ノ ー ト

油脂酸化防止剤の酢酸ビニルおよび アマニ油の重合に及ぼす影響

尾 藤 忠 旦*・加 藤 寿*

Effect of Antioxidants for Polymerization of Vinyl Acetate and Linseed Oil.

Tada, aki BIRŌ and Hisashi KATŌ

I. 緒 言

油脂酸化防止剤が、酸化のみならず重合に対しても抑制ないし禁止作用を有することは知られている¹⁾が、これらの研究はおもにスチレンに関するもので、酢酸ビニルについては Bartlett ら²⁾の塊状重合系におけるものが見られる程度である。筆者らは、酸化防止剤の油脂重合に及ぼす様子を見る前に、模型実験として一層重合しやすい酢酸ビニルの溶液重合に対する態度を調べ、その後にアマニ油について研究を行った。酸化防止剤についてはビニル重合抑制剤または禁止剤として今までにあまり研究されていないものを選んだ。

II. 実 験 方 法

酢酸ビニル (bp 73°C) は日本合成化学製品で、井上、桜田ら³⁾の方法に準じて、使用数日前に無水炭酸カリウムを加え使用直前に蒸留し、72.5~72.9°C の留分を用いた。また、均一系で重合させる必要上、溶媒として酢酸エチル (bp 77.1°C) を蒸留して使用した。重合には冷却管を付した硬質ガラス試験管 (径 1.8 cm, 深さ 18.5 cm) を用い、恒温ソウ (精度 0.5°C) 中に静置した。試料は各実験を通じて 8 ml を用いた。重合測定は、井本、垣内ら⁴⁾の方法に準じて行った。すなわち、一定時間後に重合容器を取り出して直ちに冷却し重合進行を停止し、試料中より 7 ml をオストワルド型粘度計に入れ 30±0.1°C の恒温ソウ中で流下時間を測定し、 $P=T/T'$ (sec) (T' は反応時間 0 のときの流下時間、 T は一定時間反応後の流下時間) より重合度を求めた。

第一に防止剤の濃度の影響を調べ、つぎに重合開始剤過酸化ベンゾイルを添加、70°C における防止剤の重合に対する態度を見、最後にアマニ油 (酸価 0.8, ケン化

価 190.6, ヨウ素価 174.2) の重合の場合につき実験を行った。

III. 実験結果と考察

酢酸ビニル (90.2%) に、溶媒として酢酸エチルを用い 72°C で重合系に及ぼす各種酸化防止剤の濃度の影響を調べた結果は表-1のとおりである。

この結果を見ると、酸化防止剤を含めぬ系は他のどの P よりも大であり、一般に重合防止能が認められるが、サリチル酸メチルとバニリンは作用が弱い。殊にバニリンは図-1のように添加量の増加とともに P も増加している。このことから、バニリンの重合抑制能は微弱であ

図-1

り、さらに活性化された酢酸ビニルとバニリンと結合して生ずる遊離基はわずかながら重合開始作用があると思われる。中村の酸化防止の研究⁵⁾でもバニリンのような芳香族アルデヒドには酸化促進能があると述べられている。以上の2種以外は 0.05% で有効であり、なかでもアミン類、ナフトール類およびプロピルガレートがすぐ

* 名古屋工業大学工業化学科 (名古屋市昭和区)
Nagoya Institute of Technology

表-1 (**は無添加の場合を0.05%欄に記した)

添加量(%)	時間(hr)	0.05		0.08		0.10	
		T	P	T	P	T	P
防止剤	0	25.08	1.00				
	2	27.09	1.08				
	4	31.10	1.24				
	7	34.28	1.37				
α-ナフトール	2	24.85	0.99	24.86	0.99	25.35	1.01
	4	25.12	1.00	24.88	0.99	25.80	1.03
	7	25.34	1.01	25.32	1.01	26.08	1.04
β-ナフトール	2	25.10	1.00	25.33	1.01	25.30	1.01
	4	25.32	1.01	25.35	1.01	25.34	1.01
	7	25.33	1.01	25.33	1.01	25.60	1.02
α-ナフチルアミン	2	25.33	1.01	24.83	0.99	24.86	0.99
	4	25.82	1.03	25.35	1.01	25.30	1.01
	7	26.34	1.05	26.32	1.05	25.32	1.01
β-ナフチルアミン	2	25.36	1.01	25.34	1.01	25.36	1.01
	4	25.56	1.02	25.33	1.01	25.34	1.01
	7	26.08	1.04	25.37	1.01	25.61	1.02
プロピルガレート	2	25.34	1.01	25.35	1.01	25.30	1.01
	4	25.34	1.01	25.33	1.01	25.34	1.01
	7	25.36	1.01	26.11	1.04	26.06	1.04
エチルプロトカテキエート	2	25.11	1.00	25.33	1.01	25.36	1.01
	4	25.34	1.01	25.36	1.01	25.61	1.02
	7	25.58	1.02	25.88	1.03	26.12	1.04
アルドール-α-ナフチルアミン	2	24.81	0.99	24.83	0.99	24.85	0.99
	4	25.35	1.01	25.10	1.00	25.09	1.00
	7	25.83	1.03	25.56	1.02	25.33	1.01
サリチル酸メチル	2	25.58	1.02	25.36	1.01	25.33	1.01
	4	26.84	1.07	26.33	1.05	25.60	1.02
	7	26.84	1.07	26.59	1.06	25.87	1.03
p-アミノアセトフェノン	2	25.58	1.02	25.59	1.02	26.55	1.06
	4	25.85	1.03	26.07	1.04	26.88	1.07
	7	26.06	1.04	26.32	1.05	26.88	1.07
バニリン	2	25.55	1.02	26.08	1.04	26.35	1.05
	4	26.58	1.06	27.59	1.10	28.59	1.14
	7	30.85	1.23	31.35	1.25	33.61	1.34

れている。

過酸化ベンゾイルの0.1%を含む酢酸ビニル(50.1%)の重合に及ぼす防止剤の作用を、溶媒酢酸エチル、温度70°C、防止剤0.05%で実験した結果は図-2のとおりである。

図のうち、Aは無効、Bは弱い抑制剤、C、Dは重合抑制剤、Eは強い抑制剤、F、Gは重合禁止剤とだいた

A: { 無添加
サリチル酸メチル } B: p-アミノアセトフェノン
C: β-ナフトール D: エチルプロトカテキエート
E: アルドール-α-ナフチルアミン
F: プロピルガレート G: { α-ナフトール
α-ナフチルアミン
β-ナフチルアミン }

図-2

い考えられる。α-ナフトールがβ-ナフトールより強力なことは油脂の酸化防止にも認められ⁶⁾、実験範囲ではナフタリン核を有するものが効力が強く、また、フェノール類よりもアミン類の方が有効であるが、これは油脂酸化防止の場合とは逆である。フェノール類では水酸基の数が増すにつれて効力も大となつていく。アミン類ではアルドール-α-ナフチルアミンのような第三級アミンは第一級アミンよりも作用が弱い。

つぎに、アミノ油10gに防止剤0.05%添加して油浴上で200±2°Cに加熱し、一定時間後に取り出して冷却し25±0.1°Cの恒温ソウで粘度計を用い重合度を求めた結果は図-3のとおりで、酢酸ビニルに比し重合度が小さいため防止剤の効力は著しくはないがそれでも有効なことはわかり、殊に興味のある点は、油では酸化防止の場合と同じフェノール系がアミン系よりも効力が大き

A: 無添加 B: プロピルガレート C: ブチルヒドロキシアニソール D: α-ナフチルアミン E: アルドール-α-ナフチルアミン

図-3

い傾向があることである。油脂の酸化が進めば当然重合も起るが、酸化防止剤(殊にフェノール系)を加えておけば酸化、重合ともに防止できて好都合であることがわかった。

IV. 総 括

α -ナフトール、 α -ナフチルアミン、 β -ナフチルアミン、プロピルガレートは酢酸ビニルに対し重合禁止作用があり、アルドール- α -ナフチルアミンは強い抑制作用、エチルプロトカテキエート、 β -ナフトールは普通の抑制作用、 p -アミノアセトフェノンは弱い抑制作用があり、サルチル酸メチル、バニリンは無効または弱い重合開始作用がある。アミノ油の重合に対しては、酢酸ビニルの場合のように顕著ではないがプロピルガレート、 α -ナフ

チルアミン、ブチルヒドロキシアニソールその他に抑制作用が見られた。

終りに、本実験の御指導を賜った外山修之教授に厚く感謝の意を表する。

(昭和 33 年 3 月 5 日受理)

文 献

- 1) S.G. Foord, *J. Chem. Soc.*, **143**, 48 (1940); G. V. Schulz, *Chem. Ber.*, **80**, 232 (1947); 垣内, 高分子展望, **12**, 74 (1955)
- 2) P.D. Bartlett, H. Kwart, *J. Am. Chem. Soc.*, **72**, 1051 (1950)
- 3) 井上, 桜田, 高分子化学, **7**, 211 (1950)
- 4) 井本, 垣内, 高分子化学, **5**, 117 (1948)
- 5) 中村, 工化, **36**, 749 (1933)
- 6) 小森, 柳原, 有合成, **13**, 164 (1955)

資 料

液 相 熱 拡 散 分 別 分 離

浅 原 照 三*・関 口 英 人*

Liquid Thermal Diffusion Fractionation

Teruzō ASAHARA and Hideto SEKIGUCHI

熱拡散分離法は物質の分離、精製および分析に新しい手段として登場し、広く利用されている。熱拡散現象そのものは 1856 年 C. Ludwig によって発見され、Ludwig-Soret 効果¹⁾として古くから知られていたが、1938 年 Clusius, Dickel²⁾によって気相で塩素の同位元素を分離できるという報告が出るまでは、長い間実用的な応用に関する研究は行われなかった。Clusius, Dickel は装置の面で、はじめて熱拡散法を多段式分離法とし、容量と分離効率を著しく増すことに大きな貢献をし、ガス状無機物をその構成分子の質量の違いによって分離することに多くの応用を見出した。その後間もなく有機液体に研究の対象が向けられたが、それまでの無機物に関するデータとは分離の向きが全く逆に、そのうえ無機物よりはるかに効率よく有機物の分離が行われることがわかって非常に興味が持たれ始め、ここ十数年の間に急に研究が活発に行われるようになった。一方熱拡散に関する理論的な説明も、有機液体を手がけるようになってからは多くの複雑な現象が見つけられて、従来、分子の質量の差によって分離されると考えられていた簡単な理論では説明できなくなり、液体論の立場から興味ある研究対

象となっている。しかし、現在なお、どんな場合にも適用できる一般法則は未だわからないままに、実用面では蒸留などの他の方法では分離不可能な混合物質を、各成分に分離することが、多方面に開拓されてきた。容量が小さく、熱効率が悪いなどの欠点はあるが、非常に簡単な装置で石油および油脂に関する工業的にも有用な分離が可能であるので、特にこれらの分野の研究についてその情勢を概観してみよう。

I. 原理および理論的説明

1. 原 理

せまい間げき(隙)を隔てて鉛直方向に平行に相対した二枚の壁の一方を加熱し、他方を冷却してその間に急激な温度勾配をつくって、そこに二成分系混合流体を入れてやると、各成分によってそれぞれ異なる拡散による物質移動が起り、熱壁付近の流体と冷壁付近のそれとの間には、各成分についての濃度差が生じる。この現象を、発見者の名にちなんで Ludwig-Soret 効果(または単に Soret 効果)、あるいは熱拡散と呼んでいる。

熱拡散の量は、濃度 C と X 方向の温度勾配 $\partial T / \partial X$ に比例する。すなわち (1) 式で表わされる。ここで D'

* 東京大学生産技術研究所(千葉市弥生町1)