

オキシエチレン鎖を親水部とする非イオン性界面活性剤の

水和に関する熱化学的研究（その2）

野嶋 秀子 ・ 原田 茂治

1. はじめに

著者らは数年来伝導型微少熱量計（Sweden Thermometric 社製 Thermal Activity Monitor (TAM) 2277）を用いて界面活性剤およびその混合系の熱量を測定してきている。本測定装置には4台の熱量測定ユニットが実装されており、その各々は双子型の構成であり、検出感度およびベースライン安定性(1h)は50nWと優れている¹⁾。そのために極めて微少の熱の出入りを直接高精度に測定できることが最大の特色である。

高精度で決定された溶質の部分モルエンタルピーは、その溶質の部分モル体積のデータと相まって溶質の溶存状態を解明するのに極めて有益な情報となり得る。さらに部分モルエンタルピーのデータはそれ自体が様々な応用化学分野での基礎データの一角をなすものである。

平成13年には、フッ素系アニオン性界面活性剤としてパーフルオロオクタン酸ナトリウム(以下SPFOと略)を選び、その希釈熱を測定しミセル形成熱を求めようとした。しかし、図1から明らかなようにCMCからその2倍に至る濃度領域において見られる相対部分モルエンタルピー (L) の大きな増加があるためにミセル形成熱の決定は困難であった。そこで、14年度には塩化ナトリウム添加系においてSPFOの L を測定した。図からイオン強度が十分に高い系においては、CMC以上の濃度領域において見られる L の大きな増加は観察されなかった。しかし、CMC以下の低濃度領域では L の濃度依存性が観察された。

一方、非イオン性界面活性剤に関してはその親水部として用いられているオキシエチレン鎖の付加モル数を変化させることによって、界面活性剤の疎水親水バランスを調整することが可能である。オキシエチレン鎖は親水部として用いられるのであるから、当然にも親水性なのであるがその部分モル断熱圧縮の温度依存性は、アルコール末端の水酸基とは異なり、むしろ疎水水和を形成するアルキル鎖の性質を帯びているといえる。実際にこの種の界面活性剤は曇点を有し、温度上昇によって脱水和し、水相と界面活性剤に相分離する。

そこで本研究においては、オキシエチレン鎖の水和状態を熱測定によって明らかにしようと企図する。具体的には、(1) ミセル形成によるオキシエチ

レン鎖の部分モルエンタルピーの変化，（２）純界面活性剤に水を添加する際の水の部分モルエンタルピーの組成依存性，を精密に決定することによって，水和状態の変化を知ろうとする．これらの測定例は少なく，まだはっきりしていない点が多い状態にある．

平成 15 年には Hexa-ethylene glycol mono n-decyl ether（以下 C10E6 と略）について測定を行った．

2. 実験

2. 1 試料

Hepta-ethylene glycol mono n-decyl ether（以下 C10E7 と略）は 日光ケミカルズ社製のものを購入し，そのまま使用した．純度は当社によりガスクロマトグラムの結果より 100.0000%と保証されている．

2. 2 測定

熱測定は，Thermometric 社製 Thermal Activity Monitor 2277 (TAM 2277) を用いて，行われた．

測定温度 25°C に調整したカロリメーターユニット内に攪拌機構付きの 4ml 滴定セルをセットし一定量の水あるいは純界面活性剤に，一定時間間隔で，界面活性剤水溶液あるいは純水を，一定量ずつ滴加した時の温度変化に相当する出力 (Power/ μ W) 変化を測定した．

3. 結果と考察

3. 1 ミセル形成によるオキシエチレン鎖の部分モルエンタルピーの変化

約 2.5 g の純水に 95 分間隔で C10E7 水溶液を，18 μ l ずつ滴加した時の出力 (Power/ μ W) 変化は次のような特徴を示した．（１）活性剤濃度が 0 から CMC (0.95mmol/L) に至る低濃度領域では，界面活性剤低濃度溶液に濃厚溶液を加えたとき 溶液の温度は上昇し約 50 分後には元の温度に戻る(この場合混合熱は発熱である．しかし 系側から見れば熱を失うことになる)．比較的大きな正の出力を示した．（２）CMC 以上の濃度領域では出力はかなり小さく，時に負の値をとり，その絶対値は殆ど 0 と言ってもよい値であった．（３）この混合過程は全て熱を放出する過程であると言える．

この曲線とベースラインとに囲まれた面についてその面積分値を求めた．さらに CMC 以下の 11 つの値を 0 に外挿して無限希釈における溶質の部分モルエ

エンタルピー (L_0) を求めた。 L_0 は 19.78kJ/mol であった。 この L_0 を基準にして 溶質の濃度を上げていくときの溶質の相対部分エンタルピー(L)を算出した。 これを濃度の関数として表せば図 2 のようになる。

C10E7 の L の変化の特徴を述べると以下のようなものである。 (1) CMC 以下の低濃度領域では L は殆ど濃度依存性を示さない。 (2) CMC では大きく増加する。 (3) CMC の 2 倍以上の高濃度領域では濃度依存性を殆ど持たない。 (4) C10E7 分子の単分散溶解およびミセル形成過程はいずれも吸熱的である。 (5) C10E7 のミセル形成エンタルピーは図から約 19.5kJ/mol と読みとることが出来る。 文献³⁾ 値と比較するとやや小さいようである。 (6) 測定された全濃度領域においてデータのばらつきが大きいことが明らかである (表 1)。 この原因については、活性剤の CMC が 0.95mmol/kg と小さく 1 回の滴加量のばらつきが濃度決定に大きな影響を与えること、さらに測定される熱が 0 から 4.2mJ と相当微少であることが挙げられる。 因みに 著者らが以前に行った SPFO の系では、CMC は約 31mmol/kg であるし、測定された熱量も-17 から 80mJ であった。 C10E7 の発熱量がいかに少量であるか (SPFO のその約 20 分の 1) が解る。 このことが測定の困難さを示唆し、さらに測定データのばらつきが予想できた。

表 2 から、オキシエチレン鎖が 1 つ増加するとミセル形成エンタルピーは約 1.2 から 2.0 k J/mol 増加することが明らかになった。

3. 2 純界面活性剤に水を添加する際の水の部分エンタルピーの組成依存性

平成 15 年の結果より C10E6 活性剤に一定時間間隔で純水を一定量ずつ滴加した時の出力 (Power/ μ W) 変化は次のような特徴を示した。 (1) 測定した全濃度領域において活性剤に純水を加えたとき、溶液の温度は上昇し約 150 分後には元の温度に戻る。 この場合混合熱は発熱である。 (2) この発熱量は始めの測定点で大きくその後水の総量が増えるにつれて徐々に減少していく様相を呈した。

この曲線とベースラインとに囲まれた面についてその面積分値を求めた。 さらに 1 mol 当たりの量に換算すると図 3 のようになった。 横軸は活性剤のモル数に対する水分子のその比を表す。 図から 水分子が活性剤分子の親水部 (オキシエチレン鎖) に溶解していく過程で発生する熱はかなり大きいものであることが明らかであり、それはミセル形成エンタルピーに比較しても桁違いに大きいと言わざるを得ない。

図 3 のグラフの形より、水分子がオキシエチレン鎖に溶解するとき、水分子は液体状の活性剤に果たして満遍なく溶解しているのであろうかという疑問が生じた。 添加される水は活性剤の部分エンタルピーを求めるときと同様に、

水の活性剤濃厚溶液を滴加した方がより滑らかな曲線が得られるのではないかと考えた。この方向でさらに研究を続行中である。

4. 引用文献

- 1) 佐原 秀子, 原田 茂治, 静岡県立大学短期大学部研究紀要, (11-3), 1, (1998) .
- 2) L. Chen, Y. Sheu, and P. Li, *J. Pyys. Chem. B* **2004**, PAGE EST: 2.8(2004).
- 3) A. Ohta, R. Murakami, T. Takiue and M. Aratono, *J. Pyys. Chem. B* **2000**, 104, 8592-8597 (2000).

図1 SPFO の相対部分モルエンタルピー (L) (25°C)

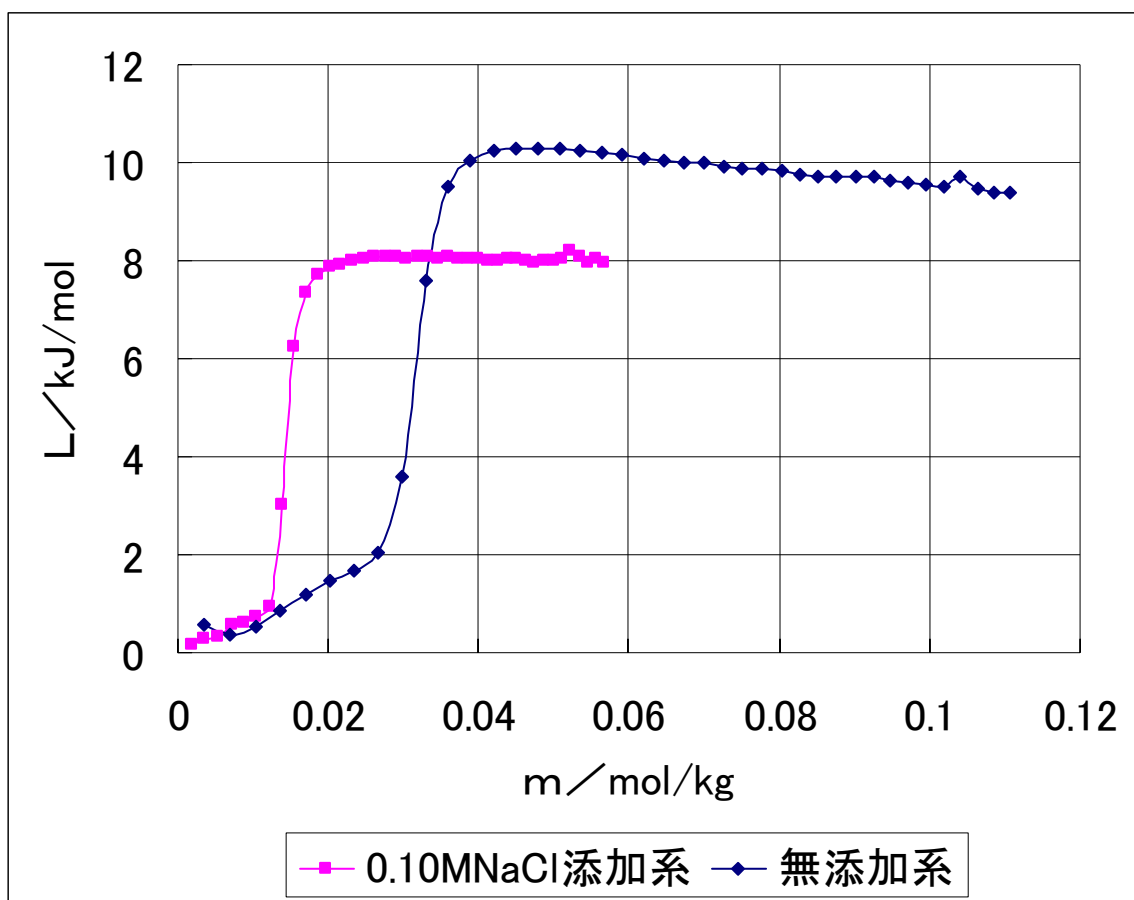


図2 C10E7 および C10E6 の相対部分モルエンタルピー (L)

(25°C)

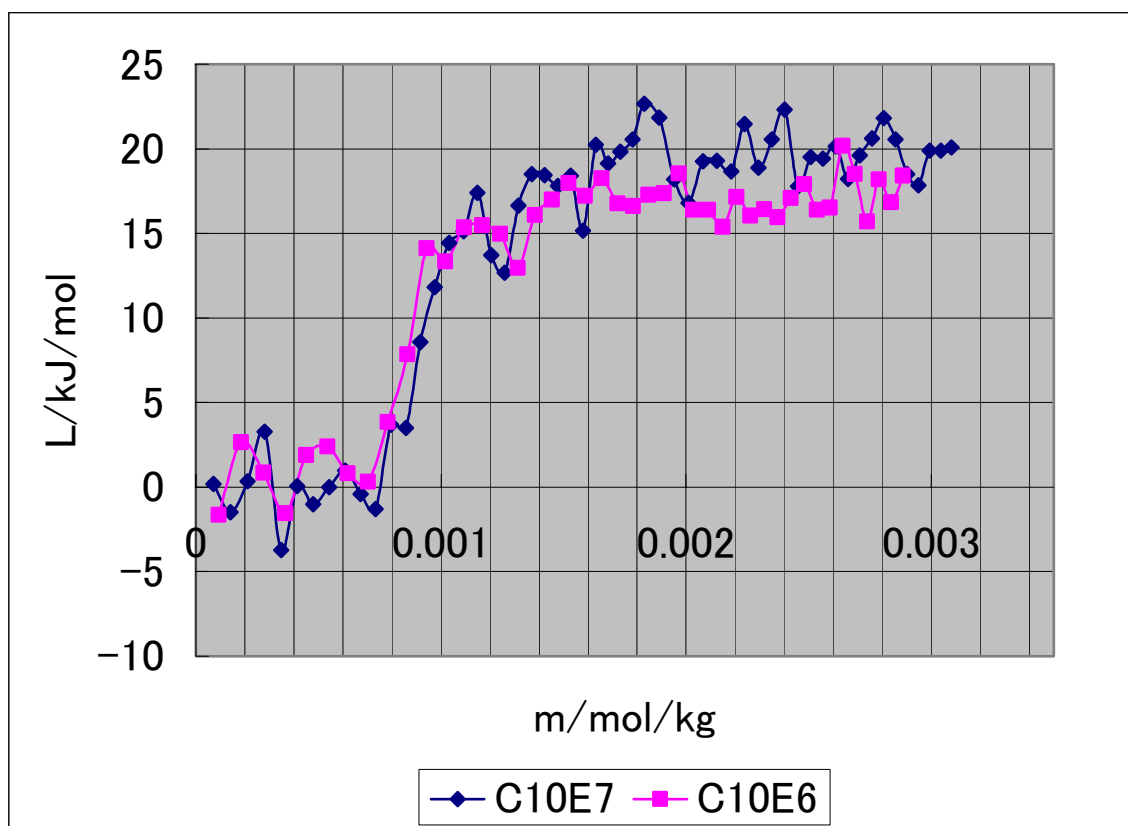


図3 $C_{10}E_6$ に水を滴加したときの部分モルエンタルピー (H) (25°C)

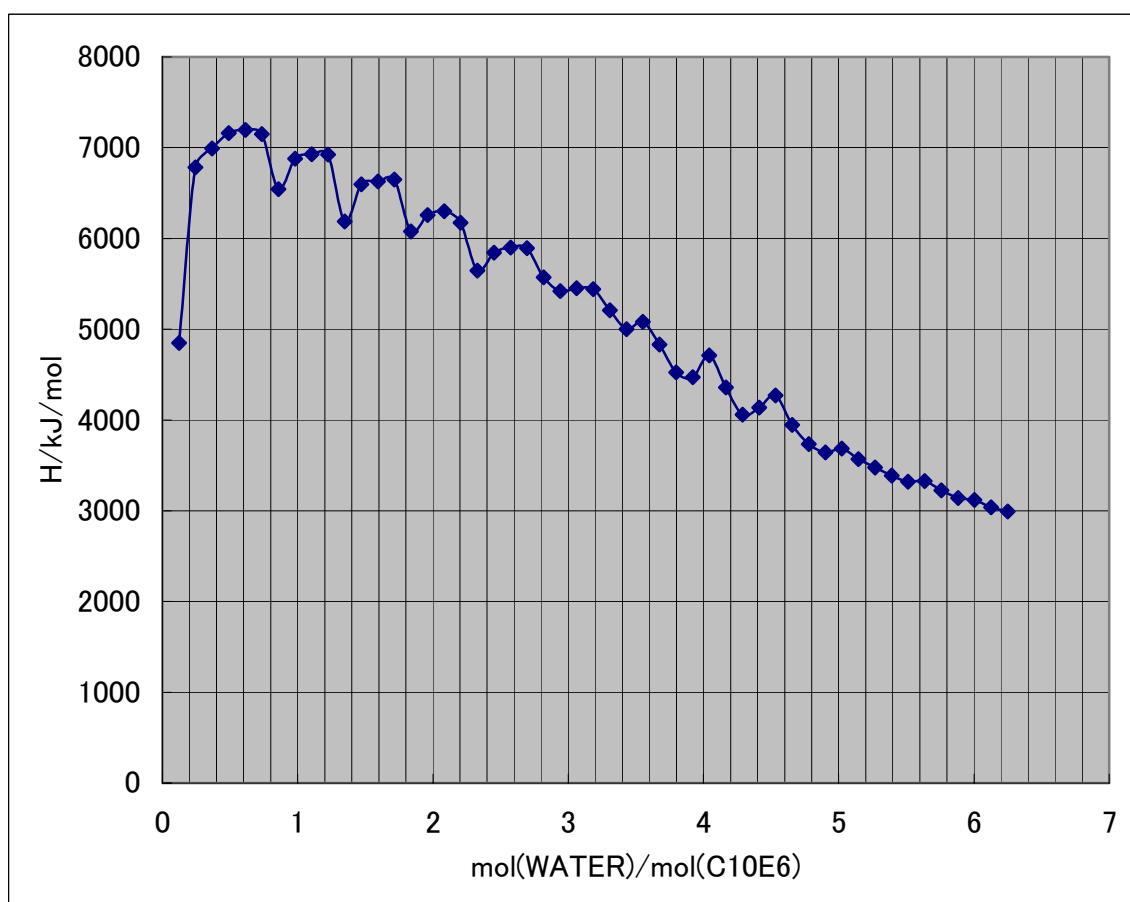


表1 C₁₀E₇熱量測定パラメーター (25℃)

injection	heat evolved Q		molality	
	-ΔH/J	m/(mol/kg)	-ΔH/(kJ/mol)	L(kJ/mol)
1	0.003517	0.000071	19.589	0.182
2	0.003814	0.000142	21.243	-1.472
3	0.003491	0.000211	19.444	0.327
4	0.002961	0.000280	16.492	3.279
5	0.004217	0.000347	23.488	-3.716
6	0.003540	0.000414	19.717	0.054
7	0.003734	0.000479	20.798	-1.026
8	0.003549	0.000544	19.767	0.004
9	0.003373	0.000608	18.787	0.985
10	0.003622	0.000672	20.174	-0.402
11	0.003784	0.000734	21.076	-1.305
12	0.002886	0.000795	16.075	3.697
13	0.002924	0.000856	16.286	3.485
14	0.002009	0.000916	11.190	8.582
15	0.001427	0.000975	7.948	11.823
16	0.000960	0.001034	5.347	14.424
17	0.000834	0.001091	4.646	15.125
18	0.000428	0.001148	2.385	17.387
19	0.001090	0.001205	6.071	13.700
20	0.001273	0.001260	7.090	12.681
21	0.000562	0.001315	3.132	16.639
22	0.000227	0.001370	1.266	18.506
23	0.000239	0.001423	1.333	18.439
24	0.000352	0.001476	1.961	17.811
25	0.000244	0.001528	1.358	18.413
26	0.000828	0.001580	4.611	15.161
27	-0.000082	0.001631	-0.457	20.228
28	0.000113	0.001682	0.632	19.140
29	-0.000009	0.001732	-0.051	19.823
30	-0.000138	0.001781	-0.767	20.539

31	-0.000522	0.001830	-2.906	22.678
32	-0.000370	0.001891	-2.060	21.832
33	0.000283	0.001951	1.578	18.193
34	0.000533	0.002010	2.967	16.804
35	0.000089	0.002069	0.498	19.273

36	0.000084	0.002126	0.466	19.305
37	0.000201	0.002183	1.121	18.650
38	-0.000303	0.002239	-1.687	21.459
39	0.000159	0.002294	0.884	18.888
40	-0.000143	0.002348	-0.797	20.569

41	-0.000457	0.002402	-2.545	22.316
42	0.000355	0.002455	1.978	17.794
43	0.000045	0.002507	0.250	19.522
44	0.000061	0.002559	0.340	19.432
45	-0.000067	0.002610	-0.371	20.142

46	0.000278	0.002660	1.551	18.221
47	0.000030	0.002709	0.165	19.607
48	-0.000154	0.002758	-0.857	20.629
49	-0.000365	0.002806	-2.035	21.807
50	-0.000141	0.002854	-0.783	20.554

51	0.000227	0.002901	1.267	18.504
52	0.000348	0.002947	1.940	17.832
53	-0.000019	0.002993	-0.106	19.878
54	-0.000024	0.003038	-0.132	19.904
55	-0.000057	0.003083	-0.318	20.090

表2 非イオン性界面活性剤のミセル形成エンタルピー (25℃)

	H/kJ/mol		H/kJ/mol
C8E4	17.27±0.27	C10E5	16.35±.24
C8E5	18.45±.34	C10E6	17.5
		C10E7	19.5

注：C8E5, C10E5 の値は文献3による。