

4

高分子材料の製造・成形

高分子材料の多くは、石油の一留分であるナフサの分解物を出発原料としてつくられている。そのうち特に重要な分解物は、エチレン、プロピレン、ブタジエンなどの不飽和炭化水素とベンゼン、トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素である。前者は直接ポリマー原料（モノマー、単量体とも呼ぶ）にもなるし、種々のモノマーの（素）原料にもなる。一方、後者は直接ポリマー原料にはならないが、種々のモノマーの（素）原料になる。このように、明らかに「プラスチックは石油製品」である。

本章では、石油から誘導される高分子材料の中核をなす汎用高分子*がどのようにつくられているかについて概要を述べる。ここで取り上げる汎用高分子の基本化学構造はどれも古くから知られていたが、化学者をはじめとする多くの科学者・技術者のたゆまぬ努力や試行錯誤によって洗練化がなされたからこそ、今日の地位を得たといっても言いすぎではない。その努力は、材料開発、プロセス開発、製品・商品開発、用途開発など多方面にわたっている。これらは、性能向上とコストダウンの両面から行われている。身近に使われているプラスチックや繊維、フィルム・シート、エラストマーなど具体的な製品に結びつけて眺めるとききっと興味を持って学べるでしょう。

* 機械的性質，熱的性質，寸法安定性などの点で金属に代わり得るプラスチックをエンブラ（エンジニアリングプラスチック，エンジニアリングポリマー）と呼ぶ。ただし，定義や概念があいまいである。現在では，「汎用エンブラ」と「特殊エンブラ（スーパーエンブラ）」に分けるのが一般的（文献 12 参照）。汎用高分子材料はエンブラに比べ性能は低く，日常生活で使用する多くの高分子材料全般を指す。

*1 本章では慣例と JIS K6900 に従って、原則として「樹脂」は原材料に、「プラスチック（ス）」は成形品にあてゐる。なお、繊維、フィルム・シート、エラストマー、塗料は「プラスチック（ス）」には含めない。

4-1 成形樹脂（プラスチック用樹脂）*1

ここでは、大量に出回っているプラスチック製品のもとになる成形樹脂について述べる。これらは、前者は鎖状高分子（線状高分子）からなり、一般に成形後でも溶媒に溶け、高温で熔融する熱可塑性樹脂と、加熱成形すると三次元網目構造を形成して、不溶・不融になる熱硬化性樹脂に分けられる。一般に熱可塑性樹脂の成形物は柔軟で、熱硬化性樹脂の成形物は硬くてもろいために、熱硬化性樹脂は充填剤を混ぜて成形することが少なくないなど、成形物の物性・用途に差がある。

ナフサ分解物を蒸留・分離して製造される主な成分を表 4.1 に示す。ナフサは沸点 40～180℃ の石油留分で、「粗製ガソリン」とも呼ぶ。

表 4.1 ナフサ分解で得られる主な炭化水素

留 分	分解物名	化学式	沸 点 (℃)
C ₁ 留分	メタン	CH ₄	-162
C ₂ 留分	エチレン	CH ₂ =CH ₂	-104
C ₃ 留分	プロピレン	CH ₂ =CHCH ₃	-48
C ₄ 留分	ブタジエン	CH ₂ =CH-CH=CH ₂	-4.4
芳香族留分	ベンゼン	C ₆ H ₆	80.1
	トルエン	C ₆ H ₅ CH ₃	110.6
	キシレン [†]	C ₆ H ₄ (CH ₃) ₂	138.4～144.4

[†]o-, m-, p-異性体が存在する。

重合方法の歴史

ポリエチレンは初期、エチレンのラジカル重合法によってつくられた (LDPE)。20 世紀中頃、TiCl₄/Al(C₂H₅)₃ や TiCl₃/Al(C₂H₅)₃ をはじめとする一連の Ti 系触媒（チーグラ触媒あるいはチーグラ-ナツタ触媒）を用いる配位アニオン重合による HDPE や立体規則性のあるイソタクチックポリプロピレンやシンジオタクチックポリプロピレンの合成法が開発された。さらに 20 世紀末にメタロセン触媒（カミンスキー触媒）により、分子量分布の狭いポリエチレンやポリプロピレンが得られるようになった。

反応機構別に分類した重合法の種類は、(a) 付加重合（ビニル重合）：ラジカル重合、アニオン重合、カチオン重合、配位アニオン重合、(b) 重縮合（縮合重合）、(c) 重付加、(d) 開環重合、(e) 付加縮合、(f) 高分子反応がある。

立体規則性を有するポリマーの合成は配位アニオン重合法に限られ、ラジカル重合法、アニオン重合法、カチオン重合法では立体規則性は得られない。

熱可塑性樹脂各論

世の中に出回っているプラスチック製品の大半は五大汎用ポリマー（五大汎用高分子）。すなわち、低密度ポリエチレン（LDPE）、高密度ポリエチレン（HDPE）、ポリプロピレン（PP）、ポリスチレン（PS）、ポリ塩化ビニル（PVC）からなるが、その他ポリメタクリル酸メチル（PMMA）および酢酸セルロース（CA）も重要な汎用ポリマーである。これらは皆、熱可塑性樹脂である。

（1）ポリエチレン（PE）・ポリプロピレン（PP）（ポリオレフィン）

重 合 初期のエチレンラジカル重合法—高压プロセス（図 4.1）では、反応は約 200～300℃/100～300 MPa、無溶媒で行われた。また、開始剤として酸素や過酸化物が使われた。一方、配位アニオン重合法—低压（懸濁重合）プロセスでは、約 100℃/1～2 MPa で行われた。

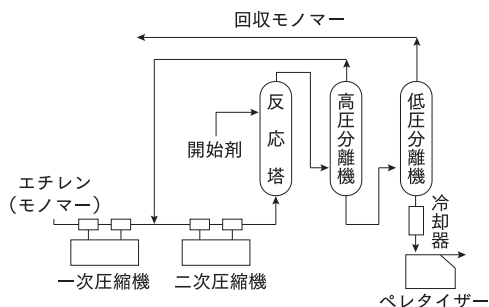
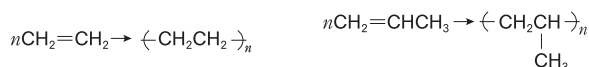


図 4.1 高压法（ICI 法）ポリエチレンの製造工程図（参考文献 1 より）

高压プロセスで、このような高压条件が必要なのは次の理由による。

エチレンの臨界温度は低く、わずか 9.2℃ である。それ以上ではいくら圧力をかけても液化しない。したがって、高压をかけて気相のまま密度を上げるか、溶媒にエチレンを圧入しないかぎり濃度をかせげないことになる（ボイルの法則やヘンリーの法則）。高压プロセスの条件設定は、前者の法則で説明できる。なお、低压プロセスの条件設定は、後者の法則で説明できる。

最近ではいろいろの共重合体や製造方法重合プロセスが提案・実施されている。最近のポリエチレン重合プロセスの分類としては次のものがある。高压法、スラリー法（溶剤懸濁法）、溶液法、気相法。また、活性の高い触媒も数多く開発されている。最近の触媒（第五世代の触媒）は初期の触媒（第一世代の触媒）の約 100 倍の活性を示す。メタロセン触媒（第六世代の触媒）にいたっては、約 1 万倍の活性を示す。いずれにしても化学反応式は次のとおりである。ただし、ポリプロピレンの製造にはラジカル重合法は適用できない。



Q 触媒活性が高いことの最大メリットは何ですか？

A 触媒を除かなくても、そのまま製品として使える点にあります。つまり、脱灰工程が不要になります。はじめのころは触媒の除去に苦労しました。

プロピレンの重合にラジカル重合法を使つたとすると、アリルラジカルの共鳴安定化に基づく連鎖移動反応（一種の停止反応）がひんばんに起こるために、高重合体が得られないのである。

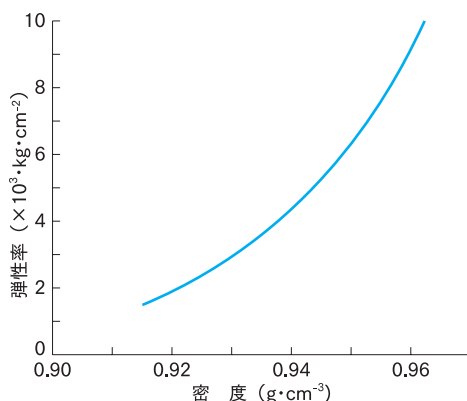
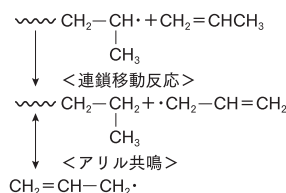


図 4.3 ポリエチレンの引張弾性率と密度の関係
(引用文献 2 より)

構造および性質 ラジカル重合法でも、配位アニオン重合法でも、同じ基本化学構造のポリエチレンが得られる。

しかし、分岐（枝分かれ）や分子量分布などが違う。その違いが結晶化度や密度に影響を及ぼし、ひいては成形物の機械的性質（力学的性質）、熱的性質などの諸物性に大きな影響を及ぼす。

例えば、わずかな密度の増加が大きな弾性率の増加につながる。

ラジカル重合法によると長鎖分岐が多く、結晶化度～65%の比較的結晶性の低いポリエチレン、低密度ポリエチレン（LDPE）が得られる。それに対して、配位アニオン重合法（チーグラー法）によると分岐が少なく、結晶化度～80%の結晶性の高いポリエチレン高密度ポリエチレン（HDPE）が得られる。密度の違いに基づき、表 4.2 (a) にポリエ

表 4.2 (a) ポリエチレン (PE) の代表的な性質^a

項 目	単 位 ^{*1}	試験法 (ASTM) ^{*2}	HDPE	LDPE	LLDPE
射出成形温度	°C	—	150~310	150~310	180~260
密度	g・cm ⁻³	D792	0.941~0.965	0.910~0.925	0.918~0.940
光線透過率	%	D1003	0~40	0~75	0~70
引張破断点応力	kg・cm ^{-2, b}	D638	200~400	90~300	150~350
引張破断点伸び	%	D638	10~1,200	100~600	450~1,000
引張弾性率	10 ³ kg・cm ⁻²	D638	6.0~13.0	1.8~2.8	2.7~5.3
衝撃強度 ^c	kg・cm・cm ^{-1, d}	D256	0.5~20	破壊せず	破壊せず
結晶融点	°C	—	120~140	107~120	122~124
荷重たわみ温度 ^e	°C	D648	60~82	38~74	46~66

*1 原典記載の単位で表記した。国際 (ISO) 単位の値が必要な場合は脚注の換算式を用いる。

*2 主な規格の種類: ISO (国際規格), JIS (日本), ASTM (米国), DIN (ドイツ)

^a引用文献 2 より抜粋 ^b1 kg・cm⁻²=9.81 × 10 kPa~0.1 MPa ^cアイゾット衝撃強度 (ノッチ付) ^d1 kg・cm・cm⁻¹=9.81 N ^e荷重 4.6 kg・cm⁻² (ここで kg=kg 重)

表 4.2 (b) イソタクチックポリプロピレン (PP) の性質^a

項 目	単 位	試験法	PP
射出成形温度	°C	—	200~300
引張破断点応力	kg・cm ^{-2, c}	ISO R527	300~400
引張破断点伸び	%	ISO R527	550~700
結晶融点	°C	DSC	167~170
荷重たわみ温度 ^b	°C	ISO R75	112~114

^a引用文献 2 より抜粋 ^b荷重 4.6 kg・cm⁻²

^c1 kg・cm⁻²~0.1 MPa (ここで kg=kg 重)

チレン成形物の代表的な性質を示す。一般に HDPE は LDPE より弾性率や耐熱性は高いが、衝撃強度は低い。つまり脆い。しかし、いずれの場合も厚物の成形物は不透明である。

一方、ポリプロピレン (PP) はもっぱら配位アニオン重合法によって得られる。PP の性質は立体規則性に大きく依存する。そのうち、耐熱性、剛性、耐薬品性 (ガソリン、洗剤、食用油、酸・塩基など) に対する耐性が最も高いイソタクチックポリプロピレンが主に製造されている (表 4.2 (b))。第一世代の触媒でつくった PP の結晶化度 (イソタクチックインデックス) は 90~95% 程度であったが、第四世代~第六世代の触媒を用いると 95~99% にまで達している。

Q なぜラジカル重合法では (長鎖) 分岐が多く生じるのですか？

A 分子内あるいは分子間で水素引き抜き反応が起こるからです。(3 章 1-7 参照)

Q 結晶性ポリマーの結晶化度は 100% ではないのですか？

A 違います。結晶性ポリマーの結晶化度の高い・低い、40~50% を



先端産業を支える高性能 高分子材料

高分子^{*1}は実用上の観点から汎用高分子と特殊高分子に大別される。前者は平たく言えば、「ありふれた」高分子をさす。これらは安価で大量生産^{*2}されている。一方後者は産業分野で使われる高性能高分子^{*3}や機能性高分子^{*4}をさす。これらは、高価で生産量も少ない。

本章ではエンジニアリングプラスチック^{*5}（エンプラとも呼ぶ）、高強度・高弾性率繊維、耐熱フィルムに使われる高性能高分子材料について述べる。

*1 本章では、「ポリマー」、「高分子」、「重合体」は区別しない。

*2 わが国における2010年の熱可塑性汎用高分子の生産量は約880万トン、五大汎用エンプラ用高分子の生産量は約100万トンである。

*3 機械的性質、物理的性質などにすぐれた性質をもつ高分子

*4 化学反応性、選択的相互作用を有する高分子や外部からの刺激に応答する機能を有する高分子

*5 本章では慣例とJIS K6900に従って、原則として「樹脂」は原材料に、「プラスチック」は成形品にあてて。

6-1 分子設計概念

高性能高分子材料の中で最も重要な性質は耐熱性である。耐熱性は物理的耐熱性と化学的耐熱性に大別される。物理的耐熱性が高いということは、高温でも「座^ざ屈^{くつ}しない」、つまり俗にいう「へたらない」ということであり、一方化学的耐熱性が高いということは、長い期間高温にさらしても熱劣化や酸化劣化しないという性質を有していることである。一般に前者の物理的耐熱性は分子間力が大きい剛直鎖に由来する。この点から見た分子設計概念を図 6.1 にまとめる。そのうち最も単純で重要なものは、ベンゼン環や複素環を結合基でつないだ単結合鎖高分子である。さらにこれらの環が線状に縮合した（部分）はしご状高分子（ラダーポリマーとも呼ぶ）にすれば、もっと剛直になる。その究極は環が平面状に縮合したシート状高分子である。本章で取り上げるエンブラや高性能繊維はほとんど単結合鎖高分子からなる。また、耐熱フィルムの項で取り上げるポリイミドは部分^{ぶぶん}はしご状高分子からなり、最近話題になっているポリアセンは、はしご状高分子からなる。なお、有機繊維ではないが、炭素繊維はシート状高分子からなる。

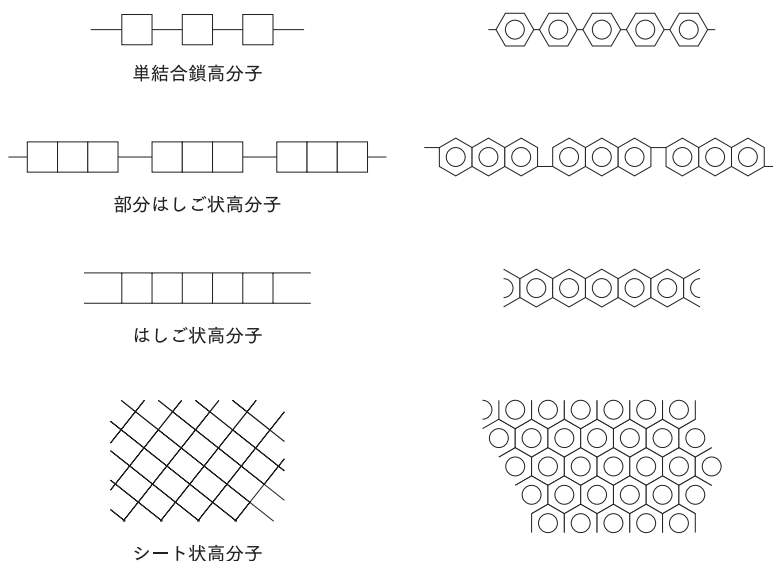


図 6.1 耐熱性高分子の分子設計概念

6-2 エンジニアリングプラスチック用高分子材料

エンブラ（エンジニアリングプラスチック）は、機械的性質、熱的性質、寸法安定性などの点で金属製品に代わり得るプラスチックをさす。これは、汎用エンジニアリングプラスチックとスーパーエンジニ

アリングプラスチックに大別される。本節では、代表的なエンブラを取り上げて、その構造、重合法、性質・用途について述べる。

6-2-1 汎用エンジニアリングプラスチック

汎用エンジニアリングプラスチックは通常、耐熱温度が約 100～150℃ のものをさす。そのうち五大汎用エンジニアリングプラスチックは特に重要である。これらの熱的性質を表 6.1 にまとめる。表からもわかるように、これらは 3 つの結晶性エンジニアリングプラスチックと 2 つの非晶性エンジニアリングプラスチックに分かれる。前者は結晶融点 (T_m) と結晶化度が、後者はガラス転移温度 (T_g) が物理的耐熱性の指標となる。なお、連続使用温度は化学的耐熱性が加味されているので物理的耐熱温度 (HDT: 熱変形温度 (荷重たわみ温度とも呼ぶ)) よりかなり低い。

表 6.1 五大汎用エンジニアリングプラスチックの耐熱性

名 称	$T_g(^{\circ}\text{C})$	$T_m(^{\circ}\text{C})$	結晶化学(%)	HDT($^{\circ}\text{C}$)		連続使用温度($^{\circ}\text{C}$) ^c
				非強化	強化	
ポリアセタール	-60	170	64～69	約 120	163	95～100
PBT ^a	43～60	225～228	20～40	55～78	213	[130～140]
ポリアミド 66	65	265	20～30	70	250	105～110[125]
ポリカーボネート	140～150	—	非晶	135	140～150	115[130]
PPO ^b /PS アロイ	約 150	—	非晶	128	142	105[110]

^a ポリブチレンテレフタレート ^b ポリフェニレンオキシド ^c [] 内はガラス繊維強化の値

Q 「非強化」, 「強化」は何をさすのですか？

A ガラス繊維強化の有無をさします。ガラス繊維で強化すると一繊維自体の寄与もあるが一結晶化度が上がり、HDT が顕著に上がります。

Q T_m や T_g は前項で説明のあった分子間力や剛直鎖とどうつながるのですか？

A つぎの熱力学式で理解できます。

$$T_m = \Delta H_m / \Delta S_m$$

ΔH_m : 融解前後のエンタルピー変化

ΔS_m : 融解前後のエントロピー変化

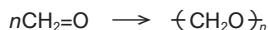
一般に、 ΔH_m は分子間力に相関し、 ΔS_m は分子鎖の対称性、剛直性に逆相関します。 T_g も同様に考えられます。

(1) 結晶性材料

ポリアセタール ポリオキシメチレン (POM) とも呼び、エンジニアリングプラスチック用高分子の草分けである。

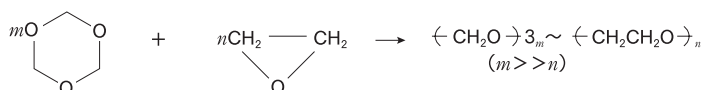
これには単独重合体と共重合体があり、共に実用化されている。

【重 合】単独重合体はホルムアルデヒドのアニオン重合法によってつくる。



この重合ではアニオン末端をそのままにすると、六員環のトリオキサンを脱離しながら熱分解する。そのために酢酸エステルなどで末端を保護しなければならない。

一方、共重合体はトリオキサンとエチレンオキシドの開環共重合によってつくる。反応はカチオン重合機構で進む。



この場合には、カチオン末端からトリオキサンの脱離・分解が起こる。しかし、脱離は共重合成分のところで止まる。なぜなら、六員環は環のひずみが小さいために脱離しやすいが、ひずみの大きい七員環の環状エーテルは脱離しにくいからである。

【形 成】ほかの汎用エンプラと同じく射出形成法で賦形する。

【性 質】POM は単純な繰り返し単位からなり、らせん構造（9/5 らせんの三方晶構造）を形成しやすい。そのためにポリエチレンとならんで代表的な高結晶性ポリマー（結晶化度 64～69%）である。したがって、その成形物は硬い。

【用 途】金属に近いエンジニアリング材料として、電気・電子機器、自動車、一般機械の部品に広く使われている。身近なところでは、アルミサッシの戸車、VTR カセットのハブ、ファスナー・ボールペンの丸いペン光などに使われている。

エンジニアリングプラスチックにはポリブチレン
ポリエステル
テレフタレート（PBT）とポリエチレンテレフタレー

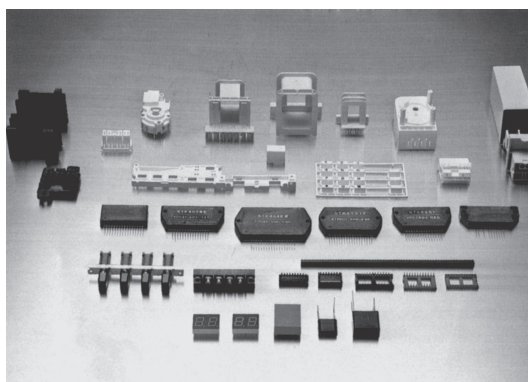


写真 6.1 電子部品（FR-PET, PBT）FR-：繊維強化

ト (PET) が使われている。共に大量生産されているが、プラスチック用途には結晶化しやすい PBT が主に使われている。

重合法は前章で詳しく述べたので省略する。

適用される分野は工業部品が主で、電気・電子部品 (写真 6.1)、自動車部品、各種産業機械部品などがあげられる。なおこの樹脂は強化材や充填材を複合すると良い性能を発揮する。

Q 結晶化しやすさがそんなに重要ですか？なぜ PET でなく PBT なのですか？

A 重要です。PET は結晶化が遅いために、冷えやすい成形物表面と冷えにくい内部の間に結晶むらが生じます。それに対して、PBT は結晶化が速いためにむらが生じにくいのです。

ポリアミド (PA) はポリエステル同様、大量に使われている。

重合法は前章で詳しく述べたので省略する。

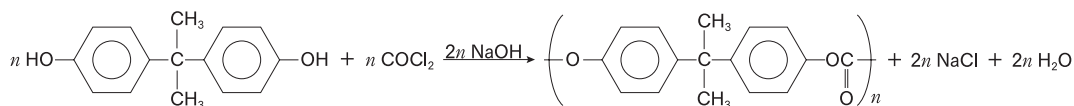
繊維用にはポリアミド 6, 66 が主に使われているが、成形品用には水分率の低いポリアミド 610, 612, 11, 12 も多く使われている。

ポリアミドは耐熱性が高いだけでなく、その成形物は強靱で摩耗しにくいので、ラジエータータンクなどの自動車のエンジンまわり、電気・電子部品、電動工具、軸受け、無音歯車などに使われる。無音歯車は耐摩耗性の高さを生かした用途である。これらの多くはガラス繊維や無機充填材で強化されている。

(2) 非晶性材料

五大汎用エンジニアリングプラスチックの代表格である。

ポリカーボネー **【重 合】**ビスフェノール A とホスゲンから界面重ト (PC) 合法によってつくる。



この重合はショットテン-バウマン反応 (不均一反応) に基づく。

Q 界面重合法とはどんな方法ですか？

A PC の合成を例にとると、塩化メチレンに酸クロリドであるホスゲンを溶解し、別途アルカリ水溶液にビスフェノール A を溶解します。そして常温近くで両溶液を激しく混合すると界面で反応が起こり、ポリマーが得られます。そのために界面重合法と呼びます。なお生成ポリマーは塩化メチレンに溶け込みます。