表-8 防水性(撥水度…点)

試 料	洗タク前	洗タク後
MSU	70	60
DSU	70	60
TSM	75	60
SBA	65	55
ブランク	0	0

V. 総 括

1. ラウリルおよびステアリルアルデヒドの合成について4種の方法を検討した結果、酸クロリドの接触還元(Rosenmundの反応)およびアルキルブロミドとジメチルスルホキシドの反応によって合成することができた。しかし Stephenの反応およびアゼライン酸ジアルキルエステルの脱水によって合成することはできなかった。

2. これらのアルデヒドを空気中長期間放置しておくことと高融点のものに変化する。これらの A.V., 分子量, 赤外線吸収スペクトルおよび減圧蒸留によってアルデヒドを再生する結果から3量体を形成するものと考えられる。

3. アルデヒドとジメチルアニリンから溶融塩化亜鉛を脱水剤としてロイコ塩基を合成し, これに臭化エチルを付加させて第四アンモニウム塩を合成した。これらは著しく吸湿性で空気中の湿気を吸収して液状となる。またこれらを空気中に長く放置しておくことと酸化されて緑色に着色する。過酸化水素水を添加すると直ちに着色して同じ傾向を示す。これはマラカイトグリーン型の化合物に酸化されるものと考えられるが, このような性質を有するため界面活性剤としては適当でないと考えられる。

4. ステアリルアルデヒドの亜硫酸水素ナトリウム付加物は水に対する溶解度がきわめて少ないが, ラウリル

アルデヒド亜硫酸水素ナトリウム付加物は常温で4g/l程度の溶解度を有し, その水溶液はすぐれた界面活性性能を有する。アルカリまたは酸によって分解するため, 処理後界面活性を失わせることが望まれるような用途(たとえば防水剤用の乳化剤)には適すると思われる。

5. 尿素およびメラミンとの反応によってそれぞれヒドロキシアルキル尿素, メラミンを生成するが, これらは酸を添加して加熱することにより樹脂化することが認められた。

6. ステアリルアルデヒドと *n*-ブチルアミンとの反応はこのような条件では *s*-トリアジン環は生成せずシッフ塩基を生成する。

7. MSU, DSU, TSM および SBA の溶剤溶液に触媒として有機塩基の塩酸塩を加え, 綿布に加工後キュアリングを行ない防水性を付与することができ洗タクによってもかなりの防水効果を有することが認められた。前記4種の中では TSM が最良で MSU と DSU には差がなく SBA が少し劣っていた。

おわりに 本報文を許可された 第一工業製薬株式会社田中社長に感謝の意を表します。(昭和35年7月6日受理)

文 献

- 1) 小田, 河田, 昭和35年, 日化会年会において発表
- 2) 庄野, 小野, 小田, 工化, **59**, 960 (1956)
- 3) "Org. Reaction", **4**, p. 368
- 4) Rosenmund, *Ber.*, **51**, 585 (1918)
- 5) H. Seyler's, *Z. Physiol. Chem.*, **177**, 221 (1928)
- 6) J. Anderson, *J. Am. Chem. Soc.*, **79**, 6562 (1957); *ibid.*, **81**, 4113 (1959)
- 7) H. Stephen, *J. Chem. Soc.*, 127, 1874 (1925)
- 8) Ralston, "Fatty acid & Their derivatives", p. 818 (1948)
- 9) Kaufmann, *Ber.*, **91**, 2127 (1958)
- 10) 小森, 榊原, 工化, **53**, 44 (1950); 同誌, **54**, 91 (1951)
- 11) Eugene, Lieber, *J. Am. Chem. Soc.*, **71**, 2862 (1949)
- 12) Kaufmann, *Fette u. Seifen*, **55**, 847 (1953)

高分子界面活性剤の研究(第5報)

アルキル化ポリビニルアルコール系陰イオン界面活性剤,
陽イオン界面活性剤および両性界面活性
剤の合成と性能について

小 西 允*・石 東 哲 男*

Studies on Polymer Surfactants. V.

Synthesis and Properties of the Anionic, Cationic, and Amphoteric Surface
Active Agents obtained from the Alkyl Polyvinyl Alcohols.

Hikaru KONISHI and Tetsuo ISHIZUKA

* 第一工業製薬株式会社研究部(京都市下京区七条千本) Research Laboratory, Dai-ichi Kōgyō Seiyaku Co.

Abstract

We tried introducing of sulfate groups into alkyl polyvinyl alcohols for the purpose of improvement on solubilities, since the solubilities of the alkyl polyvinyl alcohols obtained by solution polymerisation with the presence of higher alcohols were relatively low. While the alkyl polyvinyl alcohols and the alkyl polyvinyl acetates obtained by solution polymerisation with the presence of alkyl chlorides, have active chlorine atoms in the molecules. We tried to convert them from nonionic to cationic or amphoteric surface active agents.

The result was nearly satisfactory to our purposes.

1. 緒 言

先に本研究第2報¹⁾において報告したように高級アルコールの存在下で酢酸ビニルの溶液重合を行ない、得られた高級アルコール系アルキル化ポリビニルアルコールは非イオン界面活性剤として相当良好な性能を有するものが得られたが、性能の良好な分子量の小さいものではその水溶性が多少小さいので、その溶解性を改良する目的でスルファミン酸により硫酸エステル²⁾とし、非イオン界面活性剤より陰イオン界面活性剤へ変性することによりその目的を達成しようとした。また第3報³⁾において報告したように同様アルキルクロリドの存在下で酢酸ビニルの溶液重合を行ない、得られたアルキルクロリド系アルキル化ポリビニルアルコールにおいてはそのケン化物においてもなおその分子中に活性塩素原子が存在することに着目してアルキルクロリドを出発物質とする陽イオン界面活性剤および両性界面活性剤の一般合成法により非イオン界面活性剤より陽イオン界面活性剤および両性界面活性剤への変性を試みた。以上の結果について報告する。

2. 実験方法

2.1. アルキル化ポリビニルアルコール系陰イオン、陽イオンおよび両性界面活性剤の合成

2.1.1. アルキル化ポリビニルアルコール系陰イオン界面活性剤の合成

スルファミン酸および尿素を蒸留水に完溶させたのちこれに粉末状にしたアルキル化ポリビニルアルコールを加え十分かくはん混合し膨潤させうえデシケーター(乾燥剤無水リン酸)中で減圧常温乾燥したのちこれを130°Cの恒温器中で1hr加熱反応させる。この際反応容器は内容量の10倍以上のビーカーを使用し、その周辺はグラスウールで包み恒温器中につり下げて恒温器と

の直接の接触による焦げを防止した。また反応中にアンモニアガスが発生するのでときどきかくはんして反応を均一にした。反応終了後約10倍量の蒸留水を加え反応生成物を完溶させたのち1/10Nカセイカリを滴下しブロムチモールブルーアルカリ性(pH 7.6程度の弱アルカリ性)を保持しつつアンモニア臭がなくなるまで加温を続ける。つぎにこの水溶液を数倍量のアセトン中に滴下し生成する沈殿をさらに数回水、アセトン混合溶液(1:3)で洗浄する。これをデシケーターではぼ乾燥後メチルアルコールを用いてソックスレー抽出器で洗浄後乾燥し恒量に至らせる。得られた硫酸化物は堅く、粒状程度にしか粉碎できない。原料としたアルキル化ポリビニルアルコールに比しいくぶんカッ色を帯びるが、水には容易に溶解する。生成物の全SO₃含有量は無水炭酸ナトリウム、無水硝酸ナトリウム混合融剤と試料とを溶融して分解し硫酸バリウムとして重量法によって定量した。無機性SO₃含有量は精製により除去されたものとして全SO₃含有量をもって結合SO₃含有量とした。

2.1.2. アルキル化ポリビニルアルコール系陽イオン界面活性剤の合成

2.1.2.1. ピリジニウム塩の合成

アルキルクロリド系アルキル化ポリ酢酸ビニルまたはアルキル化ポリビニルアルコールを2~5倍量のピリジンに溶解ないし分散させかくはんしながら120~130°Cで3hr加熱後減圧蒸留によりピリジンを留去する。つぎにアルキル化ポリ酢酸ビニルの場合は反応生成物をアセトンに溶解し、これを5倍量の石油エーテル中に注加して沈殿するポリマーを分離した。アルキル化ポリビニルアルコールの場合は反応生成物を蒸留水に溶解し、これを5倍量のメチルアルコール中に注加してポリマーを沈

殿させた。さらにこれらを同様の方法で精製したのち常法により窒素含有量を測定した。

2.1.2.2. 第四アンモニウム塩の合成

アルキルクロリド系アルキル化ポリ酢酸ビニルをメチルアルコールに溶解し、これに 34% トリメチルアミンメチルアルコール溶液を加え封管で 110~115°C で 18hr 加熱後メチルアルコールおよび未反応のトリメチルアミンを留去し、残留分をアセトンに溶解しこれを 10 倍量の石油ベンジン中に滴加し生成する粘ちょうな下層部分を分離し、再びアセトン、石油ベンジンで精製を反復後、減圧乾燥したうえ窒素含有量を測定した。

2.1.3. アルキル化ポリビニルアルコール系両性界面活性剤の合成

2.1.3.1. 第三アミンの合成

アルキルクロリド系アルキル化ポリ酢酸ビニルをメチルアルコールに溶解し、これに 5.7% ジメチルアミンメチルアルコール溶液を加え、封管で当初は水浴で、後半は油浴で加熱反応させたのちメチルアルコール、ジメチルアミンを留去し、得られたペースト状物をメチルアルコールに溶解し、これを 3 倍量のアセトン中に注入し沈殿精製を行なった。

2.1.3.2. モノクロル酢酸による両性化

前項で得た第三アミン-メチルアルコール溶液にモノクロル酢酸を加え加熱かくはんしたのち、メチルアルコールを留去、前項のようにして精製した。

なお常法により 25°C または 30°C で水溶液（濃度：g/100 cc）の極限粘度数を求め参考に供した。

2.2. アルキル化ポリビニルアルコール系陰イオン界面活性剤、陽イオン界面活性剤および両性界面活性剤の性能の測定

測定方法は先に報告した第 2 報¹⁾、第 4 報²⁾と同様である。

2.2.1. 水溶性：0.1%，0.2% の水溶液（以下いずれも無水物換算濃度）の状態を 25°C、45°C で観察した。

2.2.2. 表面張力：0.1% 水溶液について 25°C、45°C における表面張力を滴数法で測定した。

2.2.3. 起ほう性およびアワの安定性：100 cc の共センメスシリンダーに供試液（0.2% 水溶液）20 cc をとり、20 回上下にはげしく振りまぜかくはんし、直後、5 min 後、10 min 後、15 min 後、20 min 後、のほう（泡）量（cc）を測定した。

2.2.4. 耐酸、耐アルカリ、耐塩類性：20% 硫酸、10% カセイソーダ、20% カセイソーダ、20% 塩化カルシウムのおおのこの測定濃度の 2 倍濃度水溶液（0.2% 水溶液）を調製し、その各 5 cc に対して同様 0.2% 試料水溶液 5 cc を加え混合時および 24 hr 後の状態を観察した。

2.2.5. 分散懸垂力：30 cc の共センメス試験管に分散質 3 g と 0.1% 試料水溶液 27 g を入れ 50 回上下にはげしく振りまぜかくはんして 24 hr 後の沈降容積を測定した。分散質としては酸化チタンおよび沈降炭酸カルシウムを使用した。なお対照試料として陰イオン界面活性剤としては高級アルコール洗剤（モノゲン）、陽イオン界面活性剤としては第四アンモニウム塩（カチオーゲン L）を選んだ。陽イオン界面活性剤のうち未ケン化物を出発原料として使用した LC No. 407 PIP および LC No. 407 PIT の両者は水不溶性部分がわずかにあるので、水溶性以外の項目についてはそのロ液を試験に供したので各測定値にカッコを付した。

3. 実験結果

3.1. 合成の部

3.1.1. 陰イオン界面活性剤

反応条件などを一括して表-1 に示す。実験方法のと表-1 アルキル化ポリビニルアルコールの陰イオン界面活性剤化

試料 No.		LO No. 704 S	CO No. 802 S
アルキル化 ポリビニルアルコール (PVA)	mol	0.34	0.227
スルファミン酸 (SFA)	mol モル比 (SFA/PVA)	0.045 1/7.5	0.078 1/2.9
尿 素 (U)	mol モル比 (U/SFA)	0.045 1	0.078 1
反 応 温 度 反 応 時 間	°C hr	128~135 1	127~135 1
収 率	(対 PVA) wt%	91.3	104
結 合 SO ₃ 量	wt%	13.04	26.07
極限粘度数 (25°C 水溶液) (g/100 cc)		生成物 0.1540 出発物質 0.0940	0.0870 0.0470

ここで既述したようにスルファミン酸、尿素水溶液にアルキル化ポリビニルアルコールを加え、十分浸透膨潤させたのち加熱したので均一に反応したものと考える。反応温度はポリビニルアルコールが 130~140°C 以下ではほとんど加熱による変化はないとされているので 140°C

以下で行なったが、大体反応温度としてはこの程度が適当であろうと考える。精製は25%アセトンで行ない、さらにメチルアルコールで洗浄したので未反応のスルファミン酸、尿素および副生物は除去されたものと考え、前述のようにアルカリ溶融法で求めた全SO₃量をもって結合SO₃量と考えた。なお常法により25°Cにおける極限粘度数(濃度単位g/100cc)を求めたが、いずれも出発原料のそれよりも大である。SO₃置換率はスルファミン酸使用量より考えて良好であると考えられる。

3.1.2. 陽イオン界面活性剤

反応条件などを一括して表-2に示す。ピリジニウム

表-2 アルキル化ポリビニルアルコール(あるいはアルキル化ポリ酢酸ビニル)の陽イオン界面活性剤化

試料 No.		LC No. 407		
		PIP	PISP	PIT
アルキル化 ポリ酢酸ビニル またはアルキル化 ポリビニルアルコール	Cl %	1.38	1.23	1.38
	MW ^{*1}	2,572	2,886	2,572
	mol	1.0×10^{-8}	1.0×10^{-8}	1.16×10^{-8}
ビリジン (PD) トリメチルアミン (TA)	mol	1×10^{-1}	5×10^{-2}	—
	mol	—	—	2.88×10^{-3}
PDまたはTA/PVAc またはPVA	モル比	100	50	25
メチルアルコール	cc	—	—	30
反 応 温 度	°C	120~130	120~130	110~115
反 応 時 間	hr	3	3	18
収 率	対原料 wt%	88.5	48.3	120.0
窒素含有量 (実測)	wt%	0.49	0.63	0.56
	wt%	0.53	0.47	0.53
色 調 状 態	暗カッ色粘 チヨウ物	0.0123	0.0135	0.0120
	帯カッ色粘 粉末		0.1175	
極限粘度数 (生成物 30°C水溶液) (g/100cc)	生成物 出発物質	0.0123	0.0135	0.0120
			0.1175	

*1 塩素含有量より重合体1分子中に塩素1原子存在するものとして算出。

*2 *1の仮定により重合体1分子中に存在する1原子の塩素に関して四級化が起こったものとして算出。

塩の合成に際してはビリジンは溶剤をもかねたので過剰量を使用した。反応温度は前述した理由から140°C以下に抑えたが、ほぼ良好な結果を得た。ただ出発原料が淡カッ色ないし黄色であるので生成物はいずれもかなり着色する。その水溶液について30°Cで求めた極限粘度数(濃度単位:g/100cc)は非常に低い。ケン化物より得られた陽イオン界面活性剤であるLC No. 401 PISPの極限粘度数を出発原料のケン化物のそれと比較すると著しい粘度低下が認められる。

3.1.3. 両性界面活性剤

反応条件を一括して表-3に示す。アルキルクロリド系アルキル化ポリ酢酸ビニルを原料とし常法で第三アミ

表-3 アルキル化ポリ酢酸ビニルの両性界面活性剤化
1) 第三アミンの合成

		第三アミン
アルキル化 ポリ酢酸ビニル (PVAc) LC No. 488 PI	Cl %	1.10
	MW ^{*1}	3.227
	mol	6×10^{-8}
ジメチルアミン (DMA)	mol	$6 \times 10^{-8} \times 3$
反 応 温 度 (反応時間)	°C hr	30~90(3) 70~120(10)
収 率	wt %	75.6

注) アミン価: 3.5

*1 塩素含有量より重合体1分子中に塩素1原子存在するものとして算出。

2) 両 性 化

		LC No. 408 PIA
第 三 ア ミ ン	mol ^{*1}	3×10^{-4}
モ ノ ク ロ ル 酢 酸	"	$3 \times 10^{-4} \times 1.1$
反 応 温 度 (反応時間)	°C (hr)	40~70(5)

注) 窒素含有量 wt % 0.11

*1 アミン価より分子量を算出

ンを合成し、ついでこれを原料としカルボン酸型両性界面活性剤に導いた。第三アミンについては反応条件が不適当であったためかアミン化はあまり良好な結果ではない。モノクロル酢酸による両性化はほぼ良好と考えられる。

3.2. 性能の部

陰イオン系、陽イオン系界面活性剤および両性界面界面活性剤の性能について一括して述べる。性能判定に供した試料および対照試料を表-4に示す。

表-4 アルキル化ポリビニルアルコール系陰イオン、陽イオン界面活性剤および対照試料

品 名	化 学 組 成
試 料	CO No. 802 S サルフェート
	LO No. 704 S サルフェート
	LC No. 407 PIP
	LC No. 407 PIT
	LC No. 401 PISP
対 照	LC No. 408 PIA
	モ ノ ゲ ン カチオーゲン L
試 料	ヘキサデシル化ポリビニルアルコール硫酸エステルカリウム塩
	ドデシル化ポリビニルアルコール硫酸エステルカリウム塩
試 料	ドデシル化ポリ酢酸ビニルビリジニウム塩
	ドデシル化ポリ酢酸ビニルトリメチルアンモニウム塩
試 料	ドデシル化ポリビニルアルコールビリジニウム塩
	ドデシル化ポリ酢酸ビニルジメチルベタイン
対 照	マッコウアルコール系硫酸エステルナトリウム塩
	ドデシルトリメチルアンモニウム塩

3.2.1. 水溶性: 表-5にその結果を示す。本系の陰イオン界面活性剤はいずれも水には容易に透明に溶解し、出発原料よりも溶解性良好である。陽イオン界面活性剤においては未ケン化物を出発原料としたものはその内に分子中に塩素を有しないポリ酢酸ビニルも存在する

表-5 水 溶 性

試料	測定濃度		0.1%		0.2%	
	測定温度		25°C		45°C	
			25°C	45°C	25°C	45°C
陰イオン系	CO No. 802 S サルフェート		透 明	透 明	透 明	透 明
	LO No. 804 S サルフェート		"	"	"	"
	モノゲン		濁	微 濁	濁	微 濁
陽イオン系	LC No. 407 PIP		半透明 不溶物あり	半透明 不溶物あり	半透明 不溶物あり	半透明 不溶物あり
	LC No. 407 PIT		"	"	"	"
	LC No. 401 PISP		透 明	透 明	透 明	透 明
	カチオーゲン L		微 濁	微 濁	微 濁	微 濁
	カチオーゲン L		透 明	透 明	透 明	透 明
備考 (出発原料)	CO No. 802 S		透 明	透 明	透 明	透 明
	LO No. 704 S		"	"	"	"
	LC No. 407 PI		不 溶	不 溶	不 溶	不 溶
	LC No. 408 PI		"	"	"	"
	LC No. 401 PIS		透 明	透 明	透 明	透 明
両系性	LC No. 408 PIA		透 明	透 明		

ために常温で溶解した場合は数%の水に不溶性のものが存在する。したがって以下述べる各測定項目ではこの不溶物を除去した水溶液について行なった。しかしながら加温すると均一な乳化分散液となる。ケン化物よりの陽イオン界面活性剤は溶解性良好であって通常の第四アンモニウム塩型陽イオン界面活性剤よりもすぐれている。

3.2.2. 表面張力：表-6 および 図-1 にその結果を示す。本系の陰イオン界面活性剤，陽イオン界面活性剤で

表-6 表面 張 力
滴数法，測定濃度：無水物換算 0.1%

試料	測定温度 (°C)		25	45
			dyne/cm	dyne/cm
陰イオン系	CO No. 802 S	サルフェート	68.4	64.2
	LO No. 704 S	サルフェート	68.0	63.9
	モノゲン		40.4	34.5
陽イオン系	LC No. 407 PIP		(44.9)	(41.3)
	LC No. 407 PIT		(45.2)	(41.3)
	LC No. 401 PISP		55.6	50.9
	カチオーゲン L		57.1	49.8
備考 (出発原料)	CO No. 802 S		49.3	44.6
	LO No. 704 S		54.6	52.0
	LC No. 407 PI		不溶	不溶
	LC No. 408 PI		"	"
	LC No. 401 PIS		49.5	45.3
両系性	LC No. 408 PIA		49.7	46.7

注) 水：25°C 71.97 dyne/cm, 45°C 68.73 dyne/cm

ケン化物を出発原料とするものはいずれも出発原料の表面張力にはおよばない。しかしながら陽イオン界面活性剤は出発原料のいかに問わずいずれも通常の市販の第四アンモニウム塩に比し良好で，特に未ケン化物を出発原料とするものはすぐれた性能を示し，いずれも温度上

図-1 アルキル化ポリビニルアルコール系陰イオン，陽イオン，両性界面活性剤の表面張力の温度変化

昇により良好となる。両性系はすぐれた性能を示す。表-7 および 図-2, 3 にその測定結果を示す。

図-2 アルキル化ポリビニルアルコール系陰イオン，陽イオン界面活性剤の起泡性およびアワの安定性 (0.2%, 25°C)

3.2.3. 起泡性：本系の陰イオン界面活性剤においては一般の場合とは異なりドデシルアルコール系よりもヘキサデシルアルコール系の硫酸化物の起泡性が良好な結果を示している。しかも出発原料に比して著しく向上している。これに反してドデシルアルコール系のものはこれよりも劣り出発原料の起泡性とほとんど変わらないが，アワの安定性はいずれも出発原料に比し著しく劣っている。本系の陽イオン界面活性剤は出発原料に

表-7 起 ホ ウ 性
測定濃度：無水物換算 0.2%

試 料	測定温度 (°C)	25					45				
		経過時間 (min)									
		0	5	10	15	20	0	5	10	15	20
陰イオン系	CO No. 802 S サルフェート	53.5	39.0	34.5	32.0	29.5	56.0	40.0	24.0	17.0	15.0
	LO No. 704 S サルフェート	48.0	31.5	29.0	28.0	27.0	51.0	27.0	23.0	22.0	20.5
	モノゲン	67.0	52.0	51.0	50.5	50.0	86.0	73.0	73.0	71.5	70.5
陽イオン系	LC No. 407 PIP	(33.0)	(3.5)	(3.0)	(3.0)	(3.0)	(35.0)	(2.5)	(1.5)	(1.5)	(1.5)
	LC No. 407 PIT	(29.0)	(5.0)	(4.0)	(4.0)	(4.0)	(32.0)	(3.0)	(2.0)	(2.0)	(2.0)
	LC No. 401 PISP	59.0	42.0	40.5	40.0	39.5	58.0	44.0	44.0	43.5	43.5
	カチオーゲン L	53.0	32.0	30.5	30.5	30.0	49.0	22.0	21.0	21.0	18.5
備考(出発原料)	CO No. 802 S	34.0	33.0	29.5	28.0	26.0	39.0	35.0	35.0	34.0	32.0
	LO No. 704 S	48.0	47.5	46.5	46.0	45.5	59.5	54.5	52.5	51.0	51.0
	LC No. 407 PI		不		溶			不		溶	
	LC No. 401 PIS	55.0	48.5	46.5	46.5	45.5	74.0	61.0	58.5	57.0	56.0

図-3 アルキル化ポリビニルアルコール系陰イオン，陽イオン界面活性剤の起ホウ性およびアワの安定性

表-8 耐酸，耐アルカリ，耐塩類性
測定温度：常温，試料濃度：

試 料	薬品名	20% H ₂ SO ₄		10% NaOH		20% NaOH		20% CaCl ₂	
		経過時間 (hr)							
		0	24	0	24	0	24	0	24
陰イオン系	CO No. 802 S サルフェート	S	S	S	S	S	S	S	S
	LO No. 704 S サルフェート	"	"	"	"	"	"	"	"
	モノゲン	D	I	D	I	I	I	I	I
陽イオン系	LC No. 407 PIP	I	I	I	I	I	I	I	I
	LC No. 407 PIT	"	"	"	"	"	"	"	"
	LC No. 401 PISP	S	S	S	S	I	I	S	S
	カチオーゲン L	"	"	"	"	S	S	"	"
備考(出発原料)	CO No. 802 S	S	S	S	S	I	I	S	S
	LO No. 704 S	"	"	"	"	"	"	"	"
	LC No. 407 PI	I	I	I	I	"	"	I	I
	LC No. 401 PIS	S	S	S	S	"	"	S	S

注) I : 不溶 D : 混濁分散 S : 透明溶解

比してあまり差が認められない。前述のヘキサデシルアルコール系陰イオン界面活性剤は別として一般に出発原料に比してやや起ホウ性は劣り，また温度上昇によりむしろ低下の傾向があり，アワの安定性はいずれも劣る点は前述のヘキサデシルアルコール系陰イオン界面活性剤の起ホウ性とともに注目すべき相違点である。

ある。

3.2.4. 耐酸，耐アルカリ，耐塩類性：その測定結果を表-8 に示す。本系の陰イオン界面活性剤はいずれもすぐれた耐薬品性を示し，出発原料に比してむしろ良好な性質を示した。これに反して本系の陽イオン界面活性剤は未ケン化物を出発原料とするものはいずれも不良であるが，ケン化物を出発原料とするものは大体出発原料と同等の耐薬品性を示した。これは前述のように未ケン化物を原料としたものは陽イオン化されない部分が存在するためであろう。

3.2.5. 浸透力：本系の陰イオン，陽イオン界面活性剤についてその 0.2% 水溶液の 45°C における浸透力をキャンバスディスク強制沈降法⁶⁾により測定したが，沈降に要する時間は 600 sec 以上であって，出発原料と同様浸透力は不良で，カチオーゲン L の 96.5 sec，モノゲンの 20.8 sec に比していずれも浸透力はあまり良好ではないと考えられる。

3.2.6. 固体粒子の分散懸垂力：その結果を表-9 に示す。本系の陰イオン界面活性剤はモノゲンと同様酸化

表-9 分散懸垂力
測定濃度：無水物換算 0.1%

試 料		分 散 質	酸 化 チタン	炭酸カル シウム
陰イオン系	CO No. 802 S サルフェート		3.13	2.60
	LO No. 704 S サルフェート		2.78	2.75
	モ ノ ゲ ン		2.96	2.75
陽イオン系	LC No. 407 PIP		(9.33)	(3.80)
	LC No. 407 PIT		(8.15)	3.55
	LC No. 401 PISP		4.20	3.55
	カ チ オ ー ゲ ン		7.65	3.90
両系性	LC No. 408 PIA		4.10	3.12
対照	蒸 留 水		3.07	3.95

チタンに対してはその分散懸垂力はあまり良好ではないが炭酸カルシウムに対してはかなり良好である。本系の陽イオン界面活性剤中特に未ケン化物を原料としたものは酸化チタンに対しては逆に良好な沈降促進性を示す。

市販陽イオン界面活性剤も同様の傾向を示す。炭酸カルシウムに対してはわずかに分散性が認められる。両性系については陽イオン系に似た挙動を示す。

3.2.7. 静電気防止性：本系の陽イオン界面活性剤の1%水溶液中に常温でナイロン繊維を液比1:50で5min浸せき後150%に絞り上げ、70~80°Cで乾燥後145~150°Cで5minキュアリングしたのちR.H. 65%にコンディショニングし電気抵抗を測定したが、ほとんど静電気防止性は認められなかった。

3.3. 本系界面活性剤のイオン性の定性試験

3.3.1. 陰イオン界面活性剤の定性⁶⁾

各試料の0.5%水溶液5ccをとりメチレンブルー溶液* 5ccおよびクロロホルム1ccと混和し振とう静置するとクロロホルムが層が青色を呈するので陰イオン界面性であることを確認した。

3.3.2. 陽イオン界面活性剤の定性

各試料の0.5%水溶液数滴をブロムフェノールブルー溶液** 5ccに加えると液は青色を呈し、クロロホルムを加えて振るとこの青色はクロロホルム層に移行するので陽イオン界面活性であることを認めた。

4. 考 察

4.1. アルキル化ポリビニルアルコール系陰イオン界面活性剤について

出発物質として選んだアルキル化ポリビニルアルコールが界面活性剤として良好であり、また溶解性も良好なものを使用したのでスルファミン酸による硫酸化により硫酸エステル基が導入され親水性がさらに増大し結果的にはHLBにおいて親水性が過大となったために界面活性剤としての性能はむしろ低下したのと考えられる。しかしながら出発物質として疎水性のさらに大きく水に対する溶解性の小さいものにこの陰イオン化法を適用すれば溶解性の向上とともに界面活性剤としての性能も向上するものと考えられる。いずれも溶解性がより良好と

なったことは膨潤が早くなったことより推測され、耐薬品性が向上した点からも親水性の増加が推測される。

4.2. アルキル化ポリビニルアルコール系陽イオン界面活性剤について

出発物質が未ケン化物の場合においても陽イオン化によって水溶性が著しく向上することが明らかとなり界面活性剤としての性能も現市販品をしのぐほど良好である。したがって出発物質を本報で使用したアルキルクロリド系アルキル化ポリ酢酸ビニルまたはポリビニルアルコールのように塩素付加量が50%程度のものでなく、さらに塩素付加量の大きいものを出発物質として使用すればさらに性能上注目すべきものが得られ、特に種々の懸濁質の沈降、凝集、ろ過促進剤としていろいろの廃水処理、廃水よりの種々の物質の回収などに効果があらうと考える。

4.3. アルキル化ポリビニルアルコール系両性界面活性剤について

試料が少ないために全般的に性能を測定しなかったが、良好な性能を有するものと考えられる。さらにこの両性界面活性剤については第三アミンの原料としてアルキル化ポリ酢酸ビニルの代わりにそのケン化物を使用すること、また両性化を本報におけるカルボン酸型のみならず他の型の検討も行なう予定である。

終始ご指導を賜りました京都大学工学部繊維化学教室、桜田一郎先生、野間夫之先生に深謝致します。また本研究の発表を許可された田中社長はじめ会社関係各位ならびに実験に協力いただいた岩間、渡辺、西田氏らに感謝します。本研究は日本薬学会近畿支部3月例会(1960年3月)に発表した。

(昭和35年6月23日受理)

文 献

- 1) 桜田, 野間, 小西, 石東, 高化, **17**, 125 (1960)
- 2) 小森, 榊原, 本誌, **1**, 73 (1952); 山口, 日化, **80**, 171 (1959); R.L. Burwell, Jr., *J. Am. Chem. Soc.*, **71**, 1769 (1949); 小西, 石東, P.V.A. のスルファミン酸による硫酸化 (未発表)
- 3) 小西, 石東, 高化, **17**, 169 (1960)
- 4) 小西, 石東, 高化, **17**, 249 (1960)
- 5) H. Syferth, O.M. Morgan, *Am. Dyest. Report*, **27**, 525-32 (1937)
- 6) 石渡, 第一工業製薬社報, **249**, 16 (1957)

* メチレンブルー溶液: 0.1 g/l 水溶液

** ブロムフェノールブルー溶液: 0.2 N 酢酸ナトリウム 7.5 cc, 0.2 N 酢酸 92.5 cc, 0.1% BPB アルコール溶液 2 cc