

# 水-ノナン-エチレングリコールモノブチルエーテルからなる 3成分2相系の相挙動に関する熱力学的考察

九州大学理学部

荒 殿 誠

The phase behavior of a ternary two-phase system composed of water, nonane, and ethylene glycol monobutyl ether (C4E1) was investigated thermodynamically. The compositions of the water and nonane phases were measured precisely as a function of the total concentration of C4E1 and temperature under atmospheric pressure by gas liquid chromatography. A new kind of criterion of ideality for the two-phase equilibrium was proposed and examined by using the composition data obtained. The composition region of ideal dilute solution behavior was determined for the two phases as a function of temperature. It was suggested that the formation of the aggregate of C4E1 in the water phase is enhanced at lower temperatures and that in the nonane phase at higher temperatures, respectively. Furthermore the entropy and enthalpy of transfer of ether molecules from the water to the nonane phase were evaluated not by calorimetry but by applying the thermodynamics to the composition data. The transfer was found to accompany the positive entropy and be endothermic.

## 1. 緒 言

マイクロエマルジョン<sup>1-3)</sup>、多重臨界点<sup>4, 5)</sup>、油相と水相間における活性剤相の濡れの挙動<sup>6-8)</sup>あるいは関連した種々の事柄<sup>9)</sup>を理解するために、水、油、および非イオン性界面活性剤を含む多成分系の相挙動に関して多くの研究が報告されている。相の平衡組成とそれらの熱力学的解析は構成成分の移行に伴う熱力学量を与え、さらに我々が以前に報告したように2相間の界面形成に関する、より深い理解をもたらす<sup>10)</sup>。3成分系についての相境界は光学的方法などによって決定されてきたが、与えられた条件下での平衡組成は

この方法では求められない。これらの点から考えて、平衡組成を求める実験手法を確立し、その結果を解析する熱力学式を導出することは重要なことであり、ゆらぎと相図の理論の結果に応用することにより会合体の構造に関する情報をも得られる可能性がある<sup>11)</sup>。

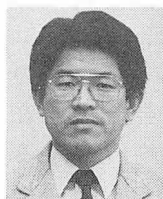
この研究では水、ノナンおよびC4E1からなる3成分系を選び、各相の組成をガスクロマトグラフ法<sup>12)</sup>を用いて温度の関数として正確に求めた。さらに理想性、会合体形成、移行の熱力学量を検討する熱力学関係式を導出し適用した。

## 2. 実 験

### 2.1 試 料

水はアルカリ性過マンガン酸カリウム溶液から3回蒸留したもの、ノナンとC4E1は市販特級試薬を蒸留したものをを用いた。ガスクロマトグラフにより純度は、それぞれ99.9%以上であると判断された。

Thermodynamic Consideration on Phase Behavior of the Ternary Two-Phase System of Water, Nonane, and Ethylene Glycol Monobutyl Ether



Makoto Aratono  
The Faculty of Science  
Kyushu University

## 2.2 測定

ガスクロマトグラフ (HITACHI263-70) により平衡組成は決定された: 水とノナン等の等重量混合物に所定量のC4E1を加えた混合物を1時間程度激しく混合した後、1-30時間をかけて完全に相分離させた。この後、各相の少量をガスクロマトグラフに導入しピーク面積をクロマトグラフ積分計 (HITACHI D-2500) により求め、検量線により組成に換算した。組成決定の実験誤差はモル分率で水、ノナンおよびC4E1に対してそれぞれ  $6 \times 10^{-3}$ 、 $1 \times 10^{-4}$ 、 $3 \times 10^{-4}$  であった。

## 3. 結果と考察

### 3.1 温度一定下での2相の組成

水相とノナン相をそれぞれ上つき添え字 W と O で、水、ノナン、C4E1の各成分をそれぞれ下つき添え字 1、2 および 3 で示す。平衡組成は温度と C4E1 の全モル分率  $x_3$  の関数として測定された。図1では平衡組成が  $x_3$  に対してプロットされ、図2では  $x_3^W$  vs  $x_3^O$  プロットの形で示されている。なお図2中の黒丸は第3相が出現する点であり、

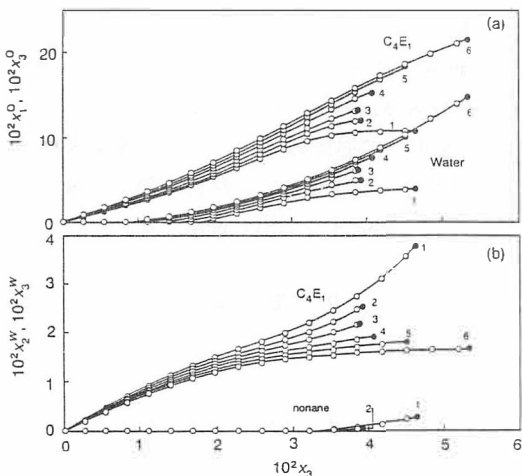


Fig.1 Mole fraction of component vs total mole fraction of C4E1 curves at constant temperatures: (a) in the water phase, (b) in the nonane phase; (1)  $T = 293.15\text{K}$ , (2) 295.65, (3) 298.15, (4) 300.65, (5) 303.15, (6) 305.65.

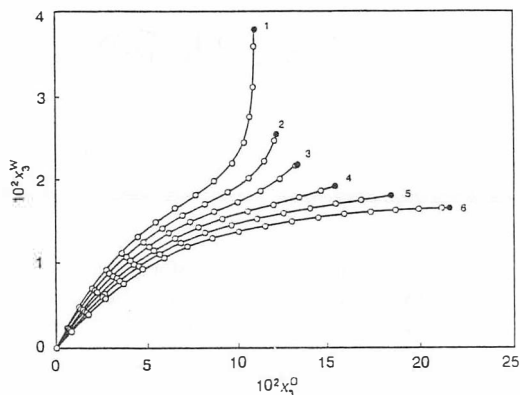


Fig.2 Mole fraction of C4E1 in the water phase vs mole fraction of C4E1 in the nonane phase curves at constant temperatures: (1)  $T = 293.15\text{K}$ , (2) 295.65, (3) 298.15, (4) 300.65, (5) 303.15, (6) 305.65.

以下においてはこの全濃度における水相でのモル分率を  $x_3^W$ 、油相でのそれを  $x_3^O$  で表す。温度の上昇によりノナン相でのC4E1の濃度は増大し、水相でのそれは減少する。これは油-非イオン性界面活性剤2成分系の上部臨界溶解現象および水-非イオン性界面活性剤2成分系の下部臨界溶解現象が3成分系の相挙動に大きく影響を及ぼしていることを示している<sup>13)</sup>。

図1bで見られるノナンの溶解度の急激な増加は、この濃度がノナンが存在しない場合の水相中の会合体形成の濃度に近いことから<sup>12, 14, 15)</sup>、水相中の会合体形成に関係していると思われる。したがって、ノナン相においても水が検出され始める濃度付近で会合体形成が始まっていると思われる。会合体形成に関して、次のことを指摘しておく: 第1に、低い温度におけるほぼ一定の  $x_3^O$  と高い温度におけるほぼ一定の  $x_3^W$  は、水相とノナン相において会合体が形成されている1つの証拠である<sup>16)</sup>。第2に2つの比  $x_1^O/x_3^O$  と  $x_2^W/x_3^W$  が温度にほとんど依存しないことは、水とノナンの相互溶解度の上昇が、水とノナンの2成分系の相互溶解度の上昇ではなく、C4E1会合体の存在により主に引き起こされていることを示している。

ところで得られた結果を熱力学的な見地から検

討してみる。溶液の性質は会合体形成により変化した理想溶液の挙動からはずれてくるだろう。この点を吟味するのに溶液の束一的性質が役立つことは良く知られているが、各相の組成関係も2相系の理想希薄溶液の一種の基準となりうることを示す。3成分2相系の平衡条件を表す3つの連立方程式

$$-\Delta_{ws,r}^0 dT + \Delta_{wv,r}^0 dp + \mu_{r1}^0 dx_1^0 + \mu_{r3}^0 dx_3^0 - \mu_{r2}^w dx_2^w - \mu_{r3}^w dx_3^w = 0, r=1,2,3 \quad (1)$$

を解くとノナン相における組成の関係は

$$(\partial x_r^0 / \partial x_3^0)_{T,p} = - (x_1^w \mu_{13}^0 + x_2^w \mu_{23}^0 + x_3^w \mu_{33}^0) / (x_1^w \mu_{1r}^0 + x_2^w \mu_{2r}^0 + x_3^w \mu_{3r}^0), r=1,2 \quad (2)$$

で与えられる。ここで

$$\Delta_{wv,r}^0 = y_r^0 - y_r^w, y = s, v \quad (3)$$

は成分  $r$  の水相からノナン相への移行の熱力学量であり、また

$$\mu_{ij} = \partial \mu_i / \partial x_j \quad (4)$$

である。ノナン相が理想希薄溶液であれば式2の右辺はモル分率だけの項で

$$(\partial x_r^0 / \partial x_3^0)_{T,p} = - x_r^0 [x_3^w (1 - x_r^0) - x_3^0 (1 - x_r^w)] / x_3^0 [x_r^w (1 - x_3^0) - x_r^0 (1 - x_3^w)] \quad (5)$$

と書かれる。式5の両辺は別々に実験から求められるのでノナン相が理想希薄溶液であるかどうかを吟味するのに利用できる。水相に対する式5の類似式を利用して水相の理想性も検討できる。これまで2相系の理想挙動の基準として、傾き1を持つ  $\ln x_3^w$  vs  $\ln x_3^0$  直線が利用されてきたが、このことは式5の代わりに式1から得られる簡単な関係

$$(\partial x_3^w / \partial x_3^0)_{T,p} = x_3^w / x_3^0 \quad (6)$$

を利用することと等価である。しかしながら実験結果に式6を適用しても、独立に2相の理想性は吟味できない。この点において式5は式6よりも有用であることを指摘しておく。

式5の左辺 (LHS) は  $x_1^0$  vs  $x_3^0$  曲線から、右辺 (RHS) は図1aから計算された。LHSの値は、以後  $x_3^{0,n}$  と記すモル分率において RHSの値からずれ始めた。水相に対する式5の類似式により  $x_3^{w,n}$  も決定された。これらの値は  $x_3^{w,t}$  お

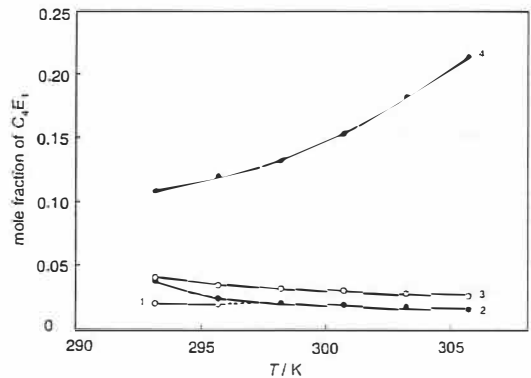


Fig.3 Mole fraction of C4E1 vs temperature curves: (1)  $x_3^{w,n}$ , (2)  $x_3^{w,t}$ , (3)  $x_3^{0,n}$ , (4)  $x_3^{0,t}$ .

よび  $x_3^{0,t}$  の値とともに図3に温度の関数として示されている。温度の上昇により  $x_3^{0,n}$  の値は減少し、 $x_3^{0,t}$  の値は増加している。これは油に富む相では、高い温度において会合体形成が促進され、したがってC4E1の溶解度が増加することを示唆する。一方、水に富む相においては、温度の上昇により  $x_3^{w,n}$  の値は僅かに増加し、 $x_3^{w,t}$  の値は減少している；すなわち高い温度で会合体形成は減少し、したがって溶解度も低下する。さらに低い2つの温度では水相およびノナン相の両相で会合体が存在していることが分かる。

### 3.2 相プリズム

3成分系の相挙動の温度依存性を示すために、異なる温度でのギブズ三角形を重ね合わせた相プリズムを組立て図4に示してある。ここで三相領域も中心の三角形で示されている。温度の上昇に伴い中間相の組成は時計まわりに、2相の平衡組成を結ぶ平衡連結線は反時計まわりに回転していることが分かる。このことはC4E1の親水性が温度の上昇により低下していることを示している。2成分系の上部および下部臨界溶解温度近傍での溶液挙動から考えて、C4E1分子は水相においては水和を通してどちらかと言えばエネルギー的に、またノナン相においてはどちらかと言えばエントロピー的に安定な状態にあると言えるだろう。

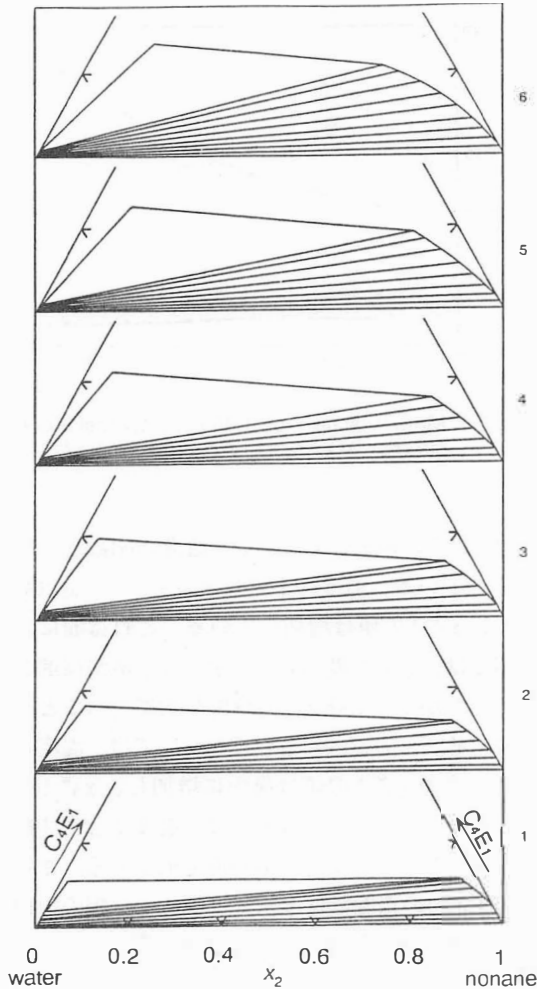


Fig.4 Phase prism constructed at different temperatures : (1)  $T = 293.15\text{K}$ , (2)  $295.65$ , (3)  $298.15$ , (4)  $300.65$ , (5)  $303.15$ , (6)  $305.65$ .

### 3.3 移行の熱力学量

式1からC4E1分子の移行のエントロピーが次式で与えられる:

$$\Delta_{\text{w}3}^{\text{O}} = \left[ \mu_{31}^{\text{O}}(\partial x_1^{\text{O}}/\partial T)_{p,x_m^{\text{O}}} + \mu_{33}^{\text{O}}(\partial x_3^{\text{O}}/\partial T)_{p,x_m^{\text{O}}} \right] - \left[ \mu_{32}^{\text{W}}(\partial x_2^{\text{W}}/\partial T)_{p,x_m^{\text{W}}} + \mu_{33}^{\text{W}}(\partial x_3^{\text{W}}/\partial T)_{p,x_m^{\text{W}}} \right] \quad (7)$$

ここで  $x_m^{\text{O}}$  は式1に現われているモル分率のうちの1つである。対応するエンタルピーは

$$\Delta_{\text{w}3}^{\text{O}} h_3 = T \Delta_{\text{w}3}^{\text{O}} \quad (8)$$

で与えられる。

したがって、移行のエントロピーやエンタルピーが熱測定によってのみならず、2相の組成を温度の関数として測定することによっても得られることに注意すべきである。理想希薄溶液の挙動が観測される領域では式7は

$$\Delta_{\text{w}3}^{\text{O}} = - (RT/x_3^{\text{W}})(\partial x_3^{\text{W}}/\partial T)_{p,x_3^{\text{O}}} \quad (9)$$

のように簡単な式となる。 $\Delta_{\text{w}3}^{\text{O}}$ の値は、式9を図5に示された  $x_3^{\text{W}}$  vs  $T$  曲線に適用して得られた。

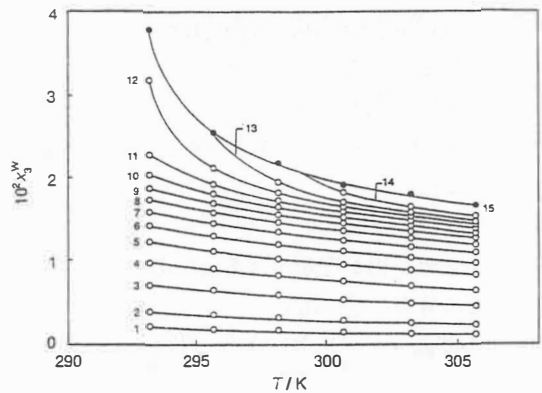


Fig.5 Mole fraction of C4E1 in the water phase vs temperature curves at constant mole fraction of C4E1 in the nonane phase : (1)  $10^2 x_3^{\text{O}} = 0.5$ , (2) 1, (3) 2, (4) 3, (5) 4, (6) 5, (7) 6, (8) 7, (9) 8, (10) 9, (11) 10, (12) 11, (13) 12, (14) 14, (15)  $x_3^{\text{O}}$  vs  $T$ .

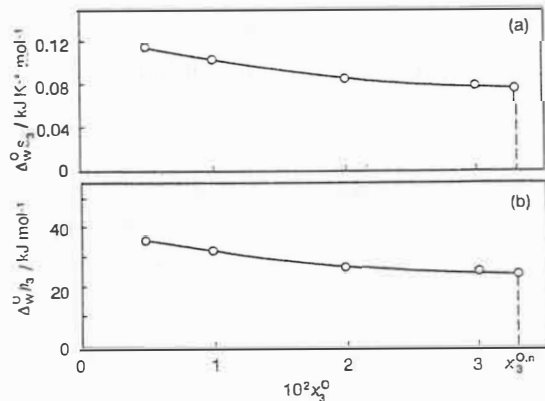


Fig.6 Entropy and enthalpy of transfer of C4E1 molecules from the water to the nonane phase at  $298.15\text{K}$  : (a) entropy, (b) enthalpy.

図6に $\Delta_w^p s_3$ の値と対応する $\Delta_w^p h_3$ の値が298.15 Kにおいて $x_3^0$ に対してプロットされている。C4E1分子の水相からノナン相への移行は、エントロピーの増大を伴い吸熱的であることが分かる。このことは、ノナン相よりも水相において分子間の引力的な相互作用が分子の運動と配向を束縛していることを示している。さらにこのことは、上に述べたC4E1分子は水相においては水和を通してどちらかと言えばエネルギー的に、またノナン相においてはどちらかと言えばエントロピー的に安定な状態にあるということ強く支持している。

我々の次の論文では、C4E1分子の水/ノナン界面における吸着挙動が、界面張力の測定結果とその熱力学的解析およびこの論文で得られた結果をもとにして議論される予定である。

## 引用文献

- 1) (a) Kahlweit, M. ; Strey, R. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1985, 24, 654-668.  
(b) Kahlweit, M. ; Strey, R. ; Haase, D. ; Kurnieda, H. ; Schmelting, T. ; Faulhsaber, B. ; Borkovec, M. ; Eicke, H.-F. ; Busse, G. ; Eggers, F. ; Funck, T. ; Richmann, H. ; Magid, L. ; Soderman, O. ; Stilbs, P. ; Winkler, J. ; Dittrich, A. ; Jahn, W. J. *Colloid Interface Sci.* 1987, 118, 436-453.  
(c) Kahlweit, M. ; Strey, R. ; Haase, D. ; Firman, P. *Langmuir* 1988, 4, 785-790. (d) Kahlweit, M. ; Strey, R. ; Busse, G. J. *Phys. chem.* 1990, 94, 3881-3894.
- 2) Shinoda, K. ; Lindman, B. *Langmuir* 1987, 3, 135-149.
- 3) Kurnieda, H. J. *Colloid Interface Sci.* 1989, 133, 237-243.
- 4) (a) Widom, B. J. *Chem. Phys.* 1975, 62, 1332-1336. (b) Widom, B. *Langmuir* 1987, 3, 12-17.
- 5) Lovellette, M. J. *Phys. Chem.* 1981, 85, 1266-1270.
- 6) (a) Kahlweit, M. ; Strey, R. ; Firman, P. ; Haase, D. *Langmuir* 1985, 1, 281-288.  
(b) Kahlweit, M. ; Strey, R. ; Firman, P. J. *Phys. Chem.* 1986, 90, 671-677.  
(c) Kahlweit, M. ; Strey, R. ; Aratono, M. ; Jen, J. ; Schubert, K. V. *J. Chem. Phys.* 1991, 95, 2842-2853.
- 7) Chen, L.-J. ; Jeng, J. ; Robert, M. ; Shukla, K. P. *Phys. Rev. A.* 1990, 42, 4716-4723.
- 8) Aratono, M. ; Kahlweit, M. *J. Chem. Phys.* 1991, 95, 8578-8583.
- 9) Degiorgio, V. ; Corti, M. ; *Physics of Amphiphiles : Micelles, Vecicles and Microemulsions ; North-Holland Physics Publishing : Amsterdam ; 1985, and references cited in.*
- 10) (a) Aratono, M. ; Motomura, K. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 1985, 58, 3205-3209.  
(b) Aratono, M. ; Motomura, K. *J. Colloid Interface Sci.* 1987, 117, 159-164.  
(c) Aratono, M. ; Nakayama, S. ; Ikeda, N. ; Motomura, K. *Colloid Polym. Sci.* 1990, 268, 877-882.
- 11) Teubner, M. *J. Chem. Phys.* 1992, 96, 3811-3813.
- 12) (a) Kilpatrick, P. K. ; Gorman, C. A. ; Davis, H. T. ; Scriven, L. E. ; Miller, W. G. *J. Phys. Chem.* 1986, 90, 5292-5299.  
(b) Kipatrick, P. K. ; Davis, H. T. ; Scriven, L. E. ; Miller, W. G. *J. Colloid Interface Sci.* 1987, 118, 270-285.
- 13) Kahlweit, M. ; Lessner, E. ; Strey, R. *J. Phys. Chem.* 1983, 87, 5032-5040.
- 14) Quirion, F. ; Magid, L. J. ; Drifford, M. *Langmuir* 1990, 6, 244-249.
- 15) Elizalde, F. ; Gracia, J. ; Costas, M. *J. Phys. Chem.* 1988, 92, 3565-3568.
- 16) Harusawa, F. ; Saito, T. ; Nakajima, H. ; Fukushima, S. *J. Colloid Interface Sci.* 1980, 74, 435-440.
- 17) Manabe, M. ; Koda, M. ; Shirahama, K. *Bull.*

Chem. Soc. Jpn. 1975, 48, 3553-3556.

- 18) Prigogine, I. ; Defay, R. ; Chemical Thermodynamics ; Everett, D. H., Trans. ; Longmans : London, 1954 ; p393.
- 19) Sassen, C. L. ; Filemon, L. M. ; de Loos, T. W. ; de Swaan Arons, J. J. Phys. Chem. 1989, 93, 6511-6516.
- 20) Aratono, M. ; Nagoya, F. ; Takiue, T. ; Ikeda, N. ; Motomura, K. to be published.

### 研究成果

- 1) Thermodynamic study on phase transition at the water/undecyl alcohol interface  
M. Aratono, T. Takiue, N. Ikeda, A. Nakamura, and

K. Motomura, J. Phys. Chem. 1993, 97, 5141-5143.

- 2) Thermodynamic consideration on phase behavior of the ternary two-phase system of water, nonane, and ethylene glycol monobutyl ether  
M. Aratono, F. Nagoya, T. Takiue, and N. Ikeda, J. Phys. Chem. 1993, 97, 13820-13823.
- 3) Thermodynamic study on adsorption of the ternary two-phase system of water-nonane-ethylene glycol monobutyl ether  
M. Aratono, F. Nagoya, T. Takiue, and N. Ikeda, J. Colloid Interface Sci. 1994, in press.