親水性・親油性のバランスしたイオン性界面活性剤 の溶存状態に及ぼす温度の効果

国 枝 博 信

横浜国立大学工学部応用化学科（横浜市保土ヶ谷区常盤台 156）

The Effect of Temperature on the Solution Behavior of Hydrophile-Lipophile-Balanced Ionic Surfactant

Hironobu KUNIEDA

Department of Chemistry, Faculty of Engineering,
Yokohama National University
(Tokiwadai 156, Hodogaya-ku, Yokohama)

Phase diagrams for pseudo three-component system, brine (0.5 wt% NaCl)/2, 2, 4-trimethylpentane/Aerosol OT (sodium 1, 2-bis(2-ethylhexyloxycarbonyl)-1-ethanesulfonate) was studied in a wide range of temperature (20~90°C). An excess water is separated from solubilization curve below 41°C, whereas an excess oil is separated above 45°C. Hence, the solution behavior of Aerosol OT in brine-oil is similar to that of nonionic surfactant in water-oil, but the effect of temperature is in reverse. The amount of solubilized oil or water is not proportional to the concentration of Aerosol OT.

1 結 言

非イオン界面活性剤の親水性・親油性のバランス (HLB), また乳化, 可溶化に及ぼす作用を特徴づける特性温度として篠田により転相温度 (Phase Inversion Temperature, PIT) が見つけられた^{1)~3)}。この温度において乳化の型が O/W から W/O に転相し, かつ可溶化量も急増することが知られている。

一方, イオン性界面活性剤系については, その様な特性温度は知られていなかった。ところが疎水基を 2 個持つイオン性界面活性剤はイオン性ながら比較的 HLB が適度であることが明らかになり^{4)~6)}, さらに著者らは充分精製した Aerosol OT^{7), 8)}[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, 以下 AOT と略す] が塩存在下で塩濃度, 油の種類によって決まる温度域において水もしくは油の可溶化量が急増し可溶化限界を越えると水相, 油相, 界面活性剤相からなる 3 相領域が出現することを明らかにした^{9), 10)}。この 3 相領域は非イオン界面活性剤系の PIT 付近に存在する 3 相と同様である。このようにイオン性界面活性剤が少量の塩により非イオン界面活性剤と同様の挙動をする事実は界面活性剤の作用-溶存状態の知見を広げる上

で大変重要と考える。

本研究では既報⁹⁾に引き続いて, 塩水 2, 2, 4-トリメチルペンタン/AOT の疑似 3 成分系 (pseudo three-component system) の相平衡図を広い温度範囲で求め, 全組成にわたる AOT の溶存状態を検討した。

2 実 験

2.1 試 薬

AOT, 2, 2, 4-トリメチルペンタンなどの試薬類, AOT 精製方法は既報⁷⁾と同じである。

2.2 実験方法

疑似 3 成分系の相図は次のようにして求めた。最初に, 例えば水/油の比率を一定にして AOT の濃度をかえて温度を関数とする相図を求める。この種の温度を関数にとった相図を 20 以上求めて一定温度で 1 液相を示す点を結んだ。相変化が複雑に起こる領域については, その付近の組成のアンフルを多数作製し一定温度で相分離の有無を観測した。

液晶の型は偏光顕微鏡観察¹¹⁾により決定した。

3 結果と考察

AOT/塩水溶液/2, 2, 4-トリメチルペンタン系は 4 成分

Om; reversed micellar solution phase, D; surfactant phase, V.I.; viscous isotropic solution, W; excess water phase containing molecular dispersed Aerosol OT, L.C.; liquid crystal

Fig.-1 Phase diagram for pseudo three-component system, Aerosol OT/0.5 wt % NaCl aqueous solution/2, 2, 4-trimethylpentane at 20°C. The concentrations are given in weight fractions.

であるが、塩は油に溶解しないので水に対する濃度を一定にすれば疑似 3 成分系として三角図上に相図を求めることができる。既報⁹⁾の結果より水に対する NaCl の濃度を 0.5 wt % にすると AOT の溶存状態が $\sim 43^\circ\text{C}$ 付近で大きく変化することがわかっている。そこで AOT/0.5 wt % NaCl 水溶液-2, 2, 4-トリメチルペンタン系の相図を 20, 30, 40, 50, 60, 80, 90°C の各温度において求めた。結果を **Fig.-1~7** に示す。

まず、 20°C (**Fig.-1**) においては等方性の液相として油 (2, 2, 4-トリメチルペンタン)-AOT 軸から広がっている領域がある。この領域は逆ミセル油溶液相(Om)と考えられる¹²⁾。この Om 相に水を可溶化していくと最後に水相(W)(正確には塩水溶液相)が分離する。また塩水 100% に近いところに孤立した 1 液相領域がある。この相はより高温で Om 領域と連結するが、 20°C においては逆ヘキサゴナル液晶相によって分けられている。この相は界面活性剤相(D)と考えられる。この 2 つの 1 液相より AOT の濃度が低いところでは、AOT をほとんど含まない水相(W)¹³⁾ が分離しており、大部分は Om+W の 2 相領域である。すなわち、 20°C では Om, D 相が水を可溶化しているため AOT は親油的であると言える。一方、塩水-AOT 軸においてはミセル領域は存在せず単分散飽和濃度を越えるとラメラ液晶相が分離し、液晶相+水相の 2 相になる。より高濃度では水相がなくなり液晶 1 相になるが、その境界は明りょうではない。ラメラ液晶領域は広く、AOT が ~ 78 wt % まで存在する。ラメラ液晶領域を過ぎると等方性の粘度の極めて大きい、いわゆる viscous isotropic solution (V.I.) をとおり逆ヘキサゴナル液晶領域になる。V.I. の組成は

Fig.-2 Phase diagram for pseudo three-component system, Aerosol OT/0.5 wt % NaCl aqueous solution/2, 2, 4-trimethylpentane at 30°C .

Fig. 3 Phase diagram for pseudo three-component system, Aerosol OT/0.5 wt % NaCl aqueous solution/2, 2, 4-trimethylpentane at 40°C .

$20^\circ\text{C} \sim 90^\circ\text{C}$ までの間で不変である。しかし、 100°C においては流動性のある等方性の相になり、Om 領域とつながる。

30°C になると逆ヘキサゴナル液晶相とラメラ液晶相の間にも等方性の 1 液相が見られるようになり、逆ヘキサゴナル液晶相の Om 相への移行が見られる。これは温度上昇により液晶が融解したような現象と考えられる。また D 相と Om 相は連続する。可溶化限界(図中の a-b-c)はより AOT の低濃度領域に移り、AOT の単位重量当たりの水の可溶化量は増大する。 30°C から 40°C の間のごく狭い温度範囲で逆ヘキサゴナル液晶相は大部分 Om 相にかわり、AOT が高濃度の狭い領域にのみ存在するようになる。

40°C (**Fig.-3**) では Om-D の等方性 1 液相は塩水 100% の近くまでのびてくる。また同時に可溶化限界も急速に塩水-油軸に接近する。

Wm; aqueous micellar solution phase, O; excess oil phase containing molecular dispersed Aerosol OT

Fig. 4 Phase diagram for pseudo three-component system, Aerosol OT/0.5 wt % NaCl aqueous solution/2, 2, 4-trimethylpentane at 50°C.

Fig. 5 Phase diagram for pseudo three-component system, Aerosol OT/0.5 wt % NaCl aqueous solution/2, 2, 4-trimethylpentane at 60°C.

可溶化限界(図中の a-b-c)を越えたところの領域では低温で可溶化量の大きい光を散乱する 1 液相とそれに溶けきれない過剰の水相(W)がでていたのが 41~45°C ではその 2 つの相に加えて過剰の油相(O)が存在し 3 相領域を形成する。それ以上の温度(**Fig. 4**)では逆に水相が消失する。従って、可溶化量の大きい 1 液相, すなわち各相図上で可溶化限界線で示される液相は **Fig. 1~4** を見るとわかるように実質的には同じものであるが、2~3 相領域においては平衡に存在する相(O, W)により Om→D→Wm(ミセル水溶液相)と区別される。これはよく知られている 酢酸/ベンゼン/水 などの相図上で溶解度曲線より外側の 2 液相領域では水相, ベンゼン相が区別されるのに対して、内側の 1 液相領域では水相からベンゼン相に連続的に移行できるのと似ている。3 相領域の温度で可溶化限界はもっとも塩水-油軸に近

Fig. 6 Phase diagram for pseudo three-component system, Aerosol OT/0.5 wt % NaCl aqueous solution/2, 2, 4-trimethylpentane at 80°C.

づき可溶化量は最大になる。

50°C (**Fig. 4**) では広い 1 液相は塩水 100%, 油の 100% の両方に連続する。すなわち可溶化限界より AOT が濃いところではミセル水溶液から逆ミセル油溶液まで相分離を伴うことなく連続的に移行できることを示している。しかし、塩水-AOT 軸上ではミセル領域はまだ存在していない。さて、今まで温度上昇とともにラメラ液晶相による油の溶解量は少しずつ増してきたが 50°C において、特に AOT が低濃度で油の溶解量が急増し油 100% に向かう細長い領域が形成される。言い換えれば広い 1 液相領域はラメラ液晶相により 2 つの部分に分けられはじめている。

60°C(**Fig. 5**)になるとラメラ液晶相はさらに油 100% の方に向かってのびるため等方性の 1 液相領域は完全に 2 つの部分に分かれる。塩水 100% からのびている 1 液相(Wm=D)はミセル水溶液(あるいは界面活性剤相)と考えられる。この温度においては Om に水を加えていくと液晶の分離が観測される。また、この温度においても塩水-AOT 軸にはミセル領域はない。

80°C (**Fig. 6**) になると塩水-AOT 軸にミセル領域が表れる。そして 1 液相領域は全体に塩水-油軸から遠ざかり可溶化量が温度上昇とともに逆に減少していることがわかる。より温度が上昇すると、油 100% の方にのびていたラメラ液晶相が後退しはじめて、90°C (**Fig. 7**) では再び Wm 相と Om 相は連続する。

今まで、20~90°C における全体の相変化を述べた。可溶化限界(過剰の水もしくは油が分離する点)より AOT が高濃度の領域においては等方性の 1 液相(Om, Wm, D)以外にラメラ、逆ヘキサゴナル液晶相が存在しているが、それらの相間の領域で AOT をほとんど含まない過剰の水相あるいは油相が分離することはない。従って AOT の水-油に対する溶存状態を検討するためには可溶化限界線の意味と、それより AOT が低濃度に

Fig.-7 Phase diagram for pseudo three-component system, Aerosol OT/0.5 wt% NaCl aqueous solution/2,2,4 trimethylpentane at 90°C.

おける領域の相変化に注目すれば良い。可溶化限界線の意味は 41°C 以下では界面活性剤溶液 (Om, D) による水の可溶化曲線であり、45°C 以上では界面活性剤溶液 (Wm, D) による油の可溶化曲線になっている。つまり水-油が充分にある領域では AOT は 41~45°C の温度域を境に主に油に溶解する状態から水へ溶解する状態に移行する。そして、41~45°C においては水にも油にも完全には溶解しないで 3 相領域を形成する。このように AOT は温度上昇とともに親水的になっており、3 相領域において HLB が適度となっていることがわかる。Friberg ら¹³⁾は非イオン界面活性剤/水/油系の相平衡図を種々の温度において求めている。それによると低温では本論文の図-5, 6 に相当する相図が得られ、PIT をはさんで高温側では本論文の図-1, 2, 3 に相当する相図が得られている。従って AOT/塩水/油の 3 成分系は温度の効果が逆だが非イオン界面活性剤系とほぼ同じ溶存状態を呈していることがわかる。イオン性界面活性剤が温度上昇とともに親水性になるのは熱運動によりイオン間の束縛が減少するためと考えられる。

さて、Fig.-1~7 を見ると明らかな様に可溶化量は界

面活性剤濃度に比例していない。すなわち AOT が高濃度ほど界面活性剤単位重量当たりの可溶化量は増える。しかし、3 相領域の温度より上、下いずれかに大きくへだたった温度域では可溶化量が小さくなるので低濃度域に限定すれば、近似的に界面活性剤濃度-可溶化量には比例関係が成立するように見える。一般のイオン性界面活性剤は親水性が強く、可溶化量が少ないため、通常の測定濃度では近似的に比例関係が成立する場合がある¹⁴⁾。

謝辞

研究に際して有益な助言をいただいた篠田耕三横浜国立大学工学部教授に深く感謝いたします。

(昭和 55 年 2 月 18 日受理)

文 献

- 1) K. Shinoda, H. Saito, *J. Colloid Interface Sci.*, **26**, 70 (1968)
- 2) H. Saito, K. Shinoda, *J. Colloid Interface Sci.*, **32**, 647 (1970)
- 3) K. Shinoda, H. Kunieda, "Microemulsions, Theory and Practice", L.M. Prince ed., Academic Press Inc., New York (1977) Chapter 4
- 4) 国枝博信, 日化, **1977**, 1428
- 5) H. Kunieda, K. Shinoda, *J. Phys. Chem.*, **82**, 1710 (1978)
- 6) 国枝博信, 篠田耕三, 油化学, **27**, 417 (1978)
- 7) 国枝博信, 百武昌夫, 油化学, **27**, 598 (1978)
- 8) H. Kunieda, K. Shinoda, *J. Colloid Interface Sci.*, **70**, 577 (1979)
- 9) 国枝博信, 佐藤豊樹, 油化学, **28**, 627 (1979)
- 10) H. Kunieda, K. Shinoda, *J. Colloid Interface Sci.*, 投稿中, "Solution Behavior and Hydrophile-Lipophile-Balance-Temperature in Aerosol OT/Isooctane/Brine System: Correlation between Microemulsions and Ultralow Interfacial Tensions"
- 11) F.B. Rosevear, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **31**, 628 (1954)
- 12) P.E. Ekwall, L. Mandell, K. Fontell, *J. Colloid Interface Sci.*, **33**, 215 (1970)
- 13) S. Friberg, I. Lapczynska, *Progr. Colloid & Polymer Sci.*, **56**, 16 (1975)
- 14) 北原文雄, 玉井康勝, 早野茂夫, 原 一郎, 編 "界面活性剤" 講談社 (1979) p. 79