

ノート

アルキールフェノールエチレンオキサイド 付加物のエチレンオキサイド付加モル数の 決定

入江隆夫 , 前田 宏 , 早野弘道

1. 緒 言

アルキールフェノールにエチレンオキサイド（以下 EO と略す）を付加した非イオン界面活性剤は疎水基であるアルキールフェノールの種類、親水基の EO 鎖の長さによって種々の用途に応ずることができるので界面活性剤の中でも重要なものの一つである。この種の界面活性剤の定性分析法、特に EO 付加モル数の決定は従来の化学分析から最近の赤外吸収法、NMR 分光法、ガスクロマトグラフィー等の^{1), 2), 3), 4)}機器分析まで数多く発表されている。赤外吸収法による EO 付加モル数の決定は内部標準を使用し、 1120 cm^{-1} の coc をキー・バンドとする定量法、⁵⁾ $8.04\text{ }\mu$ (1244 cm^{-1})アリル・アルキール coc と $8.92\text{ }\mu$ (1121 cm^{-1})EO 連鎖中の

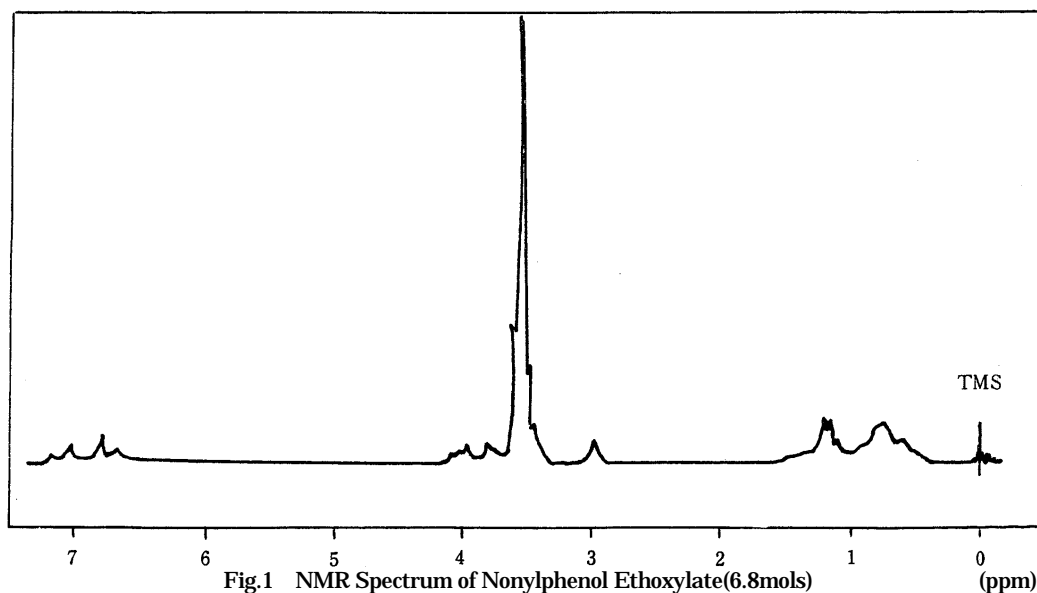
coc の比による方法⁶⁾が発表されている。著者らは NMR 分光法によって EO 付加モル数が容易に決定できるので、試料としてノニールフェノール、tert. - オクチルフェノール EO 付加物の EO 付加モル数を決定し、赤外吸収法による各吸収の吸光度の比と対比し、 946 cm^{-1} と 1511 cm^{-1} の吸光度比と EO 付加モル数とが最も直線関係にあることを見いだした。

2. 実験方法

2.1 試料

ノニールフェノール EO 付加物 : EO 付加モル数 2, 4, 7, 15, 20, 30 モルのもので付加モル数は反応時の重量増より求められたとするものである。

tert. - オクチルフェノール EO 付加物 :



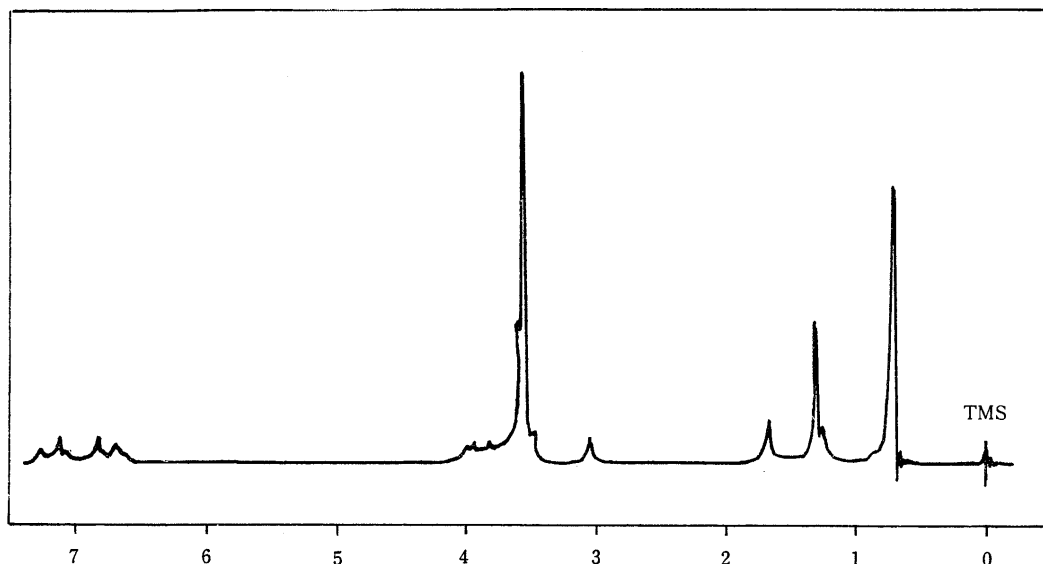


Fig.2 NMR Spectrum of tert.-Octylphenol Ethoxylate (5.7mols)

(ppm)

2・2 装置と測定条件

赤外分光光度計：日立 225 形回折格子赤外分光光度計;日立 EPI-G₂形回折格子赤外分光光度計;各吸収の精密な波数確認は 225 形により, 吸光度の測定は EPI-G₂形によって行なった。試料は液状のものからペースト状のものまで常温の液膜法で, ワックス状のものは加熱して KBr 結晶板間で液膜の状態で, 走査時間 4000 cm^{-1} ~ 400 cm^{-1} を最も速い 16 分 45 秒の条件で測定した。

核磁気共鳴装置(NMR)：日立 R-20 形, 60MHz., Sweep width 600Hz., Sweep time 250 sec., Time constant 0.1 sec., Solvent は四塩化炭素を用い, 吸収のケミカルシフトは TMS 内部標準よりの ppm で示した。

3．結果と考察

3・1 NMR 分析

実験に供したノニールフェノール EO 付加物の一つの NMR スペクトルを Fig.1 に, tert.-オクチルフェノールの一つの NMR スペクトルを Fig.2 に示した。

NMR スペクトルより疎水基であるアルキールフェノールの種類を知ることができる。TMS 内部標準 6.5 ~ 7.4ppm のベンゼン核プロトンの吸収強度を基準として 0.3 ~ 2.0ppm のアルキール基プロトンの吸収強度よりアルキール基の炭素数を知り, その吸収の形より枝

分れの有無が容易に判定できる。Fig.1 のノニールフェノール EO 付加物では 0.3 ~ 2.0ppm までのプロトン数は 19 と計算され, アルキール基がノニール基であることを裏付けているとともに, その吸収の形より直鎖ではなく, かなり枝分れしていることがわかる。又, Fig.2 では 0.80, 1.31, 1.67ppm の吸収強度がベンゼン核プロトンを基準にして 9, 6, 2 となっていて tert. オクチル基を満足している。一方, EO 付加モル数はベンゼン核プロトンを基準として 3.3 ~ 4.2ppm の吸収強度より求められる。NMR スペクトルより求めた試料の EO 付加モル数は次表のようである。

Table EO Mol Number Calculated by NMR Spectra

Sample	EO Mol Number		State
	Labelled	by NMR	
Nonyl phenol EO	2	2.1	Liquid
	4	4.1	Liquid
	7	6.8	Liquid
	15	14.5	Liquid
	20	17.4	Paste
	30	28.0	Wax
tert.-Octyl-phenol EO			
Imported I	—	3.2	Liquid
Imported II	—	5.7	Liquid
Domestic	10	9.6	Liquid

3・2 赤外吸収法

試料の赤外吸収スペクトルにおける各吸収の吸光度の計算はFig.3に例示するように 1560 cm^{-1} と 770 cm^{-1} 付近の極小値を示す点を結ぶベースライン法によった。

1511 cm^{-1} , 1297 cm^{-1} , 1188 cm^{-1} , 946 cm^{-1} における吸

光度を夫々 A_{1511} , A_{1297} , A_{1188} , A_{946} とし A_{946}/A_{1188} , A_{1297}/A_{1511} , A_{946}/A_{1511} の値とNMRスペクトルより求めたEO付加モル数との関係をFig.4, Fig.5, Fig.6に示す。いずれの場合も吸光度の比はEO付加モル数の増加とともに大きくなるが,特にFig.6に

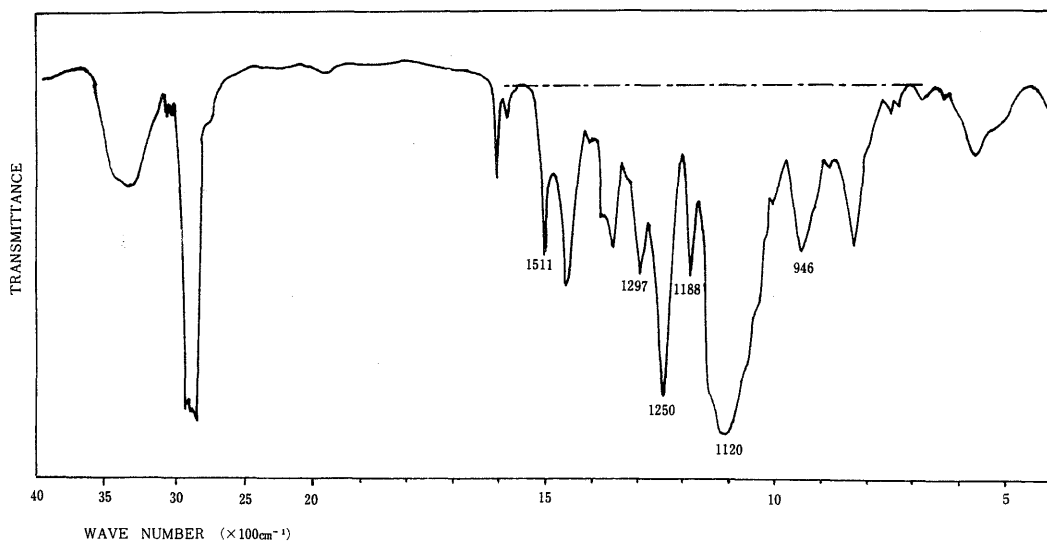


Fig. 3 Infrared Spectrum of Nonylphenol Ethoxylate (6.8mols)

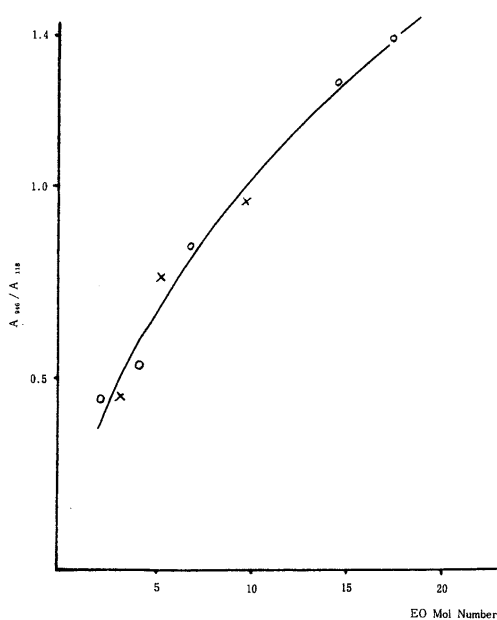


Fig. 4 Relation of A_{946}/A_{1188} and EO Mol Number

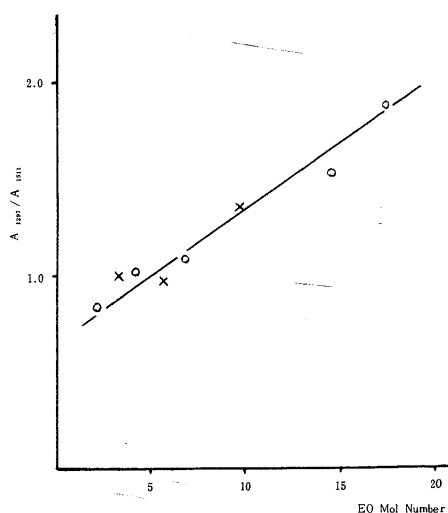


Fig. 5 Relation of A_{1297}/A_{1511} and EO Mol Number

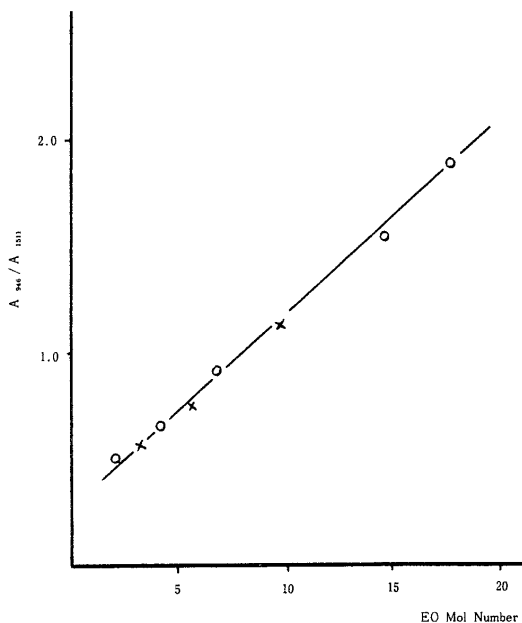


Fig 6 Relation of A_{946}/A_{1511} and EO Mol Number

.....Nonyl phenol ethoxylates
 ×tert.-Octylphenol ethoxylates

示した A_{946}/A_{1511} 対 EO 付加モル数はよい直線関係を示す。 946 cm^{-1} , 1511 cm^{-1} の吸収は液膜法で赤外吸収スペクトルを測定する場合, 1120 cm^{-1} の吸収程強くなく定量に使用できる吸収である。

ノニールフェノール EO28 モル付加物は常温では液膜法により赤外吸収スペクトルを測定することができないので, KBr 結晶板に試料を挟み加熱しながら液状

で測定して, 吸光度を計算し上述の A_{946}/A_{1188} , A_{1297}/A_{1511} , A_{946}/A_{1511} の値を求めたが, いずれも予想値より小さい値が得られた。EO 付加モル数が多くなるにつれて加成性が認められなくなるのは試料が結晶性を帯びて光の透過が悪くなるものと考えられる。したがって, この方法は常温において液状のノニールフェノール, tert.-オクチルフェノール EO 付加物の EO 付加モル数の決定にのみ利用できる。

文 献

- 1) 高橋, 上条, 山中, 「界面活性剤の分析」(上)(下) 日刊工業新聞社 (1963)
- 2) 西, 今井, 笠井, 「界面活性剤便覧」産業図書
- 3) F. J. Ludwig, *Anal. Chem.*, **40**, 1620 (1968)
- 4) 早野, 入江, 「関税中央分析所報」**8**, 45 (1969)
- 5) 阿部, 橋本, *Jasco Report Vol.3*, **9** (1966)
- 6) F. J. Welcher, "Standard Methods of Chemical Analysis" Vol. B, VI Edition, Van Nostrand.

Estimation of the Ethylene Oxide Chain Length in Alkylphenol Ethoxylates

Takao IRIE

Hiroshi MAEDA

Hiromichi HAYANO

Central Customs Laboratory

531 Iwase Matudo City

Received Sep. 30, 1969