選択水添によって運動性能が改良されたジェンポリマー

齊藤 章 旭化成工業(株) Akira SAITO | *青柳岳司 旭化成工業(株) Takeji AOYAGI

ジェンポリマーの水素添加反応(以下水添と略)はポリマーの高機能化技術としてよく知られている。最近、ブタジェンポリマーの1,2-結合を選択的に水添することによりポリマーの分子運動性能が向上することが分かってきた。本稿では、水添ポリマーの特性を含め、その運動性能について紹介する。

1. 水添スチレン・ブタジエンブロックポリマー

ジェンポリマーの残存二重結合を水添し耐候性・耐熱性を向上する方法は、スチレン・ブタジエンブロックポリマーに応用され、熱可塑性エラストマー(TPE)として広く利用されている。しかし表1に示すごとく、1,4-結合が90%以上のポリブタジェンを水添するとポリエチレン状の結晶性を示してゴム弾性が劣る。そのため、一般的にポリブタジェン部のマイクロ構造は1,4-/1,2-結合の配列がランダムに約2:1となるように調整され¹⁾、得られた水添スチレン・ブタジエンブロックポリマーが耐候性向上に加え、優れたゴム弾性が得られるように分子設計が行われている。

2. 水添スチレン・ブタジエンランダムコポリマー

乳重合SBRを、ヒドラジッドで水素化したポリマーが発表されている²⁾。このSBRはランダムコポリマーで1,4-結合は約80%であり、水素化による結晶性付与でTPEとしての性質を示す。

近年、チタノセン系水添触媒は従来のニッケル系触媒等に比較し、ジェンポリマーにおいて1,4-結合より1,2-結合を選択的に水添することが分かってきた³⁾。この触媒で、1,2-結合を選択水添したランダムSBRは、分子運動性能が大きく変化し、従来の水添ポリマーの特徴からは予想できない性能を示した⁴⁾。溶液重合SBRに適用したポリマー及びその加硫ゴムの粘弾性挙動を調べた。図

表1. ポリブタジェン構造単位の水添による変化

非水添	構造単位	1,4-結合	1,2-結合
	T_g (°C) 結晶性	-100~-110 有	-7 無
水 添	構造単位	エチレン	ブテン
	T_g (°C) 結晶性	-80~-90 有	-24 無

表2. モデルポリマーの全炭素原子拡散係数

		1,2-水添モデル	ベース
拡散係数	100°C	0.39	0.13
	-20°C	0.009	0.013
T_g (°C)		-68	-60

1に示す加硫ゴムの $\tan \delta$ 温度変化のごとく、0°C付近の $\tan \delta$ 上昇、50°C以上での $\tan \delta$ の大幅な減少が見られた。この特徴は1,2-結合の水添で生成したブテン単位が新しいモノマー単位となり、側鎖ビニル基と側鎖エチル基の分子運動性の違いがポリマー全体の運動性能に反映されたと考えている。

この分子運動性能を図2のモデルポリマーを用い、分子動力学(MD)で計算した結果を表2に示す⁵⁾。-20°Cと100°Cの分子拡散係数を比較すると、水添により拡散係数の温度変化が大となり、高温で動きやすいことを示している。これは、選択水添ポリマーが高温で低 $\tan \delta$ となる実験結果と合致すると考えられる。

更に、選択水添でガラス転移温度(T_g)が低下し、0°C以下で低弾性率となって低温性能も改善される。

これら運動性能の特徴は、近年重要となっているタイヤの転がり抵抗(省燃費性能)―路面把握性能―低温性能のバランス向上に有効とされている。

文 献

- 1) H. F. Vermeire: *Kautschuk + Gummi*, **43**, 988 (1998)
- 2) D. K. Parker *et al.*: *R. Chem. Tech.*, **67**, 288 (1994)
- 3) 北川裕一他: 特公平 6-74353
- 4) Kitagawa *et al.*: IRC95 Kobe preprint, 26A-6 (1995)
- 5) 青柳岳司: 第6回計算化学シンポジウム要旨集(1996)

図2 SBR 選択水添ポリマーのMD計算モデル(100量体の部分)

図1 SBR 選択水添ポリマー加硫物の $\tan \delta$ 温度変化(カーボンブラック45部配合)

(旭化成工業(株)樹脂技術センター・副参事, 専門=高分子合成)
*(旭化成工業(株)研究開発本部コンピュータサイエンス室・主査, 専門=高分子計算機化学)