報 文

ポリオキシエチレンアルキルチオエーテルの性質

永田 章**・根本嘉郎*・今井達郎*・森川 卓**

The Properties of Polyoxyethylene Alkyl Thioethers

Akira NAGATA, Yoshio NEMOTO, Tatsuō IMAI and Takashi MORIKAWA

I. は し が き

ポリオキシエチレンアルキルチオエーテルについては、L. Eaton, G. Layser らの文献¹⁾および特許²⁾がある。筆者らはドデシルメルカプタン、ヘキサデシルメルカプタンにエチレンオキシドを吹き込み法で付加させたものについて染色速度、ミグレーション、表面張力、浸透能、染料分散能および静電気防止能を測定した。

II. 試 料 の 調 整

試料はドデシルメルカプタン bp 95~96°C/1 mmHg, ヘキサデシルメルカプタン bp 123~128°C/0.5 mmHg に吹き込み法で水酸化ナトリウム 0.5%を加え、温度 200°C でエチレンオキシドを付加し、ポリオキシエチレンドデシルチオエーテル 10 モル, 20 モル, 30 モルおよびポリオキシエチレンヘキサデシルチオエーテル 20 モル, 30 モルを製造した。これら生成物の名称におけるモル数はそれぞれ重量増加から判定したチオエーテル 1 モルに対するエチレンオキシドの平均付加モル数を示す。

III. 実験および実験結果

1. 外観, 比重および表面張力の測定

表-1 表面張力 (dyne/cm) と比重 (15/15)

試 料	表 面 張 力			比 重	外 観
	5 g/l	2.5 g/l	1 g/l		
ドデシルメルカプタン 10 モル	37.4	38.3	38.7	1.0461	液状
〃 20 モル	41.3	41.9	43.0	1.1303	ペースト状
〃 30 モル	42.8	43.5	44.6	1.2105	〃
ヘキサデシルメルカプタン 20 モル	47.9	48.7	50.2	1.1115	固状
〃 30 モル	50.3	52.2	52.7	1.1441	〃
ノニルフェノールエーテル非イオン活性剤 30 モル	47.1	47.7	50.3	—	—
ステアリルアミド非イオン活性剤 30 モル	49.1	49.5	49.8	—	—

表面張力の測定はデュヌイの表面張力計により、測定濃度 5 g/l, 2.5 g/l, 1 g/l, 測定温度 18.5°C で実施した。比重は 15°C で値である。

2. 浸透力の測定

浸透力の測定はハイドロメーター法で行なった。すなわち 18.9°C で 1 g の平織帆布 (6 号) の見掛けの比重 (D_{ap}) が 1.0 となるまでに要する秒数を測定した。表-2 は濃度 5 g/l, 2.5 g/l, 1 g/l, 温度 18.9°C における浸透秒数である。

表-2 浸透力試験

試 料	濃 度	5 g/l	2.5 g/l	1 g/l
		(sec)	(sec)	(sec)
ドデシルメルカプタン 10 モル		75	166	390
〃 20 モル		260	390	640
〃 30 モル		310	530	790
ヘキサデシルメルカプタン 20 モル		940	1340	3920
〃 30 モル		1860	5760	8430

3. 染色速度の測定

a) 2:1 型含金属錯塩染料

染料 Cibalan orange RL 1%owf

Irgalan red 3G 0.25% owf

非イオン活性剤 0.5% owf

浴 比 1:100

上記の染色浴を 10 本の試験管におおの 50 cc とする。これを 95°C の恒温ソウ中に入れ、中性羊毛サージ 0.5 g を試験管中に入れ、20, 40, 60, 90, 120, 180, 270, 360, 480 min ごとに試験管をとり出し、残浴比色で染料の消費率(%)を求めた。また 95°C で 30 hr 染色を続け、平衡吸尽率(%)を求めた。この平衡吸尽率(%)を用いて染色曲線より半染時間を求めた。

表-3 は Cibalan orange RL の各試料の平衡吸尽率と半染時間である。

表-4 は Irgalan red 3G の各試料の平衡吸尽率と半染時間である。

* 名古屋市工業研究所 (名古屋市熱田区六番町) Nagoya Municipal Industrial Research Institute

** 東海製油工業株式会社 (名古屋市東区関東町) Tōkai Seiyū Kōgyō Co., Ltd.

表-3 Cibalan orange RL の平衡吸尽率と半染時間

	平衡吸尽率 (%)	半染時間 (min)
ドデシルメルカプタン 10モル	98	38
〃 20モル	98	37
〃 30モル	98	31
ヘキサデシルメルカプタン 20モル	96	31
〃 30モル	96	30
ブ ラ ン ク	99	20

表-4 Irgalan red 3G の平衡吸尽率と半染時間

		平衡吸尽率 (%)	半染時間 (min)
ドデシルメルカプタン	10モル	96	32
〃	20モル	96	27
〃	30モル	96	22
ヘキサデシルメルカプタン	20モル	94	21
〃	30モル	98	16
ブ ラ ン ク		98	12

b) 1:1 型含金属错盐染料

染料 Neolan blue 2G 0.5% owf
 Neolan bordeaux RM 0.5% owf

非イオン活性剤 4% owf

硫 酸 4% owf

浴 比 1 : 100

温度 95°C

時間 0, 20, 40, 60, 90, 120, 180, 270, 360, 480 min

試験方法 2:1 型の場合と同じ

表-5 は Neolan blue 2G の各試料の平衡吸尽率と半染時間である。

表-6 は Neolan bordeaux RM の各試料の平衡吸尽率と半染時間である。

表-5

		平衡吸率 (%)	半染時間 (min)
ドデシルメルカプタン	10モル	94	34
〃	20モル	94	27
〃	30モル	94	24
ヘキサデシルメルカプタン	20モル	95	30
〃	30モル	95	30
ブ ラ ン ク		97	34

表-6

		平衡吸尽率 (%)	半染時間 (min)
ドデシルメルカプタン	10モル	96	42
〃	20モル	96	40
〃	30モル	96	38
ヘキサデシルメルカプタン	20モル	97	42
〃	30モル	97	40
ブ ラ ン	ク	99	60

c) 直接染料

染料 Direct green B 0.25% owf

非イオン活性剤 3% owf

ボウ硝 5% owf

浴 比 1 : 100

温度 95°C

時間 0, 20, 40, 60, 90, 120, 180, 270, 360, 480 min

試験布は市販のモメンブロードを使用し、ジャスターゼで温度 50~60℃ でノリ抜きした。

試験方法 2:1 型含金属錯塩染料の場合と同じ。

表-7 は Direct green B の各試料の平衡吸尽率と半染時間である。

表-7

	平衡吸尽率 (%)	半染時間 (min)
ドデシルメルカプタン 10モル	78	44
" 20モル	77	39
" 30モル	77	30
ヘキサデシルメルカプタン20モル	72	60
" 30モル	72	56
ブ ラ ン ク	80	37

4. ミグレーション試験

(a) 2:1 型含金属錯塩染料

Cibalan orange RL 2% owf

Irgalan red 3G '0.5% owf

浴 比 1 : 100

温度 100°C

上記の条件において中性羊毛サージを染色し、染色布とする。

ミグレーション試験

染 布 0.5 g

非イオン活性剤 0.5% owf

試料 (白布) 0.5 g

浴 比 1 : 100

温度 100°C

時 間 30, 60, 120, 180, 240, 360 min

試験方法

染色布の調整後還流冷却器，かくはん付き三口フラスコ (1000 cc 中) に 0.5 g の染色布と白布とをおおの6枚入れ非イオン活性剤 0.5% owf，浴比 1 : 100 の移染浴 600 cc 中で 100°C で移染を行なう。30, 60, 120, 180, 240, 360 min 後染色布，白布（移染布）をおおの1枚，染料浴の染液を 100 cc 抽出する。染色布，移染布はホットボルトレフレクシオンメーターで白度を測定した。表-8 は Cibalan orange RL の 360 min 後の各試料のミグレーションの値である。

表-9 は Irgalan red 3G のミグレーションの値である。

表-8

	移染布	染 布	差
ドデシルメルカプタン 10モル	42.1	21.8	20.3
〃 20モル	43.4	22.2	21.2
〃 30モル	45.0	22.6	22.4
ヘキサデシルメルカプタン 20モル	40.2	22.4	17.8
〃 30モル	43.2	23.2	20.0
ブ ラ ン ク	44.2	22.3	21.9

表-9

	移染布	染 布	差
ドデシルメルカプタン 10モル	40.2	18.4	21.8
〃 20モル	41.0	18.1	22.9
〃 30モル	42.1	18.9	23.2
ヘキサデシルメルカプタン 20モル	49.6	18.9	30.7
〃 30モル	50.3	17.9	32.4
ブ ラ ン ク	45.8	18.9	26.9

b) 1:1 型含金属錯塩染料

染 料 Neolan blue 2G 0.5% owf
Neolan bordeaux RM 0.5% owf

硫 酸 8% owf

浴 比 1:100

温 度 100°C

上記のように中性羊毛サージを染色し、染布とした。

移染試験

非イオン活性剤 4% owf

硫 酸 4% owf

浴 比 1:100

温 度 100°C

時 間 30, 60, 120, 180, 240, 360 min

試験方法は 2:1 型含金属錯塩染料と同じ。

表-10 は Neolan blue 2G の 360 min 後の各試料のミグレーションの値である。

表-10

	移染布	染 布	差
ドデシルメルカプタン 10モル	20.4	15.0	5.4
〃 20モル	21.5	14.8	6.7
〃 30モル	22.2	14.2	8.0
ヘキサデシルメルカプタン 20モル	21.6	14.9	6.7
〃 30モル	21.8	14.8	7.0
ブ ラ ン ク	23.8	14.9	8.9

表-11 は Neolan bordeaux RM のミグレーション

の値である。

表-11

	移染布	染 布	差
ドデシルメルカプタン 10モル	20.6	16.4	4.2
〃 20モル	22.1	16.9	5.2
〃 30モル	22.7	17.0	5.7
ヘキサデシルメルカプタン 20モル	21.2	18.2	3.2
〃 30モル	22.4	17.4	5.0
ネ オ ラ ン ソ ル ト P	24.1	19.1	5.0
ブ ラ ン ク	23.9	17.5	6.4

5. ナフトール染料分散力試験

ナフトール染料分散試験は Schwen Rackmann³⁾ の方法をもとにし著者らが改良したつぎの方法で行なった。

使用ベース

1) Daito red KB base

2) Daito red TR base

下漬け液

ナフトール As-SW 1g をエタノールで良く練り合わせ、ついで 38°Bé カセイソーダ 1cc および 50°C の蒸留水 1cc を加えてよく練り、これを水酸化ナトリウム液 (38°Be' カセイソーダ 1cc を水 190 cc に希釈した液) 中に溶解し、全容を 200 cc とする。

顯色液

ベース 0.5g をエタノールでよく練り合わせ、20°Be' 塩酸 2cc と熱水で溶解し約 20 cc とし、水と氷を加えて 10°C 以下に冷却する。これに亜硝酸ナトリウム溶液 (40%) 0.5 cc を加え、30 min 後酢酸ナトリウム 0.8 g と 40% 酢酸 4 cc を加えて全体を 200 cc とする。

実験方法

30 cc 容量の試験管に顯色液 5 cc, 0.5% の活性剤溶液 15~0.5 cc, 蒸留水 0~15 cc を加え、これに下漬け液 5 cc を加え (このときの pH を 4.0~4.2 にする)、発色させて染料を分散するのに必要最小限の活性剤の濃度を求める。判定は染料の 5 min 後の分散状況を見る。

表-12 分散力試験

	KB base g/l	TR base g/l
ドデシルメルカプタン 10モル	0.3	0.5
〃 20モル	0.3	0.4
〃 30モル	0.4	0.8
ヘキサデシルメルカプタン 20モル	0.3	0.5
〃 30モル	0.3	0.6
シ バ ラ ン ソ ル ト S	0.7	0.7
ア ボ ラ ン IW	0.6	0.7

6. 静電気防止剤としての性質

布を各種活性剤で処理し電気抵抗を測定した。

測定条件：

相対湿度 50%

温度 20°C

処理条件：

1% 溶液に 50°C, 20 min 浸せし、のち 100% 絞り風乾し、恒温恒湿の室に一昼夜放置して測定した。

測定機：

沖電気式 FS スタティスコープⅡ型

熱処理は 105°C, 30 min 行なった。

表-13 は羊毛、テビロン、ナイロン、テトロン、アセテート、絹、ボンネル P の各布を活性剤で処理した後の電気抵抗 (Ω) である。原布の抵抗は各原布とも $10^{12}\Omega$ である。表-14 はこれを 105°C, 30 min 熱処理したものである。

表-13

	ドデシルメル カプタン 10モル	ドデシルメル カプタン 20モル	ドデシルメル カプタン 30モル	ヘキサデシル メルカプ タン 20モル	ヘキサデシル メルカプ タン 30モル	原布
羊毛	$10^{12}<$	$10^{12}<$	$10^{12}<$	2.3×10^{11}	8.0×10^{11}	$10^{12}<$
テビロン	6.0×10^{10}	4.0×10^{10}	1.0×10^{11}	$10^{12}<$	3.7×10^{11}	$10^{12}<$
ナイロン	4.0×10^{10}	6.0×10^{10}	1.0×10^{11}	2.1×10^{11}	4.0×10^{11}	$10^{12}<$
テトロン	6.0×10^{10}	2.0×10^{11}	4.0×10^{10}	1.7×10^{11}	2.3×10^{11}	$10^{12}<$
アセテート	3.7×10^{10}	4.3×10^{11}	1.7×10^{11}	4.5×10^{11}	6.7×10^{11}	$10^{12}<$
絹	1.5×10^{11}	1.2×10^{11}	1.5×10^{11}	1.0×10^{11}	1.0×10^{11}	$10^{12}<$
ボンネル P	1.6×10^{10}	1.3×10^{10}	4.7×10^9	4.7×10^9	1.3×10^{10}	$10^{12}<$

表-14

	ドデシルメル カプタン 10モル	ドデシルメル カプタン 20モル	ドデシルメル カプタン 30モル	ヘキサデシル メルカプ タン 20モル	ヘキサデシル メルカプ タン 30モル	原布
羊毛	$10^{12}<$	$10^{12}<$	$10^{12}<$	$10^{12}<$	$10^{12}<$	$10^{12}<$
テビロン	$10^{12}<$	$10^{12}<$	$10^{12}<$	$10^{12}<$	$10^{12}<$	$10^{12}<$
ナイロン	8.0×10^{10}	$10^{12}<$	3.6×10^{11}	$10^{12}<$	$10^{12}<$	$10^{12}<$
テトロン	1.7×10^{10}	2.2×10^{11}	4.3×10^{10}	$10^{12}<$	$10^{12}<$	$10^{12}<$
アセテート	$10^{12}<$	$10^{12}<$	$10^{12}<$	$10^{12}<$	$10^{12}<$	$10^{12}<$
絹	2.0×10^{10}	2.0×10^{11}	2.3×10^{10}	2.0×10^{11}	1.5×10^{11}	$10^{12}<$
ボンネル P	2.0×10^{10}	3.7×10^{10}	1.3×10^{10}	5.0×10^9	1.4×10^{10}	$10^{12}<$

IV. 総 括

1. 1:2 型含金属錯塩染料の助剤としてはドデシルメルカプタンの 10 モルが染着速度、ミグレーションの点より染色助剤としては使用可能である。

2. ナフトール染料分散能が特にすぐれ、なかでもドデシルメルカプタンの 10 モル、20 モルは優秀な成績を示し、シバランソルト S, アボラン IW よりもはるかにすぐれている。

3. 静電気防止剤としてはボンネル、絹に効果がある。

4. 1:1 型含金属錯塩染料、直接染料用助剤としては効果がない。

日本化学会第 12 年会講演。(昭和 34 年 7 月 23 日受理)

文 献

- 1) J.L. Eaton, W.G. Kayser, October, 51 (1957)
- 2) U.S. 2,565,986; U.S. 2,571,157;
U.S. 2,494,610
- 3) Schwen, Rackemann, *Melliand Textilber.*, 37, 456 (1956)

脂肪酸ビニルに関する研究 (第 2 報)

アクリロニトリルとの共重合体の分子量
およびその分布について

浅 原 照 三*・三 橋 啓 了*

Studies on Fatty Acid Vinyl Esters. II.

On the Molecular Weight and its Distribution of
Copolymers of Fatty Acid Vinyl Esters with Acrylonitrile

Teruzō ASAHARA and Keiryō MITSUHASHI

I. 緒 言

高級脂肪酸の高度利用の一環として、著者らはそのビ

ニルエステルを種々のビニル系モノマーと共重合させて、その共重合体の性状を種々検討してきた。前報¹⁾にはカプロン酸よりステアリン酸に至る 7 種の飽和脂肪酸

* 東京大学生産技術研究所 (千葉市弥生町 1) Institute of Industrial Science, Tokyo University