

| | |
|--------------|---|
| Title | 界面活性剤の吸着，およびミセル形成に関する研究 |
| Author(s) | 常盤，文克 |
| Citation | 大阪大学，1965，博士論文 |
| Version Type | |
| URL | https://hdl.handle.net/11094/29019 |
| rights | |
| Note | 著者からインターネット公開の許諾が得られていないため、論文の要旨のみを公開しています。全文のご利用をご希望の場合は、 〈a href="https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed"〉 大阪大学の博士論文について 〈/a〉 をご参照ください。 |

Osaka University Knowledge Archive : OUKA

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

Osaka University

| | |
|---------|----------------------------|
| 氏名・(本籍) | 常盤文克 と き わ ふ み が っ |
| 学位の種類 | 理 学 博 士 |
| 学位記番号 | 第 7 8 9 号 |
| 学位授与の日付 | 昭 和 40 年 9 月 21 日 |
| 学位授与の要件 | 学位規則第 5 条第 2 項該当 |
| 学位論文題目 | 界面活性剤の吸着，およびミセル形成に関する研究 |
| 論文審査委員 | (主査) 教 授 伊勢村 寿三 |
| | (副査) 教 授 角戸 正夫 教 授 関 集三 |

論 文 内 容 の 要 旨

界面活性剤のもつ特性は界面によく吸着すること，および水溶液中で会合してミセルを形成することに基づくもので，吸着およびミセル形成の状態は分子の構造，分子内の疎水性-親水性のバランスによってきまる。本研究では種々の物理化学的方法を使って，これら吸着およびミセル形成におよぼす疎水基の効果および親水基の効果をしらべ，分子の構造と界面活性との関係を明らかにした。

- 1) 疎水基の効果：親水基の構造が明確な非イオン性界面活性剤としてグルコシルアルキルベンゼンを合成し，疎水基中のアルキル基が CH_3- ， C_2H_5- ， C_3H_7- ， C_4H_9- の物質の水溶液の表面張力を測定して，気-水界面への吸着状態を Gibbs および Langmuir の吸着等温式によって解析した。界面での吸着状態における分子 1 個あたりの占有面積は，アルキル鎖長によらず約 45 \AA^2 であり，吸着の自由エネルギーはアルキル基の CH_2 が 1 個増すごとに $650 \sim 700 \text{ cal/mol}$ の割合で増加する，即ち Traube-Langmuir の法則に従う。一方，これらの物質の水溶液の密度（部分モル体積），氷点降下，光散乱，限外透過の測定から，アルキル基がメチルおよびエチルではミセルをつくらないが，プロピルおよびブチルではミセルをつくることを知った。ミセルをつくるとき部分モル体積は $10 \sim 11 \text{ ml/mol}$ 増加する。臨界ミセル濃度はプロピルおよびブチルに対しては，それぞれ 0.13 および 0.05 mol/l で，アルキル鎖長が長くなるにつれて低下し，光散乱の測定からミセルの会合数を求めると，それぞれ 50 および 370 で，疎水基の増加と共に著しく会合数が大きくなることがわかった。
- 2) 親水基の効果：ドデシル基を疎水基とし，ポリエチレングリコールを親水基とするポリオキシエチレンドデシルエーテルについて，親水基の重合度をいろいろと変えることによりその効果をしらべた。この物質の水溶液中の臨界ミセル濃度を色素イエロー O B の可溶化の測定から求めたところ，臨界ミセル濃度は重合度と共に直線的に増加するが，その割合は疎水基の CH_2 の数を


変えるよりずっと小さいことがわかった。Archibald による超遠沈法によりミセルの会合数を測定すると、会合数は重合度の増加と共に減少し、末端にドデシル基を持たないポリエチレングリコールはミセルをつくらない。また、この結果と、イエローOBの可溶化および粘度の測定から求めた Huggins 定数および有効体積の重合度依存性（即ち、疎水性-親水性のバランスとの関係）とから、非イオン性界面活性剤の親水基の重合度を増すことは、単に親水性を増加させるだけでなく、同時に分子に“高分子性”をも与えるものであると考えた。

- 3) 高分子への吸着：気-水界面への吸着に関連して、高分子への界面活性剤の吸着の様子をゼラチンとイオン性界面活性剤との相互作用の状態から調べた。界面活性剤としては陰イオン性のドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム (SDBS)，および陽イオン性のドデシルピリジニウムブロマイド (DPB)，セチルピリジニウムクロライド (CPC) を用いた。平衡透析法によりゼラチンに対する上記の界面活性剤の吸着量を求めると、 $SDBS > CPC > DPB$ の順で、界面活性剤の吸着は電荷およびアルキル鎖長に支配されることがわかった。この吸着は協同的に起り、しかも界面活性剤はゼラチン上でミセル形成に似たような様式で、会合した形で吸着するものと考えられる。
- 4) モノソープとポリソープ：低分子界面活性剤のミセル，およびこの界面活性剤の吸着した高分子のモデルとしてポリソープを考えることができ、低分子界面活性剤（モノソープ）のミセルと関連してその溶存状態を研究した。ポリソープとしてはポリ-2-ビニルドデシルピリジニウムブロマイド（四級化度33.5%），モノソープとしてはポリソープの構成単位と考えられるドデシル α -ピコリニウムブロマイドを合成した。これら両ソープによる1-ベンゼンアゾ-2-ナフトール，および3種の分子容がほぼ同じで極性の異なる色素1-(o-, m-, または p-) ニトロベンゼンアゾ-2-ナフトールの可溶化を吸収スペクトル，可溶化能，粘度，電導度の測定によってしらべた。ポリソープの可溶化能はモノソープのそれよりも大きく，また，モノソープの可溶化が主としてミセル内部の炭化水素密集部分で起るのに対し，ポリソープのそれは分子領域の内部だけでなく，主鎖の近くの極性部分でも起り，色素の極性にも強く関係する。さらに，モノソープミセルは可溶化によって膨潤するのに対し，ポリソープ分子はそれによって収縮する。従って，水溶液中でポリソープ分子はモノソープミセルよりゆるんだ形をとっている。

論文の審査結果の要旨

「界面活性剤の吸着およびミセル形成に関する研究」この論文は11篇の既発表論文を取りまとめたもので、内容的には4つの部分に大別することができる。すなわち、1) 吸着およびミセル形成におよぼす疎水基の効果、2) ミセル形成におよぼす親水基の効果、3) 界面活性剤の高分子への吸着、及び4) ポリソープとモノソープの可溶化の差異とであって界面活性剤における疎水基と親水基の効果とそれらのバランスの問題ならびに界面活性性と分子構造との関連を実験的に究明したものである。

まず、親水基の構造の明確な非イオン性界面活性剤として種々のグルコシルアルキルベンゼン R-

-C₆H₁₁O₅ を合成し、このアルキル基 R の鎖長の変化による吸着とミセル形成に対する影響を研究し、吸着のエネルギーは、メチレン基 1 個につき 650~700cal/mol となりベンゼン基の関与しているときもアルキル基だけの場合と差のないことを明らかにした。またこの種活性剤では R がプロピル基以上でミセル形成能があらわれ、R の鎖長とともにミセルをつくる会合分子数の急増することを示した。一方、親水基の影響は疎水基をドデシル基に固定しておいてポリエチレングリコールの重合度をかえることによってしらべている。その結果、臨海ミセル濃度はポリエチレングリコールの重合度と共に減少するが、その影響はアルキル鎖長の影響の場合にくらべてはるかに小さい。ミセル会合数も Archibald 法によって求めたミセル分子量から重合度の高いものほど減ることを見出している。元来ポリエチレングリコール自身は会合性のない高分子であるので親水基鎖を長くするとポリエチレングリコールに近似してることがわかる。親水基鎖の影響はポリ-DL-アラニルドデシルアミドという新しい型の界面活性剤をつくりポリ-DL-アラニル基の鎖長をかえてもしらべた。

次に界面活性剤と高分子の作用をアルキル・ベンゼン・スルホン酸ナトリウム；ドデシルピリジニウム・クロリド；セチルピリジニウム・ブロミドをゼラチンに作用させてしらべた。その結果アニオン性活性剤は等電点より酸性側はもちろんアルカリ性側でもよく吸着するのに対しカチオン性活性剤は一般に吸着しがたく、とくにドデシルピリジニウム塩の吸着は少ない、吸着量 r と平衡濃度 C の間に $r = kc^n$ の関係がある。ただし $n > 1$ このことは活性剤の吸着が協同的であることを示唆している。最近 Knox は彼の SDS とゼラチンの相互作用の論文において、この常盤君の見解を支持している。最後にポリソープとモノソープの溶存状態を油溶性色素を可溶化せしめることにより調べかつ可溶化機構を論じている。とくに興味ある点はモノソープミセルでは可溶化はミセルの膨潤を伴うのに反しポリソープではかえって収縮する。これはミセルとポリソープの溶存状態の差に帰因している。

以上常盤君の論文は界面活性剤の物理化学的性質を疎水基と親水基の影響に分離して研究し疎水基の協同的性質を明らかにし、またポリソープの溶存状態がモノソープのそれといちじるしく異なる点を可溶化で実証するなど界面活性剤の物理化学に多くの新知見を加えた。また参考論文 5 篇もいずれも学術上興味のあるものである。これらを考え合せて常盤君の論文は理学博士の学位論文として十分な価値があるものと認める。