

### 3・2 重縮合の基礎

**C1** 1) ポリアミドの繰返し単位の分子量は 330.34 なので, 重合度 1 に相当する分子量は 165.17 となる. したがって, 各時間における数平均重合度は以下のようになる.

重合時間 [min]	0	12	24	60	120
$x_n$	1	45.77	101.5	245.0	482.0

これらのデータを最小二乗法で近似すると以下の式が得られる.

$$x_n = 4.017t + 1.505$$

重縮合では  $x_n = k_1 c_0 t + 1$  の関係があるので, この式と上記の得られた式とを比較して,  $c_0 = 0.500 \times 2 = 1$  であることを考慮すると速度定数を求めることができる.

$$k_1 = 4.017 \text{ L mol}^{-1} \text{ min}^{-1}$$

2) (5) 式で,  $x_n = 3$ ,  $p = 1$  とすると,  $r = 0.5$  となる. したがって, 用いるジカルボン酸成分 (IPC; 分子量 203.02) とジアミンモノマー (ODA; 分子量 200.24) の物質量の比は 1 : 2 である. IPC を  $X$  g 用いるとすると ODA は  $(1-X)$  g である. したがって,  $X/203.02 : (1-X)/200.24 = 1 : 2$  を満たす  $X$  を求めると,  $X = 0.3364$  g である. これより, IPC と ODA の物質量はそれぞれ, 1.657, 3.314 mmol となる. 同様にして, 以下の物質量が得られる.

重合度	3	6	9
$r$	1/2	5/7	8/10
IPC [mmol]	1.657	2.069	2.206
ODA [mmol]	3.314	2.896	2.757

**C2** ジアミンあるいはジオールとジカルボン酸からポリアミドあるいはポリエステルが生成する縮合反応において, 平衡状態では以下の式が成り立つ. ただし,  $k_{+1}$ ,  $k_{-1}$  はそれぞれ正反応, 逆反応の速度定数である.

$$k_{+1} c_0^2 (1-p)^2 = k_{-1} c_0^2 p^2$$

$$\therefore K = k_{+1}/k_{-1} = p^2/(1-p)^2$$

$$\therefore p = K^{1/2}/(K^{1/2} + 1)$$

これを (2) 式に代入して  $p$  を消去すると (3) 式が得られる. これにアミド, エステル生成反応の平衡定数を代入すると

ポリアミド :  $x_n = 1 + 300^{1/2} = 18.3$ , ポリエステル :  $x_n = 1 + 1^{1/2} = 2$   
 となる. これらが生成するポリマーの数平均重合度である.

いま, ジカルボン酸とジオールからポリエステルを合成する反応において,  
 生成する脱離成分の水を除去しながら重合する場合, 水の生成量を  $apc_0 \text{ mol}$  と  
 すると, (3) 式は

$$K = \frac{p^2 c_0^2 a}{(1-p)^2 c_0^2} = a \left( \frac{p}{1-p} \right)^2$$

$$\therefore \frac{p}{1-p} = \sqrt{\frac{K}{a}}$$

$$\therefore \left( 1 + \sqrt{\frac{K}{a}} \right) p = \sqrt{\frac{K}{a}}$$

$$\therefore p = \frac{\sqrt{\frac{K}{a}}}{1 + \sqrt{\frac{K}{a}}}$$

$$\therefore x_n = \frac{1}{1-p} = 1 + \sqrt{\frac{K}{a}}$$

題意より,

$$10000 = 1 + \sqrt{\frac{K}{a}}$$

$$\therefore a = 1 \times 10^{-8} \quad (\because K=1)$$

$p=1$ ,  $c_0=2$  であるので, 残存してよい水の量は  $2 \times 10^{-8} \text{ mol}$  である.

### 3・3 重縮合の方法

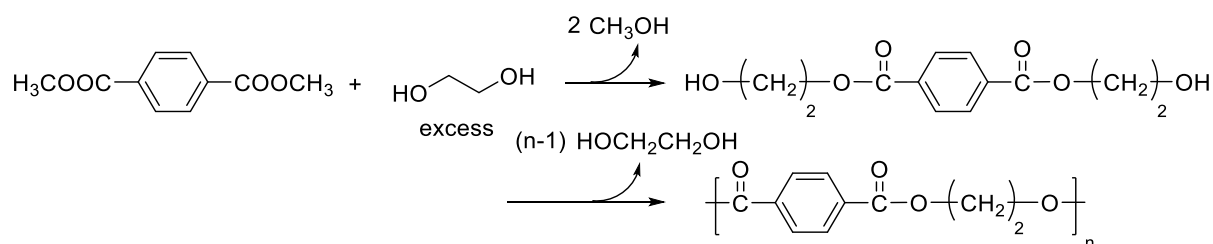
**C1** ジニトロフェニルエステルと 1-ヒドロキシベンゾトリアゾールのエステルのアシル置換反応における脱離基の共役酸の酸性度は, それぞれ 4.1 と 8.2 であり, 前者の脱離基の方が脱離能が格段に優れている. しかしながら, アシル求核置換反応はカルボニル基への付加と脱離反応からなり, 脱離反応ではジニトロフェニルエステルの方が優れているにもかかわらず転化率が低いことから, この反応の律速段階がカルボニル基への付加であることがわかる. ジニトロフェニルエステルではカルボニル基にかさ高いジニトロフェノキシ基が結合しているが, ヒドロキシベンゾトリアゾールのエステルでは, よりコンパクトな五員環トリアゾールオキシ基が結合していることから, カルボニル基への付加反応において後者の方が立体的に有利である. これに加えて, トリアゾール環は求核種であるアミノ基を水素結合により誘引する役割を果たす. 以上の各点より, ヒドロキシベンゾトリアゾールのエステルの方がアミノリシスに対して有利であるといえる.

**C2** 1) エステル化の平衡定数が非常に小さいため.

2) 弱塩基性触媒は, 高温でヒドロキシ基と反応してアルコキシドを生成, カルボニル基への攻撃を容易にする.

3) ③気体: メタノール, ④液体: エチレングリコール

4)



## 3・6 ラジカル重合

## 3・6・2 ラジカル重合の速度論

C1 1) ラジカル濃度が定常状態であることから,

$$R_i = 2k_d f[I] = k_t [P\cdot]^2 = R_t$$

$$\begin{aligned} [P\cdot] &= \left( \frac{2k_d f}{k_t} \right)^{0.5} [I]^{0.5} \\ &= \left( \frac{2 \times 4.72 \times 10^{-4} \text{ min}^{-1} \times 0.70}{1.27 \times 10^9 \text{ L mol}^{-1} \text{ min}^{-1}} \right)^{0.5} \times \left( 6.0 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1} \right)^{0.5} \\ &= 1.8 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1} \end{aligned}$$

2) 1) で求めたラジカル濃度より,

$$\begin{aligned} R_p &= k_p [P\cdot][M] \\ &= 4.28 \times 10^4 \text{ L mol}^{-1} \text{ min}^{-1} \times 1.8 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1} \times 8.8 \text{ mol L}^{-1} \\ &= 6.8 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1} \text{ min}^{-1} \end{aligned}$$

3) 成長反応速度はモノマーの消費速度であることから,

$$\begin{aligned} R_p &= -\frac{d[M]}{dt} = k_p [P\cdot][M] \\ -\frac{d[M]}{[M]} &= k_p [P\cdot] dt \end{aligned}$$

$t=0$  での  $M$  の濃度を  $[M]_0$ , 時刻  $t$  では  $[M]_t$  とすると,

$$\begin{aligned} \int_{[M]_0}^{[M]_t} -\frac{d[M]}{[M]} &= \int_0^t k_p [P\cdot] dt \\ -(\ln[M]_t - \ln[M]_0) &= k_p [P\cdot] t \\ \ln\left(\frac{[M]_t}{[M]_0}\right) &= -k_p [P\cdot] t \end{aligned}$$

$$\frac{[M]_t}{[M]_0} = \exp(-k_p [P\cdot] t)$$

$$= \exp\left(-4.28 \times 10^4 \text{ L mol}^{-1} \text{ min}^{-1} \times 1.8 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1} \times 10 \text{ min}\right) = 0.93$$

モノマー転化率は  $([M]_0 - [M]_t)/[M]_0 \times 100$  より, 7%となる.

4) 生じた一つのラジカルが停止反応するまでに反応したモノマー分子の平均の数を動力的鎖長  $\nu$  といい, 定常状態では次式で表される.

$$\nu = R_p/R_t = R_p/R_i$$

再結合停止では平均鎖長が倍になることから,  $2\nu$  を求める. 収率 10%以内の重

合初期では, 1) で求めた  $[P\cdot]$  および 2) で求めた  $R_p$  を適用できるので,

$$2\nu = \frac{2R_p}{k_t[P\cdot]^2} = \frac{2 \times 6.8 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1} \text{ min}^{-1}}{1.3 \times 10^9 \text{ L mol}^{-1} \text{ min}^{-1} \times (1.8 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1})^2} = 3.3 \times 10^3$$

### 3・7 ラジカル重合の方法

C1 バルク重合ではラジカル濃度が定常状態であることから,

$$R_i = 2k_d f [I] = k_t [P\cdot]^2 = R_t$$

$$[P\cdot] = \left( \frac{R_i}{k_t} \right)^{0.5} = \left( \frac{8.0 \times 10^{-9} \text{ mol L}^{-1} \text{ s}^{-1}}{3.6 \times 10^7 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}} \right)^{0.5} = 1.5 \times 10^{-8} \text{ mol L}^{-1}$$

$$R_p = k_p [P\cdot] [M] = 176 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1} \times 1.5 \times 10^{-8} \text{ mol L}^{-1} \times 5.0 \text{ mol L}^{-1}$$

$$= 1.3 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

となる.

再結合停止では重合度は動学的鎖長  $\nu$  の2倍になることから,

$$x_n = \frac{2R_p}{R_i} = \frac{2 \times 1.3 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1} \text{ s}^{-1}}{8 \times 10^{-9} \text{ mol L}^{-1} \text{ s}^{-1}} = 3.3 \times 10^3$$

となる.

一方乳化重合では, 1 mL 当たりの重合速度および平均重合度が  $R_p = k_p(N/2)[M]$ , および  $x_n = k_p N [M] / \rho$  (ただし,  $\rho$  は 1 mL 中 1 s 当たりに生成するラジカルの個数) で与えられることから,

$$\rho = (R_i \times N_A) = (8 \times 10^{-9} \text{ mol L}^{-1} \text{ s}^{-1} \times 6.0 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}) = 4.8 \times 10^{15} \text{ L}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

$$= 4.8 \times 10^{12} \text{ mL}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

とすると,

$$R_p = 176 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1} \times \frac{1.0 \times 10^{15} \text{ mL}^{-1}}{2} \times 5.0 \text{ mol L}^{-1} = 4.4 \times 10^{17} \text{ mL}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

$$x_n = \frac{176 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1} \times 1.0 \times 10^{15} \text{ mL}^{-1} \times 5.0 \text{ mol L}^{-1}}{4.8 \times 10^{12} \text{ mL}^{-1} \text{ s}^{-1}} = 1.8 \times 10^5$$

となる.

バルク重合での  $R_p$  を 1 mL 当たりの重合速度に変換すると,

$$R_p = (1.3 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1} \text{ s}^{-1} \times 6.0 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}) = 7.8 \times 10^{18} \text{ L}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

$$= 7.8 \times 10^{15} \text{ mL}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

となり, 乳化重合の方が重合速度および数平均重合度が大きくなることがわかる.

### 3・8 ラジカル共重合

#### 3・8・1 ラジカル共重合の概要

C1 1)  $F_1$  の逆数に共重合組成式を代入すると,

$$\begin{aligned}\frac{1}{F_1} &= \frac{d[M_1] + d[M_2]}{d[M_1]} \\ &= 1 + \frac{d[M_2]}{d[M_1]} \\ &= 1 + \frac{[M_2]}{[M_1]} \left( \frac{[M_1] + r_2[M_2]}{r_1[M_1] + [M_2]} \right) \\ &= \frac{[M_1](r_1[M_1] + [M_2]) + [M_2]([M_1] + r_2[M_2])}{[M_1](r_1[M_1] + [M_2])} \\ &= \frac{r_1[M_1]^2 + 2[M_1][M_2] + r_2[M_2]^2}{r_1[M_1]^2 + [M_1][M_2]} \\ F_1 &= \frac{r_1[M_1]^2 + [M_1][M_2]}{r_1[M_1]^2 + 2[M_1][M_2] + r_2[M_2]^2}\end{aligned}$$

分子と分母をそれぞれ  $([M_1] + [M_2])^2$  で割ると,

$$F_1 = \frac{r_1 f_1^2 + f_1 f_2}{r_1 f_1^2 + 2f_1 f_2 + r_2 f_2^2}$$

2)  $r_1 = 0.54$ ,  $r_2 = 0.46$  および  $f_1 = 0.20$ ,  $f_2 = 0.80$  を代入すると,

$$F_1 = \frac{0.54 \times 0.20^2 + 0.20 \times 0.80}{0.54 \times 0.20^2 + 2 \times 0.20 \times 0.80 + 0.46 \times 0.80^2} = 0.29$$

よってスチレン 29%, メタクリル酸メチル 71%の組成になる.

### 3・9 アニオン重合

**C1** 一般に, アニオン重合の成長末端はイオン対と遊離イオンの平衡状態となっており, 反応性のより高い遊離イオンの割合が大きいほど, 反応は速くなる (見かけの反応速度定数が大きくなる). したがって, 溶媒の誘電率が大きい (極性が高い) ほど, 遊離イオンの割合が増えるので, その分, 見かけの成長反応速度定数が大きくなると考えられる. ただし, ベンゼンと 1,4-ジオキサンは誘電率の値が等しいが, 酸素上の非共有電子対による配位で対カチオンを安定化できる 1,4-ジオキサンの方が見かけの成長反応速度定数は大きい. また, 1,2-ジメトキシエタンの場合には, 分子内の二つの酸素原子によるキレート配位によりナトリウムカチオンの安定化効果が大きいため, 誘電率はより大きいですがキレート効果のない THF を用いた場合よりも見かけの成長反応速度定数が大きくなっていると考えられる.

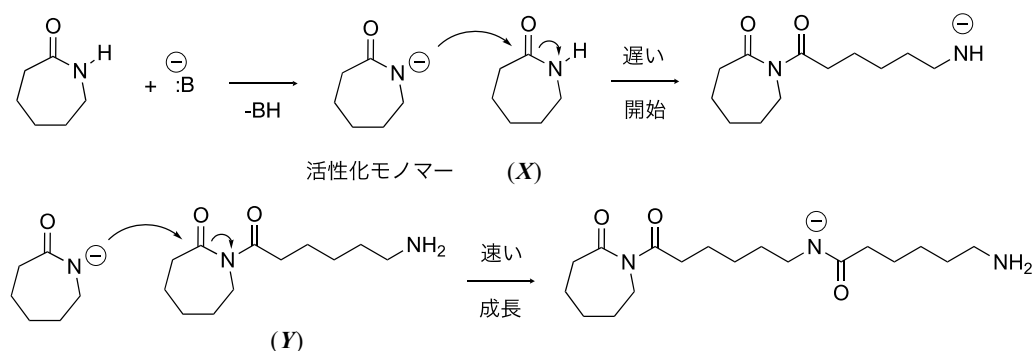


### 3・10 カチオン重合

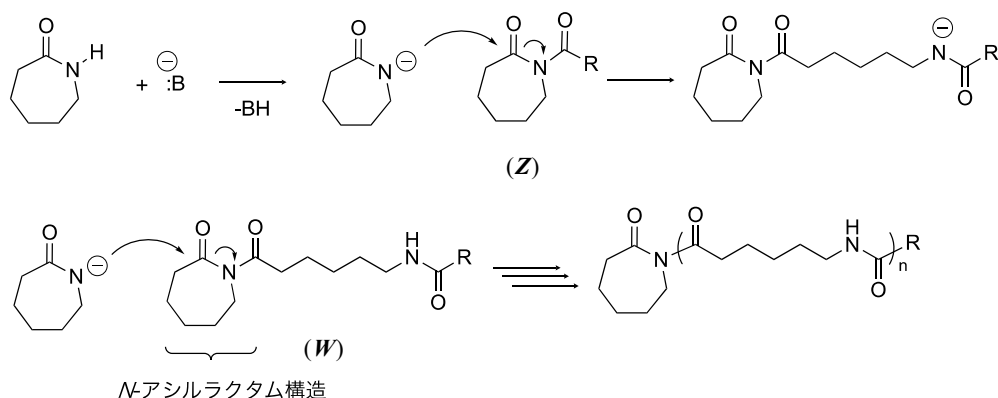
**C1** この重合において生成物の分子量分布が二峰性となるのは, 成長末端のイオン対と遊離イオンとの交換が成長反応よりも遅く, 反応性の高い遊離イオンから高分子量体が, 反応性の低いイオン対から低分子量体が生成するためである. この系に, 共通イオンとしての  $[n\text{-Bu}_4\text{N}]^+[\text{ClO}_4]^-$  を添加すると, その平衡がイオン対側へ偏るために, 高分子量体の生成が抑えられる.

## 3・12 開環重合

**C1** 1) 開始反応では, 活性化モノマーがラクタム (**X**) のアミドカルボニル基を求核攻撃する. 成長反応は, ラクタムよりも反応性の高い *N*-アシルラクタム (**Y**) が関与する. **Y** の場合, 窒素から環外にあるカルボニル基への電子の流れ込みにより, ラクタムのカルボニル炭素の電子密度が **X** よりも低くなる. したがって, 活性化モノマーの求核攻撃が速やかに起こる. また, 開環によって生成するアニオンの構造を比較することでも説明できる. **X** から生成するアニオンに比べ, **Y** から生成するアニオンはアシル基によって共鳴安定化されている.



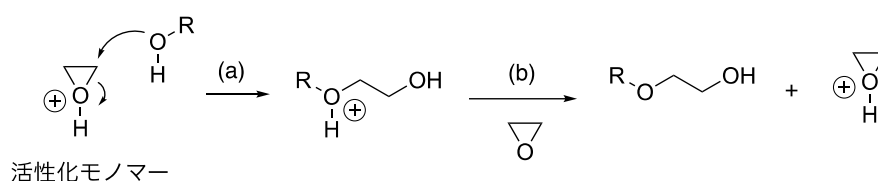
2) 開始剤として *N*-アシルラクタム (**Z**) を加えると, 上述の理由から迅速な開始反応が起こる. 開始反応の後に生成するのも開始剤に類似した *N*-アシルラクタム (**W**) であり, 開始反応と成長反応の速度が同程度となり, ポリマーの分子量分布を狭くできる. また, **Z** に含まれる置換基 **R** の部分に官能基をもつ *N*-アシルラクタムを用いれば, 末端官能基化ポリアミドが得られる.



**C2** 1) エチレンオキシドのカチオン開環重合では, 成長末端カチオン種に対するエーテル酸素の求核攻撃が成長反応になる. エチレンオキシドの酸素がもつ非共有電子対は, 鎖状のエーテル酸素 (あるいは, 1,4-ジオキサンのエーテル

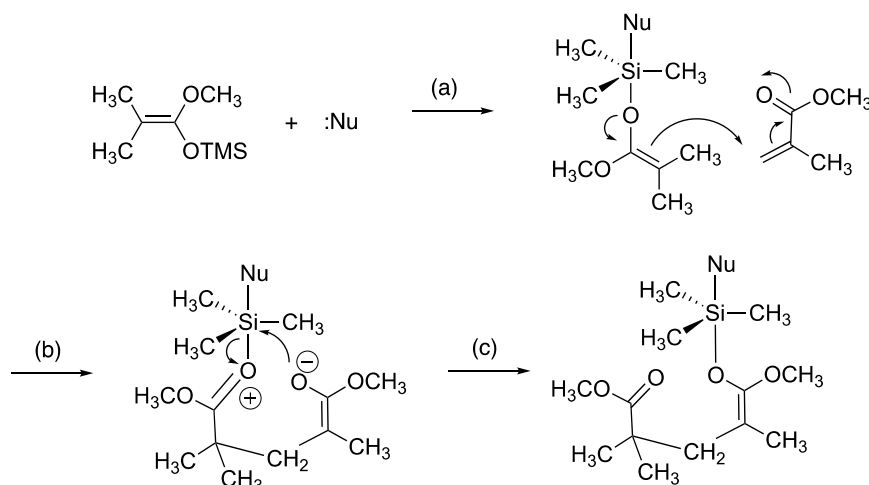
酸素) のそれよりも s 軌道性が高く, 原子核に近い位置に存在するため求核性が低い. したがって, ステップ A はステップ B よりも反応が遅い.

2) 最初の段階では, 加えたブレンステッド酸由来のプロトンがエチレンオキシドの酸素に結合し, 活性化モノマーであるオキシソニウムカチオンを与える. これに対してアルコールが求核攻撃し, 開環することによって開始反応が起こる (a). 次に, プロトンがエチレンオキシドに移動し, 再びモノマーを活性化する (b). したがって, 成長反応は, 活性化モノマーと成長末端のヒドロキシ基との反応となる. この場合, 成長末端には電荷がないので, バックバイティングなどによる大環状ポリマーの副生は抑制される.

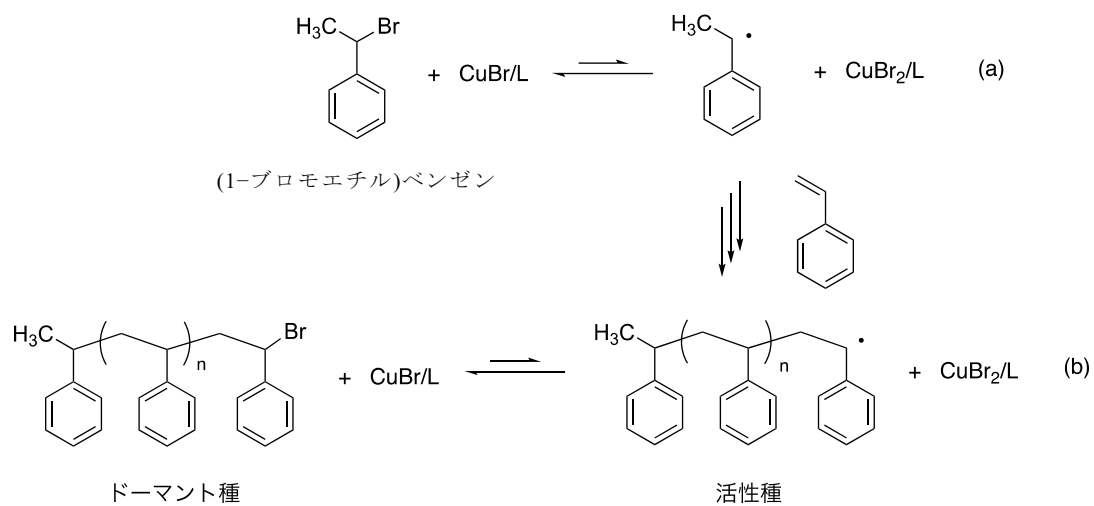


## 3・13 リビング重合

**C1** まず, 触媒量の求核性試薬 ( $\text{:Nu}$ ) がケイ素に作用して重合の引き金となる五配位ケイ酸塩を与える (a). これにはトリス(ジメチルアミノ)スルホニウム塩  $[(\text{Me}_2\text{N})_3\text{S}]^+[\text{F}_2\text{SiMe}_3]^-$  (TASF) のような試薬が使用される. 次に, 負電荷を帯びた開始剤が MMA の  $\beta$  炭素に求核攻撃し (b), 生成したアニオンが分子内のケイ素を攻撃する (c). 結果として, 開始剤に含まれていたトリメチルシリル (TMS) 基が MMA に移動したことになる. 成長反応も, シリルケテンアセタール単位が MMA と反応して起こる. GTP に応用できる反応は, 反応後に官能基が再生しなければならないという制約から, シリルケテンアセタールと  $\alpha,\beta$ -不飽和エステル間のマイケル反応, およびアルデヒドとシリルエノールエーテル間のアルドール反応が主である. 常温付近で重合できることが GTP の特徴である.

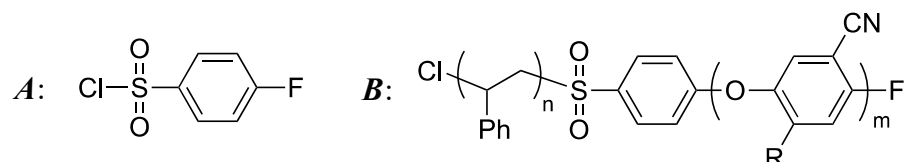


**C2** 低原子価の臭化銅(I) から(1-ブロモエチル)ベンゼンに一電子移動が起こり, 1-フェニルエチルラジカルと臭化銅(II) になる (a). 配位子 L で示した 2,2'-ビピリジンは, 銅錯体を溶解させるとともに, 酸化還元電位を調節するために加えられる. 1-フェニルエチルラジカルが開始種となり, スチレンが重合する. L が配位した臭化銅(II) は, 成長末端ラジカルに可逆的に臭素原子を戻すことができ, ポリマー末端に臭素が結合するとともに, 臭化銅(I) が再生する (b). このように, 重合成長末端では, ベンジル位炭素と銅錯体との間で, 可逆的に臭素が移動する. このような銅錯体を介した臭素のやりとりに基づく可逆的なドーマント種と活性種の交換反応が速く起こることにより, ポリマー鎖が同じように成長反応を起こすことが可能となり, 生成ポリマーの分子量分布が狭くなる.

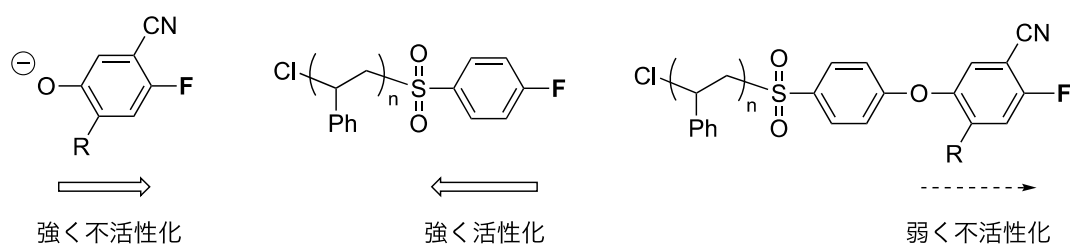


## 3・14 ブロック共重合体

**C1** 1) **A** に当てはまるのは, クロロスルホン-4-フルオロベンゼンである. これは, 銅錯体から電子移動を受けて硫黄-塩素結合が開裂し, スチレンのリビングラジカル重合を開始することができる. **B** に当てはまるのは, ポリスチレンとポリフェニレンエーテルからなる AB 型ジブロック共重合体である. 2 段階目の重合では, 以下に述べる理由から, 連鎖的な縮合重合が進行する.

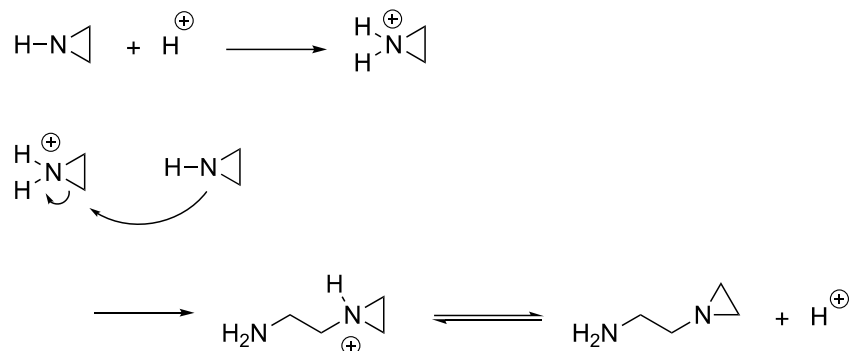


2) モノマーアニオンは, フェノキシドアニオンの強い電子供与性のため, 共鳴効果によってパラ位にある求電子部位の炭素-フッ素結合が強く不活性化されている. 一方, 第一段階の ATRP で得られたポリスチレン末端の炭素-フッ素結合は, パラ位にあるスルホン基の強い電子求引性のため, 求電子置換に対して強く活性化されている. いったんモノマーが置換反応すると, 成長末端のフッ素原子のパラ位にはエーテル基が存在するが, モノマーアニオンのフェノキシドアニオンよりは電子供与性が弱く, 求核置換を受けることができる. 以上から, 第二段階の縮合重合では, モノマー間での逐次的な反応は抑えられ, ポリマー末端とモノマー間で連鎖的な反応が進行し, ブロック共重合体を得られる.

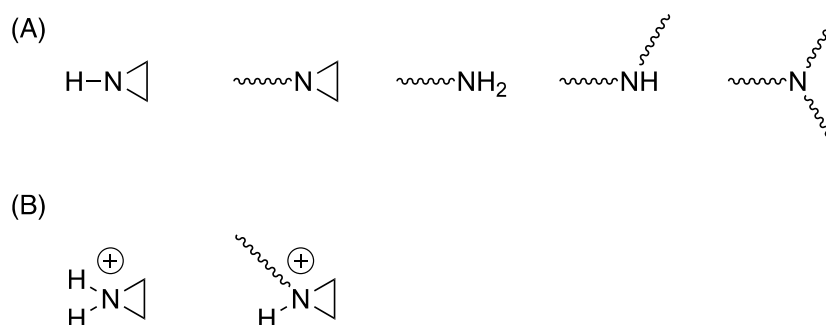


### 3・15 非線状高分子

C1 1) アジリジンのブレンステッド酸による重合反応では, 次を示すプロトン移動が頻繁に起こっている.



このため (A) に示した多種の求核反応種が系中に存在し, これらが (B) に示す求電子反応種とランダムに反応することから, 第一級, 第二級, 第三級, および第四級のアミノ基をもつ高度に枝分かれしたポリマーが得られる.



2) 2-オキサゾリンをブレンステッド酸やハロゲン化アルキルを開始剤としてカチオン開環重合すると, 重合の際に異性化を伴い, ポリ(*N*-アシルエチレンイミン)が生成する (a). これを酸性条件下で加水分解すると, 線状のポリエチレンイミンが得られる (b).

