

## 18章 合成高分子(2) ゴム・機能性高分子

### 問題

#### ■ 演習

【1】

#### 解答

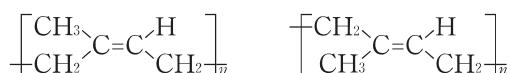
問1 ア；付加 イ；架橋 ウ；加硫

問2 物質名 A；硫黄 B；スチレン C；アクリロニトリル

構造式 B  $\text{CH}=\text{CH}_2$  C  $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{C}\equiv\text{N}$



問3 天然ゴム                      グッタペルカ (グタペルカ)



問4 分子量はB(スチレン  $\text{C}_8\text{H}_8$ )は104.0, C(アクリロニトリル  $\text{C}_3\text{H}_3\text{N}$ )は53.0であり, 共重合体1分子にBが $x$ [分子], Cが $y$ [分子]含まれるとすると次の式が成り立つ。

$$104.0x + 53.0y = 46900$$

また, C1分子に窒素原子は1個含まれるので, 窒素の重量%について次の式が成り立つ。

$$\frac{14.0y}{46900} \times 100 = 3.00 \quad \therefore y = 100.5$$

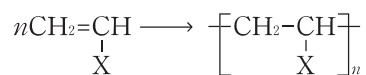
$$\therefore x = 399.7$$

(答) Bの分子数:  $4.00 \times 10^2$ , Cの分子数:  $1.01 \times 10^2$

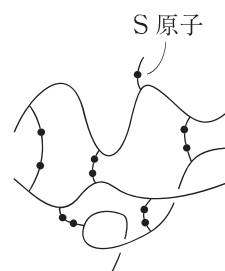
問5 加熱すると軟化するため, 自由に成形することができるが, 冷えると硬化する。(36字)

#### 解説

問1 ア；答は付加重合となる。アルケンのような不飽和化合物の不飽和結合が, 連続的に付加反応をくり返しながらか重合することを付加重合という。例を以下に示す( $X=\text{H}, \text{CH}_3, \text{Cl}$ など)。



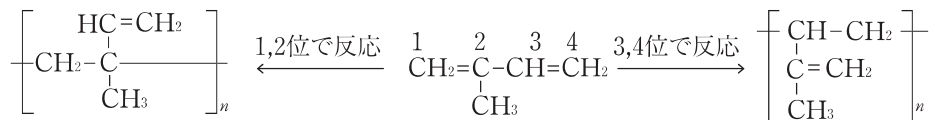
イ, ウ；付加反応に代表されるように, 炭素間二重結合は一般的に反応性に富む。天然ゴム中には問3で示すように二重結合がある。天然ゴムに硫黄を加えると, この二重結合と硫黄が反応し, 下記のように架橋(橋かけ)構造をつくる。この操作により, 本文中にあるようにゴムの弾性が向上する。この操作を加硫という。



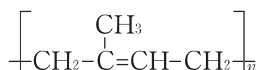
問2 BとCはビニルモノマーであるというヒントがある。ビニル基とは  $\text{CH}_2=\text{CH}-$  のことである。したがって、分子式  $\text{C}_8\text{H}_8$  からビニル基( $\text{CH}_2=\text{CH}-$ )分を引けば、 $\text{C}_6\text{H}_5$  となる。モノマーBが芳香族化合物であることから、 $\text{C}_6\text{H}_5$ がベンゼン一置換体となることは容易に想像がつく。

Bと同じく、与えられた分子式  $\text{C}_3\text{H}_3\text{N}$  からビニル基  $\text{CH}_2=\text{CH}-$  分を引けば  $\text{CN}$  となることから、Cはビニル基とシアノ基  $-\text{C}\equiv\text{N}$  からなることがわかる。

問3 イソプレンの付加重合は3通り考えられる。下図で示すように1,2位および3,4位で反応する可能性がある。

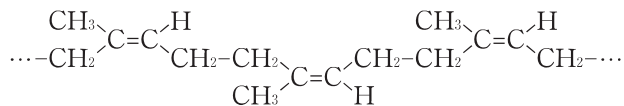


1,4位で反応すると下図のような構造になる。問題には幾何異性体に関する記述があるが、これら3つのうちで幾何異性体をもつのは、1,4位で反応したものだけである。つまり1,4位で付加重合したものが天然ゴムの主成分である。

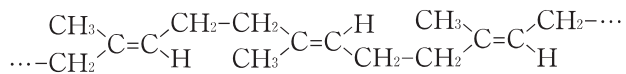


このうちシス形のポリイソプレンが天然ゴムである。シス形は折れ曲がった構造をしており、分子鎖どうしがあまり強く分子間相互作用しない。このためほとんど結晶化せず、軟らかな物質となる。

一方、トランス形のポリイソプレンからなるグッタペルカでは、分子鎖がまっすぐに伸びた構造をとりやすく、このため分子間相互作用が強い。結晶化しやすく、硬い樹脂状の物質となる。

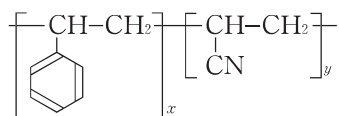


シス形



トランス形

問4 共重合体1分子にB(スチレン)が  $x$  [分子], C(アクリロニトリル)が  $y$  [分子]含まれるとしたときの共重合体を示す。図では左側がポリスチレン、右側がポリアクリロニトリルになっているが、もちろんスチレン由来の構造とアクリロニトリル由来の構造は、本来はその配置はランダムである。



問5 合成樹脂のなかには、低温では硬いが、加熱するとしだいに軟化して自由に形を変えられるものがある。このような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。

【2】

解答

問1 0.100mol/L

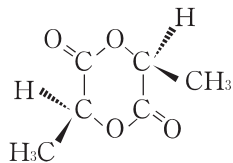
問2 A : CH<sub>3</sub>COONH<sub>4</sub>    B : 2Ag    (順不同)

問3 0.108g

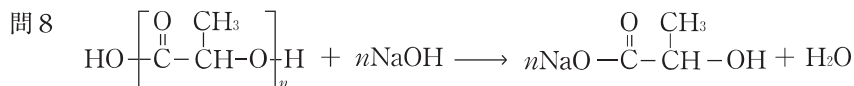
問4 ロ, ヘ, ト

問5 C<sub>3</sub>H<sub>4</sub>O<sub>2</sub>

問6



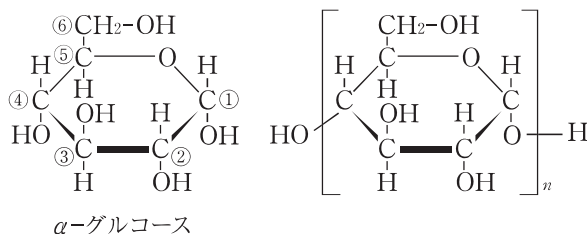
問7 ホ



問9 二酸化炭素の体積 : 93.1L    グルコースの質量 : 125g

解説

問1 デンプンは複数の α-グルコースがヒドロキシ基同士で縮合してできた高分子化合物である。下図に α-グルコースが1位と4位でつながった直鎖状の高分子の構造を示した。これに加えて1位と6位で結合した場合、枝分かれをもつ構造となる。



問題にあるデキストリンとはデンプンを部分的に加水分解してできた中間生成物，すなわちグルコースの多量体の総称である。グルコースの分子式は C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>O<sub>6</sub> である。今回のデキストリンが上記のような直鎖状であると考え，その重合度を  $n$  とすると，デキストリンの繰り返し単位は (C<sub>6</sub>H<sub>10</sub>O<sub>5</sub>) <sub>$n$</sub>  と表すことができる。末端のヒドロキシ基と水素原子を考慮すると，デキストリンの分子量は， $162.0n + 18.0$  となる。実際に与えられているデキストリンの分子量より

$$162.0n + 18.0 = 666 \quad \therefore n = 4.00$$

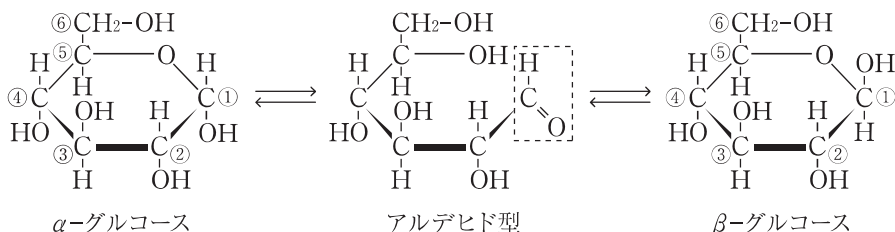
となる。これより，デキストリン 1mol を加水分解すると，4mol のグルコースが得られることがわかる。したがって，400mL グルコース水溶液の濃度は以下のように求められる。

$$\frac{6.66}{666} \times 4 \times \frac{1000}{400} = 0.100 \text{ [mol/L]}$$

問2 銀鏡反応を問う問題である。銀鏡反応がアルデヒドによる銀イオンの還元であるというポイントをおさえておけば式を丸暗記しなくても穴を埋めることができる。アルデヒドは相手還元する、すなわち自身は酸化されるのであるからカルボン酸になる。銀イオンは1価から0価に還元され、金属の銀Agとなる。これらと、左辺と右辺の原子の数を等しくそろえることを考えると、以下のような式になる。



問3 グルコースは水溶液中で下図のように開環構造との平衡状態にある。右側の開環構造をもつ化合物のアルデヒド基が銀鏡反応を引き起こす。化学平衡の状態にあるから、グルコースと開環構造の比は一定である。すなわちアルデヒドが反応しカルボン酸になり、下式の開環構造が減ると、減った分を増やそうと平衡が右に移動し、その結果すべてのグルコースが銀鏡反応により消費される。問題文で与えられたグルコースがすべて反応するとして計算してよいということである。



沈殿は銀の単体であり、①式(問3の反応式)より、グルコース 1mol に対して 2mol の銀が生じることに注意すると、求める質量は以下のようなになる。

$$0.100 \times \frac{5.00}{1000} \times 2 \times 108 = 0.108 \text{ [g]}$$

問4 乳酸は問題文の図1, 2に示されている。

- ・(イ) 加水分解, (ホ) けん化される構造をもたない。
- ・(ニ) 銀鏡反応, (リ) フェーリング反応陽性となる還元性を示す構造をもたない。
- ・(ハ) キサントプロテイン反応は, ベンゼン環をもつタンパク質・アミノ酸の示す反応である。
- ・(チ) ニンヒドリン反応は, アミノ酸・タンパク質の示す反応である。

正解の(ロ), (ヘ), (ト)が, 乳酸が反応物となって起こる理由は次の通り。

- ・(ロ) 還元; カルボキシ基が還元され, アルデヒド基やヒドロキシ基になり得る。
- ・(ヘ) 酸化; 第二級アルコールの構造をもち, ヒドロキシ基が酸化され, ケトンになり得る。
- ・(ト) 中和; カルボキシ基が酸として働き, 塩基と反応する。

問5, 6 乳酸は分子式  $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_3$  で, 分子量 90.0 である。脱水縮合した化合物 X の分子量が 144 とあるので, X は乳酸 2 分子からでき, 水 2 個が脱離した構造であると予想できる。

$$90.0 \times 2 - 18.0 \times 2 = 144$$

X の元素分析結果からは

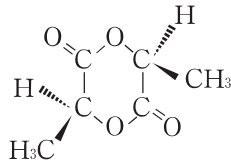
$$\text{C} \quad \frac{2.64}{44.0} \times 12.0 = 0.720 \text{ [g]}$$

$$\text{H} \quad \frac{0.720}{18.0} \times 1.0 \times 2 = 8.00 \times 10^{-2} \text{ [g]}$$

$$\text{O} \quad 1.44 - 0.720 - 8.00 \times 10^{-2} = 0.640 \text{ [g]}$$

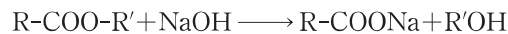
$$\therefore \text{C} : \text{H} : \text{O} = \frac{0.720}{12.0} : 8.00 \times 10^{-2} : \frac{0.640}{16.0} = 3 : 4 : 2$$

となり，組成式  $\text{C}_3\text{H}_4\text{O}_2$  (組成式量 72.0) より，先の予想は正しく，X の分子式は  $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_4$  となる。図2 にならって X の立体的な構造を描くと次のようになる。



問7 ポリ乳酸は多数の乳酸が，ヒドロキシ基とカルボキシ基間で縮合してできる化合物であるのでエステルである。したがって，(ホ)ポリエステルが該当する。

問8 エステルの水酸化ナトリウムによる加水分解反応の式を示す。これをポリ乳酸に適用すれば，「解答」のようになる。末端のカルボキシ基は中和反応して水を生成することに気をつける。



問9 ポリ乳酸は問8の「解答」で示したような構造をしている。繰り返し単位の式量は72.0であるから，ポリ乳酸の分子量が7290のとき，末端も考慮すると，その重合度は次のように求められる。

$$\frac{7290 - 18}{72.0} = 101$$

発生する  $\text{CO}_2$  の物質量はポリ乳酸に含まれていた炭素の物質量に等しいので，ポリ乳酸1分子あたり303分子の  $\text{CO}_2$  が生じる。したがって求める  $\text{CO}_2$  の体積は

$$\frac{100}{7290} \times 303 \times 22.4 = 93.10 \text{ [L]}$$

グルコース1分子に含まれる炭素原子は6個であるから， $\text{CO}_2$  6mol から1molのグルコースをつくることができる。したがって，求めるグルコースの質量は

$$\frac{100}{7290} \times 303 \times \frac{1}{6} \times 180.0 = 124.6 \text{ [g]}$$

【3】

解答

問1 A；陽 B；陰 C；淡水 D；強酸 E；強塩基

問2 (i)  (ii) (あ), (う), (え)

問3 架橋構造

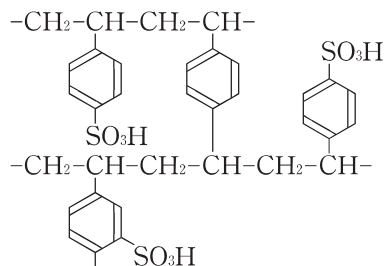
問4 スチレン：*p*-ジビニルベンゼン = 13：1

問5 (i) b, c

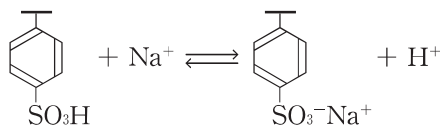
(ii) グリシンとグルタミン酸が縮合したジペプチドは、1つの  $-\text{NH}_3^+$  と2つの  $-\text{COO}^-$  をもつため、全体としては陰イオンの性質をもつ。したがって陰イオン交換樹脂に吸着され、流出液に含まれない。b, cは全体として電荷が中性、または陽イオンの性質をもつため、流出液に含まれる。

解説

問1, 問3 代表的なイオン交換樹脂について説明する。スチレンに *p*-ジビニルベンゼンを加えて重合させ、その共重合体を濃硫酸と反応させて得られる樹脂の構造の一部を下に示す。なお、ポリスチレン鎖は *p*-ジビニルベンゼンにより橋かけされていることがわかる。このような構造のことを架橋構造という。

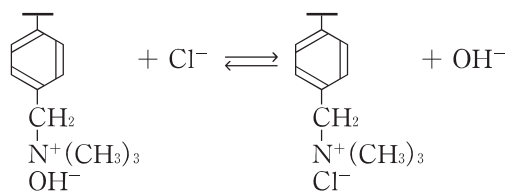


スルホ基が強酸であるから、イオン性物質を流し込むと  $\text{H}^+$  を放出し、陽イオンを受け取る。たとえば、 $\text{NaCl}$  水溶液を流し込んだ場合、スルホ基はナトリウム塩となり、 $\text{NaCl}$  水溶液は塩酸となり、陽イオン ( $\text{H}^+$  と  $\text{Na}^+$ ) を交換していることがわかる。このような樹脂を陽イオン交換樹脂とよぶ。 $\text{Na}^+$  などのイオンを取り込んだ陽イオン交換樹脂を元に戻すには、強酸を流し込めばよい。



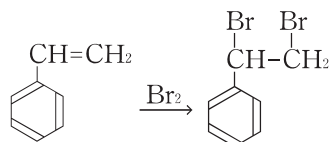
陰イオン交換樹脂の例を挙げる。スルホ基の代わりに  $-\text{N}^+(\text{CH}_3)_3\text{OH}^-$  を導入する。この場合は  $\text{NaCl}$  溶液を流し込むと  $\text{Cl}^-$  を取り込み、 $\text{NaCl}$  水溶液は  $\text{NaOH}$  水溶液となり、陰イオンを交換していることがわかる。したがってこのような樹脂を陰イオン交換樹脂とよぶ。

Cl<sup>-</sup>などのイオンを取り込んだ陰イオン交換樹脂を元に戻すには、強塩基を流し込めばよい。

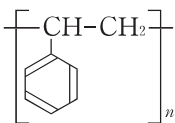


陽イオン交換樹脂と陰イオン交換樹脂を混ぜた際、上記 NaCl 水溶液の例では、NaOH と HCl が同時にできることになる。すると中和反応により、NaCl と H<sub>2</sub>O になる。これを繰り返すことで NaCl は最終的にイオン交換樹脂にトラップされ、H<sub>2</sub>O のみとなる。このように陽イオン交換樹脂と陰イオン交換樹脂を混ぜた樹脂は海水に含まれている各種イオンをトラップし、海水を淡水にすることができる。

問 2 (i) スチレンと臭素を反応させるとビニル基が反応する。ベンゼン環の二重結合がこの条件では反応しないのは、芳香族性による安定化のためである。



(ii) ポリスチレンは以下のような構造をしている。スチレンの付加重合により作られ、熱可塑性を示す。



以下、誤りを含む文について解説する。

(あ) 水素結合を形成するのは、主に F, O, N などの電気陰性度の大きい元素の原子に結合した水素原子のみである。C と H のみで形成されているポリスチレン内には水素結合はないと考えてよい。

(う) ポリスチレンは、付加重合で生じており、加水分解反応を起こさない。代表的な加水分解される高分子はポリエステルなどである。

(え) ビニロンの原料は、ポリ酢酸ビニル(ポリビニルアルコール)とホルムアルデヒドである。次にビニロンの構造を示す。ポリスチレンとはまったく異なる構造をしている。



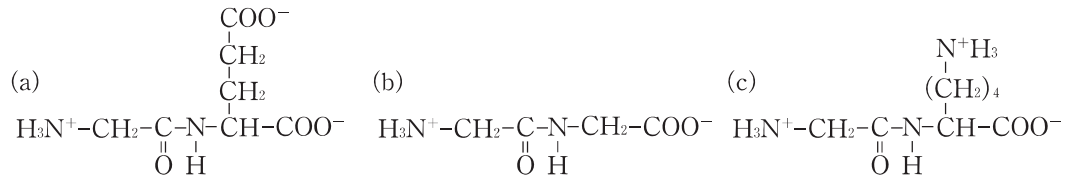
問 4 共重合体 1 分子にスチレンが  $x$ [分子]、 $p$ -ジビニルベンゼンが  $y$ [分子]含まれているとする。スルホン化された場合のスチレン(CH<sub>2</sub>=CH-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-SO<sub>3</sub>H)の分子量は 184.0、 $p$ -ジビニルベンゼン(CH<sub>2</sub>=CH-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-CH<sub>2</sub>=CH)の分子量は 130.0 である。これより、9.70g 中に含まれているスルホ基の物質量は、 $\frac{9.70}{184.0x+130.0y} \times x$ [mol] である。これが中和に要した水酸化ナトリウムの物質量と等しいから



$$\frac{9.70}{184.0x+130.0y} \times x = 1.0 \times \frac{50.0}{1000}$$

$$\therefore x = 13.0y$$

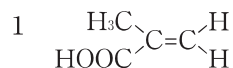
問5 問題中に、ジペプチドのアミノ基とカルボキシ基は、水溶液中ですべてイオンの状態になっているとある。以下にジペプチドのイオンとなっている構造を示す(結合順序により、違う構造をもつジペプチドを生じるが、ここでは電荷を考えればよいので、結合順序を考慮する必要はない)。



(a)は全体としては陰イオン，(b)は中性，(c)は陽イオンとなっている。陰イオン交換樹脂においては、陰イオンが吸着されるから、(a)が吸着されることがわかる。

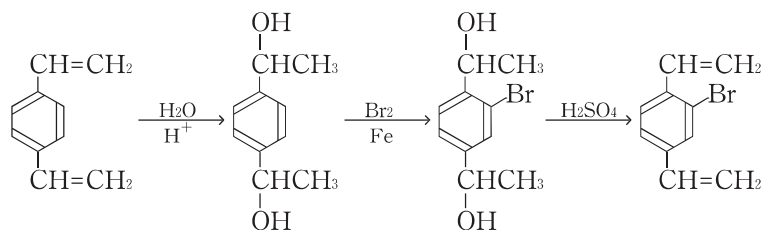
【4】

解答

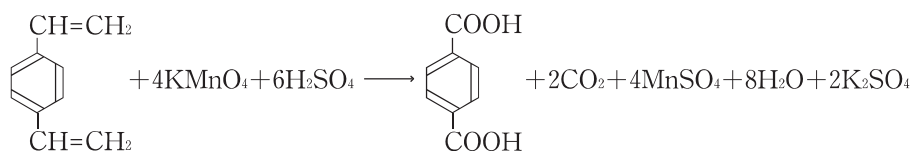


2 光学異性体

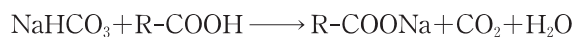
3 (解答例)まず、ビニル基が臭素と反応しないように酸を触媒として水を付加する。次に鉄を触媒としてベンゼン環を臭素化する。最後に濃硫酸による脱水反応により、ビニル基を再生し、目的化合物を得る。



4



5 NaOH や  $\text{NaHCO}_3$  は塩基として働き、イオン交換樹脂 A に含まれるカルボキシ基と下式のように反応する。



NaCl は強酸の塩なので弱酸であるカルボン酸とは反応できない。

6 *p*-ジビニルベンゼンとメタクリル酸の分子量はそれぞれ 130 と 86 である。イオン交換樹脂 1.0g 中のメタクリル酸の質量を  $x$  [g] とすると

$$\frac{x}{86} = 0.20 \times \frac{50}{1000}$$

$$\therefore x = 0.860 \text{ [g]}$$

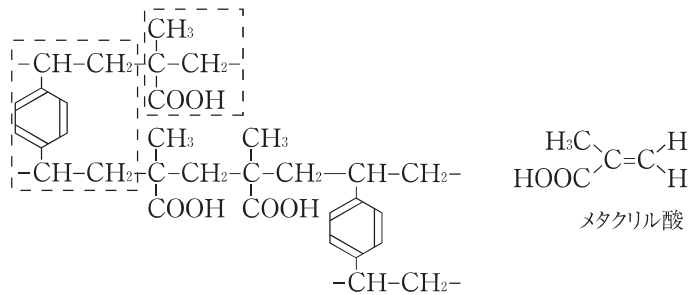
これより、メタクリル酸 0.860g に対し、*p*-ジビニルベンゼンは  $1.0 - 0.860 = 0.140$  [g] なので、メタクリル酸に対する重量比は

$$\frac{0.140}{0.860} \times 100 = 16.2 \text{ [%]}$$

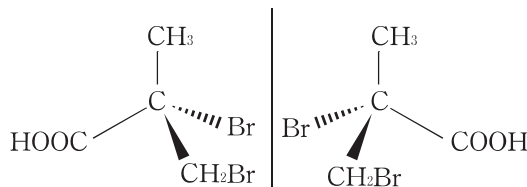
(答) 16%

解説

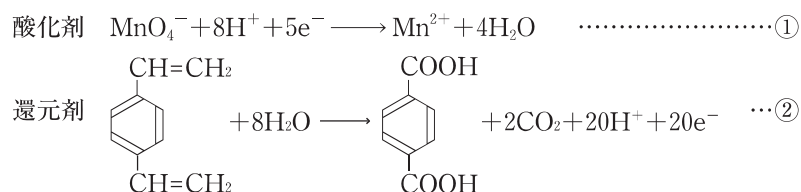
1 下に *p*-ジビニルベンゼン由来の繰り返し構造とメタクリル酸由来の繰り返し構造を枠で囲ったものを示す。この構造さえ見抜けば、ここからメタクリル酸の構造を推測できる。



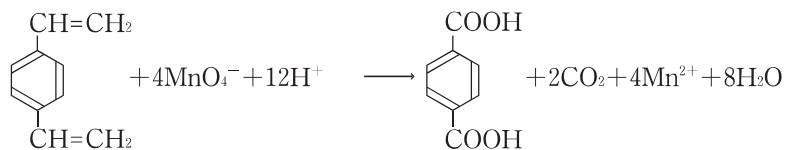
2 異なる4つの原子あるいは原子団が結合している炭素原子を不斉炭素原子とよぶ。下図にメタクリル酸の臭素付加物の構造を示した。正四面体の中心にある炭素原子が不斉炭素原子である。下図のように不斉炭素原子を中心に据えて鏡写しの構造を描くと、この2つの分子がぴったり重なりあうことはないことがわかる。この関係を光学異性体（鏡像異性体）とよぶ。



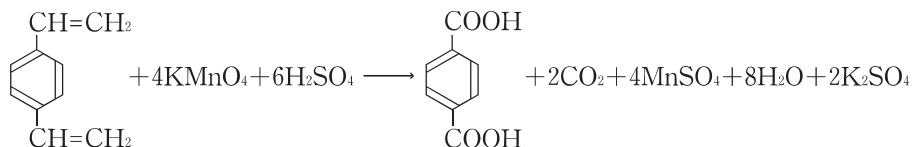
- 3 ベンゼン環の炭素間二重結合より、脂肪族における炭素間二重結合の方が反応性が高い。そこでまずビニル基を臭素と反応しないように変換しておく。解答例では水を付加させている。加える酸には濃硫酸かリン酸が使われ、触媒として作用する。次にベンゼン環を臭素化する。通常、臭素を混ぜるのみではベンゼン環は臭素化されにくい、鉄粉と混ぜると臭素の反応性が上がり、ベンゼン環が臭素化される。ベンゼン環は安定であり、脂肪族における炭素間二重結合とは異なり、付加反応ではなく水素と臭素の間の置換反応が起こることに注意しよう。最後に濃硫酸による脱水反応により、ビニル基に戻し、目的化合物が得られる。二重結合への付加反応、芳香族化合物のハロゲン化反応、濃硫酸による脱水反応という基礎知識をしっかりとこの問題で見直そう。
- 4 与えられた情報をもとに、それぞれ酸化還元反応の半反応式を書き、それらを足し合わせるのがよい。問題文から、酸化される＝電子を放出する＝還元剤が *p*-ジビニルベンゼンであり、還元される＝電子を受け取る＝酸化剤が過マンガン酸カリウムである。反応条件が酸性水溶液下であるから、 $H^+$  や  $H_2O$  も半反応式に組み込める。以下半反応式およびそれらを足し合わせた式を示す。



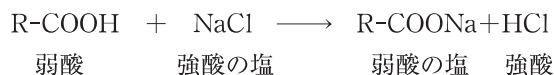
①式×4+②式より



反応に使用したのは、過マンガン酸カリウム ( $\text{KMnO}_4$ ) と硫酸 ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) である。したがって、対イオンとして両辺にそれぞれ  $\text{K}^+$  と  $\text{SO}_4^{2-}$  を加え整理すると化学反応式を得る。



- 5 問題に与えられたイオン交換樹脂で  $\text{H}^+$  を供給するのはカルボキシ基である。NaCl とカルボキシ基がイオンを交換した場合を考える。



強酸と弱酸の塩ができることがわかる。この反応の逆反応(弱酸の遊離反応)は容易に進行するが、右向きの反応は進行しない。

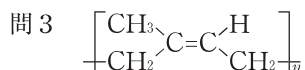
- 6 合成原料である *p*-ジビニルベンゼンとメタクリル酸の重量比を求める。共重合したポリマーの構造を考えると、合成原料と、ポリマー中のそれぞれの繰り返し単位の分子量が同じである。したがって、中和反応において使用した水酸化ナトリウムの量から、メタクリル酸由来の繰り返し構造の重量を求める。これをイオン交換樹脂 A の全量 1.0g から引けば、*p*-ジビニルベンゼン由来の繰り返し構造の重量が求まる。これらがそのまま合成原料として用いたそれぞれの重量であり、その比を求めれば答となる。

## 添削課題

### 解答

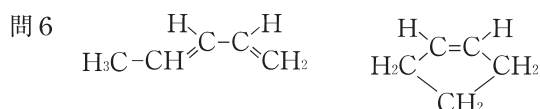
問1 (ア) ラテックス (イ) 加硫 (ウ) エポナイト (エ) ポリプロピレン  
(オ) 熱可塑性

問2 [A] 付加重合 [B] 共重合



問4 (ハ)

問5 1.12L

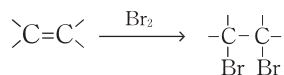


問7 天然ゴム中の二重結合に硫黄が付加し、架橋構造を形成するため。(30字)

問8  $2.50 \times 10^2$

### 解説

問4 下線 a) は炭素間二重結合への付加反応である。したがって、(ハ) が正しい。リノール酸は不飽和脂肪酸であり、二重結合を2つもつ。分子式は  $\text{C}_{17}\text{H}_{31}\text{COOH}$  である。臭素は赤褐色の液体であるが、二重結合と反応させると下記のように付加反応を起こす。このため臭素の色が消える。

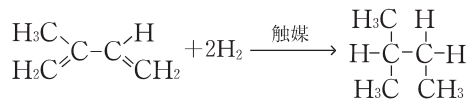


(イ) ヨウ素デンプン反応は、デンプンのらせん構造にヨウ素分子が取り込まれることで起こる。

(ロ) アミノ酸とニンヒドリンの間での酸化還元反応が起こった結果、呈色を示す色素が生じるが、二重結合への付加反応ではない。

(ニ) 陽イオン交換樹脂による陽イオンの交換反応である ( $\text{H}^+$  と  $\text{Na}^+$  が交換される)。

問5 イソプレンへの水素の付加反応を下に示す。

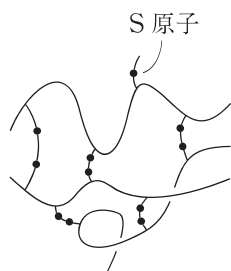


イソプレン 1 mol につき 2 mol の水素が消費される。イソプレンの分子量が 68.0 であるから、水素の体積について次の式が成り立つ。

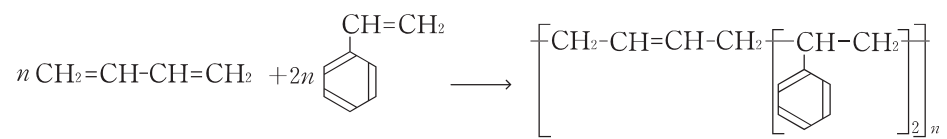
$$\frac{1.70}{68.0} \times 2 \times 22.4 = 1.12 \text{ [L]}$$

問7 付加反応に代表されるように炭素間二重結合は一般的に反応性に富む。天然ゴム中には問3で示すようにポリマー中に二重結合がある。天然ゴムに硫黄を加えると、この二重結合と硫黄が反応し、下記のように架橋構造を作る。この操作により、本文中にあるようにゴム

の弾性が向上する。



問 8 スチレン：ブタジエン=2：1 のスチレン-ブタジエンゴムの構造を示す。



繰り返し単位の式量が 262.0 である。したがって、平均重合度は

$$\frac{65500}{262.0} = 250$$