界面活性剤非水溶液の性質

北 原 文 雄

東京理科大学 工学部 (新宿区神楽坂 1-3)

Properties of Oil-soluble Surfactants in Nonaqueous Media

Ayao KITAHARA

Science University of Tokyo (Shinjuku-ku, Tokyo)

1 はじめに

界面活性剤非水溶液の性質は直接には、燃料油中の添加剤の挙動、ドライクリーニング中の洗浄性などに関連しているし、間接には塗料、インキ、電子印刷の現像液中での顔料のヌレ、分散などに役割を果たしているなど工業的にも重要である。近年この方面の研究は着々と進んでいるが、爆発的な発展はみられていない。

本論では、非水系のうち、いわゆる無極性溶媒中の性質を、主としてミセル形成、可溶化の観点から調べてみる。本特集の趣旨に沿って、われわれの研究を中心に述べてゆくつもりなので、全般的な記述からはずれて、重点的な記述になるかもしれない。なおこの分野については既に著者による総説¹⁾もあるので、それとの重複はなるべく避ける方向でペンを進めてゆく。また、金属セッケンについては最近ゆき届いた解説²⁾があるので参考にされたい。

2 非水系の特徴

界面活性剤の非水溶液中でのミセル形成にはいる前に、二、三の特徴について触れておく。第一は溶媒の多様性である。溶媒の種類によるミセル形成、可溶化の変化については後で述べるが、非水溶液の性質を一概に論じること自体が無理である。同じ無極性溶媒といっても、ベンゼンのような π 電子という active な要素をもつ溶媒と、ヘキサンのような脂肪族系の溶媒とでは活性剤に対する挙動が非常に違ってくる。しかしこの溶媒の多様性を何かのパラメーターで整理したいという欲求にかられるのは研究者として当然であろう。

第二は油溶性界面活性剤の分類の問題である。イオン性活性剤、非イオン性活性剤という分類は、イオン解離がほとんど問題にならない無極性溶媒（以下油と称する）中で意味があるだろうか？ 確かにある！ 無極性溶媒中で形成されるミセルは水中のミセルに対して分子の配向が逆である。ミセルの形成にあずかる因子は、非イオン活性剤では、エチレンオキシド基と末端の水酸基

などの間に働く水素結合であり³⁾、イオン性活性剤ではイオン間の静電力であろう。こうした見地から、活性剤の親水部がどんな構造であるかということが非水溶液のミセル形成にとって決定的な因子であるという意味で、イオン性、非イオン性という分類は確かに有用である。

第三に疎水部（炭化水素部）の構造の影響である。水中では炭素数あるいは炭化水素基の長さがミセル形成に決定的にきいてくるが、油中では長さはそれほどはきかない。溶媒との相互作用に大きな差を生じないからである。しかし、油中でのミセル形成を阻害する因子と考えられる一つの溶媒との相互作用には長さそのものはあまりきかなくとも、もう一つの因子の立体障害効果は、炭化水素基の bulkiness によっておおいに違ってくると思われる。疎水基の枝分かれが重要視されるゆえんである。

第四に、炭化水素系界面活性剤は、炭化水素系、また塩素置換化合物系溶媒に溶けても、その表面張力にはわずかしかな影響を及ぼさない。すなわち、いわゆる“表面活性剤”ではない。しかしフッ素置換した活性剤はこれら溶媒に溶けて相当表面活性を示すものがある。前者は表面活性を示さなくても、油-水界面に対しては著しく界面活性である。この点については以前^{1b)}に触れたので指摘のみにとどめる。

3 ミセル形成

油中のミセル形成は、いま述べてきたように、親水部（疎油基）による会合力と、親油部（主として炭化水素基）の溶解力（ミセル形成の阻害力）とのバランスによると考えられる。ミセル生長の阻害力としては炭化水素基の立体障害も関与する。したがって、ミセル形成に親水部の差異がどうきくか、炭化水素基の異同がどう影響するかという見地から調べてみる。

3・1 非イオン性活性剤とイオン性活性剤との比較

非イオン性活性剤としてポリオキシエチレンノニルフ

*3) Debye らはモノグリセリドのミセル生成熱を求め約 5 kcal という値を得、これは水素結合によるとした³⁾。

フェノールエーテルを、イオン性活性剤として Aerosol OT (ジエチルヘキシルスルホコハク酸ナトリウム) をとってミセル形成を比較してみる。前者は無水ベンゼン中では分子分散してほとんどミセルを形成しないのでわずかに二量体と単量体の平衡を示すにすぎない^{4), 5)}。一方、Aerosol OT はベンゼン中で油中には比較的大きなミセル (会合数 18) を形成する⁶⁾。Aerosol OT のミセル形成にあずかる静電力が大きいためであろう。一方、非イオン性活性剤では、会合にあずかる水素結合に対して、ベンゼンの溶解力 (おそらく π 電子の、炭化水素部のみならず親水部に対する相互作用がきいてくる) が comparable になってくると思われる。しかし、ベンゼンからシクロヘキサンに変わると非イオンでもミセル形成がみられるようになる⁵⁾。

イオン性と非イオン性の著しい差は水の効果に関しても現われてくる。シクロヘキサン中では両者ともミセルを形成するが、この溶液に水を可溶化させてミセル量の変化を調べてみると、Aerosol OT では水/活性剤=2.7あるいは 5.5 (モル比) で、無水の場合に比べミセル量はまったく変化しないのに、非イオン系では、エチレンオキシド基数 4, 6, 10 の活性剤で、水の割合が増すにつれて著しくミセル量は増加した⁷⁾。たとえば、エチレンオキシド基数 10 のものはとくに著しく水/活性剤=1.0 で無水の場合の約 10 倍になった。この効果の差はミセル内の構造の差によるもので、非イオン性活性剤のエチレンオキシド基は可溶化水を水素結合で付加したより親水的になってさらに多くの活性剤を結合させてゆくの、イオン性活性剤では強い静電力による結合は水を溶かすことによってとくに影響されることはないと考えられる。

3.2 活性剤の親水部の影響

親水部の構造がミセル形成に影響するしかたを、イオン性、非イオン性それぞれについてさらに立ち入って調べてみる。

3.2.1 ジエチルヘキシルスルホコハク酸塩のミセル形成

上にナトリウム塩について述べたが、ナトリウムの代わりに種々の金属を置換した塩をつくり、蒸気圧降下法で求めた見かけの会合数から単量体の寄与をさし引いたミセルそのものの平均会合数を表-1 にあげる⁸⁾。ミセルの大きさは、金属の価数に支配されるようである。二価は di-soap, 三価は tri-soap^{*)} をつくっているとすると、ミセル当たりの炭化水素基 (スルホン酸基) の数はベンゼン溶液中ではほぼ等しくなっていることは興味がある。

3.2.2 ジメチルジアルキルアンモニウム塩のミセル形成

* Al の元素分析は tri-soap の生成を示した。

表-1 ジエチルヘキシルスルホコハク酸塩のミセル会合数⁸⁾

金 属 部	溶 媒	
	ベンゼン	四塩化炭素
Li	22	143
Na	18	125
K	20	118
Mg	10	29
Ca	10	33
Ba	10	29
Zn	10	35
Ni ²⁺	13	42
Mn ²⁺	11	32
Al	5.7	19

表-2 ジメチルジドデシルアンモニウム塩の会合数, cmc とハロゲンの電気陰性度, ハロゲンイオンのイオン半径⁹⁾

対イオン部	会 合 数			cmc (mM, 40°C)	電 気 陰性度	イオン半径 (Å)
	40°C	50°C	60°C			
Cl*	6.5	6.8	—	1.1	3.0	1.8
Br	5.8	6.0	6.2	1.7	2.8	2.0
I	5.0	5.3	5.6	2.3	2.5	2.2
ClO ₄	4.9	5.4	5.6	—	—	—

* 市販品, Arquard 2C-50 を用いた。

モノアルキルアンモニウム型の陽イオン性活性剤のミセル形成、可溶化についての著者の研究は既に紹介した^{1a)}。最近、著者らは種々のジメチルジアルキルアンモニウム塩 (主としてハロゲン化合物と過塩素酸塩) をつくりそのミセル形成を前項と同様な方法で調べた⁹⁾。一例として、ジメチルジドデシルアンモニウム塩の会合数の温度変化を、対イオン部の元素の電気陰性度、イオン半径とともに表-2 にあげる。全般にミセルは小さく、対イオン部による差は小さいが、塩化物>臭化物>ヨウ化物という傾向がみられ、イオン部の電気陰性度、イオン半径の大小の順になっており、極性部のイオン結合の強さが会合力を支配していることが考えられる。この方法で見かけの cmc が得られるが、この値も会合数の大きいほど小さいという納得のゆく順序になっている。

アルキル基を変えると、会合数は全炭素数によりわずかながら変わる (全炭素数 24 で会合数 7.0, 全炭素数 34 で会合数 5.3—ヨウ化物について、50°C)、会合数は全炭素数により決まり含まれる基の対称、非対称にはよらぬことなどもわかった。

3.2.3 エチレンオキシド基数によるミセル形成の変化

ポリオキシエチレンノニルフェノールエーテル系の活性剤のエチレンオキシド基数が増すほど油に溶けにくくなってゆることが期待されるが、これはミセルの大きさとして反映してくるであろう。著者らは上と同様な方法で種々の溶液中でのミセルの会合数を求めた。その結果

表-3 ポリオキシエチレンノニルフェノールエーテルの会合数のエチレンオキシド基による変化⁵⁾

溶 媒	付加エチレンオキシド基数			
	2	4.5	7.5	10
シクロヘキサン	5.9	7.4	12	26±6
四塩化エチレン	5.2	8.3	11	16.7
n-ヘプタン	8.3	14	不溶	不溶
イソオクタン	6±1	17	不溶	不溶

を表-3に示す⁵⁾。表の結果は期待と定性的に一致している。

3.3 活性剤の親油部の影響

親油部としての炭化水素基の影響はその長さよりも枝分かれ度 (bulkiness) がきくであろうことを前に述べた。前項 3.2 の 3.2.2 では炭素数が 24 から 34 に増加しても会合数はわずかに 20% くらいしか減らないことをみた。しかし、塩化ジメチルジドデシルアンモニウム (Arquard 2C-50 を用いた) は会合数 6.1 (25°C に外そう) である⁸⁾一方、塩化トリドデシルアンモニウムの会合数は 25°C で 1.8 にすぎない⁹⁾。前者は同族体の混合物ではあるが、表-2 のデータから推量して、純品についてもそんなに異なる値になることは考えられない。したがってこの両者の比較は、炭化水素部の bulky なトリドデシル塩がジドデシル塩より立体障害のため会合しにくいことをよく示している。活性剤についてはこのようなデータはまだ少ない。

3.4 溶媒によるミセル形成の差異

非水溶媒を極性溶媒まで含めて、溶媒による界面活性剤の溶解性、ミセル形成を統一的に論じることはいないだろうか？ 大きくはやはりまず溶媒の極性を考えるべきであろう。そうして極性の小さい、イオン性、水素結合力の問題にならない溶媒については溶解性パラメーターがたいへんいい基準になるように思われる。

著者らは Aerosol OT を選び、水、メタノール、エタノール、ベンゼン、シクロヘキサン中の会合数を光散乱法によって求め極性を考慮して会合数の変化を説明した⁹⁾。Elworthy らはレシチンについて、種々の極性の溶媒 (混合溶媒も含む) 中の会合数を調べ、著者らの場合と同様に、誘電率が 33 近辺で会合数の極小が生ずることを報告している¹⁰⁾。Singleterry らは、ジノニルナフタリンスルホン酸塩 (アルカリ塩) の、水を含む 25 種の溶媒中への溶解性を調べ、溶媒を 3 種に大別した。この中の極性の小さい溶媒群中のミセル形成は次式によって表わされることを理論的に示した。

$$n = -\frac{\delta_1}{K} + \frac{\delta_2}{K} + 1 \quad (1)$$

ここで n はミセルの平均会合数、 δ_1 は溶媒の溶解性パラメーター、 δ_2 、 K は定数で、 δ_2 は活性剤の溶解性パラメーターに相当する。式 (1) は上記溶媒群について実験

的に検証された¹¹⁾。この関係は非イオン性活性剤についてもほぼあてはまることがわかった⁵⁾。このような関係からして、界面活性剤の溶解性パラメーターに相当する量が求められることは興味がある。しかし Aerosol OT については、会合数は δ_1 に応じて変化した式 (1) のように直線にはならなかった。

溶解性パラメーターを界面活性剤のミセル形成以外の性質と関連させる興味ある研究も Little によって行なわれた¹²⁾。

溶解性パラメーターは Hildebrand の理論からわかるように、分子間力として分散力が作用している場合に適切であるが、水素結合、静電力ははいてくると当然その威力が減殺されるはずである。そのような働きをする溶媒に対してはほかの因子を入れてゆかねばならぬであろう。最近、種々の溶媒中での高分子の溶解性を調べるのに、溶解性パラメーターのほかに、水素結合数、双極子モーメントを取り入れて成功しているが¹³⁾、こうした考え方が広範な溶媒中での活性剤の溶解性を調べるのに参考になると思う。

4 可 溶 化

界面活性剤の油溶液中に可溶化された水について、今までにその可溶化状態についての知見は、比較的少ない^{14), 15)}。また可溶化限界量の求め方は種々あるが、理論的根拠のある適切な方法が望ましい。著者らは、Brady らによって活性剤の水溶液の可溶化に用いられた方法を簡便な装置を用いて発展させた。

4.1 蒸気圧法¹⁶⁾

可溶化された水の呈する蒸気圧を 図-1 に示すような装置を用いて測定した。V₁ に水を可溶化させた界面活性剤溶液を、V₂ に純溶媒を入れ、水銀をマノメーター M より下の方へ移しておき、初め寒剤で固結させておいて、P より真空ポンプで空気を十分に除去しておいて、水銀をマノメーター部へ移し、液をゆっくり融解し際はこの操作を二、三回繰り返す、V₁、V₂ の示す蒸気圧差を読む。用いた界面活性剤濃度は低く、これによる蒸気圧降下は無視できる。しかし、溶媒中に含まれる微量の水分は蒸気圧としてはきいてくる (一般に無極性溶媒を用いるとき、水の飽和濃度は小さいので) から、この含有水による蒸気圧も補正して可溶化水の呈する蒸気圧が求められる。測定される水蒸気圧が添加 (可溶化) された水の量によってどう変わるかという例を図-2 に示す。水蒸気圧は添加水量とともに徐々に増加し、やがてほぼ一定値に達する。この一定値は各測定温度における純水の蒸気圧に一致する。すなわち、図-2 の矢印で示した点が可溶化の限界点で、可溶化限界量 S₀ は図-2 から正確に (やや精度の悪いときもあるが) 求められる。このようにして求められる可溶化限界量は熱力学的

図-1 可溶化された水の蒸気圧の測定装置

図-2 添加水量による水蒸気圧の変化 (0.1 M-Aerosol TO の *n*-ヘプタン溶液について) 図-3 $\ln p$ の $1/T$ に対するプロット (ジエチルヘキシルスルホコハク酸カリウムのシクロヘキサン溶液について) 直線の数字は比可溶化量を示す

に明確な根拠をもっているわけである。

可溶化限界量 S_0 に対する任意の可溶化量 S の比 S/S_0 は比可溶化量ともいべき量であるが、種々の温度での蒸気圧の測定値を同じ S/S_0 の値で比較する。すなわち、van't Hoff の式の変形式 (2) を用いる。

$$\frac{d \ln p}{dT} = \frac{\Delta H_s}{RT^2} \quad (2)$$

(平衡定数 K の代わりに平衡圧 p をとると、 ΔH_s は可溶化熱となる)。このような関係は ΔH_s 一定とすると

$$\ln p = -\frac{\Delta H_s}{RT} + C \quad (3)$$

実験的に $\ln p$ は $1/T$ と直線関係を示した。一例を図-3 に示す。図-3 から ΔH_s (可溶化熱) が求められる。

4.2 可溶化限界量の活性剤、溶媒による変化

ポリオキシエチレンノニルフェノールエーテルのエチレンオキシド基数を変えたもの (NP-6 はエチレンオキシド基数 6 を示す)、脂肪酸ドデシルアンモニウム、Aerosol OT の各種溶液中に可溶化される水の限界量を蒸

表-4 水の可溶化限界量の活性剤、溶媒、温度依存性と活性剤ミセルの会合数 (活性剤濃度 0.1 M)¹⁷⁾

溶 媒	界面活性剤	可溶化限界量 (ml/100 g 溶液)			会合数 (37°C)
		15°C	25°C	35°C	
ベンゼン	NP-6	0.16	0.16	0.16	(2)
	NP-7	0.17	0.18	0.20	(2)
	Aerosol OT	0.63	0.63	0.63	18
シクロヘキサン	NP-7	0.11	0.11	0.11	(12)
	NP-8	0.21	0.21	0.20	(13)
	Aerosol OT	0.44	0.44	0.47	90
四塩化エチレン	NP-6	0.09	0.09	0.08	(10)
	NP-7	0.01	0.10	0.09	(12)
	NP-8	0.14	0.13	0.13	(14)
	Aerosol OT	0.70	0.83	0.92	400
	酪酸ドデシルアンモニウム	0.27	0.30	0.33	—
	カプリン酸ドデシルアンモニウム	0.24	0.27	0.30	—
<i>n</i> -ヘプタン	Aerosol OT	0.56	0.60	0.63	660
<i>n</i> -ヘキサン	Aerosol OT	0.70	0.72	0.75	—
イソオクタン	Aerosol OT	1.00	1.05	1.09	110

表-5 水の可溶化限界量 (ml/100g 溶液) (ジエチルヘキシルスルホコハク酸塩 0.1 M 溶液による)¹⁸⁾

溶 媒	シクロヘキサン			ベンゼン			ミセル会合数 (スルホコハク酸残基単位)
	15	25	35	15	25	35	
Na 塩	0.44	0.44	0.44*	0.60*	0.60*	0.60*	22*
Ca 塩	0.52**	0.52**	0.52**	0.90	0.90	0.90	20
Al 塩	0.74	0.74	0.74	1.30	1.30	1.30	17

* 表-4 との多少の差異は測定者の違うためでこの程度の誤差は生じ得る。

** 溶解度小さく 0.05 M で測定し 2 倍した値。

図-4 Aerosol OT 溶液への水の可溶化限界量と Aerosol OT ミセルの会合数の溶解性パラメーターによる変化

気圧法で求めた結果を表-4 に示す¹⁷⁾。可溶化限界量の温度変化も示してある。最後の欄に活性剤の会合数を併記した。会合数のカッコで示した値は表-3 からの内そう値である。また表-5 には、ジエチルヘキシルスルホコハク酸塩 (Na, Ca, Al 塩) のシクロヘキサン、ベンゼン溶液中への水の可溶化限界量を示す¹⁸⁾。

表-4 からつぎのことがわかる。同じ溶媒中では、イオン性活性剤の方が非イオン性活性剤より可溶化限界量 S_0 は大きい。また非イオン活性剤同志を比べると、エチレンオキシド基数の多い方が S_0 は大きい。これらのことは親水基の親水性の強さに対応している。また親水性の強さは 3 で述べたように会合数の大きさに対応してくる。温度変化はこの範囲内ではわずかである。イオン性活性剤中の、Aerosol OT と脂肪酸ドデシルアンモニウムとの差は、イオン性の強さの差によるものであろう。Aerosol OT について溶媒依存性を調べるため、 S_0 を溶媒の溶解性パラメーターに対してプロットすると、図-4 のようになる⁷⁾。図-4 には活性剤の会合数もプロットしてある。図-4 からわかるように、 S_0 と会合数はほぼ同様に溶解性パラメーターによって変化している。溶解性パラメーターがある指標となりそうである。

表-5 では事情は多少違っている。ベンゼン溶液についてみると、スルホン酸残基当たりの会合数はほぼ等しいとみてよいのに、 S_0 は Na 塩 < Ca 塩 < Al 塩 とはっきりとした差がある。シクロヘキサン溶液中への S_0 の値の順序も同じである。イオンの原子価の差が著しく、水の可溶化は陰イオン部でなく、陽イオン部に強く水和することによるためと考えられる。

4.3 可溶化熱の活性剤、溶媒による変化

可溶化熱を種々の比可溶化量 S/S_0 に対して求めたも

図-5 Aerosol OT による可溶化熱の比可溶化量による変化

図-6 四塩化エチレン溶液中への可溶化熱の比可溶化量による変化

のを Aerosol OT について、溶媒を変えて図示したのが図-5 である。同じく可溶化熱 ΔH_s の S/S_0 に対するプロットを四塩化エチレン溶媒について、活性剤を変えて表わしたのが図-6 である¹⁷⁾。

図-5 から、Aerosol OT ではどの溶媒の場合でも、可溶化の初期には純水の蒸発熱 (10.8 kcal/mol, 図に矢印で示した値) より大きい ΔH_s を示し、徐々に減少して純水の蒸気圧に近づくことがわかる (溶媒によっては途中小さい極小を生ずることもあるが)。このことは Aerosol OT のように強いイオン性の極性基をもつものは、イオン-双極子結合により水を可溶化するためと思われる。可溶化が進行するにつれてこの力は飽和してゆき、だんだんに水同志の水素結合に移行してゆくのであろう。

しかし非イオン性活性剤や、ドデシルアンモニウム塩の場合は事情は異なってくる。図-6 によると、これら

の活性剤では、可溶化の初期には純水の蒸発熱より小さい ΔH_s を示し、可溶化の進行につれて徐々に 10.8 kcal に近づいてゆく。非イオン性活性剤ミセル中には、エチレンオキシド基の酸素と水との弱い水素結合によって水が可溶化されてゆくため、初期には小さい ΔH_s を示し、この水素結合はやがて水同志のものに取って替わられてゆく。ドデシルアンモニウム塩ミセルによる水の可溶化熱が、非イオン性活性剤の値に近いのは、この場合の可溶化が弱いイオン性と双極子との相互作用のためか、カルボキシル基と水との水素結合によるのかいずれかであると考えられる。

4.4 無機電解質水溶液の可溶化

水溶液の可溶化の研究はほとんどみられなかった。ただ、Weibush らは、初め水を可溶化させた系に固体塩化ナトリウムを可溶化させる実験を行なっている¹⁹⁾。著者らは無機電解質水溶液の可溶化を試みた。この場合の

実線：オキシエチレン基数 7.5 の界面活性剤の場合
点線：オキシエチレン基数 4.5 の界面活性剤の場合

図-7 ポリオキシエチレンノニルフェノールエーテルのシクロヘキサン溶液中への無機酸、塩基水溶液の可溶化限界量と水溶液中の電解質濃度との関係

実線：オキシエチレン基数 7.5 の界面活性剤の場合
点線：オキシエチレン基数 4.5 の界面活性剤の場合

図-8 図-7 と同じ活性剤溶液中への無機塩水溶液の可溶化限界量と水溶液中の塩濃度との関係

図-9 Aerosol OT のシクロヘキサン溶液中への無機電解質水溶液の可溶化 (すべての無機電解質で同じ値を示す)。横軸は水溶液中の電解質濃度 (N)

可溶化限界量の決定は、水溶液を少量ずつ添加してゆき濁りの生成する点をもって限界量とした。

三つの代表的な例を図示する。図-7 は、ポリオキシエチレンノニルフェノールエーテル (エチレンオキシド基数 7.5 と 4.5) のシクロヘキサン溶液への、HCl, HClO₄, NaOH 水溶液の可溶化限界量を、電解質水溶液中の電解質濃度に対してプロットしたものである。図-8 は、同じ活性剤溶液中への AlCl₃, MgCl₂, NaCl, Na₂SO₄ 水溶液の可溶化限界量を、同じく電解質濃度に対してプロットしたものである。図-9 は、Aerosol OT のシクロヘキサン溶液中への電解質水溶液の可溶化の結果である。図-7~9 の挙動はベンゼン溶液でも同様であった。

図-7, 8 と 図-9 との比較より、非イオン性活性剤と Aerosol OT との著しい差がみられる。すなわち、Aerosol OT 溶液には、どんな無機電解質でも、少しでも (0.05 N 以下は測定せず) 溶けると水溶液の可溶化はほとんど行われなくなるのに対し、この種の非イオン性活性剤溶液には、たいていの無機電解質水溶液が多少なりとも可溶化され、その可溶化限界量にはある傾向がみられる。

図-7 より、無機酸水溶液は無機塩基水溶液よりはるか大きい可溶化量を示し、酸の間でもより強酸の方が可溶化量は大きい。この差はエチレンオキシド基数 4.5 の場合にはもっと著しかった。図-8 より、塩化物水溶液の可溶化には、その金属部の価数または水合力によりわずかの差があったが、陰イオンの違う NaCl と Na₂SO₄ とでは大きな差を示した。これらの電解質の種による可溶化の差は、非イオン性活性剤水溶液の曇り点に対する電解質の効果に類似している。水とエチレンオキシド基の相互作用に対する電解質の効果として水溶液系で論じられた考え方を援用して、非水系への可溶化の電解質の

効果を論じることができる²⁰⁾。

5 濃厚非水溶液研究への手がかり

濃厚非水溶液の研究は一般に困難でありほとんど研究されていない。Schulman らがX線の研究を行なったもの²³⁾以外著者は知らない。著者らは4・1で述べた蒸気圧法を用いて濃厚非水溶液の熱力学的性質を調べた²¹⁾。すなわち、液状界面活性剤を溶媒に見たて、有機溶媒を溶質と考え、活性剤に有機溶媒を少しずつ加えてゆき、その溶液で溶質の呈する蒸気圧を測定した。温度を変えて蒸気圧 p を測定すれば次式から、溶質の溶解の部分モルエンタルピー ($\Delta \bar{H}$)、部分モルエントロピー ($\Delta \bar{S}$) が求められる。

$$\Delta \bar{H} = R \left\{ \frac{\partial \ln(p/p_0)}{\partial (1/T)} \right\}_{p, X} \quad (4)$$

$$\Delta \bar{S} = \frac{1}{T} \{ \Delta \bar{H} - RT \ln(p/p_0) \} \quad (5)$$

X は溶質のモル分率、 p_0 は溶質の飽和蒸気圧を示す。ポリオキシエチレンノニルフェノールエーテル (エチレンオキシド基数 6) の場合、種々の有機溶媒の $X=0.10$ における $\Delta \bar{H}$, $\Delta \bar{S}$ を表-6 に示す。表には溶媒の溶解性パラメーターの値 (δ) も示してある。 $\Delta \bar{H}$, $\Delta \bar{S}$ の値はシクロヘキサンの場合を除き、ほぼ δ の値に対応している。

表-6 ポリオキシエチレンノニルフェノールエーテルに対する有機溶媒の溶解の $\Delta \bar{H}$ と $\Delta \bar{S}$ ($X=0.1$) と有機液体の溶解性パラメーター (δ)²¹⁾

	δ (25°C)	$\Delta \bar{H}$ (kcal/mol)	$\Delta \bar{S}$ (e.u.)
イソオクタン	6.85	3.6	14.7
n-ヘキサン	7.30	3.0	13.3
n-ヘプタン	7.45	3.2	13.5
n-オクタン	7.55	2.6	11.0
n-ノナン	7.65	2.5	10.6
シクロヘキサン	8.20	2.9	13.0
ベンゼン	9.15	1.3	9.4

溶液の蒸気圧の Raoult の法則からのズレに着目して、次式で有機溶媒の活動度係数 r を定義した。

$$rX = p/p_0 \quad (6)$$

シクロヘキサンの場合、ポリオキシエチレンノニルフェノールエーテルのエチレンオキシド基数を 0, 2, 4, 6, 8, 10, 15 と変えても r の値はほとんど一定であった。このことは、活性剤と有機溶媒との相互作用が X の小さい領域では、エチレンオキシド基に関係のない炭化水素部で行なわれることを示唆している。また一定の活性剤に対する有機溶媒の r をその溶解性パラメーターに対してプロットすると図-10 のようになり、ほぼ直線関係を示す。この結果も、有機溶媒の低濃度領域 (活性剤の高

図-10 活性剤溶液中における有機溶媒の活動度係数と溶解性パラメーターとの関係

濃度領域) では、溶解の相互作用が炭化水素部で行なわれる分散力によるものではないかと推定される。

6 おわりに

界面活性剤非水溶液の性質として均一系としての性質しか触れなかった。固相が共存するときのヌレ、分散作用、ほかの液相が存在するときの乳化作用など重要な不均一系は除外した。分散作用については著者の関連した総説的なものがある²²⁾。乳化作用についてはこの特集号中の篠田らの論文で触れられると思う。

(昭和 42 年 11 月 30 日受理)

文 献

- 1 a) 北原, 油化学, **9**, 169 (1960); **11**, 613 (1962)
b) 北原, 工化, **68**, 2019 (1965)
- 2) 松浦, 船越, 表面, **5**, 483, 574 (1967)
- 3) P. Debye, H. Coll, *J. Colloid Sci.*, **17**, 220 (1962)
- 4) A.F. Sirianni, J.M.G. Cowie, I.E. Puddington, *Can. J. Chem.*, **40**, 957 (1962)
- 5) 今野, 北原, 工化, **68**, 2058 (1965)
- 6) A. Kitahara, T. Kobayashi, T. Tachibana, *J. Phys. Chem.*, **66**, 363 (1962)
- 7) A. Kitahara, *J. Phys. Chem.*, **69**, 2788 (1965)
- 8) 今野, 北原, 油化学討論会 (昭和 42 年 10 月, 名古屋) 発表
- 9) G. Scibona, S. Basol, P.R. Danesi, F. Orlandin et al., *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **28**, 1441 (1966)
- 10) P.H. Elworthy, P.S. McIntosh, *Kolloid-Z.*, **195**, 27 (1964)
- 11) R.C. Little, C.R. Singleterry, *J. Phys. Chem.*, **68**, 2707 (1964)
- 12) R.C. Little, *J. Colloid and Interface Sci.*, **21**, 273 (1966)
- 13) J.D. Crowley, G.S. Teague, Jr., J.W. Lowe, Jr., *J. Paint Technol.*, **38**, 269 (1966); **39**, 19 (1967)
- 14) M.B. Mathews, E. Hirschhorn, *J. Colloid Sci.*, **8**, 86 (1953)

- 15) W.D. Bascom, C.R. Singletary, *J. Colloid Sci.*, **13**, 569 (1958); S. Kaufman, *ibid.*, **17**, 231 (1962)
- 16) A. Kitahara, T. Ishikawa, S. Tanimori, *J. Colloid and Interface Sci.*, **23**, 243 (1967)
- 17) 石川, 北原, 工化, **71** (1), 96 (1968)
- 18) 渡辺, 今野, 北原, 第 20 回 コロイド化学討論会 (昭和 42 年 8 月, 北海道札幌) 発表
- 19) C.M. Aebi, J.R. Wiebush, *J. Colloid Sci.*, **14**, 161 (1959)
- 20) A. Kitahara, K. Kon-no, *J. Phys. Chem.*, **70**, 3394 (1966)
- 21) A. Kitahara, T. Ishikawa, *J. Colloid and Interface Sci.*, **24**, 189 (1967)
- 22) 北原, 色材, **37**, 10 (1964); **38**, 541 (1965); **39**, 465 (1966)
- 23) J.H. Schulman, R. Matalon, M. Cohen, *Discussions Faraday Soc.*, **11**, 117 (1951)

統 計

最近界面活性剤需要別調査

単位: t

区 分	織 維	紙パルプ	農 林 業	香料医薬	鉱業金属	ゴム・プラスチック	クリーニング	そ の 他	合 計
陰イオン界面活性剤									
昭和 33年	30,614	1,351	687	349	940		4,173		38,115
34	35,707	1,226	679	331	1,054		7,326		46,323
35	39,578	1,186	923	452	1,371		10,868		54,328
36	43,191	1,483	965	1,108	2,147		13,306		62,200
37	41,698	1,431	854	1,112	2,158		19,820		67,073
38	44,598	1,310	849	1,236	2,079	1,984	6,515	7,207	65,778
39	45,144	1,577	1,184	988	2,293	2,998	6,625	11,351	72,160
40	47,328	1,690	1,454	1,161	2,914	2,510	6,633	18,093	81,785
41	50,741	1,230	1,513	1,211	2,892	3,411	8,406	19,670	89,074
陽イオン界面活性剤									
33	1,272	1	4	36	91		258		1,662
34	1,836	10	19	90	70		246		2,271
35	3,026	10	19	206	62		365		3,688
36	3,877	16	10	281	50		450		4,684
37	3,990	12	110	357	78		905		5,452
38	4,302	16	23	378	31	207	83	846	5,886
39	5,253	151	17	576	28	68	41	512	6,646
40	4,837	162	29	692	57	57	98	828	6,760
41	7,058	147	39	807	70	74	72	1,656	9,923
非イオン界面活性剤									
33	7,739	329	919	235	375		709		10,306
34	12,737	921	1,518	319	666		1,215		17,376
35	15,316	1,241	1,554	372	772		1,737		20,992
36	17,113	2,049	1,927	547	880		2,810		25,326
37	20,099	2,071	2,212	727	1,011		4,199		30,319
38	23,295	2,558	3,442	498	988	1,896	1,592	3,758	38,027
39	24,398	2,574	4,121	834	1,027	2,435	2,032	4,267	41,686
40	25,623	3,163	4,058	1,078	1,535	2,564	2,739	4,931	45,691
41	29,397	4,102	5,401	1,381	1,702	2,881	2,830	7,884	55,578

(界面活性剤等統計資料) 野 中 正 夫