

高分子化学

第5回講義

担当：菊池明彦

E-mail: *kikuchia@rs.tus.ac.jp*

1

1

第5回講義

縮合重合I

重合度の分布

重合度と重量分率との関係

数平均重合度、重量平均重合度

縮合重合II

はじめに

反応性を高くする方法

2

2

重合度の分布（続き）

重合度と重量分率との関係

重合度 x の分子の全分子に対する重量分率は下式で表される

$$w_x = \frac{xN_x}{N_0}$$

N_0 : 最初に系に存在した分子の数
 N_x : 反応度 p のときの重合度 x の分子の数
 w_x : 重量分率

反応度 p のときの全分子数を N とすると

$$N_x = N f_x = N p^{x-1} (1-p)$$

$$\frac{N_0}{N} = \frac{1}{1-p} \text{ より } N = N_0 (1-p)$$

$$w_x = \frac{xN_x}{N_0} = \frac{xN_0(1-p)p^{x-1}(1-p)}{N_0} = xp^{x-1}(1-p)^2$$

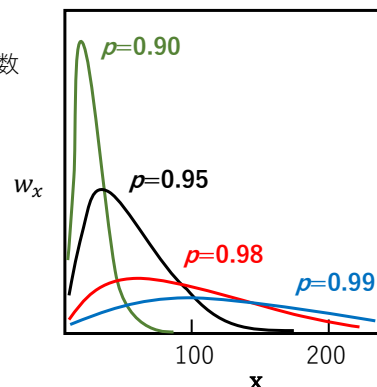


図2.3 種々反応度 p における重合度 x と重量分率 w_x との関係
 (教科書p. 34を改変)

3

3

数平均重合度と重量平均重合度

数平均重合度

第3回講義で導出 $x_n = \frac{N_0}{N} = \frac{C_0}{C} = \frac{1}{1-p}$

第4回講義で導出した重合度 x の分子のモル分率 f_x の式から改めて数平均重合度を考える

$$p^{x-1} \times (1-p) = f_x$$

$$x_n = \sum_{x=1}^{\infty} x f_x = \sum_{x=1}^{\infty} x p^{x-1} (1-p) = \frac{1-p}{(1-p)^2} = \frac{1}{1-p}$$

重量平均重合度

$$x_w = \sum_{x=1}^{\infty} x w_x = \sum_{x=1}^{\infty} x^2 p^{x-1} (1-p)^2 = \frac{(1-p)^2(1+p)}{(1-p)^3} = \frac{1+p}{1-p}$$

$$\frac{x_w}{x_n} = \frac{\frac{1+p}{1-p}}{\frac{1}{1-p}} = 1+p \quad p=1 \text{ のとき } \frac{x_w}{x_n} = 2$$

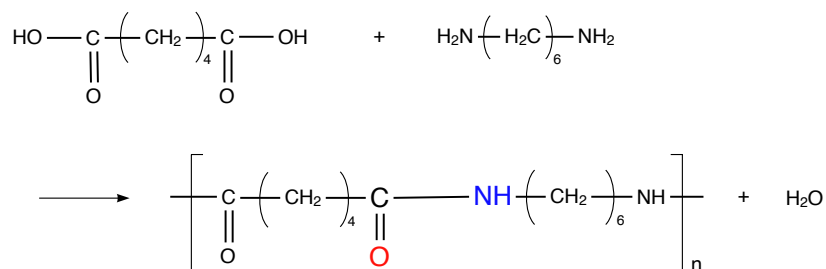
4

4

縮合重合II –いろいろな反応–

はじめに

アジピン酸とヘキサメチレンジアミンの反応



6,6-ナイロンが合成できる反応である
実際には・・・

5

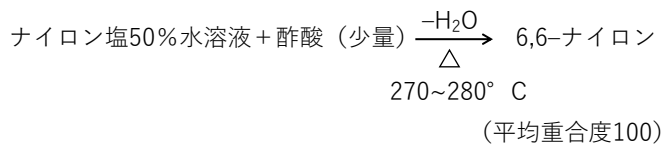
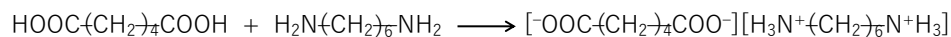
5

脂肪族アミン：

カルボン酸と混合すると になる

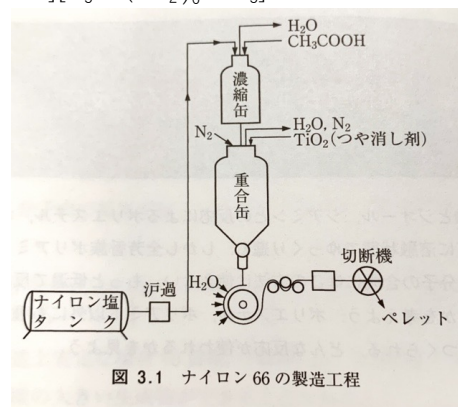
参考(ハート基礎有機化学 表11.3より)

NH_4^+	$pK_a 9.30$
CH_3NH_3^+	$pK_a 10.64$
$(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2^+$	$pK_a 10.71$
$(\text{CH}_3)_3\text{NH}^+$	$pK_a 9.77$



これまでにみてきたポリエステルやポリアミドの合成では
かなり高い温度で反応を行っている (比較的高温でゆっくり
反応が進む)

縮合重合生成物の生成反応には高温が必要なのだろうか？



6

6

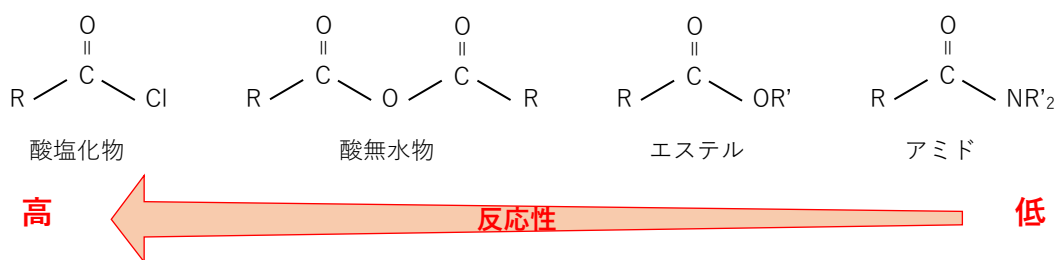
反応性を高くする方法

反応温度、反応時間：反応に関与する官能基の「 」によって決まる

カルボニル基に対するアミン、アルコールの 攻撃で縮合反応が起こる

→ **カルボン酸を活性化**することで反応性を高め、低温で比較的速い反応を生起させられる

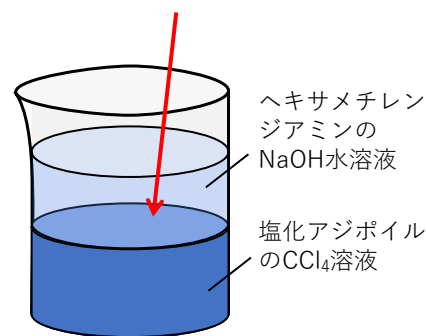
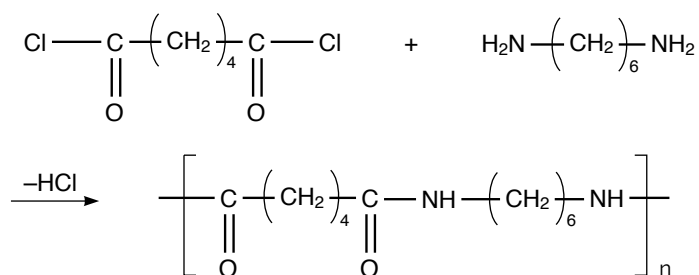
カルボン酸誘導体の反応性



7

7

酸塩化物を用いた6,6-ナイロンの合成



界面重縮合反応 (Interfacial polycondensation)

室温、実験室での6,6-ナイロンの合成が容易に行える

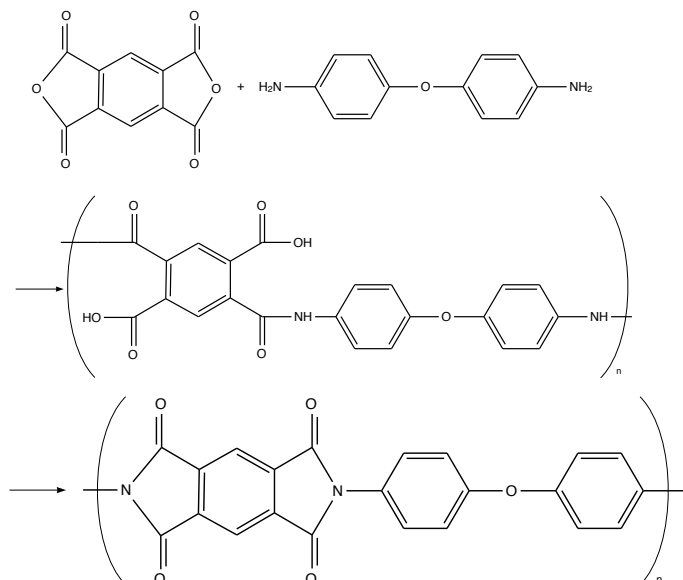
「目で見える」高分子合成反応

酸塩化物は活性が非常に高くカルボン酸に比して取り扱いに注意が必要 = 工業的合成法ではない

8

8

酸無水物を用いたポリイミドの合成



低温溶液重縮合

Kapton®

耐熱性ポリイミド(−269~400° C)

熱膨張係数が低い

成形品

電子基板材料、耐熱性フィルム、

気体 (H₂) 分離膜、液晶配向基板

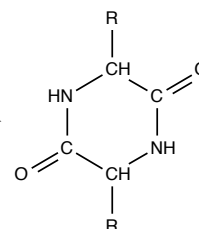
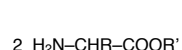
航空宇宙用材料 などへの応用

9

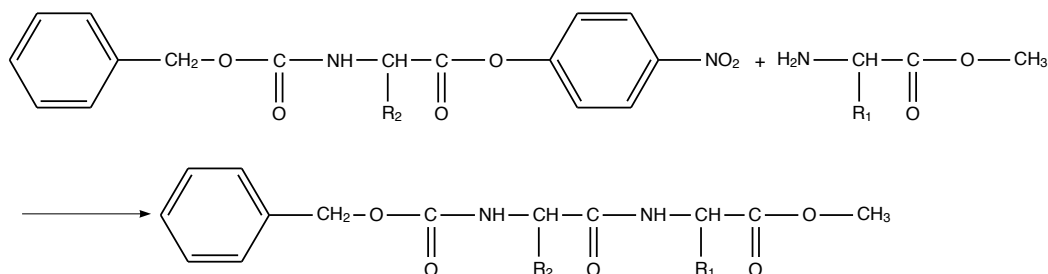
9

活性エステルを用いた鎖状ペプチドの調製

α-アミノ酸 H₂N-CHR-COOH



鎖状ペプチドの合成法



この反応を繰り返すことによりアミノ酸残基の順序が定まったポリペプチドを生成

10

10

第5回講義のまとめ

縮合重合I

重合度の分布

重合度と重量分率との関係

数平均重合度、重量平均重合度

縮合重合II

はじめに

反応性を高くする方法

第5回講義の質疑・コメントならびに課題について

LETUSに第4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5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フォーマット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。

11