

化学G 1 4 限目
2007.5.2

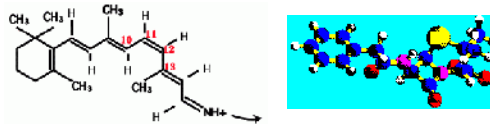
プラスチックへの道

梶本興亜

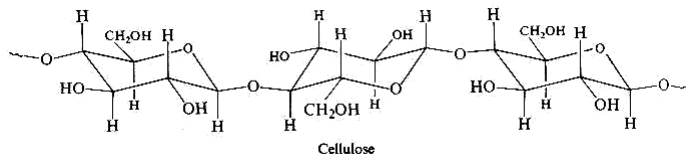


低分子と高分子

- ・ 低分子
 - ・ 単原子分子 : He、Ar
 - ・ 2原子分子 : O₂、N₂、Cl₂、CO
 - ・ 多原子分子 : CH₄、C₂H₆、C₆H₆、C₁₀H₈
アミノ酸、レチナール、ペニシリン

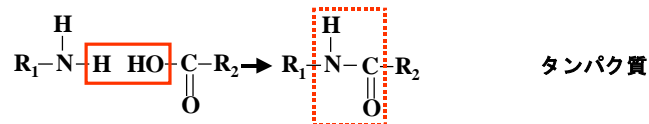


- ・ 高分子
 - ・ 天然高分子 : セルロース、デンプン、タンパク質、
 - ・ 合成高分子 : PET、ポリエチレン、合成ゴム

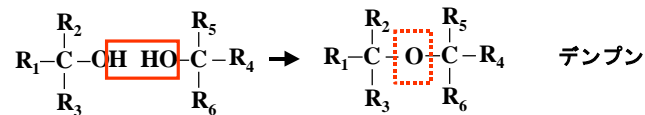


分子の縮合

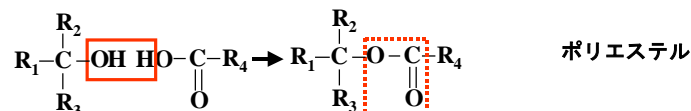
ペプチド結合



エーテル結合

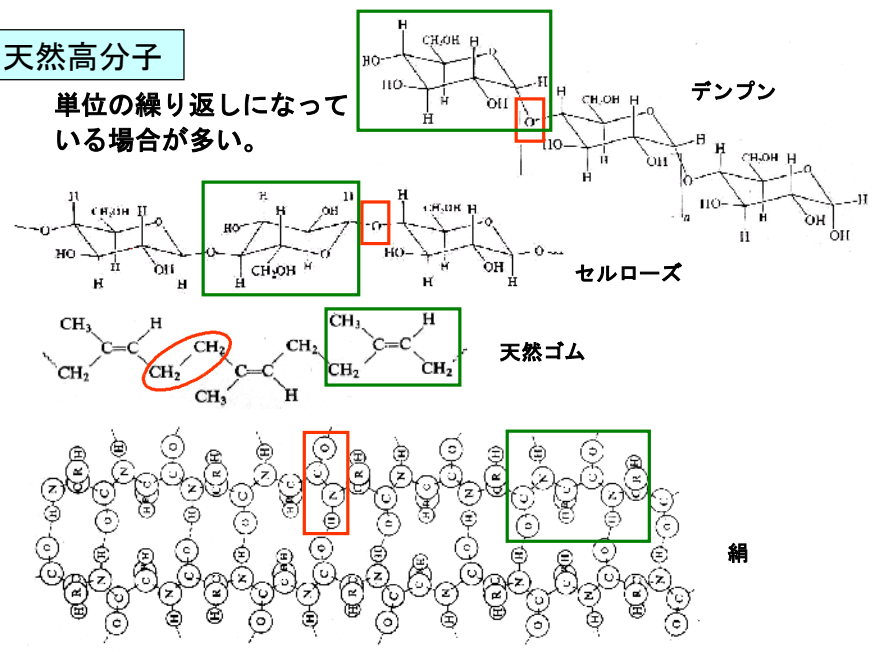


エステル結合



天然高分子

単位の繰り返しになっている場合が多い。



人工高分子の歴史－天然高分子の加工

1. レーヨン（人絹）の実用化

1844年：マーセル(John Mercer) セルロースとアルカリの反応を研究。

1845年：シェーパイン[独] 偶然からニトロセルロース(硝化綿)を合成。

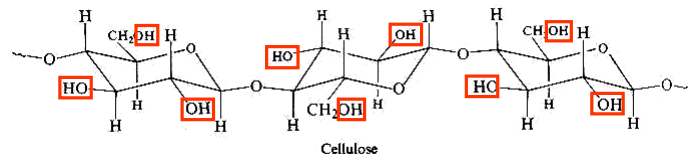
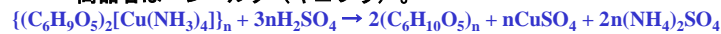
1857年：シュワイツァー(E.Schweizer) 銅アンモニア溶液 $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4(\text{OH})_2$ にセルロースが溶けることを発見。

1884年：シャルドンネ[仏] ニトロセルロースの紡糸化に成功。
人造絹糸(レーヨンと命名)をパリ大博覧会に出展。

1893年：クロスとベバン キサントゲン酸セルロース法による
ビスコースレーヨンを発明。



1918年：ベンベルグ(J.P.Bemberg)社[独] 銅アンモニアレーヨンの工業化。
商品名はベンベルグ(キュブラ)。

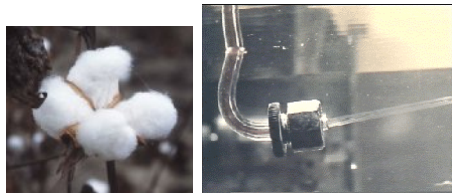


1918年：帝国人造繊維（現 帝人）でビスコースレーヨンが製造された。また、東洋レーヨン（現 東レ）などもレーヨンの製造からスタートした。

銅アンモニアレーヨン（キュブラ）

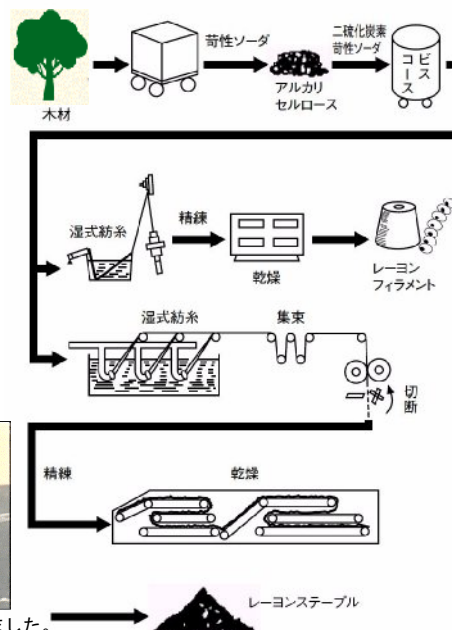
日本で改良。コットンリンターを原料としたセルロースを銅アンモニア溶液に溶かし、細孔から酸性水中に押し出した再生繊維である。吸放湿性に優れ、一般的なビスコースレーヨンに比べ、耐久力・耐摩耗性に優れ、しなやかで肌触りがよい。光沢があり、染色性も良い。

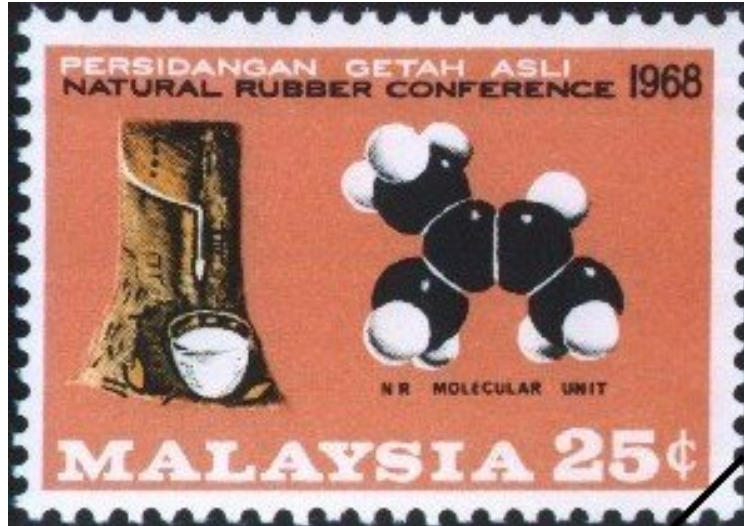
肌着、裏地、カーテン、スカーフ。



図は、日本化学繊維協会のホームページより引用しました。

レーヨン製造工程図





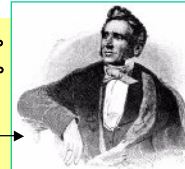
写真は、「切手に見る化学」(<http://www.tg.rim.or.jp/%7Ekanai/chemist/cstory/post/>)より引用しました。

2. ゴムの加硫

1495年：コロンブス ハイチ島で現地人がゴム鞠で遊ぶのを目撃。
冬は硬く夏は柔らかく、油に溶け、実用的価値は小さい。

1826年：ファラディが天然ゴムの実験式 C_5H_8 を与えた。

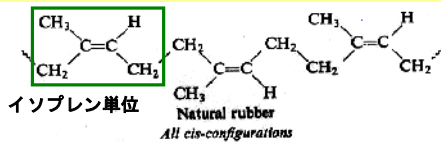
1839年：グッドイヤー(Goodyear)[米] 加硫法によるゴムの改質。
温度安定性が良く、油に溶けず、耐摩耗性がある。



1880年頃：インドネシア、マレーシアでパラゴムノキのプランテーション
始まる

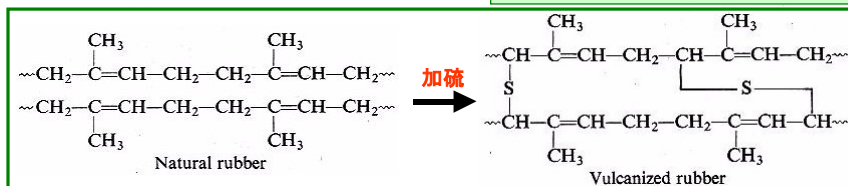
1906年：オーエンスレーガー氏が加硫促進剤を発明。

1912年：カーボン・ブラックをゴムの補強材に用い、耐摩耗性向上。



肖像画像は、Wikimedia commons
の物を使用しています。

加硫により3次元架橋構造が出来る。
イオウ含有率は約3%。

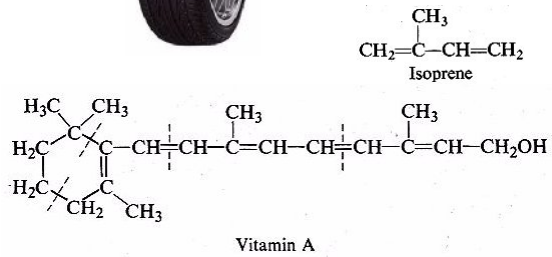




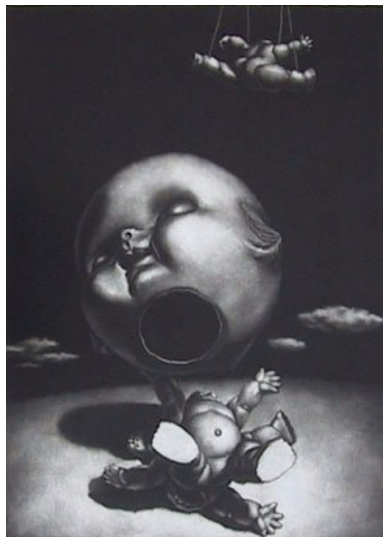
ラテックス
 ↓ 酸処理、乾燥、圧縮
 天然ゴム：RSS=Ribbed Smoked Sheet
 ↓ 加硫剤、加硫促進剤、
 充填剤、カーボン
 混練ゴム
 ↓ 成形加工



↑●パラゴムノキ
Hevea brasiliensis トウダイグサ科



図は、野口 徹、日本ゴム協会誌、74, 254 (2001) より引用しました。



メソチント、「ピエロの唄III」坂爪厚生



3. エポナイトとセルロイド

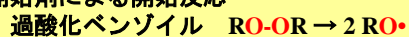
1851年：グッドイヤー(Goodyear)[米]&ハンコック(Hancock)[英]
硬化ゴム(エポナイトと命名)の発明。ゴム中に30% までイオウを加えて加熱すると、伸びが3%程度と弾性の少ない、黒く硬い固まりとなる。これは約80°Cで軟化し、成形することができる。表面を削りだして磨くと美しいつやを示す。また、すぐれた電気絶縁性がある。

1868年：ハイアット兄弟(John Wesley Hyatt, Isaiah S.Hyatt[米])
ニトロセルロースにショウノウを混ぜ、セルロイドを開発した。セルロイドは人形、おもちゃ、フィルム、文具などに広く使われた。

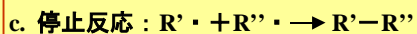
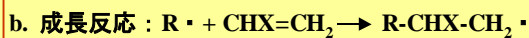
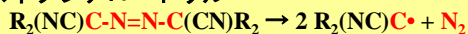
重合反応

1. ラジカル重合

a. 重合開始剤による開始反応



アゾビスイソブチロニトリル



2. イオン重合

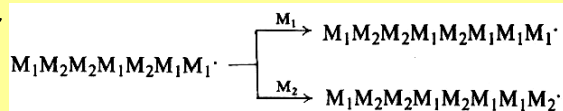
a. アニオン重合

b. カチオン重合

3. 配位重合

チーグラール・ナッタ触媒などの有機金属触媒

4. 共重合

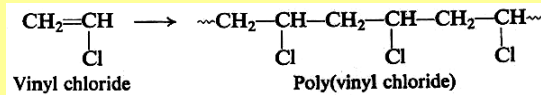


人工高分子の歴史－合成高分子

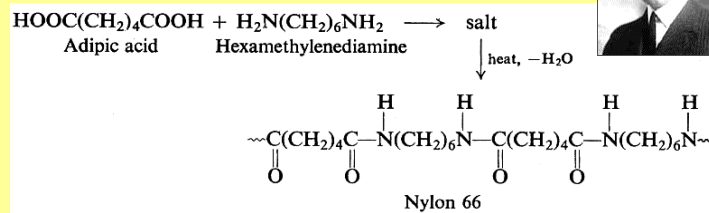
1. 合成繊維

1931年：ポリ塩化ビニル（独）

初めて工業化された繊維。耐熱性が弱く（80度程度）、アイロンを使う衣類には不向きである。



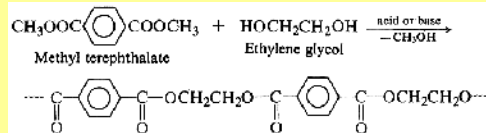
1935年：カロザース([米], デュポン社)
ポリアミド(ナイロン66)



肖像写真は、Wikimedia commonsの物を使用しています。

1944年：ICI社[英]が、ポリエステル(PET)を開発。

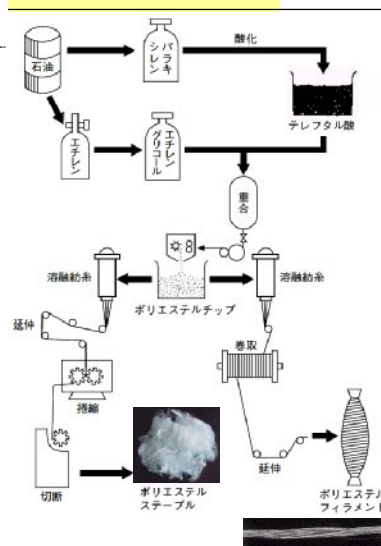
1953年：ポリエステルの工業化に成功。



最も汎用の合成繊維。
耐摩耗性、耐熱性、耐湿性、耐薬品性、
耐光性が大きい。また、しわになりにくく、選択しても縮まず速乾性。
熱可塑性があり、アイロン不要。



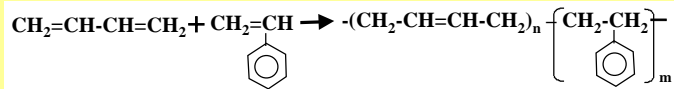
図は、日本化学繊維協会のホームページより引用しました。



2. 合成ゴム

1933年：スチレン・ブタジエンゴム(ブナSともいう)の工業化。

タイヤ原料として、世界中で生産される合成ゴム全体の約80%を占める。耐摩耗性に優れ、強度特性も良好。引き裂き強度、耐火性が低い。ガス透過性はほとんどない。天然ゴムより弾性が低いが老化しにくい。スチレンと1,3-ブタジエンの共重合体



イソプレンゴム

イソプレンゴムは、立体規則性用のチーグラ-触媒、リチウム触媒などにより溶液重合で作成され、硫黄や過酸化剤で加硫される。最近ではシス-1,4結合が100%のものもできる。天然ゴムにくらべて品質が均一で、異物の混入がないため、吸水性が少なく臭気もほとんどない。弾性や耐摩耗性は大きい、引張強さは天然ゴムにややおとる。

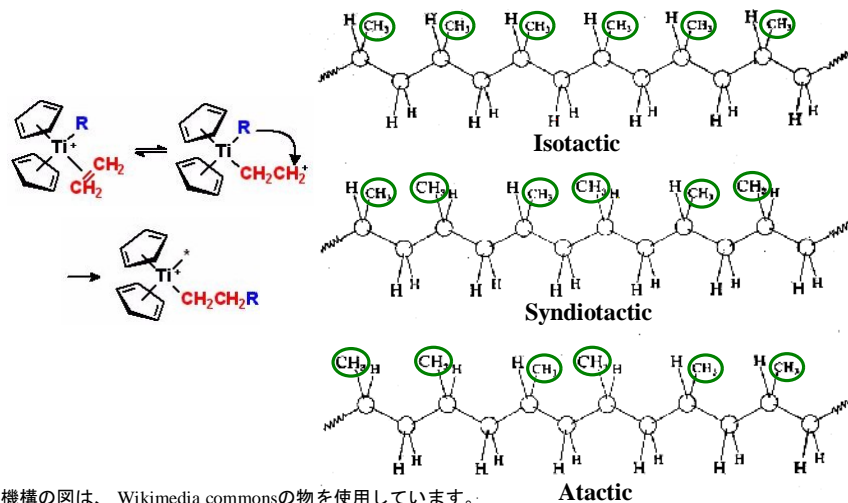
ニトリルゴム：CH₂=CHCNとブタジエンの共重合体、1934年ドイツで開発。

フッ素ゴム：CH₂=CF₂とCF₃CF=CF₂の共重合体、耐薬品性、耐熱性が大きい。

ケイ素ゴム：Si-O-Si結合、耐熱性が高い(200℃以上)、機械的強度が弱い

立体規則性重合

チーグラ-・ナッタ触媒：四塩化チタンまたは三塩化チタンをトリエチルアルミニウムのような有機アルミニウム化合物と混合し調製する。直鎖型オレフィンの重合・共重合に用いられ、立体規則性を保持した重合を触媒する。



触媒機構の図は、Wikimedia commonsの物を使用しています。

3. 合成樹脂

1907年：ベークランド[米]が、フェノール樹脂を開発。
商品名ベークライト。黒色～茶色、耐熱性大。

1920年：尿素樹脂(ユリア樹脂ともいう。), ドイツで発明。

1938年：チバ社[スイス]が、メラミン樹脂を開発。

1939年：桜田一郎がビニロン発明。工業化は1950年。
親水性が大きく、温水に溶ける。

