

比較的簡単な構造の小さな分子から、化学反応によって合成高分子化合物をつくることができる。合成繊維や合成樹脂などの合成高分子化合物は、天然高分子化合物より優れた性質をもち、われわれの生活にいろいろ利用されている。

アクリル繊維は、a) アクリロニトリルを重合して得られるポリアクリロニトリルを主成分としており、肌ざわりが羊毛に似ていて、暖かみのある、かさ高い感じのする合成繊維である。

一方、日本で開発されたビニロンは、木綿に似た感触をもつ合成繊維である。ビニロンを合成するためには、まず b) 酢酸ビニルを重合してポリ酢酸ビニルを合成し、c) これを水酸化ナトリウム水溶液でけん化して、ポリビニルアルコールにする。次に、d) 紡糸したポリビニルアルコールをホルムアルデヒド水溶液で処理して(アセタール化)、水に溶けないようにした繊維がビニロンである。e) このとき、ポリビニルアルコール分子中のヒドロキシル基の約 60～70 % を反応させずに残す。ビニロンは、毛・綿・絹などより軽く耐摩耗性に優れているので、衣類などに用いられている。

合成樹脂は、ふつうプラスチックともよばれる。合成樹脂は、大きく 2 つに分類できる。熱可塑性樹脂は、一般に (A) 重合によってつくられるものが多く、加熱すると軟らかくなって自由に形を変えることができるが、冷却すると再び硬くなる性質をもっている。したがって、成形加工しやすいため、各種の容器やフィルムなどいろいろな用途に用いられる。これに対し、熱硬化性樹脂は一般に (B) 重合によってつくられ、f) さらに加熱したり、硬化剤を加えて加熱処理したりするとしだいに硬くなり、温度を高くしても軟らかくならない。そのために、電気器具や接着剤などに用いられる。

(1) 文中の下線部 a) のアクリロニトリルと下線部 b) の酢酸ビニルの化学式を下から選べ。

- | | | |
|----------------------------------|---|---|
| ① $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ | ② $\text{CH}_2=\text{CHC}_6\text{H}_5$ | ③ $\text{HOOC}(\text{CH}_2)_4\text{COOH}$ |
| ④ $\text{CH}_2=\text{CH}_2$ | ⑤ $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$ | ⑥ $\text{CH}_2=\text{CHCN}$ |
| ⑦ $\text{CH}_2=\text{CHCl}$ | ⑧ $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COOCH}_3$ | ⑨ $\text{C}_3\text{N}_3(\text{NH}_2)_3$ |
| ⑩ $\text{CH}_2=\text{CHOCOCH}_3$ | | |

(2) (ア) 下線部 c) を化学反応式で示せ。ただしポリ酢酸ビニルの重合度を n で表せ。

(イ) 下線部 d) で生じたビニロンの構造式を書け。この場合、ポリビニルアルコールのヒドロキシル基の 3 分の 2 が反応(アセタール化)したものとして表せ。

(3) (ア) ポリ酢酸ビニル 1.00 g を完全にポリビニルアルコールに変化させるためには、0.100 mol/l の水酸化ナトリウム水溶液が何 ml 必要か。有効数字 3 桁まで求めよ。

(イ) ポリ酢酸ビニル 1.00 g が 100 % けん化されたとして、このポリマーをホルムアルデヒドで処理し、ヒドロキシル基の 30 % をアセタール化するためには理論上何 g のホルムアルデヒドが必要か。有効数字 2 桁まで求めよ。原子量は $\text{H}=1.00$, $\text{C}=12.0$, $\text{O}=16.0$ とする。

(4) 下線部 e) の理由を書け。

(5) 文中の空欄 (A) と (B) に適当な語句を記入せよ。

(6) 次の (i)～(v) の合成高分子化合物を，

(ア) 熱可塑性樹脂と熱硬化性樹脂に分類し，熱可塑性樹脂を **A**，熱硬化性樹脂を **B** として記号で答えよ。

(イ) それらの原料となる物質を，(1) の選択肢 ①～⑩の中から選べ。

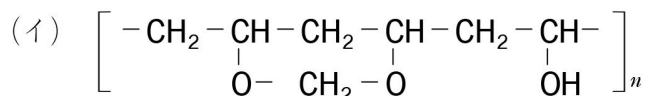
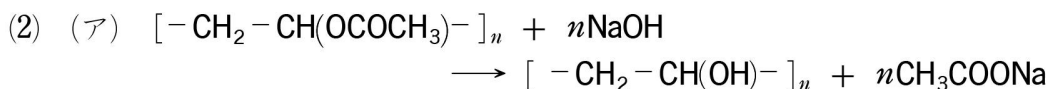
(i) ポリスチレン (ii) 尿素樹脂 (iii) メタクリル樹脂

(iv) フェノール樹脂 (v) ポリエチレン

(7) 下線部 f) で，熱硬化性樹脂は加熱すると硬くなり元に戻らなくなるのはなぜか。

解答

(1) a) ⑥ b) ⑩



(3) (ア) 116 ml (イ) $5.2 \times 10^{-2} \text{ g}$

(4) ビニロン中に水素結合を形成するヒドロキシル基を一部残すことで，繊維に強度と吸湿性をもたせるため。

(5) (A) 付加 (B) 縮合

(6) (i) A, ② (ii) B, ① (iii) A, ⑧ (iv) B, ⑤ (v) A, ④

(7) 熱硬化性樹脂を加熱すると，重合反応が進んで三次元網目構造が発達し，より一層硬くなるため。

解説

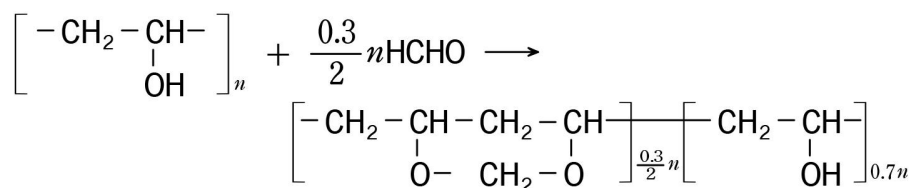
ビニルアルコールは不安定で，水素転位によりアセトアルデヒドに変化する。したがって，ポリビニルアルコールは，ビニルアルコールの付加重合では得ることはできず，ポリ酢酸ビニルの加水分解(けん化)で得る。

ポリ酢酸ビニルは水に不溶なので，メタノール(溶媒)に溶かしたものを **NaOH** 水溶液でけん化する。ポリビニルアルコールは親水性の **OH** 基を多量に含むため水に溶ける。そこで，ホルムアルデヒドと **OH** 基どうしを脱水縮合させて，疎水性の構造に変化させる。この反応をアセタール化といい，こうしてできた繊維をビニロンという。

(3) (ア) 反応式より，ポリ酢酸ビニル 1 mol をけん化するのに，**NaOH** n [mol] が必要である。必要な **NaOH** 水溶液を x [ml] とすると

$$\frac{1.00}{86n} \times n = 0.100 \times \frac{x}{1000} \quad x \div 116 \text{ (ml)}$$

(イ) 反応式より，ポリ酢酸ビニル 1 mol からポリビニルアルコール 1 mol が生成する。また，ポリビニルアルコールの **-OH** の 30 % をアセタール化して得られるビニロンの構造式から，ポリビニルアルコール 1 mol をアセタール化するのに， $0.15n$ [mol] のホルムアルデヒドが必要である。



$\text{HCHO} = 30.0$ であるから

$$\frac{1.00}{86.0n} \times 0.15n \times 30.0 \div 5.2 \times 10^{-2} \text{ (g)}$$

(5), (6) 直鎖状の高分子は、熱すると柔らかくなり、冷やすと固くなる。このような樹脂を熱可塑性樹脂という。付加重合体のすべてと、1分子中に重合に関与する官能基を2個含むモノマーどうしによる縮合重合体が熱可塑性樹脂となる。

一方、立体網目構造の高分子は、熱しても柔らかくならず、より一層固くなる。このような樹脂を熱硬化性樹脂という。1分子中に重合に関与する官能基を3個以上含むモノマーによる縮合重合体は熱硬化性樹脂となる。