文 献

- 1) 永田, 根本, 今井, 藤沢, 本誌, **8**, 273 (1959); 永田, 多治見, 本誌, **8**, 381 (1959); 永田, 根本, 今井, 森川, 本誌, **8**, 456 (1959)
- 2), 3) *Fr.*, 843, 558; *C.A.*, 6945 (1940); *Fr.*, 793, 504; *C.A.*, 4515 (1936); *U.S.*, 2, 619, 467; *S.R. Buc*, J.H.

- Ford, E.C. Wise, *J. Am. Chem. Soc.*, **67**, 92 (1945); *U.S.*, 2, 206, 249; *Fr.*, 793, 473; *C.A.*, 4516 (1936)
- 4) 根本, 名古屋市工業研究所報, **18**, 33 (1958)
 - 5) G. Schwen, C. Rackmann, *Melliand Textile Berichte*, **37**, 456-7 (1965)

ポリオキシプロピレンセチルエーテルのポリオキシエチレン誘導体について (第1報)

田川清行*・飯野重礼*・大庭範秋*

Polyoxyethylene Derivatives of Polyoxypropylene Cetyl Ether. I.

Kiyooyuki TAGAWA, Shigenori IINO and Noriaki ŌBA

Abstract

Polyoxyethylene derivatives (1,5,10 and 20 moles of ethylene oxide, E, in a molecule) of polyoxypropylene cetyl ethers (1, 2, 4 and 8 moles of propylene oxide, P, in a molecule, respectively) were prepared and the change in properties of these 16 kinds of alkylene oxide derivatives, varying the number of moles of P and E was studied.

(1) Solubility: Increase in hydrophobic property was observed with increase of the mole number of P in these derivatives and at the same time, a tendency to decrease the affinity against oil, having low polarity, was observed.

(2) Surface tension of aqueous solution: A tendency to lower the concentration, at which reduction in surface tension will occur, was observed with increase of the mole number of P in a molecule. Except certain samples, the lowering power of surface tension was reduced with increase of the added mole number of E in a molecule, at a definite concentration.

(3) Foaming power of aqueous solution: Foaming power of aqueous solution of these derivatives became larger according to the increase in added mole number of E in the molecule. By increasing the mole number of P, foaming power decreased for the cases of the derivatives having 1 and 20 moles of E in their molecules, and for the cases of those having 10 moles of E it increased contrary.

(4) Foam stability of aqueous solution: Foam stability generally became worse with increase of the mole number of P. And it is expected to exist an optimum mole number of E which will show a good stability among the derivatives of E from 1 to 20 moles.

(5) Wetting power of aqueous solution: With increase of the mole number of P, wetting power became greater for the derivatives having 20 moles of E and became lower for those having 10 moles of E.

緒 言

プロピレンオキシドを付加重合させて得られるポリプロピレングリコールは、プロピレンオキシド重合モル数が大きくなると疎水性を示すようになり、合成親油性原料として利用できることが知られ、そのエチレンオキシド誘導体が Plurionics の商品名で市販されている。しかしこれらのポリプロピレングリコールはエーテル結合を含むため、極性がアルキル基よりも大きく、有極性親油

基であると考えられる。

一方、一般のエーテル型非イオン界面活性剤は、極性の小さいアルキル基を親油基とするエチレンオキシド誘導体であって、Plurionics とは親油基の性質を異にしている。

本報では、性質の異なるこれら2種の親油基を同一分子内に有する非イオン界面活性剤として、ポリオキシプロピレンセチルエーテルのポリオキシエチレン誘導体を16種合成し、プロピレンオキシド付加モル数およびエチレンオキシド付加モル数の種々の組み合わせによる性質の変化について、溶解性および水溶液の表面張力、起

* 日本サーファクタント工業株式会社 (東京都板橋区蓮根町3-29), Nihon Surfactants Ind. Co.

ホウ力、アワの安定性、浸透力の面から比較検討を加えた。

実 験 の 部

1. 試 料

1.1 試料の合成

原料は市販品を利用し、セチルアルコールは水酸基価 222 (平均分子量 252) のものを用い、プロピレンオキシドは昭和電工製のもの、エチレンオキシドは日本触媒化学工業製のものを粗蒸留して使用した。

合成はまずセチルアルコールにプロピレンオキシドを付加重合させ、つぎに得られた生成物にエチレンオキシドを付加重合させる順序で行なった。

(1) プロピレンオキシド付加重合反応：著者らは先にエチレンオキシドの付加重合反応をオートクレブを用いて行なったが¹⁾、プロピレンオキシドの付加重合反応もこれと同じオートクレブを用いた。オートクレブにセチルアルコールをヒョウ取し、触媒としてカセイカリ (プロピレンオキシド付加モル数 1, 2 mol の場合セチルアルコールに対して 0.2%, 4 mol の場合 0.4%, 8 mol の場合 0.8% を使用する) を加え、カクハン加熱して 130°C に達したとき、オートクレブ内の空気を窒素と置換し、減圧下に約 10 min 脱水を行なう。つぎにプロピレンオキシド仕込ソウとオートクレブを導入管でつなぎ、窒素圧でプロピレンオキシドを少量ずつオートクレブ内に押し込み、130~140°C の温度で反応を行なった。付加モル数に相当する量のプロピレンオキシドが消費され、反応が終わって後、生成物を取り出し、その重量を測り付加量の検定を行なった。

(2) エチレンオキシド付加重合反応：(1) で得られたプロピレンオキシド付加物 (触媒を含む) をオートクレブにヒョウ取し、プロピレンオキシドの反応と同様に操作し、付加量に相当するエチレンオキシドを 130~140°C で反応させる。反応終了後、生成物の重量を測り付加量の検定を行なった後、加えた触媒をリン酸水溶液で中和し、減圧脱水の後生成した無機塩をろ去し、試料とした。

1.2 試料の種類

セチルアルコールを C, プロピレンオキシドを P, エチレンオキシドを E, プロピレンオキシド付加モル数を a, エチレンオキシド付加モル数を b とすれば、ポリオキ

表-1 合成した試料

$\begin{matrix} E_b \\ P_a \end{matrix}$	E_1	E_5	E_{10}	E_{20}
P_1	P_1E_1	P_1E_5	P_1E_{10}	P_1E_{20}
P_2	P_2E_1	P_2E_5	P_2E_{10}	P_2E_{20}
P_4	P_4E_1	P_4E_5	P_4E_{10}	P_4E_{20}
P_8	P_8E_1	P_8E_5	P_8E_{10}	P_8E_{20}

シプロピレンセチルエーテルのポリオキシエチレン誘導体の一般式は、

で表わされる。さらに、簡単のため、1.1 で合成した CP_aE_b の各試料を P_aE_b の略号を用いて表-1 に示す。

2. 性能試験結果および考察

2.1 溶 解 性

16 種の P_aE_b の蒸留水、流動パラフィン、綿実油、およびイソプロピルミリスレートに対する溶解性を図-1 に示す。

図-1 CP_aE_b の溶解性

この溶解性は、温度 25, 50°C の 2 水準で、50, 25, 10, 5% の各濃度における溶解状態から、総合的に判定したものである。この図からつぎのことが知られる。

(1) プロピレンオキシド付加モル数 a が 1→8 に増加するにつれて、蒸留水に可溶となるために必要なエチレンオキシド付加モル数 b は大きくなる。

(2) 極性の小さい流動パラフィンに対しては、a が大になるにつれて相互の親和性が減少してくる。

(3) 綿実油やイソプロピルミリスレートのように極性を持つものに対しては、a の増大による親和性の減少の程度が小さくなっている。

以上の結果から、ポリオキシプロピレン鎖は親油基として使用できるといわれてきたが、この範囲の付加モル数では、a の増大に伴ってその疎水性は大となるが、特に極性の小さい溶媒に対する親和性の減少から、疎油化の傾向を同時に示すようになるといわねばならない。

2.2 水溶液の表面張力

表面張力はデュヌイの表面張力計を用い、温度 25°C

図-2 CP_aE_b の表面張力と濃度との関係

で測定した。 P_1E_{20} 、 P_8E_{20} について得られた表面張力と濃度との関係を図-2 に示す。

なお比較のために、陰イオン界面活性剤として表面張力低下能が大きいといわれるジオクチルスルホコハク酸ナトリウム塩の測定値を併記した。

図から、 P_1E_{20} 、 P_8E_{20} とともに濃度が増加すると表面張力は降下し、 P_8E_{20} は約 0.001% の低濃度から、 P_1E_{20} は約 0.1% 濃度からほぼ一定値に達する。すなわちそれぞれの試料について表面張力低下能が減少する濃度が存在し、エチレンオキシドの付加モル数が等しいものについて、プロピレンオキシド付加モル数が大きいものほどこの濃度が低濃度側にずれる傾向を持つ。このことは、界面活性剤の同族列のものについて、アルキル基の炭素数が大きいものほどその CMC が小さいという一般則から考えれば、 CP_aE_b の a の変化が同族列の炭素数の変化、すなわち親油基の長さに対応しているとも考えられる。また、ほぼ一定値に達したときの P_1E_{20} および P_8E_{20} の表面張力値をジオクチルスルホコハク酸ナトリウム塩の表面張力値と比較して、その表面張力低下能は特に大きいとはいえない。

図-3 CP_aE_b の表面張力と $(a+b)$ との関係

つぎに 25°C、1% 濃度における各種 $PaEb$ の表面張力値を縦軸に、プロピレンオキシド付加モル数とエチレンオキシド付加モル数の和、すなわち $(a+b)$ を横軸にとって、その関係を図-3 に示す。

図から、各エチレンオキシド付加モル数について、表面張力値は P_1E_{20} を除けば、 $P_1 \rightarrow P_2$ ではほとんど有意差がないが、 $P_2 \rightarrow P_4$ ではかなり減少する。 $P_4 \rightarrow P_8$ では E_{20} でかなり減少するが、 E_5 、 E_{10} ではほとんど変化がない。すなわちプロピレンオキシド付加モル数 a が 2 から 4 の間でかなり表面張力値が低下し、それ以上では低下の度合いが小さい。しかし、 E が大きくなると a が 4 から 8 の間でも大きな低下を示す。

つぎに各プロピレンオキシド付加モル数について表面張力値に及ぼす E の効果をみると、 P_1 において $E_{10} \rightarrow E_{20}$ で表面張力値が減少しているのを除けば、大体 b が増加すれば表面張力値は増大する傾向を有する。換言すれば、エチレンオキシド付加モル数 b の増大に伴い表面張力低下能が減少する傾向を示す。

2.3 水溶液の起ホウ力およびアワの安定性

先に、各種非イオン界面活性剤水溶液の起ホウ性について、Ross & Miles 法と半微量 TK 法（送気法の一つ）を併用して測定を行なった結果、Ross & Miles 法（RM 法）は起ホウ力を比較するのに有効であり、半微量 TK 法（TK 法）はアワの安定性を比較するのに有効であることを報告した^{1),2)}。

したがって各試料水溶液について、起ホウ力は RM 法により、アワの安定性は TK 法により測定し、おのこの比較を行なった。

2.3.1 起ホウ力（RM 法） $PaEb$ のおのおのについて RM 法を用い、温度 25°C、濃度 0.05~0.50% の

図-4 CP_aE_b のホウ高と $(a+b)$ との関係

範囲で測定を行ない、0.25% 濃度の各試料のホウ（泡）高を代表値として比較を行なった。ホウ高を縦軸に、 $(a+b)$ を横軸にとってホウ高と $(a+b)$ の関係を 図-4 に示す。

図には比較の意味で、ポリオキシエチレンセチルエーテルの測定値¹⁾を P_0E_b として併記した。

図から、各エチレンオキシド付加モル数について、起ホウ力に及ぼす P の効果をみるため、ホウ高の大きいものから順に各 P を並べてみると、

E_1 では $P_1 > P_2 > P_4 > P_8$

E_5 では $P_8 > P_1 > P_2 > P_4$

E_{10} では $P_8 > P_4 > P_2 > P_1$

E_{20} では $P_1 > P_2 > P_4 > P_8$

となっており、 E_5 で順位に変動が起こり、 E_{10} で完全に逆転し、 E_{20} で再び順位が逆転し E_1 と同じ順位を示すことが認められる。すなわち E_{10} については、 a が大きくなればホウ高も大きくなる傾向が顕著にみられ、最大ホウ高を与える a は 8 もしくはそれ以上となっている。

このような順位の逆転現象を説明するためには、さらに今後の検討を必要とする。

各プロピレンオキシド付加モル数について、起ホウ力に及ぼす E の効果をみると、全試料について E の付加モル数 b が増加すればホウ高も増加することが知られる。しかしその増加の割合、すなわち曲線の勾配からは、 a の大きなものほどエチレンオキシド付加の効果が顕著に現われているが、 P_8 では E_{10} 以上に b が増してもホウ高の増加は小さい。

このことは、 P_0E_b のホウ高が $b \approx 10$ から急に増加し、さらに b が増せば最大ホウ高を経て暫減するという現象¹⁾と対比させて考えると、プロピレンオキシドがある程度エチレンオキシドと同様に親水基に近い挙動を示し、 $(a+b)$ が全体として P_0E_b の b に相当した効果を与えているとも考えられる。

2.3.2 アワの安定性 (TK 法) TK法は溶液中に空気を導入し、発生するアワについて試料の起ホウ性を測定する方法である。一定量の空気を導入し終わったときに発生するアワの容積は時間とともに減少するから、その変化を (アワの容積)-(時間) 曲線の面積で表わし、発生直後のアワの容積が同じ時間持続したと仮定したときの面積に対するその面積の比 (%) を計算して、アワの安定性を評価する。

TK 法による測定は RM 法と同様に、各試料について温度 25°C、濃度 0.05~0.50% の範囲で行なった。上記評価法によって安定性を計算し、0.25% 濃度における値を代表値として試料間の安定性を比較した。各試料の安定性と $(a+b)$ との関係を 図-5 に示す。図には比較のため、ポリオキシエチレンセチルエーテルのアワの安定性を P_0E_b として併記した。

図-5 CP_aE_b のアワの安定性と $(a+b)$ との関係

図から、各エチレンオキシド付加モル数について、安定性に及ぼす P の効果をみるため、安定性の大きいものから順に並べると、

E_1 では $P_1 \gg P_2 = P_4 = P_8 = 0$

E_5 では $P_1 > P_2 \gg P_4 > P_8 = 0$

E_{10} では $P_2 > P_1 > P_4 > P_8$

E_{20} では $P_2 \gg P_1 > P_4 > P_8$

となる。この結果から、プロピレンオキシド付加モル数 a が大きくなると、安定性が減少する傾向がみられる。また、 P_0E_b と比較して、各 P_aE_b のアワの安定性は全体として小さくなることが知られる。

つぎに各プロピレンオキシド付加モル数について、安定性と E との関係をそれぞれの曲線の形からみると、おのおののプロピレンオキシド付加モル数 a に対して安定性を最大にする最適のエチレンオキシド付加モル数 b の存在が期待される。すなわち P_1 に対して E_5 、 P_2 に対して E_{10} 、 P_4 に対して $E_{10} \sim E_{20}$ 、 P_8 に対して E_{10} もしくは 10 よりわずかに大きな b で最大の安定性を示す。この最適の b の大きさはまず a の増大につれて大きくなるが a が 4 以上に増すと小さくなる傾向がみられる。結局、最適の b は $E_5 \sim E_{10}$ となっている。また、 a が増大すれば、生成するアワの安定性がある程度認められるようにするための b の値、すなわちエチレンオキシド付加モル数が大きくなることが P_8 について認められる。

2.4 水溶液の浸透力

浸透力は半微量ジスク強制沈降法水平式を用いて測定した。測定温度は 25°C、測定濃度は 0.05~0.50% の範囲で行ない、試布は大和紡製帆布 #6 を使用した。濃度と浸透時間との関係から、0.25% 濃度の値を代表値として試料間の浸透力を比較した。浸透時間と $(a+b)$ との関係を 図-6 に示す。

図から、各エチレンオキシド付加モル数について、浸透力に及ぼす P の効果をみると、浸透秒時は、

図-6 CP_aE_b の浸透時間と $(a+b)$ との関係

E_{10} では $P_8 > P_4 > P_1 \cong P_2$

E_{20} では $P_1 > P_2 > P_4 > P_8$

となっており、あるエチレンオキシド付加モル数 b に対して、浸透力を最大にするプロピレンオキシド付加モル数 a があり、 E_{10} では $a \cong 2$ 、 E_{20} では $a > 8$ と一般的に b が大きくなれば a も大きくなることが推定される。

また、 P_0E_b ³⁾ と比較し、 P_aE_b の方が全体的に浸透力が良くなっていることから、 P を付加した効果は浸透力を増加させる傾向を持つことがわかる。

つぎに各プロピレンオキシド付加モル数について、浸透力と E との関係を見ると、 P_1, P_2, P_4, P_8 とともにエチレンオキシド付加モル数が $10 \rightarrow 20$ に増加すると浸透秒時は増大しており、 E の増加は浸透力を低下させる傾向がある。この傾向は P_0E_b についても同様である。また(浸透秒時)- $(a+b)$ 曲線の形について、 a の小さいものほど曲線の谷が鋭くなっている。

P_1 については E_{10} 付近に極小浸透秒時がみられ、 P_0 とよく似ており、全体として P_aE_b は E_{10} 付近に浸透力の良いところがあると考えられるが、浸透秒時はい

れも 150 sec より大きく、非イオン界面活性剤の中でも浸透力が小さいものに属する。

3. 総 括

セチルアルコールのプロピレンオキシド (P) 1, 2, 4, 8 モル付加物に、それぞれエチレンオキシド (E) を 1, 5, 10, 20 モル付加重合させ、計 16 種のアルキレンオキシド誘導体を合成し、 P および E 付加モル数の種々の組み合わせによる諸性質の変化を検討した。

(1) 溶解性： P 付加モル数が増すと疎水性を示すようになるが、同時に極性の小さい溶媒に対して疎油化の傾向を示すようになる。

(2) 水溶液の表面張力： P 付加モル数が大きくなると低濃度から表面張力を下げる傾向を示す。一定濃度では、一部試料を除き E 付加モルが増加すれば表面張力低下能は減少する。また、 P 付加モル数 2 から 4 の間で、表面張力低下能がかなり増大する。

(3) 水溶液の起ホウ力： E 付加モル数が増加すれば起ホウ力は大となる。 P 付加モル数の増加に対し、 E 付加モル数 1 および 20 では起ホウ力が低下するが、10 では逆に増大する。

(4) 水溶液のアワの安定性： P 付加モル数が大きくなると安定性は概して悪くなる。また、 E 付加モル数 1 ~ 20 の中間に安定性の良いところが存在する。

(5) 水溶液の浸透力： E 付加モル数 20 では、 P 付加モル数が大となれば浸透力が良くなるが、 E 付加モル数 10 では逆に悪くなる。

(昭和 36 年 7 月 25 日受理)

文 献

- 1) 田川, 飯野, 園田, 大庭, 非イオン界面活性剤水溶液の起泡力及び浸透力に関する研究 (第 1 報), 「工化投稿中」
- 2) 田川, 飯野, 園田, 大庭, 非イオン界面活性剤水溶液の起泡力及び浸透力に関する研究 (第 2 報), 「工化投稿中」
- 3) 田川, 飯野, 園田, 大庭, 非イオン界面活性剤水溶液の起泡力及び浸透力に関する研究 (第 3 報), 「工化投稿中」