

界面活性物質の油／水界面吸着の熱力学的研究

本村欣士^{*}, 荒殿 誠^{*}

(受付 昭和60年6月1日, 再受付 昭和61年1月6日)

Thermodynamic Study of the Adsorption of Surface Active Substances at Oil/Water Interfaces

Kinsi Motomura and Makoto Aratono

In order to make clear the behavior of surface active molecules at oil/water interfaces, the interfacial tension was measured as a function of temperature, pressure, and concentration and analyzed by the thermodynamic equations derived. By measuring the interfacial tension between oil and water, the entropy, volume, and energy of interface formation were found to have positive values which are attributed to the repulsive intermolecular interaction between oil and water. Measurements of the interfacial tension of the oil solutions of surface active substances against water led us to the conclusion that the adsorption of surface active molecules at oil/water interfaces is accompanied by decreases in entropy, volume, and energy. Further, the affinity of oil to water was observed to affect the adsorption behavior of surface active molecules.

1. 緒 言

2相間の界面で配向している界面活性分子の関与する現象を調べることは、多くのコロイド状態を理解するのに必要であるばかりでなく、実用的並びに生物学的観点からも極めて重要である。界面における分子の挙動は界面の熱力学的研究によって明らかにされる。界面活性分子は界面に吸着して、界面を構成している各バルク相の内部とは著しく異なる構造と性質をもつ、単分子層の吸着膜を形成する。バルク相への溶解度が無視しうるほどに小さい界面活性物質の場合には、不溶性単分子膜を形成することが知られている¹⁾。この吸着膜の構造や性質は界面張力を温度、圧力、濃度などの許されるすべての熱力学変数の関数として測定し、熱力学関係式を適用して得られる界面に関する熱力学量を求めることにより明らかにされる。

これまで、吸着膜の熱力学的研究はGibbsの方法²⁾に

^{*}九州大学理学部化学教室：福岡市東区箱崎 6-10-1
〒812

Department of Chemistry, Faculty of Science,
Kyushu University, Hakozaki, Higashi-ku,
Fukuoka 812

よって行われてきた。しかしながら、この方法は界面に関する体積についての情報を与えない。溶液の熱力学的研究の例からも明らかなように、界面近傍に存在する分子が占めている体積を知ることは、界面現象を理解するのに必要なことである。著者らはHansenの熱力学的方法³⁾を發展させ、界面張力の圧力変化から二つのバルク相から界面を形成する際の体積変化が得られることを示した^{4,5)}。さらに、界面張力をすべての変数の関数として測定し、界面形成の熱力学量を求めれば、界面における分子の挙動について多くの有用な知見が得られることを明らかにした⁶⁻⁸⁾。

本論文では、油／水界面の系について、純粋な界面および油相から界面活性物質が吸着した界面に関する熱力学的研究からどのような知見が得られるかを述べる。

2. 純粋な油／水界面

界面活性物質の吸着の場を提供する油／水界面についての熱力学的研究はどうあるべきか、その研究から界面の構造と物性に関してどのような知見が得られるかを考えよう。簡単のため、油と水は面積 σ の平らな界面を形成し、相互にほとんど溶け合わないものとする。油-水2相系全体のエントロピーを S 、体積を V 、油のモル数

を n_o 、水のモル数を n_w とするとき、示強変数の間の関係を与える Gibbs-Duhem の式は次式のように与えられる。

$$SdT - VdP + \sigma d\tau + n_o d\mu_o + n_w d\mu_w = 0 \quad (1)$$

ただし、 T は温度、 P は圧力、 τ は界面張力、 μ_o は油の化学ポテンシャル、 μ_w は水の化学ポテンシャルである。一方、界面から遠く離れた油相および水相の均一な領域においては、それぞれ(1)式に相当する(2)式と(3)式が成り立っている。

$$s^O dT - dP + c_o^O d\mu_o + c_w^O d\mu_w = 0 \quad (2)$$

$$s^W dT - dP + c_o^W d\mu_o + c_w^W d\mu_w = 0 \quad (3)$$

ただし、 s は単位体積当りのエントロピー、 c_i は単位体積当りの i 成分のモル数であり、上添字 O と W はそれぞれ油相と水相を表わす。ところで、今考えている系は 2 成分 2 相系なので、Gibbs の相律によれば、自由度の数は 2 である。したがって、 τ が T 、 P 、 μ_o 、 μ_w の関数として表わされることを示している(1)式についてみると、4 個の示強変数のうちの 2 個だけが独立変数であり、残りの 2 個は(2)式と(3)式を用いて消去されることが分かる。

Gibbs²⁾ に従えば、体積 V を油相と水相の体積 $V^{O,G}$ と $V^{W,G}$ に分ける分割面を界面近くに取り、分割面に関する水の過剰モル数を 0 とするようにこの分割面の位置を決めることにより、示強変数 P と μ_w を消去することができる。すなわち、

$$V - (V^{O,G} + V^{W,G}) = 0 \quad (4)$$

$$n_w - (V^{O,G} c_w^O + V^{W,G} c_w^W) = 0 \quad (5)$$

であるから、(2)式に $V^{O,G}$ を、(3)式に $V^{W,G}$ を掛けて(1)式から差し引いて

$$d\tau = -s^G dT - I_o^G d\mu_o \quad (6)$$

が導かれる。ただし、 s^G と I_o^G は上記分割面に関する単位面積当りの過剰エントロピーと油の過剰モル数であり、次式によって定義される。

$$s^G = \frac{1}{\sigma} \{ S - (V^{O,G} s^O + V^{W,G} s^W) \} \quad (7)$$

$$I_o^G = \frac{1}{\sigma} \{ n_o - (V^{O,G} c_o^O + V^{W,G} c_o^W) \} \quad (8)$$

そこで、もし τ が T と μ_o の関数として測定されていれば、 s^G と I_o^G の値が実験より求まることになる。しかしながら、 T と μ_o を変数とした測定は実際上不可能である。一般に 2 個の最も妥当な実験変数は T と P である。そこで、水の油相への溶解度はほぼ無視できるとの仮定を考慮して μ_o の全微分は次式のように与えられる。

$$d\mu_o = -s_o^O dT + v_o^O dP \quad (9)$$

ただし、 s_o^O と v_o^O は油相における油の部分モルエントロピーと部分モル体積である。したがって、(9)式を(6)式に代入した式から次式が導かれる。

$$\left(\frac{\partial \tau}{\partial T}\right)_P = -(s^G - s_o^O) \quad (10)$$

$$\left(\frac{\partial \tau}{\partial P}\right)_T = -I_o^G v_o^O \quad (11)$$

ここに導かれた式は界面張力を温度と圧力の関数として測定すると、界面形成に関係したエントロピー変化と油の界面過剰量が求められることを示している。

一方、Hansen³⁾ に従えば、油相と水相の体積 $V^{O,H}$ と $V^{W,H}$ を決定する式

$$n_o - (V^{O,H} c_o^O + V^{W,H} c_o^W) = 0 \quad (12)$$

$$n_w - (V^{O,H} c_w^O + V^{W,H} c_w^W) = 0 \quad (13)$$

により示強変数 μ_o と μ_w を消去することができる。この規約は界面領域に(12)式と(13)式を同時に満足する二つの分割面を導入することに相当する^{4,5)}。そこで、次式が得られる。

$$d\tau = -s^H dT + \tau dP \quad (14)$$

ただし、 s^H は二つの分割面に関する単位面積当りの過剰エントロピー、 τ は二つの分割面の間の距離であり、次式のように定義される (Fig. 1)。

$$s^H = \frac{1}{\sigma} \{ S - (V^{O,H} s^O + V^{W,H} s^W) \} \quad (15)$$

$$\tau = \frac{1}{\sigma} \{ V - (V^{O,H} + V^{W,H}) \} \quad (16)$$

したがって、 s^H と τ を実験結果から求める式が(14)式より導かれる。

$$\left(\frac{\partial \tau}{\partial T}\right)_P = -s^H \quad (17)$$

$$\left(\frac{\partial \tau}{\partial P}\right)_T = \tau \quad (18)$$

本村^{4,5)} は Hansen の方法を発展させ、(17)式と(18)式の右辺が、 s^H と τ の代りにそれぞれ界面形成のエントロピー Δs と界面形成の体積 Δv で与えられることを

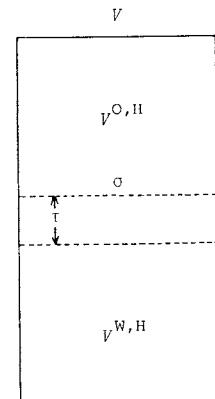


Fig. 1 Schematic diagram of oil/water interface.

明らかにした。すなわち、

$$\left(\frac{\partial r}{\partial T}\right)_P = -I_o^I (\bar{s}_o^I - s_o^O) - I_w^I (\bar{s}_w^I - s_w^W) \equiv -\Delta s \quad (19)$$

$$\left(\frac{\partial r}{\partial P}\right)_T = I_o^I (\bar{v}_o^I - v_o^O) + I_w^I (\bar{v}_w^I - v_w^W) \equiv \Delta v \quad (20)$$

上式において、 I_o^I と I_w^I はそれぞれ単位面積当りの界面に関与している油と水のモル数であり、 \bar{s}_o^I と \bar{s}_w^I は対応する平均部分モルエントロピー、 \bar{v}_o^I と \bar{v}_w^I は対応する平均部分モル体積である。また、 s_w^W と v_w^W は水相における水の部分モルエントロピーと部分モル体積である。

ここで、上記三つの方法からそれぞれに得られる熱力学量を比較してみると、(10)式、(17)式、(19)式は類似した界面形成のエントロピーを与えるのに対して、(11)式、(18)式、(20)式は全く異なる量、すなわち、油の界面過剰量、二つの分割面間の距離、界面形成の体積を与えることがわかる。そこで、 I_o^G 、 τ 、 Δv のどの熱力学量が界面の研究に有用であるかをまず検討しよう。

直鎖飽和炭化水素であるヘキサン、オクタン、デカンおよびドデカンをおよび油相としてとり、水に対する界面張力の測定が懸滴法⁹⁾を用いて行われた。298.15 Kで圧力の関数として測定した結果がFig. 2に示されている¹⁰⁾。 γ の値は P とともにほぼ直線的に増加している。これらの炭化水素と水とはほとんど溶け合わないで、測定結果に(11)式、(18)式、(20)式を適用して I_o^G 、 τ 、 Δv の値が求められる。まず、 γ - P 曲線の傾きより τ の値が計算される。さらに既知の v_o^O の値を用いて I_o^G の値が計算される。298.15 K、0.1 MPaにおける値がTable 1に与えられている。 I_o^G の値をみると、すべてのアルカンが負の値をもち、その絶対値は炭素数とともに減少している。この結果は、アルカンと水の分子間相互作用が同種分子間のそれよりも小さいことにより説明できる。しかしながら、分子間相互作用の大きさがもっと直接に反映されるのは体積変化である。 τ の値についてみると、アルカンや水分子のサイズ0.1~1 nmと比べて著しく小さいことから、 τ はアルカン/水界面の厚みの目安を与えるものではなく、

単に二つの分割面間の距離を与えるに過ぎないといえる。一方、(20)式を適用して得られた298.15 K、0.1 MPaでの Δv の値が γ の値とともにTable 2に与えられている。 Δv は正の値をもち炭素数とともに大きくなっており、しかも γ の値とパラレルな関係にあることが分る。 γ の値が油と水

の相互溶解度と密接に関係していること¹¹⁾と考えあわせるとき、この事実は Δv の値が界面におけるアルカンと水分子間の相互作用の強さを直接反映していることを示している。したがって、界面形成の体積が油の界面過剰量や分割面間の距離より界面の研究に有用であることは明らかである。

次に、界面形成のエントロピーを知るため、界面張力が大気圧のもとで温度の関数として測定された。結果は

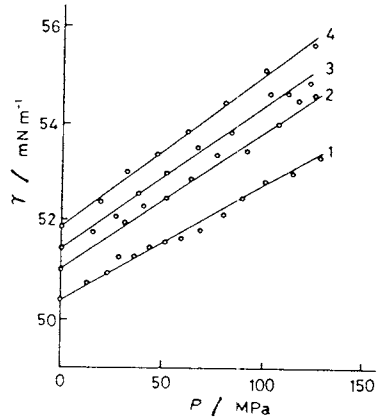


Fig. 2 Interfacial tension vs. pressure curves of oil/water interface at 298.15 K: 1, hexane; 2, octane; 3, decane; 4, dodecane.

Table 1 Values of τ , v_o^O , and I_o^G at 298.15 K and 0.1 MPa

Oil	τ nm	v_o^O cm ³ mol ⁻¹	I_o^G μmol m ⁻²
Hexane	0.0227	131.6	-0.172
Octane	0.0278	163.4	-0.170
Decane	0.0296	195.7	-0.151
Dodecane	0.0311	228.1	-0.136
Cyclohexane	0.0304	108.7	-0.280
Benzene	0.0106	89.4	-0.119
Butyl bromide	0.0173	108.0	-0.160
Hexyl bromide	0.0209	141.5	-0.148

Table 2 Values of γ , Δv , Δs , and Δu at 298.15 K and 0.1 MPa

Oil	γ mN m ⁻¹	Δv mm ³ m ⁻²	Δs mJ K ⁻¹ m ⁻²	Δu mJ m ⁻²
Hexane	50.35	0.0227	0.0916	77.7
Octane	50.95	0.0278	0.0889	77.5
Decane	51.41	0.0296	0.0868	77.3
Dodecane	51.85	0.0311	0.0858	77.4
Cyclohexane	49.86	0.0304	0.0905	76.8
Benzene	34.00	0.0106	0.0604	52.0
Butyl bromide	36.76	0.0173	0.0572	53.8
Hexyl bromide	39.85	0.0209	0.0552	56.3

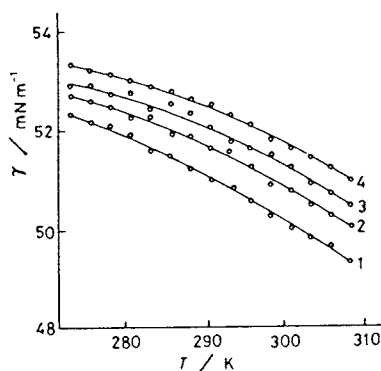


Fig. 3 Interfacial tension vs. temperature curves of oil/water interface under atmospheric pressure: 1, hexane; 2, octane; 3, decane; 4, dodecane.

Fig. 3に与えられている。(19)式を使用し、 $\gamma-T$ 曲線の傾きから計算された298.15K, 0.1MPaでの Δs の値がTable 2に与えられている。すべてのアルカンについて界面の形成はエントロピーの増加を伴うことが分る。相互に混り合わない2種の分子が強制的に界面で接触させられたときのエントロピー増加は体積の増加に起因していると考えられる。このことは、1モル当りのエントロピー変化に相当する Δs にアルカンの炭素数を掛けたものを相当する体積と比較すると、エントロピー変化と体積変化はパラレルな関係にあることによって支持される。

さらに、界面形成のエネルギー Δu を求めることにより、界面での分子の挙動に関する知見を得ることができる。界面を含む系のGibbs自由エネルギーの定義式を考慮すると、界面形成のGibbs自由エネルギー Δg について次の関係式が得られる。

$$\Delta g = \Delta u + P\Delta v - T\Delta s - \gamma \quad (21)$$

平衡にある系では Δg が0となるので、(21)式は Δu を γ , Δs , Δv に結び付ける式に書き換えられる。

$$\Delta u = \gamma + T\Delta s - P\Delta v \quad (22)$$

上記の値を用いて計算された298.15K, 0.1MPaでの Δu の値もまたTable 2に与えられている。 Δu は正の大きな値をもっていることが分る。このことは、界面領域にあるアルカン分子と水分子はそれぞれのバルク相内におけるよりも高いエネルギー状態にあり、両分子間の反発的な力が Δv の正の値に大きく寄与していることを示すものである。また、アルカンがほぼ等しい Δu を持つ事実は、 Δv 値がそう大きく変わらないことと考えあわせて、炭素数にかかわらずアルカンが界面で類似の状態にあることを示唆している。そこで、ヘキサンと同一炭素数で対称な環状構造を持つ飽和炭化水素のシクロヘキサンと不飽和炭化水素のベンゼンを油相として同様の熱力

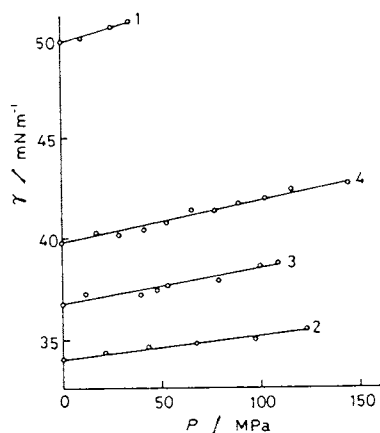


Fig. 4 Interfacial tension vs. pressure curves of oil/water interface at 298.15 K: 1, cyclohexane; 2, benzene; 3, butyl bromide; 4, hexyl bromide.

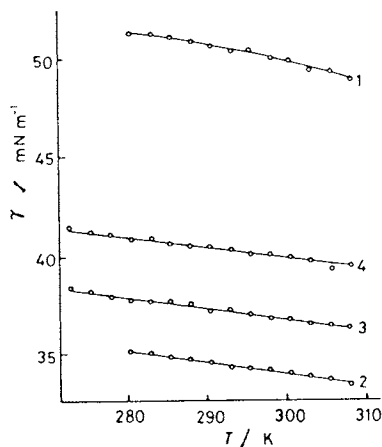


Fig. 5 Interfacial tension vs. temperature curves of oil/water interface under atmospheric pressure: 1, cyclohexane; 2, benzene; 3, butyl bromide; 4, hexyl bromide.

学的研究が行われた。実験結果はFig. 4とFig. 5に与えられている。熱力学関係式を適用して求められた Δv , Δs , Δu の値はTable 2に与えられている。これらの値とヘキサンの値との比較から、界面における分子の挙動には炭化水素の直鎖を環状にしても大きな違いはみられないが、ベンゼン環にするとその π 電子の親水性により著しい影響が現われることが分る。さらに、非対称な線状構造をもつブチルブロマイドとヘキシルブロマイドについても同様な測定が行われ、界面における分子の配向が Δs を著しく減少させることが示された。

このように油の種類によって異なった性質をもつ油/

水界面に吸着した界面活性物質がどのような挙動をとるかを、著者らの熱力学的取り扱いを発展させて、吸着に伴う熱力学量変化を求めることにより考える。

3. 界面活性物質の油/水界面吸着

界面活性物質が油相から油/水界面に吸着する場合について考えよう。この系の Gibbs-Duhem の式は、

$$SdT - VdP + \sigma dr + n_o d\mu_o + n_w d\mu_w + n_1 d\mu_1 = 0 \quad (23)$$

のように表わされる。 n_1 と μ_1 はそれぞれ界面活性物質のモル数と化学ポテンシャルである。前節で行われたように、二つの分割面を導入して(14)式に相当する次式が得られる。

$$dr = -s^H dT + v^H dP - I_1^H d\mu_1 \quad (24)$$

ただし、 v^H は単位面積当りの 2 分割面間の体積であり、 I_1^H は分割面に関する界面活性物質の単位面積当りの過剰モル数、すなわち界面密度である。(24)式は界面張力を変数 T, P, μ_1 の関数として表わしている。しかしながら、実験の立場からは変数として温度、圧力、および油相中の界面活性物質のモル分率 x_1^O を用いる方が有用である。簡単のため、界面活性物質の油溶液は理想溶液として振る舞うと仮定すると、 μ_1 の全微分は、

$$d\mu_1 = -s_1^O dT + v_1^O dP + \frac{RT}{x_1^O} dx_1^O \quad (25)$$

と表わされる。 s_1^O と v_1^O は油相中における界面活性物質の部分モルエントロピーと部分モル体積である。(25)式を(24)式に代入し、界面形成のエントロピー Δs と界面形成の体積 Δv がそれぞれ、

$$\Delta s = s^H - I_1^H s_1^O \quad (26)$$

$$\Delta v = v^H - I_1^H v_1^O \quad (27)$$

のように定義されることを考慮すると^{4,5)}、 r が T, P 、および x_1^O を変数として測定される時、 $\Delta s, \Delta v$ 、および I_1^H を求める関係式が次式のように導かれる。

$$\Delta s = - \left(\frac{\partial r}{\partial T} \right)_{P, x_1^O} \quad (28)$$

$$\Delta v = \left(\frac{\partial r}{\partial P} \right)_{T, x_1^O} \quad (29)$$

$$I_1^H = - \frac{x_1^O}{RT} \left(\frac{\partial r}{\partial x_1^O} \right)_{T, P} \quad (30)$$

さらに、(22)式の助けを借りて、界面形成のエネルギー Δu も求められる。

界面活性物質として 1-テトラデカノールを用い、そのヘキサン溶液の水に対する界面張力が、前節と同じ懸滴法によって、温度、圧力、および 1-テトラデカノールの濃度の関数として測定された⁶⁾。Fig. 6 には大気圧下、一定温度での $r-x_1^O$ 曲線が四つの温度で描かれている。

界面張力の値は 1-テトラデカノールの濃度の増加とともに急激に減少している。一方、温度変化をみると、低い濃度では純ヘキサン/水界面のように温度の上昇とともに減少しているのに、高い濃度では逆に増大しているという興味ある挙動を示す。その様子は Fig. 7 に見ることができる。さらに、303.15 K における界面張力の圧力

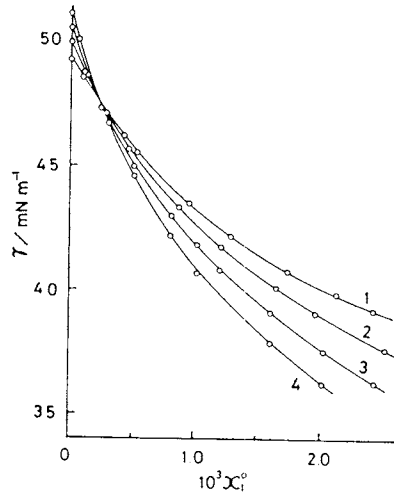


Fig. 6 Interfacial tension vs. mole fraction curves of 1-tetradecanol at the hexane/water interface at constant temperature under atmospheric pressure: 1, 308.15 K; 2, 303.15 K; 3, 298.15 K; 4, 293.15 K.

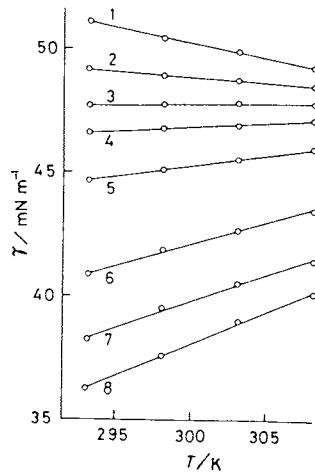


Fig. 7 Interfacial tension vs. temperature curves of 1-tetradecanol at the hexane/water interface at constant concentration under atmospheric pressure: 1, $10^3 x_1^O = 0$; 2, 0.1; 3, 0.2; 4, 0.3; 5, 0.5; 6, 1; 7, 1.5; 8, 2.

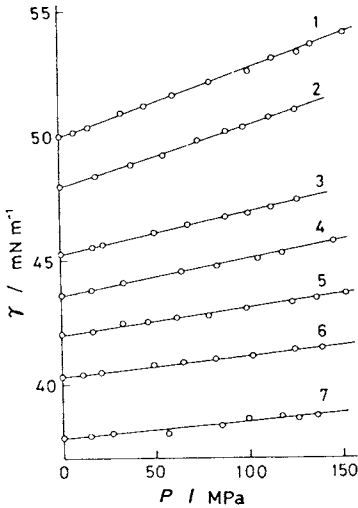


Fig. 8 Interfacial tension vs. pressure curves of 1-tetradecanol at the hexane/water interface at 303.15 K and constant concentration: 1, $10^3 x_1^0 = 0$; 2, 0.183; 3, 0.529; 4, 0.803; 5, 1.16; 6, 1.56; 7, 2.41.

変化がFig. 8に与えられている。γの値はすべての濃度で直線的にPとともに大きくなっているが、γ-P曲線の傾きは濃度が高くなると小さくなっているようにみえる。

(30)式を用いてFig. 6に与えられているγ-x₁⁰曲線から1-テトラデカノールの界面密度を求めることができる。結果はFig. 9にΓ₁^H-x₁⁰曲線の形で描かれている。この図から1-テトラデカノールのヘキサン/水界面への吸着は濃度の増加とともに急激に増大し、次第に飽和値に近づいていることが分る。吸着膜の状態は界面圧-面積曲線を描くことにより考察することができる。そこで、純粋なヘキサン/水界面の界面張力をγ⁰とすると、

$$\pi = \gamma^0 - \gamma \quad (31)$$

で定義される界面圧πと

$$A = \frac{1}{N_A \Gamma_1^H} \quad (32)$$

で定義される1-テトラデカノール1分子当りの面積AとをFig. 6とFig. 9から計算して描いた曲線がFig. 10に示されている。不溶性単分子膜のπ-A曲線との比較から、1-テトラデカノールの分子は膨張膜の状態、すなわち、三次元の液体あるいは溶液に近い状態にあることが分る。

1-テトラデカノールの吸着に伴ってエントロピーと体積がどのように変化するかをみることにしよう。(28)式を用いると、Fig. 7のγ-T曲線の傾きから直ちに界面

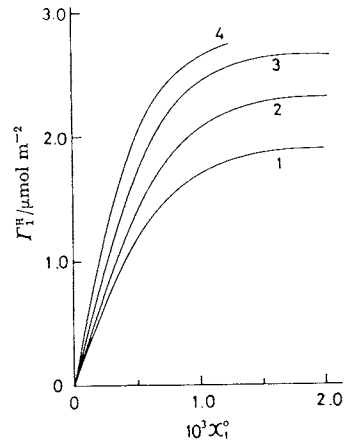


Fig. 9 Interfacial density vs. mole fraction curves of 1-tetradecanol at the hexane/water interface at constant temperature under atmospheric pressure: 1, 308.15 K; 2, 303.15 K; 3, 298.15 K; 4, 293.15 K.

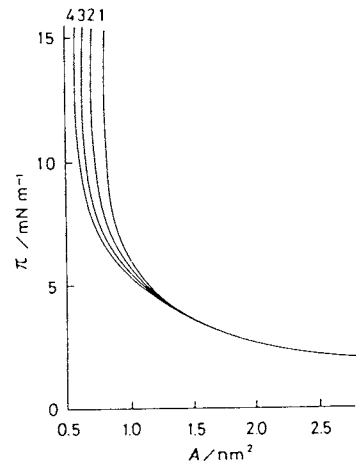


Fig. 10 Interfacial pressure vs. area curves of 1-tetradecanol at the hexane/water interface at constant temperature under atmospheric pressure: 1, 308.15 K; 2, 303.15 K; 3, 298.15 K; 4, 293.15 K.

形成のエントロピーΔsが計算される。Fig. 11に303.15 K、1気圧における値がx₁⁰に対してプロットされている。Δs値が濃度の増加とともに著しく減少し、大きな負となっているのは興味深いことである。Δsが(19)式に類似の式

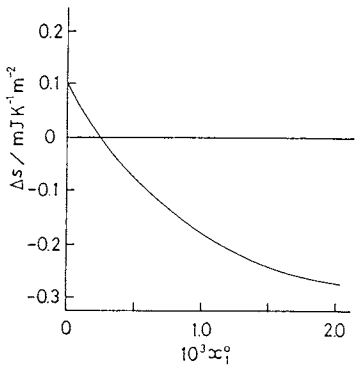


Fig. 11 Entropy of interface formation vs. mole fraction curve of 1-tetradecanol at the hexane/water interface at 303.15 K under atmospheric pressure.

$$\Delta s = I_o^I (\bar{s}_o^I - s_o^O) + I_w^I (\bar{s}_w^I - s_w^W) + I_1^H (\bar{s}_1^H - s_1^O) \quad (33)$$

よって、1-テトラデカノールの吸着の部分モルエントロピー変化 $\bar{s}_1^H - s_1^O$ に結び付いていることおよび I_1^H が濃度とともに増加していることを考えあわせるとき、このことは吸着のさいに部分モルエントロピーが大きく減少し、ヘキサンと水との界面形成によるエントロピー増加を克服し、全体として Δs を負にしているとして説明される。したがって、1-テトラデカノール分子が界面で疎水基をヘキサン相へ、親水基を水相へ向けたエントロピーの小さいコンホメーションを取っていると主張できる。このようなエントロピー変化に対応した体積変化も期待される。

Fig. 8 と (29) 式から界面形成の体積が求められる。303.15 K, 0.1 MPa での結果が $\Delta v - x_1^O$ の形で Fig. 12 に描かれている。予想されたように、 Δs の値ほど顕著ではないが、 Δv の値は吸着が進むとともに小さくなっている。したがって、 Δv と吸着の部分モル体積変化の関係は (33) 式に類似の式で与えられることから、吸着の部分モル体積変化は負の値をもつことが分る。それゆえ、1-テトラデカノール分子は界面でヘキサン溶液の中でより小さな体積を占めているという重要な結論を得ることができる。吸着した分子の極性基と水分子の強い相互作用が体積の減少をひき起こすと考えるとき、この結論は妥当なものである。さらに、この結論は吸着の部分モルエネルギー変化をしらべることにより確かなものとなる。

上に得られた Δs と Δv の値を γ の値とともに (22) 式に代入し、303.15 K, 0.1 MPa における Δu の値が計算される。Fig. 13 に Δu が γ , $T\Delta s$ と共に x_1^O に対してプロットされている。界面をつくっている 2 相が凝縮相で

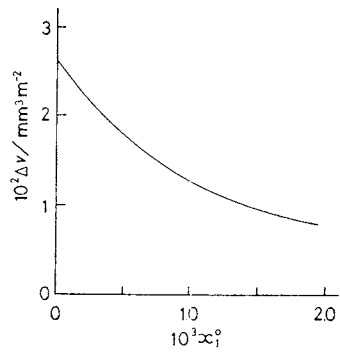


Fig. 12 Volume of interface formation vs. mole fraction curve of 1-tetradecanol at the hexane/water interface at 303.15 K and 0.1 MPa.

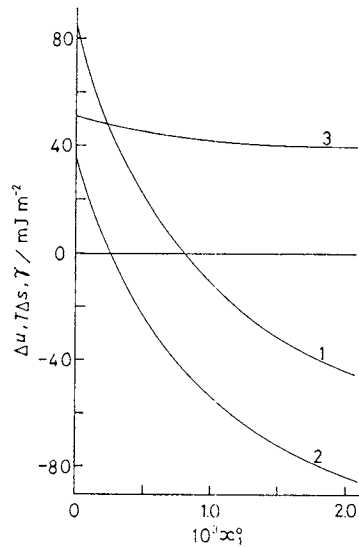


Fig. 13 Thermodynamic quantity of interface formation vs. mole fraction curves of 1-tetradecanol at the hexane/water interface at 303.15 K and 0.1 MPa: 1, Δu ; 2, $T\Delta s$; 3, γ .

あることから期待されるように、 $p\Delta v$ の値はこれらの値に比べて無視できるほどに小さいので Fig. 13 に描かれていない。 Δu の値は濃度が増すにつれて小さくなり、高い濃度で負になっている。したがって、1-テトラデカノールの吸着に伴う部分モルエネルギー変化は明らかに負であることが分る。これらの結果から、1-テトラデカノール分子のヘキサン相からヘキサン/水界面への吸着はエントロピーを減少させる熱力学的に不利な過程であるが、体積の減少を伴うほどのエネルギー減少によって、この不利を克服しているといえる。

次に、界面活性物質の吸着におよぼす疎水基の効果を知るため、炭素数が4個多い1-オクタデカールについて、1-テトラデカノールの場合と同じように、ヘキサン溶液の水に対する界面張力が、温度、圧力、および濃度の関数として測定された¹²⁾。Fig. 14 に大気圧下、一定濃度で測定された界面張力が温度に対してプロットされている。その温度依存性は Fig. 7 の1-テトラデカノールのものに似ているが、高い濃度で温度が低くなると、 γ - T 曲線の傾きが突然大きくなっていることが分る。その傾きの変化の急激なことは、(28)式を考えると、界面形成のエントロピーに不連続な変化が起こっていることを示唆するものである。さらに、界面張力の圧力依存性をみると、298.15 K、濃度一定の γ - P 曲線が描かれている Fig. 15 と1-テトラデカノールの Fig. 8 との比較は、高い濃度、高い圧力での正の勾配から負の勾配への明確な変化が新しい吸着膜相への変化を示しているとの考えに導く。

低い温度、高い圧力、高い濃度でみられる1-オクタデカノールの吸着膜の状態は界面圧-面積曲線を調べることにより明らかにすることができる。Fig. 16 に80 MPaでの γ - x_1^0 曲線が三つの温度で描かれている。曲線は折れ曲がり点を持ち、大きく温度に依存している。(30)式を適用して Fig. 16 から I_1^H を求め、さらに(32)式を用いて1分子当りの面積 A を計算することができる。一方、対応する濃度における界面圧 π も Fig. 16 から(31)式を使って求められるので、1-オクタデカノールの π - A 曲線を描くことができる。結果は Fig. 17 に示

されている。Fig. 10 との比較から、1-オクタデカノールの吸着膜は1-テトラデカノールの示す膨張膜から新しい2次元相への1次の相転移を行っていることが分る。相転移の界面圧が温度に大きく依存していることおよび新しい相の π - A 曲線が長鎖脂肪族アルコールの結晶状態における分子断面積に近い 0.2 nm^2 の面積で急激に立

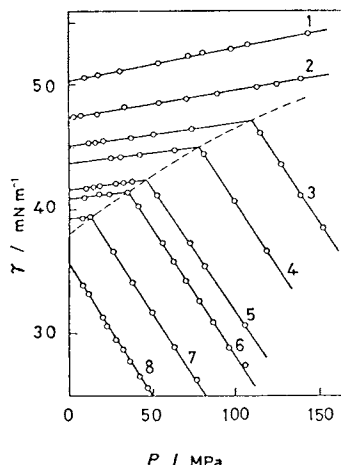


Fig. 15 Interfacial tension vs. pressure curves of 1-octadecanol at the hexane/water interface at constant concentration at 298.15 K: 1, $10^3 x_1^0 = 0$; 2, 0.146; 3, 0.416; 4, 0.618; 5, 0.949; 6, 1.13; 7, 1.58; 8, 2.21.

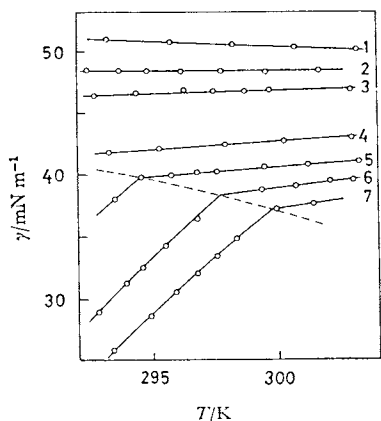


Fig. 14 Interfacial tension vs. temperature curves of 1-octadecanol at the hexane/water interface at constant concentration under atmospheric pressure: 1, $10^3 x_1^0 = 0$; 2, 0.133; 3, 0.255; 4, 0.805; 5, 1.26; 6, 1.68; 7, 2.32.

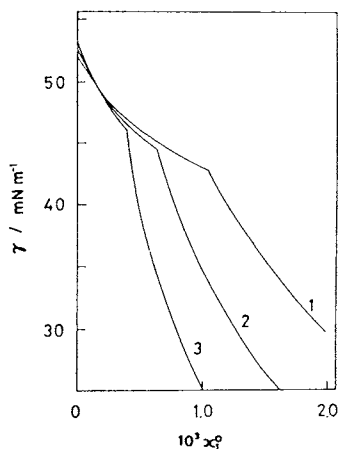


Fig. 16 Interfacial tension vs. concentration curves of 1-octadecanol at the hexane/water interface at constant temperature at 80 MPa: 1, 303.15 K; 2, 298.15 K; 3, 293.15 K.

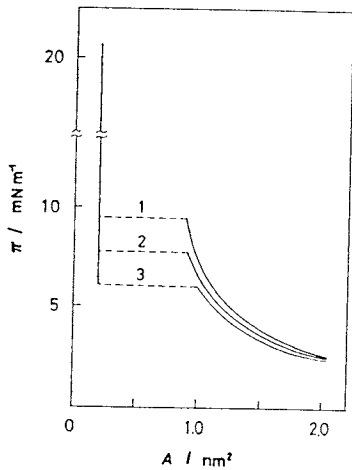


Fig. 17 Interfacial pressure vs. area curves of 1-octadecanol at the hexane/water interface at constant temperature at 80 MPa: 1, 303.15 K; 2, 298.15 K; 3, 293.15 K.

ち上がっていることを考えると、1-オクタデカノールの新しい相は分子が3次元の結晶中と同じように挙動していると考えられている凝縮膜であると結論づけることができる。この結論は界面形成のエントロピーおよび体積を調べるによりさらに確かなものとなる。

相転移点近傍における Δs の変化の様子を知るため、80 MPa、濃度一定における $\gamma-T$ 曲線を描き、(28)式を適用して 303.15 K、298.15 K、293.15 K の温度で Δs の値が計算された。結果は $\Delta s - x_1^0$ 曲線の形で Fig. 18 に与えられている。図から明らかなように、 Δs の値は相転移点で不連続に、大きく減少している。すなわち、相転移は大きな負のエントロピー変化を伴っていることが分る。相転移点における Δs の差を1モル当りに換算した値は1-オクタデカノールの融解エントロピーの値¹⁹⁾と同じオーダーである。さらに、この Δs の差と相転移点における界面張力の温度微分 (Fig. 14 上の点線の傾き) との間で成立する熱力学関係式も実験結果を満足することが証明された。したがって、ヘキサン/水界面に形成された1-オクタデカノール吸着膜の膨張膜から凝縮膜への相変化は1次の相転移であり、分子が溶液の状態から結晶の状態へと変化することに対応しているといえる。一方、Fig. 15 に与えられている 298.15 K の $\gamma-P$ 曲線および 303.15 K と 293.15 K の曲線に (29) 式を適用し、80 MPa において計算された Δv の値が Fig. 19 に x_1^0 に対してプロットされている。Fig. 18 との比較から、 $\Delta s - x_1^0$ 曲線と全く類似の挙動をしていることに気付く。しかも、 Δs と同じように、相転移の体積

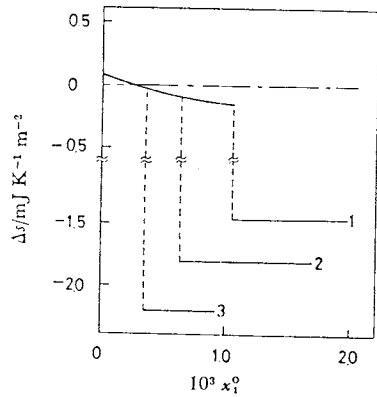


Fig. 18 Entropy of interface formation vs. mole fraction curves of 1-octadecanol at the hexane/water interface at constant temperature at 80 MPa: 1, 303.15 K; 2, 298.15 K; 3, 293.15 K.

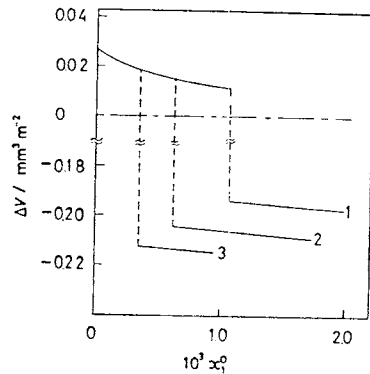


Fig. 19 Volume of interface formation vs. mole fraction curves of 1-octadecanol at the hexane/water interface at constant temperature at 80 MPa: 1, 303.15 K; 2, 298.15 K; 3, 293.15 K.

変化は融解の体積変化とオーダーが等しく、熱力学関係式も満足する。これらのことは凝縮膜への相転移についての上述の結論を支持するとともに界面形成の体積という熱力学量が有用であることを証明するものである。また、ヘキサン/水界面において、テトラデシル基からオクタデシル基へと炭化水素鎖を長くすると、分子間の van der Waals 力の増加が吸着膜に凝縮膜の状態を出現させることも明らかになった¹¹⁾。

これまで界面活性物質の溶媒であり、しかも界面をつくる一方の相である油がヘキサンである場合のみをみてきたが、次に、油の性質が吸着にどのような効果をもたらすかについて調べよう。油としてヘキサンと同じ炭素数を持ち、環状構造の飽和炭化水素であるシクロヘキサ

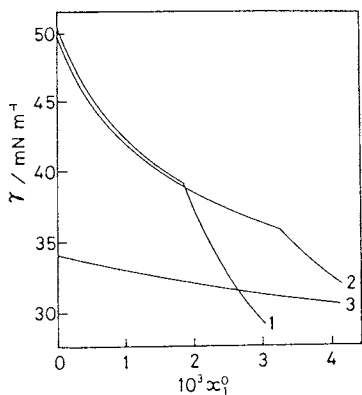


Fig. 20 Interfacial tension vs. mole fraction curves of 1-octadecanol at the oil/water interface at 298.15 K at 0.1 MPa: 1, hexane; 2, cyclohexane; 3, benzene.

ンと不飽和炭化水素であるベンゼンを用いる。Table 2 に見られるように、シクロヘキサンはヘキサンとかなり似た界面の熱力学的性質を持っているのに対して、ベンゼンは著しく異なる性質を持っている。界面活性物質には、その分子の挙動が強く反映される膨張膜から凝縮膜への相転移を示す、1-オクタデカノールを用いる。大気圧下、298.15 Kにおいて、1-オクタデカノールのシクロヘキサン溶液およびベンゼン溶液の系について測定された界面張力-濃度曲線が Fig. 20 にヘキサン溶液の系の曲線と比較されている¹⁵⁾。シクロヘキサンとヘキサンの性質のわずかな違いが吸着挙動にかなりの影響を及ぼすことが分る。これら両系間の違いは界面張力-濃度曲線および界面張力-圧力曲線の比較により詳細に議論される。シクロヘキサン溶液の系の $\gamma-T$ 曲線と $\gamma-P$ 曲線がそれぞれに描かれている Fig. 21 と Fig. 22^{15,16)} をヘキサン溶液の系の対応する Fig. 14 および Fig. 15 と比較するとき、その挙動は類似しているが、膨張膜から凝縮膜への相転移点が高い圧力、低い温度、および高い濃度にシフトしていることに気付く。このことは、1-オクタデカノールの溶解度はシクロヘキサンの方が少し大きいこと、および Table 2 の γ の値から分かるように、シクロヘキサンの方がわずかに親水性が強いことを考えあわせるとき、シクロヘキサン/水界面では1-オクタデカノール分子間相互作用が少し弱められているとして説明される。

水に対して比較的に強い親和性を持つベンゼンの場合についてみると、Fig. 23 と Fig. 24 にそれぞれ与えられている $\gamma-T$ 曲線と $\gamma-P$ 曲線^{15,16)} はともにヘキサンの曲線と著しく異なっている。すなわち、高い圧力においてのみ凝縮膜状態を示し、常圧では温度を下げても膨張

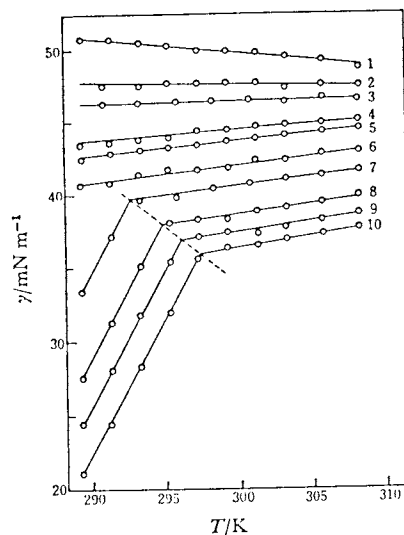


Fig. 21 Interfacial tension vs. temperature curves of 1-octadecanol at the cyclohexane/water interface at constant concentration under atmospheric pressure: 1, $10^3 x_1^0 = 0$; 2, 0.138; 3, 0.241; 4, 0.522; 5, 0.732; 6, 1.012; 7, 1.556; 8, 2.065; 9, 2.542; 10, 3.049.

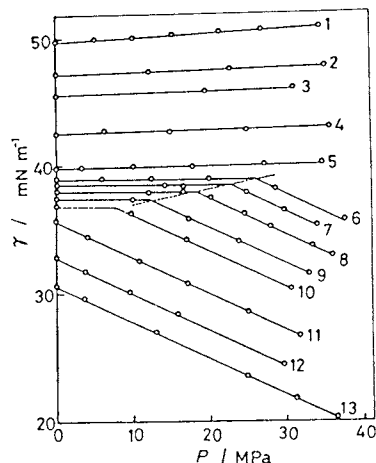


Fig. 22 Interfacial tension vs. pressure curves of 1-octadecanol at the cyclohexane/water interface at constant concentration at 298.15 K: 1, $10^3 x_1^0 = 0$; 2, 0.199; 3, 0.404; 4, 0.910; 5, 1.543; 6, 1.881; 7, 2.030; 8, 2.189; 9, 2.499; 10, 2.729; 11, 3.354; 12, 3.965; 13, 4.560.

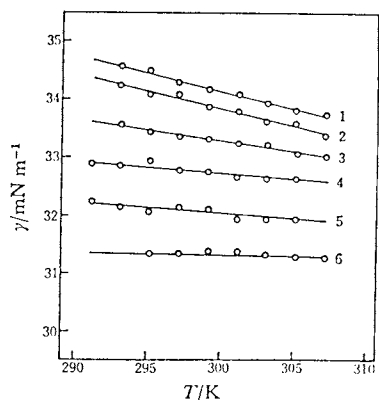


Fig. 23 Interfacial tension vs. temperature curves of 1-octadecanol at the benzene/water interface at constant concentration under atmospheric pressure: 1, $10^3 x_1^0 = 0$; 2, 0.296; 3, 0.987; 4, 1.571; 5, 2.117; 6, 3.718.

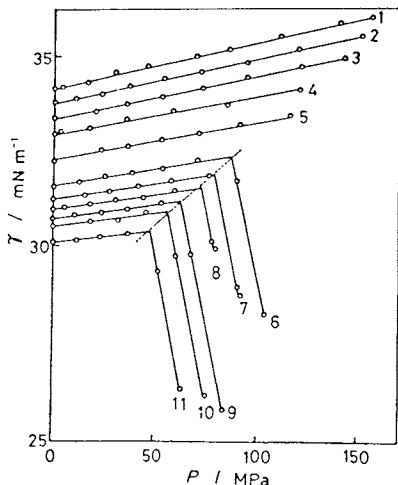


Fig. 24 Interfacial tension vs. pressure curves of 1-octadecanol at the benzene/water interface at constant concentration at 298.15 K: 1, $10^3 x_1^0 = 0$; 2, 0.296; 3, 0.832; 4, 1.159; 5, 1.957; 6, 2.850; 7, 3.236; 8, 3.537; 9, 4.198; 10, 4.613; 11, 5.354.

膜にとどまり、 $\gamma-T$ 曲線の傾きは負のままである。したがって、ベンゼンの強い親水性は1-オクタデカノールのベンゼン/水界面への吸着を妨げ、吸着膜での1-オクタデカノール分子間相互作用を著しく弱めていることが分かる。

文 献

- 1) G. L. Gaines, "Insoluble Monolayers at Liquid-Gas Interfaces", Wiley (Interscience), New York (1966).
- 2) J. W. Gibbs, Collected Works, Vol. 1, Dover, New York (1961).
- 3) R. S. Hansen, *J. Phys. Chem.* **66**, 410 (1962).
- 4) K. Motomura, *J. Colloid Interface Sci.* **64**, 348 (1978).
- 5) K. Motomura, *Advan. Colloid Interface Sci.* **12**, 1 (1980).
- 6) K. Motomura, N. Matubayasi, M. Aratono and R. Matuura, *J. Colloid Interface Sci.* **64**, 356 (1978).
- 7) K. Motomura, M. Aratono, N. Matubayasi and R. Matuura, *J. Colloid Interface Sci.* **67**, 247 (1978).
- 8) K. Motomura, S. Iwanaga, Y. Hayami, S. Uryu and R. Matuura, *J. Colloid Interface Sci.* **80**, 32 (1981).
- 9) N. Matubayasi, K. Motomura, S. Kaneshina, M. Nakamura and R. Matuura, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **50**, 523 (1977).
- 10) K. Motomura, H. Iyota, M. Aratono, M. Yamanaka and R. Matuura, *J. Colloid Interface Sci.* **93**, 264 (1983).
- 11) D. J. Donahue and F. E. Bartell, *J. Phys. Chem.* **56**, 480 (1952).
- 12) N. Matubayasi, K. Motomura, M. Aratono and R. Matuura, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **51**, 2800 (1978).
- 13) I. Prigogine and R. Defay, "Chemical Thermodynamics", (D. H. Everett, trans.), Longmans Green, London, 1954, chap. 14.
- 14) N. Matubayasi, M. Dohzono, M. Aratono, K. Motomura and R. Matuura, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **52**, 1597 (1979).
- 15) H. Iyota, M. Aratono, M. Yamanaka, K. Motomura and R. Matuura, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **56**, 2402 (1983).
- 16) Y. Ikenaga, N. Matubayasi, M. Aratono, K. Motomura and R. Matuura, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **53**, 653 (1980).