総 説

油溶性界面活性剤の金属表面への吸着

サビ止メ油研究の立場から

野 瀬 良 治

日本石油株式会社中央技術研究所 (横浜市中区千鳥町 8)

Adsorption of Oil Soluble Surfactants on Metals A Review from the Viewpoint of Rust Preventive Oils

Yoshiharu Nose

The Central Technical Research Laboratory, Nippon Oil Co., Ltd. (Naka-ku, Yokohama)

1 はじめに

油溶性界面活性剤が石油製品の添加剤として広く応用されていることは最近の本誌上で紹介されているとおりであるが¹⁾、これらが境界潤滑剤あるいはサビ止メ剤として用いられる場合に金属面における吸着がその作用機構上もっとも重要な現象であることは過去数十年間にわたる数多くの研究によって明らかにされてきた。サビ止メ剤ではサビ発生の原因が多様多様であるために、そのサビ止メ作用も種々の因子に分けて考えるべきであり、単純に吸着現象の面だけからとらえることはできない。しかし、最近までに集積された油溶性界面活性剤の金属表面への吸着に関する研究成果をサビ止メ剤を研究する立場からあらためてまとめることはこの分野における今後の発展にとって意義あるものと思われる。本報ではサビ止メ剤の吸着に関連する諸問題とともに、サビ止メ油の実用性能を論じる上で興味のある二、三の問題についても触れてみたい。

2 吸着現象と研究方法

サビ止メ油および潤滑油のサビ止メ剤として用いられる油溶性界面活性剤は主としてカルボン酸、カルボン酸塩、スルホネート、アミン類、エステル類およびリン酸誘導体である。これらは普通、石油留分のような炭化水素の溶液として用いられる。したがって、本報ではこれらの無極性溶液からの金属面への吸着を論じることになる。

後述するように、サビ止メ剤の吸着に影響する因子は多くしかも相互に関係し合うために複雑であるが、各論にはいる前にまず研究方法とそれによって得られた吸着現象の概略を紹介する。

吸着現象の研究は (1) 熱力学, (2) 速度論, (3) 分子あるいは原子間相互作用の三つを基礎としている。これらは具体的にはそれぞれ吸着平衡, 吸着速度および吸着様式の研究になる。このうち前 2 者を明らかにするために必要な測定は吸着量である。溶液から金属面への溶質の吸着量をそのままの状態直接測定するには、放射性同位元素 (以下 RI と略す) で標識した界面活性剤の溶液中に、被吸着金属で表面をコーティングした端面型の放射線計数管を浸せきし、吸着によって増加する放射線強度を測定し、これから吸着量を算出する方法が用いられる^{2)~4)}。Smith ら⁴⁾はこの方法によって ³⁵S 標識ジノニルナフタリンスルホン酸 (以下 DNNS と略す) の Ca 塩のホワイートオイル溶液から Au 面への吸着を測定した。図-1 に示すように、時間とともに吸着量は増加するがやがて平衡値に達する。この平衡吸着量から計算される 1 分子あたりの占有面積は 125 Å² で、水面上に作った Ca(DNNS)₂ の最チュウ密配列と考えられる単分子膜中の 1 分子あたりの占有面積にほぼ等しいことから、Ca(DNNS)₂ は Au 上でも同様な単分子層を形成して

図-1 ジノニルナフタリンスルホン酸カルシウムの金表面への吸着 (ホワイートオイル溶液, 室温)⁴⁾

いることがわかる。一方, Ries ら³⁾は ^{14}C 標識ステアリン酸の n -ヘキサデカン溶液から Au, Fe, および Cu への吸着を空気中およびヘリウム中でしかも乾燥時と水蒸気飽和時を組み合わせ測定している。結果はふんい気と金属によって異なり, たとえば Fe-乾燥空気では最チュウ密配列の単分子吸着が起こるが, Au-乾燥空気では 0.6 分子層しか吸着しない。これらの場合にはいずれも 5hr 以内に吸着平衡に達しているが, Cu-加湿空気では図-2 に示すように 70 hr にわたって吸着量が増加し 8 分子層以上の多分子吸着をすることを示している。

図-2 ステアリン酸の銅表面への吸着 (n -ヘキサデカン溶液, 35°C)³⁾

吸着量の測定でもっとも一般的な方法は, 試料溶液に試験片を一定時間浸セキするかあるいは試験片に溶液を塗布して吸着させたのち, 表面に付着している余分の溶液をろ紙などでふき取って吸着量を測定する方法である。もし吸着膜が自己疎液性⁵⁾ のときは溶液が表面に残らないから実験が簡単になる。Zisman ら⁶⁾はこれを retract 法と名付けている。この方法を用いるために, 溶媒として表面張力の大きいニトロメタン⁷⁾ などが意識的に用いられることがある。このようにして得られた吸着膜の吸着量は前述の直接測定法と同時に RI 標識化合物を用いれば放射能測定からただちに求められるが, 間接的にはエリプソメトリー⁸⁾ あるいは反射赤外線吸収スペクトル⁹⁾ によって求めた膜厚を分子層に換算する方法, 表面電位から求める方法¹⁰⁾ が行なわれている。このような間接的な方法はいずれも RI を用いるかあるいは水面上やその他の方法で作った単分子膜の測定値を用いて吸着量を校正する。このほか粉末試料の場合には吸着の絶体量が多いので吸着前後の溶液濃度の差から吸着量が計算できる^{11), 12)}。

吸着量を厳密に測定するには吸着面の真の表面積を測定しなければならない。粉末試料の表面積は通常の BET 法で測定される。金属板の表面積は電子顕微鏡による観察¹³⁾ やステアリン酸のように最チュウ密配列の単分子吸着をするとされている物質を吸着させ, 1 分子当たりの占有面積から計算する方法⁴⁾ で求められている。しかし, 最近は小型の質量分析器を用いる感度の高い表

面積測定法が進歩している¹⁴⁾ ので今後はこのような方法が用いられるであろう。

つぎに吸着膜の構造や吸着の相互作用を研究する方法について述べよう。測定手段としては電子顕微鏡, 電子回折, 表面電位, 赤外線吸収スペクトルおよび吸着膜上の接触角の測定がある。吸着膜の研究には上述のように溶液からの吸着膜を用いるほかに, Langmuir-Blodgett 法で水面上に作った単分子膜を金属面に移しとる方法がよく用いられる。Gaines¹⁵⁾ は図-3 に示すように水面上の任意の表面濃度のステアリン酸単分子膜を同一濃度で固体表面に移し取ることができるとしている。しかし Ellison¹⁶⁾ や Smith¹⁷⁾ はステアリン酸の単分子膜の吸着状態が表面圧がそれほど高くない領域では水面上と水銀上でいちじるしく異なっていることを明らかにしているので, たとえ同一濃度であっても金属上では配列のちがう可能性があると思われる。このほか試料をつけた表面を清浄な紙その他で強くこすることによってもチュウ密配列の分子膜が得られる¹⁸⁾。

図-3 水面上のステアリン酸単分子膜の雲母上への転写¹⁵⁾

Grindstaff ら¹³⁾ は Cu の平滑な単結晶面に n -ノナデカン酸をシクロヘキサン溶液から吸着させたときの吸着膜を電子顕微鏡により観察し, 表面被覆率(最チュウ密配列単分子層の被覆率を 1 とする) が小さい吸着初期の吸着膜は島状に存在することを明らかにした。島の高さは測定誤差を考慮すると酸の分子長に近い。Brockway ら¹⁹⁾ はガラス面上ではあるが長鎖脂肪酸で同様な結果を得ている。島状に吸着する理由はずぎのように説明されている。脂肪酸のカルボン酸基の占有面積は $20.5 \text{ \AA}^2$, 炭化水素基の断面積は $18 \text{ \AA}^2$ である^{20), 21)} から, 分散力によって炭化水素基が引き合うと 図-4 に示すように垂直の

図-4 直鎖脂肪酸単分子膜の構造

配列を取らなくなり、横方向に吸着膜が生長しにくくなる。Brockway らはさらに一面に成長した単分子膜でも穴があることを見いだしたが Grindstaff らは認めていない。Brockway らはオクタデシルアミン、ステアリン酸 (C_{18}) およびセロチン酸 (C_{25}) の Pt⁽²²⁾ および Cu, Fe, Al⁽²³⁾ の単分子膜の電子回折を測定し、いずれの場合にも吸着分子が垂直に配列していることを確かめた。

以上の結果から少なくとも直鎖上の界面活性剤は表面に垂直な単分子膜を作ることがわかるが、さらに各分子が極性基を金属側に向けていることは、Zisman ら^{(7), (24)} により脂肪酸アミンや脂肪酸の単分子膜が表面電位を示すことによって明らかにされている。このほか Martin ら^{(25), (26)} および Fowkes⁽¹⁰⁾ らも同様にして極性基が金属表面に吸着することを報告している。これらの研究で測定された表面電位から下式により計算される双極子能率の垂直成分は分子自体のもつ双極子能率より小さい。

$$\Delta V = 4\pi n \mu p \quad (1)$$

ΔV : 表面電位,

n : 単位面積中の分子数,

μp : 双極子能率の垂直成分

この原因については吸着分子の双極子のベクトル方向が垂直に対して傾いていることが主要な要因であるが、そのほか分子の永久双極子によって金属表面に誘起される逆方向の電気二重層や金属表面に吸着している水の影響などが考えられており^{(24), (25)}、表面電位の厳密な解釈は今後の問題である。一方、吸着膜の外側の構造に関しては、Zisman の長年にわたる自己疎液性単分子膜の研究で確立された臨界面張力を測定する⁽²⁷⁾か、さらに簡単には単分子膜の溶解度が小さく表面張力の大きいヨウ化メチレンのような液体の接触角を測定する^{(24), (28)} ことにより情報が得られる。この方法によって Timmons ら⁽²⁴⁾ は Pt 表面では炭素数 14 以上、NiO 上では炭素数 9 以上の直鎖脂肪酸の平衡吸着膜の表面はメチル基で覆われており、脂肪酸が表面に垂直に配列していることを証明した。また Singleterry ら⁽²⁷⁾ は各種の DNNS 塩

で同様な測定を行なっているがこれについては後述する。

これまでに紹介した研究結果から油性界面活性剤分子は少なくとも永久双極子による静電引力によって金属表面に吸着し、さらに炭化水素基間の分散力によって横方向の配列をすることが明らかであるが、以下のように吸着膜中の分子の吸着力に差があることや、金属や水分の影響によって吸着性が異なることから上記の相互作用より強い相互作用があることがわかっている。Timmons ら⁽²⁸⁾ はステアリン酸の Fe 上の単分子膜の加熱および溶媒による脱着を RI 法および接触角法で調べた結果、図-5 に示すように吸着分子の 40% は脱着されずに残ることからこれらが不可逆吸着すなわち化学吸着をしていると推定した。Block ら⁽²⁹⁾ は軟鋼上のステアリン酸について同様な結果を得ている。また Schonhorn⁽³⁰⁾ は Al 上のステアリン酸の単分子膜を加熱するとベンゼンで脱着できない部分が増加することを見いだした。このほか軟鋼上のスルホネートでも水分の存在によって不可逆吸着が促進されることが Hong ら⁽³¹⁾ によって報告されている。

このような化学吸着の存在は吸着熱⁽³²⁾ の測定によってもわかるが、より直接的で簡単な方法は赤外線吸収スペクトルである。測定法は (1) 透過法^{(33), (34)}、(2) 発光法^{(35), (36)}、(3) 反射法^{(37), (38)} がある。透過法は粉末の被吸着物質を高圧でプレスして透明な板とし、これを溶液中に浸セキして吸収スペクトルを測定する。この際標準試料側に溶液を置いて補償すれば吸着膜のみのスペクトルが得られる。この方法の利点は溶液からの吸着をそのままの状態で測定できることであるが、金属は透明にならないので測定できない欠点がある。Hasegawa らはこれによって SiO_2 ⁽⁴⁰⁾、 Al_2O_3 ⁽⁴⁰⁾、 MgO ⁽⁴⁰⁾、 ZnO ⁽³⁴⁾ へのステアリン酸、デカン酸の吸着を研究している。この結果によると SiO_2 のように直鎖脂肪酸と反応しない場合には $1,735\text{ cm}^{-1}$ 付近のカルボン酸のモノマーの $C=O$ による吸収しか現われないので、これらの酸は物理吸着であることを示す。一方、 Al_2O_3 、 MgO および ZnO の場合にはいずれもそれぞれのカルボン酸金属塩による $1,600\text{ cm}^{-1}$ 近傍の吸収が観測され、明らかに化学吸着をしている。とくに MgO および ZnO 上の吸着膜は結晶状のカルボン酸塩の特徴であるメチレン基の Wagging 振動による $1,200\sim 1,300\text{ cm}^{-1}$ の吸収を示すからチュウ密配列の吸着をしているものと考えられ

図-5(a) 鉄表面のステアリン酸単分子膜のエチルエーテルによる脱着 (23°C)⁽²⁸⁾

図-5(b) 鉄表面のステアリン酸単分子膜の加熱による脱着 (100°C)⁽²⁸⁾

る。また溶液の濃度を上げると脂肪酸のダイマーによる $1,700\text{cm}^{-1}$ の吸収が現われ、二次的に酸の物理吸着が起こることがわかる。このように、溶液と接している吸着面には固体上に単分子吸着しているものとさらにその上層に多分子吸着しているものがあると思われる。つぎに発光法は金属上に吸着膜を作り、これを 100°C 以上に加熱して自らを光源とする測定法である。Low らはオレイン酸などの不飽和脂肪酸およびステアリン酸の Fe^{3+} および Cu^{2+} 上の吸着膜のスペクトルを測定し、はじめに下図 (a) のようなエステル構造をもつ吸着種ができるが、これがさらに (b) のような Binuclear 構造に移行するものと推定している。

反射法には全反射法と偏光反射法があるが、金属上の薄膜の測定法としては後者がすぐれており、今後吸着膜の有力な研究手段として多用されるものと思われる。詳細は引用文献にゆずるが、偏光反射法の利点としては、(1) 入射面に平行な偏光を用いると反射時の増幅作用により高感度の測定ができ、単分子膜のスペクトルが比較的容易に得られる、(2) 吸収の異方性が測定できる、(3) 金属上の有機薄膜の反射スペクトルに透過スペクトルと吸収位置がかわらない、(4) 屈折率、吸収係数などの光学定数がわかれば反射率を測定することにより膜厚が求められる、といった点がある。吸着種の同定を行なった例としては前述の Low らの研究で発光法と併用されているほか、Poling⁹⁾ はベンゾトリアゾールの Cu 上への鉍溶液からの吸着を調べ、ベンゾトリアゾールの $-\text{NH}$ 基の水素が置換されて Cu 塩となりさらに $-\text{N}=\text{N}-$ 結合が Cu に配位してポリマー構造を形成していると推定している。また Francis ら³⁷⁾ は鋼上におけるステアリン酸バリウムの単分子膜およびレイ積膜を測定し、単分子膜の場合には入射面に平行な偏光を用いると、メチレン基の CH 伸縮振動およびカルボキシレートイオンの逆対称伸縮振動による吸収が著しく弱くなることを見いだした。これは、これらの振動方向が表面に対して平行であること、すなわち、吸着分子が表面に垂直に配列しているためであると解釈されている。このようにスペクトルの異方性により吸着膜の配列状態に関する情報が得られる。赤外線吸収スペクトルで化学吸着種を同定する場合には上に述べた諸例のように吸着によってスペクトルが明りょうにかかることが必要であって、カルボン膜やカルボン酸塩は同定が容易であるが、スル

ホン酸やスルホネートはおそらく困難であろう。サビ止メ剤として用いられる界面活性剤の中ではこのほかリン酸エステル系が有望であると思われる。Müller ら⁴¹⁾ は金属上ではないが、無機塩水溶液上のアルキルリン酸エステルの吸着膜の研究を行なっている。低分子の極性化合物の気相からの吸着については蒸着金属粒子を用いる赤外線吸収法⁴²⁾や薄い蒸着膜を用いる紫外線吸収法⁴³⁾が行なわれており、測定法としては参考になる。

3 油溶性界面活性剤の吸着に及ぼす諸因子

吸着に及ぼす因子としてまず考えられるのは分子構造であるが、周知のように界面活性剤は極性基と親油基からなっており、この両者の構造により吸着性が異なる。

また一方の被吸着金属の種類も大きな因子であるが、さらに金属上に存在する酸化物、吸着水分も吸着に影響する。このほか濃度、温度、溶媒、表面あかさなど多くの因子がある。これらの因子は相互にからみあっておりこれまでに得られた結果を単純に分類することには無理があるが、あえて以下のようにまとめることにする。

3.1 金属の影響

はじめに金属の種類により吸着にどのような違いがあるかを調べてみよう。極性基をもつ化合物では先に紹介したように金属との相互作用の種類が多いのでもっとも単純な無極性の炭化水素の吸着から述べる。Zisman⁴⁴⁾ らは $\text{C}_6\sim\text{C}_{16}$ の n -パラフィン、シクロヘキサン、ベンゼン、トルエンのほかを各種金属に吸着させ、これらが金属面上に平らに吸着して単分子層を形成すること、吸着膜の表面電位は金属によって異なることを見いだしている。図-6 に示すように表面電位と金属の表面における静電場の強さ、すなわち金属の伝導電子を取りだすのに必要な最高エネルギーとの間に直線関係があり、無極性分子の吸着は金属の静電場によって誘起された分子分極と静電場の相互作用によるものといえる。一方、極性基が吸着する場合の下地金属の影響について同じく Zisman ら²⁴⁾ はステアリン酸の吸着性が図-7 に示すように金属の共有結合半径、遷移金属にあっては金属原子

図-6 各種金属上の n -ヘキサン吸着膜の表面電位⁴⁴⁾

図-7 各種金属上のステアリン酸単分子膜に対するヨウ化メチレンの接触角と金属の共有結合半径の関係²⁴⁾

半径、と直線的な関係があり、いずれも原子半径が小さくなるほどよりチュウ密配列をすると報告している。とくに遷移金属以外の金属ではステアリン酸が最チュウ密配列をした時の分子間距離 $1.29 \text{ \AA}$ がちょうど共有結合半径の 2 倍に等しい Zn, Mg で吸着性が最大となっており、極性基と金属原子の吸着面における対応が重要であることを示している。しかし Zisman らの用いている金属はすべて多結晶であるからこのように単純に解釈できるものか疑問がある。Grindstaff ら¹³⁾は Cu の単結晶面へのノナデカン酸およびウンデカン酸の吸着を測定した結果、前者では異方性が認められなかったが後者では (100) 面がもっとも吸着性が大きいものに対して、(110), (111) および (311) 面の吸着性は小さいことを報告しており、吸着に金属表面の原子密度が影響することは確かであろう。

吸着実験に用いる金属表面は通常の研磨方法では程度の差があるにしても酸化膜でおおわれていると考えるべきであり、また実用面への応用を考える場合にはむしろ酸化物上への吸着を研究するべきであるともいえる。このために多くの研究が行なわれている。Timmons ら²⁴⁾は Pt および NiO 上のステアリン酸の単分子吸着膜をエーテルで脱着した結果、前者は 1 hr の抽出で完全に脱着されるが後者は 4 hr かけても 20% 程度しか脱着されないことから、ステアリン酸は Pt 上で物理吸着をしており、NiO 上では化学吸着をしているとしている。Grün ら⁴⁹⁾は反射赤外線吸収スペクトルを用い 50~100°C で直鎖脂肪酸 ($C_{12} \sim C_{16}$) を金属および金属酸化物に吸着させたときの吸着種を調べている。Cu, Pb, Zn は金属および酸化物とも塩を形成するが、Al, Ni, Cd, Fe (鋼球材) は金属では反応せず酸化物になるとわずかに $1,500 \sim 1,700 \text{ cm}^{-1}$ の吸収が増加する。この結果からみると化学吸着といっても塩を形成する場合とまったく弱い相互作用があることがわかる。この点については前項で紹介したエステル結合の可能性と合わせて今後明らかに

されるものと思われる。カルボン酸以外の界面活性剤についてはあまり研究が行なわれていないが、DNNS 塩でもカルボン酸と同様な傾向があるようである。Smith ら⁴⁾の結果によれば Au への $\text{Ca}(\text{DNNS})_2$ 吸着は可逆であり、物理吸着であることを示しているが、一方、Kennedy ら¹¹⁾は $\text{Na} \cdot \text{DNNS}$, $\text{Ba}(\text{DNNS})_2$ の Ni_2O_3 および Fe_2O_3 の吸着の場合には吸着速度に比べて脱着速度がきわめて小さいことからスルホン酸の酸素と下地金属原子との配位結合、あるいは吸着水の OH 基と陽イオンあるいは表面の酸素と陽イオンの相互作用を推定しており、完全な化学吸着でないにしても物理吸着以上の相互作用があるとしてよいであろう。これらの結果を見ると少なくとも Pt や Au のような化学的に安定な金属の場合はすべて物理吸着であると思われる。酸化物によって吸着性が大きくなることはこのほか Smith ら⁴⁹⁾によって n -ノナデカン酸の Cu, Ni, Fe および Al への吸着で認められている。この研究で酸化物が存在しない場合の吸着量は Cu がもっとも多く 1 分子層であるがそのほかはいずれも 0.5 分子層前後しか吸着しない。これに対して酸化物ではいずれも多分子吸着をしている。しかしながら Grindstaff ら¹³⁾は Cu 単結晶上に生成させた Cu_2O への脂肪酸の吸着ではむしろ Cu より吸着性が低下することを報告しており、吸着に影響する因子をさらに統一的に検討する必要がある。終りに金属表面の現象が複雑であることを示す例をあげておこう。Pt や Au の場合には表面状態を規定することが比較的容易であると考えられるがそれにもかかわらず、これらの表面の水によるぬれについて Zisman^{47), 48)}と Erb^{49), 50)}の間に論争が行なわれている。すなわち Zisman らは清浄な Pt, Au の表面に水は広がるものであり、広がらない場合はすべて有機物による表面汚染によるためと主張しているが、一方 Erb は Zisman らの行なった実験上の問題点を取り上げ、表面が清浄な場合には水は広がらずに有限の接触角を示すものであり、広がる場合は逆に地金中の不純物金属その他による無機的な表面汚染によるものとし、さらに Fowkes の理論⁵¹⁾を援用して反

表-1 スルホネートの軟鋼への吸着に及ぼす湿度の影響⁵¹⁾

相対湿度 (%)	計数率 (cpm)	
	I	II
0	34	54
40	60	58
50	113	182
70	373	454
80	564	590
90	562	693
100	609	740

論している。このように金属表面に関する現象は不明な点が多い。

3.2 水の影響

水は吸着を促進する場合と抑制する場合があることが知られている。Van Hong ら³¹⁾は ^{45}Ca 標識 Ca DN NS の低炭素鋼への吸着に及ぼす湿度の影響を検討した。表-1 は

表-2 ステアリン酸の吸着に及ぼすふんい気の影響¹⁹⁾

ふんい気		吸着量* (分子層)		
		Fe	Au	Cu
He	Dry	0.9	0.0	0.3
	Wet	0.5	0.3	0.4
空 気	Dry	1.2	0.6	0.4
	Wet	0.4	0.2	9.0

* *n*-ヘキサデカン 溶液に 35°C×70 hr 浸セキ後

約 18°C で 25 hr 放置したときの吸着量を示す。これからわかるように、Ca(DNNS)₂ の吸着は水分の存在により著しく促進され、相対湿度が 40~80% の間では比例関係がある。Singleterry ら²⁷⁾ は DNNS とその Na, Ca, Ba, Cs, Ni 塩のステンレス鋼上への吸着に及ぼす水分の影響を検討し、水分を飽和した場合にはすべて遊離の DNNS と同一の吸着を示し、陽イオンが影響しないことおよび無水の場合より吸着性が大きいことを明らかにしている。Hirst ら¹²⁾ はステアリン酸の吸着に及ぼす水分の影響を調べたが、TiO₂, SiO₂, TiC あるいは SiC のように化学的に安定な物質への吸着は水分の存在によって抑制されるのに対して Cu および Zn の場合は金属でも酸化物でも水分によって吸着は促進され、とくに酸化物に対して効果が著しいことを認めている。また同じ Cu の酸化物でも Cu₂O と CuO では水の影響に大きな差があり、前者のほうがはるかに大きい。同じくステアリン酸について Walker ら³⁾ は Au, Fe および Cu の蒸着膜を用い、酸素および水分の影響を調べている。その結果の一部はすでに紹介したが、表-2 に 35°C×70 hr 後の吸着量の測定結果を示す。この結果を見ると Fe の場合には酸化物の有無にかかわらず無水状態のほうが吸着しやすいのに対して Cu ではとくに酸化物と水分が共存するときにきわめて大きい吸着が起きることがわかる。一方、Au の場合ははっきりした法則性が見られない。以上の結果からわかるように、水

分の吸着に及ぼす影響は吸着物質と金属表面の性質によって異なり現在のところではさらにデータの集積が必要である。

3.3 界面活性剤の分子構造の影響

吸着に及ぼす分子構造の影響は直鎖脂肪族のカルボン酸、アミン、アミドおよびアルコールについてよく研究されている。Bigelow ら⁵²⁾ はこれらの *n*-セタン溶液から Pt 上に疎油性単分子膜が形成する条件を検討し、図-8 に示すような結果を得た。Gibbs の等温吸着式から予想されるように疎油性単分子膜は溶液の濃度が高いほどできやすく、反対に温度が高いほどできにくい。このため、図に示すように濃度が一定ならばある臨界温度以上では疎油性単分子膜、いいかえればチェウ密配列の単分子膜ができなくなる。またこの臨界温度はある濃度以上で一定になる。Bigelow らはこのような現象が吸着分子の熱運動によって脱着速度が大きくなり、きれいな分子配列をとりえなくなるためであると考え、統計力学的な考察によって式 (2) を導き、臨界温度の濃度変化から全吸着エネルギーを計算した。

$$C = A_{exp} \cdot (-U/RT) \quad (2)$$

C: 濃度, *A*: 定数, *U*: 全吸着エネルギー,
T: 臨界温度

ここで全吸着エネルギーを極性基による吸着エネルギー (*U*_o) と親油基間の横方向の吸着エネルギー (*U*_c) の和とし、炭素数の大きい直鎖炭化水素基では *U*_c がメチレン基の数に比例するとすると、全吸着エネルギーは次式で表わされる。

$$U = U_o + U_c = U_o + N \cdot u \quad (3)$$

u: メチレン基 1 個当たりの吸着エネルギー,
N: 炭化水素基の炭素数

さらに同族体たとえば直鎖脂肪酸の炭素数 (*N*) とそれらの熔融状態 (濃度 100% と考えられる) からの疎油性単分子膜形成の臨界温度 (*t*) の関係から次式を導き、メチレン基 1 個当たりの吸着エネルギー (*u*) を計算した。

$$u = b^2 R \partial t / \partial N \quad (4)$$

上式で *b*² は吸着分子の熱運動による脱着の確率に関係する定数であり、*R* は気体定数である。

表-3 の計算結果に見られるように、炭素数 18 の酸、アミド、アミンおよびアルコールでは炭化水素基間の吸

図-8 炭素数18の化合物の単分子膜の形成に及ぼす濃度および極性基の影響
(*n*-ヘキサデカン濃度)⁴²⁾

表-3 直鎖脂肪酸化合物への白金上への吸着エネルギー⁵²⁾

化 合 物	全吸着エネルギー(<i>U</i>) cal/mol	臨界温度 (<i>t</i>), °K	<i>b</i> ² 式(4)より	メチレン基1個当たりの凝集エネルギー(<i>u</i>), cal/mol	極性基による吸着エネルギー(<i>U</i> _o) cal/mol	炭化水素基間の凝集エネルギー(<i>U</i> _c) cal/mol
C ₁₈ アルコール	10,000	393	12.8	188	6,600	3,400
C ₁₈ 脂 肪 酸	10,000	378	13.3	212	6,200	3,800
C ₁₈ ア ミ ン	14,500	508	14.4	336	8,400	6,100
C ₁₈ ア ミ ド	13,700	468	14.7	103	11,900	1,800

着エネルギー（凝集エネルギー）は平均して全吸着エネルギーの 40% 近くに達しており、このような Pt 上の物理吸着の場合にはかなり大きな寄与をしていることがわかる。一方、極性基の吸着エネルギーを比較するとアミド>アミン>アルコール≒酸の順序になる。このほか極性基の吸着性の比較は以下のようにして行なわれている。Fowkes¹⁰⁾ は吸着性の強さは吸着速度、吸着平衡および吸着膜のち密さのいずれでも表わすことができるとし、これらを総合してつぎのようにホワイトオイル溶液からの酸、アミンおよびアルコールの吸着性を評価した。ここでアミンの吸着性は三つの金属で変わらないが、酸はステンレス鋼には吸着性が低く、Al に対しては強い。これは金属表面の酸性度の違いによるものである。

冷炭素鋼： $n\text{-C}_{18}\text{NH}_2 > \text{C}_{17}\text{COOH} \gg n\text{-C}_{16}\text{OH}$

ステンレス鋼： $n\text{-C}_{18}\text{NH}_2 \gg n\text{-C}_{16}\text{OH} \gg n\text{-C}_{17}\text{COOH}$

アルミニウム： $n\text{-C}_{17}\text{COOH} > n\text{-C}_{18}\text{NH}_2$

上の結果をみると酸よりアミンのほうが吸着性が高いからサビ止め効果もアミンのほうが良さそうに思われるが、実際には逆になる³³⁾。Block ら²⁹⁾はオタデシルアミンおよびステアリン酸のピシクロヘキシル溶液から、低炭素鋼上への吸着、脱着および交換を測定した結果、溶剤による脱着が両者とも同程度で差がないにもかかわらず、吸着膜中の分子と溶液中の分子の間でおきる交換ではアミンがかなり速やかに交換するのにに対して酸ではほとんど交換が起こらないことを見いだした。この結果から酸とアミンのそれぞれ 40% 程度は強固に吸着しているために交換が起こらず、アミンの場合には水素結合によって吸着しているために交換が起こり、したがって、酸の吸着膜のほうがより強固であり、そのために酸のサビ止め性がすぐれていると結論される。アミンが交換しやすい理由として Block らはアミンはその窒素と金属面に吸着している水の水素との間の水素結合で吸着しているが、ここに溶液から別のアミンが近づくと、吸着水の水素とそのアミンの水素との間に水素結合を生じ、このために吸着していたアミンの水素結合が切れて交換が起きるとい機構を考えている。

スルホネート ($\text{Ca}(\text{DNNS})_2$) とポリアルコールおよびポリエステル Au 上における物理吸着の吸着性について Smith ら⁴⁾は Langmuir の等温吸着式を多成分系溶液に適用し、相対吸着性を求めている。この結果によると極性基 1 個当たりの吸着性はスルホネート>アルコール>エステルとなる。スルホネートの陰イオンの吸着性に及ぼす影響は二、三の研究がある。Kennedy ら¹¹⁾は Ni_2O_3 と Fe_2O_3 へのシクロヘキサン溶液からの Na・DNNS および Ba(DNNS)₂ の吸着性を吸着平衡によって比較しているが、Ba 塩のほうがやや吸着性が高い。

この理由は明らかでないが、Na イオンより Ba イオンのほうがイオン半径が大きいので表面に吸着している水酸基と相互作用が大きいためかあるいは溶液中の溶存状態に関係するものと推定している。しかし、吸着平衡データのラングミュア・プロットによって得られるパラメーターから計算した飽和吸着時の分子の占有面積は、Na 塩の場合には、 Ni_2O_3 上で $68 \text{ \AA}^2$ 、 Fe_2O_3 上で $109 \text{ \AA}^2$ となる。この Ni_2O_3 上の値は Na・DNNS 最チュウ密配列していることを示す。また Ni_2O_3 のほうが Fe_2O_3 より吸着量が多い。これは Ni_2O_3 の Ni の原子間距離が $2.49 \text{ \AA}$ および $3.52 \text{ \AA}$ でちょうど、Na・DNNS の極性基の間隔に等しく前述の脂肪酸の金属上への吸着の場合と同様な理由で説明できるかも知れない。このほか、飽和吸着における吸着量は DNNS 塩の陰イオンで比較すると Na 塩でも Ba 塩でも変わらない。これに対して Singleterry ら²⁷⁾は各種 DNNS 塩のイソプロピルビフェニル溶液からのステンレス鋼上への吸着を測定しているが、吸着膜のチュウ密性から考えると水分が存在しない場合の吸着性は $\text{Ni} \approx \text{Cs} > \text{Ca} > \text{Na} > \text{Ba}$ となり Kennedy らの結果と異なっている。これは下地金属と溶媒が同じでないためであろう。水分が存在する場合に陰イオンによる差がないことはすでに述べた。

つぎに吸着に及ぼす親油基の影響であるが、前述の Bigelow らの研究以外にも興味のある現象が知られている。Timmons ら²⁴⁾は $\text{C}_1 \sim \text{C}_{26}$ までの直鎖脂肪酸の Pt および NiO 上の吸着膜の表面電位を測定し、図-9 に示す結果を得た。Pt および NiO 上のいずれの場合も炭素数 ≥ 14 で表面電位は一定値に達する。このことは炭素数 14 以上でチュウ密配列の単分子層を形成することを示し、炭化水素基間の相互作用が吸着に影響していることを示す。Martin ら²⁵⁾は Cr 上で同様な測定を行なっているが、この場合には炭素数 ≥ 18 で表面電位が一定値になっている。図-9 に見られるように NiO 上の表面電位は炭素数が奇数と偶数でそれぞれ別の線に乗っており奇数のもののほうが高い。Timmons らはさらにステアリン酸とノナデカン酸の 17 種の金属上における単分子膜の表面電位を比較し、Pt や Au のような

図-9 直鎖脂肪酸吸着膜の表面電位の炭素数による変化

反応性のない表面では両者とも同じ表面電位を示すのに対して他の大部分の金属上ではノナデカン酸のほうが大きい表面電位を示すことから、奇数の炭素数の直鎖脂肪酸は物理吸着以上の相互作用をもつものと推定している。このほか直鎖脂肪酸の炭素数は吸着の初期にできる島状の吸着膜の大きさや単分子膜に見られる穴にも影響し、炭素数が小さくなるほど島は小さくなり穴もできやすくなることを Brockway ら¹⁹⁾が報告している。

3・4 吸着に及ぼすその他の因子

これまでに述べてきたように物理吸着の場合には温度を上げると吸着しにくくなるが、Cu 上の脂肪酸のような化学吸着は温度を上げることによって促進される。またもし水素結合で吸着しているとすれば昇温により脱着が起こるであろう。Kennedy ら¹¹⁾は Ni_2O_3 への $\text{Na}\cdot\text{DNNS}$ の吸着の場合には室温から 60°C まで上げて脱着は 1% 程度しか起こらず、したがって化学吸着をしているものとしている。Brockway ら²³⁾は表面のあらさがあらいほど直鎖脂肪酸の酸、アミンなどのチュウ密配列の吸着速度が小さいことを電子回折による実験で報告している。Timmons ら²⁸⁾は Fe 上へのステアリン酸の吸着で、600 grit (14 μ) 研摩と 400 grit (24 μ) 研摩で後者の場合には retract 法によって単分子膜ができないことを認めている。この結果から少なくとも直鎖脂肪酸の炭化水素基をもつ界面活性剤の吸着には表面のあらさが影響すると考えられる。これはおそらく炭化水素基間の横方向の吸着が、表面のおうとつで妨げられるためであろう。Fowkes⁵⁴⁾は液-液界面における吸着速度が 80~90% の単分子膜が生成するまでは拡散理論からの計算値と一致することを確かめているが、固-液界面の吸着では理論値より 10^{-5} も遅くなる¹⁰⁾。これは固体状に吸着した分子が動き得ないために、吸着しようとして表面に到達した分子がこれを押しのけて吸着することができず、そのために吸着が自由に起こらないためであると説明されている。この結果からすると、吸着速度に及ぼすかきまぜの効果は少なくなりそうであるが、Smith⁴⁾らは $\text{Ca}\cdot\text{DNNS}$ の Au 上への吸着速度がかきまぜにより約 45 倍も加速されると報告している。

4 多分子吸着

これまで扱ってきた吸着現象は主として単分子吸着だったが、二、三の例に見られたように多分子吸着をする場合もあった。多分子吸着はサビ止メ剤の実用性能からするといわゆるオイルステインに関係があると思われるのであらためてまとめてみることにしたい。

Bowden ら⁵⁵⁾は物理吸着と化学吸着を区別する方法として、放射化した金属ハクをステアリン酸、ステアリン酸エチルおよびオクタデシルアルコールのベンゼン溶液中に浸せきし、溶液中に溶解する金属量およびさらに試

表-4 ステアリン酸の吸着に及ぼす水分の影響¹²⁾

被吸着物 (粉末)	表面積 (m^2/g)	ステアリン酸の 単分子層吸着時 の吸着量 (mg)	吸着量 ($18^\circ\text{C}\times 5\text{ hr}$)	
			Dry (mg)	Wet (mg)
Zn*	0.3	0.7	0.5	4.3
ZnO	3.7	8.6	25.6	46.8
Cu*	8.2	18.6	4.4	14.0
Cu_2O	5.4	12.3	0.2	128
CuO	22.7	51.6	53	98

* とくに表面酸化膜は除いていない。

料のベンゼン抽出によって得た吸着膜中の金属量を放射能測定によって定量することを行なっているが、反応性の大きい Cd, Zn, Cu のうちたとえば Cu では 40 min の浸セキで溶液中に 100 分子層、吸着膜は 5 分子層が生成している。また、すでに述べた Hirst ら¹²⁾の結果を表-4 に示すが、これをみても水分が存在する条件で Cu_2O および ZnO はステアリン酸と強く化学吸着し、とくに Cu_2O では 10 分子層にも達している。さらに図-2 に見られるように、やはり Cu は酸素と水の共存でステアリン酸により多分子吸着することが明らかである。この多分子層は溶剤で洗うことにより単分子層までに落ちる。このような事実から多分子層は金属表面に化学吸着した単分子層の上に吸着が進行することによって生ずる金属塩がさらに物理吸着しているものといえよう。多分子吸着するものは文献上で著者の知る限りでは油性界面活性剤のうち脂肪酸のみであるが、当然、条件によってはスルホネートやカルボキシレートでも生成すると思われる。

5 混合吸着膜

最後にサビ止メ剤のサビ止メ性に密接な関係がある溶媒その他のいわゆる油分と界面活性剤の混合吸着膜について述べよう。サビ止メ剤に油分が必要であることは、スルホネート^{56), 57)}や脂肪酸⁵⁸⁾で知られている。

Bewig および Zisman⁷⁾は直鎖脂肪酸アミンの直鎖脂肪酸炭化水素溶液から Pt 上に retract 法で単分子膜を作り表面電位により吸着膜中の溶質と溶媒の割合を算出

図-10 白金上のオクタデシル単分子膜の表面電位⁷⁾

し、同時にヨウ化メチレンの接触角の測定によって吸着膜の炭化水素基の配列状態を調べている。図-10 に示すようにオクタデシルアミンのヘキサデカン溶液からの吸着速度とニトロメタン溶液からの吸着速度には大きな差がありしかも吸着平衡における表面電位はヘキサデカン溶液のほうが低い。これはヘキサデカン溶液からの吸着では混合吸着が起こるのに対して、ニトロメタンは直鎖状分子と著しく形状が異なるのでその溶液の場合には混合吸着が起こらないためである。アミンと溶媒の炭素数の組合せをかえて 図-10 のような測定を行なうと、直鎖脂肪族アミンと同じ炭素数をもつ直鎖炭化水素の溶液の場合にもっとも溶媒の吸着量が大きくなる。吸着平衡における吸着膜中の溶媒の mol% は平均して 15% である。したがって下図のようにアミンの 7 分子が 1 個の溶媒分子を取り囲むような構造が考えられる。この場合、溶媒分子の mol% は 14.3% となる。以上の結果から側鎖を有する溶媒では混合膜を作りにくいと考えられるが実際に長鎖脂肪族アミンと 1-フェニルデカン、

プリスタン、スクワランなどはほとんど混合膜を形成しない。Doyle ら⁵⁹⁾は Fe, Cu, Ag および Au 上へのステアリン酸と *n*-オクタデカンの混合吸着を RI 法で調べているが、単分子膜より厚い混合膜ができること

から、この場合には、溶媒はステアリン酸の吸着膜中にある穴(カルボキシル基と炭化水素基の断面積の差があるために生ずる)にはいり、これらの分子をアンカーとして溶媒が吸着するものと推定している。

6 お わ り に

これまでに行なわれた多くの吸着現象に関する研究は直接にサビ止メ剤の作用機構を解明することを目的としているものが比較的少ない。このためにわれわれサビ止メ油の開発研究に従事するものにとって知りたいことと得られた結果の間にはかなりの空白が残されているように思われる。本報ではこの空白を少しでも埋めることを意図したものであるが著者の浅学のゆえに充分その目的を達することができなかった。本報が多少とも御参考になればまことに望外の幸せである。

(昭和 46 年 5 月 10 日受理)

文 献

- 1) 渡辺, 油化学, **18**, 588 (1969)
- 2) H.E. Ries, Jr., H.D. Cook, *J. Colloid Sci.*, **9**, 535 (1954)
- 3) D.C. Walker, H.E. Ries, Jr., *Adv. Chem. Ser.*, **43**, 295 (1964)
- 4) M.L. Smith, B.E. Gordon, R.C. Nelson, *J. Phys. Chem.*, **69**, 3833 (1965)
- 5) W.A. Zisman, *Adv. Chem. Ser.*, **43**, 1 (1963)
- 6) W.C. Bigelow, D.L. Pickett, W.A. Zisman, *J. Colloid Sci.*, **2**, 513 (1947)
- 7) K.W. Bewig, W.A. Zisman, *J. Phys. Chem.*, **67**, 130 (1962)
- 8) J. Maddox, Jr., R.H. Graves, Preprint ACS Mtg. Petrol. Chem. Div. D-69 (1965)
- 9) G.W. Poling, *Corrosion Sci.*, **10**, 359 (1970)
- 10) F.M. Fowkes, *J. Phys. Chem.*, **64**, 726 (1960)
- 11) P. Kennedy, M. Petronio, H. Gisser, **74**, 102 (1970)
- 12) W. Hirst, J.K. Lancaster, *Trans. Farad. Soc.*, **47**, 315 (1951)
- 13) T.H. Grindstaff, H.A. Smith, W.W. Harris, *J. Colloid Sci.*, **20**, 341 (1965)
- 14) 山科, 化学と工業, **22**, 889 (1969)
- 15) G.L. Gaines, Jr., *J. Colloid Sci.*, **15**, 329 (1960)
- 16) A.H. Ellison, *J. Phys. Chem.*, **66**, 1867 (1962)
- 17) T. Smith, *J. Colloid Interface Sci.*, **30**, 183 (1969)
- 18) O. Levine, W.A. Zisman, *J. Phys. Chem.*, **61**, 1068 (1957)
- 19) L.O. Brockway, R.L. Jones, *Adv. Chem. Ser.*, **43**, 275 (1964)
- 20) M.J. Vold, *J. Colloid Sci.*, **7**, 196 (1952)
- 21) J.J. Kipling, A.D. Norris, **8**, 547 (1953)
- 22) L.O. Brockway, R.L. Livingston, 未発表データ
- 23) L.O. Brockway, J. Karl, *J. Colloid Sci.*, **2**, 277 (1947)
- 24) C.O. Timmons, W.A. Zisman, *J. Phys. Chem.*, **69**, 984 (1965)
- 25) B.J. Bornong, P. Martin, Jr., *J. Phys. Chem.*, **71**, 3731 (1967)
- 26) P. Martin, B.J. Bornong, *J. Phys. Chem.*, **72**, 4172 (1968)
- 27) W.D. Bascom, C.R. Singleterry, *J. Phys. Chem.*, **65**, 1683 (1961)
- 28) C.O. Timmons, R.L. Patterson, L.B. Lockhart, Jr., *J. Colloid Interface Sci.*, **26**, 120 (1968)
- 29) A. Block, B.B. Simms, *J. Colloid Interface Sci.*, **25**, 514 (1967)
- 30) H. Schonhorn, *J. Colloid Sci.*, **18**, 445 (1963)
- 31) Van Hong, S.L. Eisler, D.Bootzin, A. Harrison, *Corrosion*, **10**, 343 (1954)
- 32) A.J. Groszek ASLE Trans., **13**, 278 (1970)
- 33) M.J.D. Low, M. Hasegawa, *J. Colloid Interface Sci.*, **26**, 95 (1968)
- 34) M. Hasegawa, M.J.D. Low, *J. Colloid Interface Sci.*, **29**, 593 (1969)
- 35) M. J. D. Low, H. Inoue, *Can. J. Chem.*, **43**, 2047 (1965)
- 36) M. J. D. Low, K.H. Brown, H. Inoue, *J. Colloid Interface Sci.*, **24**, 252 (1967)
- 37) S.A. Francis, A. H. Ellison, *J. Opt. Soc. Am.*, **49**, 131 (1959)
- 38) 末高, 分光研究, **18**, 187 (1969)
- 39) G.W. Poling, *J. Colloid Interface Sci.*, **34**, 365 (1970)
- 40) M. Hasegawa, M.J.D. Low, *J. Colloid Interface Sci.*, **30**, 378 (1969)
- 41) H. Müller, S. Friberg, M. Helisten, *J. Colloid Interface Sci.*, **32**, 132 (1970)
- 42) G. Blyholder, M.C. Allen, *J. Colloid Interface Sci.*, **33**, 603 (1970)
- 43) K. Kishi, S. Ikeda, *J. Phys. Chem.*, **73**, 15 (1969)
- 44) K.W. Bewig, W.A. Zisman, *J. Phys. Chem.*, **68**,

- 1804 (1964)
- 45) H. Grün, H.H. Dunken, *Erdöl u. Kohle. Erdgas. Petrochemie.*, **20**, 634 (1967)
- 46) H.A. Smith, K.A. Allen, *J. Phys. Chem.*, **58**, 449 (1954)
- 47) H.W. Fox, E.F. Hare, W.A. Zisman, *J. Phys. Chem.*, **59**, 1097 (1955)
- 48) K.W. Bewig, W.A. Zisman, *J. Phys. Chem.*, **69**, 4238 (1965)
- 49) R.A. Erb, *J. Phys. Chem.*, **69**, 1306 (1965)
- 50) R.A. Erb, *J. Phys. Chem.*, **72**, 2412 (1968)
- 51) F.M. Fowkes, *Ind. Eng. Chem.*, **56** (12), 40 (1964)
- 52) W.C. Bigelow, E. Glass, W.A. Zisman, *J. Colloid Sci.*, **2**, 563 (1947)
- 53) H.R. Baker, W.A. Zisman, *Ind. Eng. Chem.*, **40**, 2388 (1948)
- 54) F.M. Fowkes, *J. Phys. Chem.*, **57**, 98 (1953)
- 55) F.P. Bowden, C. Moore, *Trans. Farad. Soc.*, **47**, 900 (1951)
- 56) E.R. Barnum, R.G. Larsen, A. Wachter, *Corrosion.*, **4**, 423 (1948)
- 57) A.H. Roebuck, P.L. Gant, O.L. Riggs, J.D. Sudbury, *Corrosion.*, **13**, 55 (1957)
- 58) H.E. Ries, Jr., I. Galor, *Chem. Ind.*, 1561 (1967)
- 59) W.P. Doyle, A.H. Ellison, *Adv. Chem. Ser.*, 268 (1964)
- 60) N. Pilpel, *Adv. Colloid Interface Sci.*, **2**, 261 (1969)

特集「脂質の生化学」発行のお知らせ

(油化学 Vol. 20 No. 10 予定)

最近における脂質生化学の進歩はきわめて顕著である現況に鑑み、脂質の応用開発の手掛りになるよう、生体における脂質の機能意義に関連する項目および生物体を中心とした項目を加えて、現下の生化学界におけるベストメンバーによる研究の現状をわかりやすく紹介するもので会員各位のご期待に添うものと信じます。

著 者			題 名
原 一 郎			脂質の生化学 特集について
堀 太 郎			脂質の分離および同定法
板 坂 修			
藤 野 安 彦			脂 質 の 生 合 成
赤 沼 安 夫			脂 肪 の 吸 収 と 担 送
中 村 真 巳			脂 質 と ホ ル モ ン
平 山 修			脂 質 と 膜 構 造
原 一 郎			脂 質 と 免 疫
植 田 伸 夫			分枝脂肪酸の生化学
木 村 修 一			脂肪酸の不飽和化と鎖長延長
松 本 輪 匡 亮男			細 菌 の 脂 質
三 子 弘			酵 母 の 脂 質
金 伊 藤 俊 弘洋			
片 山 真 之			植 物 の 脂 質
野 田 万 次 郎			種 子 の 脂 質
山 田 実			魚類, プランクトンの脂質
林 陽			貝 類 の 脂 質
武 富 保			血 液 の 脂 質
林 浩 平			脳 神 経 の 脂 質
坂 上 利 夫			肝 臓 の 脂 質
製 品 と 技 術			