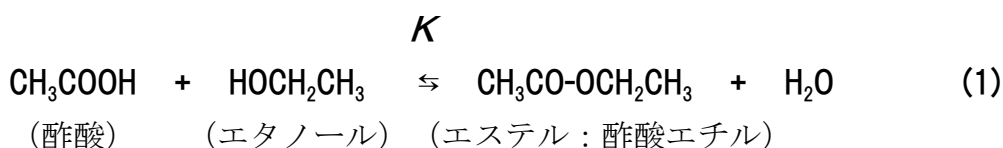




問題 23 : 高分子化学入門

ノーベル化学賞受賞者シュタウディンガーによって 1925 年に発表された高分子（重合体とも言う）の概念によって、有機新素材の魅惑的な世界が開かれた。現在、我々は、それをプラスチック、繊維、ゴムなどとして使っている。高分子は、大雑把に言うと、ビニル重合体と非ビニル重合体の二種類に分類される。ビニル重合体は、通常、開始剤や触媒の存在下でビニル単量体（ α オレフィン）からの連鎖重合反応によって合成される。それとは異なり、非ビニル重合体は、通常、 $\text{H}_2\text{N-R-COOH}$ （ポリアミドの原料）や HO-R-COOH （ポリエステル原料）などの 2 つの官能基をもつ単量体（以下、二官能基分子と呼ぶ）、あるいは、 $\text{H}_2\text{N-R-NH}_2 + \text{HOOC-R'-COOH}$ （ポリアミドの原料）や $\text{HO-R-OH} + \text{HOOC-R'-COOH}$ （ポリエステル原料）といった二官能基分子の組み合わせから段階重合を経て合成される。最後の 2 つの例から容易に分かるように、成分となる単量体間での化学量論的なつり合いが大きな分子量を持つ重合体を得るための最も重要な要因の一つとなる。

段階重合の素過程がエステル化平衡のような可逆過程のとき、その平衡をいかに右側（生成系側）にずらすことができるかというのも重要な問題である。ここでは、二官能基分子を混合することで生成される重合体について、その平衡状態と重合体の長さの関係を議論したい。式(1)は、平衡定数が比較的小さい（78°C（エタノールの沸点）で $K = 4.20$ ）典型的なエステル化反応の例である。



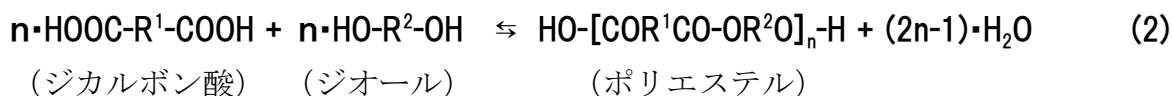
a) 出発物質各 1.00 mol として、式(1)のエステル反応が平衡に至った。そのときの酢酸エチルの量(g)を計算せよ。

式(1)の 2 つの単官能基分子をジカルボン酸とジオールに置き換えると、対応する重縮合反応は直鎖ポリエステルを生成する。

重縮合は多段階平衡から成るが、各段階の平衡定数が同じだとして、式(2)のように簡略化して書くことが多い。



K



材料化学の観点から見て、重合鎖の**長さ**は非常に重要である。鎖が長ければ、繊維や薄膜を作るのに十分な力学的強度が得られる。逆に、短いものは、接着剤や塗料、洗剤などとして有用である。重合鎖の**長さ**を表す量として、側鎖 (R^1 や R^2) の構造に依存する分子量を用いるよりも、側鎖に依存しない**重合度** (X) ^{*1)}を用いるほうが便利である。例えば、式(2)において、ジカルボン酸やジオールは $X = 1$ であり、ポリエステルは $X = 2n$ である ([]内の構造自体が「二量体」になっていることに注意^{*2)})。実際の反応では、一つ一つの重合鎖はそれぞれ様々な長さを持っているので、 X はその平均値である^{*1)}。式(2)の[]の外に付いている OH- や -H は末端基であり、-COR¹CO-OR²O- が繰り返し単位である。見て分かる通り、繰り返し単位の構造自体が二量体であるので、**単位分子量** M_0 は、式(2)の場合、

$$M_0 = \text{繰り返し単位の分子量} \div 2 \quad (3)$$

と定義される。

重合体の平均分子量を M ^{*3)}で表すと、 X 、 M 、 M_0 の間の関係は、

$$X = (M - \text{末端基の分子量}) / M_0 \quad (4)$$

となる。

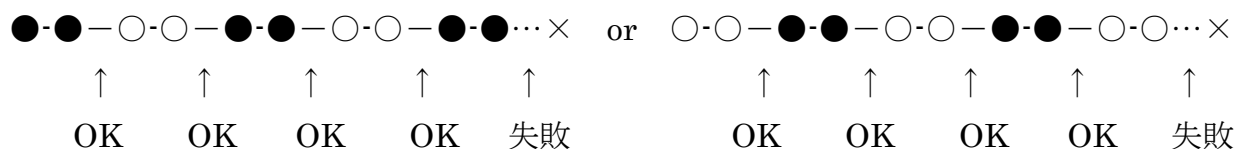
問題 a) の計算から分かるように、ここで考えている反応の平衡定数は比較的小さいので、平衡状態においても出発物質の大部分は未反応のまま残っている。生成物の量は官能基の消費量 (反応により消滅した官能基の量) を調べることで決めることができる。以下の話の便宜上、**反応進行度** p を次のように定義しておく。

$$\begin{aligned} \text{反応進行度} &= p \quad (\leq 1) \\ &= [\text{消費した官能基の量}] \div [\text{反応開始時の官能基の量}] \end{aligned} \quad (5)$$

例えば、式(1)において、それぞれ 1.00 mol の二官能基分子がしばらく反応し、 $p = 0.80$ となったとすると、そのとき 0.80 mol のエステルが得られる。



有機合成では、 $p \times 100$ は収率(%)と等しい。一般的に、有機合成反応で $p = 0.80$ が達成できれば、十分満足できる収率と言える。しかし、段階重合反応では、 $p = 0.80$ で十分よいとは言えない。下の例で示すように、 $p = 0.80$ は5回の反応の機会があったとすれば、そのうち4回は成功し、**1回は失敗する**ことを意味している。(●-●はジカルボン酸、○-○はジオールを表す。) この例では、反応は $X = 5.0$ で終了する。

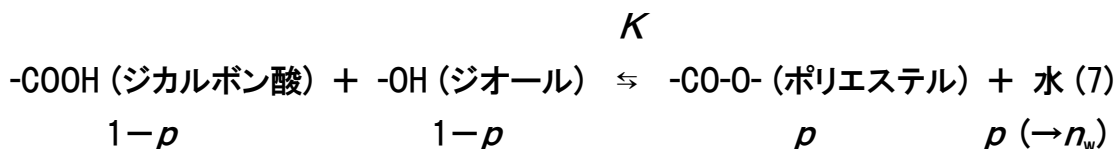


従って、大きな X を持つ重合体を得るためには、 p がほとんど 1 ($p \rightarrow 1$) になるようにしなければならない。アメリカのウォーレス・カロザーズ博士は X と p との間に式(6)の関係が成り立つことを見いだした。

$$X = 1/(1-p) \quad \text{【カロザーズの式】} \quad (6)$$

ポリスチレンのようなビニル重合体は、それが分子量 $M \geq 10^6$ (重合度 $X \geq 10^4$) の大きなものでも、 α オレフィン単量体の連鎖重合によって、専門家でなくても簡単に作ることができる。しかし、重縮合で作られる非ビニル重合体では、ナイロン 66 や PET (ポリエチレンテレフタレートまたはポリオキシエチレンオキシテレフタロイル) (訳注:いわゆる「ペットボトル」の材料) のような高度な商業製品でも、その分子量はたかだか $M = 1 \times 10^4 \sim 8 \times 10^4$ にすぎない。例えば、一般的な PET の分子量は $M = 4.000 \times 10^4$ である ($M_n = 96.09$ なので、重合度では $X \approx 416.3$)。このとき、テレフタル酸と 1,2-エタンジオールの重縮合における p の値は 0.9976 以上である ($416.3 \geq 1/(1-p)$ (式(6)) より)。このことから、段階重合により大きな M や X を持つ重合体を作るのは非常に大変であることが分かる。

問題 a) でみたように、エステル化重縮合の場合、 K は比較的小さいので、 $p \rightarrow 1$ となる反応条件を達成するためには工夫が必要である。 $p \rightarrow 1$ を実現するための一つの方法は、反応の進行に伴い生成される副産物を除去することである。ここで、話を簡単にするため、式(2)を式(7)のように単純化する。それぞれ (正確に) 1 mol の (ジカルボン酸の) $-\text{COOH}$ と (ジオールの) $-\text{OH}$ から始めると、平衡状態で p mol のエステル結合が生成し、 $(1-p)$ mol の $-\text{COOH}$ と $-\text{OH}$ が未反応のまま残る。平衡を右側 (生成系側) にずらすためには、水の量を p mol から無視できるぐらいに小さい量 n_w mol まで減らさなければならない。



b) K を p と n_w を用いて表せ。

c) b)で求めた式とカロザーズの式(6)から、 X を $\beta (= K/n_w)$ の関数として表せ。もし、論理的に可能であれば、 $p \leq 1$ と $\beta \gg 1$ の条件を考慮し、できるだけ式を簡単にせよ。

d) $X \geq 100$ を達成するための n_w の下限を有効数字3桁で求めよ。ただし、 $[-\text{COOH}]_0 = [-\text{OH}]_0 = 1.00 \text{ mol}$ および $K = 4.00$ とする。(訳注: $[-\text{COOH}]_0$ と $[-\text{OH}]_0$ は、それぞれ、反応開始時の $-\text{COOH}$ と $-\text{OH}$ の量を表す。)

脚注

*1) 通常、「数平均重合度」 X_n として表される。

*2) $\text{H}_2\text{N-R-COOH}$ や HO-R-COOH のように異なる種類の官能基を持つ二官能基分子から生成される重合体 ($\text{H-}[\text{HN-R-CO}]_n\text{-OH}$ 、 $\text{H-}[\text{O-R-CO}]_n\text{-OH}$) の場合、繰り返し単位 (太字部分) は単量体構造になるので、単純に $X = n$ となる。

*3) 通常、「数平均分子量」 M_n として表される。その定義は、分子量 M_i の高分子鎖が N_i 個あるとすると、 $M_n = (\sum_i M_i N_i / \sum_i N_i)$ である。