非イオン界面活性剤の性質に およぼす構造効果 (第6報)

ジ *n*-ヘキシルおよびトリ *n*-ブチルカルビニルポリオ
キシエチレングリコールモノエーテルの合成と性質

高橋秀男・大橋英明・桑村常彦

群馬大学工学部 (桐生市天神町一丁目)

Structural Effects on the Properties of Nonionic Surfactants. VI.

Syntheses and Some Properties of Di-*n*-hexyl- and Tri-*n*-butyl-
carbonyl Polyoxyethylene Glycol Ethers

Hideo TAKAHASHI, Hideaki OHASHI and Tsunehiko KUWAMURA

Department of Synthetic Chemistry, Faculty of Engineering,
Gunma University, Tenjinchō (Kiryu)

Di-*n*-hexyl- or tri-*n*-butyl-carbonyl ethylene glycol monoethers were prepared from 2-*n*-hexyl- or 2,2-di-*n*-butyl-1,3-dioxolane and appropriate Grignard reagents. These were converted into nonionic surfactants containing two or three alkyl chains in the hydrophobe, $(n-C_6H_{13})_2CHO(C_2H_4O)_mH$ (DC series), $(n-C_4H_9)_3CO(C_2H_4O)_mH$ (TC series), by the reaction with ethylene oxide (EO). Some surface active properties of these nonionics were examined in comparison with those of tridecanol-EO adducts (S series) and with other conventional nonionics in order to clarify the effects of the multi-chain type hydrophobe. For the same length of polyoxyethylene chain (m), the cloud point decreased in the order; $S > TC > DC$. Aqueous surface tension of DC- and TC-series was lower than that of S-series. No significant difference in molecular area on adsorbed film was observed between DC, TC and S having comparable m . A linear relation was found for m dependence of cmc in DC-, TC- and S-series. The cmc values markedly increased with increase of the number of alkyl chains in the hydrophobe, being consistent with "Hartley's principle". Some gross effects such as wetting efficiency, suspending and emulsifying powers were enhanced by the introduction of multi-chain structure to the hydrophobe, while the foaming properties reduced.

These results were discussed from a viewpoint of the hydration of polyoxyethylene chain and the arrangement of adsorbed surfactant molecules.

1 結 言

界面活性剤疎水部に分枝構造を導入すると、Hartleyの原理により表面張力低下能、湿潤力などの界面化学的性能が増大することが知られていて、多くの例に基づき総合的に述べられている¹⁾。ポリオキシエチレン (POE) エーテル系非イオン界面活性剤 (以下非イオンと略記する) についても同様の研究がなされてきたが、多くは疎水部炭化水素主鎖にメチル基、エチル基などの小分枝を導入したものを取り扱っている。しかし、少なくとも数個の炭素原子をもつ直鎖アルキル基が2~3鎖含まれる

疎水部多鎖構造²⁾非イオンに関する報告は少ない。例えば2,2-ジアルキルエタノール³⁾、長鎖ジアルキルカルビノール⁴⁾、長鎖オレフィンオキシドとアルコールから得られる第二アルコール⁵⁾の POE モノエーテルあるいはエーテル型連結基を利用した α, α' -グリセリル長鎖ジエーテルのエチレンオキシド (EO) 重付加体 $(ROCH_2)_2CHO(C_2H_4O)_mH$ (以下 GDE と略記する)⁶⁾ などであるが、いずれも疎水部2鎖のものである。既報⁷⁾においてペンタエリトリートを連結部に用いることにより疎水部2鎖および3鎖の非イオン $(ROCH_2)_2C[CH_2O(C_2H_4O)_m/2H]_2$, $(ROCH_2)_3CCH_2O(C_2H_4O)_mH$ (以下それぞれ

PDE, PTE と略記する) を合成し, 二, 三の基礎的性質について一般的非イオンの一つである POE モノ *n*-アルキルエーテル $\text{RO}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_m\text{H}$ (以下 S と略記する) との比較検討から, 溶存状態, 吸着状態を論議した。しかしこれらの非イオンは疎水部多鎖構造とポリエーテル型連結部を持っているので, 諸性質に対する分子構造効果を考察するうえで複雑であった。本報では疎水部に 2 鎖ないし 3 鎖のアルキル基をもち極性連結基のない非イオンとしてジ *n*-ヘキシルおよびトリ *n*-ブチルカルビニル POE モノエーテル $(n-\text{C}_6\text{H}_{13})_2\text{CHO}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_m\text{H}$, $(n-\text{C}_4\text{H}_9)_3\text{CO}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_m\text{H}$ (以下それぞれ DC-6,6 および TC-4,4,4 とする) を合成し, 二, 三の物理化学的性質および界面活性能について S 系との比較検討を行った。

一般的に第二あるいは第三アルコールへの塩基接触による EO 重付加反応は起こりにくいことおよび EO 付加モル分布が第一アルコールの場合とは著しく異なることが知られているので, ジ-*n*-ヘキシルおよびトリ-*n*-ブチルカルビニールの直接ポリエトキシ化をさせて, 次式に示す反応経路により目的とする非イオンを合成した。

2 実 験

2.1 2-*n*-ヘキシル-(1)および2,2-*n*-ジブチル1,3-ジオキソラン(2)の合成

アルキル鎖の短い同族体を合成している Dauben ら⁹⁾の方法を参照して次のように行った。反応フラスコ中に *n*-ヘプタナール 0.4 mole, *p*-トルエンスルホン酸 0.04 mole, 乾燥ベンゼン 300 ml を入れ, 室温で 10~20 min かきまぜ, さらに 7 hr 加熱還流を続ける。生成する水はベンゼンとの共沸により系外へ除き, その量を反応率の目安とした。反応混合物を室温にまで冷却した後, ベンゼンで希釈し, 分離するグリコール層を除いた。ベンゼン溶液を 5% 炭酸ナトリウム水溶液, 水で順次洗浄し, 硫酸マグネシウムで乾燥する。ベンゼンを留去したのち残分を減圧下で蒸留し (1) を得る。

同様の方法によりジ-*n*-ブチルケトンから (2) を得た。

2.2 7-(2-ヒドロキシエトキシ)トリデカン(3)および5-*n*-ブチル-5-(2-ヒドロキシエトキシ)ノナン(4)の合成

Schüring ら⁴⁾の方法に準じて (3) の合成は次のように行った。反応フラスコ中にマグネシウム 0.2 g atom を入れ窒素気流中加熱乾燥した後, マグネシウムが浸る程度に乾燥エーテルを加え, これに臭化ヘキシル 0.2 mole とほぼ同量の乾燥エーテルとの溶液を徐々に滴下する。

滴下終了後混合物を室温で 30 min かきまぜてから, 6 hr 加熱還流する。グリニャール試薬の生成を確かめてから乾燥ベンゼン 200 ml を加え, ついで 2-*n*-ヘキシル-1,3-ジオキソラン 0.1 mole を滴下する。加熱により混合物からエーテルを留去し, 更に 8 hr かきまぜながら還流を続ける。グリニャール試薬の検出反応により反応終了を確かめたのち, 氷水中に注ぎ, 6 *N*-塩酸を加え加水分解する。分離する有機層と水層からのエーテル抽出液を合わせて水, 炭酸ナトリウム水溶液, 水の順で洗浄し, 硫酸マグネシウムにより乾燥する。エーテル留去した残分を減圧下で蒸留し (3) を得た。

エチレンケタールのグリニャール開環反応は現在まで知られていないが, 上記同様の条件により (2) と臭化 *n*-ブチルマグネシウムの反応を試みたところ目的の (4) を合成することができた。

反応生成物はすべてガスクロマトグラフィー (GLC) により純度を, また IR, NMR により構造を確認した。

2.3 非イオンの合成

既報⁹⁾の方法により (3) および (4) に金属カリウムを触媒として 130~140°C で加圧下 (1.0~1.5 kg/cm²) に EO を重付加させた。それぞれについて付加 EO 含量 60~75 wt% 範囲で付加度の異なる 3 ないし 4 種の非イオン試料を得た。なお, 比較試料として市販品を精製した *n*-トリデカノールと EO から上記同様の条件で S 系非イオンを合成した。

2.4 性質の測定

得られた各系列非イオンの 1.0 wt% 水溶液について曇り点 (以下 C_p と略記する) を常法により測定した。水溶液の表面張力 (以下 γ と略記する) を Wilhelmy 型張力計により, ガラスプレートを用いて 20°C で測定した。20°C でのミセル形成臨界濃度 (以下 cmc と略記する) は主としてヨウ素可溶化法¹⁰⁾により, また一部試料については表面張力法によっても求めた。Gross effects としては, 湿潤力を半微量ディスク強制沈降法¹¹⁾により 40°C で, またあわ立ち性を半微量改良 TK 法¹²⁾により 25°C で測定した。水中でのカーボンブラックに対する分散力を既報⁹⁾の方法により 30°C で測定した。有機溶媒系での分散力を沈降する分散層の経時変化として 30°C で測定した。燈油に対する乳化力は次の方法により測定した。目盛付きの 30 ml 容量共せんガラス管 (内径 20 mm) 中に 1.0 wt% 試料溶液 20 ml と燈油 5 ml を入れて 30°C に 30 min 静置後 50 回倒立させてエマルションを作り, 分離する水層の経時変化を測定し, 乳化安定性として求めた。

3 結果と考察

3.1 中間体および非イオンの合成結果

第二あるいは第三アルコールのエチレングリコールエ

ーテルの合成は Haltmann ら¹³⁾が行っているように、アルコールとクロロ酢酸ナトリウムの縮合生成物をエステル化し、さらに還元する方法があるが反応経路が長く合成化学的に不利である。また Schüring ら⁴⁾は 2-アルキル 1,3-ジオキソランとグリニャール試薬の反応により相当するジアルキルカルビニルエチレングリコールエーテルを得ているが、2,2-ジアルキル 1,3-ジオキソランから同様の方法によりトリアルキルカルビニルエチレングリコールエーテルを合成している報告は見あたらない。著者らは比較的短い直鎖アルキルカルボニル化合物の界面活性剤疎水部への利用の一つとして、*n*-ヘプタナールおよびジ *n*-ブチルケトンからそれぞれ 2 置換 1,3-ジオキソランを経て相当するグリコールエーテル (3), (4) をかなりの好収率で合成することに成功した。得られた中間体の沸点, 屈折率, 収率を Table-1 に示す。これらはいずれも GLC による純度は 99% 以上であり, IR スペクトルも予期の構造と矛盾していない。2,2-ジ置換 1,3-ジオキソランの NMR スペクトル (60 MHz, 四塩化炭素溶液, TMS 内部標準) は δ (ppm); 0.9, 1.25 ~ 1.35, 3.8 にメチル基, アルキル鎖メチレン基, オキソラン環メチレン基のプロトンシグナルがそれぞれの数に対応した強度で現れている。またグリコールエーテルの場合も δ (ppm); 0.9, 1.35, 2.3, 3.4 にメチル基, アルキル鎖メチレン基, 水酸基, オキシエチレン基中のメチレン基のプロトンシグナルがそれぞれの数に対応した強度で現れている。

Table-1 Properties and yields of the intermediates.

Intermediates ^{a)}	bp (°C/mmHg)	n_D^{20}	Yield (%)
(1)	90/15	1.4301	80
(2)	99/15	1.4350	58
(3)	170/17	1.4469	67
(4)	100/1	1.4498	60

中間体 (3) および (4) への EO 付加反応はいずれの場合も、直鎖第一アルコールへの EO 付加と同程度順調に進行した。合成した DC, TC 系試料はすべて粘性のある液状で、一般に S 系よりも軟化点が高い。EO 平均付加モル数 (以下 $\bar{m}$ とする) は反応増量から求めたが、NMR スペクトルの各プロトンシグナルの強度比から算出した値とほぼ一致した。

Table-2 に各系試料の EO 含量, $\bar{m}$, Davies 基数¹⁴⁾による HLB 値 (以下 HLB_d とする), C_p , cmc 以上の r (以下 r_{cmc} とする) および cmc 値を示す。

3.2 界面活性剤水溶液の基礎的諸性質

Table-2 Some properties of nonionics.

Abbr. ^{a)}	EO%	HLB _d ^{b)}	Cloud point (°C)	γ_{cmc}^c (dyne/cm)	cmc $\times 10^{4d)$ (mole/l)
S-13(10.2)	69.1	6.1	64.5	29.5	0.35
S-13(11.8)	72.2	6.6	77.0	30.0	0.36
S-13(14.7)	76.4	7.6	94.5	33.9	0.40
DC-6,6(8.4)	64.9	5.5	23.0	28.6	1.25
DC-6,6(9.7)	68.1	5.9	36.5	28.8	1.30
DC-6,6(11.4)	71.5	6.5	52.0	29.7	1.65
DC-6,6(13.7)	75.1	7.3	70.0	30.5	1.90
TC-4,4,4(7.9)	63.5	5.3	23.0	27.9	4.40
TC-4,4,4(9.8)	68.2	6.0	44.0	28.7	4.70
TC-4,4,4(12.0)	72.5	6.7	66.5	29.6	5.00
TC-4,4,4(14.8)	76.5	7.6	86.5	31.6	6.00

- a) The values in parentheses are mean moles of EO.
 b) HLB value based on Davies's "group number".
 c) Surface tension above cmc at 20°C.
 d) Measured by iodine solubilization method¹⁹⁾ at 20°C.

3.2.1 曇り点 非イオンの曇り点現象は相分離によるものと考えられ、ミセルの形状、ミセル表面での POE 鎖の水和状態およびその温度変化などに密接に関連し、分子構造との関係を検討することにより基礎および応用上有効な知見が得られるものと思われる。比較的単純な構造因子をもつ非イオンについては C_p - $\bar{m}$ あるいは C_p -Griffin の HLB 値¹⁹⁾関係も一応のデータを提供するが、新しい構造因子については、それが親水性、疎水性のいずれに寄与するか判断しがたい場合がままある。一方適宜の非イオンを基準にして、 C_p -HLB_d 曲線のズレから水溶性の差異をある程度評価することができる⁷⁾。Schott は既存のデータから疎水部 2 鎖構造をもつ非イオンの C_p は相当する (炭素数, POE 鎖長) 直鎖非イオンの C_p より低いことを指摘しているが¹⁶⁾、その理由の説明はなされていない。イオン性界面活性剤では、周知のとおり炭素鎖の分枝や多鎖構造の導入によって、cmc の増大、クラフト点の上昇をもたらし、一般に水溶性が高められる。非イオンについても、後に述べるように (3.2.3), cmc に関しては同様の効果が明確に認められるが、曇り点現象からみれば、逆に疎水部の多鎖構造は水溶性を低下させる効果をもつ。事実、本研究の場合も、各系列について C_p - $\bar{m}$ プロットは Fig.-1 のとおりで、S 系に比べ DC, TC は低い C_p 曲線を示している。これに対する一つの説明として、疎水部に近接、とくに隣接するオキシエチレン基 (以下 OE とする) の水溶性は疎水部の立体配置によって影響され、第一級炭素に結合する OE より第二級炭素に結合する OE の方が水合力が弱く、さらに第三級炭素の場合に最も脱水和しやすいと考えられる⁷⁾。このような POE 鎖の水和阻害の予想からすると Fig.-1 で DC が TC より低い C_p 曲線を示す事実は一見矛盾に感じられるが、一方先に述

Fig.-1 Plots of cloud points vs. $\bar{m}$ for three types of nonionics.

Fig.-2 Plots of cloud points vs. Davies HLB value for three types of nonionics.

べた疎水部自身の疎水性寄与はその多鎖化度を増すとともに低下するので、この相反する二つの効果が複合された結果とみることができる。なお、これに関するより定量的な検討は別に報告する。

C_p - HLB_d プロットを示すと Fig.-2 となり、 C_p : 20~70°C 範囲で C_p 曲線間の HLB_d 軸におけるずれ (4 HLB_d) を求めると、S 系に比べ TC は 0.3~0.5, DC は 0.5~0.9 それぞれ大きい。これらの値はポリエーテル型連結基をもつ疎水部多鎖構造非イオン PTE, GDE 系と S 系の $4HLB_d$; 3.7~3.9, 2.4~2.6⁷⁾ と比べるとかなり小さい。すなわち疎水部多鎖構造のみに基づくミセル表面の水和力低下はさほど大きくなく、PTE, GDE における著しい見かけの水和性低下はポリエーテル型連結部分のエーテル酸素が水和に寄与しないためと考えられる。

3.2.2 表面張力 20°C での γ -濃度曲線の一例を Fig.-3, 4 に示す。

低濃度領域の直線のこう配から Gibbs 等温吸着式の適用により表面過剰濃度を求め、分子占有面積 (以下 A とする) を算出すると DC-6,6 (9.7), DC-6,6 (11.2), TC-4,4,4 (9.8), TC-4,4,4 (12.0) (カッコ内数値は $\bar{m}$ を表す) では、それぞれ 65.1, 71.1, 62.1, 73.3 ($\text{\AA}^2/\text{molecule}$) であった。ほぼ同程度の $\bar{m}$ をもつ両系列試

Fig.-3 Plots of γ vs. concentration for DC series.

Fig.-4 Plots of γ vs. concentration for TC series.

Fig.-5 Plots of γ vs. $\bar{m}$ for three types of nonionics.

料の A 値には大差なく、また S 系の値とも近い。これは配向吸着膜での充てん状態は、主として POE 鎖に支配され、疎水部多鎖構造はさほど影響しないことを示唆している。

Table-2 および Fig.-3, 4 から明らかなように各系列について r_{cmc} を比較すると DC, TC 系いずれも従来の一般的非イオンと同様の傾向にあり、 $\bar{m}$ の増大とともに r_{cmc} は大きくなるが、 $\bar{m}$ 依存性は S 系に比べ両系列とも小さい。すなわち r_{cmc} を $\bar{m}$ に対してプロットすると Fig.-5 のようになり、曲線の立ちあがりは S 系にくら

べ DC, TC 系とも小さい。また同一 $\bar{m}$ で比較すると $S > DC \geq TC$ の順に r_{cmc} は小さくなる。ポリエーテル型連結基をもつ GDE と PTE の r_{cmc} は大差ないことが示されたが⁷⁾、DC, TC 系でも、同様の傾向であった。これらの結果から、DC, TC 系では吸着膜における炭化水素鎖は S 系にくらべて充てん密度が高く、その配列充てん状態の $\bar{m}$ 依存性が少ないことおよび 2 鎖でも、3 鎖でも、膜状態にあまり変わりが無いことを示すものと思われる。

3.2.3 ミセル形成臨界濃度 Table-2 のデータから各系列について、cmc の対数- $\bar{m}$ プロットをとると Fig.-6 になる。いずれの系でも正のこう配をもつ直線

Fig.-6 Plots of log cmc vs. $\bar{m}$ for three types of nonionics.

関係が得られる。

$\bar{m}$ の等しい試料では明らかに $S < DC < TC$ の順に cmc が増大し、疎水部多鎖構造についていわれている Hartley 効果が認められる。Elworthy と Florence は疎水部炭素数の小さい(4~6) S系および疎水部 2 鎖構造非イオン $R_2CHCH_2O(C_2H_4O)_mH$ のミセル形成を熱力学的に検討している。その結果後者の方がやや cmc が高く、これは疎水部炭化水素鎖周辺の ice-berg 形成度が低いためミセル形成を促進する因子と考えられるエントロピー増加も小さくなるためであろうとしている³⁾。同様の考察は疎水部総炭素数がより大きい cmc において S系とは顕著な差異のある本報の DC, TC 系についてより明確に示されている¹⁷⁾。

3.3 界面化学的性能

界面活性剤の諸性能のうちで Gross effects といわれるものはいくつかの基礎的性質の複合した結果の性能であり、構造との関連を解明することはきわめて困難であ

Table-3 Foaming properties of nonionics at 25°C^{a)}.

Nonionics	Concentration of solution					
	0.1%			0.3%		
	Initial	3 min	5 min	Initial	3 min	5 min
S-12(6.2)	250	250	250	250	250	250
S-13(7.2)	250	250	250	250	250	250
S-13(11.8)	250	60	50	250	210	150
S-13(14.7)	250	60	30	250	60	60
DC-6,6(8.4)	250	30	30	250	180	100
DC-6,6(9.7)	250	30	30	250	100	100
DC-6,6(11.4)	250	50	30	250	190	110
TC-4,4,4(8.1)	250	100	20	250	100	20
TC-4,4,4(9.8)	200	110	10	250	170	30
TC-4,4,4(12.0)	240	20	10	250	20	10
TC-4,4,4(14.8)	230	10	10	240	20	10
NP(7.8) ^{b)}	250	250	250	250	250	250

a) Foam volume (mL)

b) Nonionic surfactant $C_6H_{19}-C_6H_4O(C_2H_4O)_7.8H$.

る。したがって体系的な研究もほとんど見られない。しかし、さまざまな構造をもつ非イオンについてこれらの性能を直接的に比較検討することにより、何らかの経験則を見いだすことは可能であり、かつ有用と思われる。以下に DC, TC の諸性能について S系および一般的に実用されているノニルフェノール-EO 付加体 (以下 NP とする) と比較した結果を示す。

3.3.1 あわ立ち性 各系試料溶液のあわ立ち性を初期および所定時間後のあわ容積で示した (Table-3)。

Schick と Bayer¹⁸⁾ は POE 系非イオンのあわ立ち性に対して最適 $\bar{m}$ があることを示し、それはあわ薄膜での配向吸着状態における疎水部炭化水素鎖間の van der Waals 力が $\bar{m}$ の増大により低下する一方水素結合による POE 鎖間の分子内、分子間相互作用は大きくなるためであるとしている。Table-3 のデータから、S系では $\bar{m}$ の増大とともにあわ立ち性は小さくなっているが、もっと短い $\bar{m}$ の範囲に最適 $\bar{m}$ があると推測される。DC, TC 系とも測定試料範囲ではあわ立ち性の $\bar{m}$ 依存性にはっきりした傾向が見られない。しかし相当する試料について全体的に比較するとあわ立ち性、とくにあわ安定性は $S > DC > TC$ の順に低下すると判断される。これは疎水部多鎖化により配向吸着状態での分子間相互作用が小さくなり、膜強度を低下させているためと考えられる。

3.2.2 湿潤力 Dreger ら¹⁹⁾ が Canvass disc 法により一連の第二アルキル硫酸ナトリウムについて検討し、アルキル鎖中央部に親水基をもつ場合に湿潤力は大きくなる結果を得ていることから、非イオンについても疎水部多鎖構造効果が期待される。相当する各系列試料についてフェルトディスクの沈降時間を溶液濃度に対してプロットすると Fig.-7 になる。

高濃度領域で DC, TC とも Sや NP 系よりも湿潤力

Fig.-7 Wetting powers of four types of nonionics at 40°C.

Table-4 Suspending powers for carbon black in water at 30°C.

Nonionics	Carbon suspensibility ^{a)}		
	0.05% ^{b)}	0.1% ^{b)}	0.2% ^{b)}
S-12(6.2)	20.6	42.0	31.6
S-13(11.8)	45.8	67.4	74.4
S-13(14.7)	47.0	74.4	70.2
DC-6,6(9.7)	81.5	113.6	147.6
DC-6,6(11.4)	78.8	106.5	144.0
DC-6,6(13.7)	71.4	99.4	127.1
TC-4,4,4(9.8)	80.6	153.7	175.5
TC-4,4,4(12.0)	37.8	124.3	160.9
TC-4,4,4(14.8)	39.5	87.3	150.0
NP(7.8)	46.2	61.2	65.3

a) The equivalent Nigrosine Black concentration (mg/100 ml)
Blank; 1.1 mg/100 ml

b) Concentration of solutions

が大きいことを示している。ポリエーテル型連結基をもつ多鎖構造非イオンである GDE, PTE, PDE 系でも同様の傾向にある²⁰⁾。これは定性的に表面張力低下能、拡散速度、ミセルから単分子分散状態への解離のしやすさなどが大きいとめと考えられ、Komor²¹⁾が POE アル

Table-5 Emulsifying powers (kerosene in water) at 30°C.

Nonionics	Water layer separated (ml)							
	25 min	35 min	45 min	60 min	80 min	100 min	120 min	180 min
S-13(7.2)	—	—	—	17.4 ^{a)}	17.7 ^{a)}	18.1 ^{a)}	18.3 ^{b)}	18.4 ^{b)}
S-13(10.2)	17.7 ^{a)}	18.0 ^{a)}	18.3 ^{b)}	18.5 ^{b)}	18.8 ^{b)}	18.9 ^{c)}	19.0 ^{c)}	19.2 ^{c)}
DC-6,6(8.4)	—	—	—	—	—	—	—	18.0 ^{a)}
DC-6,6(9.7)	—	—	—	—	—	—	—	18.1 ^{a)}
TC-4,4,4(7.7)	—	—	—	—	—	—	17.8 ^{a)}	18.0 ^{a)}
TC-4,4,4(8.1)	—	—	—	—	—	17.9 ^{a)}	18.0 ^{a)}	18.4 ^{a)}
TC-4,4,4(9.8)	—	—	—	—	17.7 ^{a)}	18.0 ^{a)}	18.1 ^{a)}	18.5 ^{b)}
NP(7.8)	18.3 ^{a)}	18.4 ^{a)}	18.6 ^{a)}	18.8 ^{a)}	18.9 ^{a)}	19.0 ^{b)}	19.0 ^{b)}	19.1 ^{c)}

a) A milky turbidity remained in water layer.

b) A clear water layer appeared in part.

c) Water layer became clear.

Table-6 Emulsifying powers (liquid paraffin in water) at 30°C.

Nonionics	Water layer separated (ml)						
	5 min	15 min	25 min	35 min	45 min	60 min	80 min
S-13(7.2)	17.1 ^{a)}	18.5 ^{a)}	18.9 ^{b)}	19.1 ^{c)}	19.3 ^{c)}	19.4 ^{c)}	19.5 ^{c)}
S-13(10.2)	16.9 ^{a)}	18.4 ^{a)}	18.9 ^{b)}	19.1 ^{c)}	19.2 ^{c)}	19.3 ^{c)}	19.4 ^{c)}
DC-6,6(8.4)	—	—	—	17.7 ^{a)}	18.0 ^{a)}	18.3 ^{a)}	18.6 ^{a)}
DC-6,6(9.7)	—	—	—	17.3 ^{a)}	17.7 ^{a)}	18.0 ^{a)}	18.3 ^{a)}
TC-4,4,4(7.7)	—	—	—	—	—	18.0 ^{a)}	18.2 ^{a)}
TC-4,4,4(8.1)	—	—	—	—	—	17.9 ^{a)}	18.0 ^{a)}
TC-4,4,4(9.8)	—	—	—	—	—	18.0 ^{a)}	18.2 ^{a)}
NP(7.8)	—	18.3 ^{b)}	19.4 ^{c)}	19.5 ^{c)}	19.6 ^{c)}	19.7 ^{c)}	19.7 ^{c)}

a) A milky turbidity remained in water layer.

b) A clear water-layer appeared in part.

c) Water layer became clear.

Fig.-8 Suspending powers of three types of nonionics in ethyl acetate at 30°C.

キルおよびアルキルアリールエーテルについて構造と湿潤力の関係を定量的に検討した結果と一致する。

3.3.3 分散力 カーボンブラックに対する水系での分散力を **Table-4** に示す。各系同族体での $\bar{m}$ の小さい試料ほど分散力は大きい。また相当する試料間では $S \approx NP < DC < TC$ の順に分散力は増大している。非水系での分散力は、沈降する分散層の経時変化として、**Fig.-8, 9** に示されている。酢酸エチル、ベンゼンいずれの系でも $S < DC < TC$ の順に分散力は大きくなり、また図は省略したがエチルアルコール系においても

同様の傾向が見られた。カーボンブラック以外の分散質（フタロシアンブルー、酸化チタン）に対しても DC, TC は水系で優れた分散力を示した。これらの結果のみで構造との関係を定量的に論議することはできないが、DC, TC 系の著しい分散効果は、多鎖疎水部構造に基づく分散質への吸着面積の増大によるものと考えられる。

3.3.4 乳化力 燈油-水、流動パラフィン-水系の O/W 型エマルジョンの安定性を分離水層の容量の経時変化で表した (**Table-5, 6**)。油燈-水系では各系列とも $\bar{m}$ の小さいもののほど安定なエマルジョンを与える。同程度の HLB_d あるいは実質的 HLB によく対応していると考えられる C_p をもつ試料について比較すると、 $S \approx NP < DC < TC$ の順で明らかに乳化力は増大している。流動パラフィン-水系では各系列とも乳化力の $\bar{m}$ 依存性が見られない。相当する試料間の比較からは $S \approx NP < DC < TC$ の

Fig.-9 Suspending powers of three types of nonionics in benzene at 30°C

順に乳化力が增大していることが認められた。分散力と同様に疎水部多鎖構造は乳化力も増大させ、実用上有効であると思われる。

本研究の大部分は昭和 48 年 10 月、第 12 回油化学討論会（広島）において報告した。

実験の一部に須田伸広、梅津裕子両氏の熱心な協力を得た。付記して謝意を表します。

（昭和 49 年 6 月 20 日受理）

文 献

- 1) 佐々木, 油化学, **17**, 116 (1968)
- 2) 桑村, 化学の領域, **26**, 638 (1972)
- 3) P.H. Elworthy, A.T. Florence, *Kolloid. Z.*, **195**, 23

- (1964)
- 4) S. Schüring, W. Ziegenbein, *Tenside*, **4**, 161 (1967)
- 5) 小森, 小松, 池田, 油化学, **18**, 901 (1969)
- 6) 桑村, 工化, **65**, 1265 (1962)
- 7) 桑村, 高橋, 三柴, 小野, 日化, **1973**, 2370
- 8) H.J. Dauben, Jr., B. Loken, H.J. Ringold, *J. Amer. Oil Chem. Soc.*, **76**, 1359 (1954)
- 9) T. Kuwamura, H. Takahashi, T. Hatori, *J. Amer. Oil Chem. Soc.*, **48**, 29 (1971)
- 10) S. Ross, J.P. Oilvier, *J. Phys. Chem.*, **63**, 1671 (1959)
- 11) 矢野, 伊佐次, 木村, 油化学, **11**, 183 (1962)
- 12) 矢野, 木村, 油化学, **11**, 138 (1962)
- 13) L. Haltmann, R.L. West, *J. Amer. Oil Chem. Soc.*, **42**, 65 (1965)
- 14) J.T. Davies, Proc. Intern. Congr. Surface Active Substances, 2nd (London), Vol. 1, p. 426 (1956)
- 15) W.C. Griffin, *J. Cosmet. Chem.*, **5**, 249 (1954)
- 16) H. Schott, *J. Pharm. Sci.*, **58**, 1443 (1969)
- 17) 桑村, 高橋, 日本化学会第 30 春季年会 (1974 年 4 月) 講演, 大阪
- 18) M.J. Schick, E.A. Bayer, *J. Amer. Oil Chem. Soc.*, **40**, 66 (1963)
- 19) E.E. Dreger, G.I. Keim, G.D. Miles, L. Shecllovsky, J. Ross, *Ind. Eng. Chem.*, **36**, 610 (1944)
- 20) T. Kuwamura, H. Fukutomi, Proc. Intern. Congr. Surface Active Substances, 5th (Barcelona) Vol. 1, p. 71 (1968)
- 21) J. Komor, J. Beiswanger, *J. Amer. Oil Chem. Soc.*, **43**, 435 (1966)