ラウリル・セチル・オレイルアルコールおよびノニルフェノールの低重合ポリオキシエチレンエーテルの表面張力

渡 辺 昭 一 郎

北里大学 (東京都港区芝白金三光町)

Studies on the Surface Tension of Lower Polyoxyethylene Ethers of Lauryl-, Cetyl-, Oleyl-Alcohol and Nonylphenol

Shōichirō WATANABE

Kitazato University (Shiba Shirogane-sankō-chō, Minato-ku, Tokyo)

Author investigated the surface activities of the polyoxyethylene ethers which have the oxyethylene chains of definite lengths. Mono, di, tri, tetra and penta oxyethylene ethers of lauryl, cetyl, oleyl alcohols and nonylphenol, synthesized in our laboratory, were dissolved or suspended in water and the surface tension of the solutions was measured by using du Noüy's surface tension meter. With the exception of cetyl ethers and mono and di oxyethylene lauryl ethers, the surface tension-concentration curves of the solutions showed same characteristics as those of ordinary surface active agents. Namely, change in the surface tension is little at higher concentration, while it increases rapidly as the concentration decreases for the range below c.m.c.

Furthermore, it was observed that the surface tension of the solutions of paired ethers containing lauryl-oleyl, oleyl-nonylphenyl, and nonylphenyl-lauryl, having tetraoxyethylene chain respectively, was in a range between those of individuals of the pair ethers. Exploratory experiments were also carried out with other combinations and the effect was studied.

1 緒 言

市販ポリオキシエチレン系非イオン界面活性剤の性質, 特にその界面活性については従来数多くの報告がある。その中で高級アルコールおよびノニルフェノールを原料とするものの表面張力に関しては Baldacci¹⁾が C₁₀, C₁₂, C₁₄ および C₁₈ のアルコールの 2.9 ないし 35.8 モルエチレンオキシド付加エーテルの水溶液について, また Wrigley ら²⁾も飽和 C₁₂, C₁₄, C₁₆ および C₁₈ アルコールから成るもののポリオキシエチレンエーテルの水溶液についてその表面張力を測定している。また Lange³⁾は C₈ ないし C₁₈ のアルコールのエチレンオキシド 4 ないし 10 mol 付加エーテルの表面張力を測定した。Stauff ら⁴⁾はラウリルアルコールのポリオキシエチレンエーテルを用いてその水溶液の表面張力が約 30 min 後に一定値を示すことを見出し, 中川ら⁵⁾も同様な結果について報告している。さらに, ミセル形成臨界濃度 (CMC) と表面張力の関係については Cohen⁶⁾, Hsiao ら⁷⁾, Becher⁸⁾, 中川ら⁵⁾, 石井ら⁹⁾ そのほかの報告がある。たとえば中川らは流下式分子蒸留装置により混合エーテルを分留し, その留分につき混合したものと, 混合しないものとの表面張力を測定して, 混合しないものの方が CMC を示す表面張力-濃度曲線の折れが鋭くなる

ことを見出し, 石井らは 6 種のオクチルフェノール異性体の表面張力を測定し, *o*- および *p*- 異性体, 直鎖および分鎖異性体間の表面張力低下能の違いについて報告している。また Meyhew ら¹⁰⁾が混合エーテルの性質がその成分の分布状態により影響を受けることを報告しているが, 単一エーテルと, 平均分子量がそれと同じ混合エーテルの表面張力低下能は異なるものと考えられる。

一方エチレンオキシドの付加モル数の少ない単一ポリオキシエチレンアルキルエーテルの合成に関しては比較の数多くの研究が行なわれているが, これら単一エーテルの界面活性についてはほとんど知られていない。篠田ら¹¹⁾はオクチルグリコールエーテルや α -オクチルグリセリルエーテルなどの表面張力を測定している。

著者はラウリル, セチル, オレイルアルコールおよびノニルフェノールのモノからペンタまでのオキシエチレンエーテルの水溶液の表面張力を測定し, その表面張力-濃度曲線から水溶性が小さいものでも, たとえばオキシエチレン鎖が 1 個のものでもラウリルとセチルを除きミセル形成臨界濃度 (CMC) を示すことを認めた。さらに水にほとんど不溶であるセチルエーテルに, 比較的水に溶け, かつ CMC を示すほかのエーテルを混合した場合, 後者を約 1/3 加えると前者が水に溶けて CMC を示す表面張力-濃度曲線が得られることを見出

表-1 各オキシエチレンエーテルの定数

R-O-(C ₂ H ₄ O) <i>n</i> H	bp(°C/mmHg)	n_D^{25}	R-O-(C ₂ H ₄ O) <i>n</i> H	bp(°C/mmHg)	n_D^{25}
R=C ₁₂ H ₂₅ <i>n</i> =1	129~133/2	1.4460	R=C ₁₈ H ₃₅ <i>n</i> =1	200/2.5	1.4614
2	165~170/2	1.4488	2	187~194/1	1.4614
3	190~193/2	1.4521	3	230~240/3	1.4614
4	180~185/1	1.4543	4	240~250/1.5	1.4630
5	207~210/0.8	1.4557	5	114~135/6×10 ⁻⁵ *	1.4640
R-O-(C ₂ H ₄ O) <i>n</i> H	mp		R-O-(C ₂ H ₄ O) <i>n</i> H	bp(°C/mmHg)	n_D^{20}
R=C ₁₆ H ₃₃ <i>n</i> =1	39.0~40.0	—	R=C ₉ H ₁₉ ·C ₆ H ₄ <i>n</i> =1	150~160/6	1.5135
2	39.5~41.0	—	2	185~215/7	1.5098
3	45.5~46.0	—	3	225~226/4	1.5042
4	33.5~34.0	—	4	215~236/1	1.5000
5	38.8~40.2	—	5	180~192/0.08**	1.4980

注) * 流下式分子蒸留装置の加熱面の温度

** ポット式分子蒸留装置で蒸留を行なった。温度は蒸発面の温度

した。また二成分混合物水溶液の表面張力を測り各単一エーテルの表面張力の値の間にはいることを認めた。

2 実 験

2.1 実験材料

実験に用いたモノからペンタまでのオキシエチレンエーテルはすべて著者ら¹²⁾ が合成したものでそれらの定数の一部を表-1 に示す。

2.2 実験

所定の濃度の各エーテル水溶液を作り、ペトリ皿に入れ、リングを液面から放しておいて 1 hr 放置して表面層を安定させてから du Noüy の表面張力計で測定を行ない、結果については Harkins および Jordan の補正を行なった^{13), 14)}。なお放置の際は容器にふたをして蒸発を防いだ。同一試料については上記操作を繰り返し行なった。また混合物水溶液の場合も混合してから 1 hr 放置して測定を行なった。また一部のラウリルエーテル水溶液については Ostwald の粘度計 (No. 2) を用いて相対粘度を測定した。

3 実験結果および考察

3.1 単一エーテルの表面張力

3.1.1 ラウリルエーテル

図-1 にその結果を示す。界面活性剤水溶液では CMC に相当する濃度を境とし、これ以上の濃度では表面張力はあまり変わらず、これ以下の濃度になると急に増加するのが普通である。ラウリルエーテルではエチレンオキシドの付加モル数が 3~5 (*n*=3~5) のものについては上記の傾向を示す曲線が得られ、この結果からはミセル形成が行なわれていると考えられるが *n*=1 と 2 は透明な溶液が得られるような低濃度でも、表面張力に関しては一般の界面活性剤のような傾向を示さず、ミセル形成の現象が見られないと考えられる。

なお *n*=1, 2 および 4 について粘度を測定したが、Vetter¹⁵⁾ および佐多ら¹⁶⁾ によれば界面活性剤溶液の相

対粘度は濃度の増加につれて大となり CMC において屈折が見られる。しかしこの点はあまり明りょうでないので佐多¹⁴⁾ は $(\eta_r - 1)/C$ (η_r : 相対粘度, *C*: 濃度 mol/l) と *C* の曲線を画くと CMC に相当する濃度で極小を示すことを報告している。著者の場合 η_r -*C* 曲線では判明しにくい $(\eta_r - 1)/C$ -*C* 曲線を画くと *n*=1 と 2 のものは極小が認められないが *n*=4 の場合、表面張力の結果から得られる CMC とかなり一致した濃度の点で極小が認められた。こ

れらの結果を図-2 に示す。

3.1.2 オレイルエーテル

図-3 にその結果を示す。*n*=1~5 の範囲ではすべて

図-1 ラウリルエーテルの表面張力 (25°C)

図-2 ラウリルエーテル水溶液の粘度

界面活性剤の曲線と同様な傾向を示し、*n*が増すほど表面張力の低下も大きい。これは親油基中に二重結合が存在し溶解性が大きいためと思われる。また *n*が大きくなると、1 から 5 までの範囲内では CMC に相当する濃度が少しづつではあるが減少しており、これは Becher⁹⁾ の報告と同じ傾向を示している。

3.1.3 ノニルフェニルエーテル

図-4 にその結果を示す。*n*=1~5 のいずれもオレイル

図-3 オレイルエーテルの表面張力 (25°C)

ルエーテルの場合と同様な曲線が得られた。また n が大きくなるほど表面張力も低下する。ノニルフェニルエーテルの場合は CMC を示す点が明らかに認められ、その濃度は n が大になるに従い小となっている。

図-4 ノニルフェニルエーテルの表面張力 (25°C)

3.1.4 セチルエーテル

表-2 にその結果を示すが $n=1\sim5$ の範囲では水に対する溶解性がきわめて小さく透明な水溶液が得にくい。したがって表中の値の多くは参考値に過ぎずこれらの結果から何の結論も得られないが $n=5$ については、他のエーテルのような曲線にやや近い傾向も認められ、 n が 6 あるいはそれ以上の場合に初めてミセル形成などの界面活性が現われるのではないかと考えられる。

表-2 セチルエーテル $[C_{16}H_{33}O(C_2H_4O)_nH]$ の表面張力 (25°C)

濃度 g/l	$n=1$	$n=2$	$n=3$	$n=4$	$n=5$
0.05	(35.9)*	(38.8)	(28.9)	(43.3)	(29.2)
0.01	(38.3)	(29.1)	(30.3)	(43.3)	(30.1)
0.005	(34.2)	(31.0)	(42.5)	(46.1)	(32.4)
0.003	(36.0)	(31.8)	(41.5)	(50.3)	33.0
0.001	(43.6)	(46.4)	(42.4)	51.3	34.4
0.0003	50.7	57.5	45.4	52.6	43.5
0.0001	52.7	60.6	52.1	59.4	61.6

注) * () 内は不均一分散

3.1.5 ラウリルおよびセチルエーテルの非水溶液の表面張力

以上の実験でラウリルエーテルの一部およびセチルエーテルはきわめて水に溶けにくいいため測定濃度では他の

エーテルとその表面張力を比較することができない。それゆえこれらのエーテルのよく溶ける溶剤としてエタノールおよびヘキサンを選び、これらに溶解させてその表面張力を測定した。表-3 にその結果を示す。表面張力の低下はほとんど認められず、したがって試料間および同一試料の濃度の違いによる差も認められなかった。

表-3 ラウリルおよびセチルエーテルの非水溶液の表面張力 (25°C)

(1) ラウリルエーテルの表面張力 (エタノール溶液)

$C_{12}H_{25}O(C_2H_4O)_nH$	0.1 g/l	0.05	0.01
$n=1$	20.4	20.5	20.4
2	20.9	21.0	21.0
3	20.9	21.1	21.1
4	20.8	21.1	21.0

(2) セチルエーテルの表面張力 (エタノール溶液)

$C_{16}H_{33}O(C_2H_4O)_nH$	0.1 g/l	0.05
$n=1$	21.2	21.3
2	21.3	21.3
3	21.3	21.2

(3) セチルエーテルの表面張力 (ヘキサン溶液)

n	0.5 g/l
1	17.4
5	17.5

3.2 二成分混合物水溶液の表面張力

3.2.1 二成分とも CMC を示す場合

いずれもその表面張力-濃度曲線が CMC を示するようなエーテルを混合した場合について実験を行なった。すなわちラウリル、オレイル、ノニルフェニルエーテルの $n=4$ のものを試料とし、各 0.03 g/l 濃度溶液を作り、容量で 1:4, 2:3, 3:2, 4:1 におのおの混ぜたものの表面張力を測定した。その結果は図-5 に示すとおりで混合物の表面張力はいずれの場合も各成分エーテルの表面張力の中間の値を示している。ラウリルエーテルとオレイルエーテルの混合の場合は前者による影響がかなり強く現われている。林ら¹⁷⁾ はオレイン酸ナトリウムと他の脂肪酸ナトリウムの混合物の表面張力の低下が、加えた脂肪酸ナトリウムのアルキル基の長さとの関係がある

図-5 二成分混合物水溶液の表面張力-1

ことを報告しているが、著者の場合なお数多くの実験を行わなければオキシエチレン鎖の長さが等しい場合同族疎水基の影響についての結論は得られない。オレイル-ノニルフェニル、ノニルフェニル-ラウリルの場合はほとんど予想計算値に近い値が得られた。

3.2.2 一成分が CMC を示す場合

つぎに表面張力-濃度曲線が CMC をかなり明確に示すエーテルと CMC を示さないもの、あるいはきわめて水に溶けにくいものとを混合した場合について実験を行なった。すなわち前者として $n=5$ のオレイルエーテルとノニルフェニルエーテルおよび比較的 CMC が明瞭でない $n=1$ のオレイルエーテルを選び後者として $n=1$ と 5 のセチルエーテルを選び、それらの組み合わせによる二成分混合物の表面張力を測定し、表面張力-濃度曲線が CMC を明らかに示すようになる混合比を求めた。それらの結果を図-6 から図-9 までに示す。

オキシエチレン鎖 1 個のオレイルおよびセチルエーテルの混合の場合を除き他の場合はいずれも界面活性なエーテルのみのときよりも表面張力は高く、CMC に相当

図-6 二成分混合物水溶液の表面張力-2

図-7 二成分混合物水溶液の表面張力-3

図-8 二成分混合物水溶液の表面張力-4

図-9 二成分混合物水溶液の表面張力-5

する濃度は小となっており、その界面活性は混合のために減少している。またオキシエチレン鎖が 1 のオレイルエーテルに比べ表面張力の低下能の大きい $n=5$ のオレイルエーテルでも $n=1$ のセチルエーテルと混合したときは、その曲線が明らかに CMC を示すのはオレイルエーテル：セチルエーテル=1:2 のときが限度でそれ以上セチルエーテルを加えると CMC は認められなくなる。この値は $n=1$ のオレイルエーテルと $n=1$ のセチルエーテルの混合の場合と同じで、この点に関してはオレイルエーテルの $n=1$ と 5 の間に大きな差はないことになる。一方 $n=5$ のセチルエーテルと $n=5$ のオレイルエーテルを混合した場合はオレイルエーテル：セチルエーテル=1:3 でかなり明瞭に CMC を示したが、これは明らかに $n=5$ のセチルエーテルが 3.1.4 に述べたように、わずかながらも CMC を示す傾向があるためと思われる。また $n=5$ のノニルフェニルエーテルと $n=5$ のセチルエーテルを混合したときは同じく 1:3 で CMC が認められた。参考までにさらにセチルエーテルの量を少なくし、1:2 の曲線を求めたところ、曲線の折れは鋭くなりまた表面張力の低下も著し

い。このことは中川らの結果とも一致する。したがってこのような混合物の水溶液が CMC を明かに示すためには、界面活性なエーテルの一定量に対し混合する界面活性のないエーテルの量に限度があり、それは後者の性質、ことに界面活性に関する性質によるとも考えられるがなお今後の実験にまつものである。

終わりにのぞみ本実験に関し終始御懇切なる御指導をいただいた慶応大学工学部教授阿部芳郎先生に深謝の意を表し、また実験に援助いただいた北里大学の石倉慶子氏に感謝するしである。

本報文の一部は昭和 38 年 11 月 6 日油化学研究発表会於名古屋、講演。

(昭和 39 年 2 月 11 日受理)

文 献

- 1) R. Baldacci, *Ann. Chim. (Roma)*, **40**, 358, 372 (1950)
- 2) A.N. Wrigley, F.D. Smith, A.J. Stirton, *J. Am. Oil Chemists' Soc.*, **34**, 39 (1957)
- 3) H. Lange, *Kolloid-Z.*, **103**, 9 (1959)
- 4) J. Stauff, J. Rasper, *Kolloid-Z.*, **151**, 148 (1957)
- 5) 中川, 栗山, 稲葉, 通, 日化, **77**, 1563 (1956)
- 6) M. Cohen, *Mémor. Serv. Chim. État (Paris)*, **37**, 85 (1952)
- 7) L. Hsiao, H.N. Dunning, P.B. Lorentz, *J. Phys. Chem.*, **60**, 657 (1956)
- 8) P. Becher, *J. Phys. Chem.*, **63**, 1675 (1959)
- 9) 石井, 草野, 斉藤, 工化, **61**, 180 (1958); 石井, 小川, 水谷, 工化, **64**, 1794 (1961)
- 10) R.L. Mayhew, R.C. Hyatt, *J. Am. Oil Chemists' Soc.*, **29**, 357 (1952)
- 11) 篠田, 山中, 木下, *J. Phys. Chem.*, **63**, 648 (1959)
- 12) 阿部, 渡辺, 工化, **66**, 1842 (1963)
- 13) W.D. Harkins, H.F. Jordan, *J. Am. Chem. Soc.*, **52**, 1751 (1930)
- 14) “実験化学講座”, Vol. 7, 14 (1951), 丸善
- 15) R.J. Vetter, *J. Phys. & Colloid Chem.*, **51**, 262 (1947)
- 16) N. SATA, K. CHŪJŌ, *Bull. Chem. Soc., Japan*, **26**, 177 (1953)
- 17) 林, 淵沢, 難波, 油化学, **6**, 208 (1957)

統計 (その 2)

わが国油脂用途別需要量 (会計年度)

(単位 t)

年 次	工業用	加工用	食 用 単 体	計	内需計	輸 出	総 計
昭和 33 年	298,700	79,900	242,640	322,540	621,240	107,980	729,220
” 34 年	300,950	104,920	248,320	353,240	654,190	116,630	770,820
” 35 年	322,230	107,220	306,650	413,870	736,100	119,240	855,340
” 36 年	311,880	122,770	349,670	472,440	784,320	124,200	908,520
” 37 年	383,130	82,450	375,350	457,800	840,930	121,830	962,760

(日本油脂工業会年報)

昭和38年マーガリン生産実績

(単位 t)

マ ー ガ リ ン	家 庭 用	24,048
	業 務 用	27,374
	計	51,422
シ ョ ー ト ニ ン グ		63,942
合 計		115,364

(日本油脂工業会年報)

(野中 正夫)