ポリアルキレングリコール誘導体の 合成とその応用 (第 9 報)

エーテル結合を有する陽イオン界面活性剤の 合成とその界面活性

松田正徳・矢野 弥・木村和三郎

鈴鹿工業高等専門学校 (三重県鈴鹿市白子町)

Studies on the Synthesis and the Applications of Polyalkylene Glycol Derivatives. IX. Synthesis and Surface Activities of Cationics Containing Ether-Bonding

Masanori MATSUDA, Wataru YANO and Wasaburō KIMURA

Suzuka College of Technology (Shiroko, Suzuka-shi Mie)

A series of cationics derived from chloromethylated 2-ethylhexanol-propylene oxide adducts and various amines were prepared and the surface activities—surface tension, foaming properties, wetting power and emulsifying power—were measured.

The effects of the moles of propylene oxide added and the varieties of amines on the surface activities were studied and the following conclusions were obtained.

- 1) The cationics derived from propylene oxide adducts and the amine having OH group, especially, show low values on surface tension as compared with the cationics derived from chloromethylated 2-ethylhexanol.
- 2) On foaming power the cationics derived from the amine having OH group show high values and those having alkyl and phenyl group show low values. The propylene oxide adducts show low values on foaming stability.
- 3) On wetting power the cationics derived from propylene oxide adducts show good values, especially, for those with amine having OH group.
- 4) The addition of propylene oxide improves the dispersing power. And the cationics derived from amine having phenyl group show good values regardless to the moles of propylene oxide added.
- 5) On emulsifying power the cationics having two long alkyl groups are superior, comparatively.

1 緒 言

高級アルコール、アミン、アルキルフェノールなどの活性水素を有す化合物にプロピレンオキシドを付加し、これに親水基を導入して、その界面活性剤としての性能を検討することを目的としている。すでに活性水素化合物として高級アルコールを用い、プロピレンオキシドおよびエチレンオキシドを系統的に付加した非イオン界面活性剤を合成、さらに親水基として硫酸基およびリン酸基を導入した陰イオン界面活性剤を合成し、その性能を検討した^{1)~3)}。

プロピレンオキシドを付加して誘導される陽イオン界面活性剤としては、活性水素化合物として長鎖アミンを用いた第三アミン塩や第四アンモニウム塩が報告されている⁴⁾。一方、高級アルコールのクロルメチル化物に、ピリジンを作用して得られる長鎖アルキルオキシメチルピリジニウムクロリドは、陽イオン界面活性剤として重要である。そこで、高級アルコールのプロピレンオキシド付加体のクロルメチル化物とアミンとを反応させた主長鎖内にオキシプロピレンのエーテル結合を有する陽イオン界面活性剤を合成し、その界面活性に及ぼすプロピレンオキシド付加モル数およびアミンの種類の影響を検

討した。

2 実 験

2.1 試 薬

2-エチルヘキサノール；試薬一級を蒸留し，bp₁ 48～49°C の留分を使用した。アセチル価 325（理論値 326）

プロピレンオキシド；試薬一級を蒸留し，bp 34°C の留分を使用した。

パラホルムアルデヒド；試薬一級粒状物を粉碎し，デシケーター中で乾燥した粉末を使用した。

トリエチルアミン；試薬特級。

トリエタノールアミン；試薬一級を蒸留し，bp_{0.8} 155～158°C の留分を使用した。

水酸化ナトリウム；試薬一級。

塩化水素ガス；塩酸中に硫酸を滴下し，生成した塩化水素ガスを塩化カルシウムの乾燥塔を通して使用した。

ラウリルアミン；試薬一級を蒸留し，bp₂ 91～92°C の留分を使用した。窒素含有量 7.5%（理論値 7.6%）

アニリン；試薬一級を蒸留し，bp₂ 43～45°C 留分を使用した。

ラウリルアミン・プロピレンオキシド 1 mol 付加体（N-モノ（2-ヒドロキシプロピル）ラウリルアミン）；ラウリルアミンに無触媒でプロピレンオキシドを付加して合成し，蒸留，bp_{1.3} 150～155°C の留分を使用した。

ラウリルアミン・プロピレンオキシド 2 mol 付加体（N, N-ジ（2-ヒドロキシプロピル）ラウリルアミン）；上記と同様に合成品を蒸留し，bp₁ 171～178°C の留分を使用した。

アニリン・プロピレンオキシド 1 mol 付加体（N-モノ（2-ヒドロキシプロピル）アニリン）；アニリンに無触媒，反応温度 150°C でプロピレンオキシドを付加して合成し，蒸留，bp_{1.7} 121～125°C の留分を使用した。

アニリン・プロピレンオキシド 2 mol 付加体（N, N-ジ（2-ヒドロキシプロピル）アニリン）；上記と同様に合成品を蒸留し，bp_{1.2} 154～161°C の留分を使用した。

2.2 2-エチルヘキサノールプロピレンオキシド付加体の合成

反応温度 150°C，触媒として水酸化ナトリウム 3 wt% を用いて，アルコール中にプロピレンオキシドを滴下して反応を行なった。反応終了後，塩酸で中和し，水洗して無機塩および遊離のプロピレングリコールを除去し

Table-1 Propylene oxide adducts of 2-ethylhexanol.

Mols of PO added	0	1	2	3
bp (°C) (mmHg)	48~49 (1)	64~66 (0.9)	95~101 (0.7)	130~134 (0.5)
Acetyl value (calcd.)	325 (326)	246 (244)	194 (195)	166 (162)
Ref. index (20°C)	1.4312	1.4333	1.4370	1.4398

た。硫酸ナトリウムで乾燥したのち，減圧蒸留により分離し，各種プロピレンオキシド付加体を分離し，アセチル価を測定して確認した。分離結果を Table-1 に示す。

2.3 クロルメチル化物の合成

等モルのアルコールあるいはその PO 付加体とパラホルムアルデヒドをベンゼンを溶媒として四ツ口フラスコに入れ，反応温度を 25°C 以下に保ち，激しくかくはんしながら，乾燥塩化水素ガスを吹き込み飽和させ，さらに 5～6 hr 塩化水素ガスを吹き込み反応を行なった。一夜放置して，生成した水を分離し，塩化カルシウムで脱水；減圧蒸留をしてクロルメチル化物を得た。各クロルメチル化物の特性を Table-2 に示す。

Table-2 Chloromethylated PO adducts of 2-ethylhexanol.

Mols of PO added	0	1	2	3
bp (°C) (mmHg)	34~36 (0.5)	57~59 (0.4)	104~106 (0.4)	138~140 (0.3)
Cl-content (%) (calcd.)	19.8 (19.4)	15.0 (14.6)	12.0 (11.7)	9.2 (9.8)
Ref. index (20°C)	1.4385	1.4395	1.4425	1.4448

2.4 陽イオン界面活性剤の合成

クロルメチル化物とアミンをベンゼン溶媒中で，反応温度 25°C 以下で反応させ，ベンゼンを留去し，減圧乾燥してベンゼンを完全に除去した後，デシケーター中に保存した。得られた陽イオン界面活性剤の構造を Table-3 に，特性を Table-4 に示す。

Table-3 Structure of cationics.

$(R = \begin{matrix} C_6H_5 \\ C_2H_5 \end{matrix} > CHCH_2)$	
$RO + C_3H_6O + nCH_2 - N - \begin{matrix} C_2H_5 \\ C_2H_5 \end{matrix} \cdot Cl$	TC
$RO + C_3H_6O + nCH_2 - N - \begin{matrix} C_2H_4OH \\ C_2H_4OH \end{matrix} \cdot Cl$	TO
$RO + C_3H_6O + nCH_2 - N - \begin{matrix} C_3H_6OH \\ C_{17}H_{35} \end{matrix} \cdot HCl$	L1
$RO + C_3H_6O + nCH_2 - N - \begin{matrix} C_3H_6OH \\ C_{12}H_{25} \end{matrix} \cdot Cl$	L2
$RO + C_3H_6O + nCH_2 - N - C_3H_6OH \cdot HCl$	A1
$RO + C_3H_6O + nCH_2 - N - \begin{matrix} C_3H_6OH \\ C_6H_5 \end{matrix} \cdot Cl$	A2

2.5 界面活性の測定

界面活性として，表面張力，起ホウ性，浸透力，分散力，乳化力を，温度 25°C で測定した。

表面張力；デュヌイ張力計を用いて，検体溶液濃度 0.1～50 mmol/l について測定し，さらに cmc を決定した。

Table-4 Properties of cationics.

Mols of PO added		0	1	2
TC	Cl-content (%) (calcd.)	12.9 (12.4)	10.6 (10.2)	8.7 (8.7)
	N-content (%) (calcd.)	5.5 (5.0)	4.4 (4.2)	3.5 (3.5)
TO	Cl-content (%) (calcd.)	10.4 (10.5)	8.6 (8.9)	7.6 (7.8)
L 1	"	8.4 (8.4)	7.4 (7.4)	6.6 (6.6)
L 2	"	7.4 (7.4)	6.6 (6.6)	5.9 (6.0)
A 1	"	10.7 (10.8)	9.1 (9.2)	7.9 (8.0)
A 2	"	9.2 (9.2)	8.0 (8.0)	7.0 (7.1)

起ホウ性：半微量改良 TK 法⁵⁾にて、検体溶液濃度 0.5~50 mmol/l でアワ立ち直後および 5 min 後のアワ容積を測定し、直後のアワ容積を起ホウ力、5 min 後のアワ容積をホウマツ安定性とする。

浸透力：半微量ジスク強制沈降法⁶⁾により、検体溶液濃度 1~50 mmol/l で測定した。

分散力：難波らのカーボンブラック分散力試験法⁷⁾により、検体濃度 1~50 mmol/l で測定した。2 hr 静置後の値をとる。

乳化力：20 ml の目盛付試験管に検体溶液 5 ml と燈油 5 ml を加え、整温後、1 min に 100 回振とうし、恒温ソウに入れ、ただちに分離油層、乳化層、分離水層の各量を、最初の 5 min は 1 min ごとに、ついで 10、20、30、60、90、120 min と測定する。乳化層の時間経過を観察し、乳化力を評価する。

3 結果と考察

3.1 表面張力

トリエチルアミン誘導体 (TC) **Fig.-1**；プロピレンオキシドを付加しない場合は、濃度 1 mmol/l で 52

dyne/cm、1 mol 付加体は 47 dyne/cm、2 mol 付加体では 43 dyne/cm とプロピレンオキシドの付加により 5 dyne/cm ずつ表面張力は低下している。

トリエタノールアミン誘導体 (TO) **Fig.-2**；プロピレンオキシドの付加により表面張力は低下し、濃度 1 mmol/l で 37 dyne/cm、2 mol 付加体では 34 dyne/cm を示し、濃度 5 mmol/l 以上では 27~28 dyne/cm と非常に低い表面張力を示している。

ラウリルアミン・プロピレンオキシド 1 mol 付加体 (L 1) **Fig.-3**；ラウリルアミン誘導体ではプロピレンオキシドを付加しなくても、すぐれた表面張力低下能を示し濃度 1 mmol/l で 47 dyne/cm で、10 mmol/l では 31 dyne/cm である。プロピレンオキシドを付加するとさらに表面張力は低下し、濃度 1 mmol/l で 1 mol 付加体は 41 dyne/cm、2 mol 付加体は 37 dyne/cm である。cmc は 5 mmol/l で、それ以上の濃度での表面張力は 29~31 dyne/cm である。

ラウリルアミン・プロピレンオキシド 2 mol 付加体 (L 2) **Fig.-4**；プロピレンオキシドの付加により濃度 1 mmol/l では 2 dyne/cm ずつ低下している。すなわち、プロピレンオキシドを付加しない場合は 39 dyne/cm で、1 mol 付加体は 37 dyne/cm、2 mol 付加体は 35 dyne/cm である。cmc はいずれも 5 mmol/l で、それ以上の濃度では 28~30 dyne/cm と低い表面張力を示している。

アニリン・プロピレンオキシド 1 mol 付加体 (A 1) **Fig.-5**；プロピレンオキシドの付加により表面張力は低下する。すなわち、濃度 1 mmol/l でプロピレンオキシド付加しない場合 55 dyne/cm、1 mol 付加体で 52.5 dyne/cm、2 mol 付加体で 50 dyne/cm である。

アニリン・プロピレンオキシド 2 mol 付加体 (A 2) **Fig.-6**；プロピレンオキシドの付加により濃度 1 mmol/l で 5~7 dyne/cm 低下する。プロピレンオキシドを付加しない場合 53 dyne/cm、1 mol 付加体は 48 dyne/cm、

Fig.-1 Surface tension (TC). **Fig.-2** Surface tension (TO). **Fig.-3** Surface tension (L 1).

Fig. 4 Surface tension (L 2).

Fig. 5 Surface tension (A 1).

Fig. 6 Surface tension (A 2).

2 mol 付加体は 46 dyne/cm である。

以上の結果から、プロピレンオキシドの付加により表面張力は低下すること、濃度 1 mmol/l では、プロピレンオキシド 1 mol あたり、最大で 7 dyne/cm 程度低下すること、および表面張力に及ぼすアミンの影響としては水酸基を三つ有するトリエタノールアミンや長鎖部を二つ有するラウリルアミン・プロピレンオキシド付加体がすぐれた表面張力低下能を示すこと、しかし水酸基を有しても、フェニル基がある場合には、あまりすぐれた表面張力低下能は示さないことなどが明らかとなった。

3.2 起ホウ性

トリエタノールアミン誘導体 (TO) Fig.-7; プロピレンオキシドの付加により起ホウ力は非常に増大する。濃度 10 mmol/l では、プロピレンオキシド 1 mol 付加体が 190 ml, 2 mol 付加体が 220 ml のアワ容量を示した。ホウマツ安定性は小さく、50 ml 以下のアワ容量であった。

ラウリルアミン・プロピレンオキシド 1 mol 付加体 (L 1) Fig.-8; プロピレンオキシドを付加しない場合に比較して、1 mol 付加体の起ホウ力はやや増大するが、2 mol 付加体ではむしろ起ホウ力は低下している。ホウマツ安定性は小さい。

ラウリルアミン・プロピレンオキシド 2 mol 付加体 (L 2) Fig.-9; プロピレンオキシドを付加しても起ホウ

力には大きな影響を与えない。すなわち、濃度 10 mmol/l では 235~245 ml のアワ容量を示している。ホウマツ安定性も同濃度では 110~120 ml のアワ容量を示している。

他の誘導体の起ホウ力は非常に小さく、空気の吹込みが終了直後にアワはすべて消失した。

以上の結果より表面張力低下能の場合と同じく水酸基や二つの長鎖を有する場合の起ホウ力は比較的大きい値を示すこと、しかし水酸基を有してもフェニル基を持つ場合は起ホウ力は小さいことおよびプロピレンオキシド付加モル数の影響はトリエタノールアミンの場合に著しく現われてくることが明らかとなった。

3.3 浸透力

トリエチルアミン誘導体 (TC) Fig.-10; プロピレンオキシドの付加により著しく浸透力は向上する。すなわち、濃度 5 mmol/l において、プロピレンオキシドを付加しない場合は 2,500 sec 以上の沈降時間を示しているが、1 mol 付加体では 597 sec, 2 mol 付加体では 45 sec である。

トリエタノールアミン誘導体 (TO) Fig.-11; プロピレンオキシド 1, 2 mol 付加体の浸透力は非常にすぐれている。プロピレンオキシドを付加しない場合は濃度 5 mmol/l で 2,500 sec 以上であるが、1 mol 付加体は 185 sec, 2 mol 付加体は 54.5 sec である。

Fig. 7 Foaming property (TO).

Fig. 8 Foaming property (L 1).

Fig. 9 Foaming property (L 2).

Fig.-10 Wetting power (TC).

Fig.-11 Wetting power (TO).

Fig.-12 Wetting power (L 1).

Fig.-13 Wetting power (L 2).

ラウリルアミン・プロピレンオキシド 1 mol 付加体 (L 1) Fig.-12; プロピレンオキシドの付加により浸透力は非常に向上する。濃度 5 mmol/l では、プロピレンオキシドを付加しない場合は 126 sec, 1 mol 付加体は 92.5 sec, 2 mol 付加体は 12 sec である。

ラウリルアミン・プロピレンオキシド 2 mol 付加体 (L 2) Fig.-13; 濃度 5 mmol/l において、プロピレンオキシドを付加しない場合でも 73 sec と cmc 付近で 100 sec 以下の沈降時間のすぐれた浸透力を示している。プロピレンオキシドを付加するとさらに浸透力は向上して、1 mol 付加体では 13 sec, 2 mol 付加体では 8.5 sec である。

アニリン誘導体では、プロピレンオキシドを付加しても濃度 10 mmol/l で 1,800 sec 以上の沈降時間を示し、浸透力はよくない。

以上の結果から、プロピレンオキシドの付加により浸透力は向上する。とくにラウリルアミン誘導体のプロピレンオキシド 2 mol 付加体はすぐれた浸透力を示すが、フェニル基を有するアニリン誘導体の浸透力は小さいことが明らかとなった。

3.4 分散力

トリエチルアミン誘導体 (TC) Fig.-14; プロピレンオキシド付加モル数が増加するとカーボンブラック分散力は向上する。しかし分散力は全般に小さく、濃度 10 mmol/l で 20% 以下の反射率低下度を示している。

トリエタノールアミン誘導体 (TO) Fig.-15; プロピレンオキシドの付加により分散力は向上する。すなわち

Fig.-14 Dispersing power (TC).

Fig.-15 Dispersing power (TO).

Fig.-16 Dispersing power (L 1).

Fig.-17 Dispersing power (L 2).

Fig.-18 Dispersing power (A 1).

Fig.-19 Dispersing power (A 2).

濃度 10 mmol/l で、プロピレンオキシドを付加しない場合は 30% の反射率低下度であるが、1 mol 付加体では 20% 向上して 50% の反射率低下度を示している。これは陰イオン界面活性剤のラウリルサルフェートの分散力よりややすぐれている。2 mol 付加体は同濃度で 40% の値を示している。

ラウリルアミン・プロピレンオキシド 1 mol 付加体 (L 1) Fig.-16; プロピレンオキシド付加モル数が増加すると濃度 10% では 5% ずつ分散力は向上する。2 mol 付加体の反射率低下度は 40% である。

ラウリルアミン・プロピレンオキシド 2 mol 付加体 (L 2) Fig.-17; 濃度 10 mmol/l においては反射率低下度はいずれも 40% 程度で、プロピレンオキシド付加モル数の影響は明確ではない。しかし 5 mmol/l 以下の低濃度ではプロピレンオキシドの付加により分散力はやや向上している。

アニリン・プロピレンオキシド 1 mol 付加体 (A 1) Fig.-18; プロピレンオキシド付加モル数に関係なく、濃度 5 mmol/l 以上の濃度で反射率低下度 50~55% と

非常にすぐれた分散力を示している。

アニリン・プロピレンオキシド 2 mol 付加体 (A 2) Fig.-19; プロピレンオキシドの付加により、濃度 5 mmol/l 以上では、分散力はむしろ 2~5% 程度低下している。濃度 10 mmol/l でプロピレンオキシドを付加しない場合は 52%, 1 mol 付加体は 50%, 2 mol 付加体は 47% の反射率低下度を示している。

カーボンブラックの分散力に関しては、フェニル基を有するアニリン誘導体が、プロピレンオキシド各付加体共に非常にすぐれた値を示している。プロピレンオキシド付加モル数の影響は、トリエチルアミン、トリエタノールアミン誘導体において明確に現われていて、分散力はプロピレンオキシド付加モル数の増加とともに向上する。

Fig.-20 Emulsifying power (L 1).

Fig.-21 Emulsifying power (L 2).

3・5 乳 化 力

ラウリルアミン・プロピレンオキシド 1 mol 付加体 (L 1) **Fig.-20**; 濃度 50 mmol/l における乳化層の時間経過を示している。プロピレンオキシドを付加しない場合の乳化力が最も大きく、5.5 ml の乳化層を示し、分離油層は 2 hr 以内には現われなかった。

ラウリルアミン・プロピレンオキシド 2 mol 付加体 (L 2) **Fig.-21**; プロピレンオキシド 1 mol 付加体が最も大きな乳化力を示している。すなわち、乳化層 5.5 ml で、分離油層は現われていない。

他の誘導体の乳化力は小さく、2 hr 後には乳化層はほとんど消失して分離油層と水層になる。

乳化力はラウリルアミン誘導体のような二長鎖を有する陽イオン界面活性剤がすぐれた値を示している。

4 総 括

2-エチルヘキサノールにプロピレンオキシドを付加し、連結基にクロルメチル基を用い、各種アミンと反応させた陽イオン界面活性剤を合成し、界面活性を測定した。界面活性に及ぼすプロピレンオキシド付加モル数および、アミンの種類の影響を検討し、次の結果を得た。

1) 表面張力はプロピレンオキシドの付加により低下し、水酸基を有するアミン誘導体はすぐれた表面張力低

下能を示した。

2) 起ホウ力は水酸基を有するアミン誘導体で大きくアルキル基、フェニル基を有すると小さくなる。プロピレンオキシドの付加によりホウマツ安定性はやや小さくなる。

3) 浸透力はプロピレンオキシドの付加により非常に向上し、水酸基を有するアミン誘導体が比較的すぐれている。

4) 分散力はプロピレンオキシドの付加により向上する。フェニル基を有するときはプロピレンオキシドの付加モル数に関係なく非常に分散力はすぐれている。

5) 乳化力は二長鎖を有する陽イオン界面活性剤がすぐれている。

本研究は昭和 45 年 4 月、日本化学会第 23 年会 (東京) および昭和 45 年 10 月、日本化学会 および 化学関係学協会連合秋季大会 (名古屋) において発表した。

(昭和 47 年 4 月 15 日受理)

文 献

- 1) 松田, 宮下, 矢野, 木村, 油化学, **18**, 80 (1969)
- 2) 松田, 河村, 矢野, 木村, 油化学, **18**, 132 (1969)
- 3) 松田, 矢野, 木村, 油化学, **20**, 165 (1971)
- 4) 山本, 角田, 難波, 油化学, **11**, 464 (1962)
- 5) 矢野, 木村, 油化学, **11**, 138 (1962)
- 6) 矢野, 伊佐次, 木村, 油化学, **11**, 183 (1962)
- 7) 難波, 林, 瀧沢, 油脂化学協会誌, **4**, 238 (1955)

高 級 ア ル コ ー ル 統 計 (昭和 47 年 1 月)

(単位: t)

品 目	繰越量	生産量	自家用	出荷量	在庫量	前 月 比 (%)		前年同月比 (%)	
						生 産	出 荷	生 産	出 荷
還 元 ア ル コ ー ル	1,412	1,413	203	1,234	1,388	139	147	133	137
蒸 留 ア ル コ ー ル	623	386	109	393	644	98	103	66	74
計	2,035	1,799	312	1,627	2,032	128	133	110	114

〔通産省: 資料〕 (小野成男)