

高分子科学実験法

高分子学会 編

高分子科学実験法

東京化学同人

第1版第1刷 1981年12月15日 発行

高分子科学実験法

© 1981

編 集 社団法人 高分子学会

発 行 者 植 木 厚

発 行 株式会社 東京化学同人
東京都文京区千石 3 丁目 36 番 7 号
電話946-5311(代)・振替東京3-84301

印 刷 中央印刷株式会社
製 本 株式会社松岳社

Printed in Japan

序

高分子，すなわち巨大分子の概念が確立されたのが1930年ごろのことであるから，高分子科学はまだ若い学問である．しかし現在では一応の体系化がなされ，関連分野の技術者，研究者の数も増大するなど，独自の領域を形成している．この時機に当たり，高分子学会では，先にこの分野の一般的な入門書として「高分子科学の基礎」を刊行し，幸い好評を得た．その中でこれに対応する実験書に対する要望も強く，ここにこの「高分子科学実験法」を刊行する運びとなった．

高分子科学の実験書はすでにいく種類かが刊行されているが，物性関係と合成関係とに分かれ，いずれもかなり詳細な内容で，主としてこの分野の専門家を対象としたものが多い．

本書では，合成，反応，物性，キャラクタリゼーションの実験を一冊に含め，高分子物質の特徴を実験を通じて理解させることをおもな目的とし，大学の化学系学部学生のための実験を一応のレベルとして，具体的，詳細な記述による基本的な実験書とした．もとより，企業の研究所や高等専門学校などでも入門的な実験書，あるいは基礎的な実験のテキストとして，利用できるものである．

実験の内容は，基本的，一般的なものを精選し，これに斬新なものを加えて興味深いものとなるよう努めた．合成と反応，物性とキャラクタリゼーションの実験を一冊にまとめ，合成した物質を使って物性の実験を行い，物性の測定を合成物の同定のために利用するなど，一つの流れのある実験として実施することも，また時間の制限に応じて単一項目で実施することもできるように配慮を加えた．また，実験に登場する高分子の用途についてなど，興味ある話題を「コラム」としてとりあげた．

本書で用いられている単位は国際単位系（SI）に準拠した．しかし実験器具などはいまだ従来の単位も用いられているのが現状であり，本書でも

統一されていない部分もある。高分子化合物の命名法についても同様の主旨から、従来の慣習に従った。

本書を編集するに当たり、全国各大学の学生実験のテキストを参考にさせていただいた。ここに厚く御礼を申し上げたい。

1981 年 11 月

「高分子科学実験法」
編集委員会を代表して

井 上 祥 平

目 次

I. 高分子の合成	1
1. 酢酸ビニルの懸濁重合および乳化重合	3
2. スチレンの溶液重合反応の速度解析	10
3. 共重合による橋かけポリスチレンの合成	15
4. スチレンとメタクリル酸メチルの共重合反応	20
5. 界面重縮合によるナイロン 66 の合成	26
6. 開環重合によるナイロン 6 の合成	32
7. アクリルアミドとメチレンビスアクリルアミドの共重合橋かけポリマー の合成	39
8. 尿素-ホルムアルデヒド系熱硬化性樹脂の合成	44
II. 高分子の反応	51
1. ポリ酢酸ビニルの加水分解	53
2. ポリビニルアルコールのホルマル化	61
3. 橋かけポリスチレンのスルホン化	71
4. スルホン化ポリスチレンのイオン交換容量測定	76
5. ポリケイ皮酸ビニルの界面合成と光橋かけ反応	83
6. セルロースへのメタクリル酸メチルのグラフト重合	91
III. 高分子の物性	97
1. ポリスチレン濃厚溶液の粘性および粘弾性	99
2. 高分子溶融体と濃厚溶液の粘性の測定	108
3. 両性高分子電解質の等電点と等イオン点	117
4. ゴムの応力-ひずみ曲線の測定	125
5. 超音波による高分子固体の動的粘弾性	132
6. 過冷却液体状態における誘電緩和	141
7. 無定形高分子の比容-温度関係とガラス転移	149
8. ディラトメトリーおよび顕微鏡による球晶成長の観察	156

9. 密度法, X線回折法による結晶化度の測定	164
10. ポリアクリルアミドゲルの膨潤度	172
IV. 高分子のキャラクタリゼーション	177
1. 希薄溶液の粘性による平均分子量の測定	179
2. 溶液の粘性と高分子鎖の広がり	186
3. ポリスチレンの分子量の分別	193
4. ゲル濾過クロマトグラフィーによる分子量分布の測定	202
5. 赤外線吸収スペクトルによる結晶化度と配向関数の測定	211
6. ポリペプチドの旋光分散, 円偏光二色性	218
7. プロトン核磁気共鳴吸収による共重合体組成比の測定	226
8. X線回折によるポリプロピレンの結晶構造の決定	235
9. 電子顕微鏡によるポリエチレン単結晶の格子定数の測定	246
レポートの書き方	253
編集委員, 執筆者	255
索引	257

コ ラ ム

ポリ酢酸ビニル	4	メルトフローレート	109
ポリスチレン	11	合成ゴム	126
ビニルモノマーの精製	17	応力-ひずみ曲線	134
ラジカル重合開始剤	21	ポリエチレンテレフタレート	150
ナイロン	27	高分子実験使用器具の洗浄	159
事故例	35	ポリエチレン	166
尿素-ホルムアルデヒド樹脂	45	有機溶媒と作業環境	183
ポリビニルアルコール	54	廃溶媒の処理	191
ビニロン	62	引火と発火	198
体, 衣服に付着した薬物の処置	73	有機化合物の爆発の危険性	204
イオン交換樹脂	77	ポリ塩化ビニル	212
感光性樹脂	88	シリコン	227
ポリメタクリル酸メチル	92	単位	249
事故例	105		

I 高分子の合成

1

酢酸ビニルの懸濁重合 および乳化重合

【目 的】

ビニル化合物の付加重合反応は高分子合成の最も重要な方法の一つであり、工業的にも多くの例が実施されている。これを反応機構によって大別するとラジカル重合とイオン重合に分かれる。最も一般的なのは、適当な条件で分解してラジカルを与えるような重合開始剤を用いるラジカル重合である。ラジカル重合の具体的方法としては、塊状重合、溶液重合、乳化重合および懸濁重合の4種類がある。おのおのの特徴を大略比較すると表1のようになる。

表 1 ラジカル付加重合の方法

方 法	重合開始剤	温度調節	重合速度	重合度	生成物の形状
塊状重合	モノマー可溶	困 難	大	大	塊 状
溶液重合	モノマー可溶	容 易	大	小	ペースト状
乳化重合	水 可溶	容 易	きわめて大	大	乳 液 状
懸濁重合	モノマー可溶	容 易	大	大	パール状小粒子

塊状重合（バルク重合）はモノマー（単量体）に開始剤を加えて適当な温度に保って重合をはじめますが、重合反応は発熱反応であるので一たん起こった重合を制御することは困難である。その工業的応用例としてメタクリル酸メチルからの有機ガラスの製造がある。溶液重合はモノマーおよび生成するポリマーを溶解する溶液の中で重合を行わせる方法であり、実験室でも工業的にも一般的に使われている。溶媒への連鎖移動反応が起こるので、重合度は他の方法と比べて低くなる。

懸濁重合（サスペンション重合）は、モノマーがまったく溶解しないか、またはほとんど溶解しない媒体にモノマーを分散させ、媒体に難溶でモノマーに可溶な重合開始剤を用いて、懸濁したモノマーの小滴内で重合させる方法である。重合物が美しい小球状

として得られるのでパール (pearl) 重合とも呼ばれる。

通常、分散剤には水を用い、小滴の分散状態が保たれるように安定剤、必要ならばさらに補助安定剤を加えて行い、安定剤としてはポリビニルアルコールのような水溶性高分子またはベントナイトなどの難溶性微粉末状無機物を用いる。大量の水の中の反応であるので重合温度の調節は容易である。

懸濁重合の利点の一つは、重合後のポリマーの精製しやすさにある。ポリマー小球を重合後に洗浄することによって、用いた安定剤、補助安定剤および開始剤残さなどを小球表面から取除き、乾燥するだけでつぎの操作に使えるぐらいの純度になる。

重合熱の発散を容易にする媒体として水を用いるもう一つの方法に乳化重合 (エマルジョン重合) がある。この場合は乳化剤 (界面活性剤) を添加することによって油性の酢酸ビニルを多量の水に乳状に分散させ、モノマーに溶けず水に溶ける開始剤を用いて重合を進める。生成物は乳液 (ラテックス) 状で得られる。ポリマーを分離するには凝固剤を加える。

ポリ酢酸ビニル

ポリ酢酸ビニルは、わが国においてはポリビニルアルコール (PVA) および PVA から製造されるビニロン繊維の製造原料として利用される割合が高く、これらを含めると年間約 50 万トンも生産されている重要なポリマーである。ポリ酢酸ビニルとしての主用途は接着剤である。アルミチューブにはいった透明なよい匂いの工作用接着剤はポリ酢酸ビニルを有機酸エステル、ケトンなどの溶剤に溶かした溶液型接着剤である。これは広く使われているのでなつかしい思い出をもつ人も多いことと思う。乳白色のエマルジョン型接着剤もポリ酢酸ビニル系が主流であり、木工用などの用途に使われている。

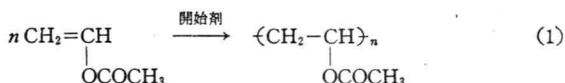
ポリ酢酸ビニルのガラス転移温度 (T_g) は約 30°C であり、可塑剤の添加あるいは共重合により T_g を室温以下に下げることができるので、常温で造膜可能なエマルジョンをつくることができる。ポリ酢酸ビニル系エマルジョンの最大用途は、日本では木工用接着剤であるが、欧米では塗料である。

ポリ酢酸ビニルの T_g を巧みに利用した用途の一つは、チューインガムであろう。これは比較的低重合度のポリ酢酸ビニルを基材として、砂糖や香料を配合した成形物であり、口腔内で温度が上がると分子運動が盛んになり柔らかくなる。最近では、ポリ酢酸ビニルエマルジョンが洗濯糊として使われはじめた。チューインガムが服について固くなったことがヒントになったのかもしれない。

この方法は重合系の温度調節が容易なことは懸濁重合と同様であるが、反応系のかきまぜは懸濁重合の場合ほどには激しくせずともよいし、ポリビニルアルコールのような保護コロイドも必要としない。しかし重合物を重合系からきれいに分離するためには若干の技術を要するし、分離したポリマーから乳化剤や凝固剤を完全に除去するには手間がかかる。

この実験では酢酸ビニルの懸濁重合および乳化重合を行い、得られたポリマーのフィルムを作製し、赤外吸収スペクトルを測定してその構造を確認する。

酢酸ビニルの重合は次式で表される。



しかし、実際の重合ではラジカルは生成したポリマーの側鎖の $-\text{OCOCH}_3$ 基から H を引抜き $-\text{OCOCH}_2\cdot$ ラジカルができて、ここからも重合が起こり、得られるポリマーは枝分かれ構造をとる。このような枝分かれは、第Ⅱ部1章の実験で示すように加水分解によって除去されるので、ポリ酢酸ビニルの重合度と加水分解によって得られるポリビニルアルコールの重合度を比較することによって、重合反応中のポリマーへの連鎖移動反応および枝分かれ構造の存在を知ることができる。

a. 懸 濁 重 合

【 準 備 】

i) 原 料

酢酸ビニル 21.5 cm ³ (20 g)	ポリビニルアルコール (PVA) 1.2 g
水 (純水または蒸留水) 60 cm ³	炭酸カルシウム 1 g
過酸化ベンゾイル (BPO) 0.2 g	

ii) 器 具

300 cm ³ 三つ口丸底フラスコ 1個	ブーリー 1個
還流冷却器 (図1) 1個	風 糸
ガラス製かくはん棒 (自作する) 1本	ブフナー漏斗 1個
100°C 温度計 1本	吸引びん 1個
100 cm ³ 三角フラスコまたはビーカー 1個	ガラス板 (25 mm × 75 mm) 2枚
	サンプルびん (20 cm ³) 4個
水浴 1個	オストワルド粘度計 (水の落下時間 180 秒) 1台
ガスバーナー 1個	
恒温槽 1台	15 cm ³ ホールビベット 1本
モーター 1台	ストップウォッチ 1個

iii) 反応装置：図1に示す。

iv) 測定装置：赤外分光光度計。

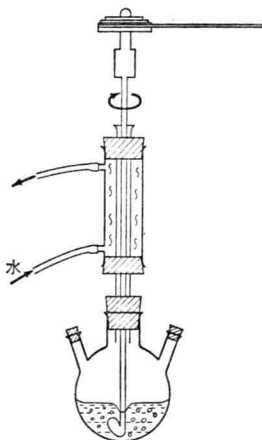


図1 重合反応装置

【実験】

還流冷却器〔注1〕、かくはん棒、温度計を備えた300 cm³ 三つ口フラスコ〔注2〕中に、酢酸ビニル 20g〔注3〕と開始剤の過酸化ベンゾイル（BPO）0.2g〔注4〕を入れ、かきまぜながらBPOを溶解させる。つぎに、あらかじめ調製しておいたPVA水溶液（1.2g/60 cm³）〔注5〕を加え、かきまぜて、懸濁する酢酸ビニルの粒の大きさを観察する。さらに重合した水滴が互いに凝着しないように補助安定剤として炭酸カルシウム1gを入れる。これを適当な速さでかくはんしながら〔注6〕、10分間で64℃まで温度を上昇させる〔注7〕。64℃で2時間反応を継続し、つぎに10分間で80℃に温度を上昇させ、1時間その温度に保ち、反応を完結させる〔注8〕。

水で30℃に徐冷し、かくはんをやめ、内容物をビーカーに移す。フラスコを水で洗い、その水もビーカーに入れる。上澄み液を流して、約40℃の水で数回洗う。つづいて希塩酸で1回、冷水で数回洗う。ブフナー漏斗で吸引濾過し、濾紙で水分を除く。直径0.5～1mmぐらいの小球状の重合物が得られる。良好なかくはん下では、直径2～3mmのパール状重合物が得られる。100 cm³のビーカーに重合物を移し、デシケーター中で一夜乾燥後、収量を求める。

〔注〕

- 1) 図1の冷却器を用いないですり合わせ気密器と通常の還流冷却器の組合わせでは、モノマーがすり合わせ気密器のところで重合して、うまく回転しなくなることがある。
- 2) フラスコ内壁に付着物がないようあらかじめよく洗浄しておく。
- 3) 蒸留により重合禁止剤など不純物を除く。純品の沸点は73℃であるが、71～75℃の留分をとり使用する。
- 4) 過酸化物の秤量の際、プラスチックまたは竹製のさじを用いる。金属製のさじは用いてはならない。
- 5) 懸濁重合の分散剤として用いるPVAの水溶液は前日から調製しておく。短時間で溶解させるのはむずかしいからである。
- 6) 懸濁重合においては、かくはん速度は美しい粒状重合物をつくる上で重要である。

激しいかくはんだと細かい砂粒状になる。かくはんがおそすぎると、生成ポリマーが凝着して固まりになったり、反応フラスコの内壁に付着したりしやすい。

- 7) 反応初期の温度調整は注意して行う必要がある。初期に 80℃ まで昇温してしまうと重合が進まず、生成した重合物が未反応のモノマーで膨潤した固まりとなることがある。
- 8) 反応の終点は、80℃ に昇温した際、還流冷却器に液体が還流しなくなる点とする。

b. 乳 化 重 合

【準 備】

i) 試 薬

酢酸ビニルモノマー 100g

水（蒸留水または脱塩水） 多量

重合開始剤：過硫酸アンモニウム 0.3g

凝固剤：濃塩酸を水で 1:1 に薄めたもの 100cm³

乳化剤：陰イオン界面活性剤（たとえば高級アルコール硫酸エステル、アルキルアリールスルホン酸塩など）または非イオン界面活性剤（たとえばポリオキシエチレン-アルキルエーテルまたは-アルキルエステルなど） 0.6g

- ii) 器 具：懸濁重合の場合と同じでよい。ほかに、真空乾燥器 1 台、2dm³ (2l) ビーカー 1 個、滴下漏斗 2 個、アルミホイルまたはガラス板 (20cm×20cm くらいのもの) 1 枚

- iii) 反応装置：懸濁重合の場合と同じでよい。

【実 験】

フラスコに乳化剤 0.1~0.5g [注 1]、重合開始剤 0.1g [注 2]、水 100cm³ を入れて溶解したのち、これにモノマー 8g を加え、還流冷却器を取りつけ、よく振りまぜて乳化させる [注 3]。これを 60℃ の水浴中に保ちながらかくはん機でかきまぜるか、またはときどき振りまぜながら反応を進める。重合が順調に開始されるときは、重合液に蛍光を帯びた青味加わるようになる。約 2 時間で重合が終わったならば [注 4]、フラスコを冷水にひたして冷却し、内容物を 2l ビーカーに移し、水で 10 倍に薄める。これをかきまぜながら塩酸を滴加してポリマーを凝固沈殿させる [注 5]。

沈殿したポリ酢酸ビニルはデカンテーション操作で数回水洗し [注 6]、さらにブフナー漏斗に移して吸引洗浄し、洗液がリトマスを変色させなくなるまで洗浄を繰り返す。最後に十分に吸引滲過する。ポリマーをガラス板またはアルミホイル上に移し、広げて一夜風乾し、秤量管に移して真空乾燥器に入れ恒量になるまで乾燥したのち、秤量する [注 7]。

〔注〕

- 1) 陰イオン界面活性剤ならば約0.1g, 非イオン界面活性剤ならば約0.5g.
- 2) 再結晶したものか, 新たに開封したものを用いよ.
- 3) できれば反応器内に窒素ガスを吹込みながら行うとよい.
- 4) 重合がうまく進んだときは重合系は牛乳様の白色を示す.
- 5) 温度, 凝固剤濃度, 重合の程度, かきまぜなどの影響でポリマーの沈殿する形が変わる. さらにさらした粉末状またはフレーク状になるのが望ましい.
- 6) 微粉をロスせぬように注意せよ.
- 7) さらに精製が必要ならば, ポリマーを5~10%の濃度にメタノールに溶解したものを, その4~5倍量の石油エーテルの中へかきまぜながら注入して再沈殿させる.

ポリマーのフィルム作製と赤外スペクトルの測定

50mgのポリ酢酸ビニルをサンプルびん中で1cm³のメタノールに溶解する. 試料溶液約0.5cm³をガラス板上に均一にのばし, デシケーター中で乾燥する. 乾燥後, フィルムは水中でカミソリなどを用いてガラス板よりはがす. フィルムを台紙にはさみ, 赤外スペクトルを測定する. ポリ酢酸ビニルに特有の吸収を観測し, 吸収の帰属を行う. 赤外スペクトルの測定法については第IV部5章を参照すること.

粘度法による重合度の測定

粘度測定の実験法は第IV部1章に詳述されている. ここではポリ酢酸ビニルの溶液粘度をアセトン中, 25°Cで測定し, 固有粘度 $[\eta]$ を求め, 粘度平均分子量および重合度を次式を用いて計算する.

$$[\eta] = KM^a \quad (2)$$

$$K = 1.76 \times 10^{-2} \text{ (cm}^3\text{g}^{-1}\text{)}, \quad a = 0.68$$

【考 察】

- 1) 市販の酢酸ビニルモノマーは蒸留して反応に用いる必要がある. その理由を考えよ.
- 2) ポリ酢酸ビニルの懸濁重合反応で, まず64°Cで反応させ, 最後に系を80°Cに昇温させる方法をとった. その理由を考えよ.
- 3) 酢酸ビニルの懸濁重合で, 少量のポリビニルアルコールを加えたのはなぜか.
- 4) 乳化重合がはじまると重合系の色が蛍光を帯びた青味を加えるのはなぜか.
- 5) 乳化重合において, ポリマーを分離する際の塩酸の凝固作用機構を考えよ.
- 6) 乳化重合法によるポリ酢酸ビニルと懸濁重合法によるそれとの平均重合度を比較せよ.

【問 題】

1. 懸濁重合において安定な懸濁液形成に重要と思われる因子にはどんなものがあるだろうか。
2. この懸濁重合反応について、反応条件（温度、開始剤の量、反応時間など）が生成する高分子の性質におよぼす影響を考えてみよ。
3. 過酸化ベンゾイルの作用機構について調べてみよ。
4. 過硫酸アンモニウムの重合開始機構を調べよ。
5. 乳化重合の機構を調べよ。
6. 乳化重合法によって製造されたポリ酢酸ビニルの長所と短所は何か。
7. ポリ酢酸ビニルの用途は何か。用途と重合法との関係はどうかを調べてみよ。

【その他の合成法】

ポリ酢酸ビニルはガラス転移温度が低い（約 30°C）ので、懸濁重合を高い温度で行うと生成ポリマーの粒が柔らかく粘着性となり、互いに凝着しやすい。そこで適当な開始剤を用いてより低温で反応を行うことが考えられる。しかしこの場合は反応の完結に長時間を必要とする³⁾。

他に溶液重合もできる。メタノールを溶媒とする溶液重合^{1), 2)}では反応後、未反応で残っているモノマーをメタノールとともに蒸留で除いてから、反応混合物を大量の水に注ぎ、ポリマーを沈殿させ分離する。

【参 考 書】

- 1) 日本化学会編，“高分子化学〔I〕”（新実験化学講座 19），p. 58，丸善（1978）。
- 2) 天津隆行，木下雅悦，“高分子合成の実験法”，p. 146，化学同人（1972）。
- 3) W. R. Sorenson, T. W. Campbell, “Preparative Methods of Polymer Chemistry”，2nd ed., p. 239, Interscience, New York (1968)。

2

スチレンの溶液重合反応 の速度解析

【目 的】

第I部1章でも述べたように、ラジカル重合は、高分子の合成の中で、歴史的にも基礎・応用の両面においても最も基本的な合成法である。本実験では、その中でも最も典型的なスチレンのラジカル溶液重合を取上げ、その重合反応速度を解析する。

溶液重合ではモノマーおよびポリマーがその溶媒に可溶であるので反応系は均一となり、重合反応速度の測定とその解析に適している。

付加重合の反応速度は、直接的にはモノマーの残存量あるいはポリマーの生成量の反応時間による変化を測定することによって求められる。反応系にポリマーの非溶媒を加えてポリマーを沈殿、分離し、その重量を秤する方法は一般的に用いられる。反応系のスペクトルを解析することによって残存モノマーやポリマーの量の経時変化を追跡することもできる。間接的な方法としては、反応の進行に伴う系の密度、屈折率、粘度などの変化の測定と解析がある。

ここでは、間接法としてディラトメトリー法、直接法として沈殿回収法を取上げ、それらによって重合速度 R_p を求め、 R_p に対するモノマー濃度 $[M]$ および開始剤濃度 $[I]$ の依存性を検討する。

【原 理】

通常のスチレンラジカル重合反応が定常状態に達したときには、ラジカル生成速度とラジカル消失速度とが等しくなる。この場合、 R_p は次式で与えられる。

$$R_p = -\frac{d[M]}{dt} = k[I]^{1/2}[M] \quad (1)$$

ここで k は、温度のみに依存し、 $[M]$ および $[I]$ に無関係な定数である。 R_p をディラトメトリー法によって求めることができるのは、比較的重合の初期においては、重合