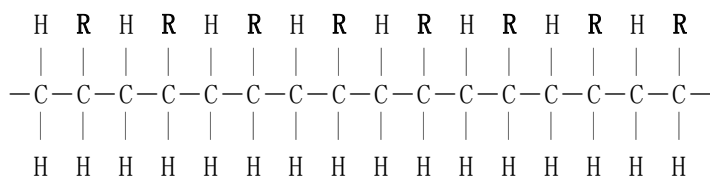


15章 WebにLink解説

p.286 WebにLink

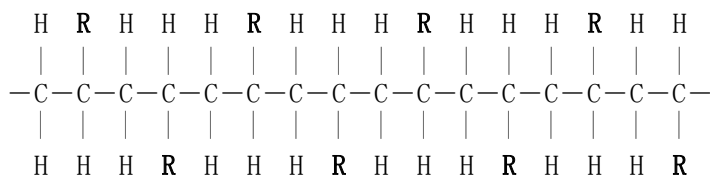
ポリプロピレンは $-\text{CH}_3$ をスチレンは $-\phi$ (ϕ :ベンゼン環)を側鎖に有する高分子である。これらの鎖状高分子には立体規則性が存在し、 $-\text{CH}_3$ や $-\phi$ の配置の違いによりシンジオタクチック型、アイソタクチック型、アタクチック型と呼んでいる。以下に、 $-\text{CH}_3$ や $-\phi$ をRで表現しそれぞれの高分子を以下に模式的に示す。

アイソタクチック型



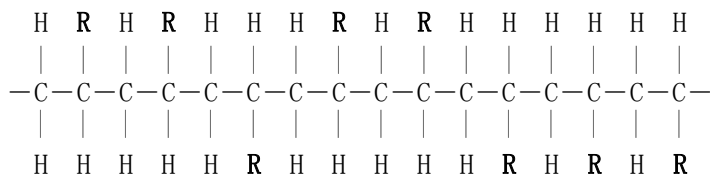
Rが一方に配置された高分子である。

シンジオタクチック型



Rが交互に配置された高分子である。

アタクチック型



Rが不規則に配置された高分子である。

我々が日常で使用しているポリプロピレンはアイソタクチック型であり、他の2種についてはその強度や融点等に問題があり実用的でない。

アイソタクチック型ポリプロピレンはチーグラ・ナッタ触媒を用いることで容易に合成される。後にチーグラとナッタはノーベル化学賞を受賞している。

p.289 Web に Link

一般に鎖状高分子を合成すると生成する高分子は多分散性を有するため一定の分子量を示さず、ある範囲の分布（分子量分布）を有したものになる。そのため、高分子の分子量は、平均分子量として表現される。高分子の平均分子量の表し方には以下のような4つの定義がある。

1. 数平均分子量

数平均分子量は、分子一個当たりの分子量の平均になり、次式で表現される。

$$\text{数平均分子量 } M_n = \sum_{i=1}^{\infty} M_i N_i / \sum_{i=1}^{\infty} N_i$$

今、分子量12000のものが5個、分子量8000のものが8個、分子量5000のものが10個からなる高分子が存在すると仮定し数平均分子量を計算すると以下のようなようになる。

$$M_n = (12000 \times 5 + 8000 \times 9 + 5000 \times 10) / (5 + 9 + 10) \doteq 7583$$

数平均分子量 7583

2. 重量平均分子量

数平均分子量は、単純に分子一個当たりの平均分子量であるのに対して、高分子量体の分子量への寄与を考慮した（分子量の大きい高分子に重みを持たせた）ものを重量平均分子量と呼び、次式で定義されている。

$$\text{重量平均分子量 } M_w = \sum_{i=1}^{\infty} M_i^2 N_i / \sum_{i=1}^{\infty} M_i N_i$$

上記の例を用いて重量平均分子量を計算すると以下のようなようになる。

$$M_w = \frac{(12000^2 \times 5 + 8000^2 \times 9 + 5000^2 \times 10)}{(12000 \times 5 + 8000 \times 9 + 5000 \times 10)} \doteq 8495$$

重量平均分子量 8495

また、分子量分布は、高分子材料の性質に影響を与える一つの因子であり、 M_w と M_n の比で示されることが多い。 $M_w/M_n = 1$ の高分子は単一の分子量からなる高分子であるが、 M_w/M_n が 1 より大きくなればなるほど分子量分布の広い高分子となる。

3. Z 平均分子量

重量平均分子量が高分子量体の寄与を考慮した平均分子量であるが、重量平均分子量よりさらに高分子量体の寄与を考慮したものが Z 平均分子量であり、次式で表現される。

$$Z \text{ 平均分子量} \quad M_z = \frac{\sum_{i=1}^{\infty} M_i^3 N_i}{\sum_{i=1}^{\infty} M_i^2 N_i}$$

同様に、Z 平均分子量を計算すると次式のようにになる。

$$M_w = \frac{(12000^3 \times 5 + 8000^3 \times 9 + 5000^3 \times 10)}{(12000^2 \times 5 + 8000^2 \times 9 + 5000^2 \times 10)} \doteq 9378$$

Z 平均分子量 9378

4. 粘度平均分子量

溶媒に高分子を溶解した高分子溶液を用いて粘度測定を行うと、得られた固有粘度 $[\eta]$ と分子量 M の関係は、Mark-Houwink-桜田の式、 $[\eta] = KM^\alpha$ で表される。ここで、 K と α は定数であり、高分子の種類、溶媒、温度により異なる値を示す。これらの値は、既に多数報告されているので、成書を参考にされたい。一般的に α は 0.5~1 の間である。このように、粘度平均分子量は上記 3 つの平均分子量とは異なっているが、理論的に考察され、次式で表現される。

$$\text{粘度平均分子量} \quad M_v = \left[\frac{\sum_{i=1}^{\infty} M_i^{1+\alpha} N_i}{\sum_{i=1}^{\infty} M_i N_i} \right]^{1/\alpha}$$

この粘度平均分子量は、オスワルド型やウベローデ型毛細管粘度計を利用することで簡便に測定できることから、学生実験等ではよく利用されている。

高分子の平均分子量について詳しく勉強したい人は、多数出版されている高分子関係の成書を参考にされたい。

p.292 Web に Link

連鎖重合には、活性種の違いによりその呼び名が変わる。活性種がラジカルである場合をラジカル重合、そしてイオンである場合をイオン重合と呼ぶ。さらにイオンにはカチオン（陽イオン）とアニオン（負イオン）の 2 種類があるため前者の場合をカチオン重合、後者の場合をアニオン重合と呼ぶ。

特殊な反応を利用した連鎖重合もある。その一つが酸化還元反応を利用するレドックス重合であり、そして開環反応を利用する開環重合（ナイロン 6 など）がある。

1. ラジカル重合

活性種がラジカルである付加重合をラジカル重合と呼んでいる。代表的なラジカル発生剤には、アゾビスイソブチロニトリル (AIBN) や過酸化ベンゾイル (BPO) などある。一般にビニル基を有するモノマーを原料とするポリマーの合成に用いられる。

2. イオン重合

活性種が、イオンの場合をイオン重合と呼んでいる。イオンには陽イオン（カチオン）と負イオン（アニオン）が存在するため、さらにイオン重合はカチオン重合とアニオン重合に分類される。カチオン重合の開始剤には、塩酸、酸、BF₃、SnCl₄ などが使われる。また、アニオン重合の開始剤には、Na などのアルカリ金属や n-ブチル Li などの有機金属化合物が使用される。イオン重合もビニル基を有するモノマーを原料とするポリマーの合成に利用される。

3. レドックス重合

BPO や AIBN のようなラジカル発生剤では加熱等の操作が必要であるが、Fe²⁺から Fe³⁺への電子移動反応すなわち酸化還元反応を利用することで常温以下でラジカルを発生させることができる。この反応を応用しポリマーを合成する重合反応をレドックス重合と呼んでいる。

4. 開環重合

エチレンオキシドや ε-カプロラクタムなどの環状化合物を原料とし、環を構成している結合の中で切れやすい部分で開裂しイオン重合などによりポリエチレングリコールやナイロン 6 を合成する重合反応を開環重合と呼んでいる。

高分子の合成について詳しく勉強したい人は、多数出版されている高

分子合成の成書を参考にされたい。