

高分子化学

【問】以下の文章を読み，1)～10)に答えよ。

逐次重合は，低分子化合物が縮合反応などにより段階的に反応し，高分子を生成する重合である。たとえば，A)テレフタル酸とエチレングリコールの縮合反応をとおしてポリエステルが合成される。この反応の官能基数について，重合前のカルボキシ基の総数を N_A ，ヒドロキシ基の総数を N_B ，その数の比 r (モル比)を

$$r = \frac{N_B}{N_A} \quad (N_A \geq N_B)$$

とする。重合前の総官能基数 N_0 は，

$$N_0 = N_A + N_B = \boxed{\text{ア}}$$

と表される。

ある時間での反応度を p ($0 \leq p \leq 1$) とすると，未反応の官能基の比率は $1-p$ となる。反応度 p のときの総官能基数 N は，カルボキシ基の総数が $N_A - N_B p$ ，ヒドロキシ基の総数が $N_B(1-p)$ であることから，

$$N = (N_A - N_B p) + N_B(1-p) = \boxed{\text{イ}}$$

となる。このときの数平均重合度 \bar{P}_n は，最初の総分子数と反応度 p のときの総分子数の比で表され，

$$\bar{P}_n = \frac{N_0/2}{N/2} = \boxed{\text{ウ}}$$

となる。反応度 $p=1$ の場合， \bar{P}_n は $\boxed{\text{エ}}$ と表される。これらのことから，2官能性モノマーを用いた逐次重合において，高分子量のポリマーを得る条件として，2つのモノマーの仕込み比を等モルにすることがあげられる。

1) 下線部 A)について，テレフタル酸との反応により線状のポリエステルを与える化合物を a～e からすべて選び，記号を記せ。

a: グリセロール b: 1,4-シクロヘキサジメタノール c: トリエチレングリコール
d: ペンタエリトリトール e: エチレングリコールモノエチルエーテル

2) 空欄 $\boxed{\text{ア}}$ にあてはまる重合前の総官能基数 N_0 について， N_B と r を用いて記せ。

3) 空欄 $\boxed{\text{イ}}$ にあてはまる総官能基数 N について， N_B ， r ， p を用いて記せ。

4) 空欄 $\boxed{\text{ウ}}$ にあてはまる数平均重合度 \bar{P}_n について， r と p を用いて記せ。

- 5) 空欄 エ にあてはまる反応度 $p = 1$ のときの数平均重合度 \overline{P}_n について、 r を用いて記せ。
- 6) 反応度 $p = 1$ のとき、数平均重合度 \overline{P}_n が 100 以上となるためには、モル比 $r (r \leq 1)$ はいくら以上である必要があるか。数値は、小数点以下 3 桁を四捨五入して、2 桁で記せ。
- 7) モル比 $r = 1$ のとき、反応度 $p = 0.9$ での数平均重合度 \overline{P}_n を整数値で記せ。

- 8) 図 1 に示す反応度と分子量の関係について、逐次重合にあてはまるものを a~c より 1 つ選び、記号で記せ。

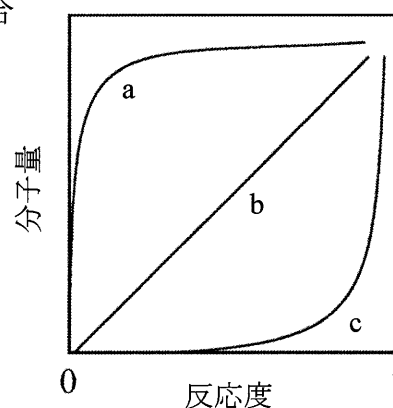


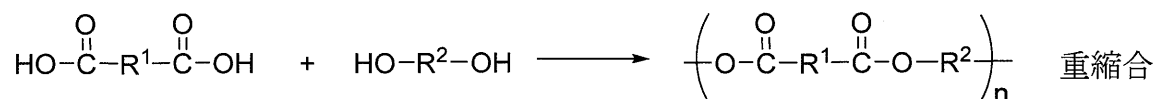
図 1

- 9) 逐次重合が等モルで進行した場合、重量平均重合度 \overline{P}_w は、反応度 p を用いて $\overline{P}_w = (1+p)/(1-p)$ と表される。

- (1) 重量平均分子量 M_w と数平均分子量 M_n からなる多分散度 M_w/M_n について、反応度 p を用いて記せ。
- (2) 反応度 $p = 1$ のとき、多分散度 M_w/M_n はいくらになるか。整数値で記せ。

- 10) 逐次重合は、重縮合、重付加、付加縮合に分類される。以下の(1)と(2)の反応について、生成する高分子の構造と重合様式を例にならって記せ。なお、 R^1 と R^2 は置換基とする。

例)



(1)



(2)

