

Lyotropic Liquid Crystal of N, N'-Diacyl L-Lysine Surfactant in Water

メタデータ	言語: jpn 出版者: 公開日: 2022-01-07 キーワード (Ja): キーワード (En): 作成者: Miyagishi, Shigeyoshi, Nishida, Morie, Sukeno, Mikihiko, Asakawa, Tsuyoshi メールアドレス: 所属:
URL	https://doi.org/10.24517/00064668

This work is licensed under a Creative Commons Attribution-NonCommercial-ShareAlike 3.0 International License.



N, N'-ジアシル L-リジン型界面活性剤 の形成するリोटロピック液晶

宮岸 重好*, 西田 守衛*, 助野 幹彦**, 浅川 毅*

Lytotropic Liquid Crystal of N, N'-Diacyl L-Lysine Surfactant in Water

Shigeyoshi MIYAGISHI, Morie NISHIDA, Mikihiko SUKENO,
and Tsuyoshi ASAKAWA

Abstract

The phase transition behavior of potassium and triethanolammonium salts of N, N'-diacyl-L-lysinate (diC₁₀ and diC₁₂) in water was examined. The surfactants formed a lyotropic liquid crystal in the presence of water. In the potassium salt systems, liquid crystalline phase existed above 330K, and the lyotropic liquid crystals of the triethanolammonium salts were observed below 350K. The type of a liquid crystal, which was determined in the system of the triethanolammonium salts, depended on the surfactant concentration and temperature. There was a smectic liquid crystalline phase in the wide concentration range. At high temperature, nematic liquid crystals appeared in the high surfactant concentration, while at low temperature, decreasing the concentration produced phase transition from the smectic phase to a cholesteric liquid crystalline phase.

1. 緒 言

アミノ酸系界面活性剤は生体に対する毒性が弱いことから、近年無公害型界面活性剤として注目され、その研究が拡がっている¹⁾。一方分子中に二本の長鎖アルキル基を持つ界面活性剤は一本鎖型界面活性剤と溶解挙動が著しく異なり、また液晶を形成しやすい^{2,3)}。生体膜中のリン脂質の多くもまた二本鎖型であり、膜形成に重要な影響を与えている⁴⁾。最近合成された合成生体膜形成分子も二本鎖を有する第四級アンモニウム塩型界面活性剤である⁵⁾。国枝と篠田は二分子膜と液晶の形成が密接に関連していることを示唆している²⁾。

そこで著者らは二本鎖型界面活性剤としてN, N'-ジアシル L-リジンの塩を選び、その液晶形成能について検討した結果、トリエタノールアミン塩が

比較的低温でリोटロピック液晶を形成することが判明した。その結果の詳細を報告する。

2. 実 験

2.1 試 料

N, N'-ジデカノイル-L-リジンとN, N'-ジドデカノイル-L-リジンは文献記載の方法⁶⁾により、塩化デカノイルと塩化ドデカノイルをそれぞれL-リジンと反応させることにより得た。これらのジアシル化リジンをエタノールに溶かし、等量の水酸化カリウムまたはトリエタノールアミンを加えて一時間程度攪拌後、ろ過し、ろ液を減圧濃縮して得られた生成物をエタノール-エーテル混合溶媒より再結晶した。得られたN, N'-ジデカノイル-L-リジン カリウム塩(Dec-Lys-K), N, N'-ジドデカノイル-L-リジ

* 工業化学科

** ミノルタカメラKK

ン カリウム塩 (*Dod-Lys-K*), *N, N'*-ジデカノイル-L-リジン トリエタノールアンモニウム塩 (*Dec-Lys-N*) ならびに *N, N'*-ジドデカノイル-L-リジン トリエタノールアンモニウム塩 (*Dod-Lys-N*) の融点を以下に示した。

Dec-Lys-K mp=184~186°C

Dod-Lys-K mp=176~178°C

Dec-Lys-N mp=74~75°C

Dod-Lys-N mp=80~82°C

2. 2 測定方法

所定量の界面活性剤と水を試験管に入れて熔封し、アンプルを作成した。このアンプルを振とう型恒温槽中で10 K/hr 程度の速度で加温し、状態変化を観察した。白濁が消失した温度を記録し Fig. 1~4 に示した。また光学的異方性の検出は二枚の偏光板の間にアンプルを置くことにより行った。

異方性を示す試料についてはさらに偏光顕微鏡観察を行った。すなわち、試料を血液測定用ホールガラスに採り、カバーガラスで試料を挟みこんだ後、柳本製融点測定器により観察し、また写真撮影した。なお測定に際しては倍率60倍の顕微鏡と二枚の偏光板を取り付けた。

3. 結果と考察

Dec-Lys-K ならびに *Dod-Lys-K* の水との混合系の状態図を Fig. 1 と 2 に示した。図に示された実線より高温域は透明な(領域Dは半透明)流動相で、実線より下の低温域は白濁相であった。また Fig. 1 の

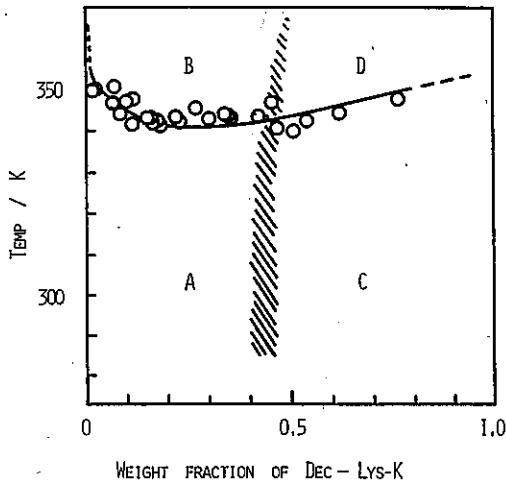


Fig. 1 *Dec-Lys-K*-水系の状態図

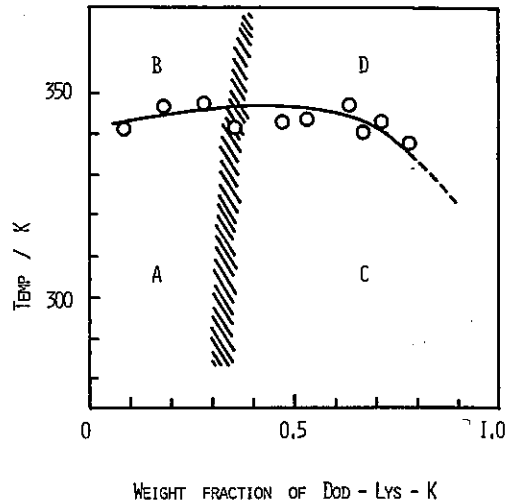


Fig. 2 *Dod-Lys-K*-水系の状態図

重量分率0.45, Fig. 2では0.35付近の斜線は光学的に等方性の部分と異方性部分の境界を示しており、高濃度側が異方性部分である。斜線で示した程度の誤差があった。

上記の結果から図に示したA, B, CおよびDの四領域に分類することができた。領域Aは界面活性剤固体が水溶液中に分散した懸濁液で、長時間放置するか、遠心分離することにより界面活性剤固体を分離することができた。この領域の混合系を加熱すると領域Bに移行し、透明な均一相となることから、領域AとBの境界線はミセルへの溶解度曲線であると考えられる⁷⁾。領域Cは光学的異方性の粘性流体中に界面活性剤固体が分散した系で、界面活性剤濃度が高くなり、温度が低下すると徐々に流動性を失いゲル状となった。領域Dは異方性を示す均一相で、以下に述べるトリエタノールアンモニウム塩の結果から考えて、リオトロピック液晶相と思われる。したがって領域Cはこのリオトロピック液晶相と界面活性剤固体の共存系と言える。

以上の結果から明らかなように、カリウム塩では液晶相が高濃度にあるため液晶相の検討には適していなかった。そこで相転移温度の低下が期待されるトリエタノールアンモニウム塩を調整し、状態図を作成した。

Fig. 3~4 から明らかなように、予想された相転移温度の低下が認められた。特に *Dec-Lys-N* 系では重量分率0.1から0.5の範囲で領域BおよびDが室温以下まで広がった。さらに領域Dは高温になると領域

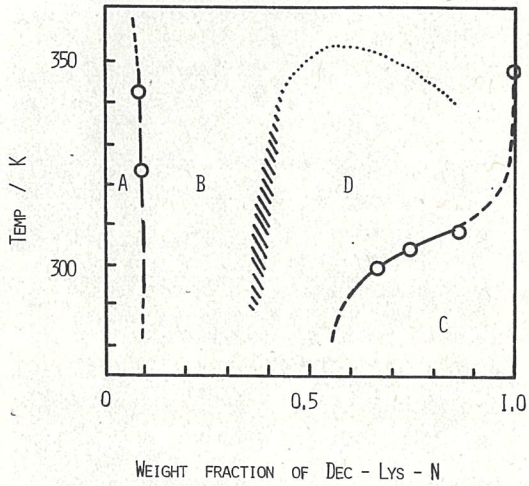


Fig. 3 Dec-Lys-N-水系の状態図

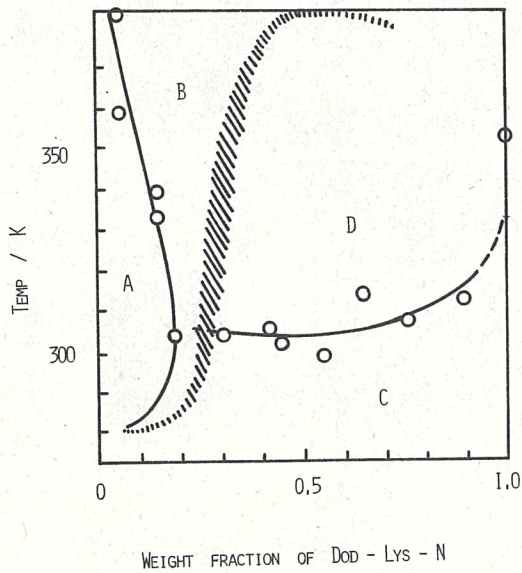


Fig. 4 Dod-Lys-N-水系の状態図

Bに移した。一方 *Dod-Lys-N* 系では低温度においてほぼ全濃度範囲にわたり領域Cが存在した。

次に領域C, Dを中心に代表的個所を幾つか選び、生成する液晶について検討した。写真1には領域BからCへの移行に伴う変化の様子を示した。領域Bは透明な均一相(写真1-aには背景のみが写っている)であるが、温度が下がると写真1-bにみられるように典型的なコレステリック液晶となり⁹⁾、さらに低温になるとコレステリック液晶から固相が生じ始めた

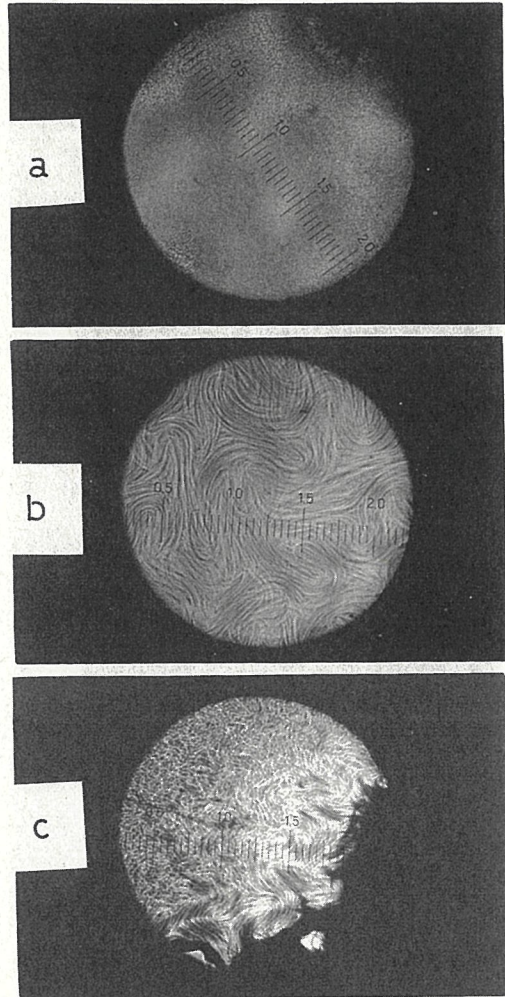


写真1 *Dod-Lys-N*-水系における領域BからCへの変化(活性剤重量分率=0.193)
 a: 315K, b: 291K, c: 287K

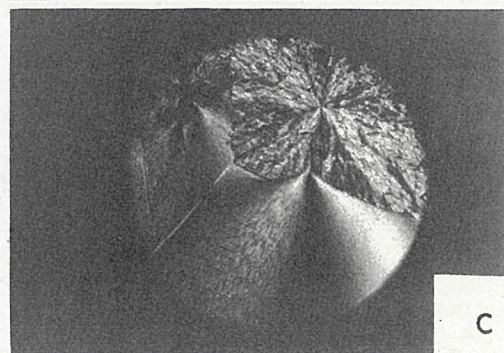
(写真1-c)。次に領域DからCへの変化を写真2に示した。写真2-aにみられるように、領域Dにはモザイク模様が存在し、スメクチック液晶であることを示している⁹⁾。温度が低下し領域Cに移るとこの液晶から髭状結晶が生長し(写真2-b)、さらに温度を下げたまま放置しておくと写真2-cのように完全に固化した。したがって領域Cは温度と組成によりさらに三領域に分けることができると思われる。すなわち領域Bと接するコレステリック液晶相、領域Dと接するスメクチック液晶と髭状結晶との共存相、およびこれより低温域にある固相であるが、この固相と前の二種の



a

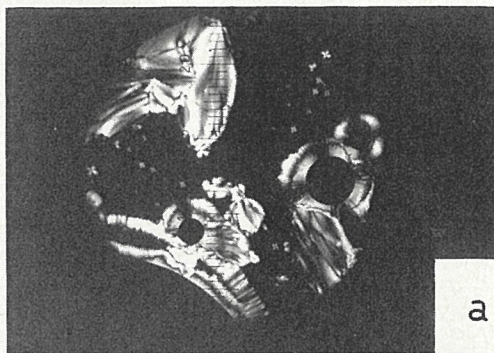


b



c

写真2 *Dod-Lys-N*—水系における領域DからC
への変化 (活性剤重量分率=0.641)
a: 357K, b: 298K, c: 290K



a



b



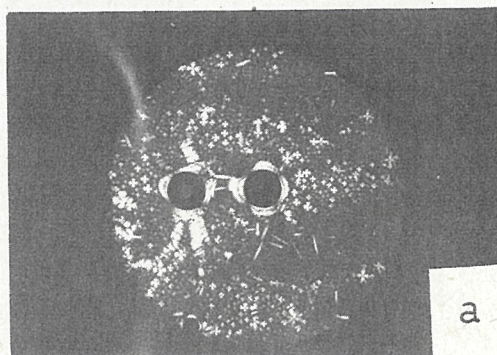
c

写真3 *Dec-Lys-N*—水系における領域Dの温度変
化 (活性剤重量分率=0.592)
a: 342K, b: 318K, c: 286K

相との境界を決定することは困難であった。

また領域D中での温度効果を写真3および4に示した。写真3は低温においても明らかに液晶が存在していることを示している。写真4には十字形をした小さな模様がみられるが、これはネマチック球晶に相当するものである¹⁰⁾。したがって高温、高濃度になるとネマチック液晶が生じることが判る。

以上から、ジアシル化リジンのトリエタノールアンモニウム塩はリオトロピック液晶を形成し、液晶形態は温度、組成と共に変化することが判明した。



a

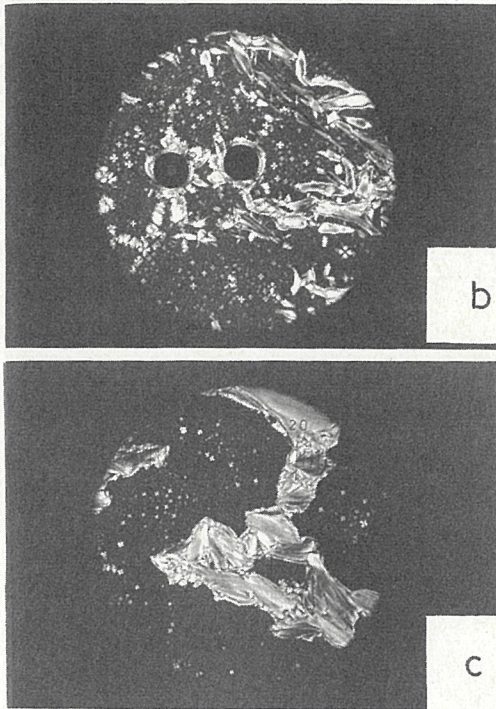


写真4 Dec-Lys-N-水系における領域Dの温度
変化(活性剤重量分率=0.772)
a: 348K, b: 327K, c: 315K

参 考 文 献

- 1) 竹原将博, 表面, 22, 459 (1984); 22, 512 (1984).
- 2) H. Kunieda and K. Shinoda, *J. Phys. Chem.*, 82, 1710(1978).
- 3) C. Tanford, "The Hydrophobic Effect," Wiley, New York (1973) p. 94.
- 4) K. Inoue, K. Suzuki, and S. Nojima, *J. Biochem.*, 81, 1097(1977).
- 5) T. Kunitake and Y. Okahata, *J. Am. Chem. Soc.*, 99, 3860(1977).
- 6) E. Jungermann, J. F. Gerecht, and I. J. Prems, *J. Am. Chem. Soc.*, 78, 172(1956).
- 7) C. Madelmont and R. Perron, *Colloid Polym. Sci.*, 254, 581(1976).
- 8) H. Kerker and R. Hatz, "Handbook of Liquid Crystals," Verlag Chemie, Weinheim (1980) p. 11.
- 9) D. Demus and L. Richter, "Textures of Liquid Crystals," Verlag Chemie, Weinheim (1978) p. 161-211.
- 10) 文献8), p. 19.

(昭和59年10月29日受理)