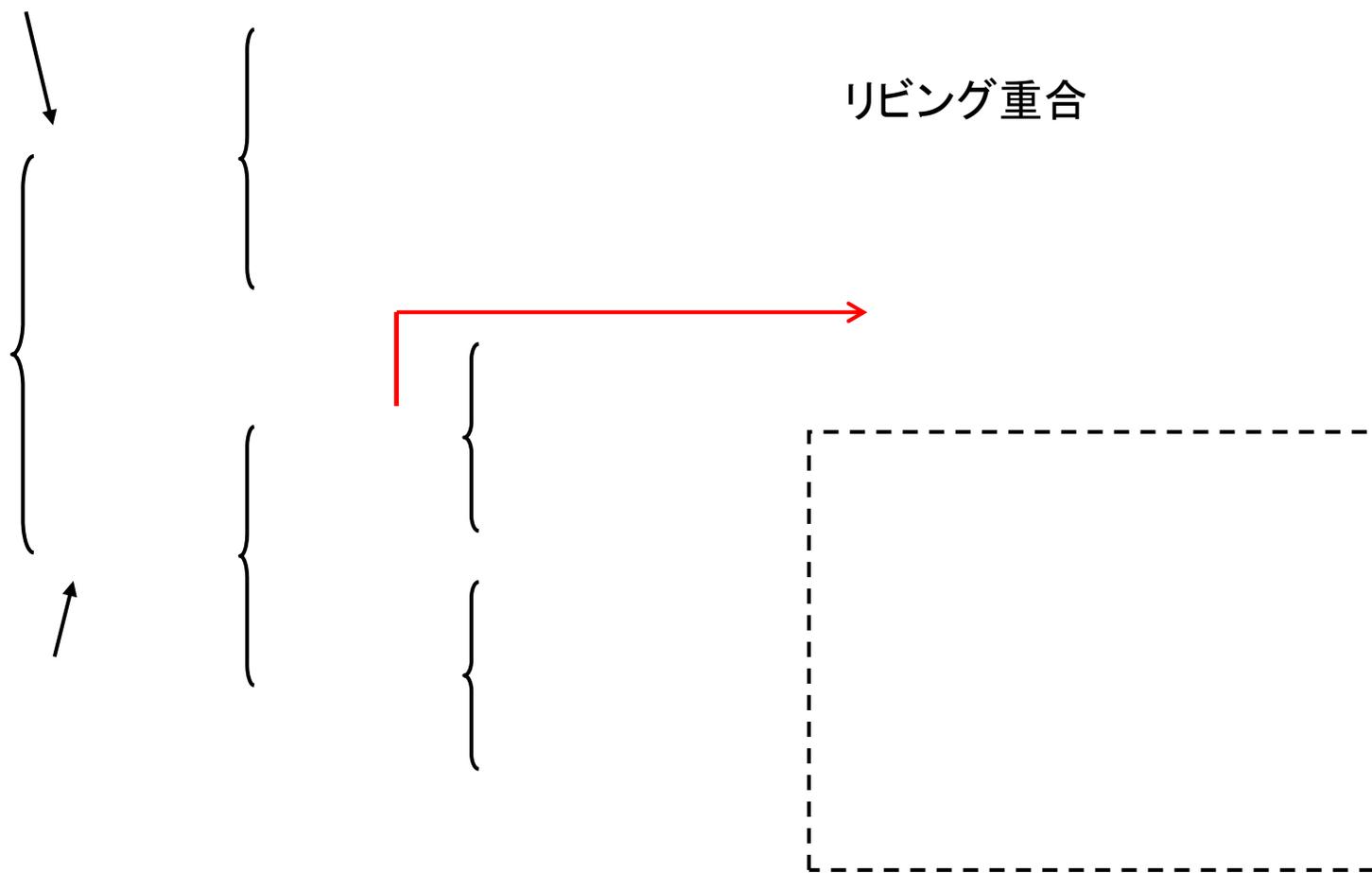


高分子の合成: 反応の分類

共重合

リビング重合



逐次重合①重縮合

縮合反応:

重縮合:

ポリアミドの合成

ポリエステル合成

重縮合:カルボン酸誘導体の反応

有機化学におけるカルボン酸誘導体の反応性 反応性の序列

カルボン酸誘導体を用いる重縮合反応



ケブラー繊維による
防刃・防弾Tシャツ

クロスカップリング反応による重縮合



*"for palladium-catalyzed cross couplings
in organic synthesis"*

Richard F. Heck (1931-)

Ei-ichi Negishi (1935-)

Akira Suzuki (1930-)

鈴木宮浦クロスカップリング反応

クロスカップリング反応を用いた重縮合



極薄有機ELテレビ
(2010年、LG電子)

重縮合におけるポリマーの重合度

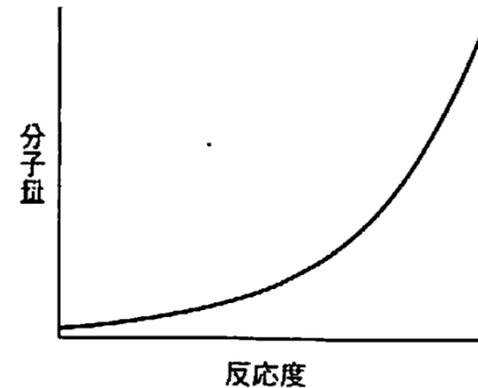
反応度と平均重合度

反応前のモノマーの分子数を N_0 、モノマーの官能基が反応した割合を反応度 $p(0 < p < 1)$ 、反応度 p の時点における全体の分子数を N とすると、

反応前に N_0 個あった分子が反応度 p の時点で N 個になったのだから、この時点での数平均重合度 P_n は N_0/N と表される。従って数平均重合度 P_n と反応度 p の間には次の関係が生じる。

表12-1 数平均重合度と反応度の関係

反応進行の割合 (%)	0	50	80	90	95	99	99.9
反応度 (p)	0	0.5	0.8	0.9	0.95	0.99	0.999
数平均重合度 (P_n)	1	2	5	10	20	100	1000



重縮合におけるモノマー比の重要性

重合開始時の官能基AおよびBの数をそれぞれ N_A および N_B とし, $N_A < N_B$ の条件で重合を始めたとする。ある時点で残っている官能基Aの反応度が p_A であったとすると

末端基の総数=

末端基は全ての分子において2個ずつ存在するため、
ある時点での分子数=末端基の総数/2 となり、

$$\text{数平均重合度 } n = \frac{\text{最初の分子数}}{\text{ある時点での分子数}}$$

全体を N_B で割り、 $N_A/N_B = r$ とおくと、

$$n =$$

Aが完全に反応すると $p_A = 1$ なので、これを代入すると

$$n =$$

AよりもBが2%多かったとすると、 $r = N_A/N_B = 1/1.02 = 0.98$ なので、これを代入して

$$n =$$

重縮合(逐次重合)の反応度と重合度、モノマー比の例題

問 重縮合における反応度 p が0.85の時の数平均重合度 P_n を計算せよ(2桁)

問 重縮合における二種のモノマーA,BのうちBがAより0.5%多い場合に
全てのAを反応させたとすると、得られるポリマーの数平均重合度 n はいくつになるか？

重縮合・重付加の例題

問 自分の知っている有機化学の簡単な結合生成反応を使って、
モノマーをデザインし、高分子を合成する反応式と生成する高分子の構造を書け。
ただしこれまでに授業で出てきた反応は除く。

重縮合の実験手法

溶融重縮合:

溶液重縮合:

界面重縮合: 混和しない2種の溶媒にモノマーを溶かし、溶液の界面で行う重合反応



重縮合：ポリイミド樹脂の合成

環状酸無水物とアミンの反応によるポリイミドの合成(二段階反応：開環・脱水閉環)

環状酸無水物の構造が異なる場合は溶解性が向上

重付加

付加反応:

重付加:

有機化学におけるイソシアナートの反応性

ポリウレタンの合成

ポリウレタンの用途:

ウレタンフォーム

(スポンジ・断熱材)

衣料用繊維(伸縮性水着など)

自動車部品(シートや内装)

ポリウレアの合成

ポリウレアの用途:

防水・防錆加工など

他の重付加反応①

有機化学における α,β -不飽和カルボニル化合物の反応性(共役付加)

重付加反応によるポリイミドの合成

他の重付加反応②

有機化学におけるエポキシドの反応性(置換反応)

エポキシドの重付加反応によるポリアミンの合成(置換反応だが重付加と言う)



実際には以下のエポキシドとアミンが使われている