

東大化学



17章 合成高分子（1）合成繊維・合成樹脂

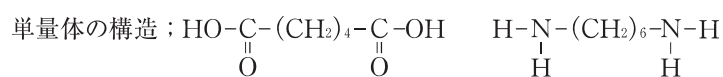
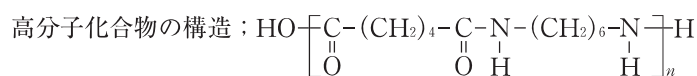
問題

■ 演習

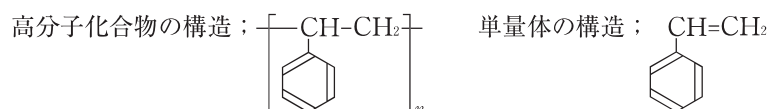
【1】

解答

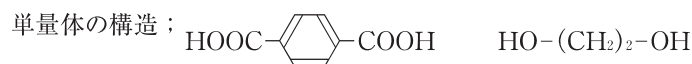
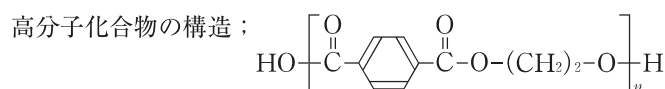
(1) ナイロン 66



(2) ポリスチレン



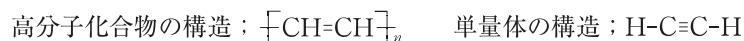
(3) ポリエチレンテレフタレート



(4) ポリ塩化ビニル



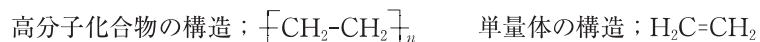
(5) ポリアセチレン



(6) ポリイソプレン



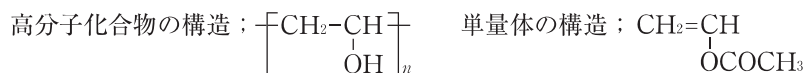
(7) ポリエチレン



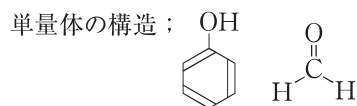
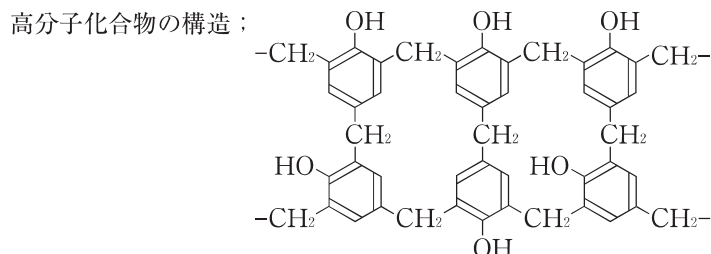
(8) ポリメタクリル酸メチル



(9) ポリビニルアルコール



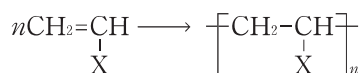
(10) フェノール樹脂



解説

高分子化合物に関する問題である。基本的には問題文と「解答」を見れば各高分子の性質や特徴がつかめるであろう。ここでは、問題文で述べられている高分子の特徴に関する補足説明をしていく。まず高分子の一般的な事項に関して述べる。

高分子の重合に関して説明する。覚えるべきは付加重合と縮合重合である。付加重合とは、不飽和化合物の不飽和結合（炭素間二重結合や三重結合）が連続的に付加反応を繰り返しながら重合することである。下式のようにエチレン誘導体が原料として使われることが多い。本問題では、(2)、(4)～(9)がそれにあたる。

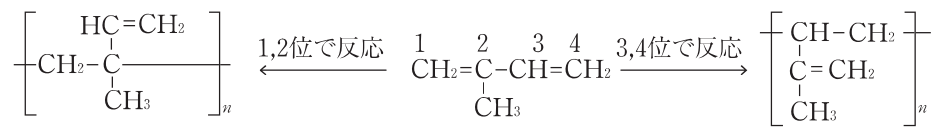


縮合重合とは、2つの単量体分子間から水のような簡単な分子がとれて、縮合をくり返しながらか重合することである。ポリエステルなどができる反応をさす。本問では、(1)、(3)、(10)がそれにあたる。

こうしてできた合成高分子は合成繊維と合成樹脂に分けられる。言葉のとおり繊維状のものが合成繊維であり、合成樹脂はプラスチックのことをさす。

合成樹脂の分類のひとつとして熱可塑性樹脂と熱硬化性樹脂がある。低温では硬いが、加熱すると軟化して自由に形が変えられる樹脂を、熱可塑性樹脂という。長い鎖状構造をもつ高分子が熱可塑性樹脂となる。一方、加熱しても軟化せず、よりいっそう硬化するものがある。このような樹脂を熱硬化性樹脂という。立体網目構造をもつ高分子がそれにあたる。本問では(10)のフェノール樹脂がそうである。

細かい補足として、(6)のポリイソプレンに関して説明しておく。イソプレンは二重結合が2つ存在する。そのため反応する二重結合によりポリマーの構造が変わる。もう2例ポリマーの構造を以下に示しておく。



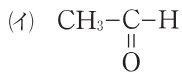
また、重合後も二重結合が残っていることに注目しよう。二重結合は反応性に富む。したがって、問題文にあるように硫黄化合物で処理すると、この二重結合部分が反応し、架橋ができる。

(9)のポリビニルアルコールの原料は、ビニルアルコールではなく酢酸ビニルとなることも注意しておこう。

【2】- I

解答

(ア) 3.71



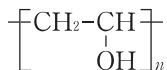
(ウ) 2.80

(エ) $\text{H}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{H}$

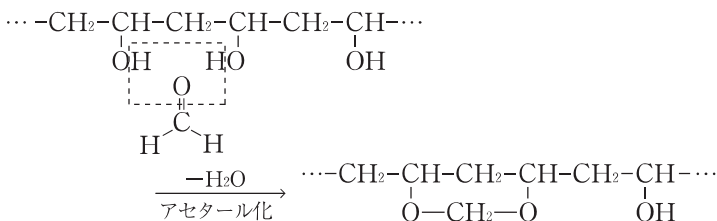
(オ) CaC_2

解説

ポリビニルアルコールの構造を以下に示す。



ポリビニルアルコールの隣り合った二つのヒドロキシ基がホルムアルデヒドと反応して水を発生させつつ以下のように環状化する。



隣接するヒドロキシ基が上記のようにペアとなってランダムに環化していったものがビニロンである。

それでは、問題を解いていこう。

(ア) 反応前のポリビニルアルコール中にヒドロキシ基が n [個] 存在したとする。問題にあるようにポリビニルアルコール中に存在するヒドロキシ基の 40.0% がホルムアルデヒドと反応した場合、上で述べたように 2 つのヒドロキシ基で 1 つの環構造ができるから、環構造は

$$n \times \frac{40.0}{100} \times \frac{1}{2} = 0.200n \text{ [個]}$$

となる。また、未反応のヒドロキシ基は $0.600n$ [個] である。本来は前記のようにランダムに反応するが、わかりやすいように、左側が全部環構造、右側が未反応のヒドロキシ基を含むとして、この場合のビニロンの構造を書く。



反応前のヒドロキシ基の数を n [個]、すなわちポリマーの繰り返し単位の数を n [個] としている。繰り返し単位のビニルアルコール由来の構造の式量は 44.0 であるから、反応前のポリビニルアルコールの分子量は $44.0n$ である。40.0% のヒドロキシ基が環状化したビニロンの分子量は、環状化した部位の繰り返し単位の式量が 100.0、ビニルアルコール部位の式

量が 44.0 であり、それぞれの数が $0.200n$ [個]、 $0.600n$ [個] であるから、次のように表すことができる。

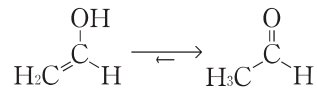
$$100.0 \times 0.200n + 44.0 \times 0.600n = 46.4n$$

求めるビニロンの質量を x [kg] とすると、反応前後のポリマーの物質量は変わらないので、以下の式が成り立つ。

$$\frac{3.52 \times 10^3}{44.0n} = \frac{x \times 10^3}{46.4n}$$

$$\therefore x = 3.712 \text{ [kg]}$$

- (イ) ビニルアルコールとアセトアルデヒドの構造を次に示す。ビニルアルコールの構造は、アセトアルデヒドとは水素のついている位置が違うだけであることがわかる。



この2つの化合物はある条件下では平衡状態にある。すなわち水素原子が炭素上と酸素上を行ったり来たりしている。しかし炭素間二重結合よりも炭素-酸素間二重結合の方が安定であるために、平衡が大きくアセトアルデヒド側に偏っている。このため、たとえビニルアルコールを合成したとしても、問題文にあるようにすぐにアセトアルデヒドになる。

- (ウ) 下式に示すように重合度が n である 1mol のポリ酢酸ビニルの加水分解には n [mol] の NaOH が必要である。



与えられたポリ酢酸ビニルの質量が 6.02kg、繰り返し単位の式量が 86.0 であるから、重合度を n とすると、ポリ酢酸ビニルの物質量は $\frac{6.02 \times 10^3}{86.0n}$ [mol] である。加水分解に必要な

NaOH (式量 40.0) の質量を y [kg] とすると

$$\frac{6.02 \times 10^3}{86.0n} : \frac{y \times 10^3}{40.0} = 1 : n$$

$$\therefore y = 2.80 \text{ [kg]}$$

- (エ) 酢酸ビニルの構造を示す。これが酢酸を原料としてできるのであるから、酢酸ビニルの構造から酢酸の構造を抜き出したものを書くと、アセチレンになることがわかる。すなわち酢酸ビニルは酢酸のアセチレンへの付加反応により生成していることがわかる。



- (オ) CaC_2 は実験室レベルで気体のアセチレンを発生させる試薬である。気体であるアセチレンを持ち運びするのは面倒だが、 CaC_2 は固体であるために取り扱いが容易である。アセチレンを発生させる反応は以下ようになる。 CaC_2 は $\text{Ca}^{2+}[\text{C}\equiv\text{C}]^{2-}$ と考えればよい。



【2】-Ⅱ

解答

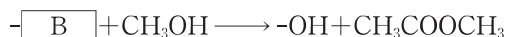
問1 A；ポリ酢酸ビニル B； OCOCH_3 C；ホルムアルデヒド D； $\text{O-CH}_2\text{-O}$

問2 56g

問3 5.3個

解説

問1 ポリ酢酸ビニル(A) $\{ \text{CH}_2\text{-CH}(\text{OCOCH}_3) \}_n$ は、水にあまり溶けないので、普通メタノール CH_3OH に溶かして加水分解（けん化）を行う。



この式より、原子団(官能基)Bの構造は、 $-\text{OCOCH}_3$ とわかる。

問2 重合度 n のポリ酢酸ビニル(A；分子量 $86.0n$) 1 mol について、 n [mol] のメタノール(分子量 32.0) を要する。分子量 3010 の A の 0.05 mol は 0.05×3010 [g] だから、必要なメタノールの質量を w [g] とすると

$$w = 32.0n \times \frac{0.05 \times 3010}{86.0n} = 56 \text{ [g]}$$

問3 加えた水酸化ナトリウムのうち、B($-\text{OCOCH}_3$)と反応しなかったものが硫酸で中和されることになる。反応に用いた水酸化ナトリウムの全物質量は

$$0.1 \times \frac{50 + 30}{1000} = 8 \times 10^{-3} \text{ [mol]}$$

そのうち硫酸と反応した物質量は

$$2 \times 0.05 \times \frac{50}{1000} = 5 \times 10^{-3} \text{ [mol]}$$

したがって、加えた水酸化ナトリウムのうちポリマーと加水分解（けん化）反応したのは

$$8 \times 10^{-3} - 5 \times 10^{-3} = 3 \times 10^{-3} \text{ [mol]}$$

ここで、分子量 3010 の A 1 分子中の B の数は $\frac{3010}{86.0} = 35$ であり、そのうちの X [個] が B の

まま残ったとすると、 $-\text{CH}_2\text{-CH}(\text{OH})-$ の式量 44.0 より、反応後のポリマーの分子量は $\{86.0X + 44.0 \times (35 - X)\}$ となる。このポリマーはその 1 mol が X [mol] の水酸化ナトリウムと反応するから

$$\{86.0X + 44.0 \times (35 - X)\} \text{ [g]} : X \text{ [mol]} = 1.00 \text{ [g]} : 3 \times 10^{-3} \text{ [mol]}$$

$$\therefore X = 5.28$$

【3】- I

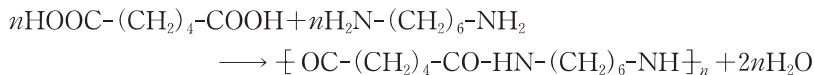
解答

問1 (ア) 付加 (イ) 高 (ウ) 低 (エ) ホルムアルデヒド (オ) ポリエステル

(カ) アジピン酸 (キ) ヘキサメチレンジアミン (ク) 縮合 (ケ) 開環

問2 熱可塑性樹脂は加熱すると軟化するが、熱硬化性樹脂は加熱しても軟化することなく硬化する。

問3 ナイロン 66 の合成の化学反応式は以下のとおり。



繰り返し単位の式量は 226.0, ポリマーの分子量は 3.39×10^4 であるから, 重合度 n は

$$n = \frac{3.39 \times 10^4}{226.0} = 1.50 \times 10^2$$

繰り返し単位 1 つにつき 2 つのアミド結合が含まれているから, 1 分子のナイロン 66 中にあるアミド結合の数は, 3.00×10^2 個である。

(答) 3.0×10^2 個

解説

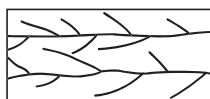
問1 (イ), (ウ) ポリエチレンの密度について説明する。ポリエチレンは重合反応の条件により枝分かれを多くすることができる。直鎖部分が多い場合は何本ものポリエチレン分子が密に集まることができるため高密度のポリエチレンとなる。一方, 枝分かれが多い場合には枝分かれ部分が邪魔をしてポリエチレン分子どうしが集まることを阻害するために, 低密度のポリエチレンとなる。ポリエチレンの密度の違いによる性質の差は, 問題文にある通りである。

枝分かれが少なく
結晶領域が多いと…



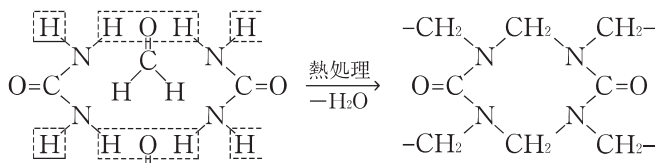
高密度ポリエチレン
硬い, 不透明な樹脂

枝分かれが多く
結晶領域が少ないと…

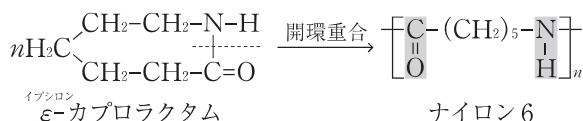


低密度ポリエチレン
柔らかい, 透明な樹脂

尿素樹脂の構造は下記に示す通りである。



ナイロン 6 は下記に示すような反応で合成される。少量の水を加え ε-カプロラクタムの一部のアミド結合を加水分解し, そこから重合を行っている。このように, 環状モノマーを開環して鎖状のポリマーが生成する重合をとくに開環重合という。



【3】-Ⅱ

解答

問 i 2.4g

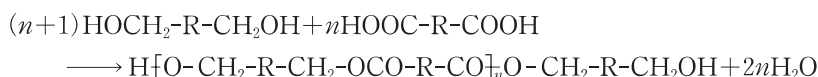
問 ii 146

問 iii 9個

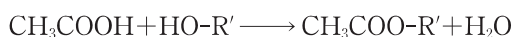
解説

まず鎖状アルコールの酸化について確認しておこう。第一級アルコールは穏やかに酸化するとアルデヒドになり、さらに酸化するとカルボン酸になる。第二級アルコールは酸化するとケトンになる。第三級アルコールは酸化されにくい。

問題ではヒドロキシ基を2段階で酸化しているから、上記より、この時点でAが第一級アルコール、Bがカルボン酸であることがわかる。2価の第一級アルコールAとジカルボン酸Bを重合して両末端がヒドロキシ基であるポリエステルCをつくるのだから、その反応式は以下ようになる。両末端がヒドロキシ基であることがポイントである。すなわち $n+1$ 〔個〕のAと n 〔個〕のBが縮合重合して、Cのようなポリエステルができる（Rは炭化水素基）。



問 i 1.0200molの化合物Aと1.0000molの化合物Bが過不足なく反応し、ポリエステルCとなるとある。上式からわかるようにAとBは1:1で重合していき、最後に余ったAでキャップされる形となっている。すなわち、キャップするAの物質量は0.0200molであり、これは上式右辺右側のヒドロキシ基の物質量が0.0200mol分であることを意味する。ポリエステルの反対側にもヒドロキシ基が存在するので、ヒドロキシ基の物質量は全部で0.0400molとなる。酢酸によるヒドロキシ基のアセチル化は以下のように1:1で進行する。



したがって、反応する酢酸（分子量60）の物質量も0.0400 molとなる。これより、反応する酢酸の質量は

$$0.0400 \times 60 = 2.40 \text{ [g]}$$

問 ii 上で説明したように、重合の際に $n+1$ 〔個〕のAと n 〔個〕のBが反応する。反応した物質量は化合物Aが1.0200 mol、化合物Bが1.0000 molであると与えられている。すなわち以下の比が成り立つ。

$$1.0200 : 1.0000 = n+1 : n$$

$$\therefore n = 50.000$$

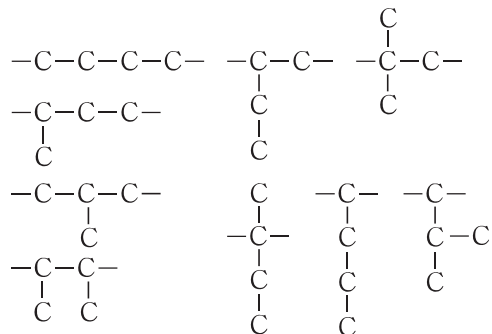
したがって、51個のAと50個のBからポリエステルCが1個と水が100個できる。Bの分子量を M とすると上に書いた反応式からAの分子量は $M-28$ である。Cの分子量が11518と与えられているから

$$51 \times (M-28) + 50 \times M = 11518 + 100 \times 18$$

$$\therefore M = 146$$

問 iii 求めたBの分子量146より、Rの式量は $146 - 45 \times 2 = 56$ となる。Rの構成元素はCとHのみであるから、C4個($12 \times 4 = 48$)、H8個(1×8)が適する（Cが3個では水素が多く

なりすぎ、Cが5個では、Rの式量を越えてしまう)。-C₄H₉-は飽和炭化水素基なので、炭化水素基の炭素骨格を書き下すと以下の9通りの構造が考えられる。



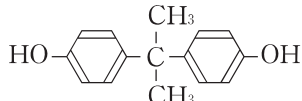
【4】

解答

I a; カルボニル b; 付加 c; 非共有電子対 d; 縮合

II $\text{H}_2\text{N}-\text{CO}-\text{NH}-\text{CH}_2-\text{NH}-\text{CO}-\text{NH}_2$

III $\cdots-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}-\cdots$
 $\begin{array}{c} \text{O}-\text{CH}-\text{O} \\ | \\ \text{CH}_2-\text{CH}_3 \end{array}$

IV 

V $\begin{array}{c} \text{OH} \\ | \\ \text{H}-\text{C}-\text{H} \\ | \\ \text{OH} \end{array}$

カルボニル基の炭素まわりの置換基の電子を引きつける性質が強いほど、 K が大きくなっている。たとえば、ホルムアルデヒド(ア)の水素原子を、(エ)のように、より電気陰性度の小さい炭素すなわちメチル基にかえると K は小さくなるが、(キ)のようにメチル基の炭素上に電気陰性度の大きいフッ素を三つ導入すると、 K は大きくなる。これは置換基の電子を引きつける力が大きくなることでカルボニル基の炭素原子の正電荷が大きくなり、結合形成に必要な水の非共有電子対を引きつける力が大きくなるためだと考えられる。

解説

本問題は大学の有機化学で詳しく学ぶ内容を簡略化して作られている。高校までの知識で解けるよう丁寧な誘導がついているから、問題文をよく読みしっかり考えながら解くとよい。

I a, b $\text{R}-\text{CO}-\text{R}'$ の $\text{C}=\text{O}$ の部分をカルボニル基とよぶ。付加反応とは、多重結合が開裂し、それぞれの端が別の原子や原子団と新たな単結合を形成する反応である。過程(1)は $\text{C}=\text{O}$ 結合が開裂し、新たな原子および原子団と結合を形成しており、この定義に当てはまる。

c カルボニル基は強く分極しており、根元の炭素は正電荷を帯びている。このため、電子(負電荷)を引きつける性質をもっている。この性質により、問題文にあるようにヒドロキシ基やアミノ基などに存在する窒素原子や酸素原子上の非共有電子対が引き寄せられ反応し、結合を形成する。

d 過程(2)の反応では水が取れて新たな結合が生成していることがわかる。このように、水などの小分子が脱離しつつ新たな結合を形成する反応を縮合反応という。

II 尿素は $\text{H}_2\text{N}-\text{CO}-\text{NH}-\text{H}$ と表され、線で囲んだ部分が Y にあたる。

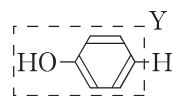
IV 炭素数3のカルボニル化合物でヨードホルム反応陽性の化合物といえば

アセトンである。問題文に書かれているようにフェノールのパラ位で反応

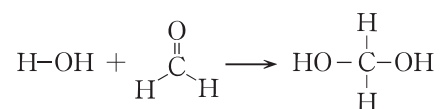
するわけであるから、右図の線で囲んだ部分が Y である。したがってアセ

トン1分子とフェノール2分子が反応した場合、過程(2)の生成物の H を CH_3 に変え、 Y

の構造としてフェノールの線で囲んだ部分を書けば答となる。



V ホルムアルデヒドの水の付加物の構造式は過程(1)の反応式を書いてみればすぐにわかる。



この反応はIで解説したように、カルボニル基の炭素原子の正電荷に酸素の非共有電子対が引き寄せられることで起こっている。すなわち、電子を引き寄せる性質が強い置換基がカルボニル基のまわりに多ければ多いほど、生成定数は大きくなる。表の一部について比較し、説明する。たとえば、水素の方が炭素よりも電気陰性度は大きい。そのため、ホルムアルデヒドの水素をひとつメチル基に変えると、カルボニル基の炭素原子の正電荷は小さくなるため、生成定数は小さくなる。しかし、メチル基をトリフルオロメチル基 CF_3 に変えると、フッ素は強力に電子を引き寄せるため、生成定数はホルムアルデヒドと比べて大きくなる。

もちろん、反応点まわりの立体的な混み具合も生成定数に大きく影響する場合が多いが、今回の場合、表を見る限り、電子的な議論だけで問題ないであろう。

添削課題

解答

問1 ア；付加 イ；縮(合) ウ；開環

問2 (1) 親水性であるヒドロキシ基を多数もつため。(20字)

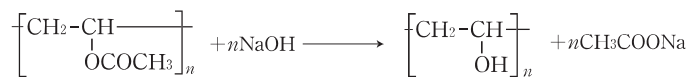
(2) 46.5g

(3) 29.3%

解説

問2 (1) 物質が水溶性であるとは、分子が水和されやすいとも言い換えられる。ヒドロキシ基は水とももちろん水素結合する。そのヒドロキシ基を多数もつただから、ポリビニルアルコールの1本1本のまわりに多数の水が水素結合している、すなわちポリビニルアルコールが水和されている様子が容易に想像できる。

(2) 下式に示すように重合度が n である 1mol のポリ酢酸ビニルの加水分解には n [mol] の NaOH が必要である。



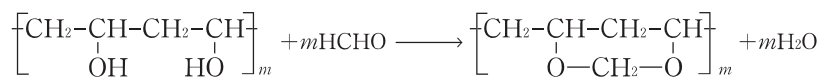
与えられたポリ酢酸ビニルの質量が 100g で、繰り返し単位の式量が 86.0 であるから、重合度を n とすると、ポリ酢酸ビニルの物質量は $\frac{100}{86.0n}$ [mol] である。加水分解に必要な NaOH(式量 40.0)の質量を x [g] とすると

$$\frac{100}{86.0n} : \frac{x}{40.0} = 1 : n$$

$$\therefore x = 46.51 \text{ [g]}$$

(3) この問題ではアセタール化されたヒドロキシ基の割合が問われている。実際に増加した質量が 4.00g と与えられている。したがって、完全にアセタール化された場合の質量増加分を求めて、増加した質量 4.00g をその値で割り百分率を求めれば答となる。

完全にアセタール化された場合の質量増加分を求める際には、通常とは異なり、下図のようにヒドロキシ基 2 つを含めた部分構造をポリビニルアルコールの繰り返し単位と考えるとよい。その場合の重合度を m とする。その m がそのままビニロンの重合度となる。



このように考えた際のポリビニルアルコールの繰り返し単位の式量は 88.0 であるから、

100g のポリビニルアルコールから生成するビニロンの物質量は $\frac{100}{88.0m}$ [mol] となる。ビニロンの繰り返し単位の式量は 100.0 であるから、ビニロンの分子量は $100.0m$ となる。したがって、この問題で完全にアセタール化されたときのビニロンの質量は

$$\frac{100.0}{88.0m} \times 100.0m = 113.63 \text{ [g]}$$

質量増加は

$$113.63 - 100 = 13.63 [\text{g}]$$

よって求める値は

$$\frac{4.00}{13.63} \times 100 = 29.34 [\%]$$