含金属界面活性剤に関する研究 (第 1 報)

ドデシルピリジニウムクロリド-金属 (Ia, IIa 族) セッケン
二成分系水溶液の界面活性 (その 1)

鈴 木 洋

東京工業試験所 (東京都渋谷区本町 1-1)

Studies on Metal-Containing Surfactants. I.

Surface Active Properties of Binary Aqueous Solutions of Dodecyl
Pyridinium Chloride- Metal (Groups Ia and IIa) Soap (Part 1)

Hiroshi SUZUKI

The Government Chemical Industrial Research Institute, Tokyo
(1-chōme, Hon-machi, Shibuya-ku, Tokyo)

Although metal soaps have little solubility in water, they are soluble in aqueous solution of surface active agent in some extent. To make the most of this fact, surface active properties of several metal (Li, Mg, Ca, Ba and Na, K- reference substances) soaps in water were investigated.

When an alkaline earth metal soap is added to the aqueous solution of dodecyl pyridinium chloride (DPC), it dissolves without causing precipitation or becoming cloudy, to the extent of about 1/3 molar ratio of metal soap to DPC. Especially ricinoleates show high solubilities.

A remarkable synergistic effect was observed for the values of surface tension of the mixed solutions. In all cases the molar ratios of the metal soap to DPC range were from about 1/3 to 1/10 approx., and when the concentration of the metal soap was about 1×10^{-5} to 1×10^{-2} mole/l except the concentration of DPC was over 2×10^{-2} mole/l approx. in the mixed solution, the equilibria or minimum values of surface tension were observed. Laurates were the most excellent values and lowered to 25 dynes/cm, ricinoleates also lowered to 31 dynes/cm. Although there were no great differences with respect to kinds of the metals, barium salts showed better result.

The inclinations of the contact angle of the mixed solutions against the chromium plate were very similar to that of surface tension depression with the variations of mole ratios, kinds of fatty acid residues and metals, the ranges of effective concentration and with remarkable synergistic effects. Barium laurate solution showed about 10° angle.

In case of electric conductivity of the mixed solution, the rate of increase in specific conductance decreased with increase in the concentration, and the breaking point (CMC) in the curve of specific conductance against the concentration which usually seen in the single system were not observed, in either cases molar ratio of DPC to metal soap was fixed or varied. Alkaline earth metal-salts, especially ricinoleates, showed high values.

1 緒 言

界面活性剤の種類がきわめて多数あるのに比し、アルカリ金属以外の金属を含む界面活性剤は少数しか知られていない。長鎖アルキル硫酸エステル塩、スルホン酸塩、カルボン酸塩など各種金属塩は相当古くから知られているが、大部分は油性であり、界面活性以外の性質が利用されている場合が多い。水溶性のアルキル硫酸エステル塩については表面張力、臨界ミセル濃度 (CMC)、可溶

化、乳化その他に関し Lottermoser ら⁶⁾, Satake ら²⁾,³⁾, Miyamoto⁴⁾,⁵⁾, Giers ら⁶⁾, α -スルホン化脂肪酸塩の洗浄力、起ホウ力などについて Vold ら⁷⁾, アルキル硫酸エステル塩、スルホン酸塩などの抗菌力につき Bone ら⁸⁾の研究などがある。陽イオン界面活性剤としてはアルキルアミンの金属錯塩に関し Sowa ら⁹⁾の、同系の錯塩でポリオキシエチレン基を持つものに関し小森¹⁰⁾の特許が提出されており、非イオン系でもケイ素¹¹⁾, チタン¹²⁾を含むもの、両性系で丸茂ら¹³⁾によるイミダ

ゾリン型各種金属塩の研究などが知られている。

金属セッケンの水中での諸性質は知られていないが、著者は金属セッケンの水あるいは有機溶媒にほとんど溶けないものでも、界面活性剤-反対イオンの陽イオン界面活性剤も含め水溶液にある程度溶解し、その混合溶液は母液（界面活性剤水溶液）よりすぐれた界面活性を示す場合が多いことを知ったので、各種界面活性剤に金属セッケン（アルカリセッケンも含む）を添加した場合の混合水溶液の界面活性を検討し、特に金属による傾向を究明することを目的とした。界面活性剤としては、最初に可溶化力の強い陽イオン界面活性剤を用いることとした。

従来、多成分系界面活性剤水溶液に関する研究は少ないが、大部分は水溶性のものどうしであり、配合量も近接した 場合が多い。界面活性剤-金属セッケン系では、後者がほとんど水に溶けない場合であり、この点、非水溶性物質の可溶化の系に似ており、前者に比し後者の量はかなり少ない。アルカリセッケンと陰イオン界面活性剤、非イオン界面活性剤間の混合効果についてはすでに多数報告されているが、陽イオン界面活性剤との系についてはきわめて少ないので、金属セッケンとの比較の意味で検討を行なった。アルカリセッケンは単独で水に溶解するので、各種の濃度の組合せが可能なのであるが、金属セッケンの溶解範囲（DPC の数分の 1mol）とほぼ同等以下についてののみ検討することとした。

まず、陽イオン界面活性剤としてドデシルピリジニウムクロリド（DPC）を合成し、これにリシノール酸、ラウリン酸、ステアリン酸、オレイン酸のアルカリ土金属（IIa 族）塩およびアルカリ金属（Ia 族）塩を合成して種々の割合に添加し、混合水溶液の表面張力、接触角および電気伝導度を測定した。その結果、各種の知見を得たので報告する。

2 実 験

2.1 試料の合成用原料

2.1.1 ドデシルクロリド 日本樟脳 KK 製ラウリルクロリド 20 を -20°C に冷却し、析出物をろ別除去後 3 回精留し bp_{11} $128.0\sim 9.0^{\circ}\text{C}$, n_{D}^{20} 1.4421 の留分を用いた。この留分はガスクロマトグラフィー（固定液層：ポリエチレングリコール 6,000, キャリヤーガス：窒素 60 ml/min, カラム温度： 200°C , 検出器：熱伝導度セル）により 99.2% の純度であることを確認した。

2.1.2 ピリジン 市販特級ピリジンを 2 回精留し $\text{bp}_{115.5^{\circ}\text{C}}$, n_{D}^{20} 1.5101 の留分を用いた。

2.1.3 ステアリン酸 日本油脂 KK 製 NAA 180 をエタノールより 5 回再結晶した。mp 69.7°C , 中和価 197.0。

2.1.4 オレイン酸 日本油脂 KK 製 NAA 34 を

メチルエステルとし、3 回精留後 bp_{15} $212.0\sim 4.0^{\circ}\text{C}$ の留分を尿素付加体法で精製した。ケン化価 189.5, ヨウ素価 85.4, n_{D}^{20} 1.4520。

2.1.5 ラウリン酸 日本油脂 KK 製 NAA 122 を精留し bp_{15} $175.5\sim 6.0^{\circ}\text{C}$ の留分をエタノールより 3 回再結晶した。mp 44.2°C , 中和価 280.0。

2.1.6 リシノール酸 ヒマシ油メチルエステルを 3 回精留し bp_2 $190.0\sim 1.0^{\circ}\text{C}$ の留分をとり、活性白土で 2 回脱色後尿素付加体として 9 区分に分割し、第 5 および第 6 区分から水酸基価 179.0, ヨウ素価 82.0（理論値 179.5 および 81.2）, n_{D}^{20} 1.4630 のメチルエステルを得た。このもののガスクロマトグラム（固定液層：アピエゾン L, キャリヤーガス：窒素 120 ml/min, カラム温度： 250°C , 検出器：熱伝導度セル）は一つのピークを示し、また共役ジエン酸はこん跡（EPS-2 U 形日立自記分光光度計で分析）であった。この区分より常法によりリシノール酸を得た。中和価 187.2（理論値 187.7）, n_{D}^{20} 1.4714。

2.1.7 水酸化アルカリおよびアルカリ土金属塩 市販特級品の各種水酸化アルカリ、塩化カルシウム、同バリウム、同マグネシウムおよび酢酸バリウムを用いた。

2.1.8 その他 ドデシルアルコールは花王セッケン KK 製 KALCOHL 20 を 3 回精留し bp_{20} $149.5\sim 150.0^{\circ}\text{C}$ の留分を用いた。mp 24.1°C 。

2.2 試料の合成

2.2.1 ドデシルピリジニウムクロリドの合成 ドデシルクロリドおよびピリジンから常法により合成し、再結晶を 5 回、活性炭処理を 1 回行なった。塩素 11.80%, 炭素 67.60%, 水素 10.71%, 窒素 4.57% ($\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{C}^{\oplus}\text{H}_3\text{NCl}\cdot\text{H}_2\text{O}$ としての計算値, Cl 11.74%, C 67.63%, H 10.68%, N 4.64 %) で、結晶水 1 分子含有物に相当する。

2.2.2 金属セッケンの合成 アルカリ金属セッケンは常法により、脂肪酸または脂肪酸メチルエステルを理論量よりわずかに過剰の各水酸化アルカリで中和ないしケン化してつくった。アルカリ土金属セッケンは、ナトリウムセッケンを各アルカリ土金属無機塩エタノールまたは濃厚水（バリウムのみ）溶液（0.25 mol/l）で複分解してつくった。溶媒はいずれもメタノールないしエタノールを用いた。リシノール酸塩の場合ではケン化、複分解の際着色する傾向があるので、活性炭、活性白土による脱色を数回ずつ繰り返した。中和、ケン化、複分解などにより得られた粗生成物の精製では、適当な溶媒のあるものについては、数種の非溶媒で洗浄後、再結晶を 5 回前後繰り返した。適当な溶媒のないものについては、各種溶剤で十分に洗浄し、未反応物、副成物などを除去した。たとえば、リシノール酸リチウム（水、アルコール易溶）では冷アセトン、ベンゼン、石油エーテルの順

Table-1 Analytical results of metal soaps.

Metal soap	Metal %		Carbon %		Hydrogen %	
	Found	Calcd	Found	Calcd	Found	Calcd
Pottassium stearate	12.05	12.12	67.09	67.02	10.58	10.94
Pottassium ricinoleate	11.51	11.62	63.90	64.24	9.80	9.88
Sodium stearate	7.55	7.50	69.76	70.55	11.12	11.51
Sodium laurate	10.42	10.34	64.60	64.84	10.43	10.43
Sodium oleate	7.48	7.55	70.11	71.01	10.44	10.93
Sodium ricinoleate	7.18	7.17	66.98	67.47	9.99	10.38
Lithium stearate	2.41	2.39	74.40	74.44	12.11	12.15
Lithium ricinoleate	2.30	2.28	71.50	71.03	10.81	10.93
Barium stearate	19.52	19.50	61.45	61.39	9.58	10.02
Barium laurate	25.49	25.62	53.99	53.78	8.76	8.65
Barium oleate*	19.23	19.12	59.55	60.20	8.99	9.54
Barium ricinoleate*	18.34	18.31	57.33	57.63	8.91	9.14
Calcium stearate	6.61	6.60	71.51	71.23	11.50	11.62
Calcium ricinoleate*	6.11	6.14	66.55	66.22	10.01	10.50
Magnesium stearate	4.11	4.11	72.55	73.13	11.78	11.98
Magnesium ricinoleate*	3.89	3.82	67.51	67.85	10.49	10.76

* correspond to 1 H₂O compound

に数回ずつ洗浄し、未反応物、副生物などの一部（脂肪酸メチルエステル、遊離脂肪酸など）をできるだけ除いたのち、エタノール-エチルエーテル混合溶液から 5 回再結晶した。またステアリン酸バリウムなどほとんどの溶媒に不溶のものでは、冷水、メタノール、アセトン、ベンゼン、石油エーテル、エチルエーテルなどでこの順序に充分に洗浄を行なった。複分解反応の完結および溶剤による精製の際にはホモジナイザーを用い、接触、分散を充分なようにした。リシノール酸塩は 100°C 以上でも脱水困難なものもあることが知られているが、高温での脂肪酸基の変化、着色などを避けるため、約 60°C で一昼夜、ついで五酸化リン上で一昼夜真空乾燥を行ない、ほかの塩では約 80°C で一昼夜ついで同上の処理を行なってそれぞれ試料とした。

このようにして得た各種金属セッケンの分析値を Table-1 に示す。各金属は灰分法によりカルシウムは酸化物、マグネシウムはピロリン酸塩、ほかは硫酸塩として分析した。炭素と水素の分析はマイクロブレイゲル法により行なったが、一般に金属化合物、とくにアルカリ金属塩では低目に出る場合があり、触媒に酸化タングステンを加えるとある程度改善される。金属および炭素、水素の値に再現性があり、理論値との差が水 1 分子に近いものを 1 H₂O 含有物に相当とした。1 H₂O 含有物の H₂O が結晶水か自由水かは不明である。

2・3 諸性質の測定法

2・3・1 試料溶液の調製 試料溶液は、まず DPC を再蒸留水（イオン交換水を 2 回蒸留）に溶かし一定モル濃度の溶液を作り、これに金属セッケン（以後アルカリ金属セッケンも含め称する）を一定量添加、40~50°C に

加熱、振とうして可溶化させ、30±0.2°C で調整しハリオガラス容器に入れて冷暗所に保存した。

2・3・2 表面張力 du Noüy の表面張力計を用い 30±0.2°C で測定した。高濃度では 1~3 hr、中濃度では 3~16 hr、低濃度では 16~72 hr 静置して静的表面張力を測定した。スリ合せフタ付きのハリオガラス容器を用い、静置中の濃度変化を防いだ。測定値は、高濃度で約 3 回、中濃度以下で各 2~3 回の平均値をとった。

2・3・3 接触角 エルマ光学器械 KK 製のゴニオメーター式エルマ接触角測定器 G-1 型を用いてクロム（クロムメッキ；Cr-100%、ノレルコケイ光 X 線分析装置にて分析）に対する接触角を測定した。金属板は使用前、熱水、再蒸留水、精製アセトンおよびベンゼン（蒸気）で充分

に洗浄して用いた。時間、温度および液滴量により測定角度の変化が顕著なので、滴下 60 sec 後、20±0.5°C（溶解しにくいものでは 30±0.5°C、高温では蒸発が速く測定値は不正確となる）、液滴量 0.51±0.005 μl（付属ツベルクリン用 1 ml 注射筒使用時のマイクロビュレットの目盛 3 に相当）の条件で測定した。測定は各 6 回以上行ない近接値（±2% 以内）四つの平均値をとった。

なお、測定値は液滴の蒸発濃縮から真の値より一般に低目にでる可能性がある。

2・3・4 電導度 東亜電波工業 KK 製 Model CM-1 D 型数字式電導度計を用い、30±0.1°C で各 3 回測定し一定値を得た。

3 結 果

3・1 溶解性

金属セッケンの DPC 水溶液に対する溶解性は、金属および脂肪酸基によりかなり異なる。極性部（アルカリ金属、アルカリ土金属以外に比較物質における水素、メチル基、水酸基も含む）としてはメチル基（メチルエステル）＜水酸基（ドデシルアルコール）＜水素（遊離脂肪酸）＜バリウム＜カルシウム＜マグネシウム＜リチウム＜ナトリウム、カリウムの順にほぼ溶解度が増す。脂肪酸部ではステアリン酸＜ラウリン酸、オレイン酸＜リシノール酸の順に溶解度が増す。いずれも温度上昇とともに溶解度が急増する。リシノール酸塩は水酸基があるため、特に低温での溶解性がすぐれている。30°C では、よいものでモル濃度にして DPC の 1/3 mol くらいまで溶解するが、1/5 mol では DPC が 0.01~0.005 mol/l くらいの濃度範囲でやや白濁する。この現象は遊離脂肪酸

やナトリウム塩の場合でもみられる。したがって、この濃度範囲で測定した場合は乳化ないし分散状態での性質を示す。1/10 mol 以下では、この現象はみられない。メチルエステルは 1/5 mol では全濃度で透明には溶けない。ドデシルアルコールでは逆に高濃度で白濁し約 0.001 mol/l 以下で透明となる。

一般に金属セッケンは加水分解しやすいが、この混合溶液中では見かけ上ほとんど変化なく、数カ月以上でわずかに白色沈殿を生ずるものがある程度である。

なお、混合系水溶液の pH は 5~7 で DPC と大差なく、金属セッケンの種類による差も少ないが、遊離脂肪酸の場合のみ 3~5 と低下している。

3.2 表面張力

両成分のうち、一方が同一濃度で他方が変化する場合として、まず DPC が一定の場合を Fig.-1 に示す。

混合系では単独系のいずれよりも低下する。DPC が非常に高濃度 (0.05 mol/l) の場合は低下度は小さいが

Fig.-1 Surface tension of mixed aqueous solutions of DPC (constant):metal soap (varying) [Ring method, 30°C].

低濃度 (0.01 mol/l) の場合は大で、金属セッケンがきわめて低濃度 (DPC の 1/1,000 mol) でも最低値にかなり近くまで低下する。最低値はいずれもほぼ同じで、金属セッケンが DPC の高濃度の場合には 1/5 mol, 低濃度では 1/20 mol くらい以上含まれれば一定値に達する。リシノール酸塩で約 31 dyne/cm まで低下する。金属ではナトリウム、バリウムはほぼ同じ傾向を示している。いわゆる相乗効果は、DPC が低濃度の場合の方が顕著であり、その場合はさらに金属セッケンの低濃度側でとくに著しく現われることがわかる。なお、アルカリセッケンの単独系では、加水分解するため 30°C で正確な値を得ることはむずかしく、この影響はとくに表面張力に強く現われる。しばしば加水分解を防ぐためにアルカリ水溶液とするが、本研究の場合の比較には不適

Fig.-2 Surface tension of mixed aqueous solutions of DPC (varying):metal soap (constant).

当であるので、平衡値 (30°C で長時間おいた場合) のみ記した。

つぎに金属セッケンの方が一定の場合を Fig.-2 に示す。DPC が高濃度の場合には 3~4 dyne/cm 低下するが、低濃度側で金属セッケンが DPC の約 1/50 mol 以上になるとほぼ最低値を示すようになる。リシノール酸塩で約 31~2 dyne/cm まで低下する。バリウム塩とナトリウム塩はほぼ同じ傾向を示すが、前者がややまさっている。

両成分の比率および濃度が変化する場合を Fig.-3 に示す。金属セッケンが加わると、DPC の単独系に比し著しく表面張力値および対濃度曲線の屈曲点が低下する。1/50 mol 加わるとすでにこの傾向を示し、増加するほど屈曲点は下がるが最低値 (30~31 dyne/cm) は変わらない。屈曲点はほぼ 1/50 (mol) $\approx$ 0.000015 (mol/l, 金属セッケンの濃度), 1/5 $\approx$ 0.00004, 1/3.33 $\approx$ 0.00003 となり、金属セッケンが 0.00001~5 mol/l 以上で効果的であることがわか

Fig.-3 Surface tension of mixed aqueous solutions of DPC:metal soap (several mol ratios).

Fig. 4 Surface tension of mixed aqueous solutions of DPC: metal soap (5:1 mol ratio).

Fig. 5 Surface tension of mixed aqueous solutions of DPC: metal soap (5:1 mol ratio).

る。

両成分比が 5:1 (mol 比; 以後 5:1 とのみ記す) で濃度が異なる場合の C_{18} 脂肪酸塩系を Fig. 4 に、ラウリン酸塩系を Fig. 5 に示す。金属セッケンの金属の効果を知るために、遊離脂肪酸およびメチルエステルを、カルボキシル基の効果を知るためにドデシルアルコール (ラウリン酸と対比) をそれぞれ比較物質として同じ条件で検討した。なお、図の横軸の濃度は上部の金属セッケンは下部の DPC の 1/5 にとってあり、したがって同一縦軸上の単独系二つ (DPC と金属セッケン) の混合結果が直下の混合系の値になることを示す。

まず Fig. 4 では、金属塩はいずれも遊離脂肪酸より表面張力値および屈曲点における濃度が低下する。最低表面張力値はナトリウム塩よりバリウム塩がやや低く、バリウム塩中ではオレイン酸塩がややまattering。屈曲点は近接しているが、リシノール酸塩はやや高濃度側にある。

これに比べてラウリン酸塩では、Fig. 5 のようにいして表面張力低下度は大で、屈曲点は高濃度側と低濃度側に二カ所示される。二つの屈曲点の濃度範囲はいずれもほぼ同じ (約 2 けた) であり、ドデシルアルコールが最も高濃度側にありバリウム塩が最も低濃度側にある。したがって表面張力の最低値はほぼ同じであるが、高濃度ではアルコールおよび遊離脂肪酸がややすぐれており、低濃度ではバリウム塩がすぐれている。ナトリウム塩の単独系の結果から、ラウリン酸塩もリシノール酸塩同様、とくに低濃度で著しい相乗効果があることがわかる。

5:1 の数種の濃度についての各種金属セッケンの場合を比較すると Fig. 6 および Fig. 7 のようになる。金属セッケンの脂肪酸基が短鎖の場合の効果を知るために酢酸バリウムを、金属の効果を知るために塩化バリウムのそれぞれ混合系を合わせ検討した。横軸に混合系についてイオン化傾向順に金属をとったが、横軸上の間隔には意味はない。まず、脂肪酸部による傾向は金属によりいくぶん差はあるが、Fig. 4 および Fig. 5 でも示されたようにいしてラウリン > リシノール、オレイン > ステアリン > 酢酸 ≈ (塩素) と前者はどすぐれている。しかし中濃度 (Fig. 7) ではステアリン酸アルカリ土金属塩も

*Free acid **Methyl ester of acid *** (Dodecyl) alcohol

Fig. 6 Surface tension of mixed aqueous solutions of DPC: metal soap [5:1 mol ratio; 0.05:0.01, 0.02:0.004 (mol/l)].

やナトリウム塩の場合でもみられる。したがって、この濃度範囲で測定した場合は乳化ないし分散状態での性質を示す。1/10 mol 以下では、この現象はみられない。メチルエステルは 1/5 mol では全濃度で透明には溶けない。ドデシルアルコールでは逆に高濃度で白濁し約 0.001 mol/l 以下で透明となる。

一般に金属セッケンは加水分解しやすいが、この混合溶液中では見かけ上ほとんど変化なく、数カ月以上でわずかに白色沈殿を生ずるものがある程度である。

なお、混合系水溶液の pH は 5~7 で DPC と大差なく、金属セッケンの種類による差も少ないが、遊離脂肪酸の場合のみ 3~5 と低下している。

3.2 表面張力

両成分のうち、一方が同一濃度で他方が変化する場合として、まず DPC が一定の場合を Fig.-1 に示す。

混合系では単独系のいずれよりも低下する。DPC が非常に高濃度 (0.05 mol/l) の場合は低下度は小さいが

Fig.-1 Surface tension of mixed aqueous solutions of DPC (constant):metal soap (varying) [Ring method, 30°C].

低濃度 (0.01 mol/l) の場合は大で、金属セッケンがきわめて低濃度 (DPC の 1/1,000 mol) でも最低値にかなり近くまで低下する。最低値はいずれもほぼ同じで、金属セッケンが DPC の高濃度の場合には 1/5 mol, 低濃度では 1/20 mol くらい以上含まれれば一定値に達する。リシノール酸塩で約 31 dyne/cm まで低下する。金属ではナトリウム、バリウムはほぼ同じ傾向を示している。いわゆる相乗効果は、DPC が低濃度の場合の方が顕著であり、その場合はさらに金属セッケンの低濃度側でとくに著しく現われることがわかる。なお、アルカリセッケンの単独系では、加水分解するため 30°C で正確な値を得ることはむずかしく、この影響はとくに表面張力に強く現われる。しばしば加水分解を防ぐためにアルカリ水溶液とするが、本研究の場合の比較には不適

Fig.-2 Surface tension of mixed aqueous solutions of DPC (varying):metal soap (constant).

当であるので、平衡値 (30°C で長時間おいた場合) のみ記した。

つぎに金属セッケンの方が一定の場合を Fig.-2 に示す。DPC が高濃度の場合には 3~4 dyne/cm 低下するが、低濃度側で金属セッケンが DPC の約 1/50 mol 以上になるとほぼ最低値を示すようになる。リシノール酸塩で約 31~2 dyne/cm まで低下する。バリウム塩とナトリウム塩はほぼ同じ傾向を示すが、前者がややまさっている。

両成分の比率および濃度が変化する場合を Fig.-3 に示す。金属セッケンが加わると、DPC の単独系に比し著しく表面張力値および対濃度曲線の屈曲点が低下する。1/50 mol 加わるとすでにこの傾向を示し、増加するほど屈曲点は下がるが最低値 (30~31 dyne/cm) は変わらない。屈曲点はほぼ 1/50 (mol) $\approx$ 0.000015 (mol/l, 金属セッケンの濃度), 1/5 $\approx$ 0.00004, 1/3.33 $\approx$ 0.00003 となり、金属セッケンが 0.00001~5 mol/l 以上で効果的であることがわか

Fig.-3 Surface tension of mixed aqueous solutions of DPC:metal soap (several mol ratios).

Fig. 4 Surface tension of mixed aqueous solutions of DPC: metal soap (5:1 mol ratio).

Fig. 5 Surface tension of mixed aqueous solutions of DPC: metal soap (5:1 mol ratio).

る。

両成分比が 5:1 (mol 比; 以後 5:1 とのみ記す) で濃度が異なる場合の C₁₈ 脂肪酸塩系を Fig. 4 に、ラウリン酸塩系を Fig. 5 に示す。金属セッケンの金属の効果をj知るために、遊離脂肪酸およびメチルエステルを、カルボキシル基の効果をj知るためにドデシルアルコール(ラウリン酸と対比)をそれぞれ比較物質として同じ条件で検討した。なお、図の横軸の濃度は上部の金属セッケンは下部の DPC の 1/5 にとってあり、したがって同一縦軸上の単独系二つ (DPC と金属セッケン) の混合結果が直下の混合系の値になることを示す。

まず Fig. 4 では、金属塩はいずれも遊離脂肪酸より表面張力値および屈曲点における濃度が低下する。最低表面張力値はナトリウム塩よりバリウム塩がやや低く、バリウム塩中ではオレイン酸塩がややまさっている。屈曲点は近接しているが、リシノール酸塩はやや高濃度側にある。

これに比べてラウリン酸塩では、Fig. 5 のようにいして表面張力低下度は大で、屈曲点は高濃度側と低濃度側に二カ所示される。二つの屈曲点の濃度範囲はいずれもほぼ同じ (約 2 けた) であり、ドデシルアルコールが最も高濃度側にありバリウム塩が最も低濃度側にある。したがって表面張力の最低値はほぼ同じであるが、高濃度ではアルコールおよび遊離脂肪酸がややすぐれており、低濃度ではバリウム塩がすぐれている。ナトリウム塩の単独系の結果から、ラウリン酸塩もリシノール酸塩同様、とくに低濃度で著しい相乗効果があることがわかる。

5:1 の数種の濃度についての各種金属セッケンの場合を比較すると Fig. 6 および Fig. 7 のようになる。金属セッケンの脂肪酸基が短鎖の場合の効果をj知るために酢酸バリウムを、金属の効果をj知るために塩化バリウムのそれぞれ混合系を合わせ検討した。横軸に混合系についてイオン化傾向順に金属をとったが、横軸上の間隔には意味はない。まず、脂肪酸部による傾向は金属によりいくぶん差はあるが、Fig. 4 および Fig. 5 でも示されたようにいしてラウリン>リシノール、オレイン>ステアリン>酢酸≈(塩素)と前者はどすぐれている。しかし中濃度 (Fig. 7) ではステアリン酸アルカリ土金属塩も

*Free acid **Methyl ester of acid *** (Dodecyl) alcohol

Fig. 6 Surface tension of mixed aqueous solutions of DPC: metal soap [5:1 mol ratio; 0.05:0.01, 0.02:0.004 (mol/l)].

Fig. 7 Surface tension of mixed aqueous solutions of DPC:metal soap [5:1 mol ratio; 0.001:0.0002 (mol/l)].

かなりよい。酢酸以下はほとんど効果はなく、脂肪酸鎖は長鎖の必要があり、また塩化バリウムが効果がごく少ないことから金属のみの効果でないことがわかる。塩化バリウムでいくぶん低下しているのはむしろ塩効果によるものであろう。金属部による相違は濃度によりやや異なるが、 C_{18} 脂肪酸ではがいしてアルカリ金属よりアルカリ土金属がすぐれバリウムが最もよい。メチルエステルはとくに低濃度でかなり劣っている。

3.3 接 触 角

DPC の濃度が一定で金属セッケンが変化した場合を Fig. 8 に示す。リシノール酸塩において相乗効果は著しく、金属セッケンが 1/100 mol 加わると DPC の接触角は約 1/2 となる。ナトリウム塩もバリウム塩も高濃度側でほぼ一定値 ($21 \sim 3^\circ$) に達するが、バリウム塩の方がややまさり、かつやや低濃度から低下する。

金属セッケンの方の濃度が一定の場合は Fig. 9 のようになる。DPC が高濃度(金属セッケンの 150 倍以上)の場合は効果は少ないが、50:1~33:1 では相乗効果が顕著であり、ナトリウム塩とバリウム塩は傾向は同じであるが、後者の方が 10° くらいすぐれている。

Fig. 8 Contact angle of mixed aqueous solutions of DPC (constant):metal soap (varying) [chromium plate, 1 min. after dropping, $0.51 \pm 0.05 \mu\text{l}$, 20°C].

Fig. 9 Contact angle of mixed aqueous solutions of DPC (varying):metal soap (constant).

5:1 の場合の対濃度曲線を Fig. 10 に示す。単独系は高濃度ではよいが中濃度以下で相当に高くなる。これ

Fig. 10 Contact angle of mixed aqueous solutions of DPC:metal soap (5:1 mol ratio).

に比し、混合系では顕著な相乗効果が現われ、特に金属セッケンの $0.0002 \sim 0.00002 \text{ mol/l}$ 付近が著しく、リシノール酸塩ではこの付近以上ではほぼ一定値を示し、ラウリン酸塩はさらに低下しかつ金属セッケンの 0.002 mol/l 付近で極小を示した。金属としてはナトリウムよりバリウムがややすぐれている。遊離脂肪酸では、リシノール酸は最も悪く、ラウリン酸は最もすぐれているが中濃度以下では金属塩より劣っている。低濃度ではリシノール酸金属塩がややまざっていた。

5 : 1 の高濃度 ($0.02 : 0.004 \text{ mol/l}$) および一部中濃度 ($0.001 : 0.0002 \text{ mol/l}$) における各種金属セッケンの場合を比較すると **Fig.-11** のようになる。まず脂肪酸基ではステアリン > オレイン, リシノール > ラウリンと後

Fig.-11 Contact angle of mixed aqueous solutions of DPC:metal soap [5 : 1 mol ratio; $0.02 : 0.004, 0.001 : 0.0002 \text{ (mol/l)}$].

者ほど低下する。なお、ステアリン酸塩は溶解度が劣るため 30°C で測定したが、 20°C 付近では相当高くなる。金属ではがいしてアルカリ金属よりアルカリ土金属がすぐれているが、リシノール酸、ラウリン酸塩では差は少ない。遊離脂肪酸では、リシノール酸は中濃度でやや劣る。ラウリン酸はよいが、 $1/50 \text{ mol}$ となると高濃度、中濃度ともはるかに悪くなる。メチルエステルはとくに低濃度でかなり劣っている。アルコールは高濃度ではきわめてすぐれているが中濃度以下で非常に悪く（メチルエステルと同程度）なる。**Fig.-10, 11** を通じ、金属塩中ではラウリン酸バリウムが最低値を示した。

3・4 電気伝導度

DPC の濃度が一定で金属セッケンが変化した場合を **Fig.-12** に示す。混合系ではいずれも濃度増加とともに比電導度は増加するが、その増加率は濃度増加に従い

Fig.-12 Electric conductivity of mixed aqueous solutions of DPC (constant):metal soap (varying), 30°C .

減少し直線状にならない。DPC-リシノール酸ナトリウム系では、混合系の比電導度は単独系の和より減少し、ナトリウムセッケンに見られる屈折点(CMC)は示さない。

金属セッケンの方が一定の場合 **Fig.-13** のようになる。混合系では、いずれも DPC の濃度増加とともに増加するが高濃度ほど増加率は減少し、単独系に見られる屈折点は示さない。DPC-リシノール酸ナトリウム系では混合系の比電導度は単独系の和より減少している。この傾向は **Fig.-12** とまったく同様であった。

5 : 1 の場合の対濃度曲線を **Fig.-14** に示す。この場合も弧状となり屈折点は示さず、混合系の比電導度が単

Fig.-13 Electric conductivity of mixed aqueous solutions of DPC (varying):metal soap (constant).

Fig.-14 Electric conductivity of mixed aqueous solutions of DPC:metal soap (5:1 mol ratio).

Fig.-15 Electric conductivity of mixed aqueous solutions of DPC:metal soap (5:1 mol ratio).

独系の和より小さくなる点, 前二例と同様な傾向である。

5:1 の 0.05:0.01 mol/l および 0.02:0.004 mol/l における各種金属セッケンの場合を比較すると Fig.-15 のようになる。各金属セッケン系のこれらの濃度における比電導度は低濃度の方が小さいが、金属セッケンの濃度変化による傾向はほとんど同じである。脂肪酸部ではステアリン酸カルシウムを除き大差ないが、ステアリン酸塩ががいして比電導度が低く、リシノール酸塩ががいして高い。酢酸塩は相当高く、塩化物ではさらに高い。金属としてはステアリン酸カルシウムのみ低いが、がいしてアルカリ土金属塩がアルカリ金属塩よりかなり高

い。金属を含まない比較物質では変化は少ないが、まったくないわけではなく、遊離脂肪酸ではいくらか増加し、メチルエステルではわずかに減少し、ドデシルアルコールではさらに低下している。ナトリウム塩では両濃度とも混合系は単独系の和より減少しているが、酢酸バリウムでは混合系はほぼ単独系の和になっている。

4 考 察

アルカリセッケンも含め金属セッケンは加水分解しやすいものが多く、アルカリセッケン単独の水溶液は濃度、温度により白濁する場合が多い。また第四アンモニウム塩とアルキル硫酸エステルナトリウムなどの陰イオン界面活性剤が等モルでコンプレックスを生じ、白濁ないし沈殿する場合があることがすでに知られている。しかし本混合系では既述のように溶液の見かけ上の経時変化はほとんど見られない。これは、たとえば各種非イオン界面活性剤によるアスピリン水溶液の加水分解抑制効果¹⁴⁾、陽イオン性のメサンテリンブロミドが陰イオン界面活性剤とコンプレックスをつくり、その過剰に可溶化され、また非イオン界面活性剤にも可溶化されていずれもエステル基の加水分解が抑制され薬効を保つ¹⁵⁾などの例に示されるように、不安定な物質が界面活性剤のミセルに吸着ないしミセル中にはいり安定化するため、あるいは加水分解しても分解物がさらに可溶化されるためなどと考えられよう。ただしナトリウムセッケンは加水分解によりがいして表面張力が低下し、0.1%-水酸化ナトリウム水溶液として加水分解を抑制すると表面張力低下能が悪くなり、この傾向はラウリン酸塩の方が大であるが、いずれも平衡値は 40 dyne/cm 付近に上昇する。表面張力に現われた相乗効果からみるとこの傾向は逆であり、このことから単に加水分解抑制効果のゆえとはいえない。むしろ極小値からみると、加水分解した値の方に近いが、金属塩系が遊離脂肪酸系より低濃度まで有効であるので、やはり金属塩自体と DPC の相乗効果であろう。

溶解度が温度上昇とともに急激に増大する点、イオン性界面活性剤による可溶化の場合と同様の傾向である。5:1 混合系の中濃度 (DPC が 0.001~0.01 mol/l 付近の場合) に溶液が白濁する領域があるが、実験結果に示されるように界面活性性は低下せず、かえってまさっている場合も多い。これは通常の界面活性剤で塩析状態の方が界面活性がよい場合と似ている。

表面張力において、5:1 の対濃度曲線の屈曲点は必ずしも明りょうではないが、単独系に比しはるかに低濃度である。檜崎および著者によるピリジン系陽イオン界面活性剤二成分系の表面張力対濃度曲線の屈折点と、染料法による CMC の位置が必ずしも一致しなかったこと¹⁶⁾ そのほか類似の例から見ても、それらの屈曲点が CMC とは限らないが、表面張力の時間によるずれがこ

の付近以下の濃度で急増することなどからも相当 CMC が低下していることは確かである。

単独系ではアルカリ塩はよく水に溶け、ステアリン酸バリウムなどは大部分の溶剤にほとんど不溶であり、各金属セッケンはそれぞれ非常に性質が異なるが、混合系ではこれに比しはるかに近接した傾向（溶解性、表面張力、接触角）を示している。これは、可溶化されて水中に存在する状態がかなり似ていることを意味するのであろうか。Satake ら²⁾ による水溶性アルキル硫酸エステル重金属塩類の CMC、可溶化などが金属（ニッケル、コバルトなど）による差がわずかで、金属の種類の相違より原子価の相違が決定因子であったのとやや類似の現象かも知れない。バリウム塩などがすぐれていることが、単に脂肪酸基がアルカリ金属塩の 2 倍あるためのみでないことは、ナトリウム塩混合系の 5:2 の場合が 5:1 の場合よりとくにすぐれていないことから類推ができる。

ラウリン酸塩系で対濃度曲線に屈曲点が二カ所あるのは、必ずしも金属セッケン独特の傾向というわけではなく、檜崎および著者によるドデシルピリジニウムブロミドと Tween-20 およびノニルフェノールポリオキシエチレンエーテル二成分系の場合¹⁷⁾ でも前者が過剰の場合にみられた。ただしこれらにおいては、極小値は両成分より低下する場合があっても、屈折点はいずれも両成分の中間濃度に存在していたのに比し、金属セッケン系でははるかに低下する点顕著に異なっている。

接触角における各種の傾向（極小値、平衡値を示す濃度、混合比、金属、脂肪酸基による傾向など）が表面張力の場合に酷似していることは、気-液界面とクロム-液界面の類似によるものであるが、接触角における有効濃度範囲が表面張力の場合より高濃度側にずれている点は、やはり空気とクロムの相違および表面張力の方が、静的表面張力（表面熟成後の平衡値-最小値）を示しているためとも考えられる。

表面張力、接触角に共通して混合系は最もよい条件で、DPC 単独の場合の約 2 けた下の濃度から活性である。そして実験範囲で金属セッケンが DPC の約 1/10 mol 以上存在する場合はすべて、また DPC が約 0.02 mol/l 以下で金属セッケンとして約 0.00001~0.01 mol/l 存在する場合、極小値ないし最低平衡値に達する。

遊離脂肪酸では、いずれの場合も高濃度ではむしろ金属塩よりすぐれている場合もみられた（ラウリン酸）が他の諸性質で劣った例（統報¹⁸⁾）が種々生じてくる。遊離脂肪酸が微量含まれる場合は活性ははるかに悪く、金属塩系における性能が金属セッケンに混在する脂肪酸によるかという危ぐは否定できる。

電導性が混合系において DPC より増加することは、アルカリ土金属塩のような単独で溶解しないものの場合でも混合系中でイオンが存在していること示すと考えら

れる。**Fig.-15** において各種金属セッケンによる傾向が DPC: 金属セッケン=0.05:0.01 および 0.02:0.004 (mol/l) の各濃度において、ほぼ同じであったことは、少なくともこれらの高濃度では電導性に関しては混合系溶液状態に濃度が変わる以外変化がないことを示すと考えられるが、表面張力や接触角では高濃度において、DPC の影響が強くなって活性が低下しているので、まったく無変化とはいえない。自身電導性のほとんどない非金属性比較物質でいくぶん電導性が変化したのは、DPC のミセルに変化を及ぼしたことによる二次的な効果のみが原因であろう。このことは、金属塩の場合もちろんありうるので、金属塩系では金属イオンの効果と総合された結果と考えねばならない。しかし、DPC-酢酸バリウム系で混合系は単独系のほぼ和になっているのに比しナトリウム塩の場合、混合系の電導度がその成分単独系の和よりやや小さくなるのが、反対イオンどうしのコンプレックス生成によるものか、総分子数は同じでも混合ミセル生成のためモノマー数が変化した結果であるかは明らかでない。

各種の混合比における対濃度曲線が屈折点を示さないのは檜崎および著者（非イオン-陽イオン系）¹⁷⁾、依田ら（非イオン-陰イオン系）¹⁹⁾ などの結果と同様で、混合ミセルとモノマーの組成の連続的濃度変化を示すものである。ただし依田らによる陽イオン-陰イオン混合系²⁰⁾ において、ドデシルピリジニウムブロミドとドデシル硫酸エステルナトリウム的一方に他方を添加した場合の比電導度の変化曲線に、特定濃度で急減および急増する現象がみられ、これは N^+ への長鎖陰イオンの交換による臭素イオンの放出、陽イオンミセルの凝結などに基づくと推論されているが、この結果とナトリウムセッケンの場合とは類似した傾向を示さなかったが、濃度範囲や測定法も異なるのでさらに検討を要するものと思われる。

総合的にみると、表面吸着に関する現象では、相乗効果は DPC が非常に濃くない場合は金属セッケンおよび類似物質が微量でも存在すれば現われる。それには長鎖親油基が有効かつ支配的であるが、その極性部により相違が現われる。極性部による差は予想されるより小さいが、がいてメチル基、水酸基<遊離脂肪酸<アルカリ金属塩<アルカリ土金属塩と後者ほどすぐれており、ラウリン酸バリウムなど最もすぐれていた。これらに比し溶液の電導性では、相乗効果より金属自身の効果が強く現われ、したがって極性部の差が歴然とし非金属物質<アルカリ金属塩<アルカリ土金属塩と後者ほど大となった。これらの諸結果から本混合系における金属（とくにアルカリ土金属）の存在意義が認められた。

本研究に当たり、種々御指導いただいた当所檜崎英男第 4 部第 3 課長、御助言を賜った加藤秋男技官、ガスクロマトグラフィーをお願いした中里敏技官、ケイ光 X 線分析をお願いした

阿部文男技官、元素分析を担当いただいた杉田平助技官に厚くお礼申し上げます。

昭和 39 年 4 月 1 日、日化第 17 年会および昭和 40 年 10 月 16 日、油化学研究発表会にて一部発表。

(昭和 41 年 4 月 22 日受理)

文 献

- 1) A. Lottermoser, F. Stoll, *Kolloid Z.*, **63**, 49, 175 (1933)
- 2) I. Satake, I. Iwamatsu, S. Hosokawa, R. Matuura, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **36**, 204 (1963)
- 3) I. Satake, R. Matuura, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **36**, 813 (1963)
- 4) S. Miyamoto, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **33**, 371, 375 (1960)
- 5) S. Miyamoto, "Deptm. Chem. Fac. Sci. Kyushu Univ. Ser. C.", **3**, 93 (1960)
- 6) S. Giers, D. Boido, *Soap Chem. Specialties*, **30** (8), 38 (1954)
- 7) R.D. Vold, H. Singh, *J. Am. Oil Chemists' Soc.*, **39**, 424 (1962)
- 8) J.N. Bone, D.W. O'day, *J. Am. Pharm. Assoc. Sci. Ed.*, **47**, 795 (1958)
- 9) F.J. Sowa, *U.S.*, 2,655,524; *C.A.* **48**, 13710 (1954); F.J. Sowa, E.J. Kenny, *U.S.*, 2,580,473; *C.A.*, **46**, 4823 (1952)
- 10) 小森, 特許公告, 昭 36-15767; 同 35-4204
- 11) G.A. Schmidt, *U.S.*, 2,991,301; *C.A.*, **55**, 24058 (1961)
- 12) C.M. Langkammerer *et al.*, *U.S.*, 2,621,193-5; *C.A.*, **47**, 10549-50 (1953)
- 13) 丸茂, 高井, 工化, **68**, 2186 (1965); *ibid.*, **69**, 154 (1966), ほか
- 14) 中島, 薬誌, **81**, 1684 (1961)
- 15) 長谷川, 油化学, **9**, 113 (1960)
- 16) 檜崎, 鈴木, 工化, **64**, 1580 (1961)
- 17) 檜崎, 鈴木, 工化, **65**, 801 (1962)
- 18) 鈴木, 油化学, 投稿予定
- 19) 依田, 目黒, 近藤, 伊能, 日化, **77**, 905 (1956)
- 20) 依田, 目黒, 近藤, 伊能, 日化, **75**, 1272 (1954)

「油化学」特集号在庫のおしらせ

既刊の特集号の在庫は下記のとおりです。ご希望の方は代金と送料を添えて協会あてお申し込みください。
なお 3 冊以上まとめますと地域によって送料が異なりますので事務局にお問合わせください。

		価 格	送 料
Vol. 6, No. 7	界面活性剤の進歩	350 円	65 円
Vol. 7, No. 7	酸化と酸化防止	300 円	55 円
Vol. 7, No. 8	レオロジー	300 円	45 円
Vol. 8, No. 6	水添と還元	350 円	45 円
Vol. 8, No. 8	石油化学と油脂化学との関連領域	350 円	45 円
Vol. 8, No. 12	クロマトグラフィー I	350 円	55 円
Vol. 9, No. 5	日本における界面活性研究の展望	350 円	45 円
Vol. 10, No. 2	油と金属	350 円	45 円
Vol. 10, No. 6	脂質と生化学	350 円	55 円
Vol. 11, No. 11	脂肪酸の機器分析	350 円	55 円
Vol. 12, No. 8	食用油脂 I	400 円	45 円
Vol. 12, No. 10	食用油脂 II	400 円	45 円
Vol. 13, No. 2	油化学のレオロジー	400 円	55 円
Vol. 14, No. 8	石油と油脂の関連領域	700 円	65 円
Vol. 14, No. 12	酸化と酸化防止 II	700 円	75 円
Vol. 15, No. 8	脂肪酸およびその誘導体	1000 円	65 円