

高分子化学

第4回講義

担当：菊池明彦

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

1

1

第4回講義

縮合重合I

重合度と平衡反応との関係

重合度と官能基の量比の関係

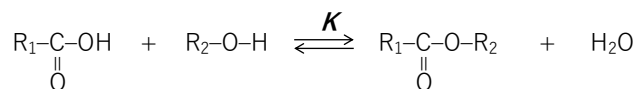
重合度の分布

2

2

重合度と平衡反応との関係

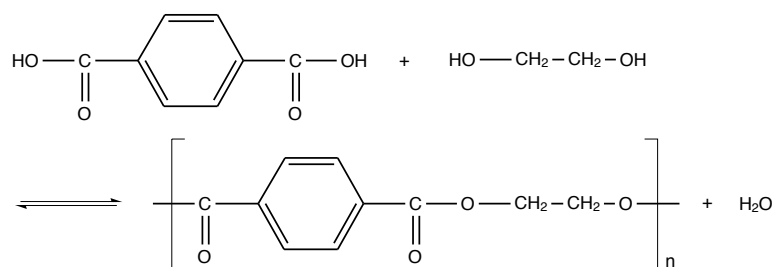
カルボン酸とアルコールからエステルが生成する反応機構を第2回講義で学んだ
この反応は 反応であった



$K=3\sim5$ 平衡反応は生成物側に偏ってはいない

→ 平衡に達した条件では反応度 p は0.9にはならない

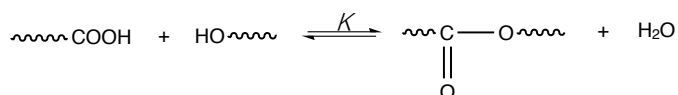
平衡を生成物側に偏らせるためにはどうすればよい？



3

3

重合度と平衡定数の関係



カルボキシ基、水酸基の初濃度： $[M]_0$

平衡状態での反応度： p

平衡状態でのエステルの濃度： $p[M]_0$

$$K = \frac{[-C(=O)O-][H_2O]}{[-COOH][-OH]} = \frac{(p[M]_0)^2}{([M]_0 - p[M]_0)^2} = \frac{p^2}{(1-p)^2}$$

$$p = \frac{K^{0.5}}{1 + K^{0.5}}$$

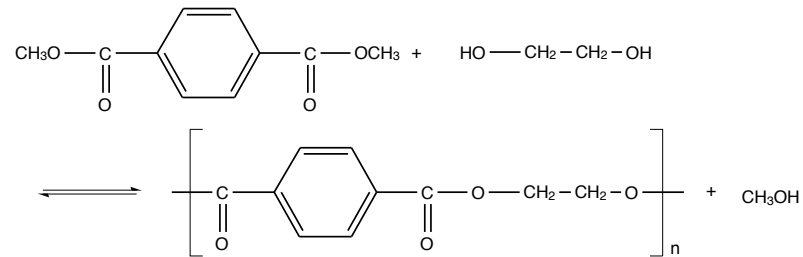
$$x_n = \frac{1}{1-p} = 1 + K^{0.5}$$

100量体程度のポリエステルを得るには
 K はどれくらいの値である必要がある？

4

4

工業的なPETの合成では



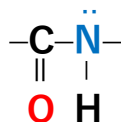
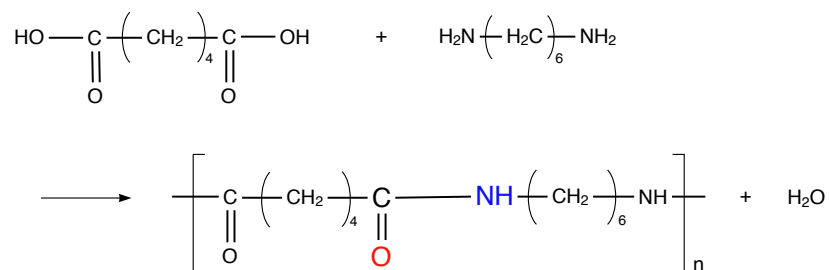
テレフタル酸ジメチルエステル + エチレングリコール \rightleftharpoons PET + アルコール

副生成物は であり水よりも できる

5

5

もう一つの縮合重合の例：ポリアミドの合成



6

6

重合度と官能基の量比の関係

これまでの議論：互いに反応する**2種の官能基は等モル量**の反応を考えていた

縮合重合が100%反応する → 重合度：無限に近い大きな値を持つ

反応する官能基のモル数の違いがあると何が起こるのだろうか？

ジカルボン酸とジオールの反応を考える

カルボキシ基の数： N_A 水酸基の数： N_B $N_A < N_B$ $\frac{N_A}{N_B} = r$

はじめに存在する分子数は $\frac{N_A + N_B}{2} = \frac{N_A(1 + \frac{1}{r})}{2}$

カルボキシ基の反応度が p になったとき、未反応の官能基は

カルボキシ基(A): $N_A - N_A p = N_A(1 - p)$

ヒドロキシ基(B): $N_B - N_A p$

未反応の官能基の総数は

$$N_A(1 - p) + (N_B - N_A p) = N_A[2(1 - p) + \frac{1 - r}{r}]$$

7

7

数平均重合度 x_n は最初の全分子数(N_0)と反応度 p のときの全分子数(N)の比

$$x_n = \frac{N_0}{N} = \frac{N_A(1 + \frac{1}{r})/2}{N_A[2(1 - p) + \frac{1 - r}{r}]/2} = \frac{r + 1}{2r(1 - p) + (1 - r)}$$

カルボキシ基(A)がすべて反応した場合 $p=1$ $x_n = \frac{r + 1}{1 - r}$

例) ヒドロキシ基がカルボキシ基に対し5%過剰、かつカルボキシ基の反応度 $p=1$ のとき

$$x_n = \frac{r + 1}{1 - r} = \frac{\frac{1}{1.05} + 1}{1 - \frac{1}{1.05}} = \frac{1 + 1.05}{1.05 - 1} = \frac{2.05}{0.05} =$$

● 高重合度の生成物を得るには 「**両官能基のモル数を精確に等しくする**必要がある」

目的により両官能基のモル数を変化させ生成物の平均重合度を調節することは可能

8

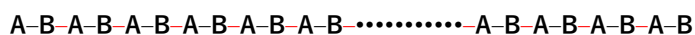
8

重合度の分布

これまでにみてきたように、縮合重合の生成物はさまざまな重合度をもつ分子の混合物である。反応度 p に対し、重合度の分布はどのようにになっているのだろうか？

例) 等モル量の官能基が反応する場合を考える
ヒドロキシカルボン酸が縮合重合しポリエステルを生成

–COOH: **A**, –OH: **B**とすると ヒドロキシカルボン酸の繰り返し構造単位: **A-B**



重合度 x のとき A-B は x 個含まれる　左末端は $-\text{COOH}$ 、右末端は $-\text{OH}$ として存在
それ以外はエステル結合になっている

重合度 x の分子が存在するときの反応度 p

A (または**B**) のうちすでに反応している確率 p , 反応していない確率 $1-p$

Aまたは**B**について確率 p の反応が $x-1$ 回、確率 $1-p$ で反応が起こらない状態が続いたことを示す

重合度 x の分子が存在する確率 $= p^{x-1} \times (1-p) = f_x$

f_x : 重合度 x の分子の数の割合（モル分率）を表す

9

9

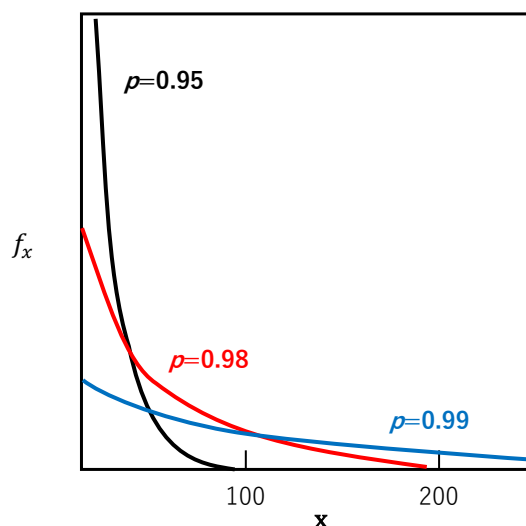


図2.2 種々反応度 p における重合度 \bar{x} とモル分率 f_x との関係

(教科書p. 33を改変)

10

10

第4回講義のまとめ

縮合重合I

重合度と平衡反応との関係

重合度と官能基の量比の関係

重合度の分布

第4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4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