

合成高分子化合物

単量体 (モノマー) を、付加重合あるいは縮重合させてつくった高分子化合物 [重合体 (ポリマー)] を合成高分子化合物という。

付加重合……単量体の二重結合が開いて互いに付加して、重合体をつくる。
縮重合 ……単量体の間から水など簡単な化合物が脱離して、重合体をつくる。

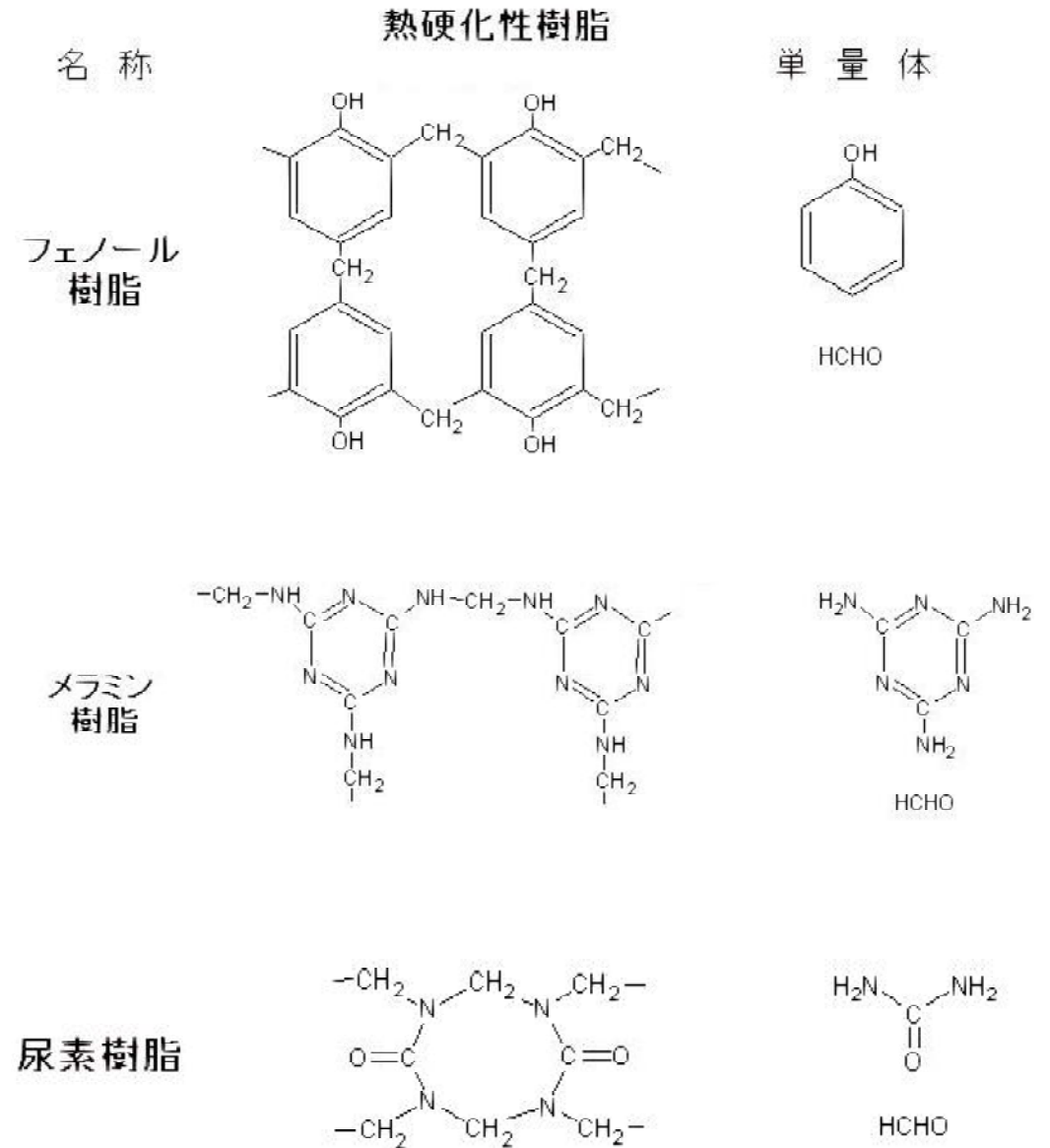
合成樹脂 (プラスチック)

{ 付加重合でつくられたもの……ポリエチレン, ポリ塩化ビニル, ポリスチレン
縮重合でつくられたもの ……フェノール樹脂, 尿素樹脂

熱可塑性樹脂……熱で柔らかくなり、冷やすと硬くなる樹脂
付加重合でできた樹脂。長い鎖状構造の樹脂。

熱可塑性樹脂		
名称	高分子	単量体
ポリエチレン	$[-CH_2-CH_2-]_n$	$H_2C=CH_2$
ポリプロピレン	$[-CH_2-CH(CH_3)-]_n$	$H_2C=CH(CH_3)$
ポリ塩化ビニル	$[-CH_2-CH(Cl)-]_n$	$H_2C=CH(Cl)$
ポリ酢酸ビニル	$[-CH_2-CH(OCOCH_3)-]_n$	$H_2C=CH(OCOCH_3)$
ポリアクリル酸メチル	$[-CH_2-CH(COOCH_3)-]_n$	$H_2C=CH(COOCH_3)$
ポリスチレン	$[-CH_2-CH(C_6H_5)-]_n$	$H_2C=CH(C_6H_5)$

熱硬化性樹脂……熱によって硬化する樹脂
縮重合によってできた樹脂。三次元の網目構造の樹脂。



合成樹脂は熱可塑性樹脂と熱硬化性樹脂に分けることができる。両者の違いは熱に対する性質の違いにある。熱可塑性樹脂は、熱すると柔らかくなり、冷やすと硬くなる。熱によって自由に加工できる。それに対し、熱硬化性樹脂は、加熱しても柔らかくならず、逆に一層硬くなる。このような違いが生じるのは、構造の違いにある。熱可塑性樹脂はすべて直鎖状分子でできていてそれぞれの分子は束縛されていないため、加熱すると分子の運動が盛んになり軟化する。それに対し、熱硬化性樹脂は分子が三次元的な立体構造で網目状にがっちり結合し合っているから、熱を加えても軟化しない。むしろ架橋構造が促進されてさらに硬くなってしまふ。熱硬化性樹脂では、すべてホルムアルデヒド HCHO を橋渡しとして結合している。

合成繊維

{ 付加重合でつくられたもの 縮重合でつくられたもの	ポリビニル系	…… ビニロン, ポリアクリロニトリル
	ポリアミド系	…… 66-ナイロン, 6-ナイロン
	ポリエステル系	…… ポリエチレンテレフタレート

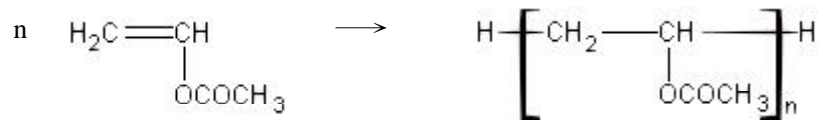
付加重合型と縮重合型の2つ。重合というのは連続的に結合すること。縮合は-Hと-OHがとれて水になり、その部分で結合する。だから縮重合では、この結合が連続的に起こる。一方、付加は二重結合のうちの1つの単結合が切れてその結果できた2つの"手"で結合する。よって、付加重合ではこの結合が連続的に起こる。

ポリビニル系

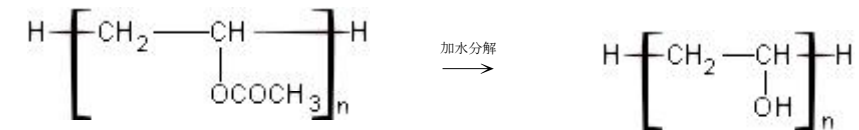
◆ビニロン…… 1939年 京都大学 桜田一郎博士が発明

ビニロンの合成法

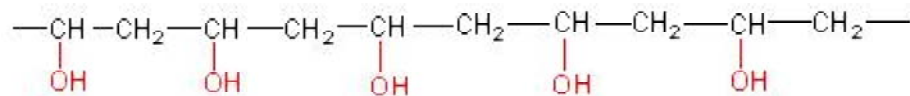
① 酢酸ビニルを付加重合させてポリ酢酸ビニルを合成する。



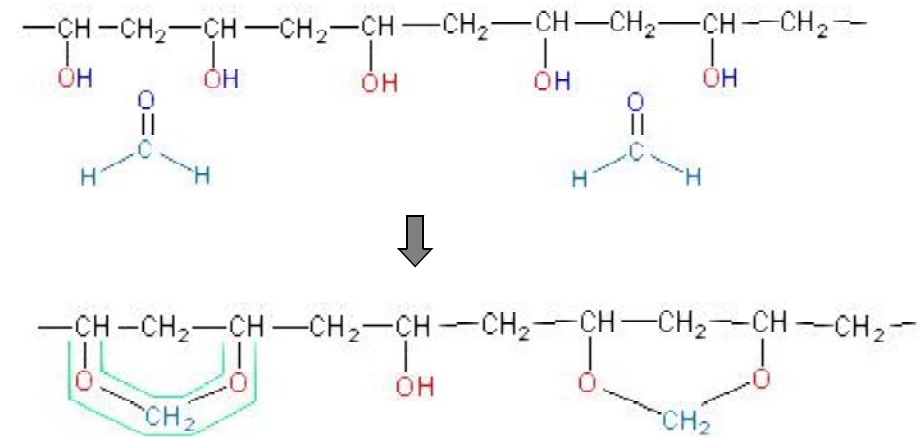
② ポリ酢酸ビニルを加水分解してポリビニルアルコールを合成する。



ポリビニルアルコールはこのままだと繊維として用いることができない。繊維は当然衣類の材料だから、"洗う"ことに耐久性が必要であるが、ポリビニルアルコールは高分子にもかかわらず、-OH基を多数もち水に溶けてしまうから、繊維として不適切である。

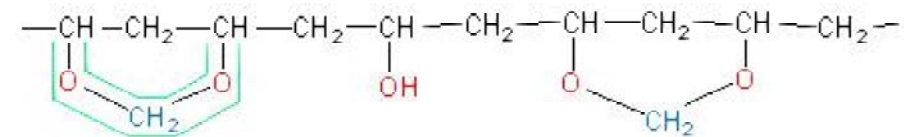


③ ホルムアルデヒドを用いてアセタール化する。



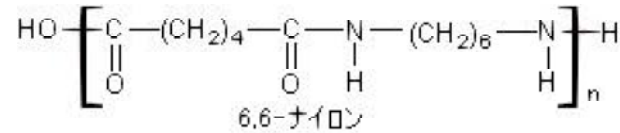
この多数の-OH基の一部を他の構造にしてしまえば問題は解決する。方法としてアセタール化を行う。ホルムアルデヒドによって、隣接した2つの-OH基が疎水性の環状エーテルになる。これによって水への溶解性が小さくなる。

まず、隣接した2つの-OH基のHとホルムアルデヒドのOがH₂Oとなって外れる。そして残りの部分が結合してエーテル結合R-O-Rを2個くっつけたような構造になる。

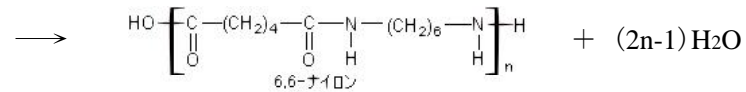


すべての-OH基をアセタール化しないのは、衣類というのは当然、吸湿性に優れていなくてはいけぬ。完全にアセタール化してしまうと吸湿性を失ってしまう。だから一部をアセタール化しておくに止める。これが、繊維としては好都合である。ビニロンでは、だいたい30~40%の-OH基がアセタール化されている。

◆ 6,6-ナイロン



アジピン酸 $\text{HOOC}-(\text{CH}_2)_4-\text{COOH}$ のカルボキシル基とヘキサメチレンジアミン $\text{H}_2\text{N}-(\text{CH}_2)_6-\text{NH}_2$ のアミノ基が、連続的にアミド結合することによって合成。



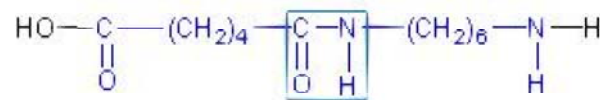
ヘキサメチレンジアミンの炭素数 6 とアジピン酸の炭素数 6 をとって、ナイロン 66 と呼ばれる。同様に、ヘキサメチレンジアミンとセバシン酸 $\text{HOOC}(\text{CH}_2)_8\text{COOH}$ から作られるナイロンはナイロン 610(ろくとお)である。

n mol のアジピン酸と n mol のヘキサメチレンジアミンが反応して、1mol の 6,6-ナイロンと $(2n-1)$ mol の水が生成する。

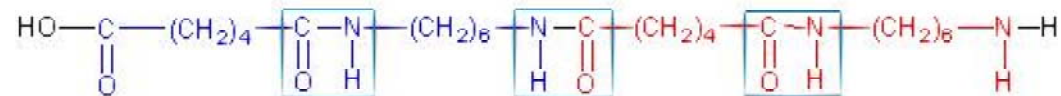
6,6-ナイロンの [] は、繰り返し単位の部分。これが n 回繰り返して出てくるから右下に n を書く。この n を重合度という。たとえば、重合度 100 といったら、繰り返し部分が 100 回ということ。6,6-ナイロンが 1mol 生成するとき、水は $(2n-1)$ mol でてくる。

どうしてか？

重合度 1 のジペプチドの場合…… 1 個のペプチド結合をもつ

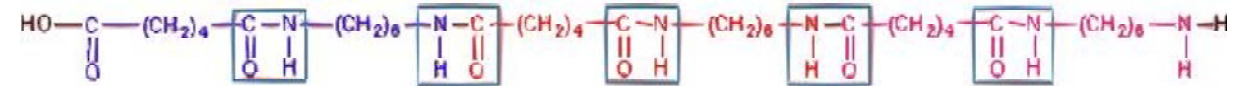


重合度 2 のトリペプチドの場合…… 3 個のペプチド結合をもつ



上記のように、3 個のペプチド結合をもつ。この 3 個のペプチド結合の中で、真ん中のは、繰り返し部分の境目に新たにできたペプチド結合である。

重合度 3 の場合…… 5 個のペプチド結合をもつ



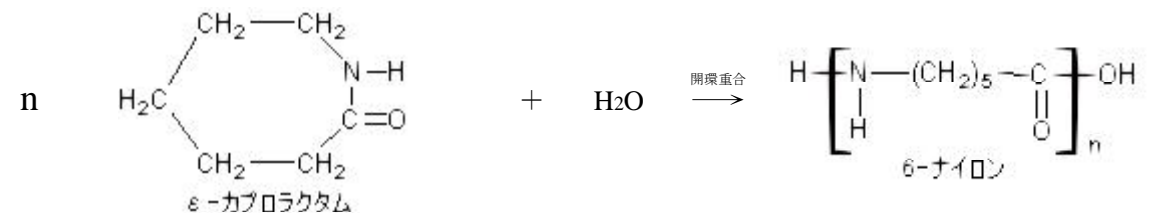
繰り返し部分に 3 つのペプチド結合、繰り返しの境部分に 2 つのペプチド結合で、計 5 つのペプチド結合をもつ。

重合度 n では、繰り返し部分が n 個、繰り返しの境部分が $(n-1)$ 個(繰り返し部分より 1 少ない)なので、 $n + n - 1 = (2n-1)$ 個のペプチド結合をもつ。

ペプチド結合 1 個が形成されるごとに水分子が 1 個生成するゆえ、**H₂O の係数は(2n-1)**になる。

◆ 6-ナイロン

ϵ -カプロラクタムを適切な条件にすると、環状のアミド結合が切れると同時に重合して 6-ナイロンを形成する。(開環重合)



ϵ :イブシロン ϵ -カプロラクタムは、アミド結合による環状構造をしている。このアミド結合を切断すると、その分子同士で連続的に結合し、6-ナイロンという高分子化合物ができていく。自分自身の中に $-\text{NH}_2$ と $-\text{COOH}$ があるから、6,6-ナイロンと違って 1 種類の化合物 (ϵ -カプロラクタム) からできる。