ガスクロマトグラフィーによるポリオキシエチレンノニル フェニルエーテルと炭化水素間の相互作用の研究

今野紀二郎・崎山宗昭・北原文雄

東京理科大学工学部工業化学教室 (東京都新宿区神楽坂 1-3)

Study on Interaction between Hydrocarbons and Polyoxyethylene Nonylphenyl Ethers by Gaschromatography

Kijirō KON-NO, Muneaki SAKIYAMA and Ayao KITAHARA

Department of Industrial Chemistry, Science University of Tokyo, (Kagurazaka, Shinjuku-ku, Tokyo)

By using polyoxyethylene nonylphenyl ethers as the stationary phase, the retention volume of some hydrocarbons was measured at varying temperature by gaschromatography. The activity coefficient and the excess thermodynamic functions of hydrocarbons were calculated from the retention values obtained. The results were available to interpret the interaction between hydrocarbons and polyoxyethylene nonylphenyl ethers on thermodynamic basis.

1 緒 言

最近界面活性剤非水溶液系は、放射性元素を含む化合物の溶媒抽出系および疎水性繊維の溶剤染色系としてばかりでなく酵素反応のモデル系として応用されるようになってきた。このような応用系においては、基質と活性剤間の相互作用に関する知見を得ることがもっとも重要であるが、同時に界面活性剤と溶媒間、基質と溶媒間の相互作用についての知見を得ることもまた大切なことと思われる。特に界面活性剤と炭化水素間の相互作用については、界面活性剤の炭化水素液体中への溶解度^{1)~4)}、および界面活性剤油溶液におけるミセル量の溶媒および温度依存性^{5)~9)}に関する研究結果から定性的に調べることができるが、しかしこれらの物性値を測定する際、界面活性剤によっては炭化水素液体中への溶解度が低かったりして研究の対象となる界面活性剤の種類が制限される場合がある。したがって界面活性剤や炭化水素の種類にかかわらず、そしてまた定量的に界面活性剤と溶媒間の相互作用に関する知見を得ることが望まれる。

さきに著者の一人の北原¹⁰⁾は、非イオン界面活性剤であるポリオキシエチレンノニルフェニルエーテルに種々の炭化水素液体を少量ずつ添加しながら、その蒸気圧の温度変化を測定し、得られた炭化水素液体の活動度係数の値から界面活性剤と炭化水素間の相互作用を調べているが、用いた炭化水素液体の種類が限られている。

そこで本研究では、北原らの研究方法¹⁰⁾とは別な方法

によって、さらに詳細に種々の炭化水素液体とポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル間の相互作用を調べることにした。すなわち界面活性剤を固定相液体とし、移動相を炭化水素液体とした場合の気-液ガスクロマトグラフィーによって炭化水素液体の保持容量の温度変化を測定し、得られたデータからそれらの活動度係数および熱力学的過剰量を算出して、これらの値から界面活性剤と炭化水素液体間の相互作用を調べることにした。

2 理 論

気-液ガスクロマトグラフィーでは、固定相液体とキャリアーガス相間で試料気体の溶解、気化の過程がくりかえされているため、気-液平衡の状態にある溶液とみなすことができる。

カラム温度 ($T^{\circ}\text{K}$) における固定相液体 1g あたりの圧力補正した試料の空間補正保持容量を V_g^T とすれば、

$$V_g^T = K V_L \quad (1)$$

ここで K は分配係数であり、 V_L は固定相液体 1g がカラム中で占める体積である。また K は溶液の無限希釈状態における試料気体の活動度係数 (γ^0) とその試料の純粋状態の蒸気圧 (P^0) との間に次の関係がある¹¹⁾。

$$K = \frac{M_s R T}{\gamma^0 P^0} \quad (2)$$

ここで M_s は固定相液体の単位体積あたりの mole 数

であり、 R は気体定数である。

本来ならばキャリアーガス同志、キャリアーガスと試料気体、キャリアーガスと固定相液体間の相互作用を考える場合、移動相は理想状態ではなく P^0 の代わりに fugacity (f^0) を使用すべきであるが、キャリアーガスがヘリウムの場合は上述のそれぞれの相互作用の影響は小さいといわれている¹²⁾ため、本研究での数値計算には P^0 を用いた。

固定相液体の分子量を M とすると式 (1), (2) より 1 mole について

$$V_g T = -\frac{RT}{MP^0 \gamma^0} \quad (3)$$

したがって上式より $V_g T$ を測定することによって γ^0 を得ることができる。

一方活動度の基準を溶液と同温同圧における純成分にとると試料気体の化学ポテンシャル (μ) は、

$$\mu = \mu^0 + RT \ln a = \mu^0 + RT \ln X + RT \ln \gamma^0 \quad (4)$$

となる。 μ^0 は純物質の化学ポテンシャル、 a は活動度、 X は試料気体のモル分率である。したがって $RT \ln \gamma^0$ は理想溶液からのずれを示す過剰化学ポテンシャルであり、すなわち試料気体の過剰部分モル自由エネルギー ($J\bar{G}_e^0$) である。

$$J\bar{G}_e^0 = RT \ln \gamma^0 \quad (5)$$

また無限希釈状態における過剰部分モルエンタルピー ($J\bar{H}_e^0$) は次式から計算できる。

$$\frac{\partial \frac{J\bar{G}_e^0}{T}}{\partial \frac{1}{T}} = R \frac{\partial \ln \gamma^0}{\partial \frac{1}{T}} = J\bar{H}_e^0 \quad (6)$$

一方過剰部分モルエントロピー ($J\bar{S}_e^0$) は次式から算出できる。

$$J\bar{G}_e^0 = J\bar{H}_e^0 - T J\bar{S}_e^0 \quad (7)$$

以上のように気-液ガスクロマトグラフィーによって得られる無限希釈状態における活動度係数および熱力学

的過剰量から試料気体と固定相液体間の相互作用についての知見を得ることができる。

3 実 験

3.1 試 料

固定相液体として用いたポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル (平均オキシエチレン基数; 4,8) (NP=4,8) は、ライオン油脂(株)社から提供されたものであり、その精製は既報の方法¹³⁾にしたがって行った。用いた充てん剤は、水洗し、300°C, 4 hr 熱処理した Chromosorb P (40~60 mesh) にメタノール溶液から界面活性剤を約 20 wt% 担持させ、減圧によってメタノールを留去し調製した。この充てん剤はキャリアーガス中で 60°C, 8 hr 乾燥した。溶質として用いた炭化水素は市販の特級またはスペクトル用試薬である。

3.2 装置と操作条件

使用したガスクロマトグラフは、タングステンフィラメントの熱伝導度型検出器付属の日立 KL-II 型である。カラムは内径 3 mm, 長さ 2 m の U 字型ステンレス管で、カラム入口および出口の圧力は水銀圧力計で測定した。操作条件は次の通りである。測定温度; 60°, 70°, 80°C, 注入口温度; 約 190°C, ブリッジ電流; 85 mA, キャリヤーガス; ヘリウム, キャリヤーガス流量; 約 30 ml/min。

3.3 $V_g T$ の測定法

あらかじめ各炭化水素の保持時間を測定し、完全に分離する 2~4 種類の炭化水素液体を混合し、その混合液体をマイクロシリンジで採取し試料室へ注入した。空気のパークから各炭化水素のパークまでの空間補正保持時間 (R_t) を測定した。キャリアーガス流量はカラム出口でセッケン膜流量計を用いて測定し水の蒸気圧の補正を行った。すなわち補正流量 $F_0 = F(P^0 - P_W/P^0)$ である。ここで F は未補正流量, P^0 はカラム出口圧, P_W

Table-1 Specific corrected retention volumes (ml/g of liquid) at column temperature on polyoxyethylene nonylphenyl ethers.

Compound	NP=4			NP=8		
	60°C	70°C	80°C	60°C	70°C	80°C
Isopentane	18.0	15.0	12.7	11.6	10.0	8.6
<i>n</i> -Pentane	22.7	18.9	15.4	15.3	12.7	10.3
<i>n</i> -Hexane	53.5	43.0	35.3	35.2	28.0	22.9
<i>n</i> -Heptane	128.2	98.0	76.7	80.4	62.0	49.1
2,3-Dimethylbutane	40.7	33.4	27.3	26.5	22.1	18.1
Isohexane	40.6	33.3	27.6	26.3	21.2	18.0
Cyclohexane	118.3	94.3	75.2	81.8	64.1	51.7
Methylcyclohexane	194.2	152.2	118.4	128.9	98.9	79.0
Ethylcyclohexane	499.0	372.3	277.6	321.7	236.5	180.9
Benzene	248.0	191.4	146.6	215.4	161.9	125.2
1-Hexene	59.4	48.6	38.1	41.9	33.0	26.7
Cyclohexene	168.7	132.6	103.9	125.4	95.6	76.1

は水の蒸気圧である。一方カラム中の充てん剤の重量を測定し、カラム中に存在する界面活性剤の重量 (w) を求めた。以上の測定値から次式によりカラム温度 $T(^{\circ}\text{K})$ における V_g^T を計算した。

$$V_g^T = j \times \frac{R_t \cdot F^0}{w} \quad (8)$$

ここで j はカラム中の圧力補正係数である。得られた V_g^T の値を **Table-1** に示した。しかし R_t を測定する場合、測定中にカラム中の界面活性剤の溶出があって R_t の経時変化が起こるものと考えられるが、標準試料としてベンゼンを用い、カラム使用前後における R_t の相対誤差を求めたところ 0.15% 以下であったので測定中における界面活性剤の溶出はほとんどないと考えた。

3.4 γ^0 の計算

活動度係数 γ^0 の値は V_g^T の値より式 (4) を用いて計算した。使用した炭化水素の蒸気圧は Frost-Kalwarf の式を用いて計算した。この式に用いた臨界温度 T_c 、臨界圧 P_c 、沸点 b_p は Physical Properties of Chemical Compounds, I, II から引用した¹⁴⁾。

4 結果と考察

NP=4 に対して得られた各炭化水素の $\log V_g^{343.15}$ の値と NP=8 で得られた $\log V_g^{343.15}$ の値をプロットしたところ、**Fig.-1** に示すように直線関係が得られた。この関係は次のように説明されるものと考えられる。すなわち、式 (3) から次式が得られる。

$$\log V_{g(4)} - \log V_{g(8)} = \log \frac{\gamma_{(8)}^0}{\gamma_{(4)}^0} + \log \frac{M_{(8)}}{M_{(4)}} \quad (9)$$

添字 (4)、(8) はオキシエチレン基数; 4, 8 の界面活性剤の場合を示す。右辺第二項は定数であるから、**Fig.-1** の直線関係が成立するためには右辺第一項が定数でなければならない。すなわち

$$\frac{\gamma_{(8)}^0}{\gamma_{(4)}^0} = \text{一定} \quad (10)$$

Table-2 Activity coefficients on polyoxyethylene nonylphenyl ethers.

Compound	NP=4			NP=8		
	60°C	70°C	80°C	60°C	70°C	80°C
Isopentane	1.43	1.30	1.29	1.52	1.40	1.32
<i>n</i> -Pentane	1.43	1.34	1.30	1.47	1.38	1.34
<i>n</i> -Hexane	1.71	1.59	1.48	1.76	1.69	1.58
<i>n</i> -Heptane	1.95	1.90	1.69	2.15	1.98	1.83
2,3-Dimethylbutane	1.59	1.48	1.40	1.69	1.54	1.46
Isohexane	1.71	1.58	1.49	1.83	1.72	1.56
Cyclohexane	1.13	1.05	0.99	1.13	1.07	1.00
Methylcyclohexane	1.33	1.22	1.16	1.39	1.30	1.20
Ethylcyclohexane	1.42	1.32	1.26	1.53	1.44	1.34
Benzene	0.54	0.51	0.50	0.43	0.42	0.41
1-Hexene	1.30	1.19	1.17	1.27	1.21	1.16
Cyclohexene	0.86	0.80	0.77	0.80	0.78	0.73

Fig.-1 $\log V_g^{343.15}$ Plots of hydrocarbons for NP=4 and 8.

Fig.-1 の直線の傾斜が 1 であることも式 (9) と一致している。

式 (10) と式 (5) から

$$J(J\bar{G}_e^0) = \text{一定} \quad (11)$$

式 (10) または式 (11) は、界面活性剤のオキシエチレン基数が変化しても、炭化水素との相互作用は同じ傾向を示すことを表している。したがって炭化水素との相互作用はある一つの界面活性剤について調べれば、他のオキシエチレン基数の異なる界面活性剤についても同様に論じ得ることになる。

Table-2 にはそれぞれの界面活性剤に対する各炭化水素の活動度係数 (γ^0) の値を示した。また **Table-3** および **4** にはそれぞれの界面活性剤に対する各炭化水素の熱力学的過剰量 ($\Delta \bar{G}_e^0$, $\Delta \bar{H}_e^0$ および $\Delta \bar{S}_e^0$) を示した。これらの **Table** から直鎖飽和炭化水素の γ^0 は 1

Table-3 Excess partial thermodynamic quantities on polyoxyethylene nonylphenyl ether (NP=4).

Compound	$\Delta\bar{G}_e^\circ$ (kcal/mol)			$\Delta\bar{H}_e^\circ$ (kcal/mol)	$\Delta\bar{S}_e^\circ$ (e.u)
	60°C	70°C	80°C	70°C	70°C
Isopentane	0.238	0.181	0.177		
<i>n</i> -Pentane	0.239	0.201	0.186		
<i>n</i> -Hexane	0.355	0.314	0.274	0.183	-0.382
<i>n</i> -Heptane	0.441	0.436	0.370	0.165	-0.790
2,3-Dimethylbutane	0.306	0.265	0.237	0.143	-0.355
Isohexane	0.356	0.311	0.269	0.171	-0.408
Cyclohexane	0.082	0.033	-0.049	0.153	0.350
Methylcyclohexane	0.188	0.136	0.102	0.161	0.073
Ethylcyclohexane	0.234	0.191	0.164	0.137	-0.157
Benzene	-0.412	-0.459	-0.488	0.087	1.084
1-Hexene	0.172	0.120	0.108	0.089	-0.090
Cyclohexene	-0.103	-0.151	-0.184	0.123	0.820

Table-4 Excess partial thermodynamic quantities on polyoxyethylene nonylphenyl ether (NP=8).

Compound	$\Delta\bar{G}_e^\circ$ (kcal/mol)			$\Delta\bar{H}_e^\circ$ (kcal/mol)	$\Delta\bar{S}_e^\circ$ (e.u)
	60°C	70°C	80°C	70°C	70°C
Isopentane	0.282	0.230	0.194		
<i>n</i> -Pentane	0.254	0.219	0.206		
<i>n</i> -Hexane	0.334	0.356	0.319	0.131	-0.655
<i>n</i> -Heptane	0.507	0.467	0.424	0.177	-0.845
2,3-Dimethylbutane	0.347	0.296	0.268	0.167	-0.376
Isohexane	0.399	0.370	0.313	0.175	-0.568
Cyclohexane	0.084	0.045	-0.001	0.143	0.285
Methylcyclohexane	0.216	0.179	0.128	0.167	-0.035
Ethylcyclohexane	0.281	0.250	0.207	0.153	-0.282
Benzene	-0.562	-0.595	-0.634	0.066	1.541
1-Hexene	0.159	0.133	0.101	0.107	-0.076
Cyclohexene	-0.150	-0.179	-0.225	0.107	0.210

Table-5 Molar volume of hydrocarbons at 25°C.

Compound	Molar volume
Isopentane	117.38
<i>n</i> -Pentane	116.10
<i>n</i> -Hexane	131.59
<i>n</i> -Heptane	147.45
2,3-Dimethylbutane	131.15
Isohexane	132.87
Cyclohexane	108.74
Methylcyclohexane	128.33
Ethylcyclohexane	143.14
Benzene	89.40
1-Hexene	125.89
Cyclohexene	101.90

より大, すなわち $\Delta\bar{G}_e^\circ$ の値は, いずれの温度においても正で炭素数の増加とともに増した。この $\Delta\bar{G}_e^\circ$ に対するエントロピー項 $-T\Delta\bar{S}_e^\circ$ の寄与は, いずれの場合も正で炭素数とともに増加したが, $\Delta\bar{H}_e^\circ$ の場合は炭素数にかかわらず同程度の正の寄与をした。このことから

直鎖飽和炭化水素と界面活性剤間に働く分子間力の大きさは同程度であり, 両者間の相互作用の違いは, $\Delta\bar{S}_e^\circ$ 項つまり両者間の相対的な分子の大きさの違いから説明することができるものと考え。すなわち分子容 (Table-5) の小さい *n*-ヘキサンの $\Delta\bar{S}_e^\circ$ 値が分子容の大きい *n*-ヘプタンよりも大きいのは, 分子容の小さい炭化水素ほど界面活性剤溶液中で配置エントロピーの大きい溶液を形成するためであろう。このことはまたシクロヘキサン, メチルシクロヘキサン, エチルシクロヘキサンの間の比較, また同数の炭素数をもつシクロヘキサンと *n*-ヘキサン間の比較からもみられることである。

一方同数の炭素数をもつ *n*-ヘキサン, 1-ヘキセン, シクロヘキサン, シクロヘキセン, ベンゼンについて r° , $\Delta\bar{G}_e^\circ$ の値を比較してみるとベンゼン>シクロヘキセン>シクロヘキサン>1-ヘキセン>*n*-ヘキサンの順に $\Delta\bar{G}_e^\circ$ の低下度が大きくなっている。すなわちこの順に相互作用が大きいといえる。この順列はまた $\Delta\bar{S}_e^\circ$ の大きさの順および分子容の小さい順列と一致することか

ら、これらの炭化水素間における界面活性剤との相互作用の違いには、前述したような分子容の違いが寄与していることがわかる。しかしベンゼン、シクロヘキセン、1-ヘキセンの場合、 $\Delta\bar{H}_e^\circ$ もかなり寄与していることがわかる。ここで $\Delta\bar{H}_e^\circ$ の値がベンゼンがもっとも小さく、続いてシクロヘキセン $\approx$ 1-ヘキセンと分子中の二重結合の数とともに小さくなるのは炭化水素の π 電子と界面活性剤のオキシエチレン基との相互作用が効果的であるためと説明されるだろう。すなわち芳香族および不飽和炭化水素は界面活性剤のオキシエチレン基部に π 電子の作用でかなり溶媒和するものと考えられる。

以上、ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテルと各種炭化水素間の相互作用をそれらの活動度係数、熱力学的過剰量の大きさから論じてきたが、これらの結果から逆に炭化水素液体中への界面活性剤の溶解性を推定できるのではないかと考えられる。そこで篠田ら²⁾によるポリオキシエチレン系非イオン界面活性剤の溶解度の大きさが、シクロヘキサン $>n$ -ヘプタン $>$ ヘキサデカンの順列であること、および著者ら¹⁵⁾による NP=7.5 の会合体の分子量の大きさが、 n -ヘプタン $>$ シクロヘキサン $>$ ベンゼンの順列であることは、本研究で得られた r° または $\Delta\bar{G}_e^\circ$ の大きさの順列から説明できよう。したがって本研究で得られた熱力学的過剰量の大きさから界面活性剤の炭化水素溶媒中への溶解性の順列をある程度予想することが可能であると判明した。

本研究に用いた界面活性剤を提供して頂いたライオン油脂株式会社に厚く感謝いたします。

(昭和 49 年 2 月 13 日受理)

文 献

- 1) R.C. Little, *J. Colloid Interfac. Sci.*, **17**, 857 (1962)
- 2) K. Shinoda, A. Arai, *J. Colloid Sci.*, **20**, 93 (1965)
- 3) 今野, 北原, 日化, **91**, 539 (1970)
- 4) Y. Murcus, A.S. Kertes, "Ion Exchange and Extraction of Metal Complexes", p. 746 (1967), Wiley-Interscience, London
- 5) R.C. Little, C.R. Singlettery, *J. Phys. Chem.*, **68**, 3453 (1963); R.C. Little, *ibid.*, **74**, 1817 (1970)
- 6) J.B. Peri, *J. Colloid Interfac. Sci.*, **29**, 6 (1969)
- 7) P. Debye, H. Coll, *J. Colloid Sci.*, **17**, 220 (1962)
- 8) H. Reerink, *J. Colloid Sci.*, **20**, 217 (1965)
- 9) K. Kon-no, T. Jin-no, A. Kitahara, *J. Colloid Interface Sci.*, 投稿中
- 10) A. Kitahara, T. Ishikawa, *J. Colloid Interface Sci.*, **24**, 189 (1967)
- 11) A.T. James, A.J.P. Martin, *Biochem. J.*, **50**, 679 (1952), S.H. Langer, J.H. Purnell, *J. Phys. Chem.*, **67**, 263 (1963)
- 12) S.H. Langer, H. Purnell, *J. Phys. Chem.*, **67**, 263 (1963)
- 13) A. Kitahara, K. Kon-no, *J. Phys. Chem.*, **70**, 3394 (1966)
- 14) R.R. Dreisbach, "Physical Properties of Chemical Compounds". I, II. (1955), American Chemical Society, Washington
- 15) 今野, 北原, 工化, **68**, 2058 (1965)