

岩波講座

現代工学の基礎



高分子材料《材料系VI》

高原 淳

岩波書店

岩波講座

現代工学の基礎



高分子材料《材料系VI》

高原 淳

江苏工业学院图书馆
藏书章

岩波書店

高原 淳(たかはら あつし)

1955年生まれ。九州大学有機化学基礎研究センター教授。専門は、高分子物性、高分子表面化学、分子システム化学。

岩波講座 現代工学の基礎 6

(第6回配本/全16巻 32分冊)

高分子材料

2000年11月22日 発行

著者 たかはら あつし
高原 淳

発行者 大塚信一

発行所 〒101-8002 東京都千代田区一ツ橋 2-5-5 株式会社 岩波書店

電話 案内 03-5210-4000 <http://www.iwanami.co.jp/>

本文・函印刷：精興社 製本：中永製本

© Atsushi Takahara 2000

ISBN4-00-010986-3

Printed in Japan

はじめに

高分子材料は、ポリマー、プラスチック、ゴムなどとして、古くから広く知られてきた。人類が高分子技術を手に入れたのは、おそらく人類自体と同じくらい古いのであろう。寒さを防ぐために動物の毛皮を身にまとったのが、高分子材料利用の始まりとなる。動物や植物の繊維から織物をつくる技術は、すべての古代文明の一部である。

古代からの高分子技術が、近代科学の洗礼を受けて新しい人工物技術として生まれかわったのは、それほど古い話ではない。近代化学の基礎となる分子論が成立した18世紀半ばから約半世紀をへた1920年代になって、科学としての高分子の分野が明瞭な姿を現した。われわれは、分子量が大きいということの意味を、初めて正確に理解したのである。

人間が工学技術のなかで利用しているもっとも重要な人工的な素材は、高分子材料、金属材料、無機材料の3つである。このなかで、高分子材料の他の素材と異なる一番大きな特徴は、それが「分子から成り立っている」ということである。分子単位が長くつながって全体の分子量が大きくなると、さまざまな新しい性質が生まれる。分子量にして1万前後から生じるこれらの「高分子らしさ」は、1個の分子鎖の化学構造や長さなどで決まる。ところが、分子の鎖が集合してより複雑な分子組織ができてくると、その段階に応じた新しい特性が見られるようになる。われわれが身のまわりで目にしている高分子材料の性質は、ナノからマクロに至る組織化の連鎖のなかで生まれているのである。このような階層性は、他の材料と比べて一段と際立っている。これが高分子材料の奥深い魅力をつくりだし、材料としての広がりを与えているのである。

本分冊は、このような特徴をもつ高分子材料の全体像をわかりやすく解説したものである。基本となるのは、単位となる小さな分子を鎖状に長くつなげる

ための高分子合成、鎖状分子であることから生まれるユニークな分子物性、鎖状分子が集合してつくる固体構造とその特性、機能である。読者は、第1章から第3章で、そのような基本を理解することができよう。

つづく第4章では、具体的な応用をめざす際に高分子設計のガイドラインとなる、機能性高分子について解説している。また第5章では、機能性有機材料についてふれている。もっとも典型的な高分子は、長い鎖状の構造をしている。このような構造をとって初めて、高分子材料として必要な性質が生まれる。ところが、鎖状の構造をとらない高分子も最近続々と合成されるようになり、材料としての新しい可能性を生みだしている。 dendrimer はその代表例である。また、分子量があまり大きくなくても、その集合状態によっては、高分子と同様な特徴を示す例が知られるようになった。これが分子膜や超分子であり、液晶であり、カーボンナノチューブである。本来の高分子の定義には当てはまらないかもしれないが、材料として使う段階になると密接な関係にある。これらの例は、高分子材料の幅を広げる手段となるだけでなく、より広い立場からの材料工学の発展へとつながることを示している。

高分子応用技術の幅を広げるために用いられてきたもうひとつの手段が、複合化である。第6章で解説されているポリマーアロイと高分子複合材料は、異なる特性を持つ高分子同士を組み合わせ、1種だけでは実現困難な秀れた特性をつくりだすものである。高分子材料の限りない可能性がここでも示されている。

このようにすばらしい発展を遂げてきた高分子材料であるが、「時代のヒーロー」から一転して「人類の敵」とみなされる時期を経験している。昭和30～40年代には、石油化学の大発展により、プラスチック製品が身のまわりにあふれることとなった。使用後のプラスチックは自然には分解しないので、そのまま残って野生の動物に被害を与え、環境を汚染することが誰の目にも明らかとなった。単純な人工物としての高分子材料が生み出す深刻な問題点が浮かび上がったのである。そこで第7章では、高分子材料の環境課題として、これらの問題を高分子技術がどのように解決しようとしているかが解説されている。

自然環境に余分の負担を与えないための生分解性高分子の開発、高分子のリサイクル技術の発展がその鍵となる。生物がもともと作りだしている高分子を、もっと上手に利用することも大事である。つまり、高分子という人間が作りだした材料は、自然と共生できるものでなければならない。このあまりにも当然な結論は、技術として実は非常に深い意味をもっている。本分冊の読者にもちつづけてもらいたい問題意識である。

21世紀になってから、高分子材料はどのように進歩してゆくのだろうか。第8章には、いくつかの大きな流れが示されている。生体触媒である酵素や、微生物を利用する合成法、環境への負担をできるだけ小さくする「グリーンケミストリー」、21世紀の幅広い基盤技術となるであろう「ナノテクノロジー」、生体にも負けない組織化の技術、などである。これらの新しい技術により、高分子材料のイメージはすっかり変わることになるかも知れない。

2000年9月

編集委員として
国武豊喜

目 次

はじめに

1 高分子材料の特徴と分類

—— 発展の歴史とその用途

1.1	高分子と低分子	1
1.2	他の材料との比較	3
1.3	高分子の特徴と用途	6
	(a) 織 維	9
	(b) プラスチック(合成樹脂)	10
	(c) ゴ ム(エラストマー)	11
	(d) 紙	12
	(e) 皮 革	12
	(f) 塗料, 接着剤	12
	(g) 機能性高分子	13
1.4	発展の歴史	14
	(a) 高分子説の確立	16
	(b) 高分子工業と高分子科学の発展	17
1.5	高分子産業の現状	19

2 ポリマーの構造と物性

2.1	高分子の分子構造と分子特性	21
	(a) コンフィギュレーションとコンホメーション	21
	(b) 分子鎖の形態	28

(c) 分子量と分子量分布	32
2.2 高分子溶液の性質	34
(a) 高分子溶液の分類と排除体積効果	34
(b) 希薄溶液中での高分子鎖の性質	35
(c) 高分子融液	37
2.3 高分子の固体構造	38
(a) 高分子に特徴的な凝集相	38
(b) 高分子の結晶構造	40
(c) 高分子の凝集構造	41
(d) 結晶化度	48
2.4 高分子の固体物性	49
(a) 熱的性質	49
(b) ゴム弾性	55
(c) 機械的性質と粘弾性	59
2.5 高分子の表面物性	69

3 高分子の材料設計とつくり方—— 73

3.1 高分子の生成	73
(a) 付加重合	74
(b) 重縮合	84
(c) 重付加	88
(d) 付加縮合	88
(e) 開環重合	90
3.2 ブロック共重合	91
3.3 高分子反応	92
3.4 高分子の設計	95
(a) 構造物性相関	95

(b)	分子シミュレーション	96
(c)	データベース	98
4	機能性高分子, 高性能高分子	101
4.1	機能性高分子	101
(a)	電気的機能	101
(b)	光学的機能	107
(c)	分離機能高分子	109
(d)	医用高分子	113
(e)	高分子と医薬	114
(f)	ゲル	116
4.2	高性能高分子	117
(a)	エンジニアリングプラスチック	117
(b)	高強度・高弾性率高分子	118
(c)	耐熱性高分子	120
5	機能性有機材料	123
5.1	ラングミュア-プロジェクト膜	123
5.2	液晶	125
5.3	フォトクロミック材料	128
5.4	フラーレンとカーボンナノチューブ	128
5.5	超分子	131
6	ポリマーアロイと高分子複合材料	135
6.1	ポリマーアロイ	135
6.2	粒子強化および繊維強化複合材料	138
6.3	(有機/無機)ハイブリッド	141

6.4	分子複合材料	142
7	高分子材料の環境課題	145
7.1	生分解性高分子	145
7.2	高分子のリサイクル	148
7.3	高分子の分解と安定化	149
8	有機高分子材料の設計と創製の今後	153
8.1	合成面からのアプローチ	153
(a)	高分子合成における酵素・微生物の利用	153
(b)	新しい触媒	155
(c)	グリーンケミストリーにおける高分子の役割	156
8.2	ナノテクノロジーと高分子科学	157
8.3	天然を超える複合材料	159
	さらに勉強するために	163
	索引	169

1 高分子材料の特徴と分類

— 発展の歴史とその用途

高分子材料は、工業や生活に直結しており、現代社会は高分子材料の存在なしには成り立たない。高分子の科学は基礎学問としても重要で、現代の化学や物理学の大きな研究分野となっている。またタンパク質やDNAのような生命の本質にかかわる物質の構造や機能の解明も高分子の科学の発展なしにはありえなかった。本章では高分子と低分子の違い、高分子材料と他の材料との違い、高分子材料の分類、さらには高分子工業と科学の発展について解説する。

1.1 高分子と低分子

私たちのまわりの酸素や水は分子量の小さい、単純な構造の分子である。それに対して、デンプン、タンパク質あるいは生命情報を担うDNAなどは分子量も大きく、複雑な分子である。また石油などを原料としてつくられる合成高分子は、分子量が数万から数百万におよぶ巨大な分子である。一般に**高分子**(polymer)とは**モノマー**(monomer)、あるいは**単量体**とよばれるくり返し単位が共有結合により鎖状に連なった巨大な分子をいう。この高分子は分子量の大きいこと、鎖状であることで、分子量の低いものとは異なった性質をもっており、その性質を活かし、さまざまな用途に利用されている。たんに巨大分子を意味する“macromolecule”に対し、“polymer”すなわち高分子は、くり返し単位が多数連なっているという面をより強く表している。1つの高分子を構成しているモノマー単位の数を**重合度**とよび、分子量は(モノマー単位の分子量)×(重合度)となる。高分子は重合度がおよそ100以上、分子量にして1万以上のものとしてされている。重合度が数十以下のものについては、一般に**オリゴ**

マー(oligomer)とよび、ポリマーと区別している。

高分子の大部分は、主鎖(main chain)とよばれる鎖状の部分に炭素原子をもっている。炭素原子は最外殻電子を4個もっており、他の原子から4個の価電子を得て、その電子ひとつ一つが炭素の価電子と組になって共有結合を形成する。炭素1原子に水素4原子が共有結合したものがメタンである。さらに、炭素原子のとなりにより他の炭素原子が共有結合を形成して、正四面体的に結合したものがダイヤモンドであり、6原子が六角形を形成し、それが平面を敷きつめたものが結晶になると黒鉛(グラファイト)である。このように同じ元素同士が共有結合をつくり、長くつながっていく性質をカテナーション(catenation)という。

カテナーションのもっとも著しい元素は炭素で、そのほかに硫黄、珪素、ゲルマニウムがあるが、単独の元素の連結で高分子の形成までには至らない。多くの高分子は炭素-炭素結合の主鎖でつながっており、なかにはベンゼン環、エーテル酸素、エステル基、アミド基などを含むものもある。これらの組み合わせでいろいろな種類の高分子をつくり出すことができる。

高分子化合物には、デンプン、タンパク質、セルロース、核酸などのように天然に存在するものと、ポリエチレン、ポリスチレン、ナイロンなどのように実験室や工場で人工的につくられるものがある。前者は天然高分子、後者は合成高分子とよばれる。

さて、高分子と低分子にはどのような違いがあるであろうか。ポリスチレンはスチレンというモノマーが連結して高分子になったものである。このスチレンはベンゼンとエチレンからエチルベンゼンを経てつくられるもので、分子量が104の液体状の低分子である。これが重合すると、室温でガラス状の透明な固体となる。パラフィンとポリエチレンは化学組成が同じであるが、分子が長くなるにつれて性質は大きく変化する。

図1.1はパラフィンとポリエチレンの結晶状態の模式図を示している。化学式を $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{n-1}\text{CH}_3$ で表すと、室温において、 $n=1\sim3$ では気体、 $n=4\sim7$ では液体、 $n=8$ を超えると固体になるがロウ状を示し、 n が増えるにつれて強

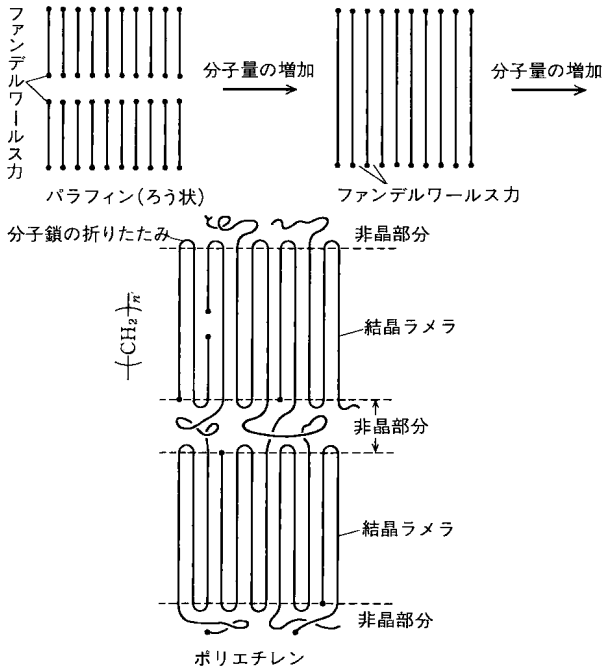


図1.1 パラフィンとポリエチレンの結晶状態の模式図。

固な固体となり、溶媒には溶けにくくなる。これは分子量が増えるにつれて隣にある分子との間のファンデルワールスカが強くなるためである。分子量が増えたと、とくに10000以上では、高分子鎖同士の絡みあい点近傍などが結晶に組み込まれなくなるが、絡みあい点の存在などにより固体としての強度は強くなり、ねばり強い材料となる。

1.2 他の材料との比較

高分子材料、セラミクス、金属を三大材料とよぶ。これらの材料の特徴を原子の結合様式で考えると、高分子材料では共有結合+ファンデルワールスカ結合、セラミクスは共有結合+イオン結合、金属は金属結合が大きな役割をはたして

いる。一般に、イオン結合、共有結合における結合エネルギーは大きく、分子間相互作用であるファンデルワールス結合のエネルギーは小さい。金属結合は前者に近い結合エネルギーであるが、結合に方向性がなく、配位数が大きいという特徴がある。

三大材料は、その原子・分子の配列様式により分類することができる。図1.2はこれらの材料の原子・分子配列を模式的に示したものである。また表1.1には典型的な金属、セラミクス、高分子材料の弾性率、引張強度、破断伸びの値を示す。一般に、金属の原子は結晶を形成し、できるだけ密に原子を充てんし高い密度を示す。

図1.2(a)は面心立方晶を形成する金属に見られ、ABC, ABC, ……の金属イオンの規則的なくり返し配列によっている。このような原子の空間格子が1つの結晶を形成し、通常はこのような結晶の方位がそれぞれ異なった多結晶構造となる。ほとんどの金属は結晶であり、金属は高い弾性率と強度を示す。しかしながら、最密充てん面で外力によって容易に転位の移動によるすべりが起こり、そのために延性に秀れており、降伏点を示す。

図1.2(b), (c)はセラミクスの構造である。セラミクスでは一般に、共有結合とイオン結合が混在している。セラミクスの多くは金属-酸素結合から構成されている。たとえば、 SiO_2 の場合、Si原子は各四面体の中心にあり、その頂点に酸素原子が配置している。このような配列が3次元的に規則配列すると石英結晶となる。セラミクスは金属ほど原子が密に充てんされておらず、不規則な網目状に配列することも可能である。セラミクスは一般に高い弾性率と強度を示すが、伸びは小さく、靱性が低い。

高分子はCとH, Cl, F, O, Nなどの元素からなる巨大な分子鎖である。原子の充てん密度は金属、セラミクスに比べてきわめて小さい。高分子鎖はモノマー(単量体)のくり返しであり、一般の鎖状のポリマーは、 $n=10^3\sim 10^5$ のモノマーを含んでいる。図1.2(d)~(g)は高分子固体の構造のモデルである。室温では、分子鎖はランダムな糸まり状の高分子鎖がもつれた非晶質、または規則正しく配列した結晶として存在する。ポリメタクリル酸メチルに代表される

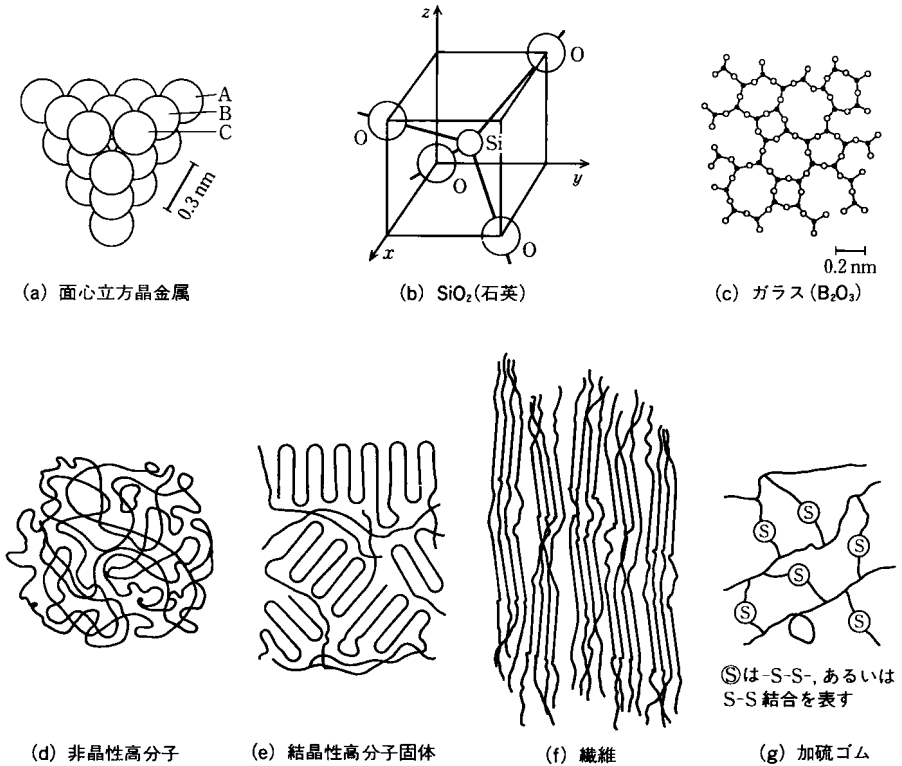


図 1.2 高分子, 金属, 無機材料の構造.

表 1.1 高分子と他の材料の力学的性質の比較.

材 料	弾性率(GPa)	引張強度(MPa)	破断伸び(%)
E-ガラス	70~100	300~400	1
Al_2O_3	250~480	1000~4000	0.1
CoCr 合金 (Co100, Cr28, Ni7)	225	735	10
ステンレス 304 鋼	140	705	64
ポリメタクリル酸メチル	2~5	40~80	5
ポリエチレン	0.4~4	30~50	100~300
ゴ ム	0.001~0.1	5~40	200~1500

透明なガラス状高分子は非晶質の代表例であり、ポリエチレンに代表される結晶性高分子は非晶質相と規則正しく配列した結晶が共存している(球晶構造を形成することが多い)。ゴム状の物質では、直線状の高分子鎖間が架橋し、分子鎖は3次元に網目状になる。

大部分の高分子の骨格を形成する主鎖C—C結合は共有結合である。この共有結合が強力であることは、ダイヤモンドが炭素原子の4本の共有結合で結ばれた結晶であることから容易に推測できる。高分子の分子鎖を外力の加わった方向に配列させた繊維では高い力学的強度が実現される。モース関数にもとづき計算したもっとも単純な主鎖のポリエチレン(PE)結晶の分子軸方向の破断強度は31 GPaである。金属、セラミクス系で理想結晶に近い鉄、アルミナのウイスカの引張強度はおよそその半分の値しかない。

一方、分子鎖間の結合力は、主鎖を構成する結合の結合力と比較してはるかに弱い。PEの結晶の分子軸に直角な方向の強度を計算すると0.38 GPaであるから、強度の異方性値は $31/0.38=81.6$ と評価される。PE結晶の弾性率の異方性を実測しても、ほぼ同様な値が得られる。分子鎖間の力は弱いので、適当な条件で外部から変形すると、主鎖は優先的にその方向に配向しようとする。紡糸という操作により、高分子鎖が糸の長さ方向に並んだ高い強度をもった繊維をつくることができる。

1.3 高分子の特徴と用途

高分子材料の性質はモノマーの性質、高分子鎖の構造、分子鎖の形成する高次構造にも関係している。高分子材料の特性を表1.2にまとめた。高分子材料の特性として成形性(いろいろな形にする性質)、接着性、化学的安定性、硬さ、弾性、強度、比重など、他の低分子には見られない性質があげられる。また、電磁氣的性質や他の機能特性、また外観でも秀れた性質のものが見られる。高分子化合物の種類、性質が多様なのは、他の元素の化合物に見られない有機化合物の特徴であり、それが多様な用途につながっている。

表1.2 高分子材料の諸性質。

物理的性質：	比重，融点，ガラス転移点，溶解性，吸湿性，ガス透過性，寸法安定性，成形加工性(レオロジー的性質)
機械的性質：	弾性，硬度，屈曲性，引張り強度，衝撃強度，耐疲労性
熱的性質：	耐熱性，耐寒性，耐燃性，可塑性
光学的性質：	透明性，屈折率，着色，光応答性，フォトクロミズム，光架橋性，光崩壊性，光反応性
電磁氣的性質：	誘電率，絶縁性，電導性，磁気能率
表面物性：	濡れ性，接着，摩擦，摩耗
化学的性質：	耐水性，耐酸性，耐アルカリ性，耐薬品性，耐腐食性，化学反応性，触媒作用，酸化還元性
生物学的性質：	抗血栓性，生体適合性，抗腫瘍性，抗原性，生分解性

表1.3 汎用高分子とその用途。

樹脂	用途
熱可塑性	
非晶性：	
ポリスチレン	透明用品材，包装材，断熱材(発泡材)
ポリメタクリル酸メチル	旅客機の窓材，レンズ，窓板，光ファイバ
ポリカーボネート	ヘルメット，建材，雨どい，瓶，ヘッドライト
硬質塩化ビニル	パイプ，窓枠，建材，包装材
軟質塩化ビニル	靴，ホース，ボール，玩具，テーブルクロス，レインコート
ABS樹脂	電気器具のハウジング，ランプカバー，家具
結晶性：	
高密度ポリエチレン	コンテナ，シャンプー器，パイプ，紙，ひも，ロープ
低密度ポリエチレン	家庭用雑貨，ポリ袋，フィルム，加工紙，電線の被覆
ポリプロピレン	フィルム，洗剤容器，食品容器，バンパー
ポリ四フッ化エチレン	フライパンコーティング材，潤滑軸
ポリアミド	ベアリング，歯車，ボルト，パイプ，釣り竿，繊維，ザイル
ポリエチレンテレフタレート	ボトル，コンデンサフィルム，フィルム，磁気ディスク
熱硬化性	
エポキシ樹脂	接着剤，自動車，航空機
メラミン樹脂	装飾耐熱被覆材(台所，家具)，食器，電気製品
フェノール樹脂	フライパンの柄，アイロンの握り，電気製品，化粧板
不飽和ポリエステル	トースタの取っ手，アイロンの握り，自動車
エラストマー	
ポリブタジエン	自動車のタイヤ
EPゴム	自動車のラジエータホース，窓シール，天井被覆
天然ゴム	自動車のタイヤ，エンジンの台座
ポリウレタンゴム	屋内競技場の床，自動車の座席シート，シューズソール
シリコーンゴム	シール剤，フレキシブルチューブ(医療用)
スチレンブタジエンゴム	自動車のタイヤ