3 総 括

1) サッパ油の性状を明らかにし、飽和脂肪酸ではミリスチン酸、パルミチン酸、ステアリン酸、アラキジン酸およびベヘニン酸など $C_{14} \sim C_{22}$ 酸のうち C_{16} 酸が主成分であることを明らかにした。

不飽和酸においては $C_{12} \sim C_{22}$ 酸の F_1, F_2, F_3 酸列 (C_{12}, C_{14}, C_{16} のモノエン酸, C_{18} のモノエン酸, ジエン酸, トリエン酸) 脂肪酸および高度不飽和酸 (C_{20} のモノエン酸, ジエン酸, トリエン酸, テトラエン酸ならびにポリエン酸と C_{22} 酸についても C_{20} 酸と同様であると考えられる), 特に C_{18} 酸の F_2 酸と想像される不飽和酸が多量に存在していることが考えられる。不ケン化物は 1.3% 程度, エタノール再結晶物の融点は $129 \sim 131^\circ\text{C}$, 淡黄色板状の結晶を得た。

2) マエソの体油, 内臓油および肝油の性状を明らかにした。体油の飽和酸では C_{16}, C_{18} 酸を主成分としガスクロマト分析においても $C_{14} \sim C_{20}$ 酸の飽和酸が存在することを認めた。

内油および肝油の飽和酸も体油と同様, 中和価より C_{16} および C_{18} 酸を主成分としていることを明らかにした。不飽和酸については臭素化によって検索した結果, 体内油および肝油とも F_1, F_2, F_3 酸列および高度不飽和酸 (C_{16} のモノエン酸, C_{18} のモノエン酸, ジエン酸,

トリエン酸, C_{20} および C_{22} のモノエン酸, ジエン酸, トリエン酸, テトラエン酸ならびにポリエン酸) が存在することを認めた。

不ケン化物はエタノールで再結晶して体油から融点 $124 \sim 128^\circ\text{C}$, 赤カッ色板状の結晶, 内臓油からは融点 $124 \sim 128^\circ\text{C}$ の結晶を分離した。

3) サヨリ油の性状を明らかにし, 飽和酸はパルミチン酸を主成分とし, ついでステアリン酸が存在している。ガスクロマト分析の結果においても C_{16} 酸ついで C_{18} 酸, ほかに C_{14} および C_{20} 酸が少量存在していることを確認した。不飽和酸は臭素化によって検索した結果 F_1, F_2, F_3 および高度不飽和酸列脂肪酸 (C_{16} のモノエン酸, C_{18} のモノエン酸, ジエン酸, C_{20}, C_{22} のモノエン酸, ジエン酸, トリエン酸, テトラエン酸およびポリエン酸) が存在していることを認めた。

不ケン化物はやや多量に存在し, エタノール再結晶物は黄白色美麗の結晶でヨウ素価 116.7, 融点 $134.2 \sim 138.5^\circ\text{C}$ のものを得た。

終わりに臨み, サッパ油の実験に助力した故平野耕君, マエソ油の研究に冠鉄山, 西山康人の両君に謝意を表す。日化会第 14 年会一部講演。 (昭和 37 年 4 月 6 日受理)

文 献

- 1) 土屋, 日化, 64, 498 (1942)

アルキルベンゼンスルホン酸ナトリウムに 関する研究 (第 1 報)

パラ, オルト異性体の分離とその性質について

木村 鎮*・大場 健吉*・戸張 真臣*

Studies on Sodium Alkylbenzenesulfonates. I.

Separation and Properties of *o*- and *p*-Sodium Alkylbenzenesulfonates

Yasushi KIMURA, Kenkichi ŌBA and Maomi TOBARI

Abstract

Alkylbenzenesulfonates, which have been widely used for industrial and household detergents, contain ortho-para isomer, and it is difficult to separate them each other. In this paper, their separation by the solubility difference of their lead salt in 95% ethanol and their properties were studied with the following results.

1. By infrared spectra and dipole moments, it was confirmed that soluble lead salt was rich in ortho compound and insoluble lead salt was rich in para, but their purities were not determined. There was no difference between their NMR spectra.
2. Solubilizing power and solubility in absolute ethanol of *o*-DBSNa were much greater than those

* ライオン油脂株式会社研究部 (東京都江戸川区平井) Research Department, Lion Fat & Oil Co. Ltd.

of p -DBSNa, but there was very slightly difference between their surface tensions, wetting powers and foaming powers.

3. Regarding the actions on micro-organisms (bacteriostatic action and biological degradation), there was no difference between ortho-para isomer of branched alkylbenzenesulfonate.

1 緒 言

アルキルベンゼンスルホン酸ナトリウムは家庭用合成洗剤の主要成分として多量に用いられている。また衣料用の合成洗剤として、また食器、野菜用の合成洗剤として、または工業用の各種の用途に用いられんとしている。アルキルベンゼンを硫酸化するに当たって、パラ置換、オルト置換の異性体ができることが当然予想されるが、その分離方法がないまま、これら両者の混合物として使用されてきた。

著者らはオルト、パラ異性体間に諸性質の相違があるものと予想して、アルキルベンゼンスルホン酸の鉛塩の異性体が 95% エタノールに対して溶解性が非常に異なることを利用し、これの分離を試み、その物理化学的性質および生物学的性質を測定した。

2 実 験

2.1 試料の調製

アメリカオロナイト社のアルキルベンゼン（アルケン-56*）1 モルに対して、20%発煙硫酸 3.2 モルを使用して、35°C において硫酸化を行ない、熟成後、分離硫酸濃度が 80% になるように水を添加、廃酸分離後、カセイソーダにて中和、乾燥後、アルコール抽出により無機塩を除去し、石油エーテル処理で未反応アルキルベンゼンを除去した。このものを乾燥して試料とした。

2.2 異性体の分離

乾燥アルキルベンゼンスルホン酸ナトリウム（以後 DBSNa と称す）100 g を 95% エタノール 1 l に溶解し、50~60°C において 5 hr 塩酸ガスを通すことによりアルキルベンゼンスルホン酸（以後 DBSH と称す）となし活性炭 10 g を加えて脱色し、ろ過する。ろ液を蒸発乾固することにより DBSH を得る。

つぎに、この DBSH を 図-1 に示すように、エタノール可溶性鉛塩を与える DBSH (以後 F-DBSH と称す) とエタノール不溶性鉛塩を与える DBSH (以後 C-DBSH と称す) とに分離し、F-DBSH はさらに 図-2 に示すように再結晶により精製を行ない、FF-DBSH を得る。

図-2 のようなフローシートに従い FF-DBSH, FC-DBSH とする。C-DBSH についても 図-2 と同様な方法で、C-DBSH 34.5 g より CC-DBSH 34.4 g と CF-DBSH 4.7 g を得た。

* アルキル基は分岐している。

図-1 異性体の分離

図-2 再結晶による精製

2.3 パラ, オルト異性体の確認

2.3.1 赤外線吸収スペクトルの測定

一般に *p* 体の赤外線吸収スペクトルは $800\sim 870\text{ cm}^{-1}$ に、*o* 体は $740\sim 770\text{ cm}^{-1}$ に強い吸収を示す¹⁾。

* 試薬 1 級, 東京化成品, mp 157.0°C 文献値 156°C ²⁾

** 試薬 1 級, 東京化成品, mp 138.2°C 文献値 137.5°C

図-3 *o*, *p*-トルエンスルホンアミドの赤外線吸収スペクトル (KBr 法)

純度が高く, 入手しやすい *o*, *p*-化合物の標準物質として, トルエンスルホンアミドの吸収スペクトルを測定した。*o*-トルエンスルホンアミド (以後 *o*-TSN と称す), *p*-トルエンスルホンアミド (以後 *p*-TSN と称す) の吸収スペクトルは 図-3 に示すよう、*o*-TSN は 760 cm^{-1} に強い吸収と 810 cm^{-1} に微弱な吸収を示す。一方 *p*-TSN は 810 cm^{-1} のみに強い吸収を示しており, それぞれの特性吸収を明確に示している。

またアルキルベンゼンスルホンアミドのアルキル基の鎖長および分岐の有無が吸収スペクトルに及ぼす効果をみるために, トルエン*, *n*-ブチルベンゼン**, *n*-ドデシルベンゼン***, アルケン-56****よりそれぞれアルキルベンゼンスルホンアミドを合成し³⁾ 吸収スペクトルを測定した結果 図-4 に示すようであった。

図-4 各種アルキルベンゼンスルホンアミドの赤外線吸収スペクトル (KBr 法)

これらのアルキルベンゼンスルホンアミドは *o*, *p* 未分離であるので, *o*, *p* の特性吸収が当然現われ, アルキル基の炭素数が 1 個から 4 個, 12 個に増加すると, *o* の特性吸収の位置には変化しないが, *p* の特性吸収は 810 cm^{-1} より 840 cm^{-1} へと約 30 cm^{-1} 高波数へ移動する。またドデシルベンゼンスルホンアミドのアルキル基の分岐の有

* 試薬 1 級 東京化成品

** 試薬特級 東京化成品

*** 試薬 1 級 東京化成品

**** アメリカオロナイト社品。アルキル基は分岐している

無による吸収スペクトル上の相違は認められなかった。

図-5 に示すように *p*-トルエンスルホン酸ナトリウム* (以後 *p*-TSNa と称す) は *p*-TSN と同様に 810 cm^{-1} のみに強い吸収を示すのに反して, *o*-トルエンスルホン酸ナトリウム** (以後 *o*-TSNa と称す) は 760 cm^{-1} に強い吸収を示すほか, *o*-TSN では微弱な吸収しか示さなかった 810 cm^{-1} に顕著な吸収を示している。

図-5 *o*, *p*-TSNa の赤外線吸収スペクトル (KBr 法)

この *o*-TSNa は後述するように NMR の測定によれば純品に近いものと考えられるので, スルホンアミドからスルホネートに変化すると 810 cm^{-1} の吸収の強度が著しく強くなるものと思われる。したがって *o*, *p* の識別はスルホネートでは 760 cm^{-1} に吸収があるか否かによらなければならない。2.2 で得られた DBSNa および未分離 mix-DBSNa の吸収スペクトルはつぎの 図-6 に示すようである。

図-6 未分離 DBSNa および分離 DBSNa の赤外線吸収スペクトル (KBr 法)

FF-DBSNa は $750\sim 870\text{ cm}^{-1}$ に 3 個, CC-DBSNa は 2 個の吸収帯がありいずれも 760 cm^{-1} に吸収帯があるので, FF-DBSNa は純粋に *o*-化合物とはいえない。

2.3.2 双極子モーメントおよび NMR の測定

ジオキサン溶媒中で測定した双極子モーメント (μ) は

表-1 双極子モーメント (25°C)

試料	$\mu[\text{D}]$	備考
FF-DBSH	5.20	FF-DBSNa $\xrightarrow[\text{イオン交換}]{\text{IR 120}}$ FF-DBSH
CC-DBSH	5.42	CC-DBSNa " CC-DBSH
<i>o</i> -TSH	5.00	<i>o</i> -TSNa " <i>o</i> -TSH
<i>p</i> -TSH	5.20	<i>p</i> -TSH·H ₂ O $\xrightarrow[\text{乾燥}]{\text{乾燥}}$ <i>p</i> -TSH

* 試薬 1 級 東京化成品

** 試薬 1 級 東京化成品

表-1 のようである。

表-1 に示すように、*p*-TSH の μ は *o*-TSH よりも 0.2 [D] 大きく、CC-DBSH の μ は FF-DBSH より約 0.2 [D] 大きいので、FF-DBSH は *o*-化合物に富み、CC-DBSH は *p*-化合物に富むものと考えられる。以後 FF-DBSH を *o*-DBSH, CC-DBSH を *p*-DBSH と称す。

NMR の測定結果は 図-7 のようで、トルエンスルホン酸の *o*, *p* には差があるが *o* および *p*-DBSH には差が認められなかった。

図-7 *o*,*p*-DBSH および *o*,*p*-TSH の核磁気共鳴吸収スペクトル

2.4 性能試験

2.4.1 表面張力

o-DBSNa および *p*-DBSNa の各種濃度における表面張力を Du Noüy の表面張力計を用い 25°C で測定した。同時にボウ硝添加の効果を調べた。ボウ硝はそれぞれの濃度において DBSNa : Na₂SO₄ = 3 : 7 となるように配合した。

表-2 表面張力 (dyne/cm)
25°C, pH 7.5±0.1

DBSNa	Na ₂ SO ₄	<i>o</i> -DBSNa	<i>p</i> -DBSNa
0.1%	—	31.0	34.0
0.1%	0.23%	29.5	32.7
0.05%	—	31.0	35.3
0.05%	0.116%	30.1	32.4

表-2 に見られるように、*p*-DBSNa より *o*-DBSNa の方が表面張力は低い。

2.4.2 浸透力

濃度 0.1% における浸透力をキャンパスディスク強制沈降法⁹⁾により 25°C において測定した。ボウ硝の添加量は前記と同様である。

表-3 浸透力 (sec)

25°C, pH7.5±0.1

DBSNa	Na ₂ SO ₄	<i>o</i> -DBSNa	<i>p</i> -DBSNa
0.1%	—	26.5	25.3
0.1%	0.23%	7.6	6.4

表-3 に示したように、水溶液の浸透力はボウ硝添加により著しく向上するが、*o*, *p*-DBSNa 間の差はごくわずかである。

2.4.3 起ホウ力

濃度 0.1%, 0.05% における起ホウ力を Ross & Miles 法⁹⁾により 25°C, pH 7.5±0.1 で測定した結果を表-4 に示す。

表-4 起ホウ力 (mm)

DBSNa	Na ₂ SO ₄	<i>o</i> -DBSNa		<i>p</i> -DBSNa	
		0 min	5 min	0 min	5 min
0.1%	—	202	169	207	172
0.1%	0.23%	217	185	217	181
0.05%	—	198	149	203	169
0.05%	0.116%	204	173	204	173

p-DBSNa の方がわずかにアワ立ち良好であるが、ボウ硝を添加することにより差はなくなる。

2.4.4 可溶化能

0.01~0.00062 mol/l の濃度範囲におけるジメチルアミノアゾベンゼン (DMAB) の可溶化量を 50°C で測定した結果を表-5 および 図-8 に示す。

表-5 水溶液の DMAB 可溶化量 (mg/l)

DBSNa mol/l	<i>o</i> -DBSNa	<i>p</i> -DBSNa
0.01	201.6	54.5
0.005	90.0	28.0
0.0025	30.5	15.6
0.00125	5.3	4.8
0.00062	3.4	3.5

図-8 *o*,*p*-DBSNa の可溶化能

表-5, 図-8 に示したように, *o*-DBSNa の可溶性能は *p*-DBSNa より大きく, 約3 倍の値を示す。

2.4.5 溶解性

o, *p*-DBSNa の無水アルコールに対する溶解性を調べた。すなわち DBSNa の 10% 溶液を試験管内に入れ, 外部より冷却して濁り始める 温度を観察した結果, *o*-DBSNa は約 -50°C で, *p*-DBSNa は約 -15°C で濁り始め両者の間に著しい溶解性の差を認めた。

2.5 微生物に対する効果

2.5.1 静菌作用

各種濃度の DBSNa を添加した円形培地に 表-6 記載の 17 菌種 (千葉大学腐敗研究所保存株) の生理的食塩水懸濁液 1 白金耳を塗末し, 同表中に示した条件で培養し, 菌の生育状態を観察し DBSNa 無添加の対照標本と比較した。

試料には DBSNa (*o*, *p* 混合物), *o*-DBSNa, *p*-

表-6 使用菌種および培養条件

菌 名	グラム染色	培地	培養温度 (°C)	培養時間 (hr)	培養条件
<i>Proteus vulgaris</i> YO-1	—	A*	27	48	好気
<i>Serratia marcescens</i> F-413	—	"	"	"	"
<i>Aerobacter aerogenes</i> AI-1	—	"	"	"	"
<i>Escherichia coli</i> F-1	—	"	"	"	"
<i>Achromobacter eurydice</i> AE-7	—	"	"	"	"
<i>Alcaligenes metalcaligenes</i> AN-3	—	"	"	"	"
<i>Pseudomonas aeruginosa</i> AHH-23	—	"	"	"	"
<i>Pseudomonas fluorescens</i> AHH-30	—	"	"	"	"
<i>Micrococcus roseus</i> K-35	+	A	27	48	好気
<i>Micrococcus rubens</i> F-16	+	"	"	"	"
<i>Staphylococcus aureus</i> 209P	+	"	"	"	"
<i>Bacillus subtilis</i> W-6	+	"	"	"	"
" " W-33	+	"	"	"	"
<i>Clostridium butyricum</i> B-2	+	B**	30	72	嫌気
" <i>sporogenes</i> A-7	+	"	"	"	"
<i>Lactobacillus plantarum</i> 16	+	"	"	"	"
" " 52	+	"	"	"	"

注) * 培地組成

肉エキス	0.5%
ポリペプトン	1%
酵母エキス	0.5%
寒天	3%
pH	7.2

** 培地組成

肉エキス	0.5%
ポリペプトン	1%
酵母エキス	0.5%
寒天	3%
ブドウ糖	2%
pH	7.2

* Third Progress Report of the Standing Technical Committee on Synthetic Detergentによれば新型の洗剤は主としてつぎのような構造を有している。

われわれは DBSNa(D) は主として上記のような構造を有するものと推定している。

DBSNa のほか Dobane JN のスルホン酸ナトリウム* (以後 DBSNa (D) と称す) およびケリルベンゼンスルホン酸ナトリウム (以後 DBSNa(K) と称す) を用い

表-7 DBSNa の静菌作用

菌 名	希 釈					
	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000
<i>Proteus vulgaris</i> YO-1	—	±	±	±	+	+
<i>Serratia marcescens</i> F-413	+	+	+	+	+	+
<i>Aerobacter aerogenes</i> AI-1	±	±	+	+	+	+
<i>Escherichia coli</i> F-1	±	±	+	+	+	+
<i>Achromobacter eurydice</i> AE-7	—	±	+	+	+	+
<i>Alcaligenes metalcaligenes</i> AN-3	±	±	±	+	+	+
<i>Pseudomonas aeruginosa</i> AHH-23	±	+	+	+	+	+
" <i>fluorescens</i> AHH-30	±	±	+	+	+	+
<i>Micrococcus roseus</i> K-35	—	—	—	—	—	±
" <i>rubens</i> F-16	—	—	—	—	—	±
<i>Staphylococcus aureus</i> 209P	—	—	—	—	—	±
<i>Bacillus subtilis</i> W-6	—	—	—	—	—	±
" " W-33	—	—	—	—	—	±
<i>Clostridium butyricum</i> B-2	—	—	—	—	—	±
" <i>sporogenes</i> A-7	—	—	—	—	—	—
<i>Lactobacillus plantarum</i> 16	—	—	—	—	—	—
" " 52	—	—	—	—	±	+

注) — 発育せず

± 対照より劣るが発育する

+

表-8 *o*-DBSNa の静菌作用

菌 名	希 釈					
	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000
<i>Proteus vulgaris</i> YO-1	±	±	±	±	+	+
<i>Serratia marcescens</i> F-413	+	+	+	+	+	+
<i>Aerobacter aerogenes</i> AI-1	±	+	+	+	+	+
<i>Escherichia coli</i> F-1	±	+	+	+	+	+
<i>Achromobacter eurydice</i> AE-7	±	±	+	+	+	+
<i>Alcaligenes metalcaligenes</i> AN-3	±	±	±	+	+	+
<i>Pseudomonas aeruginosa</i> AHH-23	±	+	+	+	+	+
" <i>fluorescens</i> AHH-30	±	±	+	+	+	+
<i>Micrococcus roseus</i> K-35	—	—	—	—	—	±
" <i>rubens</i> F-16	—	—	—	—	—	±
<i>Staphylococcus aureus</i> 209P	—	—	—	—	—	—
<i>Bacillus subtilis</i> W-6	—	—	—	—	—	+
" " W-33	—	—	—	—	—	+
<i>Clostridium butyricum</i> B-2	—	—	—	—	—	—
" <i>sporogenes</i> A-7	—	—	—	—	—	—
<i>Lactobacillus plantarum</i> 16	—	—	—	—	—	—
" " 52	—	—	—	—	—	±

表-9 *p*-DBSNa の静菌作用

菌 名	希 釈					
	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000
<i>Proteus vulgaris</i> YO-1	—	±	±	±	±	+
<i>Serratia marcescens</i> F-413	+	+	+	+	+	+
<i>Aerobacter aerogenes</i> AI-1	±	±	+	+	+	+
<i>Escherichia coli</i> F-1	±	±	+	+	+	+
<i>Achromobacter eurydice</i> AE-7	—	±	+	+	+	+
<i>Alcaligenes metalcaligenes</i> AN-3	—	±	+	+	+	+
<i>Pseudomonas aeruginosa</i> AHH-23	+	±	+	+	+	+
" <i>fluorescens</i> AHH-30	±	+	+	+	+	+

<i>Micrococcus roseus</i> K-35	-	-	-	-	-	±
" <i>rubens</i> F-16	-	-	-	-	-	-
<i>Staphylococcus aureus</i> 209P	-	-	-	-	-	-
<i>Bacillus subtilis</i> W-6	-	-	-	-	-	±
" " W-33	-	-	-	-	-	±
<i>Clostridium butyricum</i> B-2	-	-	-	-	-	-
" <i>sporogenes</i> A-7	-	-	-	-	-	-
<i>Lactobacillus plantarum</i> 16	-	-	-	-	-	-
" " 52	-	-	-	-	-	±

表-10 DBSNa (D) の静菌作用

菌 名	希 釈					
	1 1,000	1 4,000	1 8,000	1 16,000	1 32,000	1 64,000
<i>Proteus vulgaris</i> YO-1	-	±	±	±	+	+
<i>Serratia marcescens</i> F-413	+	+	+	+	+	+
<i>Aerobacter aerogenes</i> AI-1	±	±	+	+	+	+
<i>Escherichia coli</i> F-1	±	±	+	+	+	+
<i>Achromobacter eurydice</i> AE-7	-	±	+	+	+	+
<i>Alcaligenes metalcaligenes</i> AN-3	-	±	±	+	+	+
<i>Pseudomonas aeruginosa</i> AHH-23	+	+	+	+	+	+
" <i>fluorescens</i> AHH-30	±	+	+	+	+	+
<i>Micrococcus roseus</i> K-35	-	-	-	-	-	±
" <i>rubens</i> F-16	-	-	-	-	-	±
<i>Staphylococcus aureus</i> 209P	-	-	-	-	-	-
<i>Bacillus subtilis</i> W-6	-	-	-	-	-	-
" " W-33	-	-	-	-	-	-
<i>Clostridium butyricum</i> B-2	-	-	-	-	-	-
" <i>sporogenes</i> A-7	-	-	-	-	-	-
<i>Lactobacillus plantarum</i> 16	-	-	-	-	-	-
" " 52	-	-	-	-	-	±

表11 DBSNa (K) の静菌作用

菌 名	希 釈					
	1 1,000	1 4,000	1 8,000	1 16,000	1 32,000	1 64,000
<i>Proteus vulgaris</i> YO-1	-	±	±	±	±	+
<i>Serratia marcescens</i> F-413	+	+	+	+	+	+
<i>Aerobacter aerogenes</i> AI-1	-	±	±	+	+	+
<i>Escherichia coli</i> F-1	±	±	±	+	+	+
<i>Achromobacter eurydice</i> AE-7	-	±	±	±	±	+
<i>Alcaligenes metalcaligenes</i> AN-3	-	±	±	±	±	+
<i>Pseudomonas aeruginosa</i> AHH-23	+	+	+	+	+	+
" <i>fluorescens</i> AHH-30	±	+	+	+	+	+
<i>Micrococcus roseus</i> K-35	-	-	-	-	-	±
" <i>rubens</i> F-16	-	-	-	-	-	±
<i>Staphylococcus aureus</i> 209P	-	-	-	-	-	-
<i>Bacillus subtilis</i> W-6	-	-	-	-	-	-
" " W-33	-	-	-	-	-	-
<i>Clostridium butyricum</i> B-2	-	-	-	-	-	-
" <i>sporogenes</i> A-7	-	-	-	-	-	-
<i>Lactobacillus plantarum</i> 16	-	-	-	-	-	±
" " 52	-	-	-	-	-	±

た。実験結果を表-6,7,8,9,10,11 に示す。

以上の結果 DBSNa の化学構造と静菌作用との間の関係は認められず、むしろ菌がグラム陽性が陰性であるかの差の影響の方が大きかった。すなわち、DBSNa はグラム陽性菌に対しては、32,000~64,000 倍希釈で静菌作用を示すが、グラム陰性菌に対しては1,000 倍希釈でも効果は認められなかった。

2・5・2 微生物による DBSNa の分解

DBSNa (mix)を含むブイヨン培地 (肉エキス 0.5%, ペプトン 1.0%, NaCl 1.0%, pH 7.2) 10 cc に既述の菌懸濁液 1 白金耳を接種し、48 hr 培養後、培地中の DBSNa (mix) 量を BPB 法⁹⁾ により測定した。

使用菌種はグラム陽性菌として、*Bacillus subtilis* W-6 および *Staphylococcus aureus* 209 P、陰性菌として *Serratia marcescens* F-413 および *Escherichia coli* F-1 の計4種である。表-12 に実験結果を示す。

表-12 微生物による DBSNa (mix) の分解

菌 名	添加した DBSNa (mg)	残 存 DBSNa (mg)	DBSNa 分 解 率 (%)	培養温度 (°C)
<i>Bacillus subtilis</i> W-6	20.6	20.6	0	37
<i>Staphylococcus aureus</i> 209P	"	"	"	"
<i>Serratia marcescens</i> F-413	10.3	9.40	8.5	27
<i>Escherichia coli</i> F-1	"	9.67	6.5	"

表-12 に示されたように、DBSNa (mix) の分解はグラム陽性菌によってはほとんど起こらない。

つぎにグラム陰性菌の代表として、*Serratia marcescens* による各種アルキルベンゼンスルホン酸ナトリウムの分解を 1 mg/ml および 0.2 mg/ml の濃度で前述と同様の方法で試験した結果を表-13 に示す。

表-13 *Serratia marcescens* による各種 DBSNa の分解 (培養温度 27°C)

DBSNa	添加した DBSNa (mg)	残 存 DBSNa (mg)	DBSNa 分 解 率 (%)
DBSNa (mix)	10.3	9.62	6.6
<i>o</i> -DBSNa	10.5	10.04	4.4
<i>p</i> -DBSNa	10.1	9.76	3.4
DBSNa (D)	10.4	9.64	7.3
DBSNa (K)	10.4	8.97	13.7
DBSNa (mix)	2.06	1.98	4.0
<i>o</i> -DBSNa	2.10	1.92	8.8
<i>p</i> -DBSNa	2.02	1.87	7.5
DBSNa (D)	2.08	2.00	3.8
DBSNa (K)	2.08	1.85	10.9

分岐したアルキル基を有する DBSNa については、微生物による分解では *o*, *p* 異性体間の差異は認められない。なお、直鎖アルキル基を有する DBSNa は分岐したアルキル基を有するものより微生物によって分解されやすい。

3 総 括

アルキルベンゼンスルホン酸の鉛塩の 95% エタノールに対する溶解性の差を利用して、パラ、オルト異性体の分離を試みそれぞれの性質を測定した結果、

1) 赤外線吸収スペクトルおよび μ の測定結果より可溶性鉛塩として *o* 体、不溶性鉛塩として *p* 体に分離できた。しかしながら両者の純度は未確認である。

NMR では *o,p*-TSH では明らかに差が認められるが、*o,p*-DBSNa では差が認められなかった。

2) 性能試験の結果では、可溶性能は *o* 体が非常にすぐれ、溶解性もよかった。

3) DBSNa のグラム陰性菌に対する静菌効果の方がグラム陽性菌に対する効果より大きいことがわかったが *o, p* 間に差が認められなかった。

4) 微性物による DBSNa の分解はアルキル基の分岐度に影響があり、*o, p* 異性体間には差は認められなかった。

双極子能率の測定は中央大学石黒鉄郎研究室に、可溶性能の測定は埼玉大学 福田清成 研究室にお願いした。ここに記して

深謝の意を表するとともに本研究に当たって終始ご指導いただいた弊社研究部長富山新一氏に感謝致します。

(昭和 37 年 6 月 9 日受理)

文 献

- 1) L.J. Bellamy, "The Infrared Spectra of Complex Molecules", 2nd Ed., 77 (1958)
- 2) N. A. Lang, "Hand-Book of Chemistry", 8th Ed., p. 676
- 3) 大島, 林, 岡崎, "有機化合物合成法", 第1集 No. 35, p. 28
- 4) JIS K-3362
- 5) J. Ross, D.B. Miles, *Oils & Soap*, 18, 99 (1941); JIS K-3362
- 6) T. Barr, J. Oliver, W.V. Stubbings, *J. Soc. Chem. Ind.*, 67, 45 (1948)

塩化ビニルの懸濁重合に関する研究 (第1報)

3相エマルジョンの形成

小 柳 俊 一*

Studies on Suspension Polymerization of Vinyl Chloride. I.

Formation of Three Phase Emulsion

Shun-ichi KOYANAGI

Abstract

In suspension polymerization of vinyl chloride a emulsion which contains polyvinyl chloride powder is formed, because polyvinyl chloride is insoluble in vinyl chloride monomer and it is separated out. In order to investigated mechanism of formation of this emulsion, authors observed the phase inversion of emulsion which involves benzene and vinyl chloride monomer as oil phase, polyvinyl chloride power as solid phase, and various surface active agents as suspending agents. Type of emulsion is changed from water in oil (W/O) to oil in water (O/W), as wettability of polyvinyl chloride powder to the oil phase varies with content of suspending agent. Nonionic and anionic synthetic surface active agents have a wider range for the W/O type formation and have a lower stability of emulsion than the high polymeric surface active agents. Also, authors recognized that these phenomenons are reproduced in the suspension polymerization of vinyl chloride whereby the same surface active agents are used as suspending agent.

1 緒 言

懸懸濁重合における粒子形成過程については、従来種々の報告が提供されており、J. Richardson ら¹⁾によれば懸濁粒はかくはんと界面張力によってきめられた分散を示すが、重合が進行して液滴の粘度が増大すると凝集して分散不良となるとして、その生成破壊を論じている。さらに W.P. Hohenstein ら²⁾も同様の報告を行なっ

ており、D.H. Johnson³⁾, F.H. Winslow ら⁴⁾により懸濁剤、かくはん因子などの影響が述べられている。これらの諸報告は塩化ビニルの懸濁重合に対しても十分唆に富んだものであり、適用しうる面も少なくないのであるがポリ塩化ビニル懸濁粒子の多孔性、粒形および粒度分布に関する多くの現象を完全に解析し説明することはできない。

一方、懸濁重合においてモノマーが重合体粒子を形成するときは、多くの場合液相から固相に変移する。その際に重合体固相がモノマー液相に可溶であれば、いわゆるパール重合として透明な球状粒子が形成されるが、不

* 信越化学工業株式会社 直江津工場 (新潟県直江津市黒井) Naoetsu Plant, Shin-Etsu Chemical Industry & Co. Ltd.