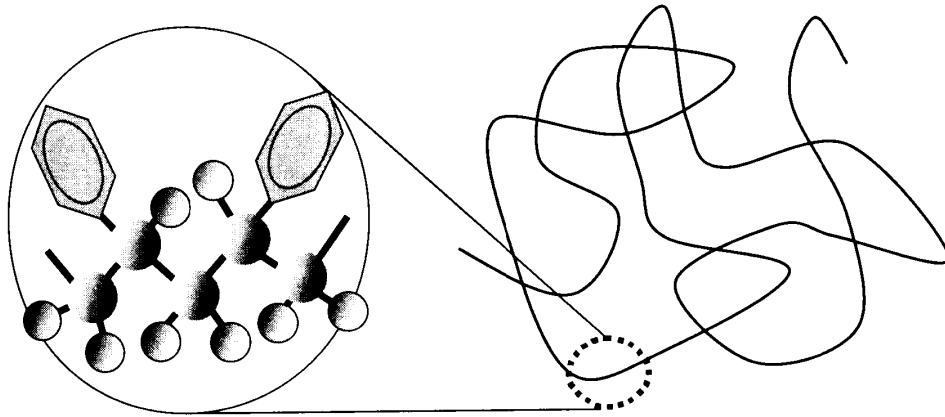


2 高分子

2.1 高分子の分子構造



ポリスチレンの局所構造と
分子鎖の形態
—溶液、融液、ガラス状態

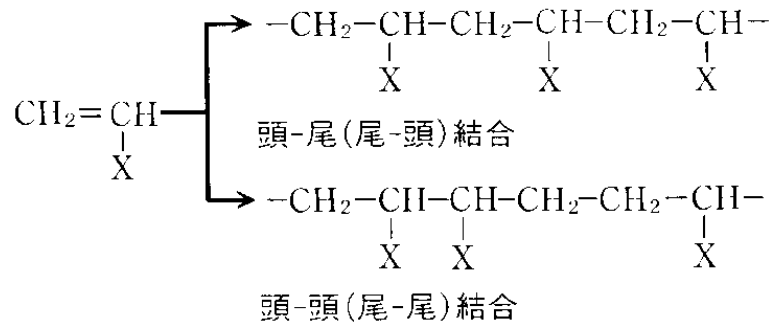
高分子の構造と性質

- モノマーの立体的な配列
- 空間的配置
- 連結しているモノマー数(重合度、分子数)とその分布

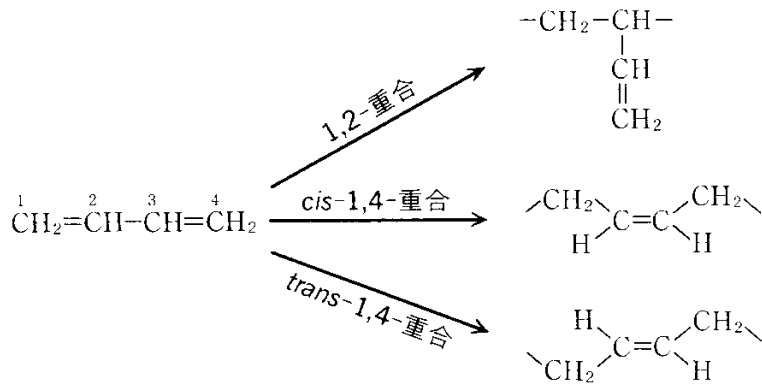
高分子鎖の構造や形態

- 分子鎖に沿ったモノマー単位間の結合様式(Configuration) 重合時に決まる
- モノマー単位の空間的な配置(Conformation)

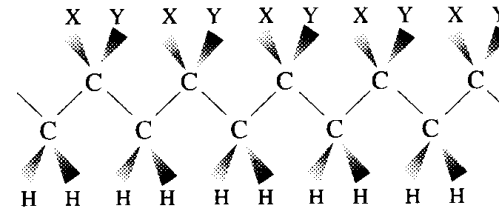
Configuration



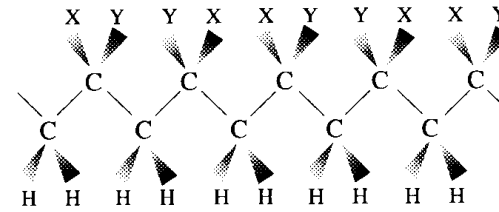
頭-尾、尾-頭結合



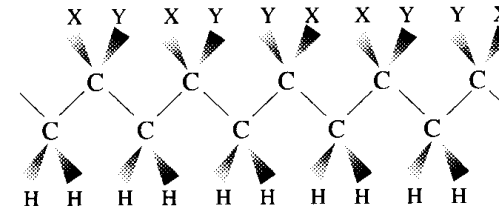
C=C二重結合に対する結合様式



(a) isotactic



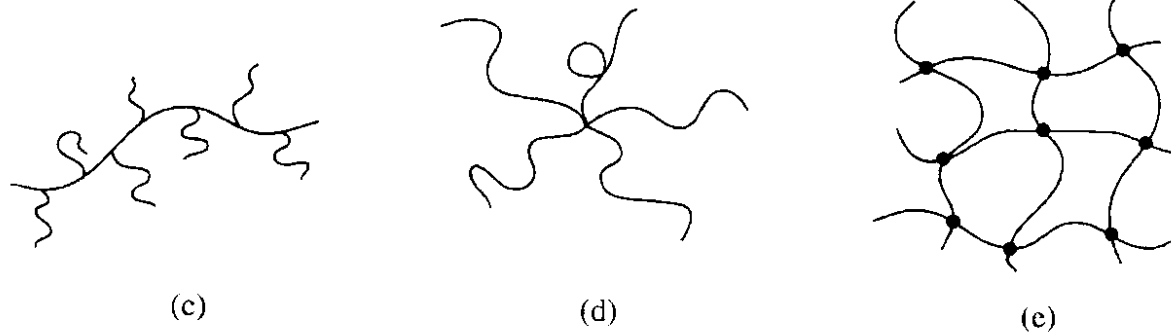
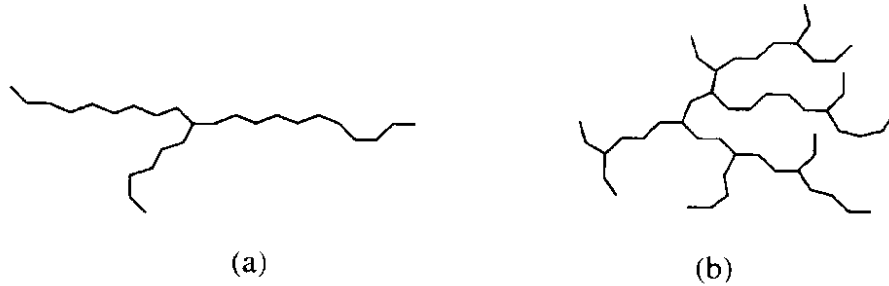
(b) syndiotactic



(c) atactic

立体規則性

高分子鎖の枝分かれ構造や共重合

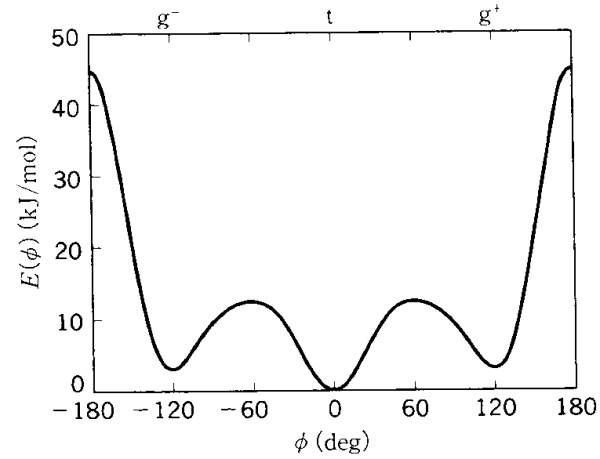


- (b) 多分枝高分子
- (c) 櫛形高分子
- (d) 星形高分子
- (e) 網目高分子

Conformation

分子内における要因

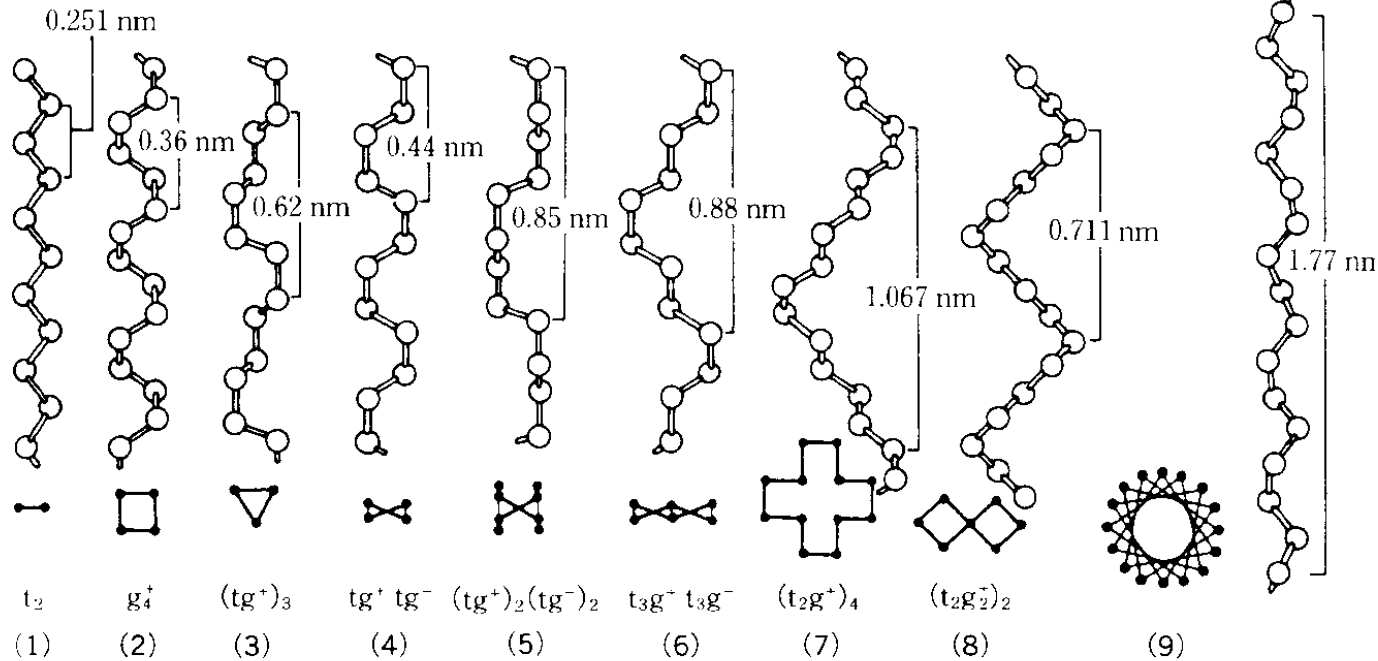
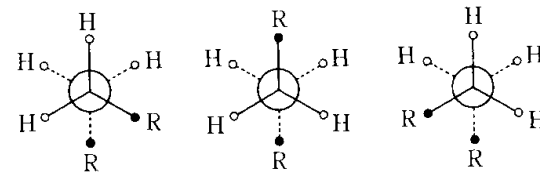
- 単結合の周りの内部回転ポテンシャル
- 非結合原子間の反発力
- 静電的相互作用
- 水素結合



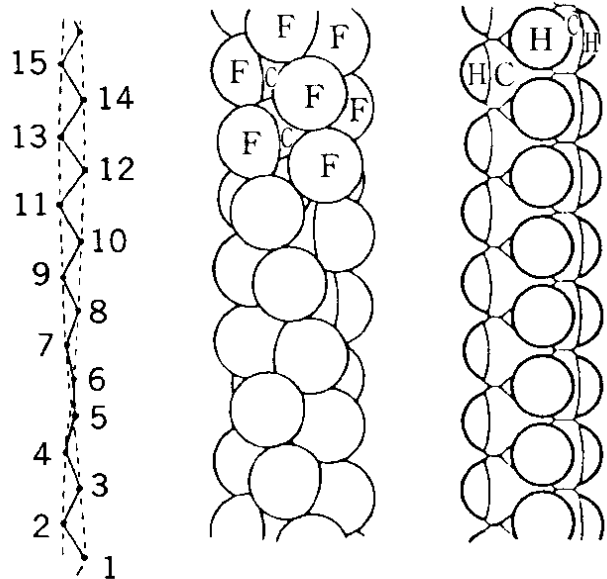
室温
RT=2.5kJmol⁻¹

分子間における要因

結晶格子内での分子間相互作用



繊維周期



(a)

(b)

(c)

非結合原子間の反発力とファンデアワールス引力

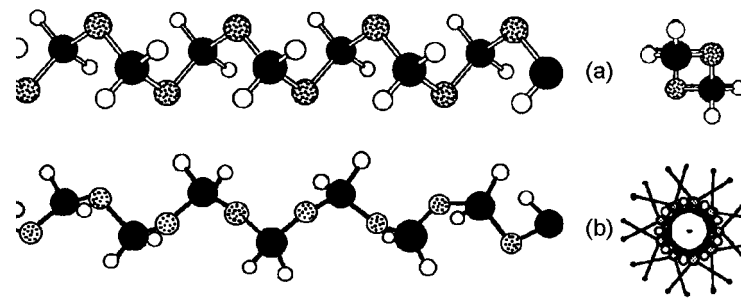
PE H原子のvdW半径の2倍

0.24nm < 繊維周期 0.254nm

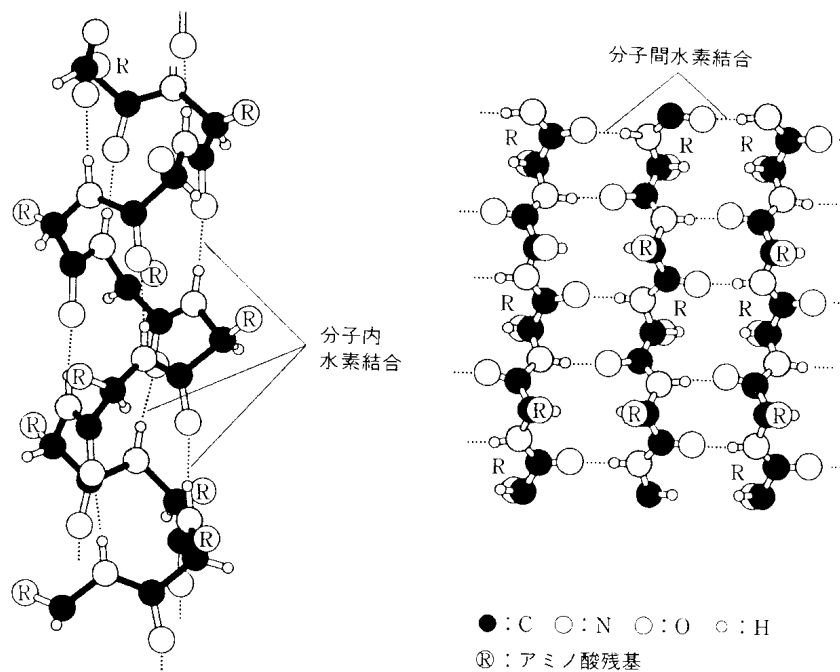
PTFE F原子のvdW半径の2倍

0.27nm > 0.254nm

平面ジグザグをとり得ない



POMの 9_5 らせん静電的相互作用



水素結合

ヘリックス 分子内

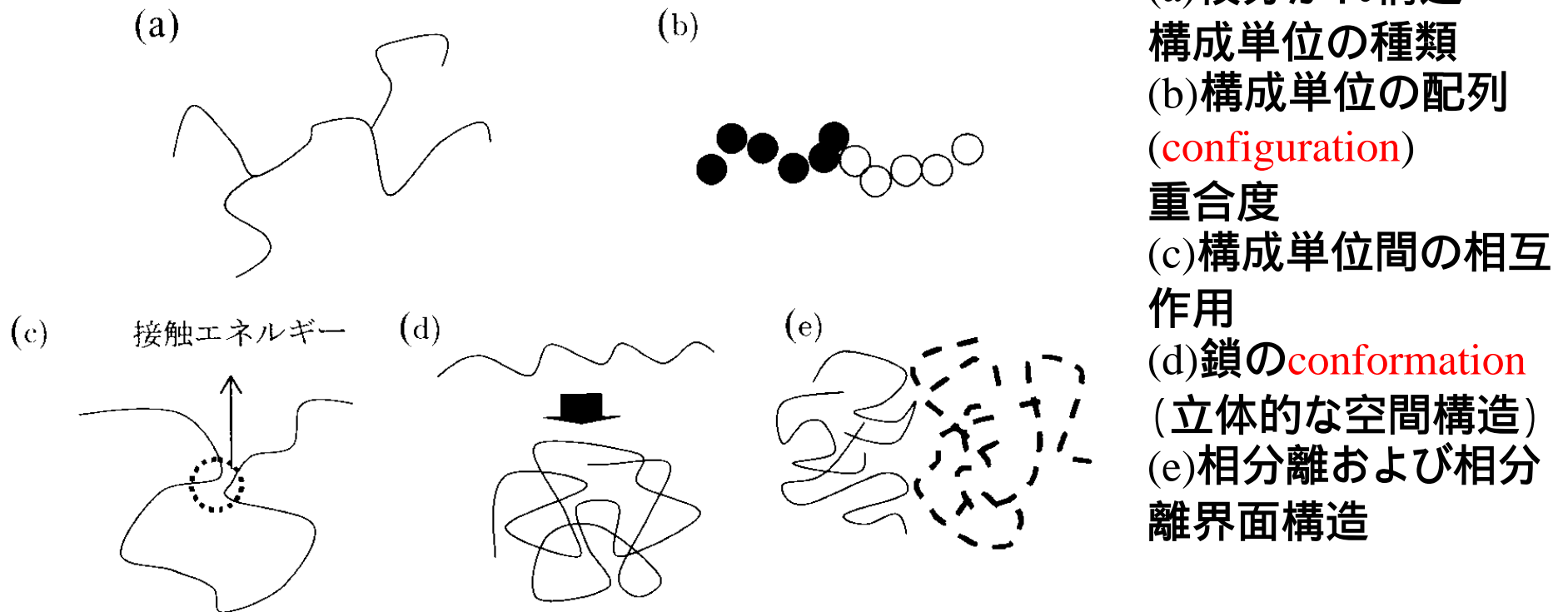
シート 分子間

2.2 高分子の静的特性と動的特性

高分子の示す特徴

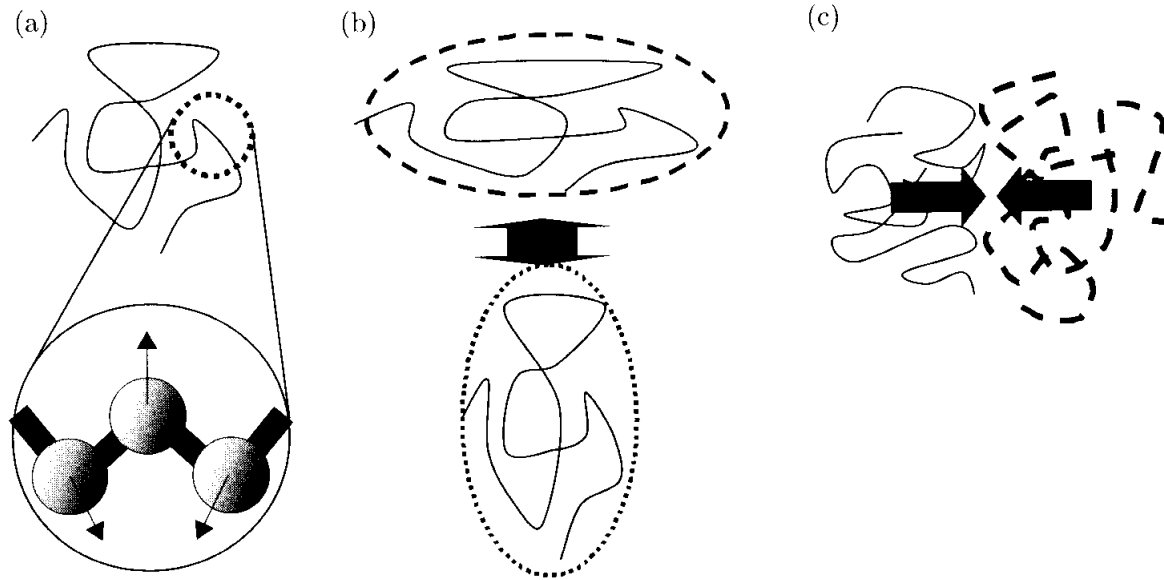
- 原子分子のスケールであるミクロスケールの構造や化学的な性質に強く依存する性質
- ミクロな性質に依存しない大きなスケールあるいは長時間の振る舞いで見られる性質

モデル化するために重要となる性質 静的特性、動的特性
高分子の静的特性を決める要因



- (a) 枝分かれ構造
- 構成単位の種類
- (b) 構成単位の配列
(configuration)
- 重合度
- (c) 構成単位間の相互作用
- (d) 鎖の conformation
(立体的な空間構造)
- (e) 相分離および相分離界面構造

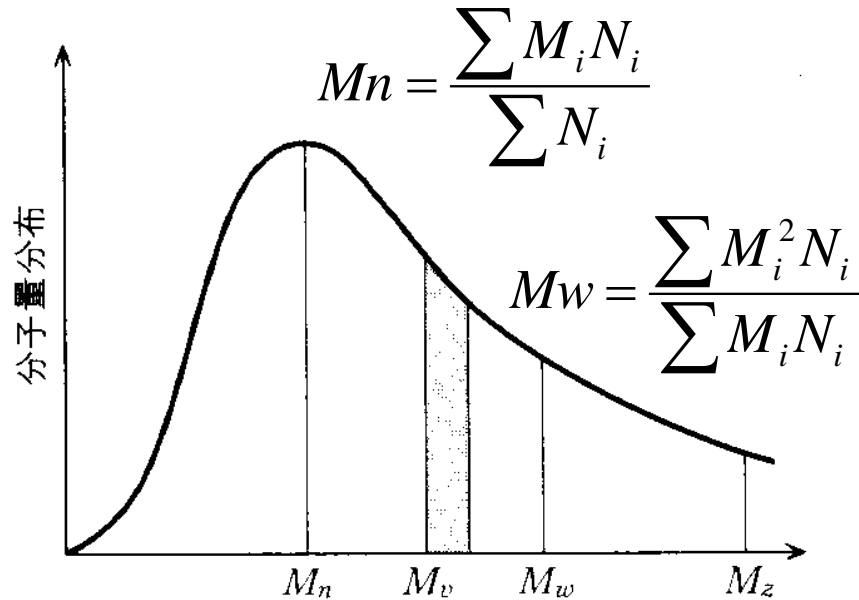
高分子の動的特性を決める要因



- 鎖の構成単位の運動
- 鎖の全体の運動
- 多数の鎖の協同的運動(拡散、粘弾性)
- メソスケール構造の運動

温度、周波数が重要なパラメーター

2.3 高分子の分子物性 分子量と分子量分布



分子量と分子量分布

数平均分子量、 M_n

重量平均分子量、 M_w

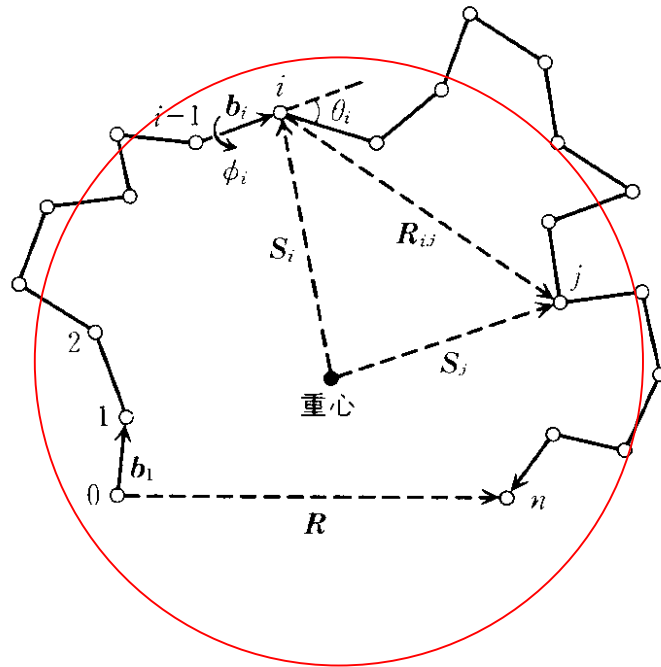
分子量分布の存在 高分子に特徴的

分散指数 M_w/M_n

$M_w/M_n=1$ 単分散

方法	型	平均分子量	有効分子領域
沸点上昇	A	M_n	$< 10^4$
凝固点降下	A	M_n	$< 10^4$
末端基定量	A	M_n	$< 10^4$
蒸気浸透圧	A	M_n	$< 10^5$
膜浸透圧	A	M_n	$2 \times 10^4 \sim 10^6$
光散乱	A	M_w	$10^4 \sim 10^8$
沈降平衡	A	M_w, M_z	$10^2 \sim 5 \times 10^6$
極限粘度	R	M_v	$10^3 \sim 10^8$
GPC	R(A)	(M_n, M_w, \dots)	$10^2 \sim 10^7$

分子鎖の形態



自由連結鎖モデル

R: 高分子の両末端を結ぶベクトル

$$R = \sum_{i=1}^n b_i$$

$$\langle R^2 \rangle = \langle R \cdot R \rangle = \sum_{i=1}^n \langle b_i^2 \rangle + 2 \sum_{i=1}^{n-1} \sum_{j>i}^n \langle b_i \cdot b_j \rangle$$

$$\langle R^2 \rangle = nb^2$$

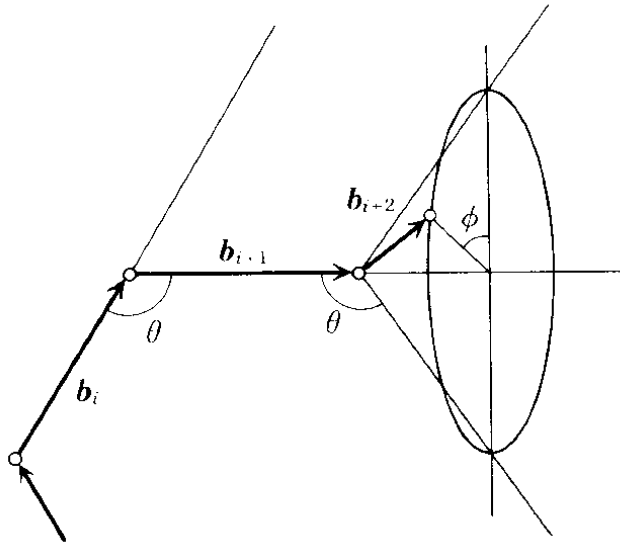
$$R = \sqrt{\langle R^2 \rangle} = \sqrt{nb} = bn^{1/2}$$

根平均二乗末端間距離 $\langle R^2 \rangle^{1/2}$

鎖長を n 倍、末端間距離は \sqrt{n} 倍

n の指数 $1/2$ は理想鎖のスケーリング指数

自由回転鎖モデル 結合角 が一定



n が十分大きいと

$$\langle R^2 \rangle \approx nb^2 \frac{1 - \cos \theta}{1 + \cos \theta}$$

C-C結合では

$$\langle R^2 \rangle = 2nb^2$$

末端間距離の3次元の分布において、一方を原点、他端が (x, y, z) と $(x + \Delta x, y + \Delta y, z + \Delta z)$ の間にある確率、 $P(x, y, z)$ x y z は自由連結鎖モデルの場合

$$P(x, y, z)\Delta x\Delta y\Delta z = \left(\frac{3}{2\pi b^2 n}\right)^{3/2} \exp\left(-\frac{3R^2}{2b^2 N}\right)\Delta x\Delta y\Delta z$$

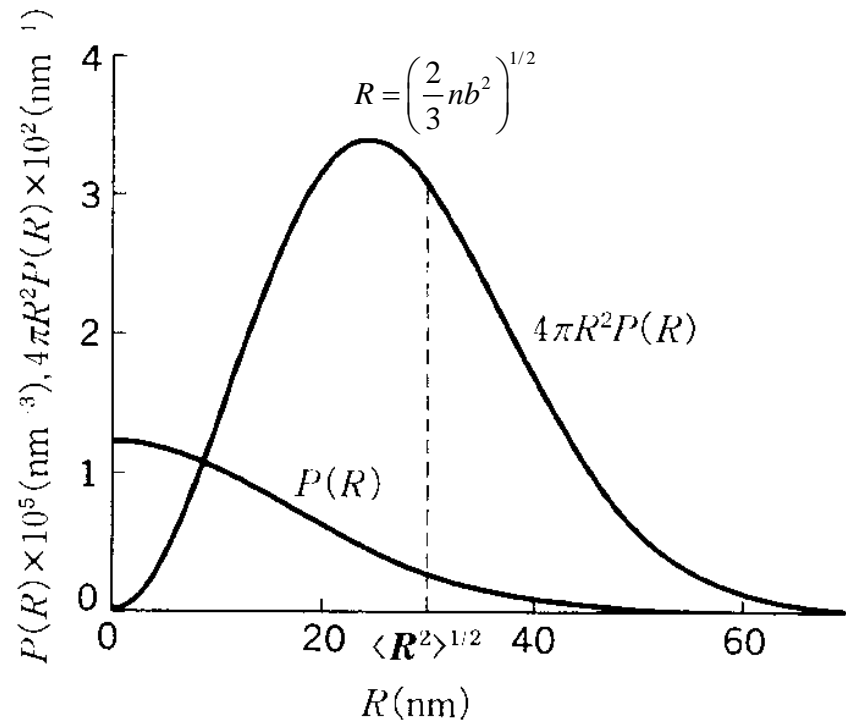
鎖の末端間距離の絶対値Rが、RとR+ Rにある確率W(R) RはPを半径Rの球面上で積分したものに
 対応するので

$$W(R)\Delta R = 4\pi R^2 P(R)\Delta R$$

W(R)は $R = (2nb^2/3)^{1/2}$ に極大をもつ、ガウス型

$$W(R) = 4\pi R^2 \left(\frac{3}{2\pi \langle R^2 \rangle} \right)^{3/2} \exp\left(-\frac{3R^2}{2\langle R^2 \rangle}\right)$$

ガウス関数に従う ガウス鎖、理想鎖
 ステップ数, n < 重合度
 セグメント長b モノマー数個
 PSではb=0.47nm



$\langle R^2 \rangle^{1/2} = 30\text{nm}$ のガウス鎖のP(R)とW(R)のR依存性

慣性半径

高分子鎖の拡がり

分子鎖の重心からのひろがりである**慣性半径(radius of gyration)**

$\langle s^2 \rangle^{1/2}$ は光散乱により評価

$$S^2 = \frac{1}{n+1} \sum_{i=0}^n S_i^2$$

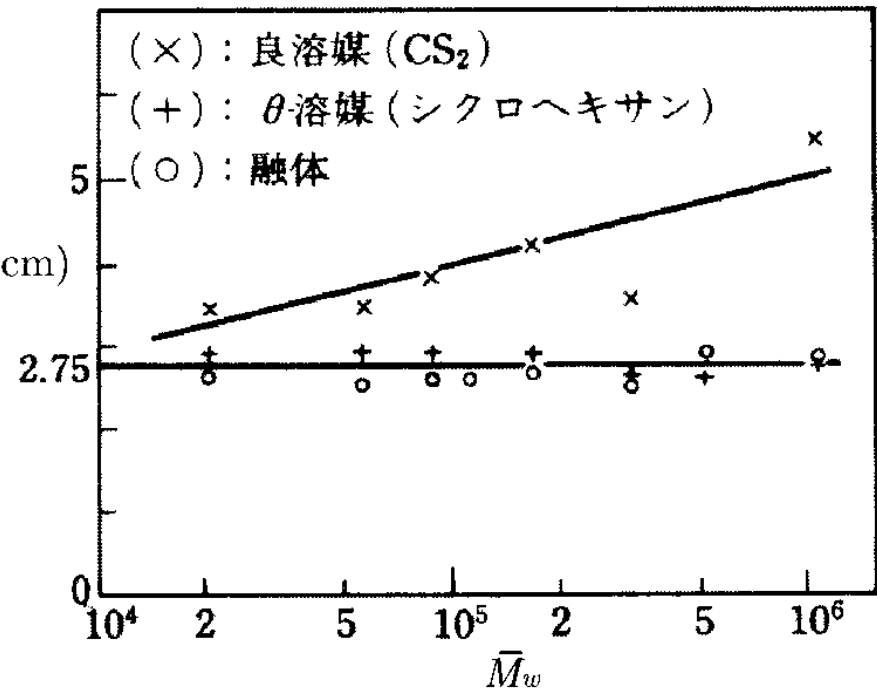
自由連結鎖の場合

$$\langle S \rangle^2 = \frac{1}{6} \langle R^2 \rangle = \frac{1}{6} n b^2 (\langle s^2 \rangle / \bar{M}_w)^{1/2} (10^{-9} \text{cm})$$

ポリスチレン

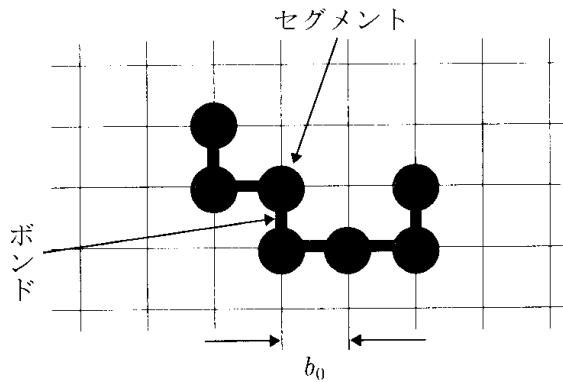
理想鎖の場合は $(\langle s^2 \rangle / M)^{1/2}$ は一定

- 溶媒、融体では一定
- 良溶媒では拡がりにより顕著に

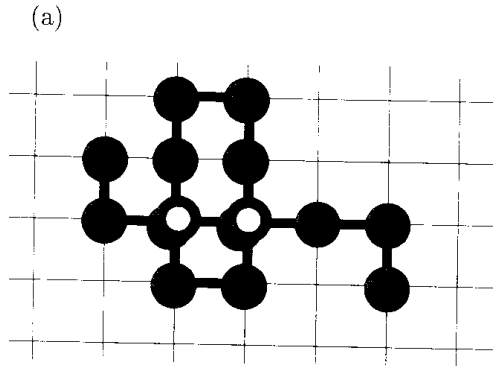


J.P.Cotton et al., *Macromolecules*, 7, 863 (1974)

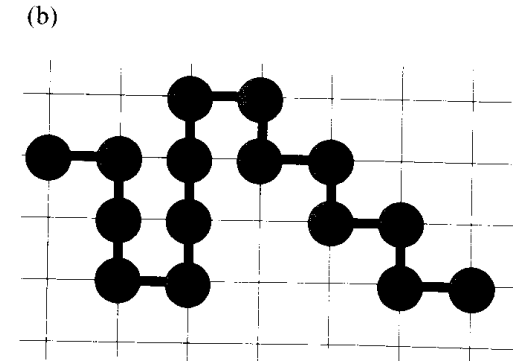
排除体積効果



格子モデル
セグメントと呼ばれる
粒子の連鎖で高分子
鎖を記述
セグメントは複数のモノ
マーをひとまとめに
した集合体

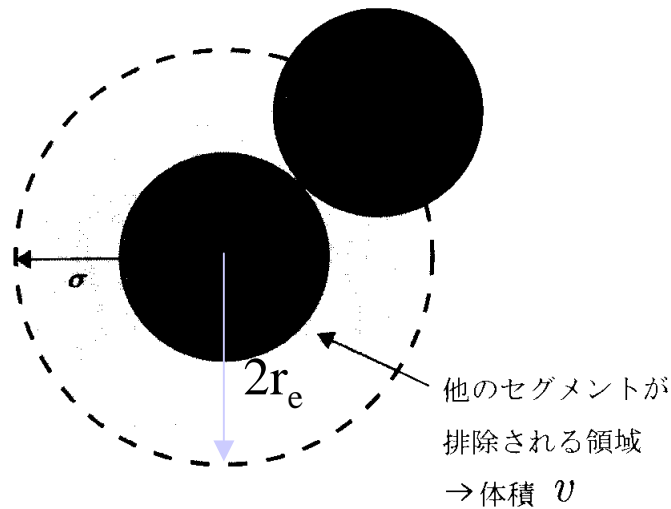


自分自身との重なりを許す理想鎖のモデル



自分自身との重なりを許さない実在鎖のモデル(self-avoiding random walk)

同じ鎖長でも理想鎖にくらべてコイルの大きさは大きくなる(膨潤)



排除体積パラメタ, v

- 高分子の膨潤の傾向を表すパラメタ
 - 1つのセグメントが他のセグメントを排除する空間の領域
- 第2ビリアル係数に相当

理想鎖 $v=0$

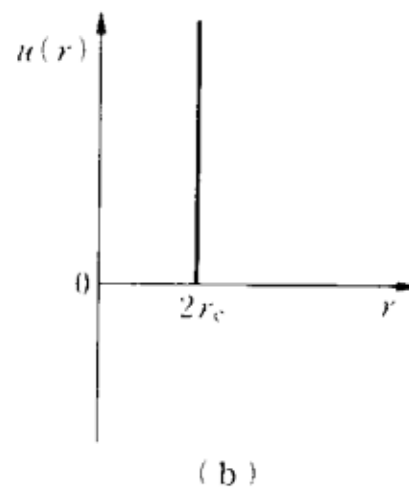
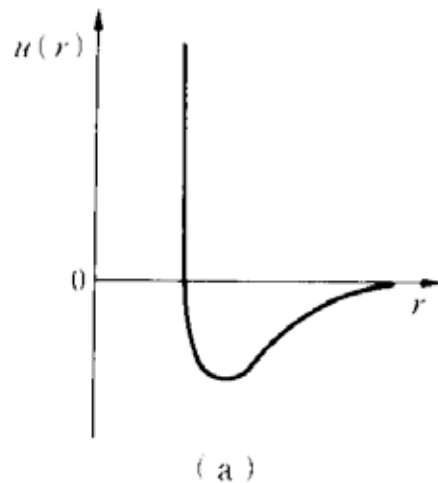
v は

セグメント間の有効相互作用、 U_{eff} で記述

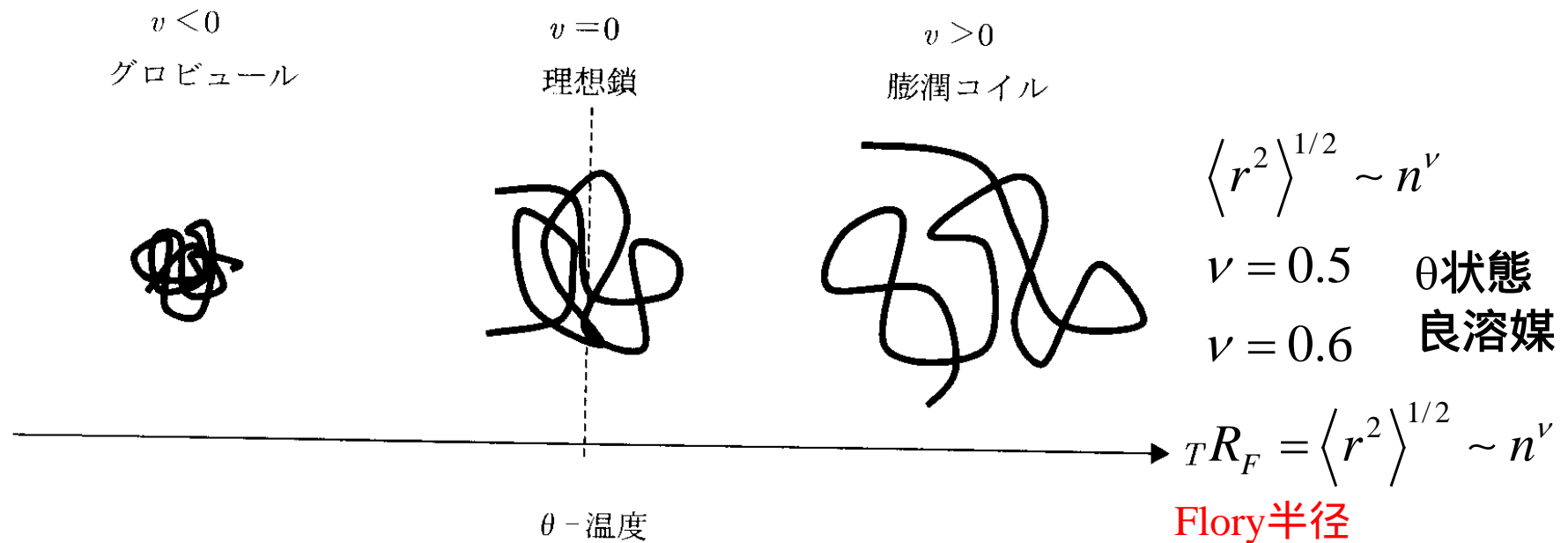
- ◇ セグメント間の相互作用
- ◇ 溶媒-セグメント間の相互作用
- ◇ 溶媒-溶媒間の相互作用
- ◇ 溶媒分子の配置エントロピーの効果

$$v = \int_0^{\infty} \left[1 - e^{-U_{\text{eff}}(r)/kT} \right] 4\pi r^2 dr$$

U_{eff} は $r > 2r_e$ では0、 $r < 2r_e$ では無限大
従って $v = (32/3)r_e^3$



コイルーグロービュール転移



$v > 0$ セグメント間の相互作用は斥力的で、互いに排除しあい、膨潤したコイルとなる (**良溶媒**)

$v = 0$ 理想鎖 (**溶媒**)

$v < 0$ セグメント同士の相互作用は引力的であり、セグメントは凝集しあって、密に詰まった球状の状態をとる (**貧溶媒**)

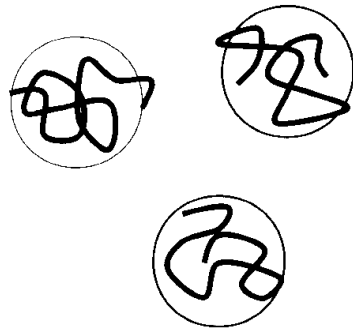
溶媒の質 (相互作用とエントロピーの競合)

温度を変えると溶媒の質も変わる

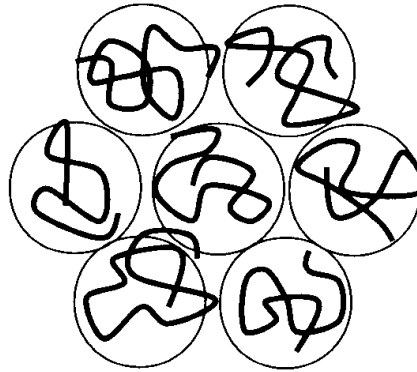
θ 状態となる温度 (**温度**) **コイルーグロービュール転移**

希薄溶液と濃厚溶液

(a)



(b)



(c)



- (a) 希薄溶液(dilute solution)のときには鎖同士は接触していないため、1分子としてふるまう。
- (b) 濃度を増加させると鎖同士が接触しはじめる。このときの濃度は**臨界濃度**(critical concentration) C^* あるいは**重なり濃度**とよぶ。
- (c) **準希薄溶液**では鎖同士は入り組んだ網目構造を作る、高分子の全体積はまだ小さい、さらに溶媒の体積分率を低くすると**濃厚溶液**、溶媒が存在しないと**メルト(融体)**になる

$$C^* \propto \frac{n}{b^3 n^{9/5}} = \frac{1}{b^3 n^{4/5}}$$

$$\phi^* = v_m C^* = \frac{v_m}{b^3 n^{4/5}}$$

$$\frac{v_m}{b^3} < 1$$

$$\phi^* < \frac{1}{n^{4/5}}$$

$N=10^4$ の高分子では、体積分率 0.001です
で相互侵入が始まっている

演習問題2A

- 1) ポリプロピレンの場合に立体規則性を与える触媒系と重合機構、さらに得られるポリマーの性質の立体規則性による違いを解説せよ。
- 2) 繊維周期を求める手法について具体例をあげて解説せよ。
- 3) 分子鎖の拡がり进行评估するための手法の原理と例を解説せよ。
- 4) 分子量 10^6 のポリエチレンの融液中での分子鎖の回転半径を求め、さらに一本の分子鎖と重なっている分子の数を求めよ。ただし密度を 0.8gcm^{-3} とせよ。