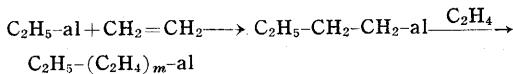
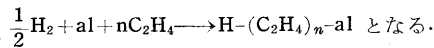


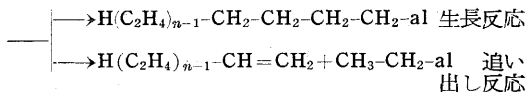
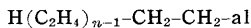
で便宜上 C_2H_5-al と書く)によるエチレンの重合反応は、次のような生長反応によるものである。



C_2H_5-al が C_2H_4 、水素およびアルミニウムから得られることを考えると、この式は



アルミニウムアルキルとエチレンは条件により次の2通りの反応性を示す。



すなわち鎖状の分子は生長してゆくか、あるいは al との結合からエチレンで追い出される“追い出し反応”が起る。

100°~120°C では生長反応のみが起り、反応生成物は高級アルミニウムアルキルのみであるが、高温(150~200°C)では追い出し反応が次第に著しくなるため α -オレフィンの生成量が増大してくる傾向がある。しかし高温の場合は生成した α -オレフィンの二量化およびアルミニウムアルキルとの反応等により種々のエチレン重合物の混合物が得られる。

この追い出し反応は後で述べるように 1/1000 量のコロイド状ニッケルを加えることで十分、室温またはわずかに高い温度で非常に早く進行することが見出された。

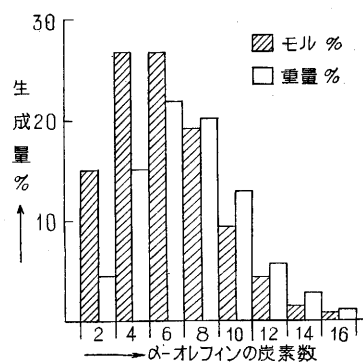
このようにして生長反応と最も活性の大きいニッケル助触媒の痕跡量による接触の追い出し反応とを適当に組み合わせることにより、エチレンの重合反応を意のままにする制御重合が可能となった。

a) 高級 α -オレフィンの合成

エチレンから高級 α -オレフィンの合成は E. Holzkamp の研究に基づいて発見されたもので、アルミニウムトリエチルとエチレンとの生長反応とニッケル助触媒による接触の追い出し反応とを別々に分離して操作する方法である。

すなわち、最初追い出し反応の触媒のないところで、100°~110°C、100 気圧で生長反応を行って一定の平均した組成の高級アルミニウムアルキルを製造する。それにはエチレンの量を適当に正確にはかり、またアルミニウムアルキルのアルミニウム含量を定量して制御する。次にその高級アルミニウムアルキルをエチレンの存在で反応塔中に配列されたニッケル触媒上を通すと、高級 α -オレフィンとアルミニウムトリエチルを再生する。高級 α -オレフィンは蒸留で簡単に分離され、アルミニウムトリエチルは再び反応に用いられるから単に触媒としてのみ働いていることになる。

この方法で得られるエチレン重合物 (α -オレフィン) は常に統計的に一定な頻度分布を与え、これは $C_2H_5-al : C_2H_4$ のはじめの割合で定まる。第1図に $C_2H_5-al : C_2H_4 = 1 : 2$ の場合の分布を示す。

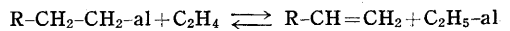


第1図

最大分布の位置は $C_2H_5-al : C_2H_4$ の比を変化させることによって、自由に移動させることができる。またこの分布曲線から主生成物として炭素数の比較的大きい α -オレフィンを得よう

とするには、オレフィン混合物から炭素数の小さい各成分を分離し、これに K. Ziegler が“反統計的”重合法と呼んでいる処理方法を行えば可能である。

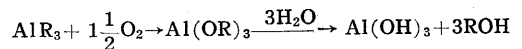
これは根本的には可逆変化である追い出し反応を利用するにある。



すなわち適当な条件の下では、(アルミニウムトリエチル)+(オレフィン)から再び(エチレン)+(アルミニウムアルキル)に逆戻りさせることが可能である。それゆえ炭素数の小さいオレフィンは、さらに生長させたアルミニウムアルキルとなし、これとエチレンとの新たな反応によって炭素数の比較的大きい α -オレフィンを得ることができる。

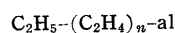
以上述べた高級 α -オレフィンの炭素数は偶数であるが、アルミニウムトリプロピルとエチレンからは炭素数奇数の α -オレフィンが得られる。

α -オレフィンから第一級アルコールを合成する方法を次に示す。



すなわちアルミニウムアルキルは酸素で容易に酸化されてアルミニウムアルコラートとなり、水によって相当する第一級アルコールを生成するという新しい合成反応によって行われる。この方法は同じオレフィンを出発原料とするオキシ法にくらべると、炭素数は同じで、末端の $=CH_2$ 基だけが反応にあずかり、熱分解生成物中に存在するような広い沸点範囲のオレフィン-パラフィン混合物にも適用できる利点がある。

第一級アルコールの合成は、 α -オレフィンの生成が次の段階を経て進むから



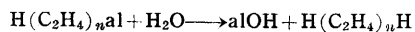
この高級アルミニウムアルキルを直接酸化する方がずっ

と簡単であることは分るが、それには第1図に示したようなアルキル基の鎖の長さの分布があるので、すべての炭素数の酸化生成物(アルコール)が有効に利用できなければならない。一般には一定の炭素数の範囲のものだけが要求される場合が多いから、この直接酸化が常に良いとは限らない。したがって一定の頻度分布で生成する α -オレフィン中の低級 α -オレフィンは蒸留によって分離し“反統計的”重合法を行って炭素数を必要とする大きさとしてから、全部を一緒にして酸化する方法がとられている。

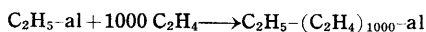
全体としては結局最初アルミニウムアルキル混合物の直接酸化と何ら変りはないわけであるが、この場合エチレンの重合反応を反統計的に統御する可能性をもっていることが利点である。またこの方法によるときは非常に純度の良い高級アルコールが得られる。この高級アルコールはソープレス・ソープ等の主要原料である。

b) Ziegler 法によるポリエチレン⁵⁻⁶⁾

エチレンを高級アルミニウムアルキルに生長させる接触重合反応の研究は、 $C_2H_5-al : C_2H_4 = 1 : (20 \sim 100)$ 分子程度までは生長反応によって非常に簡単に合成することができ、これを加水分解すると高融点(約 $135^\circ C$)、分子量 $2,000 \sim 3,000$ の固体パラフィンができる。



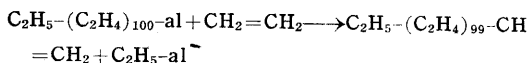
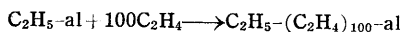
n をさらに $1,000$ または $1,000$ 以上に大きくするとポリエチレンあるいはポリテンと呼ばれる合成樹脂の分野に入ってくる。したがって C_2H_5-al 1分子に $1,000$ 分子のエチレンを用いれば(反応条件は $100^\circ \sim 110^\circ C$, エチレンの圧力は 100 気圧)



となり、これを加水分解すれば $C_2H_5-(C_2H_4)_{1000}H$ すなわち分子量 $28,000$ のポリエチレンができるはずである。

ところがこのようなエチレンの重合反応に最も強力な影響を与えるものはアルミニウムトリエチルに助触媒として微量に加える重金属化合物であってそれは次のようである。

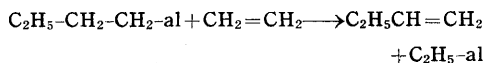
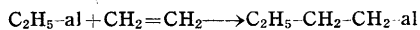
1) 助触媒が存在しない場合: ポリエチレンの分子量は $2,500 \sim 3,000$ の間に止る。この原因は追い出し反応が生長反応に対し約 $100 : 1$ の割合に起るためである。



すなわち必ず 100 分子のエチレンが付加したときに、ということになしに、平均して 100 のところという意味であるが、 101 番目のエチレンによって折角今まで生長してきたポリエチレン鎖が、アルミニウムから追い出されて始めの振り出しに戻り、また 101 番目で振り出しに戻るのである。ニッケルのような追い出し反応用の

触媒をわざわざ加えなくとも追い出し反応はある程度起きている。

2) 助触媒としてニッケル化合物等を加えた場合: 痕跡量のニッケルにより次式に示す追い出し反応が生長反応よりも非常に速く(恐らく $10^3 \sim 10^6$ 倍)進むので、定量的にブテン-1を生成する。



ニッケルと同じ効果を有するものはコバルト、白金であることも発見された。

3) 助触媒として四塩化チタンを加えた場合: ポリエチレンの製造に最も優れた助触媒であって、これが工業的にも実用されているようである。このほかジルコンを初めとして、週期表のトリウム、ウラニウムを含めた4, 5, 6族の遷移元素の化合物も同様の効果があり、またある一定の条件では他の金属の系列をつかっても、特に鉄によっても重合に活性な触媒が得られることが明らかになった。これらの助触媒はエチレンの重合速度を非常に大きくするもので、アルミニウムトリエチル+四塩化チタンの組合せでは、エチレンの圧力 1 気圧で、幾十倍もの猛烈な速さでポリエチレンが作られる。

以上の研究結果から常圧でも十分にポリエチレンができることを見出したのである。すなわち(アルミニウムトリエチル)+(四塩化チタン)触媒に、溶剤(例えばFischer-Tropsch デイゼル油)を加えたものを 5 lの円筒ガラス器に入れ、室温でエチレンを導入するとすぐ温度は昇り、 $60^\circ \sim 70^\circ C$ に保持する。数分後には生成したポリエチレン $[C_2H_5-(C_2H_4)_n-al]$ の塊が見られる。

エチレンの吸収の速さは 400 l/hr で $1 \sim 1.5$ hr で攪拌が不可能になる。空気を通じアルコールで処理するとアルミニウムアルコラート、チタン酸エステルができ、共に可溶性であるから、ポリエチレンを分別する。極めて好収率で、その灰分 0.01% 、分子量は約 $300,000$ である。これを $1,000$ 倍に拡大した規模でも研究室と同じ結果が得られた。Ziegler 法ではI. C. I. 法のように高純度のエチレンは必要としないが、触媒を毒するような不純物(酸素、水、一酸化炭素)は完全に除いておく必要がある。また重合時における吸収速度が非常に速いのでガス中に水素、メタン、エタン、窒素等を含む低含有エチレンでも使用することができる。

I. C. I. 高圧法のポリエチレンはできたポリマーとの連鎖移動で羽毛あるいは枝状の構造を持っているが、Ziegler 法ポリエチレンは枝のない直鎖であって赤外線スペクトルで確認されている。

現在のZiegler 法ポリエチレンは現用の成型機械による加工の容易さを考慮して、触媒をすこし改良し、できるポリエチレンの分子量を、小は $10,000$ から大は $3,0$

00,000 のものまでの調製を自由に行い、工業的には分子量 50,000~100,000 のものを Hoechst 染料会社で製造し、Hostalen という商品名がつけられている。

第1表は Ziegler 法ポリエチレン (分子量 50,000) のものと I.C.I. 高圧法のポリエチレン (分子量 25,000) との特性を比較したものである。

第 1 表

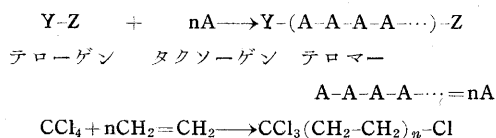
	Ziegler 法 ポリエチレン	I. C. I. 高圧法 ポリエチレン
比 重	0.94~0.96	0.92
硬度 (ショアー D)	66~68	55~56
耐熱変形温度 (°C)	92	51
軟化点 (°C)	120	90
融 点 (°C)	133	112
圧縮抗力 (kg/cm ²)	695	360
屈曲抗力 (kg/cm ²)	173	60
引張試験		
降伏値; 応力 (kg/cm ²)	206	88
歪 (%)	13	57
破壊値; 抗張力 (kg/cm ²)	217	114
伸 (%)	878	531
誘電率 (10 ⁶ サイクル)	2.3	—
力率 (tan δ 10 ⁶ サイクル)	≤0.0004	≤0.0004

なおこのほか追い出し反応によって得られるブテン-1 を高活性の酸化クロム触媒を用いて 450°C、接触時間 40 秒で芳香族化を行うと、*p*-キシレン 55%、*o*-キシレン 26%、エチルベンゼン 19% の割合で芳香族炭化水素ができる。収量は一回通過当り 50% である。

この方法による *p*-キシレンの製造は沸点の近い *m*-キシレンを含んでいないのが特徴であるから、*p*-キシレンの分離がタール系の場合よりずっと容易である。*p*-キシレンは合成繊維テリレン、ダイクロンの原料として最近その重要性を増したものである。

3. テロメリゼーション

テロメリゼーションとは挟重合とも訳すべきか、この反応は例えば四塩化炭素というラジカルに分解し易い物質が自分の体を 2 つに分割し、その分割した間にエチレンというオレフィンを挟みながら重合させて行く。これを式で表わせば



となる。ここに Y-Z をテロゲン、A をタクソゲン、反応生成物をテロマー [Telomer, telo はギリシヤ語の tellors (末端) の意味, mer は同様に部分という意味を表わす] という。このテロマーを生成する反応がテロ

メリゼーション⁷⁻⁸) であって、テロマーは Kharasch が詳細に研究したラジカル付加反応に合成樹脂を生成するラジカル重合反応を導入した構造をもっている。したがってテロマーの特徴は (1) そのテロゲン Y-Z が初めから判っており、その分割された部分 Y と Z が分子の両末端 (頭と尾) に必ずついているわけで、これが普通の重合物 (Polymer) と全然異なる点である。また

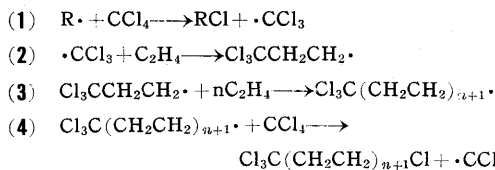
(2) その重合度 *n* の数も普通の重合物と違って小さく、一般には 5~10 位で止まる場合が多い。それゆえ反応条件を変えれば、ある程度は重合度の調節をすることは可能である。言い換えれば、テロマーもポリマーと同様に重合度 (*n*) による分子量の分布が必ずある混合物として得られる。しかしポリマーと違って重合度 (*n*) は小さく、また比較にならない程分布の巾が狭いので、通常減圧下における区割蒸留によりおのおのを分離することもできる。

1945 年 J. Harmon によって定義されたテロメリゼーションの中にはこのほか、アイオニックテロメリゼーション、テロ共重合と呼ばれるものがあり、有機合成化学の新しい分野としてその発展を期待されるものである

a) エチレンをタクソゲンとするテロメリゼーション

テロメリゼーションにおいてはテロゲンはラジカルに分解し易い物質であるから、これらの物質は多数考えられる。またタクソゲンは分子内に不飽和結合を有するものであるから、この物質も多数ある。したがってテロゲンとタクソゲンとの考えられる組合わせで行われた研究は現在迄に実に沢山ある。ここではエチレンをタクソゲンとした場合の主なものについて述べる。

この反応はテロゲンとタクソゲンとの性質によって決まる少量の誘発物質あるいは紫外線、可視光線を反応開始剤として使用する。誘発物質としてはパーオキサイド、過酸化ベンズイル、過酸化アセチル、 α 、 α' -アゾビスイソプロピロニトリル、ジ-*tert*-ブチルパーオキサイド、アスカリドール等である。エチレンをタクソゲン、四塩化炭素をテロゲン、誘発物質を過酸化ベンズイルとした場合の反応機構を次に示す。



(1) は R \cdot (過酸化ベンズイルの分解によって生じるフェニルラジカル) という出発ラジカルによって四塩化炭素 (テロゲン) と反応して $\cdot\text{CCl}_3$ ラジカルをつくる。(2) $\cdot\text{CCl}_3$ がエチレン (タクソゲン) の不飽和結合に付加して新しいラジカルができる。(3) このラジカルがエチレンの他の分子に次々と付加して連結する。

(4) 分子の大きくなったラジカルが四塩化炭素と反応してテロマーを生成し、同時に $\cdot\text{CCl}_3$ を再生する。この $\cdot\text{CCl}_3$ は再び反応をくり返す。これらの反応はラジカル反応特有の多くの競争反応であるから、付加反応とテロメリゼーションとがどういう時に優先するかは、はっきり分らない。

次に示す第2表はエチレン(タクソゲン)と種々のテロゲンとからどんなテロマーが得られるかを表にしたものである。

b) テロマーおよびその誘導体と用途

これらのテロマーは実用性のあるものが多く、可塑剤

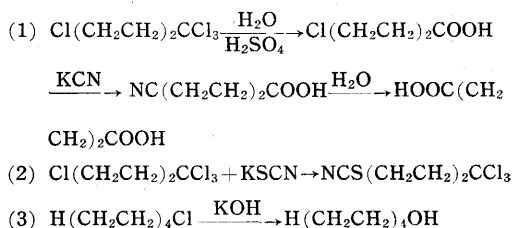
第 2 表

タクソゲン	テロゲン	テロマー
$\text{CH}_2=\text{CH}_2$	CCl_4	$\text{Cl}-(\text{CH}_2\text{CH}_2)_n-\text{CCl}_3$ ($n=2\sim 4$)
"	CHCl_3	$\text{H}-(\text{CH}_2\text{CH}_2)_n-\text{CCl}_3$
"	$\text{C}_2\text{H}_5\text{I}$	$\text{C}_2\text{H}_5-(\text{CH}_2\text{CH}_2)_n-\text{I}$
"	$\text{HC}(\text{R})_2-\text{COOH}$	$\text{H}-(\text{CH}_2\text{CH}_2)_n-\text{C}(\text{R})_2\text{COOH}$
"	$\text{Br}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$	$\text{Br}-(\text{CH}_2\text{CH}_2)_n-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$
"	CCl_3-COOH	$\text{Cl}_3\text{C}-(\text{CH}_2\text{CH}_2)_n-\text{COOH}$
"	SO_2Cl_2	$\text{Cl}-(\text{CH}_2\text{CH}_2)_n-\text{SO}_2\text{Cl}$
"	SCl_2	$\text{Cl}-(\text{CH}_2\text{CH}_2)_n-\text{SCl}$
"	$\text{R}-\text{C} \begin{array}{l} \text{O} \\ \diagup \\ \text{H} \end{array}$	$\text{H}-(\text{CH}_2\text{CH}_2)_n-\text{COR}$ ($n=1\sim 5$)
"	$\text{SiCl}_4(\text{F}_4, \text{Br}_4)$	$(\text{F}, \text{Br}) \text{Cl}-(\text{CH}_2\text{CH}_2)_n-\text{SiCl}_3$ (分子量1500以下) $\text{X}-(\text{CH}_2\text{CH}_2)_n-\text{SiY}_3$
"	$\text{SiCl}_2(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ SiHCl_3 など	
"	$\text{Cl}_2\text{C}=\text{CCl}_2$	$\text{Cl}-(\text{CH}_2\text{CH}_2)_n-\text{CCl}=\text{CCl}_2$
"	HCl	$\text{H}-(\text{CH}_2\text{CH}_2)_n-\text{Cl}$
"	RSH	$\text{H}-(\text{CH}_2\text{CH}_2)_n-\text{SR}$

合成ワックス、蠟の代用、界面活性剤等に使用される。

またテロマーの特徴である末端の官能基は反応性に富むので、適当な誘導体とすれば二塩基酸、高級脂肪酸、高級アルコール等の重要な化学工業原料が得られる。な

お塩酸からのテロマーは直接有用な高級アルキルクロリドが生産される。二、三の例をあげると次のようである。



文 献

- 1) Fawcett, Paton, Gibson, Perrin, Williams and I. C. I. Ltd., B. P. 471, 590(1937)
- 2) K. Ziegler, Angew. Chem., **64**, 323 (1952)
- 3) K. Ziegler, Brenn. Chem., **33**, 193 (1952)
- 4) K. Ziegler, Brenn. Chem., **35**, 321 (1954)
- 5) K. Ziegler, Angew. Chem., **67**, 541 (1955)
- 6) K. Ziegler の東京における講演(1956. 4. 23)
- * 7) W. E. Hanford: Gilman "Organic Chemistry, An Advanced Treatise" IV. P. 1045 (1953)
- * 8) E. Müller, Angew. Chem., **64**, 246 (1952)

* テロメリゼーションは文献多数のため、この2つの総説のみを掲げた。

(1956. 5. 16)

次号予告 (8月号)

光学特集号

特集

- 光学系の回路理論による取扱い……………久保田 広
 超大口径比写真レンズの現状……………伊藤 宏
 通信路としての写真感光材料……………大上 進吾
 ドラム式超高速カメラの研究……………植村 恒義

速報

- 浸透力試験法に関する研究……………浅原 照三
 ………………後藤 健一
 ………………三橋 啓了
 複写電送用記録紙の研究……………菊池 真一
 ………………吉永 忠司
 ………………長島 清治

鋼製建具の実物大試験について……………勝田 高司
 ………………後藤 滋

Sec-Butanol-水-Methylcyclohexane ……山本 寛
 系の相互溶解曲線と気液平衡……………丸山 隆

☆ ☆ ☆

急 告

本誌6月号は観測ロケット第4次特集(基礎研究)となっておりますが、編集上の都合により発行が遅れておりますことを謹んでお詫び申し上げます。

(昭和31年7月)