ビニル乳濁液中の界面活性剤の定量(第 4 報)

ビニル乳濁液中のエチレンオキシド系
非イオン活性剤の定量

三 浦 重 義*

Determination of Surface Active Agents in Vinyl Emulsions. IV.

Determination of Ethylene Oxide Type Nonionic
Surface Active Agent in Vinyl Emulsions

Shigeyoshi MIURA

I. 緒 言

イオン性活性剤を乳化剤としたビニル乳濁液は一般に機械的安定性は良好であるが、分散粒子が帯電しているためエマルジョンペイントを調製するような場合に顔料や電解質などを添加する際の安定性、いわゆる化学的安定性の面では難点があり、このため乳化剤に非イオン活性剤を用いてビニル乳濁液を混成することも行なわれ¹⁾、たとえばアクリル酸エステル²⁾ やスチレン・ブタジエン³⁾、スチレン・アクリロニトリル⁴⁾ の乳化重合における例などがあるが、特に酢酸ビニル^{5), 6)} およびアクリル酸メチル⁷⁾ では電解質に対する凝析値の大きい安定な乳濁液の得られることが報告されている。

得られるビニル乳濁液の安定性は乳化剤として用いた界面活性剤によって影響されることが大きく、先に筆者はビニル乳濁液中に含まれる界面活性剤を定量する方法についてイオン性活性剤の場合を報告したが⁸⁾、さらに非イオン活性剤による場合の定量に関する報告もまだ見当たらないので、本実験ではエチレンオキシド系非イオン活性剤を用いて合成したビニル乳濁液について定量方法を検討した。

II. 実 験 方 法

1. 非イオン活性剤

使用した非イオン活性剤(ノニオンと略記する。以下同様。)は、ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル(PNFE)のエチレンオキシド付加モル数(n の数字で示す)5, 10, 15, 20, 30, 40 のものおよびポリオキシエチレンラウリルエーテル(PLE)の $n=6, 20, 47$ のものならびにポリエチレングリコールステアリルエステル

(PGS)のポリエチレングリコール分子量が4000のもので、これらはいずれも純度が100%と称する市販品をそのまま用いたが、別に水分および灰分を測定してそれらを除いたものを有効成分とみなした結果は、表-1に示したようにほぼ100%に近いものであった。なお水分は105°Cにおける乾燥法によって求めた。

2. ビニル乳濁液の合成

ビニル単量体にはスチレン(ST)、塩化ビニリデン(VD)、メタクリル酸メチル(MMA)、アクリル酸ブチル(BA)、アクリル酸メチル(MA)、酢酸ビニル(VAc)を用い、これらは既報⁹⁾の実験におけるものと同一のものを使用した。また乳濁液の合成はガラス封管で行ない、さらに収得した乳濁液の固形分、凝固率、転化率なども既報⁹⁾と同様に求めた。

3. ノニオンの定量

ノニオンのうちエチレンオキシド型のものではその反応性を利用して種々の定量方法が報告され¹⁰⁾、リンモリブデン酸塩またはリンタンゲステン酸塩による重量法や、ヨウ素デンプンあるいはレゾルシングルコース比色法などがあるが、これらの方法をビニル乳濁液に対して試みるときは、ノニオンの沈殿生成とともに分散粒子の凝集が起こったり、または乳濁液の白濁性に妨げられて比色困難となりそのままの条件では適用しにくいけれども、あらかじめ一定過剰にフェロシアン酸塩を加えてノニオンと反応させた後、液中の過剰フェロシアン酸量を測定して定量するSchönfeldt¹¹⁾の方法の適用性が考えられたので、本法を適用する条件について検討した。この場合ビニル乳濁液の合成に触媒として過酸化物を用いるときは、その一部分は得られた乳濁液中に未分解のまま残存していることも多く、これはわずかながらフェロシアン酸を消費して、ノニオン定量結果を過大にするので、フェロシアン酸塩を添加してノニオンとの付加反応を行なわせる以前に、あらかじめ残存触媒を分解させておく必要があることがわかった。本実験では触媒に過

* 東亜合成化学工業株式会社研究所(名古屋市港区昭和町)

Research Laboratory, Tōa Gōsei Chemical Co., Ltd.

硫酸塩を用いて行なったので、以下この場合について試みた方法を報告する。

a) アルコール抽出法 (A法) ノニオンとして約 0.2 g 前後を含むようにビニル乳濁液試料をはかりとり、メタノール 300 cc 中にはげしくかきまぜながら滴下すれば分散重合体は凝固するのでこし別け、さらに口紙上に残留する重合体は 100 cc のメタノールで洗浄し、洗液はさきのロ液に合して大部分のメタノールを留去する (この場合試料によっては完全に凝固しにくいものがあるがこのときは濃塩酸を数滴加えれば容易に凝固する)。この残留液に蒸留水を加えて全量を約 50 cc とし、6 N 硫酸 5 cc と 0.1 N 硫酸第一鉄 4 cc を加え 20 min 放置して残存した過硫酸塩触媒を分解し、つぎにアンモニア水で弱アルカリ性として生成する水酸化鉄沈殿をこし別けて除く。ここに得たロ液は Schönfeldt の方法に従ってノニオンを定量するため、まず蒸留水を補って全量を約 100 cc として濃塩酸 10 cc と塩化ナトリウム 15 g を加えフラスコを揺動して溶解させ、これに 0.25 モルのフェロシアン化カリウム溶液 5 cc を正確に加えて混和後数分間静置してから生成した沈殿は定量口紙 No. 5 B を用いてろ過し、さらに沈殿は塩化ナトリウム 240 g と濃塩酸 80 cc を 840 cc の蒸留水に溶解した洗浄液 30 cc で洗浄して洗液を前のロ液に合わせる。つぎにロ液中の過剰フェロシアン酸を定量するために硫酸亜鉛標準溶液でジフェニルアミンを指示薬として滴定するとき、アルコールの混在が終点を不明瞭とするので硫酸セリウム標準溶液を用い、0-フェナンスロリンを指示薬とするか、または電流滴定によって行なえば終点の決定が容易であることを認めた。本実験では 0.05 N の硫酸セリウム溶液を用い死止終点法による電流滴定¹²⁾で行ない、両電極間の加電圧を 12 mV とし滴定中の電流値変化はフルスケール 10 μ A のマイクロアンメーターを用いて読んだ。またフェロシアン酸の消費量からノニオン量を求めるのに必要なフェロシアン酸付加量の実験係数は、別にあらかじめ各ノニオン既知試料に対し文献¹¹⁾記載の方法に従って決定して用いた。

b) フェロシアン化カリウムを先に加える方法 (F法) ビニル乳濁液中のノニオンを多量のアルコールで抽出して定量する A 法は、ST, VD および MMA 乳濁液などのようにアルコール中にはげしくかきまぜながら投入して凝固させたとき、分散重合体粒子が微細な状態に凝集する場合に対し良好な結果を与えるが、VAc や MA 乳濁液などでは重合体が大塊に凝集して過少な結果をうる傾向にあるので、このような試料についてはビニル乳濁液のまま直接にノニオンとフェロシアン酸の付加反応を行なわせる方法について検討し、まず残存過硫酸塩触媒を分解した後、Schönfeldt の報告における濃塩酸および塩化ナトリウムを加えてからフェロシアン化

カリウムを添加するように記載されている操作順序を逆にし、濃塩酸の添加によって乳濁液が凝固を起こす以前にフェロシアン化カリウムを加えて十分よく混和しておき、これに塩化ナトリウムと濃塩酸を加えてノニオンとフェロシアン酸の付加を行なわせたときにも重合体粒子が大塊に凝集するのを防止するような条件を選べばよいことがわかった。またあらかじめ残存する過硫酸塩触媒を分解するには操作中に乳濁状態が破壊されない方法としてアルコール水溶液中では過硫酸塩の分解が著しく加速されること¹³⁾を応用した。

試料ビニル乳濁液はノニオンとして 0.2 g 前後を含む量をはかりとり、蒸留水で約 2 倍に薄め 30% エタノール水溶液 50 cc を加え約 1 hr, 50~60°C に加温放置して残存触媒を分解し、そのまま室温で冷却するのを待って 5% ポリビニルアルコール水溶液 10 cc を添加し、つぎにまず 0.25 N のフェロシアン化カリウム 5 cc 溶液を正確に加えてからはげしくかきまぜながら塩化ナトリウム 15 g と濃塩酸 10 cc を徐々に加えるときは、先にポリビニルアルコールを保護コロイドとして添加してあるため重合体粒子は細かく凝集し大塊に集合することが防止される。これを数分間静置してから定量口紙 No. 5 B を用いてろ過し、残留物は A 法に用いたと同じ洗浄液で毎回 30 cc を用いて繰り返し数回洗浄しロ液を集め、その中の過剰フェロシアン酸量はエタノール共存のため A 法と同様に硫酸セリウム溶液で電流滴定して求めた。

4. 試 薬

濃塩酸、塩化ナトリウム、硫酸アンモニウム、硫酸第二セリウムアンモニウムは試薬一級品を、フェロシアン化カリウム、硫酸亜鉛、過硫酸カリウム (KPS) は試薬特級品を用い、また滴定に使用した標準溶液の力価はそれぞれフェロシアン化カリウムは純金属亜鉛、硫酸セリウムは純金属鉄、硫酸亜鉛はヨウ素法¹⁴⁾による常法に従って測定した。

III. 実験結果および考察

1. ビニル乳濁液の合成

まず乳濁状態が良好で安定な試料をうることを目的とし既報⁸⁾における仕込み組成と同様に、ビニル単量体 100, 水 180, 過硫酸カリウム 0.3, ノニオン 5 の重量組成で内容積が 200 cc の封管に仕込み、50 $\pm$ 0.6°C の温水浴中縦方向に 25 rpm の速さで回転させながら重合し、ノニオンおよびビニル単量体の種類と得られたビニル乳濁液の性質との関係として表-1 に示す結果を得た。

表-1 には疎水性単量体として ST, 親水性として MA の場合のみを示したが、これ以外に VD, MMA や VAc について試みた結果も同じ傾向を示し、一般に陰イオン活性剤を用いたときより重合速度が遅く、また重合の進行とともに凝固物を生成しやすい。さらにノニオンの種

表-1

単量体 種類	ノニオン種類	ノニオン 有効成分 (%)	重合時間 (hr)	固形分 (%)	凝固物 (%)	転化率 (%)	乳濁液 状態
ST	PNFE (n=5)	97.1	5	2.7	0	2.5	不良
"	" (n=10)	98.5	5	4.4	0	7.4	"
"	" (n=15)	99.3	5	6.2	0	12.5	"
"	" (n=20)	97.9	5	14.1	0	34.9	"
"	" (n=30)	93.4	5	19.3	4.4	54.3	可
"	" (n=40)	98.6	5	31.2	14.0	94.3	良好
"	PGS	99.2	5	21.2	32.8	80.7	不良
"	PLE (n=6)	95.0	16	4.1	0	6.4	"
"	" (n=20)	98.8	16	7.1	0	14.9	"
"	" (n=47)	97.4	16	凝固	4.2	16.8	"
MA	PNFE (n=5)		5	4.9	0	8.7	"
"	" (n=10)		5	5.2	0	9.4	"
"	" (n=15)		5	12.7	0	31.0	"
"	" (n=20)		5	27.1	0.8	72.6	可
"	" (n=30)		5	26.7	29.3	92.4	良好
"	" (n=40)		5	33.4	11.6	97.7	"
"	PGS		5	16.7	21.2	60.0	可
"	PLE (n=6)		8	7.9	0	17.2	不良
"	" (n=20)		8	凝固	97.6	97.6	"
"	" (n=47)		8	18.6	61.0	97.5	"

類についてみるとエチレンオキシド付加モル数の多いノニオンほど重合速度も速く、安定な乳濁液が得やすく、さらに PNFE の方が PLE より好ましいことがわかった。これは岡村、本山がアクリル酸メチル⁷⁾ および酢酸

ビニル¹⁵⁾に対し各種ノニオンを用いて検討し、エチレンオキシドの重合度が大きいノニオンの場合に好ましい結果を与えたのとよく一致している。

2. ノニオンの定量

表-1 の実験より HLB の大きいノニオンを用いれば安定なビニル乳濁液の得られることがわかったので、つぎに安定な各種試料を合成してそれらのノニオン定量を試みた。すなわち重量組成でビニル単量体 100, 水 180, KPS 0.3, ノニオン [3,5,7,10 と変化させた場合およびこの条件では凝固物が生成して不安定な場合には水のみを 400 に増加して重合し, また VAc や MA では封管を回転して凝固物が生成するときでも静置のまま重合させれば安定に得られる場合があるので, このような試料についても実験し最初の仕込みノニオン量に対するノニオン実測値の比から検出率を求めた。結果を 表-2 に示す。ただし静置重合したものは表中に (静) と記し, またノニオンおよび水の使用化は単量体を 100 としたときの比率で示した。

HLB の大きいノニオンとして PNFE (n=40), PLE (n=47) および PGS を用いて合成した各試料について検討した結果は, いずれもノニオンの検出率が 100% に

表-2

仕 込 み 条 件				重 合 条 件		乳 濁 液 性 質			ノ ニ オ ン 定 量					
単量体 種類	ノ ニ オ ン 類	ノニオン 使用量		水使用 量 (比)	重合 温度 (℃)	重合 時間 (hr)	固形分 (%)	凝固物 (%)	転化率 (%)	定量 方法	供試量 (g)	フェロシアン 酸消費量 (g)	ノニオン 測定値 (g)	ノニオン 検出率 (%)
		(比)	(g)											
ST	PNFE (n=40)	5	2.50	180	50	3.5	23.0	0	60.2	A	9.95	0.111	2.51	100
"	"	7	3.50	180	50	3.5	31.3	0	82.6	F	12.16	0.138	2.55	102
										F	6.84	0.103	3.43	98
										F	10.14	0.161	3.62	103
"	"	10	5.00	180	50	5	37.7	0	99.2	A	7.06	0.149	4.85	97
VD	"	3	1.50	180	50	5	19.8	1.8	54.2	F	21.80	0.156	1.59	106
"	"	5	2.50	190	50	5	20.1	1.5	58.8	A	12.30	0.135	2.47	99
										F	14.03	0.160	2.56	102
										F	7.17	0.155	4.93	99
VAc	"	3	1.50	180	50	8	25.4	1.6	69.8	F	20.63	0.146	1.58	105
"	"	5	2.50	180	50	5	35.5	1.6	96.9	F	12.66	0.138	2.43	97
										F	9.95	0.160	3.54	101
										F	6.92	0.144	4.77	95
"	"	10	5.00	180	50	5	37.5	0	98.6	F	6.92	0.144	4.77	95
MA	"	5	1.50	400	50	7	20.1	0	96.4	F	21.20	0.127	1.44	96
"	"	7	2.10	400	50	8	21.1	0	99.7	F	16.10	0.146	2.18	104
										F	15.14	0.143	2.58	103
										F	11.05	0.149	3.69	105
BA	PLE (n=47)	5	2.50	180	50	8	35.5	0	95.9	F	15.14	0.143	2.58	103
"	"	7	3.50	180	50	7	35.7	0	95.4	F	11.05	0.149	3.69	105
										F	19.95	0.100	1.44	96
										F	14.89	0.105	2.05	97
MA	"	7	2.10	400	70	12(静)	20.2	0	95.0	F	19.90	0.092	1.33	88
VAc	"	5	1.50	400	70	12(静)	20.7	0	99.5	F	19.90	0.092	1.33	88
"	"	7	2.10	400	70	12(静)	21.0	0	99.2	F	15.24	0.105	2.00	95
										F	9.88	0.063	1.44	96
										F	20.15	0.136	1.54	102
MMA	PGS	5	1.50	400	70	12(静)	19.2	0	91.6	A	9.88	0.063	1.44	96
"	"	7	2.10	400	70	12(静)	16.8	0	77.7	F	20.15	0.136	1.54	102
										A	6.95	0.060	1.98	94
										F	19.91	0.127	1.46	97
MA	"	5	1.50	400	70	12(静)	20.4	0	97.8	F	19.91	0.127	1.46	97
"	"	7	2.10	400	70	12(静)	21.1	0	99.6	F	14.94	0.143	2.18	104
										F	19.99	0.139	1.59	106
										F	15.12	0.135	2.65	98
VAc	"	5	1.50	400	70	12(静)	20.3	0	97.1	F	19.99	0.139	1.59	106
"	"	7	2.10	400	70	12(静)	19.2	0	90.2	F	15.12	0.135	2.65	98

近くほぼ仕込み量に一致しているので、A法、F法ともに良好な結果を与えることが知られた。

3. メルカプタン共存におけるノニオンの定量

重合調整剤にメルカプタンを使用したビニル乳濁液に対しA法によってノニオンを定量する場合には、もし未反応のメルカプタンが残存しているとノニオンとともにアルコール中に抽出され、これは過剰フェシロアン酸を硫酸セリウム溶液で滴定する際に妨害するので、メルカプタンの共存に影響されない方法として硫酸亜鉛溶液で滴定することを試みた。試料としてはブタジエン(BD)・STラテックスを合成して用い、ノニオンはPNFE($n=40$)を、メルカプタンは n -ドデシルメルカプタン(DM)でヨウ素法¹⁶⁾による分析の結果、純度97.7%のものを、BDは溶融無水マイレン酸法¹⁷⁾による純度98.3%のものを

を使用して、内容積100 ccの封管に仕込み $50 \pm 0.6^\circ\text{C}$ の温水浴中で縦方向に30 rpmで回転して重合した。ノニオンの定量はラテックス中のノニオン含量が0.2 g程度になるように試料をはかりとって注射器にいれ、300 ccのエタノール中にはげしくかきまぜながら噴出させると重合体は細い石綿状に凝固するので、これをこし別け、さらに重合体はエタノール100 ccで洗浄し、得られたロ液中の大部分のエタノールを留去してから残留液についてはA法と同様に操作して、ロ液中の過剰フェシロアン酸の滴定は硫酸セリウムウの代りに硫酸亜鉛標準溶液で電流滴定する死止終点法¹⁸⁾によって行なった。結果を表-3に示す。また表には未反応で残存するDMの量をも測定して¹⁹⁾、仕込みDM量に対する%をもって示した。

表-3

仕 込 み 組 成 (重 量)							重合時間 (hr)	乳 濁 液 性 質				ノ ニ オ ン 定 量			
BD	ST	水	KPS	ノ ニ オ ン		DM		固形分 (%)	凝固物 (%)	転化率 (%)	残存DM (%)	供試量 (g)	フェシロシ アン酸消 費量 (g)	ノニオン 測定値 (g)	ノニオン 検出率 (%)
				(比)	(g)										
50	50	180	0.3	5	1.00	0.5	6	17.8	0	45.4	31.4	9.42	0.109	1.04	104
50	50	180	0.3	7	1.40	0.5	3	15.9	0	38.3	70.2	7.73	0.117	1.38	98
50	50	180	0.3	10	2.00	0.5	6	31.1	0	79.9	12.3	5.93	0.124	1.91	96
50	50	180	0.3	10	2.00	1.0	3	15.5	0	34.6	49.8	7.84	0.176	2.06	103

ノニオン検出率はほぼ100%に近く、本法によればメルカプタンの妨害を受けることなくノニオンを定量できることがわかった。

IV. 総 括

乳化剤にエチレンオキシド系ノニオンを用いて合成したビニル乳濁液中のそれらノニオンを定量する方法について検討し、

1) ビニル単量体の種類にかかわらず用いるノニオンはHLBの大きいものほど重合速度が速く、また得られる乳濁液の安定性も良好であった。

2) 乳濁液をアルコール中に投入したとき重合体粒子が微細状態に凝集するものでは、ノニオンをアルコールで抽出し、大部分のアルコールを追いついてからフェシロアン酸塩法を適用すればよい。

3) 乳濁液をアルコール中に投入したとき重合体が大塊に凝集する場合は、乳濁状態のままフェシロアン化カリウムをさきに加え、ついで食塩、塩酸の順に添加する方法によって良好な結果が得られる。

4) 本実験で検討した各試料中のノニオン検出率はほぼ100%に近いので、このようなHLBの大きいノニオンにおいては最初仕込み時に用いたほとんど全量が重合体粒子表面および水溶液相に存在していることがわかった。昭和33年秋期日化名古屋大会油脂討論会講演。

(昭和34年9月1日受理)

文 献

- 1) B.M.G. Zwicker, *Ind. Eng. Chem.*, **44**, 774 (1952)
- 2) W.C. Mast *et al.*, *ibid.*, **37**, 365 (1945); *ibid.*, **41**, 790 (1949)
- 3) A.F. Helin *et al.*, *ibid.*, **45**, 1330 (1953)
- 4) R.G. Fordyce, G.E. Ham, *J. Polymer Sci.*, **3**, 891 (1948)
- 5) D.M. French, *ibid.*, **32**, 395 (1958)
- 6) 桜田, 本山, “界面活性剤”, 第一工業製薬 p.244 (1955)
- 7) 岡村, 本山, 高分子化学, **12**, 102 (1955)
- 8) 三浦, 本誌投稿中 (第3報)
- 9) 三浦, 本誌., (第2報)
- 10) W.B. Smith, *Analyst*, **84**, 77 (1959)
- 11) N. Schönfeldt, *J. Am. Oil Chemists' Soc.*, **32**, 77 (1955)
- 12) K.G. Stone, H.G. Scholten, *Anal. Chem.*, **24**, 671 (1952)
- 13) I.M. Kolthoff *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, **75**, 1439 (1953)
- 14) E.K. Maun, E.H. Swift, *Anal. Chem.*, **21**, 798 (1949)
- 15) 本山ほか, 高分子化学, **9**, 450 (1952)
- 16) I.M. Kolthoff, W.E. Harris, *Anal. Chem.*, **21**, 963 (1949)
- 17) H. Tropsch, W.J. Mattox, *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.*, **6**, 104 (1934)
- 18) D.F. Swinehart, *Anal. Chem.*, **23**, 380 (1951)
- 19) I.M. Kolthoff, W.E. Harris, *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.*, **18**, 161 (1946)