半極性有機ホウ素界面活性剤 (第3報)

油溶性有機ホウ素界面活性剤の疎水基構造と界面活性

浜 中 博 義

東邦化学工業株式会社界面活性剤研究所 (東京都葛飾区東四ツ木2-21-13)

Semipolar Organo Boron Surfactants. III.

Hydrophobic Structures and Surface Active Properties of Oil-soluble Organo Boron Surfactants

Hiroyoshi HAMANAKA

Surfactant Research Laboratory, Toho Chemical Industry Co.
(21-13, 2-chome, Higashiyotsugi, Katsushika-ku, Tokyo)

The relation between hydrophobic structure and surface activity was investigated on the following oil-soluble organo boron surfactants.

Bisglycerylborate(BGB)monoalkylate

The lowering ability of interfacial tension of BGB monoisostearate with a branched hydrophobic group was lower than those of BGB monoalkylates with a straight hydrophobic group in the lower concentration region, but the best in tested four surfactants in the higher concentration region.

In case of the type with a straight hydrophobic group, BGB monooleate and BGB monolinoleate containing the unsaturated chain showed the better lowering ability of interfacial tension than BGB monostearate with the saturated alkyl group.

The result was discussed on the basis of Π -A curves and water numbers of these surfactants.

1 結 言

非イオン界面活性剤の疎水基構造と界面活性の関係を調べた研究は水溶性型についていくつか報告されているが^{1)~6)}, 油溶性型ではあまり知られていない。

著者はさきに、直鎖の飽和炭化水素基からなる一鎖および二鎖疎水基型の油溶性有機ホウ素界面活性剤について疎水基鎖長と界面活性の関係を調べ、疎水基を形成するアルキル基の炭素数の小さいものほどすぐれた界面活性を呈するという一つの規則性を見いだした⁷⁾。

本報では、半極性構造をもつ油溶性有機ホウ素界面活性剤のうち一鎖疎水基型のビスグリセリルボレートモノアルキレートについてアルキル基の炭素数を 17 に固定し、直鎖疎水基型と分枝鎖疎水基型、ならびに飽和系と不飽和系とを対比させて界面張力低下能を測定した。

一方、気-水界面で測定して得た表面圧-面積曲線のかたちからそれぞれの型の界面吸着の状態を考察し、さらに、ジオキサン-ベンゼン溶液により求めたウォーターナンバーから HLB 値を推測した。

2 実験と結果

2.1 試 料

既報⁸⁾の方法により、次の四点のビスグリセリルボレートモノアルキレートを合成した。

(1) ビスグリセリルボレートモノステアレート

(2) ビスグリセリルボレートモノイソステアレート

(3) ビスグリセリルボレートモノオレート

(4) ビスグリセリルボレートモノリノレート

なお、疎水基の原料とした脂肪酸のうち、直鎖疎水基型試料の合成に用いたステアリン酸、オレイン酸は市販品をメチルエステル化して蒸留し、ステアリン酸メチル (bp 15 mm 214~215°C) およびオレイン酸メチル (bp 15 mm 212~213°C) とした後使用したが、リノール酸は市販品を直接蒸留して bp 1 mm 199~200°C の留分をとり、使用した。

一方、枝分れ鎖疎水基型試料のビスグリセリルボレートモノイソステアレートの原料とした 5, 7, 7-トリメチル-2-(1,3,3-トリメチルブチル)-オクタン酸は、日産化学 (株) 製イソステアリン酸 (GLC より求めた純度 99%) をそのまま用いた。

Table-1 に、各試料の元素分析値を表す。

2.2 測 定

2.2.1 界面張力低下能

試料をベンゼンおよび四塩化炭素にそれぞれ溶かした後、精製水 (イオン交換水を 2 回蒸留) との間に界面をつくり 2 hr 以上調整した。しかる後、20°C, 65%RH の恒温恒湿条件で Du Noüy の円環法により界面張力低下能の測定を行った。**Fig.-1** にベンゼン-水系、**Fig.-2** に水-四塩化炭素系での測定結果を示した。

Table-1 Elementary analysis data of oil-soluble organo boron surfactants.

Compound	Formula	C (%)		H (%)		B (%)	
		Found	Calc.	Found	Calc.	Found	Calc.
Bisglyceryl borate monostearate	$\text{C}_{24}\text{H}_{47}\text{O}_7\text{B}$	62.75	62.89	10.29	10.27	2.40	2.36
Bisglyceryl borate monoisostearate	$\text{C}_{24}\text{H}_{47}\text{O}_7\text{B}$	63.02	62.89	10.40	10.27	2.36	2.36
Bisglyceryl borate monooleate	$\text{C}_{24}\text{H}_{45}\text{O}_7\text{B}$	63.09	63.18	9.90	9.87	2.41	2.37
Bisglyceryl borate monolinoleate	$\text{C}_{24}\text{H}_{43}\text{O}_7\text{B}$	63.50	63.46	9.50	9.48	2.39	2.38

Fig.-1 Interfacial tension between benzene solutions and water, for surfactants with one-chained hydrophobic group.

Fig.-2 Interfacial tension between carbon tetrachloride solutions and water, for surfactants with one-chained hydrophobic group.

(以下、ビスグリセリルボレートを BGB で表す。)

二つの図において、分枝鎖疎水基型の BGB モノイソステアレートは低い濃度のところでは界面活性能が極端に低く、逆に高濃度域では非常にすぐれた界面活性能を現している。

直鎖疎水基型では飽和系の BGB モノステアレートよりも不飽和系の BGB モノオレートや BGB モノリノレ

ートの方が界面活性能が大きくまっさっている。

また、分子内に不飽和二重結合を1個有する BGB モノオレートと2個有する BGB モノリノレートの不飽和系同士を比較すると、低濃度域での界面活性能は BGB モノオレートの方が良いが、高濃度域では BGB モノリノレートの方がすぐれる。

2.2.2 表面圧-面積曲線

四点の試料について、ベンゼン溶液から水面に展開させて不溶性単分子膜をつくり、つり板型表面圧力計を用いて表面圧-面積曲線 (Π -A curve) を測定した。

結果を Fig. 3~4 に示した。

Fig. 3 では、飽和直鎖疎水基型の BGB モノステアレートが凝縮膜をつくり、高い崩壊圧を示しているのに対して、枝分れ鎖疎水基型の BGB モノイソステアレートでは膨脹膜となり、しかも低圧部から大きな分子断面積をもつ。

一方、不飽和系を調べた Fig. 4 では、BGB モノオレートも BGB モノリノレートも共に膨脹膜をかたちづけているが、不飽和二重結合を二個有する BGB モノリノレートの方が低圧部での分子断面積が大きく、また崩壊圧も低い。

Fig. 3 Π -A curves of organo boron surfactants on water (20°C).

Fig. 4 Π -A curves of organo boron surfactants on water (20°C).

2.2.3 ウォーターナンバー

4 vol% のベンゼンを含むジオキサン-ベンゼン混合溶媒 (以下 DB-4 とする。) および 10 vol% のベンゼンを含む ジオキサン-ベンゼン混合溶媒 (以下 DB-10 とする。) の二種類を各 30 ml 用意し、それぞれに試料を 1 g 溶かした。しかる後、 $25 \pm 0.5^\circ\text{C}$ でウォーターナンバー (W. No.)⁹⁾ を測定した。

結果を Table-2 に表す。

また、この結果の一部を、Fig. 5 の炭素数の異なる飽和直鎖疎水基型の油溶性有機ホウ素界面活性剤のウォーターナンバーと対比させた。

Table-2 Water numbers of oil-soluble organo boron surfactants.

Compound	Water number	
	DB-4 solun.*	DB-10 solun.**
Bisglyceryl borate monostearate	6.08	8.17
Bisglyceryl borate monoisostearate	7.62	8.37
Bisglyceryl borate monooleate	8.40	8.51
Bisglyceryl borate monolinoleate	8.64	8.53

* 1g of sample was dissolved in 30 ml of DB-4 solvent.

** 1g of sample was dissolved in 30 ml of DB-10 solvent.

Fig. 5 Water numbers of oil-soluble organo boron surfactants as a function of hydrophobic chain length (DB-4 solun.).

これらの結果によると、アルキル基の炭素数が同じである場合、飽和系では枝鎖疎水基型の BGB モノイソステアレートの方が直鎖疎水基型の BGB モノステアレートよりも親水性が大きい。

また、直鎖疎水基型間の比較では、BGB モノステアレート < BGB モノオレート < BGB モノリノレートの順となり、不飽和度の大きいものほど親水性も大となっている。

3 考 察

本報では、疎水基を形成するアルキル基の炭素数を 17 に固定したところで四点の油性有機ホウ素界面活性剤を選び、疎水基の構造と界面活性の関係を調べてみた。

界面張力低下能を測定した Fig.-1~2 において、分枝鎖疎水基型の BGB モノイソステアレートは高濃度域では Hartley の原理を満足し、直鎖疎水基型試料よりすぐれた界面張力低下能を示すが、低濃度域においては著しく界面活性能が低下するという結果が得られた。

また、直鎖疎水基型試料三点について界面張力低下能を比較すると、高濃度域では分子中に不飽和二重結合を二個有する BGB モノリノレートが最も良く、ついで、二重結合を一個もつ BGB モノオレート、飽和の疎水基をもつ BGB モノステアレートの順になるが、低濃度域では BGB モノリノレートの界面張力低下能は BGB モノオレートよりおとっている。

次に、Fig.-3~4 において各試料の表面圧-面積曲線 (Π -A curve) を観察すると、BGB モノイソステアレートや BGB モノリノレートは他の二点に比べて膜の崩壊圧が低いことがわかる。

よって、このことから BGB モノイソステアレートや BGB モノリノレートが低濃度域で界面張力低下能が悪くなる原因を先に推測すると、アルキル基の結晶性の低い分枝鎖疎水基型や、不飽和結合を分子中に多くもつものは結晶性の高い直鎖疎水基型のものに比べて界面吸着力が弱いので、飽和吸着に至らないような低い濃度のところでは個々の分子として界面に安定に存在できず、界面活性剤としての働きが充分になされなくなるためと考えられる。

また、分子断面積について見ると、分枝鎖疎水基型の BGB モノイソステアレートや不飽和二重結合を二個有する BGB モノリノレートは飽和の直鎖疎水基をもつ BGB モノステアレートや不飽和二重結合一個からなる BGB モノオレートに比べて低圧部から非常に大きな分子断面積をもっている。

このことから、アルキル基の結晶性の低い前二者の試料では疎水基が立ち上がり難いために逆に界面で疎水基同士の立体障害性が強く作用し、気-水界面では後二者ほど密な膜がつかれないということが判断できる。

しかし、Fig.-1~2 におけるベンゼン-水系、水-四塩化炭素系等の油-水界面では結晶性の高い直鎖疎水基型のものも周囲に存在する油の粒子によってアルキル基間のファンデルワールス力を弱められるので、分子の配向は気-水界面のときほど密にはなされず、また、一方でアルキル基中の C-C 結合の自由回転がより容易になるため、結晶性の低い分枝鎖疎水基型や不飽和結合を多くもつもので作用した疎水基同士の立体障害性は気-水界

面の場合より小さくなる。そして、各試料共、界面に飽和吸着が完了したときの親水基の充てん状態にはそれほど差がないと考えられる。

したがって、このような条件のもとではアルキル基の結晶性の低い BGB モノイソステアレートや BGB モノリノレートの方がむしろ界面での炭化水素密度は高くなるため、高濃度域において良好な界面張力低下能を発揮するものと推測している。

一方、界面張力低下能の測定結果をそれぞれの試料のウォーターナンバー (W. No.) に対比させて見ると、Table-2 から分枝鎖疎水基型の BGB モノイソステアレートや不飽和直鎖疎水基型の BGB モノオレート、BGB モノリノレートは飽和直鎖疎水基型の BGB モノステアレートより親水性が大きいことがわかり、飽和系もしくは不飽和系、あるいは直鎖疎水基型間では前報⁷⁾で調べた HLB と界面活性の関係が同じようになりたつことが確かめられた。

また、先に Griffin 式によって HLB 値を計算した相異なる炭素数からなる飽和直鎖疎水基型の油性有機ホウ素界面活性剤の W. No. と合わせて本報の結果を Fig.-5 に示したが、この図から BGB モノステアレートをのぞく三点の試料の HLB を推測すると、炭素数 17 の BGB モノステアレートを基準にした場合、分枝鎖疎水基型の BGB モノイソステアレートでは飽和直鎖疎水基型のアルキル基の炭素数が 15 のものと 16 のものの中間の値となり、不飽和直鎖疎水基型の BGB モノオレートと BGB モノリノレートでは飽和直鎖疎水基型の炭素数 14 のものと 15 のものの中間の値をとると考えている。

なお、既存の油性型非イオン界面活性剤の W. No. は飯野¹⁰⁾がソルビタン脂肪酸エステル型 (Span) について調べており、それと本報の結果を対比させると、同じ脂肪酸を原料とするものでは有機ホウ素界面活性剤型の方が W. No. が大きく、したがって、実際の HLB 値も同一疎水基をもつソルビタン脂肪酸エステル型より高いことがうかがわれる。

本研究は昭和 49 年 4 月、日本化学会第 30 春季年会 (大阪) において一部報告した。(昭和 50 年 3 月 13 日受理)

文 献

- 1) A. N. Wrigley et al., *J. Amer. Oil Chem. Soc.*, **34**, 39 (1957)
- 2) 桑村常彦, 工化, **85**, 1265 (1962)
- 3) S. Schüring, W. Ziegenbein, *Tenside*, **4**, 161 (1967)
- 4) 小森三郎, 小松満男, 池田功, 油化学, **18**, 901 (1969)
- 5) 桑村常彦, 高橋秀男, 三柴三郎, 小野正寛, 日化, **1973**, 2370
- 6) 高橋秀男, 大橋英明, 桑村常彦, 油化学, **24**, 43 (1975)
- 7) 浜中博義, 油化学, **23**, 367 (1974)
- 8) 浜中博義, 油化学, **22**, 426 (1973)
- 9) H. L. Greenwald et al., *Anal. Chem.*, **28**, 1963 (1956)
- 10) 飯野重礼, 油化学, **10**, 547 (1961)