高校化学 L01 第 176 講 ポリエステル

この講でできるようになること

- ポリエステルがエステル結合を繰り返しもつ高分子であることを説明できる。
- 多価アルコールと多価カルボン酸から、縮合によってポリエステルが生成する流れを説明できる。
- PET の構造を単量体と繰返し単位の対応から読み取れる。

ポリエステルとは何か

高分子化合物は、小さな分子である単量体が多数つながってできた物質である。ポリエステルは、その主鎖にエステル結合を繰り返しもつ高分子である。

エステル結合とは、カルボン酸の-COOHとアルコールの-OHが反応してできる-C (= O) -O -の部分である。ポリエステルでは、この結合が分子の鎖の中で繰り返されている。

ただし、分子中に酸素原子が含まれているだけではポリエステルとは判断できない。見るべき点は、カルボニル基C = Oをもつ炭素と、隣の単結合酸素がつながった-C (= O) -O -の配置である。

多価アルコールと多価カルボン酸から鎖が伸びる

ポリエステルの合成では、2 個以上の反応点をもつ単量体を用いる。代表的には、2 つの-OHをもつ二価アルコールと、2 つの-COOHをもつジカルボン酸が反応する。

二価アルコールは両端に反応できる部分をもつため、1 分子のジカルボン酸と反応した後も、さらに別の分子と結合できる。この繰り返しによって分子の鎖が長くなる。

1 か所の結合形成では、アルコールの-OHとカルボン酸の-COOHが反応し、エステル結合
-C (= O) -O -が 1 か所できるとともに、水が 1 分子生じる。

このように、ポリエステルは「エステル結合をつくる反応を何度も繰り返したもの」と考えることができる。次の図では、代表例である PET について、2 種類の単量体と繰返し単位の対応を示す。

©ミライコーチング

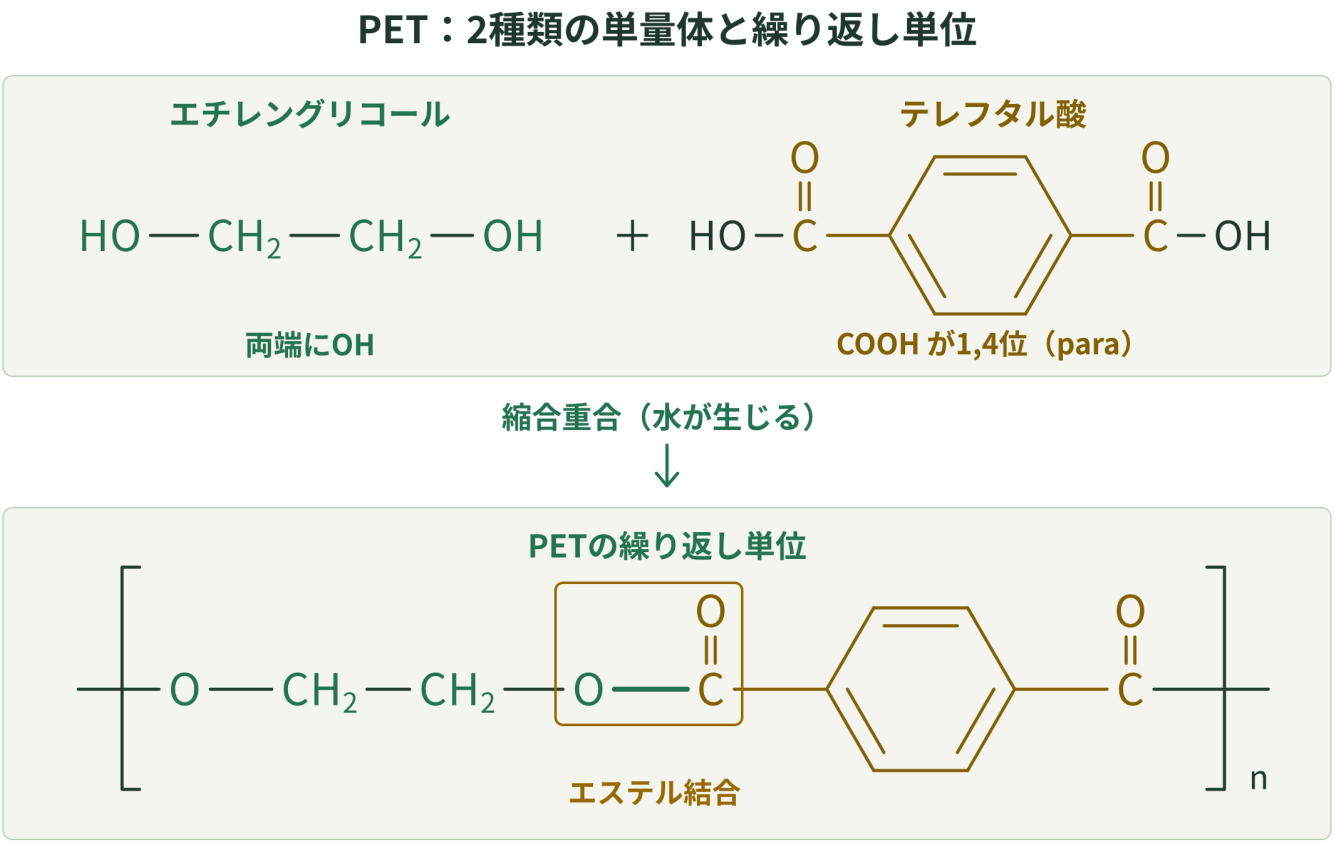


図 1　PET の二つの単量体とエステル結合を含む繰返し単位

PET の構造

ポリエステルの代表例として PET（ポリエチレンテレフタラート）がある。PET は、二価アルコールであるエチレングリコールと、ジカルボン酸であるテレフタル酸からつくられる。

エチレングリコールはHO -CH_2 -CH_2 -OHで表され、両端に-OHをもつ。

テレフタル酸は、ベンゼン環の 1,4 位（パラ位）に 2 つのカルボキシ基-COOHをもつ化合物である。C_6H_4は、2 つの置換基がついたベンゼン環部分を表している。

テレフタル酸では、カルボニル炭素はベンゼン環の中にあるのではなく、環の外側にあるカルボキシ基の炭素である。

この 2 種類の単量体がエステル結合で交互につながることで、PET の繰返し単位ができる。

$$[-\mathrm{O}-\mathrm{CH_2}-\mathrm{CH_2}-\mathrm{O}-\mathrm{C}(=\mathrm{O})-\mathrm{p}-\mathrm{C_6H_4}-\mathrm{C}(=\mathrm{O})-]_n$$

繰返し単位 1 つあたり、-C (= O) -O -で表されるエステル結合は 2 か所ある。1 か所は括弧の中にあり、もう 1 か所は右端のカルボニル炭素と次の単位の左端の酸素がつながる境界にある。

括弧の外側のnは、この繰返し単位が何回続いているかを表す記号である。実際の高分子では末端部分などが存在するため、図では代表的な繰返し部分を示している。

PET は繊維や飲料ボトルなどに利用されている。利用される理由は分子構造や加工方法など複数の要因によって決まり、構造だけからすべての性質を単純に判断することはできない。

©ミライコーチング

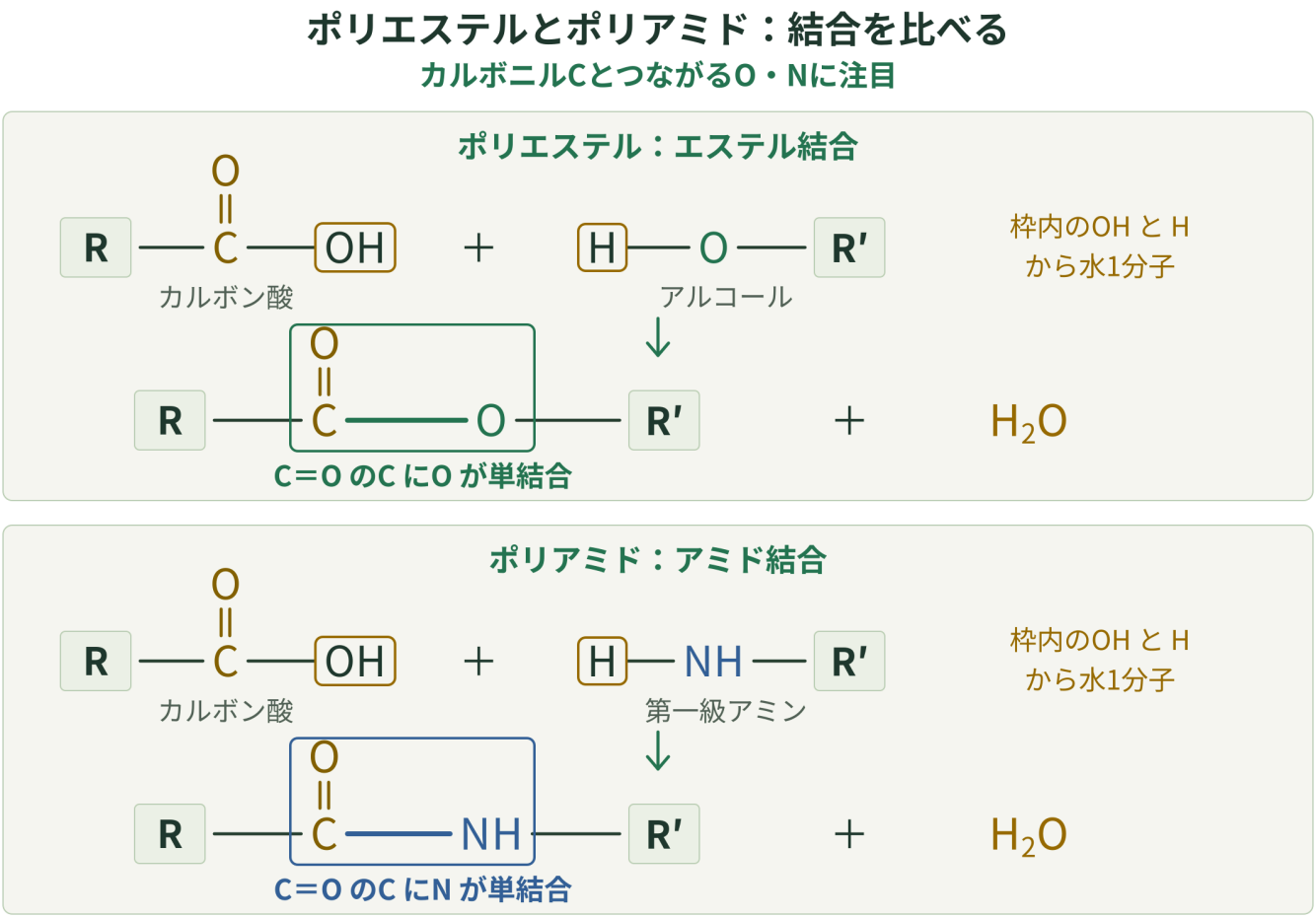
エステル結合とアミド結合の違い

ここで扱う PET とナイロン 66 は、どちらも縮合重合によってできる高分子である。違いは、主鎖に繰り返し現れる結合の種類にある。

ポリエステルでは、アルコールの-OHとカルボン酸の-COOHが反応し、-C (= O) -O -のエステル結合ができる。

ポリアミドでは、第一級アミノ基-NH_2をもつ化合物とカルボン酸が反応し、-C (= O) -NH -のアミド結合ができる。

どちらもカルボン酸の-COOHが反応点となり、水が脱離して結合が形成される点は共通している。しかし、カルボニル炭素に単結合で直接つながる原子が酸素か窒素かによって分類が変わる。



R・R′ は炭素を含む残りの部分。各枠は1本の結合で接続する結合1か所をつくる縮合の総括反応を示す（反応機構ではない）

図 2　エステル結合とアミド結合をつくる官能基の違い

高分子	反応する官能基	主な結合	分類
PET	アルコール性-OH＋カルボキシ基-COOH	-C (= O) -O -	ポリエステル
ナイロン 66	第一級アミノ基-NH_2＋カルボキシ基-COOH	-C (= O) -NH -	ポリアミド

酸素を含むからポリエステル、窒素を含むからポリアミドと判断するだけでは不十分である。見るべきなのは、カルボニル炭素に単結合で直接結合している原子である。

繰返し構造から単量体を読む

高分子の構造から単量体を考えるときは、できた結合を逆向きに戻して考える。

ポリエステルの場合、繰返し構造中のエステル結合-C (= O) -O -を見つけ、カルボニル炭素と単結合の酸素の間で区切る。カルボニル炭素側に-OHを補うと-C (= O) OH、酸素側に水素を補うとHO -になる。このように官能基を戻すことで、もとの単量体の対応を読み取る。

PET では、繰返し単位

$$[-\mathrm{O}-\mathrm{CH_2}-\mathrm{CH_2}-\mathrm{O}-\mathrm{C}(=\mathrm{O})-\mathrm{p}-\mathrm{C_6H_4}-\mathrm{C}(=\mathrm{O})-]_n$$

から、エステル結合の位置を手掛かりにすると、次の 2 つの単量体に対応する。

- エチレングリコール：HO -CH_2 -CH_2 -OH
- テレフタル酸：HOOC -p -C_6H_4 -COOH

このとき、ベンゼン環の外側にあるカルボニル炭素を無視して切断してはいけない。エステル結合を正しく区切り、反応前の官能基へ戻すことが重要である。

この読み方は、高分子の分類や構造理解のための考え方であり、実際の合成反応で必要な工業的条件を表すものではない。高分子では「どの官能基同士が結合しているか」を見ることで、単量体や結合の種類を判断できる。

©ミライコーチング

例題

例題 1：PET の単量体と繰返し単位

問題

エチレングリコールHO -CH_2 -CH_2 -OHとテレフタル酸HOOC -p -C_6H_4 -COOHから PET が生成する。

(1) エチレングリコールとテレフタル酸がもつ官能基の種類と数を答えよ。また、この 2 種類の単量体から鎖状の高分子が生成できる理由を説明せよ。

(2) 生成する PET の繰返し単位を示し、その中に含まれるエステル結合の位置を説明せよ。

解答・解説

(1) エチレングリコールは 2 個のアルコール性-OHをもち、テレフタル酸は 2 個のカルボキシ基-COOHをもつ。

それぞれの分子に 2 か所の反応点があるため、1 つの分子が複数の分子と結合できる。そのため、縮合反応を繰り返して鎖状につながる。

(2) PET の繰返し単位は次のように表される。

$$[-\mathrm{O-CH_2-CH_2-O-C(=O)-p-C_6H_4-C(=O)-}]_n$$

エステル結合はカルボニル炭素と単結合酸素がつながった-C (= O) -O -の部分である。繰返し単位 1 つあたり、テレフタル酸由来の 2 つのカルボニル基に対応して、エステル結合は 2 か所ある。右端のカルボニル炭素は次の単位の左端の酸素とつながるため、境界のエステル結合も含めて数える。

また、カルボニル炭素はベンゼン環の中ではなく、環の外側にあるカルボキシ基由来の炭素である。

例題 2：ポリエステルとポリアミドの分類

問題

高分子 A と高分子 B の構造を次に示す。

高分子 A：

$$\left[-\mathrm{O}-\mathrm{CH_2}-\mathrm{CH_2}-\mathrm{O}-\mathrm{C}(=\mathrm{O})-(\mathrm{CH_2})_4-\mathrm{C}(=\mathrm{O})-\right]_n$$

高分子 B：

$$\left[-\mathrm{NH}-(\mathrm{CH_2})_6-\mathrm{NH}-\mathrm{C}(=\mathrm{O})-(\mathrm{CH_2})_4-\mathrm{C}(=\mathrm{O})-\right]_n$$

(1) 高分子 A と高分子 B の分類名をそれぞれ答えよ。また、それぞれを区別する結合の種類と、分類を判断する決め手となる原子を説明せよ。

(2) 高分子 A をつくる 2 種類の単量体の構造を答えよ。

解答・解説

(1) 高分子 A はポリエステル、高分子 B はポリアミドである。

高分子 A では主鎖に-C (= O) -O -のエステル結合が含まれる。カルボニル炭素に単結合で直接つながる原子が酸素であることが決め手となる。

高分子 B では主鎖に-C (= O) -NH -のアミド結合が含まれる。カルボニル炭素に単結合で直接つながる原子が窒素であることが決め手となる。

酸素を含むか、窒素を含むかだけでは分類できず、カルボニル炭素との結合位置を見ることが重要である。

(2) 高分子 A はエチレングリコールとアジピン酸からできる。

エチレングリコールはHO -CH_2 -CH_2 -OHであり、アジピン酸はHOOC -$(CH_2)_4$ -COOHである。

エチレングリコールのアルコール性-OHとアジピン酸のカルボキシ基-COOHが縮合し、エステル結合を形成する。

例題 3：直鎖状縮合体の結合数と末端官能基

問題

エチレングリコール 2 分子とテレフタル酸 2 分子が交互につながり、枝分かれや環化、副反応を起こさず、全 4 分子が 1 本の直鎖状の構造をつくるとする。

(1) 新しく形成されるエステル結合の数と、脱離する水分子の数を答えよ。

(2) 生成した直鎖状構造の末端に残る官能基の種類と、それぞれの個数を答えよ。

解答・解説

(1) 4 分子が 1 本の直鎖状につながる場合、隣り合う分子同士をつなぐ結合は 3 か所である。

したがって、生成するエステル結合は 3 個であり、縮合によって脱離する水分子も 3 個である。

有限個の分子が直鎖状につながる場合、分子数をm個とすると結合数は$m-1$個になる。

(2) エチレングリコールとテレフタル酸は、それぞれ 2 個ずつ反応点をもつ。

直鎖の両端では反応していない官能基が残るため、アルコール性-OHが 1 個、カルボキシ基-COOHが 1 個残る。

図では、R をテレフタル酸のパラ位でつながるベンゼン環部分、S をエチレングリコールの-CH_2 -CH_2 -部分として読む。

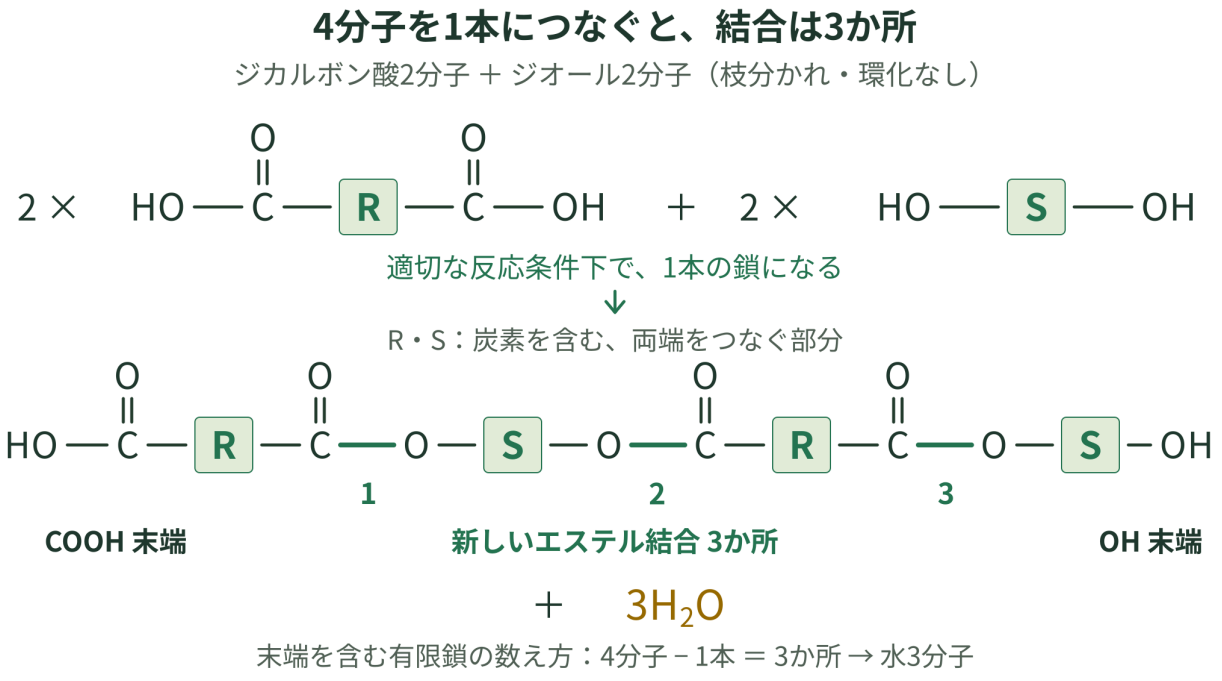


図 3　二酸 2 分子とジオール 2 分子から 1 本の鎖をつくると、新しいエステル結合 3 か所と水 3 分子が生じる

なお、この 4 分子からなる構造は、長い繰返し構造をもつ高分子を考えるためのモデルであり、この有限な分子だけを高分子と断定するものではない。

演習問題

演習 1：ポリエステルの結合判定

(1) ポリエステルの主鎖に繰り返される結合を構造で示せ。

(2) 酸素原子を含む高分子をすべてポリエステルと呼べない理由を説明せよ。

演習 2：PET の構造と繰返し単位

PET の単量体は、エチレングリコールHO -CH_2 -CH_2 -OHとテレフタル酸
HOOC -p -C_6H_4 -COOHである。

(1) エチレングリコールとテレフタル酸の名称、官能基の種類と数を答えよ。

(2) PET の繰返し単位を示し、p -C_6H_4が表す構造と、繰返し単位 1 つあたりのエステル結合の数を答えよ。

演習 3：繰返し構造から単量体を推定する

高分子の繰返し単位が次のように表される。

$$\left[-\mathrm{O}-(\mathrm{CH_2})_4-\mathrm{O}-\mathrm{C}(=\mathrm{O})-(\mathrm{CH_2})_2-\mathrm{C}(=\mathrm{O})-\right]_n$$

(1) この高分子をつくる 2 種類の単量体の構造を答えよ。

(2) 繰返し構造のどの結合を区切り、どのような原子団を補うことで単量体の構造を得られるか説明せよ。

演習 4：直鎖状縮合体の結合数

エチレングリコール 3 分子とテレフタル酸 3 分子が交互につながり、枝分かれ・環化・副反応なしに全 6 分子が 1 本の直鎖状生成物をつくるとする。

(1) 新しく形成されるエステル結合の数と、脱離する水分子の数を答えよ。

(2) 生成物の両末端に残る官能基の種類と、それぞれの個数を答えよ。

演習 5：ポリエステルとポリアミドの比較

PET とナイロン 66 について考える。

(1) PET に含まれるエステル結合と、ナイロン 66 に含まれるアミド結合をそれぞれ構造で示せ。

(2) 両者をつくるカルボン酸の反応相手となる官能基と、縮合によって共通して生じる小分子を答えよ。

©ミライコーチング

演習問題の解答・解説

解答 1 ポリエステルの結合判定

(1) ポリエステルの主鎖には-C (= O) -O -で表されるエステル結合が繰り返されている。

カルボニル炭素と単結合酸素がつながった部分がエステル結合の特徴である。

(2) 酸素原子を含むだけでは、エステル結合をもつとは限らないためである。

ポリエステルかどうかは、主鎖にエステル結合-C (= O) -O -が繰り返されているかを確認して判断する。

解答 2 PET の構造と繰返し単位

(1) エチレングリコールは二価アルコールであり、2 個のアルコール性-OHをもつ。

テレフタル酸はジカルボン酸であり、2 個のカルボキシ基-COOHをもつ。

(2) PET の繰返し単位は次のように表される。

$$[-\mathrm{O}-\mathrm{CH_2}-\mathrm{CH_2}-\mathrm{O}-\mathrm{C}(=\mathrm{O})-\mathrm{p}-\mathrm{C_6H_4}-\mathrm{C}(=\mathrm{O})-]_n$$

p -C_6H_4は、ベンゼン環の 1,4 位（パラ位）に 2 つの置換基がついた二置換ベンゼン環を表す。

繰返し単位 1 つあたり、-C (= O) -O -で表されるエステル結合は 2 か所ある。括弧内の 1 か所に加え、右端のカルボニル炭素と次の単位の左端の酸素がつながる境界の 1 か所も数える。

解答 3 繰返し構造から単量体を推定する

(1) 単量体は次の 2 種類である。

アルコール側はHO -$(CH_2)_4$ -OHであり、カルボン酸側はHOOC -$(CH_2)_2$ -COOHである。

(2) エステル結合-C (= O) -O -のカルボニル炭素と単結合の酸素の間で区切って考える。

カルボニル炭素側には酸由来の-OHを補い、アルコール由来の酸素側には水素を補うことで、もとの単量体構造を得ることができる。

結合の位置を正しく見ることが、構造から単量体を推定する手掛かりになる。

解答 4 直鎖状縮合体の結合数

(1) 6 分子が 1 本の直鎖状につながる場合、隣り合う分子同士を結ぶ結合は 5 か所である。

したがって、新しく形成されるエステル結合は 5 個であり、縮合で生じる水分子も 5 個である。

分子数をm個とすると、直鎖状では結合数は$m-1$個になる。

(2) 両末端には反応していない官能基が残る。

残る官能基はアルコール性-OHが 1 個、カルボキシ基-COOHが 1 個である。

解答 5 ポリエステルとポリアミドの比較

(1) PET のエステル結合は-C (= O) -O -である。

ナイロン 66 のアミド結合は-C (= O) -NH -である。

(2) PET ではカルボン酸の-COOHとアルコール性-OHが反応する。

ナイロン 66 ではカルボン酸の-COOHと第一級アミノ基-NH_2が反応する。

どちらも縮合によって水が生じる。分類の決め手は酸素や窒素を含むことではなく、カルボニル炭素に単結合で直接つながる原子が O か N かの違いである。