講座

塗料用樹脂入門講座 (I) ^{UDC} 667.621.633.001

高分子化合物

Guided Lecture of Synthetic Resins for Paint Industry (I)

High Molecular Weight Compounds

垣 内 弘*

KAKIUCHI Hiroshi

1. はじめに

塗料の塗膜形成要素として多くの高分子化合物が使用されている。この高分子化合物とは簡単にいえば分子量の大きな化合物であり、大体分子量 1,000 以上のものを考えている。この高分子化合物を大きく分類すると天然のものと合成のものになるが、塗料工業では合成のものが多く使われるので合成高分子化合物だけを取り上げていくことにしよう。合成高分子はそれ自身のもっている性質から、合成繊維、合成ゴム、プラスチックに分類されているが塗料用ではプラスチックが主体になっている。

プラスチックを定義すると「プラスチックとは大きな分子量の有機化合物からできているか、または本質的な成分としてそれを含んでいるところの種種雑多な材料に属するものである。そして最終状態として固形であるが、製造中のどこかの段階で流れることによって成形されるものであるか、成形されることができるものである。しかも通常は成形のとき熱と圧力のどちらかまたは両方を同時に用いる。*」といささか七面倒くさい定義であるが要するに有機の高分子量の材料を加熱して粘り液体にしてから型に流しこんで成形するか、または高分子量になるべき条件をもった有機化合物を型に入れて、温度と圧力をかけて型の中で高分子にするかのいずれかで形をつくり上げられるものである。

わが国では習慣上、前者の高分子になっていて加熱によって粘り液体になる熱可塑性のものをプラスチック (Plastics)、後者の熱硬化性のものを合成樹脂といっているが、そんなにはっきりした区別はない。

2. 高分子化学とは

分子量の大きな物質とは珍しいもののようであるが、本当は私達の周囲を見まわすといくらでも見つけることができる。木材、皮革、絹、木綿から最近はやりのプラスチックや合成繊維など、また食品のデンプンやタンパク質などきわめて身近なところに高分子化合物が存在している。分子量が大きくなるとその物質の本質が変化して強さというものを持つようになる。強度を持つからこそ材料として私達がこれを利用することができるわけである。分子量が大きければ大きいほどその持っている強度は大きくなるが、余りにも強度が大になるとプラスチックでは成形加工がむずかしくなり、合成繊維ではハダざわりがゴワゴワして悪くなる。使い道に応じた適当な分子量というものがある。高分子の材料としてのいろいろな性質を支配する要因は分子量のほかに、その高分子を構成している原子の種類やその結合の仕方、高分子の配列のしかたや分子量の分布などがある。これらはいづれ後章で詳しく述べることにしよう。

高分子化学というものはドイツの H. Staudinger によって創始されてからわずか 40 年という新しい分野の学問であるが、40 年の間に学問的にも工業的にも急速な発展を遂げた。著書、論文、特許の数は膨大なものであり、このような学問を詳しく説明していくことは、余りにも分野が広く専門的であるので不可能であろう。本稿では塗料用樹脂に使われているものを例に取り上げて、その樹脂がどのような反応によって創り上げられていくのであろうか、またそのときの反応機構はどのような姿を持っているのだろうか、またでき上った樹脂が塗膜形成要素としてどのような役割を果すものだろうかなど

昭 43.6.12 受理

* 横浜国立大学工学部
横浜市南区大岡町

* ASTM D-20 委員会の定義

を、高分子化学という学問の立場からながめていこうというわけである。

3. 高分子の分類

高分子の大部分、特に合成高分子ではすべて高分子の構成が小さい化学的な集団の単位の繰返しによってできている。この繰返しの単位を単量体またはモノマー(monomer)と呼び、モノマーが一定の統計的な法則に従って整数個結合して高分子ができ上っている。このようにしてでき上った高分子を重合体またはポリマー(polymer)といい、ポリマーを構成しているモノマー単位の数を重合度と呼んでいる。そうすると高分子の分子量はモノマーの分子量に重合度をかけた値になることが多い。

ポリマーの分子量は一定の寸法の分子がそろっているのではなく、いろいろな寸法の分子の統計的な混合物であるから、その分子量や重合度の値というものは平均値である。

ポリマーの定義は次第に拡張されて、たとえばモノマーをMとすれば

のように先に述べた純粋の意味の定義のほか、その製造法によって末端にAとかBの異なった種類の基が入ってくることもある。

また2種類のモノマーMとNを用いたときは、

式(3)~(5)のようなものまでポリマーになっている。式(3)のものを共重合体またはコポリマー(copolymer)(4)をブロックポリマー(block polymer)(4)をグラフトポリマー(graft polymer)と呼んでいる。これらのポリマーと区別して式(1)と(2)のものをホモポリマー(homo polymer)と呼ぶこともある。

先に熱可塑性と熱硬化性ということばを使ったが、その意味をここで説明しておこう。熱可塑性とは加熱によって柔らかくなり、冷やすと堅くなる性質と考えていただきたい。(1)~(5)式で示したポリマーは、もちろんそんなことはできるはずはないのだが、ピンセットで分

子の末端をつまんで引っばると、ズルズルとぬけてくる高分子である。本質的に線状の分子からできている。短い枝が出ていてもその長さは、分子全体の長さ比べて無視できるようなもので、このようなポリマーを線状高分子(linear polymer)という。この線状ポリマーのひとつかみを持ってくると、その中に非常にたくさんの長い高分子が含まれている。おのおの分子はその温度に対応して分子運動でうごめいてはいるが、全体としては固体の形である。この分子の集まりを加熱していくと、分子の熱運動が盛んになり分子のからみ合いがほどこ

図-1 線状ポリマーの加熱による分子のからみ合いの変化

くる。固体のポリマーが柔らかくなり、粘い液体となる。さらに加熱を続けると、本当ならばポリマーの各分子がばらばらになって気化するはずであるが、高分子量であるから気化するために相当の高温を必要とする。そんなに強く加熱すると炭素や水素からできているポリマー分子の熱分解が起こる。せいぜい粘い液体程度になるのが精一杯である。熱分解が起こらない直前の温度にまで加熱して液体の状態では型の中に押しこみ、冷却して成形するのが線状のポリマーの成形法の原理であり、加熱して柔らかくなり、可塑性という成形可能な状況に持てることができるポリマーという意味で熱可塑性ポリマーという名称が生れてきた。

また線状のポリマーはそれを溶解するような適当な溶媒を加えると、図-2 のようにからみあったポリマー分子がほぐれ、その高分子のまわりに溶媒分子が配位してその溶媒に溶けた状態になる。どの溶媒がよく配位するかはそのポリマー分子を構成している原子とその結合のしかたによって決まってくる。

図-2 線状ポリマー分子の溶解

このような線状ポリマーにポリ塩化ビニル、ポリスチレン、ポリエチレンのようなものが属している。熱可塑性ポリマーの代表的なものについてその繰返しの単位、モノマーおよびあとで述べるが重合方法をまとめた

表-1 熱可塑性ポリマーの一例

熱可塑性ポリマー	繰り返しの単位	モノマー	重合性		
			ラジカル 的	陽イオン 的	陰イオン 的
ポリエチレン	$-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$	エチレン $\text{CH}_2=\text{CH}_2$	+	+	+
ポリプロピレン	$-\text{CH}_2-\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}-$	プロピレン $\text{CH}_2=\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}$	-	+	+
ポリスチレン	$-\text{CH}_2-\underset{\text{C}_6\text{H}_5}{\text{CH}}-$	スチレン $\text{CH}_2=\underset{\text{C}_6\text{H}_5}{\text{CH}}$	+	+	+
ポリテトラフル オルエチレン	$-\text{CF}_2-\text{CF}_2-$	テトラフルオルエチレン $\text{CF}_2=\text{CF}_2$	+	-	-
ポリ塩化ビニル	$-\text{CH}_2-\underset{\text{Cl}}{\text{CH}}-$	塩化ビニル $\text{CH}_2=\underset{\text{Cl}}{\text{CH}}$	+	-	+
ポリ酢酸ビニル	$-\text{CH}_2-\underset{\text{OCOCH}_3}{\text{CH}}-$	酢酸ビニル $\text{CH}_2=\underset{\text{OCOCH}_3}{\text{CH}}$	+	-	-
ポリメタクリ ル酸メチル	$-\text{CH}_2-\underset{\text{COOCH}_3}{\overset{\text{CH}_3}{\text{C}}}-$	メタクリル酸メチル $\text{CH}_2=\underset{\text{COOCH}_3}{\overset{\text{CH}_3}{\text{C}}}$	+	+	+
ポリアクリロニ トリル	$-\text{CH}_2-\underset{\text{CN}}{\text{CH}}-$	アクリロニトリル $\text{CH}_2=\underset{\text{CN}}{\text{CH}}$	+	-	+
ポリアクリルア ミド	$-\text{CH}_2-\underset{\text{CONH}_2}{\text{CH}}-$	アクリルアミド $\text{CH}_2=\underset{\text{CONH}_2}{\text{CH}}$	+	-	+
ポリアリルアル コール	$-\text{CH}_2-\underset{\text{CH}_2\text{OH}}{\text{CH}}-$	アリルアルコール $\text{CH}_2=\underset{\text{CH}_2\text{OH}}{\text{CH}}$	+	-	-
ポリアリルアセ テート	$-\text{CH}_2-\underset{\text{CH}_2\text{OCOCH}_3}{\text{CH}}-$	アリルアセテート $\text{CH}_2=\underset{\text{CH}_2\text{OCOCH}_3}{\text{CH}}$	+	-	-
ポリオキシメチ レン	$-\text{CH}_2-\text{O}-$	ホルムアルデヒド $\text{CH}_2=\text{O}$	-	+	+
〃	$-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-\text{O}-$	トリオキサン	-	+	+
ポリ-n-ブチル イソシアネート	$-\text{N}-\underset{\text{C}_4\text{H}_9}{\text{C}}-\underset{\text{O}}{\text{C}}-$	n-ブチルイソシアネート $\text{C}_4\text{H}_9\text{N}=\text{C}=\text{O}$	-	-	+
ポリエチレンオ キシド	$-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-$	エチレンオキシド	-	+	+
ポリテトラヒド ロフラン	$-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-$	テトラヒドロフラン	-	+	+
6-ナイロン	$-\underset{\text{O}}{\text{C}}-(\text{CH}_2)_5-\text{NH}-$	ε-カプロラクタム	-	+	+
ポリ-β-オキシ プロピオン酸エ ステル	$-\underset{\text{O}}{\text{C}}-(\text{CH}_2)_2-\text{O}-$	β-プロピオン酸	-	+	+

のが表-1 である。

表-1 は重合反応によって生成する熱可塑性ポリマーの代表的なものを示した。もちろん重合反応以外的高分子生成反応で線状ポリマーをつくることも可能である。重合という意味とか重合性などの説明は次章にゆずりたい。

高分子中のモノマーの結合が三次元の立体的な構造を持ったものを三次元ポリマーまたは橋かけポリマーと呼

んでいる。このような構造にでき上ったものは加熱しても分子の熱運動によって分子がすべて液体となるようなことがない。お互いの分子が強固な化学結合によって橋かけ化されているからで、強く加熱するとポリマーの熱分解が起こる。もちろんいかなる溶媒にも溶けない。これに属するものはフェノールとホルムアルデヒドからつくられたフェノール樹脂、尿素樹脂、メラミン樹脂やエポキシ樹脂などの硬化物である。

ポリイソプレンをイソプレンから純粋に合成することを可能とした。

c) 立体規則性高分子

$\text{CH}_2=\text{CHR}$ というビニルモノマーを重合させると頭と尾結合をしたポリマーになる。このポリマーの C-C 結合は $109^\circ 28'$ の角度を持っているから図-3 のような配置になる。

置換基 R が図-3 のような異なった空間配置を取り得る可能性を持っていることが考えられる。この C-C-C- を結ぶ結合の上を人間が歩いていくとしよう。図-3(a) では歩く人間はいつも上側に置換基 R を見出し, (b) では上と下のかわりばんこに R を見出し, (c) では上と下に見出す割合はまったく不規則だが全体としては半分づつという場合である。(a) の立体配置をもったポリマーをアイソタクチック (isotactic) ポリマー, (b) をシンジオタクチック (syndiotactic), (c) をアタクチック (atactic) ポリマーと名付けている。このような立体規則性ポリマーは G. Natta によって 1956 年に見出され

今までにビニルやアクリル系モノマー, カルボニル化合物からつくられている。また共役ジエンが重合する場合は 1,2-または 3,4-の位置で立体規則性重合体が得られる。

普通の重合法では(c)のアタクチックポリマーができるが, 特別な重合条件を用いるとアイソタクチックやシンジオタクチックのポリマーが生成する。

プロピレン $\text{CH}_2=\text{CHCH}_3$ を硫酸を触媒として重合させると, グリースのような軟い分子量の小さいポリマーしか得られない。もちろん機械的強度も非常に小さく $50\sim 60^\circ\text{C}$ ぐらいで液体になるようなものである。ところが同じプロピレンを $\text{TiCl}_3\text{-Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ 系の触媒で重合させると引張り強さ $280\sim 370\text{ kg/cm}^2$, 軟化点 $165\sim 175^\circ\text{C}$ という立派な材料になる。硫酸を用いてつくったポリプロピレンはアタクチックポリプロピレンであり, あとのものはアイソタクチックポリプロピレンである。

なぜこのように物性が著しく異なるかについては後章で話をすることにしよう。

色 材 協 会 誌 Vol. 41 No. 11 (予告)

報 文

- デューサイクル型耐候試験機による耐候性の評価……………鈴木 森 夫 (外1名)
(帝国化学工業(株))
- アルキド樹脂の赤外線スペクトルによる研究……………長 倉 稔 (外2名)
(日清製油(株))
- 水性樹脂塗料の電着塗装時にみられる各種無機イオンの挙動について (第4報)
原子吸光光度による亜鉛の定量……………佐 藤 達 雄 (外2名)
(日本油脂(株))

実験ノート

- スリッパデ IPP 式電着塗装ラインに発するハダアレ現象……………元 山 芳 彰 (外3名)
(日本油脂(株))

資 料

- 塗膜の粘弾性におよぼす顔料効果……………大 藪 権 昭
(日本ペイント(株))

講 座

- 塗料用樹脂入門講座(2) 酢酸ビニルのラジカル重合……………垣 内 弘
(横浜国立大)

文献・特許抄録