オリゴソープの部分モル容積による分類と その界面活性との相関

石 上 裕

工業技術院東京工業試験所 (東京都渋谷区本町 1-1-5)

Classification of Oligosoaps by Partial Molal Volume and the Correlation with Surface Activity in Aqueous Solution

Yutaka ISHIGAMI

National Chemical Laboratory for Industry
(1-chome, Hon-machi, Shibuya-ku, Tokyo)

Surface active properties of anionic oligosoap homologues prepared from alternating cooligomers of maleic acid derivatives and alkyl vinyl ethers having $C_2 \sim C_{16}$ alkyl groups were measured and classified by the differences of their partial molal volumes in aqueous solutions, that is, the ratios (R) of the observed partial base molal volumes (ϕ_b°) to the calculated ones (the summation of atomic volume) were introduced as an index for the classification, and this idea was applicable especially to the oligosoaps having $C_{10} \sim C_{16}$ side chain while the corresponding C_2 and C_4 derivatives were not fitted owing to their polyelectrolyte behaviors.

It was ascertained that solubilizing and emulsifying powers of aqueous oligosoap solutions were colligatively estimated by R values, independently on their chemical structures. Furthermore, it was found that there was a minimum in the plot of surface tension vs. alkyl side chain length of oligosoaps, and such phenomenon was attributed to the inhibition of surface adsorption of originally bulky and immobile oligosoap molecules in aqueous solution owing to the strong trend of their intermolecular aggregation. Namely, C_{16} derivative seems to give a high surface tension (68 dyn/cm) near that of water in aqueous solutions, as the result that their surface adsorptions at the air-solution interface competed with their own intermolecular aggregations. Furthermore, wetting, dispersing, and flocculating behaviors of oligosoaps were also examined.

1 緒 言

通常の界面活性剤(モノソープ)水溶液の示す界面活性は、化学構造にかかわらず HLB 価などによって一義的に決められるが、オリゴソープなどの高分子性界面活性物質に関してこのような概念は従来考えられていない。前報¹⁾において、著者らはアニオン性の高分子性界面活性物質の化学構造と部分モル容積(ϕ_b°)との関係を明らかにした。 ϕ_b° の大きさの変化は、主にイオンによる電縮効果と疎水基による水構造形成効果に依存するが、さらに分子会合などに基づく分子内の不整と π (π 傾)にもかかわりがあり、上記物質の水溶液の界面活性に関連する特性値として使用できる可能性が考えられた。しかし、 ϕ_b° の大きさは分子量によって大きく変わるのでそのままでは利用しにくい。そこで、本報では原子容の和とし

での ϕ_b° を計算し、これに対する実測の ϕ_b° の比 (R) という概念を導入し、界面活性効果の予測ができるかどうか研究した。すなわち、オリゴソープなどの高分子性界面活性物質の化学構造の一部を系統的に変化させた時、束一的な R の値の変化に伴って各種の界面活性(可溶化力、乳化力、分散力、凝集力、表面張力低下能、浸透力)が一定の規則性を保ちながら変化する状況を研究した。

2 実 験

2.1 試 料

2.1.1 試 薬

エチルベンゼンは、市販試薬特級品を Nester-Faust 回転バンド式精留カラム NF-275 (理論段数 45 段)を用いて精留し、136.2~136.4°C の留分を採取した。水は、前報¹⁾と同様の再蒸留水を使用した。カーボンブラック

ここで、 T_0 : 被検溶液 2 ml に水 25 ml を加えた水溶液の透過率、 T_s : 上記 (A) の透過率。

2.2.7 カオリン懸濁液に対する凝集力

沈降速度測定: カオリン 1.25 g を内径 1.5 cm、高さ 21 cm の 30 ml 容共せん目盛付試験管に入れ、水を加えて 23.5 ml とし、よく振りまぜる。数分後、試料の 0.01% 水溶液 1.5 ml を添加して 25 ml とし、30 s に 10 回転倒してかきまぜた。かきまぜた後直ちに試験管を垂直に立て、沈降界面の目盛を所定時間ごとに読んで、初期の 25 ml から 15 ml までの等速沈降部分を以て沈降速度とした。沈降速度は ml/min で示した。

清澄性: 沈降速度を測定しながら、清澄性を定性的に肉眼観察によって表現した。沈降界面が約半分になったところで、上澄み液の清澄性を、○良い、△少し濁っている、×濁っているという三段階に分けた。定量的には沈降試験開始 5 min 後の上澄み液の 600 nm における透過率で表した。

最終沈降容積: 24 h ほど経過すると沈降界面はほぼ平衡値に到達するので、その時の沈降容積を最終沈降容積 (v_f) と呼び、ml で示した。

汙過速度測定: 下図のようなブフナー漏斗 (底の直径 3 cm) に東洋汙紙 No. 5 C の汙紙を敷いて、アスピレーターで大気圧から 15 ± 1 mmHg だけ減圧して吸引汙過を行った。すなわち、 v_f 測定後の凝集しているカオリンを静かに 10 回ほど転倒してかきまぜ、均一にほぐした懸濁液をブフナー漏斗上へすばやく注ぎこみ汙過した。流出する汙液をメスシリンダーに受け、所定時間ごとに汙液量を読んで、汙過液量対時間プロットの等速部分をとって汙過速度とし、ml/min で示した。

3 実験結果及び考察

3.1 繰り返し単位についての部分基本モル容積 (ϕ_v°) の実測値と計算値との関係

モノソープの部分モル容積は、構成原子の原子容の和として求めることができる。そして、Traube の方法に従って計算した部分モル容積は、臨界ミセル濃度 (cmc) 以下の濃度における水溶液の部分モル容積の実測値とよく一致し、cmc 以上のミセル形成領域の場合は、上記の計算値に、これと液状炭化水素とのモル容積差分 (covolume) を加えると実測値とよく一致した²⁾。

完全けん化したオリゴソープの繰り返し単位 (基本分

子モル) 当たりの ϕ_v° を計算し、前報¹⁾の Fig.-7 と 8 における実測の ϕ_v° 対けん化度プロットを外そうして完全けん化物の ϕ_v° を求めると両者は比較的近い値であった。Fig.-1 及び 2 に ϕ_v° の実測値と計算値との関係を示した。Fig.-1 において、M 系列の C_{10} 、 C_{12} 及び C_{16} の K 塩及び Na 塩の完全けん化物の実測値は計算値よりわずかに小さい。50%けん化物の実測値は計算値よりもさらに小さいので、けん化度の低下とともに分子が全体として収縮する傾向のあることがわかる。けん化度が同じならば K 塩と Na 塩とはほぼ同じ値である。そして、K 塩では C_4 付近で等量プロットから急速に下方へずれ、 C_2 ではかなり低い値を示す。Na 塩では落ちこみが小さいが同様の傾向である。この理由として、短鎖アルキル

Fig.-1 Relationships between observed and calculated partial base molal volumes (ϕ_v°) of M-series derivatives in aqueous solution at 30°C.

Fig.-2 Relationships between observed and calculated partial base molal volumes (ϕ_v°) of D-series derivatives in aqueous solution at 30°C.

基の場合、オリゴマーイオン基の効果とオリゴマー疎水基とのバランスが崩れ、オリゴマーイオンによる電縮効果が優位に立つためと思われる。すなわち、高分子電解質からオリゴゾープへの遷移が $C_2 \sim C_4$ の間で起こることを意味する。さらに、50% けん化物については、 C_2 及び C_4 も、また C_{10} 、 C_{12} 、 C_{16} のプロットとほぼ同一線上に乗るので、イオン基と疎水基とのバランスが保たれたままであることがわかる。また、分子中のアルキル基含量に対応して側鎖アルキル基が C_{10} 以上の長いものほど完全けん化物の ϕ_v° の実測値が計算値に近づく傾向があるが、側鎖アルキル基の集合体（分子内または分子間会合体）^{3),4)} の数と個々の大きさに対応している可能性が考えられる。しかし、モノゾープとちがって実測値が計算値を越えないので疎水領域の内部が液状炭化水素と見なせるほど集合体の大きさ（構成アルキル基数）が大きくなりえないものと思われる。

他方、全体として見ると、D系列は、M系列に比べてさらに実測値の方が計算値よりも小さくなっている（Fig.-2）。これは疎水基の枝分れ効果⁹⁾による ϕ_v° の減少のためであろう。すなわち、D系列は繰り返し単位についてアルキルエーテル基とマレイン酸エチル基とを持つが、M系列は前者だけである。 C_{10} 及び C_{12} の長鎖アルキル誘導体の 50% けん化物の場合、 ϕ_v° の実測値が計算値と同等またはこれよりも大きくなるので、より大きな疎水領域の形成が考えられる。すなわち、D系列の 50% けん化物においては、分子内の疎水部がコンパクトにパッキングすることによって、大きな分子間会合体を形成する^{3),4)} ため、実測の ϕ_v° が大きくなるものとして説明できる。

3.2 ϕ_v° の計算値に対する実測値の比 (R) を用いるオリゴゾープの分類

Fig.-1 及び 2, さらに前報¹⁾における ϕ_v° がオリゴゾープの側鎖アルキル基鎖長またはけん化度に依存する状況から、水溶液中におけるオリゴゾープの ϕ_v° とその界面活性効果とが相関することが推定された。このような相関関係があれば、それは束一的であって化学構造に無関係に成り立つのでオリゴゾープの界面活性の評価分類法として使用できることが期待される。同一の尺度で表す方法の一つとして ϕ_v° の計算値に対する実測値の比 (R) をとると、側鎖アルキル基の小さいものほど R が小さいことがわかった。さらに、文献よりポリアクリル酸ナトリウム (NaPA)⁶⁾ とポリメタクリル酸カリウム (KPMA)⁷⁾ について R を計算すると、本研究における C_2 及び C_4 の短鎖誘導体と同様に 0.6~0.9 であった。従って、高分子電解質の示す R 値はオリゴゾープのそれよりも小さいという結論を得た。これは、オリゴゾープのような両媒分子の ϕ_v° が主として極性基による電縮効果と疎水基による水構造形成効果に二大別できること

を示すのであろう。しかし、 C_2M-K 及び C_2D-K 誘導体のように必ずしも R が小さくない例もある（Fig.-3 及び 4 における横軸の R の大きさを比較）。これは、前記の二つの効果のバランスに加えて void space の効果⁹⁾ 及び分子会合による疎水性の増大²⁾ の効果などがあるためであろう。

このようにして、R の絶対値の比較だけでは分類法として不十分なことがわかったので、二次元的な尺度で分類するための単なる便法としてオリゴゾープの繰り返し単位について Davies の HLB 値を求め、R との関係を図 Fig.-3 及び 4 に示した。Fig.-3 に見るように、M系列の HLB 値対 R プロットは扇形をなし、高分子電解質である C_2M 誘導体は最左端にあって負こう配である (NaPA 及び KPMA も同じ) が、 C_4M 、 $C_{10}M$ 、 $C_{12}M$ と徐々に右側 (R が大きい側) に移行するとともに正こう

Fig.-3 Classification of M-series oligosoaps in relation to surface activity by the ratio (R) of observed ϕ_v° to calculated one, and subsidiarily calculated HLB per repeating unit.

Fig.-4 Classification of D-series oligosoaps in relation to surface activity by the ratio (R) of observed ϕ_v° to calculated one, and subsidiarily calculated HLB per repeating unit.

配になる。特に、 $C_{10} \sim C_{16}$ の間では化学構造によらず束一的な直線関係がある。この中で、低けん化度のものは R が小さく、HLB 値が小さいのに対して、高けん化度のものは R が大きく、HLB 値が大きい。**Fig. 4** は D 系列の場合である。M 系列のプロットとちがいが、 C_{10} 以上であっても負こう配であるが、正確に同一線上に乗っている。

3.3 可溶化力と R との関係

高分子電解質水溶液は油を可溶化できないが、高分子電解質に対して何らかの方法で化学結合されたアルキル基を導入してやると、その水溶液が可溶化力を現すようになることはすでに知られている。モノソープが示す界面活性は、ミセル形成能に起因する界面活性と表面張力低下能に起因するそれとに分けられる⁹⁾が、前者によって可溶化力がもたらされる。オリゴソープなどの高分子性界面活性物質も、水溶液中において疎水領域（分子内ミセル及び分子間会合体などの側鎖アルキル基の集合した可溶化サイト）を形成することによって可溶化現象を示すのである。これらの水溶液のエチルベンゼンに対する飽和可溶化量を測定した。エチルベンゼンは、オリゴソープの疎水領域の中心に可溶化されるのでオリゴソープの疎水領域の大きさを知るのに適すると考えてこれを選んだ。

Fig. 5 は $C_{10} \sim C_{16}$ の M 系列について、濃度が 0.1, 0.05 及び 0.01 base mol/l の時の可溶化力対 R の関係である。側鎖アルキル基鎖長、対イオン及びけん化度に依存せずに、可溶化力が R にのみ依存し、 R が小さいほど可溶化力が大きいという関係がある。0.05 base mol/l の場合の測定点だけを図示し、0.1 及び 0.01 base mol/l の場合は測定点を省いて関係曲線だけを示した。測定点がかかなりばらついているが、両者の間には確かに相関関係がある。**Fig. 6** は、 C_{10} 及び C_{12} の D 系列についての可溶化力対 R の関係である。D 系列の場合には非常に正確に両者が相関していることがわかる。そして、

Fig. 5 Solubilizing power vs. R plots of M-series oligosoaps.

Fig. 6 Solubilizing power vs. R plots of D-series oligosoaps.

R が小さい時可溶化力が小さいが、 R を増すとともに可溶化力は急増し、 $R = 0.92$ でほぼ一定値に到達する。

M 系列と D 系列の可溶化挙動を比較すると、(1) 前者は R が小さい方が可溶化力が大きく、後者は R が大きいほど可溶化力が大きい。また、(2) 可溶化力の絶対値は M 系列の方がはるかに大きい。両者の相違として、(a) 同一分子中に化学結合された繰り返し単位数 (n) の相違 (M 系列は数十以上、D 系列は十以下¹⁾) と (b) 化学構造の相違 (側鎖疎水基として M 系列はアルキルエーテル基のみ、D 系列はこれに加えてマレイン酸エチル基を持つ) とが考えられるが、(1) は主として (b)、(2) は主として (a) によって引き起こされるものと考えられる。すなわち、ポリソープの場合、収縮した構造 (R が小さい) は、水液中における疎水領域の存在を意味し¹⁰⁾、可溶化力などに優れることが知られている。従って、M 系列の場合のように R が小さいほど可溶化力が大きいという挙動が公知の挙動であって、側鎖アルキル基鎖長及び主鎖アルキル基鎖長 (重合度) が大きいものほど可溶化力が大きいといえ換えることができる。これに対して、D 系列のように R が大きいほど可溶化力が大きいという挙動は従来明らかにされておらず、可溶化サイト (疎水領域) のかさ高さ (void space の存在) もまたエチルベンゼンの可溶化に必要な要素であることが明らかになっ

Table-1 Solubilizing power of aqueous solutions of C_2 and C_4 derivatives at the concentration of 0.1 base mol/l at 30°C.

	Solubilizing power (mol Ethyl benzene/base mol Sample)
$C_2M-K 81$	0.003
-Na 83	"
$C_4M-K 82$	0.024
-Na 80	"
$C_2D-Na 90$	0
-Na 36	0
$C_4D-K 94$	0.024
-K 46	0.023
S D S	0.326

た。この場合、可溶化力は小さい値で飽和してしまうようである。

Table-1 は C_2 及び C_4 誘導体のエチルベンゼンに対する可溶化力である。**Fig.-5** 及び **6** における C_{10} 以上のアルキル基を持つものに比べて著しく可溶化力が小さい。さて、イオンの部分モル容積 $\phi_v^0, \text{ion} = \phi_v^0, \text{cryst} + \phi_v^0, \text{elect} + \phi_v^0, \text{disord} + \phi_v^0, \text{caged}$ という要素に分けられる⁸⁾。ここで、 ϕ_v^0, cryst : 結晶の部分モル容積; ϕ_v^0, elect : 電縮効果による部分モル容積への寄与 (イオン-溶媒相互作用による容積の減少); ϕ_v^0, disord : 不整とんの度合の部分モル容積への寄与 (溶液中のイオンの周りの void space によって生じる); ϕ_v^0, caged : 炭化水素鎖による水構造の形成の部分モル容積への寄与である。側鎖アルキル基が C_4 以下では、**Fig.-1** 及び **2** に見るように ϕ_v^0, elect が圧倒的に大きいので、分子は伸長して可溶化サイトが形成されにくく、それらの可溶化力は C_{10} 以上のものに比べて著しく劣るものと思われる。

3.4 乳化力とRとの関係

Table-2 に、M系列の全部とD系列の中 C_2 及び C_4 誘導体のエチルベンゼンに対する乳化力を示した。M系列の乳化力は C_2 から C_{16} までいずれも乳化力が小さかった。すなわち、 C_{10} 以上のアルキル基を持つものは、それらの優れた可溶化力とは対照的に乳化力が劣っている。これは、モノソープにおける HLB 値と用途との関

Table-2 Emulsifying power of aqueous solutions of oligosoaps at the concentration of 0.05 base mol/L.

	Emulsifying rate (%)
$C_2M-K 81$	17
-Na 83	15
$C_4M-K 82$	55
-Na 80	9
$C_{10}M-K 67$	22
-Na 90	49
$C_{12}M-K 80$	20
-Na 83	7
$C_{16}MA-Na 80$	59
B-K 69	4
B-Na 76	0
C-K 82	40
C-Na 80	14
$C_2D-K 89$	31
-K 38	88
-Na 90	52
-Na 36	77
$C_4D-K 94$	100
-K 46	100
-Na 100	89
-Na 45	75
SDS	100

Fig.-7 Emulsifying power vs. R plots of D-series oligosoaps.

係¹¹⁾からも充分に予想されることである。

他方、D系列の C_2 及び C_4 誘導体に乳化力の大きいものがある。また、**Fig.-7** は $C_{10}D$ 及び $C_{12}D$ の乳化力対Rプロットである。R≒0.96の時の乳化力を最小として、Rが大きくなっても小さくなくても乳化力が増大している。**Fig.-6** と対比して見ると、乳化力の最小値付近のRで可溶化力は一定値に到達している。すなわち、 $R \leq 1.0$ の領域で、Rを増すとともに可溶化力が増大するが、一方乳化力が低下している。M及びD系列はともに可溶化力及び乳化力の大きさが両立しないのである。なお、M系列の乳化力は小さく、かつばらついていてRとの相関を見いだすことができなかった。

3.5 表面張力低下能及び浸透力

Table-3 に測定結果を示した。D系列の場合、側鎖アルキル基鎖長を増すとともに表面張力低下能が急速に増大し、硫酸ドデシルナトリウム (SDS) のそれをしのぐものがある。また、同じアルキル基鎖長ではけん化度が小さいものほど表面張力が低下する。そして、表面張力低下能が大きい溶液の中に木綿及びフェルトに対して浸透力を示すものがある。一印は浸透力試験開始後500 s以内に試験布が沈降しない場合のデータである。0.1 または 0.05 base mol/l の濃度において500 s以内に沈降した三つの試料は、いずれも 0.01 base mol/l の溶液においては表面張力が小さいにもかかわらず沈降しない。すなわち、試験布-水界面にすばやく吸着するにはある限度以上の濃度 (分子数) が必要なことを示している。

M系列の表面張力低下能はD系列よりもはるかに小さく、またすべて浸透力を示さない。これは、M系列の方が高分子量 (繰り返し単位数が大きい) のためであろう。さて、ここで、D系列と異なり、M系列の表面張力値は

Table-3 Surface tension and wetting power of aqueous solutions of oligosoaps at 30°C.

D-series derivatives	c (base mol/l)	Surface tension (dyn/cm)	Wetting power (s)		M-series derivatives	c (base mol/l)	Surface tension (dyn/cm)
			Cotton	Felt			
C ₂ D-K 89	0.1000	50.3	—	—	C ₂ M-K 81	0.1000	48.1
-K 38	0.1000	42.5	—	—		0.0100	62.6
-Na 90	0.1000	43.9	—	—	-K 45	0.1000	53.2
	0.0100	52.2	—	—	-Na 83	0.1000	44.1
-Na 36	0.1000	42.3	—	—		0.0100	64.6
	0.0100	46.6	—	—	-Na 48	0.1000	61.5
C ₄ D-K 94	0.1000	39.2	—	—	C ₄ M-K 82	0.1000	49.0
-Na 100	0.1000	41.1	—	—		0.0100	57.6
	0.0100	47.7	—	—	-K 45	0.1000	51.6
-Na 45	0.1000	38.1	358.1	175.0	-Na 80	0.1000	56.0
	0.0100	40.8	—	—	-Na 45	0.1000	50.5
C ₁₀ D-K 97	0.1000	42.4	—	—		0.0100	50.9
	0.0100	51.2	—	—	C ₁₀ M-K 67	0.1000	47.6
-Na 60	0.0500	38.2	—	—	-K 41	0.1000	52.5
	0.0100	42.8	—	—		0.0100	59.4
C ₁₂ D-K 100	0.0100	45.8	—	—	-Na 90	0.1000	44.6
-K 39	0.0500	37.1	306.8	330.8		0.0100	50.2
	0.0100	39.5	—	—	C ₁₂ M-Na 83	0.0500	55.0
-Na 55	0.0500	35.6	284.3	177.8		0.0100	56.6
	0.0100	35.9	—	—	-Na 47	0.1000	60.1
S D S	0.1000	39.2	7.0	28.9		0.0100	60.3
(mol/l)	0.0347	39.1	8.6	52.3	C ₁₆ MA-Na 80	0.0500	67.3
	0.0035	41.0	—	303.2	C ₁₆ MB-K 69	0.0500	68.1
Aerosol OT	0.0242	29.4	1.2	0.8		0.0100	68.3
(mol/l)	0.0024	30.6	4.6	4.2	-Na 76	0.0500	67.7
						0.0100	68.4
					C ₁₆ MC-K 82	0.0500	62.5
						0.0100	65.7

The cloths did not sink for less than 500 s in the solutions of M-series derivatives and “—” mark solutions of D-series ones.

Table-4 Dispersing power of aqueous solutions of oligosoaps at 30°C.

Concn. (%)	Dispersing rate (%)							
	Carbon black				Manganese dioxide			
	0.01	0.1	0.5	1.0	0.01	0.1	0.5	1.0
C ₂ M-K 81	20	19	24	22	4	0	2	0
C ₁₂ M-K 80	26	30	—	—	2	6	—	—
C ₁₆ MA-K 60	25	28	46	43	7	2	1	0
C ₁₆ MB-K 69	13	27	26	32	1	2	3	2
C ₁₆ MC-K 82	11	27	30	40	1	2	3	2
S D S	—	5	9	—	—	1	1	—
Aerosol OT	—	5	56	—	—	0	5	—
Demol N*	22	80	82	82	4	3	11	10

* Addition-condensation product of sodium naphthalenesulfonate and formalin.

C₂ から側鎖アルキル基鎖長を伸ばすとともに一たん低下した後、再び上昇を始め C₁₆ 誘導体では 68 dyn/cm 前後にまで到達することは注目値する。モノソープにお

ける通念から類推すれば、D 系列のように側鎖アルキル基鎖長を増すとともに表面張力が低下するはずである。Rosen⁹⁾ は、水溶液中におけるアルキルベンゼンスルホン酸塩のアルキル鎖長と表面張力低下能との関係を調べ、C₁₄ まではアルキル鎖長を増すとともに表面張力が低下するが、C₁₆ になるとかえって表面張力が増大することを見いだした。この理由として C₁₆ ベンゼンスルホン酸塩の強いミセル化傾向によって単分子の表面吸着が妨げられること、すなわち、ミセル化と表面吸着とが競合することを考えた。

M 系列における側鎖の長い誘導体の表面張力上昇も同様の作用機構が考えられる。すなわち、水溶液中における C₁₆ 誘導体の強い分子間会合傾向についてはすでに報告済み^{3),4)} であるが、この傾向によって本来かき高くて身動きしにくいオリゴソープ及びポリソープ分子の表面吸着を有効に妨害するため水に近い表面張力値 (68 dyn/cm) をもたらすのである。

3・6 分散力

Table-5 Flocculating power for dispersed caolin of aqueous solutions of oligosoaps at 30°C.

	Sedimentation rate (ml/min)	Transparency of upper layer		Final sedimentation volume f (ml)	Filtration rate (ml/min)
		Transmittance (%)	Eye obsd.*2		
C ₂ M-K 81	0	0	×	2.0	2.0
C ₁₂ M-K 80	6.0	61	△	2.9	4.8
C ₁₆ MA-K 60	3.4	35	△	2.8	4.0
C ₁₆ MB-K 69	6.0	0	×	3.0	4.8
C ₁₆ MC-K 82	5.0	26	×	3.0	4.8
S D S	3.0	37	△	3.0	4.0
Aerosol OT	4.0	39	△	3.1	4.0
Demol N	3.0	4	×	2.8	4.0
Polyacrylamide	8.0	82	○	3.8	5.0
AH-150 P *1	32.0	95	○	4.8	12.0
N- 50 P *1	35.0	97	○	4.5	11.0
C-450 *1	12.0	85	○	3.5	4.8
Water	2.0	24	×	2.9	4.4

*1 Flocculating agents (Sanyo Kasei Co.)

*2 ○ : good clarity, △ : somewhat turbid, × : turbid

無極性分散質であるカーボンブラックと極性分散質である二酸化マンガンをを用いて、M系列のK塩の側鎖アルキル基鎖長及び繰り返し単位数を変化させた時、分散力が変化する様子を **Table-4** に示した。高分子電解質である C₂M-K 81 のカーボンブラックに対する分散力は長鎖アルキル基を持つものに比べて小さいが、二酸化マンガンをに対する分散力は同程度で差異が明らかでない。C₁₆M における繰り返し単位数（分子量）の相違が分散力に与える効果は、三つの中で繰り返し単位数が最小の C₁₆MA-K 60 のカーボンブラック分散力が最大のものである。二酸化マンガンに対しては同等の分散力を有している。文献¹²⁾によると、SDS の両分散質に対する分散力は、アニオンモノソープ中では比較的上位にある。従って、M系列の分散力はアニオンモノソープと比べればよい部類に入る。しかし、cmc 以上のエーロゾル OT よりも劣り、また、市販の分散剤であるデモールNよりはるかに劣っている。

3.7 カオリン懸濁液に対する凝集力

Table-5 に結果を示した。M系列において側鎖アルキル基が長いもの及び繰り返し単位数が大きいものほど各項目の値がよくなっている。繰り返し単位数が大きいものの方が、小さいものよりも凝集力が大きいことは、すでによく知られている。また、側鎖アルキル基が長いものも、水とほぼ同様の効果であって、疎水領域の形成がカオリンの凝集効果に関与しないことがわかった。すなわち、凝集剤の作用を、静電的な作用（カオリン粒子表面の負電荷に対する効果）とポリアクリルアミドのように水素結合だけによる吸着の効果の二つに分けて考えることができよう。さらに、カオリンの板状結晶の凝集

構造に依存して v_f が変化するが、面と面よりも端と端または端と面の結合が多いかさばった構造の方が凝集効果が優れていること¹⁴⁾から考えると、C₂M-K 81 はむしろカオリンに対して分散力を有している。これは、水素結合により C₂M-K 81 がカオリンに吸着して自身の負電荷によりカオリン粒子上の負電荷を増大させ、分散性を増す傾向を示すのであろう。そして、側鎖アルキル基が長いとカオリンに吸着しにくいことになる。

(昭和52年7月27日受理)

文 献

- 1) 石上 裕, 鈴木 洋, 橋崎英男, 油化学, **28**, 774 (1977)
- 2) S.H. Yalkowski, G. Zogrefi, *J. Pharm. Sci.*, **61**, 793 (1972)
- 3) 石上 裕, 橋崎英男, 油化学, **21**, 324 (1972)
- 4) 石上 裕, 油化学, **25**, 90 (1976)
- 5) 桜井雅男, 小松 剛, 中川鶴太郎, 日化, **1976**, 191
- 6) N. Ise, T. Okubo, *J. Am. Chem. Soc.*, **90**, 4527 (1968)
- 7) B.E. Conway, J.E. Desnoyers, A.C. Smith, *Phil. Trans. Roy. Soc.*, **256**, 389 (1964)
- 8) J. Millero, "Water and Aqueous Solutions" (Ed. R.A. Horne), Wiley, New York (1972), New York
- 9) M.J. Rosen, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **49**, 293 (1972)
- 10) P.L. Dubin, U.P. Strauss, *J. Phys. Chem.*, **74**, 2842 (1970)
- 11) 高橋, 難波, 小池, 小林編, "界面活性剤ハンドブック" 工学図書 東京 (1968), p. 183,
- 12) A.M. Mankowich, *Ind. Eng. Chem.*, **44**, 1151 (1952)
- 13) 鈴木静夫, 表面, **9**, 557 (1971)
- 14) 坂口嘉平, 長瀬邦彦, 工化, **69**, 1192 (1966)