

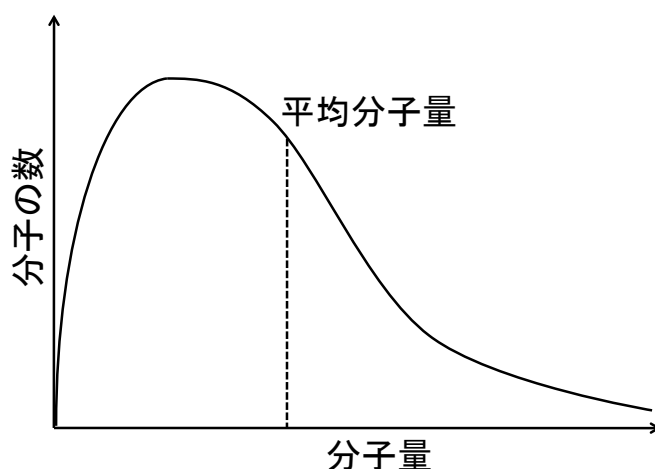
(27) ポリマーの化学

1 天然樹脂と合成樹脂

19 世紀までは、天然ゴムのように、樹皮が分泌する不揮発性の固体または半固体の物質を樹脂と呼んでいた。20 世紀に入ってからのはこれと似た性質をもつ物質が合成されるようになったため、旧来の樹脂を**天然樹脂**、人工的に合成されたものを**合成樹脂**と呼びわけるようになった。合成樹脂は熱や圧力を加えることによって目的とする形状に成型することができる*1。合成樹脂を紡糸することにより、**合成繊維**が生産されている。

2 重合度と分子量

高分子化合物中に含まれるポリマーの分子鎖には、重合度にばらつきが生じる。そのため、高分子化合物の分子量としては平均値を用いる。その値を**平均分子量**と呼ぶ。平均分子量は浸透圧から求めることができる*2。



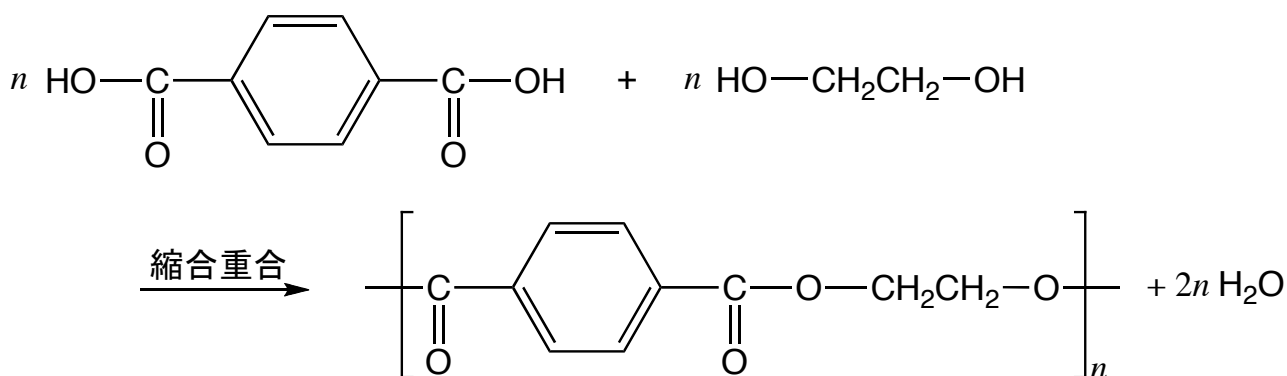
3 縮合重合と付加重合

ポリエチレンテレフタレート(PET)は、テレフタル酸とエチレングリコールが脱水縮合した分子構造をもつ。このように、水 H_2O のような小分子が取れて重合する反応を**縮合重合***3と呼ぶ。

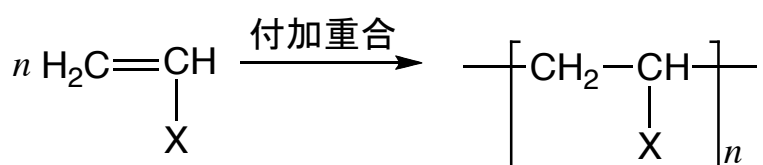
1 この性質を塑性 plasticity と呼ぶ。合成樹脂がプラスチック plastics と呼ばれるのは、plasticity をもつ物質を意味だからである。

2 教科書 13 章「透析と浸透圧」を参照せよ。

3 縮重合とも呼ぶ。



これに対し、ポリエチレン(PE)やポリ塩化ビニル(PVC)のように付加重合で合成されるポリマーは、合成時に小分子が取れることはない*4.



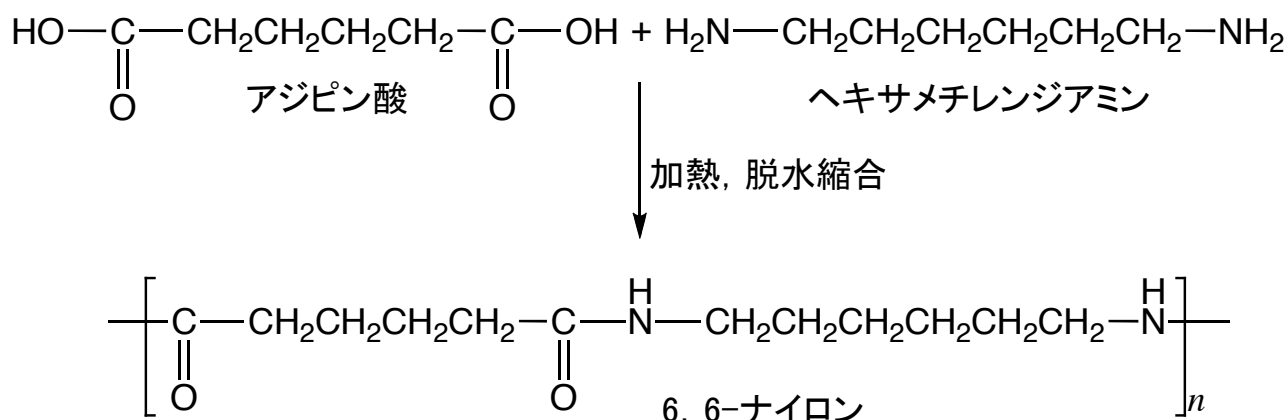
3.1 縮合重合により合成される高分子

(a) ポリエチレンテレフタレート(PET)

「(24)酸素を含む有機化合物その2」および「(25)ベンゼン環を含む有機化合物」で学んだ.

(b) 6,6-ナイロン

6,6-ナイロンは、アジピン酸とヘキサメチレンジアミンの脱水縮合によって合成されるポリマーである.

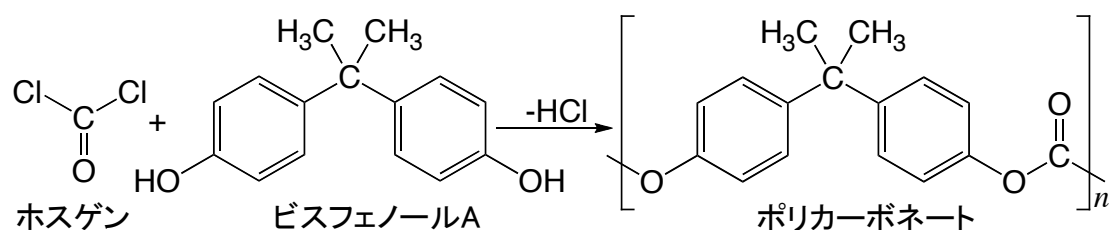


アジピン酸もヘキサメチレンジアミンも、炭素を6個含む化合物である. 両者の組み合わせから成るナイロンなので、6,6-ナイロンと呼ばれる*5.

*4 付加重合については「(22)アルケンとアルキン」を復習せよ.

(c) ポリカーボネート

ポリカーボネート(PC)はヘルメットや防弾ガラスなどに用いられている頑丈なプラスチックである。軽量で耐衝撃性に優れるため、医療機器のケースとしても利用されている。

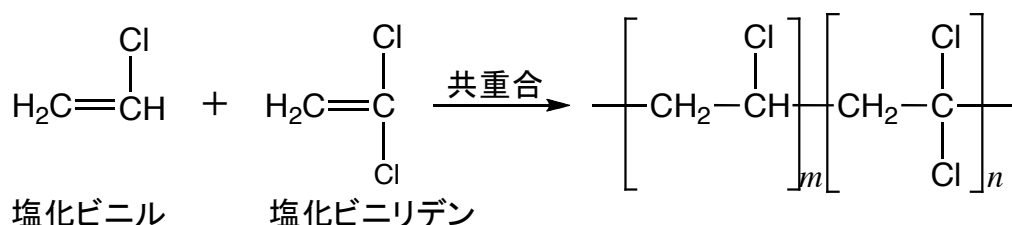


3.2 付加重合により合成される高分子

「(22)アルケンとアルキン」で学んだ。

3.2.1 共重合体

2種類以上の異なる単量体を付加重合させる反応を**共重合**と呼び、このときに得られるポリマーを**共重合体**と呼ぶ*6。これに対し、同じ単位の繰り返しでできているポリマーを**ホモポリマー**と呼ぶ。共重合体は、対応するホモポリマーの性質とは大きく異なる性質を示すことがある。サランラップの材料であるサランは、塩化ビニリデンと塩化ビニルを4:1の物質質量比で共重合させて得られる。



家庭用電気製品のケースや、家具に広く用いられているABS樹脂は、アクリロニトリル、1,3-ブタジエン、スチレンの共重合体である。また、自動車のタイヤに用いられているSBR樹脂は、スチレンと1,3-ブタジエンとの共重合体である。さらにアクリロニトリルと塩化ビニルを共重合させた繊維は燃えにくいので、カーテンなどに利用されている。

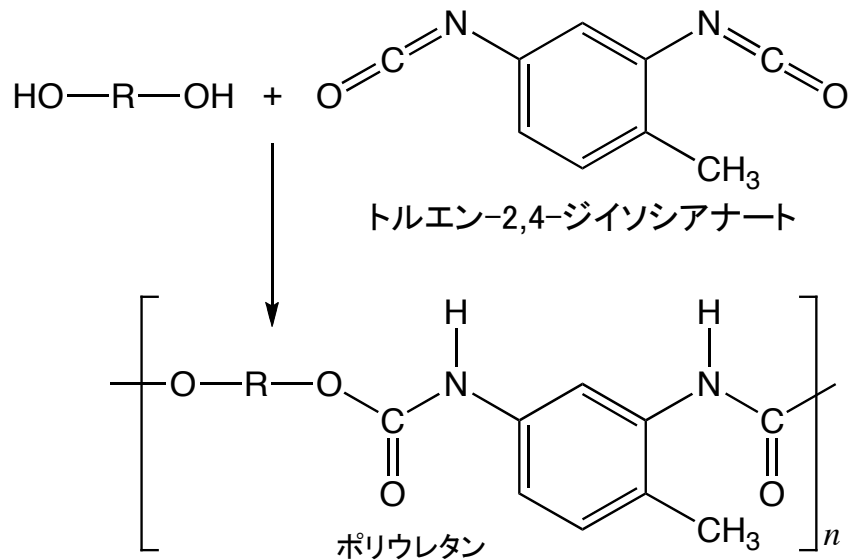
5 ナイロン66とも呼ばれる。4,6-ナイロンや6,10-ナイロンもある。

6 コポリマーとも呼ばれる。

3.3 その他の重合

3.3.1 重付加反応

水着やトレーニングウェア，それにストッキングには，ナイロンにかわってポリウレタンが用いられるようになってきた．ポリウレタンからつくられる繊維は，柔らかくて伸縮性に富んでいる．この高分子は次のようなしくみで合成される．

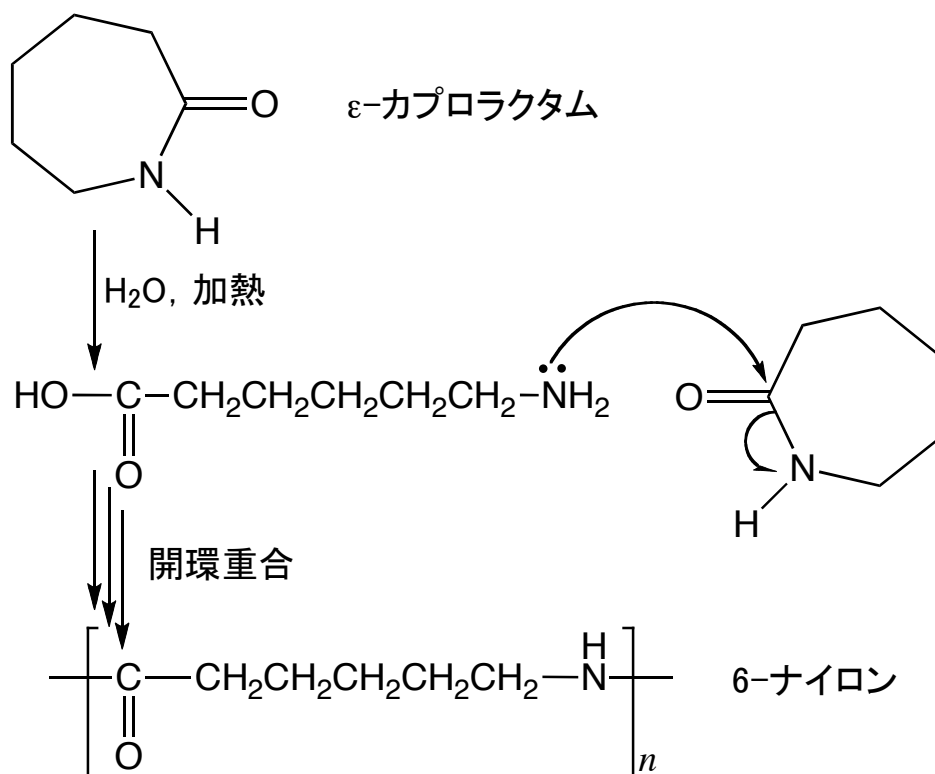


ここで用いられる HO-R-OH は，分子量が約 1,000 付近の，-OH 基を両末端にもつポリマーである．ポリウレタンは生体適合性に優れた材料なので，人工心臓，人工血管，人工腎臓などのパッキンに用いられている．

HO-R-OH 型の分子ではなく，複数個の-OH をもつ分子を用いることもある．この場合には分子鎖どうしが網目構造を形成し，柔軟性に富んだ材料が得られる．

3.3.2 開環重合

2 種類の官能基をもつ 1 種類のモノマーが脱水縮合して合成されるポリマーもある．6-ナイロンはその一例である．6-ナイロンはε-カプロラクタムの開環重合によってつくられる．



4 熱可塑性樹脂と熱硬化性樹脂

室温では硬いが、熱を与えると柔らかくなり、冷やすと元の固さに戻る樹脂を**熱可塑性樹脂**と呼ぶ。一方、はじめは柔らかいが、加熱すると硬い不溶性の物質になる樹脂を**熱硬化性樹脂**と呼ぶ。いったん硬くなった熱硬化性樹脂は、再び加熱しても柔らかくならない。

すべての樹脂が熱可塑性か熱硬化性に分類されるわけではない。加熱に伴って分解するものもあるからである。

4.1 熱可塑性樹脂

熱可塑性樹脂は、容器やパイプ、チューブなどに幅広く用いられている。これらの樹脂が熱可塑性を示すのは、鎖状構造をもつポリマーから成るためである。

熱可塑性樹脂には、ポリエチレン(PE)、ポリ塩化ビニル(PVC)、ポリスチレン(PS)といった、付加重合で合成されるものが多い*7。ただしポリエチレンテレフタレート(PET)は熱可塑性樹脂であるが縮合重合で合成される。

7 「(22)アルケンとアルキン」を確認せよ。

4.1.1 鎖状ポリマーの構造

ポリマーの多くは分子鎖が集まった結晶状の領域をもっている。この領域を**微結晶**と呼ぶ(図2)。微結晶を形成していない領域は**無定型部分**と呼ばれる。微結晶をつくりやすいポリマーのほとんどは硬くて丈夫である。

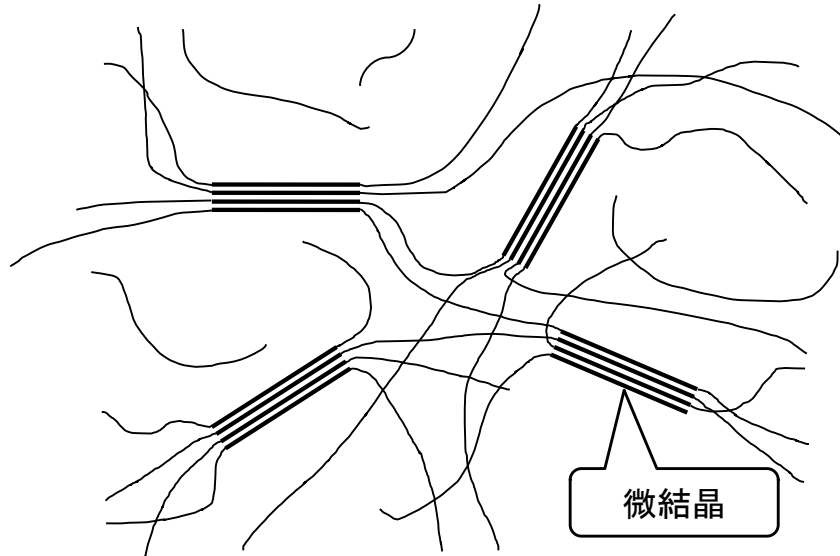


図2 鎖状ポリマーの構造. 微結晶領域と、そうでない無定型部分が存在する。

熱可塑性樹脂を加熱すると、徐々に柔らかくなり、液体に変わって行く。このときに明確な融点はみられない。これは、無定型部分から先に軟化して行くためである。

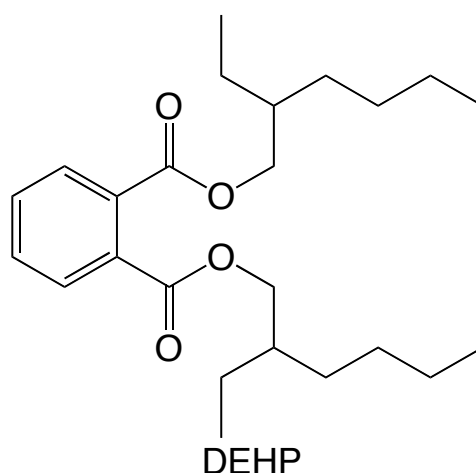
4.1.2 可塑剤

純粋な熱可塑性樹脂は室温でもろいため、扱い難い。そこでポリマー鎖とポリマー鎖との間に入り込んで潤滑剤となるような低分子を加えて成型されることが多い。このような物質を**可塑剤**と呼ぶ。

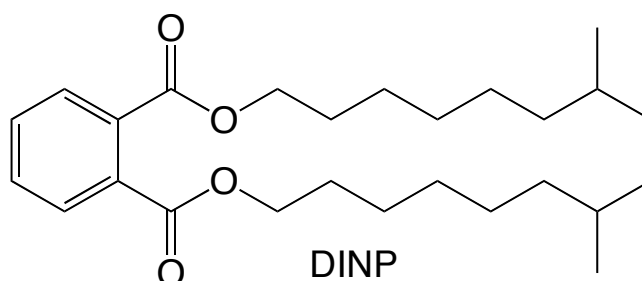
医療機関で使用されている点滴バッグや送液チューブにはポリ塩化ビニル(PVC)が用いられている*8。純粋なポリ塩化ビニルはもろいが、可塑剤を加えて成型することによって、軟らかくしなやかな材料にすることができるのだ。

可塑剤としてはフタル酸ジオクチル(DEHP)のような、フタル酸のエステルが用いられている。

*8 ポリエチレンやポリプロピレンも用いられている。



DEHP は人体に対する有害性が疑われはじめたため^{*9}, これにかわる可塑剤として最近では、フタル酸ジイソノニル(DINP)が用いられるようになっている。



4.1.2.1 可塑剤の移行

消しゴム^{*10}を紙製のケースから取り出し、別のプラスチック(たとえば CD ケース)の上に載せたまましばらく放置しておいたところ、その消しゴムが貼り付いてしまった、という経験を持つ者もいるだろう。

これは消しゴムに含まれる可塑剤に原因がある。可塑剤がプラスチックに移行し、溶かしてしまうからだ。そうならないように消しゴムには紙製のケースが付いているのである。

4.2 熱硬化性樹脂

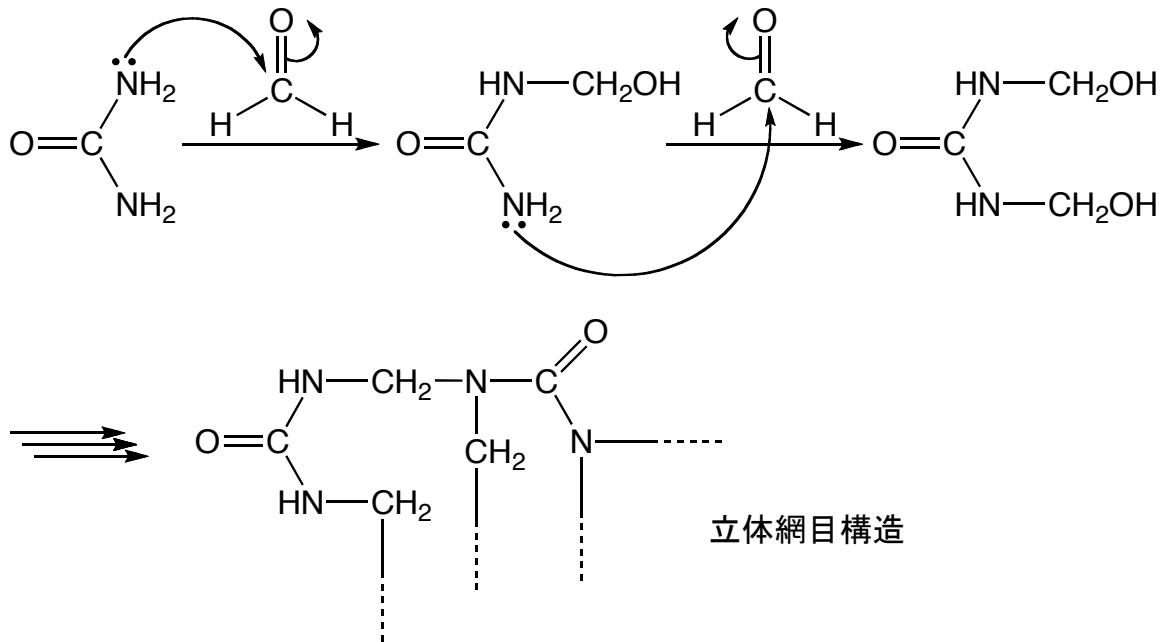
熱硬化性樹脂は耐熱性や耐薬品性に優れるので、電気器具、家具や棚などの構造材、食器などに広く用いられている。

⁹ いわゆる「環境ホルモン」(内分泌かく乱作用をもつ物質)として疑われたが、現在のところその作用は認められていない。

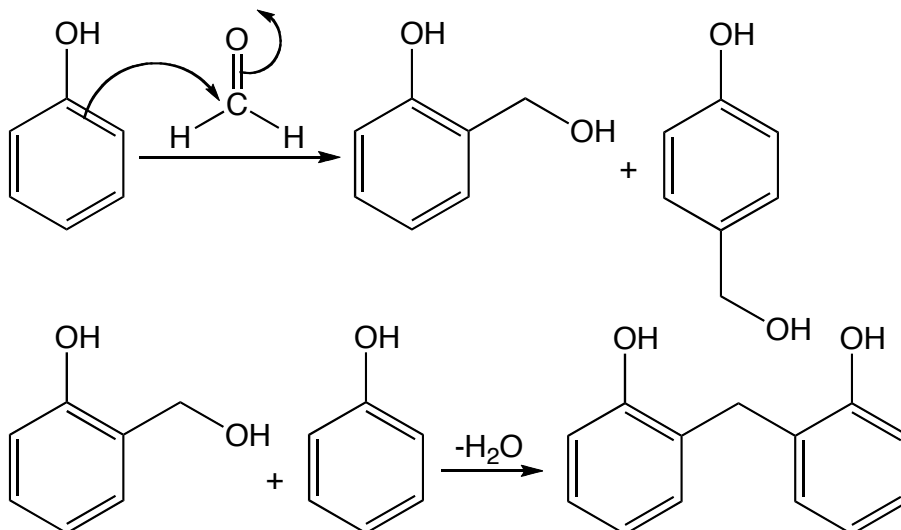
¹⁰ 消し「ゴム」と呼ばれているが、2014年現在、これの材料は「ゴム」ではなく、ポリ塩化ビニルである。

4.2.1 熱硬化性樹脂の分子構造

例として尿素樹脂*11を採りあげる。尿素樹脂は身近なところでは電源プラグやミツマタソケットに用いられている。この樹脂は尿素 $(\text{NH}_2)_2\text{C}=\text{O}$ とホルムアルデヒド HCHO の縮合反応で合成される。

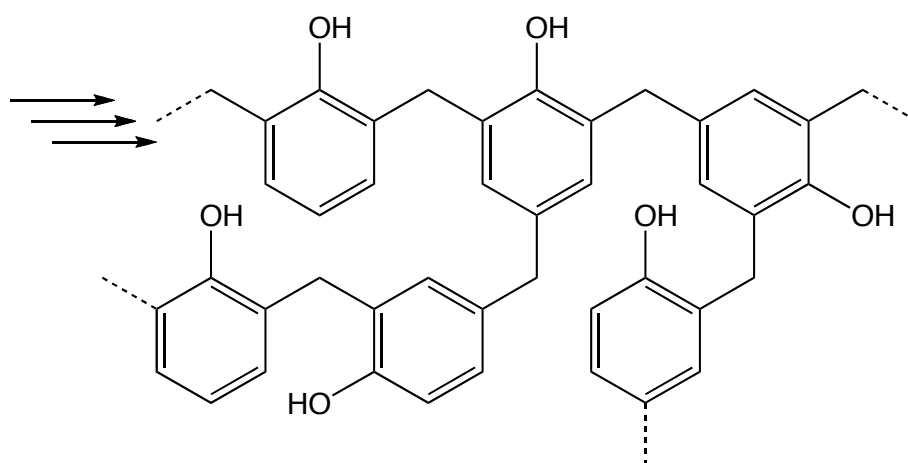


これと同様のしくみで、フェノールとホルムアルデヒドを脱水縮合させるとフェノール樹脂が得られる*12。尿素樹脂もフェノール樹脂も、樹脂中には多くの橋掛けができ、全体で大きなかたまりになる。



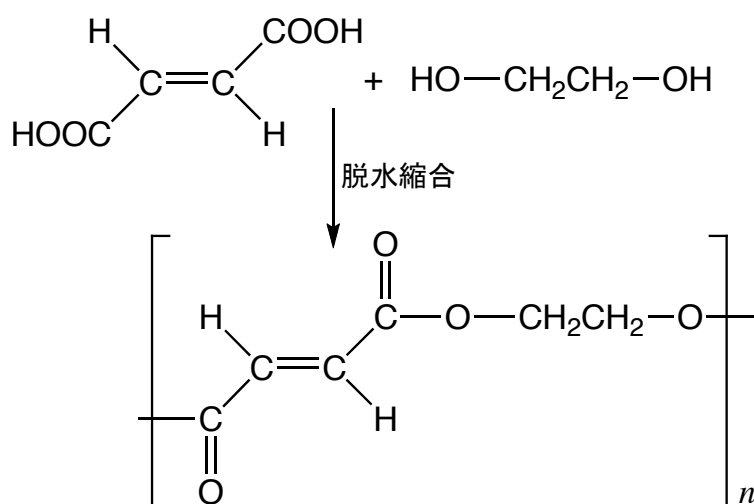
11 ユリア樹脂とも呼ばれる。

12 フェノール樹脂は「ベンゼン環を含む有機化合物」でも紹介した。

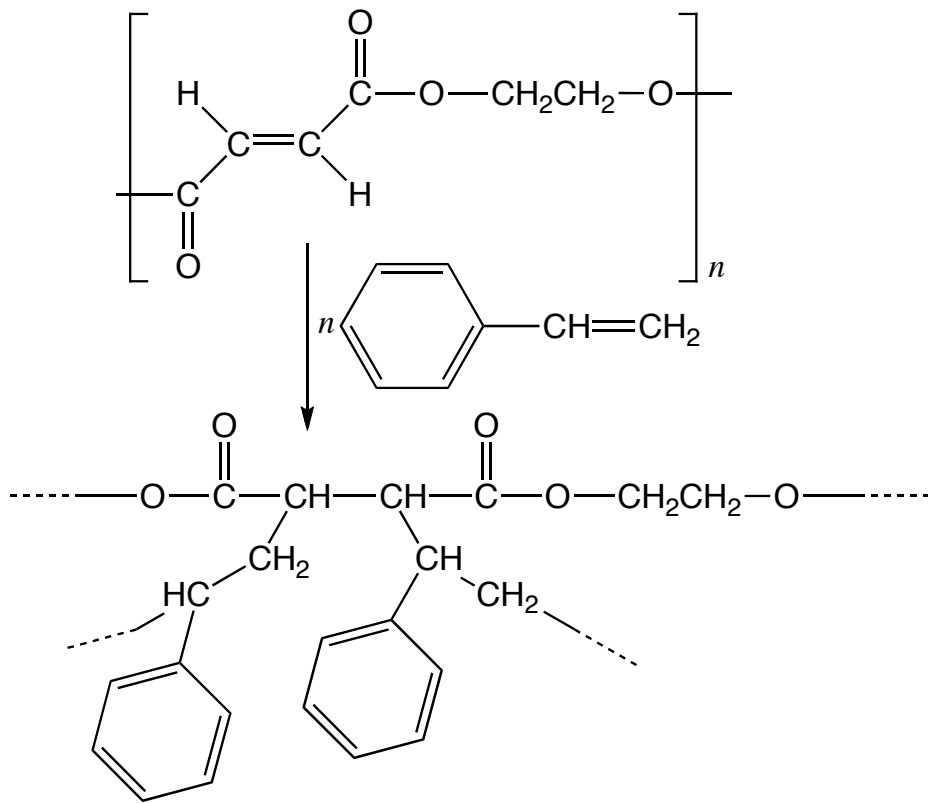


4.2.2 不飽和ポリエステル

分子鎖中に不飽和結合をもつポリエステルを**不飽和ポリエステル**と呼ぶ。たとえばフマル酸とエチレングリコールを脱水縮合すると，次のような構造のポリマーが得られる。



不飽和ポリエステルを合成した後，スチレンと混合して付加重合を行うと，立体的な網目構造をもったポリマーが得られる。

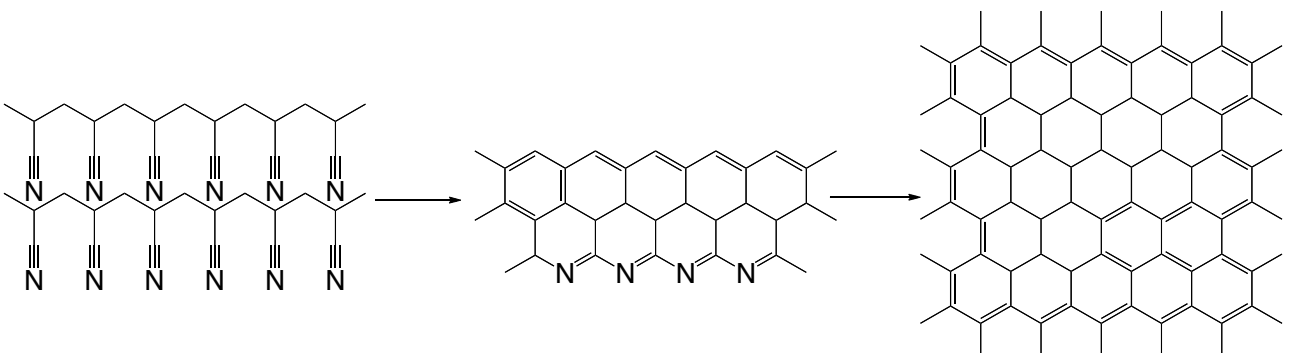


5 炭素繊維

金属と同等かそれ以上の機械的強度をもち、金属よりも軽量な材料として、炭素繊維が用いられるようになってきた。ボーイング 787 のボディは炭素繊維強化プラスチックでつくられている。

5.1 PAN 系炭素繊維

ポリアクリロニトリル(PAN)を高温処理してつくられる炭素繊維を PAN 系炭素繊維と呼ぶ。



5.2 炭素繊維強化プラスチック

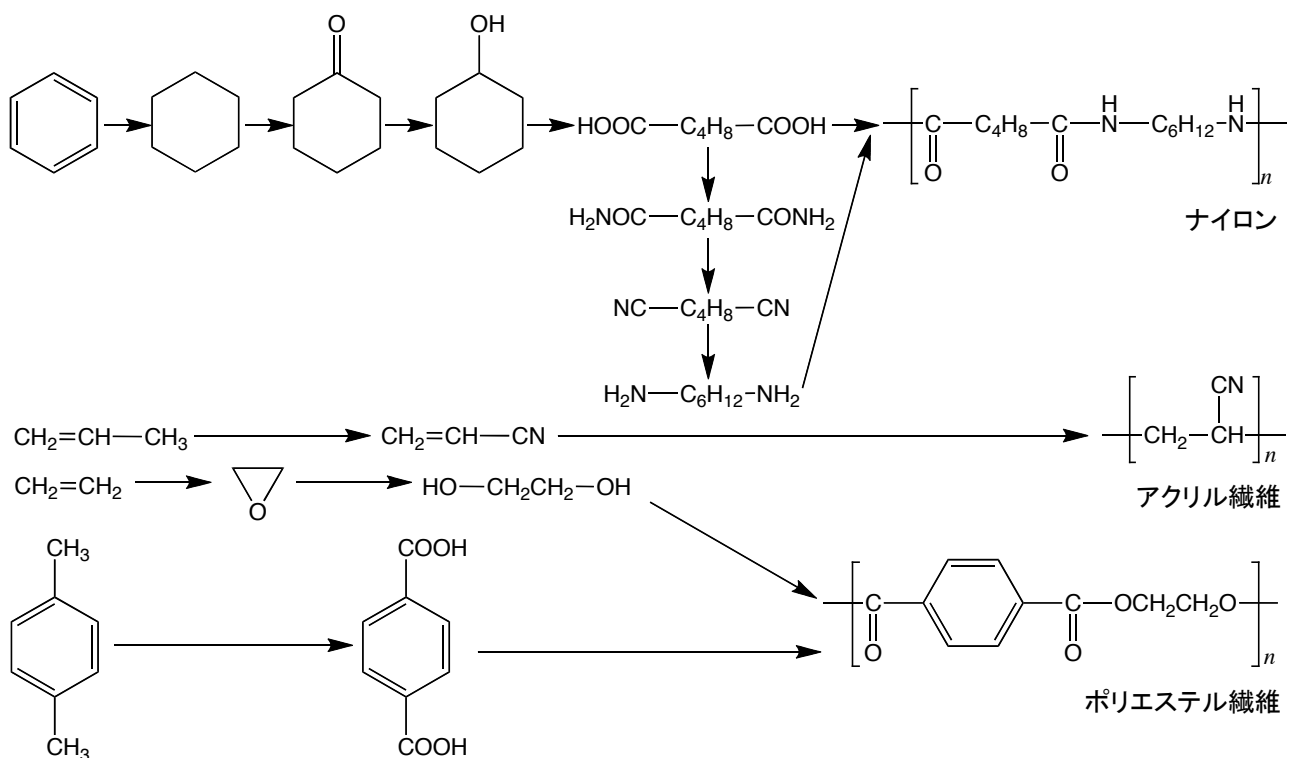
炭素繊維は熱硬化性樹脂とくみあわせて**複合材料**^{*13}として用いられることが多い。フェノール樹脂や不飽和ポリエステルなどの熱硬化性樹脂を成型する際に、炭素繊維を混合しておく方法が用いられる。

炭素繊維で強化されたプラスチックを炭素繊維強化プラスチック(CFRP)と呼ぶ。一般に、繊維で強化されたプラスチックを繊維強化プラスチック(FRP)と呼ぶ。ガラス繊維で強化されたものはガラス繊維強化プラスチックGFRPと呼ばれるが、現段階ではGFRPがFRPと呼ばれる場合が多い。

CFRPはX線を通すため、診療放射線機器への応用が広がっている。機械的強度に優れるため、これまで金属が使われてきた機器収納容器もCFRPに置き換わりつつある。

6 再び「すべては石油から」^{*14}

ナイロン繊維、アクリル繊維、ポリエステル繊維を**三大合成繊維**と呼ぶ。これらはいずれも石油化学基礎製品から多段階の化学反応を経て合成されている。我々の社会は石油が無ければ成り立たないのである。



¹³ 2種類以上の異なる材料を一体的に組み合わせた材料を複合材料と呼ぶ。たとえば、鉄筋コンクリートは鉄とコンクリートとの複合材料である。

¹⁴ 「アルケンとアルキン」を復習せよ。

問題

- (1) 付加重合と縮合重合の違いを述べよ.
- (2) 共重合とは何か例を挙げて説明せよ.
- (3) 熱硬化性樹脂と熱可塑性樹脂との違いを述べよ.
- (4) 熱可塑性樹脂に可塑剤を加える理由を述べよ.
- (5) 平均分子量 2 万のポリエチレン分子鎖は, 平均して何個のエチレンが重合してできたものか. エチレンの分子量を 28 として計算せよ. 有効数字 2 桁で答えよ.
- (6) 平均分子量 2.0×10^3 の PET 分子鎖には, 平均して何個のエステル結合が含まれるか. エチレングリコールの分子量を 62, テレフタル酸の分子量を 166, 水の分子量を 18 として計算せよ. 有効数字 2 桁で答えよ.

解答

(1)~(4) 省略.

(5) エチレンは付加重合によりポリマーになるので, ポリマーの分子量をモノマーの分子量で割ればよい. $20,000/28 = 7.1 \times 10^2$

(6) PET はエチレングリコールとテレフタル酸とが交互に脱水縮合した分子である. 両者の個数を n とすると, 分子量は次のようになる.

$$62n + 166n - 2 \times 18n = 20\,000$$

これを解くと $n = 20\,000/192 = 104$

PET の繰り返し単位 1 個につきエステル結合が 2 個あるから, 分子全体では 208 個のエステル結合がある. 有効数字を考慮して 2.0×10^2 個.

□