色材基礎講座 (第IX講)

色材, 67 [10], 666-674 (1994)

触 媒 活 性

福 井 寛*

1. は じ め に

触媒作用(Catalysis)はスウェーデンの化学者 Berzelius が名づけたといわれている。Catalysis は Cata+Lyein: dissolution という意味のギリシャ語である。このように Catalysis とは、結合をゆるめ原子と原子とを解き放つという意味をもっている。一方、訳語“触媒”は触媒作用を営むために必要な反応物との接触によって反応を媒介するものという意味を持っており、本来の Catalyst を良く表現している。

触媒は“一定温度における化学反応の速度を増大し、かつその化学量論的に現われない物質”と定義されている。熱力学的には“活性化エネルギーを低くする作用を持つ媒介物質”でこれをいいかえれば“原子の組み合わせのうち、その組み合わせを変化させる経路のエネルギーの峠を低くする媒体”ともいえる。選択性の変化は、この峠の高さの変化が触媒によって異なることから生じる。

さて、色材の分野でも、用いられている顔料には少なからず触媒活性があり、この作用によって塗膜が劣化したり香料の変臭が生じる事がある。それ以外に触媒活性は顔料の表面処理にも重要な働きをしていると思われ、これを上手に利用すれば簡便で有効な処理ができる。また、顔料分散において Sørensen の酸・塩基概念が用いられている場合が多く、触媒活性の測定法が色材分野にも応用できる。

今回は触媒活性の中でも不均一触媒の基本的な評価法とこのような触媒活性による香料や油脂の劣化の具体例、次に顔料の触媒活性を利用した顔料上でのモノマーの重合とその処理効果について述べる。

平成 6.6.10 受理
Catalytic Activity
Hiroshi Fukui

* (株)資生堂基盤技術研究所
横浜市港北区新羽町 1050 (〒 223)

2. 触媒反応の測定と解析

2.1 触媒反応装置

触媒反応実験に用いられる方法は図-1 のように分類される¹⁾。最も基本的な実験法は定常反応法と擬定常反応法であり、定常反応速度の解析によって反応のおおまかな様相を知ることができる。管型流通法は、低転化率領域を扱う微分反応法と高転化率領域を扱う積分反応法に分れる。前者は初期反応速度の測定と解析に、後者は工業反応装置のミニチュアとして実用に近い条件での触媒性能評価に用いられる。循環流通法は工業反応装置の一部分を実験室の規模で再現し、工学的な速度式の決定に利用される。閉鎖循環法は、微分領域から積分領域までの測定が可能であるが比較的遅い反応に適用範囲が限られている。

非定常反応法は、パルス反応法のように総括反応速度の簡易測定法として用いられる場合もあるが、より直接的な反応機構の解明のための方法としての意義が高い。

図-1 触媒反応実験法の分類¹⁾

〔氏名〕 ふくい ひろし
〔現職〕 (株)資生堂基盤技術研究所主任研究員
〔趣味〕 歴史、バドミントン
〔経歴〕 1974年広島大学院工学研究科醸酵工学専攻卒業。同年資生堂入社。無機粉末表面に関する研究に従事。工学博士。技術士(化学部門)

図-2 Langmuir-Hinshelwood 機構⁴¹⁾

dif.: 拡散 ads.: 吸着 sur. dif.: 表面拡散
react.: 反応 des.: 脱離

2.2 反応速度の測定

触媒反応速度は、一般に単位時間当り単位触媒量当りの反応量で示される。通常触媒量として重量を用いるが、この値を比表面積で割れば単位面積当りの速度に換算できる。また、活性点数が明らかであればターンオーバー頻度を算出し、反応速度を活性点数の数という量的因子とターンオーバー頻度という質的因子に分けて理解することができる。

2.3 触媒反応速度の解析

不均一系触媒反応の機構としては、Langmuir-Hinshelwood (LD) 機構、Rideal-Eley (RE) 機構、酸化還元機構などが知られている。

LH 機構は図-2 に示すように反応物および生成物の吸着（化学吸着）は Langmuir 型の平衡にあり、吸着分子間の表面反応が律速であるという仮定から反応速度式が導かれる。一方、RE 機構は気相の分子あるいは物理吸着分子と化学吸着分子の間の反応を律速段階とする考え方である。また、不均一系での触媒酸化反応では、触媒表面の格子酸素が直接反応に関与する場合がある。すなわち、次式のように表面の酸化還元サイクルを経て反応が進行する場合で、これを酸化還元または Mars-Van Krevelen 機構と呼んでいる。A を出発物質、P を酸化生成物、M を金属とすると以下ようになる。

3. 触媒活性発現の要因

地球上のほとんどの元素は、触媒能に差はあるが単体あるいは化合物として何らかの触媒作用を持っている。触媒には単体、イオン、化合物、錯体などがあり以下のような理由で触媒活性が発現する。

表-1 遷移元素の電子的特性⁴¹⁾

原子番号	元素	電 子 殻												仕事関数	磁化率	d特性	核スピン		
		K	L		M			N				O						P	
		s	s	p	s	p	d	s	p	d	f	s	p					d	s
26	Fe	2	2	6	2	6	6	2							108		40	7/2	
27	Co	2	2	6	2	6	7	2									40		
28	Ni	2	2	6	2	6	8	2							116		40		
29	Cu	2	2	6	2	6	10	1							103	0.086	36	3/2	
44	Ru	2	2	6	2	6	10	2	6	7		1				0.50	50	5/2	
45	Rh	2	2	6	2	6	10	2	6	8		1			107	1.11		1/2	
46	Pd	2	2	6	2	6	10	2	6	10		0			115	5.4	46	5/2	
47	Ag	2	2	6	2	6	10	2	6	10		1			104	0.20		1/2	
74	W	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	4	2	104	0.28	43	1/2
75	Re	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	5	2			46	5/2
76	Os	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	6	2		0.05	49	3/2
77	Ir	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	7	2		0.14	49	3/2
78	Pt	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	8	2	124	1.1	44	1/2
79	Au	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	1		0.15		

a) 単位はそれぞれ、仕事関数 [kcal/mol], 磁化率 [10^{-8} cgs 単位], d 特性 [%] である。

3.1 電子状態

金属は水素化、脱水素ならびにオルト-パラ水素変換反応などの水素の関与した反応に優れた触媒作用を有するが、これらの金属の大部分は遷移元素の属する8族か、これらと1B族元素との合金である。この8族遷移元素の触媒活性はその電子構造、特にd電子の状態に起因するとされている。また、金属イオンについても水溶液中では水和イオンとして存在し、一種の錯体と考えられるが、錯体触媒の中心金属として用いられるのは電子殻に空のd軌道を有する遷移元素である。遷移元素の電子的特性を表-1に示す。遷移元素のdsp混成軌道のうち、金属結合形成に関与するdsp混成軌道(結合d軌道)と結合に関係しない非磁性的性質と関連のある軌道、さらに電気伝導にあずかるp軌道の一部があると考えられる。d軌道に存在する電子のうち、金属結合に関与しないd電子の割合がd特性であり、エチレンの水素化反応との間に直線関係のあることが知られている²⁾。

3.2 幾何構造

Balandin は固体触媒上での脱水、脱水素および分解反応の結果に基づいて、触媒の幾何学的配列の重要性を提案した³⁾。例えば金属触媒上でのシクロヘキサンの脱水素反応によるベンゼンの生成については、シクロヘキサンが図-3のように吸着し、三つの金属原子(1, 2, 3)が三つのC-C結合と結び付き、他の三つ(4, 5, 6)がそれぞれ2個の水素原子を引き付け、C-H結合が切れてC₆H₆と3H₂になるとしている。このような多重点の吸着中心はシクロヘキサンの幾何学的な形状やその位置と合致しなければならない。この条件を満たす金属は原子間距離が0.138 nmの白金から0.124 nmのニッケルまでの金属のみ(Pt, Pd, Ir, Rh, Cu, Ni)となり実験事実を良く説明した。

金属以外では、陽イオンAと陰イオンBとからなるイ

● 金属原子 ● 水素原子 ○ 炭素原子
図-3 シクロヘキサンの脱水素反応と幾何構造³⁾

表-2 半径比率⁴¹⁾

r_A/r_B	配位数	構 造
0.15 以下	2	直 線 形
0.15~0.22	3	三 角 形
0.22~0.41	4	正四面体
0.41~0.73	6	正八面体
0.73 以上	8	正六面体

オン結晶において、その配位数と構造は表-2の半径比率に従うことが知られている。また、錯体はその中心金属に配位した配位子の数によってその構造が決定され、4配位錯体には正四面体型や平面正方形、6配位錯体では正八面体などが主な安定構造である。このような構造が触媒活性に大きく寄与している。

3.3 格子欠陥

現存する結晶格子は格子欠陥を持っており、それが触媒作用と関係の深いことも知られている。格子欠陥には点欠陥として空孔型、貫入型、置換型およびこれらが組み合わさったFrenkel型およびSchottky型の欠陥対などがある。また、点欠陥が配列した線欠陥の転移として刃型とらせん型がある。

格子欠陥は加熱した後の急冷あるいはイオン衝撃によっても生じ、著しい触媒作用の増大を伴うこともあるが、エネルギー的に不安定であるから焼なましなどで活性を失う場合が多い。

金属酸化物についてもこのような欠陥があり、それが様々な特性を持たせている。金属酸化物の金属と酸素との結合は、イオン間の静電気力のみによるものではなく、共有結合性も含まれていて、その寄与の割合は金属イオン電気陰性度 χ が大きいほど酸素イオンとの電気陰性度の差が小さくなるので、共有結合性が大きくなる。酸化物の化学量論比よりも金属イオンが過剰に存在し、酸素アニオン欠陥が生成した酸化物はn型半導体であり、伝導帯の近くに電子の供与準位を形成する。これら

表-3 Brönsted の酸と塩基⁴⁾

	酸	塩 基
分子	HCl, RCOOH, RSO ₃ H, H ₂ O, C ₂ H ₅ OH	NH ₃ , NH ₂ R, NHR ₂ , H ₂ O, C ₂ H ₅ OH
陰イオン	H ₂ PO ₄ ⁻ , HCO ₃ ⁻ , HSO ₄ ⁻	OH ⁻ , NH ₂ ⁻ , RCOO ⁻ , RO ⁻ , H ₂ PO ₄ ⁻ , CO ₃ ⁻
陽イオン	H ₃ O ⁺ , NH ₄ ⁺ , [Co(H ₂ O)(NH ₂) ₅] ⁺⁺⁺	[Co(OH)(NH ₃) ₅] ⁺⁺

表-4 Lewis の酸と塩基⁴⁾

	酸	塩 基
分 子	SO ₃ , BF ₃ , AlCl ₃ , AlBr ₃ , SnCl ₄ , FeCl ₃ , ZnCl ₂ , SO ₂	C ₂ H ₅ N, (C ₂ H ₅) ₂ O, (CH ₃) ₂ CO, (C ₂ H ₅) ₃ N, (CH ₃) ₃ N
イオン	Cu ⁺⁺ , Ca ⁺⁺ , Ar ⁺	HCO ₃ ⁻ , CO ₃ ²⁻ , ClO ₄ ⁻
		すべてのブレンステッド塩基

の酸化物は, CuO, ZnO, TiO₂, Fe₂O₃ などその大部分はその金属の最高イオン価の酸化物である。

一方, 酸素アニオンが過剰で, 金属カチオンに欠陥がある場合は, 充満帯の近くに電子の受容準位が生成し, p 型半導体となる。これらの化合物には NiO, FeO, Ag₂O などがある。

4. 固体酸・塩基

4.1 酸・塩基とは

“酸とはプロトンを放つ物質, 塩基とはプロトンを受け取る物質”とBrönstedは定義している。また, Lewisは“酸とは電子対を受け取るものであり, 塩基とは電子対を与えるものである”と定義しているが, プロトンを放つことは電子対を受け取ることと同じことだとすれば結局同様の現象を表現している。Brönsted 酸および塩基は表-3 に示すように, 分子あるいはイオン状態で存在し, 共役の酸・塩基から成り立っている⁴⁾。これらの酸および塩基は相対的なものであり, 酸として働くものがある場合には塩基として働くこともある。Lewis 酸と塩基には表-4 に示したようなものがある⁴⁾。

これらのうち個体の酸・塩基は反応生成物からの分離が容易であり, 触媒自身が容器を腐食させないことや反応選択性に優れていることから工業的に利用されている。シリカ-アルミナや金属硫酸塩などは水があるときは Brönsted 酸, 脱水すると Lewis 酸が生成する⁵⁾。

図-4 にゼオライトの例を示す。

複合酸化物の固体酸・塩基の発現機構については田部は次の2つの仮定から Brönsted 酸点・Lewis 酸点の発現を説明している⁶⁾。

1) 金属イオンの配位数は単独酸化物中の配位数が保持される。

2) 複合酸化物中すべての酸素原子の配位数は, 主成分の金属イオンの単独酸化物中の酸素の配位数と等しい。

図-4 ゼオライトの酸点の発現と構造⁵⁾

こうして計算された電荷が正電荷過剰の場合は, 電子対受容能力が生じ Lewis 酸として作用するが, 負電荷が過剰の場合は電気的中性を保つためにプロトンが引き付けられ Brönsted 酸点が発現するといわれている。

4.2 酸・塩基の測定法

固体表面の酸性質を完全に表現するには酸強度, 酸量および酸の種類を明らかにしなくてはならない。酸の種類には前述したように Brönsted 酸と Lewis 酸がある⁷⁾。表面の酸の種類は固体に吸着させたアンモニアやピリジンの吸着状態を赤外分光法により解析することによって決定できる。Parry は固体酸に吸着させたピリジンの赤外吸収スペクトルを透過法で測定し, 表面と配位結合したピリジンの吸収 (Lewis 酸) とピリジニウムイオン (Brönsted 酸) を区別した⁸⁾。透過による方法はシリカやアルミナの測定には適しているものの隠蔽力の高い顔料上の吸着種の検討には適していない。顔料上の吸着種は拡散反射型 FT-IR を用いて簡便に評価できる⁹⁾。図-5 は二酸化チタン上のピリジン吸着前後の差スペクトルである。1605 cm⁻¹ および 1445 cm⁻¹ に配位ピリジンに起因する吸収が観察され, Lewis 酸のみが二酸化チタン上に存在することがわかる。

酸・塩基の強度を表す一つの尺度に Hammett の酸度関数 H_0 , H_- がある。Brönsted の酸・塩基の挙動をする電荷のない塩基 B が水溶液中で次のように H⁺ と結合する。

BH⁺ の解離平衡定数 $K_{BH^+} = [B][H^+]/[BH^+]$ とする。B をある溶媒に入れたとき H⁺ と結合する割合を C_{BH^+} , 結合しない割合を C_B とすると, その溶媒の H_0 は次式で定義される。

図-5 二酸化チタン表面上でのピリジンの差スペクトル⁹⁾

吸着温度：100°C

(ピリジン吸着後)－(ピリジン吸着前)

$$H_0 = pK_{BH} - \log(C_{BH}/C_B)$$

ここに $pK_{BH} = -\log K_{BH}$ である。

同じように、 H_- 関数は、水溶液中で解離して H_+ を放出する電荷のない酸 BH をある溶媒にいったとき、解離した割合 C_{B-} と非解離の割合 C_{BH} とすると、次式で定義される。

$$H_- = pK_{BH} - \log(C_{BH}/C_{B-})$$

ここに、 pK_{BH} は次式の解離平衡定数 K_{BH} と $pK_{BH} = -\log K_{BH}$ の関係がある。

H_0 , H_- 関数を固体表面に適用し、 H_0 で酸点の強さを、 H_- で塩基点の強さを表す。すなわち、指示薬 B を吸着させ、酸点にプロトン化される割合 C_{BH} と、されない割合 C_B が等しいとき、その酸点の強さは指示薬の共役酸 (BH^+) の pK_{BH} の値と等しい H_0 値であるという。塩基点の強さも同様に、指示薬 BH を吸着させたとき C_{B-} と C_{BH} が等しいとき、指示薬 BH の pK_{BH} と

表-5 酸強度測定用指示薬¹⁾

指 示 薬	pK_{BH^+}	中性色	酸性色
－ジメチルアミノアゾベンゼン	3.3	黄	赤
フェニルアゾフェニルアミン	1.5	黄	紫
ジシナミリデンアセトン	－ 3.0	黄	赤
ベンジリデンアセトフェノン	－ 5.6	無	黄
アントラキノン	－ 8.2	無	黄
p-ニトロフルオロベンゼン	－12.4	無	黄
2,4-ジニトロトルエン	－13.8	無	黄
3,4-ジニトロベンゼン	－14.5	無	黄

表-6 塩基強度測定用指示薬¹⁾

指 示 薬	pK_{BH}	中性色	塩基性色
2,4,6-トリニトロアニリン	12.2	黄	赤橙
2,4-ジニトロアニリン	15.0	黄	紫
4-クロロ-2-ニトロアニリン	17.2	黄	橙
4-ニトロアニリン	18.4	黄	橙
4-クロロアニリン	26.5	黄	桃

等しい H_- 値であるという。酸・塩基性測定用指示薬を表-5、-6 に示す¹⁰⁻¹²⁾。

このように酸・塩基点の量と強度を指示薬を用いて測定する方法は Benesi 法と呼ばれている¹³⁾。酸点にはブチルアミン、塩基点には安息香酸を用い、 pK_{BH} または pK_{BH} の分っている指示薬を用いれば測定できる。

気体分子を吸着させ、その吸着の強さと量を測定することもできる⁷⁾。酸の測定にはアンモニア、ピリジンなどの塩基性分子、塩基の測定には二酸化炭素などの酸分子を用いる。このなかでも酸測定に多く使用されているのが昇温脱離法 (TPD) である。酸点に吸着したアンモニアを排気しながら、あるいはキャリアガスを流しながら一定速度で昇温させる。弱い酸点に吸着している分子は低温で脱離し、強い酸点に吸着している分子は高温で脱離する。脱離する分子を TCD または質量分析計で測定する¹⁴⁾。強度の尺度として、脱離温度以外に、熱量計や吸着等温式にクラジウス－クラペイロン式を適用した吸着熱が提案されている¹⁵⁾。

酸塩基触媒に特徴的な反応として、1-ブテンの異性化、アルコールの分解、炭化水素のクラッキングなどがあるが、このようなモデル反応によって酸・塩基を評価することができる。このような指示反応法は間接的なものではあるが酸・塩基量のあまり多くない顔料の評価には適している。反応は前述の方法のいずれでも可能であるがパルス系反応装置が簡便で迅速に測定できる。

パルス反応装置は Emmett らによって開発された装置で、図-6 のようにガスクロマトグラフの前に触媒を充填した反応炉を接続したものである¹⁶⁾。ある成分が触媒層を通過するとその層で分解し、その分解物はガスクロマトグラフに導入され分析される。この方法は、①試料が少量でよい、②測定が迅速である、③反応温度が簡単に設定できる、④反応の解析ができる、といった特長を持っており、顔料のように色のついた粉末でも測定できる。例えば顔料によるイソプロピルアルコールの脱水・脱水素反応を測定すると、図-7 のように酸点ではブ

図-6 パルス反応装置

図-7 顔料表面上での IPA 分解機構¹⁷⁾

ロピレン、塩基点ではアセトンが生成することから、顔料の酸・塩基を推定することができる¹⁷⁾。

5. 酸 化 還 元

酸化還元反応は、酸素付加、水素化、脱水素などの酸素あるいは水素原子の移行をともなう反応が多く、遷移元素を含むものが多い。遷移元素の電子構造は前述したようにd電子の状態に起因するとされている。

酸化還元触媒はその酸化還元特性のために、反応雰囲気によって構成元素の酸化還元状態が変化する。また、表面での偏析が起きやすく、表面組成と内部組成が大きく異なってくる。これら酸化状態、表面組成の測定にはX線光電子分光(XPS)や二次イオン質量分析法(SIMS)

が有効である。

酸素の昇温脱離 (TPD) によって種々の酸化還元触媒における吸着酸素¹⁸⁾の種類と量が調べられる。吸着酸素種は O^{2-} , O^- , O_2^- , O_3^- , OH^- などがあるが、これらの測定は ESR, IR などによって行われる。とくに O^{2-} , O^- , O_3^- など常磁性の確認には ESR が有効である。

金属酸化物の場合には、金属-酸素結合の変化も重要である。酸化バナジウムの $V=O$ 種、酸化モリブデンの $Mo=O$ などは赤外吸収スペクトルやレーザーラマン吸収スペクトルによって測定されている¹⁹⁻²¹⁾。特にレーザーラマンを用いると単分子層以下の低い担持率で高感度が得られる。

また、*p*-フェニレンジアミン、アンスラセンやベリレンのカチオンラジカルやテトラシアノエチレンのアニオンラジカルを電子スピン共鳴および吸収スペクトルで測定することができる²²⁻²⁴⁾。

6. 顔料の触媒作用による共存成分の劣化

6.1 顔料の固体酸による香料成分の劣化

Holzner はタルクやカオリンと香料成分のリナロールやリナリルアセートを共存させておくと、時間とともに香料成分が減少していくことを報告しているが²⁵⁾、一般に顔料による香料成分の変化についての報告は少ない。前述したパルス反応装置を用いて顔料による香料成分の分解を検討した結果を紹介する²⁶⁾。

表-7 に各種顔料のリナロール分解率および分解生成物分布を示す。亜鉛華では分解生成物は認められず、分解率の低い黒色酸化鉄や含水酸化クロムでは I, II, III が

表-7 顔料によるリナロールの分解²⁶⁾

Pigments	Linalool recovery (%)	Product distribution (%)									
		I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX	Other
Zinc oxide	86.5	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
Black iron oxide	57.5	75.0	12.5	12.5	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
Hydrated chromium oxide	54.0	73.3	nd	26.7	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
Cobalt blue	34.5	64.3	11.9	16.7	7.1	nd	tr	tr	nd	nd	nd
Silica	23.0	50.0	15.6	21.9	12.5	tr	nd	nd	nd	nd	nd
Mica	34.5	43.6	12.0	25.6	10.5	2.3	nd	nd	nd	nd	6.10
Yellow iron oxide	15.0	43.7	12.5	16.3	22.5	5.0	nd	nd	nd	nd	nd
Talc	25.0	19.4	12.9	14.4	13.7	10.1	7.2	10.9	9.4	tr	2.0
Titanium dioxide A	20.5	26.2	12.3	12.3	18.0	13.1	8.2	9.8	nd	nd	0.1
Ultramarine blue	18.5	46.2	14.3	24.4	11.7	1.7	0.8	0.8	nd	nd	0.1
Titanium dioxide R	9.5	24.0	15.6	13.5	12.5	7.3	5.2	11.4	10.4	nd	0.1
Titanium dioxide A-R	7.5	20.9	6.8	10.5	12.6	7.9	4.2	7.3	5.8	nd	24.0
Ultramarine violet	2.5	25.4	10.9	17.4	12.3	7.2	2.9	4.3	8.0	7.2	4.4
Prussian blue	1.0	10.0	6.9	7.7	6.9	3.1	1.5	1.5	6.9	30.8	24.7
Kaolinite	0.5	7.9	1.1	9.1	1.1	11.4	5.7	9.1	30.7	11.4	12.5
Red iron oxide	1.0	11.3	7.2	12.4	13.4	12.9	4.6	6.2	16.5	8.8	6.7

Reaction temp., 178°C ; carrier gas, N₂ 50 mL/min ; pigment amount, 10 mg ; pulse size, 0.3 μL ; nd, no detectable amount of decomposition product found.

図-8 顔料によるリナロールの分解機構²⁶⁾

生成するのみである。顔料の分解活性が高くなるにつれて順次、IV、V、VIと新しい化合物が生成し、最終的にはIXが生成する。これらの分解物IからIXを大量に捕集し、ガスクロマトグラフ-質量分析計 (GC/MS) とガスクロマトグラフ-赤外分光計 (GC/IR) で分離同定し、推定したリナロールの分解機構を図-8に示した。リナロールが固体酸によって脱水し、その後異性化していくことがわかる。調香師による匂いの判定では、アロオシメン、テルピノレン、α-テルピネンはカンファーライクな匂いで、p-シメンについては劣化した化粧品に特有の不快感であることから、リナロールの反応が進行するにしたがって不快感になることが分かった。また、リナロール以外にも化粧品に配合されるリモネンなどのテルペン化合物も最終的には、p-シメンに変化することも考えあわせるとパルス反応法によるリナロールの分解測定は顔料による香料劣化を推定するのに適している。この方法を用いれば窒素以外の雰囲気での反応や他の香料成分の分解挙動も簡便に測定することができる。

6.2 油脂の酸化

油脂の酸化安定性は一般に AOM (Active Oxygen Method) によって行われ、経時での過酸化価値、酸価、カルボニル価などで評価されている。しかしながら顔料が添加された油脂系では顔料と油脂の分離が事実上不可

能であり、過酸化物質などの滴定ができない。一方熱測定は酸化による発熱を直接測定できることから、指示薬を用いた滴定の必要がなく、顔料などが添加されている系での酸化の評価に適している。

Cross は示差走査熱量計 (DSC) を用いて酸素気流中で油脂の酸化熱を測定することによって種々の油脂の酸化安定性を評価した²⁷⁾。その後数人の研究者によって熱重量分析による評価が試みられているが^{28~31)}、熱測定による油脂酸化測定は油脂単独より顔料を添加した油脂の評価に適している。例えば、ヒマシ油に顔料を添加した試料 20 mg を酸素気流中 (10 mL/min) に設置し、昇温して一定温度に保ち TG-DTA を測定すると、一定時間後に発熱ピークがあらわれる。これは窒素気流中ではあらわれないことからヒマシ油の酸化による発熱と考えられる³²⁾。一定温度になってから発熱ピークが出現するまでの時間を break time とし、同一ヒマシ油で AOM による過酸化物質が 100 を越える時間 (AOM day) との関係を検討した結果、ヒマシ油の break time と AOM day には良い相関関係があった。このことから、油脂の酸化評価に酸素ガスフロー DTA 法が適用できることがわかる。各種顔料を 20% 添加したヒマシ油の 170°C における break time を表-8 にまとめた。Break time を短くする顔料は含水酸化クロムや酸化鉄など遷移元素を含むものであった。特に鉄を含む顔料は break time が

1.8~2.4 分と非常に似た値を示し、ヒマシ油の酸化には $\text{Cr} > \text{Fe} > \text{Mn}$ の順で酸化促進効果が認められた。これらの結果は鉄やクロムの添加が油脂の酸化を促進するという Evans らの結果と良く一致した³³⁾。このように顔料を含む油脂の評価は酸素ガスフロー DTA 法で簡便に測定できる。この方法は①試料が少なくても測定できる (10 mg 程度)、②迅速に測定できる、③ Arrhenius 型のプロットが可能であり低温での推定ができるといった特長を持っており、一次スクリーニングに適している。

また、このような評価方法で酸化能の強いと思われる含水酸化クロムを炭化水素油に 10% 添加し、酸素を流しながら 130°C で 2 時間加熱し、変臭成分を分析した結果、低級脂肪酸、アルデヒド、ケトンなどが検出され反応は複雑である³⁴⁾。

7. 顔料の触媒作用による重合反応

このような触媒活性を顔料表面でのモノマーの重合に利用すれば重合触媒の残存もなく、薄膜でポリマー被覆できるものと考えられる。プロピレンオキシドは顔料の酸点によって重合し、4 量体を中心にポリプロピレングリコールが生成した³⁵⁾。

スチレンの重合では顔料によって生成する分子量が異なり、酸の強い顔料では分子量約 1000 程度のポリスチレンが、酸化能の強い顔料では分子量約 30 万のポリスチレンが生成し、それぞれカチオン重合とラジカル重合によるものと推定した³⁶⁾。

こうした顔料の触媒活性によるモノマーからのポリマー生成は顔料の表面処理の可能性を示すものではあるが、ポリマーが表面に蓄積し顔料とポリマーの混合物を生成することの方が多い。この原因は生成したポリマーが顔料表面から脱離し活性点を十分に封鎖しないために次々と新しい重合物を生成するために起こると考えられる。触媒活性点は直鎖状のポリマーより網目状のものの方が封鎖されやすく、従って表面で網目状のポリマーを生成させれば活性点は初期のうちに封鎖され非常に薄い膜で被覆することができる。また、モノマーの供給方法についても液相で供給すれば凝集を起こすものとなる。

金属酸化物にテトラメチルシクロテトラシロキサンを気相で接触させ金属酸化物の触媒活性を利用してモノマーを表面上で重合させると、1 nm 以下の超薄膜ポリマーで表面を均一に被覆することができる³⁷⁾。この薄膜によって表面の触媒活性点は封鎖され、リナロールの分解が起こらなくなり疎水性になるが、膜厚が非常に薄いた

表-8 各種顔料を 20% 添加したヒマシ油の 170°C における break time

Pigments	S. S. A. (m ² /g)	Break time of castor oil (min)
Hydrated chromium oxide	80.0	0.1
Red iron oxide	15.4	1.8
Yellow iron oxide	19.9	2.1
Black iron oxide	5.7	2.3
Prussian Blue	30.3	2.4
Manganese violet	—	5.8
Zinc oxide	4.0	17.6
(None)	—	26.6
Kaolinite	11.8	27.9
Mica	7.7	29.7
Ultramarine	9.1	33.0
Silica	200.2	40.0
Talc	11.3	54.0
Titanium dioxide A	55.8	132.3
Titanium dioxide B	14.9	158.5

め色の変化はほとんどなかった。同様に群青を処理したところ触媒活性の封鎖と疎水性は金属酸化物と同様であり、しかも、群青の熱安定性および耐酸性が向上し、硫化水素の発生が抑えられた³⁸⁾。この他、薄膜によってマグネタイトの酸化およびマグヘマイトからヘマタイトへの結晶転移が抑制されたり³⁹⁾、二酸化チタンのアナターゼからルチルへの結晶転移が抑制される⁴⁰⁾といった現象も報告されている。

8. 最 後 に

触媒活性の評価方法と色材との関わりについて解説した。顔料分散における酸・塩基や塗料におけるドライヤーの作用など関連のある事項はまだあると思われるが今回は割愛した。

色材において界面制御はこれからもますます重要になるが、別の目的で界面を扱ってきた触媒分野の様々な手法がこれからも役に立つと思われる。

文 献

- 1) 日本化学会編：“実験化学講座11 反応と速度”，丸善，東京（1993）
- 2) O. Beeck : *Discussions Faraday Soc.*, **8**, 314 (1950)
- 3) A. A. Balandin : *Z. Physik. Chem.*, **B2**, 289 (1929).
- 4) 田部浩三，竹下常一：“酸・塩基触媒”，産業図書，東京（1973）
- 5) 触媒学会編：“触媒講座第2巻（基礎編2）固体物性との触媒作用”，p.146，講談社，東京（1985）
- 6) K. Tanabe, T. Sumiyoshi, K. Shibata, T. Kiyoura and J. Kitagawa : *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **47**, 1064 (1974).
- 7) K. Tanabe, M. Misono, Y. Ono and H. Hattori : “New Solid Acids and Bases”, Kodansha Scientific Tokyo (1989)
- 8) E. P. Parry : *J. Catal.*, **2**, 371 (1963).
- 9) 福井 寛，田中宗男，藤山喜雄：色材，**57**，487 (1984)
- 10) L. P. Hammett and A. J. Deyrup : *J. Am. Chem. Soc.*, **54**, 2721 (1932)
- 11) F. A. Long and M. A. Paul : *Chem. Rev.*, **57**, 1 (1957)
- 12) R. J. Gillespie : *J. Am. Chem. Soc.*, **93**, 5083 (1971)
- 13) H. A. Benesi : *J. Am. Chem. Soc.*, **78**, 5490 (1956)
- 14) R. S. Cvetanovic and Y. Amenomiya : *Adv. Catal.*, **17**, 103 (1967)
- 15) 触媒学会編：“触媒講座別巻，触媒実験ハンドブック”，p.173，講談社，東京（1986）
- 16) R. J. Kokes, H. Tobin Jr and P. H. Emmett : *J. Am. Chem. Soc.*, **77**, 5860 (1955)
- 17) 福井 寛，斎藤 力，田中宗男：色材，**55**，864 (1982)
- 18) 岩本正和：触媒，**26**，30 (1984)
- 19) I. E. Wachs, S. S. Chan, and R. Y. Saleh : *J. Catal.*, **91**, 366 (1985)
- 20) H. Miyata, M. Kohno, T. Ono, and F. Hatayama : *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, **1**, 85, 3363 (1989)
- 21) C. P. Cheng and G. L. Schrader : *J. Catal.*, **60**, 276 (1979)
- 22) M. Okuda and T. Tachibana : *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **33**, 863 (1960)
- 23) 広田鋼蔵，桑田敬治：触媒，**4**，344 (1962)
- 24) T. Iizuka, H. Hattori, Y. Ohno, J. Sohma and K. Tanabe : *J. Catal.*, **22**, 130 (1971)
- 25) G. Holzner : *Cosm. & Perf.*, **89**, 37 (1974)
- 26) H. Fukui, R. Namba, M. Tanaka, M. Nakano and S. Fukushima : *J. Soc. Cosmet. Chem.*, **38**, 385 (1987)
- 27) C. K. Cross : *J. Am. Oil Chemists' Soc.*, **47**, 229 (1970)
- 28) H. J. Nieschlag : *Anal. Chem.*, **46**, 2215 (1974)
- 29) R. L. Hassel : *J. Am. Oil Chemists' Soc.*, **53**, 179 (1976)
- 30) I. Buzas and E. Kurucz : *J. Am. Oil Chemists' Soc.*, **56**, 685 (1979)
- 31) J. W. Haggemann and J. A. Rothfus : *J. Am. Oil Chemists' Soc.*, **56**, 629 (1979)
- 32) 福井 寛，斎藤 力，田中宗男：色材，**56**，349 (1983)
- 33) C. D. Evans, A. W. Schwab, Helen A. Moser, J. E. Hawley and H. Melvin : *J. Am. Oil Chemists' Soc.*, **28**, 68 (1951)
- 34) 曾山美和，中村 淳，福井 寛，田中宗男：色材，**57**，547 (1984)
- 35) 福井 寛，田中宗男，中野幹清：色材，**58**，640 (1985)
- 36) 福井 寛，田中宗男，中野幹清：色材，**61**，277 (1988)
- 37) H. Fukui, T. Ogawa, M. Nakano, M. Yamaguchi and Y. Kanda : “Controlled Interphases in Composite Materials”, p.469, H. Ishida, Ed., Elsevier Sci., New York (1990)
- 38) 福井 寛，大津 裕，木村 朝，中野幹清：1986年度色材研究発表会要旨 p.80
- 39) 福井 寛，須原常夫，小川 隆，山口道広：色材，**65**，170 (1992)
- 40) H. Fukui, T. Kanemaru, T. Suhara and M. Yamaguchi : “'92 International Conference on Colour Materials”, preprint, p.122, Osaka, 1992
- 41) 今中利信：“触媒反応”，培風館，東京（1975）