述べたが、この関係から置換基の寄与を数値で表わすため、経験的に知られている(3)²⁸⁾式を用いて寄与(T_j)を計算し、その結果を表7に示した。

$$\tau = T_0 + \sum_j c_j T_j \quad (3)$$

τ ：プロトンの τ 値

T_0 ：定数

T_j ：置換基の寄与

- 23) J. W. Emsley, J. Feeney, L. H. Sutcliffe, "High Resolution Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy", Pergamon Press Oxford (1966) p. 838.

c_j ：寄与の現われる回数

得られた T_j は、 α 位の水酸基の 1.47 と 1.59 を除き、いずれも 0.3 以内で一致した。このようにかなりよい一致した値が得られたことは、スルホン酸基および置換基の効果がほぼ加成性のあることを示している。また置換基の寄与はメチル、メチレンあるいはメチンプロトンのいずれに対しても同じであることがわかった。しかし表7の値は、四塩化炭素溶液について求められた値より、いずれもやや大きいのは、重水溶液についての測定値を用いたためと思われた。

非イオン性界面活性剤の高濃度領域における水溶液の流動複屈折と粘性^{*1}

(昭和44年12月11日受理)

黒岩茂隆・松田英臣・政田勝利・近藤淳^{*2}

ポリオキシエチレン基の重合度 12 および 8.5 の 2 種のノニルフェニルエーテルを実験の試料とし、非イオン性界面活性剤の 40~80% 水溶液の流動複屈折度 Δn 、および粘度 η の各温度における濃度依存性を調べた。実験の結果、 Δn 曲線は温度には無関係に、試料によってきまるある特定濃度で極大を示し、その濃度は η およびゲル化温度が極大となる濃度と一致した。また溶液が正の複屈折度を示す濃度範囲は、測定温度が高くなるほどせまくなり、80~90°C 以上では、溶液はついに正の複屈折度を示さなくなることも明らかにされた。これらの結果は、40~80% という濃度領域では、非イオン性界面活性剤の溶液構造が、濃度とともに液晶(I)から液晶(II)をへて、逆型ミセルへと移り変るという考えをもとにして種々考察された。またさらに、これらの実験結果から得られる状態図についても比較検討し、40~80% 水溶液がゲル化温度以下において形成する網目構造についても、若干の考察を行なった。

1 緒 言

著者らは既報において、ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル、その他の非イオン性界面活性剤を用い、5~40% の正常ミセル領域^{1,2)}および 70~90% の逆型ミセル領域³⁾における、濃厚水溶液の流動複屈折度ならびに粘度の濃度および温度変化をそれぞれ測定し、溶液構造との関係について種々考察した。そしてこれらの濃度領域における溶液構造についての状態図をつくり、これについてもそれぞれ検討を加えた。本報においては、これらの中間の 40~80% の濃度領域に着目し、同様に水溶液の流動複屈折度ならびに粘度の濃度および温度依存性を調べ、溶液構造との関係について種々考察した。また、このいわばミセルが正常型から逆型へと移行する中間の領域は、非イオン性界面活性剤の場合には、一般に水溶液がゲル状を示す領域でもあるので^{4,5)}、ゲル化温度をも測定して比較検討した。

2 実験試料および方法

前回に用いたもののうちから、ポリオキシエチレン(以下 POE

*1 本報を「繊維助剤のコロイド学的研究(第19報)」とする。

*2 Shigetaka KUROIWA, Hideomi MATSUDA, Katsutoshi MASADA, Atsushi KONDO 信州大学繊維学部：上田市常入。

1) 黒岩, 松田, 北沢, 工化, 70, 2103 (1967).

2) 黒岩, 松田, 北沢, 工化, 71, 636 (1968).

3) 黒岩, 松田, 北沢, 平野, 工化, 71, 1960 (1968).

4) 黒岩, 工化, 63, 1384 (1960).

5) 黒岩, 水野, 井出, 工化, 65, 2032 (1962).

と略記する)基の平均重合度 12 および 8.5 の 2 種のノニルフェニルエーテルをえらび、本実験の試料とした(以下これらをそれぞれ $C_{12}Ph$ 12 および $C_{8.5}Ph$ 8.5 と略記する)。これら試料の精製法、各濃度溶液の調製法、ならびに流動複屈折度および粘度の測定法は、既報^{1~3)}とまったく同様である。

ゲル化温度：上述したように、非イオン性界面活性剤の 40~80% 水溶液は、一般に低温ではゲル状であり、温度をあげると流動性を示すようになる。そこでここでは、ガラス管内に封入した少量のゲル状試料を、温度計とかきまぜ機をそなえた水槽中に入れ、約 30 分に 1°C の速さで温度をあげていき、試料が流動性を示しはじめる温度を測定してゲル化温度とした。なお濃度によってはゲル化温度が低く、室温ですでに流動性を有するものもある。このような場合には、試料を室温以下に冷却して一たんゲル状にし、同じようにしてゲル化温度を測定するようにした。それはその方が再現性のよい結果が得られるからである⁶⁾。

3 実験 結 果

本実験に用いた上記試料の 40~80% 水溶液は、温度が 50°C 以下になると、ゲル化またはクリーム状になるものが多いので、流動複屈折度および粘度の測定は 50°C 以上で行なった。図1および図2はそれぞれ $C_{12}Ph$ 12 および $C_{8.5}Ph$ 8.5 について、一定速度勾配($G=525 \text{ sec}^{-1}$)のもとで、60~90°C の各温度における流動複屈折度 Δn と濃度 C (重量%) との関係求めた結果である。これらの図をみてまず注目されることは、いずれの場合も、

6) 黒岩, 工化, 68, 2145 (1965).

図 1 $C_9Ph 12$ 水溶液の Δn と C (重量%) との関係
($G=525 \text{ sec}^{-1}$)

図 2 $C_9Ph 8.5$ 水溶液の Δn と C (重量%) との関係
($G=525 \text{ sec}^{-1}$)

Δn 対 C 曲線は極大を示し、しかもその極大点の濃度は、温度には無関係にそれぞれ一定 ($C_9Ph 12$ では 50%, $C_9Ph 8.5$ では 65%) であることである。また両者とも、温度が低いほど Δn の濃度変化が著しく、正の複屈折度を示す濃度範囲も大きい。換言すれば、 Δn が負から正に変わり再び負の値を示すようになる濃度範囲、図でいえば、 Δn 対 C 曲線が $\Delta n=0$ の横軸 (点線) を再び横切る濃度 (以下これを $C_{\Delta n=0}$ と記す) 間隔は、温度が高くなるほどせまくなり、 $C_9Ph 12$ では約 90°C 以上、 $C_9Ph 8.5$ では約 80°C 以上になると、ついに正の複屈折度を示さなくなることが明らかである。

図 3 は $C_9Ph 12$ の 40~80% 水溶液について、50~90°C の温度範囲にわたって、上と同様一定速度勾配 ($G=525 \text{ sec}^{-1}$) のもとで得た Δn の温度変化を示したものである。実験の結果によれば、 Δn の温度による変化は濃度が低いほど著しく、70% 以下では、はじめ正の複屈折度を示していたものが、温度の上昇とともに比較的急激に低下して、負の複屈折度を示すようになる。しかもこの複屈折度が正から負に変わる温度、すなわち図の曲線が点線 ($\Delta n=0$ 軸) を横切る温度 ($T_{\Delta n=0}$ と記す) は、ちょうど図 1 の Δn 対 C 曲線の極大点の濃度 (50%) を境にして、それまでは高温側へ移動し、濃度がそれ以上になると、逆に低温側へ移動するようになることがうかがえる (濃度 80% の場合の $T_{\Delta n=0}$ は、

図 3 $C_9Ph 12$ 水溶液の Δn と T (°C) との関係
($G=525 \text{ sec}^{-1}$)

曲線の外挿より 37°C 付近にあるものと思われる)。 $C_9Ph 8.5$ の場合も、これとまったく同様の結果が得られた (図は省略)。

つぎに、 $C_9Ph 12$ および $C_9Ph 8.5$ の 40~80% 水溶液の粘度 η と濃度 c との関係について、得られた結果をそれぞれ図 4 および図 5 に示す。実験は上記流動複屈折の場合と同様、60~90°C の各温度において、速度勾配一定 ($G=50 \text{ sec}^{-1}$) のもとで行なった

図 4 $C_9Ph 12$ 水溶液の η と C (重量%) との関係
($G=50 \text{ sec}^{-1}$)

図 5 $C_9Ph 8.5$ 水溶液の η と C (重量%) との関係
($G=50 \text{ sec}^{-1}$)

ものである。これらの結果をみると、 η の濃度変化はそれぞれ同じ試料について得た図 1 および図 2 の、 Δn の濃度変化にきわめてよく類似していることに気がつく。すなわち、 η 対 C 曲線はそれぞれ測定温度には関係なく一定濃度のところで極大を示し、その極大点の濃度はそれぞれ Δn 対 C 曲線の極大点の濃度ときわめてよく一致している。また測定温度が低いほど水溶液の粘度は大きく、したがって極大値も大きく、濃度変化も著しい。

4 考 察

著者らはさきに、数種の非イオン性界面活性剤を実験の試料とし、5~40% 水溶液の流動複屈折度 Δn ならびに粘度 η の、濃度および温度依存性を調べた。その結果、 Δn は濃度増大とともに負から正に変わり、 η もそれに応じて急激に増大することから、一般に非イオン性界面活性剤濃厚水溶液の構造には、負の複屈折度を示す液晶 (I) と、正の複屈折度を示す液晶 (II) とがあって、その間にはミセル間平衡が成立し、濃度の増大および温度の低下は、平衡を液晶 (II) の側に移動するものと推論した。また、70~90% 溶液について同様に行なった実験の結果では、 Δn は濃度の増大とともに著しく減少し、ついにある濃度で正から負に変わり、 η も比較的急激に低下することから、非イオン性界面活性剤の濃度が 80% をこえると、溶液構造は次第に複屈折度負の逆型ミセル構造へと移り変わるものと推論した。したがってこの考えによれば、本実験における 40~80% という濃度領域は、溶液構造が濃度とともに

液晶 (I) $\longrightarrow$ 液晶 (II) $\longrightarrow$ 逆型ミセル
 $\Delta n < 0$ $\Delta n > 0$ $\Delta n < 0$
 η 小 η 大 η 小

と推移する領域であるので、 Δn は濃度の増大につれて負から正に変わり、極大をへた後減少し、再び負の値を示すものと思われる。同様のことは η についてもいえる、その濃度変化には極大があらわれるはずである。

実験の結果は、図 1、図 2 および図 4、図 5 に示すように、いずれの場合も、 Δn および η 曲線は極大を有し、しかも両者の極大点の濃度はそれぞれきわめてよく一致している。このことは上の考えを実験的に裏付けるもので、極大点の濃度はそれぞれ、濃度の増大によって溶液内に逆型ミセルが形成されはじめる濃度とみることができよう。また図 1 および図 2 をみると、両者とも測定温度が高いほど、正の複屈折度を示す濃度範囲がせまくなり、 $C_{9}Ph\ 12$ の場合は約 90°C、 $C_{9}Ph\ 8.5$ の場合は約 80°C 以上で、溶液はついに正の複屈折度を示さなくなることがわかる。これは、温度の上昇は上記平衡を液晶 (II) より液晶 (I) の側に移動し、したがって温度が高いほど、液晶 (II) の共存量が少なくなることによるものである。そして温度がさらに高くなって、80 ないし 90°C 以上になると、溶液は液晶 (I) を主とする構造になってしまい、そのために正の複屈折度を示さなくなるものと考えられる。 Δn が温度の上昇につれて正の値を減少し、ある温度で負に変わるという図 3 の結果は、このことを支持している。ただし、これは界面活性剤によってきまるある特定濃度までのことであって、溶液の濃度が高くて、逆型ミセルを形成しうる濃度以上になると、今度は温度上昇は逆型ミセルの生成を促進（平衡を逆型ミセルの側に移動）するようになる。図 3 において、 $T_{\Delta n=0}$ が同一試料の Δn 曲線（図 1）、および η 曲線（図 4）の極大点の濃度（50%）

までは高温側へ移動し、それをこえると逆に低温側へ移動するようになるのはこのためである。

界面活性剤水溶液の液晶構造に、複屈折度正および負の 2 種があるという考えの根拠については、すでに既報^{1,2)} に述べたが、最近 Winsor ら^{7,8)} は、Aerosol OT と水系の層状液晶相 (G) がある濃度で光学的に性質を変化し、複屈折度が負から正に変わるという本実験と類似の現象を、層状液晶相の固有複屈折と形態複屈折の両方から説明しようとしている。非イオン性界面活性剤の場合、著者がいう液晶 (I) と液晶 (II) の構造とこれらの関係については、今後の研究にまたねばならないが、いずれにしても、 Δn 対 C 曲線または Δn 対 T 曲線から得られる $C_{\Delta n=0}$ または $T_{\Delta n=0}$ はそれぞれ、 Δn 負の構造と正の構造とが光学的に等量共存する濃度または温度とみなすことができる。そこで前回と同様、これを利用してそれぞれ 40~80% 溶液の状態図をつくると、 $C_{9}Ph\ 12$ については図 6 を、 $C_{9}Ph\ 8.5$ については図 7 をうる。図の AB および CD はそれぞれ曇点および $C_{\Delta n=0}$ （または $T_{\Delta n=0}$ ）曲線であり、EF は各試料の各濃度溶液について求めたゲル化温

図 6 $C_{9}Ph\ 12$ 水溶液の状態図

図 7 $C_{9}Ph\ 8.5$ 水溶液の状態図

- 7) J. Rogers, P. A. Winsor, *Nature*, 216, 477 (1967).
- 8) J. Rogers, P. A. Winsor, *J. Colloid and Interface Sci.*, 30, 247 (1969).

度曲線である。またこれらの曲線でかこまれた領域の溶液の構造は、それぞれ図に記したとおりである。

これらの状態図をみると、 $C_{dn=0}$ (または $T_{dn=0}$) 曲線およびゲル化温度曲線はともに極大を有し、その極大点の濃度はそれぞれ同一試料の Δn 対 C 曲線、および η 対 C 曲線の極大点の濃度ときわめてよく一致している。この濃度はそれぞれ、溶液構造が逆型ミセル構造へと移り変りはじめる濃度(図には点線で示した)であることは前述したとおりである。またこのゲル化温度曲線 EF の下の領域は、いうまでもなく溶液がゲル化する領域で、それは溶液の構造が網目構造を主とすることにもとづくものである。ところで非イオン性界面活性剤の POE 基が、温度の上昇によって脱水和される性質があることはすでに周知のとおりである。一方、本実験によると、溶液はゲル化温度以上で流動性を示しはじめ、同時に正の流動複屈折度を示すようになる。したがってこれらのことを考え合えると、ゲル化温度以下において形成される網目構

造は、おそらく液晶(II)が構成単位となり、その外側に出ていゝる POE 基が、水を媒介として互に結合することによって形成されるものと推察される。図 6 と図 7 を比較すると、POE 基の重合度の大きな $C_9Ph 12$ の方が、 $C_9Ph 8.5$ よりゲル化温度が総体的に高く、網目構造の温度領域がひろいのに対し、溶液構造が逆型ミセル構造へと移り変りはじめる濃度、すなわち EF 曲線の極大点の濃度(点線)は、逆に $C_9Ph 12$ の方が低い。これは POE 基の重合度の大きなもののほど、溶液濃度増大による網目構造の形成、そしてさらには逆型ミセル側への構造の推移の傾向が大なることを意味するもので、著者らの既報^{4,5)}の結果ともよく一致している。

(1970 年 4 月、日本化学会第 23 年会講演)

試料を提供して頂いたミヨシ油脂株式会社研究部の方々に感謝の意を表する。

ポリシロキサン系非イオン活性剤の構造と界面活性の関係^{*1}

(昭和 44 年 12 月 20 日 受理)

牧 宏 久・堀 口 恭 伸・小 森 三 郎^{*2}

次のような疎水基が直鎖(L)、二鎖(S)、三鎖(T)型のジメチルシロキサン系非イオン活性剤を合成し、構造と界面活性の関係について検討した。

表面張力低下能は(L)、(S)、(T)の間で大差なく、20~21 dyne/cm であった。また表面張力濃度曲線より、CMC における分子当りの占有面積を Gibbs の吸着式を応用して求めた。占有面積の値より(L)型のは、ポリシロキサンの水和性により鎖の軸を横にして水表面に吸着し、親水基であるポリエーテル鎖は水中にもぐったような配向が考えられ、(S)型のは(L)型のものに近いが、疎水基の中央部で水中に少しもぐったような配向であると考えられる。(T)型のは三方に疎水基が延び、かなり占有面積が大きい。

1 緒 言

有機ケイ素を含む非イオン界面活性剤については、著者らは前報¹⁾でポリジメチルシロキサン(1)、ポリジメチルポリシルメチレン(2)、およびポリジメチルシラン系非イオン活性剤(3)を

$$\begin{array}{l} (\text{CH}_3)_3\text{Si}[\text{OSi}(\text{CH}_3)_2]_n(\text{CH}_2)_3\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_m\text{H} \quad (1) \\ (\text{CH}_3)_3\text{Si}[\text{CH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)]_n(\text{CH}_2)_3\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_m\text{H} \quad (2) \\ (\text{CH}_3)_3\text{Si}[\text{Si}(\text{CH}_3)_2]_n(\text{CH}_2)_3\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_m\text{H} \quad (3) \end{array}$$

合成し、ポリシルメチレン系およびポリシラン系活性剤では、シル

メチレン鎖長²⁾、シラン鎖長を延ばしていても表面張力低下能はあまり変化せず、炭化水素疎水基の一部をメチルシリル基で置換した^{3,4)}非イオン活性剤にはほぼ等しいか、あるいはやや悪い結果を得た⁵⁾。一方、ジメチルポリシロキサンを含む活性剤では、カチオン活性剤⁶⁾および非イオン活性剤³⁾はともに末端トリメチルシリル置換よりも表面張力低下能は優れていることがわかった⁵⁾。

また、Kanner ら⁷⁾は直鎖状メチルポリシロキサン-オキシアル

*1 本報を「含有機金属界面活性剤の合成と性質(第5報)」とする。

*2 Hirohisa MAKI, Yasunobu HORIGUCHI, Saburo KOMORI
大阪大学工学部応用化学教室：吹田市市田上。

1) 牧, 佐伯, 池田, 小森, 日本化学会第 22 年会東京(1969)。

2) 牧, 村上, 池田, 小森, 工化, 71, 1679 (1968)。

3) 牧, 村上, 池田, 小森, 工化, 71, 1675 (1968)。

4) 桑村, 安藤, 亀山, 日化第 21 年会, 大阪 (1968)。

5) 牧, 小森, 表面, 7, 688 (1969)。

6) 牧, 小松, 小森, 工化, 70, 1771 (1967)。

7) B. Kanner, W. G. Reid, I. H. Petersen, *Ind. & Eng. Chem. Prod. Res. & Dev.* 6, 88 (1967)。