

大有機化学

第廿三卷

合成高分子化合物 II

大有機化学 23

合成高分子化合物 II

小竹無二雄監修

朝倉書店

大有機化学編集委員

井 本 稔	大阪市立大学教授・工学博士
久 保 田 尚 志	大阪市立大学教授・理学博士
後 藤 良 造	京 都 大 学 教 授・理学博士
目 武 雄	大阪市立大学教授・理学博士
島 村 修	東 京 大 学 教 授・理学博士
湯 川 泰 秀	大 阪 大 学 教 授・理学博士

(五十音順)

序

科学全般についていえることなのであろうが、戦前のわが国の化学、わけでも有機化学は、先輩の人々の異常な精進と叡知によって世界の檯舞台に登場して見劣りしないまでになっておったのである。それが思いあがって戦争の渦中に没入して、各国の文化から目も耳も完全に蔽われ結局は一人とりのこされる破目に立入ってしまったのである。ちょうど先輩達が丹精に丹精をつんで育てた花のすでに蕾もすくすくとのび始めたのを、不心得にも雪や霜にあてて蕾ばかりか葉も茎も萎えしぼませてしまったのに似ており、一時は最早枯れて再生は不可能と思ひあきらめた人さえ少くなかったのである。いや今度の場合はとり残されたというばかりでなく、この十年余りの鎖国の中に外国の有機化学は言葉にも想像にも絶した空前の進歩と発展をしたのであって、戦後の数年の間は外国の文献を手に入れ、これを人に先んじて読むことに優越感をもつ人が多かったほどで、これすら無理からぬことに思われて来たのである。

しかし幸なことに苦難に堪えうる国民性からか、あるいは若い学徒のたゆまぬ努力と学問に対する愛着の心からか、恐らくはこの双方からであろうがここ数年は着々と恢復の域にむかい立派な研究が続々と完成されて、再び花咲く春がまたれるまでになってきておる。とはいうもののそうでなくてさえ、言葉の上での負目に喘いでおるところへ、学制の変革はこの負担を倍にも三倍にも大きくして、これからの進歩は別としても、この十五年ばかりの各国の文献を整理してなどということは研究の片手間では到底なしうる事柄ではなくなってしまっておるのである。この点を解決するにはいかなる困難を排しても、できるだけ詳細な、少くとも重要な事柄や性質を洩れなく記載した邦書を刊行するよりほかに途がない。

幸い戦後はもはや戦前のような独善主義ではこれからの科学の進歩に追随

することができないという自覚が醒め、一方六十年の科学的訓練がわが国の科学者の心身を成長させたので、学界に明朗な協調の精神がみなぎり、各方面の研究者が一つになって母国の有機化学の確立と発展のために、この困難を克服しようとする気運が勃興して来た。わが国の有機化学のためには、まことに悦びにたえぬことである。このように、ちょうど溶液が自然に濃度を増して来て、ついに過飽和の状態にまでなつて来ておったところへ、偶然私が一片の種を投じたため一度に結晶にかたまつたとも思えるように、この大有機化学の刊行が決行されることになったのである。その編集の形式などに従来のしきたりとは幾分違うところがあり、見る人々によっては奇異の感を抱かれるかもしれないが、これは編集委員の非常な熱意と検討の結果であつていくらか理想に走つた傾もあるが、諒としていただきたいと思う。またほとんど日本の有機化学界を総動員しての仕事なので、ずい分注意をしては来たが、重複や誤植もさけないと思う。この点は諸賢の御厚意によって補正して行きたいと考えておる。御叱正をいただくことができれば幸甚である。

昭和32年5月

小 竹 無 二 雄

第 23 卷 合成高分子化合物Ⅱ

執 筆 者

むら 村	はし 橋	しゆん 俊	すけ 介	大阪大学理学部 教授, 理学博士
たき 滝	ざわ 沢	たけ 武	お 夫	大阪大学理学部 助教授, 薬学博士
よし 吉	だ 田	やすし 綏		大阪市立工業研究所
の 野	ざくら 桜	しゆん 俊	いち 一	大阪大学理学部
みの 箕	うら 浦	ゆう 有	じ 二	大阪市立大学理工学部 助教授
たに 谷	ひさ 久	や 也		大阪大学理学部 助教授, 理学博士
りゆう 竜	たに 谷	ぶん 文	きち 吉	大阪大学産業科学研究所
せ 瀬	と 戸	しょう 正	じ 二	大阪市立工業研究所
い 井	もと 本	みのる 稔		大阪市立大学理工学部 教授, 工学博士
こう 黄	けい 慶	うん 雲		大阪市立大学理工学部
さあき 榊	げん 原	しゆん 俊	べい 平	大阪大学理学部

(執 筆 順)

装 幀 原 弘

目 次

13. 縮合重合に関する概説	村橋俊介	1
13.1 歴 史		1
13.2 縮合重合と低分子の化学反応		5
13.3 縮合重合における化学平衡		8
13.4 縮合重合体における分子量分布		12
13.5 多官能性縮合重合		22
13.6 三次元重合体の生成における分子量分布		26
14. ポリアミド	滝沢武夫	28
14.1 二塩基酸とジアミンのポリアミド		28
14.2 ω -アミノ酸のポリアミド		48
14.3 共重合ポリアミド		60
15. ポリエステル	滝沢武夫・吉田綏・野桜俊一	66
15.1 線状ポリエステル		66
15.2 アルキッド樹脂		95
15.3 不飽和ポリエステル樹脂		103
16. シリコーン	野桜俊一	112
16.1 有機ケイ素重合体の型式		113
16.2 Si-C 結合の生成反応		117
16.3 シロキサン重合体の生成		118
16.4 オルガノシラノール		121
16.5 環状ポリシロキサン		122
16.6 線状ポリシロキサン		124
16.7 シリコーン重合体の性質および応用		126
16.8 シリコーンの分子構造		137
17. ポリスルフィド重合体	箕浦有二	139
17.1 緒 言		139
17.2 原料および合成法		140

17.3	ポリスルフィド重合体の構造	145
17.4	ポリスルフィド重合体の加硫および性質	147
18.	ポリペプチド	谷 久也 152
18.1	N-カルボン酸無水物法による合成	154
18.2	N-カルボン酸無水物法以外の合成法	169
18.3	ポリペプチドの主鎖の立体構造と性質との関係	173
18.4	ポリペプチドの分子量	177
19.	ポリウレタン	村橋俊介・竜谷文吉 179
19.1	ポリウレタンの一般的製法および性質	180
19.2	イソシアナートの合成および性質	182
19.3	熱可塑性ポリウレタン	190
19.4	三次元構造のポリウレタン	196
20.	そのほかの線状高分子	滝沢武夫 210
20.1	ポリ尿素	210
20.2	ポリチオ尿素およびポリチオアミド	215
20.3	ポリスルホンアミドおよびポリスルホンアミドカルボンアミド	216
20.4	ポリ酸無水物	219
20.5	ポリアミノトリアゾール	220
20.6	ポリアミン	223
20.7	ポリアジン	225
20.8	ポリエーテル	225
20.9	ポリチオエーテル	235
20.10	ポリスルホン	237
20.11	ポリチオエステル	237
20.12	芳香族高分子炭化水素	238
20.13	ポリリン酸エステル	240
21.	エポキシ樹脂	瀬戸正二 241
21.1	概 説	241
21.2	エポキシ樹脂の生成	241
21.3	エポキシ樹脂の硬化	245

21.4 エポキシ樹脂の性質と用途	248
22. アルデヒドとの縮合重合物	250
22.1 総 論	井本 稔・瀬戸正二・黄慶雲 250
22.2 フェノール・ホルムアルデヒド樹脂	259
22.3 尿素およびチオ尿素・ホルムアルデヒド樹脂	321
22.4 メラミン・ホルムアルデヒド樹脂	353
22.5 フェノール・フルフラール樹脂	357
22.6 シシアンジアミド・ホルムアルデヒド樹脂	361
22.7 芳香族炭化水素・ホルムアルデヒド樹脂	363
22.8 アニリン・アルデヒド樹脂	371
22.9 ケトン・アルデヒド樹脂	385
22.10 そのほかの樹脂	388
23. 高分子電解質	谷久也・榎原俊平 398
23.1 イオン交換樹脂	398
23.2 イオン交換樹脂の合成	404
23.3 両性高分子電解質	422
24. グラフトおよびブロック共重合体	野坂俊一 433
24.1 グラフトおよびブロック共重合体の性質と実用例	434
24.2 グラフト共重合体の合成	437
24.3 ブロック共重合体の合成	446
25. 配位高分子	村橋俊介 452
和 名 索 引	461
英 名 索 引	479

13. 縮合重合に関する概説

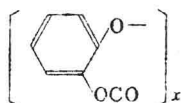
13.1 歴 史

第1章概論でものべたように縮合重合*による高分子合成で結合が順次できて行くところは古典有機化学の反応と少しもかわるところがない。有機化学者によって過去になされた数多くの合成反応の中で重合体をつくるような化学反応にしばしば行きあたったはずである。しかしこのような反応物は当時の有機化学の研究対照が純粋な結晶性物質の研究にあったために好ましくないタール様の物質として、あるいは蒸留できない残渣として捨てられ、かれらの関心の外にあった。あとでものべるようにこれらの物質は線状のものはたかだか準高分子の程度でいわゆる典型的な高分子物質の性質をあらわすほど高分子量のものでなく、その価値が認められるところまでにならなかったとも考えられる。文献をみるとこのような重合物の記録が見いだされるが、その構造はいまいであり確実な構造についての証明がなされていない。1860~1863年 Lourenço はエチレングリコールをハロゲン化エチレンとアルカリの存在で縮合反応を行わせ、 $\text{HO}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_n\text{H}$ なる式をもってあらわされるポリエチレングリコールを合成している。そうしてこの系列の $n=6$ までの単量体が蒸留によって分離されている。さらにはげい条件下でできる粘度の高い、蒸留しにくい生成物に対しては n が6よりも遙かに大きい物質であることを推論し、 n が無限に大きくなるときその化学組成がエチレンオキシドのそれに一致することにも言及している。このような今日からみて驚くほど正確な重合の本質に関する理解もその後になって他の研究者の誤った結論から、この種の重合一般に関する正しい解釈がながく阻害されてきた。

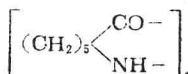
Voländer (1894) は Lourenço の得た重合体に対し2単位からなる環状式(16員環)を考え、Roithner (1894) はエチレンオキシドよりできる同様の重合体に対しその分子量が氷点または沸点上昇で $(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_{30}$ が示されたにもかかわらず環状四量体に相当する式を提出している。

サリチル酸ナトリウムとリン塩化物から得られたサリチリド(salicylide)や、異性体である *m*-および *p*-オキシ安息香酸の重合体が研究されており、またレゾルシンやヒドロキノンとホスゲンの反応も研究された。Einhorn はヒドロキノンに関して得られた生成物を重合体であると考えているが、これに対し次式をもって示し、環状体であるか(おそらく

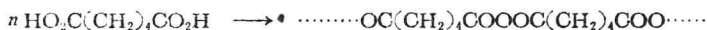
* 縮合重合をポリ縮合(polycondensation)といい、その重合体を多縮合物(polycondensate)ともよんでいる。



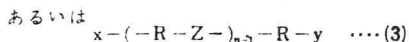
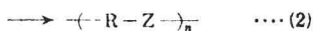
このように考えたとも考えられるが), 鎖状の重合体であるかについては明記していないし, また Braun は ϵ -アミノカプロン酸および ζ -アミノヘプタン酸¹⁾ (1907) の縮合重合体についてのべているが, その構造式についてはあいまいに下の構造式をあたえている.



当時多員環に関する Ruzicka の研究もまだはじまっていないで, 多員環の生成の難易についてもはっきりしていないときであり, 副原子価に対する過評価, 巨大高分子鎖の存在に対する実験的証明の困難さもあって, 有機化学者はこの問題に確たる定見がなかったとみてよいであろう. またほかの研究にいそがしくこのような問題に打込む理由もみいだされなかったと考えられる. Staudinger は 1920 年のドイツ化学会誌に提出した “Über Polymerization” と題する論文で²⁾, 当時一般に行われていた高分子の低分子説に対し高分子説を力説する一方その一節で縮合重合に言及し, マロン酸やアジピン酸のごとき “Stereochemische Verhältnisse”, すなわち立体化学的關係が環生成に不都合な場合にはできた縮合重合物は線状の重合体であることを予想し, アジピン酸無水物に対してつぎのような縮合重合体としてあらわしている.



けだし, 二官能化合物間の縮合反応において鎖および環状化合物の生成について具体的に予想を立てた最初の化学者といえることができる. 高分子化学がようやく高分子説に有力さを加えつつあったころ, アメリカの Carothers (1929~1935) は du Pont 社においてこの有機化学反応で不明瞭におかれていた分野の根本的な問題である重合と環生成に関する広範な研究がはじまるのである³⁾.



1) J. von Braun, *Ber.*, **40**, 1834 (1907). 2) H. Staudinger, *Ber.*, **53**, 1073 (1920).

3) An introduction to the general theory of condensation polymers: W. H. Carothers, *J. Am. Chem. Soc.*, **51**, 2548 (1929).

かれの同じく“Polymerization”と題する評論¹⁾は、有機化学における過去の縮重合の調査となかば進めていた自身の研究からの考察がまとめられ、縮重合の初期研究の基本的な貴重な文献をなしている。またその後につづくかれの多くの香り高い研究とナイロンやネオプレンゴムを生んだその成果は、合成高分子における不朽の業績となっている²⁾。

a. ポリエステルの研究 Carothers はエステル生成反応の研究において前式 (1)、(2) あるいは (3)、すなわち鎖生成か環生成かの問題について克明に検討し、分子蒸留 (molecular distillation) なる技術を縮合反応に導入し反応を押しすすめることにより、かれのいうスーパーポリエステル (superpolyester)* に到達させることによって、強靱にして溶融物から繊維状に紡糸することのできる重合体をつくり得ることをみいだした。このポリエステルは融点の低いことと、溶媒にとけやすいために実用にはならなかったが、縮重合によっても典型的な高分子量の重合体に達し得る可能性と、またその価値を認めた点で特筆されるべき新発見であった[†]。またこのようにして紡糸された繊維は、冷却後これを延伸することによってもとの不透明域より境界面をつくり、引きのばされた部分が透明さを加え、分子配列のよい、強靱さを加えた糸となるという大切な合成繊維上の発見もここでなされるのである。これを冷延伸といっているが、冷延伸は広く結晶性重合体で認められる現象で、繊維の機械的性質は延伸によって顕著な改善がなされるために、多かれ少なかれ延伸はどの合成繊維についてもその後行われている。図 13.1 は Carothers によってもちいられた分子蒸留

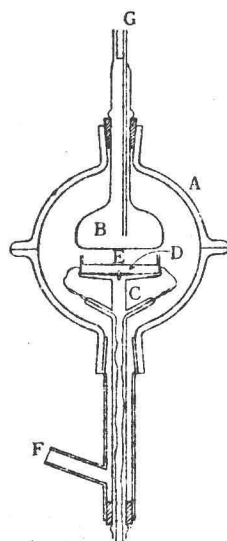


図 13.1 Carothers のもちいた molecular still³⁾

- A. 外套
- B. Condenser
- C. 電線および支台
- D. 加熱板
- E. 試料容器
- F. 高度真空排気
- G. 冷却水

器、図 13.2 は冷延伸を示し、図 13.3 は延伸された繊維の偏光による様子を示している。

* 高分子量のポリエステルであり、典型的な高分子特有の機械的性質を示すポリエステルの意味。今日ではこのような言葉はもっていない。

† Staudinger はこの種の縮合反応で鎖状高分子を生成することを予想していたが、巨大分子の生成については疑問視していたし、散見する過去の文献では分子量のさほど大きなものを得ていない。したがって高分子の価値を予想していなかったようである。

1) W. H. Carothers, *Chem. Revs.*, **8**, 353 (1931). 2) "Collected Papers of Wallace Hume Carothers on Polymerization", Interscience (1940). 3) W. H. Carothers, J. W. Hill, *J. Am. Chem. Soc.*, **54**, 1558 (1932).

合成高分子化合物 II



図 13.2 冷 延 伸

トリメチレングリコールとヘキサデカ
メチレンカルボン酸とからできたスー
パーポリエスエルの冷延伸を示す¹⁾

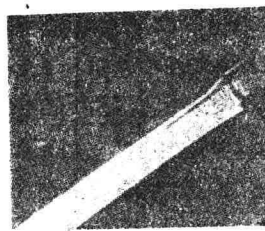
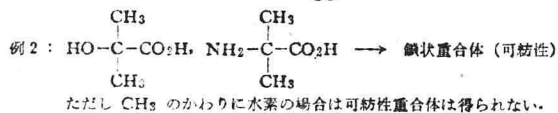
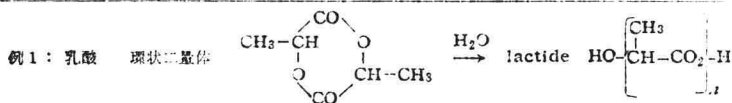


図 13.3 偏光によってみた冷延伸

表 13.1 は Carothers によってくわしく研究された、エステルおよび酸無水物に関する二官能化合物間の縮合反応から鎖-環の生成の関係をまとめた。ここに例示したものは $x-R-y$ 型の化合物であるが $x-R-x$, $y-R-y$ の縮合反応でも同様である。

表 13.1

環員数	x-R-y-化合物			備 考
	縮 化 合 物 の 張 力	生 成 物		
		環 状 低 分 子	鎖 状 高 分 子	
3	大きい張力	環状二量体	鎖状体	例 1 (欄外参照) 例 2 (欄外参照)
4	"		鎖状体	
5	張力がない	環状体のみ		環鎖の内に特異である平衡がある* 熱分解によって環状体または環状二量体を生ずる
6	若干の張力	環状体	—	
7~14	periferical atom の環内でのせり合いのため張力をもつ	少しの環状体 (環状 2, 3 量体)	鎖状体	
15以上	張力をもたない	環状体は発見されない	鎖状体	



b. ポリアミドの研究 前記 “Polymerization” において Carothers は過去の研究をまとめ、 $\text{NH}_2(\text{CH}_2)_3\text{CO}_2\text{H}$, $\text{NH}_2(\text{CH}_2)_4\text{CO}_2\text{H}$ では容易に脱水されて対応するラクタ

* たとえば δ -バレロラク톤は放置すると鎖状重合体にかわるがこのものは蒸留によって再び δ -バレロラク톤にかわる。

1) W. H. Carothers, J. W. Hill, *J. Am. Chem. Soc.*, 54, 1579 (1932).

ムを生成し、さらに1個メチレン基の多い ω -アミノ酸では2種の生成物、すなわち20~30%の七員環ラクタムと70%のポリアミドを生成するBraunの記録があることをのべている。生成重合体はロウ状、硬質の固体で濃塩酸、フェノール、ホルムアミド以外の溶媒にはとけないような性質はたしかに今日のポリアミドである。 $\text{NH}_2(\text{CH}_2)_6\text{CO}_2\text{H}$ の縮合物は完全に重合物だけでありほかの方法でつくられたこれと対応するラクタムは安定な化合物であることをのべている。 $\text{NH}_2(\text{CH}_2)_{10}\text{CO}_2\text{H}$ よりはポリアミドをのみ生ずると記載され、ついにその研究は未発表に終わっている。Carothersがこれらの研究によって得た重合体の中でポリアミドの優秀性をみとめ、ついに原料からみて最も有利であるナイロンに到達するにいたった(1935)。このいきさつについては、ずっとあとになってわかったことである。ナイロンの公表(1938)は繊維界に大きな衝撃を与えるとともにCarothersの縮合型の重合の研究がいちじるしく注目されるにいたった。Carothersは初期のポリエステル研究よりポリアミドに向うのであるが、のち見逃されていたポリエステル中からテリレンなる合成繊維が生まれた。イギリスのWhinfield(1941)はこの発見の栄冠を勝ち得たが、いずれはCarothersの流れをくむ研究から発見されるものであったであろう。縮合重合の理論はCarothers¹⁾の研究“Polymers and Functionality”にはじまり、Flory, Schulz, Stockmeyerによって線状高分子から三次元構造の樹脂生成へと展開されるのである。

13.2 縮合重合と低分子の化学反応

概 論 高分子生成においてのべたように、この重合反応は逐次反応であり、ならん低分子の反応とことなった形式の反応ではない。しかしここにわれわれは重合が進行し、鎖長がのび、系の粘度的な様子もかわってきたとき、はたして官能基の反応性や分子の動きやすさからくる因子が低分子の反応と同等に取扱ひ得るであろうかに疑問がでてくるであろう。結合を形成し鎖が生長していく反応の速度定数 K は事実定数とみて差支えないであろうか。Floryは、この問題をジエチレングリコールとアジピン酸からのポリエステル生成反応と、カプリル酸、アジピン酸間のエステル化反応(低分子反応)との比較実験によって、 K が実際定数として差支えないことを証明した。すなわち反応系の内容がいちじるしく変化する初期を除き、媒質が2000倍以上も粘度を増加する少なくとも重合度90、平均分子量10000の重合体ができるまではすべての官能基について速度定数に変化の

1) W. H. Carothers, *Trans. Faraday Soc.*, 32, 39 (1936).

ないことを明らかにした¹⁾。以下これについて説明しよう。

13.2.1 反応度 (extent of reaction)

縮合重合の反応速度式を取扱う場合、縮合によってできた鎖の単位は希釈剤としてはたらくものであるから、反応速度式を分子数あるいは分子のモル分率によってあらわすようなことをしないで、単位体積あたり反応にあずかる官能基の濃度をもって表現することが便利であり、以後のような考え方で進めてゆこう。したがって希釈剤として働く鎖の単位の意義がこのように考えると折り込まれていることになる。反応の進行と速度を考えて行こう。反応が進行し系に最初あった官能基が 90% 消失して系中の官能基総数が 10% に減少したとしよう。その場合反応度 (extent of reaction) (ρ) は 0.9 であるという。反応度は 1~0 の間の数であり、完全に反応が進行した場合は 1 となるような数である。いま系に N_0 なる分子数の分子があり縮合重合が反応度 (ρ) まで進んだときの系の分子数が N となっている場合を考えると、そのとき系内の分子の平均重合度は N_0/N をもってあらわされるから (具体的に数値を入れるとたとえば 5 個のものが 1 個の分子に重合していたとすれば重合度は 5 である)、反応度と平均重合度とはつぎのような関係にあることが了解されるであろう。

$$N = N_0(1 - \rho) \quad P_n = \frac{N_0}{N} = \frac{N_0}{N_0(1 - \rho)} = \frac{1}{1 - \rho}$$

表 13.2 にはこのことを一層理解されるために具体的な数値をあげた。

表 13.2

反 応 の %	0	50	80	90	95	99	99.9
反 応 度 ρ	0	0.5	0.8	0.9	0.95	0.99	0.999
平均重合度 P_n	1	2	5	10	20	100	1,000

さて上記のグリコールと二塩基酸とによるポリエステル生成反応について考えてみよう。この反応は触媒を加えない場合に Hinshelwood によれば酸のカルボキシル基が触媒として作用するから、ポリエステル生成反応はつぎのようにかきあらわすることができる。



官能基 CO_2H の減少すなわちエステル化反応の進行速度は $[\text{CO}_2\text{H}]^2$ と $[\text{OH}]$ の濃度の積に比例するのであり、 $[]^3$ は CO_2H 基の触媒としての濃度が考慮されたためである。

1) P. J. Flory, *Chem. Revs.*, **39**, 137 (1946); *J. Am. Chem. Soc.*, **61**, 3334 (1939); **62**, 2261 (1940).

いま CO_2H 基と OH 基が当量からなる系を考えると $[\text{CO}_2\text{H}]$ は $[\text{OH}]$ に等しくなり、これを C をもってあらわせば式の右辺は KC^2 で置換えることができるであろう。この三次式 $-dC/dt = KC^2$ は積分により (2) 式となる。

$$2Kt = 1/C^2 - \text{定数} \quad \dots(2)$$

この積分定数は官能基の初濃度を C_0 とすると $1/C_0^2$ となるはずである。さきほどのべた反応度の概念をここに導入すれば $C = C_0(1-p)$ となり (2) 式は

$$2C_0^2 Kt = 1/(1-p)^2 - \text{定数} \quad \dots(3)$$

すなわち $C_0^2 Kt$ と $1/(1-p)^2$ との間にはすべての官能基が同じ反応性をもつ場合直線関係が満足されねばならないであろうし、逆に実測から求められた直線関係図(図 13.4)から K の不変であることが証明されることになるのである。また $1/1-p$ は平均重合度にあたるから、重合度の増加は $\sqrt{t}$ に比例することが (3) 式よりわかる。

強鉱酸を触媒としたポリエステル生成については $-dC/dt = K' C_{\text{cat}} [\text{CO}_2\text{H}][\text{OH}]$

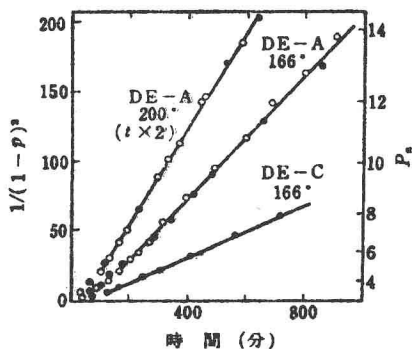


図 13.4

DE-A: ジエチレングリコールとアジピン酸
DE-C: ジエチレングリコールとカプロン酸
202° のタイムスケールは 1/2 にしてある

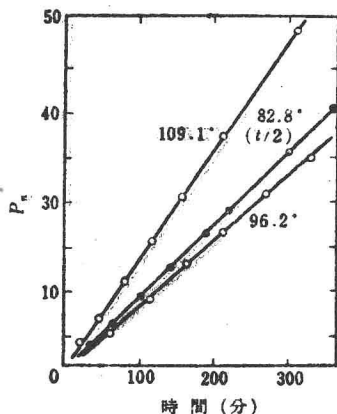


図 13.5

デカチレングリコールとアジピン酸、触媒 0.10 重量 % のトルエンスルホン酸
82.8° のタイムスケールは 2 倍にしてある

となり触媒の濃度を反応中一定として K に入れると、 K は K' となり反応速度と $[\text{CO}_2\text{H}]$, $[\text{OH}]$ との関係は (4) 式となる。そして

$$-\frac{dC}{dt} = K' C^2 \quad \dots(4)$$

(5) 式の関係が積分により求められる。

$$C_0 K' t = 1/(1-p) - \text{定数} \quad \dots (5)$$

この場合平均重合度は反応時間とともに直線的に増加すること、 $P_n = 1/(1-p)$ を縦軸として時間を横軸にとるとき実験値は図 13.5 のごとく一直線上に乗ることが証明されたのである。

以上によって一般に官能基の固有の反応性は低分子でみられてきたように、ある程度の大きさからは分子の大きさによらないことが証明されたのである。

13.2.2 官能基の反応性

分子が大きくなるにしたがって分子全体の拡散がおそくなることは想像されるが、官能基間の衝突する頻度（あるいは衝突回数）はさほど変化を受けないことに注意しなければならない。Rabinowitch, Wood¹⁾ が実証したように、隣接する分子や官能基の一对は、液体状態ではたがいに離散するまでに繰返し何度も衝突するのであって、拡散速度のおそいほど官能基の行方一連の衝突はつぎの位置に拡散して行くまでにひまどるために増加するのであって、エステル化反応のようなおそい反応* では、系の重合進行にともなう粘度の上昇が速度定数に影響をおよぼすほど重要とはならないと考えられている。

13.3 縮合重合における化学平衡

有機酸とアルコールよりエステルを生成する低分子反応の平衡定数は常温において 4 付近にあることが知られている。このような平衡はポリエステル生成反応においても当然考えなければならないであろう。平衡値の大きさが高重合物生成反応にどのような影響を示すであろうことを考察する必要がある。Carothers がはじめて可紡性のポリエステルを得た場合に、系の乾燥に分子蒸留をもちいたことについてはさきに触れた。今日ポリアミドの生成とポリエステル生成とを比較すると後者の方がより厳重な条件をもちいて縮合反応を行わねばならないことがわかっている。

Schulz²⁾ はこの問題につき 1 モルのオキシン酸の自己縮合重合につき p モルがエステル化された場合の平衡を考えて (7) 式の誘導から反応系における水の含有量と重合度の関

* 一般にビニル重合のごときすみやかな重合においては各素反応は多かれ少なかれ重合の進行によって系の内部の粘度変化に影響を受ける。

1) E. Rabinowitch, W. C. Wood, *Trans. Faraday Soc.*, **32**, 1381 (1936). E. Rabinowitch, *ibid.*, **33**, 1225 (1937). 2) G. V. Schulz, *Z. physik. Chem.*, **A 182**, 127 (1938). さらに R. Hogwink, "Chem. & Technology der Kunststoff", Akademische Verlagsgesellschaft (1939) のうちの G. Schulz, p. 107 参照。