

パネリスト3 高分子材料 — その発達と新材料開発の動向

京都大学工学部

小野木 重治

高分子物質は、古くから繊維、エラストマーなどとして利用されてきたが、前世紀半ばまでは、そのすべてがいわゆる天然高分子であった。1846年にニトロセルロースがつくられ、それが綿火薬、コロジオン、セルロイド、シャルドンヌ入顔として利用されてから人造材料の開発が盛んになる。

現在われわれがプラスチックと呼んでいる材料の最初のもは、上記のセルロイドであるといえようが、今世紀に入ってから約30年間に、フェノールホルムアルデヒド(ベークライト)、カゼイン、アルキッド、アセチルセルロース、ポリ塩化ビニル、尿素ホルムアルデヒドなどの合成樹脂が相次いで工業的に生産された。

1930年代には高分子化学が本格的に発展したこともあって、新しい合成高分子が次々と現れた。そして、特に第2次大戦後の石油化学工業のめざましい発展が、合成高分子工業の石油化学化を促進した。現在でも大量に生産されている主要な合成高分子の製造が始まったのは、1930～60年の間である。

1930年代 ポリスチレン、ポリアミド(ナイロン)

1940年代 ポリエステル、ポリエチレン、シリコン、エポキシ

1950年代 アセタール、ポリプロピレン

一般に高分子材料は、低密度、耐薬品・腐食性、かなりの強さと粘り強さ、広範囲にわたる弾性率($10^6 \sim 10^{11}$ dyne/cm²)、すぐれた加工性などを有するため、金属、木材、繊維集合体などの用途に喰いこむほか、独自の新用途を開拓した。さらに、軽くて透明で脆くないことのために、セラミックスの用途の一部を奪い、電気と熱に対する大きな絶縁性のために、絶縁材料としても重宝がられている。

ポリスチレンやポリエチレンなどのように、一般的な用途に普遍的に使用されるプラスチックは、今日、汎用プラスチックと呼ばれている。これに対し、特にギア、カム、ハウジング材料などのエンジニアリング的用途に向いているプラスチックは、エンジニアリング・プラスチックと呼ばれる。ポリアミド、ポリイミド、ポリアミドイミド、ポリカーボネート、ポリアセタール、ポリサルフォンなどは、その例である。

汎用およびエンジニアリング・プラスチックの需要は、年々増加の一途をたどり、わが国のメーカーは、輸出分を含まない量を生産するに足る設備をつくって量産に努めてきたが、オイルショック以後は情勢が一気に悪化し、これらのプラスチックからは大きな利益が期待できなくなっている。その主な理由の一つは、わが国における原料とエネルギーのコストが高く、製品は価格の面で国際競争力を維持しにくいことである。第二に、後進国でも生産されるようになって、輸出が振るわなくなることである。

そこで、従来の高分子材料とはちがった機能をもつ新しい材料を開発し、それを特殊な用途に向けようとする動きが出てきた。これらの高分子は、高機能性または機能性高分子などと呼ばれているが、汎用およびエンジニアリング・プラスチックよりは高い利益率をもちうるので不況にあえぐ高分子工業にとっては救いの神であるとの期待と、先端工業で高機能性材料に対する要求が強いことのために、各社は競って高機能化の方向に動いている。一般に、機能性材料の開発はそれほど容易でなく、長い年月と多額の経費が必要だと言われている。また、折角新しいものを見出しても、工業といえるほどの規模にまで発展しないものが多いという不安もある。さらに、基礎研究者と応用開発研究者との連繫、合成化学者と物性研究者との協力が重要であると考えられるが、わが国の実情はむしろ憂うべき状態にある。これらのことをよく考え、現在および将来における機能性材料に対する需要を充分に見極めたうえで、集中的に開発を進めるべきであろう。

昨年度から通産省が始めた「次世代産業基盤技術研究制度」では、ファインセラミックスなどの新材料、バイオテクノロジーおよび新機能素子を柱とする12件のテーマを送っているが、その中には高機能性高分子材料が含まれている。それはさらに、(1)高効率分離膜材料、(2)導電性高分子材料、(3)高結晶性高分子材料に分れる。(1)は化学工業の分離、精製工程等に使用する透過性のすぐれた分離膜を開発することによって、省エネルギー、公害防止等に役立てようとするものである。一般的に、分離の対象となるのは、気体混合系、水-イオン系、コロイド粒子-溶媒系などで、それぞれに適した多孔質または非多孔質の膜が使用される。(2)は金属並みの高い導電性高分子材料を合成しようとするもの、(3)は高結晶性で高強度の高分子材料を開発しようとするものである。

新技術開発事業団が推進母体となって同じく昨年に発足した「創造科学技術推進制度」の四つのプロジェクトの中には、ファインポリマーが含まれ、官産学の協力のもとに、有機電子材料や選択機能材料などの機能性材料の研究が行われているそうである。

文部省の科学研究費補助金の特定研究には、新たに多相系生医学材料の設計に関する研究が含まれ、ミクロ相分離構造をもつ材料、液体成分を含む多相系材料、ハイブリッド型材料、無機・金属多相系材料などの研究が、高分子科学と医学の分野の研究者が協力して本年度から開始される。

以上に、高機能性高分子材料の研究課題のいくつかを例示したが、もちろん、表面に現われない無数といってよいほどの課題が存在することであろう。以下には、上にかかげた二、三の課題に関連して、会員諸氏の多くが興味をもたれるであろうトピックスについて述べることにする。

1. 導電性高分子材料

かつての高分子は、非金属元素が飽和性の共有結合で結びつけられてできているので、電気の不良導体であって、むしろ絶縁体として使用される。このような材料に導電性をもたせようとするのは、1次元、2次元、3次元の特殊形状に加工しやすく、また、金属には期待しにくい柔軟性を兼ね備えた材料が得られるなどのためである。高分子材料を導電性に

変える手段としては、それ自身に電子伝導性をもたせる以外に、外部から例えばイオン伝導性物質を添加したり、導電性物質と複合させるなどが使われる¹⁾。

これらの中で最も興味深いのは、高分子自体に導電性をもたせることであって、かなり以前から研究が進められている。π電子系の環状構造（カルbazool、イミド、オキサゾール等）を主鎖に含む高分子は、いわゆる光導電性をもち、例えば暗所で $10^{-15} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ 程度に低い導電率が光照射によって数千倍に増大することが知られている。最近話題になっているものにポリアセチレン $[\text{CH}=\text{CH}]_n$ がある。この物質は共役系の構造をもち、その導電率は $10^{-8} \sim 10^{-5} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ と半導体の範囲にあるが、アルカリ金属等の電子供与体またはハロゲン、ルイス酸、プロトン酸などの電子受容体を薄膜にドーピングすることによって最高 $10^3 \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ 程度まで上昇させる^{2,3)}。現在、太陽電池、バッテリーなどへの応用について研究が進められている。

ポリパラフェニレン $[\text{C}_6\text{H}_4]_n$ の導電率も、同様に $500 \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ 程度になる。

2. 高弾性率・高強力繊維

主鎖に芳香環、複素環を含む高分子には、耐熱性高分子として研究・開発されたものが多いが、これらの分子は一般に剛直で、高弾性率・高強力繊維になりうる可能性をもっている。poly (paraphenylene terephthalamide) $[\text{NH}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{NHCO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CO}]_n$ は、液晶状態で紡糸されて、Kevlar あるいはアラミッド繊維の名で du Pont 社が売り出して有名である。モンサント社の X500 も $[\text{NH}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CONHNHCO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CO}]_n$ の構造をもち、類似の繊維を与えるが、こちらは溶液紡糸されていると聞く。さらに最近では、poly (p-phenylene benzobisthiazole) $[\text{C}_6\text{H}_4-\text{N}=\text{C}(\text{S})-\text{C}_6\text{H}_2(\text{S})-\text{N}=\text{C}-\text{C}_6\text{H}_4]_n$ (PBT) の繊維は、アラミッド繊維を凌ぐものとして注目されている⁴⁾。

ケブラーからフィルムを製造し、その性質についても最近研究されている⁵⁾。その繊維の弾性率、引張り強さおよび破壊伸びの典型的な値は、それぞれ 8.3×10^{11} , $3.6 \times 10^9 \text{ dyne/cm}^2$ および 4.4% であるが、フィルムの弾性率と引張り強さは、やや低い値である。PBT 熱処理繊維の弾性率は、 2100 g/den ($2.87 \times 10^{12} \text{ dyne/cm}^2$) と非常に高く、引張り強度も 20 g/den に達する。

3. 複合材料

上述のケブラーの繊維と熱可塑性プラスチックでつくった合成紙、ゲブラーの布と他の合成繊維の布との複合材など、実用上有用な複合材の開発が進んでいる。また、ガラス繊維強化プラスチックでも、ポリプロピレンを連続ガラス繊維マットで強化した複合材は、すぐれた加工性、高い強さと耐衝撃性をもち、しかも軽いというので、自動車の軽量化に実用されている。

〔文献〕 1. 例えば「材料技術の現状と展望」科学技術庁編 (1976) II 5. 2. 小林征男, 情報科学用有機材料委員会第22回合同研究会資料 (1981) p. 1 3. 塚本達朗, 同上, p. 7.

4. J. E. Flood, J. L. White, J. F. Fellers, PATRA Report No. 176 (1981) 5. S.R. Allen et al. Macromol. 14, 1138