構造における二つのセッケン分子間に作用する全エネルギー E は次式であらわされる。

$$E = \frac{e^2}{r} \left\{ 1 - \frac{1}{n} \left(\frac{r_0}{r} \right)^{n-1} \right\} - KD \left[\left(\frac{r_m}{r} \right)^6 + \frac{1}{2} \left(\frac{r_m}{r} \right)^8 - \frac{1}{2} \left(\frac{r_m}{r} \right)^{20} \right] - (2K-2)D \left[\left(\frac{r_m}{b} \right)^6 + \frac{1}{2} \left(\frac{r_m}{b} \right)^8 - \frac{1}{2} \left(\frac{r_m}{b} \right)^{20} \right]$$

この式の右辺の第1項はクーロン力に関するものをあらわし、第2項以下がファンデルワールス力に関するものを示している。ここに e : 電荷, n : Born の反撥係数, r_0 : イオン格子の平衡距離, r_m : ファンデルワールス力が作用している時の炭化水素鎖に沿った分子間の平衡距離, b : 隣接 CH_2 基の中で最も近い距離, K : 考える対象となるセッケン中に存在する CH_2 基の数, D : 二つの CH_2 基が分離するエネルギー, r : 実際の分子間距離を表わす。

この式から K が大きくなると全エネルギー E は増大するが、

- 17) V. Vand, J. H. de Boer, *Koninkl. Akad. Wetenschap. Amsterdam* 50, (9) 991 (1947).

1 個の CH_2 基についてのエネルギー E/K は小さくなる。したがって低分子量のセッケンの方が、 CH_2 基 1 個当りのファンデルワールス力が高分子量のセッケンのそれより強い。このことは末端の CH_3 基についてもいえ、低分子量のセッケンほど結晶の乱れがないことを示し、高分子量のセッケンほど結晶の重なり方の不整があらわれるものと解釈される。

以上、炭素鎖がすべて平行に並んでいると考えて分子のつまり方を考えたが、最近交錯した構造¹⁸⁾の存在することも明らかにされていることから、セッケンは更に複雑な構造を有しているものと考えられる。したがって、これらの完全な解明には今後更に深い研究を行なわなければならない。

終りに臨み、本報文の発表を許可された旭電化工業株式会社、ならびに終始御指導を賜った東京大学理学部高橋浩博士に感謝の意を表する。

- 18) E. Segerman, *Norelco Reporter* 5, 84 (1958).

界面活性剤のペーパークロマトグラフィー†

(昭和34年10月15日受理)

田 尻 弘 水*

界面活性剤の全般についてその展開方法と結果をのべる。

展開剤としてはピリジン水溶液、メタノール・酢酸・水 (1:1:1)、 n -ブタノール、40% 酢酸、酢酸ブチル・同エチル・酢酸・水・ピリジン混液など、通電液としてはメタノール (食塩)、メタノール・酢酸・水 (90:7:3) (食塩) を用い、呈色剤としては陰イオン活性剤にはバザクリルブルーバイオレット 507 またはローダミン 6 GCP、陽イオン活性剤にはエオシン、非イオン活性剤あるいは両性活性剤にはドラゲンドルフ変法試薬を用いた。

実測した R_f と活性剤の化学構造との間の関係を検討し、次に活性剤の精製法の一部をのべる。

1 緒 言

近年、界面活性剤の物理化学的研究が活発に行なわれ、応用分野の開拓が進められているが、場合によっては既知構造単一物の取得が望ましく、その認定上あるいは市販活性剤の組成や鑑別を行なう上にもペーパークロマトグラフィーの実施は有効と考えられる。

従来は、セッケン構成成分としての脂肪酸^{1,2)}と、非イオン活性剤³⁾の若干について部分的な報告しかみられない。それは、おそらく活性剤の呈色操作上の難点に起因するものと思われるが、明瞭な呈色法が得られたので、活性剤全般についての展開方法とその結果ならびに考察について報告する。

2 実験方法

2.1 展開条件

† 本報を「界面活性剤と染料の作用 (第3報)」とする。

* 大阪税関分析鑑定室: 大阪市港区三条通。

- 1) 井上, 野田, 農化 26, 634 (1952); 27, 50 (1953).
- 2) A. G. G. Barnet, H. Lees, D. K. Smith, *Biochem. J.* 53, 33 (1953).
- 3) 中川, 中田, 工化 59, 1154 (1956).

東洋濾紙 No. 50 (20×40 cm) の原点に活性剤の 10^{-2} mol/l 50% エタノール溶液を、直径 3 mm の大きさに点着し、上昇法室温で 15 cm 展開する。通電法では上記口紙 (5×22 cm) を用いて中央に 4 か所 0.002 ml ずつ点着し、密べい装置⁴⁾を用いて通

図1 ロ紙通電法で基質にメタノール (食塩) を用いた際の電圧電流の時間的变化

4) H. Tajiri, *J. Soc. Dyers & Colourists* 74, 860 (1958).

電流の揮散を防止しながら1時間通電展開する。

本実験では常に1個の試料を標準として平均値を得、併行展開した他の3試料については補正した値をとる。時間の経過に伴って、電圧電流に図1に例示するように多少の変化があるので、点着前30分間空通電を行ない、ほぼ定常状態に達して後点着し、泳動開始後30分の電圧電流値を記載値とした。

2.2 呈色法

陰イオン活性剤については、バザクリルブルーバイオレット507の0.04%水溶液を噴霧すれば活性剤モノマー斑点は赤く、ミセル斑点は青く(ミセル外殻には常にモノマーが共存するので、青の周囲は赤)、口紙は紫色に呈色するので、それぞれ明瞭に識別できる。ローダミン6GCPを代用してもよい。この際モノマーは赤(紫外線下黒)、ミセルは橙(紫外線下黄螢光)、口紙は桃色(紫外線下黄螢光)を呈する。

陽イオン活性剤については、エオシンの0.04%水溶液でモノマー、ミセル、口紙は陰イオン活性剤に対するローダミン6GCPと全く同様の呈色を呈す。この際ドラゲンドルフ変法試薬が代用でき、褐色を呈する。

エチレンオキシド系両性、あるいは非イオン性活性剤はドラゲンドルフ変法試薬で褐色を呈する。

2.3 実験材料

使用活性剤ならびに適用展開剤を表1に示す。

表1 界面活性剤の展開剤

活 性 剤	展 開 剤
イオン性	品名または構造
陰イオン	ROSO ₃ Na
	RSO ₃ Na
	R- -SO ₃ Na
	ブタンコールその他
陽イオン	A*1. メタノール(食塩) 7.2 mA/5 cm, 400V/22 cm
	d. 30% ビリジン
	e. 酢酸ブチル・同エチル・酢酸・水・ビリジン混合液*2
	f. メタノール・酢酸・水(6:1:4)
両 性	f'. メタノール・酢酸・水(1:3:6)
	そ の 他
	g. 40% 酢酸
	A. 上 記
非イオン	B*1. メタノール・酢酸・水(90:7:9)(食塩) 10 mA/5 cm, 470 V/22 cm
	e. 上 記
	B. 上 記
	d. 上 記
非イオン	f'. 上 記
	A. 上 記
非イオン	B. 上 記

*1 大文字は通電法

*2 酢酸ブチル・同エチル・酢酸・水(7:1:2:4)の上層液に同量の50%ビリジン水を加えてよくふりまぜて後下層を分取し、残る上層に更にそれと同量の水を加えてふりまぜた後下層を分取し、先の下層と混合する。

3 実験結果

(1) 陰イオン活性剤 ROSO₃Na および RSO₃Na 型についてアルキル炭素数と R_f との関係を図2に示す。活性剤はいずれも合成精製品※1を用いた。

※1 ラウリル硫酸ソーダ(石津鶴印)は *n*-ヘキサン・エーテル1:1で油状夾雑物を除き、次に無水エタノールで抽出して得られる純活性成分を用い、他のアルキル硫酸ナトリウムは該当高級アルコール(鶴印)に濃硫酸を作用して得られるエステルに上記精製法を施行した。またアルキルスルホネートは上記サルフェートを Na₂SO₃ で加熱分解し、後同様の精製法を適用した。

図2 ROSO₃Na および RSO₃Na における炭素数- R_f 関係図 (10°C)

実線は ROSO₃Na, 点線は RSO₃Na についてのもの。a~c, A 等は展開剤を表1に組成を示してある。なお a' は20% ビリジン

すなわち、この型では、類似無機性基の分離(-OSO₃Na と、-SO₃Na)はできないが、炭素数の差異は展開剤によっては大きく分離されている。

市販品のエノール抽出分の展開結果を図3に例示する。

図3 市販陰イオン活性剤の展開例図 (10°C)

a~cの組成は表1による。なお a' は20% ビリジン, k はブタノール・ビリジン・水(5:3:5), 1 はフェノール・エタノール・水(8:5:8)。1 はラウリル硫酸ナトリウム, 6 はアボラン ts, 7 はロート油(三洋), 8 はソープレスソーパ※2

すなわち多くは活性成分の混合物とみられる。

(2) 陽イオン活性剤 市販精製品の若干について展開結果を表2および図4に例示する。

(3) 両性活性剤 表1に示した酸化エチレン系の各合成精製品※3について、アルキル基および酸化エチレン基(以下 E.O. 基と略称)と R_f との関係を図5に示す。

※2 1. は図2に使用したもの。6. は Bayer 製工業用品を減圧乾燥後 *n*-ヘキサン・エーテル1:1, 次に無水エタノールで処理して得られる純活性成分を用いた。7. は三洋油脂工業用品を同様に精製した。8. は Oronite Chemical Co. 製オロナイトアルカン(沸点 5% = 527°F, 95% = 598°F, 比重 60/60 = 0.877, 引火点 255~260°F, 粘度 100°F = 44~50, アニリン点 50~60)を B.P. 394196 に準じてスルホン化し、中和塩析後同様に精製した。

※3 ウィドーマー管で再留して得られる該当高級アミンに、酸化エチレンガスを所定量吹込んで得られた両性活性剤(吉川, 寺島, 芳崎, 油化学協会誌 7, 351~363 (1958))を後記ブタノール処理によって精製した。前報供試品。

図4 陽イオン活性剤の展開例図 (10°C)

e, A は展開剤で表1に示してある。9~12 は活性剤で品名、構造は表2に示してある。

表2 陽イオン活性剤の展開結果 (10°C)

活性剤*	R_f					泳動距離 (mm/hr)	
	d	e	f	f'	g	A	B
9. R_{12} -N $\begin{smallmatrix} \diagup \\ \diagdown \end{smallmatrix}$ Cl	0.79	0.57	0.88	0.78	0.88	138	112
10. R_{16} -N $\begin{smallmatrix} \diagup \\ \diagdown \end{smallmatrix}$ Cl	0.39	0.13	0.68	0.29	0.55	123	94
11. R_{16} -N $\begin{smallmatrix} \diagup \\ \diagdown \end{smallmatrix}$ Br	0.50	0.82	0.70	0.30	0.62	132	98
12. ネカニル AC	0.90	0.89	0.90	0.88	0.92	50	55

*1 9. は石津製薬S印試薬を n -ヘキサン・エタノール 1:1, 次で無水エタノールで処理して得られた純活性剤成分。10. は同社印試薬精製品。11. は ICI 社製 Cirrasol OD を精製したもの。12. は BASF 社製工業用を同様に精製したもの。

(4) 非イオン活性剤※4 表1に示した E. O. 型の各合成精製品について、アルキル基および E. O. 基と R_f との関係を図6に示す。

市販品の若干についてそのエタノール抽出分の展開結果を図7に示す。

4 考 察

4.1 陰イオン活性剤

界面活性剤は通常水、アルコールに可溶で炭化水素油に不溶性のため展開剤としては水、メタノール、ピリジン、ブタノールの4種の展開剤⁹⁾が検討の対象となる。

陰イオン活性剤は溶解性の点より2種に大別され、a) 脂肪酸ナトリウムやアルキル硫酸ナトリウムのように、長鎖アルキル基

※4 合成、精製は両性活性剤の場合と同様。ただし原料は該当高級アルコールのクォイゼン分留、次でウィドマー管再留物である。前報供試品。

5) 田尻, 染色工業 7, 217 (1959)。

図5 酸化エチレン系両性活性剤の構造と R_f との関係図 (10°C)

e, B は展開剤で表1に示してある。R はアルキル基、右下の数字はその炭素数を示す。

図6 酸化エチレン系非イオン活性剤の構造と R_f との関係図 (10°C)

d, f', A, B は展開剤で表1に示してある。R はアルキル基、右下の数字はその炭素数を示す。

をもつ水難溶性のもの、b) 水易溶性のもので a) には水性展開剤が、b) には分配型展開剤がよい分離能を示す。

通電法では、通電性の水性溶剤は活性剤の場合、テーリングが強いので、活性剤をよく溶解し、かつ無機基質を包含しうるメタノールが適当である。すなわち $ROSO_3Na$ 型では炭素数の小さいほど易動性で、メタノールによる常法展開の傾向とはほぼ一致しており、活性剤の無機性/有機性の値が大なる程易動性となっている点よりみて、泳動差の原因は親水基の一定の静電性に対し、アルキル基がきつ抗作用をなし、炭素数の増加に伴ってその作用が大きくなるためと考えられる。

市販活性剤の多くは混合物であり、場合によっては精製が必要となるが、各種溶剤による展開挙動は精製溶剤の選定に役立つ。たとえば $ROSO_3Na$ 型活性剤中、混在する原料高級アルコールの除去はブタノール、キシレンに対する展開挙動の大差より n -ブタノール・キシレン (1:1) を用いて再結晶しうるし、活性成分相互の分離には水が適用できる。

4.2 陽イオン活性剤

陽イオン活性剤は、塩基性染料に似て比較的親油性に富み、口紙と反対に荷電するため、水では展開されない。一方、分配型展開剤では親和性が過大のため R_f が1に近く、適用展開剤は水性にかぎられ、真の逆性展開剤が得にくい、図4の結果では構造の差異が R_f の差としてよく現われ、分離に支障はない。塩基性展開剤にくらべて酸性展開剤は、分離がおとっている傾向がある。これは前者はファンデルワールス力として活性剤分子に作用するため、バランスが有機性に富むこの種活性剤では、水性展開剤のきつ抗分離効果が大きく現われるが、後者では活性剤の親水基に対する過大の静電的な親和力となるため、活性剤の有機性発現がかくされ、分離が悪くなると考えられる。その説明としてはクレゾール類では m , p の分離は悪いが、ナフトール発色剤と反応させて得られる色素は、石油系の溶剤で明瞭に分離される。

すなわち、まず n -ペンタン (95% メタノール) を用いて 20 cm 上昇1次展開を行ない、1% ファストレッドソルト GG 水溶液を噴霧反応させて風乾後、再び同展開剤で 15~20 cm 展開すれば、 p -クレゾールにもとづく色素のみ R_f 1 近くに上昇し、他は原位置近くにとまり、重なっていた m , p から p 部分が分離される。あらかじめ試験管内で反応させて得た色素を点着展開し

図7 市販非イオン活性剤の展開例図 (10°C)

f' は展開剤で表1に示してある。斜線斑点はポリグリセロールの斑点。

13: Triton X-100 [R- $\begin{smallmatrix} \diagup \\ \diagdown \end{smallmatrix}$ O(E. O.) $_m$ H]
14: Dispersol VLX [R-O(E. O.) $_m$ H]
15: Tween 20 [Sorbitol-(E. O.) $_m$ H]

でも同様な挙動を示す。

この大きい分離の成因は

両色素の石油系溶剤による展開において、相互親和性はファンデルワールス力とみなしうるが、その構造より明らかなようにきつ抗無機性（この場合 -OH）の発現には大差があり、前者が特に大なるため、大きい分離差が生じるとみられることからもうかがえる。

4.3 両性活性剤

この種活性剤は泳動方向よりみて、陽に荷電しているが、かなり高分子となるためテーリング傾向がみられる。斑点の円形化を計れば R_f は過大となるので、展開剤として適当なものはただ一種であった。また炭素数の差については分離はよいが、E.O. 基数の差は常法では分離しがたい。

4.4 非イオン活性剤

両性活性剤の場合と同じく、陽に荷電しており、ポリグリコール E 300 の泳動方向よりみて、いずれも E.O. 基に起因するものと考えられる。泳動性は E.O. 基数にほぼ比例しており、両性活性剤と逆の結果が認められる。表 3 の結果からこれは単に E.O. 基の増加に基づく、分子の陽電荷の増加によると考えられるが、両性活性剤が逆になるのは、E.O. 基の分子内における位置の特異性、すなわち中心窒素原子の大なる陽電荷にくらべて E.O. 基のプラス付与の効果が少なく、逆に分子量の増加によって泳動がよく制されると考えられる。いずれにしろ、E.O. 基の差異は分子屈折法⁶⁾や、あるいは冷却展開⁹⁾によらなくては判別できない。

表 3 ポリグリコールの泳動性

ポリグリ コール*	泳 動 距 離 (mm/hr)	
	メタノール (食塩)	メタノール・酢酸・水 90 : 7 : 3 (食塩)
E 300	36	22
E 600	38	23

* Dow Chemical 社製。E 300 については $d_{25}^{25}=1.125$, $n_D^{25}=1.463$, 引火点 415°F , 粘度₁₀₀ $^\circ\text{F}=360$ 。E 600 については $d_{25}^{25}=1.126$, $n_D^{25}=1.466$, 引火点 480°F , 粘度₁₀₀ $^\circ\text{F}=72.0$ 。

E.O. 系活性剤中には、多量のポリグリコールの混在が検出され、使用目的によっては除去が望ましい。その方法は 1g の活性剤を 5ml の *n*-ブタノールに加熱溶解して水 5ml を加えてふりまぜ、下層を捨てる操作を 3 回行なえば完全に除去されるので、後ブタノール層を濃縮すればよい。

試料のイオン性は、その水またはエタノール溶液にロ紙を浸漬乾燥した後、それに顔色剤として使用した変色性染料水溶液を点着すれば、点着点に色素レーキが生成沈着するので、その染料と反対のイオン性として識別される。非イオン活性剤ではこの反応が出ないが、通電法を実施して呈色させれば、その泳動方向より弱イオン性が識別される。

種々の活性剤の混ったものの相互のイオン性の判別には、試料溶液を線状につけて展開してから、ロ紙を縦に切って異なる呈色剤でそれぞれの成分を見出せばよい。

市販活性剤の種類は多いが、いずれも溶剤に溶けるので、上記展開剤等ではほとんど支障なく展開できると考えるが、特殊なものについては、それぞれ展開剤の探索法⁶⁾に準じて行なう必要がある。

活性剤がまざっている商品中の、活性成分のイオン性を知るには、試料を適当な溶剤に溶解してロ紙 (3×20 cm) の原点に試料を線状につけて水、*n*-ブタノール、*n*-ヘキサン の 3 種を用いて展開後、ローダミン 6 GCP, エオシン, ドラゲンドルフなどの呈色剤を噴霧すればそれぞれ検出され、もし油状物質が共存する時は展開後ヨウ素の蒸気をかけると黄～紫色に着色するので検出できる※5。なお、呈色剤のうち、バザクリルブルーバイオレット 507 は斑点の色調が時間の経過にもなって褪色変化するが、ラウリル硫酸ナトリウム水溶液と、この染料の水溶液を混合して放置すれば図 8 のように、急速に褪色して、やがて無色の沈殿となる。

図 8 バザクリルブルーバイオレット 507 と陰イオン活性剤の結合体モノマーの褪色状態図

染料は 0.01% (d), 0.02% (2d), 活性剤はラウリル硫酸ナトリウム 0.05%, c: 10°C 反応, h: 90°C 初期反応

バザクリルブルーバイオレット 507 は水溶液で赤紫、結合体モノマーでは赤、結合体ミセルでは青、アルコール溶液では青色を呈する。この変色は染料の集合度の相違、あるいは結合に基づく電子状態の変化によるもので、特にイオン結合の間隔は変色の原因とされる⁷⁾。

図 8 で示されるように、混合液の褪色速度は染料濃度に関係なく、褪色に伴って赤味を帯びるが、加温すれば再び青味を帯び、水溶液と同じ色調となり、一方、水溶液に食塩を添加すると赤味をまし、結合体モノマー液に混合初期に食塩を添加すれば逆に青味を増し、直ちに沈殿となるが、これは食塩の集合促進、結合間隔の拡張両作用とみられ、直接染料の木綿均染において非イオン活性剤にあわせて食塩が必要とされる理由の一端を示唆するものと考えられる。

(昭和 34 年 4 月, 日本化学会 第 12 年会講演)

※5 炭化水素類は紫色、動植物油脂は褐色、活性剤は黄褐色に呈色する。

7) 水島, 物性論研究 17, 38 (1949).

6) G. Carriere, *Fetel Seifen Anstrichmittel*, 57, 563 (1955).