報 文

疎水基鎖長の異なる二鎖二親水基型
アニオン界面活性剤の溶液物性

近藤 行成*・好野 則夫*・**・磯田 隆聡***

阿部 正彦**・***・益山 新樹****・中辻 洋司****

* 東京理科大学工学部工業化学科 (〒162 東京都新宿区神楽坂 1-3)

** 東京理科大学界面科学研究所 (〒162 東京都新宿区神楽坂 1-3)

*** 東京理科大学理工学部工業化学科 (〒278 千葉県野田市山崎 2641)

**** 大阪大学工学部応用化学科 (〒565 大阪府吹田市山田丘 2-1)

Solution Properties of Double-Chained Anionic Surfactants
with Two Hydrophilic Groups and Two Hydrophobic Groups
Having Different Alkyl Chains

Yukishige KONDO*, Norio YOSHINO*・**, Takaaki ISODA***,

Masahiko ABE**・***, Araki MASUYAMA****, Yohji NAKATSUJI****

* Faculty of Engineering, Science University of Tokyo

(1-3, Kagurazaka, Shinjuku-ku, Tokyo, 〒162)

** Institute of Colloid and Interface Science, Science University of Tokyo,

(1-3, Kagurazaka, Shinjuku-ku, Tokyo, 〒162)

*** Faculty of Science and Technology, Science University of Tokyo

(2641, Yamazaki, Noda-shi, Chiba-ken, 〒278)

**** Faculty of Engineering, Osaka University

(Yamadaoka 2-1, Suita-shi, Osaka-fu, 〒565)

The solution properties of various double-chained anionic surfactants [disodium 5,12-bis (2-alkyloxymethyl)-4,7,10,13-tetraoxa-1,16-hexadecanedisulfonate ; $2C_n\text{EISO}_3$, $n=8, 10, 12, 14$] with two anionic groups, differing in alkyl chain lengths, were examined by surface tension, micellar diameter, aggregation number and pNa measurements.

Critical micelle concentration (cmc) and minimum surface tension at cmc (γ_{cmc}) decreased with an increase in alkyl chain length. At the same alkyl chain length, these parameters were less than those of anionic surfactants with single chains and single ionic groups. Micellar diameter (H_D), aggregation number (N), occupied area of the hydrophilic group on the micellar surfaces (A) all showed maximum values at $n=10$. The degree of ionic dissociation of micelles (α) decreased with increasing alkyl chain lengths.

Molecular packing on the micellar surfaces was found to depend on the steric structure of the bridge part in the surfactant molecule.

1 緒 言

界面活性剤のミセル形成能や界面活性能を向上させるためには、一般に疎水基鎖長の増加や新たな疎水鎖の導

入が不可欠であると考えられる。しかし、このような界面活性剤に対する修飾は、クラフト点の上昇をもたらすために水溶性が低下し、高い界面活性能や優れた水溶性を同時に有する界面活性剤とは成り得ない。

これまでに合成された界面活性剤のほとんどは、一鎖一親水基型あるいは二鎖一親水基型であり¹⁾、一分子内

に2本の疎水鎖と2個の親水基を有する界面活性剤の合成に関する研究は極めて少ない^{2),3)}。

最近、岡原ら⁴⁾は、スルホン酸塩型界面活性剤の2分子をエチレンオキシド鎖で橋かけた構造を持つ二鎖二親水基型界面活性剤を合成し、優れたミセル形成能および表面張力低下能を示し、かつ、水溶性にも優れていることを報告した。

そこで本研究では、特異的な界面活性を示すこれらの界面活性剤の溶液物性をより詳細に検討するため、疎水基鎖長の異なる二鎖二親水基型界面活性剤を用いてミセル水溶液の表面張力、ミセル粒子径、会合数、対イオン解離度の測定を行った。

2 実 験

2.1 試 料

2.1.1 界面活性剤

二鎖二親水基型アニオン界面活性剤として用いたアルキル鎖の炭素数 (n) が、8, 10, 12, 14 である4種類の disodium 5,12-bis(2-alkyloxymethyl)-4,7,10,13-tetra-oxa-1,16-hexadecanedisulfonate (Fig.-1) は、前報⁴⁾に準じて合成した。Fig.-1 から明らかなように、これらの界面活性剤は、一本の疎水鎖をもつスルホン酸ナトリウム2分子をオキシエチレン鎖で橋かけた構造を有しており、以後、 $2C_n\text{EISO}_3$ ($n=8, 10, 12, 14$) と略記する。

2.1.2 水

水は、大塚製薬(株)製の日本薬局方注射用蒸留水(比電導度 $1.29 \mu\text{S/cm}$; pH, 5.7) を用いた。

2.2 実験方法

2.2.1 表面張力

表面張力の測定は、協和界面科学(株)製の Wilhelmy 型表面張力計 (CBVP-A 3 型) を用い、 30°C 恒温下で行った。なお、測定プレートにはガラス製のものを使用した。

2.2.2 pNa

pNa の測定は、Corning 社製のイオン濃度計 (M-130 型) ならびにナトリウムイオン電極 (017 NA 型) を

$n = 8, 10, 12, 14$

Fig.-1 Structure formula of $2C_n\text{EISO}_3$

用い、 30°C 恒温下で行った。なお、比較電極には岩城硝子(株)製の飽和カロメル電極 (C 002 型) を用いた。

2.2.3 ミセルの拡散定数および粒子径

ミセルの拡散定数 D は、光源としてアルゴンイオンレーザー (Coherent 社製, Innova 90, 最大出力 5000 mW) を装備した光散乱測定装置 (Malvern 社製, System 4700) を用いて、動的光散乱法により 30°C 恒温下で測定した。また、ミセルの粒子径 (H_D) は、散乱角 90° における拡散定数 D を式 (1) で表される Einstein-Stokes の式に代入することにより算出した。

$$H_D = \frac{kT}{3\pi\eta D} \quad (1)$$

(k ; ボルツマン定数, η ; 水の粘度, T ; 温度)

2.2.4 ミセル量およびミセル会合数

ミセル量および会合数は、静的光散乱法により 30°C 恒温下で測定した。前述の光散乱測定装置を用いて、種々の濃度の界面活性剤水溶液の散乱角 90° での散乱光強度 I_{90} を測定し、次式により還元散乱強度 R_{90} を計算した。

$$R_{90} = \Phi_{90} \cdot \frac{I_{90}}{I_0} \quad (2)$$

ここで、 I_0 は入射光強度、 Φ_{90} は装置定数である。次に、 R_{90} の値を式 (3) で表される Debye の式⁶⁾に代入し、ミセル量 M を決定した。

$$\frac{K(C-C_0)}{R_{90}-R_0} = \frac{1}{M} + 2B(C-C_0) \quad (3)$$

ここで、 C および C_0 はそれぞれ界面活性剤濃度、ミセル形成濃度、 B は第2ビリアル係数、 R_0 は界面活性剤濃度が C_0 である溶液の還元散乱強度であり、 K は光学定数である。

会合数 N は、式 (3) で求めたミセル量 M を界面活性剤の分子量で割ることにより算出した。

3 結果および考察

3.1 表面張力

疎水基鎖長の異なる $2C_n\text{EISO}_3$ 水溶液の表面張力-濃度曲線を Fig.-2 に示す。

Fig.-2 から明らかなように、いずれのアルキル鎖長を有する界面活性剤の場合も、表面張力値はその濃度の増加に伴い低下し、ミセル形成濃度 (cmc) 付近で一定値を示した。また、得られた cmc の値は $2C_n\text{EISO}_3$ のアルキル鎖長の増加に伴い減少した。

$2C_n\text{EISO}_3$ の cmc および cmc における最低到達表面張力値 (γ_{cmc}) を Table-1 に示す。なお、表には比較として、一鎖一親水基型界面活性剤である硫酸アルキル = ナトリウム^{7),8)} およびアルキルオキシエチル硫酸ナトリウム⁹⁾ のデータも併記した。同一アルキル鎖長で比較すると、 $2C_n\text{EISO}_3$ の cmc と γ_{cmc} の方が、一鎖一親

Fig.-2 Relationship between surface tension and concentration of $2C_nEIISO_3$ at $30^\circ C$.

Table-1 Cmc and γ_{cmc} of $2C_nEIISO_3$ at $30^\circ C$.

Surfactant	$10^5 \text{ cmc/mol L}^{-1}$	$\gamma_{cmc}/\text{mNm}^{-1}$
$2C_8EIISO_3$	54	34.8
$2C_{10}EIISO_3$	5.0	33.7
$2C_{12}EIISO_3$	1.5	34.6
$2C_{14}EIISO_3$	1.0	37.0
<hr/>		
$C_{10}H_{21}OSO_3Na$	2800	40.0
$C_{12}H_{25}OSO_3Na$	800	39.5
$C_{14}H_{29}OSO_3Na$	210	—
$C_{12}H_{25}OCH_2CH_2OSO_3Na$	420	—

水基型の場合よりも低かったことから、本研究で用いた二鎖二親水基型界面活性剤は、極く低濃度領域からミセルを形成し、かつ、高い表面張力低下能を有することがわかった。

3.2 ミセルの粒子径

$2C_nEIISO_3$ ミセルの粒子径 (H_D) と疎水基鎖長の関係を Fig.-3 に示す。なお、ここに示すデータは界面活性剤濃度が cmc の 50 倍の時のものである。これ以下の界面活性剤濃度では水溶液の光散乱強度が弱いので、粒子径の測定は不可能であった。

アルキル鎖長が 8, 12, 14 の場合のミセル粒子径についてみると、いずれの場合もほぼ同じ値 (3~4 nm) であったが、アルキル鎖長が 10 の場合は 6 nm となり、他のアルキル鎖長の場合に比べて約 2 倍大きかった。これは、後述するように、アルキル鎖長の増加に伴うミセル会合数の増加よりも占有面積の増加に依存する、すなわち、ミセル表面のパッキング状態が最もルーズであるためと思われる。

3.3 ミセルの会合数と会合状態

ミセル会合数とアルキル鎖長との関係を Fig.-4 に示

Fig.-3 Relationship between diameter H_D of $2C_nEIISO_3$ micelles and alkyl chain length at $30^\circ C$.

す。Fig.-4 から明らかなように、 $2C_n\text{EISO}_3$ ミセルの会合数は、アルキル鎖長の増加に伴い一定比率で変化するのはなく、 $n=10$ の時に極大値 (48) を示した。

そこでミセルを構成している界面活性剤分子の会合状態を検討するため、ミセルを球形と仮定し (本研究で得られたミセル径は小さすぎるため、拡散係数の散乱ベクトル依存性による評価は適用できないから)、ミセル表面における親水基 1 個当たりの占有面積 A を算出した。なお、 A は次式で求めることができる。

$$A = \frac{4\pi(H_D/2)^2}{N} \quad (4)$$

ここで、 N は会合数を表す。

親水基 1 個当たりの占有面積 A とアルキル鎖長との関係を Fig.-5 に示す。

Fig.-5 から明らかなように、親水基の占有面積は、 $n=10$ の時に最も大きかったことから、形成した $2C_{10}\text{EISO}_3$ ミセル表面のパッキング状態は、他のアルキル鎖長 ($n=8, 12, 14$) を有する界面活性剤ミセルの場合よりルーズであることがわかった。

一般に、イオン性界面活性剤のミセル表面上における親水基の占有面積は、親水基同士の静電反発力に依存する。すなわち、ミセル表面の親水基の占有面積は、親水基の対イオン解離度の増大に伴い増加するものと考えられる。そこで、ナトリウムイオン電極を用いて、ミセルの対イオン解離度 (α) を前報^{(8), (11)} に準じて求めた (Fig.-6)。Fig.-6 から明らかなように、 α はアルキル鎖長の増加に伴い単調に減少した。したがって、極性基である SO_3^- 基同士間で起こる静電反発力はアルキル鎖長の増加に伴い減少することが示唆された。

Fig.-4 Dependence of aggregation number of $2C_n\text{EISO}_3$ micelles against alkyl chain length in the surfactants at 30°C .

しかしこの傾向は、前述した親水基の占有面積がアルキル鎖長の増加に逆比例せず、 $n=10$ の時に最大値を示したことから一致していない。つまり、 $2C_n\text{EISO}_3$ の親水基の占有面積の増加は、親水基同士の静電作用のみに依存するものではないものと考えられる。本研究で用いた $2C_n\text{EISO}_3$ は、アルキルエーテル型スルホン酸ナトリウム 2 分子をオキシエチレン (EO) 鎖で橋かけした構造をもち、その橋かけ部は EO ユニット 1 個から成っている

Fig.-5 Relationship between area per hydrophilic part of $2C_n\text{EISO}_3$ on micellar surfaces and alkyl chain length of the surfactants at 30°C .

Fig.-6 Change in the degree of ionic dissociation of micelles for $2C_n\text{EISO}_3$ against the alkyl chain length at 30°C .

(Fig.-1)。さらに、界面活性剤 ($2C_n\text{EISO}_3$) 分子内の橋かけ部 (EO 鎖) の立体構造を考えると、EO 鎖が all-トランス体の時には直線構造をとるが、その EO 鎖中のトランス結合がゴーシュ結合に変化すると、EO 鎖はヘリックス型に構造変化するので、EO 鎖の配向状態の変化は橋かけ部両末端の距離にかなり影響を及ぼすものと考えられる。すなわち、橋かけ部両末端の距離は、EO 鎖中のゴーシュ結合数の増加に伴い減少する¹²⁾ものと思われる。また最近、Zana ら^{13)~18)}はカチオン界面活性剤 2 分子を炭化水素鎖で橋かけした構造の二鎖二親水基型界面活性剤 alkanediyl-a, w-bis (dimethylalkyl ammonium bromide) の種々の溶液物性について検討している。彼らによれば、ミセルの対イオン解離度は橋かけ部の炭化水素鎖長の増加に伴い単調に増加するが、界面活性剤の親水基の占有面積は橋かけ部の炭素数が 10~12 の場合に極大値を示し、親水基の占有面積は橋かけ部の伸縮性に依存することを報告している。

そこで、EO 鎖の配向状態を検討するため、IR、差ラマンスペクトル等の測定を試みてみた。しかし、EO 鎖の振動によるスペクトルと親水基である SO_3^- の対称伸縮振動に基づくスペクトルが重複したため、EO 鎖の配向状態に関する知見を得ることができなかった。このため確かなことは言えないが、 $n=10$ の場合にはミセルを構成している界面活性剤分子の橋かけ部の結合のほとんどがトランス体となっており、それ以外のアルキル鎖長の場合には界面活性剤分子の橋かけ部のほとんどの結合がゴーシュ体になっているものと思われる。つまり、 $2C_n\text{EISO}_3$ の親水基の占有面積が対イオン解離度の減少に伴い単調に減少しなかったのは、橋かけ部 EO 鎖の配向状態が変化したためと考えられる。特に、親水基 1 個当たりの占有面積がアルキル鎖長 10 の時に極大値を示したことから、 $2C_{10}\text{EISO}_3$ は、他のアルキル鎖長を有する $2C_n\text{EISO}_3$ の場合より、ミセル中でその橋かけ部を延伸しているものと思われる。

我々はまた、EO 鎖コンホメーションを次のようにイメージしている。まず、本研究で用いた界面活性剤分子中の EO 鎖は本質的にゴーシュ構造 (ヘリックス型) をとっており、その配向状態は橋かけ部両末端の距離に影響を及ぼしている (前述)。次に、界面活性剤分子内に EO 鎖と同時に強い極性基が存在する場合、その極性基に対する水和が強すぎるため EO 鎖周囲の水和が起りにくくなるのでその親水性は弱められる。したがって、極性基の解離度が小さい場合 (アルキル鎖長が長い $n=12$ や 14 の場合)、親水性が弱くなった EO 鎖はそのヘリックスをミセル内部に向かって配向する。一方、極性基の解離度が大きくなると (アルキル鎖長が短い $n=8$ の場合)、水分子を介しての親水基間 (SO_3 基と EO 鎖) 相互作用が起りやすくなるため、ミセル表面上で解離

している親水基 (SO_3 基) に EO 鎖が引き寄せられ、ループ (ヘリックス) が反転する。この反転過程に、 $n=10$ の場合の EO 鎖の延伸が起こるものと考えている。

4 結 論

二鎖二親水基アニオン界面活性剤 $2C_n\text{EISO}_3$ ($n=8, 10, 12, 14$) の溶液物性を、表面張力、ミセル粒子径、会合数、 pNa の測定から検討したところ、以下のことがわかった。

本研究で用いた二鎖二親水基型界面活性剤のアルキル鎖長を増加させると、ミセル形成濃度は減少し、形成した球状ミセルの対イオン解離度も減少した。一方、ミセルの粒子径は $n=10$ 以外はほぼ同じであったが、ミセル会合数は減少し ($n=10$ を除く)、親水基の占有面積は、減少した ($n=8$ を除く)。さらに、 $2C_n\text{EISO}_3$ ミセル表面のパッキング状態 (親水基の占有面積) は、界面活性剤分子内の橋かけ部の伸縮性に依存することがわかった。

(平成 7 年 (1995 年) 6 月 5 日受理)

文 献

- 1) 北原文雄, 玉井康勝, 早野茂夫, 原 一郎編集, "界面活性剤", 講談社 (1989)
- 2) Y-P. Zhu, A. Masuyama, M. Okahara, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 67, 459 (1990)
- 3) Y-P. Zhu, A. Masuyama, M. Okahara, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 68, 268 (1991)
- 4) M. Okahara, A. Masuyama, Y. Sumida, Y-P. Zhu, *J. Jpn. Oil Chem. Soc. (YUKAGAKU)*, 37, 746 (1988)
- 5) M. Abe, H. Uchiyama, T. Yamaguchi, T. Suzuki, K. Ogino, J.F. Scamehorn, S.D. Christian, *Langmuir*, 8, 2147 (1992)
- 6) 池田勝一, "コロイド化学", 裳華房 (1986) p. 138
- 7) K. Ogino, T. Kakihara, H. Uchiyama, M. Abe, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 65, 405 (1988)
- 8) 上野 実, "界面活性剤", 北原文雄, 玉井康勝, 早野茂夫, 原 一郎編集, 第 2 章, 講談社 (1989)
- 9) 常盤文克, 油化学, 19, 195 (1970)
- 10) K. Ogino, M. Nakamae, M. Abe, *J. Phys. Chem.*, 93, 3704 (1989)
- 11) M. Abe, N. Tsubaki, K. Ogino, *Colloid Polym. Sci.*, 262, 584 (1984)
- 12) H. Matsuura, K. Fukuhara, *J. Phys. Chem.*, 91, 6139 (1987)
- 13) R. Zana, M. Benraou, R. Rueff, *Langmuir*, 7, 1072 (1991)
- 14) E. Alami, H. Levy, R. Zana, A. Skoulios, *Langmuir*, 9, 940 (1993)
- 15) E. Alami, G. Beinert, P. Marie, R. Zana, *Langmuir*, 9, 1465 (1993)
- 16) R. Zana, Y. Talmon, *Nature*, 362, 228 (1993)
- 17) M. Frindi, B. Michels, H. Levy, R. Zana, *Langmuir*, 10, 1140 (1994)
- 18) D. Danino, Y. Talmon, R. Zana, *Langmuir*, 11, 1448 (1995)