

ガムからオムツができる??

一酢酸ビニルの重合とポリビニルアルコールの合成

工学部工学科化学システム工学プログラム 寺口昌宏・金子隆司

1. はじめに

合成高分子材料は、生活の身の回りの身近なところで使われています。衣類などに使われるナイロンやポリエステル、ペットボトルやスチロール容器としてなじみのあるポリエチレンテレフタレートやポリスチレン、包装用に使われるポリエチレンなど、これらはすべて天然に存在するものではなく、石油などの原料からモノマーを合成し、重合という化学反応によって作られています。たかだか数十～数百程度の分子量のモノマーが重合により結合することで、数十万以上の分子量まで大きくなります（図1）。一般的にモノマーとポリマーの元素組成はほとんど変わりませんが、分子量が増えることで気体や液体だったモノマーが固体やガラス状態になったりと、その性質は全く違うものになってしまう。

また、目的の高分子化合物を合成するには、対応するモノマーを重合する方法の他に、別のモノマーを重合することでできたポリマーを修飾する方法もあります。たとえば、今回合成するポリビニルアルコールの対応するモノマーはビニルアルコールになるのですが、これは、アセトアルデヒドと平衡状態にあり（図2）、通常はアセトアルデヒドが優勢となるので、このままでは重合できなくなってしまいます。

今回の実験では、酢酸ビニルをモノマーとしてラジカル重合によってポリ酢酸ビニルを合成します。さらにこのポリ酢酸ビニルを加水分解して、ポリビニルアルコールを合成します。

ポリ酢酸ビニルは柔軟で加工性が良いため、表題にあるようなガムベースの原料となるほか、フィルムとしても利用されています。一方、ポリビニルアルコールは構造の中に水酸基を持つことから、親水性のポリマーであり、オムツの吸収剤など吸水性ポリマーとして利用されています。

今回は、モノマーがポリマーに変化する時の状態の違いを観察し、また、同じモノマーを出発にしても官能基を変化させることによってポリマーの性質が変わってしまうことを観察、体験してもらいます。

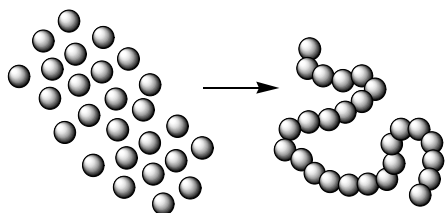


図1 重合反応の模式図

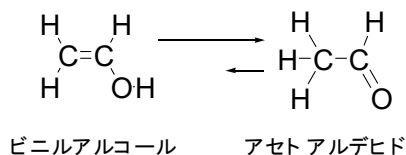


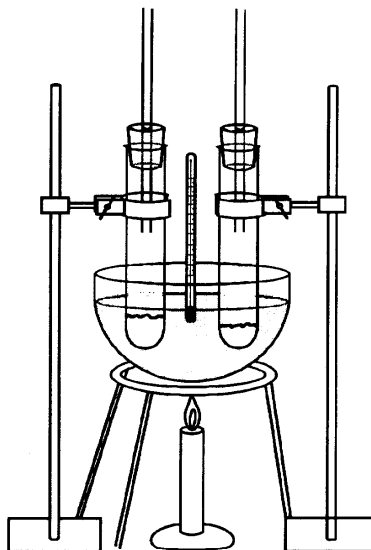
図2 ビニルアルコールとアセトアルデヒドの平衡反応

2. 実験

2-1 ラジカル重合によるポリ酢酸ビニルの合成

【使用器具および試薬】

・ 空気冷却器（ガラス管）付き試験管	2	
・ メスピペット（10ml）	2	
・ ウォーターバス	1	
・ バーナー	1	
・ 石綿金網	1	
・ 温度計	1	
・ 三脚	1	
・ スタンド	2	
・ クランプ	2	
・ 天秤	1	
・ 薬包紙	1	
・ 薬さじ	1	
・ ガラス棒	2	
・ ビーカー（500ml）	2	
・ 吸引瓶	1	
・ ブッフナーロート	1	・ エタノール
・ 酢酸ビニルモノマー（VAc）		・ アセトン
・ アゾビス（イソブチロニトリル）（AIBN）		



【実験操作】

1) 空気冷却器を取り付けた試験管に酢酸ビニルモノマー、開始剤として AIBN、およびエタノール溶媒（溶液重合のときのみ、塊状重合のときは不要）をとり、所定温度のウォーターバス中で加熱する。詳細な重合条件は以下に示した。

〔重合条件〕

塊状重合：酢酸ビニルモノマー	4ml (3.7g, 0.043mol)
開始剤 (AIBN)	0.011g (モノマーの 0.15mol%)
重合温度	70℃
重合時間	10 分以内（硬化したら止める）
溶液重合：酢酸ビニルモノマー	4ml (3.7g, 0.043mol)
開始剤 (AIBN)	0.011g (モノマーの 0.15mol%)
重合溶媒 (エタノール)	2ml
重合温度	70℃
重合時間	1 時間

2) 反応後、反応容器を冷却（水冷）して重合を停止させる。ついで生成物をアセトン（15ml）に溶解し、水 300ml に注ぐとポリ酢酸ビニル (PVAc) が沈澱する。水中でポリマー中に含まれている溶媒や未反応モノマーをよくもみだし、吸引ろ過してポリマーを集める。

次式により収率（%）を求める。

$$\text{Yield}(\%) = \frac{\text{得られた PVAc (g)}}{\text{仕込み VAc (g)}} \times 100$$

2-2 ポリ酢酸ビニルのけん化によるポリビニルアルコールの合成

【使用器具および試薬】

・ 300ml 三角フラスコ	2	・ ろ紙	1
・ メスピペット (10ml)	2	・ 吸引瓶	1
・ メスシリンダー	1	・ ブッフナーロート	1
・ 天秤	1	・ ポリ酢酸ビニル	
・ 薬包紙	1	・ 40%水酸化ナトリウム水溶液	
・ 葉さじ	1	・ メタノール	
・ ガラス棒	1	・ アセトン	

【実験操作】

300ml の三角フラスコ中で、2-1 で合成したポリ酢酸ビニル (PVAc) 2.0g をメタノール 100ml に溶解し、40%水酸化ナトリウム水溶液 2.5ml を加える。室温に放置すると 2～3 分でポリビニルアルコール (PVA) の白色沈澱を生じる。これを 30 分間放置し、生成物をろ別、メタノールで洗浄し、乾燥する。収率を求める。

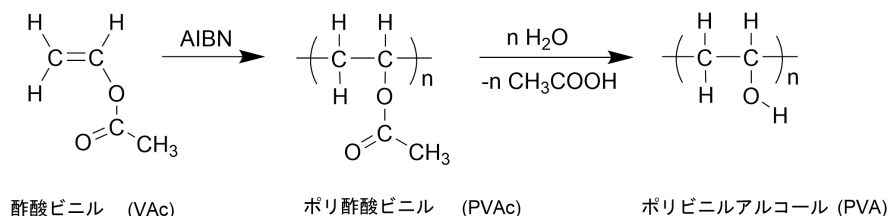
得られた PVA の少量を熱水やアセトン、メタノールに加えて、溶解性を出發物の PVAc と比べて確かめてみよう。ポリマー (PVAc および PVA) を湯浴または手で温めて軟化温度を見てみよう。

<参考>

- ・ 酢酸ビニル $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{O}-\text{CO}-\text{CH}_3$ 分子量 86.1 沸点 73°C 比重 0.93

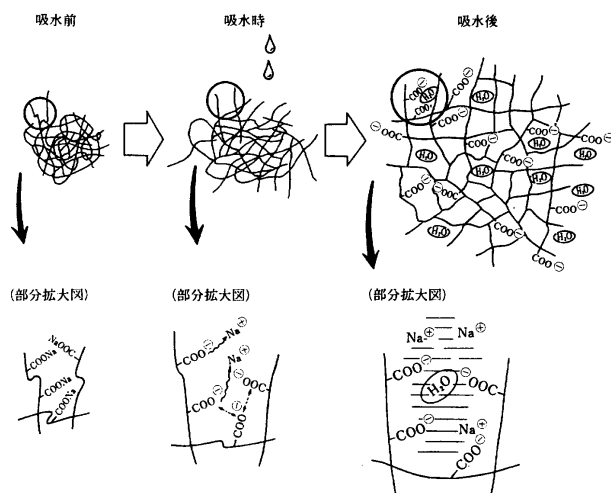
市販品は、安定剤（重合禁止剤）や不純物（分解によって生成する酢酸やアセトアルデヒドなど）を含んでいることがあるので、蒸留してから使用する。

- ・ 反応式：



<高吸水性ポリマーとは>

高吸水性ポリマーとは、水に溶けることなく自重の数日から数百倍もの水を吸収し、保持できる親水性のポリマーのことをいいます。主に、デンプンやセルロースなどの天然高分子やポリアクリル酸、ポリスチレンスルホン酸、ポリビニルアルコール、ポリエチレングリコールなどの水溶性合成高分子を主成分とし、水に溶解しないようになんらかの架橋処理をしたものです。このような水溶性ポリマーの分子間を架橋することで3次元網目構造ができ、ポリマーが水を吸収しても分子がバラバラになることが防がれます。例えば、ポリアクリル酸ナトリウム系の重合体を例のとりと、以下のような図になります。



この吸水した高分子の膨潤体をゲルまたはヒドロゲルといい、寒天、こんにゃく、ゼリーなど身近なところにも存在しています。高吸水性ポリマーとはこれらのヒドロゲルのうち特に吸水性と保水性にすぐれたものを指します。

今回合成したポリビニルアルコールはそのままでは水溶性のポリマーですが、水酸基の部分で水素結合を形成できるため、水素結合を架橋点としたヒドロゲルをつくることができます。今回は時間の都合上実験はできませんが、以下の方法でゲルを調整します。

- 1) ポリビニルアルコール(ケン化度 99.5%、重合度 2500) 3 g を 20ml の熱水に溶解する。
- 2) 溶解した容器ごと $-50\sim-70^{\circ}\text{C}$ に 3 時間冷却し凍結させる、その後徐々に室温に戻して解凍する。
- 3) この凍結解凍を 2 回以上繰り返すことで、水素結合による強固な架橋が生成し、水中でも溶解しないゲルができあがります。