総 説

硬水中で利用できるイオン性 界面活性剤

篠田 耕三*・柴田 裕**

* 横浜国立大学工学部物性化学
(〒240 横浜市保土ヶ谷区常盤台)

** 花王(株)香粧品研究所 (〒131 東京都墨田区文化 2-1-3)

Ionic Surfactants Applicable in Hard Water

Kōzō SHINODA* and Yutaka SHIBATA**

* Department of Physical Chemistry, Division of Material
Science and Chemical Engineering, Faculty of Engineering, Yokohama
National University (156 Tokiwadai, Hodogaya-ku, Yokohama-shi, 〒240)

** Tokyo Research Laboratories, Kao Corporation
(2-1-3, Bunka, Sumida-ku, Tokyo, 〒131)

A temperature above which an ionic surfactant dissolves well is called Krafft point and below which, surfactant solubility in solution is very small. Hence, the Krafft point of a given surfactant should be lower than each temperature for practical usage. Based on the physical meaning of Krafft point, various ionic surfactants whose Krafft point are low were synthesized. Depending on the practical purposes, respective ionic surfactant suitable for the applications may be used, such as detergent in hard water, surfactants for tertiary oil recovery and so on.

はじめに

Krafft が、セッケンの水への溶解度がある温度以上で急激に増し、ほとんど不溶な状態(〜0.02 wt%)から4〜5℃ 高い温度では30〜60 wt% も溶けるようになる事を見いだしたのは1894年の事である¹⁾。この、界面活性物質が急激に溶けだす温度は後にクラフト点(クラフト温度)と呼ばれるようになった。この興味ある事実は、洗浄剤の使用可能な温度である等、実用的にも大切な物理量であったため、その後多くの研究者によって確かめられた^{2)〜6)}。しかし他に全く例のない特異的な現象であったためであろうか、その溶解機構が説明されたのは実に78年もたってからである^{7),8)}。これは、ふつう使用されるセッケンはCa²⁺などが存在するとカルシウム塩ができ、クラフト点が100℃ 以上になり水を沸騰させても溶けないので、硬水中では使用できない等という“常識”があったためかもしれない。

1 Krafft 点の物理的意義

1954年の論文^{9),10)}に感銘をうけたと筆者との共同研究のため1年間フルブライト交換教授として1959年9月来訪されたStanford大学のHutchinson教授より“界面活性物質溶液”の本を執筆するように勧誘を受けた。そのため界面活性剤の溶液物性をより広く理解すべくクラフト点について考察したところ、全く新しい考えが浮かんできた。それはクラフト点は水和した界面活性剤の融点であるという考えと、液体状態の水和界面活性剤会合体(ミセル)は相に準じたものであるという二つの新しい見解であった。旧来の常識を打破する二つの見解を必要としたためクラフト点の物理的意義が明らかにされるまでに実に76年が経過していた¹¹⁾。

Fig.-1にC₁₂H₂₅SO₄Naの水への溶解度の温度変化、界面活性剤の溶存状態の変化とクラフト点の関係を示す¹¹⁾。

Fig.-1 下端の領域は界面活性剤が単分散状に水中に溶解している系で、クラフト点以下の温度では、それ以上界面活性剤を加えると水和した固体状界面活性剤との

連絡者：篠田耕三

* 横浜市立大学名誉教授, ルント大学物理化学 教授
〒248 鎌倉市由比ヶ浜 4-6-17 ロッジ 2 H

The relation among solubility curve, the saturation concentration and the Krafft point.

Fig.-1 Saturation concentration of singly dispersed $C_{12}H_{25}SO_4Na$ in water as a function of temperature.

2相になる。一方、クラフト点以上の温度では固体状界面活性剤が溶融して液体状になる。この時、親水性の充分強くないドデカノールやモノアシルグリセリン等の場合は液体状界面活性剤と単分散飽和溶液の2相になる。ところが親水性が充分強く、水をいくらかでも界面活性剤中に溶かし込む場合には界面活性剤の疎水基同士は互いに水に接しない様に会合しているがその会合数は有限(つまりミセル)になり、そのため系はミセル溶液1相となる。すなわちミセルを形成する親水性の界面活性剤は、融点(クラフト点)以上の温度ではミセル溶液1相となるので溶解度が急上昇し、いくらかでも溶ける事になる。融点と同様クラフト点も平衡にある液中の対イオン濃度などの変化と共に徐々に変化する。

つまり通常の物質では単分散飽和濃度までが溶解度であるのに、界面活性物質では有限会合数の分子が形成されると溶液が透明となるため熱力学的には2相に類似しているが溶解度曲線は単分散飽和曲線ではなく水和界面活性物質が固体から液体状態になる所が溶解度曲線となり溶解度が急上昇する¹¹⁾。かくてクラフト点は水和固体状界面活性剤が液体状になる融点であるという事が理解されると次にはなぜカルシウム塩・バリウム塩が溶けないのかも良く理解され、どうすれば硬水中でもミセル

を形成してよく溶ける界面活性物質を合成していくかの指針がえられる。一般の物質の融点が不純物の存在で変化するようにクラフト点も共存する対イオン濃度と共に徐々に上昇するなど予想通りの変化を示し、上述の見解を支持する。とはいっても世界中に界面活性物質の研究者は大変多い上、この見解を得た1960年までに76年もたっていたので、この解釈を実証する熱力学的実験、部分モル容積の変化¹²⁾、クラフト点上下での溶解熱変化¹³⁾などを測定して確かめた。また、 $C_{12}H_{25}OCH_2CH_2SO_4Ca_{1/2}$ の1.0 M $CaCl_2$ 水溶液ではミセルの会合数が増して遂には界面活性剤相と水相に分かれる。すなわち水和固体状界面活性剤と水溶液の温度を上げるとクラフト点において水和固体が溶融し、更に水を多くとくした水和液状界面活性剤相となる¹⁴⁾。これこそ前述のクラフト点の解釈を支持する決定的な実証である。

2 クラフト点の低い界面活性剤を求めて

脂肪酸のカルシウム塩はクラフト点が高いため、通常使用できない。しかし硫酸アルキル塩やスルホン酸アルキル塩のクラフト点は、カルシウム塩でもナトリウム塩に比べて40℃位高くなるだけなので、炭化水素鎖長の短い同族体を用いるか高温でなければ硬水中でも使用できる。Table-1に硫酸アルキル塩類のクラフト点を示す¹⁵⁾。

しかしながら、耐硬水性イオン性界面活性剤も低温で、かつ、なるべく少量で所期の溶液物性を示すことが望ましい。クラフト点が水和固体状界面活性剤の融点であることが明らかとなったので、クラフト点を低下させるためには融点を下げる基を分子中に導入すればよい。そのためには溶解エントロピーの大きい基を導入すればよい。しかもその基が親油基として働けば更によいこと

Table-1 Krafft point and critical micelle concentration of bivalent metal alkyl sulfates.¹⁵⁾

Surfactants	Krafft point (°C)	cmc at K.P. (equiv./L)
$C_{12}H_{25}SO_4Mn_{1/2}$	16 ± 1	0.0023
$C_{12}H_{25}SO_4Cu_{1/2}$	19 ± 1	0.0022
$C_{12}H_{25}SO_4Co_{1/2}$	23	0.0017
$C_{12}H_{25}SO_4Mg_{1/2}$	25	0.0018
$C_{12}H_{25}SO_4Ca_{1/2}$	50.0 ± 0.5	0.0024
$C_{12}H_{25}SO_4Pb_{1/2}$	52.0 ± 0.5	0.0018
$C_{12}H_{25}SO_4Sr_{1/2}$	64	0.0022
$C_{12}H_{25}SO_4Ba_{1/2}$	105	—
$C_{14}H_{29}SO_4Mn_{1/2}$	29.0 ± 0.5	0.00041
$C_{14}H_{29}SO_4Mg_{1/2}$	38.5	0.00050
$C_{14}H_{29}SO_4Cu_{1/2}$	39.8 ± 0.5	0.00049
$C_{14}H_{29}SO_4Ca_{1/2}$	71 ± 1	0.00068

Table-2 Krafft points and critical micelle concentrations of Ca^{2+} , Mg^{2+} and Na^{+} salts of alkyloxypropylene sulfates.

Surfactants	$n=12$		$n=14$		$n=16$	
	Krafft point ($^{\circ}\text{C}$)	cmc, M	Krafft point ($^{\circ}\text{C}$)	cmc, mM	Krafft point ($^{\circ}\text{C}$)	cmc, mM
$\text{R}_n\text{SO}_4\text{Na}$	9	8.1	30	2.1	45	0.52
$\text{R}_n\text{SO}_4\text{Mg}_{1/2}$	25	1.8	38.5	0.5	52	0.108
$\text{R}_n\text{SO}_4\text{Ca}_{1/2}$	50	2.4	71	0.68	85	
$\text{R}_n\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{SO}_4\text{Na}$	5	4.2			24.5	0.24
$\text{R}_n\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{SO}_4\text{Mg}_{1/2}$	<0	0.96			30	0.036
$\text{R}_n\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{SO}_4\text{Ca}_{1/2}$	15	0.92			48	0.056
$\text{R}_n\text{OCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{SO}_4\text{Na}$	<0	2.7	10	0.58	27, 32	0.16
$\text{R}_n\text{OCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{SO}_4\text{Mg}_{1/2}$	<0	0.49	14	0.14	28	0.031
$\text{R}_n\text{OCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{SO}_4\text{Ca}_{1/2}$	12	0.67	28	0.12	41	0.028
$\text{R}_n[\text{OCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)]_3\text{SO}_4\text{Na}$	<10	1.1			<20	
$\text{R}_n[\text{OCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)]_3\text{SO}_4\text{Ca}_{1/2}$	<0				<30	

が、長鎖の界面活性剤は可溶化力が大きく界面張力も低下する事からわかる。かくして、プロピレンオキシド基類を導入したイオン性界面活性剤のカルシウム塩・マグネシウム塩等のクラフト点や溶液物性が研究された。Table-2 にクラフト点とミセル形成濃度を示す¹⁶⁾。

事実、硫酸アルキルオリゴオキシプロピレン塩類は炭化水素鎖の長い $\text{C}_{16}\text{H}_{33}[\text{OCH}_2\cdot\text{CH}(\text{CH}_3)]_3\text{SO}_4\text{Ca}_{1/2}$ でもクラフト点は 30°C 以下であり、同程度の炭化水素鎖長の硫酸アルキル塩よりもずっと低い。まして、 Na^{+} や Mg^{2+} が共存する時¹⁷⁾、炭化水素鎖長に分布、分岐、不飽和があればずっと低温で使用できる。これは純粋レシチンのクラフト点は 40°C 位であるが、天然のレ

シチンでは 0°C 以下となることから予想される¹⁸⁾。

実用に直接役立つので $\text{C}_{14}\text{H}_{29}\text{SO}_4\text{Me}$ 系及び $\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{SO}_4\text{Me}$ 系の Na^{+} と Ca^{2+} のイオン比を変えた系のクラフト点の組成変化を Fig.-2 に、 $\text{C}_{12}\text{H}_{25}(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_n\text{SO}_4\text{Na}$ ($n=0,1,2,3$) に MgCl_2 , CaCl_2 , BaCl_2 を加えたときのクラフト点の変化を Fig.-3 に示

Fig.-2 Krafft points of surfactant mixtures of sodium and calcium salts as a function of the fraction of calcium ions of the system.¹⁷⁾

Fig.-3 Effect of added salts on the dissolution temperature ($\approx$ Krafft point) of 1 wt% $\text{C}_{12}\text{H}_{25}(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_n\text{SO}_4\text{Na}$.¹⁷⁾

す。多価イオンが加わってもその割合が少ないときはかえってクラフト点が下がる事がわかる¹⁷⁾。

Weil, Stirton らは 1966 年既に硫酸アルキルオリゴオキシプロピレンナトリウムの研究を行っている。随分早いと感心させられる^{19)~20)}。ただナトリウム塩だけで終わっているのが惜しまれる。クラフト点の熱力学的意義が理解されていなかったためか、水溶液で使用するイオン性界面活性剤の対イオンに多価カチオンを利用するというのは“常識”に反することだったためであろう。

3 更なる改良を求めて

耐硬水性イオン性界面活性剤ができ、硬水中での使用が可能となってもそれだけでは有効な界面活性剤とはいえない。用途に応じて最適な界面活性剤であるかどうかで作用、使用量において格段の差が出てくる²¹⁾。それは用途に応じた親水性親油性バランスのイオン性界面活性剤を用いる事と、用途に応じて親水性親油性の大きいものあるいは小さいものを選ぶことが必要なためである。

親水性親油性の釣り合った界面活性剤として炭素数 16 のゲルベアルコールの硫酸ナトリウム塩がある。このイオン性界面活性剤は Fig.-4 に示すように水溶液中の NaCl の濃度が 1.3 wt% から 1.7 wt% にかわると水溶性から油溶性にまで変化し、その中間の塩濃度では界面活性剤が多量の塩水と油を膨潤した界面活性剤相と水相・油相の 3 相になる²²⁾。塩濃度が低くなれば水がすべて界面活性剤相に溶けこみ、高くなれば油相がすべて界面活性剤相に溶けこむ。(但し、界面活性剤濃度 1 wt% 位は必要)

これと同様に親水性親油性が釣り合っている耐硬水性の界面活性剤に $C_8H_{17} \cdot CH(C_6H_{13})CH_2(OCH_2CH(CH_3))_3SO_4Na(Ca_{1/2})$ や $n-C_{16}H_{33}(OCH_2$

$CH(CH_3))_3SO_4Na(Ca_{1/2})$ などがある。これらの界面活性剤の混合比を変えたり、 Na^+ と Ca^{2+} の比をかえたり、共存塩濃度をかえたりする事によって塩濃度 0.5 ~ 8.5 wt% (1 価と 2 価カチオン比はほぼ海水と同じ) の硬水中で用途に応じた界面活性剤を選ぶことができる^{22), 23)}。

耐硬水性イオン性界面活性剤は硬度の高い欧米での洗浄剤、石油三次回収の他利用範囲が広く重要な研究であるがクラフト点の低いマグネシウム塩やカルシウム塩などの研究は筆者の知る範囲ではなされていなかった。硬水中でなくても多価イオン塩を用いればミセル形成濃度が低下し、使用量を減らすことができる。また一般に、表面張力が下がり、可溶化力が増す^{16), 24)}。

おわりに

Hartley は傑出した科学者で 1936 年に“Aqueous Solutions of Paraffin-Chain Salts”という名著を出版し、それまでにわかっていた界面活性剤溶液の物性をほぼ満足に説明した²⁴⁾。その中でたった一点同意できなかったのはクラフト点は(水和)セッケン結晶の融点ではないであろうという意見であった。Hartley によればセッケンのクラフト点とそのセッケンの脂肪酸の融点が鎖長が変わっても相互に近いのは偶然なことであろう。なぜならばセタンスルホン酸塩のコリン塩では 0°C 以下なのに銀塩では 130°C にもなると述べている²⁴⁾。

Hartley は 1963 年に筆者らの本“Colloidal Surfactants”が出版された年の 10 月ころ、英国 Fison 社の社用をかねて筆者を尋ねてこられた。特に空気汚染のひどかったころ、丸の内ホテルから鎌倉へ迎え、討論をしながら古都を案内した。聡明な科学者だけあって、クラフト点の解釈は熱力学的実験の説明で割に簡単に納得し、Fison 社での実用研究にいかに関心と界面活性剤が役立っているか説明され、筆者が執筆編集中の本の題名“Solvent Properties of Surfactant Solutions”まで考えてくださった。この英国科学者によれば Surfactant という新造英語はよいが Solubilization より Solvent Property の方が英語としてはよいとの意見であった。1976 年には Albany で主賓として講演され、現在ニュージーランド在住は 90 才である。1963 年来訪時の写真は油化学に掲載されている²⁵⁾。

数多くの界面活性物質を合成していただいた花王株式会社の馬島、稲森、黒崎、木村、村田の方々に、実験を担当してくださった横浜国大の羽藤・橋本²⁶⁾、篠原、前川氏らに感謝します。他方、食器用洗剤にマグネシウム塩などを使って洗剤量を減らしたり、欧州での洗剤に前記界面活性剤を用いたり、お役にもたった。

[平成 4 年 (1992 年) 11 月 27 日受理]

Fig.-4 Solubility curves of NaCl aq./ $R_8CH(R_6)CH_2SO_4Na/C_{10}H_{22}$ as a function of NaCl concentration (i.e. the HLB of surfactant) at 30°C.

文 献

- 1) F. Krafft, *Ber.*, **27**, 1747, 1755 (1894) ; F. Krafft, H. Wiglow, *Ber.*, **28**, 2566 (1895)
 - 2) R.C. Murray, G.S. Hartley, *Trans. Faraday Soc.*, **31**, 183 (1935)
 - 3) H.V. Tartar, K.A. Wright, *J. Am. Chem. Soc.*, **61**, 539 (1939)
 - 4) N.K. Adam, K.G.A. Pankhurst, *Trans. Faraday Soc.*, **42**, 523 (1946)
 - 5) A.W. Ralston, C.W. Hoerr, *J. Am. Chem. Soc.*, **68**, 851 (1946)
 - 6) S. Miyamoto, *Bull. Chem. Soc., Jpn.*, **33**, 371 (1960)
 - 7) K. Shinoda, Chapter 1 in "Colloidal Surfactants" Academic Press Inc., New York 1963
 - 8) K. Shinoda, E. Hutchinson, *J. Phys. Chem.*, **64**, 577 (1962)
 - 9) K. Shinoda, *J. Phys. Chem.*, **58**, 1136 (1954)
 - 10) K. Shinoda, *J. Phys. Chem.*, **58**, 541 (1954)
 - 11) "溶液と溶解度" 第 3 版, 丸善 (1991) p. 147
 - 12) K. Shinoda, T. Soda, *J. Phys. Chem.*, **67**, 2072 (1963)
 - 13) K. Shinoda, S. Hiruta, K. Amaya, *J. Colloid Interface Sci.*, **21**, 102 (1966)
 - 14) K. Shinoda, N. Yamaguchi, A. Carlsson, *J. Phys. Chem.*, **93**, 7216 (1989)
 - 15) M. Hato, K. Shinoda, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **46**, 3889 (1973)
 - 16) K. Shinoda, M. Maekawa, Y. Shibata, *J. Phys. Chem.*, **90**, 1228 (1986)
 - 17) M. Hato, K. Shinoda, *J. Phys. Chem.*, **77**, 378 (1973)
 - 18) "溶液と溶解度" 第 3 版, 丸善 (1991) p. 65
 - 19) J.K. Weil, A.J. Stirton, E.A. Barr, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **43**, 157 (1966)
 - 20) J.K. Weil, A.J. Stirton, M.V. Nuñez-Ponzoa, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **43**, 603 (1966)
 - 21) "溶液と溶解度" 第 3 版, 丸善 (1991) p. 167
 - 22) 文献 11, p. 161
 - 23) K. Shinoda, Y. Shibata, *Colloids & Surfaces*, **19**, 185 (1986)
 - 24) G.S. Hartley "Aqueous Solutions of Paraffin-Chain Salts" Hermann, Paris (1936)
 - 25) 油化学, **25**, 387 (1976)
 - 26) K. Shinoda, T. Hirai, *J. Phys. Chem.*, **81**, 1842 (1977)
-