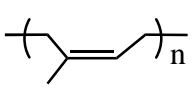
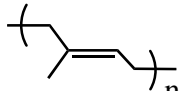
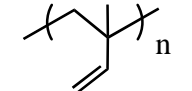
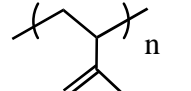


| | |
|----------|-----|
| ディビジョン番号 | 13 |
| ディビジョン名 | 高分子 |

| | |
|-----|---------------------|
| 大項目 | 1. 高分子の合成 |
| 中項目 | 1-7. 高分子の構造規制 |
| 小項目 | 1-7-2. ミクロ構造 (合成ゴム) |

| | |
|--|--|
| <p>概要 (200字以内)</p> <p>合成ゴムにおけるミクロ構造とはジエン系ゴムにおけるモノマー単位の結合様式であり、その違いが物性に大きく影響する。実際、シス-1,4 結合のポリイソプレンはゴム弾性を示し、トランス-1,4 結合のものは室温で樹脂状となるため、合成時にその構造を制御することが重要となる。なお、3置換のアルケン構造に対してシス-トランスという表現は厳密には不適であるが、ゴム化学では慣用的に主鎖の配置に着目してシス、トランスという語が使用される。</p> | |
| <p>ポリイソプレンの四つのミクロ構造</p> <div style="display: flex; justify-content: space-around; align-items: flex-start;"> <div style="text-align: center;">  <p>シス-1,4結合</p> </div> <div style="text-align: center;">  <p>トランス-1,4結合</p> </div> </div> <div style="display: flex; justify-content: space-around; align-items: flex-start; margin-top: 10px;"> <div style="text-align: center;">  <p>1,2-結合</p> </div> <div style="text-align: center;">  <p>3,4-結合</p> </div> </div> | |
| <p>現状と最前線</p> <p>合成ゴムにおけるミクロ構造とはジエン系ゴムにおけるモノマー単位の結合様式であり、その違いが物性に大きく影響する。ジエン系ゴムとは JIS K6397 による分類では R グループと呼ばれる主鎖に不飽和炭素結合を有するゴムで、天然ゴム (NR)、イソプレンゴム (IR)、ブタジエンゴム (BR)、スチレンブタジエンゴム (SBR)、クロロプレンゴム (CR)、アクリロニトリルブタジエンゴム (NBR) 等がある。例外はブチルゴム (IIR) で、ポリイソブチレンの主鎖中に 2% 程度イソプレンが共重合により導入されているが、分類状は非ジエン系ゴムとして扱われる。対応するモノマーから付加重合によってこれらジエン系のゴムを得る場合、一本のポリマー鎖中には様々な付加形式が混在し、それを目的とする物性を有するものに近づける努力がなされている。以下、代表的なものについてまとめる。</p> <p>IR: シス 1,4-結合に富むポリイソプレン (シス含量 93%) は 1950 年代中頃に炭化水素溶媒中でアルキルリチウムを用いたアニオン重合により初めて合成された。アルキルアルミニウムと四塩化チタンによるチーグラ-系の触媒を用いるとシス含量は 98% 程度まで上がるが天然ゴム (ほぼ 100% のシス-1,4) には至っていない。ごく最近になり、実験室的にはガドリニウム系触媒を用いてシス含量 99.99% 以上のポリイソプレンも合成されている。</p> <p>BR: ネオジウムなどの希土類金属触媒やチーグラ-型の触媒を用いたシス-1,4 含量 94~98% 程度の高シス BR と、アルキルリチウムを用いたシス含量 50% 程度 (トータルの 1,4-構造は 93% 程度) の低シス BR に分けられる。また、1,2-結合量を 10~70% 程度まで可変することも出来る。(実験室的には 100% の 1,2-構造も可能)</p> | |

SBR：乳化ラジカル重合によるE-SBRとアニオン溶液重合によるS-SBRに大別されるが、ポリマーの構造設計の自由度（組成制御やブタジエン部分のマイクロ構造制御、末端修飾など）は溶液重合のほうが高い。E-SBRでは重合温度によりブタジエン部分のマイクロ構造がわずかに変化し、重合温度が低いほどトランス-1,4構造が増える。重合温度5°C程度で得られるもの（Cold-Rubberと呼ばれる）の場合、その構造はシス-1,4=12%、トランス-1,4=71%、1,2=16%で現在のE-SBRのほとんどがこのCold処方で製造されている。（50°CのHot-Rubberのマイクロ構造はシス=18%、トランス=65%、1,2=17%）S-SBRではスチレンの含量と分布（ブロック的かランダムか）を広範囲に可変可能であるが、通常は同じスチレン含量であってもランダム性の高い条件で得られるものほどブタジエン部分の構造は1,2-構造が高くなる。

CR：現在製造されている合成ゴムの中では最も歴史が古く（1931年上市）、トータルバランスが取れたゴムとして現在でも広く使われている。工業的に広く使われている10~40°Cで重合されたもののマイクロ構造は90~95%のトランス-1,4構造を含み、重合温度が低いほどその含量は増える。（-150°Cでは100%トランス-1,4）逆に温度高くなると1,2-3,4等のビニル構造やシス-1,4構造も若干混ざりようになり、マイクロ構造は複雑化する。トランス-1,4構造の含量が高いことに起因して結晶性を示すものが多く、接着剤用途などにも用いられる。

NBR：乳化重合で製造され、アクリロニトリル(AN)の含量の違いにより多くのグレードがあり、AN含量の増加と共に耐油性が高くなる。代表的な品種（AN含量31~35%）の場合、ブタジエン部分のマイクロ構造はトランス-1,4=83%、シス-1,4=8%、1,2=9%程度である。NBRの耐熱性、耐候性向上させる目的でブタジエン部分に水素添加を行ったHNBRも市販されている。

「改訂新版ゴム技術の基礎」および「ゴム工業便覧<第4版>」 日本ゴム協会編
 日本ゴム協会誌 78, 41-89, (2005)（合成ゴム特集号）
 服部岩和「均一系遷移金属触媒によるリビング重合」231-253（1999）アイピーシー

将来予測と方向性

- ・ 5年後までに解決・実現が望まれる課題
 シス含量100%に近いポリイソプレンの工業的な製法の確立
 天然ゴムに近い結晶化挙動を示すポリイソプレンの合成
- ・ 10年後までに解決・実現が望まれる課題
 S-SBR製造において、ブタジエン部分の付加形式を1,4-構造の立体配置をシス型に保ちつつ、連鎖分布を可変する技術。
 ミクロ構造に直接関係しないが、充てん剤との親和性や架橋の均一性もゴム物性にとっては重要なので、その解析法と制御技術の確立が望ましい。

キーワード

シス-1,4 トランス-1,4 チーグラ-触媒 ネोजウム触媒、ガドリニウム触媒

（執筆者： 竹中克彦）