

高級アルコール燐酸エステルアミン塩水溶液の pH と粘性

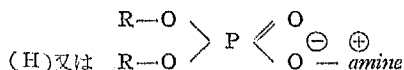
黒岩茂隆・和田良央・伊藤武男

Shigetaka KUROIWA, Ryoo WADA, and Takeo ITO: On pH and Viscosity of
the Aqueous Solution of Amine Alkylphosphate

(1958年9月20日受理)

1 緒 言

Phosphated amine 系界面活性剤は次のような化学構造を有するアニオン性界面活性剤⁽¹⁾、繊維の帯電防止剤として用いて極めて有益なものの一つである。^{(1)~(6)}



このものは実際にはいろいろな条件の下で使用されるが、本報においてはその水溶液中におけるミセルの性状を知るために、その水溶液の粘性挙動と pH との関係調べた。その結果一定の最大剪断力 τ_{max} 下における溶液の相対粘度 η_{rel} は著しく pH の影響を受け易く、酸性側では pH の減少とともに急低下し、アルカリ性側では pH の増大とともに η_{rel} は一度急激に低下するが minimum をへて上昇する。この関係は τ_{max} には依存せず、各 τ_{max} において同じような傾向を示す。また一定の pH 下における η_{rel} 対 τ_{max} の関係をも調べたが、これらの実験結果をもとに、Phosphated amine 系界面活性剤のミセル形成能およびその形状につき種々検討した。

2 試料および実験方法

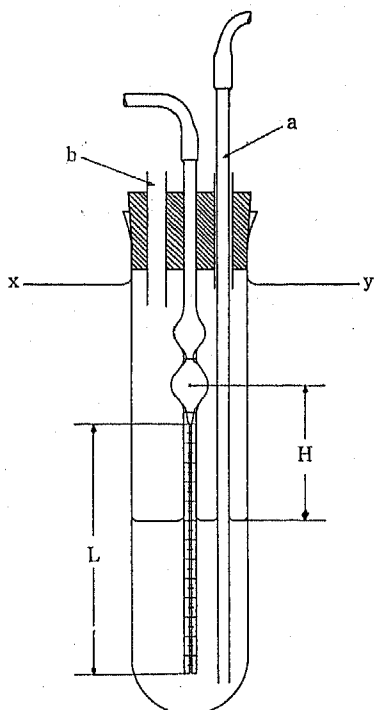
試料 実験にはオクチル燐酸エステルモノエタノールアミン塩を用いた。本試料は第一工業製薬株式会社研究室において合成ならびに精製されたもので、これを更に無水アルコールを用いて常法により精製し、実験の試料とした。

粘度測定 粘度測定には岡田氏が「恒定剪断力の粘度計」として提案した粘度計を製作して用いた。それは第1図に示すようなものである。図中 L は粘度計の毛細管の長さ、 H は液柱の平均の高さの差である。ただし製作

に当つては、次式により算出した運動エネルギー誤差が、2~3パーセント以内にとどまるよう粘度計の各寸法を定めた。

$$\text{運動エネルギー誤差百分率} = \frac{mD^4Hg}{1024L^2} \cdot \frac{\rho^2}{\eta^2} \times 100$$

ここに g は重力定数、 D は毛細管直径 (cm)、 ρ および η はそれぞれ測定液体の密度および粘度 (poise) である。また定数 m の値は多くの実験から 0.5~1.2 の値がえられているので、ここでは $m=1$ として計算した。



第1図 粘度計

η_{rel} は

$$\eta_{rel} = \frac{t \rho}{t_0 \rho_0}$$

により見掛けの相対粘度を求めて、これについて検討した。ただし t_0 および ρ_0 はそれぞれ溶媒即ち水の秒数および密度であり、 t および ρ は溶液のそれである。また毛細管の半径を R とすると、最大剪力 τ_{max} は

$$\tau_{max} = \frac{PR}{2L} = \frac{H\rho gR}{9L}$$

で与えられる。従つて第1図の外管内の液量を加減することによつて τ_{max} を変化せしめることが出来る。それには硝子管 a の上部のゴム管に適当な器具(注射器を使用した)をとりつけ、それによつて溶液の必要量を取り出し、または注入するのが便利である。

測定はすべて $25^\circ \pm 0.02^\circ \text{C}$ の恒温水槽内で行つた。上記粘度計を恒温水槽内につけるには、上球のはるか上方までつけることが望ましい。第1図のX-Yは恒温水槽の水面を示す。また b は外管の内部と大気とを通ずる導管である。

pH の測定 硝子電極による。標準液としては、

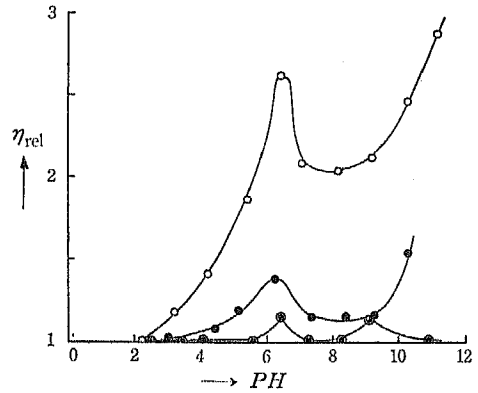
(1) 0.025M無水磷酸2水素カリ, 0.025M無水磷酸1水素ナトリウム液 (3.40g+3.55g)/l。pH=6.86 (25°C)

(2) 0.05M フタル酸水素カリ液10.21g/l。pH=4.01 (25°C) を使用した。⁽⁷⁾

3 実験結果および考察

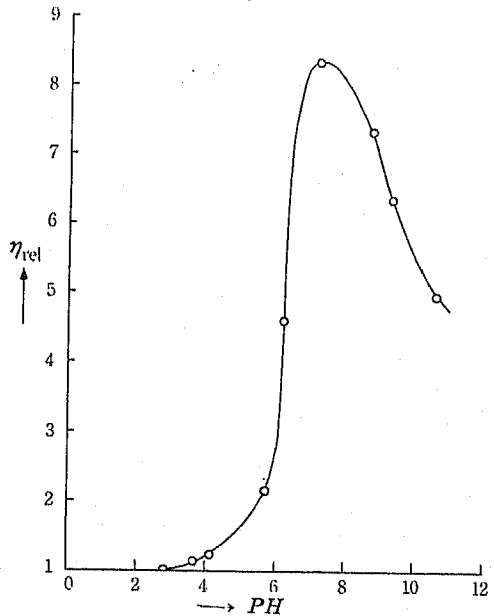
1 pH~ η_{rel} について

濃度 0.2 ないし 2.0g/dl のオクチル磷酸エステルモノエタノールアミン塩(以下OPEAと略記する)水溶液が示す pH はおよそ 6.2~6.5 であるが、これに極く少量の硫酸または苛性ソーダを添加して pH を減少または増大せしめ、pH と η_{rel} との関係を求めたところ、第2図および第3図に示すような結果を得た。即ち 0.2, 0.5 および 1.0g/dl 水溶液に硫酸を添加し pH を減少せしめると、 η_{rel} は急激に低下するが、苛性ソーダ添加の場合は、pH の増大とともに pH=8 付近に minimum を有する曲線となる。硫酸添加の場合は水溶液の白濁が著しいことから、OPEA の溶解度減少に基く単純な粘度低下現象と考えられるが、アルカリ添加の場合はやや複雑である。そこで先ずこのアルカリ性側で得られた実験結果から考察することにする。



第2図 pH~ η_{rel} (25°C)

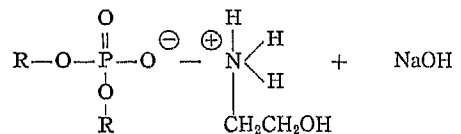
◎; 0.2g /dl } $\tau_{max}=10.7\text{dyne/cm}^2$
 ●; 0.5g /dl }
 ○; 1.0g /dl }

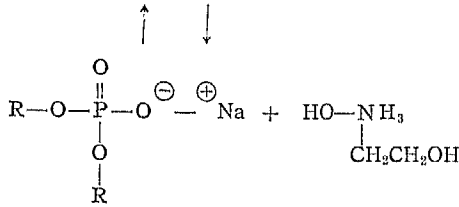


第3図 pH~ η_{rel} (25°C)

2.0g/dl, $\tau_{max}=10.7\text{dyne/cm}^2$

粘度測定を行つた水溶液の濃度は何れも比較的高いの、OPEA に対するミセル生成臨界濃度以上のものと考えられるが、これに苛性ソーダを添加すると、OPEA の溶解度は増大し、かつ電離が促進されて次のようなイオン交換反応が行われるものと思われる。

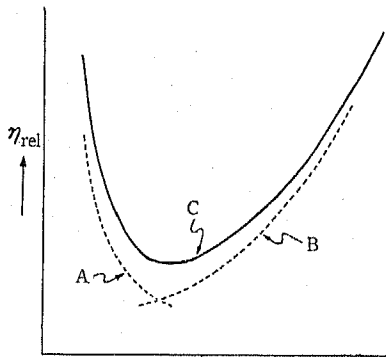




溶解度が增大することは、実際に苛性ソーダを添加することによつて、溶液が次第に透明度を増すことから推定されるが、その効果は OPEA のミセル生成を困難ならしめる方向に働く。また電離の増加はミセルを構成している OPEA 分子間の静電的反撥効果を増進するので、この両者から結局苛性ソーダ添加による pH の増大は、先ずミセルの aggregation number を著しく減少せしめ、その結果溶液の粘性は pH とともに急激に低下するものと思考される。

しかし苛性ソーダが更に添加されると、上記のイオン交換反応が進みナトリウム塩の量が多くなり、加うるに添加苛性ソーダの電解質としての効果があらわれて、今度はナトリウム塩がアミン塩に代り次第にミセルを形成するようになる。

第4図の破線Aは、ミセルの aggregation number 減少による粘度の低下を表現するものであり、Bは新たなミセルの生成による粘度上昇曲線である。そして実際



第4図

Cは、この両者が相次いで行われたときに予想される曲線であつて、実験の結果得た第2図のアルカリ性側における pH 対 η_{rel} 曲線は、恐らくこれと基を一にするものであろう。

第3図は 25°C における OPEA の 2.0g/dl の場合の測定曲線であるが、この場合は濃度が高いので、曲線の minimum の位置も pH の高い方へ、換言すれば苛性ソーダの添加量の大きな方へ移動する。アミン塩のミセ

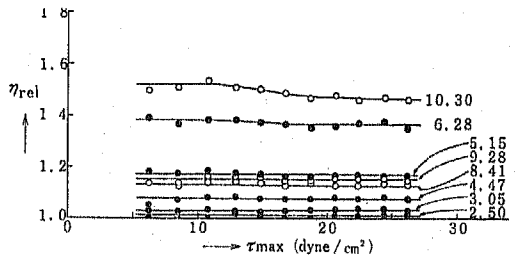
ルが崩壊されて、新たにナトリウム塩のミセルが生成されるために要する苛性ソーダの量が、溶液の濃度が高くなると多くなるということは、化学量論的に首肯されることであるが、これは上の推論の一つの裏付けでもある。

なお、硫酸添加の際の溶解度の減少、従つて η_{rel} の低下は、硫酸の OPEA に対する脱水塩析作用によるものと考えることが出来よう。

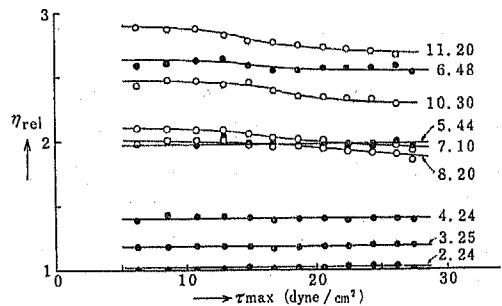
2 pH と $\eta_{rel} \sim \tau_{max}$ について

OPEA 0.5 および 1.0g/dl 水溶液の η_{rel} 対 τ_{max} の関係を、pH を parameter としてそれぞれ第5図および第6図に示す。何れも pH < 7 の場合は●印、pH > 7 の場合は○印で示してある。

前にも述べたように、OPEA をとがしたときの PH は 6.2~6.5 の範囲にあり、このときの η_{rel} 対 τ_{max} の関係をみると、両図より濃度が増加するに従つて、水溶液は次第に明瞭な非ニュートン性流動を示すようになる



第5図 0.5g/dl (25°C) 数字は水溶液の pH



第6図 1.0g/dl (25°C) 数字は水溶液の pH

ことが明らかである。これはいうまでもなく、OPEA のミセルが球形より背違していることに起因するものであるが、これに硫酸を添加すると (pH < 7), 溶質が溶解度を減少して析出するようになるので、溶液は非ニュートン性を失う。また両図より、苛性ソーダを添加して溶液をアルカリ性にした場合は、 η_{rel} の低下とともに、溶液は一たん非ニュートン性を失うけれども、 η_{rel} が minimum

mum をへて上昇するにつれ、再び非ニュートン性をとりもどす。この実験事実は、上述の考を更に明確に裏付けるものとして興味深いものがある。

即ち上の考によれば、苛性ソーダ添加による OPEA の溶解度増大は、ミセル生成を困難ならしめるが、それはまた溶質が球形ミセルを形成し易い傾向にあることを意味するものである。⁽³⁾ しかもその上ミセルの aggregation number の減少があれば、当然溶液は η_{rel} の低下とともに非ニュートン性を失う筈で、実験結果もそうである。更に苛性ソーダの添加が行われ、ナトリウム塩として再びミセルが生成される場合には、少くとも以前とほぼ同形の、即ち非球形のミセルが形成されるべきで(対イオンには変化があつても、長鎖イオンには変化はない)、 η_{rel} が minimum を越えて上昇するあたりから、溶液が再び非ニュートン性をとりもどすのはこのためである。ただ注意すべきは、 $\text{pH}=6.2\sim 6.5$ (苛性ソーダ無添加)のときより、 $\text{pH}>8\sim 9$ (苛性ソーダ添加)のときの方が非ニュートン性が顕著であることである。これはたしかに、苛性ソーダを添加して形成されたミセルの方が OPEA 自体のミセルより、より非球形であることを意味する。しかしこれが直ちに、OPEA のミセルの形態と、オクチル燐酸エステルナトリウム塩それ自体が電解質無添加の場合に形成するミセルの形態との相違であるとなし難いのは、本実験においては、ミセルに対する苛性ソーダの電解質としての添加効果、並びにエタノールアミン残基の挙動等も、見のがすことの出来ない因子として考慮されなければならないからである。

4 総 括

オクチル燐酸エステルモノエタノールアミン塩の水溶液は非ニュートン性流動を示し、そのミセルはかなり球形より背違しているものと思われる。この水溶液の pH は 6.2~6.5 の範囲にあるが、これに少量の硫酸を添加して pH を減少せしめると、溶液の粘性は急に低下し、同時に非ニュートン性を失う。また少量の苛性ソーダを添加して pH を増大せしめると、ミセルの aggregation number が減少して粘性は一時低下し、非ニュートン性も失われるが、更に苛性ソーダを添加することによってナトリウム塩の量が多くなり、それがアミン塩に代つて非球形ミセルを形成するようになるので、溶液の粘性は極小をへて増大し、再び顕著な非ニュートン性を示すようになる。このときの溶液の性質と、アミン塩のみのそれと比較すると、前者の方が後者よりはるかに非ニュートン性

が顕著である。このことから、アルカリを添加して形成されたミセルは、アミン塩自体のミセルよりはるかに非球形なるものと想像される。

本研究は文部省科学研究費(伊藤各個研究)によつて行われた。また試料を提供して頂いた第一工業製薬株式会社に深謝する。

文 献

- (1) J. R. McCarthy: C. A., 48, 11075 (1954); U. S. 2, 676, 122, Apr. 20, (1954)
- (2) 小林治男: "界面活性剤", P. 115, 第一工業製薬株式会社
- (3) 加納登・木本三夫: 油脂化学協会誌, 3, 167(1954)
- (4) 高橋越民・西川貞道: 油化学, 6, 148 (1957)
- (5) 隅田隆太郎・池田忠夫: 信大繊維報, 7, 151 (1957)
- (6) G. Barr, "A monograph of Viscometry", P. 20 (1931)
- (7) 電気化学協会編: "電気化学便覧", P. 297
National Bureau of Standards 発表のもの
- (8) 黒岩茂隆・伊藤武男: 工化, 60, 1009 (1957)

Summary

On the base of the experimental fact that the aqueous solution of mono-ethanolamine octylphosphate shows the non-Newtonian flow, it is probable that mono-ethanolamine octylphosphate forms the non-spherical micelles in the aqueous solution. The pH of this solution was in the region between 6.2 and 6.5. The viscosity of the solution, however, fell down rapidly with the decreasing pH by addition of small amount of sulphuric acid and the non-Newtonian behavior disappeared. The increasing of pH by addition of small amount of sodium hydroxide also decreased the viscosity of the solution; this may be attributed to the failure of the aggregation number of the micelles, and the non-Newtonian behavior disappeared due to the change of the micellar shape to the globular one. However, the further addition of caustic alkali produced sodium salt and increased its amount, consequently the viscosity of the solution climbed up after the minimum and showed again the remarkably non-Newtonian behavior, owing to that the produced sodium salt formed the micelles far from globular instead of the amine salt.