報 文

特殊型界面活性剤の研究 (第14報)^{注)}ビニルピロリドンとアクリル酸メチルをモノマーとする
コテロマー型界面活性剤の合成とその
洗剤ビルダーとしての応用

矢上一夫*・堀田 修**・中川真弓*・山田仁穂**

* 熊本女子大学生生活科学部 (熊本市健軍水洗 2432-1)

** 熊本大学工学部合成化学教室 (熊本市黒髪 2-39-1)

Studies on Special Type Surfactants. XIV.

Preparation of Telomer-type Surfactants from Vinylpyrrolidone and
Methyl Acrylate and Their Application to Detergent BuildersKazuo YAGAMI*, Osamu HOTUTA**, Mayumi NAKAGAWA*,
and Kimiho YAMADA*** Department of Science of Living Environment, Faculty of Living Science, Kumamoto
Women's University (2432-1 Mizuarai, Kengun, Kumamoto)** Department of Synthetic Chemistry, Faculty of Engineering, Kumamoto University
(2-39-1 Kurokami, Kumamoto)

Radical telomerization was carried out using vinylpyrrolidone and methyl acrylate as monomers and 1-dodecanthiol. Benzene was used as the solvent and α, α' -azobisisobutyronitrile, as the initiator. The synthesized telomers (Ls-VPr-MA series) were treated with alkaline solvent to give various saponificated products. The cmc and chelating values of these telomers increased and lime soap dispersion power, orange OT solubilization and anti-redeposition ability decreased inversely with the degree of saponification. Surface tension and CaCO_3 dispersion ability attained a maximum at 50 mol% saponification.

The detergency of the detergent made from Ls-VPr-MA series telomers, builders and LAS or soap decreased as the degree of saponification increased. This tendency was particularly pronounced for the soap detergent system and polyester test fabric. In regard to the effects of the functional group of the telomers on detergency, the pyrrolidone and methoxycarbonyl group combination was considered far superior to individual carboxyl, carbamoyl, and pyrrolidone groups or their combination. The Ls-VPr-MA-Na telomers showed the strongest detergency effect at the degree of polymerization (DP) 10.

Detergency of the soap containing Ls-VPr-MA telomers was superior to the commercial lime soap dispersion agent, and Ls-VPr-MA telomers was effective when present at 5~10% in the detergent.

1 緒 言

先にドデカンチオールアクリルアミド系 (Ls-CONH₂系) テロマー及び Ls-CONH₂系テロマーの部分加水分解テロマー (Ls-CONH₂-Na系) を、アルキルベンゼンスルホン酸ナトリウム (LAS) を主成分とする合成洗剤系及びセッケン系においてのビルダーとして用いた場合

の水溶液物性及び洗浄力を測定し、これらテロマーが従来のビルダーであるトリポリリン酸ナトリウム (STPP) 及びニトリロ三酢酸ナトリウム (NTA) よりもすぐれた性能を、特に硬度の高い水溶液において示すことを認めた。また、Ls-CONH₂系テロマーのけん化度との関係においては、不けん化物が最も優れていることを報告した¹⁾。

本報では、1-ドデカンチオール (LSH) をテロゲンとし、ビニルピロリドン (VPr) 及びアクリル酸メチル

注) 前報: 油化学, 33, 510 (1984)

(MA) をタキソゲンとして、ラジカル重合により得たピロリドン-アクリル酸メチル系コテロマー (Ls-VPr-MA 系テロマー) 及びその加水分解テロマー (Ls-VPr-MA-Na 系テロマー), さらにドデカンチオール-ピロリドン系テロマー (Ls-VPr 系テロマー) を合成し, それらを合成洗剤あるいはセッケンのビルダーとして用いるべく, 水溶液物性として表面張力, cmc, キレート力価, 炭酸カルシウム分散能, オレンジ OT 可溶化能, 再汚染防止能及び LAS を主成分とする洗剤組成及びセッケン組成における洗浄力などを調べ, アクリルアミド系 (Ls-CONH₂ 系) テロマー, STPP 及び市販カルシウムセッケン分散剤 (LSDA) であるスルホン化高級脂肪酸塩〔日本油脂 (株) 製〕と比較検討した。

2 実 験

2.1 試 薬

合成に使用した試薬の LSH, VPr 及び MA は, 試薬一級品のそれぞれ bp 141°C/27 mmHg, bp 107°C/27 mmHg, bp 41°C/180 mmHg 留分を用いた。 α, α' -アゾビスイソブチロニトリル (AIBN) は市販特級品を, その他は市販一級品をそのまま用いた。水溶液物性その他の試薬は, 市販特級及び一級品を用いた。

2.2 測定方法

テロマーの重合度測定については, 前報²⁾により, その他の測定方法については, 前報^{1), 3)}に準じて行った。ただ炭酸カルシウム分散能, オレンジ OT 可溶化能については, テロマー単独及びセッケン併用の両者について測定を行い, 濃度については, テロマー単独の場合は, 0.1 wt%, セッケン併用の場合は, テロマー 0.05 wt%, セッケン 0.05 wt% とした。再汚染防止能及び洗浄力については, 基布及び被洗浄布として綿及びポリエステル (モスリン: タテ 16 番手, ヨコ 20 番手, 密度

タテ 20, ヨコ 22) を用いた。また, 洗浄力試験における濃度条件は, セッケン系について, セッケン 0.05 wt%, 試料としてテロマー, LSDA, STPP すべて 0.05 wt% とし, LAS 系については, 前報と同じ濃度とし, 洗浄水は硬度 16.8°DH のものを用いた。

2.3 合 成

2.3.1 コテロメリゼーション

温度計, かきまぜ機, 還流冷却器及び窒素導入管をつけた四つ口フラスコに所定量の LSH, VPr 及び MA を入れ, さらに, ベンゼンを加え, 30 min 窒素置換した後, 75°C に昇温し, モノマーの 0.5 wt% の AIBN を加え, 同温で 9.5~16 h かきまぜた。ついで, ベンゼン及び未反応のモノマー及び LSH を留去し, 残留物について, エーテル及びヘキサンを用いて, 再沈法により精製した。なお, その際, モノマーとして VPr のみを用い, 同様の方法で, Ls 28 VPr を合成した。

2.3.2 コテロマーの加水分解

還流冷却器, 温度計及びかきまぜ棒を取りつけた三つ口フラスコにテロマー及び溶媒のアセトンを入れ, これに所定量の水酸化ナトリウムを溶かした水溶液を, 溶媒のアセトンとの容積比が 1:3 となるように加え, 40°C で 6 h かきまぜた。ついで, 減圧下で濃縮, 乾固させ, エタノールで洗浄し, 減圧乾燥した。けん化度は, 元素分析及び IR スペクトルにより決定⁴⁾した。

3 結果と考察

3.1 合 成

3.1.1 コテロメリゼーション

Table-1 にコテロメリゼーションの条件と結果を示した。当初の実験においては, テロゲンとタキソゲンのみを用いて, 補助溶媒としてベンゼンを添加しなかった。ベンゼン無添加のコテロメリゼーションにおいて

Table-1 Cotelomerization.

No.	Conditions of reaction						Product formed				
	LSH ^{a)} (mol) ($\times 10^{-2}$)	Monomer (mol)		Solvent (ml)	Temp. (°C)	Time (h)	Abbreviation	Yield (%)	$\bar{P}_n$ ^{d)}		
		VPr ^{b)} ($\times 10^{-2}$)	MA ^{c)} ($\times 10^{-2}$)						VPr	MA	Total
1	5.26	5.01	12.51	58	75	16.0	Ls 0.8 VPr 1.5 MA	63.1	0.8	1.5	2.3
2	4.01	10.01	10.01	59	75	10.2	Ls 9.9 VPr 6.4 MA	59.5	9.9	6.4	16.3
3	3.61	6.01	12.01	52	75	9.5	Ls 2.9 VPr 3.9 MA	60.4	2.9	3.9	6.8
4	3.51	5.01	12.51	50	75	10.2	Ls 3.4 VPr 7.2 MA	59.7	3.4	7.2	10.6
5	3.16	7.01	14.01	55	75	11.0	Ls 3.4 VPr 5.3 MA	60.1	3.4	5.3	8.7
6	2.40	8.01	16.02	57	75	11.0	Ls 9.0 VPr 22.2 MA	55.2	9.0	22.2	31.2
7	14.43	24.03	48.05	412	75	11.2	Ls 4.1 VPr 6.1 MA	59.9	4.1	6.1	10.2

α, α' -azobisisobutyronitrile (AIBN) AIBN/VPr+MA=0.5 wt%.

a) LSH: C₁₂H₂₆SH.

b) VPr: Vinylpyrrolidone.

c) MA: Methyl acrylate.

d) Mean degree of polymerization by vapor pressure osmometer.

Table-2 Compositions and elementary analyses of cotelomers.

No.	Sample	Composition ^{a)}	$\bar{P}_n$	Elementary analysis ^{b)}				H/L
					C(%)	H(%)	N(%)	
1	Ls 0.8 VPr 1.5 MA	Ls-VPr _{0.8} -MA _{1.5} -H ₂ O _{0.8}	2.3	F	63.10	10.15	2.58	0.7
				C	63.10	10.15	2.58	
2	Ls 9.9 VPr 6.4 MA	Ls-VPr _{9.9} -MA _{6.4} -H ₂ O _{5.1}	16.3	F	59.90	8.50	7.10	2.6
				C	59.90	8.48	7.13	
3	Ls 2.9 VPr 3.9 MA	Ls-VPr _{2.9} -MA _{3.9} -H ₂ O _{1.9}	6.8	F	60.40	8.96	4.60	1.5
				C	60.40	8.93	4.54	
4	Ls 3.4 VPr 7.2 MA	Ls-VPr _{3.4} -MA _{7.2} -H ₂ O _{1.7}	10.6	F	59.70	8.40	3.96	1.9
				C	59.70	8.45	3.87	
5	Ls 3.4 VPr 5.3 MA	Ls-VPr _{3.4} -MA _{5.3} -H ₂ O _{1.9}	8.7	F	60.10	8.60	4.50	1.6
				C	60.10	8.68	4.45	
6	Ls 9.0 VPr 22.2 MA	Ls-VPr _{9.0} -MA _{22.2} -H ₂ O _{14.1}	31.2	F	55.20	7.20	4.40	2.1
				C	55.41	8.14	4.37	
7	Ls 4.1 VPr 6.1 MA	Ls-VPr _{4.1} -MA _{6.1} -H ₂ O _{2.2}	10.2	F	59.90	8.56	4.70	1.8
				C	59.90	8.56	4.70	
8	Ls 4.1 VPr 6.1 MA 25 Na	Ls-VPr _{4.1} -MA _{4.5} -Na _{1.5} -H ₂ O _{16.4}	10.2	F	47.95	8.73	3.46	2.7
				C	47.95	8.64	3.85	
9	Ls 4.1 VPr 6.1 MA 48 Na	Ls-VPr _{4.1} -MA _{3.2} -Na _{2.9} -H ₂ O _{3.2}	10.2	F	50.87	8.31	3.76	3.6
				C	50.87	8.02	4.19	
10	Ls 4.1 VPr 6.1 MA 61 Na	Ls-VPr _{4.1} -MA _{2.4} -Na _{3.7} -H ₂ O _{4.9}	10.2	F	52.44	8.80	3.57	4.1
				C	52.94	7.61	4.42	
11	Ls 4.1 VPr 6.1 MA 100 Na	Ls-VPr _{4.1} -Na _{6.1} -H ₂ O _{5.5}	10.2	F	41.41	6.27	3.42	5.7
				C	41.99	7.64	3.63	
12	Ls 28 VPr	Ls-VPr ₂₈	28.0	F	65.41	8.51	11.42	6.9
				C	65.26	8.40	11.84	

a) Calculated from elementary analyses and $\bar{P}_n$ unless otherwise specified;

b) F : found; C : calculated value based on composition.

は、開始剤 AIBN 添加直後反応系の温度が急上昇し、温度の制御が困難であった。そのため、不均一なテロメリゼーションがおり、かきまぜ不能となることが多く、重合度の調節の不可能とともに収率の低下をもたらした。本報告では、補助溶媒としてベンゼンを用いたものについてのみにとりあげた。補助溶媒として用いたベンゼンに対しても生長ラジカルの連鎖移動が理論的におり得る⁵⁾が、テロゲンとして用いた LSH と比べると、その連鎖移動定数は $1/10^3$ 以下である⁶⁾ため、生成コテロマーの不純化はほとんどおこっていないと考えられる。条件及び結果を **Table-1, 2** に示した。

3・1・2 加水分解

加水分解については、合成したコテロマー中で、その親水性

疎水性のバランスが最も適当であると考えられる No. 7 のコテロマーについて、加水分解を行った。先に、けん化度はテロマーの種類や $\bar{P}_n$ に関係なく添加水酸化ナトリウムの量によって支配されることを報告した⁷⁾が、本研究に用いた Ls 4.1 VPr 6.1 MA についても、低けん化度の場合は計算値に近い値を示したが、高けん化度の場合はかなり低い値を示した。また、高けん化度におい

Table-3 Hydrolyses of Ls 4.1 VPr 6.1 MA.

No.	Reaction condition				Hydrolyzed telomer			
	Material used ^{*1)}				Yield		Saponification degree (mol%)	Product abbreviation
	NaOH (g)	Acetone (ml)	H ₂ O (ml)	$\frac{[\text{NaOH}]}{[\text{MA}]}$	(g)	(%)		
8	1.18	120	40	0.25	23.5	93	24.6	Ls 4.1 VPr 6.1 MA 25 Na
9	2.37	120	40	0.50	24.5	96	47.5	Ls 4.1 VPr 6.1 MA 48 Na
10	3.55	120	40	0.75	22.4	87	60.7	Ls 4.1 VPr 6.1 MA 61 Na
11	9.47	150	50	2.00	18.7	72	100.0	Ls 4.1 VPr 6.1 MA 100 Na

*1) Telomer used : Ls 4.1 VPr 6.1 MA.

では、その生成物からの水酸化ナトリウムの分離が困難で、元素分析の実測値と元素分析及び IR スペクトルから想定した化学構造式の計算値との間にかなり差が認められた。

加水分解条件を Table-3 に、結果を Table-2 に示した。また、Ls 4.1 VPr 6.1 MA のけん化物及び 48 mol% と 100 mol% けん化物の IR スペクトルを Fig.-1 に示した。図より明らかなように、けん化度の進行に伴い、長鎖アルカンの ν_{CH} (2920 cm^{-1}) 及びラクタム環 $\nu_{\text{C=O}}$ (1680 cm^{-1}) は変化を受けないが、メトキシカルボニル基の $\nu_{\text{C=O}}$ (1730 cm^{-1}) がけん化度の上昇に従い消失し、新たにカルボキシラートの $\nu_{\text{C=O}}$ (1560 cm^{-1}) があらわれてきていることがわかる。

3.2 Ls 4.1 VPr 6.1 MA 及びその部分加水分解テロマー Ls-VPr-MA-Na 系の水溶液物性と洗浄力

Ls-VPr-MA 系テロマーにカルボキシル基を導入し、カルボキシル基の有する特性を付与するため、Ls 4.1 VPr 6.1 MA を部分加水分解に付し、けん化度と水溶液物性及び洗浄力の関係について、先に報告した Ls-CONH₂ 系テロマー及びその部分加水分解テロマー Ls-CONH₂-Na 系と比較検討した。また、洗浄力については、STPP 及び市販の LSDA との比較も行った。用いた試料の化学構造式、重合度、けん化度及び無機性/有機性値 (H/L 値)^{8), 9)} を Table-2 に示す。

Ls 4.1 VPr 6.1 MA 及びその部

Fig.-1 IR spectra of Ls 4.1 VPr 6.1 MA and saponified products.

分加水分解テロマーのけん化度と表面張力, cmc, キレート力価, 炭酸カルシウム分散能, オレンジ OT 可溶化能, カルシウムセッケン分散力, 再汚染防止能及び洗浄力との関係を Fig.-2 に示す。

Fig.-2 a ① よりわかるように、濃度 0.1 wt% 水溶液の表面張力は 34~39 dyn/cm であり、けん化度が増加するに従い上昇するが、けん化度 48 mol% にて最大

Fig.-2 a Relationship between surface active properties and saponification degree of Ls-VPr-MA telomers.

Fig.-2 b Relationship between detergency and saponification degree of Ls-VPr-MA telomers.

となり、けん化度がそれを超えると低下する。この傾向は、Ls-CONH₂ 系テロマーとほぼ同様である。しかし、Ls-CONH₂-Na 系テロマーの最低の表面張力はけん化度 20 mol% であった。cmc 値は極めて低く、0.003~0.01 wt% である。また cmc とけん化度 (mol%) との間には、直線関係が成立した。すなわち、けん化度が小さいほど cmc が小さく、cmc とけん化度 (SD) との間に、

$$\text{cmc}(\times 10^{-3} \text{ wt}\%) = 0.072 \text{ SD}(\text{mol}\%) + 2.81$$

の関係式が成立する (Fig.-2a ②)。キレート力価はテロマーのけん化度の増加とともに上昇するが、けん化度 48 mol% を超すとややその上昇度合いはゆるやかになっている (Fig.-2a ③)。炭酸カルシウム分散能については、けん化度 0 mol% のカルボキシル基を含有していない不けん化物についてはほとんどその性能を認めない。しかし、けん化度とともに、けん化度 25 mol% までは増加するが、それを過ぎるとわずかに低下している。セッケンを併用した場合は、分散能の最大値はけん化度 48 mol% となっている (Fig.-2a ④)。カルシウムセッケン分散力は、不けん化物の場合が最も大きく、けん化度 48 mol% までやや低下し、それを超えると急激に低下している (Fig.-2a ⑤)。オレンジ OT 可溶化能は、不けん化物において最大値を示し、けん化度 25 mol% まで急激に低下し、その後、けん化度 61 mol% までは変化なく、けん化度 100 mol% となるとさらに低下している。セッケンと併用した場合は傾向は全く同じであるが、セッケン単独の場合に比し、高い値を示し、また、併用による相乗効果も認められる (Fig.-2a ⑥)。再汚染防止能は、基布が綿の場合は、けん化度 0~61 mol% で高く、その間変化を認めないが、けん化度 100 mol% となると急激に低下する。また基布がポリエステルの場合は、けん化度 0~48 mol% の間では変化は小さいが、61 mol% となるとやや低下し、さらにけん化度 100 mol% となると急激に低下している (Fig.-2a ⑦)。洗浄力は、Fig.-2b に示したように、LAS、セッケン系ともに、テロマーのけん化度が増加するに従い低下の傾向を示す。そして、その傾向は、被洗浄布が綿の場合よりポリエステルの場合に大きく、特に、セッケン系においてはなほだしい。

以上より、けん化度と水溶液物性との関係についてまとめてみると、cmc、キレート力価はけん化度の増加とともに上昇し、カルシウムセッケン分散力、オレンジ OT 可溶化能、再汚染防止能は逆に低下している。また、表面張力、炭酸カルシウム分散能 (セッケン併用) は、けん化度 48 mol% 付近において最大値を示している。そして、その傾向はキレート力価、カルシウムセッケン分散力、再汚染防止能にもみられる。Ls-CONH₂-Na 系テロマーにおいても同様な傾向が認められ、けん化度 10~20 mol% に最大値を示した。この場合、無機

性/有機性値 (H/L) は 3~4 であった。Ls 4.1 VPr 6.1 MA 系テロマーにおける上記水溶液物性値の極大値はけん化度 48 mol% であり、H/L 値は 3.6 であり、両テロマーの水溶液物性値極大の H/L 値はほぼ一致する。この現象は、上記最大値においては、テロマーの親水基、疎水基の相対的量関係により、水溶液中におけるテロマー形態が変化することによって考えられる。炭酸カルシウム分散能とテロマーのけん化度との関係について、Ls-CONH₂ 系テロマーの部分加水分解テロマーの場合には、けん化度 20 mol% で分散能は最大となったが、Ls-VPr-MA-Na 系テロマーでもけん化度 25 mol% で最大値を示している。また、セッケン併用の場合は、最大値はけん化度 48 mol% で、これは、セッケンの存在で Ls-VPr-MA-Na 系テロマーとセッケンとの複合体が形成し、炭酸カルシウムへの吸着状態が変化したことによって考えられる。

洗浄力と水溶液物性との相関性は、カルシウムセッケン分散力、オレンジ OT 可溶化能、再汚染防止能との間に認められる。Ls-CONH₂-Na 系テロマーの場合は、洗浄力と水溶液物性として、キレート力価、カルシウムセッケン分散力、再汚染防止能に相関性が認められ、両系の異なる点は、オレンジ OT 可溶化能とキレート力価である。これは、疎水基の差及びそのテロマー構造における配置の差によるものと考ええる。両系に共通したカルシウムセッケン分散力、再汚染防止能は、洗浄力を支配する影響力の大きいパラメーターであると考えられる。

洗浄力については、LAS 系において、STPP 配合の洗浄力が被洗浄布の綿、ポリエステルに対してそれぞれ 87, 81% であるのに対して、Ls 4.1 VPr 6.1 MA テロマーについてはそれぞれ 95, 96% であり、テロマー配合が洗浄力において、STPP よりすぐれている。セッケン系については、セッケン単独の場合、洗浄力は被洗浄布が綿の場合は 83% とほぼほどであるが、ポリエステルに対する洗浄力は 40% と極めて低い。しかし、Ls 4.1 VPr 6.1 MA を添加した場合、洗浄力は、極めて大幅に向上し 95% となったが、テロマーのけん化度とともに急激に低下している。ホモテロマーの Ls 28 VPr では、被洗浄布が綿、ポリエステルの場合、それぞれ 83, 50% で、Ls 8.5 COONa ではそれぞれ 82, 62% である。Ls 28 VPr の重合度が 28 と高いが、後述の Fig.-3 から重合度効果がさほど大きくないとすると、テロマーの官能基としてピロリドン基が単独に存在するよりもメトキシカルボニル基もしくはカルボキシル基の二者あるいは三者が共存する場合が洗浄力は大きく、また、それらの中では、官能基としてピロリドン基とメトキシカルボニル基の組み合わせが最も優れている。これは、水溶液物性について、各官能基が単独に存在する場

合より共存する場合のほうが、**Fig.-2a** 及び前報¹⁾よりわかるように、炭酸カルシウム分散能、オレンジ OT 可溶化能、再汚染防止能、カルシウムセッケン分散力が 2~5 倍大きいことによると思われる。例えば、セッケン併用時の炭酸カルシウム分散能は、Ls 8.5 COONa 12% に対し、Ls 4.1 VPr 6.1 MA 71% であり、オレンジ OT 可溶化能は、Ls 4.1 VPr 6.1 MA の 2.1×10^{-5} M に対し、Ls 28 VPr, Ls 8.5 COONa はそれぞれ 1.1, 0.4×10^{-5} M, 再汚染防止能は、基布がポリエステルの場合、Ls 4.1 VPr 6.1 MA 91% に対し、Ls 28 VPr, Ls 8.5 COONa はそれぞれ 40, 17% であり、カルシウムセッケン分散力は、Ls 4.1 VPr 6.1 MA 56% に対し、Ls 28 VPr, Ls 8.5 COONa はそれぞれ 25, 10% である。また、**Table-4** より明らかなように、官能基としては、カルバモイル基のみを有する重合度 12.8 の Ls 12.8 CONH₂ が、被洗浄布ポリエステルの場合、洗浄力は 76% で、ピロリドン基やカルボキシ基を単独に有するテロマーより優れている。しかし、ピロリドン基及びメトキシカルボニル基の共存するコテロマーより劣る。ピロリドン基及びメトキシカルボニル基を有するコテロマーが優れているのは、ピロリドン基の水溶液中における電解質、セッケンなどとの界面活性の優れた複合体の形成及びメトキシカルボニル基との相互作用^{10)~12)}によるものと考えられる。また、市販のセッケンのビルダーとして用いられている LSDA; スルホン化高級脂肪酸塩の洗浄力は、被洗浄布が綿、ポリエステルの場合、それぞれ 89, 85% であり、Ls 4.1 VPr 6.1 MA の場合は、いずれの被洗浄布の場合も 95% であるので、それより劣る。

上記のように、洗剤ヘテロマーを配合することにより

Table-4 Effect of telomers, LSDA, and STPP in soap detergent system on the detergency.

Test fabric	Detergency in soap detergent system (%)						
	no addition	Ls 4.1 VPr 6.1 MA	Ls 28 VPr	Ls 12.8 CONH ₂	Ls 8.5 COONa	LSDA	STPP
Cotton	83.3	94.6	83.1	83.7	82.4	88.5	82.6
Polyester	39.7	95.3	50.0	75.9	61.8	84.8	32.3

Table-5 Chemical structure of saponificated telomers with various degree of polymerization.

No.	Sample ^{a)}	$\bar{P}_n^{b)}$			H/L ^{c)}	Composition
		VPr	MA	Total		
16	Ls 0.4 VPr 0.6 MA 25 ^{a)} Na	0.4	0.6	1.0	0.88	Ls-VPr _{0.4} -MA _{0.4} -Na _{0.2}
17	Ls 2.9 VPr 3.9 MA 25 Na	2.9	3.9	6.8	2.31	Ls-VPr _{2.4} -MA _{2.9} -Na _{1.0}
18	Ls 3.4 VPr 5.3 MA 25 Na	3.4	5.3	8.7	2.38	Ls-VPr _{3.4} -MA _{4.0} -Na _{1.3}
8	Ls 4.1 VPr 6.1 MA 25 Na	4.1	6.1	10.2	2.71	Ls-VPr _{4.1} -MA _{4.6} -Na _{1.5}
19	Ls 5.2 VPr 7.0 MA 25 Na	5.2	7.0	12.2	3.00	Ls-VPr _{5.2} -MA _{5.2} -Na _{1.8}
20	Ls 10.0 VPr 21.4 MA 25 Na	10.0	21.4	31.4	3.70	Ls-VPr _{10.0} -MA _{16.0} -Na _{5.4}

a) Saponification degree is 25 mol%.

b) Mean degree of polymerization by vapor pressure osmometer.

c) H/L value was calculated by Fujita⁹⁾ and Oda⁹⁾ method.

洗浄力は向上し、特に、セッケン系において、また、特に、被洗浄布がポリエステルの場合がその効果は極めて大きいといえる。

3.3 Ls-VPr-MA 系テロマーの重合度と洗浄力

ピロリドン基とメトキシカルボニル基の比がほぼ 1.5 で、けん化度がいずれも 25 mol% の重合度の異なる Ls-VPr-MA-Na テロマーを用いて、洗浄力測定を行い、重合度の洗浄力に及ぼす影響について検討した。試

Fig.-3 Relationship between degree of polymerization of telomers used as builder on LAS system detergent and detergency.

Fig.-4 Effect of telomer content in soap detergent on detergency.

料を Table-5 に、結果を Fig.-3 に示した。図より明らかなように、洗浄力は重合度とともに増加し、最大値を経て低下している。最大洗浄力を示す重合度はほぼ 10 である。Ls-CONH₂ 系テロマーについても同様な傾向が認められ、この場合も重合度 10 付近において、洗浄力は最大値を示し、それ以上となると低下した。cmc, 炭酸カルシウム分散能, オレンジ OT 可溶化能についても同様な傾向を示した。

Ls 5.2 VPr 7.6 MA 25 Na テロマーの LAS 系洗剤への配合量の影響を Fig.-4 に示した。Ls 5.2 VPr 7.6 MA 25 Na を用いたのは、キレート力価, 分散力を考慮したことによる。被洗浄布: 綿, ポリエステルについて、無配合の場合の洗浄力 80% のものが、配合率 1% でそれぞれ 88, 85% に、5% の配合率で 96, 90% に上昇した。これより、Ls-VPr-MA 系テロマーは、極めて少量の配合によりセッケン系の洗浄力を向上させることがわかった。また、特に、VPr テロマーは、その無害性の点からも洗剤ビルダーとして有用と考えられる。

本研究において、実験に御協力いただいた稲貝えみ、松尾美代子、富田浩子、富永由美子の各氏に謝意を表す。また、試

料を提供された日本油脂(株)に深謝の意を表す。

(昭和 59 年 10 月 5 日受理)

文 献

- 1) 矢上一夫, 池田 悟, 山田仁穂, 油化学, **32**, 327 (1983)
- 2) 山田仁穂, 山崎 真, 油化学, **23**, 797 (1974)
- 3) 山田仁穂, 池田 悟, 正泉寺秀人, 油化学, **28**, 605 (1979)
- 4) a. 山田仁穂, 森田 浩, 油化学, **22**, 790 (1973)
b. 山田仁穂, 木原卓治, 山口裕三, トラン・ディン・チュー, 油化学, **25**, 347 (1976)
c. 小出善文, 安武広幸, 山田仁穂, 油化学, **28**, 565 (1979)
- 5) 山田仁穂, 小出善文, 金納雅之, 正泉寺秀人, 日化, **1980**, 1875
- 6) 鶴田禎二, “高分子合成反応”, 日刊工業新聞社 (1978) p. 927
- 7) 山田仁穂, 山口裕三, 油化学, **25**, 341 (1976)
- 8) 藤田 穆, “系統的有機定性分析”, 共立出版 (1953) p. 61
- 9) 小田良平, 寺村一広, “界面活性剤の合成と基応用”, 模書店 (1975) p. 501
- 10) E.D. Goddard, R.B. Hannan, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **54**, 561 (1977)
- 11) 中垣正幸, 嶋林三郎, 日化, **1972**, 989
- 12) W.M. Linfield, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **55**, 87 (1978)