

## < 第 1 章 >

### はじめに

## 第 1 章 はじめに

界面活性剤は、分子内に親水性基と親油性基を併せ持ち、少量で界面（固体 - 液体、気体 - 液体、液体 - 液体）に強く吸着し、表面、水溶液、油水混合系での性質を大きく変化させるため、産業上、その利用価値が高く、実に様々な分野で使用されており、学問上も、多方面にわたり色々な研究がなされている。

界面活性剤の分類法にはいくつかあるが、その親油基は通常アルキル基（C 8 から C 18 くらいの鎖長が一般的）であり、親水基は種々多様であること、及びそれらの示す性質から判断しても、親水基のイオン性にて分類するのが最も一般的であり有効である。界面活性剤販売メーカーのカatalogにおいて、イオン性（カチオン性、アニオン性、両性）と非イオンで分類されているものが多く、妥当なものと思われる。

イオン性界面活性剤は、界面活性剤分子が負（マイナス）に帯電するか、正（プラス）に帯電するかで、その性質は異なり、負に帯電するアニオン界面活性剤（陰イオン界面活性剤）が、洗浄や乳化系において一般的で、世界的にみて非イオン界面活性剤と並びその使用量は一桁大きく、イオン性界面活性剤としての主流を占めている。一方、正に帯電するカチオン界面活性剤（陽イオン界面活性剤）は、衣類の柔軟剤やヘアーリンス剤、あるいは、負に帯電した物質への強い吸着性から殺菌剤として用いられることも多い。また、両性（両イオン性）界面活性剤は、溶液の pH によってアニオン界面活性剤、カチオン界面活性剤、両（双）イオン界面活性剤に変化する基剤である。この両性界面活性剤は、主剤として使用されることは少なく、アニオン界面活性剤と組み合わせることで、その洗浄力や起泡力を増強する役目をする補助的な界面活性剤として用いられることが多い。生体中にある両親媒性物質として代表的なホスファチジルコリン（レシチン）は、分子内に正と負に帯電する部分を併せ持つ両性界面活性剤である。なお、非イオン界面活性剤は、イオンに解離する基を持たない界面活性

剤であり、ポリオキシエチレン基を親水基とするものが主流である。

もう少し詳しくその性質を見ていくと、界面活性剤は両親媒性物質であるがゆえに、水との二成分系でさえもその相挙動は図 1 - 1 のように複雑な状態を示す<sup>1)</sup>。常温・常圧下の二成分系でこのように複雑

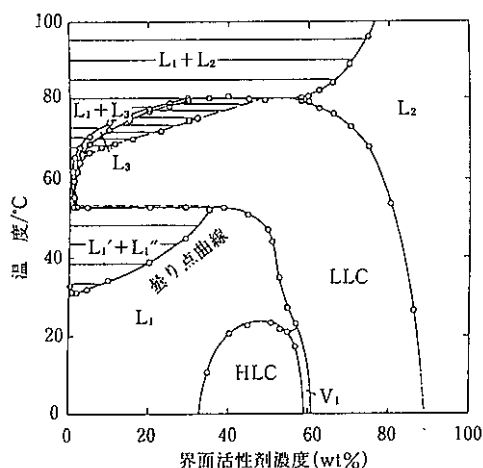


図 1 - 1 非イオン界面活性剤 (R12EO5) - 水二成分系の相平衡図<sup>引用 1)</sup>

な相平衡を示すのは、界面活性物質以外には無かろうかと思われる。界面活性剤の濃度が変化することで、また、温度が変化することでその会合状態が大きく異なり、それに起因して発現する性質も種々異なる。

イオン性界面活性剤は、親水基としてイオンに解離する基を有し、イオンに解離することで親水性を発現する

ため、pH 変化や電解質の影響を受けやすい面がある。当然のことながら、

誘電率の低い溶媒中では解離することができないため、油（炭化水素）のような中での使用には適さない。アニオン性界面活性剤の中でも一般的で、固形石鹸の主成分でもあるパルミチン酸カリウムの、水との二成分系の相図を図 1 - 2 に示す<sup>2)</sup>。それ自身の融点はイオン結合により 380 以上と非常に高く（それ以上では分解）、水が存在

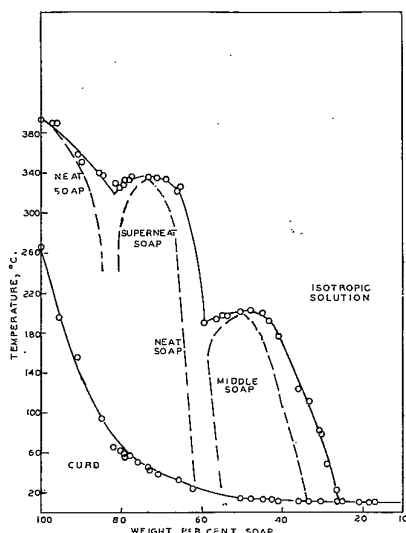


図 1 - 2 アニオン性界面活性剤 (パルミチン酸カリウム) - 水二成分系の相平衡図<sup>引用 2)</sup>

することでその融点はぐんぐんと下がり、常温でも使用できるようになる。ただ、系に 2 価イオンが加わると、クラフト点（界面活性剤水和固体の融点）が上昇して使用する温度よりも高くなるため界面活性剤として機能しなくなる。海水で石鹸が泡立ちにくくなるのはそのよい例である。この不具合を解決するため、親油基に二重結合を有するアルキル鎖を用いたり、親油基と親水基との間に

オキシエチレン基やオキシプロピレン基といったモル融解エンタルピーの大きい基を導入し、クラフト点を下げる工夫をされた基剤もある。なお、図 1 - 2 を見ると、その濃度による相の境界線が縦軸である温度軸と平行に低温度から高温まで鉛直に伸びているのがわかる。これはイオン性界面活性剤が温度の影響を受けにくいことを裏付けるものである。

一方、非イオン界面活性剤は、オキシエチレン基や水酸基、グルコシドなどの糖鎖など、イオンには解離せず、水との水素結合によって親水性を呈する界面活性剤であるため、イオン性界面活性剤ほどの親水性の強さはないが、イオン結合でないためその融点はイオン性界面活性剤よりも一般的に低く、非極性溶媒中での使用が可能であるメリットがある。そして、その親水基鎖長を変化させることで、その性質を親油性から親水性まで自由に变化させることができるため、非イオン界面活性剤単独で利用される面もある。また、塩類による性能の変化がイオン性界面活性剤ほど大きくないのも利点である。ただ、イオン性界面活性剤とは異なり、親水性が親水基と水分子との水素結合に起因するために、温度の影響を受けやすいという性質があり、温度の変化を利用したプロセスで用いる利点もあるが、往々にしてそれはイオン性界面活性剤にはないデメリットである。従って、一般にイオン性界面活性剤は塩による影響、非イオン界面活性剤は温度による影響をそれぞれ強く受けやすいという特徴がある。

そこで、通常は、それらイオン性界面活性剤と非イオン界面活性剤のそれぞれの長所を生かしながら、なおかつお互いの欠点をカバーするという事で、両者を混合して製品系に応用することが多い。イオン性界面活性剤は一般に親水性が強すぎるので高級アルコールや非イオン界面活性剤と混合することにより、その親水性親油性バランス（Hydrophile Lipophile Balance ; H L B）を調節して、使用する目的に合わせてその性質を最適化している。事実、化粧品における乳液やクリーム、あるいは、シャンプー、リンス・トリートメントといった商品では、必ずといっていいほど、アニオン性界面活性剤と非イオン性界面活性剤の両者をそれぞれ複数使用して、経時的に安定で品質

の変化しにくい処方を目指して最適化をおこなっている。イオン性界面活性剤は、処方の温度安定性の向上のために、一方、非イオン界面活性剤は、系の界面活性剤のHLBを整え乳化・分散を最適化する役割を担っており、その両者の働きによって、経時的に安定な製品形態が維持されている。

本研究では、その「非イオン界面活性剤」に注目し、非イオン界面活性剤それ自身単独として、あるいは、イオン性界面活性剤のcosurfactantとして用いるために、「疎油性」という新しい概念を提案し、疎油性が、非イオン界面活性剤の性能を見極めるために有力な手段となることを示し、親水基に水酸基を複数有するポリオール型(ポリグリセリル型)非イオン界面活性剤が優れた性能を保有する界面活性剤であることを確認した。「疎油性」とは、次章で詳述するが、油中単分散飽和溶解度(油中cmcに相当)の大きさを表し、疎油性が大きいとは、油中単分散飽和溶解度が小さいこと、言い換えれば、より少量から界面活性剤が会合体を形成して油水界面で効率よく働くことができることを意味する。ポリオール型非イオン界面活性剤の性能は、具体的には、油中単分散飽和溶解度の測定、HLB温度、可溶化量、並びにその相挙動の観察により確認した。また、ポリオール型非イオン界面活性剤をイオン性界面活性剤との混合系にも応用し、イオン性界面活性剤の物性を探る手がかりとした。

本論文の構成を概説すると、本章(第1章)は序章で、両親媒性ゆえに複雑な相挙動を示す界面活性剤について、生活に身近な存在である点とその特徴を示した。第2章では、本研究の目的のために疎油性の概念と意義を説明し、汎用のポリオキシエチレン型非イオン界面活性剤と、新たな機能が期待されるポリオール型非イオン界面活性剤について、疎油性の尺度である油中単分散飽和溶解度の大きさを測定した。それにより親水基としての水酸基の有効性を疎油性の概念により説明した。第3章では、水/非イオン界面活性剤/油三成分系において、親水基の違いによる界面活性剤のHLBへの影響を、HLB温度(乳化の転相温度)を指標として調べた。第4章では、相挙動に及ぼす疎油性の効果を述べた。具体的には、HLB温度が近傍にあるオキ

シエチレン型界面活性剤  $C_{12}H_{25}(OCH_2CH_2)_6OH$  とポリオール型界面活性剤  $C_{12}H_{25}(OCH_2CH(OH)CH_2)_3OH$  について、水 / 界面活性剤 / ドデカン系での相挙動、特にその可溶化量に注目し相図に現れる疎油性の相違を観察比較した。第 5 章では、オキシエチレン型非イオン界面活性剤では使用が難しいとされる芳香族炭化水素を含む系での相挙動を工夫して求めた。ここでは、親水性の界面活性剤  $C_{10}H_{21}(OCH_2CH_2)_8OH$  の水、メタキシレンとの三成分系相平衡図を求め、その相図を元に界面活性剤の油中単分散飽和溶解度を推定する方法を提案した。第 6 章では、応用として、疎油性の強い非イオン界面活性剤  $i-C_8H_{17}OCH_2CH(OH)CH_2OH$  を用いて様々なイオン性界面活性剤との混合系の相挙動を測定し、イオン性界面活性剤それ自身の物性を推定する一つの方法を提案した。第 7 章では、以上の結果を総括した。

-----  
<sup>1)</sup> R.Strey, et al., J. Chem. Soc., Faraday Trans., 86,2256(1990)

<sup>2)</sup> J.W.McBain, et al., J. Am. Oil Chem. Soc.,25,221(1948)

## < 第 2 章 >

非イオン界面活性剤の油中単分散飽和溶解度の  
重要性（疎油性の意義）とその測定

## 第2章 非イオン界面活性剤の油中単分散飽和溶解度の重要性（疎油性の意義）とその測定

### 1．疎油性とは

疎油性は、未だかつて定量的に議論されることがなかった界面活性剤の重要な特性値であり、界面活性剤、とりわけ水酸基を含む非イオン界面活性剤が純度良く合成されるようになってようやく定量的に議論することが可能になった概念であるといえる。そこで、まずは界面活性剤の基本的性質にふれ、その後、注目すべき課題およびその評価方法、そして課題を解決する方法について順次述べていく。

親水性が強く純度の高い界面活性剤を水に溶かすと透明に溶解するが、見た目は透明な1液相でも、巨視的には区別のできない両親媒性物質特有の現象が水中では起きている。（純度が高いと述べたのは、低純度の界面活性剤では、合成の際の未反応高級アルコールの残存や界面活性剤の2量体が生成混入しておりそれが水に溶けずに分散するため、常に僅かな水の濁りが観測されてしまうからである。）すなわち、界面活性剤を純粋な水に溶解していくと、濃度が非常に低いところでは、界面活性剤は一般の物質が溶解するように単分子分散状に溶解していくが、更に濃度をあげて飽和濃度に到達した際、一般の物質では析出あるいは相分離を起こすが、界面活性剤の場合、疎水性の高いアルキル基を内側に親水基を外側に向けた、十から数十分子の有限会合体であるミセル（micelle）を形成し、単分散飽和溶解度に到達した後も、巨視的に見た目は何ら変化なく透明のまま水に溶解しつづける<sup>1)</sup><sup>2)</sup>。界面活性剤濃度の増大に伴い、ミセル数が増加するだけでミセル自身の大きさは変化しない。ミセルの大きさも数nmオーダーであるため、溶液も無色透明のままである。（ちなみに、温度を上昇させ界面活性剤の親水性が低下し曇点に近づくと、（或いはそういった温度で界面活性剤の濃度を増した場合）界面活性剤のミセルの会合数が増大するためミセルは巨大化し<sup>3)</sup><sup>4)</sup>、溶液は無色透明でなく、青白色を呈する。）これがいわゆる見た目は1液相であるが、単分散飽和溶解度即ちcmc（臨界ミセル濃度）に到達して新たな相が出現した状態に

なる、いわば 準相分離 の状態であるため、準相分離モデルと称されて篠田らによって提唱された<sup>5)</sup>。理解の便のため例を出すと、非イオン界面活性剤オクタオキシエチレンモノドデシルエーテル ( $R_{12} (OCH_2CH_2)_8 OH$ ;  $R_{12}EO_8$  と略す) の  $cmc$  は、 $7.2 \times 10^{-5} mol/L$  ( $0.0039 wt\%$ ) なので、 $0.01\%$  水溶液では、その約  $60\%$  がミセルになっているが、 $1\%$  水溶液では実にその  $99.99\%$  即ちほとんどはミセルになっている。 $cmc$  は、一般の物質の溶解度に相当する値であるが、非常に小さい値であることがわかる。一般に界面活性剤は、この  $cmc$  値をはさんで、その性質が劇的に変化する<sup>1) 6) 7)</sup>。実用上、その多くの機能が、この  $cmc$  以上で発現されはじめるといってもよい。既に、純度の高いポリオキシエチレン型非イオン界面活性剤についての水への溶存状態<sup>8) 9)</sup> や、或いは、オキシエチレン型以外の非イオン界面活性剤の水への溶存状態<sup>10) ~ 16)</sup> や高次構造体の形成など<sup>17) ~ 21)</sup>、多数報告されている。

一方炭化水素油中でも、親油性が強い界面活性剤を油に溶解していくとある溶解度に達すると、水中と同様、会合体を形成する。この場合のミセルは、親水基を内側に、親油基を外側に向けた形で会合するので、水中の (順) ミセルに対して、逆ミセルといい、単分散飽和溶解度以上の濃度で、親水基が内側を向き、親油基が外側を向いた状態の、会合体を形成し始める。しかし水中の場合と決定的に異なるのは、その会合のドライビングフォースであり、水中でのミセル形成は、界面活性剤のアルキル鎖の強い疎水性によって<sup>22) ~ 25)</sup>、(イオン性界面活性剤と非イオン界面活性剤では、親水基の電氣的反発の有無によりその会合数に差はあるものの) 会合体は非常に明瞭な形成をする。しかし、炭化水素油中では、水が共存するのとししないのとではその会合体形成能は雲泥の差がある。それは、水分子の存在が、逆ミセル形成の強力なドライビングフォースになるからである。従って、無水系における界面活性剤の会合体形成は、 $cmc$  以上においても明瞭な形成をし難く、 $cmc$  をはさんで会合体形成がだらだらと進み、 $cmc$  以上のある程度の濃度になってようやく会合状態になっている、と考えられている<sup>26) 27)</sup>。(乳化安定性を見ても、通常  $O/W$  型エマルジ

ヨンの方がW/O型エマルジョンよりも安定であることも、ここに理由がある。) また、ある研究では、無水の系ではcmc以上でも会合体を形成しない、と報告している<sup>28)</sup>。ところが、そこにひとたび水が僅かにでも存在すると、水分子を介して親水基同士が結合するので、会合体形成が俄然明瞭になる<sup>29) 30)</sup>。生体系にしても、或いは実用上からも、その大部分は水が共存する状況であり、無水系は意味がないことが多い。そこで、今後、特段のことわりなく油中の単分散飽和溶解度(油中cmc)と述べる際は、水の共存した状態を意味し、その議論であるものとする。

非イオン界面活性剤、水、油の三成分系を考える際、水と油の二成分系に界面活性剤を添加していくと、図2-1に示すように、はじめ

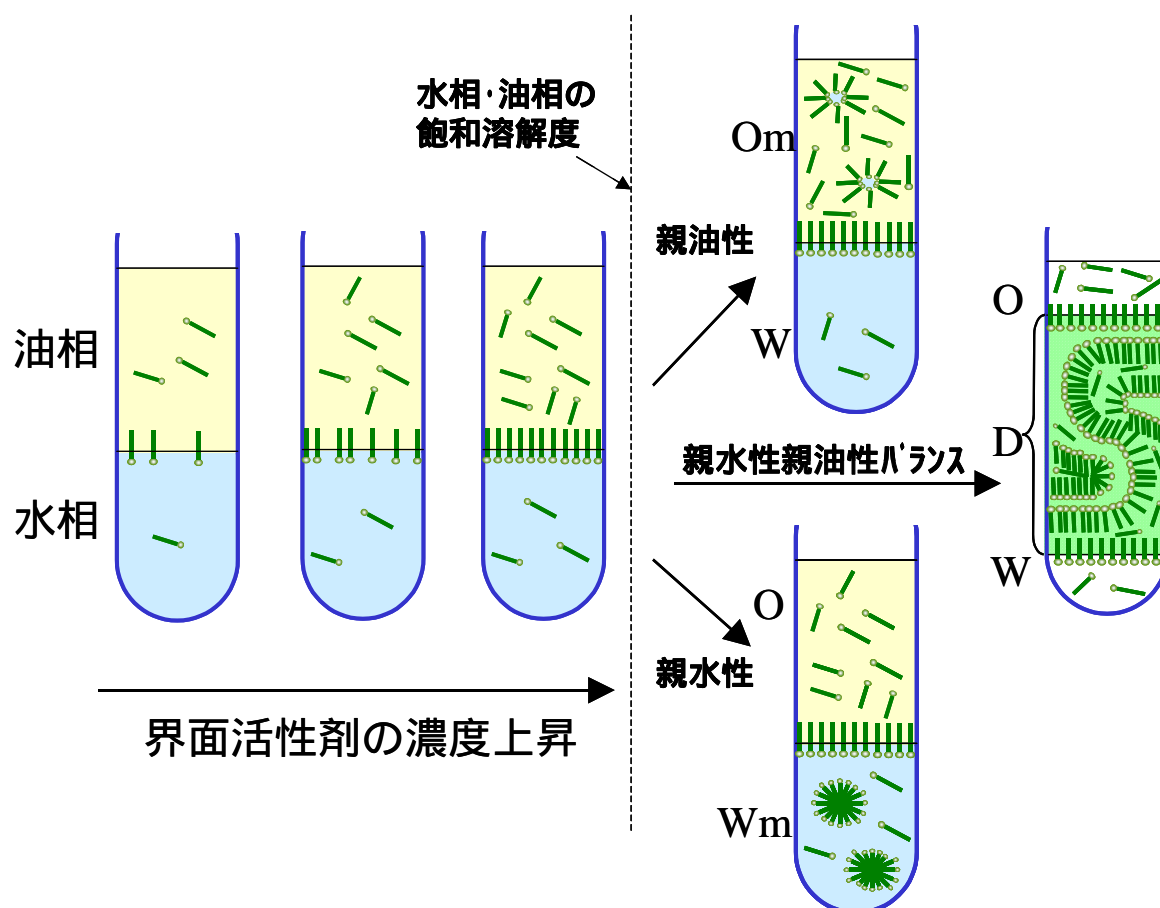


図2-1 水/油二成分系への界面活性剤の溶存過程(模式図)

はそれぞれの相に単分散で溶解していき、水相、油相とも単分散飽和溶解度に到達した後に、界面活性剤の親水性、親油性の強さのバランスによって、水相に或いは油相にその会合体を形成しはじめる。その結果、非イオン界面活性剤の相挙動は図 2 - 2 のようになる。

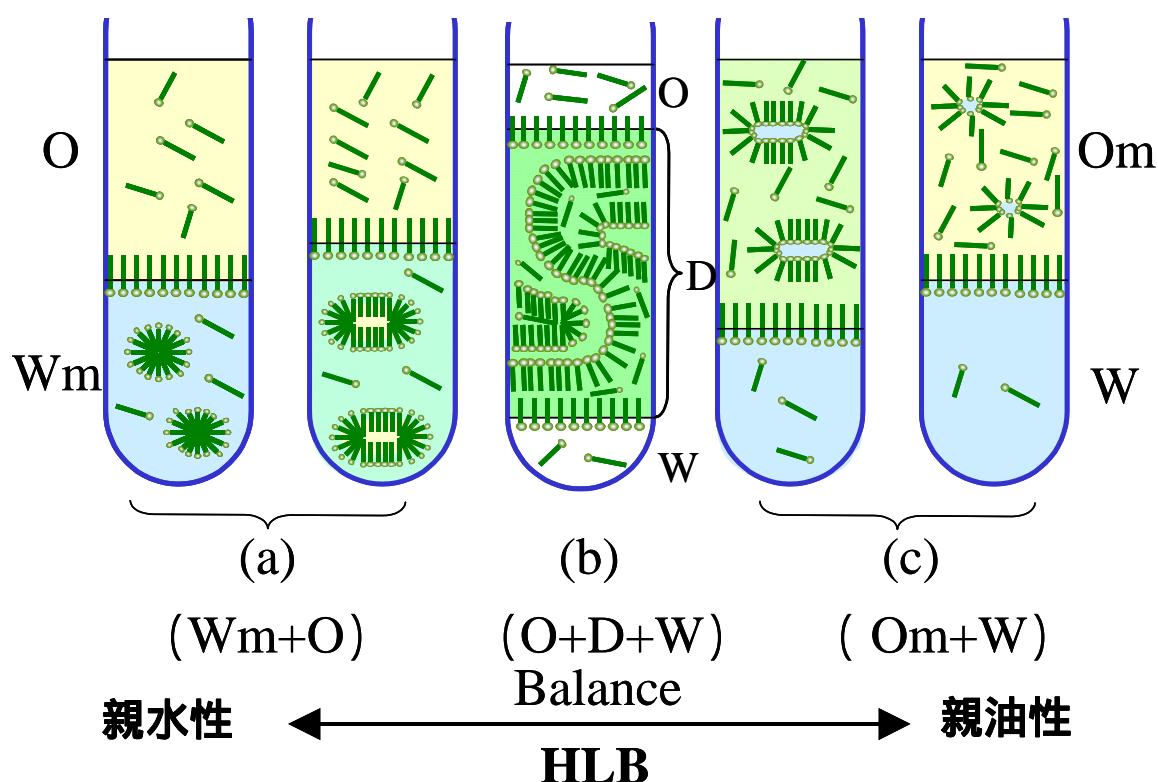


図 2 - 2 水 / 界面活性剤 / 油三成分系の溶存状態（模式図）

親水性が強い場合には図 2 - 2 ( a ) のように水中にミセルを形成し、親油性が強い場合は、図 2 - 2 ( c ) のように油中に逆ミセルを形成し溶解する。図 2 - 2 ( a ) の右図、及び図 2 - 2 ( c ) 左図は、界面活性剤の H L B がバランスした状態に近づいて界面活性剤の会合数が増大しミセル内への油又は水の可溶化量が増大し始める様子を示したものである。図 2 - 2 ( a ) 及び ( c ) はいずれも、界面活性剤会合体形成相（もちろん単分散状界面活性剤と共存）と単分散飽和溶解

相との二相系であるが、界面活性剤の親水性親油性がちょうどバランスよく釣り合うと、界面活性剤の会合数は増大し<sup>3)4)</sup>、界面活性剤は水相にも油相にも溶解せず、それ自身が多量の水と油を溶解した界面活性剤相(D相; Detergent)が出現し(図2-2(b))、界面活性剤が単分散飽和した水相および油相との三相を形成する。この三相が出現する条件では、最大可溶化量、極小油水界面張力、乳化の転相など、界面活性剤の機能が最大限に発揮された非常に重要な特性を示す<sup>3)4)31)~33)</sup>。従来、グリフィンらによって、界面活性剤分子それぞれに与えられたH L B - number<sup>34)35)</sup>に比べると、より確かで信頼性のある情報を提供してくれる。通常は、界面活性剤の親油基鎖長が短いほど、界面活性剤の親水基鎖長が長いほど、また、使用する油の鎖長が長いほど、或いは、塩類を添加する場合はその塩濃度が低いほど、その系におけるH L Bは図2-2(a)即ち、親水性に傾く傾向がある。なお、この溶存状態は、界面活性剤混合系にも適用できる。

界面活性剤が機能を十分に発揮する、界面活性剤の親水性・親油性がバランスした状態近傍における、界面活性剤が水中および油中に溶解する単分散飽和溶解度の例を図2-3及び表2-1に示す。図2-3は、一連の単一鎖長ポリオキシエチレンオクチルフェニルエーテルの水、油(イソオクタン)への単分散飽和溶解度(各剤の二直線の交点の数値)を示している<sup>36)</sup>。表2-2は種々の報告<sup>37)~40)</sup>より、同様に単一鎖長ポリオキシエチレン型非イオン界面活性剤の水中、油中への、単分散飽和溶解度を示したものである。図2-3及び表2-1をはじめ幾つかの報告<sup>41)~44)</sup>からもわかるように、H L Bがほぼバランスした界面活性剤の水中の単分散飽和溶解度と油中の単分散飽和溶解度は、2から3桁も異なっていることがわかる。即ち非イオン界面活性剤として汎用で代表的なポリオキシエチレン型界面活性剤は、それだけ油への単分散飽和溶解度が大きく、一般に油となじみ易い性質を有しているといえる。この油への単分散飽和溶解度の度合いを「疎油性」と称し、その溶解度の大小を疎油性の小大と呼ぶことにした。即ち、油への単分散飽和溶解度が大きい場合を疎油性が小さい、逆に油への単分散飽和溶解度が小さい場合を疎油性が大きい、と表現する。

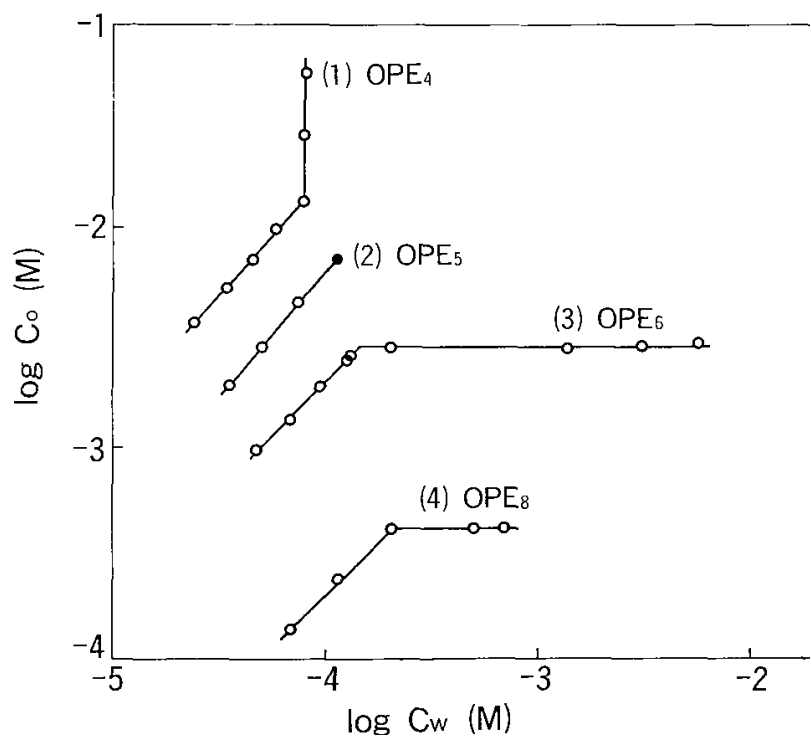


図 2 - 3 単鎖長ポリオキシエチレンオクチルフェニルエーテル ( P O E ) の水、イソオクタンへの分配等温線 ( 2 5 ) 引 用 3 6 )

表 2 - 1 水、油への非イオン界面活性剤の単分散飽和溶解度の比較

界面活性剤	溶媒	(wt%)	(M)	温度( )	測定時物性	測定方法	文献
R12EO8	水	0.005	0.000097	15	水溶性(曇点79 )	表面張力	37)
"	"	0.0045	0.000083	20	水溶性( " )	"	"
"	"	0.0038	0.000071	25	水溶性( " )	"	"
"	"	0.0037	0.000069	30	水溶性( " )	"	"
"	"	0.0031	0.000058	40	水溶性( " )	"	"
R12EO5	"	0.0026	0.000065	25	水溶性(曇点31 )	"	38)
R12EO6	"	0.0031	0.000068	25	水溶性(曇点56 )	"	"
R12EO7	"	0.0034	0.000069	25	水溶性(曇点70 )	"	"
R12EO8	"	0.0039	0.000072	25	水溶性(曇点79 )	"	"
R12EO6	シクロヘキサン	0.4	0.007	10	親水性(HLB温度28 )	可溶化法	39)
"	"	0.9	0.016	20	親水性( " )	"	"
"	"	1.2	0.021	25	親水性( " )	"	"
"	"	1.5	0.026	30	親油性( " )	"	"
"	"	2.4	0.042	35	親油性( " )	"	"
"	"	3.8	0.066	40	親油性( " )	"	"
"	"	4.7	0.082	45	親油性( " )	"	"
"	"	5.9	0.103	50	親油性( " )	"	"
R12EO5	"	3	0.058	25	親油性(HLB温度13 )	"	40)
R12EO6	"	1.5	0.026	25	親水性(HLB温度28 )	"	"

\*R12EO<sub>n</sub>; C<sub>12</sub>H<sub>25</sub>(OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>OH をあらわす。曇点は0.1%水溶液

## 2. 疎油性の意義<sup>4 5)</sup>

我々は、界面活性剤を取り扱う際に、まずその性質を知るために、水をはじめとする様々な溶媒に界面活性剤を溶かしておよその物性をつかもうとするが、おうおうにして、溶けにくいものは取り扱いにくいものにとらえられるむきがある。しかし溶液学の進歩に伴い、様々な溶液が体系化されてくると<sup>4 6)</sup> <sup>4 7)</sup>、生体系、実用系で我々が接する系は、その溶質自身の溶媒への不溶性も重要であることがわかる<sup>4 8)</sup> <sup>5 3)</sup>。他方、溶質は単分散飽和値以上の濃度で会合しミセルを形成することにより、多量の溶媒をミセル溶液中に溶かし込むため、従来は溶媒として考えられたものが実は溶質のようなふるまいをして組織体中に溶ける。従来の、溶ける、溶かす、の概念を改める必要が生じてきた<sup>5 4)</sup>。「溶けやすい」よりも「溶けにくい」ことが重要であり、溶けずに会合した組織体が水を大量に水和するという事が、溶液中で起こっている真の現象であると考えるべきである。

界面活性剤の水への単分散飽和溶解度 ( c m c ) は、界面化学の分野では、ほとんどすべての教科書や専門書にとりあげられている。一方、界面活性剤の、油への単分散飽和溶解度について系統的に述べられた成著は見あたらない。界面活性剤の水への単分散飽和溶解度は、油の存在によってそれほどかわらない、つまり、油の存在の有無は、界面活性剤の疎水性にあまり影響を与えない。ところが、界面活性剤の油への単分散飽和溶解度は、水が共存するか否かによって大きく変化する。それは、先にも述べたが親水基の水和が会合のドライビングフォースであり、水和した物質が系に存在する真の物質であるためである。かの著名な物理化学者であるDebyeらは、1950年代当時、炭化水素中における界面活性剤の単分散飽和溶解度を報告している<sup>5 5)</sup>が、その報告の中で水の存在は油中 c m c に影響を与えないと述べており、測定値に対する信頼性が疑問視される。

界面活性剤は、その機能から考えて、疎媒基の疎媒性が大きいほどより低濃度から界面活性剤の会合体を形成する点で、有益で有能な界

面活性剤といえる。即ち、油水共存系に界面活性剤を加えていった際、水相と油相に界面活性剤が単分散で溶解してゆき、両相が単分散飽和溶解度に到達して会合体を形成するようになってはじめて界面活性剤の主たる機能が発現される（前述のとおり）。従って、この水相・油相中の界面活性剤の単分散飽和溶解度を小さくすることは界面活性剤の高機能化の研究においても、また、効率のよい経済的な界面活性剤の開発においても重要なことである。ところでこの単分散飽和溶解度は、一般的に非常に小さい値である上に、それ以上の濃度においても、有限会合体であるミセルを形成して油相又は水相に透明に溶解していくので（HLBがちょうどバランスしてD相を形成する場合は別）相分離が起こらず、直接観察することができない。そこで、何らかの物理化学的な手法を用いて測定する必要がある。水中のcmcは既に多くの測定結果がある<sup>56) - 58)</sup>が、油中のcmc即ち単分散飽和溶解度については、ほとんど報告がない。更には、水中のcmcよりも桁違いに大きい油中cmcをいかに小さくするかは、有用な界面活性剤の開発にもつながる重要な研究である。本章では、界面活性剤の油中cmc即ち単分散飽和溶解度について、それが界面活性剤の親水基のもつ性質と密接な関係にあり、重要な特性である反面従来はほとんど定量的に論じられていなかったこの疎油性に関して測定した結果と界面活性剤の特徴について述べる。

### 3．疎油性の測定方法

#### 3 - 1 実験

##### 3 - 1 - 1 試料

疎油性の測定方法に先立ち、実験に使用した試料を以下に示す。

トリオキシエチレンモノオクチルエーテル $R_8(OCH_2CH_2)_3OH$ （純度98%以上）はポーラ化成工業横浜研究所製、テトラオキシエチレンモノオクチルエーテル $R_8(OCH_2CH_2)_4OH$ 、テトラオキシエチレンモノドデシルエーテル $R_{12}(OCH_2CH_2)_4OH$ 、ペンタオキシエチレンモノドデシルエーテル $R_{12}(OCH_2CH_2)_5OH$ 、ヘキサオキシエチレンモノドデシルエーテル $R_{12}(OCH_2$

$\text{CH}_2)_6\text{OH}$ 、ヘプタオキシエチレンモノドデシルエーテル  $\text{R}_{12}(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_7\text{OH}$ 、オクタオキシエチレンモノドデシルエーテル  $\text{R}_{12}(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_8\text{OH}$  は日光ケミカルズ社製でいずれも純度は 98% 以上である。

ポリオール化合物として、モノグリセリルモノオクチルエーテル  $\text{R}_8\text{OCH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{OH}$ 、モノおよびジグリセリルモノイソステアリルエーテル  $i\text{-R}_{18}(\text{OCH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2)_n\text{OH}$  ( $n = 1$  および  $2$ ) ( $i\text{-R}_{18}$  はメチル分岐のあるステアリル基)、モノグリセリルモノイソステアレート  $i\text{-R}_{17}\text{COOCH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{OH}$  ( $i\text{-R}_{17}\text{COO}$  は多分岐脂肪酸) は、いずれも花王株式会社製で純度はおよそ 95% である。モノグリセリルモノドデシルエーテル  $\text{R}_{12}\text{OCH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{OH}$  (純度ほぼ 100%) は日光ケミカルズ社製、ジグリセリルモノドデシルエーテル  $\text{R}_{12}(\text{OCH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2)_2\text{OH}$  (融点  $68^\circ\text{C}$ 、純度 99.7%) およびトリグリセリルモノドデシルエーテル  $\text{R}_{12}(\text{OCH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2)_3\text{OH}$  (純度 93.4%、親水部は直鎖・分岐鎖の混合物) はいずれもポーラ化成工業横浜研究所製<sup>13)</sup>、モノグリセリルモノドデカノエート  $\text{R}_{11}\text{COOCH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{OH}$  (純度 98% 以上) は、東京化成工業株式会社のものを用いた。

デカン、ヘキサデカン等使用した有機溶剤はいずれも東京化成工業株式会社製特級品をそのまま用いた。水は再蒸留水を使用した。

### 3 - 1 - 2 実験に使用した分析機器

高速液体クロマトグラフィー (HPLC) は、日本分光株式会社製 BIP-1 型を用いた。なお、カラムは、Finepak SIL-C<sub>18</sub>、溶離液は水/メタノール混合物を使用した。検出器は、昭和電工株式会社製示差屈折計 RISE-11 を使用した。また、色素法による油中単分散飽和溶解度の測定において油相の吸光度を測定する分光光度計は、島津製作所 UV-365 ( $25 \pm 2^\circ\text{C}$ ) および温度調節できる Beckman DU-7 (温度変化測定時) を使用した。

### 3 - 2 測定方法

親水性親油性のほぼバランスしたポリオキシエチレンアルキルエーテル型非イオン界面活性剤の、水・油への単分散飽和溶解度を表 2 - 1 に示したが、油への単分散飽和溶解度は水へのそれに較べると 2 桁から 3 桁も大きい。それは炭化水素鎖が強力な疎水性と親油性を併せ持つのに対し、オキシエチレン基は、後述する様に疎油性が弱くかつ親水性にも乏しいためである。その理由は、オキシエチレン基は親水基ではあるが、親油的な部分（エチレン）を持つため油に溶解しやすい。え、それを有する界面活性剤の油中単分散飽和溶解度は大きく、その疎油性を増すために、オキシエチレン基を増やしていくと単分散飽和溶解度は小さくなるが、親水基部分が大きくなり水溶性に転じてしまうからである。また、系の温度の上昇による親水部の脱水和がもたらす親水性の減少も、油中の単分散飽和溶解度を増大する<sup>39)</sup>。現に、低界面活性剤濃度の系や油の多い乳化系で、高温において界面活性剤が単分散飽和溶解度を割ってしまい乳化状態が著しく悪くなった、という経験をした人も乳化に携わる研究者においては少なくないはずである。

一方水酸基は、親水性が強かつ疎油性としても強力であると考えられ、オキシエチレン基にかわる親水基として、糖類を用いるかオリゴグリセリン( $\text{OCH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2$ )<sub>n</sub>を用いれば、油への溶解性が小さいことと、温度による物性変化が小さいことが予想される。事実、グリセリル基の場合、ジグリセリル化合物でも水溶性界面活性剤として使用できる。他方、オキシエチレン基が、芳香族炭化水素とよく混ざるので芳香族炭化水素を含む系ではオキシエチレン型界面活性剤の使用は好ましくない。ポリグリセリン型や糖脂質系の非イオン界面活性剤<sup>59) ~ 65)</sup>は、芳香族炭化水素を含む系での使用や、油中での使用に効果を発揮する。

そこで水酸基が主な親水基である非イオン界面活性剤の、水共存下での（生体系、実用系では水が常に共存しているので水が存在しない系の解析では意味がない。）油への単分散飽和溶解度の測定方法と、そ

の測定結果から、疎油性の強さを従来のオキシエチレン型界面活性剤の結果と対比して考察する。

a) 油相中の界面活性剤の単分散飽和溶解度 (界面活性剤が親水性の場合)

界面活性剤は、その親油基 (疎水基) と親水基 (疎油基) の強さのバランスにより、親油性 (油溶性) から親水性 (水溶性) へと連続的に変化する。界面活性剤の油相中の単分散飽和溶解度の測定は、界面活性剤の親水性・親油性および単分散飽和溶解度の大きさによってその測定方法は異なってくる。

水 / 界面活性剤 / 油の三成分平衡系にて、界面活性剤が親水性の場合 (図 2 - 2 (a)) は、油相および水相が界面活性剤で飽和濃度に到達したあと界面活性剤は水相中にミセル溶解し、過剰な油と二相をなす ( $W_m + O$ ) <sup>66)</sup> が、この場合、油相は界面活性剤が単分散飽和溶解しているので、この油相を採取して高速液体クロマトグラフィー (HPLC) で定量すればよい。

b) 油相中の界面活性剤の単分散飽和溶解度 (界面活性剤の HLB がバランスしている場合)

界面活性剤の HLB がちょうどバランスしている場合 (図 2 - 2 (b)) は、水、油をその相間に多量に溶かした界面活性剤相と過剰な油相、水相との三相を形成する ( $W + D + O$ ) が、この場合も、界面活性剤が親水性の場合と同様、その油相には界面活性剤が単分散飽和溶解度まで溶解しているので (三相形成時は水相も単分散飽和溶解度)、その油相を採取して HPLC で定量できる。

なお、a) 及び b) における試料の調製方法であるが、まず、油、水、界面活性剤を秤取した一連のアンブルを作製する。具体的には、一例として、ネジ付 PYREX 試験管 ( $16 \times 100 \text{ mm}$ ) に全量が 6 g となるよう、内訳として界面活性剤 5 %、残りを水および油が 1 : 1 (重量) になるように調製する。それらを恒温槽中で溶解平衡に達するまで十分に振とう・静置しておくが、混合系は、界面活性剤

の炭化水素鎖長が12以上になると概して乳化が安定で、透明な油相が測定に十分な量分離してくるまでに非常に長時間かかるケースが多い。そういう場合は、アンプルをその系の乳化の転相温度（PIT（Phase Inversion Temperature）；HLB温度）にて三相に分離させた後、目的の温度（25℃）まで微動を与えながら徐冷していく（飽和濃度以上の界面活性剤が油相から分離してくる）という方法があり、乳化の安定なドデシル化合物ではこの方法を利用して測定した。油中単分散飽和溶解度の温度変化については、この測定方法に従った。また、疎油性の非常に強い界面活性剤の場合（ジグリセリルモノドデシルエーテルなど）その油相中の単分散飽和溶解度は非常に小さく、その油相を直接HPLCにかけても検出できない。そこで油相を大量採取する目的で、200mlのネジ口付き三角フラスコを用いて油相の割合をかなり多くした三成分系組成のサンプルを調製し、平衡に達した後の油相数十グラムを採取し、エバポレーターにて減圧下で炭化水素（この系ではn-デカン）を除去し、残った試料をHPLCの溶解液（移動相）に溶解して測定した。

なお、スポイトにて油相を採取する際、油と界面活性剤相との界面張力が非常に小さい故に、界面活性剤相や未分離エマルジョン（クリーム部分）まで勢いよく吸い込んでしまわないようにするため、ガラスのスポイトの先を釣型（U字型）に加工することで（図2-4）比較的容易に油相を採取できた。なお、スポイトも25℃に保っておき採取時に油相の温度変化がおきないように注意した。

#### c) 油相中の界面活性剤の単分散飽和溶解度（界面活性剤が親油性の場合）

界面活性剤が親油性の場合（図2-2（c））は、界面活性剤が油中にミセル溶解し、過剰な水との二相をなす場合（Om+W）である。この場合は、油相中に界面活性剤分子会合体と単分散状分子が共存するのでHPLCでは両者の分別測定ができないため、単分散飽和溶解度の測定には何らかの工夫が必要である。

そこで数々の方法を試みた。

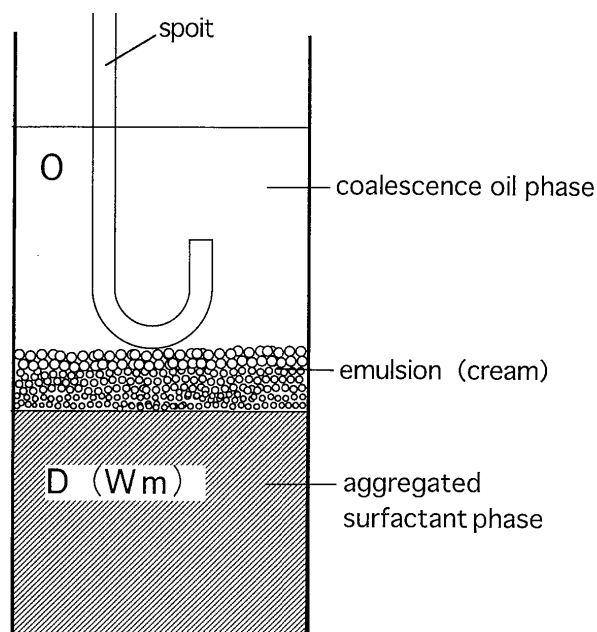


図 2 - 4 油相を上手に採取するための工夫

界面活性剤の単分散飽和溶解度は、界面活性剤の会合体（ミセル）が形成しはじめる濃度であるから、その濃度を境にして物理化学的な物性の変化が観測されるはずである。表面張力法はそもそも連続相が油相であるため本測定にはむかない。蒸気圧測定法（V a p e r P r e s s u r e O s m o m e t e r）を試したが、明瞭な値が得られなかった。会合による界面活性剤の親水部の環境の変化を追うため、ラマン散乱やNMRによる測定も試みたが、水分子の共存が測定の妨げとなり、界面活性剤の会合に伴う環境変化に水分子の影響が合わさってしまい測定できず、また、我々の目的とする効率のよい疎油性の大きい界面活性剤（単分散飽和溶解度の小さい界面活性剤）の測定には適当でなかった。また、界面活性剤の親水性を増大させる塩であるチオシアン酸カルシウムを添加して、界面活性剤をバランスまたは水溶性にしてHPLCによる測定をおこなうという方法も試みたが、系によってはチオシアン酸カルシウムの濃度を数十%必要とするものや、チオシアン酸カルシウム飽和水溶液濃度でも界面活性剤が油溶性のものがあり測定にも塩濃度0%への外挿にも、三相を形成するもののチ

オシアン酸カルシウムの濃度が低い時の油相中の界面活性剤単分散飽和溶解度が非常に大きな値となり不正確であり無理があった。

数々の試みの結果ようやくたどり着いた方法として最適と思われる測定法が、水溶性色素（ローダミン 6 G）を用いる方法である<sup>67) 68)</sup>。界面活性剤の濃度を変えた一連の炭化水素溶液に、ローダミン 6 G を 0.2% (W/V) 溶解した水溶液を僅かに一定量（水溶液の量は飽和量以上）添加し、25 の恒温槽中で十分に振とう、静置する。ローダミン 6 G が逆ミセル (Om) に可溶化されたとき、油相は赤色を呈する。この Om 相の吸光度を、分光光度計（島津製作所 UV - 365）（ $25 \pm 2$  に制御）で測定した。吸光度が飛躍的に増加しはじめる界面活性剤濃度を油中のミセル形成濃度と考えた。なお、色素濃度は、使用した 0.01% から 0.2% (W/V, Water) の濃度範囲で、その cmc 値に対して影響を与えなかった。また、温度変化の測定については、検出機器である分光光度計（Beckman DU - 7）の傍に恒温槽を設置し、濃度を変えた一連のサンプルを目的温度に調整して振とう静置後、油相の濁りがなくなった後、同じ温度に保温した測定用容器セルに油相を採取して速やかに測定した。測定は数秒で完了するうえ、内部温度も変化せず、仮に温度変化がおきた場合は、採取した油相が白濁するうえ、目的とする赤色以外の位置にピークが出現することで容易に確認できる。各濃度につき 3 回ずつ測定したがほとんど吸光度に差は見られなかった。

また、界面活性剤が親油性ではあるが（油中でミセル形成）、親水性親油性のバランスする温度（HLB 温度）が測定温度の 25 に近い場合（例えば水 / R<sub>8</sub> (OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>OH / C<sub>10</sub>H<sub>22</sub> 系など）は、水溶性またはバランスする温度での HPLC での測定値から、25 の値を外挿により求めた。

#### 4. 測定結果及び考察

##### 4 - 1 水で飽和した油中への界面活性剤の単分散飽和溶解度（親水基の疎油性）

種々の非イオン界面活性剤の、25 における炭化水素中への単分

散飽和溶解度を表 2 - 2 に示す。25 での親水性親油性バランスは、その温度での界面活性剤の溶存状態を示しており、親油性とは油にミセル溶解している状態で黒丸で示し、親水性とは水にミセル溶解している状態で白丸で表してある。また、界面活性剤の HLB のバランスした状態即ち界面活性剤相が過剰の水と油の相と共存している状態はで示してある。そして使用した油の種類によって記号の形をかえており、シクロヘキサンが六角形、n - デカンが丸形、n - ヘキサデカンが三角形、メタキシレンが四角形、で表している。

まずは、アルキル鎖が 12 のものの、n - デカンへの単分散飽和溶解度について、界面活性剤の親水基の長さ、構造の違いによる効果について考察する。オキシエチレン基が 1 つ増すごとに単分散飽和溶解度はほぼ規則的に減少する。これは即ち、オキシエチレン基の増加に伴い界面活性剤の疎油性が規則的に増大したことを意味する。表において、 $R_{12}(OCH_2CH_2)_4OH$  から  $R_{12}(OCH_2CH_2)_8OH$  までの一連の変化から計算すると、オキシエチレン基 ( $OCH_2CH_2$ ) が 1 つ増すごとに単分散飽和溶解度はモル分率にして約 2 . 5 分の 1 低下する。一方、 $R_{12}OCH_2CH(OH)CH_2OH$  の値は、 $R_{12}(OCH_2CH_2)_5OH$  と  $R_{12}(OCH_2CH_2)_6OH$  の間にくる。即ち、 $-OCH_2CH(OH)CH_2-$  1 つが ( $OCH_2CH_2$ ) 5 . 6 個分の疎油性に相当する。 $-CH(OH)-$  基が、 $-OCH_2CH_2-$  4 . 6 個分の疎油性に相当するということもできる。しかも、このように同じ疎油性を有していても、前者は油溶性であるのに対し、後者は水溶性である。さらに、 $R_{12}OCH_2CH(OH)CH_2OH$  と  $R_{11}COOCH_2CH(OH)CH_2OH$  とを比較すると、前者のメチレン基  $CH_2$  1 つが  $C=O$  基に置き換わただけで、その疎油性は ( $OCH_2CH_2$ ) の約 2 個分増大し、 $R_{12}(OCH_2CH_2)_{7.5}OH$  にも相当する。このように大きな疎油性を持ちながら油溶性である点が、今までのオキシエチレン基にない特性である。水酸基や  $C=O$  基は、オキシエチレン基のエーテル酸素では得られない水分子との強力な水素結合によって親水性が更に強められたものと考えることができる。この結果、水を多量に溶解して大きな逆ミセルを形

成したため疎油性

表 2 - 2 各種非イオン界面活性剤の種々の炭化水素への単分散飽和溶解度 ( 2 5 )

Surfactant	Abbreviation	Hydrocarbon	HLB at 25°C	wt. %	mM	X <sub>2</sub>	log X <sub>2</sub>	method
C <sub>8</sub> H <sub>17</sub> (OCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> OH	R <sub>8</sub> EO <sub>3</sub>	C <sub>10</sub> H <sub>22</sub>	lipophilic ●	5.0	139	0.027	-1.57	extrapolated from 9 and 20°C
C <sub>8</sub> H <sub>17</sub> (OCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> OH	R <sub>8</sub> EO <sub>3</sub>	C <sub>16</sub> H <sub>34</sub>	balance ▲	2.1	62	0.018	-1.74	HPLC
C <sub>8</sub> H <sub>17</sub> (OCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> OH	R <sub>8</sub> EO <sub>4</sub>	C <sub>10</sub> H <sub>22</sub>	hydrophilic ○	1.45	34.6	0.0068	-2.17	HPLC
C <sub>8</sub> H <sub>17</sub> (OCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> OH	R <sub>8</sub> EO <sub>4</sub>	C <sub>16</sub> H <sub>34</sub>	hydrophilic △	0.71	18.0	0.0053	-2.28	HPLC
C <sub>12</sub> H <sub>25</sub> (OCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> OH	R <sub>12</sub> EO <sub>4</sub>	C <sub>10</sub> H <sub>22</sub>	lipophilic ●	2.3	46	0.0091	-2.04	extrapolated from 5, 10 and 16°C
C <sub>12</sub> H <sub>25</sub> (OCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> OH	R <sub>12</sub> EO <sub>4</sub>	C <sub>16</sub> H <sub>34</sub>	hydrophilic △	1.4	30	0.0087	-2.06	HPLC
C <sub>12</sub> H <sub>25</sub> (OCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> ) <sub>5</sub> OH	R <sub>12</sub> EO <sub>5</sub>	C <sub>10</sub> H <sub>22</sub>	hydrophilic ○	0.92	16.5	0.0032	-2.49	HPLC
C <sub>12</sub> H <sub>25</sub> (OCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> ) <sub>6</sub> OH	R <sub>12</sub> EO <sub>6</sub>	c-C <sub>6</sub> H <sub>12</sub>	hydrophilic ◇	1.2	20	0.0022	-2.66	solubilization data 39)
C <sub>12</sub> H <sub>25</sub> (OCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> ) <sub>6</sub> OH	R <sub>12</sub> EO <sub>6</sub>	C <sub>10</sub> H <sub>22</sub>	hydrophilic ○	0.35	5.7	0.0011	-2.96	
C <sub>12</sub> H <sub>25</sub> (OCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> ) <sub>7</sub> OH	R <sub>12</sub> EO <sub>7</sub>	C <sub>10</sub> H <sub>22</sub>	hydrophilic ○	0.18	2.7	0.00052	-3.28	
C <sub>12</sub> H <sub>25</sub> (OCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> ) <sub>8</sub> OH	R <sub>12</sub> EO <sub>8</sub>	C <sub>10</sub> H <sub>22</sub>	hydrophilic ○	0.08	1.1	0.0002	-3.70	HPLC
C <sub>8</sub> H <sub>17</sub> OCH <sub>2</sub> CH(OH)CH <sub>2</sub> OH	R <sub>8</sub> G <sub>1</sub> E	C <sub>10</sub> H <sub>22</sub>	lipophilic ●	0.23	8.2	0.0016	-2.80	dye
C <sub>12</sub> H <sub>25</sub> OCH <sub>2</sub> CH(OH)CH <sub>2</sub> OH	R <sub>12</sub> G <sub>1</sub> E	C <sub>10</sub> H <sub>22</sub>	lipophilic ●	0.30	8.4	0.0017	-2.77	dye
C <sub>11</sub> H <sub>23</sub> COOCH <sub>2</sub> CH(OH)CH <sub>2</sub> OH	R <sub>11</sub> MG	C <sub>10</sub> H <sub>22</sub>	lipophilic ●	0.06	1.6	0.0003	-3.52	dye
i-C <sub>17</sub> H <sub>35</sub> COOCH <sub>2</sub> CH(OH)CH <sub>2</sub> OH *1	iR <sub>17</sub> MG	C <sub>10</sub> H <sub>22</sub>	lipophilic ●	0.22	4.5	0.00087	-3.06	dye
C <sub>12</sub> H <sub>25</sub> (OCH <sub>2</sub> CH(OH)CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> OH	R <sub>12</sub> G <sub>2</sub> E	C <sub>10</sub> H <sub>22</sub>	hydrophilic ○	0.0055	0.12	0.000023	-4.64	HPLC(concentrated by evaporation)
i-C <sub>18</sub> H <sub>37</sub> (OCH <sub>2</sub> CH(OH)CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> OH *2	iR <sub>18</sub> G <sub>2</sub> E	C <sub>10</sub> H <sub>22</sub>	lipophilic ●	0.01	0.17	0.00003	-4.52	dye
C <sub>12</sub> H <sub>25</sub> (OCH <sub>2</sub> CH(OH)CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> OH	R <sub>12</sub> G <sub>3</sub> E	m-xylene	hydrophilic □	0.002	0.16	0.000005	-5.30	HPLC(concentrated by evaporation)

Hydrocarbon : c-C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>(◇), n-C<sub>10</sub>H<sub>22</sub>(○), n-C<sub>16</sub>H<sub>34</sub>(△), m-xylene(□)

HLB : lipophilic(●) : Om+W), balance(○ : O+D+W), hydrophilic(○ : Wm+O)

\*1 R; multi-branched \*2 R; mono methyl branched

が強くなったという議論もあるが、モノグリセリル界面活性剤で 25 で油に n - デカンを使用しているこの条件では、その逆ミセルを形成している油相は（色素を加えないで観察しても）無色透明で、青色の光散乱を呈さないことから、逆ミセルの粗大化とは考えにくい。しかし、ジ、或いはトリグリセリル化合物になるだけで H L B が親水性に変化するのは、水和した親水基に更に水が溶解して親水性が大きくなったその結果親油性よりも親水性が勝り水溶性へと移行するためと考えられる。従って、水 / 界面活性剤 / 油の三成分系にてモノグリセリル界面活性剤をジグリセリル界面活性剤に少しずつ置き換えてゆき H L B が親油性からバランスした状態に変化していく過程においては、大きな逆ミセルを形成する状態を経ることは予想される。

界面活性剤連続相が油の系や油の多い系で、油溶性界面活性剤をより有効に用いようとして（油中単分散飽和溶解度を小さくしようとして）従来のオキシエチレン基を長くしていくと界面活性剤はもはや水溶性となってしまう。これは、オキシエチレン基の疎油性が小さいのに、嵩（かさ）と断面積が大きいために、比較的短くて水溶性になってしまうからである。ところが、水酸基や C = O 基は親水性と疎油性が大きいコンパクトな点にあり、 $R_{11}COOCH_2CH(OH)CH_2OH$  と  $R_{12}(OCH_2CH_2)_{7.5}OH$  でその親水部の分子量を計算すると、前者が 119 であるのに対し後者はその約 3 倍の 347 にもなる。新しいタイプの親水基 - CH(OH) - が - OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub> - に比べて大変有効であることが明らかである。

さらに、グリセリル基が 2 つになった  $R_{12}(OCH_2CH(OH)CH_2)_2OH$  の、25 における単分散飽和溶解度は、わずか 0.0055 wt. % であり、前出のように、多量の油相を集めて減圧濃縮することにより、ようやく測定可能となる値である。 - OCH<sub>2</sub>CH(OH)CH<sub>2</sub> - 基 1 つあたりで疎油性にして 70 ~ 80 倍増大したことを意味する。このように - CH(OH) - 基を用いることで、水中の単分散飽和溶解度に匹敵するまでに油中への界面活性剤の単分散溶解量を低下させることが可能となった。さらに興味をひかれることとして、 $R_{12}(OCH_2CH_2)_4OH$  と  $R_{12}(OCH_2CH(OH))$

$\text{CH}_2)_2\text{OH}$ では、両者の分子量がほぼ同じ(それぞれ362, 334)で、同じ油溶性界面活性剤でありながら、そのnデカン中の単分散飽和溶解度は400倍も違うことがわかる。また、非イオン界面活性剤にとって単分散飽和溶解度が大きいと思われる芳香族炭化水素であるメタキシレンに対しても、 $\text{R}_{12}(\text{OCH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2)_3\text{OH}$ ではモル分率は $5 \times 10^{-6}$ という測定不能に近いほど小さいオーダーである。つまり親水基として疎油性の点で大変優れている。ちなみに、水/ $\text{R}_{12}(\text{OCH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2)_3\text{OH}$ (系に対して1wt.%) /メタキシレン三成分系で考えると、この系は25で $\text{Wm} + \text{O}$ という状態をとるが、油相であるメタキシレン中には油中単分散飽和溶解度にあたる0.002%( /油相)の $\text{R}_{12}(\text{OCH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2)_3\text{OH}$ が溶解し、水相中は水中単分散飽和溶解度にあたる0.0033%( /水相)のモノマーと、ミセルを形成する残りほとんど全ての $\text{R}_{12}(\text{OCH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2)_3\text{OH}$ で成り立っていることになる。系に対して加えたわずか1%の $\text{R}_{12}(\text{OCH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2)_3\text{OH}$ ではあるが、そのほとんどが会合体を形成し機能していることがわかる。

次に、油中の単分散飽和溶解度におよぼす界面活性剤の炭化水素鎖長の影響であるが、表2-2の、一連のモノグリセリルタイプや、 $\text{R}_8-$ 、 $\text{R}_{12}-(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_4\text{OH}$ の溶解度をみるとわかるように、界面活性剤の炭化水素鎖長の増加にともない僅かに増す程度でその影響は小さく、界面活性剤の炭化水素鎖長は主として親水性親油性バランスに主として影響する。

また、使用する油の鎖長による単分散飽和溶解度に与える影響は、 $\text{R}_8(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_3\text{OH}$ 、 $\text{R}_8-$ 、 $\text{R}_{12}-(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_4\text{OH}$ の、nデカン、nヘキサデカンへの溶解度から、その影響は、親水基の疎油性に与える影響よりもずっと小さい。

ここで、色素法にて油中の単分散飽和溶解度を求めた結果についてその一例を図2-5に示す(系はi- $\text{R}_{17}\text{COOCH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{OH}$  / n- $\text{C}_{10}\text{H}_{22}$  / ロードミン6Ga q.)。

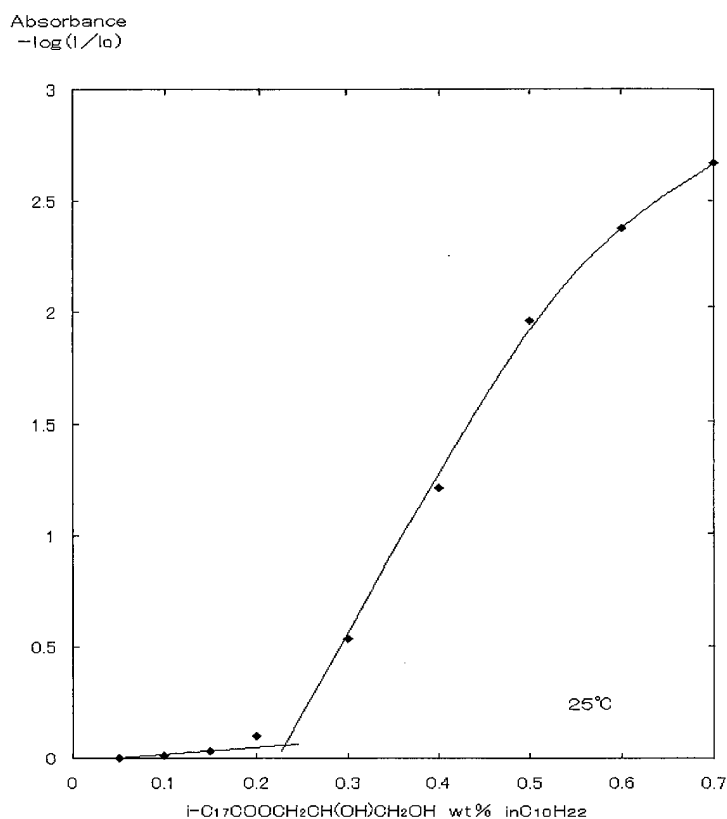


図 2 - 5 油中単分散飽和溶解度の測定例（吸光度（色素法））

#### 4 - 2 水中への単分散飽和溶解度（親水基の、水中単分散飽和溶解度への影響）

能率の良い疎油基は、界面活性剤の油中での単分散飽和溶解度を大きく低下させることがわかったが、その分、親水性の増大により、水への単分散飽和溶解度（cmc）にどれほどの影響を与えるのかを検討した。各種化合物の水への単分散飽和溶解度の値を表 2 - 3 に示す<sup>1) 69) ~ 72)</sup>。数値はいずれも 25 °C における表面張力 - 濃度曲線から求めた値である。当然ながら、水中での単分散飽和溶解度はアルキル鎖長に大きく依存するが<sup>1) 71)</sup>、親水基による寄与はずっと小さいことがわかる。たとえば前者（アルキル鎖長）の例としては、ドデシル - β-D グルコシドの cmc は、オクチル - β-D グルコシドの cmc の 1 / 132 である。メチレン基 1 つ増すと、その溶解度は約 1 / 3.4 減少する。同様に、マンノースの場合は、約 1 / 3.3、ガラクトースでは約 1 / 3 である<sup>72)</sup>。高級アルコールではほぼ 1 / 4 である<sup>69)</sup>。ところが、後者の、親水基の場合は、モノオキ

表 2 - 3 高級アルコールまたは非イオン界面活性剤の水への単分散飽和溶解度 (cmc) (25 )

Surfactant	cmc or solubility (M)	log (cmc or solubility)	reference
R <sub>8</sub> OH	0.0038	-2.42	69) 70)
R <sub>8</sub> OCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OH	0.0049	-2.31	70)
R <sub>8</sub> OCH <sub>2</sub> CH(OH)CH <sub>2</sub> OH	0.0058	-2.24	70)
R <sub>8</sub> - -glucoside	0.025	-1.60	70) 71)
R <sub>8</sub> - -mannoside	0.006	-2.22	72)
R <sub>8</sub> - -galactoside	0.016	-1.80	72)
R <sub>10</sub> OH	0.00023	-3.64	69)
R <sub>10</sub> - -glucoside	0.0022	-2.66	71)
R <sub>10</sub> - -mannoside	0.00025	-3.60	72)
R <sub>10</sub> - -galactoside	0.00070	-3.15	72)
R <sub>12</sub> OH	0.000015 <sup>*2</sup>	-4.82	69)
R <sub>12</sub> - -glucoside	0.00019	-3.72	71)
R <sub>12</sub> - -mannoside	0.00005	-4.30	72)
R <sub>12</sub> - -galactoside	0.00020	-3.70	72)
R <sub>12</sub> (OCH <sub>2</sub> CH(OH)CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> OH <sup>*1</sup>	0.00008	-4.10	surface tension

\*1 mixture of straight and branched triglycerols.

\*2 solubility of supercooled liquid state (solid at 25 )

シエチレンモノオクチルエーテル R<sub>8</sub>OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH に -CH(OH) - 基が 1 つ付与した、モノグリセリル モノオクチルエーテル R<sub>8</sub>OCH<sub>2</sub>CH(OH)CH<sub>2</sub>OH では、水への単分散飽和溶解度は、わずかに 1 . 18 倍の増加でしかない<sup>71)</sup>。グルコシド系界面活性剤でも、4 つの -CH(OH) - 基を有するにもかかわらず、-CH(OH) - 基 1 つあたり、1 . 6 ~ 1 . 9 倍の増加にすぎない<sup>70)</sup>。ドデシルアルコール (油溶性物質) から、トリグリセリル モノドデシルエーテル (水溶性界面活性剤) へと、これだけ親水性が増大しても、その単分散飽和溶解度に与える影響は、メチレン基約 1 . 2 個分の効果にすぎない。界面活性剤の水への単分散飽和溶解度は、もっぱら界面活性剤の炭化水素鎖長によって支配されているといえる。

前々項および前項 (4 - 1、4 - 2) の結果からわかるように、親水基は油中の単分散飽和溶解度に、親油基は水中の単分散飽和溶解度に対して大きく寄与することが明らかで、これは、水の中に存在する親水基は単分散状態から会合状態にうつっても、それほど自由エネルギー的にかわらないとの考えとよく一致する。

理解の便のため、図 2 - 6 を示して説明することにする。図 2 - 6 は、各種非イオン界面活性剤の各種油 (炭化水素) への単分散飽和溶

図 2 - 6 傾斜 - 1 の直線上に各種非イオン界面活性剤のうち炭化水素鎖長 12 のものの n-デカン中への単分散飽和溶解度を図示。従って、その値は縦軸からも横軸からも読み取れる。油の異なる場合、或いは炭化水素鎖長の異なる場合はドデシル化合物の n-デカン中への位置で横軸を決めてその縦軸方向に図示する。値が小さいほど疎油性が大きい。



油の異なる場合や炭化水素鎖長の異なる場合は、ドデシル化合物の  $n$ -デカン中への位置で横軸を決めて縦軸上に図示しているが、その差は比較的小さい。即ち、油への単分散飽和溶解度は、その親水基の影響が主として寄与している。

要するに、疎油性には界面活性剤の親水基が、また、疎水性には界面活性剤の親油基が大きく影響していることがわかる。

#### 4 - 3 油中単分散飽和溶解度の温度変化

水酸基を有する非イオン界面活性剤は疎油性が強く油中の単分散飽和溶解度を小さいことが確認できた。それでは、その単分散飽和溶解度の温度による変化はオキシエチレン型非イオン界面活性剤と比較してどのような傾向にあるであろうか。そこで油として  $n$ -デカンを用い、オリゴオキシエチレン鎖を親水基とする一連の単鎖長非イオン界面活性剤の油中単分散飽和溶解度の温度変化を求め、それと対比した。

結果を図 2 - 7 に示す。図の縦軸は油中単分散飽和溶解度の対数値を、横軸は温度の逆数をとっている（横軸上段に摂氏で示す）。溶解度の対数値（ $\log X_2$ ）と温度の逆数（ $T^{-1}$ ）は直線関係にあり、一連のオリゴオキシエチレン非イオン界面活性剤の温度変化はほぼ平行の関係にある。それと比較してモノイステアрил - イステアレート（モノイステアレート）の単分散飽和溶解度の温度変化に伴う溶解度変化はほぼその半分でそれだけ小さいことが明らかである。縦軸は対数値であるため、温度変化の度合いは如実に小さい。つまり、モノイステアрил - イステアレートの単分散飽和溶解度は温度の影響を受けにくいことがわかる。なお、アルキル鎖長が 12 と 18 で異なるが、既報<sup>73)</sup>及び本章 4 - 1 で測定したようにアルキル鎖長の油中単分散飽和溶解度に与える影響は小さい。

なお、25 における  $R_{12} (OCH_2CH(OH)CH_2)_3OH$  のデカン中の単分散飽和溶解度の値から、一連のオリゴオキシエチレン非イオン界面活性剤と同等の温度変化をすると仮定すると、150 における単分散飽和溶解度は約 7 % と推定される。第 4 章における相挙

動から 150 では、 $R_{12}(OCH_2CH(OH)CH_2)_3OH$  の 1 . 02 % のドデカン溶液に水を 1 . 2 % 可溶化することがわかり、即ち界面活性剤は十分に会合体を形成し、その能力を発揮していることがわかり、 $R_{12}(OCH_2CH(OH)CH_2)_3OH$  は、オキシエチレン型非イオン界面活性剤と同等の温度変化をしないことが検証できる（油の種類がデカンとドデカンで異なるにせよ、その差異は小さいと考えられる。）

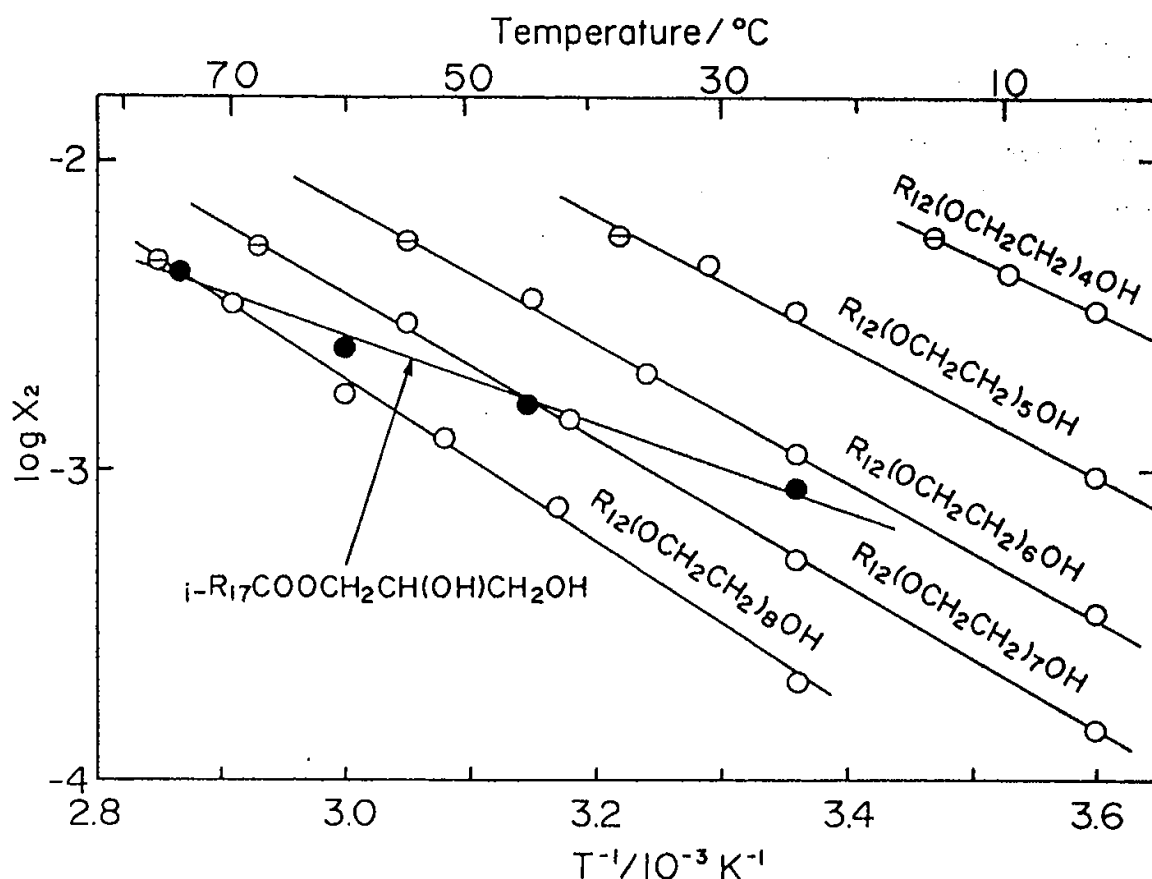


図 2 - 7 非イオン界面活性剤の n - デカンへの単分散飽和溶解度の温度変化

## 5 . 結論

能率のよい界面活性剤は、疎水性が強くなおかつ疎油性が強い界面活性剤であることが以上の結果からわかった。即ち、従来よく議論し

測定されている、水への単分散飽和溶解度が小さいこと（疎水性）に加え、油への単分散飽和溶解度も小さくする（疎油性）ことが必要である。界面活性剤の疎水性には親油基鎖長が効果があることは既によく知られたことであるが、界面活性剤の疎油性増大には親水基の構造・鎖長が大きく寄与していることが今回の実験からわかった。詳述すれば、能率がよいとは、「より少量で界面で有効に作用し」、「従来のオキシエチレン基にない性質（疎油的でなおかつ油溶性）を示すこと」を意味している。即ち前者は、油への単分散飽和溶解度が小さいために少量から界面活性剤会合体を形成する能力があることで、後者は、油中で、疎油性を高めようとオキシエチレン基（EO鎖）をのばしてゆくと親水基が大きくなり親水性（水溶性）となり油中で使用できない、そこで、EO鎖にない性質を  $-CH(OH)-$  基や  $>C=O$  基といった親水基が持ち合わせていることである。 $-CH(OH)-$  基や  $>C=O$  基といった親水基は、その水素結合性が、従来の非イオン界面活性剤の親水基の主流である  $-OCH_2CH_2-$  基に比べて強く、コンパクトなうえ、温度の影響も受けにくい。

また、疎油性の測定には、その系の界面活性剤の溶存状態により、測定方法が異なってくるために、状態に応じた測定の方法を考える必要がある。特に疎油性の大きいものに対してはその測定に際して何らかの工夫が必要である。油の多い系や、芳香族炭化水素を用いた系には、油溶性の範囲で疎油性の大きい非イオン界面活性剤の利用が適していることが示唆される。

## 参考文献

- 1 ) K.Shinoda, T.Nakagawa, B.Tamamushi, T.Isemura, "Colloidal Surfactants", Academic Press Inc., New York (1963) Chapter 1
- 2 ) 篠田耕三「溶液と溶解度」第3版、丸善(1991) P.141-
- 3 ) K.Shinoda, Progr. Colloid Polymer Sci., 68,1(1983)
- 4 ) K.Shinoda, Pure Appl. Chem., 52,1195(1980)
- 5 ) K.Shinoda, E.Hutchinson, J. Phys. Chem., 66,577(1962)
- 6 ) W.C.Preston, J. Phys. Colloid Chem., 52, 84(1948)
- 7 ) 篠田耕三 化学と工業, Vol.14, 第2巻, 137(1961)
- 8 ) D.J.Mitchell, G.J.T.Tiddy, L.Waring, T.Bostock, M.P.McDonald, J. Chem. Soc., Faraday Trans., I, 79,975(1983)
- 9 ) K.Shinoda, J.Colloid Interface Sci., 34,278(1971)
- 10 ) 塘 久夫、石田篤郎 油化学, 33,270(1984)
- 11 ) 鈴木裕二、塘 久夫 油化学, 33,786 (1984)
- 12 ) 鈴木裕二、塘 久夫 油化学, 36,947 (1987)
- 13 ) H.Sagitani, Y.Hayashi, M.Ochiai, J. of American Oil Chem. Soc. 66,146(1989)
- 14 ) K.Larsson, Z.Phys. Chem., 56,173(1967)
- 15 ) E.S.Lutton, J. Am. Oil Chem. Soc. 42,1068(1965)
- 16 ) N.Krog, K.Larsson, Chem. Phys. Lipids, 2,129(1968)
- 17 ) K.Larsson, Ark. Kemi, 23,35(1964)
- 18 ) K.Larsson, J. Am. Oil Chem. Soc., 43,559(1966)
- 19 ) G.Lindblom, K.Larsson, L.Johansson, K.Fontell, S.Foreseh, J. Am. Chem. Soc., 101,5465(1979)
- 20 ) K.Larsson, K.Fontell, N.Krog, Chem. Phys. Lipids, 27, 321 (1980)
- 21 ) 丸山武紀、新谷 功、今村正男、岡田正和、松本太郎、油化学、27,214(1978)
- 22 ) C.Tanford, "The Hydrophobic Effect: Formation of Micelles and Biological Membranes" Wiley Interscience, New

- York(1973)
- 2 3 ) F.Frank, “ Water A Comprehensive Treatise- ” vol.4, Chap.1, Plenum Press, New York (1975)
- 2 4 ) A. Ben Naim, “ Hydrophobic Interactions ” Plenum Press, New York (1980)
- 2 5 ) 田中 満、油化学 34,206(1985)
- 2 6 ) K.Shinoda, H.Arai, J. Colloid Interface Sci., 20,93(1965)
- 2 7 ) 北原文雄、日本化学雑誌 68,2019(1965)
- 2 8 ) J.C.Ravey, M.Buzier, C.Picot, J. Colloid Interface Sci., 97, 9(1984)
- 2 9 ) A.Kitahara, J. Phys. Chem., 69,2788(1965)
- 3 0 ) C.R.Singleterry, J. Am. Oil Chemists Soc., 32,446(1955)
- 3 1 ) K.Shinoda, M.Hanrin, H.Kunieda, H.Saito, Colloids Surfaces 2,301(1981)
- 3 2 ) H.Kunieda, K.Shinoda, J. Colloid Interface Sci., 75, 601 (1980)
- 3 3 ) 篠田耕三 日本化学雑誌 89,435(1968)
- 3 4 ) W.C.Griffin, J. Soc. Cosmetic Chemists, 1,311(1949)
- 3 5 ) W.C.Griffin, J. Soc. Cosmetic Chemists, 5,249(1954)
- 3 6 ) F.Harusawa, H.Nakajima, M.Tanaka, J. Soc. Cosmet. Chem., 33,115(1982)
- 3 7 ) M.Ueno, Y.Takasawa, Y.Tabata, T.Sawamura, N.Kawahashi, K.Meguro 油化学 30,421(1981)
- 3 8 ) K.Deguchi, K.Meguro J. Colloid Interface Sci.,38,596(1972)
- 3 9 ) H.Saito,K.Shinoda, J. Colloid Interface Sci.,35,359 (1971)
- 4 0 ) 今野紀二郎、森田健司、永沢裕之、河合武司 油化学 43,490(1994)
- 4 1 ) E.H.Crook,D.B.Fordyce,G.F.Trebbi, J.Phys.Chem.,67,1987 (1963)
- 4 2 ) F.Harusawa,M.Tanaka, J.Phys.Chem.,85,882 (1981)
- 4 3 ) 春澤文則、田中宗男 表面 20-3,165(1982)
- 4 4 ) 武藤正和、内藤 昇、國枝博信 油化学 43,502(1994)

- 4 5 ) K.Shinoda, M.Fukuda, A.Carlsson, Langmuir, 6, 334(1990)
- 4 6 ) K.Shinoda, J.Phys.Chem., 89, 2429(1985)
- 4 7 ) K.Shinoda, Langmuir, 7, 2877(1991)
- 4 8 ) K.Shinoda, Progr. Colloid & Polymer Sci. 61, 80(1976)
- 4 9 ) K.Shinoda, P.Becher, "Principles of Solution and Solubility", Marcel Dekker Inc., (1978)
- 5 0 ) K.Shinoda, Pure & Appl. Chem., 52, 1195(1980)
- 5 1 ) 篠田耕三 化学教育 31-4, 259(1983)
- 5 2 ) K.Shinoda, Pure & Appl. Chem., 60, 1493(1988)
- 5 3 ) K.Shinoda, Colloid and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects 128, 177(1997)
- 5 4 ) 2 ) 2 ~ 8 頁
- 5 5 ) P.Debye, J.Colloid Interface Sci., 13, 86 (1958)
- 5 6 ) M.J.Rosen, "Surfactants and Interfacial Phenomena 2<sup>nd</sup> ed.", John Wiley (1989)
- 5 7 ) M.J.Schick Ed., "Nonionic Surfactants-Physical Chemistry" Marcel Dekker(1987)
- 5 8 ) 「化学便覧 基礎編 改訂5版」日本化学会編 丸善(2004)
- 5 9 ) 塘 久夫「非イオン界面剤の水への溶存状態とエマルションの安定化に関する研究」  
学位論文 (1982)
- 6 0 ) K.Shinoda, H.Kunieda, T.Arai, H.Saijo, J. Phys. Chem., 88, 5126(1984)
- 6 1 ) K.Fukuda, O.Soderman, B.Lindman, K.Shinoda Langmuir 9, 2921(1993)
- 6 2 ) 亀谷 潤、渡辺 熙、花沢英行、小林久高 J. Soc. Cosmet. Chem. Japan 27, 255(1993)
- 6 3 ) 水島洋泉・鈴木裕二, 油化学, 41, 1130 (1992)
- 6 4 ) H.Kunieda, N.Ushio, A.Nakano, M.Miura J. Colloid Interface Sci., 159, 37(1993)
- 6 5 ) Ma.A.Pes, K.Aramaki, N.Nakamura, H.Kunieda J. Colloid

- Interface Sci., 178,666(1996)
- 6 6 ) K.Shinoda, Progr. Colloid & Polymer Sci. 68,1 (1983)
- 6 7 ) R.S.Stearns,H.Oppenheimer,E.Simon,W.D.Harkins, J. Chem. Phys., 15,496 (1947)
- 6 8 ) L.Arkins,C.R.Singleterry, J.Am.Chem.Soc.,70,3965 (1948)
- 6 9 ) K.Kinoshita,H.Ishikawa,K.Shinoda, Bull. Chem. Soc. Jpn., 31,1081 (1958)
- 7 0 ) K.Shinoda, T.Yamanaka, K.Kinoshita, J.Phys.Chem.,63,648 (1959)
- 7 1 ) K.Shinoda, T.Yamaguchi, R.Hori, Bull.Chem.Soc.Jpn.,34,237 (1961)
- 7 2 ) S.Matsumura, K.Imai, S.Yoshikawa, K.Kawada, T.Uchibori, J. Am. Oil Chem. Soc., 67,996(1990)
- 7 3 ) A.Kitahara, Bull. Chem. Soc. Japan 29,15(1956)



## < 第 3 章 >

ポリオキシエチレン型とポリオール型の非イオン界面活性剤の H L B 温度に与える親水基の影響

### 第3章 ポリオキシエチレン型とポリオール型の非イオン界面活性剤のHLB温度に与える親水基の影響

#### 1. 緒言

非イオン界面活性剤といえばその親水基がポリオキシエチレン型のものが従来よりよく用いられ、多くの研究がなされてきたが、近年、親水基として水酸基を多数有する、ポリオール型非イオン界面活性剤の開発が進み、これら新しい界面活性剤に関する研究が多々見られるようになり<sup>1)~4)</sup>、それらを取り上げた総説も報告されている<sup>5)~6)</sup>。前章において、界面活性剤の親水基の鎖長、構造とその疎油性の強さを、界面活性剤の油への単分散飽和溶解度を測定することにより明らかにした。その結果、水酸基(—OH)とエーテル酸素(—O—)ではその疎油性に大きな隔たりがあることがわかった<sup>7)~8)</sup>。

一方、温度上昇とともに一般に親水性が減少する非イオン界面活性剤には、水/界面活性剤/油の三成分系において、その界面活性剤の親水性・親油性のバランスする温度をあらわす、乳化転相温度(PIT; HLB温度、HLB Temperature)というものがある<sup>9)~11)</sup>。HLB温度は、油水系における界面活性剤のHLBの尺度となる非常に重要な特性値であり、実用的にも界面活性剤を選択する指針となる情報を提供する<sup>10)</sup>。

アルキル鎖長が12の非イオン界面活性剤で、25℃において同程度の疎油性を有する<sup>7)~8)~12)</sup>モノグリセリルモノドデシルエーテル( $C_{12}H_{25}OCH_2CH(OH)CH_2OH$ ;  $R_{12}G_1E$ と略)とヘキサオキシエチレンモノドデシルエーテル( $C_{12}H_{25}(OCH_2CH_2)_6OH$ ;  $R_{12}EO_6$ と略)では、後者が親水基が比較的長く水溶性であるのに対し、前者は油溶性である。ところが、前者のタイプで親水基であるグリセリル基が2つになると、界面活性剤のHLBは大きく変化する。水/界面活性剤/油三成分系において油溶性であった界面活性剤が親水性に傾き、水溶性となる。その結果、アルキル鎖の強力な疎水性に加え、疎油性も大きくなるので界面活性剤が油水

界面により吸着しやすくなるため、界面活性剤の機能がより高まると考えられる。

このように、親水基の付与による H L B の変化は認められたものの、これらのポリオール型非イオン界面活性剤を用いた H L B 温度に関する研究はごく一部<sup>1 3)</sup>で、ほとんどなされていなかった。

そこで本章では、ポリオール型非イオン界面活性剤の物性をさらに明らかにするために、H L B 温度の測定によって、界面活性剤分子の H L B への温度の影響、界面活性剤混合による変化、使用する油の種類による相違を、従来のポリオキシエチレン型非イオン界面活性剤と対比した。また、ポリオール型非イオン界面活性剤における親水基の構造の違いが与える H L B への影響を調べた。

## 2 . 実験

### 2 - 1 試料

ポリオール型非イオン界面活性剤として、モノグリセリル - モノドデシルエーテル  $C_{12}H_{25}OCH_2CH(OH)CH_2OH$  は日光ケミカルズ社製で純度はほぼ 100% のものを用いた。ジグリセリル - モノドデシルエーテル  $C_{12}H_{25}(OCH_2CH(OH)CH_2)_2OH$  はポーラ化成工業株式会社の特別合成品で、光学異性体によると思われるわずかな極性の違いにより、融点が 47 のものと 68 のものの 2 種類が得られたが、特別な断り書きがない場合 (図 3 - 5 の実験データ) を除き、本章では融点が 47 のものの方を用いた。純度は 99.7% の高純度品で、融点が 68 のものより若干親水性が強い。トリグリセリル - モノドデシルエーテルには 2 種類あり、1 つはポーラ化成工業株式会社製で、原料のジグリセロールの構造由来で、親水基が直鎖状のものと分岐状のものの混合物であり、純度 93.4%、もう 1 つは花王株式会社製で純度 95% の  $C_{12}H_{25}OCH(CH_2OCH_2CH(OH)CH_2OH)_2$ 、さらにトリグリセリル - モノイソステアリルエーテル  $i - C_{18}H_{37}OCH(CH_2OCH_2CH(OH)CH_2OH)_2$  (アルキル鎖はモノメチル分岐) は花王株式会社製で純度 95%、のものを用いた。なお、これらの化合物の構

造および略号などは表 3 - 1 に示した。なお、以下本章においては、各試料の名称を表 3 - 1 の略号を用いて表す。オキシエチレン型非イオン界面活性剤  $C_{12}H_{25}(OCH_2CH_2)_nOH$  ;  $n = 4, 6, 8$  (以後、 $R_{12}EO_n$  と略す)、はいずれも日光ケミカルズ社製の単鎖長品 (純度 98 % 以上) を用いた。

使用した油として、シクロヘキサン  $c - C_6H_{12}$ 、デカン  $C_{10}H_{22}$ 、ドデカン  $C_{12}H_{26}$ 、テトラデカン  $C_{14}H_{30}$ 、ヘキサデカン  $C_{16}H_{34}$ 、メチルシクロヘキサン  $CH_3C_6H_{11}$ 、1, 4 - ジメチルシクロヘキサン  $(CH_3)_2C_6H_{10}$ 、メシチレン  $(CH_3)_3C_6H_3$ 、エチルベンゼン  $C_2H_5C_6H_5$ 、ヘキシルベンゼン  $C_6H_{13}C_6H_5$ 、オクチルベンゼン  $C_8H_{17}C_6H_5$ 、はいずれも東京化成工業株式会社製特級品を用いた。ノルマルヘキサン  $C_6H_{14}$ 、イソオクタン  $i - C_8H_{18}$ 、トルエン  $CH_3C_6H_5$ 、メタキシレン  $m - (CH_3)_2C_6H_4$ 、パラキシレン  $p - (CH_3)_2C_6H_4$ 、は和光純薬株式会社製特級品を、スクワラン  $C_{30}H_{62}$  は同社 1 級品を用いた。水は再蒸留水を使用した。

## 2 - 2 実験方法

H L B 温度の測定は、従来の H L B 温度の測定方法に基づき<sup>14)</sup>、界面活性剤を系に対して 1 w t % 用い、油水比が重量で 1 : 1 になる組成のアンブルをつくり、恒温槽中で十分に振盪しながら昇降温を繰り返して各温度の乳化型を測定しその変化する温度を求めた。但し、オキシエチレン型非イオン界面活性剤の場合は、油への単分散飽和溶解度が大きいので界面活性剤濃度は系に対して 3 w t % 用いた。

表 3 - 1 ポリオール型非イオン界面活性剤の略号およびそれらの分子構造上の特徴

略号	分子構造	親油基	-OH の数	-O- の数	純度
$R_{12}G_1E$	$C_{12}H_{25}OCH_2CH(OH)CH_2OH$	$C_{12}H_{25}-$	2	1	100%
$R_{12}G_2E$	$C_{12}H_{25}(OCH_2CH(OH)CH_2)_2OH$	$C_{12}H_{25}-$	3	2	99.7%
$R_{12}G_3E$	$C_{12}H_{25}(OCH_2CH(OH)CH_2)_3OH$	$C_{12}H_{25}-$	4	3	93.4%
$R_{12}iG_3E$	$C_{12}H_{25}OCH_2CH_2OCH_2CH(OH)CH_2OH$ $CH_2OCH_2CH(OH)CH_2OH$	$C_{12}H_{25}-$	4	3	95%
$iR_{18}iG_3E$	$CH_3(CH_2)_mCH(CH_3)(CH_2)_nOCH_2CH_2OCH_2CH(OH)CH_2OH$ $CH_2OCH_2CH(OH)CH_2OH$ $m+n=15$	$iC_{18}H_{37}-$	4	3	95% 41

### 3．結果及び考察

#### 3 - 1 水 / 界面活性剤 / 油系における、ポリオール型非イオン界面活性剤とポリオキシエチレン型非イオン界面活性剤の H L B 温度の比較

はじめに、ポリオール型 ( ポリグリセリン型 ) 非イオン界面活性剤、 $R_{12}G_2E$ 、 $R_{12}G_3E$ 、 $R_{12}iG_3E$  および  $iR_{18}iG_3E$  の、水 - 炭化水素系における H L B 温度を表 3 - 2 に示す。親水部がジグリセリルからトリグリセリルにかわるだけで、油相が n - ヘキサンの場合、H L B 温度が 100 以上も上昇することがわかる。1 つグリセリル基が長くなるだけでこれだけ大きく H L B が変わるので、油の種類が決まっていってそれにあう H L B 温度を持つポリグリセリン型非イオン界面活性剤を選択するには、ある一つの界面活性剤を選ぶというよりも、二つの界面活性剤を適当な割合で混合して用いればよい、むしろ用いるべきであることがわかる。また、油相が同じ n - ヘキサンの場合、 $iR_{18}iG_3E$  では、H L B 温度は 73 に観測され、この界面活性剤の H L B が  $R_{12}G_2E$  と  $R_{12}G_3E$  の間に位置することがわかる。また、 $R_{12}G_3E$  と  $R_{12}iG_3E$  では、分子量は等しく、親油基が同一、親水基である水酸基 ( - OH ) とエーテル酸素 ( - O - ) の数も同一で、異なるのは親水基の構造だけであるが、トルエン、メタキシレンで比較すると、親水基が分岐した ( 或いは、親水基の中央部から親油基であるアルキル鎖が突出したという方が適当か ) 分子形状になることで H L B 温度が 50 以上も上昇し、それだけ親水性が強いことがわかる。 $R_{12}G_3E$  の親水基が直鎖と分岐鎖の混合物であるために定量的で厳密な議論はできないが、温度上昇により親水性が減少し親水性の W m + O ( O / W の乳化状態 ) から H L B がバランスした状態へと変化する課程で、親水基が分岐して断面積が大きいことでミセルから層状 2 分子膜構造の界面活性剤相への移行がおこり難くなっているのではないかと考えられる。メタキシレンでは、105 を越えてもその相状態は三相 ( O + D + W ) のままで、界面活性剤が油中にミセル溶解する二相 ( O m + W ) へと変化せ

ず、この分岐した親水基の構造が逆ミセルの形成にも不利なことを表

界面活性剤	油	H L B 温度
R <sub>12</sub> G <sub>2</sub> E	cyclohexane	under 6 . 5 (freezing point)
	n-hexane	1 3
	isooctane	2 8
	decane	3 4 . 5
	dodecane	4 9
	tetradecane	6 4
	hexadecane	7 8
iR <sub>18</sub> iG <sub>3</sub> E	methylcyclohexane	2 4
	dimethylcyclohexane	3 5
	hexylbenzene	4 0
	octylbenzene	7 0
	n-hexane	7 3
R <sub>12</sub> G <sub>3</sub> E	toluene	2 3
	m-xylene	3 3
	p-xylene	3 4
	ethylbenzene	4 0
	mesitylene	5 3
	n-hexane	over 1 2 0
R <sub>12</sub> iG <sub>3</sub> E	toluene	7 3
	m-xylene	8 5 ~

1wt.% Surfactant System ; Water:Hydrocarbon = 1:1(wt.)

**表 3 - 2 ポリオール（ポリグリセリン）型非イオン界面活性剤の水・油との三成分系における H L B 温度（ P I T ）**

しているのではないかと推測される。このあたりの研究については、より純粋な単一構造サンプルにてさらにデータを蓄積し考察する余地があり興味を持たれる。後にふれるが、界面活性剤の H L B 温度が計算上の H L B 温度と必ずしも一致しないという根拠の 1 つはここにある。

### 3 - 2 目的とする温度に H L B を有する界面活性剤の選択法

グリセリル基を有する界面活性剤は、混合により最適な H L B 温度を得るべき界面活性剤であると 3 - 1 で述べた。そこで、グリセリル基を有する界面活性剤について、混合による H L B 温度の変化を測定した。結果を図 3 - 1 及び図 3 - 2 に示す。図 3 - 1 及び図 3 - 2 からは、2 0 ~ 7 0 に H L B 温度を持つ界面活性剤はどれ位の混合比にすればよいかかわかる。図 3 - 1 は、油にヘキサデカンを用い、

界面活性剤の総量（系に対して 1 w t %）を変えずに  $R_{12}G_2E$  と  $R_{12}G_1E$  の重量比率を変えていったときの H L B 温度の変化を示している。

$R_{12}G_2E$  の 25 % を  $R_{12}G_1E$  に置き換えるだけで、H L B 温度は 50 近くも低下することがわかる。参考のため、従来のポリオキシエチレン型界面活性剤の H L B 温度を同図上に併記した。なお、前述したが、オキシエチレン型界面活性剤の場合は、油への単分散飽和

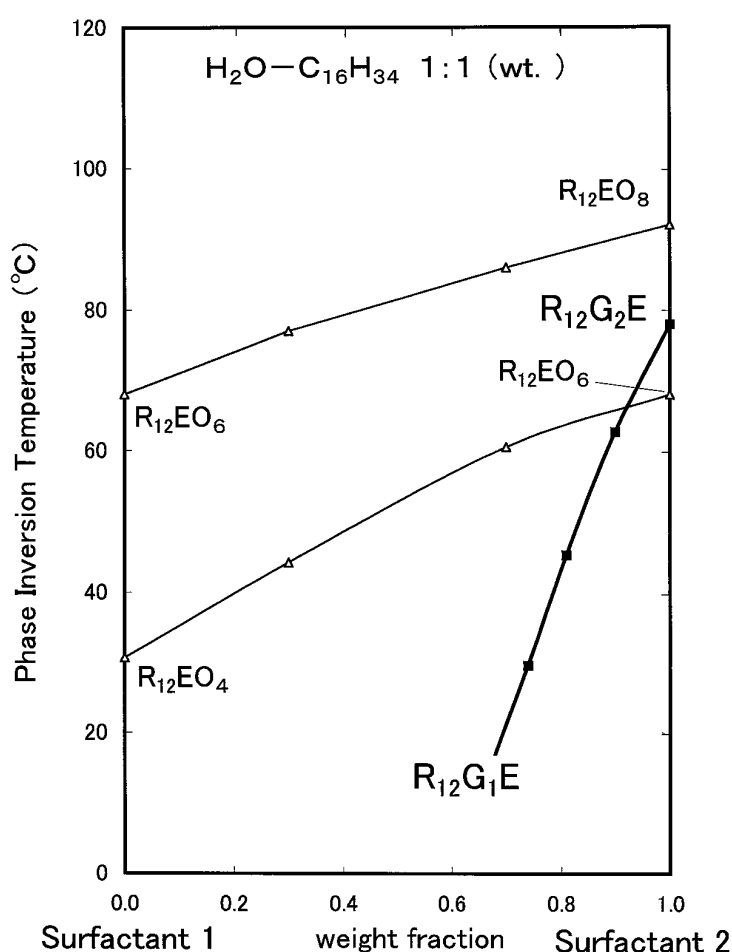


図 3 - 1 水、ヘキサデカンとの乳化系における非イオン界面活性剤の混合比（重量分率）による H L B 温度の変化

( ) 総界面活性剤； 1 w t % / 系

( ) 総界面活性剤； 3 w t % / 系

溶解度が大きいいため、高温においては低オキシエチレン鎖長の界面活

性剤の油への単分散飽和溶解度が大きくなるため配合比と実際に界面で有効に作用する比率が異なってくるので、その影響を避けるために系に対する界面活性剤の総量を 3 w t . % にしている。(なお、純粋な界面活性剤では、界面活性剤の濃度が変化しても H L B 温度は変化しない<sup>15)</sup>。) オキシエチレン鎖長の変化は H L B 温度を変えるものの、その度合いはグリセリル基の効果に比べると約 1 / 1 1 であることがわかる。グリセリル基 ( - O C H <sub>2</sub> C H ( O H ) C H <sub>2</sub> - ) が、オキシエチレン基 ( - O C H <sub>2</sub> C H <sub>2</sub> - ) と - C H ( O H ) - 基を足し合わせた親水基構造と見なせるので、- C H ( O H ) - 基 1 つがオキシエチレン基約 1 0 個分の効果に相当する。- C H ( O H ) - 基の式量を 3 0、オキシエチレン基の式量を 4 4 とすると、単位式量あたりに換算して 1 5 倍近い効果があることがわかる。別の見方をすれば、オキシエチレン基の付与は、親水性を増す ( H L B 温度を上昇させる ) 効果

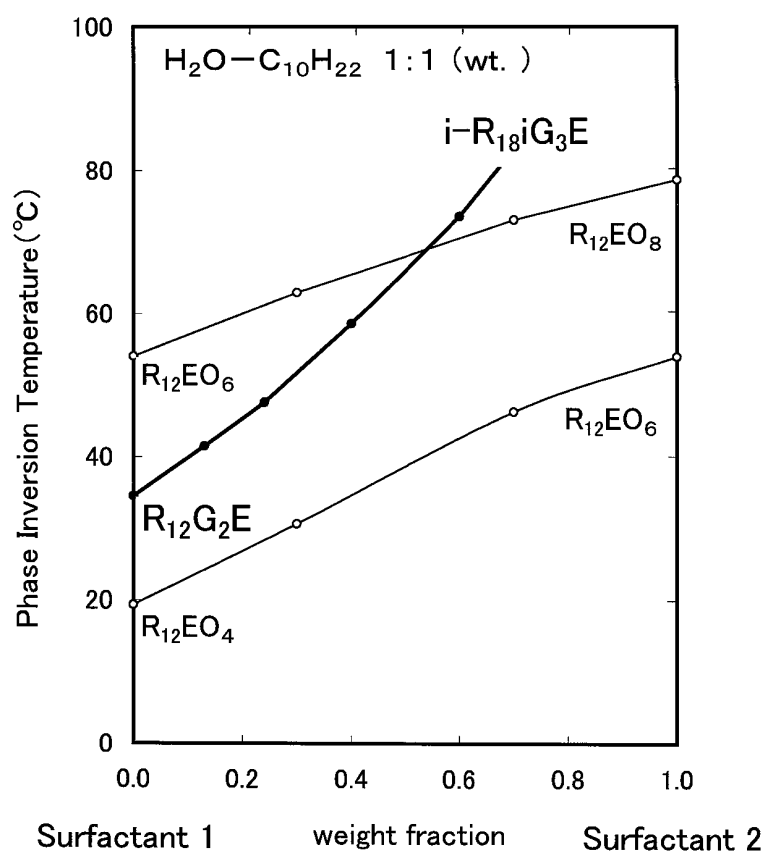


図 3 - 2 水、デカンとの乳化系における非イオン界面活性剤の混合比 (重量分率) による H L B 温度の変化

( ) 総界面活性剤 ; 1 w t % / 系  
( ) 総界面活性剤 ; 3 w t % / 系

以上に分子量が増大するため、使用する界面活性剤重量あたりの分子数が減少し、親水性を増す方法としてはあまり有効的ではないといえる。

次に、図 3 - 2 は、油としてデカンを用いた場合である。ここでは、 $R_{12}G_3E$  よりも H L B 的に  $R_{12}G_2E$  に近い、 $i - R_{18}iG_3E$  を用いて、混合による H L B 温度の変化を確認した。傾斜はいくぶん緩やかで、目的の温度に H L B 温度を有する界面活性剤が、界面活性剤混合比として得られる。また、芳香族炭化水素系には、表 3 - 2 から、 $R_{12}G_3E$  か或いはもう少し H L B の高い  $R_{12}iG_3E$  や更にグリセリル基を付与した界面活性剤と混合したものが、目的とする温度で使用したい芳香族炭化水素に対し、H L B がバランスしており使用に適しているといえる。なお、芳香族炭化水素系でのポリオキシエチレン型界面活性剤の使用は、オキシエチレン基が芳香族炭化水素と相容性が良く混合しやすいため単分散飽和溶解度は大きくなり非能率であり、実用性、有効性に欠けるものと思われる。事実、芳香族炭化水素系でのポリオキシエチレン型界面活性剤の使用には非常に高濃度の界面活性剤を必要とする<sup>16)~18)</sup>。

以上の結果をまとめると、ポリグリセリン型非イオン界面活性剤は、H L B 温度を変えるのに非常に有効であり、従来のオキシエチレン型非イオン界面活性剤のように、オキシエチレン基の付加モル数をかえることにより H L B 温度を求めるものではなく、混合比をかえることにより H L B 温度をかえて最適 H L B を得るべき非イオン界面活性剤であることがわかる。

### 3 - 3 使用する油の種類による非イオン界面活性剤の H L B 温度に及ぼす影響

次に、油の種類をかえた時の H L B 温度を比較した。図 3 - 3 にその結果を示す。結論から述べると、グリセリル基を有する非イオン界面活性剤は、油の種類による H L B 温度の変化が大きいことがわかる。水 / 非イオン界面活性剤 / 油三成分系で油にデカンを用いた場合、R

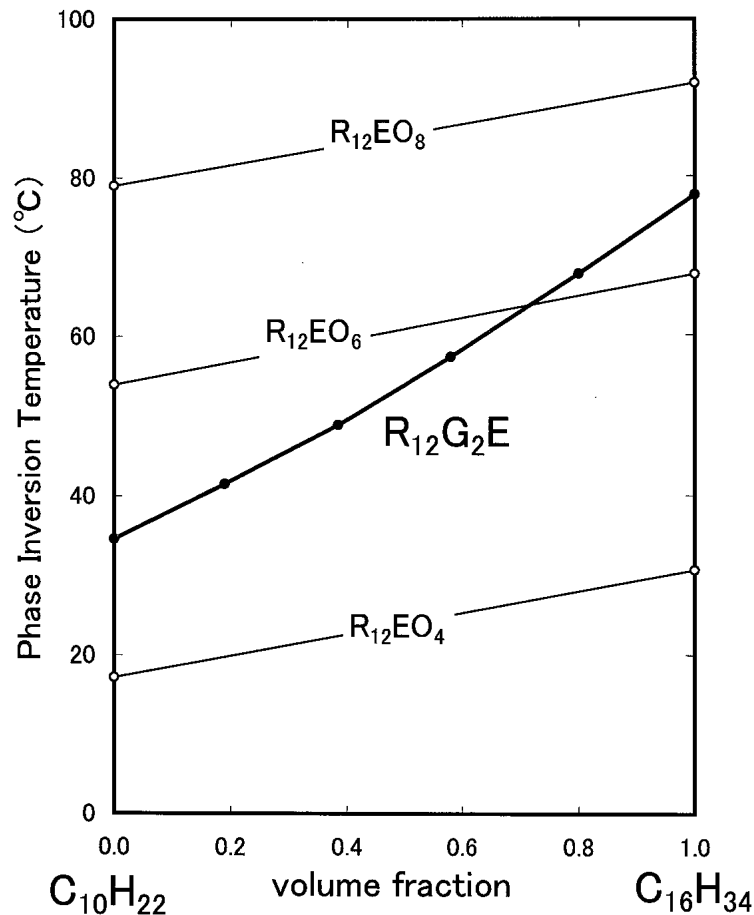


図3 - 3 水 / R<sub>12</sub>G<sub>2</sub>E / 油系における油（デカン及びヘキサデカン）の混合比（容積分率）によるHLB温度の変化 および 水 / R<sub>12</sub>EO<sub>n</sub>（n = 4, 6, 8） / 油系にて、油にデカン、ヘキサデカンを用いた時のHLB温度

( ) R<sub>12</sub>G<sub>2</sub>E ; 1 wt % / 系 . 水 : 油 = 1 : 1 (wt)

( ) R<sub>12</sub>EO<sub>n</sub> ; 3 wt % / 系 . 水 : 油 = 1 : 1 (wt)

R<sub>12</sub>G<sub>2</sub>EのHLB温度は、ペンタオキシエチレンモノドデシルエーテルR<sub>12</sub>(OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)<sub>5</sub>OHに相当するが、油にヘキサデカンを用いた場合、そのHLB温度は、ヘプタオキシエチレンモノドデシルエーテルR<sub>12</sub>(OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)<sub>7</sub>OHに相当する。

即ち、使用する油の種類によってHLB温度の等しいポリオキシエチレン型非イオン界面活性剤が異なることを意味している。油を混合した場合も同様にグリセリル基を有する非イオン界面活性剤のHLB温度の変化が大きいことが伺える。さらに、図3 - 4は、ヘキサデカン

に他の油剤を混合したときのHLB温度の変化を示したものである。

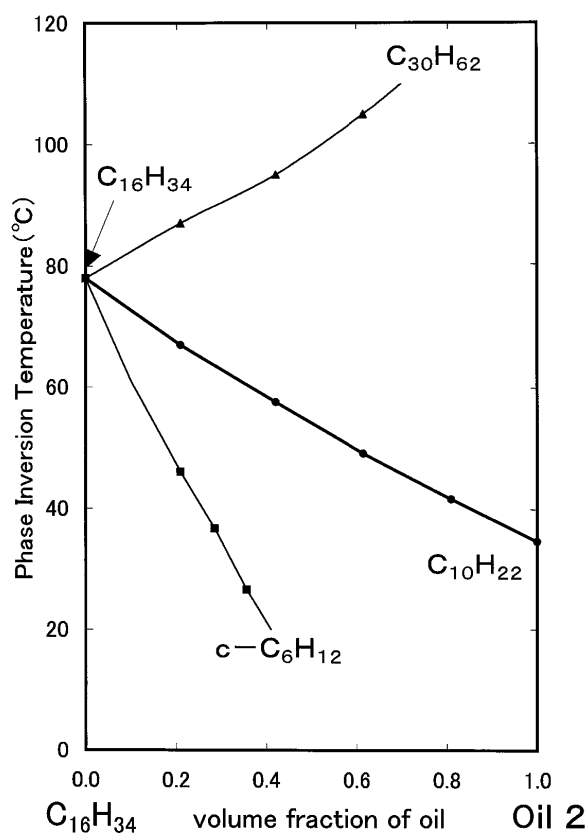


図3 - 4 水 / R<sub>12</sub>G<sub>2</sub>E / ヘキサデカン系においてヘキサデカンを一部他の油剤に置換（容積分率）した時のHLB温度の変化

R<sub>12</sub>G<sub>2</sub>E ; 1 wt % / 系 . 水 : 油 = 1 : 1 (wt)

理解の便のため、ポリオキシエチレン型非イオン界面活性剤とHLB温度を比較した例を図3 - 5に示す。図は、比較的HLB温度に近いR<sub>12</sub>G<sub>2</sub>E（融点68 品）とR<sub>12</sub>（OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>）<sub>6</sub>OHを用い、種々の油を使用した際のHLB温度を測定し、同じ油のHLB温度同士を線で結んでいる。（図3 - 3および図3 - 4とヘキサデカン使用時のR<sub>12</sub>G<sub>2</sub>EのHLB温度が異なるが、これはR<sub>12</sub>G<sub>2</sub>Eに融点68 品を用いているためである。融点68 品の方が親水性はわずかに弱くその分HLB温度は47 品を用いる場合よりも低い。）図から明白なように、油剤が異なった際のHLB温度の変化は、R<sub>12</sub>G<sub>2</sub>Eの方がずっと大きい。

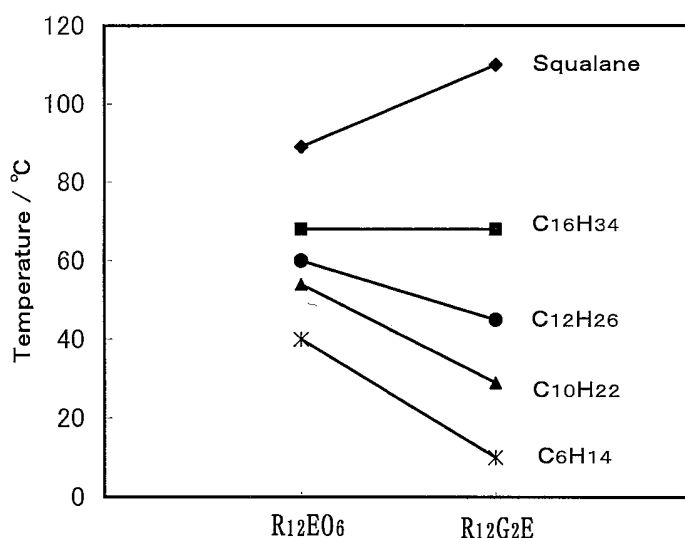


図3 - 5 水 / R<sub>12</sub>G<sub>2</sub>E / 油系 及び 水 / R<sub>12</sub>E O<sub>6</sub> / 油系での各種油剤を用いた時のH L B温度（両界面活性剤にて同じ油剤でのH L B温度を直線で結んでいる。油剤が異なると変化度が違う。）

R<sub>12</sub>G<sub>2</sub>E ; 1 w t % / 系 . 水 : 油 = 1 : 1 ( w t )

R<sub>12</sub>E O<sub>6</sub> ; 3 w t % / 系 . 水 : 油 = 1 : 1 ( w t )

#### 4 . 結 論

以上の結果より、ポリオール（ポリグリセリン）型界面活性剤とポリオキシエチレン型非イオン界面活性剤では、同じ取り扱いをしていると誤った判断をしてしまう可能性があることがわかる。その理由の第1点は、オキシエチレン基とグリセリル基のH L Bへの影響が大きく異なる点である。グリセリル基1つの増減により、H L Bは非常に大きく変化する。グリセリル基の水酸基への強力な水和が水との相溶性を更に増すとともに、その水和水も含めた水酸基があたかも1つの親水基として振る舞うがためであると考えられる。

また、オキシエチレン基を親水基とする界面活性剤では、H L B温度は、界面活性剤のオキシエチレン鎖長が変わっても、また、油の種類が変わっても、本実験結果あるいは既報<sup>10) 19) 20)</sup>からもわかるように、ほぼ平行な関係にあることがわかる。しかし、グリセリ

ン型界面活性剤とオキシエチレン型界面活性剤では、同じHLBの軸で議論ができない、即ち、グリセリン型界面活性剤 $R_{12}G_2E$ と同じHLBに相当するオキシエチレン型界面活性剤は、油がデカンの場合は、 $R_{12}EO_5$ であり、ヘキサデカンの場合は $R_{12}EO_7$ である、からである。これも水/非イオン界面活性剤/油三成分系での話であって、さらに塩類などの第4成分が添加された場合は未知数である。図3-3で、 $R_{12}G_2E$ について温度軸である縦軸方向にグラフを圧縮していくと、油の混合によるHLB温度の変化の傾きはやがて $R_{12}EO_n$  ( $n = 4, 6, 8$ )の傾きと等しくなるが、その際の温度軸は目盛りが密になる、つまり、同じ変化を与えるのにより多くの温度変化を必要とする、裏を返せば、グリセリン型界面活性剤は温度による影響をうけにくい、ということである。これが理由の2点目である。

同じ取り扱いができない理由の3点目は、ポリグリセリン型界面活性剤とポリオキシエチレン型非イオン界面活性剤では、油への単分散飽和溶解度即ち疎油性が異なる点である。ポリオキシエチレン型非イオン界面活性剤でオキシエチレン鎖長の比較的短い界面活性剤は油への単分散飽和溶解度が大きい即ち疎油性が小さいため<sup>8)</sup>、仕込み時の界面活性剤組成と実際に界面吸着して作用する界面活性剤組成が異なるために、界面活性剤配合量によってHLB温度が変化することがある<sup>20)21)</sup>。この現象は、界面活性剤の油中単分散飽和溶解度が大きい芳香族炭化水素を油として用い、オキシエチレン鎖に鎖長分布があるかあるいは混合物の場合で、系に対して界面活性剤の配合量が比較的少ない場合に起こりやすい。即ち、系に対して界面活性剤の配合量が少ない場合、HLBの小さい界面活性剤の油相中の単分散飽和溶解度が大きくなりその濃度が無視できなくなるため、仕込み時の界面活性剤組成のHLBよりも、界面で作用する界面活性剤組成のHLB値が高くなる。これは、既報<sup>22)</sup>で、ベンゼン、メタキシレンのHLB温度が、HLBの低い界面活性剤でパラレルにならずに本来の値よりも10以上も高いHLB温度を呈しているところにも現れている。界面活性剤の水への単分散飽和溶解度は、アルキル鎖の強力な疎水性によりこのような影響はほとんどなく、また、ポリグリセリン型界面

活性剤は、油への単分散飽和溶解度が小さいので、このようなずれは生じにくい。

このように、ポリグリセリン型界面活性剤とポリオキシエチレン型非イオン界面活性剤では、その性質が大きく異なることがわかったが、同じポリグリセリン型界面活性剤でも、表 3 - 1 に見られるように、親水基の構造が異なるだけで、HLB 温度が 50 以上も異なり、分子構造からだけでは正確な HLB を判断することが難しいことがわかった<sup>23)</sup>。

## 参考文献

- 1 ) L.Uppgard, M.Sjostrom, S.Wold, Tenside Surf. Det. 37, 131 (2000)
- 2 ) N.Nagatani, K.Fukuda, T.Suzuki J. Colloid Interface Sci., 234, 337 (2001)
- 3 ) N.Noiret, Y.Rivaux, P.Brochette, L.Algarra, H.Patin Journal of Surfactants and Detergents, 2, 349 (1999)
- 4 ) I.Blute, B.Kronberg, M.Svensson, R.Unelius, Tenside Surf. Det. 35, 207 (1998)
- 5 ) L.D.Ryan, E.W.Kaler Colloid and Surfaces A 176, 69 (2001)
- 6 ) K.Fukuda, U.Olsson, M.Ueno Colloid and Surfaces B 20, 129 (2001)
- 7 ) K.Shinoda, M.Fukuda, A.Carlsson Langmuir, 6, 334 (1990)
- 8 ) 福田守伸、篠田耕三 日本油化学会誌 48, 587 (1999)
- 9 ) 篠田耕三, 日化, 89, 435 (1968)
- 10 ) K.Shinoda, S.Friberg, "Emulsions & Solubilization", John Wiley & Sons, New York (1986)
- 11 ) 篠田耕三 「溶液と溶解度」第3版, 丸善 (1991) p.174
- 12 ) 文献 11、p.162-164
- 13 ) H.Sagitani, Y.Hayashi, M.Ochiai, J. of American Oil Chem. Soc. 66, 146 (1989)
- 14 ) K.Shinoda, H.Kunieda, J. Colloid Interface Sci., 42, 381 (1968)
- 15 ) 武藤正和、内藤 昇、國枝博信 油化学 43, 502 (1994)
- 16 ) K.Shinoda, T.Ogawa, J. Colloid Interface Sci., 24, 56 (1967)
- 17 ) J.Sjoblom, P.Stenius, I.Danielsson "Nonionic Surfactants" P.369-434 surfactant science series vol.23 edited by M.J.Schick (1987)
- 18 ) 小川俊夫、篠田耕三 日本化学雑誌 88, 940 (1967)
- 19 ) K.Shinoda, H.Arai J. Phys. Chem., 68, 3485 (1964)
- 20 ) H.Kunieda, K.Shinoda, J. Colloid Interface Sci., 107, 107 (1985)

- 2 1 ) H.Kunieda, M.Yamagata, Colloid and Polymer Sci., 271, 997  
(1993)
- 2 2 ) 文献 1 8、Fig.10
- 2 3 ) 福田守伸、篠田耕三 日本油化学会誌 48,1275(1999)

## < 第 4 章 >

水 / 界面活性剤 / 油三成分系におけるポリオキシエチレン型とポリグリセリン型の非イオン界面活性剤の相挙動

## 第4章 水／界面活性剤／油三成分系におけるポリオキシエチレン型とポリグリセリン型の非イオン界面活性剤の相挙動

( ) 界面活性剤一定濃度系における相挙動 ～ 界面活性剤油溶液による水の可溶化～

### 1. 緒言

前章<sup>1)</sup>では、非イオン界面活性剤の親水基の種類がHLB温度に与える影響について研究し、親水基が水酸基を主とする非イオン界面活性剤即ちポリグリセリン型非イオン界面活性剤は、水酸基の親水性の強さから、その増減によりHLBが大きく変化することを示した。

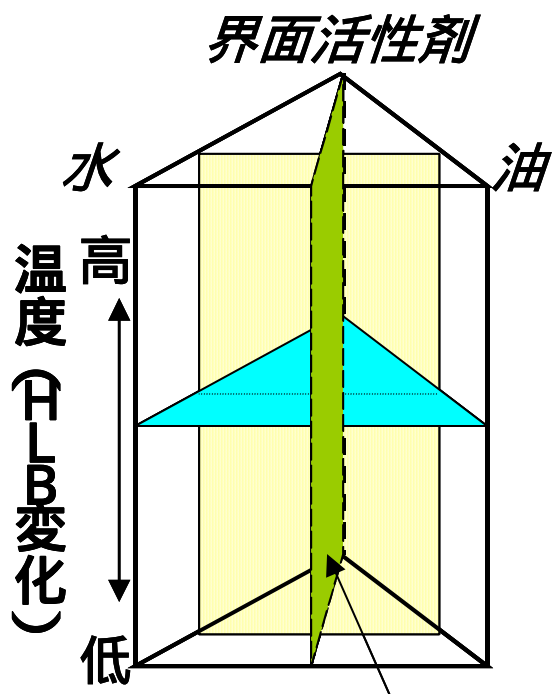
一方、この種の界面活性剤は、親水基の疎油性の強さから、油への単分散飽和溶解度が小さいため少量で能率よく働きうる界面活性剤であることは第2章で述べた<sup>2)</sup>。

そこで、本章では、HLBが比較的バランスしたポリグリセリン型非イオン界面活性剤について、一般によく用いられているポリオキシエチレン型非イオン界面活性剤と比較し、親水基の構造の違いが油水系の相平衡図に現れる変化を考察した。また、油中単分散飽和溶解度の大きさは界面活性剤油溶液が発揮しうる能力につながるので、界面活性剤油溶液による水の可溶化能の測定から、親水基の構造の違いによる疎油性とその有効性というものを確かめた。

界面活性剤の有効性を確認するにあたり、その相挙動を調べることは最も有力な手段の1つである。相挙動といっても、どのような条件で調べるか、その測定条件について最初の一步の判断は重要である。いま、水、界面活性剤、油の三成分系のとりうる状態の概念図を図4-1に表す。三角柱は、各頂点が、水、界面活性剤、油それぞれ100%に相当し、三角形内部の任意の点が各配合組成を示す。なお、紙面の上下方向が、HLBを変化させる因子に相当する。非イオン界面活性剤では、通常この軸を温度とすることが多い。

図の の面で切ると、界面活性剤の濃度が一定の際の情報を得ることができる。この面では、縦軸が温度変化、横軸が油水比の変化を表す。本( )項は、この面において求められた相挙動を議論したもの

である。この相挙動からは、後述するが、界面活性剤のHLBや可溶性性能の温度による変化等に加え、油水比の変化に伴うHLB温度の



変化から界面活性剤の純度に関する情報までも得ることができる。

次に、図4-1の の面だが、この面上では油水比が常に一定の組成になる。本章の( )項で扱う相状態図がこれに相当する。この面では、紙面の奥方向に向かうほど、界面活性剤の濃度が高くなる。即ち、縦軸は温度変化、横軸が界面活性剤濃度変化を表す相状態図となり、界面活性剤の濃度と温度変化の関係が明らかとなる。また、界面

図4-1 水/界面活性剤/油三成分系の状態概念図

活性剤濃度が高くなる  
と、通常液晶を形成する

が、液晶の形成のしやすさ等の知見が得られる。なお、この面では、界面活性剤低濃度側でのHLB温度の変化から、やはり界面活性剤の純度に関する情報が得られる。界面活性剤の純度に関しては、 の面及び の面で現れる現象は、いずれも、界面活性剤の油中単分散飽和溶解度の大きさが関係していることであり、相挙動においても、まさに疎油性の影響がはっきりと確認できる。つまり、第2章での議論が、界面活性剤の物性を語る上で重要な要素であることを裏付けている。

さて、図4-1の の面であるが、この面はHLBを変化させない状態で、各成分の割合とその相挙動を示すものである。この三角図を複数求めることで、その個々のHLBにおける状態の変化を捉えることができるが、非イオン界面活性剤の場合、HLBは温度による影響が大きいため、単純な三成分系ではこの面で切ることにより性質を捉えるメリットは少ない。むしろ、第四の成分を添加した場合やイオン

性界面活性剤との併用系などの多成分系等での解析で効果を発揮する。

## 2 . 実験

### 2 - 1 試料

ポリグリセリン型非イオン界面活性剤として、ジグリセリル - モノドデシルエーテル  $C_{12}H_{25}(OCH_2CH(OH)CH_2)_2OH$  ( $R_{12}G_2E$ ) はポーラ化成工業株式会社製で純度 99.7% (融点 68 品)、トリグリセリル - モノドデシルエーテル ( $R_{12}G_3E$ ) はポーラ化成工業株式会社製で純度 93.4%、 のものを用いた。なお、これらの化合物の構造および略号などは前章表 3 - 1<sup>1)</sup> に示す。

オキシエチレン型非イオン界面活性剤  $C_{12}H_{25}(OCH_2CH_2)_6OH$  ( $R_{12}EO_6$  と略す) は、日光ケミカルズ社製の単鎖長品 (純度 98% 以上) を用いた。

使用した油として、ドデカン  $C_{12}H_{26}$  は東京化成工業株式会社製特級品を、メタキシレン  $m - (CH_3)_2C_6H_4$  は和光純薬株式会社製特級品を用いた。また、水は再蒸留水を使用した。

### 2 - 2 実験方法

相平衡図の作成は、既報に従い<sup>3) - 5)</sup> 所定の組成の試料をアンプルに調製し、恒温槽中にて十分に振盪・静置後、状態を観察した。特にポリグリセリン型の界面活性剤は温度の影響を受けにくいため、昇温降温を繰り返し更に十分に静置した後その相状態を判定した。

## 3 . 結果及び考察

### 3 - 1 界面活性剤一定濃度系の相平衡図にあらわれる疎油性の効果

前章ではポリグリセリン型界面活性剤の、各種油剤を用いたときの HLB 温度を測定し、その HLB の変化が、ポリオキシエチレン型界面活性剤にくらべてずっと大きいことを示した<sup>1)</sup>。ここでは、このポリグリセリン型界面活性剤を用いた、油水系における相平衡図を示し、まずはその相図にあらわれる挙動を考察した。図 4 - 2 は、水 /  $R_{12}$

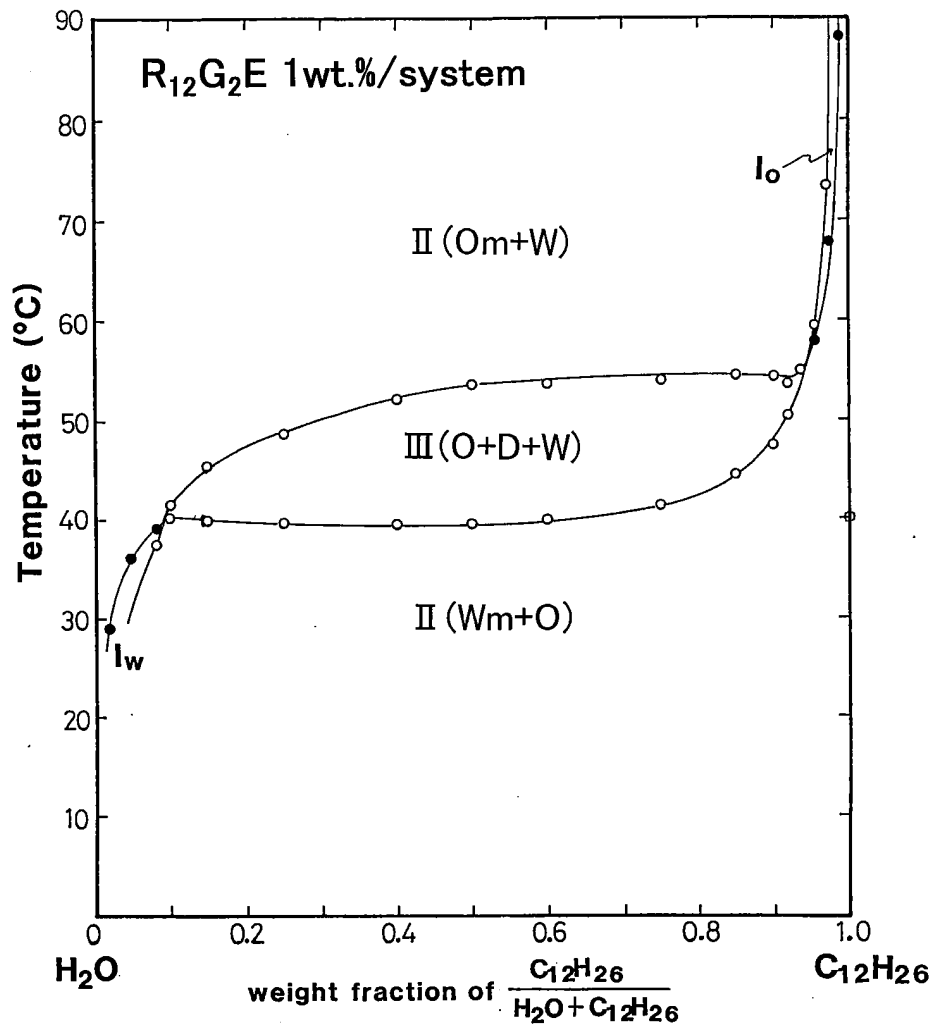


図4 - 2 水 / R<sub>12</sub>G<sub>2</sub>E / ドデカン三成分系の相平衡図

G<sub>2</sub>E / n - ドデカンの相図である。界面活性剤 R<sub>12</sub>G<sub>2</sub>E は、系に対して 1 wt % である。界面活性剤の相図は、相状態図にしる相平衡図にしる、実にさまざまな情報を我々に提供してくれる。いま図4 - 2の相図から、まず、この種の化合物の疎油性が大変大きいことがわかる。界面活性剤が系に対してわずか 1 wt % でありながらこのように水、油を界面活性剤会合体中に多量に可溶化する能力があることを示す相図が得られ、界面活性剤として大変効率のよいものであることは、次頁に示すポリオキシエチレン型非イオン界面活性剤の相図との対比から明らかなことである。第2の点は、温度による依存性が小さいことである。以下相図の細部をみてゆく。I<sub>w</sub>は、油を可溶化したミセル水溶液(1液相)、I<sub>o</sub>は、水を可溶化したミセル油溶液(1液相)、(Wm + O)は、ミセル水溶液と過剰な油の2液相、(Om + W)

は、ミセル油溶液と過剰な水の2液相、 $(O + D + W)$ は、界面活性剤の親水性・親油性バランスがつりあって界面活性剤相を形成し、過剰な油相、水相と共存した三相領域を示す。いま、比較のため、ポリオキシエチレン型非イオン界面活性剤の相図を既報から引用し図4-3に示す<sup>6)</sup>。系は水/ペンタオキシエチレンモノドデシルエーテル( $C_{12}H_{25}(OCH_2CH_2)_5OH$ ( $R_{12}EO_5$ と略記))/テトラデカンの3成分系で、 $R_{12}EO_5$ は系に対して5wt%である。使用している油が、ドデカンとテトラデカンという相違はあるものの、両者を比べた時、その特徴に大きな違いがあることがわかる。図中I<sub>o</sub>(ミセル油溶液)即ち界面活性剤油溶液による水の可溶化曲線が、図4-2の方は、油の軸に向かってかなりの勾配で立ちあがっている。これは、非常に高温になっても界面活性剤油溶液が水を可溶化する能力を保持していることを意味する。つまり、水酸基を親水基とする非イオン界面活性剤では、温度がその溶存状態へ及ぼす影響が小さいことを物語っている。しかも、この可溶化曲線は150℃においても観

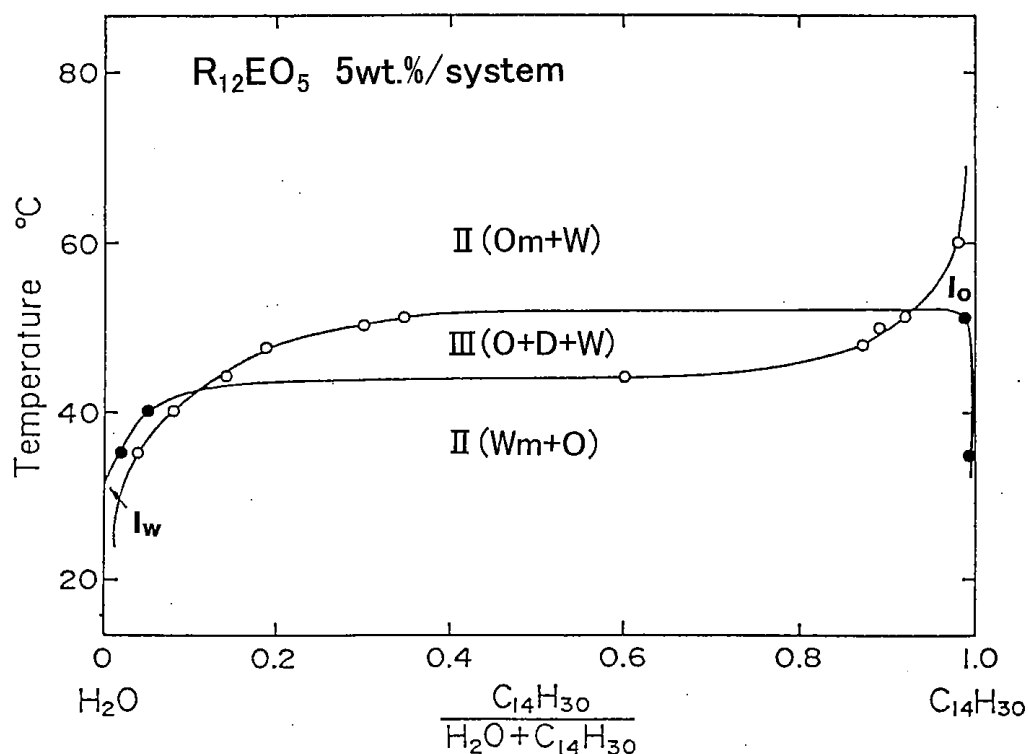


図4-3 水/ $R_{12}EO_5$ /テトラデカン三成分系の相平衡図<sup>引用6)</sup>

測され、水を可溶化している。また、オキシエチレン型界面活性剤の場合、油への単分散飽和溶解度が小さくないので<sup>2)</sup>、系中の界面活性剤の量が少ないと油の多い領域では界面活性剤が油に単分散で多く溶けるため、油中で会合体を形成できない、即ち、水を可溶化（ $I_o$ の形成）できないことがわかっている<sup>7)</sup>。油水比が変化してもH L B温度が変化しないことから、いずれの界面活性剤も高純度であることがわかる。

図4 - 4 ( a ) は系に対して3 %の $i-C_9H_{17}C_6H_4(OCH_2CH_2)_9.7OH$ を含む水 - シクロヘキサンとの三成分系相平衡図である。図中、その油100 %の軸上からは水を可溶化した $I_o$ が観測されていない。つまり、 $i-C_9H_{17}C_6H_4(OCH_2CH_2)_9.7OH$  3 % シクロヘキサン溶液は90 ぐらいの温度では単分散飽和溶解度以下の濃度となり、油中にミセルを形成できず水を可溶化できないわけである。界面活性剤が系に対して7 %になると(図4 - 5 ( a ))、油中でもミセルを形成できるだけの濃度になり、界面活性剤油溶液が水を可溶化する領域 $I_o$ が現れる。なお、図4 - 4 ( a ) 及び図4 - 5 ( a ) は、図4 - 2 或いは図4 - 3 と異なり、界面活性剤のH L B 温度が図の左側(水100 %の軸)から右側(油100 %の軸)に向かうにつれて右肩上がりになっているのは、この界面活性剤が混合物(特にその親水基であるオキシエチレン基が分布を持つ)であるため、右方向に向かうに従い油の割合が増え、この界面活性剤の低EO鎖長分の単分散飽和溶解度が増すために、界面で有効に作用する界面活性剤は相対的にEOが長いものが多くなるためその結果H L B が上昇し、それゆえ右肩あがりになっている。親水基に分布のあるオキシエチレン型界面活性剤などの市販品の剤にてよく見られる現象である。(ちなみに図4 - 4 ( b ) 及び図4 - 5 ( b ) は、それぞれ図4 - 4 ( a ) 及び図4 - 5 ( a ) の系での乳化型を示した乳化分散図である。)系の温度が高いほどこの単分散飽和溶解度は大きくなり、界面活性剤としての機能を発揮するために、より多量の界面活性剤が必要となる。但し、図4 - 2 と図4 - 3 では使用する油が異なるため、図4 - 3 で使用したポリオキシエチレン型界面活性剤が5 %であることが界面活性剤を

多く必要とする理由に直接は結びつかない。

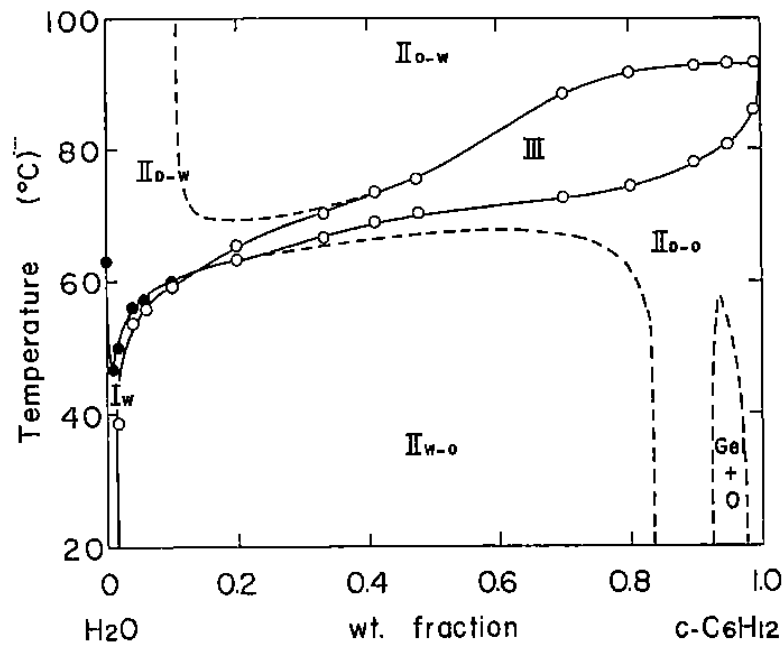


図4 - 4 ( a )

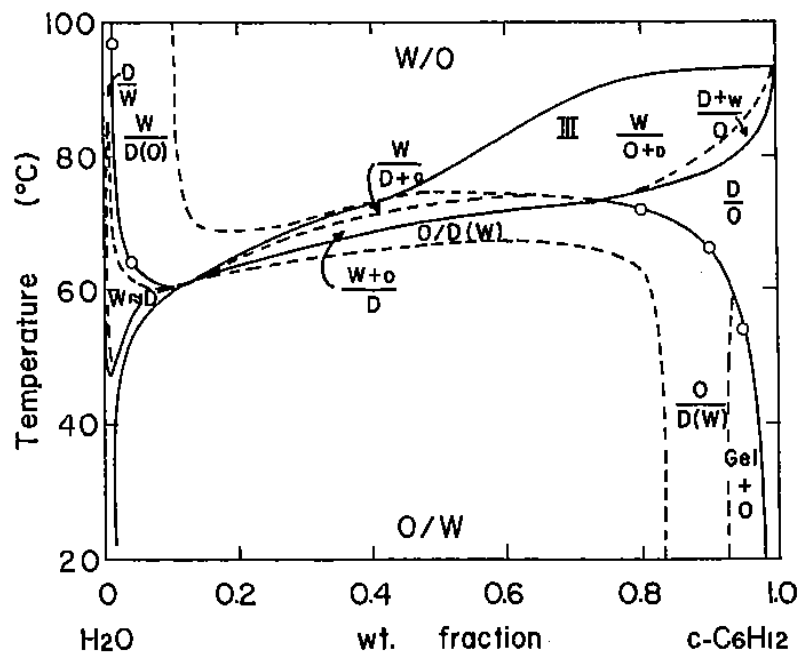


図4 - 4 ( b )

図4 - 4 水 / POE ( 9 . 7 ) ノニルフェニルエーテル ( 3 w t % / 系 )  
 / シクロヘキサン三成分系の状態図<sup>引用7)</sup>  
 上段図4 - 4 ( a ) は相平衡図 下段図4 - 4 ( b ) は乳化分散図

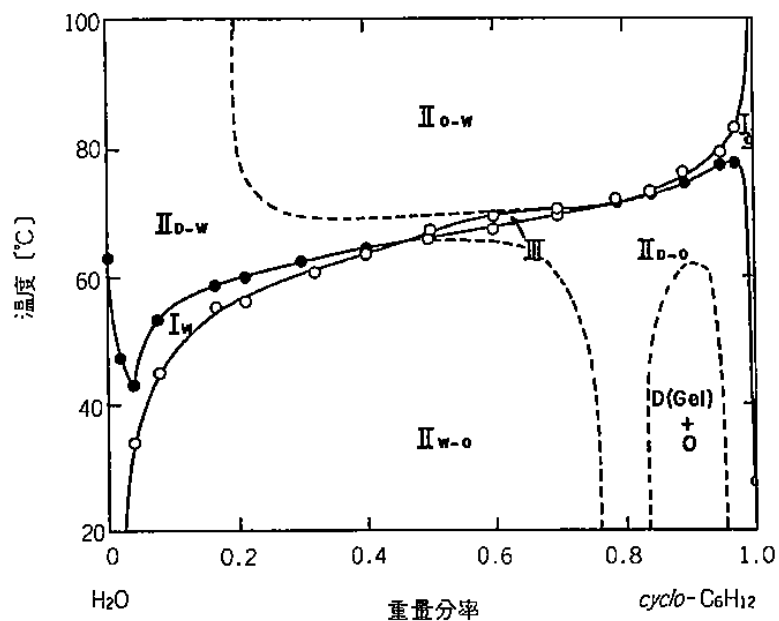


図4 - 5 ( a )

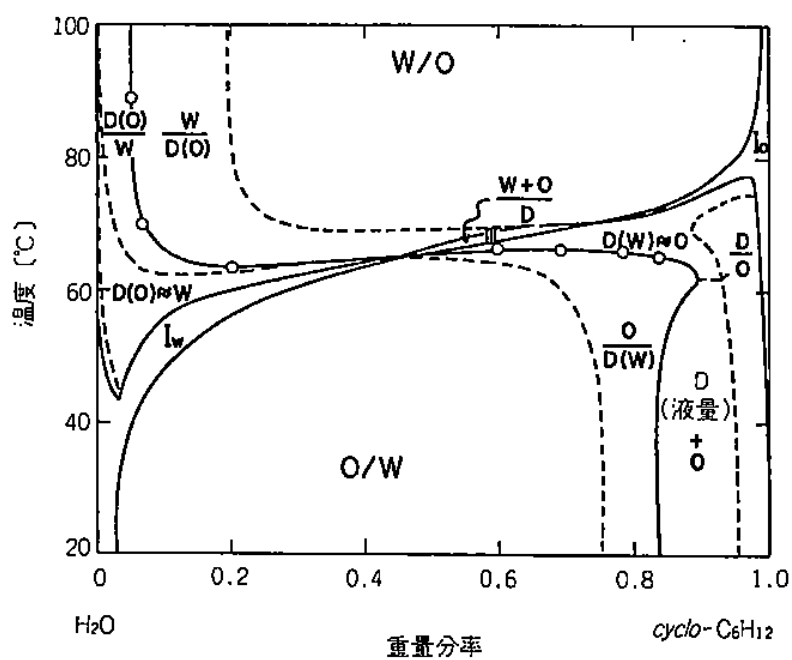
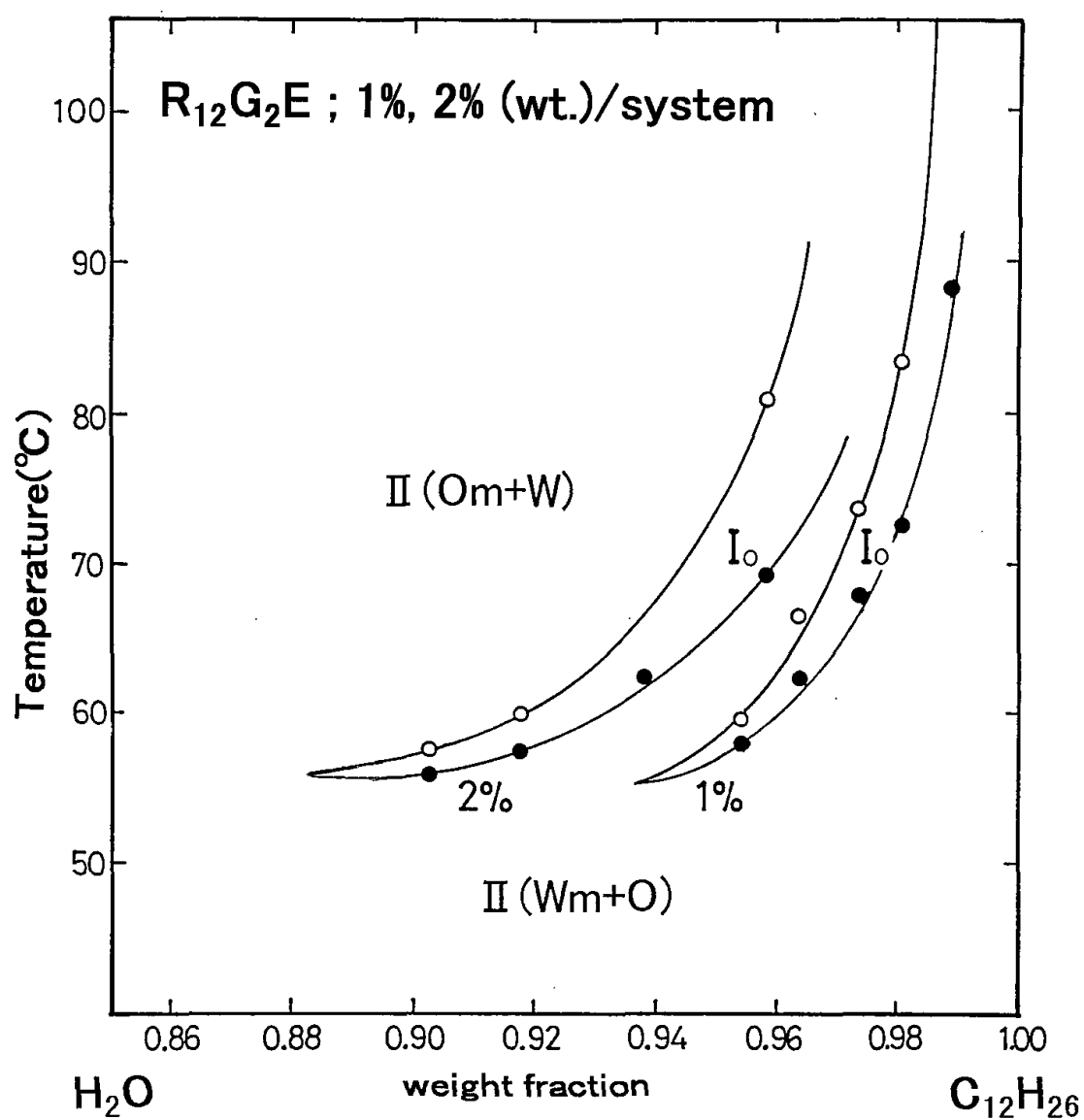


図4 - 5 ( b )

図4 - 5 水 / POE ( 9 . 7 ) ノニルフェニルエーテル ( 7 w t % / 系 )  
 / シクロヘキサン三成分系の状態図<sup>引用7)</sup>  
 上段図4 - 5 ( a ) は相平衡図 下段図4 - 5 ( b ) は乳化分散図

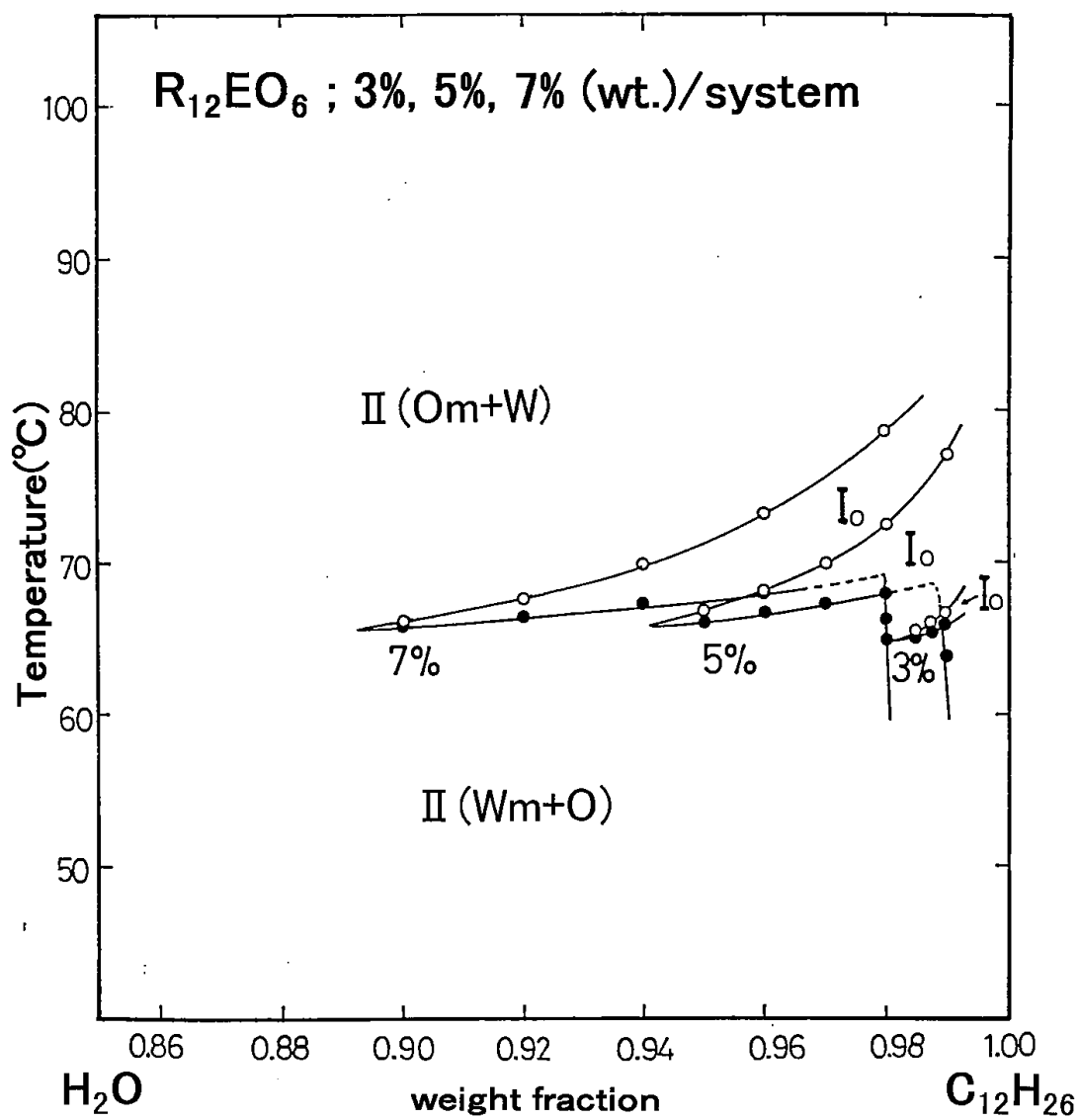
そこで、現象をさらに正確にとらえるために、使用する油剤をドデカンにし、条件を揃えて、油軸近傍のⅠ。部分について縦軸の温度スケールを同一にして、界面活性剤の濃度を变化させて観察したものが、図4 - 6および図4 - 7である。図4 - 6は、図4 - 2で系の $R_{12}G_2E$ の濃度を1 wt % , および2 wt %としたときのⅠ。部分の状態を示しており、図4 - 7は、同じ条件で比較するために水 / ドデカン系にて、界面活性剤 $R_{12}EO_6$ について、その濃度が系に対して3、5、7 wt %の時のⅠ。部分について、同じスケールの図上に示したものである。比較するオキシエチレン型界面活性剤として $R_{12}EO_6$ を用いた理由は、両界面活性剤が、油としてn - ドデカンを使用した際に比較的HLB温度が近いためである。いずれの図においても可溶化領域（Ⅰ。部分）の延長線上、すなわち水の割合がさらに増えた領域には、三相領域が形成される。さて、両者を比較すると一目瞭然であるが、 $R_{12}EO_6$ は系に対して5 %の界面活性剤量で水を最大で6 %ほど可溶化するが、 $R_{12}G_2E$ では系に対してわずか1 %の界面活性剤で可溶化される水は最大約6 %、界面活性剤が2 %になると水を最大で10 %以上も可溶化することができる。特に界面活性剤低濃度系において、単分散飽和溶解度の相違による可溶化力の差が顕著にあらわれるので、疎媒性が大きい、即ち疎水性（親油性）、疎油性（親水性）双方の強いことが効率のよい界面活性剤として求められるわけである。

ところで、 $R_{12}G_2E$  1 % / 系で、ドデカン / 水の比が0 . 99 / 0 . 01のところでは、120 を超えても水を可溶化した1液相を呈している。いま、グリセリン型界面活性剤の有効性を理解するための一助として、次のような見方を試みた。すなわち、この状態図を、横方向は変化させないまま縦方向に圧縮してゆくとその界面活性剤油溶液の水可溶化曲線の勾配は小さくなりオキシエチレン型界面活性剤の可溶化曲線の傾きに近づく。圧縮したことでそれだけ縦軸の温度の間隔（変化量）はより密になるため、可溶化領域の変化量を同じだけ



**H<sub>2</sub>O/R<sub>12</sub>G<sub>2</sub>E/C<sub>12</sub>H<sub>26</sub> system**

図4 - 6 R<sub>12</sub>G<sub>2</sub>E ドデカン油溶液による水の可溶化の温度変化  
(数値はそれぞれ系に対するR<sub>12</sub>G<sub>2</sub>Eの濃度)



**$H_2O/R_{12}EO_6/C_{12}H_{26}$  system**

図4 - 7  $R_{12}EO_6$ ドデカン油溶液による水の可溶化の温度変化  
(数値はそれぞれ系に対する $R_{12}EO_6$ の濃度)

得るためには、ポリグリセリン型界面活性剤ではより多くの温度変化を必要とする。これは、いかにポリグリセリン型界面活性剤が温度の影響を受け難い界面活性剤であるかを示唆している。

さらに、ポリグリセリン型非イオン界面活性剤が少量で油水界面に吸着し、界面活性剤として有用であることを示す。それには、芳香族炭化水素を油として用いた場合に、よりその有用性がはっきりする。オキシエチレン型界面活性剤は、オキシエチレン基が芳香族炭化水素と比較的に容易に混合するため、芳香族炭化水素を多く含む系や芳香族炭化水素への水の可溶化には到底不向きであり、使用するとしても系に対して10%以上の高濃度の界面活性剤を使用することで水の可溶化を達成していた(図4-8)<sup>8)</sup>。図からわかるように、各有機溶媒中に界面活性剤が数十%存在していないと水を十分に可溶化できないことが伺える。それに対して、ポリグリセリン型界面活性剤であるR<sub>12</sub>G<sub>3</sub>Eを用いると、系に対してわずかに1wt%の界面活性剤量で、油(メタキシレン)に対して水を10%以上可溶化できることがわかった(図4-9)。(なお、図の可溶化曲線と曇点曲線の交差する延長線上には、水相・界面活性剤相・油相の三相領域が出現する。)

以上のことから、水酸基を親水基とする非イオン界面活性剤は、従来よりよく知られるそのアルキル鎖(親油基)のもつ強力な疎水性に加え、第2章での一連の研究より得られた水酸基(親水基)のもつ強力な疎油性によって油水界面に強く吸着し、一般に用いられているポリオキシエチレン型非イオン界面活性剤にない性能、すなわち、水を油中に効率よく可溶化すること、温度による影響を受けにくいこと、芳香族炭化水素の油剤系での使用に対しても有効なこと、を有することがわかった。これらは新しい機能を有した効率のよい界面活性剤として、温度の影響の少ない安定性の良好な製品や油の多い系での使用などに対して、今後大きな可能性を秘めた化合物であることが、その相挙動からうかがい知ることができた。

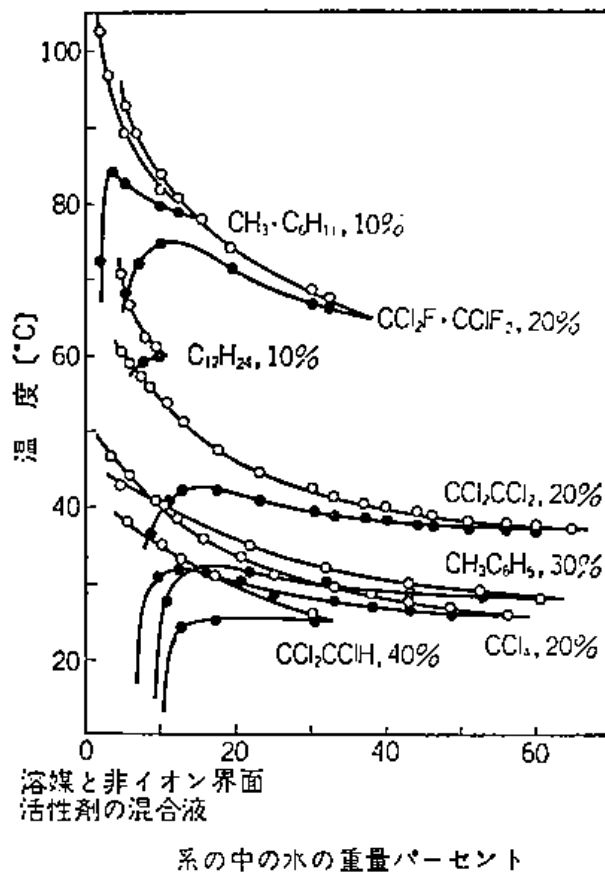


図4 - 8 POE ( 9 . 6 ) ノニルフェニルエーテルの各種有機溶媒溶液による水の可溶化の温度変化<sup>引用8)</sup>  
 ( 溶媒の種類と界面活性剤重量%濃度を図に示す。水を可溶化するほど系中の界面活性剤濃度は減少する )

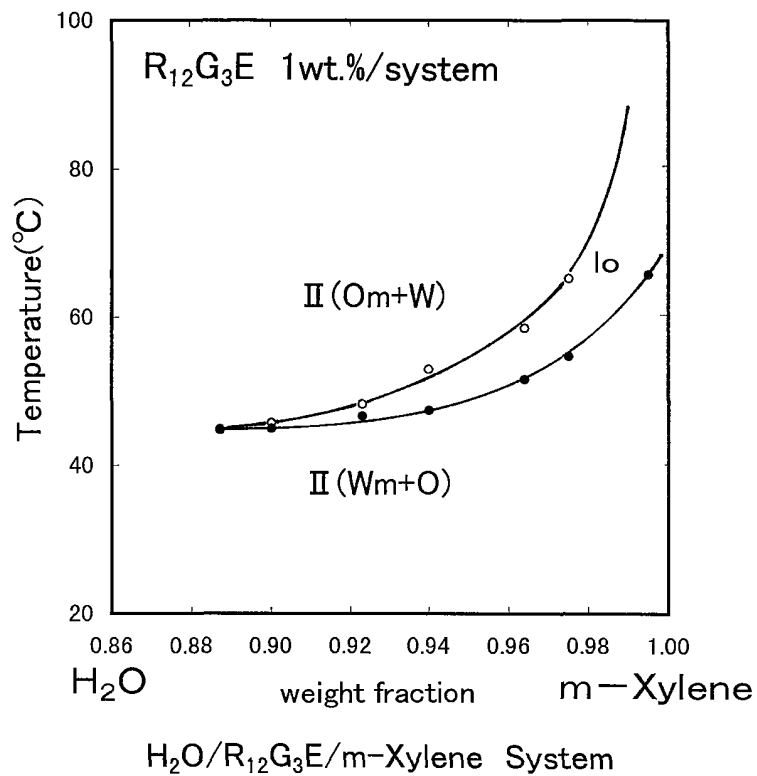


図4 - 9 R 1 2 G 3 E メタキシレン溶液による水の可溶化の温度変化  
 ( 数値は系に対する R 1 2 G 3 E の濃度 )

## ( ) 油水比一定 ( 1 : 1 の面 ) の系における相挙動

### 1 . 緒言

非イオン界面活性剤は、従来よりポリオキシエチレン型が比較的合成しやすいため一般に多く使用されてきた。しかし温度によって性質が著しく変化するので、温度変化を利用した製造加工の処理工程にはよいが、製品の温度による安定性など温度変化によって溶液物性の変化しないことが求められる系に対してはおうおうにして不向きである<sup>10)</sup>。それは、非イオン界面活性剤の親水基であるオキシエチレン基の水和状態が温度によって変化しやすいことと、重量当たりの親水性すなわち疎油性が小さいためである。

そこで、より親水性と疎油性が強く、温度に影響されない非イオン界面活性剤が求められるわけでこれに答えるのがポリオール型の界面活性剤、例えばアルキルグルコシド、アルキルショ糖エステル、アルキルグリセリルエーテル、グリセリル脂肪酸エステルであり<sup>11 - 15)</sup>、第2章、第3章、及び本章( )にてポリオール型界面活性剤ジグリセリル - モノデシルエーテルを用いてその有効性を具体的に示してきた<sup>1) 2) 16)</sup>。また、各種グリセリルエーテル<sup>17)</sup>、糖エーテル<sup>18) 19)</sup>、ポリグリセリンエステル<sup>20) 21)</sup>、或いはショ糖エステル<sup>22)</sup>などの合成研究も進んできており、これらの新型非イオン界面活性剤を総括した報告も見られるようになった<sup>10) 23 - 25)</sup>。

主にアルキルグリセリルエーテルを用いた前節までの検討から、それらの特徴をまとめると、( 1 )油への単分散飽和溶解度が小さい(疎油性が大きい)、( 2 )温度の影響を受けにくい、( 3 )界面活性剤の種類、油の種類によってHLBが大きく変化する、よって、最適なHLBを与える混合比の界面活性剤を用いるとよい、などが挙げられる。

今回、グリセリン型界面活性剤の相平衡を検討していく過程で、水 / 界面活性剤 / 油三成分系相平衡図を、横軸が界面活性剤濃度、縦軸が温度の、油水比 1 : 1 の面(( )節とは異なる別の面。図4 - 1の面)の切り方で捉えた相平衡図において、その有用性が顕著に現れることがわかったので以下に述べる。なお、この油水比 1 : 1 の面で切ることによる相平衡図の見方は、國枝らによって提言されはじめ<sup>26)</sup>

、いろいろな有用な情報を与えてくれる。たとえば、図 4 - 10<sup>27)</sup>のように、界面活性剤の純度が低い場合は、界面活性剤が低濃度領域では H L B 温度が上昇する。これは界面活性剤が低濃度になると、親水基（オキシエチレン基）鎖長が短いものの油中単分散飽和溶解度の大きさが影響し始め、界面で有効に作用する界面活性剤が相対的に親水性に傾くため、H L B が上昇するからである。

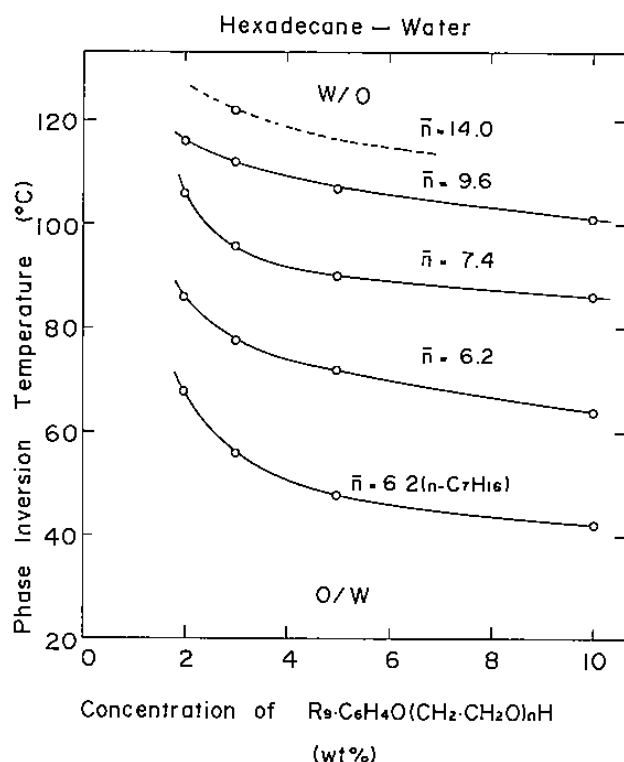


図 4 - 10 水、ヘキサデカンとの乳化系におけるポリオキシエチレンノニルフェニルエーテルの濃度変化に伴う H L B 温度の変化<sup>引用 27)</sup> (横軸は系に対する界面活性剤濃度)

これは、2つの界面活性剤を混合した場合にもいえることで、通常は親油性界面活性剤の方が親水性界面活性剤よりも油中の単分散飽和溶解度が大きいいため、たいていは図 4 - 10 のように界面活性剤低濃度側で高温側にシフトしていく。これは、単一鎖長品での混合系についても観測される現象で、 $R_{12}EO_4$  と  $R_{12}EO_8$  を混合した場合でも、混合界面活性剤が低濃度側では相対的に  $R_{12}EO_4$  の油相中への単分散飽和溶解度の大きいことが影響し H L B 温度は上昇する<sup>28)</sup>。しか

しまれなケースとして、油溶性ポリオール型界面活性剤のモノグリセライドと水溶性ポリオキシエチレン型界面活性剤の混合のように、親油性界面活性剤の方が油中単分散飽和溶解度が小さいような場合は、界面活性剤低濃度側では親水性界面活性剤の単分散飽和溶解度によるロスが大きく効くために、親油性界面活性剤の実効性が強く出て、温度の低い方にむかってシフトする場合は報告されている（図4-11の（ ）データ）<sup>29)</sup>。このように、相図は実にさまざまな界面化学的情報を提供してくれる。本節では、油水比1：1の面について、ポリグリセリン型非イオン界面活性剤について相図上にその特徴をとらえたので報告する。

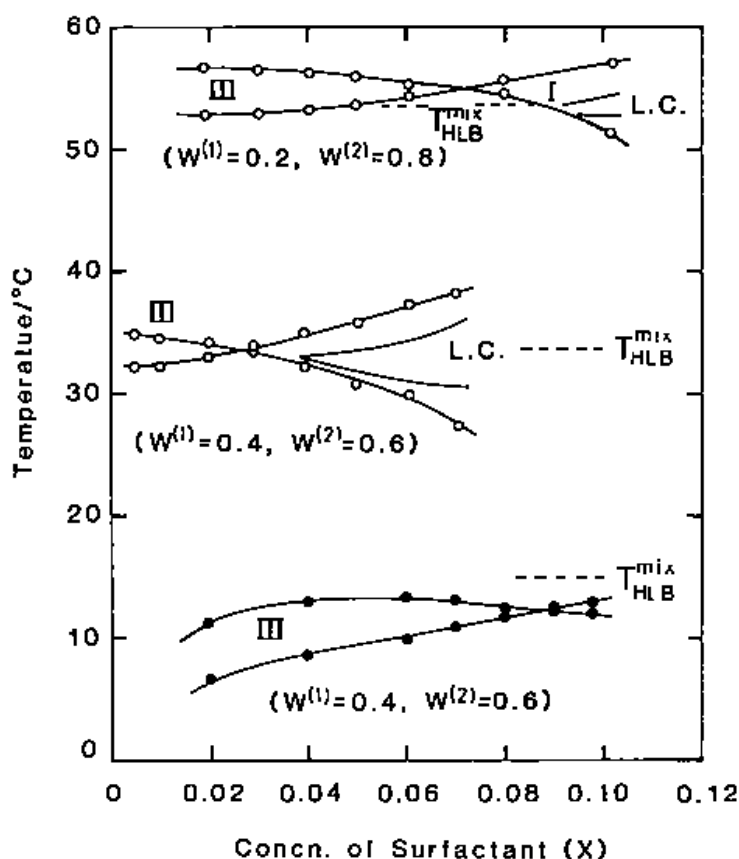


図4-11 ( ) 水/モノラウリン<1>/R<sub>8</sub>E<sub>0</sub>4 <2>/ヘプタン系の相平衡図<sup>引用29)</sup>  
モノラウリン：R<sub>8</sub>E<sub>0</sub>4 = 4：6 (wt) . 水：ヘプタン= 1：1 (wt) .

## 2．実験

### 2 - 1 試料及び実験方法

グリセリン型非イオン界面活性剤として、ジグリセリル - モノデシルエーテル  $C_{12}H_{25}(OCH_2CH(OH)CH_2)_2OH$  (mp 68)( $R_{12}G_2E$  と略す) は、ポーラ化成工業(株)製で純度 99.7%、オキシエチレン型非イオン界面活性剤  $C_{12}H_{25}(OCH_2CH_2)_6OH$  ( $R_{12}EO_6$  と略す) は、日光ケミカルズ(株)製の単鎖長品(純度 98%以上)を用いた。また、ドデカン  $C_{12}H_{26}$  は、東京化成工業(株)製特級品を用いた。水は再蒸留水を使用した。相平衡図の作成は前節( )の方法と同様に行った。

### 3．結果及び考察

先の非イオン界面活性剤を用いた水 - ドデカン系において油水比を一定 1 : 1 とし界面活性剤の濃度を変えたとき<sup>26)30)</sup>に得られる相平衡図を図 4 - 12 に示す。横軸は系に対する界面活性剤濃度、縦軸は温度である。両界面活性剤はこの水 - ドデカン系で比較的 HLB 温度が近いので比較に用いている。グリセリン型非イオン界面活性剤が従来のオキシエチレン型非イオン界面活性剤と相挙動が大きく異なる、特徴ある性質を示すことが図から見て取れるので以下に説明する。

いま、系中の界面活性剤の濃度を増していき水相および油相の界面活性剤の単分散状溶解度が飽和に達すると、一方の相にミセルが形成され可溶化現象が見られるようになる。その際、界面活性剤の親水性・親油性がバランスしていると界面活性剤相が出現し、共存する油相、水相とともに三相を形成するわけだが、図の 相の出現する部分と縦軸(温度項)との距離は、界面活性剤の水相、油相への単分散飽和溶解度の和に相当する。したがって、 相の縦軸寄りの側面(溶解度曲線)が縦軸に接近しているほど、界面活性剤の水・油への単分散飽和溶解度が小さい、すなわち界面活性剤がより少量から可溶化がはじまることがわかる。 $R_{12}G_2E$  と  $R_{12}EO_6$  で両者共に非イオン界面活性剤で同じアルキル鎖長であるため水への単分散飽和溶解度すなわち cmc がほぼ同じことから、これほどまでに界面活性剤の有効性が異

なるのは、親水基がヒドロキシ基（-OH）であれば油への単分散の溶解性がずっと小さくなる（疎油性が強い）ことに起因している<sup>1)</sup>。これが油水比 1 : 1 の面で切ったグリセリン型非イオン界面活性剤の相図における第一の特徴である。

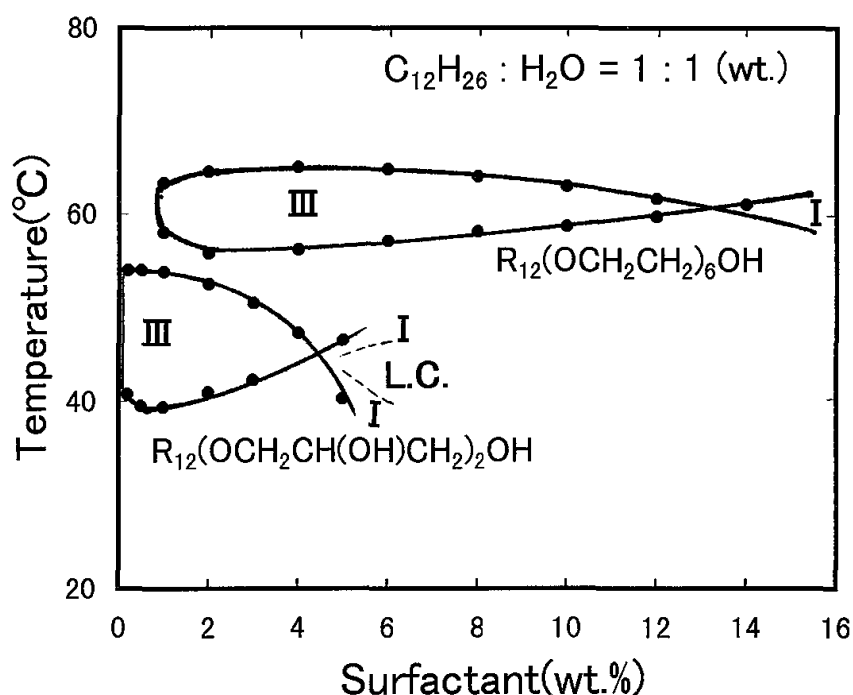


図4 - 12 水 / R<sub>12</sub>G<sub>2</sub>E / ドデカンおよび水 / R<sub>12</sub>E O<sub>6</sub> / ドデカン三成分系の油水比 1 : 1 (w t) における相平衡図

第二の特徴は、水、油をすべて可溶化する界面活性剤の濃度である。R<sub>12</sub>G<sub>2</sub>E は系に対してわずか 5 % の界面活性剤濃度で水 ドデカン油水比 1 : 1 のものをすべて可溶化し一液相を得るのに対し R<sub>12</sub>E O<sub>6</sub> は 14 % もの界面活性剤濃度を必要とする。ここで両者の分子量を考えると、前者が 334 であるのに対して後者は 450 である。そこで同じ界面活性剤濃度（重量%）でも物質量（モル数）が異なるので R<sub>12</sub>G<sub>2</sub>E のモル数を R<sub>12</sub>E O<sub>6</sub> と同じとして換算すると一液相を得るのに 6 . 7 % の界面活性剤濃度が必要という計算結果になる。それでも先の 14 % までには至らないということは、R<sub>12</sub>G<sub>2</sub>E 分子がいかにかうまく配列・会合して効率よく水と油をその界面活性剤相中に溶かし込むことができているかということを示している。しかも分

子は小さくこぢんまりとしている。この能力は既に鷲谷らによっても見極められ、報告されている<sup>13)</sup>。

第三の特徴は、 $R_{12}G_2E$ の相領域の温度の幅が広いことである。通常の非イオン界面活性剤では、界面活性剤の鎖長が長くなり可溶化力が高まると、一液相は、より界面活性剤低濃度から現れはじめ、一方、相の温度幅は狭まってくる<sup>31)</sup>。しかし、 $R_{12}G_2E$ は、親水基であるヒドロキシ基が、水分子との水素結合性が高いため、温度による影響を受けにくく、界面活性剤のHLBがちょうど釣り合う（相が出現する温度）ところでは、温度が少々変化してもなかなか相へと移行しにくい（すなわち、温度が下がっても水中ミセル溶解状態（ $Wm + O$ ）になりにくく、また、温度が上がっても油中ミセル溶解状態（ $Om + W$ ）になりにくい）。そのため、相（ $O + D + W$ ）領域の温度幅が、界面活性剤の可溶化力が大きい割には幅広い。そこで理解の便のため、次のような見方を試みる。図4-12において、 $R_{12}G_2E$ の相図についてのみ横軸は変えないで縦軸（温度軸）方向だけ徐々に縮小していく。するとその相図は上方の界面活性剤相 - 油相の相互溶解度曲線と下方の界面活性剤相 - 水相の溶解度曲線が接近し、

表4-1 種々非イオン界面活性剤の水/界面活性剤/油三成分系における可溶化特性の比較

Surfactants	Hydrocarbon	A <sup>a)</sup>	B <sup>b)</sup>	Cf.
$R_{12}(OCH_2CH(OH)CH_2)_2OH$	$C_{12}H_{26}$	under 0.2%	4.5%	
$R_{12}(OCH_2CH_2)_6OH$	$C_{12}H_{26}$	0.8%	13%	
$R_{12}(OCH_2CH_2)_5OH$	$C_7H_{16}$	0.7%	4.5%	33)
$R_{12}(OCH_2CH_2)_5OH$	$C_{14}H_{30}$	1%	13%	34)
$R_8(OCH_2CH_2)_3OH$	$C_{10}H_{22}$	1.3%	24%	26)
$R_8(OCH_2CH_2)_3OH$	$C_{16}H_{34}$	1.9%	39%	26)
$R_8(OCH_2CH_2)_4OH$	$C_8H_{18}$	1.3%	25%	35)
$R_8(OCH_2CH_2)_4OH$	$C_{12}H_{26}$	-	34%	35)
$R_8(OCH_2CH_2)_4OH$	$C_{14}H_{30}$	2%	41%	35)

a) A: Minimum surfactant concentration of D phase appeared.

b) B: Necessary surfactant concentration of dissolve oil and water to one phase (Oil:Water = 1:1/wt. ).

ある時点で外見上  $R_{12}EO_6$  の相図のそれと同じ幅を示すようになる。その際の温度を比較すると、 $R_{12}G_2E$  は縦軸方向に図を縮小している分、見た目の単位長さ当たりの温度が広い。つまり、同じ変化（すなわち  $Wm + O$  から 相を経由して  $Om + W$  へと移行する変化）を与えるためには、 $R_{12}G_2E$  の場合、より多くの温度変化を必要とする。裏を返せば、それだけ温度による影響を受けにくい、ということがいえる。

このように、油への溶解性を小さくする親水基を付与して、疎油性、疎水性共に強い界面活性剤を使用することで形成される  $R_{12}G_2E$  の相平衡図は、Kahlweitがかつて“Fish”と名づけた<sup>32-35</sup>）その形とは異なり、非常に可溶化力が強い、いわゆる“Humpback-whale”形になる。口の先端部分すなわち可溶化のはじまる界面活性剤濃度が小さく、可溶化力が大きく、比較的少量の界面活性剤濃度で水・油ともにすべて可溶化されることを意味する。

可溶化のはじまる濃度ならびに、水と油のすべてを可溶化し一液相にするために要する界面活性剤濃度を、同様の相図から得られたデータとともに表4-1に示す。グリセリン型界面活性剤が、低濃度から会合体（ミセル）を形成し、鎖長のさほど短くないドデカン油として用いた場合でも（通常、長鎖の油ほど可溶化しにくい）、大きな可溶化力を示すことがよくわかる。

以上のことから結論されることは、疎水性が強く疎油性も強い界面活性剤は低濃度から有効に効率よくはたらき、その可溶化力は大変大きいということである。これら効率のよいグリセリン型界面活性剤は、従来見慣れてきた界面活性剤の相図とは違った相図の印象を与えるが、現在この種の界面活性剤の研究・進展がめざましく、その理由として従来得られなかったこのような高機能性が認識され実用化してきているためといえる。なおいっそうこの種の非イオン界面活性剤の持つ特性が、非イオン界面活性剤の新境地を切り開いていきうるものとして注目される。

#### 4．結論（（ ）及び（ ）を総括して）

以上見てきたように、界面活性剤の性質を把握する手段として、相挙動を観察することは実に有効な手段であり、観察者に対して多くの情報を提供してくれる。

水酸基を親水基とする非イオン界面活性剤は、親油基であるアルキル鎖の持つ強力な疎水性に加え、水酸基の持つ強力な疎油性によって油水界面に効率よく吸着し、1)水を油相中に効率よく可溶化し、2)温度による影響を受けにくく、3)たとえ芳香族炭化水素の油剤系でも有効であることが、従来のポリオキシエチレン型非イオン界面活性剤とは明らかに異なるその相挙動から伺い知ることができた<sup>36)37)</sup>。今後は、これらの特徴を利用して、温度安定性を求められるがイオン性界面活性剤の配合が不向きな系や、芳香族炭化水素を溶剤として使用する産業や、或いは、より少量の界面活性剤の使用を訴求するような製品系への応用が期待される。

## 参考文献

- 1 ) 福田守伸、篠田耕三 日本油化学会誌 48,1275(1999)
- 2 ) 福田守伸、篠田耕三 日本油化学会誌 48,587(1999)
- 3 ) K.Shinoda, H.Kunieda, J. Colloid Interface Sci., 42,381 (1968)
- 4 ) H.Kunieda, K.Shinoda, J. Colloid Interface Sci., 107,107 (1985)
- 5 ) H.Kunieda, J. Colloid Interface Sci., 114,378 (1986)
- 6 ) K.Shinoda, Progress Colloid Polymer Soc.,68, 1(1983)
- 7 ) K.Shinoda, H.Saito, J. Colloid Interface Sci., 26,70-74 (1968)
- 8 ) K.Shinoda, T.Ogawa, J. Colloid Interface Sci.,24,56(1967)
- 9 ) 篠田耕三「改訂増補 溶液と溶解度」P.216 丸善(1974)
- 10 ) K.Shinoda, A.Carlsson, B.Lindman, Adv. Colloid Interface Sci.,64,253(1996)
- 11 ) K.Shinoda, J. Phys. Chem., 89,2429(1985)
- 12 ) 塘 久夫、石田篤郎 油化学 33,270(1984)
- 13 ) H.Sagitani, Y.Hayashi, M.Ochiai, J. of American Oil Chem. Soc. 66,146(1989)
- 14 ) K.Saito, H.Saijo, S.Kato, K.Deguchi, 82<sup>nd</sup> AOCs Annual Meeting (Chicago) 1991
- 15 ) J.Kamegai, T.Kurosaki, Chemistry Express, 2, 85 (1987)
- 16 ) K.Shinoda, M.Fukuda, A.Carlsson, Langmuir, 6,334 (1990)
- 17 ) K.Urata, S.Yano, A.Kawamata, N.Takaishi, Y.Inamoto, J. Am. Oil Chem. Soc., 65,1299 (1988)
- 18 ) D.E.Loeltzow, A.D.Urfer, J. Am. Oil Chem.Soc.,61,1651(1984)
- 19 ) B.Brancq, SOFW Journal, 118,905 (1992)
- 20 ) 松下和男、塩山 浩 油化学 35,71 (1986)
- 21 ) 木幡康則、野沢昭男、田端 勇 J. Soc. Cosmet. Chem. Jpn., 17, 127 (1983)
- 22 ) 渡部隆夫、皆川紘一 フレグランスジャーナル 1978 P.81 (1978)

- 2 3 ) 塘 久夫、篠田耕三 油化学 43,395(1994)
- 2 4 ) 亀谷 潤 フレグランスジャーナル 1995-4 P.47 (1995)
- 2 5 ) 日本化学会編「コロイド科学 . 会合コロイドと薄膜」第 部  
東京化学同人(1996)
- 2 6 ) H.Kunieda, S.E.Friberg, Bull.Chem.Soc.Jpn., 54,1010(1981)
- 2 7 ) K.Shinoda, H.Arai, J. Phys. Chem., 68,3485(1964)
- 2 8 ) H.Kunieda, M.Yamagata, Colloid and Polymer Sci. 271,  
997(1993)
- 2 9 ) 報文 4 ) P.117 ( Fig.17 )
- 3 0 ) H.Kunieda, K.Shinoda, Bull. Chem. Soc. Jpn., 55,1777(1982)
- 3 1 ) M.Kahlweit, R.Strey, P.Firman, J. Phys. Chem., 90,671(1986)
- 3 2 ) P.Firman, M.Kahlweit, Colloid Polym. Sci., 264,936(1986)
- 3 3 ) 武藤正和、内藤 昇、国枝博信 油化学 43,502(1994)
- 3 4 ) M.Kahlmeit, R.Strey, P.Firman, D.Hasse, Langmuir, 1, 281  
(1985)
- 3 5 ) M.Kahlmeit, R.Strey, Langmuir, 4,784(1988)
- 3 6 ) 福田守伸 日本油化学会誌 49,967 (2000)
- 3 7 ) 福田守伸、塘 久夫、篠田耕三 日本化学会誌 2001 No.11,645  
(2001)

## < 第 5 章 >

水 / 界面活性剤 / 油三成分系における相平衡図  
からの界面活性剤の油中単分散飽和溶解度の推  
定方法

## 第5章 水／界面活性剤／油三成分系における相平衡図からの界面活性剤の油中単分散飽和溶解度の推定方法

### 1．緒言

界面活性剤の疎油性がその親水基の種類や鎖長によって大きく異なり、疎油性の大きい非イオン界面活性剤は、油水系にて、より低濃度から界面に強く吸着し効率よく作用することから、有用な界面活性剤であるということができること<sup>1)・3)</sup>を第2章で述べた。また、親水基に水酸基を有する疎油性の大きいグリセリン型非イオン界面活性剤と従来のポリオキシエチレン型非イオン界面活性剤とでは、その相挙動を観察すると、疎油性の違いが油溶液による水の可溶化曲線に大きくあらわれており、また、水酸基と水分子との強力な水素結合に基づくと考えられる温度の影響の受けにくさも、その相図から見て取れること<sup>4)・5)</sup>を第4章で示した。そして、特に油として芳香族系炭化水素を使用した時には、ポリオキシエチレン鎖との良好な相溶性に起因して、ポリオキシエチレンアルキルエーテルが10～20%の油溶液濃度にならないと、水を満足に可溶化できないことがわかっており<sup>6)</sup>、一方、トリグリセリルモノドデシルエーテルでは、わずか1%の油溶液でさえ10%もの水を可溶化できる<sup>4)</sup>ことが相図を求めることで明白となった。これは、とりもなおさずトリグリセリルモノドデシルエーテルの芳香族炭化水素中での単分散飽和溶解度の小ささによるものである。事実、25℃におけるメタキシレン中の単分散飽和溶解度はわずかに0.002%である(第2章の表2-1; HPLCによる測定データ)ことから当然のことと推察される。そこで、本章では、ポリオキシエチレン型非イオン界面活性剤の芳香族炭化水素中の単分散飽和溶解度が実際にどれほどのものであるのかを高純度単鎖長ポリオキシエチレン型非イオン界面活性剤を使用して、HPLC等の分析装置を用いずともその相図を求めることでその相容積の変化から推定できることがわかったので、その結果について報告する。

## 2．実験

### 2 - 1 試料

非イオン界面活性剤としては、オクタオキシエチレンモノデシルエーテル  $R_{10}(OCH_2CH_2)_8OH$  は日光ケミカルズ社製で純度は98%以上、トリグリセリルモノドデシルエーテル  $R_{12}(OCH_2CH(OH)CH_2)_3OH$  (純度93.4%、親水部は直鎖・分岐鎖の混合物、以下  $R_{12}G_3E$  と略) はポーラ化成工業横浜研究所製のものを用了。使用した芳香族炭化水素であるメタキシレンは、東京化成工業株式会社試薬特級品を、また、水は再蒸留水を使用した。

### 2 - 2 実験方法

相図(可溶化状態)の作成方法 従来の方法<sup>7)8)</sup>と同様に、所定の組成の界面活性剤、メタキシレン、水をねじ蓋付きスクリー型試験管に精秤し、恒温槽中で十分に振とうして溶解平衡に達しさせ静置した後、目視により観察し相の状態が変化せずに一様になった時点で相状態を決定した。なお、2枚の偏光板を直交させた暗視野での観察により、液晶の形成の有無を確認した。

相容積の測定方法 相容積を測定する場合は、使用する試験管容器として底面を平らに加工処理したものを用了。恒温槽中で試験管を十分に振とうし溶解平衡に達しさせ静置した後、恒温槽中に金尺をガラス面にぴったりと鉛直に立て、静置した試験管をその脇に平行に立てて目視にて水相、界面活性剤相、油相の高さを測定し、油相表面部の曲率にも考慮し補正したうえで相容積分率を算出した。

## 3．結果及び考察

芳香族炭化水素を油剤とする系では、オキシエチレン型界面活性剤とグリセリン型界面活性剤の相違が非常にはっきりする。緒言でも述べた通り、オキシエチレン鎖は、芳香族炭化水素とよく混ざり合うため、ポリオキシエチレン型非イオン界面活性剤が芳香族炭化水素油溶液中でミセルを形成して水を可溶化するためには、界面活性剤は多量

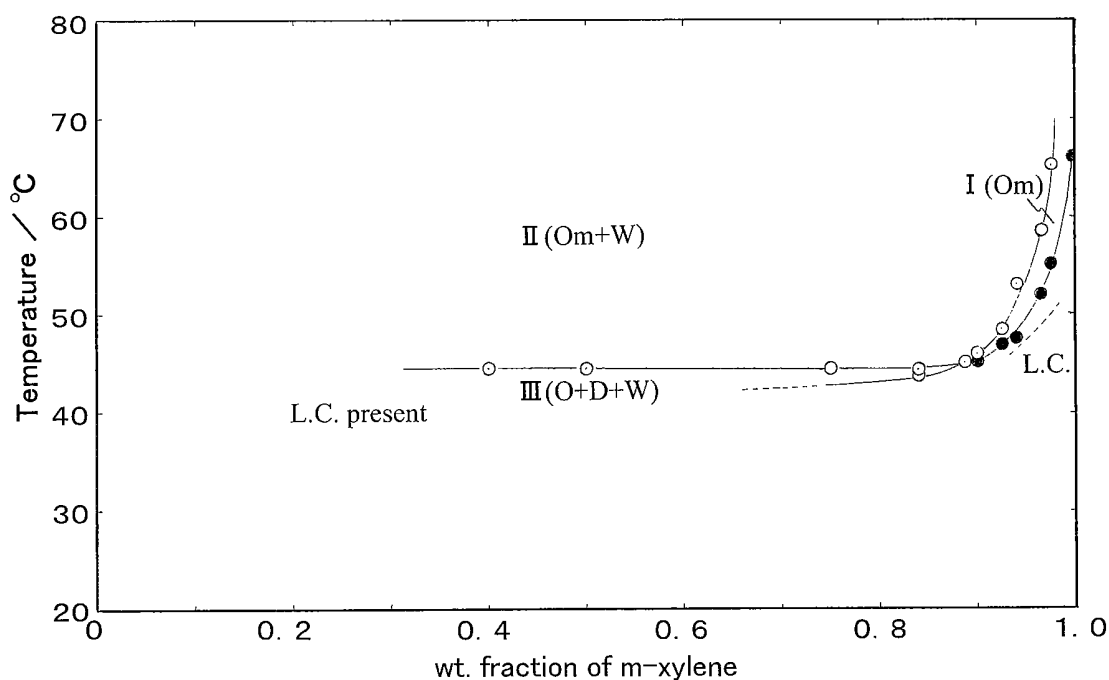


図5 - 1 水 /  $R_{12}G_3E$  / メタキシレン三成分系の相平衡図 ( $R_{12}G_3E$  ; 1 wt % / 系)

に必要である。既報<sup>6)</sup>においても、満足のいく量の水をその油溶液に可溶化するためには、数十%もの界面活性剤量を必要とした。しかし、 $R_{12}G_3E$ は、メタキシレン中の単分散飽和溶解度は、わずかに0.002% (表2 - 1)で、それ以上の濃度界面活性剤が存在すれば、会合体を形成しうる。それほど、疎油性が大きいわけである。図5 - 1をみると、そのことがはっきりする。図5 - 1は、系に対して一定量 (1 wt %) の界面活性剤を含み、油水比を変化させた際の相図であり、前章にて示した図4 - 8に更に油水比で水の比率を多くした方向まで求めた相図である。図の右端からのびる o は、界面活性剤逆ミセル油溶液に水を可溶化した1液相である。即ち、界面活性剤油溶液への水の可溶化状態を示している。わずかに系に対して1%の $R_{12}G_3E$ で、芳香族炭化水素であるメタキシレン中に水を10%も可溶化できることを示している。可溶化曲線の先 (更に油水比率で水を増やしていく) は、界面活性剤のHLBがちょうど釣り合って界面活性剤相が過剰な水相、油相と共存した三相領域 (O + D + W) が観察された。なお、三相領域の低温近傍から、水軸にむかっては、幅広い範

図で界面活性剤の液晶相が観測された。液晶は、乳化粒子表面に形成されるために概して乳化が安定化し、合一がおこりにくいためなかなか相分離せず、明瞭な相境界を求めることができなかった。

一方、オキシエチレン型界面活性剤として  $R_{10}EO_8$  の場合をみるとその挙動の明らかな相違が伺える。実は、正確な比較を期するために同じ  $C_{12}$  のアルキル鎖長の高純度ポリオキシエチレン型界面活性剤で比較をしたかったが、油剤にメタキシレンを用いる場合 HLB がバランスした領域（三相）近傍を観測するには相対的に親水性がかなり大きい界面活性剤である必要があった。そこで候補となる界面活性剤を検討したが、可溶化領域が低温すぎて測定できなかつたり（ $R_{12}EO_7$ ）、或いは広範囲に液晶を形成し、相挙動を正確に把握することが困難であつたり（ $R_{12}EO_8$ ）し、また、EO 鎖長が 9 以上のものは高純度品が手に入らなかったため、やむを得ずアルキル鎖長  $R$  が 10 のものを選び、相図を作成することにした。

検討結果を以下に示す。図 5 - 2 は  $R_{10}EO_8$  を系に対して 8 % 含み、水とメタキシレンの割合を変化させた時の相挙動である。縦軸が温度、横軸は油水比を示しており、図上、左から右にむかうに従い、水に対する油の比率が増加する。なお、界面活性剤は系に対して常に一定濃度である。相図を見ると、通常の水、界面活性剤、油三成分系の相挙動とはかなり異なった様相を呈している。通常の相挙動では、界面活性剤の親水性親油性が釣り合うところで、図の左側の軸（水軸）から界面活性剤水溶液による油の可溶化領域（ $I_w$ ）が、図の右側の軸（油軸）から界面活性剤油溶液による水の可溶化領域（ $I_o$ ）が大きくのび、油水比が 1 に近い（極端に油水比率が異ならない）ところで、界面活性剤相とそこに可溶化しきれない油相、水相との三相を形成する。しかし、芳香族炭化水素系では前述のようにオキシエチレン型非イオン界面活性剤の単分散飽和溶解度が非常に大きい（疎油性が非常に小さい）ために、 $R_{10}EO_8$  8 % 油溶液（油軸上）では単分散飽和溶解度以下であるため会合体（ミセル）を形成せず水を可溶化できない。

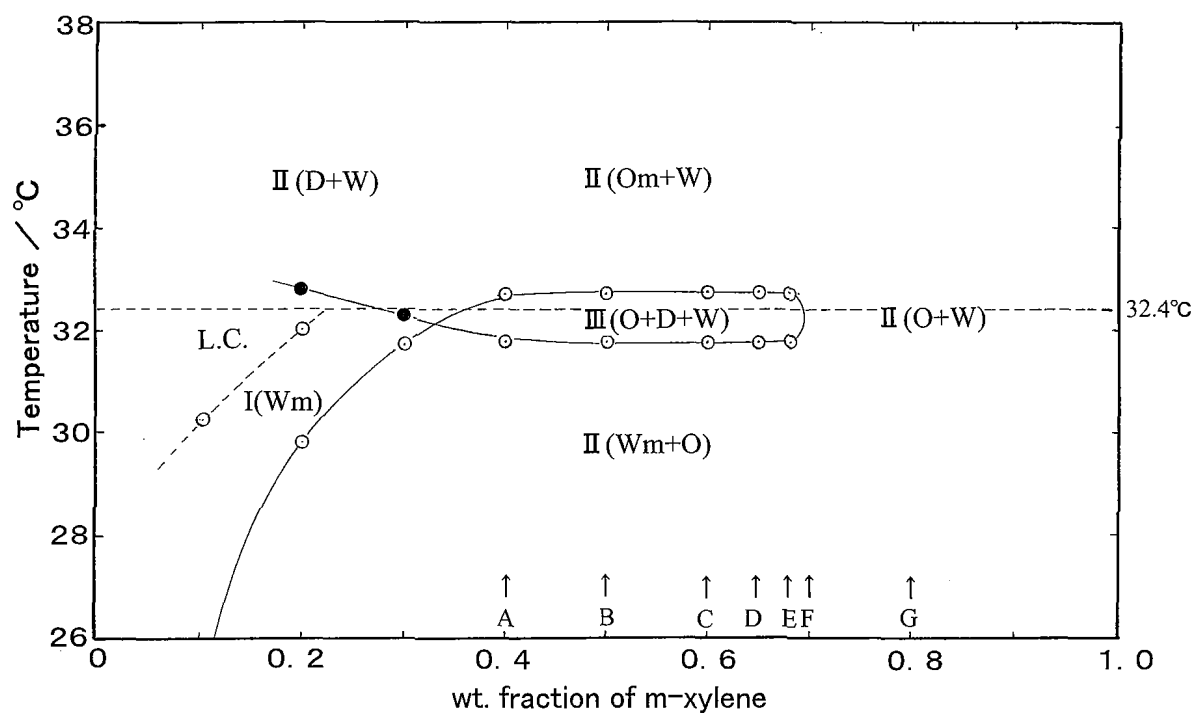


図5 - 2 水 / R<sub>10</sub>EO<sub>8</sub> / メタキシレン三成分系の相平衡図 ( R<sub>10</sub>EO<sub>8</sub> ; 8 wt % / 系 )

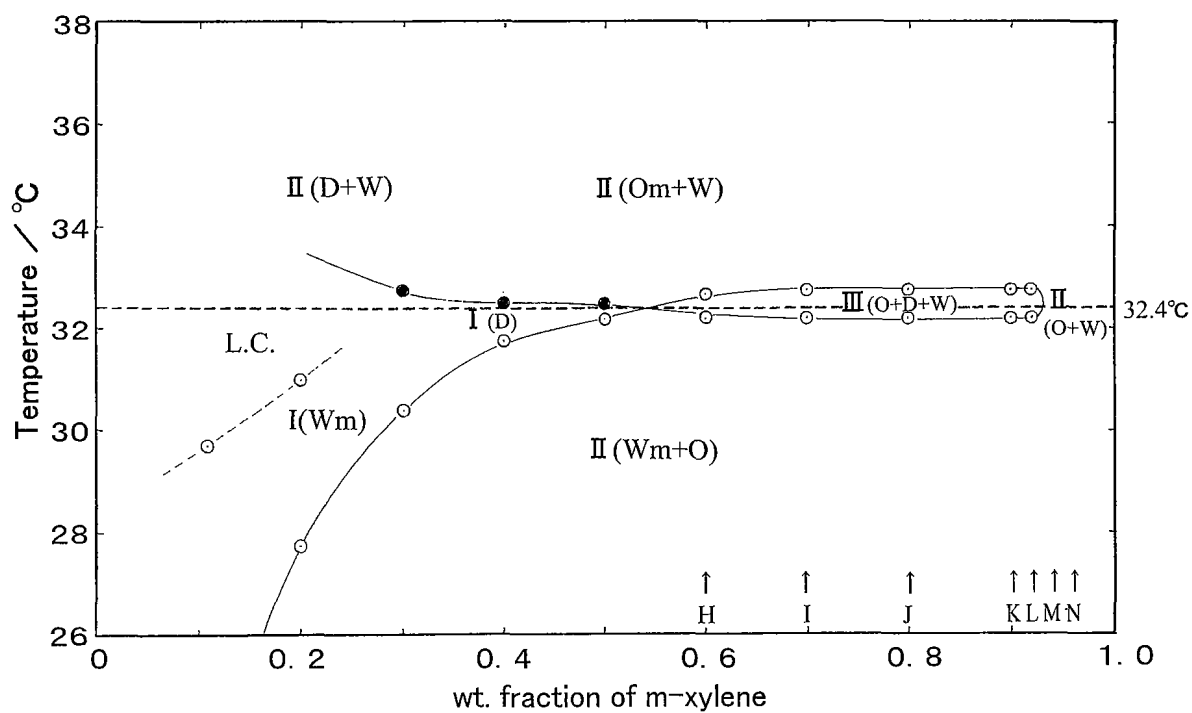


図5 - 3 水 / R<sub>10</sub>EO<sub>8</sub> / メタキシレン三成分系の相平衡図 ( R<sub>10</sub>EO<sub>8</sub> ; 10.5 wt % / 系 )

一方、水軸は、アルキル鎖の疎水性が大きいため、8%水溶液は十分にミセルを形成しメタキシレンを可溶化できる。図は、向かって左から右にゆくにしたが油比率は油リッチに変化し、相対的に界面活性剤に対するメタキシレンの量が増加してゆく。そのため、会合体を形成できる界面活性剤量（油水界面で有効に作用できる量）は次第に減少してゆく。それは相の変化からも明らかで、HLBがバランスして形成している三相中の界面活性剤相のVolumeは、図の左から右にいくに従い次第に小さくなり、ある油比率に達すると界面活性剤相は消失し、界面活性剤モノマーの溶解した油相と水相（いずれの相にも単分散溶解）の二相系になる。

次に、同じ三成分系で $R_{10}EO_8$ を系に対して10.5%に増やした相平衡図を図5-3に示す。界面活性剤相の消失する組成はずっと油軸に近づくが、基本的に $R_{10}EO_8$ が8%の時と類似した挙動を示しており、 $R_{10}EO_8$  10.5%メタキシレン油溶液は水を可溶化できない、つまりこの温度で10.5%の濃度でも単分散飽和溶解度以下であることを意味している。

図5-2及び図5-3の系で得られた相は、成分数が3つであるから、相律より温度・圧力一定のもとで組成は一義的に決定する。共存する油相、水相中は界面活性剤が単分散飽和溶解度まで溶解しており、温度一定ならばその濃度はかわらない。そこで、図5-2、図5-3の各相平衡図において、油水比を種々変更した各点（アルファベットで示した各点）における各相の相容積を測定した。HLBがちょうどバランスしている32.4（一定温度・図5-2および図5-3における点線で示す部分）における相容積の変化を図5-4、図5-5にそれぞれ示す。図は、縦軸が各相が全体に占める相容積分率であり、横軸は油比率を示しており右に向かうに従い水に対して相対的にメタキシレンが増加する。油比率が油リッチに傾くに従い、急激にD相の相容積が減少していくことが明らかである。これはとりも直さず、メタキシレンの増加に伴う油相への界面活性剤の単分散溶解量

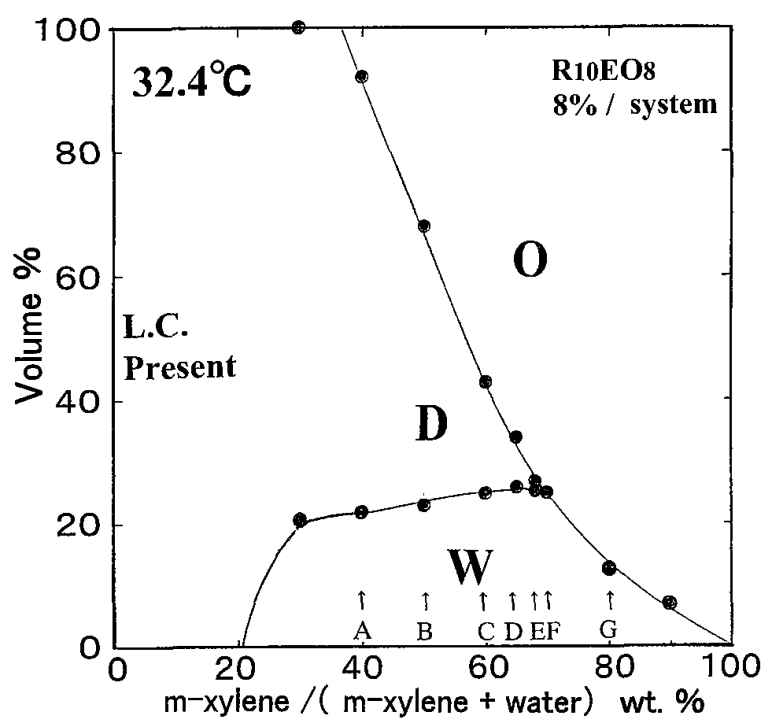


図5 - 4 水 / R<sub>10</sub>EO<sub>8</sub> / メタキシレン三成分系三相 ( 3 2 . 4 ) における水相・界面活性剤相・油相各相の、油水比変化に伴う相容積変化 ( R<sub>10</sub>EO<sub>8</sub> ; 8 wt % / 系 )

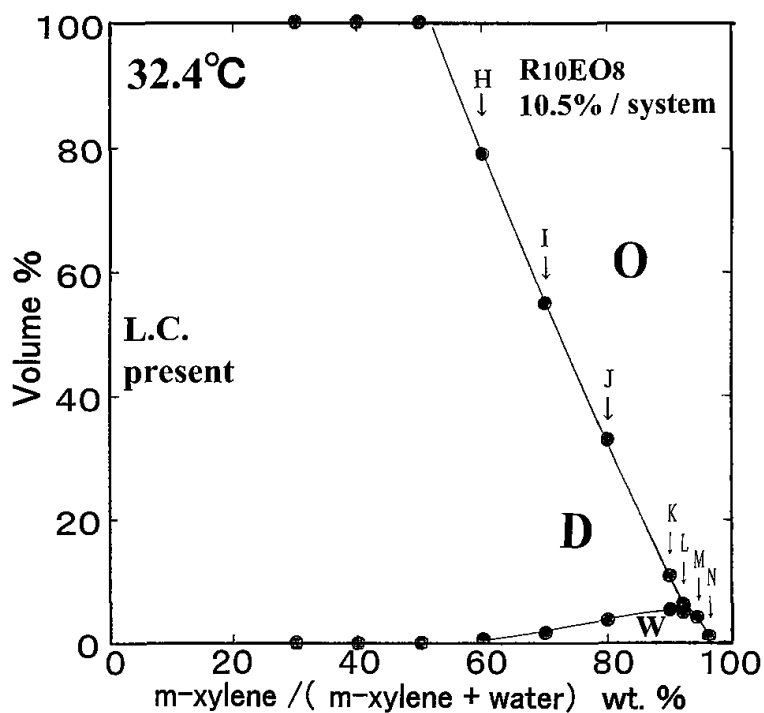


図5 - 5 水 / R<sub>10</sub>EO<sub>8</sub> / メタキシレン三成分系三相 ( 3 2 . 4 ) における水相・界面活性剤相・油相各相の、油水比変化に伴う相容積変化 ( R<sub>10</sub>EO<sub>8</sub> ; 10 . 5 wt % / 系 )

の増加、それに起因して有効に作用する界面活性剤の急激な減少がおこり、ついには油相過多なところでは界面で作用する界面活性剤がゼロになり油水二相系になる(図5-4のF点、図5-5のM点)。一方、図5-2及び図5-3の各点における界面活性剤とメタキシレンとの量比を計算する。その際、この温度での、R<sub>10</sub>EO<sub>8</sub>の水中の単分散飽和溶解度は、0.1%以下と、油中への単分散飽和溶解度に比較して非常に小さい(2~3桁相違)と考えられるので<sup>9-11)</sup>、計算上考慮せずに扱うことにした。計算した結果を、表5-1および表5-2にそれぞれ示す。R<sub>10</sub>EO<sub>8</sub>がすべてメタキシレンに溶解すると仮定して、各点における油中に占めるR<sub>10</sub>EO<sub>8</sub>の濃度を計算し、また、各試験管サンプルにて実測したD相相容積分率とともに各点に対

表5-1 水/R<sub>10</sub>EO<sub>8</sub>/メタキシレン三成分系三相(32.4)における相容積変化からの各種計算値(R<sub>10</sub>EO<sub>8</sub>; 8wt%/系)(図5-2及び図5-4より)

position on Fig.5-2 & Fig.5-4	A	B	C	D	E	F	G
m-Xylene /(m-Xylene+Water)[wt.%]	40	50	60	65	68	70	80
m-Xylene /system[wt.%]	36.8	46	55.2	59.8	62.56	64.4	73.6
R <sub>10</sub> EO <sub>8</sub> /(R <sub>10</sub> EO <sub>8</sub> + m-Xylene)[wt.%]*1	17.9	14.8	12.7	11.8	11.3	11	9.8
observed D-phase volume [volume%]	70	45	18	8	1.6	0	0
phase state *2						O+W	O+W

\*1 estimated Solubility of R<sub>10</sub>EO<sub>8</sub> in m-Xylene

\*2 ; three phases(O+D+W),

O+W ; Two phases(O+W) ;Dissolving non-aggregated SAA in each phase.

表5-2 水/R<sub>10</sub>EO<sub>8</sub>/メタキシレン三成分系三相(32.4)における相容積変化からの各種計算値(R<sub>10</sub>EO<sub>8</sub>; 10.5wt%/系)(図5-3及び図5-5より)

position on Fig.5-3 & Fig.5-5	H	I	J	K	L	M	N
m-Xylene /(m-Xylene+Water)[wt.%]	60	70	80	90	92	94	96
m-Xylene /system[wt.%]	53.7	62.7	71.6	80.6	82.3	84.1	85.9
R <sub>10</sub> EO <sub>8</sub> /(R <sub>10</sub> EO <sub>8</sub> + m-Xylene)[wt.%]*1	16.4	14.4	12.8	11.5	11.3	11.1	10.9
observed D-phase volume [volume%]	78.3	53.4	29	5.2	0.8	0	0
phase state *2						O+W	O+W

\*1 estimated Solubility of R<sub>10</sub>EO<sub>8</sub> in m-Xylene

\*2 ; three phases(O+D+W),

O+W ; Two phases(O+W) ;Dissolving non-aggregated SAA in each phase.

応して表記した。例えば、表 5 - 1 ( 図 5 - 2 における点 D と同じ ) の D 点での値は以下のようにして計算した。油水比は、メタキシレンが 65 wt %、水が 35 wt % なので、系中のメタキシレンの濃度は 92 ( 全体から界面活性剤量 ( 8 % ) をさし引いた値 )  $\times$  0.65 で 59.8 wt % を占め、また、界面活性剤 ( R<sub>10</sub>E O<sub>8</sub> ) は、系に対して 8 % なので、界面活性剤の、( 界面活性剤 + メタキシレン ) に占める割合は、 $8 / ( 8 + 59.8 ) = 11.8 \text{ wt } \%$  という計算になる。その際の D 相の相容積が定規による測定結果 8 vol % であった。以上の計算を各点毎に実施し、この値を各点ごとにプロットしてゆく。このようにして、各点ごとに測定及び計算した値である表 5 - 1、表 5 - 2 の結果をもとに、横軸にメタキシレン中の R<sub>10</sub>E O<sub>8</sub> の濃度、縦軸に D 相の相容積分率をとった図を作製した ( 図 5 - 6 )。このグラフからは、界面活性剤がちょうど水相と油相に単分散飽和溶解度まで溶解した際の界面活性剤濃度を推定できる。界面活性剤のメタキシレンへの単分散飽和溶解度は水への単分散飽和溶解度に較べはるかに大きいいため、界面活性剤相の相容積分率が 0 になる点の界面活性剤濃度は、実質メタキシレン中への界面活性剤の単分散飽和溶解度と考えてよい。そうすると、D 相がちょうど消失した点 ( 0 vol % になる地点 ) が、その温度におけるメタキシレン中の界面活性剤の単分散飽和溶解度ということになる。温度が一定なら溶解度は一定であり、R<sub>10</sub>E O<sub>8</sub> による、系に対する濃度の異なる 2 つの相図から得られた情報をもとに算出したところ、温度 32.4 で、メタキシレン中への R<sub>10</sub>E O<sub>8</sub> の単分散飽和溶解度は 11.2 % と、よい一致を見せた。先に HPLC にて測定した、R<sub>12</sub>G<sub>3</sub>E のメタキシレン中への単分散飽和溶解度の値が、25 の測定値ではあるものの、わずかに 0.002 % であることから、R<sub>12</sub>G<sub>3</sub>E がいかに疎油性が強く、ごく微量からでも界面に効率よく集まり機能性溶液を形成するかが容易にわかり、優れた界面活性剤であることが伺える。

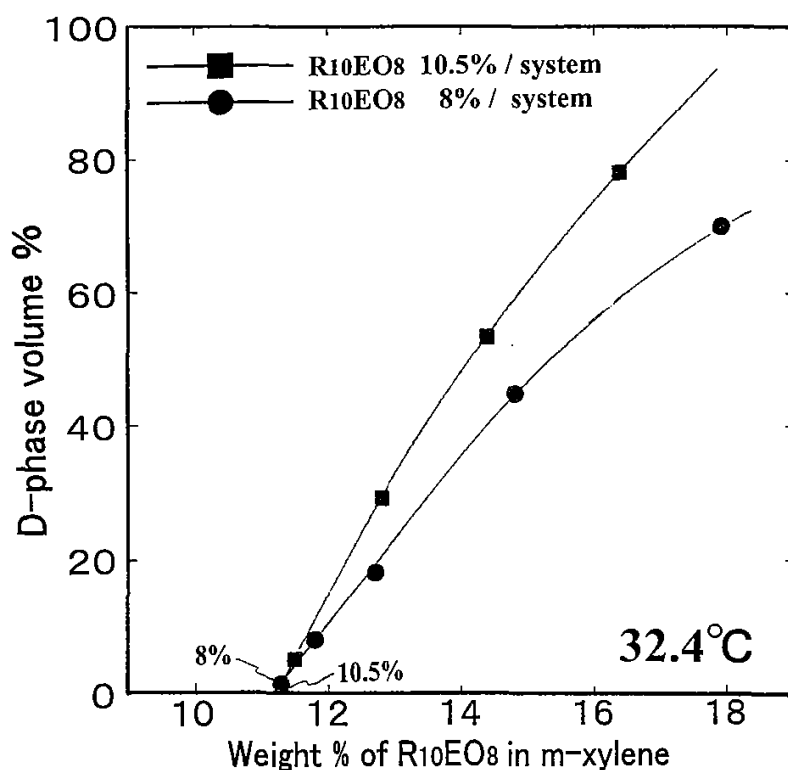


図5 - 6 水 / R<sub>10</sub>EO<sub>8</sub> / メタキシレン三成分系三相 ( 32.4 ) の各相の容積変化からのメタキシレン中のR<sub>10</sub>EO<sub>8</sub>の単分散飽和溶解度の推定 ( 表5 - 1および表5 - 2より )

#### 4 . 結論

従来のポリオキシエチレン型非イオン性界面活性剤の芳香族炭化水素系での相挙動を、適切な界面活性剤を選択することによりHLBがバランスした領域近傍の状態として観測することができた。測定により求めたのは、界面活性剤R<sub>10</sub>EO<sub>8</sub>が系に対して一定濃度での油水比を変化させた相図であるが、その図は、従来の界面活性剤の相図とは大きく異なり、油水比がほぼ釣り合った状態では、界面活性剤相が可溶化しきれない水相、油相と共存した三相を形成するのに、油が増加するに従って、油相への界面活性剤の単分散溶解量が激増し、それに伴い水、油を可溶化した界面活性剤相は急激に相容積が低下してゆき、油軸近傍 ( 油水比がかなり油リッチな部分 ) では、もはや界面活

性剤は会合体を形成することができず、油相と水相の二相になってしまふことがわかった。そのため油軸と相領域とは相図上接合していない。相図より求めた  $R_{10}EO_8$  のメタキシレン中の単分散飽和溶解度は  $11.8\%$  ( $32.4$  にて) であり、2つの異なる系からの推定値は精度よく一致した。この値は、 $R_{12}G_3E$  のメタキシレン中の単分散飽和溶解度  $0.002\%$  の値と比較すると非常に大きい値であり、界面活性剤の有効性の差が顕著に現れているといえる。それゆえ、水酸基を含むグリセリン型非イオン界面活性剤は、疎油性が強く、油中の単分散飽和溶解度が非常に小さいために極めて少量から界面活性剤として有効に働き、また、この種の親水基は分子がコンパクトであるため、親水性が強いにも関わらず油溶性を維持できる点が特徴である。また、相図を比較しても、温度の影響を受けにくく、可溶化能力も大きく、また芳香族炭化水素のような系でも、通常の脂肪族炭化水素と同様の挙動を取ることができ、従来のオキシエチレン型非イオン界面活性剤では得られない有用性が示された<sup>12)</sup>。

今後は、この種の新しい非イオン界面活性剤の多大な可能性が期待されると共に、疎油性の概念の重要性、更には疎水性・疎油性の概念が、界面現象の理解のための1ツールとして、HLBとともに、重要な因子の1つになるものと推察される。新型界面活性剤が高純度で合成できるようになり<sup>3) 13) 14)</sup>、その性質の探求が進み、今後の更なる高性能界面活性剤の開発が非常に期待されるところである。

## 参考文献

- 1 ) K.Shinoda, M.Fukuda, A.Carlsson, Langmuir, 6,334 (1990)
- 2 ) 福田守伸、篠田耕三 日本油化学会誌 48,587(1999)
- 3 ) H.Sagitani, Y.Hayashi, M.Ochiai, J. of American Oil Chem. Soc. 66,146(1989)
- 4 ) 福田守伸 日本油化学会誌 49,967 (2000)
- 5 ) 福田守伸、塘 久夫、篠田耕三 日本化学会誌 2001 No.11,645 (2001)
- 6 ) K.Shinoda, T.Ogawa, J. Colloid Interface Sci.,24,56(1967)
- 7 ) K.Shinoda, H.Kunieda, J. Colloid Interface Sci., 42,381 (1968)
- 8 ) H.Kunieda, K.Shinoda, J. Colloid Interface Sci., 107,107 (1985)
- 9 ) E.H.Crook, D.B.Fordyce, G.F.Trebbi, J.Phys.Chem.,67,1987 (1963)
- 1 0 ) H.Saito, K.Shinoda, J.Colloid Interface Sci.,35,359 (1971)
- 1 1 ) F.Harusawa, M.Tanaka, J.Phys.Chem.,85,882 (1981)
- 1 2 ) M.Fukuda, J. Colloid Interface Sci., 289,512 (2005)
- 1 3 ) K.Urata, S.Yano, A.Kawamata, N.Takaishi, Y.Inamoto, J. Am. Oil Chem. Soc., 65,1299 (1988)
- 1 4 ) B.Brancq, SOFW Journal, 118,905 (1992)



## < 第 6 章 >

疎油性の大きい cosurfactant との混合系での界面活性剤の H L B バランス領域( マイクロエマルジョン相 )を指標とするイオン性界面活性剤の物性 ( H L B 及び温度依存性 ) の評価

## 第6章 疎油性の大きい cosurfactant との混合系での界面活性剤の HLB バランス領域（マイクロエマルジョン相）を指標とするイオン性界面活性剤の物性（HLB 及び温度依存性）の評価

### 1. 緒言

第2章から第5章までは、疎油性の大きい非イオン界面活性剤に関わる種々の特性を確認してきたが、本章はその基剤の応用展開を試みた研究である。第1章でふれたが、一般にイオン性界面活性剤は親水性が非常に強いため、通常、単独で使用されることは少なく、適当な高級アルコールや非イオン界面活性剤と混合することで HLB を適度に調整して、その系に適した形で使用することがほとんどである。そのため、それだけ親水性の強いイオン性界面活性剤について HLB を議論することの意義が問われるところではあるが、ある条件下でその性質を比較することは、使用に際して目安をみる意味で、また、使用する系や共存物の存在があって条件が限られる場合には、重要になってくるものと思われる。

イオン性界面活性剤自身の性質を捉える研究は、イオン性界面活性剤単独では、クラフト点や  $cmc$  の測定等が古くからおこなわれており、また、溶解度やクラフト点への種々のアルコール類や塩類の添加効果などの詳細な知見も報告されている<sup>1) 2)</sup>。2価塩の存在がイオン性界面活性剤のクラフト点を大きく上昇させて界面活性剤として機能しなくなり使用できなくなるということは、温泉地や海水で石鹸が泡立ちにくくなるなど日常でも経験するところである。また、手段として塩を添加することでイオン性界面活性剤の親水性を低減させる試みがなされている一方、塩濃度だけでは十分に親水性が低下せず、さらに何らかの基剤と混合して使用性の向上を図る場合も多い<sup>3) ~ 5)</sup>。

そこで、そのような第三の添加基剤を用いずに直接イオン性界面活性剤の性質を捉える1つとして、2本のアルキル鎖長を有し、それ自身で比較的 HLB の整っている Aerosol OT (1, 2 - ビス (2 - エチルヘキシルオキシカルボニル) - 1 - エタンスルホン酸ナトリウム) を用いた報告がある<sup>6) ~ 9)</sup>。その結果、イオン性界面活性剤の温度に

よるHLBの変化は、非イオン界面活性剤とは正反対で、温度上昇するほど親水性が増加するという傾向が確認された（稀ではあるが、非イオン界面活性剤でも、融点を上回って親水性が発揮されるような糖系の界面活性剤などがある）。これは、温度上昇により、分子の熱運動が増大し、対イオンが親水基表面から離れることで電荷を帯びた親水基同士の反発が強まることでさらに親水基の水和が増大するためと考えられる。例として図6 - 1<sup>9)</sup>にその相図を示す。縦軸は温度、横軸は油水比である。

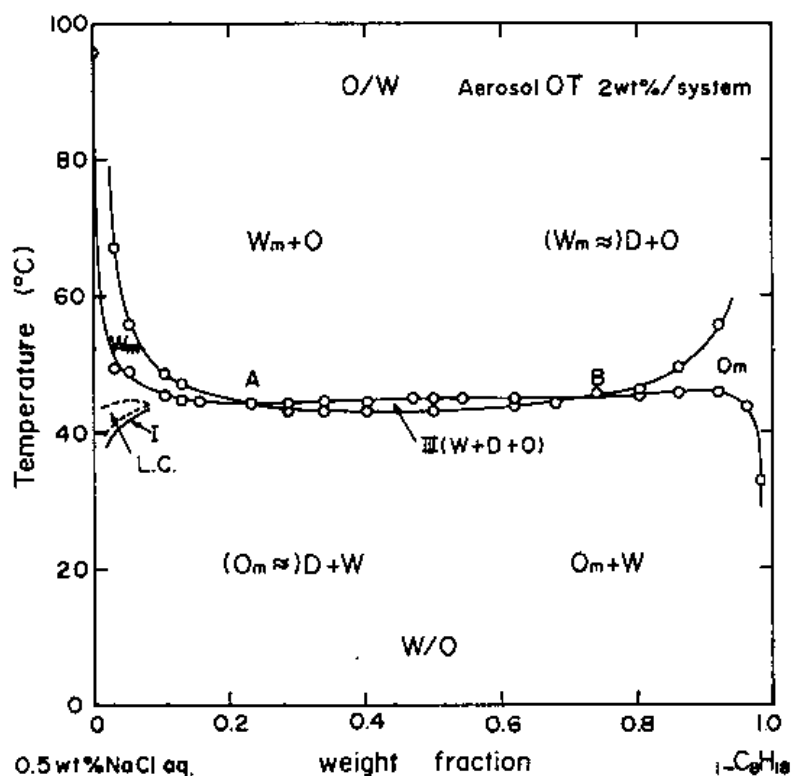


図6 - 1 塩水 / Aerosol OT / イソオクタン擬似三成分系の相平衡図<sup>引用9)</sup>  
(Aerosol OT ; 2 wt % / 系)

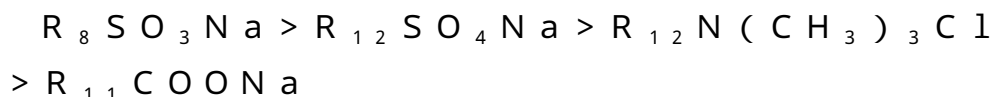
Aerosol OTは、適度な塩濃度と油剤を使用することによって、常温でそれ自身のHLBがバランスし界面活性剤相を形成し、界面活性剤相に可溶化しきれない水相、油相との三相が形成される。そしてそれよりも高い温度では、親水性が増大し、界面活性剤が水相にミセル溶解する二相（ $W_m + O$ ）をなし、また、低温側では、逆に親油性が増大

し、界面活性剤が油相にミセル溶解する二相( O m + W )を形成する。この現象は非イオン界面活性剤とちょうど逆の傾向である。また、これに関連して、使用する油の種類による H L B への影響も測定されており<sup>9)</sup>、その結果、使用する油の鎖長が短いものほど Aerosol OT とのなじみが良くなり混和性が増し、H L B が親油性に傾く傾向にあり、言い換えれば、H L B がバランスするために必要な塩濃度が小さくてすむということになる。

一方で、イオン性界面活性剤の H L B を求めるいくつかの報告があるが<sup>10) ~ 12)</sup>、國枝らは、親油性界面活性剤との混合による物性値の測定から、ドデシル硫酸ナトリウムが約 17、ドデシルトリメチルアンモニウムクロライドが 20.4、一連の胆汁酸塩で 20 ~ 25 という数値を計算で求めており、その結果、親水性と言われる非イオン界面活性剤(例えばオクタオキシエチレンモノドデシルエーテル R<sub>12</sub>(OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)<sub>8</sub>OH で 13.2)よりもそれらはずっと大きな、非常に親水性の大きい値を示すことを報告している<sup>11) 13) 14)</sup>。

相挙動の観察からイオン性界面活性剤の物性を評価する方法は、先に述べた以外にも数々の報告がなされているが、cosurfactant と混合することによって評価した例としては、以下に示すような主だった報告がある。

- 1) cosurfactant と油剤の混合比を変化させることで種々のイオン性界面活性剤の親水性の強さの順列をつけた報告<sup>15)</sup>。その結果、親水性の強い順に、



のようになる。

- 2) 一定温度にて、混合界面活性剤の濃度と、界面活性剤混合比(イオン性界面活性剤と非イオン界面活性剤)を変化させ、異なる塩濃度ごとの、H L B がバランスして形成されるマイクロエマルジョンの様子を報告<sup>16)</sup>。界面活性剤低濃度領域まで、ラメラ液晶相が形成される。

- 3) 界面活性剤混合比を変化させ、H L B がバランスして形成され

るマイクロエマルション領域の温度変化を確認して報告<sup>17)</sup>。使用する塩濃度が低い方が、HLBをバランスさせるために必要な親油性cosurfactantの量がふえる。

いくつかの報告があるが、イオン性界面活性剤が温度による物性変化が小さいため、おおよそは塩濃度による変化やcosurfactantとの混合比を変化させて相挙動を観察することになる。しかし、季節や昼夜での気温の変化などの実用系を考えると、温度を変数として取り入れることは決定的に重要と思われる。だが、cosurfactantとして用いる親油性界面活性剤については非イオン界面活性剤（中鎖～高級アルコールも含めて）であるため温度の影響を受けやすいという問題があり、昇温によるそれ自身の油中単分散飽和溶解度の増大や水和の減少など、なかなかイオン性界面活性剤自身の持つ本来の特性値を予測するのは難しいものと考えられる。事実オキシエチレン型非イオン界面活性剤をcosurfactantとする系では、油の割合が多くなるに従ってcosurfactant濃度を増やすという調整をして相挙動を確認するといった手法を用いたりして工夫している<sup>18)</sup>。

種々のイオン性界面活性剤について、界面活性剤の混合系ではあるが、イオン性界面活性剤の種類以外の条件、即ち油の種類や、系に対する総界面活性剤濃度、cosurfactantの種類およびその混合比、を一定に保ち、塩濃度と温度の関数として、イオン性界面活性剤の性質が捉えられると、それ自身の性質を浮きぼりにさせやすいことは間違いない。一般に温度の影響を受けにくいといわれるイオン性界面活性剤でも、種類によってどのような特徴があるかは興味を持たれる次第であり、イオン性界面活性剤の親水基構造やアルキル鎖長の影響も、塩濃度の関数として、また温度変化として表されるとその性質をイメージしやすい。また、できるだけ同一の条件で比較するためには、イオン性界面活性剤のアルキル鎖長を揃えて、また対イオンは統一する必要がある。

また、評価する指標としては、界面活性剤のHLBが丁度バランスした際に形成される 相又は 相領域（界面活性剤相であるD相はマ

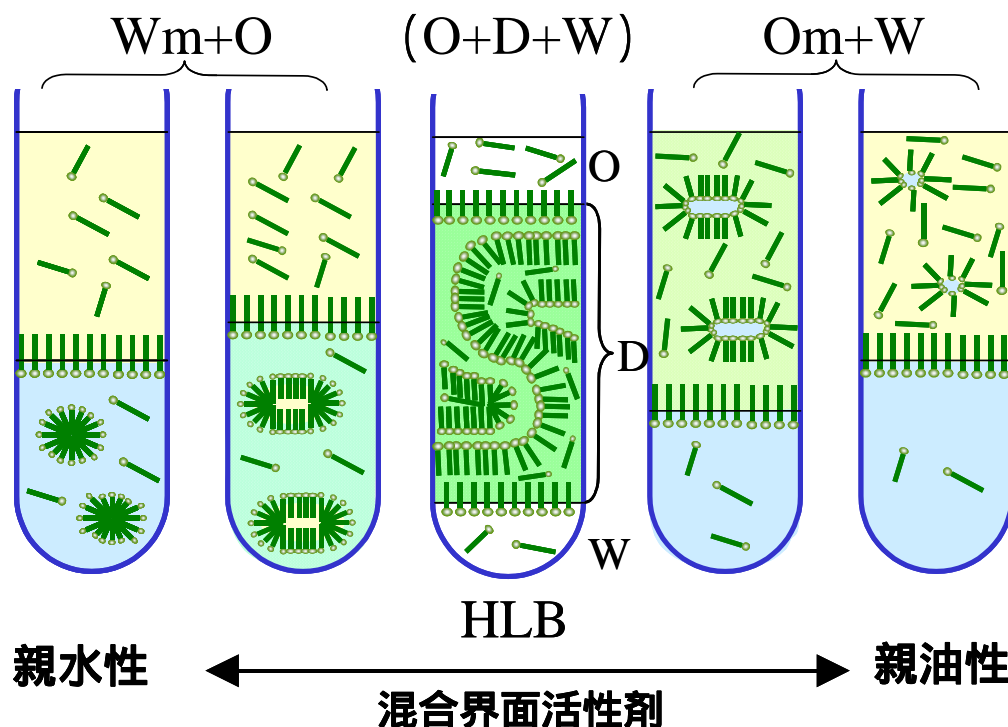


図6 - 2 水 / 混合界面活性剤 / 油系の溶存状態（模式図）

イクロエマルジョン相)を用いた。第1章での説明と重複するが、図6 - 2において、界面活性剤のHLBがちょうどバランスした際には、界面活性剤が水にも油にも溶解せず自身に大量の水と油を溶解したbicontinuous構造を形成する三相領域が出現する。非イオン界面活性剤単独では、系に対してそれ自身のHLBに基づく相の変化として説明したが、これは、混合界面活性剤例えば親水性の強いイオン性界面活性剤と、親油性である cosurafactant との混合比についても同様の取り扱いができる。即ち、混合界面活性剤の混合比が変化することで界面活性剤は親水性から親油性へと丁度HLBがバランスした状態を境に変化する。混合界面活性剤系では、このHLBが丁度バランスした状態をHLB温度ではなく「HLB組成」と呼ぶ方がふさわしいことといえる。また、温度が変化しても、混合界面活性剤が系の変化に対して、親水性に傾けば $W_m+O$ に、また親油性に傾けば $O_m+W$ の溶存状態にそれぞれ変化する。このマイクロエマルジョンの領域は、界面活性剤がその最高性能を発揮する状態であり、極小界面張力、最

大可溶化量、乳化の転相など、界面化学的に重要な現象が観察されるが、一方で、HLB組成で形成されるマイクロエマルジョン相はHLBに影響を与える僅かな変化に対しても鋭敏な状態にあるため、界面活性剤の非常に小さい性質の違いも詳しく捉えられると考えられる。

以上のことをふまえて、本章では、単分散飽和溶解度が小さくかつ温度の影響を受けにくい cosurfactant であるモノグリセリル モノ - 2 - エチルヘキシルエーテルを用いることにより、イオン性界面活性剤と非イオン界面活性剤の混合比が変化せず、またイオン性界面活性剤の親油基鎖長を C12 になるべく揃え、対イオンを Na 塩に統一したものを使用し、更には、マイクロエマルジョン相を指標とすることで、微小な相変化を鋭敏にビジュアルに捉えられ、よりイオン性界面活性剤それ自身の性質に近い「素」の特性を捉えられると考え以下の検討をおこなった。

## 2. 実験

### 2 - 1 試料

使用した界面活性剤は、イオン性界面活性剤として、カプリン酸ナトリウム（カプリン酸 Na と略。R<sub>9</sub>COONa）、ラウリン酸ナトリウム（ラウリン酸 Na と略。R<sub>11</sub>COONa）およびミリスチン酸ナトリウム（ミリスチン酸 Na と略。R<sub>13</sub>COONa）は東京化成工業株式会社製試薬特級品を、ラウリル硫酸ナトリウム（SDS と略；R<sub>12</sub>SO<sub>4</sub>Na）は、和光純薬株式会社製試薬特級品を、ラウリルリン酸ナトリウム（MAP - 1 Na と略；R<sub>12</sub>PO<sub>4</sub>NaH（一中和物））は花王株式会社製高純度品を、分子内にオキシエチレン基を有する化合物として、ポリオキシエチレンラウリルエーテル硫酸ナトリウム（ES と略；R<sub>12</sub>（EO）<sub>n</sub>SO<sub>4</sub>Na）は花王株式会社製市販品を、また、ポリオキシエチレン（3）トリデシルエーテル酢酸ナトリウム（i - R<sub>13</sub>O（EO）<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>COONa、商品名；ECTD - 3 NEX）は日光ケミカルズ株式会社製市販品を、また、窒素原子を有する基剤として、N - ラウロイルメチルタウリンナトリウム（ニッコール LMT と略；R<sub>11</sub>CON（CH<sub>3</sub>）CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>Na）は、日光ケミ

カルズ株式会社製市販品を、また、N - ラウロイルサルコシン酸ナトリウム（サルコシン酸Naと略； $R_{11}CON(CH_3)CH_2COONa$ ）は、和光純薬株式会社製試薬を用いた。また、比較対照とした親水性の非イオン界面活性剤として、オクタオキシエチレンモノデシルエーテル（ $R_{12}(OCH_2CH_2)_8OH$ ）は日光ケミカルズ社製単鎖長品（純度は98%以上）を用いた。なお、cosurfactantとしては、モノグリセリルモノ - 2 - エチルヘキシルエーテル（ $i - R_8G_1E$ と略。 $i - R_8OCH_2CH(OH)CH_2OH$  花王株式会社製高純度品）を使用した。

油は、飽和炭化水素のn - デカン（ $C_{10}H_{22}$ ）を使用した。また、塩化ナトリウム（ $NaCl$ ）は、和光純薬株式会社製試薬特級品を使用した。なお、水は液体クロマトグラフ用蒸留水（半井化学株式会社製）をそのまま使用し、水相は、塩化ナトリウム水溶液を目的濃度に調整して用いた。

なお、実験で用いたcosurfactantである $i - R_8G_1E$ であるが、従来からcosurfactantとして用いられる中鎖アルコールやオキシエチレン型非イオン界面活性剤では得られない疎油性の大きさと温度非依存性により、油水界面で作用する混合界面活性剤の混合膜（層）中の界面活性剤の割合が、仕込み濃度に近くかつ温度変化しにくく有用であり<sup>18) - 20)</sup>、比較的短い鎖長でなおかつ分岐しているため液晶形成を起こしにくくし、相挙動が観察しやすいという利点がある。使用する油剤は、複雑な相挙動を示しにくいために飽和炭化水素を使用するほうがよく、また、比較的揮発しにくい上、界面活性剤ミセルへの可溶化量が大きいため目的とする状態を観察しやすいとの予想からn - デカンを使用した。

## 2 - 2 実験方法

種々のイオン性界面活性剤について、イオン性界面活性剤 / cosurfactant / 油 / 塩水の擬似4成分系にて、所定量の組成をねじ口付試験管（ $\phi = 13\text{ mm}$ ）に全量が2 gとなるように精秤した。イオン性界面活性剤とcosurfactant（ $i - R_8G_1E$ ）の比はモル比で一定

に保ち、両者の総量を系に対して一定（5重量％）にした。5重量％にした理由は、濃度が高すぎるとラメラ液晶を広い範囲で形成して増粘する可能性があり、また、希薄すぎても、cosurfactantとの混合比によっては単分散飽和溶解度の影響が無視できなくなる可能性があるという理由からである。油（n - デカン）と塩水の比は重量で1：1、各々が系に対して47.5％になるように調製した。これで、使用する塩水の塩濃度を変化させることによりその系での界面活性剤のHLBを自由に調節でき、その系において混合界面活性剤（以後、この章では各イオン性界面活性剤とcosurfactantの混合を混合界面活性剤とよぶことにする）のHLB温度がたとえば30 になるような塩濃度が数値として得られ、その塩濃度が混合界面活性剤の親水性の尺度となる。Cosurfactantとイオン性界面活性剤の比を一定にしていることから、その塩濃度は結果としてイオン性界面活性剤の性質を直接あらわす物性値であるといえる。それは、系が塩濃度によって大きく変化することからもうなづける。

そのようにして調製したアンプルを、恒温槽中で十分に振とう・静置を繰り返して、その乳化の型や相の状態を観察した。液晶の有無は恒温槽の前後に偏光板を直交させ暗視野になるようにセットして確認した。一見、マイクロエマルジョン1液相のように見えても、静置しているとわずかに液晶相や可溶化しきれない油相や水相が分離してくる場合があり、観察には慎重を期した。

### 3 . 結果及び考察

個々のイオン性界面活性剤について見ていく前に、イオン性界面活性剤 / cosurfactant混合界面活性剤における性質を予想する。変数である温度と塩濃度の影響であるが、イオン性界面活性剤自身は温度の上昇に伴いイオンの熱運動が高まり界面活性剤層のdebye screening lengthが長くなり水和が起こりやすくなるため親水性が増大する。一方、cosurfactantについては、油水界面から油相に単分散として溶解し出し（i - R<sub>8</sub> G<sub>1</sub> E は比較的この度合いが小さいが）、相対的にイオン性界面活性剤の濃度が増すため、いずれにせよ温度上昇に伴い混

合界面活性剤は親水性に変化するはずである。

一方、塩類の添加は、塩類の脱水和作用によって、イオン性界面活性剤、cosurfactant、いずれの親水性も低下させる効果がある。

即ち、混合界面活性剤にとって、温度上昇によって系は親水性に変化し、水相の塩濃度上昇によって系は親油性に変化することが予想できる。

これらの予想を踏まえて、各界面活性剤につき検討した結果について考察してゆくことにする。

### 3 - 1 種々イオン性界面活性剤の特性と非イオン界面活性剤との相違性

#### 代表的なイオン性界面活性剤における特性

まずは代表的なイオン性界面活性剤である、ラウリン酸ナトリウムについて得られた結果を図 6 - 3 に示す。以降の図では使用する記号を統一しており、 $O_m + W$  の溶存状態で界面活性剤ミセル油溶液とそこに可溶化しきれない水相からなる 2 液相、 $W_m + O$  の溶存状態で界面活性剤水溶液とそこに可溶化しきれない油相からなる 2 液相、 $H L B$  が丁度バランスして現れる  $O + D + W$  の三相 ( ) は界面活性剤 1 液相 ( ) は液晶 1 相、 $L C + D$  で液晶共存状態、をそれぞれあらわしている。なお、 $W_m + O$  はさらに静置をつづければ、液晶相と界面活性剤相とに分離し、相状態がはっきりするであろうが液晶形成で系が安定化しており明瞭に相分離するのに時間がかかる。ここで観察される液晶はいずれもラメラ液晶 (  $L \cdot L \cdot C$  ) であり、これは bicontinuous 構造をとる液晶で、極端な油水比の違いがなく、界面活性剤の  $H L B$  が比較的バランスした際にあらわれる。系に対して界面活性剤の  $H L B$  がちょうどバランスする、界面活性剤の濃度が比較的高い領域にあらわれる。図 6 - 3 で、ラウリン酸ナトリウムと  $i - R_8 G_1 E$  の比を 1 : 1 (他の混合比と比較しやすいとの配慮から図では 5 : 5 と表示。) にした場合、水相の塩濃度が 4 % 強において、30 近傍で  $H L B$  がバランスしており、塩濃度が増すと、同じ温度

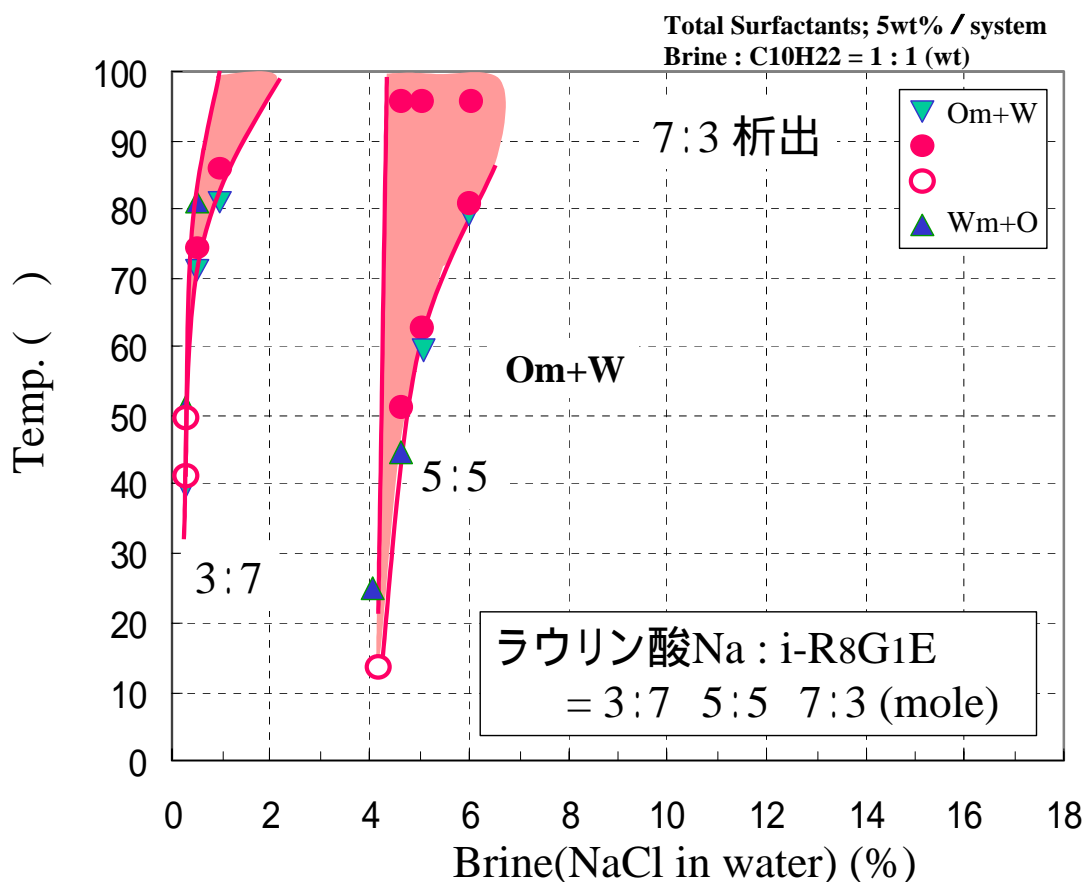


図6 - 3 塩水 / 混合界面活性剤 (ラウリン酸Na + i - R 8 G 1 E ) / デカン系の相平衡図

では混合界面活性剤は親油的になり  $O_m + W$  の二相になる。その二相の塩濃度にて温度を上げると混合界面活性剤の親水性が強まり HLB が再びバランスし三相を形成する。三相の領域は広く、塩濃度 4 . 5 % では 50 から 96 を超えてもなお三相を形成している。わずかな塩濃度の変化によって界面活性剤の HLB が大きく変化することや三相から二相 ( $W_m + O$ ) に変化する温度が 100 以上にあることから三相全体の変化傾向は見られないが、二相 ( $O_m + W$ ) と三相との境界線から判断して、三相領域 ( ) は、図の左下から右上方向に向かって変化すると理解される。即ち、水相の塩濃度が上昇すると、界面活性剤は親油性に変化し、また温度上昇により界面活性剤は親水性に変化する。これは当初の予想通りの結果といえる。HLB がバランスする際に現れる三相 (界面活性剤の可溶化量が大きいか、又は混合

界面活性剤の濃度が高ければ一相となる)は図中左下から右上方向へと右肩上がりに変化していく。

ここで、基本に立ちもどって考察する。変数である温度と塩濃度が界面活性剤に及ぼす影響であるが、温度は cosurfactant である非イオン界面活性剤に、一方、塩濃度はイオン性界面活性剤に及ぼす影響がつよい。ここでは、イオン性界面活性剤、非イオン界面活性剤が混合配列した状態で界面で作用するわけであるが、その際、系の温度上昇に伴い、混合界面活性剤の親水性は増大する。それは、分子の熱運動でイオン性界面活性剤の対イオンとの距離が離れるのと、僅かではあるが cosurfactant が油水界面から油相に溶出する(油中単分散飽和溶解度の増大)作用が併さってそのように振る舞う。一方、系の塩濃度の増加(塩の添加)は、イオン性界面活性剤、cosurfactant いずれに対しても脱水和作用に働くため混合界面活性剤の親水性は低下する。つまり、温度上昇で親水性が上昇し、塩濃度増加で親水性が低下するので、系に対して混合界面活性剤の H L B の釣り合う領域は、図の左下から右上に向かう(右肩上がり)わけである。ラウリン酸ナトリウムと cosurfactant 系の図は、その通りの変化をしている。更に言えることとして、右上がりではあるが 相(H L B のバランスした領域)の傾きが切り立った状態であることから、変化量である温度による変化度合いよりも、塩濃度による変化度合いの方が系に対する影響力が大きいことを示している。

次に、当初からの目的である、なるべくイオン性界面活性剤それ自身の「素」の性質をみようと、ラウリン酸ナトリウムの割合を多くして、即ちラウリン酸ナトリウムと i - R<sub>8</sub> G<sub>1</sub> E の比を 7 : 3 (モル比)に変えて同様の相図の測定を試みた。親水性の強いイオン性界面活性剤の割合が増えるため、同じ系で混合界面活性剤の H L B を調整するためには水相の塩濃度を増やして親水性を低下させる必要がある。モル比 1 : 1 と同様のマイクロエマルジョン相を求めるために塩濃度を増やしたところ、親水性の二相(Wm + O)から三相に移行する前に、イオン性界面活性剤が析出してしまい、求めたいマイクロエマルジョンを得ることはできなかった。

そこで、逆にイオン性界面活性剤の割合を減らした系での検討の試みとして、ラウリン酸ナトリウムと  $i - R_8 G_1 E$  の比を 3 : 7 (モル比) にして相挙動の観察を試みた。当然ながら、cosurfactantの相対量が増すために混合界面活性剤は親油的になるので、塩濃度を低下させて親水性を高めると H L B がバランスすることが予想される。測定結果を図 6 - 3 同図上に示す。検討結果、やはり、塩濃度が低い部分 (水相の塩濃度はわずかに 0.2 ~ 1 %) に 相及び 相のマイクロエマルジョンが現われた。微小な塩濃度変化が、H L B に及ぼす影響が大きいことが、モル比 1 : 1 の相図と同様、垂直に切り立った相変化から伺い知ることができる。なお、相及び 相は、図上右上方向に伸びており、ここでもその傾向は当初の予想と一致した。

以上の検討を他のイオン性界面活性剤にて測定した結果を順次以下に示していく。

まずは、S D S であるが (図 6 - 4)、S D S :  $i - R_8 G_1 E$  の比が 1 : 1 の場合を観察すると、H L B がバランスした 相および 相領域は、塩濃度 7 ~ 9 % の範囲で観測できた。ただ、ラウリン酸 N a の際と様相が違うのは、相および 相領域が低温側で一度左肩あがりに変化して 4 5 くらいからカーブするように右肩あがりに変化していくことである。塩濃度 7 % 時で低温から高温に温度変化していく場合を例にとると、低温では二相 (W m + O) で、温度を上昇していくと H L B がバランスして液晶相を経由して 1 液相になり 3 5 から 4 5 の範囲で一度親油性の 相 (O m + W) に変化する。しかし、更に温度を上昇させると、再び H L B がバランスして 相が再び出現する。更に温度を上昇し続けると、7 9 で再び親水性の 相 (W m + O) へと変化する。このように、温度上昇とともに、親水性 H L B バランス 親油性 H L B バランス 親水性、と観察できる常温の温度範囲にて相が大きく変化する。なぜ、一度親油性に傾いたものが再び親水性に変化するのか明確な理由はわからないが、温度上昇により混合界面活性剤の cosurfactant が油相に溶解していくため親水的になると仮説を立てたが、低温ではその温度上昇による油相への溶解度の増大に伴う親水性上昇度合いよりも cosurfactant の脱水和による

親水性の減少の効果のほうが勝るためではないかと思われる。いずれにしても、常温近傍で2度バランスする温度が現れるのは珍しいケースと考えられる。なお、この系で塩濃度6%の状態では、低温から高温まで、いずれも相(W<sub>m</sub> + O)の状態ではあるが、低温から温度上昇とともに水相(界面活性剤ミセル水溶液相; W<sub>m</sub>相)による油の可溶化力が増加し水相の相容積と光散乱の度合いが増してマイクロエマルジョン相に近づいていることが観察され、一時水相からD相の相分離が起こりそうな様相を呈するのであるが、塩濃度7%での屈曲点の40℃くらいを境に、温度上昇とともに再び水相の可溶化力は低下し、可溶化による光散乱の度合いも徐々に低下していくことがわかった。塩濃度の僅かな相違により大きな相変化がおこるため、サンプルの調整と観察には注意を要するが、この近傍を詳細に研究することは、界面活性剤の相挙動を理解する上での1つの手段となるように思われる。

SDSについてもラウリン酸塩と同様に、SDS : i - R<sub>8</sub>G<sub>1</sub>E の比を7 : 3に変化させてみたが、HLBがバランスする前に、やはり

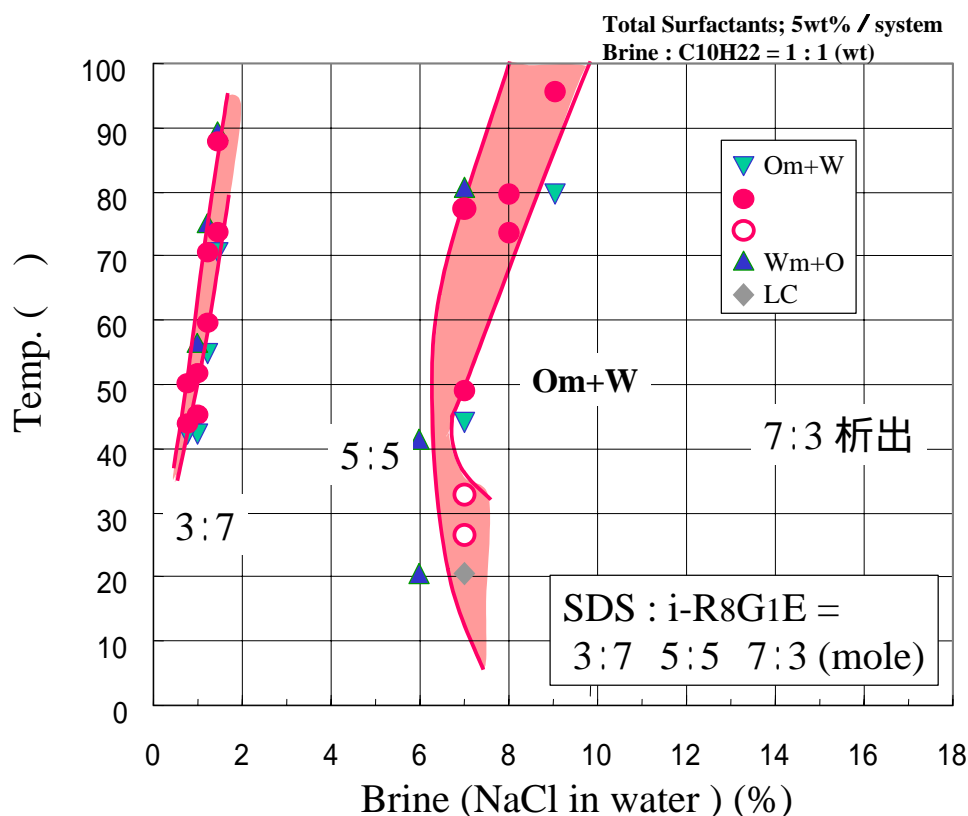


図6 - 4 塩水 / 混合界面活性剤 ( SDS + i - R<sub>8</sub>G<sub>1</sub>E ) / デカン系の相平衡図

高塩濃度に伴いS D Sが析出してしまい観測できなかった。S D S :  
i - R<sub>8</sub> G<sub>1</sub> E の比を逆に3 : 7に変更すると、塩濃度0 . 8 ~ 1 . 5 %  
くらいにH L Bがバランスした 相が出現した( 同6 - 4 図上に示す )。  
ここでは、相挙動は図上右肩上がりであり低温側に左肩上がりのH L  
Bのバランスする相は観察されなかった。

つづいて、M A P - 1 N a について測定した( 図6 - 5 )。M A P -  
1 N a : i - R<sub>8</sub> G<sub>1</sub> E = 1 : 1 では、2 . 5 ~ 3 . 5 % の塩濃度でH  
L Bがバランスした。出現した相は右肩あがりの傾向であるが、ラウ  
リン酸N a やS D S とは異なりD相の可溶化力が大きく常温のみなら

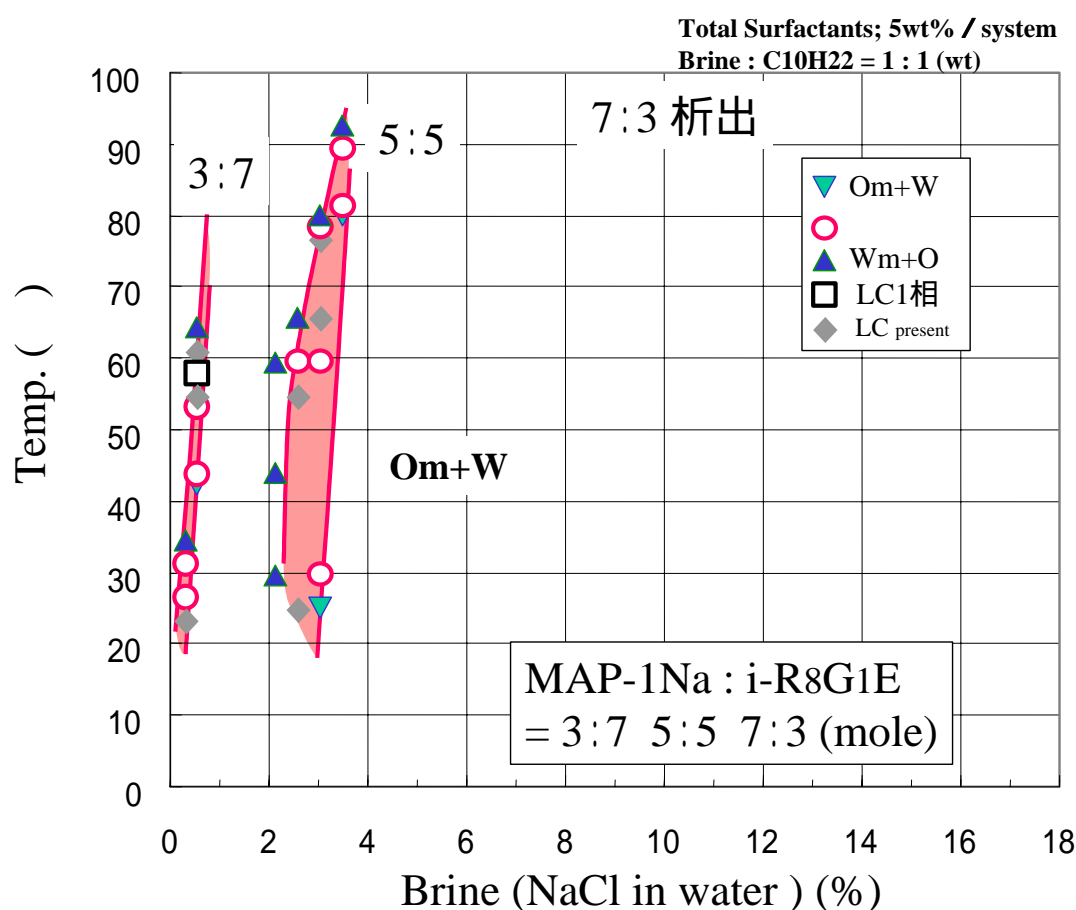


図6 - 5 塩水 / 混合界面活性剤 ( M A P - 1 N a + i - R<sub>8</sub> G<sub>1</sub> E ) / デカン系の相平衡図  
ず90 の高温においても、系に対して僅かに5 w t % の界面活性剤  
でその可溶化力の大きさから 相を呈していた。M A P - 1 N a : i  
- R<sub>8</sub> G<sub>1</sub> E = 7 : 3 では、やはり界面活性剤が析出を起こし、一方、  
M A P - 1 N a : i - R<sub>8</sub> G<sub>1</sub> E = 3 : 7 では、図6 - 5 に示すように

わずかに 0.2 ~ 0.5 % という非常に狭い範囲の塩濃度で相挙動が激変する。塩濃度の変化に非常に鋭敏な、温度軸に対してほぼ平行な鉛直方向に切り立った相変化を示した。この系でも温度上昇に伴い親油性 HLB バランス 親水性の傾向は一致した。

### 親水基にオキシエチレン基（EO基）を有するイオン性界面活性剤の特性

次に、分子内にオキシエチレン基（EO基）を有するイオン性界面活性剤について観察した。分子内にオキシエチレン基を有する界面活性剤は、イオン性界面活性剤が 2 価塩等でクラフト点が上昇し塩析してしまうのを抑制しイオン性界面活性剤の使用性を向上させる目的などで開発されてきた経緯がある。まずは、ES についてその相挙動を観察すると（図 6 - 6）その相挙動には今までにない特徴がある。E

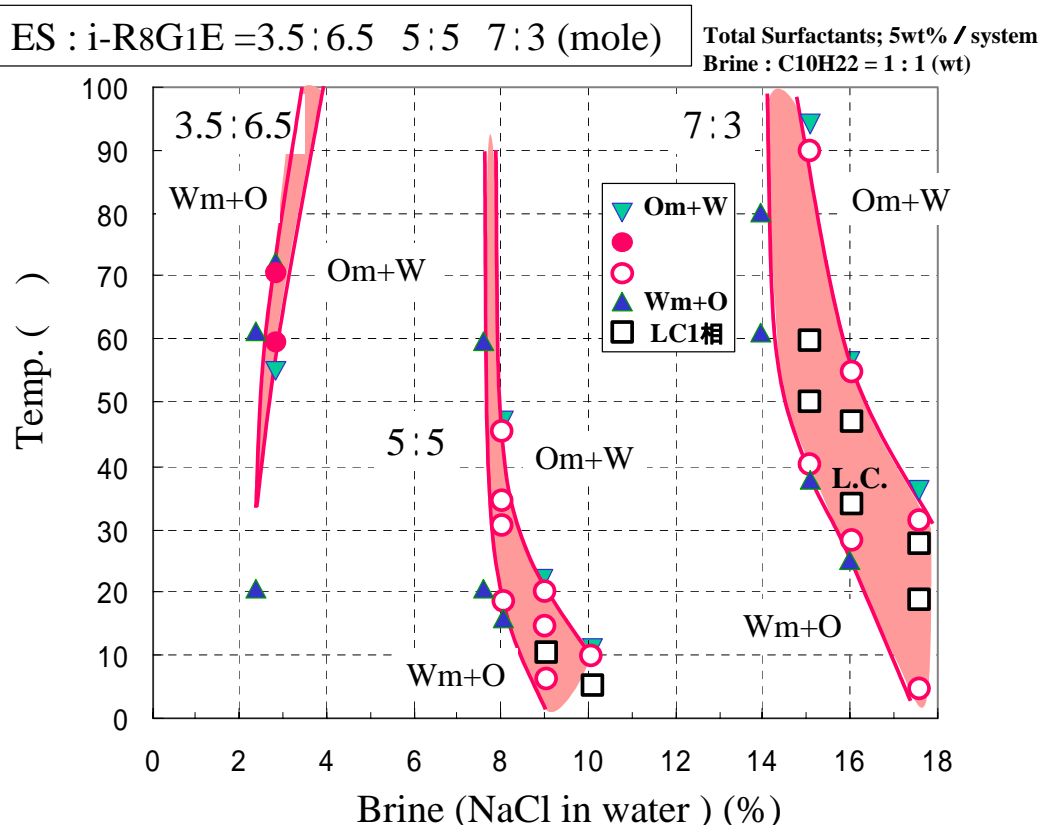


図 6 - 6 塩水 / 混合界面活性剤（ES + i-R8G1E） / デカン系の相平衡図

$S : i - R_8 G_1 E = 1 : 1$  では、塩濃度が 8 % くらいに HLB がバランスする 相が出現する。もともと ES はアルキル鎖長が C 12 と C 14 の混合物であるため平均アルキル鎖長が C 12 より幾分長い分可溶化力が大きく 1 液相を呈すると考えられる。だが、HLB がバランスするのに必要な塩濃度が高いのは界面活性剤がそれだけ親水性が強いためでありそれは親水基である EO 鎖の存在が寄与しているものと推察される。SDS と比べて、相対的にアルキル鎖長が長いだけ親油性が勝るはずであるが、逆に親水性が大きい (HLB がバランスするための塩濃度が大きい) ことがそれを裏付けている。事実、温度上昇に伴い親水性から親油性に傾く変化は前述のイオン性界面活性剤の傾向とは逆の、むしろ非イオン界面活性剤単独での性質と同じで、これは EO 基の存在による影響が現れているものと考えられ、また、高温になって相変化が急激に立ち上がる傾向になるのは、とりもなおさず EO 基の脱水和による (非イオン界面活性剤的な) 親水基性能の失活によるために他ならない。もうひとつの大きな特徴は、 $ES : i - R_8 G_1 E = 7 : 3$  にした場合で、今まで紹介したイオン性界面活性剤はいずれもこの比率での混合ではイオン性界面活性剤が塩析を起こしていたが、ES では析出を起こさず、しかも十数 % という高い水相塩濃度でも界面活性剤として有効に作用することがわかった。また、イオン性界面活性剤の比率が高いにもかかわらず、温度上昇に伴う変化は親水性から親油性への非イオン界面活性剤類似の傾向にある。高塩濃度による親水基の解離が抑制されるものの、温度変化よりも塩濃度による変化が大きい点では基本的にはイオン性界面活性剤の性質を示しているといえる。更には、高温においても十分な可溶化力を示し系に対して 5 % の界面活性剤量でも 1 液相を呈するという特徴が見られた。なお、可溶化力が大きい上になおかつ塩濃度が高いせいか、塩濃度 15 % にて 60 °C という比較的高温においてもラメラ液晶の形成が認められた。次に、ES の比率を低くした、 $ES : i - R_8 G_1 E = 3 : 5 : 6 : 5$  のモル比にした場合 (3 : 7 を目指して試料を調整したが、後の検算から実際には 3 : 5 : 6 : 5 の割合の配合量であることが判明) は、やはり塩濃度により変化が大きく、また温度上昇とともに親

油性から親水性に変化する点で今までに観察したイオン性界面活性剤と同じ傾向である。

続いて、やはり分子内にEO基を有するイオン性界面活性剤である、 $i-R_{13}O(EO)_3CH_2COONa$  について観察した結果を図6-7に示す。この界面活性剤は、親油基はメチル基がいくつか枝にあるアルキル鎖で、EO基も平均3モルの分布をもった、種々の化合物の混合体の市販品である。

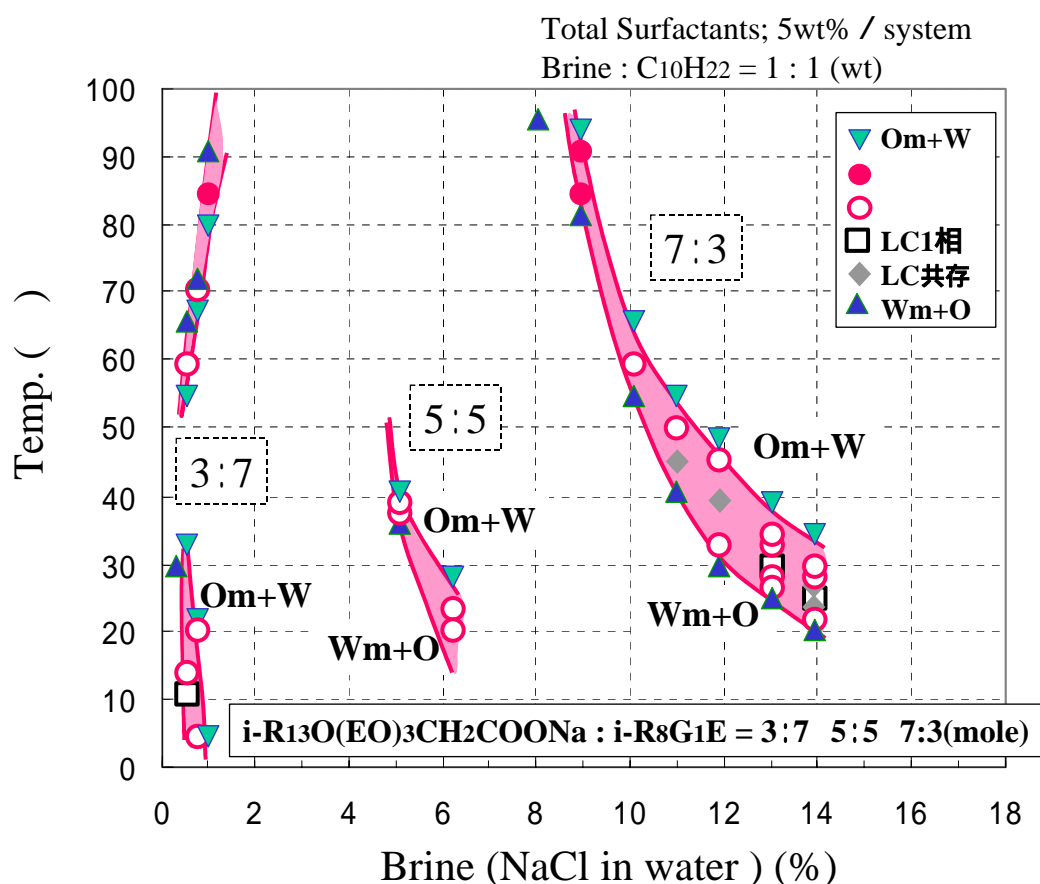


図6-7 塩水/混合界面活性剤 ( $i-R_{13}O(EO)_3CH_2COONa + i-R_8G_1E$ ) /デカン系の相平衡図

その相挙動は、 $i-R_8G_1E$  との1:1の混合比では、塩濃度5~6%において、HLBがバランスし 相のマイクロエマルジョンが出現する。(塩濃度5%では、わずかに5の温度幅で形成する。それ以上の温度では、Om+Wの、それ以下の温度ではWm+Oの、いずれも二

相領域となる。) 次に、 $i - R_{13}O(E O)_3CH_2COONa : i - R_8G_1E = 7 : 3$  の場合であるが、やはり  $ES$  と同様、塩析せずに界面活性剤として界面で有効に作用していることが確認され、また温度や塩濃度による変化も  $ES$  と様に、相は塩濃度上昇とともに左上から右下に向かう傾向が見られた。なお、塩濃度にして 9 % から 14 % という広い範囲にて、 $HLB$  がバランスした領域があり、温度による変化も  $ES$  に比べて緩やかである。次に、 $i - R_{13}O(E O)_3CH_2COONa : i - R_8G_1E = 3 : 7$  の場合であるが、塩濃度 0.4 % ~ 1 % の非常に狭い範囲で、低温側と高温側の 2 箇所  $HLB$  がバランスする領域が観察された。上側の相と下側の相とは連続しておらず、間に親油性 ( $Om + W$ ) の相が現れる。今、塩濃度 0.5 % での変化を例にとると、低温から高温になるに従い、ラメラ液晶一相 界面活性剤一相 (可溶化一相) 親油的な二相 ( $Om + W$ ) 再び可溶化一相 親水的な二相 ( $Wm + O$ ) というような多様な変化を遂げる。この  $i - R_{13}O(E O)_3CH_2COONa$  の相挙動をみると、イオン性界面活性剤の割合が高く、 $HLB$  がバランスするための塩濃度が高いほど、 $HLB$  のバランスする領域の勾配は緩やかな傾向にあり、これは、塩濃度の上昇により、系中のイオン性界面活性剤の対イオンの解離が抑制され、非イオンの傾向が強まる度合いが高いために勾配が小さくなる (塩濃度よりも温度の影響を受けやすい) と考えられる。なお、ラウリン酸  $Na$  と  $i - R_{13}O(E O)_3CH_2COONa$  を、また  $SDS$  と  $ES$  をそれぞれセットとして考えると、硫酸塩の方が脂肪酸塩よりも解離が大きいために親水性が大きく、そのために  $HLB$  をバランスさせるのに必要とされる塩濃度が高くなる傾向にあることが確認された。この傾向は、分子内部に  $EO$  があろうとも、また、 $i - R_8G_1E$  との混合比が変わろうとも同じ傾向を示し、条件によって親水性の大きさが逆転することはなかった。

ここまでの結果を見てみると、いくつかの特色が現れている。まずは、イオン性界面活性剤と cosurfactant ( $i - R_8G_1E$ ) の混合比率によって、各イオン性界面活性剤の親水性の順列は逆転しない。よっ

て、差の判別しやすい混合比(ここでは、1 : 1)で観察すればよい。もうひとつは、イオン性界面活性剤の「素」を知ろうと、イオン性界面活性剤:cosurfactant = 7 : 3 というようにその比率を高くすると、結果として指標とするHLBが釣り合った領域を得るために高塩濃度が必要となり、イオン性界面活性剤の対イオンの解離が抑制されて温度変化が非イオン界面活性剤的な傾向を示し、逆にイオン性界面活性剤の比率が低い方が、その温度変化がイオン性界面活性剤的な傾向を示すということがわかった。

### 親水基にアミドを有するイオン性界面活性剤の特性

さてここで、もう少し親水基構造の異なるイオン性界面活性剤についてその傾向を捉えることにする。構造の違いとして、親水基にアミドを有する基剤である、ニッコールLMTとサルコシン酸Naについてその性質を確認する。図6 - 8と図6 - 9はそれぞれ、ニッコールLMT、サルコシン酸Naについて、i - R<sub>8</sub>G<sub>1</sub>Eと1 : 1で混合した際の相挙動である。HLBのバランスする領域は、EO鎖を含むイオン性界面活性剤系の、イオン性界面活性剤 : i - R<sub>8</sub>G<sub>1</sub>E = 7 : 3 よりも更に高塩濃度の領域に形成されている。これはとりも直さず、

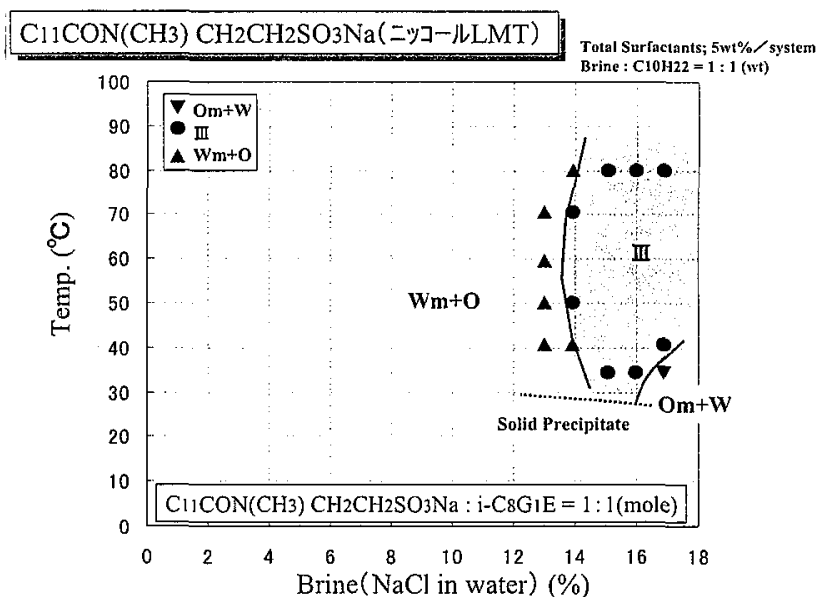


図6 - 8 塩水 / 混合界面活性剤 (ニッコールLMT + i - R<sub>8</sub>G<sub>1</sub>E) / デカン系の相平衡図

これらアミド化合物が、非常に親水性が強いことを物語っている。両者に共通して、可溶化力はさほどでもなく H L B バランス領域では相を形成するが、H L B バランス領域が広い塩濃度にて観測される。とりわけニッコール L M T は、解離基がスルホン酸でもあり、H L B バランス領域は塩濃度が 1 4 % 以上でようやく出現する。それほど親水性が強い界面活性剤であることが伺える。一方、サルコシン酸 N a は、解離基がメタンカルボン酸のため幾分は解離性が低いが、それでも  $-CON(CH_3)-$  基がもたらす親水性の強さは顕著である。ここでは、従来の経験から親水性が強い界面活性剤であると考えられていたアミド型界面活性剤の親水性の度合いを相図で実際に確認でき、塩濃度の尺度で他のイオン性界面活性剤と比較して示すことができた。

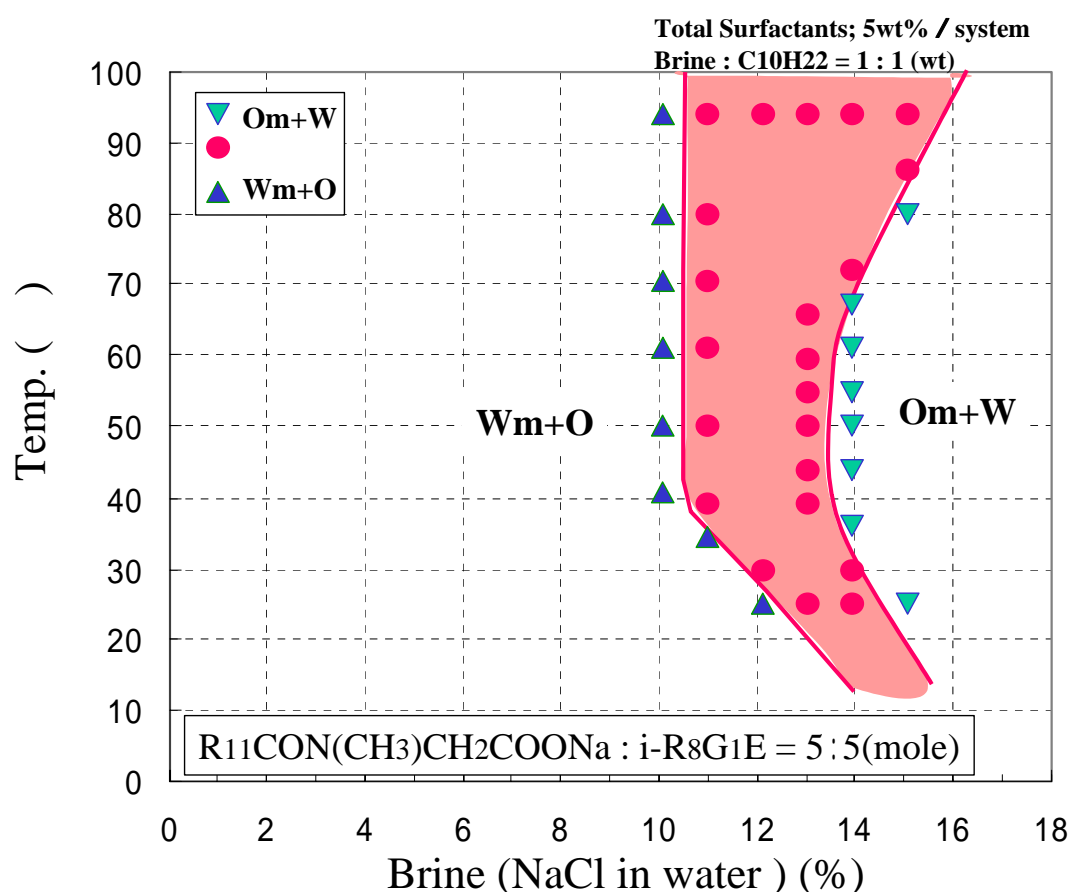


図 6 - 9 塩水 / 混合界面活性剤 (サルコシン酸 N a + i - R 8 G 1 E ) / デカン系の相平衡図

### 脂肪酸塩におけるアルキル鎖長による影響

次は、イオン性界面活性剤のアルキル鎖長がHLBバランス領域に及ぼす影響を、鎖長の異なる一連の脂肪酸塩を用いて検討した。いずれも試薬は高純度品であり、対イオンはNa塩である。結果を図6-10に示す。ミリスチン酸Naは、やはり鎖長が長く可溶化力が大きいのでHLBバランス領域は相を呈していて、塩濃度3%前後に比較的切り立っていて狭い領域として観測される。しかも、そのマイクロエマルジョン相は、25～70という非常に広い温度範囲で形成することがわかり、今後、温度による影響の少ないマイクロエマルジョン相を求めていくための足がかりとなる知見を得ることができた。一方鎖長の短いカプリン酸Naは、非常に広い塩濃度で相を形成した。また、低温では、界面活性剤が析出した。鎖長による相違は明らかで、ミリスチン酸Naから、それより鎖長の短いラウリン酸Na、カプリン酸Naへと変化するに従い、親水性が増大するという予想した通りの結果が得られた。

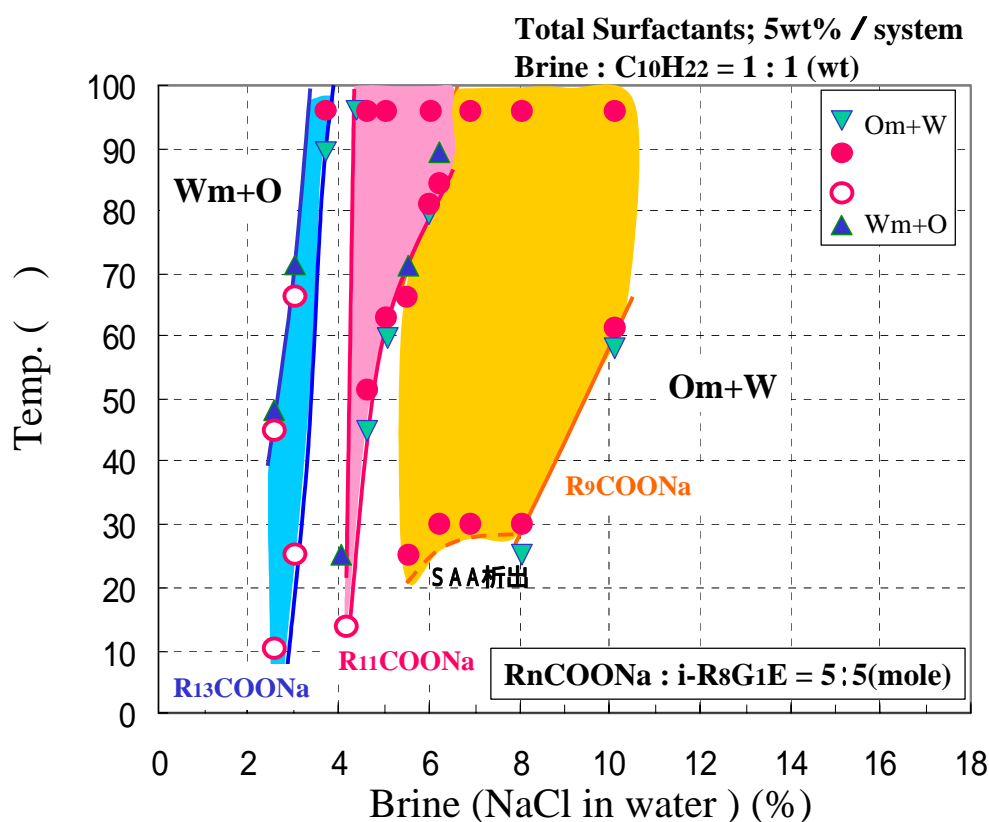


図6-10 塩水/混合界面活性剤(各種脂肪酸Na + i-R<sub>8</sub>G<sub>1</sub>E)/デカン系の相平衡図  
(脂肪酸塩のアルキル鎖長による影響の確認)

## 非イオン界面活性剤を例にとつてのイオン性界面活性剤との特性の相違

ここまで、代表的な剤を含む種々のイオン性界面活性剤についてその特性をみてきたが、そもそも非イオン界面活性剤とはどれほどの相違があるのかを、単一鎖長非イオン界面活性剤である  $R_{12}(OCH_2CH_2)_8OH$  ( $R_{12}EO_8$  と略) と比較した。Cosurfactant は同じく  $i-R_8G_1E$  で、 $R_{12}EO_8 : i-R_8G_1E$  を 1 : 1 のモル比で混合し、界面活性剤総量も系に対して同じく 5 % としている。図 6 - 11 にその結果を示す。図より、その相挙動が一連のイオン性界面活性剤と大きく異なることがわかる。即ち、塩濃度による変化よりもむしろ温度による変化が大きいので、広い塩濃度で HLB バランス領域である 相が形成されるが、温度領域は狭く、左上方から右下方に緩やかな傾斜で伸びることから、温度の影響を受けやすいという非イオン界面活性剤の特徴がよく現れている。さらに、温度をあげること、及び塩濃度が増すことが、親水性の低下につながることをあらわしてい

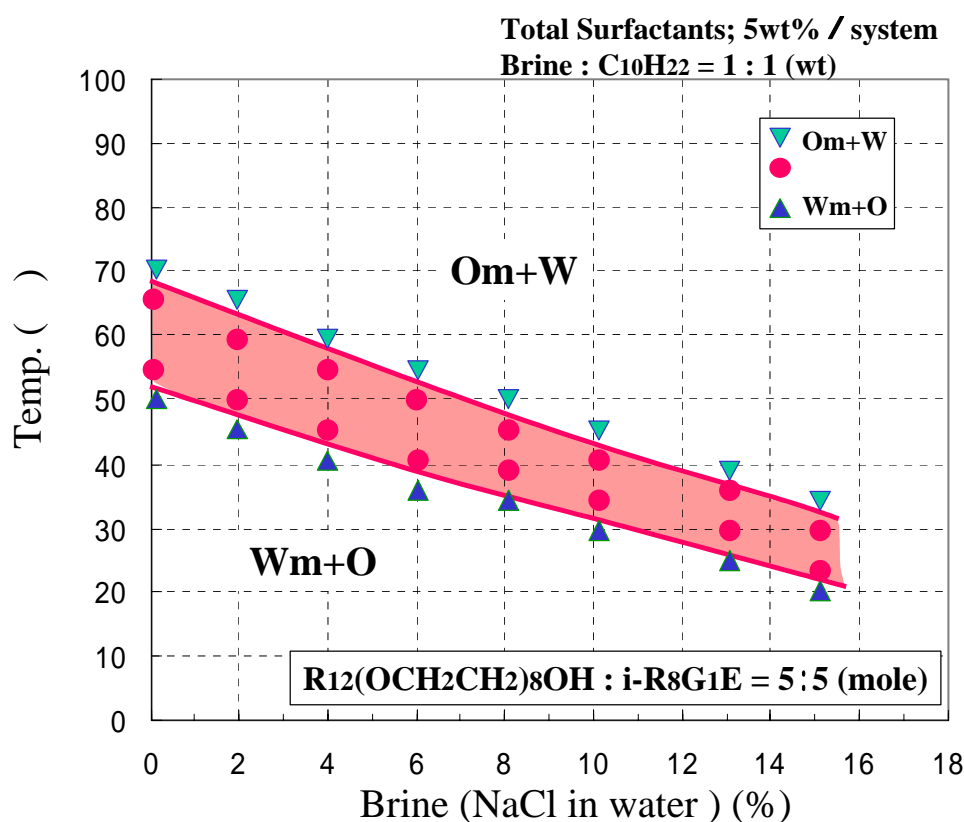


図 6 - 11 塩水 / 混合界面活性剤 ( $R_{12}EO_8 + i-R_8G_1E$ ) / デカン系の相平衡図 (非イオン界面活性剤との比較)

る。

## 4. 結論

以上の検討結果より、イオン性界面活性剤は非イオン界面活性剤とは明らかに性質が異なるものであることがその相挙動から明らかとなった。イオン性界面活性剤自身の「素」となる性質を捕らえるために、疎油性が大きく温度の影響を受けにくい非イオン界面活性剤である  $i-R_8G_1E$  を cosurfactant としてイオン性界面活性剤と混合して検討した。その結果、親水基の構造によって相挙動に各々の特徴が明瞭にあらわれた。解離基の解離性が大きいと親水性は強く、また  $EO$  基を含む界面活性剤は高塩濃度でも析出せずに界面活性剤として機能した<sup>21)</sup>。また親水基にアミドを含むイオン性界面活性剤は非常に強力な親水性を示した。

以上の一連の実験結果から、イオン性界面活性剤の親水性の度合いを順列すると以下ようになる。

親水性小      ミリスチン酸 (2.5%) < MAP-1Na (3%) < ラ  
ウリン酸Na (4.2%) < i-R<sub>13</sub>O(E<sub>2</sub>)<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>COONa (5.6%)  
< SDS (6.5%) < ES (8%) < サルコシン酸Na (約 13%)

< ニッコール L M T ( 約 15% ) 親水性大

なお上記順列は、イオン性界面活性剤：cosurfactant = 1 : 1（モル比）の測定結果（30 にて）から、親水性が弱い方から強くなる順を示したものである（なお、括弧内は同一条件にてHLBをバランスさせるために必要とする水相の塩濃度を示す）。

H L B バランス領域を指標として、イオン性界面活性剤の性質を温度と塩濃度の関数とすることでその特徴をより捉えやすくできることが示された。今後は、本測定の手法が新たなイオン性界面活性剤の物性を測る 1 つの手段に活用できるものと考えられる。

## 参考文献

- 1 ) H.Nakayama, K.Shinoda, E.Hutchinson, J. Phys. Chem., 70, 3502 (1966)
- 2 ) H.Nakayama, K.Shinoda, Bull. Chem. Soc. Japan, 40, 1797 (1967)
- 3 ) P.Ekwall, L.Mandell, K.Fontell, Mol. Cryst. Liq. Cryst., 8, 157 (1969)
- 4 ) K.Shinoda, H.Kunieda, J. Colloid Interface Sci., 42, 381 (1973)
- 5 ) W.Stockenius, J.H.Schulman, L.M.Prince, Kolloid-Z., 169, 170 (1960)
- 6 ) 國枝博信、百武昌夫 油化学、27, 701 (1978)
- 7 ) H.Kunieda, K.Shinoda, J. Colloid Interface Sci., 70, 577 (1979)
- 8 ) 國枝博信、佐藤豊樹 油化学、28, 627 (1979)
- 9 ) H.Kunieda, K.Shinoda, J. Colloid Interface Sci., 75, 601 (1980)
- 10 ) 日本油化学会編「第四版 油化学便覧 - 脂質・界面活性剤 - 」 P.563 丸善 (2001)
- 11 ) H.Kunieda, K.Hanno, S.Yamaguchi, K.Shinoda, J. Colloid Interface Sci., 107, 129 (1985)
- 12 ) M.H.G.M.Penders, R.Strey, J. Phys. Chem., 99, 10313 (1995)
- 13 ) H.Kunieda, K. Ohyama J. Colloid Interface Sci., 136, 432 (1990)
- 14 ) 國枝博信、佐藤幸男 表面、30, 360 (1992)
- 15 ) 國枝博信、篠田耕三 油化学、29, 676 (1980)
- 16 ) H.Kunieda, K.Ogawa, K.Aramaki, A.Nakano, C.Solans, Langmuir, 14, 260 (1998)
- 17 ) K.Aramaki, K.Ogawa, H.Kunieda, J. Colloid Interface Sci., 196, 74 (1997)
- 18 ) K.Shinoda, H.Kunieda, T.Arai, H.Saijo, J. Phys. Chem., 88, 5126 (1984)
- 19 ) 塘 久夫、篠田耕三 油化学、43, 395 (1994)
- 20 ) K.Shinoda, A.Carlsson, B.Lindman, Adv. Colloid Interface

Sci., 64,253(1996)

2 1 ) 福田守伸 第 4 0 回日本油化学会年会 2 0 0 1 年 ( 東北大 )

## < 第 7 章 >

### 総括

## 第 7 章 総括

現在、産業界にて広く使用され、また私たちの生活を取り巻く日用製品においてなくてはならない存在である界面活性剤について研究した。とりわけ、非イオン界面活性剤について、界面活性剤の有効性を論じるうえで重要であり基本的な特性ともいえる“疎油性”という概念を提唱し、従来より多用されているポリオキシエチレン型非イオン界面活性剤と、疎油性の大きい基である水酸基やC=O基を有するポリオール型非イオン界面活性剤とを比較し、その性質の違いを明らかにした。この「疎油性」については、20年以上も前からその有効性を利用していたが、近年、その合成、解析、精製技術の進歩により高純度の界面活性剤が得られるようになってようやく単鎖長品としての物性が確認できるようになったことも、一連の現象を研究し理解できるようになった重要な要素であると考ええる。ここで今一度、各章で得られた成果をまとめ、本論文について総括する。

第2章は、非イオン界面活性剤の疎油性が、界面活性剤の性能を語る上で重要な物差しとなることを述べ、水酸基やC=O基といった親水基を多数有するポリオール型非イオン界面活性剤は、疎油性が大きく、より少量で界面活性剤として機能できることをその油中単分散飽和溶解度の測定によって確認した。また、疎油性の大きい化合物は、分子量が小さく親水基はコンパクトで、疎油性が大きいのにもかかわらず油溶性を維持できるという特徴があり、とりわけ油中での使用に効果を発揮すると考えられる。また、非イオン界面活性剤にもかかわらず、温度によってその疎油性の大きさが変化しにくいという特徴もある。

第3章は、非イオン界面活性剤の親水基の鎖長、構造によるHLB温度への影響を調べた。ポリオキシエチレン型非イオン界面活性剤が、系に最適な基剤を選択する界面活性剤であるのに対して、ポリグリセリン型非イオン界面活性剤は、グリセリル基1つの違いでそのHLBが大きく変化するため、混合比を変えることで系に最適なHLBの界面活性剤組成を選ぶべき界面活性剤であることがわかった。また、ポ

リオキシエチレン型非イオン界面活性剤とポリグリセリン型非イオン界面活性剤では、相当する H L B 温度を有する界面活性剤が、使用する油剤によって異なるため、一様な取り扱いをすることができない。更に、親水基の構造が直鎖状か分岐状かによっても H L B 温度が大きく異なるので、H L B を議論するのに注意が必要であることを報告した。

第 4 章では、疎油性の大きい界面活性剤と従来のオキシエチレン型非イオン界面活性剤とで、その相図に現れる挙動の違いを調べた。両者では疎油性の大きさの相違から、界面活性剤油溶液による水の可溶化に顕著な相違が認められ、疎油性の大きいポリグリセリン型非イオン界面活性剤は、芳香族炭化水素を油剤として用いた場合でも、少量で界面活性剤としての機能を十分なまでに発現し、その油溶液は水を多量に可溶化できた。また、油水比 1 : 1 にした場合の相挙動から、ポリグリセリン型非イオン界面活性剤は、より低濃度から界面活性剤として機能し、可溶化力が大きく、更に温度による相変化が起こりにくいことが伺えた。

第 5 章では、ポリオキシエチレン型非イオン界面活性剤の、メタキシレン中の単分散飽和溶解度を相図から求めた。芳香族系炭化水素と親和性の高いポリオキシエチレン型非イオン界面活性剤の相図は、油溶液による水の可溶化領域が見られない特異な相挙動を示した。H L B 温度における界面活性剤相の相容積の変化から、単分散飽和溶解度を求めたが、界面活性剤濃度の異なる 2 つの系からの予測値はほぼ一致した。その結果、メタキシレンへの単分散飽和溶解度は、ポリオキシエチレン型非イオン界面活性剤とポリグリセリン型非イオン界面活性剤では、5 0 0 0 倍以上の相違が確認され、ポリグリセリン型非イオン界面活性剤の有用性が再確認された。

第 6 章は、応用的な内容で、疎油性の高い非イオン界面活性剤を cosurfactant として、イオン性界面活性剤の物性の評価を試みたものである。イオン性界面活性剤と cosurfactant による H L B のバランスした領域で形成される、変化に対して非常に鋭敏なマイクロエマルジョン相を指標として、イオン性界面活性剤の性質を、「温度」と「塩濃

度」という実用的な二軸であらわすことにした。混合界面活性剤系は、通常、温度上昇で親水性が増大し、塩濃度増加で親水性が減少するが、オキシエチレン基を含むイオン性界面活性剤の場合は、温度上昇に伴い親油性の増大が認められ、また、高塩濃度下でも析出することなく界面活性剤として作用した。また、アミドを有するイオン性界面活性剤は親水性が非常に強いという結果であった。こうして、イオン性界面活性剤の諸性質の把握と親水性の強さの度合いの序列をすることができた。油への単分散飽和溶解度が小さく、温度の影響を受けにくい cosurfactant を用いることで、より信頼性の高い評価につながったものと考えられる。

以上、非イオン界面活性剤の疎油性の概念の重要性と、その相挙動に見られる特性を2つのタイプの非イオン界面活性剤で比較し、さらに cosurfactant としての応用研究の結果を報告した。これらの研究成果が、今後の界面活性剤の基盤研究の裾野を広げるとともに、界面活性剤の応用開発に役立てられていくなれば、大変光栄に感じる場所である。

以上

## 本論文を構成する著者論文

### 【論文】

1 . Characteristic Solution Properties of Mono-, Di-, and Triglyceryl Alkyl Ethers: Lipophobicity of Hydrophilic Groups. K.Shinoda, M.Fukuda, and A.Carlsson Langmuir 6, 334 (1990)

2 . 界面活性剤の親水基の疎油性の重要性とその測定 福田守伸・篠田耕三 日本油化学会誌 48, 587 (1999)

3 . ポリオキシエチレン型非イオン界面活性剤とポリグリセリル型非イオン界面活性剤の親水基のHLB温度に及ぼす影響 福田守伸・篠田耕三 日本油化学会誌 48, 1275 (1999)

4 . 親水基の異なる2つのタイプの非イオン界面活性剤の相挙動から推定される疎油性およびその有効性 福田守伸 日本油化学会誌 49, 967 (2000)

5 . グリセリン型非イオン界面活性剤とオキシエチレン型非イオン界面活性剤との相図の比較 福田守伸・塘 久夫・篠田耕三 日本化学会誌 No.11, 645 (2001)

6 . The Importance of Lipophobicity in Surfactants: Methods to Measure Lipophobicity and its Effect on the Properties of two Types of Nonionic Surfactants. Morinobu Fukuda Journal of Colloid and Interface Science 289, 512 (2005)

### 【表彰】

平成11年度第43回油脂技術論文優秀賞受賞(論文2)

## 謝辞

本論文を作成するにあたり、懇切なるご指導とご鞭撻を賜りました、横浜国立大学大学院工学研究院 上田一義教授、および横浜国立大学工学研究院 中山春夫名誉教授に謹んで感謝申し上げますとともに、有益なご意見、ご助言を賜りました、横浜国立大学工学研究院 榊原和久教授、八木幹雄教授、並びに渡邊正義教授に深く感謝申し上げます。

また、本論文の発表のご許可を賜りました、花王株式会社取締役常務執行役員 高石尚武研究開発部門統括、および花王株式会社理事 津竈力雄知的財産センター統括部長に厚く御礼を申し上げます。

なお、本研究遂行のきっかけを与えて下さり、横浜国立大学在学中より長きに渡り、厳しい中にも暖かいご指導とご助言を賜りました横浜国立大学工学部 篠田耕三名誉教授に心より感謝申し上げます。

最後に、本論文作成の件を伝える前に病気により意識を喪失し、今なお病床に臥している実父に、本論文の完成の報告が伝わらんことを切に祈ります。