

高分子化学 西出 過去問

1. 高分子で見られる種類の現象の説明。
2. 高分子の構造と特徴、熱的性質について(ガラス状態とゴム状態など)
 2. 1 高分子の構造。ポリスチレン、ポリプロピレンなどにおいてアイソタクチック、シンジオタクチック、アタクチックなどの立体構造を説明する問題。
 2. 2 ゴム状態とガラス状態について(エントロピー弾性)
 2. 3 高分子の構造によるガラス転移温度 T_g 、融点の差異について
 2. 4 ポリメタクリル酸などの性質・特徴と、そこからくる用途について。(T_g も含めて)また、分子の酸性度 pK_a の違いについて
3. 力学的な性質について(粘弾性体について)
 - (3. 1 粘性・弾性について)→直接は聞かれない？
 3. 2 二種類の弾性体、フォークス型・マクスウェル型の時間に対する歪みの変化について
 3. 3 時間・温度における弾性率の変化の重ね合わせについてなど
4. 高分子の希薄溶液中での高分子の形状、鎖端距離および慣性半径の算出
5. 機能性高分子について(プロトン伝導膜・導電性高分子・光ファイバー・高強度高分子など)→今年是小柳津先生担当か！？
6. 高分子の分子量測定方法について→多分やってないから出ない！
7. その他

高分子の現象についてまとめると次のようになるだろう。(別にいらぬかも)

高分子→①結晶領域(立体規則性：アイソタクチック、シンジオタクチック)→強固

②非結晶領域

1 マクロブラウン運動→低温になってこれがなくなる or 弱くなると固化

融点以上では非晶質部分がマクロブラウン運動をはじめ、それが次第に結晶質にも伝播して粘っこい液体のように振舞うようになる。これは融点に関係してくる。

2 ミクロブラウン運動→セグメントがしている熱振動。この影響で高分子がゴム状態になったりする。ガラス転移温度に関係してくる。

i 粘性→力を加えても時間をかけて変形。力のした仕事は熱として発散してしまうので力がなくなっても元には戻らない。

ii 弾性→力に応じてすぐ変形する。また力がなくなると元に戻る。(高分子ではミクロブラウン運動の影響、また架橋などの影響もある。)

1. 高分子で見られる現象

ちなみに黄色い蛍光色でぬったものが過去問に出ていた部分です。

<<高分子の種類について>>

① 蝋燭とポリ袋

② ポリエチレンが100パーセント結晶になる(規則的に配列する)ようになると最も安定な構造であるといえ、非常に安定になる。この100パーセント結晶は CH_2 がまっすぐ並ぶことによってその弾性率が250GPaになる。これは鉄鋼の弾性率200GPaに比べても高く、非常に頑丈であるといえる。

しかし、ポリ袋がすぐ破けてしまうのは、この結晶部分ではなく、直鎖状にならず、もつれてしまっている部分(非結晶部分)がほどけてしまう為である。

③ 可塑剤→高分子に加えることで高分子をやわらかくする

ビニール袋などは可塑剤を加えることによって柔らかくなっている。ビニールホースなどを何回も洗っていると次第にビニールが硬くなっていくことがあるが、これは可塑剤が洗い流されてしまう?せいであるとか。

④ 結晶と非結晶

高分子には結晶領域と非結晶領域が存在する。結晶領域は透明度が低く、ある意味にごって見える。それに対して、非晶質の領域は透明度が高い。これにより、高分子が結晶になっているか非結晶になっているかを色でみわけるということもやるらしい。

授業でガラス転移温度のときにプラスチックと繊維の違いというのを取り扱っていたが、PETは結晶と非結晶がまざっていて、それにたいして繊維は完全に結晶である。それゆえ繊維は①Tgが適度に高く②色素が入り込みやすいという性質を持つらしい。

ポリエチレンは結晶化しやすい。このときポリエチレンには高密度PE、High Density Poly Ethilene と低密度ポリエチレン、Low Density Poly Ethilene とかいった分類をすることができる。HDPEは直鎖状の分子であり、容器や下敷き(多分クレジットカードも)などちゃんとしなりのあるものができる。これに対してLDPEは枝分かれ構造がありポリ袋や洗瓶などの軽いものがある。

<<ゴム状態とガラス状態について>>

⑤ ガラス転移温度

高分子は温度が下がっていくことによって

液体→ゴム→ガラスといった風に変化していく。ここで液体がゴムに変わる融点は分子の結晶構造におけるマクロブラウン運動に由来。それに対してゴムがガラスに変わるガラス転移温度は非晶質領域におけるミクロブラウン運動が由来である。

さて、ガラス転移温度を下回っても物質が結晶化されなかった場合、ガラス状態になる。ガラスは非常に硬いがしかしもろい液体と固体のまじったようなものであるらしい。これがパーティークラスが常温でガラス状態にあり、落とすとパリパリ音がして(硬い)、握ると割れる(もろい)理由である。また、ポリ袋も液体窒素の温度ではガラス転移する。

⑥風船の空気が抜けるのは高分子のマイクロブラウン運動(熱振動)によりその van der Waals 力による体積以外に隙間ができています。この隙間から空気が抜けるためです。このマイクロブラウン運動(高分子の長い分子の鎖が自由に振動している。)による体積を自由体積と呼ぶらしい。このほかにも今ではゴム状態とガラス状態が変化し、ガラス転移温度よりも高温では水蒸気を逃がしやすい透湿性、低温では保湿性といったウエアができたらしい。このガラス転移温度を自由に調整することで、雪山、雪国など用途に応じた転移温度設定によるウエアを作れるようになったそうだ。

<http://www.sponge21.com/product/glossary/danse/>のホームページにゴム状態のことが詳しく載っているみたいです。

普通の弾性力⇒のばされることによってつながっていた安定な結合が途切れていってしまう。それを防ぐために安定な状態に戻ろうとする作用

ゴム弾性 ⇒これとは違って結合が途切れるわけではなく、高分子の分子が何本か絡み合って自由に運動していたものが引き伸ばされて自由度がさがったもの(存在できる状態の種類が少なくなった)が、よりエントロピーを増大させようとして元に戻ろうとする力が働く。これがゴム(エントロピー)弾性である。

⑥ガラスとゴムではガラスのほうが落とすときの弾みがよい。これはゴムの方が高分子が熱運動をしている分弾みやすいかららしい。しかし、タイヤはゴムだがあまり弾まない。(弾んでたらやばい・・・)これはタイヤは衝撃を熱運動に変換するためだとか・・・?
⑧鉄(金属結合)は温度を上昇させると膨張して伸びる。これに対して、ゴムは熱を加えると収縮する。収縮した方がより自由度が大きい(直鎖状になるよりもグニャグニャの状態であった方が熱運動をしやすい。)ためである。⇒ゴム弾性、エントロピー弾性

<<粘性と弾性、粘弾性>>

⑨弾性(固体)と粘性(液体)

<<<<<この間は訂正が必要かもしれない！特に摩擦の説明とか

固体の弾性は外力が加わると変形しようとするが、外力がなくなれば元の形に戻る。

この時の挙動はHuck則 $\sigma = \epsilon \gamma$ に従う。

液体の粘性は外力が加わるとでたらめな方向に運動していた分子が一定方向にそろって流れ始める。しかし、外力がなくなると再び分子がでたらめな方向に動き出す。しかし、固体と違ってその外力は内部エネルギーに蓄えられずに熱として散逸してしまい、変形し

っぱなしになる。(外力を加える前よりも液体中の分子の運動がおおきくなる。)この時に摩擦が生じる。これがねばねばした液体だが、この液体を攪拌しようとするこの摩擦の働きによって熱が放出される。またこのときの応力と変形の関係はNewton則 $\sigma = \eta \, d\gamma / dt$ である。 >>>>>>

弾性と粘性の融合した粘弾性の現象として次のことをあげていた。

事例	現象
固体が液体の粘性を示す例	
キャラメルに10円を押し付ける。	キャラメルは変形しっぱなしで10円玉の型が写る。これは変形しっぱなし(粘性)の液体としての性質。
シャツ	ポリマーであるが、一日たつとしわができる。これは変形しっぱなしになる液体としての性質である。
時間によって弾性→粘性に変わっていく例	
氷河	氷は固体だが、氷河がながれるように何億年というスパンで見れば液体のよう流れている。
水	逆に水は数 μs のスパンで見ると固体として振舞う
物質にある一定以上の力を加えると変形を始める例(plastic flow, 塑性流動)	
マヨネーズ	力を加えまくると液体としてはたらく。
化粧	こねると液状に変わる
ボールペン	
塗料	塗るという作業は塗料の外から力を加えて液体にしている。

⑩Maxwell 型と Voigt 型

Maxwell 型(ポリ袋など)はわずかな力で変形が可能(ポテンシャルカーブが緩やかであるため)。→応力が急激に変化。しかも変形しっぱなしになる(ポテンシャルカーブの隣の谷に移動)

これに対して Voigt 型(耳栓など)はゆっくり変形していく。(ポテンシャルカーブがでこぼこしているため)→応力がエクスポテンシャルカーブを描いて減少。変形しっぱなしにはならない(弾性)。ただし、ポリエチレンなどで分子の側鎖間の結合をエネルギーを使ってたつてしまうともどらなくなる(粘性)。これは分子的にみたものだが、もっとわかりやすくバネとダッシュポットを使って説明することもできる。後の3. 2で。

⑪チキソトロピーとダイラタンシー

海岸の砂浜の波打ち際で、ゆっくりと歩くと液体みたいに滑らかに歩ける。しかし、速く走るとジュッジュツとなる。これは、加速度的に液体になっていく現象らしい。粘性体は外力が加わるとそれによる歪の形成速度に応じて応力が与えられる。

$$(\sigma = \eta \, d \gamma / d t)$$

このとき、歪の変化速度と応力が比例している(比例係数 η)ものはニュートニアンというらしい。たとえばダッシュポットはニュートニアンである。これに対して歪の変化速度に応じてのみかけ上の粘性率 η が変化するものもある。チキソトロピーやダイラタンシーはその例である。

チキソトロピーは歪が速く変化するようになると次第に見かけ上の粘性率が下がってくる。(すなわち $\sigma = \eta \, d \gamma / d t$ において変化速度に対して応力が大きく出るようになる。)たとえばペンキを塗るときなどは力を加えて歪ませるとその速さに応じてだんだんペンキがやわらかくなっていき、逆に塗りやめるとまた固化していくという現象である。それに対してダイラタンシーは歪が速く変化するようになると次第に見かけ上の粘性率が上がっていく。(すなわち $\sigma = \eta \, d \gamma / d t$ において変化速度に対して応力が小さく出るようになる。)たとえば海を歩くときはゆっくり歩くとまだ液体っぽいのが、走ると砂から水分を奪う速度が速くなり、粘性率があがってじゃぼじゃぼと固体っぽくなるだろう。

⑫ Weissenberg 効果と Baras 効果

液体のポリマーを容器(ノズル)の中に閉じ込めると、外に出るときはばーつと広がる。これはポリマーの固体としての性質、弾性力によるものである。(Baras 効果)これに対して、ポリマーの液体に棒を入れると、それに対する反発力の為に棒の周りの液面が盛り上がっていく。これも弾性力によるものである。(Weissenberg 効果)

⑬ 水を入れた容器を傾けると水はたれ流れる。しかし、容器を元に戻すともう流れ出なくなる。これに対して、ポリマーを水に溶かした溶液を入れた容器は、一度傾けてからほぼ水平に戻してもたれ流れ続ける。これはポリマーの粘弾性としての性質で、固体・液体(流体)の性質を併せ持つためである。このため、この溶液ははさみできることができる。

⑭ 突き指

突き指は関節中の関節液が緩和時間よりも短い時間で変形したために、固体としての弾性力が生じたために起こる現象である。

2. 高分子の構造、性質について

2. 1. アイソタクチック、シンジオタクチック、アタクチックについて

高分子にはいくつかの立体規則性の種類がある。高分子を C ごとに分けてみていき、隣り合うモノマーがつけている側鎖の向きによって、立体規則性が区分される。

隣り合うモノマーが同じ向きに官能基をつけている(メソ体 m)と、異なる向きに官能基をつける(ラセミ体 r)という見方でみていく。

- ① アイソタクチック (isotactic) ・ ・ ・ mmmmmmmmm ・ ・ ・ と官能基が全て同じ方向に
- ② シンジオタクチック (syndiotactic) ・ ・ ・ r r r と官能基が交互に逆向きに
- ③ アタクチック (itactic) ・ ・ ・ でたらめな方向に

ポリエチレンのアイソタクチック体は、官能基が同じ方向をむき、お互いが避けあってらせん状にからまりながら、規則的な結晶的な状態になる。だから非常に強度が高くなる。また、融点も 200 度くらいにあがるらしい。普通は -80 度くらいとあるが、そんなあがるものなのか？

高分子の鎖を考えると、C-C 結合の trans(anti), Cis(Gauche ゴーシュ)では、trans 体のほうが一直線に並ぶ分ジグザグして、結晶構造になりやすい。この trans 体を選択的に選ぶ方法として Ziegler 触媒がある。

合成天然ゴムの立体規則性は、Ziegler 触媒を用いることによって規則性のある trans 体、アイソタクチックのほうに変化することが出来る。Ziegler 触媒を用いなかった場合は cis 体と trans 体のごっちゃになり、完全に非結晶なアタクチック体状態になってしまう。

2. 2 ゴム状態とガラス状態について

※ここは授業で言っていたわけではない⇒一般の粘性の高分子液体というのは分子がマクロブラウン運動(分子の鎖全体が振動している。)している状態。

これに対してゴム状態の高分子は分子がマクロブラウン運動(分子の鎖の一部の架橋部分などが熱振動)をしているが、マクロブラウン運動はしていない状態。さらにガラス状態というのはマクロブラウン運動をも凍結しているが、かといって結晶のように分子が規則正しく配列しているわけではないという状態である。

それではゴムはなぜ長く伸びることができ、かといって伸びっぱなしでなくちゃんと元の形に戻ることができるのかということを考えてみる。

ゴムが伸びることができるのは何も高分子の鎖が長く伸びているわけではなく、高分子がもともと激しい熱振動の結果縮まっているため(その方が自由に振動でき、エントロピーが大きい)に、外力を加えればその縮まりがほぐされて広がるためである。それに対して、伸びっぱなしではなく元に戻るのにはなぜかというもともと縮まっている状態のほうがいいわけで、高分子の架橋構造を元に戻ろうと働くためである。

←ここまで

ゴムのそのほかの特性を考える。

①熱を加えると縮む(⇔金属では加熱すると伸びる)

②ひっぱってのばすと発熱する

①⇒熱を加えると自由度が大きい方向に進むから(安定不安定とかでなくか?)

②⇒ゴムののばす張力が(内部エネルギーになるのではなく?)、熱として発散されるから

ゴム弾性はいままで述べてきたような、"伸ばして自由度が失われることに反発する弾性"ということになる。

2. 3 ガラス転移温度 Tg、融点の差について

融点→高分子のマクロブラウン運動が始まる→化学結合や結合角自体が変化し始める
 ガラス転移温度→高分子のミクロブラウン運動が始まる(別に出ない)

ガラス転移温度および融点の差について授業中に取り扱っていたものは以下のようなものがある。

融点については、エンタルピーと以下の関係がある。

$$\Delta G = G_l(\text{液体の自由エネルギー}) - G_s(\text{固体の自由エネルギー}) = \Delta H - T_m \Delta S = 0$$

$$\Rightarrow T_m = \Delta H / \Delta S$$

したがって、 ΔH が大きくなれば T_m も大きくなるということである。また、エントロピーが増大すれば ΔS は小さくなる。

※書いていて、ベンゼン環が安定であることとその ΔS が極小であるということがなんとなくしっくりこなかった

ちなみに黄色い蛍光でマークしたところが過去問に出ていました

表 2.2. 1 ガラス転移温度の高分子の構造による差

物質	Tg/°C	差の理由
ポリアクリル酸メチル	-22	PMMA は PMA と比較して、側鎖にメチル基とエステルがついている。その分 PMMA の方が動きづらい。 しかし、エステル基についたメチルがエチルプロピルなどと大きくなっていくと逆に隙間が大きくなって？動きやすくなるらしい。
ポリメチルメタクリレート (ポリメタクリル酸メチル)	105	
ポリエチルメタクリレート	65	
ポリプロピルメタクリレート	35	
ポリブチルメタクリレート	20	
ポリエチレン	-80	ハロゲンが側鎖についているとハロゲンが近づいてきた炭素の電子をひきつけ、全体的に硬くなる。だからポリ塩化ビニルのほうがガラス転移温度が高くなっている。
ポリ塩化ビニル	85	

表 2. 2. 2 融点の高分子の構造による差(但しわかりにくい)

物質	融点/°C	差の理由
ポリアミド	250	アミドの場合、C=O と N-H が分子間、または分子内で水素結合をし、これを切断する為のエンタ
ポリエステル	40	

粘性は流体がもつような、力を加えられると力を取り除いたときも変形しっぱなしになる性質で、このことは変形速度が歪みの大きさに比例しているということからもわかる。すなわち力がなくなると変形速度が0になり、変形しなくなるということが言えるだろう。ただし、粘生体でも変化のしやすさ(粘性率)が常に一定であるものばかりではなく、チキソトロピーやダイラタンシーのように変化の仕方が応力によって変化することもある。

これに対して弾性は固体としての物質の性質であり、力を加えられると変形するが、力を取り除くと変形が消えるという性質である。これは応力が歪に比例しているということから説明できる。

3. 2 Maxwell 型と Voigt 型

高分子の粘弾性の型を考えると、上で述べた粘性体をダッシュポット(変化するまでに時間がかかるが、一度変形すると戻らない)、弾性体をバネ(すぐに変形、また力がなくなると元に戻る)にたとえて論じることが多い。

Maxwell 型はバネとダッシュポットを直列につないだものである。それに対して Voigt 型はバネとダッシュポットを並列につないでいる。そしてそれぞれ①全体の歪の長さを変えないようにしながら②応力を変えないようにしながら 下から引っ張ったときの応力と歪の大きさを考える。

Maxwell 型(応力はバネとダッシュポットに同じだけ、歪は二つの歪の和が全体の歪)

⇒①バネの方が早く変形するので先に応力応じて即座に変形。(この時点ではまだ弾性が強い)しかし次第にダッシュポットのひずみも大きくなっていく。そうすると全体のひずみは変えないということにしているため、バネが次第に短くなっていく。そしてじきにバネの伸びはなくなり、バネの応力は0になる。対して、このときはダッシュポットも決められたひずみの分だけ伸びた後は歪が変化しない。したがってダッシュポットの歪みの変化速度も0になる。だからダッシュポットの応力も0になる。そうするとこのときは応力が0になるときであり、Maxwell 型では応力は次第に弱くなっていく。かつ変形しっぱなしになる。(粘性としての性質)

Voigt 型

⇒②バネとダッシュポットが並列に並んでいるのでこれらは同じ程度にしか歪まない。これに対してある一定の応力ではダッシュポットのひずみが変わらなくなってくるとバネだけに応力がかかるようになる。この状態になった時に外力を0にするとバネに力がかからなくなるわけでひずみは0になる。このように Voigt 型は最初は粘性を示すが(ちょっと謎)ある程度時間がたつと弾性を示す。

3. 3時間・温度における弾性率の変化の重ね合わせについてなど

http://www.geocities.jp/accho_77/study/study02.htm に図が載っています！

たとえば弾性率*が時間によってどのように変化していくかを考えたときにあまりに長い時間を測定するのは大変であるが、弾性率が時間とともに緩和されていく様子を見るには長時間測定せざるを得ない。

しかし、実際は緩和弾性率の変化というのは温度を-80～50℃のように幅広い範囲で測定して、その結果を対数軸に沿って $\log aT$ だけシフトすることによっても得られるものである。

したがって、長い時間スパンで測定するのではなく、温度を変えることで緩和弾性率の曲線を得ることも多い。これにより普通なら測定できない時間の緩和弾性率の変化というのを知ることができるのだそう。

シャツは、一日たつとしわがよる。これはシャツの"変化しっぱなしになる"液体としての性質である。長時間たつて粘性を示す Maxwell 型の粘弾性体をモデルとしてみることができる。Maxwell 型のときは応力緩和が起きるが、これは温度によるシフトとほとんど同じであった。したがって、温度を上げることによっても弾性率が回復することになる。だからシャツにアイロンをかけるともとの形に戻ることができるのであろう。(自論なので合ってるか微妙です)

4. 高分子の希薄溶液での高分子の形状、鎖端距離および慣性半径の算出

高分子の希薄溶液では、高分子はわりと自由に回転していてねじれまわっている。

これがもう少し濃厚(といっても1%くらい)になってくると高分子は互いに絡み合っ

て粘っこい溶液になるらしい。

ここまでは別に出ないです。

高分子の希薄溶液中で、高分子が自由に振動している中で、どのように広がっているのかを考えると、その広がり方を考える目安として両末端間距離と慣性半径という二つのパラメータがあるわけです。授業で取り扱ったのは両末端間距離だけだったけど慣性半径は過去問にでていたから一応。

①両末端間距離

高分子の頭と尻尾(末端)の距離。

高分子の主鎖はCの連なりなので、Cごとに高分子を n 個のセグメント(長さ b) として分けることができる。重要なのは両末端半径 R に関する次の式。

$$R=b \times \sqrt{n}$$

この式は各セグメントのベクトル(ボンドベクトル)の和として求めることができる。気になる人は高分子のホンにならなくても載ってるはず！自分で計算してみてもいいかもしれない。

②慣性半径

7. その他

直前になってしまって申し訳ないのですがその他で授業中にとりあげていたことを書きます！

毎年過去問だといくつかパターンを変えた問題が出ているので、今年も上で言ってきたこと以外から出る可能性大です！

7. 1 ポリエチレンの結晶化

ポリエチレンは非常に結晶化しやすい

⇒ポリエチレンの結晶化の方法

- ①延伸⇒高分子をある一方向に引き伸ばすことによってその方向に高分子の鎖が配向する。
- ②紡糸⇒ポリエチレンを溶かしておいて並べなおす。それにより同じ配向を持つ結晶構造になることができる。
- ③ゆっくり時間をかけて自然に結晶化するのを待つ

7. 2 触媒について

触媒の力によりここ 50 年で高分子の革命が起こったらしい！第一は①、第二は 1970 年代のメタロセン触媒による LLDPE(リニア デンティシー ポリエチレン?)。でもそのすごさがいまいまいわからない！ただ**選択的に立体配置をとれる(結晶性)のでシール強度?などが高まる**って言うことが重要なのかも ただそうするとメタロセン触媒の低密度なポリエチレンをつくるらしいし結晶性との折り合いがつかない・・・

①Ziegler Natta 触媒

色々な反応式により一方向にポリプロピレンが配向する⇒trans 体になる

②フェロセンおよびその他メタロセン触媒

メタロセン触媒⇒五員環で金属をはさむ⇒分子が直接作用する分子触媒、シングルサイト触媒(単一の活性点をもつ)として働く。

⇒立体規則性(isotactic, syndiotactic)や、共重合・単重合高分子などを区別・選択できる。これにより非常に高い結晶性だけでなく、さまざまな分子構造を選択することができる。

イメージとしては http://www.tcn.zaq.ne.jp/kanno/public_html/metalosen.htm とか <http://www.chem-station.com/yukitopics/prieti.htm> を読むといいかもです！

7. 3 排除体積効果

高分子の大きさを考えるときに、高分子の鎖間の重なりによって理想高分子よりも実際の高分子の方が広がってしまう。この分の大きさの変化が排除体効果である。

具体的にはその重なりによる高分子の領域の変化分は

$V_{ex} = (4\pi/3)(2r)^3$ である。