

## イオン交換膜電極法とその応用

## 第2報 イオン性界面活性剤のCMCの測定

加 藤 京 太

## 1. 緒 論

界面活性剤溶液におけるミセル限界濃度(CMC)の測定法については、McBain<sup>1)</sup>によってこの現象が発見されて以来、種々の方法が提案され実用化されている。すなわち、表面張力法、粘度法、色素法や螢光法、光散乱法等の光学的方法、可溶化法等はイオン性、非イオン性をとわずあらゆる種類の活性剤溶液に適用されるが、イオン性活性剤の CMC 測定に対しては、測定が手軽なため、とくに電気伝導度法が広く用いられているようである。活性剤水溶液もイオン性のものについては、希薄溶液において、当量伝導度  $\lambda$  と  $\sqrt{c}$  との間に、次の

Kohlrausch, Onsanger の式が成立する。

$$\lambda = \lambda_{\infty} - \alpha \sqrt{c}$$

$\lambda_{\infty}$  : 無限希釈における当量電導度

$\alpha$  : 常数

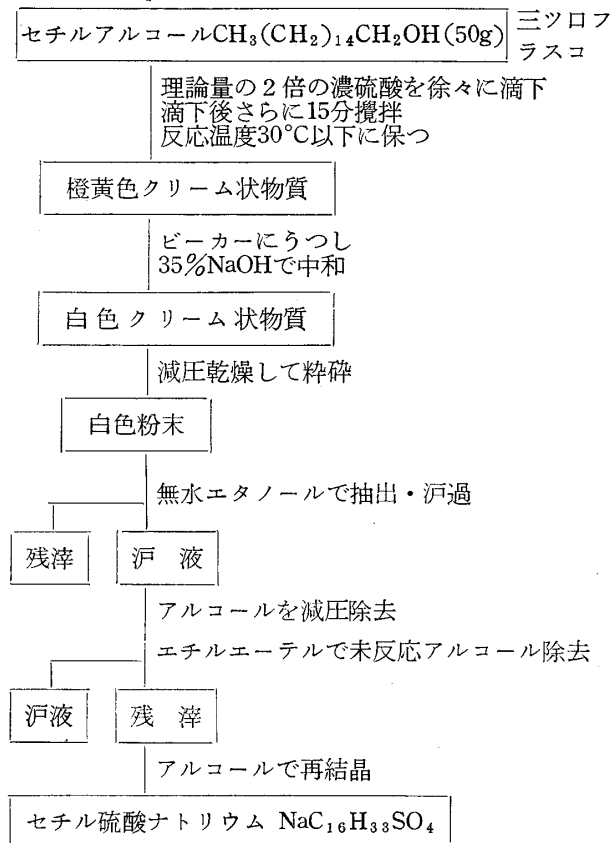
この意味では通常の強電解質と同じような挙動を示すのであるが、ある濃度を越えると急にその直線性を失ない、 $\lambda$  は予想される値より一般に低い値を示すようになる。それはこの直線からはずれ始める濃度において、活性剤の溶解状態に変化が生じたことを示すものであり、その点を CMC と見做すのである。この現象は Hartly<sup>2)</sup>等<sup>3)</sup>によれば、ミセルの生成により、対イオンがミセルに強く引きつけられ、その対イオンの易動度が減少するためと説明されているが、同時に、ミセル形成のため対イオンが拘束され、実用濃度も減少するものと推定される。とすればイオン濃度の変化に敏感に対応する膜電極を用いれば、活性剤溶液の濃度電位曲線を解析することによって、一層手軽に CMC を測定できる筈である。イオン交換膜電極法の応用の一つとして、このイオン性活性剤の CMC 測定の可能性を確かめるため、セチル硫酸ナトリウム、ステアリル硫酸ナトリウム等のアニオン性活性剤を合成し、それぞれの水溶液における濃度電位曲線を求め、明瞭な屈曲点を得て CMC を決定し得たので報告する。

## 2. 実 験

## 2・1 セチルおよびステアリル硫酸ナトリウムの合成

合成に用いたセチルアルコールおよびステアリルアルコールは、何れも市販の特級品をそのまま使用した。常法により硫酸を滴下してエステル化してから、濃水酸化ナトリウム水溶液により中和し、生成したクリーム状のものを減圧乾燥して純アルコールで抽出。抽出物に無水エーテルを加えて未反応アルコールを抽出除去、残部をアルコールから再結晶した。セチルアルコールよりの合成操作を表一に示す。

表一 セチル硫酸ナトリウムの合成



1) McBain J.W. «Colloid Science» (1950)

2) Malsh, J, Hartley, G. S Z. Physik. Chem. A170. 321 (1934)

3) Hartley, G. S. Collie, B, Samis, C. S. Trans. Faraday. Soc. 32 795 (1936)

## 2・2 濃度電位曲線の測定(1)

前報<sup>4)</sup>の Pumping 型電極を用い、I 室に対照として 0.1NKCl 溶液 20ml を入れ、II 室に 0.1M に調整した活性剤水溶液 20 ml を入れ、倍々希釈しながら膜電位を求めた。

## 2・3 濃度電位曲線の測定(2)

2・2 で求めた電位図よりセチル硫酸ナトリウムの変曲点が凡そ  $5 \sim 6 \times 10^{-4}$  モル、ステアリル硫酸ナトリウムでは約  $1 \times 10^{-4}$  モル前後にあることを知り、それぞれその濃度に近い溶液を調製し詳細に濃度電位の関係を追跡した。イオン交換膜としては旭ガラスの CSG および CMV を使用した。測定温度はいずれも室温である。

## 3. 結果および考察

### 3・1 アニオン性活性剤の濃度電位特性

0.1NKCl 水溶液を対照とし、 $1 \times 10^{-3}$  モルより  $1 \times 10^{-5}$  モル迄希釈した場合の濃度電位曲線を図-1 に示した。AA', BB' は何れもステアリル硫酸ナトリウムの電位であり、CC' はセチル硫酸ナトリウムの電位曲線である。3 曲線とも A, A'; B, B'; C, C' の夫々 2 組の直線の組合せであり、A, B, C の部分においては既にミ

セルが形式されており、従ってこの部分はミセル濃度の減少に対応した膜電位の変化を示している。しかし使用膜の CSG, CMV とともに陽イオン交換膜であるから、結局これはミセル濃度の減少に伴う対イオンの濃度変化に対応した電位変化である。この対イオンの濃度変化はミセルの状態、特にミセルの形状と電場の性質に依存するものと考えられるので、この部分の濃度電位曲線を、更にミセル分子量、ミセルの形態等の測定値と対照しながら解析することにより、膜電位に依ってミセルの状態について論じうる可能性が示されている。次に A', B', C' の部分はミセルが解かれ、活性剤分子が単分子としてイオン化している状態に対応した膜電位の値であると考えられる。したがって、もし対イオンが同一種類のものであれば、希釈に伴う濃度電位特性は、活性剤アニオンの如何にかかわらず、その対イオン特有のものとなるので、膜電極に使用している膜が同一のものならば、当然等しい勾配を有する直線が与えられるはずである。

B', C' は何れも CMV 膜を用い、活性剤の対イオンは同一の  $\text{Na}^+$  であるため、電位特性は勾配が等しくなり、互いに活性剤アニオンを異にしても平行関係が成立する訳である。またこのことから逆に此の B', C' 部分はすでに活性剤の単純な溶液となっており、ミセルとして存在しないことが解る。

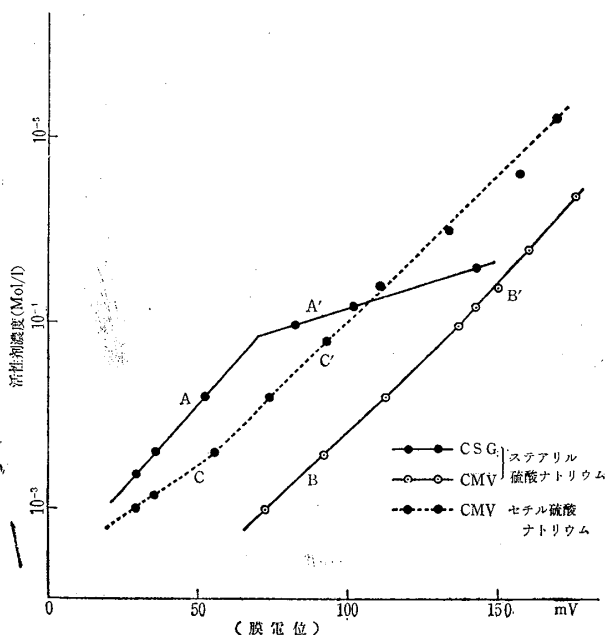


図-1 ステアリルおよびセチル硫酸ナトリウムの濃度電位曲線

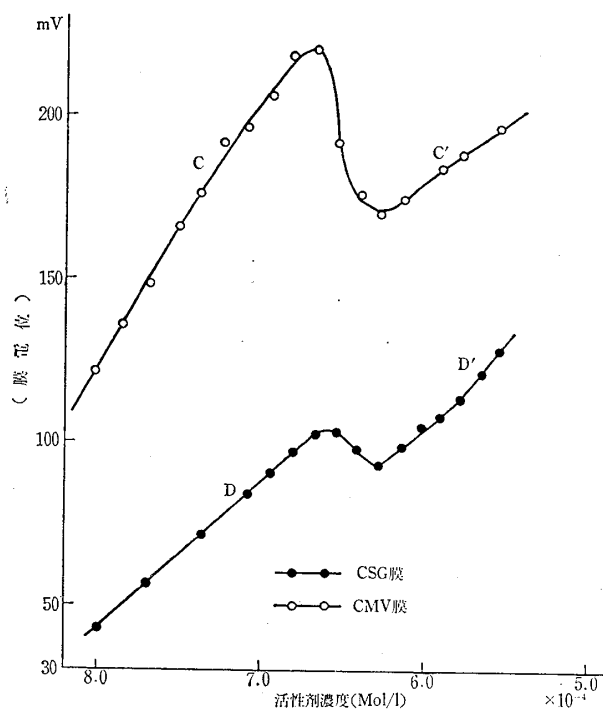


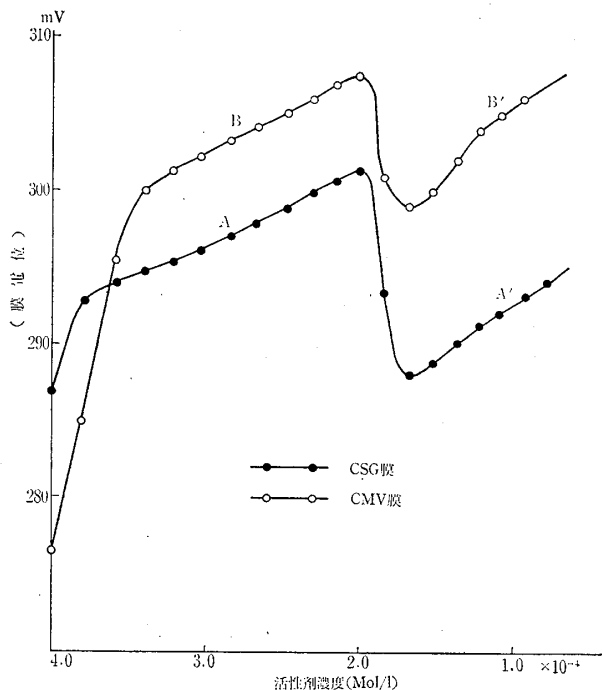
図-2 セチル硫酸ナトリウムの CMC の膜電位

### 3・2 セチル硫酸ナトリウムの CMC

図一1よりセチル硫酸ナトリウムの電位曲線 CC' において、C' 部分は  $\text{Na}^+$  イオンの単純な濃度電位曲線であると考えられ、したがって、C の部分はミセルに対応する部分であり、このことから直線 C', C の交点がすなわち、セチル硫酸ナトリウムの CMC であると推定される。この点の濃度は  $5 \sim 6 \times 10^{-4}$  モルである。そこで  $5 \sim 8 \times 10^{-4}$  モルの濃度範囲をえらび、詳細に膜電位を追跡すると図一2のグラフが与えられる。図において C および D の部分をミセル濃度、C' および D' 部分を単純イオン濃度（非会合）に対応するものと考えれば膜電位の転位濃度は  $6.3 \times 10^{-4} \sim 6.6 \times 10^{-4}$  モルと求められる。

### 3・3 ステアシル硫酸ナトリウムの CMC

ステアシル硫酸ナトリウムの場合、図一1より CMC として、 $1 \times 10^{-4}$  モル前後の濃度が予想されるので、 $1.0 \times 10^{-4}$  モルから  $4.0 \times 10^{-4}$  モルにわたる濃度範囲における膜電位を求めると図一3の濃度電位曲線が与えられ



図一3 ステアシル硫酸ナトリウムの CMC の膜電位

る。この場合も、セチル硫酸ナトリウムの場合と同様に A, B のミセル部分と、A' および B' の非会合部分とに分け、膜電位の転位濃度として CMC を求めると、 $1.7 \times 10^{-4} \sim 2.0 \times 10^{-4}$  モルが与えられる。しかし、この場合は A および B は何れも約  $3.5 \sim 3.9 \times 10^{-4}$  モルの濃度において更に別の電位転位を有するので、ステアシル硫酸ナトリウムの場合、CMC としてこの濃度も対照になりうる。したがってこれらの電位曲線の転位部分の解析は、他の、例えば光散乱法による詳細なデータ等と対比しながら検討を要するところである。

本法による測定値を他の方法による測定値と比較して示すと表一2のごとくである。

表一2 測定法による CMC の比較<sup>5)</sup>

測定法	セチル硫酸ナトリウム	ステアシル硫酸ナトリウム
電導度法	$4 \sim 6 \times 10^{-4}$ モル	$3 \sim 4.1 \times 10^{-4}$ モル
屈折率法	$9 \times 10^{-4}$	
表面張力法	$3.4 \sim 8.7 \times 10^{-4}$	$1.7 \sim 2.2 \times 10^{-4}$
膜電極法	$6.3 \sim 6.6 \times 10^{-4}$	$1.7 \sim 2.0 \times 10^{-4}$

## 4. 結 論

膜電極法によりイオン性界面活性剤溶液の濃度電位曲線を求め、その CMC を決定した。

- (1) セチル硫酸ナトリウムの CMC は  $6.3 \sim 6.6 \times 10^{-4}$  モルと測定された。
- (2) ステアシル硫酸ナトリウムの CMC は  $1.7 \sim 2.0 \times 10^{-4}$  モルと測定された。
- (3) 濃度・膜電位曲線は微少な濃度変化に対しても測定可能であり、ステアシル硫酸ナトリウム溶液の場合においては、通常の CMC 値より僅かに高濃度側にも一つ別の転位状態の存在することが認められた。この状態の解明については更に詳細な検討が必要である。

× × ×

本研究は昭和39年～昭和41年に到る3ケ年、著者が福島大学教育学部化学科に在勤中行なった実験を仙台大学に転勤後補足したものである。福島大学において、主として本実験にたづさわった倉島洋司、佐藤登代子の両君に衷心より感謝する次第である。

5) Goette, E. K. J. Colloid Sci. 4. 459 (1949)