

高分子化学

第3回講義

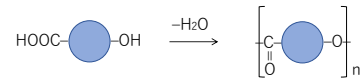
担当：菊池明彦
E-mail: kikuchia@rs.tus.ac.jp

第3回講義

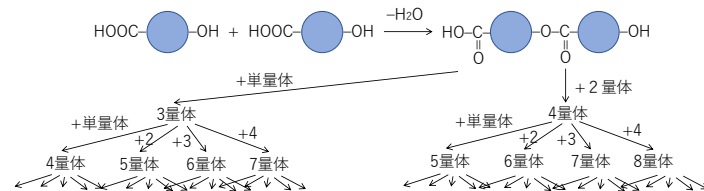
縮合重合I
重合度と反応度の関係

重合度と反応度の関係

反応を簡単に考えるために
ヒドロキシ基とカルボキシ基を一分子中に併せ持つヒドロキシカルボン酸の反応を考える



ヒドロキシカルボン酸同士の反応はどのように進むのだろうか？



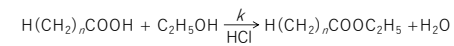
3

前述の反応が繰り返し起こるとき、カルボキシ基とヒドロキシ基の反応性は原料からx量体の間で違いないのだろうか？

2量体、3量体・・・と重合度が増えるに従い、反応性が下がるとすると

→ 高分子量体の生成物は得られないだろう

表2.1 鎖長nと速度定数¹⁾ (教科書p. 23)



この反応の速度定数を調べる (表2.1) ことでカルボン酸の鎖長変化が反応速度に及ぼす影響を考える

炭素数n≥3で反応速度定数は一定になる

現実には、

官能基の反応性が**重合度に依らず同じであると仮定**すると
実際に見られる現象と**矛盾しない**

Floryによる反応速度論の取り扱いでこの点をみていこう

n	k×10 ⁴ (25° C)
1	22.1
2	15.3
3	7.5
4	7.45
5	7.42
6	—
7	—
8	7.5
9	7.47
>10	7.6±0.2 ²⁾

1) (g当量L⁻¹)⁻¹s⁻¹

2) n=11, 13, 15の平均値

4

4

Floryによる反応速度論の取り扱い P. J. Flory, "Principle of Polymer Chemistry", Cornell Univ.

ジカルボン酸とジオールの反応を考える

カルボキシ基自身が酸触媒として働くとき カルボキシ基の減少量は以下の式で表される

$$\frac{-d[COOH]}{dt} = k[COOH]^2[OH] \quad k: \text{反応速度定数}$$

カルボキシ基とヒドロキシ基は等モル量で反応する この濃度を C とすると

$$\frac{-dC}{dt} = kC^3 \quad C \text{ に対し積分}$$

$$2kt = \frac{1}{C^2} + \text{const.} \quad \text{濃度 } C \text{ は反応の進行とともに減少 初濃度 } C_0 \text{ とすると反応の進行度 } p \text{ は}$$

$$p = \frac{C_0 - C}{C_0} \quad p: \text{反応度 (extent of polymerization)} \quad C = C_0(1 - p)$$

$$2kt = \frac{1}{\{C_0(1 - p)\}^2} + \text{const.} \quad 2C_0^2kt = \frac{1}{(1 - p)^2} + \text{const.}$$

5

5

図2.1 反応時間 t と $\frac{1}{(1-p)^2}$ の関係 (教科書 p. 26)

$HO(CH_2)_2O(CH_2)_2OH$ と $HOOC(CH_2)_4COOH$ との反応

縮合重合では分子量が大きくなっても
末端官能基の反応性は変わらない

重合度の異なる分子の混合物が生成する

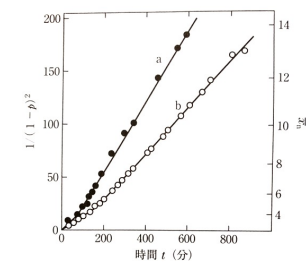
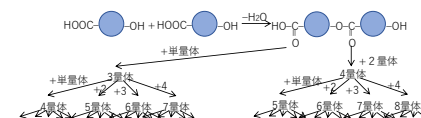
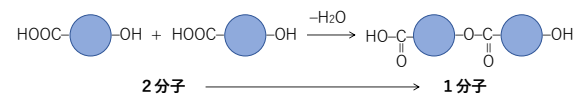


図 2.1 加熱縮合における式 (2.9) の成立
a : ジエチレングリコールとアジピン酸 (202℃)
b : ジエチレングリコールとアジピン酸 (166℃)
(ただし, a は時間の値を 2 倍してある)

6

6

重合度の平均値と反応度との関係



この考えを一般化する

はじめに N_0 個の分子が存在 反応度 p のとき分子数は N 個に減少
 \equiv 官能基の初濃度 C_0 が反応度 p のとき C に減少

1本の高分子の平均した構造単位数は $\frac{N_0}{N}$

反応度 p のときの生成物の平均重合度 x_n の関係

$$x_n = \frac{N_0}{N} = \frac{C_0}{C} = \frac{1}{1-p}$$

数平均重合度

表2.2 反応度 p と数平均重合度 x_n との関係 (教科書p. 27)

反応率(%)	0	50	80	90	95	99	99.9
反応度 p	0	0.50	0.80	0.90	0.95	0.99	0.999
数平均重合度 x_n	1	2					

反応度が0.90に達しても生成物の数平均重合度は にすぎない

生成物が高分子らしい性質を示すには高い重合度が必要→反応は長時間を要する

例えばポリ(エチレンテレフタレート) (PET) が合成繊維(ポリエステル)として使えるだけの機械的強度を有するには数平均重合度は100程度必要

● 高分子量の重縮合物を得るには 「反応をできるだけ完結にまでもっていく」必要がある」

付加重合との最大の違い

参考) 強酸を触媒として用いた場合のエステル化反応速度式

$$-\frac{d[COOH]}{dt} = k'[COOH][OH]$$

$$-\frac{dC}{dt} = k'C^2$$

$$C_0 k' t = \frac{1}{1-p} + const.$$

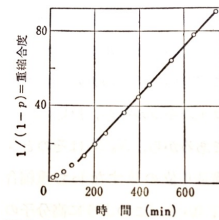


図 9-2 ジエチレングリコールとアジピン酸との重縮合: 触媒, *p*-トルエンスルホン酸 0.4 モル% [Flory]

鶴田禎二著「新訂 高分子合成反応」日刊工業新聞社 (1983) p. 162より引用

9

第3回講義のまとめ

縮合重合!
重合度と反応度の関係

第3回講義の質疑・コメントならびに課題について

LETUSに第3回講義のフォーラムを立ち上げています。質疑、コメント等はフォーラムに書き込んで相互理解を深められるようにしましょう。

第3回講義の課題をLETUSにアップロードしています。課題の解答を指定期日までにpdfファイルでアップロードしてください。

課題、ならびに皆さんの解答をSNS等にアップロードすることは違法行為です。

10