

高分子の物性と木材

金子元三

本稿は、昨年12月8日林産学研究会議室における、北海道大学理学部高分子学科金子元三教授の講演内容の概略を、お許しをえて本誌に掲載させていただくことにしたものである。なお、誌面の都合上、当日引用された図表等を省略させていただいた。

1. はじめに

人類が天然高分子物質に接し、これを利用した歴史は古く、氷河期にも滅亡することなく繁栄できたのは、まさにこれらのおかげといえよう。

その一つである木材は、軽くて強度が大きく、保温性が高い特長をもち、このことは現在なお利用上の長所であり、また燃えるということは一面欠点ではあるが、燃料としての役目も果たしてきた。

一方、人体を保護してきた皮革、羊毛、絹、綿などすべてが天然高分子物質であり、さらに今日では人体そのもの、あるいはこれらの代謝機能にあづかる生体酵素なども含めたいわゆる生体高分子も複雑な多くのアミノ酸から構成された天然高分子にほかならず、次第にその構成内容が明らかにされてきている。

また、近年の合成化学の進歩により誕生した数多くの合成高分子が、いわゆるプラスチックとして広く利用されるようになり、まさに人間をはじめこれを取巻く有機物のほとんどが高分子体であるともいえよう。

2. 高分子の概念

さて、高分子（ポリマー）という概念は、いつごろから生れたのであろう。

近代物理学者 Ostwald は 1920 年頃会合説（Aggregate Theory）を唱えたが、1926 年 Staudinger によりいくつかの単一物質が repeating unit となり、化学結合していることが粘性の測定により明らかにされた。また、木材の主成分であるセルロースやゴムは 1928 年 Meyer-Mark らにより X 線回折から鎖状構造をもつ高分子であることが明らかにされた。この頃より、高分子の概念がはっきりするようになった。

一方、1929 年に Carothers は純有機化学的に重合体を合成できることを見出し、ナイロンを合成してそ

の工業化を始めた。その後、1932 年になりポリエステル繊維を、1938 年にはテリレン（英）、さらに近年ユリロン（日）も合成され、Carothers 等が理論的に考えた 3 つのタイプの合成高分子体ができあがった。

合成ゴムは、米国が戦時中ゴムの不足から研究に力を入れ、天然ゴムよりはるかにすぐれた性能をもつ合成ゴムが今日では得られるようになった。

これら高分子は分子量にして、ほぼ 20,000（分子数約 200）に達すると、いわゆる高分子的な物性を示すようになるので、このオーダー以上のものが一般に高分子として扱われている。

3. 高分子の特性

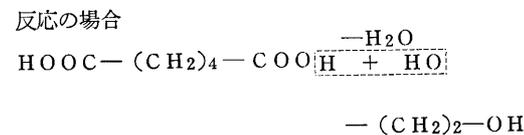
高分子の特性は、物理的にも化学的にも多様性をもつことであり、粘弾性、強度、溶解性などについても、低分子と異なり、きわめて多様性に富んでいる。

分子内の運動の自由度一つにしても、長大に結ばれた巨大分子であるため自由度が大きく、これが高分子の粘弾性となって現われる。

この巨大分子には、セルロースのもつ OH 基やポリアミドの NH₂ 基、ポリエーテルの CO 基などの反応基をもっており、これらが接着などにあずかる。

一般の低分子化合物がもつ立体異性体の数にしても、高分子体では無限に近い数に達する。

高分子の特性の一例として、高分子反応について考えてみる。アジピン酸とエチレングリコールの重縮合



この反応が進むことによって減少するカルボキシル基の数は、反応する [COOH] と [OH] の濃度に

関して次の関係がある。

$$-\frac{d[\text{COOH}]}{dt} = k[\text{COOH}]^2[\text{OH}]$$

両者が等モル配合された場合、 $[\text{COOH}] = [\text{OH}] = C$ とおけば、上式は、

$$-\frac{dC}{dt} = kC^3 \text{ となり、 } \frac{1}{C^2} = 2kt + \text{定数}$$

となる。

これをプロットすればわかるように、3次反応であるため、1次または2次の低分子反応よりはるかに高分子化するために長時間を要することとなり、酸触媒などにより反応次数を下げる必要が生ずる。

また平均重合度 \bar{x} は、反応度 p と次の関係にあるから、

$$\bar{x} = \frac{1}{1-p}$$

平均重合度100をうるためには、反応が99%、1000をうるためには99.9%進行する必要がある。

一方、このとき生ずる生成水 W との間には、

$$\frac{P_w}{(1-p)^2} = K \text{ の関係があり、}$$

$$\bar{x} = \frac{1}{1-p} = \sqrt{\frac{K}{W}} \text{ となる。}$$

したがって、生成水をできるだけ除去しなければ、平均重合度 \bar{x} は上らない。

4. 木材と高分子物性

木材の示す物性には、高分子としての物性が種々現われる。これらのいくつかを紹介してみよう。

イ) 重合度と抗張力

これは直接木材について求められたものではないが、ビスコースレーヨンの例では、高分子の重合度が上れば抗張力は一般に大となる。この場合、さらに延伸などにより高分子の結晶性を高めると抗張力はより大きくなる。

ロ) 含湿率と弾性、粘性

相対湿度などの関係で含水率が低下すれば、一般に高分子の弾性は大きく、粘性は低下する。たとえばビスコースレーヨンの場合、含水率の増加につれ、粘性の温度分散ピークが低温側にずれ始める。このことは

分子間の水素結合が水により切断され、分子がより動きやすくなり、粘性流動を生じ易くなったためであり、80%近くの含水率に達すると極端に低温側にずれ、ぬれから膨潤の領域に入ったことを意味する。

ハ) 緩和時間と分子の動きやすさ

緩和スペクトルをとると、結晶性が大きく分子の自由度の小さいビスコースは緩和時間が大きいのが、形態変化のおこりやすいゴム状物質では緩和時間が小さいから、この値から分子の動きやすさを判断できる。

ニ) ヤング率

ブナ木片で求められた木材の繊維、半径、切線方向のヤング率 E_L, E_R, E_T の値は、それぞれ1.5, 0.2, $0.1 \times 10^6 \text{ lb/in}^2$ であり、切線方向が最もひずみがかやすい。

ホ) ポアソン比

木材に引張応力を与えればこれと直角方向に縮みが生ずるが、これを示す定数であるポアソン比 μ は、木材を繊維方向に引張ると $\mu_L > \mu_R$ であり、切線方向の方が半径方向よりもポアソン比が大きく、しいかえるとこの方向に伸縮しやすい。

ヘ) ピエゾ効果

木材の一部に応力が加わると分極現象がおこり、材表面に正負（それぞれ逆の表面）の電荷を生ずるピエゾ効果をおこす。カエデ材のこの圧電を求めると繊維半径、切線の3方向により異なるが、いずれの方向も応力に比例した圧電があらわれる。これらを調べることにより、木材内部の構造を非破壊的に探知することができるであろう。

ト) 吸音性

エゾマツの振動数別の吸音値 Q^{-1} の値を求めることにより、この曲線から楽器適材を選ぶことができる。この場合、 Q^{-1} の値が小さく、かつ、いずれの振動数でも一定の値をとるものが適材となる。これによって良材、不良材を区分できる。普通の古材では Q^{-1} の値は小さく、一見良さそうに見えるが、フラットの値をとらないため楽器には適さない。

(文責 布村昭夫)