おける R_0 と Z の変化の様相である。図からある狭い濃度範囲で急激に R_0 が増大することはない。0.004% 付近の 0.03 M -水酸化カリウム水溶液の系のゆるい屈折点は Z と比較すれば $P-3$ の加水分解のためであることは明白である。しかも **Fig.-3** および **Fig.-4** における Zimm プロットにのる最低濃度から判断して $P-3$ の 0.015 M -水酸化カリウム水溶液では 0.2% 以下、および 0.1 M -水酸化カリウム水溶液では 0.1% 以下で会合数の濃度依存性がなくなり、これ以上の濃度で一定の会合状態を維持することがわかる。したがってこの濃度以下では濃度とともに会合数の連続的増加が考えられ質量作用のモデル^{22), 23)}が適用できよう。

本研究にあたり、GPC 測定をしていただいた東京工業試験所服部 滋 技官 および貴重な御助言をいただいた鎌田俊雄技官に感謝致します。

本研究は昭和 45 年 11 月第 23 回コロイドおよび界面化学討論会において発表した。

(昭和 47 年 2 月 14 日受理)

文 献

- 1) U.P. Strauss, B.L. Williams, *J. Phys. Chem.*, **65**, 1390 (1961)
- 2) U.P. Strauss, N.L. Gershfeld, *J. Phys. Chem.*, **58**, 747 (1954)
- 3) U.P. Strauss, N.L. Gershfeld, E.H. Crook, *J. Phys. Chem.*, **60**, 577 (1956)
- 4) H. Inoue, *Kolloid-Z. und Z. Polymere*, **185**, 102 (1964)
- 5) 井上, 表面, **3**, 296 (1965)
- 6) H. Inoue, *Kolloid-Z. und Z. Polymere*, **196**, 1 (1964)
- 7) T. Nakagawa, H. Inoue, *Kolloid-Z. und Z. Polymere*, **195**, 7 (1964)
- 8) W.N. Maclay, R.M. Fuoss, *J. Polymer Sci.*, **6**, 511 (1951)
- 9) K. Ito, H. Ono, Y. Yamashita, *J. Colloid Sci.*, **19**, 28 (1964)
- 10) K. Ito, Y. Yamashita, *J. Colloid Sci.*, **19**, 152 (1964)
- 11) 酒井, 工化, **65**, 961 (1962)
- 12) 酒井, 工化, **65**, 230 (1962)
- 13) 松永, 油脂, **16** (11), 17 (1963); 同誌, **16** (12), 23 (1963)
- 14) 調子, 辻, 赤染, 村井, 工化, **68**, 532 (1965)
- 15) Y. Ishigami, H. Narasaki, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **38**, 1852 (1965)
- 16) Y. Ishigami, H. Narasaki, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **41**, 564 (1968)
- 17) J.B. Johnson, J.P. Fletcher, *Anal. Chem.*, **31**, 1563 (1959)
- 18) 中垣, 稲垣編“光散乱実験法”(1965), 南江堂, 東京
- 19) 鎌田, 化工資, **31**, 250 (1963)
- 20) N. Narkis, M. Rebhun, *Polymer*, **7**, 507 (1966)
- 21) 山下, 石油と石油化学, **6** (5), 88 (1962)
- 22) 重名, 菅野, 日化, **90**, 463 (1969)
- 23) J.M. Corkill, J.F. Goodman, T. Walker, *Trans. Faraday Soc.*, **63**, 759 (1967)

モノクロル酢酸高級 n -アルキルエステルと第三 アミンよりの四級型陽イオン界面活性剤

木 村 誓・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)

Cationic Quaternary Surfactants Derived from Higher n -Alkyl Monochloroacetates and *tert*-Amines

Chikai KIMURA and Kageaki KASHIWAYA

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

Quaternary ammonium salts were prepared from pyridine or triethylamine and higher n -alkyl (C_{10} ~ C_{16}) monochloroacetates and their surface activities were determined.

Pyridinium salts were superior than the triethylammonium salts in surface tension, foaming property and wettability, especially the salt containing C_{12} -alkyl group showed better surface activity than other salts and the value of its surface tension was 26.9 dyne/cm in 0.2% aqueous solution. The triethylammonium salt with C_{16} -alkyl group showed 38.2~40.8 dyne/cm in the solution of 0.05~0.5%.

Pyridinium salts containing C_{12} and C_{14} -alkyl groups showed good emulsifying power for

benzene and kerosene and the salt with C_{16} -alkyl group had good emulsifying power for soy bean oil. Triethylammonium salts were also found to have good emulsifying power for each of tested oils according to the choice of alkyl group as follows;

for benzene : $C_{16}H_{33} > C_{12}H_{25} > C_{10}H_{21} > C_{14}H_{29}$
 for kerosene : $C_{12}H_{25} > C_{14}H_{29} > C_{10}H_{21} > C_{16}H_{33}$
 for soy bean oil : $C_{16}H_{33} > C_{12}H_{25} > C_{14}H_{29} > C_{10}H_{21}$

1 緒 言

すでに陽イオン界面活性剤として第三アミンとハロゲン化合物から第四アンモニウム塩が種々合成され、その利用の面でも新しい用途がつつぎに見いだされている。モノクロル酢酸アルキルエステルも第三アミンと組み合わせて四級塩生成が考えられ、陽イオン界面活性剤としての応用が知られている¹⁾が、これらの性状の詳細については不明の点が多い。

著者らはモノクロル酢酸と高級 n -アルコール (C_{12} ~ C_{16}) から 4 種のモノクロル酢酸 n -アルキルエステルを合成し、次にピリジンおよびトリエチルアミンと反応させて四級塩生成の模様を検討し、さらにそれらの水溶液について、表面張力、乳化力、起ホウ力および浸透力を測定し、表面活性に及ぼすアルキル基の大きさとアミンの種類の影響を明らかにした。

2 実験方法

2.1 試 薬

モノクロル酢酸は市販一級試薬を用い、高級 n -アルコールは一級試薬を精留し、ガスクロマトグラフィーで純品であることを確かめ、ピリジンおよびトリエチルアミンは特級試薬をそのまま用いた。

2.2 モノクロル酢酸アルキルエステルの合成

既知の方法²⁾を参照し少しく修正して次のように実施した。水分離器を備えた丸底フラスコに高級アルコールと、その 2 倍 mol のモノクロル酢酸をとり、溶媒としてベンゼン、触媒として p -トルエンスルホン酸を加え、加熱してベンゼンを還流しながら反応させた。反応の進行に伴い生成した水はベンゼンとともに留出し凝縮して水分離器の下部にたまる。理論量の水が分離したときをもって

反応の終点とした。この間約 2 hr を要した。反応物は中性となるまで水洗いを繰り返し、次に塩化カルシウムで乾燥後、ベンゼンを留去し減圧下に精留し 4 種のエステルを得、その性状を Table-1 に示した。

2.3 四級塩の生成

モノクロル酢酸エステルと第三アミンをカキマゼ機、冷却器を備えた三ツ口フラスコに取り、65°C で反応させ四級塩を生成した。また実験をドデシルエステルにつき、アミンの mol 比および溶媒を変えまたは溶媒なしで試み、一定時間ごとに試料を採取し、反応とともに生成する塩素イオンを既報³⁾の方法にならって定量し、四級化進行の模様を追跡し Fig.-1 に示した。

四級塩の精製は無溶媒で合成した場合、内容物を少量のベンゼンまたはテトラヒドロフランに溶解または懸濁させてから、大量の n -ヘキサンまたはエチルエーテル中に注ぎ四級塩を沈殿させ、遠心分離機にかけ溶液と分離し、さらに MEK (メチルエチルケトン) より再結晶

Table-2 Properties of quaternary ammonium salts. $(\geq N^{\oplus}CH_2COOR)$
 $\begin{array}{c} \vdots \\ \vdots \\ Cl \end{array}$

Quaternary salt		M.W.	mp	Cl%		Appearance
Amine	R			Found	Calcd.	
	$C_{10}H_{21}$	311.87	105~107	8.78	8.85	Slightly pink, scaly crystal
	$C_{12}H_{25}$	341.94	110~112	9.60	9.65	
	$C_{14}H_{29}$	369.99	113~114	10.50	10.44	
	$C_{16}H_{33}$	398.04	112~113	11.08	11.23	
$(C_2H_5)_3N$	$C_{10}H_{21}$	335.96	78~80	9.46	9.48	White powder
	$C_{12}H_{25}$	364.03	81~84	10.46	10.27	
	$C_{14}H_{29}$	392.08	99~101	11.30	11.06	
	$C_{16}H_{33}$	420.13	97~99	11.93	11.85	

Table-1 Properties of n -alkyl monochloroacetates ($ClCH_2COOR$)

R	bp(°C/mmHg)	mp(°C)	n_D^{20}	Yield(%)	Appearance
$C_{10}H_{21}$	120~123/2.5	Liquid	1.4448	94.7	Liquid
$C_{12}H_{25}$	142.5~145/3	"	1.4478	96.9	"
$C_{14}H_{29}$	165~167/3	"	1.4503	93.5	"
$C_{16}H_{33}$	193.5~197/3	28~29	1.4456*	92.5	White solid

* n_D^{40}

して行なった。MEK 溶媒中で生成した四級塩は室温で結晶するので、氷で冷やしてからろ過し、MEKで再結晶した。DMF (ジメチルホルムアミド) 溶媒中で合成したものは DMF を 20 mm Hg 減圧下で留去し、MEKで再結晶した。このようにして精製した四級塩の性状を Table-2 に示したが、水に対する溶解性はピリジニウム塩が小さく、そのアルキル基の炭素数が増すにつれて溶解度が減少し、 $C_{16}H_{33}$ の塩では 1% が限度であった。

2.4 表面活性性能の測定

2.4.1 表面張力 Traubeの滴数計を

用い 30°C で 0.5% 以下の濃度の界面活性剤水溶液につき測定した。

2.4.2 乳化力 簡単な乳化力評価の方法として 30°C で 1% の界面活性剤水溶液と乳化試料（ベンゼン、白燈油、大豆油）をおおの 10 ml ずつ 30 ml の目盛り付き試験管にとり、激しく振りまぜ乳化させてから恒温ソウ中に静置し、各時間ごとに分離した濃乳濁相の高さの全量の高さに対する比を求めて比較した。

2.4.3 起ホウ力 常法により 30°C で測定した。起ホウ力測定用長頸三角フラスコ（容量 2 l）に 0.5% の界面活性剤水溶液 100 ml をとり、その容量を読んでから 30 sec 激しく振り発泡させ、直ちに恒温ソウ中に静置し、5 min 後にアワの容量および水溶液の容量を読み下式によりアワの比容を計算し起ホウ力の尺度とした。

$$\text{アワの比容} = \frac{\text{ホウ量}}{\text{ホウ数}} \quad \text{ホウ数：アワに変わった水溶液の容量}$$

2.4.4 浸透力 2×2 cm の 10 号帆布を試験片とし、自然沈降法にしたがって 30°C の界面活性剤水溶液液面に試験片を浮かべてから液面より没入するまでの時間を sec 数で表わし浸透力とした。

3 結果と考察

3.1 四級化反応率

Fig.-1 に示されるように、モノクロル酢酸ドデシル

1. Dodecyl monochloroacetate 0.4 mol
Pyridine 1.2 mol
2. Dodecyl monochloroacetate 0.4 mol
Triethylamine 1.2 mol
3. Dodecyl monochloroacetate 0.4 mol
Pyridine 1.2 mol/l MEK
4. Dodecyl monochloroacetate 0.4 mol
Triethylamine 1.2 mol/l MEK
5. Dodecyl monochloroacetate 0.4 mol
Pyridine 1.2 mol/l DMF
6. Dodecyl monochloroacetate 0.4 mol
Triethylamine 1.2 mol/l DMF
7. Dodecyl monochloroacetate 0.4 mol
Pyridine 0.4 mol/l MEK
8. Dodecyl monochloroacetate 0.5 mol
Triethylamine 0.4 mol/l MEK

Fig.-1 Quaternization of *tert*-amines with dodecyl monochloroacetate at 65°C.

と第三アミンとの反応で、無溶媒ではピリジンがトリエチルアミンに比べて反応が著しく速い。これはエステルに対しアミンが 3 倍 mol 過剰であるから、アミン溶媒中での反応と見なすことができるので、第三アミンの求核性より誘電率の大きさが影響したためと考えられる。次に溶媒中では上記の傾向が逆転しトリエチルアミンがピリジンより反応が早くなり、ハロゲン化アルキルの場合と同じ溶媒効果が認められた。

3.2 表面活性

3.2.1 表面張力 各試料について測定した結果を Fig.-2 および Fig.-3 に示した。一般的にピリジニウム塩がトリエチルアンモニウム塩より低い表面張力を示している。モノクロル酢酸エステルのアルキル基の影響を見ると、0.2% 水溶液でピリジニウム塩では $C_{10}H_{21}$ 、 $C_{16}H_{33}$ 、 $C_{14}H_{29}$ 、 $C_{12}H_{25}$ の順に低い表面張力を示していて、中でも $C_{12}H_{25}$ は 26.9 dyne/cm の低い値を示した。トリエチルアンモニウム塩では同一濃度で $C_{10}H_{21}$ 、 $C_{14}H_{29}$ 、 $C_{12}H_{25}$ 、 $C_{16}H_{33}$ の順に低い表面張力を示し、 $C_{16}H_{33}$ は 40 dyne/cm 以下の値を示した。また $C_{10}H_{23}$ はどの塩でも 0.5% で最低値を示した。

Fig.-2 Surface tension of aqueous solution of quaternary pyridinium chlorides at 30°C.

Fig.-3 Surface tension of aqueous solution of quaternary triethylammonium chlorides at 30°C.

Table-3 Foaming property of quaternary ammonium salts at 30°C.

Quaternary salt		Foam volume	Foam number	Specific volume
Amine	R			
	C ₁₀ H ₂₁	1,008	4.0	252
	C ₁₂ H ₂₅	2,006	2.5	802
	C ₁₄ H ₂₉	2,008	3.0	669
	C ₁₆ H ₃₃	324	19.0	17
(C ₂ H ₅) ₃ N	C ₁₀ H ₂₁	257	5.0	51
	C ₁₂ H ₂₅	54	0.5	108
	C ₁₄ H ₂₉	55	0.3	183
	C ₁₆ H ₃₃	49	4.5	11
LPC		953	2.2	433
NaLS		2,005	2.0	1,003
NaOL		2,007	3.0	669

LPC: Lauryl pyridinium chloride.

NaLS: Sodium lauryl sulfate.

NaOL: Sodium oleate.

Fig.-4 Emulsifying power of pyridinium salts at 30°C. **Fig.-5** Emulsifying power of triethylammonium salts at 30°C.**Table-4** Wettability of quaternary ammonium salts at 30°C.

Quaternary salt		Concentration (g/100 ml)					
Amine	R	0.5	0.4	0.3	0.2	0.1	0.05
	C ₁₀ H ₂₁	125	247	531	>600	>600	>600
	C ₁₂ H ₂₅	132	132	86	23	85	145
	C ₁₄ H ₂₉	165	300	404	500	>600	>600
	C ₁₆ H ₃₃	>600	>600	>600	>600	>600	>600
(C ₂ H ₅) ₃ N	C ₁₀ H ₂₁	260	>600	>600	>600	>600	>600
	C ₁₂ H ₂₅	>600	>600	>600	>600	>600	>600
	C ₁₄ H ₂₉	442	>600	>600	>600	>600	>600
	C ₁₆ H ₃₃	225	>385	>600	>600	>600	>600
LPS		>600	>600	>600	>600	>600	>600
NaLS		12	16	14	24	252	>600
NaOL		31	30	13	29	72	147

3・2・2 乳化力 **Fig.-4** および **Fig.-5** に示すようにピリジニウム塩では、ベンゼンおよび白燈油に対しては C₁₂H₂₅, C₁₄H₂₉ が他に比べて乳化安定性がすぐれ、また大豆油に対しては C₁₆H₃₃ がよいが C₁₀H₂₁ の乳化相は 2 hr でほとんど消失した。

トリエチルアンモニウム塩では、ベンゼンに対して C₁₆H₃₃ が、白燈油に対しては C₁₂H₂₅, C₁₄H₂₉ が、さらに大豆油に対しては C₁₆H₃₃ が乳化安定性が良く、C₁₀H₂₁ はほとんど乳化せず、乳化試料油の相違によりそれぞれ特徴的様相が認められた。

3・2・3 ホウ起力 **Table-3** に示したように総体的にピリジニウム塩がトリエチルアンモニウム塩よりすぐれ、とくにピリジニウム塩の C₁₂H₂₅, C₁₄H₂₉ がすぐれている。試みに比較対照のため行なった実験により陰イオン界面活性剤として著名なラウリル硫酸ナトリウムよりは劣るが、オレイン酸ナトリウムまたは同種の四級塩型界面活性剤であるラウリルピリジニウムクロリドよりはすぐれていることがわかった。

3・2・4 浸透力 **Table-4** に示したように、表面張力の低い C₁₂H₂₅-ピリジニウム塩がとくに良好な浸透力を示した。全般的にピリジニウム塩がトリエチルアンモニウム塩よりすぐれているが、比較対照した陰イオン界面活性剤よりは劣りラウリルピリジニウムクロリドよりはすぐれていることが認められた。

本研究に協力いただいた近藤一生、駒井邦男の両君に謝意を表します。昭和 46 年 10 月日本化学会東北支部大会において発表した。(昭和 47 年 2 月 16 日受理)

文 献

- 1) A.M. Schwartz, J.W. Perry "Surface Active Agents" Vol. 1, p. 183 (1949), Interscience Pub., New York
- 2) 草野, 三雲, 工化, **59**, 458 (1956)
- 3) 木村, 村井, 越前, 油化学, **20**, 883 (1971)
- 4) 木村, 村井, 工化, **68**, 504 (1965)