非イオン性界面活性剤の乳化作用と溶解状態

斎藤 博・篠田 耕三

横浜国大工学部応用化学科 (横浜市南区大岡町 702)

The Correlation between the Dissolution State of Nonionic Surfactant and Emulsifying Action

Hiroshi SAITŌ and Kōzō SHINODA

Department of Chemistry, Yokohama National University
(Ōoka-machi, Minami-ku, Yokohama)

篠田 耕三

1 はじめに

数多くの界面活性剤のうち、乳化剤として非イオン界面活性剤の利用される機会は多く、数々の研究もなされてきた¹⁾。イオン性界面活性剤と異なり、非イオン界面活性剤の作用や溶解状態は温度に非常に依存するにもかかわらず、それらの温度変化の研究は従来あまりなされていない。これは従来の研究の大きな欠陥である。

非イオン界面活性剤ミセル水溶液への炭化水素の可溶化量は温度上昇とともに増加し、油存在下の曇り点近傍でその効果は大きい^{2), 3)}。逆に非イオン界面活性剤油溶液への水の可溶化量は温度降下とともに増加し、水飽和曇り点で最大となる⁴⁾。一方非イオン界面活性剤を用いた乳化系もまた温度の影響を受け、低温で O/W 型乳化系の温度が高いときには W/O 型の乳化を示し、中間に転相温度が観測される⁵⁾。水と油の二相系に界面活性剤を加えると、界面活性剤の水、油への分配係数と溶解状態が温度によって変化するだけでなく、界面に吸着された界面活性剤単分子膜のワン(穹)曲傾向も温度によって変化すると考えられ、溶解状態とワン曲傾向の相互の関係は重要である。本稿ではこのような非イオン界面活性剤の (1) 溶解状態の温度変化、(2) 分散型と乳化安定性の温度変化、(3) ワン曲傾向の温度変化、とそれらの相互の関係について説明する。

2 溶解状態の温度変化

2.1 油の可溶化量の温度変化^{2), 3)} 非イオン界面活性剤ミセル水溶液への炭化水素の可溶化量の温度変化を図-1 で説明する。

図の白丸は可溶化限界量を示し、黒丸は曇り点を示す。

この二つの曲線で囲まれた領域は油を可溶化したミセ

ル水溶液で、均一な透明相である。可溶化限界量以上に油が存在するときには、過剰の油は分離、また乳化滴として分散する。一方曇り点以上の温度では界面活性剤相が水相から分離する。水相中には分子分散状の界面活性剤がわずかに残っているだけで、曇り点以上では水相での油の可溶化は起こらない。図からわかるように、油の可溶化量は温度上昇とともに増加し、曇り点曲線と交わる温度(油飽和曇り点)で最大となる。ミセルを形成する界面活性剤分子の数は温度が上がり、油の可溶化量が增大するほど多く、ミセルは大きくなる^{6)~8)}。曇り点に到達すると非イオン界面活性剤は無限に会合して相分離を起こす。この分離した界面活性剤相に油が完全に溶解すれば、二相となるが、油量が多く完全に溶解しない場合には、三相(水相、油相、界面活性剤相)となる。この三相領域は曇り点曲線と可溶化曲線の延長した部分に現われる。

2.2 水の可溶化量の温度変化⁴⁾ 非イオン界面活性剤油溶液への水の可溶化量もまた温度による効果が顕著

図-1 ポリオキシエチレン (平均重合度 $\bar{n}$) ノニルフェニルエーテル-1%水溶液への n -ペプタンの可溶化量の温度変化
白丸は可溶化限界量、黒丸は曇り点を示す。

ポリオキシエチレンの平均重合度が大きくなるほど可溶化領域は高温側にずれ、最大可溶化量は減少する。

図-2 10% ポリオキシエチレン (9.6) ノニルフェニル・エーテル-90% シクロヘキサン 溶液中への水の可溶化量の温度変化

白丸は可溶化限界量，黒丸は曇り点 (haze point⁴⁾) を示す。II_{o-w} は油相と水相，II_{D-o} は界面活性剤相と油相からなる各二相系を示す。

である⁴⁾。

図の白丸は水の可溶化限界量を示し，黒丸は曇り点 (水の少ないときは，曇るというよりむしろかすむので haze point と呼ぶ⁴⁾) を示す。この二つの曲線で囲まれた領域は水を可溶化したミセル油溶液で均一透明な相である。水溶液への油の可溶化曲線と異なり，油溶液への水の可溶化曲線は高温側に位置する。可溶化曲線以上に水が存在すれば，過剰の水は分離または乳化滴として分散する。水の可溶化量は温度が低下するほど増し，曇り点曲線と交わる温度 (水飽和曇り点と呼ぶ⁴⁾) で最大となる。曇り点以下の温度では界面活性剤相が油相から分離する。この場合界面活性剤相に水が完全に溶解すれば二相となるが，水量が多く溶解しない場合には三相となる。

この三相領域は曇り点曲線と可溶化曲線の延長した部分に現われる。

2.3 相平衡図の温度変化^{9),10)} 界面活性剤の添加により，互いに溶けにくい水と油の相互溶解性を変えるという意味でも，またさきに説明した水溶液中での油の可溶化，油溶液中での水の可溶化，乳化，などの現象の相互関係を良く理解するためにも水-油-非イオン界面活性剤三成分系の相平衡の知見が必要である。とくに非イオン界面活性剤の溶解状態の温度変化と乳化作用の関係を明確にするためには重要である。すでに説明した油の可溶化，水の可溶化は三成分系において，それぞれ油量，水量が少ない領域の現象であるのに対し一般に乳化系の問題は油量，水量ともに多量の領域の問題である。これらの相互の関係を理解するうえで，三成分系の相平衡図と分散の型の温度変化は重要である。三成分系の相平衡図といっても油の種類，界面活性剤の種類，組成などの種々の変数がある。実際の乳化において飽和炭化水素類は良く用いられるが，そのなかでシクロヘキサンは

飽和炭化水素が溶解状態や乳化系において示す一般的な傾向を示し代表的なものである。非イオン界面活性剤の親水基鎖長や親油基部分が変われば相平衡は高温側，あるいは低温側にずれる。しかしその傾向は同じになるため非イオン界面活性剤として一般的なポリオキシエチレン (平均重合度 9.7) ノニルフェニルエーテルを選んだ。実用上，油や水の割合は全領域にわたるが，界面活性剤濃度は 1~10%に限られる。そういった意味で，界面活性剤濃度が系に対し 7% および 3% 含む水-シクロヘキサン系の相平衡状態の温度変化について 図-3,4 で説明する。

図の左側は少量のシクロヘキサンを含む界面活性剤水溶液に相当する。I_w で示される領域は油を可溶化したミセル水溶液である。温度の関数としての可溶化曲線 (白丸) は比較的低温度域で見られる。曇り点以上では

図-3 ポリオキシエチレン (9.7) ノニルフェニル・エーテルを系に対し 7 wt% 含む水-シクロヘキサン系の相平衡の温度変化

I_w は油を可溶化したミセル水溶液相，I_o は水を可溶化したミセル油溶液相，III は水，油，界面活性剤からなる三相，II_{o-w}，II_{w-o}，II_{D-w}，II_{D-o} における W, O, D は各水相，油相，界面活性剤相を示し II は二相系を示す。

図-4 ポリオキシエチレン (9.7) ノニルフェニル・エーテルを系に対し 3 wt% 含む水-シクロヘキサン系の相平衡の温度変化

多量の水とシクロヘキサンが界面活性剤相に溶解し、水相と界面活性剤相の二相 (Π_{D-W} 領域) が共存する。もしこの温度で系中の油の量が増せば油相が出現する。 III で表わされている中央の領域は水、界面活性剤、油相よりなる三相領域を示す。このうちの界面活性剤相の相容積は大きく、この 7% 溶液系では全体の 80% 以上を占める。そのため組成のわずかな変化で水相または油相が消失する。また温度のわずかな上下によっても水相または油相が消失する。このため三相領域は狭く小さい。より界面活性剤濃度が低く、3% の系においてはこの三相領域は大きくなる。

Π_{D-O} 領域は界面活性剤相と油相からなる二相領域である。三相領域は温度が下がると、界面活性剤相への水の溶解度が増し、油の溶解度が減少し、その結果水相は消失し Π_{D-O} 領域になる。逆に温度上昇により三相から Π_{D-W} (図 4 の場合には Π_{O-W} も含まれる) への変換が起こる。図-3 の右側は少量の水を含む非イオン界面活性剤油溶液に相当する。 I_O 領域は、水を可溶化したシクロヘキサンのミセル油溶液である。シクロヘキサン中への水の可溶化曲線は、比較的高温側に観測される。曇り点 (黒丸) 以下ではシクロヘキサンから界面活性剤相が分離する。 I_W , III , I_O 領域以上では二相が共存し、この領域での界面活性剤の水への溶解度は非常に小さく、0.1% 以下にもなる。図で右側から左側に組成が変化すると油相中への界面活性剤濃度が増加し、ついにはこの非水油溶液で界面活性剤が連続相になる。点線の右側は油相、水相からなる二相溶液 Π_{O-W} を示し、点線の左側は界面活性剤相、水相からなる二相溶液 Π_{D-W} を表わす。同様に I_W , III , I_O 領域以下は二相共存領域である。この温度では界面活性剤は水と相互に溶解するが油には良く溶けない。この二相領域の点線の左側は油が可溶化された界面活性剤ミセル水溶液と過剰の油が共存し、 Π_{W-O} 領域となる。しかしこの相図の左から右に組成が変化するに伴い水量は減り界面活性剤は一定量あるので、水相中の界面活性剤濃度は増加し、ついには界面活性剤が連続相になる。そのため図の点線の右側は、界面活性剤相と油相とからなる二相 (Π_{D-O}) で、界面活性剤相がゲル状や液晶を示す領域も見られる。Winsor は添加物や炭化水素、水量などを変えて油(水)の可溶化の限界条件や相平衡の変化を研究した¹¹⁾。それによると界面活性剤溶液には四つの特徴的な型があり、おのおの、1) 少量の他成分を含む油相と平衡にある油を可溶化した水相、2) 少量の他成分を含む水相と平衡にある水を可溶化した油相、3) 油相、水相と共存する可溶化相、4) 可溶化相のみ、に分けられる。さらに 4) の可溶化相には透明ゾル、均一ゲルなどが含まれる。組成をじだいに変化させることにより一つの型から他の型への移行することができる。本稿での I_W ,

I_O 領域は Winsor の定義したなかの 4) に相当し、 III 領域は 3), Π_{W-O} 領域は 1), Π_{O-W} 領域は 2) におのおの相当する。一方 Schulman ら¹²⁾の定義したいわゆる“micro emulsion”の系はこの研究での I_W , I_O の中の可溶化量の急増している領域と III 領域の界面活性剤相に相当するようにみえる。

2・4 水-油、相互溶解の特異な温度 非イオン界面活性剤を含む水-油系で重要なことは界面活性剤水溶液への油の溶解度が曇り点で急増することと、界面活性剤油溶液への水の溶解度が haze point で急増することである。これら二つの温度間で、界面活性剤相への油、水の溶解度はさらに増加している。油の可溶化された水溶液 (I_W)、三相領域 (III) の界面活性剤相、水の可溶化された油溶液 (I_O) は異なった相ではあるが、これらの相の組成と構造の変化は連続している。 I_W 領域は親水性の強い非イオン界面活性剤ミセル水溶液、 I_O 領域は逆に親油性の強い非イオン界面活性剤ミセル油溶液である。三相領域 (III) の界面活性剤相はそこへ水、油の溶解量が非常に多く、しかも親水性ミセル、親油性ミセルでもない、ということより図-5 のようないわゆるサンドイッチ形の構造をしていると考えられる。

つまり非イオン界面活性剤は平らな層状に配向し、交互に水、油層がその間に入ったあたかもサンドイッチ形の構造をしていると考えられる。 I_W から III 領域の界面活性剤相、さらには I_O への変化による溶解状態の変化は、つぎのようになる。親水性ミセルは温度上昇による油の可溶化量の急増とともに大きくなり、サンドイッチ形の構造へと変化する。この変化は I_W の相容積から III 領域の界面活性剤相の占める相容積への変化が連続していることより連続的である。同様な変化は III 領域の界面活性剤相から I_O への変化でもみられる。温度上昇によりサンドイッチ形の構造から連続的に親油性のミセルへと移行する。ミセルを形成している界面活

図-5 水、油を溶解した界面活性剤相の模型図

図-6 水、シクロヘキサン、ポリオキシエチレン (9.7) ノニルフェニル・エーテル (系に対して 7 wt%) 系の分散型に及ぼす温度、および組成の効果

性剤の会合状態は I_w では親水基を外側に向けているが温度上昇により、しだいにサンドイッチ状の平らな状態を経て、 I_o の親油基を外側に向けた配向へと変化する。この変化は乳化の型と対応において重要である。

3 分散型の温度変化¹⁰⁾

図-3 の相平衡図上の各領域の分散状態を 図-6 に示した。

高温では可溶化されない過剰の水が非イオン界面活性剤のミセル油溶液から分離し二相となる。この二相溶液の分散型は広い重量分率にわたり W/O 型の乳化系となる。油の重量分率が約 0.2 よりも小さい領域では界面活性剤油溶液の濃度が濃く、油溶液はむしろ炭化水素が溶解した界面活性剤相とみなすべきである。分散型はそのため W/D(O) で表わしたがこの重量分率 (0.2 近傍) では粘性が高い。さらに油の重量分率が減少すると、水相が大きな相容積を占めるため分散型が W/D(O) から D(O)/W 型へと転相が起こる。これは界面活性剤の界面での性質の変化によるものではなく、相容積の極端な変化のためである。中間の温度域は三相が共存し、その分散型は (W+O)/D となる。つまりこの温度では界面活性剤相が連続相となる傾向が強い。この温度域で油の重量分率の少ない場合は、三相領域の左側に相当し、D と W よりなる二液相 II_{D-W} になる。図で示されるように、転相温度曲線 (白丸) の上下で W/D(O) と D(O)/W の分散型となる (ここに D(O) としたのは W を水相としたとき、もう一つの相は、油相と考えても良いからで、D には D(O) と D(W) とがありうる)。三相領域の上部の点線は、温度が上昇して界面活性剤連続相から油連続相へ変化の起こる温度を示す。図左端には転相温度曲線と曇り点曲線に囲まれた領域で、振とうにより水相と界面活性剤相の両方が連続相の領域 $D(O) \approx W$ が存在する。一方水の重量分率が減少すると、III 領域の水相は消失し、それに伴い転相温度の上下で D

(W)/O または O/D(W) の型の分散系となる。三相領域の下部の点線は温度が下降して界面活性剤連続相から水連続相への変化の起こる温度を示す。 II_{D-O} 領域の分散型は転相温度以上で常に D/O 型になるわけではなく、両相が共に連続な $D(W) \approx O$ とみられる領域も存在する。しかし組成が右の方に変わるにつれ、油相の相容積が大きくなりついに D/O 型となる。低温では界面活性剤は水にミセル溶解しその水溶液に炭化水素が可溶化される。可溶化限界量以上の過剰の炭化水素は O/W 型乳化として分散する。

図の左から右への組成の変化により水と油を含んだ界面活性剤相が固いゲルとなり、油相と共存するようになる (図で $D(gel)+O$ で示される領域)。さらに油の重量分率が増すとその固いゲルはゾルに変わりこの界面活性剤相と油相の二相溶液が得られる。その型は D/O 型である。その結果水、油、非イオン界面活性剤よりなる系で、高温では油相が、転相温度近傍の中間の温度域は界面活性剤連続相が、低温では水相が各連続相になる傾向が強いと結論できる。これは非イオン界面活性剤の親水性、親油性のつり合いが温度によって変わり、界面活性剤の水、油への溶解状態が変化し、同時に分散状態も変化することに対応する。ポリオキシエチレン (9.7) ノニルフェニルエーテルを 3% 含むシクロヘキサン-水系の分散の型を 図-7 に示した。

界面活性剤の系に対する濃度が低く、油への単分散の溶解度が約 3% にもなる⁴⁾ことより III 領域の図の右側寄りでは、界性活性剤相の占める容積が少なくなる。そのため分散系も 7% のときと異なり III 領域で図のように W/O_{+D} , D_{+W}/O , W/D_{+O} , W_{+O}/D の新しい型の領域も観測される。ここで W/O_{+D} は多量の油相と少量の界面活性剤相が水相を分散させた型を示す。

4 ワン曲傾向の温度変化¹³⁾

水-油からなる二相系に加えられた非イオン界面活性

図-7 水、シクロヘキサン、ポリオキシエチレン (9.7) ノニルフェニル・エーテル (系に対して 3 wt%) 系の分散型に及ぼす温度、および組成の効果

剤は単分子膜を作って界面に吸着される。吸着されない界面活性剤は温度に応じて水あるいは油に溶解し、場合により第三相として界面活性剤相を形成する。この吸着単分子相の水（油）に対する凹凸のワン曲傾向は非イオン界面活性剤の溶解状態と対応して考えるときわめてよく現象が説明される。この相互の関係を非イオン界面活性剤を含む水-油系の相平衡図（図-3）と分散型の図（図-6）を比較しながら説明する。低温においては界面活性剤の親水基部分と水との間の水和力が強く、単分子膜と水との界面張力は小さい。これに比べ界面活性剤の親油基部分と油との親和力は弱く、単分子膜と油との界面張力の方が少し大きい。そのため吸着単分子膜のワン曲傾向は親水基を外側に向けた水に対して凸の傾向となる。この結果得られる乳化系の型は O/W 型になりやすいと推定される。曇り点以下では非イオン界面活性剤は水に溶けミセルを形成している。このとき非イオン界面活性剤は親水基を外側に向けて単分子層状に配向する。この油を可溶化したミセルの構造は、ちょうど O/W 型乳化滴の構造と類似している。そして可溶化量以上の油が存在する場合（図-3 の II_{W-O}）に得られる乳化型は O/W 型となる（図-6）。このような低温における溶解状態と分散型の関係は図-8, D に示した。

高温においては非イオン界面活性剤は油相に溶解し、親油基を外側に向けて配向し、逆型のミセルを形成して水を可溶化する。過剰の水の中には分子分散の飽和値程

度（cmc）の界面活性剤が溶けているだけで、ほとんど純粋の水である。この過剰の水は W/O 型に乳化され、その吸着単分子膜は油に対し凸型の傾向を持ち、親油ミセルの形成と対応した現象である（図-8 の A）。中間の温度域では、どちらのワン曲傾向もないので、界面活性剤が平たい形に会合しやすく、前に説明したいわゆるサンドイッチ状に配向した界面活性剤相が出現した。この温度では、どちらのタイプのミセルも存在しないから、転相温度より高い温度では図-8 の B、転相温度より低い温度では図-8 の C で示されるような分散をしている。三相領域における界面活性剤相と油相との間の界面張力は非常に小さく 10^{-1} dyne/cm にもなり、温度降下とともに大きくなる¹⁴⁾。また界面活性剤相と水相との間の界面張力も非常に小さく、温度上昇とともに大きくなる¹⁴⁾。これらの事実は非イオン界面活性剤の油-水界面に吸着された単分子膜のワン曲傾向が低温で水に対し凸から、温度上昇により連続的に平らとなり、さらに油に対し凸となる傾向に移行するという考えを支持する。その結果乳化の型が低温の O/W から連続的に W/O 型へと変わり、境界に転相温度が存在することが多くの現象と矛盾なく理解できよう。

5 乳化安定性の温度変化

非イオン界面活性剤の溶解状態、分散の型、吸着単分子膜のワン曲傾向の温度変化と相互の関係が明らかとなったため、乳化の安定性の組成および温度による変化について、ずっとはっきりした理解をなしうることになった。乳化系の壊れる過程は排液（またはクリーミング）と合一の二つの過程に分けられる。排液過程はできた乳化滴の分散媒の比重の違いに基づく分離過程であり、合一

図-8 水、炭化水素、非イオン界面活性剤からなる溶液の、温度による分散型の変化の模型図

図-9 乳化安定性の温度変化

- (a) 振トウして得られる O/W 型乳化滴の平均粒径の温度変化
 (b) 振トウして 5 hr 後の全容積に対する透明水相、透明油相、クリーム相の割合の温度変化

白丸は合一により分離した相（転相温度以下では油、以上では水相になる）の割合を示し、黒丸は排液により分離した相（転相温度以下では水、以上で油相になる）の割合を示す。

過程は乳化滴の合一により、滴の粒径が大きくなり、さらには分散質相の出現と成長の過程である。これら二つの過程は当然、生成の際の乳化滴の粒径分布に左右される。乳化の安定性はこれらの要因のうち、それぞれの場合に、どの因子がきいてくるかを究めることにより明らかにされる。非イオン界面活性剤の場合、吸着単分子膜のワン曲傾向が温度により変わるため、できる乳化滴の粒径と乳化の安定性は、温度とともに変化すると推定される。とくに乳化の型が変わる転相温度の近傍での乳化滴の粒径と、乳化安定性の変化は興味深い。図-9 にポリオキシエチレン (9.7) ノニルフェニルエーテル、シクロヘキサン、水を各 3, 48.5, 48.5% 含む系の乳化安定性の温度変化を図示した。

左側の図に、転相温度以下で、手で約 20 cm 上下に振とうを 100 回繰り返してできる乳化滴の平均粒径を示した (白丸)。振とう直後の O/W 型乳化滴の平均粒径は実験温度が上昇するとともに小さくなり、転相温度よりごくわずかに低い温度ではとくに微細で、しかも比較的均一な粒径分布を持つ乳化滴が得られる。一方水相と油相の界面張力は転相温度近傍の三相領域に近づくにつれ小さくなるのが観測されている¹⁴⁾。この界面エネルギーの減少のため滴重と表面張力の関係からも明らかのように小さい滴となって切れやすくなるので、微細な乳化滴が転相温度近傍でできると推定される。できた乳化滴の滴同志の合一速度は左図の 5 hr 後の平均粒径 (黒丸) から、明らかにように温度が高いほど速く、転相温度近傍でとくにその効果は大きい。ここではさきにも述べたように、界面活性剤相に水または油が分散している。界面活性剤相に水と油が大量に溶け込んでいるためか、界面活性剤相中での水滴、あるいは油滴同志の合一はたいそう速い。顕微鏡を用いた、このような観測以外に透明分離相の経時変化の観測も実用的性質として用いた。系全体の体積に対する、一定時間後の分離した透明な分散媒相と分散質相の割合はそれぞれ、排液および合一の速さの目安となる。図-9 の右図に、できた乳化系の 5 hr 後の分離状況の温度変化を示した。O/W 型乳化系において、合一分離相 (油相) の割合は温度上昇とともに増大し、平均粒径の温度変化と同じ傾向を示す。しかし排液分離相 (水相) の割合は、ある温度域で極小となる傾向がみられる。これは分散滴が小さく、かつ合一しにくい温度である。しかしこの極小はそれほど顕著なものではない。これより温度が上がると、できる乳化滴がより小さくなり、排液分離の速度は遅くなるはずであるが、転相温度に近づくにつれ、乳化滴が速く大きくなり排液分離速度も速くなる。この結果排液分離の割合がある温度で極小となると解釈できる。W/O 型乳化系では、合一分離相 (水相) の割合が転相温度近傍で増加するだけでなく、より高温で再び増加する現象が見られる。排

液分離相 (油相) の割合は O/W 型乳化系と同じ傾向を示す。以上より、転相温度近傍では非常に微細な乳化滴が得られ、分散性は良いが、乳化の安定性は非常に悪いことが明らかとなった。

6 結 論

非イオン界面活性剤-水-油三成分系の相平衡の温度変化と分散型の温度変化の研究といった非イオン界面活性剤溶液の、一見無縁にみえる、基礎的観測結果を総合的に考察するなら、非イオン界面活性剤による乳化作用、溶解状態、吸着単分子膜のワン曲傾向はそれぞれ相互に関連しつつ、温度変化をすることが明らかである。水-油界面に吸着された非イオン界面活性剤の単分子膜は、低温において水に対し凸のワン曲傾向を有し、振とうなどにより分散型は O/W 型となる。また、そのような温度では界面活性剤は油にはあまり溶けず、水中にミセルを形成して分散溶解し、油を可溶化する。つまり水への溶解と O/W 型乳化系は同じ原因に基づく二つの現象にほかならない。温度上昇とともに、ワン曲傾向は水に対し凸の傾向が弱まり、ついには平なら傾向を示すようになる。水中のミセルの曲率半径は、会合数とともに増し油の可溶化量の増大により、ついにはサンドイッチ状の溶液構造へと変換し、三相領域が現われる。さらに温度が上がれば、吸着界面のワン曲傾向は油に対し凸へと連続的に変化し、分散の型は W/O 型へ移る。非イオン界面活性剤は吸着単分子膜の変化に従い、高温では水中へミセル溶解しなくなり、油相に逆型のミセルを形成して溶解する。

吸着単分子膜のワン曲傾向と界面張力 (水-油、水-界面活性剤、油-界面活性剤) の値の変化は、また乳化生成の際の分散性や、乳化安定性にも影響を与え、温度による分散性、安定性の変化は顕著である。油と界面活性剤相の界面張力値の減少 (ほとんどゼロとなる) により、転相温度近傍では分散性は非常に良くなり、微細で均質な O/W 型乳化滴ができる反面、乳化滴の合一速度は速く、安定性は悪くなる。このように、非イオン界面活性剤の乳化作用と溶解状態の相関関係は重要であり、非イオン界面活性剤乳化系の理解の本質的分部である。

(昭和 42 年 12 月 1 日受理)

文 献

- 1) W.C. Griffin, *J. Soc. Cosmetic Chemists*, **1**, 311 (1949)
- 2) T. Nakagawa, K. Tori, *Kolloid-Z.*, **168**, 132 (1960)
- 3) H. Saito, K. Shinoda, *J. Colloid & Interface Sci.*, **24**, 10 (1967)
- 4) K. Shinoda, T. Ogawa, *J. Colloid & Interface Sci.*, **24**, 56 (1967)
- 5) K. Shinoda, H. Arai, *J. Phys. Chem.*, **68**, 3485 (1964)
- 6) T. Nakagawa, K. Kuriyama, H. Inoue, *J. Colloid*

- Sci.* **15**, 268 (1960)
- 7) K. Kuriyama, *Kolloid-Z.*, **180**, 55 (1962)
- 8) K. Shinoda, T. Nakagawa, B. Tamamushi, T. Ise-mura, "Colloidal Surfactants", Chapter 2 Academic, Press, New York (1963)
- 9) K. Shinoda, Ed., "Solvent Properties of Surfactant Solutions" Chapter 2, Marcel Dekker, New York (1967)
- 10) K. Shinoda, H. Saito, *J. Colloid & Interface Sci.*, in Press
- 11) P.A. Winsor, *Trans. Faraday Soc.*, **44**, 376 (1948); P.A. Winsor, "Solvent Properties of Amphiphilic Compounds" (1954) Butterworths Sci. Publ., London
- 12) J.H. Schulman, D.P. Riley, *J. Colloid Sci.*, **3**, 383 (1948); J.H. Schulman, J.A. Friend, *J. Colloid Sci.*, **4**, 497 (1949)
- 13) K. Shinoda, *J. Colloid & Interface Sci.*, **24**, 4 (1967)
- 14) K. Shinoda, K. Uchida, to be published

統 計

最近セッケン、合成洗剤生産推移 (単位: t)

年 次	セッケン	合成洗剤	生産量計
昭和 28 年	190,873	10,842	202,720
29	237,276	12,231	249,507
30	279,177	15,468	294,645
31	296,622	22,447	319,069
32	319,731	24,588	344,319
33	346,533	30,639	377,172
34	380,205	48,263	428,468
35	347,404	86,164	433,568
36	298,741	150,471	449,212
37	258,834	189,298	448,132
38	224,772	257,790	482,562
39	201,156	302,251	503,407
40	171,450	359,091	530,541
41	164,149	430,468	594,617

(日本油脂工業会年報) 野中 正夫