あいまいである。特にメタクリル酸エステル系列の共重合体エマルジョンでは、吸光度の変化がまったく観察されないにもかかわらず、MMA 共重合体ではほぼ理論量また EHMA 共重合体でも約 50% 以上のカルボキシル基が検出されることから、ナトリウムイオンの一部は、粒子内部に浸透してカルボキシル基を中和しているものと考えられる。また、エステルが疎水性になるとともに、検出されるカルボキシル基が減少するが、これはナトリウムイオンの浸透し得る深さが次第に低下するためと思われる。

AA 共重合体と MAA 共重合体エマルジョンを比較した場合、後者におけるほうが検出されるカルボキシル基が少ないという事実は、その化学的構造から予期されるように、MAA のほうが粒子中により均一に共重合されていることを示す。メタクリル酸エステル系列の共重合体エマルジョンにおけるほうが、この差異が顕著にみられるのは、粒子に形態的な変化がおきないためと思われる。

アクリル酸エステル系列の共重合体エマルジョンの電導度測定においては、電導度に正の時間依存性が観察されたが、Huizenga¹³⁾は、25 から 100% のカルボキシル基を中和したポリアクリル酸において、ポリアクリル酸イオンが運ぶ電流分率は意外に多く、中和度に関係なく、ほぼ 0.4~0.5 に達することを見出していることから、この現象は粒子の表層が徐々に溶解することに起因するものと解釈される。そして、その中和度において、溶解可能な層が溶解しおわるまでの時間が、電導度の時間依存性として観察されたのであろう。吸光度変化のもっとも大きい中和度において、電導度にもっとも大きな時間依存性が観察されたということは、この事実を支持する。他方、メタクリル酸エステル系列の

共重合体エマルジョンにおいては、低い中和度において、わずかに正の時間依存性が観察されたが、それよりも高い中和度においては、すべて負の時間依存性が観察された。この事実は、低い中和度においてはわずかに粒子表層が溶解するが、他の領域においては、粒子表層の溶解は起きずに、ナトリウムイオンが粒子中に浸透し固定されるまでの時間が負の時間依存性として観察されたものと考えられる。この過程において、粒子表層の溶解が起きないことは、吸光度データから明らかである。またナトリウムイオンの浸透し得る深さは、粒子表層におけるカルボキシル基の分布に著しい差違がなければ、エステルの疎水度が上昇するとともに低下するものと考えられる。この考え方は、さきに述べたように、エステルが低級なほど検出されるカルボキシル基が多く、かつ時間依存性が大きいという実験結果から支持される。

ポリアクリル酸分子は中和度 0.4~0.6 までは中和度が高くなるにつれて、その広がりが増大することが知られている^{14~16)}。したがって、カルボキシル基を含むポリマーエマルジョンの粒子も、中和度が高くなるとともに膨潤することが期待される。ポリマーが十分に柔軟なときには明らかにこの現象が認められるが（図 7 写真 B および図 12 写真 H 参照）、ポリマーが硬い場合には、はたして粒子に膨潤がおきているのかどうかは本実験の結果から知ることにはできない。

最後に、終始御鞭撻を賜った伊藤商品開発研究所長ならびに岡内第二研究室長に感謝する。

14) A. Oth, P. Doty, *J. Phys. Chem.*, **56**, 43 (1952).

15) A. R. Mathieson, J. V. McLaren, *J. Chem. Soc.*, 1960 3581

16) 坂元, 今堀, 日化, **83**, 389 (1962).

13 J. R. Huizenga, et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **72**, 2636 (1950).

— ノ — ト —

酸素ガス中での黄リンとカルボニル化合物の反応

(昭和 41 年 2 月 25 日 受理)

岡 本 能 樹・桜 井 洸^{*1}

酸素ガスの存在下でオレフィンと黄リンとが反応することは知られているが^{1,2)}、すでに著者らも詳細検討を行ない、(1) 式のように反応して生成物 (I) が得られることを報告したが³⁾、新し

く、同条件でカルボニル化合物も同じように黄リンと反応することを見出したので報告する。

すなわち、前報³⁾と同じ反応装置を用いて、ベンズアルデヒド 32 g (0.3 mol) と、黄リン 9.2 g (0.3 g·atom) をベンゼン 300 ml に溶かし、30°C で酸素ガス中で激しくかきまぜて反応を行なった。短い誘導期間を経たのちガスの収吸は急速に進み、4 時間で約 7.3 l の酸素を吸収した。図 1 に酸素ガスの吸収曲線を示す。吸収の開始と同時に赤褐色の沈殿が生じた。吸収が止まってから、沈殿を吸引口別して真空中で乾燥し、生成物 (II) を 36.7 g 得た。II は強い吸湿性で、水と激しく反応する黄褐色の粉末であった。P% 25.7 (C₆H₅CHO·P₂O₄ としての計算値 26.69%)、

*1 Yoshiki OKAMOTO, Hiroshi SAKURAI 大阪大学産業科学研究所：堺市東浅香山町。

1) R. Willstätter, E. Sonnenfeld, *Chem. Ber.*, **47**, 2801 (1914).

2) C. Walling, F. R. Stacey, S. E. Jamison, E. S. Huyser, *J. Am. Chem. Soc.*, **80**, 4543 (1958).

3) 岡本能樹, 桜井 洸, 工化, **68**, 2084 (1965).

図1 酸素吸収曲線

1: ベンズアルデヒド, 2: アセトン, 3: シクロヘキサノン,
4: アセトフェノン, 5: ベンゾフェノン

収率 100% (同上の組成として, 用いた黄リンを基として)。同条件で行なった他のカルボニル化合物についての酸素ガス吸収曲線を同じく図1に, 収率, その他の結果を表1に示した。

表1 カルボニル化合物と黄リン-酸素の反応結果

カルボニル化合物 (A)	O ₂ /P	収 率 (%)	P% (A・P ₂ O ₅ と しての計算値)
ア セ ト ン	0.84	95	31.2 (33.6)
シクロヘキサノン	0.75	61	25.8 (27.6)
アセトフェノン	0.53	45	25.7 (25.2)
ベンゾフェノン	0.23	45	22.7 (20.1)

O₂/P は用いた黄リンに対し最終的に吸収した酸素量を示す。反応性は表1に示した順であった。脂肪族アルデヒド, たとえば *n*-ブチルアルデヒドも同様に酸素を吸収したが, 反応混合物は赤褐色の透明な溶液となり, 生成物は沈殿として得られなかった。

つぎに生成物(II)の化学構造について検討を行なった。すなわち, II 30 g を 1 l の水によくかきまぜながら加えて溶かしてから 50°C に約1時間加温し, 加水分解を行なった。少量の樹脂状の不溶物 (0.5 g) をろ過して除去した。口液をアンモニアで pH 7 として, 硝酸マグネシウム水溶液を加え, 無機リン酸をマグネシウム塩として沈殿させ, 口別した。さらにこの口液を硝酸で pH 3 として, 酢酸鉛水溶液を加え, 有機リン化合物を沈殿させこれを遠心分離器を用いて, 分離し, アルコールで洗浄後, アル

図2 生成物IIIの滴定曲線

図3 生成物IIIの赤外吸収スペクトル

コールに懸濁させ, 硫化水素で分解した。硫化鉛を口別後, 口液を濃縮して油状生成物 (III) 13.5 g を得た。P% 14.4。IIIの赤外吸収スペクトルおよび滴定曲線を図2および3にそれぞれ示す。IIIは二塩基酸であった。赤外吸収スペクトルの各吸収帯の帰属はつぎのように考えられる。3500~3000 cm⁻¹; OH (POH), 2300~2200 cm⁻¹; P-H, 1200~1150 cm⁻¹; P=O, 1100~1000 cm⁻¹; P-O あるいは C-O, その他 1700~1600 cm⁻¹ の幅広い吸収帯は, ホスフィン酸基の特性によるものと考えられる⁴⁾。オレフィンより得られる生成物と, 強い吸湿性, および加水分解して得られる生成物の赤外吸収スペクトルとは類似しており, その構造も類似しているものと考えられるが, これについては現在なお研究中である。

4) L. W. Daasch, D. C. Smith, *Anal. Chem.*, 23, 853 (1951).