報 文

界面活性剤水溶液によるフェルトの湿潤現象
と親水性・親油性バランス

鈴木 裕 二・塘 久 夫・篠 田 耕 三*

花王石鹸株式会社 東京研究所 (東京都墨田区文花 2-1-3)

* 横浜国立大学 工学部 (横浜市保土谷区常盤台)

Wetting Phenomena of Felt by Surfactant Solutions and Relation
to Hydrophile-Lipophile Balance

Yuji SUZUKI, Hisao TSUTSUMI, and Kozo SHINODA*

Tokyo Research Laboratories, Kao Corporation (2-1-3, Bunka, Sumida-ku, Tokyo)

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

The wetting phenomena of various surfactant solutions using the felt disc were studied in relation to hydrophile-lipophile (H/L) balance. In the case of the nonionic surfactants of a series of POE nonylphenyl ethers, the wetting ability of surfactants depend on HLB number, for which there was an optimum range. Since a surfactant with an HLB number in this range gave a cloud point in aqueous solution in the vicinity of the temperature of wetting test, the balance of surfactant H/L properties may be important in achieving maximum wetting ability.

Ionic surfactants containing branched, or two long-chain alkyl groups such as Aerosol OT usually exhibit high wetting ability. In the pseudo three component system, brine/*n*-decan/Aerosol OT, the increase in concentration of NaCl caused the H/L balance of Aerosol OT to shift lipophilically and the three phase region appeared at 0.64~0.75 wt% of NaCl. Wetting ability improved by the addition of NaCl, and the highest was attained at a certain concentration of NaCl. However, further addition caused it to decrease. Thus the wetting properties of a surfactant can be explained from the standpoint of H/L balance; that is, the surfactant whose H/L properties are exactly balanced easily gives a three phase region containing the surfactant phase, and lowers considerably the O/W interfacial tension to attain high wetting ability.

1 結 言

界面活性剤水溶液の示す多様な機能の中でも湿潤作用は多方面の工業分野で利用されている重要な機能であるが、湿潤作用発現の機構、機作は必ずしも十分に解明されているわけではない。

固体表面に液体を置いた場合のぬれの現象は拡張係数 S ($S = \gamma_s - \gamma_L - \gamma_{SL}$, ただし $\gamma_s, \gamma_L, \gamma_{SL}$ はそれぞれ固体の表面張力、液体の表面張力、固/液の界面張力) の正負により説明され^{1), 2)}, $S > 0$, すなわち $\gamma_s - \gamma_{SL} > \gamma_L$ の場合には湿潤現象が起こり, $S < 0$ の場合にはぬれない。したがってぬれ剤としては一般に表面張力低下能の大きいものが良い性能を示すわけである。

また界面活性剤の分子構造との関連においては、経験

的に Aerosol-OT に代表されるような分子の中央に親水基を有するような構造³⁾, あるいは疎水基の枝分かれの程度が大きい構造⁴⁾の界面活性剤が界面でフラットな配向をとりやすく、吸着分子が界面を有効におおうことができるため、拡張湿潤が起こりやすくなれ剤として良好である⁵⁾, とされている。

しかしながら、このような構造がなぜぬれ剤として有効であるのかについては論理的説明が与えられているわけではなく、経験的な現象論の域を出ていない。このためぬれ剤の選定においても本質的な要件の解明がなされていないのが現状である。

一方, Aerosol-OT 型の界面活性剤は単鎖型のイオン性界面活性剤と異なり、親水性、親油水のバランス (H/L バランス) が極めて適度であり、このため塩の存在下

で水相、油相及び界面活性剤相からなる三相領域が出現することが報告されている^{9)~9)}。このような H/L バランスの良い界面活性剤では水、油どちらにもミセル溶解でき、また水(油)を逆ミセル(ミセル)中に多量に可溶化できるため、co-surfactant を用いなくてもマイクロエマルジョンが得られる⁹⁾など興味ある性質を示す。湿潤現象を考える場合も、実際の固体表面は clean surface ではないので、固体表面上の油(水)に対する界面活性剤水(油)溶液の親和性も関係してくると思われる。この場合、三相領域が出現するような条件では、界面活性剤水(油)溶液と油(水)表面との界面張力が著しく低下するので^{10)~12)}、湿潤現象が起こりやすくなるであろう。すなわち実際の条件では H/L バランスの良いということがぬれ剤として要求される本質的要件ではないかと予想される。そこで各種界面活性剤を用いてフェルトに対する湿潤性を測定し、H/L バランスとの関係において界面活性剤の湿潤作用を考察した。

2 実 験

2.1 試 料

湿潤性の試験に用いた各種界面活性剤は市販品(試薬、工業製品)をそのまま使用した。ただし Aerosol-OT については文献⁹⁾にしたがって脱塩精製した後に使用した。界面活性剤の種類、商品名、略号、特性値を Table -1 に示した。

フェルトは市販品を直径 1 インチに打ち抜いたものをそのまま使用した。重量のばらつきは $\pm 2\%$ の範囲内にあり、油脂類の含有量は 0.2% 程度(エーテル抽出分)であった。

水はイオン交換水を再蒸留して用いた。

2.2 湿潤性の試験方法

界面活性剤の湿潤性試験はフェルトを用いた自然沈降法により行った¹³⁾。すなわち円形のフェルトを恒温室中にて所定濃度に調整した界面活性剤水溶液(200 ml)に静かに浮かべ、フェルトが完全に溶液でおおわれるのに要する時間(浸透時間)を測定し、その秒数をもって湿潤性を比較した。浸透時間は同一試料につき 10 回測定しその平均値とした。10 回の測定のばらつきは平均値のおよそ $\pm 10\%$ の範囲内であった。

界面活性剤の湿潤性の試験方法には自然沈降法の他に強制沈降法があり、Draves 法¹⁴⁾(AATCC 標準試験法)やキャンパスディスク法¹⁵⁾(ASTM 標準試験法)が広く用いられている。自然沈降法は強制沈降法に比べ時間がかかる欠点があるが、本実験では湿潤性能の良い界面活性剤を中心に扱っているため浸透時間が全般的に短いこと、測定時間がある程度長い方が性能の差が明確になること、及び操作が簡便でそのために再現性が良いこと、などの理由から本法を採用した。

Table-1 Surfactant used for wetting ability test.

Surfactant (commercial name)	Abbreviation	Krafft point (°C)
Sodium dodecanoate (reagent)*	C ₁₂ A	37
Sodium octanoate (reagent)*	C ₁₈ A	68
Sodium dodecyl sulfate (reagent)*	SDS	16
Sodium dodecylbenzenesulfonate (reagent)*	DBS	42
Sodium monododecyl phosphate	MDP	32
Sodium didodecyl phosphate	DDP	—
Didodecyltrimethylammonium chloride	DDAC	8
Dimethyldioctadecylammonium chloride (QUARTAMIN D 86 P)**	DOAC	48
Sodium 1, 2-bis(2-ethylhexyloxycarbonyl)-1-ethanesulfonate (Aerosol OT)***	AOT	—
Sodium 2-hexyldodecyl sulfate	HDS	—
		Cloud point (°C) [HLB]
Mono- <i>p</i> -nonylphenyl POE(<i>n</i>) ether <i>n</i> =3(EMULGEN 903)**	NP-03	— [7.8]
<i>n</i> =5(EMULGEN 905)**	NP-05	— [9.2]
<i>n</i> =9(EMULGEN 909)**	NP-09	40 [12.4]
<i>n</i> =11(EMULGEN 911)**	NP-11	74 [13.4]
<i>n</i> =13(EMULGEN 913)**	NP-13	90 [14.5]
<i>n</i> =20(EMULGEN 920)**	NP-20	>100 [15.5]
Mono- <i>p</i> -octylphenyl POE(10) ether (reagent)***	OP-10	65 [13.1]
POE(20) sorbitan monododecanoate (Tween 20)**	ESMD-20	91 [14.9]
POE(40) sorbitol tetraoleate (RHEODOL 440)**	ESTO-40	60 [11.8]

* : Wako Chemicals

** : Kao Corporation

*** : Tokyo Kasei

3 結 果

3-1 各種界面活性剤の湿潤性

Table-2 に分子構造、イオン性の異なる種々の界面活性剤の 0.05 wt% 水溶液の 30°C における湿潤性の測定結果を示した。表中、AOT¹⁶⁾、DBS¹⁷⁾、及び NP-*n*¹⁵⁾ の湿潤性の実測値は既に報告されている結果とほぼ

Table-2 Wetting ability of various surfactants at 30°C.

Surfactant	Wetting time (s)	Reference data (g/l)
C ₁₂ A	200 > [4.9]	1.21 ¹⁷⁾ *
C ₁₅ A	124.1 [3.5]	
SDS	24.5	
DBS	6.8	
MDP	200 > (60.3)	
DDP	200 > (14.4)	
DDAC	5.0 (3.5)	
DOAC	200 > (23.6)	
AOT	6.5	
HDS	4.7	
NP-03	101.8	0.6 0.4 0.5 0.6 2.0 } ¹⁸⁾ ***
NP-05	10.7	
NP-09	7.1	
NP-11	13.8	
NP-13	31.9	
NP-20	70.3	
OP-10	7.4	
ESMD-20	90.8	
ESTO-40	200 >	

Surfactant conc.=0.05 wt%

() : wetting time at 60°C, [] : at 75°C

* : canvas disk method, 60°C, 25 s

** : Draves method, 30°C, 25 s

*** : Draves method, 25°C, 25 s

Fig.-1 Wetting ability and cloud point of NP-(*n*)-type non-ionic surfactants.

Fig.-2 Effect of temperature on the wetting ability of NP-11.

同様の傾向を示しており、本実験方法は湿潤性を比較する上で妥当であると言える。

イオン性界面活性剤では、従来知られているように、AOT や HDS あるいは DDAC などのいわゆる分子の中央に親水基のある構造もしくは二本鎖の構造を有する界面活性剤の湿潤作用の強いことが認められた。しかし一本鎖であっても DBS のように高い湿潤性を示すものもあれば、二本鎖でも DOAC や DDP のようにほとんど湿潤作用を示さないものも存在した。後者の化合物は測定条件ではほとんど水に溶けておらず、溶存状態が湿潤作用に大きく影響することが理解される。したがってこれらの界面活性剤も高温にすれば湿潤性が発現した。60°C の場合、例えば MDP と DDP を比較すると、MDP の浸透時間が 60.3 s であるのに対し、二本鎖である DDP では 14.4 s と高い湿潤性を示した。同じ二本鎖であっても DDAC では 3.5 s、DOAC では 23.6 s と、アルキル基の短い DDAC の方が湿潤性が高く、一本鎖では C₁₂A と C₁₅A を比較するとアルキル基の長い C₁₅A の方が湿潤性が高いなど、界面活性剤の H/L バランスが関与していることが示唆された。

非イオン界面活性剤の場合、ESTO-40 のように多疎水鎖型の構造のものでも湿潤性は低く、むしろ一本鎖の NP-09 や OP-10 の方が良好な湿潤性を示した。NP-*n* 型界面活性剤の場合、エチレンオキシド付加モル数の異なる試料について湿潤性を比較してみると、**Fig.-1** に示したように HLB 数との関係が認められ、HLB 数が小さすぎても大きすぎても湿潤性は低くなり、湿潤作用の発現には最適な H/L バランスが存在することが確認された。

Fig.-1 の中で黒丸で示した値は、水にほとんど溶けないため湿潤性の低い NP-03 と、親水性が強すぎてやはり湿潤性の低い NP-20 の混合系であるが、混合することにより適度な H/L バランスが達成されるため湿潤性の向上が認められた。また **Fig.-1** の中で、点線で示した値は NP-*n* 型界面活性剤単独の、破線で示した値は NP-03~NP-20 混合系の水溶液曇り点を示し、また **Fig.-2** には曇り点の高い NP-11 について湿潤性の温度変化を示したが、これらの図から、曇り点が測定温度付近に存在する時に最も高い湿潤性が発現される¹⁹⁾ことがわかる。曇り点では界面活性剤は無限会合状態となって界面活性剤相として析出するが、このような状態は準転移相と見なすことができ、油存在下(乳化系)の転相温度(PIT)と関係づけられている^{20), 21)}。PIT において界面活性剤の H/L バランスはその油に対して最も良くつり合っており²²⁾,

水/界面活性剤、及び界面活性剤/油の界面張力が最も小さくなるので²⁴⁾、このような状態になることが界面活性剤による高い湿潤性発現のための本質的な要件ではないかと考えられる。

3.2 二本鎖イオン性界面活性剤の湿潤作用

非イオン界面活性剤はエチレンオキシドの付加モル数を変化させることにより比較的容易に H/L バランスを調整することができるが、イオン性界面活性剤では一般に難しい。しかし AOT のような二本鎖のイオン性界面活性剤では、塩水-油の混合系において温度の上昇にともなう油に逆ミセル状に溶解する状態から、水にも油にも溶けない三相領域を通して水にミセル溶解する状態へ移行し、温度変化は逆であるが、非イオン界面活性剤類似の溶存状態変化を示す⁷⁾。さらに塩濃度を変化させることにより温度変化と同様の効果を起こすことができ

る。すなわち **Fig. 3** に示したように AOT/水/*n*-デカン系において塩濃度を増加させていくと、AOT の H/L バランスが親油性の方向へ変化し、一定の塩濃度範囲では、水相、界面活性剤相、油相からなる三相領域とな

Fig. 3 Phase diagram of brine/*n*-decane system containing 2 wt% of AOT as a function of concentration of NaCl at 42°C.

Fig. 4 Effect of added NaCl on the wetting ability and cmc value of AOT aqueous solutions at 25°C.

った。

そこで AOT の水溶液について塩濃度を変えて湿潤性を比較した。**Fig. 4** に示したように AOT の湿潤性は塩濃度の増加にともなう向上し、最高値（浸透時間の最小値）を経て再び低下することが認められた。AOT 濃度を低くすると湿潤性は低下したが、やはり最適塩濃度が存在した。しかし AOT 濃度が 0.01 wt% 以下になると塩の添加によって湿潤性は向上するのみであった。これは AOT 濃度が cmc (NaCl 0.5% の時 0.014 wt%) 付近であるためで、塩の添加によって cmc が低下し (**Fig. 4**)、相対的に AOT 濃度が高まり、その効果を上回ったためと考えられる。

一方、AOT と同様に二本鎖のイオン性界面活性剤である HDS の場合には、**Fig. 5** に示したように HDS 濃度が 0.02 wt% 以下では塩濃度の増加にしたがって湿潤性が向上し、最高値を経て低下したが、HDS 濃度が高い場合には塩の添加により湿潤性は一方的に低下した。これは HDS 水溶液では塩を加えなくても H/L バランスが良くつり合っているためであり、塩の添加により H/L バランスが親油性の方向へ偏ってしまったために湿潤性が低下したものと考えられる。HDS 濃度が 0.02 wt% 以下では、HDS 水溶液の cmc (NaCl 0.5% の時 0.032 wt%) 付近であるため、塩の添加効果は AOT の場合と同様に、cmc の低下、すなわち相対的な HDS 濃度の増加を引き起こし、一定の塩濃度までは見かけ上湿潤性が向上したものと考えられる。

以上のような結果から、イオン性界面活性剤の湿潤作用発現においても、その H/L バランスが良くつり合っていることが本質的な要件であると言える。

4 考 察

界面活性剤の湿潤作用を H/L バランスとの関連において考察した結果、湿潤作用発現の本質的な要件は H/L バランスが釣り合い三相領域が出現しやすいことであることが明らかとなった。すなわち H/L バランスが良くつり合うことによりバルクの界面活性剤濃度が低くても界面活性剤相を含む三相領域が出現する条件が容易に達成されるが、三相領域において界面活性剤相は一方に親水基、他方に疎水基を向けて層状に配列した構造をとっているものと考えられ²³⁾、水にも油にもぬれやすい状態にあり、また油/水の界面張力が著しく低下するため²⁴⁾、最大の湿潤作用が発現されるものと考えられる。

Fig. 5 Effect of added NaCl on the wetting ability of HDS at 25°C.

Fig. 6 Effect of added NaCl on the wetting ability of DBS at 25°C.

湿潤剤としては疎水基の中央部に親水基のある構造が良い、あるいは疎水基に枝分かれがある方がよい、といった従来の分子構造に関する知見は実は本質的な要件ではなく、結果としてこのような構造であると H/L バランスが釣り合うという条件を満足していたと考える方が適当である。すなわち、非イオン界面活性剤ではエチレンオキシドの付加モル数を変えることにより比較的自由に H/L バランスをコントロールできるが、イオン性界面活性剤の場合には親水基の親水性が強すぎるため、疎水基がかなり大きな空間的広がりを持たないと適度な H/L バランスを達成することができないのであろう。

したがって AOT のような二本鎖のイオン性界面活性剤ではそれ自身で H/L バランスが良くつり合っており高い湿潤性を示すが、このような界面活性剤でも塩の添加により H/L バランスの微調整が可能となり、さらに良くバランスした状態を達成し得る。なお、AOT 系において三相領域の出現する塩濃度と Fig. 4 での最適塩濃度が必ずしも一致していないが、これはフェルト上の油脂の極性が比較的高いと予想されること、AOT 濃度が極めて低いこと、など相図作成と湿潤性試験の条件が大きく異なるためである。

一本鎖のイオン性界面活性剤であっても比較的高い湿潤性を示した DBS について、塩を添加して湿潤性の変化を調べてみると、Fig. 6 に示したように DBS 濃度が 0.05 wt % の場合、塩濃度の増加にともない湿潤性は少しずつ向上した。しかし DBS の cmc が 0.04% 前後であることから、この場合も塩の添加は cmc の低下、相対的 DBS 濃度の増加効果として作用したものと思われる。DBS 濃度が 0.1 wt % では塩の添加効果はほとんど認められなかった。

Fig. 7 Effect of NP-05 and NP-20 on the wetting abilities of AOT (○) and HDS (●) at 25°C.

AOT あるいは HDS を、親油性の強い非イオン性界面活性剤として NP-05 で、親水性の強いものとして NP-20 で置換すると、Fig. 7 に示したように NP-05 で置換した場合には塩を添加した場合と同様に湿潤性の向上が認められ、NP-20 で置換すると湿潤性は低下した。HDS でも系の H/L バランスをわずかに親油性へずらした方が高い湿潤性を示したが、AOT に比べその差は小さく HDS の方がより H/L バランスのつり合った界面活性剤であると言える。

以上の結果から、界面活性剤の湿潤性の発現は H/L バランスにより説明することができ、イオン性界面活性剤の場合、その強い親水性に見合う大きな疎水基が必要となるが、直鎖状の疎水基であると界面活性剤の融点（クラフト点）が上昇し、事実上水に溶けなくなるため、結果として分岐線あるいは二本鎖の界面活性剤の湿潤性が優れているものと結論される。

(昭和 59 年 10 月 8 日受理)

文 献

- 1) W.D. Harkins, A. Feldman, *J. Am. Chem. Soc.*, **44**, 2665 (1922)
- 2) W.D. Harkins et al., *J. Chem. Phys.*, **9**, 552 (1941)
- 3) F.N. Baumgartner, *Ind. Eng. Chem.*, **46**, 1349 (1954)
- 4) C.R. Caryl, *Ind. Eng. Chem.*, **33**, 731 (1941)
- 5) H. Schubert, H. Baldauf, *Tenside Deterg.*, **4**, 173 (1967)
- 6) H. Kunieda, K. Shinoda, *J. Colloid Interface Sci.*, **70**, 577 (1979)
- 7) D.O. Shah, R.S. Schechter, "Improved Oil Recovery by Surfactant and Polymers Flooding," Academic Press, New York (1977)
- 8) J.L. Cayias, R.S. Schechter, W.H. Wade, *J. Colloid Interface Sci.*, **59**, 31 (1977)
- 9) P.M. Dunlap Wilson, C.F. Brandner, *J. Colloid*

- Interface Sci.*, **60**, 473 (1977)
- 10) K. Shinoda, M. Harin, H. Kunieda, H. Saito, *Colloids Surface*, **2**, 301 (1981)
 - 11) H. Saito, K. Shinoda, *J. Colloid Interface Sci.*, **32**, 647 (1970)
 - 12) K. Shinoda, *Progress Colloid Polym. Sci.*, **68**, 1 (1983)
 - 13) J. Auebach, *Melliand Textilber.*, **7**, 681 (1926)
 - 14) C.Z. Draves, R.G. Clarkson, *Am. Dyestuff Repr.*, **20**, 201 (1931)
 - 15) H. Seyferth, O.M. Morgan, *Am. Dyestuff. Repr.*, **27**, 525 (1938)
 - 16) W. Gries, *Fette, Seifen, Anstrichm.*, **57**, 24 (1955)
 - 17) C.R. Caryl, *Ind. Eng. Chem.*, **31**, 45 (1939)
 - 18) 小田良平, 寺村一宏, “界面活性剤の合成と其應用”, 槇書房 (1957) p. 528
 - 19) R.L. Mayhew, R.C. Hyatt, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **29**, 357 (1952)
 - 20) K. Shinoda, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **35**, 1213 (1962)
 - 21) K. Shinoda, H. Arai, *J. Phys. Chem.*, **68**, 3485 (1964)
 - 22) K. Shinoda, *J. Colloid Interface Sci.*, **24**, 4 (1967)
 - 23) 齊藤 博, 篠田耕三, 油化学, **17**, 133 (1968)
 - 24) H. Kunieda, K. Shinoda, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **55**, 1777 (1982)
 - 25) 国枝博信, 篠田耕三, 油化学, **29**, 676 (1980)
-