非水系における非イオン界面活性剤と極性物質 との相互作用

今野紀二郎・井上 弘・埴原 進・北原文雄

東京理科大学工学部工業化学科（東京都新宿区神楽坂 1-3）

The Interaction between Polar Substances and Nonylphenyl Poly(oxyethylene) Ethers in Toluene

Kijiro KON-NO, Hiroshi INOUE, Susumu HAIBARA, and Ayao KITAHARA

Department of Industrial Chemistry, Science University of Tokyo
(1-3 Kagurazaka, Shinjuku-ku, Tokyo)

A small amount of the single or mixed polar substances was added into the toluene solutions of nonylphenyl poly(oxyethylene) ethers and the concentration of the substance unbound or bound with surfactants was measured at various temperatures by gas chromatography. The binding constants and thermodynamic quantities on the surfactants were calculated from the data obtained. The results were useful in interpreting thermodynamically the interaction between the polar substances and nonylphenyl poly(oxyethylene) ethers.

1 緒 言

逆ミセルと極性物質間の相互作用に関する研究は、従来エンジン油中における分散及びさび止め機構を解明するために行われてきた。しかしながら逆ミセルが触媒作用を示すことが明らかにされて以来、極性物質との相互作用に関する研究は反応基質の逆ミセルへの取り込みのモデル系として NMR 法¹⁾、蒸気圧降下法²⁾、UV 法³⁾、ガスクロマト法⁴⁾ 等によって広く行われるようになった。しかし逆ミセル触媒反応では反応生成物が触媒活性部と相互作用する可能性があるため、反応基質の取り込みのモデル系を選ぶには、単一の極性物質ばかりでなく二成分の極性物質を逆ミセル溶液に添加し、それぞれの極性物質と逆ミセル間の相互作用についても調べる必要がある。

そこで本研究では、Fendler ら⁵⁾ 及び El Seoud⁶⁾ によって報告された Meisenheimer 錯体の分解反応やアセトアルデヒドの水和反応に触媒作用を示すノニルフェニル=ポリオキシエチレン=エーテルを界面活性剤試料として選び、そのトルエン溶液に一成分及び二成分の極性物質を添加し、それらの間の相互作用を調べ、反応基質の取り込みについての知見を得ることとした。

2 実 験

2.1 試 料

非イオン界面活性剤はそれぞれ平均オキシエチレン基数 4, 6, 8, 10 をもつ市販のノニルフェニル=ポリオキシエチレン=エーテル（以下それぞれ NP-4, NP-6, NP-8, NP-10 と略記する）で既報の方法⁷⁾にしたがって精製して用いた。添加物として用いた極性物質には市販特級品のメタノール、エタノール、アセトンを選び、Molecular Sieve 4A で充分脱水して用いた。

2.2 測定方法

一定界面活性剤濃度 ($0.1 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$) のトルエン溶液 100 ml 中にマイクロシリンジで極性物質を添加し、充分マグネチックスターラーでかきまぜたのち、恒温（温度：20, 27.5, 35°C）中に 45 min 以上静置した。その後ガラスフィルターを通して、溶液中にヘリウムガスを通じ、溶液上の平衡蒸気相を 5 ml 採取しガスクロマト工業（株）社製ガスクロマトグラフ KOR 70 で分析した。分析カラムは水洗後酸処理した Chromosorb P (60~80 mesh) に NP-10 を 20% 担持させ、それを直径 3 mm, 長さ 1 m に充てんしたステンレス製カラムである。キャリアーガスはヘリウムで、測定温度は 70°C

で行った。

3 理 論

いま界面活性剤 S と極性物質 P とが 1:1 錯体 SP を生成したと仮定すると、その平衡の結合定数 K は式 (1) で表すことができる。

$$K = \frac{[SP]}{[S][P]} \quad (1)$$

一方それぞれの物質収支は式 (2, 3) で表すことができる。

$$[S]_0 = [S] + [SP] \quad (2)$$

$$[P]_0 = [P] + [SP] \quad (3)$$

ここで $[S]_0$ 、及び $[P]_0$ は界面活性剤及び極性物質の全濃度である。式 (2, 3) を式 (1) に代入し、整理すると式 (4) が得られる。

$$[P] = \frac{[P]_0}{1 + K([S]_0 - [SP])} \quad (4)$$

いま $[S]_0 \gg [SP]$ と仮定すると式 (5) が得られる。

$$[P] = \frac{[P]_0}{1 + K[S]_0} \quad (5)$$

したがって式 (5) により $[P]$ に対する $[P]_0$ をプロットし、得られる直線のこう配から K を得ることができる。得られた K 値を用い、式 (6), (7), (8) からそれぞれ標準自由エネルギー ΔG° 、標準エンタルピー ΔH° 、及び標準エントロピー項 $T\Delta S^\circ$ を算出することができる。

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K \quad (6)$$

$$\frac{d \ln K}{dT} = \frac{\Delta H^\circ}{RT^2} \quad (7)$$

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ \quad (8)$$

4 結果と考察

Fig-1 には一例として純トルエン及び NP-8 のトルエン溶液にそれぞれエタノールを添加した時に得られるエタノールのピークの高さとエタノール濃度の関係を示

Fig-1 Plots of peak height vs. [Ethanol] in toluene solution of NP-8.

した。Fig-1 における $\overline{ab}$ は界面活性剤と結合したエタノール濃度、 $\overline{oa}$ は結合しないで純溶媒中に存在するエタノール濃度を示す。そこで式 (5) にしたがって、溶媒中に存在するエタノール濃度 [Ethanol] (Fig-1 中の $\overline{oa}$ に相当する) に対し添加したエタノールの全濃度 [Ethanol]₀ をプロットすると、Fig-2 に示すようにどの温度においても直線関係が得られた。

Fig-2 Plots of free [Ethanol] vs. total [Ethanol]₀ in toluene solution of NP-8.

同様な結果はそれぞれ一成分及び二成分の極性物質を添加したすべての系においてもみられた。ここで [極性物質] に対し [極性物質]₀ のプロットが直線関係を示したことは、本研究の実験条件である界面活性剤と極性物質との間で 1:1 錯体を生成するという仮定の外に、用いた極性物の濃度が界面活性剤のそれに比べて低いため、 $[S]_0 \gg [SP]$ という仮定をも満たし、式 (5) が成立することを意味する。

Table-1 には、単一成分の極性物質を添加したときの界面活性剤との間の結合定数 K 及び熱力学的諸量を示した。Table-1 からアセトンを除いたメタノール、エタノールの K 値はいずれの温度においても 1 より大、すなわち ΔG° 値は負を示し、その大きさはメタノールの場合、NP-4 から NP-8 の間で界面活性剤のオキシエチレン基鎖長とともに増大した。また NP-8 でメタノールとエタノールとを比較してみると、 ΔG° 値はメタノールの方がエタノールよりも低かった。しかしエンタルピー項及びエントロピー項はいずれも負であり、メタノール、エタノールのいずれも $|\Delta H^\circ| > |T\Delta S^\circ|$ であった。このことから界面活性剤とメタノールまたはエタノール

Table-1 Binding constants and thermodynamic quantities on nonylphenyl poly(oxyethylene) ethers.

Surfactant	Additives	Temp.(°C)	K (kg·mol ⁻¹)	$-ΔG^{\circ}$ (kcal·mol ⁻¹)	$-ΔH^{\circ}$ (kcal·mol ⁻¹)	$-TΔS^{\circ}$ (kcal·mol ⁻¹)
NP-10	Methanol	20.0	6.55	1.09	10.1	9.04
		27.5	4.33	0.88		9.26
		35.0	2.80	0.63		9.50
NP-8	Methanol	20.0	6.84	1.12	11.8	10.7
		27.5	4.04	0.83		11.0
		35.0	2.50	0.56		11.3
	Ethanol	20.0	3.29	0.69	3.53	2.84
		27.5	2.81	0.62		2.91
		35.0	2.48	0.55		2.98
	Acetone	20.0	0.97	-0.02	4.32	4.34
		27.5	0.73	-0.19		4.51
		35.0	0.55	-0.36		4.68
NP-6	Methanol	20.0	6.03	1.07	10.2	9.16
		27.5	3.55	0.76		9.48
		35.0	2.36	0.53		9.71
NP-4	Methanol	20.0	3.85	0.79	4.67	3.88
		27.5	3.19	0.69		3.98
		35.0	2.59	0.58		4.09

Table-2 Binding constants and thermodynamic quantities on NP-8.

Surfactant	Additives	Temp. (°C)	K (kg·mol ⁻¹)	$-ΔG^{\circ}$ (kcal·mol ⁻¹)	$-ΔH^{\circ}$ (kcal·mol ⁻¹)	$-TΔS^{\circ}$ (kcal·mol ⁻¹)
NP-8	Ethanol	20.0	3.29	0.69	3.53	2.84
		27.5	2.81	0.62		2.92
		35.0	2.48	0.55		2.98
	Ethanol/ Acetone (1:1)	20.0	4.03	0.81	6.03	5.22
		27.5	3.11	0.66		5.37
		35.0	2.47	0.55		5.48
	Acetone	20.0	0.97	-0.02	4.32	4.34
		27.5	0.73	-0.19		4.51
		35.0	0.55	-0.36		4.68
	Acetone/ Ethanol (1:1)	20.0	—	—	—	—
		27.5	—	—		—
		35.0	—	—		—

との相互作用に対してエントロピー効果よりエンタルピー効果の方が寄与が大きいとみることができる。一方アセトン場合はアルコールの場合と異なり $ΔG^{\circ}$ 値は正であり、したがって界面活性剤との相互作用もアルコールと比べ非常に弱く、 $ΔG^{\circ}$ 値に対する寄与もエントロピー項の方がエンタルピー項よりやや大きかった。

一方、二成分の混合系については、エタノールとアセトン（モル比 1:1）の混合物を純トルエン及び NP-8 のトルエン溶液に添加することによって行った。それぞれの極性物質と界面活性剤との結合定数 K は、単一系の場合と同様に式 (5) から別々に求めた。また熱力学的諸量も同様にその K 値を用い式 (6, 7, 8) から算出した。得られた K 値及び熱力学的諸量を **Table-2** に示した。

Table-2 から混合系におけるエタノールの K 値は単一の場合と同様に 1 より大きく、すなわち $ΔG^{\circ}$ 値は負であるが、その大きさは単一の場合と比較してわずかに大きな傾向を示した。またエンタルピー項及びエントロピー項も単一の場合と同様に負であった。これらのことから、アセトン存在下におけるエタノールと NP-8 間の相互作用は単一の場合よりわずかに増大するが、その効果に対しては単一の場合と同様にエンタルピー項の占める割合がエントロピー項より大であった、しかしアセトンは逆にエタノールの存在下で相互作用は減少し、ほとんど相互作用しなかった。

本研究に用いた界面活性剤を提供して頂いたライオン株式会社に厚く感謝いたします。（昭和55年2月15日受理）

文 献

- 1) O.A. El Seoud, E.J. Fendler, J.H. Fendler, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. I*, **70**, 450 (1974); **70**, 459 (1974)
O.A. El Seoud, J.H. Fendler, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. I*, **452**, 71 (1975); O.A. ElSeoud, F.P. Ribeiro, *J. Org. Chem.*, **41**, 1365 (1976)
 - 2) K. Kon-no, A. Kitahara, *J. Colloid Interface Sci.*, **67**, 497 (1978)
 - 3) W. Hinze, J.H. Fendler, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, **1975**, 238; F. Nome, S.A. Chang, J.H. Fendler, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. I*, **72**, 296 (1976); *J. Colloid Interface Sci.*, **56**, 146 (1976)
 - 4) S. Kaufman, *J. Colloid Interface Sci.*, **17**, 231 (1962); **25**, 401 (1967); *J. Phys. Chem.*, **68**, 2814 (1964); A. Kitahara, K. Kon-no "Micellization, Solubilization, and Microemulsion" ed. K.L. Mittal, Vol. II, Plenum Press, New York (1977), p. 675; A. Kitahara, K. Kon-no, M. Katsuta, *J. Colloid Interface Sci.*, **65**, 365 (1978)
 - 5) J.H. Fendler, E.J. Fendler, S.A. Chang, *J. Am. Chem. Soc.*, **95**, 3273 (1972)
 - 6) O.A. ElSeoud, *J. Chem. Soc. Perkin II*, **1976**, 1497
 - 7) A. Kitahara, K. Kon-no, *J. Phys. Chem.*, **70**, 3394 (1966)
-