

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

野嶋 秀子 ・ 原田 茂治

1. はじめに

著者らはこの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。これには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。本測定装置は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年度には TAM による超高精度測定を年間を通じて可能ならしめ、その結果一層の高精度測定を行い界面活性剤ミセル形成の熱的側面を明らかにした。同年には、フッ素系アニオン性界面活性剤として、既にその溶質の部分モル体積の測定を行い発表した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から明らかのように 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。ミセル形成熱は容易に決定可能であった。

非イオン性界面活性剤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。

2. 実験

2. 1 試料

Hexa-ethylene glycol mono n-decyl ether (以下 C10E6 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 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 2.6 g の純水に 95 分間隔で C10E6 水溶液を、25 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 (0.90mmol/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8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ンタルピー (L_0) を求めた。 L_0 は 17.50kJ/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モルエンタルピー(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。

C10E6 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) C10E6 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) C10E6 のミセル形成エンタルピーは図から約 17.5kJ/mol と読みとることが出来る。(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 0.90mmol/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 4.6mJ と相当微小であることが挙げられる。因みに 著者らが以前に行った C8E4 の系では、CMC は 11.7mmol/kg であるし、測定された熱量も 2 から 60mJ であった。C10E6 に比較すると 10 倍程であった。

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 1.1 から 1.2 kJ/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モルエンタルピーの組成依存性

約 1.9 g の純活性剤に 185 分間隔で純水を、 $10\mu\text{l}$ ずつ滴加した時の出力 (Power/ μW) 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。約 2 桁の違いがある。即ち、水分子がオキシエチレン鎖に溶解するとき、溶解はするのであるがそこにはかなり大きな溶解し辛さがあるのではないかと推測される。詳細については更なる研究が必要である。

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) 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)

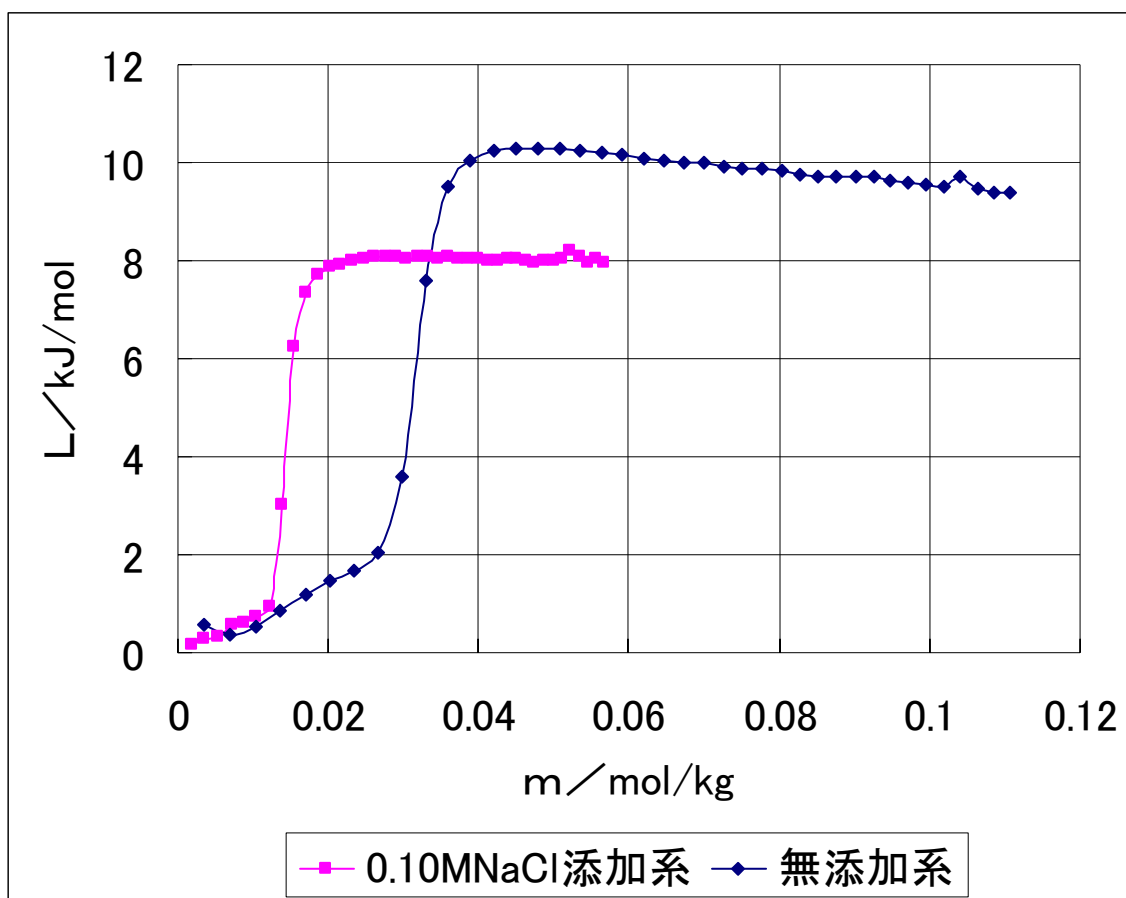


図2 C10E6の相対部分モルエンタルピー (L) (25°C)

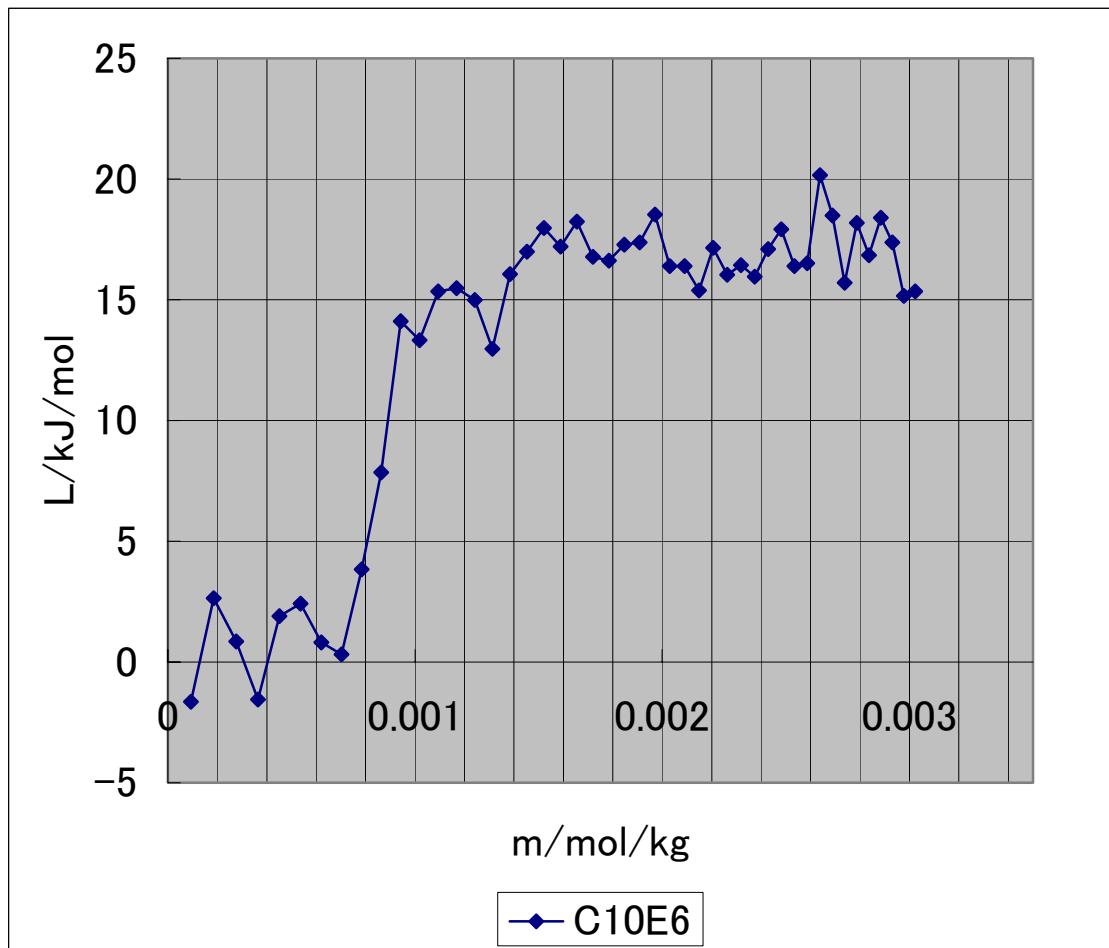


図3 $C_{10}E_6$ に水を滴加したときの部分モルエンタルピー (H) (25°C)

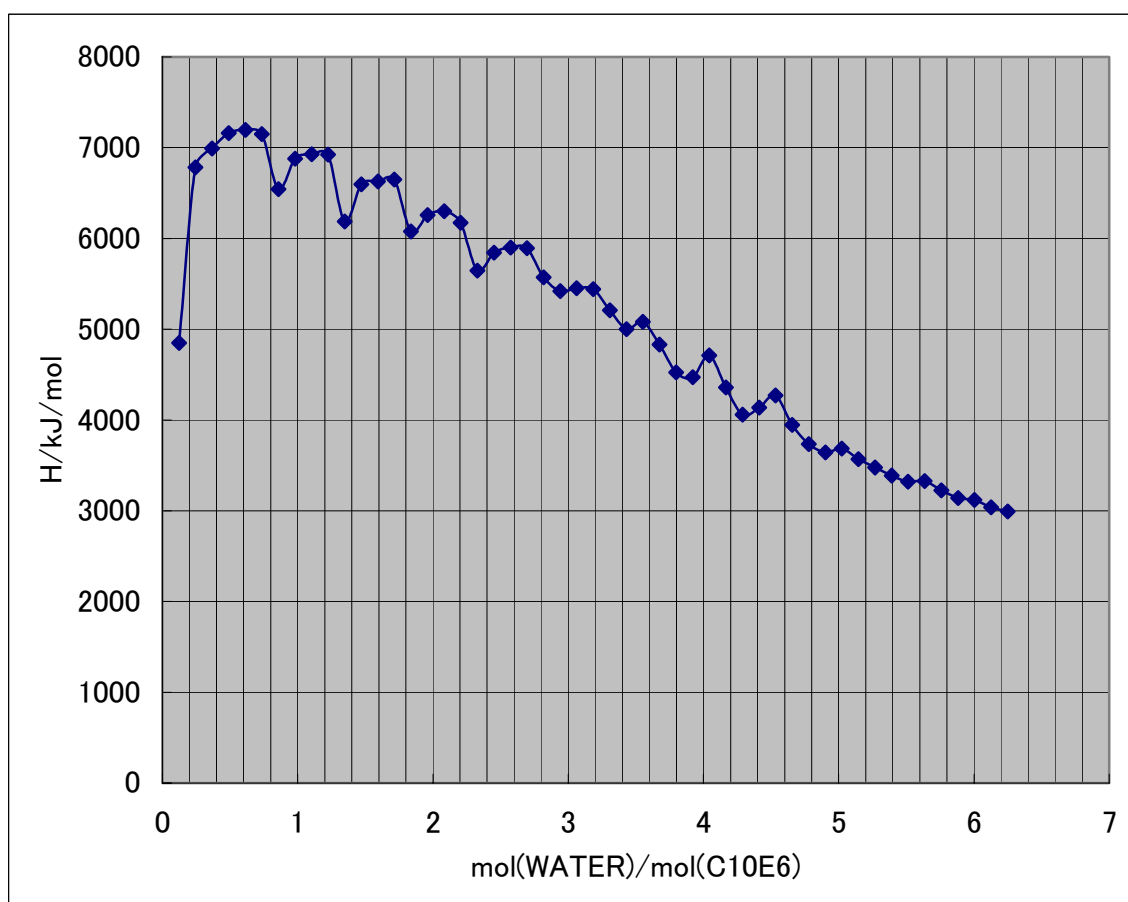


表 1 C₁₀E₆ 熱量測定パラメーター (25 °C)

injection	heat evolved Q		molality	
	-ΔH/J	m/(mol/kg)	-ΔH/(kJ/mol)	L(kJ/mol)
1	0.004658	0.000094	19.139	-1.640
2	0.003617	0.000186	14.862	2.637
3	0.004051	0.000276	16.645	0.854
4	0.004636	0.000364	19.048	-1.549
5	0.003797	0.000451	15.601	1.898
6	0.003673	0.000537	15.092	2.407
7	0.004062	0.000621	16.690	0.809
8	0.004182	0.000703	17.183	0.316
9	0.003326	0.000784	13.666	3.833
10	0.002347	0.000863	9.643	7.856
11	0.0008245	0.000942	3.388	14.111
12	0.001015	0.001018	4.170	13.329
13	0.0005248	0.001094	2.156	15.343
14	0.0004933	0.001168	2.027	15.472
15	0.000611	0.001241	2.510	14.989
16	0.001103	0.001313	4.532	12.967
17	0.0003485	0.001383	1.432	16.067
18	0.0001249	0.001453	0.513	16.986
19	-0.0001143	0.001521	-0.470	17.969
20	0.00007145	0.001588	0.294	17.205
21	-0.0001806	0.001655	-0.742	18.241
22	0.0001745	0.001720	0.717	16.782
23	0.0002133	0.001784	0.876	16.623
24	0.00005297	0.001847	0.218	17.281
25	0.00002962	0.001909	0.122	17.377
26	-0.0002515	0.001970	-1.033	18.532
27	0.0002702	0.002031	1.110	16.389
28	0.000268	0.002090	1.101	16.398
29	0.0005135	0.002148	2.110	15.389
30	0.00008683	0.002206	0.357	17.142

31	0.0003573	0.002263	1.468	16.031
32	0.0002592	0.002319	1.065	16.434
33	0.0003746	0.002374	1.539	15.960
34	0.00009835	0.002428	0.404	17.095
35	-0.0001012	0.002482	-0.416	17.915
36	0.00026911	0.002534	1.106	16.393
37	0.0002409	0.002586	0.990	16.509
38	-0.0006477	0.002638	-2.661	20.160
39	-0.0002417	0.002688	-0.993	18.492
40	0.0004384	0.002738	1.801	15.698
41	-0.0001677	0.002787	-0.689	18.188
42	0.00016	0.002836	0.657	16.842
43	-0.0002189	0.002884	-0.899	18.398
44	0.00003096	0.002931	0.127	17.372
45	0.0005681	0.002978	2.334	15.165
46	0.0005233	0.003024	2.150	15.349

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

注：C8E5, C10E5 の値は文献2による。