アルキルフェノール-ホルムアルデヒド縮合物系 高分子非イオン界面活性剤の研究 (第 2 報)

溶 存 状 態 に つ い て

早野 和 一・北 川 宏・新 井 健・服 部 健 次

日本油脂 (株) 油脂研究所 (尼崎市大浜町 1-56)

Studies on Polymeric Surfactants derived from Alkylphenol-Formaldehyde Condensates. II.

On Colloidal States of Solution

Waichi HAYANO, Kou KITAGAWA, Takeshi ARAI and Kenji HATTORI

Nippon Oils & Fats Co., Ltd. Oils & Fats Research Laboratory
(1-56, Ohama-cho, Amagasaki-shi, Japan)

Abstract

As previously reported, properties of polymeric surfactants derived from nonylphenol-formaldehyde condensates in aqueous solution differed in many respects from those of monomeric ones.

To ascertain these differences which might come from the colloidal states of solutions, the determination of CMC was carried out by the method which S. Ross and co-workers developed for nonionic surfactants.

While the aqueous solution of ethoxylated nonylphenol showed a break in the concentration-absorbance curve and the CMC determined fairly agreed with values shown in the literature which were measured by other procedures, polymeric surfactants did not show any such point.

From these results, it was suggested that polymeric surfactants would not take regular configurations like ordinary monomeric ones in aqueous solution and that each molecule of the former corresponds to the micelle of the latter in dilute solution. And even the product of which mean molecular weight was roughly equal to the dimer showed such features.

On this basis, the said characteristic properties of polymeric surfactants could be interpreted.

1 緒 言

前報¹⁾で報告したようにノニルフェノール-ホルムアルデヒド縮合物系高分子非イオン界面活性剤(以下NPF-PSAと略記す)の水溶液は、表面張力低下能、浸透力、起ホウ性、可溶化力、乳化力などにおいて相当するポリオキシエチレンノニルフェノールエーテル(以下POE-NPと略記する)と異なる界面特性を示す。このような特性が水溶液中における界面活性剤分子の会合状態と関連を持つのではないかと考え、両者の関係を考察する目的でS. Rossら²⁾の方法でCMCの測定を行なった。

POE-NPが明りょうなCMCを示すのに対し、NPF-PSAではCMCを示す屈曲点が認められなかった。このことからNPF-PSAの水溶液中における溶存状態は、POE-NPのそれとかなり異なっており、これが前報に報告した特性を示す要因の一つと考えられ、平均2量体に相当する低縮合度ですでにこのような高分子性の発現が認められた。

2 実 験

2.1 試薬および供試界面活性剤

実験に使用した水は、すべてイオン交換水に過マンガン酸カリウムを加えて蒸留したもので、その比伝導度は $2.54 \Omega^{-1}$ であった。ヨウ素は試薬特級品をそのまま使用した。

供試界面活性剤は前報¹⁾と同一のもので、その性状を表-1に示す。

表-1 供試界面活性剤

試料	樹脂の平均分子量	水酸基価	試料	樹脂の平均分子量	水酸基価
A-12	474	75.4	D-20	1,298	52.4
A-20	"	51.1	E-12	1,617	73.8
B-12	719	74.8	E-20	"	53.3
B-20	"	53.2	F-12	2,045	74.3
C-12	986	75.0	F-20	"	51.6
C-20	"	56.2	NP-10	—	89.0
D-12	1,298	74.0	NP-20	—	58.2

2.2 試験方法

ヨウ素 30 mg を約 900 ml の蒸留水とともに 1 l メスフラスコにとり、約 80°C で溶解したのを室温に冷却し 1 l とする (この溶液をヨウ素溶液と呼ぶ)。

界面活性剤 0.5 g を精ヒョウし、上記ヨウ素溶液で溶解して全容を 50 ml とする (これを界面活性剤のストック溶液と呼ぶ)。必要によってはさらにヨウ素溶液で希釈して第 2 次のストック溶液を調整する。界面活性剤のストック溶液の所定量を 25 ml 共セン付き試験管にとり、ヨウ素溶液で希釈して全容を 20 ml とすることにより一連の濃度の試験溶液をつくる。試験溶液調製後、4~5 min 以内に Beckman DU 型分光光度計を用い、ヨウ素溶液をブランクにしてスリット幅 0.09 mm, 370 m μ の波長で 25°C における試験溶液の透過率を測定した。

3 実験結果と考察

数種の界面活性剤ヨウ素溶液の 370 m μ 付近における波長-透過率の関係を 図-1 に示す。

図-1 界面活性剤ヨウ素溶液の吸収スペクトル

S. Ross⁵⁾ らによるとミセル-ヨウ素錯合体の極大吸収は各種の溶媒中で 360 m μ にあるといわれるが、著者らの実験では 370 m μ が適当と考えられたので測定はすべて 370 m μ で行なった。

各試料溶液の濃度と 370 m μ における透過率 (対数目盛) との関係を 図-2~図-8 に示す。

図-2 透過率-濃度の関係 (NP-10, NP-20)

図-3 透過率-濃度の関係 (A-12, A-20)

図-4 透過率-濃度の関係 (B-12, B-20)

図-5 透過率-濃度の関係 (C-12, C-20)

図-6 透過率-濃度の関係 (D-12, D-20)

図-7 透過率-濃度の関係 (E-12, E-20)

図-8 透過率-濃度の関係 (F-12, F-20)

NP-12, NP-20 はともに明りょうな屈折点を示しており, 図-2 より CMC を求めると,

$$\text{NP-10} \cdots \cdots 4.6 \times 10^{-2} \text{ g/l} = 7.0 \times 10^{-5} \text{ (mol/l)}$$

$$\text{NP-20} \cdots \cdots 14.0 \times 10^{-2} \text{ g/l} = 12.7 \times 10^{-5} \text{ (mol/l)}$$

となり, 表面張力法により求められた文献値³⁾, NP-9.5 $\cdots \cdots 7.8 \sim 9.2 \times 10^{-5} \text{ mol/l}$, NP-10.5 $\cdots \cdots 7.5 \sim 9.0 \times 10^{-5} \text{ mol/l}$, NP-20 $\cdots \cdots 13.5 \sim 17.5 \text{ mol/l}$ とだいたい一致した値が得られた。

L. Hsiao ら⁴⁾によるとエチレンオキシド付加モル数と CMC の間にはつぎの関係式が成立するといわれる。

$$\ln(\text{CMC}) = aR + b$$

a, b : 常数

R : エチレンオキシド付加モル数

この式に前記測定値を代入すると $a=0.059$ となり L. Hsiao らの値 0.056 よりやや大きい, だいたい一致した値となる。すなわち上記の CMC 測定法は従来の表面張力測定法などによく一致した値が得られることが分る。

高分子非イオン界面活性剤において図-3~図-8までで明らかなように測定範囲内で屈折点は出現していない。

山下⁵⁾によればオクチルフェノール-ホルムアルデヒド縮合物からの高分子非イオン界面活性剤の場合, 2量体では CMC が縮合しないもの形の非イオン界面活性剤より低濃度に移ったと述べているので, POE-NP の平均 2 量体にほぼ相当する A-12, A-20 について

図-9 低濃度領域における透過率-濃度の関係

らに低濃度で透過率を測定した結果が図-9であるが, やはり明りょうな屈折点は認められなかった。

つぎに高濃度領域について実験した結果を図-10に示した。最高 2 g/l の濃度まで試験したが, 屈折点は認められなかった。この際界面活性剤ヨウ素溶液は次第に淡色になり, 10 g/l ではほとんど無色に近くなった。

以上の事実から NPF-PSA は, 水溶液中で POE-NP に見られるような規則的な集合状態をとりにくいも

図-10 高濃度領域における透過率-濃度曲線

のと推察される。一般にはポリオキシエチレン鎖を親水基とする非イオン界面活性剤は精製が困難であるうえに, 服部ら⁶⁾のβ-ナフタリンスルホン酸のホルマリン縮合物に関する研究からも予想されるように, 疎水基であるアルキルフェノール-ホルムアルデヒド縮合物はその平均分子量がほぼ 2 量体に相当するとしても実際には 2 量体以上の多量体を含む混合物と考えられる。したがって本実験に使用した NPF-PSA は組成にかなりの幅を持つものと思われるが, 未反応ノニルフェノールを十分注意して除去した樹脂の平均分子量がほぼ 2 量体に相当する縮合物から作られた試料ですでにこのような不規則な溶存状態が認められたことは実際的には意義のあること

である。

しかも、POE-NP とヨウ素の錯合体による 370 m μ 付近の吸収とまったく同じ吸収が、NPF-PSA の場合にはきわめて低濃度から認められ、濃度の増加に従って吸収の強さが明らかに増大していくことから、低濃度溶液中では NPF-PSA は 1 個の分子自身がミセルに類似した性質を示すものと考えられる。おそらく分子内に数個の水和した大きな親水基を持つかさ高い分子が水溶液中で曲屈やからみ合いを生じて不規則な溶存状態をとっているものと思われる。

そして平均 2 量体に相当する程度の低縮合度でこのような高分子性が認められ、このことが前報に報告したように NPF-PSA は表面張力低下能や湿潤性が相当する POE-NP に比べて小さく、ホウマツが安定で、低濃度におけるカーボンブラックに対する分散力が良好で、特にキシレンに対してすぐれた乳化力を有し実用的な立場からは農業用乳化剤として賞用されるなどの特性を示す理由の一つと考えられる。

4 結 論

ミセル-ヨウ素錯合体が 370 m μ 付近に極大吸収を示す性質を利用した非イオン界面活性剤の CMC 測定法により、POE-NP および PNF-PSA の水溶液中における CMC を測定した結果、POE-NP については他の方法によって得られた文献値とよく一致した値を得たが、NPF-PSA ではこのような分子の会合が認められなかった。そして平均 2 量体に相当する低縮合度ですでにこのような性質が認められ、これが前報に報告した特性を示す理由の一つと考えられた。

本研究の発表を許可された 日本油脂株式会社阿部社長に感謝いたします。
(昭和 38 年 7 月 17 日受理)

文 献

- 1) 早野, 北川, 新井, 服部, 本誌投稿中
- 2) S. Ross, J.P. Olivier, *J. Phys. Chem.*, **63**, 1671 (1959)
- 3) 西, 今井, 笠井, “界面活性剤便覧”, p.132 (1960), 産業図書, 東京
- 4) L. Hsiao, H.N. Dunning, P.B. Lorenz, *J. Phys. Chem.*, **60**, 657 (1956)
- 5) 山下, 油脂, **14** (No. 11), 79 (1961)
- 6) 服部, 谷野, 工化, **66**, 55 (1963)

オイルコーナー

石 油 の 色

福 島 健 重

(日本石油株式会社中央技術研究所)

石油製品のなかで、一番一般の人になじみの深い灯油は無色透明であるが、自動車を扱っている人は、色のあるガソリンや潤滑油を知っているし、道路工事を見て真黒なアスファルトに気付く人もあろう。

このような石油類の色は、人為的につけられたものと自然的なものがある。前者に属する代表的なものは、ガソリンの色で、これは四エチル鉛の含有量を表示するために法律で定められている。そのほか最近の商品の外観を良くする目的で、潤滑油に着色しているものがあり、輸出用のローソクなどには、きわめて多彩な美術的色彩が工夫されている。

自然的なものの中には、元来原油の中に含まれ、蒸留や精製によって除去しきれなかったものと、油を保存したり使用したりしているうちに発色したり変色したりして出現するものがある。いずれの場合もその本質的なことはほとんどわかっていないので、精製の場合は品質からの要求と商品価値とから、どの程度まで精製するか、どの方法が最も経済的かということが、実験的に決められる。製品が後から変色する問題は、石油類の酸化安定性を示す一つの目安にされており、精製の程度と添加剤の選択とのかね合いで解決されている。

化学構造からいえば、飽和炭化水素には可視部の吸収が無いから、流動パラフィンとかパラフィンワックスのようなものは無色であるが、これは精製を極度に行なっている関係もある。多くの石油製品はそこまで精製しないので、芳香族とか異種元素化合物（たとえばイオウとか窒素の有機化合物）が残留し、着色の原因になると考えられる。しかし製造当時の色が使用中（酸化などで）変化する場合には、何がどのように変わったかということは、石油技術者にとって難問の一つである。

芳香族成分と関係のあることでは、ケイ光がある。以前は良質といわれた潤滑油が大いケイ光を帯びていたもので、ケイ光のある油は良質だという説があって、ケイ光染料を加えたことがあると聞いているが、現在は行なわれていない。

さらに重質の重油やアスファルトでは黒色に加わってくる。炭素質だとわかったようにいうこともあるが、それが何であるか、またその役割りがあるのかどうかなどの問題は、恐らく考えた人も余り無いのではなからうか。

このようにみえてくると、一口に色といっても、なかなか複雑な現象で、石油技術者としても「いろいろ」悩まされるわけである。