高校化学 L01 第 172 講 付加重合

この講でできるようになること

- 付加重合によって原子を保ったまま単量体から高分子ができる仕組みを説明できる。
- 置換基の位置を保ち、単量体の構造式と繰返し単位を相互に読み取れる。
- 高分子を表す括弧と重合度 n の意味を説明し、末端部分を無視した相対分子質量を求められる。

付加重合とは

高分子化合物には、小さな分子が多数つながってできるものがある。このとき、高分子をつくるもとになる小さな分子を**単量体（モノマー）**という。

単量体が多数結合してできた大きな分子を**高分子（ポリマー）**という。単量体が多数集まるといっても、単に分子同士が寄り集まっているわけではない。単量体どうしが共有結合によってつながり、1 つの大きな分子になっている点が重要である。

例えば、エチレン $CH_2=CH_2$ は付加重合によってポリエチレンになる。エチレンのように炭素間の二重結合をもつ単量体では、この結合の一部が変化して炭素原子が次々につながる。

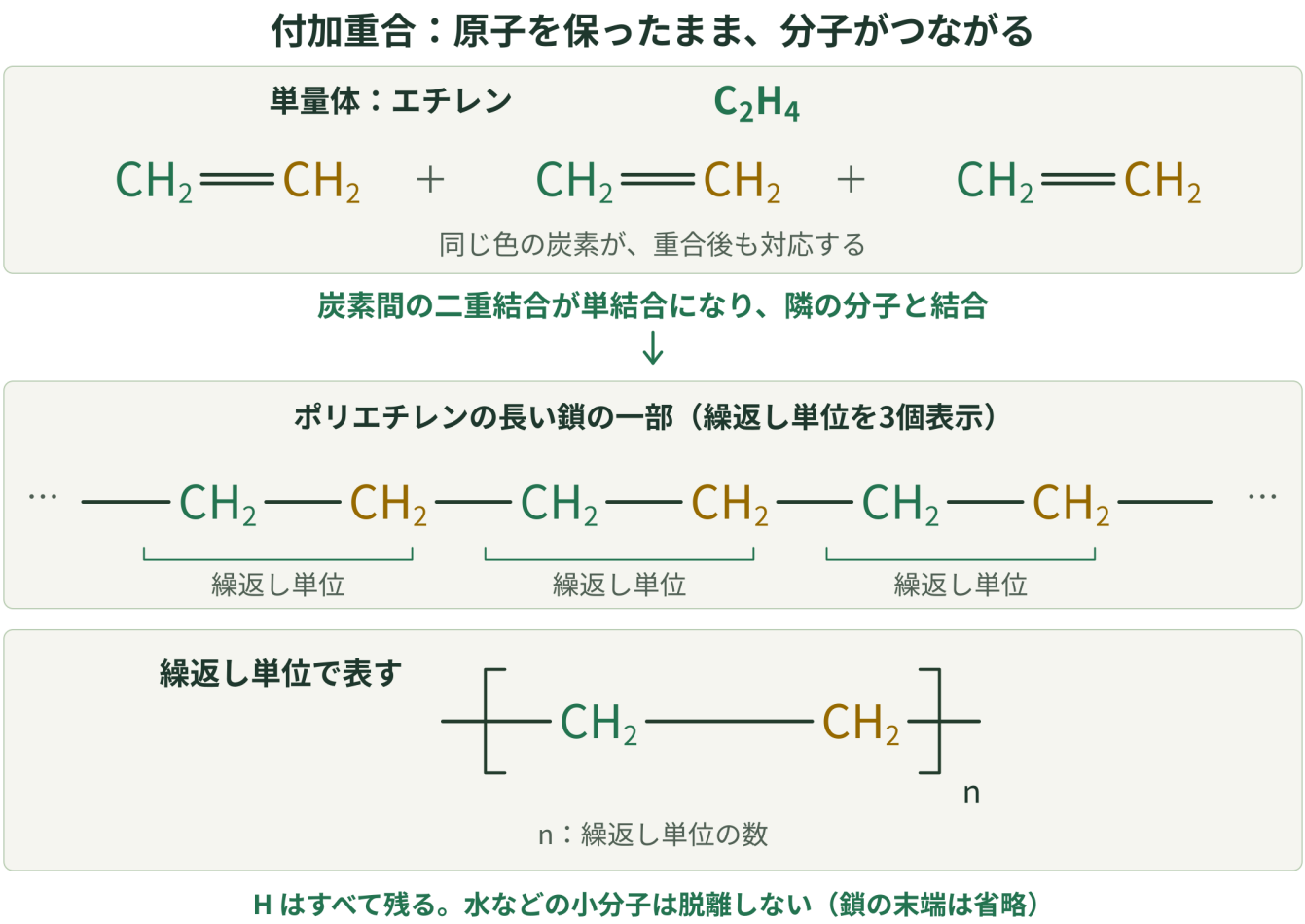

図 1　エチレンからポリエチレンへ。原子を保ちながら鎖がつながる

付加重合では、水などの小さな分子が取り除かれることはない。単量体に含まれていた原子は、高分子の繰返し単位の中に保たれる。

©ミライコーチング

エチレンからポリエチレンができる仕組み

エチレンは炭素原子間に二重結合をもつ分子である。

この二重結合のうち、1 つの結び付きに相当する部分が変化し、新しい炭素ー炭素結合をつくることで、多数のエチレン分子が鎖状につながる。

このとき、もとの炭素原子どうしのつながりは単結合として残る。

$n\mathrm{CH_2=CH_2} \rightarrow [-\mathrm{CH_2-CH_2}-]_n$

ここで、二重結合が完全になくなって炭素原子が離れるわけではない。炭素同士の結び付きが変化し、別の分子との結合をつくることで長い鎖になる。

単量体・繰返し単位・高分子の関係

付加重合を理解するときは、次の 3 つを区別する必要がある。

用語	意味
単量体	高分子をつくるもとになる小さな分子
繰返し単位	高分子の中で同じ構造が繰り返される部分
高分子	繰返し単位が多数つながった大きな分子

ポリエチレンでは、単量体はエチレンであり、繰返し単位は $-\mathrm{CH_2-CH_2}-$ である。

繰返し単位は、高分子の中で同じ構造が繰り返される部分を表したものであり、それ自体が独立した安定な分子として存在するという意味ではない。

また、高分子の構造式では、繰返し単位を括弧で囲み、右下の n によって多数繰り返されていることを示す。

重合度 n の意味

高分子の式に含まれる n は、繰返し単位が何回繰り返されているかを表す数であり、**重合度**という。

例えば、

$[-\mathrm{CH_2-CH_2}-]_n$

では、$-\mathrm{CH_2-CH_2}-$ という構造が n 回繰り返されていることを示す。

実際の高分子では分子によって鎖の長さが異なるため、n の値も分子ごとに異なる。

高分子の表示では、末端部分の構造を省略し、繰返し単位と n を用いて鎖の特徴を表している。

置換基をもつ単量体の変換

付加重合では、二重結合を構成していた 2 つの炭素原子が高分子の主鎖に入る。

単量体に置換基がついている場合、その置換基は重合後も元の炭素原子に結合したまま残る。

例えば、プロペン $\mathrm{CH_2=CH(CH_3)}$ では、二重結合をつくる 2 つの炭素が主鎖となり、メチル基 $\mathrm{CH_3}$ は側に残る。

©ミライコーチング

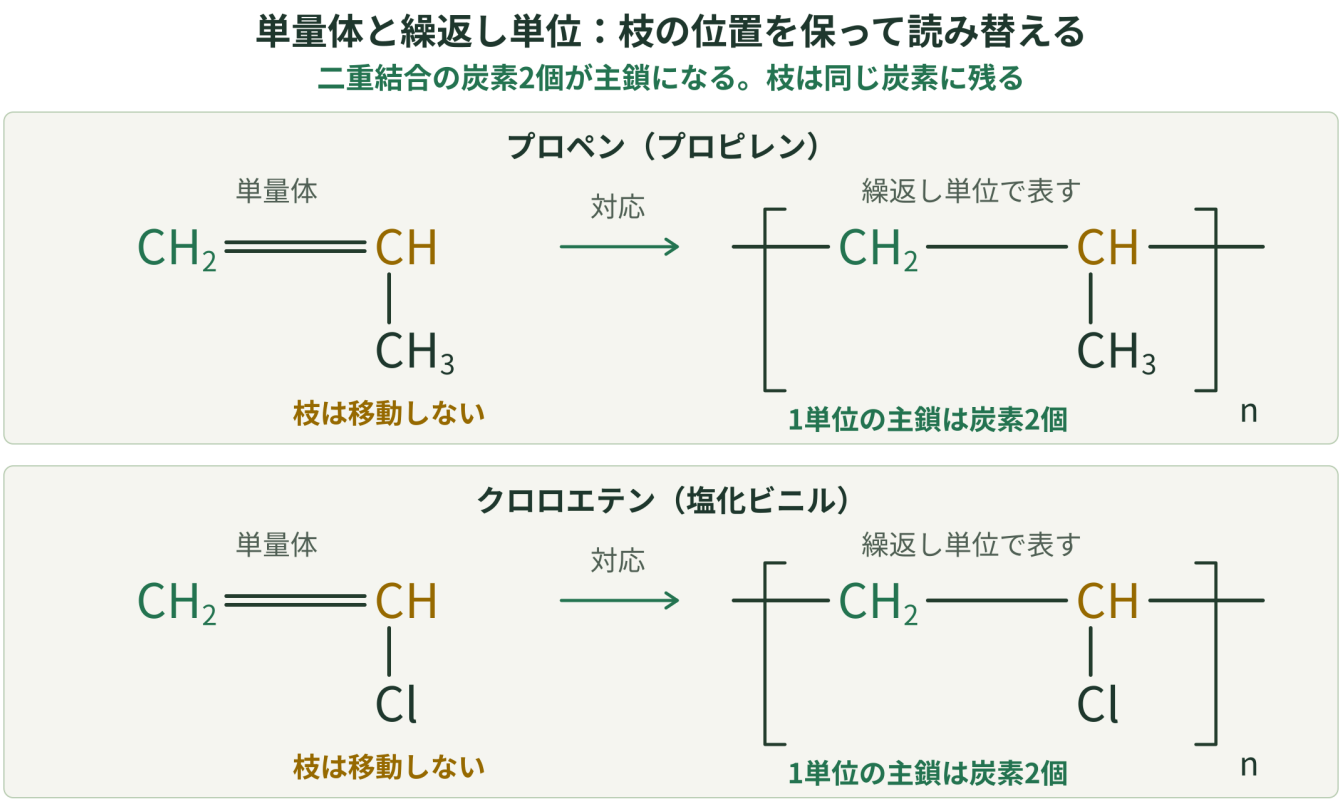

図 2　置換基を保った単量体と繰返し単位の対応

プロペンの付加重合では、二重結合の 2 つの炭素がつながって鎖をつくる。

$$n\mathrm{CH_2=CH(CH_3)} \rightarrow [-\mathrm{CH_2-CH(CH_3)}-]_n$$

このとき、$\mathrm{CH_3}$ は炭素の位置関係を保ったまま側鎖となる。置換基を主鎖の中へ順番に並べて入れるわけではない。

塩化ビニルの変換

塩化ビニル $\mathrm{CH_2=CHCl}$ でも考え方は同じである。

二重結合を構成していた 2 つの炭素が主鎖となり、塩素原子 Cl はもとの炭素に結合したまま残る。

$$n\mathrm{CH_2=CHCl} \rightarrow [-\mathrm{CH_2-CHCl}-]_n$$

この反応では、塩素が外れて別の場所につながるわけではない。また、水などの小分子が生成して失われることもない。

付加重合では、単量体の原子が繰返し単位へ保たれることが重要である。

繰返し単位から単量体を読む

高分子の構造から単量体を推定するときは、まず主鎖の中にある 2 つの炭素に注目する。

読み取りの流れは次の通りである。

1. 繰返し単位の主鎖となる 2 つの炭素を見つける。
2. その炭素についている側の基を確認する。

3. 主鎖の 2 炭素間に二重結合を戻すことで、もとの単量体を考える。
例えば、高分子の構造式が

$[-\mathrm{CH_2}-\mathrm{CH(CH_3)}-]_n$

であれば、主鎖の 2 炭素に注目し、二重結合を戻すことで、

$\mathrm{CH_2}=\mathrm{CH(CH_3)}$

というプロペンを推定できる。

この逆向きの読み方は、構造上の対応を確認するためのものであり、実際に高分子を分解して単量体へ戻る反応を表しているわけではない。

付加重合における質量の対応

付加重合では、副生成物が生じないため、単量体に含まれる原子がそのまま繰返し単位になる。

そのため、末端部分を無視すると、単量体 1 分子と 1 つの繰返し単位の相対質量は等しい。

高分子 1 分子の相対分子質量は、繰返し単位の相対質量を n 倍したものになる。

$M_r(\text{高分子}) = n \times M_r(\text{繰返し単位})$

ここで、相対分子質量 M_r は単位をもたない値であり、n はその高分子 1 分子中に含まれる繰返し単位の数を表す。

例題

例題 1

エチレン $\mathrm{CH_2}=\mathrm{CH_2}$ を付加重合させてポリエチレンをつくる。

(1) エチレンからポリエチレンができる反応式を示し、繰返し単位を書け。

(2) この反応で、反応前後の炭素原子と水素原子がどのように対応しているか。また、小分子の副生成物が生じない理由を説明せよ。

解答・解説

(1) エチレンの二重結合を構成する 2 つの炭素が主鎖に入り、繰返し単位は $-\mathrm{CH_2}-\mathrm{CH_2}-$ となる。

$$n\mathrm{CH_2}=\mathrm{CH_2} \rightarrow [-\mathrm{CH_2}-\mathrm{CH_2}-]_n$$

(2) エチレン 1 分子に含まれる炭素 2 個と水素 4 個は、そのままポリエチレンの繰返し単位に含まれる。

付加重合では、単量体の原子が失われずに結合のつながり方だけが変化するため、水などの小分子は生成しない。

例題 2

次の問いに答えよ。

(1) プロペン $\mathrm{CH_2=CH(CH_3)}$ を付加重合させたときにできる繰返し単位を書け。

(2) 次の構造式で表される高分子の単量体の構造式を示せ。

$\mathrm{[-CH_2-CH(Cl)-]_n}$

解答・解説

(1) プロペンでは、二重結合を構成していた 2 つの炭素が主鎖となる。メチル基 $\mathrm{CH_3}$ は元の炭素に結合したまま側に残る。

したがって、繰返し単位は $\mathrm{-CH_2-CH(CH_3)-}$ で表される。

(2) 繰返し単位の主鎖となる 2 つの炭素を見つけ、その炭素についている側の基を確認する。

$\mathrm{[-CH_2-CH(Cl)-]_n}$

では、主鎖の 2 炭素の一方に Cl が結合している。この対応を前部の比較構造図で確認すると、二重結合由来の 2 炭素と側の基の位置関係を保ったまま単量体へ戻せる。

二重結合を戻して読むと、単量体の構造式は $\mathrm{CH_2=CHCl}$ となる。

例題 3

エチレン由来の繰返し単位 $\mathrm{-CH_2-CH_2-}$ だけからなる高分子について考える。ただし、末端部分は無視するものとする。原子量は C=12、H=1 とする。

(1) 繰返し単位が 1000 個ある鎖の相対分子質量を求めよ。

(2) 相対分子質量が 56000 である鎖の重合度 n を求めよ。

解答・解説

(1) 繰返し単位 $\mathrm{-CH_2-CH_2-}$ の相対質量は、炭素 2 個と水素 4 個から、$2\times12+4\times1=28$ である。

繰返し単位が 1000 個あるため、相対分子質量は $28\times1000=28000$ となる。

答えは **28000** である。

(2) 高分子の相対分子質量は、繰返し単位の相対質量を n 倍した値である。

エチレン由来の繰返し単位の相対質量は 28 なので、$28n=56000$ より、$n=2000$ となる。

答えは **2000** である。

この n は、高分子 1 分子中に含まれる繰返し単位の数を表している。

演習問題

演習 1

エチレン $\mathrm{CH_2=CH_2}$ の付加重合について答えよ。

(1) 反応式を示し、生成する高分子の繰返し単位を書け。

(2) 反応前後で炭素原子と水素原子がどのように保たれるか。また、小分子の副生成物が生じない理由を説明せよ。

演習 2

プロペン $\mathrm{CH_2=CH(CH_3)}$ の付加重合について答えよ。

(1) 生成する高分子の繰返し単位を書け。

(2) 繰返し単位中で、主鎖となる炭素と $\mathrm{CH_3}$ の位置関係を説明せよ。

演習 3

塩化ビニル $\mathrm{CH_2=CHCl}$ の付加重合について答えよ。

(1) 生成する高分子の繰返し単位を書け。

(2) 重合後も Cl が残る理由を説明せよ。

演習 4

次の高分子の繰返し構造から、もとの単量体の構造式を示せ。

(1) $\mathrm{[-CH_2-CH(CH_3)-]_n}$

(2) $\mathrm{[-CH_2-CH(Cl)-]_n}$

演習 5

プロペン由来の繰返し単位 $\mathrm{-CH_2-CH(CH_3)-}$ だけからなる高分子について考える。ただし、末端部分は無視するものとする。原子量は C=12、H=1 とする。

(1) 繰返し単位 1 個の式量を求めよ。

(2) 重合度が 500 である鎖の相対分子質量を求めよ。

演習 6

「付加重合は、単量体を物理的に寄せ集めただけであり、新しい共有結合は生じない。」

この文が正しいか誤っているか答え、理由を説明せよ。

演習問題の解答・解説

解答 1

(1) エチレンの二重結合を構成していた 2 つの炭素が主鎖に入り、繰返し単位は $-\mathrm{CH_2}-\mathrm{CH_2}-$ となる。

$$n\mathrm{CH_2}=\mathrm{CH_2} \rightarrow [-\mathrm{CH_2}-\mathrm{CH_2}-]_n$$

(2) 反応前のエチレン 1 分子に含まれる炭素 2 個、水素 4 個は、反応後も繰返し単位の中にそのまま含まれる。

付加重合では原子が失われず、単量体どうしが共有結合でつながるため、水などの小分子は生成しない。

解答 2

(1) プロペンでは二重結合を構成する 2 つの炭素が主鎖となり、$\mathrm{CH_3}$ は側に残る。

繰返し単位は、$-\mathrm{CH_2}-\mathrm{CH}(\mathrm{CH_3})-$ である。

(2) 主鎖は二重結合をつくっていた 2 つの炭素である。$\mathrm{CH_3}$ はもとの炭素に結合したまま、主鎖の側についた置換基として残る。

$\mathrm{CH_3}$ を主鎖の中へ直列に入れるわけではない。

解答 3

(1) 塩化ビニルでは二重結合を構成していた 2 つの炭素が主鎖となる。

繰返し単位は、$-\mathrm{CH_2}-\mathrm{CHCl}-$ である。

(2) Cl は単量体の炭素に結合したまま重合後も残る。

付加重合では二重結合由来の炭素同士のつながり方が変化するだけであり、塩素原子が脱離したり、水などの小分子が生成したりすることはない。

©ミライコーチング

解答 4

(1) 構造式 $[-\mathrm{CH_2}-\mathrm{CH(CH_3)}-]_n$ では、繰返し単位の主鎖の 2 炭素の一方に $\mathrm{CH_3}$ がついている。

その 2 炭素間に二重結合を戻して読むと、単量体は $\mathrm{CH_2=CH(CH_3)}$ となる。

(2) 構造式 $[-\mathrm{CH_2}-\mathrm{CH(Cl)}-]_n$ では、繰返し単位の主鎖の 2 炭素の一方に Cl がついている。

二重結合を戻して読むと、単量体は $\mathrm{CH_2=CHCl}$ となる。

解答 5

(1) 繰返し単位 $-\mathrm{CH_2}-\mathrm{CH(CH_3)}-$ は、炭素 3 個と水素 6 個からなる。

したがって式量は、$3\times12+6\times1=42$ である。

答えは **42** である。

(2) 高分子の相対分子質量は、繰返し単位の式量に重合度をかけた値である。

$42\times500=21000$ となる。

答えは **21000** である。

解答 6

誤っている。

付加重合では、単量体どうしが共有結合によってつながり、1 つの大きな高分子になる。

単に分子が近くに集まるだけではなく、二重結合をもつ単量体の結合のつながり方が変化して、新しい共有結合が形成される。

©ミライコーチング