非イオン界面活性剤の性質に及ぼす構造効果 (第9報)

ビス (7,7-ジメチル-2-オキサ-7-シラオクチル) メチル = ポリ
(オキシエチレン) モノエーテルの合成と界面化学的性質

高橋 秀男・藤原 辰夫*・桑村 常彦

群馬大学工学部 (桐生市天神町 1-5-1)

* 現在出光興産株式会社営業研究所 (市原市姉崎海岸 24-4)

Structural Effects on the Properties of Nonionic Surfactants. IX.

Syntheses and Some Surface Active Properties of

Bis (7,7-dimethyl-2-oxa-7-silaoctyl) methyl = poly (oxyethylene) monoethers

Hideo TAKAHASHI, Tatsuo FUJIWARA* and Tsunehiko KUWAMURA

Faculty of Engineering, Gunma University (1-5-1, Tenjincho, Kiryu)

* Present address : Idemitsu Kosan K.K. Eigyo-Kenkyusho (24-4 Anegasakikaigan, Ichihara)

Bis(7,7-dimethyl-2-oxa-7-silaoctyl) methanol was prepared from epichlorohydrin and 5,5-dimethyl-5-silahexanol. The polyaddition of ethylene oxide (EO) to the obtained carbinol in the presence of base gave a series of new type nonionics having two hydrocarbon chains terminated with trimethylsilyl groups; $[(CH_3)_3Si(CH_2)_4OCH_2]_2CHO(C_2H_4O)_mH$ (SiGDE-series). Some properties were compared with those of α, α' -glyceryl dioctyl ether-EO adducts; $[CH_3(CH_2)_7OCH_2]_2CHO(C_2H_4O)_mH$ (GDE-series) and *n*-hexadecanol-EO adducts; $CH_3(CH_2)_{15}O(C_2H_4O)_mH$ (S-series). At the same *m*, cloud points of SiGDE-series were lower than those of GDE-series. Surface tension lowering abilities of SiGDE-series in aqueous and polyoxyethylene glycol were higher than those of GDE-series. SiGDE-series remarkably lowered interfacial tensions of kerosene and silicone oil-water system. Foaming, wetting and emulsifying powers of SiGDE-series were superior to those of GDE- and S-series.

These results were discussed from viewpoint of the application to industries.

1 結 言

界面活性剤疎水部の炭化水素基を有機ケイ素基で置換すると、界面化学的性質に著しい変化をもたらすことはよく知られている。ポリオキシエチレン (POE) 系非イオン界面活性剤 (以下非イオンと略記する) では、寺田¹⁾や牧、小森^{2), 3)}がポリシルメチレン系疎水部のものを合成し、ポリシロキサン系疎水部非イオンに比較して界面活性能が低いこと、シルメチレン基数による界面化学的性質の変化が小さいことを示している。また、著者らの研究室において、非イオンの直鎖炭化水素基中のメチレン基1個をジメチルシリル基で置換して界面活性を高めるには疎水部末端位置が最も効果的であることを明らかにした⁴⁾。一方、直鎖アルカノールとエピクロヒドリンから得られるグリセリルジアルキルエーテルへのエチレンオキシド (EO) 付加体 (以下 GDE と略記する) が二、三の優れた応用的作用を示すこともすでに

報告した⁵⁾。本研究では、これらの知見をもとに GDE の疎水部末端にトリメチルシリル基を導入することにより、従来の非イオンにはみられない特性あるいは高い界面活性を有する非イオンが得られるものと期待し、表題物質 (以下 SiGDE と略記する) の合成と諸性質についての検討を試みた。目的とする SiGDE は次式に示す経路で合成された。

2 実 験

2.1 中間体の合成

Speier⁶⁾の方法に従って次のようにして 4-クロロブトキシトリメチルシラン (1), 5,5-ジメチル-5-シラヘキサノール (2) を合成した。すなわち, 文献記載の方法⁷⁾により合成した 4-クロロブタノール(bp₇ 70~71°C, lit.⁷⁾ bp₇ 65~75°C, GLC による純度 99% 以上) (1.5 mole) とトリメチルクロロシラン (1.5 mole) の乾燥ベンゼン (1.5 l) 溶液に 0~5°C でピリジン (1.5 mole) を加え, 10°C で 1 hr かきまぜる。反応により生成するピリジン塩酸塩をろ別し, ろ液からベンゼンを留去後, 残留分を減圧下で蒸留して 1 を得た。次に 1 (1 mole) と少量のヨウ素のエーテル溶液 (180 ml) を金属マグネシウム (1.1 g atom) に滴下し, 2 hr 加熱還流した。溶媒エーテルを留去後, 残留分を 120~130°C で 10 hr 加熱した。反応混合物を冷却後, 6 N-塩酸で加水分解しエーテル抽出した。溶媒留去した残留分を減圧下で蒸留し 2 を得た。

ビス(7,7-ジメチル-2-オキサ-7-シラオクチル)メタノール (3) の合成は, グリセリルジ *n*-アルキルエーテル長鎖同族体の合成方法⁸⁾に準じて行った。すなわち 2 (1.65 mole) を金属ナトリウム (1.65 g atom) と処理してアルコールにしておき, かきまぜながらエピクロロヒドリン (0.165 mole) を 40~45°C で滴下した。混合物をその温度で 10 hr かきまぜた後, 室温に冷却し希塩酸で中和した。有機層とエーテル抽出液を合わせて水洗し, 炭酸カリウムで乾燥した。エーテル留去後の残留分を減圧下で蒸留し 3 を得た。

2.2 非イオンの合成

GDE の合成⁸⁾と同様にして, 3 に金属カリウムを触媒として反応温度 150~160°C で常圧下に EO を重付加させた。EO 付加量 40~80 wt% の範囲で付加度の異なる 7 種の非イオン試料を合成した。

2.3 諸性質の測定

曇り点 (以下 *C_p* と略記する) は 1.0 wt% 水溶液について常法により測定した。水溶液の表面張力 (以下 *r* と略記する) を du Nöuy 型張力計を用いて円環法により 20°C で測定した。同様にして POE グリコール (サンヨー化成株式会社製 PEG-200, 平均分子量: 200) 溶液の表面張力 (以下 *r_g* と略記する) を測定した。水溶液の対燈油 (*n_D²⁰*: 1.4428, 表面張力: 27.5 dyne/cm, 対水界面張力: 44.0 dyne/cm) および対シリコン油 (信越化学株式会社製 シリコン KF 20 cs, *n_D²⁰*: 1.4032, 表面張力: 22.8 dyne/cm, 対水界面張力: 33.7 dyne/cm) 界面張力 (以下 *r_i* と略記する) も円環法により 20°C で測定した。ミセル形成臨界濃度 (以下 cmc と略記する) は表面張力法により求めた。半微量改良 TK

法⁹⁾によりあわ立ち力を 25°C で測定した。半微量ディスク強制沈降法¹⁰⁾により湿潤力を 40°C で測定した。乳化力は, 試料 0.2 g と油 2 g の混合物を水 4 ml に加え 80 回上下にふりまぜてエマルションを作り 30°C に静置して, エマルションの状態の経時変化を観測して評価した。

3 結果と考察

3.1 合 成

本法により各種界面活性剤, その他の有機工業試薬の合成に有用と考えられる中間体 1~3 を容易に得ることができた。いずれの中間体も GLC, IR により純度 (99% 以上), 構造の確認がなされた。Table-1 に 1~3 の物性, 分析値および収率を示す。

Table-1 Physical properties, analytical data and yields of the intermediates.

Com-pound ^{a)}	bp(°C/mmHg) (lit.) ^{b)}	<i>n_D²⁵</i> (lit.) ^{b)}	Found (Calcd.)		Yield (%)
			C%	H%	
1	63.0/9 (81.0/24)	1.4275 (1.4218)	46.75 (46.52)	9.61 (9.48)	80
2	85.0-86.0/13 (96.0/25)	1.4312 (1.4315)	57.49 (57.47)	12.53 (12.40)	68
3	153.0-153.5/2	1.4489	58.71 (58.56)	11.81 (11.56)	65

a) 1: (CH₃)₃SiO(CH₂)₄Cl, 2: (CH₃)₃Si(CH₂)₄OH,
3: [(CH₃)₃Si(CH₂)₄OCH₂]₂CHOH.

b) Cited from ref. 6.

一般に第二アルコールへの塩基接触による EO 付加反応は起こりにくいことが知られている。ポリシルメチレン基をもつグリセリルエーテル HO[CH₂Si(CH₃)₂]_{*n*}-(CH₃)₂]_{*n*}(CH₂)₃OCH₂CH(OH)CH₂OCH₃ も塩基性触媒では EO 付加体を与えないことが報告されている³⁾。これに対して 3 への塩基接触 EO 付加反応は GDE の場合と同様, 長鎖 *n*-アルカノールへの EO 付加と同程度に順調に進行した。得られた試料のうち EO 含量 58% 以下のものでは水溶液は白濁するが, 62% 以上の場合は透明であった。Table-2 にこれら非イオン (EO 含量 40.6, 53.5% のものは省略した) および比較試料として用いた GDE-8.8 系 (アルキル鎖; *n*-オクチル基), *n*-ヘキサデカノール-EO 付加体 (以下 S-16 系と略記する) の EO 含量, 水溶液の *C_p*, cmc 以上の濃度での *r* (以下 *r_{cmc}* とする), cmc および外観を示す。なお, SiGDE の比較標準試料としては疎水部に 5,5-ジメチルヘキシル基をもつ GDE が適切と考えられるが, 本研究ではアルキル基の炭素数が対応している GDE-8.8 を代用した。

3.2 水溶液の性質

3.2.1 曇り点

非イオンの *C_p* はその水和性に関する尺度の一つであ

Table-2 Some properties and appearance of nonionics.

Abbr. ^{a)}	EO ^{b)} (%)	Cloud point (°C)	γ_{cmc} ^{c)} (dyne/ cm)	cmc $\times 10^3$ ^{d)} (mole/L)	Appearance
SiGDE(10.8)	57.8	18.0	22.1	1.9	Viscous liq.
SiGDE(12.6)	61.5	41.0	23.7	2.3	Viscous liq.
SiGDE(14.7)	65.0	49.0	23.9	3.0	Paste like liq.
SiGDE(19.4)	71.0	79.0	27.7	3.4	Paste like liq.
SiGDE(29.8)	79.0	>100	29.9	3.6	Paste like liq.
GDE-8,8(10.6) ^{e)}	60.0	38.0	28.0	5.8	Waxy solid
GDE-8,8(16.8)	70.0	81.5	30.0	7.2	Waxy solid
S-16(9.8) ^{f)}	64.0	73.0	35.0	3.8	Waxy solid

a) The values in parentheses are mean mole of ethylene oxide ($\bar{m}$) added.

b) Weight percentage of ethylene oxide added.

c) Surface tension above cmc at 20°C.

d) Measured by surface tension method.

e) $[\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{OCH}_2]_2\text{CHO}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_{\bar{m}}\text{H}$.

f) $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{15}\text{O}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_{\bar{m}}\text{H}$.

り、EO 平均付加モル数 (以下 $\bar{m}$ とする) や疎水部-親水部のバランスにより直接的に影響を受ける。したがって、Cp と非イオンの分子構造の関係、とくに疎水性あるいは親水性に対する各構成原子あるいは原子団の寄与について検討し、基礎知見を得ることは重要と考えられる。含ケイ素系非イオンに関する報文は多いが、このような観点で検討した例は見られない。そこで、SiGDE、GDE-8.8 系について Cp と $\bar{m}$ をプロットすると **Fig.-1** になる。

同一 $\bar{m}$ で比較すると SiGDE は GDE-8.8 よりも低い Cp を示した。Cp 20~80°C の範囲で両系列の Cp- $\bar{m}$ 曲線の $\bar{m}$ 軸におけるずれはオキシエチレン基約 2 単位に相当する。このずれは GDE-8.8 を基準にした場合、SiGDE の親水部の水和性低下および疎水部の疎水性増大の 2 つの要因によるものと考えられるが、両系列の連結部、親水部は同一構造であることから、主として 2 番目の要因に基づくものと推察される。さらに、この疎水性の増大は疎水基末端部の分枝構造によるのかケイ

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

素原子によるのかを定量的に論議することは現在のところ困難だが、疎水部の多鎖化はその疎水性を低下させる傾向がある¹¹⁾ことを考え合わせると、ケイ素原子導入による疎水性増大の効果と判断することもできる。

3.2.2 表面張力

各系試料について 20°C での r -濃度曲線および一定濃度での r_0 値をそれぞれ **Fig.-2** および **Table-3** に示す。

これらの試料は cmc 以下の濃度では表面老化現象を呈するもので、 r の濃度こう配を正確に求めるにはつり板法によらなければならないが、**Fig.-2** の結果は相対的にみて試料の構造から予想される傾向と一致している。また、**Table-2** に示すように、SiGDE 系の r_{cmc} は $\bar{m}$ の増大とともに大きくなり、S 系や GDE 系と同様の傾向にあった。同程度の $\bar{m}$ を有する試料では、 $\text{S} > \text{GDE} > \text{SiGDE}$ の順に顕著な r_{cmc} 値の減少が認められた。合成した試料中、SiGDE(10.8) は最も低い r_{cmc} 値 (22.1 dyne/cm) を示した。この値はポリシルメチレンあるいはポリシラン系非イオン²⁾の r_{cmc} よりも低く、ジメチルポリシロキサン系非イオンの r_{cmc} 値に匹敵している。

Table-3 に見られるように、SiGDE 系における r_0 の $\bar{m}$ 依存性は明確な傾向を示していないが、 $\bar{m}$ が同程

Fig.-2 Surface tension-concentration curves for three types of nonionics.**Table-3** Surface tensions of polyoxyethylene glycol solutions of nonionics at 20°C^{a)}.

Nonionics	Surface tension (dyne/cm)		Nonionics	Surface tension (dyne/cm)	
	0.1% ^{b)}	1.0% ^{b)}		0.1% ^{b)}	1.0% ^{b)}
SiGDE (5.3)	45.8	35.8	SiGDE(14.7)	43.5	37.5
SiGDE (9.1)	46.6	37.7	SiGDE(19.4)	42.3	39.3
SiGDE(10.8)	45.5	36.8	SiGDE(29.8)	44.4	40.8
SiGDE(12.6)	47.1	38.3	GDE-8,8(10.6)	50.8	40.7

a) POE glycol (mole. wt : 200, surface tension : 51.1 dyne/cm) was used.

b) Concentration (wt %) of POE glycol solutions of nonionics.

度の SiGDE(10.8) と GDE (10.6) について比較してみると前者の τ_0 がより低く、とくに低濃度における両者の差は明確であった。Schwarz と Reid¹²⁾ は各種界面活性剤についてあわ立ち、あわ止め効果を理論的、経験的に論議しているが、ポリウレタンフォーム工業でのあわ立て剤、あわ安定化剤としての必要条件の一つはポリグリコールの表面張力をいちじるしく低下させることであると指摘している。このような点から SiGDE の工業的な利用が期待される。

3.2.3 界面張力

各系試料水溶液の対燈油およびシリコン油 τ_i と濃度のプロットを Fig-3, Fig-4 に示す。同程度の $\bar{m}$ を有する試料では、水-燈油系の τ_i は $S \gg GDE > SiGDE$ の順に低下し、水-シリコン油系においても同様の傾向であった。また、SiGDE の τ_i は $\bar{m}$ の増大とともに大きくなること示された。本研究にかぎり、水-燈油、水-シリコン油系それぞれにおける SiGDE の τ_i 低下能に大差は見られなかった。

3.2.4 ミセル形成臨界濃度

各系試料について Table-2 のデータから cmc の対数と $\bar{m}$ をプロットすると Fig-5 になる。GDE 系と同様に SiGDE についても $\bar{m}$ 増大に伴う cmc の増大が見られた。 $\bar{m}$ が 10~14 の領域では SiGDE 系の cmc の

Fig-3 Interfacial tension (against kerosene)-concentration curves for three types of nonionics.

Fig-4 Interfacial tension (against silicone oil)-concentration curves for two types of nonionics.

$\bar{m}$ 依存性は GDE 系のそれに比較して大きい、 $\bar{m} \approx 14$ 以上の領域ではかなり小さいことが示された。また、 $\bar{m}$ が 10~17 領域での比較から、SiGDE の cmc 値は GDE のその 1/2~1/3 であることがわかる。これは疎水部末端へのトリメチルシリル基の導入によって界面活性剤分子の疎水性が増大することを示唆するものであり、3.2.1 の Cp の結果とも一致している。

Fig-5 Plots of log cmc vs. $\bar{m}$ for two types of nonionics.

Table-4 Foaming powers (foam volume : ml) of nonionics at 25°C.

Concentration (wt%)	0.5		0.1		0.05	
	Standing time (min)		Standing time (min)		Standing time (min)	
Nonionics	0	5	0	5	0	5
SiGDE (9.1)	265	265	265	245	235	185
SiGDE(10.8)	265	265	265	240	250	210
SiGDE(12.6)	265	265	265	265	265	260
SiGDE(14.7)	265	265	265	265	265	260
SiGDE(19.4)	265	265	265	265	265	265
SiGDE(29.8)	265	265	265	265	265	265
GDE-8,8(10.6)	250	200	235	150	120	50
S-16 (9.8)	260	230	255	180	170	80

3.2.5 あわ立ち力

測定結果を Table-4 に示す。

高濃度水溶液の場合、SiGDE 系のあわ立ち性の $\bar{m}$ による変化は認められないが、低濃度水溶液では $\bar{m}$ の増大とともにあわ立ち力、あわ安定性の増大する傾向が明らかに認められた。これは、SiGDE 疎水部の疎水性が大きいために、Schick と Bayer¹³⁾ の指摘したあわ立ち性に対する最適 $\bar{m}$ がかなり大きいことを示すものと思われる。同程度の $\bar{m}$ をもつ試料では $GDE < S \ll SiGDE$ の順にあわ立ち力、あわ安定性が増大している。とくに低濃度においても著しいあわ安定性を示すことは、3.2.2 で述べた POE グリコールに対する表面張力低下能の大きいことと相まって、SiGDE のあわ立て剤、あわ安定化剤としての有用性が十分に期待される。ポリエーテル型連結基を用いて疎水部への多鎖構造を導入するとあわ安定性が顕著に低下することは既に報告したが¹⁴⁾、同様な疎水部多鎖構造をもつ SiGDE が低濃度でこのような高

Table-5 Emulsifying powers at 30°C^{a)}.

Nonionics	Kerosene (Standing time (min))						Liquid paraffin (Standing time (min))					
	5	10	30	60	120	160	5	10	30	60	120	180
SiGDE (5.3)	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	2
SiGDE (9.1)	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	2
SiGDE(10.8)	1	1	1	1	1	2	1	1	1	1	1	2
SiGDE(12.6)	1	1	1	2	2	2	1	1	1	1	2	3
SiGDE(14.7)	1	1	1	2	2	2	1	1	1	2	2	3
SiGDE(19.4)	2	2	2	3	3	3	1	2	2	2	3	3
SiGDE(29.8)	2	2	2	3	3	4	2	2	3	3	4	4
GDE-8,8(10.6)	2	2	3	3	4	4	2	2	3	3	4	4

a) State of emulsion (O/W) : 1; Complete emulsion. 2; A part of oil separated out and under layer was creamy. 3; A part of oil separated out and under layer was partially creamy. 4; Complete separation.

Fig.-6 Wetting powers of nonionics for canvas disc at 40°C.

Fig.-7 Wetting powers of nonionics for felt disc at 40°C.

いあわ立ち力, あわ安定性を示すことは末端トリメチルシリル基導入による cmc 低下, また膜強度を高めるのに有利な配向吸着をもたらし効果によるものと思われる。

3.2.6 湿 潤 力

各系試料水溶液について木綿およびフェルトディスクの沈降時間と濃度の両対数プロットをそれぞれ Fig.-6, Fig.-7 に示す。

表面張力低下能のデータからも予想されたとおり, 木綿ディスクについては $S \ll GDE < SiGDE$ の順に湿潤力の増大が認められた。この結果は, 疎水部多鎖構造と末端トリメチルシリル基の導入がそれぞれ湿潤力の向上に寄与する効果のあることを明確に示している。フェルトディスクについても湿潤力は GDE よりも SiGDE の方が大きいことがわかった。

3.2.7 乳 化 力

燈油およびシリコーン油-水系の O/W エマルション状態の経時観察結果を Table-5 に示す。

SiGDE 系では $\bar{m}$ 減少とともに乳化力は増大し, また, $\bar{m}$ が同程度の試料ではいずれの場合も SiGDE が GDE

よりも乳化力は大きいことが示された。これは 3.2.3 の界面張力についてのデータと同じ傾向であった。

以上の結果から, GDE の疎水部末端にトリメチルシリル基を導入することにより表面および界面張力低下, 湿潤, あわ立ち, 乳化など多くの界面活性能が高められ, 類例の少ない多目的型の非イオンを得る可能性のあることが明らかにされた。

本研究の大部分は第8回油化学研究発表会(昭和44年11月, 大阪)

において報告した。本研究で用いたトリメチルクロロシランおよびシリコーン油を提供していただいた信越化学株式会社に感謝致します。(昭和49年10月21日受理)

文 献

- 1) 寺田, 氏家, 山本, 小林, 油化学, **15**, 521 (1966)
- 2) H. Maki, S. Saeki, I. Ikeda, S. Komori, *J. Amer. Oil Chem. Soc.*, **46**, 635 (1969)
- 3) 牧, 村上, 池田, 小森, 工化, **71**, 1675, 1679 (1968)
- 4) 桑村, 安藤, 亀山, 日本化学会第21年会, 予稿集, Vol. 4, p. 2475 (1968)
- 5) 桑村, 亀山, 工化, **65**, 1265 (1962)
- 6) J.L. Speier, *J. Amer. Chem. Soc.*, **74**, 1003 (1952)
- 7) D. Stara, R.M. Hixon, "Org. Reaction", Vol. 2, p. 571 (1943)
- 8) 桑村, 工化, **64**, 1958 (1961)
- 9) 矢野, 木村, 油化学, **11**, 138 (1962)
- 10) 矢野, 伊佐次, 木村, 油化学, **11**, 183 (1962)
- 11) 高橋, 大橋, 桑村, 油化学, **24**, 43 (1975)
- 12) E.G. Schwarz, W.G. Reid, *Ind. Eng. Chem.*, **56**, 26 (1964)
- 13) M.J. Schick, E.A. Bayer, *J. Amer. Oil Chem. Soc.*, **40**, 66 (1963)
- 14) 桑村, 高橋, 梅津, 大川, 油化学, **24**, 176 (1975)