

カチオン活性剤のミセル形成と溶解化能 に関する研究

黒岩茂隆*・北村 宏*・生島正子*

Studies on the Micelle Formation and the Solubilizing Power of Cationic Surface Active Agent.
SHIGETAKA KUROIWA, HIROSHI KITAMURA, MASAKO OZIMA.

(1954年9月5日受理)

緒 言

油、及び一部の染料等の如き、水に不溶性の物質でも界面活性剤水溶液には溶解する。しかしその添加量を増すと、遂には乳濁(又は懸濁)するに到る。これらの現象は界面活性剤がもつ Hydropotropic Action として、最も重要な事柄の一つで、これは界面活性剤がC・M・C以上において分子会合を起す結果、形成せられるミセル⁽¹⁻⁴⁾の性質にその根本がある。上の二つの現象の中、界面活性剤水溶液が、水に不溶性の物質を溶解するという、所謂溶解化現象は、乳濁作用と甚だ類似するが、溶解化された物質分子の化学ポテンシャルが著しく低いという点で、これとは本質的に区別されるべきものである。しかしながら両者の間の詳細な事情については、未だ判然としていない現状である。

著者等はこの点に着目し、目下種々検討を加えつつあるが、ここには先ず手始めとして行われたものにつき、その一端を報告する。即ち本研究では近年よりやく注目する所となつたカチオン活性剤について、そのミセル形成の状況と溶解化現象を探究するため、アルキルピコリニウムクロライド(某社試作のもの)を使用し、水に難溶性の物質としては、問題を単純化するために無極性炭化水素であるベンゼンを使用し、アルキルピコリニウムクロライドの水溶液に対するベンゼンの溶解化度を測定して、種々の検討を試みた。

尙溶解化度の測定法には種々あるが、⁽⁵⁻¹⁰⁾ここでは濁濁法⁽¹¹⁾を用いた。

実験方法

上述した如く、一般に界面活性剤水溶液にベンゼンの如き、水に難溶性の物質を添加していくと、始めは溶解する。しかし、それが飽和量以上に達すると、溶液は急にエマルジョン状態になり、分散粒子は光の波長のオー

ダーに匹敵するようになるので濁濁度を増す。従つて濁濁法により溶解化度を測定するには、各濃度の界面活性剤水溶液に、種々の量のベンゼンをそれぞれ添加し、溶液が濁濁し始めたときのベンゼンの添加量を知ればよいわけである。

(1) 試料の調製 容量約50ccのすり合せ栓付の振盪管に、所定の濃度の活性剤溶液25ccを正確にとり、これにそれぞれ必要量のベンゼンを添加して栓をする。このベンゼンの添加量はマイクロピペットにより0.01ccまで正確によみとる。ベンゼンを添加し終つたら15°Cに一定時間保ち、これを振盪機にかけてはげしく振盪し、ベンゼンを溶解化せしめる。振盪に際しては、振盪管を横置し、これを管軸の方向に同一速度、同一振幅で始め55分間往復振盪し、後10分間停止して再び55分間往復振盪し、何れの場合も常に一定条件下で振盪することに特に留意した。こうして調製した各試料は、次に記す方法によつて比濁度を測定し、これより溶解化度を決定した。

(2) 溶解化度(比濁度)の測定法 濁濁度の測定にはDuboscqの比色計をネフェロメーターとして装置し、一定の乳濁液に対する各試料の濁濁度の比較値を測定するのであるが、ここでは相対的な関係を知るだけで充分であるので、標準液としては、各一連の測定毎にその都度調製した安定な乳濁液か、又は当該濃度の活性剤溶液を用いた。そしてこれに対する比較値(ネフェロメーターのよみの比較値)をそのまま比濁度として表現した。但し、一般に一定強度の散乱光に対する、乳濁液柱の高さと濁濁度とは逆比例するので、上記の比較値の小なるもの程濁濁度は大であるということになる。

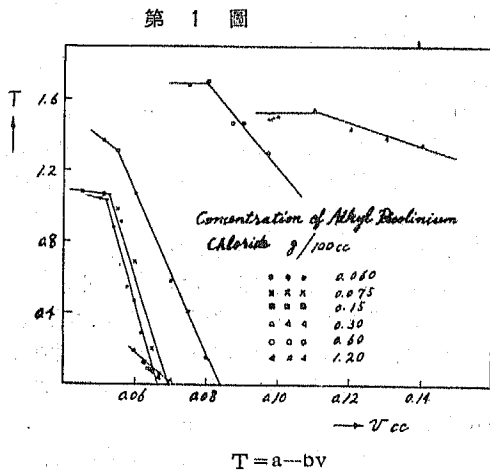
(3) C・M・Cの測定 アルキルピコリニウムクロライドのC・M・Cを測定するために、種々の濃度の水溶液の電気伝導度を実測し、これと濃度との関係よりC・M・Cを求めた。⁽⁹⁾⁽¹²⁾⁽¹³⁾電気伝導度の測定は、約1000サイクルの正弦波交流を電源とし、ホイットストーンブリッジにより、レ

* 信州大学繊維学部繊維化学教室人造繊維学研究室

シーバー及びブラウン管オシロスコープを用いて行つた。

実験結果及び考察

第1図は、種々の濃度のアルキルピコリニウムクロライド水溶液に対する、ベンゼンの溶解化度を決定するために、上述の如く調製した試料につき、比濁度を測定し、これとベンゼンの添加量との関係を示したもので、ベンゼンの添加量Vcc (25ccに対する)を横軸に、比濁度(ネフエロメーターのよみの比較値) Tを縦軸にとつた。ここにVとTの関係は直線的であると見做されるので、



とし、それぞれの測定値より最少自乗法により、a及びbの値を求めた所第一表を得た。これよりTの値が減少するときのVの値を求めれば、それがそれぞれの場合の溶解量をあらわすわけで、第2図及び第3図にそれから求めた溶解化度とアルキルピコリニウムクロライド溶液の

第一表

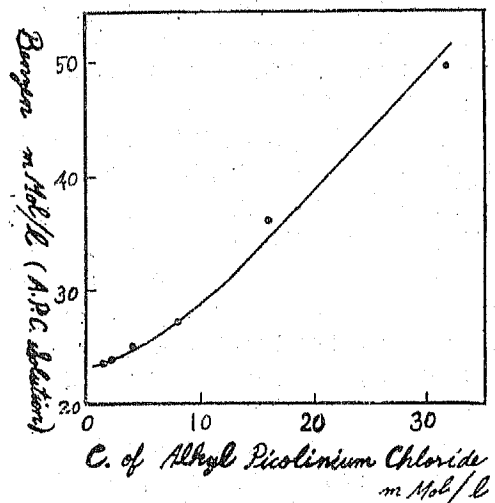
実験番号	アルキルピコリニウムクロライド g/100cc	a	b
1	0.060	4.79	0.072
2	0.075	4.31	0.062
3	0.15	3.91	0.047
4	0.30	2.20	0.017
5	0.60	3.52	0.023
6	1.20	2.20	0.006

濃度との関係を示した。但しここで注意するのは、上述の如く、比濁度測定の際の標準液は、一つの実験毎にその都度これを選定したので、第一表のbの値即ち第1図

の直線の傾斜は、相互比較が出来ても、aの値即ち第1図のT-V関係図のえがかれた位置(縦軸方向)は、このままでは実験相互の関係を問題にする限り、何ら物理的意義を有しない。

第2図及び第3図は共に、アルキルピコリニウムクロライド水溶液の濃度をmMol/lにてあらわし、ベンゼンの溶解化度については、前者は、アルキルピコリニウムクロライド水溶液に対する、ベンゼンの全溶解量として mMol/lにて、又後者は、アルキルピコリニウムクロライド 1 Mol に溶解化するベンゼンの量を、Mol 数にてあらわしたものである。

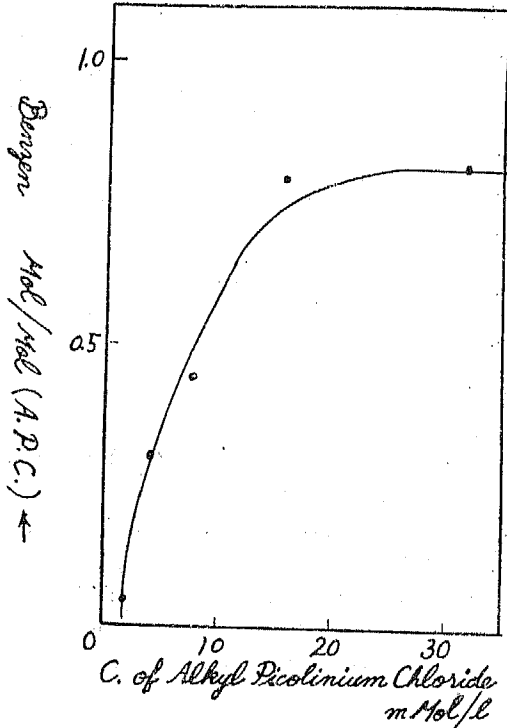
第2図



第2図の曲線は、大体アルキルピコリニウムクロライドの濃度が 10mMol/l の附近までは徐々に上昇し、次第に急になり、遂に直線に近づく。又第3図では、アルキルピコリニウムクロライド 1 Mol に溶解化するベンゼンの Mol 数は、第2図の場合とは逆に、アルキルピコリニウムクロライドの濃度が10mMol/l の附近までは急激に増大し、次第にゆるやかになつて一定値に近づく。これらのは何れも、アルキルピコリニウムクロライドがその C・M・C 以上に於て、始めは色々な大きさのミセルを形成し、従つてミセルの平均の大きさが小さく、アルキルピコリニウムクロライドの濃度が増すと共に、ミセルはその平均の大きさを次第に増大し、しかも均一になり、濃度が或程度以上になると大きさを余り増大しなくなることによるものと思われる。何となれば、もしアルキルピコリニウムクロライドが、その C・M・C 以上に於

て始めから大さの均一な、しかも濃度を増してもほぼ大さの変らない——(或は均一でなくても、濃度を増してもミセルの平均の大さの変らない)——ミセルを形成するものとすれば、次のようなことになる。即ち、一ケのミセ

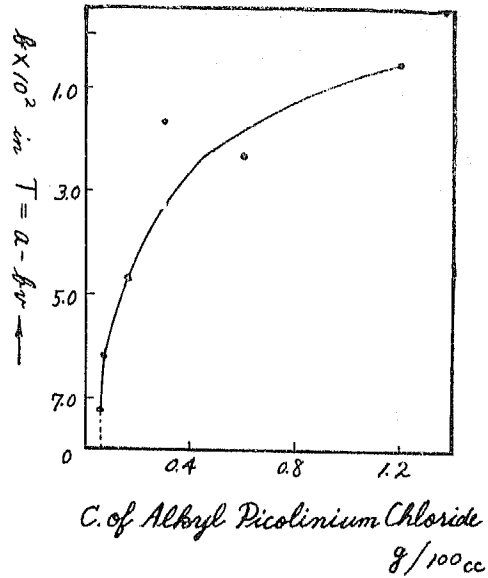
第 3 圖



ルの炭化水素尾部に溶解化するベンゼンの量は、そのミセルの大きさが変しない限り、ほぼ一定であると見做されるから、この場合は、第2図のベンゼンの全溶解化量をあらわす曲線は、アルキルピコリニウムクロライドの濃度増加に対して、始めから直線的に変化しなくてはならない。又第3図に於ては、アルキルピコリニウムクロライド 1Mol に溶解化するベンゼンの溶解化量を示すものであるから、曲線の屈曲部は殆ど消失して、始めからほぼ横軸に平行な直線となる筈である。

以上のことは、デメチルアミノアゾベンゼンを用い、ラウリルアミнокロライドで行つた Kolthoff⁽¹⁴⁾ の説明と結論に於ては一致するものである。又、先に第一表に表示した b の値と、アルキルピコリニウムクロライドの濃度との関係をあらわす第4図に於ても、第3図と類似の傾向がうかがわれ、以上のことを裏付けているものと思われる。即ち第4図では濃度変化に対する潤濁度の変

第 4 圖



化、云いかえれば第1図の直線の傾斜が、アルキルピコリニウムクロライドの濃度が増加すると共に、次第にゆるやかになり、遂に一定の値に収斂しようとする。このことは、アルキルピコリニウムクロライド水溶液中に、その溶解化度より少過剰のベンゼンが存在するとき、アルキルピコリニウムクロライドの濃度が増すと共に、始めは潤濁度も著しく増大し、遂にはアルキルピコリニウムクロライドの濃度が増しても、溶液の潤濁度には余り差がみとめられなくなるに到ることを物語っている。これは上述したように、アルキルピコリニウムクロライドの濃度が増すと共に、ミセルはその大きさを増大し、しかも均一になり、濃度が或る程度以上になると、も早やミセルの大きさは余り変らなくなることを考慮すると、容易にうなずける所であらう。

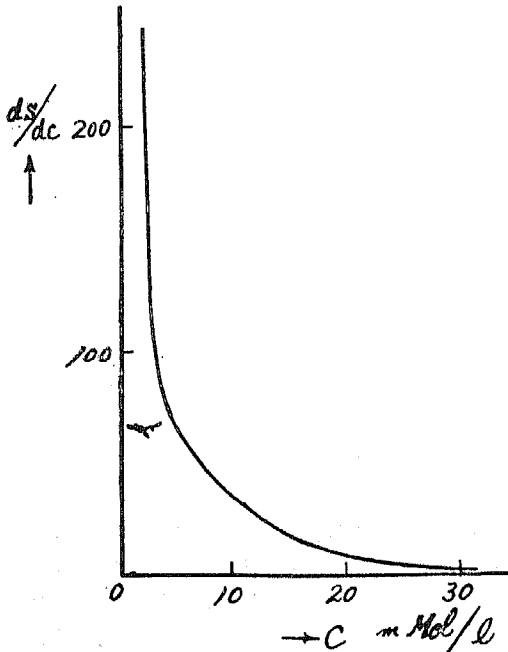
第5図にはこの間の事情を明にするために、第3図の曲線の傾斜と、アルキルピコリニウムクロライド水溶液の濃度との関係を図示した。今アルキルピコリニウムクロライド水溶液の濃度 Mol/l を C 、1mol のアルキルピコリニウムクロライドに溶解化するベンゼンの mol 数を S とすれば、第5図の縦軸は

$$ds/dc$$

をあらわし、これは単位の濃度増加に対する、1 mol のアルキルピコリニウムクロライドに溶解化するベンゼンの mol 数の増加率である。図より、アルキルピコリニウムクロライドの濃度が増加し、ミセルがその大きさを増

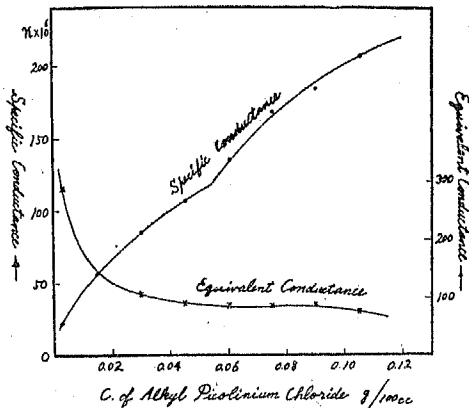
大して次第に均一になると共に、 ds/dc は急に低下して遂に0に近づく傾向がわかる。

第5図



Mc Bain 及び Kolthoff 等によれば、分子の長さが同程度の場合には、カチオン活性剤の方が、アニオン活性剤より溶解化力が大きいという。又 Philippoff⁽¹⁶⁾ は数種の界面活性剤について光散乱法・X線法等により、ミセルの大きさを測定しているが、それによれば、一般にカチオン活性剤は他に比べ相当大きなミセルを形成する。

第6図



これらの事柄は上述したとこと考え合せて興味あること

である。

第6図は、アルキルピコリニウムクロライド水溶液の濃度と、その比電気伝導度及び当量伝導度との関係を図示したものである。曲線の変曲点より、アルキルピコリニウムクロライドの $C \cdot M \cdot C$ は、0.05~0.06g/100cc (1.3~1.6mMol/l) 付近にあることが推定される。第3図及び第4図の曲線が低濃度に於て縦軸と平行し、横軸を切る点、及び第5図の ds/dc の値が無大となる点は何れも、丁度この $C \cdot M \cdot C$ と一致する。これは溶解化現象が、ミセル形成によつて始めて起ることを示すものである。⁽¹⁰⁾⁽¹⁷⁾⁽¹⁸⁾

文 献

- (1) J. E. Alexander: Nature, 148, 752 (1941)
- (2) J. E. Alexander: Trans. Farad. Soc., 33, 54 (1942)
- (3) J. W. McBain, Bolduan: J. Phy. Chem., 47, 94(1943)
- (4) 中恒正幸: 日化72, 113 (1951)
- (5) J. W. McBain, J. J. O'conner: J. Am. Chem. Soc., 62, 2855 (1940)
- (6) U. P. Straus, E. G. Jackson: J. Polymer Sci, 6, 649 (1951)
- (7) H. B. Klevens: J. Am. Chem. Soc., 72, 3780 (1950)
- (8) E. G. Jackson, U. P. Straus: J. Polymer Sci., 7, 473 (1951)
- (9) L. H. Layton, E. G. Jackson, U. P. Straus: J. Polymer Sci, 9, 259 (1952)
- (10) R. S. Stearns, H. Oppenheimer, E. Simon, W. D. Harkins: J. Chem. Phys. 15, 496 (1947)
- (11) J. W. McBain, P. H. Richards: Ind. Eng. Chem., 38, 642 (1946)
- (12) J. W. McBain: J. Am. Chem. Soc., 57, 1926 (1935)
- (13) J. W. McBain, M. D. Betz: J. Am. Chem. Soc., 57, 1905, 1909, 1913 (1935)
- (14) I. M. Kolthoff, W. Stricks: J. Phys. & Colloid Chem., 52, 915 (1948)
- (15) J. W. McBain, K. J. Lissant: J. Phys. & Colloid Chem., 55, 655 (1951)
- (16) W. Philippoff: Discuss. Farad. Soc., 96 (1951)
- (17) J. W. McBain, S. A. A. Green: J. Am. Chem. Soc., 68, 1731 (1946)
- (18) J. W. McBain, R. C. Merrill, J. R. Vinograd:

J. Am. Chem. Soc., 63, 670 (1941).

Summery

The solubilized benzene into the micelles of cationic surface active agent, alkyl picolinium chloride, was quantitatively estimated in the aqueous solutions of varying concentrations with the turbidity method. And the values, 23.5, 23.8, 24.9, 27.2, 36.1, and 49.7, in mMol per l. of each alkyl picolinium chloride solutions, in which the concentrations were 1.6, 2.0, 4.0, 7.9, 15.8 and 31.6 mMol/l. H_2O , respectively, were obtained.

From the illustrated relation of Mol numbers of solubilized benzene per one Mol of alkyl picolinium

chloride, and that of turbidities of the solutions containing benzene, to the concentration; it is concluded that benzene can be solubilized into the micelles only in the aqueous solution of alkyl picolinium chloride, the concentration of which is above C.M.C., and that the micelles of alkyl picolinium chloride formed above C.M.C. are enlarged and unified rapidly with the increasing of the concentration until the point is reached where the micelles are no longer enlarged though the increasing of the concentration in the alkyl picolinium chloride solution is continued.

(Laboratory of Synthetic Textile Chemistry, Faculty of Textile and Sericulture, Shinshu university).