(昭和43年5月20日受理)

ジメチルポリシロキサンを含む非イオン活性剤としては次の型のものが報告されている。

ROCH_2

(R : ジメチルポリシロキサンを含むプロピル基)

これらの生成物は、水溶液の表面張力を 22~23 dyne/cm まで低下させ、シリコン油に対する界面張力、ポリエチレンに対する湿潤力、ポリオールの表面張力低下能が優れていた。

1 緒 言

一般にケイ素化合物は炭素化合物と水に対する安定性において大いに異なる。例えば Si-N , Si-O-C , Si-Cl 結合は水に対して不安定で空気中の水分によって容易に加水分解されるものが多い。しかし Si-C 結合は安定であるためケイ素化合物に官能基を導入する場合には、官能基を持ったグリニャール試薬によるグリニャール反応、あるいはリチウムなどの有機金属を用いる方法、および Si-H 結合の白金触媒による不飽和化合物への付加反応による方法を利用する場合が多い。著者らは前報¹⁾においてジメチルポリシロキサンを塩素化して第二アミンと処理し、 $(\text{CH}_3)_3\text{SiO}[(\text{CH}_3)_2\text{SiO}]_n\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{NR}_2\cdot\text{HCl}$ 型のカチオン活性剤を合成した。

本報は Si-H 結合を持つジメチルポリシロキサンを白金触媒でアリルグリシジルエーテルに付加し、生成物のエポキシド基をメタノールで開環して得られた OH 基にエチレンオキシドを付加して非イオン活性剤を得た。この種の非イオン活性剤では Union Carbide Corp. の Kanner らがすでに報告している²⁾。彼らの合成した活性剤は、例えばつぎの式で示すようなメチルシロキサンとポリエーテルとの共重合体であり、この種のは水溶液の表面張力を 20~21 dyne/cm 程度まで低下させ、比較的小さいミセ

ルを形成し、湿潤力およびポリエチレングリコールのような非水

溶液の表面張力低下能が優れていることを述べている。

本報ではジメチルポリシロキサンを含むグリシジルエーテル誘導体系の新しい非イオン界面活性剤 14 種類を合成し、それらの物性を測定した。

本研究において中間体として得られたジメチルポリシロキサンを含むグリシジルエーテルは、例えば下記のような反応を行なって、各種活性剤にすることもできるが、本報ではそれらの一環として非イオン活性剤にしたものである。

(R: ジメチルポリシロキサンを含むプロピル基)

なお、ジメチルポリシロキサンを含むグリシジルエーテル誘導体とは別に、ケイ素を1個含む非イオン活性剤も合成し、他のものと比較検討した。

2 試料の合成

合成順序を反応式で示すと下記のとおりである。

(1) ω -ヒドロジメチルポリシロキサン合成

(2) ビス(トリメチルシロキシ)メチルシランの合成

(3) ジメチルポリシロキサンを含むグリシジルエーテル誘導体の合成

*1 この報文を「含有機金属界面活性剤の合成とその性質（第2報）」とする。

*2 前報(第1報), 牧 宏久, 小松満男, 小森三郎, 工化, 70, 1771 (1967).

*3 Hirohisa MAKI, Yoshihiko MURAKAMI, Isao IKEDA,
Saburo KOMORI 大阪大学工学部応用化学教室：吹田市
山田上。

1) 牧 宏久, 小松満男, 小森三郎, 工化, 70, 1771 (1967).

2) B. Kanner, W.G. Reid, I.H. Petersen, *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Development*, 6, 88 (1967).

(4) γ-オキシプロピルトリメチルシラン誘導体の合成

2.1 試薬

トリメチルクロルシラン、ジメチルジクロルシラン、メチルクロルシランは信越化学工業製のボンベ入りのものを1回蒸留して用いた。

アリルグリシジルエーテル、メタノール、ピリジン、ジメチルアニリンは市販のものを1回蒸留して用いた。

酸化エチレンは市販工業用のものを36%水酸化ナトリウム水溶液および粒状ソーダ石灰を通して精製し、反応に用いた。

四塩化スズ、シリコン油、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコールは市販のものをそのまま用いた。

2.2 実験および結果

2.2.1 トリメチルシラノールの合成³⁾ Greber らの方法に従い合成した。bp 100°C (文献値 99°C/734 mmHg)。

2.2.2 ω,ω'-ジクロルジメチルポリシロキサン⁴⁾ の合成⁴⁾ ジメチルジクロルシランをエーテル溶液中で部分加水分解する Patnode らの方法に従い合成した。分留結果を表1に示す。

表1 ジメチルジクロルシランの部分加水分解結果

n	沸点 (°C/mmHg)	収量 g (mol)
0	71/760 (71/760)	101 (0.78)
1	137~138/760 (138/760)	235 (1.16)
2	79/20 (79/20)	234 (0.85)
3	112/20 (111/20)	228 (0.65)
4≤	—	186

(CH₃)₂SiCl₂ 1580 g (12.2 mol), H₂O 124 g (6.9 mol) 使用

カッコ内は文献値を示す。

n は ClSi(CH₃)₂[OSi(CH₃)₂]_nCl の n 値を示す。

2.2.3 ω-クロルポリシロキサンの合成⁵⁾ 2~2.5 mol の ω,ω'-ジクロルポリシロキサンと、1 mol のピリジンまたはジメチルアニリンおよび乾燥エーテルの混合物中にかきまぜながら乾燥エーテルで希釈したトリメチルシラノール 1 mol を室温で滴下し、滴下終了後 -10~-15°C に1昼夜放置する。沈殿を口過後、分留により約 55~60% の収率で目的物が得られた。下記に ClSi(CH₃)₂[OSi(CH₃)₂]_nCH₃ の n=1~4 の場合の合成結果を示す。

3) G. Greber, L. Metzinger, *Makromol. Chem.*, 39, 167 (1960).

4) W. Patnode, D. F. Wilcock, *J. Am. Chem. Soc.*, 68, 358 (1946).

5) G. Greber, E. Reese, J. Tölle, *Makromol. Chem.*, 55, 87 (1962).

表2 ω-クロルポリシロキサンの沸点および収率

n	沸点 (°C/mmHg)	収率 (mol%)
1	119~121/760 (118~121/760)	56.0
2	64~65/19 (64~66/20)	61.0
3	100/23 (96~98/20)	55.0
4	90~92/10 (122~125/20)	61.9

カッコ内は文献値⁵⁾を示す。

2.2.4 ω-クロルポリシロキサンの還元⁶⁾ 1-クロルポリシロキサンと乾燥エーテルの 1:1 の混合溶液にクロル化物に対して 1.5 倍の LiAlH₄ エーテル溶液をかきまぜながら滴下した。滴下終了後約 30 分間エーテル還流下に加熱しながらかきまぜた後、弱酸性の水を滴下した。水層を2回エーテルで洗浄し、エーテル層を無水硫酸マグネシウムで乾燥し分留により目的物を得た。分留後のそれらの沸点および収率を表3に示す。生成物はガスクロマトグラフィーで純粋であること、および赤外吸収スペクトルにより 2100 cm⁻¹ に Si-H の特性吸収が現われることにより確認した。

表3 (CH₃)₃Si[OSi(CH₃)₂]_nH の沸点および収率

n	沸点 (°C/mmHg)	収率 (mol%)
1	77~78/760 (86/930)	60.7
2	134~135/760	60.5
3	80~81/20 (80/20)	45.7
4	112~114/20	42.1

カッコ内は文献値

2.2.5 ビストリメチルシロキシメチルシランの合成⁷⁾ Sauer らの方法に従い合成した。収率 45.1 mol%, bp 142°C (文献値 141.5°C)⁷⁾。

2.2.6 モノヒドロポリシロキサンとアリルグリシジルエーテルとの反応 吹き込み管を備えた 100 ml 四つ口フラスコにモノヒドロポリシロキサン 0.20 mol, アリルグリシジルエーテル 0.30 mol, および白金黒 20 mg を仕込み窒素吹き込み下に 140~150°C で5時間かきまぜた。生成物を口過して後分留により目的物を得た。収率、沸点および元素分析結果を表4に示した。

表4 (3-グリシジロキシプロピル)-ポリシロキサンの収率および性状

n ^{a)}	収率 (mol%)	沸点 (°C/mmHg)	C%	H%	オキシラン酸素 (%)
1	70.0	81/1.5	49.96(50.32)	10.32(10.00)	6.4 (6.1)
2	66.5	96/0.5	46.09(46.37)	9.48(9.60)	4.7 (4.8)
3	80.0	112/0.01	43.51(43.84)	9.30(9.34)	3.5 (3.9)
4	85.1	130/0.03	41.98(42.09)	9.15(9.16)	3.3 (3.3)
2 ^{b)}	67.5	104/0.007	46.26(46.37)	9.69(9.60)	4.5 (4.8)

a) CH₃[Si(CH₃)₂O]_nSi(CH₃)₂(CH₂)₃OCH₂CHCH₂ の n 値を示す。

b) [(CH₃)₃SiO]₂Si(CH₃)(CH₂)₃OCH₂CHCH₂ を示す。

図1に (3-グリシジロキシプロピル)-ビス(トリメチルシロキシ)メチルシランの赤外吸収スペクトルを示す。1250 cm⁻¹, 750~840 cm⁻¹ にトリメチルシリルおよびジメチルシリル基, 1090~1030 cm⁻¹ にシロキサンおよびエーテル結合, 2830 cm⁻¹ にメチレン基の特性吸収がみられた。また, 3058, 1188, 909 cm⁻¹ にエポキシ基の特性吸収がみられた⁶⁾。

2.2.7 ジメチルポリシロキサンを含むグリシジルエーテルとメタノールとの反応 滴下漏斗, 冷却管, 温度計を備えた 100 ml 四つ口フラスコにメタノール 1.0 mol, ジメチルポリシロキサン

6) G. Greber, L. Metzinger, *Makromol. Chem.*, 39, 189 (1960).

7) R. O. Sauer, W. J. Scheiber, S. D. Brewer, *J. Am. Chem. Soc.*, 68, 962 (1946).

図1 $[(\text{CH}_3)_2\text{SiO}]_2\text{Si}(\text{CH}_3)(\text{CH}_2)_3\text{OCH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_3$ の赤外吸収スペクトル

0.1~0.2 g を仕込み、メタノール還流下にかきまぜながら滴下漏斗から(3-グリシジロキシプロピル)-ポリシロキサン 0.1 mol をゆっくり滴下した。滴下終了後5時間加熱かきまぜ後分留により主としてメタノールにグリシジルエーテル 1 mol が付加した生成物が得られた。生成物の収率、沸点、元素分析結果を表5に示す。

表5 ジメチルポリシロキサンを含むグリシジルエーテル開環生成物の性状

$n^a)$	収率 (mol%)	沸点 (°C/mmHg)	C%	H%	OH 値
1	50.1	116~117/1.0	48.95(48.92)	10.91(10.29)	182 (190)
2	44.7	92~94/0.09	45.05(45.59)	10.26(9.86)	150 (152)
3	42.5	128/0.09	43.14(43.38)	9.46(9.58)	131 (127)
4	48.2	110/0.01	41.38(41.80)	9.61(9.38)	108 (109)
2 ^{b)}	84.2	99~101/0.02	45.55(45.59)	9.99(9.86)	160 (152)

a) $(\text{CH}_3)_3\text{Si}[\text{OSi}(\text{CH}_3)_2]_n(\text{CH}_2)_3\text{OCH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_3$ の n 値を示す。

b) $[(\text{CH}_3)_3\text{SiO}]_2\text{Si}(\text{CH}_3)(\text{CH}_2)_3\text{OCH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_3$ を示す。
カッコ内は計算値を示す。

図2に赤外吸収スペクトルの結果を示す。

つぎに上記と同じ条件下でメタノール 0.1 mol, ジメチルブチルアミン 0.1~0.2 g, (3-グリシジロキシプロピル)-ポリシロキサン 0.1 mol を使用したところ、主としてメタノールにグリシジ

図2 $(\text{CH}_3)_3\text{SiO}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{CH}_3)(\text{CH}_2)_3\text{OCH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_3$ の赤外吸収スペクトル

表6 ジメチルポリシロキサンを含むグリシジルエーテル開環生成物の性状

$n^a)$	収率 (mol%)	沸点 (°C/mmHg)	C%	H%	OH 値	分子量 ^{b)}
1	37.5	160~165/0.02	49.90 (49.58)	10.53 (10.15)	95 (100.7)	551 (557.2)
4	64.3	220~226/0.001	42.05 (41.97)	8.8 (9.27)	53 (56.0)	994 (1001.5)

a) $(\text{CH}_3)_3\text{Si}[\text{OSi}(\text{CH}_3)_2]_n(\text{CH}_2)_3\text{OCH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_3$ の n 値を示す。

b) 分子量は Vapor Pressure Osmometer 法による。
カッコ内は計算値を示す。

ルエーテル 2 mol が付加した生成物が得られた。生成物は高沸点であり、蒸留中の分解により留分を不純にするので、速やかに蒸留する必要があった。生成物の性状を表6に示す。

2.2.8 酸化エチレン付加物の合成 反応容器はガス吹込み管を備えた円筒形容器を用い、原料仕込み後あらかじめ窒素置換を行なった後、四塩化スズを触媒として常圧下 120°C で酸化エチレンを吹き込み付加物を合成した。酸化エチレン付加モル数は反応物の重量増加、および水酸基価測定によって決めた。反応に用いた触媒は減圧下で加熱することにより除去した。

また副生すると予想されるポリエチレングリコールについては生成物の重量増加による酸化エチレン平均付加モル数と、水酸基価測定によるそれが一致すること、および酸化エチレンの高モル数付加物について酢酸エチルと飽和食塩水とで液液抽出する方法により分析した結果2%以下であったので、脱ポリエチレングリコールの操作なしに性質測定に用いた。

2.2.9 3-オキシプロピルトリメチルシランの合成 および 酸化エチレンの付加

2.2.9.1 3-オキシプロピルトリメチルシランの合成⁸⁾ 2 l 四つ口フラスコ中でクロルメチルトリメチルシラン⁹⁾ 125.0 g (1.0 mol), マグネシウム 34.0 g (1.4 mol) より調製したグリニャール試薬のテトラヒドロフラン溶液に、0°C で酸化エチレン 10 mol をかきまぜながら吹き込み、室温で 10 時間、さらにテトラヒドロフラン還流下に 4 時間かきまぜた。テトラヒドロフラン約 600 ml を留去し、ベンゼン 600 ml を加えて、10% 塩酸、さらに水で洗浄し、脱水後分留して 62.6 g (0.47 mol) の目的物を得た。bp 82~83°C/27 mmHg (83°C/27 mmHg)⁸⁾。

2.2.9.2 酸化エチレン付加物の合成 水酸化カリウムを触媒として常圧下 120~140°C で反応を行ない、反応物の重量増加による酸化エチレン付加モル数が約 6 mol のところで反応をとめ、生成物を蒸留した。150~170°C/0.005 mmHg の留分を得た。これは水酸基価測定により酸化エチレンが 4.6 mol 付加したものであることを確認した。

酸化エチレン付加物の表面活性

2 で得た化合物の酸化エチレン付加モル数および外観を表7に示す。また $(\text{CH}_3)_3\text{Si}(\text{CH}_2)_3\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_{4.6}\text{H}$ を合成番号 I-4.6 とする。

3.1 実験および結果

3.1.1 水溶液の表面張力 du Noüy の表面張力計を用いて表面張力を測定した。結果を表8に示す。比較のためにラウリルア

8) L. H. Sommer, E. V. Strien, F. C. Whitmore, *J. Am. Chem. Soc.*, 71, 3056 (1946).

9) F. C. Whitmore, L. H. Sommer, *J. Am. Chem. Soc.*, 69, 1976 (1947).

表 8 表面張力 (測定温度 25°C, 単位は dyne/cm)

試料 濃度 (wt%)	I-4.6	II-(1)-4.4	II-(1)-9.7	III-(1)-4.8	III-(1)-10.9	IV-(1)-9.6	IV-(1)-18.2	III'-(1)-5.4	III'-(1)-6.5	III'-(1)-11.8	III'-(1)-18.1	II-(2)-14.0	ラウリルアルコール EO 7.4mol 付加物
0.005	43.0	46.5	46.4	27.4	34.7	28.8	31.4	28.8	32.3	32.7	35.6	41.7	45.0
0.01	37.5	35.9	40.0	26.0	30.1	27.0	27.1	25.2	28.7	28.1	28.7	36.6	39.4
0.05	32.2	30.8	28.2	24.1	26.7	23.7	23.9	23.4	25.2	23.9	24.9	31.1	39.0
0.1	31.0	28.3	27.1	24.1	25.5	23.0	23.7	23.2	24.9	23.8	24.5	30.2	38.4
1.0	27.5	25.9	25.9	23.4	24.4	22.5	23.0	23.1	24.0	23.4	23.2	29.4	38.4

表 7 $R(CH_2)_3OCH_3$
 $CH_3-(OCH_2CH_2)_p-O(CH_2CH_2O)_qH$

合成番号 ^{a)}	R	p	q ^{b)}	外観(21°C)
II-(1)-4.4	$(CH_3)_3SiOSi(CH_3)_2$	1	4.4	白濁液状
II-(1)-9.7	"	1	9.7	"
II-(2)-7.0	"	2	7.0	"
II-(2)-14.0	"	2	14.0	ペースト状
III-(1)-4.8	$(CH_3)_3Si[OSi(CH_3)_2]_2$	1	4.8	白濁液状
III-(1)-10.9	"	1	10.9	ペースト状
IV-(1)-9.6	$(CH_3)_3Si[OSi(CH_3)_2]_3$	1	9.6	白濁液状
IV-(1)-18.2	"	1	18.2	ペースト状
V-(1)-4.7	$(CH_3)_3Si[OSi(CH_3)_2]_4$	1	4.7	白濁液状
V-(1)-9.9	"	1	9.9	ペースト状
V-(2)-25.5	"	2	25.5	"
V-(2)-39.5	"	2	39.5	"
III'-(1)-5.4	$[(CH_3)_3SiO]_2Si(CH_3)$	1	5.4	白濁液状
III'-(1)-6.5	"	1	6.5	ペースト状
III'-(1)-11.8	"	1	11.8	"
III'-(1)-18.1	"	1	18.1	"

a) 最初のローマ数字はシロキサン結合鎖数を, カッコ内の数字はシロキサンを含むグリシジルエーテルがメタノールに付加した場合の付加モル数を示す。
最後の数字は酸化エチレン付加モル数を示す。

b) 反応増量より算出したオキシエチレン鎖長。

ルコール酸化エチレン 7.4 mol 付加物の測定値を付記した。なお測定は円環を水溶液に浸してから 1 分以内に行なったもので, 長時間浸してから測定ではかなり低い値が得られた。

3.1.2 界面張力 シリコン油 (ジメチルポリシロキサン $d^{25}=0.9332$) に対する界面張力を du Noüy の円環法により測定した。シリコン油-純水の界面張力値は 35.0 dyne/cm (25°C) であった。結果を表 9 に示す。

表 9 界面張力 (25°C, 単位は dyne/cm)

試料 濃度 (wt%)	I-4.6	II-(1)-4.4	II-(1)-9.7	III-(1)-4.8	IV-(1)-9.6	II-(2)-14.0	V-(2)-25.5	ラウリルアルコール EO 7.4mol 付加物
0.005	27.9	23.7	18.8	14.9	17.9	14.4	18.8	20.9
0.01	25.6	19.2	17.4	10.4	13.4	14.4	18.0	16.4
0.05	19.2	11.1	9.8	7.3	10.4	5.8	9.8	12.2
0.1	14.7	8.9	6.6	6.3	7.2	4.0	8.0	12.1
1.0	5.8	4.2	3.5	3.1	4.2	3.1	5.2	11.6

3.1.3 ポリオールの表面張力 ポリエチレングリコールおよびポリプロピレングリコール中に試料を 1.0 wt% 含む溶液の表面張力を水溶液の場合と同じように円環法により測定した。結果を表 10, 表 11 に示した。なお測定時のポリエチレングリコールおよびポリプロピレングリコールの含水量はそれぞれ 0.26, 0.15 wt% であった。

3.1.4 湿潤力 湿潤力の一つとしてポリエチレンに対する湿潤力を調べた。測定法は清浄にしたポリエチレンシート上に, 純

表 10 ポリエチレングリコール (平均重合度 200) の表面張力 (25°C, 単位は dyne/cm)

試料	表面張力	試料	表面張力
活性剤のないとき	47.6	V-(1)-4.7	26.1
II-(1)-9.7	39.4	V-(1)-9.9	26.0
III-(1)-10.9	28.3	V-(2)-25.5	26.2
III'-(1)-11.8	31.4	ラウリルアルコール EO 7.4 mol 付加物	36.1
IV-(1)-9.6	26.7		

表 11 ポリプロピレングリコール (平均重合度 2000) の表面張力 (25°C, 単位は dyne/cm)

試料	表面張力	試料	表面張力
活性剤のないとき	34.5	II-(2)-14.0	30.6
III-(1)-10.9	33.7	V-(2)-25.5	33.1
V-(1)-4.7	33.1	ラウリルアルコール EO 7.4 mol 付加物	34.0

水滴および 1.0% 試料溶液の各 0.02 ml を置き, 水滴の 3 分後の直径を測定して, 湿潤力 W を次式のように表わした。

$$W = R/R_0 \times 100$$

R は試料液滴の直径, R_0 は純水滴の直径で, $R_0 = 4.45$ mm であった。結果を表 12 に示す。

表 12 ポリエチレンに対する湿潤力

試料	R(mm)	W(%)	試料	R(mm)	W(%)
I-4.6	8.18	184	V-(1)-9.9	15.38	346
II-(1)-4.4	6.05	136	II-(2)-14.0	8.40	189
II-(1)-9.7	4.95	111	V-(2)-25.5	7.07	159
III-(1)-10.9	8.18	184	ラウリルアルコール EO 7.4mol 付加物	6.47	139
III'-(1)-11.8	12.10	272			
III'-(1)-18.1	6.78	152	ラウリルアルコール EO 20 mol 付加物	6.03	136
IV-(1)-9.6	12.68	283			
IV-(1)-18.2	7.49	168			

3.2 考察

du Noüy 法による表面張力測定法にはかなり問題がある。例えば経時変化, および試料濃度 0.001 wt% 程度の低濃度における測定値の再現性が悪いことなどの問題があり, 本研究の測定値にも 0.5 dyne/cm 以下の誤差は認められる。

本研究で得られた活性剤ではケイ素 1 個を含むものを除いて 1.0 wt% 濃度で 22~23 dyne/cm 程度の表面張力低下能があった。シロキサン結合鎖による相違はジシロキサンを含むものが, わずかに悪いのを除いて, トリシロキサン, テトラシロキサン, ペンタシロキサンを含むものについては, ほぼ同じような値が得られた。またトリシロキサンを含むものについてはトリシロキサンの中間のケイ素にグリシジルエーテル誘導体が付いたものと, 末端のケイ素に付いたものととの表面張力の相違も認められない。しかし, II-(2)-14.0, V-(2)-25.5 のようなメタノールにグリシジルエーテルが 2 mol 付加した生成物の誘導体は, 他のものより低下能が悪い。酸化エチレンの付加モル数が異なった場合には III'-(1)-5.4, III'-(1)-6.5, III'-(1)-11.8, III'-(1)-18.1 の 4 種類の生成物を比較してみた場合, 5.4 mol 付加物がわずかに良い結果が見られる。また Kanner らの合成したシロキサン-酸化エチレン共重合物²⁾では, 1.0 wt% 濃度で 21 dyne/cm 程度の表面張力低下能をもつと報告されているが, 本研究で得た化合物もほぼそれに近い結果が得られた。

シリコン油に対する界面張力では水-シリコン油間の界面張力 35.0 dyne/cm を 3~5 dyne/cm 程度まで低下させ, シリコン油の乳化剤としても期待できる。

ポリエチレングリコール, ポリプロピレングリコールのような非水溶液の表面張力低下能では, ポリプロピレングリコールでは

顕著でないが、ポリエチレングリコールの表面張力 47.6 dyne/cm をペンタシロキサンを含むもので 26 dyne/cm 程度まで低下させている。特許¹⁰⁾によると

型のものがポリウレタンフォーム製造用非イオン添加剤として有

- 10) E. P. Plueddemann, U.S.P., 3057901 (1962); *Chem. Abst.*, 58, 9339 (1963); L. A. Haluska, Belg. P., 620800 (1963); *Chem. Abst.*, 59, 13023 (1963).

用であることより、本研究による生成物もこの種の添加剤として期待できる。

湿潤力はペンタシロキサンを含むもので 300% 以上の値が得られ、ポリエチレンの表面に付着した場合、この表面の水のぬれを非常によくすることがわかる。

以上物性について若干検討したが、ケイ素を 1~2 個含むものでは顕著な性質はみられなかったが、3~5 個含むものでは Kaner らが合成したもの²⁾と比較するとポリオール表面張力低下能、ポリエチレンの湿潤力において同程度の性能を示すが、水溶液の表面張力低下能はわずかに劣る。またメタノールにグリシジルエーテル 2 mol が付加した生成物の誘導体のような特殊な型のものではシリコン油に対する界面張力、ポリオール表面張力低下能において優れているものがあった。

ジメチルポリシルメチレンを含むグリシジルエーテル誘導体の合成とその界面活性^{*1,*2}

(昭和 43 年 5 月 20 日 受理)

牧 宏久・村上良彦・池田 功・小森三郎^{*3}

分子の主鎖部にケイ素を含む活性剤ではポリシロキサン系のものが多く、ポリシルメチレン系のものについてはあまり知られていない。本報ではシルメチレンを含むグリシジルエーテルを中間体とする次の型の非イオン活性剤を合成し、同じ型のシロキサン系のものと物性を比較検討した。

その結果、水溶液の表面張力では 1.0 wt% 濃度で 25~26 dyne/cm であり、シロキサン系のものに劣るが、ケイ素 2 個のものでは例外でシルメチレン系の方が低下能が優れていた。シリコン油に対する界面張力では、ケイ素 2 個および 3 個含むものではシロキサン系のものより優れていたが、ポリオール表面張力低下能、およびポリエチレンに対する湿潤力ではシロキサン系のものより悪かった。

1 緒 言

分子の主鎖部にケイ素を含む活性剤ではポリシロキサン系のものが非常に多く、ポリシルメチレン系のはほとんどみられない。このことについてはポリシロキサン系のものが合成し易いという点がこの理由の一つと思われる。またポリシロキサンとポリシルメチレンの物理的性質の相違する点は Si-O 結合と Si-C 結合の双極子能率の差により、ポリシロキサンの分子間引力がポリシルメチレンのそれよりも小さいことであるが¹⁾、これらに親水基を導入した場合に界面活性にどのような影響を与えるかは明らかでない。

これまで報告されているポリシルメチレン系のものでは寺田らの合成したジシルメチレンを含むものがある²⁾。これは (CH₃)₃Si

-CH₂Si(CH₃)₂(CH₂)₃O(CH₂CH₂O)_nH で示される非イオン活性剤で、ジシルメチレンを含むものに関する限りでは、その効果はまだ十分明らかにされたとは言えないが、シロキサン型化合物と比較して表面活性は小さいと報告されている。しかし、ケイ素 3 個以上持つ場合についてはまだ報告されていないので、本報では前報³⁾のシロキサン系のものと類似のジメチルポリシルメチレンを含むグリシジルエーテルを合成し、メタノールで開環して酸化エチレンを付加し、非イオン活性剤を得た。得られた生成物についてポリシロキサン系のものと比較することによりシロキサン結合とシルメチレン結合の相違が物性にどのような影響を与えるか検討する目的を持って研究を行なった。

2 試料の合成

合成順序は下記のとおりである。

3) *2 に同じ。

*1 この報文を「含有機金属界面活性剤の合成とその性質 (第 3 報)」とする。

*2 前報 (第 2 報), 牧 宏久, 村上良彦, 池田 功, 小森三郎, 工化, 71, 1675 (1968).

*3 Hirohisa MAKI, Yoshihiko MURAKAMI, Isao IKEDA, Saburo KOMORI 大阪大学工学部応用化学教室: 吹田市山田上。

1) 熊田, 大河原, “有機ケイ素化学”, 楓書店 (1959).

2) 寺田ら, 油化学, 15, 521 (1966).