高分子合成の現状と課題

高分子合成の課題というのが最初与えられた題目であった。課題には廃棄とか、光分解とか、生体高分子とか、要求からくる課題と基礎化学の発見から生まれる研究の行手を示す課題とがある。前者の予測は容易であるが、解決には後者の力を借りねばならぬ。最近の国際会議での話題を拾うとつぎのようになる。放射線交互共重合、1:1:1 三元交互共重合、環状チオエーテル、ブタジエンブロックコポリマー、オキサゾリンの開環重合、液状ゴム、粉末ゴム、カチオングラフト重合、重合収縮のないポリマー、光橋かけ高分子、ホトクロミー高分子、脱塩膜高分子、レドックス高分子、導電性高分子、官能性高分子、生体高分子など。新しい研究の芽を捜そうとして世界の高分子学者は必死である。

古 川 淳 二*

高分子化学とその工業が一つの曲がり角に來たといわれる。現在の課題とは何かというのが話題によくあがる。課題には人間社会からくる要求される課題のほか、新しい科学の発展をもたらす新しい効果から問題の進展による、いわば生まれ出る課題とがある。前者の予測は比較的簡単であるが、解決のむずかしいものが多い。たとえば公害問題、不燃高分子、超耐熱高分子、廃棄可能な高分子、導電性高分子のほか遠い将来の仕事として生体高分子がある。一方、後者の場合は科学的な発見によりもたらされる課題で、科学的発見の予測は困難であるが、いったん新発見があるとその後の発展は急速に進むことになる。前者は工業企業の研究対称になりやすいが、後者はアカデミックな仕事によることが多い。

ところで、現在は前者の課題は一応出そろってはいるが、どうしても後者の新しい発見発明がなければその解決はむずかしいものも多い。後者の新しい発見発明の課題を捜すことが現在の課題といえるかもしれない。最近ヘルシンキの IUPAC (1972 年 7 月)、ミュンヘンの合成ゴム生産者会議 (1972 年 6 月) や少し古いがボストンの IUPAC (1971 年 7 月) に出席したり、ACS 年会 (1972 年 4 月) のプレプリントを入手したので、これから何が課題になりそうか述べてみたい。

1. 交互ポリマー

交互ポリマーはブロックコポリマーとともにコポリマーの新しい領域であり、電荷移動型錯体モノマーの重合と、チグラ型触媒による交互配位重合とがある。これらを列挙すると

1-1. 電荷移動型

すでにブタジエンアクリロニトリルゴム、イソブテン-アクリルエステルゴムは半工業化の段階にある。前者は高強度耐油性、屈曲切傷耐久性、後者は耐油性、耐水性、EPDM との混和性がよい。

1-2. γ 線交互共重合¹⁾

DMF (20°C)、アニリン (-95°C) 中で ST-MMA の 1:1 ポリマーができた。AN 単独では前者はアニオン、後者はラジカル重合するが、交互ポリマーができるのは初めてである。1:1 のコンプレックスができていて可能性が強い。

1-3. 新交互ポリマー

a) アルキレンサルファイド-イソシアナート²⁾の交互共重合で、アルキレンオキサライドとの古川らの交互共重合と同様である³⁾。

b) テトラクロロエチレン-エチレン⁴⁾

c) AN, 2-ビニルピリジン-ジビニルエーテル⁵⁾

日東紡 PAS⁶⁾

d) グラフト交互重合: セルロース $\cdot \text{ZnCl}_2 \rightleftharpoons \text{ST-AN}$ など⁷⁾ が交互グラフトする。

1-4. 1:1:1 三元交互共重合⁸⁾

Hsiehによって報告されたがメカニズムは不明である。

* Junji FURUKAWA 京都大学 (工学部・606 京都市左京区吉田本町) 教授・工博
Current Study in Polymer Synthesis

1-5. チグラー触媒

プロピレン-ブタジエン [Ti, V, Acac₃-EtAlCl₂-Et₃Al -70°C] → V²⁺-Cl-V²⁺ 交互配位による。Et₃Al-VC1₄ でエチレンとブタジエンも交互重合する。Et₃Al-VC1₄-CH₂=CHCH₂Br 系にプロピレンとブタジエンの混合ガスを通し、反応生成物のガスクロマト分析をするとアリル基がプロピレンと結合したジメチルペンテン-1 ができ、π-アリル末端はブタジエンと反応せず、プロピレンとのみ反応することがわかった。次のようなメカニズムでブタジエンとプロピレンが交互配位してゆく。

エチレン-ブタジエンゴムも天然ゴムと酷似、低温特性、発弾性大である。

1-6. Equibinary ポリブタジエン, ポリイソプレン シス-3,4 1:1 ポリマーは CoX₂-φMgBr-ROH で, シス-1,2 ポリマーは Et₃Al-CoAcac₃-H₂O, MoX_n-Et₃Al, R₃Al-H₂O-MeSSMe-CoBr₂-2φ₃P で, 1,2-3,4 ポリマーは CoF₂-φMgBr⁺P(NMe₂)₃ で, シス-トランスポリマーは Ni (シクロオクタジエン)₂-CF₃COOH でつくられる。問題は交互構造であるかどうかであるが, シス-1,2 ポリブタジエンはランダム構造であることがオゾン分解, ¹³C-NMR によって明らかになった。

2. ブロックコポリマーと液状ポリマー

ブロックコポリマーのつくり方はリビング重合を利用して段階的に異なったモノマーを重合してゆくことで, このためイオン重合が用いられる。

2-1. イオン重合

まずアニオン重合では Szwarc によりリビング重合が発見され, RLi を用いて ST-BD-ST を順々に重合させて SBS 型の Thermoplastics が Shell 社によりつくられた (例 a))。これは加硫しないで弾性ゴム状となるので, 射出成形が可能で成形コストが安い。そのため製品コストは SBR とあまり変わらない。Delft の Shell 社を訪問したが, Desma 成形機で靴底, 長靴の成形を盛んにやっていた。また, これをポリエチレンにブレンドするときわめて強いフィルム (ボールペンをつきさし

てもなかなか破れない)。ポリスチレンともブレンドでき, 可塑化 PVC とコスト的に匹敵し, ポリウレタンより安い。SBR に 20% 混ぜると SBR のグリーンストレングスが天然ゴム以上になる。

アニオンブロック重合で新しいものはアルキレンサルファイド, チアシクロオクタンとイソプレン, ブタジエンのコポリマーである (b)。前者はアニオン末端がメルカプトアニオンになるが, 後者では炭素アニオンになることがわかり, イソプレン, ブタジエンを次に結合させることができることがわかった。

カチオンブロックコポリマーには (c) のテトラヒドロフラン (THF), ビスコロメチルオキセタン (MO) との組合せや (d), オキサゾリン-オキサジンの組合せ (e) がある。またカチオンとアニオンとのカップリングもあるが, 高分子末端間の反応 (e) はむしろ起こりにくく, 副反応の妨害を受けやすい。

Thermolastic (シェル社)

T_m 140~200°C

チューリッヒ工科大学にて左がオラー教授 (アメリカケース大学), 右が, ビノ教授 (チューリッヒ工科大学), 1972 年 6 月

古川淳二氏 (写真中央) 昭和12年京都大学工学部工業化学科卒業。以後助手, 助教授を経て京都大学教授となり, 現在に至る。合成ゴムなどの研究に従事。

e) カチオン・アニオンカップリング $(\text{THF})_n^+ + (\text{ST})_m^-$

2-2. ラジカル重合

ラジカル重合はリビングではないので段階的にブロックをつくってゆくことはむずかしい。A-B型の二元ブロックはビラジカル発生剤を開始剤として重合すればできる(a)が、Aは開始剤の切片であるので小さいブロックになる。このポリマービラジカルを用いるとよいが(b)、このとき両末端はやはり小さいブロックとなるのでブロック効率は悪い。これを改善するため、ポリマーブロックをアゾ基で連結したマルチラジカルを用いる研究を筆者は以前報告した。おもしろいのは箕浦が報告した凍結マクロラジカルを用いる方法である(c)。アクリロニトリルや塩化ビニルのポリマー、PANやPVCはモノマーに溶けないのでサスペンションとなり、ポリマーラジカル末端がサスペンション中にトラップされ、これにスチレン(ST)、酢酸ビニル(VAc)を後で重合させるとブロックとなる。この方法はスチレン、無水マレイン酸(MAn)ラジカル交互ポリマーのサスペンションにも応用された。

縮合によるブロックポリマーは、ウレタンゴムなどに見られるが、このときポリマーのポリマーグリコールをつくるためにラジカル重合を応用する例がある。濃厚過酸化水素を開始剤としてブタジエン(BD)、イソプレン(IP)を重合すると、 $\cdot\text{OH}$ ラジカルで開始し、カップリングで停止すると両端OHの液状ポリブタジエンとなる。うまくやるとヒドロキシル基が1分子あたり2モルとなる。連鎖移動を防ぐことが重要であるが、2-メチルブタノールなどの溶媒が用いられる(d)。ポリマーどうしの縮合によりブロックポリマーができるが、ソフトとハードの2種のポリマーブロックを組み合わせたものはゴム状となる。セグメントポリエステルはこの例である(e)。先日アメリカの会社で見たが、全く組成の同じポリウレタンでも一方は反発性、一方は非反発性のものにすることができる。ブロックの分布を調節してつくられるという。

a) ポリマーラジカル

$\phi \text{---} \text{N}=\text{N} \text{---} \text{S} \text{---} \phi$
ジアゾチオエーテル

OCN・ポリエーテル・NCO

b) 凍結マクロラジカル:

PAN, PVC サスペンション重合 $\xrightarrow{\text{ST}}$ ¹³⁾

ST-MAn ラジカル重合沈殿 $\xrightarrow{\text{ST, VAc}}$ ¹⁴⁾

c) $\text{HO} \left(\frac{\text{BD}}{\text{IP}} \right)_n \text{OH}$ テロマー ¹⁵⁾

d) セグメントポリエステル

soft

hard

前述(c),(d)のようにブロック末端をいったん安定化して、加工時にブロック連結を行なうものが液状ポリマーである。ハードブロックとしてポリスチレンのほかにビスフェノールAとテレフタル酸とのエステルを用いる(e)。

またブレポリマーのポリエーテルの末端ヒドロキシルをマレイン化して、これにスチレンをブロック重合させる方法もある(f)。不飽和ポリエステル樹脂と同じ原理によるが、ブロックがフレキシブルなポリエーテルであるので、液状ゴムとして有効である。

f) 末端マレイン化ブリポリマーとスチレンモノマー

3. グラフト重合

グラフト重合にはラジカル重合、イオン重合が応用されるが、カチオン重合での Kennedy の研究が注目されている²⁰⁾。すなわち、高分子ハライドと Et_2AlCl を用いてスチレン、イソブテンを -70°C ぐらいの低温でグラフト重合させる方法である。もともと AlCl_3 を用いるカチオングラフトの研究はあったが、このときは微量の水分による単独重合が起こり、グラフト効率が悪く、またゲル化や置換反応を伴う。これに反して Et_2AlCl は活性のハロゲン化アルキルとだけ反応してカルボニウムイオンを出す。

高分子ハロゲン化物としてブチルゴムの塩素化物、エチレンプロピレンゴム (EPR) の塩素化物、ネオプレンの 1,2 重合部分、ポリ塩化物の分岐部分などアリル炭素や第三級炭素についた塩素とのみ反応し、これよりグラフトが起こるのでゲル化の心配はない。

(ブチルゴム中のイソプレン)

4. 開環重合

開環重合は環状エーテルを中心に行なわれているが、新モノマーとしてはオキサゾリンの重合がある。従来、置換オキサゾリンの重合があるが、無置換のものも重合できるようになった。カチオン重合ですすむ。

ブチラクトンとは 1:1 の交互ポリマーをつくるという。シアノエチル化エピヒドロキシヒドリンの開環重合体は、耐油性ゴムとなる (a)。環状のフェニレンポリサルファイトの開環重合体 (b) は金属接着剤となる。金属にコーティングもできる。シクロアルカンは一様に重合できないが、ビニル化やメチル化したもの、スピロシクロアルカンは開環重合する可能性がある (c)。おもしろいのは Hall のやっているビシクロブタンのポリマーである²¹⁾。

その他、プロピオチオラクトン (d) AlBr_3 による重合、ピペリドン、ピロリドン (e) の第四級アンモニウム塩による重合がある。(e) は重合性が小さいがこの方法で重合度の高いものが得られている。

耐油性ゴム²²⁾

金属接着剤²³⁾

ポリマー²⁶⁾

開環重合もアルキレンオキドを除くと、ほとんどカチオン重合によっているようであるが、オキシニウムやアンモニウムイオンが中心となっている。このとき、これらがさらに共鳴構造をもつオキシレニウムイオンや前述のオキサゾリニウムイオン構造をもつものは、安定であり、前者は開始剤として用いられた。

の重要性が急速に増してきた³⁶⁾。脱塩膜は、浸透圧以上の圧力をかけて海水から水を追い出すもので、水の通過速度は逆浸透圧と浸透圧の差に比例し、膜の厚みに逆比例する。その透過係数は膜中の水の拡散速度によるが、これには膜の含水率が関係する。しかし含水率が大きいと膜が弱くなり圧力に耐えられない。芳香族核による分子凝集力などイオンにて膨潤しない分子構造が必要である。酢酸繊維素膜が従来用いられたが³⁷⁾、ポリアクリル酸カルシウム、無水マレイン酸-スチレンコポリマーやスチレン-エチレン・プロピレンコポリマーのスルホン化合物が出てきた。次のものも検討されている。

- a) エチレン・アクリル酸コポリマー
b) エチレン・ポリビニルアルコールコポリマー
c) ビニルピリジニウムポリマー^{38), 39)}

- d) ヒドラジド、アミド、ウレタンポリマー⁴⁰⁾

- e) リッター反応ポリアミド⁴¹⁾

- f) $\text{H}_2\text{N---} \text{C}_6\text{H}_4 \text{---} \text{CCl} + \text{H}_2\text{NNH}_2$

- g) スルホン化 PPO: $\left[\text{---O---} \text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_2 \text{---} \right]_n \longrightarrow \text{スルホン化}$ ⁴³⁾

- h) アミノスチレン: [PST] $\longrightarrow$ ニトロ化, 還元

機能性高分子としては、レドックス機能をもつポリマーがつくられている。キノン構造をもっているが、重合のときラジカル重合を阻止するので、ヒドロキノンをエーテル化し、ポリマーにしてからエーテルを切ったり (i), 重合を開環重合にしたり (j), 縮合重合にしたりする (m)。 (k), (l) も機能性高分子を与える⁴⁴⁾。

完全なイオン性ポリマーは導電性ポリマーとしても有用である。次のような研究も出ている。

n) アクリル酸-メタクリル酸クロルヒドリン-トリメチルアミン系 (Gevart-Agfa 社)⁴⁵⁾

- o) メンシュトキン反応⁴⁶⁾

- p) ビニルイミダゾール, ビニルピリジニウム塩の重合

おもしろいのはポリアセチレンで、ビスアセチレンやトリインを固相光重合して着色した導電性ポリマーが得られている⁴⁸⁾。

医用高分子になると生体高分子系にはいるが、現在では生体タンパク質をつくるというより、生体と拒絶反応しない合成高分子をつくるのが先決問題である。さらに具体的には血液を凝固しない高分子をつくるのが人工臓器の第一歩である⁴⁹⁾。コラーゲンに結合したアクリルアミド (q), スチル-ビスアクリルアミドコポリマー, ピリジン, プリンを含むポリマーなどの報告がある。

- q) コラーゲンへアクリルアミドの付加

r) スチレン-ビスアクリルアミド樹脂⁵¹⁾

s) ピリミジン, プリンを含むポリマー

マクロ環状エーテルを含むポリマーは環の大きさに応じ Li^+ , K^+ , Na^+ と選択的に錯体をつくるので, 生体膜と機能的に類似した作用をする。

t) ビニルマクロエーテル⁵³⁾

むすび

高分子合成の現在の課題を求めて最近の国際会議などの文献を調べてみたが, まだ何を手がかりにするかの模索時代のように思われる。課題を捜すことが現在の課題のように思われる。

文 献

- 1) L. Azikonda, A. Chapiro: IUPAC (Helsinki), I, 41 (1972)
- 2) B. A. Dolgoplosk ら: IUPAC (Helsinki), I, 61 (1972)
- 3) J. Furukawa ら: *Makromol. Chem.*, **132**, 209 (1970)
- 4) H. Hopff, N. Balint: *ACS Polymer preprints*, **13**, No. 1, 495 (1972)
- 5) G. B. Butler ら: IUPAC (Helsinki), I, 23 (1972)
- 6) S. Harada, M. Katayama: *Makromol. Chem.*, **90**, 177 (1966)
- 7) N. Gaylord ら: *J. Polymer Sci., B*, **9**, 387 (1971)
- 8) H. L. Hsieh: *ACS Polymer preprints*, **13**, No. 1, 157 (1972)
- 9) M. Morton ら: *ACS Polymer preprints*, **13**, No. 1, 61 (1972)
- 10) T. Saegusa ら: *Macromolecules*, **3**, 377 (1970)
- 11) M. Litt ら: *ACS Polymer preprints*, **10**, 905 (1969)
- 12) A. Tobolsky: *J. Appl. Polymer Sci.*, **8**, 307 (1964)
- 13) K. Minoura, Y. Ogata: *J. Polymer Sci., A-1*, **7**,

2547 (1969)

- 14) R. B. Seymour ら: *ACS Polymer preprints*, **13**, No. 1, 522 (1972)
- 15) C. Pinazzi, G. Legeay, J. C. Brosse: IUPAC (Helsinki), I, 19 (1972)
- 16) W. K. Witspiepe: *ACS Polymer preprints*, **13**, No. 1, 588 (1972)
- 17) Riches: *Polymer*, **9**, 103 (1968)
- 18) M. Morton ら: *Macromolecules*, **4**, 11 (1970)
- 19) Firestone 社: 日特公, 昭 40-1731
- 20) J. P. Kennedy: IUPAC (Boston), 105 (1971)
- 21) H. K. Hall: *JACS*, **93**, 110 (1971)
- 22) S. E. Cantor ら: *ACS Polymer preprints*, **13**, No. 1, 145 (1972)
- 23) N. A. Haitt: *ACS Polymer preprints*, **13**, No. 1, 594 (1972)
- 24) C. Pinazzi: *ACS Polymer preprints*, **13**, No. 1, 445 (1972)
- 25) D. Fles ら: IUPAC (Helsinki), I, 79 (1972)
- 26) H. Sekiguchi ら: IUPAC (Helsinki), I, 38 (1972)
- 27) G. Olah, 小林四郎: 反応性中間体(上), 化学増刊, **46**, 47 (1971)
- 28) 三枝武夫, 小林四郎: 第 21 回高分子年次大会, 26 A17 (1972)
- 29) W. J. Bailey ら: *ACS Polymer preprints*, **13**, No. 1, 281 (1971); IUPAC (Helsinki), I (1972)
- 30) J. Pendlton: *ACS Polymer preprints*, **13**, No. 1, 427 (1972)
- 31) J. L. R. Williams: IUPAC (Boston), 46 (1971)
- 32) M. Hasegawa ら: *J. Polymer Sci., B*, **5**, 813 (1967)
- 33) M. P. Stevens: *ACS Polymer preprints*, **12**, No. 1, 615 (1971)
- 34) Van der Ween: IUPAC (Boston), 70 (1971)
- 35) G. Smets: IUPAC (Boston), 特別講演 (1972)
- 36) M. Cohen: *ACS Polymer preprints*, **12**, No. 2, 358~392 (1971)
- 37) T. E. Davis ら: *ACS Polymer Preprints*, **12**, No. 2, 378 (1971)
- 38) I. Mielke ら: IUPAC (Helsinki), I, 217 (1972)
- 39) J. A. Moore ら: IUPAC (Helsinki), I, 177 (1972)
- 40) C. M. F. Vrouenraets: *ACS Polymer preprints*, **13**, No. 1, 529 (1972)
- 41) L. T. C. Lee, E. M. Pearce: IUPAC (Boston), M-14, 547 (1971)
- 42) McKinney: *ACS Polymer preprints*, **12**, No. 2, 365 (1971); L. E. Appelegate ら: *ACS Polymer preprints*, **12**, No. 2, 385, (1971)
- 43) P. J. Chludzinski ら: *ACS Polymer preprints*, **12**,

- 44) G. Manecke: IUPAC (Boston), 922 (1971)
 45) D. Timmermanら: IUPAC (Boston), 1001 (1971)
 46) V. Hadekら: ACS Polymer preprints, 12, No. 1, 90 (1971); 13, No. 1, 521 (1972)
 47) J. C. Salamone ら: ACS Polymer preprints, 13, No. 1, 271 (1972)
 48) G. Wegner: IUPAC (Boston), 908 (1971)

- 50) S. H. Fearhellerら: ACS Polymer preprints, 13, No. 1, 359 (1972)
 51) E. E. Ergozhinら: IUPAC (Helsinki), I, 67 (1972)
 52) T. Seita ら: ACS Polymer preprints, 13, No. 1, 515 (1972)
 53) J. Smid ら: ACS Polymer preprints, 13, No. 1, 259 (1972)

■ 学界うちそと ■

高度成長と人類の破滅

ローマクラブの報告“成長の限界”については、朝日新聞の“天声人語”その他に引用はされているが、あんがい知らない人も多いので、その内容を簡単に紹介する。MIT の Dr. D. L. Meadow らにより、“世界モデル”をもとにコンピュータを用いた未来予測がなされた。それによれば、第1図のように人類が現在の状態で成長をつづければ、人口はふえ、天然資源は食いつくされ、食料が不足し、ある時期には急激に人口が減るといふ悲惨な状態が推測されるとしている。このことは今後起こることが期待される多くの技術革新の要素を考慮し

ても防ぐことがむずかしい。これを防ぐ道は、人口の増加と工業成長をある限度でとめることで、それにより一応の平衡状態が保たれると考えられる。しかも 1975 年までに全人類がこの制御を始めなければ、もはや破局をまぬかれないとも警告している(第2図)。

公害問題のみならず、全人類の生活、進歩のあり方などを含めた広い視野に立ってものを考える時期がきつ々あるように思う。

参考: Chem. Eng. News, March 6, p. 2(1972)

縦軸の単位はそれぞれ異なるが相互の関係を強調するために同一グラスに表わされている。
 各々の単位: 人口(総数), 1人あたりの工業生産(1人1年間の生産量をドルで換算したもの), 1人あたりの食料(1人1年につき必要なkg数), 公害(1970年を基破とした倍率), 再生されない資源(1900年の埋蔵の割合)

第1図 未来予測

第2図 1975年までに安定化策が行なわれた場合の平衡状態

[山崎, 真野]