テルペン類の表面張力に関する研究*

正 会 員   藤 井 雄 二 郎**

On the Surface Tension of Aqueous Terpene Solutions

Yujiro FUJII

The surface tension of aqueous terpene solutions was measured by the maximum bubble pressure method. The results obtained were as follows:

(1) The surface tension of aqueous terpene solutions was varied by Szyszkowski's equation and the constants in the equation were determined.

(2) The decrease in surface tension of aliphatic terpenes was greater than that of monocyclic or bicyclic terpenes.

(3) Providing that the surface tension of the component aqueous solution varies in accordance with Szyszkowski's equation and that there are no mutual interferences among the components of the mixture, the theoretical expression of the relationship between the surface tension of the mixed solution and the concentration of the solute was proposed as follows:

$$\gamma = \gamma_0 \Pi \left\{ 1 - C_i \log \left(1 + \frac{c_i}{a_i} \right) \right\}$$

where γ_0 and γ denote the surface tension of water and of the mixed solution, c_i is the concentration of the solute, and C_i and a_i are constants found in Szyszkowski's equation.

(4) It was shown that the surface tension measured on the mixture of the terpene solutions was in satisfactory agreement with that calculated from the above equation.

1. 緒 言

浮選に使われる起泡剤はシネオール系、テルピネオール系、高級アルコール系およびその他に分類できる。実際に使用されている起泡剤のうち、パインオイル、ユーカリプタス油などの植物精油はテルピネオールまたはシネオールを主成分とし、他のテルペン類をも含むものである。

起泡性に関して、従来、純粋な液体は起泡せず、気・液界面に吸着が起る溶液のみが起泡すると言われ、また溶液の表面張力は起泡に対する重要な因子であるが、表面張力だけでは解決できない¹⁾と言われている。いずれにしても起泡性に対して溶液の表面張力の変化が大切な因子となつていると考えられるから、実際に使用されているような混合成分の起泡剤を添加したとき、その溶液の表面張力がいかなる意味をもつものかを知るため、比較的純粋と思われるテルペン類について、それらの溶液の表面張力および混合溶液の表面張力を最大泡圧法によつて測定した。

2. 試 料

テルペン類は半環テルペン、双環テルペンおよび鎖状テルペンに分類できるが、それらのうち、使用した試料の構造式を第1表～第3表に示す。また、溶液の溶媒として蒸留水またはイオン交換樹脂によつて得た純水を使用した²⁾が、表面張力の測定値に対して、両者には何ら差がなかった。

3. 装置および測定方法

表面張力の測定にはJäger²⁾の行つた最大泡圧法を、できるだけ簡単に改良したものを用い、その装置を第1図に示す。表面張力は正確には、そのものの蒸気との表面張力を測定しなければならないが、空気に対する表面張力と大差がないので、簡単にするため空気に対する表面張力を測定した。

第1図において、まず、空気吹込装置Aにより空気溜めBへ空気を圧縮する。50cc ピーカーCに入れた被検溶液Dへ、懸垂させてあるガラス毛细管Eの下端から、気泡が30～60secに1回出るよう、コックF,Gを調節する。そのときの最大泡圧を圧力計Hで読みとつた。こ

* 昭和30年2月28日受理

** 山口大学助教授、鉱山学教室

第1表 半環テルペン試料

不飽和炭化水素	アルコール、フェノール	フェノールエーテル	エーテル	オキシド
リセネン ジベンテン	α-テルピネン	α-テルピネン ネオール	オイゲノール	アネトール シネオール サフロール
<chem>CC1=CC=CC=C1</chem>	<chem>CC1=CC=CC=C1</chem>	<chem>CC1=CC=CC=C1</chem>	<chem>CC1=CC=CC=C1</chem>	<chem>CC1=CC=CC=C1</chem>
<chem>CC1=CC=CC=C1</chem>	<chem>CC1=CC=CC=C1</chem>	<chem>CC1=CC=CC=C1</chem>	<chem>CC1=CC=CC=C1</chem>	<chem>CC1=CC=CC=C1</chem>
<chem>CC1=CC=CC=C1</chem>	<chem>CC1=CC=CC=C1</chem>	<chem>CC1=CC=CC=C1</chem>	<chem>CC1=CC=CC=C1</chem>	<chem>CC1=CC=CC=C1</chem>
<chem>CC1=CC=CC=C1</chem>	<chem>CC1=CC=CC=C1</chem>	<chem>CC1=CC=CC=C1</chem>	<chem>CC1=CC=CC=C1</chem>	<chem>CC1=CC=CC=C1</chem>
<chem>CC1=CC=CC=C1</chem>	<chem>CC1=CC=CC=C1</chem>	<chem>CC1=CC=CC=C1</chem>	<chem>CC1=CC=CC=C1</chem>	<chem>CC1=CC=CC=C1</chem>
<chem>CC1=CC=CC=C1</chem>	<chem>CC1=CC=CC=C1</chem>	<chem>CC1=CC=CC=C1</chem>	<chem>CC1=CC=CC=C1</chem>	<chem>CC1=CC=CC=C1</chem>
<chem>CC1=CC=CC=C1</chem>	<chem>CC1=CC=CC=C1</chem>	<chem>CC1=CC=CC=C1</chem>	<chem>CC1=CC=CC=C1</chem>	<chem>CC1=CC=CC=C1</chem>
<chem>CC1=CC=CC=C1</chem>	<chem>CC1=CC=CC=C1</chem>	<chem>CC1=CC=CC=C1</chem>	<chem>CC1=CC=CC=C1</chem>	<chem>CC1=CC=CC=C1</chem>
<chem>CC1=CC=CC=C1</chem>	<chem>CC1=CC=CC=C1</chem>	<chem>CC1=CC=CC=C1</chem>	<chem>CC1=CC=CC=C1</chem>	<chem>CC1=CC=CC=C1</chem>

第2表 双環テルペン試料

不飽和炭化水素	フェノール	ケトン	フェンチオン
α-ビネン	ボルネオール	樟脳	フェンチオン
<chem>CC1=CC=CC=C1</chem>	<chem>CC1=CC=CC=C1</chem>	<chem>CC1=CC=CC=C1</chem>	<chem>CC1=CC=CC=C1</chem>
<chem>CC1=CC=CC=C1</chem>	<chem>CC1=CC=CC=C1</chem>	<chem>CC1=CC=CC=C1</chem>	<chem>CC1=CC=CC=C1</chem>
<chem>CC1=CC=CC=C1</chem>	<chem>CC1=CC=CC=C1</chem>	<chem>CC1=CC=CC=C1</chem>	<chem>CC1=CC=CC=C1</chem>
<chem>CC1=CC=CC=C1</chem>	<chem>CC1=CC=CC=C1</chem>	<chem>CC1=CC=CC=C1</chem>	<chem>CC1=CC=CC=C1</chem>
<chem>CC1=CC=CC=C1</chem>	<chem>CC1=CC=CC=C1</chem>	<chem>CC1=CC=CC=C1</chem>	<chem>CC1=CC=CC=C1</chem>
<chem>CC1=CC=CC=C1</chem>	<chem>CC1=CC=CC=C1</chem>	<chem>CC1=CC=CC=C1</chem>	<chem>CC1=CC=CC=C1</chem>
<chem>CC1=CC=CC=C1</chem>	<chem>CC1=CC=CC=C1</chem>	<chem>CC1=CC=CC=C1</chem>	<chem>CC1=CC=CC=C1</chem>
<chem>CC1=CC=CC=C1</chem>	<chem>CC1=CC=CC=C1</chem>	<chem>CC1=CC=CC=C1</chem>	<chem>CC1=CC=CC=C1</chem>
<chem>CC1=CC=CC=C1</chem>	<chem>CC1=CC=CC=C1</chem>	<chem>CC1=CC=CC=C1</chem>	<chem>CC1=CC=CC=C1</chem>

第3表 鎖状テルペン試料

アルコール	アルデヒド
グラニオール	α-シトラール
<chem>CC1=CC=CC=C1</chem>	<chem>CC1=CC=CC=C1</chem>
<chem>CC1=CC=CC=C1</chem>	<chem>CC1=CC=CC=C1</chem>
<chem>CC1=CC=CC=C1</chem>	<chem>CC1=CC=CC=C1</chem>
<chem>CC1=CC=CC=C1</chem>	<chem>CC1=CC=CC=C1</chem>
<chem>CC1=CC=CC=C1</chem>	<chem>CC1=CC=CC=C1</chem>
<chem>CC1=CC=CC=C1</chem>	<chem>CC1=CC=CC=C1</chem>
<chem>CC1=CC=CC=C1</chem>	<chem>CC1=CC=CC=C1</chem>
<chem>CC1=CC=CC=C1</chem>	<chem>CC1=CC=CC=C1</chem>
<chem>CC1=CC=CC=C1</chem>	<chem>CC1=CC=CC=C1</chem>
<chem>CC1=CC=CC=C1</chem>	<chem>CC1=CC=CC=C1</chem>

第1図 表面張力測定装置

の圧力計の目盛から直ちに溶液の表面張力を知るために、ベンゼン ($28.22 \pm 0.05 \text{ dyne/cm, } 25^\circ\text{C}$) と水 ($71.97 \pm 0.05 \text{ dyne/cm, } 25^\circ\text{C}$) の標準物質で2点を決め、目盛を補

正した。この実験における表面張力の値は、この2点の範囲外へ出るものはなかった。

毛細管の先端と被検溶液の表面との距離を一定に保たなければならないが、それには毛細管の先端を溶液の表面に接しさせた後、マイクロ・ピエゾメーターを使用して、さらに一定量添加することによって、毛細管の浸漬する深さを常に5mmになるようにした。

被検溶液と圧力計の温度を一定に保つため前者には約 13.6°C 、後者には約 11.4°C の恒温槽 I および J を使用し、 25°C に保った。また、装置各部分を真空用ゴム管で連結し、気密を保つために、コロジオンを使用した。

被検水溶液は所要の濃度に調製し、よく振盪し混合、溶解させ、一夜放置したのち、均一な溶液となつて溶解するか、不溶解の溶質が残つて2相をなすか、または白濁しエマルジョンになるかを肉眼で観察した。後の実験結果の項にある第1図～第3図においては、均一な溶液と思われる部分を実線で結んだが、圧力計の読みとりも安定であつた。しかし2相をなす溶解度以上の場合は、圧力計の読みが不安定で、一定値を示さず、また比較的、安定なエマルジョンになる場合を点線で示した。したがつて、たとえば、オイゲノール溶液のとき、 0.25 g/l まで実線で示してあるが、水に対する溶解度は $0.25 \sim 0.5 \text{ g/l}$ の範囲内にあると思われる。

4. 実験結果と考察

4.1 テルペン類水溶液の表面張力

単環テルペン水溶液の表面張力の測定結果を第2図に示す。それらのうち、たとえばパインオイルの主成分をなす α-テルピネンについて見ると、濃度の小さいところでは、表面張力の低下はその濃度に比例し、濃度の大きいところでは、濃度の対数に比例している。これらの表面張力の濃度に対する変化は Szyszkowski⁵⁾ によつて実験的に求められている。すなわち

$$\gamma_0 - \gamma = C \gamma_0 \log_{10} \left(1 + \frac{c}{a} \right)$$

ここに γ および γ_0 は溶液および水の表面張力、 c は濃

第2図 単環テルペン水溶液の表面張力

度、 O と a は溶質によって決まる定数である。この式はまた和田によって理論的にGibbsの吸着式から誘導されており、かなり広い濃度の範囲にわたって測定値とよく一致することも見出されている。それぞれの溶質について、最小二乗法を適用して求めた O および a の値を第4表に示した。

第4表 Szyszkowski 式の定数

単環テルペン	a	C	C/a
テルピネン	2.05	1.06	0.516
ジヒドロテルピネオール	2.04	2.92	1.43
メントール	2.01	7.02	3.49
α -テルピネオール	0.668	0.913	1.37
オイゲノール	2.00	1.89	0.947
アネトール	2.00	0.782	0.391
シネオール	0.911	0.204	0.224

第3図 双環テルペン水溶液の表面張力

双環テルペン水溶液の表面張力を第3図に示す。樟脳を除けばいずれも、先のテルピネオールより、表面張力の低下が小さい。これに反して第4図に示した鎖状テルペン水溶液の表面張力の低下はいずれもかなり大きかった。

一方、浮選において使用される起泡剤の添加量は100~200g/t程度であるから、仮に鉱液濃度25%とすれば、水溶液濃度として0.033~0.066g/lとなり、先の表面張力対濃度曲線において、表面張力が濃度にほぼ比例して低下する範囲に相当することがわかる。したがってSzyszkowskiの式を展開すると

$$\gamma = \gamma_0 \left\{ \frac{c}{a} - \frac{1}{2} \left(\frac{c}{a} \right)^2 + \dots \right\}$$

第4図 鎖状テルペン水溶液の表面張力

となり2乗項以下を省略すると

$$\gamma = \frac{C}{a} \gamma_0 c$$

となる。この C/a はいわゆる界面活性剤の表面活性度を表す係数で第4表にあわせて示した。

4.2 混合水溶液の表面張力

2種あるいはそれ以上の溶質を含む溶液の表面張力について考察してみる。

いま、溶質1および2について、各水溶液の表面張力の変化が、先のSzyszkowskiの式に従い、その式中の定数 C 、 a と濃度 c がそれぞれ C_1 、 a_1 と c_1 および C_2 、 a_2 と c_2 であるとする。

溶質1のみを c_1 含む水溶液の表面張力 γ_1 は

$$\gamma_1 = \gamma_0 \left\{ 1 - C_1 \log \left(1 + \frac{c_1}{a_1} \right) \right\} \quad \dots\dots\dots (1)$$

で与えられる。

この表面張力 γ_1 の水溶液を溶媒と考え、さらに、溶質2が c_2 溶解したときの表面張力 γ は

$$\gamma = \gamma_1 \left\{ 1 - C_2 \log \left(1 + \frac{c_2}{a_2} \right) \right\} \quad \dots\dots\dots (2)$$

となるから(2)式の γ_1 に(1)式の値を入れると

$$\gamma = \gamma_0 \left\{ 1 - C_1 \log \left(1 + \frac{c_1}{a_1} \right) \right\} \left\{ 1 - C_2 \log \left(1 + \frac{c_2}{a_2} \right) \right\} \quad (3)$$

となる。

同様な考えを進めると、一般に、溶質1, 2, ..., n なる n 種類の溶質を同時に含む混合水溶液の表面張力 γ は次式のようになる。

$$\gamma = \gamma_0 \left\{ 1 - C_1 \log \left(1 + \frac{c_1}{a_1} \right) \right\} \left\{ 1 - C_2 \log \left(1 + \frac{c_2}{a_2} \right) \right\} \dots\dots\dots \left\{ 1 - C_n \log \left(1 + \frac{c_n}{a_n} \right) \right\} = \gamma_0 \prod_i \left\{ 1 - C_i \log \left(1 + \frac{c_i}{a_i} \right) \right\} \quad \dots\dots\dots (4)$$

すなわち、Szyszkowskiの式を組み合わせることによって混合水溶液の表面張力を求める式が得られる。

ここに、(4)式が成り立つことを導いたが、いずれも溶質間に相互作用が起らないことが前提で、たとえば分

子化合物の生成，あるいは化学反応などが起こるときには，成立しないだろうと思われる。

4.3 テルペン類混合水溶液の表面張力

さきの(3)式が成り立つかどうかを見るため，溶質1としてテルピネオールを採り，溶質2としてテルピノレン，ジヒドロテルピネオール，メントール，オイゲノール，アネトール，シネオール，ボルネオール，樟脳，フェンチオンをそれぞれ採った2成分の場合の混合水溶液の表面張力を測定した結果を第5図と第6図に示す。各図中に溶質1と2の合計濃度を示した。各図における点は実測値を示し，点線は(3)式によって求めた計算値である。実測値と計算値はいずれもよく一致し(3)式の関係を満足している。溶質1と2の水溶液の表面張力の差が小さいとき，混合水溶液の表面張力は混合率にほぼ比例し，直線的に変化するが，たとえばテルピネオールとシネオールの場合のように両者の水溶液の表面張力にかなりの差があるとき，混合水溶液の表面張力は単にそれ

第5図 α -テルピネオールと単環テルペン混合水溶液の表面張力

第6図 α -テルピネオールと双環テルペン混合水溶液の表面張力

第7図
3成分の
混合水溶液

第8図
 α -テルピ
ネオール・シネ
オール・シトロネ
ロール混合水溶液
の表面張力

らの混合率に比例して変化するのではなくて，それよりやや低い値になることがわかる。

同様に(4)式の $n=3$ の場合を検定するため，溶質1，2および3としてテルピネオール，シネオールおよびシトロネオールを採ったとき，第7図のAB，ACおよびADの各断面における表面張力の変化を第8図に示した。この場合も実測値は計算値とよく一致し，(4)式の関係が成り立っていることがわかる。

以上の表面張力の測定結果から，調べた範囲の組み合わせでは溶質間に相互作用がないだろうと考えられる。

4.4 単環テルペンの溶解度と化学構造

水に対する溶解度は極性基の種類とその位置，非極性基中の不飽和二重結合の数などによって変ると考えられるが，単環テルペンについてまとめた第5表について考察する。ここに示した溶解度は先に記したように，概略値であり，正確な溶解度は別に測定しなければならないから，定性的な傾向をうかがうことにした。

(1) リモネン，ジペンテン，テルピノレンはいずれも不飽和炭化水素で二重結合を2個持つが，極性基を持

第5表 単環テルペンの溶解度

単環テルペン	極性基	二重結合の数	溶解度 (g/D)
リモネン	ナシ	2	0.05 ~ 0.075
ジペンテン	ナシ	2	0.01 ~ 0.025
テルピノレン	ナシ	2	0.05 ~ 0.075
ジヒドロテルピネオール	-OH	0	0.1 ~ 0.25
メントール	-OH	0	0.01 ~ 0.025
α -テルピネオール	-OH	1	>1.0
オイゲノール	-OH	4	0.25 ~ 0.5
アネトール	-O-	4	0.025 ~ 0.05
シネオール	-O-	0	0.75 ~ 1.0
サフロール	-O-	4	<0.01

たないため、溶解度が比較的小さい。

(2) テルピネオールとジヒドロテルピネオールはともに水酸基の位置が同じであるが、二重結合を1個持つテルピネオールの溶解度は、持たないジヒドロテルピネオールより大きい。

(3) ジヒドロテルピネオールとメントールはともに飽和した非極性基を持ち、水酸基の数も1個であるから、水酸基の付く位置による違いがうかがわれる。すなわち側鎖のC8の位置へ水酸基の入ったジヒドロテルピネオールの溶解度は、ベンゼン核のC3の位置へ水酸基の入ったメントールの溶解度より大きい。

(4) ケトン基と二重結合4個を持つアネトールの溶解度は比較的小さく、水酸基と二重結合1個を持つテルピネオールよりはるかに小さいから、極性基の影響が、非極性基中の二重結合の数より大きいことがうかがわれる。

(5) オイゲノールは水酸基とケトン基、サフロールはケトン基を2個、ともに極性基を2個持ち二重結合4個であるが、水酸基1個と二重結合を1個持つテルピネオールの溶解度より小さいから、極性基の数は2個よりむしろ1個の方の溶解度が大きい。

以上の関係から、極性基として水酸基を持つものはケトン基を持つものより溶解度が大きく、非極性基中の不飽和と二重結合は弱い溶解性を持ち、二重結合の数が多いほど溶解度を増す。しかし、この二重結合の溶解度に及ぼす影響は弱いもので、極性基中の比較的影響の弱いケトン基にも及ばないということがうかがわれる。

5. 総 括

テルペン類水溶液の表面張力を最大泡圧法によって、

測定し、次のおもなことが分かった。

(1) テルペン類水溶液の濃度に対する表面張力の変化は Szyszkowski の式に従い、式中の定数をそれぞれ決定した。

(2) 単環テルペン、双環テルペンに比べて、鎖状テルペンの表面張力の低下は大きい。

(3) 各成分水溶液の表面張力が Szyszkowski の式にしたがって変化し、それらの混合成分間に相互作用がないとき、混合水溶液の表面張力 γ は次の一般式で示されることを導き出した。

$$\gamma = \gamma_0 \prod_i \left\{ 1 - C_i \log \left(1 + \frac{c_i}{a_i} \right) \right\}$$

ここに γ_0 は水の表面張力、 c_i は濃度、 C_i および a_i は定数。

(4) テルペン類混合水溶液の表面張力を測定し、 $i=2$ または $i=3$ の場合について、上式の関係がよく満足されることを示した。

附記 この研究を行なうに当り、終始ご指導を賜った京都大学工学部長岡田辰三教授、同工業化学教室吉沢四郎助教授に謹んで感謝します。また同教室渡辺信淳助手並びに山口大学工学部城温三教授の有益なご助言に対しても感謝します。

参 考 文 献

- 1) 佐々木恒孝：泡沫現象；化学実験学，第1部，第4巻，物理化学Ⅲ，昭和17年，p. 196.
- 2) Jäger：Z. anorg. u. allg. Chem. 101, 1914 p. 1.
- 3) International Critical Tables, VI, 1928 p. 447, 454.
- 4) 漆原義之：融点，沸点，溶解度，比重；化学実験学，第3巻，物理恒数測定法 p. 57.
- 5) N.K. Adam：The Physics and Chemistry of Surfaces, 1938, p. 116.
- 6) 和田正美：日本鉱業会誌 59, 1943, p. 681.

(6頁より続く)

☆原子力調査団報告書提出

藤岡由夫博士を団長とする海外原子力調査団は3ヵ月にわたる海外15ヵ国の視察結果を5月6日石橋通産大臣に報告した。報告書はわが国で建設すべき原子炉，原子力開発体制，放射線に対する安全保持の問題，原子力技術者の養成ならびに一般啓蒙の項目にわたるもので詳細な技術的報告を抜きにした結論だけで、全部の報告書は6月始めまでに纏められることになっている。今回の報告では第1次目標として従来計

画していたものより出力の大きい1万kW程度の天然ウラン重水型実験原子炉を作ること。米国からの濃縮ウランを受入れ1号炉の補助にした方がよい。原子力開発管理推進のための国家機関，原子力開発実施機関を早急に設けること。専門家養成のため海外へ留学生派遣と国内でも養成機関を作ること。正しい原子力に関する認識を国民に衆知させること。ウラン鉱の組織的探査に力を入れ、貧鉱や複雑鉱の選鉱製錬の研究を進めることなどを述べている。

(N生)

(20頁より続く)

日本鉱業協会誌

Vol. 8

・フランスの鉱床補償積立金制度について(田村茂利)・鉱産資源の開発と鉄道輸送(桑原弥寿雄)・「捨石鉱さいたい積場建設基準」について(吉村義二)・日本の金鉱業はどうなる(斎藤平吉)・貴金属特別会計について(金属課)・事務面から見たアメリカおよびカナダの会社の経営(2)(中井正彦)