ノ ー ト

両性-非イオン界面活性剤混合系の溶液物性 DMLL- C_m POE₂₀ 二成分系のクラフト点及び表面張力

荻野圭三***・久保田知明*・加藤和雄*・阿部正彦***

* 東京理科大学理工学部工業化学科 (〒278 千葉県野田市山崎 2641)

** 東京理科大学界面科学研究所 (〒162 東京都新宿区神楽坂 1-3)

Solution Properties of Amphoteric-Nonionic Mixed Surfactant Systems Krafft Points and Surface Tensions of DMLL- C_m POE₂₀ Binary Systems

Keizo OGINO***, Tomoaki KUBOTA*, Kazuo KATO*, and Masahiko ABE***

* Faculty of Science and Technology, Science University of Tokyo
(2641, Yamazaki, Noda-shi,)

** Institute of Colloid and Interface Science, Science University of Tokyo
(1-3, Kagurazaka, Shinjuku-ku, Tokyo)

The solution properties of mixed amphoteric-nonionic surfactant systems in aqueous solutions were studied in terms of Krafft points and surface tension. The systems examined were N^α , N^α -dimethyl- N^ϵ -acetyllysine (DMLL)-alkyl poly(oxyethylene) ethers (C_m POE₂₀; $m=12, 14, 16$ and 18). The Krafft point of DMLL decreased with increasing molar ratio of C_m POE₂₀, becoming less than 0°C at a certain molar ratio. The Krafft point of DMLL mixed with a nonionic surfactant possessing a long alkyl chain was lower than that mixed with nonionic surfactant with a short alkyl chain. The surface tension of each mixed surfactant solution decreased with increasing concentration of DMLL. The cmc values of the mixed systems decreased with increasing to alkyl chain length of C_m POE₂₀. These properties attributed to increased molecular interaction between DMLL and C_m POE₂₀ in mixed micelles with increasing alkyl chain length in nonionic surfactants.

1 緒 言

近年、生体に対する安全性への関心が高まり、天然物を原料とする新しい界面活性剤の開発が活発になっている¹⁾。本研究で用いている両性界面活性剤は N^α , N^ϵ -ジメチル- N^ϵ -ラウロイルリシン (DMLL) である。これは、人体に対して低刺激性であり、かつ生分解性に優れることから現在特に注目されている^{1), 2)}。しかし、そのクラフト点が 40°C と高く³⁾、実用に際して、制限を受ける場合がある。

そこで本研究では、上記の両性界面活性剤にアルキル=ポリ(オキシエチレン)=エーテルを混合し、クラフト点及び表面張力の測定を行い、DMLL のクラフト点及びミセル形成に及ぼす非イオン界面活性剤のアルキル鎖長の影響を検討した。

2 実 験

2.1 試 料

2.1.1 両性界面活性剤

N^α , N^ϵ -ジメチル- N^ϵ -ラウロイルリシン [DMLL : $C_{11}H_{23}CONH(CH_2)_4CH [N^{\oplus}H(CH_3)_2] COO^{\ominus}$: $pK_a=2.6$, $pK_b=10.0$, $pI=6.3$] は、味の素株式会社・中央研究所より提供されたものであり、すべてラセミ化された DL 体である。その合成ならびに精製は、前報⁴⁾に記載されている。

2.1.2 非イオン界面活性剤

アルキル=ポリ(オキシエチレン)=エーテル [C_m POE₂₀ : $C_mH_{2m+1}O(CH_2CH_2O)_{20}H$, $m=12, 14, 16, 18$] は、日本サーファクタント株式会社より提供されたものであり、比較的エチレンオキシド付加モル数分布の小さいものを用いた。

なお、水は2回蒸留後脱イオンし、更に煮沸して用いた (比抵抗 18.0 meg ohm-cm , $pH 6.7$)。

2.2 実験方法

2.2.1 クラフト点

クラフト点は後述の表面張力から求めた cmc より充分高い濃度である $1.0 \times 10^{-2}\text{ M}$ の界面活性剤の溶解温度から求めた⁵⁾。サンプル管に試料溶液を入れ、恒温槽中

で激しくかくはんしながら昇温速度を $0.5 \sim 1.0^\circ\text{C}/\text{min}$ で徐々に昇温した。このようにして求めたクラフト点の値の再現性は、 $\pm 0.5^\circ\text{C}$ 以内になった。また、各組成の試料を均一にするために、試料を一度完全に溶解させた後冷却し、水和固体を析出させた。

2.2.2 表面張力

界面活性剤溶液の表面張力測定は、ウィルヘルミ型（協和科学，A3 型）表面張力計を用い $40 \pm 0.1^\circ\text{C}$ で行った。表面張力測定用プレートには、白金製（ $1.0\text{ cm} \times 2.5\text{ cm} \times 0.1\text{ cm}$ ）のものを用了。

なお、クラフト点及び表面張力を測定した溶液の pH はすべて等電点付近を示した。

3 結果及び考察

3.1 クラフト点

DMLL- $C_m\text{POE}_{20}$ 混合系におけるクラフト点の変化を Fig-1 に示す。

Fig-1 から明らかなように、DMLL 単独のクラフト点は 40°C であるが、非イオン界面活性剤である $C_m\text{POE}_{20}$ を混合すると、いずれの場合もクラフト点は低下し、あるモル分率（ $C_{12}\text{POE}_{20}$ 混合系及び $C_{14}\text{POE}_{20}$ 混合系： $0.4 \sim 0.45$ ， $C_{16}\text{POE}_{20}$ 混合系及び $C_{18}\text{POE}_{20}$ 混合系： $0.7 \sim 0.75$ 付近）において 0°C 以下となり、硫酸アルキル塩-DMLL 混合系⁹⁾と同様な結果を得た。辻井⁷⁾は、種々の界面活性剤混合系のクラフト点-組成曲線を 3 つに大別しており、アニオン-両性界面活性剤混合系の場合、極大値を示す系を多数あげている。この極大を

Fig-1 The relationship between the Krafft point and the mole fraction of DMLL (DMLL- $C_m\text{POE}_{20}$ systems)

示すのは分子間化合物を形成するためで、この分子間化合物の形成は両界面活性剤間の静電引力によるものとしている。本研究の場合、非イオン界面活性剤は電荷を有していないことからクラフト点-組成曲線に極大は認められず共融点を示す系に類似した形となったものと考えられる。また、モル分率一定で比較した場合、アルキル鎖長の長い $C_m\text{POE}_{20}$ ほど DMLL のクラフト点を低下させた（ $C_{18}\text{POE}_{20} > C_{16}\text{POE}_{20} > C_{14}\text{POE}_{20} > C_{12}\text{POE}_{20}$ ）。つまり、アルキル鎖長の長い $C_m\text{POE}_{20}$ ほど少量の混合によって DMLL のクラフト点を大きく低下させた。これは、後述するように長いアルキル鎖長を有する $C_m\text{POE}_{20}$ との混合系の方が混合ミセル内における相互作用が大きいことに起因するものと思われる。

3.2 表面張力

DMLL- $C_{12}\text{POE}_{20}$ 混合系の濃度と表面張力の関係を Fig-2 に示す。

Fig-2 から明らかなように、両成分の単独系及び混合系の表面張力値は界面活性剤の濃度増加にともない低下し、ある濃度で屈曲しほぼ一定値を示した。この屈曲に相当する濃度を cmc とした。混合系の cmc はいずれも $C_{12}\text{POE}_{20}$ 単独の cmc ($1.5 \times 10^{-4}\text{ M}$) と DMLL 単

Fig-2 The surface tension against the concentration in mixed surfactant solutions of DMLL- $C_{12}\text{POE}_{20}$ system at 40°C .

Fig-3 The surface tension against the concentration in mixed surfactant solutions of DMLL- $C_{14}\text{POE}_{20}$ system at 40°C .

独の cmc (7.5×10^{-4} M) の間となり, DMLL のモル分率の増加にともない増加した。また, 最低表面張力値も DMLL のモル分率の増加にともない低下した。

DMLL- C_{14} POE₂₀ 混合系の濃度と表面張力の関係を Fig.-3 に示す。

混合系の表面張力は, C_{14} POE₂₀ 単独の cmc (2.1×10^{-3} M) 以上で屈曲し一定値 (C_{14} POE₂₀ 単独の表面張力値とほぼ同じ) を示した後, 再び低下する傾向を示した。また, DMLL- C_{16} POE₂₀ 及び DMLL- C_{18} POE₂₀ 混合系の表面張力も同様な傾向を示した。

表面張力-濃度曲線の屈曲は, ミセル形成によるものであり⁸⁾, 低濃度側の屈曲に相当する濃度で, ミセルを形成し始めると考えられるので, 第1の屈曲点に相当する濃度を混合系の cmc とした。

Efficiency (効率: 表面張力低下の濃度勾配の大きさ) は DMLL のモル分率の減少にともない大となり, 一方, Effectiveness (有効度: 表面張力最低値) は DMLL のモル分率の増加にともない大となった。

表面張力測定により求めた DMLL- C_m POE₂₀ 混合系の cmc 変化を Fig.-4 に示す。

DMLL- C_{12} POE₂₀ 混合系の場合は, モル分率変化にともない cmc は徐々に変化しているが, 非イオン界面活性剤のアルキル鎖長が長くなると, 少量混合しただけで cmc は大きく低下し, あるモル分率からは cmc にほとんど変化はみられなかった。非イオン界面活性剤や両性界面活性剤の cmc は, 主に炭化水素部の疎水性相互作用によって支配されると言われている⁹⁾。したがって長鎖長を有する C_m POE₂₀ の方が DMLL の cmc を著しく低下させることから, DMLL との相互作用はア

ルキル鎖長の長い C_m POE₂₀ の方が大きいものと考えられる。

3.3 界面活性剤混合系の相互作用

界面活性剤混合系のミセル組成を解析する方法には Funasaki らの理論¹⁰⁾や Rubingh らの理論¹¹⁾などがあるが, 本研究では Motomura¹²⁾ の種々の混合系に適用できるとされている理論の適用を試みた。この理論によれば, 混合ミセル中の DMLL のモル分率 (X_{DMLL}^M) が式 (1) より求められる。

Fig.-5 Critical micelle concentration vs. composition curves of the DMLL- C_{12} POE₂₀ system at 40°C

Fig.-4 The relationship between cmc and the mole fraction of DMLL at 40°C, (DMLL- C_m POE₂₀ systems)

Fig.-6 Critical micelle concentration vs. composition curves of the DMLL- C_{18} POE₂₀ system at 40°C

$$X_{\text{DMLL}}^{\text{M}} = X_{\text{DMLL}} - \left(\frac{X_{\text{C}_m\text{POE}_{20}} \cdot X_{\text{DMLL}}}{\text{cmc}} \right) \cdot \left(\frac{\delta_{\text{cmc}}}{\delta X_{\text{DMLL}}} \right)_{\text{T-P}} \quad (1)$$

ここで、 X_{DMLL} は溶液全体における DMLL のモル分率、 $X_{\text{C}_m\text{POE}_{20}}$ は溶液全体における $\text{C}_m\text{POE}_{20}$ のモル分率、cmc は界面活性剤混合系の cmc である。

ここで、 $\text{C}_{12}\text{POE}_{20}$ 混合系及び $\text{C}_{18}\text{POE}_{20}$ 混合系の cmc の値 (Fig.-4) を式 (1) に代入し求めた混合ミセルの組成との関係を Fig.-5, 6 に示す。

ここで Fig.-5, 6 の曲線 1 は実測した cmc と溶液中の DMLL のモル分率との関係を示し、曲線 2 は実測した cmc と式 (1) より求めた混合ミセル中の DMLL のモル分率との関係を示す。Motomura ら¹²⁾は、曲線 1 と 2 の差が大きいほど理想性が小さいと述べている。また、理想性からのずれが大きいほど相互作用は大きいと報告されている¹³⁾。すなわち、曲線 1 と 2 の差が大きいほど混合ミセル内における相互作用は大きいことになる。

Fig.-5 と Fig.-6 を比較すると、 $\text{C}_{18}\text{POE}_{20}$ 混合系における差の方が $\text{C}_{12}\text{POE}_{20}$ 混合系の場合よりかなり大きくなっている。また、 $\text{C}_{14}\text{POE}_{20}$ 混合系及び $\text{C}_{16}\text{POE}_{20}$ 混合系の場合も曲線 1 と 2 の差は、 $\text{C}_{12}\text{POE}_{20}$ 混合系と $\text{C}_{18}\text{POE}_{20}$ 混合系の間となり非イオン界面活性剤のアル

キル鎖長が長いほど大きくなった。

以上のことから、DMLL に $\text{C}_m\text{POE}_{20}$ を混合すると、DMLL のクラフト点及び cmc の著しい低下が確認され、混合ミセル内における界面活性剤間相互作用は、 $\text{C}_m\text{POE}_{20}$ のアルキル鎖長が長いほど大きいことがわかった。

(昭和 61 年 9 月 22 日受理)

文 献

- 1) 竹原将博, 油化学, **34**, 964 (1985)
- 2) 竹原将博, 表面, **22**, 459 (1984)
- 3) 荻野圭三, 坂間良通, 柴山俊郎, 横田博史, 佐川幸一郎, 江口新比古, 竹原将博, 色材, **58**, 59 (1985)
- 4) H. Yokota, K. Sagawa, C. Eguchi, M. Takehara, K. Ogino, T. Shibayama, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **62**, 1716 (1985)
- 5) 辻井 薫, 竹内 節, 油化学, **30**, 496 (1981)
- 6) 荻野圭三, 遠藤正行, 坂間良通, 横田博史, 佐川幸一郎, 日化第 49 春季年会, 3 I 42 (1984)
- 7) 辻井 薫, 油化学, **31**, 981 (1982)
- 8) 篠田耕三, “溶液と溶解度”, 丸善 (1982) p. 186
- 9) 田中 満, 油化学, **34**, 206 (1985)
- 10) N. Funasaki, S. Hacla, *J. Phys. Chem.*, **83**, 2471 (1979)
- 11) D.N. Rubingh, “Solution Chemistry of Surfactants”, ed. by K.L. Mittal, Plenum Press, New York (1979)
- 12) K. Motomura, M. Yamanaka, M. Aratono, *Colloid Polymer Sci.*, **262**, 948 (1984)
- 13) 師井義清, 油化学, **29**, 596 (1980)

国際油脂情報

[INFO 5 号 (1987) 吉 富 和 彦]

☆アメリカの綿実搾油著減

大豆搾油量が増えた反面、1986/87 年度の綿実搾油量は 1909 年以来最低の 250 万トンに落ち込む見込みである。綿実の全生産量は 386 万トンで、1985/86 年度より 2.6%減の見込み。これに期末在庫 35 万 7,000 トンを加え、全供給量は 420 万トンが見込まれる。全脂綿実の乳牛用飼料への利用の増大と、植物油価格の低落が搾油量の減少の原因であるとアメリカ農務省はいつている。

☆アメリカ農務省、世界油糧種子の記録的生産を見込む

アメリカ農務省は 1986/87 年度の世界油糧種子生産見込みを記録的な 1 億 9,650 万トンと発表した。ラテンアメリカの洪水による減産に代わり、中国の大豆生産の増加が見込まれるという。