

Gemini 型界面活性剤のミセル形態について

Micell properties of Gemini 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

Gemini 型界面活性剤は、前稿¹⁾で述べたように、1 分子中に2つの親水基と2つの疎水基をもつ界面活性剤であり、界面物性が優れていることから注目されている。そこで本稿では、Gemini 型界面活性剤のミセル形態について述べ、Gemini 型アニオン界面活性剤の洗浄性についても検討する。

2. 充填パラメーターによるミセルの考え方

充填パラメーターとは、 v/ar (v : 界面活性剤分子1分子の体積, a : 親水基の断面積, r : アルキル基の長さ)の値として示すことができ、ミセルの構造を決める目安の一つである²⁾。Table 1³⁾で示すとおり、充填パラメーターが大きくなるほどミセルが密に詰まるようになる。ミセルの形状は、界面活性剤の親水基同士の相互作用、疎水基の配向性、曲がりやすさなど多くの因子が関係する。よって、Gemini 型界面活性剤のように複雑な構造をもつ界面活性剤には、充填パラメーターだけによるミセル構造の決定は適切ではないと考えられる。

3. 時間によるミセル構造の変化³⁾

Lijuanr らは、カチオン系 Gemini 型界面活性剤の鎖長やスパーサー(連結基)の長さの違いにおける粘度測定的时间変化を見ている。ほとんどの Gemini 型界面活性剤は、時間が経過してもその粘度は変化しないが、アルキル鎖長 16 と 18, スパーサーとしては比較的長い鎖長 4 (Fig.1 16-4-16 と 18-4-18)では、時間と共に粘度が減少している。この結果について彼ら

は、球状ミセルやベシクルのようなミセルは平衡的であるが、虫状(wormlike)ミセルは非平衡的なため粘度が減少すると提案している。

4. TEM によるミセル形態の観察^{3), 5)}

透過型電子顕微鏡(Transmission electron microscope: 以下 TEM と略す)は、X 線より2桁以上も波長の短い電子線を光源とし、ナノメートルオーダーの微小な試料の外形やサイズを知ることのできる顕微鏡である⁴⁾。Danino らは、低温 TEM により鎖長 16、スパーサー 3, 4, 6 のカチオン系 Gemini 型界面活性剤の観察を行った⁵⁾。その結果、スパーサーの長さの増加によりミセル構造は、[ベシクル+長く伸びたミセル]→[長く伸びたミセル]→[楕円状ミセル]に変化すると述べている。単体物質での同じ観察では高濃度においても球状ミセルであったことから、このミセル形態は Gemini のような複雑な界面活性剤で生じやすいことを意味している。

Gemini 型のミセルは、濃度の増加により虫状ミセルをつくり出すが、50℃以上の温度ではこれらの虫状ミセルのネットワーク構造が破壊され、90℃以上で水と同じ粘度となる。以上のことから、低温 TEM により観察することによって Gemini 型のミセル構造の濃度や温度の違いによる変化を見ることができる。

5. 光散乱測定によるミセルの分子量の算出とミセル形態の予測^{5), 6)}

老田らは、表面積-濃度曲線より、アニオン系 Gemini 型界面活性剤の二つの疎水基は表面

において完全な最密充填をするものではないことを示唆し、多角での光散乱測定をした結果を Zimm プロットあるいは Berry プロットすることによりミセルの分子量を算出した。さらに、静的光散乱測定によりミセルの形態について検討した (Table 2) ⁶⁾。

その結果、ミセルの分子量はアルキル基の種類にもよるが、10 万-50 万で、ミセルの会合数は 3000-1 万という非常に大きなミセルであることを示した。

ミセルの形態について、一般的に照射される粒子がレーザー波長の 1/20 より小さければ、散乱光強度に角度依存は現れず、角度分布は対称的な形となるが、Gemini 型の場合、角度依存が大きかった。これより Gemini 型において粒子ミセルのサイズが大きいか粒子が球状でないことを示した。

6. おわりに⁶⁾

田中の実験において、アニオン系 Gemini 型界面活性剤は、構成する単体物質と比較して、その溶液物性が優れるにも関わらず、湿式人工汚染布、油脂に対する洗浄性がともに同程度であった。この原因が、従来型と異なる扁平型である⁶⁾ ことなど、今回論じた Gemini 型のミセル形態との関連性について追求する必要がある。

Table 1 充填パラメーターによるミセル構造

充填パラメーター	形状
>1/3	球状ミセル
~1/2	棒状ミセル
~1	板状ミセル
>1	逆ミセル

Table 2 Gemini 型界面活性剤におけるミセル分子量と会合数

鎖長	ミセル分子量 (g / mol)	ミセル会合数
C ₈ H ₁₇	3.0 × 10 ⁶	6570
C ₁₀ H ₂₃	4.9 × 10 ⁶	9600
C ₁₂ H ₂₅	1.3 × 10 ⁶	2300

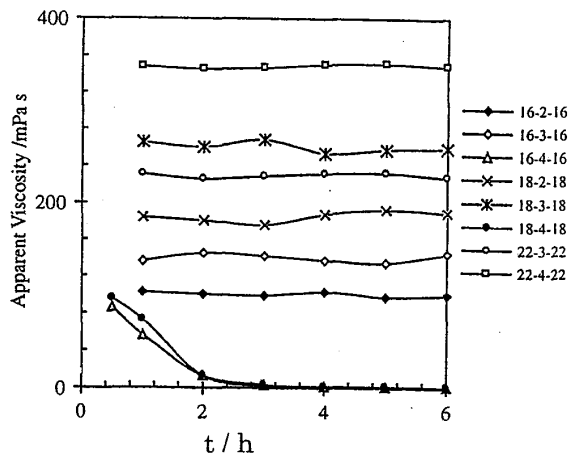


Fig.1 Gemini 型界面活性剤における粘度の時間変化

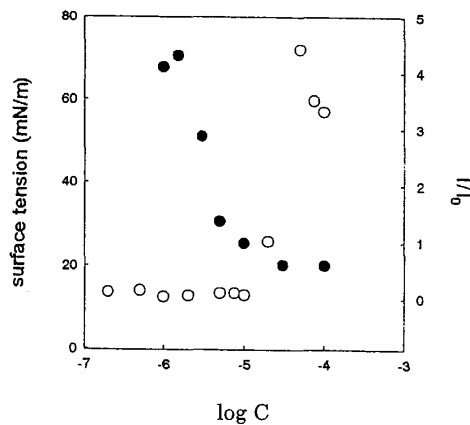


Fig.2 Gemini 型界面活性剤における表面張力と光散乱強度

【参考および引用文献】

1. 田中美歌子, 駒城素子, 生活工学研究, 6 (1), 98-99 (2004).
2. 竹内節著, 界面活性剤-上手に使いこなすための基礎知識-, 産業図書株式会社 (2004).
3. Lijuanr Han, Hong Chen, Pingya Luo, Surface Science 564, 141-148 (2004)
4. 塩川二郎監修, 第2版 機器分析のてびき (3) (株)化学同人(2001).
5. D.Danino, Y. Talmon, R. Zana, Langmuir, 11, 1448 (1995).
6. 老田達生, 伊藤由美子, 福岡裕佳子, 川瀬徳三, 駒城素子, 田中美歌子, 田口義高, 荒谷健一, 第36回洗浄に関するシンポジウム予稿集 31-34 (2004).