報 文

n-ドデシルベンゼンスルホン酸の界面化学的性状

広 瀬 功*・三 雲 次 郎*

Surface-chemical Properties of *n*-Dodecylbenzene Sulphonic Acid

Isao Hirose, Jiro Mikumo

アルキルアリル (またはアルカリル) スルホン酸塩中には、界面活性剤として優秀なものが多く、諸種の目的に応用されている。なかんづくアルキルベンゼンスルホン酸塩は、アルカリルスルホン酸塩としてはもちろん、またあらゆる種類の合成活性剤中でも、その生産量が最も多いと認められる。このものは専らソーダ塩で、ソーダ塩としての性状に関しては発表されたところが多いが、その基礎体である遊離酸については、それが油脂分解能を有するものとして知られているほかに、特に知見の発表されたものが見当たらないようである。

そこで我々はその遊離酸として *n*-ドデシルベンゼンモノスルホン酸を純粋に合成して、特にその界面化学的性状を研究し、併せてこれをそのソーダ塩と比較した。

1. *n*-ドデシルベンゼンスルホン酸の合成

純ラウリン酸 (融点 44.3°C, 中和価 280.5) を三塩化リンで酸塩化物物に変え、これを Friedel-Crafts 反応により (AlCl₃)、ベンゼンと縮合させてラウロフェノン (融点 45.2°C) とし、次に亜鉛アマルガムと塩酸を用いて Clemmensen 還元によつてこれをドデシルベンゼン (融点 -3°C, *d*₄²⁰ 0.8594, *n*_D²⁰ 1.4862) に導いた。このものを 10% 発煙硫酸により 5~15°C で処理して *n*-ドデシルベンゼンモノスルホン酸を得た。その硫黄含量 (理論値 9.82) は 9.80 (中和滴定), 9.82 (Carius) で純粋と認められる。スルホン化物はエーテル抽出物をトルエンから再結晶を反復して精製した。その一部を食塩液によりソーダ塩とした。用いたアルキル基の鎖長と、スルホン化の条件等から見て、生成物中のスルホン基はアルキル基に対し、主として *p*-位にあるものと認められる。

遊離酸は若干吸湿性の白色無定形固体で、ソーダ塩も多少吸湿性を有する白色鱗片状結晶である。

2. *n*-ドデシルベンゼンスルホン酸の性状

溶解性 遊離酸は常温で水、アルコール、エーテルに容易に溶解し、温めればベンゼン及びトルエンに溶解する。トルエンは本物質の精製に好適である。

ソーダ塩は冷水にはほとんど溶解せず、60°C 以上で良く溶ける¹⁾。従つてソーダ塩は水溶液から容易に精製される。

市販アルキルベンゼンスルホン酸塩製品の有効成分中のアルキル基の炭素数は平均約 12 と認められ、それはプロピレンまたはイソブチレンの接觸重合による主としてイソドデシレンに基づくものとされている。

n-ドデシルベンゼンスルホン酸ソーダが冷水に難溶性なのに反し、市販品の有効成分がかなり易溶性であるのは、そのアルキル基が、ここに合成された単一の直鎖物と異り、混合物であるほかに、そのいずれもが著しく枝分れしていることに一つの原因があると思われる。

界面活性 水溶液の表面張力を 20° 及び 60°C で、Traube の滴数計を用いて測定した (図-1)。その界面活性は対応するアルキルスルホン酸或は硫酸エステルアルカリ塩に劣るが相当に高い。なおアルカリルスルホン酸塩の中には、その遊離酸の方が明かに界面活性の高いものがあるが²⁾、本物質については両者の間に著しい差を示さないが、遊離酸の方がわずかに活性が大きい。

図-1 表面張力-濃度

* 名古屋大学工学部工業有機化学教室 (名古屋市千種区不老町)

Department of Industrial Organic Chemistry,
Faculty of Engineering, Nagoya University

電気伝導度 水溶液の比伝導度と濃度との関係は、実測の結果から 図-2 に示してある。図-3 はこの実測値から求めた当量伝導度と濃度の平方根との関係である。遊離酸の伝導度は極めて高いが、同温度で測定された n -

図-2 比伝導度—濃度

図-3 当量伝導度—濃度

図-4 $C_{12}-\text{SO}_3\text{H}$ の pH と濃度曲線(25°C)

ドデシルスルホン酸の値よりは若干低い³⁾。

遊離酸はまたソーダ塩と同様に、コロイド電解質に特有な伝導度曲線を与える。その曲線の屈折点はそれらの物質分子のミセル形成の臨界濃度 c.m.c. に相当する。

そこで伝導度から求めた c.m.c. は

遊離酸, 25°C 7×10^{-4} mol/l (0.024%)

60°C 1.2×10^{-3} mol/l (0.038%)

Na 塩 60°C 1.2×10^{-3} mol/l (0.041%)

となり、それらの濃度は 図-1 の表面張力—濃度曲線の屈曲点に当たるところとよく一致する。

上得の結果を n -ドデシル基をもつ他種の界面活性剤の c.m.c. と比較すると

ドデシルスルホン酸 8×10^{-3} mol/l (25°C)

ドデシルスルホン酸 Na 8×10^{-3} mol/l (25°C)

ドデシル硫酸 Na 6×10^{-3} mol/l (26°C)

ドデシルアンモニウムクロリド 1×10^{-2} mol/l (室温)

ラウリン酸 Na $2.3 \sim 2.4 \times 10^{-2}$ mol/l (17~70°C)

のいずれよりも著しく低く、

オレイン酸 (C_{18}) K $7 \sim 12 \times 10^{-4}$ mol/l (26°C)

の場合に近い。このことから本物質のミセル形成傾向に対し、そのアルキル基の大きさ (C_{12}) のほかに、ベンゼン核が大いに影響をもっていることが推定される。

遊離酸の当量伝導度は c.m.c. 以下の低濃度液では塩酸に近い値を示し、本酸が強酸で、希薄液では単イオンとして解離度が極めて高く、c.m.c. 以上の濃度では急激にアニオン或は分子の聚合が発展する。

水素イオン濃度 遊離酸の pH (図-4) はまた本酸が強酸であることを明示している。

3. 総括

長鎖状アルキル基をもつアルカリルスルホン酸の有機酸として並びにその界面化学的性状に関する知見を得るため、 n -ドデシルベンゼンモノスルホン酸を純粋に合成して、その性状をそのソーダ塩と対比して検討した。

ソーダ塩は常温水中に難溶であるが遊離酸は極めて易溶性である。遊離酸は多くの非極性有機溶剤にも温時かなりよく溶解する。電気伝導度、pH の測定により、遊離酸は希薄液では極めて強い酸性を有する。その臨界ミセル濃度は対応するドデシル化合物に比較して極めて低く、本酸はそのソーダ塩と共に典型的なコロイド電解質である。その界面活性は相当に高く、また遊離酸の方がソーダ塩よりも活性がわずかに大きい。

本研究の要旨は昭和 28 年 11 月 8 日日本化学会東海支部大会で発表した。

(昭和 28 年 12 月 23 日受理)

文 献

- 1) 小川雅彌, 工化, **54**, 780 (昭26)
- 2) 後藤敏男・三雲次郎, 工化, **55**, 387 (昭27)
- 3) McBain, Dye, Johnston, *J. Am. Chem. Soc.*, **61**, 3210 (1939)