報 文

硫酸アルキルペンタエリトリールエーテル ナトリウムの合成と界面物性

中村 正樹・南島 康子・武田 徳司

大阪市立工業研究所 (〒536 大阪市城東区森ノ宮 1-6-50)

Synthesis and Surface Active Properties of Sodium Alkyl Pentaerythritol Ether Sulfates

Masaki NAKAMURA, Yasuko MINAMIJIMA, and Tokuji TAKEDA

Osaka Municipal Technical Research Institute

(1-6-50, Morinomiya, Jo-to-ku, Osaka-shi, 〒536)

The preparation and properties of a homologous series of sodium salts of alkyl pentaerythritol ether sulfates, containing 12, 14, 16 and 18 carbon atoms are presented. The sodium salts of alkyl pentaerythritol ether sulfate, possessing two primary hydroxy groups and a sulfate group as hydrophilic portions, were prepared by sulfation of the corresponding alkyl pentaerythritol ethers obtained by the etherification reaction of pentaerythritol with alkyl bromide.

These surfactants showed excellent properties in aqueous solution such as lower cmc, higher stability toward calcium ions and low Krafft points. They were noted to function as highly effective calcium soap dispersing agents.

1 緒 言

立体的にかさ高い親水基を有する界面活性剤はすぐれた耐硬水性を示すことが知られている¹⁾。従ってアニオン界面活性剤の極性親水基近傍に遊離のヒドロキシル基を導入し、かさ高い親水部分を構成させることにより耐硬水性の向上が期待できるとともに親水性の向上も予想される。ところで、ペンタエリトリール（以下 PE と略記する）は工業的に安価な原料でありしかも四つの第一級ヒドロキシル基を中心炭素の SP³ 混成軌道上に立体的に等価に配置する特徴ある構造を有しているため、このものを界面活性剤合成の際の連結基として用いることにより極性親水基部分に二つの遊離のヒドロキシル基を導入することが可能となる。しかもこの二つの第一級ヒドロキシル基は次に導入される極性基と立体的に等価に位置し広がりを持つ親水基を構成することとなる。ペンタエリトリールを用いた界面活性剤としては高級脂肪酸のペンタエリトリールエステルが繊維処理剤として古くから知られている。今回我々はアルカリに対する耐加水分解性を考慮してアルキル基とペンタエリトリールとをエーテル結合で連結し、極性基として二つのヒドロキシル基と硫酸エステル塩とを有する硫酸ア

ルキルペンタエリトリールエーテルナトリウム（以下 RPES と略記する）の合成を検討し、その水溶液の界面物性を検討した。疎水性アルキル基としては C₁₂, C₁₄, C₁₆ 及び C₁₈ のそれぞれ直鎖アルキル基を検討した。

2 実験方法

2.1 原料及び装置

各臭化 *n*-アルキル及び溶媒は市販の試薬一級〔東京化成工業（株）〕を、アミド硫酸は試薬特級〔石津製薬（株）〕を用いた。またペンタエリトリールは広栄化学工業（株）から提供された純度 99% 以上のものをそのまま用いた。シリカゲルはメルク社製のシリカゲル 60 (200 mesh) を用いた。使用した NMR は日本電子（株）FX-90 Q 及び（株）日立製作所 FT-600 の各 FT-NMR 装置を、赤外分光光度計は（株）島津製作所 IR-400 を用いた。元素分析は（株）柳本製作所 MT-3 型 CHN コーダーを、光散乱光度計は（株）大塚電子 DLS 700 型光散乱光度計を用いた。表面張力の測定は（株）島津製作所製デュメイ型表面張力測定装置を用いて行った。

2.2 アルキルペンタエリトリールエーテル(RPE)の合成

乾燥管を付した 1 L の三口フラスコに PE (2.72 g, 20 mmol) と *t*-ブチルアルコール (450 mL) を入れ加熱溶解させる。この溶液にカリウム-*t*-ブトキシド (2.47 g, 22 mmol) を加え 30 min 加熱かくはんした後、臭化アルキル 22 mmol 滴下する。滴下後 20 h 加熱還流させた後、冷却し、生じた沈殿を汫過する。溶媒をロータリーエバポレーターにて留去した後、残留物をシリカゲルカラムクロマトグラフィーにより各成分に分離し、トリアルキル体 (R_3PE) 及びジアルキル体 (R_2PE) と共にモノアルキル PE エーテル体 (RPE) を得た。得られたモノアルキル PE エーテルはアセトン-ベンゼン混合溶媒から再結晶することにより白色針状結晶を得た。

2.3 硫酸アルキルペンタエリトリール エーテルナトリウム (RPES) の合成

100 mL の三口フラスコにモノアルキルペンタエリトリールエーテル (16.5 mmol) とスルファミン酸 1.76 g (18.2 mmol, 1.1 eq) 及び無水の *N,N*-ジメチルホルムアミド 20 mL を入れ、50°C で 1 h、窒素気流下で反応させる。反応後 2 N NaOH 水 20 mL を加えよくかくはんした後、ロータリーエバポレーターにて溶媒を除去し、残留物の 1-プロパノール抽出液から反応粗生成物を得る。このものをシリカゲルカラムクロマトグラフィーにより各成分を分離し、未反応の RPE とジサルフェート体と共に目的とする硫酸モノアルキルペンタエリトリールエーテルナトリウム (RPES) を得た。得られた RPES はイソプロピルアルコールから再結晶することにより白色針状結晶を得た。合成経路を Scheme-1 に示す。

Scheme-1 Synthetic route to RPES.

2.4 耐硬水性

カルシウムイオンに対する RPES の耐硬水性は Hart らの方法^{2)~4)} に準じて測定した。測定方法は 10 mM の界面活性剤水溶液 10 mL を 0.1 N-CaCl₂ 水溶液にて

滴定し明りょうな濁りを生じた時点を終点として Ca イオンに対する耐硬水性を測定した。

2.5 カルシウムセッケン分散能

カルシウムセッケンに対する分散能は Linfield^{5)~7)} らの方法に準じて測定した。方法は 50 mL の比色管に 0.5 wt% のオレイン酸ナトリウム水溶液 5 mL と 0.25 wt% の試料界面活性剤水溶液の一定量を加え、均一に混合させた後、1 000 ppm の硬水 (CaCl₂+MgSO₄=6+4 mM, CaCO₃ として 1 000 ppm) 10 mL を加え、純水を加えて 30 mL としたものを 20 回反転混合し 30 s 間放置した後、金属セッケンの析出の有無を見て析出しない最小の界面活性剤水溶液の量からカルシウムセッケン分散能 (LSDR) を求めた。

3 結果と考察

3.1 アルキルペンタエリトリールエーテルの合成

各生成物の収率、分析値及び物性値を Table-1, 2, 3 に示す。

エーテル化反応はランダムに進行しモノ置換体のみを得ることは困難であり、多量のジ-あるいはトリアルキルエーテル体が副生してくる。Table-2 のスペクトルデータはドデシル誘導体 (I a, II a, III a) について示したが、他の誘導体 (b, c, d) については、IR においては同じ吸収を示し、NMR においては 1.26~1.28 のメチレンプロトンの積分値がそれぞれ多くなる以外は Table-2 のとうりである。またトリアルキルエーテル体 III a 及び III b は油状物質であった。

3.2 硫酸アルキルペンタエリトリール エーテルナトリウムの合成

硫酸化試薬としては、クロロ硫酸⁸⁾、無水硫酸-ピリジン錯体⁹⁾、アミド硫酸¹⁰⁾などを検討した結果、収率及び選択性においてアミド硫酸が最も良好な結果を与えた。収率及び分析値を Table-4, 5 に示す。

3.3 表面張力と分子占有面積

Fig.-1 に 25°C における RPES の水溶液の濃度に対する表面張力の変化を示す。オクタデシル誘導体は 40°C での結果を示した。得られた表面張力-濃度曲線の屈曲点から臨界ミセル濃度 (cmc) を求め、cmc における表面張力値を γ_{cmc} とした。Table-6 に示すように、RPES の水溶液は良好な表面張力低下能を有することがわかる。また C₁₂ 誘導体において cmc 値は対応する SDS に比べ 1 けた程度低い値を示した。アルキル鎖長の増大とともに cmc 値も順次低下し、C₁₄, C₁₆, C₁₈ 誘導体についても対応する硫酸アルキルナトリウムに比べ、ほぼ 1 けた低い cmc 値となっており cmc 値の低下に及ぼすアルキル鎖長の影響が硫酸アルキルナトリウムと同程度であることが判明した。

またドデシル誘導体についてその表面張力-濃度曲線

Table-1 Distribution of the products obtained from reaction PE and R-Br.

R	I	II	III
C ₁₂ H ₂₅	45	20	3
C ₁₄ H ₂₉	36	14	2
C ₁₆ H ₃₃	30	12	0
C ₁₈ H ₃₇	30	8	0

(isolated yields, mol %)

Table-3 Analytical data of the products.

Product	mp (°C)	Elemental analysis (%) Obs. (Calcd.)	
		C	H
I a	60.2~60.5	67.23 (67.06)	12.04 (11.92)
I b	67.2~67.6	68.79 (68.63)	12.05 (12.12)
I c	73.0~73.5	69.81 (69.95)	12.22 (12.30)
I d	77.5~78.0	71.02 (71.08)	12.39 (12.45)
II a	57.4~57.6	73.79 (73.67)	12.79 (12.79)
II b	64.5~64.7	75.10 (74.94)	12.94 (12.96)
II c	70.4~70.6	75.67 (75.97)	13.09 (13.09)
II d	76.5~76.8	76.65 (76.81)	13.20 (13.21)

III a and III b were oily products.

Table-2 Spectral data of the products; I a, II a, III a.

Product	I a	II a	III a
NMR in CDCl ₃ δ (ppm)	0.88 (t, 3 H, <i>J</i> =5.4 Hz) 1.26 (s, 18 H), 1.56 (m, 2 H) 3.41 (t, 2 H, <i>J</i> =6.4 Hz) 3.44 (s, 2 H), 3.69 (s, 6 H)	0.89 (t, 6 H, <i>J</i> =5.4 Hz) 1.27 (s, 40 H) 3.43 (t, 4 H, <i>J</i> =5.0 Hz) 3.50 (s, 4 H), 3.65 (s, 4 H)	0.89 (t, 9 H, <i>J</i> =5.4 Hz) 1.28 (s, 60 H) 3.42 (t, 6 H, <i>J</i> =6.4 Hz) 3.46 (s, 6 H), 3.70 (s, 2 H)
IR (cm ⁻¹)	3360, 3325, 3230, 2910 2850, 1155, 1105, 1050	3300, 3200, 2920, 2850 1130, 1100, 1060, 1042	3500, 2920, 2850, 1460 1100

Triplets at 3.41~3.43 ppm were assigned to (R'-CH₂O)_n-PE and singlets at 3.44~3.50 ppm to (RO-CH₂)_n-C(CH₂OH)_{4-n} and singlets at 3.65~3.70 to -CH₂OH.

Table-4 Analytical data of the products (IV) and reaction yields of sulfation.

Product	Yield (mol %)*	mp (°C)	Elemental analysis (%) Obs. (Calcd.)	
			C	H
IV a	55	110.5~110.6	50.18 (50.23)	8.74 (8.68)
IV b	55	111.5~112.0	52.56 (52.51)	8.97 (9.05)
IV c	50	112.0~112.5	54.53 (54.52)	9.38 (9.37)
IV d	41	113.5~114.5	58.08 (56.30)	9.62 (9.65)

* The yields were obtained after recrystallization.

より求めた極性基の占める分子占有面積は 80 Å² となり、硫酸ドデシルナトリウム (SDS)¹¹⁾ の 33 Å² と比べはるかに大きな値を示している。このことは互いに広がりをもって存在する二つの第一級ヒドロキシル基と硫酸エステル塩基が共に親水性基として働き、立体的に大きな極性基部分を構成することを示している。

3・4 クラフト点

Table-7 に 1 wt% の水溶液のクラフト点を示す。C₁₂ 及び C₁₄ 誘導体では 0°C で完全に溶解し、C₁₈ 誘導

体においても 37°C という低いクラフト点を示し水溶性が高いことが判明した。対応する硫酸アルキル塩 (AS) に比べかなり低い値を示し、硫酸アルキルポリオキシエチレン塩 (AE_nS) のエチレンオキシド 3 モル付加物に近い値となっている。

3・5 耐硬水性

カルシウムイオンに対する RPES の耐硬水性は測定温度 25°C 及び 40°C の 2 点で測定した。SDS の測定結果と合わせてカルシウムイオン安定性を **Table-8** に示

Table-5 Spectral data of the products IV a~d.

Product	IR (cm ⁻¹)	NMR δ (ppm, in D ₂ O)
IV a	3400, 2910, 2850 1250, 1200, 1120	0.88 (t, $J=5.5$ Hz, 3 H), 1.30 (s, 20 H) 3.45 (t, $J=6.4$ Hz, 4 H) 3.63 (s, 4 H), 4.03 (s 2 H)
IV b	3400, 2910, 2850 1240, 1200, 1120	0.87 (t, $J=5.5$ Hz, 3 H), 1.28 (s, 24 H) 3.44 (t, $J=6.4$ Hz, 4 H) 3.64 (s, 4 H), 4.04 (s 2 H)
IV c	3400, 2910, 2850 1240, 1200, 1120	0.88 (t, $J=5.5$ Hz, 3 H), 1.28 (s, 28 H) 3.44 (t, $J=6.4$ Hz, 4 H) 3.64 (s, 4 H), 4.04 (s 2 H)
IV d	3400, 2910, 2850 1250, 1220, 1120	0.88 (t, $J=5.5$ Hz, 3 H), 1.28 (s, 32 H) 3.45 (t, $J=6.4$ Hz, 4 H) 3.64 (s, 4 H), 4.05 (s 2 H)

Triplets at 3.44~3.45 were assigned to R'-CH₂-OPE and singlets at 3.63~3.64 to-CH₂OH and singlets at 4.03~4.05-CH₂-OSO₃⁻.

Table-6 Surface active properties of RPES.

	C ₁₂ PES	C ₁₄ PES	C ₁₆ PES	C ₁₈ PES	SDS**
cmc (M)	9.8×10^{-4}	2.5×10^{-4}	9.8×10^{-5}	2.8×10^{-5} *	8.2×10^{-3}
γ_{cmc} (mN · m ⁻¹)	44.4	43.4	44.8	46.4*	38.5

Data were obtained at 25°C. * at 40°C. ** Ref.15.

Fig.-1 Plots of surface tension vs. logarithm of concentration for RPES.**Table-7** Krafft point (1 wt %, °C) of RPES and typical anionics.

	C ₁₂	C ₁₄	C ₁₆	C ₁₈
RPES	<0	<0	17	37
AS ^{a)}	16	30	45	56
AE ₂ S ^{a)}	—	—	24	40
AE ₃ S ^{a)}	—	—	19	32

AS : sodium alkyl sulfate, AES : alkyl ethoxy sulfate a) Ref. 12.

Table-8 Calcium ion stabilities of sodium alkyl pentaerythritol ether sulfates and sodium dodecyl sulfate.

Temperature (°C)	Converted into CaCO ₃ ppm				
	12 PES	14 PES	16 PES	18 PES	SDS
25	>5000	>5000	>5000	insoluble	150
40	>5000	>5000	>5000	>5000	800

す。どの誘導体も 5,000 ppm の高い硬度においてさえ明りょうな濁りを生じず透明な溶液のままであった。SDS の 150 ppm あるいは 800 ppm の値に比べ極めて高い硬水安定性を示した。これは 2 つの第一級ヒドロキ

シル基による親水性の増加と共にこれらの基が立体的に広がりを持つため生成するカルシウム塩の凝集を阻害し析出を抑えるためと考えられる。

3-6 カルシウムセッケン分散能

Table-9 Lime soap dispersing power of RPES.

Surfactant	LSDR ¹³⁾
C ₁₂ -PES	2.5
C ₁₄ -PES	2.7
C ₁₆ -PES	3.1
C ₁₈ -PES	3.5
SDS ^{a)}	30
C ₁₆ AE ₃ S ^{a)}	4
C ₁₈ AE ₃ S ^{a)}	10
Sulfobetaine ^{b)}	2

C₁₆AE₃S : C₁₆H₃₃ (OC₂H₄)₃ OSO₃Na

a) Ref.12. b) Ref.5.

b) RCONH (CH₂)₃ N⁺ (CH₃)₂ (CH₂)₃ SO₃⁻

RPES の水溶液が高い硬水安定性を示すことからカルシウムセッケン分散剤としても良好な性質を示すことが考えられる。Linfield らの方法に準じて測定したカルシウムセッケン分散能 (LSDR)¹³⁾ の測定結果を Table-9 に示す。

RPES はどの誘導体も極めて良好なカルシウムセッケン分散能を示すことが判明した。特にドデシル誘導体では LSDR が 2.5 という文献上の最も優れたカルシウムセッケン分散剤であるスルホベタインに匹敵する値を示した。C₁₂~C₁₈ 誘導体まで LSDR 値が 2.5~3.5 と増加しているが、それぞれの値を分子量で割った値はそれぞれ、6.2, 6.2, 6.7, 7.1 mmol とほぼ近い値となり、オレイン酸ナトリウム 53~46 分子に 1 分子の割合で RPES が存在すれば良いことが分かる。

3.7 ミセル量

C₁₂-PES 水溶液の光散乱光度計によるミセル量の測定から、ミセル分子量が測定され会合数が計算された。

ミセル分子量=1.09×10⁴

会合数 (AN)=26.8

ミセル会合数の 26.8 は通常の SDS ミセル¹⁴⁾ の会合数 71.2 (ミセル量=20500) と比べると非常に小さな値となっており、小さなミセルを形成している事が判明した。これは極性親水基がバルキーであるためミセル化による球状体を作るためには小さい球体しか作り得ないためと考えられる。

4 結 論

硫酸アルキルペンタエリトリールエーテルナトリウ

ムは極性親水基として、2つの第一級ヒドロキシル基と硫酸エステル塩基とを持ち、立体的にバルキーな親水性基を構成していることが判明した。また第一級ヒドロキシル基による親水性の増加により低いクラフト点を示すとともにカルシウムイオンに対して極めて高い耐硬水性を示した。一方 cmc 値は低い値を示し、低濃度で良好な界面活性を示すことが明らかとなった。またカルシウムセッケン分散剤として極めて高い性能を有する事が判明した。これらの良好な性質はそのかさ高い立体構造とヒドロキシル基による親水性付与によるためと推測される。

[平成元年 (1989) 8 月 28 日受理]

文 献

- 1) W.M. Linfield, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **55**, 87 (1978)
- 2) R. Hart, *Am. Dystuff Repr.*, **23**, 646 (1934)
- 3) B.G. Wilkes, J.N. Wickert, *Ind. Eng. Chem.*, **29**, 1234 (1937)
- 4) T. Hikota, K. Meguro, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **46**, 579 (1969)
- 5) W.M. Linfield, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **55**, 87 (1978)
- 6) W.M. Linfield, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **56**, 771 (1979)
- 7) H.C. Borghetty, C.A. Bergmann, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **27**, 88 (1950)
- 8) C.L. Mehlretter, M.S. Furry, R.L. Mellies, J.C. Rankin, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **29**, 202 (1952)
- 9) A.J. Stirton, J.K. Weil, A.A. Stawitzke, S. James, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **29**, 198 (1952)
- 10) J.K. Weil, A.J. Stilton, R.G. Bistline Jr., *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **31**, 444 (1954)
- 11) G. Nilsson, *J. Phys. Chem.*, **61**, 1135 (1957)
- 12) S. Shore, D.R. Berger, "Anionic Surfactants (part 1)", ed. by W.M. Linfield, Marcel Dekker, Inc., New York (1976), p.158, 160, 162, 165, 172
- 13) Number of grams of surfactant required to prevent precipitation at 100 g of sodium oleate in 333 ppm hard water.
- 14) H.V. Tartar, A.L.M. Lelong, *J. Phys. Chem.*, **59**, 1185 (1955)
- 15) M.J. Rosen, "Surfactants and Interfacial Phenomena", John Wiley & Sons, New York (1978), p.93