物性化学　第3回

繊維・高分子構造材

有機材料の大きな用途の一つが，繊維や構造材としての利用である．

例：ポリエステル，ポリアミド（ナイロン，ケブラー），
　　ポリエチレン（いわゆるポリ袋等），ゴム 等

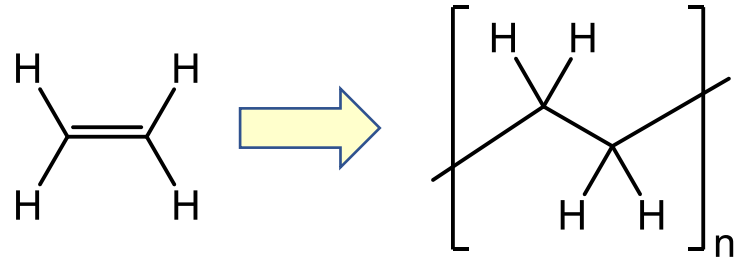
今回の講義では，これら高分子構造材の分子構造や高次構造とその物性との関係について見ていく．

構造材として使用される有機材料のほとんどは，ポリマー（重合体）と呼ばれる物質である．

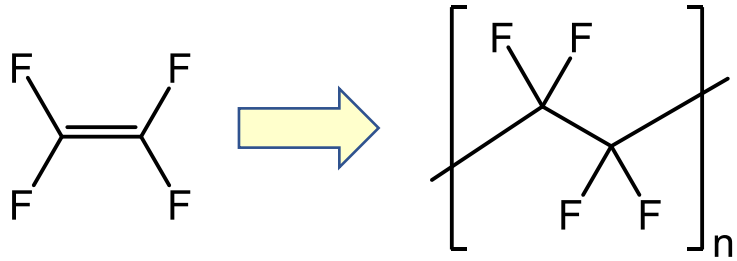
例：ポリエステル，ポリアミド，ポリエチレン，ポリスチレン，ポリプロピレン，ポリエチレンテレフタレート（PET），ポリテトラフルオロエチレン（テフロン，PTFE），等

ではそもそも，ポリマーとは何か？

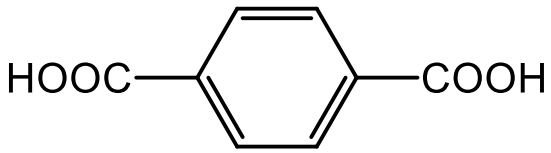
ポリマー（Polymer）：
単量体（**mono**mer，mono＝1）が多数（poly-）重合した巨大分子.



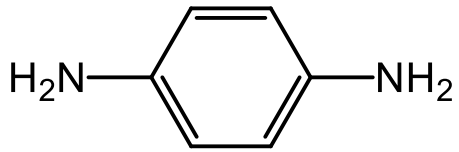
エチレン　ポリエチレン



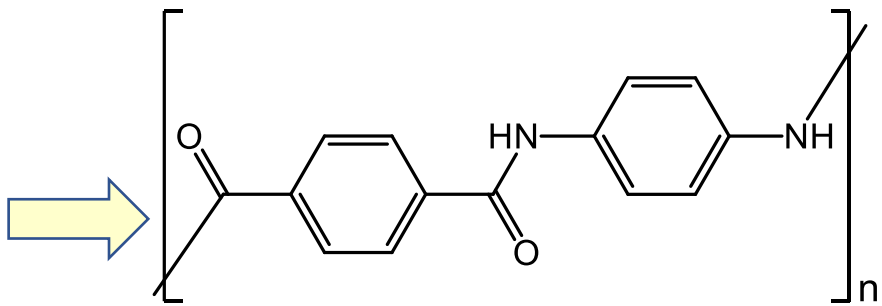
tetrafluoro ethylene　polytetrafluoro ethylene



テレフタル酸



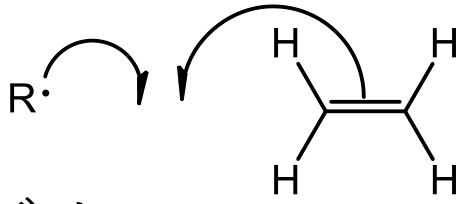
p-フェニレンジアミン



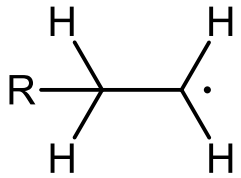
ケブラー

モノマーからポリマーになる際の反応は色々ある

ラジカル重合（ポリエチレンなど）

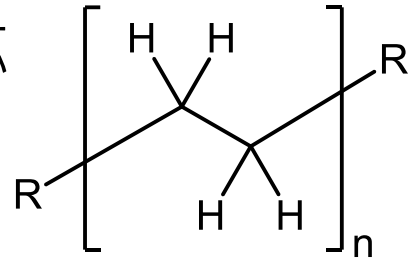


ラジカル

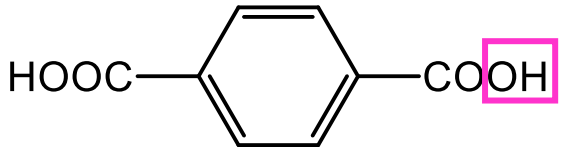


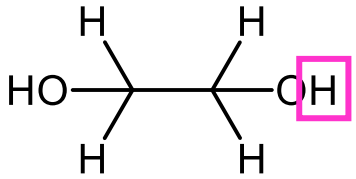
（ラジカル）

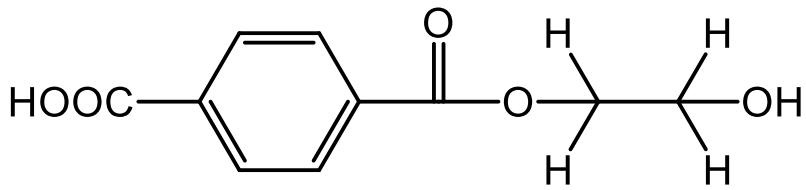
連鎖反応



エステル重合（PETなど）







-COOHとHO-が脱水縮合して
エステル結合ができる.

以下連鎖

このように，さまざまな反応でmonomerが数千～数十万程度重合したものがpolymerである．

1種類の分子が重合してできるホモポリマー（homopolymer）（homo：均質な）に対し，2種以上の分子が重合してできているポリマーはコポリマー（copolymer）（co：共同して）と呼ばれている．

共重合体は，重合の仕方によってさらにいくつかに分類される

ランダム共重合体

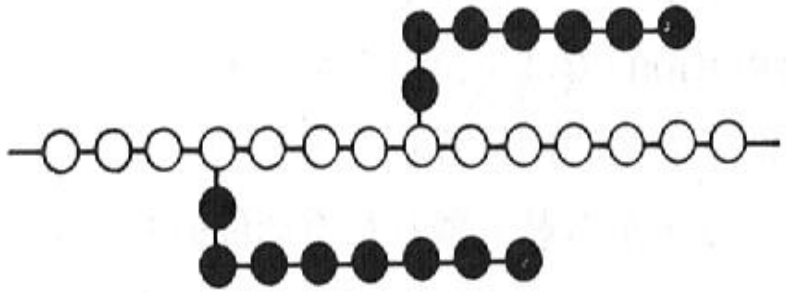
規則性が無く結晶化しにくい．強度低．溶媒に溶けやすい．

交互共重合体

均一で結晶化しやすく強度高め．両分子の特性を併せ持つ．

ブロック共重合体

ナノ～マイクロレベルでの相分離．ミクロな混合材料．



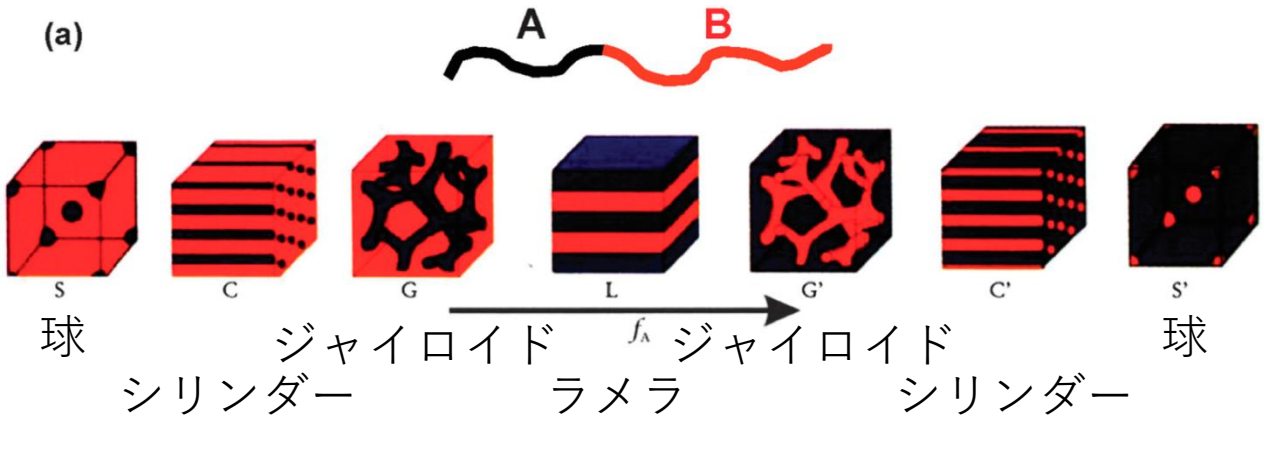
グラフト共重合体

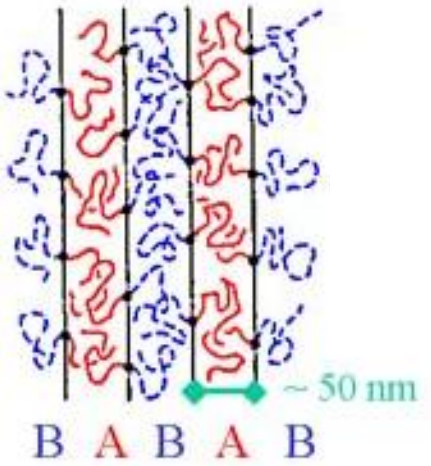
表面改質，ナノ～マイクロレベルでの構造制御等．

図：高分子化学序論（化学同人）

工業的には，混合や共重合を駆使して望んだ特性を実現している．

- 単に混ぜて物性をコントロール（混ざらないことも多い）
  ※相分離を利用した構造制御もある
- ランダム共重合で特性を併せ持たせる
  母材となる分子＋親水性の分子 → 親水性の追加，等
- ブロック共重合でナノレベルの「合金」化と構造制御

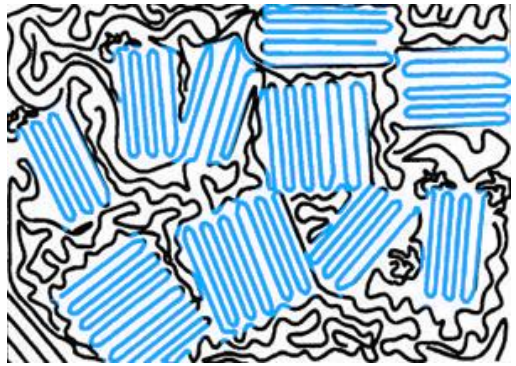




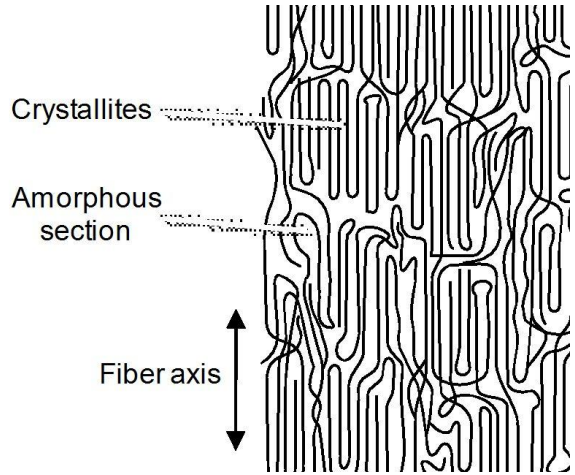
図は　http://soft-matter.seas.harvard.edu/index.php/Block_Copolymers　より

これらポリマーは，物質中でどんな構造なのか？

高分子の構造：
　結晶（分子が同じ向き・同じ間隔で整列）
　非晶質（向きや間隔がランダム）
の2つの構造が入り交じっている（と考えられている）



http://www.scratchapixel.com



DOI: 10.5772/54063

一本の高分子鎖が折れ曲がって何度も往復したり，
複数本が束ねられることで結晶質の部分ができる．

温度が上がると結晶質の部分がほどけてゆき，次第にランダムな部分が増えてくる．ランダムな部分はズレたり歪んだりしやすく，柔軟性があるが強度が低い．
（※小分子と違い，冷やしても完全な結晶にならない）

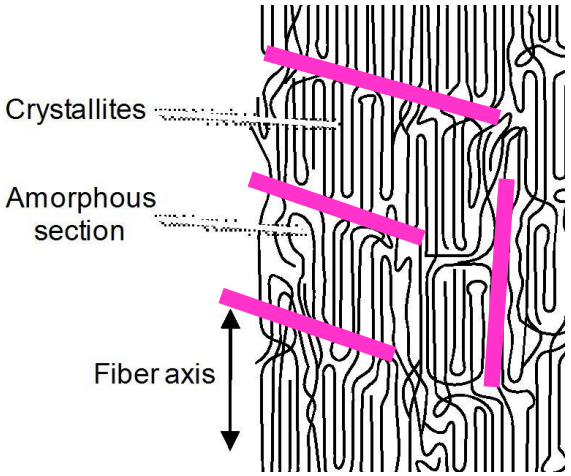
このためポリマー類は一般に明確な融点は示さず，温度の上昇とともに軟化していく．「何となく全体が動くような温度」を便宜上大雑把な融点としている．

また，内部で分子がある程度柔軟に動けるようになる温度を，「ガラス転移点」と呼び，これ以下の温度では分子レベルでもほとんど動くことはできない．ガラス転移点以上の温度だと，変形させてしばらく置いておくと，内部で分子が動いてその形にとどまるようになる（元に戻らない）．

結晶質の部分が多い/少ないとどう違う？

高分子鎖は共有結合で繋がっている → 強度が高い
　※単分子鎖で考えると，鉄よりも強い

しかし，鎖間の相互作用はファンデルワールス相互作用だけなのでかなり弱い（鎖内の1/100程度）ため，高分子鎖同士を引き剥がすような変形には弱い．特に非晶質部分は分子間の接触が緩いので，容易にズレたりする．



—— の位置でズレたり
変形したりしやすい

結晶質の部分：変形しにくく硬い
非晶質の部分：変形しやすく柔らかい

結晶性の高いポリマー：
硬くて丈夫．柔軟性に欠ける．変形しにくく割れやすい.
濁っている.
例：プラスチック製の試薬瓶（HDPE，PP）等

結晶性の低いポリマー：
柔らかく柔軟性に富み，変形に強くよく伸びる．透明.
強度は低く，切れたり伸びたりしやすい.
例：ポリ袋（スーパーなどの袋），学生実験室の洗瓶

結晶性の違いは分子そのものの性質にも依存するが，それに加えて製造時にどんな条件で作製するかによってもある程度コントロールすることができる.

・重合反応時の密度や圧力（気相での重合の場合など）
・どんな触媒を使うか
・どんな速度で反応させるか
・溶液からどの程度の速度で析出させるか
（一般に，ゆっくり析出した方が結晶性は高く，急激に析出させると分子の詰まり方が乱雑になる），等

※結晶化度を上げすぎると1箇所に力が集中してそこから破断してしまうため，工業的にはほどほどの結晶化度としたものが利用されることが多い.

高強度・高弾性率繊維

高分子（有機物）でできた繊維には，かなり強いものもある

材料	引っ張り弾性率 (GPa)	引っ張り強度 (MPa)
鉄	190	400
チタン	106	654
ポリプロピレン	1.5	60
ポリスチレン	3	40
アラミド繊維（ケブラー）	100	3000
PBO繊維（ザイロン）	270	5800

引っ張り弾性率：引っ張ったときの伸びにくさ（硬さ）
引っ張り強度：これ以上の力で引っ張ると切れる

「強い繊維」を作るにはどんな分子を使えば良いのか？

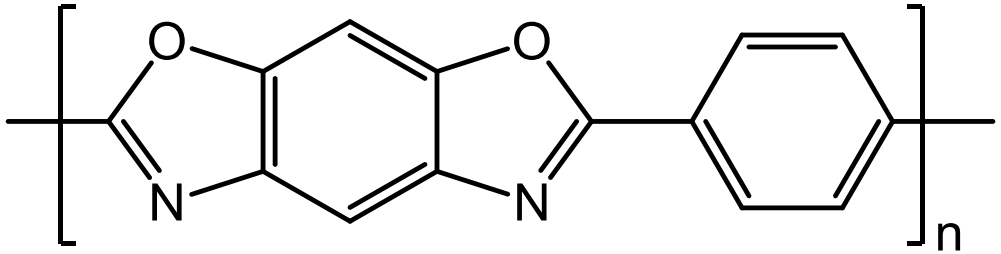
1. そもそも繊維の分子自体が切れにくく丈夫
   ※ほとんどの分子は同じような共有結合をもつので，この点ではそれほど強度に差は無い．ただし単位面積（単位太さ）あたりで考えると，あまり幅広の分子は向いていない．

2. 結晶性が高い
   分子が剛直で，枝分かれがあまり無く，隣接する分子と相互作用しやすいようなものが好ましい．

3. 隣接分子との間の引力が強い
   そもそも，高分子材料で弱いのは分子「間」での結び付き．ここを強くすると，強度が上がる．

1. 繊維の分子自体を切れにくく丈夫にする

・π系（1.5重結合）の活用



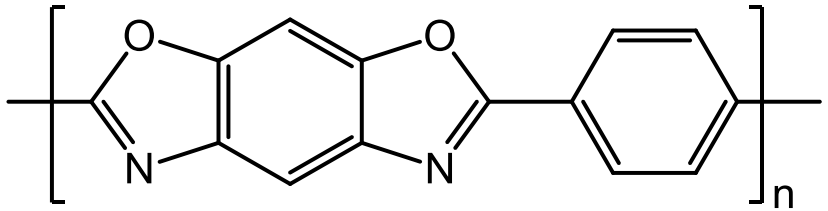
PBO樹脂の分子構造

分子全体がπ系で繋がっている
→ 全ての結合が1.5重結合ぐらいで強い

・ヘテロ原子（O，N等）の導入による，結合の分極

分極した結合 ≒ 共有結合 + イオン結合的
→ 結合が強化される

2. 結晶性を上げる　※非晶質部分＝変形しやすく柔らかい



PBO樹脂の分子構造

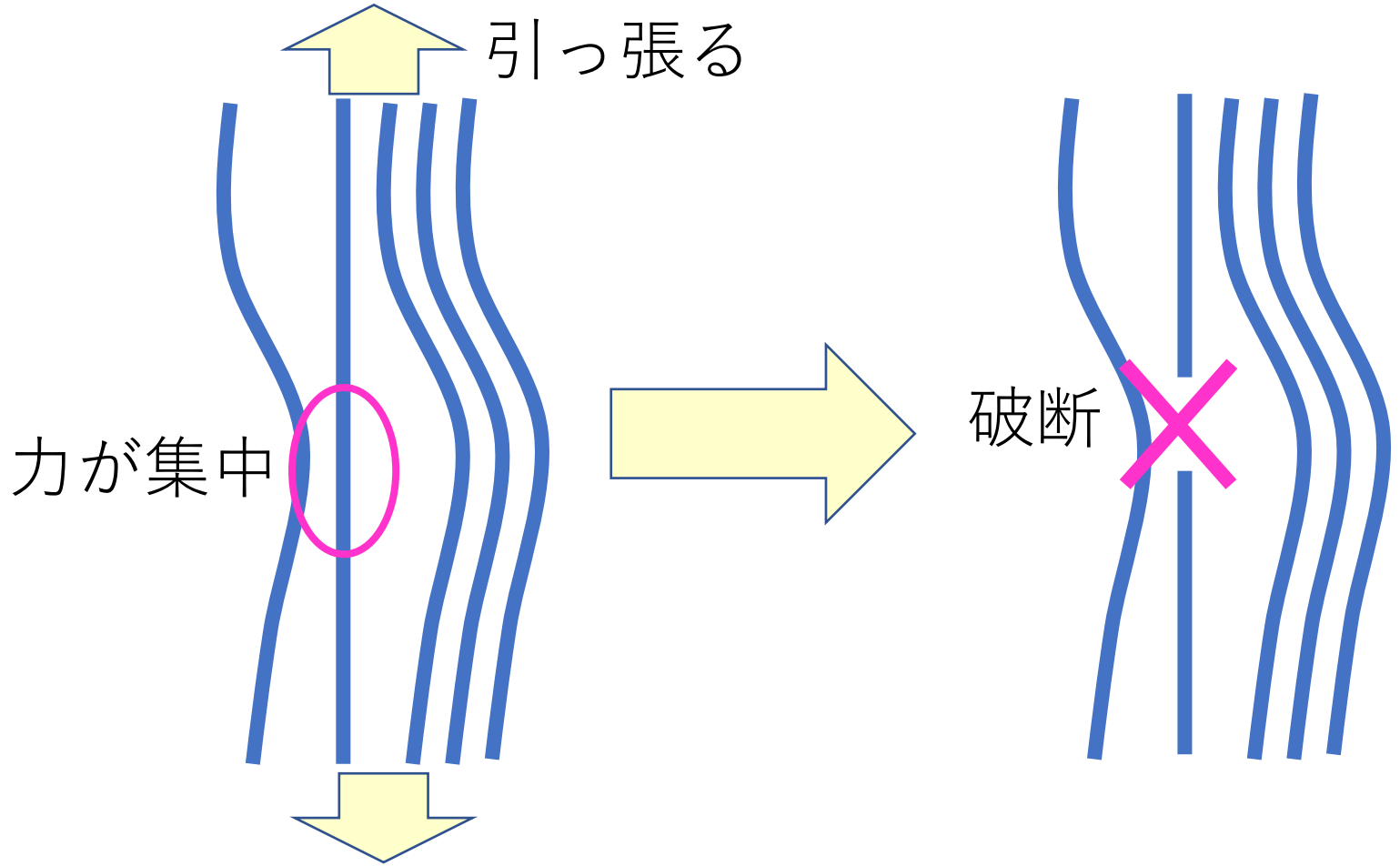
- 剛直な分子
  曲がりにくい棒状の分子で，整列して並びやすい
- π系ユニットの導入
  π-π相互作用により，分子間で積層しやすい
- 分子内に分極を入れる
  双極子-双極子相互作用により，分子間の相互作用が強くなり積層しやすい
- 水素結合の導入
  N，Oなどを入れると水素結合が発生し積層

3. 隣接分子との間の引力が強い

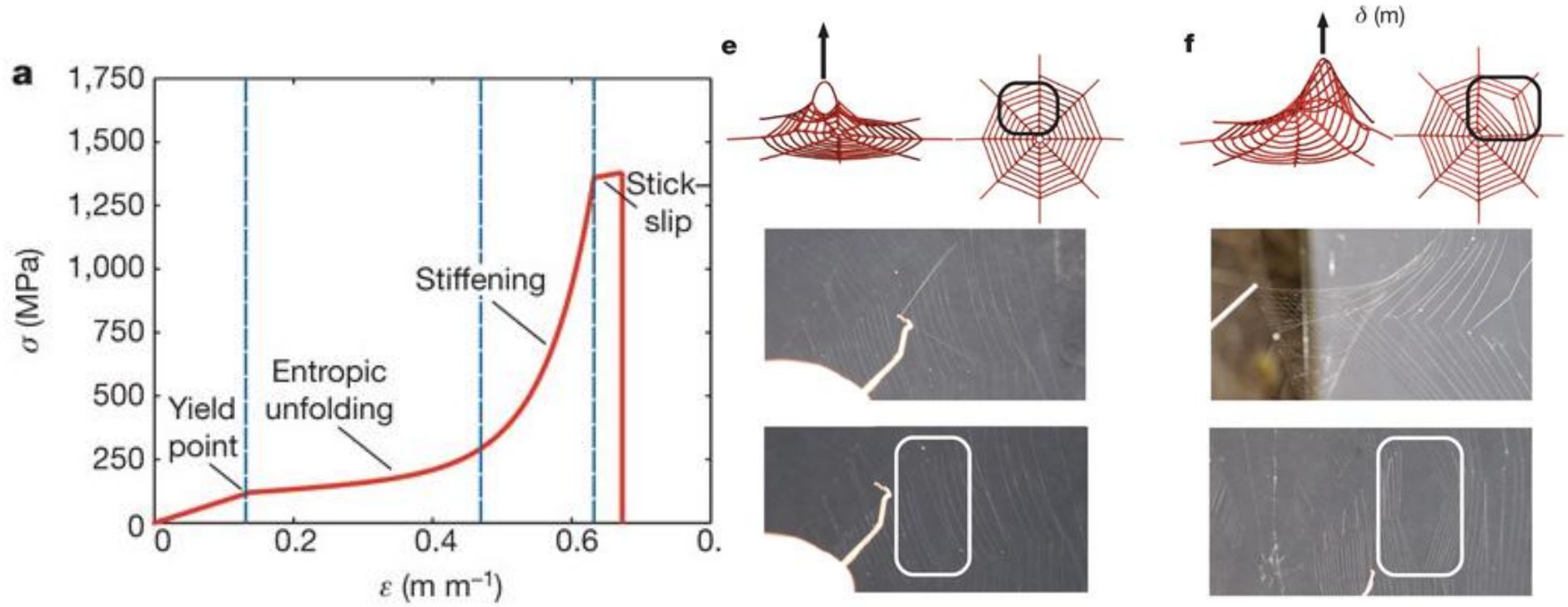
そもそも，高分子鎖自体は強い.
隣接分子との相互作用が強ければ，互いの配置がズレたり伸びたりも少なく，位置を保ったまま高分子鎖自体の強度で外力を受け止められる．従って強くなる.

分子間の相互作用を強くする手法は，結晶性を上げる手法とほぼ一緒である．棒状の分子にし，π系を入れ，双極子相互作用も使い，水素結合を導入する，といった事が良く行われている.

ただし，高分子の場合闇雲に硬ければ良いわけではない．
ほどよい柔軟性が無いと，1箇所（一番伸びが少なかった場所）
に応力が集中し，簡単に切れていってしまう．



蜘蛛の糸の場合
蜘蛛の糸は，一般に言われているほど強いわけではない．
しかし，その力学特性が優れているため，巣全体としてはかなり優れた強度を示す．



Nature, **482**, 72-76 (2012)

複合材料

高分子類はかなり軽いが，伸びやすいため構造材としてはやや強度に欠けるものが多い．
そこで，無機材料との複合化により，軽くて強い材料が作られている．

代表例：繊維強化プラスチック
（**F**iber **R**einforced **P**lastic，FRP）

※ガラス繊維を使うとGFRP（**G**lass **F**iber **R**einforced **P**lastic），
炭素繊維を使うとCFRP（**C**arbon **F**iber **R**einforced **P**lastic）
などとも呼ばれる．

例えばFRP類は，こういったところで使われている

←ユニットバス
（あらかじめ成形・パーツ化された浴室）

※写真はTOTOのページより
https://jp.toto.com/products/bath/sazana/

ボート・小型船舶等→
軽量で高強度，高い耐久性

※写真はYamahaのページより
https://www.yamaha-motor.co.jp/marine/lineup/boat/dfr-36ht/

←航空機（近年は軽量・高強度な
CFRPが使用されてきている）

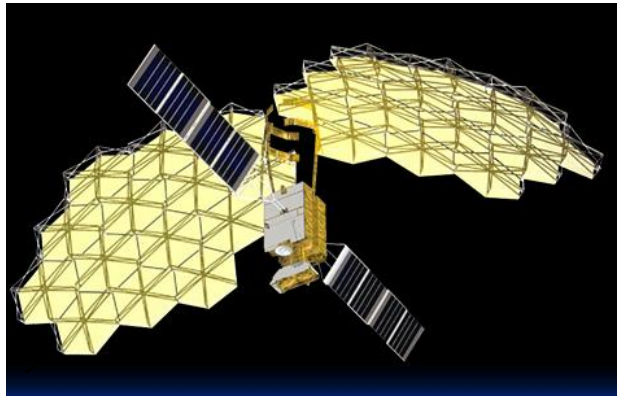
※写真はボーイングのページより．
（B787は，主翼と胴体がCFRP製）

https://www.boeing.com/commercial/aeromagazine/articles/qtr_01_10/1/

←受水タンク，貯水槽等
軽くて丈夫，現地で組み立て可能，高耐久

※写真は積水アクアシステムのページより
https://www.sekisuia.co.jp/tank/fpanel/

人工衛星→
軽量で高強度，高い耐久性
打上げコスト削減には軽量化が重要



※図はJAXAの「きく8号」よ
https://www.satnavi.jaxa.jp/ja/project/ets8/

このほかにも，自動車の外装・内装，軽量なスポーツ用品（ロードバイク，ゴルフクラブ等），風力発電用のブレード（風を受けるために大きい＆強度が必要だが，金属などで作ると重すぎて支えきれない），ヘルメット（軽量で丈夫），電子機器用プリント基板（丈夫で絶縁性が高い），など，
身近なところから先端機器まで幅広く利用されている．

製法は色々あるが，基本的には

・ガラス等の引っ張りに強い繊維を用意
・樹脂に混ぜ込む or 繊維シートに樹脂を塗り染みこませる
・乾かす or 加熱により樹脂を硬化

といった流れで作製される.

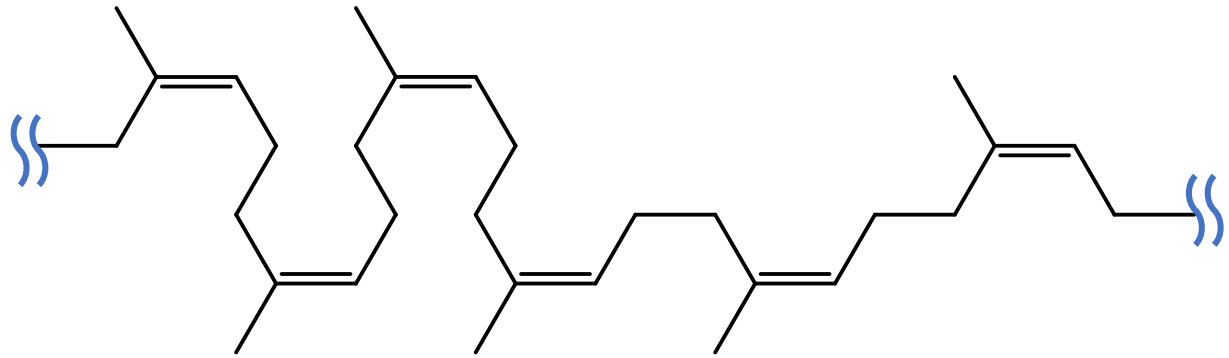
強度のほとんどは繊維部分が担い，樹脂部分は繊維同士をきっちりくっつける糊としての役割を果たす.
繊維が一方向に揃っていると，そちらへの引っ張り強度は非常に強いものの，垂直方向（繊維間を引き剥がす方向）への力には弱いため，使用には注意が必要.
（向きを変え貼り合わせたり，力のかかる向きを考慮，等）

ゴム

「硬い」高分子と共に，高分子でできた優れた構造材に「ゴム」がある．

続いては，この「ゴム」の分子構造と物性との関係を見ていこう．

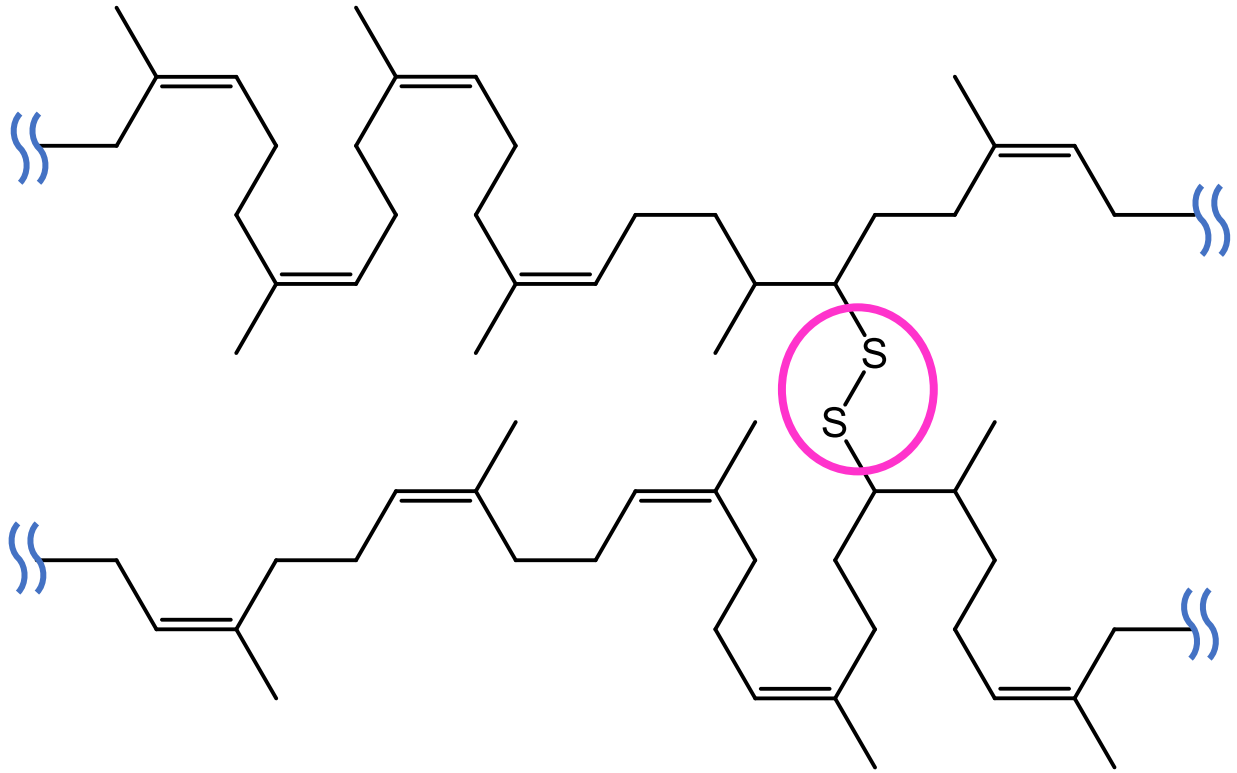
天然ゴムは，ポリ-cis-イソプレンが主成分である．



・側鎖が邪魔で，隣接分子との相互作用が弱い
・立体障害を避けるため，あちこちでぐねぐねと曲がる
・その結果，曲がった分子となっている
　　→　隣接分子との相互作用がますます弱く
・これらの結果，固体になる温度がかなり低温
　　→　室温では，粘性の高い液体に
　　（ガラス転移温度が室温以下）

液体のままでは，利用できない
（粘土やパン生地のように，どんどん変形してしまう）

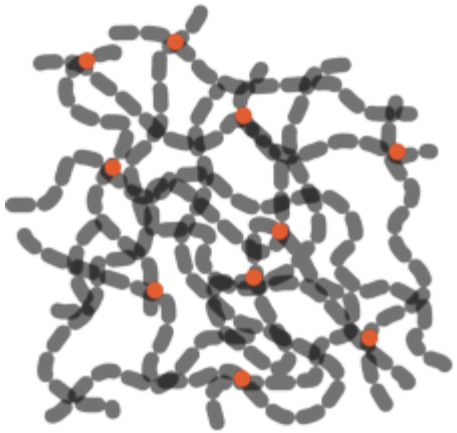
「加硫」により「架橋」し，高分子鎖同士を結ぶ



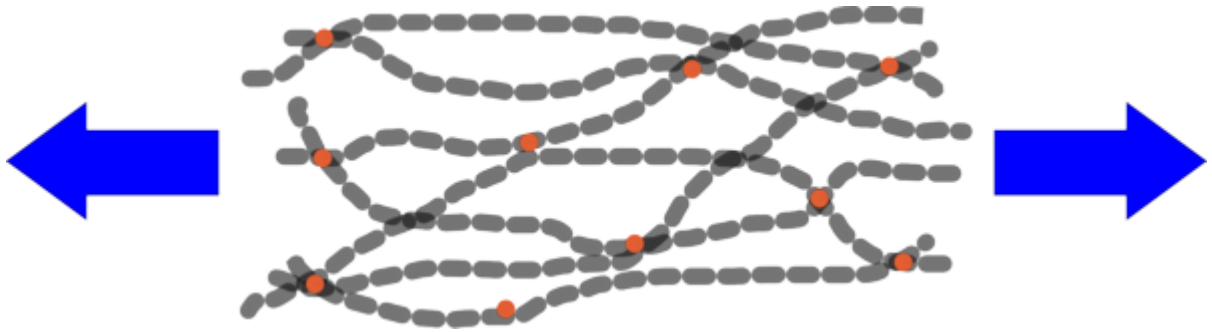
この結果,

・液体的で自由に動く分子鎖
・硫黄で隣接分子鎖と繋がれ，動けない部分

が組み合わさった固体が生成する．これがゴムである．



通常時



引っ張ったとき

http://www.thenakedscientists.com

加硫で固定された箇所が多ければ，単なる3次元的な強固な網目となってしまい，柔軟性（弾力）が失われる．
（最終的には，流動性が無くなり*単なる固体になる）

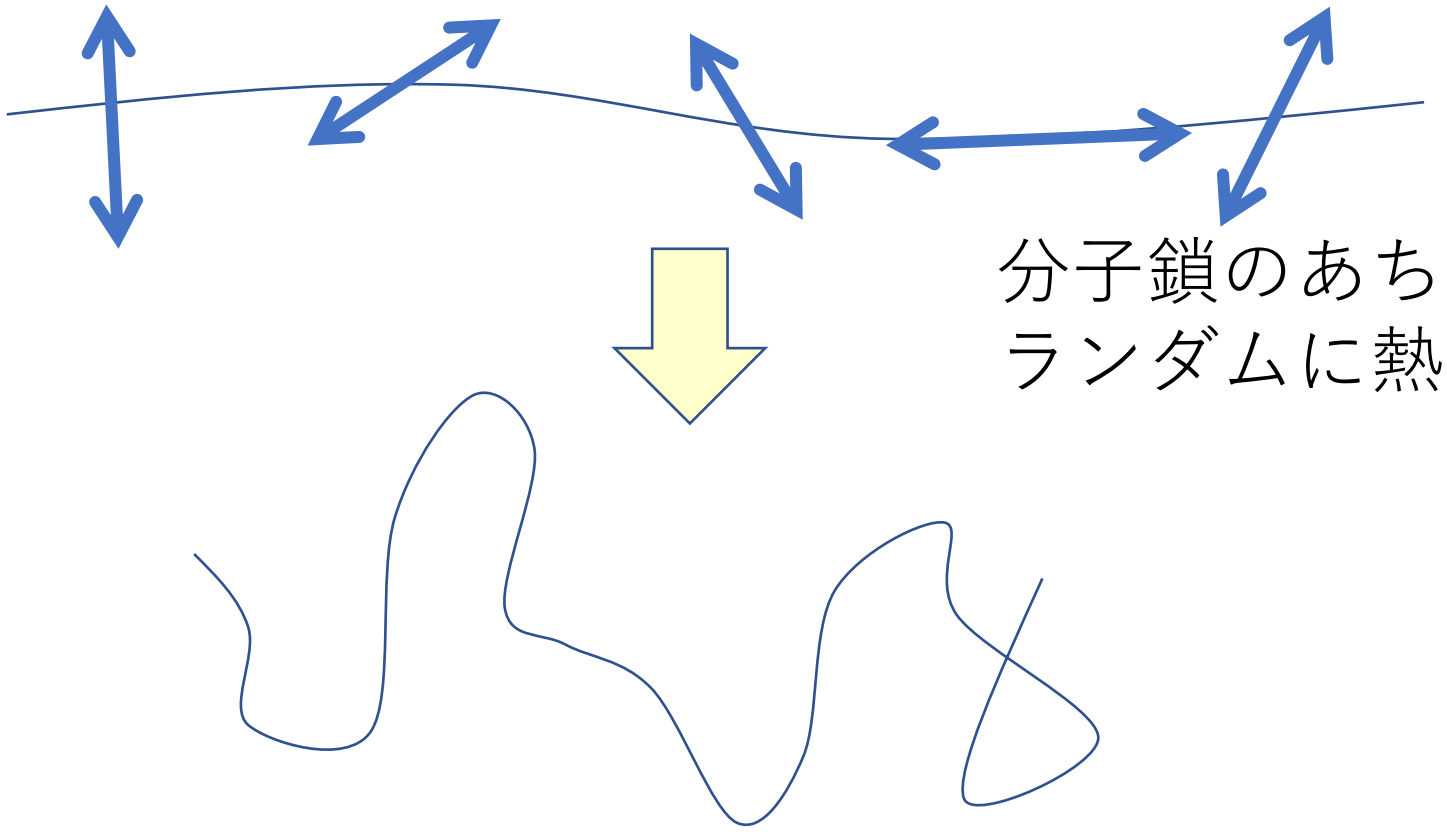
*ガラス転移温度が室温以上になり，固体化する

逆に加硫が少なすぎると，全体がほとんど液体となり移動できるようになってしまい，形を保てない．

ゴムの弾力を目的に合ったように調整するため，加硫の度合い（どんな温度でどの程度硫黄を混ぜるか）は非常に重要となる．

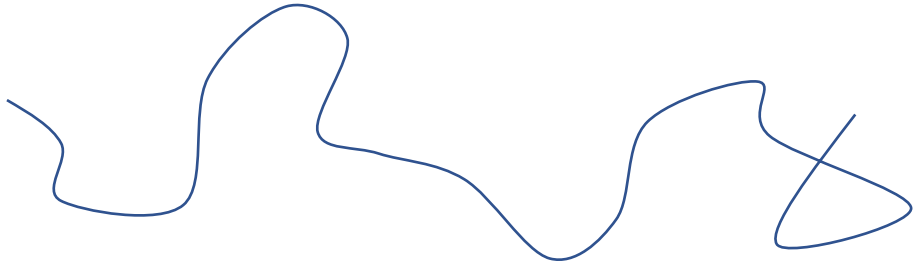
ゴムはなぜ縮むのか？

分子鎖：ガラス温度以上なので，自由に動ける．



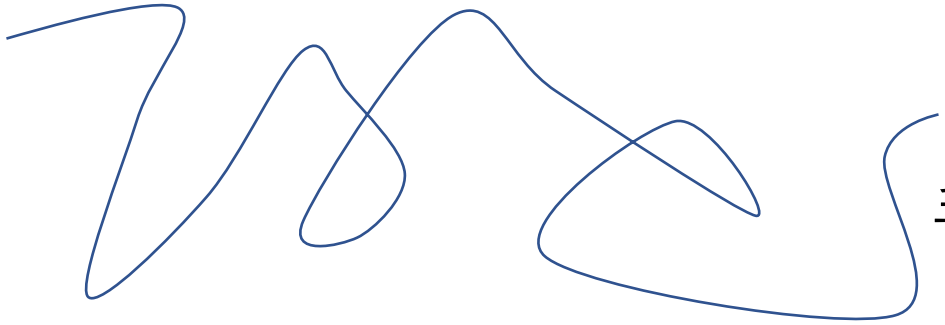
分子鎖のあちこちが，
ランダムに熱振動

折れ曲がって短くなる確率が高い



引っ張って無理矢理伸ばす

熱振動でランダムな形に
なろうとする



手を離すと縮む

つまり，ゴムは「熱によってランダムな構造になる」という働きが重要となっている.
これは言い方を変えると，「エントロピーの効果（＝熱が全てをランダムにしようとする効果）によって縮む」となる.

そのため，重りをつるして伸びた状態のゴムに対し，熱湯をかけたりドライヤーを当てたりして温度を上げると，この「ランダムにする熱の力」が増えるので，ゴムは縮む.
（通常の物体なら，温度が上がると柔らかくなって伸びるのだが,
ゴムの場合「縮もうとする力」の源が熱のため,
温度が上がるとますます縮む力が強くなる）

ちなみに，ゴムを引っ張って伸ばすと温度が上がり，縮めると温度が下がる（通常の気体の場合とは逆）．
これは以下の理由による．

・伸ばすと，熱振動でランダムだった分子鎖が，強制的に特定の向きに揃えられる（＝エントロピーが下がる）．
エントロピーが下がる＝物体が持っていたエネルギー（熱）が減る事に対応する．このため差額が放出され，温度が上昇する．

・縮むにはその分だけ激しい熱振動が必要であり，その状態はエントロピーが高い（ランダム性が高い）．エントロピーが上がる＝物体の持っているエネルギーが上がる，であるので，その分のエネルギーを吸収しないといけない．このため，物体のエネルギーが減って温度が下がる．