

3. 長い分子もこんがらかる

連続的な炭素鎖はジグザグになった長い構造

人類は紐を結ぶことにより物体を繋ぎ合わせたり、物体に紐を付けたりする生活の知恵を持っています。本結び、花結び、蝶結び、テグス結びなど種々の結び方がありますが、何れも紐と紐の間の摩擦により結び目が解けなくなっています。人間の意思に反して、長い紐が自然に結ばれてしまい結び目を解くことが難しいこともあります。長い糸や紐ではこのような結び目が自然に出来てしまうことがしばしば起こりますが、このような状態を紐がこんがらかるといいます。特に、紐の摩擦係数が大きくて滑り難いときや紐がクネクネと曲がっているときには、絡み合っ結び目が出来易くこんがらかり易くなります。このようにもつれたり絡み合ったりしてこんがらかる現象は長い物体に特徴的な性質ですから、細長い分子も結び目ができたりこんがらかったりする現象が起こるかどうか調べてみましょう。

細長い分子の挙動を調べるためにはまず分子の形を明らかにしなければなりません。炭素原子は図 3 - 1 に示すように 4 個の元素と互いに 109.5° の結合角を持って結合し、正 4 面体構造をとっています。一般に炭素を中心元素とする化合物では、直接結合した原子の間には一定の結合距離を持つ共有結合により結合

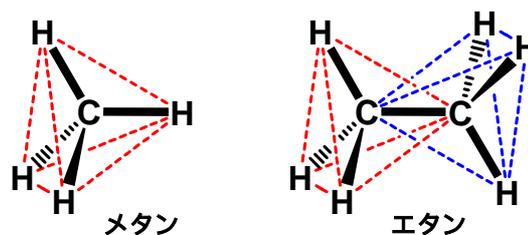


図3 - 1 炭素化合物の正4面体構造

エネルギーの安定化が起こりますが、直接結合していない原子の間にも電子の交換に由来する Van der Waals 力と呼ばれる相互作用やわずかに存在する電荷による静電引力などの相互作用が起こります。この直接結合していない 2 個の原子間の相互作用は原子間距離 r 、 a と b が原子により固有の定数とするときに、Lenard と Jones によって式 3 - 1 のような関数として近似されています。この関係式から分かるように、遠くは離れた原子間には相互作用はなく、近付くにつれて若干の安定化が起こりますが、0.22nm ($2.2 \times 10^{-10}m$) よりも近接するとお互いに強い反発が起こりエネルギー的に不安定になります。

$$E_{vw} = \frac{a}{r^{12}} - \frac{b}{r^6} \quad \text{式 3 - 1}$$

エタン分子は C_2H_6 の分子式を持ち、隣り合う 2 個の炭素原子に水素原子がそれぞれ 3 個ずつ結合しています。炭素 - 炭素結合に沿って回転するときには、手前の炭素に結合する水素と 2 個の炭素でできる平面が後方の炭素に結合する水素と 2 個の炭素でできる平面に対してつくる二面角 () が変化しますが、2 個の炭素原子にそれぞれ結合し

た水素原子の間の距離も当然変化します。このエタンを炭素 - 炭素結合に平行な方向から見ますと、手前の炭素に結合する 3 個の水素原子は互いに 120° の角度を持って見えますし、後方の炭素に結合した 3 個の水素原子も同じように 120° の角度を持って見えます。Newman は図 3 - 2 に示すように手前の炭素を小さな黒色の点で、後方の炭素を大きな丸で、結合を実線で示すような約束で投影図を描きました。この Newman の投影法では二面角が明瞭に描き出せますが、図 3 - 2 (A) のよ

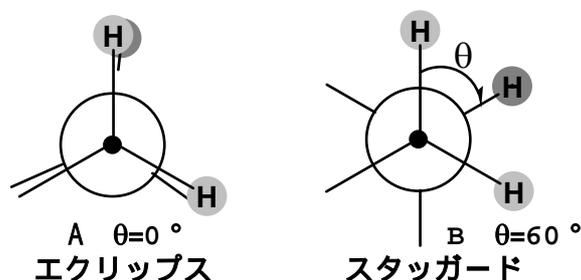
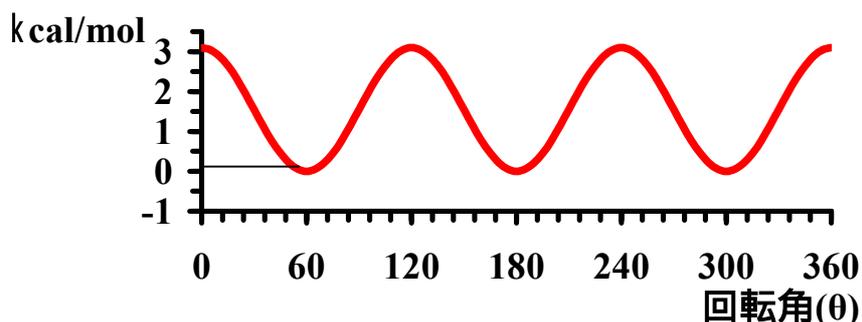


図3 - 2 エタンのNewman投影図

図3 3 エタンの回転障壁



うに 2 つの面が重なる $\theta = 0^\circ$ の場合をエクリップスと呼び、隣り合う 2 個の炭素原子に結合する水素原子の間の距離は最小になります。図 3 - 2 (B) のように $\theta = 60^\circ$ のときをスタaggerドと呼び原子間距離は最も大きくなりますが、さらに、 $\theta = 120^\circ$ ではエクリップスの状態に戻ります。このように炭素 - 炭素結合に沿って回転させるときに、エタン分子の結合している水素原子の相互の距離が変わりますから、原子間の相互作用も異なってきます。図 3 - 3 には回転角 θ を変化させたときの相互作用によるエネルギーの変化を示しますが、これによりますとスタaggerド型で最も安定になり、エクリップス型ときには水素原子同士が近付き過ぎるために約 3kcal/mol 不安定になります。

エタンのそれぞれの炭素原子に結合する水素原子が 1 個ずつメチル基 (CH_3) と呼ばれる原子団で置き換えられたブタン分子は C_4H_{10} の分子式を持っています。図 3 - 4 に示すように当然メチル基が最も近づく $\theta = 0^\circ$ のエクリップスの状態から、スタaggerドの中でもゴーシュと呼ばれる $\theta = 60^\circ$ の状態まで次第にメチル基同士も水素原子同士も

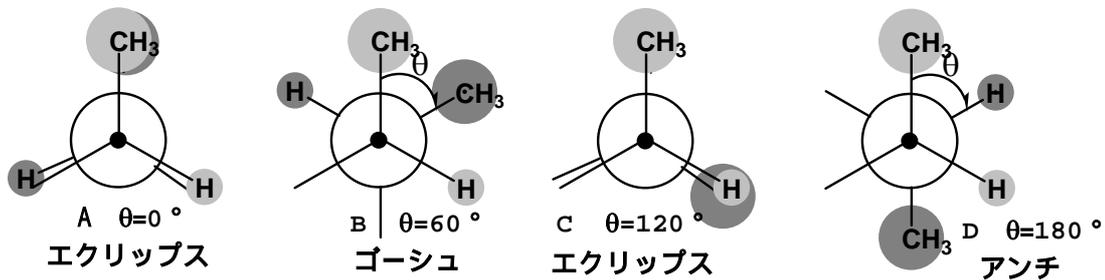


図3 - 4 ブタンのNewman投影図

遠ざかります。さらに、 θ が大きくなるとメチル基と水素原子が近付いてゆき、 $\theta = 120^\circ$ の時にメチル基と水素原子が最も近付きます。 $\theta = 180^\circ$ のときはスタガードの中でもアンチ型と呼ばれ、全ての原子と原子団が最も離れた状態になります。

このように炭素 - 炭素結合に沿って回転させるときに、結合している原子や原子団の相互の距離が変わりますが、水素原子とメチル基では大きさが異なりますから原子間の相互作用も複雑に異なってきます。図 3 - 5 にはブタンの回転角 θ を変化させたときの相互作用によるエネルギーの変化を示しますが、これによりますとアンチ型で最も安定でエクリップス型のときにはメチル基同士が近付き過ぎるために約 6kcal/mol 不安定になります。メチル基が大きいため水素原子と多少相互作用をしますから、ゴーシュ型の時は比較的安定の状態ですがアンチ型のときよりは若干不安定になります。

炭素数 4 個のブタンよりも多くの炭素が鎖状に結合した分子でも、炭素 - 炭素結合上ではアンチ型の状態がエネルギー的に安定になりますから、連続的にアンチ型の結合

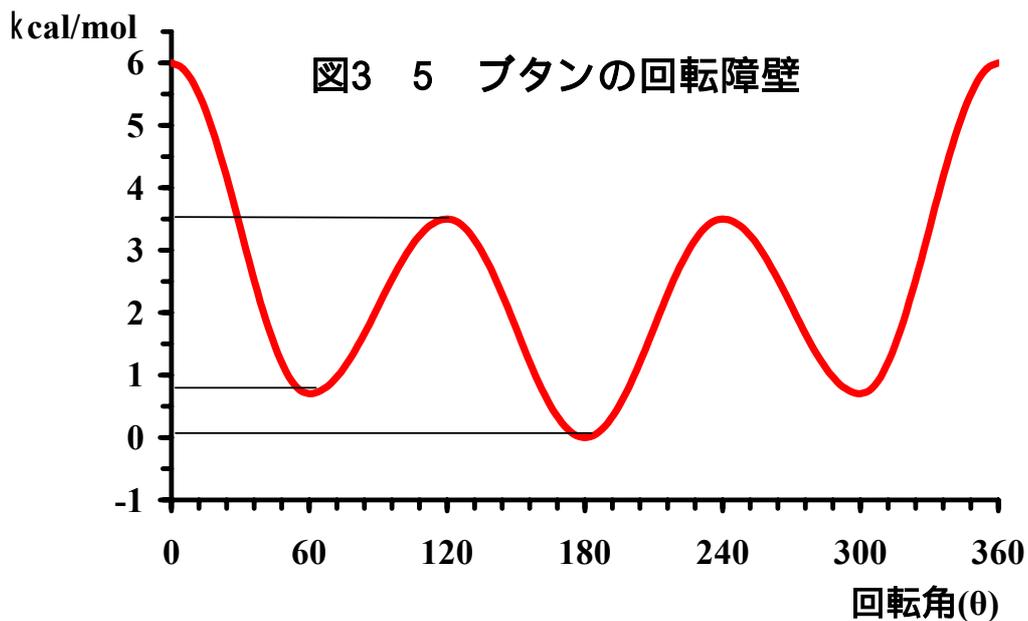


図3 5 ブタンの回転障壁

が繋がることとなります。結果として、多くの炭素が鎖状に繋がった分子では骨格となる炭素鎖はジグザグに長く伸びた構造をとると考えられます。ポリエチレンは CH_2 が連続的に鎖状に繋がっていますから、ジグザグになった長い構造をしているものと考えられます。

さらに、ブタンの中心炭素上に結合した 1 個の水素原子が他の原子団で置き換えられますと、炭素 - 炭素結合に沿って回転させるときの互いの原子や原子団の間の相互作用はさらに複雑に変化します。置き換えられた原子団がメチル基より嵩の小さな原子団であれば、ブタンと同じようにメチル基同士がアンチ型の状態で安定になります。しかし、置き換えられた原子団がメチル基より嵩の大きな原子団であれば、その原子団とメチル基がアンチ型の状態で安定になり、メチル基同士はゴーシュ型の状態になります。

ポリスチレンは $\text{CH}_2\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)$ が連続的に鎖状に繋がっていますから、ポリエチレンの主鎖に多くのベンゼン環が結合した構造をとっています。そのため、ポリエチレンの主鎖とベンゼン環がアンチ型になり主鎖がゴーシュ型にねじれた状態でエネルギー的に安定になってきます。結果としてポリスチレンの主鎖となる炭素 - 炭素結合はポリエチレンと同じようにジグザグになっていますが、多少のねじれが加わった長い構造をとっているものと思われる。

炭素 - 炭素単結合の平均的な結合距離が $0.154\text{nm}(1.54 \times 10^{-10}\text{m})$ 、炭素上の結合角が約 109.5° と見積もられていますから、ポリエチレンやポリスチレンなどのジグザグになった長い構造の単位となる炭素 2 個の鎖の長さを見積もることができます。この単位となる部分構造がどのくらい繋がっているか見積もることができれば分子のおおよその長さを推定することが出来ると思われる。

大きな分子は分子量も不明確

多くの炭素を中心元素とする化合物は炭素のほかに水素、酸素、窒素、硫黄、ハロゲンなどの元素で構成されていますが、分子を直接手にとって調べることはできません。そのため、分子の集合した純粋な物質の構成する元素の種類とその割合を元素分析の技術で分析します。炭素を中心元素とする物質の元素組成はその化合物のある量の試料を燃焼などの化学反応により水素は水に、炭素は二酸化炭素に、窒素は窒素ガスに、硫黄は硫化銀あるいは二酸化硫黄に、ハロゲンはハロゲン化銀あるいはハロゲン化水素に変化させて、生成してくるその量を測定する方法により分析しています。

元素分析とは別に、ある量の物質の中に含まれる分子の数を調べることにより分子量を測定します。物質が容易に気体になる物質であれば、気化したときの体積を測定することにより気体の状態方程式を用いて容易に分子量を求めることができます。また、物質が酸性や塩基性の性質あるいは酸化性や還元性の性質などを持っている場合には、その性質に特有の反応をして、滴定などの手法によりそのときに消費される試薬の量から分子の数を測定する方法が広く行われています。気化もせず特有の化学的性質も持たな

い物質では、ベンゼンや樟腦などのある種の物質に溶かして溶液とし、その溶液の沸点上昇あるいは凝固点降下の現象を利用して分子量を求めることができます。他に、質量分析装置と呼ばれる機器により分子量を直接測定することもできます。近年になって、この質量分析装置がその感度も精度も取り扱い易さも非常に改良されました。原子はそれぞれ固有の原子量を持っていますが、正確にはその値は整数値ではありません。例えば自然界に多く存在する質量数 1 の水素、2 の水素、12 の炭素、13 の炭素、14 の窒素、16 の酸素で構成されるエチレン、シアン化水素、一酸化炭素、窒素ガスの分子量は、表 3 - 1 に示すようにいずれも約 28 ですが正確には異なる値を持っています。そのため、質量分析装置により高い精度で分子量を測定するだけで同位元素の存在を含めて分子式が求められてしまいます。

分子量が比較的小さく純粋な物質ではこのようにして得られる元素分析による元素組成と分子量から、分子の性質を考える上で最も基本となる分子式を求めることができます。しかし、分子量が極端に大きく、単一物質として生成することが困難で、類似の分子量と分子式を持つ物質の混合物の場合には、固有の分子式で物質を表すことができませんし、分子量も混合物の平均値としてしか求めることができません。ポリエチレンやポリスチレンなどの連続的に炭素 - 炭素結合の繋がった物質では、分子量が大きく、単一の分子式を有する成分に分離することが困難であり、分離生成することによる実質的な性質の向上がないために、常に多くの成分の混合物として用いられています。このような大きな分子量を持つ物質の混合物ではその性質を表す物理量として、各々の成分 i の分子量を M_i 、モル数を n_i 、重量を m_i としますと、数平均分子量 (\bar{M}_n) と重量平均分子量 (\bar{M}_w) が式 3 - 2 のような定義式により求められます。

表 3 - 1 微小分子量の違う一例

化合物名	分子式	分子量
エチレン	CH ₂ =CH ₂	28.0313
² H-シアン化水素	² H-CN	28.0172
¹³ C-シアン化水素	H- ¹³ CN	28.0142
窒素ガス	N ₂	28.0061
一酸化炭素	CO	27.9949

$$\bar{M}_n = \frac{\sum m_i}{\sum n_i} = \frac{\sum n_i M_i}{\sum n_i} = \frac{\sum m_i}{\sum (m_i / M_i)} \quad \bar{M}_w = \frac{\sum m_i M_i}{\sum m_i} = \frac{\sum n_i M_i^2}{\sum n_i M_i} \quad \text{式 3 - 2}$$

ここで数平均分子量は物質の重量を分子数で割った値ですから分子 1 個あたりの平均の分子量を意味していますし、重量平均分子量は分子量の大きな分子が含まれていると大きな値になります。そのため \bar{M}_w / \bar{M}_n は分子量分布の尺度になり単一の分子量を持つ物質であれば、その値は 1 になり、極めて均一な分子量の分布を持つと考えられているリビング重合ポリマーでは約 $\bar{M}_w / \bar{M}_n = 1.1$ となります。このような分子量の大きな分

子の混合物では分子量分布の小さい物質のほうが物性に優れていますが、加工がし難くなる欠点も持っています。

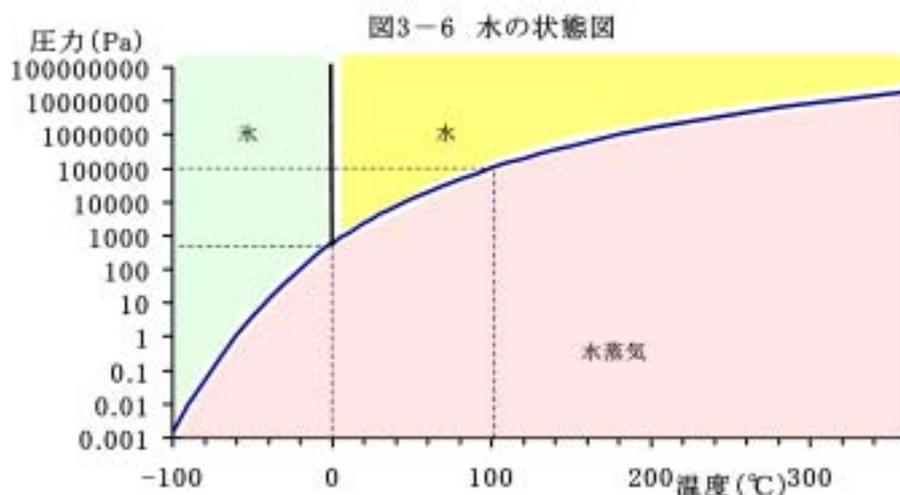
連続的に炭素 - 炭素結合の繋がった分子量の大きな物質では、実際の分子量測定にはクロマトグラフィーを利用する方法、蒸気圧や浸透圧や沸点上昇などの現象を利用して分子の数を測定する方法、光の散乱の度合いにより測定する方法、分子の比重の差を利用する沈殿速度法、分子の末端の化学的に特異な性質を利用した滴定などによる測定法、溶液の粘性の違いを利用する粘度法など種々用いられています。これらの方法には数平均分子量 (\bar{M}_n) を与えるものと重量平均分子量 (\bar{M}_w) を与えるものがあります。

このようにして、連続的に炭素 - 炭素結合の繋がって分子量が大きな分子が混合した物質の分子量が求められますから、その分子の構造も推測することができるものと考えられます。

細長い分子が絡まって繊維に

物質の中で分子は動き回りますが、そのときの運動エネルギーは低温では小さく温度が高くなるほど大きくなります。物質には固体、液体、気体の3態があり、分子と分子の間で相互に働く分子間力と運動エネルギーの大きさの大小により物質の状態は決まてきます。分子間力は分子と分子の間の距離が近いほど大きくなりますから、分子が整然と隙間の無いように規則正しく並ぶほど分子間力は大きくなります。圧力を高くしてぎゅっと詰め込めば分子は隙間の無いように整然と並びますから、分子間力は大きくなります。しかも、運動エネルギーは温度により変化しますから、物質の状態は温度と圧力により固体から液体へ、さらに液体から気体へ変化します。図 3 - 6 には氷、水、水蒸気の3態が温度と圧力により変化することを示す水の状態図を挙げておきます。

温度が低いために分子の運動エネルギーが分子間力よりはるかに小さいときには、固



体の状態になり、分子は整然と規則的に並んでほとんど動くことが出来なくなります。この状態では分子はその配列を崩すほどには動くことが出来ません。固体に対して熱エネルギーを加えてゆきますと、規則的に並んでいる分子が少しずつ動きはじめて温度が上昇してゆきます。温度が少し高くなり分子間力とほとんど同じ程度まで分子の運動エネルギーが大きくなると、分子は整然としたその配列を保つことが出来なくなります。融点に達しますと加えられる熱エネルギーは全て整然と並んでいる秩序を壊して液体にすることに費やされ、完全に液化するまで温度は上昇しません。示差走査熱量計は測定試料に一定の熱量を加え続けるときの試料の温度変化を測定する精密測定機器ですから、液化に費やされる熱エネルギー(液化熱)を測定できこのときの温度から融点も知ることができます。

液体にさらに熱エネルギーを加えてゆきますと分子の運動が激しくなり、温度は再び上昇します。温度が高くなり分子間力よりも分子の運動エネルギーがはるかに大きくなると、分子は物質の中の分子間力のしがらみから開放されて、自由な世界に飛び出してゆきます。この飛び出す現象を気化といい、沸点に達しますと加えられる熱エネルギーは全て分子の気化に費やされてしまい、温度の上昇が止まります。すべての分子が分子間力の影響をほとんど受けずに自由に運動できる状態に飛び出したときを気体の状態といいます。沸点においても示差走査熱量計は気化に費やされる熱エネルギーの大きさとそのときの温度から沸点と気化熱を正確に測定することが出来ます。このように示差走査熱量計は物質の熱エネルギーによる状態の変化を調べるためには最適な精密機器と思われれます。

表 3 - 2 分析試料の分子量と分子式と分子の長さ

試料番号	\bar{M}_w	\bar{M}_n	\bar{M}_w/\bar{M}_n	分子式	分子の長さ(nm)
1	1940	1690	1.15	$(\text{CH}_2\text{-CHC}_6\text{H}_5)_{16.2}$	4.08
2	4380	3570	1.23	$(\text{CH}_2\text{-CHC}_6\text{H}_5)_{34.3}$	8.62
3	5480	5200	1.04	$(\text{CH}_2\text{-CHC}_6\text{H}_5)_{49.9}$	12.55
4	12600	12000	1.05	$(\text{CH}_2\text{-CHC}_6\text{H}_5)_{115.2}$	28.97
5	35100	30500	1.15	$(\text{CH}_2\text{-CHC}_6\text{H}_5)_{292.8}$	73.62
6	65000	63700	1.02	$(\text{CH}_2\text{-CHC}_6\text{H}_5)_{611.6}$	153.76
7	275000	258000	1.07	$(\text{CH}_2\text{-CHC}_6\text{H}_5)_{2477.1}$	627.76
8	950000	925000	1.03	$(\text{CH}_2\text{-CHC}_6\text{H}_5)_{8881.3}$	2232.75

示差走査熱量計に高い販売実績を持つ SII ナノテクノロジーの大久保信明博士が自社の研究報告にまとめたポリスチレンの分子量とその熱的挙動についての興味ある報告が

手元にありますので紹介しましょう。報告では表 3 - 2 に挙げた 8 種類の分子量の異なるポリスチレンを高感度示差走査熱量計で熱的挙動を測定しています。報告には分子量が掲げてありますから、炭素 - 炭素単結合の結合距離と結合角から図 3 - 7 に示すようなポリスチレンの単位となる部分構造 $\text{CH}_2\text{-CH}(\text{C}_6\text{H}_5)$ の分子量 104.152、長さ 0.25nm ($2.5 \times 10^{-10}\text{m}$) を考慮に入れて算出した分子式と分子の長さも表 3 - 2 に加えておきます。試料番号 1 の試料では $\overline{M}_w/\overline{M}_n$ がかなり大きいことから分子量にかなり巾があることが伺えますが、その分子量から換算して単位となる $\text{CH}_2\text{-CH}(\text{C}_6\text{H}_5)$ の部分構造が 16 ~ 18 個連続的に繋がった構造の分子が多く含まれていると考えられ、分子式を $(\text{CH}_2\text{-CHC}_6\text{H}_5)_{16.2}$ と表すことができます。このとき連続的に繋がった単位となる部分構造の数を重合度と呼んでいます。ちなみに試料番号 8 の場合の重合度は 8881 となります。

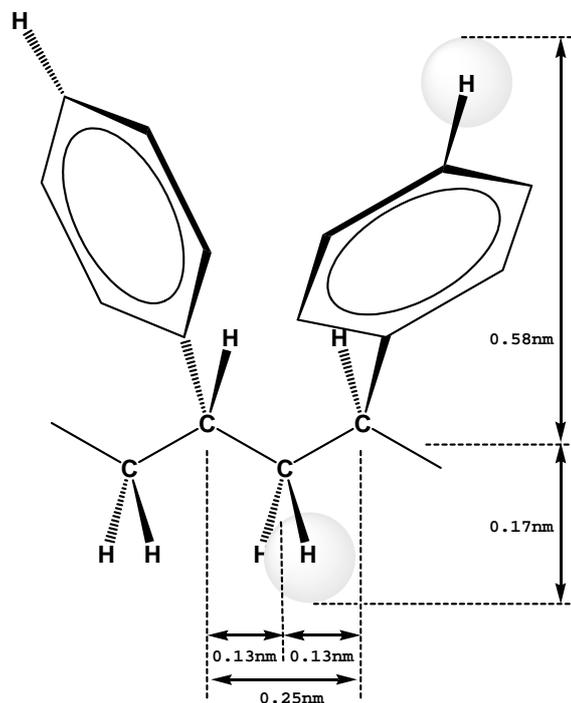


図3-7 ポリスチレンの部分構造

これらのポリスチレンの試料を高感度示差走査熱量計で測定した結果を表 3 - 3 に転載させていただきますが、ここで T_{ig} は転移開始温度、 T_{mg} は転移温度、 T_{eg} は転移終了温度を意味しています。時間当たり一定の熱エネルギーが加えられるときに転移開始温度で温度の上昇が急速に緩やかになり、転移終了温度で再び温度上昇が復旧します。融点や沸点では温度の上昇がほとんどありませんが、ポリスチレンの転移では緩やかながらも温度上昇があり、しかも明確な融解や蒸発の現象は観察できません。この転移温度と分子の長さの関係をグラフにしますと図 3 - 8 のようになり分子が長くなると転移温度が変化しなくなっています。このような傾

表 3 - 3 ポリスチレンの転移温度

試料番号	T_{ig}	T_{mg}	T_{eg}
1	56.8	60.4	64.2
2	76.2	79.9	83.7
3	77.0	82.4	87.8
4	89.6	93.4	96.7
5	100.2	103.1	105.9
6	100.6	104.0	107.3
7	103.5	106.4	109.4
8	103.9	106.7	109.7

向は古くから多くの研究者により指摘されており、この転移温度をガラス転移温度と呼んでいます。

石英や炭酸ナトリウムなどを混合し熔融して作られるガラスは無水珪酸の編み目の中にナトリウムなどの種々の金属イオンが入り込んでいるために、熔けたものが冷却するときに整然と配列することが難しく、結晶化することなく固化してしまいます。このように結晶化することなく固化した状態をガラス状態と呼んでいますが、この状態では整然と分子が配列しているわけではありませんから、分子間相互に働く分子間力も一様ではありません。ガラス状態で固化した物質に熱エネルギーを加えてゆきますと、融点のような明確な変化のないままに次第に分子間力の弱い部分から分子の運動エネルギーが相対的に大きくなり、液体の状態に変化します。分子が一部液化し一部がガラス状態のときをガラス転移温度と呼んでおり、ある狭い温度範囲で急速に剛性と粘性が低下して流動性を増してきます。このとき熱エネルギーを要しますから、示差走査熱量計では温度上昇が急激に緩やかになる現象を示します。

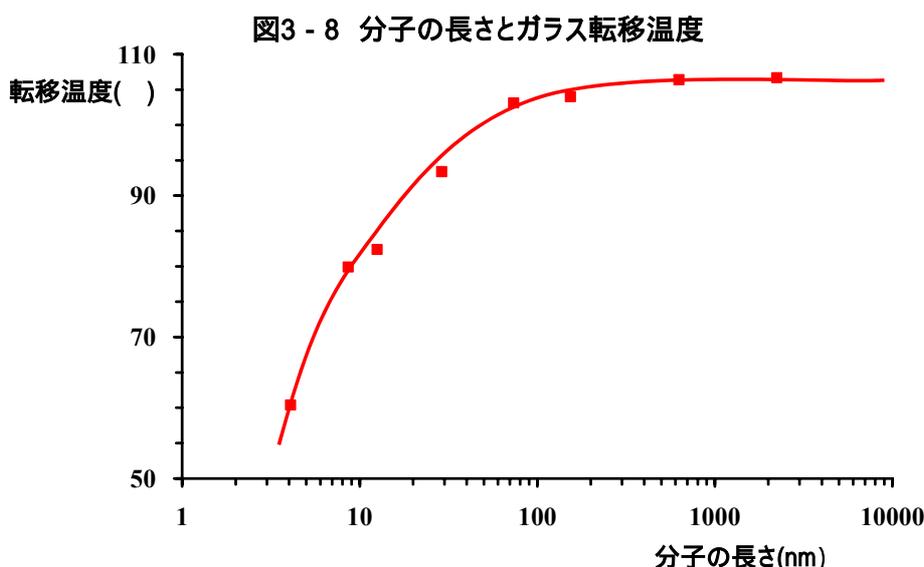


図3 - 7 に示すポリスチレンの部分構造の結合距離と結合角から推測されるポリスチレン分子は太さが約 0.35nm ($3.5 \times 10^{-10}\text{m}$) の紐に長さ約 0.6nm ($6 \times 10^{-10}\text{m}$) のひらひらした物がぶら下がっているような概観をしているものと思われます。試料番号 2 のポリスチレン試料では太さの 30 倍程度の長さの炭素鎖に太さの 2 倍程度のひらひらが沢山付いている構造を持っていると考えられます。一般に市販されて広く日常生活で利用されているポリスチレンは $150000 \sim 400000$ の分子量を持っていますから、試料番号 7 のポリスチレン試料に相当し、ひらひらの大きさに対して約 $1000 \sim 2000$ 倍の長さを持つと推測され、最早ひらひらの部分は長さに対して無視しうるほど小さく、細くて長い分子の形をしているものと考えられます。

長い紐や尻糸を不注意に取り扱うとすぐにこんがらかるように、試料番号 7 や 8 の

ように細くて長い分子の場合には液体の状態でもこんがらかる現象が起こって分子同士に相互作用が生まれるために、比較的高い粘性を示します。この細長い分子の温度が低くなって運動エネルギーが小さくなるときに、分子の動きが小さくなって硬く固まってきます。ガラス転移温度付近では分子がこんがらかったままで分子の運動が止まり始めます。しかし、分子のこんがらかりが解消されるわけではありませんから、整然と規則正しく結晶として整列することができません。結果としてこんがらかったままで動きが止まりガラス状に固化します。

試料番号2のポリスチレン試料では分子の長さが太さの30倍ほどしかありませんが、ひらひらが付いているために絡まるようにこんがかりますから、ガラス状に固化します。しかし、低い温度でも容易にこんがかりが解けて自由に分子運動を出来るように液化してゆきますから、ガラス転移温度が低く観測されます。ポリスチレンの場合にはひらひらが付いているために、太さの200倍以上の長さを持つ分子ではこんがらかるに十分な細長い形を持っています。このようにこんがらかってガラス状に固化するほどに十分に細く長い分子の物質を高分子化合物と呼び、融点や沸点を持つ通常の化合物と区別しています。高分子化合物はこんがらかるために高い粘性を持ち、究極まで粘性が高くなりますと外力を加えると変形したままになりますが、この粘土のような性質を日本語では塑性、英語ではPlasticといいます。このPlasticの性質が高分子化合物の最も重要な特徴であったために、現在では高分子化合物をプラスチックと呼ぶようになってしまいました。前章で調べたように繊維の間に働く摩擦力を利用して、繊維を縫って長い糸に紡いでゆきましたが、高分子化合物も分子同士の分子間力や絡み合いの力が働いて、100nm(0.1 μ m、 1×10^{-7} m)程度の分子が多く繋がって衣服に利用できるような繊維を形作ります。