過酸型ポリマー (第3報)

過酸型ポリ-*p*-ビニル安息香酸の製造とそのエポキシ化への利用

高 木 徹・小 林 稔

名古屋大学工学部 (名古屋市中種区不老町)

Peracid Type Polymer. III.

Preparation of Peracid Type Poly-*p*-vinyl Benzoic Acid
and its Application to Epoxidation

Tōru Takagi and Minoru KOBAYASHI

Faculty of Engineering, Nagoya University (Chikusa-ku, Nagoya)

Authors synthesized poly-*p*-vinyl benzoic acid-ion exchange resin which was converted to the peracid type resin by using hydrogen peroxide and methanesulfonic or *p*-toluenesulfonic acid. The peracid type resin of oxidation capacity 2.13 meq/g was obtained and the conversion of COOH to COOOH was 48.4% in the best condition. The conversion of COOH to COOOH increased from 15 to 30% with increase in the cross-linking degree from 1 to 41%. The conversion rate was relatively slow as comparing with that observed in the case of peracid type XE-89, but the loss in the conversion was little. The stability in the air was better than that in the case of peracid type XE-89, but worse at 40°C in benzene, methanol and dioxane. Cyclohexene and methyl oleate were epoxidized by the peracid type resin in the yields of 50~60%.

1 緒 言

Helferich らはカルボキシル基とスルホン基を持つ二官能性陽イオン交換樹脂を合成し、これを過酸化水素水溶液で過酸化した樹脂が二重結合の酸化に利用できることを報告している。ところがこの樹脂では含有されるスルホン基の影響で、最初生成したエポキシ環が開いたジヒドロキシ化合物を酸化生成物として与える欠点のあることがわかった^{1),2)}。著者らは前報までに、スルホン酸-過酸化水素試薬を用いて市販メタクリル酸型イオン交換樹脂が過酸化されうること、得られた過酸型樹脂が不飽和化合物のエポキシ化に利用でき、その場合にほとんどジヒドロキシ化合物が生成しないことを報告した^{3),4)}。ところが、市販メタクリル酸型イオン交換樹脂のうちの Amberlite XE-89 は過酸化が容易で酸化容量の高い樹脂を与えるが、過酸化過程における樹脂の損失が大きく、安定が悪く、保存性が劣る欠点が認められた。

このために、橋カケ度および合成条件の明らかなカルボン酸型樹脂を実験室的に合成し、その過酸型樹脂の調整ならびに性質の検討を行ない、過酸型樹脂の実用的利用に関する研究を行なっている。この報告では酸化に対して比較的抵抗性を持つとされている⁵⁾ ポリスチレン骨格を持つ、ポリ-*p*-ビニル安息香酸型イオン交換樹脂の

過酸化と得られた過酸型樹脂による不飽和化合物のエポキシ化について研究した結果を報告する。

2 実 験

2・1 ポリ-*p*-ビニル安息香酸型イオン交換樹脂の合成2・1・1 *p*-ビニル安息香酸の合成

文献⁶⁾により合成。

β -ブロムエチルベンゼン⁷⁾ : スチレン 50 g (0.48 mol), ラウリルペルオキシド 3.87 g (0.009 mol) を *n*-ヘキサン 500 ml に溶解し、これに乾燥臭化水素を室温で、約 4 hr 吹き込み、重量増加により計算所要量の臭化水素の付加を認め、吹き込みを中止した。生成物を減圧下 8.5 mmHg で蒸留して 80~84°C の留分 78 g を得た。文献⁷⁾によると β -ブロムエチルベンゼンの沸点は 86°C/8 mmHg である。

p-(β -ブロムエチル) アセトフェノン⁸⁾ : 500 ml 丸底フラスコに塩化アルミニウム 83 g (0.62 mol), 二硫化炭素 300 ml, 塩化アセチル 95 ml をとり、氷冷してかくはんしながら *p*-ブロムエチルベンゼン 124 g (0.67 mol), 塩化アセチル 95 ml を加え、5~10°C で 2.5 hr 反応させたのち、生成物をエーテル抽出し、希炭酸ナトリウム水溶液で洗ったのち、エーテル留去残留物を 4 mmHg で蒸留して 140~145°C 留分 64 g (収率 42%) を得た。

p-(β -ブロムエチル)安息香酸⁹⁾: 1 l 丸底フラスコに臭素 48.0 g (0.3 mol), 水酸化ナトリウム 33 g (0.825 mol), 水 280 ml, ジオキサン 200 ml をとり, これに 0~5°C で *p*-(β -ブロムエチル)アセトフェノン 23 g (0.101 mol) を加え, 0~5°C で 2 hr かくはんし, 反応後水を加えて析出する結晶をロ別し, ベンゼンにより再結晶して, *p*-(β -ブロムエチル)安息香酸の無色針状結晶 mp 210~211°C (文献値 205~207°C)⁸⁾ 12.5 g (収率 54%) を得た。

中和当量: 計算値 4.36 meq/g, 測定値 4.25 meq/g。
元素分析: 測定値 H 3.88%, C 47.44%, 計算値 H 3.94%, C 47.2%。

中和当量は 0.1 N-水酸化ナトリウムでメタノール溶液を滴定して求めた。赤外線吸収スペクトルは 1689, 1605, 1420, 1310, 1280, 1172 cm⁻¹ に強い吸収を示し, 文献⁶⁾ に述べられているのと, ほぼ同じ位置に吸収を示した。

p-ビニル安息香酸⁹⁾: 500 ml フラスコに β -ブロムエチル安息香酸 22 g (0.096 mol), 熱エタノール 190 ml をとり, これに水酸化ナトリウム 9.2 g, ヒドロキノン 0.4 g, 熱エタノール 80 ml, 水 20 ml の混合物を加え, 1.5 hr 加熱還流した。反応生成物を 1,000 ml の希塩酸に加え, 析出物をエタノール-水より再結晶して *p*-ビニル安息香酸 (mp 142°C; 昇華を伴った) 白色針状結晶 12 g (収量 85%) を得た。

0.5 N-臭化カリウム, 臭素酸カリウム-硫酸溶液を用いて滴定して二重結合を定量⁹⁾ した結果は 6.23 meq/g (計算値 6.75 meq/g) であった。赤外線吸収スペクトルは 1690, 1610, 1417, 1318, 1290, 1180, 1113, 988, 920, 860 cm⁻¹ に吸収を示し, 文献⁹⁾ に述べられている吸収位置とほぼ一致した。

2・1・2 陽イオン交換樹脂の合成

メチル-*p*-ビニルベンゾエイト¹⁰⁾: 氷冷した 5% 塩酸-メタノール溶液へ *p*-ビニル安息香酸を加え溶解する。20 hr 放置後, 5% 水酸化ナトリウム-メタノールで中和し, メタノールを留去し, 水を加えエーテル抽出し, 希

炭酸ナトリウム水溶液で洗ったのち, エーテルを留去してメチル-*p*-ビニルベンゾエイト結晶 mp 34°C (文献値 34~35°C¹⁰⁾) を収量 5 g, 収率 77% で得た。赤外線吸収スペクトルは 1720, 1440, 1400, 1315, 1288, 1180, 1110, 1015, 990, 920, 710 cm⁻¹ に吸収を示し, 文献¹⁰⁾ に述べられている吸収位置とほぼ一致した。

ジビニルベンゼン: 市販のジビニルベンゼンを 1/4 容積の 5% 水酸化ナトリウム水溶液と振り, 水洗し, 無水硫酸ナトリウムで脱水したのち, 少量のイオウの存在下で減圧蒸留を行ない, 沸点が 75~76°C/22 mmHg の区分を集めて重合原料とした。カタログによれば, 市販ジビニルベンゼンは純度 55% で, 不純物としてジエチルベンゼン, エチルビニルベンゼンを含有する。

メチル-*p*-ビニルベンゾエイトとジビニルベンゼンの懸濁重合⁶⁾: おもに Trommsdorff の方法¹¹⁾ によった。原料組成および生成物の性質を Table-1 に示した。モノマー混合物に 10 倍容量の水を加え, 乳化剤としてカルボキシメチルセルロース, 重合開始剤として過酸化ベンゾイルをそれぞれモノマーに対して 0.7, 1% 加え, 窒素気流中 90°C で 4 hr かくはんして懸濁重合を行なった。得られたビーズ状ポリマーは, 洗浄乾燥後, 非橋かけ分子を除くためにソックスレー抽出器を用いて 8 hr ベンゼンで抽出した。ベンゼン可溶分のもとの樹脂に対する割合は, Table-1 の実験 1 で最大で 5.2% で, 実験 5 では実質的にはほとんど 0% であった。

ポリマーのケン化⁶⁾: ジオキサン 70 ml に前述のビーズ状ポリマーを加え, 2 hr かくはん加熱還流し, これに 10% エタノールカリ液の 70 ml を加え, さらに 15 hr 加熱還流した。ポリマー生成物をガラスろ過器でロ別し, 水洗後, 1 N-塩酸中に 12 hr 放置したのち, メチルオレンジに対して中性になるまで水洗し, 減圧デシケーター中で乾燥した。その性質を Table-1 に示した。

表中の樹脂中の水分は, 樹脂を 110°C で恒量になるまで加熱乾燥したときの重量減少値より求め, またイオン交換当量は弱酸性陽イオン交換樹脂のための測定法により¹²⁾, 1 g の乾燥樹脂に 1 N-塩酸 100 ml を加えて 1 hr

ときどき振りまぜたのち, メチルオレンジに対し中性になるまで水洗し, 0.1 N-水酸化ナトリウムを加え, 一夜放置後ロ過し, ロ液をメスフラスコを用いて一定容量として, その一定容量をピペットで取り 0.1 N-塩酸で滴定して求めた。

メチルエステルのケン化が完全に行なわれたと仮定して乾燥樹脂イオン交換当量

Table-1 Synthesis of poly-*p*-vinyl benzoic acid.

No.	Monomer composition (%)			Conver- sion (%)	Stirring speed (rpm)	Av. diam. of beads (mm)	Ion-exchange ^d capacity (m eq/g)		Degree of cross- linking (%)	Water content ^e (%)
	VBM ^a	DVB ^b mix.					Found	Calcd.		
		DVB ^b	Others ^c							
1	90.0	5.5	4.5	48.0	500	0.1	7.7	7.0	1	14.4
2	80.0	11.0	9.0	91.0	350	0.4	5.4	5.4	8	12.3
3	70.0	16.5	13.5	79.0	500	0.1	5.8	5.0	7	8.6
4	60.0	22.0	18.0	86.7	350	0.4	4.4	4.2	27	9.8
5	50.0	27.6	22.4	84.1	350	0.4	3.7	3.5	41	6.8

a. VBM: Vinyl benzoic acid methyl ester.

b. DVB: Divinyl benzene.

c. Diethyl benzene+ethyl vinyl benzene.

d. Capacity for wet resin.

e. Weight content of DVB unit.

(meq/g) より, *p*-ビニル安息香酸モノマー分子量 148 を用いて, 樹脂中の *p*-ビニル安息香酸モノマー単位の量を算出し, その量と全量の差をジビニルベンゼン量として, 橋カケ度を次式によって概算した。実際にはケン化が完全には進まないから, この橋カケ度は少し高く出ているおそれがあるが比較のために用いた。

$$\text{橋カケ度} = \{1 - (\text{乾燥樹脂イオン交換当量} \times 148) \times 100 (\%) \}$$

2.2 樹脂の過酸化

過酸化水素として市販 30% (測定値 29.8 wt%) および 60% 過酸化水素 (測定値 58.0 wt%, 三菱江戸川製) を使用した。メタンスルホン酸は市販特級品 (東京化成) *p*-トルエンスルホン酸は市販品 (水分 9.6%, $C_7H_5O_3S \cdot H_2O$ としての計算値: 9.73%) の mp 102~104°C (文献値 106°C) のものをそれぞれ用いた。

樹脂の過酸化は樹脂約 0.2 g を 50 ml 三角フラスコにヒョウ取し, スルホン酸および過酸化水素をピペットまたはテンピンを用いてそれぞれ一定量加え, よく振りまぜたのち, センをして所定温度の恒温ソウに入れ, 光線が当たらぬようにして一定時間保った。過酸化後, 樹脂を -15°C のメタノール合計 200 ml を用いて, 吸引ろ過, 洗浄して, 付着するスルホン酸, 過酸化水素を除き, 30 min 減圧デシケーター中で暗所で乾燥した。樹脂は過酸化後は黄色を呈した。Amberlite XE-89 は過酸化後著しくもろかったが, この場合にはそれほどもろくなかった。

2.3 酸化容量の測定

過酸化した樹脂は密センして, -20°C で暗所に保存し, 5 hr 以内に酸化容量を測定した。過酸型樹脂 0.1 g を 50 ml 三角フラスコにヒョウ取し, ヨウ化カリウムで飽和した 0.1 *N*-硫酸 50 ml を加え, 40°C で 1 hr 磁気カクハン機でかくはんした。フラスコとセンのすり合せ部分は 10% ヨウ化カリウム水溶液で潤し, 加熱中のヨウ素の損失を防いだ。生成したヨウ素を濃度既知の 0.1 *N*-チオ硫酸ナトリウム水溶液で, デンプンの青色が 5 min 以内に現われなくなるまで滴定した。結果の再現性は同一試料については $\pm 5\%$ であった。樹脂中の全カルボキシル基に対する過酸基に変化したカルボキシル基の % (以下過酸 % と略記) は同一処理法によって得た含水酸型樹脂と含水過酸型樹脂の含水量が等しいと仮定して, それぞれの陽イオン交換当量 (meq/g CO_2H), 酸化容量 (meq/g CO_3H) の比より算出した。過酸化における樹脂損失, 過酸化の酸素の導入を考慮して収率は次式により求めた。

$$\text{収率}(\%) = (\text{過酸型樹脂収量}) / [\text{樹脂原料量} \times \{1 + (\text{イオン交換容量} \times \text{過酸}(\%) \times 16)\}] \times 100$$

2.4 過酸型樹脂の保存性試験

メタンスルホン酸, 60% 過酸化水素を用いて 40°C で製取した過酸型樹脂約 0.1 g (過酸 %, 約 40%) を各試験に用いた。一定時間, 一定温度でそれぞれの条件下で静置したのち, 溶剤を加えた場合はガラスろ過器でろ過し, 得られた樹脂をヨウ化カリウム飽和溶液へ入れ, 生成したヨウ素をチオ硫酸ナトリウム溶液で滴定した。

2.5 エポキシ化

過酸型樹脂を 50 ml 三角フラスコにヒョウ取し, 不飽和化合物溶液を加え, よく振りまぜたのち, 所定の温度で静置した。反応後, ガラスろ過器で樹脂をろ別し, 冷ベンゼン約 40 ml で洗浄した。ロ液および洗液をあわせて, 0.1 *N*-臭化水素-氷酢酸溶液でクリスタルバイオレットを指示薬として滴定して, オキシラン酸素量を算出した^{1), 13)}。

3 結果と考察

3.1 樹脂の過酸化

カルボン酸型陽イオン交換樹脂の種類によって過酸化されやすさが異なることは, 前報³⁾ において Amberlite IRC-50 と XE-89 について認められているので, **Table-1** の樹脂と XE-89 (以下 XE-89 と略記する) の過酸化されやすさを比較検討した。その結果を **Table-2** に示す。**Table-1** の樹脂は, 最もすぐれた結果を与える No. 4, 5 でも, 得られた過酸型樹脂は XE-89 からのものに比べて, 酸化容量, 過酸 % のいずれもかなり劣りたいにおいて, Helfferich らの得た過酸型樹脂¹⁾ と同程度の酸化容量 1~2 meq/g を示した。

Table-1 の樹脂も全般的に 25°C より 40°C で過酸化
Table-2 Conversion to peracid type resin.

Resin	Reaction temperature (°C)	Peracid type resin obtained ^a	
		Oxidation capacity (meq/g dry resin)	Conversion of COOH to COOOH (%)
XE-89 ^b	25	5.88	50.3
	40 ^c	5.48	46.8
No. 1 ^d	25	0.47	6.4
	40	1.09	14.7
No. 2	25	0.75	13.9
	40	0.93	17.2
No. 3	40	1.14	19.7
No. 4	25	0.73	16.6
	40	1.33	30.2
No. 5	25	0.73	19.8
	40	1.02	27.6
	40 ^e	0.88	23.8

a. Reaction period: 24 hr, resin: 0.2 g, methansulfonic acid: 2.0 g, 60% H_2O_2 : 1 ml.

b. Amberlite XE-89: ion exchange capacity, 11.8 meq/g dry resin.

c. Reaction period: 5 hr.

d. Number of the resin shown in **Table-1**.

e. *p*-Toluenesulfonic acid: 3.0 g, 60% H_2O_2 : 2 ml.

を行なった場合に高い酸化容量の過酸型樹脂を与え、この点は XE-89 の場合と同様であった。Table-2 の一番下に示した結果は、この場合にも *p*-トルエンスルホン酸がメタンスルホン酸の代わりに使用できることを示す。Fig.-1, 2 は Table-1 の樹脂と XE-89 をメタンスルホン酸および *p*-トルエンスルホン酸を用い過酸化する場合の樹脂の過酸 % の経時変化を示す。XE-89 の場合は Fig.-1, 2 いずれの場合も急激に過酸化が進み 0.5~2 hr で過酸 % が極大に達し、以後減少したが、Table-1 の樹脂では過酸化の速度が小で、過酸 % の上昇が長時間持続した。Fig.-1, 2 の XE-89 の過酸 % は前報³⁾ に述べた値よりかなり低い、これは反応条件の相違が原因として考えられる。

Table-1 の樹脂の橋カケ度と過酸化されやすさの関係を比較する実験により、Fig.-3, 4 の結果を得た。図は橋カケ度が高くなると樹脂の過酸 % の高いものが得られることを示す。ただし例外として A の実験条件では No. 5 の樹脂が、No. 4 の樹脂より過酸 % の低い過酸型樹脂を与えた。

Fig-1 Conversion of cation exchange resin to peracid type resin by $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$ and H_2O_2 .

Fig-2 Conversion of cation exchange resin to peracid type resin by *p*-toluenesulfonic acid and H_2O_2 .

Fig.-3 Effect of degree of cross-linking to conversion of COOH to COOOH (1).

Fig-4 Effect of degree of cross-linking to conversion of COOH to COOOH (2).

3.2 過酸化における収量

樹脂の過酸化に使用するスルホン酸-過酸化水素溶液は強酸性、強酸化性で樹脂の損失を起こしやすい。第1報³⁾において XE-89 の過酸化において 10% 程度の樹脂が損失することを述べた。Table-3 にポリビニル安息香酸型樹脂および XE-89 を過酸化した場合の樹脂収率を

Table-3 Yields in the conversion to peracid type resin.

Original resin	Resin used (g)	Sulfonic acid used (g)	Reaction period (hr)	Peracid type resin obtained		
				Oxidation capacity (m eq/g)	Conversion of COOH to COOOH (%)	Yields (%)
No. 4	0.2	MA	2.0	1.33	30.2	98
	0.2	PT	3.0	0.87	19.8	97
	1.6	MA	17.0	2.13	48.4	99
No. 5	0.2	MA	2.0	1.02	27.6	100
	0.2	PT	3.0	0.88	23.8	97
	1.0	MA	10.0	1.55	41.9	100
XE-89	0.2	MA	2.0	5.88	50.3	63
	0.2	MA	5	5.48	46.8	70
	0.2	PT	3.0	4.74	40.5	92

MA : Methanesulfonic acid, PT : *p*-Toluenesulfonic acid.

調べた結果を示す。XE-89 については前に報告した値より著しく低い収率が得られたが、これは収率を求めるために前回は樹脂を 3 g 使用したが、今回は対照試験を行なう関係上わずか 0.2 g しか樹脂を用いなかったことなど、実験条件の相違が原因ではなかろうか。**Table-3** の一番下の実験結果より、XE-89 の過酸化を行なう場合は収率の点からは、メタンスルホン酸より *p*-トルエンスルホン酸がすぐれている。ポリビニル安息香酸型樹脂は XE-89 に比べて試薬に対し著しく安定で、**Table-3** の条件では過酸化における収率はほとんど 100% に近かった。この結果はこのものが繰り返して過酸化し、過酸型樹脂として何回も使用するような場合に適していることを示す。

3.3 過酸型樹脂の安定性

各種媒体中における過酸型樹脂の安定性を **Table-4** に示した。全体の傾向としてはポリビニル安息香酸型樹脂の過酸化したものは、溶媒中より空气中ですぐれた安定性を示し、25°C では溶媒中でもかなり良好な安定性を示したが、40°C ではとくにベンゼン中においては著しく不安定であった。過酸の分解機構は過ラウリン酸はおもにイオン機構によるとされたが¹⁴⁾、一方過安息香酸ではラジカル機構がかなりの比率を占めることが知られ¹⁵⁾、**Table-4** の結果は反応機構の相違、過酸型樹脂特有の因子などが影響して複雑な様相を呈しているのであろう。過酸型樹脂の過酸基の分解速度が過酸基量についての見かけの一次式に従うことを前報で述べたが³⁾、ポリビニル安息香酸の過酸型樹脂もまた過酸基の分解速度が見かけの一次式に従った。**Fig.-5, 6** にそれぞれ空气中およびベンゼン中における過酸基分解速度を示した。-20°C では実験した過酸型樹脂はいずれも過酸基がほとんど分解しなかった。

Table-4 Stability of peracid type resin^a.

Medium	Remained peracid/peracid in the original resin (%)			
	Peracid type resin from No. 4 resin ^b		Peracid type resin from Amberlite XE-89 ^c	
	25°C	40°C	25°C	40°C
Air	99.0	93.0	89.8	71.1
Benzene	93.0	49.0	87.9	72.3
Methanol	81.9	63.3	89.4	84.6
Dioxane	79.9	73.4	94.1	87.8

a. Resin used: 0.1 g, solvent: 10 ml.

b. Oxidation capacity: 1.77 meq/g dry resin.

c. Oxidation capacity: 3.17 meq/g dry resin.

3.4 不飽和化合物のエポキシ化への応用

第2報において XE-89 の過酸型樹脂の各種不飽和化合物のエポキシ化への応用について、やや、詳細に述べて、過酸基のほかに強酸性のスルホン基などを持たなければ、二重結合のエポキシ化に実用的に充分使用でき

Fig-5 Rate of peracid decomposition in air.

Fig-6 Rate of peracid decomposition in benzene.

Table-5 Epoxidation of unsaturated compounds^a.

No. of resin used	Peracid type resin oxidation capacity (meq/g dry resin)	Unsaturated compound		Epoxide ^c % in product
		Compound concentration (mol)		
3	1.93	Cyclohexene	0.3	59.1
2	1.12	Cyclohexene	0.2	57.0
5	1.33	Cyclohexene	0.3	30.8 ^d
3	1.43	Styrene	0.3	4.9
3	0.81	Methyl oleate	0.2	56.7

a. Reaction period: 6 hr, equivalent ratio, peracid, group: unsaturated compound, 3:1, reaction temperature: 40°C, solvent: dioxane.

b. No. of resin is same with that shown in **Table-1**.

c. Epoxide %: epoxidized compound (mol)/unsaturated compound in substrate (mol) × 100.

d. Reaction period: 3 hr.

ることを報告した⁴⁾。ポリビニル安息香酸の過酸型樹脂をシクロヘキセン、スチレン、オレイン酸メチルのエポキシ化に使用した結果を **Table-5** に示した。この場合は過酸 % の低いことなどの影響か XE-89 の過酸型樹脂を使用した場合に比較して、生成物のエポキシド % はやや低いようである。しかし充分実用的に使用できる酸化力を示した。

(昭和 42 年 3 月 8 日受理)

文 献

1) F. Hellferich, D.B. Luten, Jr., *J. Appl. Polymer*

- Sci.*, **8**, 2899 (1964)
- 2) H.G. Cassidy, K.A. Kun "Oxidation-Reduction Polymers" p. 249 (1965), Interscience Pub. Inc., New York
- 3) 高木, 工化, **69**, 1080 (1966)
- 4) 高木, 工化投稿中
- 5) G. Manecke, W. Storck, *J. Polymer Sci.*, **C4**, 1457 (1963)
- 6) E. Ōsawa, K. Wang, O. Kurihara, *Makromol. Chem.*, **83**, 100 (1965)
- 7) 日本化学会編 "実験化学講座 20" p. 195, 丸善
- 8) E.L. Forkman, S.M. McElvain, *J. Am. Chem. Soc.*, **62**, 1435 (1940)
- 9) E. Trommsdorff, C.E. Schildknecht "Polymer Process, High Polymers Series" Vol. 10 (1955), Interscience Pub. Inc., New York
- 10) 大津, 竹本 "ビニル重合実験法", p. 94, 共立出版
- 11) E. Trommsdorff, C.E. Schildknecht, "Polymer Process, High Polymers Series" Vol. 10 p. 93 (1955), Interscience Pub. Inc., New York
- 12) 日本化学会編 "化学便覧" p. 1699 (1958), 丸善
- 13) *Am. Oil Chemists' Soc.*, *Tentative method*, Cd 9-57 (1961)
- 14) W.E. Parker, L.P. Witnauer, D. Swern, *J. Am. Chem. Soc.*, **80**, 323 (1958)
- 15) K. Tokumaru, O. Shimomura, M. Fukuyama, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **35**, 1673 (1962)

乳 化 に 関 す る 研 究 (第1報)

界面粘度と乳化関連現象の相関性

林 壮 一・佐々木 紀子

旭電化工業株式会社研究所 (東京都荒川区東尾久7丁目1番地)

Studies on Emulsification. I.

Relation between Interfacial Viscosity and Phenomena Relating to Emulsification

Sōichi Hayashi and Noriko SASAKI

Asahi Electrochemical Co. Research Laboratory (1,7-chōme, Higashiogu, Arakawa-ku, Tokyo)

When nonionics, especially polyoxypropylene-polyoxyethylene blockpolyether type of high molecular weight, are used as emulsifiers, the most important factor affecting substantial emulsion stability seems to be mechanical strength (rheological property) of the interfacial film. Hence, authors studied the relation between interfacial viscosity and stability of practical emulsion, energy of activation for emulsion coalescence, and coalescent rate of a single oil drop or an aqueous drop to the same phase.

It was found in the case of a nonionic PL-104 emulsifier that about 4 hr are necessary to accomplish nearly complete adsorbed film at benzene-water interface.

It was also found that there exist good correlations between emulsion stability and activation energy, and between interfacial viscosity and coalescent rate of drops in the case of benzene-water system.

However, no correlation existed between activation energy (or emulsion stability) and interfacial viscosity (or coalescent rate of drops). This seems to be due to difference of interfacial conditions between them.

1 緒 言

エマルションの安定性を支配する因子は種々考えられるが、本質的に重要で、かつ乳化剤の存在によって生ずる因子はエマルション滴の接近、衝突を防げ、合一を阻止するエネルギー障壁の存在であると考えられ、このエネルギー障壁は乳化剤の界面吸着膜の電気的反発力、ならびに物理的強度によって生ずるものと考えられる¹⁾。

界面活性剤吸着膜のレオロジカルな性質と界面現象の相関を追求した研究はかなり多く、表面粘度とホウマツ安定性の相関に関する研究がその代表的なものであるが界面粘度とエマルションの安定性の相関に関する研究もいくつかみられる²⁾。しかしながら界面粘度とエマルションの安定性の相関についてはいまだ統一的結論が得られていない現状である。

著者らは、少なくとも非イオン性乳化剤 (とくに高分