

Title	Thermodynamic Studies on the Krafft point in Aqueous Surfactant Systems
Author(s)	Tsujii, Kaoru
Citation	
Issue Date	
Text Version	ETD
URL	http://hdl.handle.net/11094/24327
DOI	
rights	
Note	

Osaka University Knowledge Archive : OUKA

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

Osaka University

氏名・(本籍)	辻 井 薫
学位の種類	理 学 博 士
学位記番号	第 5 9 4 5 号
学位授与の日付	昭 和 58 年 3 月 17 日
学位授与の要件	学位規則第 5 条第 2 項該当
学位論文題目	界面活性剤のクラフト点に関する熱力学的研究
論文審査委員	(主査) 教 授 菅 宏 (副査) 教 授 京極 好正 教 授 千原 秀昭

論 文 内 容 の 要 旨

界面活性剤の水への溶解度がある温度から急激に増大するという異常な現象が古くから知られており、この温度を発見者に因んでクラフト点と呼んでいる。クラフト点におけるこの異常な溶解現象に対して、現在二つの解釈が与えられている。一つは界面活性剤が水中において数十分子の会合体（ミセル）を作るという事実をもとに、ミセル形成によって溶液の束一的性質が急激に変化することに帰するものであり、もう一つはこのミセルを分離した液体相であるとみなすことによって、クラフト点を水和した界面活性剤結晶の融点であるとする説である。本研究はクラフト点の融点説を確立する目的で行われ、次の様な結果を得た。

1. 界面活性剤二成分混合系のクラフト点

界面活性剤二成分混合系のクラフト点～組成曲線を求め、通常物質の融点～組成曲線に対応する次の三種類が存在することを明らかにした。

(i) 共融点を示す系

液体相（ミセル相）では完全に混合し、固相では各々純成分の結晶が存在する場合、クラフト点～組成曲線は共融点を示す。この系に対して、結晶相が純成分であることを確認すると共に、クラフト点～組成曲線から熱力学的に算出した融解エンタルピーがDSCから直接求めた値とよく一致することを示した。

(ii) 固溶体を形成する系

二成分の界面活性剤が結晶相でも完全に混ざり合う場合、クラフト点は両純成分の値の中間の値となり、連続的に変化する。この系を初めて発見すると共に、固溶体を形成していることを実験的に確

認した。

(iii) 分子間化合物を形成する系

結晶相中において、界面活性剤の両成分が分子間化合物を形成する場合、クラフト点～組成曲線に極大が現われる。この系を初めて発見し、分子間化合物の融解エンタルピーが計算値と実測値で比較的よく一致することを示した。

2. 両性界面活性剤の無機塩によるクラフト点低下現象

通常、界面活性剤のクラフト点は無機塩の存在によって上昇する。ところがある種の両性界面活性剤は塩によってクラフト点が低下するという珍しい現象を発見した。この現象が、ミセル相中の界面活性剤の活量係数が塩によって低下するために起こることをクラフト点の融点説に基づいて明らかにした。

論文の審査結果の要旨

界面活性剤は多くの工業分野で古くから用いられてきたにも拘らず、その挙動の基礎的研究はあまり進んでいない。水への溶解度が飛躍的に増大するクラフト点の存在は100年ほど前から知られているが、その異常な溶解挙動の機構については定説がなかった。辻井君はこの見地から数多くの界面活性剤—水系の相図の系統的研究を行い、これ迄知られなかった新しい現象を数多く発見してその分子論的機構を考察した。すなわち、二成分界面活性剤混合系のクラフト点を組成の関数として測定するとその相図は次の3つに分類しうることを見出した。(1)液相(ミセル相)では完全に混合し、固相では純成分の結晶に分離して共存する共融点現象を示す系、(2)二成分が固相でも混り合う、いわゆる固溶体の形成を示す系、(3)固相で分子間化合物の形成を示す系の3種類である。この相挙動は二成分固体の融解挙動と同じであり、界面活性剤が水中に存在する違いはあっても、そのクラフト点は本質的に水和結晶から液体相(ミセル相)への相変化として捉えうることを明確に証明した。また希薄溶液に対する熱力学的取扱いを行ってその相図を再現すると共に、融解エンタルピーに相当するパラメータを直接熱測定によって確認し、この融解モデルの妥当性の裏付けを綿密に行っている。

辻井君は更にある種の両性界面活性剤のクラフト点が塩の添加によって低下するという現象も発見した。これは従来知られていた界面活性剤の塩析効果と相反する現象であるが、この珍しい現象も上のモデルから熱力学的に無理なく誘導できる。このように辻井君の研究は二種の界面活性剤混合系について特異な複合効果を発見し、それを説明する合理的モデルを提唱して界面活性剤の基礎的理解に大きく貢献しており、理学博士の学位論文として十分に価値あるものと認められる。