合成ゴムにおける最近の進歩

Advances in synthetic Rubber

二、三の新しい合成ゴムについて

Several new synthetic rubbers

神 原 周*・住 江 太 郎*

Shū KAMBARA

Taro SUMINOE

I. 緒 論

最近における合成ゴム研究の進歩はいちじるしく、わが国においてもその一種である SBR (スチレン・ブタジエンコポリマー) などの工業化が進められている。これら従来の合成ゴムは天然ゴムとは異なった分子構造のものであったが、最近にいたり立体特異性重合により天然ゴムと同じ構造の *cis*-1,4 ポリイソプレンの合成に成功している。また、それぞれすぐれた特性を持ったポリブタジエンやフッ素ゴム、安価な α -オレフィンの重合による良好なゴム、ジイソシアネートを架橋剤とするポリウレタンゴムなどが研究され、一部工業化されている。これら多種類のゴムを ASTM ではつぎのように分類している^{1,2)}。

A: 加硫可能なもの

1. ジエンのゴム

2. ジエン以外のゴム

B: 加硫不能のものおよびその他

さらにゴムの主鎖の化学的組成によりつぎのように分類している。

M: ポリメチレン型の飽和鎖をもつゴム

N: ポリマー鎖に N をもつゴム

O: ポリマー鎖に O をもつゴム

P: ポリマー鎖に P をもつゴム

R: 不飽和の炭素結合をもつゴム

たとえば少なくとも一部分はジオレフィンから誘導された合成ゴムおよび天然ゴム

T: ポリマー鎖に S をもつゴム

U: ポリマー鎖に C, O, N, をもつゴム

また、R に属するものはさらにつぎのように分類される。

BR: ブタジエンゴム

IR: イソプレングム (合成)

CR: クロロプレングム

NR: イソプレングム (天然)

ABR: アクリレート-ブタジエンゴム

IIR: イソブチレン-イソプレングム

NBR: ニトリル-ブタジエンゴム

NCR: ニトリル-クロロプレングム

PBR: ピリジン-ブタジエンゴム

SBR: スチレン-ブタジエンゴム

SCR: スチレン-クロロプレングム

SIR: スチレン-イソプレングム

限られた紙面において合成ゴムにおける最近の進歩のすべてについて述べることはできないので、その中から未来の合成ゴムとして興味あるいくつかの話題をひろって、解説をこころみる。なお、紙数の都合から単量体の合成および SBR などの合成ゴムの製造研究などについてはここではふれない。

II. ポリイソブレン

天然ゴムはイソブレンが *cis*-1,4 結合により重合してできたポリイソブレンと同じ構造をもち、古くからイソブレンの重合はこころみられたが *cis*-1,4 結合のみのポリマーは得ることができなかった。1956年に Firestone Tire & Rubber Co. より Coral Rubber,^{3,4)} Goodrich Research Center より Ameripol SN⁵⁾ が発表され、立体特異性重合触媒を用いて *cis*-1,4 ポリイソブレンの合成が可能となり、これらは合成によってつくられた天然ゴムという意味で合成天然ゴム (Synthetic Natural Rubber) と呼ばれ、ソ連においても SKI ゴム⁶⁾ として研究が進められている。このほか A. V. Tobolsky らも Li-dispersion や *n*-Butyl Li を触媒として炭化水素

* 東京工業大学資源化学研究所 (目黒区大岡山)

溶媒中でイソプレンを重合させ、90~96% *cis*-1, 4 ポリイソプレン (粘度平均分子量 2,000~15,000) を得ており^{10~12)}, わが国においても当研究室でチグラ-型触媒を用いた *cis*-1, 4 ポリイソプレンの合成に成功¹⁾し, 京大の古川研究室においてもカドミウム触媒を用いて *cis*

図 1 ポリイソプレンの立体構造

-1, 4 ポリイソプレンの合成に成功している^{8, 9)}。

合成天然ゴムの合成に成功したということは単に学問的に重要なばかりでなく, 実用の面においてもきわめて重大な意義を持っている。すなわち従来の合成ゴムは耐熱性及び耐油性などの特殊な面においては天然ゴムよりすぐれた性質をもっているものもあるが, 一般に繰返し伸縮により内部発熱をおこしやすく, そのためゴムの最も大きな用途であるタイヤに使用することができず, SBR でも乗用車タイヤには使えるがバス, トラック, 航空機などの荷重の大きいもののタイヤには使用できず, もっぱら天然ゴムのみが用いられていたが, 天然ゴムと同じ構造を持つ合成天然ゴムが経済的にひきあう程度に安価に得られるならば, この方面へ利用される可能性は十分あり, 天然ゴムとそっくりおきかえることのできる合成ゴムとして将来の発展が期待されている。

1. Coral Rubber^{3, 4)} このゴムは Firestone Tire & Rubber Co. において研究されたもので, 石油またはワセリン中にこまかく分散させた Li 金属を触媒に用いており, その粒子径は約 20 ミクロンといわれている。

仕込みの割合はイソプレン 100 部につき Li 0.1 部で, 30~40°C で重合させて天然ゴムとほぼ同じ程度の分子量をもつポリマーを得ており, ロールで練った時の分子量の変化 (表 1) もその分子量分布 (表 2) も天然ゴム

表 1 Coral と天然ゴムの素練りによる分子量の変化

ゴムの種類	素練りの程度	極限粘度	分子量 (数平均)
Coral Rubber	0	7.0	669,000
	20 回	2.2	230,000
天 然 ゴ ム	Break down	1.7	178,000
	0	7.4	680,000
	20 回	2.8	265,000
	Break down	1.6	141,000

ときわめてよく似た結果が得られている。

その赤外吸収スペクトルを天然ゴムと比較すると 図 2 のごとく両者は良く一致しており, ほとんど同じ化学構造を持っていることがわかる。

図 2 Coral Rubber と天然ゴムの赤外吸収スペクトル

表 3 は各種 Coral Rubber の化学構造の分析値であるが *trans*-1, 4 結合および 1, 2 結合は全くなく, 天然ゴムにくらべてわずかに 3, 4 結合が多いが天然ゴムとほとんど同じ構造といえることができる。

また, 伸長された状態の Coral Rubber と天然ゴムの X 線回折図はたがいによく似た特性をもち, 引きのばされた状態の Coral Rubber の結晶成分は天然ゴムと同じ *cis*-1, 4 結合が Head to Tail 型に規則正しくつらなっていることを示している。引きのばした天然ゴムは最高 40% 近くの結晶化をおこすが, 1,000% に伸長した Coral Rubber では約 25% の結晶化がおこるといわれている。

加硫物の物理的性質は 表 4 のごとくであり, 抗張力は天然ゴムにくらべて Coral Rubber のほうがぐくわ

表 2 Coral と天然ゴムの分子量分布 (極限粘度-ポリマー%)

極 限 粘 度	0~2	2~4	4~6	6~8	8~10	10~12	12~14	14~16	16~18	18~20	20以上	ゲル部分	アセトン抽出分
天 然 ゴ ム	3.7	6.0	7.4	7.2	11.7	27.0	7.2	—	—	—	—	26.2	3.6
Coral RS-88	3.0	7.0	9.4	11.2	9.9	6.1	23.0	—	—	—	—	27.4	3.0
Coral PP-1352	0.7	1.7	2.7	4.4	6.3	8.2	43.0	9.8	2.6	1.6	5.6	8.4	5.0

表3 Coral Rubber の化学構造 (二重結合の分布%)

	cis-1,4	trans-1,4	1,2	3,4
Hevea	97.8	0	0	2.2
Balata	0	98.7	0	1.3
RS-104-A	93.8	0	0	6.1
RS-105-12	93.4	0	0	6.5
RS-110-6	92.8	0	0	6.5
RS-118-F	93.4	0	0	6.0
1552	93.6	0	0	6.4
1557-R	94.1	0	0	5.9
CPP-1029	91.3	0	0	8.6
CPP-1188	91.5	0	0	8.4
CPP-1428-R	92.9	0	0	7.5
RS-85-1	92.5	0	0	7.4
RS-99-B	93.7	0	0	6.3
CPP-1469	93.0	0	0	6.9

ずか低いがほとんど等しいとみることができ、また、モジュラスは Coral Rubber のほうが低いが伸長率は Coral Rubber のほうが大である。また、カーボン補強の Coral Rubber の物理的性質を表5に示す。

表4 Coral Rubber と天然ゴムの物理的性質

(カーボン補強なし)

	Coral Rubber	天然ゴム
抗張力 PSI	3,000	3,125
600%モジュラス PSI	300	1,000
伸長率 %	1,060	760

加硫条件 280°F 60 min

表5 Coral Rubber と天然ゴムの物理的性質

(EPC カーボンブラック 35 PHR*補強)

	Coal Rubber	天然ゴム
抗張力 PSI	3,775	4,275
300%モジュラス PSI	400	1,000
伸長率 %	800	630

加硫条件 280°F 60 min

*PHR はゴム100部当り

HAF カーボンブラック 50 PHR 補強の Coral Rubber の内部摩擦を天然ゴムと低温重合 SBR にくらべると図

図3 温度と内部摩擦との関係

(HAFカーボンブラック 50 PHR 補強)

3のごとくで、比較的高い温度では SBR よりはるかに低く天然ゴムとほぼ等しいかあるいはそれ以下であり、したがって伸縮による発熱は少なく実際のタイヤによる走行試験を行った結果をみても、Coral Rubber と天然ゴムのタイヤの内部発熱はほぼ等しいが亀裂に対する抵抗は Coral Rubber のほうが大きい。これは図4に示すごとく、天然ゴムよりも Coral Rubber のほうが酸素吸収速度がおそいと思われる。

図4 酸素吸収速度

2. Ameripol SN²⁾ このゴムは B. F. Goodrich Research Center において研究されたもので、改良したチグラー型触媒を用いてイソプレンを重合させたものといわれるが重合条件などの詳細はまだ発表されていない。ポリマーの分子量は表6のごとくで天然ゴムの数平均分子量 838,000 にくらべて 230,000 と大分低いが、数平均分子量と粘度平均分子量との比は天然ゴムで 2.54, Ameripol SN で 2.86 と良く似た分子量分布を持っていることがわかる。

表6 Ameripol SN と天然ゴムの分子量

	ゲル分 %	Swelling Index	極限粘度 (トルエン)	粘度平均分子量 M_v	数平均分子量 M_n	M_v/M_n
Ameripol SN	6.3	126	3.80	658,600	230,000	2.86
Ameripol SN (低分子量)	0	—	1.32	135,000	77,200	1.75
天然ゴム (Pale Crepe)	11.6	127	8.30	2,126,000	838,000	2.54
天然ゴム (素練り後)	0	—	1.47	157,700	118,700	1.33

天然ゴムと Ameripol SN の赤外吸収スペクトルを比較すると図5のごとく、2~25 μ の広い範囲にわたってきわめてよく一致していることがわかる。また、Ameripol SN を -26°C で凍結させた時およびその加硫物を 1,000% に引き伸ばした時の X 線回折図は、それに対応する天然ゴムの X 線回折図とよく似た特性を示し、このことから Ameripol SN の化学構造が天然ゴムのそれとほとんど同じものであることがわかる。

図 5 Ameripol SN 天然ゴムの赤外吸収スペクトル

Ameripol SN は加工性が良く、他の合成ゴムと同様に素練りを行う必要はないが、天然ゴムと同様の加硫を行うためにはタンパク質を加え、イオウや脂肪酸を少し多く配合しなければならない。Ameripol SN の加硫物の物理的性質は表 7 および表 8 のごとくで、カーボンブラック補強したもの、しないものも天然ゴムとほとんど同じ性質をもっている。

表 7 Ameripol SN 加硫物（カーボン補強なし）の物理的性質

	Ameripol SN*	天然ゴム
抗張力 PS	3,550	3,410
600%モジュラス PSI	700	790
伸長率 %	850	830

加硫条件 280°F 30 min

* 1.5 PHR の添加物（レシチン 95%，トリエタノールアミン 5%）を添加

表 8 Ameripol SN 加硫物（カーボン補強）の物理的性質

	Ameripol SN	天然ゴム
抗張力 PSI	3,900	4,080
400%モジュラス PSI	2,250	2,570
伸長率 %	600	570

加硫条件 280°F 45 min タイヤトレッド用処方

42 PHR ISAF カーボンブラック補強

表 9 はタイヤ走行試験の結果で、亀裂に対する抵抗も保（も）ちも幾分天然ゴムに劣るが、この程度の性質を持っていれば重負荷用タイヤ（Heavy duty tire）と

表 9 Ameripol SN のタイヤ走行試験

	生じた亀裂の長さ総計 in	亀裂の成長 %	トレッドの耐性指数
Ameripol SN No. 1	64	245	85
Ameripol SN No. 2	98	265	
天然ゴム No. 3	20 1/2	248	100
天然ゴム No. 4	22 1/2	191	

して十分天然ゴムにとってかわることができ、従来の合成ゴムにはみられなかった汎用ゴム（General use rubber）として多くの方面に利用することができる。

3. SKI ゴム⁶⁾ これはソ連で研究されている合成ポリイソプレンのゴムで、重合触媒や重合条件などは発表されていないので不明であるが、3,4 結合を 6~7% 含むほかはすべて *cis* -1,4 結合により構成されている

といわれ、その X 線回折図をみても天然ゴムと良く似た構造であることがわかる。SKI と素練り後の天然ゴムとがたがいに良く似た弾性と可塑性を持っているということからみて、SKI の数平均分子量は約 100,000~200,000 であろうと推察される。SKI 加硫物の物理的性質は表 10 のごとくで、カーボンブラック補強をしないものの歪力-伸長率曲線は図 6 のごとくで、SKI は天然ゴムにくらべて低いモジュラスと大きな伸長率を持っている。

表 10 SKI 加硫物の物理的性質

	SKI ゴム		天然ゴム	
	無	有	無	有
抗張力 kg/cm ²	230~320	300~380	260~330	325~400
モジュラス				
300% kg/cm ²	8~12	25~30	15	33
500% kg/cm ²	11~24	35~50	35	107
伸長率 %	1,100~1,300	950~1,050	800~850	750~850

測定温度 20°C

カーボブラック量 30 PHR

図 6 SKI と天然ゴムのストレス-伸長率（カーボン補強なし）

繰返し屈曲による内部発熱は、カーボンブラック補強なしのものでは SKI と天然ゴムはほぼ同じで、補強したものでは天然ゴムよりも SKI のほうがいじめるしく少ない。また、熱による老化に対しては、カーボンブラック補強なしのものでは SKI も天然ゴムもほとんど等しい抵抗性を示すが、補強したものでは天然ゴムにく

らべて SKI のほうがすぐれた抵抗性を持っている。物理的性質は一般に SKI のほうが天然ゴムよりも劣っているが、十分天然ゴムにとってかわることのできる良好な性質を持っている。

SKI の研究が行われた研究所から発表された他の報告¹³⁾によれば、チグラー型触媒を用い、20~25 vol % のベンゼン溶液中 40~60°C で 5~6 hr 重合を行いポリイソプレンを得ている。ポリマーの化学構造は *cis*-1,4 結合 93~94 %, 3,4 結合 3 %, 1,2 結合 3 % で分子量は 250,000~300,000 であり、その二次転移点は -70~-73°C であるといわれている。

4. チグラー型触媒を用いたイソプレンの重合⁷⁾

(東京工業大学 神原研究室の研究)

1957 年より当研究室においても、イソプレンの合成およびその重合の研究を行い、*cis*-1,4 ポリイソプレンの合成に成功した。

触媒にはトリエチルアルミニウム $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ (以下 AlEt_3 と略記) と四塩化チタン TiCl_4 より調製したチグラー型触媒を使用した。触媒として用いる AlEt_3 と TiCl_4 のモル比と生成ポリイソプレンの化学構造との間にはきわめて深い関係があることが実験により明らかになった。すなわち 図 7 に示すごとく TiCl_4 と AlEt_3

図 7 触媒成分と収率の関係

—○— ゼル
 ---△--- ゲル
 ---×--- 全収率
 イソプレン 1 mol
 $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ 0.1 mol
 0°C, 5 hr

とのモル比とポリマーのゲル分 (主として *trans*-1,4 結合ポリマー) およびゾル分 (主として *cis*-1,4 結合ポリマー) の収率との関係を見ると、 $\text{TiCl}_4/\text{AlEt}_3$ モル比が 0.8 の点でゾル分の収率は極大となる。また、モル比 1 以上ではゾル分の収率は急激に減少し、かわりにゲル分の収率が増加するためポリマー全収率はモル比 0.8 以上

ではほとんど一定で、 TiCl_4 のみとなる触媒組成の付近で急激に減少する。これは触媒組成がモル比 1 を境として全く異なった性質の触媒が生成することを意味しており、1 以下ではチグラー型触媒のみによるアニオン重合が行われ、1 以上ではチグラー型触媒および過剰の TiCl_4 により生成されたフリーデルクラフツ型カチオン触媒による 2 種の競争反応があり、後者は前者よりもきわめて速く反応が進むため、モル比 1 以上では主としてカチオン重合によるゲル分が生成するものと思われる。

重合温度と生成ポリマーの分子量との関係は 図 8 に示すごとく重合温度の上昇とともに分子量は減少する。

図 8 重合温度と平均分子量の関係

イソプレン 1 mol
 $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ 0.1 mol
 TiCl_4 0.04 mol

図 9 触媒量の分子量および収率 (ベンゼン可溶部) におよぼす影響

重合条件
 $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3/\text{TiCl}_4 = 1/0.8$
 反応温度 0°C
 反応時間 5 hr

また、触媒量と収率および分子量との関係は 図 9 のごとくで触媒量の増加にしたがって収率は増加するが分子量は逆に減少する。

ポリイソプレンの化学構造をしらべるため、 $\text{TiCl}_4/\text{AlEt}_3$ 0.8, 0°C で重合させ

たポリマーについて赤外吸収スペクトルを測定し、これを天然ゴムと比較した (図 10)。これより明らかなごと

図 10 合成シス-1,4 ポリイソプレンと天然ゴムの赤外吸収スペクトル

く、合成ポリイソプレンには *trans* 1,4 結合および 1,2 結合の吸収は全く表われておらず、わずかに 3,4 結合を含むのみで大部分は *cis*-1,4 結合より構成されている。スペクトルよりみると、3,4 結合の量は天然ゴムよりわずかに多いが、890 cm^{-1} における 3,4 結合の吸光係数はきわめて大きく、3,4 結合の含有量 2% の天然ゴムでも図 10 程度の吸収を示すことからみても、合成ポリイソプレンの 3,4 結合は 5% 以下で 95% 以上は *cis*-

12hr, モノマーの 3 mol % の触媒を用い、50% の収率でポリマーを得ている。重合度は重合条件により変化するが、約 600 程度のものが得られたと報告されている。

このポリイソプレンの赤外吸収スペクトルは図 11 に示すごとく、天然ゴムとよく似ており少量の 3,4 結合のほかはほとんど *cis*-1,4 結合よりなっていると推定される。

III. ポリブタジエン

ポリブタジエンの化学構造には *cis*-1,4 結合, *trans*-1,4 結合, 1,2 結合の 3 種類があり、これを図 12 に示

ブタジエン $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$

シス-1,4 結合 $-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-$

トランス-1,4 結合 $-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-$

1,2 結合 $-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}=\text{CH}_2)-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}=\text{CH}_2)-$

図 12 ポリブタジエンの立体構造

図 11 ポリイソプレンと天然ゴムの赤外吸収スペクトル

1,4 結合により構成されていると推定される。

また、合成ポリイソプレンを天然ゴムと同じ処方の配合で加硫するときわめて優秀な性質を持つ加硫物が得られる。

5. 有機カドミウム化合物を触媒とするイソプレンの重合⁸⁺⁹⁾

(京都大学 古川研究室の研究)

この研究は京都大学古川研究室においてなされたもので、ジエチルカドミウム $\text{Cd}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ と TiCl_4 の混合触媒を用いてイソプレンの重合を行っている。反応温度 40°C, 反応時間

す。

ブタジエンはイソプレンと同様に共役二重結合を持つ化合物で分子構造上は側鎖にメチル基が存在するとしないうちがいかなく、イソプレンにくらべてその価格も低いことから、ブタジエンを *cis*-1,4 結合で重合させて天然ゴム類似の良質ゴムを得ようというところまでは古くから行われていたが、*cis*-1,4 結合は *trans*-1,4 結合や 1,2 結合にくらべてつくりにくく、アルカリ金属触媒を用いて行った重合においても表 11 に示すように *cis*-1,4 結合は最高 35% であり、ブナゴムとして製造された Na 触媒によるポリブタジエンは 60~80% が 1,2 結合により構成されており、従来の重合触媒によっては *cis*-1,4 結合を主体とするポリブタジエンを得ることはできなかった。

表 11 アルカリ金属触媒により重合させたポリブタジエンの化学構造⁹⁾(表中の数字は%)

触 媒	<i>cis</i> -1,4 結合	<i>trans</i> -1,4 結合	1,2 結合
Li	35	52	13
Na	10	25	65
K	15	40	45
Rb	7	31	62
Cs	6	35	59
アルフィン	11	71	18
乳化重合	18	64	18

しかしながら最近の発表によれば、イタリアの G. Natta は 1954 年に *cis*-1,4 ポリブタジエンの合成¹⁴⁾に成功し、Phillips Petro. Co. も 1956 年に *cis*-1,4 ポリブタジエンの合成に成功したと発表¹⁵⁾し、1957 年にその詳細について報告¹⁶⁾している。また、1958 年に同社より発表された 80% *cis*-1,4 ポリブタジエンは低温においてきわめて優秀な性質をもつことが発表され¹⁷⁾、また、R. S. Aries は 130th Am. Chem. Soc. Meeting (1956)¹⁸⁾で Butyl-Li とチタン塩化物を触媒として、80°C オクタン中でブタジエンの重合を行い、数平均分子量 220,000 の *cis*-1,4 ポリブタジエンを得たと報告し、その加硫物の性質は抗張力 5,240 PSI、伸長率 820% で内部発熱も少なく、酸素や溶剤に対する抵抗性も天然ゴムより大きいといわれ、*cis*-1,4 ポリブタジエンは将来性のあるゴムとして注目されている。

また、ブタジエンの特殊な重合法として、最近 *canel complex* を用いた立体特異性重合が報ぜられている¹⁹⁾。これは尿素の結晶格子の長い孔の中にブタジエンモノマーが入った *canel complex* をつくり、これに 1 m. e. V. の電子線を照射して重合させるという方法で、モノマーは結晶格子により規制されているので側鎖のできない立体規則性の重合が進み、重合終了後、水洗して尿素を

流し去りポリマーを得るが、硬く強靱な結晶性の *trans*-1,4 結合のポリブタジエンが得られると報じている。

1. G. Natta による *cis*-1,4 ポリブタジエン¹⁴⁾

1954 年に G. Natta は遷移金属元素を含む重合触媒を用いて *cis*-1,4 結合を主とするポリブタジエンの合成に成功し、さらに *trans*-1,4 結合、1,2 結合のポリブタジエンを選択的に合成しているが、重合触媒および重合条件などの詳細はまだあきらかでない。得られる *cis*-1,4 ポリブタジエンの分子量は約 200,000 で、室温においてもわずかに結晶しており、引き伸ばすといちじく結晶化する。そのレジリエンスは *cis*-1,4 ポリイソプレンのそれと きわめてよく似ており、ZnO などを用いた普通の処方に加硫することができる。

表 12 は *cis* および *trans*-1,4 結合と 1,2 結合の非結晶状ポリブタジエンの弾性を示すものであるが、*cis*-1,4 結合のものは常温、高温にかかわらずすぐれた弾性をもっている。*trans*-1,4 結合もかなり良い弾性を持っているが、1,2 結合は常温において 1,4 結合よりかなり劣った弾性を持つにすぎない。

表 12 ポリブタジエン加硫物の Rebound (%)

(ASTM D1054-49T による測定)

測定温度	20°C	90°C
<i>trans</i> -1,4 結合	75~80	90~93
<i>cis</i> -1,4 結合	88~90	92~95
1,2 結合	45~55	90~92

図 13~15 は各結合様式のポリブタジエンの赤外吸収スペクトルで、*trans*-1,4 結合では純度 98% 以上のものも得られているが完全に *cis*-1,4 結合のみのポリブタジエンは得られていない、図 13 よりみて少量の *trans*-1,4 を含んでいると思われる。

図 13 シス-1,4 ポリブタジエンの赤外吸収スペクトル

図 14 トランス-1,4 ポリブタジエンの赤外吸収スペクトル

図 15 アイソタクチック-1,2 ポリブタジエンの赤外吸収スペクトル

また、98%以上の純度をもつ *trans*-1,4 ポリブタジエンは、常温においては高度に結晶化しており 140~180°C の相当に高い融点を持っている。この結晶化の程度を引き下げることができるならばモジュラスの大きな硬質ゴムを、また、適当に加硫すれば常温においても良い弾性をもつゴムをつくることができると思われる。

2. Phillips Petroleum Co. によるポリブタジエン¹⁶⁾-1,4 ポリブタジエンの *cis-trans* 比率による性質の変化 1,4 ポリブタジエンにおいてその組成を *cis* 95%から *trans* 100%まで変えた場合、*cis-trans* 比率によるポリマーの性質の変化に関しては、以下述べるような興味ある研究が Phillips Petro. Co. によって行われた。

この研究には異相系の立体特異性重合触媒により炭化水素溶媒中、一定温度で重合させたポリブタジエンを試料としており、表 13 に示すような異なった *cis-trans* 比率のポリマーについていろいろの性質の比較を行ったものである。

表 13 ポリブタジエン（未加硫）の物理的性質

ポリマー 記号	化学構造 (%)			不飽和 %	固有 粘度	ムーニー 度
	<i>cis</i> -1,4	<i>trans</i> -1,4	1,2			
A	95.2	0.6	3.3	98.7	4.25	150
B	91.2	0.9	3.4	94.1	2.67	40
C	87.3	4.3	4.1	94.9	2.45	34
D	81.8	8.3	4.3	95.4	2.30	34
E	67.0	25.9	1.5	97.0	2.40	40
F	36.0	50.6	10.7	94.8	2.13	35
G	24.7	71.9	2.9	94.6	2.12	43
H	16.6	80.5	2.9	95.5	1.78	29
I	5.0	93.4	2.2	93.2	—	—

図 16-18 はそれぞれポリマー A, E, I の赤外吸収スペクトルで、*cis-trans* 比率の変化によるスペクトルの

図 16 ポリマー A

図 17 ポリマー E

図 18 ポリマー I

ちがいがよく表われている。

次にポリマーの性質が *cis-trans* 比率によってどのようにかわるかをみるために、各試料につき架橋結合数と同じであるような加硫物をつくり、その物理的性質を比較した。

まず 1,4 ポリブタジエン加硫物（カーボン補強なし）について、*cis* 含有率に対する抗張力、300% モジュラス、伸長率などの関係は図 19 のごとくで、抗張力、モジュラスとも谷型で 36~82% *cis* 含有率の間ではほとんど一定で、両端が急激に上昇している。これは、両端の *cis* または *trans* の含有率の高いところでは分子配列の規則性が増すためと思われる。*cis* 含有率は 95.2%

図 19 シス含有量の抗張力、モジュラス、伸長率におよぼす影響

が最高であり、これは天然ゴムの *cis* 含有率に匹敵するもので、モジュラス、伸長率は天然ゴムとほとんど等しいが抗張力では相当に劣っており、同程度の抗張力をも

つためにはイソプレンにくらべてブタジエンの場合にはより高度の分子規則性を必要とするものと思われる。

高純度の *trans*-1,4 ポリブタジエンがきわめて大きい抗張力, モジュラス, 伸長率を示すことについては詳しい説明がないが, このポリマーは常温においても相当結晶化していて高延伸によって高度の結晶化をおこすため異常に高い抗張力を示し, 伸び切った状態でもとに戻らないような性質のものと推察される。また, 100% *trans*-1,4 結合といわれているポリブタジエンは, 抗張力 2,450 PSI, 伸長率 28% で加硫することができず, ポリエチレンに似たポリマーである。

カーボンブラック補強したポリブタジエン加硫物の *cis-trans* 比率と抗張力, 300% モジュラス, 伸長率との関係は 図 20 に示すごとくである。

図 20 シス含有量の抗張力, モジュラス, 伸長率におよぼす影響 (50 PHR カーボンブラック補強)

カーボンブラック補強をしたものは, しないものにくらべて抗張力がいちじるしく増加しているが, その *cis-trans* 比率に対する傾向は補強なしの場合と同じく谷型をなしている。

カーボンブラック補強をしたポリマーの内部発熱は, *cis* 結合が 70% 以下のものでは SBR よりも大きい, それ以上の *cis* 結合含有率のポリマーでは小さく, いずれの場合でも天然ゴムより大きい値をもっている。また, 温度によるレジリエンスの影響は 図 21 に示すように, 高純度の *cis* ポリマーでは低温から高温までの広い範囲にわたってすぐれており, 特に低温においては天然ゴムよりかなり優秀な性質を持っている。100% *cis*-1,4 ポリブタジエンはまだ合成されていないが, これは顕著な物理的性質をもっていると予想され, このポリマーの合成に大きな期待がかけられている。

図 21 レジリエンスと温度との関係

分子鎖の酸化切断による歪力の弛緩は 表 14 のごとくで, 酸化に対する抵抗性は大きく天然ゴムや SBR よりもはるかにすぐれている。測定方法は一定の歪をかけたまま 100°C に放置し, 一定時間後の歪力 f_t を測定し, 初期の歪力 f_0 との比を求めたものである。

表 14 ポリブタジエン加硫物 (カーボンブラック補強) の酸化による歪力の変化

ポリマー記号	<i>cis</i> - %	f_2/f_0	f_{48}/f_0
A	95.2	0.83	0.80
B	91.2	0.81	0.79
C	87.3	0.81	0.77
D	81.8	0.84	0.75
E	67.0	0.76	0.76
F	36.0	0.80	0.81
G	24.7	0.78	0.76
H	16.6	0.66	0.75
SBR	—	0.79	0.58
天然ゴム	—	0.72	$0 = f_{20}/f_0$

測定条件 100°C 酸素中

f_2, f_{48} はそれぞれ 2, 48 hr 後の歪力を表わす

表 15 ポリブタジエン加硫物 (カーボンブラック補強) の耐オゾン性

ポリマー記号	<i>cis</i> - %	2日後	7日後	14日後
A	95.2	2	9	10
B	92.1	3	9	10
C	87.3	5	9	10
D	81.8	2	8	10
E	67.0	2	9	10
F	36.0	4	10	破壊
G	24.7	1	6	9
H	16.6	2	5	10
SBR	—	2	5	10
天然ゴム	—	1	3	5

また、オゾンに対する抵抗性は表 15 に示すごとく、天然ゴムにくらべていちじるしく劣る。この表の値は、25%延伸した状態でオゾンを含む空气中に放置した時、表面に表われる亀裂の多少を示したもので、0: 亀裂なし、10: 多くの亀裂あり、という基準で測定を行ったものである。

3. 80% *cis*-ポリブタジエン¹⁷⁾ 約80%の *cis*-1,4 結合を含むポリブタジエンは低温においてもすぐれた物理的性質を持つことを前項で述べたが、ここでは Phillips Petro. Co. において研究された *cis*-1,4 結合 78.6%, *trans*-1,4 結合 16.6%, 1,2 結合 4.8% よりなり、ムーニー粘度 18 (ML-4, 212°F) のポリブタジエンと天然ゴムおよび SBR との低温における性質の比較を紹介する。条件を同じにするため、架橋結合の密度が同じであるような各ゴムの加硫物 (50 PHR カーボンブラック補強) を試料として種々の比較を行っている。

Gehman 凍結点測定器による凍結点の測定の結果は図 22 のごとくである。これは 180°C ねじったゴムを測定温度に放置し、一定時間後にねじりの力を除去した時のゴムの戻り角度を広い温度範囲にわたって測定したもので、低温において直線状に下っている線を真直にのばし、横軸との交点をもって凍結点とするもので、これによると SBR は -52°C、天然ゴムは -61°C、ブタジエンゴムは -97°C の凍結点を示し SBR よりも 45°C、天然ゴムよりも 36°C も低い凍結点を持っている。

図 22 ネジレの戻り角度と温度との関係

図 23 は戻りの性質と温度との関係で、250%に延伸したまま測定温度に 22 hr 放置したのち延伸を解き、20 min 後にその戻り % を測定したもので、他のゴムよりポリブタジエンは低温の広い範囲においてきわめて良好な戻りの性質を持っている。

また、温度のレジリエンスにおよぼす影響は図 24 のごとくで、常温においてはポリブタジエンも天然ゴムや SBR と同じような値を示すが、天然ゴムと SBR は温

図 23 温度と戻りの関係

度の低下とともにレジリエンスも急速に低下する。しかしながらポリブタジエンにおいては温度が低下してもレジリエンスの低下は緩慢で、0~-60°C の範囲では天然ゴムや SBR にくらべてきわめてすぐれたレジリエンスをもっている。

図 24 レジリエンスと温度との関係

図 25 はショアー硬度と温度との関係を示したもので、天然ゴムと SBR においては -15°C 付近より温度の低下とともに硬度も急激に増加するが、ポリブタジエンの硬度の増加はごくわずかで、-55°C においても SBR の -20°C、天然ゴムの -35°C の硬度とほぼ同等の硬度を示すにすぎず、相当低温までやわらかさを保っていることができる。

図 25 ショアー硬度と温度との関係

以上述べたごとく 80% *cis*-ポリブタジエンは天然ゴムや SBR にくらべて低温においても結晶化の傾向が少なく、他のゴムでは使用できないような低い温度においても軟らかさを保ちつつすぐれた弾性をもっていることから、この構造のポリブタジエンは特に極寒地用の低温

に耐えるゴムとしてきわめて有用なものである。

IV. ポリ α -オレフィン^{14,20,21)}

エチレン、プロピレン、ブチレンなどの α -オレフィンの価格はブタジエンの 1/3~1/5 で、ブタジエンよりさらに高価なイソプレンにくらべればはるかに安価である。これらの安価で入手しやすい α -オレフィン類を原料としてゴムをつくることができれば経済的にもきわめて有利なことである。このことはイタリアの G. Natta により研究され、エチレンとプロピレンからすぐれた性質のゴムを合成することに成功している。

α -オレフィンを立体特異性重合触媒を用いて重合させると触媒の種類により結晶性アイソタクチックポリマーや非結晶性アタクチックポリマーが得られるが、後者は d および l モノマー単位が規則性をもたずに分子鎖中に分布したようなポリマーであり、このようなポリマーで分子量がきわめて大きく (100,000 のオーダーのもの)、分枝のない直鎖状のものは加硫前のゴムに似た性質を持っている。このアタクチックポリマーの中でも、コポリマーはホモポリマーにくらべて一般に二次転移点が低く、よりすぐれた弾性をもっており、たとえばエチレンを多く含んだエチレン-プロピレンコポリマーは非常に高い弾性をもっている。この理由としてはつぎのことが考えられる。

a. プロピレンの多く入ったポリマーの分子鎖には $-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)-$ の結合が多く、これにくらべてエチレンが多いポリマーでは $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ の結合がおもであるので前者にくらべて後者は分子鎖のまわりの自由回転性が大であるから分子鎖の柔軟性が増す。

b. 非結晶性ポリプロピレンよりもエチレン-プロピレンコポリマーのほうが二次転移点が低い。

c. プロピレンが不規則に分子鎖中に分布しているため、非延伸時の結晶化がおこりにくい。

結晶化を防止するために必要なプロピレンの量は、理論的にはごくわずかで十分であり、そのためにはプロピレンがかたまってもブロックポリマーを作ることなく分子鎖中に平均して分布していなくてはならない。

G. Natta は三塩化バナジル VOCl_3 とトリヘキシルアルミニウム $\text{Al}(\text{C}_6\text{H}_{13})_3$ を触媒としてエチレン-プロピレンの共重合^{20,21)}を行った結果より、それぞれの reactivity ratio を求め $r_{\text{C}_2\text{H}_4}=17.95$, $r_{\text{C}_3\text{H}_6}=0.065$ という値を得ている。このようにエチレンの反応速度はプロピレンにくらべて桁違いに大きく、この得られた reactivity ratio により任意の組成のエチレン-プロピレンコポリマーを合成することが可能となった。

プロピレン含有率の異なるエチレン-プロピレンコポリマーについて、含有率と弾性の関係をしらべると図 26 のごとくで、プロピレン含有率が減ると弾性は逆に増加している。

図 26 エチレン-プロピレンコポリマー中のプロピレン量の弾性におよぼす影響

方法がある。

a. ジオフィンまたは反応性に富む官能基をもつモノオレフィンを共重合により分子鎖中に不規則に導入しておき、二重結合または官能基の反応により架橋結合をつくる。

b. 分子鎖に SO_3H , SO_2Cl , COOH などの酸性基を導入し、多価塩基で架橋結合をつくる。

c. 3級炭素の反応性が大きいことを利用して、分子鎖間に架橋結合をつくる。

このような化学的加硫を行ったエチレン-プロピレンコポリマーの歪力伸長率曲線は図 27 のごとくで、初期におけるモジュラスは低く、高延伸時には高い抗張力を示し、天然ゴムよりもすぐれた性質をもっている。こ

図 27 エチレン-プロピレンコポリマーと天然ゴムの歪力伸長率曲線

未加硫のアタクチックポリマーおよび非結晶性コポリマーは長時間歪力をかけておくとクリープをおこすので、このままではゴムとして使用できないが、つぎに述べる加硫を行うことによってこの問題は解決される。ポリ α -オレフィンの加硫には化学的加硫と物理的加硫との二種類があり、前者は分子鎖間に化学的方法により架橋結合をつくるもので、これにはつぎの3つの

ような性質は延伸時に結晶化をおこすポリマーの特性で、規則正しいメチレン結合の連続が部分的に存在するようなコポリマーの構造によるものと思われる。

物理的加硫というのは、アタクチックポリマーの分子鎖の中にアイソタクチックミクロクリスタルの部分があるところにあるようなステレオブロックポリマーをつくり、これを延伸処理して結晶化による分子鎖間架橋を行う方法であり、この方法により加硫したステレオブロックポリマーの歪力-伸長率曲線は図28のごとくであり、また、伸長率は分子量の増加とともに増し、結晶性の増加により逆に減少する。

図28 延伸処理をしたステレオブロックポリマーの歪力-伸長率曲線

化学的加硫を行ったポリマーでは一たん成型したものを再び成型しなおすことはできないが、物理的加硫を行ったステレオブロックポリマーには溶融して何度でも成型しなおすことができるという特徴があり、このような性質は従来の加硫ゴムにはみられなかったもので、非常に興味深いものである。

なお、さきにアセチレンを全部共役二重結合をもつポリアセチレンとする特許⁽⁴⁰⁾をとったモンテカチニ社は、さらにそれをアセチレン系炭化水素と α -オレフィンの高分子共重合体の製造にまでひろげた特許⁽⁴¹⁾を提出した。これによればアセチレンとスチレンの共重合もできるように記載されており、得られるものはトウ黄色固体とのみ記され、ゴム状となる記述はないが、新しい合成ゴムの進路を示唆する興味ある重要な発明である。

V. その他の合成ゴム

ウレタンゴムはグリコールと2塩基塩とから合成したポリエステルをジイソシアネートで連結、架橋したもので、Vulcollan²²⁻³⁰⁾、Chemigum SL²⁷⁻³⁰⁾、Adiprene B^{27, 28, 31, 32)}などがすでに工業化されているが、特定のジイソシアネートは相当高価であり、また、これによる架橋反応は空気中の湿気により影響を受けやすく、未反応で残っているジイソシアネートが生ゴム保存中に架橋して網状構造化をおこし加工性が悪くなるという欠点があったが、最近これらの欠点を改良した Adiprene C³⁹⁾

が Du Pont 社から発表された。これは天然ゴムと同様の配合で加硫ができるといわれており、不飽和ポリエステルをあらかじめ安価なジイソシアネートで連結して線状ポリウレタンをつくっておき、鎖中の不飽和結合を利用して架橋反応を行うものと思われる。また、ウレタンゴムは架橋反応による網状化操作と同時に成型加工を行う必要があったが、最近 B. F. Goodrich 社から発表された Polyurethane VC³³⁾は架橋反応を行う必要がなく、熱可塑性のエラストマーであるのでその成型加工がきわめて容易でありかつすぐれた物理的性質を持っている。一般にウレタンゴムは天然ゴムと同等またはそれ以上の物理的性質をもつ優秀な弾性体で、他のゴムにはみられないすぐれた耐摩擦性、耐油性および耐溶剤性を特徴としており、タイヤ、伝動ベルトまたは油や溶剤と接する部分のパッキングなどの用途に適しているが、アルカリや酸に弱く、また、耐熱性も悪く 140°C 以上ではいちじるしく劣化するという欠点がある。

また、フッ素ゴムとしては Kel-F エラストマー^{34, 35)}、Viton-A³⁶⁾、Poly-FBA^{35, 37)}などがあげられるが、これらはすぐれた熱安定性と耐化学薬品性を特徴としており、高温においても耐油、耐溶剤性が良いので他のゴムでは使用に耐えないような部分のパッキング、リング、ホースおよび被覆材料などとしてきわめて有用なゴムである。

現在使用されているゴムの主鎖はほとんどが炭素原子の結合により構成されているが炭素以外の窒素、ホウ素、リンなどの無機原子が結合した鎖からなるゴムが特殊耐熱材料として研究³⁸⁾されている。これらは研究途上であって実用に耐える工業材料として一般に使用されるまでには至っていないが、現在のゴムでは耐えられないような高温においても使用できる特殊なゴムとしてその将来の発展が期待される。

文 献

- 1) ASTM D 1418-56T
D 1419-56T
D 1420-56T
- 2) B. S. Garvey, *Ind. & Eng. Chem.* **49** 1593 (1957)
- 3) F. W. Stavely et al., *ibid.* **48** 778 (1956)
- 4) G. Alliger, J. J. Allen et al., *Rubber World* **134** 549 (1956)
- 5) S. E. Horne, C. F. Gibbs et al., *Ind. & Eng. Chem.* **48** 784 (1956)
- 6) K. F. Anikanova, A. K. Znamenskaya, *Rubber Chem. & Techn.* **31** 30 (1958)
- 7) 神原, 山崎, 住江, 工化誌 **62** 299 (1959)
- 8) 古川, 樹脂加工 **7** 130 (1958)
- 9) 三枝, 化学 **13** 445 (1958)
- 10) A. V. Tobolsky et al., *J. Polym. Sci.* **25** 245

- (1957)
- 11) A. V. Tobolsky et al., *ibid.* **26** 240 (1957)
 - 12) A. V. Tobolsky et al., *J. Am. Chem. Soc.* **79** 5853 (1957)
 - 13) I. I. Bordirea, B. A. Dorgoprosk et al., *Chemical Science & Industry (SSSR)* **3** 391 (1957)
 - 14) G. Natta, *The Rubber & Plastic Age* June 495 (1957)
 - 15) *Rubber World* **134** 268 (1956)
 - 16) J. N. Short, G. Kraus, *The Rubber & Plastic Age* **38** 880 (1957); *Rubber Chem. & Techn.* **30** 1118 (1957)
 - 17) H. E. Railsback, Q. L. Morris, *Rubber World* **138** 75 (1958)
 - 18) *Chem. & Eng. News* **36** No. 17, 47 (1958)
 - 19) R. S. Aries, 130th *Am. Chem. Soc. Meeting* (1956) Division of Rubber No. 4.
 - 20) G. Natta, G. Mazzanti et al., *Chem. & Ind. (Millan)* **39** 733 (1957)
 - 21) G. Natta, G. Mazzanti et al., *ibid.* **39** 743 (1957)
 - 22) O. Bayer, *Rubber Chem. & Techn.* **23** 812 (1950)
 - 23) 佐藤, 別冊化学工業 高分子化学工業 (3) 合成ゴム篇 p. 124 (1958) 化学工業社
 - 24) 村橋, 竜谷, 大有機化学 **23** (II) p. 179 (1958)
 - 朝倉書店
 - 25) 佐藤, ラバーダイジェスト **7** No. 12, 2 (1955)
 - 26) 佐藤, *ibid.* **8** No. 2, 38 (1956)
 - 27) 芦田, ケミカルニュース **2** No. 8, 22 (1957)
 - 28) 芦田, 化学技術 **2** No. 4, 15 (1958)
 - 29) N. V. Seeger, E. A. Singlair et al., *Ind. & Eng. Chem.* **45** 2538 (1953)
 - 30) Le Bras, "Rubber" p. 326 (1957) Chem. Publishing Co.
 - 31) F. B. Hill, R. G. Arnold et al., *Ind. & Eng. Chem.* **48** 927 (1956)
 - 32) *USP* 2,734,045 (1956); *C. A.* **50** 8250 (1956)
 - 33) C. S. Schollenberger, G. R. Moore et al., *Rubber World* **137** 549 (1958)
 - 34) M. E. Conroy, D. R. Wolf et al., *Rubber Age* **76** 543 (1955)
 - 35) 高橋, ゴム協誌 **28** 595 (1955)
 - 36) Stanley Dixon, J. S. Rugg et al., *Ind. & Eng. Chem.* **49** 1687 (1957)
 - 37) W. D. Coddling et al., *J. Polym. Sci.* **15** 515 (1955)
 - 38) W. Postelnek, *Rubber World* **136** 543 (1957)
 - 39) W. G. Ogden, *ibid.* **136** 537 (1957)
 - 40) モンテカチニ: 日特 241491
 - 41) " : 日特公 7193 (昭 33)

『化学工業の 企業分析』

R. S. Aries
柳沢栄一訳
185 ページ
価 800 円

化学工業日報社

本書は R. S. Aries 博士の原著 "Economics of the Chemical Industry" を "化学工業の企業分析" と表題を変えて出されたものであるが、内容は技術ならびに経済の面からみた化学工業の実体および特性とその将来の予測について論じたものである。Aries 博士は本書の第5章 "米国化学工業発展の統計的考察" で次のごとく述べている。長期にわたる化学製品製造工業の成長率は1929~1950年の時期に、その間1930年の深刻な不況を経験したにもかかわらず、年平均9%の生長率で伸びている。その時期に全製造工業の生長率の平均が2.9%また、この間の人口増加率は年1%であった。特に有機合成化学工業の成長率の増加は毎年11.5%で、その中でも特に目覚ましいものである。そして今後少なくとも10年間は、その高い生長率は依持されるものと予想されている。化学工業のこのような高い成長率はいずれに起因す

るのであろうか? いろいろの理由があげられようが、他種製造工業にくらべて化学工業が技術的にも、経済的にも独特の性格を持ち、就中研究という強力なバックボーンに支えられ推進されているからである。製品ならびにプロセスの急速な陳腐化というきびしい現実にあたえず脅される、競争の激しい化学工業企業間では、研究 (Research)こそがその成長の唯一の要素であり刺激であり、推進力となっている。著者は第8章 "化学工業における企業競争" で、高度の化学工業会社の企業競争の実体を説明し、さらに第11章で、化学工業の発展と安定を裏付ける重要な要素として、新しい着想の選択、研究の推進、工業化着手、市場開拓、販売政策の検討をあげ、これが上記化学工業発展の原動力となっていることを示している。この中で、新着想を評価するための質問12カ条、Olin Industries が採用している研究価値の標準ならびに新製品の工業化について考慮すべき項目というものは、本誌の読者にとっても、確かに参考となろうし、興味深いものと思われる。化学工業は他産業と同様政府の政策ならびに法令の影響を受けることが大きく、また国際情勢、殊にその貿易の動向に敏感に支配を受けやすいものであるが (第13, 14章)、本書は広い視野に立って、一般経済の発展の見透しを基礎に入れつつ、化学 (以下141ページへ続く)。