新 し い 高 分 子*

井 本 稔**

1. ポリオレフィン

ポリエチレン、ポリプロピレンはポリオレフィンの代表であるが、ポリブテンも加わってきそうである。昨年になってブテン-2も異性化重合してブテン-1の重合体と全く同じものになることがわかったが¹⁾、これで企業の意味は倍加した。

またプロピレンから得られる4-メチル-1-ペンテン²⁾のポリマー³⁾はICIからTPXポリマーの名で出るのが興味がある。

TPXポリマーは結晶性で、融点200°C以上、密度は一切のプラスチック中で最も小さく0.831~0.838、光の透過性は有機ガラスに近い、という。ポリオレフィンなので電気絶縁性、耐化学薬品性もすぐれている。耐熱性がポリプロピレンよりも40°Cも高く、ほぼナイロン級である点もとくに注目される点である。

ポリエチレンは共重合で新しい発展を迎えようとしている。アクリル酸塩との共重合体であるサーリン(デュポン社)はすでに有名であるが、一酸化炭素との共重合体は耐熱性になりうると言われ、また逆に他のモノマーとの共重合体は軟化点が低下し、さらに加工しやすいものになるものとして期待される。まだ成功しないが、ジエンとの共重合によりイオウ加硫しうる日が近づいている。そのことで固く、耐熱性で、加工しやすい新しいポリエチレンが生れるかもしれない。

2. 加硫を要しない弾性高分子

タイヤ、はきものなどのゴム加工において、もし加硫

工程を省くことができるならば、最大の技術革新となるであろう。それは常温にてゴム弾性をもつ線状高分子が高温で流れることである。ゴム弾性の理論は既知のことにぞくし、分子間の架橋で説明されている。したがって常温では化学的結合をしないが、所々に強く会合または結晶しうるような高分子が考えられねばならない。

すでにいくつかの商品が出はじめた。一例はスパンデックス合成繊維のある種に見られる。それは10倍にも伸びるが、溶媒に可溶であり、化学的結合の存在も疑わしい。またアメリカの商品見本として、押し出し加工の可能な弾性ゴムが出たという。それはブタジエンとスチレンとのブロックポリマーである。

[ポリスチレン]-[ポリブタジエン]-[ポリスチレン]

の形をしている。工業化は困難とは思われない。日本でも合成されはじめています。

Tobolsky らは⁴⁾ 酸化プロピレンからのポリエーテル(両端にOH基、分子量1800)に2,4-トリレンジイソシアネートを作用させ、それに*t*-Bu-OOHを反応させて次の過酸化化合物(I)を得た。

これを触媒としてスチレンを重合させると式(II)化合物となった。スチレンが再結合停止をするためであ

る。このものが「加硫を要しない弾性高分子」であるとの記載は無い。しかし印刷された報文の中では、それに近い方向を思わせるものの一つである。おそらく種々の工夫をこらして(II)のような化合物が試みられているのであろう。

3. 耐衝撃性の改良

耐衝撃性の向上は常に望まれている。ことにポリ塩化ビニルやポリプロピレンではそうである。ポリスチレンの場合もABS樹脂が出るまではそうであった。ごく最近にラクトンや環状エーテル(下式のような)をビニル単量体と共重合させることがはじまった⁵⁾。商品も出は

* 昭和41年1月11日 受理

** Minoru Imoto 大阪市立大学 工学部

ただし

このものの利点は中間体の VI がジメチルアセトアミドのような溶媒に溶けることで、その点で加工が可能である。商品の H-フィルム (R は不明) は融点 900°C 以上、引張強さが無くなる温度は 815°C、引張強さは 500°C で 4000 psi という大きいものである。本邦の研究もある¹¹⁾。そのほか多くの耐熱性高分子がある。岩倉氏の総説参照。

6. 半導性高分子

$10^{-8} \sim 10^{-3} \text{ ohm}^{-1}\text{cm}^{-1}$ 程度の電導性を示す有機高分子の合成はソ連で下式によるポリアクリロニトリルの熱分解による成功以来はげしい注目をひくようになった。

1000°C で分解したものは $10^3 \text{ ohm}^{-1}\text{cm}^{-1}$ の電導性を示すという。アクリル系合成繊維の紡織物をむしろ焼けば足りるという容易さもあって実用化されやすいが、現在ではむしろ黒色の耐熱性物質として利用されているとも聞く。

このような半導性物質はすでに多数が合成され、*n*-型および *p*-型の両電導型のものがそれぞれ存在し、むしろ利用を待っているとも言える。その詳細を省き、ここには興味ある一例をあげよう。

Kotlyarevskii らは¹²⁾ フェナンスレンから式の上では石墨ともみられるもの (II) を合成している。

I の電導性は $10^{-7} \text{ ohm}^{-1}\text{cm}^{-1}$ であるが II は大幅に上昇する。

光電導性高分子は写真用としてすでに実用化の域にはいるが、それはたとえばポリビニルカルbazol (下式) である。これをニトロ化すると光電導性の増す

ことを森本氏は認めている²²⁾。

7. 感光性高分子

感光性樹脂は写真製版用感光材料として発達してきたが、そのほかの応用も少なくない¹⁴⁾。主として光によって高分子を橋架け化して不溶化せしめるのが原理である。かかる高分子もすでに多く知られているが、最近の報告によると、その感光しうる波長領域も 300~500mμ まで広がっている¹⁵⁾。たとえば下式のものである。

この感光性高分子はジメチルホルムアミドやアセトンに溶けるが、光にあたった部分は溶けなくなるのである。

8. 着色高分子

高分子材料そのものを顔料にするという企ても行なわれるようになった。

たとえば Manecke らはビニルアンスラキノンのポリマーを合成し¹⁶⁾、Korshak らは¹⁷⁾ ポリエステルのアゾ顔料を得た。

井本らはフェノール・ホルマリン樹脂をジアゾ化アニリンとカップルせしめ、のち硬化させたが、顔料というには色が汚なすぎた¹⁸⁾。

岩倉氏らは、次のようにして得たアニリドにジアゾ化合物をカップリングさせて、重合させた¹⁹⁾。

実用化は未だ見られないらしいが、今後のおもしろい一方向であろう。

9. セルロースへのグラフト

木材繊維素は無限の資源と言いうるものに属する。したがってセルロースの利用は常に重要な研究問題である。最近にもセルロースにビニル単量体の重合鎖の枝をつけようとするものについての2総説が現われている²⁰⁾。その目的の一つは、セルロースの合成繊維化ということをして別にする、プラスチック化である。押し出しや引き抜きの成型加工ができるようにすること、とも言

いうであろう。Rogovinらはセルロース・アセテートにポリメチルメタクリレートの高い枝をつけて、その目的に近づいている。

井本らは²¹⁾ 開始剤を全く用いないで、綿布や脱脂綿を水とメチルメタクリレート (MMA) と加温しつつ振りまぜることで容易にグラフト化のおこることを知った。絹布はさらに容易である。一例によると洗濯した絹布 0.373 g, 水 60 ml, MMA 4.7 g, 中性表面活性剤 0.15 g を 90°C に 2 時間反応させて、ポリ-MMA 0.7581 g, 絹とそれにグラフト化したポリ-MMA, 4.2598 g とを得ることができた。応用のことは全く未着手であるが、興味がある。

終りに

以上、筆者の興味のあるままに簡単に新しい高分子について記したが、九牛の一毛にすぎない。その発展はあまりに激しく、見とろしをすることすら難かしさを覚える。

引用文献

- 1) Shimizu, A., Otsu, T., Imoto, M.: *Bull. Chem. Soc., Japan*, **38**, 1535 (1965)
- 2) Shaw, A. W., Bittner, C. W., Bush, W. V., Holzman, G.: *J. Org. Chem.*, **30**, 3287 (1965) 参照
- 3) プラスチックス, **18** (No. 12), 87 (1965) 参照
- 4) Tobolsky, A. V., Rembaum, A.: *J. Appl. Polymer Sci.*, **8**, 307 (1964)
- 5) Tsuruta, T., Fujio, R.: *Makromol. Chem.*, **64**, 219 (1963)
Aoki, S., Harita, Y., Otsu, T., Imoto, M.: *Bull. Chem. Soc., Japan*, **38**, 1928 (1965)
- 6) 松岡公明, 竹本喜一, 井本睦, 工化, **68**, 1941 (1965)
- 7) (紹介) 井本睦: 接着, **9** (No. 3), 30 (1965)
- 8) Morgan, P. W.: *J. Polymer Sci.*, **A2**, 437 (1964)
- 9) Gaylord, N. G., Kössler, I.: *J. Polymer Sci.*, **2A**, 3969 (1964)
- 10) Sroog, C. E., Endrey, A. L., Abramo, S. V., Berr, C. E., Edwards, W. M., Olivier, K. L.: *J. Polymer Sci.*, **3A**, 1373 (1965)
- 11) 西崎俊一郎, 不可三晃, 工化, **68**, 383, 574 (1965)
- 12) 岩倉義男, 新しい合成樹脂 (共立出版, 1965), p. 32
- 13) Dulov, A. A., Slinkin, A. A., Rubinstein, A. M., Kotlyarevskii, I. L.: *Izv. AN USSR*, **1963**, 1910
- 14) 津田蔵, 月刊塩化ビニール, **4** (No. 2), 24 (1964)
- 15) Williams, J. L. R., Borden, D. G.: *Makromol. Chem.*, **73**, 203 (1964)
- 16) Manecke, G., Kossmehl, G.: *Makromol. Chem.*, **80**, 22 (1964)
- 17) Korshak, V. V.: *Vysokomol. soed.*, **6**, 2174 (1964)
- 18) 井本睦, 中島直一, 田島然, 竹本喜一, 工化, **67**, 1090 (1964)
- 19) 岩倉義男, 宇野敬吉, 高分子学会年次大会要旨, **14**, 43 (1965)
- 20) R. M. Livshitsch, Z. A. Rogovin: *Uspekhi khimii*, **34**, 1086 (1965) (192 文献). H. A. Krässig: *Progr. in Polymer Sci.*, **4**, 111 (1965)
- 21) 井本睦, 近藤光, 竹本喜一: 工化, **68**, 1302 (1965)
- 22) 森本和久, 井波章: 工化, **67**, 1939 (1964)