ジノニルナフタレンスルフォネートによる水の可溶化*

野瀬良治**, 渡辺治道**

Water Solubilization by Sodium Dinonylnaphthalene Sulfonate in Non-polar Solvents*

by Yoshiharu Nose**, Harumichi Watanabe**

Summary : An investigation was made on the water solubilization by sodium dinonylnaphthalene sulfonate (NaDNNS) in non-polar solvents using the NMR and phase diagram technique. The following results were obtained;

(1) Water solubilization by NaDNNS is performed in two different mechanisms; one is hydration of an original NaDNNS micelles, another is uptake of water by a rearranged hydrated NaDNNS micelle. The solvency of solvents played a significant role in the solubilization.

(2) Water solubilization by mixed micelles of NaDNNS with another rust inhibitor depends on the nature of the mixed micelles.

(3) Water solubilized by the original micelle is composed of hydrate of NaDNNS and uptake water by NaDNNS micelle.

(4) The quantity of water solubilized by a mole of NaDNNS depends on the concentration of NaDNNS.

(5) Addition of sodium chloride to water reduces the quantity water solubilized by NaDNNS.

1 緒 言

さび止め油の主要な機能の一つはそこに添加されている添加剤がさび発生の原因となる水を可溶化してさびの発生を抑制することにあることは広く知られている。また指紋除去型のさび止め油の場合は、さび止め油中にあらかじめ水を可溶化しておきこの水が指紋成分を第2可溶化してさびの発生を防止する。このような非水溶媒系への水の可溶化現象はさび止め油以外にもエンジン油の清浄分散剤の作用、切削油、安全燃料およびドライクリーニング溶剤などにも応用されている。

このように非水系界面活性剤溶液への水の可溶化現象は工業的にも有用な現象なので古くから研究が行われてきた。水の可溶化に関する研究としては、相図の測定^{1),2)}, NMR^{3)~5)}, 蒸気圧^{6),7)}, 粘度⁸⁾, 光散乱⁹⁾, 塩の第2可溶化^{10)~12)}などが行われてきている。水をある程度多量に可溶化する能力のあるさび止め添加剤としては脂肪酸のアモニウム塩とスルフォネートがあるが、後者のほうが工業的にはより重要なものである。スルフォネートとしてはジアルキルスルフォコはく酸塩¹³⁾についての研究が盛んで^{2),3),13)~15)}あるが、この系統の化合物はさび止め作用が弱いため、さび止め油の可溶化現象を考える場合の適当なモデル化合物とは言えない。また従来、可溶化されている水には状態の異なるものがいくつか存在することが推定されて

いるにもかかわらず、この点について詳細に研究した例はない。

相図を測定する研究は水-界面活性剤-非水溶媒系の溶存状態を全体としてとらえるために必要なもので、前記のジアルキルスルフォコはく酸塩¹⁴⁾, ハロゲン化アルキルアンモニウム¹⁶⁾, 非イオン性界面活性剤¹⁷⁾について報告があるが、一般の油性スルフォネートについては報告がない。またNMRを用いる研究は水の可溶化状態を調べるすぐれた方法であるが、ジアルキルスルフォコはく酸塩³⁾について詳しく調べられているに過ぎない。

筆者らは先にジノニルナフタレンスルフォネートおよびこれと他のさび止め添加剤が共存した場合の非水溶媒中の溶存状態について検討を行ない、さび止め添加剤が複数で存在する場合には添加剤間に相互作用が起こりその溶存状態が変化することを報告した¹⁷⁾。本報告は前報に引き続き、ジノニルナフタレンスルフォネートおよびこれに他のさび止め添加剤を共存させた系による水の可溶化現象を、相図の測定およびNMRを用いて研究した結果をまとめたものである。

2 実 験

2.1 試料および試薬

実験に使用したさび止め添加剤、ナトリウムジノニルナフタレンスルフォネート (NaDNNS), アビエチン酸カリ (KAB), ペンタエリスリトールモノイソステアレート (PEIS), ナフテン酸鉛 (PbNP) はすべて前報¹⁷⁾と同一物を用いた。精製したNaDNNSは0.66 wt%の水分が残っていることをカールフィッシャー法により確認した。

* 昭和 47 年 8 月 28 日受理

この報文を“さび止め油の実用性能に関する基礎的研究第2報”とする。

** 日本石油株式会社中央技術研究所 (横浜市中区千鳥町 8)

Central Technical Research Laboratory, Nippon Oil Co., Ltd. (8, Chidoricho, Nakaku, Yokohama)

実験に使用した溶剤はベンゼン(和光純薬 特級)および *n*-ヘプタン(Phillips 社 特級シリカゲルクロマト精製)で、それぞれ 110 ppm, 22 ppm の水分を含んでいた。水は純水を使用した。

2.2 実験方法

(1) 相図の測定

所定量の試料, 水, 溶剤を 5 ml のガラス製アンプルに封入して被試験試料とし, 各アンプルを恒温そう中につらし, 0~60°C の間を 2°C おきに温度を変えて溶解しているかどうかを肉眼でにごりの有無により判定した。

(2) NMR の測定

Varian 社 A-60 A 型 NMR 装置を用いて $40 \pm 1^\circ\text{C}$ に測定温度を調節して測定した。試料は 10 ml の共通摺三角フラスコに入れ $40^\circ\text{C} \times 21 \text{ hr}$ とときどきかきまぜながら放置した後, NMR 測定用試料管に入れて測定した。NMR の測定条件は原則としてフィルターバンド幅 40, H_1 強度 0.005, そう引時間 500 sec, そう引幅 500 Hz で行なった。

3 実験結果および考察

3.1 相図の測定

NaDNNS-水-*n*-ヘプタン系の測定結果を Fig. 1 に示す。水の可溶化領域は 0.5 wt% 以下の水分含量 (0~60°C の範囲) と 4~14 wt% 水分含量 (0~35°C) の 2 個所に観測される。0.5 wt% の水分は添加されている NaDNNS の約 4 倍のモル数と計算される。0.5 wt% を越えてにごりが生じる時はそのにごりは水分だけでなく黄白色の NaDNNS を多量に含むゲル状の沈殿を含み, 溶媒相は透明となってしまう。この現象は, NaDNNS に水が水和していったに NaDNNS 水和物が形成し, これが溶媒に対して溶解度を持っていないので分離沈殿したものと考えられる。この NaDNNS 水和物はさらに多量の水が系に加わると再配列をして以前に形成していたミセルとは別のミセル相を形成し再び系は透明となる。そしてさらに水を加えて生じるにごりはこのミセル相の可溶化水量を越えるために起こると考えられる。

次に NaDNNS-水-ベンゼン系の測定結果を Fig. 2 に示す。この場合は *n*-ヘプタンの場合と同様のことが起こっているが, 生成した NaDNNS 水和物の溶媒に対する溶解度が高いため水和物の沈殿は 16°C 以下で 1.00~1.25 wt% 水分のせまい範囲でのみ観測される。また, 再配列したミセルによる可溶化も *n*-ヘプタンの場合のように多量の水を可溶化する能力はなく 2% 程度である。そして 20°C 以上では第 1 のミセル相と第 2 のミセル相の見かけ上の区別はなくなり, 2% 以上の水を加えた時に生じるにごりは分離した水によるもので DNNS を含んでいない。このことは *n*-ヘプタン中の場合と比較してベンゼン中でのミセルの再配列は大きな構造上の変化がないことを示していると推論される。

水のかわりに食塩水を可溶化した結果を Fig. 3~5 に示す。0.1 mol 食塩水を可溶化させた *n*-ヘプタンを溶媒とする結果 (Fig. 3) と Fig. 1 の結果を比較すると, 最初の可溶化領域は同じで, 再配列したミセルによる第 2 の可溶化領域の範囲が変化している。このことから再配列したミセルは塩濃度に敏感な構造を持っていると考えられる。一方 Fig. 4, 5 に示したベンゼン中での結果では, 食塩の濃度が高くなると, 第 2 の可溶化領域の幅がわずかにせまくなる。また, NaDNNS 水和物は 0.1 mol 食塩水では 6°C 以下で 1% 前後に析出する程度となり 1 mol 食塩水では析出物は観測されなくなる。以上の結果から水に食塩が加わると NaDNNS に可溶化される水の量が変化することがわかる。

NaDNNS-KAB-水-溶媒系の結果を Fig. 6, 7 に示す。NaDNNS と KAB とは油中で, 最も強い相互作用を行ないミセルを形成することはすでに報告した¹⁾。この場合の結果は, NaDNNS-KAB 混合ミセルと NaDNNS 単独ミセルとを比較すると, 混合ミセルのほうがより水との相互作用が強くなるとして解釈される。すなわち Fig. 6 のベンゼンを溶媒とする場合 0.75~1.5 wt% 水分の範囲に幅広く水和物の析出が認められ, 高温部の可溶化水量も 3 wt% と増加しており, Fig. 7 の *n*-ヘプタンを溶媒とした場合も水和物の析出範囲が広がっている。したがって混合ミセルからの水和物はより溶媒に対す

Fig. 1 The Phase Diagram for NaDNNS-Water-*n*-Heptane System (30 g NaDNNS/kg *n*-Heptane)

Fig. 2 The Phase Diagram for NaDNNS-Water-Benzene System (30 g NaDNNS/kg Benzene)

Fig. 3 The Phase Diagram for NaDNNS-0.1 M NaCl-*n*-Heptane System (30 g NaDNNS/kg *n*-Heptane)

Fig. 4 The Phase Diagram for NaDNNS-0.1 M NaCl-Benzene System (30 g NaDNNS/kg Benzene)

Fig. 5 The Phase Diagram for NaDNNS-1.0 M NaCl-Benzene System (30 g NaDNNS/kg Benzene)

Fig. 6 The Phase Diagram for KAB-NaDNNS-Water-Benzene System (30 g NaDNNS/6 g KAB/kg Benzene)

Fig. 7 The Phase Diagram for KAB-NaDNNS-Water-*n*-Heptane System (30 g NaDNNS/6 g KAB/kg *n*-Heptane)

Fig. 8 The Phase Diagram for PEIS-NaDNNS-Water-Benzene System (30 g NaDNNS/10 g PEIS/kg Benzene)

Fig. 9 The Phase Diagram for PEIS-NaDNNS-Water-*n*-Heptane System (30 g NaDNNS/10 g PEIS/kg *n*-Heptane)

る溶解度が減少していると結論される。

Fig. 8 および 9 に NaDNNS-PEIS-水-溶媒系の測定結果を示す。PEIS と NaDNNS は油中で中程度の相互作用を行なっているが¹⁷⁾、この混合ミセルの場合は生成した水和物の溶解度が高くなり、ベンゼン中では水和物の析出はなくなり、*n*-ヘプタン中では 0.5~1.0 wt% 水分の範囲に認められるようになる。これらの結果は NaDNNS-KAB と逆の結果で、この混合ミセルは水との相互作用を弱める方向に作用していると考えられる。

NaDNNS-PbNP-水-溶媒系では水が存在することによりナフテン酸ナトリウムの生成が早められ、これが分離してしまうため正確な測定を行なうことができなかった。

Fig. 1~9 に示したように NaDNNS による水の可溶化現象は、温度によってあまり変らない水和現象に基づく部分と、水和した添加剤が再配列して行なう温度変化に敏感な部分とがある。水を可溶化する前から形成している NaDNNS のミセルは最初ここに水が加わると水和現象によりミセルの形状を大幅に

変更することなく水を可溶化していく。そうして形成された水和物は極性基の含量が高くなると溶媒に対する溶解度が減少して水和物の分離が起こる。したがってこの最初の可溶化水は溶解パラメーターの高い溶媒ほど高く *n*-ヘプタンよりもベンゼン中により多く可溶化される。そして水の添加量をさらに増すと NaDNNS 水和物は再配列して前のミセルとは別の巨大なミセルを形成して水を可溶化ようになる。この新たに生じたミセルが巨大なものであると推定されるのは、可溶化される水の量が NaDNNS 1 mol あたり 100 mol にも及ぶと計算されるためである。ジアルキルスルフォはく酸塩-*n*-デカン系でも再配列ミセルによる可溶化でミセル量が著しく大きくなることが光散乱法により確かめられている¹⁸⁾。この再配列ミセルはベンゼン中よりも *n*-ヘプタン中により多くの水を可溶化する。これも *n*-ヘプタン中のほうがより巨大な構造がとりやすいためであろう。この可溶化現象の特徴は高温になるとその構造が破壊されることで、このためこの可溶化現象には測定温度範囲で最も温度の影響を受けやすい水素結合が関与していると推定

される。

3.2 NMR の測定

相図の測定結果から NaDNNS に可溶化される水の状態には 2 種類のものがあることが明らかにされたが、さび止め油における水の可溶化現象としてはこのうち最初のおもに水和物の形成による機構のほうがより重要な意味を持っていると考えられる。そこで、この可溶化現象による可溶化水の状態について NMR スペクトルにより解析を行なった。まず NaDNNS 濃度を 30 g/kg 溶媒に固定し、 $H_2O/NaDNNS$ 比を変化させた場合の水プロトンの化学シフトの変化を Fig. 10 に示す。化学シフトは以下の測定においてすべて溶媒のプロトンを内部標準として求め、さらに TMS を基準として CPS で表示した。さらに $H_2O/NaDNNS$ のモル比を一定とし、試料中の水の濃度を変えた時の水プロトンの化学シフトの変化を測定した結果を Fig. 11 に示す。次に水の濃度を一定として $H_2O/NaDNNS$ 比を変えた場合の結果を Fig. 12, 13 に示した。

Fig. 10 に示した結果から水プロトンの化学シフトのモル比および溶媒の効果は次のように要約される。

- (1) 水プロトンのシグナルは低モル比すなわち水分の少ない時は高磁場にシフトするが、その程度はベンゼン中のほうが n -ヘプタン中よりも大きい。
- (2) 高モル比になると水プロトンのシグナルは低磁場に移動し、一定値に近づくが、ベンゼン中のほうが n -ヘプタン中よりもやや低磁場になる。
- (3) ベンゼン中では相分離を起こし系がにごってくると乳化水に基づく別の吸収が現れるが、 n -ヘプタン中ではこの吸収は観測されない。

Fig. 10 The Effect of Mole Ratio (Water/NaDNNS) on the Chemical Shift of the Water Proton at Constant Concentration of NaDNNS

Fig. 11 The Effect of Water Content on the Chemical Shift of Water Proton at a Constant Mole Ratio of Water by NaDNNS

このように水プロトンのシグナルがシフトする理由は次のように考えられる。界面活性剤の無極性溶媒溶液に可溶化されている水は、従来の研究結果から考えると界面活性剤のミセル中に通常の水に近い状態で存在する部分、界面活性剤に水和している部分、および溶媒中に溶解している部分とがある。これら 3 種の水には平衡が成立しており、しかも 3 種の水のプロトンは十分に速いプロトン交換を起こしている。この仮定は可溶化水のプロトンのシグナルが連続的に変化し、しかも 1 本しか観測されないことから妥当と思われる。このような場合には可溶化水の化学シフト $\Delta\nu$ はそれぞれのプロトンの化学シフトの荷重平均として次式で表わされる。

$$\Delta\nu = f_m \Delta\nu_m + f_h \Delta\nu_h + f_s \Delta\nu_s$$

上式で m, h, s はそれぞれミセル中の可溶化水、水和水、溶媒に溶解している水を示し、 f および ν は水のモル分率 ($\Sigma f = 1$) および化学シフトである。

ここで 3 種の水の $\Delta\nu$ はある程度推定することが可能である。北原⁹⁾によれば、各種界面活性剤の無極性溶媒中の可溶化水の活量は飽和可溶化量に近づくにつれて水の活量と等しくなることが報告されており、 $\Delta\nu_m$ は水の化学シフト 280 cps に近いとしてよいであろう。水和水の化学シフトを求めるためには可溶化水が界面活性剤とだけ相互作用するような条件、すなわち高濃度の界面活性剤溶液に少量の水を加えて低モル比で測定しモル比 0 に外そうすればよい。Fig. 12 および 13 の水の濃度を一定にした実験のモル比 0 への外そう値がこの値に相当し、ベンゼン中でも n -ヘプタン中でもほぼ 220 cps になり、この値が ν_h とみなせる。最後に溶解水の化学シフトは分子溶解している場合は非常に高磁場にあることが知られており、今回の測定でも水で飽和したベンゼンを 40°C で 18 回の積算を行なった結果 104 cps に ν_s の吸収位置が認められた。 n -ヘプタンの場合は水の溶解度が低いのでさらに高磁場に吸収がある

Fig. 12 The Effect of Mole Ratio (Water/NaDNNS) on the Chemical Shift of Water Proton at a Constant Water Content in Benzene

Fig. 13 The Effect of Mole Ratio (Water/NaDNNS) on the Chemical Shift of Water Proton at a Constant Water Content in n -Heptane

ものと思われる。

以上の各 ν 値から測定結果を説明することが可能である。まず(1)については NaDNNS 濃度が一定の場合、モル比が大きくなればミセル水の比率 f_m が大きくなるから、シグナルは低磁場に移動し、モル比が大きくなればその逆となる。また低モル比でベンゼン中のほうが n -ヘプタン中よりも著しく高磁場にシフトする理由はベンゼンへの水の溶解度が n -ヘプタンのそれより大きく f_s の値が大きいためと説明される。この現象は Fig. 11 の結果で、一定の $H_2O/NaDNNS$ 比の試料を溶剤で希釈した時に、ベンゼン中のほうが n -ヘプタン中よりもはるかに可溶化水のシフト値の変動が大きくなっていることから確認される。この場合にはモル比が一定となっているので、水和水の化学シフトに及ぼす効果は一定であり、したがって、Fig. 10 の結果よりもさらに明りょうに溶解水の効果を示す結果であると言えよう。

Fig. 12, 13 の結果から (1) n -ヘプタン中ではモル比を大きくすると可溶化水の化学シフトは一定になるが、水分の多いほうが低磁場シフトが大きい、(2) ベンゼン中ではモル比を大きくすると可溶化水の化学シフトは低磁場にシフトするが、さらにモル比を高くすると逆に高磁場に移動するようになる。しかも全体としては n -ヘプタン中同様に水分の多いほうが低磁場シフトが大きい、ということが観測されている。このベンゼン中での異常現象は、ベンゼン中の NaDNNS の CMC が 10 g NaDNNS/kg ベンゼン付近にあり、異常現象を起こしている点はいずれも CMC 以下の濃度の時であり、この場合はミセルが形成していないので $\nu_m f_m$ 項の寄与がなく $\nu_s f_s$ 項の寄与が相対的に大きくなって高磁場シフトを起こしているためと解釈される。またモル比が同じでも溶液中の水分が多い（したがって NaDNNS 濃度も高い）ほうが可溶化水の化学シフトが低磁場にあることは次のように解釈される。いまモル比が同じならば NaDNNS ミセル 1 個あたり可溶化される水量も同じであると仮定すれば、溶液中の水の濃度を上げることは可溶化されたミセルの数が増加することに対応する。モル比が大きい領域では可溶化水の化学シフトにおよぼす溶解水の影響は無視できるから、上述の仮定が正しければ水の濃度によって同一モル比の可溶化水の化学シフトは変化しないはずである。したがって (1), (2) の結果は水の濃度が高くなるとミセル 1 個あたりに可溶化される水の量が増加してそのため式 (1) の f_m が大きくなって可溶化水の化学シフトが低磁場に移動する。すなわち水

の濃度があがることによって NaDNNS ミセルはより多くの水を可溶化する。同様に Fig. 10 で一定になった可溶化水のプロトンの化学シフトが n -ヘプタン中よりベンゼン中のほうが低磁場にあるのも NaDNNS 1 mol あたり可溶化された水の量がベンゼン中のほうが多いため f_m 項がきいていると解釈される。

4 結 論

NaDNNS を主成分とするさび止め添加剤非水溶液への水の可溶化現象を相図の測定および NMR スペクトルの測定を行なって検討した結果、次のようなことがわかった。

(1) NaDNNS の水を可溶化する作用は最初に存在するミセルの水和能力と水和したスルフォネートの再配列したミセルによる水の可溶化とに分けられ、溶媒の種類により、その挙動は著しく異なることがわかった。

(2) 水に食塩が加わると可溶化水量は減少する。

(3) NaDNNS と他のさび止め添加剤との混合ミセルによる可溶化の場合は、その混合ミセルの性質によって相図は変化し、可溶化水量も変わる。

(4) 最初の水和現象による可溶化水の状態は、さらに、NaDNNS に水和している部分とミセル内につつまれている部分とがある。

(5) NaDNNS の水に対する可溶化能は水の濃度によって変化する。

引 用 文 献

- 1) Winsor, P.A., *Trans. Faraday Soc.*, **44**, 376 (1948).
- 2) Frank, S.G., Zografi, G., *J. Colloid & Int. Sci.*, **29**, 27 (1969).
- 3) Frank, S.G., Zografi, G., *ibid.*, **28**, 66 (1968).
- 4) Zlochower, et al., *ibid.*, **24**, 115 (1967).
- 5) 渡辺, 石油誌, **13**, (2), 112 (1970).
- 6) Kitahara, A. et al., *J. Colloid & Int. Sci.*, **29**, 48 (1969).
- 7) Kitahara, A., *ibid.*, **29**, 1 (1969).
- 8) Matzmoto, et al., *ibid.*, **30**, 525 (1969).
- 9) Frank, S.G., Zografi, G., *J. Pharm. Sci.*, **58**, 993 (1969).
- 10) Kitahara, A. et al., *J. Phys. Chem.*, **70**, 3394 (1966).
- 11) Kitahara, A. et al., *J. Colloid & Int. Sci.*, **33**, 124 (1970).
- 12) Kitahara, A. et al., *ibid.*, **34**, 221 (1970).
- 13) Ekwall, P., Mandell, L., *ibid.*, **33**, 215 (1970).
- 14) Kon-no, K., Kitahara, A., *ibid.*, **31**, 469 (1971).
- 15) Higuchi, W.I., Misra, J., *J. Pharm. Sci.*, **51**, 455 (1962).
- 16) 今野, 大野, 北原, 日化誌, **91**, 598 (1970).
- 17) Nose, Y., Watanabe, W., *Bull. Japan Petrol. Inst.*, **15**, (1), (1973) 掲載予定。