ノート

硫酸 2-(ペルフルオロアルキル) エチル塩 同族体水溶液の臨界ミセル濃度

玉木 国夫・管野 敦志

横浜市立大学文理学部化学教室 (〒236 横浜市金沢区瀬戸 22-2)

Critical Micelle Concentrations for Homologs of 2-(Perfluoroalkyl)ethyl Sulfate Salts in Aqueous Solution

Kunio TAMAKI and Atsushi KANNO

Department of Chemistry, Yokohama City University
(22-2 Seto, Kanazawa-ku, Yokohama-shi, 〒236)

Abstract : The critical micelle concentrations of homologs of 2-(perfluoroalkyl)ethyl sulfate salts $C_nF_{2n+1}C_2H_4SO_4M$ ($M=Li, n=4, 6, 8, 10$; $M=Na, n=4, 6, 8$) and, for comparison, of alkyl sulfate salts $C_mH_{2m+1}SO_4M$ ($M=Li, Na, m=8, 10, 12, 14$) in water were measured, and the values of cmc at 25°C are expressed in the form, $\log cmc=A+Bn$ (or m). The B values of $C_nF_{2n+1}C_2H_4SO_4M$ are -0.44 ; this means that the values of cmc decrease by the factor of about 2.8 for each CF_2 group added to the perfluoroalkyl chain. The ratios of the values of B between $C_nF_{2n+1}C_2H_4SO_4M$ and $C_mH_{2m+1}SO_4M$ were about 1.5. It may be noted that the values of cmc for $C_nF_{2n+1}C_2H_4SO_4M$ correspond roughly to the cmc values of $C_mH_{2m+1}SO_4M$ with $m=1.5n+2$. The Krafft points of $C_8F_{17}C_2H_4SO_4Na$ and $C_{10}F_{21}C_2H_4SO_4Na$ in water were found to be 46 and 67°C, respectively.

Key words : lithium 2-(perfluoroalkyl)ethyl sulfate, sodium 2-(perfluoroalkyl)ethyl sulfate, critical micelle concentration, Krafft point

1 緒言

硫酸アルキル=ナトリウムは炭化水素系の代表的アニオン界面活性剤で、各種の研究が行われている。炭化フッ素系の硫酸アルキル塩は、原料のペルフルオロアルキルアルコールが得られないので合成できないが、一部に炭化水素基を残す形の 2-(ペルフルオロアルキル)エタノール $C_nF_{2n+1}C_2H_4OH$ ($n=4, 6, 8, 10$) が入手できるので、これを硫酸エステル化し、硫酸 2-(ペルフルオロアルキル)エチル塩同族体 $C_nF_{2n+1}C_2H_4SO_4M$ ($M=Li, Na, n=4, 6, 8, 10$) をつくり、その臨界ミセル濃度 (cmc) を測定し、硫酸アルキル塩同族体 $C_mH_{2m+1}SO_4M$ ($M=Li, Na, m=8, 10, 12, 14$) の cmc と比較した。硫酸 2-(ペルフルオロアルキル)エチル塩について、cmc のペルフルオロアルキル鎖長による変化、対イオンによる影響の外、硫酸 2-(ペルフルオロアルキル)エチル塩がペルフルオロアルキル基と炭化水素

連絡者：玉木国夫

基を持つ界面活性剤であるので、両者の疎水性への寄与を考察することを目的とした。

2 実験

2.1 試料

$C_nF_{2n+1}C_2H_4SO_4M$ ($M=Li, Na, n=4, 6, 8, 10$) : ダイキンファインケミカル研究所の製品 $C_nF_{2n+1}C_2H_4OH$ ($n=4, 6, 8, 10$) を発煙硫酸を用いて硫酸エステル化し、アルカリで中和後、全体を蒸発乾固、メタノールで抽出し、粗製品を得た。Li 塩はエタノール-ベンゼン溶液、Na 塩はメタノールで数回再結晶し、100°C で真空乾燥した。試料の一部を水に溶かし陽イオン交換樹脂に通した後、標準 NaOH で中和滴定し分子量を確かめ、結晶水は無いと判定した。

$C_mH_{2m+1}SO_4M$ ($M=Li, Na, m=8, 10, 12, 14$) : $C_{12}H_{25}SO_4Na$ は東京化成工業(株)の SU 級の製品で、その他は東京化成工業(株)のアルカノールを硫酸または発煙硫酸で硫酸エステル化し、前記の炭化フッ素系化合

物と同様にした。エタノールで数回再結晶し、100℃で真空乾燥した。

2.2 測定法

cmcの測定は電気伝導度法で行った。電気伝導率は安藤電気(株)のLCRメータAG-4301Bを使い1000 Hzで測定した。

合成した硫酸2-(ペルフルオロアルキル)エチル=ナトリウムの中、 $n=8$ と $n=10$ の塩は水に溶けにくく、25℃でcmcの測定ができなかったので、溶解性を示す尺度として実用上のクラフト点を付記した。クラフト点の測定は、水と試料を推定cmcの約2~3倍の割合に混合し、かきまぜながら1℃/min位の速度で加熱し、固体の溶解を眼で見て、その温度を読み、ついで加熱を止め自然に冷却し、結晶の析出する温度を読み、平均の温度をクラフト点とした。

3 結果および考察

3.1 臨界ミセル濃度

$C_nF_{2n+1}C_2H_4SO_4Li$ ($n=4, 6, 8, 10$) はいずれも室温で水によく溶け、25℃でcmcを測定した。 $C_nF_{2n+1}C_2H_4SO_4Na$ では、 $n=4$ と $n=6$ の塩は室温で水に溶け25℃でcmcを測定した。 $n=8$ と $n=10$ の塩は水に溶けにくく、クラフト点は $n=8$ の塩は46℃、 $n=10$ の塩は67℃であった。 $n=8$ の塩は50℃でcmcを測定し、 $n=10$ の塩についてはcmcの測定を行わなかった。

$C_mH_{2m+1}SO_4Li$ ($m=8, 10, 12, 14$) と $C_mH_{2m+1}SO_4Na$ ($m=8, 10, 12, 14$) のcmcは文献値として記録されているものが多いが、比較として同じ手法でcmcを求めた。 $C_{14}H_{29}SO_4Na$ は水にやや溶けにくく30℃で測定し、他の塩は25℃で測定した。

Fig. 1 Electric Conductivity-Concentration Curve for $C_6F_{13}C_2H_4SO_4Li$ at 25℃.

測定の一例として $C_6F_{13}C_2H_4SO_4Li$ 水溶液の25℃における電気伝導率と濃度の関係を Fig. 1 に示す。低濃度側と高濃度側の2本の直線の交点の濃度をcmcとした。また低濃度側の直線の勾配 S_1 と高濃度側の直線の勾配 S_M の比 S_M/S_1 はミセルからの対イオンの解離度の尺度¹⁾を示す。得られた結果を Table 1 にまとめた。

Table 1 において $C_8F_{17}C_2H_4SO_4Li$ の $cmc=0.00242 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ は梶田、浅川、宮岸²⁾の報告値 $0.00258 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ よりやや小さい。今回測定した炭化フッ素系と炭化水素系化合物とも、同じ疎水基ではLi塩のcmcはNa塩のcmcよりやや大きい。このことは、 $C_{12}H_{25}SO_4Li$ と $C_{12}H_{25}SO_4Na$ のcmcについてすでに報告され^{3), 4)}、対イオンのミセルへの固定度の違いから説明されている。

一般に直鎖界面活性剤同族体のcmcは、疎水基の炭素数の増加につれて減少し、次の関係式で表される。

$$\log cmc = A + Bn \text{ (or } m) \quad (1)$$

4種の同族体について、25℃のcmcより得られたAとBの値を Table 2 に示す。 $C_nF_{2n+1}C_2H_4SO_4M$ は疎水基に炭化水素系の $-C_2H_4-$ 基を持つが、Table 2 ではペルフルオロアルキル基の炭素数の変化を取っている。

Table 2 において、 $C_nF_{2n+1}C_2H_4SO_4M$ 同族体ではB値はほぼ-0.44となり、 CF_2 基一つごとにcmcは約2.8の因子で変わることの意味する。また Table 2 では、 $C_mH_{2m+1}SO_4M$ 同族体のB値はほぼ-0.29で、 CH_2 基一つごとにcmcは約2.0の因子で変わるとの従来の通則⁶⁾を確認している。

定数Bはミセル形成の自由エネルギーに関係し、

$$B = \Delta G^0(CF_2 \text{ or } CH_2) / 2.3(1 + K_g)RT \quad (2)$$

の式が導かれている⁶⁾。ここで $\Delta G^0(CF_2 \text{ or } CH_2)$ は CF_2 基または CH_2 基あたりのミセル形成の標準ギブズエネルギー変化、 K_g は定数で、ミセルへの対イオンの固定度と解される。 R は気体定数、 T は温度である。式(2)では、 K_g は同族体では一定としているが、Table 1 の S_M/S_1 の値をミセルからの対イオンの解離度と解釈すると、同族体で一定値とはいえない。しかし Table 1 において炭化フッ素系と炭化水素系でLi塩同士、Na塩同士の S_M/S_1 の値に大きな差はない。ここでは一応近似的にLi塩とNa塩のB値の比 $B(CF_2)/B(CH_2)$ を CF_2 基と CH_2 基のミセル形成のギブズエネルギーの比とすると、Li塩で1.53、Na塩で1.51となり、一般に両者の比は1.5⁷⁾と言われていることに対応する。

3.2 $C_nF_{2n+1}C_2H_4SO_4M$ の疎水性

$C_nF_{2n+1}C_2H_4SO_4M$ の疎水基は $C_nF_{2n+1}-$ 基と $-C_2H_4-$ 基から成るので、両者の疎水性への寄与を次のようにして調べた。 $C_mH_{2m+1}SO_4M$ 同族体の $\log cmc \sim m$ の関係と $C_nF_{2n+1}C_2H_4SO_4M$ のcmc値より、

Table 1 Values of cmc and the Slope Ratios of the Conductivity *vs.* Concentration Lines Above and Below the cmc, S_M/S_1 .

n (or m)	cmc/mol·dm ⁻³		S_M/S_1	Temp./°C
$C_nF_{2n+1}C_2H_4SO_4Li$				
4	0.140		0.81	25
6	0.0188		0.56	25
8	0.00242	0.00258 ^{a)}	0.52	25
10	0.000286		0.54	25
$C_nF_{2n+1}C_2H_4SO_4Na$				
4	0.131		0.71	25
6	0.0173		0.47	25
8	0.00240		0.66	50
$C_mF_{2m+1}SO_4Li$				
8	0.131		0.71	25
10	0.0334		0.56	25
12	0.00882	0.0105 ^{b)} 0.00893 ^{c)}	0.44	25
14	0.00224		0.46	25
$C_mF_{2m+1}SO_4Na$				
8	0.121	0.130 ^{d)}	0.61	25
10	0.0323	0.033 ^{d)}	0.45	25
12	0.00815	0.0089 ^{b)} 0.00833 ^{c)}	0.36	25
14	0.00218	0.0021 ^{d)}	0.40	30

a) Ref. 2, b) Ref. 3, c) Ref. 4, d) Ref. 5.

Table 2 Values of A and B in Eq.(1) at 25°C.

	A	$-B$
$C_nF_{2n+1}C_2H_4SO_4Li$	0.959	0.449
$C_nF_{2n+1}C_2H_4SO_4Na$	0.876	0.440
$C_mH_{2m+1}SO_4Li$	1.47	0.294
$C_mH_{2m+1}SO_4Na$	1.42	0.292

Table 3 Number of Carbon Atom in $C_mH_{2m+1}SO_4M$ Corresponding to the Same Value of cmc with That of $C_nF_{2n+1}C_2H_4SO_4M$.

$C_nF_{2n+1}C_2H_4SO_4M$		$C_mH_{2m+1}SO_4M$	
M	n	m	1.5 $n+2$
Li	4	7.9	8
	6	10.9	11
	8	13.9	14
	10	17.1	17
Na	4	7.9	8
	6	10.9	11

$C_nF_{2n+1}C_2H_4SO_4M$ と同じ cmc 値を持つ仮想的 $C_mH_{2m+1}SO_4M$ の m の値を求め, Table 3 に示した。

$C_nF_{2n+1}C_2H_4$ -基中の $-C_2H_4$ -基は普通の炭化水素基と同じ疎水性を持つとし, また CF_2 基は CH_2 基の 1.5 倍の疎水性をもつとして, 1.5 $n+2$ の値を Table 3 に記入した。Table 3 から m 値と 1.5 $n+2$ の値との差は ± 0.1 程度で, cmc 値に関する限り, 誤差の範囲内で, C_nF_{2n+1} -基と $-C_2H_4$ -基の寄与はほぼ加成性が成り立ち, $C_nF_{2n+1}C_2H_4SO_4M$ の cmc は $m=1.5 n+2$ の $C_mH_{2m+1}SO_4M$ の cmc に相当するとしてよいと思われる。

(受付: 1996 年 5 月 7 日, 受理: 1996 年 7 月 8 日)

文 献

- 1) P. Lianos, J. Lang, *J. Colloid Interface Sci.*, **96**, 222 (1983).
- 2) 蛸田康治, 浅川 毅, 宮岸重好, 第 48 回コロイド及び界面化学討論会, 日本化学会 (1995) p. 608.
- 3) 目黒謙次郎, 近藤 保, 油化学, **9**, 346 (1960).
- 4) P. Mukerjee, K.J. Mysels, P. Kapauan, *J. Phys. Chem.*, **71**, 4166 (1967).
- 5) 日本油化学協会編, “油脂化学便覧” 丸善 (1990) p. 480.
- 6) K. Shinoda, T. Nakagawa, B. Tamamushi, T. Isemura, “*Colloidal Surfactants*”, Academic Press, New York (1963) p. 42.
- 7) 田守功二, 江角邦男, 油化学, **41**, 91 (1992).

宗田節に向かない脂質含量の多いマルソウダを有効利用するためにマルソウダの脂質含量、脂肪酸組成及び脂質クラスについて調べた。脂質含量は周年にわたり、眼窩が30~65%と最も多く、生殖腺は2%以下と最も少なかった。眼窩、腹側普通筋及び背側普通筋には、9月に減少する周年変化がみられた。その他の組織ではほぼ一定の脂質含量であった。全組織でオレイン酸、DHA及びパルミチン酸を主要脂肪酸として含んでいたが、その組成は各組織で異なり、また時期によっても相違が見られた。全ての組織でDHAは15~30%、EPAは10~20%含有されていた。6月に漁獲されたマルソウダの眼窩、腹側普通筋及び背側普通筋では、トリアシルグリセリンが主成分であったが、生殖腺、肝臓及び血合筋ではリン脂質を多く含んでいた。

(連絡者: 北村有里) Vol. 45, No. 11, 1267 (1996).

[ノート] 各種固体酸触媒を用いたミルセン-6,7-オキシドの異性化

吉田 信也・倉田 武夫

明治大学理工学部工業化学科 (〒214 川崎市多摩区東三田 1-1-1)

各種固体酸触媒存在下におけるミルセン-6,7-オキシド (1) の異性化を研究した。HSZ-360 HUA (H-Y 360) を触媒として用いたとき、1-エテニル-3,3-ジメチル-7-オキサビシクロ [2.2.1] ヘプタン (2) および 2-メチル-6-メチレン-7-オクテン-3-オン (4) が選択率良く生成できることを見いだした。

$\text{Al}_2\text{O}_3\text{N} 611 \text{ N}$ を用いたときには、2-メチル-6-メチレン-1,7-オクタジエン-3-オール (5) が収率良く得られた。

また、新規な異性化生成物として 4-エテニル-6,6-ジメチル-3-シクロヘキセン-1-オール (3a), 4-エテニル-2,2-ジメチル-3-シクロヘキセン-1-オール (3b) の生成を見いだした。

(連絡者: 吉田信也) Vol. 45, No. 11, 1271 (1996).

[ノート] 硫酸 2-(ペルフルオロアルキル) エチル塩 同族体水溶液の臨界ミセル濃度

玉木 国夫・菅野 敦志

横浜市立大学文理学部化学教室 (〒236 横浜市金沢区瀬戸 22-2)

硫酸 2-(ペルフルオロアルキル) エチル塩同族体 $\text{C}_n\text{F}_{2n+1}\text{C}_2\text{H}_4\text{SO}_4\text{M}$ ($\text{M}=\text{Li}, n=4, 6, 8, 10$; $\text{M}=\text{Na}, n=4, 6, 8$) と、比較のために、硫酸アルキル塩同族体 $\text{C}_m\text{H}_{2m+1}\text{SO}_4\text{M}$ ($\text{M}=\text{Li}, \text{Na}, m=8, 10, 12, 14$) の水中における臨界ミセル濃度 (cmc) を測定し、25℃ の cmc 値を、 $\log \text{cmc}=A+Bn$ (or m) の形に表した。 $\text{C}_n\text{F}_{2n+1}\text{C}_2\text{H}_4\text{SO}_4\text{M}$ の B 値は -0.44 となり、これは cmc 値はペルフルオロアルキル鎖の CF_2 基一つ当たり、約 2.8 の因子で減少することを意味する。 $\text{C}_n\text{F}_{2n+1}\text{C}_2\text{H}_4\text{SO}_4\text{M}$ と $\text{C}_m\text{H}_{2m+1}\text{SO}_4\text{M}$ の B 値の比はほぼ 1.5 となる。 $\text{C}_n\text{F}_{2n+1}\text{C}_2\text{H}_4\text{SO}_4\text{M}$ の cmc はおよそ $m=1.5n+2$ の $\text{C}_m\text{H}_{2m+1}\text{SO}_4\text{M}$ の cmc に相当するとしてよい。 $\text{C}_8\text{F}_{17}\text{C}_2\text{H}_4\text{SO}_4\text{Na}$ と $\text{C}_{10}\text{F}_{21}\text{C}_2\text{H}_4\text{SO}_4\text{Na}$ のクラフト点はそれぞれ 46℃ と 67℃ であった。

(連絡者: 玉木国夫) Vol. 45, No. 11, 1277 (1996).