata, T.Kobatake, H.Watanabe, A.Ueda, A. Yoshioka: *Rubber Chem. Technol.*, 60, 837 (1987)
- 14) A.H.Weinstein: *ibid.*, 57, 203 (1984)
- 15) W.Obrecht, H.Buding, U.Eisele, Z. Szentivanyi, J. Thörmer: *Angewandte Makro, Chem.*, 145/146, 161 (1986)
- 16) 久保洋一郎: 日ゴム協誌, 59, 442 (1986)
- 17) 木幡科士: ファインケミカル, 16, (19), 14 (1987)
- 18) C.S.L. Baker, I.R.Gelling, R.Newell: *Rubber Chem. Technol.*, 58, 67 (1985)

服部岩和 日本合成ゴム(株)合成ゴム開発研究所 (510 四日市市川尻町100) 副主任研究員, 工博
オレフィン, 共役ジエン重合体の開発に従事