

石油より高分子化合物の製造

(合成繊維、合成ゴム、プラスチック、エラストマー等)

大阪大学教授
工学部応用化学科

堤

繁

石油よりの高分子化合物の製造が工業的な緒についたのは約25年前で、最近に於けるこの方面の生産増は著しい、これ等の製造原料として最も重要なものはエチレン、プロピレン、イソブチレン及ブタジエンでそのまゝの形で重合せしめる場合もあるし、又これからつくられた、塩化ビニル、スタイレン、アクリロニトリル及メタアクリル酸エステルが単量体として用いられることもある。その他低級炭化水素の酸化で得られた無水醋酸又はフォルマリン、石油から得られたグリセリン、無水フタル酸、シクロヘキサン及びアンモニア、或はベンゼン、キシレン、アセチレン等も主要原料として使用される。

1952年米国で生産された石油化学最終製品の割合は次の如くで、合成ゴムが第一位を占め合成繊維、プラスチックが全生産高の15~14%を占めている。

合成ゴム	20%	表面被覆用	8%
自動車及飛行機関係	17%	爆発物	2%
合成繊維	15%	食料用	2%
プラスチック	14%	石油関係	1%
農作物用	11%	その他	1%
洗滌剤	9%		

次に石油より得られる高分子化合物をエチレン系、プロピレン系、イソブチレン系、ブタジエン系、含酸素化合物系に區別して概説してみる。

1. エチレン系

高分子化合物の製造に最も好く用いられるのはエチレンである、エチレンの資源としては古くはエタノールが用いられ、独乙ではアセチレンの部分水素添加による方法が工業化したと報ぜられたが、現在では何と云つても石油の分解又は精製ガスが最も有利な原料である事は万人の認める所である。

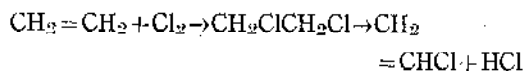
石油の分解によるエチレン又はプロピレン等のオレフィンの製造法としてはパイプスチルによる方法、特に水蒸気を1,000°C以上に過熱して油蒸気と混じてオレフィンの収量を増加せしめる方法が主として用いられたが、蓄熱炉式の水蒸気-空気を交互に導入する方法が普及し、最近では熔融アルミナの Pebble を用いる流動式の Pebble heater が Portable の形で普及し、又低級ガス状

炭化水素分解用として Wulff 型の往復式のものが登場して来た。

エチレンから誘導される高分子化合物製造の単量体としては塩化ビニル、アクリロニトリル、スタイレン等を挙げる事が出来る。

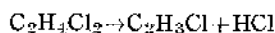
A. 塩化ビニル

我国では塩化ビニルの製造はアセチレンと塩酸からつくられているが、米国では現在エチレンを原料とする方法による生産高が全体の45%を占めている。エチレンよりの塩化ビニルの製造は次の化学式による。



エチレンと塩素との反応は1.05~1.10:1.00モル比の割合に37.7~48.8°Cで両者を混じ、多量の反応生成物の存在の下に100~120°F(37.7~48.8°C)、10~20lb/in²の下に反応させる。その収量90~95%、二塩化エチレンを塩化ビニルに変化せしむるには熱的方法或は苛性曹達法を用いる。

熱的には二塩化エチレンを900~950°F(482~510°C)で熱分解すると次式に従つて、その約50%が塩化ビニルに変化する。



未反応二塩化エチレンを循環させると塩化ビニルの収量は95~98%に達する。

苛性曹達法では二塩化エチレンと苛性曹達(6%溶液)のモル比を2:1として290°F(143°C)、150lb/in²の条件の下に短時間処理すると定量に近い収量で塩化ビニルが得られる。而してエチレンと塩素から計算した塩化ビニルの収量は90%と云われている。

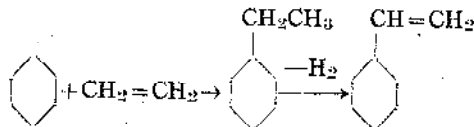
塩化ビニルから得られたポリ塩化ビニルは100に対し50又はそれ以上の可塑剤を混じて屈曲性のシート、フィルム、管をつくり、その他の各方面の用途は説明するまでもない。又醋酸ビニル又はアクリロニトリルとの共重合物はそれぞれ特有の用途をもっている。又旭ダウ会社から販売されている Saran の原料として塩化ビニリデンがある、これもエチレンを塩素化して1,1,2-トリ塩化エタンを経て、これの脱塩酸によつてつくられるものである。

米国に於けるビニル系樹脂の生産高は年と共に激増し

1941年に2,000万lbであつたものが、1946年に15000万lbとなり、1950年には34,000万lbに増加し、今後益々増加する傾向にある。

B. スタイレン

スタイレンはエチレンとベンゼンを原料としエチルベンゼンを中間体として製造される、



エチルベンゼンは塩化アルミニウムの存在の下に200°F (93°C)、常圧より少し高い圧力の下にベンゼンとエチレンとを反応せしめ、1回反応のベンゼンの変化率は30~40%で、未反応ベンゼンを循環せしむる事により96%に達する。ベンゼンの水含有量は最高30ppmに制限され、塩化アルミニウムの促進剤として硫酸又は塩化エチルを適当量添加する。

エチルベンゼンの脱水素によるスタイレンの製造は水蒸気の存在の下に行われる場合が多い。

即ち1lbのエチルベンゼンに対し2.6lbの水蒸気を使用する。10%の水蒸気を混じたエチルベンゼンの蒸気を570°F (521°C)に予熱し、別に1,310°F (710°C)に過熱した水蒸気と混じて触媒の温度を1,166°F (630°C)に一定にする。かくして、得られた生成物中のスタイレンの含有量は約37%である。

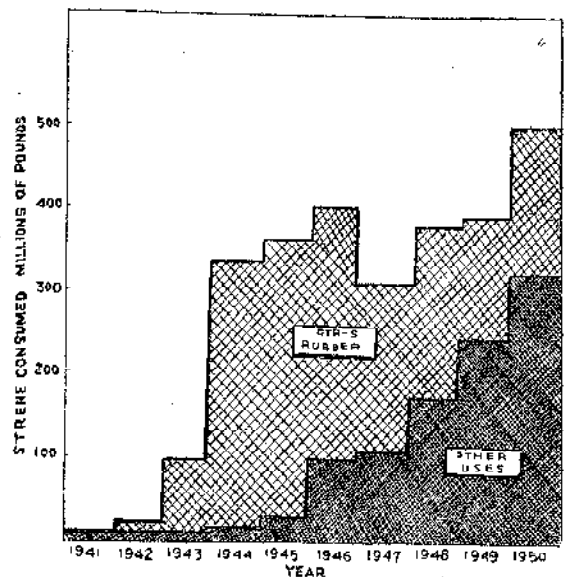
スタイレン合成用触媒としては色々の提案があるが、工業的に用いられている一例を示すと、Standard Oil Development Co. のものはZnO 75%、Fe₂O₃ 15%、K₂O 9%、CuO 5% 又は MgO 72.4%、Fe₂O₃ 18.4%、K₂O 4.6%、CuO 4.6%からなつている。

スタイレンの重合の場合には単量体の純度が問題で、先づ37%を含んだ生成物を、硫黄を重合防止剤として使用し、194°F (89°C)を越えざる温度に於て175mmHgの減圧下にてベンゼン、トルエンと分離し、更に35mmHgの減圧下にて32~38 Platesの精溜塔を用いて未反応のエチルベンゼンと分離して純粋にする必要がある。スタイレンを貯蔵する場合には重合防止剤として10ppmの第三級ブチルカテコールを添加する。

スタイレンの重合物であるポリスタイレンは無色透明の熱可塑性樹脂で特に優れた絶縁性をもつているため高周波の方面に用途が多く、又最近ではセルロイド、エポナイト等に代つて各方面の用途が頗る多い。

又ブタジエンとの共重合物は独乙ではBuna-S、米国ではGRSと云われる合成ゴムで石油化学最終製品の王座を占めている事は前述の如くである。

GRS 合成ゴム及その他の用途に用いられたスタイレンの生産額の1941~1950年に於ける変化は図次の如くで



第1回 スタイレンの消費量

ある。

スタイレンの増産に伴い、ベンゼン消費量も増加するわけで、1952年の各製品別ベンゼン消費量を示すと次の概の如くなる。

1952年ベンゼンの月別消費量 (単位千屯)

用途	業界調査	BDSA*調査
スタイレン	283	75
アニリン	43	43
合成洗剤	33	53
DDT	29	46
BHC	16	20
無水マレイン酸	12	16
ジクロロベンゼン	10	53
モノクロロベンゼン	10	
ナイロン	83	192
ニトロベンゼン	10	
デフェニル	10	
溶剤その他	26	
合計	720	864

*Business and Defense Service Administration

この表からみるとスタイレン製造用に用いられたベンゼンの量は全体の32~39%に相当する。

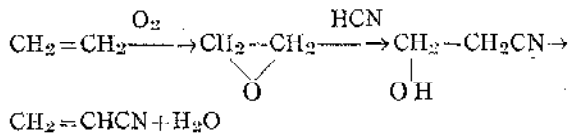
なお、筆者の研究室に於てもスタイレンの重要性にかんがみエチルベンゼンの脱水素の研究を行つているが、最近銅クロム触媒を用い、600°Cで減圧下にて行い一回の通過で60%までの収量でスタイレンを得る事に成功した。

C. アクリロニトリル

アクリロニトリルはアセチレンと青酸から合成されるのが普通であるが、エチレンを原料とする場合には先づこれを酸化エチレンに変へ、次で次式の如く青酸と反応せしめてエチレンシヤンヒドリンとなし、脱水してアク

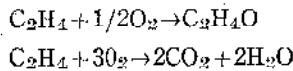
生産と技術

リロニトリルとする。



酸化エチレンの製法としてはエチレンをクロロヒドリンに変へ、次でこれを苛性曹達で脱塩化水素して製造する方法も従来行われているが、最近ではエチレンの直接酸化の方法が登場した、即ち空気とエチレンの混合物をアルミナゲル上に附着せしめた銀触媒（約30%）上に温度 400~600°F (204~315°C)、圧力100~150lb/in²で反応せしめる、酸化エチレンの収量は55~65%（エチレンに対し）で経済的な収量は55%以上と云われている。工業的には二段法が用いられ一段でエチレンの35~50%二段で50~70%が変化する。

この反応の欠点は次式の如く酸化エチレンと同時にこれと略等量の炭酸ガスが副成する事である⁴⁾。



筆者の研究室ではこの反応を減圧下で行い、炭酸ガスの副成を抑制する事が出来る様になつた。

次に酸化エチレンと青酸との反応はアルカリ触媒と生成物中に10%の水を含む様に水を加へ、125~131°F (52~55°C)で行はしめ、酸で中和後減圧下で蒸溜して脱水してアクリロニトリルとする。収量は88~90%と云はれる、アルカリ触媒としては色々の提案があるが、代表的な例を示すとデメチルアミンと苛性曹達の混合物である。

アクリロニトリルが工業的に生産されたのは1939年で American Cyanamide Co (Walters, N. J.) によつてブタジエンとの共重合による耐油性の合成ゴム、Buna N, Hycar OR, Peirbunan 及 Chrnignm 等の原料として用いられたのが初めである。その場合の生産能力は年2,800万lbであつたが、日米戦の開始と共に増加し、1944年には3,700万lbに達した。

Perbuna 合成ゴムの製法の一例を示すと75部のブタジエンと25部のアクリロニトリルを乳化剤としてNekalを用い、Na₄P₂O₇、NaOHの存在の下にK₂S₂O₈を触媒として乳化重合せしめる。

併し合成ゴム関係の使用量は戦後半減し、それに代つて合成繊維への利用が目立つて増加した。

即ち塩化ビニルとアクリロニトリルとの共重合物は Vinyon⁵ の名で Carbide and Carbon Chemicals Corp. により、又 Du Pont によつて、ポリアクリロニトリル繊維 Orlon⁶ が市販された。その他 Acrilan (ポリアクリロニトリル)、Dynel (アクリロニトリルと塩化ビニルの共重合物) の名で他社から生産されている。

D. ポリエチレン

ポリエチレンはエチレンの直接重合によつて得られる

唯一の高分子化合物でこれを製造する場合にはエチレンの純度が問題で99.8~99.9%まで精製する必要があると云はれる。

ポリエチレンは超高压の下にエチレンを重合して得られるが、これには二つの方式があり、一つは溶媒を用いない方法と他は水又は芳香族化合物を溶媒とする方法とである⁷⁾。

前者の所謂 Mass 電合法ではエチレンに600ppmの酸素を混合し375°F (190°C)に於て1,500気圧で行ふ、反応は比較的遅く1回の通過でエチレンは約25%が高分子化合物に変化する。

溶媒重合法では、圧力は前者に比して比較的低く約1,000気圧であり、溶媒は反応熱の拡散に役立つ。

20ppmの酸素を含んだエチレンをエチレン：ベンゼン：水=1.0：1.0：1.5の割合で375°F (190°C)の温度で約1,000気圧で反応せしめる。この場合水は100ppmの酸素を含んでおり、エチレンに加へた酸素と併せ重合触媒として役立つ、一回通過によるエチレンの變化率は17%である。

出来たポリエチレンの分子量は18,000~30,000で、絶縁材料、耐酸容器その他各方面に特殊な用途をもっている事は云ふまでもない。

触媒としては酸素の代りに有機の過酸化物とアルカリ金属が提案されているが、圧力は1,000~2,000気圧である。

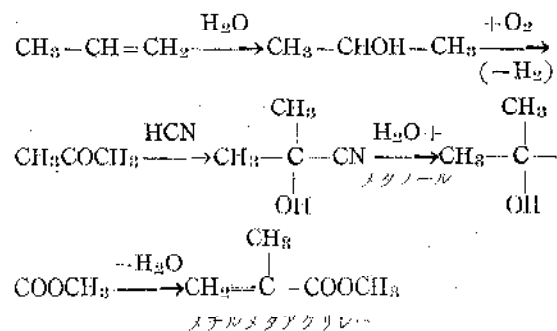
我国では京大の児玉研究室で半工業的試験がなされ、これに基いて住友化学、新浜工場に於て工業的試験がなされつゝありと聞いている。

II プロピレン系

ポリエチレンの様にプロピレンを直接に高分子に変へる事は難しいが、間接に高分子原料として使用され、1950年には88,000万lbのプロピレンがこの方面に向けられた。

A. メチル、メタアクリレート

プロピレンを先ず水合してイソプロピルアルコールとし、これを酸化又は脱水素によりアセトンに変じ、次で青酸とメタノールにより次式の如くメチルメタアクリレートとする。

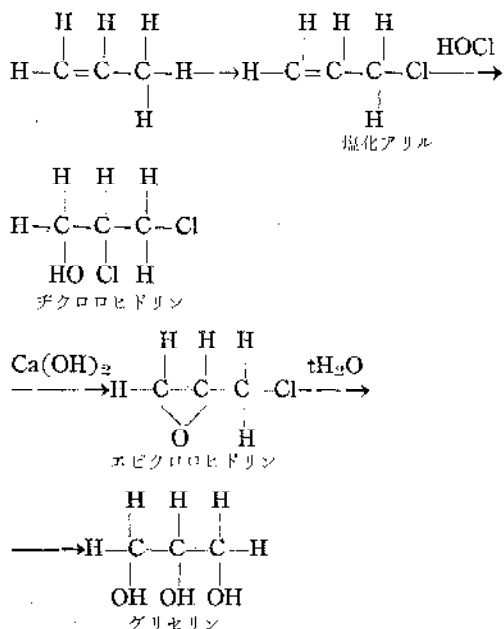


ポリメチルメタアクリレートは1936年頃から市販され、Du Pont の Lucite、Rohm and Haas の Plexiglas がこれに相当する、この重合体は優秀な光学的性質を有するため大戦中は戦時目的に使用され、年3,000万lbの生産高にまで到達したが、1949年に於ても2,200~2,500万lbを保持している。併しこの量は化学用に用いられたプロピレンの僅か2%であると云ふ。

B. グリセリン

グリセリンは最近流行のポリエステル系又はアルキッド樹脂の一原料をなすものである。アルキッド樹脂はマレイン酸又は無水フタル酸の様なジカルボン酸とジアチレン又はプロピレングライコール、グリセリンの様な多価アルコールとの縮合重合体である。

グリセリンはプロピレンから次式に従つて合成される⁸⁾。



先づプロピレンを 650~700°F に予熱し、冷たい塩素と急激に混合すると反応熱により 950°F (510°C) まで温度が上昇し反応が完結する。プロピレンと塩素との比は 4 : 1 で、プロピレンと塩素の変換率は夫々 25% 及び 100% である。

かくして出来た塩化アリルは塩素と水の存在の下に 85~100°F (29~38°C) で反応せしめてジクロロヒドリンとなし、次で石灰乳で 140°F (60°C) で処理してエピクロロヒドリンに変化せしめ、これを 10% の苛性曹達溶液で加水分解するとグリセリンが出来上る。

プロピレンと塩素からのグリセリンの収量は 75~80% である。

合成グリセリンの工業化は 1948 年 Shell Development Co. の Houston, Texas 工場で行はれ、年 3,600 万 lb の能力をもつていた、これは戦前の米国のグリセリン生産高

の約 20% に相当していた⁹⁾。

現在ポリエステル樹脂用グリセリンの需要は益々増加しつつあるが、プロピレンを原料とする合成グリセリンはその少部分を占めているに過ぎない。

III イソブチレン系

この系の高分子の代表的なものとしてはブチルゴムを挙げることが出来る。これは Standard Oil Co. of New Jersey の研究によつて 1941 年に初て工業化されたもので¹⁰⁾、1942 年 Rubber Reserve Co. によつて年 38,000 産を生産しており、戦争の開始と共に 1946 年には 73,000 産に激増し、その後でも 50,000 産を生産を継続している。

ブチルゴムはイソブチレンに少量のイソプレンを混じ塩化アルミニウムを触媒として -150°F (-101°C) で共重合せしめたもので、張力と屈曲に対する抵抗力が優れ、又天然ゴムに比べて不飽和度が少ないため、酸素に対する安定性が強い等の特徴をもつている。

又イソプレンを加へないでイソブチレンだけを重合せしめたものに Vistanex¹¹⁾ がある。

この重合体の分子量は重合温度により異なるが大体 10,000~2000,000 で、BF₃ を触媒として用いる方法が独乙の IG で行はれ Oppanol と名づけられている。イソブレン等のデオレフィンとの共重合物は分子量 40,000~80,000 で不飽和分 1~2% である。

III ブタジエン

ブタジエンが合成ゴムの重要な原料である事は云ふまでもない。

日米戦の勃発と共に南方のゴム資源を日本に占領されたため、米国は合成ゴムの助成政策を積極的に進め、Standard Oil Development が主体となつて関係会社と合同委員会をつくり、米国として最適であると思はれる合成ゴムの処方なきめたのが Mutual Recipe として知られるもので、これによつて産れたのが GRS (Government Rubber styrene) ゴムである。

この決定に基づいて 1941 年 5 月に Rubber Reserve Co. が年産 10,000 産の GRS ゴム工場を四基建設し、同年 12 月にはその二倍の 30,000 産となつている。その後米国全体の GRS ゴム生産高は 400,000 産となり、シンガポール陥落後には更に増加して 705,000 産となつている。

Mutual Recipe として知られる GRS ゴムの処方

ブタジエン	71
スタイレン	29
水	180
石鹼ブレーク	4.3

ドデシルメルカプタン

生産と技術

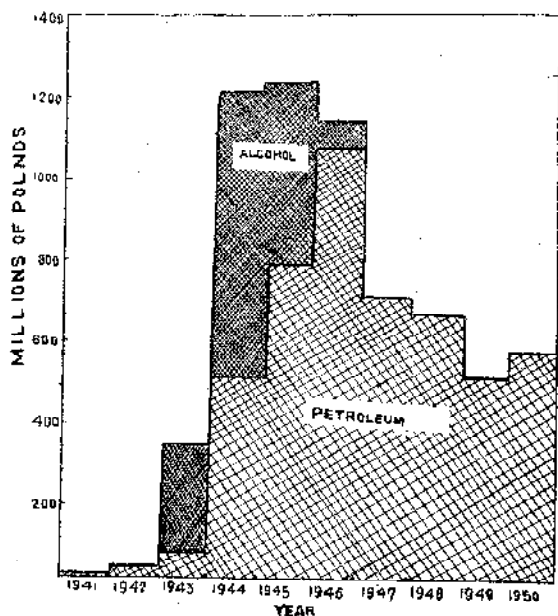
(D. D. M)	0.5
過硫酸カリ	0.23

の如くで過硫酸カリは重合触媒として又 D. D. M は重合調節剤として使用された、最初ブタジェン75、スタイレン25の割合に用いられた事もあつたがこの割合に共重合せず、重合体中のスタイレンの量が少かつたため、スタイレンを増量して29としたのである。

重合の温度は最初 122°F(50°C) で 12hr で78%の重合率であつたか、この様にして出来た合成ゴムは天然ゴムに比べて可成りの遜色があり、依つて1946年頃から低温で重合せしめる方法が発達し、Cold Rubber と称せられ、戦時中の最高生産高 760,000 種の 40%以上はこの Cold Rubber で占められていた。

さて GRS ゴムの主原料の一つであるスタイレンについては本文の I-B に於て述べたが、他の一つであるブタジェンをどうして製造するかが問題である。

第2回は1941~1950年の間に米国で用いられた原料別を示すもので1945年頃まではエチルアルコールが主要原料であり、GRS ゴムの工業的生産が始まつた 1941 年頃には石油よりのブタジェンの工業的製造方式が確立せず、古くロシアで行はれていたエチルアルコールよりの方式が採用されていたのである。



第2図 原料別ブタジェンの生産高

石油からブタジェンをつくる方法としては

- (1) 正ブチレンの脱水素
- (2) 正ブタンを脱水素してブチレンに変へ、次で更に脱水素する
- (3) 重質油を熱分解する

さて以上の方法によつて出来たブタジェンは他の成分と混在しその分離が一番問題である。

正ブチレンを主成分としたガスを原料とした場合の一方向通過の結果の一例を示す。

	原料(重量%)	生成物(重量%)
正ブチレン	80.0	60.0
ブタジェン	2.0	16.4
他のC ₄	18.0	16.0
重合体		1.0
燃料油及コークス		6.6

この場合の条件は圧力 60~80mmHg、水蒸気/ブチレン容積比=14~18、温度 1,175~1,225°F(634~663°C)である。

さてブタジェンの濃縮法としては溶媒法が主として用いられ、アンモニア性の 酸第一銅溶液が工業的に用いられたか、最近ではフルフラールを用いる提案もある。前者の方法で行つた結果を示すと¹²⁾

	原料(モル%)	ブタジェン生成物(モル%)
C ₈	0.2	0.3
ブタジェン	16.7	98.5 (最低)
イソブチレン	4.9	0.2
正ブチレン	92.8	1.0
ブタン	15.3	—
C ₅	0.1	—
	100.0	100.0

V 含酸素化合物系

この方面の工業的発達に大きな寄与をなしたのは Celanese Corp. of America で Texas の Bishop 工場が最大のものである、原料は主としてプロパンとブタンでこれの酸化によつてフォルムアルデヒド、アセトアルデヒド、酢酸、無水酢酸、メタノール及高級アルコールを製造し、これ等をプラスチック及樹脂に変化せしめる¹⁴⁾。

A. フォルムアルデヒド

フォルムアルデヒドと石炭酸からつくられるペークライト、又尿素—フォルムアルデヒド樹脂が主要なものである。フォルムアルデヒドは低級ガス状炭化水等の酸化により、又天然ガスを一度 CO と H₂ に変へ、これからメタノールを合成しこれを酸化して製造される。現在の米国の生産高は 20,000万lb でその80%はプラスチック製造に用いられている。

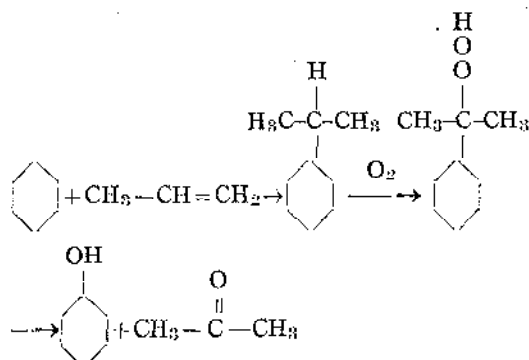
ペークライトの生産は1910年から始まつているが1930年に至つて、尿素—フォルムアルデヒド樹脂が登場し、これより少し遅れてメラミン—フォルムアルデヒドが市販される様になり、これ等三つの樹脂の生産高は1950年 55,000万lb に達している。

B. 無水醋酸

低級ガス状炭化水素の酸化によつて出来るアセトアルデヒド、アセトン、イソプロピルアルコール等はこれを醋酸又は無水醋酸にかへる事が出来¹³⁾、特にプロピレン-イソプロピルアルコールをへて出来たアセトンは無水醋酸の重要な原料である。醋酸又は無水醋酸が綿リントー又は木材パルプからのセルローズのアセチル化によるセルローズアセートの製造に必須のものである事は云ふまでもない。

C. 石炭酸

石炭酸はプロピレンとベンゼンを原料とし、得られたキューメンの酸化、次で酸分解によつて得られる¹⁴⁾。



キューメンの合成は硫酸又は固体磷酸触媒を用いてベンゼンとプロピレンとを反応せしめてつくる。かくして得られたキューメンはその中に少量含まれている α -メチルスタイレンを除去するためニツケル触媒で水素添加してその含有量を 56ppm 以下とする。

精製キューメンはステアリン酸曹達又はラウリル硫酸曹達で乳化したキューメン-水-水混合物中に 265°F(129°C) で空気を導入してキューメン・ヒドロ・パーオキサイドとなす、この場合一回の操作で約25%変化する。これを稀硫酸で分解すれば石炭酸とアセトンとなる。

生成物の割合は

	重量%
アセトン	8
キューメン	76
α -メチルスタイレン	1
石炭酸	14
アセトフェノン	1
	100

未反応キューメンを再使用する事により工業的には93%の収率で石炭酸が得られると云ふ。

石炭酸はベークライト製造の主要原料である事は前述の如くである。

VI その他の石油誘導体

シクロヘキサン又はベンゼンがナイロンの主原料とな

つていることは既に本誌一月号合成繊維特集号に詳記された所である。耐熱、耐化学薬品で有名なテフロンは四弗化エチレンの重合によつて出来るもので初原料はクロムホルムで、これもメタンを原料として得られる、又三弗化塩化エチレンの重合体は Kel-F と呼ばれている。

Aekyd 樹脂に就ては前記したが、グリセリンの相手となる無水フタル酸も又石油化学の対照となる、これは従来ナフタリンの空気酸化によつて得られていたが、1946年から Oronite Chemical Co. の Richmond Calif. 工場に於て¹⁵⁾ 隣接している Standard Oil Co. of Calif. のヒドロフォーマーで生産されるO-キシレンを用いて流動法により酸化して年700~800万lbの99.7%純度の無水フタル酸を生産していると報ぜられている。

O-キシレンと関係あるのはP-キシレンで、最近新聞紙上で屢々問題となつている新しい合成繊維 Dacron (米) Terylene (英) の主要原料であり、これはメタノールの存在の下に液相酸化してデメチルテレフタレートとし、これとエチレングライコールとを共重合せしめて得た重合体を溶融紡糸して繊維とする。これは繊維としての外、フィルム用として特に優れた性能をもつてると云はれる。

併しP-キシレンの資源をどう云ふ方法に求めるかが問題で o, p, m 化合物の分離の問題と閃聯して原料キシレン溜分が相当多量に生産されるに非ざれば、原料的に相当の困難にぶつかるであろう。

次にGulf Coast 系の石油を原料として Plafforming にかけた場合の結果を挙げて参考に供し度い。

原料油	I	II
I. B. P °F	220	220
E. B. P °F	275	285
トルエン %	4.1	3.3
C ₈ 芳香族 "	8.7	8.0
高級 " "	1.6	2.2
生成物		
O-キシレン %	7.0	10.0
m- " "	30.0	25.0
p- " "	13.0	13.0
エチルベンゼン "	22.0	14.0
高級芳香種族 "	17.0	18.0
パラフィン及ナフラン	11.0	20.0

メタキシレンの生成が多く、メタ化合物の大きな新しい利用法を見出す必要がある。

併し Du Pont はナイロンを減産しても Dacron を積極的に助成する方向に進んでおり、同会社の Kingston, N.C. の新工場は年 1,000万lbのDacron の生産能力をもつてると云はれる。

次にコールタールから得られるクマロン-インデン混合物は硫酸の作用によりクマロン樹脂となる事が知られているが、両化合物はやはり石油化学工業も共に延びて行くであらう。

VII 将来の問題

石油化学最終製品の王座を占めている合成ゴム工業は1953年7月末に過去12ヶ年間の政府経営を放れてその関係する28工場を民間に移す法案が議会を通過し、1955年1月末には完全に民間となることになつている。

1952年12月中頃に於ける天然ゴムの価格は 1lb 当り 34¢ (英国では 29 Pence) で次第に低下しつつあるが、これに対し合成ゴムのそれは 23¢ を持続し、これに抵抗して天然ゴムも 33¢ まで低下せられ、互に競走している。1952年の末には天然ゴムの割合は全ゴム量の38.5%であつたが、1953年1月末には43%となつている。今後新しい合成ゴムの実現によつて天然ゴムとの競走は更に激しくなるであらう¹⁰⁾。

現在石油化学工業で得られる高分子化合物の王座を占めるものはポリスタイレン、ポリ塩化ビニル、ポリエチン、アクリロニトリル重合体のような熱可塑性のものであるが、合成繊維方面にも新しい分野が開けて行くであらう、Dacron 等はこれからのものと思はれる。

石油化学工業も発展途上のものであり、今後の研究により恐らくと、数年の間に新しい高分子が相当産れ出るであらう、Shell Chemical Co. から出された石炭酸、アセトン及エピクロロヒドリンよりの Epon 系の樹脂¹⁷⁾、或はオレフィン例へば1-ブチレンとSO₂との共重合によつて得られるポリスルフォン系の樹脂等¹⁸⁾ は最近現れた代表的なものである。

結 び

筆者は本文を書いている間に電力値上の新聞記事を見た、これによつてピンと頭に来たのはこれによつてカーバイド引いてはアセチレンの価格が高くなるのではないかと云ふ事であつた。

石油化学工業の重要原料はエチレン、プロピレン、ブ

チレンそれにキシレンを含めた芳香族炭化水素でこれにアセチレンが加はり、これだけを確保すれば兎に金棒ではあるまいか。

カーバイド炉を密封炉にかへ、又酸素使用により合理化出来る一酸化炭素の利用を真剣に考へ、又アセチレンの製造を他の方法例へば Wulff Sachsse 法によつて価格を低下させる事も大きな問題である。

エチレン、プロピレンを利用する研究が日本でなぜ低調であつたが、これはこれ等のものが容易に入手出来なかつたこと、即ちボンベ入りにて入手出来れば誰でも進んでこの方面の研究に手を延ばしたであらうと筆者は考へている。

これ等の原料を如何に廉価に且つ多量に得るかを解決する事が日本の石油化学を振興させる上に最も重要なことではあるまいか。

新しい工業を実現させる前に、失づ基礎原料製造の技術を確立する事が最も重要であると云ふのは筆者の持論である。

引用文献

- 1) Petroleum Refiner, **32** No.11, 136(1953)
- 2) " " " " 160(1953)
- 3) Chem. & Eng. News, **32** 190(1954)
- 4) Petroleum Refiner, **32** No.11, 140(1953)
- 5) Chem. Eng. **55**, No.3, 120(1948)
- 6) Chem, Eng News, **20** 2063(1950)
- 7) Petroleum Refiner. **32** No.11, 184(1953)
- 8) " " " " 138(1953)
- 9) Chem. Eng., **55**, No.10, 335(1948)
- 10) Chem & Met. Eng., **50**, No.7 102(1943)
- 11) C. A., 731(1940)
- 12) Petroleum Refiner, **32**, No.11 150(1953)
- 13) Chem. Eng., **55** No.7, 136(1948)
- 14) Petroleum Refiner, **32**, No.11 156(1953)
- 15) Chem & Met, Eng., **53**, No.8 116(1946)
- 16) Petroleum Press Service, **20** No.9, 341(1953)
- 17) Chem. Eng., **57**, No.11, 192(1950)
- 18) Ind. Eng. Chem., **30**, 176(1938)