ろが多い。

(昭和 37 年 10 月 1 日受理)

文 献

- 1) 北原, 本誌 **9**, 169 (1960)
- 2) N.L. Jarvis, W.A. Zisman, *J. Phys. Chem.*, **64**, 150 (1960)
- 3) S. Ross, J.P. Olivier, *ibid.*, **63**, 1671 (1959)
- 4) P. Becher, *ibid.*, **64**, 1221 (1960)
- 5) M. Davies, G. Williams, *Trans. Faraday Soc.*, **56**, 1619 (1960)
- 6) N. Robinson, *J. Phar. Pharmacol.*, **12**, 685 (1960)
- 7) N. Pilpel, *Trans. Faraday Soc.*, **57**, 1426 (1961)
- 8) P. Debye, W. Prins, *J. Colloid Sci.*, **13**, 86 (1958)
- 9) P. Debye, H. Coll, *ibid.*, **17**, 220 (1962)
- 10) A. Kitahara, T. Kobayashi, T. Tachibana, *J. Phys. Chem.*, **66**, 363 (1962)
- 11) F.M. Fowkes, M.J. Schick, A. Bondi, *J. Colloid Sci.*, **15**, 531 (1960)
- 12) E. Hutchinson (北原訳), 化学と工業, **13**, 654 (昭 35)
- 13) H. Reerink, "Proc. 3rd. Int. Conference of Surface Activity", Vol II, p. 255 (1960)
- 14) W.J. Archibald, *J. Phys. Colloid Chem.*, **51**, 1204 (1947)
- 15) F.M. Fowkes, Lecture on 36th National Colloid Symposium of U.S. at Stanford University (June, 1962)
- 16) S. Kaufman, C.R. Singleterry, *J. Colloid Sci.*, **10**, 139 (1955); **12**, 465 (1957)
- 17) A. Kitahara, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **28**, 234 (1955); **29**, 15 (1956); *J. Colloid Sci.*, **12**, 342 (1957)
- 18) S. Kaufman, C.R. Singleterry, *J. Phys. Chem.*, **62**, 1257 (1958)
- 19) P.M. Elworthy, *J. Chem. Soc.*, **1959**, 813
- 20) P.M. Elworthy, *ibid.*, **1959**, 1951
- 21) M. Shirai, *Sci. Papers College of Gen. Edu., Univ. of Tokyo*, **6**, 147 (1956)
- 22) W.D. Bascom, C.R. Singleterry, *J. Colloid Sci.*, **13**, 569 (1958)
- 23) S. Kaufman, *ibid.*, **17**, 231 (1962)
- 24) P.A. Demchenko, *Kolloid Zhur.*, **22**, 297 (1960)
- 25) C.M. Aebi, J.R. Wiebush, *J. Colloid Sci.*, **14**, 161 (1959)
- 26) S.R. Palit, V.A. Maghe, B. Biwas, *Trans. Faraday Soc.*, **55**, 463 (1959)
- 27) S.R. Palit, V. Venkateswarlu, *J. Chem. Soc.*, **1954**, 2129
- 28) 石渡, コロイドと界面活性剤, **2**, 557, 634 (1961)
- 29) V.R. Damerell, A. Urbanic, *J. Phys. Chem.*, **48**, 125 (1944)
- 30) V.R. Damerell, K. Gayer, H. Laudenslayer, *ibid.*, **46**, 436 (1945)
- 31) M. van der Waarden, *J. Colloid Sci.*, **5**, 317 (1950); **6**, 443 (1951)
- 32) M. Hayek, *J. Phys. Colloid Chem.*, **55**, 1527 (1951)
- 33) J.L. van der Minne, P.H.J. Hermanie, *J. Colloid Sci.*, **8**, 38 (1953)
- 34) J. Briant, B. Bernelin, *Rev. Inst. France Pétrole*, **16**, 1767 (1961)

界面活性剤の吸着とζポテンシャル

須 沢 利 郎*

Absorption and ζ Potential of Surface Active Agents

Toshirō SUZAWA

界面活性剤分子は親水基と疎水基を有し、この両者が吸着に関与するのであるが、その配向の状態によって極性吸着あるいは非極性吸着をする。

ζポテンシャルの研究も当然界面活性剤のこのような吸着性との関連において行なわれている。また対象となる界面は そのほとんどが固-液界面、特に界面活性剤水溶液中における繊維物質あるいは粉体の場合が多い。

界面活性剤はミセル形成臨界濃度 (CMC) を有するが、CMC 以下の濃度においては、界面活性剤は単一イオンまたは単一分子として存在するゆえ、界面活性剤の吸着性は CMC 以上の濃度のときよりもより単純であり、したがって測定されたζポテンシャルの解釈も容易であろう。

したがって本稿では界面活性剤水溶液中における繊維物質あるいは粉体のζポテンシャルを、これらの固体面における界面活性剤の吸着性との関連において取り上げ、はじめに CMC 以下の濃度範囲、つぎに CMC 付近

の濃度範囲について述べる。またζポテンシャルは固-液界面のみに限っても、その工業の実際との関連は深く染色、洗浄、浮遊選鉱あるいは製紙 (サイジング工程) など、界面活性剤の関与する分野も相当広いが、本稿では、洗浄および浮遊選鉱についておもに述べ、染色その他については簡単にふれるにとどめる。

なおζポテンシャルの原理的な面については、種々の成書もあり、紙数の関係もあるので省略させていただく。

1 CMC 以下の界面活性剤濃度の場合

CMC 以下の低濃度の界面活性剤水溶液中における繊維物質のζポテンシャルの測定例としては、モメン、絹および羊毛などの天然繊維^{1), 2)}、ビスコース人絹、アセテートなどの再生あるいは半合成繊維³⁾、さらにナイロン⁶⁾ および 66^{1), 2)}、ポリビニルアルコール系ビニロン⁴⁾、ポリ塩化ビニル系テピロン⁵⁾、ポリアクリロニトリル系カシミロン^{4), 5)}、カネカロン⁵⁾、ボンネル⁵⁾、ポリエステル系テトロン⁴⁾、およびポリエチレン系ハイゼックス⁶⁾ などの合成繊維がある。粉体の例としては、浮遊選

* 大阪市立工業研究所 (大阪市北区北扇町)

Osaka Municipal Technical Research Institute

鉱との関係で石英がよく研究されている^{7),8),9),10)}。また洗浄におけるよぐれのモデル物質として、カーボン、酸化鉄およびパラフィン油滴などが研究されているが、これらについては洗浄作用の項で述べることにする。以下種々の条件による変化と界面活性剤の吸着性について述べる。

なお拡散電気二重層におけるイオンのボルツマン分布を仮定することによって、 ζ ポテンシャルより、固体表面の電荷密度 σ を求め、界面活性剤が存在する系と存在しない系についての電荷密度の差 $\Delta\sigma$ を求め、 $\Delta\sigma$ あるいは $\Delta\sigma$ より算出できる固体の表面吸着量と種々の条件との関係を調べた例もある^{1),3)}。

1.1 界面活性剤濃度

陰イオン界面活性剤ドデシル硫酸ナトリウム SDS 水溶液中のモメンと羊毛の ζ ポテンシャルおよび $\Delta\sigma$ の界面活性剤濃度による変化を示したのが図-1である。

図-1

界面活性剤 (CMC 5.8×10^{-3} mol) 濃度の増加とともに、 ζ は増加し、ある濃度で極大を示し、以後減少する。この際の極大を示す濃度は、繊維によって異なり、モメンでは羊毛よりも低濃度で現われる。ほかにも同様のことが認められており²⁾、テトラデシル硫酸ナトリウム STS でも起こる。この原因として、繊維による表面構造の相違と電気二重層の厚さの圧縮の差違が考えられる。また繊維表面の吸着量に相応する $\Delta\sigma$ は、モメンの場合 0.001 mol で飽和吸着をしていることを示すが、羊毛では 0.0025 mol でもなお飽和せず、羊毛の方がドデシル硫酸陰イオンをより多く吸着することを示す。また羊毛の等電点はこの際用いられたものについては pH 3.4 であるので、pH 11 では羊毛は負電荷を有すると考えられ、モメンについても同様であるので、これらの結合はファンデルワールス力などによるものと思われる。

また図-2に示したように、ナイロンで繊維と界面活性剤が逆符号の電荷を有するときは、界面活性剤濃度の増加とともに ζ の符号が逆転し、陰イオン界面活性剤 SDS ではその $-\zeta$ を増し、陽イオン界面活性剤ドデシルピリジニウムブロミド DPB (pH 6 で CMC 9.3×10^{-3} mol) ではその $+\zeta$ を増して、静電結合が支配的であることを示す¹⁾。

図-2

得られた $\Delta\sigma$ より、界面活性剤の CMC 以下の濃度では飽和吸着にならないことがわかる。

ポリエチレン系ハイゼックス繊維では、図-3および表-1のように、陽イオン界面活性剤 DPB では $+\zeta$ を増すが、陰イオン界面活性剤 SDS では、繊維自身かなり負の ζ ポテンシャルを有するにもかかわらず、界面活性剤濃度の増加とともに $-\zeta$ が急激に増加し、また表面吸着量も増加している⁹⁾。

このことは静電的な反発力が作用するにもかかわらず、ファンデルワールス力などの関与があることを示

図-3

表-1 ポリエチレン系ハイゼックス繊維, pH 3.4,
25°C 界面活性剤濃度- ζ ポテンシャル-表面
電荷密度-表面吸着量の関係

1) SDS

SDS 濃度 $\text{mol} \times 10^{-4}$	$-\zeta$ (mV)	$-\sigma$ (e.s.u./ cm^2)	$-\Delta\sigma$ (電子単位/ cm^2) $\times 10^{-12}$	表面吸着量 (g/cm^2) $\times 10^{10}$
0.0	43.6	669.4	0.0	0.0
0.5	101.9	2,628.6	4.1	19.5
1.0	112.5	3,492.5	5.9	28.1
3.0	121.9	4,819.1	8.6	41.3
10.0	128.1	7,955.9	15.2	72.6

2) DPB

DPB 濃度 $\text{mol} \times 10^{-4}$	$+\zeta$ (mV)	$+\sigma$ (e.s.u./ cm^2)	$+\Delta\sigma$ (電子単位/ cm^2) $\times 10^{-12}$	表面吸着量 (g/cm^2) $\times 10^{10}$
0.0	-43.6	-669.4	0.0	0.0
0.5	80.9	1,717.4	5.0	27.1
1.0	85.2	1,967.9	5.5	29.9
3.0	109.0	3,741.4	9.2	50.0

す。同様のことは程度の差はあるが、ビニロン、カシミアなどについても認められている^{4), 5)}。

つぎに非イオン界面活性剤の場合であるが、図-3⁶⁾に示したように、ポリエチレン系ハイゼックス繊維の ζ ポテンシャルは、ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル ($n=15$) PEG の水溶液中では、界面活性剤濃度の増加とともに $-\zeta$ が減少し、ある濃度より一定の値を示す。同様のことはドデシルアルコールエチレンオキシド付加物 ($n=10$) その他において、各種の繊維について認められており^{2), 4)}、それはこれらのエチレンオキシド付加物が H^+ などによってオキソニウム化合物になる¹¹⁾ことと関係があるようである。

石英のような粉体では、図-4に示すように ζ ポテン

図-4 石英の表面電荷密度に及ぼす陰イオン捕収剤 SCS の効果

シャルより求められた表面電荷密度は、界面活性剤濃度の増加によって陰イオン界面活性剤セチル硫酸ナトリウム SCS では、その負の表面電荷密度を増して、界面活性剤の吸着が物理吸着に基づくことを示し⁹⁾、また陽イオン界面活性剤ラウリルトリメチルアンモニウムでは、負の表面電荷密度が正にその符号を逆転、増加して、物理吸着のほかにも陽イオン交換が起こることを示している⁹⁾。

1.2 pH

pH したがって水素イオン濃度および水酸イオン濃度は、固体面のポテンシャル決定イオンとされている¹²⁾ので pH は界面活性剤水溶液中における固体の ζ ポテンシャルにも相当の影響を及ぼす。

陽イオン界面活性剤 DPB 水溶液中における羊毛では、図-5¹⁾に示すように、pH のアルカリ性側より酸性側に移るに従って、 ζ ポテンシャルはその符号を負より正に逆転して増加し、 $\Delta\sigma$ はアルカリ性側の方が酸性側よりも大きい。 $\Delta\sigma$ がこのような傾向となるのは、界面活性剤が陽イオン性であり、羊毛の有するカルボキシル基が吸着の対象となるためであろう。

(a) ζ -pH の関係; DPB 濃度 $\alpha=0$, $\beta=6 \times 10^{-5} \text{mol}$, $\gamma=2 \times 10^{-4} \text{mol}$, $\delta=10^{-3} \text{mol}$, $\epsilon=3.6 \times 10^{-3} \text{mol}$
(b) $\Delta\sigma$ -濃度の関係; $\circ-\circ-\circ$ pH 9, $-\cdot-\cdot-\cdot$ pH 7, $-x-x-x$ pH 5, $-\Delta-\Delta-\Delta$ pH 3

図-5

また図-2 (b), (d) のように、ナイロンについて、陰イオン界面活性剤 SDS では ζ は pH 11 の方が pH 3 より負側により、 $\Delta\sigma$ は pH 3 の方が pH 11 より大となり、陽イオン界面活性剤 DPB では ζ は pH 11 の方が pH 3 より負側により、 $\Delta\sigma$ は pH 11 の方が pH 3 より大となっている。これらのことは陽イオン界面活性剤では酸性側の方が吸着が大であり陽イオン界面活性剤ではアルカリ性側の方が吸着が大であることを示し、当然のことながらこれらの結合としては主として静電結合が考えられる。

粉体の石英表面に対する陽イオン界面活性剤酢酸ドデシルアンモニウム DAA—濃度 $4 \times 10^{-3} \text{mol}$ —(CMC $1.3 \times 10^{-2} \text{mol}$) の吸着に関しては、図-6 のように ζ ポテンシャルに対する pH の影響が調べられ⁹⁾、pH 約 9 において $-\zeta$ ポテンシャルの極大が生ずるのは、石英界面で界面活性剤吸着分子が会合体-界面ミセルあるいは半ミ

セル (hemi-micelle) を形成するためであると考えられている。

酢酸ドデシルアンモニウム濃度: $4 \times 10^{-5} \text{ mol}$
図-6 石英の ζ ポテンシャルに及ぼす pH の影響

そしてさらに pH が高いところで ζ の符号が正より負に転ずる原因としては、遊離アミンの形成および Na^+ (pH 調節のためのカセイソーダに基因) と界面活性剤陽イオンとの間の競争吸着に基づくと考えられている。

1.3 アルキル基の長さ

図-7 はアルキル硫酸ナトリウム同族体 (オクチル C_8 SOS, ドデシル C_{12} SDS, テトラデシル C_{14} STS およびセチル C_{16} SCS) 中におけるナイロン 6 の ζ ポテンシャルを示した^{3b)} ものであるが、それぞれの ζ -界面活性剤

pH 3.4, 25°C
図-7 アルキル硫酸ナトリウム同族体水溶液中のナイロン 6 の ζ ポテンシャルに及ぼす炭化水素鎖長の影響

濃度曲線は、炭化水素鎖の長いほど $\text{SCS} > \text{STS} > \text{SDS} > \text{SOS}$ の順に一低濃度側にずれることを示す。

また種々の酢酸アルキルアンモニウム (オクチル OA A, デシル DAA, ドデシル DDAA, テトラデシル TAA およびヘキサデシル HAA) 水溶液中における石英の ζ ポテンシャルを調べた結果⁸⁾ では、酢酸アルキルアンモニウムのある濃度で、 ζ は負より正にその符号を逆転するが、この逆転はアルキル基の長さの長いほど低濃度で起こる。

これらの事実はカーボンブラックによるアルキル硫酸ナトリウム同族体 ($\text{C}_{12}, \text{C}_{14}, \text{C}_{16}, \text{C}_{18}$) の吸着について¹³⁾, Al_2O_3 による塩化アルキルアンモニウム ($\text{C}_{12}, \text{C}_{14}, \text{C}_{16}$) の吸着について¹⁴⁾, いずれもアルキル基の長いほど吸着等温線は低濃度側にずれると報告されているのと同く対応し、固体表面への界面活性剤の炭化水素鎖によるファンデルワールス力による吸着を示唆する。

2 CMC 付近の界面活性剤濃度の場合

界面活性剤がその水溶液から繊維などの固体に吸着するとき、その等温吸着曲線は界面活性剤の CMC の濃度で折点を生じ、CMC より少し高い濃度で吸着量の極大が現われ、さらに高濃度では吸着量は減少する。この現象は多くの研究者^{15), 16), 17), 18), 19), 20), 21), 22), 23), 24)} によって報告され、また吸着量の極大が現われる原因についてはいろいろの考え方がある。

この現象に関連して、繊維について ζ -界面活性剤濃度の関係を CMC 付近について調べた例はつぎのように二、三みられる。

セチル硫酸ナトリウム SCS (pH 11, 55°C) 水溶液中で、モメンと羊毛の ζ ポテンシャルは界面活性剤の CMC ($5 \times 10^{-4} \text{ mol}$) 以上では一定となることがみられ¹⁾, またセチルピリジニウムクロリド CPC (pH 6.4, 25°C) 水溶液中で、モメンの ζ ポテンシャルは CMC ($6.8 \times 10^{-4} \text{ mol}$) 付近で $+\zeta$ の極大を示し、それ以上の濃度では減少することが認められている¹⁾。

さらにアルキル硫酸ナトリウム同族体 ($\text{C}_{10}, \text{C}_{12}, \text{C}_{14}$) の水溶液中におけるモメン、羊毛、絹、ビスコース人絹、ナイロンなどの ζ ポテンシャルは、界面活性剤の CMC 付近で繊維の種類によって $-\zeta$ の山を生じたり生じなかったりすることが知られている²⁾。

上に述べたように、繊維類の場合には、界面活性剤の CMC と ζ ポテンシャルとの間になんらかの関係は認められるが明確ではない。

著者は陽イオン界面活性剤のアルキル硫酸ナトリウム SDS および STS の水溶液中におけるナイロン 6 の ζ ポテンシャルを調べ²⁵⁾, 界面活性剤の CMC (SDS, $7 \times 10^{-3} \text{ mol}$, pH 6.2, 25°C; STS, $2 \times 10^{-3} \text{ mol}$, pH 6.6, 35°C) の濃度で、 $-\zeta$ が極大になることを知った。また表面電

荷密度の差 4σ より求めた界面活性剤の表面吸着量-界面活性剤濃度曲線は CMC で折点を生じ、CMC 以上の濃度ではさらに表面吸着量が増加することを認めた。したがってこれらの事実は、上にも述べた界面活性剤の繊維に対する等温吸着曲線が CMC で折点を生じ、CMC 以上でさらに吸着量が増加するという事実とよく対応する。ζ ポテンシャルが CMC で極大を生ずる原因としては、電気二重層の厚さの圧縮あるいは吸着したミセル表面における濃厚なイオン雰囲気によるミセルの電荷の遮蔽効果が考えられる。しかし等温吸着曲線が CMC より高濃度で吸着量の極大を生ずる原因についてはなお検討が必要であろう。

3 洗浄作用と ζ ポテンシャル

界面活性剤の洗浄作用は、界面活性剤自身の界面活性、すなわち、粒子分散および油脂乳化など種々の作用が関与する複雑な現象と考えられる。そして一応基質（被服繊維類など）、汚垢、洗剤溶液の三者が関与しているが、汚垢類を基質より除去あるいは汚垢類が基質に再沈着する過程は界面電気化学的にみて最も ζ ポテンシャルと関係が深い。これらの過程では汚垢と洗剤溶液間および基質と洗剤溶液間の ζ ポテンシャルがかなり問題となり、一般にはこれらの間の ζ ポテンシャルが高ければ高いほど、洗浄効果は大きいとされている²⁶⁾。そして汚垢および基質の ζ ポテンシャルの符号および大きさを決定するものは、洗剤溶液から優先的にこれらに吸着されるイオンである。したがって陰イオン界面活性剤または陽イオン界面活性剤では、その対イオンよりも、界面活性剤陰イオンまたは界面活性剤陽イオンが優先的に吸着されるので、1・1 にみえてきたように繊維などに対して、通常陰イオン界面活性剤では負の ζ ポテンシャルを増し、陽イオン界面活性剤では正の ζ ポテンシャルを増す。汚垢は水溶性、油性および固形の 3 種類に分けられるが、洗浄作用を考える場合後二者が対象となり、これらのものはその多くが負の電荷を有しているが、陰イオンおよび陽イオン界面活性剤水溶液中では、繊維のときと同様にその ζ ポテンシャルを変化する。非イオン界面活性剤の洗浄性と ζ ポテンシャルの関係については十分な研究が行なわれていない。

上に述べた事柄について、つぎに界面活性剤別に二、三の例をあげて説明する。なお繊維類の ζ ポテンシャルは先に述べたので省略し、汚垢物質の界面活性剤水溶液中での ζ ポテンシャルについておもに述べながら説明を加えるが、汚垢物質として対象となるのは油性あるいは固形の粒子であるので、実験方法として電気泳動的方法が用いられ、しばしば ζ ポテンシャルの代わりに易動度で表わされていることがある。

3・1 陰イオン界面活性剤の場合

表-2

ラウリン酸 ナトリウム (mol)×10 ³	ラウリン酸陰 イオンの電荷
0~6*	1
6~21	2
21~28**	4
28~37	6

注) * 1-1 電解質 **CMC

ラウリン酸ナトリウムの
ようなセッケンでは、つぎ
に示すようにその濃度増加
とともにその価数を増すこ
とが知られている²⁷⁾。
したがってこのような界
面活性剤陰イオンが汚垢ま
たは繊維に吸着されるので

あるから、その -ζ ポテンシャルが増加するのは当然である。

つぎに汚垢のモデル物質としての油滴、カーボンおよび酸化第二鉄粒子の ζ ポテンシャルに及ぼすセッケンの影響を表に示す²⁸⁾。

表-3

溶 液	ζ ポテンシャル (V)		
	パラフィン 油 滴	カーボン	酸化 第二鉄
水	0.086	-0.052	-0.028
パルミチン酸ナトリウム	—	-0.069	—
オレイン酸ナトリウム	-0.151	-0.083	—
希薄セッケン溶液	—	—	-0.078

この表からセッケンが存在するときには、固形あるいは油性の粒子は -ζ ポテンシャルを増し、これらの系のサスペンションあるいはエマルジョンは安定となることかわかる。

図-8 は SDS 溶液中におけるカーボン、酸化鉄およびリグナイト粒子の陽極への易動度を示した²⁹⁾ものであるが、カーボンとリグナイトの界面活性剤濃度による易動度の変化曲線は似ており、酸化鉄のそれは前二者とはかなり異なる。しかしいずれも界面活性剤濃度の増加とともに易動度を増し、特に CMC で曲線に折点が生ずるのは、2 の繊維の ζ ポテンシャルと CMC の関係と対比して興味がある。

このほかアルキルベンゼンスルホン酸ナトリウム水溶

図-8 陰イオン界面活性剤 SDS 溶液中の易動度

液中のカーボン粒子の易動度²⁹⁾あるいはビルダーとしての無機塩類の加わった系の易動度³⁰⁾を調べた例などもある。また脂肪酸セッケン水溶液中でカーボンの陽極への易動度あるいは γ -ポテンシャルが、セッケンの炭化水素鎖長によって増加する²⁸⁾ことも報告されている。

いずれにしても、上に述べたことおよび1・1で述べたことより、汚垢物質も基質となる繊維類とともに、陰イオン界面活性剤中では、その γ -ポテンシャルを増すことが考えられ、したがってお互いの間の電氣的反撥力を増して、洗浄効果があがると思われる。

3.2 陽イオン界面活性剤の場合

陽イオン界面活性剤ドデシルピリジニウムクロリドDPC溶液中のカーボン、酸化鉄などの粒子の陰極への易動度を示したのが図-9³⁰⁾であるが、これらの粒子は負より正に荷電することがわかる。この結果は、陽イオン界面活性剤がある濃度以上では、汚垢粒子が強く正に荷電し、同じく正に荷電した繊維物質などの基質との間に電氣的反撥力を生じ、洗浄効果が現われる可能性を示唆する。また油性汚垢が陽イオンセッケンの濃度の高い場合に除去される²⁸⁾といわれているのも同じ理由によるものであろう。

図-9 陽イオン界面活性剤 DPC 溶液中の粒子の易動度

表-4

Hyamine 1622* 濃度 (%)	易動度 $\mu/\text{sec}/\text{volt}/\text{cm}$		
	セルロース 0.2%	カーボン 0.2%	
		Excelsior	Molacco
0	-1.3	-1.8	+2.1
0.001	+0.30	—	—
0.01	+1.8	+3.8	+6.2
0.10	+2.8	+6.8	+8.5
0.25	—	+7.3	—
0.5	—	—	+9.5
0.75	—	+7.0	—
1.0	+3.0	—	—
1.5	—	+7.6	+8.8
3.0	+3.2	+7.9	+9.2

注) * ジイソブチルフェノキシエチルジメチルベンジルアンモニウムクロリド-水塩

しかし表-4³¹⁾に示したように、モメンとカーボン類の電荷が、陽イオン界面活性剤の濃度増加によって、全然接近しないのは、電氣的反撥力よりも電氣的吸引力がある程度作用することを示唆し、少なくとも十分な洗浄効果のないことを示す。

このようなことから考えると、洗剤溶液中で陽イオン界面活性剤の場合には、一度基質より除去された汚垢物質が、再び基質上に再沈着することもありうるわけである。

3.3 非イオン界面活性剤の場合

ドデシルアルコールとエチレンオキシド (15 mol) よりなる非イオン界面活性剤水溶液中における、カーボンおよび酸化鉄の易動度が調べられている²⁹⁾が、界面活性剤濃度による変化はほとんどない。

一方繊維物質などでは、1・1で述べたように界面活性剤の濃度増加とともに、 γ が増加することが認められている。

しかし、一般に非イオン界面活性剤の洗浄作用を説明するに十分な研究が行なわれていない現状である。

4 浮遊選鉱と γ ポテンシャル

浮遊選鉱とは、水中に懸濁した数種の鉱石の細粉粒子の中から、有用鉱物を気ホウを用いて浮かせ、選別する方法である。したがって気ホウを作りやすい薬剤としての起ホウ剤と、有用鉱物にだけ選択的に吸着してその表面を疎水性化する試薬としての捕収剤が特に重要である。浮選の基礎的研究としてはこのうち鉱物表面への捕収剤の吸着、いいかえれば鉱物を気ホウに付着しやすくするための鉱物表面の疎水性化の問題が取りあげられてきた。

γ ポテンシャルが関与する研究も、この鉱物表面への捕収剤の吸着に関してのものが多い。そして石英の陽イオンあるいは陰イオン捕収剤による研究が γ ポテンシャル測定によって行なわれている。図-4および図-6もその例である。

特に注目すべきことは1・2の図-6で述べたように、酢酸ドデシルアンモニウム分子が石英表面で一種の会合体としての hemi-micelle を形成するといわれていることで、このことに関してはドデシルアンモニウムクロリドについてもいわれている⁸⁾。

すなわちドデシルアンモニウムクロリドの濃度の対数と γ ポテンシャルの関係を目盛ってみると、濃度が低い間は食塩などと同様の γ -濃度曲線を示し、ドデシルアンモニウム陽イオンは一価の Na^+ と同様に単独イオンとして石英に吸着していることを示すが、ある濃度に達するとその γ ポテンシャルは急に負より正への符号の逆転を生ずる。このことはその濃度で石英表面に吸着したドデシルアンモニウム陽イオンの状態に変化を生じた証拠

と考えられ、 ζ ポテンシャルの符号の逆転が Ba^{++} や Al^{+++} のような多価の陽イオンの場合のようであることから、上の事実はドデシルアンモニウム陽イオンが石英表面において、あたかも水溶液中でミセルを形成するのと同様な方法で集合していることを示唆するものとして、この石英表面で生ずる界面活性剤陽イオンの集合体を hemi-micelle としているのである。

また酢酸ドデシルアンモニウムの濃度一定の条件で、石英表面の接触角、 ζ ポテンシャルおよび浮遊実収率に及ぼす pH の影響が調べられた¹⁰⁾が、図-10 に示したようにこれらの間に密接な関係のあることが見出された。

図-10

pH 8 付近のこれらの値の急変は、ドデシルアンモニウム陽イオンによる hemi-micelle の形成に対応しており、pH が高くなるに従って石英表面の負電荷は当然大となり、その結果この大きな負電荷の対イオンとしてのドデシルアンモニウム陽イオンの濃度が高くなり、hemi-micelle を形成するようになるという。

このほか磁鉄鉱について、捕収剤としてのオレイン酸ナトリウムの吸着量とその浮遊性あるいは凝集、分散との関係を、 ζ ポテンシャルと沈降容積によって調べた例³²⁾、螢石および石英とドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウムの系、重石および石英とオクタデシルジメチルベンジルアンモニウムクロリドの系について、これらの捕収剤イオンの吸着と ζ ポテンシャルの関係を調べた例³³⁾、セチル硫酸ナトリウム、オレイン酸ナトリウム、ラウリルトリメチルアンモニウムブロミドおよび酢酸ドデシルアミンと重石の系について同様のことを調べた例³⁴⁾などがある。

5 染色と ζ ポテンシャル

染色は染浴と繊維の界面が関与するので、 ζ ポテンシ

ヤルが当然問題となる。これらについては別の機会にもふれた³⁵⁾が、本稿では界面活性剤との関係において染色における ζ ポテンシャルを取り上げる。

陰イオン界面活性剤は通常羊毛あるいはナイロンなどの酸性染料による染色のときに緩染剤として用いられるが、アルキル硫酸ナトリウムは繊維の ζ ポテンシャルを増加させ、染料陰イオンとの競合によって染着量を減少させること、また界面活性剤の炭化水素鎖の長いほど上の傾向が大きいことが認められた³⁶⁾。

ポリアクリロニトリル繊維を陽イオン染料と陰イオン界面活性剤を一緒に入れた染浴で染色する際の繊維表面の染料吸着を ζ ポテンシャルによって研究し、染着速度との関係を調べている³⁶⁾。

また塩化ビニル系繊維を反対荷電を有する染料および界面活性剤で染色する場合の染色機構が ζ ポテンシャルで研究されている³⁷⁾。

6 そ の 他

また製紙工業におけるサイジングの工程は、ロジンセッケンなどが関与し、 ζ ポテンシャルがかなり重要な因子となっている。

このほか乳化、分散などに関連して種々の問題があり、 ζ ポテンシャルの測定はその解明に有用であるが、それらについては別の機会にゆずる。

(昭和 37 年 9 月 17 日受理)

文 献

- 1) J.S. Stanley, *J. Phys. Chem.*, **58**, 533 (1954)
- 2) M.v. Stackelberg, W. Kling, W. Benz, F. Wilke, *Kolloid Z.*, **135**, 67 (1954)
- 3) 須沢, (a) 工化, **62**, 473 (1959); **63**, 151 (1960)
(b) 日化コロイド化学討論会講演 (1961); 工化投稿中
- 4) 須沢, 日化コロイド化学討論会講演要旨 (1962)
- 5) 山本, “塩化ビニル系合成繊維を染色する際の染料と界面活性剤の相互作用”, p. 71 (1962)
- 6) 須沢, 日化第 14 年会講演 (1961)
- 7) A.M. Gaudin, D.W. Fuerstenau, *Min. Eng.*, **7**, 958 (1955)
- 8) D.W. Fuerstenau, *J. Phys. Chem.*, **60**, 981 (1956)
- 9) D.J. O'Connor, A.S. Buchanan, *Trans. Faraday Soc.*, **52**, 397 (1956)
- 10) D.W. Fuerstenau, *Min. Eng.*, **9**, 1365 (1957)
- 11) B. Wurzel, *Z. analyt. Chem.*, **130**, 127 (1949); W. Scholtan, *Makromol. Chem.*, **11**, 131 (1953)
- 12) H.R. Kruyt, “Colloid Science,” Vol 1, 226 (1952)
- 13) G.R.F. Rose, A.S. Weatherburn, C.H. Bayley, *Textile Research J.*, **21**, 427 (1951)
- 14) B. Tamamushi, K. Tamaki, *Proc. Int. Congr. Surface Activity*, 2nd, **3**, 449 (1957)
- 15) R.G. Aickin, *J. Soc. Dyers. Colourists*, **60**, 60 (1944)
- 16) W.D. Harkins et al., *J. Colloid Sci.*, **4**, 485 (1949)
- 17) A.L. Meaden, B.A. Fries, *Ind. Eng. Chem.*, **44**, 1636 (1952)
- 18) A. Fava, H. Eyring, *J. Phys. Chem.*, **60**, 890 (1956)
- 19) R.D. Vold, Phansalkar, *Rec. trav. Chim.*, **74**, 41 (1955)
- 20) R.D. Vold, Sivaramakrishnan, *J. Phys. Chem.*, **62**, 984 (1958)
- 21) H.C. Evans, *J. Colloid Sci.*, **13**, 537 (1958)

- 22) 佐々木, 日化コロイド化学討論会特別講演要旨集, p. 57 (1959)
 23) F.H. Sexsmith, H.J. White, *J. Colloid Sci.*, **14**, 598, 630 (1959)
 24) 立花, 日化コロイド化学討論会講演要旨集, p. 57 (1959)
 25) 須沢, 日化第 15 年会講演 (1962)
 26) E.K. Goette, *J. Colloid Sci.*, **4**, 459 (1949)
 27) P.E. Kwall, L.G. Lindblad, *Kolloid Z.*, **94**, 42 (1941)
 28) W.M. Urban, L.B. Jensen, *J. Phys. Chem.*, **40**, 821 (1936)
 29) W. Kling, H. Lange, *Kolloid-Z.*, **127**, 19 (1952)
 30) J.C. Harris, *Textile Research J.*, **28**, 921 (1958)
 31) T.M. Doscher, *J. Colloid Sci.*, **5**, 100 (1950)
 32) 白井, 下飯坂, 浮選, **11**, 5 (1959)
 33) 向井, 加納, 松原, 藤井, 日鉦, **75**, 167 (1959)
 S. Mukai, G. Kano, T. Matsubara, *Mem. Fac. Eng. Kyoto Univ.*, **21**, 40 (1959)
 34) D.J. O'Connor, *Proc. Int. Congr. Surface Activity*, 2nd, London, **3**, 319 (1957)
 35) 須沢, コロイドと界面活性剤, **1**, 345 (1960)
 36) W. Beckmann, *Proc. Int. Congr. Surface Activity* 3rd, (1960)

会誌“油 化 学”バックナンバー在庫おしらせ

既刊“油化学”は下記のとおり在庫しております。ご購入の方は協会あて、代金と送料を添えてお申し越し下さい。下欄の数字は各 1 部の金額で送料は各 1 部 30 円 (ただし, Vol. 6. No. 7 のみ 50 円) でございます。

号 卷 (年)	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
1 (1952)	150 ^円	150 ^円	150 ^円	150 ^円	— ^円	— ^円	— ^円	— ^円	— ^円	— ^円	— ^円	— ^円
2 (1953)	150	150	150	150	150	150	—	—	—	—	—	—
3 (1954)	—	—	—	150	150	150	—	—	—	—	—	—
4 (1455)	—	—	—	150	150	150	—	—	—	—	—	—
5 (1956)	150	150	150	150	150	150	—	—	—	—	—	—
6 (1957)	150	150	150	150	150	150	250*	—	—	—	—	—
7 (1958)	—	150	150	150	200*	150	150	200*	—	—	—	—
8 (1959)	—	150	150	150	150	200*	150	250*	200	250	200	250*
9 (1960)	200*	200	200	200	250*	200	250	200	200	250	200	200
10 (1961)	250	250*	250	250	200	200*	250	250	200	250	—	250
12 (1962)	200	200	200	200	200	250	200	200	200	200	250*	

*特 集 号

- Vol. 6, No. 7 「界面活性剤の進歩」
 Vol. 7, No. 5 「酸化と酸化防止」
 Vol. 7, No. 8 「レオロジー」
 Vol. 8, No. 6 「水添と還元」
 Vol. 8, No. 8 「石油化学と油脂化学との関連領域」
 Vol. 8, No. 12 「クロマトグラフィー I」
 Vol. 9, No. 1 「クロマトグラフィー II」
 Vol. 9, No. 5 「日本における界面活性研究の展望」
 Vol. 10, No. 2 「油と金属」
 Vol. 10, No. 6 「脂質と生化学」
 Vol. 11, No. 11 「脂肪酸の機器分析」