

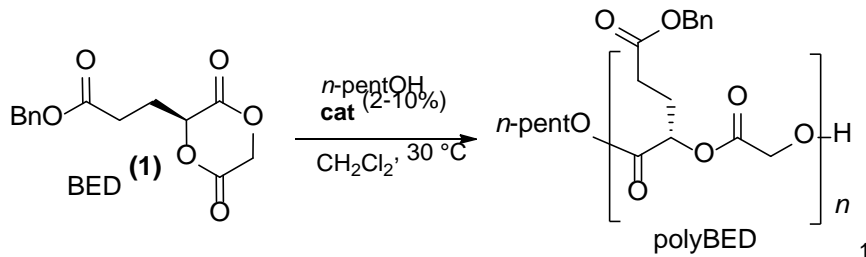
問題 16 生分解性ポリマー

環境汚染の原因となる汎用ポリマーを生分解性ポリマーにより置き換えることは主要な工業的課題である。そのような生分解性ポリマーの合成と特徴をこの問題を通して学ぶ。

1. 生分解性ポリマーとは何か？正しいものをすべて選べ。

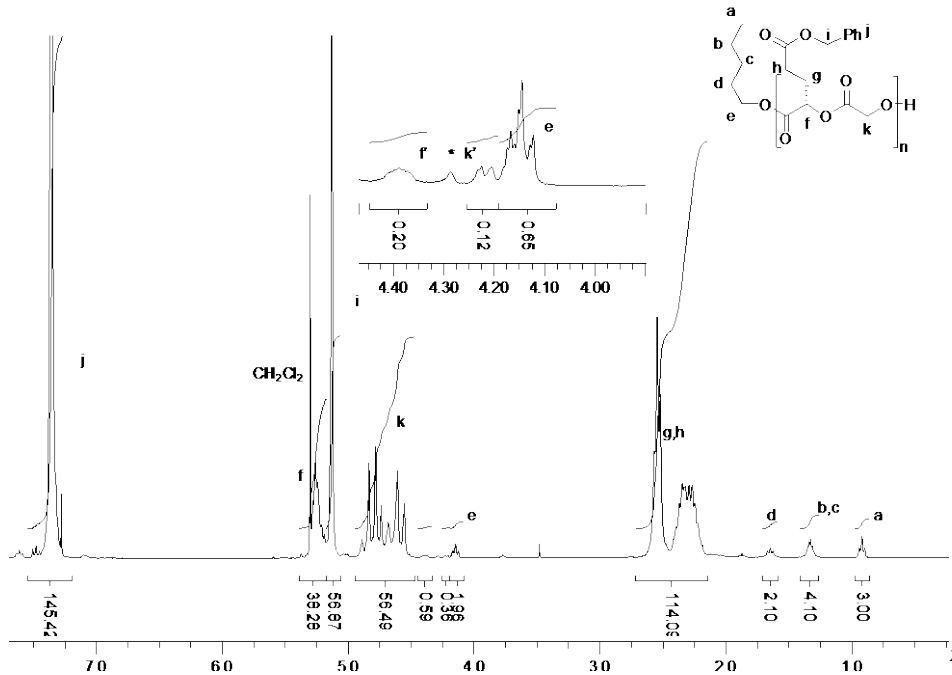
- 自然においてそのままの形で利用できるポリマー
- 生物由来の物質により作られたポリマー
- 微生物によって、より無害な分子に変換されうるポリマー

エステル側鎖を有するポリマー polyBED は対応するモノマー (BED) の触媒存在下における重合によって得られる。この重合はペンタン-1-オール (次に示すスキームで *n*-pentOH と表される。) によって開始される。なお, Bn はベンジル基 (すなわち C₆H₅-CH₂-) を表す。



2. このポリマーの生分解性に寄与している官能基を全て答えよ。

はじめに, NMR 分光法によってこのポリマーの特性を評価する。得られた ¹H NMR スペクトル (CDCl₃, 300 MHz) を次の図に示す。:



¹ polyBED : ポリ BED (PED の重合体), cat (触媒)

² 訳注: 図においてシグナル以外の縦線の高さが各シグナルの積分値に比例する。

3. 数平均重合度 X_n の定義を答えよ。

NMR によって得られたデータから数平均重合度 $X_{n,NMR}$ と数平均分子量 $M_{n,NMR}$ を求めることができる。そのためには、分子鎖末端のプロトン由来のシグナルの積分値と主鎖のプロトン由来のシグナルの積分値を比較すればよい。

4. 適切なシグナルの積分値から $X_{n,NMR}$ を決定せよ。

5. 繰り返し単位と分子鎖末端 (訳注: 両末端をあわせた) の分子量がそれぞれ 278 と 88 g mol^{-1} であることを利用し $M_{n,NMR}$ を計算せよ。

6. 一般に $^1\text{H NMR}$ 分光法は M_n を決定するのに効果的な方法である。しかしながら、非常に分子量の大きいポリマーについては限界がある。なぜか? 次のうち正しい答えをすべて選べ。

- 分子鎖末端のシグナルは主鎖のシグナルに比べて分解能が十分に高くない。
- 高分子量のポリマーについて観測されるシグナルの広がりにより、異なるシグナルが重なり、その積分値が不正確となる。
- プロトンの数が多すぎるため、正確な分析ができない。

その後、このポリマーをサイズ排除クロマトグラフィー (size exclusion chromatography: SEC, 問題 14 の問 12 を見よ。) によって分析する。SEC において測定された溶出体積は被分析物質の分子量と関係する。溶出体積と分子量の関係は、分子量の分布が既知である標準ポリマー (ポリスチレンサンプル) を分析することによって決定される。SEC による分析の結果、得られた分子量 $M_{n,SEC}$ は 8950 g mol^{-1} であった。

7. $M_{n,NMR}$ と $M_{n,SEC}$ を比較せよ。この違いをどのように説明するか? 次のうち正しい答えをすべて選べ。

- SEC は十分に正確な分析方法はでない。
- ポリスチレンはポリ BED より大きな流体力学的容積を持つ。
- ポリスチレンはポリ BED より小さな流体力学的容積を持つ。

8. SEC によって得ることができる情報には何があるか。調べて記せ。