報 文

エチレンオキシド付加アルコキシプロピルアミン
界面活性剤の合成と性質舟 橋 弘 幸・根 本 嘉 郎
名古屋市工業研究所（名古屋市熱田区六番町 3-24）Preparation and Properties of Poly(oxyethyl)ated
Alkoxypropylamine SurfactantsHiroyuki FUNAHASHI and Yoshio NEMOTO
Nagoya Municipal Industrial Research Institute
(3-24, Rokuban-cho, Atsuta-ku, Nagoya)

A homologous series of 3-alkoxypropylamines (II) with various alkoxyhydrocarbon chain lengths was synthesized as follows:

(II) is characterized by the existence of one oxygen atom in the hydrocarbon chain. Nonionic surfactants derived from (II) were more hydrophilic than those from alkylamines with the corresponding carbon number; the effect of an addition of one oxygen atom in the molecule on surface activity corresponded to that of the decrease of approximately 3 to 4 carbon atoms. This fact was confirmed from the results obtained by the measurements of the surface tension, the wetting, the foam height and the solubilization.

1 結 言

3-アルコキシプロピルアミン（アルコキシアミン）、 $\text{RO}(\text{CH}_2)_3\text{NH}_2$ 、は主鎖にエーテル結合した酸素原子1個を有するため、これを原料とする界面活性剤はアルキルアミン界面活性剤と比べて異なった挙動をし、たとえば、ドデシルアミンに類似した構造をもつオクチルオキシプロピルアミンの非イオン界面活性剤は、ドデシルアミン非イオン界面活性剤と比べて低起泡性であり、また、鎖長の短いアルコキシアミンから得たカチオン界面活性剤はアクリル繊維の染色助剤としてすぐれた効果が認められる¹⁾。また、偶数個の炭素数から成る天然アルキルアミンと比べて、アルコキシアミンは炭素数の広範な選択が可能である。このような観点から見て、その有用性が期待される。

本報では、種々のアルコキシアミン非イオン界面活性剤 $[\text{RXA}(\text{EO})_n]$ 及びアルキルアミン非イオン界面活性剤 $[\text{RA}(\text{EO})_n]$ 水溶液の表面張力、浸透、起泡、可溶化などを調べ、アルコキシアミンの主鎖にあるエーテル

酸素の界面活性及び各種の応用に及ぼす影響について検討した。

2 実 験

2.1 試料

$\text{RA}(\text{EO})_n$ の合成にはオクチルアミン、ドデシルアミン、ヘキサデシルアミンの試薬一級または特級品を、アルコキシアミンの合成に用いた 2-エチルヘキシルアルコール、ノニルアルコール、デシルアルコールは試薬一級品を、ドデシルアルコール-トリデシルアルコール混合物及びテトラデシルアルコール-ペンタデシルアルコール混合物は日産石油化学製品、アクリロニトリル、水酸化カリウム、ラネーニッケル触媒等は試薬一級品を用いた。

2.2 アルコキシアミンの合成

一価アルコールとアクリロニトリルの反応（水酸化カリウム触媒使用）により、アルコキシプロピオニトリル(2)を合成する。

(2) をラネーニッケル触媒を用い, 100~120°C, 10~20 kg/cm² で水添して 3-アルコキシプロピルアミン (4) を得た。

3-(2-エチルヘキシルオキシ) プロピルアミンの合成例を以下に述べる。

かくはん機, コンデンサー, 滴下瓶及び温度計を備えたフラスコに, 2-エチルヘキシルアルコール 130 部をとり, KOH 0.1 部を溶解する。滴下瓶にアクリロニトリル 53 部をとり, 45°C に保ちながら 2 h で滴下し, そのまま 1 h 熟成して 3-(2-エチルヘキシルオキシ) プロピオニトリル 183 部を得た。次に, これをオートクレープに仕込み, ラネーニッケル粉末 40 部を入れ, 温度 110°C, 水素圧力 10~20 kg/cm² の断続フィードにより水素添加した。約 5 h で水素の吸収が完了し, 得られた粗アミン液を蒸留して, 該アルコシアミン (bp, 122 °C/20 mmHg; 純度, 98%) 150 部を得た。収率 80%。

Table-1 Molecular weight and EO numbers of RXA(EO)_n or RA(EO)_n.

Amine	Surfactant	MW	EO
3-(2-Ethylhexyloxy) propylamine	OXA 6.3	466.0	6.3
	OXA 11.2	680.4	11.2
	OXA 19.5	1044.3	19.5
	OXA 33.9	1677.6	33.9
3-(Nonyloxy)propylamine	NXA 10.4	656.8	10.4
3-(Decyloxy)propylamine	DXA 10.2	664.6	10.2
3-(Dodecyloxy) propylamine 3-(Tridecyloxy) propylamine	LXA 11.3	745.4	11.3
3-(Tetradecyloxy) propylamine 3-(Pentadecyloxy) propylamine			
Octylamine	OA 9.0	525.4	9.0
Dodecylamine	LA 11.5	691.9	11.5
	LA 20.5	1085.7	20.5
	LA 32.3	1604.7	32.3
Hexadecylamine	HA 10.7	712.2	10.7

*1; Average MW, 250

*2; Average MW, 278

これをさらに蒸留精製を繰り返すことによって, アミン純度 99.7% の該アルコシアミンとし, RXA(EO)_n の合成試料とした。

その他のアルコシアミンについてもこれに準じた合成条件及び精製法を採用し, アミン純度 99.4~99.7% の各試料を得た。なお, アミン純度は GLC またはアミン価²⁾から求めた。

2.3 RXA(EO)_n 及び RA(EO)_n の合成

RXA(EO)_n 及び RA(EO)_n は常法³⁾により合成した。結果を **Table-1** に示す。分子量 (MW), EO 数はアミン価²⁾から求めた。

2.4 表面張力

Wilhelmy 法 (島津製作所 ST-1), 記録計の指針が経時変化しないことを確認し, 平衡値を求めた。20°C。

2.5 浸透

セミクロジスク強制沈降法, アルコール-ベンゼンで洗浄したフェルト (2mm 厚) 使用, 20°C。

2.6 起泡

Ross-Miles 法, 20°C。

2.7 可溶化

0.1 M の RXA(EO)_n または RA(EO)_n 水溶液にベンゼンを添加し, 白濁を生ずるに要したベンゼンの最少量 (mol/mol) で評価, 20°C。

3 結果及び考察

3.1 表面張力

EO 数約 10 mol の RXA(EO)₁₀, RA(EO)₁₀ 水溶液の表面張力を **Fig.-1** に示す。また, **Table-2** に cmc, τ_{cmc} 及び Gibbs の吸着式,

$$\Gamma = -\frac{1}{RT} \frac{\partial \tau}{\partial \ln C} \quad (1)$$

を用いて求めた $-(\partial \tau / \partial \ln C)$, 表面過剰濃度 (Γ) 及び吸着占有面積 (A) を示す。

ここで, OXA は LA の炭素原子 1 個を酸素原子に置換した構造に対応し, NXA は LA の主鎖に酸素原子 1 個が加わった構造と見なされる。したがって, EO 数が類似する OXA と LA, NXA と LA の比較から, 主

Fig.-1 Surface tension of aqueous solution of RXA(EO)₁₀ or RA(EO)₁₀.

Table-2 Surface activity of RXA(EO)_n or RA(EO)_n.

Surfactant	cmc (M)	γ_{cmc} (dyn/cm)	$-\left(\frac{\partial \gamma}{\partial \ln C}\right)$ (dyn/cm)	$\Gamma \times 10^{10}$ (mol/cm ²)	A (Å ²)
OXA 6.3	1.71×10^{-3}	29.4	10.60	4.35	38.3
OXA 11.2	2.24×10^{-3}	31.4	8.87	3.64	45.6
OXA 19.5	5.77×10^{-3}	35.0	5.58	2.29	72.5
OXA 33.9	9.42×10^{-3}	36.2	4.99	2.05	81.0
NXA 10.4	1.29×10^{-3}	33.1	9.28	3.81	43.6
DXA 10.2	7.90×10^{-4}	33.8	9.55	3.92	42.4
LXA 11.3	7.25×10^{-5}	35.0	9.50	3.90	42.6
MXA 10.7	2.24×10^{-5}	34.0	9.62	3.95	42.0
OA 9.0	5.13×10^{-3}	32.8	5.16	2.12	78.3
LA 11.5	2.45×10^{-4}	37.9	9.99	4.10	40.5
LA 20.5	3.84×10^{-4}	42.5	6.94	2.85	58.3
LA 32.3	4.12×10^{-4}	44.2	6.07	2.49	66.7
HA 10.7	3.24×10^{-5}	37.2	11.06	4.54	36.6

鎖にある酸素原子の寄与がわかる。すなわち、Table-2 において、OXA 11.2 と LA 11.5, OXA 19.5 と LA 20.5, OXA 33.9 と LA 32.3, NXA 10.4 と LA 11.5 の cmc, Γ 及び A を比較すると、それぞれの値はいずれも RXA(EO)_n の方が RA(EO)_n より親水性であることを示している。一方、 γ_{cmc} を比較すると、RXA(EO)_n の方が小さく、cmc, Γ , A の傾向と対応しない。これは、吸着表面における界面活性剤の分子配列またはミセル形態の違いによるものと考えられ、RXA(EO)_n の場合には、たとえば、酸素原子を中心に折れ曲がったような状態で吸着し、また、ミセルに関しても、酸素原子が介在するため、通常のアシル鎖をもつ RA(EO)_n とは異なった複雑な形態をとるものと推論される。

RXA(EO)₁₀, RA(EO)₁₀ の cmc に対し、主鎖の炭素数 N_L をとると、Fig.-2 に示すように互いに平行な直

Fig.-2 Relation between log cmc and N_L .

線となり、主鎖の増大に伴い cmc は規則的に減少する。ただし、前者の N_L は酸素原子を含み、後者はアシル鎖の N_L である。なお、LXA 11.3 及び MXA 10.7 の N_L はそれぞれ 16.5, 18.5 とした。

Fig.-2 の直線は

$$\log \text{cmc} = A - B \cdot N_L \quad (A, B: \text{定数})$$

で表される。このような直線関係はアニオン界面活性剤、カチオン界面活性剤でも見いだされている。Table-3 に、RXA(EO)₁₀, RA(EO)₁₀ 及び各種界面活性剤の A, B を示す。B は、イオン性界面活性剤では約 0.3, 非イオン界面活性剤では約 0.5 となることが知られている⁵⁾。RXA(EO)₁₀, RA(EO)₁₀ の場合は、Fig.-2 から明らかなように、それぞれ 0.295, 0.300 となり、イオン性界面活性剤の B と一致する。アミン型非イオン界面活性剤は、アルコール型またはアルキルフェノール型非イオン界面活性剤と異なり、カチオン界面活性剤としての挙動が認められることが、染料との相互作用の研究^{6,7)}において見いだされており、したがって、ここでもカチオン界面活性剤としての性質が B 値に反映したものと推論される。B が 0.3 となることは、主鎖のメチレン基が 1 個増すごとに cmc が半減することを意味する。さらに、Fig.-2 において、同一の cmc で比較し、そのときの RXA(EO)₁₀ と RA(EO)₁₀ の N_L の差を $4N_L$ と定義すると、この値は約 2.5 となり、酸素原子 1 個がメチレン基 2.5 個の減少に相当することがわかる。

Table-3 Value of A and B calculated from eq. (2).

Surfactant	Temp.(°C)	A	B
RXA(EO) ₁₀	20	0.87	0.295
RA(EO) ₁₀	20	0.18	0.300
K fatty acid soaps	25	1.92	0.290
Alkane sulfonate	40	1.59	0.294
Alkyl sulfate	45	1.42	0.295
Alkyl trimethyl ammonium bromide	60	1.77	0.292

3.2 浸透

RXA(EO)₁₀ 及び RA(EO)₁₀ を用い、10 s 後にフェルトが沈降するのに要する非イオン界面活性剤濃度 (C_w) を求め、それと N_L の関係をとると Fig.-3 のようになる。ただし、RA(EO)₁₀ 場合には、テトラデシルアミン非イオン界面活性剤の C_w が OA 9.0, LA 11.5 の延長上にあると仮定した。Fig.-3 から、浸透力は N_L が小さいときは、RXA(EO)₁₀ < RA(EO)₁₀, 大きいときは RXA(EO)₁₀ > RA(EO)₁₀ となり、また、 $4N_L$ は 2.5~4.5 となることがわかる。

3.3 起泡及び泡安定性

OXA(EO)_n と LA(EO)_n ($N_L=12$) の各種濃度における泡高を求め、Fig.-4 に示した。また、一定濃度 (1×10^{-3} M) における N_L の変化による泡高は Fig.-5

Fig.-3 Relation between C_w and N_L . Fig.-4 Foam height of aqueous solution of $OXA(EO)_n$ or $LA(EO)_n$. Fig.-5 Relation between foam height and N_L . Fig.-6 Foam stability of aqueous solution of $RXA(EO)_{10}$ or $RA(EO)_{10}$.

のようになる。**Fig.-4, Fig.-5** から、 N_L が同一であれば EO 数に関係なく泡高は、 $RXA(EO)_n < RA(EO)_n$ となり、また、**Fig.-5** から、 ΔN_L は 3.5~5.5 となることがわかる。

泡安定性を **Fig.-6** に示す。5 min 後の泡高は、 $1 \times 10^{-3} M$ では、LXA 11.3 のほかはほとんどゼロとなるが、 $5 \times 10^{-3} M$ では、 $RXA(EO)_{10}$ の方が $RA(EO)_{10}$ より安定である。

3.4 可溶性

ベンゼンの可溶化量を N_L に対してとると **Fig.-7** が得られ、同一の N_L で比較すると、可溶化量は、 $RXA(EO)_{10} < RA(EO)_{10}$ となる。また、 $N_L=12$ の OXA $(EO)_n$ 、LA $(EO)_n$ では **Table-4** のようになり、OXA 6.3 を除けば、EO 数の増大に伴い、可溶化量は減少する。なお、 ΔN_L は 1.5~4 となる。

以上の結果から、 ΔN_L をまとめると **Table-5** のよ

Fig.-7 Relation between the amount of benzene solubilized and N_L .Table-4 The amount of benzene solubilized by $OXA(EO)_n$ or $LA(EO)_n$.

$RXA(EO)_n$ $RA(EO)_n$	Amount of benzene solubilized (mol/mol)
OXA 6.3	1.11
OXA 11.2	1.83
OXA 19.5	1.54
OXA 33.9	1.28
LA 11.5	3.57
LA 20.5	2.58
LA 32.3	2.49

Table-5 Relation between properties of surfactant solution and ΔN_L .

Properties of surfactant solution	ΔN_L
Surface tension	2.5
Wetting	2.5~4.5
Foam	3.5~5.5
Solubilization	1.5~4

うになり、 $RXA(EO)_n$ の主鎖にある酸素原子は、 $RA(EO)_n$ の主鎖炭素数、3~4 個分の親水性の増大に相当すると考えられる。

終わりに臨み、試料を提供していただいた チッソ 株式会社に深甚の謝意を表します。

本報の要旨は第2回 AOCS-JOCS Joint Meeting (1979年5月, サンフランシスコ) で講演した。

(昭和 56 年 5 月 8 日受理)

文 献

- 1) 舟橋弘幸, 根本嘉郎, 名市工研報, **55**, 5 (1976)
- 2) 榊原清三郎, 小森三郎, 工化, **56**, 429 (1953)
- 3) 榊原清三郎, 藤原 斌, 小森三郎, 工化, **59**, 1149 (1956)
- 4) H.B. Klevens, *J. Phys. and Colloid Chem.*, **52**, 130 (1948)
- 5) J.E. Carless, R.A. Challis, B.A. Mulley, *J. Colloid Sci.*, **19**, 201 (1964)
- 6) Y. Nemoto, H. Funahashi, *J. Colloid and Interface Sci.*, **79**, 313 (1981)
- 7) Y. Nemoto, H. Funahashi, *Ind. Eng. Chem., Prod. Res. Dev.*, **19**, 136 (1980)

自動車腐食問題の現状

莫大なエネルギー, 労力そして費用をかけて, 地下から鉄鉱石という金属の酸化物(その他塩類も含まれる)を掘り出し, その酸化鉄類を還元することにより金属の鉄を作り, そして鉄の中に各種の金属元素を添加(合金)して鋼に変換している。

このようにして得られた鋼は, 自動車を初め数多くの製品に利用されているが, この変換の仕事が完了すると, 今度は自然現象によって, つまり逆向きのプロセスによって, 鋼は再び金属の酸化物へと逆もどりをはじめ。これが腐食現象であるが, この腐食のプロセスは自動車の場合などには非常に早く進行し, 最終的には, スクラップの山を築き上げるのである。

自動車車体の腐食問題は, 1950 年代に入ってからクローズアップされるようになったと言える。その背景には腐食環境の悪化(特に融雪塩使用量の増加と大気汚染の進行), 車体構造の変遷(接合式車体への移行), 自動車保有台数の動向(増加と寒冷地への集中)などの変化があり, これらは腐食の被害を年を追ってますます深刻なものとしている。

アメリカ北東部, カナダなどの雪積地帯では, 道路に積もった雪や氷を早くとかすため, 大量の塩をまくが, この融雪塩が腐食の主な原因となっており, 自動車車体鋼板と車体下部の腐食を促進させる。腐食によるブレー

キラインの欠陥や車体の強度不足は安全性をおびやかし, 著しい損害を与えることになるのである。

アメリカでは消費者が, さびやすい自動車を裁判に持ち込む騒ぎとなり, カナダ政府の消費者保護省は下表に示すような「アンチ・コロージョンコード」と呼ばれる自動車さび止め目標品質をかがげ, 自動車メーカーに対し車体さび止め力の向上を働きかけた。これに呼応して自動車メーカーは種々の対策をとってきている。メーカーによっては目標をさらに高い水準におき, たとえば1985年で外面腐食5年, 孔あき腐食10年といった目標達成に努力しているところもある。

金属の腐食とは上述のように, 自然の姿に戻るという物質の自然サイクルの一過程であるわけで, その過程は程度と時間を含む。実際の問題はゼロ腐食か完全腐食かの選択ではなく, どれだけの期間にどれだけ腐食したかということである。腐食速度を停めようとする努力にもかかわらず, それが役に立たないような状態がある。つまり環境があまりにも苛酷であるか, 又は多種多様の対策が使用中の物理的酷使に耐えられないかのいずれかである。

自動車車体の構成物が全て等速度で, 劣化が進行するわけではないので, さび止め対策としては, ①車体構造の改善, ②金属材料の改良及び耐食材料への転換, ③成処理・塗料のさび止め力の向上, ④ワックス・シーラー注入の後処理加工等, 総合的なアプローチが必要であろう。

[大沢 晃(日本油脂)]

Anti-corrosion code for motor vehicles (Canada)

さび止め性の基準	1978 年 目標	1981 年 目標
外 面 腐 食 な し	12 か月又は走行 40,000 km	18 か月又は 60,000 km
孔 あ き 腐 食 な し	36 か月又は 120,000 km	60 か月又は 200,000 km
構造上の損傷なし	72 か月又は 240,000 km	72 か月又は 240,000 km