環状オレフィンポリマーの新展開

ジシクロペンタジエン (DCPD) ベースのポリマー

松尾正人 日本ゼオン(株)
Masato MATSUO

C5 留分に含まれる成分が高分子材料として最近注目されている。その一つであるジシクロペンタジエン (DCPD) を原料にする 3 種類のポリマーの最近の展開を述べる。DCPD を用いた反応射出成形品は大型成形品の分野で大きく伸びはじめ、ノルボルネンゴムは吸油剤とタイヤ分野で使われ始めている。また非晶性環状オレフィン低吸湿性と耐熱性を生かしてレンズ等の光学材料として重用されつつある。

1. はじめに

ここでいう環状オレフィンポリマーとは最近、特に注目を集めているノルボルネン系の環状ポリオレフィンであり、この原料は C5 留分の一つであるジシクロペンタジエン (DCPD) である。DCPD は 50 年も以前から多くの化学反応の研究が行われており、最も古い工業薬品の一つであるが、最近、新しい展開が始まったのは興味深いことである。ここでは始めに C5 留分から DCPD を抽出するプロセスを紹介した後、最近注目を浴びている DCPD を原料にする 3 種の環状ポリオレフィンについて紹介する。

2. DCPD の単離と精製

石油化学においては DCPD を得るためにはエチレンクラッカーより分離された C5 留分が出発点となる。通常 C5 留分には表 1 に示すように大別すると 10 種類以上のケミカルが含まれており、いずれも沸点が近いもの

が多い。DCPD のみを効率を考えずに取り出す場合には、C5 留分を単に加熱して含まれるシクロペンタジエンを二量化し、蒸留により分離することができる。しかし、主要 3 成分であるイソブレン、1,3 ペンタジエン、DCPD を効率よく高純度で分離精製するためには通常の蒸留法では不十分で、たとえば抽出と蒸留を組み合わせた抽出蒸留法などによって初めて可能となる。C5 留分に含まれる成分のうち比較的大量用途として確立しているものは上記主要 3 成分であり、残りは少量の特殊な成分を利用した後、燃料または水素添加後ガソリンの成分として処理されるので、有効成分は 40~50% とみなければならない。50 万トンクラスの一つのナフサベースのエチレンプラントから出てくる C5 量は DCPD 換算で 1 万~1.5 万トンに過ぎず、商業ベースに乗せるためには少なくとも 50 万トンクラスの 3 つのエチレンプラントから C5 を集めてくる必要がある。DCPD は通常商業的には 88~95% くらいの純度で販売されているが、ここで紹介するポリマーに用いる DCPD は、98% 以上にアップグレードされたものが必要である。

表 1 典型的 C5 留分に含まれる成分

成 分	重量 (%)
C4 成分	2.0
ペンタン類	31.0
ペンテン類	14.0
イソブレン	15.0
1,3 ペンタジエン	11.5
シクロペンタン	2.5
シクロペンテン	2.5
シクロペンタジエン	10.0
C6 成分	6.0
アセチレン、アレン類	0.5
ジシクロペンタジエン	5.0
合 計	100.0

Recent Development of Cyclic Olefin Polymers
—Polymers Derived from Dicyclopentadiene (DCPD)—

3. DCPD を用いた RIM 成形ポリマー

DCPD のようなノルボルネンモノマーをメタセシス触媒で重合すると短時間で重合することはよく知られているが、これを利用して反応射出成形 (RIM, reaction

松尾正人 日本ゼオン(株) (100
東京都千代田区丸の内 2-6-1)
取締役研究開発本部長、工博
1961 年九大工学部応用化学科
卒、1963 年同大学院卒、1964
年日本ゼオン(株)入社、専門は 2
成分ポリマーの構造と物性。
〈趣味〉ゴルフ、著

injection molding) に使えんと考えたのはほとんど同時期（優先権 1982 年）の出願特許に見られるように Hercules¹⁾ と BF Goodrich²⁾ の研究者達であった。両社の特許はそれぞれ特徴があり棲みわけが可能になっている。

DCPD-RIM は日本では 1980 年代の中頃、帝人と日本ゼオンによって商業化されたが従来のウレタン RIM に比べ粘度が著しく低く、酸素や水分が反応を阻害するのでウレタンのノーハウは使えるものの新しい成形ノーハウが開発されねばならなかった。RIM 成形はモノマーを A 液と B 液にわけそれぞれに異なる触媒または異なる成分を入れて衝突混合し、型の中で反応させることで成形品を得る。DCPD-RIM の場合は A 液にタングステンやモリブデンのような遷移金属の塩化物¹⁾ あるいはアンモニウム塩²⁾、B 液にはアルキル塩化アルミニウムのような助触媒を入れて A 液と B 液を衝突混合し、直ちにモールドに注入することで瞬時に高強度のポリマーを得ることができる。また、反応遅延剤の工夫によって注入から反応までの時間を数秒から数十分の間でコントロールすることができるので大型の成形品が可能である。液はほとんど DCPD そのものであるから極めて粘度が低く低温 (50~80℃) かつ低圧 (1~80 kg/cm²) で成形することができ、成形機やモールドのコストも安いという利点がある。その反面、表面の平滑さのコントロールが難しいという問題があるが、完全に平滑な表面を要求しなければ、大型成形品を迅速に低コストで作るのに最も適している成形法といえる。図 1 に成形のフローを示す。また表 2 には典型的な DCPD-RIM ポリマーの性質を示す。

ポリマーは DCPD のメタセシス開環重合体であるが、反応がいわばノンコントロール重合であり、反応熱も 180℃ 程度まで上がるため、DCPD の 5 員環の二重結合も反応に関与して複雑な架橋型ポリマーになっていると推定されている。図 2 にその推定構造を示す。最近発表された Davidson ら³⁾ の推定構造は多少異なるがいずれも正確な構造はまだ確認されていない。図 3 には成形品の動的粘弾性挙動を示す。一般に DCPD ホモポリマーの T_g は 95℃ 位であるが⁴⁾、DCPD-RIM ポリマーの $\tan \delta$ は約 180℃ に単一のピークを示す。ピークより高温での E' の値が著しく高いことから、このポリマーは高度の架橋構造によってその T_g が著しく高温にシフトしているものと解釈される。他の特性は表 2 に示すように、荷重下の熱変形温度が 120℃、衝撃強度も著しく高く、吸水率が低く、比重が小さい。また、酸やアルカリにも強いのが特徴である。低温衝撃強度も割と高く、-30℃ でも使用できるというデータが出ている⁵⁾。

このポリマーの現在の主たる用途はバンパーやエンジ

図 1 DCPD-RIM 成形プロセスのフロー図

図 2 DCPD-RIM ポリマーの推定構造

表 2 代表的 DCPD-RIM ポリマーの性質

項 目	測定法 JIS	単 位	DCPD-RIM ポリマー
比 重	K7112	—	1.01
曲げ強さ, 23℃	K7203	kgf/cm ²	660
曲げ弾性率, 23℃	K7203	kgf/cm ²	17,000
引張り強さ, 23℃	K7113	kgf/cm ²	400
伸び, 23℃	K7113	%	25
アイゾッド衝撃強さ, 23℃ (ノッチ付き), -15℃	K7110	kgf·cm/cm	40 30
ロックウェル硬度	K7202	—	R114
ガラス転移点	DSC 法	℃	150
熱変形温度, 18.5 kgf/cm ²	K6911	℃	120
成形収縮率	—	—	8/1,000
吸水率, 23℃×24 hr	K6911	—	0.12

表 3 代表的油展ゴムの硬度と強度の関係
(オイル 300 パーツ添加)

ポ リ マ ー	硬 さ (ショア-A)	引張強度 (kg/cm ²)
ノルボルネンゴム	15	122
NBR	17	35
クロロプレン	16	46
天然ゴム	27	55

ンカバーなどの農業機械や建設機械の外装部材、ゲーム機の筐体、トラック用のバンパーやルーフラックなどの部材、物流用のパレット、などであるがほかにさらに大型の合併処理浄化槽がある⁵⁾。工場では 150 kg、6 立米以上もある浄化槽の上下それぞれ半分が 10 分サイクルで成形されているが、このような大型の成形物が短いサ

イクルで成形されることはこれまでに見られなかったことである。米国でもスノーモビルやウォータージェットのパディー、塩素発生槽のカバー、液体コンテナ、工場内FAパレットなどユニークな用途が広がっている。

4. ポリノルボルネンゴム

図4に示すように、DCPDを分解して得られるシクロペンタジエンとエチレンのDiels-Alder反応で得られるノルボルネンをメタセシス触媒で開環重合することによって $T_g=35^\circ\text{C}$ のポリノルボルネンが得られる⁹⁾。この反応は瞬間的爆発的反応のために特別に設計された押出機の中で行われている。できたポリマーはポップコーンのように多孔性の小粒子となる。このポリマーは20年も前から工業化されているが、その特性は十分理解されているとは言えない。最近新しい用途が見つかり、再度注目を集めている。

このポリマーの面白さは他のポリマーでは見られないほどの大量の油を吸収することであり、それにもかかわらず油を吸収したゴムの強度がきわめて高いということである。表3にゴムにオイルを300部添加した時の硬さと強度の関係を示したが、一般のゴムでは硬度がショアAで15になるまでオイルを添加すれば、柔らか過ぎて強度が出ない。しかしポリノルボルネンはこの硬度でも高い強度を示す。このようなゴムは他には例を見ない。この特性はまだ十分理解された訳ではないが、分子量が測定できないほど高く、数百万の程度であることが当特性発現の原因と推定されている。図5にポリノルボルネン/オイル(150部)系の $\tan \delta$ 曲線を示す。オイルの種類によって相溶性が変わるため T_g が変わるが最も低いものは -40°C 位まで下がる。オイル量を増やすとさらに T_g は低下する。

このポリマーの用途は伝統的にはコピー機の給紙用ロールであり、そのデリケートな柔らかい性質と高い強度が利用されてきたが、最近になって新しい用途が開発された。その一つは吸油材⁷⁾であり水中に含まれるオイルのクリーニング材として使用されている。さらには、その T_g のコントロールが容易なことを利用して、氷の温度で硬くなるように設計された粒子状のポリマーをタイヤに分散させることによりスタッドレスタイヤが作られた⁸⁾。

5. 非晶性環状オレフィンポリマー

一般に非晶性環状オレフィンポリマーあるいはCOC

図3 DCPD-RIM ポリマーの動的粘弾性曲線

図4 ノルボルネンゴムの合成

図5 ノルボルネンゴム/オイル系の $\tan \delta$ 曲線

AR: 天然芳香族系オイル, AB: 合成芳香族系オイル, NC: ナフテン系オイル (363cst), NB: ナフテン系オイル (95cst), NA: ナフテン系オイル (74cst), ND: NB(100)+ジオクチルアジペート (50), PA: パラフィン系オイル, R: 耐寒性ナフテン系オイル

(Cyclic Olefin Copolymers) と呼ばれているポリマーには、図6に示すように大きく分けて2つのタイプがある。モノマーは図7に代表的に示すように、ノルボルネン、DCPD、さらにはもっと環数の多いテトラシクロ

図6 非晶性環状ポリオレフィンのタイプ ($\text{R}^1, \text{R}^2, \text{R}^3$: 置換基)

図7 非晶性環状ポリオレフィンのモノマー類

デセン類やそれに官能基の入ったものが使われる。

第1のタイプはノルボルネン型モノマーをメタセシス触媒で開環重合し、さらに水素添加により完全な飽和ポリマーとすることで得られる無色透明なポリマーである(“開環重合水添ポリマー”) ⁹⁾。水素添加しなければ熱的に不安定で使いものにならない。一般には水素添加の分だけコスト高となるが、多様なモノマーを使うことができる利点もある。共重合も可能であり、比較的衝撃強度の高いものが得られる。

第2のタイプは遷移金属化合物/アルキル金属化合物からなるチーグラ型触媒を用いたノルボルネンモノマーの付加重合体であり、通常エチレンとの共重合体として使用されている。(“付加重合ポリマー”) ¹⁰⁾。このタイプのポリマーは水素添加なしで飽和ポリマーが得られるのでコスト的にはメリットがある。また環の数が重合によって減らないので同じ T_g を得るのに環の少ないモノマーが使えるのもメリットの一つである。難点はノルボルネンモノマーとエチレンとの共重合比が大きく異なる

ために組成分布の少ない均一なポリマーを得ることが比較的難しいことと、衝撃強度が前者に比べて一般に低いことである。近年メタロセン触媒を用いて立体規則性のあるノルボルネンの付加重合体や共重合体を得ることができるになり ^{11), 12)} 性能の範囲が大きく広がり、注目されている ¹³⁾。最近別のタイプの触媒でノルボルネン系モノマーを重合する特許 ¹⁴⁾ が出願されたが、この分野では今後更に触媒の開発が進むものと思われる。

5-1. 非晶性環状ポリオレフィンの性質

開環重合水添ポリマーとして市販されている製品には炭素と水素のみからできている非極性タイプと、エステル基などの極性基を含んだ極性タイプ ¹⁵⁾ がある。表4には非極性タイプの代表的な性質を、透明プラスチックの代表であるポリカーボネート(PC)およびポリメチルメタクリレート(PMMA)と比較したものを示す ¹⁶⁾。ノルボルネンの付加重合型ポリマーも非極性のものは T_g を除いて同じような性質を示す。これらポリマーの特徴を挙げると以下の通りである ¹⁶⁾。

表4 代表的非極性環状ポリオレフィンの性質

項 目	測 定 法	単 位	非 極 性 環 状 ポリオレフィン	PC (光学グレード)	PMMA (光学グレード)
光線透過率(3.0 mm 厚)	830 nm	%	91	90	92
屈折率 n_D	ASTM D542	—	1.53	1.59	1.49
アッペ数	ASTM D542	—	54	30	58
光弾性係数	エリプソメータ, 630 nm	cm^2/dyne	6.5×10^{-13}	72×10^{-13}	6.0×10^{-13}
光ディスク基板の複屈折値	エリプソメータ, 630 nm	nm	<25	<65	<20
比 重	ASTM D792	—	1.01	1.20	1.19
吸水率	ASTM D570	%	<0.01	0.2	0.3
ガラス転移温度	DSC	$^{\circ}\text{C}$	140	140	105
熱変形温度(18.6 kg/cm ²)	ASTM D648	$^{\circ}\text{C}$	123	121	90
線膨張係数	TMA	deg^{-1}	7×10^{-5}	7×10^{-5}	8×10^{-5}
曲げ弾性率	ASTM D790	kg/cm^2	24,000	24,000	30,000
曲げ強度	ASTM D790	kg/cm^2	1,010	930	1,150
引張り弾性率	ASTM D638	kg/cm^2	24,000	24,000	31,000
引張り強度	ASTM D638	kg/cm^2	643	640	730

比重が低い.	熱変形温度が高い.
透明性が高い.	酸やアルカリに強い.
複屈折が低い.	誘電率, 誘電正接が低い.
吸水性が低い.	モジュラスや硬度が高い.
水蒸気透過性が低い.	溶融流動性が十分高い.

これまで光学用プラスチックとして主として使われてきた PC や PMMA などではガラスに比較して吸湿変形しやすいことが最大の難点であった。用途が高度化するにつれて、たとえば、光ディスクでは吸湿により基板が変形してトラッキングエラーの原因となったり、光学レンズ用途では収差が変化しやすいなどの問題が発生している。非晶性環状ポリオレフィンでは表 4 に示すように、光弾性係数が PC より一桁小さいので複屈折の小さい成形品を作りやすいこと、吸水率が PC や PMMA に比べて 1/10 以下であるため吸湿によるディメンションの変化が極めて少ないことなどが大きな利点となり、新しい光学材料として注目を集めている。ポリマーの分子構造と動的複屈折の関係については井上らの研究¹⁷⁾があり、今後理解が更に深まることが期待されている。

一方、極性の高いタイプは吸水性と誘電率などの電気特性を犠牲にして接着性や塗装性を高めたものであり、用途の棲みわけが行われている¹⁵⁾。

5-2. 非晶性環状ポリオレフィンの用途

非極性タイプのものはその低吸水性と低複屈折性が好まれて次世代の光ディスク、光学用レンズ、ミラーやプリズムなどの光学材料に使われ始めている。最近、ガラス球面レンズの組み合わせ系から、レンズ枚数の削減による軽量化、低コスト化のためにプラスチック非球面レンズ系への切り替えが進んでいる。この分野で非晶性ポリオレフィンが使用されはじめ、これを除いては他に使える材料がないとまでいわれている。光ディスクにおいても高記録密度化が進み信号のサイズが小さくなるに従い現状の PC が限界に近づいていることから大きく注目されている。

また、このポリマーは、光学特性を向上させるため製造過程においてポリマーの精製が高度に行われている。その結果、金属イオンをはじめとする不純物がほとんど含まれていないクリーンなポリマーとなっている。この性質が好まれて薬液用容器などの医療用途にも急速に使用されはじめた。このポリマーの持つ 121℃ での水蒸気滅菌に十分耐える耐熱、耐透湿性と高精度成形性も医療材料用途では重要な要件である。また、水との接触角が大きいためガラスに比して液切れが良く薬液のロスが少ない、という意外な性質も重用されている。その

他の用途として期待されているものに、優れた電気特性、特に低誘電率を利用した高周波用ケーブルコネクタなどの電気・電子部品などがある。

一方、極性基を含んだタイプはその表面の極性と耐熱性を利用して透明導電フィルム、OHP 用フィルム、アニメーションフィルムなどのフィルム用途、光ファイバーや光ディスクなど表面コーティングが必要な分野で重宝されている¹⁵⁾。図 6 に示した上記 3 種類の非晶性環状ポリオレフィンは今後それぞれの特長を生かして棲み分けを図っていくものと思われる。

6. おわりに

DCPD をベースにしたポリマーの研究開発は過去 10 年ほどで急速に進歩した。これは C5 ケミカルへの関心が高まった結果であり、この古いケミカルに対する新しい挑戦が始まったばかりであると言うこともできる。使えるモノマーの多様性が高まるとともに新しい触媒の開発が進むことで、今後さらに新しい境地が開かれることを期待している。

文 献

- 1) D. W. クロジウィッツら (ハーキュリス, 優先日 82・1・25): 特公平 3-28451
- 2) T. ケタリングら (グッドリッチ, 優先日 82・1・20): 特公平 4-54691; R. J. ミンチャック, 特公平 3-37568 (グッドリッチ, 優先日 82・6・14)
- 3) A. Davidson *et al.*: *Makromolecules*, **29**, 786 (1996)
- 4) 辻野ら (日本オイル): 特公昭 50-111200
- 5) 大和元亨: 高分子, **39**(6), 434 (1990); 大和元亨ら, プラスチックエージ, 1989 年 8 月号; 中野宗俊: *Petrotech*, **19**(4), 315 (1996); 中野宗俊ら, ラバーダイジェスト, 1996 年 6 月号
- 6) J. ヴェルニュー (CdF): 特公昭 47-35800
- 7) 永井 仁ら (日本ゼオン): 特公平 1-53114
- 8) 小室経治ら (日本ゼオン): 特公昭 60-35938
- 9) 深沢康俊ら (日本ゼオン): 特公平 2-09619
- 10) 梶浦博一ら (三井石化): 特公平 4-14685
- 11) W. Kaminsky *et al.*: *J. Mol. Cat.*, **74**, 109 (1992)
- 12) W. Kaminsky *et al.*: *Polym. Bull.*, **31**, 175 (1993)
- 13) 山本陽造: プラスチックス, **47**(2), 26 (1996)
- 14) B. L. Goodall *et al.* (グッドリッチ): WO 9514048
- 15) 後藤幸平ら (日本合成ゴム): 特公平 8-26124; 篠原弘信, 機能材料, **13**(1), 40 (1993)
- 16) 小原禎二ほか: 光メモリーシンポジウム, 88 論文集, 15 (1988); T. Kohara *et al.*: *Pacific Polymer Preprint*, **1**, 203 (1990); 夏梅伊男, オプトロニクス, (1), 153 (1990); 小原禎二, プラスチックス, **42**(9), 69 (1991); T. Kohara, *Makromol. Sympo.* **101**, 571 (1996)
- 17) T. Inoue *et al.*: *Polym. J.*, **26**(2), 133 (1994); T. Inoue *et al.*: *ibid.*, **27**(9), 943 (1995)