報 文

油/水界面におけるアニオン界面活性剤と油性物質
との相互作用

荻野 圭三・阿部正彦・高橋 肇

東京理科大学理工学部工業化学科（千葉県野田市山崎 2641）

The Interaction between an Anionic Surfactant and Oily Material
at Oil/Water Interface

Keizo OGINO, Mashiko ABE, and Hajime TAKAHASHI

Faculty of Science and Technology, Science University of Tokyo
(2641, Yamazaki, Noda-shi, Chiba)

The interaction in an oil-water system between an anionic surfactant and oily materials has been studied by the observation with a polarizing microscope and by the measurement of the interfacial tension at oil/water interface. When dodecane, a non-polar oily material, was gently in contact with SDS solution, no change occurred at the interface. On the other hand, in the case of 1-dodecanol, a polar oily material, spontaneous emulsification occurred in the water phase or liquid crystal formed at the oil/water interface. These were affected by the concentration of SDS in water. In the case of oleic acid, a polar oily material, spontaneous emulsification occurred in the water and/or oil phases, and the liquid crystal formed only at high concentration of SDS in water. The interfacial tension was 3.3 dyn/cm when the liquid crystal formed at the 1-dodecanol/water interface, and that in case of oleic acid was 1.1 dyn/cm. Further, in the case of 1-dodecanol, the composition of the liquid crystal formed at the interface was the same as that of the liquid crystal region in a phase diagram of the ternary system.

1 緒 言

界面活性剤-水系あるいは界面活性剤-油-水系において、ある領域で液晶が生成することが報告されている^{1)~4)}。例えば、セッケン-水系において、ミドルソープ (middle soap)、ニートソープ (neat soap) の両液晶相の存在が知られている⁵⁾。また、油性物質と界面活性剤水溶液を静かに接触させたとき、その界面に液晶の生成が観察されるが、その詳細な報告は少ない⁶⁾。油/界面活性剤水溶液の界面において、油性物質と界面活性剤の相互作用があり、油性物質や界面活性剤の界面への配向の変化、あるいは自然乳化^{7), 8)}や界面における液晶の生成等の現象が引き起こされる。そこで、本研究では、極性基の異なる3種の油性物質を用い、硫酸ドデシル=ナトリウム (SDS) 水溶液との界面張力の測定、偏光顕微鏡による観察から、油/水界面における油性物質と界面活性剤との相互作用、とくに液晶の生成について検討した。

2 実 験

2.1 試 料

2.1.1 アニオン界面活性剤

硫酸ドデシル=ナトリウム (SDS) は、市販品を既報の方法⁹⁾にしたがって精製した。

2.1.2 油性物質

使用した油性物質は、無極性としてドデカン、極性として1-ドデカノール及びオレイン酸の3種類である。これらは、市販特級品をそのまま使用した。

2.1.3 水相

水道水を2回蒸留したのち、イオン交換器 (ナノピア, D-1791) を通し、比抵抗 18.0 MΩ・cm; pH, 6.8 のものを使用した。

2.2 実験方法

2.2.1 界面及び界面生成物の観察

界面の観察は、直径 12 mm の試験管に SDS 溶液 3 ml を入れておき、その上に各油性物質 3 ml を注射器を用いて静かに 30 s で注入し、30°C 恒温そうに静置し 20 d 観察した。また、写真撮影は石英セル (20 ml) 中に SDS 水溶液 7 ml を入れておき、その上に各油性物質 7 ml を注射器を用いて静かに 90 s で注入し、30°C 恒温そうに静置して行った。界面生成物は偏光顕微鏡 (日本光学, S-PO 型) を用いて観察した。

2.2.2 界面張力の測定

各油性物質と種々の濃度の SDS 水溶液との界面張力

の測定は、ウィルヘルミ型（島津製作所、ST-1 型）表面張力計を用いて 30°C で行った。なお、接触直後の測定は注入によるかくはんのために再現性が悪かったので、ドデカンは接触 10 min 後、1-ドデカノールは 15 min 後、オレイン酸は 30 min 後に行った。

2.2.3 界面で生成した液晶の組成

2 相を静かに接触させた時、界面で生成する液晶を 30°C 恒温そう中で 20 d 静置したのち、液晶相を分離し、メチレンブルー相逆滴定法及び全有機炭素量計（島津製作所、TOC-10 B 型）を用いて、SDS 及び油性物質を定量し、水はその差分として各組成比を求めた。

2.2.4 三成分系状態図の作成

SDS-1-ドデカノール-水三成分系及び SDS-オレイン酸-水三成分系を直径 12 mm の試験管に所定の割合で入れたのち、密せんし、よく振り混ぜて調整した。これを 30°C 恒温そう中に 48 h 静置し、その状態を観察し三成分系状態図を作成した。

3 結果及び考察

3.1 界面生成物（液晶）の観察

1-ドデカノールと $10 \times 10^{-3} \text{M}$ の SDS 水溶液及びオレイン酸と $100 \times 10^{-3} \text{M}$ の SDS 水溶液との界面における生成物を、直交ニコルの条件で撮影した写真を Fig.-1 に示す。

これらの写真より、どちらも異方性が認められ液晶を生成していることがわかる。また、ドデカンの場合、界面で生成物は得られなかった。

3.2 油性物質/SDS 水溶液の界面の観察

各油性物質と種々の濃度の SDS 水溶液との界面及び 2 相の 20 d 後の観察結果を Table-1 に示す。

3.2.1 ドデカンの場合

表からも明らかなように、SDS 濃度が $0 \sim 100 \times 10^{-3} \text{M}$ の領域では何の変化も認められなかった。笠井ら¹⁰⁾は、SDS-ドデカン-水系では三成分系の液晶は形成されずに、むしろドデカンが入ることにより SDS-水系の液晶はこわれる傾向にあると述べているが、この結果と一致する。

a) 1-Dodecanol/SDS of $10 \times 10^{-3} \text{M}$

b) Oleic acid/SDS of $100 \times 10^{-3} \text{M}$

Fig.-1 The polarizing microscopy photograph of liquid crystal formed at oil/water interface.

3.2.2 1-ドデカノールの場合

SDS 濃度が $1 \sim 4 \times 10^{-3} \text{M}$ の領域では水相側がわずかに乳化した。しかし、SDS 濃度が $5 \sim 8 \times 10^{-3} \text{M}$ の領域では、接触直後、界面で激しい揺動が起こり、すぐに水相側が乳化し、その後界面に液晶が生成した。SDS 濃度が $10 \sim 100 \times 10^{-3} \text{M}$ の領域では、接触後、界面の揺動が起こらず、すぐに液晶が生成した。Fig.-2 は、SDS 濃度が $2 \times 10^{-3} \text{M}$, $5 \times 10^{-3} \text{M}$ 及び $10 \times 10^{-3} \text{M}$ の場合の経時変化を示す。

3.2.3 オレイン酸の場合

SDS 濃度が $1 \sim 4 \times 10^{-3} \text{M}$ の領域では、接触後 96 h 経過すると油相側がわずかに乳化し始めた。SDS 濃度が $5 \sim 6 \times 10^{-3} \text{M}$ の領域では、1-ドデカノールの場合と異なり接触後界面の揺動は認められなかったが、水相側がすぐに乳化し始め、96 h 経過すると油相側がわずかで

Table-1 The observation of oil/SDS solution interface and of two phases after 20 d (30°C).

Oil	Concentration of SDS ($\times 10^{-3} \text{M}$)																		
	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	20	30	40	50	75	100		
Dodecane	*1) There was no change at the interface.																		
1-Dodecanol	*1)	*2)		*3)		*4)													
Oleic acid	*1)	*5)		*6)		*2) Water phase was emulsified.												*3)	

*3): Interfacial titubation, immediately water phase was emulsified.

*4): Liquid crystals were formed at the interface.

*5): Oil phase was emulsified.

*6): Oil and water phase were emulsified.

Fig. 2 The observation of the 1-dodecanol/SDS solution interface at 30°C.

あるが乳化し始めた。SDS 濃度が $8 \sim 75 \times 10^{-3} \text{ M}$ の領域では、やはり界面の揺動は認められなかったが、水相側はすぐに乳化し始め、油相側はまったく乳化しなかった。SDS 濃度が $100 \times 10^{-3} \text{ M}$ の場合、接触直後界面に液晶が生成し始めたが、水相側にもほとんど乳化は起こらなかった。

Fig. 3 は、SDS の濃度が $6 \times 10^{-3} \text{ M}$ 及び $10 \times 10^{-3} \text{ M}$ の場合の経時変化を示す。

Fig. 3 The observation of the oleic acid/SDS solution interface at 30°C.

Fig. 2, 3 から明らかなように、1-ドデカノールとオレイン酸とでは、極性基及び分子構造のちがいにより

Fig. 4 The effect of concentration of SDS on the interfacial tension at the oil/water interface at 30°C.

SDS との相互作用に相違があることが認められた。

3.3 界面張力に及ぼす SDS 及び油性物質の効果

界面張力に及ぼす油性物質の種類及び SDS 濃度の影響を Fig. 4 に示す。

どの油性物質においても、SDS の濃度増加に伴い界面張力は減少するが、SDS の濃度が $6.0 \times 10^{-3} \text{ M}$ 付近からはほぼ一定値を示した。これは、油/水界面での SDS の吸着が飽和になるためと思われる。界面張力は、ドデカン、1-ドデカノール及びオレイン酸の順に低くなり、それぞれ 9.6, 3.3 及び 1.1 dyn/cm であった。また、界面張力が低下する大きさは、油/水界面の界面張力と比較し、ドデカン、オレイン酸及び 1-ドデカノールの順に小さくなった。

ここで、界面張力と自然乳化との関係を考察してみる。Davies¹¹⁾ らは、自然乳化の起こる条件として界面かく乱、拡散と析出及び負の界面張力を述べている。本研究の 1-ドデカノールの場合、 $1 \sim 8 \times 10^{-3} \text{ M}$ の SDS 濃度のとき、界面の揺動が観察され水相側に乳化が起こった。しかし、界面張力は 3 dyn/cm 以上と比較的高く、いわゆる低界面張力時に起こる界面かく乱が、この場合の乳化の直接原因ではなく、むしろ拡散と析出及び界面かく乱の両者が併行して起こるものと思われる。オレイン酸の場合、界面の揺動は認められなかったが、低い界面張力値 (1.1 dyn/cm) を示し水相に自然乳化が起こった。この場合、低界面張力で局部的に負の界面張力及び界面かく乱による自然乳化と思われる。ここで、界面張力と液晶生成との関係をみてみる。1-ドデカノールの場合、界面張力が一定となる SDS 濃度付近から界面において液晶が生成した。しかし、オレイン酸の場合、界面張力が一定となる SDS 濃度領域でも液晶は生成せず、水相の SDS 濃度がかなり高い領域で液晶が生成した。このように界面に液晶が生成するときの SDS の濃度が 1-ドデカノールとオレイン酸とで著しく異なるのは、上述したように SDS に対する相互作用が異なることを示すものである。

3.4 三成分系状態図と界面における液晶との比較

SDS-1-ドデカノール-水及び SDS-オレイン酸-水の

L₁: Water phase, L₂: 1-Dodecanol phase,
LC: Liquid crystal, S: Solid crystal of SDS

Fig.-5 Phase diagram for SDS-water-1-dodecanol ternary system at 30°C.

L₁: Water phase, L₂: Oleic acid phase,
LC: Liquid crystal, S: Solid crystal of SDS

Fig.-6 Phase diagram for SDS-water-oleic acid ternary system at 30°C.

(a) 1-Dodecanol

(d) Oleic acid

(a) 1-Dodecanol: SDS: water=15: 5 : 80 (wt%)

(b) Oleic acid: SDS: water=10: 10 : 80 (wt%)

Fig.-7 The polarizing microscopy photograph of liquid crystal of ternary system.

三成分系状態図を **Fig-5, -6** に示す。

Fig.-5, -6 の L₁ は, SDS 水溶液に 1-ドデカノールまたはオレイン酸が可溶化した相を, L₂ は 1-ドデカノールまたはオレイン酸に水が可溶化した相を, LC は液晶相を, S は SDS の固体結晶を示す。したがって, L₁(2)+LC はそれらの溶液と液晶とが平衡にあり, L₁+LC+L₂ はそれらの混合領域である。LC で示される領域は, 肉眼及び偏光顕微鏡により液晶のみが観察され, 直交ニコルの条件での写真を **Fig.-7** に示す。

また, LC 領域の三成分の配合比を変えると, 1-ドデカノールの場合, SDS の配合比の少ない時でも液晶が生成したが, オレイン酸の場合, 1-ドデカノールの場合よりも SDS の配合比の多い領域で液晶が生成した。これらの結果は, 油性物質と SDS 水溶液を静かに接触させた界面における結果と一致した。1-ドデカノールと 10×10^{-3} M の SDS 水溶液との界面において生成した液晶の組成を **Table-2** に示す。

Table-2 The composition of liquid crystal formed at the 1-dodecanol/10 mM SDS solution interface.

(I) wt%

SDS	1-Dodecanol	Water
1.30	7.00	91.7
1.50	8.80	90.7
1.70	12.7	85.6

(II) Molar ratio

SDS	1-Dodecanol	Water
1.00	8.16	1.10×10^3
1.00	9.12	9.57×10^2
1.00	12.7	8.15×10^2

Table-2 より, 界面で生成した液晶の組成は, 生成条件を一定にしてもその都度異なった。しかし, **Table-2** の組成比は, **Fig.-5** の LC 領域に該当した。笠井ら¹⁰⁾ は, SDS-1-オクタノール-水の三成分系における液晶は一定のものではなく, ある範囲をもったものであると述べているが, 本実験でもそのことがうかがえる。また, Barry¹²⁾は SDS-1-ヘキサデカノール-水系, Tamamushi¹³⁾は SDS-1-ヘキサノール-水系でラメラ構造をもつ液晶が生成すると述べている。我々は, それらと同じ直鎖飽和アルコールである 1-ドデカノールの場合もラメラ構造をもつ液晶が生成していると考ええる。さらに, Tamamushi¹³⁾ は, ラメラ構造をもつ液晶が生成する時, 界面活性剤と油性物質の炭化水素鎖間には分散力が, また, 極性基間と水の双極子間には静電的力が, 極性基と水との間には水素結合力が働くとして述べている。さらに, 岩柳¹⁴⁾は, ラメラ構造の内に入り込む水の量が増加すると, 層内の極性基間の相互作用が弱まって層内にあ

る界面活性剤及び油性物質の1分子当たりの断面積が増加して、層内の界面活性剤及び油性物質の密度が小さくなるために液晶組成が変化すると述べている。つまり、本研究の場合もこれらの理由により界面での液晶組成が変化するものと思われる。

(昭和 55 年 5 月 31 日受理)

文 献

- 1) B. Tamamushi, Y. Kodaira, M. Matsumura, *Colloid & Polymer Sci.*, **254**, 571 (1976)
- 2) S. Friberg, *Progr. Colloid & Polymer Sci.*, **63**, 1 (1978)
- 3) J.W. McBain, *J. Phys. Chem.*, **44**, 1058 (1940)
- 4) D. Kavaliunas, *J. Colloid Interface Sci.*, **66**, 586 (1978)
- 5) B. R. Pamplin, "Crystal Growth," Pergamon Press, Oxford (1975) V. 6, p. 601
- 6) S. Friberg, *Theory Pract. Emulsion Technol. Proc. Symp.*, 257 (1974)
- 7) 荻野圭三, 太田基己, 油化学, **23**, 28 (1974)
- 8) K. Ogino, M. Ota, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **49**, 1187 (1976)
- 9) K. Ogino, M. Abe, N. Takeshita, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **49**, 3679 (1976)
- 10) 笠井 裕, 中垣正幸, 日化, **91**, 19 (1970)
- 11) J.T. Davies, E.K. Riedel, "Interfacial Phenomena," Academic Press, New York (1963) p. 360
- 12) B.W. Barry, E. Shotton, *J. Pharm. Pharmacol.*, **19**, 785 (1967)
- 13) B. Tamamushi, *Progr. Colloid & Polymer Sci.*, **65**, 180 (1978)
- 14) 岩柳茂夫, 織学誌, **35**, 305 (1979); 表面, **15**, 1 (1977)