

# 高分子化学

## 第2回講義

担当：菊池明彦

E-mail: *kikuchia@rs.tus.ac.jp*

1

1

## 第2回講義

高分子であることはどのようにしてわかる？(2)

高分子の分子量

・ゲル浸透クロマトグラフィー法

平均分子量、分子量分布

高分子をどうやって作るのか

縮合重合I

縮合重合とはどんな反応か

2

2

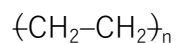
## 高分子であることはどのようにしてわかる？(2)

分子量には分布がある

低分子：ただ1つの分子量をもつ

高分子：さまざまな分子量をもつ

例) ポリエチレン： $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$  という繰り返し数が分子ごとに異なる



分子量と分子量分布を求めるには？

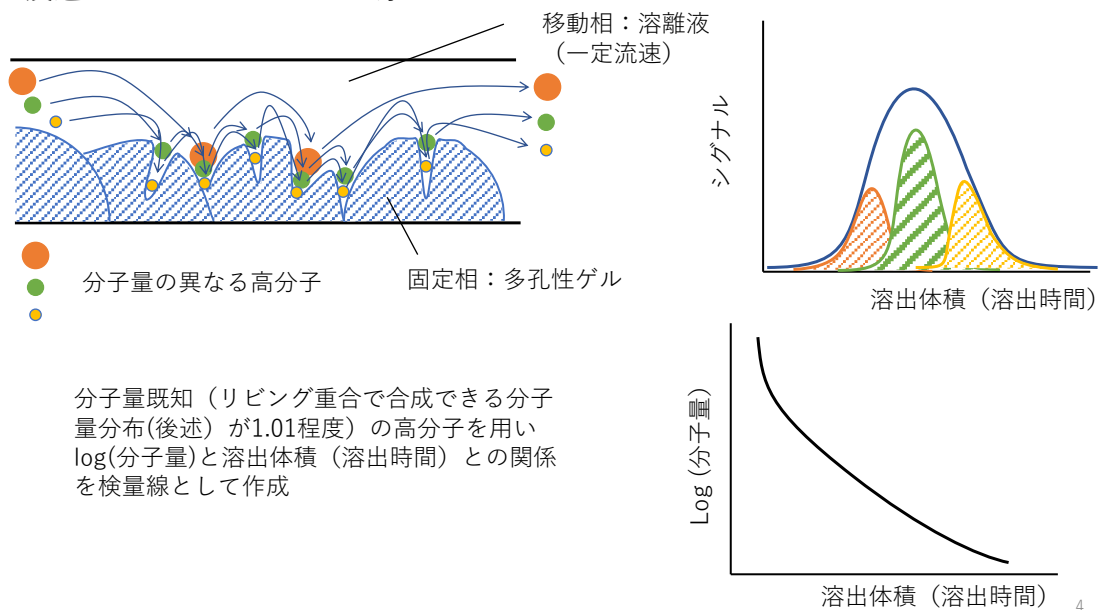
ゲル浸透クロマトグラフィー (Gel Permeation Chromatography : GPC)

サイズ排除クロマトグラフィー (Size Exclusion Chromatography : SEC)

3

3

### ゲル浸透クロマトグラフィーの原理



4

## ゲル浸透クロマトグラフィーの原理（2）

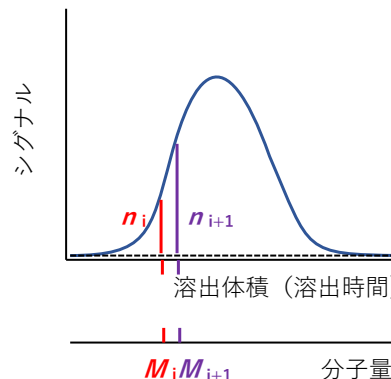
数平均分子量（Number average molecular weight） $M_n$ 

ポリマーの全重量をポリマーを構成する全分子数で割ったもの

$$M_n = \frac{\sum_{i=1}^n M_i n_i}{\sum_{i=1}^n n_i} = \sum_{i=1}^n x_i M_i$$

 $n_i$ ：分子量 $M_i$ を持つ高分子の数 $x_i$ ：分子量 $M_i$ を持つ成分の数分率重量平均分子量（Weight average molecular weight） $M_w$ 

$$M_w = \frac{\sum_{i=1}^n M_i^2 n_i}{\sum_{i=1}^n M_i n_i} = \sum_{i=1}^n w_i M_i$$

 $w_i$ ：分子量 $M_i$ を持つ成分の重量分率 $\frac{M_w}{M_n}$ ：分子量分布（Molecular Weight Distribution: MWD）または多分散度（Polydispersity index: PDI）

5

5

## 数平均分子量、重量平均分子量の算出例

右表のような分子量、分子数を持つ高分子が存在したとする。このとき、数平均分子量、重量平均分子量は次のように求められる。

分子量	分子数	$x_i$	$w_i$
$5 \times 10^4$	100	0.25	0.125
$10 \times 10^4$	200	0.50	0.50
$15 \times 10^4$	100	0.25	0.375

$$M_n = \frac{\sum_{i=1}^n M_i n_i}{\sum_{i=1}^n n_i} (= \sum_{i=1}^n x_i M_i)$$

$$M_n = \frac{(5 \times 100 + 10 \times 200 + 15 \times 100) \times 10^4}{100 + 200 + 100} = \frac{4000 \times 10^4}{400} = 10 \times 10^4$$

$$M_w = \frac{\sum_{i=1}^n M_i^2 n_i}{\sum_{i=1}^n M_i n_i} = \sum_{i=1}^n w_i M_i$$

$$M_w = \frac{(5^2 \times 100 + 10^2 \times 200 + 15^2 \times 100) \times (10^4)^2}{(5 \times 100 + 10 \times 200 + 15 \times 100) \times 10^4} = \frac{45000 \times (10^4)^2}{4000 \times 10^4} = 11.25 \times 10^4$$

$$\frac{M_w}{M_n} = \frac{11.25 \times 10^4}{10 \times 10^4} \approx 1.13$$

6

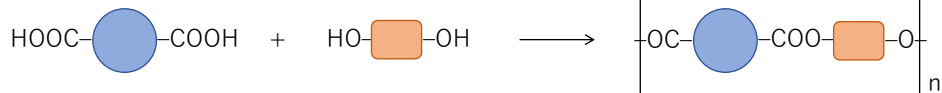
6

## 高分子はどうやってつくるか？

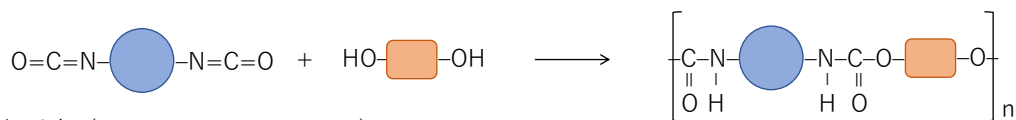
高分子：比較的簡単な構成単位が数多く繰り返つながっている( )

構成単位に相当する低分子( )を原料に用い、互いに多数結合させる

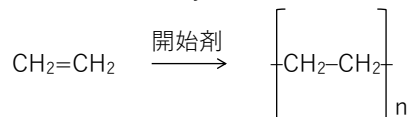
縮合重合 (Condensation Polymerization)



重付加 (Polyaddition)



付加重合 (Addition Polymerization)



7

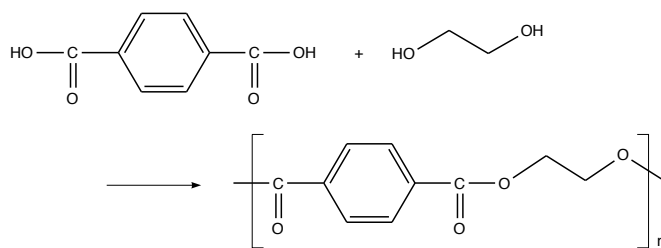
7

## 縮合重合I：生成物の分子量は何によって決まるのか？

縮合重合 (Condensation Polymerization) (または重縮合 (Polycondensation) とも)

代表的な反応例

ポリエステル (Polyester)



1929~1930  
W. H. Carothers (Du Pont)  
1931 繊維化

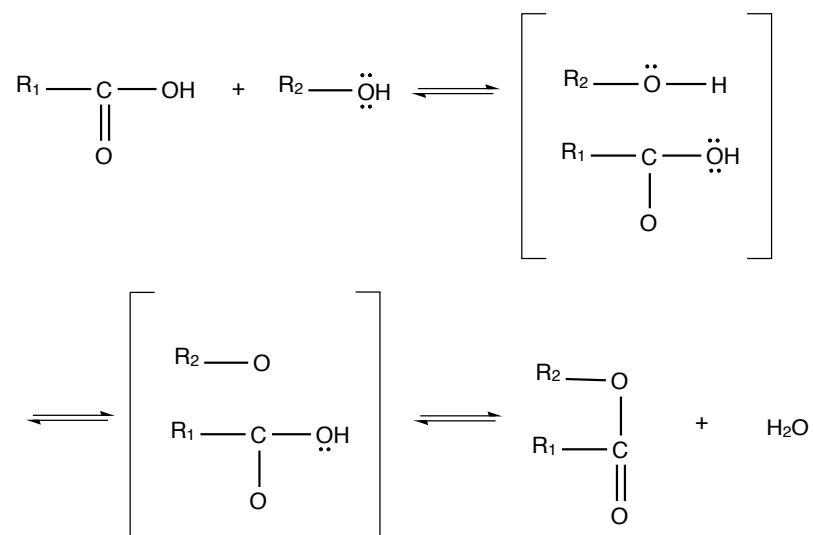
mp. 264°C

Poly(ethylene terephthalate): PET

8

8

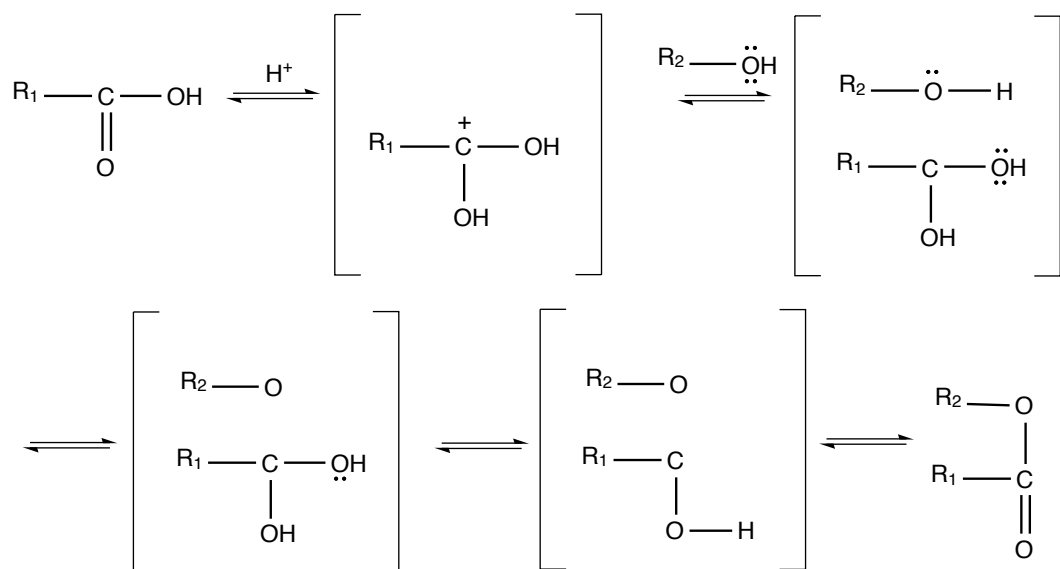
## エステル結合の生成反応の反応機構



9

9

カルボン酸とアルコールからエステルを合成する反応では、カルボン酸が触媒として作用する



10

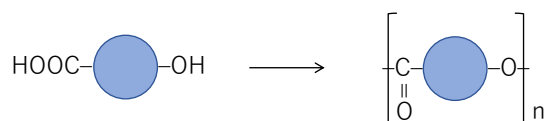
10

PETの合成では、ジカルボン酸とジオールとの反応を行っている

種々ジカルボン酸、ジオールの反応が考えられるが、エステル生成反応の本質はすべて同じ

反応を簡単に考えるために

ヒドロキシ基とカルボキシ基を一分子中に併せ持つヒドロキシカルボン酸の反応を考える



11

11

## 第2回講義のまとめ

高分子であることはどのようにしてわかる？(2)

高分子の分子量

・ゲル浸透クロマトグラフィー法

平均分子量、分子量分布

高分子をどうやって作るのか

縮合重合I

縮合重合とはどんな反応か

第2回講義の質疑・コメントならびに課題について

LETUSに第2回講義のフォーラムを立ち上げています。質疑、コメント等はフォーラムに書き込んで相互理解を深められるようにしましょう。

第2回講義の課題をLETUSにアップロードしています。課題の解答を指定期日までにpdfファイルでアップロードしてください。

課題、ならびに皆さんの解答をSNS等にアップロードすることは違法行為です。

12

12

## 講義の概要・目的

・ **概要** 三大材料の一つである高分子の合成全般を基本的な立場からながめ、少なくともその原理と特徴を理解できるようになる。また、合成高分子の応用展開を理解できる。将来、我々の生活とその基盤を支える高分子材料を理解した研究者となる。この講義はカリキュラムポリシーの第1項、及び第3項、特に材料工学の専門家としての能力を養うための「専門科目」であり、本学科のディプロマポリシー「材料工学の専門を基盤として社会に貢献するクリエイティブな人材の育成」の目的達成の一環をなすものである。

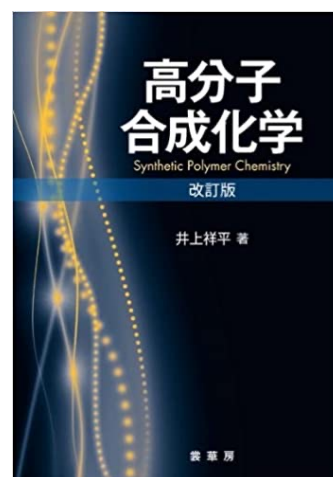
・ **目的** この講義はカリキュラムポリシーの第1項、及び第3項、特に材料工学の専門家としての能力を養うための「専門科目」であり、本学科のディプロマポリシー「材料工学の専門を基盤として社会に貢献するクリエイティブな人材の育成」の目的達成の一環をなすものである。本講義を通じ、高分子合成法としての逐次重合と連鎖重合の基礎を習得するとともに、その方法論を理解し、材料工学の応用を身につけることを目的とする。

・ **到達目標** 身の回りの高分子がどのように合成されるのか、合成法を理解することを目標とする。

13

13

- ・ **教科書** 井上祥平 著  
「高分子合成化学 改訂版」(裳華房)  
なお、本テキストで不足する部分については  
適宜参考書等を用いて補足する。



14

14

## シラバス（概要） 詳細はCLASS,LETUSで確認のこと

- 1 **高分子とは何か**：身の回りの高分子材料にどのようなものがあるかわかる。高分子と低分子の違いが理解できる。高分子であることはどのようにすればわかるか、理解できる。（～1.2.2）
- 2 **高分子の分子量測定と縮合重合I**：高分子の分子量測定法が理解できる。（1.2.3～1.2.4） 縮合重合の原理を理解できる。（2.1）
- 3 **縮合重合II**：縮合重合における重合度と反応度がわかる。重合度と官能基の量比、重合度分布を理解できる。（2.2～2.5）
- 4 **縮合重合III**：縮合重合反応性を高める方法、種々の縮合重合系高分子とその合成法が理解できる。（3.1～3.3）
- 5 **縮合重合IV**：種々の縮合重合系高分子とその合成法が理解できる。ポリウレタンに代表される重付加がわかる。（3.3～3.4）
- 6 **付加重合I**：付加重合の一つであるラジカル重合の原理と、その素反応が理解できる。（4.1～4.2）
- 7 **付加重合II**：反応速度がどのような式で表されるかわかる。ポリマーの重合度がどのようなものか理解できる。（4.3～4.4）
- 8 **付加重合III**：連鎖移動反応（ポリマーへの連鎖移動）が理解できる。（4.5～4.6）
- 9 **付加重合IV**：ラジカル重合禁止剤とこれらで重合を禁止できるのはなぜかわかる。付加重合の実際的方法がわかる。（4.7～4.10：除く4.8）
- 10 **付加重合V**：ラジカル共重合とはなにか、ラジカル共重合におけるモノマー反応性比を理解できる。（5.1～5.2）
- 11 **付加重合VI**：ラジカル共重合におけるモノマーの構造と反応性がわかる。
- 12 **付加重合VII**：Q-eスキームの基礎とラジカル重合の可逆性について理解できる。（5.4～5.6）
- 13 **付加重合VIII**：イオン重合のアニオン重合の基礎を理解できる。（6.1～6.2）
- 14 **付加重合IX**：イオン重合のカチオン重合の基礎を理解できる。イオン共重合が理解できる。（6.3～6.4）
- 15 **総合演習**：本講義のまとめとして授業内到達度評価試験及び解説により授業内容の修得状況の確認をする

15