- 5) 日本下水道協会編 “下水試験法 1967 年版” (1967) 日本下水道協会 東京
- 6) C.P. Ogden *et al.*, *Analyst*, **86**, 22 (1961)
- 7) J.K. Foote *et al.*, *J.W.P.C.F.*, **33**, 85 (1961)
- 8) C.D. Frazee *et al.*, *J. Am. Oil Chemists' Soc.*, **41**, 334 (1964)
- 9) C.Z. Machlar *et al.*, *J.W.P.C.F.*, **39**, R 92 (1967)
- 10) D. Hummel, *Tenside*, **3**, 73 (1964)

アルキル塩化ベンジルより生成した第四級 アンモニウム塩の界面活性

木 村 誓・鍋 島 太 郎・柏 谷 景 昌

秋田大学鉱山学部燃料化学科 (秋田市手形学園町 1-1)

Surface Activities of Quaternary Ammonium Salts derived from Alkylbenzyl Chlorides

Chikai KIMURA, Taro NABESHIMA and Kageaki KASHIWAYA

Department of Fuel Chemistry, Faculty of Mining, Akita University
(1-1 Gakuen-cho, Tegata, Akiat-shi)

Quaternary ammonium salts were prepared from alkylbenzyl chlorides and pyridine or triethylamine for the purpose of useful application of long-chain alkylbenzenes. Surface activities of these aqueous solutions were determined and compared each other in respects to surface and interfacial tensions, solubilization power and critical micelle concentration (cmc).

Pyridinium salts were found to be superior than triethylammonium compounds in surface and interfacial tensions. Surfactants containing C₃-alkyl group did not show good surface activity and those with C₁₂~C₁₆-alkyl group showed good ability to depress the both tensions. The order of effect of alkyl groups on the ability for depression of both tensions were as follows :

Solubilization power for *p*-dimethylaminobenzene was determined and the results of the experiments showed that lower alkyl groups made the pyridinium salts better than the triethylammonium salts, but the reverse was the case as to the higher alkyl groups. In comparison with triethylammonium salts the pyridinium salts had lower value of cmc when alkyl groups were lower, and had higher values when alkyl groups were higher.

Thus it was concluded that surfactants containing C₁₄-alkyl group had best surface activities in all respects.

1 緒 言

石油化学製品の中間原料であるアルキルベンゼンが、洗剤の製造その他に多量に使用されているが、さらに有効利用開発の一環としてこれらにクロルメチル基を導入¹⁾することも、きわめて意義ある試みと考えられる。この見地から長鎖アルキルベンゼンのクロルメチル化²⁾にいろいろの改良、工夫が提案され、アルキル塩化ベンジルが好収量で製造されるようになった。

これら化合物の簡便な応用製品として第三アミンとの

反応で第四級塩とすれば、陽イオン界面活性剤として使用しうる化合物が考えられる。すでにドデシルベンゼンを原料としてこの型の界面活性剤^{3), 4)}が合成され、その性状の一部が明らかにされているが、詳細の点については今後の検討にまっところも多い。今回の実験においては、アルキルベンゼンにおけるアルキル基の鎖長が界面活性に及ぼす影響を検討する目的で、第三アミンとしてピリジンとトリエチルアミンを使用し第四級塩を生成し、それらの水溶液について表面張力、界面張力、可溶性およびミセル限界濃度を測定して界面活性性能を比較

した。

2 実 験

2.1 試料の合成

実験に用いたアルキルベンゼンは、Lenneman⁵⁾ らの方法にならって、特級試薬ベンゼンを硫酸触媒の存在下にオレフィンと 3~4°C で反応させ合成した。この際に用いたオレフィンは常法に従って、相当する高級アルコールを無水リン酸とともに減圧下で加温し留出させて得たもので、その後で精留して使用した。オクテン (bp 123~125°C, n_D^{30} 1.4116), デセン (bp 67~69°C/20 mm Hg, n_D^{30} 1.4240), ドデセン (bp 76~78°C/5 mmHg, n_D^{30} 1.4315), テトラデセン (bp 127~130°C/17 mm Hg, n_D^{30} 1.4370), ヘキサデセン (bp 126~130°C/5 mm Hg, n_D^{30} 1.4415)

アルキルベンゼンのクロルメチル化は常法¹⁾ にならい、二硫化炭素媒体中で塩化第二スズを触媒とし、クロルメチルエーテルにより 0°C 以下の温度で実施した。以上の方法で生成したアルキルベンゼンおよびそのクロルメチル化物の性状を Table-1 に示した。

第四級アンモニウム塩の生成は、アルキル塩化ベンジルに対し過剰の第三アミン (ピリジンまたはトリエチルアミン) を用い、120°C に 2~3 hr 加温、かきまぜながら行なった。その後、反応物に少量のベンゼンを加え溶解し、つづいてエーテルを加えて第四級塩を沈殿させ、溶液と遠心分離機にかけて分離した。この操作を数回繰り返してから、恒量になるまで減圧下で乾燥してつぎの実験の試料に供した。これらの塩素含有量を Volhard 法で定量し、それぞれ 98% 以上の純度であることを確かめた。

Table-1 Properties of alkylbenzenes and their chloromethylated compounds.

R-	R-C ₆ H ₅		R-C ₆ H ₄ -CH ₂ Cl	
	bp (°C/mmHg)	n_D^{30}	bp (°C/mmHg)	n_D^{30}
<i>n</i> -C ₈ H ₁₇	103~105/5	1.4835	150~155/10	1.5059
<i>n</i> -C ₁₀ H ₂₁	118~120/5	1.4820	151~154/5	1.5015
<i>n</i> -C ₁₂ H ₂₅	147~150/5	1.4803	170~175/5	1.4974
<i>n</i> -C ₁₄ H ₂₉	168~170/5	1.4795	190~195/5	1.4940
<i>n</i> -C ₁₆ H ₃₃	187~191/5	1.4785	211~215/5	1.4921

2.2 界面活性の測定

表面張力は J.I.S. 規格に定められた滴数計を用い、30°C の恒温ソウの中で界面活性剤溶液と純水との滴数を測定し、この比を用いて計算して求めた。比表面張力も同じく規格に定められた装置を使用して、白燈油に対する値を 30°C で測定した。

可溶化能は他の例⁶⁾ にならって、*p*-ジメチルアミノアゾベンゼン (mp 116~117°C) に対する値を求めた。各

種既知濃度の界面活性剤溶液に色素を過剰に加え 50°C の恒温ソウ中で 2 hr ふり混ぜから 20°C に一夜放置した。これに同容量のエタノールを加え、光電分光光度計で 419 mμ の吸光度を測定した。この値からあらかじめ作成しておいた検量線を用い、各溶液における色素の溶解量を求めた。これらの値をグラフに描き、得られた折線の屈曲点を過ぎた部分の傾斜から可溶化能を計算した。またこのグラフに描かれた折線の屈曲点に対応した界面活性剤溶液の濃度を求めて、ミセル限界濃度 (cmc) とした。

3 結果と考察

3.1 表面張力

ピリジニウム塩、トリエチルアンモニウム塩の 0.025~0.5 g/100 ml 濃度の水溶液につき、30°C で測定した値をそれぞれ Fig.-1 および 2 に示した。

一般的にピリジニウム塩の方がトリエチルアンモニウム塩よりも表面張力低下能がすぐれていることが認められ、N-テトラデシルベンジルピリジニウム塩は 30 dyne/cm 以下の値を示した。またアルキル置換基の影

Fig.-1 Surface tension of aqueous solutions of N-*n*-alkylbenzyl pyridinium chlorides at 30°C.

Fig.-2 Surface tension of aqueous solutions of *n*-alkylbenzyl triethylammonium chlorides at 30°C.

Fig.-3 Specific interfacial tension of aqueous solutions of *N*-*n*-alkylbenzylpyridinium chlorides at 30°C.

Fig.-4 Specific interfacial tension of aqueous solutions of *n*-alkylbenzyltriethylammonium chlorides at 30°C.

響をみると、両種の第四級塩とも同じ傾向を有していることがわかり、 C_8 のものはいずれも表面張力低下能はほかに比べて遥かに劣るが、 C_{10} になると大部向上し、以下 C_{12} 、 C_{16} 、 C_{14} の順にさらにすぐれた性能を現わすことが明らかになった。

3.2 界面張力

白燈油に対する比界面張力の値を Fig.-3, 4 に示した。この場合も表面張力とまったく同じ傾向が認められ、 C_{14} のアルキル置換基をもつピリジニウム塩が、最もすぐれた効果を示しているが、 C_{16} のものもほとんど同じ位の性能を有することが認められる。

3.3 可溶化能および cmc

p-ジメチルアミノアゾベンゼン (DMAAB) に対す

Table-2 Solubilizing power of aqueous solutions of quaternary ammonium compounds.

Alkyl (R-)	Solubilizing power [DMAAB, g/quaternary ammonium compound, mol]	
	<i>N</i> - <i>n</i> -alkylbenzylpyridinium chloride	<i>n</i> -alkylbenzyltriethylammonium chloride
C_8H_{17}	1.4	0.3
$C_{10}H_{21}$	4.5	4.1
$C_{12}H_{25}$	7.6	11.7
$C_{14}H_{29}$	10.3	18.7
$C_{16}H_{33}$	12.5	18.1

Table-3 cmc of quaternary ammonium compounds (mol/l).

R	$[R-C_6H_4CH_2 \cdot N(C_2H_5)_3]^+Cl^-$	$[R-C_6H_4CH_2 \cdot N(C_2H_5)_3]^+Cl^-$
C_8H_{17}	1.59×10^{-2}	2.00×10^{-2}
$C_{10}H_{21}$	0.35×10^{-2}	0.67×10^{-2}
$C_{12}H_{25}$	8.44×10^{-4}	0.18×10^{-2}
$C_{14}H_{29}$	2.49×10^{-4}	~ 0
$C_{16}H_{33}$	4.65×10^{-4}	3.32×10^{-4}

る可溶化能を Table-2 に示した。これをみるとアルキル置換基の小さいものではピリジニウム塩の方がすぐれているが、 C_{12} 以上のものでは逆にトリエチルアンモニウム塩の方が良好となり、 C_{14} のものが最も良好な性能を示している。

Table-3 に掲げた cmc の値をみると、また特徴的な傾向をみる事ができる。一般的にピリジニウム塩の方がトリエチルアンモニウム塩より小さく、 C_{14} のアルキル基のとき最小のミセル限界濃度が認められた。

昭和 44 年 10 月 18 日 日化東北地方大会で発表。

(昭和 45 年 6 月 4 日受理)

文 献

- 1) R.C. Fuson, C.H. McKeever "Organic Reaction", Vol. 1, p. 63 (1942)
- 2) 草野, 鈴木, 工化, **65**, 223 (1962); *Chem. Eng.*, (May) p. 14 (1962); 鶴田, 吉川, 小田, 工化, **54**, 431 (1951)
- 3) 小田, 鶴田, 吉川, 工化, **54**, 469 (1951)
- 4) J.L. Darrach, R.D. Ltayner, *Ind. Eng. Chem.*, **46**, 254 (1954)
- 5) W.L. Lenneman, R.D. Hites, V.I. Komarewsky, *J. Org. Chem.*, **19**, 463 (1954)
- 6) L.M. Koehoff, W. Ltricks, *J. Phys. & Colloid Chem.*, **52**, 915 (1948); 高岡, 高橋, 外山, 油化学, **17**, 435 (1968)