

アルカン-アルカノール混合物の表面凝固

(九大院理¹・九大基幹²) ○小山久美¹・津浦都¹・松原弘樹¹・
荒殿誠¹・瀧上隆智^{1,2}

【緒言】 表面凝固(Surface Freezing ; SF)は、バルク液体の凝固点 T_b よりも数℃高い温度 T_s において、バルクは液体でありながら、表面のみに固体膜を形成する現象である。表面張力 vs. 温度曲線には、表面に分子が配向することによる表面自由エネルギーの低下によって、明確な折れ曲がりとして観測される。当研究室で以前に行われたヘプタデカン(C_{17})–オクタデカン(C_{18})混合物および 1-ウンデカノール($C_{11}OH$)–1-ドデカノール($C_{12}OH$)混合物の SF に関する研究から、SF 層の構造はアルカン(C_{17} , C_{18})では単分子膜であるのに対し、アルカノール($C_{11}OH$, $C_{12}OH$)ではヒドロキシ基の間に水を介在した head to head 型の二分子膜であることを見出している。また、これら二成分は表面においてほぼ理想的に混合することが明らかになっている。本研究ではアルカンとして C_{18} 、アルカノールとして $C_{12}OH$ を採用し、単成分での SF 層の構造の違いが、混合物表面での SF 現象や分子の混和性に与える影響について考察した。

【実験】 $C_{12}OH$ – C_{18} 混合液体の表面張力(γ)を大気圧下で、温度(T)および混合液体中の C_{18} の組成(x_2)の関数として懸滴法(誤差 $\pm 0.05 \text{ mN m}^{-1}$)を用いて測定した。また T_b は、示差走査熱量計(DSC)により決定した。測定の際には予め水を飽和させた試料を用いた。

【結果と考察】 図 1 は x_2 一定での γ vs. T 曲線である。測定を行った全組成において表面液体(Surface Liquid ; SL)–SF 相転移に伴う明確な折れ曲がり観測され、相転移点以下の温度では、 γ は T の低下と共に急激に減少した。また T_s は x_2 の増加に伴い、 $x_2 \leq 0.2$ では急激に減少し、 $x_2 \geq 0.2$ では増加するという顕著な違いが見られ(挿入図)、 $x_2 \approx 0.2$ 付近を境に、SF 層の構造や分子の混和性が異なることが示唆された。

γ vs. x_2 曲線の熱力学的解析をもとに表面組成(x_2^s)を算出した結果、表面はバルク液体に比べ $x_2 \leq 0.2$ では $C_{12}OH$ に富み、 $x_2 \geq 0.2$ では C_{18} に富むことが分かった。また、表面での分子の理想混合からのずれを表す表面剰余エントロピーは、SF 層では負の値となり、異なる SF 層構造を形成する両分子は混ざりにくく、 $x_2 \leq 0.2$ では $C_{12}OH$ 二分子 SF 層内に C_{18} 分子がドメインを形成し、一方、 $x_2 \geq 0.2$ では C_{18} 単分子 SF 層内に $C_{12}OH$ 分子がドメインを形成していることも示唆された。発表では、表面での T_s vs. x_2^s 相図とバルクでの T_b vs. x_2 相図についても比較し言及する予定である。

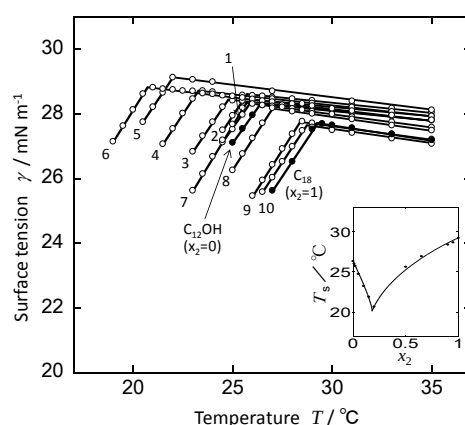


Fig1. Surface tension vs. Temperature curve
(1) $x_2 = 0.0100$, (2) 0.0200 , (3) 0.0502 , (4) 0.0999 , (5) 0.1500 ,
(6) 0.1999 , (7) 0.5006 , (8) 0.6500 , (9) 0.9001 , (10) 0.9500

Surface Freezing of Alkane and Alkanol Mixture

K.OYAMA, M.TSUURA, H.MATSUBARA, M.ARATONO, T.TAKIUE

(Kyushu Univ., k.oyama@chem.kyushu-univ.jp)

The Surface Freezing (SF) of 1-dodecanol ($C_{12}OH$) and octadecane (C_{18}) mixture was studied by surface tension measurement and thermodynamic data analysis. The estimation of surface mole fraction and excess entropy of surface suggested that the mixing of $C_{12}OH$ and C_{18} molecules in surface liquid (SL) state is almost ideal. In the SF state, on the other hand, the excess entropy of surface is negative and thus the mixing of $C_{12}OH$, which forms SF bilayer, and C_{18} , which shows SF monolayer formation, is not favorable. It was expected that C_{18} molecules form SF monolayer domains surrounded by condensed bilayer of $C_{12}OH$ at low x_2 , while $C_{12}OH$ molecules form SF bilayer domains surrounded by condensed monolayer of C_{18} at high x_2 .