

2 鹽素 1,3 ブタジエンの重合に関する研究 (第2報)

乳化重合に就いて

重 名 潔

- | | |
|---|--|
| (I) 緒 論
(II) 2 鹽素 1,3 ブタジエンの乳化研究
(III) 2 鹽素 1,3 ブタジエンよりのラテックス状液の凝結
1. 鹽及酸による凝結
2. 有機溶媒による凝結 | (IV) 乳化法のラテックス状液生成に及ぼす影響
(V) 超音波による 2 鹽素 1,3 ブタジエンの乳状液生成
(VI) 加硫並びに加硫生成品の性質
(VII) 總 括 |
|---|--|

(I) 緒 論

2 鹽素 1,3 ブタジエンの重合に關し其の方法により直接重合法と乳化重合法の二つに大別し得る。前者に關しては第一報¹⁾で報告したが本文では乳化重合法に就いて述べる。

ゴムは乳濁液として産出し、之を採集凝結せしめて生ゴムとして市販せらる。2 鹽素 1,3 ブタジエンも同様乳化重合せしめられて乳濁液となり凝結せしめる事により合成生ゴムが得られる。此の方法は重合速度大にして且つ操作上極めて簡單なる外低溫にて取扱ひ得るの利點がある。

然るに此の研究に關しては N. Carothers²⁾ の研究以外發表せられた論文を見ない。而も此の研究は其の大意を述べしのみにて系統的の記載はない。特許³⁾に關しては多數の記載あるも只個々の場合に就きてのみの記載にして範とするに足りない。

因りて著者は此れに關して追究し良好なる乳濁液を生成し得た。更に未だ發表を見ざる人造乳濁液(ラテックス)凝結價を決定したるを以つて其の結果に就いて記述する。

(II) 2 鹽素 1,3 ブタジエンの乳化研究

2 鹽素 1,3 ブタジエンは水と振盪するも僅かに白濁するのみにて乳濁液の生成には適せず。従つて適宜の分散劑を選定する事により其の目的を達し得る。

著者は分散劑としてオレイン酸曹達を用ひ 2 鹽素 1,3 ブタジエン、水及オレイン酸曹達の割合を種々に變じて乳濁液生成の最適條件として

1) 本誌, 18, 1 (1944).

2) Carothers, etc. *J. Am. Chem. Soc.* 53, 4203 (1931).3) Collius, *U. S. P.* 1, 967, 861 (1934); *Cau. P.* 366, 159 (1937).

2 鹽素 1.3 ブタジエン	5.6 cc	}
水	5.6 cc	
オレイン酸曹達 (14%水溶液)	1.4 cc	

を選定した。

更に人造乳濁液に対する酸化防止劑、重合性溶媒及び非重合性溶媒添加の影響を驗した。重合性溶媒及び非重合性溶媒の場合には小礫の生成、二層分離等の爲め良好なる結果を得なかつた。酸化防止劑の適量は良結果を來たすも量多きに過ぐる時は乳化重合速度を減少せしむ。

アルカリは一般に均一性を與へ乳濁液を安定ならしむるも過剰の存在はゲル状を呈せしめ凝結を來たす。

天然乳濁液中には一般に樹脂を含有するを以つて人造乳濁液の場合にても樹脂の影響を見んとしてコロホニウムを添加した。コロホニウムの量多き時は均一度を失ふを以つて全體の0.5~0.2%を採用した。

斯る操作により人造乳濁液生成の最適條件として

2 鹽素 1.3 ブタジエン	8 cc	}
ノクラック 100#	0.024 g	
コロホニウム	0.05 g	
オレイン酸曹達 (14%水溶液)	4 cc	
水	0 cc	
アンモニア水 (3.6 N)	8 cc	

を決定した。

(III) 2 鹽素 1.3 ブタジエンよりのラテックス状液の凝結

天然ラテックスを凝結して生ゴムを得る事は古くより知られてゐた。併し之を學術的に取扱つたのは餘り古くない。1909年 Spence⁴⁾ は *Hevea Brasiliensis* と *Funtumia Elastica* のラテックスに対する酸の凝結能力を比較した。1913年 Beadle 並びに Stevens は *Hevea* ラテックスを顯微鏡にて觀察し、1928年 Scholz⁶⁾ はその稀釋度と凝結價の關係を種々なる鹽について研究し、1936年 O. de Vries⁷⁾ は更に範圍を廣め鹽酸、醋酸及明礬等の鹽類による凝結の外アルコール及びそれと他の凝結劑との混合物に就いての凝結研究を行つた。

Freundlich⁸⁾ は D. Söllner と共に 1936年に種々なる天然ラテックスに就いて其の凝結を研究し、*Abiarna* ラテックスに關して鹽化加里、鹽化バリウム、鹽化アルミニウム、硝酸トリウム、鹽化第二銅、醋酸による凝結價を發表し更に種々なる有機溶媒の影響を見てゐる。1937

4) Spence. *Koll. Zeit.* 4, 204 (1909).

5) Stevens. *Koll. Zeit.* 13, 207 (1913).

6) Scholz. *Kaoutchouk* 4, 5 (1928).

7) de Vries. *Ind. Rub. Jour.* 92, 489 (1936).

8) Freundlich, etc, *Trans. Farad. Soc.* 32, 1570 (1936); 33, 890 (1937).

年 N. H. Van Harpen⁹⁾ は水素イオン濃度によるラテックスの凝結への影響を調べた。然るに合成ラテックス状液に関しては未だ系統立てる凝結研究の発表を見ない。因りて著者は前節の方法による安定なラテックス状液に就き其の粒子は負に荷電し顕微鏡にて観察するに激しく Brown 運動をなし酸類により天然ラテックス同様容易に凝結せらるゝを以つて種々なる酸、鹽及び有機性、無極性有機溶媒を採用し其の凝結作用を研究した。

(1) 鹽及酸による凝結

天然ラテックスは常に多種の不純物を含有するを以つて其の凝結價に對し當然影響あるべきである。然るに實驗に用ひるラテックス状液は眞の凝結價を得る爲めなるを以つて夾雜物を出来るだけ除く必要がある。故に資料として次に示す割合のものを採用し毎分 100 回転の速度にて 1 時間半激しく振盪して得られる安定なるものを使用した。

液の組成は

2 鹽素 1-3 ブタジエン	30 cc	}
オレイン酸曹達 (14% 溶液)	30 cc	
水	40 cc	

のものである。

斯くして得た合成ラテックス状液を水にて 5 倍に稀釋せる後凝結價の測定に使用した。測定の方法は 3 cc のラテックス状液を試験管に取り著者が嘗て金膠狀液¹⁰⁾の凝結價の測定に用いた方法を採用して任意の酸、鹽、有機物質の種々なる濃度の水溶液の 3 cc を加へ 24 時間後初めて無色透明となれる濃度を (m.mol/Liter) にて表はし凝結價とした。尙本研究に用ひし試薬は Merck 製及び國産の最も純粹なるものである。

酸として鹽酸、硫酸、醋酸、蟻酸、正酪酸を用ひ實驗した。結果は第 1 表の如くである。即ち合成ラテックス液に關して凝結能力の比較は

硫酸 > 鹽酸 > 蟻酸 > 醋酸 > 正酪酸

の順となる。

鹽として鹽化ナトリウム、鹽化バリウム、鹽化アルミニウムに就いての實驗結果は第 2 表の如くである。

之等の價は 2 鹽素 1-3 ブタジエンよりの人造ラテックス液の凝結價にして天然ラテックスの如く樹脂蛋白質、無機物等を含まざる場合のものである。

尙鹽類に關しての凝結價を天然ラテックスに就い

第 1 表

酸 類	凝結價 (c)	$\frac{1}{c}$
硫 酸	4.9 m.M.	0.2
鹽 酸	17 m.M.	0.06
蟻 酸	57 m.M.	0.017
醋 酸	583 m.M.	0.0017
正 酪 酸	730 m.M.	0.0014

第 2 表

鹽 類	凝結價 (c)	$\frac{1}{c}$
鹽化アルミニウム	4.8 m.M.	0.2
鹽化バリウム	62 m.M.	0.016
鹽化ナトリウム	330 m.M.	0.003

9) Van Harpen. *Kaoutchouk* 13, 131, 159 (1937).

10) 重名 潔. 大阪工 試報告, 12 回 2 號.

て O. de Vries, P. Scholz, Freundlich が求めた値と比較する時は第3表の如くである。

第 3 表

測定者	著者	Freundlich	Scholz	O. de Vries	
稀 釋 度	6 %	1 : 100	17.5%	1 : 1	原 液
ラ テ ッ ク ス 名	人 造	<i>Aliaranz</i>	<i>Hevea</i>	<i>Hevea</i>	<i>Hevea</i>
鹽 化 ナ ト リ ウ ム	330 m.M.	(KCl) 100 m.M.	(LiCl) > 430 m.M.	1000 m.M.	Ca. 200 m.M. (CaCl ₂)
鹽 化 バ リ ウ ム	62 m.M.	15 m.M.	12 m.M.	—	9 m.M. (Al ₂ (SO ₄) ₃)
鹽 化 ア ル ミ ニ ウ ム	4.8 m.M.	0.7 m.M.	5 m.M.	(Al ₂ (SO ₄) ₃) 5~6 m.M.	(Al ₂ (SO ₄) ₃) 6~8.5 m.M.

各測定値に就いて資料、測定條件等の相異なるも比較的同一傾向を示す。Freundlich, Scholz の鹽化物に對する値は著者の人造ラテックスに對する値に良く類似するものである。

(2) 有機溶媒による凝結

有機溶媒による天然ラテックスの凝結に関する系統立てる研究は Freundlich⁹⁾ 並びに共同研究者により發表せられた二つの報告がある。然れども合成ラテックス液に關しては未だその報告を見ない。因りて其の凝結状態を知るために次に示めす研究を行つた。

實驗方法は 3cc の前述の合成ラテックス狀液に任意の量の有機溶媒を加へ 24 時間後始めて澄明する時の容量を求め之れをラテックス狀液 1000 cc に換算して凝結價とした。混合の方法は相互完全に溶解する場合は注入後回轉して均一にするが溶解不完全の場合は注入と同時に振盪¹¹⁾して放置する。此の際有機溶媒の添加量は 10 cc 以上なる場合は 0.1 cc 宛を増減して加へた。研究に用ひし試薬は獨乙製品か又は國産品を精製して使用した。

アルコール類に關する實驗結果を綜合するに第4表の如くである。

此の表より凝結力に關して正プロピル、正ブチルアルコールは著しく勝れてゐる。天然ラテックスに關しては “None was more effective as a coagulant than ethyl alcohol or acetone.” と Freundlich が述べし如くエチルアルコールが最も強き凝結劑である。此の兩者の差異は單に溶解度のみにては解し得ずその分子中の極性にも因るものと考へらる。殊に正ブチルアルコールの場合は溶解度以外に分子構造が影響するものと推測せらる。

次にケトン類に關する結果は第5表の如くである。

11) 佐々木恒孝. *Bull. Chem. Soc. Japan*. 11, 797 (1936).

佐々木恒孝. *Bull. Chem. Soc. Japan*. 13, 667 (1938).

重名 潔. 大阪工試報告, 10 回 15 號 p. 26.

Reinders. *Koll. Zeit* 13, 235 (1913).

Hoffman. *Z. phys. Chem.* 83, 384 (1913).

第 4 表

No.	アルコールの種類	凝 結 価	凝結物の性質	分子分極 ^{**} (20°C)	水 100 g 中の溶解度 (20°C) ^{***}
1	メチル・アルコール	8.7 L.	白色の餅状 壓すと固くなる	37.029	∞
2	エチル・アルコール	3.0 L.	同上	50.954	∞
3	正プロピル・アルコール	1.13 L.	白色の餅状 少し軟かし	65.148	∞
4	正ブチル・アルコール	1.8 L.	同上	77.609	8.58 g
5	ベンジル・アルコール	凝結せず*		95.766	微 少

* 添加振盪する時、量少なき間は全體ラテックス状を保つも、量を増加すると共に二層分離を始めゴム質が上層に集る。24時間後二層分離を始むるは5ccである。二層分離せるものは振盪により再びラテックス状に戻る。

^{**}, ^{***} 溶解度、分子分極の値は *International Crytical Table*, Landolt (*phy. chem. Tabellen*) 及び Seidel (*Dictionary of Solubilities*) より求めた。

第 5 表

No.	ケ ト ン 類	凝 結 価	凝結物の性質	分子分極 (20°C)	水 100 g 中の溶解度 (20°C)
6	アセトン	2.0 L.	白色の固い塊状	63.922	85.3 g (25°C)
7	メチル・エチル・ケトン	3.77 L.	白色の粉末状の 固體	76.364	24.0 g
8	アセトフェノン	凝結せず*		99.337	微 少

* 振盪放置すると5cc以上にてゴム質集合し下層澄明する。それ以下にてはラテックス状を保つ。二層分離せるものも振盪により再び均一なラテックス状に戻る。

此の場合に於ては其の凝結能力はケトンの水中への溶解度と併行するを見る。分子分極の値は第4表と反対の傾向を示し之れにては凝結作用を説明し得ない。

更にエステル類の結果を見るに第6表の如くである。

第 6 表

No.	エステルの種類	凝 結 価	凝 結 物 の 性 質	水 100 g 中の溶解度 (20°C)
9	酯 酸 メ チ ル	1.0 L.	白色の餅状壓すと固まる	32.19
10	酯 酸 エ チ ル	2.7 L.	白 色 の 糊 状	6.88
11	酯 酸 リ ナ リ ル	凝結せず*		
12	蟻 酸 エ チ ル	0.67 L.	白色の良好なるゴム状	10.00
13	安息香酸メチル	凝結せず		
14	フタル酸メチル	凝結せず		

* 振盪放置により二層に分離し、ゴム質は上層に集合するも凝結せず。下層は澄明である。振盪するとラテックス状に戻る。

No. 9~12 に至る凝結は前者と趣きを異にし溶解度の小なる醋酸リナリルを除き溶解度は相當大なるも尙二層を形成する各溶媒に於て振盪により著しく凝結の促進せらるゝを見る。之は各分子中に有極、無極の兩性を有する爲めにラテックス液と振盪する時分散し存在するものが放置により再び集合するに當り極性の影響により凝結を來たすと考へらる。此の際生成せる氣泡も重要な役目を演ずべきも其の系に於ける各物質間の表面張力も考慮に入れべきである。No. 13, 14 も其の傾向を有するも作用は顯著でない。

尙無極性分質である

No. 15 ベンゾール、トルオール、シクロヘキサン、液狀パラフィン、
石油エーテル、クロホルム、四鹽化炭素

に關し實驗したるに完全に二層に分離し、何等凝結作用をなさなかつた。

以上の結果有機溶媒による凝結は一樣ならざるを知る。之等の内影響顯著なるものはアルコール類にて其の他アセトン、醋酸エチル、醋酸メチル、蟻酸エチルも大なる影響を有する。

又、有機溶媒にして水への溶解度大なるものはラテックス液を凝結せしむるを知る。溶解度大ならざるものも分子中無極、有極の兩性を有するものは激しく振盪する事によりて速かなる凝結を來たすものである。分子分極値と凝結價との間には一定の傾向を示めざるものゝ如くである。

(IV) 乳化法のラテックス狀液の生成に及ぼす影響

分散剤により 2 鹽素 1-3 ブタジエンをラテックス狀液に重合せしめる際攪拌の方法に因り生成したラテックス狀液の性状を異にする。今攪拌法として一つは振盪機に任意の割合に混合した液を入れた壺を横たへたるまゝ取付け 195~200 (廻轉/分) の速さにて振盪し、他は硝子製攪拌器を混合液に挿入して容器は固定し混合液のみを 205~210 (同轉/分) の速さにて攪拌した。

但し此の際使用せる混合液の組成は

2 鹽素 1-3 ブタジエン	30 cc	}
オレイン酸曹達 (10%)	36 cc	
水	34 cc	

である。

生じたラテックス狀液は密栓を施して日々密度、比粘度を測定した。攪拌時間は共に 30 分とせしに第 7 表に示す結果となつた。

此のものゝ 10 日後に於ける固形物は前者にて 0.0957 g 後者にて 0.2599 g を示し、原液を 2×10^6 倍せる液を限外顯微鏡にて觀察せしに前者にて $27 \times 27 \times 54 \mu^3$ 中の平均粒子数は 4.31 個にして後者にて 3.03 個の値を示めした。

第 7 表より明らかなる如く密度は前者にては殆んど經過時間に關係なく一定なるも後者は

第 7 表

経過日数	1 日後の状態		1 日	3 日	6 日	8 日	10 日
振 盪 法	均一なラテックス 状液にて表面僅か な凝結物を認む。 色調赤味を帯ぶ	D_{20}^{20}	1.0611	1.0637	1.0638	1.0640	1.0638
		yr*	3.736	3.800	3.764	3.764	3.745
攪 拌 法	表面に薄き鹽素 1.3 ブタジエンの 層あり他部は均 一なるラテックス 状なり	D_{20}^{20}	1.0566	1.0631	1.0639	1.0641	1.0639
		yr	2.736	3.064	3.077	3.073	3.045

* yr は (mg/mm) にて表はす。

3 日目より一定の値を示めした。

之等の乳化方法による影響は著者の報告より^{10,11)}も窺ひ得る。此の場合氣泡も大なる作用をなすと考へらる。Freundlich は氣泡の破れる際の壓縮の力が凝結に關するものなりと述べてゐるが一方氣泡の破れる際の壓縮の外氣泡と水との界面に凝集せしめられた分子の接近も一つの因子をなすものと考えられる。以上の實驗により振盪式は攪拌式よりも重合率大なるを知り得る。

(V) 超短波による 2 鹽素 1.3 ブタジエンの乳状液生成

近來超音波は膠質化學の研究に屢々用ひられた。佐多氏¹²⁾は酸化鐵の解膠の外三成分性液體に對する影響を見た。

著者は 2 鹽素 1.3 ブタジエンの分散劑の存在に於て水中への分散を行ふため超音波の影響を見た。先づ最初に超音波に就いての練習の意味にて I_2 の水中への分散を試みた。 I_2 の水中への分散は著者¹³⁾が且つて沃度劑製造の見地より既に種々の方法に就き研究を行つたもので、此所に更に新方法として超音波を使用して見た。

アラビヤゴム 2 gr を 100 cc の水中に溶解しその 20 cc を取り之れに 0.2 g の I_2 を加へ超音波發生の水晶板上に置く、斯くしてタイヤグラムの目盛を變へる時超音波發生良好なると共に I_2 分散液の生成速かに行はる。一定時間後上澄液を取り分散せる I_2 の量を測定すれば第 8 表に示せる如くなる。即ち I_2 の分散は容易に行はれ時間の経過と共に色調濃厚となり分散量を増加する。

次に 2 鹽素 1.3 ブタジエンのオレイン酸曹達水溶液中への分散を行つた。超音波發生の條件は D. C. Volt 1850; A. C. Volt 10.8; Plate Current 238 ミリアンペアーにて此の條件の下に 3 分間あてたる場合の結果は第 9 表の如くである。

12) 佐多直康. *Bull. Chem. Soc. Japan*. 14, 135 (1939).

13) 重名 潔. 大阪工試報告, 15 回 13 號.

第 8 表

超音波をあてた時間	D.C. Volt	A.C. Volt	Plate Current milli amp.	次亜硫酸曹達 (0.1N) 溶液使用量	状 態
5 分	1750	10.4	266	0.3 cc (I ₂ 0.0039 g に相当す)	初め 3 分間氣泡脱出 5 分後淡き黄色 10 分後褐色
15 分	1700~1650	10.4~10.3	280~290	0.4 cc (I ₂ 0.0052 g に相当す)	15 分後褐色 20 分後褐色となる
30 分	1700~1800	10.4~10.3	260~240	0.7 cc (I ₂ 0.0087 g に相当す)	30 分後は濃厚赤褐色となる

D. C. Volt; A. C. Volt; Plate Current の値は超音波発生中の各條件を示すものである。

第 9 表

	No. 1	No. 2	No. 3	No. 4	No. 5
2 鹽素 1.3 ブタジエン	2 cc	2 cc	2 cc	2 cc	2 cc
水	2 cc	2.2 cc	2.4 cc	2.6 cc	2.8 cc
オレイン酸 曹達 (10%)	1 cc	0.8 cc	0.6 cc	0.4 cc	0.2 cc
經 過 状 況	超音波をあてると直ちに乳化作用を呈し始め、1 分後全く均一のものとなり、2 分後表面に氣泡を生ずる。3 分後泡立ち強し。泡立ちの程度は No. 1 に向ふ程強し。3 分あてたる後放置して観察す。				
	卵黄色。明るい色にて安定 均一なラテックス状反應の爲發熱する 30 分後安定	薄卵黄色。白色味を帯ぶ。 明るい色にて安定均一なラテックス状 30 分後も安定	白色味を増す透明度を減ず。16 分間過ぎると表面に白濁を生ずる。30 分後上層に白濁液。下層は均一なラテックス状をなす	白色僅かに黄味を帯ぶ。更に透明度を減ず。初めの間は均一なるも次第に表面に白濁部を生ずる。30 分後始が白濁は均一なラテックス状をなす	白色均一なるラテックス状直ちに二層に分離する。30 分後に 1/2 が白濁し 1/2 が均一なラテックス状をなす

表に示めす如く超音波を使用する時は普通の振盪に比し分散速かにして發熱を伴ひ分散液は透明なり且つ分散良好なる爲め安定度を増す。然れどもオレイン酸曹達の減少と共に分散不充分となり安定度を減じ遂に二層分離を來たす。No. 1, No. 2 は良好條件なり。分散時間は 3 分にて充分にして 15 分間の照射も大差を見ない。

(VI) 加硫並びに加硫生成品の性質

以上述べたる乳化法により 2 鹽素 1-3 ブタジエンは重合せられ安定なる乳濁液となり種々の酸類、鹽類並びに有機溶媒によりて凝結せられゴム質となる。斯くして得たるゴム質は直接重合法によれる α 型ゴム質と異なり著しく重合促進し μ 型をも含有する。従つて直接重合の場合に比し練込み作業困難にして作業中發熱の爲加硫せられたる状態となる。故に乳濁液を用ひて作れるゴム質の練込み作業は低温なるを要する。

加硫實驗は直接重合²⁾の場合と全く同様にして行つた。加硫成品の物理試験結果より直接重合の場合と異り天然ゴムに比して弾性、伸張率並びに扯斷力を著しく減少し硬度、耐磨耗性を増加する。

種々の溶媒に對する膨潤度試験にては其の性質天然品に比し著しく優り、30日後にては機械油にて天然品の6分の1、菜種油にて10分の1、ガソリンにて15分の1、ベンゾールにて3分の1を膨潤するに過ぎず。即ち耐磨耗、耐溶媒性に優れたる點を認める。

(VII) 總 括

1. 2 鹽素 1.3 ブタジエンの乳化重合法を行ひ最適條件を決定した。
2. 2 鹽素 1.3 ブタジエンよりの乳濁液に就き凝結 價を決定した。凝結作用は天然乳濁液の場合と良く一致する。有機溶媒を用ふる時は正プロピルアルコール、正ブチルアルコールに於てエチルアルコールより大なる凝結能力を認めた。分子中に有極性部と無極性部を有する有機溶媒にして相等程度の水に對す溶解度を有するものは振盪により凝結を來たした。
3. 乳化重合法は攪拌方法により乳化速度を異にする。
4. 2 鹽素 1.3 ブタジエンは超音波により均一に且つ容易に分散せしめらる。
5. 乳化重合によつて得たる人造ゴムは加硫によりて天然ゴムに比し耐磨耗性、耐溶媒性の成品を得るも弾性、伸張率等に於て劣れるを見た。

本論文を發表するに當り御懇篤なる御指導を賜りし京都帝國大學堀場信吉教授に深甚なる感謝の意を表す。

(昭和 18 年 10 月 1 日受理)

STUDIES ON POLYMERIZATION OF DICHLORO-1,3-BUTADIENE. (II)

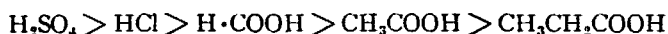
Polymerization by emulsification.

By KIYOSI ZYUNA.

Abstract

For emulsification, the two methods, stirring and shaking, were adopted. It was found from the measurement of specific gravity and surface tension that the polymerization velocity is greater in the case of shaking than in that of stirring. (The use of supersonic waves enables also a formation of a stable emulsion in a short time). The coagulation value of the stable synthesized latex obtained by the shaking method was measured by using various kinds of acids, salts and organic solvents. For the purpose of avoiding impurities, the composition of the solution was made as simple as possible, thus: dichloro-1,3-butadiene, 30 c.c.; sodium oleinate solution (14%), 30 c.c.; water, 40 c.c.

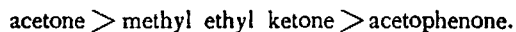
The coagulation values for the acids used are of such an order as this:



And for the salts, the values are in the order:



Organic solvents are divided into two groups with reference to their polarity and non-polarity. The activity of the former group is generally proportional to the solubility in water, and is considered to be the ordinary dehydrating coagulation. For example, in the case of ketones the coagulation values are in the order of their solubilities:



Though alcohols generally obey the solubility order, there are more or less irregularities. Butyl-alcohol, though having a low solubility, readily causes coagulation by shaking. Thus in the case of the molecules consisting of a polar and non-polar part, the coagulation is accelerated by dispersoidal parasitism. Freundlich has pointed out that the pressure produced by the explosion of bubbles causes the coagulation. Besides, the interaction between the surface tension of the components should be also taken into account. Bubbles are formed by shaking after the addition of non-polar solvent, but such a remarkable coagulation as mentioned above can not be observed.

Dichloro-1,3-butadiene polymer formed by emulsification is a mixture of α - and μ -polymers, and when treated with sulphur according to the method reported in *J. Am. Chem. Soc.* (53, 4203 (1931)), it is superior to isoprene rubber in its hardness and resistancy to defacement and inferior in elasticity and tensile strength. Moreover, it has a characteristic of being highly oil proof as the product of a direct polymerization.

(Oct. 1, 1943)