

二成分混合界面活性剤水溶液の表面吸着とミセル形成 (第3報)

ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウムとアルキルスルホン酸ナトリウム系

松尾 洋・越智 友佳

Surface Adsorption and Micelle Formation in Aqueous Solution of Two-Component Mixed Surfactants. III.
Dodecylbenzenesulfonic Acid Sodium Salt - Alkylsulfonic Acid Sodium Salt System.

Hiroshi MATUO · Tomoka OCHI

Summary

To make clear the effect of the chain length and benzene ring on the miscibility in aqueous solution of two-component mixed surfactants, the surface tension of the aqueous solution of dodecylbenzenesulfonic acid sodium salt and alkylsulfonic acid sodium salt mixture was measured as a function of the total molality and composition of the surfactants. The amounts of adsorption at the air/water interface and the compositions in the mixed adsorbed film and micelle were calculated by use of the thermodynamic equations. It was concluded that the composition in the mixed adsorbed film and micelle were strongly affected by the difference in the surface tension-concentration curve between two components.

1. 緒言

二成分混合界面活性剤水溶液系について、第1報¹⁾では、陰イオン性界面活性剤/非イオン性界面活性剤系について、ミセル組成-バルク組成曲線に極大が存在することから、二成分間の相互作用が純成分間の相互作用より強いことを示した。また、第2報²⁾では、陰イオン性界面活性剤/陰イオン性界面活性剤系と両性界面活性剤/陽イオン性界面活性剤系について、表面張力-濃度曲線と吸着膜の組成及びミセルの組成との関連を調べた。

本研究では、炭化水素鎖の末端にベンゼン環を持つ陰イオン性界面活性剤と、直鎖で炭化水素鎖長の異なる陰イオン性界面活性剤の二成分混合水溶液系について、表面吸着とミセル形成に及ぼす炭化水素鎖長の影響を調べた。

界面活性剤の分子間相互作用には、親水性部分の寄与と疎水性部分の寄与の二種類がある。本研究では、主に、炭化水素鎖長の長短という疎水性部分の相互作用を調べるため、同じ親水基を持つ陰イオン性界面活性剤を使用することにより、相互作用における親水性部分の寄与を同様にした。

2. 実験

2-1 試料及び表面張力の測定

陰イオン性界面活性剤は、親水基がスルホン酸ナトリウムのもので使用した。ベンゼン環を持つ界面活性剤にはドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム(C12Be)、直鎖の界面活性剤には、炭素数がそれぞれ8、10、12、16のオクタンスルホン酸ナトリウム

(C8)、デカンスルホン酸ナトリウム(C10)、ドデカンスルホン酸ナトリウム(C12)、ヘキサデカンスルホン酸ナトリウム(C16)を使用した。これらの試薬は、全て東京化成工業より購入した。

水溶液の表面張力は、協和界面科学のWilhelmy型表面張力計(CBV式、A-3型)で測定した。測定誤差は±0.2 mN/mであった。測定温度は、溶解度の関係でヘキサデカンスルホン酸ナトリウム(C16)についてのみ50℃であったが、それ以外は全て20℃であった。なお、測定には二次蒸留水を使用した。

2-2 吸着量、吸着膜の組成、ミセルの組成の算出

解析には、ハンセンの取り扱いを発展させた本村の式³⁻⁷⁾を利用した。吸着量 Γ^H 、吸着膜の組成 x_2^H 、ミセルの組成 x_2^M 、cmcにおける吸着膜の組成 $x_2^{H,cmc}$ を算出する際に使用した式を、それぞれ以下に示した。なお、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム(C12Be)を第1成分に、アルキルスルホン酸ナトリウム(C8、C10、C12、C16)を第2成分とした。

1) 吸着量 Γ^H は、

$$\Gamma^H = -(m/2RT)(\partial \gamma / \partial m)_{T,p,x_2} \quad (1)$$

より算出した。Rは気体定数、Tは絶対温度、pは大気圧、 γ は表面張力、mは重量モル濃度、 x_2 はバルク中での第2成分のモル分率である。

2) 吸着膜の組成 x_2^H は、

$$x_2^H = x_2 - [(1-x_2)x_2/RT\Gamma^H](\partial \gamma / \partial x_2)_{T,p,m} \quad (2)$$

より算出した。

3) ミセルの組成 x_2^M は、

$$x_2^M = x_2 - [2(1-x_2)x_2/cmc](\partial cmc/\partial x_2)_{T,P} \quad (3)$$

より算出した。なお、cmcは臨界ミセル濃度である。

$$x_2^{H,cmc} = x_2^M - [(1-x_2)x_2/RT\Gamma^{H,cmc}](\partial \gamma_{cmc}/\partial x_2)_{T,P} \quad (4)$$

より算出した。なお、 $\Gamma^{H,cmc}$ はcmcでの吸着量、 γ_{cmc} はcmcでの表面張力である。

3. 結果と考察

3-1 炭化水素鎖長

炭化水素鎖長の相互の関係を示すため、ベンゼン環を持つドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム(C12Be)と直鎖で炭素数がそれぞれ8、10、12、16のアルキルスルホン酸ナトリウムについて、模式図と構造式を図1に示した。

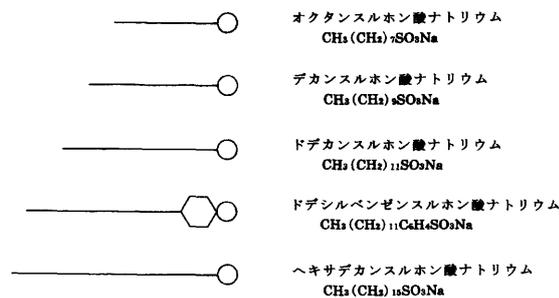


図1 界面活性剤の構造式と模式図

3-2 表面張力-濃度曲線

1)一成分系

ベンゼン環を持つドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム(C12Be)と直鎖のオクタンスルホン酸ナトリウム(C8)、デカンスルホン酸ナトリウム(C10)、ドデカンスルホン酸ナトリウム(C12)、ヘキサデカンスルホン酸ナトリウム(C16)について、表面張力-濃度曲線($\gamma - \log C$ 曲線)を図2に示した。測定温度は、ヘキサデカンスルホン酸ナトリウム(C16)のみが50℃で、それ以外は20℃であった。

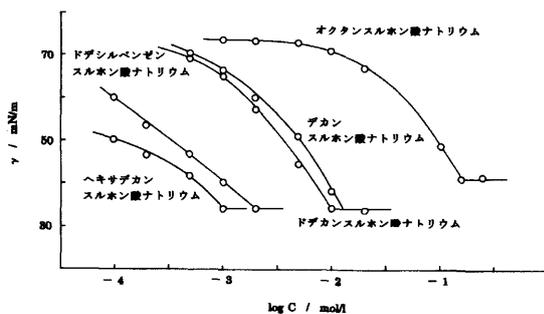


図2 表面張力-濃度曲線 (20℃、50℃)

表面張力-濃度曲線は、低濃度側から、炭化水素鎖長の長い順に、ヘキサデカンスルホン酸ナトリウム

ム(C16)<ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム(C12Be)<ドデカンスルホン酸ナトリウム(C12)<デカンスルホン酸ナトリウム(C10)<オクタンスルホン酸ナトリウム(C8)の順であった。また、表面張力-濃度曲線の折れ曲がり点での濃度である臨界ミセル濃度 (cmc) と表面張力 (γ_{cmc}) を表1に示した。

表1 界面活性剤の臨界ミセル濃度 (cmc) と表面張力 (γ_{cmc})

界面活性剤	臨界ミセル濃度 m mol/l	表面張力 γ_{cmc} mN/m	温度 ℃
オクタンスルホン酸ナトリウム	160	40.2	20
デカンスルホン酸ナトリウム	14.0	33.4	20
ドデカンスルホン酸ナトリウム	10.0	34.0	20
ヘキサデカンスルホン酸ナトリウム	1.0	33.0	50
ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム	1.8	33.5	20
"	1.9	32.0	50

2)二成分系

ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム(C12Be)/オクタンスルホン酸ナトリウム(C8)系、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム(C12Be)/ドデカンスルホン酸ナトリウム(C12)系、それに、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム(C12Be)/ヘキサデカンスルホン酸ナトリウム(C16)系について、表面張力-濃度曲線 ($\gamma - \log C$ 曲線) を、それぞれ図3、4、5に示した。

ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム(C12Be)/オクタンスルホン酸ナトリウム(C8)系では、表面張力-濃度曲線は第2成分(オクタンスルホン酸ナトリウム)の組成の増加とともに高濃度側にシフトしたが、第2成分の組成が0.8とかなり大きくなってでもドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム(第1成分)の表面張力-濃度曲線に近い曲線を示したことから、第1成分の影響が強いことが分かった。また、臨界ミセル濃度 (cmc) での表面張力 (γ_{cmc}) には極小が存在した。

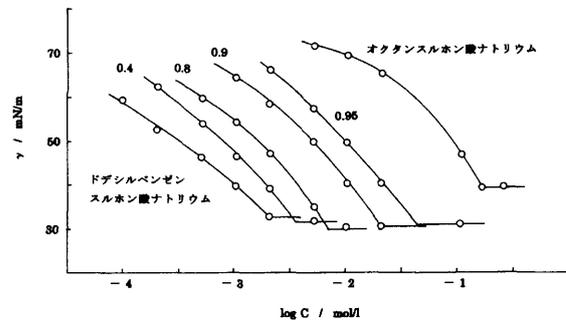


図3 ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム/オクタンスルホン酸ナトリウム系の表面張力-濃度曲線 (20℃)

次に、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム(C12Be)/ドデカンスルホン酸ナトリウム(C12)系では、ドデカンスルホン酸ナトリウム(C12)の表面張力-濃度曲線がオクタンスルホン酸ナトリウム(C8)よ

り低濃度側にシフトした点を除き、上記の系と同様の挙動を示した。

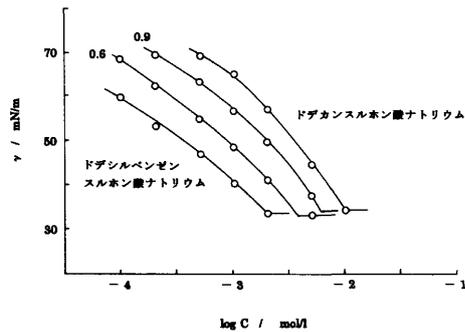


図4 ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム／ドデカンスルホン酸ナトリウム系の表面張力—濃度曲線 (20°C)

ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム (C12Be)／ヘキサデカンスルホン酸ナトリウム (C16) 系では、第2成分 (ヘキサデカンスルホン酸ナトリウム) の表面張力—濃度曲線が第1成分 (ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム) より低濃度側に位置するため、第2成分 (ヘキサデカンスルホン酸ナトリウム) の組成の増加とともに低濃度側にシフトした。また、臨界ミセル濃度 (cmc) での表面張力 γ_{cmc} は、第2成分 (ヘキサデカンスルホン酸ナトリウム) の組成の増加とともに極く僅かではあるが極小を示した。

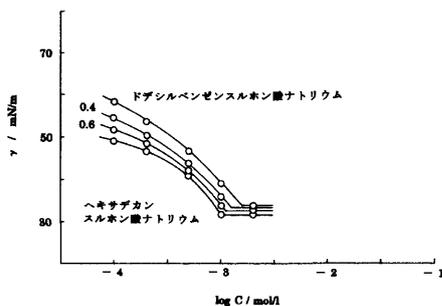


図5 ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム／ヘキサデカンスルホン酸ナトリウム系の表面張力—濃度曲線 (20°C)

3-3 表面張力—組成曲線

吸着膜の組成を算出するためには、(2)式より、表面張力の組成微分の値 ($\partial \gamma / \partial x_2$) τ, p, m が必要である。図上微分によりこの値を求めるため、表面張力—濃度曲線 (図3、4、5等) から一定濃度での表面張力—組成曲線を作成した (図6、7)。なお、界面活性剤の溶存状態は、 $\gamma_{cmc} - x_2$ 曲線 (点線) より上の領域がモノマー状態で、 $\gamma_{cmc} - x_2$ 曲線 (点線) より下の領域がミセル状態である。

ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム (C12Be)／オクタンスルホン酸ナトリウム (C8) 系 (図6) では、第2成分 (オクタンスルホン酸ナトリウム) の組成

の増加とともに表面張力が増加した。これは、第1成分 (ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム) の方が第2成分 (オクタンスルホン酸ナトリウム) より疎水性が強いいため、第2成分の組成の増加とともに空気／水界面で第2成分の吸着量が増加しても表面張力はあまり低下しないからである。また、濃度の増加とともに表面張力が減少したのは、吸着量が増加するためである。

ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム (C12Be)／ヘキサデカンスルホン酸ナトリウム (C16) 系 (図7) では、第2成分 (ヘキサデカンスルホン酸ナトリウム) の方が第1成分 (ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム) より疎水性が強いいため、第2成分 (ヘキサデカンスルホン酸ナトリウム) の組成の増加とともに表面張力が低下した。

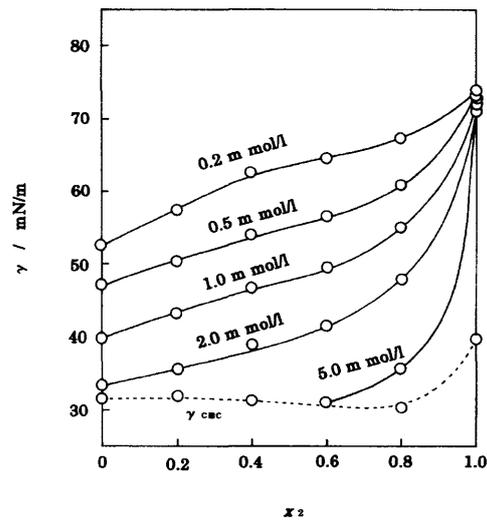


図6 ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム／オクタンスルホン酸ナトリウム系の表面張力—組成曲線 (20°C)

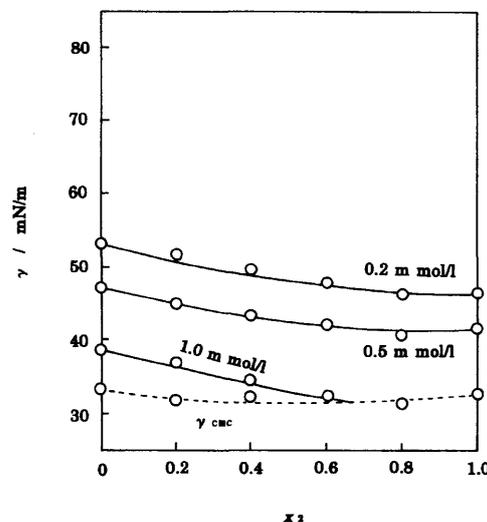


図7 ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム／ヘキサデカンスルホン酸ナトリウム系の表面張力—組成曲線 (20°C)

3-4 濃度-組成曲線

ミセルの組成を算出するためには、(3)式より、臨界ミセル濃度 (cmc) の組成微分の値 ($\partial \text{cmc} / \partial x_2$) τ, p が必要である。先ほどと同様に、図上微分によりこの値を求めるため、表面張力-濃度曲線 (図3、4、5等) から一定表面張力での濃度-組成曲線を作成した (図8、9)。なお、界面活性剤の溶存状態は、 $\text{cmc}-x_2$ 曲線 (点線) より上の領域がモノマー状態で、 $\text{cmc}-x_2$ 曲線 (点線) より下の領域がミセル状態である。

ドシルベンゼンスルホン酸ナトリウム(C12Be)/オクタンスルホン酸ナトリウム(C8)系 (図8) では、第2成分 (オクタンスルホン酸ナトリウム) の組成の増加とともに濃度が増加した。これは、第1成分 (ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム) の方が第2成分 (オクタンスルホン酸ナトリウム) より疎水性が強いため、第2成分 (オクタンスルホン酸ナトリウム) の組成の増加とともに、一定表面張力に到達するために第2成分の吸着量が増加しなければならないからである。また、表面張力が増加するとともに濃度が減少したのは、吸着量が少なくなるからである。

ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム(C12Be)/ヘキサデカンスルホン酸ナトリウム(C16)系 (図9) では、第2成分 (ヘキサデカンスルホン酸ナトリウム) の方が第1成分 (ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム) より疎水性が強いため、第2成分 (ヘキサデカンスルホン酸ナトリウム) の組成の増加とともに濃度が減少した。

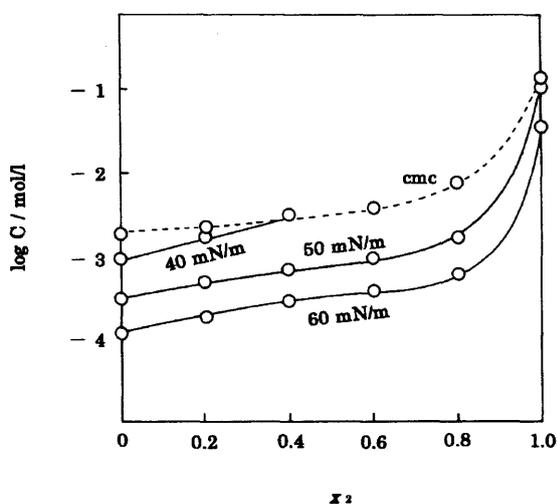


図8 ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム/オクタンスルホン酸ナトリウム系の濃度-組成曲線 (20°C)

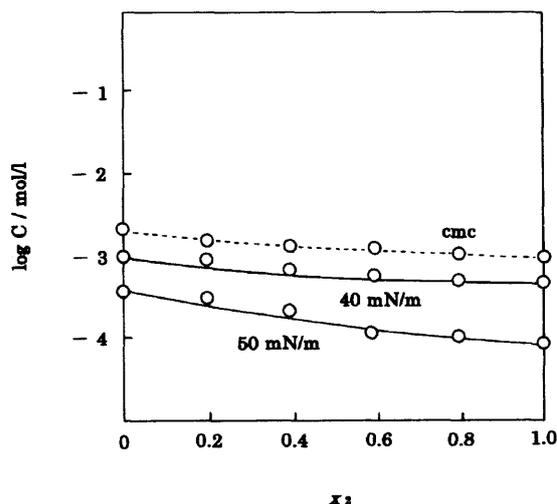


図9 ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム/ヘキサデカンスルホン酸ナトリウム系の濃度-組成曲線 (20°C)

3-5 吸着量

ドシルベンゼンスルホン酸ナトリウム(C12Be)/オクタンスルホン酸ナトリウム(C8)系とドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム(C12Be)/ヘキサデカンスルホン酸ナトリウム(C16)系について、吸着量-濃度曲線 ($\Gamma^M - \log C$ 曲線) を図10と11に示した。

ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム(C12Be)/オクタンスルホン酸ナトリウム(C8)系 (図10) では、低濃度側でドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム(C12Be)の吸着量がオクタンスルホン酸ナトリウム(C8)の吸着量より遙かに大きかった。これは、炭化水素鎖長の長いドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム(C12Be)の方がオクタンスルホン酸ナトリウム(C8)より疎水性が強いためである。ところが高濃度

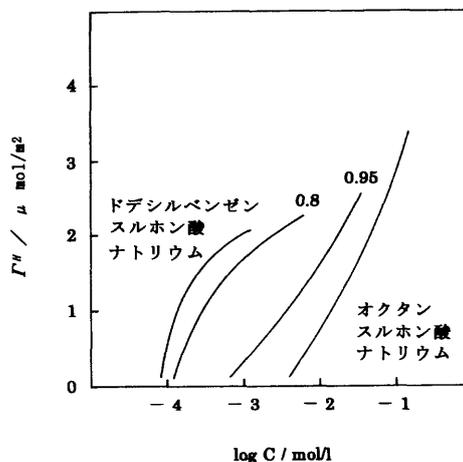


図10 ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム/オクタンスルホン酸ナトリウム系の吸着量-組成曲線 (20°C)

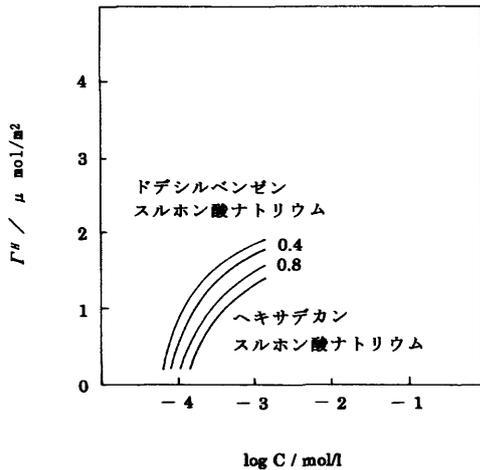


図11 ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム/ヘキサデカンスルホン酸ナトリウム系の吸着量—組成曲線 (20℃)

側では、逆に、オクタンスルホン酸ナトリウム(C8)の吸着量がドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム(C12Be)より大きかった。これは、空気/水界面における“起きた状態”での分子占有面積は、ベンゼン環を持つドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム(C12Be)より直鎖の方が小さいため、単位面積あたりの吸着量はオクタンスルホン酸ナトリウム(C8)の方が大きいからである。なお、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム(C12Be)/ヘキサデカンスルホン酸ナトリウム(C16)系では、測定した全濃度範囲にわたり、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム(C12Be)の吸着量がヘキサデカンスルホン酸ナトリウム(C16)の吸着量より大きかった (図11)。これは、ヘキサデカンスルホン酸ナトリウム(C16)は直鎖ではあるが炭化水素鎖長が長い為、吸着状態での分子占有面積が若干大きくなったことに起因すると思われる。

3-6 吸着膜の組成

一定濃度での表面張力—組成曲線 (図6、7等) の傾きと(2)式を利用して吸着膜の組成を算出し、バルクの組成に対してプロットしたのが図12である。なお、 x_2 はバルク中での第2成分のモル分率、 x_2^H は吸着膜中での第2成分のモル分率を示している。

ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム(C12Be)/オクタンスルホン酸ナトリウム(C8)系とドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム(C12Be)/ドデカンスルホン酸ナトリウム(C12)系では、バルクの組成と比較して、吸着膜中に疎水性の強い第1成分(ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム)が多く含まれていた。また、吸着膜の組成とバルクの組成の差は、表面張力—濃度曲線の位置が離れているドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム(C12Be)/オクタンスルホン酸ナトリウム(C8)系が大きく、表面

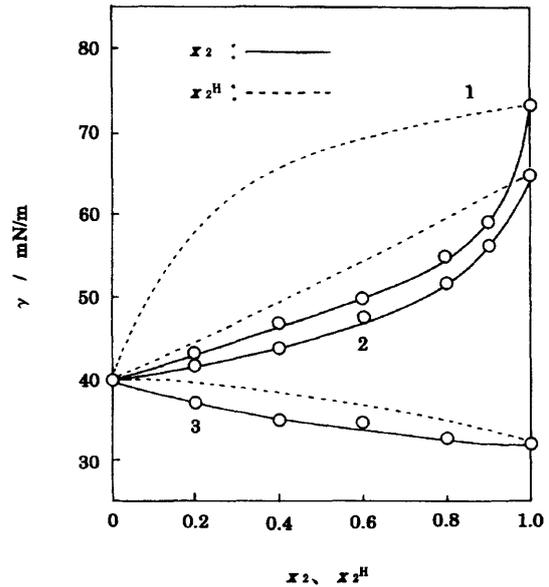


図12 一定濃度 (1.0m mol/l) での表面張力—組成曲線

- 1.ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム/オクタンスルホン酸ナトリウム系 (20℃)
- 2.ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム/ドデカンスルホン酸ナトリウム系 (20℃)
- 3.ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム/ヘキサデカンスルホン酸ナトリウム系 (50℃)

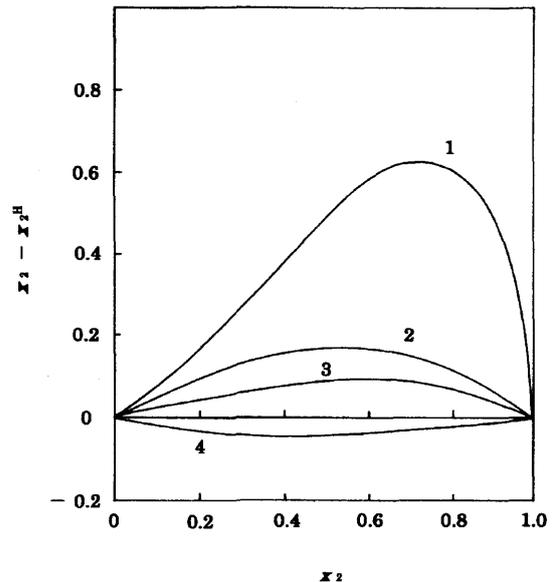


図13 一定濃度 (1.0m mol/l) でのバルクの組成と吸着膜の組成の差

- 1.ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム/オクタンスルホン酸ナトリウム系 (20℃)
- 2.ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム/ドデカンスルホン酸ナトリウム系 (20℃)
- 3.ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム/ヘキサデカンスルホン酸ナトリウム系 (50℃)

張力-濃度曲線の位置に近いドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム(C12Be)/ドデカンスルホン酸ナトリウム(C12)系が小さかった。ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム(C12Be)/ヘキサデカンスルホン酸ナトリウム(C16)系でも、同様に、疎水性の強い第2成分(ヘキサデカンスルホン酸ナトリウム)が吸着膜に多く含まれていた(図12)。

バルクの組成と吸着膜の組成の差を図13に示した。各系ともドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム(第1成分)が共通に含まれている。縦軸の正の値は、バルクの組成と比較して、吸着膜中に第1成分(ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム)が多く含まれることを示しており、また、負の値は吸着膜中に第2成分(ヘキサデカンスルホン酸ナトリウム)が多く含まれることを示している。炭化水素鎖長が最も短い系が最大の値を示し、炭化水素鎖長の増加とともに減少した。また、炭化水素鎖長が最長のヘキサデカンスルホン酸ナトリウムでは負の値を示した(図13)。このように、表面張力-濃度曲線が低濃度側に位置する成分の方が空気/水界面で選択的に吸着されるという結果は、前報²⁾と同様であった。

3-7 ミセルの組成、及び、cmcにおける吸着膜の組成とミセルの組成

ミセルの組成をバルクの組成に対してプロットしたのが図14、15、16の実線である。ここで、 x_2 はバルク中での第2成分のモル分率、 x_2^M はミセル中での第2成分のモル分率を示している。また、縦軸の正の値は、バルクの組成と比較して、ミセル中に第1成分(ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム)が多く含まれることを示しており、負の値はミセル中に第2成分が多く含まれることを示している。

次に、cmcにおける吸着膜の組成をバルクの組成に対してプロットしたのが図14、15、16の一点鎖線である。ここで、 $x_2^{H,cmc}$ はcmcにおける吸着膜中での第2成分のモル分率を示している。縦軸の正の値は、バルクの組成と比較して、cmcにおける吸着膜中に第1成分(ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム)が多く含まれることを示しており、負の値はcmcにおける吸着膜中に第2成分が多く含まれることを示している。

さらに、cmcにおける吸着膜の組成とミセルの組成の差をプロットしたのが図14、15、16の点線である。縦軸の正の値は、ミセルの組成と比較して、cmcにおける吸着膜中に第1成分(ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム)が多く含まれることを示しており、負の値はcmcにおける吸着膜中に第2成分が多く含まれることを示している。

図14、15、16より、ミセルの組成もcmcにおける吸着膜の組成も、前報²⁾の結果と同様に、表面張力

濃度曲線が低濃度側に位置する疎水性の強い成分の方が、ミセル及び吸着膜に多く含まれていた。また、成分の表面張力-濃度曲線の位置が離れている系では組成の差が大きく、逆に、表面張力-濃度曲線の位置に近い系では組成の差が小さかった。

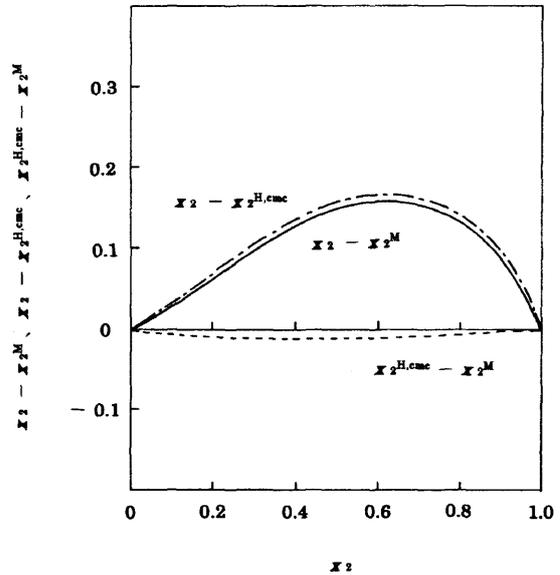


図14 ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム/オクタンスルホン酸ナトリウム系でのバルクの組成及びcmcにおける吸着膜の組成 (20℃)

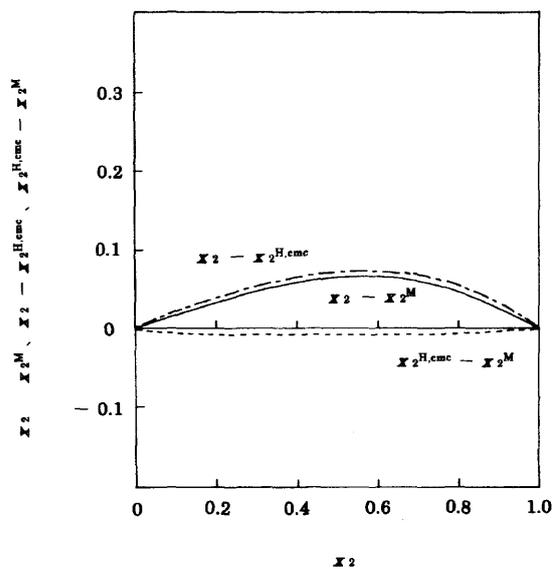


図15 ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム/ドデカンスルホン酸ナトリウム系でのバルクの組成及びcmcにおける吸着膜の組成 (20℃)

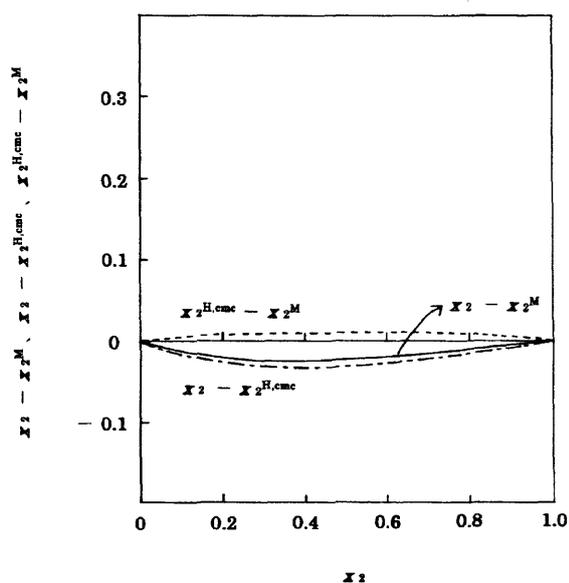


図16 ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム／ヘキサンスルホン酸ナトリウム系でのバルグの組成及びcmcにおける吸着膜の組成（20℃）

以上の結果から、二成分混合界面活性剤水溶液について、(1)吸着膜の組成及びミセルの組成の挙動は、成分の表面張力—濃度曲線の位置関係に規定されること、(2)表面張力—濃度曲線が低濃度側に位置する成分の方が、空気／水界面及びミセル中で多く含まれること、また、(3)吸着膜の組成の差の方がミセルの組成の差より大きいことが分かった。

本研究の一部は、第46回日本家政学会中国・四国支部研究発表会（平成11年10月3日、四国大学）で発表した。

参考文献

- 1) 松尾 洋：山口女子大学家政学部研究報告、20、69 (1994).
- 2) 松尾 洋：山口県立大学生活科学部研究報告、24、21 (1998).
- 3) K.Motomura, H.Matsukiyo, and M.Aratono, ACS Symp. Ser., 311,163 (1986).
- 4) M.Aratono, T.Okamoto, and K.Motomura, Bull. Chem. Soc. Jpn., 60, 2361 (1989).
- 5) M.Aratono, T.Okamoto, N.Ikeda and K.Motomura, Bull. Chem. Soc. Jpn., 61, 2773 (1989).
- 6) N.Ikeda, E.Shiota, M.Aratono, and K.Motomura, Bull. Chem. Soc. Jpn., 62, 410 (1989).
- 7) K.Abe, H.Matsukiyo, N.Ikeda, M.Aratono, and K.Motomura, Bull. Chem. Soc. Jpn., 64, 2882 (1991).