この際、湿潤熱は湿潤の瞬間より熱の発生がおこるので、ドデシル硫酸ナトリウム原液の濃度に対して直接プロットした。それに対し、吸着は常に平衡になったものを測定するので、吸着量を平衡濃度に対してプロットしてある。

純水中に湿潤した際のカーボンブラックの湿潤熱およびアルミナ²⁾の湿潤熱は Parfitt²⁾ および Schay³⁾ らの結果とも一致し、妥当なものと思われる。

また、実験における測定値のフレは、表4に示す範囲内であった。

表4 純水中での湿潤熱の測定値の再現性 (25°C)

試料粉体	湿潤熱 (平均値)	標準偏差
カーボンブラック	0.92 cal/g	± 0.05 cal/g (± 5.40)
アルミナ	12.90 cal/g	± 0.22 cal/g (± 1.68)

これらの結果より次のことがわかる。

(1) カーボンブラックにおいても、アルミナにおいても、ドデシル硫酸ナトリウムの濃度に対する湿潤熱の変化を調べると、 C_{min} (8~10 mmol) および C_{max} (20~23 mmol) に相当するところで湿潤熱が極小値を示す。

この C_{min} , C_{max} におけるところで、湿潤現象はしたがって吸着媒に関するだけでなく、吸着質すなわちドデシル硫酸ナトリウムの溶存状態の変化に対応するものと考えられる。

(2) ドデシル硫酸ナトリウムのカーボンブラックおよびアル

- 2) R. E. Day, F. G. Greenwood, G. D. Parfitt, VI th International Congress of Surface Activity, B/V 23(1964).
- 3) G. Schay, L. Gy Nagy, T. Szekrényesy, *Periodica Polytechnica* 4, 97 (1960).

ミナへの吸着をしらべると、その吸着量がやはり C_{min} , C_{max} において急激に増加している。

これまでに、ドデシル硫酸ナトリウムの水溶液中での石墨化カーボンブラック、カーボンブラックの湿潤熱に関しては、Zettlemoyer⁴⁾ や Parfitt²⁾ らが測定を行なっている。このいずれも 20 mmol 程度までの濃度範囲における測定で C_{max} のある濃度領域までは行なっていない。しかも彼らの結果には C_{min} , すなわち通常の CMC 近辺においても湿潤熱における極小現象を観測していない。

Hutchinson, Goddard および White らによる Heat of micellization の直接測定により、ドデシル硫酸ナトリウムなどについては、25~30°C において -1.0~-1.5 kcal/mol のミセル生成にともなう熱含量変化のあることがわかった。

固体表面における活性剤の配向吸着は一見ミセル生成に相当するなどのことを考えれば、なにか CMC で湿潤熱に大きな変化のある方が当然と考えられる。

C_{min} , C_{max} における湿潤熱が極小になる原因の考察はさらに多くの実験より考察すべきものとするが、これによって、新たな CMC の測定, C_{max} の測定およびそれらの意味を考察する一つの手段ができることは事実である。

(昭和40年4月, 日本化学会第18年会演講)

- 4) A. C. Zettlemoyer, *Chem. Rev.* 59, 937(1959); *Official digest* 29, 1238(1957); A. C. Zettlemoyer, C. H. Schneider, J. D. Skewis, *Proceeding of 2nd International Congress of Surface Activity* 2, DA 384 (1957).

種々の油溶性界面活性剤のミセル形成の溶媒依存性

(昭和40年6月30日受理)

今野 紀二郎・北原 文雄*

油溶性界面活性剤の無極性溶媒中での溶存状態については、ミセル形成の立場から研究されているが、まだ実験的検討が必要である。そこで、蒸気圧降下法を用い、種々の活性剤について、種々の無極性溶媒中でのミセル量を求め、一般的な知見を得ようとした。みかけの会合数と濃度との関係が、Langmuir 型となることから会合数 CMC を算出した。活性剤の親水性が増すに従って、すなわち非イオン性活性剤の酸化エチレン基数の増加、イオン性活性剤の金属部のイオン価の減少とともに会合数は増加した。溶媒の効果については、溶媒の溶解パラメーターを用い検討した。その結果、ペルクロルエチレンは異常値を示した。また酸化エチレンを含む非イオン性活性剤は、ベンゼン中でほとんどミセルを形成しない。CMC, 会合数は、光散乱法による値とほぼ一致した。

1 緒 言

油溶性界面活性剤が種々の無極性溶媒中でどんな溶存状態を示すかということは、活性剤の使用に際してまず重要な点である。活性剤の溶存状態は、活性剤、溶媒の種類によってさまざまに水溶液におけるよりも複雑であるが、なんらかの一般性が要求されている。

油溶性活性剤の溶存状態に関する研究は、従来ミセル形成の見

地からいくつか報告されてきた。これらは Singleterry¹⁾, 北原²⁾の総説にまとめられているが、その他最近, Sirianni らは酸化エチレン基を含む非イオン性活性剤のアルコール、ベンゼン中のミセル形成について³⁾, Corkill は光散乱法を用い, Aerosol OT の

- 1) C. R. Singleterry, *J. Am. Oil Chemists' Soc.* 32, 446 (1955).
- 2) 北原, 油化学 9, 169 (1960); 11, 613 (1962).
- 3) a) A. F. Sirianni, B. A. Gingras, *Can. J. Chem.* 39, 331 (1961).
b) A. F. Sirianni, J. M. G. Cowie, I. E. Puddington, *ibid.* 40, 957 (1962).
c) A. F. Sirianni, R. D. Coleman, *ibid.* 42, 682(1964).

* Kijiro KONNO, Ayao KITAHARA 東京理科大学工学部: 東京都新宿区神楽坂。

トルエン溶液において、水が存在するときの時間効果について⁴⁾報告している。

活性剤の溶存状態に及ぼす溶媒の役割については、その誘電率に基づいて論じられてきた^{5,6)}。しかし必ずしもこれだけでは統一的に考えることができない。Little と Singleterry は、ジノニルナフタリンスルホン酸塩の種々の溶媒中の溶存状態をしらべ、ある一群の溶媒（主として無極性溶媒を含む）については、ミセルの会合数は、溶媒の溶解パラメーターと関連づけられることを示した⁷⁾。しかしこの研究も、Elworthy⁵⁾、北原⁶⁾らの研究も一種の活性剤しか用いていないし、Siriani⁹⁾ にも無極性溶媒として、ベンゼンしか用いていないので、活性剤、溶媒の両方をかえた研究が必要である。

本報では、その目的で活性剤、溶媒の両方をかえた場合の溶存状態をミセルの大きさとして求め、一般的な関係を知ろうとした。すなわち、イオン性界面活性剤として、Aerosol OT 系の金属部をいろいろ変えたもの、非イオン性界面活性剤として、ポリオキシエチレンノニルフェノールエーテルの酸化エチレン基数を変えたものを選び、種々の無極性溶媒中での粒子量（ミセル量）を蒸気圧降下法によって求め、得られたデータの処理方法を考案し、活性剤ミセルの平均の会合数と考えられる値を計算し、これらの値について比較検討した。

2 実 験

2.1 試 料

ポリオキシエチレンノニルフェノールエーテルとして、日本サーファクタント（株）製の平均付加酸化エチレン基数 2, 4.5, 7.5, 10 のもの（それぞれ NP-2, NP-4.5, NP-7.5, NP-10 とする）、花王石鹼（株）研究所製酸化エチレン基数 9.7 のもの（NP-9.7 K）、ライオン油脂（株）研究所製酸化エチレン基数 8 のもの（NP-8 L）を向流分配抽出法⁸⁾によって副生ポリエチレングリコール、触媒などを除去精製して用いた。NP-2 は水飽和エチルエーテルに溶解し、エチルエーテル飽和水で抽出した。それ以外の試料は、エチルエーテルの代りに *n*-ブタノールを用いた。抽出後、減圧蒸留で水-エチルエーテル、または *n*-ブタノールを除去し、十分減圧乾燥した。精製後の試料は、ガスクロマト法を用い、水、*n*-ブタノール、エチルエーテルなどをしらべた結果、いずれも検出されなかった。

Aerosol OT 系の試料のうち、Aerosol OT（ジオクチルスルホコハク酸ナトリウム）は、日本サーファクタント（株）製のものをメタノールに溶解し、不溶分をガラスフィルター（5 G）で除去し、減圧で十分メタノールを除いた（AOL-Na とする）。AOL-Na から次の方法でジオクチルスルホコハク酸マグネシウム、同カルシウム、同バリウム、同アルミニウムを調製した。すなわち、AOL-Na のメタノール溶液に、それぞれの金属塩化物

水溶液を沈殿の生成が止むまで少しずつ加えた。生成した沈殿は別困難なため、傾瀉で上澄液を除き、残ったペースト状沈殿をエチルエーテルにとかし、ほぼ等量の水で洗液に塩素イオンが検出されなくなるまでくり返し洗浄を行なった。洗浄後、減圧下で十分エチルエーテル、水などを留去した（それぞれ AOL-Mg, AOL-Ca, AOL-Ba, AOL-Al とする）。

溶媒として用いたベンゼン、シクロヘキサン、ベルクロルエチレンは、市販特級品を常法に従って精製した。*n*-ヘプタン、イソオクタンは、標準燃料用試料から通常の方法で精製した。いずれも脱水には特に注意した。

2.2 測定法

蒸気圧降下法の測定には、Mechrolab 社製蒸気圧オスモメーター 301 A 型を用いた。単位濃度当りの蒸気圧降下によるサーミスターの抵抗値の変化 ($\Delta R/C$) と分子量（一般に粒子量）との関係を示す検量線を作るために、標準試料について、 $\lim_{C \rightarrow 0} (\Delta R/C)$ の値としては、 $\log(\Delta R/C) \sim C$ のグラフが直線になることを利用し、濃度 0 への ($\Delta R/C$) の外挿値をとった。検量曲線として用いた $\log(\Delta R/C)_{C=0} \sim \log(\text{分子量})$ の関係は直線を示した。標準試料には、トリステアリン、トリラウリン、ステアリン酸エチル、 α -クロロナフタリン、テトライソブチレンを用いた。ただし、*n*-ヘプタン、イソオクタン、ベルクロルエチレンではトリステアリンを、ベンゼン、シクロヘキサンでは後の二者を省いた。

全実験を通じて蒸気圧降下による熱的平衡に達する時間は、5～15 分であった。各試料溶液について、平衡に達する時間を確かめて R の値をとった。

非水系では、系の含有する水分の影響が問題になる。しかし、Aerosol OT では、水含量がミセル量に影響しないことが知られている^{4,9)}。NP-系では、ミセル量に対する水分の効果は著しいが、微量の水分はほとんど影響しない⁹⁾。また蒸気圧降下法では、微量の水分は影響しないことが確かめられている^{8b)}。

本実験においては、試料溶液にできるだけ水分を含まぬようにするため、あらかじめ各試料を五酸化リン上で3時間減圧乾燥した。しかし測定中に空気中より溶け込んでくると思われるわずかの水分については特に考慮しなかった。

試料調製温度は室温 $25 \pm 2^\circ\text{C}$ 、測定温度は 37°C である。測定温度におけるモル濃度は、密度変化のため多少変わるが結果には影響しなかった。

3 結果および考察

3.1 会合数の求め方

界面活性剤濃度を少なくとも6個かえて、蒸気圧降下による ΔR の値を求め、検量曲線からそれぞれの濃度におけるみかけの粒子量（ミセル量）を求めた。ここで測定した濃度範囲（1～150 mmol/l）では、濃度（ C ）とみかけの平均会合数^{※1}（ Z ）との関係は、どの場合も同じような傾向を示した。その一例を AOL-Na～シクロヘキサン、NP-2～*n*-ヘプタンについて図1に示した。図1に見られるように、濃度が増すにつれて Z は増加してゆき、ある濃度で飽和に達する傾向を示している。濃度による Z の増加

9) A. Kitahara, *J. phys. Chem.* 69, 2788 (1965).

※1 $Z = \frac{\text{測定したみかけのミセル量}}{\text{活性剤単分子の分子量}}$

4) J. M. Corkill, J. F. Goodman, T. Walker, *Trans. Faraday Soc.* 61, 589 (1965).

5) P. H. Elworthy, D. S. McIntosh, *Kolloid-Z.*, 195, 27 (1964).

6) A. Kitahara, T. Kobayashi, T. Tachibana, *J. phys. Chem.* 66, 363 (1962).

7) R. C. Little, C. R. Singleterry, *J. phys. Chem.* 68, 3453 (1964).

8) 長瀬, 坂口, *工化* 64, 635 (1961).

の原因としては、濃度が増すにつれてミセル形成にあずかる活性剤分子の割合が増すことが考えられる。次に生成したミセルが単分散の場合と多分散の場合と考えられるが、濃度が大きくなるにつれてZが飽和に達する傾向、すなわち平均会合数にある限度があることが考えられる。

そこで、いま図1の関係を a , b を定数とし、

$$Z = \frac{abC}{1+aC} \quad (1)$$

なる Langmuir 型であらわされるかどうかたしかめるため、 $1/Z \sim 1/C$ の関係をプロットした。 C の小さいところでは、実験誤差がきいてくるためもあってずれることがあるが、20 mmol/l 以上ではすべて直線関係を示した。その一例を図2に示す。図2は(1)式が成立することを示すものであるが、これは次のように

$$Z = C \left(\frac{C-C_1}{\lambda_0} + C_1 \right) \quad \text{または} \quad Z = \frac{\lambda_0}{C_1(\lambda_0-1)} C \left\{ 1 + \frac{1}{C_1(\lambda_0-1)} C \right\} \quad (2)$$

なる式が得られる。(2)式は(1)式と同型であるから

$$\lambda_0 = b, \quad \frac{1}{C_1(\lambda_0-1)} = a \quad \text{または} \quad C_1 = \frac{1}{a(b-1)} \quad (3)$$

図1 みかけの平均会合数 (Z) と活性剤濃度 (C) との関係
○: AOL-Na~シクロヘキサン △: NP-2~ n -ヘプタン

図2 $1/Z \sim 1/C$ 曲線

○: NP-10~ベンゼン [□]: AOL-Mg~ベンゼン
▽: AOL-Ca~ベンゼン △: AOL-Ba~ベンゼン

表1(a) 非イオン性活性剤の会合数 (λ_0) と CMC (C_1)

溶媒	誘電率	溶解パラメーター	NP-2	NP-4.5	NP-7.5	NP-10	NP-8L	NP-9.7K
ベンゼン	2.27	9.15	λ_0 1.6	1.6	1.6	1.6	—	—
シクロヘキサン	2.01	8.20	λ_0 5.9	7.4	12	26±6	—	12
			C_1 0.011	0.011	0.0080	0.0069	—	0.0044
n -ヘプタン	1.92	7.45	λ_0 8.3	14	不溶	不溶	—	—
			C_1 0.014	0.014	—	—	—	—
イソオクタン	1.94	6.85	λ_0 6±1	17	不溶	不溶	—	—
			C_1 0.015	0.012	—	—	—	—
ペルクロルエチレン	2.30	9.31	λ_0 5.2	8.3	11	16.7	14.3	—
			C_1 0.016	0.016	0.013	0.0082	0.0089	—

* C_1 の単位は mol/l

** 化学便覧 (日本化学会編) の蒸気圧曲線と密度の値から計算したものの。

表1(b) Aerosol OT 系活性剤の会合数 (λ_0) と CMC (C_1)

溶媒	誘電率	溶解パラメーター	AOL-Na	AOL-Mg	AOL-Ca	AOL-Ba	AOL-Al
ベンゼン	2.27	9.15	λ_0 18	10	10	10	5.3
			C_1 0.0023	0.0033	0.0033	0.0033	0.0035
シクロヘキサン	2.01	8.20	λ_0 90	—	—	—	—
			C_1 0.00067	—	—	—	—
n -ヘプタン	1.92	7.45	λ_0 660	—	—	—	—
			C_1 0.00055	—	—	—	—
イソオクタン	1.94	6.85	λ_0 110	—	—	—	—
			C_1 0.0013	—	—	—	—
ペルクロルエチレン	2.30	9.31	λ_0 400	—	—	—	—
			C_1 0.00059	—	—	—	—

となる。よって、(1)式の b はミセルの平均会合数 λ_0 を、

$\frac{1}{a(b-1)}$ は CMC を示すことになる。また実験結果が(1)式で

表わされることは、(2)式で導入した λ_0 , C_1 が測定濃度範囲で一定であることを示している。このようにして得た λ_0 , C_1 を表1(a), (b) に示した。

3.2 会合数に及ぼす界面活性剤の構造の影響

同一溶媒の NP 系について、会合数 (λ_0) の変化をみると、酸化エチレン基数が増すにつれて増している。NP-8L, NP-9.7K もこの傾向に同調している。 λ_0 と酸化エチレン基数とのプロットは、必ずしも直線関係にはならない。また、Aerosol OT 系については、活性剤による変化はベンゼンの場合しか実測していないが、金属部のイオン価が同じものはほぼ会合数が等しく、イオン価が減るに従って (イオン結合性が増すにつれて) 会合数が増してゆく傾向がみられる。

油性界面活性剤のミセル形成は、活性剤の親水部の親水性が増すにつれて促進されることが考えられるが、非イオン性活性剤の酸化エチレン基数が増すこと、Aerosol OT 系のイオン部のイオン性が増すこと (イオン価数が減ること) は、親水性を増すことになり、それに伴って会合数が増加することはこの考えと一致している。

3.3 ミセル形成に及ぼす溶媒の影響

表1より NP 系は、ベンゼン中で2分子会合体を作る傾向を示すのみで、ほとんどミセルを形成しないことがわかる。これは、Sirianni³⁾ らの結果と一致している。NP 系の会合数を溶媒の溶解パラメーター (δ) に対してプロットしてみると

図3(a) 非イオン性活性剤の会合数 (λ_0) と溶媒の溶解パラメーター (δ)
—●—: NP-4.5 —○—: NP-2

図 3 (b) Aerosol OT の会合数 (λ_0) と溶媒の溶解パラメーター (δ)

図 3 (a) のようになる。NP-2～イソオクタンは、直線上にのらない。この図からして、NP 系活性剤の溶解パラメーターとして 9.2 の値をとることができる。他方、AOL-Na について、会合数と溶解パラメーターとの関係をプロットすると図 3 (b) のようになり直線関係が成立せず、またイソオクタン系は異常値を示す。図 3 (b) から AOL-Na の溶解パラメーターとして、一応 9.2 の値が得られるが、この値はイオン性活性剤としては、小さすぎる値で妥当でない。すなわち、文献 6) のデータとさらにこの著者らが得たジオキサン中の AOL-Na のミセル量 3,800 とを用いて計算した AOL-Na の会合数 (n) と溶媒の δ_1 との関係は、

$$n = -24.5 \delta_1 + 253 \quad (3)$$

となり、

理論式⁷⁾

$$n = -\frac{\delta_1}{K} + \frac{\delta_2}{K} + 1 \quad (4)$$

(δ_1 , δ_2 は溶媒、活性剤の溶解パラメーター、 K は定数) とから $\delta_2 = 10.3$ と得られた。また Little らは、ジノニルナフタリンスルホン酸のアルカリ塩について $\delta_2 = 10.5$ を得ている⁷⁾。

すなわち、NP 系活性剤の $\delta_2 = 9.2$ は許されるであろうが、Aerosol OT の $\delta_2 = 10.3$ ととるべきであろうから、ペルクロールエチレンは Aerosol OT 系に対して、特殊な作用をし、溶解パラメーターだけでは、論じることができないと考えるべきであろう。

3.5 ミセル形成臨界濃度 (CMC)

数個以上の界面活性剤分子がある平均会合数をもつミセルを作るときは、質量作用則よりミセル形成の行なわれる狭い濃度領域の存在が示されている¹⁾。このミセル形成臨界濃度は、式 (2) の C_1 として求めることができ、その値を表 1 に示した。 C_1 の大きさは、いずれも $10^{-2} \sim 10^{-4} \text{ mol/l}$ の範囲で、同一溶媒中の NP 系で比べてみると、会合数の小さいもの程 C_1 は大きいという定性的にもっともな結論が得られている。また AOL-Na について溶媒による変化も同じような傾向を示している。

AOL-Na について、光散乱法より求めた CMC の値⁹⁾ と蒸気圧降下法からの値とを比較すると表 2 のようになり、傾向と大きさの程度は一致している。

表 2 CMC の値の比較 (Aerosol OT について)

溶 媒	光 散 乱 法	蒸気圧降下法
シクロヘキサン	$1.4 \times 10^{-3} \text{ (mol/l)}$	$0.67 \times 10^{-3} \text{ (mol/l)}$
ベンゼン	$2.8 \times 10^{-3} \text{ (")}$	$2.3 \times 10^{-3} \text{ (")}$

3.6 会合数の光散乱法との比較

AOL-Na, NP-9.7 K について、光散乱法によるミセル量からの会合数^{6,9)} と蒸気圧降下法による値とを比較のため表 3 に示した。

表 3 光散乱法、蒸気圧降下法による会合数の比較

活 性 剤	溶 媒	光散乱法 ($29 \pm 2^\circ \text{C}$)	蒸気圧降下法 λ_0 (37°C)
Aerosol OT (AOL-Na)	シクロヘキサン	56	90
	ベンゼン	24	18
NP-97 K	シクロヘキサン	11	12

NP-9.7 K では、試料の精製度のためか、無水物ではシクロヘキサン中でにごりの生成する濃度範囲が観察され、光散乱法では直接求めにくい。そこで含合物からの水分 0 への外挿値として求めた値を記した。測定温度が違うため、直接の比較には問題があるが、蒸気圧降下法による値が光散乱法にほぼ等しいか、またはむしろ大きい場合もあり、ミセルの多分散であるという証拠は得られなかった。

試料を提供して頂いた日本サーファクタント(株)、ライオン油脂研究所、蒸気圧オスモメーターの使用の便をはかって下さった早大理工学部篠原研究室、ライオン油脂研究所、計算に加わってくれた東京理科大学沖満信夫、渡辺浩一の両君に感謝します。