曇り点測定による非イオン界面活性剤の平均 オキシエチレン鎖長の決定

斎 藤 博・篠 田 耕 三

横浜国立大学工学部応用化学科 (横浜市南区大岡 2)

Determination of Average Oxyethylene Chain Length of Nonionic Surfactants by Cloud Point Measurement

Hiroshi SAITŌ and Kōzō SHINODA

Department of Chemistry, Yokohama National University (Ooka-2, Minami-ku, Yokohama)

The effect of the distribution of oxyethylene chain length of nonionic surfactants on the cloud point has been studied, using homogeneous $C_{12}H_{25}O(CH_2CH_2O)_nH$ ($n=0\sim 8$). The broader the distribution of oxyethylene chain length, the lower the cloud point becomes. A small deviation from Poisson distribution does not cause major difference in cloud point. The cloud point vs. oxyethylene chain length calibration curves for commercial *p*, *t*- $C_8H_{17}C_6H_4O(CH_2CH_2O)_nH$, *i*- $C_9H_{19}C_6H_4O(CH_2CH_2O)_nH$ and molecularly distilled $C_{12}H_{25}(CH_2CH_2O)_nH$ were obtained. The distribution of oxyethylene chain length of these samples is close to the Poisson distribution. By-produced polyethylene glycol does not affect appreciably to the cloud point. This cloud point measurement is relatively rapid and accurate for determining the average oxyethylene chain length of nonionic surfactant. While, determination of the oxyethylene chain length by other methods requires elimination of polyethylene glycol, water, etc, and also forces not only to consume the time but alters the distribution of oxyethylene chain length in the process of the elimination, these are the disadvantages of other methods.

1 緒 言

非イオン界面活性剤の諸作用はその平均親水基鎖長によって非常に異なるため、精度良く平均鎖長を決めることが必要である。平均エチレンオキシド鎖長 ($\bar{n}$) を求める方法として、合成の際のエチレンオキシドの吹き込み量による直接計算、OH-値法、ヨウ化水素酸を用いる方法のほか、NMR 法、赤外および紫外吸収を利用する方法や曇り点を利用する方法などが知られている^{1), 2)}。

しかしエチレンオキシド付加の際、ポリエチレングリコール (PEG と略称する) が副成し曇り点法を除いた方法では $\bar{n}$ 決定に影響を与える。そのため曇り点法を除いたこれらの方法では PEG の除去が必要となり、その際界面活性剤の $\bar{n}$ そのものと親水基鎖長分布も変化してしまう場合がある。これに対し曇り点と $\bar{n}$ との検量線を利用した $\bar{n}$ 決定法は共存する PEG によってほとんど影響を受けず³⁾、商業品そのものを直接測定でき、迅速で実験誤差のきわめて少ない方法と考えられる。にもかかわらず曇り点測定による $\bar{n}$ 決定法がかならずしも一般的でなかったのは合成原料中の異性体やきょう雑

物の存在、親水基鎖長分布などに対する不安感があったためとみられる。たとえばポリオキシエチレン・ノニルフェニルエーテルの場合に同じ $\bar{n}$ でも *o*-ノニルフェノールと *p*-ノニルフェノールの場合に曇り点がかかなり異なることも報告されている⁴⁾。一方親水基鎖長分布に関しても工業的に使用される Alkaline Catalysts⁵⁾ を用いて合成されたポリオキシエチレン・アルキルエーテルでは Weibull-Nycander 分布に近く⁶⁾、ポリオキシエチレン・アルキルフェニルエーテルではほぼポアソン分布になり^{7)~9)} 界面活性剤の種類によって異なることや各分布からのずれも多少あることが明らかである。本研究ではこれらの点を考慮して曇り点測定による $\bar{n}$ 決定のための検量線を求めほかの方法との比較を試みた。

2 実 験

2.1 試 料

単一鎖長ポリオキシエチレン ($\bar{n}=1\sim 8$) ドデシルエーテルは日光ケミカルズ株式会社製品で、昇温ガスクロマトグラフィーにより測定された純度が 98% 以上のものを選んで使用した。各試料の 1 wt% 水溶液の曇り点は

同様に単一鎖長のサンプルを用いて測定された Tischbirek による曇り点の結果¹¹⁾とほとんど一致した。

分子蒸留品ポリオキシエチレン・ドデシルエーテルは花王石鹼株式会社の商業品を分子蒸留したもので、その親水基鎖長分布は昇温ガスクロマトグラフィーによるポアソン分布よりやや鋭いものを用いた。ポリオキシエチレン・*p*-第三オクチルフェニルエーテルはやはり花王石鹼よりの提供品で、原料のオクチルフェノールの組成は *o*-オクチルフェノールが 0.3~1.0%、*p*-オクチルフェノールが 98~99%、2,4-ジイソブチルフェノールがたかだか 0.5% であった。またオクチル部はイソブチレンのダイマーが 98~99%、イソブチレンと 1-ブテンの codimer が 1~2% よりなっていた。ポリオキシエチレン・ノニルフェニルエーテルは花王石鹼株式会社製品で *p*-ノニルフェノールの割合が 95% 以上であった。親水基鎖長分布は昇温ガスクロマトグラフィーよりほぼポアソン分布であることを確かめた。

2.2 遊離ポリエチレングリコールの除去

試料の 8~20% 水溶液を曇り点以上の温度で充分に振とうし静置の後、分離した水相を除去する方法¹²⁾をとった。この操作を 6 回繰り返して得られた界面活性剤連続相を 70~100°C で減圧乾燥した。あらかじめ平均分子量が 300 のポリエチレングリコールを試料に加え上記の 1 回の操作で加えた量の約 88% が除去されることを確かめた。同時にこの操作で非イオン界面活性剤合成の触媒を中和することによりできた無機塩も充分に除去されることを確かめてある。

2.3 曇り点測定

界面活性剤の 1~5 wt% 水溶液を試験管に入れ封じてアンブルを作り、恒温ソウ中で充分に振とうしながら 10min に約 1°C 上昇させ白濁の現われる温度と、逆に高温から温度を下げ白濁の消える温度との中間の温度を曇り点とした。その精度は $\pm 0.2^\circ\text{C}$ 以内であった。明確に曇り点の判断しにくい場合には長時間一定温度で恒温ソウ中に保持し二相分離を示す限界の温度と、均一相を示す温度との中間の温度を曇り点とした。前者の方法による曇り点は後者の値と一致した。

2.4 平均ポリオキシエチレン鎖長の check

通常の OH-値測定法¹³⁾を用いて単一鎖長のモノオキシエチレン・ドデシルエーテル (純度 99.7%)、テトラオキシエチレン・ドデシルエーテル (純度 98%) を用いて調べた結果前者で $n=0.99\pm 0.02$ 、後者で 3.97 ± 0.04 でありわれわれの実験は充分の精度をもっていること (~1% 内外) を確かめた。

3 結果と考察

3.1 平均オキシエチレン鎖長決定法の検討

はじめに平均オキシエチレン鎖長 ($\bar{n}$) 決定法につき

商業品中に共存するきょう雑物の影響を比較した。 $\bar{n}$ 決定法のうち NMR 法¹⁵⁾の精度は全水素に対し $\pm 2\%$ ¹⁶⁾ (ポリオキシエチレン ($\bar{n}=10$) ノニルフェニルエーテルでは $\bar{n}$ が ± 0.3 誤差範囲をもつ)、UV 法¹⁷⁾では分子量が 1000 のポリオキシエチレン・アルキルエーテルで $\bar{n}$ が ± 0.3 の誤差範囲をもち、実験の項で示したように OH-値法の精度よりはるかにおちる。そのため PEG 共存の影響を OH-値法と比較した。一般にエチレンオキシド付加の際水の共存により PEG が副成する⁵⁾。これらの PEG は末端の OH-基やエチレングリコール部分のため $\bar{n}$ 決定に影響を与える。Table-1 の 2) と 3) で PEG (分子量 300) を約 9% 加えたときの曇り点と OH-値法による $\bar{n}$ の値の比較を示した。

Table-1 Effect of the added polyethylene glycol (MW=300) on the oxyethylene chain length ($\bar{n}$) evaluated from OH-value and cloud point of nonionic surfactant.

Sample	$\bar{n}$ (evaluated from OH-value)	Cloud point (°C)
1) <i>iso</i> -C ₈ H ₁₉ C ₆ H ₅ O (CH ₂ CH ₂ O) _{8.43} H (commercial)	8.43±0.03	41.8
2) Purified from sample 1) (without polyethylene glycol)	8.56±0.03	42.6
3) Mixture of 91.23% of sample 2) and 8.77% of polyethylene glycol (MW=300)	5.64±0.01 (5.75)*	41.5

Cloud point of 1 wt% aqueous solution

* Calculated value

曇り点はわずか 1.1°C (PEG 含量 1% 当たり約 0.1°C) 変化するのに対し $\bar{n}$ は約 2.9 も変化している。実際の PEG の分子量はこれより多く、その平均鎖長は界面活性剤の $\bar{n}$ の約 2 倍になる¹⁴⁾。この場合には $\bar{n}$ が約 0.7 だけ変化する。表中 3) の実験値と計算値が良く一致しており OH-値法の精度が良いと考えられる。次に PEG 除去の影響を表 1) と 2) で比較してみる。PEG 除去前後でかに界面活性剤の鎖長分布が変わらないと仮定すると、この商業品中の PEG (その平均鎖長は界面活性剤の $\bar{n}$ の 2 倍として) 含量は約 1.7% になる。これに対し曇り点は 0.8°C も変化しており、結局 PEG 除去操作により界面活性剤のオキシエチレン鎖長分布と平均鎖長が変化したものと考えられる。Table-2 に吹き込み量による $\bar{n}$ 、OH-値法による $\bar{n}$ と PEG を除去した場合の OH-値法による $\bar{n}$ を比較した。

同様に PEG 除去前後での OH-値法による $\bar{n}$ の値より PEG 含量を計算すると上から順に 2.3, 1.2, 3.1, 4.0% となる。一方曇り点の差を見ると 2 番目の場合に 0.9°C も変化しており、PEG 除去操作で $\bar{n}$ が変化したものと思われる。3 番目の場合の PEG 含量は測定では

Table-2 Effect of the removal of polyethylene glycols (PEG) on the oxyethylene chain length ($\bar{n}$) evaluated from OH-value and cloud point of nonionic surfactant.

Commercial $p, t\text{-C}_8\text{H}_{17}\text{C}_6\text{H}_4\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n\text{H}$			PEG free sample	
$\bar{n}$ (evaluated from the total ethylene oxide content)	$\bar{n}$ (from OH-value)	Cloud point (°C)	$\bar{n}$ (from OH-value)	Cloud point (°C)
7.0	6.49	14.7	6.67	14.3
8.0	7.42	41.8	7.51	40.9
9.0	8.30	59.4	8.52	59.1
13.0	12.03	91.4	12.29	91.5

Cloud point of 2 wt% aqueous solution

2.7% であり上の計算値と一致しており、曇り点の差も妥当なものであるためこのサンプルは PEG 除去操作で $\bar{n}$ がわずかしき変化していないと考えられる。吹き込んだエチレンオキシドの一部は PEG となって消費されるため、PEG 除去サンプルの $\bar{n}$ より吹き込み量から求まる $\bar{n}$ は大きな値となる。また PEG の平均鎖長が界面活性剤の $\bar{n}$ のほぼ 2 倍となる¹⁴⁾ため、PEG の平均分子量は界面活性剤の 2 倍より小さく、OH-値法による PEG 除去前の $\bar{n}$ は除去後の $\bar{n}$ より小さくなるはずであり、実験結果とも合う。

仮に PEG が 1% 含まれるとすると OH 値法による $\bar{n}$ の値は 0.07~0.10 ($\bar{n}=5\sim15$) だけの誤差を生じる計算になる (Table-2 中 3 番目の場合の約 3% 含量では 0.21~0.30 となる計算で、実測値は 0.22 の差を示しており 妥当と見られる)。一方曇り点は 著者らの場合約 0.1°C, Schönfeldt の結果³⁾では 0.3°C 変化する。後出の Fig-4 の検量線よりこの温度差ではほぼ 0~0.04 だけ $\bar{n}$ が異なることになる。PEG 共存の影響は OH 値法の方が曇り点法より大きく受けることがわかる。

きょう雑物として触媒を中和させてできた無機塩があり、脱塩操作でも一部は界面活性剤中に溶解し除去できない。そのため実際に近い条件としてたとえばオクチルフェノールに対し 2 mol% カセイソーダを触媒として、分子量 600 の界面活性剤を作った場合を考えてみる。このカセイソーダを塩酸で中和させると約 0.2 wt% の食塩が共存することになる。これは $\bar{n}$ で約 0.03 の誤差を、曇り点では 0.02°C だけ低下させることが予想される¹⁵⁾結局 $\bar{n}$ 決定に与える影響は少ない。きょう雑物としての水は今回のポリオキシエチレン、 p , 第三オクチルフェニルエーテルで 0.1 wt% 以下であったが、吸湿性があり長時間経過したサンプルでは曇り点法を除いた $\bar{n}$ 決定法に影響が出ることが考えられる。

以上より曇り点法による $\bar{n}$ 決定は PEG などの影響がほかの方法に比べ少なく、それらの除去操作なしに直接サンプルを測定しても誤差は少ないと考えられる。

Fig-1 Effect of mixing of homogeneous $n\text{-C}_{12}\text{H}_{25}\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n\text{H}$ on the cloud point of 1 wt% aqueous solution.

3.2 曇り点に及ぼす親水基鎖長分布の影響

Fig-1 に単一鎖長 オクタオキシエチレン・ドデシルエーテルにやはり同じ種類で鎖長が 0, 1, 4, 6 の各試料を加えた場合の数平均分子量と曇り点との関係を示した。

鎖長が 4 以上の試料の混合では $\bar{n}$ と曇り点の関係が単一鎖長によるものと同一曲線上にのることがわかる。これに対して未反応アルコールや極端に短い鎖長のものを加えた場合には曇り点が低目にくる。この結果未反応アルコールや n の極端に短いものを含まない分布をもつ界面活性剤なら単一鎖長による n -曇り点の関係から容易に $\bar{n}$ を推定できることになる。(このことは Fig-3 の純品と分子蒸留品との曇り点がほぼ一致することからもわかる) この点で比較的鋭いポアソン分布で $\bar{n}$ が長いものは曇り点測定により $\bar{n}$ 推定がかなり精度良くできることが予想される。Fig-2 に示すようなポアソン分布かまたはポアソン分布に近い分布になるように混合した試料を調整した。

Fig-3 に単一鎖長ポリオキシエチレン・ドデシルエーテルと上記のような分布をもつ各種の混合物の曇り点と数平均親水基鎖長との関係を示した。

実際には Fig-2 とまったく同じ分布の純品混合物は $n=9$ 以上の純品がなく造れなかった。しかしたとえば $n=9$ を含む分布の界面活性剤は、 $n=9$ を含まないかわりに $n=9$ の量だけ $n=7$ を減少させ、かつ $n=8$ を $n=9$ の量の 2 倍量だけ増加させた分布を有する界面活性

1. a Poisson distribution ($\bar{n}=4.4$)
2. a Poisson distribution ($\bar{n}=5.5$)
3. the same distribution as that of a molecularly distilled sample ($\bar{n}=4.3$)
4. a little sharper distribution ($\bar{n}=5.0$) than that of a molecularly distilled sample

The cloud point of the mixture composed of homogeneous samples ($n \geq 4$) depends only on the average oxyethylene chain length. So, the cloud points of the mixtures with these distributions were obtained from the equivalent distributions with the same $\bar{n}_s$ using the homogeneous n - $C_{12}H_{25}O(CH_2CH_2O)_nH$ ($n=0 \sim 8$).

Fig.-2 Tested distributions of oxyethylene chain length of n - $C_{12}H_{25}O(CH_2CH_2O)_nH$ for measuring cloud points.

- 1, 2, 3 and 4: Mixtures of homogeneous samples with the distribution illustrated in Fig.-2.

Fig.-3 Effect of the distribution of oxyethylene chain lengths on the cloud point.

剤と同じ曇り点を示すことが容易に Fig.-1 の結果より推定できる。この推定に基づき Fig.-2 の各分布中 $n=3$ 以下の混合割合はそのままにして $n=4$ 以上の分布を、それと曇り点が同じになるように $n=4$ から $n=8$ までの純品を任意に混合して Fig.-2 に示されるような分布と同等の界面活性剤を調製した。この界面活性剤混合物を用い Fig.-2 の分布の曇り点を推定した。

Fig.-3 の図中 1, 2 はポアソン分布を示し, 3 は商業品を分子蒸留したサンプルにつき昇温ガスクロマトグラフィーにより求めた分布とほぼ同じ分布を示したものの, 4 はやはり商業品を分子蒸留したサンプルとほぼ同じ分布だが, $n=9$ 以上をカットしてさらに $n=4 \sim 7$ のものを量を任意に増加させ, 分子蒸留品の分布とはやや異なったものである。Fig.-3 に分子蒸留品の $\bar{n}$ (OH-値法) と曇り点との関係も併記し, 純粋な単一鎖長による曲線と比較した。図よりポアソン分布や分子蒸留品程度の分布でかつ $\bar{n}=8$ 以上ではほぼ同じ曲線上にのり, $\bar{n}$ が小さいほどやや低目に曇り点が現われることがわかる。つまりポアソン分布程度ならその分布からの多少のずれがあっても十分に曇り点- $\bar{n}$ 曲線 (ポアソン分布に対する) から $\bar{n}$ を推定できる。この点からポリオキシエチレン・アルキルフェニルエーテル類の $\bar{n}$ 決定のために曇り点が有効であると考えられる。しかしポリオキシエチレン・アルキルエーテル類では分布のはるかに広くなり, 低重合度のものを含むためロットの違いによるずれにより曇り点が変化しやすいため曇り点測定により $\bar{n}$ を決定することは誤差が大きく, 分子蒸留品について適用できるにすぎない。

3.3 検量線の作成

Fig.-4 Calibration curves (cloud point- $\bar{n}$)

これらの実験結果に基づいてポリオキシエチレン・オクチルフェニルエーテル、ポリオキシエチレン・ノニルフェニルエーテルの曇り点- $\bar{n}$ 曲線を求め Fig.-4 に示した。これらのサンプルはすべて共存する PEG、無機塩を除き OH-値法により $\bar{n}$ を決定した。

図より ポリオキシエチレン・*p*-第三オクチルフェニルエーテルの曇り点- $\bar{n}$ 曲線は Mansfield ら²⁰⁾による単一鎖長物質による曇り点- $\bar{n}$ 曲線に近く、わずかに低温側にずれていることがわかる。

一方ポリオキシエチレン・ノニルフェニルエーテルの曇り点- $\bar{n}$ 曲線は Schönfeldt⁴⁾によるポリオキシエチレン・*p*-ノニルフェニルエーテルの曇り点と非常に良く一致している (Schönfeldt の試料は PEG の除去もなされている)。この事実から今回使用した試料中のポリオキシエチレン・*p*-ノニルフェニルエーテルの割合がかなり高いことと、原料中のノニルフェノールの組成が Schönfeldt⁴⁾の用いた原料の組成とかなり類似していることになり、今回得られた検量線が比較的有用であると考えられる。Schönfeldt によるポリオキシエチレン・*o*-ノニルフェニルエーテルについても図中に示したがかなり低温側に移行している。そのため原料中にこの *o*-位のノニルフェノールの多い場合にはその割合に応じて曇り点- $\bar{n}$ 曲線を求める必要があるが、いったん検量線を求めておけば同じ原料を求めるかぎりほかの方法に比較しても簡易で精度良い $\bar{n}$ 決定ができる。

3・6 曇り点法の利点

以上の結果、 $\bar{n}$ が極端に短く曇り点が 0°C 以下の場合と、逆に $\bar{n}$ が長すぎて $\bar{n}$ による曇り点の変化が少ない場合を除いて、ポアソン分布程度の非イオン界面活性剤なら原料に応じた曇り点と $\bar{n}$ の検量線より $\bar{n}$ を容易に決定できることがわかった。曇り点そのものは界面活性剤の水中での溶解状態の変化を示す温度である。さらに水溶液への油の可溶化量の最大となる温度 (油飽和曇り点)、油溶液への水の可溶化量の最大となる温度 (水飽和曇り点)、乳化系における転相温度 (親水性と親油性でちょうどバランスする温度=HLB-Temperature) と密接に関連している²¹⁾。そのため $\bar{n}$ 決定がなされるだけでなくその界面活性剤の重要な溶解作用や分散作用を知ることができ、曇り点測定による $\bar{n}$ 決定法は有効

である。

研究に使われた各試料を提供していただき、それらの分析値をお教えいただきました花王石鹸株式会社、荒井明彦博士と木下郁也氏、両氏に深く感謝いたします。(文責青藤)

(昭和 48 年 5 月 7 日受理)

文 献

- 1) N. Schönfeldt, "Surface Active Ethylene Oxide Adducts", Chapter 6 (1969), Pergamon Press, Oxford
- 2) H.G. Nadeau S. Siggia, in "Nonionic Surfactants", M.J. Schick, ed., Chapter 25, and 26 (1967), Marcel Dekker, Inc., New York
- 3) Ref. 1) p. 152
- 4) Ref. 1) p. 320
- 5) Ref. 1) p. 102
- 6) G. Tischbirek, Proc. Intern. Congr. Surface Activity, 3rd Cologne, Germany, 1, 126 (1960)
- 7) R.L. Mayhew, R.C. Hyatt, *J. Amer. Oil Chemists' Soc.*, **29**, 357 (1952)
- 8) J. Kelley, H.L. Greenwald, *J. Phys. Chem.*, **62**, 1096 (1958)
- 9) K. Konishi, S. Yamaguchi, *Anal. Chem.*, **30**, 1755 (1966)
- 10) K. Shinoda, H. Arai, *J. Phys. Chem.*, **68**, 3485 (1964)
- 11) G. Tischbirek, in "Nonionic Surfactants", M.J. Schick ed., p. 430 (1967), Marcel Dekker, Inc., New York
- 12) T. Nakagawawa, K. Shinoda, in "Colloidal Surfactants", Chapter 2, p. 167 (1963), Academic press, New York
- 13) 日本油化学協会編 "油脂化学便覧" p. 353 (1958), 丸善, 東京
- 14) 長瀬, 坂口, 工化, **64**, 635 (1961)
- 15) R.A. Greff, Jr., R.W. Flanagan, *J. Amer. Oil Chemists' Soc.*, **40**, 118 (1963)
- 16) M.M. Grutchfield, R.R. Irani, J.T. Yoder, *J. Amer. Oil Chemists' Soc.*, **41**, 129 (1964)
- 17) Ref. 2), p. 863
- 18) K. Shinoda, H. Takeda, *J. Colloid and Interface Sci.*, **32**, 642 (1970)
- 19) C.R. Enyeart, in "Nonionic Surfactants", M.J. Schick, ed., Chapter 3, p. 50 (1967), Marcel Dekker Inc., New York
- 20) R.C. Mansfield, J.E. Locke, *J. Amer. Oil Chemists' Soc.*, **41**, 267 (1964)
- 21) K. Shinoda, Vth International Congress on Surface Active Substances, Barcelona (1968); 日化, **89**, 435 (1968)