含エステル基界面活性剤の研究

臨界ミセル濃度に及ぼす温度の影響

彦 田 毅・目黒 謙次郎

東京理科大学理学部応用化学科 (東京都新宿区神楽坂 1-3)

Studies of Ester-Containing Surfactant

Effect of Temperature on the Critical Micelle Concentration

Takeshi HIKOTA and Kenjiro MEGURO

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

Critical micelle concentration (cmc) of three kinds of sodium sulfoalkyl alkanoates, having linear alkyl chain with total of 14 carbon atoms, has been measured by electrical conductance of each aqueous solution at temperature ranging from 15° to 50°C. Variation of the cmc with the temperature exhibited a minimum for all the surfactants. The positions of minima in the cmc shifted toward lower temperature side with change of position of the ester group away from terminal to the center of hydrocarbon chain of the surfactant.

The percentage deviation of the cmc values, obtained in different temperatures, from the value of the cmc at 30°C was plotted as a function of temperature for these surfactants. In the temperature range below the cmc minimum, the deviation of these surfactants decreased in accordance with the ester group position moved farther away from the terminal sulfonate group. But in the temperature range above the cmc minimum, the difference among the three deviation values became smaller and their magnitude were not in order. This phenomenon suggests that the hydration of the ester group is effected by a change in water structure with temperature and by the position of ester group in the alkyl chain of the surfactant. Also this proposal could be confirmed from the enthalpies and entropies of micelle formation.

1 緒 言

界面活性剤の水中での溶存状態は、界面活性剤の分子構造と溶媒の性格との相互作用が重要な役割を果たしていることはよく知られている。アニオン界面活性剤の一つである、ナトリウムアルキルスルホネートの疎水アルキル鎖中にエステル基をそう入したナトリウムスルホアルキルアルカノエートは、エステル基が水分子と親和性を有するので、その臨界ミセル濃度 (cmc) は同じアルキル鎖のアルキルスルホネートよりも大きくなる¹⁾。しかも増加の様子は、アルキル鎖中に存在するエステル基の位置と密接な関係があることがすでに認められている²⁾。しかしこれらの実験はすべて一定温度条件のもとで測定したもので、界面活性剤がミセルを形成するときに及ぼす温度の影響については言及しなかった。

本報では、これまでの実験のつづきとして、分子量が同じでエステル基の位置だけが異なる 3 種類のスルホア

ルキルアルカノエートを用いて、cmc 値の温度による変化を測定し、得られた値を使ってミセル形成の熱力学的パラメーターを算出してみた。そしてアルキル鎖中のエステル基の位置が、水の構造変化とかかわって、どのような影響を及ぼしているか調べた。

2 実 験

2.1 試 料

実験に用いた界面活性剤は、ナトリウム 2-スルホエチルラウレート (以下 11 C-2 と略す)、ナトリウム 3-スルホプロピルウンデシレート (10 C-3)、ナトリウム 4-スルホブチルカプリレート (9 C-4) の 3 種類である。これらの界面活性剤は前報³⁾ で使用したものと同一物質で、その合成と精製方法は既報¹⁾ に準じて行った。界面活性剤の純度は元素分析の結果、炭素・水素とも理論値に対して ± 0.3 の誤差内で一致した。

試料の調製に使用した水は、イオン交換樹脂を通して

から更にアルカリ過マンガン酸カリウムを加えて蒸留したものである。その比電導度は温度 25°C で $1.5 \times 10^{-6} \Omega^{-1}/\text{cm}^2$ 以下であった。

2.2 測 定

界面活性剤の水溶液の cmc の決定は電気伝導度法によった。用いた電導度 (CM-1 DB) と電導度セル (CG-201 PL) は東亜電波製である。試料溶液の電導度は二重恒温そう中で、温度 15°C から 50°C の範囲で測定した。各測定温度における恒温そう内の温度の変動はいずれも $\pm 0.05^\circ\text{C}$ 以下であった。試料溶液の調製は、まず界面活性剤の高濃度溶液を作り、それを水で順次希釈する方法をとった。調製はすべて 20°C で行った。測定は試料調製後ただちに行った。

3 結果と考察

界面活性剤の cmc 値は各濃度の平方根に対応する当量電導度をプロットしたとき得られる 2 本の直線部分を外そうした交点から求めた。これらの曲線の代表例として、温度 30°C における 3 試料の曲線を Fig-1 に示す。他の温度における曲線の傾向はこれと相似であるので、図示することは省略した。

Fig-1 Equivalent conductance of 11 C-2 (○), 10 C-3 (+) and 9 C-4 (●) at 30°C.

図から 3 種類の試料の当量電導度を比較すると、単量体として分散している場合は $9\text{ C-4} < 10\text{ C-3} < 11\text{ C-2}$ の順で大きくなっているが、cmc 値以上の同一濃度では $9\text{ C-4} > 10\text{ C-3} > 11\text{ C-2}$ と逆転していることが認められた。又界面活性剤の cmc 値は、アルキル鎖中におけるエステル基の位置が分子の末端の親水基から分子の中心に移動するに従って大きくなっている。これらの現象から、界面活性剤がミセルを形成するとき、ミセル表面に引き寄せられる対イオンは 11 C-2 が最も大きく、次が 10 C-3 で、9 C-4 が最も小さいことを示しているも

のと考えられる。そして界面活性剤の分子構造と併せて考えると、エステル基の位置が分子の末端の親水基に最も近い 11 C-2 は、界面活性イオンが比較的密に充てんしたミセルを形成することが可能である。これに対してエステル基が疎水アルキル鎖の中心部に存在する 9 C-4 は、ミセルを形成する場合、水分子をアルキル鎖の中心部付近まで引き入れたり、またエステル基が界面活性剤イオンの集合に対して立体障害となったりするので、11 C-2 に比べて集合状態がゆるやかなミセルが形成されることが考えられる。そして 10 C-3 は両者の中間の集合状態を形成するものと考えられる。

各温度におけるそれぞれの界面活性剤の cmc 値を Table-1 に示し、更に界面活性剤相互の比較を容易にするために、温度 30°C のときの cmc 値を基準として、他の温度における cmc 値の偏差を求めた。得られた結果を Fig-2 に示す。

Table-1 Critical micelle concentration of sodium sulfoalkyl alkanoates.

Temperature (°C)	cmc (m mol/l)		
	9 C-4	10 C-3	11 C-2
15	12.25	9.1	7.0
20	12.15	8.8	6.6
30	12.10	8.7	6.2
40	12.70	9.1	6.5
50	13.70	9.9	7.1

Fig-2 Effect of temperature on the cmc of 11 C-2 (○), 10 C-3 (+) and 9 C-4 (●). Percentage deviations from cmc value at 30°C.

温度に対する各界面活性剤の cmc 値は、一般のイオン性界面活性剤の場合と類似で極小値が見られた^{4),5)}。しかし 3 種類の界面活性剤の極小値の位置は $9\text{ C-4} < 10\text{ C-3} < 11\text{ C-2}$ の順で高温側へずれが見られた。また極小値より低温側での cmc 値の上昇率は、界面活性剤によって大きな差が見られ $9\text{ C-4} < 10\text{ C-3} < 11\text{ C-2}$ の順で大きくなった。これに対して、極小値より高温側

側での上昇率の順位は入れ換わりが見られ、各試料間の差も小さくなった。

温度に対する cmc 値の変化の關係に Clausius-Clapeyron 型の方程式を適用すると、ミセル形成に伴うエンタルピー変化 (ΔH_m) を算出することができる。更にエントロピー変化 (ΔS_m) や自由エネルギー変化 (ΔG_m^0) も以下の式より求められる^{6)~8)}。

Fig.-3 Plot of ΔH_m vs. temperature of 11 C-2 (○), 10 C-3 (+) and 9 C-4 (●).

Fig.-4 Plot of ΔS_m vs. temperature of 11 C-2 (○), 10 C-3 (+) and 9 C-4 (●).

Fig.-5 Plot of ΔG_m^0 vs. temperature of 11 C-2 (○), 10 C-3 (+) and 9 C-4 (●).

$$\Delta H_m = -nRT^2(\partial \ln \text{cmc} / \partial T)_p$$

$$\Delta S_m = \Delta H_m / T$$

$$\Delta G_m^0 = nRT \ln \text{cmc}$$

得られた結果を Fig.-3~5 に示す。なお n の値は 2 を用いた⁷⁾。

Fig.-3, 4 からわかるように、低温度領域では ΔH_m , ΔS_m とも正の値を示したが、温度の増加と共に減少しある温度以上では負に転じた。各試料とも低温度領域ではほぼ直線的に減少を示したが、高温度領域では変化の度合はゆるくなった。 ΔH_m と ΔS_m について各試料間の値を比較すると、低温度領域では $11 \text{ C-2} > 10 \text{ C-3} > 9 \text{ C-4}$ の順で小さく、また各試料間の値の差も大きい。温度の上昇と共にその差は小さくなり、30°C より高温度領域では順位も入れ変わっている。 ΔG_m^0 は温度の上昇に従ってゆるやかに減少を示した。

以上の結果、低温度領域で cmc 値の偏差が界面活性剤の種類によって著しい差を見せたのは、疎水アルキル鎖中に含まれるエステル基の位置の相違が、水分子との相互作用に影響を及ぼしたものと考えられる。すなわち、水分子と親和性にあるエステル基は、水が氷様構造⁹⁾を形成して界面活性剤分子を水から押し出そうとするのを妨げる働きがある。そして水分子相互の水素結合が強まれば強まるほど、エステル基と水分子の結び付きも大きくなり、更にエステル基がより疎水アルキル鎖の中心に位置するほど、エステル基と水分子との相互作用が界面活性剤分子に与える効果はより大きくなる¹⁰⁾。従って界面活性剤のミセル形成もそれだけ妨げられるものと考えられる。それゆえ低温度領域では、温度の上昇に伴って水分子間の結合力が強まり、ミセル形成が促進されるとき、促進される度合は、エステル基の位置が最も分子の末端にある 11 C-2 が最も大きく、最も分子の中心に近い 9 C-4 が最も小さくなる。

この現象はミセル形成に伴うエントロピーやエンタルピーの変化の様子からも明らかである。すなわち低温度領域でエントロピーやエンタルピーの変化が正の値を示すのは、界面活性剤分子が水から離脱してミセルを形成するとき、疎水アルキル鎖を囲んでいる水分子の氷様構造が消滅することによるといわれている^{4), 11), 12)}。この場合 11 C-2 の値が最も大きく、9 C-4 値が最も小さくなったのは、ミセル形成による氷様構造の消滅の度合は 11 C-2 が最も大きく、9 C-4 が最も小さいと考えられる。言い換えると、11 C-2 は水分子との親和度が小さく、ミセルを形成したときの水分子との接触は最も小さくなる。これに対して、9 C-4 は親和度が最も大きく、ミセルを形成したときも水からの離脱作用が最も小さいと考えられる。

他方高温度領域においては、cmc 値の偏差の上に及ぼすアルキル鎖中のエステル基の位置の影響は小さかつ

た。その原因として、熱かく乱による水分子間の水素結合の低下と、界面活性剤分子の熱運動の増大が考えられる。このことは cmc 値の極小値以上の温度領域で、エントロピーとエンタルピーの変化が負の値を示したことからも明らかである¹³⁾。その結果、エステル基と水分子との相互作用も小さくなり、従ってミセル形成に及ぼすエステル基の位置の相違による影響の度合も小さくなるものと考えられる。またこれらの事柄はミセルを形成するのを妨げる要因でもあり、従って温度が上昇すると cmc 値も大きくなる。

(昭和49年4月8日受理)

文 献

- 1) T. Hikota, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **43**, 2236(1970)
- 2) T. Hikota, K. Meguro, *J. Amer. Oil Chem. Soc.*, **47**, 197 (1970)
- 3) 彦田, 目黒, 油化学, **23**, 180 (1974)
- 4) B.D. Flockhart, *J. Colloid Sci.*, **16**, 484 (1961)
- 5) D.C. Robins, I.L. Thomas, *J. Colloid and Interface Sci.*, **26**, 407 (1968)
- 6) E. Matijevic, B.A. Pethica, *Trans. Faraday Soc.*, **54**, 587 (1958)
- 7) K. Shinoda, E. Hutchinson, *J. Phys. Chem.*, **66**, 577 (1962)
- 8) J.M. Corkill, J.F. Goodman, R.H. Ottewill, *Trans. Faraday Soc.*, **57**, 1627 (1961)
- 9) H.S. Frank, M.W. Evans, *J. Chem. Phys.*, **13**, 507 (1945)
- 10) J.R. Livingston, Jr., R. Drogin, *J. Amer. Oil Chem. Soc.*, **42**, 720 (1965)
- 11) E.D. Goddard, C.A.J. Hoeve, G.C. Benson, *J. Phys. Chem.*, **61**, 593 (1957)
- 12) M.J. Schick, *J. Phys. Chem.*, **67**, 1796 (1963)
- 13) E.D. Goddard, G.C. Benson, *Can. J. Chem.*, **35**, 986 (1957)