

「水—界面活性物質」二成分系の相転移の熱的研究

児玉美智子*, 関 集三*

(昭和 59 年 2 月 4 日受理)

Thermal Studies on the Phase Transition in the Two-component Systems composed of Water and Surface Active Compounds

Michiko Kodama and Syûzô Seki

Thermal studies on the phase transitions of the binary systems of water and surface active compounds such as $(C_{18}H_{37})N(CH_3)_3X$ ($X=Cl, Br$), $(C_{18}H_{37})_2N(CH_3)_2X$ ($X=Cl, Br$) and $C_{17}H_{35}COOK$ were performed and revealed that all the so-called T_c curves go down stepwise with an increase of the water content. At a temperature below the T_c curve, new, two phase transitions of T_{gel} (stable coagel-to-stable gel) and T_c^* (metastable gel-to-supercooled liquid crystal/micellar solution) were discovered with detailed annealing treatments. In connection with this, thermodynamic stability of the gel phases was discussed on the basis of the schematic diagram of Gibbs energy *vs.* temperature. Furthermore, the “intermediate water” named by the authors, which is newly incorporated between the polar-layers of the surface active molecules at the elevated T_{gel} transition, was discovered, referring to the ice-melting thermogram below $0^\circ C$, and the predominant role of the bulk free water coexisting with the coagel phase for the appearance of the T_{gel} transition was stressed. In the extremely dilute aqueous solution at the neighborhood of c.m.c., thermodynamical data obtained by the adiabatic calorimeter provided new informations regarding the dissolution process of the surface active compound in the “Krafft temperature region”, in the place of the so-called “Krafft point”.

1. 序 論

周知のように界面活性物質の水溶液については、ユロイド・界面化学者を中心におびただしい研究成果が集積されてきたが、それらは実用的見地をふくめて圧倒的にミセル溶液形成濃度付近の希薄水溶液を中心に行われてきた。そしてそれらの研究では、界面活性物質分子の挙動を中心課題とし、組織の大部分をしめている水の役割についての関心が比較的低いように見うけられる。

我々は視点を変えて、水が界面活性物質の性質にどのように影響するかということに研究の焦点をしばり、こ

のような立場から、先ず完全脱水試料の作成条件をもとめ、つぎに、これに微量の水を逐次添加しつつ、水分量の増加に応じて、完全無水物結晶にみられる相転移現象がどのような影響をうけるかということを研究題目とした。ところで、界面活性物質に関する熱力学的研究は、他の多くの物理化学的測定手段に較べて比較的新しく、たとえば、熱的研究の最新情報源である Bulletin of Chemical Thermodynamicsによれば、ようやく 1971 年になって初めて組織的にリストされているのが現状である。

さて、水と界面活性物質の二成分系相図に関する研究としては、既に 1943 年 McBain 一派¹⁾による脂肪酸石鹼について始められ、主として蒸気圧法、濁度法を用いて行われてきたが、その後、Mandelmont ら²⁾の熱分析的研究が開始され、一方、Balmбраら³⁾、および Luzatti ら⁴⁾による X 線的研究が行われてきた。ところで多くの

* 関西学院大学理学部：西宮市上ヶ原 1 番地 1-155 〒662

Department of Chemistry, Faculty of Science, Kwansei Gakuin University, Nishinomiya, 662 Japan.

テキストに代表的な二成分系状態図としてかかげられている図1にあるように従来の研究は図中の T_c 曲線より高温側のリोटロピック液晶に研究の焦点がしばられ、 T_c 曲線以下の低温領域はあまりくわしく研究されていない。そこで、我々は最初このべた水の役割を明らかにする立場から0℃以下よりの研究を行い、 T_c 温度以下の平衡図を熱分析法および高精度熱容量計を用いてくわしくしらべた。その結果、 T_c 曲線は図1に示したものと低水分率領域で大きく異なること、 T_c 温度以下ではゲル相およびコアゲル相の熱力学的安定性が、炭化水素鎖数や、対イオンの組合せによって微妙に影響されるという多くの新しい現象を見出した⁵⁻⁹⁾。とくにこれまで多くのテキストに述べられているゲル相が元来、準安定¹⁰⁻¹³⁾とされているのは必ずしも妥当でなく、種々の熱力学的安定相としてのゲル相を見出し、コアゲル相からこの安定ゲル相への転移温度を“ T_{gel} 温度”^{6,7)}と命名した。これらの結果からコアゲル、ゲルおよび液晶相(またはミセル水溶液)の相互の相転移に共存する水が重要な役割を果していることをもとに、新たに“中間水”⁶⁾(我々の命名)の存在を明らかにした。さらに、c.m.c.領域に近い希薄水溶液についてDSC(示差走査熱量計)および高精度熱容量計を用いて T_c 曲線、 T_{gel} 曲線の濃度依存性ならびに転移に伴うエンタルピーならびにエントロピー変化をくわしく検討し、従来より報告されている、いわゆるKrafftについて直接的な熱力学的データを提供し、その内容について新しい知見を与えることができた。

た。

以上の研究成果をもとに我々はこの様な二成分系の相転移現象は、単一系としての純物質の相転移と異なり、溶質と溶媒の相互の密接な協力関係で熱平衡を互いに調節しつつ進行するという特質を明らかにすることができた。

2. 試料および操作

対象物質としてはカチオン性界面活性物質である($C_{18}H_{37}$)N(CH₃)₃X(X=Cl, Br)(1 $C_{18}Cl$, 1 $C_{18}Br$ と略す)および($C_{18}H_{37}$)₂N(CH₃)₂X(X=Cl, Br)(2 $C_{18}Cl$, 2 $C_{18}Br$ と略す)と、アニオン性界面活性物質であり一般には脂肪酸せっけんと呼ばれている $C_{17}H_{35}COOK$ の合計5種の界面活性物質を選んだ。カーン電気天秤を用いて試料の脱水条件を検討したが、完全脱水試料の作製のためには後述する転移点(炭化水素鎖の部分融解に基づく転移)以上の温度下での高真空脱水(10^{-4} Pa以上)が必要であることを明らかにした^{5,14)}。上述の方法に基づいて作製した完全脱水試料を乾燥窒素を満したドライボックス中でDSC用耐圧密封セルに封入し、DSC測定に供した。その後この完全脱水試料にマイクロシリンジを用いて微量の水を逐次添加していったが、上記各系について少なくとも約40種の水分率の異なる試料のDSC曲線を測定し、これをもとに相図を作製した。試料の均一性を得るために試料温度を T_c 転移点以上の温度に約2時間保持し、これを冷却した後にDSC測定を開始した。

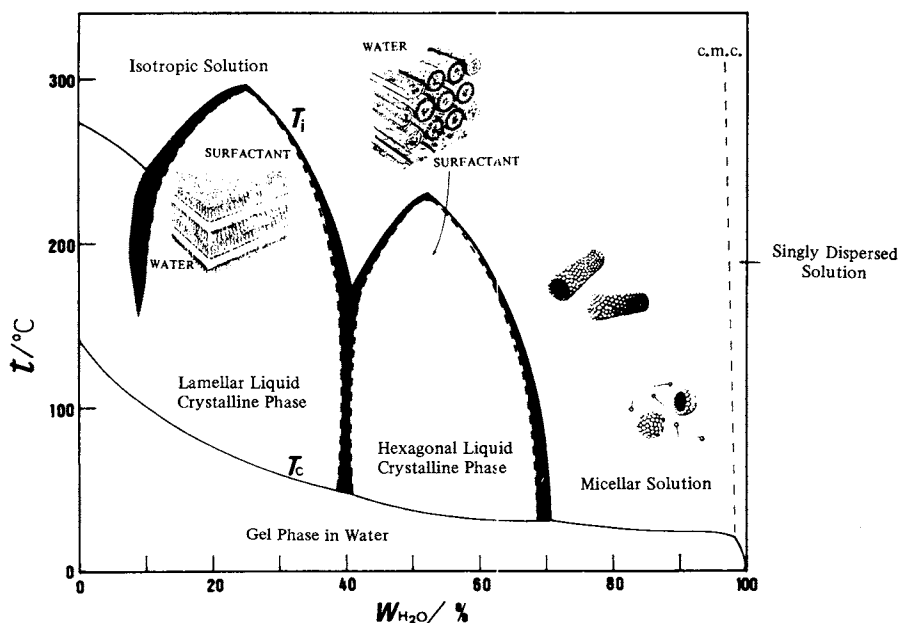


Fig. 1 Representative phase diagram of 'water-surface active compound'.

が再現性のあるデータが得られるまで昇温、冷却の操作をくり返した。また T_c 転移温度以下に出現するゲルおよびコアゲル相の相状態の研究に対しては熱処理の温度ならびに時間が密接に関係するために再現性のあるデータが得られるまで特に熱処理条件を詳しく検討した。

3. 測定結果とその考察

3.1 T_c 転移温度曲線

各系について約 40 種の水分率の異なる試料のサーモグラムを測定し、これをもとに作製した「水-界面活性物質」系の 5 種の相図を図 2~6 に示す。まず図中の T_c 曲線に着目すると、我々の結果は図 1 に示す従来より知

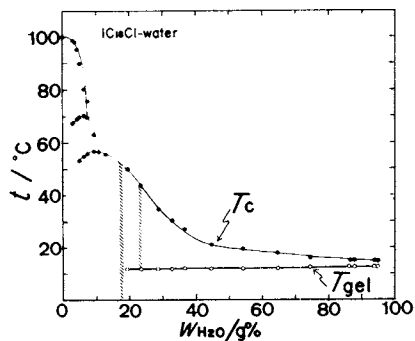


Fig. 2 Phase diagram of the 'water-1C₁₈Cl' system. Phase separations are indicated by two hatched lines; coagel phase+bulk free water at about 17 g%, gel phase+bulk free water at about 23 g%. T_{gel} and T_c curves represent the phase transitions from the stable coagel to stable gel phases and, from the stable gel to liquid crystalline phases (or micellar solution), respectively.

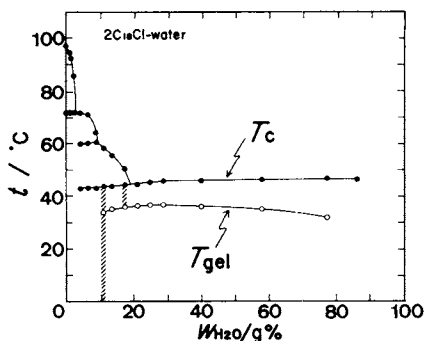


Fig. 3 Phase diagram of the 'water-2C₁₈Cl' system. Phase separations are indicated by two hatched lines; coagel phase+bulk free water at about 11 g%, gel phase+bulk free water at about 18 g%, respectively.

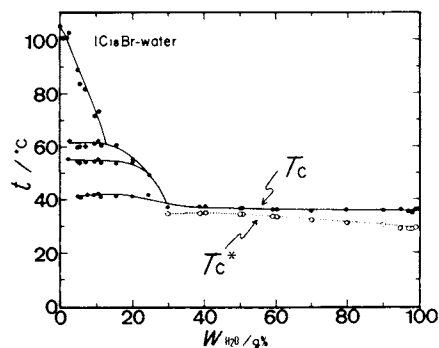


Fig. 4 Phase diagram of 'water-1C₁₈Br' system. T_c^* and T_c curves represent the phase transitions from the metastable gel to metastable, supercooled liquid crystalline phases (or micellar solution) and, from the stable coagel to liquid crystalline phases (or micellar solution), respectively.

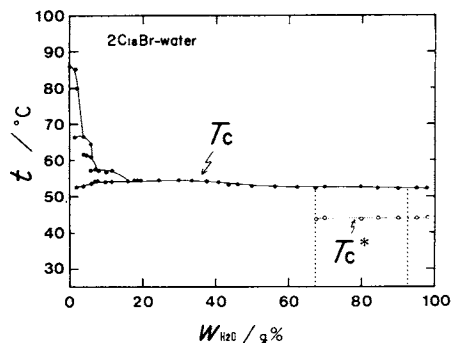


Fig. 5 Phase diagram of the 'water-2C₁₈Br' system. T_c and T_c^* curves mean the two phase transitions mentioned in Fig. 4.

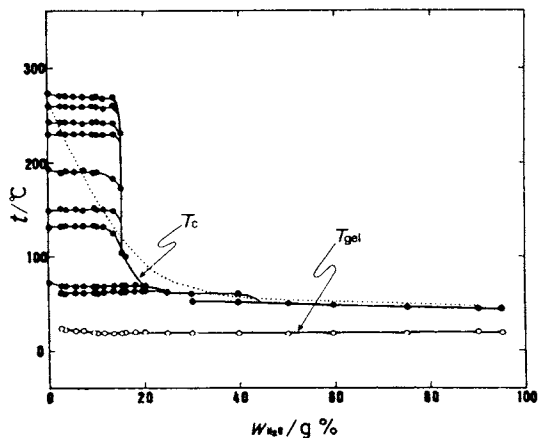


Fig. 6 Phase diagram of the 'water-potassium stearate' system. T_c curves obtained by McBain et al are indicated by dotted lines.

られているなめらかな1本の T_c 曲線とは異なり5種の系すべてについて低水分率領域で階段状 T_c 曲線を示す。 T_c 曲線とは炭化水素鎖の分子間相互作用が昇温とともに弱まり、トランス形のみ低温相からゴーシュ形を含む液晶相あるいはミセル溶液の配列状態に移行する相転移温度を表わしている。我々によって明らかにされた階段状 T_c 曲線は異なる含水結晶が水分率増大に伴い逐次形成されることによるものと考えられる。またこれら5種の無水物結晶の炭化水素鎖の融解過程をながめると、カチオン性のものは100℃前後の1回の転移が観察されるのに対して、アニオン性のものは約260℃に到るまでに複数の転移¹⁵⁾が逐次観察され、炭化水素鎖の融解過程が段階的に進行することが示され、脂肪酸金属塩の親水基間の静電的結合は極めて強固であることが示唆される。この場合、当然1本鎖のカチオン性界面活性物質が1回の転移でもたらすエントロピー変化量(注1)は、アニオン性のものが示す複数の転移の総エントロピー変化量(注2)にはほぼ等しい結果が得られた。

3.2 T_{gel} および T_c^* 温度曲線

T_c 温度以上で出現するリオトロピック液晶相あるいはミセル水溶液を冷却して T_c 以下の温度に降下させると半透明・ゼリー状のゲル相が出現するが、この温度領域でのこれまでの研究を見るといまだ不明の点が多く、特にこのゲル相が熱力学的に安定か否かについては多くの問題を残している^{10~13, 16, 17)}。我々はこれらに対して試料の熱平衡の確認が欠けていることが原因していると考え、熱処理条件を詳細に検討した。その結果再現性のあるデータが得られたので以下、図2~6に示す“ T_{gel} ”および“ T_c^* ”曲線の内容を中心にゲル相の熱力学的安定性の問題を論じる。まず図2、図3および図6の2種のカチオン性塩化物($1C_{18}Cl$, $2C_{18}Cl$)およびステアリン酸カリウムの系では図4および図5のカチオン性臭化物と異なり“ T_{gel} ”曲線が見出された⁸⁾。これら3種の系の T_c 以下の温度で出現したゲル相は T_{gel} 曲線までの温度領域で熱力学的安定相として存在し、 T_{gel} 以下の温度領域では過冷却・準安定ゲル相として存在する。すなわちこの過冷却ゲル相に適切な低温熱処理(注3~5)を施すと低温最安定型のより構造的な高いコアゲル相に移行し、肉眼的観察からも水と結晶性水和物固体の2相共存系が確認される(図7)。従って T_{gel} 曲線下の温度ではコアゲル相が熱力学的安定相であり、この安定コアゲル相を再び昇温すると T_{gel} 曲線温度でゲル相に移行し、さらに T_c 曲線温度で液晶相(またはミセル溶液)に移行する。我々はこのコアゲル相→ゲル相転移を“ T_c 転移”に対応するものとして“ T_{gel} 転移”と命名した。

上述した現象を図8の2種の「水-カチオン性塩化物」

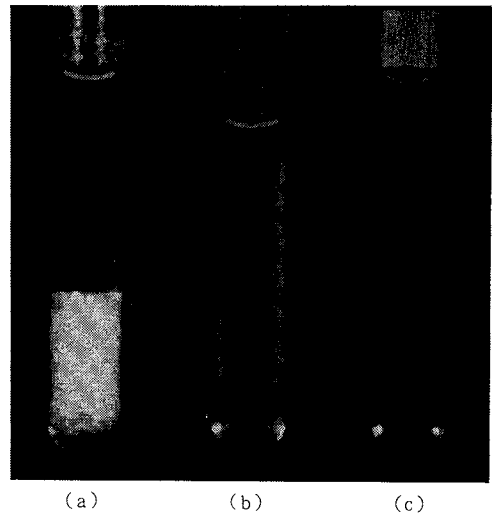


Fig. 7 Photographs of the coagel (a), gel (b) and micellar solution (c) phases in the 'water- $1C_{18}Cl$ ' system at the water content of about 98 g%.

系のDSC曲線をもとに考察すると、A群の未熱処理試料は過冷却ゲル相を昇温したものでゲル相→液晶相(あるいはミセル溶液)(T_c)転移のみが観察されているのに対して、B群の熱処理試料からはドット記号で示す新しい転移が T_c 以下の温度で出現しており、これが上述したコアゲル相→ゲル相(T_{gel})転移に相当する。次に図9に示す相図は「水-ステアリン酸カリウム」系の T_c 以下の温度領域の相図(図6)を拡大したものであるが、Skouliosら¹⁷⁾もX線回折よりこの系の詳しい相図研究を行なっている。彼らの結果を同図に破線で示すが、Skouliosらは複数のコアゲル相が安定にしかも複雑な組成領域で存在することを報告している。我々は水分率の異なる各試料に対して詳細な熱処理条件を検討することで、この系のコアゲル相には安定 α 相と準安定 β 相の2種が極めて低水分率領域から出現することを見出した。図9に示す我々とSkouliosらの結果の相違は彼らが試料の十分な熱平衡を確かめていないことが原因していると考えられる。

我々は上述した3種の系のゲル相はある特定温度領域において熱力学的安定相として存在することを明らかにしたが、多くのテキストブックにはゲル相は元来準安定状態であることが明記されており、これは誤った見解で、おそらく我々のような熱処理を施さなかった結果を示しているためであろう。一方、対イオンを塩素から臭素に変えたカチオン性臭化物($1C_{18}Br$, $2C_{18}Br$)の図4および5の相図からは T_{gel} 曲線は見出せず、代って T_c^* 曲線が出現し、この2種の系のゲル相は元来準安定相として

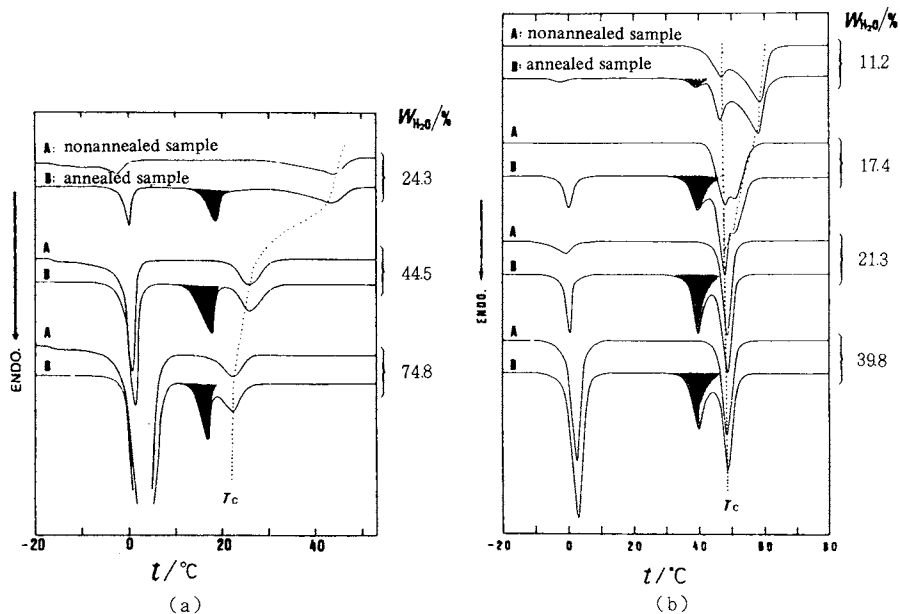


Fig. 8 Comparison of the DSC curves of the nonannealed (A) and annealed (B) samples: (a) 'water-1C₁₈Cl', (b) 'water-2C₁₈Cl' systems.

The nonannealed and annealed samples at the same water content are compared in pairs. The endothermic peaks with dotted area correspond to the phase transition from the stable coagel to stable gel phases, the water content ($W_{H_2O}/g\%$) being indicated at the right hand side of each curve.

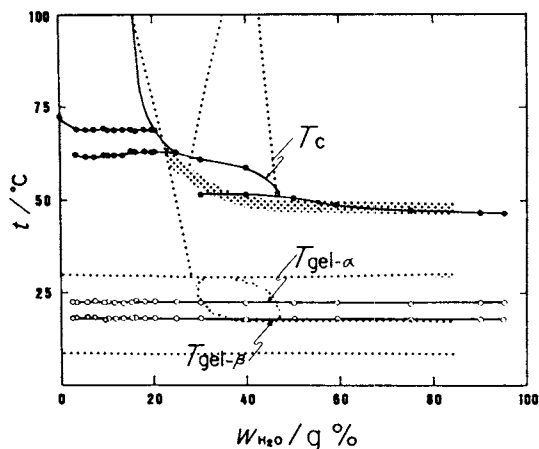


Fig. 9 Detailed phase diagram of the 'water-potassium stearate' system below 100°C. The phase diagram by Skoulios et al.¹⁷⁾ is indicated by dotted lines.

のみ存在することを明らかにしたので以下これに関して述べる⁹⁾。まず、サーモグラム上にゲル相の熱力学的安定・準安定性の相違がいかに反映されるかを説明するために図10にすでに上述した「水-1C₁₈Cl」系と「水-1

C₁₈Br」系のDSC曲線を示す。図10の両系のRun Iを見ると、1C₁₈Br系のゲル相の昇温からは1C₁₈Cl系と同様にゲル相→液晶相(あるいはミセル溶液)転移が観察される。しかし1C₁₈Br系のゲル相はいわゆる共存する水が凝固する温度(約-20°C)まで冷却するとコアゲル相に移行し、この昇温からは転移温度も高温側に数度シフトし、しかもピーク面積も約1.5倍増大したコアゲル相から液晶相への転移にもとづく新しい吸熱ピーク1本のみが観察される(Run II参照)。これは1C₁₈Cl系のRun IIに示すコアゲル相→ゲル相さらにゲル相→液晶相(およびミセル溶液)への転移過程とは全く異なっている。すなわち1C₁₈Br系においては一度コアゲル相に移行するとこの昇温からはもはやゲル相は観察されず、この系のT_c以下温度領域での熱力学的安定相はすべてコアゲル相で、ゲル相は準安定相であると結論される。従って図4および5の相図に示すT_c曲線はコアゲル相から液晶相(およびミセル溶液)転移に相当し、破線で示すT_c*転移(我々によって命名)は準安定ゲル相から過冷却液晶相(あるいは過冷却ミセル溶液)への転移に相当する。ゲル相が準安定相としてのみ存在するこの2種のカチオン性臭化物の相図を比較すると、「水-2C₁₈Br」系ではT_c*転移が高水分率・68 g%に到って初めて出現するこ

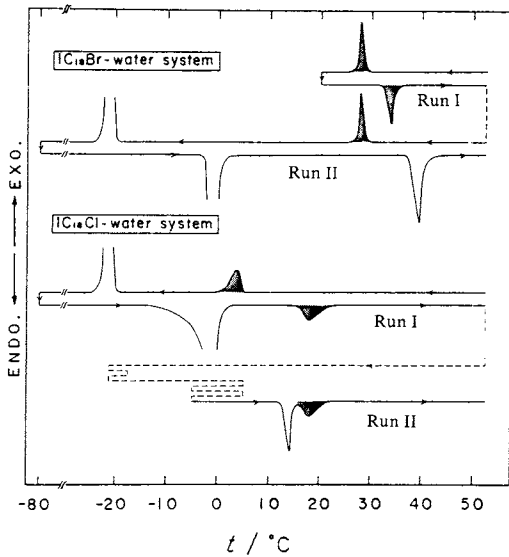


Fig. 10 Comparison of the DSC curves of the 'water-1C₁₈Br' (above) and 'water-1C₁₈Cl' (below) systems at the water content of about 80 g%.

とが確認された。この系の高温相を図10の「水-1C₁₈Br」系のRun Iに示す方法で T_c 以下温度に冷却すると、水分率68 g%までのものはすべてコアゲル相に移行するが(T_c 転移のみ観察される)、それよりも含水量の高い試料では冷却により一部はコアゲル相に、残りはゲル相に移行し水分率の増大に伴い準安定ゲル相に移行するもの

の割合は増大してゆき、水分率が94 g%以上に到って初めて「水-1C₁₈Br」系と同様にすべてのものが準安定ゲル相に移行するという現象が観察された。従って水分率68~94 g%の領域では安定コアゲル相と準安定ゲル相の2相共存系(T_c と T_c^* 転移が観察される)が出現することになる。水分率68 g%以上で出現したこれら「水-2C₁₈Br」系の準安定ゲル相は低温冷却(-20°C)によって安定コアゲル相に移行し、この昇温からは「水-1C₁₈Br」系と同様に T_c 転移(コアゲル相→液晶相)のみが観察され、 T_c 転移温度以下の領域ではゲル相は準安定相のみとして存在すると結論される。この様に4種のカチオン性界面活性物質を比較した場合、対イオンが塩素であるか臭素であるかの相違によってゲル相の熱力学的安定性が大きく異なっていることが示された。これは対イオンと水との相互作用が異なることが起因していると言えるが、相転移における水の役割についてはさらに後章で詳しく述べることにする。

3.3 ゲル相の熱力学的安定性

我々は上述した同族4種の系のゲル相の熱力学的安定および準安定性の相違を熱力学的立場で考察するために、DSC曲線から求めた転移エントロピーならびに転移温度をもとにギブズエネルギー-温度曲線の相対的模式図を作製したのでそれを図11の上图に挙げる。これら $G \sim T$ 曲線の作製に当ってはコアゲル相が最安定型であることを考慮して、これら4種の系のコアゲル曲線の勾配は一応すべて等しいと仮定した。臭素系の1C₁₈Br(c)お

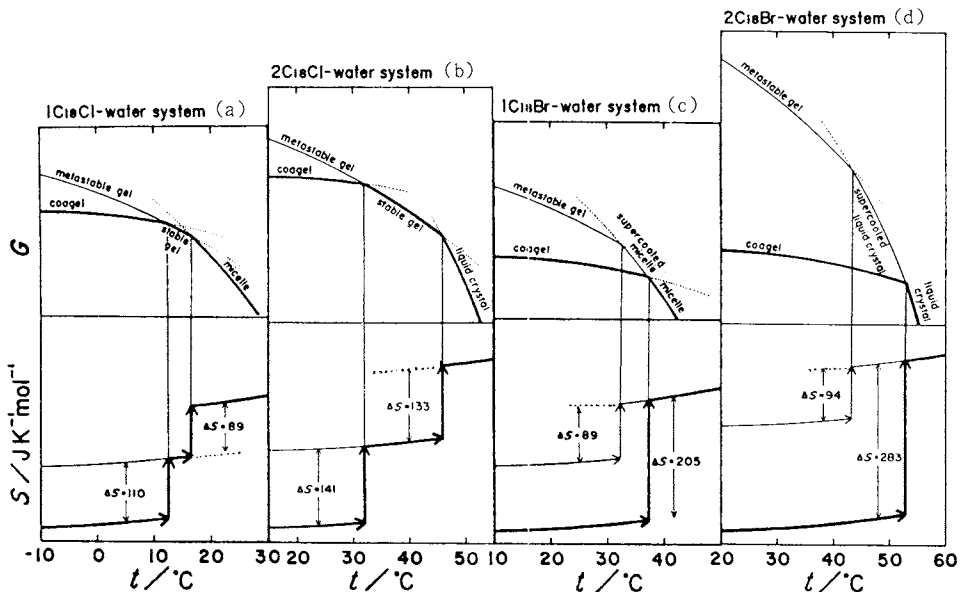


Fig. 11 Schematic diagrams of $G \sim T$ (above) and $S \sim T$ (below) relationships for the 'water-1C₁₈Cl' (a), '-2C₁₈Cl' (b), '-1C₁₈Br' (c), and '-2C₁₈Br' (d) systems at the water content of about 80 g%.

よび $2\text{C}_{18}\text{Br}$ (d) においてコアゲルは全温度領域に涉ってゲルよりも下に位置しており、全温度領域に涉ってコアゲル相が熱力学的安定相として、またゲル相は準安定相として存在することが示される。また準安定ゲルと過冷却液晶(およびミセル)の交差温度が相図(図4および5)に示す T_c^* 転移温度で、コアゲルと液晶(ミセル)の交差温度が T_c 転移温度に相当する。一方、塩素系の $1\text{C}_{18}\text{Cl}$ (a) および $2\text{C}_{18}\text{Cl}$ (b) ではコアゲルとゲルは交差しており、この交差温度よりも低温領域ではコアゲルはゲルよりも下に位置していることからコアゲル相は安定相、ゲル相は準安定相となる。また交差温度よりも高温側では逆にゲル相が安定相、コアゲル相は準安定相となり、ゲルが液晶(ミセル)と再び交差するまでの温度領域でゲル相は安定相として存在することが示される。この場合、コアゲルとゲル、およびゲルと液晶(ミセル)との交差温度がそれぞれ相図(図2および3)に示す T_{gel} および T_c 転移温度に相当する。次に各図の下に示す転移エントロピー値を $1\text{C}_{18}\text{Cl}$ と $1\text{C}_{18}\text{Br}$ の系で比較すると、ゲル相が安定・準安定の相違があるにもかかわらず、ゲル相→ミセル水溶液の転移エントロピー値、あるいはコアゲル相からミセル溶液に到る転移エントロピー値は両系の間ではほぼ同値が得られており、結局ゲル相の安定および準安定の相違は単純に転移エントロピーの量位のみからは説明されない。また1本鎖と2本鎖の間での転移エントロピーを比較すると、塩素系、臭素系共にそれぞれ対応する転移エントロピー値は2本鎖の方が大きく、それぞれの転移が鎖の運動状態の増す方向への転移であり、これが2本鎖を有するものに大きく反映された結果であると言える。また臭素系の1本鎖と2本鎖を比較すると上述した様に2本鎖の準安定ゲル相の相対的安定性は1本鎖のものよりも劣っているが、これは両系でのコアゲル相→液晶相(およびミセル溶液)への転移エントロピー値の差に大きく反映されており、この転移エントロピー値のより大きな値を有する2本鎖はそれだけコアゲルG曲線をゲルG曲線よりも下に位置せしめ、これがコアゲル相の相対的安定性をそれだけ増大させ、その反面準安定ゲル相の安定性を劣らしていると言える。

3.4 “中間水”の発見と、その役割

$1\text{C}_{18}\text{Cl}$ および $2\text{C}_{18}\text{Cl}$ の無水物結晶から逐次含水量を増大させて水分率の異なる試料のサーモグラムを -100°C の低温から測定すると、ある特定水分率に到るまでは水の融解に基づくピークは全く検出されない。すなわちこの水分率まで加えられた水は -100°C までの冷却によって凍結しない水であり、この水は界面活性分子の層間に取り込まれ親水基に強く結合した束縛水であると考えられる。しかしこの特定水分率を越えると図8のサーモ

グラムが示すように試料の熱処理の有無にかかわらず水の融解ピークが観察され、それと同時に T_{gel} 転移も初めて出現する。しかし、この熱処理および未熱処理試料の示す水の融解ピークを比較するとその形状は明らかに異なっている。図12はこの相違を明確にするために「水- $1\text{C}_{18}\text{Cl}$ 」系の未熱処理(A)と熱処理試料(B)の各水融解ピークを別個に重ね合わせたものである。熱処理試料からは 0°C における鋭いピークのみが観察され、これは上述した様にコアゲル相と共存するバルク自由水の凍結による六方晶水の融解に基づくと考えられる。未熱処理試料では、 0°C 以下の低温、すなわち -17°C から融解挙動が観察され、さらにこれに水分率の増大に伴い自由水に相当する水の 0°C での鋭い融解ピークが重なり合い、これはゲル相での水の集合状態の多様性を示している。そこで水融解ピーク面積を熱処理および未熱処理試料のそれぞれ対応する水分率で比較すると、同一水分率試料ではほぼ同値が得られ、これはコアゲル相と共存していた自由水の一部がゲル相では自由水と異なる集合状態を取っていることを意味し、この水が凍結すると -17°C から始まる幅広い水融解ピークをもたらしingと言える。我々はこの水を上述した束縛水とも自由水とも異なる特殊な水という意味あいから“中間水(intermediate water)”⁸⁾と命名した。換言すれば、 T_{gel} 転移はコアゲル相からゲ

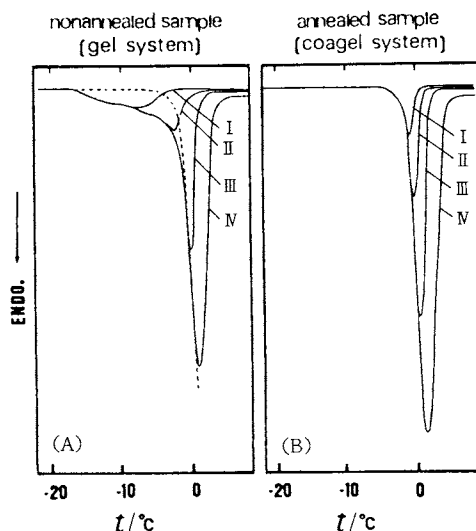


Fig. 12 Comparison of the ice-melting peaks of the nonannealed (A) and annealed (B) samples of the 'water- $1\text{C}_{18}\text{Cl}$ ' system at various water contents ($W_{\text{H}_2\text{O}}/\text{g}\%$): I, 19.9; II, 24.3; III, 33.0; IV, 44.5. Dotted line in Fig. 12(A) represents the initial rise of the ice-melting curve given in Fig. 12(B).

ル相への界面活性分子の集合状態変化のみならず、水そのものの集合状態変化をも伴って初めて出現することがわかる。

そこで我々は上述した束縛水、中間水および自由水の試料の水分率変化に基づいてどの様に変化し、またどの様な割合で共存するかを調べるために氷の融解エンタルピーを求めそれを試料の含水量に対してプロットしたものを図13に示す。図中の破線は加えた水がすべて自由水として存在すると仮定し、その水が凍結して融解した際のエンタルピー値を示す。また図中の2本の実線は熱処理および未熱処理試料が示す0℃での鋭い氷融解ピークから求めたエンタルピー値で、未熱処理試料の水融解ピークの分離に際しては図12の破線で示す熱処理試料のピーク温度までの水融解曲線を基準ラインとして用いた。理論曲線と熱処理試料のエンタルピー値の差が束縛水量に相当し、この水は試料の熱処理の有無にかかわらず、すなわちコアゲル相にもゲル相にも含まれる水であ

る。また、熱処理と未熱処理試料とのエンタルピー値の差が中間水量に相当し、これは上述した様にゲル相にのみ含まれる水である。図13で熱処理試料エンタルピー曲線が横軸と交わる水分率Aが上述した特定水分率に相当し、このAで層間に取り込まれる束縛水量は限界値に達し、それと同時にコアゲル相が形成されることになるが、これ以上加えられた水は層外でのバルク自由水としてコアゲル相と共存することになる。上述した様にこの特定水分率A以上で T_{gel} 転移も出現することになるが、コアゲル相と共存するこの自由水の一部は T_{gel} 転移温度に達すると新たに層間水としてラメラ層間に取り込まれ、これが中間水に変わる。従ってこの T_{gel} 温度での相転移現象は層間に中間水が取り込まれることにより親水部(極性部)の部分溶解とそれに伴う非極性部鎖の全体運動の活発化をうながし、これが T_{gel} 温度以上でゲル相を出現せしめていると言える。この様に我々のDSC曲線(図8)が示す様にコアゲル相と共存する自由水が存在しないことには T_{gel} 転移も出現せず、またゲル相の誕生もあり得ない。この転移においてはむしろ「水」が主導権を握っていると言っても過言ではなく、コアゲル相と共存する自由水の存在が不可欠、かつ必要条件であると結論される⁷⁾。

我々は同様に「水-ステアリン酸カリウム」系においても水の定量を試みたが、このコアゲル相ではイオン間相互作用が強いために層間に束縛水を取り込まず、極めて低水分率からコアゲル相と自由水との2相系が出現することを明らかにした。このことは図6が示すようにこの系では極めて低水分率から T_{gel} 転移が出現している原因であるといえる。図13を参照すると1本鎖(a)と2本鎖(b)の間ではゲル相の層間に取り込まれる中間水量、その限界値および水分率による変化に明らかに相違が見られる。このことは1本鎖は T_c 曲線以上の温度領域で水分率の増大に伴い液晶相からミセル溶液へと集合状態を変化させるのに対し、2本鎖はほとんど100%近く的水分率まで液晶相が持続される事実に反映しているとみられる^{18,19)}。

3.5 Krafft 点(T_K)と T_c および T_{gel} 曲線

我々は上述した様に、長鎖アルキル塩化物および脂肪酸カリウムは水との2成分系において T_c 以下直下温度で熱力学的に安定なゲル相を形成することを明らかにしたが、それではこのゲル相がc.m.c.近傍の極めて希薄水溶液領域ではいかなる熱的挙動を示すかということは、Krafft 点^{20,21)}の本質や界面活性物質の溶解過程を理解する上で極めて重要な問題であると考えられる。そこで我々は「水-1C₁₈Cl」系のc.m.c.近傍に到るまでの希薄水溶液にまで研究を進め、 T_{gel} および T_c 転移の熱的挙

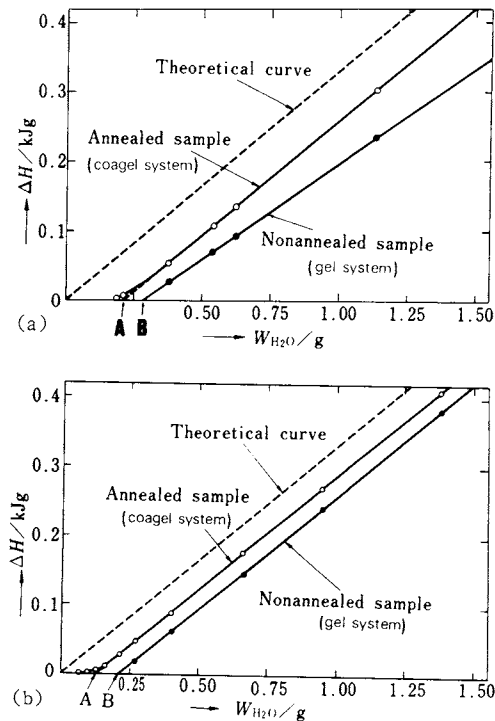


Fig. 13 Variation of ΔH due to the melting of ice corresponding to the bulk free water in the coagel (—○—) and gel (—●—) systems with increasing the amount of water added to 1 g of 1C₁₈Cl (a) and 2C₁₈Cl (b), respectively. Water contents of symbols A and B are corresponding to 17 and 23 g% for 1C₁₈Cl (a) and, to 11 and 18 g% for 2C₁₈Cl (b), respectively.

動をDSC法を用いて追跡したが、極めて希薄水溶液領域に関しては特に断熱型カロリメーターを用い、熱容量測定を行ったので以下これを中心に報告する。図8(a)よりもさらに試料の含水量を増大させてゆくと、図14 B群(熱処理試料)のDSC曲線が示すように T_{gel} および T_c の両転移ピークはさらに重なり合い、ついには水分率99.3 g%に到っては両ピークは極めて接近し見掛上1本のピークとして観察される。これは図15(a)に示す様に水分率の増大に伴い T_c 転移温度が降下し、逆に T_{gel} 転移温度が上昇することが原因しているためである。一方、両転移温度でのエントロピー変化量[図15(b)]を比較すると T_{gel} 転移エントロピーは増大してゆくのに対してこれとは対称的に T_c 転移エントロピーは減少してゆくのが見られ、各水分率での T_c と T_{gel} 転移エントロピーの総和量はほぼ一定となる。そこで、さらに試料の含水量を高めて極めて希薄水溶液領域、すなわち水分率99.7 g%とミセル形成臨界濃度(c.m.c.)近傍の99.9 g%を例に取り断熱型カロリメーターを用いて精密熱容量測定を行った。図16は99.7 g%試料g当りの C_s 曲線を示すが、図中のAおよびB曲線は図14の未熱処理および熱処理試料に各々対応し、A曲線からはゲル相→ミセル

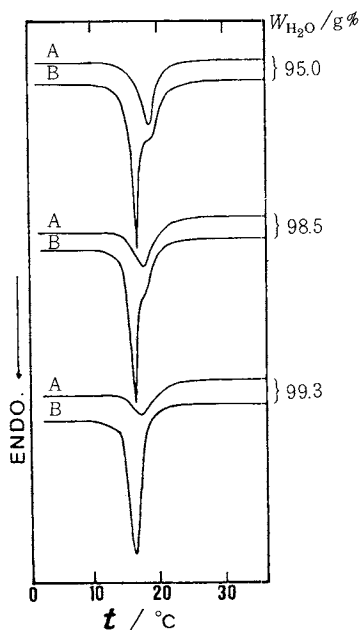


Fig. 14 Variation of the DSC curves with increasing the water content of the 'water-1C₁₈Cl' system in the dilute aqueous solution region (above 95 g%): A, non-annealed samples; B, annealed samples. Water contents are indicated at the right hand side of each curve in pairs.

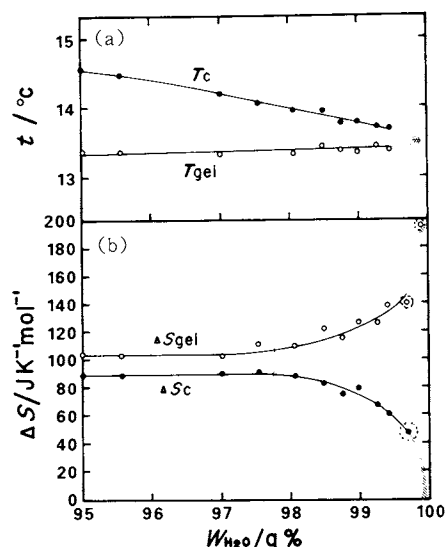


Fig. 15 Variation of the transition temperatures (T_{gel} , T_c) and the associated entropy changes (ΔS_{gel} , ΔS_c) with increasing the water content of the 'water-1C₁₈Cl' system in the region of dilute aqueous solution. In (b), the observed points surrounded with dotted circles are obtained by the adiabatic calorimeter.

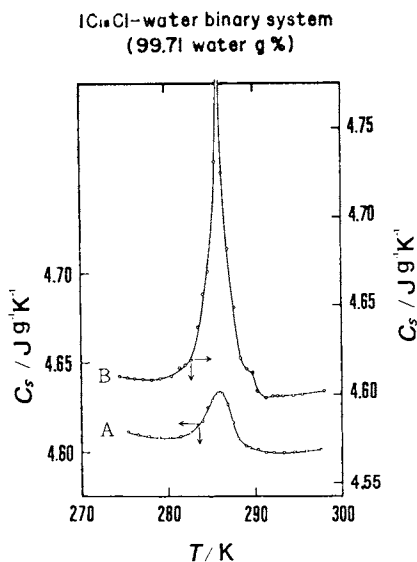


Fig. 16 Heat capacity curves: A for the non-annealed and B for the annealed samples of the 'water-1C₁₈Cl' system at the water content of 99.71 g%.

溶液 (T_c) 転移のみが、B 曲線からはコアゲル相 $\rightarrow$ ゲル相 (T_{gel}) の大きな吸熱転移に続いてゲル相 $\rightarrow$ ミセル溶液 (T_c) 転移が小さな肩として観察される。この熱容量曲線から T_{gel} および T_c の両転移での $1C_{18}Cl$ モル当りのみかけのエンタルピー変化量を求めそれを棒グラフに表わしたものを図 18 (a) に示す。また、この転移エンタルピーから転移エントロピーを求めそれをさらに図 15 (b) に付け加えた結果から明らかなように T_{gel} 転移エントロピーはさらに増大し、逆に T_c 転移エントロピーはさらに減少している。99.9 g% 試料では上述のこれ以下の水分率試料とは全く異なる熱的挙動が観察され、まずミセル溶液を従来通りの方法で T_c 以下温度 ($0^\circ C$ まで) に冷却してもゲル相を実現出来ず、従ってゲル相 $\rightarrow$ ミセル溶液転移は測定出来ない。次にこの試料に熱処理を施した後に昇温すると図 17 の熱容量曲線が得られ、大きな吸熱転移が観察された後に続いて長時間 (約 24 時間) に渉る発熱現象が観察され、この発熱過程が終了した後にミセル溶液の熱容量曲線上に落ち付いてゆく。この熱容量曲線から転移温度での発熱直前までの $1C_{18}Cl$ モル当りのエンタルピー変化量を求め、それを図 18 (b) に 99.7 g% 試料 (a) と対比して示す。両者を比較すると、99.9 g% 試料は 99.7 g% 試料の 2 段階の転移での総和エンタルピー値よりもさらに大きな吸熱変化を一度の転移で起し、コアゲル相からミセル溶液へ到る転移過程は c.m.c. 近傍の試料とそれ以下水分率の試料とは全く異なっていることが明らかにされた。上述した図 15 に示す水分率の増大に伴う T_c 転移エントロピーの減少と T_c 転移温度の降下、さらには T_{gel} 転移エントロピーの増大と T_{gel} 転移温度の上昇という現象を組み合わせると熱力学的立場でこの転移過程を考察すると、図 19 が示す様に水分率の増大

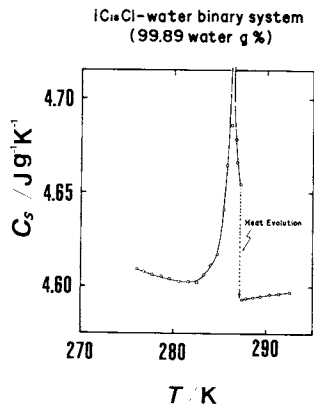


Fig. 17 Heat capacity curve for the annealed sample of the 'water- $1C_{18}Cl$ ' system at the water content of 99.89 g%. Dotted line indicates the heat evolution effect.

に伴いゲル相 G 曲線は勾配を増大しつつミセル G 曲線に近づいてゆく過程が考えられる。その結果として最終的には T_{gel} と T_c の転移温度も、またゲル相とミセル溶液の G 曲線も極めて接近すること、あるいは両者転移温度も両者 G 曲線も一致する過程が示唆される。いずれにしても図 19 (III) に示す様な極めて希薄水溶液領域においては両者 G 曲線は 1 本の線としてそれぞれを区別することは困難となり、その結果両者の転移温度も点として考

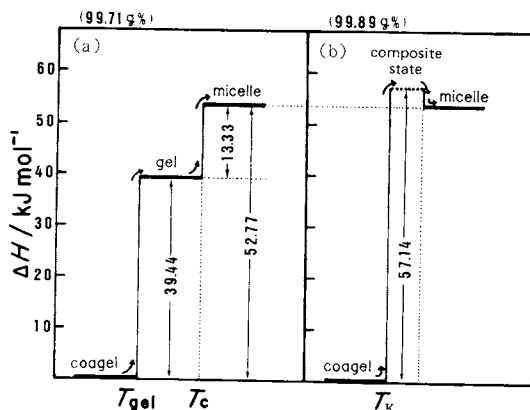


Fig. 18 Enthalpy-histogram explanation for the different process of the phase transitions: (a) 99.71 and (b) 99.89 g% water content samples of the 'water- $1C_{18}Cl$ ' system.

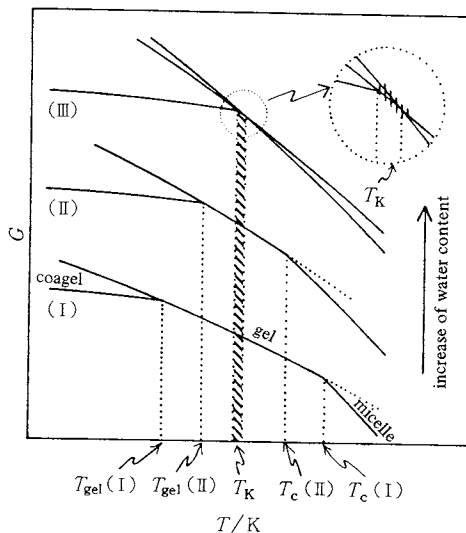


Fig. 19 Behavior of the schematic $G \sim T$ curves with an increase of the water content of the 'water- $1C_{18}Cl$ ' system. T_k represents Krafft temperature region, where the T_{gel} and T_c transition temperatures amalgamate.

るよりもむしろ両者を含めた狭い温度領域として見なす方がより適切であると考えられる。上述した 99.9 g% 試料の特異な相転移過程をこの $G \sim T$ 曲線をもとにして考察してみると、コアゲル相を昇温してこの転移温度領域に到ると図 18 (b) が示す様に大きな吸熱変化を伴うことでゲル相ともミセル溶液とも区別することの出来ない“複合状態 (composite state)”に一旦移行し、それが安定化のために発熱することでミセル溶液に移行すると考えられる。従ってこの T_{gel} とも T_c 転移温度とも区別することの出来ない転移温度領域こそまさに Krafft 点に相当し、これは Krafft 点を狭い温度領域 (注 6) を有するものとして考えることの妥当性を与えていると言える。換言すれば、c.m.c. 近傍の希薄水溶液領域では T_c と T_{gel} を含んだ狭い T_K 転移温度領域が存在し、ここでの転移はまずゲル相とミセル溶液の複合状態に一旦移行し、これが発熱することでミセル溶液に移行すると言える。

また各種水分率試料の熱処理条件を比較すると、図 15 (b) の T_c 、 T_{gel} 転移エントロピーが変化する約 98 g% (斜線で示す) 以上の高水分率試料ではそれ以下の水分率試料に比べてより簡単な熱処理で準安定・過冷却ゲル相は安定コアゲル相に移行する。これも図 19 が示す様に水分率の増大に伴いコアゲル相に比べて準安定・過冷却ゲル相の相対的安定性が劣ってゆくことでより容易にコアゲル相への移行を達成せしめていると言える。さらに図 16 および図 17 に示す熱容量曲線の測定に当っては、特にコアゲル相を昇温した際、転移が始まると転移終了までの各測定点が熱平衡に達するのには少なくとも約 6 時間を要し、これは一成分系の相転移と異なり上述したように異種分子同志が互いに相手の挙動を見つめながらの協同作業にもとづく相転移であることが反映された結果であると言える。

[注 1] $\Delta S / JK^{-1} mol^{-1} = 116$

[注 2] $\Delta S / JK^{-1} mol^{-1} = 101$

[注 3] 「水- $1C_{18}Cl$ 」系では、 $-20^\circ C$ 付近の温度に長時間 (約 12 時間) 保った後に、次に $0 \sim -5^\circ C$ の温度範囲を遅い速度 ($0.1 \sim 0.2^\circ C/min$) で冷却・昇温の操作を長時間 (約 12 時間) 繰り返す。

[注 4] 「水- $2C_{18}Cl$ 」系では、 $10 \sim 20^\circ C$ の温度範囲を遅い速度 ($0.1 \sim 0.2^\circ C/min$) で冷却・昇温の操作を長時間 (約 12 時間) 繰り返す。

[注 5] 「水-ステアリン酸カリウム」系では、 $-40^\circ C$ 以下の温度に長時間保った後に、次に $-10 \sim -20^\circ C$ の温度範囲で冷却・昇温の操作を長時間繰り返す。

[注 6] IUPAC: Manual of Symbols and Terminology for Physicochemical Quantities and Units. Appendix II. Definitions, Termi-

nology and Symbols in Colloid and Surface Chemistry. Part I. p. 613 (1971).

文 献

- 1) J. W. McBain, W. W. Lee, *Oil and Soap* **20**, 17 (1943); R. D. Vold, R. Reivere and J. W. McBain, *J. Am. Chem. Soc.* **63**, 1293 (1941); J. W. McBain, W. C. Sierichs, *J. Am. Oil Chem. Soc.* **25**, 221 (1948).
- 2) C. Madelmont and R. Perron, *Colloid and Polymer Sci.* **254**, 581 (1976).
- 3) R. R. Balmбра, J. S. Clunie and J. F. Goodman, *Nature (London)* **222**, 1159 (1969).
- 4) V. Luzzati, in D. Chapman (Ed.) "Biological Membrances", Academic Press, 1968, p. 71; V. Luzzati, A. Tardieu, *Ann. Rev. Phys. Chem.* **25**, 79 (1974); J. Charvolin, A. Tardieu, in L. Liebert (Ed.), "Solid state Physics, Liquid Crystals, Suppl. 14", Academic Press, 1978, p. 209.
- 5) M. Kodama, M. Kuwabara and S. Seki, *Thermochimica Acta* **50**, 81 (1981).
- 6) 児玉美智子, 関 集三, 油化学 **30**, 23 (1981).
- 7) M. Kodama, M. Kuwabara and S. Seki, "Thermal Analysis (Proc. of the 7-th Int. Conf. on Thermal Analysis)", Vol. II, John Wiley & Sons, 1982, p. 822.
- 8) M. Kodama and S. Seki, *Colloid and Polymer Sci.* **68**, 158 (1983).
- 9) 児玉美智子, 関 集三, 表面 **22**, 61 (1984).
- 10) V. Luzzati, in D. Chapman (Ed.), "Biological Membrances", Academic Press, 1968, p. 97.
- 11) P. A. Winsor, *Chem. Revs.* **68**, 1 (1968).
- 12) G. J. T. Tiddy, *Physics Reports* **57**, No. 1, 1 (1980).
- 13) H. Hauser, in F. Franks (Ed.), "Water" Vol. 4, Plenum, 1974, p. 237.
- 14) M. Kodama, Y. Ogawa, M. Kuwabara and S. Seki, "Ions and Molecules in Solution", Studies in Physical and Theoretical Chemistry, Vol. 27, Elsevier (Amsterdam), 1982, p. 449.
- 15) B. Gallot, A. Skoulios, *Acta Cryst.* **15**, 826 (1962).
- 16) P. A. Winsor in G. W. Gray, P. A. Winsor (Eds.), "Liquid Crystals and Plastic Crystals", Vol. 1, Ellis Horwood, 1974, p. 199.
- 17) J. M. Vincent, A. Skoulios, *Acta Cryst.* **20**, 432 (1966).
- 18) H. Kunieda, K. Shinoda, *J. Phys. Chem.* **82**, 1710 (1978).
- 19) T. Kunitake, Y. Okahata, *J. Am. Chem. Soc.* **99**, 3860 (1977).
- 20) F. Krafft, H. Wiglow, *Ber.* **28**, 2566 (1895).
- 21) K. Shinoda, *J. Phys. Chem.* **85**, 3311 (1981).