


 解説

非イオン界面活性剤水溶液の恒温滴定カロリーメトリー

太田明雄, 池田宜弘, 荒殿 誠

(受取日: 2000年12月25日, 受理日: 2000年12月30日)

Titration Calorimetry of Nonionic Surfactant Solutions

Akio Ohta, Norihiro Ikeda, and Makoto Aratono

(Received December 25, 2000; Accepted December 30, 2000)

The thermodynamic equations developed by us for analyzing titration calorimetry of surfactant solutions were summarized and applied to the following cases: titration by pure surfactant liquid, aqueous solution of a surfactant, and that of a binary surfactant mixture. The partial molar enthalpy accompanied by dissolutions of surfactants into water and that by micelle formation were evaluated by using the derivative of the enthalpy of mixing with respect to the surfactant concentration. The phase diagram of micelle formation was used for estimating the partial molar enthalpy changes of micelle formation of a surfactant mixture.

1. はじめに

カロリーメトリーは界面活性剤水溶液の性質を研究する上で有用な実験の一つであり, すでに多くの論文や総説がある。¹⁻³⁾ また恒温滴定カロリーメトリーもOlofssonらにより早くから導入され, 疎水基や親水基の水和状態など界面活性剤の溶存状態や, ミセル形成について多くの情報が得られている。^{2,4,5)} この報告では, 界面活性剤水溶液の恒温滴定カロリーメトリーに関する我々の一連の研究⁶⁻¹⁰⁾において, 測定結果にどのような熱力学関係式を適用して熱力学量を求めてきたかを示すことを主目的とする。また界面活性剤混合系においては, カロリメトリーの実験結果から有用な情報を引き出すには, ミセル形成の相図^{11,12)}などミセル組成に関する熱力学情報が不可欠であることが分かる。ここでは幾つかの具体例をとりあげて測定結果や計算結果を示すが, それらの詳細な解説・解釈はそれぞれの論文を参照していただきたい。

2. 界面活性剤1成分系の恒温滴定カロリーメトリー

2.1 界面活性剤の純粋液体による滴定^{6-8,10)}

一定温度および一定圧力下で n_w モルの純水と n_1 モルの界面活性剤の純粋液体を混合する過程の, 混合のエンタルピー H^M は次式で定義される:

$$H^M = n_w h_w + n_1 h_1 - n_w h_w^0 - n_1 h_1^0 \quad (1)$$

ここで h_i は温度 T , 圧力 p , 界面活性剤の重量モル濃度 m_1 における成分 i の水溶液中での部分モルエンタルピー, h_i^0 は同温同圧における純成分 i のモルエンタルピーである。下付き添え字 w と 1 はそれぞれ水と界面活性剤を示す。(1)式より水の単位質量あたりの混合エンタルピー h^M は

$$h^M = (h_w - h_w^0)/M_w + m_1(h_1 - h_1^0) \quad (2)$$

と与えられる。ここで M_w は水の分子量である。 h^M は T, p , および m_1 の関数であるが, ここでは温度および圧力一定下での h^M の濃度依存性に着目する。 h^M の温度あるいは圧力依存性に関する熱力学関係式は参考文献6に与えられている。

(2)式より h^M の濃度依存性は、Gibbs-Duhemの式を考慮すると

$$\left(\frac{h^M}{m_1} \right)_{T,p} = h_1 - h_1^0 - \Delta_0^W h_1 \quad (3)$$

となり、 h^M vs m_1 曲線の勾配は水溶液中での部分モルエンタルピーと純粋界面活性剤液体中でのモルエントロピーの差を与えることになる。もちろん無限希釈状態での部分モルエンタルピーを h_1 とおけば、任意濃度での $h_1 - h_1^0$ も計算できる。

界面活性剤は臨界ミセル濃度 (cmc) 以上でミセルを形成するが、ミセル粒子に関連した項は(1)式の中には明確な形では導入されていない。そこでcmc以上の濃度では、平均会合数が N であるミセル粒子が n_{mic} モル存在するとして、(1)式は

$$H^M = n_w h_w + n_1^m h_1^m + n_{mic} h_{mic} - n_w h_w^0 - n_1 h_1^0 \quad (4)$$

と書くことができる。ここで n_1^m と n_{mic} は単量体およびミセルの物質質量であり、 h_1^m と h_{mic} は対応する部分モルエンタルピーである。重量モル濃度を用いたマスマランスの式

$$m_1 = m_1^m + N m_{mic} \quad (5)$$

を考慮すると、(4)式はミセル粒子からの寄与を明確に含んだ形で

$$h^M = (h_w - h_w^0)/M_w + m_1^m (h_1^m - h_1^0) + N m_{mic} (h_{mic}/N - h_1^0) \quad (6)$$

と表すことができる。

したがって h^M vs m 曲線の勾配は

$$\left(\frac{h^M}{m_1} \right)_{T,p} = (h_{mic}/N - h_1^0) - (h_{mic}/N) m_{mic} (N/m_1)_{T,p} - (h_{mic}/N - h_1^m) \left(\frac{h^M}{m_1} \right)_{T,p} \quad (7)$$

となる。

cmc以下の濃度でミセルが存在しないとき(7)式は

$$\left(\frac{h^M}{m_1} \right)_{T,p} = h_1^m - h_1^0 - \Delta h_1(m_1 < C) \quad (8)$$

となり、純粋液体界面活性剤が単量体として溶解するときのエンタルピー変化を与える。ここで C は臨界ミセル濃度である。一方cmcよりも充分高い濃度において、温度と圧力一定の条件下では単量体濃度と平均会合数の界面活性剤全濃度依存性は小さいと近似できるので(7)式は

$$\left(\frac{h^M}{m_1} \right)_{T,p} = h_{mic}/N - h_1^0 - \Delta h_1(m_1 > C) \quad (9)$$

となる。すなわち純粋液体界面活性剤がミセル粒子として溶解するときのエンタルピー変化を与える。このようにして、(3)式で与えられる純粋液体界面活性剤の微分溶解エンタルピーは、cmcより低濃度では単量体として溶解するときの、またcmcより充分高い濃度ではミセルとして溶解す

るときの微分溶解エンタルピーを与えることがわかった。

さらに(8)式と(9)式から

$$\Delta h_1(m_1 > C) - \Delta h_1(m_1 < C) = h_{mic}/N - h_1^m = \Delta_0^W h \quad (10)$$

となる。これはミセル中での界面活性剤の平均部分モルエンタルピーと単量体の部分モルエンタルピーの差であるので、ミセル形成のエンタルピーである。

2.2 界面活性剤水溶液による滴定⁸⁾

上記2.1の熱力学手法は、界面活性剤の炭化水素鎖があまり長くないポリエチレングリコールアルキルエーテル $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{i-1}\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2)_j\text{OH}$ (以下 $C_i E_j$ と略記)などのように、実験温度および圧力で界面活性剤が液体である場合にのみ適用できる。また液体である場合でも、 $i > 10$ などのようにcmcが小さくなると、極めて微量の界面活性剤液体で滴定する必要があるため事実上実験が困難である。このような場合には、界面活性剤の純粋液体の代わりに、界面活性剤の濃厚水溶液を滴定して混合エンタルピーを測定し、部分モルエンタルピーを評価することが良く行われる。しかし多くの文献で、注入した溶質の1モルあたりの滴定熱をサーモグラムから計算して、これを溶質の部分モルエンタルピー変化に等しいと置いているように思われる。これで正しい部分モルエンタルピー変化が評価できているのであろうか。純粋な界面活性剤の液体で滴定する場合には滴定セル中の水の量は変化しないので、 $\Delta h^M/\Delta m_1 \approx h^M/m_1$ となるぐらいに滴定点を多くして濃度間隔を小さくすればこのやり方でよい。しかし濃厚溶液で滴定する場合には溶媒である水も同時に注入するので、この単純な部分モルエンタルピーの見積もり方は間違っていることになる。ではどのような関係式を適用して部分モルエンタルピー変化を計算すればよいだろうか。界面活性剤水溶液で滴定する際のカリメトリーに適用すべき熱力学関係式をまず導出する。

一定温度および圧力下で n_w^0 モルの純水に、重量モル濃度が m_1^* mol kg⁻¹である界面活性剤水溶液を滴定する過程を考える。 n_w^* モルの水と n_1 モルの界面活性剤が注入されたとすると、混合のエンタルピー H^M は

$$H^M = (n_w^0 + n_w^*) h_w + n_1 h_1 - n_w^0 h_w^0 - n_w^* h_w^* - n_1 h_1^* \quad (11)$$

となる。ここで上付き添え字“0”は純粋な水の状態を、また“*”は濃度が m_1^* mol kg⁻¹である滴定液の状態を示している。水の単位質量あたりの混合エンタルピー h^M は、

$$h^M = H^M/(n_w^0 + n_w^*) = [X_w^0(h_w - h_w^0) + X_w^*(h_w - h_w^*)]/M_w + m_1(h_1 - h_1^*) \quad (12)$$

で与えられる。ここで X_w^0 および X_w^* は滴定後の全水量に対する滴定前の純水量と滴定液内の水量の割合であり、 $X_w^0 = n_w^0/(n_w^0 + n_w^*)$ および $X_w^* = n_w^*/(n_w^0 + n_w^*)$ で定義されてい

る。2.1と同様に T, p および m_1 を変数として選び, Gibbs-Duhem の式を考慮すると

$$(h^M/m_1)_{T,p} = -(h_w^* - h_w^0)/M_w m_1 + h_1 - h_1^* \quad (13)$$

が得られる。(13)式は前節の(3)式に対応しているが, 水の部分モルエンタルピー変化の項が含まれていることに注意すべきである。

(13)式は cmc 以上の濃度でも適用できる式ではあるが, 2.1でも示したようにミセルが形成されていることを明確に表した式の方が有用である。界面活性剤の部分モルエンタルピーと重量モル濃度は単量体とミセルの対応する量を用いて

$$m_1 h_1 = m_1^m h_1^m + m_{mic} h_{mic} \quad (14)$$

および

$$m_1 = m_1^m + N h_{mic} \quad (15)$$

と書くことが出来る。(14), (15)式を(13)式に代入して

$$h^M = [X_w^0(h_w^0 - h_w^*) + X_w^0(h_w^* - h_w^*)]/M_w + m_1^m(h_1^m - h_1^*) + N m_{mic}(h_{mic}/N - h_1^*) \quad (16)$$

が得られる。したがって h^M vs. m_1 曲線の勾配は, 平均会合数の全濃度依存性が無視できると近似すると

$$(h^M/m_1)_{T,p} = -(h_w^* - h_w^0)/M_w m_1^* + (m_1^m/m_1)_{T,p}(h_1^m - h_1^*) + [1 - (m_1^m/m_1)_{T,p}](h_{mic}/N - h_1^*) \quad (17)$$

となる。これは(7)式に対応する式であり, やはり右辺第1項に水由来の項があることに注意すべきである。

ミセルが存在しない希薄な濃度では(17)式は

$$(h^M/m_1)_{T,p} = -(h_w^* - h_w^0)/M_w m_1^* + (h_1^m - h_1^*) \Delta h_1(m_1 < C) \quad (18)$$

となる。一方 cmc よりも充分に高い濃度では

$$(h^M/m_1)_{T,p} = -(h_w^* - h_w^0)/M_w m_1^* + h_{mic}/N - h_1^* \Delta h_1(m_1 > C) \quad (19)$$

が得られる。さらに(19)式から(18)式を差し引くと, 次式

$$\Delta h_1(m_1 > C) - \Delta h_1(m_1 < C) = h_{mic}/N - h_1^m \Delta h_w^M \quad (20)$$

のように, ミセル形成エンタルピー Δh_w^M が計算される。

2.3 二つの実験手法による結果とその比較

必要な関係式が出そろったので実験および計算結果とそれの比較をしてみよう。実験には恒温滴定カロリーメータである Thermometric 社の Thermal Activity Monitor TAM2277 を用いた。4 ml のステンレスセルに純水を約 2.8 g 入れ, カニューラから滴定液をコンピューターコントロールで滴

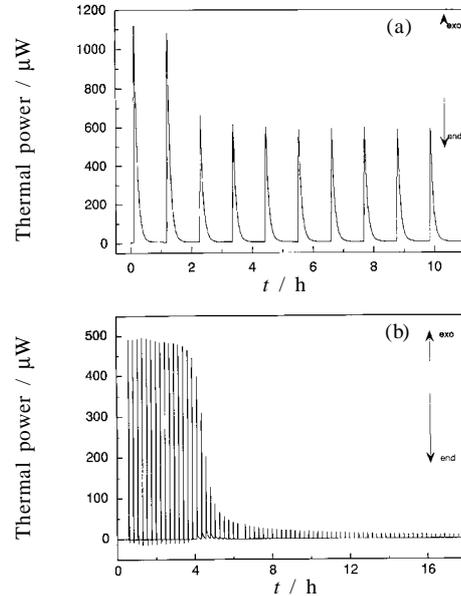


Fig.1 Heat flow vs time curves of C8E4-water system at 298.15 K. (a) Injection of pure liquid C8E4. (b) Injection of aqueous solution at 150.80 mmol kg⁻¹ of C8E4.

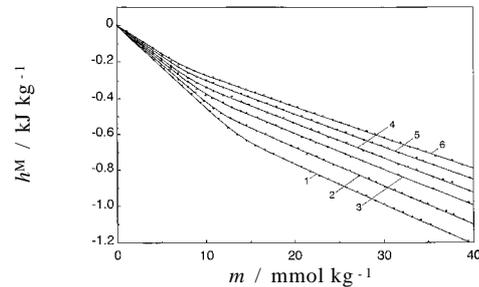


Fig.2 Enthalpy of mixing vs molality curves. (1) 283.15 K, (2) 288.15 K, (3) 293.15 K, (4) 298.15 K, (5) 303.15 K, (6) 308.15 K.

定している。このカロリーメーターについては Wadsöらにより詳細に報告されている。^{13,14} Fig.1 は, C8E4 - 水系において純水を(a)界面活性剤の純粋液体で滴定, (b)150.80 mol kg⁻¹ の界面活性剤水溶液で滴定した際のサーモグラムである。ともに発熱であり cmc 付近で急激な減少を示すことには違いはないが, サーモグラムの形や滴定熱の大きさは異なっている。Fig.2 は幾つかの温度における純粋液体による滴定から得られた h^M vs. m_1 曲線, Fig.3 は水溶液による滴定から得られた 298.15 K における h^M vs. m_1 曲線である。Fig.2 と Fig.3 を比較すると, h^M のオーダーが違うことは勿論であるが, Fig.2 の曲線は cmc 付近で急に低下度が小さく

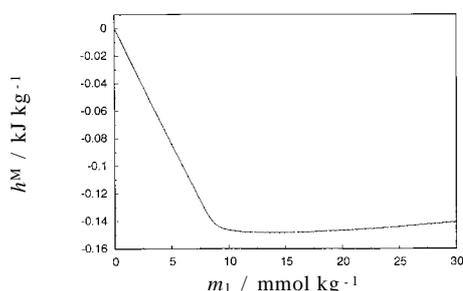


Fig.3 Enthalpy of mixing of aqueous solution of C8E4 vs molality curve at 298.15 K.

なっているものの単調減少であるが、Fig.3ではcmc付近で上昇傾向に転じていることに気付く。

Fig.4には、Fig.2の曲線のうち298.15 Kにおける曲線の勾配 $(h^M / m_1)_{T,p}$ を計算した結果を実線で示してある。(7)式~(9)式を参照すれば、実線は部分モルエンタルピー変化であることがわかる。一方、Fig.1のサーモグラムから得られる滴定熱を界面活性剤1モルあたりに換算した量 q_{ITC} を二つの実験手法のそれぞれについてプロットしてある。ただし比較のために $(h^M / m_1)_{T,p}$ も q_{ITC} も無限希釈での値を基準(縦軸のゼロ値)に描いている。純粋液体による滴定から得た q_{ITC} () は実線と良く一致するが、界面活性剤水溶液による滴定から得られた q_{ITC} () は、特にcmc以上の濃度で実線から大きくずれていることが明確である。この図は、界面活性剤水溶液による滴定熱を単純に界面活性剤1モルあたりに換算しても部分モルエンタルピー変化は得られないことを明確に示している。

では2.2節で導出した関係式を、Fig.3の結果に適用して解析してみよう。(13)式を適用して部分モルエンタルピー変化を計算した結果がFig.5にプロットされている() 実線は純粋液体による滴定から得られて部分モルエンタルピー変化(Fig.3実線と同じ)である。プロット()と実線はかなり良く一致していることより、界面活性剤水溶液による滴定実験では2.2節で導出した熱力学関係式を使うべきであることが示された。

3. 界面活性剤2成分系の恒温滴定カロリーメトリー

吸着膜やミセルにおける混和性は、バルクでの成分間の混和性の議論と同様に、相図を用いて議論される場合が多い。¹¹⁾炭化水素鎖長が大きく違わない同族列界面活性剤混合系にみられる理想的混合、イオン性-非イオン性界面活性剤混合系によくみられるアジトロープ型混合、さらにはハイドロカーボン系-フルオロカーボン系界面活性剤混合系にみられるヘテロアジトロープ型混合など、界面活性剤の組み合わせによって多くの混和性の型がある。した

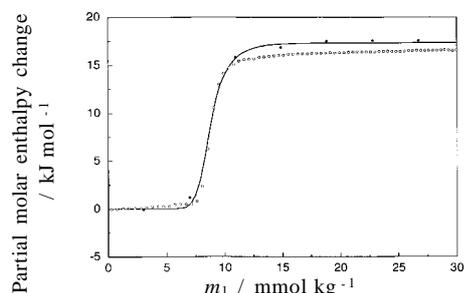


Fig.4 Comparison between partial molar enthalpy change and q_{ITC} of C8E4. () partial molar enthalpy change, () q_{ITC} from the injection of pure C8E4, () q_{ITC} from the injection of aqueous solution.

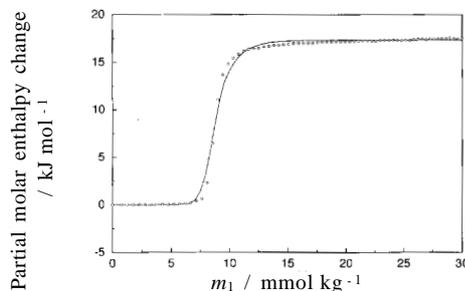


Fig.5 Partial molar enthalpy change of C8E4 vs molality curve at 298.15 K.

がって界面活性剤混合系の滴定カロリーメトリーも様々な結果が得られるであろうし、そこから得られる情報量も豊富であることが期待される。ここでは種々の混合系の滴定カロリーメトリーに適用できると思われる熱力学関係式を提案し、幾つかの系に適用した結果を示す。

3.1 熱力学関係式⁹⁾

界面活性剤2成分系混合水溶液で滴定する過程についての熱力学関係式を考える。界面活性剤は疎水部や親水部の違いによりその種類も多いので、混合系の組み合わせも豊富である。イオン性が同じもの同士、イオン性や荷数が異なるもの同士、イオン性界面活性剤の対イオンの荷数が異なるもの同士など、両方あるいは片方がイオン性である場合にも適用できるように、界面活性剤の解離も考慮した関係式を導出する。勿論ここで得られる関係式は、非イオン性界面活性剤のみの混合系にも適用できる。

界面活性剤 i は v_{i+} 個の陽イオンと v_{i-} 個の陰イオンに電離するとし、イオン性界面活性剤の平均部分モルエンタルピーを

$$h_i = (v_{i+} \cdot h_{i+} + v_{i-} \cdot h_{i-}) / (v_{i+} + v_{i-}) \quad (21)$$

で定義する。非イオン性界面活性剤である場合には h_i は部

分モルエンタルピーである。滴定液である界面活性剤混合水溶液が n_w^* モルの水, n_1 モルの第1成分と n_2 モルの第2成分を含むとすると, n_w^0 モルの純水との混合エンタルピーは

$$HM = (n_w^0 + n_w^*)h_w + v_1n_1h_1 + v_2n_2h_2 - n_w^0h_w^0 - n_w^*h_w^* - v_1n_1h_1^* - v_2n_2h_2^* \quad (22)$$

である。ここで界面活性剤 i に由来するイオンの総数を

$$v_i = v_{i+} + v_{i-}$$

とした。以下の式で非イオン性界面活性剤については $v_i = 1$ とおけばよい。水の単位質量あたりの混合エンタルピーは(22)式より

$$h^M = HM/(n_w^0 + n_w^*) = [X_w^0(h_w - h_w^0) + X_w^*(h_w - h_w^*)] / M_w + v_1m_1(h_1 - h_1^*) + v_2m_2(h_2 - h_2^*) \quad (23)$$

(23)式は界面活性剤のそれぞれの重量モル濃度と m_1 と m_2 を用いて書かれている。しかしながら, 界面活性剤のミセル中での分子間相互作用などを議論する際には, 界面活性剤の全濃度 \hat{m} と混合組成 \hat{X}_2 を濃度変数として採用した方が, 混和性を議論するためのミセル形成の相図作成に都合が良いことが知られている。^{11,15)} ここで

$$\hat{m} = v_1m_1 + v_2m_2 \quad (24)$$

および

$$\hat{X}_2 = v_2m_2/(v_1m_1 + v_2m_2) \quad (25)$$

で定義されている。同様に単量体濃度 \hat{m}^m や単量体組成 \hat{X}_2^m , ミセル会合数 \hat{N} , およびミセル組成 \hat{X}_2^M などに対して

$$\hat{m}^m = v_1m_1^m + v_2m_2^m \quad (26)$$

$$\hat{X}_2^m = v_2m_2^m/(v_1m_1^m + v_2m_2^m) \quad (27)$$

$$\hat{N} = v_1N_1 + v_2N_2 \quad (28)$$

および

$$\hat{X}_2^M = v_2N_2/(v_1N_1 + v_2N_2) \quad (29)$$

を導入する。

cmc以上の濃度でのミセル形成を明確な形で(23)式に取り込むことを考えよう。(14)および(15)式に対応した式は

$$v_i m_i h_i = v_i^m m_i^m h_i^m + \hat{X}_i^M m_{mic} h_{mic} \quad (30)$$

および

$$\hat{m} = \hat{m}^m + \hat{N} m_{mic} \quad (31)$$

である。さらにそれぞれの界面活性剤の重量モル濃度には

$$v_i m_i = v_i m_i^m + \hat{N} \hat{X}_i^M m_{mic} \quad (32)$$

の関係がある。これらの関係式を(23)式に代入して整理すると

$$h^M = [X_w^0(h_w - h_w^0) + X_w^*(h_w - h_w^*)] / M_w + \hat{m} [\hat{X}_1(h_1^m - h_1^{m*}) + \hat{X}_2(h_2^m - h_2^{m*})] + \hat{N} m_{mic} [h_{mic} / \hat{N} - (\hat{X}_1^M h_1^m + \hat{X}_2^M h_2^m)] - \hat{X}_w^* \hat{N}^* m_{mic}^* [h_{mic}^* / \hat{N}^* - (\hat{X}_1^{M*} h_1^{m*} + \hat{X}_2^{M*} h_2^{m*})] \quad (33)$$

となる。この式には滴定水溶液中でのミセル形成に由来する項と, 被滴定溶液中でのミセル形成に由来する項がともに入っている。

これまで示してきたように部分モルエンタルピー変化を求めるために, h^M の全濃度 \hat{m} に関して T, p, \hat{X}_2 一定の下で偏微分をとる(以下偏微分は T, p, \hat{X}_2 一定の下でなされている)と

$$\left(\frac{h^M}{\hat{m}} \right) = (h_w^0 - h_w^*) / \hat{m}^* M_w + [\hat{X}_1(h_1^m - h_1^{m*}) + \hat{X}_2(h_2^m - h_2^{m*})] + [1 - (\hat{m}^m / \hat{m})] \Delta_{\hat{W}}^M h^* - [1 - \hat{m}^{m*} / \hat{m}^*] \Delta_{\hat{W}}^M h^* - \hat{N} m_{mic} [h_{mic} (\hat{N}^{-1} / \hat{m}) - h_1^m (\hat{X}_1^M / \hat{m}) - h_2^m (\hat{X}_2^M / \hat{m})] \quad (34)$$

が得られる。ここで次式で定義される界面活性剤混合系のミセル形成エンタルピーを導入した:

$$\Delta_{\hat{W}}^M h = h_{mic} / \hat{N} - (\hat{X}_1^M h_1^m + \hat{X}_2^M h_2^m) \quad (35)$$

滴定後にミセルが存在しない希薄溶液では

$$\left(\frac{h^M}{\hat{m}} \right) = (h_w^0 - h_w^*) / \hat{m}^* M_w + [\hat{X}_1(h_1^m - h_1^{m*}) + \hat{X}_2(h_2^m - h_2^{m*})] - [1 - \hat{m}^{m*} / \hat{m}^*] \Delta_{\hat{W}}^M h^* \quad \Delta h (\hat{m} < \hat{C}) \quad (36)$$

となり, 滴定水溶液中でのミセル形成の項のみが残る。ここで \hat{C} はイオンの解離を考慮した全濃度 \hat{m} で表された臨界ミセル濃度である。

次に滴定後にミセルが存在する濃度領域を考える。上記の関係式の導出方法は界面活性剤1成分系でも混合系でも基本的には同じである。しかしながらこれらの関係式の適用にあたっては重要な違いが生じる。それは一般にミセルの組成 \hat{X}_i^M はcmcにおいてもすでに単量体の組成と異なっており($\hat{X}_i^M \neq \hat{X}_i$), しかも界面活性剤全濃度とともに変化し, 非常に全濃度が大きくなると $\hat{X}_i^M \rightarrow \hat{X}_i$ となることである。このことはミセル形成の相図からも明らかであり, また(34)式の最終項の中に(\hat{X}_i^M / \hat{m})が現れていることから, 部分モルエンタルピーに関係した量を計算するには(\hat{X}_i^M / \hat{m})を知らなければならない。このような状況のもとでミセル形成エンタルピーを求めるには二つの方法が考えられる。

一つは(36)式を利用し滴定溶液中でのミセル形成エンタルピー $\Delta_{\text{W}}^{\text{M}}h^*$ を求める方法である(方法Iとする)。もし滴定溶液中のミセル濃度が低くてミセル間相互作用が重要でないとき、滴定溶液は理想会合溶液とみなすことができる。この場合滴定溶液の $\Delta_{\text{W}}^{\text{M}}h^*$ と $h_1^{\text{m}*}$ は、cmcにおける $\Delta_{\text{W}}^{\text{M}}h$ と h_1^{m} に等しいと置くことができる。また(36)式の第1項の値は $\Delta_{\text{W}}^{\text{M}}h$ に比べて5桁ほど小さいので無視すると、

$$\Delta_{\text{W}}^{\text{M}}h = -[\hat{m}^*/(\hat{m}^* - \hat{m}^{\text{m}*})]\Delta h(\hat{m} < \hat{C}) \quad (37)$$

が得られる。全濃度が \hat{m}^* である滴定溶液中での単量体濃度 $\hat{m}^{\text{m}*}$ はミセル形成の相図から計算でき、また $\Delta h(\hat{m} < \hat{C})$ は低濃度領域での h^{M}/\hat{m} である。したがって、(37)式から $\Delta_{\text{W}}^{\text{M}}h$ が計算できる。また h^{M}/\hat{m} が濃度に依存する場合には無限希釈での値を採用することができる。

もう一つの方法は、cmc以上の濃度での h^{M}/\hat{m} をcmcまで外挿する方法である(方法IIとする)。cmcではミセル濃度 m_{mic} は限りなくゼロに近いので(34)式最終項が無視できる。したがって

$$\begin{aligned} (h^{\text{M}}/\hat{m}) &= (h_{\text{W}}^0 - h_{\text{W}}^*)/\hat{m}^*M_{\text{w}} \\ &+ [\hat{X}_1(h_1^{\text{m}} - h_1^{\text{m}*}) + \hat{X}_2(h_2^{\text{m}} - h_2^{\text{m}*})] \\ &+ [1 - (\hat{m}^{\text{m}}/\hat{m})]\Delta_{\text{W}}^{\text{M}}h - [1 - \hat{m}^{\text{m}*}/\hat{m}^*]\Delta_{\text{W}}^{\text{M}}h^* \\ &\Delta h(\hat{m} > \hat{C}; \hat{m} - \hat{C}) \end{aligned} \quad (38)$$

が得られる。上式の $(\hat{m} > \hat{C}; \hat{m} - \hat{C})$ はcmc以上の濃度からcmcへ外挿することを示すものである。(38)式から(36)式を差し引くと

$$\Delta h(\hat{m} > \hat{C}; \hat{m} - \hat{C}) = [1 - (\hat{m}^{\text{m}}/\hat{m})]\Delta_{\text{W}}^{\text{M}}h \quad (39)$$

となるので、単量体濃度の全濃度依存性 $\hat{m}^{\text{m}}/\hat{m}$ が計算できるかあるいは無視できれば、 $\Delta_{\text{W}}^{\text{M}}h$ がミセル組成の関数として評価できることになる。

混合系のミセル形成エンタルピー $\Delta_{\text{W}}^{\text{M}}h$ がミセル組成 \hat{X}_i^{M} の関数としても計算できれば、次式で定義するミセル形成の剰余エンタルピーを算出できる：

$$\hat{h}^{\text{M,E}} = \Delta_{\text{W}}^{\text{M}}h - (\hat{X}_1^{\text{M}}\Delta_{\text{W}}^{\text{M}}h_1 + \hat{X}_2^{\text{M}}\Delta_{\text{W}}^{\text{M}}h_2) \quad (40)$$

ここで $\Delta_{\text{W}}^{\text{M}}h_i$ は純成分 i のミセル形成エンタルピーである。さらに混合ミセル中における成分 i の部分モルエンタルピーを h_i^{M} とすれば、混合ミセルの平均モルエンタルピーは

$$h_{\text{mic}}/\hat{N} = \hat{X}_1^{\text{M}}h_1^{\text{M}} + \hat{X}_2^{\text{M}}h_2^{\text{M}} \quad (41)$$

と置くことができ、また純成分 i のミセル中における平均モルエンタルピーは

$$h_{\text{mic},i}^0/v_1N_1^0 = h_i^{\text{M},0} \quad (42)$$

となる。したがってこれらの関係式を用いればミセル形成

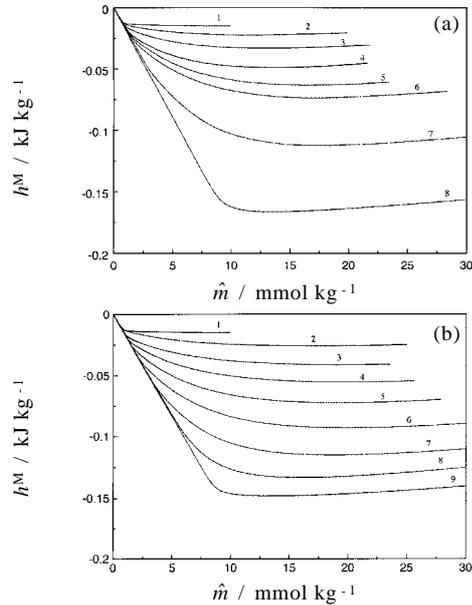


Fig.6 Enthalpy of mixing vs total molality curves at 298.15 K. (a) C10E5-C8E5 system; (1) $\hat{X}_2 = 0$, (2) 0.1125, (3) 0.2777, (4) 0.4801, (5) 0.5580, (6) 0.6401, (7) 0.8287, (8) 1, and (b) C10E5-C8E4 system; (1) $\hat{X}_2 = 0$, (2) 0.1425, (3) 0.3003, (4) 0.4462, (5) 0.6074, (7) 0.8707, (8) 0.9565, (9) 1.

の剰余エンタルピーが

$$\hat{h}^{\text{M,E}} = \hat{X}_1^{\text{M}}(h_1^{\text{M}} - h_1^{\text{M},0}) + \hat{X}_2^{\text{M}}(h_2^{\text{M}} - h_2^{\text{M},0}) \quad (43)$$

で与えられる。したがって、カロリーメトリーから得られた $\Delta_{\text{W}}^{\text{M}}h$, $\Delta_{\text{W}}^{\text{M}}h_1$, および $\Delta_{\text{W}}^{\text{M}}h_2$ と、ミセル形成の相図から得られた \hat{X}_i^{M} を用いて(40)式により算出される $\hat{h}^{\text{M,E}}$ を \hat{X}_2^{M} に対してプロットして得られた曲線は、ミセル中での界面活性剤の混和性をカロリーメトリーの結果に基づいて評価するのに有用である。

3.2 実験結果への適用^{9,12)}

混合系への適用例としてC10E5-C8E5系およびC10E5-C8E4系を取り上げる。水1 kgあたりの混合エンタルピー h^{M} の全濃度 \hat{m} 依存性をFig.6に示す。 h^{M} の値と曲線の形は混合組成の変化に伴って規則的に変化している。この図から隣り合う全濃度 \hat{m}^{I} と \hat{m}^{II} におけるエンタルピー $h^{\text{M,II}}$ と $h^{\text{M,I}}$ により全濃度 $\hat{m} = (\hat{m}^{\text{II}} + \hat{m}^{\text{I}})/2$ での h^{M}/\hat{m} の値を近似的に次式で計算した：

$$h^{\text{M}}/\hat{m} \approx (h^{\text{M,II}} - h^{\text{M,I}})/(\hat{m}^{\text{II}} - \hat{m}^{\text{I}}) \quad (44)$$

測定濃度間隔が非常に小さいのでこの近似で充分である。Fig.7では h^{M}/\hat{m} の計算結果が全濃度に対してプロットされている。この図からはどの濃度がcmcであるのか明確で

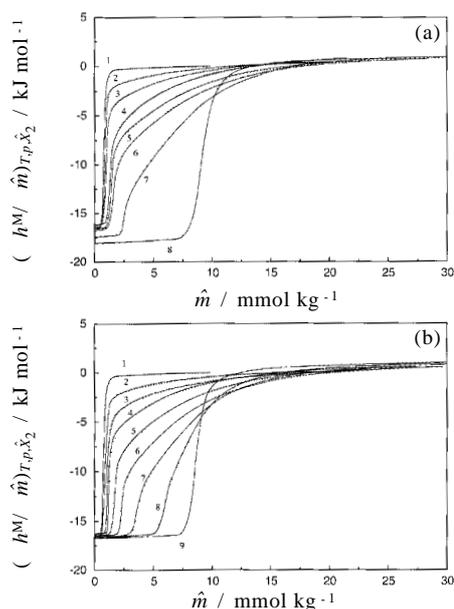


Fig.7 Partial derivative h^M/m_1 vs total molality curves. (a) C10E5-C8E5 system; (1) $\hat{X}_2 = 0$, (2) 0.1125, (3) 0.2777, (4) 0.4801, (5) 0.5580, (6) 0.6401, (7) 0.8287, (8) 1, and (b) C10E5-C8E4 system; (1) $\hat{X}_2 = 0$, (2) 0.1425, (3) 0.3003, (4) 0.4462, (5) 0.6074, (7) 0.8707, (8) 0.9565, (9) 1.

はない。しかしながら、Philipsらの方法¹⁶⁾に従って $3h^M/\hat{m}^3 = 0$ の濃度をcmcと定めると、Fig.8に示すように表面張力測定から求めたものと非常に良く一致することがわかる。こうして決められたcmcを基準に考えると、単一界面活性剤系ではcmc以上の濃度で h^M はほぼ一定であるが、混合界面活性剤系では h^M は濃度とともに徐々に上昇している。これはミセル組成が全濃度とともに変化していることによる。Fig.7から明らかなように、この系ではミセル形成エンタルピーを計算するのに、前述の方法IIは採用できない。

方法Iに基づいてミセル形成エンタルピーを計算するためには、滴定溶液の単量体濃度 \hat{m}^* とミセル組成 \hat{X}_2^{M*} および無限希釈での h^M/\hat{m} を知らなければならない。 \hat{m}^* と \hat{X}_2^{M*} はミセル形成の相図から計算できる⁹⁾ので、この結果を利用して計算した $\Delta_{\text{mic}}^M h$ をミセル組成 \hat{X}_2^M に対してFig.9にプロットした。 $\Delta_{\text{mic}}^M h$ vs \hat{X}_2^M の関係は、C10E5-C8E5系ではほぼ直線的であるが、C10E5-C8E4系では単一成分の $\Delta_{\text{mic}}^M h$ を結んだ直線よりも上にずれている。これを(43)式にしたがって剰余エンタルピーとして図示すると、両系での違いがより明確になる。すなわちC10E5-C8E5系ではエンタルピーの観点からはほぼ理想的に混合するが、C10E5-C8E4系ではこれらの成分の混合は非理想的である。この結果は表面張力測定の結果から得られたものと一致し、炭化水素

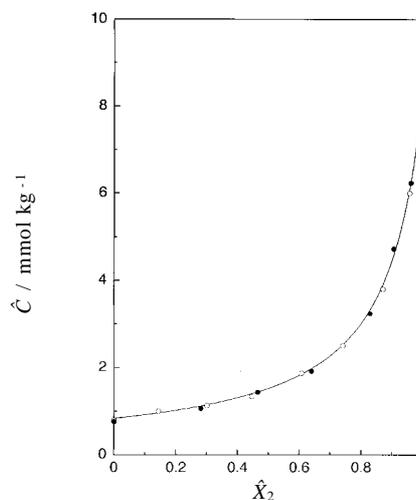


Fig.8 cmc \hat{C} vs \hat{X}_2 composition curves of C10E5-C8E4 system. (●) calorimetry, (○) surface tension.

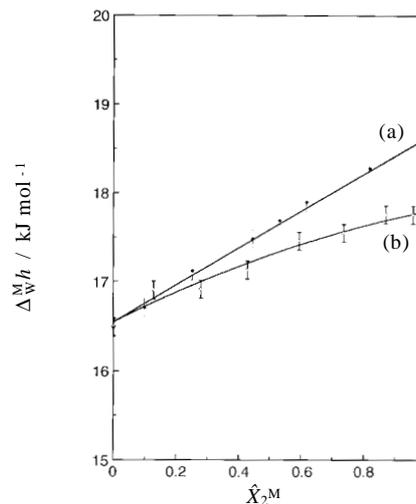


Fig.9 Enthalpy of micelle formation $\Delta_{\text{mic}}^M h$ vs composition of micelle \hat{X}_2^M curves. (a) C10E5-C8E5 system, (b) C10E5-C8E4 system.

鎖長の違いよりも親水基鎖長の違いの方が混和性に影響することを示唆している。

一般にミセルや吸着膜中において、非イオン界面活性剤はイオン性界面活性剤と強く相互作用することが知られている。このような系では h^M の全濃度依存性は上記の非イオン界面活性剤混合系とは異なる形をしており、方法Iよりも方法IIの方が有効であることや、ミセル形成の剰余エンタルピーが最大 -3.5 kJ mol^{-1} にもなることなどがわかっている。¹⁷⁾

4. まとめ

界面活性剤水溶液系の滴定カロリーメトリーのサーモグラムから、微分溶解エンタルピーやミセル形成エンタルピーなどを計算する際の熱力学関係式を、我々の考えに基づいて示した。純粋界面活性剤で滴定する場合、界面活性剤水溶液で滴定する場合、さらに界面活性剤混合系の水溶液で滴定する場合のそれぞれについて、実験結果の例を示して解析方法を述べた。特に界面活性剤水溶液で滴定する場合には、単純に界面活性剤の単位物質あたりの滴定熱からは部分モルエンタルピーは評価できないこと、また界面活性剤混合物水溶液による滴定ではミセル形成の相図など、ミセル組成や単量体組成に関する情報が必要であることなどが示された。ここでまとめた関係式や解析手法は、水と界面活性剤の相互作用、界面活性剤同士の相互作用、異種界面活性剤の混和性と相互作用に関する研究に利用できる。

文 献

- 1) J. E. Desnoyer, G. Perron, and A. H. Roux, In *Surfactant Solutions: New Methods of Investigation*. R. Zana, Ed., Marcel Dekker, New York, p1 (1987).
- 2) G. Olofsson, *Netsu Sokutei* **19**, 76 (1992).
- 3) J. E. Desnoyer and G. Perron, In *Handbook of Surface and Colloid Chemistry*, K. S. Birdi, Ed., CRC Press (1997).
- 4) B. Andersson and G. Olofsson, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. I* **84**, 4087 (1988).
- 5) K. Weckström, K. Hann, and J.B. Rossenholm, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. I* **90**, 733 (1994).
- 6) M. Aratono, A. Ohta, N. Ikeda, A. Matsubara, K. Motomura, and T. Takiue, *J. Phys. Chem. B* **101**, 3535 (1997).
- 7) A. Ohta, T. Takiue, N. Ikeda, and M. Aratono, *J. Phys. Chem. B* **102**, 4809 (1998).
- 8) A. Ohta, R. Murakami, T. Takiue, N. Ikeda, and M. Aratono, *J. Phys. Chem. B* **104**, 8592 (2000).
- 9) A. Ohta, S. Miyagishi, and M. Aratono, *J. Phys. Chem. B.*, in press.
- 10) A. Ohta, T. Takiue, N. Ikeda, and M. Aratono, *J. Solution Chem.*, in press.
- 11) K. Motomura and M. Aratono, In *Mixed surfactant Systems*, K. Ogino and M. Abe, Eds, Surfactant Science Ser. 46, Marcel Dekker, Inc., New York, p.99 (1993).
- 12) A. Ohta, H. Matsubara, N. Ikeda, and M. Aratono, *Colloids and Surfaces*, in press.
- 13) I. Wadsö, In *Solution Calorimetry*, K. N. Marsh, P. A. G. O'Hare, Eds. Blackwell, Oxford (1994).

- 14) P. Bäckman, M. Bastos, L.-E. Brigger, S. Hägg, D. Hallén, P. Lönnbro, S.-O. Nilsson, G. Olofsson, A. Schön, A. J. Suurkuusk, C. Teixeira, and I. Wadsö, *Pure Appl. Chem.* **66**, 375 (1994).
- 15) M. Aratono, M. Villeneuve, T. Takiue, M. Ikeda, and H. Iyota, *J. Colloid Interface Sci.* **200**, 161 (1998).
- 16) J. N. Phillips, *Trans. Faraday Soc.* **51**, 561 (1955).
- 17) A. Ohta, S. Miyagishi, and M. Aratono, unpublished data.

要 旨

我々が導出した界面活性剤溶液の滴定カロリーメトリーの結果を解析する際に用いる熱力学関係式をまとめた。それらを純粋界面活性剤液体による滴定、界面活性剤水溶液による滴定、界面活性剤混合物による滴定の実験結果に適用し、解析結果を示した。界面活性剤の溶解に伴う部分モルエンタルピー変化やミセル形成エンタルピーが混合熱の濃度微分から得られることや、混合系ではミセル形成の相図から得られるミセル組成などの情報が必要であることを示した。

太田明雄 Akio Ohta
金沢大学工学部物質化学工学科,
Dept. of Chemistry and Chemical
Engineering, Kanazawa Univ., TEL. 076-
234-4766, FAX: 076-234-4800, e-mail:
akio-o @t.kanazawa-u.ac.jp
研究テーマ：界面活性剤の吸着と溶液物性
趣味：釣り、デジタルカメラ

池田宜弘 Norihiro Ikeda
福岡女子大学人間環境学部環境理学科,
Faculty of Human Environmental Science,
Fukuoka Women's Univ., TEL.092-661-
2411, FAX. 092-661-2415, e-mail: ikeda
@fwu.ac.jp
研究テーマ：界面活性剤の吸着と溶液物性
趣味：ボウリング

荒殿 誠 Makoto Aratono
九州大学大学院理学研究院化学部門,
Dept. of Chemistry, Faculty of Science,
Kyushu Univ., TEL. 092-642-2577,
FAX. 092-642-2607, e-mail: m.arascc
@mbox.nc.kyushu-u.ac.jp
研究テーマ：界面が関与する現象の物理
趣味：クラシック音楽、菜園