

高分子化学と石油化学

大阪市立大学工学部* 箕浦有二

1. はじめに

ここ2, 30年の間に著しい発展をし、化学工業の先端をゆくものをあげるといわれれば、誰しも高分子化学と石油化学とをあげられると思われる。特に合成高分子化学の分野では、続々新しい高分子物質、新しい重合方法などが発見され、その発展はめまぐるしいぐらいである。1920年にアメリカではじまった石油化学工業も、わが国では今次の戦争前までは問題にされず、石油工業は分溜工業の域を脱しなかつた。しかし、航空用高オクタン価ガソリンの要求にともない、分解ガソリンが製造されるようになり、クラッキングが大規模に行なわれ、それともなう大量のクラッキングガスの利用が問題にされるようになった。そして、水素と炭素の最も巨大な、かつ安価な資源である石油を中心とする化学が研究され、はじめは想像もつかなかつた種々の反応が明らかにされるようになり、石油化学は今や化学工業の先端を行くものになつた。

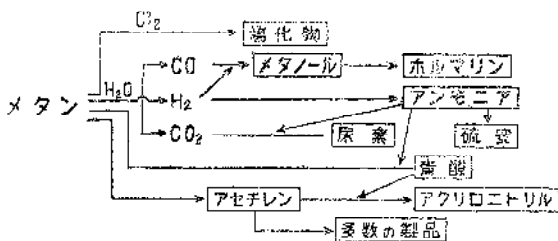
新しい合成高分子物を研究するとき、その合成原料が大量で、安価にえられるものであることはきわめて望ましいことである。その一つの大きな原料源として、石油化学工業が問題になつている。

ここでは石油の兄弟とみられる天然ガスおよび石油を原料として合成されるものと高分子とのつながりについて考えてみたいと思う。

2. メタンの利用

天然ガスおよび石油からの種々のガス中の非液化ガス分からのメタンは第1図のように応用されていく。

現在、わが国では天然ガスの開発が活発に行なわれており、メタンを出発原料とするガス化学工業が盛んにな



第1図

りつつある。特にメタノール、ホルマリンの生産設備能力はそれぞれの消費量の2倍をこえているといわれる。尿素、ホルマリンは熱硬化性樹脂の原料とし、アクリロニトリルは合成繊維オロンや合成ゴム(NBR)の原料であることは既知のことであるから、ここでは、メタノール、ホルマリンを中心として考えてみたい。

メタノールを原料とする高分子の材料としては、メタアクリル酸メチル、アクリル酸メチルが古くから知られている。メタアクリル酸メチルは有機ガラスの原料として多量生産されているが、これらエステルはアクリロニトリルと共重合させ、合成繊維のフィブリルを防ぎ、染色性をもよくするといわれている¹⁾。今後日本のアクリル系繊維の発展とともに需要がのびるものと思われる。

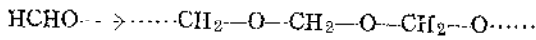
またレップ合成によるメチルビニルエーテルが合成されるが、この重合体は水溶性のためにあまり用途が開けていない。しかし、ラテックスの熱感安定剤として利用されている。最近のイオン重合の進歩にともない高結晶性ポリマーをうる研究や、スチレン系の他のモノマーと共重合し、新しいプラスチックを得ようとする試みもなされている。

その他アクリロニトリル系合成繊維の溶剤としてつかわれる。D.M.F. $\left(\text{HCON} \begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{matrix} \right)$ 、ジメチルアセトアミド $\left(\text{CH}_3-\text{COON} \begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{matrix} \right)$ 、ジメチルスルホキシド $\text{O}=\text{S} \begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{matrix}$ などもメタノール、ジメチルアミンを原料とするものである。

メタノールを酸化し得られるホルマリンは尿素樹脂、石炭酸樹脂、メラミン樹脂の原料として重要であるが、最近、ホルマリンより高分子物が合成され注目をあびている。ホルムアルデヒドのポリマーは種々のポリオキシメチレンとして昔より知られているが、熱に不安定で耐薬品性も悪く、プラスチックとして実用的価値のものが得られなかつた。最近 Du Pont で合成したポリホルムアルデヒドはナイロン樹脂のような高性能なもので“Delrin”の名で発表された。Delrin についての性質は数ヶ所に紹介されているが、その製法は多数の特許より推測しうる程度である。Delrin をつくるにはホルムアル

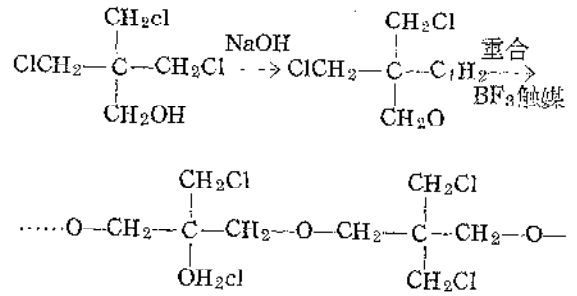
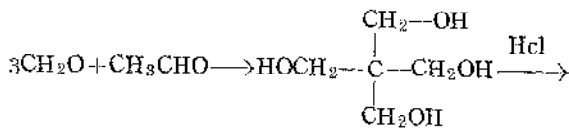
* 大阪市北区扇町

デヒドをできるだけ純料にし、原料、溶媒、反応装置内の水を極度にのぞき、第三級アミンやニッケルカルボニルなどを触媒として重合さす。式で示すと



のようになる。このものは耐熱性、耐薬品性がよく、強度も大である。流れ温度が183°であるから、容易に成型することができ、繊維、プラスチック製品としての利用が考えられる。

またホルムアルデヒドとアセトアルデヒドからペンタエリスリットが容易につくられるが、これを原料とし、次のように“Penton”という合成樹脂がつくられた。⁷⁾



このものの性質はCronin⁸⁾がのべているように、第1表の如く機械的性質もすばらしいが、耐薬品性、耐熱性、耐候性もよく、さらに電気絶縁性がよく、KelFやナイロンに匹敵する。高価な弗素樹脂に代るものと考えられている。

第 1 表

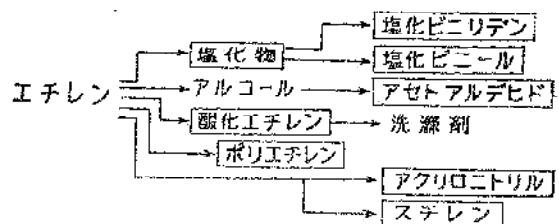
	ペン ト ン	硬質 P.V.C.	K e l F	Teflon	Nylon
伸張力 (73° F) psi	6,000	8,000—9,000	4,500—6,000	2,000	10,900
“ (212° F) psi	3,500	軟 化	800	—	6,000
ノビ (73° F) %	35	20—30	25—35	100	90
“ (212° F) %	200—250	軟 化	7,300	—	7,300
モジュラス 10 ⁸					
(73° F) psi	160	400	190—225	60	430
(212° F) psi	90	—	8	—	70
吸 水 率 %	0.01	0.1	0.00	0.00	1.5
熱変形温度 (66psi) F	300	165	—	270	360
荷重変形(122° Fで2,000 psi) %	1.4	0.6—0.9	—	25	1.4

高分子化学工業におけるホルマリンの需要をひろく途としては、ビニロンの増産や熱硬化性樹脂の改良によることも当然考えねばならない。その他ポリアクリルアミド、ポリメチルビニルケトンホルマリンで架橋し、新しい高分子材料をつくることも考えられる。

グリプター樹脂の原料であるエチレングリコールをホルマリンより合成することやメタノールにγ線を照射し合成することも考えられている。またトルエンとホルマリンを原料としてテレレンの原料であるアキシレンをつくる方法もある。¹¹⁾

3. エチレンの利用

エチレンの主な利用はポリエチレン酸化エチレンであるが、この他塩化物およびアルコール系の利用も今後発展すると思われる。第2図にエチレンの主な応用を示す。



第 2 図

エチレンを重合させるとポリエチレンができる。ポリエチレンはその重合方法により、できるものの性質が全く異なってくる。その主なものをあげると、

1) 高圧法¹³⁾ 1933年、イギリスのI.C.I.社で発明された方法で、1,000気圧までぐらいの高圧で、純度の高いエチレンに少量の空気をまじえ、高温で重合させる。比重0.92程度

2) チグラール法¹⁸⁾ 1955年 Ziegler により発明された。常圧で、四塩化チタンとアルミニウムトリエチル触媒を含む石油系溶媒中でエチレンをふきこみ重合させ。比重0.95

3) フィリップス法¹⁴⁾¹⁵⁾ アメリカのフィリップス社の発明で触媒とし、クロム酸系のものを用い、10気圧、100°C ぐらいで重合させ。比重0.95

4) スタンダード・オイル法 アメリカのスタンダード・オイル社で発明されたもので、モリブデン系の触媒を用い重合。比重0.96

5) 超高圧法 デュポン社で行なわれたもので、6,000~7,000気圧の高圧でラジカル開始剤で重合させ。比重0.95

エチレンを重合させると所々で枝分れする傾向があるが、その程度は重合方法によつて異なってくる。一般にはポリエチレンは枝分れが多くなると比重が小さくなるから、その比重より、枝分れの目安をつけることができる。分子鉄が枝分れすると拡張力軟化温度が低下し、のびが大きくなる。これらの性質をうまくつかいわけ、それぞれの用途に適したポリエチレンが使われている。第2表に代表的なポリエチレンの性質を示しておく。超高圧法でつくつたものは少し特別な性質を有している。

ポリエチレンは各方面に使用され、広い用途のプラスチックであり、特にポリエチレンをγ線照射すると、架橋結合が生成し、耐熱性のものにすることができ、今後、石油化学工業の発達とともにますます発展するものと考えられる。

第 2 表

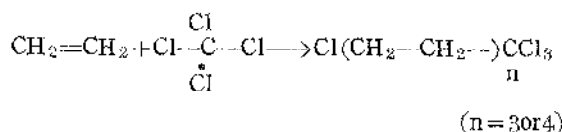
ポリエチレンの性質

	超高圧法	チグラール法	高圧法
重合時の圧力(atm)	7,000	1	500~1,000
比重(d)	0.955	0.954	0.92
結晶部分(x線法)%	74.2	74.2	56.9
融点	131.9	129.1	110.7
拡張力(psi)	4,070	5,060	2,820
切断時のび%	1,600	1,060	775
分子量	10.5万	11万	120万
触媒	アンビスミン ブチロニトリル	TiCl ₄ -Al (Et) ₃	酸素

また、エチレンと一酸化炭素の共重合によるポリケトン^{15a)}の合成、エチレンと胍酸との共重合によるポリメチレンイミン^{15b)}の合成も今後の問題で、将来このような共重合体によるプラスチックや合成繊維などができることも考えられる。

最近、ソ連では四塩化炭素の中でエチレンを重合させいわれるテロメル化を行ない、重合度が非常に小さい、低分子をつくり、ナイロン7またはナイロン9の原料にしている。

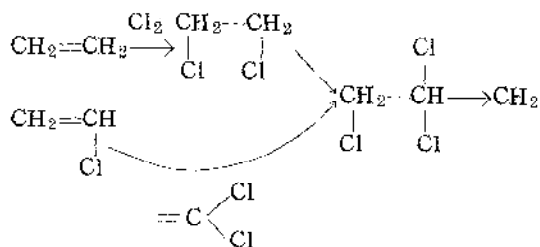
即ち四塩化炭素の中でエチレンを重合させると、次のような低分子の化合物ができる。



nからであればCl・CH₂CH₂---CH₂CH₂---CH₂---CH₂---CCl₂であるから、この両端の塩素をアミド基に変えたとナイロン7ができるわけである。今後、このような炭素数が7とか9のもの合成にエチレンの利用も伸びると思われる。

またエチレンを原料とし、塩化ビニル、塩化ビニリデンやスチレン系も合成することができる。

塩化ビニルは現在アセチレンと塩酸でつくられているが、エチレンに塩素を反応させることにより、塩化ビニルと塩酸が得られる。また塩化ビニリデンは次のように合成される。

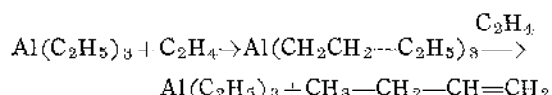


ポリ塩化ビニリデンは合成繊維として、漁網、窓、蚊帳などに使用されており、ポリ塩化ビニルもプラスチック材料として広く利用されている以外に、最近ではテトラヒドロフランとか、アセトシーベンゼン溶媒にとかし紡糸されるようになり、合成繊維のうちの最も安いものとなると期待されている。

エチレンとベンゼンをAlCl₃-HClまたは¹⁶⁾ 麟酸を触媒として反応させると容易にエチルベンゼンが得られ、これをさらにCr系触媒により約600°Cで脱水素するとスチレンが得られる。合成樹脂ポリスチレンの原料としてだけでなく、ブタジェンと共重合し合成ゴムとしても重要である。

またブタジェンもエチレンより合成される。アルミニウムトリエチルの溶液に0.1~0.2%のコロイドニッケルを添加し、100~110°Cでエチレンをふきこむと次のよ

うな反応が起り、定量的にブテン-1ができる。



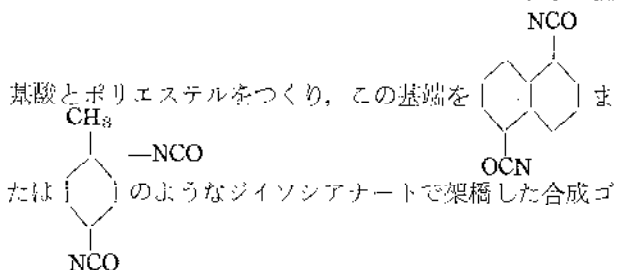
このように微量の肪触媒により、成長反応が制限され、ブテン-1が定量的にでき、これを脱水素しブタジエンをつくることができる。ブタジエンは既に知られているように合成ゴムの主体をなすものである。

また合成ゴム的一种であるHypalon¹⁷⁾はポリエチレンにSO₂とCl₂を反応させ得られる白色塊状物質で、金属酸化物、有機アミン類を用い加硫することができ、耐老化性のよいゴムになる。この種の反応はSO₂やCl₂だけでなく、ポリエチレンに対する新しい反応を研究すれば、面白い新材料が今後得られると考えられる。

エチレンを銀系触媒を用い空気酸化を行なうと酸化エチレンが得られ、さらにエチレングライコールが得られ

エチレングライコールはテレフタル酸とポリエステル系合成繊維テトロン¹⁸⁾の主原料として重要である。テトロン繊維はナイロン6より融点が高く、250°附近であり、折目がとれず、皺がつかないため衣料に大きく進出している。また、これはプラスチックとしても用いられ、非常に強いフィルムであるMylarはテトロンをフィルムにしたものである。

エチレングライコールはまたアジピン酸のような二塩

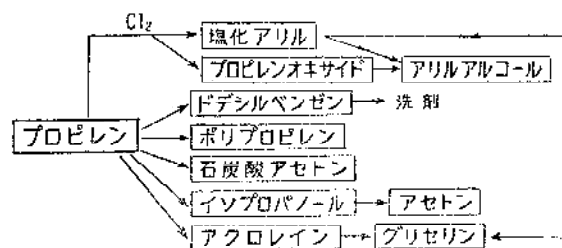


エチレンオキシドを重合させると水にとける油状のものから蠟状のものまででき、周知のように中性の合成洗剤として大きな用途がある。

4. プロピレンの利用

いままでC₁(メタン、天然ガス)とC₂(エチレン)についてのべたがC₃のプロパン、プロピレンについてのべる。化学工業の原料となるのはプロピレンであり、プロパンは脱水素し、プロピレンにすることができる。プロピレンもエチレン同じく安価で、その用途も第3図

の如く広い。



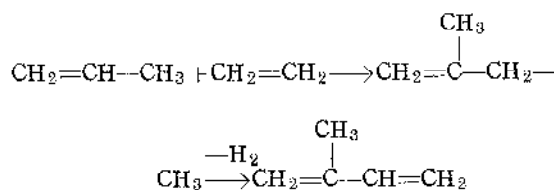
第 3 図

G. Natta¹⁹⁾はアルミニウムトリエチルとTiCl₃を触媒とし、プロピレンを空間的に規則正しく高度に配列した高重合体 (isotactic Polymer) をつくり大きな反響をよびおこした。このポリプロピレンは融点が158—170°Cで、これを熔融紡糸した繊維は比重0.92、引張り強さ80kg/mm²で非常に強靱なものである。他の繊維と比較するとデニールあたりの強さはナイロンやビニロンが6g、木綿3.5gであるに対し、ポリプロピレン繊維は9.2gであり、原料の安価とあいまって新しい合成繊維として注目されている。

またプラスチック材料としても用いられ、ポリエチレンやポリ塩化ビニルと同じように成型できる。

エチレンとプロピレンをVOCl₃—Al(C₆H₁₃)₃系触媒を用い共重合させると(7) = 2.1—7.8(テトラリン溶液135°)のゴム状の共重合体²⁰⁾が得られる。この新しい合成ゴムは耐寒性がいくぶんおとるが、耐老化性や耐薬品性がすぐれており、しかも、イソプレンの1/3の価格の原料のできるので将来の発展が興味ある。またその構造は一種のステレオブロックポリマーと考えられ、くり返し使用できる特徴をもっている。

最近イソプレンを全部cis-1,4結合し、天然ゴムと分子構造の全く等しい合成ゴムが、Ziegler²¹⁾触媒や金属リチウムなどによりつくられるようになった。それにともないイソプレンの工業的製法が大きな研究課題になってきた。K. Zieglerはイソプレンの製造としてプロピレンとエチレンから次の反応による方法が有望であろうと示唆している。

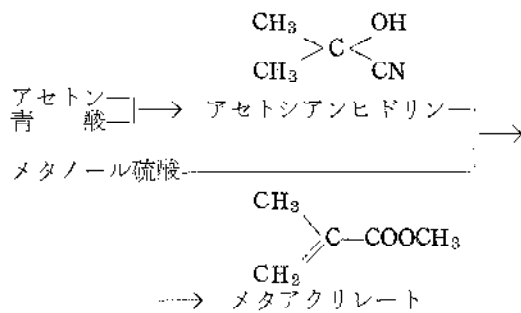


しかし、未だこれに関する報告はなされていない。プロピレンの他の利用法としてトルエンとプロピレン

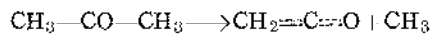
よりp-サイメンを合成し、それを酸化してテレレンの原料であるテレフタル酸の製造が考えられる。²³⁾

プロピレンよりイソプロピルアルコールをつくり、それを脱水素してアセトンにするか、プロピレンとベンゼンよりキュメンとし酸化してドロ過酸キュメンとし、さらに熱分解によりアセトンと石炭酸をつくる方法により、アセトンが安価につくられるようになると、アセトンを原料とする合成樹脂、合成繊維、合成ゴムの生産が可能になつてくる。

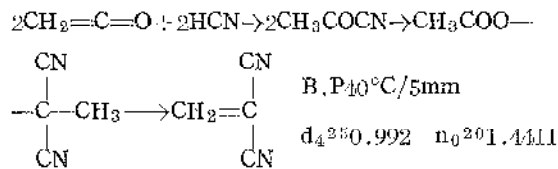
先に少しふれた有機ガラスの原料であるメチルメタアクリレートはアセトンと青酸よりつくられる。



また、アセトンを熱分解するとケテンが得られる。²⁴⁾



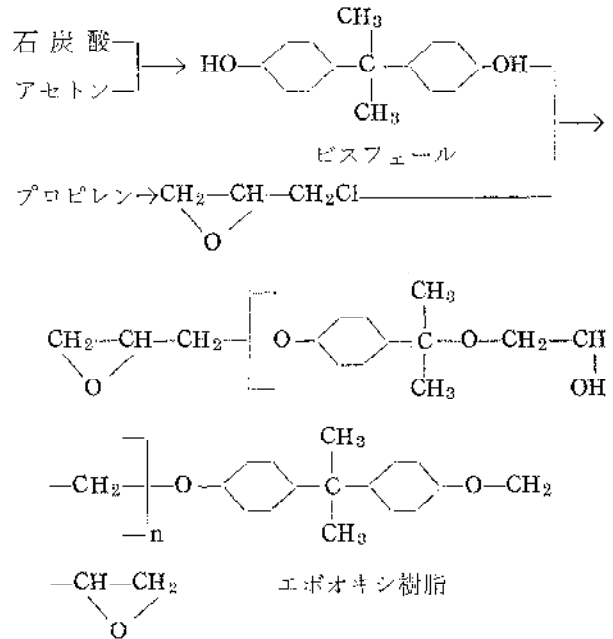
このものはセルローズの酢化にも用いられ、合成化学工業原料として興味あるものである。Goodrich Chem.社はケテンの青酸を反応させビニリデンシアナイドをつくり、重合させ“Darlan”という合成繊維を工業化しようとしている。²⁵⁾ 即ち、



このモノマーは水、アルコール、アミン、酸アミド、ケトンその他により容易に重合し、重合体は紡糸すると熱、薬品に強い、透明な繊維が得られ、毛皮の代用品ができるといわれている。

プロピレンを酸化し得られるプロピレンオキサイドはエチレンオキサイドと同じように重合させることができるが、融点が70°C程度であるので、今の所ジイシアナードと反応させ合成ゴムをつくるのが研究されている。

プロピレンを塩素化し、塩化アリルとし、さらに冷水中で塩素処理し、生石灰で加熱して得られるエピクロールヒドリンはビスフェノールと苛性ソーダとともに反応させるとエポキシ樹脂が得られる。この樹脂は接着剤として非常に良好で広く用いられている。なお成型品や資料混合物としても用いられている。



またプロピレンから合成されるグリセリンは無水フタル酸と反応させグリフタル樹脂をつくるのに用いられる。またアリルアルコールからは不飽和ポリエステルがつくられる。不飽和ポリエステルは一般にマレイン酸とエチレングライコールやプロピレングリコールよりつくられるが、無水フタル酸や塩化シアヌルとアリルアルコールから製造したものもある。

その他プロピレンよりつくられるドデセンは合成洗剤の原料として重要である。

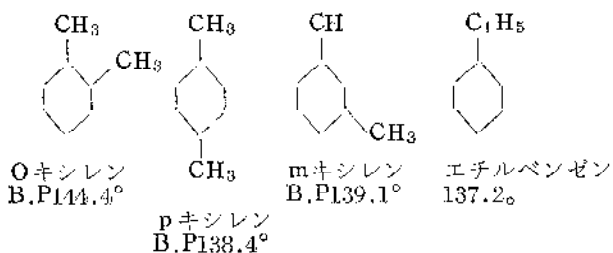
5. B. B. 溜分の利用

C₄中にはnブタン、n-ブテン、ジブタン、シブテンなどが含まれているが、C₄より合成ゴムの原料であるブタジエンを製造することが中心となつている。

ブタジエンはアンモニア銅溶液またはフルフラールで抽出することができる。nブタンは脱水素してブタジエンとし、合成ゴムの原料にすることは、現在米国で工業として成立していることは周知のことである。

またブタジエンに塩酸を附加し、両端の-CIを-CNにおきかえ、アジポニトリルとし、さらに水素添加し、ヘキサメチレンジアミンをつくり、ナイロン66の原料とすることがDu Pontで工業化されているといわれるがこの詳細は明らかでない。

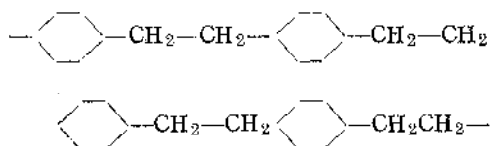
またiブタンを脱水素して得られるiブチレンはブチルゴムの原料として重要である。ブチルゴムはイソブチレンに少量のイソブレンを加え共重合させたもので、電線被覆などにつわがれている。最近ブチルゴムを臭素化し、その加硫特性を改良し、加硫時間が短縮された合成ゴムもつくられるようになった。このものは天然ゴム、BRNなどの合成ゴムと混合し、同時加硫できるように



その割合はオルト2, パラ2, メタ4, その他2である。

この中で現在最も重要視されているのはパラキシレンで合成繊維テリレンの原料となる。キシレン溜分は沸点が近い各成分に分離するのはむつかしいが、いろいろ工夫されている。

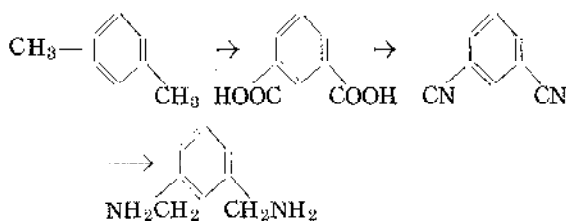
またパラキシレンを圧力で1,100°Cの高温の管の中を通し、そこから出たところで急冷すると約20%程度の数量で次のような重合体になる。



これは比重が1.14で、融点が375~425°で圧力をかけると250°Cくらいで成型することができる。耐熱プラスチックが要望されているとき、今後の発展が期待される。

石炭酸とホルマリンから石炭酸樹脂のできることはすでに知られているが、メタキシレンとホルマリンを反応させると粘り樹脂ができる。これは石炭酸を加え反応させると樹脂化する。そのキシレン樹脂はこれまでの石炭酸樹脂より性質がすぐれており、特に電気的性質は石炭酸樹脂より一桁よく、耐水性にすぐれ電気材料としてすぐれている。

またメタキシレンより合成繊維を次のように合成しようとする試みをなされている。



→例えばアジピン酸とポリ縮合

mキシレンはキシレンホルムアルデヒド樹脂への大きな用途がある。この問題については本誌の別項(キシレン樹脂)を御参照ください。

以上、石油化学より得られる原料と高分子材料とのむすびつきを述べたが、少しでも参考にできれば幸いである。

文 献

- 1) 長尾：有機合成 16 293 (1958)
- 2) 景山：化学技術 2 8 (1958)
- 3) 日本特許公告 3644 (1958), 4951 (1958)
- 4) H. Standinger et al. *Helv.* 8 41, 65, 67 (1925); *Z. Physik. Chem.* 126 42 5 (1927); *Angew. Chem.* 423 7, 67 (1929); *Ann* 474 146, 155, 172, 198, 205, 216, 232, 238 (1929); *Ann* 482 75 (1930); *Z. Physik. Chem* 116 284 (1932), 118 417 (1932); *Ber* 66 1863 (1933), 67 475 (1934)
- 5) *Mod. Plastics* 34 258 (1957 Jan.); G.M. Kline : *Mod. Plastics* 35 153 (1957, Dec)
- 6) Du Pont : *Brit. P.* 742, 097 ; 742, 135 ; 744, 336, 748, 835 ; 748, 836 ; 748, 856 ; U. S. P 2, 734, 889 ; 2, 768, 994 ; 2, 795, 571 ; 2, 828, 286 ; 日本特許公報 6099 (1958)
- 7) *Chem. & Eng. News* 61.20 (1956)
- 8) E. W. Cronin : *Mod. Plastics* 34 150 (1957 Feb.)
- 9) Kirk-Othmer : *Encyclopedia of Chem. Tech.* Vol 7 P. 243
- 10) W. R. Mc Donell : *J. Chem. Phys* 23 208 (1955)
- 11) California Res. (orp. 日本特許公告 2974 (1956) ; *Brit. P.* 780, 338 (1957)
- 12) *Brit. P.* 471, 590 (1937) 児玉, 谷口他 *工化* 50 46 (昭22), 53365 (昭25)
- 13) K. Ziegler : *Angew. Chem.* 67 Nr 19/20, 541 (1955)
- 14) A. Clark : *Ind. Eg. Chem.* 48 1152 (1955)
- 15) Anon : *Petroleum Refiner* 34, 12, 180 (1955)
- 15a) M. M. Brubaber et al : *J. Am. Chem. Soc.* 74 1569 (1952)
W. G. Barb : *J. Am. Chem. Soc.* 75 224 (1953)
- 15b) DuPont : U. S. P. 2, 579, 061
- 16) Boundy-Boyer : *Styrene* 28-46 (1952)
- 17) *Rubber Age* 70 751 (1952)
- 18) F. B. Hiel : *Ind. Eng. Chem* 48 927 (1956)
- 19) *Belg. P.* 538, 782
- 20) G. Natta : *Rubber & Plastic Age* 495 (1957) ; *Chem. e. Ind.* 39 733, 743 (1957)
- 21) F. W. Etarely et al : *Eng. Chem.* 48 778 (1956)
S. E. Horne et al : *Ind. Eng. Chem.* 48 789 (1956)
- 22) 桜井：有機合成 13 293 (1955) 島田：化学 7 552 (1955)
- 23) 富田：有機合成 14 20 (1956)
- 24) 岩倉：化学工業 9 159 (1956)
- 25) C. S. Mavel : *J. Am. Chem. Soc.* 71 34 (1949) ;
A. E. Ardis : *J. Am. Chem. Soc.* 72 1305, 3127 (1950)
- 26) Blomquiet : *J. Am. Chem. Soc.* 77 78 (1955)