総 説

界面活性剤の分散作用と凝集作用 UCC 661.18-1:541.18.04/.05

Dispersing and coagulating action of surfactants

後 藤 廉 平*
GOTOH Rempei

I. 界面活性剤の分子構造による分類と 一般的性質

界面活性物質 (surface active substance) というのは水あるいは有機溶媒中にとけて、気-液、液-液、固-液等の界面の性質に著しい変化を起こす物質を指し、このような性質を界面活性 (surface activity) という。このような性質を持つ物質の中で工業的に生産され実用に供されるものを特に界面活性剤 (surface active agent) という。この種の物質の中には洗浄作用を持つものが多いので、洗剤 (detergent) と総称される場合もある。界面活性剤の中で最も古くから知られているのはいわゆる石けんで、これは脂肪酸のナトリウム塩 ($\text{CH}_3\text{CH}_2\cdots\text{CH}_2\text{COONa}$) で炭素数は 16 あるいは 18 程度のものが多い。そしてこのような分子がある程度水にとけて界面活性を呈する根本的理由としては、長鎖炭化水素原子団 ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\cdots$) は無極性 (non-polar) で有機溶媒にはとけるが水にとけにくい (親油性あるいは疎水性: lipophilic or hydrophobic) のに対して、カルボン酸塩 ($-\text{COO}^-\text{Na}^+$) の部分は極性 (polar) であり、水にとけ (親水性: hydrophilic) かつ電離性を持っているという分子構造に基づくものであると考えられている。

これを一般的にいい換えると、“界面活性は親油基 (無極性基) と親水基 (極性基) とからなる有機化合物に現われる”ということになる。ただしこの場合、親油基の

炭素数が小さく (C_8 以下) になると水に対する溶解度は増すが界面活性が減少するという事実には注意せねばならない。

現在市場に現われている界面活性剤の種類はきわめて多種多様であるが、いずれも上の原理に基づいて合成されたものが多く、親油基と親水基の結合体に外ならない。この際よく用いられる要素を表-1 に示す。

表-1 からわかるように、親油基としては主として、炭化水素あるいはフッ化炭素系の原子団が用いられ、親水基には必ず O, S, N, P あるいはハロゲン原子など週期率表の中央より右に属する原子 (電気的陰性原子) が含まれていることがわかる。こうして得られる界面活性剤が水にとけたときの電離性によって、(1) アニオン性、(2) カチオン性、(3) 両性、および (4) 非イオン性などに分類される (表-2)。なお最近にはポリビニル系高分子に極性基の枝を添加したり、ポリプロピレンオキサイドを親油基とするもの、その他の高分子性界面活性剤 (poly soap) が合成されてその特殊な性質が研究されている。

要するに界面活性に関する科学技術は石けんから出発したものであるがその物理化学的性質の研究が進むにつれて、考え方も次第に拡大され、現在においては極性有機化合物はほとんど大部分界面活性物質と考えてよいほど広い意義を有するに至り、その用途もきわめて広くなりつつあるようである。

表-1 界面活性剤の親油基と親水基

親油基	弱親水性	親水基	強親水基 (電離基)
$-\text{C}_n\text{H}_{2n+1} (n > 10)$ $-\text{C}_6\text{H}_5$ $-\text{[CH}_2\cdot\text{CH(CH}_3\text{)}\cdot\text{O]}$ $-\text{C}_n\text{F}_{2n+1}$	$-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})-$ $-\text{C}_6\text{H}_4\text{OCH}_3$ $-\text{COOCH}_3$ $-\text{CS}$ $-\text{CSSH}$	$-\text{OH}$ $-\text{COOH}$ $-\text{CN}$ $-\text{NHCONH}_2$	$-\text{COO}^-\text{Na}^+$ $-\text{SO}_3^-\text{Na}^+$ $-\text{COSO}_3^-\text{Na}^+$ $\equiv\text{N}^+\text{Br}^-$ (カチオン性) $\equiv\text{P}^+\text{Br}^-$

昭 37.7.4 受理 * 京都大学化学研究所

表-4 界面活性剤の懸垂効果 (25~26°C)

活 性 剤	二酸化マンガ (mg/100ml) カーボンブラック						
	活 性 剤 濃 度 (%)						
	0.4	0.2	0.1	0.05	0.4	0.2	0.1
Na-oleate	182	178	167	162	305	175	27
Na-lauryl sulfate	173	169	161	77	285	63	63
Na-resinate	45	25	25	19	193	283	250
Na-dodecyl benzene sulfonate	171	173	163	162	300	220	86
Na-dibutyl sulfosuccinate	0	0	0	0			
Na-diamyl sulfosuccinate	0	0	0	0			
Na-dihexyl sulfosuccinate	22	23	24	18			
Na-dioctyl sulfosuccinate	160	174	170	122	410	265	100
Polyethylene glycol (400) monolaurate	0	0	0	0	508	100	71
Polyethylene glycol oleate	0	0	0	0	139	86	102
Fatty amide condensation product	161	174	167	165	102	21	33

著しく増大する。pHの影響は一般に余り大きくないが、カーボンブラックのサスペンションにおいて、アルカリ側 (pH: 12) でかなり分散効果が增大している。温度の影響は 25°C の付近では大差がない。

(2) 界面活性剤による染料の分散と凝集

染料には可溶性のものと難溶性のものとがあるが、界面活性剤の分散作用は可溶性染料の凝結したものや難溶性染料に対して現われる。以下に染料と界面活性剤との相互作用について述べる。

i) 可溶性染料と界面活性剤

目黒および近藤²⁾は陽性ゾル (酸化鉄ゾル) にアニオン活性剤 (ドデシル硫酸ナトリウム: SDS) を加えるとその濃度が低い場合に凝結沈殿が起こり、活性剤の濃度を増すとまた分散することを認め、これを図-1 に示すような機構を仮定して説明している。すなわち、陽性ゾルに対して最初反対電荷を持つアニオン活性剤分子の極性基が結合して電荷の中和を行なうと同時に、その外側を疎水基で被覆してしまうために凝結が起こるが、さらに活性剤の過剰 (もしくは他のカチオンまたは非イオン活性剤) を加えると、今度は極性基を外に向けた第二段の吸着が起こるために再び凝結ゾルが分散されるというのである。

この種の現象は陰性ゾル (硫化砒素ゾル) に対して、カチオン活性剤 (ドデシル臭化ピリジニウム: DPB) を加えた時にも認められる³⁾。

目黒⁴⁾は陽性ゾルの代りにカチオン性 (マラカイトグリーンシュウ酸塩) またはアニオン性 (エオシン) 染料を用いて、これに反対電荷を持つ活性剤を加えて上と全く同種の現象の起こることを認めた。

図-1 陽性ゾルの界面活性剤による凝結と分散 (目黒, 近藤)

表-5 および表-6 はその実験結果の一部を示すものでいづれも、染料の凝結に対して、活性剤の沈殿領域と分散領域とがあることがわかった。

表-5 マラカイトグリーンシュウ酸塩の SDS による沈殿の再分類 (目黒) 染料濃度: 2 ミリモル

SDS 濃度 m mol/l	1	2	3	4	5
分散状態	48時間後 一部沈殿	24時間後 沈殿	24時間後 沈殿	分散	分散

表-6 エオシンの DPB による沈殿領域 (目黒)

エオシン濃度 m mol/l	沈 殿 領 域 DPB の濃度 m mol/l
0.1	0.2~2
0.5	0.2~3
1	0.2~5
2	0.3~10

なお上記染料の凝結体が再分散を起こすに必要な活性剤の濃度限界(分散値)は染料の初濃度に比例することから、染料を再分散させるに要する活性剤分子の割合は、染料分子の大体5倍になることが示されたことは面白いことである。

図-2は目黒および近藤⁵⁾の実験結果で Rhodamine 6G (0.6mM/l) にアニオン活性剤アルキル硫酸ナトリウムを加えた場合、ある濃度範囲で凝集沈殿を起こし、さらに過剰の活性剤によって再び分散することが示されている。そしてこの沈殿領域は活性剤の親油基すなわちアルキルの長さとともに狭くなっている。これはいい換えると、一旦沈殿したものを再分散させるに要する活性剤の量がアルキル基の長いほど少なくなり分散能力が大きくなることを示している。またこの沈殿領域の巾は染料濃度が増すほど直線的に増大するが、電解質たとえば NaCl を加えると添加量とともに縮小することが認められた。このような現象は、アニオン性の染料 Eosine にカチオン活性剤 Dodecyl pyridinium halide (D. Py-Cl, -Br, -I) を加えた場合にも認められるが、この場合には、沈殿領域の巾が $-Cl > -Br > -I$ の順に減少している(図-3)。これらの現象から、染料がイオン性活性剤によ

図-2 Rhodamine 6G のアニオン活性剤による沈殿領域(目黒, 近藤)

NaDe.S : Sodium decyl sulfate
NaD.S : " dodecyl "
NaT.S : " tetradecyl "

図-3 カチオン活性剤による Eosine の沈殿領域(目黒, 近藤)

D. P. Cl : Dodecyl pyridinium Cl
D. P. Br : " "
D. P. I : " "

て凝集沈殿を起こすのは染料分子に対して親油基を外に向けて結合して親油性の結合体をつくるものと推定される。これは、上のようにしてできた沈殿物が、ベンゼンを加えて振盪するとベンゼン層に移ってくることからも確かめることができる。これは水中にある固体粒子を有機溶媒中に移行させる操作(flushing)に関連している。

(3) 電解質による染料の凝集変色と界面活性剤による保護作用

Congo Rubine

Congo Rubine は水にとけて赤色を呈するが、これに電解質、たとえば KCl を加えると紫色に変色し放置すれば沈殿する。電解質を加えなくても濃厚にすると次第に紫色を増して、KCl による沈殿と同様の吸収スペクトルを示す。すなわち、Congo Rubine は濃厚にしたり、電解質を加えると特殊な凝集を起す。しかるにこれに界面活性剤を加えておくとこの電解質による変色が防がれる。染料濃度 0.006% の溶液 100cc をとり、これに 160mmol/l の KCl を加えて 10 分間後に変色するのを防ぐに要する添加物の最小グラム数を Rubine 数といい、保護作用の比較値とされている。表-7 は各種の界面活性剤の Rubine 数を示している。ただしここでは(mol/l)単位で表してある。この結果をみると各種の活性剤および類似化合物がそれぞれ保護作用を持つことがわかるが、その程度にはかなり大きな開きが認められ、これから染料と活性剤との結合作用に強弱があることが推察される。ことに、非イオン性活性剤がカチオン活性剤に近い大きな保護作用を示すことは注目すべきことである。

表-7 ルビン数の一覧表(Congo Rubine 0.006%, KCl 160m mol/l, 放置時間 10 分)
(後藤, 菅野)

保 護 物 質		ル ビ ン	
アニオン性活性剤 カチオン性活性剤	Sodium Dodecyl Sulfate(SDS)	3.8×10^{-3}	mol/l
	Hexadecyltrimethyl Ammonium Bromide	1.2×10^{-4}	"
	Dodecyltrimethyl Ammonium Iodide	1.1×10^{-4}	"
	Hexadecyl Pyridinium Chloride (CPC)	5.9×10^{-5}	"
	Polyethylenealkyl Ether (L 6)	4.4×10^{-4}	"
非イオン性活性剤	" (L 8)	1.9×10^{-4}	"
	" (L17)	1.4×10^{-4}	"
	" (C 8)	3.1×10^{-4}	"
	" (C10)	3.3×10^{-4}	"
	" (C18)	1.3×10^{-4}	"
	" (O20)	1.1×10^{-4}	"
	Polyvinyl pyrrolidone(PVP)	3.1×10^{-4}	G mol/l
高分子物質	Gelatin	0.072 g/100cc	
	Carbowax 4000	7.5 g/100cc	
その他	Urea	6.3×10^{-1}	mol/l
	Pyridine	4.7×10^{-2}	"
	methyl Alcohol	1.9	"
	Ethyl "	1.6	"
	n-Butyl "	5.3×10^{-1}	"

* KCl の代りに NaCl 160mmol/l を用いた。

この性質は、非イオン活性剤が、緩染剤あるいは均染剤として用いられることに密接な関係があるものと思われる。Rubine 数を求めるときには、KCl を添加してから 10 分後の変色の有無を見るのを原則とするのであるが、この放置時間を長くすると活性剤の種類によってルビン数が著しく変わってくる。特にアニオン性活性剤の場合にはなほだしい。これはカチオン性や非イオン活性剤に比べて Congo Rubine に対する結合力が弱いことを示すものと考えられる。

III. 高分子界面活性剤と分散系

上記の実験に用いた界面活性剤は主として炭素数 8~20 程度の疎水基を有する分子量 300 程度のいわゆる低分子性のものであるが、近年注目されるようになった高分子性の界面活性剤にも特異な凝集作用と分散作用が認められる。

高分子活性剤として代表的なものの一つはポリプロピレンオキシドを疎水基とし、ポリオキシエチレングリコールを親水基とするもので、分子量は 900~2500 に及ぶものが合成されている。アメリカの Plurionics, 我国の Epan などこれに属するものである。

その他、ピリジン系カチオン活性剤やアニオン活性剤をポリビニル鎖に結合させたような分子構造を持つ高分子物質は polysoap と呼ばれている。これらの重合体は分子量が増すとともに表面張力低下作用は減少する傾向があるが、乳化作用や、固体粒子の分散作用あるいは可溶化作用を示すとともに条件によっては凝集作用を示すことが知られており、広い意味では界面活性物質に属するものであって、それぞれ特殊な応用が考えられている。この種の現象は極性基をもつ高分子に共通に認められるものであってその意味では澱粉、タンパク質を始めとして高分子電解質、セルロース誘導体なども高分子界面活性物質であるといえることができる。以下、これらの物質の分散作用や凝集作用について述べる。

(1) ラテックスに対する電解質と高分子の作用

F. L. Sanders および J. W. Sanders らはポリスチレンラテックス (粒子径 $0.33 \sim 0.13 \mu$) の水中サスペンション (0.82%) の 10ml に種々の電解質を 1ml 添加したときに起こる凝集作用に対して、メチルセルロース (メトセル: Dow Methocel) の影響を詳細に観察している。

a) ラテックスに対する Schulz-Hardy の法則

金や硫化ヒ素のコロイド (アニオン性) に対して、無機塩類のカチオンが示す凝析効果は、そのカチオンの原子価が大きいほど著しいことは古くから Schulz-Hardy の法則あるいは Valency rule として知られている所で、

Verway らは、これを観察して、NaCl, CaCl_2 および AlCl_3 の凝析価 (コロイドを凝析させるに要する最小量の比較値) は、 $1 : \left(\frac{1}{2}\right)^6 : \left(\frac{1}{3}\right)^6$ すなわち $100 : 1.6 : 0.13$ の比になるべきことを理論的に示している⁸⁾。

図-4 は Sanders らが、ラテックス (アニオン性) に対して得た凝析価で、100% 凝析させるに要する各電解質の濃度はそれぞれ 470, 8.8, 0.6 (mmol/l) すなわち $100 : 1.8 : 0.13$ となり、上の理論値とよい一致を示していることがわかる。

図-4

b) 凝析価に対するメトセルの影響

上記の実験においてラテックスにあらかじめメトセルを添加しておくことでそれぞれ添加量に応じて図-5 のような影響が認められる。すなわち、メトセル添加量が少ない内は、電解質に対して、凝析しやすくなるのであって、これは一種の増感作用である。しかしメトセルの添加量が 1.83% を超えると電解質の凝析作用は完全に抑制されてラテックスは安定化される。

図-5

図-6 は電解質 (CaCl_2) の濃度をそれぞれ 1, 5 および 10mm/l と一定に保って、メトセルの添加量を変えたときの安定度 (ラテックスの浮遊量) を示すもので、メトセルの添加量が少ない場合にはむしろ凝析促進作用があることが示されている。図-6 で安定度が 0 すなわち完全に凝集沈殿を起し、さらに安定化 (再分散) し始める

図-6

測して、粒子表面に一分子層ができるまでは、吸着量が増すに従って、 ζ 電位が低下し、したがって安定度が低下するものと考えた。

上の現象に対してメトセルの分子量の影響を見るために、2% 溶液の粘度がそれぞれ 15, 400, および 400 (cps) のものを使用したけどほとんど差が認められなかった。

c) 乳化剤の影響

上記の実験でメトセルに凝集作用と分散作用があることが示されたが、さらに乳化剤を加えると図-7 に示すように、その添加量に応じて極小点に達するときのメトセル添加量が減

図-7

るとともに、完全凝析が起こらなくなり、乳化剤の添加量が 0.8 g/g (ラテックス) 以上ではメトセルの影響が消失する。この状態では表面張力も最低 (33 dyne/cm) とな

り、乳化剤がラテックス粒子を完全におおっていることがわかる。ただし、この実験では CaCl_2 の添加量は 5 mmol/l であった。

d) ラテックス塗料増粘剤

ラテックスを塗料として用いる場合、増粘剤として大豆タンパクその他高分子性の物質を用いることがあるがこれらが、ラテックスの分散状態に影響を与える場合がある。Sanders らは、その一例として、ポリビニルトルエンラテックス (粒子径 0.6750A) のサスペンションに

ときのメトセル濃度 (7.9%) は電解質の種類を変えても一定となるので Sanders らは、この濃度で、ラテックス粒子の表面にメトセルが一分子吸着を完成すると推定した。

Sanders らは、ラテックス粒子の電気泳動速度とメトセル添加量との関係を観

測する大豆タンパクの影響を見ている。この際あらかじめ乳化剤を加えておくのであるが、その添加量を表面張力が 33 dyne/cm 以下にならぬ程度 (ラテックス粒子を完全におおわぬ程度) にしておくと、少量の大豆タンパクの添加でラテックスの凝集が起こる。しかし、乳化剤添加量が十分であると、この種の凝集は起こらない。写真-1 は表面張力 46 (dyne/cm) のラテックスに大豆タンパクを加えたときの凝集効果を示すものである。

写真-2 は、Thickener として大豆タンパクの代わりにメトセルに (2% $\eta=15\text{cps}$) を用いた場合の実例で、添加量の少ない所では凝集効果を示し、多量に添加すると再分散が起こっていることがわかる。これは前項図-5 および図-6 に見られる現象と同じ意味のものであると思われる。

写真-1 大豆タンパクによるラテックスの凝集 (Frantz, Sanders and Sanders)

写真-2 メトセルによるラテックスの凝集と再分散 (Frantz, Sanders and Sanders)

(2) 粉体サスペンションに対する高分子電解質の凝集作用

a) 土壌の改良

1951 年、モンサント社から Krilium¹⁰⁾ なる薬剤が土壌改良剤 (Soil conditioner) として有効であることが発

表されたが、これは一種の水溶性高分子電解質で、粘性土壌にこれを添加すると、土質が団粒化して固化性が緩和され、植物の発育が助長されることを目標とするものである。これが動機となって種々のサスペンションに対する高分子電解質の作用が研究されるようになった。

Krilium というのは、ポリアクリルニトリルの部分加水分解物質で主としてポリアクリル酸ナトリウムである。写真は粘土質土壌が乾燥するとき亀裂を示したものであるが、これに 0.1% ポリアクリル酸ナトリウムを添加すると写真-3, 4 に示すように亀裂の単位が小さくなり、かつ、上のかたまり方が弱められてほぐれやすくなる。これを土壌の団粒化と呼んでいる。そして、これらの現象にはいずれも高分子の土壌粒子に対する凝集作用に基づくものと考えられている。

写真-3 粘度質土壌を乾燥して亀裂の入ったところ

写真-4 左図の土壌に 0.1% ポリアクリル酸ソーダを入れて乾燥したところ

Michaels (1954)¹¹⁾ は上述の作用をもつ土壌改良剤として特許に現れた高分子物質を分類した結果、非イオン性ビニル化合物（アクリロニトリル、アクリルアミド酢酸ビニル、あるいはビニルアルコール）とイオン性ビニル化合物との共重合物質であることに着目し、ポリアクリルアミドを水酸化ナトリウムで部分的に加水分解したものをを用いて土壌の凝集剤として最適な加水分解率を求めた。用いた土壌は Virginia Sandy Clay と New Hampshire Slit の二種で、その乾燥試料 50g に水を加えて 250 ml とし、かきまぜて分散させた後 24 時間静置して得られた沈降容積から沈降密度を求めた。そして、この値に対する高分子電解質の加水分解率、添加量および分子量の影響を観察したのであるが、その結果、加水分解率が 28~35% の程度するとき沈降密度が最大となり、添加量は土壌 100g に対して 0.02~0.06g 位の所に最適条件があることが示された。そして、この高分子電解質による凝集作用は、高分子によって粒子間に連結（架橋）が起こるためであって、それには高分子が適当に親水性であることが必要であるが、溶解性が進みすぎると粒子に対する吸着性が減じて効果が低下すると考えてい

る。高分子電解質の添加量が増すと凝集作用は消えて安定剤（再分散）として作用することになるが、これは前述の界面剤の場合と同様である。

b) サスペンションに対する水溶性高分子の沈降促進効果

鹿園、佐々木および前田¹²⁾は沈降性炭酸カルシウム、硫酸バリウム、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム、活性炭、コンジョウなどの水中サスペンションに対してポリアクリル酸ナトリウム、アルギン酸ナトリウム、カーボキシメチル澱粉 (CMS-Na)、カルボキシメチルセルロース (CMC-Na) および澱粉、ゼラチン、寒天、PVA など種々の水溶性高分子を添加したときの沈降速

度を測定してイオン性高分子はきわめて少量の添加で著しい凝集効果を示し沈降速度が増大し、口過促進作用があることを示した。

図-8 各種高分子物質の沈降性炭酸カルシウム (20% 懸濁液) の沈降速度におよぼす影響

図-9 沈降性炭酸カルシウム (10% 懸濁液) の口過曲線 ポリアクリル酸ソーダ添加

の口過速度に対するポリアクリル酸ナトリウムの効果を示しているが、この時にも 0.05% 付近に最適濃度がある、それ以上の濃度ではかえって口過速度が低下を示している。

図-8は炭酸カルシウムについて得られた結果で、この中ではポリアクリル酸ナトリウムが最も有効であることを示している。ここに沈降速度はサスペンションの上澄み面の沈降する速度である。図-9は炭酸カルシウム

c) 高分子界面活性剤による埋立地の土質安定工法
(パンフロック工法)

近年大規模な海面埋立が各地で行なわれるようになるにつれて、埋立地の土質の分散性が土木工学上重要な問題となって来た。サンドポンプを用いて海底や河底の土砂を水とともに吸い上げ、パイプで輸送して一定の場所に沈下させるのであるが、このとき土砂中に泥状物質や粘土質のようにコロイド状微粒子を多く含んでいると、これらは土砂の吐出口付近に沈下せずに水とともに流亡したり、沈下しても均一に分布しない。そこで、このように泥土の輸送管中に凝集剤を入れて沈降効果を促進することが松尾ら¹³⁾によって考案されすでに実施されている。凝集剤としてはアクリルアミドとカルボキシメチルセルロース (CMC-Na) との結合体 (パンフロック) を用い、泥土のサスペンションに対して 0.0005% 程度添加すればいいということである。

d) 高分子による赤血球の凝集¹⁴⁾

井口(1950)¹⁵⁾は生理的食塩水中 (pH=7) に分散した赤血球に対して、種々の水溶性高分子を添加して凝集作用の有無を観察しているが、その結果を総括すると表-8に示すように、大体鎖状高分子が凝集作用を示し、球状高分子にはその作用がないことから、この凝集は鎖状高

表-8 凝集剤の赤血球凝集効果

凝 集 剤	赤血球凝集効果	
	全血中	生理食塩水中
負コロイド		
(1) 長鎖高分子		
(a) 高分子電解質		
Na-alginate	+	+
Na-glycolcellulose	+	+
Na-desoxyribonucleate	+	+
Pectin	+	+
Gelatin	+	+
K-polyvinyl alcohol sulfuric acid ester	+	
Gum arabic	+	
Fibrinogen	+	
Na-hyaluronate	+	
Type-III pneumococcus polysaccharide	+	
(b) 非電離性高分子		
Glycocellulose	+	+
Mannan	+	+
Polyvinyl alcohol	+	+
Dextran	+	+
(2) 球状高分子		
Ovalbumin	—	—
Serum albumin	—	—
Serum globulin	+	—
Haemoglobin	—	—
Glycogen	±	±

分子による粒子間架橋に基づくものであることを推論した。

この現象は、赤血球の表面が主としてタンパク質であるという点で、天然ゴムラテックスや牛乳の場合に類似の現象であると考えられるが、生理学的あるいは生物物理的に重要な意義が含まれていると思われる。

4. 結 語

以上、種々の分散系に対する、界面活性剤の作用を述べて来たが、要するに使用条件や活性剤の種類によって、分散作用を示したり、凝集効果を示したりするのであって、そこに種々の用途があるわけである。ことに、高分子界面活性剤の作用に関する研究は比較的新しく、したがって、なお研究の余地も残されている。

分散系の凝集機構に関する理論も古来多く行なわれて来たが、これを大別すると次の三種に分類することができる。

(1) 無機電解質による凝集： これはコロイド化学において最も古くから知られた現象でいわゆる Schulz-Hardy の Valency rule が成立するのであるが、これに対しては Overbeek や Verwey らオランダ学派の理論⁹⁾が広く認められている。この理論によると、無機電解質の添加によって、サスペンション粒子と媒質との界面にできる電気二重層の厚さが薄くなって、凝集力がはたらくものとされている。

(2) 界面活性剤による凝集： この場合には、上の場合と違って、電気二重層の厚さは余り変らないが、粒子の荷電の方が変わることにより、重要な意義があることが、渡辺¹⁶⁾によって指摘されている。

(3) 高分子界面活性剤の凝集作用： 希薄な場合には主として、粒子間の架橋によって凝集が起こるといえる考え方である。

実際には、上の機構が、重なり合っている場合もあることと考えられ、理論的にも応用面においてもなお残されている所が多いと思われる。

参 考 文 献

- 1) Mankowich, A. M : Ind. Eng. Chem. 44, 1151 (1952)
- 2) 目黒, 近藤 : 日化 76 642(1955)
- 3) 目黒謙次郎 : 日化 77 77(1956)
- 4) 同上 : 日化 77 72(1956)
- 5) Meguro and Kondo : Bull. Chem. Soc. Japan. 32 267(1959)
- 6) 後藤, 菅野 : 日本化学会 第 13 回コロイド討論会講演(1960)
- 7) Sanders, F. L. and Sanders, J. W : J. Coll. Sci. 11 260(1956) (33 頁へつづく)

(25 頁からつづく)

- 8) Verwey and Overbeek: "Theory of the Stability of Hydrophobic Colloids" (1949) Amsterdam.
 9) Franz, Sanders and Sanders: Ind. Eng. Chem. 49 1449(1957)
 10) 大橋九万雄: 高分子 1(No. 7) 36(1952) 紹介

- 11) Michaels, A. S: Ind. Eng. Chem. 46 1485(1954)
 12) 鹿園, 佐々木, 前田: 東工試 No. 52, 149(1957)
 13) 松尾, 阿部: 土木施工 第16号1 (1961)
 14) 立花太郎: 細胞化学シンポジウム 3 27(1954)
 15) 井口 潔: Bull. Chem. Soc. Japan, 24 73(1951)
 16) 渡辺 昌: Bull. Inst. Chem. Res., Kyoto Univ. 38 158, 179, 216(1960)

業界ニュース

産業構造調査会塗料小委員会技術分科会

37.8.22 日塗工(西)

塗料小委に設置された原料分科会・コスト分科会・流通分科会および需要分科会の審議経過の大略について説明ならびに東部技術分科会の報告があつた。

塗料試験方法研究会東第一分科会

37.8.28 日塗検(東)

塗料成分のうち顔料の分析方法の調査を行うについて顔料の分野が広いので鉛グループ・白色顔料グループ・船舶塗料用グループ・体質顔料グループ・微量含有グループ・鉄カドミウムグループなどのうちのグループから着手するかを協議した。

同上第二分科会

37.8.28 日塗検(東)

主として附着性について調査するがこの性能に関連のあるつぎの9種類の試験機について各社の使用状況のアンケートをとることとなつた。

原料研究分科会

37.9.15 日塗工(東)

ニトロセルロース(ジフェニルアミン法・グリース法)・無水フタル酸(レゾルシン法・フェノールフタレイン法)・フェノール(ミロン反応法・塩化第二鉄法)・無水マレイン酸(チオミツチエルクトン法)・ユステルガム(リーペルマン法・ミツチエルクトン法)・メラミン(メラミンクイライド法・メラミンピクラート法)・尿素(尿素樹脂検出法・カルパゾール法・パラフェニレンジアミン法)等の検出法による3種類の配合例の試料についての試験結果を各委員からの報告があつた。

寄 贈 雑 誌

(8月13日～9月12日)

雑 誌 名	巻 (年)	号	発 行 所	雑 誌 名	巻 (年)	号	発 行 所
東京工業試験所報告	57	8	東京工業試験所	プラスチック	13	9	工業調査会
" 年報	35年度版		"	染料と薬品	7	8	化成品工業協会
ラバーダイジェスト	14	9	ラバーダイジェスト社	日本漆工	1962	140	日本漆工協会
鉄道技術研究資料	19	8	鉄道技術研究所	印刷雑誌	45	8	印刷学会出版部
化学と工業	15	9	日本化学会	木材工業	17	186	日本木材加工協会
油 化 学	11	8	日本油化学協会	合成樹脂	8	9	日本合成技術協会
塗 料	1962	44	日本ペイント株式会社	室内	1962	93	工 作 社
日本の科学と技術	3	8	日本科学技術振興財団	印刷界	1962	105	日本印刷新聞社
塗 料 工 業	1962	82	塗料報知新聞社	色の測定と応用 (著者福田保)			日刊工業新聞社
名古屋工業技術試験所報告	11	8	名古屋工業技術試験所	建築と色彩 (著者近藤恒夫)			理工図書株式会社
防 蝕 技 術	11	8	日本学術振興会				