α -アルキル α' -オキシエチルおよび-オキシプロピル グリセリルジエーテルの合成とそれらの界面活性

渡 辺 昭 一 郎・斎 藤 賢・篠 島 敏 子

北里大学 (東京都港区芝白金三光町)

The Studies on Several α -Alkyl α' -hydroxyethyl and -Hydroxypropyl Glyceryl Diethers

Shōichirō WATANABE, Masaru SAITŌ and Toshiko SHINOZIMA

Kitasato University (Shiba-Shirokane-Sankō-chō, Minato-ku, Tokyo)

The present paper deals with synthesis of the diethers with two hydroxy groups and their surface activities.

Hydroxyethyl and hydroxypropyl chlorohydrin ethers were obtained by the addition of epichlorohydrin to ethylene glycol and propylene glycol in the presence of stannic chloride (yield 95%). From these ethers and potassium alcoholates, the diethers with two hydroxy groups or α -alkyl α' -hydroxyethyl (propyl) glyceryl diethers (alkyl; octyl, 2-ethylhexyl, decyl, dodecyl, tetradecyl, hexadecyl and 2-hexyldecyl) were obtained, and their purities were confirmed by elementary analysis, IR analysis and OH values.

The surface tensions of aqueous solutions of these diethers were determined by the du Noüy's method and it was observed that the cmc of α -octyl and α -decyl diethers are higher than those of monohydroxy ethers (hydroxypropoxyethyl) octyl and decyl ethers). And in the solutions of α -dodecyl and α -tetradecyl diethers, the cmc was observed which were not observed in the solutions of monohydroxy ethers with same alkyl groups. Then, dispersing power of carbon black in water, penetrating power into the fabric and emulsifying power for kerosine or rape seed oil and water systems were examined for α -octyl and α -2-ethylhexyl diethers and hydroxyethoxyethyl octyl ether. α -Octyl diether had a little higher dispersing power, than the other two ethers however, this was much lower than that of commercial nonylphenyl ether with 10 moles of ethylene oxide. As for the penetrating power, there is little difference between di- and mono-hydroxy ethers. The emulsifying power of 2-ethylhexyl ether is much more excellent, especially for kerosine and water system, than that of monohydroxy ether.

1 緒 言

一定の長さのオキシエチレン鎖 (1~5 mol) を有する低重合ポリオキシエチレンアルキル (C_{14} , C_{16} , $C_{18:1}$, ノニルフェニル) エーテルの合成ならびにそれらの水溶液の表面張力についてはすでに報告^{1),2)}したが, これらのエーテルのうち, C_{14} および $C_{18:1}$ のものはそれぞれオキシエチレン鎖が3および1 mol のものでも水溶液中でミセルを形成するものと思われるが, C_{16} の場合はオキシエチレン鎖が5のエーテルでもミセル形成が起こらないように思われる。オキシエチレン鎖を長くして親水性を強くする代わりに, さらに水酸基を1個導入してジオ

キシエーテルとした場合, この水酸基の増加が界面活性に及ぼす影響を調べる目的をもって α -アルキル α' -オキシアルキルグリセリルジエーテルを合成し, それらの界面活性に関する二, 三の性質を調べた。なお, これらのエーテルからは, エチレンオキシドの付加により2鎖の親水性原子団を持つポリエーテルが誘導されうる。

2個の水酸基を持つものとして篠田ら³⁾は α -, β -ジオキシプロピルアルキルエーテルを得ており, また2個の官能基を持つほかの例として, Kluge ら⁴⁾は 2-オキシ-3-アシルオキシプロパンスルホン酸を作り, これが相当する 3-アシルオキシプロパンスルホン酸塩よりも水溶性の低いことを指摘している。桑村⁵⁾ および 新谷⁶⁾ もプ

ロパンスルホン酸などについて同様な事実を認め、それは水酸基とスルホン酸イオン間の水素結合により親水部の水和性が低下しているためと推定している。

一方、桑村はエピクロルヒドリンを連結基とする界面活性剤についてきわめて広範囲にわたる詳細な研究を行っており、アルコールとエピクロルヒドリンとの反応により、アルキルクロルヒドリンエーテルやグリシジルエーテルなどの合成についても報告している^{7),8)}。

著者らはこの報告に基づき、エピクロルヒドリンとエチレングリコールまたはプロピレングリコールからオキシエチルまたはオキシプロピルクロルヒドリンエーテル(以下、それぞれ IE または IP にて表わす)を作り、これと *n*-オクタノール、2-エチルヘキサノール、*n*-デカノール、*n*-ドデカノール、*n*-テトラデカノール、*n*-ヘキサデカノールおよび 2-ヘキシルデカノールのカリウムアルコールとを反応させて、それぞれ α -アルキル- α' -オキシエチル または α' -オキシプロピルグリセリルジエーテル(以下、それぞれ IIE-C₈, IIE-C₈', …… , IIP-C₈, IIP-C₈' …… にて表わす)を得た。これらについては元素分析、赤外線吸収スペクトルの測定、水酸基価の測定結果から純粋であることが認められた。

さらに表面張力、分散力、浸透力、乳化力について、相当するモノオキシエーテルと比較し、2個の水酸基がこれらの界面活性に及ぼす影響について調べた。

なお、以上のグリセリルジエーテルの合成における反応式はつぎのとおりである。

2 実 験

2.1 実験材料

エピクロルヒドリンは市販一級品を分留塔を用いて蒸留し、bp 115~6°C の留分を、エチレングリコールおよびプロピレングリコールは減圧下に蒸留して bp 64~5°C/2 mmHg および 69~70°C/4 mmHg の留分を用いた。触媒として用いた四塩化スズは、スズハクを加えて蒸留し bp 113~4°C の留分をとった。またアルコールは市販品を高さ 40 cm の電熱式充テン塔を用いて分留し、GLC にて純粋と思われる留分を用いた。それらの

Table-1 Properties of alcohols.

Alcohols	bp (°C/mmHg)	mp (Lit.)	n_D^{20}	OH V. (Calc.)
<i>n</i> -Octanol	62/3	—	1.4305	433(431)
2-Ethylhexanol	184~5/760	—	1.4311	429(431)
<i>n</i> -Decanol	99~102/4	—	1.4357	357(355)
<i>n</i> -Dodecanol	95/2	23.0 (24.0)	—	299(301)
<i>n</i> -Tetradecanol	99~100/1.5	37.0-37.5 (37.9)	—	265(262)
<i>n</i> -Hexadecanol	123~4/1	48.0-49.0 (49.3)	—	235(231)
2-Hexyldecanol	134~5/3	—	—	231(231)

定数を Table-1 に示す。

2.2 実験

2.2.1 オキシエチル および オキシプロピルクロルヒドリンエーテル (IE および IP) の合成

かくはん装置、還流冷却器、温度計をつけた三ツ口フラスコに 3~5 mol のエチレングリコールまたはプロピレングリコールを入れ 0.006~0.01 mol の四塩化スズを加えて激しくかくはんして完全に溶解させる。つぎに 1mol のエピクロルヒドリンを数回に分けて加える。油浴を用いてフラスコを加熱し、20~30 min でフラスコ内の温度を 100°C まで上げ、さらに 110~180°C まで加熱して 1~2 hr 反応を続ける。反応終了後室温まで冷却したのち 50% 炭酸カリウム水溶液を加えて四塩化スズを分解し、無水硫酸ナトリウムを加えて一夜放置して乾燥、ろ過してから減圧蒸留を行なって過剰のグリコールを除き、ついで求める IE と IP を得る。これらは数回蒸留を繰り返して精製を行なった。

2.2.2 α -アルキル α' -オキシエチルおよび-オキシプロピルグリセリルジエーテル (IIE および IIP) の合成

かくはん装置、還流冷却器、温度計および窒素導入管をつけた四ツ口フラスコに *n*-オクタノール、2-エチルヘキサノール、*n*-デカノール、*n*-ドデカノール、*n*-テトラデカノール、*n*-ヘキサデカノールまたは 2-ヘキシルデカノールを入れ、窒素気流中でかくはんしながら 1/3 当量の金属カリウムを加え、油浴を用いてフラスコ内の温度を約 130°C まで徐々に上げる。カリウムが消失し、水素の気ホウが出なくなるまで加熱かくはんを続ける。これに要する時間は約 4~5 hr である。つぎに 2.2.1 に述べたようにして得た IE または IP をカリウムに対して当量加え、150~180°C で 3~4 hr 加熱反応を行なう。生じた塩化カリウムをろ過して除き、減圧蒸留を繰り返して行なって目的の IIE と IIP を得た。なお、室温で固体のものについては、留分をエタノールを用いて再結晶を行なった。

2.2.3 α -アルキル α' -オキシエチルおよび-オキシプロピルグリセリルジエーテルの界面活性の測定

上記のようにして得た IIE と IIP につき、いくぶんの

界面活性を調べた。すなわち表面張力については、既報²⁾の方法により、また分散力、乳化力、浸透力については、植崎らの方法^{9), 10)}を基として測定を行なった。

1) 表面張力 所定の濃度の各水溶液を作り、ペトリ皿に入れ表面層を安定化するために約 1 hr 静置してから du Noüy の表面張力計で測定を行なった。

2) 分散力 炭素末 50 mg を内容 30 ml の目盛付き共セン試験管にとり、これに試料水溶液 20 ml をピペットを用いて加える。30±1°C の水浴中に 30 min 静置したのち 20 回振とうを行ない、さらに 30±1°C の水浴

Table-2 Reaction conditions and results of the addition of epichlorohydrin (ECH) to ethylene glycol (EG).

ECH/EG (mol)	SnCl ₄ (mol)	Reaction temp. (°C)	Reaction time (hr)	Yield (%) [*]
1 : 5	0.01	150	2	70
1 : 5	0.01	130	2	95
1 : 5	0.006	180	2	74
1 : 3	0.01	110	1	78
1 : 3	0.006	180	2	79

^{*} The yield of a crude fraction.

Table-3 Preparation of hydroxyalkyl chlorohydrin ethers.

Alkyl	bp (°C/ mmHg)	n_D^{20}	Elementary analysis (%)						OH V. (calc.)
			Found.			Calc.			
			C	H	Cl	C	H	Cl	
Ethyl	130/4	1.4652	38.9	7.5	22.1	38.3	7.2	22.5	722(725)
Propyl	123~6/2	1.4666	42.6	7.8	20.5	42.7	7.7	21.1	663(666)

I : Hydroxyethyl chlorohydrin ether
II : α -n-Octyl- α' -hydroxyethyl glyceryl diether

Fig.-1 IR spectras of hydroxyalkyl chlorohydrin ether and α -alkyl α' -hydroxyalkyl glyceryl diether.

Table-4 Preparation of α -alkyl α' -hydroxyethyl glyceryl diethers.

Alkyl	bp (°C/ mmHg)	mp (°C)	OH V. (calc.)	n_D^{20}	Elementary analysis (%)				Yield (%)
					Found.		Calc.		
					C	H	C	H	
<i>n</i> -Octyl	185/3	—	449(452)	1.4540	62.3	10.7	62.9	11.3	35
2-Ethylhexyl	164~5/1.5	—	449(452)	1.4543	61.6	10.5	62.9	11.3	40
<i>n</i> -Decyl	186/2	—	404(407)	1.4563	63.1	11.6	65.2	11.6	45
<i>n</i> -Dodecyl	204/3	22.0~23.0	366(369)	—	66.2	11.6	66.9	12.1	37
<i>n</i> -Tetradecyl	216/2.5	30.0~31.0	333(338)	—	68.4	12.0	68.6	12.3	41
<i>n</i> -Hexadecyl	210~1/1	41.5~42.5	308(311)	—	70.2	12.2	70.0	12.2	40
2-Hexyldecyl	181/0.3	—	315(311)	1.4598	70.0	12.1	70.0	12.2	43

中に 2 hr 静置する。つぎに 2 ml のホールピペットの先を液面から 5 ml の目盛線まで入れ、この部分から 2 ml を取り出し、さらに水 25 ml を加えたものにつき、445 μ における透過度を測定し、水の場合を 100 として計算し分散力を示す値とした。

3) 浸透力 フェルトの小片 (2.0 cm×2.0 cm, 厚さ 0.14 cm, 0.097±0.002 g) と帆布の小片 (2.0 cm×2.0 cm, 0.210±0.004 g) を用い、30±1°C の試料水溶液の表面にこれらの小片をおき、自然沈降法により沈み始めるまでの時間を測定した。

4) 乳化力 内容 30 ml の目盛付き共セン試験管に試料水溶液 5 ml と、ナタネ油または市販燈油 5 ml を加え、70±1°C の水浴中に 5 min おいてから 15 回振とうし、90±1°C の水浴に入れ、ただちに分離油層、乳化層、分離水層の各厚みを測定し、これを約 20 min にわたり 1 min ごとに測定した。

3 実験結果および考察

3.1 オキシエチル および オキシプロピルクロロヒドリンエーテルの合成

エチレングリコールとエピクロロヒドリンの反応について、反応温度やグリコール対クロロヒドリンの混合比などを変えて実験を行ない、収率の良い条件を検討した。その結果を **Table-2** に示す。四塩化スズを触媒として用いると、クロロヒドリンの重合反応がそれほど進まないが、クロロヒドリン対グリコールの比が 1 : 3 の場合には重合が多少行なわれ収率が低下する。この傾向は反応温度についてもみられるが、180°C の高温では重合がいくらか行なわれやすくなるものと思われる。なお、これらの収率のやや低い場合には、減圧蒸留において残留が増加している。また濃硫酸を触媒として用いたが、このときはグリコールの量を 8 倍以上にふやさないと重合の進行が著しく、収率もきわめて低くなる。

精製したエーテルについての元素分析値などを **Table-3** に、また赤外線吸収スペクトルの一例を **Fig.-1** に示す。

Table-5 Preparation of α -alkyl α' -hydroxypropyl glyceryl diethers.

Alkyl	bp (°C/ mmHg)	mp (°C)	OH V. (Calc.)	n_D^{20}	Elementary analysis (%)				Yield (%)
					Found.		Calc.		
					C	H	C	H	
<i>n</i> -Octyl	170/1	—	429(429)	1.4514	63.4	11.1	64.2	11.4	30
2-Ethylhexyl	164/1.5	—	427(429)	1.4520	62.8	10.8	64.2	11.4	32
<i>n</i> -Decyl	188/2	—	381(384)	1.4538	66.0	11.4	66.2	11.7	39
<i>n</i> -Dodecyl	206~7/2	30.7~31.1	347(353)	—	68.0	11.6	68.0	11.9	32
<i>n</i> -Tetradecyl	215/1	35.5~36.0	330(324)	—	69.1	12.0	69.3	12.1	35
<i>n</i> -Hexadecyl	230~1/1.5	40.7~41.5	299(299)	—	70.3	12.1	70.6	12.3	31
2-Hexyldecyl	201/1	—	299(299)	1.4590	69.5	11.9	70.6	12.3	26

3.2 α -アルキル α' -オキシエチル および-オキシプロピルグリセリルジエテルの合成

2.2.2 のようにして得た各 II E および II P の性質ならびに元素分析値を **Table-4, 5** に示す。なお赤外線吸収スペクトルは、いずれも同様な結果を示したので **Fig.-1** にその一例を上げる。

これらの結果から、得られた物質がほとんど純粋であることが認められた。

3.3 α -アルキル- α' -オキシエチル および-オキシプロピルグリセリルジエテルの界面活性

3.3.1 表面張力

水にほとんど溶けない II E- C_{16} , C_{16}' , II P- C_{16} , C_{16}' を除いて、各水溶液の表面張力を測定し、Harkins と Jordan の補正¹¹⁾を行ない、濃度に対して得られた曲線を **Fig.-3, 4** に示す。これらのエーテルと構造が類似しているモノオキシエーテルとして、*n*-オクチル、*n*-デシルおよび *n*-ドデシルをアルキル基に持つオキシプロポキシエチルアルキルエーテル水溶液について行なった実験結果¹²⁾と比較すると、表面張力-濃度曲線から予想される cmc の値が、モノオキシエーテルの場合、 C_8 では約 5×10^{-4} mol/l, C_{10} では 10^{-4} mol/l であり、 C_{12} では認められなかった。ジオキシエーテルでは、 C_8 , C_{10} のいずれも 10^{-3} mol/l 前後であり、また C_{12} , C_{14} も低い濃度ではあるが cmc が認められ、このことから、ジオキシエーテルでは C_{12} , C_{14} のいずれもミセル形成が考えられる。なお同じアルキル基を持つ II E と II P の間には、大きな差は認められなかった。

以上の結果から 2 個の水酸基の影響が明らかに認められ、親水性の増加とともにミセル形成の因となっているものと思われる。

3.3.2 分散力

表面張力測定の結果から考え、比較的水溶性の大きい II E- C_8 と II E- C_8' について実験を行なった。なお比較のためにモノオキシエーテルとしてオキシエトキシエチル-*n*-オクチルエーテル(既法¹⁾)の方法により合成したものを、また市販のポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル(エチレンオキシド平均付加モル数が 10 mol のもの)を選び同様な測定を行なった。これらの結果を

Table-6 に示す。

市販品を除き、 10^{-3} mol/l の濃度ではいずれもほとんど分散力を示さないが、 10^{-2} mol/l では、モノオキシエーテルに比べ、II E- C_8 がやや大きい分散力を示している。

3.3.3 浸透力

各小片が沈降し始めるまでの時間を sec で示した結果が

Fig.-2 Surface tension of the aqueous solutions of α -alkyl- α' -hydroxyethyl glyceryl diethers.

Fig.-3 Surface tension of the aqueous solutions of α -alkyl- α' -hydroxypropyl glyceryl diethers.

Table-6 Dispersing power on carbon black in water.

Samples Conc. (mol/l)	II E-C ₈	II E-C ₈ '	C ₈ H ₁₇ O· (C ₂ H ₄ O) ₂ H	NP-10*
10 ⁻²	78.2	86.4	88.2	5.2
10 ⁻³	92.6	92.3	94.1	13.6

* Commercial nonylphenyl ether with 10 moles of ethylene oxide.

Table-7 Penetrating power (sec).

Sample	Cotton				Felt			
	Concentration (mol/l)							
	10 ⁻³	3×10 ⁻³	6×10 ⁻³	10 ⁻²	10 ⁻³	3×10 ⁻³	6×10 ⁻³	10 ⁻²
II E-C ₈	*	697.0	7.5	4.1	*	28.3	2.6	2.5
II E-C ₈ '	*	*	142.4	6.3	*	94.9	6.5	2.5
II P-C ₈	—	159.0	5.5	—	—	4.3	2.4	—
II P-C ₈ '	—	*	28.7	—	—	64.0	3.1	—
C ₈ H ₁₇ O· (C ₂ H ₄ O) ₂ H	*	804.0	5.9	5.3	*	9.8	2.5	2.3
NP-10	188.0	32.3	8.7	5.5	6.3	4.0	3.8	—

* Over 20 minutes.

Table-7 である。同じアルキル基を持ったものについては II P の方がやや大きな浸透性を示している。また II E, II P とも C₈ の方が C₈' よりもかなり大きな浸透力を持つことが認められる。これは分枝のエチル基の有無によるためとも予想されるが、なお検討しなければならない。α-アルキル基として C₈ の場合について行なった実験範囲内ではジオキシエーテルとモノオキシエーテルとの間にはとくに著しい差が認められず、むしろ上記のようにアルキル基における分枝の有無の場合に著しい差があった。また 10⁻³ mol/l の濃度では浸透力は急に低下し、比較することはできなかったが、6×10⁻³ mol/l 以上の濃度では、II E-C₈' と II P-C₈' を除けば、ジオキシエーテル試料は市販品 NP-10 を含めた比較標準試料と同程度の浸透力を持つことが認められた。

3・3・4 乳化力

3・3・3 の場合と同様に、α-アルキル基の炭素数が 8 個のものについて行なった実験結果を **Fig.-4, 5** に示す。図より明らかなように、ナタネ油、燈油のいずれの場合にもジオキシエーテルの方が大きな乳化性を示しており、とくに燈油に対する場合それが著しい。また II E-C₈' の方が II E-C₈ よりも乳化力は大きく、とくに燈油に対してかなり良好な乳化性を示した。

以上の実験結果から、ジオキシエーテルと、相当するモノオキシエーテルとを比べると、表面張力、分散力、浸透力、乳化力については、両者の性質の差が著しいものも、ほとんど差のないものもある。すなわち、当然のことながらジオキシエーテルでは親水性が大きく、cmc、ミセル形成にわずかの差が認められる。分散力はいずれも低いとわずかながら差が認められ、乳化力では 2 個の

Fig.-4 Emulsifying power for rapeseed oil and water system. **Fig.-5** Emulsifying power for kerosine and water system.

水酸基の影響が著しい。なお乳化性は HLB 値とも関連性があり、今後これらのジオキシエーテルの HLB 値を求め、オキシアリル鎖についた第二級水酸基が乳化力に及ぼす影響について検討する余地があると思われる。

終わりに望み、元素分析について御援助いただいた 慶応義塾大学工学部応用化学科の仲田三郎氏、また 原料について御配慮いただいた、エッソスタンダード石油、花王石鹸、ライオン油脂、横浜油脂の各株式会社に深謝の意を表する。

(昭和 41 年 12 月 17 日受理)

文 献

- 1) 阿部, 渡辺, 工化, **66**, 1842 (1963)
- 2) 渡辺, 油化学, **13**, 603 (1964)
- 3) 篠田, 山中, 木下, *J. Phys. Chem.*, **63**, 648 (1959)
- 4) A. Kluge, *Fette-Seifen Anstrichmittel*, **63**, 843 (1961)
- 5) 桑村, 工化, **66**, 215 (1963)
- 6) 新谷, 工化, **67**, 2084 (1964)
- 7) 桑村, 工化, **63**, 595 (1960)
- 8) 桑村, 工化, **64**, 1958, 1965 (1961)
- 9) 檜崎, 鈴木, 工化, **64**, 1406 (1961)
- 10) 檜崎, 工化, **65**, 1282 (1962)
- 11) W.D. Harkins, H.F. Jordan, *J. Am. Chem. Soc.*, **52**, 1751 (1930)
- 12) 阿部, 渡辺, 工化, **68**, 2110 (1965)

統 計

昭和 41 年度油脂加工工場原料油脂等消費実績

(単位… t)

品 目	界面活性剤用	硬化用	分解用	セッケン用	その他用	計
牛 脂	697	66,917	20,259	56,876	83,345	228,093
ナ ガ ス 鯨 油	62	14,170			39	14,271
マ ッ コ ウ 鯨 油	17,377	380	1,363	27	488	19,635
魚 油	257	35,568	287	5	1,149	37,266
ヤ シ 油	13,252	10,878	5,749	12,789	11,242	53,910
バ ー ム 核 油	1,197	3,974	323	264	620	6,378
ヒ マ シ 油	2,120	417		72	2,102	4,711
そ の 他 油 脂	2,714	19,653	21,240	5,713	73,801	123,121
計	37,676	151,957	49,221	75,745	172,786	487,385
硬 化 油	1,282		34,658	6,259	57,968	100,167
脂 肪 酸	4,108	1,045	6,234	20,707	22,725	54,819

(野中正夫)

正 誤 表

第 15 巻第 12 号 (1966) 中下記の誤がございましたので訂正おわび申し上げます。

ページ・行	正	誤
651・右上 22	毒性試験	毒性試題
652・右上 10	水質基準	水質規準
653・右上 13	別の研究者	同 研究者
”・右上 33	別の研究者によって過大評価と修正	研究者自身によってあやまりであったと否定
654・左上 16	1 mg/l	10 mg/l
655・右下 10	胎 仔	胎 児
661・文献 8)	Hervermann	Herverman
”・” 18)	Sanitation	Sunitation
”・” ”	Nov.	No.
”・” 27)	Reinigungsmitteln	Reinigugs mitteln
”・” 38)	S.A. Klein	S.A. Keein
662・” 80)	Gastroenterology	Gastroentology
”・” 104)	Fishes	Fiches
”・” 112)	Forschung	Forshung
”・” 122)	Health	Heath