

合成高分子の進歩

大阪大学基礎工学部 結城平明

1. はじめに

近年における高分子工業の発達を目をみはるばかりである。衣、食、住や運輸、通信など、われわれの日常生活ばかりでなく、合成高分子はいまや宇宙開発といったような面にまで、不可欠の材料として使用されている。また、たとえば、ごく最近市場に姿をあらはした合成皮革をとってみてもわかるように、合成品といえば天然物の代用品のように考えられていたひと昔の時代とは異なり、現在のそれはもはや天然には得られない新しい機能をそなえた新しい材料物質といってよい。

高分子工業は大量の消費が見込まれる合成繊維、合成樹脂、合成ゴムの三つを中心に発達して来たのであるが、この大量消費につながるための低廉な資源を石油化学に求め、ますます規模を大きくして、その繁栄を競っている。また最近では接着剤や塗料などにつぎつぎと素晴らしい性能をもったものが開発されて、従来面目を一新し、これまで考えられなかったような広汎な応用面を開拓しつつあることは衆知のところである。

さらに、合成高分子にはすでにイオン交換樹脂の例で知られているように、必ずしも大量に生産されている訳ではないし、また用途も限定されているが、特殊な、たとえば電導性、感光性、酸化還元作用などの種々の機能をもったものが、多数研究されており、中には生産されているものもある。

このように多彩な進歩を示しつつある合成高分子の全容を紹介することは限られた紙数では不可能であるし、また筆者のとても及ぶところではない。ここでは比較的最近開発され、また話題に上っている幾つかの合成高分子について記し、責をふさぐことにする。

2. 分子量が均一なポリスチレン

高分子の合成に従事する者にとっては、その素材を使って、これを思い通りの形の高分子に仕立て上げる (tailor する) ことは最も大きなよろこびの一つである。思いの形といっても、それは化学構造だけでなく、立体構造も考えなければならない。しかし、それ以外に合成

高分子にとって特有の、宿命的な性質と考えられていたのが、その多分散性、すなわち生成する高分子の分子量が一定ではなく、常にかなりの巾の分布をもっていることであった。ところがモノマーや溶媒、触媒などを完全に精製した上でアニオン重合を行なうと、一定の分子量の分子だけでできたポリスチレンを得ることができるといことが約10年ほど前に見出されていたのであるが、こんどアメリカでこのような単分散ポリスチレンが、小規模ながら製造され、物性研究用に売り出されることになった。分子量既知 (2万~100万の範囲) で価格は10gあたり約12ドルということである。実用上の価値はともかくとして、高分子の合成という点からは見逃すことのできない一つの進歩といえることができる。

3. ポリオレフィン

高圧法でつくったポリエチレンは比重0.92、融点107°Cで、低圧法ポリエチレンに比べて比重も小さく、融点も低い。これは高圧法ポリエチレンには分子に枝分れがあり、これがその結晶化を妨げているからである。全く枝分れをもたないポリエチレンは比重0.98、融点132°Cである。

いわゆるポリプロピレンが結晶性であるのは、それがアイソタクチックで、分子がラセン構造をとるからである。つまり、自由に屈曲する糸は互いに並び難いが、 π こよりのように棒状になると互いに寄り集って規則正しく配列することが可能となり、分子間力が十分大きく、結晶を形成することができるからである (図1 I)。その比重は0.92、融点176°Cである。最近ポリ-4-メチルペンテン-1 (図1 II) が注目され出している。これは比重0.83、融点235°Cで、ポリプロピレンよりもさらに耐熱性がすぐれている。

4. ナイロン (ポリアミド)

ナイロンの強さはそのアミド基 $-\text{CONH}-$ によって分子間に形成される水素結合に基づいている。図2

したがって、分子中にアミド基の多いほど、もっと正確に云えば $-\text{CONH}-$ 基当りの CH_2 の数が少ないほど丈

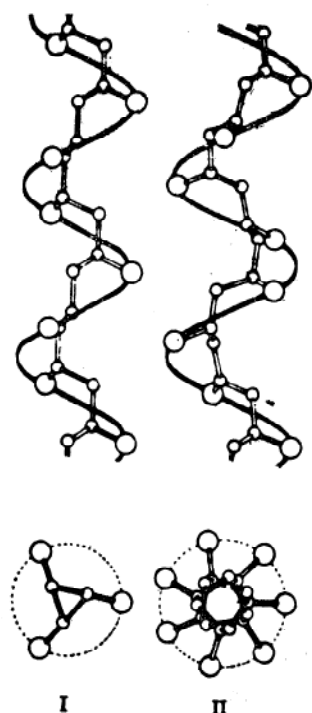


図1 I ポリプロピレンのらせん構造 (○は-CH₃)
II ポリイソブチレンのらせん構造 (○は-CH₂-CH<CH₃>CH₃)

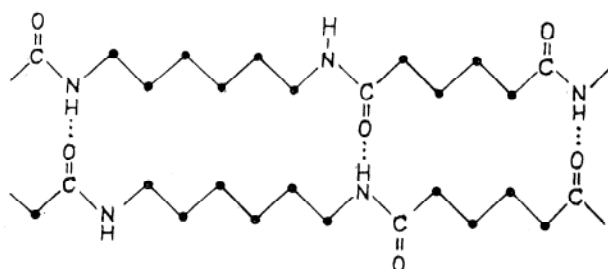
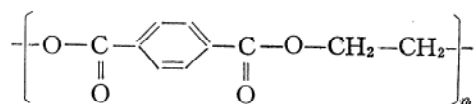


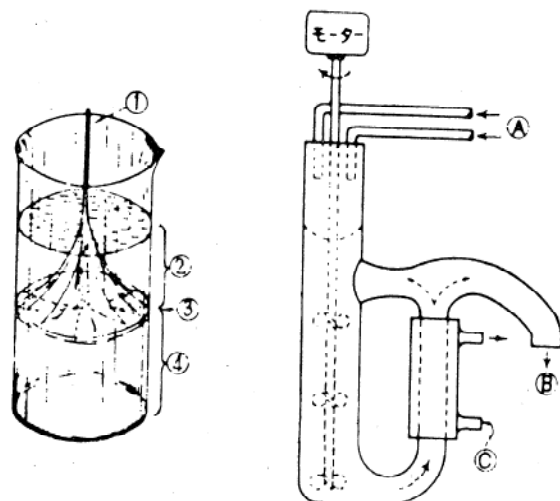
図2 ナイロン-66 (mp, 267°C) の水素結合 (・はCH₂)

夫なナイロンが出来るはずで、それはまたより高い融点と吸湿性を持つと考えられる。また、ポリエステル繊維 (テトロン, mp 265°C) があのように高い融点と大き



な強度を持っているのは、その中に含まれている平面状のベンゼン核の存在のために分子が剛い、すなわち分子の屈曲性が少いということが主な原因になっている。一般に分子鎖中にこのような環構造があると、その高分子の融点は向上する。それならば、このテトロンのように分子鎖中にベンゼン核を入れてポリアミドをつくったならば、すばらしく融点の高い、また強力な高分子が生れるはずである。ところが、実際にこのようなナイロンはあまりにも融点が高く、また溶剤に溶け難いため、高

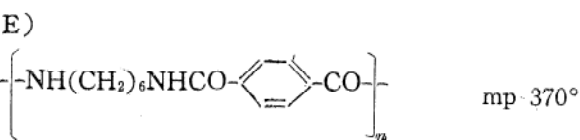
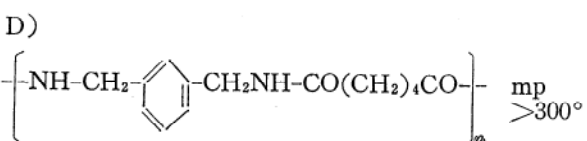
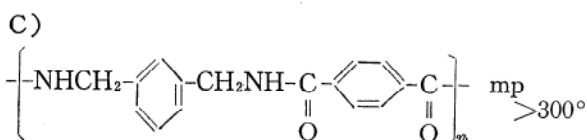
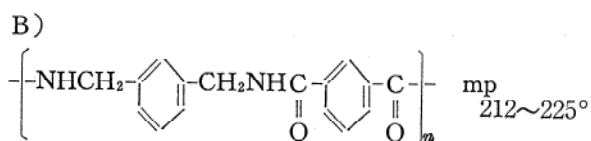
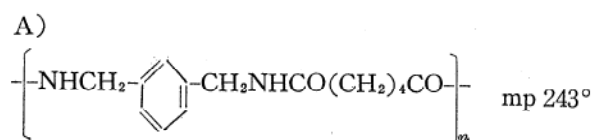
温で熔融状態で行なった従来の一般的なナイロン合成法ではつくることが出来なかった。数年前にジアミンと酸塩化物を反応させる界面重縮合 (図3)、あるいは低温溶液重合が新しく開発された結果、このようなポリアミドが合成可能になったばかりでなく、数多くの特徴ある高分子、とくに耐熱性高分子が合成されるようになった。

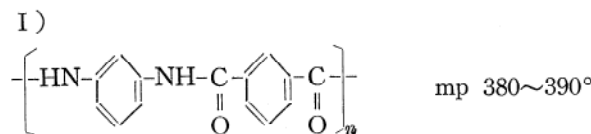
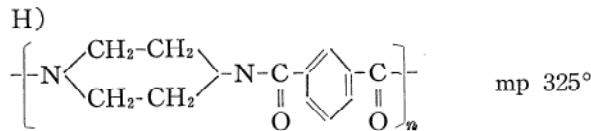
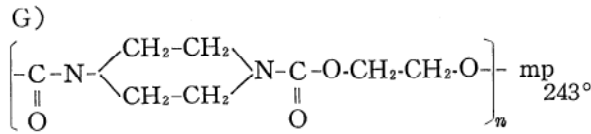
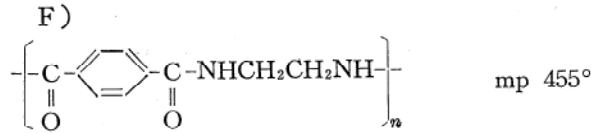


① ちぢめられたフィルム ④ 原料溶液
② ジアミン水溶液 ⑤ 生成ポリマー懸濁液
③ 界面で生じつつあるフィルム ⑥ 冷却水

図3 界面重縮合

次に最近注目を浴びているポリアミドの幾つかを並べてみた。それぞれの化学構造と融点を比較してみると面白い。

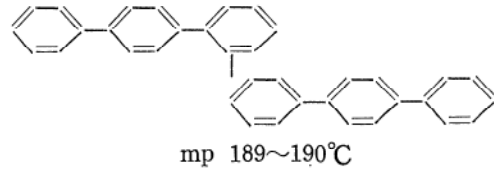
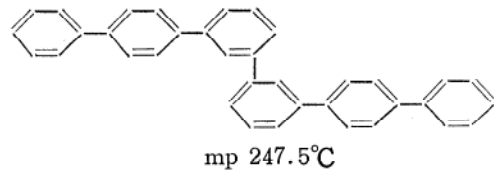
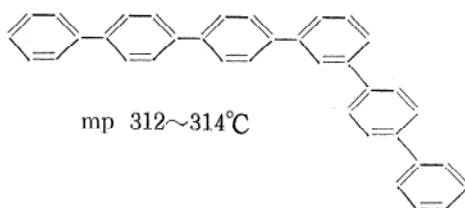
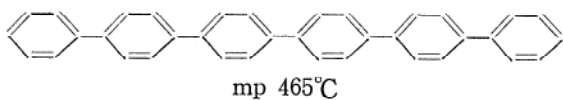




AとDは isomorphous, で両方の繰返し単位を含むような共重合体では融点は下らないでDの多いほど高い, 両者の中間の値をとる. Gはテトロン(二次転移点80°C, 吸水性1%)によく似た融点, 二次転移点(60°C)であるが吸水性がずっと大きい(12%). Iは du Pont 社から HT-1 の名称で生産されているもので, ナイロン6などに比べてヤング率が非常に大きい. その紡糸には5%の LiCl を含む DMF に溶した溶液が使われるということである.

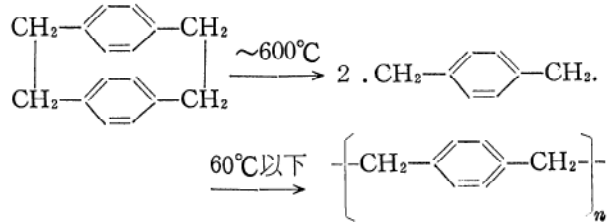
5. ベンゼン核を含む高分子

上に示したように, ポリマー鎖のくり返し単位の中にベンゼン核が入ると著しく融点が上昇することがわかる. 上述のポリアミドではベンゼン核はほとんど meta 置換体が使われているが, これには理由があるのであって, 若し para 置換体を用いると, 分子の対称性がよくなる結果, 結晶性がさらに向上して熔融も溶解もしないような物質になってしまうからである. このような分子の対称性と融点の関係を Sexi phenyl の異性体で示す次のようになる.²⁾



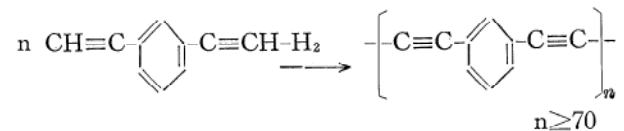
ベンゼンの重合によってもっと重合度の高いポリ-p-フェニレンが合成されており, 分子全体が共役系を形づくっているために黒色の不溶不融の粉末で半導体の性質をもっている.

p-キシレンを真空中で高温に加熱するとキシリレンラジカルとなり, 冷処で凝縮する際に重合してポリ-p-キシリレンになることはかなり以前から知られていたが, 最近 Union Carbide 社でその新しい製法を開発し, その製品に Parylene と名付けた³⁾. それはp-キシレンを水蒸気中で約 950°Cに加熱して二量体とし, 精製後これを真空中550°Cに加熱, 分解し, 室温付近に冷却, 重合させるものである.



その特徴は被覆しようとするものの上に凝縮させることによって, 100 Å という極めて薄いフィルムにすることができることである. その融点は400°Cで, 電気絶縁体として非常にすぐれており, ポリスチレンの1/5の厚さで同じ特性が得られるということである.

次のようなポリ-ジエチルベンゼンもつくられている.



この物質は100°C以上でクロルベンゼンやニトロベンゼンに溶解, 透明で丈夫なフィルムをつくることことができる. そのフィルムに火をつけると, 瞬間的にポリマー中の水素だけが燃えて, 跡にフィルム状の炭素が残るということである. この場合も meta 置換体であればこそフィルムになり得るのであって, 同様にして para 異性体のポ

リマーもつくりことができるが、これは100°Cで分解する不溶性の粉末である。

うまくつくれるかどうかは別として次のような非常に面白いポリマーの合成を考えている人もある⁵⁾。これはIとIIから液-液界面で重合反応を行なって、二次元の網状単分子層ポリマーを形成させるもので、水は通すが水和したイオンは通さないような孔の大きさをもっている(図3)。その目的は逆浸透法によるカン水-真水転

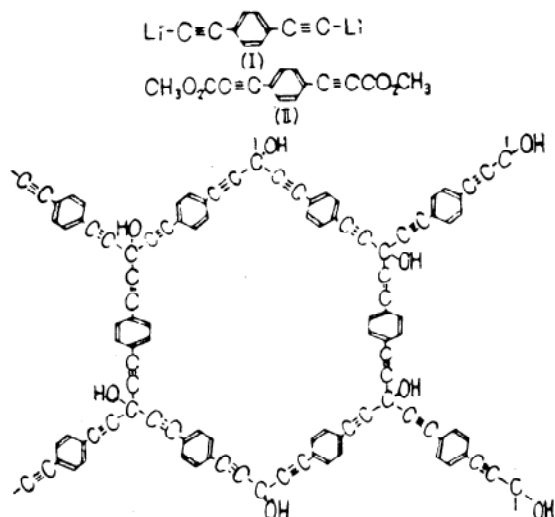
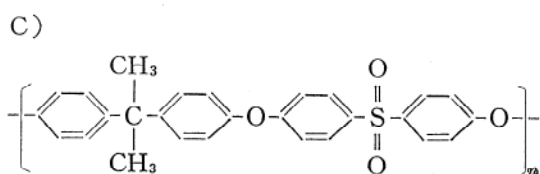
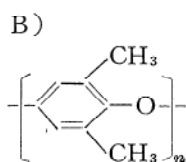
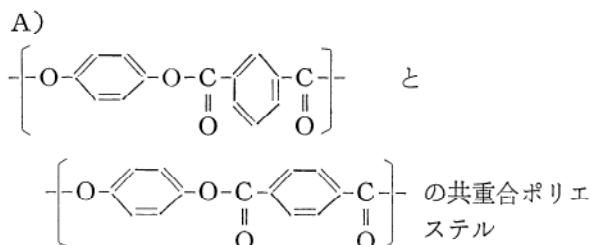


図 4

換装置用の半透膜をつくらうというのである。

以上のほかに次のような高分子が開発されている。



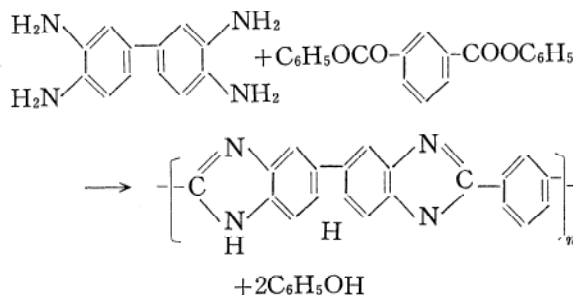
A(Super polyester), B(Polyphenylene oxide) は G. E. 社, C(Polysulfone) は UCC 社で開発されたもので、Aはブラウン管のフェイスとコーンの接着に使われ、一般の陰極線に使用して数ヶ月間 10^{-7} mmHg 以上に保持されるということである⁶⁾。B, Cはともに脆化温度が低いのが特徴で、Bは $-170^{\circ}\sim+190^{\circ}\text{C}$ 、Cは $-110^{\circ}\sim$

$+150^{\circ}\text{C}$ の間で強靱性を保持することができるといわれている。

6. 耐熱性高分子

有機化合物を不活性気体中で加熱すると、一般に次のように変化するというのである⁷⁾。すなわち $200\sim300^{\circ}\text{C}$ で分子中の弱い結合が切れて揮発性部分はガスとなり、残りは橋かけと二重結合が増し、黒い不溶不融の無定形物質、または橋かけが少く、二重結合の多いピッチ状物質になる。 $450\sim500^{\circ}$ から芳香族平面を含む炭素構造と呼ばれる固体となり、以後 1800° まで、この平面構造の大きさ、および重なりが増して、いわゆる無定形炭素または微晶質炭素となる。 $2000\sim3000^{\circ}$ でグラファイトに見られる三次元的規則性が生じて来て、人造黒鉛ができる。このようにして得られる熱処理物は、不活性気体中では処理温度以上 2500° 付近まで、強度は低下しないどころかむしろ増加するくらいであるが、空気中では酸化を受けるので、黒鉛化したものでも $450\sim500^{\circ}\text{C}$ が安定を保つ限界である。

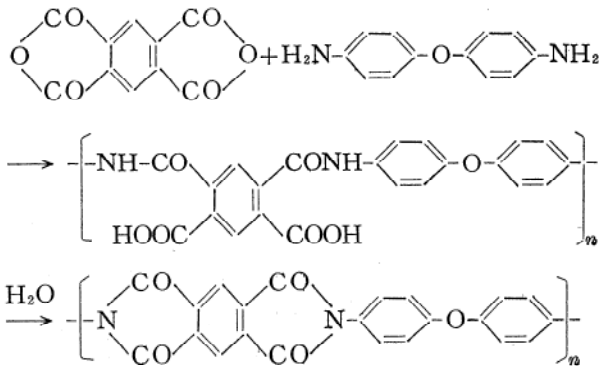
Marvel はコークスや骨炭の構造を参考にして、種々のポリマーを合成して、その耐熱性をしらべた結果、分子中に $-\text{CH}_2-$ のような脂肪族部分が存在するとどうしても 350°C までに分解が起りはじめ、より高い耐熱性を与えるには芳香環ばかりでできた高分子であることが必要なことを知った。そして、ついに空气中 450° から極めて徐々に分解を始め 770° でも溶融しないポリベンツイミダゾールの合成に成功した⁸⁾。



この物質はあらかじめ溶液中で重合させて得られた低重合物を真空下ボールミル中で固相で 400° に加熱してさらに重合度を高めるという方法でつくられた。高重合体はDMSOに溶け、糸やフィルムにすることができる。

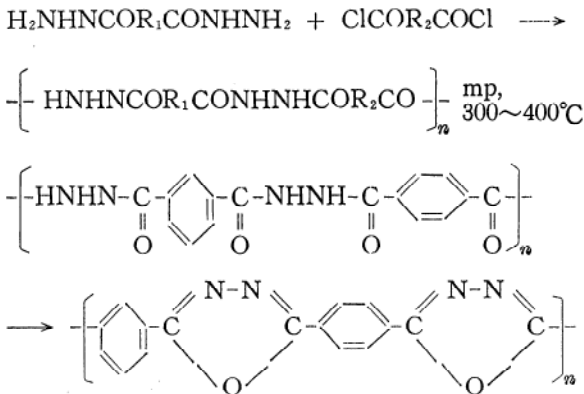
このような芳香環ポリマーはややもすると不溶不融となって成型が不可能になる。先づ可溶な状態の高分子を合成し、それをあらかじめフィルムとか糸状に成型した後さらに反応を進めて芳香環を形成させるというような方法をとれば、この難点が解決される。du Pont社ですでに工業的に製造されているポリイミド(H-film,

Vespel) がこれに該当する⁹⁾。先づピロメリット酸無水物と芳香族ジアミンからポリアミドをつくり、これを成型した上で加熱脱水して閉環させる。

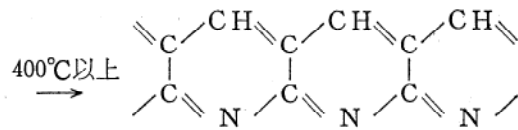
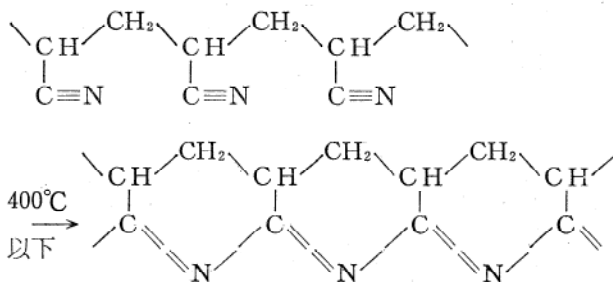


これは空气中 260°C までなら連続使用に耐え、短時間ならば 500°C 近くまで安定である。そのフィルムで赤熱した電熱器のニクロム線を覆っても何の変化も起らない。ブルックリン工科大学の Mark 博士の講演会でのデモンストレーションをご覧になった方もあることと思う。同様なポリアミドが多数開発されている¹⁰⁾。

またポリヒドラジドから誘導されるポリオキサジアゾールも同様で、芳香族系のもは 400~500°C まで安定だといはれている¹¹⁾。

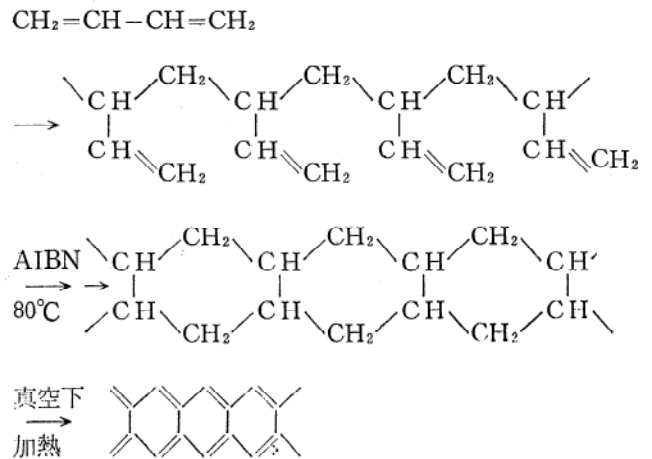


前述の有機化合物の炭化と同様な熱処理で繊維を処理したものに炭素繊維あるいは黒鉛繊維がある。原料の繊維としてはレーヨンやポリアクリルニトリルが用いられているようである。後者については熱処理により次に示すようなはしご型の高分子に変化することが知られている¹²⁾。



このようにして得られた炭化物は不活性気体中で高い安定性を持つと同時に、その共役二重結合によって電気伝導性を示すようになる。

1,2-ポリブタジエンから同じように残っている二重結合を利用してはしご型のポリマーをつくることことができる。この場合は環化反応にラジカル重合触媒が使われる。



これを真空下に加熱して芳香化すると Poly(acene) が得られる。これは黒色で、1,2-ポリブタジエンのときに紡糸することが出来、また発泡剤を加えてフォームにすることも可能で、織物あるいはフォームの形で Poly(acene) にもって行くことができる。グラファイトに極めて類似した構造をとっているので非常に耐熱性が高く、プロパンガスの炎によって加熱しても変化しない。また極めて堅牢で人が乗ってもつぶれないということで、建築材料としての用途が期待されている。Pluton, Dactor などの名前で生産されており、600°C の液体ナトリウムも侵されないところから原子炉の冷却部の資材に利用が見込まれているという話である。¹³⁾

7. 導電性高分子

チーグラー型の触媒でアセチレンが重合され、共役ポリエー型の高分子が得られて、半導体としての性質(比抵抗値 $10^9 \sim 10^{10} \Omega \cdot \text{cm}$)を示すことが知られて以来、半導体高分子の合成が注目を引くようになった。上にのべたポリアクリルニトリルの熱処理物も、高分子半導体として大いに喧伝されたものである。この物質については大東氏らによって詳しい研究が行なわれ、次の表に示すような熱処理条件と比抵抗値の関係が得られている¹⁴⁾。

表1 熱処理ポリアクリルニトリルの導電性

熱処理条件 (3時間°C)	室温の比抵抗値 ($\Omega \cdot \text{cm}$)	共役結合の数
250 (空气中)	1.2×10^{16}	13~24
250 (真空中)	7.7×10^{16}	9~15
300 "	1.2×10^{15}	11~20
350 "	1.0×10^{15}	17~30
400 "	4.0×10^{11}	25~50
450 "	1.6×10^9	35~70
500 "	2.2×10^6	40~80
550 "	1.6×10^3	50~100
600 "	1×10^2	70~140

有機半導体が共役系の分子で構成されることを考えると、先に述べた芳香系耐熱性高分子がその候補に上るのであろう。実際には分子全体が共役系を形成しているものは少ないが、たとえばポリピロメリットイミドは熱処理によってすぐれた性質の有機半導体を与えるということである。H-film を真空中で550°C~850°Cに加熱したもので、これまでに合成された有機半導体には見られない電導性 ($5 \times 10^{-2} \Omega \cdot \text{cm}$, 25°C) を示し、しかも工業的に使われている無機半導体の使用限界である200°Cよりも遥かに高温でも半導体の性質を示すということである。図5に示すような不対電子の多数分散している特異な構造をとっているものと推定されている¹⁵⁾。

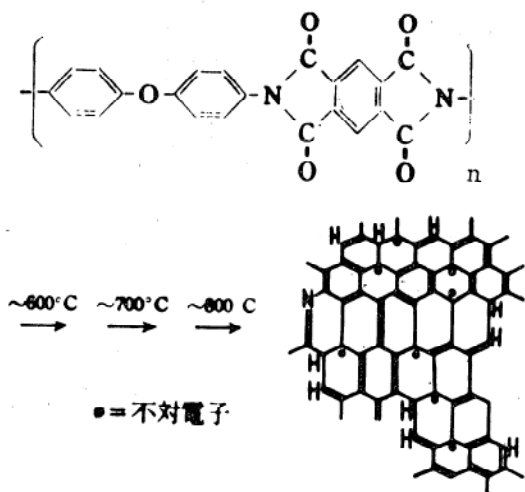
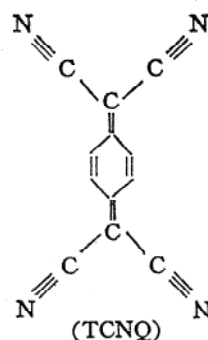


図5 ポリピロメリットイミドの熱分解

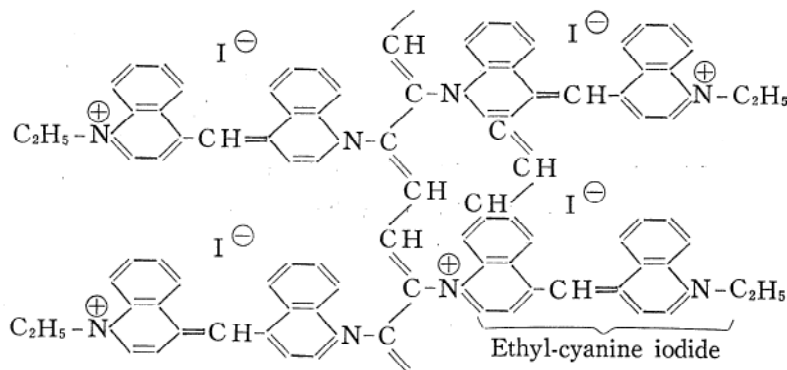
一方最近 G.E. によってこれらとは全く趣を異にした導電性プラスチックが発表された¹⁶⁾。これは7,7,8,8-テ

トランアノキノジメタン (TCNQ) の陰イオンとポリ-2-ビニルピリジン誘導体のようなポリマー陽イオンからできていて、100°C まで機械的にも化学的にも安定である。



る。 10^{-3}mho/cm の高い導電率を示すといわれている。液状またはペースト状で使用され、塗料のように塗ることができる。一方、有機高分子が超電導を示し得るという可能性が論じられて¹⁷⁾、この方面の研究者に大きな話題を呼び起している。

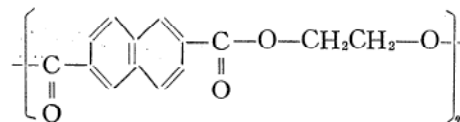
Bardeen, Cooper, Schrieffer (1957) の超電導の理論をもとに考え出されたもので、



上に示したような構造をもち、電子は共役二重結合でできた主鎖の上も、側鎖のエチルシアニン基の二つの窒素原子の間も自由に移動することができる。金属の超電導が0°Kに近い極低温でないと現れないのに対し、この有機高分子では常温でも超電導状態になり得るということである。このような高分子を純粋な形で合成することはなかなか難しそうであるが、多くの困難を克服してつぎつぎと新しい高分子の合成が行なわれている現状をみると、その合成もあながち夢ではないように思われる。

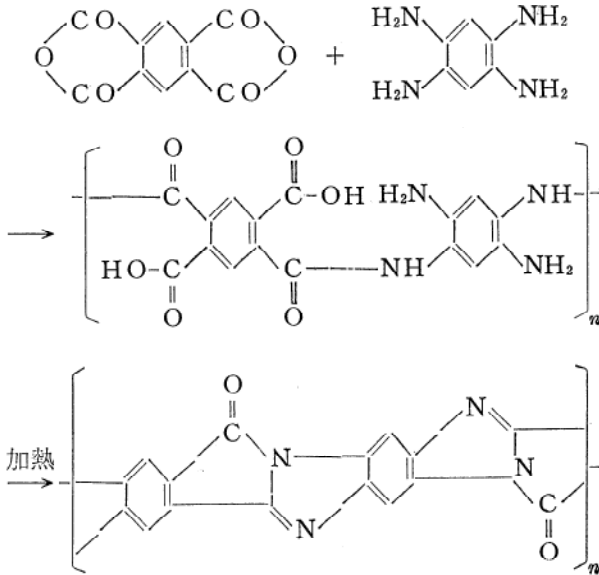
8. 宇宙環境に耐える高分子

アメリカ航空宇宙局では耐放射線性高分子としてこれまでマイラーを対象にしていたが、その研究によると、複素環芳香族重合体は宇宙船の材料として特に有望だということである¹⁸⁾。中でも最も有力なのは poly(ethylene 2,6-naphthalene dicarboxylate) で、



生産と技術

これはテトロンに似た性質をもっているが、放射線によって橋かけし、1,000メガレントゲンに耐える。もう一つの有力な物質は polyimidazopyrrolone で、次のようにして合成されたはしご型のポリマーである。

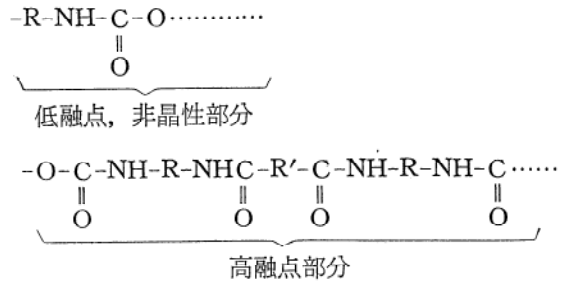
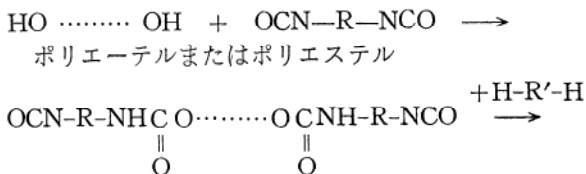


航空宇宙局では Pyrrone と呼んでいるが、これは10,000メガレントゲンでも始めの性質を失わず、熱分解グラフアイトに近い耐熱酸化性を持つといわれている。

9. 新しい形式の橋かけ

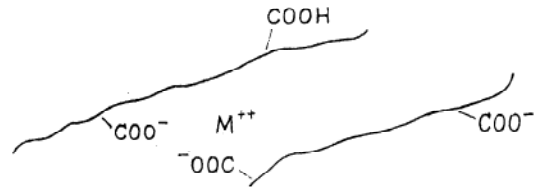
ゴムは非晶性の高分子に加硫（橋かけ）したものである。加硫しないままでは、高分子の分子間力が弱いために、力を加えると分子は流れてしまって弾性が得られない。しかしながら、これまでの弾性体のように、化学結合で橋かけをしてしまったのでは、それを改めて思いのままの形に成型することが出来ない。ちょうど前述の耐熱性高分子の芳香環を閉じてしまったのと同様である。ここでも新しい工夫が新しい高分子を生み出した。弾性糸 (Spandex) である。

弾性糸は次のようにしてつくられる。両端が OH のポリエステルまたはポリエーテル（分子量1500~2000, 非晶性、または低融点）をジイソシアナートと反応させて両端に -NCO 基を持たせ、これにジアミン、ヒドラジン、グリコールなど (H-R'-H) を反応させてポリマー間をつなぎ、適当な長さに延長させたものである。

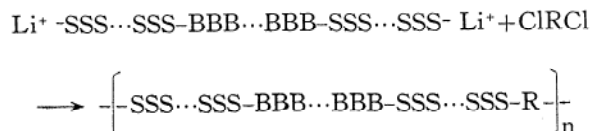


この高融点部分は C=O と NH 基がたくさん存在するので分子間に形成される水素結合で、互いに寄り集って結晶を形成する。その部分が橋かけと同様の効果を与え、いわば物理的に橋かけが行なわれたと考えることが出来る。しかも適当な溶媒を用いると、水素結合が切られるのでポリマーは可溶性であり、自由に成型、紡糸することができる。du Pont 社製品の商品名 Lycra という like rubber の意味だそうである。

最近エチレンと他のビニル化合物の共重合が盛んに行なわれるようになった。幾つかの新しい製品があらわれているが、それらの中で最も注目を引いているのが Ionomer¹⁹⁾ である。これは少量のカルボキシル基を含むポリエチレンで、たとえば数%程度のメタクリル酸をふくむ共重合体である。ポリエチレンは元来結晶性であり、メタクリル酸の量は少いから、そのままではこの物質の性質はポリエチレンとあまり変りがない。しかし -COOH 基を金属でイオン化するとその性質が大きく変化する。とくに多価イオンの場合にはそれによって橋かけが行なわれることになる。性質で最も顕著なのは透明性で、20~30%イオン化すると大部分の球晶が消失し、70%程度イオン化したものでは結晶化は完全に妨げられ、ガラスのように透明になる。イオン結合がセグメントの運動を抑制するからで、そのほか強靱性、耐油性などが著しく向上し、溶解性も非常に小さくなる。



少しこれらとはちがうが同巧異曲と考えられるものに Thermolastomer がある。これは スチレン(S) とブタジエン(B) のブロック共重合体で、



分子量約10万，高温（70～80℃）で可塑性を示し，室温では弾性体である。ポリスチレンの部分が橋かけの役割を果たしているものと思われる。

以上幾つかの新しい高分子について紹介したが，最初に述べたように，このほか感光性高分子や酵素模型，あるいは Mechanochemical 系を構成する高分子など，われわれの興味をそそるものが沢山ある。ここに述べたのは合成高分子の進歩の中のごく一部であることを記してこの稿を終える。

文 献

- 1) *Chem. & Eng. News*, **43**, [41] 63 (1965)
- 2) J. A. Cade, A. Pilbeam, *J. Chem. Soc.* **1964**, 114,
- 3) *Plastics Tech.*, **11**, [3] 23 (1965); *Modern Plastics*, **42**, [3] 133 (1965)
- 4) A.S. Hay, *J. Org. Chem.*, **25**, 1275 (1960)
- 5) 妹尾, 高分子 **13**, 283 (1964)
- 6) 高分子 **13**, 65 (1964)
- 7) 大谷, 高分子, **14**, 374 (1965)
- 8) H. Vogel, C.S. Marvel, *J. Polymer Sci.*, **50**, 511 (1961)
- 9) du Pont, 日本特許公告, 昭37-92 (1962)
- 10) *Chem. & Eng. News*, **42**, [34] 24 (1964)
- 11) A. H. Frazer, et al., *J. Polymer Sci.*, **A2**, 1147~1181 (1964)
- 12) A. V. Topchiev, *J. Polymer Sci.*, **A1**, (1963)
- 13) H. Mark, 講習会 (1965年6月, 東京)
- 14) 井口, 大東, 高分子, **13**, 272 (1964)
- 15) S.D. Bruck, *Polymer*, **6**, 319 (1965)
- 16) *Plastics Tech.*, **10**, [10] 15 (1964)
- 17) W. A. Little, *Sci. Am.*, **211**, [2] 39 (1964)
- 18) *Chem. & Eng. News*, **43**, [20] 39 (1965)
- 19) *Chem. Eng.*, **71**, [22] 90 (1964)