界面活性剤水溶液への酸素の溶解挙動

高阪 康一・木瀬 秀夫・妹尾 学

東京大学生産技術研究所 (東京都港区六本木 7-22-1)

Dissolution of Oxygen in Surfactant Solutions

Kouichi KOUZAKA, Hideo KISE, and Manabu SENO

Institute of Industrial Science, University of Tokyo
(7-22-1, Roppongi, Minato-ku, Tokyo)

The solubilities of oxygen in aqueous solutions of surface active substances and related compounds were determined by the gas chromatographic method. For quaternary alkyl ammonium bromides and sodium alkanoates having no micelle-forming ability, the solubilities decreased linearly with increasing concentration. On the other hand, for the surface active substances having micelle-forming ability, the solubilities decreased initially and increased after the critical micelle concentration. On the basis of the relationship between the solubility and the carbon number n for the solutions of sodium alkanoates, $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n\text{COONa}$, the contribution of the polar dissociated group to the oxygen solubility was distinguished from that of the methylene group of alkyl chain and the real contribution of the former was estimated. It was also revealed that the existence of ionic group decreased the solubility by the salting-out effect and the introduction of alkyl group increased the solubility by the hydrophobic interaction. This conclusion is supported from the thermodynamic analysis on the oxygen transfer from pure water into aqueous solutions of surfactants.

1 緒 言

界面活性剤溶液への気体の溶解に関して、エタン、プロパンなどの炭化水素気体はミセルに可溶化することにより、界面活性剤の存在によってその溶解度が増加することが報告されている¹⁾。酸素の溶解については、ピレンなどのけい光プローブを用いて界面活性剤溶液中の酸素の溶解状態が論じられているが²⁾、まだ充分な知見はない。

我々はミセル系における酸化還元反応の研究において、溶存酸素の影響が顕著となる場合があることを見いだした。たとえば、アスコルビン酸あるいは L-システインによるメチレンブルーの還元反応において、生成物のロイコメチレンブルーが溶存酸素により再酸化されるが、カチオン界面活性剤の存在によってミセル界面にある基質と酸素との相互作用がかなり妨げられることを示した³⁾。このように、界面活性剤水溶液への酸素の溶解は、その反応媒体としての性質に大きい影響を与えるが、その溶解挙動はなお充分に明らかにされていない。そこで溶解度測定によって界面活性剤水溶液への酸素の溶解挙動を明らかにすることを企てた。

2 実 験

2.1 試 薬

炭素数の異なる一連の長鎖カルボン酸ナトリウムは、市販品をエタノールより再結晶により精製し用いた。市販品のない場合は、対応するカルボン酸をエタノール中で水酸化ナトリウムで中和し調製した。

第四級アンモニウム塩は、トリメチルアミンと対応する炭素数をもつ直鎖アルキルブロミドをエタノール中で混合し、室温で 24 h 反応させた後、エタノールを留去することにより得られた結晶をアセトンより 3 回再結晶により精製した⁴⁾。テトラメチルアンモニウム=ブロミド、テトラエチルアンモニウム=ブロミド、テトラ- n -ブチルアンモニウム=ブロミドは、市販品をベンゼンより再結晶により精製し用いた。

2.2 溶解度測定

酸素の溶解度測定法としては種々の方法が知られており⁵⁾、水溶液の場合、Winkler 法⁶⁾がよく用いられるが、界面活性剤が存在すると沈殿生成などによりかなりの誤差を生じる場合がある。ガスビュレットによる吸収量の直接測定法⁷⁾も、あわ立ちなどのため界面活性剤溶液か

ら酸素を完全に除去することが困難で、適用できない。そこで、本実験では空気存在下の界面活性剤水溶液中の酸素量をガスクロマトグラフにより定量することを企てた。この方法は操作が簡便であり、かつ充分再現性のある結果を与えることが確かめられた。

具体的な操作は次の通りである。所定濃度の界面活性剤溶液を充分脱気した純水を用いて調製し、定温そう中で空気を飽和させた後、ガスクロマトグラフにより酸素量を測定する。ガスクロマトグラフは島津 50A を用い、TCD 検出器を用いた。カラムは 1 m の水吸作用カラムと 2 m のガス分離用カラムとを直結したものを用い、担体としては島津モレキュラーシープ 5 A (30~60 mesh) を用いた。その他の分析条件は次の通りである。キャリアガス He, 流速 40 ml/min, 試料注入部 110°C, カラム 60°C, デテクター 100°C. 試料注入量は 50 μ l で、Pressure-Lok 製 A-2 マイクロシリンジを用いた。なお試料量が全体で 1 ml を越えないように、常に新しいカラムと交換した。

3 結果及び考察

3.1 第四級アンモニウム塩水溶液への酸素溶解度

これまでにテトラメチルアンモニウム塩など対称性アンモニウム塩水溶液へのアルゴンなど不活性気体の溶解度測定は行われているが⁹⁾、界面活性剤として重要な長鎖アルキル基をもつ非対称アンモニウム塩水溶液への気体溶解度の測定はほとんど報告されていない。

Fig.-1 は、ヘキシルトリメチルアンモニウム=ブロミド、オクチルトリメチルアンモニウム=ブロミド水溶液への酸素溶解度を、テトラブチルアンモニウム=ブロミド水溶液に対する結果と対比させて示したものである。図で相対溶解度は純水中への溶解度に対する相対値である。ミセル形成能のないヘキシルトリメチルアンモニウム=ブロミドやテトラブチルアンモニウム=ブロミドでは、濃度の増大とともに溶解度はほぼ直線的に減少して

Fig.-1 The solubility of oxygen in aqueous solutions of tetraalkylammonium bromides at 25°C.

● $(C_4H_9)_4NBr$, ○ $C_6H_{13}N(CH_3)_3Br$,
○ $C_8H_{17}N(CH_3)_3Br$

いくが、ミセル形成能のあるトリメチルオクチルアンモニウム=ブロミドでは初め減少した後、cmc (0.137 M) 以上で再び増大する傾向を示している。

気体の溶解に対しては液体の空孔あるいは自由体積が関係すると考えられ、第四級アンモニウム塩による効果としては、溶媒の構造変化を通しての影響、気体(溶質)との直接的相互作用による影響が重要と考えられる¹⁰⁾。アンモニウム塩の溶解により水中の空孔の割合が減少し¹¹⁾、またアンモニウム塩のまわりの水のクラスターは安定化され、気体溶解のための再配列エネルギーが増大し、これらの効果はともに溶解度を減少させるように働き、ミセル形成能のないアンモニウム塩の添加効果を説明するであろう。

ミセル形成能のあるトリメチルオクチルアンモニウム塩水溶液で、cmc 以上で酸素溶解度が増大するのは、疎水結合によるミセルコアへの可溶化のためと考えられる。このように cmc の前後で酸素の溶解挙動が異なると思われるので、cmc をはさんでの溶解度測定をより広範な界面活性剤溶液について行った。

3.2 脂肪族カルボン酸ナトリウム水溶液への酸素溶解度

通常用いられる界面活性剤の中で最も高い cmc をもつのは脂肪族カルボン酸ナトリウム系のオクタン酸ナトリウムで、浸透圧法により決定された cmc は 0.610 M である。**Fig.-2** に、種々の温度におけるオクタン酸ナトリウム水溶液への単位体積あたりの酸素溶解度を濃度に対してプロットして示した。オクチルトリメチルアンモニウム=ブロミド溶液の場合と同様に、初め減少し、極小値を経て増大する傾向が認められる。

アルキル鎖の効果を調べるために、種々の炭素数をもつアルキル基をもつカルボン酸ナトリウム水溶液への酸素溶解度を測定し、結果を **Table-1** に示した。ここで溶媒構造の変化との対応をとるために、次式により求められる純水に対する同質量あたりの相対溶解度を用い

Fig.-2 Solubility of oxygen in aqueous sodium octanoate solution at different salt concentrations and temperatures.

た。

Table-1 Relative solubilities (S/S_0)' of oxygen in aqueous solutions of $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n\text{COONa}$ at various concentrations at 25.0°C.

Carbon no. n	Relative solubility (S/S_0)'				
	0.2 M	0.4 M	0.6 M	0.8 M	1.0 M
0	0.871	0.798	0.787	0.747	0.716
1	0.897	0.860	0.797	0.765	0.708
2	0.881	0.846	0.834	0.780	0.730
3	0.887	0.846	0.838	0.784	0.735
4	0.900	0.860	0.840	0.793	0.735
6	0.916	0.936	0.983	0.990	—

$$\left(\frac{S}{S_0}\right)' = \frac{1000}{1000d - M_2c} \cdot \left(\frac{S}{S_0}\right) \quad (1)$$

ここで、 d は溶液密度、 M_2 は溶質の分子量、 c はモル濃度、そして (S/S_0) は同体積あたりの純水に対する相対溶解度である。

脂肪族カルボン酸ナトリウム $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n\text{COONa}$ で、 $n=4$ まで相対溶解度は濃度とともに減少するが、 $n=6$ で逆に増大するようになる。また同濃度での相対溶解度は n の増加とともに $n=4$ までほぼ直線的に増大するが、 $n=6$ でこの直線からはずれ、より著しい増大を示す。酸素溶解度を、解離基- COONa による部分 f_h と、アルキル鎖のメチレン基- CH_2 -による部分 f_c とに分けて考えると、全体の溶解度は、

$$F_s = f_h + nf_c \quad (2)$$

で与えられ、Table-1 に示した結果から、相対溶解度で表した場合、 $f_h < 1$ (0.2 M で 0.88, 0.4 M で 0.82), $f_c = 0.01$ となる。 f_c はミセル形成によりさらに大きな値をもつようになる。

$f_h < 1$ であることから、短いアルキル基をもつカルボン酸溶液での溶解度の減少は、極性基- COONa に起因していることが示される。この効果は電解質による塩析効果と考えられ、イオンのまわりの静電的相互作用による水和に起因する。この効果はミセル形成後もそのまま残り、ミセル界面近傍での酸素濃度が減少し、嫌気性条件になっていると考えられ、ミセル系の反応場としての性質を理解するために重要である³⁾。

一方、アルキル鎖の炭素数が大きくなるとともに、 nf_c 項の寄与が大きくなり、酸素はアルキル鎖といわゆる疎水結合的な相互作用をもつことを示している。ミセル形成により、(2) で与えられる F_s と n との直線のこう配が大きくなり、これは f_c の増加を示し、酸素はミセルコアをつくる炭化水素鎖部分に選択的に取り込まれることになる。この結果、ミセル界面では酸素濃度が減少するにもかかわらず、系全体では酸素溶解度は増大し、系内で酸素は不均質に分布することになる。

3.3 熱力学的考察

ここで cmc 以下でのオクタン酸ナトリウム水溶液への酸素溶解度の減少を熱力学的に考察する。気相及び液相での酸素の化学ポテンシャル μ_s^g , μ_s^l は、

$$\left. \begin{aligned} \mu_s^g &= \mu_s^{0g} + RT \ln c_s^g \\ \mu_s^l &= \mu_s^{0l} + RT \ln c_s^l \end{aligned} \right\} \quad (3)$$

で与えられ、ここで μ_s^{0g} , μ_s^{0l} はそれぞれ気相及び液相における標準化学ポテンシャル、 c_s^g , c_s^l は各相での酸素濃度である。平衡状態で、

$$\mu_s^l = \mu_s^g \quad (4)$$

であるから、気相より液相への酸素の移行の標準自由エネルギー変化は、

$$\Delta \mu_{g \rightarrow l}^0 = \mu_s^{0l} - \mu_s^{0g} = -RT \ln (c_s^l / c_s^g)_{\text{eq}} \quad (5)$$

で与えられる。同様に、溶媒系 1 より 2 への移行の標準自由エネルギー変化 $\Delta \mu_t^0$ は、

$$\Delta \mu_t^0 = \mu_s^{02} - \mu_s^{01} = -RT \ln (c_s^2 / c_s^1) \quad (6)$$

あるいは、

$$\Delta \mu_t^0 = -RT \ln (S/S_0)' \quad (7)$$

で与えられる。ここで $(S/S_0)'$ は純水に対する同質量の水あたりの相対溶解度であり、式 (7) で定義される $\Delta \mu_t^0$ は純水より界面活性剤溶液への酸素の移行に伴う標準自由エネルギー変化を与える。

式 (7) に対応し、移行エントロピー ΔS_t^0 は、

$$\Delta S_t^0 = R \frac{\partial}{\partial T} [T \ln (S/S_0)'] \quad (8)$$

により、また移行エンタルピー Δh_t^0 は、

$$\Delta h_t^0 = \Delta \mu_t^0 + T \Delta S_t^0 \quad (9)$$

により与えられる。

0.5 M テトラブチルアンモニウム=ブロミド水溶液及び 0.2 M オクタン酸ナトリウム水溶液に対して求められたこれらの移行に伴う熱力学関数変化を Table-2 及び Table-3 に与えた。

テトラブチルアンモニウム=ブロミド水溶液の場合、相対溶解度がより大なることに対応して $\Delta \mu_t^0$ は負であ

Table-2 Thermodynamic quantities for transfer of oxygen from pure water to tetrabutylammonium bromide solution.

Temp. (°C)	$(S/S_0)'$	$\Delta \mu_t^0$ (cal·mol ⁻¹)	ΔS_t^0 (cal·K ⁻¹ ·mol ⁻¹)	Δh_t^0 (cal·mol ⁻¹)
15	1.02	-13.0	0.8	217
25	1.04	-24.3	1.6	452
35	1.09	-52.7	2.8	809

Table-3 Thermodynamic quantities for transfer of oxygen from pure water to sodium octanoate solution.

Temp. (°C)	$(S/S_0)'$	$\Delta \mu_t^0$ (cal·mol ⁻¹)	ΔS_t^0 (cal·K ⁻¹ ·mol ⁻¹)	Δh_t^0 (cal·mol ⁻¹)
15	0.930	41.5	0.55	199
25	0.942	35.3	0.80	273
35	0.968	19.9	1.1	358

り、逆にオクタン酸ナトリウム水溶液の場合、相対溶解度は1以下で、 $\Delta\mu^\circ$ は正となっている。ただし両方の場合とも、移行エントロピー、移行エンタルピーともに正となっており、移行の推進力は秩序性破壊によるエントロピー増大で、いわゆる疎水性相互作用の寄与の大きいことを示している。

水の二状態モデルによれば、溶液系で水分子は次式で表される反応の平衡状態にある。

$$C \rightleftharpoons nP$$

C は n 個の水分子モノマー P より成るクラスターである。モノマー状態及びクラスターをつくる水分子の量をそれぞれ n_p , n_c とすると、全水分子の量は

$$n_w = n_p + n n_c \quad (10)$$

で与えられる。このモデルによると、溶質 s の部分モルエントロピーは次のように変形できる¹³⁾。

$$\begin{aligned} s_s &= \left(\frac{\partial S}{\partial n_s} \right)_{n_w} \\ &= \left(\frac{\partial S}{\partial n_s} \right)_{n_c, n_p} + \left(\frac{\partial S}{\partial n_c} \right)_{n_s, n_p} \left(\frac{\partial n_c}{\partial n_s} \right)_{n_w} \\ &\quad + \left(\frac{\partial S}{\partial n_p} \right)_{n_s, n_c} \left(\frac{\partial n_p}{\partial n_s} \right)_{n_w} \end{aligned} \quad (11)$$

ここで、

$$\left(\frac{\partial S}{\partial n_c} \right)_{n_s, n_p} = s_c, \quad \left(\frac{\partial S}{\partial n_p} \right)_{n_s, n_c} = s_p \quad (12)$$

とおき、式(10)を用いると、

$$s_s = \left(\frac{\partial S}{\partial n_s} \right)_{n_c, n_p} + (s_c - n s_p) \left(\frac{\partial n_c}{\partial n_s} \right)_{n_w} \quad (13)$$

ここでさらに

$$\begin{aligned} s_s^* &= \left(\frac{\partial S}{\partial n_s} \right)_{n_c, n_p} \\ \Delta s_s^r &= (s_c - n s_p) \left(\frac{\partial n_c}{\partial n_s} \right)_{n_w} \end{aligned} \quad (14)$$

とおくと、式(13)は

$$s_s = s_s^* + \Delta s_s^r \quad (15)$$

となる。同様に、溶質 s の部分モルエンタルピーも

$$h_s = h_s^* + \Delta h_s^r \quad (16)$$

の形に書くことができる。

これらの表現を用いると、移行エントロピー、移行エンタルピーはそれぞれ次式のように2つの項に分けて考えることができる。

$$\Delta s_t^0 = \Delta s_t^* + \Delta s_t^r \quad (17)$$

$$\Delta h_t^0 = \Delta h_t^* + \Delta h_t^r \quad (18)$$

そして次の関係がある。

$$\Delta h_t^r = T \Delta s_t^r \quad (19)$$

これらの式で、 Δs_t^* , Δh_t^* は水の状態変化に関する平衡が凍結されているとしたときの移行に伴う変化、 Δs_t^r , Δh_t^r は気体の溶解に伴う水の状態変化のシフトによる緩和項である。これらの項のうちもっとも解釈が容易なのは Δh_t^* で、気体分子が溶媒相の空孔に入ると考え、界面活性剤濃度が比較的小さいとき、純溶媒に対する

h_s^* と界面活性剤溶液に対する h_s^* とはほぼ等しいとみなされるので¹³⁾,

$$\Delta h_t^* = h_s^*(\text{soln}) - h_s^*(\text{solv}) \approx 0 \quad (20)$$

よって、式(18), (19) から

$$\Delta s_t^r = \Delta h_t^0 / T \quad (21)$$

となる。この関係を用いて、現在の系に対して式(17)右辺の2つの項を求めると、Table-4 に示した結果が得られる。

Table-4 Entropy changes for transfer of oxygen from pure water to solutions of tetrabutylammonium bromide and sodium octanoate.

System	Temp. (°C)	Δs_t^* (cal·K ⁻¹ ·mol ⁻¹)	Δs_t^r (cal·K ⁻¹ ·mol ⁻¹)
Tetrabutylammonium bromide 0.5 M	15	0.05	0.75
	25	0.1	1.5
	35	0.2	2.6
Sodium octanoate 0.2 M	15	-0.14	0.69
	25	-0.11	0.91
	35	-0.06	1.16

一般に、純水より界面活性剤水溶液への酸素の移行エントロピーで、水の状態変化のシフトによる寄与が大きく、この項が支配的である。一方、 Δs_t^* の値は、テトラブチルアンモニウムの場合は正、オクタン酸ナトリウムの場合は負となる。通常の無機塩水溶液への不活性気体の溶解に対して Δs_t^* は負であり、これは無機塩の添加による水中の空孔数の減少のためと解釈されている¹³⁾。オクタン酸ナトリウムの場合、この効果が顕著であり、解離部分による酸素溶解度の減少と関係すると考えられる。さらに水の状態変化のシフトを伴う緩和項 Δs_t^r も、テトラブチルアンモニウム=ブロミドに比してオクタン酸ナトリウムの場合小さく、ともに溶解度が相対的に減少することの原因となっている。

(昭和 54 年 3 月 26 日受理)

文 献

- 1) A. Wishnia, *J. Phys. Chem.*, **67**, 2079 (1963)
- 2) W. Margaret, N.J. Turro, *Photochem. Photobiol.*, **22**, 273 (1975)
- 3) M. Seno, K. Kousaka, H. Kise, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **52**, 2970 (1979)
- 4) A.B. Scott, H.V. Tartar, *J. Am. Chem. Soc.*, **65**, 692 (1943)
- 5) R. Battino, H.L. Clever, *Chem. Rev.*, **66**, 395 (1966)
- 6) L.W. Winkler, *Ber.*, **22**, 1964 (1889)
- 7) A. Ben Naim, S. Baer, *Trans. Faraday Soc.*, **59**, 2735 (1963)
- 8) S.J. Valenty, *Anal. Chem.*, **50**, 669 (1978)
- 9) A. Ben Naim, *J. Phys. Chem.*, **71**, 1137 (1967)
- 10) W.Y. Wen, J.H. Hung, *J. Phys. Chem.*, **74**, 170 (1970)
- 11) W.Y. Wen, S. Saito, *J. Phys. Chem.*, **68**, 2639 (1964)
- 12) F.A. Long, W.F. Macdevit, *Chem. Rev.*, **51**, 119 (1952)
- 13) A. Ben-Naim, *J. Phys. Chem.*, **69**, 1922 (1965); **69**, 3241, 3245, 3250 (1965)