報 文

両性界面活性剤の無機塩によるクラフト点
低下現象 (第 2 報)^{注1)}

辻 井 薫・竹 内 節

花王石鹸株式会社栃木研究所 (栃木県芳賀郡市貝町大字赤羽 2606)

Krafft Point Depression of Some Zwitter Ionic Surfactants
by Inorganic Salts. II.

Kaoru TSUJII and Takashi TAKEUCHI

Tochigi Research Laboratories, Kao Soap Company
(2606 Akabane, Ichikai-machi, Haga-gun, Tochigi)

The Krafft points of some zwitter ionic or amphoteric surfactants have been measured in the presence and absence of inorganic salts. The zwitter ionic surfactants can be classified into two groups with respect to the Krafft point change upon the addition of salts. The Krafft points of the surfactants in group I are depressed by added salts, whereas the surfactants in group II are not salted-in. It is found from the molecular structure of the zwitter ionic surfactants classified into group I and II that the distance between positive and negative charge of the surfactant molecule is the governing factor to distinguish between the salting-in type and the salting-out type of the surfactant. The zwitter ionic surfactants with the charge-charge distance longer than 0.4~0.5 nm may be salted-in, probably because the ions of the added salt can enter into the interior of the zwitter ions of the surfactant and interact electrostatically with them at the surface of the micelles.

1 結 言

イオン性界面活性剤のクラフト点は塩の存在によって上昇し、塩析されることはよく知られている^{1)~4)}。非イオン界面活性剤のクラフト点もその程度は小さいがやはり上昇することが報告されている⁵⁾。この様な界面活性剤の塩析現象は液体洗剤やシャンプー等の低温における溶液安定性を損ね、しばしば問題となる。ところが興味深いことに、ある種の両性界面活性剤のクラフト点は塩の存在によって低下し、塩溶するという珍しい現象が見いだされ、前報でその理由について熱力学的考察を行った⁶⁾。前報で取り挙げた両性界面活性剤は *N*-アルキルスルホベタイン $[n-C_nH_{2n+1}-N^+(CH_3)_2-CH_2CH_2CH_2SO_3^-]$ と *N*-ドデシルアミノプロピオン酸 ($n-C_{12}H_{25}-N^+H_2-CH_2CH_2COO^-$) の二種類であり、これらはいずれも上記の塩溶現象を示した。本研究では上記以外の両性界面活性剤について同様の検討を行い、塩によるクラフト点低下現象がどんな両性界面活性剤でも共通に起こ

るのか、もしそうでないならどのような両性界面活性剤が塩溶するのかを調べた。

2 実 験

2.1 試料

本研究に使用した両性界面活性剤の構造式及びその略記号を Table-1 にまとめておいた。R₁₆NB-1 及び R₁₈NB-1 はおのおの *N,N*-ジメチルヘキサデシルアミン及び *N,N*-ジメチルオクタデシルアミン (共に純度 98%) にモノクロ酢酸ナトリウムを反応させて得た。得られた粗試料をベンゼンから再結晶を繰り返して精製した。R₁₆NB-3 は同じく *N,N*-ジメチルオクタデシルアミンに γ -ヨード酪酸メチルエステルを反応させ、次いで陰イオン交換樹脂に通す方法で合成した⁷⁾。得られた反応生成物はアセトン/エタノール混合溶媒から再結晶した。R₁₆AO は *N,N*-ジメチルオクタデシルアミンを常法により過酸化水素と反応させて合成した。R₁₆SB は *N,N*-ジメチル-*N*-ベンジルテトラデシルアンモニウムクロリドを 95% 硫酸を溶媒にして発煙硫酸でスルホン化

注 1) 前報: *J. Phys. Chem.*, **82**, 1610 (1978)

Table-1 Surfactant samples used in this work.

Name of surfactant	Molecular structure ^{a)}	Abbreviation ^{a)}
<i>N</i> -Alkylbetaine	$n\text{-C}_n\text{H}_{2n+1}\text{-N}^+(\text{CH}_3)_2\text{-(CH}_2)_m\text{-COO}^-$	$R_n\text{NB-}m$
Dimethyloctadecylamine oxide	$n\text{-C}_{18}\text{H}_{37}\text{-N}(\text{CH}_3)_2\text{-O}$	$R_{18}\text{AO}$
<i>N</i> -Alkylsulfobetaine	$n\text{-C}_n\text{H}_{2n+1}\text{-N}^+(\text{CH}_3)_2\text{-CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SO}_3^-$	$R_n\text{SB}$
<i>N</i> -Tetradecyl- <i>N</i> -benzylsulfobetaine	$n\text{-C}_{14}\text{H}_{29}\text{-N}^+(\text{CH}_3)_2\text{-CH}_2\text{-}\langle\bigcirc\rangle\text{-SO}_3^-$	$R_{14}\phi\text{SB}$

a) The integers n and m indicate the number of carbon atoms in hydrocarbon chains.

することによって得た。精製はエタノールからの再結晶によって行った。 $R_n\text{SB}$ は前報で使用了ものと同一試料である。無機塩類はすべて試薬特級で、そのまま使用した。また水はイオン交換の後、蒸留したものを用いた。

2.2 クラフト点測定

クラフト点は 1.0 wt% の界面活性剤の溶解温度から求めた⁸⁾⁻⁹⁾。試験管に試料溶液を入れ、恒温水そう中で激しくかくはんしながら、上昇速度が 1°C/min を越えない程度に徐々に温度を上昇させた。この様にして求め

たクラフト点の値の再現性は $\pm 0.3^\circ\text{C}$ 以内におさまっていた。界面活性剤の水和固体と溶液との平衡を完全なものにするために、試料は一度高温で溶解させた後、再度冷却して水和結晶を析出させた。過冷却のために、 0°C 付近の温度に放置しただけでは結晶の析出しないう場合がしばしば見られた。この様な場合には試料溶液の凍結融解を繰り返して結晶を析出させた。

2.3 ^{13}C -NMR 測定

^{13}C -NMR 測定は JEOL-PFT-100 パルスフーリエ変換 NMR 装置を用い、室温で行った。界面活性剤の濃度は 10.0 wt% とし、溶媒には NMR ロックのために重水を使用した。 45° パルスで 1000 回積算してスペクトルを得た。なお、本装置の ^{13}C 測定周波数は 25 MHz である。

Table-2 Krafft temperatures of the zwitter ionic surfactants as the function of concentration.

Surfactant concn. (mM)	Krafft temperature ($^\circ\text{C}$)					
	$R_{16}\text{NB-1}$		$R_{18}\text{NB-1}$		$R_{18}\text{NB-3}$	
	Pure water	0.1 M NaCl	Pure water	1.0 M NaCl	Pure water	1.0 M NaCl
0.5	11.9		33.5	34.5	24.0	18.5
1.0	11.9	13.0	34.0	34.4	24.0	19.0
1.5	12.1	13.1	34.0	34.6		
2.0	12.1	13.1	34.0	34.6		
5.0					24.0	19.2

Fig.-1 Krafft points of $R_{16}\text{NB-1}$, $R_{18}\text{NB-1}$, $R_{18}\text{NB-3}$, and $R_{18}\text{AO}$ in aqueous NaCl solutions.

Fig.-2 Krafft points of $R_{16}\text{NB-1}$, $R_{18}\text{NB-1}$, $R_{18}\text{NB-3}$, $R_{18}\text{AO}$, and $R_{14}\phi\text{SB}$ in aqueous NaSCN solutions.

3 結 果

界面活性剤の溶解温度は、cmc 以上の濃度においては濃度依存性が小さく、クラフト点に近い値となることは周知である。本研究に用いた試料のいくつかにつき、溶解温度と濃度の関係を **Table-2** に示す。いずれの試料についても溶解温度の濃度依存性は小さく、実験誤差の範囲内で一定とみなせる。従って本研究では 1.0 wt% の濃度における溶解温度をクラフト点として採用した。

各種両性界面活性剤のクラフト点と NaCl 濃度の関係を **Fig.-1** に示す。図の横軸は塩濃度の平方根で目盛ってある⁹⁾。**Fig.-1** より

Fig. 3 Krafft points of $R_{18}NB-1$ in aqueous salt solutions.

Fig. 4 Krafft points of $R_{18}NB-3$ in aqueous salt solutions.

Table 3 ^{13}C -NMR Chemical shifts of zwitter ionic surfactants in pure water and aqueous salt solutions.

Surfactant	Medium	Chemical shift ^{a)}		
		<i>N</i> -methyl	<i>N</i> -methylene ^{b)}	
$R_{16}SB$	Pure water	929.2	1210.9	1256.8
	0.1 M NaCl	924.8	1218.3	1266.8
	0.1 M NaSCN	915.5	1225.0	1280.8
$R_{18}NB-1$	Pure water	935.4		1257.3
	0.14 M NaSCN	933.4		1264.9

a) Herz from the signal due to terminal methyl group of the hydrocarbon chain.

b) Two *N*-methylene signals were observed separately for $R_{16}SB$, and listed together, since we could not assign them. Only one *N*-methylene signal was observed for $R_{18}NB-1$, although the reason for this observation is not clear.

塩 (NaCl) によるクラフト点の低下はすべての両性界面活性剤に共通の現象ではなく、ある種の両性界面活性剤のクラフト点はむしろ上昇していることがわかる。特に興味深いことは、同じカルボキシベタイン型の両性界面活性剤であるにもかかわらず、 $R_{18}NB-3$ は塩溶するのに $R_{18}NB-1$ では塩溶しない点である。この関係は添加塩を NaSCN にした場合、更に顕著に表れる (Fig. 2)。この場合には、 $R_{18}NB-1$ のクラフト点は NaSCN の添加によって上昇していることがわかる。NaSCN は *N*-アルキルスルホベタイン及び *N*-ドデシルアミノプロピオン酸に対しては大きな塩溶効果を有する塩であるが⁶⁾、NaCl (Fig. 1) で塩溶しない界面活性剤は NaSCN でもやはり塩溶しないことがわかる。この点を更に詳しく調べたのが Fig. 3 及び 4 である。Fig. 3 及び 4 にはおのおの $R_{18}NB-1$ と $R_{18}NB-3$ のクラフト点に対する添加塩の種類の効果を示す。塩の種類によってその

程度に違いはあるが、いずれの塩に対しても $R_{18}NB-1$ では塩溶せず、 $R_{18}NB-3$ ではほぼ塩溶することがわかる。この事実はある両性界面活性剤が塩溶型になるか非塩溶型になるかはその化学構造によってほぼ一義的に決まることを示している様にみえる。なお、 $R_{18}NB-3$ のクラフト点は更に塩濃度を増加すると再び上昇する現象もしばしば見られた

が、その数値に再現性がないためここでは議論から省くことにする。

Table 3 に ^{13}C -NMR の結果を示す。*N*-メチル及び *N*-メチレン炭素の化学シフトの添加塩による変化は塩溶する界面活性剤である $R_{16}SB$ ⁶⁾ で大きく、塩溶しない $R_{18}NB-1$ では小さいことがわかる。なお、表に示さなかったシグナルについては、化学シフトの添加塩による変化はほとんど認められなかった。

4 考 察

クラフト点は溶液と平衡にある界面活性剤水和固体 (結晶) の融点であると考えられている^{10)~11)}。実際、この考えの下になされた各種の熱力学的な取り扱いはいくつの場合に成功している^{3), 6), 8), 9), 12)~14)}。本報においてもクラフト点を水和結晶の融点であると考えて考察する。前報で添加塩による両性界面活性剤のクラフト点変化に対して次の式を導いた。

$$\ln \frac{a}{a^0} = -\frac{\Delta H_m^0}{RT_k^0} \cdot \frac{T_k - T_k^0}{T_k} \quad (1)$$

ここで使用した記号は次の意味をもつ。

a; ミセル相 (液体相) 中の両性界面活性剤の活量
 ΔH_m^0 ; 両性界面活性剤水和固体の融解エンタルピー
 T_k ; クラフト点 (絶対温度で表示)

R; 気体定数

また肩付き記号⁰は塩を含まない純水中の値であることを示す。活量 *a* をモル分率 *X* と活量係数 *γ* を使って書き直すと

$$\ln \frac{X\gamma}{X^0\gamma^0} = -\frac{\Delta H_m^0}{RT_k^0} \cdot \frac{T_k - T_k^0}{T_k} \quad (2)$$

となる。この式はミセル相中の両性界面活性剤のモル分率の減少及び/又は活量係数の減少がクラフト点の低下をもたらすことを意味する。ミセル相中のモル分率を減少させるためには、例えば高級アルコールを可溶化させ

たり、他の界面活性剤を混合したりすることによってなし得る。実際、この様な方法によってクラフト点を低下させることができる^{8),9),13)}。しかしながら疎水性のミセル相中に無機塩類が可溶化されるとは考えられないので、この場合には $X \approx X^\circ$ と考えてよいであろう。従って式 (2) は式 (3) となる。

$$\ln \frac{r}{r^\circ} = -\frac{\Delta H_m^\circ}{RT_k^\circ} \cdot \frac{T_k - T_k^\circ}{T_k} \quad (3)$$

ミセル表面において、両性界面活性剤の双イオンが添加塩と静電相互作用をし、活量係数が減少するならばクラフト点は低下することになる。これが両性界面活性剤のクラフト点が塩の存在によって低下する理由である⁹⁾。またこの静電相互作用が Debye-Hückel 型の相互作用であるなら、 $\ln r/r^\circ$ はイオン強度、つまり塩濃度の平方根に比例するであろう。これが **Fig.-1** から **Fig.-4** においてクラフト点が $C_s^{1/2}$ と直線関係にある理由であると考えられる^{注 1)}。なお、以上の議論は両性界面活性剤が水溶液中で双イオン型になっていないと成り立たないが、本研究が行われた中性付近 ($\text{pH}=6.5 \sim 7.5$ の範囲) ではいずれもこの条件を満たしていると考えられる。スルホベタイン型の界面活性剤では強酸と強塩基の組み合わせであるから広い pH 領域で双イオン型であることは言うまでもない。 $R_n\text{NB-1}$ と $R_n\text{NB-3}$ については弱酸と強塩基の組み合わせであるため、酸性領域では双イオン型でなくなる。しかしオクチルベタイン¹⁵⁾及び $R_8\text{NB-1}^{16)}$ についてはおのおの $\text{pH}=5$ 及び 5.5 以上で双イオン型であることが報告されている。 $R_n\text{NB-3}$ の等電領域についての報告はないが、 $R_n\text{NB-1}$ と類似していると考えられる。なぜなら各種脂肪酸の pK_a 値が 4.9 付近にあり¹⁷⁾、上記のベタイン型界面活性剤の等電領域が始まる pH に近いからである。また、 $R_{12}\text{AO}$ の pK 値は 4.95 であり¹⁸⁾、アミノオキシド型界面活性剤についても双イオン型であることは明らかである。

以上の説明では、どんな両性界面活性剤のクラフト点も等電点 (領域) においては塩によって低下する様にみえる。ではクラフト点の低下するものとししないものがあるのはなぜだろうか。前章において塩溶型と非塩溶型は両性界面活性剤の化学構造によって一義的に決まる様にみえると述べた。そこで本報及び前報で取り挙げた両性界面活性剤を塩溶型と非塩溶型に分類してみよう。

塩溶型両性界面活性剤；

N -ドデシルアミノプロピオン酸、 R_{16} 及び $R_{18}\text{SB}$ 、 $R_{14}\phi\text{SB}$ 、 $R_{18}\text{NB-3}$

非塩溶型両性界面活性剤；

$R_{12}\text{AO}$ 、 R_{16} 及び $R_{18}\text{NB-1}$

以上の分類と **Table-1** に掲げた構造式を比較すると、

注 1) 添加塩によるクラフト点の変化は比較的小さいので式

$$(3) \text{ は } \ln \frac{r}{r^\circ} \approx -\frac{\Delta H_m}{R(T_k^\circ)^2} (T_k - T_k^\circ) \text{ と書ける。}$$

塩溶型の両性界面活性剤はいずれも窒素原子とアニオン基の間に存在するメチレン基の数が非塩溶型のそれよりも多いことに気付くであろう。この事実は両性界面活性剤が塩溶型になるためには正電荷と負電荷の間の距離が重要であることを示唆しているものと考えられる。そこで上記の界面活性剤の正電荷-負電荷間の距離を原子間距離と結合角¹⁹⁾を考慮して計算し、**Table-4** に示し

Table-4 Distance between positive and negative charges in zwitter ionic surfactant molecules.

Surfactant	Distance (nm)	Note
$R_{16}\text{AO}$ R_{16} or $R_{18}\text{NB-1}$	0.133, 0.136 ^{a)} 0.31	Non-salting-in type
N -dodecylamino-propionic acid $R_{18}\text{NB-3}$	0.45 0.55	Salting-in type
R_{16} or $R_{18}\text{SB}$	0.61	
$R_{14}\phi\text{SB}$	0.77	

a) The distance of N-O bond is 0.133 nm for 1-pyridineoxide²⁰⁾ and 0.136 nm for trimethylamine oxide²¹⁾.

た。この距離は正電荷と負電荷が最も遠く離れた時の距離であり、実際には結合のまわりの回転によってもっと接近する可能性もある。なお、カルボキシラトイオン及びスルホナトイオンの負電荷は2つの酸素原子を結ぶ線上の中央に存在するものと仮定した。**Table-4** より、正-負電荷間の距離が $0.4 \sim 0.5 \text{ nm}$ より大きい時、塩溶型になることが理解できる。この距離はいわゆる Stern 層の厚さ程度であり²²⁾、大ざっぱにみて水和イオンが侵入できる程度の距離とみてよいであろう。

さて先程、両性界面活性剤の双イオンがイオンと静電相互作用をして活量係数の減少をもたらすと述べた。もし両性界面活性剤の正-負電荷間の距離がイオンの侵入も許さない程小さいなら相互作用は起こり難いと考えられる。つまり両性界面活性剤が塩溶型になるためには、正-負電荷間の距離がイオンの侵入を許す程度に大きいことが必要であると推定できよう。実際、 $^{13}\text{C-NMR}$ の結果は、第四級アンモニウム基近傍へのイオンの接近が塩溶型の $R_{16}\text{SB}$ では起こりやすく、非塩溶型の $R_{18}\text{NB-1}$ では起こり難いことを示唆している。この様に、両性界面活性剤の正-負両イオン基間の距離が塩溶型と非塩溶型を分ける重要な因子であることが推定できたが、この推定はイオン基間の距離以外に全く異なるところのない $R_{16}\text{NB-1}$ と $R_{18}\text{NB-3}$ の挙動が異なることから支持されよう。

最後に、界面活性剤試料を合成して頂いた当研究所の稲本、高石、蜂谷各氏及び当社和歌山研究所の国川氏に感謝致します。また本論文の発表を許可された常盤文克専務並びに斎藤誠宏栃木研究所長に感謝致します。

(昭和 56 年 2 月 12 日受理)

文 献

- 1) R.C. Murray, *Trans. Faraday Soc.*, **31**, 199 (1935)
- 2) H.V. Tartar, R.D. Cadle, *J. Phys. Chem.*, **43**, 1173 (1939)
- 3) H. Nakayama, K. Shinoda, *Bull. Chem. Soc., Jpn.*, **40**, 1797 (1967)
- 4) M.J. Schwuger, *Kolloid-Z. Z. Polymere*, **233**, 979 (1969)
- 5) H. Schott, S.K. Han, *J. Pharm. Sci.*, **65**, 979 (1976)
- 6) K. Tsujii, J. Mino, *J. Phys. Chem.*, **82**, 1610 (1978)
- 7) 蜂谷一雄, 高石尚武, 稲本善昭, 辻井 薫, 日本特許出願中
- 8) M. Hatō, K. Shinoda, *J. Phys. Chem.*, **77**, 378 (1973)
- 9) K. Tsujii, N. Saito, T. Takeuchi, *J. Phys. Chem.*, **84**, 2287 (1980)
- 10) K. Shinoda, "Colloidal Surfactants", Academic Press, New York (1963) p. 7
- 11) K. Shinoda, P. Becher, "Principles of Solution and Solubility", Marcel Dekker, New York (1978) p. 160
- 12) K. Shinoda, E. Hutchinson, *J. Phys. Chem.*, **66**, 577 (1962)
- 13) H. Nakayama, K. Shinoda, E. Hutchinson, *J. Phys. Chem.*, **70**, 3502 (1966)
- 14) K. Shinoda, S. Hiruta, K. Amaya, *J. Colloid Interface Sci.*, **21**, 102 (1966)
- 15) K. Tori, T. Nakagawa, *Kolloid-Z. Z. Polymere*, **187**, 44 (1963)
- 16) K. Tori, T. Nakagawa, *Kolloid-Z. Z. Polymere*, **188**, 47 (1963)
- 17) 日本化学会編, "化学便覧" 2 版基礎編 II, 丸善 (1975) p. 995
- 18) F. Tokiwa, K. Ohki, *J. Phys. Chem.*, **70**, 3437 (1966)
- 19) L. Pauling, "The nature of chemical bond" (小泉正夫訳, "化学結合論"), 共立出版 (1975)
- 20) R.A. Abramovitch, E.M. Smith, "Heterocyclic Compounds" vol. 14, Part 2, John Wiley & Sons, New York (1974) p. 31
- 21) 大饗 茂, "有機イオン化合物", 化学同人 (1969) p. 297
- 22) D. Stigter, *J. Colloid Interface Sci.*, **23**, 379 (1967); D. Stigter, *J. Phys. Chem.*, **79**, 1008 (1975)