

2008年2月7日

独立行政法人 理化学研究所

次世代合成ゴムを提供する超高性能ガドリニウムメタロセン錯体触媒を開発

- ゴムの耐久性が向上し、タイヤの軽量化・低燃費化などの応用に期待 -

タイヤは、人々の大切な命をはじめ、さまざまな物資を確実に、時には高速で運びます。安全・安心を常に求められて仕事をこなしてきたこのタイヤには、昨今、地球資源を大切にしたい機能を備えることがさらに望まれています。

以前のタイヤの原料は、天然ゴムに限られていましたが、今では、不純物が少なく、分子がそろっていて、反発弾性、低温柔軟性、屈折疲労や耐久性などを発揮する“合成ゴムの時代”に突入しています。その代表例は、スチレン・ブタジエンゴム (SBR)、ポリブタジエン (BR) ですが、特に BR は、構造を「シス型」にするとゴムの耐久性が大幅に向上することが明らかとなっており、実験室レベルにとどまらない、工業的製造法の開発が注目されています。

理研のエラストマー精密重合研究チームは、株式会社ブリヂストン、JSR 株式会社と共同で、70℃という高温条件下でも、このシス型の BR が 99%と高確率で重合する、新規ガドリニウムメタロセン錯体触媒を開発すると共に、重合した超高シス型の BR が、期待通りのゴム物性を示すことを確かめました。これは、理研の会田昭二郎副チームリーダーが、2003年3月に開発した錯体触媒を、改良したものです。熱に強く、触媒活性能力を高め、機能アップを図ったもので、具体的には、触媒の活性中心となるガドリウム原子に、フェニル環を結合させたインデニル環の化合物を結合させて、構造を頑強にし、その反応場を狭めました。その結果、ガドリウム原子1個に対してブタジエン分子100万個の反応が可能という、非常に優れた威力を発揮することができました。

2008年には、タイヤ性能の実地テストを行う計画となっており、低燃費で環境にやさしいタイヤが登場することが期待できそうです。



タイヤ原料であるポリブタジエンゴム(BR)が超高シス構造となる
↓
タイヤを構成するゴム材料の耐久性が向上
↓
タイヤの軽量化などにより省資源化・車両燃費が改善
↓
CO₂削減に貢献

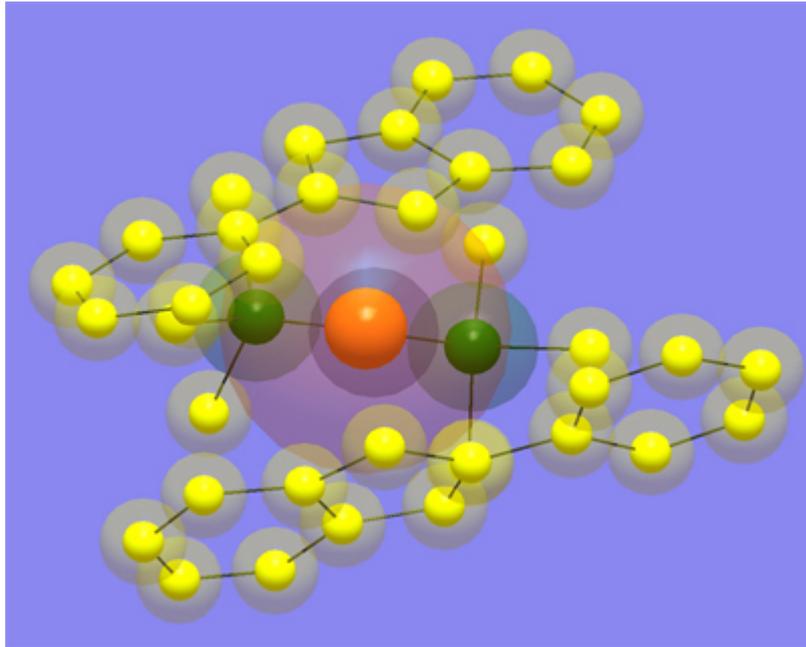


図 “低燃費・環境にやさしいタイヤ”の研究概念と、
実用タイヤを可能にする新規ガドリニウムメタロセン錯体触媒

2008年2月7日
独立行政法人 理化学研究所

次世代合成ゴムを提供する超高性能ガドリニウムメタロセン錯体触媒を開発

- ゴムの耐久性が向上し、タイヤの軽量化・低燃費化などの応用に期待 -

◇ポイント◇

- ・ シス構造が99%以上のポリブタジエンゴム(超高シスBR)を実用化可能な条件で製造
- ・ 重合活性の向上で触媒使用量が5,000分の1に大幅削減
- ・ 合成ゴムの耐久性が高まり、タイヤが軽量化し車両の低燃費化に期待

独立行政法人理化学研究所(野依良治理事長)は、株式会社ブリヂストン(荒川詔四社長)およびJSR株式会社(吉田淑則社長)と共同で、実用化可能な反応条件下において、シス構造の純度を99%まで高めたポリブタジエン(超高シスBR)を高い効率で合成する新規錯体触媒を開発しました。これは、理研と企業が一体となって研究を進める「産業界との融合的連携研究プログラム^{*1}」によって、理研知的財産戦略センター(齋藤茂和センター長)内に2004年10月、発足したエラストマー精密重合研究チーム(小澤洋一チームリーダー:株式会社ブリヂストン フェロー)による研究成果です。

タイヤの原料となる合成ゴムのうち、スチレン・ブタジエンゴム(SBR)に次ぐ代表的な原料がポリブタジエン(BR)で、反発弾性、低温柔軟性、屈曲疲労や摩耗に対する耐久性などに特徴があります。この特徴を発揮するため、ポリブタジエンは通常、合成の際にシス構造をとるように触媒を使って反応させます。従来BRのシス構造の純度は92~97%程度ですが、これを100%に近づける、すなわち超高シスBRを作ると、ゴム材料の耐久性などが大幅に向上することが最近わかってきました。従来から、実験室的な手法で超高シスBRを作ることはできましたが、工業的に実現性のある条件で合成できる技術はほとんど前例がなく、実用化の可能性が極めて低い状態でした。この課題を解決するために、研究チームでは、会田昭二郎副チームリーダーが開発したガドリニウムメタロセン錯体触媒を用い、超高シスBRの実現性を目標に、共同研究を展開しました。具体的には、ガドリニウムメタロセン錯体触媒が、なぜ超高シス構造のBRを重合できるのかを分子レベルで解析し、実験で検証を行うことで新たな触媒を設計しました。今回開発した触媒は、重合活性が高く、錯体触媒のガドリニウム原子1個に対してブタジエン分子を100万個も反応させる能力を持ち、触媒の使用量を大幅に低減すること、さらには70℃と高温での反応条件下においても、シス構造の純度が99%以上のBRを合成することに成功しました。そして、得られた超高シスBRが期待通りのゴム物性を示し、今回開発した触媒が工業的にも価値があることを確認しました。超高シスBRは、現在実用化されているBRに比べて耐久性が向上したゴム材料を与えるため、タイヤの軽量化が見込まれています。これにより、省資源および車両の低燃費化を通してCO₂排出量の抑制につながるなど、ゴム材料の環境性能を向上させる画期的な手段となることが期待されます。

産業界との融合的連携プログラムの最終年度である2008年には、タイヤ性能実証テストを含めた実用化のためのさらなる検討の実施を計画しています。なお、本研究成果は、nano tech2008 国際ナノテクノロジー総合展・技術会議(会期:2008年2月13~15日、場所:東京ビッグサイト内)理研ブースにてパネル展示します。

1. 背景

ブタジエン(モノマー)を化学反応によって結合することでポリブタジエン(ポ

リマー)が生成しますが、その際のブタジエンのつながり方には、シス1,4、トランス1,4、1,2(ビニル)の3種類が同時に生成し混在しています(図1)。1960年代に、ニッケル系、コバルト系のチーグラ-ナッタ触媒^{*2}を用いて、92~97%程度のシス1,4構造を持つ高シスポリブタジエン(BR)が開発されました。このBRは、合成ゴムとしての物性が優れていたために一斉に工業化されることとなり、これらの技術は現在でも合成ゴム製造の主流となっています。近年、実験室的な手法を使うと、残る不純物構造を限りなく0に近づける、すなわち超高シス構造のBRを作ることができ、それによりゴム物性が向上することが示唆されていました(図2)。しかし、これらのほとんどは、①低温でのみ性能を発揮する、②触媒の使用量が多い、③触媒が分解しやすい、などの諸問題があり、工業的には利用されていませんでした。

2. 研究手法

構造が高度に規制されたBRを製造するためには、ブタジエンの重合反応を行う際に用いる触媒の高機能・高性能化が重要な因子となります。そこで、これまでに最も高度な構造制御が見込まれていた、理研が開発した「ガドリニウムメタロセン錯体触媒」(2003年3月18日プレスリリース:次世代高性能タイヤ用合成ゴムの開発に成功)を基盤技術とし、新たな触媒のデザインおよび重合手法の確立を検討しました。この錯体触媒を選択した理由は、工業的に使用されているチーグラ-ナッタ触媒系に比べて高価で、重合反応温度が-20℃と低く実用化には不利な反面、シス制御率がほぼ100%で、触媒機能を発現する部位の分子構造が比較的明確となっており、精密な設計が可能であるという非常に優れた特徴があるためです。また、「産業界との融合連携研究プログラム」制度の特長を最大限に生かすため、理研で性能優位性を確認したこの錯体触媒に対して、BRの製造で実績のあるJSRが実用化の妥当性を判断し、さらにそこで合成したBRをブリヂストンが構造確認し、その性能評価を行うという連携体制により研究を推進しました。

3. 研究成果

(1) 新規ガドリニウム錯体の開発

過去に理研が開発したガドリニウムメタロセン錯体触媒と、ブタジエンの反応を、分子レベルで考察し、系統的な実験により構造制御効果の裏付けを行いました。具体的には、重合温度を低温から高温まで変えた様々な反応条件で、この触媒を働かせたところ、高温になるとシス制御能力が2~3%も低下するという大きな問題に直面しました。研究チームは、触媒の配位子として、かさ高く、構造が頑強となる、インデニル環とフェニル環を組み合わせたものを新たに選択しました。その結果、錯体触媒が温度によらず構造を一定に保ち、高温でもモノマーの挿入が高度に制御でき、精密なマイクロ構造制御が可能となる機能を持つことを見出し、この問題を解決しました(図3)。この新規のガドリニウムメタロセン錯体触媒は、ガドリニウム塩化物、インデニル化合物およびアミド化合物を反応させて生み出しました。開発したこの錯体は、比較的安定ですが、さらに化学的に安定化させることにより、反応溶媒中における触媒の保存安定性を増加させることに成功しました。このことで、炭化水素の溶媒に溶かしたブタジエンと、同様の溶媒に溶

かして貯蔵しておいた新規触媒を、混合させるだけの簡便な方法で重合反応が進行することが可能となります。

(2) 開発した新規ガドリニウムメタロセン錯体触媒の重合性能

新規ガドリニウムメタロセン錯体触媒は、極めて高い重合活性を示します。例えば、これまでのガドリニウムメタロセン錯体触媒では、ガドリニウム原子1個に対して反応するブタジエン分子は200個程度でしたが、今回開発した錯体触媒は、ガドリニウム原子1個に対してブタジエン分子を100万個反応させた場合でも、数時間後にはすべてBRに変換する能力があることを確認しました。また、生成するBRの長さ、つまり分子量についても任意に調整可能であり、これらの結果から触媒使用量の大幅な削減に役立つことになりました。このような厳しい条件下でも、生成するBRのシス制御率は99%以上であり、極めて高い水準の性能を持つ触媒系であることがわかりました。さらに、構造確認においては、微量の異種構造を安定して定量化できる新しい分析ノウハウも構築しました。

(3) これまでのBR製造用触媒との比較

過去に理研が開発したガドリニウムメタロセン錯体触媒では、50℃で重合を行うと生成してくるBRのシス制御率は97~98%に低下してしまいます。一般的な、ニッケルやコバルト、チタンを使用したチーグラウ・ナッタ触媒系で得られるBRのシス制御率は92~97%程度と高くありません。今回、新たに設計したガドリウム錯体触媒を使用すると、70℃まで反応温度を上昇させても、シス制御率が99%以上のBRを効率的に重合できることを確認しました。この結果は、幅広い反応温度で超高シスBRが製造できることを示し、製造条件の自由度が広がるため工業的にも価値のある技術であることを確認しました。

4. 今後の期待

今回の技術進歩は実用化への大きな前進となります。超高シスBRは、現在実用化されているBRに比べて、屈曲疲労や摩耗などに対する耐久性が大幅に向上したゴム材料を与えます。本研究プログラムでは、今後その実用性に関して、実際のタイヤ性能に対する効果の実証を含めた検証を行います。この技術のタイヤ用途への展開は、タイヤの軽量化を通して省資源および車両の低燃費化へ直結しており、ひいてはCO₂排出量を抑制することにつながるなど、ゴム材料の環境性能を向上させる画期的な手段となることが期待されます。

(問い合わせ先)

独立行政法人理化学研究所

知的財産戦略センター

産業界との融合的連携研究プログラム

エラストマー精密重合研究チーム

チームリーダー 小澤 洋一 (おざわ よういち)

副チームリーダー 会田 昭二郎 (かいた しょうじろう)

知的財産戦略センター 企画戦略チーム

今里一之 (いまざと かずゆき)、浦野亜規 (うらの あき)

Tel : 048-462-5475 / Fax : 048-462-4718

(報道担当)

独立行政法人理化学研究所 広報室 報道担当

Tel : 048-467-9272 / Fax : 048-462-4715

Mail : koho@riken.jp

<補足説明>

※1 産業界との融合的連携研究プログラム

研究成果の実用化、技術移転のために、2004年4月に発足した、企業（開発側）と理研（研究側）が一体となって研究開発を進めるパラレル（併走）モデルの共同研究スタイル。研究課題の提案およびチームリーダーを企業主導のもとに受け入れて時限的研究チームを編成するという、開発側のイニシアチブを重視した研究プログラムである。2008年2月現在、8チームが活動中。本プログラムによって、産業・社会との関係の一層の強化、日本の産業技術の新しい展開に貢献することを目指す。

※2 チーグラー・ナッタ触媒

1950年代に、カール・チーグラー（独国：マックス・プランク研究所）およびジュリオ・ナッタ（伊国：ミラノ工科大学）らにより発見された、エチレン・プロピレンを効率的に重合させるための触媒。通常は、4塩化チタンあるいは3塩化チタンと有機アルミニウム化合物を混合し、調整したものをいう。BRやポリアセチレンの合成にも有効であり、現在でも石油化学工業において最も重要な触媒の1つである。また、その反応機構の研究を通じて、有機金属化学という学問が活発化するなど、その波及効果は計り知れない。これらの業績により、2人はそろって1963年にノーベル化学賞を受賞した。

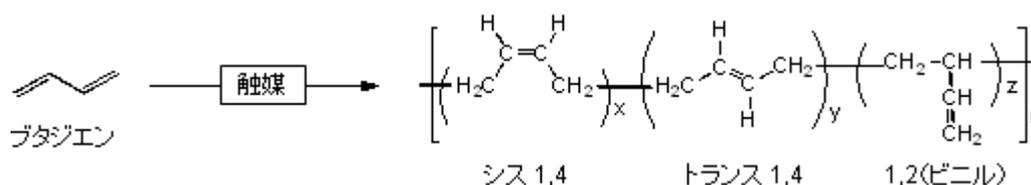


図1 BRのミクロ構造

工業的に用いられているチーグラー・ナッタ系触媒では、シス 1,4 への構造規制は 92～97%程度である。残る不純物構造を限りなく 0%に近づけること、つまりシス 1,4 への構造規制を 100%へ近づけることで、ゴム材料としての耐久性が高まる。



タイヤ原料であるポリブタジエンゴム(BR)が超高シス構造となる
↓
タイヤを構成するゴム材料の耐久性が向上
↓
タイヤの軽量化などにより省資源化・車両燃費が改善
↓
CO₂削減に貢献

図2 研究概念

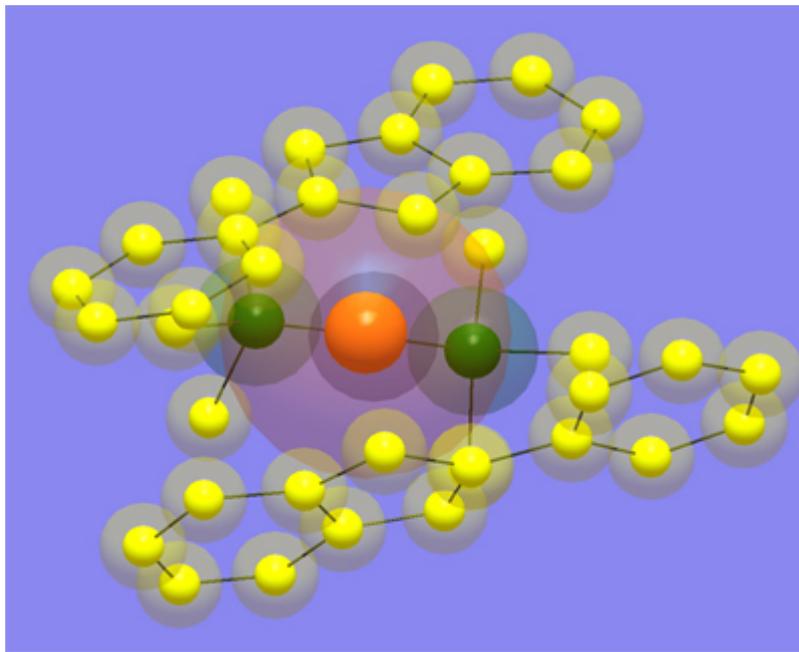


図3 新規ガドリニウムメタロセン錯体の構造

理研が開発していたガドリニウムメタロセン錯体触媒の構造を新たにデザインした。新規錯体は、インデニル環とフェニル環を組み合わせた、かさ高い配位子を持ち、これにより立体的な構造制御（シス 1,4 への構造制御）が可能となる。