

ブロックコポリ (オキシエチレン-オキシ メチルエチレン) 水溶液のミセル生成

井 上 新 一

Micelle Formation of Aqueous Solutions of Block
Copoly (oxyethylene-oxyethylene)

Shin-ichi INOUE

Abstract

The critical micelle concentrations (cmc) of aqueous solutions of block copoly (oxyethylene-oxyethylene) (PE 10-85) were measured at different temperatures by the surface tension method. The surface tension at the cmc (γ_{cmc}) of PE 10-85 decreased with temperature and varied with ethylene oxide (EO) chain length. The former result is considered to be due to the destructions of hydrogen bonds by thermal energy and the latter due to the variation of the hydrophile-lipophile balance.

The changes of the standard free energy (ΔG_m^0), enthalpy (ΔH_m^0) and entropy (ΔS_m^0) for micelle formation in aqueous solutions of PE 10-85 were determined from the temperature dependence of the cmc by using the phase separation model for the micelle formation. Since the ΔS_m^0 played the important role for the micelle formation of all samples at all temperatures, the hydrophobic bond contributes to the micelle formation. The positive values of ΔH_m^0 obtained suggest that the hydrogen bond between EO chain and water molecules destroyed during the micelle formation.

1. 緒 言

界面活性剤のミセル生成を熱力学的に取り扱うことは多くの知見が得られることより非常に有効である。従来、ミセルの生成については二つのモデル¹⁾、すなわち相分離モデル (phase separation model) と質量作用モデル (mass action model) がある。そして、これらの非イオン界面活性剤への適用により、ミセル生成の際のエンタルピー変化 ΔH_m 、エントロピー変化 ΔS_m 、そして自由エネルギー変化 ΔG_m を決定する方法²⁾が提出されている。相分離モデルにより非イオン界面活性剤水溶液のミセル生成を取り扱ったものとして、次のものが挙げられる。

Herrmann²⁾は光散乱法によりジメチルドデシルアミン酸化物のミセル生成の熱力学的パラメーターを計算した。Crook ら³⁾は *p*, *t*-オクチルフェノキシエトキシエタノールの臨界ミセル濃度 (cmc) の温度依存性を表面張

力法により測定し、相分離モデルを適用して得られた ΔH_m 、 ΔS_m とエチレンオキサイド鎖 (以下、EO 鎖と略記する) の長さおよび温度との相関関係を検討した。一方、Corkill ら⁴⁾は *n*-アルキルヘキサオキシエチレングリコールモノエーテルのミセル生成熱を熱化学的に直接測定し、cmc 測定から求めた ΔG_m 、 ΔS_m と合わせて、それらの変化をミセル生成の際の活性剤分子の周囲の水の変化という点から検討し、そのミセル生成ではエントロピー効果の大きいことを明らかにした。

ところで、非イオン活性剤水溶液のミセル生成の原因については疎水結合という考え方がある。これでは、非イオン活性剤水溶液のミセル生成ではエントロピー効果の大きい事、そして炭化水素が水中に存在する時はその周囲の水は同温度の普通の水より規則正しくより強固に水素結合をした構造 (これを ice berg という) になるという事より、界面活性剤が水中でミセルを生成するのはこの ice berg を小さくしエントロピーを増大させる様に炭化水素鎖は互いにその鎖を近接させ水との界面を小

さくしようとすることによる⁵⁾と考えるのである。この考え方は前出の Corkill⁴⁾の実験結果からも一部支持される。

さて、本研究ではこれまで研究されていない高分子の非イオン界面活性剤水溶液のミセル生成を phase separation model により熱力学的に研究した。試料としてポリオキシメチルエチレン基(疎水基)の平均分子量が一定の数種のブロックコポリ(オキシエチレン-オキシメチルエチレン)を用い、cmc を表面張力法⁶⁾⁻⁹⁾により測定し、cmc の温度依存性よりミセル生成の際の ΔG_m , ΔH_m , ΔS_m を決定した。そして、これらの熱力学的パラメーターと分子内のポリオキシエチレン基(親水基)の含有率(長さ)および温度との相関関係より、ブロックコポリ(オキシエチレン-オキシメチルエチレン)水溶液のミセル生成の原因を検討した。

2. 実 験

2.1 試料および水

ブロックコポリ(オキシエチレン-オキシメチルエチレン) $(\text{HO}-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_a(\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{O})_b(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_c\text{H})$ は第一工業製薬(株)製のポリオキシメチルエチレン基の平均分子量が2000で、ポリオキシエチレン基の全分子中の重量百分率がそれぞれ10, 20, 40, 50, 85%のもの(以下、それぞれPE 10, PE 20, PE 40, PE 50, PE 85と略記する)をそのまま使用した。水は一度蒸留し、比抵抗が $65 \times 10^4 \Omega \cdot \text{cm}$ 以上の無機物質が除去されたものを用いた。

2.2 cmc の測定

異なった濃度のPE 10, PE 20, PE 40, PE 50, PE 85の水溶液を100 mlの共栓三角フラスコに調製し、協和科学(株)製のWilhelmy型表面張力計ESB-IVによ

り表面張力を変えて測定した。測定は各試料について、30, 40, 50, 60°Cで行なった。試料溶液の温度を一定に保つために恒温槽(東洋科学製, P型)より表面張力計内の循環式恒温槽に水を循環させ、所定温度の $\pm 0.5^\circ\text{C}$ に保った。測定槽には試料溶液50 ccをホールピペットにより正確に入れ、4回の測定の平均値をその温度における試料の表面張力とした。

3. 結果および考察

3.1 表面張力法による cmc の測定

一般に界面活性剤水溶液の表面張力は希薄溶液では濃度とともに低下し、ある濃度で屈折点を生じ、以後濃度が増加してもほとんど表面張力の値は変化がなく、この屈折点がcmcである⁶⁾。Fig. 1にPE 40の各温度における表面張力と濃度の対数との関係を示す。屈折点を求める時の直線はすべて平均法により計算した。総体的に30°Cでの表面張力-濃度の対数のプロットは明瞭な屈折点を示さなかった。そして、表面張力-濃度の対数の

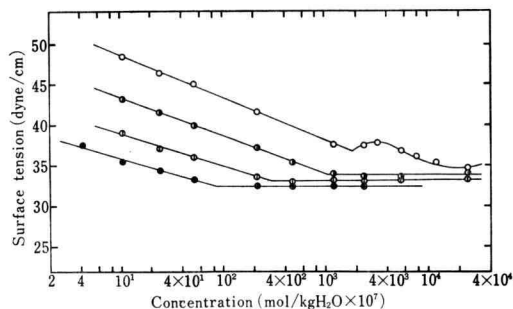


Fig. 1 Plot of surface tension against concentration of PE 40: ○, 30°C; ●, 40°C; □, 50°C; ●, 60°C.

Table 1. The critical micelle concentration (10^{-6} mol/kgH₂O) of aqueous solutions of block copoly (oxyethylene-oxymethylethylene) at different temperatures

Sample	EO chain length ^{a, b}	30°C	40°C	50°C	60°C
PE 10	5.0	7.6	3.83	2.1	1.82
PE 20	11.4	167	9.70	6.85	4.3
PE 40	30.3	182	105	30	8.7
PE 50	45.5	730	103	15.5	6.3
PE 85	257.6	710	136	63.5	13.9

^a The number of ethylene oxide unit is calculated from dividing mean molecular weight of polyoxyethylene group by that of ethylene oxide.

^b In the present study, the number of propylene oxide unit was 34.5.

プロットより得られた各試料の cmc の値を Table 1 にまとめた。

Table 1 より, PE 50 を除けば, 同一温度では親水基の重量百分率が小さくなるにつれて, cmc も小さくなることがわかる。EO 鎖と水は水素結合をするので, 親水基の重量百分率が大きくなり水素結合の数が増えるにしたがって, ミセルは生成しにくくなり, cmc は高濃度になる。又, 同一試料については cmc は温度が高くなるにしたがい小さくなる。これは温度上昇にともない熱エネルギーによって水素結合がこわされるようになり, ミセルが生成し易くなるためである。

3.2 cmc における表面張力の温度および EO 鎖長による変化

cmc における表面張力 (γ_{cmc}) の温度および EO 鎖長による変化をみるために Fig. 2 で温度に対して, Fig. 3 では EO 鎖長に対して, γ_{cmc} をプロットした。

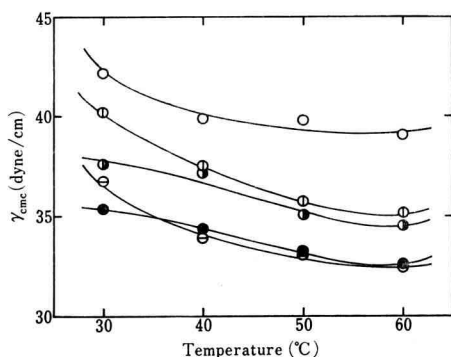


Fig. 2 Plot of γ_{cmc} against temperature (PE 10-85): ○, PE 10; ●, PE 20; ⊙, PE 40; ●, PE 50; ⊙, PE 85.

Fig. 2 より明らかなように, 各試料について, その γ_{cmc} は温度上昇とともに小さい値を示した。これは温度上昇にともない, EO 鎖と水分子との間の水素結合が破壊され, 疎水性が増加することによる。EO 鎖を親水基として含む界面活性剤については二つの相反する熱効果, すなわち (i) 温度上昇にともない EO 鎖からの水の脱溶媒和 (desolvation) による疎水性の増大, そして (ii) 温度上昇にともない熱運動による溶解度の増加がある⁸⁾。Fig. 2 より EO 鎖の長いものについては γ_{cmc} の温度依存性が大きく, (i) の効果が支配的であることが明らかである。EO 鎖が長く水素結合にあずかる酸素原子の多いものほど EO 鎖からの脱水による効果は大きく

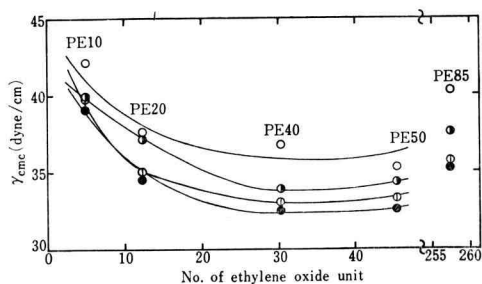


Fig. 3 Plot of γ_{cmc} against ethylene oxide chain length: ○, 30°C; ●, 40°C; ⊙, 50°C; ●, 60°C. The number of propylene oxide unit is 34.5.

なると考えられる。

Fig. 3 より, EO 鎖の長さがプロピレン オキサイド鎖 (疎水基の構成単位) の長さに大体等しい PE 40, PE 50 (プロピレン オキサイド鎖の数 34.5 一定, EO 鎖数 PE 40 30.3, PE 50 45.5) で, γ_{cmc} が最も小さく表面活性が最も大きいと言える。活性剤が表面活性であるためには水の表面に正吸着する, すなわち活性剤がその疎水基と親水基の間のバランス (Hydrophile-Lipophile Balance, HLB) を適当に保つことが必要である¹⁰⁾。ブロックコポリ (オキシエチレン-オキシメチルエチレン) 水溶液についても親水基と疎水基の長さが大体等しいものがその間のバランスがよく, 表面活性が大きいということが出来る。

3.3 ミセル生成の熱力学的パラメーターの決定

ミセル生成の熱力学的取り扱いには, 二つの一般的な理論¹⁾, すなわち相分離モデルと質量作用モデルに基づくものがある。本研究ではミセルの会合数は測定しなかったが, 会合数は濃度と温度により変化しており, 又多分散系であると予想される。しかしながら, cmc が非常に小さく会合数も大きい場合には, 濃度による活動度の変化およびミセルと平衡状態にある活性剤モノマーの割合は無視できる⁸⁾。したがって, Table 1 の cmc の値と会合数も大きいと予想されることより, 本研究では相分離モデルによりミセル生成の熱力学的考察を行なった。

相分離モデルより誘導される非イオン界面活性剤のミセル生成の熱力学的パラメーター (ΔG_m^0 , ΔH_m^0 , ΔS_m^0) に対する式は次の通りである。

$$\Delta G_m^0 = RT \ln (\text{cmc}) \quad (1)$$

$$\Delta H_m^0 = -RT^2 \left(\frac{\partial \ln (\text{cmc})}{\partial T} \right)_p \quad (2)$$

Table 2. The thermodynamic quantities of micelle formation of aqueous solutions of block copoly (oxyethylene-oxyethylene)

Sample	$-\Delta G_m^0$ (kcal/mol)				ΔH_m^0 (kcal/mol)				ΔS_m^0 (e.u.)			
	30°C	40°C	50°C	60°C	30°C	40°C	50°C	60°C	30°C	40°C	50°C	60°C
PE 10	9.52	10.26	10.97	11.40	9.27	9.89	10.53	11.19	61.99	64.36	66.56	67.86
PE 20	7.66	9.68	10.21	10.83	7.06	7.53	8.02	8.53	48.56	54.99	56.45	58.14
PE 40	7.60	8.20	9.26	10.37	19.57	20.89	22.24	23.64	89.70	92.92	97.54	102.13
PE 50	6.77	8.21	9.69	10.58	30.30	32.33	34.43	36.60	122.34	129.53	136.59	141.68
PE 85	6.78	8.04	8.79	10.06	21.42	22.85	24.34	25.87	93.07	98.69	102.53	107.88

$$\Delta S_m^0 = -R \ln (\text{cmc}) - RT \left(\frac{\partial \ln (\text{cmc})}{\partial T} \right)_p \quad (3)$$

ここで、 ΔG_m^0 、 ΔH_m^0 、 ΔS_m^0 はそれぞれミセルの標準生成自由エネルギー、同エンタルピー、同エントロピーであり、 R と T は気体定数と絶対温度である。cmcはモル分率で表わされている。

(1)～(3) 式より計算した熱力学的パラメーターの値を Table 2 にまとめた。cmc の温度による変化 $(\partial \ln (\text{cmc}) / \partial T)_p$ は Table 1 をプロットした Fig. 4 において平均法により計算した。

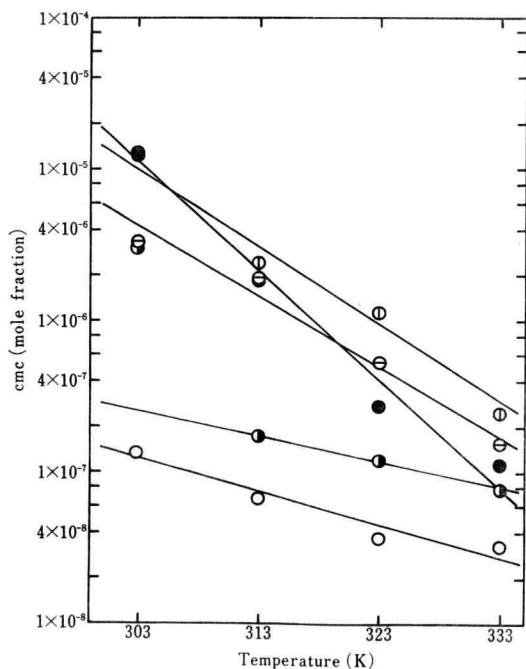


Fig. 4 Plot of cmc against temperature (PE 10-85): ○, PE 10; ●, PE 20; ⊙, PE 40; ●, PE 50; ⊙, PE 85.

Table 2 より明らかなように自由エネルギーは各温度で EO 鎖が短くなるにつれて減少し、又各試料については高温になるにつれて減少している。したがって、高温で EO 鎖の短いもののほどミセルを生成し易いということが言え、これまでの説明と一致する。

また、Table 2 より ΔH_m^0 は実験を通してすべて正の値であり自由エネルギー変化に対して ΔS_m^0 が大きく寄与していることが明らかであり、ブロックコポリ(オキシエチレン-オキシメチルエチレン)水溶液のミセル生成はエントロピー的であるということが出来る。したがって、ice berg を破壊しエントロピーを増加させる疎水結合によってミセルが生成すると考えられる。

そして、一部順序に従わないものもあるが、同一温度では EO 鎖が長くなるにつれて、 ΔH_m^0 および ΔS_m^0 が増加している。 ΔH_m^0 が正の値をとることはミセル生成の際に EO 鎖と水の間の水素結合が破壊されることに対応すると考えられる。 $\Delta H_m^0 > 0$ であらう EO 鎖が長くなるにつれてその値が大きくなっていることは、EO 鎖が長くなるにしたがってミセル生成前に EO 鎖に水素結合している水分子の数が増加することによると推定される。

ミセル生成の際にはエントロピー的には相反する二つのプロセスがある。すなわち (i) 活性剤モノマーがミセルを生成する時に起こる水分子の EO 鎖からの脱溶媒和を伴う活性剤モノマーの疎水基の周囲の水の ice berg の破壊、そして (ii) 多数のランダムに配向した活性剤モノマーのよく秩序だったミセル構造への転移である³⁾。前者はエントロピーを増加させるが後者は減少させる。Table 2 において $\Delta S_m^0 > 0$ であるのは (ii) のエントロピー減少の効果より (i) のエントロピー増大の効果が優れていることに対応する。EO 鎖の増加に伴う ΔS_m^0 の増加は水素結合にあずかる酸素原子が増えることによりミセル生成の際により多くの水分子の脱溶媒和が起こる様になり、(i) のエントロピー増大の効果がますます大

きくなるためである。

次に ΔH_m^0 と ΔS_m^0 は同一試料については, cmc が高温になるにつれて小さくなり $(\partial \ln(\text{cmc})/\partial T)_p$ の勾配が Fig. 4 に示す様に負の値であるので, (2), (3) 式より高温になるほど大きい値をとることがわかる。Table 2 に各温度における ΔH_m^0 と ΔS_m^0 をまとめた。

ΔH_m^0 の同一試料での温度上昇に伴う増加は, ミセルの生成の際に EO 鎖と水分子間の水素結合が破壊される割合が, 高温になるにつれて熱エネルギーの増加により大きくなることに対応すると思われる。 ΔH_m^0 の増加は温度に対してそれほど顕著ではなく, 破壊される水素結合の割合は温度に大きく依存していない。

ΔS_m^0 の温度上昇に伴う増加は ミセル 構造への配向によるエントロピーの減少より, ミセルの生成に伴う活性剤モノマーの疎水基の周囲の水の ice berg の破壊によるエントロピーの増加が温度上昇によりますます大きくなることによる。エントロピー効果は溶解度が大きくなるにつれて増大することを考えれば, ブロックコポリ(オキシエチレン-オキシメチルエチレン)の水に対する溶解度は温度上昇に伴って大きくなるものと推定される。 ΔS_m^0 の増加も温度に対してそれほど顕著ではなく, 溶解度の温度変化も大きいものではないと思われる。

4. 結 言

ブロックコポリ(オキシエチレン-オキシメチルエチレン)水溶液のミセル生成を表面張力法により測定し, その温度依存性より得られた熱力学的パラメーターよりそのミセル生成を検討し, 以下の結果を得た。

1) 表面張力の濃度変化より, 30°C でのミセルの存在は明白ではないが, 高温 (40, 50, 60°C) ではミセルが明らかに生成している。

2) cmc における表面張力 (γ_{cmc}) のエチレンオキサイド鎖長による変化より, プロピレンオキサイド鎖とエチレンオキサイド鎖の長さが大体等しいものが表面活性が最も高いと言える。

3) いずれの試料でも各温度において, そのミセル生成はエントロピー効果が支配的であり, 低分子の非イオン界面活性剤と同様に疎水結合によると思われる。

4) いずれの試料でも各温度において, ΔH_m^0 はすべて正の値であり, ミセル生成の際にエチレンオキサイド鎖と水分子の間に, 水素結合の生成はなく切断しか起こっていないと推定される。

5) 同一試料について, ΔS_m^0 が高温になるにつれて増加していることから, ブロックコポリ(オキシエチレン-オキシメチルエチレン)の水に対する溶解度は温度が高くなるにつれて大きくなるものと推定される。

最後に本研究を行なうにあたり, 試料を提供していただいた第一工業製薬株式会社に感謝の意を表します。なお, 本研究の費用の一部は昭和 56 年度文部省 学術 研究 費によった。

文 献

- 1) D.G. Hall and B.A. Pethica, "Nonionic Surfactants (M.J. Schnick, Ed.)", Marcel Dekker, New York (1967) p. 516~522.
- 2) K.W. Herrmann, *J. Phys. Chem.*, **66**, 295 (1962).
- 3) E.H. Crook, G.F. Trebbi, and D.B. Fordyce, *J. Phys. Chem.*, **68**, 3592(1964).
- 4) J.M. Corkill, J.F. Goodman, and J.R. Tate, *Trans. Faraday Soc.*, **60**, 996(1964).
- 5) 目黒謙二郎, 工化, **68**, 2014(1965).
- 6) 日本化学会編, "実験化学講座 7 界面化学", 丸善 (1956) p. 146~149.
- 7) 中川俊夫, 栗山 馨, 稲葉昌一, 通 和夫, 日化, **77**, 1563(1963).
- 8) C.W. Brown, D. Cooper, and J.C.S. Moore, *J. Colloid Interface Sci.*, **32**, 584(1970).
- 9) K. Shinoda, M. Hato, and T. Hayashi, *J. Phys. Chem.*, **76**, 909(1972).
- 10) 小田良平, 寺村一広, "界面活性剤の合成と其応用", 横書店 (1977) p. 481.