(昭和35年9月22日受理)

蒸発抑制を目的とする界面活性剤 の合成 (第1報)

鈴木 正 臣*

Synthesis of Surface-Active Agents for Suppression of Water
Evaporation. I

Masaomi SUZUKI

Practical applications of surface-active agents have been increasing in each year, among which those applications for liquid-liquid interphase and liquid-solid interphase are predominating while applications for gas-liquid interphase, especially the utilization of practical efficiency on water surface are only a few of them. Synthesis of surface-active agent for forming a monomolecular film layer on water to suppress the evaporation of water has been investigated and a few compounds which have superior suppressing power of evaporation of water than any known compound were found. Of these compounds, ethers of higher monohydric alcohol with addition of 1~3 moles ethylene oxide were found to be the most useful ones by considering the conditions for practical applications, such as having physical and chemical stability, harmlessness to men and animals, easiness of application and low cost of product. A series of new synthetic method was formulated and this can be applied for synthesis of any monohydric higher n-alcohol.

I. 緒 言

界面活性剤は界面の張力を減少せしめる化合物、すなわち自由表面エネルギーを減少せしめる化合物として世に知られるようになってから今日までめざましい発展をして来た。この発展は主として、もっとも古典的な活性剤の一つとして用いられて来た動植物油脂を原料とするセッケンにとってかわるような洗淨剤——いろいろの意味においての——を作るということに興味の中心があつめられて進んできたのであるが、今日、表面活性剤の原料は動植物油脂に限定されることなく、ひろい見地から求められることとなり、製造加工技術も有機合成化学工業の高度な技術を駆使するようになってきた。元来——セッケンがそうであるように——界面活性剤は陰イオン活性剤であったものが、界面化学の領域による理論的研

究によって、その根本的原理が明らかになるにつれて、陽イオン界面活性剤、非イオン界面活性剤が出現して、応用範囲も想像を絶するほどひろくなって来ている。すなわち、イオン性、非イオン性の別はともかくとして、洗淨剤、乳化剤、湿潤化剤、起泡剤、分散剤、殺菌剤、消毒剤、清淨剤、均染剤、浸透剤、潤滑剤などとして、繊維工業、食品工業、化粧品製造業、染色工業、選鉱など、それぞれ適応した機能を發揮しうる利用分野にひろく使用されている。

しかし、ここで注目すべきことは、上記の利用範囲では、いずれも液体—液体系、固体—液体系におこる物理的現象を対象としたものに用いられていることであって、気体—液体界面での物理現象を対象とした実用的利用分野は少ないと云つてよい。気体—液体界面での物理現象をとりあつた理論的研究は多数あるのに反して、これらの研究を実用化するという点で、液体—液体

* 資源技術試験所 (川口市寿町 188)

界面, 液体—固体界面の場合に比較して気体—液体界面の場合は認識されることがすくなかったのではないかとと思われる。

気体—液体界面の問題の一つに表面単分子膜 (monomolecular film) がある。19 世紀末の Pockels の研究¹⁾ に端を発し, 主として水表面に形成される単分子膜の物理的諸性質——水表面での物質の浮上膜の密度と水表面の物理的性質——が解析せられ, 分子構造論に実験的根拠をあたえることにも貢献し, さらに進んで, 界面現象によって生じる特殊な化学反応の解析も水溶液表面における単分子膜の物理的現象を実証するうら付けとなるに到った*。

II. 単分子膜と蒸発

水表面に薄層をなして浮ぶ物質の存在が水の蒸発を減少せしめるということはかなり古くから知られ, 油の薄層によるその効果などについて認められていたが, ある種の物質の単分子膜が同様に, 水面からの水の蒸発を減少せしめることは Langmuir²⁾ によってあきらかにされた。その後 Sebba³⁾ らも単分子膜と蒸発との関係についての研究を行い, この分野の物理化学的基礎研究がしだいにさかんになってきた。これらの研究で単分子膜形成物質として採りあげられたのはセチルアルコール, ステアリルアルコールなどの高級直鎖第一アルコール, パルミチン酸, ステアリン酸, オレイン酸, セロチン酸などの高級一価脂肪酸で, いずれも末端に親水基をともなった長鎖化合物である。このような化合物は分子一つ一つが末端の親水基で水面に付着し, 疎水端の炭化水素残基 (長鎖ノルマルアルキル基もしくはアルケニル基) を水面上で空気層内に立ち上がらせて, 表面単分子膜を形成するわけである。この単分子膜が形成されたときに, 表面圧 (surface pressure) が生ずるが, 規則的に密に配列するためには, 水面の単分子膜が押しよせられて, 分子の占有する水面上の面積が, その分子の断面積にひとしくなったときに表面圧は最大になり, その限度をこえて膜が押しよせられると, 単分子膜は部分的あるいは全面的に破壊される。(固体膜になる)。

図 1 はノルマルドコシルアルコール (ドコサノール) $C_{22}H_{45}OH$ とノルマルオクタデシルアルコール (ステアリルアルコール) $C_{18}H_{37}OH$ の $20^{\circ}C$ における表面圧—面積曲線で, A の部分で単分子膜の規則的配列は過不足なく完全な状態をしめすにいたり, 水面上の気体層と水面下の液体層とが単分子膜で遮断されたことになる。Sebba ら³⁾ は脂肪酸, 高級アルコールを単分子膜形成

図 1 表面圧—面積曲線

1. オクタデシルアルコール
2. ドコシルアルコール

物質としてえらびだし, その表面膜を押しよせて, 分子の配列状態を変化せしめたとき蒸発がどのような影響を受けるか調べた結果, ノルマルドコサノールが蒸発を抑制する効果でもっともすぐれていることを見出した。

水の蒸発率を減少せしめるためには, 単分子膜形成物質の単分子膜の厚さ——すなわち, 理想的な分子配列をしたときは, 分子膜形成物質分子の長さ——, 炭化水素残基および親水性基の立体構造, 単分子膜形成物質の水への溶解度, 親水基の化学的性質が適切であることが必要であるばかりでなく, 単分子膜形成物質の分子の長さに対して平衡を保持できる程度の親水性の強さがなければならない。従来, このような目的の実験の材料に多く用いられてきたセチルアルコール, オクタデシルアルコールではアルコール性水酸基の親水性の強さは鎖長に対しては満足すべきものではあっても, 溶解度の点でも, 分子の長さの点でも十分なものであるとは考えられない。また, 脂肪族モノカルボン酸は親水基の化学的性状——すなわち, イオン性であること, 会合する可能性が大きいこと——および物理的性状——たとえば, 極限面積 (limiting area) が比較的大きいこと——から見て適切でないと思われる。

* ここで明記するべきは Langmuir の多数の研究で, これらによって界面化学の理論的解析を容易に行うことができるようになった。

ここでえらばれるべき n の値は 1~3 で、この程度の付加化合物がもっともよい成績をあたえた。

この一連の合成反応で、出発原料である高級アルコールとニトリルを適当にえらべば、のぞみの高級アルコール、もしくはその誘導体が得られる。

IV. 実験の部

1. γ -クロルブチロニトリル 85 g のシアン化カリをフラスコにいれ、120 cc の水を加え、加熱して溶解せしめる。これに 500 cc のエチルアルコールを加え、よくかくはんしながら、200 g のトリメチレンクロルプロミドを加えたのち、水浴上で還流加熱する。反応が終了したのちエチルアルコールを留去し、フラスコの中に残った反応生成物に 200 cc の水を加えると、上層部に油状物がうかびあがる。少量のクロロホルムを用いてこの油状物を抽出し、塩化カルシウムで乾燥したのち、蒸留によってクロロホルムをとり、蒸留フラスコの中に残った液状生成物を減圧下に蒸留して、沸点 $76\sim 79^\circ\text{C}/10\text{ mmHg}$ の留分をあつめる。収量: 56.3 g (42.7%)

	計算値 (%)	測定値 (%)
C	46.38	45.92
H	5.80	5.61
N	13.52	13.49
Cl	34.30	33.97

2. γ -メトキシブチロニトリル 丸底フラスコの中に 250 cc のメチルアルコールと 30 g の金属ナトリウムをいれて反応せしめ、ナトリウムメチラートのメチルアルコール溶液を作り、これに 100 g の γ -クロルブチロニトリルを加えたのち、空気中の湿分にふれないように注意しながら 5 hr 還流加熱する。反応終了後、メチルアルコールを留去し、得られた反応生成物をエーテルを用いて抽出し、無水硫酸ナトリウムで乾燥する。エーテルを追い出したのち、蒸留して $173\sim 175^\circ\text{C}$ の留分をあつめる。収量 74 g (77.3%)

	計算値 (%)	測定値 (%)
C	60.61	60.72
H	9.09	9.13
N	14.14	14.20

3. ノルマルオクタデシルプロミド-(1) 100 g の

オクタデシルアルコールを丸底フラスコにとって加熱溶解せしめ、さらに $110\sim 120^\circ\text{C}$ に保たしめる。これに充分乾燥した臭化水素ガスを長時間にわたって通じる。反応終了後、冷却し、未反応のオクタデシルアルコールを除去するために、濃硫酸を反応生成物に対して 1/3 容量ずつ 3 回にわけて加え、硫酸化し、ついで温水を用いて十分に洗浄し、洗液が酸性を示さず、かつ白濁がほとんどなくなるまで水洗をくりかえす。減圧乾燥によって反応生成物中の水分を除去したのち、減圧蒸留を行い、 $174\sim 177^\circ\text{C}/3\text{ mmHg}$ の留分をあつめる。エチルアルコールから再結晶すると融点 $28\sim 29^\circ\text{C}$ のオクタデシルプロミド-(1) が得られる。収量 61 g (49.6%)。

	計算値 (%)	測定値 (%)
Br	24.02	23.74

4. 1-メトキシドコサノン-(4) 新鮮な表面をもつマグネシウム細片 6 g を丸底フラスコの中にいれ、これに 83 g のオクタデシルプロミド-(1) を十分に乾燥した 200 cc のジソアミルエーテルにとかした溶液を少しずつ滴下し、適宜に加熱して Grignard 試薬を調製する。ついでこれを加熱しながら、25 g の γ -メトキシブチロニトリルを 300 cc のジソアミルエーテルにとかした溶液を $1\frac{1}{2}$ hr で滴下させたのち、7~8 hr 還流加熱して反応を完結せしめる。つぎに、かくはんしながら冷却した反応生成物に、塩酸 (1:1) を加えて加水分解をおこなったのちに、分液ロートでジソアミルエーテルの層を分けてとる。この溶液を最初に水で、つぎに 2% の炭酸ナトリウム水溶液で、ふたたび水で十分に洗浄して塩酸を除去し、無水硫酸ナトリウムで乾燥する。減圧下にジソアミルエーテルを留去したのちに得られる固体をアセトン-石油エーテルから再結晶をかさねて精製する。融点 58°C 、得量 31.5 g (35.7%、ただしオクタデシルプロミドから計算して)。

	計算値 (%)	測定値 (%)
C	77.96	78.33
H	12.99	12.70

5. 1-メトキシドコサン 常法によって調製された亜鉛アマルガム 100 g を、還流冷却器をつけたフラスコにいれ、170 g の 1-メトキシドコサノン-(4) を 250 cc のトルエンにとかした溶液を加え、つぎに分液ロートから塩酸 (1:1.5) 300 cc を徐々に加えたのち、6 hr

還流加熱する。さらに 3 hr ごとに塩酸 50 cc ずつ 6 回にわけて追加し、合計 24 hr かけて還元する。反応終了後、熱時保温ロートを用いてすみやかに口過して、反応混合物の中に存在する固形物をとりのぞき (口紙上の固形物を熱トルエンで洗い、口液と一緒にする)、分液ロートを用いてトルエンの層を分けてとり、温水を用いて洗浄をくりかえしたのち、硫酸ナトリウムを用いて脱水する。トルエンを留去して得られた固形物をリグロインから再結晶すると、白色の結晶が得られる。融点 48°C。

	計 算 値 (%)	測 定 値 (%)
C	81.17	80.97
H	14.11	14.02

6. ドコサノール-(1) 丸底フラスコに 170 g の 1-メトキシドコサンと 120 g の氷酢酸 ($d=1.05$) と 225 cc の臭化水素酸 (40%) をいれて 10 hr 還流加熱させる。反応生成物を 1,500 cc の水の中に注ぎこみ、140 g のカセイソーダを加えてよくかくはんしながら加熱すると、中間段階で生成したドコシルプロミドは加水分解されてドコサノールとなる。熱時水層の上に浮ぶ油分をとり出し、温水を用いてよく洗浄する。吸引脱水を行ったのちにリグロインから再結晶する。収量 123 g (75.4%)。融点: 72~73°C。

7. モノオキシエチレンドコシルエーテル (EGDE)

内容 200 cc のオートクレーブを 5°C 以下に冷却し

	計 算 値 (%)	測 定 値 (%)
C	80.98	80.63
H	14.11	14.01

ておき、これに 33 g の十分に脱水したドコサノールと 0.3 g のカセイソーダをいれたのち、オートクレーブ中の空気を窒素と置換する。冷却によって液化したエチレンオキシドを正確に 4.5 g はかりとり、このオートクレーブの中に加えて密閉し、120~130°C で 30~45 min 反応せしめると EGDE がほとんど定量的に得られる。しかし、純粋な単一物を得ることは不可能なので、一定の融点をしめさない。

	計 算 値 (%)	測 定 値 (%)
C	77.84	77.90
H	13.51	13.63

文 献

- 1) A. Pockels, *Nature* **43** 437 (1891)
- 2) I. Langmuir, *J. Phys. Chem.* **31** 1719 (1927)
- 3) F. Sebba, H. V. A. Briscoe, *J. Chem. Soc.* **1940** 106, 114, 128
- 4) G. M. Robinson, *J. Chem. Soc.* **1930** 745; **1934** 1543, R. G. Jones, *J. Am. Chem. Soc.* **69** 2350 (1947); W. Bleyberg, H. Ulrich, *Ber.* **64** 2504 (1931) など

協会誌専用

フ ァ イ ル

協会誌保存用ファイルを準備致しております。ご希望の方には実費でお頒け致します故代金を添えてお申込み下さい。

定 価 1 部 120 円

送 料 24 円 (1 部増すごとに 16 円)