

# 高分子化学

## 第1回講義

担当：菊池明彦

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

1

1

## 第1回講義

講義の概要・目的  
教科書  
シラバスの概要説明

高分子とは何か  
高分子と低分子  
高分子であることはどのようにしてわかる？  
高分子の分子量  
・超遠心法    ・光散乱法    ・浸透圧法    ・粘度法

2

2

## 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。

3

3

- ・ **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。



4

4

## 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

5

5

## 高分子とは何か

三大材料とは？

身の回りの高分子にはどのようなものがあるだろう？

思い浮かぶものをノートに列挙し、それがどのような高分子からできているか調べてみよう。

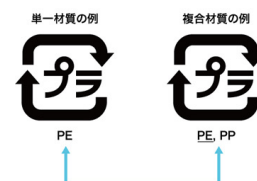
衣類・繊維

包装材

構造材

リサイクル法に基づくプラスチック製容器・包装の識別表示

[http://www.pwmi.jp/plastics-recycle20091119/waste\\_plastics/waste\\_plastics3.html](http://www.pwmi.jp/plastics-recycle20091119/waste_plastics/waste_plastics3.html)



6

6

高分子： 巨大分子、分子量の大きい分子

高分子と低分子

分子とは？ 原子の集団 原子と原子との間の距離＝結合長  
結合角度 } 原子の種類によりほぼ定まる

高分子＝ 分子が大きいもの

分子の重さで定義



7

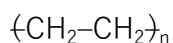
7

ポリエチレンはなぜポリメチレンではない？

$\text{CH}_2=\text{CH}_2$ の重合により合成

この基本構造をもとに高分子を命名する

原料に基礎を置いた命名法



一般に高分子の構造で末端の構造を示さない

開始剤断片や停止反応により構造は変化 分子全体における末端の比率はきわめて小さく無視しうる

低分子

MW < 1万

高分子

1万 < MW

飽和炭化水素の炭素数の増大

$\text{CH}_4$

$\text{C}_6\text{H}_{12}$

$\text{C}_{18}\text{H}_{38}$

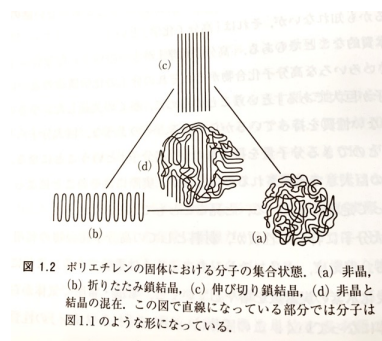


図 1.2 ポリエチレンの固体における分子の集合状態。(a) 非晶、(b) 折りたたみ鎖結晶、(c) 伸び切り鎖結晶、(d) 非晶と結晶の混在。この図で直線になっている部分では分子は図 1.1 のような形になっている。

(教科書p.4より引用)

8

8

## 高分子であることはどのようにしてわかるのだろうか？

高分子化合物の多くは有機化合物

有機化合物の構造決定法

### ●元素分析 (elemental analysis)

化合物を燃焼し生成するCO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, NO<sub>2</sub>などの定量から含有元素の種類と量比を決定

### ●核磁気共鳴 (nuclear magnetic resonance)

元素組成、各元素の結合様式を非破壊で測定

高分子の特徴である分子量を測定するにはどうすればよい？

分子量：分子1個に帰属される『量』

実在物質は分子の集合体 分子間相互作用の存在

分子間相互作用の少ない条件（気体、または希釈溶液）で測定されることが望ましい

### ●凝固点降下、沸点上昇：純溶媒に物質を加えると凝固点が低下、沸点が上昇する

物質濃度に依存 希薄溶液ほど測定困難 分子量の大きい物質ほど変化は小さくなる

9

9

## 高分子の分子量測定法

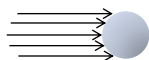
### ●超遠心法 (Ultracentrifugation)

十分大きな遠心力場に高分子溶液を入れると、分子量の大きさにより分布が生じ沈降平衡に基づく分子量を測定できる

### ●光散乱法 (Light scattering)

希薄高分子溶液中で高分子は糸まり状で存在 これを球とみなす

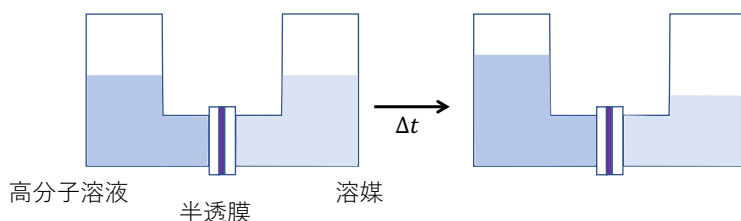
Tyndall phenomenon



光の散乱の仕方と高分子の分子量（糸まりの大きさ）との間に相関

### ●浸透圧法 (Osmometry)

溶媒を通すが溶質は通さない半透膜を隔て溶液と溶媒をおく



$$\frac{\pi}{c} = RT \left( \frac{1}{M} + A_2c + A_3c^2 + \dots \right)$$

$c$ : 高分子の質量濃度,  $M$ : モル質量

$\pi$ : 浸透圧

$$\lim_{c \rightarrow 0} \left( \frac{\pi}{c} \right) = \frac{RT}{M}$$

10

10

## ●粘度法 (Viscometry)

高分子化合物の溶液は粘性を持つことを利用

例) デンプン (ブドウ糖と同じ基本骨格、分子量大きい) 溶液の粘性



上刻線から下刻線までの容量の溶媒、または高分子溶液が毛管を  
通って流れ落ちるのに要する時間  $t_0$ ,  $t$  をそれぞれ測定

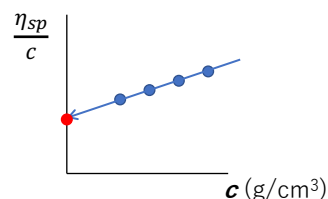
所定濃度  $c$  (g/cm<sup>3</sup>) に対する比粘度  $\eta_{sp} = \frac{t-t_0}{t_0}$

$$\eta_{sp} = \frac{\eta - \eta_0}{\eta_0} \quad \eta_0: \text{溶媒の粘度}, \eta: \text{高分子溶液の粘度}$$

$$\lim_{c \rightarrow 0} \frac{\eta_{sp}}{c} = [\eta]$$

$$[\eta] = KM_v^a$$

Mark-Houwink-Sakurada eq.



Ostwald粘度計 (柴田科学)

<https://www.sibata.co.jp/products/products2338/>

Staudinger, Mark, Houwink, 桜田一郎 (京大) らが確立

$M_v$ : 粘度平均分子量 重量平均分子量に近い値

11

11

## 第1回講義のまとめ

講義の概要・目的

教科書

シラバスの概要説明

高分子とは何か

高分子と低分子

高分子であることはどのようにしてわかる?

高分子の分子量

・超遠心法 ・光散乱法 ・浸透圧法 ・粘度法

第1回講義の質疑・コメントならびに課題について

LETUSに第1回講義のフォーラムを立ち上げています。質問、疑問、コメント等はフォーラムに書き込んで相互に議論し、理解を深められるようにしましょう。

第1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フォーマット ファイル名「学籍番号\_\_氏名\_\_第1回.pdf」でアップロードしてください。ファイルサイズ5MB以内

本ファイル、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