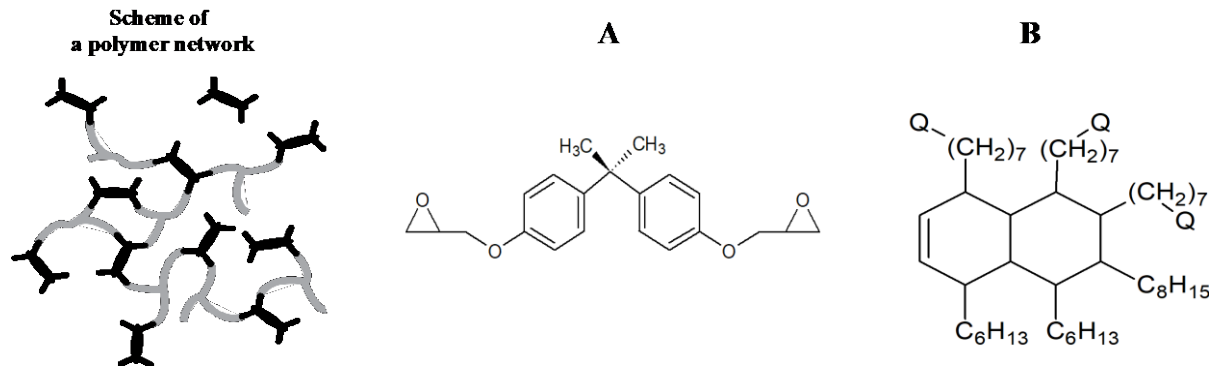


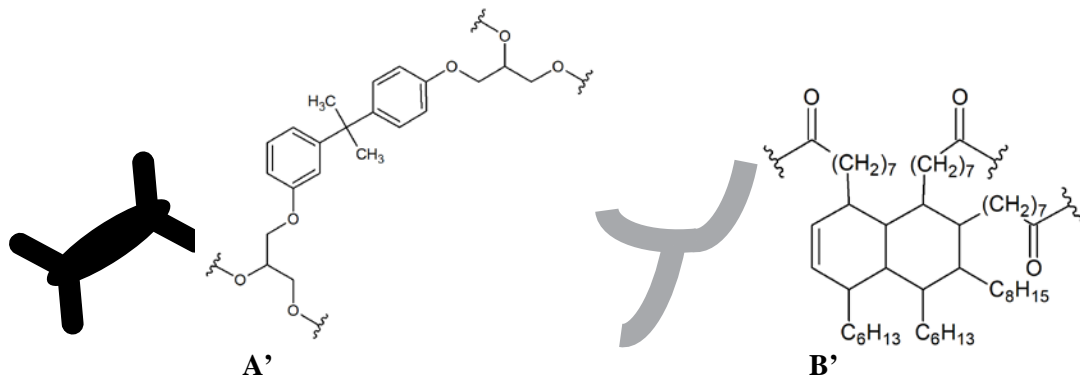
問題17 ビトリマー

ビトリマーは新しいタイプの材料で、内部では化学結合が常に入れ替わっている。ビトリマーはフランスで L. Leibler らによって 2010 年代初頭に開発され、高温にすると容易に加工でき、自己修復材料に使われている。この問題では、ビトリマーの初期の開発例を取り上げる。下に示す高分子ネットワークは化合物 **A** と **B** を酸性条件下で用いることで形成された。



(訳者注: Scheme of a polymer network: 高分子ネットワークの模式図)

1. 上図のネットワークが、エステル結合(下図の波線部分)によって連結された **A'** と **B'** によって構成されているとして、**B** に含まれる反応基 **Q** の構造を書け。



A のエポキシ基はそれぞれ **B** 中の 2 つの反応基 **Q** と反応し、2 つのエステル結合を作る。**A** は 2 つのエポキシ基を持ち、**B** は 3 つの反応基 **Q** をもつ。**A** を **B** に 3:4 の割合で加える。すべての反応点(エポキシ基と反応基 **Q**)のうち ζ だけが反応するとする(転化率 = $\zeta \times 100$)。すなわち、転化率 100 % ($\zeta = 1.0$) では、**A** のすべてのエポキシ基と **B** のすべての反応基 **Q** が反応している。

2. **A** 1 分子当たり形成されるエステル結合の数の平均 n_{EA} を ζ の関数として表せ。
3. **B** 1 分子当たり形成されるエステル結合の数の平均 n_{EB} を ζ の関数として表せ。

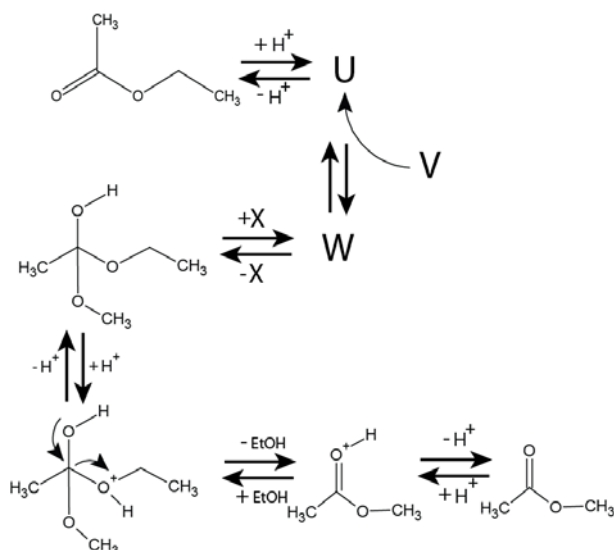
A と **B** の分子の総数 N は $N = N_A + N_B$ で与えられる。

4. 形成されるエステル結合の総数 N_E を N_A, N_B, n_{EA}, n_{EB} の関数として表せ。

5. 1分子当たりのエステル結合の平均個数 \bar{n} を ζ の関数として表せ。(例:**A'** は4つのエステル結合をもっている。)

6. 架橋ネットワークが形成され始める ζ の値を計算せよ。

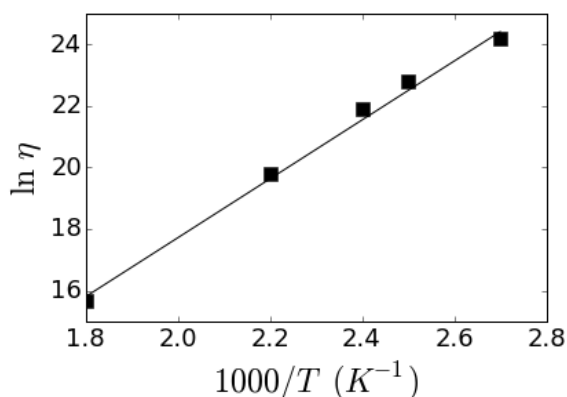
このネットワークは化学結合が常時組み替えられるとき、動的なものとなる。この状態に達するためにはエステル化が必須である。酸触媒による酢酸エチル(CH_3COOEt)と未知のアルコール **V** とのエステル交換反応の反応機構を以下に示す。



7. 上のスキーム中の **U**, **V**, **W**, **X** の構造を描け。

エステル交換反応が十分速ければ、ビトリマーは簡単に壊れてしまう。流れにくさ η (粘度) を測定すると、以下のように、 $1/\eta$ がアレニウスプロットに従うことがわかった。粘度 η は材料が自己修復するのに必要な時間に比例し、エステル交換反応の速度定数 k には反比例する。すなわち $\eta \propto 1/k$ である。

次のグラフと表は $1/\eta$ がアレニウス式に従うことを示す。



$\eta \text{ (Pa s)}$	$6.310 \cdot 10^5$	$3.981 \cdot 10^7$	$3.162 \cdot 10^9$	$7.943 \cdot 10^9$	$3.134 \cdot 10^{10}$
$\ln \eta$	15.66	19.80	21.87	22.80	24.17
$1000 / T \text{ (K}^{-1}\text{)}$	1.8	2.2	2.4	2.5	2.7

8. 表のデータを用いて、エステル交換反応の活性化エネルギー E_A を kJ mol^{-1} 単位で求めよ。

ビトリマーの粘度 η は反応条件を変えることで制御できる。

9. 以下の選択肢について正しいものを選び。

I) エステル交換反応の触媒をビトリマーに加えたとき

η は増加する η は一定のままである η は減少する

II) 温度が低下したとき

η は増加する η は一定のままである η は減少する

III) 中性から酸性へ pH が低下したとき

η は増加する η は一定のままである η は減少する