- 6) 御園生, 長, 大勝, 日化会第 19 年会講演予稿集 V, p, 201 (1966)
- 7) 浅尾, 日化会第 19 年会講演予稿集 V, p. 198 (1966)
- 8) 新宮, 岡崎, 喜多, 大西, 杣島, 中村, 久永, 石油学会第 5 回研究発表会講演要旨 (昭 37.9 月)
- 9) G.N. Koshel' *et al.*, *Zh. prikl. Khim.*, **31**, 2287 (1964)
- 10) 手塚, 石川, 金子, 神田, 早川, 石油学会誌, **9** (4), 264 (1966)
- 11) C.D. Wagner *et al.*, *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.*, **19**, 976 (1947)
- 12) 石川, 手塚, 早川, 神田, 金子, 藤原, 工化誌, **67** (9), 1386 (1964)

含ケイ素界面活性物質の合成とその性質 (第 1 報)

4,4,6,6-テトラメチル-4,6-ジシルヘプタノールの エチレンオキシド付加物質の合成とその性質

寺田 興・氏家俊明・山本悟而・小林正久

サンスター歯磨株式会社研究所 (大阪府高槻市芥川)

Synthesis and Properties of Surface-Active Compounds Containing Silicon Atoms. I.

Synthesis and Properties of Ethyleneoxide-Adducts of 4,4,6,6-Tetramethyl-4,6-disilheptanol

Kō TERADA, Toshiaki UJIKE, Noriyuki YAMAMOTO and Masahisa KOBAYASHI
Research Laboratory, Sunstar Dentifrice Co., Ltd. (Akutagawa, Takatsuki-shi, Osaka-fu)

Among the surface-active compounds containing silicon atoms in the hydrophobic group being widely studied recently, methylsiloxane-oxyalkylene copolymers are reported to have very excellent surface activity. But study on surfactants containing polysilomethylene group has never been reported yet. The authors synthesized such compounds and investigated their physical properties to examine the difference of property between silicon-oxygen bond and silicon-carbon bond and the effect of substitution of carbons in the alkyl chain by silicons.

Syntheses were carried out as follow;

4,4,6,6-Tetramethyl-4,6-disilheptanol was prepared by the reaction of ethylene oxide with the Grignard reagent of 4,4,6,6-tetramethyl-4,6-disilpentyl chloride obtained by the reaction of trimethylsilylmethyl lithium with chloromethyl-dimethylchlorosilane.

Ethyleneoxide-adducts of this disilheptanol were obtained by the usual addition reaction with potassium hydroxide catalyst.

Surface tension, wetting power, dispersing power on carbon black in benzene and foaming power of the aqueous solution of the adducts were determined, and it was found that some gave low surface tension at 0.1% and 1.0% solution and good foaming power.

But dispersing power on carbon black in benzene and wetting ability to polyvinyl chloride were less.

These silomethylene-type compounds were inferior to siloxane-type compound in lowering surface tension and wetting power.

In conclusion, siloxane bond is more efficient in lowering surface energy than silomethylene bond, and the effect of substitution of only two carbons in the alkyl chain by silicons is not evident.

1 緒 言

近時含金属界面活性剤に関する研究が盛んになり、い

くつかの報文や特許が出されている。それらの中には殺菌、消毒剤として有用であるといわれる $M^{n+}[N \cdot R \cdot (C_2H_4O)_p H \cdot (C_2H_4O)_q H]_n \cdot nX^{1-}$ (M は種々の金属, X

はハロゲン)のような型の金属錯化合物に関する特許もあるが、一方ケイ素のような炭素同族元素を含む界面活性剤に関するものが多くみられる。たとえば、

$CH_3Si[OSi(CH_3)_2]_xOSi(CH_3)_2(CH_2)_3O(C_2H_4O)_nCH_3$ ⁴⁾ などが報告されており、これらのあるものは、有機溶媒中で無機顔料に対してすぐれた分散力を持ち、またあるものはウレタンホーム工業においてアワの安定化に優秀な性能を持っているといわれ、炭化水素基を疎水基として有する従来の典型的な界面活性剤にない特徴を有しているようである。とくにポリメチルシロキサン-エチレンオキシド共重合物はすぐれた表面張力低下能や、シリコン化合物に対する乳化力がすぐれているなど、シリコン化学の発展と相まって実用の点からも期待が持たれるのである。このほか含ケイ素界面活性物質としては、炭化水素主鎖中にケイ素を含有する型のものが考えられるが、これについてはケイ素 1 個のみを鎖端に含む化合物についての特許があるだけで、アルキル主鎖中に多くのケイ素を保有したものについてはいまだ報告されていない。著者らはこのようなポリシルメチレン型の非イオン界面活性剤を合成し、シロキサン結合とシルメチレン結合の相異、あるいはアルキル鎖中炭素のケイ素による置換が界面活性に及ぼす影響について検討する目的を持って研究を行なった。まずケイ素 2 個を含む 4,4,6,6-テトラメチル-4,6-ジシルヘプタノールのエチレンオキシド付加物を合成し、その界面活性を調べたので報告する。

2 合 成

合成順序を反応式で示すと下記のとおりである。なおジシルペンチルクロリドまでの合成は文献に従った。

2.1 試 薬

トリメチルクロルシランは信越化学工業のボンベ入りのものを一回蒸留して用いた。沸点 58.0°C。

臭化メチルは、久野島化学工業製クン蒸剤「メチプロン」をガス状で使用した。

エーテル、テトラヒドロフラン (THF) は試薬一級品

を金属ナトリウムで脱水し、*n*-ペンタンは濃硫酸で不飽和化合物を完全に除いたのち蒸留し (沸点 37.0~37.5°C) ナトリウムで脱水した。

2.2 実験および結果

2.2.1 クロルメチルジメチルクロルシランの合成⁵⁾

500 ml 三ツ口フラスコ中のトリメチルクロルシラン 440 g を 40 W 紫外線ランプで照射し、これに乾燥塩素ガス 250 g を室温で吹き込み、生成物を分留し 165 g の目的物を得た。沸点 115°C (文献値 115°C)。

2.2.2 クロルメチルトリメチルシランの合成⁶⁾ マグネシウム 18 g (0.75 グラム原子) 調と臭化メチルより製した臭化メチルマグネシウムのエーテル溶液に、クロルメチルジメチルクロルシラン 96 g (0.70 mol) を約 2 hr で加え、さらに 8 hr 還流下にかきまぜ、加水分解後炭酸カリウムで脱水し分留に付す。沸点 98~99°C (文献値 97.1°C/734 mmHg)。収量 70.4 g。

2.2.3 4,4,6,6-テトラメチル-4,6-ジシルペンチルクロリドの合成⁷⁾ 三ツ口フラスコに *n*-ペンタン 300 ml と金属リチウムハク 4.2 g (0.6 グラム原子) を入れ、これにクロルメチルトリメチルシラン 42 g (0.3 mol) を還流かきまぜ下で滴下する。滴下終了後さらに 10 hr 還流を続け、後冷却する。これにクロルメチルジメチルクロルシラン 35 g (0.25 mol) を添加し 8 hr 還流を行なったのち、加水分解、脱水して分留に付した。収量 34 g, 沸点 57°C/6 mmHg (文献値 141°C/200 mmHg)。

2.2.4 4,4,6,6-テトラメチル-4,6-ジシルヘプタノールの合成 500 ml 三ツ口フラスコに 5.5 g のマグネシウム屑と 120 ml の THF を入れ、これにヨウ素一片とジシルペンチルクロリドの THF 溶液数滴を加えて加熱する。約 5 min 後に反応が開始し、その後は加熱を止めて残りの塩化物溶液を 2 hr を要して添加する。さらに 5 hr かきまぜたのち氷冷し、乾燥エチレンオキシドガス 18 g を液面下に吹き込み、室温で 2 日間、さらに還流下に 2 日間かきまぜたのち 10% 塩酸、ついで飽和食塩水で処理し、脱水後分留して 11.3 g の目的物を得た。沸点 93°C/4 mmHg, Nessler 試薬によるアルコール性水酸基テストは陽性であった。赤外線吸収スペクトルでは 3,450 cm⁻¹, 1,300 cm⁻¹, 1,050 cm⁻¹ におおのアルコールの吸収が、1,260 cm⁻¹, 835 cm⁻¹ にケイ素-メチル基結合の吸収が、775 cm⁻¹ にケイ素-炭素の吸収がみられた (Fig.-1)。元素分析の結果は、H=11.78% (計算値 11.76%), C=52.42% (計算値 52.94%) であった。

2.2.5 エチレンオキシドの付加 水酸化カリウムを触媒として常圧下、120~140°C で反応を行なった。エチレンオキシド付加モル数は反応物の重量増加によって決めた。結果を Table-1 に示す。Fig.-2 にはエチレンオキシド 9.3 mol 付加物の赤外線吸収スペクトルを示

す。普通のアルコール-ポリエチレンオキシド付加物と同様の吸収を示し、各Si-Cの特性吸収がみられる。

Table-1 Results of addition reactions.

No.	Alcohol sampled		KOH (g)	E.O.* reacted		n^{**}	Yield (g)
	(g)	(mole)		(g)	(mol)		
1	2.78	0.014	0.09	3.80	0.086	6.16	6.6
2	2.25	0.011	0.09	4.51	0.102	9.30	4.5
3	1.72	0.008	0.07	5.57	0.126	15.0	7.4
4	2.56	0.013	0.10	11.2	0.256	20.3	13.9
5	1.20	0.006	0.05	8.32	0.189	32.1	9.6

* Ethylene oxide

** Average number of ethylene oxide added.

3 表面活性能

3.1 実験および結果

3.1.1 表面張力 de Nouy の表面張力計を用いて

Fig-1 IR spectra of 4,4,6,6-tetramethyl-4,6-disilheptanol : $(CH_3)_3SiCH_2Si(CH_3)_2CH_2CH_2CH_2OH$.

Fig-2 IR spectra of ethyleneoxide-adduct of disilheptanol : $(CH_3)_3SiCH_2Si(CH_3)_2CH_2CH_2CH_2O(C_2H_4O)_nH$.

1.0, 0.1, 0.01% 水溶液の表面張力を測定した。なお比較のために市販の非イオン界面活性剤2種を加えた。結果を **Table-2** に示す。

Table-2 Surface tension of aqueous solutions at 17°C (dyne/cm).

Sample	Concentration	1.0%	0.1%	0.01%
No. 1 (6.2 mol adduct)		26.4	26.8	32.9
No. 2 (9.3 mol adduct)		28.9	30.5	44.4
No. 3 (15.0 mol adduct)		32.7	37.0	48.0
No. 4 (20.3 mol adduct)		35.0	41.9	52.7
No. 5 (32.1 mol adduct)		38.2	47.1	57.1
Triton X-100*		31.2	31.2	34.7
Nonipol-75**		29.5	30.7	30.7

* Rohm & Hass Co., Octylphenoxy-polyethoxyethanol

** Sanyo Chemical Industry Co., Nonylphenoxy-polyethoxyethanol

3.1.2 湿潤力 湿潤力の一つとしてポリ塩化ビニルに対する湿潤力を調べた。測定法は清浄にしたポリ塩化ビニルシート上に、純水滴および1.0%試料溶液の各0.02 mlを置き、水滴の3 min後の直径を測定して、湿潤力Wを次式のように表わした。

$$W = \frac{R}{R_0} \times 100 :$$

Rは試料液滴の直径、 R_0 は純水滴の直径で、 $R_0=6.0$ mmであった。結果を **Table-3** に示す。

Table-3 Wetting ability to polyvinylchloride

Sample	R (mm)	W (%)
No. 1	11.0	183
No. 2	8.5	142
No. 3	8.4	140
No. 4	7.8	130
No. 5	7.5	126
Triton X-100	9.8	146
Nonipol-75	9.5	144

3.1.3 ベンゼン中のカーボンブラックに対する分散力 有機溶媒中での分散力を検討するため、ベンゼン中のカーボンブラックに対する分散力を試験した。1.0% 界面活性剤のベンゼン溶液 20 ml とカーボンブラック(減圧 60°C で 5 hr 乾燥)注) 20 ml をスリ共セン付き試験管にとり、手で 100 回振とうしたのち 28°C の恒温ソウにつける。30 min 後に上層液 0.5 ml を

注) 玉川圧縮 C 級カーボン

Table-4 Dispersing power on carbon black in benzene at 28°C.

Sample	R (%)	R ₀ -R (%)
No. 1	72.2	24.5
No. 2	75.0	21.7
No. 3	88.8	7.9
No. 4	86.8	9.1
Triton X-100	77.6	19.1
Nonipol-75	72.9	23.8

R is reflectance

R₀ is initial reflectance : 96.7%

注射器に取り、ロ紙上に流し、その反射率を測定した。結果を **Table-4** に示す。

3・1・4 起ホウ力
0.25, 0.10, 0.025, 0.010 %の各濃度の水溶液の起ホウ力を、Ross-Miles 試験器で測定した。なお測定は 30 sec および 3 min 後の 2 点で行なった。結果を **Table-5** に

Table-5 Foam height at 40°C (mm).

Sample	Conc.		0.25%		0.10%		0.025%		0.010%	
	Time (sec)									
	30	180	30	180	30	180	30	180	30	180
No. 1	185	177	133	126	97	85	24	22		
No. 2	190	177	172	150	107	100	27	24		
No. 3	187	169	148	130	80	67	27	22		
No. 4	187	155	125	115	74	55	15	13		
Triton x-100	198	177	120	113	74	68	19	17		
Nonipol-75	47	42	20	15	21	18	17	16		

示す。

3・1・5 曇り点 常法により 1.0% 溶液にて曇り点を測定した。No.1 : 67°C, No. 2 : 97°C, エチレンオキシド付加モル数 15 以上のものは曇り点が 100°C 以上であった。

3・2 考察

表面張力は **Table-2** のようにエチレンオキシド 6.2 mol 付加の (No. 1) ものが最も小さく、付加モル数が増加するとともに表面張力値は直線的に増大する (各濃度において付加モル数に対して表面張力値をプロットすると直線が得られる)。No. 1, 2 は高濃度 (1.0% および 0.1%) においては、市販の Triton X-100 や Nonipol-75 より表面張力低下能は大きい、低濃度では後者 2 種に劣る。また Bailly⁴⁾ らによるとシロキサン-エチレンオキシド共重合物、

において、 $n=5.5$ の場合 1.0% 水溶液の表面張力値は 24.0 dyne/cm, 0.1% で 23.5 dyne/cm, $n=16.3$ の場合のおおの 22.6, 21.7 dyne/cm となっているが、これらと比較するとシルメチレンを含むものは表面張力低下能が小さい。これはシロキサン結合とシルメチレン結合の表面エネルギー低下に与える寄与が異なるためではないかと考えられるが、さらに多ケイ素系についての検討が必要である。ポリ塩化ビニルシートに対する湿潤力およびベンゼン中のカーボンブラックに対する分散力は (**Table-3, 4**) おおの湿潤力、分散力の一例に過ぎないが、No. 1 が最もすぐれており、市販品二種よりよい結果が得られている。しかし、エチレンオキシド付加モル数が増すとともに悪くなっている。起ホウ力は濃度 0.25% においてはほとんど付加モル数に関係なく同等であり、Triton X-100 とほぼ等しいが、低濃度においては No. 2 が最も大きく表面張力、湿潤力などとは異なった傾向を示す。このようにアルキル主鎖中の炭素二個のみをケイ素で置換したものではありません。また二ケイ素系に関する限りシロキサン型化合物に比べて表面活性は小さいようである。

ケイ素の置換数をさらに多くしたものに關しては今後の検討に待たねばならないが、そのような多ケイ素系において興味ある特性が期待される。

(昭和 41 年 8 月 6 日受理)

文 献

- 1) 特許公告 No. 3740, 昭和 33 年 5 月 14 日
- 2) 特許公告 No. 4204, 昭和 35 年 4 月 25 日
No.15767, 昭和 36 年 9 月 8 日
- 3) 目黒, 第 4 回世界界面活性剤会議 (ブラスセル) (1964)
- 4) D.L. Bailly, 第 4 回世界界面活性剤会議 (1964)
- 5) R.H. Krieble, J.R. Elliott, *J. Am. Chem. Soc.*, **67**, 1810 (1945)
- 6) F.C. Whitmore, L.H. Sommer, *J. Am. Chem. Soc.*, **69**, 1976 (1947)
- 7) L.H. Sommer, F.A. Mitch, *J. Am. Chem. Soc.*, **71**, 2746 (1949)

正 誤 表

第 15 巻, 第 8 号, 製品と技術中, つぎの誤りがございましたので訂正および申し上げます。

p. 430 タイトルの顔料分散は顔料分散に,

p. 430 左 17 行 ○T-17 は ○T-75 に訂正。