水溶液中での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に対する吸着および分散効果に及ぼすドデシルスルホン酸ナトリウムの影響

(昭和40年6月3日受理)

阿部 竜二*・久野 洋**

7-オキシエチレンノニルフェノール (NP-7) にドデシルスルホン酸ナトリウム (SDS) を添加した場合の炭酸カルシウムに対する NP-7 の吸着特性, 分散効果および NP-7 水溶液の CMC の変化を測定した。この非イオン界面活性剤の吸着等温曲線は SDS の添加量が増すにしたがって多分子層型より単分子層型に移行する。NP-7 の平衡濃度の低いとき, および多分子層型に吸着するときは凝集効果が現われる。しかし NP-7 が単分子層型に吸着するときには分散効果は吸着量とともに増大し, 単分子層飽和吸着の 80% 吸着のあたりより完全分散に近い分散が得られる。塩化ナトリウム添加の場合は吸着および分散効果に変化は現われない。SDS の添加量を増すにしたがって NP-7 の CMC は濃度大なる方に移行するが, 塩化ナトリウム添加の場合には変わらない。このことから CMC 変化と吸着等温曲線の型および分散効果との間になんらかの関連があることが推察される。CMC 測定の際の濃度対吸光密度の関係は CMC における屈曲点の他に SDS または塩化ナトリウムの添加により CMC より大なる濃度において屈曲点が現われ, これらの点は SDS, 塩化ナトリウムいずれの場合にも, 添加量の増加とともに濃度大なる方に移行する。

1 緒 言

粉体の溶液中における分散は, その粉体自身が持つ電荷やその溶媒との親和性に大きく影響される。また界面活性剤の吸着により, これらの特性が変化し, 分散状態が変わることもよく知られている。水溶液中における粉体の分散が, 非イオン界面活性剤の吸着によりどのように変化するのかについて前に報告¹⁾したが, 本報告では, その非イオン界面活性剤の効果がアニオン界面活性剤の添加により, どのように変わるのかを知るために, アニオン界面活性剤の添加による非イオン界面活性剤の吸着特性, 分散効果と CMC (Critical Micelle Concentration) の変化を測定し, これらの関係について検討した。

2 実 験

2.1 試 料

非イオン界面活性剤は, 前報と同様, 日本サーファクタント工業(株)より提供されたポリオキシエチレンノニルフェノールを使用した。このポリオキシエチレンノニルフェノール (NP-7) 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, 鎖長の公称値はエチレンオキシド基7のもので, 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。これらの精製は行なわなかったが, 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 値は前報¹⁾に記載した。アニオン界面活性剤は日本油剤工業製のドデシルスルホン酸ナトリウム (SDS) を使用した。この試料は, 有効成分 98.7% のものである。炭酸カルシウムは白石工業(株)製の炭酸カルシウム PC で前報において使用したものと同じである。その他分析に使用した試薬は試薬特級を使い, 必要な場合は精製, 再結晶等の操作を加えた。

2.2 実験方法

NP-7 の定量は前報と同様 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測定した。SDS の定量は, Moore, Kolbeson²⁾ の方法を用いた。NP-7

の CMC の測定は, Ross, Olivier³⁾ の方法を用いた。分散測定は前報と同様に, 島津製作所製の自動粒度天秤により測定した。全般にわたる実験操作の詳細については前報を参照されたい。

3 結 果

NP-7 に SDS を添加した場合の吸着等温曲線は図1に示すとおりである。図には NP-7 の平衡濃度 C に対する単位表面積への吸着量 (表面過剰) を示したが, この図より NP-7 の吸着は SDS の添加量の増加にしたがって多分子層型より単分子層型に変わることが明らかである。図2は同じ場合の SDS の吸着等温曲線を示した。SDS の添加量が大なるときは SDS の吸着量は NP-7 の濃度が増すと急激に減少し, 添加量が小さいときは徐々に減少している。図3は炭酸カルシウムの分散測定の一例を累積粒度分布曲線で示した図で, 横軸は粒子の有効直径を示し, 縦軸はその粒子より小さい粒子の重量 % を示した。

図1 SDS を添加したときの NP-7 の炭酸カルシウムへの吸着特性

SDS の添加濃度 1: 0, 2: 2.5×10^{-6} , 3: 2.5×10^{-5} , 4: 2.5×10^{-4} , 5: 5×10^{-4} , 6: 1.5×10^{-3} , 7: 2.5×10^{-3} , 8: 1×10^{-2} mol/l

* Ryuji ABE ライオン歯磨株式会社: 東京都墨田区厩橋。
** Hiroshi KUNO 慶応大学工学部応用化学科: 東京都小金井市。
1) 阿部, 工化 66, 80 (1963)。

2) W. A. Moore, R. A. Kolbson, *J. Anal. Chem.* 28, 161 (1956).
3) S. Ross, J. Olivier, *J. Phys. Chem.* 63, 1671 (1959)。

図 2 NP-7 水溶液に SDS を添加したときの
SDS の炭酸カルシウムへの吸着特性

SDS の添加初濃度 1: 1×10^{-2} , 2: 3.5×10^{-3} , 3: 1.5×10^{-3} ,
4: 5×10^{-4} , 5: 2.5×10^{-4} mol/l

図 3 NP-7 水溶液中における炭酸カルシウムの分散特性

NP-7 の平衡濃度 1: 0, 2: 6.0×10^{-5} , 3: 8.8×10^{-5} , 4: 5.6×10^{-4} ,
5: 1.0×10^{-3} , 6: 1.1×10^{-3} , 7: 1.7×10^{-3} mol/l

4 考 察

オキシエチレン基数が 4 から 30 までのポリオキシエチレンニルフェノールについて、水溶液中における吸着と分散効果を前報¹⁾で報告したが、これによれば吸着等温曲線の形が Langmuir 型の活性剤はよい分散効果を示し、吸着しないものおよび多分子層型の吸着を示すものは、分散効果がないか、または凝集効果を示した。NP-7 は図 1 に示すように、単独では多分子層型の吸着を示すが、SDS の添加量が增大すると Langmuir 型の吸着を示すようになる。この変化に伴う分散効果を確かめるため、図 3 のような粒度分布測定を行なったが、その分散効果を見るため、図 4 に SDS を添加したときの、NP-7 の平衡濃度と、累積分布曲線の果積重量 % を示す粒径との関係を示した。NP-7 の濃度の小さいところでは、NP-7 の濃度の増加とともに 50% 粒径は急速に小さくなる。すなわち、炭酸カルシウムの分散はよくなり、ついには 50% 粒径が 2μ となり、完全分散と考えられる分散となる。この段階は図 1 の吸着等温曲線では吸着量が次第に増加し、Langmuir 型においても多分子層型においても、単分子層吸着の完成するまでの段階に相当している。すなわち、単分子層の形成中は吸着量の増大とともに、分散効果はよくなり、単分子層がほとんど完成する（単分子層飽和吸着の約 80%）と完全分散が得られる。NP-7 の濃度が増加すると、平衡濃度が 10^{-3} mol/l ま

図 4 SDS を添加した NP-7 水溶液中における
炭酸カルシウムの分散

SDS の添加初濃度 1: 0, 2: 2.5×10^{-2} , 3: 2.5×10^{-3} ,
4: 2.5×10^{-4} , 5: 2.5×10^{-5} mol/l

での範囲では完全分散が得られるが、さらに NP-7 の濃度が増すと、SDS の添加濃度が少なく、多分子層型の吸着を示すような場合には、再び 50% 粒径は大きくなり、凝集のはじまることを示している。この凝集のはじまる濃度は、図 1 によれば、ほぼ単分子層が完成して、さらに 2 分子層以上の吸着が明らかに起こる濃度であると考えられる。すなわち、多分子層型吸着を示すような場合には、2 分子層以上の形成が起こるに伴って分散効果が悪くなる。これに反して、SDS の添加濃度が大きく、単分子層型の吸着を示す場合には、NP-7 の濃度が増加しても、分散効果は変化せず、完全分散が保たれている。

すなわち、この場合にも前報と同様に、この非イオン界面活性剤においては、活性剤の吸着によって分散効果があらわれ、単分子層の完成した吸着状態において、その分散効果をもっともよいが、2 分子層以上の吸着、またはこのような吸着が起こるような条件になることによって、凝集効果があらわれてくると結論される。

上記のような効果が、SDS の単独の効果でないことは、図 5 により明らかである。SDS の添加濃度が 2.5×10^{-4} mol/l 以上になると、NP-7 の吸着等温曲線は単分子層型となるが、このような SDS の濃度においては図 5 に見られるように SDS 単独では、むしろ凝集効果が見られ、SDS 単独で分散効果を得るには

図 5 SDS 水溶液中における炭酸カルシウムの分散

$2.5 \times 10^{-2} \text{ mol/l}$ 以上の高濃度が必要である。また、図2に見られるように、SDSの吸着量は、NP-7の濃度の増加により単調に減少し、図4に示される分散効果と対応する傾向は見られない。

SDSの添加によるどのような効果がNP-7の吸着特性を変化させたかは明らかではないが、以下これに関して得られた知見により多少の検討を加える。

図2に見られるように、SDSの吸着量は、SDSの濃度の増加とともに増すが、NP-7の濃度が $20 \sim 30 \times 10^{-5} \text{ mol/l}$ 、すなわち図1によりNP-7の単分子吸着層が完成される濃度の近辺で、SDSの吸着の極大があり、これ以上NP-7の濃度が増加するとSDSの吸着量は単調に減少する。しかしながら、図1においてSDSの添加によりNP-7の吸着が単分子層型となっている場合には、このSDSの吸着量の減少に対応するNP-7の吸着量の増加は見られないから、SDSの吸着層をNP-7が置換しているとは考えられず、またSDSの初濃度が $2.5 \times 10^{-4} \text{ mol/l}$ のときに見られる $0.2 \sim 0.3 \times 10^{-10} \text{ mol/cm}^2$ 程度の吸着ではSDSの単分子吸着層が完成されるとは思われない(表面張力から求められたSDSの吸着断面積 $40 \text{ \AA}^2/\text{molecule}^{4)5)}$ をもちい炭酸カルシウム上で単分子層が形成されるに必要なSDSの吸着量は $4.15 \times 10^{-10} \text{ mol/cm}^2$ である)から、SDSの吸着層の上にNP-7の層が吸着していくとの仮定も成立しないように考えられる。

これらのことから、SDS添加のこのような効果は、液相におけるSDSとNP-7の間の相互作用にその原因を求めるべきと考えられる。

さらにこの場合の吸着特性自体を見ても、SDSを添加しない場合は、NP-7の吸着はNP-7のCMC以上の濃度で始まり、SDSを添加した場合は吸着はCMC以下の濃度で始まっている。このことは前報⁶⁾において、溶媒および吸着媒の極性の差異と、これに対応する吸着質(NP)の挙動によるものと考えたが、今回もそれと同じように考えるのが妥当であると思われる。多分子層型吸着においてはB点法により、単分子層型吸着においてはLangmuir plotよりNP-7の吸着断面積を計算し、結果を表1に示す。

表 1			
SDSの添加量 (mol/l)	NP-7の吸着断面積 ($\text{\AA}^2/\text{molecule}$)	SDSの添加量 (mol/l)	NP-7の吸着断面積 ($\text{\AA}^2/\text{molecule}$)
0	18.0	5.0×10^{-4}	27.6
2.5×10^{-6}	20.4	1.5×10^{-3}	42.6
2.5×10^{-5}	23.8	3.5×10^{-3}	45.5
2.5×10^{-4}	29.8	1.0×10^{-2}	101.0

NP-7 単独の場合は $18.0 \text{ \AA}^2/\text{molecule}$ 、SDSを $1 \times 10^{-2} \text{ mol/l}$ 添加した場合は、 $101 \text{ \AA}^2/\text{molecule}$ となり、SDSの添加によって吸着断面積は水溶液中よりカーボンブラックに吸着する場合の吸着断面積 $206 \text{ \AA}^2/\text{molecule}^{6)}$ に近くなり、大きな変化が現われる。これを見てもこの場合の吸着状態が非常に変化していることがわかる。すなわち、ミセルの状態での吸着からそうでない分子状での吸着まで、いろいろと変化した状態があらわれてくるものと考えられ、このことは液相におけるSDSとNP-7との間の相互作用に起因するものと推察される。

4) C. P. Rose, P. D. Brass *J. Am. Chem. Soc.* 76, 4703 (1954).

5) A. Wilson, M. B. Epstein, John Ross *J. Colloid. Sci.* 12, 345 (1957).

6) H. Kuno, R. Abe, S. Tahara, *Kolloid-Z.* 198, 77 (1964).

図6 NaClを添加したNP-7水溶液中における炭酸カルシウムの分散

NP-7の初濃度 1: 1×10^{-4} , 2: 1×10^{-3} , 3: $4 \times 10^{-3} \text{ mol/l}$

SDS添加によるNP-7の吸着特性および分散効果が、SDSの電解質としての作用によるものであるかどうかを確かめるため、電解質として塩化ナトリウムを用いて分散効果を測定したが、図6に示すとおりほとんど変化は見られず、またその場合、ここに示さないが、塩化ナトリウム添加による影響は吸着等温曲線にもあらわれない。すなわち塩化ナトリウム添加によってもNP-7の吸着には変化は起こらず、その結果分散にも影響はあらわれないものと結論される。

液相中のNP-7の状態またはNP-7と液相それぞれ自身の変化を見るための一つの手段として、SDS添加の場合のNP-7のCMCの変化を測定した。その結果は図7に示す通りで、SDSの添加量が増大するに従ってNP-7のCMCは濃度大なる方に移行している。これはアニオン界面活性剤に電解質を添加した場合とはまったく逆の傾向で、どのような機構でこのような現象があらわれたか現在のところ不明である。図7に示すように、測定された範囲では、SDSの添加量とCMC変化とは比例関係にありSDS 10 mol に対しNP-7 3 molの割合でコンプレックスを作り、単独のNP-7の濃度が減少し、見かけのCMCが濃度大なる方に移行すると見られるような現象を示す。なお塩化ナトリウムの添加によっても、ここに使用したSDSと同程度の濃度では変化はあらわれず、影響はなかった。

SDS または NaCl の添加濃度 (10^{-5} mol/l)

図7 SDS または NaCl の添加によるNP-7水溶液の臨界ミセル濃度(CMC)の変化

図 8 吸光密度による NP-7 水溶液の CMC の測定
SDS の添加濃度 1: 0, 2: 2.5×10^{-5} , 3: 2.5×10^{-4} mol/l

CMC はヨウ素を添加した溶液の吸光特性の変化により測定したが、NP-7 の濃度対吸光密度 ($\log I_0/I$) の関係は CMC における屈曲点の他に、SDS または塩化ナトリウム添加により CMC より大なる濃度において、第 2 の屈曲点があらわれる。その一例を図 8 に示す。この点は SDS、塩化ナトリウムいずれの場合にもその添加量が増大すると図 9 に示すように、この点は濃度大なる方に移行し、これらの電解質としての影響によるものと考えられる。図 8 に見られるように、CMC を示す屈曲点とは逆の折線であるので、ミセル形成とは反対の現象が起こることも考えられるが、明らかではない。しかしながら、この現象は吸着特性および

図 9 SDS または NaCl の添加による NP-7 水溶液の第 2 屈曲点の変化

分散特性とは直接の関係は見られない。

以上の結果を要約すると次のとおりである。

- 1) 水溶液中における NP-7 の炭酸カルシウムへの吸着等温曲線は、SDS を添加すると多分子層型から単分子層型に移行する。
- 2) 分散効果は SDS を添加した場合 NP-7 の吸着が単分子層型になるとよくなる。
- 3) 塩化ナトリウムを添加した場合の水溶液中における NP-7 の炭酸カルシウムへの吸着等温曲線は変化せず、また分散効果にも影響はない。
- 4) NP-7 に SDS を添加した場合の NP-7 の CMC は濃度が大きい方に移行する。塩化ナトリウム添加の場合は、変化しない。

(昭和 40 年 4 月 3 日、日本化学会第 18 年会講演)

試料を提供して頂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に深く感謝致します。また本実験に御協力いただいた市川寛薫君に感謝致します。