水溶液中の炭酸カルシウムならびにカーボンブラックに対する ポリオキシエチレンノニルフェノールの吸着†

(昭和37年1月16日受理)

阿 部 竜 二*

ポリオキシエチレンノニルフェノールの炭酸カルシウムと、カーボンブラックに対する吸着等温曲線を測定し、これらの活性剤および粉体の親水性親油性と吸着との間の関係を研究した。①炭酸カルシウムに対しては、活性剤により吸着しないもの、Langmuir型および多分子層型の吸着を示すものがある。その中Langmuir型のものが粉体の分散に効果があった。これらの吸着はCMC以上の濃度で起こり、また活性剤分子の吸着断面積は非常に小さい。このことはミセルの吸着を仮定することにより説明される。②カーボンブラックに対する吸着等温曲線は全部Langmuir型であり、これらの活性剤の吸着断面積を A とし、オキシエチレン数の公称値を n とすると、次のような関係が導かれた。

$$46.7 \cdot n^{0.74} = A$$

いずれの粉体に対しても、オキシエチレン数の異なる活性剤を種々混合した場合の吸着等温曲線は、この混合物のオキシエチレン数の算術平均値と同じオキシエチレン数を有する単独の活性剤と同じような吸着等温曲線を示した。

1 緒 言

界面活性剤のサスペンションに対する分散作用は、活性剤の吸着量に関係することはよく知られている。イオン性界面活性剤や高分子電解質の吸着に関しては、Corrin¹⁾ や Hansen²⁾ らの研究があるが、非イオン性界面活性剤の吸着に関する研究はあまりみられない。非イオン性界面活性剤の親水性親油性は、エマルジョンの安定性に対し支配的因子となると考えられ、HLBのような尺度がしばしば活性剤の最適条件選択のために使用されている³⁾。サスペンション中における固体粒子表面への活性剤の吸着、また、それによっておこる分散作用においても、エマルジョン中におけると同様に、活性剤および固体表面の親水性親油性の影響が現われるものと期待される。

この報文では、上述のような考えの下に、非イオン性界面活性剤の吸着特性と、その活性剤および粉体の親水性との関係についてのべる。ここに界面活性剤として、ポリオキシエチレンノニルフェノールを使用したのは、その定量が比較的容易であり、エチレンオキシド鎖長を変えることによって、活性剤の親水性親油性を容易に変えることができるためである。

2 実 験

2.1 試 料

界面活性剤は、日本サーファクタント工業株式会社より提供されたものを使用した。この試料は、エチレンオキシド鎖長の異なるものの混合物ではあるが、鎖長の公称値に対しての分布は、せまいと考えられるものである。これらの試料を、NP- x によって

表示する。ここにおいて x は、ノニルフェノール1分子に付加しているエチレンオキシドの公称分子数である。これらの精製は行ななかったが、mol/l の濃度を示すための分子量の計算には公称値を使用した。分子量と実測および計算のOH値および測定されたCMCを表1に示す。活性剤のCMCの測定は、Ross & Olivier⁴⁾ の方法を用いた。

表 1

試 料	1分子当りの 平均エチレン オキシドの分 子数	OH 値 (計算値)	OH 値 (実験値)	分子量 (計算値)	CMC 10^{-6} mol/l
NP-4	4	141		396	2.95
NP-5	5	127	127	440	6.10
NP-6	6	116	115	484	6.10
NP-7	7			528	7.00
NP-7.5	7.5			550	6.20
NP-8	8	98	100	572	4.40
NP-9	9	91	95.2	616	6.75
NP-10	10			660	6.80
NP-15	15			880	
NP-20	20			1100	7.90
NP-21	21			1144	
NP-30	30			1540	

溶液の調製は、まず最初に 10^{-2} mol/l の溶液を作り、それよりうすい溶液は希釈により調製した。これらの溶液を作るには、蒸留水を使用した。炭酸カルシウムは白石工業株式会社製の炭酸カルシウム PC で、スピンドル型のこの粉体の平均粒径は長径約 2.0μ で、アルゴンをを用いた BET 法による測定 の比表面積は $5.08 \text{ m}^2/\text{g}$ である。またカーボンブラックは、大日本色材社のファネスブラックを使用した。平均粒径は電子顕微鏡の観察によれば、約 0.02μ で、アルゴンをを用いて BET 法により測定した比表面積は $240.7 \text{ m}^2/\text{g}$ である。このカーボンブラックはベンゼンで30時間、アセトンで8時間抽出後、1N-HCl で3時間煮沸し、 Cl^- の反応のなくなるまで水洗し、乾燥したものを使用した。燃焼残留物は、精製前 4.05%, 精製後 1.65% であった。

2.2 実験方法

炭酸カルシウム、ならびにカーボンブラックは、約1時間赤外ランプの下で乾燥し、測定に使用するまでデシケーター中に保持した。おのおのの吸着測定には、炭酸カルシウムは2g、カーボ

4) S. Ross, J. Olivier, *J. Phys. Chem.* 63, 1671 (1959).

† 本報文は H. Kuno, R. Abe, *Kolloid Z.* 177, 40 (1960) と R. Abe, H. Kuno, *Kolloid Z.* 181, 70 (1962).

の2報告をまとめ補足したものである。

* 株式会社バビリオ：東京都港区麻布本村町

1) M. L. Corrin, E. L. Lind, A. Roginsky, W. Harkins, *J. Colloid Sci.* 4, 485 (1949).

2) R. S. Hansen, Ying Fu, F. E. Bartell, *J. Phys. Chem.* 53, 769 (1949); R. S. Hansen, R. D. Hansen, R. P. Craig, *ibid.* 57, 215 (1953); R. S. Hansen, R. P. Craig, *ibid.* 53, 211 (1954).

3) P. Becher, *Emulsions* (1957) New York.

ンブラックは 0.1 g を使用した。これらをそれぞれ 50 ml のすり合せ蓋付遠心管に秤量し、溶液 40 ml を加えた。シールされたこの遠心管を 25°C 恒温槽中で 2 時間機械的にふりまぜ、約 18 時間放置後、再び同温度で 2 時間ふりまぜて後、粉体を遠心分離器により分離し、上澄液をピペットにて採取し、活性剤の定量を行なった。

原溶液と、上澄液の濃度は、225 mμ におけるフェノールの光学的吸収を利用し、既知濃度の標準液より得た検量線により定量した。溶液中での炭酸カルシウム凝集は島津製作所製の自動粒度天秤により測定した。すなわち、7 g の炭酸カルシウムをフラスコ中の 500 ml 活性剤溶液に入れ、室温で約 20 時間、時々手で振り混ぜた。このサスペンション 100 ml をとり出し、遠心分離して上澄液の平衡濃度を測定し、またサスペンションの 400 ml を用いて粒度分布の測定を行なった。

3 結 果

炭酸カルシウムの吸着等温曲線は、図 1, 2, 3 に示す通りである。またカーボンブラックのそれは、図 4 に示す。図には平衡濃度 C に対する単位表面積への吸着量（表面過剰）が示してある。この吸着量は次式で計算した。

$$V\Delta C/1000 \cdot m \cdot A$$

$\Delta C(\text{mol/l})$: 吸着により減少した濃度

V : 溶液の容積 (40 ml)

m : 吸着媒の重量 (CaCO_3 の場合 2 g, Carbon black の場合 0.1 g)

A : 吸着媒の比表面積 (CaCO_3 の場合 $5.08 \times 10^4 \text{ cm}^2/\text{g}$, Carbon black の場合 $240.7 \times 10^4 \text{ cm}^2/\text{g}$)

図 1 には炭酸カルシウムに対する単一の活性剤についての吸着等温曲線を示した。図 2 は炭酸カルシウムに対する NP-5+NP-9, NP-6+NP-8, そして NP-4+NP-20 の混合系の吸着等温曲

図 2 平均オキシエチレン数 7.5 の混合活性剤の炭酸カルシウムに対する吸着等温曲線

図 3 NP-5 と NP-9 の混合物の炭酸カルシウムに対する吸着等温曲線 (平均オキシエチレン数 1 : 7.0, 2 : 7.25, 3 : 7.5, 4 : 7.75, 5 : 8.0)

図 1 水溶液中における炭酸カルシウムに対するポリオキシエチレンノニルフェノールの吸着等温曲線

図 4 水溶液中におけるカーボンブラックに対するポリオキシエチレンノニルフェノールの吸着等温曲線

線で、これらの混合は1分子当りのエチレンオキシド鎖長が算術平均で7.5になるようにした。なお吸着量は両成分活性剤の吸着量の和を示している。

AとBのエチレンオキシド鎖長を持ち、それぞれのモルフラクションが x_A , x_B の活性剤混合物の平均エチレンオキシド鎖長 n は次式により計算した。

$$n = A \cdot x_A + B \cdot x_B$$

図3においては、NP-5とNP-9を用い、混合活性剤の鎖長の算術平均値 n の異なる場合の吸着等温曲線を示した。図1, 2, 3で図上では明瞭ではないが、吸着はCMC以下の濃度では認められず、等温曲線はCMCよりも大なる濃度よりはじまっている。

図4にはカーボンブラックに対するそれぞれの単一の活性剤の吸着等温曲線を示した。この図で点は実測値を示し、実線はこの吸着がLangmuir型のものと仮定し、Langmuirの式

$$\Delta C = \Delta C_0 \cdot b \cdot c / (1 + b \cdot c)$$

ΔC : 吸着量, ΔC_0 : 飽和吸着量, c : 吸着平衡濃度, b : 定数

により求めた曲線を示す。

図5, 6および7は炭酸カルシウムの活性剤溶液中における累積粒度分布曲線で、粒子または凝集粒子の粒度を示している。横軸は沈降時における粒子直径を示し、縦軸はその粒子より小さい粒子の重量%を示した。

4 考 察

活性剤のエチレンオキシド鎖長を変えたものの炭酸カルシウムに対する吸着等温曲線の著しい変化は、図1に示す通りである。NP-4, NP-10とNP-20は図1には示されていないが、全く吸着が認められなかった。これらの活性剤は、はっきり三つのグループに分けられる。タイプ1は、全然吸着しないグループ、すなわち、NP-4とエチレンオキシド鎖長が1分子当り8以上のもの、タイプ2は、NP-5, NP-6のようにLangmuir型の吸着等温曲線を示すもの、タイプ3は、NP-7やNP-7.5のように多分子層型の等温吸着曲線を示すものである。カーボンブラックに対する同じ活性剤の吸着等温曲線は図4に示す通りで、全部の活性剤に対してその吸着等温曲線はLangmuir型の吸着を示し、この吸着は原点から始まっている。

吸着断面積をLangmuir型のものについて求めると表2の通り

表2

吸着断面積 $A(\text{\AA}^2/\text{molecule})$

	炭酸カルシウム	カーボンブラック
NP-5	15.5	151.8
NP-6	21.0	
NP-7		206.0
NP-9		243.6
NP-10		274.8
NP-15		352.0
NP-21		417.9
NP-30		582.0

炭酸カルシウムに対するこれらの値は、水溶液中における表面への吸着において、表面張力法により測定されたNP-8.5とNP-10に対する53 $\text{\AA}^2$ と60 $\text{\AA}^2$ というHsiaoら⁵⁾の値にくらべると非常に

図5 NP-4とNP-9の水溶液中における炭酸カルシウムの累積粒度曲線

図6 NP-7.5の水溶液中における炭酸カルシウムの累積粒度曲線

図7 NP-5の水溶液中における炭酸カルシウムの累積粒度曲線

小さく、またベンゼンリングの吸着断面積25 $\text{\AA}^2$ よりも小さい。

これらの吸着は、CMCよりも大なる濃度において始めて起こり、ミセルの存在する時のみ吸着が起こるわけで、このことと1分子当りの吸着断面積が非常に小さいことから、Langmuir型の吸着等温曲線によって推定される単分子層吸着は、真の分子の吸着ではなく、ミセルの吸着によって起こる単ミセル層の吸着ではないかと推定される。まだ断定すべき段階ではないが、上記の二つの事実は、ミセル吸着によって説明される。

これに反して、カーボンブラックに対する活性剤分子の吸着断面積は、Hsiaoらの値よりも大きい。このことから、活性剤分子は、カーボンブラック上で屈曲し、また、その鎖状部分の運動により相当広い部分を占めていることが考えられる。また吸着断面積 A は、エチレンオキシド数 (n) の増加に伴って増加し、明らかに分子の大きさの影響によって吸着面積が変化することを

5) Lun Hsiao, H. N. Dunning, P. B. Lorenz, *J. Phys. Chem.* 60, 657 (1956).

図8 カーボンブラックに対するポリオキシエチレンノニルフェノールの吸着断面積 A ($\text{\AA}^2/\text{molecule}$) とオキシエチレン数 n との関係

示している。この関係は図8に示すように、 $\log A$ と $\log n$ が直線関係となり、これより

$$A = 46.7 n^{0.74}$$

により表わされる。

炭酸カルシウムは親水性粉体であり、カーボンブラックはより親油性粉体であることはよく知られている。これらの二つの粉体の親水性の間には相当の差がある。水溶液中において炭酸カルシウムのような親水性粉体の場合には、それに対する活性剤の吸着は活性剤の親水性親油性の微妙な影響を受けるようであり、エチレンオキシド数の変化に伴う吸着曲線の著しい変化、およびミセルの状態での吸着と見られる現象の現われるのは、活性剤分子の親油性部分が固体表面に付着する力が決定的でないためであろう。これに反して、カーボンブラックのような親油性粉体の場合には、活性剤は簡単に粉体上に、その親油性部分が付着し、わずかにこれらの分子の大きさ、およびその溶解度等の影響が現われるのである。

活性剤の混合物の炭酸カルシウムに対する吸着等温曲線の型は、おもにその混合物のエチレンオキシド鎖長の平均値により決まる。エチレンオキシド鎖長の平均値が同じ7.5の場合を図2に示したが、吸着等温曲線は混合物中の活性剤成分のエチレンオキシド鎖長が相当違うにもかかわらず、似た結果が得られ、それほど大きな差はない。図2の NP-4+NP-20 混合系のように、エチレンオキシド鎖長の差が非常に大きい時は、NP-7.5 の場合とすこしずれた吸着等温曲線を示したが、この吸着曲線の型は、混合物の成分である単一の活性剤 NP-4 または NP-20 の示す吸着等温曲線とは完全に異なったものとなっている。

図3は混合活性剤の平均エチレンオキシド鎖長の影響を示した。平均エチレンオキシド鎖長による吸着等温曲線の変化は、図1に示した単一活性剤のエチレンオキシド鎖長による変化に非常によく似ている。このことより、吸着特性は鎖長の平均値によりほぼ決定されることがわかる。

カーボンブラックに対する活性剤の混合物の吸着等温曲線も、その混合物のエチレンオキシド鎖長の平均値により決まる。エチレンオキシド鎖長の平均値が同じ7の場合を図9に示したが、吸着等温曲線は混合物中の活性剤成分のエチレンオキシド鎖長の差が大きくてもほぼ似た曲線が得られる。

NP-7 単独の場合より幾分平衡吸着量は低くなるが、NP-5+NP-21, NP-5+NP-10 の両方とも NP-5 よりは低く、NP-21,

図9 平均オキシエチレン数7.0の混合活性剤のカーボンブラックに対する吸着等温曲線

または NP-10 よりは高く、大体 NP-7 近辺に吸着等温曲線が来ていることは、エチレンオキシド鎖長がこれらの吸着等温曲線に対して加成性を持つことを示している。

以上述べた結果によれば、エチレンオキシド鎖長または、混合物のその平均値は、水溶液中の固体表面への活性剤の吸着において、その活性剤の作用に対する尺度として使用することができる。それゆえ、活性剤の分散作用に対する尺度として使用できるわけである。このことは、前述したように、親水性親油性がエマルジョンの安定性に支配的因子としてよく知られているが、これと同じような効果が、サスペンションにおいても期待できることを裏書きしている。

炭酸カルシウムの分散作用に対する活性剤の影響は図5, 6 および7に示した。図5に示すように NP-4 のようにエチレンオキシド鎖長の短い活性剤は、その活性剤の濃度が増加すると凝集作用を示すが、溶解度が小さいので高濃度では実験できなかった。またエチレンオキシド鎖長が8以上の活性剤においては、分散作用はなかった。エチレンオキシド鎖長が中間の活性剤の分散に対する作用は、それらの吸着等温曲線の形によって異なる。NP-7.5 の場合を図6に示したが、その多分子層形の吸着が急激に増加するときに、凝集作用が見られ、濃度が増大するとこの作用は増加する。すなわち、多分子層吸着を起こすような活性剤では吸着層は、分散作用がなく、かえって凝集を助けている。図7に示す NP-5 のように、Langmuir 型の吸着曲線を示す活性剤では、希薄な溶液において図5の NP-4 の時に似た凝集作用が見られるが、完全に単分子層吸着が形成されるに十分な濃度になると非常にいい分散を示した。

カーボンブラックの分散作用に対する活性剤の影響は、平衡濃度 $2 \times 10^{-5} \text{ mol/l}$ 以上でいずれも分散作用が現われ、それ以上の濃度では粒子が分散して遠心分離ができず、吸着測定ができなかった。いずれも Langmuir 型の吸着等温曲線を示すので、炭酸カルシウムの NP-5, NP-6 の場合と同じように、単分子層吸着が形成されるに十分な濃度になったときに非常にいい分散作用を

示すものと考察される。

以上の結果から、炭酸カルシウムの分散に最も適当である活性剤は、Langmuir 型の吸着等温曲線を示す活性剤であり、このような条件を満足するエチレンオキシド鎖長の範囲は非常にせまいことがわかる。また尺度としてエチレンオキシド鎖長をとれば、分散に対して適当な混合活性剤を用意することが可能である。

(昭和 34 年 10 月, 第 12 回コロイド化学討論会, 昭和 36 年 4 月, 日化第 14 年会講演)

試料を提供して戴いた白石工業株式会社, 日本サーファクタント工業株式会社ならびに大日本色材社に深く感謝します。また本研究に当り御指導, 御鞭撻下さった慶大工学部久野洋教授, ならびに実験を援助された星野悦子君, 大塚寛君に深く感謝致します。

アルデヒドの重合

(昭和 37 年 10 月 15 日 受理)

紙尾 康作*・児嶋 真平**・大門 宏*

触媒として有機金属化合物を使用するアルデヒドの重合について研究した。この重合には重合の限界の温度があり、その温度以上では重合はおこらない。アセトアルデヒド, プロピオンアルデヒド, ブチルアルデヒド, イソブチルアルデヒド, トリクロルアセトアルデヒドの重合限界温度はそれぞれ -30 , 0 , -30 , -15 , 40°C である。この温度以上では重合体の解重合が認められるので、この限界温度は天井温度に相当するものであると思われる。

重合温度が高くなるとともに副反応は増大し、天井温度以上の温度では副反応のみが認められる。したがってアルデヒドの重合は十分低温で行なう必要がある。

1 緒 言

炭素数 2~7 のアルデヒドを重合して立体規則性重合体を合成することは古川¹⁾, Natta²⁾, Vogl⁴⁾ らによって報告されている。重合触媒としては有機金属化合物や金属アルコキシドが使用され、重合は一般に低温において行なわれ、重合温度が高い場合には重合体が得られないことが認められている。

一方金属アルコキシド触媒によるアルデヒドの反応としてはアルドール縮合, チシチェンコ反応などがあり、これらの反応と高重合反応との反応条件の主な差は反応温度が非常に異なる点にある。また触媒である金属化合物の種類が異なればアルデヒドの反応生成物も異なるのはもち論であり⁵⁾、アルデヒド自身の分子構造によってもその反応性は異なる⁶⁾。したがってアルデヒドの反応によっていかなる構造の物質が得られるかは反応温度、触媒の性格、アルデヒドの性格、その他の条件の組合せによって決定される。このような事情は重合反応にも共通的であるから、重合反応における重合温度や触媒の性格の影響を検討することは重合反応を他の反応との関連において理解するために有効であると思われる。

本研究においてはアルデヒドの重合によるホリエーテル型重合体の生成反応における反応温度の影響について検討した。触媒の

性格と反応生成物との関連についても若干の検討を加えたが、この点については別の報告において詳しく述べる予定である。

2 実 験

2.1 試 薬

2.1.1 アルデヒド アセトアルデヒドは炭酸水素ナトリウムおよび無水ボウ硝で処理したパラアルデヒドに微量の濃硫酸を加えて窒素気流中で熱分解して調製した。このアセトアルデヒドを重合直前に窒素気流中で精留し、bp 20.8°C の留分を重合に用いた。

プロピオンアルデヒド, ブチルアルデヒド, イソブチルアルデヒドは市販の試薬 1 級品を炭酸水素ナトリウムおよび無水ボウ硝で処理し、窒素気流中で精留して使用した。

トリクロルアセトアルデヒドは包水クロラルを濃硫酸で脱水し、窒素気流中で精留したものを使用した。

2.1.2 触媒 ジエチル亜鉛は亜鉛-銅合金にヨウ化エチルを反応して生じるヨウ化エチル亜鉛を熱分解して合成した⁶⁾。

トリエチルアルミニウムはエチル・コーホレーション製のものをそのまま使用した。

アルミニウムイソプロポキシドは川上研究所製 AIPD を蒸留し、bp $145^{\circ}\text{C}/7\text{ mmHg}$ の留分を使用した。

臭化イソプロピルアミノマグネシウムは臭化エチルマグネシウムのエーテル溶液に当モルのイソプロピルアミンを加え、2 時間還流して調製した。これを触媒として使用する場合は、使用直前に室温において減圧下でエーテルおよび未反応のアミンを除去し、析出したスホンジ状固体を重合に用いた。

2.1.3 溶剤 ヘキサンおよびトルエンは硫酸で洗浄した後に水洗し、無水ボウ硝で脱水した後にナトリウム上で蒸留して使用した。

6) C. R. Noller, "Organic Synthesis" Coll. Vol. 2, p. 184, N. Y.

* 日本カーバイド工業株式会社魚津工場研究所・富山県魚津市本新。

** 京都大学工学部工業化学教室・京都市左京区吉田。

1) J. Furukawa, T. Saegusa, H. Fujii, A. Kawasaki, H. Imai, Y. Fujii, *Makromol. Chem.* 37, 149 (1960).

2) J. Furukawa, T. Saegusa, H. Fujii, *ibid.* 44/46, 398 (1961).

3) G. Natta, G. Mazzanti, P. Corradini, I. W. Bassi, *ibid.* 37, 156 (1960).

4) O. Vogl, *J. Polymer Sci.* 46, 261 (1960).

5) F. J. Villani, F. F. Nord, *J. Am. Chem. Soc.* 69, 2605 (1947).