報 文

カルバモイル基, カルボキシル基, ピロリジル基およびメトキシカルボニル基を有するテロマー型界面活性剤の水溶液物性

矢上一夫*・出口路子*・村上 薫**

* 尚絅短期大学家政科 (〒862 熊本市九品寺 2-6-78)

** 熊本女子大学生生活科学部 (〒862 熊本市健軍水洗 2432-1)

Solution Properties of the Telomer-type Surfactants Containing Carbamoyl, Carboxyl, Pyrrolidyl and Metoxycarbonyl Groups

Kazuo YAGAMI*, Michiko DEGUCHI*, and Kaoru MURAKAMI**

* Home Economic Division, Shohkei Junior College (2-6-78 Kuhonji, Kumamoto-shi, 〒862)

** Faculty of Living Science, Kumamoto Women's University (2432-1 Mizuarai, Kengun-machi, Kumamoto-shi, 〒862)

Addition of the dodecanthiol cotelomer of vinyl pyrrolidone and methylacrylate (Ls-VPr-MA) to soap or a synthetic detergent as a builder gives rise to excellent detergency, particularly when high hardness washing water is used. To determine the reasons for this, surface tension, permeability and chelating ability for aqueous solutions of sodium oleate, LAS (linear alkylbenzene sulfonate), Ls-VPr-MA telomer and an equimolar mixture of sodium oleate (or LAS) and telomer were measured.

The surface tension of the equimolar mixture was less than that of a solution only of sodium oleate or telomer. The order of cmc was telomer < equimolar mixture < sodium oleate. Permeability of the surfactant solution to linen fabric was highest for an aqueous solution of the equimolar mixture. Chelating ability was high for an equimolar mixture of LAS and telomer due to formation of a complex with high interfacial activity.

The present results may serve as the basis for methods to increase detergency by adding telomer to soap or a synthetic detergent.

1 緒 言

先に1-ドデカンチオールアクリル酸系 (Ls-COONa 系), アクリルアミド系 (Ls-CONH₂ 系) テロマーおよび Ls-CONH₂ 系テロマーの部分加水分解テロマー (Ls-CONH₂-Na 系), またさらにビニルピロリドン系 (Ls-VPr 系), ビニルピロリドン, アクリル酸メチルコテロマー (Ls-VPr-MA 系) および Ls-VPr-MA 系テロマーの部分加水分解テロマー (Ls-VPr-MA-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およびセッケンのビルダーとして用いた場合, すぐれた洗浄性を示し

た。また中でもピロリジル基, メトキシカルボニル基を有する Ls-VPr-MA 系テロマーは良好なカルシウムセッケン分散能 (LSDP) を有し, 特に高硬度水を用いた疎水性繊維 (ポリエステル)-セッケン洗浄系において, セッケンに対し 3~5 % 配合した場合, すぐれた洗浄力を示した^{1)~3)}。

本報はこれらのテロマー中アクリル酸メチルコテロマー (Ls-VPr-MA 系) の水溶液について, 表面張力, 浸透性及びキレート能を測定し, コテロマーによるビルダー作用の発現を明らかにすることを目的とした。

2 実 験

2.1 試 料

実験に供した試料を Table-1 に示す。テロマーは合

注1) 前報: 油化学, 37, 54 (1988)

連絡者: 矢上一夫

Table-1 Characteristics of samples.

Sample		Abbrev.	DP	Molecular weight	m/n ratio	HLB	Composition
Telomer-type Surfactant	1-Dodecanethiol acrylic acid pyrrolidone	Ls3.2VPr4.1MA	7.3	911	0.78	9.1	$C_{12}H_{25}S-(CH_2-CH)_m-(CH_2-CH)_n-H$ $m:3.2 \ n:4.1$
		Ls3.1VPr5.7MA	8.9	1081	0.54	8.9	$m:3.1 \ n:5.7$
Surfactant	Sodium oleate Sodium dodecylbenzenesulfonate	SOA	—	305	—	18.0	$CH_3(CH_2)_7CH=CH(CH_2)_7COONa$
		LAS	—	348	—	21.9	$CH_3(CH_2)_{11}C_6H_4SO_3Na$

成したもの^{1)~3)}を用い、オレイン酸ナトリウムは和光純薬工業(株)製試薬一級を、直鎖アルキルベンゼンスルホン酸ナトリウム(LAS)は東京化成(株)化学級を溶媒法により精製したものを、その他の試薬はすべて和光純薬工業(株)試薬特級を用いた。

2.2 表面張力

表面張力はウィルヘルミイ表面張力計〔(株)島津製作所製 ST-1 形〕を使用し、測定用プレートとして石英製(15×9.5 mm 厚さ 0.30 mm)プレートを用い、25±0.2℃において測定した。試料濃度を変えて表面張力を測定し cmc を求め、cmc における表面張力を平衡表面張力と表示した。

2.3 浸透性

Draves 改良法⁴⁾によった。麻しん(芯)試験布(横: 3 cm, 縦: 15 cm)の試料溶液(30℃±0.2)における 25 cm の沈下所要時間(s)を測定(繰り返し回数 10 回)した。

2.4 キレート能

1.5 mM 試料溶液 50 mL に塩化カルシウム 166 mg/L 水溶液(炭酸カルシウム 150 mg/L に相当)を滴下し、積分球付属装置を備えた分光光度計〔(株)島津製作所, UV-200 形〕を用いて波長 525 nm にて濁度を測定した。Fig.-4 は、滴下液量にて補正した濁度を、滴下液量を Ca 濃度に換算した数値(対数)に対してプロットした。

3 結果と考察

3.1 表面張力

オレイン酸ナトリウム, Ls-VPr-MA 系テロマーおよび両者の等モル混合試料^{*1)}の水溶液ならびに塩化カルシウム水溶液の cmc および cmc における表面張力(以下平衡表面張力と略記する)を Fig.-1, 2 に示し

た。オレイン酸ナトリウムは塩化カルシウム 0.001 M 水溶液において沈殿を生ずるが, Ls-VPr-MA 系テロマーは 0.1 M 塩化カルシウム水溶液にも澄明に溶解した。cmc については, オレイン酸ナトリウムが 0.08 mM に対してテロマー系は 0.008~0.01 mM で小さかった。これはテロマーがオレイン酸ナトリウムに比し大きい表面活性をもっていることを示している。

塩化カルシウム濃度が大きくなるに従い平衡表面張力, cmc とともに一たん上昇した後低下した。これは, ある量以上のカルシウムイオンが存在すると, そのミセル容積が増大しそれにより表面張力は上昇したものと考えられる。さらにカルシウムが増加すると対イオンとしてのカルシウムイオンの増加により, ミセル容積が低下し表面張力は低下したものと考えられる。

3.2 浸透性

Fig.-3 にオレイン酸ナトリウム, テロマー Ls 3.1 VPr 5.7 MA および両者の等モル混合試料の試料濃度と浸透時間との関係を示した。オレイン酸ナトリウムに比し Ls-VPr-MA 系テロマーの浸透性がすぐれていることが明らかである。また等モル混合試料の浸透性は Ls-VPr-MA 系テロマーのそれに類似している。

浸透時間の対数を試料濃度に対してプロットすると 2 折線になる。第 1, 第 2 の直線を示す式を $y=ax+b$ として算出した第 1 の折線の係数 a_1 , b_1 および第 2 折線の係数 a_2 , b_2 を Table-2 に示した。

Table-2 より明らかなように, 第 1 折線における係数 a_1 値を比較するとオレイン酸ナトリウムに比しテロマー Ls 3.1 VPr 5.7 MA は大きく, また両者の等モル混合試料は特に第一折線の a_1 の絶対値が大きく, また第二折線の a_2 の絶対値はオレイン酸ナトリウムより大きい値を示した。これは Ls-VPr-MA 系テロマーは低濃度(0~0.5 mM)における浸透性においてオレイン酸ナトリウムよりすぐれていることを示すものである。また等モル混合試料についてはさらに低濃度において相乗効果がみとめられた。これはオレイン酸ナトリウムとテロマーとの混合系において, 両者がコンプレックスを形成することによると考えられる。すなわちテロマーは

*1) テロマーの場合は各官能基の平均付加モル数に基づき分子量を算出し(Table-1 参照)その分子量を用いた。単位容量当たりのテロマーおよび界面活性剤のモル濃度を同一として混合したもの(モル比 1 対 1)を等モル混合試料と称した。

○ : Sodium oleate, □ : Ls 3.2 VPr 4.1 MA, ■ : Ls 3.1 VPr 5.7 MA,
 △ : Equimolar mixture of sodium oleate and Ls 3.2 VPr 4.1 MA.

Fig.-1 Plots of surface tension against concentration of calcium chloride aqueous solutions at 25°C.

○ : Sodium oleate, □ : Ls 3.2 VPr 4.1 MA, ■ : Ls 3.1 VPr 5.7 MA,
 △ : Equimolar mixture of sodium oleate and Ls 3.2 VPr 4.1 MA.

Fig.-2 Concentration dependence of calcium chloride for cmc of surfactants at 25°C.

分子内にピロリジル基を有するが、この官能基がカチオンのにはたらき、オレイン酸ナトリウムのカルボキシル基との静電的引力により、テロマーとオレイン酸ナトリウムとの会合がおり、界面活性が向上したものと考えられる。

3・3 キレート能

従来のキレート力価が単一数値であったのに対して、本実験の方法はキレート力価をカルシウム量に対応して解析することが可能である。Fig.-4 に塩化カルシウム

水溶液添加による濁度の変化を、添加後の試料溶液中の Ca^{2+} 濃度 (対数) に対応して示した。濁度はオレイン酸ナトリウムの場合は、塩化カルシウム水溶液滴下量の増加とともに上昇した。それに対してテロマー Ls 3.1 VPr 5.7 MA の場合は単独溶液の状態では濁っているが、塩化カルシウム水溶液滴下とともに濁度は低下した。これは Ls 3.1 VPr 5.7 MA はカルシウムが存在するとカルシウムと錯体を形成し、溶媒である水への溶解力が向上したためと考えられる。オレイン酸ナトリウム

○ : Sodium oleate, □ : Ls 3.1 VPr 5.7 MA, △ : Equimolar mixture of sodium oleate and Ls 3.1 VPr 5.7 MA.

Fig.-3 Plots of penetration time against concentration of surfactants.

Table-2 Coefficient of penetration time ($\log t$) vs. concentration of aqueous solution of surfactants.

Coefficient	Sodium oleate	Ls 3.1 VPr 5.7 MA	Equimolar mixture of sodiumoleate and Ls 3.1 VPr 5.7 MA
a_1	-0.49	-3.67	-4.59
b_1	1.70	1.67	1.65
a_2	-0.06	-0.73	-0.38
b_2	1.65	1.48	1.44

Equation ; $y = ax + b$

x : conc. of surfactants

y : penetration time ($\log s$)

a_1, b_1 : coefficient of first straight line

a_2, b_2 : coefficient of second straight line

および LAS と Ls 3.1 VPr 5.7 MA との等モル混合試料については、等モル混合試料に濁度上昇のおくれがみられた。そしてそれは特に LAS においてはなはだしかった。

Table-3 に濁度が 50 % に到達したときの塩化カルシウム水溶液滴下量およびそれより算出したキレート能を示した。キレート能についてオレイン酸ナトリウムとテロマー Ls 3.1 VPr 5.7 MA の等モル混合試料については、やや相乗効果が認められたが、LAS とテロマー混合試料については極立ったキレート能の向上がみとめられた。

テロマー Ls 3.1 VPr 5.7 MA は分子内にカルボキシル基を有しないので、 Ca^{2+} との配位の形成は考えられない。オレイン酸ナトリウムと Ls-VPr-MA 系テロマーの混合系のキレート能が高いのは、オレイン酸ナトリウム分子の形成するミセルがカルシウムイオンの存在により、カルシウム塩となり転相が起こる⁵⁾のを、テロマーの存在により阻止したことによると考えられる。LAS と Ls-VPr-MA 系テロマー混合系のキレート能が大きいのは、テロマーと LAS とは水溶液中でコンプレックスを生成するが、その可溶化能力が大きいことによると考えられる。また LAS がオレイン酸ナトリウムよりキレート能が大きいのは、オレイン酸ナトリウムはカルシウムイオンと水不溶のカルシウムセッケンを生成するが、その親水基はカルボキシル基であり、LAS のそれはスルホン基で酸性度はオレイン酸ナトリウムより大きい。したがってカルシウム塩の生成常数は LAS が小さい(定性的ではあるが、岡本⁶⁾はカルボキシル基を有するポリマーはスルホン基を有するポリマーに比しキレート能が高いことを示している)。これらのことより、オレイン酸ナトリウムに比し LAS は大きいキレート能を示したものと考えられる。

4 総 括

1-ドデカンチオール-ビニルピロリドン-アクリル酸メチル系 (Ls-VPr-MA 系) テロマーを合成洗剤およびせっけんに配合することにより、高硬度水溶液において高い洗浄効率を示し、特に被洗浄布がポリエステルの場合にその程度は大きかった。この原因を探索するた

○ : Sodium oleate, ● : LAS, □ : Ls 3.1 VPr 5.7 MA, △ : Equimolar mixture of sodium oleate and Ls 3.1 VPr 5.7 MA, ▲ : Equimolar mixture of LAS and Ls 3.1 VPr 5.7 MA.

Fig.-4 Plots of turbidity against concentration of CaCl_2 in aqueous solution.

Table-3 Chelating ability from turbidity curve.

Surfactant	CaCl_2 aq. soln.* added volume (mL)	Chelating ability (Ca^{2+} mg/mL $\times 10^{-5}$)
Sodium oleate	0.2	28
LAS	0.6	62
Ls 3.1 VPr 5.7 MA	3.9**	400**
Sodium oleate+ Ls 3.1 VPr 5.7 MA	0.8	75
LAS+Ls 3.1 VPr 5.7 MA	38.0**	3300**

* CaCl_2 aq. soln. added volume when turbidity of 50 % reached.

** Extrapolated value.

め、表面張力、浸透性およびキレート能を、主としてオレイン酸ナトリウム、LAS、および両者と Ls-VPr-MA 系テロマーの等モル混合試料について測定した。cmc についてはテロマーはオレイン酸ナトリウムより小さい数値を示し、平衡表面張力については両者の等モル混合試料は両者のそれぞれの値より小さい数値を示した。また溶媒として塩化カルシウム水溶液を用いた場合、cmc、平衡表面張力とも溶媒の塩化カルシウム水溶液の濃度が高くなるほど一たん上昇し、それをこえると低下の傾向を示した。浸透性についてはテロマーは低濃度 (~ 0.05 mM) における浸透性がオレイン酸ナトリウム

よりすぐれ、等モル混合試料については相乗効果がみられた。キレート能については、とくにテロマーと LAS との混合試料についてきわだった向上がみられた。

以上の結果より、オレイン酸ナトリウムもしくは LAS と Ls-VPr-MA 系テロマーとの間に相互作用が働き界面活性のすぐれたコンプレックスを形成し、その結果 Ls-VPr-MA 系テロマーが高硬度水溶液における洗浄効率の向上に寄与したものと考えられる。

本研究において御教示を賜った熊本工業大学山田仁穂教授および実験に協力された濱田美智子、今村亜希子、矢野広美、東 宏子、二子石かすみ、平良幸代、後藤明子、塩地純子、大山幸子の諸氏に深謝の意を表する。

[平成 5 年 (1993 年) 9 月 29 日受理]

文 献

- 1) 山田仁穂, 池田 悟, 正泉寺秀人, 油化学, 28, 605 (1979)
- 2) 矢上一夫, 池田 悟, 山田仁穂, 油化学, 32, 327 (1983)
- 3) 矢上一夫, 堀田 修, 中川真弓, 山田仁穂, 油化学, 34, 191 (1985)
- 4) E. M. Edelstein, C. Z. Draves, *Am. Dyestuff Rep-tr.*, 38, 343 (1942)
- 5) A.J. Stirton, F.D. Smith, J.K. Weil, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 42, 114 (1965)
- 6) 岡本 俊, 日化, 1986, 1153