

N-15

Fish-shaped を示す水 + n -アルカン + 非イオン界面活性剤の相互溶解度の測定 Determination of the fish-shaped mutual solubilities of water + n -alkane + nonionic surfactant

○中里有希¹, 松田弘幸², 栗原清文², 栃木勝己³*Yuki Nakazato¹, Hiroyuki Matsuda², Kiyofumi Kurihara², Katsumi Tochigi³

Abstract: The mutual solubilities of ternary mixture water + n -octane + C₄E₁ were determined by a cloud point method with a laser-scattering technique. The C₄E₁ free basis mass fraction of n -octane “ α ” was changed from 0.1 to 0.9. The experimental mutual solubilities formed fish-typed phase diagram when the temperature of phase transitions are plotted vs. the mass fraction of C₄E₁ in the fixed α . The mutual solubilities of binary mixture water + C₆E₂ were also measured.

1. 緒言

界面活性剤は一分子に親水基と疎水基を併せもつ物質であり、種々の物質に対し乳化、可溶化、分散などの作用を示すことから食品、医薬品、化粧品、原油回収プロセス、ナノ粒子など幅広い分野で用いられている^[1,2]。また界面活性剤は、水に溶かした際の親水基の電離の仕方によって、陽イオン界面活性剤、陰イオン界面活性剤、両性界面活性剤、非イオン界面活性剤の4種類に大別され、用途によって使い分けられているが、近年では用途開発が進んだこともあり、非イオン界面活性剤が生産量・需要ともにトップである^[3]。しかし、非イオン界面活性剤は他の界面活性剤と比較して高価であることから、効率的な非イオン界面活性剤の使用が必要であり、特に原油回収プロセスの分野において最適な非イオン界面活性剤の最小の使用量を検討するためには、基礎物性の一つとして相平衡データが必要不可欠である。そのため、従来から、水、 n -アルカン、非イオン界面活性剤を含む混合物の相平衡の測定に関する研究が行われており、水 + n -アルカン + 非イオン界面活性剤系の相互溶解度曲線は Fish-Shaped(魚型)と呼ばれる複雑な挙動を示すことが報告されており^[4-7]、本研究でも水 + n -オクタン + 2-ブトキシエタノール(C₄E₁)系の相互溶解度の測定を行った。

そこで本研究では、水、 n -アルカンおよび非イオン界面活性剤を含む混合物の相互溶解度データの正確な測定およびその蓄積を目的とし、非イオン界面活性剤を C₄E₁ から 2-(2-ヘキシルオキシエトキシ)エタノール(C₆E₂)に変更し、水 + n -オクタン + C₆E₂ 系の相互溶解度を本研究室で開発したレーザ光散乱を用いた白濁法^[8]を用いて測定することを検討するものである。今回は、その構成2成分系の一つである水 + C₆E₂ 系の相互溶解度の測定を行ったので報告する。また、先行研究において測定した水 + n -オクタン + C₄E₁ 系の相互溶解度データについても比較のためその結果を示す。

2. 実験

2.1 測定装置

本研究で用いた測定装置および測定方法は既報^[8]と同様である。平衡セルは最高負荷圧力約 1.0 MPa の耐圧ガラス製である。温度調整には東京理化学器械株式会社製 NCB-1200 型低温恒温槽を用いた。光源には NEC 電子デバイス社製 He-Ne レーザ GLG5090(波長 632.8 nm)を用いた。光センサにはシリコン太陽電池を利用し、散乱光のみを捉えられるようにレーザ光の直進軌道と異なる位置に取り付けられている。

2.2 測定方法

各試料を所定の組成となるようにシリンジで秤量採取して平衡セルに仕込み、レーザ光をセルに照射する。次に気泡が生じない程度に攪拌しながら、平衡セル内の溶液を2液相になるまで上昇させる。その後セル内の温度を降温させ、測定を開始する。溶液の相変化による散乱光強度変化を光センサが感知し、デジタルマルチメーターを通じて電圧の変化として測定する。このときの散乱光の強度と溶液温度との関係をコンピュータで追跡し、白濁点付近のデータを解析して白濁点を決定した。この温度を挟む温度範囲で昇温、降温を繰り返すことによ

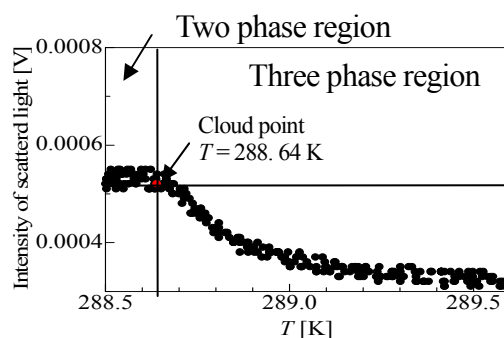


Figure 1. Intensity of scattered light vs. temperature of solution for water (1) + n -octane (2) + C₄E₁ (3) system

1: 日大理工・院 (前)・応化 2: 日大理工・教員・応化 3: 日大名誉教授

り, 0.1 K 以内で白濁点の再現性を確認した. 一例として, Fig. 1 に三成分系水 + n -オクタン + C_4E_1 の 3 液相から 2 液相に変化する白濁点における電圧変化を示す. 図に示すように, 3 成分系の測定も 2 成分系同様に相変化による散乱光強度を, 電圧の変化として捉えることで測定を行った.

3. 測定結果

3.1.3 成分系測定結果

本研究では, 水(1) + n -オクタン(2) + C_4E_1 (3)系の相互溶解度の測定に際して, 水 + n -オクタン系を一つの成分と考え擬似 2 成分系として取り扱った. つまり, 水 + n -オクタン系中の n -オクタンの重量分率 α を 0.1 から 0.9 まで変化させ, 各 α 一定で C_4E_1 の重量分率 w_3 を変化させて相互溶解度を測定した. 各 α における水(1) + n -オクタン(2) + C_4E_1 (3)系の相互溶解度の測定結果を Fig. 2 に示す. 図中の数字は静置により確認した液相の数を示している.

この図では, Fish-Shaped(魚型)と呼ばれる 3 つの液相が共存する挙動を確認した. この魚型は胴体と尻尾に分けられ, その交点は X-point と呼ばれる. 図より魚型の胴体の領域は 3 液相, 尻尾の領域は 1 液相, その他の領域は 2 液相を形成する. 本系の 3 液相領域を挟む 2 液相の相状態は異なり, 3 液相領域より低温では親水性が高く O/W(Oil in Water)マイクロエマルジョン相を, 高温では疎水性が高く W/O(Water in Oil)マイクロエマルジョン相をそれぞれ形成する. ここで, この親水性と疎水性の双方のバランスがとれた条件下では 3 液相領域を形成し, 中相にミドル相が現れる. ここからさらに C_4E_1 を加えると, 3 液相状態の中相に現れたミドル相が拡大し, 最終的に 1 液相となる.

異なる α における X-point の決定結果を Fig. 3 に示す. X-point とは, 最小の C_4E_1 濃度で 1 液相を形成することができる点であり, プロセス設計の際に適した界面活性剤および界面活性剤濃度を選択するための重要な物性となる. X-point の挙動は α の値が増加するとともに Fig. 3 に示す矢印の末端から先端の方向へシフトし, 既応の文献^[5]と同様の挙動を示した.

3.2.2 成分系測定結果

本研究では, 新たな非イオン界面活性剤として C_6E_2 を選択し, 2 成分系水(1) + C_6E_2 (2)の相互溶解度の測定を行った. その結果を Fig. 4 に示す. 図中の●は本研究の実測値, ◎は得られた実測値から内挿法により決定した下部臨界溶解温度(LCST), △および□はそれぞれ Christensen ら^[9]および Lim ら^[10]の文献値を示す.

水(1) + C_6E_2 (2)系では, LCST を持つ下に凸型の挙動を確認した. 同一組成において温度を上昇させていくと, 液相が 1 液相から 2 液相になる. これは温度の上昇に伴い, 水と非イオン界面活性剤の分子間に生じていた水素結合が切れたためである^[7].

参考文献

- [1] P. D. Fleming III et al., *J. Colloid Interface Sci.*, **81**, 319-331 (1981).
- [2] R. P. Frankewich et al., *Anal. Chem.*, **66**, 944-954 (1994).
- [3] 経済産業省: 「化学工業統計年報」, 平成 25 年.
- [4] M. Kahlweit et al., *J. Phys. Chem.*, **94**, 3881-3894 (1990).
- [5] M. Kahlweit et al., *J. Colloid Interface Sci.*, **118**, 436-453 (1987).
- [6] C. Browarzik et al., *Fluid Phase Equilib.*, **296**, 82-87 (2010).
- [7] Andersen et al., *Fluid Phase Equilib.*, **163**, 259-273 (1999).
- [8] K. Ochi et al., *J. Chem. Eng. Data*, **41**, 361-364 (1996).
- [9] S. Christensen et al., *J. Chem. Eng. Data*, **50**, 869-877 (2005).
- [10] H. Lim et al., *J. Col. Int. Sci.*, **161**, 465-470 (1993).

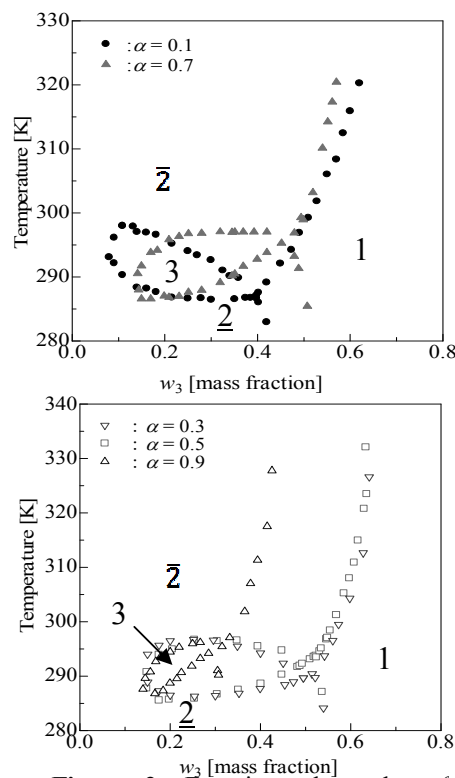


Figure 2. Experimental results of mutual solubilities for water (1) + n -octane (2) + C_4E_1 (3)

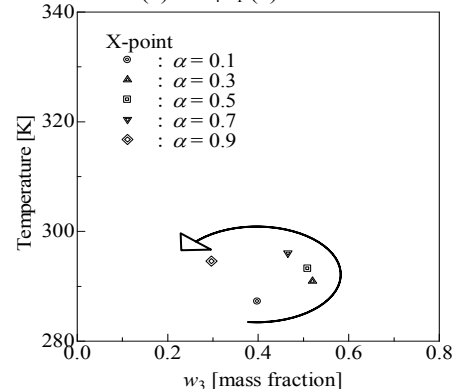


Figure 3. Calculated results of mutual solubilities for water (1) + n -octane (2) + C_4E_1 (3)

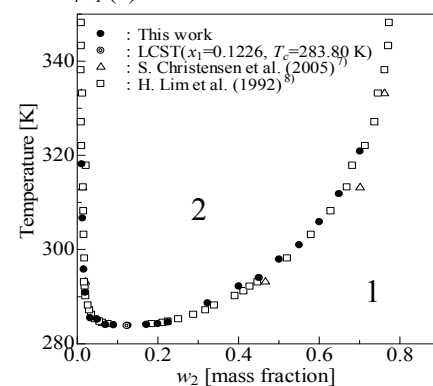


Figure 4. Experimental results of mutual solubilities for water (1) + C_6E_2 (2)