

知識55 付加重合による熱可塑性樹脂(ポリビニル系)について

一般的特徴 意味[細くて長いもの。髪の毛や光ファイバーなども広い意味で繊維。]

一般に、分子鎖の形状は **繊維状(一次元鎖状)**であり、そのために**熱可塑性**を示す。

代表例

	単量体の名称と構造	重合体の構造	用途
ポリエチレン			ポリ袋 容器
	→高密度ポリエチレン[HDPE]と低密度ポリエチレン[LDPE]がある。		

【構造と性質の学習①】

高密度ポリエチレン(低圧ポリエチレン)と低密度ポリエチレン(高圧ポリエチレン)

[低圧ポリエチレン]・・・枝分かれがなく、直線状。分子鎖が揃っている結晶部分と、揃っていない無定形部分が混在している。硬くて、不透明。

[高圧ポリエチレン]・・・枝分かれが多い。結晶部分が形成されにくい。柔らかく、透明。

不透明だったり、透明だったりするのは?

→不透明なのは、結晶部分と無定形部分で屈折率が異なり、境界で光が乱反射するため。

ポリプロピレン			ポリ袋 容器
	→ポリエチレンに似ているが、より高強度で、より熱に耐える。		
ポリスチレン			透明使い捨てコップや 発泡スチロール
	→透明で硬いが、強度は強くない。		
ポリ酢酸ビニル			ビニロンの 合成原料
	→有機溶媒に溶け易く、接着性に富む(→樹脂系溶剤型接着剤)。		

ポリ塩化ビニル			ビニールシート
	→燃えにくい(塩化ビニリデンなどとの共重合体も)。190℃以上で分解し有毒ガス(HCl, ホルモンCOCl ₂)を発生。硬いが、可塑剤で、柔らかくも。		
(参考)ポリ塩化ビニリデン	CH ₂ =CCl ₂	[-CH ₂ -CCl ₂ -] _n	包装フィルム

用語程度は覚えておきましょう。

プラスチックの焼却時に生成する「**ダイオキシン**(200種類以上もの異性体の総称)」は、微生物による分解を受けず、分解温度も高いので、長期残留し、母乳や魚介類からも発見され、毒性試験で、精子数の減少、精子形成障害が確認されている。これは、ビスフェノールAなどの「**内分泌攪乱物質(環境ホルモン)**」とともに、プラスチックをひとつの原因とする大きな環境問題である。

ポリアクリロニトリル			アクリル繊維
	→羊毛の代用(感触, かさ高性)に利用。吸水性(染色性)に乏しい。		
ポリメタクリル酸メチル			有機ガラス
	→透明度が高い。		
ポリテトラフルオロエチレン			テフロン加工
	→耐薬品性、耐熱性(340℃程度まで)に優れている。		

三大プラスチック・・・ [ポリエチレン、ポリスチレン、ポリ塩化ビニル]

ちなみに、三大合成繊維・・・ [ポリエステル、アクリル、ナイロン] 21世紀初頭の日本にて

【構造と性質の学習②】

判別法の例

燃焼による判別の例

ポリエチレン	
ポリスチレン	
ポリ塩化ビニル	

→バイルシュタインテスト；加熱した銅線をサランラップに接触させ、再び炎に投入すると？

知識56 縮合重合(一部開環重合)による合成樹脂について

一般的特徴

分子鎖の形状が**繊維状(一次元鎖状)**であり、そのために**熱可塑性**を示すものと、分子鎖の形状が**三次元網目状**であり、そのために**熱硬化性(熱しても軟化しない)**を示すものがある。
 ちなみに、熱硬化性樹脂の合成には、**少なくとも原料の単量体の一方が反応点を3個以上もっていること**が必要である。

代表例	単量体の名称と構造	重合体の構造
		用途
熱可塑性 ポリエステル系合成繊維	ポリエチレン テレフタレート ⇒ナイロンと比べると、引っ張り強くないが、熱には強く、 <u>吸湿性はナイロンの1/10程度</u> 。アイロンによる熱セット性が良い。	一次元鎖状
		合成繊維など

【構造と性質の学習③】

生分解性プラスチック 廃棄されても、自然に分解されるプラスチックを知っていますか？
 ⇒ポリ乳酸やポリグルコール酸は、最終的に、水と二酸化炭素に分解される。

熱可塑性	6,6-ナイロン ポリアミド系合成繊維	一次元鎖状
		合成繊維など
樹脂	6-ナイロン (開環重合) ポリアミド系合成繊維	一次元鎖状
		合成繊維など

【構造と性質の学習④】

アラミド繊維の代表であるケブラーの構造を書けますか？

【合成法(実験室的)】

6,6-ナイロンの合成実験

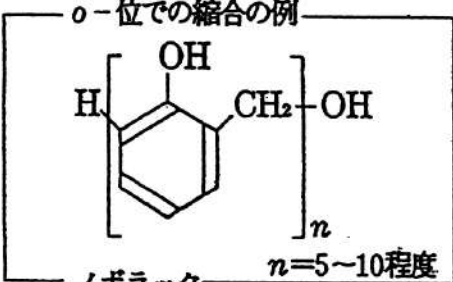
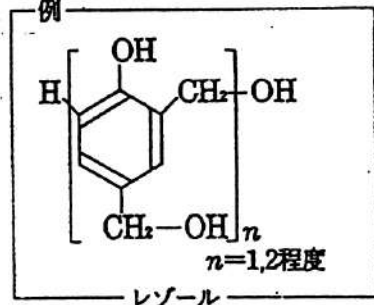
- [操作1] ヘキサメチレンジアミンをNaOH水溶液に溶かす。
- [操作2] アジピン酸ジクロリドをヘキサンに溶かす。
- [操作3] 操作2の溶液を、静かに、操作1の水溶液上にたらす。
- [操作4] 境界面から膜(6,6-ナイロン)をピンセットで糸状に引き上げる。
- [操作5] 引き上げた糸状の6,6-ナイロンを、水洗し、アセトンで洗い、乾燥させる。

【構造と性質の学習⑤】

自分なりに構わないので、**ナイロン(絹)が引っ張りに強い理由**について考えてみよう。

[考察例] []間で[]結合どうしが数多くの[]結合を形成するため。

ここからは、熱硬化性樹脂の **代表例**

熱硬化性樹脂	フェノール樹脂		三次元網目状	
	(ベークライト)	重合体の構造は、ごく簡単な部分構造を書けるようにすると良い。 (注)ホルムアルデヒドが付加後に脱水縮合(付加縮合)。 →電気絶縁性良	成形材料など	
	名前程度は覚えておきましょう。 熱硬化性樹脂の成形は、次のような中間体を鋳型に詰め、後に三次元構造に固定する。 [酸を触媒として合成する場合の中間体] [塩基を触媒として合成する場合の中間体]			
	ノボラック (軟らかい固体) である。  <p style="text-align: center;">ノボラック $n=5\sim 10$程度</p> <p style="text-align: center;">加熱 (硬化剤) → フェノール樹脂</p>	レゾール (粘度の大きい液体) である。  <p style="text-align: center;">レゾール $n=1,2$程度</p> <p style="text-align: center;">加熱 → フェノール樹脂</p>		
	尿素樹脂		三次元網目状	
	(ユリア樹脂)	重合体の構造は書けなくても見て分ければ良い。 →難燃性で硬く、無色透明で色付きが良い	成形材料など	
	メラミン樹脂		三次元網目状	
		重合体の構造は書けなくても見て分ければ良い。 →尿素樹脂と性質は似ている。光沢が美しい。	成形材料など	
	アルキド樹脂		三次元網目状	
	(グリブタル樹脂)	重合体の構造は書けなくても見て分ければ良い。 →安く製造でき、熱や光や雨に強い。これもポリエステル系です。	樹脂塗料など	

【構造と性質の学習⑥】

PETとグリブタル樹脂の比較をしてみよう。・・・熱硬化性樹脂の合成には、
 →少なくとも原料の単量体の一方が反応点を3個以上もっていることが必要である。

知識57 天然ゴムと合成ゴム

一般的特徴

ゴム弾性（ゴムの内部構造は、比較的無秩序で、熱運動がある程度自由に起こる。引っ張った後、外力をなくすと、熱運動のために、引っ張った状態より乱雑さの大きい元の状態に戻ろうとするので、エントロピー弾性ともいう）をもつ。

【構造と性質の学習⑦】

【質問1】 **天然ゴムの構造**は？

天然ゴムは100%シス1,4結合だが、イソプレンゴムでは92~98%である。SBRでは、その割合はかなり下がる。

【質問2】 **天然ゴムの弾性や機械的強度を向上させる方法**は？

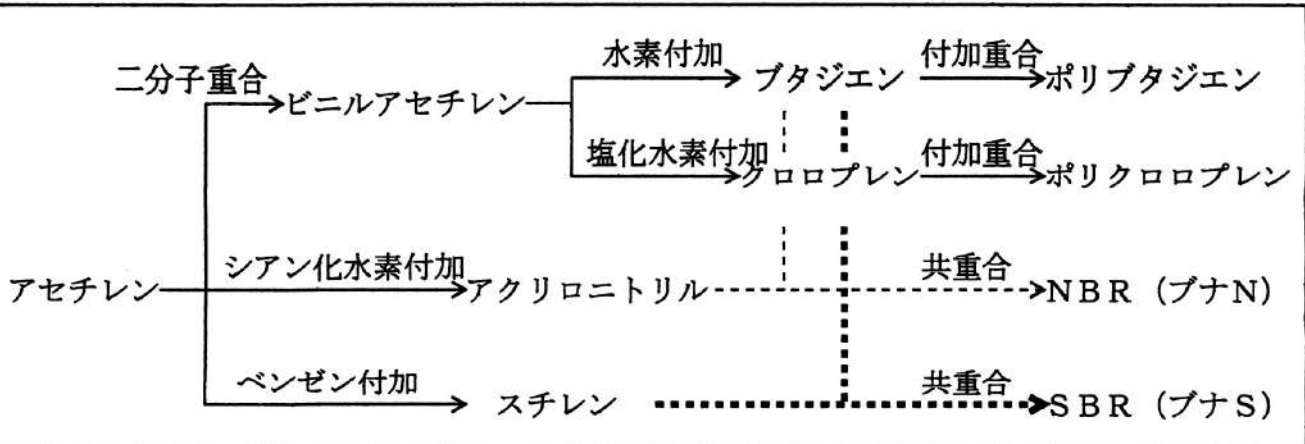
数パーセントの硫黄を加えて加熱する。これを加硫という。

代表例

	単量体の名称と構造	重合体の構造
ブタジエンゴム		
クロロプレンゴム		
NBR (ブナN)		
SBR (ブナS)		

合成ゴムの6割を占める。ブタジエン：スチレン=7：3程度。スチレンが多いほど、弾性は弱まるが、強度が増す。

アセチレンからの誘導(参考までに...)



知識59 ビニロンについて

特徴

適度のヒドロキシ基をもち、そのために吸湿性に優れている（天然繊維の木綿に対応）。
 なお、ビニロンは日本で開発された合成繊維（北朝鮮の主張では、同国）である。

酢酸ビニルからの誘導

→ アセチレンからの誘導や、酢酸ビニルを用いる理由についても考えておこう。

酢酸ビニル		量的関係
-------	--	------

↓ 付加重合

ポリ酢酸ビニル		
---------	--	--

↓ 加水分解 (NaOHなどを用いてけん化)

ポリビニルアルコール (ポバール)			水溶性
----------------------	--	--	-----

↓ $x\%$ アセタール化
 ($x\%$ ホルマール化) ホルムアルデヒド

(注) 本来は、ホルムアルデヒドが付加して、一方のヒドロキシ基が $-CH_2-OH$ となった後に、他方のヒドロキシ基と脱水縮合しますが、2個のヒドロキシ基と1個のホルムアルデヒドから水が1個取れると考えた方がわかりやすいですね。

ビニロン			吸湿性
------	--	--	-----

アセタール化の割合を x (%) とすると、ビニロン誘導時の各物質の量的関係 (質量比) は、以下のとおりである。

ポリ酢酸ビニル

酢酸ビニル : ポリビニルアルコール : **ホルムアルデヒド** : ビニロン

= : : :