高分子化学工業におけるポーラログラフィー*

浮田 純二, 小南 次夫**

緒言

最近のポーラログラフィーに関する研究は各種多岐に渡り花々しいものがある。筆者らに与えられた題目はポーラログラフィーの高分子化学工業への応用であるが、高分子化学の領域でのポーラログラフィーの研究はいまなお微々たるものである。従来の報文より類推すれば、高分子化学者の最も興味ある問題に対する本法の応用は全く皆無に近い状態と考えられる。筆者らは数年来本法の高分子化学の領域への応用を試み若干の成果をえたと思うので、以下に述べ大方の御批判を頂きたいと思う。なお筆者らは研究の都合上、高分子化合物としてはポリビニルアルコール、単量体としては酢酸ビニルが主となるが、他の高分子化合物に対しても同様の応用ができるものと考えられる。また筆者らの研究以外の文献も大部分は省略させて頂くが、この点も合せて御了承をお願いする。

1. 単量体の分析

単量体は低分子化合物であるので、この分析に関してはかなりの文献が見られる。例えばステレン¹⁾は tetramethylammonium iodide を支持塩としてジオキサン溶媒中で半波電位 -2.35 V (v.s. S. C. E.) で還元波を示し、アクリルニトリル²⁾も同様の条件で -1.94 V (vs. S.C.E.) に還元波を示す。またメタクリル酸メチルに関しても詳細な研究²⁾があり、ベンゼン-エチルアルコール-水の 5:5:1 の容量比に 0.1 M methyltri (n-butyl) ammonium chloride を支持塩として -2.06 V に還元波を認めている。直接還元波が認められるものについては簡単であるが、酢酸ビニルの如く還元波がえられないものについては新しい考案が必要となつて来

る。この問題に関しては宇佐美氏³⁾によつて興味ある方法が見出されている。すなわち一般に不飽和有機化合物は第二水銀塩、特に酢酸第二水銀の溶液中において、水銀附加化合物を生成し、メタノール溶液中において此の反応は迅速に進む。そこで酢酸ビニルを酢酸第二水銀のメタノール溶液中にて硝酸ソーダを支持塩として本反応をポーラログラフにて研究した。その結果第1図に示す如く、 $+0.35$ V 附近の水銀波に続き -0.35 V 附近の第2波をもつポーラログラムをうる。水銀波は酢酸ビニル濃度に反比例し、第2波は正比例する。このことより第2と

第1図

※1図 酢酸ビニルの水銀附加化合物のポーラログラム

実験条件 $\text{Hg}(\text{AcO})_2$ 1.0 millimole/l

NaNO_3 0.1 mole/l

チモブルー(極大抑制剤)

0.1 millimole/l

No.	VAC millimole/l
1	0
2	0.2
3	0.4
4	0.6
5	0.8

* Polarography in the High Polymer Industry

** Junji UKITA and Tsugio KOMINAMI,

倉敷レイヨン富山工場

波は酢酸ビニルの水銀附加化合物の還元波であると考えられる。従つてそれぞれの還元波より酢酸ビニルの定量が可能である。

単量体のポーラログラフ波は、重合の際のモノマーの消費量共重合の際のそれぞれのモノマーの消費量より共重合反応の解析等に使用することが可能であり、また重合物中に微量残留するモノマーについても定量できる。

2. 不純物の分析⁴⁾

重合反応においては、単量体中に存在する微量の不純物が重合の禁止剤あるいは連鎖移動剤として作用し、重合反応を混乱させるばかりでなく、生成重合物の重合度を下げたり、生成重合物中に活性基を導入し、後の重合物の性質に相違を来す場合が多い。例えば酢酸ビニル中に

は、酢酸、アセトアルデヒド、ワロトンアルデヒド、アセトン、モノビニルアセチレン、ジビニルアセチレンなどが存在すると考えられ、そのうちで酢酸、アセトンは重合にあまり影響なく、アセトアルデヒドは連鎖移動剤として作用し、重合度を下げ、ポリビニルアルコール (P. V. A.) 中にカルボニル基を与える。クロトンアルデヒドは重合速度、重合度共に下げ、アセトアルデヒドに比し影響は大きい。さらにアセチレン重合物であるモノビニルアセチレン、ジビニルアセチレンなどの影響は大きく、極微量にても重合を著しく遅延せしめる。これらの不純物は大部分ポーラログラフ波を与え、第1表の如き半波電位を示す物質であり、ポーラログラフにて定量可能であると考えられる。

そのうちでクロトンアルデヒドについて若干

第1表 不純物の半波電位

物 質	$\pi/2$	条 件
アセトアルデヒド	-1.49 -1.65	pH 7 pH 12
アセトン	-2.20	0.025N tetramethylammonium iodide
クロトンアルデヒド	-1.06	pH 4.13 McIlvaine buffer
モノビニルアセチレン	-2.40 -2.58	0.05M tetraethyl ammonium bromide 75% dioxane solution
ジビニルアセチレン	-2.07 -2.55	同 上

述べれば、工業用酢酸ビニル中にはクロトンアルデヒドが0.003%程度存在する。高分子化学

第2表 クロトンアルデヒドの還元波に対する pH 値の影響

実験条件 N_2 置換時間15mins 温度 $25 \pm 0.1^\circ C$
メタノール50% クロトンアルデヒド
 $0.418 \times 10^{-3} \text{ mol/l}$ Sens 1/20

No.	pH	$\pi/2$ Volts (vs.S.C.E.)	id (μA)	緩衝液
1	1.90	-0.979	0.724	}Sørensen
2	3.12	-1.064	0.685	
3	4.13	-1.063	0.633	
4	5.09	-1.185	0.508	}McIlvaine
5	6.64	-1.373	0.475	
6	7.85	-1.424	0.453	
7	8.90	-1.430	0.400	
8	9.88	-1.483	0.108	}Sørensen
9	10.80	-1.548	0.076	

の領域でのポーラログラフの特徴は微量にても精度よく定量できることで、この点に関しては他の機器の到底及ばない点である。クロトンアルデヒドの還元波に及ぼす pH の影響及び濃度と波高の関係を第2、3表に示しておく。濃度

第3表 クロトンアルデヒド濃度と波高の関係

実験条件 N_2 置換時間15mins 温度 $25 \pm 0.1^\circ C$
pH3.9 メタノール50% Sens. $\frac{1}{20}$
 $m = 0.50 \text{ mg/sec}$, $t = 3.75 \text{ sec}$.

No.	クロトンアルデヒド ($\text{mol/L} \times 10^3$)	id (μA)	id/C
1	1.0	1.598	1.598
2	0.8	1.264	1.580
3	0.6	0.957	1.596
4	0.4	0.616	1.540
5	0.2	0.313	1.564
			1.576

波高に関しては充分比例性が認められ、また定量は酸性領域がよい。また酢酸ビニル酢酸が共存していても定量の邪魔にならない。

アクリルニトリルにおいても同様な不純物が認められているので、一般にビニル単量体の不純物の分析にはポーラログラフが最適かと考えられる。

3. 触媒の分析及び触媒機構の開明に対する応用

ビニル重合の触媒としては一般に過酸化物あるいはアゾ化合物が使用されている。特にアゾ化合物例えば 2,2'-azo-bis-isobutyronitrile の分解は一次反応で、溶媒の種類、濃度に関係なく一定であり、過酸化ベンゾイルのごとく、induced decomposition が起らないとされ、ビニル重合の触媒として賞用されているものである。このものの分析あるいは分解反応の研究には主として脱窒素反応が用いられ、面倒でもあり長時間を要する。しかるにポーラログラフ法を用うれば、精度よくこれらの検討が行いうる。メタノール50%含有の pH4.6 の Sørensen 緩衝液で半波電位 -1.44 V に還元波があり定量に使用しうる⁵⁾。

次に過酸化ベンゾイルもポーラログラフにて簡単に定量しうるが、最も興味ある例はポーラログラフを Redox 触媒機構の研究⁶⁾ に使用した場合である。一般に還元剤共存下の酸化剤あるいはその逆の場合のそれぞれの定量は普通の分析法では困難な場合が多い。ところがポーラログラフでは $\text{Fe}^{3+} + \text{H}_2\text{O}_2$ 系におけるごとく Kinetic Current があらわれない場合はそれぞれの定量が可能となってくる。例えばベンゾイン (BzH_2) - 過酸化ベンゾイル - 第2鉄の Redox 触媒系のポーラログラムは第2図に示す如く、それぞれの定量が可能であり、この触媒系では次の反応が起つて、ラジカルが発生することが明かになった。

ここに POOP は過酸化ベンゾイル、Bz はベンジル、 $\text{PO}\cdot$ はラジカル、 PO^- はイオンである。

第2図

カ2図 過酸化ベンゾイル、第2鉄、ベンゾイン及びベンジル共存下のポーラログラム

次にアミン-過酸化ベンゾイル系も Redox 触媒を形成する。例えばジフェニルアミンと過酸化ベンゾイルでは次の反応が起る。

この証明としては反応生成物中にテトラフェニルヒドラジン ($(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{NN}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$) の存在を調べればよいのであるが、テトラフェニルヒドラジンはトルエン中で熱すればジフェニルアミノラジカルに解離する。

これに NO を反応せしめると、両者は容易に結合して N-ニトロソジフェニルアミンとなる。

これをポーラログラフにて定量することによって、上記反応の正しいことがわかった。なお N-ニトロソジフェニルアミンは50%メタノール含有の pH4.8 の Sørensen 緩衝液中で半波電位 -0.91 V に還元波を示す。

この方面の研究も今後の発展が期待される。

4. 高分子化合物の化学構造の開明に対する応用

重合物の化学構造を調べ、その挙動を明かに

することは困難な問題である。特に重合物中に存在する微量の活性の基が反応することによつて、同一の重合物と考えられるものが、その物性においてかなり相違する挙動を示す場合が多いので、この問題は重要である。また重合物の化学構造より、その生成反応を推定あるいは確定することは重要な興味ある研究である。筆者らはポリビニルアルコール (P.V.A.) 中に存在する微量の基を順次ポーラログラムにて定量し P.V.A. の化学構造をかなり明瞭にすることができたので以下述べようと思う。この問題に対するポーラログラムの研究は現在迄殆んど手をつけて居られない状態であるので、P.V.A. は勿論他の重合物 (天然繊維素も含めて) に適用することによつて発展が期待しうると考えられる。

1) P.V.A. 中のカルボニル基について

P.V.A. 中のカルボニル基は直接ポーラログラムにかからないので新しい考案が必要である。筆者らの方法はパラニトロフェニルヒドラジンを反応させヒドラゾンとし、結合ヒドラジンを加水分解し、遊離のヒドラジンを定量することによつてカルボニル基を定量する方法である。ここで注意すべきことは重合物に結合せる分子と遊離のそれとは著しく還元波の波高が相違することである。前者の波高が低いので、これは恐らく両分子の拡散恒数が相違するためと考えられる。従つて高分子物に結合せる分子をそのままポーラログラムにて定量することはできないので、一旦結合分子を高分子物より分離した後定量することが大切である。このことは従来認められていないので注意すべきことである。この証拠として次に述べよう。ヒドラゾン加水分解には次の平衡関係が存在し、これが pH によつて著しく影響をうける。

すなわち酸性領域では pH が低くなると平衡は左に高くなると右は傾くわけである。また P.V.A. パラニトロフェニルヒドラゾンのポーラログラムの波高に及ぼす pH 値の影響は第3図に示す如く、pH 値が低くなるに従つて高く

なっている。ところが第4表に示す如くヒドラ

第 3 図

第3図 P.V.A.パラニトロフェニルヒドラゾンのポーラログラムの波高に及ぼす pH 値の影響

ジン単独では pH 値によつて波高は変化しない。以上を総合して上述の結論がえられたわけである。

第4表 パラニトロフェニルヒドラジンのポーラログラムに及ぼす pH 値の影響

ヒドラジン $0.2 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$, ゼラチン 0.02%
メタノール 10% 含有 $m\%t\% = 1.34 \text{ mg}\% \text{ sec}^{-1}$
 $\frac{1}{2}$, 25°C

pH (Sørensen 緩衝液)	$\pi/2$ Volts (vs. S.C.E.)	id (μA)
2.1	-0.33	1.956
3.9	-0.43	1.992
6.1	-0.57	1.992

次に筆者らの常用している方法を記す。まず精製、乾燥せる P.V.A. 1g を精秤し、これを Walpole 緩衝液 (pH 5~6) 31cc に溶解し、パラニトロフェニルヒドラジン $0.82\text{g}/100\text{cc}$ CH_3OH 溶液 8g (約 10cc) を加え (P.V.A. の沈澱がでないように) 内容 20cc 試験管に入れ、窒素下にて封ずる (空気下ではヒドラジンの沈澱がでる)。次に上記処法でヒドラジン $\frac{1}{2}$ 量のものを作成する。これらを 30°C の恒温槽にて 2 日間浸漬する。恒温槽より引き上げ、P.V.A. をメタノールにて析出せしめ、細かく粉碎する。次にソックスレー抽出器にて 10 時間以上メタノ

ール洗滌を行い洗滌終れば室温にて一昼夜風乾し。さらに五酸化燐のデンケーター中で乾燥する。以上が P.V.A. ヒドラゾンの作製法である。次に P.V.A. ヒドラゾンを約0.4g 水12ccに加え、100 cc容量の三角フラスコに逆流コンデンサーを附し溶解する。溶解後濾過し、その内5 ccをとり、濃度測定に供する。さらに5 ccを他の試験管にとり、2NHCl 5ccを入れ、30°Cにて2時間加水分解する。終ればその5 ccをとり Sørensen 緩衝液 (pH=1.2) 5 ccを加える以上でポーラログラフによる分析試料が調製された。ポーラログラフ撮影の際は酸素波に対して特に注意する必要がある。ニトロ還元波と完全に一波となるためである。カルボニル基の絶対量を求めるには、上記のごとく反応せしめたヒドラジン量の相違する二試料より平衡計算によつて求める。これに関しては例えば小方訳：物理有機化学解説 331 ページを参照されたい。

なお極大抑制剤を入れる必要はなく P.V.A. がその役目を果す。

以上の方法で重合時アセトアルデヒド存在の下での生成 P.V.A. のカルボニル基量を測定した結果を第5表に示す。

第5表 重合時のアセトアルデヒド添加量とカルボニル基量との関係

重合条件 原料モノマー, アセトアルデヒド0.015%

B. P. O. 0.1%, 重合温度57.5°C

CH ₃ CHO 添加量	重合時間 時 分	重合率 (%)	P _{AC}	P _A	カルボニル基 (mol%)
0	2 00	27.0	4050	2590	0.027
0.25	3 20	28.0	1850	1590	0.072
0.50	3 20	28.0	1140	1130	0.105
1.00	3 20	27.0	620	630	0.177

ここに P_{AC} はポリ酢酸ビニルの重合度, P_A は P.V.A. の重合度である。

その結果アセトアルデヒドの連鎖移動反応は次の反応で起ることが明かとなった。

また筆者ら⁸⁾は空気中および窒素中で P. V. A. の熱処理を行い、空気中ではカルボニル基

二重結合とともにますことを認め、次の酸化機構を推定した。

2) P.V.A. 中のカルボキシル基について⁹⁾

酢酸ビニルの塊状重合あるいはそれに近い重合条件では、生長中の分子とポリマーあるいは

モノマー分子のアセチル基の CH₃ の H の間に連鎖移動が起る。そして生長中の分子は安定化し、アセチル基の部に新しいラジカルが生成

する。アセチル基の CH_3 で活性化されたラジカルから生じたポリマーは鹼化後カルボキシル

基を一端に持つことになる。

このカルボキシル基の定量は桜田、吉崎¹⁰⁾の

(ポリマーへの連鎖移動)

(モノマーへの連鎖移動)

行つた電導度滴定によつても求められるが、ポーラログラフにても定量可能である。その方法は P. V. A. にカルシウムを吸着せしめ、このカルシウムをポーラログラフで定量するのである。カルシウムの還元波は水溶液媒中では -2.3 V 附近にゼラチン等では抑制されない特有の極大を伴い定量には不適である。そこで Pribil¹¹⁾ らが行つた方法を用い、 Zn 波に変えて測定す。P. V. A. の試料をソックスレーにて十数時間メ

タノール洗滌し酸性メタノール溶液にて酸処理しカルボキシル基をフリーとなし、酢酸カルシウムを吸着せしむ。次に PVA—カルシウム塩を塩酸にて加水分解し、Pribil の方法でカルシウムを定量し P.V.A. のカルボキシル基を求めるのである。この方法で種々の P.V.A. のカルボキシル基を定量した結果を第 6 表に示す。この結果は電導度滴定で求めたものと大体一致する。

第 6 表 酢酸ビニルの重合条件と P. V. A. のカルボキシル基量

No.	重 合 型 式	触 媒	触媒濃度 (%)	重合温度 (°C)	重合率 (%)	P _{AC}	P _A	カルボキシル基含量 (mol%)	1 分子当りのカルボキシル基数
1	塊 状	A.Z.N.	0.005	60	12	6310	4320	0.028	1.21
2	塊 状	A.Z.N.	0.005	60	52	9120	4295	0.031	1.33
3	塊 状	A.Z.N.	0.005	60	90	24550	3170	0.046	1.45
4	塊 状	B.P.O.	0.06	60	93	16600	3055	0.055	1.68
5	メタノール溶液 30%	B.P.O.	0.05	60	51	—	1400	0.033	0.46
6	メタノール溶液 5%	B.P.O.	0.04	60	高収率 90% 以上	—	1530	0.066	1.01

A.Z.N. = 2,2'-azo-bis-isobutyronitrile

B.P.O. = 過酸化ベンゾイル

3) P.V.A. 中の 1, 2 グリコールについて¹²⁾

P. V. A. の基礎構造は Marvel¹³⁾ らが証明した如く次の head to tail 型である。

しかし Flory¹⁴⁾ らは 1, 2 グリコール結合を酸化分裂させる過沃素酸を用い、P.V.A. の崩壊の実験を行い、崩壊前後の P.V.A. の平均重合度から分裂された結合の数を算出し、P.V.A. は 100 個のビニル基あたり 1.23 個から 1.95 個の

1, 2 グリコール結合すなわち head to head 結合を有することを明かにした.

筆者らは消費された過沃素酸をポーラログラフにて定量することによつて, Flory と全く同一の結論に到達した. 過沃素酸は約 0 V 附近と -1.5~1.7V 附近との 2 個の還元波を与える. それぞれの還元波は

であり, P. V. A. の 1, 2 グリコールの定量には第 1 波で行う.

またポリ酢酸ビニルをラジカル源と反応せしめ架橋化した場合, 次の反応が起れば, 当然 1, 2 グリコールが増加するはずであり, 測定の結果はポリ酢酸ビニルの第 3 級水素の反応する可能性のあることを認めた.

結 言

以上如くポーラログラフは高分子化学の領域においても非常に利用価値が大きいので, 筆者らの行つた重合物以外にも本法の応用ができると考えられるものが多い. 今後の発展が期待される所であり, 大方の御批判, 御検討を頂きたいと思う.

文 献

- 1) I. M. Kolthoff: Polarography Vol. II p. 635, 719 (1952)
- 2) R. J. Lacoste: Anal. Chem., **28**, 983 (1956)
- 3) 宇佐美: 分析化学投稿中

- 4) 桜田編: ポリビニルアルコール, P. 57 (1955)
 - 5) 浮田, 高山, 小南: 高分子化学, **11**, 233 (1954)
 - 6) 浮田: 高分子化学, **10**, 358, 381 (1953)
 - 7) 浮田, 高山, 小南: 高分子化学, **11**, 176, 212 (1954)
 - 8) 浮田, 宇佐美, 小南: 高分子化学, **11**, 300 (1954)
 - 9) 井本, 浮田, 小南: 高分子化学投稿中
 - 10) 桜田編: ポリビニルアルコール, P. 1, 422 (1955)
 - 11) R. Pribil et al.: Collection, **19**, 252 (1954)
 - 12) 井本, 浮田, 小南: 高分子化学投稿中
 - 13) C. S. Marvel et al.: J. Amer. Chem. Soc., **60**, 1045 (1938)
 - 14) P. J. Flory et al.: J. Polymer Sci., **3**, 880 (1948)
- [1956-8-25 受理]

「生化学とポーラログラフ」講演要旨集の残部が少々あります。御希望の方は当委員会に御申込み下さい。実費 1 部 400 円, 送料 30 円 (本誌 4 巻 1 号会告参照)。