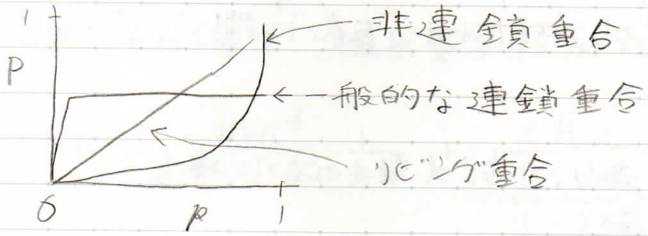
高分子
有機

・反応率と重合度



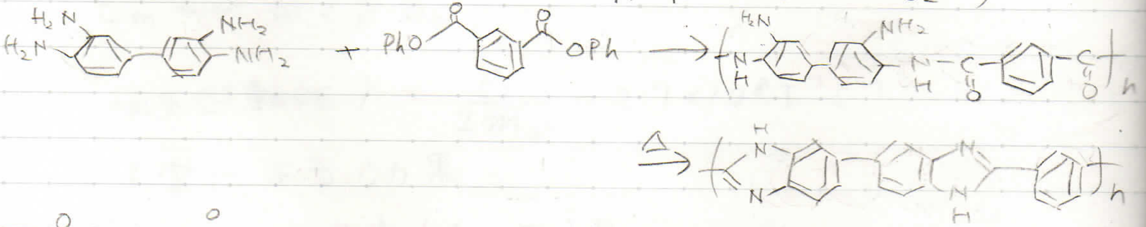
・合成例

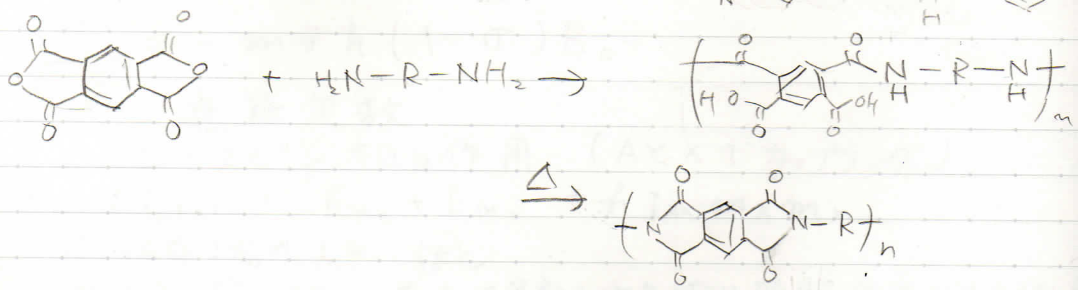
$$(CH_3)_2SiCl_2 \xrightarrow{H_2O} (CH_3)_2Si(OH)_2 \xrightarrow[^-OH]{Me_3SiOMe_3} \underbrace{[Si(CH_3)_2O]_4}_{環状} \rightarrow \text{-}[Si(CH_3)_2\text{-}O]\text{-}$$

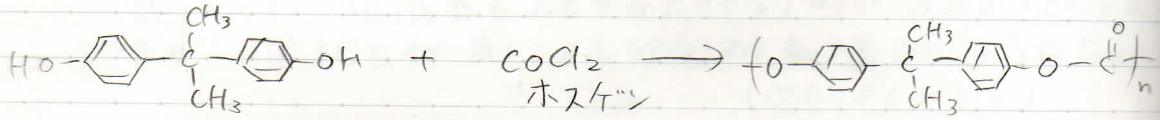
ポリシロキ

$$HO\text{-}R\text{-}OH + OCN\text{-}R'\text{-}NCO \rightarrow \text{-}[O\text{-}R\text{-}OC(=O)\text{-}NH\text{-}R'\text{-}NH\text{-}C(=O)]_n\text{-}$$

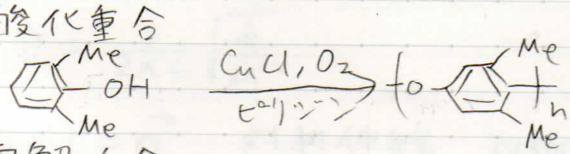
（発泡
$$OCN-R-NCO \xrightarrow{H_2O} OCN-R-NH_2 + CO_2$$
）



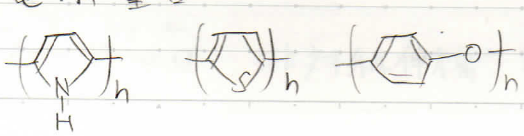


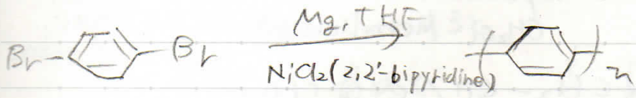


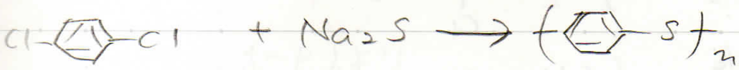
酸化重合

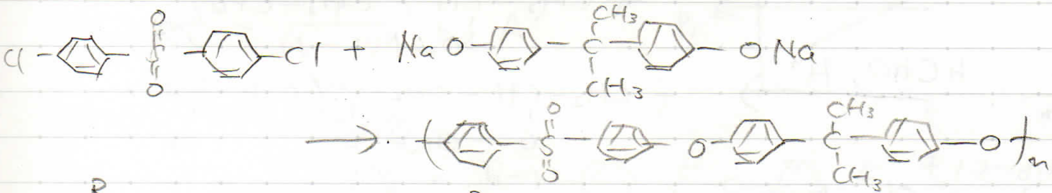


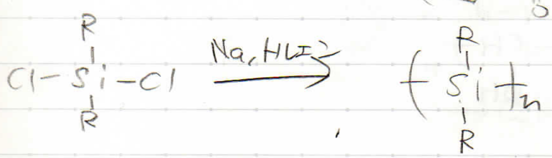
電解重合

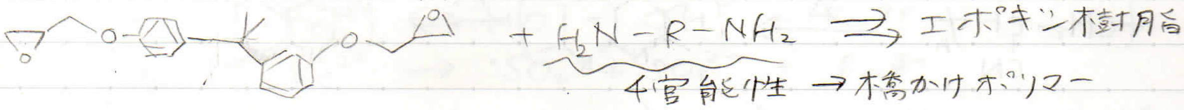










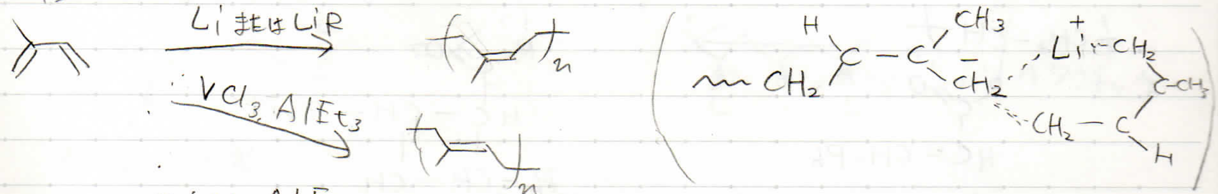


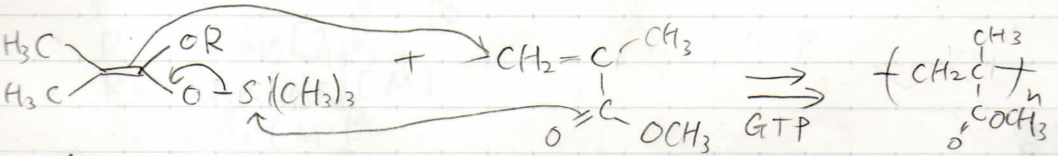
リビングカチオン重合

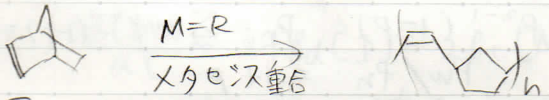
$$CH_2=\underset{OR}{CH} \xrightarrow{HI} CH_3-\underset{OR}{CH}I \xrightarrow{I_2} CH_3-\underset{OR}{\overset{\delta+}{CH}}\cdots\overset{\delta-}{I}\cdots I_2$$

$$\Rightarrow -\!\!\left(CH_2-\underset{OR}{CH}\right)\!\!-_n$$

配位重合



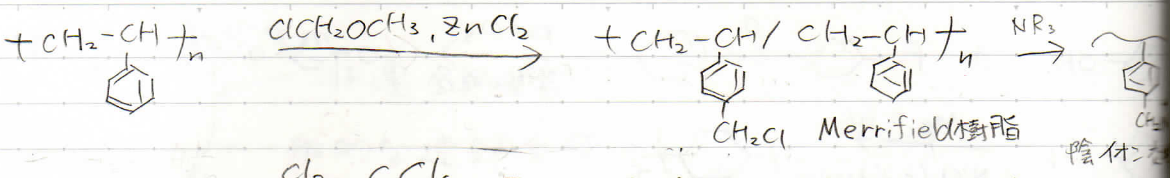




環状オレフィン

No.

Date



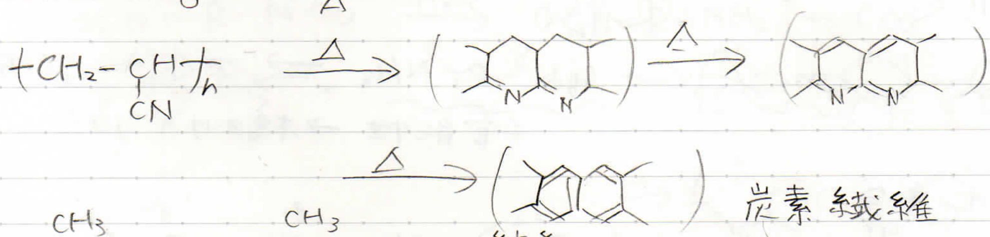
$+CH_2-CH_2+_n \xrightarrow{Cl_2,\ CCl_4} +CH_2-\underset{Cl}{CH} / CH_2-CH_2+_n$

$\xrightarrow{Cl_2,\ SO_2,\ CCl_4} +CH_2-\underset{SO_2Cl}{CH} / CH_2-CH_2+_n$

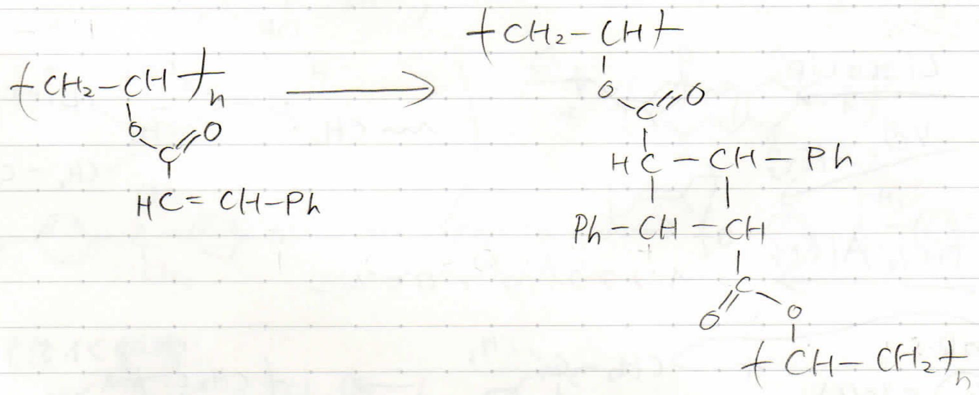
$+CH_2-\underset{OH}{CH}+_n \xrightarrow{HCHO,\ H^+} +CH_2-CH-CH_2-CH / CH_2-\underset{OH}{CH}+_n$ (O $-CH_2-$ O)

$+CH_2-\underset{OCOCH_3}{CH}+_n \xrightarrow{OH^-,\ H_2O} +CH_2-\underset{OH}{CH}+_n$

$CH_3-CHO \underset{\Delta}{\rightleftarrows} +\underset{CH_3}{CH}-O+_n$



$-\underset{CH_3}{\overset{CH_3}{Si}}- \xrightarrow{\Delta} +\underset{CH_3}{\overset{CH_3}{Si}}-CH_2+_n \xrightarrow{紡糸} \xrightarrow{\Delta}$ 炭化ケイ素繊維

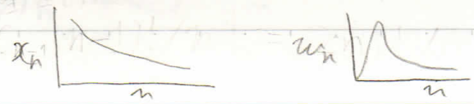


・重縮合

$x_n = p^{n-1}(1-p)$　$w_n = n p^{n-1}(1-p)$　$P_n = \sum_n n p^{n-1}(1-p) =$

$P_w = \sum_n n^2 p^{n-1}(1-p) = \frac{1+p}{1-p}$　$P_w / P_n = 1+p$

flory 分布



グリコール＋2塩基酸

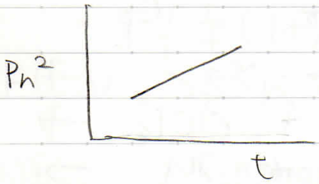
$-d[COOH]/dt = k[COOH]^2[OH]$

どちらも初濃度 C_0 とすると、

$$-\frac{dc}{c^3} = k\,dt \rightarrow \frac{1}{2}\frac{1}{c^2} = kt + A,\quad A = \frac{1}{2C_0^2}$$

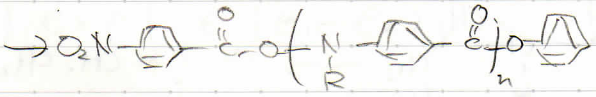
$c = C_0(1-p)$ より

$$2kt = \frac{1}{(1-p)^2} + A'$$



・リビング的な重縮合

← モノマーの反応性低い
開始剤と成長種は反応性高い

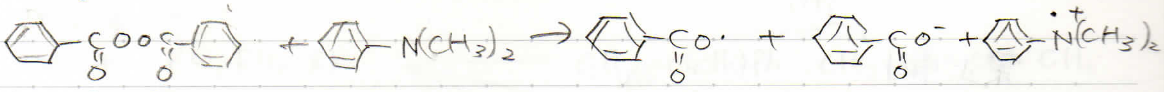


・ラジカル重合

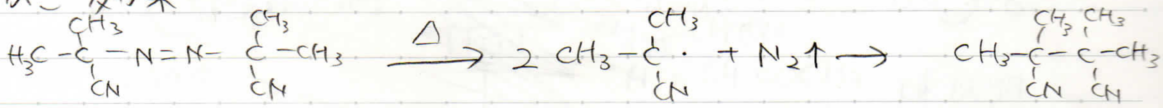
レドックス開始剤

$H_2O_2 + Fe^{2+} \rightarrow HO\cdot + OH^- + Fe^{3+}$

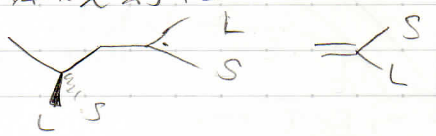
$S_2O_8^{2-} + Fe^{2+} \rightarrow \cdot SO_4^- + SO_4^{2-} + Fe^{3+}$

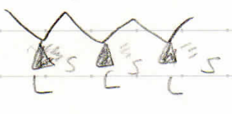


かご効果



立体規則性





シンジオタクチック

ゲル効果

反応系の粘度増大 → 停止反応速度低下 → 重合率増大

動力学

$R_i = 2fk_d[I]$

$R_p = k_p[M\cdot][M]$

$R_t = 2k_t[M\cdot]^2$

$$\frac{d[M\cdot]}{dt} = 2fk_d[I] - 2k_t[M\cdot]^2 \approx 0 \qquad [M\cdot] = \left(\frac{fk_d}{k_t}[I]\right)^{\frac{1}{2}}$$

$$R_p = (fk_d/k_t)^{\frac{1}{2}} k_p [I]^{\frac{1}{2}}[M]$$

$$P_n = R_p / (R_t + R_{tr})$$
$$= k_p[M\cdot][M] / (2k_t[M\cdot]^2 + k_{trS}[M\cdot][S] + k_{trI}[M\cdot][I] + k_{trM}[$$

$$\frac{1}{P_n} = \underbrace{\frac{2k_t R_p}{k_p^2[M]^2}}_{\frac{1}{P_n^0}} + \underbrace{\frac{k_{trS}}{k_p}}_{C_S}\frac{[S]}{[M]} + \underbrace{\frac{k_{trI}}{k_p}}_{C_I}\frac{[I]}{[M]} + \underbrace{\frac{k_{trM}}{k_p}}_{C_M}$$

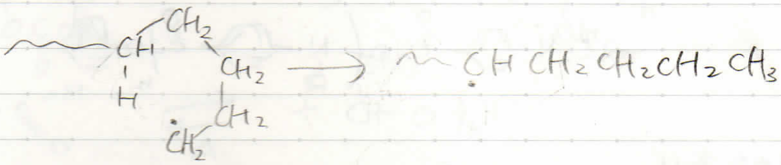
テロメリゼーション

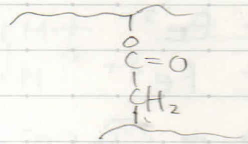
$\sim\cdot + CCl_4 \rightarrow \sim Cl + \cdot CCl_3$

$\cdot CCl_3 + M \rightarrow Cl_3C{-}M\cdot \Longrightarrow \sim\cdot$

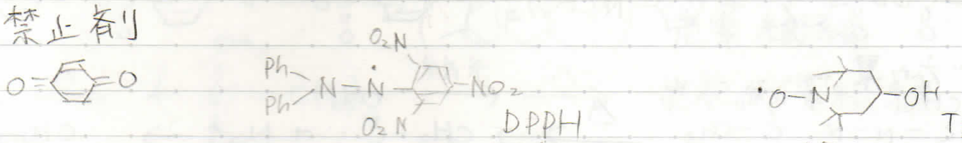
枝分かれ

$\sim\cdot + \sim CH_2 \sim \rightarrow \sim H + \sim \dot{C}H \sim$





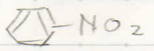
禁止剤

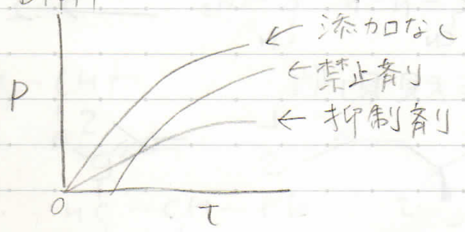


DPPH　　TEMPO

抑制剤

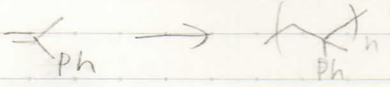
O_2,





天井温度

$\Delta G = \Delta H - T\Delta S = 0$ となる温度



立体障害 → ポリマー不安定
共鳴効果 → モノマー安定
} ΔH

重合法

均一	塊状	純粋	重合熱たまる
	溶液	溶媒混ざる	
不均一	懸濁	不純物混ざる	直径 数mm，分散剤，開始剤
	乳化	〃	数nm～数μm，水溶性開始剤 界面活性剤

・ラジカル共重合

$$\frac{d[M_1]}{d[M_2]} = \frac{[M_1]}{[M_2]}\,\frac{r_1[M_1]+[M_2]}{[M_1]+r_2[M_2]}$$

$$f = F\,\frac{r_1F+1}{F+r_2} \longrightarrow r_2 = (F^2r_1 + F - fF)\frac{1}{f}$$

$$= F\left\{\frac{1}{f}(1+Fr_1)-1\right\}$$ 直線交差法

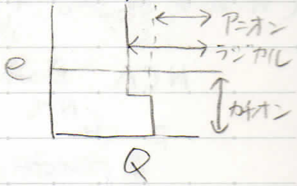
$$\frac{F(f-1)}{f} = \frac{F^2}{f}r_1 - r_2$$

Fineman-Ross法

Q：共鳴安定化の度合い，e：荷電の尺度

$$k_{12} = P_1Q_2\exp(-e_1e_2)$$

$$r_1 = (Q_1/Q_2)\exp(-e_1(e_1-e_2))$$



・イオン重合

立体規則性

非極性溶媒 → イソタクチック

極性溶媒 → シンジオタクチック

・カチオン重合

速度が速い・連鎖移動しやすい

水系だと難しい，低温でやる

・アニオン重合

Li, Na, K, RLi, RNa, RK

Li－ケチル，RMgBr, R_2Mg

ROLi

R_3Al, R_2Zn

ピリジン，水

$CH_2=C(CH_3)Ph$，$CH_2=CH-CH=CH_2$

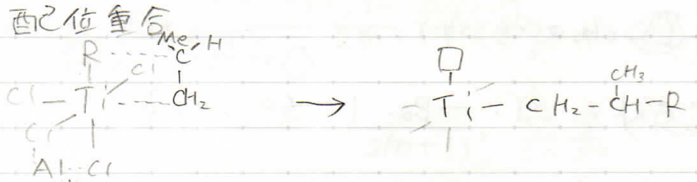
$CH_2=CHCOOCH_3$

$CH_2=CHCN$

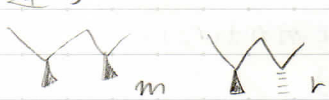
$CH_2=CHCOCH_3$

$CH_2=CHNO_2$，$(COOCH_3)_2$，$(CN)_2$

・配位重合



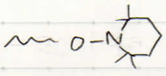
・3連子



mm イソタクチック rr シンジオタクチック

・リビングラジカル重合

NMP法　ニトロキシド＋ROOR



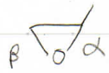
ATRP法　遷移金属錯体＋RX　〜〜X ⇄ 〜〜・＋X－ML_n

RAFT法　ジチオエステル（RAFT剤）＋AIBN　〜〜S－C(Ph)＝S・R ⇄ 〜〜・＋S＝C(Ph)－S－R

ドーマント種に偏った平衡状態にして速い交換をさせる

No.
Date

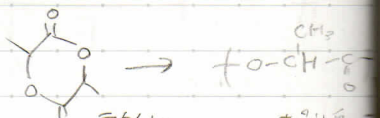
・開環重合



α カチオン　β アニオン
立体化学保存

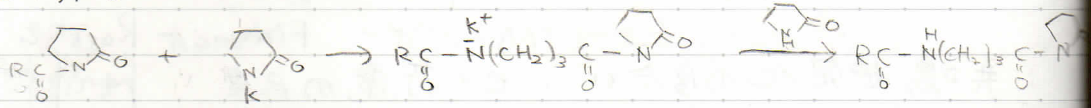
エステル

Al ポルフィリン錯体でリビング的
メチレン鎖 1, 2 → 開環
5以上 → 重縮合

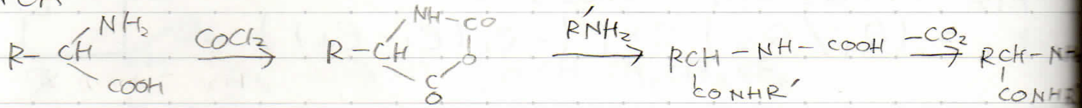


ラクチド　ポリ乳酸

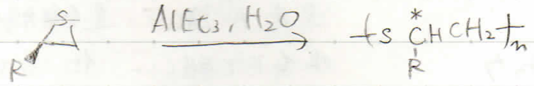
ピロリドン



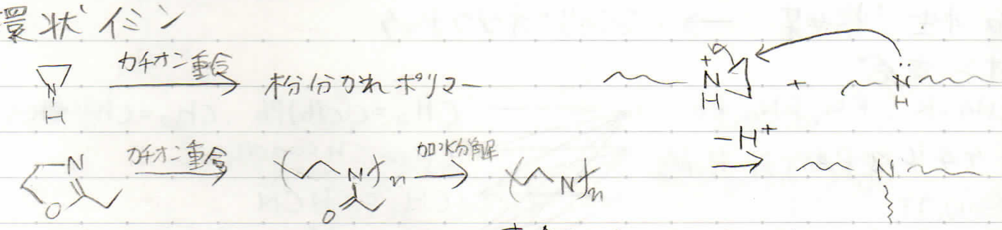
NCA



環状スルフィド

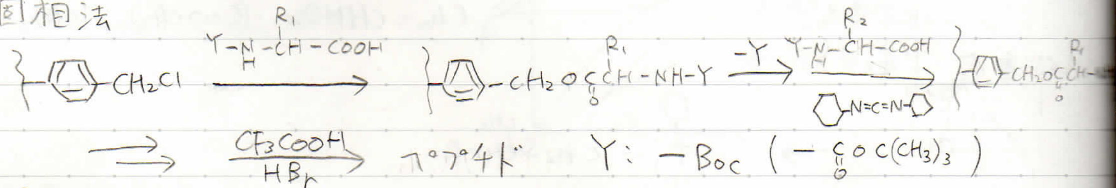


環状イミン



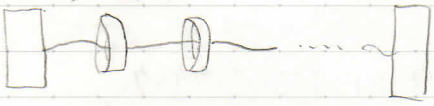
2-エチルオキサゾリン　直鎖状ポリエチレンイミン

・固相法



Y: $-Boc\ (-\underset{\|}{C}OC(CH_3)_3)$

・ポリロタキサン



ダンベル型
共有結合を切らないと分かれない

No.

Date

物理

・分子量

$x_i = \frac{N_i}{\sum_i N_i}$　$w_i = \frac{M_i N_i}{\sum M_i N_i}$　$M_n = \sum_i M_i x_i$　$M_w = \sum_i M_i w_i$

$\frac{1}{M_n} = \sum_i \frac{w_i}{M_i}$　M_n … 浸透圧法、凝固点降下法

M_w … 光散乱法、(粘度法)、沈降平衡

浸透圧法

$$\pi = \frac{nRT}{V} = \frac{CRT}{M} = \sum_i \frac{c_i RT}{M_i}, \quad \frac{1}{M} = \frac{\sum (C_i/M_i)}{\sum C_i} = \frac{\sum N_i}{\sum M_i N_i}$$

光散乱法

$$R_\theta = KMC = \sum_i KM_iC_i, \quad M = \frac{\sum M_i C_i}{\sum C_i} = \frac{\sum M_i^2 N_i}{\sum M_i N_i}$$ (希薄溶液)

R_θ：過剰レイリー比　濃度、角度、波長、屈折率に依存

・粘度法

$$[\eta] = \lim_{c \to 0} \frac{1}{c} \frac{\eta - \eta_s}{\eta_s} = 6^{3/2} \Phi \langle S^2 \rangle^{\frac{3}{2}} / M$$ Flory-Foxの式

Φ：Floryの粘度定数

$$\eta/\eta_s = 1 + [\eta]c + k'([\eta]c)^2$$

シータ溶媒中　$[\eta] \propto n^{0.5}$　良溶媒　$[\eta] \propto n^{0.8}$ くらい

$[\eta] = KM^a$　Mark-Houwink-Sakuradaの式

SEC

$$\log([\eta]M) = F(V_e)$$

・幾何、熱力学

自由連結鎖

$$\langle R^2 \rangle = \sum_i \langle r_i^2 \rangle + \sum_{i \neq j} \langle r_i \cdot r_j \rangle = nb^2$$

$$R_{ij} = S_j - S_i$$

$$\sum_{i=0}^{n} \sum_{j=0}^{n} \langle R_{ij}^2 \rangle = 2(n+1)^2 \langle S^2 \rangle + \left\langle \left(\sum_{i=0}^{n} S_i\right) \cdot \left(\sum_{j=0}^{n} S_j\right) \right\rangle$$

$$\langle S^2 \rangle = \frac{1}{2(n+1)^2} \sum_{i=0}^{n} \sum_{j=0}^{n} \langle R_{ij}^2 \rangle$$

$$= \frac{b^2}{2(n+1)^2} 2 \sum_{i=0}^{n-1} \sum_{k=1}^{n-i} k$$

$$\approx \frac{b^2}{2n^2} \left(\frac{n^3}{3} - 2n \cdot \frac{n^2}{2} + n^3 \right)$$

$$= \frac{1}{6} n b^2$$

剛直鎖

$$\langle R^2 \rangle = n^2 b^2 \quad \langle S^2 \rangle = \frac{1}{(n+1)} \sum_i \left(i - \frac{n}{2} \right)^2 b^2 \approx \frac{b^2}{n} \left(\frac{n^3}{3} - \frac{n^3}{2} + \frac{n^3}{4} \right)$$

$$= \frac{1}{12} n^2 b^2$$

自由回転鎖 $C_\infty = \dfrac{1-\cos\theta}{1+\cos\theta}$

束縛回転鎖 $C_\infty = \dfrac{1-\cos\theta}{1+\cos\theta} \dfrac{1-\langle\cos\phi\rangle}{1+\langle\cos\phi\rangle}$

ガウス鎖

$\langle R^2\rangle = C_\infty n b^2$

$\langle S^2\rangle = \frac{1}{6} C_\infty n$

良溶媒中

$\langle R^2\rangle \propto n$

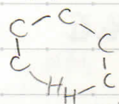
Rの分布関数

$W(R) = 2\pi R(\pi n b^2)^{-1} \exp(-R^2/nb^2)$ (二次元)

$P(R) = \left(\dfrac{3}{2\pi n b^2}\right)^{\frac{3}{2}} \exp\left(-\dfrac{3R^2}{2nb^2}\right)$ (三次元)

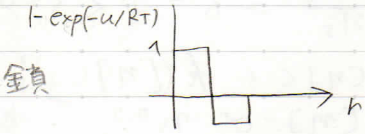
$\langle R^2\rangle = \int_0^\infty R^2 P(R)\, dR = n b^2$

ペンタン交互効果



ほとんど存在できない

自己回避鎖



排除体積効果 + 溶媒との親和性

$\beta = \int_0^\infty [1-\exp(-u/RT)]\, dr = 0$ シータ状態

2体クラスター積分

みみず鎖

$L = nb \quad q = L/(1+\cos\theta)$

$q \gg L$ 剛直, $q \approx L$ 半屈曲, $q \ll L$ 屈曲

・重なり濃度

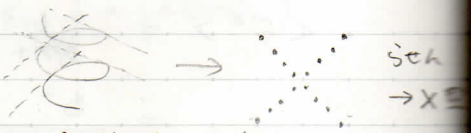
$$c^* = \frac{(M/N_A)N}{\frac{4}{3}\pi\langle S^2\rangle^{3/2}} = \frac{3M}{4\pi N_A \langle S^2\rangle^{3/2}}$$

・結晶

X線回折

結晶 デバイ-シェラーリング

非晶 ハロー



Polanyiの式 $I\sin\phi = n\lambda$

I:繊維周期

$n=0$ 赤道線, $n=1$ 1層線

$d = \left(\left(\frac{h}{a}\right)^2 + \left(\frac{k}{b}\right)^2 + \left(\frac{l}{c}\right)^2\right)^{-\frac{1}{2}}$

板状結晶 = ラメラ晶

・赤外ーラマン分光法

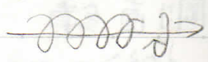
$\delta = 2\pi\frac{a}{\lambda} = ka$

繰り返し単位に m 個の原子

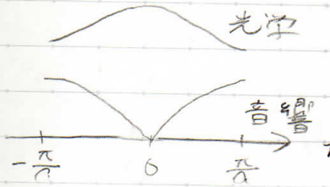
音響 4本

光学 $3m-4$本

x, y, z, 回転



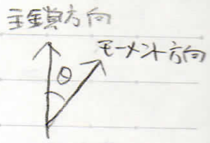
第一ブリルアンゾーン



$-\frac{\pi}{a} \le k \le \frac{\pi}{a}$

$-\pi \le \delta \le \pi$

$\delta = 2\pi \frac{a}{\lambda} \approx 0$　ゾーンセンターモードしか見えない



フィルム面内に固定

二色比 $R = D_{\parallel} / D_{\perp} = \cot^2\theta$

一軸の周りに分布

$$D_\perp \propto \int \vec{M}^2 \sin^2\theta \cos^2\phi \frac{m}{2\pi} d\phi = \frac{m}{2}\vec{M}^2 \sin^2\theta$$

$$R = 2\cot^2\theta$$

一般的な場合　　α：高分子鎖軸、遷移モーメントの間の角
θ：延伸軸、鎖軸の間の角

$$R = \frac{2\cos^2\alpha + S}{\sin^2\alpha + S}, \quad S = \frac{F}{1-\frac{3}{2}F}, \quad F = \overline{\sin^2\theta}$$

・$\theta = 0$ のとき

$R = 2\cot^2\alpha$, $F = 0$, $S = 0$

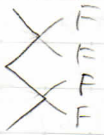
・無配向

$R = 1$　　$F = \frac{2}{3}$, $S = \infty$

・斜方晶ポリエチレン

・結晶の立体配座

ポリテトラフルオロエチレン



立体反発でオールトランス(T_2)とれない

・ゴム弾性

$$f = \left(\frac{\partial A}{\partial L}\right)_{T,V} = \left(\frac{\partial U}{\partial L}\right)_{T,V} - T\left(\frac{\partial S}{\partial L}\right)_{T,V} \qquad \left(\frac{\partial S}{\partial L}\right)_{T,V} = -\left(\frac{\partial f}{\partial T}\right)_{V,L}$$

$f = cT$ のとき

$$\left(\frac{\partial U}{\partial L}\right)_{T,V} = 0 \qquad \left(\frac{\partial T}{\partial L}\right)_{S,p} = -\frac{(\partial S/\partial L)_{T,p}}{(\partial S/\partial T)_{L,p}} = \frac{cT}{C_{L,p}} = \frac{f}{C_{L,p}}$$

$$dH = TdS + Vdp + fdL$$

$$C_{L,p} = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_{L,p} = \left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_{L,p}\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_{L,p} = T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_{L,p}$$

$$S(L)-S(0) = -\frac{3k_B L^2}{2nb^2}$$

$$f = -\left(\frac{\partial S}{\partial L}\right)_{T,V} T = \frac{3k_B T}{nb^2} L$$

$$\Delta S = \frac{3k_B \nu V}{2nb^2} \cdot \frac{\langle R_0^2 \rangle}{3} \left\{ (1-\lambda_x^2) + (1-\lambda_y^2) + (1-\lambda_z^2) \right\}$$

$$= -\frac{k_B \nu V}{2} (\lambda_x^2 + \lambda_y^2 + \lambda_z^2 - 3)$$

・粘弾性

マクスウェル $\frac{d\gamma}{dt} = \frac{1}{G}\frac{d\sigma}{dt} + \frac{1}{\eta}\sigma$　フォークト $\sigma = G\gamma + \eta\frac{d\gamma}{dt}$

粘度成長関数 $\eta^+(t) = \int_0^t G(t)dt$　$\eta_0 = \int_0^\infty G(t)dt$

コーシーひずみ $\varepsilon_c = \Delta L / L_0$　ヘンキーひずみ $\varepsilon = \ln\frac{L_0+\Delta L}{L_0}$

重畳原理 $\sigma(t) = \int_{-\infty}^{t} G(t-t')\dot{\gamma}dt'$

単位体積、1周期あたりの試料に与えた仕事（粘性によって失われた分）

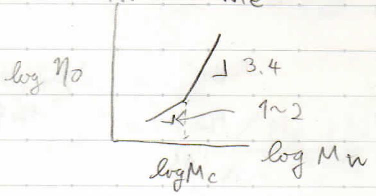
$$w = \int_0^{\frac{2\pi}{\omega}} \sigma \frac{d\gamma}{dt} dt = \int_0^{\frac{2\pi}{\omega}} \gamma_0 (G'\cos\omega t - G''\sin\omega t)(-\gamma_0 \sin\omega t) dt$$

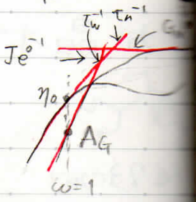
$$= \frac{1}{2}\gamma_0^2 G'' \cdot 2\pi = \pi \gamma_0^2 G''$$

$\eta_0 = \lim_{\omega\to 0}\frac{G''}{\omega} = \sum_i G_i\tau_i$　$A_G = \lim_{\omega\to 0}\frac{G'}{\omega^2} = \sum_i G_i \tau_i^2$　$G_N^0 = \lim_{\omega\to\infty}$ G

$J_e^0 = \frac{A_G}{\eta_0^2} = \frac{\sum_i G_i\tau_i^2}{(\sum_i G_i\tau_i)^2}$　$\tau_n = \frac{\eta_0}{G_N^0} = \frac{\sum_i G_i\tau_i}{\sum_i G_i}$　$\tau_w = \frac{A_G}{\eta_0} = J_e^0\eta_0$

$G_N^0 = \frac{\rho RT}{M_e} \propto T$，$\eta_0$は温度依存なし．$\tau_n = \frac{\eta_0}{G_N^0} \propto T^{-1}$





M_c：特性分子量

WLF式 $\log a_T = \log\frac{\eta(T)}{\eta(T_0)} = -\frac{C_1(T-T_0)}{C_2+T-T_0}$

Doolittleの式 $\eta = A_0\exp(1/f)$，$f(T) = f(T_0) + \alpha_f(T-T_0)$

VFT式 $\log\eta(T) = A + B/(T-T_v)$　T_v：Vogel温度

$$\log a_T = \frac{1}{f(T_0)} - \frac{1}{f(T_0)+\alpha_f(T-T_0)} = -\frac{(f(T_0))^{-1}T-T_0}{f(T_0)/\alpha_f + T-T_0}$$

$$\log a_T = \frac{B}{T-T_v} - \frac{B}{T_0-T_v} = -\frac{B(T-T_0)}{T'(T-T_0+T')},\quad T' = T_0 - T_v$$

ガラス転移

$f_g = 0.025$　等自由体積理論，$T_g/K = 373 - \frac{1.0\times10^5}{M_n}$ 局所的な

T_gを下げるために添加する物質＝可塑剤