

9. 合成高分子化合物に関する実験

1. 目的

合成高分子化合物は、簡単な化合物である単量体（モノマー）を各種の方法で重合させて得られる。重合体（ポリマー）は合成樹脂、合成繊維、合成ゴムなどとして我々の生活に密接な関連がある。現代では、機能性の高分子や生分解性の高分子なども新たに開発され実用化されている。本実験では、プラスチックの識別、分離、合成などを行い、高分子化合物の特性を知る。

なお、以下の記述では、次の略号を使用している。PE：ポリエチレン（LDPE：低密度ポリエチレン，HDPE：高密度ポリエチレン），PP：ポリプロピレン，PS：ポリスチレン，PVC：ポリ塩化ビニル，PVDC：ポリ塩化ビニリデン，PET：ポリエチレンテレフタレート，PVAc：ポリ酢酸ビニル，PVA：ポリビニルアルコール

2. 準備

器具 ビーカー，試験管，ガラス棒，水槽，吸引ろ過ビン，ヌッチェ，水流ポンプ，ガスバーナー，マッチ，ピンセット，銅線，アルミホイル，ろ紙

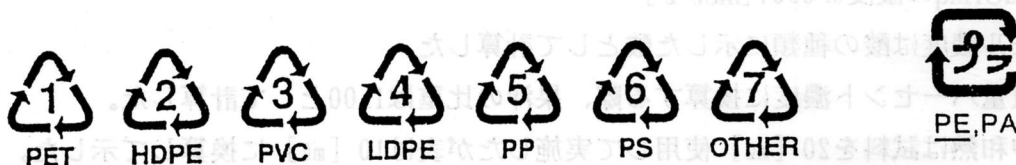
試薬 (3. 方法に含めた)

3. 方法 (結果と考察も含む)

実験1 プラスチックの識別

1 密度による分類

プラスチックの密度は各々成分に固有である。密度の異なる液体への試料の浮沈で，プラスチックを順次仕分けすると，おおまかなその識別ができる。試料には，識別マークの付いたプラスチックを集めて用いるとよい。



識別マーク

(1) ビーカーに水を入れ，試料を入れる。

- ・浮くもの： HDPE，LDPE，PP，発泡PS
- ・沈むもの： PET，PVC，PS

(2) ビーカーにエタノールを入れ，(1)で浮いたHDPE，LDPE，PP，発泡PSを入れる。

- ・浮くもの： 発泡PS

・沈むもの： HDPE, LDPE, PP

(3) (2) のビーカーの発泡PSを取り出してから、水を少しずつ加えていくと、混合溶液の密度が大きくなるにつれて、PP, LDPE, HDPEの順に浮いてくる。

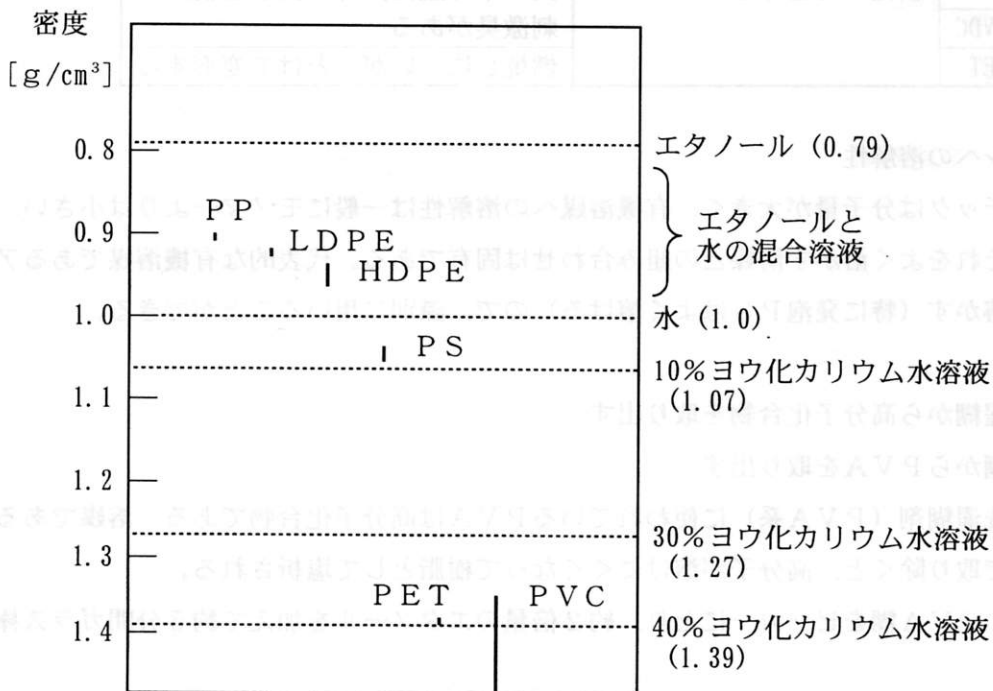
(4) ビーカーに水を入れ、(1) で沈んだPET, PVC, PSを入れる。ここへヨウ化カリウムを加えていくと、水溶液の濃度が大きくなるにつれて先ずPSが浮く。PETとPVCは密度による分類では区別しにくい。なお、ヨウ化カリウムを用いるのは、溶解度が大きいからである。

表1 合成樹脂の密度と水溶液中での浮沈

試料	密度 [g/cm ³]	エタノール		ヨウ化カリウム	
		100%	水溶液	0%(水)	水溶液
fPS		浮く	60%水溶液に	浮く	
PP	0.90~0.91	沈む	浮く		
LDPE	0.92~0.93		50% "		
HDPE	0.94~0.97		35% "		
PS	1.04~1.06			沈む	10%水溶液に浮く
PET	1.38~1.39				
PVC	1.35~1.55				

(fPS：発泡ポリスチレン)

図1 合成樹脂の浮沈と水溶液の密度との関係



2 炎色反応 (バイルシュタイン反応) による塩素の検出

塩素を含むプラスチックを銅線に付けて熱すると、炎が青緑色になる。これは銅の炎色反応であり、塩素が銅と反応して銅イオンが生じたことを示している。これを「バイルシュタイン反

応」といい、PVCやPVDCなど、塩素を含むプラスチックのよい識別法である。

- (1) 銅線の先端を赤くなるまで熱し、炎の色が変わらないことを確認する。次に、試料に触れてプラスチックを少量付着させる。
- (2) 炎の中に再度、銅線をかざす。塩素が含まれれば、炎は青緑色になる。

3 燃焼による分類

プラスチックの燃え方は、成分に固有である。プラスチックの試料を燃焼させたときの様子から、識別することができる。

- (1) ピンセットの先にアルミホイルを巻き付ける。
- (2) ガスパナーにプラスチック試料を近付けたときと、炎の中に入れたときの様子を観察する。成分ごとの変化は、次の表のとおりである。なお、実験中は換気に注意する。

表2 プラスチックの加熱軟化性と燃え方

試料	炎に近づけたときの変化	炎に入れたときの変化
LDPE	容易に軟化してとける	容易に火がつき、燃え落ちる すすは出ない
HDPE		
PP		
PS		
PVC	軟化してとける	容易に燃え、すすを出して燃える
PVDC		炎の中で燃え、外に出すと消える 刺激臭がある
PET		燃焼しにくい、とけて変形する

4 アセトンへの溶解性

プラスチックは分子量が大きく、有機溶媒への溶解性は一般にモノマーよりは小さい。プラスチックとそれをよく溶かす溶媒との組み合わせは固有である。代表的な有機溶媒であるアセトンはPSを溶かす（特に発泡PSはよく溶ける）ので、識別に用いることができる。

実験2 洗濯糊から高分子化合物を取り出す

5 PVA糊からPVAを取り出す

市販の洗濯糊剤（PVA系）に使われているPVAは高分子化合物である。溶媒である水をアルコールで取り除くと、高分子が溶けにくくなって樹脂として塩析される。

- (1) 少量のPVA糊をビーカーにとり、約2倍量のエタノールを加えて約5分間ガラス棒でかき混ぜる。
- (2) ガラス棒についてくる白いものがPVAである。生成物がべたついている場合はエタノールで洗うとよい。

6 PVAc糊からPVAcを取り出す

市販の洗濯糊剤（PVAc系）に使われているPVAcは水に溶けないので、PVAを添加し

てコロイド状の水溶液にしてある。アルコールで高分子を樹脂として塩析し、流水中でもみ洗いすることによりPVAcを取り出す。

- (1) 少量の洗濯糊をビーカーにとり、約2倍量のエタノールを加えて約5分間ガラス棒でかき混ぜる。
- (2) 水をはった水槽に(1)の反応液をゆっくり流し込むと、水に不溶の樹脂が水面に膜状に広がる。
- (3) 樹脂を集め、水道の流水中でよくもみ洗いする。
- (4) 取り出した樹脂を手で温めながらよくこねてチューインガム状にし、ゆっくり引っ張って伸ばす。また、氷水に入れて冷やしたときの硬さを調べる。

7 CMC糊からCMC(カルボキシメチルセルロース)を取り出す

市販の洗濯糊剤には、CMC系のものである。CMCの構造は $R-O-CH_2COOH$ (Rはセルロースを表す)であり、セルロースのヒドロキシル基を化学修飾した化合物である。すなわち、セルロースをナトリウムで処理した後にモノクロロ酢酸を作用させると、次の化学反応式によりCMCが得られる。



ここでは、CMCをカルボン酸のカルシウム塩として不溶化して取り出す。

- (1) CMC系洗濯糊30~40mlをビーカーに取り、水酸化ナトリウム(固体)を2粒加えてよく混ぜる。
- (2) 3~5%塩化カルシウム水溶液に(1)の溶液を少しずつ加えると、小球状のCMCが生じる。

8 スライムをつくる

高分子の長い鎖が、ところどころでつながれる(これを架橋という)と、分子運動が制約されるようになり、高分子は一般に液状からゼリー状、ゴム状、さらには固形状へと硬さを増す。スライムは、PVAの分子鎖が架橋されて粘度を増したものである。

- (1) 50mlビーカーに洗濯糊を10mlとり、湯を加えて2倍に薄める。
- (2) ホウ砂(四ホウ酸ナトリウム)の飽和水溶液を20ml加え、手早くかき混ぜる。
- (3) 液が固まったら、水洗いして観察する。

実験3 高分子化合物の合成とその反応

9 PVAcの合成

6では抽出によりPVAcを得たが、ここではモノマーから重合により合成する。酢酸ビニルに重合開始剤として過硫酸アンモニウムを加えると、付加重合が起きる。

- (1) 三角フラスコに合成洗剤を1ml、過硫酸アンモニウムを0.1g、純水を30ml入れて振り混ぜ、溶解する。さらに酢酸ビニルモノマーを5ml加えて振り混ぜ、乳化させる。合成洗剤は、疎水

性の酢酸ビニルモノマーを乳化させる作用をもつ。

- (2) 三角フラスコに空気冷却管を取り付け、ゆっくりとかくはんしながら20~30分間、60~70℃に加熱する。重合反応が進むにつれて、反応液全体が白色の乳濁液（エマルジョン）になる。モノマーの沸点は73℃であるが、重合が進むにつれて沸点が上昇すると揮発性が低くなるので、冷却管に上がる液が少なくなるのが観察される。
- (3) ビーカーに氷水を500ml入れ、ガラス棒でかき混ぜながら反応液を流し出す。
- (4) ガラス棒でかき混ぜながら6 mol/lの希塩酸を50ml加える。
- (5) 冷蔵庫に一晩放置し、PVAcを十分に沈殿させる。
- (6) 上澄み液を捨て、沈殿したPVAcを吸引ろ過する。
- (7) 得られたPVAcを取り出し、ろ紙などではさんで手で押し、水分を吸いとる。白色の軟らかいPVAc樹脂が得られる。

10 PVAの合成

PVAcはエステルである。エステルは加水分解によりアルコールとカルボン酸に変化する（これをけん化という）。PVAcは、けん化によりPVAになる。

- (1) ポリ酢酸ビニルを2g、はさみで細かく切って三角フラスコに入れ、メタノールを20ml加える。
- (2) 三角フラスコに空気冷却管を取り付け、かくはん器でかくはんしながら60~70℃に加熱し、ポリ酢酸ビニルを完全に溶かす。
- (3) 6 mol/lの水酸化ナトリウム水溶液を5ml加え、60~70℃で10分間かくはんしながら加熱する。
- (4) 三角フラスコを氷水で冷却しながら、メタノールを20ml加えてかくはんする。
- (5) PVAが生じ、沈殿して綿状の固まりになるので、これを吸引ろ過で取り出す。
- (6) 得られたPVAをろ紙などではさんで押し付け、メタノールをできるだけ吸いとる。

11 PVAcとPVAの比較

PVAcとPVAは、それぞれモノマーの性質を保持している。その一例として、PVAcは水に溶けないが、PVAは水に溶ける。このことを樹脂を膜状にして観察する。

- (1) 9で得られたPVAcを1gとり、はさみで細かく切って50mlのビーカーに入れ、メタノールを5ml加える。
- (2) 熱湯で加熱しながらガラス棒でかくはんし、PVAcを完全に溶かす。
- (3) 得られた溶液をシャーレに流し出して広げ、メタノールを蒸発させる。
- (4) PVAcが薄膜状になったら、ピンセットではがし取る。
- (5) 10で得られたPVAを使い、(1)~(4)の処理をメタノールの代わりに水を用いて行い、PVAの膜をつくる。
- (6) PVAc膜の小片を切りとって試験管に入れ、水を2ml加えて加熱しながらかくはんして、

膜の変化の様子を観察する。

- (7) PVA膜についても、(6)と同じ観察を行う。PVAcの膜は水に不溶であるが、PVAの膜は水に溶けて軟化する。

12 ビニロンの合成 (ビニロンスポンジをつくる)

PVAは水溶性であるが、分子鎖の各所にあるヒドロキシル基(-OH)にカルボニル化合物を結合させる(これをアセタール化またはホルマール化という)と、水溶性が減じて水に不溶となる。これがビニロンであり、我が国で開発された合成繊維である。

- (1) 試験管にPVA(粉末)0.5gとデンプン0.3gを入れ、水5mlを加えてガラス棒でかき混ぜながら加熱、溶解してコロイド状の液をつくる。
- (2) (1)の液に濃塩酸1mlとホルマリン2mlを加え、よくかき混ぜながら加熱する。特に、突沸させないように注意すること。液は次第に粘りけを増し、白く濁ってくる。加熱をやめ、放冷すると固化する。

なお、ホルマリンの蒸気は皮膚や喉を刺激するので、反応中は換気・通風を特によくする。多量に扱う場合はドラフト中で行う。

- (3) 試験管に水を入れ、ガラス棒で固体物質をとり出して、ビーカー中の水にしばらく浸す。水の中で何回も押し洗いし、ホルマリン臭がなくなったら乾燥させる。
- (4) 生成物は、乾燥した状態ではパサパサした固体で、水を含むとスポンジ状のような弾力性を回復する。ホルマリンとの反応が不十分なものは糊状で、水に溶けやすい。

4. 参考文献

「増訂 化学実験事典」赤堀四郎、木村健二郎監修(講談社)

「たのしくわかる化学実験事典」左巻健男編著(東京書籍)

「『環境』を化学の目で見ると」日本化学会化学教育協議会編(日本化学会)