

イオン性界面活性剤の対イオン効果 Counterion effect of ionic surfactants

田中 美歌子, 駒城 素子

Mikako TANAKA, Motoko KOMAKI

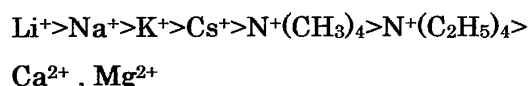
(お茶の水女子大学大学院 人間文化研究科 ライフサイエンス専攻)

1. はじめに

イオン性界面活性剤の水溶液中での臨界ミセル濃度(cmc)は、電解質の存在、その種類、疎水基の炭素原子数などが影響し、いくつかの関係式が提案されている。特に、親水基の電荷が大きく関係するため、対イオンの役割は重要となる。そこで、ここではイオン性界面活性剤の対イオンによるミセル形成への影響と、泡沫安定性、Gemini (二鎖二親水基) 型界面活性剤の対イオンの影響について述べる。

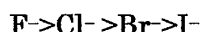
2. イオン性界面活性剤の対イオンの効果¹⁾

イオン性界面活性剤の水溶液中の cmc は、対イオンの存在による電離親水基周辺のイオン性雰囲気の厚さ、ミセルの減少 (電気二重層の厚さ) とそれに伴うミセル中の電離基同士の静電反発力の減少により低下する。たとえば、ラウリル硫酸塩の水溶液中での cmc は、



の順に低下する。Li⁺から K⁺への変化による cmc の低下は少ないが、他の対イオンによる影響は大きい。対イオンが第一級アミンの陽イオン

(RNH₃⁺) のとき、cmc はアミン鎖長の増加とともに低下する。ドデシルピリジニウム塩の水溶液中での cmc は、



の順に低下する。cmc が低下する場合、対イオンのミセル結合度が增大してくる。対イオンの結合度は、その分極性、原子価の増加、ミセルの表面電荷密度とともに増大し、水和半径の増加とともに

に減少する。ここで、ミセル結合度は導電率などにより求められる²⁾。

一方、異なる型の界面活性剤を比較するとき、cmc の値自体は対イオンの結合度の尺度とはならない。対イオンのミセルへの結合度はミセルの表面電荷密度にも依存する。表面電荷密度が高いほど、すなわち、親水基当たりの表面積が小さいほど対イオンの結合度が大きい。親水基当たりの表面積は疎水基が長いほど小さく、親水基がかさ高いほど大きい。したがって、RN⁺(CH₃)₃Br⁻ 同族列の場合、R の鎖長の増加とともに結合度が増し、cmc は低下する。

3. 泡沫安定性に及ぼす対イオンの影響

Samir らは、対イオン (Li⁺, Na⁺, Cs⁺, Mg²⁺) の違うドデシル硫酸塩の泡沫安定性を比較している (Fig.1)³⁾。表面張力により決定した cmc は、Li⁺ > Na⁺ > Cs⁺ > Mg²⁺ の順で減少した。これは、先に述べたイオンの水和半径に関係している。対イオンと水分子間のイオン-双極子相互作用により生じた水和半径は、界面活性剤分子を不安定にするので、水和半径の大きい Li⁺の方がより cmc が高くなる (Fig.2)。

泡沫安定性は、ミセルの安定性に影響される。起泡させると、気-液界面に吸着膜が形成するが、吸着した界面活性剤の親水基部位は水和水に覆われているので、泡膜の厚さが水和層程度になると、立体的障害により泡膜の薄化が妨げられる。つまり、より水和層の厚さに近い Cs⁺, Mg²⁺ の泡沫が安定であり、Li⁺ は水和層が厚すぎるため、立体的障害が大きく、泡沫が安定でなくなっている。

よって、泡沫安定性も対イオンの水和半径と関係する、すなわち表面張力によるミセルの安定性と同様であることがわかる。

4. Gemini 型界面活性剤における対イオンの影響^{4), 6)}

Tsubone らは、カルボン酸系 Gemini 型界面活性剤のスペーサー（連結基）におけるミセル形成の違いについて報告している。Gemini 型界面活性剤の場合も、通常の界面活性剤と同様、cmc 付近でミセル形成が起こり、これは、表面張力測定や導電率測定においても観察されるはずであるが、長いスペーサー (C_4) では観察されたものの、短いスペーサー (C_2) では導電率—濃度曲線に屈曲点が見られなかった。この理由として著者は、短いスペーサーをもつ界面活性剤同士の方がより密につきまり、イオン半径が大きい Na^+ を解離しようとし、その代わりに H^+ がカルボン酸イオンに結合するが（イオン交換）、近傍に Na^+ が存在することで導電率に影響を与えないと説明している。

4. おわりに

界面活性剤のミセル形成には、鎖長の違いや官能基の違い、また対イオンの違いが影響を与える。著者の測定したスペーサーのない Gemini 型アニオン界面活性剤（京都工繊大学 老田達生助教授より供与）による導電率においても屈曲点が見られなかった⁷⁾。その結果は、Tsubone らの研究結果と一致していた。また、多成分湿式人工汚染布に対する洗浄性も、一鎖型界面活性剤に比べ低かった⁶⁾。このことは、今回述べた対イオンによるミセル形成への影響を示しているかもしれない。それは、洗浄性が、cmc 前後で急激に増加すること（ミセル形成）や Gemini 型の対イオンが立体障害を起こしているかもしれないという推測から言える。

今後、Gemini 型界面活性剤の洗浄性について、洗浄への寄与と界面物性（泡沫安定性など）を、

対イオンの効果の観点から深く調べていきたいと考えている。

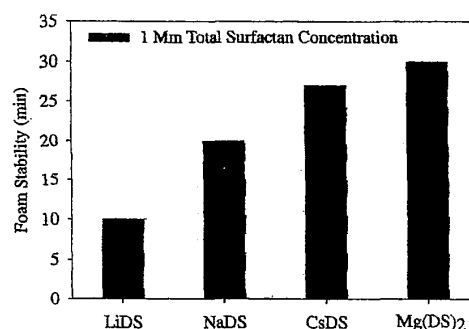


Fig.1 Foam stability of surfactant dodecyl sulfate with different counterions below critical micellar concentration

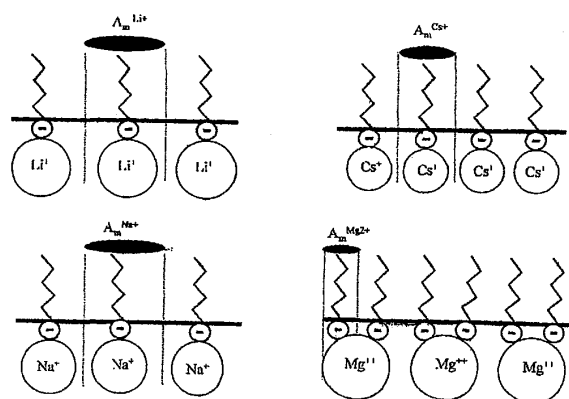


Fig.2 Effect of counterions on molecular packing of dodecyl sulfate at the air/water interface. Area per molecule : $Li^+ > Na^+ > Cs^+ > Mg^{2+}$

【参考文献】

1. M.J.Rosen (坪根 坂本訳)：界面活性剤と界面現象，フレグランスジャーナル社 (1995)
2. R.ZANA, J. Colloid Interface Sci., **78**, 330-337 (1980)
3. Samir Pandey, Rahul P. Bagwe, and Dinesh O. Shah, J. Colloid Interface Sci., **267**, 160-166 (2003)
4. Kazuyuki Tsubone, Yoshiko Arakawa, and M.J. Rosen, J. Colloid Interface Sci., **262**, 516-524 (2003)
5. 近藤清一, 石川達雄, 安部剛夫：化学セミナー16 吸着の科学，丸善株式会社 (1995)
6. 田中美歌子, 駒城素子, 生活工学研究 **6** (1), 98-99 (2003)
7. 田中美歌子, 駒城素子, 繊維学会予稿集 年次大会59 (1), 141 (2004)