報 文

単一鎖長非イオン界面活性剤の物理化学的性質

田 端 勇 仁・村 田 友 次

日本サーファクタント工業 (株) ニッコールテクニカルセンター
(東京都板橋区蓮根 3-24-3)

Physico-chemical Properties of Homogeneous Nonionic Surfactants

Yujin TABATA and Tomoji MURATA

Nihon Surfactant Kogyo K.K.
(3-24-3 Hasune, Itabashi, Tokyo)

The physico-chemical properties of a series of monodispersed alkyl polyoxyethylene ethers were measured. The melting points of the samples increased in a zigzag manner with increasing alkyl chain length at a constant polyoxyethylene chain length, although the melting points of fatty alcohols increased linearly with increasing alkyl chain length.

The refractive index increased with increasing polyoxyethylene chain length and alkyl chain length. The refractive index and hydroxyl value showed a linear relationships. The cloud point increased with increasing polarity (HLB, IOB, OH-V), but the cloud points of shorter alkyl chain samples were higher than those with longer chains at the same polarity.

1 緒 言

アルキルポリオキシエチレンエーテルは、最も一般的な界面活性剤として、古くから広く利用されてきている。しかし、これらの界面活性剤は、親水基であるエチレンオキシド鎖長に幅広い分布を持つばかりか、親油基鎖長にも分布を持つ複雑な混合物である。そして、これまで多くの研究者らにより複雑な構成成分の性能を明らかにするため、純粋なアルキルポリオキシエチレンエーテルを合成し、その性能が研究されてきた。

しかし、親油基鎖長、親水基鎖長を幅広くとらえ、おのおの効果を系統的に研究した例は少ない。特に奇数の親油基鎖を持つ界面活性剤についての報告は見当たらない。我々は、このような複雑な界面活性剤の真の性質を明らかにするため、炭素数 9 から 16 までの高級アルコールに、2 から 8 mol のエチレンオキシド鎖を付加した界面活性剤を合成し、その基礎的な物性を調べ、親油基鎖長、親水基鎖長の関係を明らかにしたので報告する。

2 実 験

2.1 実験試料

高級アルコールは、GLC によって純度 99% 以上のものを使用した。アルキルポリオキシエチレンエーテルはウィリアムソン合成法²⁾にて合成し、蒸留及び再結晶

等により精製した。NMR, MS, IR などにより構造確認し、GLC, TLC 等にて純度 98% 以上と確認した。

本実験で使用した単一鎖長、アルキルポリオキシエチレンエーテル $[C_nH_{2n+1}O(CH_2CH_2O)_mH]$ を以下 BX-*m*EO と表す。X はアルキル鎖長を示し、N, D, U, L, T, M, P, C はおのおの $n=9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16$ である。

2.2 方 法

2.2.1 融 点

常法により求めた。

2.2.2 屈 折 率

Abbe 屈折計を用い、温度 25°C, 30°C, 40°C で測定した。

2.2.3 ヒドロキシル価 (OHV)

基準油脂分析試験法 2.4.9.2-71 に準じて行った。

2.2.4 曇り点 (Cp)

試料の 1% 水溶液をアンプルに封入して常法にて測定した。なお、本試料の曇り点は温度の上下でシャープに変化し、温度上昇時の曇り点と下降時の曇り点との差はなかった。

3 結果と考察

3.1 融 点

Fig.-1 にエチレンオキシド鎖を一定として、高級ア

Fig.-1 The relationship between melting point and alkyl chain length of alkyl polyoxyethylene ethers at constant oxyethylene chain length.

Fig.-2 The relationship between melting point and number of oxyethylene unit at same alkyl chain.

ルールの炭素数と融点との関係を示した。

エチレンオキシド鎖を持たない高級アルコールは、炭素数増加と共に融点は上昇し、奇数、偶数の差は認められない。しかし、高級アルコールのエチレンオキシド2及び3モル付加体では、奇数アルコールのエチレンオキシド付加体の融点が高く、炭素数増加と共にジグザグに融点が増した。エチレンオキシド鎖長が4以上では、曲線的に融点は上昇した。高級脂肪酸については、炭素数増加と共にジグザグに融点が増するということが知られている³⁾。

本実験から高級アルコールの融点が直線関係となるのに反し、このエチレンオキシド付加体に脂肪酸と同様なジグザグカーブが得られたのは興味深い。

次に、アルコール鎖長を一定とした時のエチレンオキシド鎖長と融点との関係を **Fig.-2** に示した。

偶数アルコールは、エチレンオキシド付加数の増加に伴い融点が減少し、3 mol で最低値を示し、以後エチレンオキシド付加数の増加と共に上昇した。奇数アルコー

Fig.-3 The relationship between refractive index (at 25°C) and number of oxyethylene unit at same alkyl chain.

ルは2 mol までの融点に大きな低下はなく、3モル付加体で大きく減少し、最低値を示した。

偶数アルコール誘導体と奇数アルコール誘導体が異なる融点変化を示すこと、共に3モル付加体の融点が最低値を示すのは興味深い。従来はエチレンオキシド付加と共に融点が増すと報告⁴⁾されており、このような挙動についての報告はない。これは、エチレンオキシド鎖の構造に起因しているものと思われる。すなわち、エチレンオキシド2モル付加体で初めて分子内でのエーテル酸素と末端ヒドロキシル基との相互作用が生ずること⁵⁾が知られており、3モル付加体がエチレンオキシド鎖がヘリックス構造をとって変化していく出発点になるからであろうと推察される。

3.2 屈折率

Fig.-3 に、エチレンオキシド鎖長と屈折率の関係を示した。

屈折率は、エチレンオキシド鎖長が増すにつれて、初め直線的に増大するが、6モル付加体以上からその増加傾向は小さくなった。そして、アルキル鎖が長くなるにつれて高い屈折率を示した。

Fig.-4 に、アルキル鎖長と屈折率の関係を示した。

アルキル鎖長の増大につれて屈折率が増大した。この増加傾向は、エチレンオキシドの付加モル数、温度にも依存するが、エチレンオキシド2モル付加体に限定すれば、エチレンオキシド1モル付加による屈折率の増大はほぼ0.003であり、アルキル鎖の炭素1個あたりの増加は、0.002とわずかにエチレンオキシド付加の影響の方が大きいことがわかる。

Fig.-5 に、OHV と屈折率の関係を示した。

Fig.-4 The relationship between refractive index and alkyl chain length at constant oxyethylene chain length.

屈折率は、OHV 増加と共に直線的に減少した。この関係は、次式で表される。

$$RI = 1.4670 - 1.0460 \times 10^{-4} (OHV) \quad (25^\circ C) \quad (2)$$

$$RI = 1.4615 - 1.0153 \times 10^{-4} (OHV) \quad (40^\circ C) \quad (3)$$

これらの式から、RI~OHV の温度による効果は、温度上昇につれて、RI~OHV の直線は RI 減少側にシフトし、更にその傾きもゆるやかになることがわかる。

OHV は分子量 (MW) と次のような関係がある。

$$OHV = 1,000 / (MW) \times 56.1 \quad (4)$$

式 (2) と (4) の関係から、分子量と屈折率の関係に直すと

$$(RI - 1.4670) \cdot MW = 1.0460 \times 10^{-4} \times 56.1 \times 10^3 \quad (5)$$

となり、屈折率と分子量は反比例することがわかる。温度変化と屈折率の関係を見ると、温度が高い程屈折率は小さくなり、この傾向は OHV が小さい程、すなわち、分子量が大きい程小さくなった。

屈折率が、ヒドロキシル価と直線関係が得られることから、このような関係が分布を持った界面活性剤にも適用でき、又、屈折率は組成の単純平均で算出できること等が推察できた。

3.3 曇り点

Cp は、親水基であるポリオキシエチレン鎖の水和水が温度上昇と共に脱水和し、界面活性剤の親水性が低下し、水に対して親水性と親油性とがつりあった温度と考えられる。このため、界面活性の H/L バランスを示す尺度として良く利用されており、他の指標である HLB, PIT 等との関係がよく研究⁶⁾されている。そこで、我々

Fig.-5 The relationship between refractive index and hydroxyl value at 25°C.

Fig.-6 The variation of cloud point of 1% aqueous solution with oxyethylene unit at constant alkyl chain length.

は、これらの関係について検討を加えてみた。

Fig.-6 に、各種の界面活性剤についてエチレンオキシド鎖長と Cp との関係を示した。

Cp は、エチレンオキシド鎖長の増加と共に上昇した。そして、同一エチレンオキシド鎖長では、アルキル鎖の短い程高い Cp を示した。

Cp と HLB との関係を Fig.-7 に示した。

HLB は、Griffin⁷⁾ の $HLB = E/5$ (E: 分子量に占めるエチレンオキシド含量パーセント) を用いた。HLB が増加するにつれて、Cp は直線的に増加し、アルキル鎖長が長い程、この直線は高 Cp 側にシフトした。

このようなアルキル鎖長依存性について、他の H/L

Fig.-7 The variation of cloud point of 1% aqueous solution with HLB.

Fig.-8 The variation of cloud point of 1% aqueous solution with IOB.

バランスを示す指標についても検討を加えた。

Fig.-8 に、Cp と IOB (Inorganic-Organic-Balance) の関係を示した。

IOB は、藤田⁸⁾の有機概念図上から求められ、寺村⁹⁾らが、 $HLB=10 \times IOB$ の関係を報告しているものである。HLB と同様、アルキル鎖長の長い程、Cp と IOB の関係は高 Cp 側にシフトした。

Fig.-9 に、OHV と Cp との関係を示した。

この関係においても、同一アルキル鎖では Cp と OHV は相関し、アルキル鎖の短い程、高 Cp 側にシフトした。

界面活性剤の構造から推察される極性、すなわち HLB 値、IOB 値と Cp との相関を検討したが、Cp はアルキル鎖長を一定にしてみると極性 (HLB, IOB, OHV) と相関するが、同一極性で比較するとアルキル鎖の短いほど高い Cp を示した。極性と Cp との相関性は、アルキル鎖長に大きく依存することがわかった。

以上、単一鎖長アルキルポリオキシエチレンエーテルの基礎的な物性について報告した。アルキル鎖長、エチレンオキシド鎖長の性質を系統的に検討することにより、興味ある知見を得ることができた。更に、他の種々の物性についても検討をしていきたい。

(昭和 59 年 1 月 11 日受理)

文 献

- 1) 例えば M.J. Shick, "Nonionic Surfactants", Marcel Dekker, Inc., New York (1967) p. 421
- 2) Willcansen, A.W., *Ann. Chem.*, **30**, 498 (1850)
- 3) 平野二郎, 稲葉恵一, 新版脂肪酸化学, 幸書房 (1981) p.

Fig.-9 The variation of cloud point of 1% aqueous solution with hydroxyl value.

63

- 4) M. Kehren, M. Rosh, *Seifen-Oele-Fette-Wachse*, **82**, 567 (1956)
- 5) M. Rösh, *Kolloid-Z*, **150**, 153 (1957)
- 6) W.C. Griffin, *Off. Dig. Fed. Pain. Prod. Clubs*, **28**, 446 (1956)
齊藤 博, 篠田耕三, 油化学, **22**, 785 (1973)
- 7) W.C. Griffin, *J. Soc. Cosmetic Chemists*, **1**, 311 (1949)
- 8) 藤田 穆, "化学実験学・基本操作編" 河出書房 (1940) p. 255
- 9) 小田良平・寺村一広, "界面活性剤の合成とその応用" 横書店 (1964) p. 501