

# 新・基礎 高分子化学

横浜国立大学教授／工学博士

垣内 弘 編著

昭晃堂

株式  
会社

# 新・基礎 高分子化学

横浜国立大学教授／工学博士

垣内 弘 編著

株式会社 昭晃堂

編著者紹介

垣 内 弘 工学博士

昭和 20 年 大阪大学工学部応用化学科卒業  
大阪大学工学部助手  
大阪市立大学工学部助教授を経て  
現 在 横浜国立大学工学部教授

昭和 42 年 6 月 20 日 印 刷  
昭和 42 年 6 月 30 日 発 行  
昭和 53 年 4 月 20 日 初版12刷発行  
昭和 54 年 5 月 20 日 2 版 1 刷発行

検印省略  
著者承認

新・基礎高分子化学

© 編 著 者 垣 内 弘

発 行 者 阿 井 國 昭  
東 京 都 新 宿 区 矢 来 町 48

印 刷 所 新日本印刷株式会社  
東 京 都 新 宿 区 市 ヶ 谷 本 村 町 27

発 行 所 株式 昭 晃 堂  
会 社  
郵便番号 162 東 京 都 新 宿 区 矢 来 町 48  
振 替 口 座 東 京 3-139320 番  
電 話 (03) 269-3449 (代表)

Printed in Japan  
日本書籍出版協会会員  
自然科学書協会会員  
工 学 書 協 会 会 員

三和製本

3043-130008-3080

本書の内容の一部あるいは全部を無断で複製  
写複製すると、著作権および出版権侵害と  
なることがありますので御注意下さい。

## ま え が き

多量に生産されているが、その歴史のまだ新しい高分子化学製品の生産や、その性質がどのような学問体系で裏付けられているだろうか。それを一人の執筆者によって原料から合成、その製品の物性まで一貫した考え方でわかり易く解説しようとしたのが、旧著の「基礎高分子化学」であった。発刊してから既に12年も経過し、ときに応じて修正を施してきたが、学問の急速な進歩には到底追いつくことができない。さらに最近の私達を取りまく環境は多量生産より、より高度の製品あるいは生体高分子化学への指向がはっきりしてきた。このようなふんい気の下で広大な学問領域にまで成長した高分子化学を、著者の独力で追及していくことの難しさを身に泌みて悟り、私共の研究室の新鋭の諸氏に手伝ってもらい分担執筆していただいた原稿を私が編集することになった。執筆者の異なることによる各章の間の言葉づかいや、内容説明の精粗や不釣合には各執筆者の個性を尊重してある程度までは目をつむらざるを得なかった。しかしその責任はすべて編集をした私にある。果たしてこのような形式の教科書ないし解説書がみなさんのお役にたつだろうか。不安とほんの少し許りの期待を抱いている。

最後にこの本のためにお手伝い下さった私どもの研究室の理学博士 福田和吉氏、工学博士 友井正男氏、工学修士 飯島孝雄氏、出版のため種々お骨折り下さった昭晃堂の阿井國昭氏、小林孝雄氏に厚く感謝の意をささげる。

昭和 54 年 3 月

垣 内 弘

# 目 次

## 1 高分子化合物とは

|                    |   |
|--------------------|---|
| 1.1 高分子化合物の定義      | 1 |
| 1.2 天然と合成高分子化合物    | 2 |
| 1.3 高分子化合物の分類と合成方法 | 2 |
| 1.4 高分子化合物の特徴      | 6 |
| 1.4.1 平均分子量と分子量分布  | 7 |
| 1.4.2 分子量の測定法      | 9 |

## 2 ラジカル重合

|                       |    |
|-----------------------|----|
| 2.1 ラジカル重合の素反応        | 14 |
| 2.1.1 開始剤と開始反応        | 15 |
| 2.1.2 成長反応            | 17 |
| 2.1.3 停止反応            | 18 |
| 2.1.4 連鎖移動            | 18 |
| 2.2 ラジカル重合の反応速度       | 19 |
| 2.2.1 重合速度式           | 19 |
| 2.2.2 重合度と連鎖移動剤       | 21 |
| 2.2.3 素反応の速度定数        | 24 |
| 2.2.4 重合速度および重合度の温度変化 | 27 |
| 2.2.5 一般のラジカル重合       | 28 |
| 2.3 ラジカル共重合           | 30 |
| 2.3.1 共重合体の種類         | 31 |
| 2.3.2 共重合組成式とモノマー反応性比 | 32 |
| 2.3.3 モノマーの構造と反応性     | 35 |

|                       |    |
|-----------------------|----|
| 2・3・4 $Q$ と $e$ ..... | 38 |
| 2・3・5 共重合速度 .....     | 39 |
| 2・4 重合方法の種類 .....     | 40 |
| 2・4・1 塊状重合 .....      | 40 |
| 2・4・2 溶液重合 .....      | 41 |
| 2・4・3 懸濁重合 .....      | 41 |
| 2・4・4 乳化重合 .....      | 42 |

### 3 イオン重合

|                                 |    |
|---------------------------------|----|
| 3・1 イオン重合の特徴 .....              | 45 |
| 3・2 カチオン重合 .....                | 47 |
| 3・2・1 カチオン重合の開始反応 .....         | 47 |
| 3・2・2 カチオン重合の成長反応 .....         | 50 |
| 3・2・3 カチオン重合における停止および移動反応 ..... | 54 |
| 3・3 アニオン重合 .....                | 55 |
| 3・3・1 アニオン重合の開始反応 .....         | 55 |
| 3・3・2 アニオン重合の成長反応 .....         | 58 |
| 3・3・3 アニオン重合における停止および移動反応 ..... | 62 |
| 3・4 イオン共重合 .....                | 64 |
| 3・4・1 ランダム共重合 .....             | 64 |
| 3・4・2 ブロックおよびグラフト重合 .....       | 67 |

### 4 立体規則性重合

|                                     |    |
|-------------------------------------|----|
| 4・1 立体規則性ポリマーの種類 .....              | 70 |
| 4・2 立体規則性重合の統計的取り扱い .....           | 71 |
| 4・3 ビニルモノマーの規則性重合 .....             | 75 |
| 4・3・1 ラジカル重合による立体規則性ポリマーの生成 .....   | 76 |
| 4・3・2 イオン重合による立体規則性ポリマーの生成 .....    | 77 |
| 4・3・3 遷移金属触媒重合による立体規則性ポリマーの生成 ..... | 82 |

|                        |    |
|------------------------|----|
| 4.4 ジエンおよび環状モノマーの規則性重合 | 86 |
|------------------------|----|

## 5 ポリ縮合反応

|                               |     |
|-------------------------------|-----|
| 5.1 はじめに                      | 92  |
| 5.2 ポリ縮合反応の特徴                 | 93  |
| 5.3 ポリ縮合反応の反応速度               | 95  |
| 5.4 線状と環状化合物の生成               | 98  |
| 5.5 ゲル化（三次元化）の統計的取り扱い         | 100 |
| 5.5.1 2,3-官能基反応               | 100 |
| 5.5.2 $f, g$ -官能基反応           | 104 |
| 5.5.3 反応性の異なる場合の $f, g$ 官能基反応 | 106 |
| 5.5.4 ゲル構造について                | 111 |
| 5.6 新しいポリ縮合反応                 | 113 |

## 6 付加縮合反応と重付加反応

|                        |     |
|------------------------|-----|
| 6.1 はじめに               | 116 |
| 6.2 付加縮合反応による熱硬化性樹脂の生成 | 116 |
| 6.3 フェノール樹脂などの生成反応の機構  | 119 |
| 6.4 硬化反応（ゲル化反応）        | 124 |
| 6.5 重付加反応              | 126 |
| 6.5.1 重付加反応とは          | 126 |
| 6.5.2 ポリウレタン           | 127 |

## 7 その他の高分子生成反応

|                   |     |
|-------------------|-----|
| 7.1 開環重合          | 131 |
| 7.1.1 開環重合性       | 131 |
| 7.1.2 環状エーテルの開環重合 | 134 |

|                                   |     |
|-----------------------------------|-----|
| 7・1・3 環状スルフィドの開環重合 .....          | 138 |
| 7・1・4 環状イミンの開環重合 .....            | 139 |
| 7・1・5 ラクタムの開環重合 .....             | 139 |
| 7・1・6 シクロオレフィンの開環重合 .....         | 142 |
| 7・2 環 化 重 合 .....                 | 142 |
| 7・2・1 非共役ジエンの環化重合 .....           | 142 |
| 7・3 脱 離 重 合 .....                 | 146 |
| 7・3・1 NCA の重合 .....               | 146 |
| 7・3・2 脱窒素重合 .....                 | 146 |
| 7・3・3 酸化カップリング重合 .....            | 147 |
| 7・4 異 性 化 重 合 .....               | 150 |
| 7・4・1 $\alpha$ -オレフィンの異性化重合 ..... | 150 |
| 7・4・2 アクリルアミドの水素移動重合 .....        | 151 |
| 7・4・3 モノマー異性化重合 .....             | 153 |
| 7・4・4 開環異性化重合 .....               | 154 |
| 7・5 マトリックス重合 .....                | 155 |
| 7・6 オリゴメリゼーション .....              | 161 |
| 7・6・1 ラジカル重合によるオリゴメリゼーション .....   | 161 |
| 7・6・2 イオン重合によるオリゴメリゼーション .....    | 162 |
| 7・6・3 遷移金属触媒によるオリゴメリゼーション .....   | 163 |
| 7・6・4 開環重合によるオリゴメリゼーション .....     | 164 |
| 7・6・5 ポリ縮合によるオリゴメリゼーション .....     | 165 |
| 7・7 固 相 重 合 .....                 | 166 |
| 7・7・1 放射線固相重合 .....               | 166 |
| 7・7・2 光 固 相 重 合 .....             | 168 |

## 8 高分子の化学反応と機能性高分子

|                       |     |
|-----------------------|-----|
| 8・1 高分子の化学反応 .....    | 170 |
| 8・2 機能性高分子 .....      | 173 |
| 8・3 高分子を用いる合成反応 ..... | 178 |

|                          |     |
|--------------------------|-----|
| 8・4 酵素モデルとしての高分子触媒 ..... | 189 |
|--------------------------|-----|

## 9 新しい高分子材料

|                          |     |
|--------------------------|-----|
| 9・1 エポキシ樹脂 .....         | 197 |
| 9・1・1 エポキシ樹脂の合成 .....    | 197 |
| 9・1・2 エポキシ樹脂の硬化 .....    | 201 |
| 9・1・3 エポキシ樹脂の硬化剤 .....   | 204 |
| 9・2 耐熱性ポリマー .....        | 206 |
| 9・2・1 高分子の耐熱性 .....      | 206 |
| 9・2・2 耐熱性ポリマー .....      | 209 |
| 9・3 無機系ポリマー .....        | 217 |
| 9・3・1 無機ポリマー .....       | 218 |
| 9・3・2 元素有機ポリマー .....     | 221 |
| 9・4 繊維強化プラスチック .....     | 223 |
| 9・4・1 F R P .....        | 224 |
| 9・4・2 熱可塑性強化プラスチック ..... | 225 |

## 10 高分子の構造と物性

|                        |     |
|------------------------|-----|
| 10・1 高分子の分子構造 .....    | 227 |
| 10・1・1 化学構造 .....      | 227 |
| 10・1・2 立体構造 .....      | 233 |
| 10・2 高分子の結晶構造と形態 ..... | 238 |
| 10・2・1 構造解析法 .....     | 238 |
| 10・2・2 結晶度 .....       | 242 |
| 10・2・3 高分子の結晶構造 .....  | 245 |
| 10・2・4 結晶の配向と形態 .....  | 250 |
| 10・3 高分子の分子物性 .....    | 257 |
| 10・3・1 高分子の溶解 .....    | 257 |
| 10・3・2 高分子鎖の広がり .....  | 259 |

|                        |     |
|------------------------|-----|
| 10・3・3 分子量と分子量分布 ..... | 265 |
| 10・4 高分子の熱的性質 .....    | 270 |
| 10・4・1 高分子の熱容量 .....   | 271 |
| 10・4・2 高分子結晶の融解 .....  | 272 |
| 10・4・3 ガラス転移 .....     | 274 |

## 11 高分子物質の力学的性質

|                       |     |
|-----------------------|-----|
| 11・1 弾性変形と流動変形 .....  | 279 |
| 11・1・1 弾 性 変 形 .....  | 279 |
| 11・1・2 流 動 変 形 .....  | 280 |
| 11・2 粘 弾 性 .....      | 282 |
| 11・3 塑性流動と異常流動 .....  | 287 |
| 11・3・1 塑 性 流 動 .....  | 287 |
| 11・3・2 異 常 流 動 .....  | 289 |
| 11・4 プラスチックスの物性 ..... | 290 |
| 11・4・1 強 じ ん 性 .....  | 290 |
| 11・4・2 硬 度 .....      | 292 |
| 11・4・3 摩 耗 性 .....    | 293 |
| 11・4・4 熱変形温度 .....    | 294 |
| 11・5 ゴ ム 弾 性 .....    | 295 |
| 索 引 .....             | 299 |

# 1 高分子化合物とは

## 1-1 高分子化合物の定義

高分子化合物，高分子と短く呼ぶことにするが，一口にいえば分子量の大変大きい化合物の総称である。天然に存在するものと人工的につくられた合成高分子化合物とがある。

では分子量とは何かとなると，分子の定義から始めなければならぬが，そこまでは触れないことにする。

分子量 342.3 の砂糖で家を作ってみよう。雨にあうと溶けてしまうので砂漠に作ったことにしても，とても人間の住まいにはなりそうもない。強さというものがないからである。分子量が 300 とか 400 というような低い分子量の物質では強度をもった材料にはならない。

ところが木材で家を建て，新建材としてプラスチックの建築材料が用いられている。これは分子量が何万とか何 10 万という大きなものであり，いろいろな機械的強度をもっている。これが分子量の非常に大きな物質，高分子化合物の特徴である。

このように分子量の大きさが重要な高分子がその存在をはっきり認識されたのは比較的新しいことで，まだ 40 年程しか経っていない。繊維素やでん粉が高分子量化合物であろうということの推測は古くからされていたが，それが精製されてその分子量の大きいことが実測されねばならない。分子量の測定はその物質を気体，または溶液の形にしなくてはならない。

繊維素やでん粉を溶液の形にすることが難しいので長い間分子量の測定はできなかった。

もう一つあとで述べるが分子量の測定法がその当時にとっては特殊な方法を採用しなくてはならなかった。

さて分子量は大きくなるほど強度が大きくなる。しかしあまりにも強度が大になるとプ

ラスチックの成形加工が難しくなったり、合成繊維では肌ざわりがゴツゴツして悪くなる。使い道に応じた適当な高分子量というものがある。高分子のいろいろな強度を支配するものは分子量の他に高分子の分子量の分布とか、結晶化度とか、水素結合の存在とかがあるが後で述べることにしよう。

## 1.2 天然と合成高分子化合物

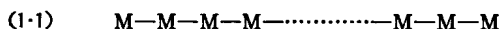
ゴム、セルロース（繊維素）、タンパク質などの天然高分子の構成単位は有機化合物のイソブレンやグルコースから構成されているが、タンパク質は少し様子が異なっていて、生体高分子（biopolymer）という生命現象に直接関連する核酸（遺伝情報の保存と伝達）と酵素タンパク質（生体内化学反応を調節する触媒）を含めて、組成が一種の構成成分から生成されるのではなく、数 10 種類のアミノ酸がその物質によって決まった一定の配列で、規則正しく結合された連鎖から成立している。これは生体内で高分子が機能を発揮するために必要な条件であり、一部でも配列に欠陥があると生理作用の疾患、突然変異、生命体の死などを引き起こす。生体高分子については 8 章で述べよう。

工業的に多量生産され、人類の生活に寄与している高分子物質は合成高分子である。その原料はいうまでもなく石油であり、石油化学によって原料がつくられている有機高分子化合物であり、無機高分子の例は少ない。

## 1.3 高分子化合物の分類と合成方法

天然高分子のうちのセルロースやゴムなど、合成高分子のすべては小さい化学的な集団の単位の繰り返しによってできている。この繰り返しの単位を単量体（monomer）と呼び、単量体が一定の法則にしたがって整数個結合して高分子をつくっている。このときできた高分子を重合体（polymer）といい、また重合体を構成している単量体単位の数を重合度と呼んでいる。そうすると重合度はポリマーの分子量を単量体の分子量で割算したものになる。

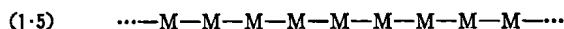
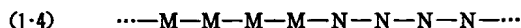
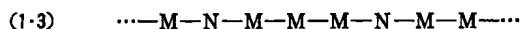
ポリマーの定義は拡張されている。たとえばモノマーを  $M$  とすれば



というような、さきに述べた純粋の定義の他に、その製造法によって末端に  $A$  とか  $B$  の異なった種類の基が入ってくることがある。



また2種類のモノマー M と N を用いたときは、



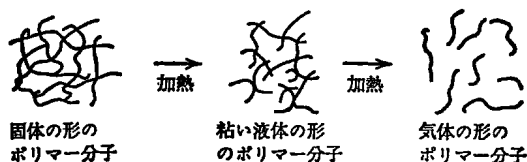
(1.3)～(1.5) のような構造のものまで考えられる。(1.3) を共重合体 (copolymer) (1.4) をブロックポリマー, (1.5) をグラフトポリマーと呼んでいる。特にこれらを区別して (1.1) や (1.2) をホモポリマーと呼ぶことがある。

高分子の分類として一般的によく使われている言葉に熱可塑性と熱硬化性樹脂とがある。

前者は本質的に線状の分子からできているものである。もちろん長い分子であるから曲がりくねっているのはあたりまえだが、一端をもってつまみ上げると1本の長い分子であるもの、ところどころ短い枝が出ていても、その長さにくらべて枝は無視できるようなもの、このようなものは線状ポリマー (線状高分子) といい、これに対し後者は高分子中のモノマーの結合が三次元の立体的な網目構造をもったもので三次元ポリマー (網目高分子) と呼んでいる。

線状高分子のひとつかみをもってくると、その中には非常にたくさんの長い高分子が集まっている。汚い話であるが、みぞにいる糸みみずの集団を考えてみると、それによく似ている。糸みみずの集団のように一つ一つの分子はからみあってうごめいている。これを加熱すると (1.6) のように、分子の熱運動でそれぞれの分子のからみ合いがほどけてく

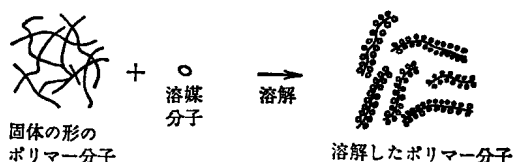
(1.6) 線状ポリマーの加熱による分子のからみ合いの変化



固体の高分子がやわらかくなり、粘い液体になってくる。さらに加熱を続けると本来ならば気化して気体になるはずであるが、高分子量のことを気化するには相当の高温を必要とする。そんなに強く加熱すると高分子自体が熱分解してしまうので、高分子では粘い液体程度になるのが精一杯である。その粘い液体の状態で成形ができる。加熱によって粘い液体となるので熱可塑性という言葉がでてくる。

また線状高分子にそれを溶解するある選ばれた溶媒を加えると、(1・7)のように溶媒のエネルギーによってからみ合った高分子がほぐれ、その高分子のまわりに溶媒分子が配位して、その溶媒にとけた状態になる。

#### (1・7) 線状ポリマー分子の溶解



どのような溶媒がよいかは、その高分子を構成している原子の結合のしかたによって決まってくる。

線状高分子にはポリエチレン、ポリプロピレン、ポリ塩化ビニル、ポリスチレンのようなものが属し、熱可塑性ポリマー (thermoplastics) と呼んでいる。代表的なポリマーの繰り返し単位およびそのモノマーを (1・8) に示しておく。

(1・8) には重合反応によって生成する熱可塑性ポリマーの代表的なものを示した。もちろん重合反応以外の高分子生成反応で線状ポリマーをつくることも可能である。重合の意味とか、重合性などの説明は次章にゆずりたい。

1個の高分子中の多数の構成モノマーの結合が三次元の立体的な構造をもったものを三次元ポリマー、または橋かけポリマーと呼んでいる。このような構造にでき上がったものは加熱しても、分子の熱運動によって分子が液体となるようなことはない。各分子が強い化学結合によって橋かけ化されているからで、強く加熱すると高分子の熱分解が起こる。もちろんどんな溶媒にも溶けない。

これに属するものはフェノールとホルムアルデヒドとからつくられたフェノール樹脂、ユリア樹脂、メラミン樹脂やエポキシ樹脂、その他不飽和ポリエステル樹脂などの硬化物がある。

これらの樹脂の成形は、分子量の小さいモノマーや、ややモノマーより分子量は大きく

## (1.8) 熱可塑ポリマーの一例

| 熱可塑性<br>ポリマー          | 繰り返しの単位                                                                    | モノマー                                                                                          | 重 合 性*    |           |           |
|-----------------------|----------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------|-----------|-----------|-----------|
|                       |                                                                            |                                                                                               | ラジカ<br>ルの | カチオ<br>ンの | アニオ<br>ンの |
| ポリエチレン                | $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$                                                | エチレン<br>$\text{CH}_2=\text{CH}_2$                                                             | +         | +         | +         |
| ポリプロピレ<br>ン           | $-\text{CH}_2-\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}-$                          | プロピレン<br>$\text{CH}_2=\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}$                                      | +         | +         | +         |
| ポリスチレン                | $-\text{CH}_2-\underset{\text{C}_6\text{H}_5}{\text{CH}}-$                 | スチレン<br>$\text{CH}_2=\underset{\text{C}_6\text{H}_5}{\text{CH}}$                              | +         | +         | +         |
| ポリテトラフ<br>ルオルエチレ<br>ン | $-\text{CF}_2-\text{CF}_2-$                                                | テトラフルオルエチレン<br>$\text{CF}_2=\text{CF}_2$                                                      | +         | -         | -         |
| ポリ塩化ビ<br>ニル           | $-\text{CH}_2-\underset{\text{Cl}}{\text{CH}}-$                            | 塩化ビニル<br>$\text{CH}_2=\underset{\text{Cl}}{\text{CH}}$                                        | +         | -         | +         |
| ポリ酢酸ビ<br>ニル           | $-\text{CH}_2-\underset{\text{OCOCH}_3}{\text{CH}}-$                       | 酢酸ビニル<br>$\text{CH}_2=\underset{\text{OCOCH}_3}{\text{CH}}$                                   | +         | -         | -         |
| ポリメタク<br>リル酸メチル       | $-\text{CH}_2-\underset{\text{COOCH}_3}{\overset{\text{CH}_3}{\text{C}}}-$ | メタクリル酸メチル<br>$\text{CH}_2=\underset{\text{COOCH}_3}{\overset{\text{CH}_3}{\text{C}}}$         | +         | -         | +         |
| ポリアクリ<br>ロニトリル        | $-\text{CH}_2-\underset{\text{CN}}{\text{CH}}-$                            | アクリロニトリル<br>$\text{CH}_2=\underset{\text{CN}}{\text{CH}}$                                     | +         | -         | +         |
| ポリアクリ<br>ルアミド         | $-\text{CH}_2-\underset{\text{CONH}_2}{\text{CH}}-$                        | アクリルアミド<br>$\text{CH}_2=\underset{\text{CONH}_2}{\text{CH}}$                                  | +         | -         | +         |
| ポリアリル<br>アルコール        | $-\text{CH}_2-\underset{\text{CH}_2\text{OH}}{\text{CH}}-$                 | アリルアルコール<br>$\text{CH}_2=\underset{\text{CH}_2\text{OH}}{\text{CH}}$                          | +         | -         | -         |
| ポリ酢酸ア<br>リル           | $-\text{CH}_2-\underset{\text{CH}_2\text{OCOCH}_3}{\text{CH}}-$            | 酢酸アリル<br>$\text{CH}_2=\underset{\text{CH}_2\text{OCOCH}_3}{\text{CH}}$                        | +         | -         | -         |
| ポリオキシ<br>メチレン         | $-\text{CH}_2-\text{O}-$                                                   | ホルムアルデヒド<br>$\text{CH}_2=\text{O}$                                                            | -         | +         | +         |
| 〃                     | $-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-\text{O}-$         | トリオキサン<br> | -         | +         | -         |

| 熱可塑性<br>ポリマー               | 繰り返しの単位                                                                                                 | モノマー                                                                                                      | 重 合 性*    |           |           |
|----------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------|-----------|-----------|
|                            |                                                                                                         |                                                                                                           | ラジカ<br>ルの | カチオ<br>ンの | アニオ<br>ンの |
| ポリ-n-ブチ<br>ルイソシアネ<br>ート    | $\begin{array}{c} \text{—N—C—} \\   \quad \parallel \\ \text{C}_4\text{H}_9 \quad \text{O} \end{array}$ | n-ブチルイソシアネート<br>$\text{C}_4\text{H}_9\text{N}=\text{C}=\text{O}$                                          | —         | —         | +         |
| ポリエチレン<br>オキシド             | $\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—O—}$                                                                    | エチレンオキシド<br>$\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{—CH}_2 \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{O} \end{array}$ | —         | +         | +         |
| ポリテトラヒ<br>ドロフラン            | $\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—O—}$                                            | テトラヒドロフラン<br>$\begin{array}{c} \diagup \quad \diagdown \\ \text{O} \end{array}$                           | —         | +         | —         |
| 6-ナイロン                     | $\begin{array}{c} \text{—C—(CH}_2\text{)}_5\text{—NH—} \\ \parallel \\ \text{O} \end{array}$            | ε-カプロラクタム<br>$\begin{array}{c} \text{CO} \\   \\ \text{(CH}_2\text{)}_5 \\   \\ \text{NH} \end{array}$    | —         | +         | +         |
| ポリ-β-オキ<br>シプロピオン<br>酸エステル | $\begin{array}{c} \text{—C—(CH}_2\text{)}_2\text{—O—} \\ \parallel \\ \text{O} \end{array}$             | β-プロピオラクトン<br>$\begin{array}{c} \text{CO} \\   \\ \text{(CH}_2\text{)}_2 \\   \\ \text{O} \end{array}$    | —         | +         | +         |

\* + 重合可能, — 重合不可能を意味する。

なっているがまだ線状構造の, 加熱によって熔融するプレポリマー (prepolymer) を型の  
中に入れ, 加熱した型の内部で化学反応をさせ, 橋かけ化を完成させる。このような方法  
でつくったプラスチックを熱硬化性ポリマーまたは熱硬化性樹脂 (thermosettings) と呼  
んでいる。

## 1.4 高分子化合物の特徴

高分子化合物はその殆んどが有機化合物であり, 分子量が 10 000 以上という特徴をも  
っている。そして高分子の材料としての特性も分子量によって支配されることが多い。そ  
の意味で分子量の測定が重要な仕事となる。

### 1.4.1 平均分子量と分子量分布

高分子の分子量は天然高分子を除き, 合成高分子の殆んどすべての分子量は, 大きい分  
子や小さい分子の統計的な混合物であるから, 求めた分子量は平均分子量である。その平  
均にもいろいろの表わし方があり, 実際の分子量の測定法によって平均の意味が異なっ  
てくる。

## (i) 平均分子量

一番わかり易い平均は数平均であろう。たとえば、この大学の学生の平均年齢はいくらかというときに使う算術平均が、数平均である。数平均分子量  $\bar{M}_n$  は次式によって表わされる。

$$(1.9) \quad \bar{M}_n = \frac{\text{分子の全部の目方}}{\text{分子の総数}} = \frac{M_1 N_1 + M_2 N_2 + M_3 N_3 + \cdots}{N_1 + N_2 + N_3 + \cdots}$$

$$= \frac{\sum_{i=1}^{\infty} M_i N_i}{\sum_{i=1}^{\infty} N_i}$$

$M_i$  は  $i$  番小さい分子の分子量,  $N_i$  はその分子の数であり,  $M_i$  は  $i$  番目の分子の分子量,  $N_i$  はその分子の数であり,  $i$  を 1 から  $\infty$  まで変化させて総和をとるということを表わしている。簡単な計算をしてみよう。分子量 10 000 のもの 10 個, 100 000 のもの 5 個を含んだ系の数平均分子量は

$$(1.10) \quad \bar{M}_n = \frac{10\,000 \times 10 + 100\,000 \times 5}{10 + 5} = 40\,000$$

である。

量平均分子量  $\bar{M}_w$  という表現方法がある。次式で与えられる。

$$(1.11) \quad \bar{M}_w = M_1 \times \frac{M_1 \text{ という分子量の分子の全部の目方}}{\text{分子の全部の目方}}$$

$$+ M_2 \times \frac{M_2 \text{ という分子量の分子の全部の目方}}{\text{分子の全部の目方}} + \cdots$$

$$= M_1 \times \frac{M_1 N_1}{M_1 N_1 + M_2 N_2 + \cdots + M_i N_i + \cdots}$$

$$+ M_2 \times \frac{M_2 N_2}{M_1 N_1 + M_2 N_2 + \cdots + M_i N_i + \cdots} + \cdots$$

$$= \frac{\sum_{i=1}^{\infty} M_i^2 N_i}{\sum_{i=1}^{\infty} M_i N_i}$$

分子量  $M_w$  という値は分子の大きさが強くきいてくる平均である。さきの簡単な計算例をこの場合について計算し直すと,

$$(1.12) \quad \bar{M}_w = \frac{10\,000^2 \times 10 + 100\,000^2 \times 5}{10\,000 \times 10 + 100\,000 \times 5} = 85\,000$$

となる。

その他に粘度平均分子量  $\bar{M}_v$  というものもある。