界面活性剤のコロイド学的研究 (第 23 報)

非イオン界面活性剤濃厚水溶液の流動複屈折 と溶液構造について

黒 岩 茂 隆

信州大学繊維学部 (上田市常田 3-15-1)

Colloidal Studies on Surface Active Agents. XXIII.

Flow Birefringence of the Highly Concentrated Aqueous Solutions of Nonionic Surface Active Agents and Solution Structures

Shigetaka KUROIWA

Faculty of Textile, Shinshu University (Tokida 3-15-1, Ueda-shi)

Experimental results reported by the author in previous papers on flow birefringence and viscosity of highly concentrated aqueous solutions of nonionic surface active agents, with polyoxyethylene chains as the hydrophilic group, are summarized and some considerations are given on the structures of the solutions. The data cover the concentration range from 5 to 95% and the temperature range from 10 to 80°C. The concentration dependence of flow birefringence can be classified into four types with regard to the temperature, and the temperature dependence into three with regard to the concentration. These experimental results together with the data of cloud point and gelation temperature are possible to be arranged in diagrams illustrating the optical properties of their aqueous solutions. The solution structure, which shows positive or negative birefringence, is discussed in terms of hydrotropic liquid crystalline phase formed in the highly concentrated solutions of these nonionic surface active agents with the aid of the diagrams obtained.

1 緒 言

ポリオキシエチレン基を親水基とする界面活性剤の水溶液、とくに濃厚水溶液は特異な性質を有する。著者らは早くからこの点に興味をいだき、主として非イオン界面活性剤を中心に、濃厚水溶液の構造と性質との関係について種々検討してきた。ところで界面活性剤水溶液はその濃度を増大すると、種々の構造のヒドロトロピック液晶を形成することが知られている^{1)~6)}。液晶(サーモトロピック)そのものの発見はすでに古い、それが新しい工業材料として有用性が再認識され、液晶が一躍脚光をあびるようになったのはごく最近のことである。それは、著者らが非イオン界面活性剤濃厚水溶液の構造と性質との関係を究明するために、粘弾性^{7), 8)}ならびに、流動複屈折および粘性^{9)~13)}による検討を行ってきたのと期を同じくしていた。当然これら非イオン界面活性剤濃厚水溶液の検討も、液晶という立場からさらに詳細に

なされねばならない。本報はその意味で、著者らがこれまで行ってきた実験の結果をまとめ、むしろ問題を提起することを目的として種々考察を試みたものである。

2 実験 結 果

実験はポリオキシエチレン(以下 POE と略記する)基の重合度を異にするアルキルフェニルエーテル系、およびアルキルエーテル系非イオン界面活性剤数種を実験試料とし、それぞれ 5~95% (wt) の各濃度、および 10~80°C の各温度における水溶液の流動複屈折度、ならびに粘度を測定して比較検討した(実験方法については既報^{9)~13)}を参照されたい)。

2.1 流動複屈折度の濃度依存性

流動複屈折度 Δn の濃度依存性は温度によって異なるが、型としては Fig.-1 の (a), (b), (c) および (d) の 4 種に類別される。(a) は測定温度が低い場合で、 Δn ははじめ負の値を示し、その絶対値は濃度とともに増大

Fig.-1 Four types of concentration dependences of flow birefringence.

し、極大を経て後減少する。そしてさらに濃度を増大すると、ある特定濃度で負から正に変化し、濃度とともに著しく増大して 50~60% 付近で極大に達する。さらに濃度を増大すると、 Δn は急激に減少して 80% 前後でふたたび負の値を示すようになる。(b) は測定温度が比較的高い場合で、 Δn の濃度変化は (a) の場合と同じであるが、その程度は (a) ほど顕著ではなく、しかも Δn は 80~85% 以上で負にはならず、ゼロになる(等方性、すなわち複屈折現象を示さない)というのが特徴である。同じものでも測定温度によってはこのような関係を示す場合がある。(c) は測定温度が低く、しかも POE 基の重合度の比較的大きい非イオン界面活性剤の場合にみられる例で、溶液は低濃度では等方性で、ある濃度以上ではじめて複屈折現象を示し、しかも Δn が正の場合である。また (d) は温度が 80°C 以上というきわめて高い場合にみられる例で、 Δn は全濃度領域にわたって負である。

これらの実験の結果一般に、

(1) はじめの低濃度領域で、 Δn が負またはゼロから正に変わる濃度は、POE 基の重合度には余り関係せず、疎水基の種類によって著しく異なり、同一試料では温度が高いほど高濃度側に移動すること、

(2) これに対し 70~80% 以上の高濃度領域で、 Δn が再び正から負に変化する濃度は、疎水基の種類によって異なることはもちろんのこと、POE 基の重合度にも依存し、重合度の大なるものほど、また温度が高いほど低濃度側に移動すること、

(3) しかし Δn 対 C (濃度) 曲線が正の極大を示す濃度は、温度に関係なく一定であること、
などが明らかにされた。

2.2 流動複屈折度の温度依存性

Δn の温度依存性は溶液の濃度によって、Fig.-2 の (a), (b) および (c) の 3 種に類別できる。(a) は濃度が低い場合の温度変化で、 Δn は負でその絶対値は温度の上昇につれて増大し、極大を経て後減少し、ついに曇り点に達する。(b) は濃度が高い場合で、溶液ははじめ正の複屈折を示すが、その値は温度の上昇とともに急激に減少して、界面活性剤の種類および濃度によって決まるある温度で正から負に変化する。(c) はさらに濃度が高く、80~85% 以上の場合の温度変化である。この場合

Fig.-2 Three types of temperature dependences of flow birefringence.

には溶液は低温度において負の複屈折を示し、温度の上昇とともに Δn は減少して一たんゼロになり、さらに温度をあげると再び負の値を示すようになる。

2.3 状態図

粘度の濃度および温度依存性については詳細な説明を省略するが、それぞれ流動複屈折度の濃度および温度変化ときわめて類似した関係が得られた。そこでこれらの実験結果と、曇り点およびゲル化温度(低温度でゲル状になった溶液が、温度の上昇によって流動性を示しはじめる温度)の測定結果とを組み合わせると、溶液の光学的性質に関する状態図をつくることができる。POE 基の重合度 8.5 および 12 のノニルフェニルエーテルを例にとり、得られた状態図を示すと、それぞれ Fig.-3 および Fig.-4 のようになる。

図中 EF は各濃度溶液の複屈折度 Δn (絶対値)、および粘度 η が極大を示す温度曲線であり、点線の部分は著者の推測によるものである。また (a), (b) などの記号をつけた横線および縦線は、それぞれ Fig.-1 および Fig.-2 の各曲線に対応するもので、それぞれ横線または縦線にそって濃度または温度を変化させた場合、 Δn が Fig.-1 または Fig.-2 の各曲線のように変化することを示す一例である。これらの状態図をみると、いずれの場合も AB 曲線(Δn の符号が変化する温度曲線)とゲル化温度曲線 CD は、それぞれ同一濃度のところで

Fig.-3 Diagram for POE ($n=8.5$) nonylphenyl ether. Fig.-4 Diagram for POE ($n=12$) nonylphenyl ether.

極大となることわかる。この極大点の濃度はまた、各試料溶液の Δn (正) 対 C 曲線および η 対 C 曲線が、極大を示す濃度と一致することが実験の結果明らかにされた。

3 考 察

はじめにも述べたように、界面活性剤の濃厚水溶液は種々の構造の液晶を形成する。これらのうち円筒状ミセルが六方配列したいわゆる Middle phase は、光軸が円筒軸の方向にあるので負の複屈折性を示し、層状ミセルからなる Neat phase は、光軸が層面に直角の方向にあるので正の複屈折性を示す^{9), 14), 15)}。これらのことから、Fig.-3 および Fig.-4 における Δn 負の領域は、ミセルが球形から背達して円筒状になる領域であり、 Δn 正

の領域はミセルが層状になる領域と考えれば、Fig.-1 および Fig.-2 の結果は簡単に説明がつく。しかし、Husson, Luzzati ら¹⁷⁾によれば、とくに POE ノニルフェニルエーテルでは、POE 基の重合度 n によって、形成される液晶相が異なり、

$n < 8$ Neat phase のみ

$n = 9$ Middle phase と Neat phase

$n > 10$ Middle phase のみ

ということである。このことを考慮するならば、本実験結果の解釈は必ずしも上述のように簡単にはいかない。ことに Δn 正の領域の溶液構造については議論の余地がある。

一方 Rogers および Winsor^{15), 16)} は、Aerosol OT が形成する Neat phase の光学的異方性を調べ、Aerosol OT では、Neat phase の領域内においても、濃度の変化によって複屈折度の符号が変化し、Fig.-1 の (a) とまったく類似の現象を示すことを見いだした。Aerosol は一般にひろい濃度範囲にわたって Neat phase を形成し、Middle phase を形成しない^{15), 16), 18)}ことから、かれらは、この現象は溶液構造の変化によるのではなく、Neat phase は元来正の複屈折性を示すものであるが、低濃度では負の形態複屈折が有効にきくようになるために、実測される複屈折度はある濃度のところで負から正に変化するのではとした。

したがってもし非イオン界面活性剤が、疎水基の種類および POE 基の重合度に関係なくすべて Neat phase のみを形成し、Middle phase を形成しないものであるならば、本実験の結果もこれと同じ原因に基づく現象と解釈される。しかし非イオン界面活性剤の場合、それは必ずしも妥当な見方とは思われない。ことに Husson, Luzzati らも指摘しているように、POE 基の重合度が 8 以上のものでは (本実験の試料はいずれも 8 以上) Middle phase も形成しうるものであるならば、本実験の結果はやはり溶液構造の変化に基づく現象とみるべきであろう。しかも非イオン界面活性剤の場合には、ミセルの外側に広く分布する POE 基が水を媒介にして相互に結合し、いわゆる網目構造を形成しうるのでさらに複雑である。これら非イオン界面活性剤の濃厚水溶液が顕著な粘弾性的性質を示し、条件によってはゲル化するのもこのためである^{7), 8)}。これらのことからけっきよく、Fig.-3 および Fig.-4 における Δn 負の領域は非球形ないしは円筒状のミセル領域であり、 Δn 正の領域では溶液構造は層状ミセルを主体とするか、そうでなければ非球形または円筒状ミセルが POE 基の結合によって網目構造をつくり、そのために光軸が円筒軸に対し直角方向にくるようになり、光学的には層状構造に類似した構造になったものと思われるが、詳細は今後の研究にまたなければならない。

POE 基を親水基とする非イオン界面活性剤は一般に、濃度が 70~80% 以上になると、水を内部に抱き込んだ逆型ミセルを形成するようになる^{7), 19), 20)}。本実験においては Δn が正の極大を経た後急激に減少して、80% 付近から再び負になるかまたはゼロになるという結果を得た。これは、溶液構造が正常ミセルから逆型ミセルへと推移することによるものである。ただ特筆すべきは、同じものでも非イオン界面活性剤によって形成される逆型ミセルには、負の複屈折性を示す非球形のものと、複屈折現象を示さない球形のものがあることである。さらに **Fig.-3** および **Fig.-4** をみると、温度が低い場合には非球形 ($\Delta n < 0$) になりやすく、比較的温度が高い場合には球形 ($\Delta n = 0$) になりやすいことがうかがえる。また POE 基の重合度の大なるものほど、濃度増大による逆型ミセル形成の傾向が大きく、しかも非球形逆型ミセルをつくりやすいことが両図の比較より明らかである。これらのことは、POE 基を親水基とする界面活性剤の一つの特性として興味深い。

(昭和 48 年 8 月 28 日受理)

文 献

- 1) S.S. Marsden, J.W. McBain, *Nature*, **165**, 141 (1950)
- 2) V. Luzzati, H. Mustacchi, A.E. Skoulios, *Nature*,

180, 600 (1957)

- 3) V. Luzzati, H. Mustacchi, A.E. Skoulios, *Discussions Faraday Soc.*, **25**, 43 (1958)
- 4) V. Luzzati, H. Mustacchi, A.E. Skoulios, F. Husson, *Act Cryst.*, **13**, 660 (1960)
- 5) P.A. Winsor, *Chem. Rev.*, **68**, 1 (1968)
- 6) P. Ekwall, L. Mandell, K. Fontell, 5th International Congress on Surface Active Substances, Barcelona (1968)
- 7) 黒岩, 工化, **63**, 1384, 2065 (1960)
- 8) 黒岩, 永野, 井出, 工化, **65**, 2032 (1962)
- 9) 黒岩, 松田, 北沢, 工化, **70**, 2103 (1967)
- 10) 黒岩, 松田, 北沢, 工化, **71**, 636 (1968)
- 11) 黒岩, 松田, 北沢, 平野, 工化, **71**, 1960 (1968)
- 12) 黒岩, 松田, 政田, 近藤, 工化, **73**, 1139 (1970)
- 13) 黒岩, 松田, 政田, 工化, **74**, 218 (1971)
- 14) F.B. Rosevear, *J. Amer. Oil Chemists' Soc.*, **31**, 628 (1954)
- 15) J. Rogers, P.A. Winsor, *Nature*, **216**, 477 (1967)
- 16) J. Rogers, P.A. Winsor, *J. Colloid Interface Sci.*, **30**, 247 (1969)
- 17) F. Husson, H. Mustacchi, V. Luzzati, *Act Cryst.*, **13**, 668 (1960)
- 18) R.R. Balmbray, J.S. Clunie, J.F. Goodman, *Proc. Roy. Soc.*, **A 285**, 534 (1965)
- 19) H.L. Greenwald, G.L. Brown, *J. Phys. Chem.*, **58**, 825 (1954)
- 20) P. Ekwall, *J. Colloid Interface Sci.*, **29**, 16 (1969)