

第 1 章

高分子とは

—— 高分子ってどんな形をしているのだろうか

高分子（高い分子？）という言葉は、考えてみれば変な言葉である。巨大分子の方が実態を表しているとは思っているのであるが、使いなれた言葉は手放せない。その高分子という分子は、以下に説明するように長いヒモ状分子である。単なるヒモは両端を持って引張ってそのままどこかにおけば、ピンと張ったままでいるが、もしヒモを100個の部分に分割し、各部分が鎖状につながったままそれぞれ勝手に激しく運動しようとしたらどうなるであろうか。それが、高分子のモデルであり、ここではその形と大きさについて説明する。ヒモ状分子であるがゆえに、小さな分子とは異なる形態を取る理由や、その広がりについて考えてみる。この形やサイズ概念を頭に入れておくと、他の章で分子論的な説明が出てきたときに、理解を助けることになるだろう。

1.1 高分子は長いヒモ状分子

すべての有機物質は分子からできている。特に、高分子は、多数の原子が強い共有結合でつながってヒモ（あるいは糸、鎖）状になっている分子のことである（分子量にしておおよそ1万以上）。ヒモ状であるがゆえに、低分子とは異なる形状を取り、それによって異なる性質を示す。一般に、同じ構造単位（モノマー）が繰り返し何個もつながった構造をしている（数種の異なるモノマーがつながった構造もある：共重合体）。

例えば、高分子として最も単純な構造であるポリエチレンの構造は、**図1.1 (b)**に示すモノマー単位が多数つながったもの（**図1.1 (a)**）である。ポリエチレンの直径は0.09 nm（C-C結合のみを考えた場合）、分子量が10万であれば長さは約900 nmとなる。もし、このヒモの直径を2 mmのスパゲティに置き換えると、約20 mということになり、いかに高分子が長いかがわかる。

ポリエチレンを構造式で書くと直線状に真っすぐつながった印象（**図1.1 (a)**）を持つが、実際には完全に真っすぐというわけではない。共有結合をするC（炭素）の4本の手は、**図1.2**に示すようにそのおのおのが正四面体の4つの頂点の方向に向いているため、C—C—Cの角度はほぼ決まっている（正四面体角：約109.5°）。

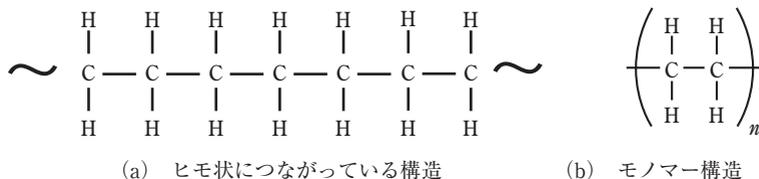


図1.1 ポリエチレンの構造

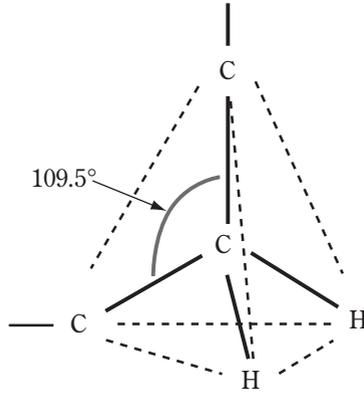


図1.2 C—C結合の関係

そのため、Cが何個もつながった枝分かれのないヒモ状分子は、伸びきった形として図1.3 (a) のようにジグザグになっている。しかし、C—C結合軸の周りに自由に回転できる場合にはこの形は不自然であり、図1.3 (b) のようにもっと自由に3次元的に形が変えられると考えられる。

もちろん、高分子鎖の主鎖骨格を形成しているC—C結合は、それに結合されている—Hや—CH₃などの影響を受けて、全く自由に回転するわけにはいかないが、安定ないくつかの状態（角度）への回転はできる。つまり、高分子は制約を受けているがC—C結合の周りで回転ができ、熱運動によって形を変えることができる（コンホメーションの変化）。

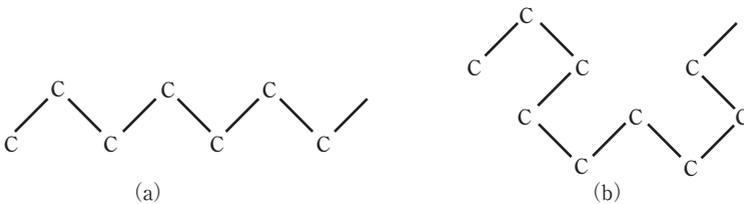


図1.3 高分子鎖のジグザグ構造(a)とより自由な構造(b)

1.2 糸まり状の分子

図1.3くらいの分子の大きさのレベルで見れば熱運動によって構造を時々刻々大きく変えているが、かなり長い分子鎖の場合（例えばCが数百個以上つながった場合）、統計的に見れば図1.4に示すように1本のヒモをまるめたような糸まり状（球形）になっている。これをランダムコイルと言う。C—C結合の周りの回転が温度や圧力などによって変化するため、ランダムコイルの大きさもそれらの影響を受ける（サイズについては1.3節で説明する）。

高分子鎖の集合体では、この糸まり状の分子が孤立して存在しているのではなく、図1.5に示すように何本もの鎖が糸まり状のまま重なりあっている。ヒモとヒモが重なり合う場合、どうしても絡み合ってしまう。高分子鎖の場合も、長いがゆえに同様のことが起こり、分子鎖同士が絡み合い、なかなかほどけない。この絡み合いは、高分子鎖特有のものであり、粘度など多くの性質に影響を及ぼす。



図 1.4 糸まり状の高分子鎖（ランダムコイル）

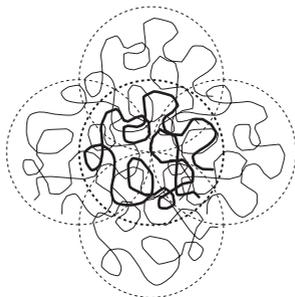


図 1.5 絡み合った高分子鎖の集合体

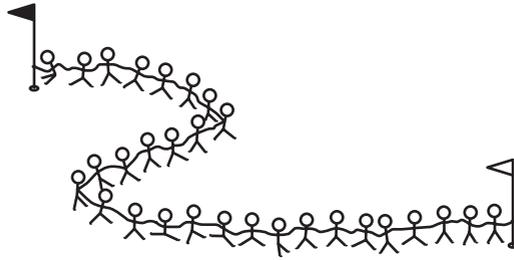


図1.6 長い鎖のモデル

実際の材料では、このように何本もの高分子鎖が重なりあい絡み合っているが、その中の1本の分子鎖だけを見ると、やはり図1.4と同じように糸まり状（球形）の形をしており、しかもそのサイズは1本が孤立している場合とほぼ同じである。

C—C軸の周りに自由に回転できる場合の高分子鎖の形として、糸まり状になる理由を考えてみよう。例えば、高分子鎖のモデルとして図1.6のように元気な幼稚園児に手をつないでもらい、手を離さないで自由に動いてもらうと、両端にいる子が持っている旗の距離は縮まる。園児の動きが激しくなると、旗は内側に大きな力を受け、さらに近づくことになる。同図では2次元であるが、3次元でも同じことが起こると考えられ、長くつながっていれば、全体の形は球状になる（理想気体分子を化学的につないだものと同じようにふるまう）。

この糸まり状の高分子は、図1.5のように集まったとしても、C—C結合軸周りの回転運動を含む分子運動が可能であるので、流動し、溶融状態となる。長いヒモ状であるがゆえに、多くのところで分子鎖同士が絡み合うことになる。この絡み合いが高分子というヒモ状分子の最も特徴的な現象であり、多くの性質に関連する。この場合、変形や流動ができるが、力を取り除いた場合、分子1個で見ると最も安定な形は、この糸まり状であることには変わりがない。

また、分子が規則的に並んだところがないことから、この状態が高分子鎖の非晶状態である。

1.3 糸まりのサイズ

本章の始めにヒモ状分子の大まかな長さを記述したが、糸まり状になった場合の大きさはどのくらいであろうか。この大きさのおおよその値を頭に入れておくことは重要である。

ヒモ状分子には、2つの端が存在する。この2つの端の距離 R は、糸まりの大きさを示す1つの指標である。例えば、図1.1 (b) のモノマー構造の1つに対して、主鎖方向に1つのベクトル \vec{a}_i を当てはめる。そのベクトルをつなげていくと、図1.7に示すように2つの末端間A—Bを結ぶベクトル \vec{R} を定義することができる。この \vec{R} の大きさが末端間距離である。この \vec{R} の求め方についてはいくつかあるので、その導出については成書をご覧いただきたい。

ここでは求め方の1つを簡単に示す。片方の端であるA点から最初のモノマーベクトルが始まるとし、その端点から2番目以降のベクトルが3次元のあらゆる方向に向くことが可能であるとする。3次元の場合、理解しにくいので1次元で考える。図1.8に示すように、1つのベクトルが+方向と-方向のどちらにも同じ確率(1/2)で向けるとする。ただし、ベクトル同士の重なりは無視する。

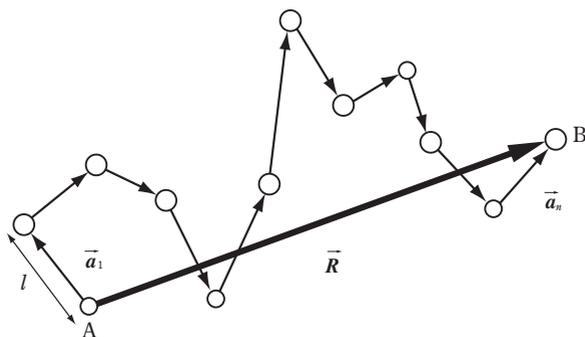


図1.7 分子鎖と末端間ベクトル