

高分子工学シリーズ〔1〕

高分子工学概論

井 本 稔 著

315-063

高分子工学シリーズ [1]

高分子工学概論

井 本 稔 著

日刊工業新聞社

著 者 略 歴

井 本 稔 (いもと ゐのる)
明治 41 年 生まれる
昭和 7 年 大阪大学工学部卒 応用化学専攻
昭和 15 年 大阪大学工学部助教授
昭和24-46年 大阪市立大学工学部教授
昭和26-29年 大阪大学工学部教授 (併任)
昭和34-37年 九州大学工学部教授 (併任)
昭和 46 年 関西大学工学部教授
現 在 関西大学工学部教授, 工学博士

高分子工学シリーズ 1

高 分 子 工 学 概 論

NDC 578

昭和 49 年 6 月 10 日 初版発行

(定価はカバーに表
示されています)

© 著 者 井 本 稔

発 行 者 吉 川 育 太 郎

発 行 所 日 刊 工 業 新 聞 社

東京都千代田区九段北一丁目8番10号

(郵便番号 102)

電 話 東 京 (263) 2 3 1 1 (大代表)

製 替 口 座 東 京 1 8 6 0 7 5

印刷所 新日本印刷株式会社

製本所 松 本 製 本 所

落丁・互丁本はお取替いたします。

序 文

いま、人間は好むと好まざるとに関係なく、合成高分子とともに生きている。1973年度の日本は800万トンに及ぶプラスチック、合成繊維、合成ゴムを生産した。それはもはや社会的な必然として受けとられなければならない。問題はいかに人間のために、合成高分子は生産され、成形され、使用されるかであり、合成高分子からけっして逃れることはできない。

大学や工専や工業高等学校において高分子についての教育が、工業化学の中心の一つになってきたのは当然である。そのために私たちは高分子工業シリーズの発刊を企画した。できるだけわかりやすく、できるだけアップトゥデートであり、そしてできるだけ人間のための高分子という線をはなれないことが目標になった。

本書は第1巻としてシリーズ全体の見とおしをたてようとする。高分子をはじめて学ぼうとする人々のためのものである。ここには高分子のくわしい化学は、あるいは科学は書かれていない。つまこんだ科学、技術、それらの統一物としての工学は第2巻ないし第5巻に取り扱われる。本書は「概論」であって、高分子とはどんなもので、どういう性質から、いかに使用されるか、が中心である。同時に、わが国の高分子工業が発展をとげた今日、まさしくそれは石油化学工業そのものであり、その功罪をせおっていること、ならびに高分子公害と称されるものが何であるか、それを防止すべきであること、が第2の本書の中心となった。

書き終えてみると、不満も多い。たとえば第10章分解の項のように特別にくわしい箇所もあるが、それは全冊の構成上、ここで書いておいた方がよいと思われたからである。また第2冊ないし第5冊と重複するところも少なくないが、本書第1冊の方がはるかに入門的で簡単であるはずである。いってみれば、この第1冊の「概論」で全体としての姿をつかんでおいて、第2冊以下で真の姿を知っていただくのが最良の道と思われる。

1973. 12. 21

本書はあくまで大学，工専，工高における入門的教科書のためのものであるが，化学系学科だけでなく，機械工学科，金属工学科，電気工学科などの「非金属材料概論」の教科書としても使用できるものと思う。同時に工場や商社で，高分子を扱われる人々のためにも役だちたいと望んでいる。ご批判を得ることができれば幸甚これにすぎることではない。

昭和 49 年 5 月

関西大学にて 井 本 稔

目 次

1. 高分子とは何か

1.1 高分子化合物の定義	1
1.2 材料としての高分子の合成	5
1.2.1 重 合	5
1.2.2 ポリ縮合(重縮合)	11
1.2.3 重付加(ポリ付加)	12
1.2.4 付加縮合	14
1.2.5 その他の高分子化反応	18
1.3 高分子の形状	20
1.3.1 熱硬化性樹脂と熱可塑性樹脂	20
1.3.2 一次構造, 二次構造, 三次構造, 四次構造	22

2. 分子量をめぐって

2.1 高分子化合物の特性	29
2.2 分子量の測定と平均分子量	32
2.2.1 末端基による分子量の測定	32
2.2.2 粘度法による分子量の測定	34
2.2.3 浸透圧法による分子量の測定	35
2.2.4 光散乱法による分子量の測定	36
2.2.5 各種の平均分子量	36
2.3 分子量分布	40
2.3.1 ビニル重合物の分子量分布——Schulz-Flory の分布式	41
2.3.2 ポリ縮合物の分子量分布	42
2.3.3 付加縮合物の分子量分布——井本の式	44
2.3.4 ゲル浸透クロマトグラフィー	46
2.4 溶解粘度	51

3. 分子間力と SP 値

3.1 分子と分子との引き合う力	55
3.1.1 双極子間の力	55
3.1.2 水素結合	56
3.1.3 双極子で新しく誘起された動的な双極子による分子間力	57
3.1.4 London の分散力による分子間力	58
3.1.5 高分子をひきちぎる力	59
3.2 凝集力と SP 値	60
3.2.1 液体の凝集エネルギー密度と溶解度パラメータ	60
3.2.2 SP 値が似ているとなぜ混合しやすいか	62
3.3 断面積あたりの引張強さは主鎖の切断と直接に関係する	64

4. 高分子を加熱する

4.1 高分子の熱的变化	69
4.2 ガラス転位点	71
4.2.1 プラスチックの T_g	71
4.2.2 分子量と T_g	75
4.2.3 非晶性共重合物の T_g	76
4.3 融 点	77
4.3.1 融点とは何か	77
4.3.2 耐熱性高分子	80
4.4 高分子の熱分解	85
4.5 高分子の熱的な性能表	85

5. 高分子の機械的性質

5.1 ひずみ-応力の曲線	87
5.2 硬さと耐衝撃値	89
5.3 硬さや耐衝撃値に対する内部ひずみと水分の作用	95

5.4 そ性流動, クリープと緩和	97
5.5 結晶度ということ	101
5.5.1 高分子の結晶領域ということ	101
5.5.2 結晶度と性質	102
5.5.3 結晶度と熱的性質	106

6. 高分子の電気的性質, ガス透過度

6.1 高分子の電気的性質	109
6.1.1 体積抵抗率と絶縁耐力	109
6.1.2 誘電率と誘電正接	111
6.1.3 帯電の防止	113
6.2 高分子フィルムのガス透過度	113

7. 可そ剤, 安定剤, 助剤, 難燃剤

7.1 可そ剤	117
7.1.1 可そ剤とは何か	117
7.1.2 可そ剤と T_g	118
7.1.3 可そ剤と機械的強さ	120
7.1.4 ペースト・レジン	121
7.1.5 内部可そ化	123
7.2 PVC の安定剤	124
7.2.1 安定剤とは何か	124
7.2.2 安定剤の種類	128
7.3 その他の加工助剤	129
7.3.1 滑 剤	129
7.3.2 充てん剤	130
7.3.3 着色剤	131
7.4 難燃剤	131

8. 複 合 材 料

8.1 複合材料とは何か	137
--------------------	-----

8.1.1 強化材	137
8.1.2 マトリックス	140
8.2 複合材料の性質と用途	141

9. 特殊用途をもつ高分子

9.1 高分子半導体	145
9.2 光半導体と電子写真	149
9.3 感光性樹脂と印刷への応用	151
9.3.1 光によって硬化する樹脂	151
9.3.2 光で水溶性となる樹脂	155
9.4 光で発色する重合系	156
9.4.1 ラジカル写真	156
9.4.2 ホトクロミズム化合物	157
9.5 酸化還元樹脂	159
9.6 イオン交換樹脂	162
9.6.1 イオン交換樹脂の原理	162
9.6.2 イオン交換平衡	166
9.6.3 イオン交換樹脂の製造例	167
9.6.4 イオン交換樹脂の用途	170
9.7 高分子凝集剤	172
9.7.1 汚水というもの	172
9.7.2 高分子凝集剤	173
9.8 接 着 剤	176
9.8.1 接着剤の生産と需要	176
9.8.2 接着剤の分類	178
9.9 シーリング材	182

10. 高分子の分解

10.1 酸素存在下の分解理論	185
10.2 ポリマーの酸化分解	188

10.3 熱分解や光エネルギーによる分解, 化学的分解	191
10.4 高分子の主鎖の分解で生ずる生成物の収量	195
10.4.1 主鎖の分裂する場合	195
10.4.2 主鎖の分裂の統計的理論	198
10.4.3 主鎖のラジカル分裂	202
10.5 ポリ塩化ビニルの脱塩酸	208
10.6 線状高分子に対する高エネルギー放射線的作用	217

11. 高分子公害への対策

11.1 ゴミ——とくに都市ゴミ	221
11.1.1 ゴミとはどんなものか	221
11.1.2 都市ゴミの処理	223
11.2 プラスチック廃棄物の処理	224
11.2.1 収集と種類	224
11.2.2 廃棄プラスチックの再生利用	225
11.2.3 廃棄プラスチックの燃焼	227
11.2.4 熱分解による油分の回収	228
11.2.5 高分子の光崩壊	231
11.3 プラスチックの燃焼ガス	232

12. 高分子工業

12.1 わが国における高分子工業の発展	239
12.1.1 わが国への高分子工業の導入	239
12.1.2 わが国における高分子工業のその後の発展	243
12.1.3 戦後のわが国の高分子化学工業の発展	245
12.2 高分子原料の製造	249
12.2.1 石油化学工業	249
12.2.2 C_1 の利用	251
12.2.3 C_2 の利用	253
12.2.4 C_3 の利用	255
12.2.5 C_4 の利用	258

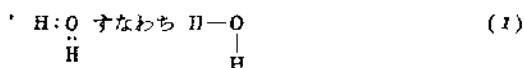
12.2.6	C ₈ の利用	259
12.2.7	ベンゼンの利用	259
12.2.8	トルエンの利用	262
12.2.9	キシレンの利用	262
12.3	わが国のプラスチック工業	263
12.4	わが国の合成繊維工業	269
12.4.1	繊維の需要	269
12.4.2	合成繊維の生産	270
12.5	わが国の合成ゴム工業	274
索 引		巻末

1. 高分子とは何か

1.1 高分子化合物の定義

一切の物質は原子から成立している。原子が結びあって、いろいろに区別できる物質になる。鉄は鉄の原子核がまず整然と並び、その周囲を電子が波をうって存在している。私たちはこれを金属結合とよんでいる。正荷電の鉄の核の周囲に負荷電の電子があって、全体を硬いものにまとめているといってもよい。食塩はまったく違う。Na⁺ というカチオン、Cl⁻ というアニオンが交互にきっちり並列して結晶化している。そのイオンどうしの結合の仕方はイオン結合とよばれる。いわゆる金属塩というのはたいていそれに属する。

水の蒸気は H₂O で示される。



式(1)のように3個の原子が1対の(2個の)電子を配合させて結合している。この1対の電子は2つとも両方の原子に共有されていて、どちらの電子がどちらの原子に属するなどということはない。つまり共有結合である。

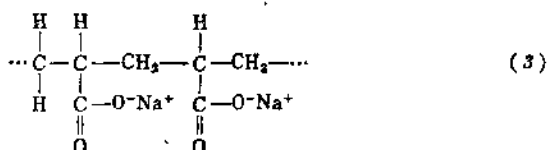
さて、原子の結びつきには以上の3種の結合があるわけであるが、金属や食塩では、どこからどこまでが「ひと区切り」なのであろうか。どこで区別してもよい。鉄の小さい、目に見えないほどの粒でも鉄の原子の集まりであるし、大きな橋げたでもそうであろう。食塩をすりつぶしても Na⁺ と Cl⁻ とが交互に結びついたものであるし、ゆっくり時間をかけて大きい結晶を作っても同じことである。金属結合やイオン結合ででき上がっているものは、物質であり物体であっても、それは原子が、どこまでも集まったものである。

しかし H₂O はどうか。式(1)のように3つの原子が共有結合で結びあっていて、他の第4番目の原子とは、まず無関係である。ここにはじめて分子

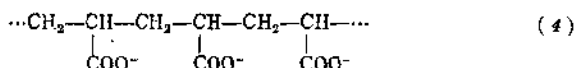
(molecule) という概念がでてくる。「共有結合で結合された原子群」がまず分子である。水蒸気状態での H_2O は小さい原子である。メタンは式 (2) で



CH_4 であるが、いずれも共有結合で結合された分子である。ポリアクリル酸ソーダ (3) はどうであろう。



$-\text{COO}^- \text{Na}^+$ というイオン結合が目につくけれども、主体は式 (4) のように共有結合で $\text{C}, \text{H}, \text{O}$ が結合されて、画然とした1つの原子群を形成したもの



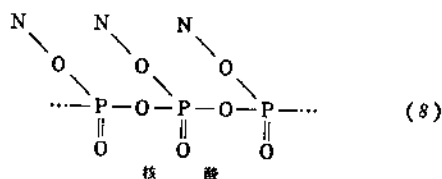
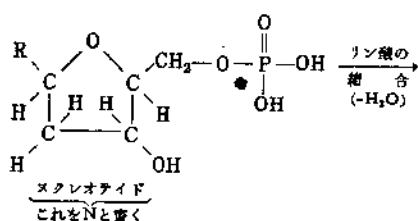
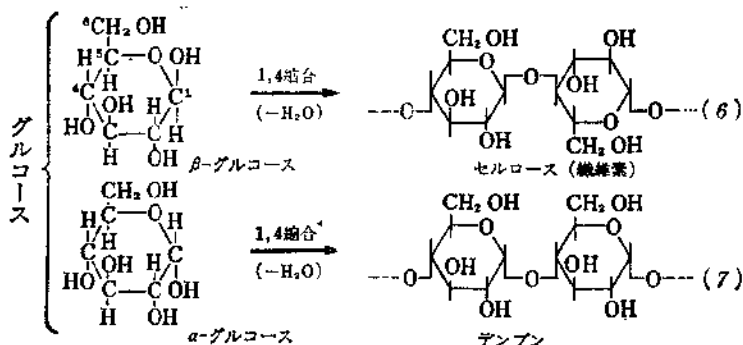
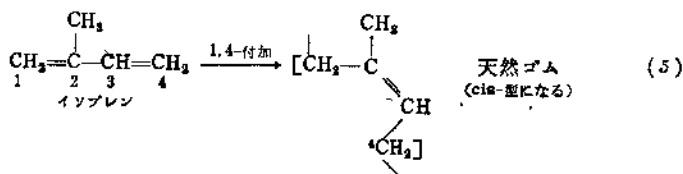
であり、端が Na^+ 塩になったのである。だから分子の定義を「主として共有結合で結合された、区分せらるる原子群」といえばよいと思う

これから問題にしようとする高分子化合物は有機化学に属するが、有機化学は常に分子を取り扱ってきた。分子の概念なしに有機化学は成立しなかった。このことは化学史的にも重要なことである。

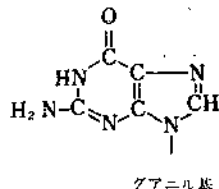
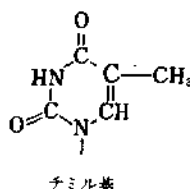
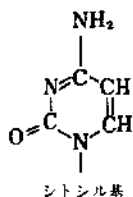
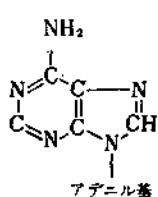
われわれが有機化学で日常取り扱っている化合物の種類からいえば分子量が500を越えることはむしろまれであるといってもよいくらいである。分子量が1,000を越えると、一般の有機化合物と少し様子が変わってくる。10,000を越えると典型的な「高分子化合物」らしい姿を示してくる。その高分子の姿というのは、以下にしたいにのべていくが、たとえば一定の融点をびたりと示しにくいとか、何かの溶媒に溶かすときへん粘い、とかといったことがら、また時によると繊維状の外観を示して、普通の低分子の有機化合物のような結晶の様子を示さないとか、などのことである。

また一般に高分子 (macromolecular compound, high-molecular compound) は、

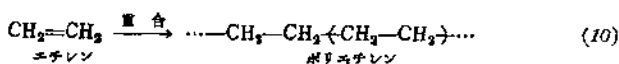
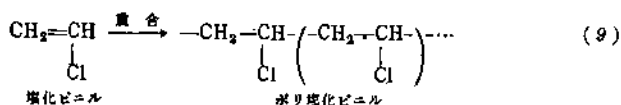
酵素やその他のタンパクを除いて、一般にやや簡単な化合物がくり返された構成をもっている。たとえば天然ゴムはイソプレンが 1,4-付加して何十万の分子量になったものであり、セルロースやデンプンはグルコースがやはり 1,4-縮合した形をもつ巨大分子である。分子量何百万あるいは数千とさえいわれる。核酸さえ、たった4種のユニット（単位）がリン酸で結び合されたものである。



核酸のうちの情報原体を形成する DNA (デオキシリボ核酸) の上式 R はわずかに次の 4 種の化合物である。



合成高分子は、人がある一定の化合物を連結していくのであるから、簡単なものも当然である。

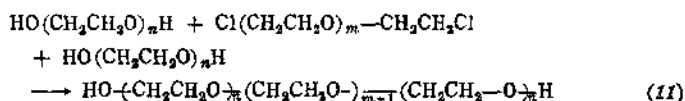


ただ注意を要するのは、生体の中で作られる高分子は、およそ分子量のそろったものである可能性が強いことである。たとえばよくわからないが、細胞の中で合成されるイソプレンのポリマー〔polymer, 多くのイソブレンという単量体 (monomer, ユニットとなるもの) が多数に並んで結合したもの、重合体と訳する。多量体といわれることもある〕では分子量 20 万なら 20 万近いものがそろっているらしい。ある一定の植物のセルロースの分子量が 100 万なら、その付近の分子量のものがそろっている、と考えることができる。

しかし合成高分子は、極端に言えば分子量ゼロから無限大のものまでの混合物である。いうまでもなく、このいい方はたとえにすぎない。分子量ゼロのものも無限大のものも現実には存在するはずはない。しかし統計的に (その式は後に出そう) 極端に低いものから、極端に高いものまでの混合物である。

合成高分子で、きっちりと分子量がそろったものを合成してみることは、工業的には実はあまり実用的興味があるとはいえないかもしれない。あまり自信はないが、おそらく今日まで知られている最高分子量をもつ一定分子量の化合

物は次の Hibbert らのポリエチレングリコールである¹⁾。作り方は、



のようにして順次に大きくしていく方法であり、彼らは分子量 8,208 になったといった。



しかし生物化学では話が違う。タンパク質の合成はみごとに進んでいる。分子量 5,732 のインシュリンは 51 個のアミノ酸を連結するものであるがすでに合成されて何年もたつ。153 個のアミノ酸からなるミオグロブリンの構造はきっちりわかっているが分子量は 14,100 である。ヘモグロビンもそうであるが分子量は 68,000 である。こういうホルモンや酵素では構成アミノ酸の結合個所が 1 つ違っても、またアミノ酸の種類が 1 つ異なっても、その作用を失なったり、まったく別の作用を示したりする。しかし本書はこのような生物化学的な高分子を扱うつもりはない。あくまで、繊維、ゴム、プラスチック、つまり工業的なあるいは人の暮らしにおける材料を主体とする合成高分子を扱っているのである。

1.2 材料としての高分子の合成

いま高分子 (macromolecule) とはおよそ分子量 1 万以上の有機化合物と定義してきた。それはどうして合成されるのか。くわしいことはこの叢書の第 2 巻で井本立也教授の編書の中で詳しくのべられる。ここには簡単に概念だけをのべておこう。

1.2.1 重合 (polymerization)

重合物 (polymer) というのは 1833 年に Berzelius によってはじめて使用されたといわれる。その定義は「同種類の原子が同じ割合で存在していて、しかも分子量は整数倍で変わっている化合物」というのであった。だから醗酸

1) R. Fordyce, H. Hibbert: J. Am. Chem. Soc., 61, 1910 (1939)

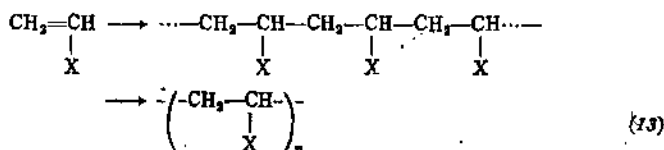
$C_4H_8O_2$ はアセトアルデヒド C_2H_4O の重合体であった。しかし、



この両者が同じ $(C_2H_4O)_n$ の形をもっているのは単なる偶然で本質的には何の関係もないことは明らかである。高分子化合物が世の中に実在することを実証し苦闘した Staudinger (1881-1965) 以来、「重合物と単量体とは原則として同じ元素組成をもち、しかも重合反応は単量体の単なる自己付加物」といわねばならなくなった*。それは上の塩化ビニル (9), ポリエチレン (10) の重合のところに記したとうりである。一般に式 (12) 化合物を (あるいは広

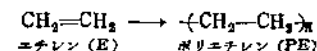


く α -置換物である式 (12') 化合物も含めて) ビニル化合物と総称する。それは式 (9), (10) に記したようにして付加しつづけて (すなわち重合して), ポリマーに生長していく。

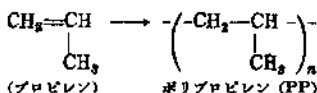


われわれは簡単にそれを式 (13) として記すことがしばしばである。そしてできた重合体分子の大きさを示すのに、この式 (13) の n の数値を用いる。重合度 (degree of polymerization) である。重合度いくら、というわけである。

ビニル化合物のおもなものを記しておこう。



エチレン (E) ポリエチレン (PE)



(プロピレン) ポリプロピレン (PP)

* シュタウジンガー「研究回顧—高分子化学への道」(小林道郎訳, 岩波書店, 1966) の一説をすすめたい。