

界面活性剤のクラフト点に関する熱力学的研究

辻 井 薫*

Thermodynamic Studies on the Krafft Point of Surfactants

Kaoru Tsujii

Krafft point is well known as the temperature above which the solubility of a surfactant increases dramatically in aqueous systems. Two kinds of model have so far been proposed to explain this anomalous solution behavior of surfactant. Some new experimental evidences in support of the melting-point model for the Krafft point, one of the above two models, were given recently by the present author and his collaborators. The Krafft point vs. composition curves of the binary surfactant mixtures have been studied and found to be classified into three groups. In the case of group I, there exists a minimum in the Krafft point at a certain composition, whereas the Krafft point for the group II varies monotonously with the composition change. The every diagram of the group III, on the other hand, has a maximum Krafft point. These three types of phase diagrams correspond to the eutectic, solid-solution forming, and addition-compound forming systems observed in the melting point vs. composition curves of the binary mixtures of ordinary substances. A novel Krafft-point depression phenomenon of some zwitterionic surfactants caused by inorganic salts is also argued thermodynamically based on the melting-point model for the Krafft point.

1. クラフト点とは何か一序に代えて一

界面活性剤の水への溶解度を温度を変えて測定していくと、急激に溶解度が増加する特異な温度が現われる。この温度のことを後に、その発見者に因んでクラフト点 (Krafft point)、もしくはクラフト温度と呼ぶようになった。界面活性剤が長鎖の疎水基を有する化合物であることから予想されるように、クラフト点以下の温度における界面活性剤の溶解度は比較的小さく、通常 1 wt% を越えることはない。ところが、クラフト点以上の温度では水と界面活性剤は殆どどんな割合にでも混ざり合い、一様な液相を形成する。クラフト点におけるこの様な劇的な変化が発見されて既に 90 年近くになるが、その解釈をめぐってこれまで二つの説が唱えられてきた。最近、筆者らは二つの説の一方を支持する有力な実験的証拠をいくつか見出し、発表してきた。本稿では、それ

らの研究を中心に解説してみたい。なお、熱測定学会の会員の方々には界面活性剤およびクラフト点について馴染みの薄い読者も多いことと思われるので、その説明を兼ねて次章にクラフト点解釈の変遷について簡単に記すことにする。

2. クラフト点解釈の変遷

1895 年に Krafft が石鹼水溶液で異常な溶解現象を見出した時、それが温度に特異的な現象であったため一種の相転移現象を連想したのは自然なことであった。彼は石鹼の溶解度が急激に増加する温度 (クラフト点) がその石鹼分子を作っている元の脂肪酸の融点と関連のあることを指摘した^{1~3)}。しかしながら、石鹼のクラフト点は何故に元の脂肪酸の融点と関連しななければならないかという論理的な説明は全く与えることが出来なかった。当時、界面活性剤のミセルすらまだ発見されておらず、この現象に対してこれ以上の洞察を加えることは無理であったと考えられる。

Krafft の発見から 40 年の後、Murray と Hartley は相転移現象とは全く異なる解釈を与えた⁴⁾。彼らの説は界面活性剤が水中でミセルと呼ばれる会合体を作るとい

* 花王石鹼株式会社栃木研究所：栃木県芳賀郡市貝町赤羽 2606 〒 321-34

Tochigi Research Laboratories, Kao Corporation
2606 Akabane, Ichikai-machi, Haga-gun, Tochigi
321-34

う事実に基づいている。ミセルとは、界面活性剤分子がその疎水基と水との接触を避けようとする結果、数十個の分子が疎水基を内側に、親水基を外側(水側)に向けて寄り集った会合体である。クラフト点より高い温度で界面活性剤水溶液の濃度を徐々に増加していくと、ある濃度からこのミセルが形成され始める。このミセルが出来始める濃度のことを臨界ミセル濃度(critical micellization concentration: *cmc*)と呼んでいる。界面活性剤がミセルを形成すること、およびそのミセルが *cmc* から出来始めること、Murray と Hartley の理論はこの二つの事実を基に組み立てられている。Fig.1 を使って彼らの理論を説明してみよう。曲線 *BAC* は問題の溶解度曲線であり、クラフト点で急激に増大する。一方、*AD* は *cmc* の温度変化を表わす曲線である。従って(III)の領域では界面活性剤は分子状で溶解しており、普通の水溶液となっている。(I)の領域では溶解度を越えて投入された界面活性剤は水和した結晶として析出しており、(II)の領域ではミセルが存在する。さて、溶解度を越える量の界面活性剤を含んだ水相の温度を徐々に上昇させていくと、固相と平衡を保ちながら水中の界面活性剤濃度は溶解度曲線 *BE* に従って増加していく。ところが、その途中の *A* 点でその濃度が *cmc* に達すると、数十分子から成る会合体(ミセル)が出来始めるため溶液の束一的性質の増加率は一気に数十分の一に低くなる。それ故に溶解度曲線は *A* 点において急激に上昇し、*BAC* の様な曲線となる。以上が Murray と Hartley による解釈である。この解釈によれば、クラフト点とは単に界面活性剤の溶解度が *cmc* に達する温度に過ぎず、何ら特異な温度ではないということになる。この意味で、彼らは溶解挙動の異常性の原因を温度から濃度に変換してしまったと言えよう。更に彼らは 1-ヘキサデカンスルホン酸およびその塩の融点とクラフト点の間に相関の見られないことを理由に、クラフト点が融点と関連があるという Krafft の考えを完全に放棄した。

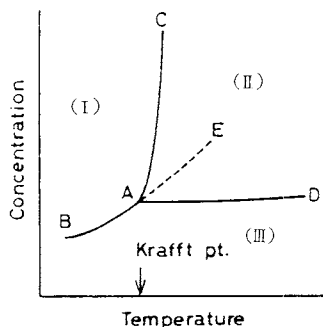


Fig. 1 A schematic phase diagram of a surfactant close to the Krafft point.

1962年になって、Shirioda と Hutchinson はミセルの相分離モデルを提出し、再びクラフト点を相転移現象と結びつけた⁵⁾。相分離モデルとは、ミセルを水溶液から分離した界面活性剤の液体相であるとみなすものである。このモデルに従えば、真の溶解度曲線は Fig.1 の曲線 *BA* および *AD* であり、領域(II)では溶解度を越えた界面活性剤が液体相として分離していることになる。ただ分離した液滴(ミセル)の径が極めて小さく(数 nm 程度)、溶液が透明に見えるため、見掛けの溶解度曲線が *BAC* の様になると考えるわけである。こう考えると、Fig.1 の領域(I)から(II)への変化は界面活性剤の水と結晶相から液体相への相転移の過程とみなされ、クラフト点は必然的に融点ということになる。ここで注意しなければならないことは、クラフト点は溶液と平衡にある水和した結晶の融点であり、無水の界面活性剤結晶の融点ではないという点である。Murray と Hartley が相転移の考えを放棄したのは無水結晶の融点とクラフト点を比較した為であったが⁴⁾、この問題はこの様にして解決された。

以上、クラフト点に関する二つの解釈について説明してきた。Murray と Hartley の説はその後多くの研究者によって踏襲され^{6~12)}、融点モデルが発表された後もこの説を採用する研究者^{11~13)}や両説を併記する研究者¹³⁾が多い。一方、融点説の方は提唱者である篠田らによって発展させられてきたが^{14~24)}、まだ全面的にこの説を採用する研究者は少ない。これまでに融点説の証拠として、i) クラフト点における界面活性剤の部分モル体積の変化が融点における長鎖化合物のモル体積変化に近い値となる¹⁴⁾; ii) アルキル硫酸ナトリウム同族体のクラフト点は長鎖化合物の融点と同様に顕著な偶奇性を示す²⁵⁾; iii) 通常物質の融点降下現象と同様に、有機化合物をミセル中に可溶化したり¹⁶⁾、他の界面活性剤を混合するとクラフト点は下がる^{18,19)}等が知られている。筆者らは最近、界面活性剤二成分混合系のクラフト点^{26~28)}、および両性界面活性剤のクラフト点^{29,30)}について新しい現象を見出し、それらを融点説の新たな実験的証拠として提出することが出来た。以下にこれらについて記してみたい。

3. 界面活性剤二成分混合系のクラフト点

通常物質の二成分混合系の融点-組成曲線には各種のものが知られているが、その代表的なものは i) 共融点を示す系、ii) 固溶体を形成する系、iii) 分子間化合物を形成する系の三種であると考えられる。これら三種の相図がもし界面活性剤混合系のクラフト点でも見い出されれば、融点説の有力な証拠となるであろう。以下にそれらの証拠を筆者らが新しくみつけた例を中心に説明しよう。

3.1 共融点を示す系

言うまでもなく、この系は溶液相では両成分が完全に混ざり合い、結晶相では各々純成分の微結晶が共存する場合に得られる。この場合、溶液相とは二種類の界面活性剤分子がランダムに混ざったミセル(混合ミセル)のことである。界面活性剤を混合した時、殆どの場合この様な混合ミセルが出来ることはよく知られている³¹⁾。従って、もし結晶相が純成分から出来ておれば共融点を示す系となるであろう。Fig.2に3-ヒドロキシ-1-ペンタデカンスルホン酸塩($R_{15}(\text{OH})\text{S}\cdot\text{M}$)/2-ペンタデセン-1-スルホン酸塩($R_{15}(\text{C}=\text{C})\text{S}\cdot\text{M}$)混合物のクラフト点-組成曲線を示す²⁶⁾。図よりNa塩, Ca塩共に共融点を示す系であることがわかる。また図中に \otimes 印で示した点は、 $R_{15}(\text{OH})\text{S}\cdot\text{Na}/R_{15}(\text{C}=\text{C})\text{S}\cdot\text{Na}$ 混合系における結晶相の組成である。また \times 印はこの点(温度と仕込組成)で結晶を採取したことを示す。予想通り結晶相は純成分から出来ており、Fig.2は通常物質の共融点を示す相図と同じ意味を持つことがわかる。もう一つ例を示そう。Fig.3は上記二種の界面活性剤のNa塩/Ca塩混合物のクラフト点-組成曲線である²⁶⁾。この場合もFig.2と同様の結果が得られる。

さて、Fig.2やFig.3に示した系が共融点を示す系で

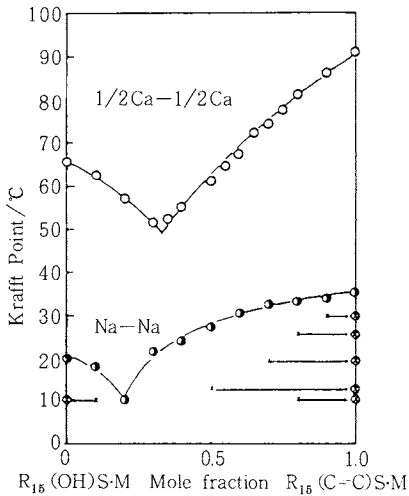


Fig. 2 The Krafft point vs. composition curves of the $R_{15}(\text{OH})\text{S}\cdot\text{Na}/R_{15}(\text{C}=\text{C})\text{S}\cdot\text{Na}$ (\bullet) and $R_{15}(\text{OH})\text{S}\cdot\frac{1}{2}\text{Ca}/R_{15}(\text{C}=\text{C})\text{S}\cdot\frac{1}{2}\text{Ca}$ (\circ) systems. The \otimes marks indicate the composition of the $R_{15}(\text{OH})\text{S}\cdot\text{Na}/R_{15}(\text{C}=\text{C})\text{S}\cdot\text{Na}$ mixtures in the solid phase collected at the given temperatures and mixing ratios marked with \times signs.
 $R_{15}(\text{OH})\text{S}\cdot\text{M}$; 3-hydroxy-1-pentadecane sulfonate
 $R_{15}(\text{C}=\text{C})\text{S}\cdot\text{M}$; 2-pentadecene-1-sulfonate

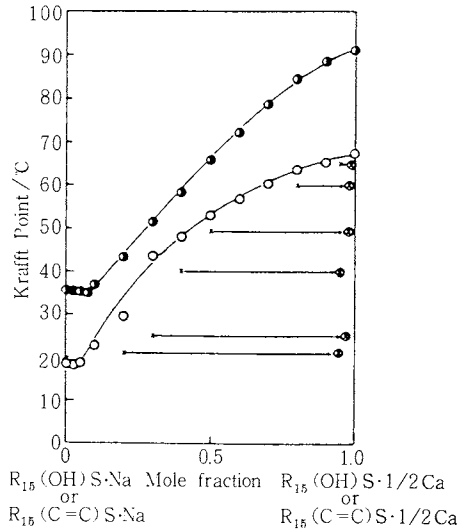


Fig. 3 The Krafft point vs. composition curves of the $R_{15}(\text{OH})\text{S}\cdot\text{Na}/R_{15}(\text{OH})\text{S}\cdot\frac{1}{2}\text{Ca}$ (\circ) and $R_{15}(\text{C}=\text{C})\text{S}\cdot\text{Na}/R_{15}(\text{C}=\text{C})\text{S}\cdot\frac{1}{2}\text{Ca}$ (\bullet) systems. The signs \times and \otimes have the same meanings as those described in the legend of Fig. 2.

$R_{15}(\text{OH})\text{S}\cdot\text{M}$; 3-hydroxy-1-pentadecane sulfonate
 $R_{15}(\text{C}=\text{C})\text{S}\cdot\text{M}$; 2-pentadecene-1-sulfonate

あるなら、これらのクラフト点-組成曲線に融点降下の理論が適用できるであろう。周知の様に、融点降下の熱力学式は次式で与えられる。

$$\partial \ln a_i / \partial T = \Delta H_i^\circ / RT^2 \quad (i=1 \text{ 又は } 2) \quad (1)$$

ここで a_i および ΔH_i° は各々第 i 成分の溶液(ミセル)相中の活量および融解エンタルピーである。また T はクラフト点、 R は気体定数である。 ΔH_i° が温度に依存しないとして(1)式を積分すると(2)式が得られる。

$$\ln a_i = -(\Delta H_i^\circ / R)(1/T - 1/T_i^\circ) \quad (2)$$

ここで T_i° は純粋な第 i 成分のクラフト点である。混合ミセル中における両成分の陰イオン(界面活性イオン、すなわち疎水基を有するイオン)および陽イオン(対イオン)の混合系に理想性を仮定すると(3)式が成り立つ。

$$\ln a_i = \nu_{i+} \ln X_{i+} + \nu_{i-} \ln X_{i-} \quad (3)$$

ここで ν_{i+} と ν_{i-} は各々第 i 成分一分子中の正および負イオンの数であり、 X_{i+} 、 X_{i-} はミセル相中の第 i 成分の正および負イオンのモル分率である。界面活性剤のミセル相では界面活性イオンと対イオンは互に混ざり合わないのので、 X_{i+} および X_{i-} は次の様に書ける。

$$X_{i+} = N_{i+} / (N_{i+} + N_{2+})$$

$$X_{i-} = N_{i-} / (N_{i-} + N_{2-}) \quad (4)$$

ここで N_{i+} と N_{i-} ($i=1$ 又は 2) は各々混合ミセル中における第 i 成分の正又は負イオンの数である。(2)式と(3)

式を組み合わせると(5)式が得られる。

$$\nu_{i+} \ln X_{i+} + \nu_{i-} \ln X_{i-} = -(\Delta H_i^\circ/R)(1/T - 1/T_i^\circ) \quad (5)$$

(5)式左辺の第一項および第二項は各々対イオンおよび界面活性イオンの混合による第*i*成分のクラフト点低下への寄与を表わす。Fig.4にドデシルオキシエチレン硫酸ナトリウム(C₁₂H₂₅OCH₂CH₂OSO₃Na: R₁₂(OE)S·Na)とカルシウム塩との混合物に対する $-\ln X_{i+}$ 対1/Tのプロットを示す。Na塩, Ca塩共に見事な直線関係が得られ, クラフト点-組成曲線に融点降下の理論を適用してよいことがわかる。各種の混合系に対してFig.4と同様のプロットを行い, その勾配から求めた ΔH_i° の値をDSCによる直接測定の値と比較したのがTable 1である²⁶⁾。

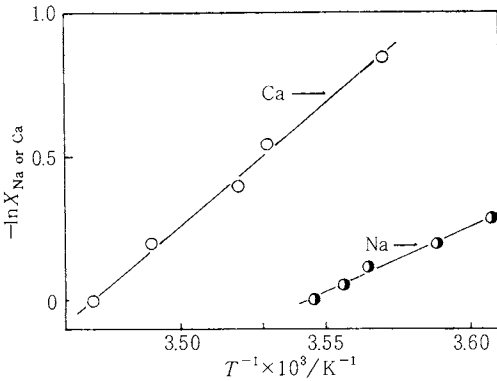


Fig. 4 The plots of $-\ln X_{Na \text{ or } Ca}$ against T^{-1} for the R₁₂(OE)S·Na/R₁₂(OE)S·½Ca system. R₁₂(OE)S·M; dodecyl monoxyethylene sulfate

Table 1. Transition Enthalpies of Pure Surfactants at Their Krafft Points.

surfactant	ΔH_i° /kJ mol ⁻¹			
	eq 5		DSC	
	Na salt	Ca salt	Na salt	Ca salt
R ₈ φS		193.1	10.4	
R ₁₂ φS		253.3	26.3	
R ₁₂ (OE)S	39.3 ^{b)}	82.8 ^{c)} , 69.0 ^{b)}		89.4
R ₁₅ (OH)S		16.7 ^{d)}	4.2	18.3
R ₁₅ (C=C)S	39.2 ^{e)}	38.9 ^{f)} , 47.7 ^{g)}	31.4	

a) One mole of sodium and calcium salts is based on the molecular structure of RSO₃Na and (RSO₃)₂Ca, respectively. b) R₁₂(OE)S·(Na-½Ca) system. c) R₁₂(OE)S·½Ca-R₈φS·½Ca. d) R₁₂(OE)S·Na-R₁₅(OH)S·½Ca. e) R₁₅(OH)S·Na-R₁₅(C=C)S·Na. f) R₁₅(C=C)S·(Na-½Ca). g) R₁₅(OH)S·½Ca-R₁₅(C=C)S·½Ca.

比較できる3組のデータはいずれもよく一致していると言えよう。この様に共融点を示す系において, 融点降下の理論がうまく適用できることは篠田らによっても指摘されている^{18,20)}。

3.2 固溶体を形成する系

液体相のみならず結晶相においても両成分が分子状で混合し, 固溶体を作る場合には, クラフト点は両純成分のクラフト点の中間の値となり, 連続的に変化する。通常物質の融点-組成曲線としては, 合金などに比較的多くこの系が見い出されるが³²⁾, 界面活性剤混合系のクラフト点で今までに知られている例は唯一つだけである²⁶⁾。それはオクチルベンゼンスルホン酸ナトリウム(R₈φS·Na)とドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム(R₁₂φS·Na)の混合系である。Fig.5にその相図を示す²⁶⁾。図には結晶相の組成を高速液体クロマトグラフィーによって分析した結果を示してあるが, 結晶中でも両成分は完全に混ざり合い固溶体を作っていることは明らかである。もし溶液相(ミセル相), 結晶相共に理想混合系であると仮定すれば, 液相線(クラフト点-組成曲線)および固相線を与える式は次のようになる³²⁾。

$$X_2^m = (\exp(\lambda_1) - 1) / (\exp(\lambda_1) - \exp(-\lambda_2)) \quad (6)$$

$$X_2^s = (\exp(\lambda_1) - 1) / (\exp(\lambda_1 + \lambda_2) - 1) \quad (7)$$

ここでX₂^mおよびX₂^sは各々ミセル相および結晶相中の第

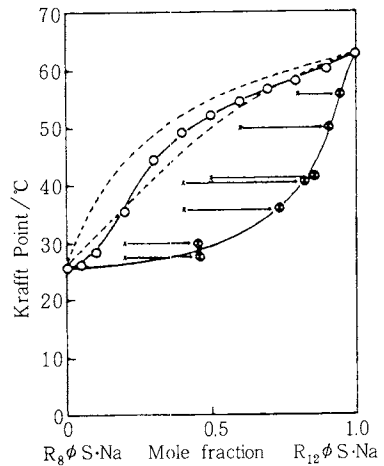


Fig. 5 The Krafft point vs. composition curve of the R₈φS·Na/R₁₂φS·Na system (O). The signs X and ⊗ have the same meanings as those described in the legend of Fig. 2. The calculated liquidus (Krafft point) and solidus curves are shown by dotted lines. R₈φS·Na; sodium *n*-octylbenzene-1-sulfonate. R₁₂φS·Na; sodium *n*-dodecylbenzene-1-sulfonate

2成分のモル分率であり、 λ_1, λ_2 は次式を意味する。

$$\begin{aligned} \lambda_1 &= (\Delta H_1^\circ/R)(1/T - 1/T_1^0) \\ \lambda_2 &= -(\Delta H_2^\circ/R)(1/T - 1/T_2^0) \end{aligned} \quad (8)$$

式(8)中の $\Delta H_1^\circ, \Delta H_2^\circ$ にDSCによって求めた値(Table 1)を使用し、式(6)および式(7)をプロットしたのがFig. 5の破線である。実測値との一致は良くないが、これは溶液(特に固溶体)を理想溶液と仮定したことに無理があるためと考えられる。

3.3 分子間化合物を形成する系

通常物質の二成分混合系において、結晶相中で両成分間に分子間化合物が形成されると、その分子間化合物の組成で融点に極大が現われることは古くから知られている^{32~35})。d-/l-酒石酸ジメチル³²)、フェノール/アニリン混合系³⁴)等がその例である。陰イオン/両性界面活性剤混合系のクラフト点-組成曲線が上記の例の相図と極めて類似していることが筆者らによって初めて見いだされた²⁸)。Fig. 6にドデシル硫酸ナトリウム($R_{12}SO_4Na$)と炭素数12, 14, 16の鎖長を有するスルホン酸型両性界面活性剤($RN^+(CH_3)_2CH_2CH_2CH_2SO_3^-; R_mDMSA$)との混合物のクラフト点-組成曲線を示す²⁸)。 R_{12} -および R_{14} DMSAでは1/1の、また R_{16} DMSAでは1/2の分子間化合物が $R_{12}SO_4Na$ との間に形成されていることがわかる。Fig. 7に両性界面活性剤の種類をカルボン酸型

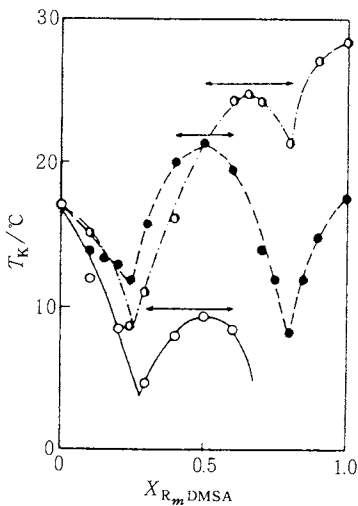


Fig. 6 Krafft point vs. composition curves of the $R_{12}SO_4Na-R_{12}DMSA$ (\circ), $-R_{14}DMSA$ (\bullet), and $-R_{16}DMSA$ (\triangle) systems. The arrows (\leftrightarrow) indicate the viscoelastic composition ranges in micellar solution phases for the above three systems.
 $R_{12}SO_4Na$; sodium dodecylsulfate
 R_mDMSA ; N,N-dimethyl-N-(3-sulfopropyl) alkylammonium inner salt

($RN^+(CH_3)_2CH_2COO^-; R_mDMCA$)に代えた場合の図を示す。この場合には、 $R_{12}DMCA$ のクラフト点が0°Cより低いため共融点の確認できないけれども分子間化合物の形成されることは確かであると考えられる。筆者らが調べた限りでは、あらゆる種類の陰イオン/両性界面活

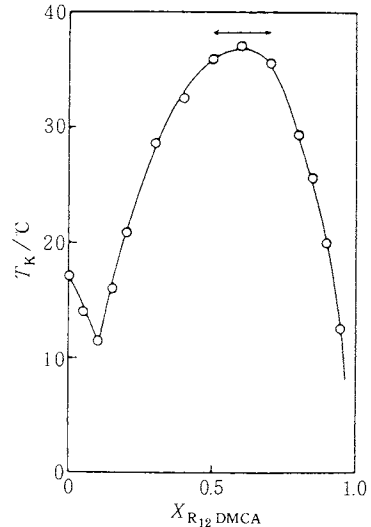


Fig. 7 Krafft point vs. composition curve of the $R_{12}SO_4Na-R_{12}DMCA$ system. The arrow has the same meaning as that described in the legend of Fig. 6.

$R_{12}SO_4Na$; sodium dodecylsulfate
 $R_{12}DMCA$; N,N-dimethyl-N-(carboxymethyl) alkylammonium inner salt

Table 2. Krafft Temperature and the Composition of the Addition Compound between Anionic and Zwitterionic Surfactants.

addition compound		Krafft temp/°C	
anionic/zwitterionic	composition, mole ratio	soln	DSC
$R_{12}SO_4Na/R_{12}DMSA$	1/1	9.3	8
$R_{12}SO_4Na/R_{14}DMSA$	1/1	21.3	21
$R_{12}SO_4Na/R_{16}DMSA$	1/2	24.8	24
$R_{12}SO_4Na/R_{12}DMCA$	2/3	37.6	37
$R_{12}SO_4Na/R_{18}DMCA$	1/9	40.1	41
$R_{12}SO_4Na/R_{12}DMAO$	1/3	25.8	
$R_{12}SO_4Na/R_{14}DMAO$	1/3	17.4	17
$R_{12}SO_4Na/R_{16}DMAO$	1/9	36.0	36
$R_{12}(OE)SO_4Na/R_{14}DMSA$	1/1	6.9	
$R_{12}(OE)SO_4Na/R_{12}DMCA$	2/3	7.0	
$R_{14}SO_3Na/R_{12}DMCA$	1/2	36.2	
$R_{12}\phi SO_3Na/R_{12}DMCA$	1/2	16.8	
$R_{16}(OH)SO_3Na/R_{12}DMCA$	1/2	48.2	

性剤の組み合わせで分子間化合物は形成される。Table 2にそれらの組み合わせと分子間化合物の組成およびクラフト点を示す²⁸⁾。溶解温度から求めたクラフト点(表中 soln と表示)とDSCからの値とはよく一致していることがわかる。また、分子間化合物の組成は陰イオン/両性界面活性剤間の炭化水素鎖長に差がある程1:1からずれる傾向がある。これは結晶中で両性界面活性剤の炭化水素鎖がパッキングする際の配置に原因があるものと考えられるが、詳しいことは明らかではない。分子間化合物の形成に静電相互作用が重要な役割を演じていることが次の様な事実から推定される。一つは両性界面活性剤の代りに正の荷電を有していないN-ドデカノイルジエタノールアミド(C₁₁H₂₃CON(CH₂CH₂OH)₂:R₁₂DEA)を使用すると、クラフト点-組成曲線に極大が現われないことである(Fig.8)。もう一つは分子間化合物を単離して赤外スペクトルを測定すると、R₁₂SO₄NaのS-O振動に由来するシグナルの位置が移動することである。これらの結果から、両性界面活性剤の有する第四級アンモニウムイオン基と陰イオン界面活性剤の陰イオン基の間の静電相互作用が分子間化合物形成の原因であると推定できる。

さて、分子間化合物が形成される系のクラフト点-組成曲線を熱力学的に解析してみよう。この際二つの場合を考慮する必要がある。まず第一は、クラフト点において分子間化合物が分解し、各々の成分の混合物となる場合である。その場合には次式が成り立つ³²⁾。

$$\ln X_1^{\nu_1} X_2^{\nu_2} = -\Delta H^\circ/RT_K + \text{const.} \quad (9)$$

ここで ν_1, ν_2 は各々分子間化合物一分子中に含まれる第1成分および第2成分の分子数である。また ΔH° は“純”分子間化合物の融解エンタルピーである。一方、ミセル相中でも分子間化合物がそのまま残っているとすると、分子間化合物と各成分との間の共融混合物系となるので次式が得られる。

$$\ln X_c = -(\Delta H^\circ/R)(1/T_K - 1/T_K^0) \quad (10)$$

ここで X_c はミセル相中の分子間化合物のモル分率、 ΔH° および T_K^0 は各々“純粋な”分子間化合物の融解エンタルピーおよび融点(クラフト点)である。 X_c は X_1, X_2, ν_1, ν_2 を用いて次の様に表される。

$$X_c = X_2 / [X_2(1-\nu_1-\nu_2) + \nu_2] \quad (11)$$

ただし $X_1 > \nu_1/(\nu_1 + \nu_2)$ の時

$$X_c = X_1 / [X_1(1-\nu_1-\nu_2) + \nu_1] \quad (12)$$

ただし $X_1 < \nu_1/(\nu_1 + \nu_2)$ の時

ドデシル硫酸ナトリウムとテトラデシルジメチルアミノオキシド(R₁₄DMAO)の混合系に対して、式(9)と式(10)の両方でプロットしたのがFig.9である。図より、式(10)のプロットの方が直線を与え、ミセル中でも分子間化合物が存在すると思った方がよいように見える。他の混合系についても同様の解析を行ってみたが、この場合には両プロット共に直線を与えてしまい、どちらの式が妥当かを判断することが出来なかった。そこで直線の勾配から ΔH° を求め、DSCからの値と比較したのがTable 3である。実測値と計算値の一致はあまり良くな

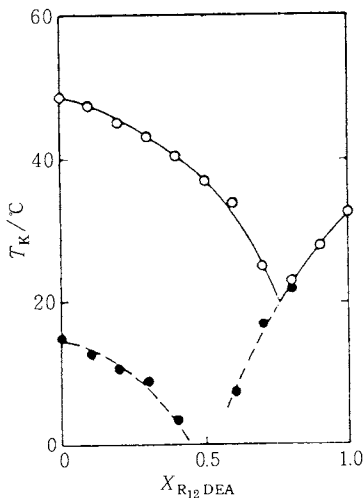


Fig. 8 Krafft point vs. composition curves of the R₁₂SO₄Na- (●) and R₁₄SO₃Na-R₁₂DEA (○) systems.
R₁₂SO₄Na; sodium dodecylsulfate
R₁₄SO₃Na; sodium tetradecane-1-sulfonate
R₁₂DEA; N-dodecanoyldiethanolamide

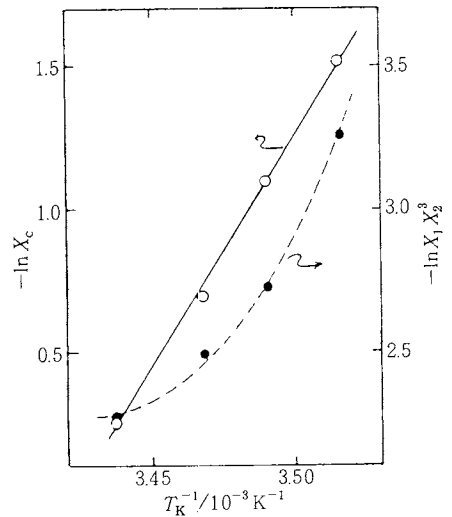


Fig. 9 Plots of $-\ln X_1^{\nu_1} X_2^{\nu_2}$ (●) or $-\ln X_c$ (○) against T_K^{-1} for the R₁₂SO₄Na-R₁₄DMAO system.
R₁₂SO₄Na; sodium dodecylsulfate
R₁₄DMAO; N,N-dimethyltetradecylamine oxide

いが、式(10)の方が比較的妥当な値を与えていることがわかるであろう。Fig.6 および Fig.7 中に矢印(↔)で示した組成の溶液は粘弾性を呈する。この粘弾性を示す組成が分子間化合物の組成と一致していることは、溶液中においても分子間化合物が存在することの反映であるように思える。溶液中における分子間化合物の形成については筆者ら以外にも何人かの研究者によって報告されており^{36~39)}、陰イオン界面活性剤と両性界面活性剤との間で分子間化合物が形成されることは確かであると考えられる。

Table 3. Transition Enthalpies of Addition Compounds from Eq 9 and 10 and Direct Calorimetry (DSC).

anionic/zwitterionic	$\Delta H^+ / (\text{kJ mol}^{-1})$		
	DSC	eq 9	eq 10
R ₁₂ SO ₄ Na/R ₁₂ DMSA	34	24	39
R ₁₂ SO ₄ Na/R ₁₄ DMSA	38	12	31
R ₁₂ SO ₄ Na/R ₁₆ DMSA	24	11	16
R ₁₂ SO ₄ Na/R ₁₂ DMCA	14	11	14
R ₁₂ SO ₄ Na/R ₁₄ DMAO	26		34

4. 両性界面活性剤の無機塩によるクラフト点低下現象

イオン性界面活性剤のクラフト点は無機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^{8,17,40,41)}。非イオン界面活性剤の場合も、その程度は小さいが同様であることが報告されている¹³⁾。ところがある種の両性界面活性剤のクラフト点は添加塩によって低下するという珍しい現象が筆者らによって見い出され、その現象がクラフト点の融点説に基づいて解析された^{29,30)}。本節ではこの現象について述べよう。Fig.10に各種界面活性剤のクラフト点変化($T_K - T_K^0$)/ T_K ($\equiv \Delta T_K / T_K$)とNaCl濃度の平方根との関係を示す²⁹⁾。ここで T_K および T_K^0 は無機塩の存在する場合としない場合のクラフト点である。図より、陽イオン(N, N, N-トリメチルオクタデシルアンモニウムクロリド: TOAC)、陰イオン(ドデシル硫酸ナトリウム: SDS)および非イオン界面活性剤(オクタデシルポリオキシエチレンエーテル)のクラフト点は塩濃度の増加と共に上昇しているが、両性界面活性剤のクラフト点は逆に低下していることがわかる。DAPAと略した界面活性剤はN-ドデシル-2-アミノプロピオン酸(C₁₂H₂₅NH₂CH₂CH₂COO⁻)のことである。R₁₈DMSAの直線は途中で折れ曲っているが、これは塩濃度の低い領域では液晶滴→ミセルの転移を、また高い塩濃度の領域では結晶→ミセルの転移を観測しているためであることがわかっている²⁹⁾。

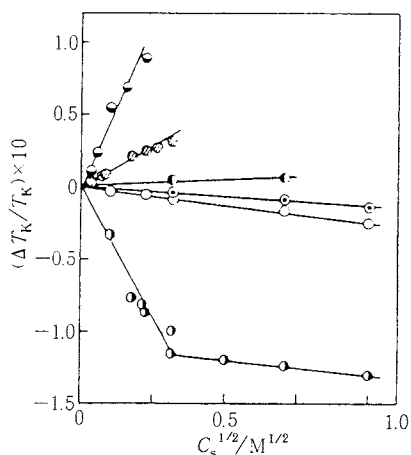


Fig. 10 The $\Delta T_K / T_K$ vs. $C_s^{1/2}$ plots for various surfactants in aqueous NaCl solutions: 10 mM TOAC (●), 10 mM SDS (⊙), 1%, octadecyl polyoxyethylene ether (●), R₁₆ DMSA (⊙), DAPA (○), and R₁₈ DMSA (●). The data for octadecyl polyoxyethylene ether were taken from ref 13. TOAC; N,N,N-trimethyloctadecylammonium chloride
SDS; sodium dodecylsulfate
R_m DMSA; N,N-dimethyl-N-(3-sulfo-propyl) alkylammonium inner salt
DAPA; N-dodecyl-2-aminopropionic acid

上記の両性界面活性剤の無機塩によるクラフト点低下現象に対して、再び融点降下の理論を適用してみよう。

$$\partial \ln a / \partial T_K = \Delta H^0 / RT_K^2 \quad (13)$$

(13)式を積分して(14)式を得る。

$$-\ln a = (\Delta H^0 / RT_K) + K \quad (14)$$

ここでKは積分定数である。無機塩の存在する系および存在しない系に対して(14)式を適用し、その両式から積分定数を消去すると(15)式が得られる。

$$\ln a / a^0 = (\Delta H^0 / RT_K^0) (\Delta T_K / T_K) \quad (15)$$

ここで肩付記号0は無機塩の存在しない場合の値であることを意味する。活量の定義により、(15)式は(16)式の様に書き直せる。

$$\ln Xr / X^0 r^0 = (\Delta H^0 / RT_K^0) (\Delta T_K / T_K) \quad (16)$$

ここでXおよびrはミセル相中における両性界面活性剤のモル分率および活量係数である。3.1節において、ミセル相中の界面活性剤のモル分率が下がることによるクラフト点低下の例を挙げたが、疎水性のミセル相中に無機塩類が溶解するとは考えられないので、今の場合X ≈ X⁰としてよいであろう。従って(16)式は(17)式となる。

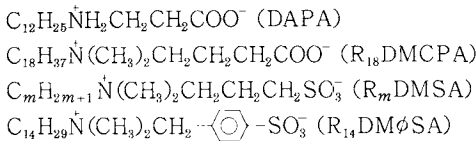
$$\ln r / r^0 = (\Delta H^0 / RT_K^0) (\Delta T_K / T_K) \quad (17)$$

ミセル表面で両性界面活性剤の双イオンが添加塩と静電

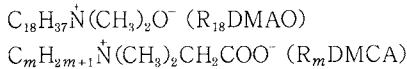
相互作用をし、活量係数が減少するならばクラフト点は低下することになる。またこの静電相互作用がDebye-Hückel型の相互作用であるなら、 $\ln \gamma/\gamma^0$ はイオン強度、つまり塩濃度の平方根に比例するであろう。これが、Fig.10において $\Delta T_K/T_K$ が $C_s^{1/2}$ と直線関係にある理由であると考えられる。

以上の説明では、どんな両性界面活性剤のクラフト点も無機塩の存在によって低下するように見える。しかしながらこれは事実と反し、両性界面活性剤の中には塩溶しないものもある³⁰⁾。この違いの理由を知るために、これまでに筆者らが検討した両性界面活性剤を塩溶型(無機塩によってクラフト点の下がる型)と非塩溶型に分類してみた。

塩溶型両性界面活性剤；



非塩溶型両性界面活性剤；



上記の様に分類された構造をよく眺めてみると、塩溶型の両性界面活性剤はいずれも窒素原子と陰イ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-負電荷間の距離を計算し、Table 4 に示した³⁰⁾。表より、正-負電荷間の距離が0.4~0.5 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^{44, 45)}、大雑把にみて水和イオンが侵入できる程度の距離とみてよ

Table 4. Distance between positive and negative charges in zwitterionic surfactant molecules.

Surfactant	Distance/nm	Note
R ₁₈ DMAO	0.133 ^{a)} , 0.136 ^{a)}	Non-salting-in type
R ₁₆ or R ₁₈ DMCA	0.31	
DAPA	0.45	Salting-in type
R ₁₈ DMCPA ^{b)}	0.55	
R ₁₆ or R ₁₈ DMSA	0.61	
R ₁₄ DM ϕ SA	0.77	

a) The distance of N-O bond is 0.133 nm for 1-pyridineoxide⁴²⁾, and 0.136 nm for trimethylamine oxide⁴³⁾.

b) N,N-dimethyl-N-(3-carboxypropyl) octadecylammonium inner salt

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、¹³C-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R₁₆DMCAでは起こりやすく、非塩溶型のR₁₆DMCAでは起こり難いことを示唆している³⁰⁾。この様に、両性界面活性剤の正-負電荷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、この推定は電荷間の距離以外に全く異なるところのないR₁₈DMCAとR₁₈DMCPAの挙動が異なることから支持されよう。

イオン性界面活性剤のクラフト点が無機塩の存在によって上昇する理由についても熱力学的に考察されているが²⁹⁾、紙数の関係上本稿では省略する。ただ一言、この場合には無機塩の存在下におけるミセル相中の対イオンのモル分率の計算が困難なため、融点説ではなくMurrayとHartleyの理論に基づいて解析されていることを付け加えておきたい。

5. 終わりに

これまで、界面活性剤のクラフト点に関する研究は、当然のことながらコロイド科学の分野の研究者によって為されてきた。従って、対象としている系は界面活性剤の比較的稀薄な領域に限られていた。ところが最近、筆者の恩師である関集三先生がコロイド科学者達の虚を衝き、界面活性剤の完全脱水結晶およびそれに水を添加していった時の相挙動を研究されている^{46~48)}。しかしながら、考えてみれば熱測定学会の会員の方々には、むしろその方がはるかに自然なアプローチであり、異なる分野の常識の違いを痛感させられた次第である。この意味で、もし本稿が熱測定学会の会員の方々に界面活性剤に対する関心を多少とも呼び起こし、界面活性剤も研究対象の一つとして興味ある物質であると考えて頂くことができれば筆者の望外の幸せである。

文 献

- 1) F. Krafft and H. Wiglow, *Chem. Ber.* **28**, 2566 (1895)
- 2) F. Krafft, *Chem. Ber.* **29**, 1334 (1896)
- 3) F. Krafft, *Chem. Ber.* **32**, 1596 (1899)
- 4) R. C. Murray and G. S. Hartley, *Trans. Faraday Soc.* **31**, 183 (1935)
- 5) K. Shinoda and E. Hutchinson, *J. Phys.*

- Chem.* **66**, 577 (1962)
- 6) R. M. Reed and H. V. Tartar, *J. Am. Chem. Soc.* **58**, 322 (1936)
- 7) H. V. Tartar and K. A. Wright, *J. Am. Chem. Soc.* **61**, 539 (1939)
- 8) H. V. Tartar and R. D. Cadle, *J. Phys. Chem.* **43**, 1173 (1939)
- 9) N. K. Adam and K. G. A. Pankhurst, *Trans. Faraday Soc.* **42**, 523 (1946)
- 10) S. Miyamoto, *Bull. Chem. Soc., Jpn.* **33**, 371 (1960)
- 11) Y. Moroi, T. Oyama and R. Matsuura, *J. Colloid Interface Sci.* **60**, 103 (1977)
- 12) 師井義清, 油化学 **29**, 554 (1980)
- 13) H. Schott and S. K. Han, *J. Pharm. Sci.* **65**, 979 (1976)
- 14) K. Shinoda and T. Soda, *J. Phys. Chem.* **67**, 2072 (1963)
- 15) K. Shinoda, S. Hiruta and K. Amaya, *J. Colloid Interface Sci.* **21**, 102 (1966)
- 16) H. Nakayama, K. Shinoda and E. Hutchinson, *J. Phys. Chem.* **70**, 3502 (1966)
- 17) H. Nakayama and K. Shinoda, *Bull. Chem. Soc., Jpn.* **40**, 1797 (1967)
- 18) K. Shinoda, M. Hatō and T. Hayashi, *J. Phys. Chem.* **76**, 909 (1972)
- 19) M. Hatō and K. Shinoda, *Bull. Chem. Soc., Jpn.* **46**, 3889 (1973)
- 20) M. Hatō and K. Shinoda, *J. Phys. Chem.* **77**, 378 (1973)
- 21) K. Shinoda, Y. Minegishi and H. Arai, *J. Phys. Chem.* **80**, 1987 (1976)
- 22) H. Kunieda and K. Shinoda, *J. Phys. Chem.* **80**, 2468 (1976)
- 23) M. Hatō, K. Shinoda and T. Miyagawa, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **49**, 1257 (1976)
- 24) K. Shinoda and T. Hirai, *J. Phys. Chem.* **81**, 1842 (1977)
- 25) H. Lange and M. J. Schwuger, *Kolloid-Z. Z. Polym.* **223**, 145 (1968)
- 26) K. Tsujii, N. Saito and T. Takeuchi, *J. Phys. Chem.* **84**, 2287 (1980)
- 27) 辻井 薫, 岡橋憲司, 竹内 節, 油化学 **30**, 566 (1981)
- 28) K. Tsujii, K. Okahashi and T. Takeuchi, *J. Phys. Chem.* **86**, 1437 (1982)
- 29) K. Tsujii and J. Mino, *J. Phys. Chem.* **82**, 1610 (1978)
- 30) 辻井 薫, 竹内 節, 油化学 **30**, 495 (1981)
- 31) 例えば, F. Tokiwa and K. Tsujii, *J. Phys. Chem.* **75**, 3560 (1971); F. Tokiwa and K. Tsujii, *J. Colloid Interface Sci.* **42**, 343 (1972); 師井義清, 表面 **12**, 455 (1974) 等
- 32) I. Prigogine and R. Defay, “化学熱力学”(妹尾学訳), みすず書房, 第23章, 東京(1966)
- 33) 千原秀昭, “実験化学講座”, Vol.5, p.181, 丸善, 東京(1958)
- 34) W. J. Moore, “Physical Chemistry” 3rd ed., p. 148, Prentice-Hall Inc., Englewood Cliffs, N.J. (1962)
- 35) J. G. Kirkwood and I. Oppenheim, “化学熱力学”(関 集三, 菅 宏訳), p.140, 東京化学同人, 東京(1965)
- 36) D. G. Kolp, R. G. Laughlin, F. P. Krause and R. E. Zimmerer, *J. Phys. Chem.* **67**, 51 (1963)
- 37) M. J. Rosen, D. Friedman and M. Gross, *J. Phys. Chem.* **68**, 3219 (1964)
- 38) A. Nakamura and M. Muramatsu, *J. Colloid Interface Sci.* **62**, 165 (1977)
- 39) K. Tajima, A. Nakamura and T. Tsutsui, *Bull. Chem. Soc., Jpn.* **52**, 2060 (1979)
- 40) R. C. Murray, *Trans. Faraday Soc.* **31**, 199 (1935)
- 41) M. J. Schwuger, *Kolloid-Z. Z. Polym.* **233**, 979 (1969)
- 42) R. A. Abramovitch and E. M. Smith, “Heterocyclic Compounds” vol. 14, Part 2, p. 31, John Wiley & Sons, New York (1974)
- 43) 大饗 茂, “有機イオウ化合物”, p.297, 化学同人, 京都(1969)
- 44) D. Stigter, *J. Colloid Interface Sci.* **23**, 379 (1967)
- 45) D. Stigter, *J. Phys. Chem.* **79**, 1008 (1975)
- 46) M. Kodama, M. Kuwabara and S. Seki, *Thermochim. Acta* **50**, 81 (1981)
- 47) M. Kodama, M. Kuwabara and S. Seki, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **64**, 277 (1981)
- 48) 児玉美智子, 関 集三, 油化学 **30**, 749 (1981)