べて、炭素数の少ないメチルアミンの場合はきわめて容易にビスシアノエチル化物を生成する。

2) 水およびメタノール溶媒中に、メチルアミンを飽和させてシアノエチル化反応を行なった場合に、アミン対アクリロニトリルのモル比 1:3, 70°C で 6 hr あるいは 20°C で 24 hr 反応させると、ほぼ定量的にビスシアノエチル化物を得ることができる。

3) ベンゼン溶媒中での反応は水、メタノールおよびエタノール中での反応に比べて、はるかにビス化合物を生成しにくい。

4) 従来発表されている文献のうち、最も高収率 (約 80%) でビス化合物を得ている Nazarov ら³⁾ の方法より、本法は操作が容易であり、さらに高収率でビスシア

ノエチル化物を得ることができた。

終わりに本研究の発表を許可された 東洋高圧工業株式会社 石毛郁治社長に謝意を表します。

(昭和 38 年 9 月 23 日受理)

文 献

- 1) 似内, 斎藤, 本誌, **12**, 154 (1963)
- 2) 似内, 川村, 本誌, **12**, 210 (1963)
- 3) I.N. Nazarov, G.A. Shvekhgeimer, *Zhur. Obshchei Khim.*, **24**, 163-9 (1954); *C.A.*, **49**, 3034 c (1955)
- 4) A.A. Strepikheev, M.N. Bogdanov, *Sbornik Statei Obshchei Khim.*, **2**, 1463-7 (1953); *C.A.*, **49**, 4551 i (1955)
- 5) Frank C. Whitmore, Harry S. Mosher, Robert R. Adams, Robert B. Taylor, Earl C. Chapin, Charles Weisel, William Yanks, *J. Am. Chem. Soc.*, **66**, 725-31 (1944)

非イオン界面活性の洗浄性について (第 6 報)

非イオン界面活性剤と陰イオン界面活性剤の混合効果

亀 昌 治・団 上 安 彦・杵島誠一路・甲 田 英 行

日本油脂 (株) 油脂研究所 (尼崎市大浜町 1-56)

Studies on the Detergency of Nonionic Surfactant. VI.

The Effect of Mixing Ratio on the Detergency of the Mixture of Nonionic and Anionic Surfactant

Masaharu KAME, Yasuhiko DANJŌ, Seiichirō KISHIMA and Hideyuki KŌDA

Nippon Oils & Fats Co. Ltd. Oils & Fats Research Laboratory
(1-56 Ōhama-chō Amagasaki-City)

Abstract

In this report authors investigated the detergency of nonionic surfactant (polyoxyethylene nonyl phenyl ether, EO 10 mol) blended with anionic surfactant (sodium dodecyl benzene sulfonate). As a result, the detergency becomes lower by blending and steeply falls down to minimum by blending a small definite amount of anionics to nonionics, also minimizing in dispersing power and maximizing in surface tension.

It is considered that some change in micelle structure of nonionics might have occurred by blending to affect detergency.

1 緒 言

著者らは既報^{1)~5)}においてポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル型非イオン界面活性剤の洗浄性に及ぼす各種要因について報告したが、本報では洗浄剤として用いられる場合、非イオン界面活性剤と最も多く併用される陰イオン界面活性剤としてドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウムを選び、非イオン界面活性剤と陰イオン界面活性剤の混合効果を検討した。

その結果、非イオン界面活性剤と陰イオン界面活性剤の混合割合によって、洗浄力は極小値を有することがわ

かった。この原因について二、三考察する。

2 実 験

2.1 供試界面活性剤

実験に供した界面活性剤は既報³⁾と同じもので表-1

表-1 供試界面活性剤

界 面 活 性 剤	略 号	性 状
ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル EO 10 モル	PEG-N ₁₀	分子蒸留にて分離した同一留分
ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム	Na-DBS	純度 99% 以上

に示す。実験に供した界面活性剤水溶液はつぎのように調製した。

試料水溶液 I 界面活性剤総濃度 (非イオン界面活性剤と陰イオン界面活性剤の濃度を加算したもの) を一定とし、総濃度、0.1, 0.4, 0.8 (g/l) について、PEG-N₁₀ : Na-DBS をつぎのような割合で混合した。

100 : 0, 90 : 10, 80 : 20, 70 : 30, 60 : 40, 50 : 50,
40 : 60, 30 : 70, 20 : 80, 10 : 90, 0 : 100

試料水溶液 II PEG-N₁₀ を一定濃度とし、PEG-N₁₀ の濃度 0.1, 0.4, 0.8 (g/l) について、つぎのように Na-DBS を添加した。

Na-DBS の濃度, 0, 0.025, 0.05, 0.1, 0.2, 0.4,
0.8, 1.6, 2.4, 3.2 (g/l)

食塩添加水溶液 PEG-N₁₀ を 0.1 g/l で一定とし、NaCl をつぎのように添加した。

NaCl の濃度, 0, 0.0045, 0.009, 0.0175, 0.035,
0.07, 0.14, 0.28, 0.42, 0.56 (g/l)

2.2 洗浄試験

既報¹⁾ に準じて Launder-Ometer を使用してモメン人工汚染布に対する洗浄試験を実施した。試料は水溶液 I および水溶液 II を使い、35°C で行なった。

2.3 分散力

既報²⁾ と同じくカーボン分散力を 35°C で測定した。試料は水溶液 II および食塩添加水溶液を使った。

2.4 可溶化力

試料水溶液 II を使用し、既報²⁾ に準じてオレンジ OT の可溶化力を 35°C で測定した。

2.5 表面張力

Du Nuy 表面張力測定器 (島津製作所製) を使用し、35°C における試料水溶液 II の表面張力を測定した。

2.6 電気伝導度

柳本電気伝導度測定装置 MY-7 型により 35°C にて測定した。測定用セルは、セル定数 0.4715 のものを使用し、試料水溶液は Na-DBS 単独で濃度を変えたもの、およびこれに PEG-N₁₀ を 0.1 g/l 添加したものを使った。

3 結果および考察

Stüpel⁶⁾ は、各種界面活性剤を 2 種類混合した場合の洗浄力について研究し、その中でポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル型非イオン界面活性剤に対するドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウムの混合効率は、非イオン界面活性剤 10%、陰イオン界面活性剤 90% の点に洗浄力の極大点があり、70%, 30% の点に極小点があると述べている。著者らもこれと同様な実験を総濃度、混合割合を変えて実施し、図-1 の結果を得た。すなわち、いずれの総濃度でも非イオン界面活性剤 (PEG-N₁₀) 単独の場合が最高の洗浄力を示し、ある比率で陰イオン界面活性剤 (Na-DBS) を混合した場合、洗浄力は低下することを確認した。また、この傾向は総濃度が高くなるにつれて明瞭となる。

これらの現象をさらに詳細に究明するため、PEG-N₁₀ の濃度を一定とし、Na-DBS の濃度を変えて洗浄力試験を行ない、図-2 の結果を得た。

図-1 洗浄試験

図-2 洗浄試験

これによれば、Na-DBS をわずかに添加した場合、洗浄力は急激に低下し、添加量が増加するに従って洗浄力は再び向上し、その後は次第に低下する傾向がある。洗浄力が急激に低下する Na-DBS の添加量は PEG-N₁₀ の濃度が高くなるにつれて増加するが、いずれの場合も PEG-N₁₀ と Na-DBS の混合重量比はほぼ一定であった (PEG-N₁₀ : Na-DBS = 60 ~ 70 : 40 ~ 30)。このことより、両界面活性剤をある比率で混合した場合、洗浄力に負効果を及ぼす要因があると考えられる。そこで既報で報告したように各種界面活性剤のうち、洗浄力に与える影響の大きかったカーボン分散力について、同一濃度で測定し図-3 の結果を得た。はたして PEG-N₁₀ 0.1 g/l では Na-DBS の添加量 0.05 g/l で分散力の極小値があり、Na-DBS の添加量を増加するに従い再び分散力は向上し、さらに添加量を増加すると次第に低下するという洗浄力曲線ときわめて類似した曲線を得た。しかし PEG-N₁₀ の濃度が高くなるにつれて、この傾向は次第に弱まり、PEG-N₁₀ 0.8 g/l では、極小値はほとんど認められなかった。これは PEG-N₁₀ 0.8 g/l ではカーボン分散力が大きすぎて Na-DBS 添加による変化が認められないためとも考えられ、多分に測定法自体にもよると思われる。

図-3 カーボン分散力

非イオン界面活性剤 (PEG-N₁₀) にわずかの陰イオン界面活性剤 (Na-DBS) を添加すると洗浄力が急激に低下する原因として PEG-N₁₀ 溶液のミセル構造になんらかの変化があると推察されるのでつぎのような考察を行った。

3.1 分散力に対する無機塩添加の影響

図-2 の PEG-N₁₀ の濃度はいずれも CMC 以上であり、急激に洗浄力が低下する Na-DBS の添加濃度はいずれも CMC 以下の濃度であることより、Na-DBS が電解質として働いていることが考えられるので、問題としている濃度では Na-DBS が 100% 解離していると仮定し、これと同モルの NaCl を添加して分散力を測定した (図-3 0.1 g/l NaCl 添加の曲線)。この結果によると、NaCl 添加の場合、Na-DBS 添加と類似した傾向を示したが、分散力の低下は Na-DBS ほどシャープではなかった。これは Na-DBS が無機電解質以上の負の効果を持つもので、単にイオン界面活性剤が電解質のみとして働いたのではないことを示唆する。

3.2 可溶化能に対する影響

界面活性剤のミセル構造に関連があると思われる界面活性剤のうち、可溶化力について前項と同一溶液で検討した結果は図-4 となり、Na-DBS 添加により急激に可溶化力が低下する事実はなかった。

3.3 電気伝導度に対する影響

イオン性界面活性剤の単分子または小型ミセルが、非解離性の非イオン界面活性剤溶液のミセル構造に変化を与えるならば、ミセルの易動度の変化することが考えられるので、Na-DBS 単独溶液および PEG-N₁₀ 0.1 g/l

図-4 オレンジ OT 可溶化力

図-5 電気伝導度

図-6 表面張力

に Na-DBS を添加したものについて比電気伝導度を測定したが、図-5 に示すとおりまったく同一の曲線となり、ミセル構造の変化を示唆するような結果は得られなかった。試料溶液の低濃度では PEG-N₁₀ はいうに及ばず、Na-DBS も電気伝導度が小さく、Na-DBS 添加による変化を観察することは困難と思われる。

3.4 表面張力に対する影響

PEG-N₁₀ に Na-DBS を添加して、その表面張力を測ったところ、図-6 の結果となり、洗浄力が急激に低下する付近で表面張力は増加し Na-DBS の添加量の増大に従って再び低下して一定値となることがわかった。

これら 3.1~3.4 の考察から非イオン界面活性剤溶液に、陰イオン界面活性剤を添加した場合、非イオン界面活性剤溶液のミセル構造が変化し、その結果、洗浄力が急激に低下すると考えられるが、これについては十分な考察はできなかった。分散力、表面張力などに変化が認められることから溶液のミセル構造になんらかの変化が生じていることは事実で、将来さらに光散乱法などを利用してミセル構造を究明したい。

終わりに本研究の発表を許可下さいました 日本油脂株式会社 阿部社長に厚く感謝します。(昭和 38 年 8 月 23 日受理)

文 献

- 1) 亀, 杵島, 団上, 上条, 本誌, 12, 108 (1963)
- 2) 亀, 団上, 杵島, 甲田, 本誌, 12, 173 (1963)
- 3) 亀, 団上, 杵島, 甲田, 本誌, 12, 223 (1963)
- 4) 亀, 団上, 杵島, 甲田, 本誌, 12, 685 (1963)
- 5) 亀, 団上, 杵島, 甲田, 本誌, 12, 688 (1963)
- 6) H. Stüpel, *Fette-Seifen Anstrichmittel*, 55, 583 (1953)