報 文

ポリ酢酸ビニルエマルジョンの毛管クロマトグラフィー

林 貞 男・中野千世子・本山 卓彦

高分子化学工業株式会社・研究所 (大阪府寝屋川市仁和寺 434)

Capillary Chromatography of Polyvinyl Acetate Emulsions

Sadao HAYASHI, Chiyoko NAKANO and Takuhiko MOTOYAMA

Research Laboratory, High Polymer Chemical Industries, Ltd.

(434 Niwaji Neyagawa Osaka)

Abstract

Polyvinyl acetate emulsions stabilized with soap have a considerable resistance against the coagulation due to the addition of sodium sulfate solution. These coagulation behaviours have been easily observed by means of capillary chromatography.

In case of emulsions stabilized with nonionic soaps of polyethylene oxide type, the stabilization effect was found to increase with increase in chain length of ethylene oxide in the soap, and also found that lauryl ether type soaps had better effect on the stability than nonylphenyl ether type.

1 緒 言

ポリ酢酸ビニル (PVAc) エマルジョン (Em) の希薄水溶液に口紙を立てると、水溶液が毛管現象で吸い上げられると同時に、PVAc 粒子も水溶液とほぼ同じ高さまで上昇する。これは口紙が水中で負に帯電し、PVAc 粒子も同じく負に帯電しているために、相反脱しあって、疎水性粒子が口紙に吸着されずに水の流れにつれて進むためであると考えられる。Em にボウ硝を添加していくと、粒子表面の電荷が中和されてゼータポテンシャルが低下し、粒子同志の凝集が起こるようになる。このような状態では、粒子は水溶液とともに口紙を上昇することができなくなる。ところが乳化剤が共存する系では、Em は塩に対して乳化剤の作用に基づいて変わった挙動を示すことを知った。そこで、この原理を利用して、PVAcEm の塩に対する凝析挙動と、ラウリルエーテルポリエチレンオキシド (LPEO) とノニルフェニルエーテルポリエチレンオキシド (NPEO) 系非イオン乳化剤の作用について検討した。

2 実験試料および試薬

2.1 PVAcEm の作成

実験の都度規定する。ただし、重合触媒は過硫酸カリウム (KPS) を使用した。反応条件はすべて反応温度 65°C, 反応時間 1 時間半のかきまぜ法に従った。

2.2 乳 化 剤

非イオン: LPEO および NPEO の各種エチレンオキシド (EO) 付加モル数の異なるものを試料とした。

陽イオン: アルキル第四アンモニウム塩。

陰イオン: ソジウムラウリルサルフェート。

2.3 ヨウ素水溶液

ヨウ化カリウム 0.26 g を 100 ml の水に溶解し、これにヨウ素 0.13 g を溶解する。

2.4 クロマト用口紙

幅 1.5 cm, 長さ 15 cm の長型の東洋濾紙 No. 52 を使用した。

3 実験方法

希薄 Em 水溶液の一定量を図-1 のように、トルビーカーにとり、これに長型口紙を立てる。

図-1 Em の毛管クロマト法

液面より水溶液が 10 cm 上昇した後、口紙をとり出し、乾燥してヨウ素水溶液を吹きつける。PVAc 粒子が存在する個所は赤カッ色を呈する^{1), 2)} (図-1 参照)。PVAc とヨウ素の呈色反応は感度も良好である³⁾ ので

PVAc 粒子の上昇を十分に判定することができる。

水溶液の上昇位を y , PVAc 粒子の上昇位を x とすると, PVAc 粒子の上昇率 (R_h) は次式で表示される。

$$R_h = \frac{x}{y}$$

4 実験結果および考察

4.1 PVAc 粒子表面の電荷の検討

PVAcEm はつぎの処方で作成した。

酢酸ビニル	10%
1% KPS 水溶液	5 "
乳 化 剤	2 "
水	83 "
全 量	100%

ただし, 陽イオン乳化剤使用の場合は, Em の安定剤としてポリエチレンオキシド (PEO) の分子量 3,000 のものを 2% 添加した。PEO は PVAcEm の化学的安定性には後述するようになんら影響を及ぼさない。

毛管クロマト処方は生成した 10% Em を固形分 0.5% に希釈し, これを 3 ml とり, さらに水 2 ml を加えて全量 5 ml としたものを試料とした。

得られた PVAc 粒子表面電荷と R_h との関係は表-1 のようである。

表-1 PVAc 粒子表面電荷と R_h

	乳化剤なし	非イオン	陽イオン	陰イオン
粒子径	大	>	>	小
R_h	0.98	0.98	0.22	0.98

ただし粒子径は濁度より推定した。

Em の粒子径は, 乳化剤なしの場合が最も大きく (約 0.1μ) 非イオン, 陽イオン, 陰イオンの順に小さくなる。非イオンと陽イオンの間の差は特に大きい。 R_h については陽イオンが著しく小さく, 他は同じであった。粒子表面電荷が正であると, 粒子が口紙に吸着されて低い R_h を示すためと考えられる。したがって粒子電荷が正の場合は毛管クロマト法は適用することができない。しかし非イオンおよび陰イオン (乳化剤なしの場合も含む) の場合は粒子径が口紙の毛細管に比べて十分小さいので, 粒子径に多少の差はあっても同一の挙動を示すものと考えても差しつかえないと思われる。

4.2 非イオン乳化剤の作用評価

非イオン乳化剤の EO 付加モル数が PVAcEm の化学的安定性についてどのように影響するかを検討した。

PVAcEm の作成はつぎの処方に従った。

酢酸ビニル	10%
1% KPS 水溶液	5 "
水	85 "
全 量	100%

生成した 10% Em を固形分 0.5% に希釈し, つぎ

の毛管クロマト処方に従って乳化剤の変化量に対する R_h を測定した。

毛管クロマト処方	
0.5% PVAcEm	3 ml
乳化剤水溶液	1 "
1.5% ボウ硝水溶液	1 "
全 量	5 ml

一般に乳化剤濃度と R_h の関係は図-2 のような曲線が得られる。

図-2 Em に対する乳化剤濃と R_h の関係

Em は乳化剤がないときは, ボウ硝を添加していくと粒子表面の電荷が中和されてゼータポテンシャルを低下し, 粒子同志の凝集が起こるようになる。このような状態では, 粒子は水溶液とともに口紙を上昇することができず低い R_h を示す。乳化剤がわずかでも存在すると, ボウ硝によって粒子表面のゼータポテンシャルが低下しても, 乳化剤による水和層のために口紙に吸着されずに高い R_h を示すようになる。その R_h の増加率は乳化剤の少ない範囲では大きく, ある濃度以上ではほぼ一定の低い増加率を示す。 $R_h=1.0$ は Em が乳化剤によって, 塩に対し完全に保護されたときであると考えられるので, $R_h=1.0$ に要する乳化剤量を求めて, その量を比較し, 乳化剤の作用効果を評価した。

LPEO と NPEO について得られた結果は図-3,4 に示す。PEO の結果も同じく図中に示す。

図-3 Em に対する LPEO 量と R_h の関係

いずれも EO の付加モル数が増加すると, Em を完全に安定化させるに要する乳化剤のモル数は少なくともすむ傾向にある。この関係を図示すると図-5 のようである。PEO はまったく PVAcEm を安定化しない。

本実験の EO 付加モル数の範囲では LPEO は NPEO よりも少ないモル数で Em を安定化している。これら

図-4 Em に対する NPEO と R_h の関係 図-5 EO 付加モル数と $R_h=1.0$ に要する乳剤濃度との関係

の曲線は双曲関数として表示できると考えられるので、EO の付加モル数を X 、 $R_h=1.0$ に要する乳剤のモル濃度を Y とすると次式を仮定することができる。

$$Y = AX^{-n} + B$$

ただし、 A, B, n は常数である。

実験値を用いて、べき関数のあてはめ法にしたがって常数を求めると表-2 のようである。

表-2 常数 A, B, n の値

常数	A	B	n
乳剤			
LPEO	7.6×10^{-5}	2.0×10^{-5}	1.0
NPEO	4.8×10^{-4}	3.1×10^{-5}	1.7

LPEO は NPEO に比べて常数 A, B, n はいずれも小さな値である。

EO 付加モル数 X が十分大きければ、 Y の値は常数 B に収斂すると考えられるので、常数 B が乳剤自己の持つ PVAcEm を保護するに要する最小量となる。この最小量で PVAcEm を安定化する乳剤が、親油基を同一とした一連の乳剤中、保護作用の最大能力 (100%) を有すると仮定して、上記の常数を使って各 EO を付加した乳剤の保護作用の能力を計算すると表-3 のようである。

表-3 各 EO 付加物の保護能力 ($B \times 100/Y$)

乳剤	LPEO (%)	NPEO (%)
EO 付加モル数		
5	12	8
10	21	25
20	34	51
30	43	69
40	51	79
50	59	82
100	71	94
∞	100	100

両者を比較すると、いずれも EO の付加モル数の増加につれて、PVAcEm の保護能力も増加するが、LPEO は EO の 100 モル付加物で自己の 71% と低い能力しか発揮しないのに対し、NPEO は 94% と自己の最大能力に近い値を示す。この関係を図示すると図-6 のようである。

図-6 EO 付加モル数と保護能力

図-6 から明らかなように、保護能力は EO の付加モル数が 50 モル程度までは、いずれも高い増加率を示すが、50 モルを過ぎるとその増加率は低くなる。これらのことから EO の付加モル数の極度に高い乳剤を使用することは、PVAcEm の化学的安定性を増大することはできても、その効果の割合は、EO の付加モル数が 50 前後の乳剤に比べてあまり大きな値を期待することはできない。

4.3 PVAcEm の凝析挙動

4.3.1 触媒の影響

触媒が水溶性であるために、ポリマーの末端は親水基であると考えられる^{4), 5)}。したがって触媒量が多くなれば粒子表面は多くの親水基が存在すると予想される。一般に触媒量が多いと Em の化学的安定性は良好であるといわれている⁴⁾。そこで触媒量と R_h の関係を求めてみた。

PVAcEm の作成は樹脂濃度を 10% 一定とし、触媒量だけを変えてつぎの処方に従った。

	酢酸ビニル (%)	1% KPS 水溶液 (%)	水 (%)	全 (%) 量
No. 1	10	10	80	100
" 2	10	30	60	100
" 3	10	60	30	100

生成した 10% Em を固形分 0.5% に希釈し、つぎの毛管クロマト処方にしたがって塩に対する R_h の変化を調べた。

毛管クロマト処方	
0.5% PVAcEm	3 ml
水	2~0 "
ボウ硝水溶液	0~2 "
全 量	5 ml

得られた結果は図-7 に示す。

図-7 R_h に及ぼす触媒量の影響

一般にいわれている凝析値は $R_h \neq 0$ の塩の量で表示されたものである。添加触媒量が多いほど Em の凝析値は良好である。最初塩の添加で R_h はいずれも急激に低下するが、これは多分粒子表面の負の電荷が塩によって中和されてゼータポテンシャルが低下していく過程であると思われる。 $R_h \neq 0.2$ ではいずれも平な R_h を示しているが、この解釈は粒子表面に形成された水和層と考えられる。すなわち、触媒量が増すと、粒子表面の水和層が増加し、Em が安定化されていると考察される。

4.3.2 乳化剤の前、後添加の挙動

乳化剤として EO 付加モル数 50 の LPEO を使用して、PVAcEm の重合前と重合後の添加について、乳化剤の挙動を比べた。

PVAcEm の作成処方はつぎのようである。

A 前添加処方	
酢酸ビニル	10%
乳 化 剤	1 "
1% KPS 水溶液	5 "
水	84 "
全 量	100%
B 後添加処方	
酢酸ビニル	10%
1% KPS 水溶液	5 "
水	84 "
乳化剤 (重合後添加)	1 "
全 量	100%

図-8 R_h に及ぼす乳化剤の添加法の影響

両者についての塩の濃度に対する R_h の関係は図-8 のようである。

塩に対する R_h の変化は、塩の添加量が少ないところではいずれもほぼ同じであるが、ある量に達すると乳化剤の後添加の場合は R_h の急激な低下を起こして凝析する。前添加の場合は、後添加の凝析に要した倍以上の塩の添加でも高い R_h を保持し急激な低下は見られない。

一般には粒子径が小さいと表面積もそれにつれて多くなることから、Em は不安定となる。乳化剤の前添加の場合は、後添加の場合に比べて粒子径は小さいので不安定と考えられる。しかし実際は逆であり、乳化剤の前添加 Em は後添加 Em に比べて極端に安定である。

つぎに乳化剤を減じた場合について上記の傾向を調べた。その結果は図-9, 10 に示す。

図-9 R_h に及ぼす前添加乳化剤量の影響

図-10 R_h に及ぼす後添加乳化剤量の影響

乳化剤の前添加の Em は、乳化剤を減じても塩に対する R_h の急激な低下はみられない。後添加 Em はもちろん乳化剤が減るとそれにつれて塩の添加量の少ないところで R_h を低下する。

以上のことから、前添加乳化剤の PVAcEm に対する挙動は、乳化剤の親油基部分が PVAc 粒子の内部に入り込んでいるか、あるいは三浦⁹⁾ が述べているようにグラフト重合し、粒子内に存在するため塩に対して容易に粒子より脱落しない状態にあると推察される。一方後添加乳化剤の挙動は、乳化剤が PVAc 粒子表面に単なる吸着機構であるために、塩によって容易に脱落する状態にあると考えられる。したがって図-10に見られるように、乳化剤なしの PVAcEm に対し、凝析値はそれほど期待は持てない。しかし乳化剤の添加で高い R_h が得られることからわかるように、平常の状態では粒子表面に水和層が形成されて、かなり安定な状態にあるものと

思われる。

本文の概要について昭和 38 年 4 月 1 日、日化第 16 年次大会で発表した。
(昭和 38 年 5 月 4 日受理)

文 献

- 1) 稲垣, 樹脂加工, **5**, 494 (1956)
- 2) F.D. Hartley, *J. Polymer Sci.*, **34**, 397 (1957)

- 3) 林, 奥村, 分析化学, **11**, 1309 (1962)
- 4) 岡村, “乳濁液の合成とその応用”, p. 101 (1949), 高分子化学刊行会 (京都)
- 5) D.H. Napper, A.E. Alexander, *J. Polymer Sci.*, **61**, 127 (1962)
- 6) 三浦, 本誌, **10**, 422 (1961).

高級アルコールに関する研究 (第 1 報)

$C_{12} \sim C_{18}$ アルコールのペーパークロマトグラフィー

向井克憲・橋本 皓・依田憲郎

大阪府立大学農学部農芸化学教室 (堺市大仙町)

Studies on Higher Alcohols. I.

Paper Chromatography of $C_{12} \sim C_{18}$ Normal Alcohols

Katsunori MUKAI, Akira HASHIMOTO and Norio YODA

University of Osaka Prefecture College of Agriculture (Taisen-cho, Sakai-shi, Osaka)

Abstract

Authors investigated the separation of even-numbered ($C_{12} \sim C_{18}$), normal aliphatic alcohols by means of reversed phase paper chromatography.

Liquid paraffin or kerosene (bp 185~215°C) was used for the stationary phase, and various concentrations of aqueous acetic acid as the mobile phase. The chromatogram was allowed to run on Toyo-roshi No. 2 paper at 6~8°C.

It was found that kerosene was better for the stationary phase than liquid paraffin and mixtures of the alcohols could be separated satisfactorily by employing 80~95% acetic acid as the developing agent.

1 緒 言

高級アルコールは、脂質の不ケン化物中に常成分として存在するが、同族間の分離が困難であるため、化学的性質の把握が明白でないものもある。殊に高級アルコール類がいかなる生化学的な役割を果たしているかについては十分解明されていない。

著者らは、天然に広く存在する高級アルコール類を精査し、それが果たす役割の解明を目的として、本研究を始めた。その第 1 報として既知のアルコールについてペーパークロマトグラフィーによる分離検出を試みた。

高級アルコールのペーパークロマトグラフィーについての報告は少ない。既往の研究^{1), 2), 3)}では、高級脂肪酸の分野にみられるように逆相法によるのが有力とされている。たとえば Kaufmann ら³⁾はウンデカンを固定相に用い 85% の酢酸水溶液により展開している。周知のようにウンデカンは高価である。よって著者らは同系列である流動パラフィンおよびケロシンを固定相に用い、また国産の口紙を使用した場合にもはたして分離が可能かどうかについて検討した。

2 実 験

2.1 供試アルコール

下記の 6 種をガスクロマトグラフィーで精製し、おのをおの 10 mg/ml になるようにベンゼンに溶かした。

カプリルアルコール	$CH_3(CH_2)_8OH$
ラウリルアルコール	$CH_3(CH_2)_{11}OH$
ミリスチルアルコール	$CH_3(CH_2)_{12}CH_2OH$
セチルアルコール	$CH_3(CH_2)_{14}CH_2OH$
ステアリルアルコール	$CH_3(CH_2)_{16}CH_2OH$
オレイルアルコール	$CH_3(CH_2)_7CH : CH(CH_2)_7CH_2OH$

2.2 固 定 相

10% 流動パラフィン *n*-ヘキサン溶液およびケロシン留分 185~215°C を使用した。

2.3 移 動 相

各濃度の含水酢酸溶液 (ケロシン飽和) を用いた。

2.4 口 紙

すべて東洋濾紙 No. 2 を用いた。流動パラフィンを、固定相とする場合は口紙を、2×40 cm に切り、固定相