


 解説

表面張力測定による陽イオン界面活性剤混合系の協同効果と吸着膜ならびにミセルでの対イオン混合に関する熱力学的研究

松原弘樹, 瀧上隆智, 荒殿 誠

(受取日: 2008年6月30日, 受理日: 2008年7月23日)

Synergism in Cationic Surfactant Mixtures and Counterion Mixing in Adsorbed Films and Micelles Studied by Surface Tension Measurement

Hiroki Matsubara, Takanori Takiue, and Makoto Aratono

(Received June 30, 2008; Accepted July 23, 2008)

The surface tension measurements revealed that an appropriate coincidence in the difference in the hydrocarbon chain lengths between two surfactants with the hydrated hydrophilic group diameter caused the synergistic adsorption and micelle formation in the aqueous solutions of the mixture of hexadecyltrimethylammonium bromide (HTAB) - dodecyltrimethylammonium bromide (DTAB). This is explained by the theory of the staggered structure formation driven by the strong dispersion interaction between the alkyl chains of different surfactants. Furthermore, it was found that the synergism was considerably strengthened in the mixed system without common ions; hexadecyltrimethylammonium chloride (HTAC) - dodecyltrimethylammonium bromide (DTAB) system by the preferential adsorption of bromide ions over chloride ions onto the adsorbed film and micelle. A useful analytical procedure was developed to evaluate the composition of individual ions in the adsorbed film and micelle and applied to the HTAC-DTAB system.

Keywords: surface tension; surfactant; counter ion mixing; excess thermodynamic quantities

1. はじめに

界面活性剤分子は、吸着膜では平面、ミセルでは球面といったように、ある特定の幾何構造での配向を強いられる。しかしながら、界面活性剤混合系の協同吸着やミセル形成、あるいは分子間相互作用に、界面活性剤集合体中での分子充填がどのように影響するかという問題はこれまでほとんど言及されてこなかった。最近、筆者らは炭化水素鎖長のみが異なる陽イオン性界面活性剤混合系の表面張力測定から、炭化水素鎖長が四つ異なる、臭化ヘキサデシルトリメ

チルアンモニウム (HTAB) - 臭化ドデシルトリメチルアンモニウム (DTAB) 混合系では、同族列の陽イオン界面活性剤の混合系でありながら協同吸着が起こることを明らかにした。^{1,2)} これに関して、炭化水素鎖がオールトランスであることを仮定したHTABとDTABの鎖長差と親水基の水和した直径が同程度 (0.6 nm) であることから、HTAB-DTAB混合系では親水基間の静電反発があまり強くならず、界面活性剤が接近できる「ジグザグ配向 (スタaggerド構造)」³⁾ による効果的な分子充填が起こり、吸着膜で強い疎水基間相互作用が可能になるモデルを提案した (Fig.1)。

Table 1 Excess Gibbs energy of adsorption and micelle formation of binary surfactant mixtures.

	$\hat{g}^{H,E} / \text{kJ mol}^{-1}$	$\hat{g}^{M,E} / \text{kJ mol}^{-1}$	Ref.
HTAB - DTAB	-0.4	-0.1	1,2
HTAC - DTAB	-2.6	-2.0	2,4
Dodecylammonium chloride (DAC) - Tetraethyleneglycol monoocetyl ether (C8E4)	-0.4	-0.8	8,9
Sodium dodecylsulfate (SDS) - C8E4	-1.3	-1.7	5
Decylammonium Bromide (DeAB) - DAC	-0.7	-0.6	6
Decylammonium Chloride (DeAC) - DAC	+0.1	+0.1	6
DeAC-DeAB	-0.1	0.0	6
SDS - Tetramethylammonium dodecylsulfate	-0.1	-0.1	7
DTAB - C8E4	-0.3	-0.4	8
<i>n</i> -butanol - DAC	+0.1		10
<i>tert</i> -butanol - DAC	+0.4		10
<i>n</i> -butanol - DTAC	-0.4		10
<i>tert</i> -butanol - DTAC	-0.2		10
DTAB - Octyl methyl sulfoxide (OMS)	-0.3	-0.4	11,12
DAC-OMS	-0.2	-0.8	11
DTAC-OMS	-0.5	-0.8	12
Tetradecyltrimethylammonium bromide - DTAB	+0.2	+0.2	2
HTAC - DTAC	-0.2	+0.4	2
Tetradecyltrimethylammonium chloride - DTAC	+0.1	+0.2	2

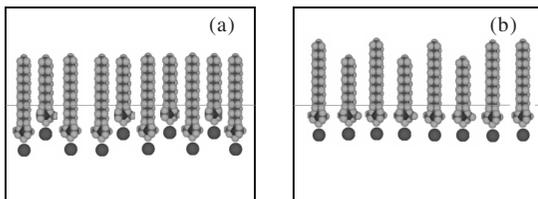


Fig.1 Schematic illustration of (a) staggered structure model and (b) commonly employed model of adsorbed film.

HTAB-DTAB 混合系の吸着に伴う剰余 (過剰) ギブスエネルギー ($\hat{g}^{H,E}$) は最大で -0.4 kJ mol^{-1} で、これは典型的な陽イオン性界面活性剤-非イオン界面活性剤混合系の剰余ギブスエネルギーにほぼ対応している (Table 1)。これまでに観測されている界面活性剤混合系の協同効果は親水基間の静電的な (引力) 相互作用によって説明されている場合がほとんどであるが、陽イオン界面活性剤の混合系がスタaggerド構造形成によって協同効果を示すことは、界面活性剤集合体の安定性を議論する際に分子充填効果も静電相互作用と同じように重要な因子であることを示唆している。更に興味深いのは、界面活性剤の対イオンを塩化物イオンに交換したHTAC-DTAB系では、一般に協同効果が強いとされる陰イオン性界面活性剤-非イオン界面活性剤

混合系よりも吸着およびミセル形成の剰余ギブスエネルギーが大きくなり、HTAB-DTAB 混合系ではほとんど観測されなかったミセルでの協同効果が明瞭に現れることである。今回の解説では、界面活性剤イオン、ならびに対イオンの吸着量とミセルでの過剰分子数に優先吸着の概念⁶⁾を導入することで、界面活性剤集合体中でのそれぞれのイオンの組成を独立に求められることを示し、HTAC-DTAB 混合系の協同効果を、スタaggerド構造形成と対イオンの混合エントロピーの観点から議論する。⁴⁾

2. HTAC-DTAB 混合系の表面張力測定

HTAC と DTAB は東京化成から購入したものを、それぞれ体積比 1:5 と 1:9 のアセトンとエタノールの混合溶媒で再結晶したものを使用し、界面活性剤のイオンへの解離を考慮した全濃度

$$\hat{m} = m_{\text{HTA}^+} + m_{\text{Cl}^-} + m_{\text{DTA}^+} + m_{\text{Br}^-} = 2m_1 + 2m_2 \quad (1)$$

と DTAB の溶液組成

$$\hat{X}_2 = \frac{m_{\text{DTA}^+} + m_{\text{Br}^-}}{\hat{m}} = \frac{2m_2}{\hat{m}} \quad (2)$$

の関数として、表面張力を 25 °C、大気圧下で滴容法^{13,14)}により測定した (Fig.2)。Fig.2 で、一定の表面張力を与え

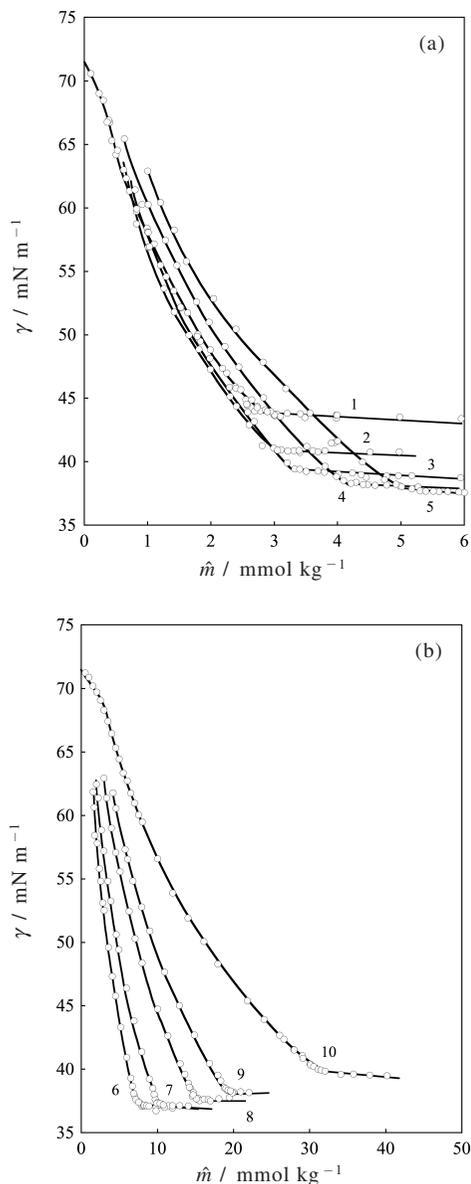


Fig.2 Surface tension vs. molality curves; $\hat{X}_2 =$ (1) 0, (2) 0.250, (3) 0.500, (4) 0.700, (5) 0.800, (6) 0.901, (7) 0.950, (8) 0.980, (9) 0.990, and (10) 1. Reproduced from the data in Langmuir, 2006, 22, 2511 with permission.

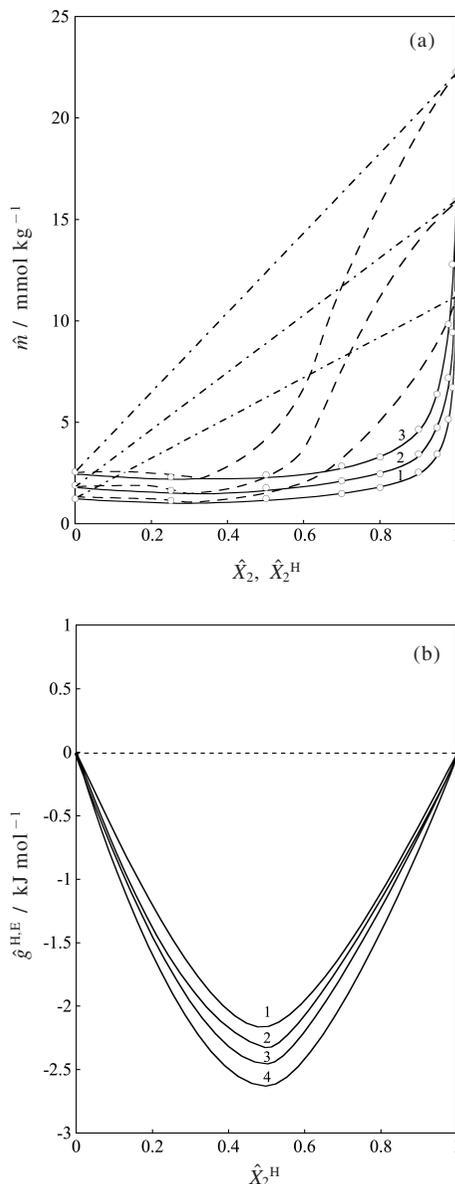


Fig.3 (a) Phase diagram of adsorption at $\gamma =$ (1) 60, (2) 55, and (3) 45 mN m^{-1} . Reproduced from the data in Langmuir, 2006, 22, 2511 with permission. (b) Excess Gibbs energy of adsorption vs. composition curves at $\gamma =$ (1) 60, (2) 55, (3) 50 and (4) 45 mN m^{-1} . Reproduced from the data in Langmuir, 2006, 22, 2511 with permission.

る全濃度を組成の関数として表した曲線 (Fig.3(a)の実線) に⁶⁾

$$\hat{X}_2^H = \hat{X}_2 - \left(\frac{\hat{X}_1 \hat{X}_2}{\hat{m}} \right) \left(\frac{\partial \hat{m}}{\partial \hat{X}_2} \right)_{\tau, \rho, \gamma} \quad (3)$$

を適用すると、表面張力測定の結果から次式で定義される吸着膜の組成

$$\hat{X}_2^H = \frac{\Gamma_{DTA}^H + \Gamma_{Br}^H}{\hat{f}^H} \quad (4)$$

を求めることができる (Fig.3(a)破線)。ここで界面活性剤の全吸着量は全濃度の定義(1)にならって

$$\hat{f}^H = \Gamma_{HTA}^H + \Gamma_{Cl}^H + \Gamma_{DTA}^H + \Gamma_{Br}^H \quad (5)$$

で定義されている。この図は任意の全濃度で平衡に存在する単量体と吸着膜の組成が対応するように描かれているので吸着の相図と呼ばれている。吸着の相図が負の共沸型であることは、HTACとDTABの間に強い異種分子間相互作用が働いていることを示している。図中、界面活性剤単独系の全濃度 \hat{m}_i^0 を結んだ直線は吸着膜での理想混合 (一点鎖線)

$$\hat{m} = \hat{m}_1^0 + (\hat{m}_2^0 - \hat{m}_1^0)\hat{X}_2^H \quad (6)$$

を示し、理想混合からのずれを界面活性剤の平均活量係数

$$\hat{f}_{i\pm}^H = \left(\frac{\hat{m}}{\hat{m}_i} \right) \left(\frac{\hat{X}_i}{\hat{X}_i^H} \right) \quad (7)$$

として見積もれば、異種分子間相互作用を吸着の剰余ギブスエネルギーとして定量的に評価できるようになる (Fig.3(b))。

$$\hat{g}^{H,E} = RT(\hat{X}_1^H \ln \hat{f}_{1\pm}^H + \hat{X}_2^H \ln \hat{f}_{2\pm}^H) \quad (8)$$

混合ミセルの場合も混合吸着膜の場合と同様に、ミセル当たりの過剰分子数を

$$\hat{X}_2^M = \frac{2N_2^M}{2N_1^M + 2N_2^M} = \frac{2N_2^M}{\hat{N}^M} \quad (9)$$

と定義し、臨界ミセル濃度 (cmc: \hat{C}) の溶液組成依存性に

$$\hat{X}_2^M = \hat{X}_2 - \left(\frac{\hat{X}_1 \hat{X}_2}{\hat{C}} \right) \left(\frac{\partial \hat{C}}{\partial \hat{X}_2} \right)_{\tau,p} \quad (10)$$

を適用することでミセル形成の相図を作成することができる (Fig.4(a))。ミセル形成の相図は理想混合

$$\hat{C} = \hat{C}_1^0 + (\hat{C}_2^0 - \hat{C}_1^0)\hat{X}_2^M \quad (11)$$

よりも負にずれてはいるものの共沸型ではないので、混合ミセル中での異種分子間相互作用は混合吸着膜に比べると幾分弱くなっていると考えられる (ここで、 \hat{C}_i^0 は界面活性剤単独系のcmcである)。これはスタッガード構造形成が、炭水素鎖同士がもともと接近する傾向にある球状ミセルよりも、吸着膜のような曲率をもたない集合体で有効な相互作用の様式であることを示唆している。しかしながら、ミセル形成の剰余ギブスエネルギー

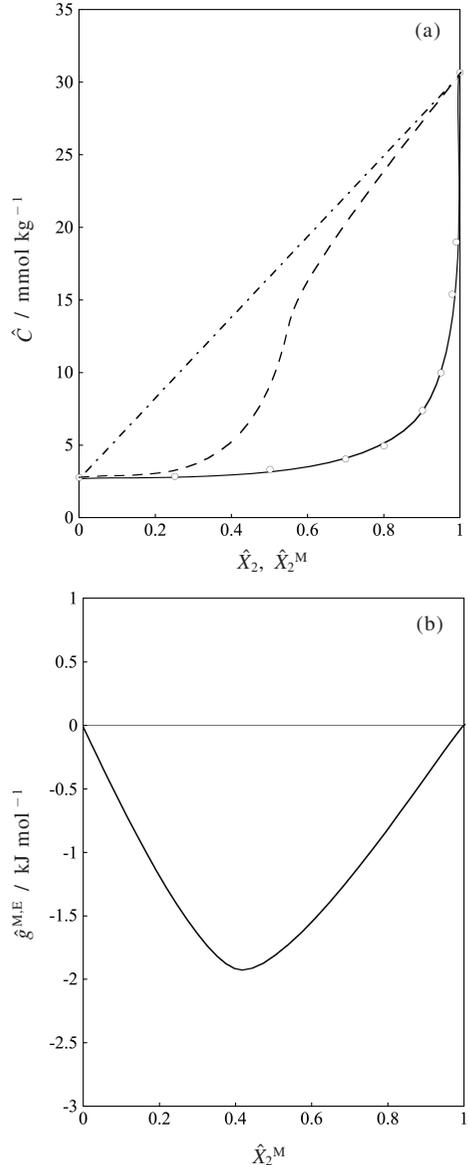


Fig.4 (a) Phase diagram of micelle formation. Reproduced from the data in Langmuir, 2006, 22, 2511 with permission. (b) Excess Gibbs energy of micelle formation vs. composition curve. Reproduced from the data in Langmuir, 2006, 22, 2511 with permission.

$$\hat{g}^{M,E} = RT(\hat{X}_1^M \ln \hat{f}_{1\pm}^M + \hat{X}_2^M \ln \hat{f}_{2\pm}^M) \quad (12)$$

$$\hat{f}_{i\pm}^M = \left(\frac{\hat{C}}{\hat{C}_i} \right) \left(\frac{\hat{X}_i}{\hat{X}_i^M} \right) \quad (13)$$

から判断すれば (Fig.4(b)), 混合ミセル中での異種分子間相互作用も、従来の報告例に比べて十分強いことは明らかである (Table 1)。

対イオンが異なる陽イオン性界面活性剤を混合すると、電気二重層で対イオンが混合することによるエントロピー的な寄与が剰余エネルギーの内容を考える際に重要であることは疑う余地がない。ただし、スタグガード構造を形成しない臭化デシルアンモニウム (DeAB)–塩化デシルアンモニウム (DeAC) 混合系では剰余ギブスエネルギーは正の値をとることから、⁶⁾ HTAC-DTAB 混合系でも界面活性剤イオンがスタグガード構造を形成することが引き金となって全体的な協同効果が発現する可能性が高いと思われる。また、両方の界面活性剤の対イオンをCl⁻イオンに交換したHTAC-DTAC 混合系では、協同効果が発現しにくくなることから、²⁾ HTAC-DTAB 混合系でスタグガード構造を形成するためにBr⁻イオンがCl⁻イオンよりも優先的に界面活性剤集合体表面に吸着する必要があると予想される。このように異なる対イオンが共存している系で電気二重層がどのように形成されるのかという問題は、界面・コロイド科学では基本的で重要な問題であるが、定義(4)、ならびに(9)から明らかなように、熱力学的には共通イオンが存在しない混合系では界面活性剤イオンと対イオンの組成を別個に求めることは原理的に不可能である。これは吸着膜、およびミセルに関する電気的中性の条件がHTA⁺イオンとDTA⁺イオン、Cl⁻イオンとBr⁻イオンの和に対してのみ成立することに起因している。以下では、界面活性剤の吸着量を、非優先的な吸着量 (nonpreferential surface density : 上付き記号n) と優先的な吸着量 (preferential surface density : 上付き記号p) という概念を導入して分割することで、この問題が改善できることを議論する。

3. 界面活性剤イオンならびに対イオンの組成評価

我々は以前に、共通イオンがない界面活性剤混合系の剰余ギブスエネルギーは、界面活性剤イオンの相互作用に由来する項

$$\hat{g}_{in}^{H,E} = RT \left(\hat{X}_1^H \ln \left(\frac{\gamma_{1\pm}^H}{\gamma_{1\pm}^{H,0}} \right) + \hat{X}_2^H \ln \left(\frac{\gamma_{2\pm}^H}{\gamma_{2\pm}^{H,0}} \right) \right) \quad (14)$$

と、対イオンの優先吸着に由来する項

$$\hat{g}_{pr}^{H,E} = RT (\hat{X}_1^H \ln f_{1\pm}^{H,p} + \hat{X}_2^H \ln f_{2\pm}^{H,p}) \quad (15)$$

の和として表すことができることを熱力学的に示した。⁶⁾ ここで、非優先的な吸着量と優先的な吸着量は次式を同時に満たすように定義されている。

$$\Gamma_{HTA^+}^{H,n} - \Gamma_{Cl^-}^{H,n} = 0 \quad (16)$$

$$\Gamma_{DTA^+}^{H,n} - \Gamma_{Br^-}^{H,n} = 0 \quad (17)$$

$$\Gamma_j^H = \Gamma_j^{H,n} + \Gamma_j^{H,p} \quad (18)$$

ここで、優先的な吸着量を使って新しく組成

$$X_i^{H,p} = \frac{\Gamma_{i^+}^H}{\Gamma_{i^+}^H + \Gamma_{i^-}^H} \quad (19)$$

を定義すれば、

$$f_{1\pm}^{H,p} = (1 - (X_{i^+}^{H,p} - X_{i^-}^{H,p})^2)^{1/2} \quad (20)$$

となって、界面活性剤混合系で優先吸着が起こると必ず剰余ギブスエネルギーにマイナスの寄与があることを示すことができる。これは基本的にはそれぞれのイオンが界面活性剤集合で混合することによるエントロピー的な安定化に起因している。(20)を(15)式に代入すると

$$\frac{\hat{g}_{pr}^{H,E}}{RT} = \hat{X}_1^H \ln (1 - (X_{HTA^+}^{H,p} - X_{Cl^-}^{H,p})^2)^{1/2} + \hat{X}_1^H \ln (1 - (X_{DTA^+}^{H,p} - X_{Br^-}^{H,p})^2)^{1/2} \quad (21)$$

を得る。さらに

$$X_{HTA^+}^{H,p} - X_{Cl^-}^{H,p} = \frac{\Gamma_{HTA^+}^H + \Gamma_{Cl^-}^H}{\hat{\Gamma}_1^H} \quad (22)$$

$$X_{DTA^+}^{H,p} - X_{Br^-}^{H,p} = \frac{\Gamma_{DTA^+}^H + \Gamma_{Br^-}^H}{\hat{\Gamma}_2^H} \quad (23)$$

であることを考慮すると、最終的に(15)式は

$$\frac{\hat{g}_{pr}^{H,E}}{RT} = \hat{X}_1^H \ln \left(1 - \left(\frac{\Delta\Gamma}{\hat{\Gamma}^H \hat{X}_1^H} \right)^2 \right)^{1/2} + \hat{X}_1^H \ln \left(1 - \left(\frac{\Delta\Gamma}{\hat{\Gamma}^H \hat{X}_2^H} \right)^2 \right)^{1/2} \quad (24)$$

となる。ここで

$$\Delta\Gamma \equiv \Gamma_{HTA^+}^H + \Gamma_{Cl^-}^H - (\Gamma_{DTA^+}^H + \Gamma_{Br^-}^H) \quad (25)$$

である。したがって、 $\Delta\Gamma$ を何らかの方法で知ることができれば、以下の関係式から界面活性剤イオンと対イオンの吸着膜での組成を別個に求めることができる。

$$X_{HTA^+}^H = \frac{\Delta\Gamma \hat{\Gamma}^H + \hat{X}_1^H}{2} \quad (26)$$

$$X_{Cl^-}^H = \frac{\Delta\Gamma \hat{\Gamma}^H - \hat{X}_1^H}{2} \quad (27)$$

Table 2 Compositions of individual ions calculated for mixed adsorbed film at $\gamma = 45 \text{ mN m}^{-1}$.

\hat{X}_2^H	$X_{\text{HTA}^+}^H$	$X_{\text{Cl}^-}^H$	$X_{\text{DTA}^+}^H$	$X_{\text{Br}^-}^H$	$X_{\text{HTA}^+}^H + X_{\text{Br}^-}^H$	$\hat{g}_{in}^{\text{H,E}}$	$\hat{g}_{pr}^{\text{H,E}}$
0.1	0.498	0.402	0.002	0.098	0.600	-0.00	-0.74
0.2	0.498	0.302	0.002	0.198	0.699	-0.01	-1.31
0.3	0.498	0.202	0.002	0.298	0.799	-0.01	-1.90
0.4	0.496	0.104	0.004	0.396	0.896	-0.03	-2.34
0.5	0.478	0.022	0.022	0.478	0.958	-0.25	-2.27
0.6	0.396	0.004	0.104	0.496	0.889	-0.43	-1.86
0.7	0.298	0.002	0.202	0.498	0.795	-0.33	-1.44
0.8	0.199	0.001	0.301	0.499	0.697	-0.25	-0.91
0.9	0.100	0.000	0.400	0.500	0.599	-0.12	-0.51

Table 3 Compositions of individual ions calculated for mixed micelle.

\hat{X}_2^M	$X_{\text{HTA}^+}^M$	$X_{\text{Cl}^-}^M$	$X_{\text{DTA}^+}^M$	$X_{\text{Br}^-}^M$	$X_{\text{HTA}^+}^M + X_{\text{Br}^-}^M$	$\hat{g}_{in}^{\text{M,E}}$	$\hat{g}_{pr}^{\text{M,E}}$
0.1	0.500	0.400	0.000	0.100	0.600	-0.00	-0.66
0.2	0.499	0.301	0.001	0.199	0.699	-0.00	-1.19
0.3	0.498	0.202	0.002	0.298	0.797	-0.00	-1.60
0.4	0.494	0.106	0.006	0.394	0.888	-0.00	-1.82
0.5	0.468	0.032	0.032	0.468	0.936	-0.02	-1.77
0.6	0.388	0.012	0.012	0.488	0.876	-0.05	-1.44
0.7	0.292	0.008	0.208	0.492	0.785	-0.02	-1.01
0.8	0.193	0.007	0.307	0.493	0.687	-0.00	-0.56
0.9	0.005	0.005	0.405	0.495	0.500	-0.01	-0.21

$$X_{\text{DTA}^+}^H = \frac{\Delta\Gamma\hat{\Gamma}^H - \hat{X}_2^H}{2} \quad (28)$$

$$X_{\text{Br}^-}^H = \frac{\Delta\Gamma\hat{\Gamma}^H + \hat{X}_2^H}{2} \quad (29)$$

$$\frac{\hat{g}_{pr}^{\text{M,E}}}{RT} = \hat{X}_1^M \ln \left(1 - \left(\frac{\Delta N}{\hat{N}^M \hat{X}_1^M} \right)^2 \right)^{1/2} + \hat{X}_1^M \ln \left(1 - \left(\frac{\Delta N}{\hat{N}^M \hat{X}_2^M} \right)^2 \right)^{1/2} \quad (30)$$

$$\Delta N \equiv N_{\text{HTA}^+}^M - N_{\text{Cl}^-}^M = - (N_{\text{DTA}^+}^M - N_{\text{Br}^-}^M) \quad (31)$$

これらの関係から実際に界面活性剤イオンと対イオンの組成を求めるためには、まず、 $\hat{g}^{\text{H,E}}$ が $\hat{g}_{pr}^{\text{H,E}}$ に等しいとして暫定的な $\Delta\Gamma$ を (24) から計算して、界面活性剤イオンと対イオンの組成を (26) ~ (29) を使って決定する。HTAC-DTAB 混合系と HTAB-DTAB 混合系で界面活性剤イオン間の相互作用、つまりスタグガード構造形成が剰余ギブスエネルギーに与える寄与は近似的に等しいとすると、上で求めた界面活性剤イオンの組成で与えられる HTAB-DTAB 混合系の $\hat{g}^{\text{H,E}}$ が HTAC-DTAB 混合系の $\hat{g}_{in}^{\text{H,E}}$ と考えることができるので、次は $\hat{g}^{\text{H,E}}$ から $\hat{g}_{in}^{\text{H,E}}$ を差し引いたものを $\hat{g}_{pr}^{\text{H,E}}$ として、界面活性剤イオンと対イオン組成が収束するまでこの操作を繰り返せばよい。⁴⁾ 混合ミセルについても

を定義すれば、同様の方法で界面活性剤イオンと対イオンの組成を見積もることができる。計算の結果を **Table 2,3** に示した。明らかに、界面活性の高い HTA⁺イオンが混合吸着膜、および混合ミセルでは支配的であり、界面活性剤集合体への対イオン結合度が大きい Br⁻イオンが Cl⁻イオンよりも優先的に電気二重層を形成している。界面活性剤イオンの相互作用に由来する $\hat{g}_{in}^{\text{H,E}}$ は、混合エントロピーに由来する $\hat{g}_{pr}^{\text{H,E}}$ に比べると剰余ギブスエネルギーに与える影響は小さいが、前述したような理由から界面活性剤イオンがスタグガード構造をつくるのが、陽イオン界面活性剤混合系の強い異種分子間相互作用に対して本質的な役割を担っていると考えられる。今回の取扱いでは、 $\hat{g}_{in}^{\text{H,E}}$ が HTAB-DTAB 混合系の $\hat{g}^{\text{H,E}}$ に等しい、つまり、スタグガー

ド構造形成が $\hat{g}_{in}^{H,E}$ の主要な内容であるという仮定を導入したが、Br⁻イオンがCl⁻イオンを排斥してほぼ単独で電気二重層を形成するという計算結果を踏まえると、Br⁻イオンとCl⁻イオンの静電遮蔽効果の差を $\hat{g}_{in}^{H,E}$ に明確に取り入れる必要はあるかもしれない。現在、剰余ギブスエネルギーに含まれるエンタルピー的な寄与を厳密に評価し、より正確に対イオン混合の影響を議論するために、恒温滴定カロリメトリーによるミセル形成熱の測定を行っているところである。

4. まとめ

本解説では、同族列の陽イオン界面活性剤混合系でありながら分子充填効果によって協同効果が発現する場合があり得ることを、隣り合う界面活性剤の親水基が高さを揃えずにジグザグに配向したスタッガード構造をとることによって説明した。更に、界面活性剤の対イオンが異なる陽イオン界面活性剤混合系では、一般に、異種分子間相互作用が非常に強い組み合わせであるとされてきた陰イオン性界面活性剤-非イオン性界面活性剤を凌ぐ顕著な協同効果を引き起こすことができることを、対イオンの優先吸着の観点から議論した。考察の過程で、従来の表面張力の熱力学的解析によっては原理的に求めることができない界面活性剤イオンと対イオンの界面活性剤集合体中での組成を評価することのできる手法を提案できたのは重要な成果である。冒頭にも述べたように、界面活性剤集合体に及ぼす分子充填の効果を積極的に議論した例はあまりないが、BainらによってHTAB水溶液上にドデカノールレンズを共存させると、空気/水界面では稀にしか観測されない混合凝縮膜を形成することが見出されている。この場合、ドデカノール分子は水には溶解しないが、レンズからHTAB分子の間隙を充填する形で拡がって混合単分子膜をつくっていることが表面和周波分光法などから確認されている。¹⁵⁾ これらの研究を総合的に判断すると、界面活性剤集合体が分子充填によって安定化する条件は、高高い親水基が疎水基の間に空間をつくり、疎水基の短い界面活性剤がその空間を利用して配向できることにあると考えることができる。最近、筆者らはこのアイデアにもとづいて、長鎖アルコール分子を充填するのに最適な疎水基間距離を持ったジェミニ型界面活性剤を使って、水溶液中で混合ミセル形成よりも優先的にディスク状ミセルやドロプレット型のマイクロエマルジョンが出現することも明らかにしている。この結果は近く専門誌に発表する予定であるので興味のある方はそちらも参照されたい。

文 献

1) K. Kashimoto, H. Matsubara, H. Takahara, T.

Nakano, T. Takiue, and M. Aratono, *Colloid Polym. Sci.* **329**, 1435 (2004).
 2) H. Matsubara, T. Nakano, T. Matsuda, T. Takiue, and M. Aratono, *Langmuir* **21**, 8131 (2005).
 3) E. M. Lee, R. K. Thomas, J. Penfold, and R. C. Ward, *J. Phys. Chem. B* **93**, 381 (1989).
 4) H. Matsubara, T. Nakano, T. Matsuda, T. Takiue, and M. Aratono, *Langmuir* **22**, 2511 (2006).
 5) H. Matsubara, S. Muroi, M. Kameda, N. Ikeda, A. Ohta, and M. Aratono, *Langmuir* **17**, 7752 (2003).
 6) M. Aratono, M. Villeneuve, T. Takiue, N. Ikeda, and H. Iyota, *J. Colloid Interface Sci.* **200**, 161 (1998).
 7) Y. Hayami, T. Nomura, M. Villeneuve, T. Takiue, and M. Aratono, *Colloid Polym. Sci.* **280**, 146 (2002).
 8) A. Ohta, H. Matsubara, N. Ikeda, and M. Aratono, *Colloid Surf. A* **183-185**, 403 (2001).
 9) H. Matsubara, A. Ohta, M. Kameda, M. Villeneuve, N. Ikeda, and M. Aratono, *Langmuir* **16**, 7589 (2000).
 10) M. Villeneuve, N. Ikeda, K. Motomura, and M. Aratono, *J. Colloid Interface Sci.* **208**, 388 (1998).
 11) M. Villeneuve, H. Sakamoto, H. Minamizawa, N. Ikeda, K. Motomura, and M. Aratono, *J. Colloid Interface Sci.* **194**, 301 (1997).
 12) T. Matsuda, Y. Asoh, M. Villeneuve, H. Matsubara, T. Takiue, and M. Aratono, *Colloid Polym. Sci.* **282**, 324 (2004).
 13) L. J. Lando and T. H. Oakley, *J. Colloid Interface Sci.* **25**, 526 (1967).
 14) K. Motomura, S. Iwanaga, Y. Hayami, and S. Uryu, *J. Colloid Interface Sci.* **80**, 32 (1981).
 15) C. D. Bain and B. D. Casson, *J. Phys. Chem. B* **103**, 4678 (1989).

要 旨

表面張力測定の結果をもとにして、(1) 疎水基の鎖長の差を親水基の水和直径と同程度に調整すると、同族列の陽イオン性界面活性剤混合系でも、スタッガード構造形成によって疎水基間相互作用が増大し、混合吸着膜、ならびに混合ミセルにおいて協同効果が発現できること、(2) 更に、片方の界面活性剤の対イオンを交換することで、対イオンの混合エントロピーによって、陰イオン性界面活性剤-非イオン性界面活性剤混合系よりも顕著な協同効果を期待できることが熱力学的に示された。共通イオンが存在しない界面活性剤混合系では原理的に熱力学からは求めることができない界面活性剤イオンと対イオンの界面活性剤集合体

表面張力測定による陽イオン界面活性剤混合系の協同効果と
吸着膜ならびにミセルでの対イオン混合に関する熱力学的研究

中での組成を, (1), (2) の研究で得られた吸着, ならびにミセル形成の剰余ギブスエネルギーを利用して近似的に計算する手法を議論した。



松原弘樹 Hiroki Matsubara
九州大学大学院理学研究院化学部門,
Dept. of Chemistry, Faculty of
Sciences, Kyushu Univ., TEL. 092-
642-2580, FAX. 092-642-2607, e-mail:
h.matsubarascc@chem.kyushu-univ.jp
研究テーマ: 空気/水界面での油レンズ
の濡れ-非濡れ転移, 界面活性剤の吸着
ならびに会合体形成
趣味: 犯人あて



瀧上隆智 Takanori Takiue
九州大学大学院理学研究院化学部門,
Dept. of Chemistry, Faculty of
Sciences, Kyushu Univ., TEL. 092-
642-2578, FAX. 092-642-2607, e-mail:
t.takiue@chem.kyushu-univ.jp
研究テーマ: 液/液界面Gibbs膜の構造
と相転移に関する研究
趣味: 体を動かすこと



荒殿 誠 Makoto Aratono
九州大学大学院理学研究院化学部門,
Dept. of Chemistry, Faculty of
Sciences, Kyushu Univ., TEL. 092-
642-2577, FAX. 092-642-2607, e-mail:
aratono@chem.kyushu-univ.jp
研究テーマ: ソフト界面系の物理化学
趣味: 菜園とビールを少々