

6. 長い長い顔の分子で作るプラスチック

チーグラの粗雑な実験が大発明に

絹や羊毛や木綿の繊維がいずれも長い長い分子の顔を持っていることから、そのような長い顔の分子の合成が種々研究されてきました。炭素 = 炭素 2 重結合のうちの 結合を切って繋ぎ合わせてゆく重合反応により炭素 - 炭素単結合を無限に繋ぎ合わせることができ、長い顔の分子を合成する方法の 1 つとして利用できるものと考えられます。最も簡単な炭素 = 炭素 2 重結合の化合物はエチレンですが、このエチレン 2 分子と水素 1 分子の反応を仮想的に考えますと、1 分子のエチレンがエタンへ還元する反応と 1 分子のブタンが生成する 2 種類の反応が図 6 - 1 に示すように考えられます。多くの分子が集合して分子数の減少してゆくとき、エントロピー的には若干不安定になりますが、ブタンの生成する反応では結合エネルギーの小さな 結合が開裂して、結合エネルギーの大きな 結合が炭素 - 炭素原子間に生成しますから、負のエンタルピー変化となり自由エネルギー変化(ΔG)も負になり安定になります。それぞれの反応における元素の状態からの自由エネルギー変化(ΔG)の総和を原系と反応系について計算しますと、単純に 1 分子のエチレンが還元する反応よりも、ブタンの生成する反応の方が 25 で 12.17kcal/mol だけ自由エネルギー変化が小さくなり、安定になることを意味しています。

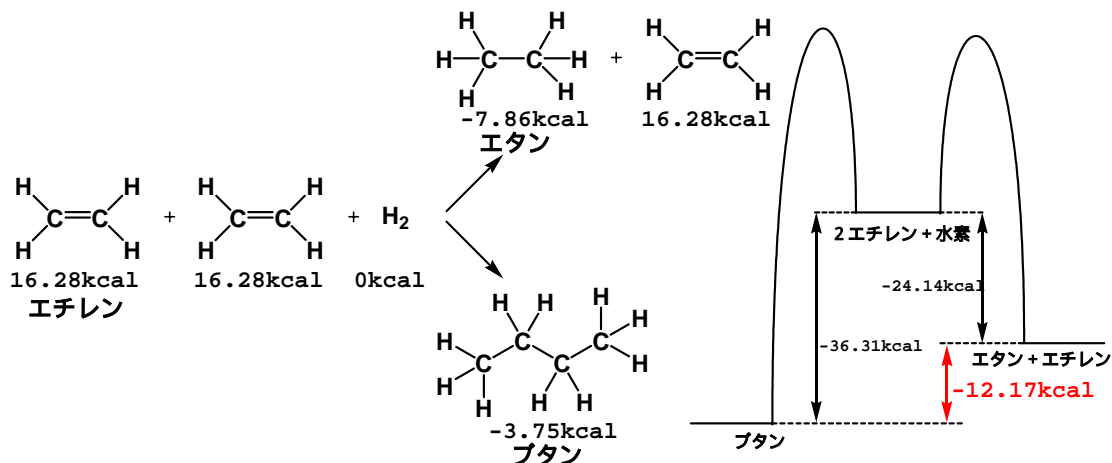
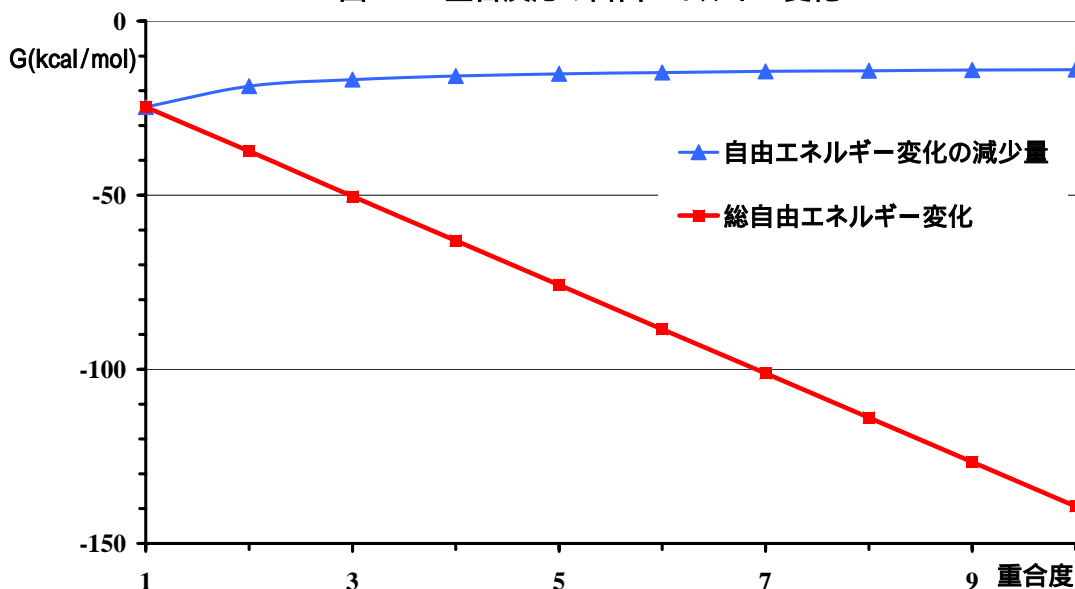


図6 - 1 エチレンと水素の仮想的反応の自由エネルギー変化

このことは炭素 = 炭素 2 重結合が多く繋がるほどに安定な物質になると考えることができます。エチレンと水素から飽和炭化水素へ重合する仮想反応における、原系と生成系との間の総自由エネルギー変化を重合度に対して図 6 - 2 のグラフの赤線で表しました。また、エチレンが 1 個重合するごとに安定化する自由エネルギー変化を青線で表しました。グラフは重合度 10 までしか示していませんが、重合が進む毎にエチレン 1 モル当たり約 14kcal/mol だけエネルギー的に安定になりますから、発熱しながら重合反応の進行する方が好ましいことを意味しています。しかし、エチレンと水素の気体を混合しても反応は進

図6 - 2 重合反応の自由エネルギー変化



行しませんから、この仮想的な反応の原系から生成系への変化の間にはエネルギー的に高い峠を越えなければならないと考えられます。化学や物理学の言葉を借りるならば、高い活性化エネルギー（ E_a ）を要すると考えられますから、非常に激しい反応条件にするか、適当な触媒を用いなければなりません。そのような状況の下で多くの研究者により、炭素 = 炭素 2 重結合の化合物から長く繋がった炭素鎖の化合物への重合反応における触媒の研究がなされました。

Ziegler もそのような重合反応を研究する研究者の一人でしたが、彼による重合反応の触媒の発明には次のような伝説が伝わっています。彼は炭素 = 炭素 2 重結合の化合物の入ったフラスコに栓を閉め忘れて週末の休みに入ってしまった。週明けに研究室に戻ってみるとフラスコの中で炭素 = 炭素 2 重結合の化合物が重合していました。彼はこの偶然の成功を詳細に研究して、不注意に栓を閉め忘れたために入ってしまった埃に成功の原因があることを突き止めました。埃の中には酸化チタンの粉末が含まれていて、酸性触媒として働いた物と考えました。

酸性 塩基性の概念は物質の重要な化学的性質の一つで、多くの化学反応を支配する要素です。デンマークの化学者の Brønsted は水素の陽イオンを出す性質を酸性、水素の陽イオンを受け取る性質を塩基性と定義しています。この定義によると酸と塩基の反応は水素陽イオンの遣り取りと考えることが出来ます。水素原子は 1 個の軌道（1s 軌道）に 1 個の電子を持っていますが、その電子が失われた水素陽イオンは空の軌道（1s 軌道）しか持って居ないこととなります。このように空の軌道を持つ化合物はアンモニアのように結合していない電子対を持っている化合物から電子対の 2 個の電子を拝借して配位結合します。Lewis はこのように空の軌道を持っていて電子対の 2 個の電子を拝借して受け取る性質を

酸性、電子対を供給する性質を塩基性と拡張して定義しました。

代表的な酸として知られる塩化水素と塩基として知られるアンモニアは速やかに反応します。この時、塩化水素は水素陽イオンと塩素イオンに解離して、水素陽イオンを供給します。同時にアンモニアは水素陽イオンを受け取りアンモニウムイオンとなります。この反応を電子対に着目して考えれば、水素陽イオンの空の軌道にアンモニアの結合していない 2 個の電子が供給されて、配位結合したと見ることも出来ます。結果として塩化アンモニウムが生成します。近くに 2 個の電子を供給する塩基が存在すれば、電子対の遣り取りの活性化エネルギーは極めて小さく、速やかに電子対は移動して酸 塩基の反応が進行します。炭素 = 炭素 2 重結合は単結合(結合)の 2 倍までは結合エネルギーを持っておらず、側面で相互作用している 2 個の 電子は電子対として供給しても小さなエネルギーの損失しかありませんから、Lewis の定義による塩基の性質を示します。

チタンの原子は最も外側の軌道(4s 軌道)に 2 個の電子を持った元素ですが、その内側にあるエネルギー的に非常に近い軌道(3d 軌道)に 2 個の電子を持っています。内側にある 2 個の電子の軌道は最も外側の軌道にある 2 個の電子と相互に影響しあって 6 個の新しい軌道を作ります。これらの軌道に含まれている 4 個の電子が失われると 4 価の陽イオンになりますが同時に 6 個の空の軌道が残ります。このように空の軌道を持つ化合物は Lewis の酸に相当する化合物ですから、2 個の電子を持つ化合物から電子対を拝借して配位結合します。

Lewis の酸 - 塩基の定義によれば、チタンの化合物は酸であり炭素 = 炭素 2 重結合を持つ化合物は塩基ですから、両者は容易に酸 - 塩基反応します。そのとき図 6 - 3 に示すようにチタンの原子は陰イオンになりますが、炭素 = 炭素 2 重結合は単結合になり、末端の炭素が陽イオンになって分極します。水素陽イオンと同じように炭素の陽イオンは軌道が空になり Lewis の酸性を示しますから、再び Lewis の塩基性を示す炭素 = 炭素 2 重結合の

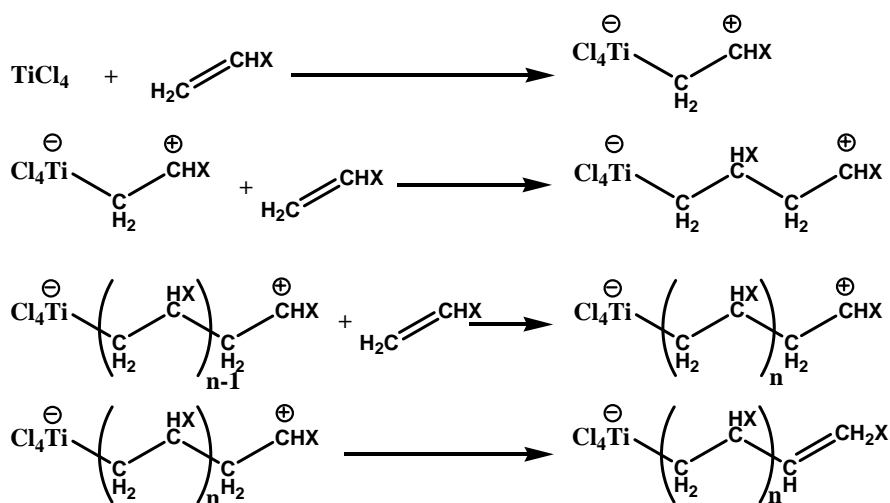
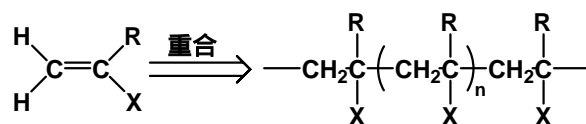


図6 - 3 炭素 = 炭素2重結合化合物の陽イオン重合

化合物と反応して炭素鎖が成長し、再び末端に炭素の陽イオンが残ります。この炭素鎖の成長反応が繰り返されて長い分子に重合されてゆきます。最後に末端の陽イオンが他の陰イオンと反応するか水素陽イオンの脱離により重合が終結します。この反応で温度が高く触媒の量が多いほど反応は早くなり、炭素 = 炭素 2 重結合の化合物よりも強い Lewis 塩基性の化合物が多いほど重合の終結が早くなりますから、水などの強い Lewis 塩基性物質が反応停止剤として働き、低い重合度の短い炭素鎖の物質になります。反応温度のほかに、反応停止剤と触媒の量の割合によって長い炭素鎖の化合物の重合度をおおよそ制御することができます。

塩化チタンのほかに、鉄などの遷移元素を含む化合物やアルミニウムやホウ素の化合物もこのような Lewis の酸性を示しますから、炭素 = 炭素 2 重結合の化合物の重合反応に触媒として用いることができます。これらの Lewis の酸性を示す重合用の触媒を Ziegler の偉大な発明に敬意を表してチーグラール触媒と呼んでいます。このチーグラール触媒を用いて種々の炭素 = 炭素 2 重結合の化合物が重合されるようになりました。図 6-4 には衣服の繊維に主に用いられている長い長い分子の顔を持った炭素 = 炭素 2 重結合化合物の重合体を纏めておきます。炭素 = 炭素 2 重結合には 4 個の原子あるいは原子団と結合をすることができますが、4 個がすべて水素原子と結合した最も簡単な構造のエチレンが重合した物質は「沢山の」という意味の接頭語「ポリ」を冠してポリエチレンと呼ばれています。また、4 個のうちの 1 個がベンゼン環と結合しているスチレンが重合した物質はポリスチレンと呼ばれています。



- | | |
|--|---|
| A: X=H, R=H: ポリエチレン | G: X=CN, R=H: ポリアクリロニトリル |
| B: X=CH ₃ , R=H: ポリプロピレン | H: X=COOH, R=H: ポリアクリル酸 |
| C: X=C ₆ H ₅ , R=H: ポリスチレン | J: X=COOCH ₃ , R=H: ポリアクリル酸メチル |
| D: X=Cl, R=H: ポリ塩化ビニル | K: X=COOH, R=CH ₃ : ポリメタクリル酸 |
| E: X=OCOCH ₃ , R=H: ポリ酢酸ビニル | L: X=COOCH ₃ , R=CH ₃ : ポリメタクリル酸メチル |
| F: X=OH, R=H: ポリビニルアルコール | M: X=CN, R=CH ₃ : ポリメタクリロニトリル |

図6-4 炭素 = 炭素2重結合化合物の重合体

長い顔の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物質の少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

は二酸化硫黄に、ハロゲン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。第4章で考えた沸点上昇あるいは凝固点降下の現象を利用して、気化もせず特有の化学的性質も持たない物質をベンゼンや樟脳などの物質に溶かし、その溶液の沸点や融点の測定から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6-1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、ポリエチレンやポリスチレンのように長い長い分子の顔を持ち分子量が極端に大きく、単一物質に精製することが困難で、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

表6-1 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 |

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。そのように分子量が極端に大きな物質では、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ほとんどないために、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 、質量を 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6-1のような定義式により求められます。

$$\bar{M}_n = \frac{\sum m_i}{\sum n_i} = \frac{\sum n_i M_i}{\sum n_i} = \frac{\sum m_i}{\sum (m_i/M_i)} \quad \bar{M}_w = \frac{\sum m_i M_i}{\sum m_i} = \frac{\sum n_i M_i^2}{\sum n_i M_i} \quad \text{式 6-1}$$

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、加工が難し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を (\bar{M}_w) 与えるものと重量平均分子量 (\bar{M}_n) を与えるものがあります。このようにして、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、その分子の構造や顔も推測することができるものと考えられます。

顔が長くなると変わる分子の並び方

物質には固体、液体、気体の 3 態があり、分子などの分子同士の間で相互に働く分子間力と、分子が持つ運動エネルギーの大きさの大小と、秩序を持って分子の集合するために要するエントロピーの 3 種のエネルギーが釣り合って物質の状態は決まってきます。しかも、運動エネルギーは温度により変化しますし、分子間力は密度により変化しますから、物質の状態も温度により気体から液体へ、さらに液体から固体に変化します。液体の状態では物質の中を分子は自由に動き回っていますが、温度が低くなるに伴い運動エネルギーが小さくなりますから、分子が動き難くなり流動性が下がって粘性が上がってきます。

分子が配列を崩して自由に動き回る液体の状態から整然として配列している固体の状態へ変化する温度を凝固点、逆に固体から液体になる点を融点と呼んでいます。凝固点あるいは融点はある物質固有の一定な温度ですから、分子の持つ運動エネルギーは変化しませんが、分子の整然とした配列の秩序が変化して分子間の距離が変化しますから、エントロピーの変化と分子間力の変化をもたらします。発熱的な分子間力の増大が吸熱的なエントロピー変化に優りますから、当たり前の顔をした分子の液体は発熱するエネルギーを取り去るように冷やしますと凝固しますし、固体はエネルギーを加えて温めなければ融解しません。さらに温度が低くなりますと分子の運動エネルギーが分子間力よりはるかに小さくなりますから、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。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を測定でき、当たり前の顔をした分子と思われる水について図 4 - 2 に示すようにはっきりした融点を知ることができます。

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。

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による、長い長い顔の分子で構成されているポリスチレンに関する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 6 - 2 に挙げた 8 種類の分子量の異なるポリスチレンの熱的挙動を高感度示差走査熱量計で測定しています。炭素 - 炭素単結合の結合距離と結合角から図 6 - 5 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 と長さ 0.25nm ($2.5 \times 10^{-10}\text{m}$) を推定し、この値と報告に掲げてある試料の分子量から算出した分子式と分子の長さも表 6 - 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

表 6 - 2 分析試料の分子量と分子式と分子の長さ

| 試料番号 | \overline{M}_w | \overline{M}_n | $\overline{M}_w/\overline{M}_n$ | 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 |

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。

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 6-3 に転載させていただきますが、ここで Tig は転移開始温度、Tmg は転移温度、Teg 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

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 6-6 のようになり分子の顔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。

図 6-5 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横顔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横顔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 150000~400000 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 1000~2000 倍の長さを持つと推測され、最早ひらひらの部分長さに対して無視しうるほど小さく、細くて長い長

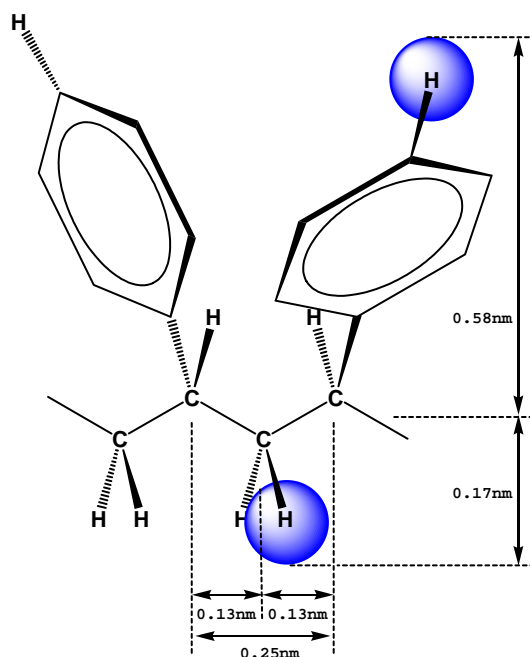
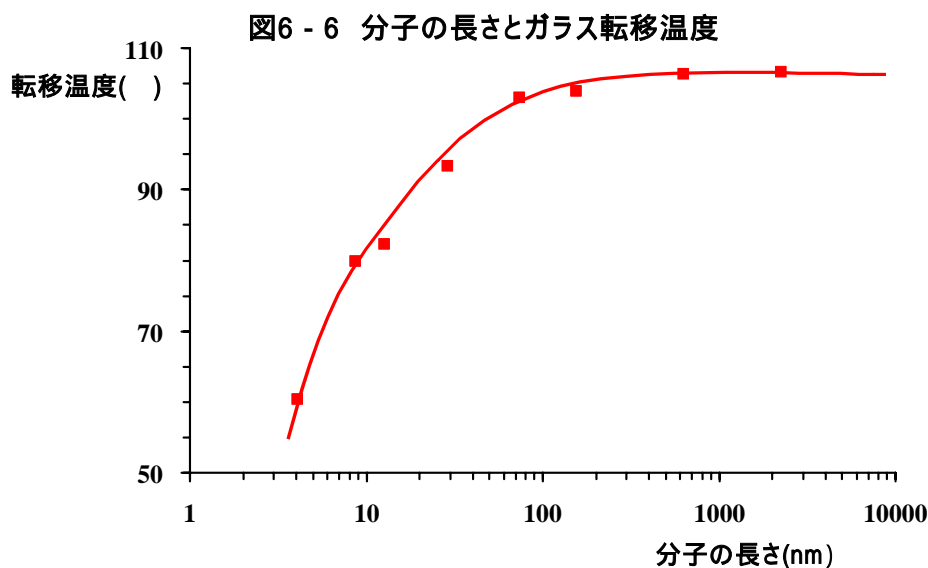


図6-5 ポリスチレンの部分構造

表 6-3 ポリスチレンの転移温度

| 試料番号 | Tig | Tmg | Teg |
|------|-------|-------|-------|
| 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 |



い分子の顔をしているものと考えられます。

長い紐や糸を不注意に取り扱お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顔の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。この細長い顔の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らかりますから、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ら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顔を持っています。

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顔の分子の物質を高分子物質と呼び、融点や沸点を持つ当たり前の顔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 の性質が高分子物質の最も重要な特徴であったために、現在では高分子物質をプラスチックと呼ぶようになってしまいました。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くように、プラスチック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。

細長い顔の分子は温度の低下と共に運動エネルギーが小さくなり、整然と規則正しく結晶として整列することができないままに、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。しかし、ガラス状態は分子が整然と規則正しく整列していませんから、分子の間に隙間があり分子間力が最大になっていない準安定の状態です。そのために、長時間の間に徐々にこんがかりが解けて、熱力学的に安定な整然と規則正しく整列した結晶の状態に変化して行きます。例えば、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も 100 年以上も経過しますと徐々に結晶化が進みますから、江戸時代にギヤマンとして珍重されたガラスも現在では非常に透明度が悪くなり壊れ易くなっています。同じようにこんがらがってガラス状に固化している長い顔の分子も、長時間の間には徐々に分子が整列した熱力学的に安定な状態に変化して行きますから、外力を加えますと変形したままになる塑性の性質を失い、透明度が悪くもろく壊れ易いプラスチックに劣化してゆきます。特に、太陽光に含まれる紫外線により長い分子の中の一部の結合が切断されると、こんがかりが解け易くなり分子が整列した安定な状態へ劣化が促進されます。

絹は蚕の身を護る大切な衣服

蛾の一種の蚕は幼虫の期間は保護色の緑色をして盛んに運動をしますから、比較的外敵に危害を加えられることもありませんが、さなぎになりますと全く運動をせずじっと成虫になる時を待ちますから、外的な影響を受け易い状態にあります。そのため、蚕の幼虫はさなぎになるときに身体を護る衣として自ら繊維を巻きつけて籠もります。このとき蚕が巻きつける繊維は絹と呼ばれ、多くのアミノ酸がペプチド結合（アミド結合）で長く繋がったフィブロインと呼ばれる蛋白質の繊維でできています。また、このフィブロインを巻き付けて衣のように固めるために、蚕はセリシンと呼ばれる蛋白質を糊付けに使っています。

実際に、蚕の作ったフィブロインの数平均分子量(\bar{M}_n)は約 370000 と報告されていますが、セリシンを取り除き、繭から糸を取り出すための茹でる操作中に多少加水分解が進行しますから生糸の数平均分子量(\bar{M}_n)は約 300000 と報告されています。また、基礎生物学研究所の鈴木義昭教授は蚕フィブロインのアミノ酸の成分組成を山繭とニワオニグモのフィブロインの成分組成とともに報告していますので、表 6 - 4 に挙げておきます。この表によりますと絹の蛋白質は図 6 - 7 に示すような側鎖部分に比較的小さな原子団を持つグリシンとアラニンとセリンが構成アミノ酸の約 85%を占めておりますが、さらに、アラニンとセリンを合計したアミノ酸の数がグリシンの数に匹敵していることも分かります。

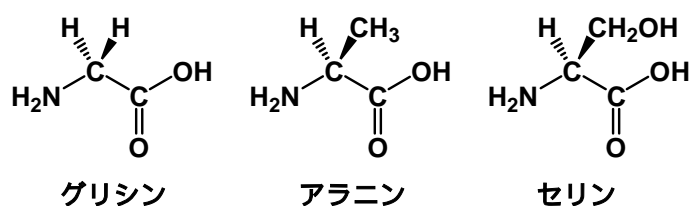


図6 - 7 絹を構成する主アミノ酸

表 6 - 4 絹フィブロインの構成アミノ酸 (%)

| アミノ酸 | 蚕 | 山繭 | ニワオニグモ |
|----------|--------------------------|----------------------|----------------------|
| グリシン | 44.5 | 27.8 | 29.1 |
| アラニン | 29.3 | 43.8 | 26.5 |
| バリン | 2.2 | 0.6 | 1.3 |
| ロイシン | 0.5 | 0.3 | 2.1 |
| イソロイシン | 0.7 | 0.3 | 1.7 |
| セリン | 12.1 | 10.4 | 6.6 |
| スレオニン | 0.9 | 0.5 | 1.2 |
| アスパラギン酸 | 1.3 | 5.3 | 1.7 |
| グルタミン酸 | 1.0 | 0.7 | 10.0 |
| リジン | 0.3 | 0.1 | 1.3 |
| アルギニン | 0.5 | 2.8 | 1.2 |
| ヒスチジン | 0.2 | 1.0 | 0 |
| チロシン | 5.2 | 4.6 | 2.5 |
| フェニルアラニン | 0.6 | 0.2 | 0.1 |
| プロリン | 0.3 | 0.3 | 14.3 |
| トリプトファン | 0.2 | 1.3 | 0 |
| メチオニン | 0.1 | 0 | 0 |
| システイン | 0.2 | 0 | 0.4 |
| 元素組成 | $C_{3.1}H_{4.6}O_{1.2}N$ | $C_{3.3}H_5O_{1.3}N$ | $C_{3.3}H_5O_{1.2}N$ |

フィブロインに含まれる成分の分子式と成分比の加重平均により平均的な分子式は $(C_{3.1}H_{4.6}O_{1.2}N)_n$ と概算することができ、窒素原子を 2 個以上含むリジンやヒスチジンなどのアミノ酸がほとんど含まれていないことから、側鎖 R の元素組成は $C_{1.1}H_{2.6}O_{0.2}$ となります。この平均的な分子式から単位ペプチド鎖 $C_{3.1}H_{4.6}O_{1.2}N$ の分子量が 75.077 ですから、絹のフィブロインの重合度は分子量から約 5000 と算出することができ、約 5000 分子のアミノ酸が鎖状に繋がった構造をしていると考えられます。

第 2 章で取り上げたように、結合しているメチル基の相互作用によりブタンはアンチ型の構造が最も安定であり、この現象によりポリエチレンやポリスチレンはジグザグな炭素鎖の構造をしていると考えられています。同じようにアミノ酸が連続的に結合した構造を持つ蛋白質においても、主鎖はジグザグに結合するときに最も安定な構造と考えられます。アミノ酸を構成する炭素 - アミド炭素単結合、アミド炭素 - 窒素結合、窒素 - 炭素結合の平均的な結合距離はそれぞれ 0.15nm、0.13nm、0.15nm であり、アミドの結合角が 120° で

あることを考慮しますと、図 6-8 に示すように蛋白質の結合距離は単位となるアミドの原子団 1 つに対して 0.37nm ($3.73 \times 10^{-10}\text{m}$) と概算できます。絹の蛋白質が約 5000 分子のアミノ酸の鎖状に繋がった構造ですから、絹のフィブロインを構成する蛋白質分子の長さは大きく見積もって $1.9 \mu\text{m}$ ($1.9 \times 10^{-6}\text{m}$) と考えられます。

結晶に X 線を照射したときに原子からの乱反射する X 線の干渉点を解析すると原子の並び方が類推できますから、分子を構成する原子の結合の仕方が分かります。この X 線構造解析法と呼ばれる分析法により、フィブロインは 2 個のグリシンの間にアラニンとセリンのいずれかのアミノ酸が挟み込まれるように結合した部分構造が単位となって繰り返されていることが明らかにされました。このことはフィブロインを構成する大部分のアミノ酸がグリシンとアラニンとセリンであり、さらに、その主成分の約半分がグリシンである事実と一致しています。

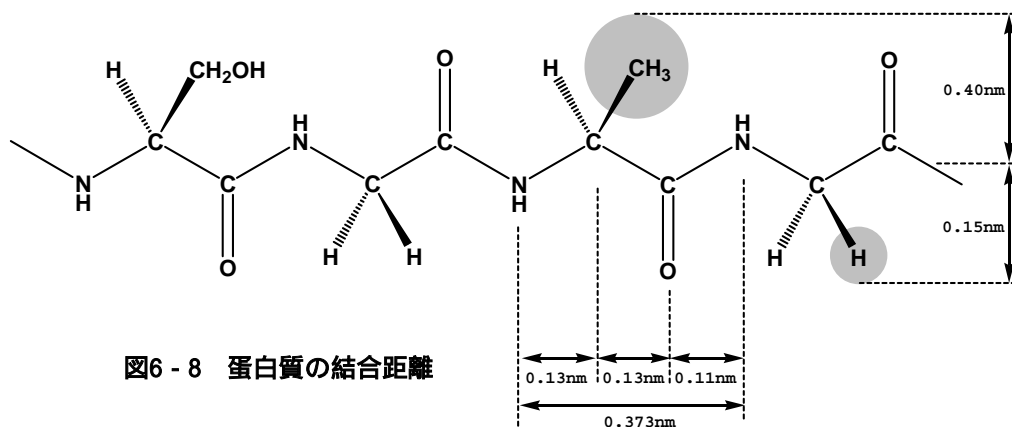


図6-8 蛋白質の結合距離

蛋白質は α -アミノ酸がアミド結合で繋がっていますから、1 個のアミノ酸単位の鎖には炭素原子 2 個と窒素原子の計 3 個の原子を含んでいます。この 3 個ずつの原子が連続的にジグザグに繋がっていますから、それぞれの原子は図 6-8 のように交互に上下が変わります。しかも、アラニンとセリンのどちらかのアミノ酸とグリシンが交互に結合していますから、アラニンのメチル基あるいはセリンのヒドロキシメチル基 (HOCH_2) は上下どちらか一方にのみ結合し、反対側ではグリシンばかりとなり側鎖の原子団がほとんど出てきません。そのために、図 6-9 の模式図のようにフィブロインは櫛型の長い鎖の顔の分子で構成されていると思われます。

フィブロインを構成している蛋白質では側鎖に CH_3 や CH_2OH などの比較的小さな原子団がペプチド鎖に櫛型に片側だけ結合しており、その原子団の平均的な分子式は

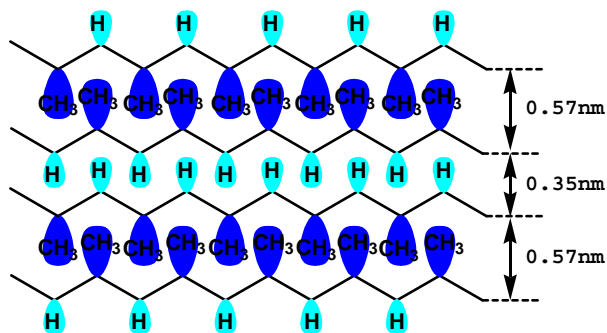


図6-9 フィブロインの櫛形構造

$C_{1.1}H_{2.6}O_{0.2}$ と見積もることができます。蛋白質のペプチド結合による主鎖に対して、張り出している側鎖の原子団が小さく、その分子の太さは大きめに見積もっても直径 $0.6\text{nm}(6 \times 10^{-10}\text{m})$ に過ぎませんから、絹のフィブロインを構成している蛋白質分子はその太さに対して 3000 倍以上の長さを持つきわめて細く長い分子の顔をしています。この細長い顔の分子の太さと長さの比を太さ 1.2mm 程度の風糸に例えれば、その長さは約 4m に相当します。前節で推察したように細くて長い顔の分子は容易にこんがらかってしまい、温度が低くなっても整然と規則正しく配列することが出来ないままに、ガラス状に固化します。 $1\sim 2\text{m}$ もある風糸は不注意に取り扱おうとすぐにこんがらかりますから、フィブロインを構成している蛋白質の分子も容易にこんがらかって長い繊維を形成しているものと思われます。その上、櫛の部分が約 $0.6\text{nm}(6 \times 10^{-10}\text{m})$ まで近付いて互いに咬み合うように並んでいますから、極めて強力に分子同士が絡み合っています。

分子の絡みをたすける横顔の凸凹

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くように、プラスチックも分子同士の分子間力や絡み合いの力が働いて、 $100\text{nm}(0.1\ \mu\text{m}, 1 \times 10^{-7}\text{m})$ 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。プラスチックの性質はその分子の結合の強さや分子の顔の長さばかりでなく、分子の鎖から出ている側鎖の顔でも分子同士の絡み合いに大きく影響を与えます。ポリエチレンは単位構造式がメチレン (CH_2) ですからジグザグの鎖に側鎖の原子団が付いていないのっぺらぼうの横顔をしています。前節で調べたようにポリスチレンは太さが約 $0.35\text{nm}(3.5 \times 10^{-10}\text{m})$ の主鎖に長さ約 $0.6\text{nm}(6 \times 10^{-10}\text{m})$ のひらひらしたベンゼン環がぶら下がっているような横顔をしていますから、かなり絡まり易くなっていると思われます。さらに、絹糸を構成している蛋白質フィブロインは長い顔の分子が容易にこんがらかって長い繊維を形成しているものと思われるが、さらに櫛のように棘々の出ている横顔で、側鎖の部分が約 $0.6\text{nm}(6 \times 10^{-10}\text{m})$ まで近付いて互いに咬み合うように並んでいますから、極めて強力に分子同士が絡み合っています。

このように種々の顔をもつ分子同士の絡まり易さを分子凝集エネルギーと呼ばれる物理量で表していますが、多くの研究者により種々の方法でその大きさが見積もられています。Mark と Hill の 2 人の研究者が見積もった種々の高分子分子の持つ分子凝集エネルギーを表 6-5 に掲げておきますが、両者の見積もり方が異なりますから同じ物質でも若干異なる値になっています。なお、ここでは高分子分子の長さ $0.5\text{nm}(5 \times 10^{-10}\text{m})$ の鎖が持つ分子凝集エネルギーとして見積もられていますから、この値と分子の長さの積が分子の持つ絡み易さを意味します。

この表で示すように、のっぺらぼうの横顔で細くて長い顔のポリエチレンの分子凝集エネルギーは最も小さく見積もられています。櫛形の横顔を持った鎖が互いに咬み合うように並んでいる絹のフィブロインの値は非常に大きくひらひらを持っているポリスチレンの

表 6 - 5 種々のプラスチックの分子凝集エネルギー (kcal/mol)

| 物質名 | 単位構造式 | 分子凝集エネルギー | |
|-------------|--|-----------|------|
| | | Mark | Hill |
| ポリエチレン | $-(\text{CH}_2)-$ | 1.0 | 1.3 |
| テフロン | $-(\text{CF}_2)-$ | | 1.6 |
| ポリ塩化ビニル | $-(\text{CHCl}-\text{CH}_2)-$ | 2.6 | 2.5 |
| ポリスチレン | $-(\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)-\text{CH}_2)-$ | 1.4 | |
| ポリ塩化ビニリデン | $-(\text{CCl}_2-\text{CH}_2)-$ | | 3.5 |
| ポリビニルアルコール | $-(\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}_2)-$ | | 5.1 |
| ポリイソブチレン | $-(\text{C}(\text{CH}_3)_2-\text{CH}_2)-$ | 1.2 | 2.1 |
| ポリブタジエン | $-(\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2)-$ | 1.1 | |
| ポリイソプレン | $-(\text{CH}_2-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}-\text{CH}_2)-$ | 1.3 | 1.4 |
| ポリクロロプレン | $-(\text{CH}_2-\text{CCl}=\text{CH}-\text{CH}_2)-$ | 1.6 | |
| セルロース | $-(\text{ブドウ糖})-$ | 6.2 | |
| 66 - ナイロン | $-(\text{CO}-(\text{CH}_2)_4-\text{CO}-\text{NH}-(\text{CH}_2)_6-\text{NH})-$ | 5.8 | 3.4 |
| ポリアジピン酸エチレン | $-(\text{CO}-(\text{CH}_2)_4-\text{CO}-\text{O}-(\text{CH}_2)_2-\text{O})-$ | | 1.8 |
| テトロン | $-(\text{CO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CO}-\text{O}-(\text{CH}_2)_2-\text{O})-$ | | 1.9 |
| 絹糸フィブロイン | $-(\text{NH}-\text{CH}_2-\text{CO}-\text{NH}-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{CO})-$ | 9.8 | |

約 7 倍と見積もられています。しかも通常用いられているポリスチレンと比較して、約 3 倍の長さを持っていますから、フィブロインの分子は 20 倍絡み易くなっていると考えられます。このようなフィブロインが集合した絹の繊維は直径が約 $2\mu\text{m}$ ($2 \times 10^{-6}\text{m}$) ですから、約 300MPa の非常に大きな引張り強さを持っており、絹の繊維 10 本で 1g の重りを吊り上げることができると概算されます。さらに絹の繊維の長さは 100 ~ 1500m ですから、他の天然繊維と比較して格段に長く強い優れた繊維として衣服に用いられてきました。

ポリエチレンはほとんど水と親和性を持たず弾性率が大きいために、衣服の材料には不適當でほとんど用いられていません。エチレンの水素の 1 個がメチル基(CH_3)で置き換えられた炭素 = 炭素 2 重結合の化合物のプロピレンが重合した物質はポリプロピレンと呼ばれ、同じく水との親和性に乏しい性質を示しますが、力学的性質が良いために衣服用の繊維にも加工されています。エチレンの水素の 1 個が塩素で置き換えられた炭素 = 炭素 2 重結合の化合物である塩化ビニルが重合した物質はポリ塩化ビニルと呼ばれ、衣服用の繊維に加工されたこともありましたが、現在では主に建築資材に用いられており、衣服の繊維には用いられていません。

図 6 - 10 に示すように、エチレンの水素 1 個が酢酸で置き換えられた化合物が重合し

た物質はポリ酢酸ビニルと呼ばれるプラスチックですが、これを加水分解して酢酸の部分を取り除きますと、長い炭素鎖に水酸基がついたポリビニルアルコールになります。このポリビニルアルコールは水に溶かして硫酸ナトリウム中にノズルから押し出せば繊維になります。ポリビニルアルコールは水に溶け易く弱いので、熱処理しさらにホルマリンで処理して表面の水酸基をメチレンジオキシ基でエーテルとして保護しますと、安定なビニロンと呼ばれる繊維になります。

エチレンの水素 1 個がシアノ基で置き換えられた化合物が重合し

た物質はポリアクリロニトリル、カルボン酸で置き換えられた化合物が重合した物質はポリアクリル酸、カルボン酸メチルエステルで置き換えられた化合物が重合した物質はポリアクリル酸メチルあるいはポリアクリレートと呼ばれ、衣服用の合成繊維として広く用いられています。さらに、エチレンの水素 1 個がメチル基(CH₃)にもう 1 個がシアノ基あるいはカルボン酸あるいはそのメチルエステルで置き換えられた化合物が重合すると、それぞれポリメタクリロニトリルあるいはポリメタクリル酸あるいはポリメタクリル酸メチルと呼ばれる衣服に適した物質になります。これらのポリアクリル系の繊維を高温にして炭化しますと、細くて長い黒鉛の繊維ができます。この黒鉛の繊維は弾性率が低く非常にもろい性質を持っていますが、引っ張り強さに優れています。そのため、弾性率の高いプラスチックで纏めて覆いますと極めて軽くてしなやかで引っ張り強さの大きな炭素繊維と呼ばれるプラスチックを作ることができます。

無限に近い数の原子を長く繋ぎ合わせてゆくためには元素の数が 2~20 個の鎖の物質を原料として調製し、その原料を構成単位として容易に形成できる安定な結合で繋ぎ合わせてゆく方法が長い長い顔の分子の合成法と考えられます。構成単位を繋ぎ合わせる結合は温和な条件で容易に形成できる安定なものでなければならず、エーテル結合やアミド結合のほかにアルコールとカルボン酸が結合したエステル結合などが適当と考えられます。また、炭素=炭素 2 重結合の 1 本の結合を切って繋ぎ合わせてゆく重合反応は炭素-炭素単結合で無限に繋ぎ合わせるができますから、長い長い顔の分子を合成する方法の 1 つとして利用できる物と考えられます。このように種々の繋ぎ合わせる方法と構成単位となる物質により、合成される長い長い顔の分子は長い長い紐や糸のように絡み合っ

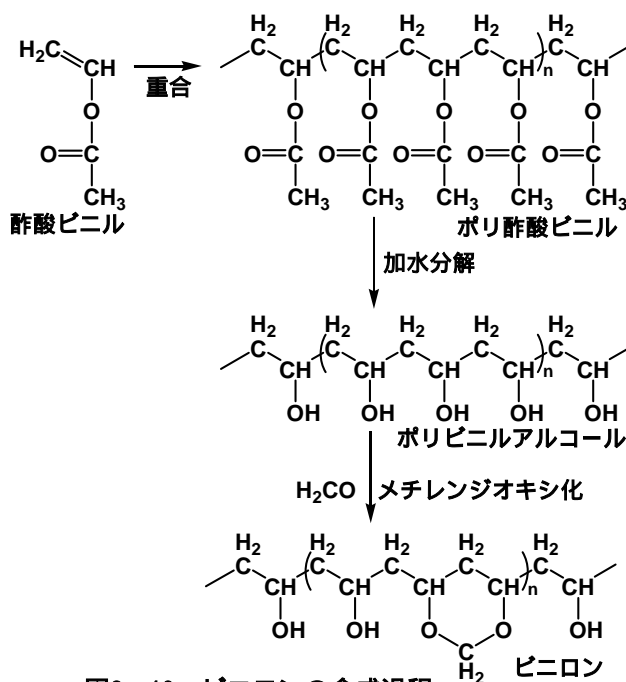


図6-10 ビニロンの合成過程

いますから、液体の状態では高い粘性を示し、固有の凝固点を持たないガラス状の固体になります。この長い長い顔の分子で出来たプラスチックは合成繊維やラップフィルムや食器などあらゆる形に成型されて日常生活に欠くことのできないものになっています。