

高分子化学

第 3 版

村 橋 俊 介

藤 田 博 編著

野 櫻 俊 一

高分子化学

第 3 版

大阪大学名誉教授 村 橋 俊 介
理 学 博 士
大阪大学教授 藤 田 博 編著
大理 学 博 士
大阪大学教授 野 櫻 俊 一
大理 学 博 士

江苏工业学院图书馆
藏书章



共立出版株式会社

内部交流

F 179 / 195

高分子化学 第3版
(日 2 - 4 / 232)

C-00200

高分子化学
第3版

定価 3200 円

検印廃止

© 1983

昭和41年4月1日 初版1刷発行
昭和48年2月25日 初版11刷発行
昭和49年11月5日 改訂1刷発行
昭和57年2月25日 改訂8刷発行
昭和58年5月1日 第3版1刷発行

編著者 村 橋 俊 介
藤 田 しゅん 博
野 櫻 俊 一

発行者 南 條 正 男
東京都文京区小日向4丁目6番19号

印刷者 藤 本 元
東京都文京区水道2丁目1番8号

東京都文京区小日向4丁目6番19号
発行所 電話 東京 (947) 局 2511 (代表)
郵便番号112 振替口座 東京 1-57035 番

共立出版株式会社

NDC 431.9

藤本印刷・中條製本

Printed in Japan

ISBN 4-320-04036-8

社団法人
自然科学書協会
会員



編 集 者

大阪大学名誉教授・理博 村 橋 俊 介

大阪大学教授・理博 藤 田 博

大阪大学教授・理博 野 櫻 俊 一

執 筆 者

(執筆順)

大阪大学教授・理博 野 櫻 俊 一

山口大学教授・理博 小 国 信 樹

大阪大学教授・理博 畑 田 耕 一

大阪大学助教授・理博 蒲 池 幹 治

大阪大学教授・理博 中 村 晃

大阪大学助教授・工博 寺 本 明 夫

東京農工大学教授・理博 茶 谷 陽 三

大阪大学教授・工博 小 高 忠 男

大阪大学助手・理博 高 橋 泰 洋

第3版の出版に当たって

本書の初版は昭和41年、改訂版は昭和49年に出た。しかし、この改訂版も次第に色あせてきたことは否めず、再改訂を望む声が強くなってきた。本版はこの声に応じたものである。今回の改訂に当たっては、執筆者を一新した。すなわち、現在、大阪大学理学部高分子学教室において、研究と教育の両面にわたって中心的役割を担っている方々に作業を一任した。いずれも旧版による授業に豊富な経験をもち、旧版の不備、旧版に付加すべき項目について適格な判断のできる方々である。したがって、本版も旧版同様の評価をうけるものと信じる。

本書は初版以来化学系学部学生に手頃な高分子化学の入門書を提供することを目的としてきた。教科書としてのサイズを保つため、浅く広い総花式の記述は避け、高分子化合物の化学的理解に必須と思われる基礎的概念、原理、理論、実験事実をえらんで、体系的に配列し、それぞれについて明確な説明を与えるように努めた。もっとも、いくつかの重要な項目は割愛されており、また記述が簡略すぎて不親切と思われる箇所も少なくないと思われる。それでも本書の内容は多岐に過ぎるかもしれない。授業に使用される場合には、所与の時間数に応じて、適当に取捨されるよう望みたい。

旧版においては、各章の末尾に適当な参考書を列記したが、さらに進んで勉強したい方のために、入手し易く、レベルも学部学生に適していると思われる参考書をいくつか各章末にまとめておいた。また、旧版にあった練習問題は除いてある。これらはいずれも新しい事項を盛り込み、なお紙数を旧版程度に保つための苦肉の策である。

ふつう、高分子化学は応用化学の一つとみなされている。しかし、発展の初期から、それは伝統的な化学の枠組におさまらず、むしろ物性物理学的な色彩の濃いテーマも包含してきた。本書の後半部で取り扱われるゴム弾性、粘弾性、溶液物性はその代表例である。また、近年には、高分子化学は生物学と深

くかわるようになった。核酸、タンパク質などの生体高分子の生物学的意義、合成高分子の生体機能との関連はまさに現在のテーマである。このような事情によって、高分子化学の学習には、化学ばかりでなく、物理学、生物学の教養が必須となっている。最近、高分子化学にかわって、高分子科学 (macro-molecular science) という言葉がよく用いられるようになったのも、高分子化合物の研究が応用化学の枠内におさまらず、物理学や生物学などの伝統的基礎科学と広く深く接してきたことの証拠であろう。

本版の各章の執筆者は以下の通りである。

第1章 野桜俊一

第2章 小国信樹

第3章 蒲池幹治, 畑田耕一

第4章 蒲池幹治

第5章 蒲池幹治

第6章 中村 晃, 小国信樹

第7章 寺本明夫

第8章 茶谷陽三

第9章 小高忠男

第10章 高橋泰洋, 寺本明夫, 中村 晃

昭和58年2月

編集代表

藤 田 博

目 次

1. 高分子化学序論

1.1	高分子の認識	1
1.2	高分子の一般的性質	5
1.3	高分子生成反応の特徴	10
1.4	生体高分子生成	18
1.5	高分子物質の分類	19
1.6	高分子命名法	22

2. 縮合重合

2.1	序	26
2.2	熱的縮合重合反応	27
2.3	溶液中および界面での縮合反応	37
2.4	重付加および付加縮合	40
2.5	3次元ポリマー	42

3. 不飽和化合物の付加重合

3.1	ラジカル重合	44
3.2	ラジカル共重合	61
3.3	イオン重合	68
3.4	アニオン重合	70
3.5	カチオン重合	80
3.6	チーグラー触媒による重合	85
3.7	立体特異性重合	88

4. 開環重合

4.1	序	96
4.2	環状エステル	97
4.3	環状アミド	98
4.4	環状エーテル	101
4.5	環状スルフィド	104

4.6	環状イミン	105
4.7	環状ポリシロキサン	105
4.8	クロロホスファゼン	106
5. 種々の重合法		
5.1	水素移動重合	108
5.2	酸化(または脱水素)による重合	109
5.3	塩化ベンジルの重合	111
5.4	ジアゾアルカンの重合	111
5.5	Diels-Alder 反応による重合	112
5.6	環化重合	112
5.7	光固相四点重合	114
5.8	アセチレンの重合	114
5.9	窒化イオウポリマー	115
6. 高分子の反応		
6.1	序	116
6.2	ブロックおよびグラフト共重合	116
6.3	高分子の化学反応	119
6.4	架橋反応	123
6.5	高分子の崩壊	124
6.6	イオン交換樹脂	129
6.7	高分子間複合体	129
6.8	高分子支持台	130
6.9	高分子触媒	132
6.10	酵素モデル高分子触媒	132
6.11	高分子酸塩基触媒	133
6.12	高分子金属錯体	134
7. 分子特性と溶液の性質		
7.1	緒 言	137
7.2	浸透圧法	139
7.3	光散乱法	142
7.4	超遠心法	152
7.5	粘度法	157

7.6	ゲル・パーミエーション・クロマトグラフィ	160
7.7	分別と分子量分布	162
7.8	分子量測定法のまとめ	164
7.9	高分子溶液の分子理論	165
7.10	高分子鎖の形と広がり	165
7.11	高分子溶液の熱力学	176
7.12	排除体積効果	183
7.13	摩擦係数および極限粘度	187
8. 固体構造		
8.1	高分子固体の構造	193
8.2	構造と物性の関係	195
8.3	構造の研究法	196
8.4	鎖状高分子の立体構造および結晶構造	211
8.5	非晶領域の構造	240
8.6	微細組織, 結晶度および配向	241
8.7	結晶化, 単結晶, 球晶	247
8.8	融 解	253
9. 物理的性質		
9.1	序	256
9.2	弾性変形と粘性流動	258
9.3	線形粘弾性の現象論	261
9.4	高分子固体の粘弾性挙動	274
9.5	高分子液体のレオロジー	282
9.6	ゴム弾性	287
9.7	粘弾性の分子理論	295
9.8	ガラス転移現象	299
9.9	高分子の電氣的性質	303
10. 天然高分子と生体高分子		
10.1	序	314
10.2	ゴムおよび天然炭化水素ポリマー	314
10.3	天然無機高分子	316
10.4	セルロース, デンプン, その他の多糖	317

10.5	タンパク質	328
10.6	核 酸	340

索引

高 分 子 化 学 序 論

高分子化学は今日自然科学の大きな部門となっている。巨大分子 (macromolecule) の存在が明らかとなって、巨大分子 (高分子) の自然界に存在する意味がいっそう深く理解されてきた。高分子の合成工業が化学工業の大きな分野となるまでに発展した。高分子は溶液として、あるいは固体状態で、種々の点で低分子と非常に異なった物理化学的性質をもっている。その特性のために繊維やゴム、プラスチック、塗料などとしてわれわれの日常生活に、また生産のための工業材料としてなくてはならないものとなっている。高分子化学は単に学術的な対象であるばかりでなく、われわれの日常生活や工業にきわめて密接に結びついた学問といえることができる。

数万～数百万の分子量をもった巨大分子の世界が存在することが認識され、それら巨大分子の集まりとして、高分子物質の示す物理化学的特異性が理解されはじめるのが、今世紀 1920～1940 年の間と見ることができる。

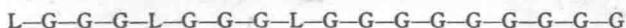
1.1 高分子の認識

高分子化学が独立した科学の一部門となるためには、高分子の存在が科学的に証明されていなければならなかった。Staudinger (1953 年ノーベル化学賞) が 1920 年ごろからこの実証にとりかかった。かれのいう巨大分子存在の実証を目的とした研究が一般に承認されるのが 1930 年前後と考えられる。

当時の有機化学者は、綿、羊毛、ゴムがそれぞれグルコース、アミノ酸、イソブレンからできていて、直観から漠然としてではあるが高分子物質であろうと考えていた。E. Fisher がタンパク質をアミノ酸からなるポリペプチドの長鎖と考え、グリシンとロイシンの 18 個からなるポリペプチド合成を企てた (1907 年) のも、今日のような巨大分子を考え

ていたかどうかは疑わしいとしても、とにかく長鎖を考えていたことにはまちがいはない。

Fisher の合成したポリペプチド



G = グリシル基, L = ロイシル基

しかし、これらの物質に対し、当時積極的に高分子量であることを証明できる物理化学的方法が確立されていなかった。Hess, Bergman, Harries などは低分子説を唱えた。その一例をあげると、Harries はゴムの分子構造としてイソブレン C_5H_8 を構成単位とする $(\text{C}_5\text{H}_8)_n$ という環状化合物を考え、二重結合による分子の会合性とゴム弾性を結びつけて考えていた。

Staudinger がかれの研究の初期にゴムの水素添加をとりあげたのは、上のような見解の実証に関係しているのである。Staudinger の高分子説の実証がかなり進んだ 1920 年代後期の段階でも低分子説は根強く残っていた。下記の表現はこれを端的に表わしている。Wieland (1927 年ノーベル化学賞) のことばである。

“Lieber Herr Kollege, lassen Sie doch die Vorstellung mit den grossen Molekülen, organische Moleküle mit einem Molekulargewicht über 5000 gibt es nicht. Reinigen Sie Ihre Produkte, wie z. B. den Kautschuk, dann werden diese kristallisieren und sich als nieder molekulare Stoffe erweisen”

H. Staudinger “Arbeitserinnerungen” より

今からみると低分子説は幾つかの誤りを冒しているが、当時ようやくわかってきた分子間の力の過大評価とコロイド会合体の思想の拡大解釈が根本要因であったと考えられる。

1.1.1 分子量——粒子量

低分子化合物では、蒸気密度法、浸透圧法、沸点上昇法、氷点降下法を用いて分子量を測定することができる。ここで得られる値は理論的にいって粒子に対応する値であるが、低分子の希薄溶液では粒子すなわち分子であり、問題を起こさなかった。たまたまステアリン酸のベンゾール溶液のように、2 分子が会合して溶けている場合がある。しかしこの場合にも溶媒を変えるが、エステルなどの誘導体に導くことによりその分子量をまちがえることはまずなかったのである。

高分子物質の溶液はどうであろうか。低分子化合物のように分子ははたして一つ一つばらばらになって溶けている（分子状溶解という）かどうかが問題となってくる。高級脂肪酸のナトリウム塩であるセッケンの水溶液ではセッケン分子は会合してミセルをつくり、

粘稠なコロイド溶液をつくっている。このセッケン溶液のように、セルロースの高分子溶液はそれ自体は低分子であるにもかかわらず、会合状態にあるために高分子量の粒子として観測されるのではなからうか（低分子説）という考え方も可能である。

高分子説が成り立つためには、低分子の安息香酸の種々の誘導体がいずれも共通してベンゾイル基をもっているように、対比される巨大分子基の存在を実証することである（1.1.3 参照）。また何らかの方法で、高分子物質が希薄溶液中で分子状溶解をしており、粒子すなわち分子であり、会合状態でないことを実証することが必要であった。

1.1.2 Staudinger の粘度則と高分子の認識

Staudinger は 1926 年ごろから分子量と粘度との関係に着目し、パラフィン同族列について比粘度 η_{sp} 、濃度 c 、分子量 M の間に

$$\eta_{sp}/c = K_m M \quad (1.1)$$

式 (1.1) の関係が成立することを明らかにした (η_{sp} については 7.5.1 参照)。この式は Staudinger の粘度則と呼ばれている。

この式は三酢酸セルロースについても、低分子量の領域から高分子量領域まで成立することがわかった。このことは三酢酸セルロースの比較的低分子量の領域で分子状溶解が行なわれているように、高分子量の領域においても分子状溶解をしていることを意味し、高分子の存在を示すものとして重要な結論となった。

分子状溶解を示した多数の高分子溶液について粘度の温度変化は可逆的であり、しかもこの変化は重合度に関係であることが示されたが、これは低分子集合体説を不可とし、高分子の存在を示す別の論拠となった。

1.1.3 等重合度反応 (polymer analogous reaction) による高分子の認識

Staudinger は上述の物理化学的手段による高分子存在の実証のほかに、有機化学的な証明によって巨大分子の存在をいっそう確かなものとした。低分子化合物である安息香酸、安息香酸エチル、安息香酸アミド、安息香酸塩化物をとりあげてみると、これらはいずれもベンゾイル基 (C_6H_5CO-) を基本とした誘導体である。

高分子が共有結合からなり、その構成原理が低分子のそれと変わらないのであれば、ここに“マクロの基”が“ベンゾイル基”と同じようにあってよいはずである。また“マクロの基”の存在を実証することによって巨大分子の存在を確かめることができるはずである。しかしこれを実証するには、高分子誘導体をその重合度をこわさないで変換することが必要であった。



表 1.1 で見られるように、上式の誘導反応においてほぼ一定した重合度を示していることは、重合度を変えない反応、すなわち等重合度反応が行なわれたことを明らかにしており、“マクロの基”の存在を示すものである。低分子会合説をとると、このように誘導体に変え、溶媒が変わり、しかも会合度が同一であるということはとうてい考えられないことである。

表 1.1 デンプンの等重合度反応 (Staudinger)

誘導体 溶媒	デンプン	→ 三酢酸デンプン →		再生デンプン
	ホルムアミド	アセトン	クロロホルム	ホルムアミド
平均重合度, $\bar{P}$ (浸透圧法)	185	190	190	185
	380	390	390	—
	560	540	540	570
	940	940	940	870

このような等重合度反応は当時グリコーゲン、グッタペルカなどの天然高分子について、また、ポリ酢酸ビニル、ポリエチレンなどの合成高分子について行なわれている。タンパク質の一部をのぞき、多くの高分子は希薄溶液では分子状溶解をしており、希薄溶液中で種々の方法で測定された粒子の大きさ、すなわち粒子量は低分子化合物の場合とまったく同様に分子量であることが今日確実となった。

高分子化学発展の跡を表 1.4 にまとめたので、先人の足跡をたどっていただきたい。Staudinger の高分子説が確立される以前に、すでに高分子工業がいくつか芽を出していたことがうかがえて興味深い。

1.1.4 高分子化学の発展——高分子化学年表

年代	発見者	歴史的な事項
1844	Goodyear	天然ゴム加硫法の特許
1869	Hyatt 兄弟	セルロイドの製造
1884	Chardonnet	硝酸セルロースの人造絹糸
1907	Baekeland	ベークライトの製造法特許
1913	西川	セルロース、絹のX線研究
1920-35	Staudinger	高分子説の確立
1923	Svedberg, Nicols	超遠心機法
1925	Herzog, Meyer, Mark	ゴムのX線回折図型
1926	Svedberg	ノーベル化学賞
1933	Fawcett, Perrin, Gibson	ポリエチレンの発見
1935	Carothers	ナイロンの発見
1935	Meyer, Ferry, Kuhn	ゴム弾性の統計理論
1937	Flory	連鎖重合機構

(前ページのつづき)

年代	発見者	歴史的な事項
1940	Houwink, Mark, 桜田 (独立に)	粘度則の発見
1940	Hyde	シリコン樹脂
1940	桜田	ビニロンの発見
1941	Plunkett	テフロンの発見
1942	Flory, Huggins (独立に)	高分子溶液論
1944	Alfrey, Price	共重合理論
1945	Flory	排除体積効果
1948	Kirkwood, Riseman	粘度理論
1951	Pauling	タンパク質モデル (α -ヘリックス)
1952	Ziegler	チーグラ-触媒の発見
1953	Watson, Crick	DNA 二重らせん
1953	Staudinger	ノーベル化学賞
1953	Rouse	粘弾性のラウスモデル
1955	Natta	イソタクチックポリマーの発見
1956	Szwarc	リビング重合
1957	Keller	高分子単結晶
1958	Lifson, 永井	分子鎖統計理論
1960	Kendrew	ミオグロビンの結晶構造
1962	Kendrew, Perutz	ノーベル化学賞
1963	Ziegler, Natta	ノーベル化学賞
1963	Merrifield	ペプチド固相合成法
1967	du Pont 社	高弾性率糸 Kevlar の液晶紡糸特許
1969	Kirste	中性子小角散乱の適用
1974	Porter, Ward (独立に)	高弾性率ポリエチレン
1974	Flory	ノーベル化学賞
1975	Greene, Street, Suter	(SN) _n の超電導性

1.2 高分子の一般的性質

1.2.1 熱的性質

鎖状高分子は加熱によって一般にはある温度の範囲で軟化の状態となり、つづいて液状となるか、あるいは軟化と同時に分解する。低分子化合物結晶では一般にはっきりした融点を示し、また分解点があって、これで化合物の特徴づけができる。高分子では結晶領域 (8.1 参照) をつくらない場合も多く、低分子との際立った対照をなしている。これを無定形高分子 (amorphous polymer) といい、結晶領域のあるものを結晶性高分子 (crystalline polymer) という。

高分子物質の熱的特性は軟化点、脆化点、ガラス転移点、融点などをつかって表わしているが簡単でない。その理由は高分子物質をつくっている分子の大きさや集合状態がいろ

いろとあることに関係している（8章）。一般に有機高分子物質が高温に耐えないことは、使用目的によっては欠点となる。この点強じんにして高温に耐える“耐熱性の有機（無機）高分子”の合成が求められ、近時大きな前進をとげている。また、高分子物質は高度真空下でも、崩解または分解しないで蒸留することはできない。

1.2.2 溶解性

一般に鎖状高分子物質ではなんらかの溶媒を見つけ溶液にすることができるが、分子量の増大とともに溶解性は減少する。溶解の過程はまず溶媒を吸ってポリマー試料が膨潤し、次に溶解する緩慢なプロセスである。“like dissolves like”という低分子化合物にあてはめられている溶解に関する法則はここでもあてはめられる。タンパク質は水や無機塩の水溶液に溶けるのに対して、ゴムは水に溶けず無極性溶媒であるベンゼンに溶ける。一般に結晶性高分子は溶けにくく、溶解させるのには通常融点付近まで加熱を必要とする場合が多い。グルコースの単位からできているセルロースが水に不溶で、セルロースの水酸基をメトキシル基に変えたメチルセルロースが冷水に可溶である事実は、低分子化合物では考えにくいことである。

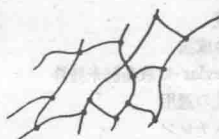


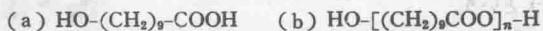
図 1.1 高分子の橋かけ構造

鎖状の分子の間を化学結合（共有結合）によってつなぐと、橋かけ構造をもった高分子が得られる（架橋高分子，crosslinked polymer）。これを“橋かけ”（架橋 crosslinking）といっている。このような橋かけがたくさんの個所で起こると、図 1.1 のように、3次元構造をもった高分子となる。

このような構造をもった高分子物質は、もはやこれを膨潤させることはできても溶解させる溶媒はなく、したがって、不溶であり加熱しても可塑性を示すことがない。架橋の度合いによって膨潤の度合いも異なったものとなる。不溶、不融、非熱可塑性は、鎖が化学結合で結ばれているので自由度を失うこと、また溶媒和の力では1本1本をばらばらにほぐす（溶解）ことができないことに原因している。

1.2.3 末端基

低分子と高分子の大きな違いは、末端基の全体に対して占める割合の差異にあるということができる。Carothers（ナイロンの発明者）が初めて得た紡糸性のあるポリエステル



(b) とその原料である ω -オキソデカン酸 (a) とを比べてみると、この二つは末端基が

同じで OH と COOH 基を一つずつもっている。いまかりに $n=100$ とすれば、末端基の物性に及ぼす影響は鎖を構成している員数からみて無視しうるであろう。さらに 1 個オキシ酸が加わって $n+1$ のポリマーとなっても大きく物性が変わるとは考えられない。

通常、ポリマーの構造を表わすのに末端基を書かないで、 $-[(CH_2)_nCOO]_n-$ で示すことがしばしばあるが、これは上のような理由からである。

末端基は物理的性質には大きな影響を示さないが、化学的性質に及ぼす影響は無視できない。上に述べたポリエステル末端基は OH 基、COOH 基であり、やはりいざんとしてオキシカルボン酸である。われわれはそのいずれかを化学的に定量することによって分子の大きさ、すなわち分子量を決めることができる。これを末端基法という。高分子物質の染料による染色は末端基で主として起こることがわかっている。

ポリオキシメチレン (c) の場合のように、高分子の加熱による崩壊が末端基のアセチル化 (d) で防げる事実からも、末端基は一面において無視できないことがわかる。



1.2.4 多分散性と平均分子量

高分子を構成する基本単位を mer (=part の意味) といい、基本単位になる分子をモノマー (monomer) という。モノマーの間の反応によってできた高分子がポリマー (polymer) である。一般に合成高分子は構造単位、すなわち構成、が同じで分子の大きさ (鎖長) だけが違っている同族体 (これを重合同族体 polymer homologue という) の混合物からできている。これを高分子が多分散 (polydisperse) であるといっている。低分子のように単一な分子からできている場合を単分散 (monodisperse) であるという。同族体分子は互いに性質が似ているために単離が不可能で、高分子試料は一般に多分散性である。分子量による溶解度の差を利用した分別 (fractionation) によって、分子量の違った部分を大まかに分離することはできる。天然の高分子は単分散かあるいはそれに近いことが知られている。

一般に高分子はその多分散性のために、ある平均分子量しか意味をもたない。しかし場合によっては、単に平均分子量のみでなく、もっと詳細にどのような分子量のポリマーがどんな割合で混合しているか、すなわち分子量分布 (molecular weight distribution) を知りたいことも生ずる。そこで、分子量分布および平均分子量を次のように表わす。

ある試料で分子量 M_i の成分 i の分子数を N_i とするとき ($i=1, 2, \dots, q$)、数平均分子量 (number-average molecular weight) M_n および重量平均分子量 (weight-average