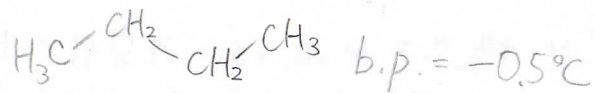


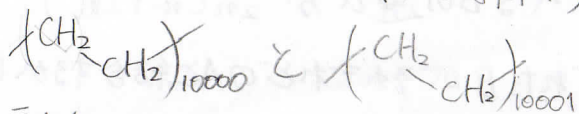
高分子の多分子性

★多分子性とは?

- 低分子の場合



- 高分子の場合 (生体高分子は除く)



融点、溶解度、密度はほぼ同じ。

分子の大きさもほぼ変わらない。

沸点はない (沸騰ではなく分解が起こる)



特定の分子量体だけを単離できない!

分子量に分布がある混合物が研究対象になる

高分子試料の不均一性 = 多分子性

★分子量分布と平均分子量

- モル分率での考え方

N_n : n 量体の物質質量

χ_n : n 量体のモル分率

$$\chi_n = \frac{N_n}{\sum_n N_n}$$

$$\text{数平均重合度 } P_n = \sum_n n \chi_n = \frac{\sum_n n N_n}{\sum_n N_n}$$

m_0 : モノマー単位の分子量

$$\text{数平均分子量 } M_n = m_0 P_n = \frac{\sum m_0 n N_n}{\sum N_n}$$

- 重量分率での考え方

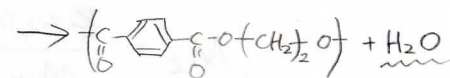
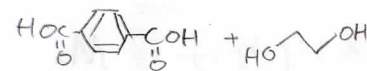
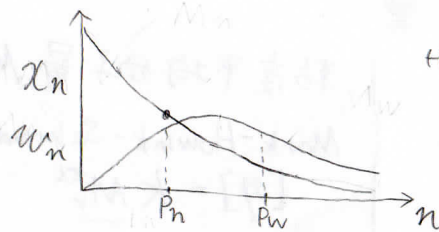
w_n : n 量体の重量分率

$$w_n = \frac{n m_0 N_n}{\sum_n n m_0 N_n} \leftarrow \begin{array}{l} n \text{量体が占める重量} \\ \text{試料全体の重量} \end{array}$$

$$\text{重量平均重合度 } P_w = \sum_n n w_n = \frac{\sum_n n^2 m_0 N_n}{\sum_n n m_0 N_n}$$

$$\text{重量平均分子量 } M_w = m_0 P_w = \frac{\sum_n n^2 m_0 N_n}{\sum_n n N_n}$$

- 重系縮合での M_n, M_w と分子量分布の評価方法



低分子の脱離を伴う
非連鎖重合

$$\chi_n = p^{n-1} (1-p)$$

$$w_n = n p^{n-1} (1-p)^2 \quad (P: \text{反応確率})$$

分子量分布の評価には M_w/M_n が使われる

- 単分散の場合 $M_w/M_n = 1$

- 重系縮合の場合

$$M_n = \frac{m_0}{1-p}, \quad M_w = m_0 \frac{1+p}{1-p}$$

$$M_w/M_n = 1+p \approx 2 \quad (P \approx 1 \text{ でないとき})$$

(それは高分子にならない)

• M_n , M_w の実験的な求め方

M_n → 沸点上昇, 凝固点降下
浸透圧, 末端基定量 (NMR等)

M_w → 静的光散乱 (SLS)
沈降平衡

分布関数 → 質量分析
サイズ排除クロマトグラフィー (GPC, SEC)

測定法により有効な分子量範囲は異なる

NMR → $M_n < 10^5$, SLS → $M_w = 10^4 \sim 5 \times 10^7$

• その他の平均分子量

Z平均分子量 M_z

$$M_z = \frac{\sum_n w_n (m_0 n)^2}{M_w} = \frac{\sum_n n^3 m_0 N_n}{\sum_n n^2 N_n}$$

- 沈降平衡, もしくは分布関数から求められる。
- M_w よりもさらに高分子量体の影影大きい

粘度平均分子量 M_v

Mark-Houwink-Sakuradaの式

$$[\eta] = k M_v^\alpha$$

$[\eta]$: 固有粘度

$$[\eta] = \lim_{c \rightarrow 0} \left(\frac{\eta - \eta_s}{\eta_s} \right)$$

↓ 溶液粘度

↑ 溶媒粘度

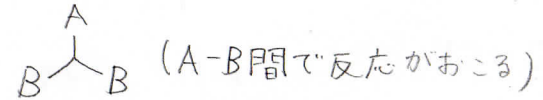
k, α : 高分子と溶媒の種類に依存
屈曲性高分子では分子量依存性ない

一般的に M_v は M_w と近い値になる

☆ 分岐構造の多分子性

同じ分子量でも高分子はたくさんの構造異性体がある

例) モノマー

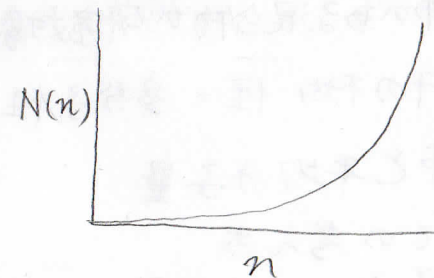


環状構造を無視すると, n 量体の中で $n-1$ 個の B が A と反応していることになる。

- 結合をつくる B の選び方 $2n C_{n-1}$ 通り
- 選ばれた B がそれぞれの A と結合するか $(n-1)!$ 通り
- モノマー単位は区別できない → $n!$ で割る

n 量体の構造異性体の数 $N(n)$

$$N(n) = \frac{2n C_{n-1} (n-1)!}{n!} = \frac{(2n)!}{n!(n+1)!}$$



$$\begin{aligned} N(2) &= 2 \\ N(10) &= 1.68 \times 10^4 \\ N(100) &= 8.97 \times 10^{56} \\ N(1000) &= 2.05 \times 10^{597} \end{aligned}$$

☆ 共重合体の多分子性

- 1000 量体で組成比 1:1 の線状二元共重合体
 $1000 C_{500} = 2.70 \times 10^{299}$ 通り
- 2000 塩基対数からなる DNA
 $4^{2000} = 1.32 \times 10^{1204}$ 通り → 遺伝情報