速度が小さく数千分の一である。また、この場合に反応速度に関係があるのはエステル結合の電子密度のみでなく立体的影響(分子の形、大きさなど)も作用していると考えられる。酢酸セロソルブの反応速度が酢酸メチルのそれより小さくなるのは酢酸セロソルブの分子が酢酸メチルの 1.8 倍近くも大きい(分子量は酢酸イソアミルに近い)ため反応速度の小さい酢酸イソアミルの方へ近づいたものと思われる。

2.3 エステルの親水性と 反応速度定数との 関係について

以上の実験では酢酸セロソルブ以外のエステルは分子量が大きくなるほど反応性が小さくなっており、エステルの親水性とケン化反応速度との間にはなんらかの関係が予想される。20°C におけるエステルの水には対する溶

図-2 エステルの親水性とケン化速度との関係

解度とケン化反応速度定数とをグラフにすると 図-2 のようになる。酢酸セロソルブ以外のエステルではケン化反応速度定数と溶解度との間にほぼ直線的関係があるが

酢酸セロソルブは他のエステルに比べ溶解度の割にケン化速度が大きいことがわかる。エステルの溶解度がエステル分子を構成する原子団の総和としての親水度を表わしているのに対しケン化速度の方はエステル分子中の一原子団であるエステル結合の親水性に基づくためと思われる。これは酢酸セロソルブのエステル結合が他のエステルよりも陽性で水酸イオンが近ずきやすいと前に述べた電子説による説明と一致する。

3 結 論

以上の研究の結果を要約すればつぎのようになる。

(1) ケン化反応においてはエステル結合が陽性なもののほど反応速度が大きい。これは水酸イオンの侵入が容易なためと思われる。酢酸セロソルブは電子吸引基であるエトキシ基を有するため酢酸アルキルエステルのいづれよりも反応速度が大きい。

(2) 酸加水分解反応はケン化に比し反応速度が小さく数千分の一である。酢酸セロソルブが酢酸メチルより反応速度が小さくなるのは、立体的影響も作用していることを示すものと思われる。

(3) 酢酸セロソルブは他の酢酸アルキルエステルに比し親水度の割にケン化速度が大きい。これは親水度がエステル分子全体と水との親和度であるのに対してケン化速度の方はエステル分子中の一原子団であるエステル結合の親水性に基づくためと思われる。

(昭和 38 年 6 月 3 日受理)

文 献

- 1) たとえば小方, “有機反応論”, p. 256, 262(1955) 丸善, 東京

アルキルフェノール・ホルムアルデヒド縮合物系 高分子非イオン界面活性剤の研究 (第 1 報)

合 成 と 性 能 に つ い て

早野 和 一・北 川 宏・新 井 健・服 部 健 次

日本油脂(株) 油脂研究所(尼崎市大浜町 1-56)

Studies on Polymeric Surfactants derived from Alkylphenol-
Formaldehyde Condensates. I.
On Preparation and Some Properties

Waichi HAYANO, Kou KITAGAWA, Takeshi ARAI and Kenji HATTORI
Nippon Oils & Fats Co., Ltd. Oils & Fats Research Laboratory
(1-56 Ōhama-cho, Amagasaki-shi, Japan)

Abstract

It has been known that aqueous solutions of polymeric surfactants behave peculiarly as compared with ordinary monomeric surfactants. However, the phenomena is still incompletely explored.

Authors contemplated study for clarifying the relationship between molecular weights of polymeric surfactants derived from nonylphenol-formaldehyde condensates and their properties in aqueous solutions.

In this paper, the reaction of formaldehyde with nonylphenol in ethanol solution was investigated. As a result, the order of the reaction was considered to be secondary to the concentration of formaldehyde, and then the activation energy of 22.4 kcal was calculated.

Nobolac type resins of various molecular weights were easily prepared by homogenous reactions using *n*-butanol as solvent. Resins were then polyoxyethylated.

Polymeric surfactants thus obtained differed from monomeric ones in many respects and excellent emulsification of xylol was attained by using polymeric surfactants, especially for nonylphenol-formaldehyde condensate having mean molecular weight around 1,000.

1 緒 言

アルキルフェノール・ホルムアルデヒド縮合物に酸化エチレンを付加させた高分子非イオン界面活性剤については、いくつかの特許¹⁾のほかに最近樽崎²⁾の報告がある程度で基礎的な研究報告が少ない。

高分子界面活性剤は低分子界面活性剤に比べ特異な性質^{3)~5)}を示すことが知られているが、高分子性が水溶液の界面活性にどのように影響するかを究明する目的で、本報ではまず均一系におけるノニルフェノールとホルムアルデヒドの反応を検討し、ついで各種平均分子量の高分子界面活性剤を合成し、主として分子量と界面活性の関連について検討を行なった。

2 実 験

2.1 試 料

実験には三井化学(株)のノニルフェノールを精留して用いた。bp₃=135~137°C, 水酸基価=251.6(水酸基価の測定はピリジン-無水酢酸法⁶⁾によった)。蒸留品の赤外線吸収スペクトルを図-1に示す。

パラホルムアルデヒド、塩酸、水酸化カリウム、エタノール、*n*-ブタノール、トルエンは市販品をそのまま使用した。

2.2 エタノール溶媒

中におけるノニルフェノールとホルムアルデヒドの初期反応速度

上記ノニルフェノールの223 g/500 ml, パラホルムアルデヒドの30 g/500 ml エタノール溶液を作る。各溶液の10 mlをピペットで25 ml共セン付試験管にとり(このときのノニルフェノールとホルムアルデヒドのモル

図-1 ノニルフェノールの赤外線吸収スペクトル

比は1:1), 40, 45, 50±0.2°Cの恒温ソウで加温したのち, 12 N塩酸 0.5 mlを添加して手早く混合し, 密センして恒温ソウ中に静置した。一定時間後にとり出し, メチルレッドを指示薬としてN/2アルコールカリ液で触媒を中和する。ついでエタノールで正確に50 mlに希釈し, その5 mlを用いてシアン化カリ法⁷⁾でホルムアルデヒドの定量を行ないホルムアルデヒドの追跡を行なった。各温度におけるホルムアルデヒドの変化を表-1に示す。

2.3 アルキルフェノール・ホルムアルデヒド樹脂の合成

表-1 各温度におけるCH₂Oの変化

温度 時間	40°C				45°C				50°C			
	CH ₂ O (g/10 ml)	全CH ₂ O量 (g/10 ml)	a-x (mol/l)	$\frac{x}{a(a-x)}$	CH ₂ O量 (g/10 ml)	全CH ₂ O量 (g/10 ml)	a-x (mol/l)	$\frac{x}{a(a-x)}$	CH ₂ O量 (g/10 ml)	全CH ₂ O量 (g/10 ml)	a-x (mol/l)	$\frac{x}{a(a-x)}$
min												
0	0.605	2.01 (=a)	—	—	0.608	2.03 (=a)	—	—	0.604	2.01 (=a)	—	—
5	0.503	1.67	0.11	0.467	1.56	0.15	0.362	1.21	0.33	0.97	0.53	1.02
10	0.447	1.49	0.17	0.372	1.27	0.29	0.290	0.97	0.51	0.97	1.45	2.07
15	0.397	1.32	0.26	0.285	0.95	0.53	0.198	0.66	0.51	0.97	1.45	2.07
20	0.333	1.11	0.40	0.242	0.81	0.74	0.154	0.51	0.51	0.97	1.45	2.07
30	0.253	0.84	0.69	0.172	0.57	1.26	0.117	0.39	0.51	0.97	1.45	2.07
40	0.221	0.74	0.85	0.151	0.50	1.51	0.092	0.31	0.51	0.97	1.45	2.07
60	0.161	0.54	1.35	0.108	0.36	2.28	0.082	0.27	0.51	0.97	1.45	2.07
80	0.129	0.43	1.83	0.084	0.28	3.08	0.086	0.29	0.51	0.97	1.45	2.07
100	0.109	0.36	2.28	0.073	0.24	3.68	0.077	0.26	0.51	0.97	1.45	2.07
130	0.094	0.31	2.73	0.072	0.24	3.68	0.067	0.22	0.51	0.97	1.45	2.07
160	0.087	0.29	2.94	0.073	0.24	3.68	0.067	0.22	0.51	0.97	1.45	2.07

注) a: ホルムアルデヒドの初濃度 mol/l, x: ホルムアルデヒドの消失量 mol/l

アルキルフェノール・ホルムアルデヒド樹脂の合成には、普通アルキルフェノールとホルマリンを用いる不均一系反応やトルエンなどを溶媒に用いて生成する水を系外に追い出す方法がとられるが、予備実験の結果 2 量体付近の低分子量のものから高分子量のものに至る一連の縮合体を得るためには *n*-ブタノールを溶媒とする均一系反応が反応混合物の粘度を目安として所望の縮合度の樹脂を得るのに有利な方法であることがわかったので、つぎの条件でノニルフェノール・ホルムアルデヒド樹脂（以下 NPF-樹脂と略記する）の合成を行ない各種平均分子量の樹脂を得た。

還流冷却器をつけた 400 ml 四ツ口フラスコにノニルフェノール 111 g、パラホルムアルデヒド 16.5 g、12 N 塩酸 5 ml と溶媒として *n*-ブタノール 100 ml を加え、所定温度の油浴中で加熱して、反応を行なった。反応終了ののち内容物にトルエン 80 ml と水 60 ml を加えて分液漏斗に移し、トルエン相を数回水洗して塩酸を除去した。無水硫酸ナトリウムで脱水ののち窒素气流中で溶媒を除去し、さらに 3~4 mmHg の減圧下 140~145°C で 30 min 未反応ノニルフェノールの除去を行なった。

反応条件と生成樹脂の水酸基価ならびにベンゼンを溶媒とする氷点降下法で測定した平均分子量（数平均分子量）を示すと表-2 のとおりである。

表-2 反応条件と生成樹脂の性状

符号	ノニルフェノール (g)	パラホルムアルデヒド (g)	2 N 塩酸 (ml)	<i>n</i> -ブタノール (ml)	反応温度 (°C)	反応時間 (hr)	平均分子量	水酸基価
A	111	16.5	5	100	85	3	474	233.2
B	"	"	"	"	"	3	719	238.5
C	"	"	"	"	"	8	986	234.2
D	"	"	"	"	100	3	1298	237.5
E	"	19.5	"	"	"	4	1617	236.4
F	"	"	"	"	"	5	2045	234.4
G	—	—	—	—	—	—	986	238.3

注) Gは平均分子量 719 および 1298 の樹脂を混合して平均分子量をCと同一にしたものである。

2・4 酸化エチレンの付加

表-2 の各樹脂 50 g を 200 ml 四ツ口フラスコにとり、トルエン 30 ml を加えて加熱溶解し、水酸化カリウム 0.5 g を加え、水酸化ナトリウムの乾燥塔を通して乾燥した酸化エチレン（以下 EO と略記する）を吹き込んだ。反応終了ののち水酸化カリウムと当量の濃塩酸を加えて触媒を中和し減圧下に 100°C でトルエンを除去した。生成したノニルフェノール・ホルムアルデヒド縮合物系高分子非イオン界面活性剤（以下 NPF-PSA と略記す）は、淡黄カッ色粘ちょうな液体で性状を表-3 に示す。EO 付加モル数は、水酸基価の測定値が表-2 のようにいずれも理論値より低い値を示したので、NPF-樹脂がつぎの線状構造をとるものと仮定し、メチレン化ノニルフェノール単位に対する重量増加より計算した。表-2 の各樹脂に 5, 12, 20 mol の EO を付加させたも

のをそれぞれ A-5, A-12, A-20, B-5…… の符号で表わす。なお比較のために市販のポリオキシエチレンノニルフェノールエーテル（以下 POE-NP と略記す）の EO 5, 10, 20 mol 付加物を用いたが、これらを NP-5, NP-10, NP-20 の符号で示す。

表-3 高分子非イオン界面活性剤の性状

符号	水酸基価	符号	水酸基価	符号	水酸基価
A-5	118.3	D-5	121.7	G-5	124.7
A-12	75.4	D-12	71.0	G-12	76.1
A-20	51.1	D-20	52.4	G-20	53.0
B-5	117.2	E-5	130.6	NP-5	120.3
B-12	74.8	E-12	73.8	NP-10	89.0
B-20	53.2	E-20	62.3	NP-20	58.2
C-5	126.7	F-5	119.8		
C-12	68.5	F-12	70.7		
C-20	56.2	F-20	51.6		

2・5 高分子非イオン界面活性剤の性能

2・5・1 曇り点

EO 12 mol 付加物 1% 水溶液の曇り点を表-4 に示す。

表-4 曇り点

試料	A-12	B-12	C-12	D-12	E-12	F-12	G-12	NP-12
曇り点 (°C)	82~83	71~73	79~80	73~74	60~61	68.5~70	71~72	50.5

EO 20 mol 付加物の曇り点はいずれも 100°C 以上であった。また EO 5 mol 付加物は水に不溶のため、キシレンの乳化以外の性能試験は行なわなかった。

2・5・2 比表面張力

滴数法により 30°C にて測定した比表面張力を表-5 に示す。

表-5 比表面張力

濃度(%)	0.25	0.5	1.0	濃度(%)	0.25	0.5	1.0
試料				試料			
A-12	0.59	0.57	0.55	E-12	0.85	0.84	0.82
A-20	0.67	0.65	0.64	E-20	0.86	0.84	0.79
B-12	0.66	0.62	0.59	F-12	0.81	0.76	0.71
B-20	0.70	0.68	0.67	F-20	0.79	0.74	0.71
C-12	0.72	0.67	0.66	G-12	0.61	0.59	0.58
C-20	0.71	0.70	0.67	G-20	0.65	0.64	0.63
D-12	0.85	0.83	0.82	NP-10	0.46	0.45	0.45
D-20	0.86	0.83	0.80	NP-20	0.48	0.46	0.46

2・5・3 浸透力

フェルト (2×2 cm) 沈降法により 30°C で測定した浸透力を表-6 に示す。

表-6 浸透力 (沈降時間 sec)

濃度 (%)	0.25	0.5	1.0
試 料			
A-12	233.2	156.6	99.5
B-12	406.2	281.4	207.4
C-12	>600	>600	483.7
NP-10	4.8	2.4	1.7

注) そのほかの NPF-PSA はいずれも沈降に 10 min 以上を要した。

2・5・4 起ホウ力

Ross & Miles 法により 30°C で測定した起ホウ力を表-7 に示す。

表-7 起ホウ力 (mm)

濃度 (%)	0.25		0.5		1.0	
	直 後	5min後	直 後	5min後	直 後	5min 後
試 料						
A-12	164	161	178	170	184	173
A-20	170	162	179	162	176	165
B-12	165	160	185	178	190	185
B-20	173	167	180	177	184	177
C-12	162	159	193	188	194	189
C-20	170	164	187	181	203	197
D-12	184	180	202	196	208	203
D-20	180	177	198	194	205	201
E-12	183	181	189	187	194	191
E-20	185	183	197	194	202	196
F-12	189	183	205	201	208	204
F-20	191	188	193	189	202	199
G-12	176	172	180	175	184	169
G-20	182	180	192	188	187	181
NP-10	180	169	197	187	205	195

2・5・5 Orange OT 可溶化力

エタノールより再結晶した Orange OT (mp 130.0°C) を用い、難波ら⁹⁾の方法に従い可溶化量を測定した。すなわち所定濃度の試料溶液 10 ml を共セン付き試験管にとり、Orange OT 30 mg を加える。35°C の恒温ソウに浸セキし、ときどき試験管を上下にはげしく振とうして 5 hr 浸セキ放置した。5 hr 後上澄液をすばやく 3 G 3 ガラスフィルターでろ過し、ロ液の 5 ml をピペットでとりイソプロパノール 5 ml を加えて 2 倍に希釈し

表-8 Orange OT 可溶化力 (mg/l)

濃度 (%)	0.25	0.5	1.0
試 料			
A-12	12.2	18.5	26.4
B-12	11.5	16.1	24.5
C-12	9.8	15.1	23.3
D-12	9.7	15.4	21.6
E-12	11.1	15.6	22.8
F-12	12.1	15.3	22.4
G-12	12.5	21.6	25.0
NP-10	26.5	45.4	83.4

た。分光光度計 (日立 EPS-2 型) を用い 500 mμ の吸光度を測定し、あらかじめ作成した検量線より可溶化量を算定した。結果を表-8 に示す。

2・5・6 カーボンブラック分散力

所定量の界面活性剤溶液にカーボンブラックを添加し、はげしく振りまぜることにより分散性を試験する方法^{9)~11)}では界面活性剤の浸透性が大きく影響し、本研究の試料のように浸透力の小さい界面活性剤の場合には適当でない。カーボンブラックの一定量をあらかじめ少量の界面活性剤溶液でよくぬらし、できるだけ細かい状態にしておいてから、水を加えて所定濃度まで希釈しよくかきまぜて放置すれば、浸透力の影響を徐いて界面活性剤の凝集力あるいは凝集防止力を評価することができるのでつぎの方法により分散力の試験を行なった。

試験方法: カーボンブラック^{注1)} 500±5 mg を乳鉢にとり、界面活性剤 1% 水溶液の所定量を加えてよくかきまぜてカーボンブラックを完全にぬらしてから水を加え、内容物を 50 ml メスシリンダーに洗い出し、全量を 50 ml とする。ゴムセンをして、手で上下に 100 回はげしく振りまぜてから 30°C の恒温ソウに浸セキする。2 hr 後メスシリンダーの 25 ml 目盛のところから注射器を用いて分散液を正確に 1 ml 採取し、試験管にとって適当な濃さまで希釈する。希釈液の吸光度を分光光度計 (東洋濾紙, デンシトメーター) により黄緑色フィルター, 10 mm セルを用いて測定する。

界面活性剤に NP-10 1% 溶液 5 ml を用い、上記の

表-9 比例濃度と吸光度の関係

希 釈 倍 数	比 例 濃 度	吸 光 度
100	2.00	1.669
130	1.54	1.320
160	1.25	1.098
200	1.00	0.884
250	0.80	0.703
300	0.667	0.586
400	0.500	0.445
500	0.400	0.378
700	0.286	0.260
1000	0.200	0.178
2000	0.100	0.071

図-2 検量線

方法により種々の割合で希釈して濃度の異なる希釈液を調製した。200 倍希釈液中の分散質の濃度を 1.0 としたときの各希釈度における分散質の濃度を仮りに“比例濃度”と呼ぶことにする。比例濃度と吸光度の関係は表-9 および 図-2 のようになり吸光度 1.0 まで直線関係が得られる。したがってこの範囲で吸光度を測定すれば、吸光度より分散質の濃度を比例濃度により評価することができる。

NPF-PSA の EO 12 mol 付加物および NP-10 の 1% 溶液 0.5 ml, 2 ml を用い, 同様に分散液 50 ml を調製する。このときの分散液中における界面活性剤濃度はそれぞれ 0.01, 0.04%, カーボンブラックの濃度は 1% である。上記と同じ操作を行ない, 適當の濃さに希釈して吸光度を測定し, 図-2 の検量線を用いて比例濃度を求め, 希釈率 200 倍のときの値に換算した結果を図-3 に示す。

図-3 樹脂の平均分子量とカーボンブラック分散力の関係
注) 玉川圧縮(株) C級カーボンを用いた。

2.5.7 キシレンに対する乳化力

まず NPF-PSA の EO 5 mol および 12 mol 付加物を用い, キシレンの乳化に対する最適混合比を求めた。NP-5, NP-10 についても同様に最適混合比を求めた。すなわち種々の比率で混合した試料 1 g を 200 ml のビーカーにとりキシレン 10 g を加える。内容物を湯浴上で加熱しはげしくかきまぜながら約 80°C の温水 40 ml を注加し, 注加し終わったら内容物をかきまぜながら流水中で室温まで冷却する。この乳化液およびその 1 ml を 50 倍に希釈したものを試験管に移し, 1 昼夜放置後の乳化状態を観察し良否を判定した。判定規準と判定結果を 表-10, 表-11 に示す。

表-10 判定規準

判定	原液の状態	希釈液の状態
×	クリーミングおよび透明分離相を生ず	わずかにクリーミング
△	"	ほとんどクリーミングを認めない
○	安定な乳白液の乳化	安定な乳白色の乳化
◎	乳白色透明感のある乳化	透明感のある乳白色の乳化

つぎに最適混合比における乳化液を室温に放置したものは, NP-5 と NP-10 の混合物を除き 2 週間経っても状態に変化なく, A~G 間に優劣がつけられなかったが, 40°C の恒温ソウに一昼夜浸せきしたものは 表-12 のように明らかに差が現われた。

表-11 界面活性剤の各種混合比による乳化安定性

試料 混合比	A	B	C	D	E	F	G	NP*
5 : 12 モル : モル	判 定位	判 定位	判 定位	判 定位	判 定位	判 定位	判 定位	判 定位
40 : 60	△ 8	△ 8	—	△ 7	—	—	—	—
45 : 55	△ 7	△ 7	△ 7	△ 6	△ 6	△ 5	△ 6	—
50 : 50	△ 6	○ 6	○ 5	△ 5	△ 4	○ 3	△ 5	—
55 : 45	○ 3	○ 4	○ 4	○ 3	○ 2	○ 3	○ 3	△ 3
60 : 40	○ 3	○ 3	○ 3	◎ 1	◎ 1	◎ 1	○ 2	△ 2
65 : 35	◎ 1	◎ 1	◎ 1	○ 2	○ 3	○ 2	◎ 1	◎ 1
70 : 30	◎ 1	◎ 1	◎ 1	○ 3	△ 4	△ 6	○ 3	△ 4
75 : 25	○ 5	○ 5	○ 6	△ 8	△ 7	△ 7	△ 7	△ 5

注) 順位のつけにくいものは同一順位とし, 順位に○印をつけたものを最適混合比とした。

* 印……NP のみは EO 5 mol および 10 mol 付加物を混じて試験した。

表-12 樹脂の平均分子量と乳化安定性の関係

試料	樹脂の平均分子量	原液を 2 週間 放置後の状態	原液を 40°C で 1 昼夜放置 後の状態	希釈液の 状態	安定性 の順位
A	474	変化なし	下方に分離相を生ず	透明感ある乳白色	3
B	719	"	"	透明感が強い	2
C	986	"	"	"	1
D	1298	"	上方に分離相を生ず	透明感ある乳白色	3
E	1617	"	"	"	5
F	2045	"	"	"	5
G	986 (配合)	"	3 層に分離	"	7
NP	—	3 層に分離	3 層に分離	乳白色	8

3 考 察

3.1 アルキルフェノールとホルムアルデヒドの初期反応速度について

エタノール溶媒中におけるノニルフェノールとホルムアルデヒドの初期反応は温度により 著しい影響を受け

図-4 CH₂O の変化率と反応時間の関係

る。各温度におけるホルムアルデヒドの変化率を 図-4 に示す。

ホルムアルデヒドの減少率は 50°C では 40 min, 45°C では 60 min でほぼ一定値に達するが, 40°C では減少曲線はゆるやかとなり 120 min 以上で一定値に達する。

この初期反応を 2 次反応と仮定するとつぎの速度式が成立する。

$$k_2 t = \frac{x}{a(a-x)}$$

a : ホルムアルデヒドの初濃度 mol/l

t : 反応時間 min

x : t min 後のホルムアルデヒドの消失量 mol/l

k_2 : 反応速度恒数

測定値より $x/a(a-x)$ と時間の関係を示すと 図-5 のように直線となり 2 次反応として取り扱ってよいと考えられる。

図-5 $x/a(a-x)$ と反応時間の関係

図-6 $\log k_2 - 1/T$ の関係

図-5 より各温度における速度恒数を求め, $\log k_2$ と $1/T$ の関係を図示すると 図-6 のように直線関係が得られ, これから活性化エネルギー (E) を求めると $E = 22,400$ cal となり井本ら¹²⁾のフェノール・ホルムアルデヒド付加反応の活性化エネルギー 23,000 cal とだいたい同じ値が得られた。

3.2 樹脂の平均分子量と界面活性について

曇り点……EO 付加モル数の変動が大きく影響してはつきりしないが, 樹脂の平均分子量が大きくなると曇り

図-7 樹脂の平均分子量と比表面張力の関係

点は低くなる傾向が見られる。これはメチレン基の導入がわずかながら疎水性を増大させるためと思われる。

表面張力低下能……高分子界面活性剤の特徴として相当する低分子界面活性剤に比べ小さい。1%水溶液の比表面張力と樹脂の平均分子量の関係を示すと 図-7 のようになる。

樹脂の平均分子量が小さい方が表面張力低下能は大であり, 平均分子量 1300~1500 で比表面張力は最高となり, 平均分子量 2000 で再び低下する傾向を示した。高分子樹脂と低分子樹脂の混合体である G の EO 付加物の比表面張力は低分子樹脂の影響が現われ相当する C の EO 付加物の比表面張力より小さい。

浸透力……NPS-PSA の浸透力はきわめて小さい。EO 12 mol 付加体の 1% 水溶液中におけるフェルト沈降時間と NPF-樹脂の平均分子量の関係を 図-8 に示す。

図-8 樹脂の平均分子量と浸透力の関係

樹脂の平均分子量が低下するとともに湿潤性は向上する。

起ホウ力……低分子量の NPF-樹脂 EO 付加体の起ホウ力は NP-10 に比べいくぶん低下するが, 平均分子量が増大するとともに同等になる。NPF-PSA のアワは POE-NP より安定性がややまattering。

Orange OT の可溶性……NPF-樹脂が線状構造をとると仮定すると, 樹脂の平均分子量 M およびそれより誘導される NPF-PSA の平均分子量 M' は次式で与えられる。

$$M = \text{ニルフェノールの分子量} \times n + 12(n-1)$$

$$M' = (\text{ノニルフェノールの分子量} + \text{EO 分子量} \times \text{付加モル数}) \times n + 12(n-1)$$

ただし n は平均縮合度とする。

NPF-樹脂の分子量測定値より n を求めると、 n は樹脂 1 mol 中に含まれるアルキルフェニル核の平均の数を示し、これより NPS-PSA の平均分子量を求め、表-8 に示される濃度を mol 濃度に換算し、界面活性剤 1 mol 当たりの可溶化量ならびにアルキルフェニル核当たりの可溶化量を計算すると表-13 のようになる。

表-13 界面活性剤 1 mol ならびにアルキルフェニル核当たりの可溶化量

試料	樹脂の平均分子量	核数	界面活性剤の平均分子量	重量/容量濃度 (%)	可溶化量 (mg/l)	モル濃度 (10^{-3} mol/l)	1 mol 当たりの可溶化量 (g)	核当たりの可溶化量 (g)
A-12	474	2.05	1550	0.25 0.5 1.0	12.2 18.5 26.4	1.61 3.23 6.45	7.6 5.7 4.1	3.7 2.8 2.0
B-12	719	3.1	2350	0.25 0.5 1.0	11.5 16.1 24.5	1.06 2.13 4.25	10.4 7.2 5.8	3.5 2.3 1.9
C-12	986	4.3	3250	0.25 0.5 1.0	9.8 15.1 23.3	0.77 1.54 3.08	12.7 9.6 7.6	3.0 2.2 1.8
D-12	1298	5.6	4250	0.25 0.5 1.0	9.7 15.4 21.6	0.59 1.18 2.35	16.4 13.1 9.4	2.9 2.3 1.7
E-12	1617	6.9	5300	0.25 0.5 1.0	11.1 15.6 22.8	0.47 0.94 1.89	23.7 16.9 12.1	3.4 2.5 1.8
F-12	2045	8.8	6750	0.25 0.5 1.0	12.1 15.3 22.4	0.37 0.74 1.48	32.8 20.7 15.1	3.7 2.7 1.7
NP-10	220	1	750	0.25 0.5 1.0	26.5 45.5 83.4	3.33 6.67 13.34	8.0 6.8 6.2	

一般に界面活性剤水溶液中での Orange OT の可溶化は、Orange OT 分子がミセル表面に吸着されて起こる¹³⁾と考えられている。ミセル量を一定と仮定すれば、CMC 以上では界面活性剤の濃度増加にともなってミセル数も増加し、ミセル表面に可溶化される Orange OT も比例して増加すると考えられる。このことは図-9 に示されるように NP-10 1 mol 当たりの Orange OT 可溶化量が各濃度でほぼ一定であることから明らかである。

一方、NPS-PSA の場合には A-12 はやや NP-10 に近い挙動を示すが、平均分子量が大きくなるにつれ可溶化量は濃度により急激に変化しており、可溶化に対して POE-NP とは別の挙動をとるように思われる。アルキルフェニル核当たりの可溶化量は、表-13 にみられるように、同一の重量/容量濃度では一定であることから、Orange OT はアルキルフェニル核に吸着されて可溶化されているのではないかと考えられる。低濃度ほど 1 分子当たりの可溶化量が増加するのは、希薄溶液ほど分子が水中で伸張しており、Orange OT がアルキルフェニル核に近づきやすいことによると推察できる。

図-9 界面活性剤 1 mol 当たりの Orange OT 可溶化量と濃度の関係

いずれにせよ、低分子界面活性剤と高分子界面活性剤では Orange OT の可溶化に対する挙動は異なっており、水溶液中で分子が規則的な配列をとる NP-10 は、NPF-PSA に比べアルキルフェニル核当たりの可溶化量が約 2~3 倍となっている。

カーボンブラック分散力……高濃度 (0.04%) では樹脂の分子量による差はみられず、また POE-NP との差もないが、低濃度 (0.01%) では POE-NP に比べて分散性がすぐれている。しかも樹脂の平均分子量が大になるに従い分散性がよくなるが、樹脂の平均分子量が 2000 付近になると再び低下する傾向がみられた。この傾向は表面張力低下能の場合にも認められたが、その原因が分子量によるものか、高分子縮合体では線状分子のほかに複雑な橋かけ結合を持った樹脂が副生するための影響によるものかは明らかでない。

キシレン乳化力……高分子界面活性剤と低分子界面活性剤の差が顕著に現われる性質の一つであり、平均 2 量体となるだけでキシレンに対する乳化力が著しく向上し、樹脂の平均分子量 1000 付近のものが最もよい乳化力を示した。

以上均一系におけるノニルフェノールとホルムアルデヒドの反応について検討を行ない、 n -ブタノールを溶媒とする均一系反応により比較的容易に各種平均分子量の NPF-樹脂を得た。ついでこれから誘導される NPF-PSA の性能を調べ、表面張力低下能、浸透力、Orange OT 可溶化力、カーボンブラック分散力、キシレン乳化力などにおいて POE-NP に比べ特異の性能を有することが判明した。

終わりに本研究の発表を許可された日本油脂株式会社阿部社長に感謝いたします。(昭和 38 年 7 月 17 日受理)

文 献

- 1) L.H. Louis *et al.*, (Rohm & Haas Co.), *U.S.*, 2,454,541~6 (1949), 特公昭 36-791
- 2) 檜崎, 工化, **66**, 391 (1963)
- 3) 山下, 油脂, **14**, No. 11, 79 (1961)
- 4) 山下, 有機合成, **21**, 28 (1963)
- 5) 檜崎, 油脂, **16** (No. 1), 70, (No. 2), 28 (1963)
- 6) 日本油化学協会編, “油脂化学便覧”, p. 253 (1958), 丸善, 東京

- 7) 垣内, “尿素樹脂”, p. 19 (1953) 高分子化学刊行会
- 8) 難波, 林, 淵沢, 本誌, **4**, 238 (1955)
- 9) 小西, 石束, 高分子, **17**, 125 (1960)
- 10) A.M. Mankowich, *Ind. Eng. Chem.*, **44**, 1151 (1952)
- 11) 檜崎, 工化, **65**, 1282 (1962)
- 12) 井本, 垣内, 高分子, **6**, 207 (1948)
- 13) 西, 今井, 笠井, “界面活性剤便覧”, p. 248 (1960), 産業図書, 東京

ニ ュ ー ス

「日本食品標準成分表」再度改訂される

従来, 日本食品標準成分表は昭和 29 年に改訂されたものが使用されていたが, 今回さらに 3 度目の改訂が行なわれた。すなわち, 科学技術庁資源調査会食糧部会は昭和 34 年以来食糧成分小委員会を設け, 5 年の日時を費やして第 3 回目の改訂版をつくりあげた。

3 訂食品成分表のおもな改訂点はつぎのようである。

(1) 対象食品数を増したこと。従来のもは 695 であったが, 今回は 878 と数がふえている。なお従来の成分表に含まれていた食品でも現状に合わないものは除かれたほか未測定の実験値がかなり補充されている。特に従来表示されていなかったナトリウムおよびビタミン D の項目が設けられた。

(2) 従来カロチンはビタミン A の欄に記載されていたが, 今回はビタミン A とカロチンは別の欄に記載されている。またカロチンが体内で示す生理的効力を考慮して

これをビタミン A 効力に換算し, さらにビタミン A およびカロチンの効力を合計した欄も設けてある。

(3) 食品のカロリー換算係数が改正された。従来の成分表では食品のカロリー値を算出する場合, タンパク質, 脂肪, 炭水化物の分析値に 4, 9, 4 の係数をそれぞれ

表-1

食品群	FAO による食品名	カロリー換算係数		
		タンパク質	脂質	炭水化物
油脂類	バター	4.27	8.79	3.87
	その他の動物性脂肪	4.27	9.02	—
	マーガリン(植物性)	4.27	8.84	3.87
	その他の植物性油脂	—	8.84	—
種実類	豆類, 種実類(成熟, 乾燥)	3.47	8.37	4.07
	大豆(乾燥, 粉, ひきわり)	3.47	8.37	4.07

表-2 (可食部 100 g 中)

() は従来値

食 品 名	廃 棄 率	カ ロ リ	水 分	タン パ ク 質	脂 質	炭水化物		灰 分	無 機 質				ビ タ ミ ン								備 考	
						糖	繊 維		カル シ ウム	ナ トリ ウム	リ ン	鉄	A				D	B ₁	B ₂	ニコ チ ン 酸		C
													A 効 力	A	カロ チ ン							
油 脂 類	(%)		(g)	(g)	(g)	(g)	(g)	(g)	(mg)	(mg)	(mg)	(mg)	(IU)	(IU)	(IU)	(IU)	(mg)	(mg)	(mg)	(mg)		
牛 脂	0	901 (899)	φ (0)	0.3 (0.3)	99.7 (99.7)	0 (0)	0 (0)	φ (0)	6 (—)	20 (—)	7 (—)	0.4 (—)	200 (200)	200 (200)	0	—	0.07 (0.07)	0.05 (0.05)	0 (0)	0 (0)	てんぷら油, サラ ダ油	
ショートニング	0	884	φ	0	100	0	0	φ	φ	φ	0	φ	0	0	0	0	0	0	0	0		
植 物 油	0	884 (900)	φ (0)	0 (0)	100 (100)	0 (0)	0 (0)	φ (0)	φ (—)	φ (—)	0 (—)	φ (—)	0 (0)	0 (0)	0 (0)	0 (0)	0 (0)	0 (0)	0 (0)	0 (0)		
バ タ ー	0	719 (734)	15.5 (15.9)	0.6 (0.6)	81.6 (81.2)	0.2 (0.2)	0 (0)	2.1 (2.1)	10 (10)	780 (20)	20 (0.1)	0.1 (0.1)	2400 (2400)	2000 (2400)	400	—	0.01 (0.01)	0.03 (0.03)	0 (0)	0 (0)		食塩 2.0%
マーガリン	0	719 (738)	15.5 (15)	0.2 (0)	81.1 (82)	0.2 (0)	0 (0)	3.0 (3.0)	3 (—)	950 (—)	10 (—)	0.2 (—)	φ (0)	φ (0)	0	φ	0 (0)	0 (0)	0 (0)	0 (0)		
豚 脂	0	901 (899)	φ (0)	0.2 (0.2)	99.8 (99.8)	0 (0)	0 (0)	φ (0)	1 (—)	2 (—)	3 (—)	0.1 (—)	0 (0)	0 (0)	0	—	0.02 (0.02)	0.02 (0.02)	0 (0)	0 (0)		
種 実 類																						
ゴ マ (黒)	0	564 (588)	7.0 (7.1)	19.7 (17.1)	50.9 (48.3)	14.2 (18.0)	2.9 (3.2)	5.3 (4.3)	630 (1109)	4	850 (570)	16.0 (16.0)	0	0 (35)	0	—	0.50 (0.57)	0.10 (0.10)	8.0 (4.5)	0 (0)		
大 豆 (乾燥)	0	392 (399)	12.0 (12.0)	34.3 (34.3)	17.5 (17.0)	26.7 (27.2)	4.5 (4.5)	5.0 (5.0)	190 (190)	3	740 (500)	7.0 (7.0)	6	0 (10)	20	—	0.50 (0.50)	0.20 (0.20)	2.0 (3.0)	0 (0)		
ラ ッ カ セ イ (乾燥)	0	553 (580)	7.6 (7.6)	25.6 (24.0)	46.6 (47.0)	16.4 (17.8)	1.7 (1.7)	2.1 (1.9)	56 (90)	3	380 (400)	1.8 (3)	0	0 (0)	0	—	0.80 (0.80)	0.10 (0.10)	16.0 (15.6)	0 (0)		

注) φ: 微量の意