ポリプロピレングリコールの界面活性

根本嘉郎*・舟橋弘幸*・功刀一弥**・加島道夫**

* 名古屋市工業研究所 (名古屋市熱田区六番町)

** 旭電化工業株式会社 (東京都荒川区尾久町)

Surface Activity of Polypropyleneglycol

Yoshio NEMOTO*, Hiroyuki FUNAHASHI*, Kazuya KUNUGI** and Michio KASHIMA**

* Nagoya Municipal Industrial Research Institute (Rokuban-cho, Atsuta-ku, Nagoya)

** Asahi Denka Kogyo Co. Ltd., (Ogu-machi, Arakawa-ku, Tokyo)

Polypropyleneglycols of the lower molecular weights are easily soluble in water, but they become progressively less soluble with increase in the propyleneoxide units. The molecular weights of the polypropyleneglycols showing any remarkable solubility in water are limited up to about 2000 and the polypropyleneglycols of these molecular weight ranges show very high surface activities. They were tested by measurement of surface tension, wetting, and dye-dispersing power, etc., and it was shown that polypropyleneglycols of molecular weight of about 2000 have the most high surface activity and strong dye-dispersing effect. It is noted that polypropyleneglycols entirely consisting of the repeated propyleneoxide structural units show the surface activity, while molecules of most typical surface active agents generally known have the typical hydrophobic and hydrophilic parts.

1 緒 言

一般に界面活性物質は構成分子の一端に疎水基, 他端に親水基を有し, それぞれが独立に存在するとされている。たとえば, プルロニックのようなポリアルキレンオキシドはプロピレングリコールを疎水部分とし, これにエチレンオキシドを付加して界面活性剤としている。しかし, ここでわれわれはプルロニックの疎水基であるはずのプロピレングリコール自体が適当な分子量のところで界面活性があることを見出した。すなわち, プロピレングリコールは分子量が約 2000 以下では水に溶けるが, それ以上になると不溶性になる。この水溶性から不溶性に移る境界の分子量のプロピレングリコールは界面活性を示す。

2 実 験

2.1 試料ポリプロピレングリコール (以下 PPG と

Table-1 Analytical data on PPG.

	P400	P700	P900	P1000	P1300	P1500	P1800	P2100
Water content (%)	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.02	0.02	0.01
OH value (mgKOH/g)	267	150	116.8	105	88	76	62.2	53.2
Molecular wt.	420	748	961	1069	1270	1479	1804	2109
pH	7.0	6.7	7.0	6.0	7.0	7.0	7.0	6.7
Unsaturated value (m eq/g)	0.003	0.005	0.01	0.01	0.02	0.02	0.03	0.04
Acid value (mgKOH/g)	0.01	0.01	0.01	0.02	0.01	0.02	0.02	0.02

略称)

使用した PPG の分析値を Table-1 に示す。各試料を P 400, P 700, P 900, P 1000, P 1300, P 1500, P 1800, P 2100 と略称する。いずれも 旭電化工業株式会社研究所で調製した。ただし, 分子量は水酸基価より求めた。

2.2 実験方法

2.2.1 表面張力 滴数法, 20°C

2.2.2 浸透 セミマイクロシスク強制沈降法, アルコールによる洗浄フェルト (2 mm) を使用, 20°C

2.2.3 起ホウ Ross, Miles 法による。ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム (以下 DBS と略称) 3 g/l に PPG を混入して測定, 25°C

2.2.4 染料の分散 Schwen-Rackemann 法による¹⁾。Fast Red KB-Base → Naphthol AS-SW, Fast Red TR-Base → Naphthol AS-SW の分散に必要な最少限の界面活性剤濃度で分散効果を示す。

2.2.5 可溶化 あらかじめ各種濃度の PPG 溶液

にトルエン (試薬一級) を激しいかくはん下に液がわずかに白濁するまで加え, つぎにこれを数本のアンプルにとり同一濃度の PPG 溶液を加えてトルエンを希釈する。アンプルを封じ 24 hr, 2°C に放置して液の白濁を生ずるトルエン重量を求め, 使用した PPG 100 g 当たりの

トルエン重量で可溶化力を示す。

2・2・6 乳化 流動パラフィン、トルエン、ヒマシ油のそれぞれを 10 部、PPG 2 部、水 88 部の混液を激しく振とうし、24 hr 放置。

3 実験結果および考察

表面張力測定結果を Fig.-1 に示す。Fig.-1 から分子量が増大するにつれて表面張力は著しく低下し、 $d\gamma/dc$ の増大がみられる。こういった高分子界面活性剤のミセル形成については問題があるが²⁾、一応 Fig.-1 の折れ曲がり付近の濃度を CMC とすると、CMC は P 2100 が最も低く、分子量が減少するに従って増大する。

Fig.-1 Surface tension of PPG.

つぎに $6.3 \times 10^{-6} \sim 1.6 \times 10^{-5} \text{ mol/l}$ の間 (Fig.-1 の折れ曲がり点、すなわち、CMC の上下の濃度) において、 γ と $\log c$ が直線関係にあることを認めたので、Gibbs の吸着式

$$\Gamma = -\frac{1}{RT} \frac{d\gamma}{d \ln c}$$

Table-2 Surface excess and adsorbed area.

	P 700	P 900	P 1000	P 1300	P 1500	P 1800	P 2100
Surface excess $\Gamma \times 10^{10} (\text{mol/cm}^2)$	3.2	3.3	3.4	5.1	5.5	5.6	5.8
Absorbed area A ($\text{\AA}^2$)	52	51	50	33	30	29	28

を用いて表面過剰濃度 (Γ) および吸着表面積 (A) を求めた。結果を Table-2 に示す。(ただし、PPG の濃度は平均分子量をそのまま用いた)。Table-2 から表面過剰濃度は分子量の増大に伴って増大し、吸着表面積は減少するのが認められる。これは、分子量が増大するほど表面活性が著しくなり、表面配列が一層密になるためと考えられる。

つぎに浸透力の測定結果を Fig.-2 に示す。Fig.-2 には参考までに 10 オキシエチレン、20 オキシエチレンノニルフェニルエーテル (NP 10, NP 20 と略称) の浸透力を併示した。Fig.-2 から PPG の分子量が大きいものほど浸透力は大きく、P 2100, P 1800, P 1500 は低モル濃度で NP 10 程度の浸透力を示すことがわかる。

Fig.-2 Wetting time of PPG.

予備実験により PPG 溶液の起ホウ力は小さく、アワ安定度も小であることを認めたので、起ホウ力の大きな DBS に PPG を混入してそのホウ高を求めた。

Table-3 に結果を示す。滴下直後のホウ高は PPG の種類、濃度によらないが、10 min 後のアワの高さは著しく低下し、分子量の大きいものほど低下が著しい。

Table-3 Foamheight (mm) of solution containing 0.3 g/l DBS and various conc. of PPG at 25°C.

Conc. of DBS and PPG (g/l)								Foamheight (mm)	
DBS	P 2100	P 1800	P 1500	P 1300	P 1000	P 900	P 700	Immediately	After 10min
3.0								210	160
3.0	0.1							205	100
3.0	0.5							200	50
3.0	1.0							190	25
3.0		1.0						190	80
3.0		2.0						210	30
3.0			2.0					190	50
3.0			4.0					200	30
3.0				2.0				200	80
3.0				4.0				200	60
3.0					5.0			190	50
3.0					7.0			190	10
3.0						7.0		200	110
3.0						8.0		205	50
3.0						9.0		200	20
3.0							9.0	210	60
3.0							10.0	200	15

つぎにアゾイック染料を分散するのに必要最少限の PPG 濃度を PPG の分子量に対してとり、PPG の分散力を求めた。結果を Fig.-4 に示す。分子量の大きいものほど低濃度で染料の分散が可能であるが、P 1300 以上になるとほとんど差がなくなる。なお、Fig.-4 には比較のため NP 10, NP 20 の分散力の値を併示した。

特定染料の吸収スペクトルは非イオン界面活性剤によって長波長側に移行するが、これは非イオン界面活性剤と染料が希薄溶液でコンプレックスを形成することによって考えられている^{3), 4)}。染料 (C.I. Acid Blue 120, $6.1 \times 10^{-2} \text{ mmol/l}$) に PPG (1 mmol/l) の共存する系の 620 mμ, 640 mμ, 660 mμ での光学密度と染料単独の光学密度の差を Y で表わし、Y を PPG の分子量に対してとると Fig.-4 のようになる。Fig.-4 から分子量の