

2.6 石油化学における高分子化学

1. 緒 言

合成高分子の開発研究は、石油化学工業の進展に伴い、ますます重要な課題になりつつある。従来の高分子化学工業の隘路になつてきた原料難が、石油化学工業の発展により徐々に解決されていく動向にあり、さらに今まで伸び悩んでいた、いくつかの合成高分子の製造も可能になりつつある。たとえばポリエチレンなど最もよい例であろう。テリレンも、急速にその工業的製造が可能になつたといつてもよいと思う。しかしながら、石油化学工業は、単に従前の合成高分子の工業的製造を可能ならしめたという、原料源としての工業という立場から進んで、新しい合成高分子の開発という動機をも生むものであり、すでにその方向へ向つて発展しているといつてもよい。もとより石油化学工業は、高分子合成のみならず、有機合成化学工業においても、確固たる地盤を築いたということは、世界の石油化学工業の占める比重を考

察すれば、容易に諒解出来ることである。

本稿においては、専ら合成高分子について、現在の課題になつている問題を拾い、かつ将来を展望しながら、綴つてみたいと思う。

2. ポリエチレン

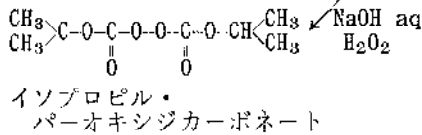
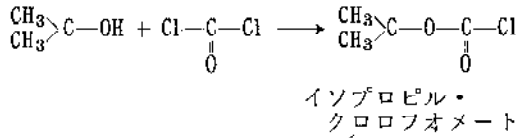
現在製造されているポリエチレンの製造には、第1表に示すような方法が知られている。

第1表 ポリエチレンの製造法

プロセス	製品密度
高圧法 BASF 法, I. C. I. 法	0.90~0.95
中圧法 Phillips 法, Standard 法	0.95~0.97
低圧法 Ziegler 法	0.94~0.96

製造密度は、ポリエチレンの性状を大きく支配することが知られているが、最近、高圧法の有する低密度（密度 0.92以下）および中密度（密度 0.92~0.95）ポリエチレンと類似したポリエチレンが、イソプロピル・パー

オキシジカーボネートによつて造られるようになったといふ¹⁾。これはラジカル開始剤として、イソプロピル・パーオキシジカーボネートを用いるもので、比重が0.95辺りの中密度ポリエチレンが出来る。触媒のつくり方は²⁾



の如くであつて、m.p. 46~50°Fで、分解温度は約65°Fである。

これに対し、高密度ポリエチレンは、Ziegler法によつて得られるが、Ziegler法の特徴は、同型の触媒によつて、ポリプロピレン、ポリブテン、シス・ポリイソブレンをつくり得ることであり、従つて、異つたオレフィンの共重合も可能となつている点である。すでに、エチレン-プロピレン共重合体は、C₂₃ゴムといわれ、機械的性質は天然ゴムとほとんど変わらない。また、高密度ポリエチレンの改良は、共重合を行なうことにより改良される。

3. 共 重 合

Natta^{3), 4)} は、AlEt₃, VCl₄ または Aluminum trihexyl, VOCl₃, (VCl₄) 系の触媒を用いることによつて、ゴム状物質を与える共重合体の合成に成功している。Ziegler 触媒 (AlEt₃, TiCl₄), Natta 触媒 (AlEt₃, TiCl₃) では、ゴムにはならない。しかしプロピレンを含むポリエチレンの合成が可能である。

モノマーの反応性比は第2表の如くである。

第2表 エチレンとプロピレンの共重合における反応性比⁵⁾

Al (C ₆ H ₁₃) ₃ と遷移金属ハライドとの組合せ 金属ハライド	V _{C₂H₄}	V _{C₃H₆}	V _{C₂} V _{C₃}
VOCl ₃	17.95	0.065	1.17
VCl ₄	7.08	0.088	0.63
VCl ₃	5.61	0.145	0.81
TiCl ₄	33.36	0.032	1.07
TiCl ₃	15.72	0.110	1.73
TiCl ₂	15.72	0.110	1.73

Al (C₆H₁₃)₃-TiCl₃, Al (C₆H₁₃)₃-VOCl₃ では V₁, V₂ は、さほど大きく変化していないにもかかわらず、生成した共重合体の性質は大きく変化し、前者では homopolymer の混合物と共重合体を生ずるが、後者で

は、第1図に示すような赤外線吸収スペクトルを示し、C₂₃ ゴムと名付けられている。

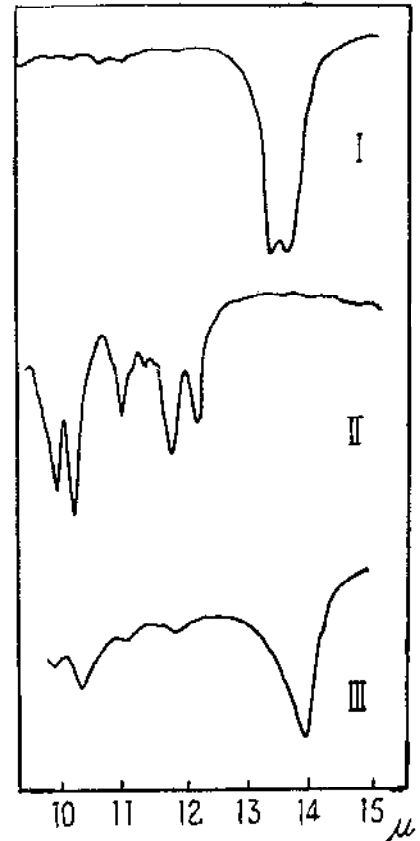
エチレンの共重合で、もう一つ重要な問題は、従前から知られているビニルモノマーとの共重合であり、このことはプロピレンにもいえる。しかしながら、エチレンを重合させる触媒は、ビニルモノマー（なかんづく、ヘテロ原子を含むアクリロニトリル、塩化ビニル、酢酸ビニル、メタアクリル酸メチル）の重合触媒になり得ず、困難な問題となつている。また、ビニルモノマーを重合させるラジカル重合触媒によつては、エチレンは重合させることも実際には行なわれていない。しかし、前述したようにイソプロピル・パーオキシジカーボネートを用いると、この共重合は可能となる。有機金属化合物を用いても行なわれる。たとえば Kolesnikov⁶⁾ は tributyl Boron を用い、加圧下エチレンと、アクリロニトリル、スチレン、メタアクリル酸メチルの共重合を行なつている。

無水マレイン酸、ブチレンとの共重合なども行なわれている⁷⁾。

4. プロピレン

Natta による Isotactic polypropylene の合成は、すでによく知られているので、詳述は避けるが、Sun oil Co.⁸⁾ では、Natta 法による Montecatini 方式とは別個に、別の方法を発表している。方法は三通りであつて (a) 銅アセチライド触媒、(b) AlCl₃, NaH, TiCl₃, (c) Al(CN)₃, Na, TiCl₄ 系の触媒でプロピレンの重

第1図 I : Poly ethylene.
II : Poly propylene.
III : 60% ethylene-40% propylene copolymer.



合が行なわれるところが述べられている。(a)法を除いては、いずれもアルミニウム、チタニウム化合物が含まれており、Natta法との本質的な相異はみられないが、改良法といえるだろう。

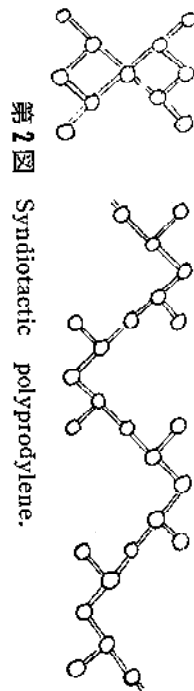
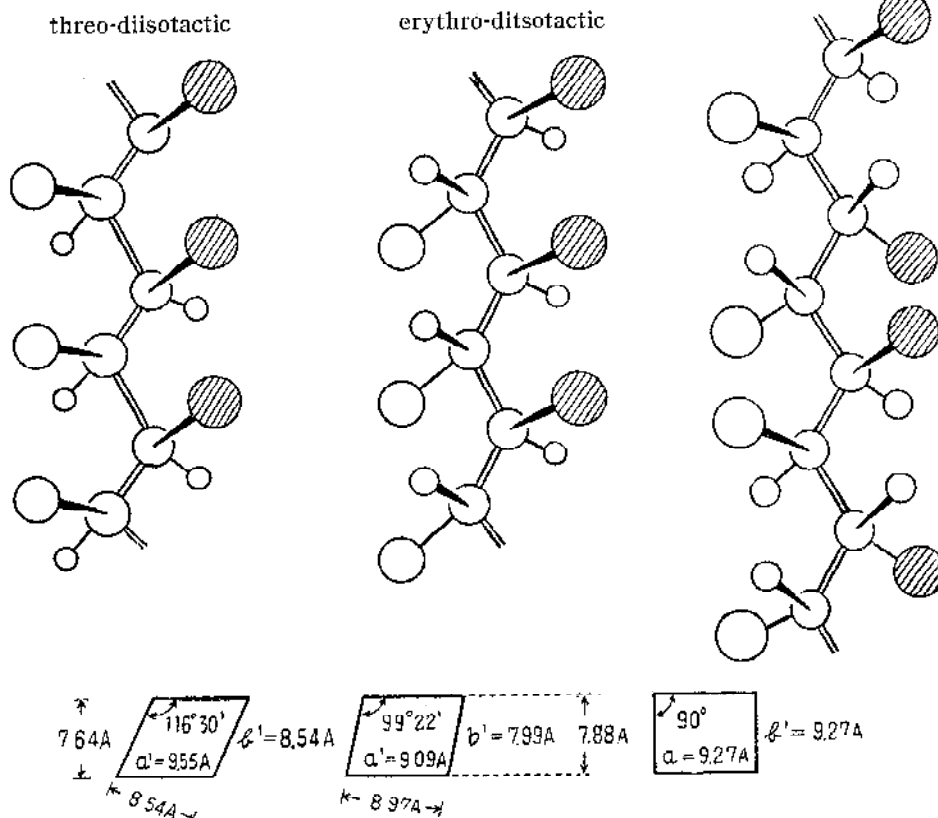
Natta⁹⁾は最近に Isotactic polypropylene に続いて, syndiotactic polypropylene の合成を行ない, その結晶構造を決定している。繊維軸の方向からみると, Isotactic polypropylene chain は helical に並んでいるが, Syndiotactic では 8 の字型に並んでいる。第 2 図にその結晶構造を示す。合成法は全く明かにされていない。

プロピレンのラジカル重合を行なった例はないが, Andreev ら¹⁰⁾はプロピレンとアクリロニトリルの共重合を, γ線照射によつて行なわせている。また過酸化ベンゾイルによつても, 同様に共重合すると報告している。

5. Stereoblock polymer

プロピレンの重合によつて生ずる polypropylene は,

第 3 図 共結晶ポリマー



Atactic, isotactic なポリマーの外に, Stereoblock polymer が存在する。たとえば $AlEt_3$ と $TiCl_4$ で重合させたポリプロピレンを, アセトン, エチルエーテルで抽出後, n-ヘプタン抽出し, この抽出部より得たポリマー (I) と, これをさらにジイソプロピルエーテルで抽出したポリマー (II) の機械的性質を示すと第 3 表の如くである。

第 3 表

ポリマー	結晶性	極限引張り強さ	伸長
n-ヘプタン抽出	50~70%	1 kg/mm ²	380%
ジイソプロピルエーテル抽出	20%	0.5kg/mm ²	850%

すなわち n-ヘプタン抽出後のジイソプロピルエーテル可溶分は, Stereoblock polymer であると述べている。しかも 100%の可逆弾性伸長を有するという。

6. Di-isotactic polymer (第 3 図参照)

プロピレン, スチレンなどは $CH_2=CH-R$ 型のモノマーであるが, この場合には, よく知られているように, 3 回ラセンの Isotactic polymer が生成する。しかし, $R'CH=CHR$ 型のモノマーを用いるときは, "di-tactic" polymer が生成する。この中には threodiisotactic と erythro-diisotactic と di-syndiotactic の三種がある。Natta は $CHD=CH-CH_3$ は 1-deutero propene について ditactic polymer の存在を報告している¹³⁾。

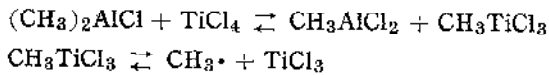
7. 共結晶ポリマー

(Co-Crystalline polymer)

共結晶ポリマーは, Reding & Walter¹⁴⁾によつて合成された。すなわち従来の共重合においては, 共重合体が結晶性を持つことは少く, 結晶性が著しく減少したり, 全くなくなってしまう場合が多い。わずかにエチレンと一酸化炭素¹⁵⁾, エチレン-ビニルアルコール系¹⁶⁾について共結晶ポリマーが知られていた。Reding は 3-メチル-1-ブテンと 4-メチル-1-ペンテンの共重合を行ない, 第 3 図に示すように, 共重合体の結晶単位格子の変化することを見出している。

8. Ziegler 触媒の解明

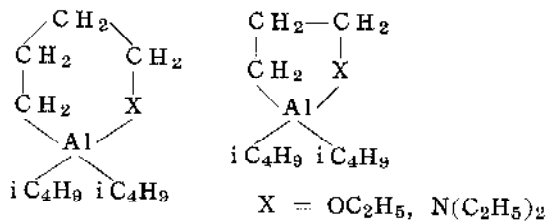
Ziegler 触媒は、非常に複雑な作用を持つことから、触媒の本体は諸説が多くて、はつきり掴めていないようであるが、Beermann は、最近 Ziegler 触媒の本質を究める一つの手懸りを与える研究を発表している。AlEt₃, TiCl₄ では TiCl₄ は AlEt₃ によつて還元され三価になることは知られていた。Beermann は CH₃TiCl₃, C₂H₅TiCl₃, i-C₄H₉TiCl₃ の合成に成功している。メチル化合物についていえば



すなわち CH₃TiCl₃ は真空蒸留または昇華によつて単離され、深紫色をした結晶で m.p. 28~9°C であるという。

CH₃TiCl₃ 単独でもエチレンの重合に有効であり、AlEt₃ などを加えると高分子量のポリマーが生成する。アルキルアルミニウムをアルキル基の供給源と考えている。また Karapiuka ら¹⁹⁾ も AlMe₃ と TiCl₄ より CH₃TiCl₃ の合成に成功している。CH₃TiCl₃ と VCl₄ または VOCl₃ を組合わせて、エチレンが重合することを認めている。

有機アルミニウム化合物で、酸素、窒素を含む次の如き化合物が Zaharkin によつて合成され、これは有機アルミニウム化合物の分子内錯化合物である。



9. α-オレフィンよりの高分子

T. W. Campbell¹⁸⁾ は、種々のポリ α-オレフィンを LiAl(decyl)₄ と TiCl₄ 触媒により合成している。第4

表に結晶性と融点を示す。

第4表 α-オレフィンよりの高分子

モノマー	結晶性	融点(°C)
CH ₃ -CH=CH ₂	High	165
CH ₂ =CH-CH ₂ -CH ₃	"	125
CH ₂ =CH-CH ₂ -CH ₂ -CH ₃	"	75
CH ₂ =CH-(CH ₂) ₃ -CH ₃	None	None
CH ₂ =CH-CH(CH ₃) ₂	High	310
CH ₂ -CH-(cyclohexane ring)	High	305
CH ₂ -CH-CH ₂ -CH(CH ₃) ₂	High	235
CH ₂ -CH-CH ₂ -CH ₂ -CH(CH ₃) ₂	Medium	110
CH ₂ -CH-CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -CH(CH ₃) ₂	None	None
CH ₂ -CH-CH ₂ -CH(CH ₃) ₂	Medium	157~160
CH ₂ -CH-CH ₂ -CH ₂ -(cyclohexane ring)	Medium	225
CH ₂ =CH-CH(CH ₃) ₂	High	>350
CH ₂ =CH-CH ₂ -C(CH ₃) ₂ -CH ₂ -CH ₃	Medium	>350
CH ₃ -(CH ₂) ₁₅ -CH-CH ₂	Medium	100
CH ₂ -CH-CH ₂ -(cyclohexane ring)	Medium	230
C ₆ H ₅ -CH=CH ₂	High	250
C ₆ H ₅ -CH ₂ -CH=CH ₂	Medium	230
C ₆ H ₅ -CH ₂ -CH ₂ -CH=CH ₂	Medium	160
C ₆ H ₅ -CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -CH=CH ₂	None	None
C ₆ H ₅ -CH ₂ -CH=CH ₂	None	—
CH ₂ =CH-CH(CH ₃) ₂	Medium	>360

10. 立体規則性高分子

現在までに知られている立体規則性ポリマーの主なものを、第5表に示す。

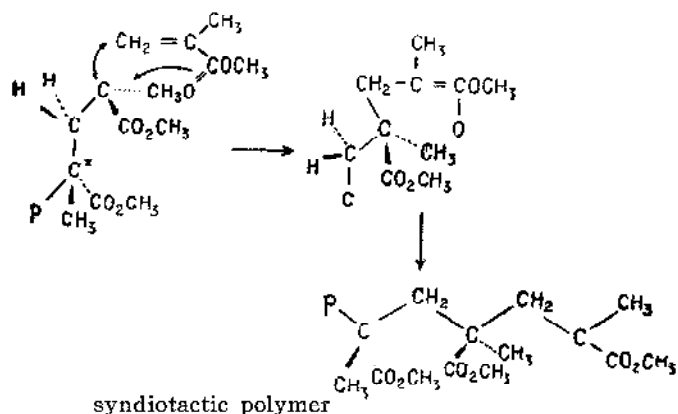
第5表 結晶性立体規則ポリマー

A モノマー	密度 g/cc	融点 °C	繊維周期 Å	繊維周期辺りのモノマー単位の数
エチレン	0.96	137	—	—
プロピレン	0.92	175	6.50	3
ブテン-1	0.91	120	6.50	3
ペンテン-1	0.87	70	6.60	—
3-メチルブテン-1	0.90	300	6.84	4
ヘキセン-1	—	— 55	—	—
4-メチルペンテン-1	0.83	235	13.85	7
4-メチルヘキセン-1	0.86	188	14.0	7
5-メチルヘキセン-1	0.85	130	6.50	3

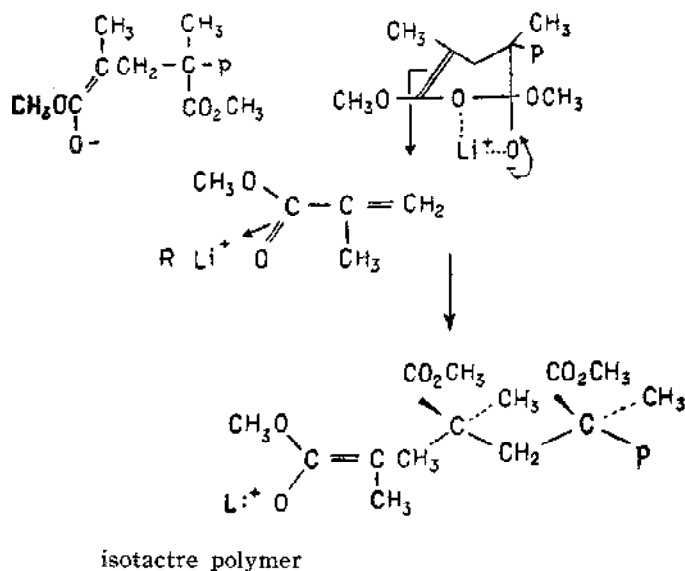
4.4-ジメチルペンテン-1	—	320	—	—	
オクテン-1	—	38	—	—	
ドデセン-1	—	45	—	—	
オクタデセン-1	—	70	—	—	
スチレン	1.08	230	6.65	3	
B モ ノ マ ー	触	媒	ガラス遷移点 °C	融 点 °C	備 考
メタクリル酸メチル	低温ラジカル重合		115	>200	Syndiotactic
”	炭化水素中のアニオン重合		45	160	Isotactic
市販メタクリル酸メチル	—		104	—	Random
第三級ブチルアクリリレート	Li 分解体		—	72	結晶性
”	—		—	37	無定形
プロピレンオキシド	EeCl ₃ , 80°C	エーテル中	—	72~75	Isotactic
ビニルイソブチルエーテル	BF ₃ OEt ₂	低温	—	—	結晶性

立体化学的な立場から、D. J. Cram²¹⁾ はメタクリル酸メチルの重合機構を研究している。すなわちメタクリル酸メチルは、重合方法によつて、Syndiotactic, Isotacticが生ずるが、Cramによると次のように説明されている。

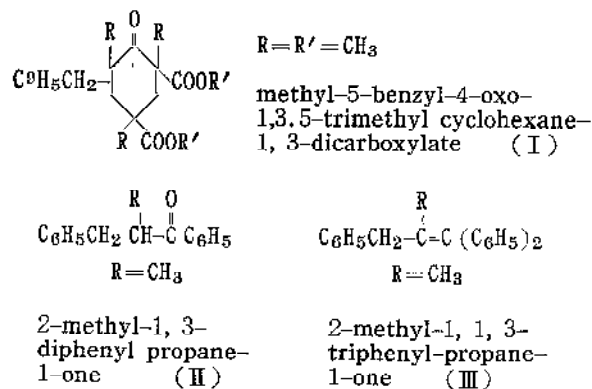
i) ラジカル重合または dissociating solvent 中のアニオン重合



ii) non-dissociating solvent 中のアニオン重合



Goode ら²²⁾ は、メタクリル酸メチルのアニオン重合の停止機構として、一分子停止反応を述べ、たとえば PhMgBr による重合結果では、ポリマーの外に



を単離し、(I)化合物を3%で得ているところから、分子内停止反応を明確化した。このこと酸は、メタクリルメチルアニオンがスチレンを重合させる能力のないことを示し、スチレンのアニオンの場合と全く異つた事実である。これはアニオンが、それぞれ異なる反応様式を示すものとして、重要な実験事実である。

立体規則性ポリマーの生成条件の一つに、溶媒の作用が重要視される。Burleigh²³⁾ は塩化ビニルの重合において、脂肪族のアルデヒドが、通常のラジカル重合反応においても、良好な結晶性ポリマーを与えることを報告している。

第6表 ポリ塩化ビニルのアルデヒド中での重合

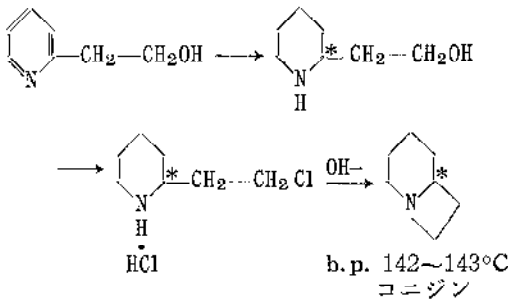
アルデヒド	IR. D635/D692	X線写真 (結晶性)	η red
HCHO	1.6	low	0.74
アセトアルデヒド	2.2	medium-low	0.17
プロピオンアルデヒド	2.8	high	0.07
n-ブチルアルデヒド	3.7	”	0.03
n-ペンチルアルデヒド	3.0	”	0.05

n-ヘキシルアルデヒド	3.1	"	0.08
n-ヘプチルアルデヒド	2.7	"	0.08
n-オクチルアルデヒド	3.4	"	0.08
n-ドデシルアルデヒド	3.7	"	0.11

低粘度で、分子量は低いが、良好な結晶性ポリマーが得られることは注目に値すると思われ、今後、溶媒の作用機構が立体規則性ポリマーを与える一要因と考えられねばならぬことを示している。

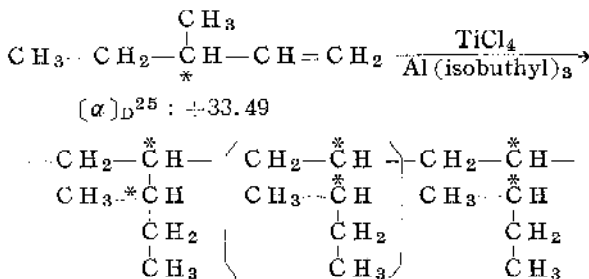
11. 光学活性高分子

光学活性ポリマーは、生体高分子に関連して、興味ある問題となつている。Lavagnino ら²⁴⁾ は、コニジンを次の過程で合成している。



このコニジンの重合は、M. S. Toy & C. C. Price²⁵⁾ によつて行なわれている。すなわち 2-(β-オキシエチル)ピペリジンを光学分割し、β-クロル誘導体を経て、アルカリで閉環すると、d および l-コニジン ($[\alpha]_D \pm 71^\circ$) が得られる。これを BF_3 または BF_3OEt_2 で重合させると開環重合が起つて、m. p. $94^\circ C$ ($[\alpha]_D -140^\circ$ (または $+140^\circ$) の d (または l) ポリコニジンが得られる。X線廻折では、すぐれた結晶性を示す。

また、Bailey²⁶⁾ は光学活性な 3-methyl-pentene を合成し Ziegler 触媒で重合させると、光学活性なポリマーが得られることを報告している。



このポリマーの atactic fraction は $[\alpha]_D^{23} +94.9^\circ$ で、isotactic fraction は $[\alpha]_D^{25} -257^\circ$ で、しかも dl 体からの isotactic fraction とは、異つた結晶性ポリマーであると述べており、分子不斉重合として重要な報告の一つと思われる。

12. アルデヒドの重合

アセトアルデヒドの重合について、Letort²⁷⁾ が過硫

酸アンモンを用い $-80^\circ C$ で行なつた研究があつたが、Natta²⁸⁾ は $AlEt_3$, $Zn(C_4H_9)_2$, $Al(C_2H_5)Cl$ を用い、 $-78^\circ C$ で、isotactic polymer を得ている。プロピオンアルデヒド、n-バレロアルデヒド、iso-ブチルアルデヒド、n-ヘプチルアルデヒドについては、 $AlBr_3$, $AlCl_2(C_2H_5)$, BF_3OEt_2 を用いて成功している。

また Novak ら²⁹⁾ は高圧重合について報告している。

今後詳細な研究が行なわれることと思われる。

以上石油化学系の高分子合成の重要な問題について述べて来たが、不足している点多々あることは免れ難い。オキサイドの重合や縮合系高分子については割愛した。

また、オレフィンから誘導される種々の高分子合成については、またの機会に譲りたいと思う。

参考文献

- 1) Chem. & Eng. News. Sept. 7 (1959)
- 2) F. Strain ら; J. Am. Chem. soc. **72**, 1254 (1950)
- 3) G. Natta, J. poly. Sci. **34**, 531 (1959)
- 4) G. Natta, Chim. e. Ind. **39**, 733 (1957), **39**, 743, 825 (1957)
- 5) N. G. Gaylord & H. Mark, Linear and Stereoregular Addition polymers. p 509 (1959)
- 6) G. S. Kolesnikov, Izv. Akad. Nauk. S.S.S.R., Otdel. Khim. Nauk, 1958, p 242
- 7) Chem. & Eng. News. Aug. 31 p 38 (1959)
- 8) Sun oil, 日本特許公報 35-3394, 34-4789, 35-5291
- 9) G. Natta, Makromol. Chem. **35**, 94 (1960)
- 10) L. N. Andreev. et. al., Izv. Akad. Nauk, S.S.S.R., Otdel. Khim. Nauk **1959**, 1507
- 11) G. Natta, J. poly. Sci. **34**, 21 (1959)
- 12) G. Natta, J. poly. Sci. **34**, 531 (1959)
G. Natta, 日本特許公報 35-4234
- 13) G. Natta, J. poly. Sci. **43**, 142 (1960)
- 14) F. P. Reeding & E. R. Waeter, J. poly. Sci. **37**, 555 (1959)
- 15) C. W. Bunn, Nature **161**, 929 (1948)
- 16) C. W. Bunn, J. Appl. phys. **25**, 820 (1954)
- 17) C. Beermann, H. Bestian, Ang. Chem. **71**, 618 (1959)
- 18) T. W. Campbell & A. C. Haven, J. Appl. poly. Sci. **1**, 73 (1959)
- 19) G. L. Karapinka, J. J. Smith & W. L. Carrick, Am. Chem. Soc, Division of polymer chemistry, April. (1960)
- 20) P. I. Zaharkin ら, Izv. Akad. Nauk, U. S. S. R. Otdel. Khim. Nauk. **1960**, 1039

- 21) D. J. Cram ら, J. Am. Chem. Soc. **81**, 2748 (1959)
- 22) W. E. Goode ら, Am. Chem. Soc, Division of polymer chemistry, April (1960)
- 23) J. F. Gillespie & P. H. Burleigh, Am. Chem. Lo C., Division of polymer chemistry, April (1960)
P. H. Burleigh, J. Am. Chem. Soc. **82**, 749 (1960)
河合, 堤; 高分子化学, **17**, 475 (1960)
- 24) E. R. Lavagnino ら, J. Am. Chem. Soc. **82**, 2609 (1960)
- 25) M. S. Toy & C. C. Price, J. Am. Chem. Soc. **82**, 2613 (1960)
- 26) W. J. Bailey ら, Am. Chem. Soc., Division of polymer chemistry, April (1960)
- 27) M. Letort ら, Compt rend. **241**, 1765 (1955)
249, 274 (1959)
- 28) G. Natta ら, Makromol Chem. **37**, 156 (1960)
- 29) N. Novak ら, Can. J. Chem. **37**, 1710 (1957)