熱分解性界面活性剤の合成と性質

入道 尊則・中尾 勝明・南 悦夫

一方社油脂工業株式会社研究所 (大阪市港区三先 1-17-36)

Syntheses and Properties of Thermally Decomposable Surfactants

Takanori NYŪDŌ, Katsuaki NAKAO, and Etsuo MINAMI

Research Laboratories, Ipposha Oil Industries Co. Ltd.

(1-17-36, Misaki, Minatoku, Osaka)

Thermally decomposable surfactants were prepared by the reaction of xylylenediisocyanate with polyethyleneglycol monomethyl ether acetoacetate and alcohols such as butyl, octyl, decyl, lauryl, myristyl, palmityl, and stearyl alcohols.

The properties such as the cmc, surface tension, foaming power, and wetting power of the aqueous solutions of the surfactants were measured.

Under thermal treatment of the aqueous solution, the surfactants were decomposed to water-insoluble compounds, and the surface tension of their aqueous solutions increased. This thermal decomposition was accelerated by bases such as sodium hydroxide and triethylenediamine, but suppressed by acids such as sulfuric acid and *p*-toluenesulfonic acid.

The dissociation temperatures of blocked isocyanates of these surfactants, measured by infrared spectroscopy according to the method of Griffin, were 90°C, which were not dependent on the length of the alkyl groups of these surfactants. On the other hand the temperatures decreased to 65~70°C in the presence of triethylenediamine as a catalyst.

1 緒 言

界面活性剤は、優れた界面活性能により、ほとんどあらゆる分野で広範に利用されているが、所期の目的を果たした後は、その界面活性能がかえって工業的応用面で阻害になる場合も多々ある。たとえば、重合物の耐水性低下や、廃水のあわ立ちなどで、そのため、乳化や洗浄後は簡単に界面活性能を失わせ得る界面活性剤の出現が要望される。分解性界面活性剤としては、ビニルスルホン型¹⁾、エステル加水分解型²⁾、アセタール型³⁾などが報告されている。

著者らは、化合物(I)のようなブロック化イソシアナート型の分解性界面活性剤の合成を試みた。

化合物(I)は、親水基として、イソシアナート基への付加反応性を有するポリエチレングリコールモノメチルエーテルアセト酢酸エステル基と、疎水基として的高级アルキル基とを、ジイソシアナート基で連結したもので、熱により界面活性能を失うという特徴を有した界面活性剤である。

化合物(I)のアルキル鎖長(R)を変化させて、界面活性、熱分解性について検討した。

2 実 験

2.1 試薬

アルコール、アセト酢酸エチル、アセチルアセトン亜鉛塩、硫酸、水酸化ナトリウム、*p*-トルエンスルホン酸、トリエチレンジアミン及び溶媒は試薬一級品を使用した。キシリレンジイソシアナート(XDI)はタケネート500[メタ/パラ異性体=70/30、武田薬品(株)製]を、ポリエチレングリコールモノメチルエーテルは、ユニオックス M-550[平均分子量 550、日本油脂(株)製]を乾燥して使用した。

2.2 ポリエチレングリコールモノメチルエーテルアセト酢酸エステルの合成

Johnson ら⁴⁾の方法に従って合成した。

すなわち、アセト酢酸エチル 260 g (2 mol) と、ポリエチレングリコールモノメチルエーテル (平均分子量 550) 550 g (1 mol) とを、テトラブチルチタナート 2 g を触媒として、窒素気流下で、生成するエチルアルコールを留去しながら、150~155°C で 6 h 反応させた。反応終了後、未反応アセト酢酸エチルは減圧下留去し、残留混合物のクロロホルム溶液を、食塩水で数回洗浄して、未反応ポリエチレングリコールモノメチルエーテルを回収除去した。クロロホルムを留去後、硫酸ナトリウム (無水物) で乾燥して、淡黄色液体のポリエチレングリコールモノメチルエーテルアセト酢酸エステルを得た。収率は 89% で、このもののけん化価は 87 であり、けん化価より計算した純度は 99% であった。

2.3 化合物 (I) ($R=C_{12}H_{25}$) の合成

2.2 で合成したポリエチレングリコールモノメチルエーテルアセト酢酸エステル 63.4 g (0.1 mol) と XDI 18.8 g (0.1 mol) とを、アセチルアセトン亜鉛塩 0.5 g を触媒⁵⁾として、かくはん下、70°C で 6 h 反応させた。この生成物の IR スペクトルは、イソシアナート基 (2270 cm^{-1})、アミド基 ($3300, 1670, 1550\text{ cm}^{-1}$) に帰属する吸収が確認され、残存するイソシアナート含量をブチルアミン法⁶⁾で定量すると、5.5% (計算値 5.1%) であった。次にこの反応混合物に、ラウリルアルコール 18.6 g (0.1 mol) を加え、IR スペクトルにおいて、イソシアナート基に帰属する 2270 cm^{-1} の吸収が消失するまで、50~55°C で反応させた。反応混合物をアセトン 400 ml に溶解して、氷冷後、析出してくる副生成物は別別し、母液のアセトンを留去したのち、クロロホルムに溶解し、食塩水で数回洗浄後クロロホルムを留去し、硫酸ナトリウム (無水物) で乾燥した。

他のアルコールの場合も同様に合成した。それぞれの収率及び窒素含量の分析値を Table-1 に示した。

Table-1 Yields and analyses of compounds (I)

Alkyl (R)	Yields (%)	N%	
		Found	Calcd.
$n-C_4H_9$	86	3.35	3.13
$n-C_8H_{17}$	80	3.25	2.94
$n-C_{10}H_{21}$	82	3.05	2.86
$n-C_{12}H_{25}$	89	2.90	2.78
$n-C_{14}H_{29}$	93	2.50	2.70
$n-C_{16}H_{33}$	87	2.50	2.63
$n-C_{18}H_{37}$	73	2.40	2.56

2.4 比較のために、ステアリルイソシアナートとポリエチレングリコールモノメチルエーテルアセト酢酸エステルの 1:1 分子付加物 (SP) と、XDI とポリエチ

レングリコールモノメチルエーテルアセト酢酸エステル 1:2 分子付加物 (PXP) を、同様に合成した。

2.5 界面活性の測定

表面張力は、30°C で du Noüy 円環法により測定し、cmc は、濃度-表面張力曲線の屈曲点から求めた。

あわ立ち性は、Ross & Miles 法を用いて、0.5 wt% 濃度の試料水溶液の 30°C における、0, 1 及び 3 min 後のあわの高さを測定した。

湿潤性は、ウールフェルト (白フェルト 1 号、厚さ 2 mm、質量 560 g/m^2 、試料サイズ $25\times 5\times 2\text{ mm}$) に糸で 10 g の重りを取りつけ、全長が 70 mm になるように調節して、0.5 wt% 濃度の試料水溶液中に浸せきし、フェルトが容器の底に沈降するまでの時間を測定した。

2.6 熱分解性の測定

2.6.1 昇温 IR スペクトル法⁷⁾による熱分解開始温度の測定

試料をはさんだ KBr セルを、加熱アダプター (日立製、縦型加熱セル) にそう入し、これを、赤外線分光光度計 (日立製、295 型) に取りつけて、3°C/min の速度で昇温を続けながら、再生するイソシアナート基の特性吸収 (2270 cm^{-1}) を観察した。測定は、70°C から 5°C 間隔で行い、各測定温度に達して、その温度を保ちながら、3 min 後の吸収をチャート紙に記録し、イソシアナート基の吸収が確認できた時の温度を熱分解開始温度とした。

2.6.2 水溶液加熱による表面張力変化の測定

試料濃度が 0.05 wt% の水溶液を、還流冷却器を取りつけたフラスコ中で、80°C、90°C 及び 100°C の各温度で加熱を続けながら、一定時間ごとに一部を採取し、30°C に冷却後、du Noüy 円環法で表面張力を測定した。酸及び塩基触媒は、試料に対して 1 wt% 使用した。

3 結果と考察

XDI の二つのイソシアナート基に、それぞれ異なった官能基を導入する方法を検討した結果、はじめに、ポリエチレングリコールモノメチルエーテルアセト酢酸エステルで、1 当量のイソシアナート基をアミド化し、次に残りのイソシアナート基とアルコールとを反応させる方法が、逆の順序で反応させる方法より目的物の収量がよく望ましいことがわかった。

表面張力の測定結果は、Fig.-1, Fig.-2 に示す。

cmc は、 $C_{18}=2.4 < C_{16}=2.7 < C_{14}=3.4 < C_{12}=4.2 < C_{10}=6.1 < C_8=6.9 < C_6=7.2$ ($\times 10^{-2}\text{ mmol/l}$) の順に、ほぼアルキル鎖長 (R) が長くなるにしたがい、小さくなる傾向がみられた。

あわ立ち性、湿潤性の測定結果は、Table-2 に示す。

ブロック化イソシアナートの熱解離性を調べる方法として、セリットテスト⁸⁾、ジアミン法⁹⁾、二酸化炭素法¹⁰⁾

Fig.-1 Surface tension of aqueous solution of compounds (I) and PXP.

Fig.-2 Surface tension of aqueous solution of compounds (I) and SP.

Table-2 Foaming power and wetting power of 0.5% aqueous solution of compounds (I) and SP at 30°C.

Alkyl (R)	Foaming power (mm)			Wetting power (s)
	0 min	1 min	3 min	
$n\text{-C}_4\text{H}_9$	35	1	1	—
$n\text{-C}_8\text{H}_{17}$	105	85	50	10
$n\text{-C}_{10}\text{H}_{21}$	105	85	80	20
$n\text{-C}_{12}\text{H}_{25}$	35	25	25	45
$n\text{-C}_{14}\text{H}_{29}$	15	13	13	100
$n\text{-C}_{16}\text{H}_{33}$	25	20	20	210
$n\text{-C}_{18}\text{H}_{37}$	45	35	30	350
SP	45	40	35	—

及び昇温 IR スペクトル法⁷⁾などが提案されているが、著者らは、昇温 IR スペクトル法を用いて、化合物 (I) の熱分解開始温度を測定し、その結果を Table-3 に示した。

Table-3 Dissociation temperature of compounds (I), SP and PXP by infrared spectroscopy.

Alkyl (R)	Dissociation temperature (°C)	Catalyst
$n\text{-C}_4\text{H}_9$	90	None
$n\text{-C}_8\text{H}_{17}$	90	None
$n\text{-C}_{10}\text{H}_{21}$	90	None
$n\text{-C}_{12}\text{H}_{25}$	90	None
$n\text{-C}_{14}\text{H}_{29}$	90	None
$n\text{-C}_{16}\text{H}_{33}$	90	None
$n\text{-C}_{18}\text{H}_{37}$	90	None
$n\text{-C}_{18}\text{H}_{37}$	65~70	Triethylene diamine
SP	105	None
PXP	75	None

さらに、化合物 (I) ($R=\text{C}_{18}\text{H}_{37}$) の熱分解測定の IR スペクトル図を Fig.-3 に示した。

Fig.-3 Thermal dissociation of compound (I) ($R=n\text{-C}_{18}\text{H}_{37}$) by infrared spectroscopy.

一連の化合物 (I) については、アルキル鎖長 (R) に関係なく、90°C に昇温すると、わずかに、 2330 cm^{-1} と 2270 cm^{-1} に新たな吸収が認められ、温度上昇にしたがい、これらの吸収は強く表れた。 2270 cm^{-1} の吸収は、イソシアナート基に帰属する吸収で、一方の 2330 cm^{-1}

の吸収は、二酸化炭素に帰属するものと考えられる。化合物 (I) のアルキル鎖長 (R) による熱分解開始温度の差はほとんど認められない。また、トリエチレンジアミン存在下における化合物 (I) ($R=C_{18}H_{37}$) の熱分解開始温度は、65~70°C に低下した。

化合物 (I) は、加熱により、疎水基と親水基が切断され、界面活性能の低下が予想される。

Fig.-4 に、化合物 (I) ($R=C_{12}H_{25}$) の水溶液を、一定温度で加熱した時の表面張力の経時変化を示した。

Fig.-4 Relationship between surface tension of aqueous solution of compound (I) ($R=C_{12}H_{25}$) and heating time.

80°C では、表面張力の変化はあまり認められないが、90°C では、表面張力の増加傾向が認められ、100°C では、さらに、増加速度は速くなることがわかった。これは、前述の昇温 IR スペクトル法による熱分解開始温度の測定結果とよく一致している。

100°C, 2h 加熱後、表面張力は 50 dyn/cm に増加した。このとき、水溶液の下層に白色固体が析出したが、これは、化合物 (I) ($R=C_{12}H_{25}$) の水溶液中での熱分解生成物と考えられる。そこで、この析出物を濾過、分離して、メチルアルコールで再結晶を行った後、IR スペクトル及び元素分析を行った。IR スペクトルでは、ウレタン、アミド結合に帰属する 3300, 1690, 1645 及び 1550 cm^{-1} の各吸収は認められるが、親水基であるポリエチレングリコールモノメチルエーテルアセト酢酸エステルに帰属される吸収は認められなかった。このことより、析出化合物は、ポリエチレングリコールモノメチルエーテルアセト酢酸エステルが、脱離し、存在しないことがわかった。また、元素分析値は、C: 71.10, H: 9.90, N: 7.52 (%) で、推定される化合物 (II)¹¹⁾ の計算値とよく一致している。

計算値 C: 71.47, H: 9.70, N: 7.67 (%)

水溶液中で熱分解した場合、水溶液の表面張力は、化合物 (I) ($R=C_{12}H_{25}$) と、分解生成物であるポリエチレングリコールモノメチルエーテルアセト酢酸エステルの混合比 A =化合物 (I) ($R=C_{12}H_{25}$)/ポリエチレングリコールモノメチルエーテルアセト酢酸エステル (wt%) により定まり、析出化合物 (II) は無視できると考えられる。そこで、混合比 A が、100/0 から、0/100 までの水溶液 (濃度 0.05 wt%) を調製して、各混合比と表面張力 (30°C) の関係を作図した結果、 $A=100/0$ のとき 36.5, $A=10/90$ のとき 49.0, $A=0/100$ のとき 68.5 dyn/cm であった。**Fig.-4** の加熱温度 100°C における表面張力値を、上記作図より換算すると、90% の分解に相当した。他方、分解生成物である化合物 (II) を分離して、その収量より算出すると、分解率は 62% に相当した。

酸及び塩基性物質存在下での、化合物 (I) ($R=C_{12}H_{25}$) の、100°C での水溶液における表面張力の変化を測定し、その結果を **Fig.-5** 及び **Fig.-6** に示した。

Fig.-4, **Fig.-5** 及び **Fig.-6** のこの配を比較すると、一般に、塩基性物質は、化合物 (I) ($R=C_{12}H_{25}$) の水溶液熱分解において促進効果を、酸性物質は抑制効果を示すことがわかった。

Fig.-5 Relationship between surface tension of aqueous solution of compound (I) ($R=C_{12}H_{25}$) and heating time in the presence of acids.

Fig.-6 Relationship between surface tension of aqueous solution of compound (I) ($R=n-C_{12}H_{25}$) and heating time in the presence of bases.

終わりに、本報告の作成にあたり、種々有益な御指示を下された、大阪大学工学部、大城芳樹及び池田 功両博士に深謝致します。

(昭和 54 年 5 月 14 日受理)

文 献

- 1) 永山升三, 奥村 統, 谷口勝美, 安達郁男, 油化学, **24**, 381 (1975); 熊谷紳一, 南 悦夫, 中尾勝明, 公開特許公告, 昭 53-25687 など
- 2) 彦田 毅, 目黒謙次郎, 油化学, **23**, 364 (1974)
- 3) G.W. Helmut, *US Pat.*, 4,118,565 (1978)
- 4) F. Johnson, O. Bengtson, *Brit. Pat.*, 1,417,276 (1975)
- 5) D. Horst, *Ger. Pat.*, 2,612,786 (1977)
- 6) 有機微量分析懇談会編, “有機微量定量分析”, 南江堂 (1968) p. 513
- 7) G.R. Griffin, L.J. Willwerth, *I.E.C Prod. Res & Dev.*, **1**, No 4, 265 (1962)
- 8) S. Peterson, *Ann*, **562**, 205 (1949)
- 9) 岩倉義男, 林 勝美, 有合化, **18**, 533 (1958)
- 10) 阿河利男, 園山裕三, 服部恭平, 小森三郎, 色材, **38**, 462 (1958)
- 11) 岩田敬治, “ポリウレタン樹脂”, 日刊工業新聞社 (1969) p. 11