

# 炭化水素の界面活性剤水溶液に対する溶解化量測定法について\*

黒岩茂隆\*\*・飯田善彦\*\*・佐藤光一\*\*

Shigetaka KUROIWA, Yoshihiko IIDA and Koichi SATO : The Estimation-methods of Hydrocarbon Solubilized in the Aqueous Solutions by the Surface Active Substances

(1955年12月10日受理)

## I 緒 言

界面活性剤水溶液が水不溶性物質を溶解し得ることは既に周知のことである。又いうまでもなくこの現象はその溶解機構の上から特に“溶解化”と称せられ、一般の溶解現象から区別せられている。界面活性剤のもつこの性質は学術上興味あるばかりでなく、工業上にも非常に有益であるので、これまでいろいろな角度から研究せられて来た。

水不溶性物質が界面活性剤水溶液に溶解化するときの溶解化量測定法としては、一般に被溶解化物質が固体の場合と液体の場合とで相違するが、後者の場合には比較的簡単に正確な濁濁度法によるのが大部分である。この他蒸気圧法等二・三の方法が提案されて来たが、水不溶性物質の添加によつて界面活性剤水溶液の粘度・表面張力及び屈折率等もまた当然変化し、これらからもそれぞれ溶解化量を求め得ると思われる。筆者らはかかる予想の下に水不溶性物質添加量とこれらの性質との間の関係を調べ、これより溶解化量を推測し、これらと従来濁濁度法及び蒸気圧法とを比較検討した。但し被溶解化物質としては炭化水素(無極性化合物)としてのベンゼンを使用している。従つてこれは水溶性物質(液体)が界面活性剤ミセルの炭化水素尾部に溶解化する場合である。

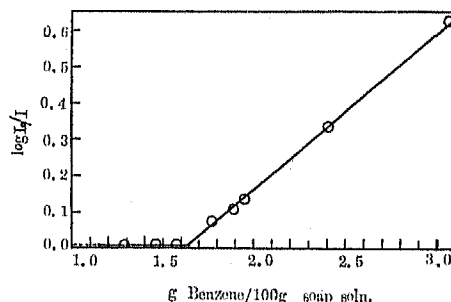
## II 従来溶解化量測定法

次に従来提案されて来た溶解化量測定法について簡単に述べる。

### (1) 濁濁度法<sup>(1)(2)</sup>

一般に界面活性剤水溶液に水不(難)溶性液体(以下簡単に「油」という)を添加していくと始めは溶解する。しかしそれが飽和量以上に達すると、溶液はエマルジョン状態になり急に乳濁するにいたる。従つてこのと

きの油の添加量より溶解化量を知ることが出来る。第1図は Harkins ら<sup>(1)</sup>が行つた実験結果の一例で、6.89%のラウリン酸カリウム水溶液の100gに、種々の割合にベンゼンを添加したときの  $\log I_0/I$  ( $I_0/I$  は光度計により測定)の変化を示したものである。



第1図 Solubility of benzene in 6.89%K-laurate

### (2) 蒸気圧(分圧)法<sup>(3)(4)</sup>

McBain らによれば界面活性剤水溶液に溶解化した油の蒸気圧は、その油の飽和蒸気圧よりも低く、溶解化量が飽和点に達すると(エマルジョン)、系は熱力学的に不安定になり、油の蒸気圧は同一温度に於ける飽和蒸気圧に等しくなる。このことを利用すれば界面活性剤水溶液に油を溶解化していき、その油の示す分圧とその飽和蒸気圧との差が零になつたときの油の添加量より溶解化量を知ることが出来る。

### (3) X-線法<sup>(5)(6)</sup>

Harkins ら及び Hughes らによると、油(無極性化合物の場合)が界面活性剤水溶液に溶解化すると、ミセルはその大きさも厚さも変化し、I-band・M-band は共に油の溶解化量に比例して直線的に増加する。しかしそれが飽和点に達するとそれ以上変化しないので、これより溶解化量を知ることが出来る。但しアルコール類・アミン類の如き極性-無極性化合物が溶解化する場合は、混合ミセルをつくるので(この場合を Harkins らは film penetration とよんでいる<sup>(7)</sup>) I-band も M-band も変化しない。従つて長面間隔による X-線法は無極性化合

\* 本報の一部は日本化学会第8年会にて講演

\*\* 信州大学繊維学部 繊維化学教室人造繊維学研究室

物の溶解化の場合に限り有益で、又界面活性剤水溶液の濃度はx-線図の得られるような高濃度でなくてはならないことはいふまでもない。

(4) 密度法<sup>(1)</sup>

Harkins らはエチルベンゼンを溶解化したラウリン酸カリウム水溶液の密度を測定し、これがエチルベンゼン量の増加に対し直線的に減少することを見出した。又更に同氏らは活性剤水溶液の比容積と、エチルベンゼンを溶解化した同溶液の比容積とより、溶解化エチルベンゼンの見かけの比容積を算出し、それが溶解化量の増加と共に増加し、ついにエチルベンゼン自身の比容積に等しくなることを明らかにした。このことより溶解化量を決定的ことが出来るが、同氏らによれば、こうして得た値は濁濁度法により得た値とよく一致する。

〔実験の部〕

III 供試試料

用いた界面活性剤は第一工業製薬株式会社より提供のドデシルベンゼンスルホン酸ソーダ (D・B・S・と略す) 並にポリエチレングリコールオレイルエーテル P・O・Et・と略す) の二種である。但しポリエチレングリコールの平均重合度は約9である。又炭化水素としては市販品を再蒸溜したベンゼンを用いた。

IV 実験方法

(1) 試料液の調製

試料液の調製法は前報<sup>(8)</sup>と同様であるので、ここでは省略する。但し振とう条件は次の通りである。

- 振とう速度 毎分約150回
- 振幅 約8cm
- 振とう時間 数10分間

(2) 透明度の測定

本報では試料液の濁濁度を測定する代りに、透明度を測定し、これが急に低下する点より溶解化量を求めた。透明度の測定には島津製作所製のA・K・A・5 D型光電比色計を用い、蒸溜水の透過率 $I/I_0$ に対する各試料液の透過率 $I/I_0$ の100分率をもつて試料液の透明度とした。従つて、

$$\text{透明度} = I/I_0 \times 100\%$$

である。ここに $I$ 及び $I_0$ はそれぞれ同じ厚さの試料液及び蒸溜水層を透過した光の強さである。但し使用した光の波長は約400 $\mu\text{m}$  (フィルターS40) である。

(3) 粘度測定<sup>(9)(10)(11)</sup>

オストワルド型粘度計を使用。

(4) 屈折率の測定

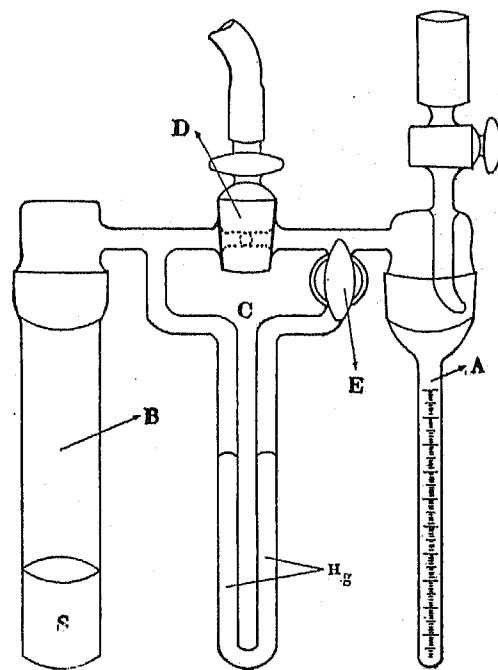
アツベの屈折計を使用し、ナトリウムランプを光源として各試料液の屈折率を測定した。

(5) 表面張力の測定

ダイヌイの表面張力計を使用。

(6) 分圧 (ベンゼンの) 法

第2図は蒸気圧 (分圧) 法によつて溶解化量を求めるために、筆者らが McBain らの装置<sup>(6)</sup>を改良して用いたものである。Aは最小 $1/100$  (cc) 目盛を有する容量1ccの細管で、この中に被溶解化物質たるベンゼンを入れる。又Bは一定量の界面活性剤水溶液Sを入れる円筒状の容器で、A, B両側のベンゼンの蒸気圧差を圧力計Cによつて知る。Dは三方コックで活栓の位置によりA及びBの閉閉、並にA, Bと外気との連絡が自由に行える。



第2図 蒸気圧 (分圧) 法装置

溶解化量の測定操作は次の通りである。先ずA及びBをDを通じて真空ポンプにつなぎ、出来得る限り低圧にする。このとき当然コックEは開けておく。次にDの活栓をうごかして真空ポンプとの連絡をたち、AとBを通じたまま一昼夜以上放置し、平衡状態に達したら (このことはEを閉じたときに、Cの水銀柱に差を生ずるか否

かでわかる), B内の活性剤水溶液Sを攪拌するとベンゼンはSに溶解化する。Sの攪拌は磁気攪拌機によるのが便利である。時々Dの活栓をうごかしてA, Bの連絡をたち, Cの水銀柱に差が生ずるか否かをみる。もしベンゼンの溶解化がその飽和量に達していなければ, A, B間に圧力差を生ずるので, Cの水銀柱に差(B側の方が高く)を生ずる筈である。又もしベンゼンの溶解化が飽和量に達すれば, 上述のことからA, B間には圧力差を生ぜず, Cの水銀柱に高さの差があらわれない筈である。従つてこのときのA内のベンゼンの減量よりその溶解化量を知ることが出来る。こうすればベンゼンの分圧を一々測定せず, 直接溶解化量を求めることが出来る。

(7) 測定温度

実験はすべて室温に於て行われた。

V 実験結果及び考察

一定濃度のD・B・S・水溶液に種々の割合にベンゼンを添加し, 上記の如く調製した試料液の透明度を測定して, ベンゼン添加量との関係をプロットすると第3図○印の如き測定曲線を得る。この透明度が急に低下する点よりベンゼンの溶解化量を知ることが出来るわけであるが, 第1表はかくて求めた種々の濃度のD・B・S・水溶液に対するベンゼンの溶解化量m. mol/lである。

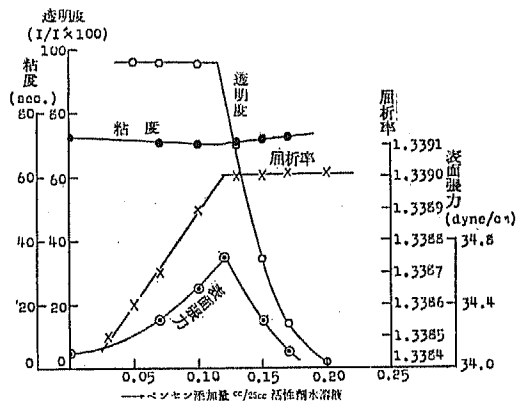
第1表 透明度法によるベンゼン溶解化量

D・B・S・濃度 g/dl	ベンゼン溶解化量 m. mol/l	D・B・S・濃度 g/dl	ベンゼン溶解化量 m. mol/l
0.02	20.9	0.15	28.6
0.03	20.9	0.20	30.4
0.04	20.9	0.30	41.2
0.05	22.3	0.40	47.6
0.06	27.2	0.50	54.4
0.07	28.1	0.60	64.4
0.08	18.6	0.70	74.8
0.10	29.9	0.80	72.5

次に同様にしてベンゼン添加量と試料液の粘度・屈折率及び表面張力との関係を求めたところ, それぞれ第3図●, ×及び○印の如き曲線を得た。図より明らかな如く何れの曲線も明瞭な屈折点を有するので, D・B・S・の各濃度に於けるこれらの曲線の屈折点が示すベンゼン添加量を表にすると第2表を得る。

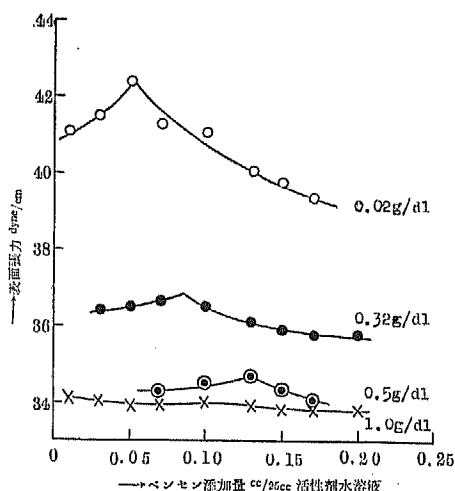
第2表 粘度法・屈折率法・表面張力法

D・B・S・濃度 g/dl	曲線の屈折点が示すベンゼン添加量 m. mol/l		
	粘度	屈折率	表面張力
0.02	—	—	24.0
0.06	—	—	26.3
0.16	—	—	36.3
0.20	—	28.0	—
0.25	—	32.6	—
0.30	—	34.0	39.0
0.32	—	—	—
0.35	—	44.4	—
0.45	—	49.9	—
0.50	55.7	56.2	55.7
0.60	68.0	—	70.2
0.70	78.0	—	69.3
0.80	71.2	—	—

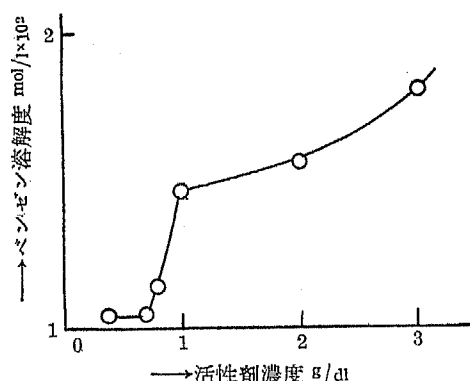


第3図 透明度・粘度・屈折率・表面張力の各法による測定曲線

第3図は1例としてD・B・S・の濃度 0.5g/dl のときのベンゼン添加量と, 試料液の透明度・粘度(流出時間で示した)・屈折率及び表面張力との関係を図示したものである。第1表, 第2表及び第3図より各曲線の屈折点が示すベンゼン添加量が, 透明度法より求めたベンゼン溶解化量とよく一致し, 粘度・屈折率及び表面張力からも溶解化量を求め得ることがわかる。ただ表面張力による場合は, 第4図に示す如く曲線の屈折点のあらわれ方が始めの活性剤の濃度により異り, 濃度が高くなる程その鋭さを失う傾向にある。



第4表 表面張力法 (活性剤の濃度による曲線の変化)



第5図 Solubility of benzene in P. O. Et. aqueous solution (Vapour pressure method)

第5図はP・O・Et・水溶液の濃度と、これに溶解化するベンゼンの溶解化量 mol/l との関係を示したもので、上記分圧法によつて求めたものである。透明度法によつて求めた曲線と全く同様の傾向を得たが、前者に比べ具体的に低い値を得た理由については、目下種々検討中である。なお透明度法によつて得たP・O・Et・水溶液の濃度対ベンゼンの溶解度曲線の解釈については、同一水溶液の  $\eta_{sp}/C \sim C$  曲線と比較して検討した別報<sup>(12)</sup>を参照されたい。

本実験を行うに当り終始御援助を賜つた本学部伊藤武男教授に深甚な謝意を表すると共に、試料を提供して下さつた第一工業製薬株式会社に深謝する次第である。

文 献

- (1) R. S. STEARNS, H. OPPENHEIMER, E. SIMON, W. D. HARKINS: *J. Chem. Phys.* 15 : 496 (1947)
- (2) J. W. MCBAIN, D. H. RICHARDS: *Ind. Eng. Chem.* 38, 642 (1946)
- (3) J. W. MCBAIN, J. J. O'CONNOR: *J. Am. Chem. Soc.* 62, 2855 (1940)
- (4) U. P. STRAUSS, E. G. JACKSON: *J. Polym. Sci.* 6, 649 (1951)
- (5) R. W. MATTOON, R. S. STEARNS, W. D. HARKINS: *J. Chem. Phys.* 16, 644 (1948)
- (6) E. W. HUGHES, W. M. SAWYER, J. R. VINOGRAD: *J. Chem. Phys.* 13, 181 (1945)
- (7) W. D. HARKINS, H. OPPENHEIMER: *J. Chem. Phys.* 16, 1000 (1948)
- (8) 黒岩・北村・生島: 信大織報, 4, 91 (1954)
- (9) W. PHILIPPOFF: *Kolloid-z.* 96, 255 (1941)
- (10) H. B. KLEVEN: *J. Am. Chem. Soc.* 72, 3780 (1950)
- (11) E. G. JACKSON, U. P. STRAUSS: *J. Polym. Sci.* 7, 473 (1951)
- (12) 黒岩, 工化誌投稿中: 非イオン性界面活性剤のミセル形成とベンゼンの溶解化について

Summary

The benzene—as hydrocarbon—solubilized in the aqueous solutions, by dodecylbenzene sodium sulfonate of varying concentrations was estimated from the illustrated relations of the viscosity, refractive index or surface tension to the amount of added benzene, respectively. The results showed good agreement with those obtained by the turbidimetric method. This evidence shows that three methods, given above, are well adapted for the determination of the solubility of benzene in the detergent solutions. The unprecision of the intercept of two lines, however, which can be drawn through the data of surface tension vs. the amount of added benzene, increases with original concentration of the detergent. The solubilities of benzene in the aqueous solutions of polyoxyethylene glycol oleyl ether were also determined by the vapour pressure method. (Laboratory of Synthetic Textile Chemistry, Faculty of Textile and Sericulture, Shinshu University.)