度曲線である。またこれらの曲線でかこまれた領域の溶液の構造は、それぞれ図に記したとおりである。

これらの状態図をみると、 $C_{dn=0}$ (または $T_{dn=0}$) 曲線およびゲル化温度曲線はともに極大を有し、その極大点の濃度はそれぞれ同一試料の Δn 対 C 曲線、および η 対 C 曲線の極大点の濃度ときわめてよく一致している。この濃度はそれぞれ、溶液構造が逆型ミセル構造へと移り変りはじめる濃度(図には点線で示した)であることは前述したとおりである。またこのゲル化温度曲線 EF の下の領域は、いうまでもなく溶液がゲル化する領域で、それは溶液の構造が網目構造を主とすることにもとづくものである。ところで非イオン性界面活性剤の POE 基が、温度の上昇によって脱水和される性質があることはすでに周知のとおりである。一方、本実験によると、溶液はゲル化温度以上で流動性を示しはじめ、同時に正の流動複屈折度を示すようになる。したがってこれらのことを考え合えると、ゲル化温度以下において形成される網目構

造は、おそらく液晶(II)が構成単位となり、その外側に出ていゝる POE 基が、水を媒介として互に結合することによって形成されるものと推察される。図 6 と図 7 を比較すると、POE 基の重合度の大きな $C_9Ph 12$ の方が、 $C_9Ph 8.5$ よりゲル化温度が総体的に高く、網目構造の温度領域がひろいのに対し、溶液構造が逆型ミセル構造へと移り変りはじめる濃度、すなわち EF 曲線の極大点の濃度(点線)は、逆に $C_9Ph 12$ の方が低い。これは POE 基の重合度の大きなもののほど、溶液濃度増大による網目構造の形成、そしてさらには逆型ミセル側への構造の推移の傾向が大なることを意味するもので、著者らの既報^{4,5)}の結果ともよく一致している。

(1970 年 4 月、日本化学会第 23 年会講演)

試料を提供して頂いたミヨシ油脂株式会社研究部の方々に感謝の意を表する。

ポリシロキサン系非イオン活性剤の構造と界面活性の関係^{*1}

(昭和 44 年 12 月 20 日 受理)

牧 宏 久・堀 口 恭 伸・小 森 三 郎^{*2}

次のような疎水基が直鎖(L)、二鎖(S)、三鎖(T)型のジメチルシロキサン系非イオン活性剤を合成し、構造と界面活性の関係について検討した。

表面張力低下能は(L)、(S)、(T)の間で大差なく、20~21 dyne/cm であった。また表面張力濃度曲線より、CMC における分子当りの占有面積を Gibbs の吸着式を応用して求めた。占有面積の値より(L)型のは、ポリシロキサンの水和性により鎖の軸を横にして水表面に吸着し、親水基であるポリエーテル鎖は水中にもぐったような配向が考えられ、(S)型のは(L)型のものに近いが、疎水基の中央部で水中に少しもぐったような配向であると考えられる。(T)型のは三方に疎水基が延び、かなり占有面積が大きい。

1 緒 言

有機ケイ素を含む非イオン界面活性剤については、著者らは前報¹⁾でポリジメチルシロキサン(1)、ポリジメチルポリシルメチレン(2)、およびポリジメチルシラン系非イオン活性剤(3)を

$$\begin{array}{l} (\text{CH}_3)_3\text{Si}[\text{OSi}(\text{CH}_3)_2]_n(\text{CH}_2)_3\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_m\text{H} \quad (1) \\ (\text{CH}_3)_3\text{Si}[\text{CH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_2]_n(\text{CH}_2)_3\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_m\text{H} \quad (2) \\ (\text{CH}_3)_3\text{Si}[\text{Si}(\text{CH}_3)_2]_n(\text{CH}_2)_3\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_m\text{H} \quad (3) \end{array}$$

合成し、ポリシルメチレン系およびポリシラン系活性剤では、シル

メチレン鎖長²⁾、シラン鎖長を延ばしていても表面張力低下能はあまり変化せず、炭化水素疎水基の一部をメチルシリル基で置換した^{3,4)}非イオン活性剤にはほぼ等しいか、あるいはやや悪い結果を得た⁵⁾。一方、ジメチルポリシロキサンを含む活性剤では、カチオン活性剤⁶⁾および非イオン活性剤³⁾はともに末端トリメチルシリル置換よりも表面張力低下能は優れていることがわかった⁵⁾。

また、Kanner ら⁷⁾は直鎖状メチルポリシロキサン-オキシアル

*1 本報を「含有機金属界面活性剤の合成と性質(第5報)」とする。

*2 Hirohisa MAKI, Yasunobu HORIGUCHI, Saburo KOMORI
大阪大学工学部応用化学教室：吹田市市山田。

1) 牧, 佐伯, 池田, 小森, 日本化学会第 22 年会東京(1969)。

2) 牧, 村上, 池田, 小森, 工化, 71, 1679 (1968)。

3) 牧, 村上, 池田, 小森, 工化, 71, 1675 (1968)。

4) 桑村, 安藤, 亀山, 日化第 21 年会, 大阪 (1968)。

5) 牧, 小森, 表面, 7, 688 (1969)。

6) 牧, 小松, 小森, 工化, 70, 1771 (1967)。

7) B. Kanner, W. G. Reid, I. H. Petersen, *Ind. & Eng. Chem. Prod. Res. & Dev.* 6, 88 (1967)。

キレン共重合体(4)を合成し、CMC以上の濃度範囲で20~21

dyne/cm 程度にまで表面張力を低下させ、最も表面活性な共重合体はケイ素原子数2~5個のもので、その間では差は見られないこと、またポリエーテル鎖長は表面張力低下能には、さほど大きな影響を与えないことなどを報告している。

このようなポリシロキサン系活性剤の表面張力低下能が優れていることは、疎水基としてのメチルシロキサンの性質に負うところが大きく、メチルポリシロキサンは炭化水素よりも柔軟性が高く水表面で密につまり易いことが原因の1つであると考えられる⁸⁾。水表面での活性剤の状態については、Kendrickら⁸⁾は(5)のようなABA型共重合体について興味ある結果を発表してい

る。つまり両端に親水基を持つ場合は、水溶液中の共重合体の平均占有面積は親水基ポリエーテル、および疎水基ポリメチルシロキサンの分子量に依存せず一定の面積を占め、ポリシロキサンはループになって外へつき出し、両端のポリエーテル基がコイル状にならずに水中にもぐったような配向であり、活性剤分子面積はポリシロキサン鎖によって支配されることを報告した。

本報では、このようなABA型共重合体ではなく、シロキサン部が直鎖型、二鎖型および三鎖型活性剤を新しく合成し、それらの濃度-表面張力曲線より水表面上の占有面積を計算し、水表面上での活性剤の配向について検討した。また、これらの構造と曇点、CMCおよび非水溶液の1例としてポリエチレングリコールの表面張力低下能との関係を検討した。

2 試料の合成

(1) ω-ヒドロジメチルポリシロキサン

(2) ビス(トリメチルシロキシ)メチルシラン

ビス(ペンタメチルジシロキシ)メチルシラン

(3) トリス(トリメチルシロキシ)シラン

(4) 非イオン界面活性剤

2.1 試薬

トリメチルクロルシラン、ジメチルジクロルシラン、メチルジクロルシラン、トリクロルシランは信越化学工業製のボンベ入りのものを1回蒸留して用いた。

ピリジン、アリルアルコール、三フッ化ホウ素エーテラートは市販品を1回蒸留して用いた。

2.2 実験および結果

2.2.1 ω-ヒドロポリシロキサンおよびビス(トリメチルシロキシ)メチルシランの合成 前報⁹⁾に示す通り合成した。

2.2.2 アシロキシペンタメチルジシロキサンの合成 モノクロルペンタメチルジシロキサン 97.0 g (0.53 mol) と酢酸ナトリウム 82.0 g (1.0 mol) を温度計、冷却器を備えた 300 ml 四つ口フラスコに仕込み、温度 120~130°C にて3時間加熱かきまぜを行なった。反応生成物は冷却後過剰の酢酸ナトリウムおよび生成する食塩をろ過後、減圧にて蒸留し、沸点 56~57°C/23 mmHg のガスクロマトグラフィーにて純粋な生成物 67.4 g を得た。

2.2.3 ω-オキシペンタメチルジシロキサンの合成 滴下漏斗を備えた 1 l 四つ口フラスコにアセトン 150 ml, NH_4HCO_3 28.4 g (0.36 mol), 水 11.9 g (0.66 mol) を仕込み、フラスコを 5°C に冷却して滴下漏斗よりアシロキシペンタメチルジシロキサン 67.5 g (0.33 mol) とアセトン 70 ml の混合物をゆっくり滴下した。滴下終了後室温にて約2時間かきまぜて後、水 100 ml を加えた。さらに混合物にベンゼン 300 ml を加えると2層に分離するので、ベンゼン層は共沸蒸留で水分を除去後蒸留し、沸点 72°C/30 mmHg の留分 44 g (0.33 mol) を得た。(Si)OH% : 9.9 (計算値 10.37)。

2.2.4 ビス(ペンタメチルジシロキシ)メチルシランの合成 滴下漏斗を備えた 1 l 三つ口フラスコにピリジン 14.5 g (0.18 mol), オキシペンタメチルジシロキサン 30 g (0.18 mol), ベンゼン 200 ml を仕込み、フラスコを氷と食塩で冷却しておいて滴下漏斗よりメチルジクロルシラン 10.6 g (0.092 mol) とベンゼン 50 ml の混合溶液をゆっくり滴下した。滴下終了後室温で1時間かきまぜ後、水 300 ml を加え、ベンゼン層を分液した。このベンゼン層を無水硫酸マグネシウムで脱水後蒸留した。ガスクロマトグラフィーで純粋な 110°C/23 mmHg の留分 24 g (0.065 mol) が得られた。IR で Si-H の吸収が 2064 cm^{-1} に現われることを確認した。分子量 374 (計算値 370.9), Si% : 37.9 (計算値 37.87)。

2.2.5 トリス(トリメチルシロキシ)シランの合成 Feher らの方法⁹⁾にしたがい合成した。bp 68°C/11 mmHg (文献値⁹⁾ 67~68°C/11 mmHg)。

2.2.6 $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OSi}(\text{CH}_3)_3$ の合成 温度計、還流冷却器、ガス吹き込み管を備えた 1 l 四つ口フラスコにアリルアルコール 500 g, 触媒としての KOH 3 g を仕込み、アリルアルコール還流下で酸化エチレンを吹き込んだ。反応液温が 95°C から 110°C まで上昇したところで吹き込みを終り、反応混合物を減圧で蒸留した。bp 160°C のガスクロマトグラフィーで純粋

8) T. C. Kendrick, M. J. Owen, 第5回国際界面活性剤会議(バルセロナ) (1968)。

9) F. Fehér, K. Lippert, *Chem. Ber.*, 94, 2437 (1961)。

な留分 92 g を得た。この留分の OH 価測定によりアリルアルコールへの酸化エチレン 1 mol 付加物であることを確認した。この生成物 56.2 g (0.55 mol) とトリメチルクロキシランより合成したヘキサメチルジシラザン¹⁰⁾ 50 g (0.31 mol) を 200 ml フラスコに入れ、160~170°C で約 2 時間加熱し、反応混合物を蒸留した。沸点 152°C のガスクロマトグラフィーで純粋な留分 52 g が得られた。ヨウ素価測定によりアリルアルコール酸化エチレン 1 mol 付加物のシルエーテルであることを確認した。

2・2・7 -OSi(CH₃)₃OCH₂CH₂OH の合成 ω-ヒドロジメチルポリシロキサン、ビス(トリメチルシロキシ)メチルシラン、ビス(ペンタメチルジシロキシ)メチルシランあるいはトリス(トリメチルシロキシ)シランのそれぞれ 0.10 mol, および CH₂=CHCH₂O・CH₂CH₂OSi(CH₃)₃ 0.10 mol, 触媒として H₂PtCl₆・6 H₂O 10 mg を窒素導入管, 温度計, 冷却管, かきまぜ器を備えた 300 ml 四つ口フラスコに仕込み, 窒素をゆっくり吹込みながら 160~180°C で 4 時間加熱かきまぜた。表 1 にこの付加反応の蒸留収率および生成物の性状を示した。次にこれらの生成物に塩酸で弱酸性にした含水ジオキサン (水: ジオキサン=1:2) を 3 倍容量加え室温でかきまぜた後, ジオキサン, 水を留去し, ベンゼンで共沸脱水してから減圧で蒸留した。この脱シリル化反応は定量的に進行した。表 2 に生成物の性状および分析値を示した。

2・2・8 酸化エチレンの付加 -Si(CH₃)₃OCH₂CH₂OH 5 g に触媒として BF₃・Et₂O 0.5 wt% を加え 110°C で酸化エチレンを吹き込んだ。CH₃OK, KOH, 第三アミンのような塩基性触媒は原料アルコールが重合するため適当でなかった。酸化エチレンの付加反応は急速に進み, ある程度反応が進むと停止した。生成物は低沸点物を減圧で除去した後, 酢酸エチル 30 ml に溶解し, 飽和食塩水で数回洗浄することにより副生するポリエチレングリコールを除去した。酸化エチレンの付加モル数はヨウ化水素酸分解

表 1 付加反応の収率および生成物の性状

付 加 生 成 物	収 率 (%)	沸 点 (°C/mmHg)	分 子 屈 折
(CH ₃) ₃ Si[OSi(CH ₃) ₂] ₂ ・ (CH ₂) ₃ OCH ₂ CH ₂ OSi(CH ₃) ₃	87	99/1.5	110 (112.3)
(CH ₃) ₃ Si[OSi(CH ₃) ₂] ₃ ・ (CH ₂) ₃ OCH ₂ CH ₂ OSi(CH ₃) ₃	88	112/1.5	133 (130.9)
(CH ₃) ₃ Si[OSi(CH ₃) ₂] ₄ ・ (CH ₂) ₃ OCH ₂ CH ₂ OSi(CH ₃) ₃	80	134/0.2	146 (149.5)
[(CH ₃) ₃ SiO] ₂ Si(CH ₃) ₃ ・ (CH ₂) ₃ OCH ₂ CH ₂ OSi(CH ₃) ₃	89	97/1.5	109 (112.3)
[(CH ₃) ₃ SiOSi(CH ₃) ₂] ₂ ・ (CH ₂) ₃ OCH ₂ CH ₂ OSi(CH ₃) ₃	91	123/0.2	149 (153.8)
[(CH ₃) ₃ SiO] ₃ Si(CH ₃) ₃ ・ (CH ₂) ₃ OCH ₂ CH ₂ OSi(CH ₃) ₃	53	95/1.0	132 (132.0)

表 2 シロキサンを含む原料アルコールの性状および分析値*

ア ル コ ー ル	沸点(°C/ mmHg)	OH 価	Si%	C%	H%
(CH ₃) ₃ Si[OSi(CH ₃) ₂] ₂ ・ (CH ₂) ₃ OCH ₂ CH ₂ OH	85/0.1 (172.6)	167 (172.6)	25.5 (25.95)	44.17 (44.39)	9.90 (9.94)
(CH ₃) ₃ Si[OSi(CH ₃) ₂] ₃ ・ (CH ₂) ₃ OCH ₂ CH ₂ OH	114/0.1 (144.3)	141 (144.3)	28.0 (28.17)	41.95 (42.16)	9.71 (9.60)
(CH ₃) ₃ Si[OSi(CH ₃) ₂] ₄ ・ (CH ₂) ₃ OCH ₂ CH ₂ OH	142/0.15 (118.6)	118 (118.6)	29.3 (29.69)	40.81 (40.63)	9.30 (9.38)
[(CH ₃) ₃ SiO] ₂ Si(CH ₃) ₃ ・ (CH ₂) ₃ OCH ₂ CH ₂ OH	82/0.1 (172.6)	169 (172.6)	25.4 (25.95)	44.50 (44.39)	9.71 (9.94)
[(CH ₃) ₃ SiOSi(CH ₃) ₂] ₂ ・ (CH ₂) ₃ OCH ₂ CH ₂ OH	110/0.08 (118.6)	112 (118.6)	29.7 (29.69)	40.59 (40.63)	9.44 (9.38)
[(CH ₃) ₃ SiO] ₃ Si(CH ₃) ₃ ・ (CH ₂) ₃ OCH ₂ CH ₂ OH	103/0.08 (144.3)	138 (144.3)	29.9 (28.17)	41.99 (42.16)	9.43 (9.60)

* カッコ内は計算値を示す。

図 1 [(CH₃)₃SiOSi(CH₃)₂O]₂Si(CH₃)₃(CH₂)₃OCH₂CH₂OH および酸化エチレン 7.6 mol 付加物の赤外吸収スペクトル

法^{11,12)}により決定した。図 1 に原料アルコールおよび酸化エチレン付加物の赤外吸収スペクトルの一例を示した。

3 結果および考察

合成された非イオン界面活性剤は疎水基のメチルシロキサン部が直鎖, 二鎖, 三鎖に分れるが, 簡単にするためにそれぞれ L, S, T とし, シロキサン結合鎖数を *n*, 酸化エチレン付加モル数 *m* を EO_{*m*} と記す。たとえば, (CH₃)₃Si[OSi(CH₃)₂]₂(CH₂)₃O・(CH₂CH₂O)_{6.0}H は L-3-EO_{6.0}, [(CH₃)₃SiOSi(CH₃)₂O]₂Si(CH₃)₃・(CH₂)₃O(CH₂CH₂O)_{7.6}H は S-5-EO_{7.6}, [(CH₃)₃SiO]₂Si(CH₃)₃・(CH₂CH₂O)_{6.5}H は T-4-EO_{6.5} と略記する。

3・1 表面張力低下能

水溶液の表面張力の測定は自記 Wilhelmy 板法 (島津製作所製 ST-1 形) を用い, 25°C で試料溶液濃度が濃い場合は約 20 分で, 薄い場合は 6~7 時間かかって行なった。

図 2, 3 に疎水基が直鎖および枝分かれ状非イオン活性剤の濃度-表面張力曲線を示した。CMC 以上の濃度範囲ではいずれも表面張力は 20~21 dyne 程度の値を示し, 直鎖でも枝分かれしていても大差はなかった。表 3 に 0.1 wt% 水溶液の表面張力低下能を示した。

また非水溶液の表面張力低下能の一例としてポリエチレングリコール (重合度 200) の表面張力を de Noüy の方法で測定した。測定は 25°C, 1.0 wt% 溶液で数分間で行なったもので, 結果を表 3 に示した。これらの結果によると, いずれも 21~23 dyne/cm 程度低下させ, PEG に対する表面張力低下能も疎水基の枝分かれによる影響は少なく, むしろポリオキシエチレン鎖長の方が大きな影響を与えるものと思われる。

3・2 曇点および水溶液の臨界ミセル濃度 (CMC) の値

曇点は常法により 0.1 wt% 水溶液について行なったが, L-5-EO_{10.0} が 12°C, T-4-EO_{8.0} が 9°C であったほかは, いずれも 0°C 以下であった。

表 3 に濃度-表面張力曲線より求めた CMC の値を示した。CMC の値はいずれも 10⁻⁴~10⁻⁵ mol/l の範囲にあり, 疎水基の形では,

直鎖型 < 二鎖型 < 三鎖型

の順に大きくなり, また酸化エチレンの付加モル数が大きくなるほど CMC の値も大きくなっている。

11) S. Siggia, A. C. Starke, J. J. Garis, C. R. Stahl, *Anal. Chem.*, 30, 115 (1958).

12) P. Voogt, *Fette Seifen Anstrichmittel*, 65, 964 (1963).

10) R. O. Sauer et al., *J. Am. Chem. Soc.*, 68, 241 (1946).

表 3 表面張力低下能および水溶液の CMC の値

界面活性剤	水溶液の CMC (mol/l)	水溶液の表面張力 25°C, 0.1 wt% (dyne/cm)	PEG の表面張力 25°C, 1.0 wt% (dyne/cm)
L-3-EO _{6.0}	6.7 × 10 ⁻⁵	20.6	25.0
L-4-EO _{6.2}	5.5 "	20.3	26.3
L-5-EO _{6.2}	4.8 "	20.0	24.6
L-5-EO _{8.1}	5.2 "	20.0	24.6
L-5-EO _{10.0}	6.2 "	20.3	25.0
S-3-EO _{5.8}	6.4 "	20.8	26.5
S-5-EO _{7.6}	5.3 "	20.7	25.0
S-5-EO _{8.1}	5.9 "	20.7	25.8
T-4-EO _{6.5}	6.7 "	20.1	25.8
T-4-EO _{8.0}	7.5 "	20.4	25.8
none	—	72.0	47.6

3.3 CMC における占有面積

平衡表面張力 γ と濃度の対数 $\log c$ との関係は、図 2、図 3 に示したが、これらに Gibbs の吸着方程式を応用すると、吸着量 Γ (mol/cm²) は

$$\Gamma = -\frac{1}{RT} \cdot \frac{d\gamma}{d \log c}$$

となり、25°C では

$$\Gamma = -0.175 \times 10^{-10} \cdot \frac{d\gamma}{d \log c}$$

となるから、CMC における分子当りの占有面積 A (Å²) は次の式により計算できる。

表 4 CMC における活性剤の吸着量および分子当りの占有面積

活性剤	$-d\gamma/d \log c$ (dyne/cm)	Γ (mol/cm ²)	A (Å ²)
L-3-EO _{6.0}	12.5	2.19 × 10 ⁻¹⁰	76
L-4-EO _{6.2}	10.0	1.76 "	95
L-5-EO _{6.2}	8.2	1.44 "	116
L-5-EO _{8.1}	7.9	1.49 "	120
L-5-EO _{10.0}	7.5	1.31 "	127
S-3-EO _{5.8}	12.7	2.22 × 10 ⁻¹⁰	75
S-5-EO _{7.6}	11.0	1.93 "	87
S-5-EO _{8.1}	10.4	1.82 "	92
T-4-EO _{6.5}	7.2	1.26 "	132
T-4-EO _{8.0}	5.5	1.14 "	146

$$A = \frac{10^{16}}{\Gamma \cdot N} = 1.67 \times 10^{-8} \cdot \frac{1}{\Gamma}$$

表 4 にその結果を示した。

Fox ら¹³⁾ は水面上におけるジメチルポリシロキサン単分子層について研究している。その結果によると、水の表面では、分子はラセン状に巻いたり、ほどけて延びたりしており、そのラセンの長さは温度が上ると増加する。低温でラセンはほどけて分子の長軸は水の上に横たわっており、酸素原子を液体の方に向け、メチル基を表面から外に向けるように配列する。この場合、おのおのジメチルシロキサン単位 (CH₃)₂SiO は面積 22.7 Å²、高さ 5.6 Å の平行六面体中に含まれる。したがって、シロキサン単位 3 個、4 個、5 個では、それぞれ 68, 91, 114 Å² の面積を占めることになる。

表 4 の結果では、疎水基が直鎖状 (L) の場合、トリシロキサン (L-3)、テトラシロキサン (L-4)、およびペンタシロキサン (L-5) の酸化エチレン 6.2, 8.1 mol 付加物までは、やや大きいがかなりよく一致している。少し大きい原因は末端メチルシリル基の影響と思われる。また疎水基の一部に直鎖型ペンタシロキサンを含む酸化エチレン 10.0 mol 付加物は親水基の大きさが他に比較して大きいので、オキシエチレン基の影響で大きい値が得られたものと思われる。

このことから直鎖状活性剤ではポリシロキサンの水和性により鎖の軸を横にして水表面に吸着し、親水基であるポリエーテル鎖は水中にもぐったような配向が考えられることから、Kendrick ら⁸⁾ の ABA 型共重合体 (5) の場合と異なり、また炭化水素系活性剤の場合に疎水基が水表面で直立するような配向とはまったく異なることが判明した。

次に二鎖型疎水基構造の活性剤 (S) の場合には、トリシロキサンを含む活性剤 (S-3) では、直鎖型疎水基構造 (L-3) の場合とほぼ同じ占有面積を示すが、ペンタシロキサンを含む活性剤 (S-5) では直鎖型活性剤 (L-5) に比べかなり小さい。これは親水基ポリエーテルが疎水基ジメチルポリシロキサンの中央部に付いているため、トリシロキサンでは十分に折り曲げることができないが、ペンタシロキサンの場合には水中に引っぱり込まれたような配向をとるものと思われる。

三鎖型疎水基構造の活性剤 (T) では、直鎖型 (L)、二鎖型 (S) の場合に比べ疎水基シロキサンが三方に延びているため、かなり占有面積が大きくなっているものと思われる。

以上の結果より、ジメチルポリシロキサンを含む活性剤では、ポリシロキサン部の親水性および柔軟性のため特殊な配向吸着性

図 2 直鎖型疎水基構造の非イオン活性剤の表面張力・濃度曲線

図 3 二鎖型および三鎖型疎水基構造の非イオン活性剤の表面張力・濃度曲線

13) H. W. Fox, P. W. Taylor, W. A. Zisman, *Ind. Eng. Chem.*, 39, 1401 (1947).

を示し、水表面にコンパクトにつまんで表面エネルギーを低下させるものと思われる。またこのような配向性を考えるならば、Kanner ら⁷⁾の合成したポリシロキサン系非イオン活性剤が比較的小さなミセルを形成するという実験結果もうまく説明がつく。つまり $(\text{CH}_3)_3\text{Si}[\text{OSi}(\text{CH}_3)_2]_4(\text{CH}_2)_3\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_{16.5}\text{CH}_3$ がミセルを形成する場合の会合数は 3.4, $(\text{CH}_3)_3\text{SiOSi}(\text{CH}_3)_2(\text{CH}_2)_3\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_{7.2}\text{CH}_3$ の場合 4.7 であり、通常非イオン活性剤の場合よりかなり小さくなっているのは、シロキサンの配向性に大いに影響されるからである。

一方、前報で著者らが合成したシルメチレン系²⁾、およびシラ

ン系非イオン界面活性剤¹⁾の水溶液の表面張力低下能が末端トリメチルシリル化物^{3,4)}のそれと大差なく、シルメチレン鎖長、シラン鎖長は表面張力低下能に大きな影響を与えないことより、これらの水表面への配向性は、通常の炭化水素系活性剤と同じように、CMC 付近では疎水基が水表面で直立しているものと考えられる。

最後に本研究の物性測定に御協力いただきました第一工業製薬株式会社中央研究所小西 亮所長はじめ研究部の方々に謝意を表します。

増白剤としてのクマリン誘導体のケイ光性^{*1}

(昭和 44 年 10 月 17 日 受理)

梅 本 弘 俊・北 尾 悌 次 郎・小 西 謙 三^{*2}

ポリアミド繊維用ケイ光増白染料の研究に関連して、クマリン誘導体のケイ光性ならびに光安定性(耐光性)におよぼす化学構造の影響を調べた。4-メチル-7-置換アミノクマリン類(I)のケイ光性は7位の置換アミノ基の塩基度によって大きく左右されるけれども、ポリアミド繊維上における耐光性にはこの塩基度の影響は認められない。また、4-メチル-7-ジエチルアミノクマリンの3位に置換フェニル基を導入した場合には、3位未置換化合物(I)に比べて、著しく耐光性を向上することができる。これらの事実と以前の結果から、これらクマリン型ケイ光増白染料の光退色反応は光二量化機構で進むことを示唆した。

1 緒 言

クマリン誘導体のケイ光性については Wheelock の報告から、4,5,6-特に7位に電子供与性基を、また3位に電子吸引性基を導入すればケイ光波長は長波長側に移り、ケイ光強度も増大するといわれている¹⁾。事実、市販クマリン型ケイ光増白染料の化学構造をみるといずれも Wheelock の説に矛盾していないようである。しかし、これら化合物の耐光性と化学構造の関係についてはまったくわかっていない。たとえば、ポリアミド用増白染料である Leucophor WS (I) は非常にすぐれたケイ光性を示すものの耐光性はきわめて低く、Tinopal ET (II) は (I) に比べて耐光性にはすぐれるがケイ光性は劣る。一方、Blankophor ACF (III)

も耐光性にはすぐれるがケイ光性は劣り、しかもこの染料はアクリル用増白剤であってポリアミドの増白には適さないとされている³⁾。本研究はポリアミド用ケイ光増白染料の合成知見に関連して、クマリン誘導体のケイ光の光退色機構についての一考察を試みたものである。

7-置換アミノクマリン類の光退色における化学変化を化合物 (I), (II), および (III) の耐光性に基づいて推測すると次の3つの可能性が挙げられる。すなわち、第一の可能性は光酸化にとも

*1 本研究を「合成繊維用ケイ光増白染料に関する研究(第13報)」とする。第12報は T. Maruyama, N. Kuroki, K. Konishi, *Bull. Univ. Osaka. Pref.*, A, 13, 135 (1964).

*2 Hirotooshi, UMEMOTO, Teijiro KITA, Kenzo KONISHI 大阪府立大学工学部応用化学教室：堺市百舌鳥梅町。

1) C. E. Wheelock, *J. Am. Chem. Soc.*, 81, 1348 (1959).

2) 岡崎光雄, 八木 昇, 脇坂芳文, 有機合成化学, 26, 155 (1968).

3) 小西謙三, 丸山雄士, 平野正俊, 染色工業, 16, 577 (1968).