

高分子材料編

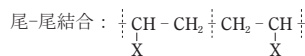
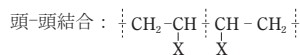
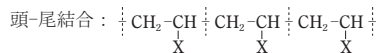
第Ⅲ編では、どのような場面で、どのような機能をもつ高分子が使われているのかを実例を挙げながら詳しく学んでいきます。

- ① ではゴム，樹脂，繊維の違いと成形法について
- ② では汎用プラスチックとエンジニアリングプラスチックについて
- ③ では電子・電機分野における機能性高分子材料について
- ④ ではバイオ・医療分野における機能性高分子材料について
- ⑤ では環境分野における機能性高分子材料について

さまざまな分野で活躍している高分子材料を知ることにより、これまで学んだ合成法や物性がどのように材料として反映されているのかを理解します。

結合様式

ビニルモノマーの場合、 CH_2 を尾、 CHX を頭とすると、主鎖中のモノマーの結合様式には次の3通りがある。

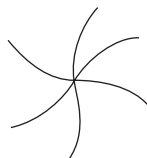


分岐高分子

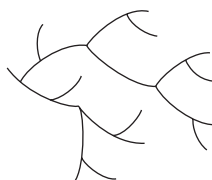
分岐高分子とは枝別れのある高分子のことであり、形状により次の3種類に大別される。



(a) くし型高分子



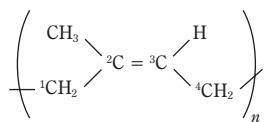
(b) 星型高分子



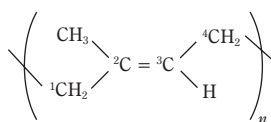
(c) 樹状高分子

トランス型とシス型

ポリイソブレンを例にとると、1,4付加では主鎖中に二重結合が残るため通常の条件下では内部回転は起こらない。これらは幾何異性体である。



シス-1,4-ポリイソブレン



トランス-1,4-ポリイソブレン

1

高分子材料の成形法

この章での学習目標

- ① 高分子材料の中でもゴム・樹脂・繊維の違いが理解できる。
- ② 代表的な樹脂と繊維の成形加工法の名前とその特徴を覚える。
- ③ 成形プロセスに関わる高分子の挙動や物性について理解できる。

1.1 ゴム・樹脂・繊維の違い

高分子を材料として取り扱っていく際には、高分子鎖1本1本が集まり固体状態を形成した時の全体イメージを考えると理解しやすい。高分子鎖1本はまず重合反応におけるモノマーの結合様式や分子量により一次構造(primary structure)が決められる。共重合体の組成や分岐・直鎖状高分子などの先天的な構造であり、コンフィギュレーション(立体配置)という。次に、これら高分子鎖がトランス構造やヘリックス(らせん)構造などの空間的な立体構造(コンフォメーション)となり二次構造(secondary structure)をとる。高分子鎖のおかれた環境(溶媒の種類や温度)により変化する構造である。さらに高分子鎖が集合・凝集して実際の固体状態としての高次構造(high-order structure)と呼ばれる構造を形成している(図III.1.1)。この集合状態が高分子の物性(例えば、ガラス転移温度:第II編2.5参照)を決める上で重要な因子となっていて、後述する各種高分子・プラスチック材料の特性に大きく関係してくる(第III編2参照)。

それでは高分子鎖がとる固体状態の全体イメージとはどのようなものか。それは結晶領域(crystalline region)と非晶領域(non-crystalline region)が混在した集合形態である(第II編2.3参照)。通常、分子量の小さい低分子化合物は液体状態から温度を下げていくと固体になり、全体が一様な結晶状態となる。一方、分子量が大きく、分子量分布を持つ高分子化合物はそのような結晶状態をとることは難しい。ある部分では高分子鎖が凝集して結晶状態となり、別の部分では高分子鎖の分子運動

が温度低下とともに凍結されるだけで、非晶質（ガラス状態、アモルファスとも呼ぶ）のまま固体となる。このように、結晶領域と非晶領域が共存する状態が高分子固体の特徴であり、両領域の割合を変えていくことにより用途に応じた材料としての特性が生まれてくる。

両領域の割合により、(a) 結晶領域が存在せず、100%非晶領域のものを**ゴム**（または**エラストマー**（elastomer）第II編1.7参照）、(b) 両領域が共存する状態のものを**樹脂**（**プラスチック**（plastics））、(c) さらに共存状態でありながら結晶領域が一方向に配列したものを**繊維**（fiber）といったように高分子鎖の配列状態から分類することができる（図III.1.2）。以下では樹脂と繊維について詳しく見ていく。

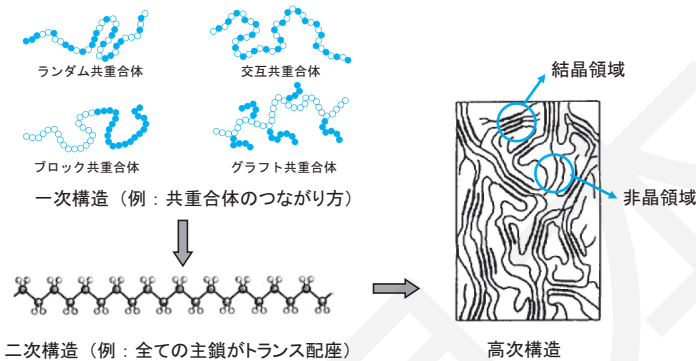


図 III.1.1 高分子固体のイメージ

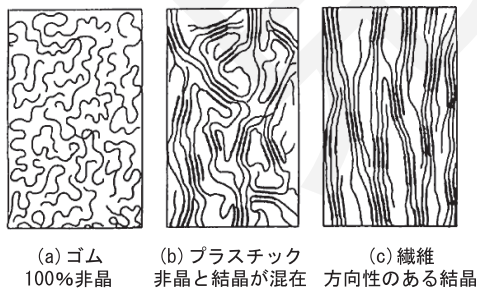


図 III.1.2 高分子鎖の配列状態の違いに基づく分類

1.2 樹脂の分類

樹脂は現在では**合成樹脂**の意味で用いることが多く、熱的性質により**熱可塑性樹脂**（thermoplastic resin）と**熱硬化性樹脂**（thermosetting resin）に大別される（第I編9参照）。熱可塑性とは、加熱すると軟らかくなる性質のことであり、プラスチックという言葉はplasticize（可塑化、

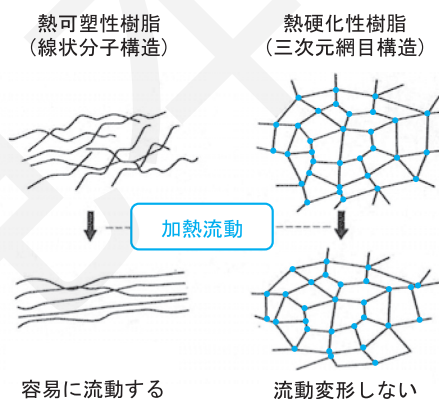
樹脂

IUPAC（国際純正・応用化学連合）では、樹脂（resin）という呼称は柔らかい固体状の物質を指しており、熱硬化前のプレポリマーを熱硬化樹脂（thermosetting resin）、硬化後のポリマーを熱硬化ポリマー（thermosetting resin）と区別することが望ましい。

成形可能の意味)に由来する。線状高分子であるポリエチレンやPET(ポリエチレンテレフタレート)など身の周りの多くの材料が該当し、ガラス転移温度(T_g)または融点(T_m)まで加熱することにより成形に適した流動性や粘性を調整することができる。これは高分子鎖がお互いに滑りあうためである。また一度作製した成形品を再度溶融させて異なる形状の成形品として再利用することもできる。チョコレートを温めて軟らかくして型に流し込み、冷やして色々な形に取り出せることに似ている(図III.1.3(左))。一方、熱硬化性とは文字通りに加熱すると硬くなる性質のことである。反応性基をもつ比較的低分子量の出発物質を加熱することにより、これらが三次元的に結合・硬化していき網目状の構造ができる。軟らかいクリーム状の原料から硬いクッキーを焼くイメージである(図III.1.3(右))。分子鎖間の架橋反応に伴う強固な三次元的網目構造(three-dimensional network structure)のために、一度成形すれば加熱しても溶融せず、溶媒に溶けることもない。エポキシ樹脂やフェノール樹脂などが該当し、耐熱性や耐薬品性に優れた特性をもっている。

架橋高分子

架橋反応に伴い、網目構造をもつ高分子は架橋高分子(crosslinked polymer)や網目高分子(network polymer)と呼ばれる。架橋形成は共有結合に限らず、静電相互作用や配位結合、水素結合も含まれる。寒天やゼラチンなどは、水素結合によりゲル化して網目を形成する天然高分子である。



図III.1.3 熱可塑性樹脂と熱硬化性樹脂の違い

極性基

繊維の化学構造には-OH基、COOH基、NH₂基、CONH基などの水素結合が可能な極性基が多数含まれている。これらは吸湿性に大きく関与しており、衣服の居心地の良否を左右する因子となっている。

1.3 繊維の分類

繊維とは結晶領域が規則的に配列したものであることを述べたが、形状としては細い糸状の物質である。この一方向に配列した結晶構造を作り出すために後述の延伸(1.5参照)という工程が製造工程に盛り込まれている。日常生活において衣服などの素材として使用されていることからわかるように、実用的な繊維には、ある程度の強度としなやかさが要求される。極性基を有し、分子間の相互作用が強い直鎖状高分子が適しており、それらが何本も撚り集まることにより繊維が形成される。

分子の対称性が良く結晶性であることや、分子量が十分に大きく強い引張強度もつこと、また加工性の観点から適度な融点とガラス転移温度をもつことが有効となる。

人類が繊維を利用してきた歴史は古く、**四大天然繊維**と呼ばれる麻、綿、絹、羊毛は紀元前にさかのぼる。一方、合成高分子による合成繊維が発展する始まりとなったのは、1930年代におけるDuPont社によるナイロン繊維の開発がきっかけである。このナイロン類（またはポリアミド）を含め、ポリエステル類とアクリル類が**三大合成繊維**と呼ばれている。その他、有機系の繊維には再生繊維のレーヨンや半合成繊維であるアセテート（酢酸セルロース）がある（図 III.1.4）。

有機系繊維以外にも、無機系繊維としてガラス繊維、セラミックス繊維、炭素繊維（カーボンファイバー）がある。特に、炭素繊維を樹脂で固めた複合材料は**炭素繊維強化プラスチック**（CFRP：carbon fiber reinforced plastic）として最新鋭の航空機体の半分以上に使用されている（図 III.1.5）。安全かつ燃費性能の向上には軽くて丈夫であることが最優先で要求される。このような分野では炭素繊維の高い強度と高分子（樹脂）の軽量性を組み合わせ、単独ではもち得ない優れた機能を引き出していく**複合化技術**が非常に重要となる（3.3 参照）。

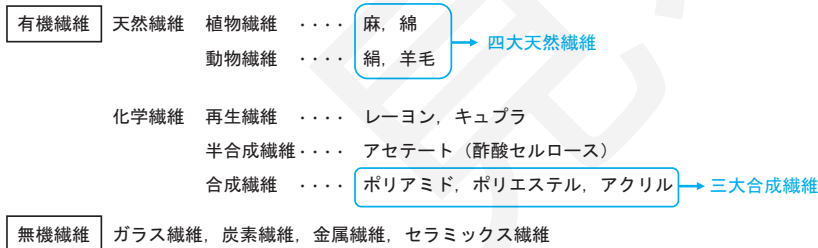


図 III.1.4 繊維の種類

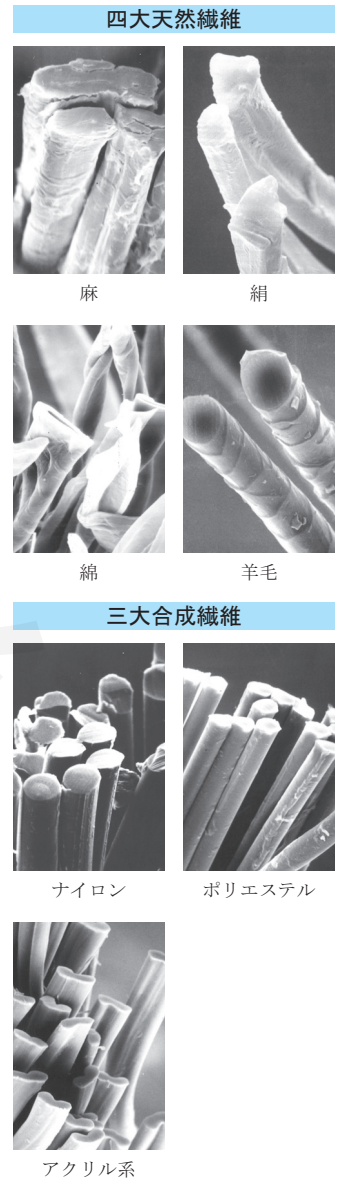


図 III.1.5 炭素繊維の様々な用途