塩化ベンジルとスルファニル酸の縮合物の成分分離とその界面化学的性質

(昭和 45 年 4 月 27 日 受理)

根 来 健 二・斎 田 健 一^{*1}

Solution Salt B の各成分, すなわちスルファニル酸 (S), モノベンジルスルファニル酸 (MB) およびジベンジルスルファニル酸 (DB) が分離された。これら成分の水溶液について表面張力, 粘度および電気伝導度, 可溶性, 乳化および浸透能力が測定された。

得られた結果はつぎのとおりである。

- 1) 表面張力の低下と Orange OT の水中への可溶性能力は DB においてかなり大であった。
- 2) DB の水溶液中濃度の平方根と当量伝導度との間の直線関係は $0.5 \text{ g}/100 \text{ ml}$ で屈折を生じた。
- 3) 表面張力 $\sim \log c$ (c : 濃度), 当量伝導度 $\sim \sqrt{c}$ および Orange OT の可溶性量 $\sim c$ 曲線はほとんど同じ濃度で屈折する。これはミセル形成にもとづく臨界濃度と考えられる。
- 4) 流動パラフィンの水中への乳化およびフェルトへの水の浸透能力は DB にのみ見られた。
- 5) S, MB および DB の混合水溶液の表面張力低下の程度は純 DB 試料とほぼ同じ位であった。
- 6) 水溶液の表面張力におよぼす pH の効果は MB においては小で, 一方 DB では等電点 (pH 6.7) で表面張力の極大が見られた。

以上の結果から, Solution Salt の主成分である MB より DB の方がむしろ表面活性剤としてすぐれていることがわかった。

1 緒 言

ドイツ IG 社から市販されている染料分散剤の一つに Solution Salt B があり, その主成分の構造式は牧¹⁾によると,

である。Solution Salt B はスルファニル酸ナトリウム塩 (S) と塩化ベンジルとからつくられるが PB²⁾ 記載のように, 工業製品は未反応の S と MB およびジベンジルスルファニル酸ナトリウム塩 (DB) の混合物からなり, DB の構造式は

である。PB にはさらにこれらの 3 成分の定量法の記載がある。またいま一つの文献³⁾には各合成条件と各成分の PB 法による定量結果がでていますが, どちらの文献も各成分の定量を行なっているだけで実際にこれら MB, DB の純品をとりだしていないので, PB 記載の工業的製造条件で反応させたのち, 各成分の分離精製および分析を行なった。

また上記文献では, これら Solution Salt B の各純構成成分の水溶液の物理化学的諸性質の測定がなされていないので, 分離した各純成分の水溶液の粘度, 表面張力, 浸透力, 乳化力, 電気伝導度および可溶性力などの物理化学的諸性質の測定を行なった。市販品は上述のように各成分の混合物であるのと, 界面活性剤の分野では混合によるシネルギ (超加成性) がみられることが多いので, 混合効果を見るために, 各成分を種々の割合に混合して表面張力におよぼす各成分混合の影響を検討した。また MB の塩酸塩は両性界面活性剤

^{*1} Kenji NEGORO, Kenichi SAIDA 広島大学工学部応用化学科: 広島市千田町。

1) 牧 鋭夫, 有機合成化学, 12, 41 (1954)。

2) P. B. 25602。

3) V. F. Borodkin, Zh. Prikl. Khim., 28, 777 (1955)。

とも考えられ, また界面活性剤は種々の pH で使用されることもあるので, これら各成分の水溶液の表面張力を各 pH で測定し, 界面活性におよぼす pH の影響をも併せて検討した。

2 実 験

2.1 Solution Salt B の合成と各成分の分離

500 ml の四つ口フラスコにスルファニル酸 43.3 g (約 0.25 mol) 水 225 ml, および炭酸ナトリウム 24.5 g (約 0.25 mol) を入れかきまぜながら温度を 70°C に上昇させてとかし, 同温で塩化ベンジル 31.6 g (約 0.25 mol) を 2.5 時間で滴下した。その後さらに 5 時間, 70°C でかきまぜ, 反応後蒸発皿に移して蒸発乾固し粉状固体 (91 g) をえた。これにメタノール 400 ml を加え加熱還流して不溶物 (16 g) を去り, 溶液中のメタノールを蒸発して 75 g の固体をえ, これに水 470 ml, $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 50 g を加え, 加熱溶解後室温に放冷しつぎの表 1 に従って分離を行なった。

S, MB, DB の元素分析の結果は表 2 に示す。

表 1 反応生成物の分離操作

表 2 各試料の元素分析

試 料	分 子 式	N%		S%	
		理論値	実測値	理論値	実測値
S	$C_6H_5O_3NSNa$	7.18	7.15	16.43	16.39
MB	$C_{13}H_{12}O_3NSNa$	4.91	4.85	11.24	11.05
DB	$C_{20}H_{18}O_3NSNa$	3.73	3.69	8.55	8.72

またこのスルホン酸ナトリウム塩を常法により Ba 塩に変え、水とアセトン等量混合物で再結晶し乾燥し、Ba 塩としての灰分分析 (Ba %) の結果：MB Ba 塩の理論値 20.73%，実験値 20.89 %；DB Ba 塩の理論値 16.29%，実験値 16.26% でいづれもそれぞれ S, MB, DB の Ba 塩であることを確認した。

2.2 各試料のペーパークロマトグラフ分析

反応生成物を定性的に検討するためにペーパーおよび薄層クロマトグラフが有用であったのでつぎに述べる。北原法⁴⁾に類似して行ない、東洋濾紙 No. 50 (2×40cm) の下端 4.0cm のところへ、毛細管を用いて各試料の 10% 水溶液を直径が 5 mm のスポットになるようにつけ、下端から 1.5cm のところまで展開溶媒 (*n*-ブタノール：氷酢酸：水=4:1:2) に浸し、20°C で上昇法で展開して、クリスタルバイオレットで顕色した結果 1 スポットとなり、それぞれの R_f 値を示すと試料 S 0.30, MB 0.61, DB 0.71 であった。

2.3 各試料の薄層クロマトグラフ分析

試料の S, MB, DB の 10% 水溶液を、メルク社製 Silica Gel G 60 μ ~250 メッシュで、バインダーとして Paris の焼石コウ (メルク製) を用い、実験操作は Stahl⁵⁾による装置および方法に準じて行ない、展開液は *n*-ブチルアルコール：氷酢酸：水=4:1:2 のもの、発色剤は重クロム酸カリウム硫酸溶液 (クロム酸混液) を用いた。1 スポットとしてえられた試料の R_f 値 (20°C) を示すと、S 0.25, MB 0.58, DB 0.62 であった。

2.4 物理化学的性質の測定

2.4.1 表面張力の測定 30°C の各試料の各濃度水溶液の表面

図 1 試料水溶液の表面張力

試料記号 —■—：スルファニル酸ナトリウム塩(S)，—●—：モノベンジルスルファニル酸ナトリウム塩(MB)，—▲—：ジベンジルスルファニル酸ナトリウム塩(DB)

- 北原新哉，有機合成化学，19，410 (1961)。
- E. Stahl, *Pharmazie*., 11, 633 (1956)。
- 日本化学会編，“実験化学講座，7，界面化学”，丸善(1957)，p. 11。

図 2 当量伝導度 $\sim\sqrt{c}$ 曲線

試料記号は図 1 と同じ

張力は滴重法⁶⁾により行なった。その結果を図 1 に示した。

図 1 から S は表面張力低下はほとんど見られず，MB では少し，DB ではかなり表面張力の低下が観察された。また DB では表面張力 $\sim\log(c \times 10^3)$ 曲線に明瞭な屈折点が見られ，この点は 0.66 g/100 ml の濃度である。

2.4.2 電気伝導度の測定 柳本製 Model MY-7 マジックアイ付ブリッジを用いて測定した⁷⁾。測定用水は比伝導度 $1 \times 10^{-7} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ のものを用いた。実験結果を図 2 に示した。

図 2 の当量伝導度 $\sim\sqrt{c}$ 曲線で MB, DB とともに直線となり，対応濃度での当量伝導度は MB の方が DB より大でありまた DB では $\sqrt{c}=3.7$ すなわち 0.51 g/100 ml の濃度のところで直線が屈折する。

2.4.3 Orange OT 可溶化量の測定 30°C の試料水溶液中に可溶化された油性染料 Orange OT の量 (mg/l) を，波長 495 m μ で吸光度を測定し，あらかじめ作製した検量線から求めた文献法^{8,9)}のとおりに定量した。Orange OT はエチルアルコールか

図 3 可溶化量 $\sim$ 濃度曲線

記号は図 1 と同じ

- 田中正三郎，“電気化学実験法”，内田老鶴園新社，p. 71 (1964)。

ら再結晶した mp 129°C のものを用いた。可溶化量測定実験結果を図3に示す。

図3から可溶化量はSおよびMBではほとんどないが、一方DBではかなりの可溶化量がある。またDBにおいては濃度対可溶化量の変化には0.5~0.7 g/100 mlの濃度のところで屈曲が見られる。また油溶性染料の可溶化は染色助剤の染色時における機能において非常に重要なことであるが、従来牧が述べている⁹⁾染料分散剤として知られているSolution salt Bの主成分はMBであるとしているが、MBには染料可溶化の性質がなく、DBに顕著な可溶化の性質があらわれることは興味深い。

2・4・4 試料水溶液の粘度測定 30°Cにおける粘度はOstwald粘度計ではかり、図4に相対粘度~濃度関係を示した。

図4よりSおよびMBでは相対粘度~濃度関係は直線となるが、DBは0.5~0.7 g/100 mlの濃度範囲で屈曲することがわかった。

2・4・5 乳化力の測定 各濃度の試料水溶液6 mlと流動パラフィン4 mlとを有栓50 ml(内径2.3 cm)メスシリンダー中に入れ、96°Cではげしくふりまぜて乳化させたものを静置し、同温浴

図4 相対粘度~濃度曲線 (30°C)

記号は図1と同じ

図5 DBによる流動パラフィン乳化層の経時変化

濃度 — : 2 g/100 ml, --- : 1 g/100 ml, : 0.5 g/100 ml

中での乳化層境界の読み(ml目盛)の時間的变化を測り、乳化の安定性の尺度(乳化層の容積が大で持続性のよいものを乳化能大)とする方法¹⁰⁾で測定した実験結果を図5に示す。図中それぞれの線で囲まれた部分、たとえば2 g/100 mlの試料濃度の場合、ABCDEと縦軸とで囲まれた部分が乳化層の領域を示し、この面積の大なるものが乳化安定性が良いことを示す。

SおよびMBには流動パラフィン乳化力は全然ないので図示しなかった。DBは図5に示すように、2 g/100 mlの高濃度の場合でも40分後には乳化層は消失し、油層と水層に分離した。また0.5 g/100 mlでは2分以内に乳化層は消失する。

2・4・6 浸透力の測定 30°Cの試料水溶液中でのフェルト片の沈降しはじめるまでの時間を測定することにより、試料水溶液の浸透性の尺度とする文献法¹¹⁾のとおりに行なった。フェルト片はエーテルで10時間ソックスレー抽出処理し、40°Cで減圧乾燥したもので、大きさ3×3 cm重量約130 mgのものを用いた。これらの実験結果を表3に示す。

表3からDBにのみフェルト片への浸透性が認められた。

2・4・7 配合試料水溶液の表面張力 つぎの表4に示すようなS, MBおよびDBの3試料の各配合試料を作った。

この配合5試料の各濃度水溶液の30°Cでの表面張力測定結果を図6に示した。

混合試料E, B, Dの表面張力低下能はDBのそれとほぼ同一程度と見られ、E, B, Dの反応組成を与えるような反応条件を

表3 浸透力試験 (30°C)

試料	試料濃度		
	1 g/100 ml (sec)	0.5 g/100 ml (sec)	0.25 g/100 ml (sec)
S	1800<	1800<	1800<
MB	1800<	1800<	1800<
DB	30	42	65

表4 試料配合表

試料記号	S (wt %)	MB (wt %)	DB (wt %)
A	10.35	78.28	11.39
B	10.58	10.03	79.39
C	79.30	10.85	9.85
D	33.31	32.97	33.72
E	7.55	57.54	34.91

図6 混合試料水溶液の表面張力 (30°C)

試料番号 —○—: A, —▼—: B, —□—: C, —○—: D, —▽—: E

8) 木村 鎮, 谷森修平, 油化学, 13, 656 (1964).

9) 三雲次郎, 浅原照三, 今井怡知朗, "石けん界面活性剤", 日刊工業新聞, p. 185 (1961).

10) 芳崎徳藏, 寺島治良, 工化, 55, 350 (1952).

11) 檜崎英男, 東工試報, 56, 365 (1961).

図 7 MB の pH と表面張力 (30°C)

試料濃度 (g/ml) —●—: 1.00, —▲—: 0.80, —■—: 0.60
—○—: 0.40, —△—: 0.20, —□—: 0.10

確立すれば、手間をかけてわざわざ DB を分離精製しなくても界面活性剤として DB と同程度に用いることができると考えられる。

2・4・8 試料 MB と DB 水溶液の表面張力におよぼす pH の効果 MB, DB のそれぞれ所定試料濃度および pH をもった水溶液を、試料を水と塩酸または水酸化ナトリウムのうすい水溶液で pH メーターで検査しながら調整することにより作った。その際種々の pH 水溶液はいづれも、著者らが行なった実験条件では 24 時間以内は透明にとけていることを確認した上で測定を行なった。種々の pH をもった MB 水溶液の表面張力測定結果を図 7 に、同様に DB 水溶液表面張力測定結果を図 8 に示した。

MB については pH の効果はあまり顕著でなく、わずかに酸性側がアルカリ性側よりも表面張力が低いようである。

DB については pH 7 付近で表面張力の極大がみられ、pH 7 は DB の等電点とほぼ一致している (等電点実測値 DB 6.7, MB 6.8), この表面張力の極大があらわれる現象は Jergensons が両性活性剤について述べている¹²⁾現象と類似し、アルカリの存在のもとではスルホン基の解離が増大し、

が優位に存在してアニオン界面活性剤として働き、一方酸の存在下ではアミン塩化物が解離して

なる陽イオンが溶液中で優位に存在して、カチオン界面活性剤と

図 8 DB の pH と表面張力 (30°C)

試料濃度 (g/ml) —●—: 1.01, —▲—: 0.81, —■—: 0.61
—○—: 0.40, —△—: 0.20, —□—: 0.10

して働くと考えられる。また常盤らの例¹³⁾と同じように等電点では溶解度が最小となるとともに非イオン性を示す。従って一般両性活性剤と同様に、その溶液の pH 値により諸物性が大きな変化を受けることが結論される。

3 ま と め

以上行なった DB の水溶液中表面張力 $\sim \log c$ の関係 (図 1) から c が 0.66 g/100 ml のところで、また、当量伝導度 $\sim \sqrt{c}$ の関係 (図 2) から c が 0.51 g/100 ml のところで明瞭な屈折点が見られ、また、水溶液への Orange OT の可溶化量 (図 3) および水溶液の相対粘度が急に増大する (図 4) 濃度範囲が、0.5~0.7 g/ml であり、それら 4 試験の屈曲点の濃度はかなり良く一致している。これらの事実を総合して水溶液中 0.5~0.7 g/100 ml の濃度以上でミセルを形成すると考えるのが妥当であろう。さらに DB は流動パラフィンの乳化能力およびフェルト片への浸透能力もかなりあり、表面活性であると考えられる。一方 MB 水溶液は表面張力低下能力など上の多くの試験で表面不活性であり、さらに Orange OT などの油溶性染料の可溶化力もない。これらのことから、染料分散剤の Solution salt の構造式としては、従来主成分¹⁾である MB で表わされてきているが、本来の染料分散、表面張力低下などの表面活性能力の観点から見れば、副成分である DB の構造式で表わすのが妥当と考えられる結果であった。

本研究に終始御援助賜った日本学術振興会炭化水素化学委員会ならびにスガイ化学工業株式会社に深謝申し上げる。

13) F. Tokiwa, K. Ohki, *J. Phys. Chem.*, 71, 1829 (1967).

12) B. ヤーゲンソンス, 王虫文一監訳, “コロイド化学”, 培風館, p. 134 (1968).