界面活性剤の合成研究 (第8報)

α -位置に置換基を有する高級脂肪酸の合成と その性質について

小 田 良 平*・伊 藤 嘉 彦*・河 田 幹 夫**

Synthesis of Surface Active Agents. VIII.

Synthesis and Properties of Some α -Substituted Higher Aliphatic Acids

Ryōhei ODA, Yoshihiko ITÔ and Mikio KAWATA

Abstract

The surface activity of the α -substituted higher aliphatic acids was studied. These compounds were prepared by reaction of α -bromo-fatty acid with various compounds, such as sodium hydroxide, N-methyltaurine, monoethanolamine, diethanolamine, glycine, *n*-butylamine, ethylenediamine, potassium cyanide (The obtained α -cyano-fatty acid was hydrolyzed into dicarboxylic acid.), ammonia, trimethylamine and thiourea (The obtained pseudothiohydantoin was decomposed into α -mercapto-fatty acid.).

These reaction products were surface active and some of them were stable for metallic ion.

It was proved by IR spectrum that α -trimethyl ammonium bromide-stearic acid was decarboxylated by heating into heptadecyl trimethyl ammonium bromide. It was found that the decarboxylation reaction was first order and the activation energy was about 32.9 kcal/mol.

1 緒 言

セッケンは界面活性剤としては最も古くから知られているが、高級脂肪酸のアルキル鎖に種々の置換基を有するものについて界面活性がどのように変化するかということはあまり知られていない。著者らは高級脂肪酸の α -位置に各種の置換基を導入し、その界面活性剤としての性質を検討するために α -ブロム脂肪酸を合成し¹⁾、これと次式に示すような反応を行なった。

* 京都大学工学部工業化学科 (京都市左京区吉田)
Department of Industrial Chemistry, Faculty of Engineering, Kyoto University

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

このようにして得られた界面活性剤について界面活性能を試験した結果、表面張力低下能と浸透力は α -ブロムラウリン酸ナトリウムと α -メルカプトラウリン酸ナトリウムがすぐれ、起ホウ力は上記2種のほかにジエタノールアミノステアリン酸ジエタノールアミドおよびヘプタデシルトリメチルアンモニウムブロミドが良好であり、金属イオンに対する安定性は α -(N-メチルタウリン)ラウリン酸ナトリウム、 α -モノエタノールアミノラウリン酸モノエタノールアミド、 α -ジエタノールアミノラウリン酸(およびステアリン酸)ジエタノールアミドおよびヘプタデシルトリメチルアンモニウムブロミドが良好な結果を示した。

新宮, 吉田ら³⁾は α -ブロム脂肪酸にピリジンを作用させて加熱しアルキルピリジウムブロミドが生成する事を見出しているが、著者はこの反応を α -ブロムステアリン酸とトリメチルアミンに試みてやはりヘプタデシルトリメチルアンモニウムブロミドとなることを認め、この反応の活性化エネルギーを求めた。また α -ブロムステアリン酸とピリジンの反応も行なったが、この場合は四級化と脱炭酸の両反応が併行して進行し中間体を単離することはできなかった。以下その大要につき述べる。

2 原料

2.1 ラウリン酸

市販のラウリン酸を分留し、bp 144~146°C (5 mm Hg)の留分を使用した。N.V.: 281.2 (計算値: 280.5)

2.2 ステアリン酸

市販のステアリン酸を分留し bp 210~213°C (6 mm Hg) の留分を使用した。

2.3 ラウリン酸メチル

市販のラウリン酸メチルを分留し bp 121~123°C (7~8 mmHg) の留分を使用した。S.V.: 261.91 (計算値: 261.90)。

2.4 ラウリン酸クロリド

ラウリン酸 458 g (2.29 mol) を 75~80°C でかきま
 ぜながら 塩化チオニル 327 g (2.75 mol) を 3 hr かか
 って滴下し、滴下後 90°C で 4 hr かきませた後、減圧
 で過剰の塩化チオニルを留去しそのまま使用した。収量
 503 g (収率 100%)。

2.5 ステアリン酸クロリド

ステアリン酸 284 g (1 mol) と塩化チオニル 143 g (1.2 mol) を **2・4** と同じように反応させた。

2.6 ヘプタデシルブロミド

Hundsdiecker の反応⁴⁾により合成した。ステアリン酸 84 g (0.295 mol) を 100 g のエタノールに温めて溶かし、エタノールカリ液 (KOH 17 g) で中和する。これに水 250 g を加えた溶液と硝酸銀 50 g (0.294 mol) を水 100 g に溶かした水溶液をそれぞれ温めて 600 g の熱水中にかきまぜながら同じ速度で加える。加えて後 0.5 hr かきまぜ、生成したステアリン酸銀塩を吸引口過し、水で 2 回、アセトンで 1 回洗浄し乾燥する。収量 91 g。このようにして得たステアリン酸銀塩 91 g (0.233 mol) を 600 ml の四塩化炭素に懸濁させて水冷しにかきまぜながら臭素 37 g (0.233 mol) を 40 ml の四塩化炭素に溶かした溶液を 0.5 hr で滴下する。滴下後徐々に加熱し 3 hr 還流する。反応後析出する臭化銀をこし分け、亜硫酸水素ナトリウム、カセイソーダ水溶液、水の順に洗浄し無水ボウ硝で乾燥、四塩化炭素を留去後減圧蒸留する。bp 150~155°C (3 mmHg) の留分 32 g (収率 43%) を得た。mp 31~32°C, Br% : 24.48 (計算値 : 25.08)。

2.7 モノエタノールアミン

市販品を分留し bp 78~79°C (14 mmHg) の留分を使用した。

2.8 ジェタノールアミン

市販品を分留し bp 137~139°C (4 mmHg) の留分を使用した。

2・9 エチレンジアミン

市販品を分留し bp 117~119°C の留分を使用した。

2・10 *n*-ブチルアミン

市販の *n*-ブチルアミンを分留し bp 72~73°C の留分を使用した。

2.11 トリメチルアミンメタノール溶液

市販のトリメチルアミン 28% 水溶液を加熱し留出するトリメチルアミンをメタノールに吸収させて 28.6% のメタノール溶液を得た。

2.12 メチルタウリン

市販の 60% メチルタウリンを濃縮しメタノールから再結晶して使用した。

3 実験の部

3.1 α -ブロムラウリン酸メチルの合成

1 l 四つ口フラスコにラウリン酸クロリド、ラウリン酸メチルおよびヨウ素を入れ、気密かきまぜ機、温度計、還流冷却器 および滴下漏斗を付け、75°C に加熱し かきまぜながら臭素を滴下する。滴下に約 4.5 hr を要する。滴下終了後さらに 90°C で 3 hr かきまぜた後、メタノールを加え 3 hr 還流し、3 l の水中にそそぎ析

出する油状物をエーテル抽出し、亜硫酸水素ナトリウム水溶液を加えて過剰の臭素を除き、水洗、無水ボウ硝で乾燥、エーテルを留去後減圧蒸留する。bp127~130°C (3 mmHg)。ラウリン酸クロリドとラウリン酸メチルのモル比を 1:2 および 1:1 で行なった。合成条件を表-1 に示す。

表-1 α -ブロムラウリン酸メチルの合成条件

No.	1	2
ラウリン酸クロリド (g)	109	218.5
(mol)	(0.5)	(1)
ラウリン酸メチル (g)	214	214
(mol)	(1)	(1)
モ ル 比	1:2	1:1
ヨ ウ 素 (g)	4	5
臭 素 (g)	322	384
(mol)	(2.1)	(2.4)
メ タ ノール (g)	200	250
収 量 (g)	382	546
収 率 (%)	86.9	93.2
S.V.	380.0	382.0
(計 算 値)	(382.9)	(382.9)
Br %	27.99	27.22
(計 算 値)	(27.30)	(27.30)

3.2 α -ブロムラウリン酸の合成

ラウリン酸クロリド 674 g (3.09 mol) とヨウ素 5 g を 75~80°C に加熱しかきまぜながら臭素 594 g (3.71 mol) を 5 hr かかって滴下する。滴下終了後さらに 90°C で 3 hr かきまぜた後、2 l の水中に注ぎ 80~90°C で 2 hr 加熱して酸クロリドを分解し、ベンゼンを加えて抽出し、亜硫酸水素ナトリウム水溶液を加えて過剰の臭素を除き、水洗、ベンゼンを留去後減圧蒸留する。bp 177~185°C (3~4 mmHg) の留分 730 g (収率 84.7%) を得た。S.V.: 400.4 (計算値: 402.2), N.V.: 199.0 (計算値: 201.1), Br%: 28.15 (計算値: 28.67)。

3.3 α -ブロムステアリン酸の合成

ステアリン酸クロリド 302.5 g (1 mol) ヨウ素 2 g および臭素 192 g (1.2 mol) を上と同様に処理した後アセトンから再結晶し白色結晶 193 g (収率 53.2%) を得た。mp 58~59°C (文献値⁹⁾ 60°C), S.V.: 307.3 (計算値: 309.1), Br%: 21.45 (計算値: 22.02)。

3.4 α -オキシラウリン酸ナトリウムの合成 [略号 OL]

α -ブロムラウリン酸 28 g (0.1 mol), カセイカリ 17 g (0.3 mol)+水 17 g およびエタノール 300 ml の混合物を 2 hr 還流し、エタノールを留去後水に溶かし塩酸性とし析出する α -オキシラウリン酸をエーテル抽出し、水洗、無水ボウ硝で乾燥しエーテルを留去後アセトンから再結晶し白色結晶 12 g (収率 55.6%) を得た。mp 66.5~67°C, α -オキシラウリン酸の分析結果は

つぎのようである。

	N.V.	OH.V.	C%	H%
計算値 ($C_{12}H_{24}O_2$)	259.8	259.8	66.63	11.18
分析値	258.1	258.1	67.12	11.24

OL はこれをカセイソーダでナトリウム塩としエタノールから再結晶した。

3.5 α -(N-メチルタウリン)-ラウリン酸ナトリウムの合成 [略号 MTL]

α -ブロムラウリン酸メチル 29 g (0.1 mol), メチルタウリン 24 g (0.15 mol) およびメタノール 147 g の混合物を湯浴上で 7 hr 還流しながらかきまぜる。反応中カセイソーダ 4 g (0.1 mol)+水 20 g をときどき加える。反応後カセイソーダ 6 g (0.15 mol) を加えて還流しケン化後メタノールを加えて沈殿する白色結晶を熱時口過し、結晶を少量の水に溶かしアセトンで再沈させて精製する。収量 18 g (収率 47.3%), S%: 8.46 (計算値: 8.41)。

3.6 α -モノエタノールアミノラウリン酸モノエタノールアミドの合成 [略号 MEAL]

α -ブロムラウリン酸 14 g (0.05 mol) とモノエタノールアミン 15 g (0.25 mol) の混合物を窒素気流中 150~155°C に 2 hr かきまぜる。反応後エタノールに溶かしエタノールカリ液を加えて析出する臭化カリウムをこし分け、ロ液からエタノールを留去し、残分をアセトンから再結晶し、白色針状結晶 7 g (収率 46.4%) を得た。mp 84~85°C, その分析結果はつぎのようである。

	C%	H%	N%
計算値 ($C_{18}H_{34}O_5N_2$)	63.54	11.33	9.26
分析値	63.25	11.59	9.25

3.7 α -ジエタノールアミノラウリン酸ジエタノールアミドの合成 [略号 DEAL]

α -ブロムラウリン酸 28 g (0.1 mol) とジエタノールアミン 52.5 g (0.5 mol) の混合物を窒素気流中 150~160°C 2 hr かきまぜた後アセトンに溶かし、乾燥塩酸を吹き込み析出するジエタノールアミン塩酸塩をこし分け、アセトンを留去し、エタノールに溶かし、アンモニアガスを吹き込み、析出する塩化アンモニウムをこし分け、エタノールを留去し、アセトンを加え口過、留去し、エーテルを加えて口過、留去後残分を石油エーテルで 3 回洗浄し、カッセルアメ状物質 5 g (収率 12.8%) を得た。その分析結果はつぎのようである。

	C%	H%	N%
計算値 ($C_{20}H_{42}O_5N_2$)	61.51	10.84	7.17
分析値	61.47	10.67	7.23

3.8 α -ジエタノールアミノステアリン酸ジエタノールアミドの合成 [略号 DEAS]

α -ブロムステアリン酸 18 g (0.05 mol) とジエタノールアミン 26 g (0.25 mol) の混合物を窒素気流中 160~170°C, 3 hr かきまぜた後エタノールカリ液で中和し、ロ

過しエタノールを留去後アセトンから 3 回再結晶し、白色結晶 1.5 g (収率 6.3%) を得た。mp 96~98°C, その分析結果はつぎのようである。

	C%	H%	N%
計算値 (C ₂₆ H ₅₄ O ₅ N ₂)	65.78	11.46	5.90
分析値	65.72	11.63	5.65

3.9 α-グリシノラウリン酸 ナトリウムの合成 [略号 GL]

α-ブロムラウリン酸 28 g (0.1 mol), グリシン 11.3 g (0.15 mol), カセイソーダ 10 g (0.25 mol) および 50% メタノール 100 g の混合物を還流しながら 3 hr かきまぜた後、硫酸酸性とし析出する白色結晶を吸引口過し、水洗、エーテルで洗浄しエタノールから再結晶する。α-グリシノラウリン酸硫酸塩の mp 186°C。これをエタノールに溶かしアンモニアガスを吹き込み、析出する硫酸アンモニウムをこし分け、エタノールを留去後残分をエタノールから再結晶し、α-グリシノラウリン酸アンモニウム 2 g (収率 6.9%) を得た。mp 184°C。その分析結果はつぎのようである。

	C%	H%	N%
計算値 (C ₁₄ H ₃₀ O ₄ N ₂)	57.93	10.34	9.66
分析値	57.77	10.38	9.64

性能試験に用いた試料はジナトリウム塩とした。

3.10 α-ブチル アミノラウリン酸 ナトリウムの合成 [略号 BL]

α-ブロムラウリン酸メチル 29 g (0.1 mol), n-ブチルアミン 22 g (0.3 mol) およびエタノール 49 g を湯浴上で還流しながらかきまぜる。反応中水溶性臭素*を定量し反応率を求めた。

時間 (hr)	水溶性臭素 (%)	反応率 (%)
2	7.60	95
3	8.00	100

反応後エタノールと過剰の n-ブチルアミンを留去しアセトン中に加え析出する n-ブチルアミン 臭化水素酸塩をこし分け、アセトンを留去しエタノール 100 g に溶かし、カセイソーダ 8 g (0.2 mol) + 水 20 g を加え 1 hr 還流し、ケン化後エタノールを留去しアセトン中に加え析出する白色結晶を吸引口過し、結晶を水に溶かし塩酸で中和し析出する沈殿を吸引口過し、エーテル、ついでアセトンで洗浄しエタノールから再結晶し α-ブチ

* 水溶性臭素の測定はつぎのように行なった。

100 ml 共セン三角フラスコに試料約 0.05 g を精ヒヨウし、水 30 ml およびイソamilアルコール 20 ml を加え、0.1 N-硝酸銀水溶液 10 ml をビベットで加え、過剰の硝酸銀を鉄ミョウバン溶液を指示薬として 0.1 N-ロダンアンモニウム水溶液で滴定する。同時に空試験を行なう。a, b をそれぞれ実および空試験に要したロダンアンモニウムの ml 数, f をそのファクター, S を試料の重量とすれば次式によって求められる。

$$\text{水溶性臭素}(\%) = \frac{(b-a) \times f \times 0.7992}{S}$$

ルアミノラウリン酸 6 g (収率 22.2%) を得た。mp 220~221°C, その分析結果はつぎのようである。

	C%	H%	N%
計算値 (C ₁₆ H ₃₃ O ₂ N)	70.80	12.25	5.16
分析値	71.10	12.19	4.95

性能試験に用いた試料はナトリウム塩とした。

3.11 α-(N, N'-ビスエチレンジアミノ) ラウリン酸 ナトリウム [略号 EDL] の合成

α-ブロムラウリン酸メチル 293 g (1 mol), エチレンジアミン 30 g (0.5 mol) およびエタノール 350 g の混合物を 75~77°C で還流しながらかきまぜ、ときどきカセイカリ 56 g (1 mol) + 水 44 g を加えて中和する。3.5 hr で反応液は中性となる。エタノールを留去し水を加えエーテル抽出し、水洗、エーテルを留去後エタノール性カセイソーダ (NaOH 50 g) を加えてケン化する。水に溶かし塩酸で中和し析出する結晶を吸引口過しアセトン、ついでエーテルで洗浄後メタノールから 3 回再結晶し白色結晶 70.5 g (収率 15.5%) を得た。mp 155~156.5°C, その分析結果はつぎのようである。

	A.V.	C%	H%	N%
計算値 (C ₂₆ H ₄₈ O ₄ N ₂)	238.2	68.99	10.69	6.19
分析値	236.9	68.69	10.68	6.11

これとエチレンジアミンの当量混合物を常圧で 180°C 1 hr, ついで 22 mmHg の減圧下に 180°C, 2 hr 加熱すると縮重合し粘ちょうアメ状物質を得るが、この塩酸塩は水に不溶であった。性能試験に用いた試料はナトリウム塩とした。

3.12 n-デシルマロン酸 ナトリウムの合成 [略号 D M]

α-ブロムラウリン酸メチル 58.6 g (0.2 mol), シアン化カリウム 13 g (0.2 mol) およびメタノール 200 g の混合物を 6.5 hr 還流しながらかきまぜる。反応後析出する臭化カリウムをこし分け、メタノールを留去し、エーテルに溶かし水洗、無水ボウ硝で乾燥しエーテルを留去後減圧蒸留し bp 129~134°C (4 mmHg) の留分 34.5 g を得た。この α-シアノラウリン酸メチルをエタノールカリ液と還流してケン化し、水に溶かして塩酸酸性とし析出する n-デシルマロン酸をエーテル抽出し、水洗、無水ボウ硝で乾燥、エーテルを留去し、残分をアセトンから 3 回再結晶し白色結晶 14 g (収率 48.6%) を得た。mp 113~114°C, その分析結果はつぎのようである。

	C%	H%
計算値 (C ₁₈ H ₃₄ O ₄)	63.91	9.90
分析値	63.65	10.00

性能試験に用いた試料は n-デシルマロン酸 ジナトリウム塩とした。

3.13 α-アミノラウリン酸ナトリウムの合成 [略号 A L]

α-ブロムラウリン酸メチル 29 g (0.1 mol) とイソブ

スが発生する。その分析結果はつぎのようである。

	計 算 値 ($C_{21}H_{44}O_2NBr$)	分 析 値
A.V.	132.8	132.9
C%	59.70	59.74
H%	10.50	10.64
N%	3.32	3.04
Br%	18.92	18.88
O%	7.56	7.23
合計	100.00	99.53

性能試験に用いた試料はナトリウム塩とした。

3-18 TMAS の熱分解によるヘプタデシルトリメチルアンモニウムブロミドの生成 [略号 HTAB No. 2]

TMAS 4 g (0.0095 mol) を油浴中で 195~200°C に加熱する。発生する炭酸ガスは水酸化バリウム水溶液で検出する。3 hr 反応後冷却し、アセトン-エタノール 4:1 の混合溶媒から再結晶し白色結晶 0.2 g (収率 5.6%) を得た。その分析結果はつぎのようである。

	C%	H%	N%	Br%
計算値 ($C_{20}H_{44}NBr$)	63.47	11.72	3.70	21.11
分析値	63.34	12.04	3.70	20.81

3-19 TMAS の脱炭酸によるヘプタデシルトリメチルアンモニウムブロミドの生成速度の検討

TMAS を小試験管数本に分けて入れ、恒温ソウ中で加熱し、一定時間ごとに一本ずつ取り出して A.V. を測定し、脱炭酸の速度定数および活性化エネルギーを求めた。

反応率はつぎの式によって求めた。

$$\text{反応率} = \frac{(132.9 - \text{A.V.}) \times 100}{132.9}$$

$$K = \frac{2.303}{t} \log \frac{C_o}{C_t}$$

反応速度定数はつぎの一次式によって求めた。

C_o : 反応前の TMAS の濃度=1

C_t : t sec 後の TMAS の濃度 $= 1 - \frac{\text{反応率}}{100}$

A.V. および反応率の測定結果ならびに速度定数を表-3A, 3B および 3C に示す。

表-3A TMAS の脱炭酸温度 190±1°C

時 間 (min)	A.V.	反 応 率 (%)	$K_1 \times 10^{-4}$ (sec ⁻¹)	$\bar{K}_1 \times 10^{-4}$ (sec ⁻¹)	log $\bar{K}_1$
0	132.9	0			
30	111.8	15.88	0.922	0.941	-4.264
60	94.0	29.27	0.957		
120	50.1	62.40			

表-3B TMAS の脱炭酸温度 200±1°C

時 間 (min)	A.V.	反 応 率 (%)	$K_2 \times 10^{-4}$ (sec ⁻¹)	$\bar{K}_2 \times 10^{-4}$ (sec ⁻¹)	log $\bar{K}_2$
0	132.9	0			
7.5	122.6	7.8	1.83	1.97	-3.7055
15	109.3	17.8	2.18		
30	91.8	30.9	2.06		
45	81.3	38.8	1.82		
60	71.3	46.4			
75	65.7	50.6			

表-3C TMAS の脱炭酸温度 210±1°C

時 間 (min)	A.V.	反 応 率 (%)	$K_3 \times 10^{-4}$ (sec ⁻¹)	$\bar{K}_3 \times 10^{-4}$ (sec ⁻¹)	log $\bar{K}_3$
0	132.9	0			
7.5	114.6	13.8	3.34	3.44	-3.4634
15	97.0	27.0	3.52		
30	72.6	45.4	3.45		
45	58.1	56.3			
60	50.5	62.0			
75	44.2	66.7			

活性化エネルギー E をつぎのアレニウスの式より求めた。

$$\log K = C - \frac{E}{2.303 RT}$$

図-1 HTAB No. 1 の赤外線吸収スペクトル

図-2 HTAB No. 2 の赤外線吸収スペクトル

図-3 TMAS の赤外線吸収スペクトル

$E=32.9 \text{ Kcal}$

3・20 ヘプタデシルブロミドとトリメチルアミンより ヘプタデシルトリメチルアンモニウムブロミドの合成 [略号 HTAB No. 1]

n-ヘプタデシルブロミド 32 g (0.1 mol), 28.6% トリメチルアミンメタノール溶液 62 g (0.3 mol) およびイソプロパノール 90 g の混合物を封管中 100°C で 6 hr 加熱した後、溶剤を留去しエーテル中に加え、析出する結晶を吸引ろ過し、アセトン-エタノール 4:1 の混合溶媒から 2 回再結晶し白色結晶 34 g (収率 89.9%) を得た。その分析結果はつぎのようである。

	C%	H%	N%	Br%
計算値 ($\text{C}_{20}\text{H}_{44}\text{NBr}$)	63.47	11.72	3.70	21.11
分析値	63.63	11.91	3.53	20.70

3・21 TMAS, HTAB No. 1 および No. 2 の赤外線

吸収スペクトルの測定

HTAB No. 1, No. 2 および TMAS の赤外線吸収スペクトルの結果を図-1, 2 および 3 に示す。その結果、TMAS には 1720 cm^{-1} に $-\text{COO}$ の吸収が見られるが HTAB にはなく、No. 1 と No. 2 の吸収曲線がほぼ一致し同一物であることが認められた。

4 性能試験の部

比較のためラウリン酸ナトリウム [略号 L], ナトリウムドデシルサルフェート [略号 DS], ジオクチルスルホコハク酸エステルナトリウム塩 [略号 DOS], ナトリウムドデシルベンゼンスルホネート [略号 DBS] およびドデシルポリエチレングリコールエーテル ($\bar{P}=12$) [略号 DPEG] も試験した。また α -ブロムラウリン酸

ナトリウムの略号を [BRL] とする。

4.1 表面張力

各種濃度水溶液の表面張力をデュヌイの表面張力計を用いて 25°C で測定した。MTL, GL, BL, EDL, AL および TMS は両性界面活性剤であるから塩酸酸性溶液 (試料濃度 0.2%) についても試験した。その結果を表-4 に示す。MTL, DM は親水基が 2 個あるので 10% アルカリ水溶液に透明に溶解し水の場合よりも活性を示したのでその表面張力を測定した。測定条件は上と同じである。その結果を表-5 に示す。

表-4 水溶液の表面張力 (dyne/cm)

試料	濃度 (%)	0.1	0.2 (pH)	0.4	0.8
L	37.58	36.71	36.71	37.00	
BRL	35.66	33.79	34.84	34.67	
OL	48.65	43.12	37.00	31.17	
MTL	64.73	70.68 (10.4)	64.97	62.35	
"		39.97 (2.5)			
MEAL	36.42	34.09	37.41	—	
DEAL	38.17	38.05	37.29	37.12	
DEAS	40.90	39.33	39.62	39.85	
GL	44.11	39.91 (10.7)	37.86	37.58	
"		53.90 (2.2)			
BL	58.27	49.93 (12.4)	43.41	—	
"		60.71 (1.7)			
EDL	39.56	37.35 (11.7)	36.01	—	
"		31.46 (1.7)			
DM	57.63	56.81	56.05	55.35	
AL	43.70	40.15 (12.2)	36.18	35.60	
"		63.47 (1.6)			
TMS	39.04	38.34 (12.1)	37.00	37.23	
"		50.69 (1.8)			
HTAB	39.33	39.04	39.04	38.92	
ML	33.50	32.92	34.09	32.11	

表-5 10% カセイソーダ水溶液中における MTL, DM の表面張力 (dyne/cm)

試料	濃度 (%)	0.1	0.2
MTL		46.26	46.32
DM		49.62	39.80

4.2 浸透力

各種濃度水溶液の浸透力をキャンバスディスク強制沈降法により 25°C で測定した。その結果を表-6 に示す。

4.3 起ホウ力

内径 7 mm, 長さ 300 mm の目盛り付き共セン試験管に界面活性剤 0.1% 水溶液 10 ml を入れて密センし, 30 sec, 150 回上下に振り, 25°C に静置し一定時間後にアワ量 (ml) を読む。その結果を表-7 に示す。

4.4 カルシウム, 銅イオンに対する安定性

界面活性剤 0.1% 水溶液 10 ml を 50 ml ビーカーにとり, $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ のそれぞれ 1% 水溶液をビュレットから滴下し, 金属セッケンの凝集し始

表-6 浸透力 (sec)

試料	濃度 (%)	0.1	0.2	0.4	0.8
L		320.6	203.0	83.4	3.2
BRL		26.0	8.0	3.0	2.0
OL		—	—	>600	—
MTL		—	—	—	>600
MEAL		—	—	>600	—
DEAL		—	—	>600	263.0
DEAS		—	—	>600	233.0
GL		—	>600	429.2	73.0
BL		—	—	>600	—
EDL		—	—	>600	—
DM		—	—	—	>600
AL		>600	375.5	27.0	12.0
TMS		—	—	>600	—
HTAB		>600	328.6	67.0	28.3
ML		17.5	12.5	5.0	3.0
DS		92.9	—	—	—
DBS		8.9	—	—	—
DOS		5.7	—	—	—
DPEG		15.7	—	—	—

表-8 カルシウム, 銅イオンに対する安定性 (ml)

試料	時間	直後	5 min	一夜後	金属イオン	カルシウム	銅
L	7.0	2.0	0		L	0.48	0.60
BRL	22.0	17.5	0		BRL	1.67	1.15
OL	0.5	0	0		OL	0.40	2.10
MTL	1.5	1.0	0		MTL	∞	∞
MEAL	8.0	6.8	4.2		MEAL	∞	∞
DEAL	8.0	5.7	2.7		DEAL	∞	∞
DEAS	21.0	17.9	10.5		DEAS	∞	∞
GL	5.0	4.1	2.3		GL	2.0	1.0
BL	0	0	0		BL	2.7	0.9
EDL	8.0	7.1	4.7		EDL	2.1	0.75
DM	0	0	0		DM	0.4	1.38
AL	18.5	0	0		AL	1.4	0.95
TMS	15.5	11.1	0		TMS	∞	1.30
HTAB	27.0	20.5	4.0		HTAB	∞	∞
ML	24.5	18.7	13.0		ML	0.9	1.30

めるまでの ml 数を読む。その結果を表-8 に示す。

5 総 括

1) 第 4 報⁹⁾ に報告したようにラウリン酸から赤リンを触媒とし, 臭素により α -ブロムラウリン酸エチルを合成した場合, 16.5% の低収率しか得られなかったのに反して, ラウリン酸クロリドとラウリン酸メチルの混合物の臭素化では 87~93% の高収率で α -ブロムラウリン酸メチルを得ることができた。またラウリン酸クロリド, ステアリン酸クロリドの単独臭素化によってもそれぞれ 84.7%, 53.2% の比較的高収率で α -ブロムラウリン酸および α -ブロムステアリン酸を得ることがで

きた。

2) 反応式 1~12 式によってそれぞれ OL, MTL, MEAL, DEAL, DEAS, GL, BL, EDL, DM, AL, T MAS, HTAB および ML を得た。

3) α -ブロムラウリン酸メチルとアンモニアの反応は本報ではアンモニアガスを吹き込んだが、このほかに α -ブロムラウリン酸と大過剰のアンモニア水を常温で長期間 (約 3 ヶ月) 放置することによっても得られた。

4) α -ブロムステアリン酸とピリジンの反応は四級化の進行とともに脱炭酸反応も併行して起こる傾向があり、100°C では著しい。そのため中間体を得ることが困難なのでこれ以上の実験は行なわなかった。

5) トリメチルアミンの場合はピリジンと比べてはるかに脱炭酸しにくいので中間体 T MAS を単離することができ、この熱分解の動力学を検討することができた。反応は一次反応で速度定数は 0.941×10^{-4} (190°C) 1.97×10^{-4} (200°C) および 3.44×10^{-4} (210°C) でこれから活性化エネルギーを求めるとはば 32.9 kcal であった。

6) T MAS の熱分解によって得た HTAB とヘプタデシルブロミドとトリメチルアミンより合成した HTA B および HTAB の赤外線吸収スペクトルを測定した結果、T MAS には 1720 cm^{-1} に $-\text{COO}$ の吸収が見られるが HTAB にはなく、二つの HTAB の吸収曲線

はほぼ一致し同一物であることが認められた。

7) このようにして得られた界面活性剤を L, DS, DBS, DOS および DPEG などの市販の界面活性剤と比較試験した。

8) 表面張力低下能と浸透力は BRL および ML が優秀な結果を示した。MTL と DM は親油基に比して親水基が大きく水溶液中の界面活性はよくなかったが濃厚アルカリ溶液中では活性を示すことがわかった。両性界面活性剤は酸性溶液中では陽イオン界面活性剤となり活性を保持するが上記のものに比べてあまりよくなかった。

9) 起ホウ力は BRL, ML のほかに DEAS および HTAB が良好な結果を示し、特に ML と DEAS は一夜後も保持していた。

10) カルシウム、銅イオンに対する安定性は MTL, MEAL, DEAL, DEAS および HTAB が良好な結果を示し、GL, EDL は L よりは少し良い程度であった。

終わりに本報文の発表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 36 年 6 月 9 日受理)

文 献

- 1) H. Reinheckel, *Ber.*, **93**, 2222 (1960)
- 2) H. Nicolet, *J. Am. Chem. Soc.*, **49**, 2064 (1927)
- 3) 新宮, 吉田, 日特, 139, 744
- 4) "Org. Reaction" **9**, 332
- 5) 小田, 伊藤, 河田, 本誌, **10**, 159 (1962)

高分子界面活性剤の研究 (第 7 報)

高級アルコール系アルキル化ポリ酢酸ビニルおよびアルキル化ポリビニルアルコールの分子構造について

小 西 尧*・石 東 哲 男*

Studies on Polymer Surfactants. VII.

Chemical Constitution of Alkylated Polyvinyl Acetate and Alkylated Polyvinyl Alcohol

Hikaru KONISHI and Tetsuo ISHIZUKA

Abstract

Purified samples which had similar average viscometric degree of polymerization were selected from polymerization products obtained by solution polymerization of vinyl acetate in ethyl, benzyl, dodecyl and octa-decyl alcohol. Their chemical constitution was studied by general analysis, determination of molecular weight, elemental analysis and infrared spectroscopy. It was made clear that the principal component was hydroxy-alkylated polyvinyl acetate or hydroxy-alkylated polyvinyl alcohol.

1 緒 言

高級アルコール系アルキル化ポリ酢酸ビニルの分子構

造については野間ら¹⁾の“ラウリルアルコールの存在における酢酸ビニルの重合”なる研究報告において表-1に示す構造のものの生成が予想されているので、これを確認する目的で本研究第1報²⁾で既述したようにドデシルアルコール系のほかに脂肪族アルコールのアルキル基

* 第一工業製薬 (株) 研究部 (京都市下京区七条千本南)
Research Laboratory of Dai-ichi Kōgyō Seiyaku Co.