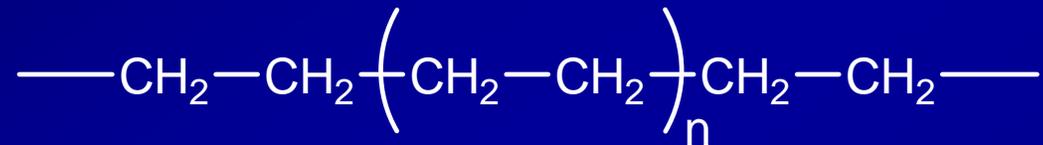


高分子の構成原則

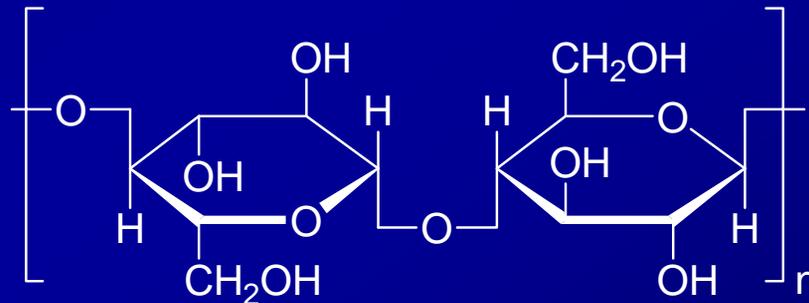
全て「**モノマー(単量体)**」が共有結合で結ばれた分子

ポリマー

PE (ポリエチレン)



セルロース (ピラノース環に対してβ結合、α結合はアミロース)



同一の組成を持つが、分子量は1つではない



高分子が確立されるに至った歴史

1900年頃

低分子が分子間力などによって集合し、
見かけ巨大分子になっていると考えられた。

{ デンプン溶液 = コロイド
石けん水 = ミセル



低分子を共有結合でつないでいけば、巨大分子になるのでは？

E. Fischerの α -アミノ酸からポリペプチド合成 (1907年)

Staudingerの高分子説 (1953年 Nobel化学賞)

重合とは？

凝固点降下法や沸点上昇法では分子量がはかれない

$$\Delta t = kc, c \propto 1/M$$

高分子の定義：数100の分子の連鎖である

高分子の反応性：末端基の減少



“高分子であることを示すことの難しさ”

- ・分子量の直接測定

分子分散性は？ 浸透圧法ぐらいしかなかった！

- ・X線結晶構造解析

単位胞 (unit cell) と分子の長さ

どうやって鎖状分子が単位胞に入る？

- ・溶液粘度測定

簡便にして様々なことがわかる！



溶液粘度に対する考察の変遷

Einsteinの粘度式

$$\eta_{sp} / C = \frac{\eta - \eta_0}{\eta_0 C} = kd \propto d \quad d(\text{溶質の比重}) \text{ だけで決まる}$$

パラフィン分子((CH₂)_n)について (by Staudinger)

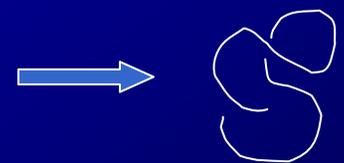
$$\eta_{sp} / C = K_m M \propto M \quad M(\text{分子量}) \text{ に比例}$$

さらに分子量が増大すると？

$$\eta_{sp} / C = KM^\nu \quad M \text{ の } \nu \text{ 乗に比例}$$

棒状分子

コイル状分子



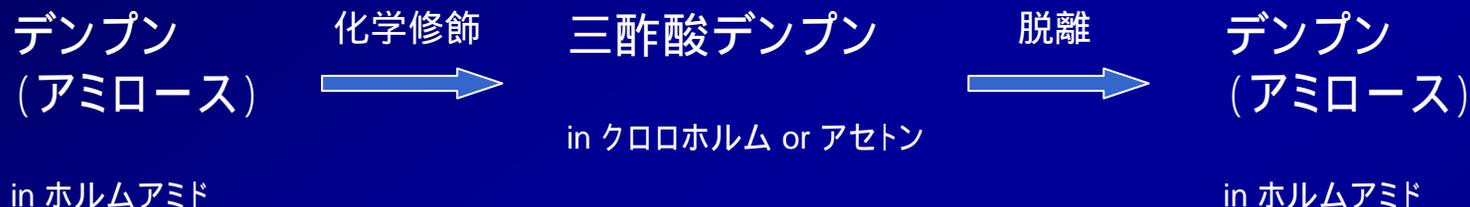
高分子の特徴の1つ

「形態(conformation)の多様性」

長くて曲がりやすいもの (by De Gennes)



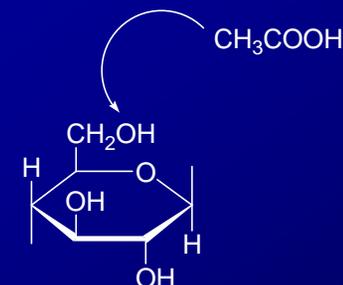
等重合度反応による高分子の証明



一連の操作で**重合度が変わらない!** (浸透圧法によって立証)



低分子の会合では説明できない

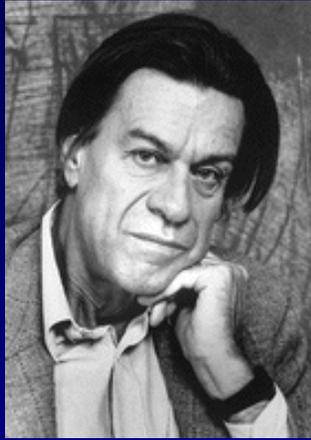


高分子の存在が証明された

1900年頃のこと。
科学として、わずか100年前のこと!



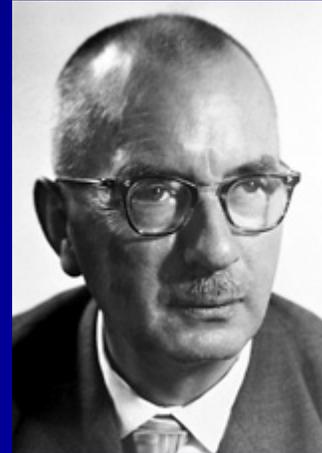
高分子科学の偉大な先人



Pierre-Gilles de Gennes



Robert H. Grubbs



Karl Ziegler



Giulio Natta



Hermann Staudinger



Paul John Flory



Hideki Shirakawa



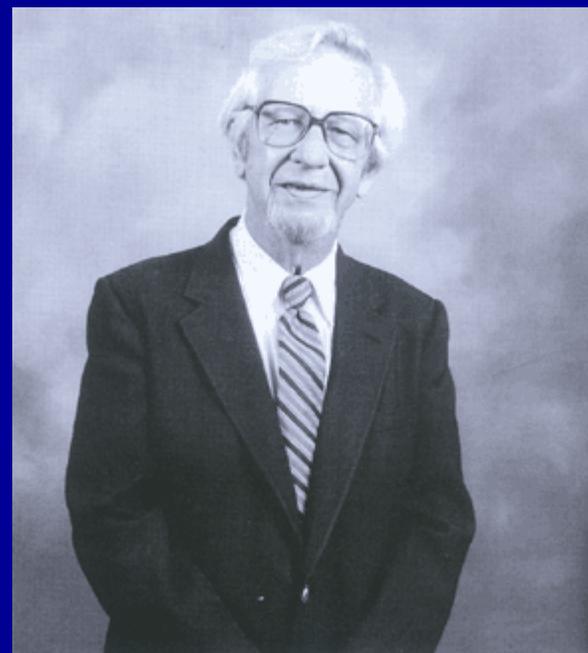
Koichi Tanaka



その他、有名人



Walter Kaminsky



John D. Hoffman



Charles Frank (left) and Andrew Keller



高分子の定義と特徴

IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry) の定義

1種または数種の原子あるいは原子団が互いに数多く繰り返し連結していることを特徴とする分子からなる物質

1つの分子のモル質量 = 分子量

1つの分子の中の基本単位の数 = 重合度

有機化合物

低分子



高分子

液体 ———— 固体

気体にはならない



高分子の固体

非晶性

{ ガラス状態 (ポリスチレン、PETなど)
ゴム状態 (合成ゴムなど)

結晶性

低分子とは異なり完全結晶にならない。
100%結晶化しない。

ポリプロピレン、ポリエチレン



長くて曲がりやすい鎖を
正しく配列させることの難しさ



高分子の溶解性

高分子は気体にならない



溶液にして分子分散させ、
分子の特徴を調べる

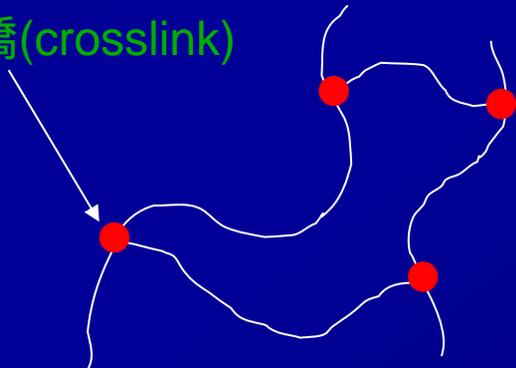
溶液を作るとき的一般則

“like dissolves like” (似たもの同士はよく溶ける)

例外もあるが・・・ セルロース:OHがあっても水には溶けない
(アミロースは溶ける)

液体にも溶液にもならない高分子材料(ゲル)

架橋(crosslink)



架橋高分子

network polymer
crosslinked polymer



あらゆる溶媒に不溶

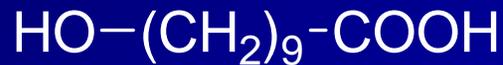


応用:コンタクトレンズ、加硫ゴム

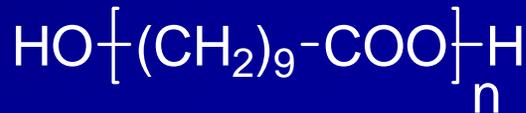


高分子の末端基の効果

Carothers (ポリエステル、ナイロンの発明: 41歳で自殺)



ω -ヒドロキシデカン酸



脂肪族ポリエステルの1つ

-OHと-COOHの末端を持つ。
nが大きくなればその影響は小さくなる。



全量に対する末端基の割合が定量できたら？

分子量がわかる！



分子量の分布

合成高分子 … ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリスチレン etc.

生体高分子 … DNA、RNA、タンパク質

1分子につき、1つの分子量 (高分子では例外的)

“同一組成で異なる分子量の混合物”

分子量 平均分子量しか意味がない！

数平均
重量平均
粘度平均

…



高分子物質の性質

構造の階層化

一次構造

モノマーの種類・繋がり方

AAAAAAAAAA

ABABABAB

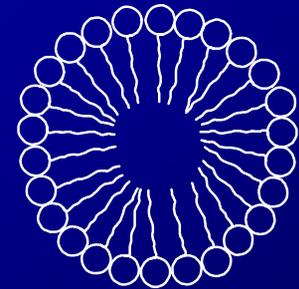
二次構造

局所的なconformation
 α -ヘリックス、 β -シート



高次構造

三次元立体構造
二重らせん、球晶など



階層構造の全てが物性に影響する

物理的性質

比重、溶解性、ガス透過性

機械的性質

加工性、かたさ、弾性・粘性

熱的性質

融点 T_m 、ガラス転移温度 T_g

光学的性質

透明性、屈折率

電磁氣的性質

誘電率、導電性

化学・生物的性質

耐薬品性、生体適合性

大量生産・大量消費



リサイクル性

環境適合性



高分子化学IIで学ぶこと

- ・高分子の分子量とその分布、測定法
- ・高分子鎖の拡がりの統計的な扱い方
- ・高分子溶液の熱力学と異常性
- ・高分子の結晶と結晶化メカニズム

