報 文

長鎖非イオン界面活性剤の親水性・親油性
バランス (HLB) の評価

国 枝 博 信・篠 田 耕 三

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)

Evaluation of the Hydrophile-Lipophile-Balance (HLB) of
Long-chain Nonionic Surfactant

Hironobu KUNIEDA and Kōzō SHINODA

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

Correlation between hydrophile-lipophile-balance temperature, $T_{HLB}^{o/m}$, and the HLB number of commercial nonionic surfactants ($C_{12}\sim C_{18}$) was investigated. The empirical formula, $R_{OW}\left(\frac{1}{x}-1\right)=A(T-T_{HLB}^{o/m})$ is valid for these surfactants. (R_{OW} is the weight fraction of oil in water+oil, x , the weight fraction of surfactant in a system, T , the temperature, and A , a constant.) $T_{HLB}^{o/m}$ (HLB temperature=Phase Inversion Temperature) is a characteristic temperature related to the $N_{HLB}^{o/m}$ (HLB number), i.e., $T_{HLB}^{o/m}=k_{oil}(N_{HLB}^{o/m}-N_{oil})$, provided the HLB temperature is $10\sim 80^{\circ}\text{C}$ or more. (k_{oil} , N_{oil} are constants for a given oil.) Through the application of these equations, an HLB number of a surfactant may be evaluated from the HLB temperature and phase behavior or vice versa.

1 緒 言

与えられた水-油に対して、界面活性剤の親水性・親油性のバランス (HLB) が適度となると、界面活性剤は水にも油にもミセル溶解せず、界面活性剤相として水相、油相と3相共存系を形成する¹⁾。このとき、界面活性剤の可溶化能力は最大になり (マイクロエマルジョンの形成)¹⁾、各相間の界面張力は極めて低くなり^{2), 3)}、さらに乳化型が転相することが知られている⁴⁾。つまり、界面活性剤は3相共存系が出現する条件において、最高性能を発揮する。そこで、与えられた系において3相領域の出現する温度を定量的に求めることは極めて重要である。また、3相領域は界面活性剤が水にミセル溶解する状態から、油へミセル溶解する状態への転換領域であるから、この領域を基準として界面活性剤の HLB, HLB-temp, HLB-number を評価することも可能である。前報においては温度、組成空間における3相領域の位置を幾何学的に求めることにより、いわゆる HLB number, 転相温度 (PIT $\approx$ HLB-temp), 3相領域の関係を非イオン界面活性剤系^{5), 6)}、イオン性-非イオン界面活性剤系^{7), 8)} などに対して定量的に求めた。しかし、それらの研究では親油基の炭素数が12までの比較的短鎖の界面活性剤

のみを扱っている。

本研究においては、炭素数のより長い実用的な非イオン界面活性剤系に関して、溶存状態を調べ、HLB number との関係性を明らかにする。

2 実 験

2.1 試 料

アルキル=ポリオキシエチレン=エーテル (R_n EO $\bar{n}$, m は疎水鎖長, $\bar{n}$ はエチレンオキシド平均付加モル数), オレイル=ポリオキシエチレン=エーテル (oleyl-EO $\bar{n}$), 2-ヘプチルノニル=ポリオキシエチレン=エーテル [R_7 -(R_7) EO $\bar{n}$] は花王石鹸株式会社東京研究所からいただいた市販品である。デカンは東京化成工業株式会社製の特級品、スクアランは岸本特殊肝油工業所製を用いた。

2.2 実験方法

所定の組成のアンフルを調整し、恒温槽中で振とう、放置後、相分離の有無、相の数などを観測した。液晶は偏光板により検出した。

3 結果と考察

3.1 HLB 温度と HLB number の関係

非イオン界面活性剤は温度上昇とともに相対的に親油

性になり、水にミセル溶解する状態から油へ溶解する状態に転換する。ちょうど溶存状態が転換する温度では緒言で述べたように3相共存系が出現する。この3相領域の中間の温度を親水性・親油性がつりあったという意味で HLB 温度 (T_{HLB} と表す) とすると、非イオン界面活性剤が純粋な単一鎖長品の場合は T_{HLB} と HLB number (N_{HLB}) の間には $10^{\circ}\text{C} \sim 90^{\circ}\text{C}$ の範囲ではほぼ直線関係が成立する⁵⁾。

$$T_{HLB} = k_{oil}(N_{HLB} - N_{oil}) \quad (1)$$

ここで、 k_{oil} , N_{oil} は油に特有の定数であり、 k_{oil} は多くの油に対して、ほぼ $17^{\circ}\text{C}/\text{HLB unit}$ 程度の値を示す。 N_{oil} は油の分子量が大きいほど小さな値を示す傾向がある⁵⁾。 T_{HLB} は先に述べたように、乳化の転相温度 (PIT) にほぼ等しい。純粋な非イオン界面活性剤/水/油系において、式 (1) は基本的に全組成範囲で成立する。いかえれば、ある決まった温度 (T_{HLB}) 付近のみに3相領域が存在する⁵⁾。また、 T_{HLB} は乳化の転相温度 (PIT) とほぼ等しく、したがって、この系においては非常に水もしくは油の多い領域をのぞいて、PIT は油水比、界面活性剤濃度の影響は受けない。これは実験的にも支持されている^{4), 9), 10)}。

さて、実用的に用いられる市販品の界面活性剤は通常、同族体や異性体の混合物である。Griffin は界面活性剤を混合するとき、HLB number の加成性が成立すると仮定した^{11), 12)}。すなわち、

$$N_{HLB}^{com} = \sum W^{(i)} \cdot N_{HLB}^{(i)} \quad (2)$$

N_{HLB}^{com} は混合界面活性剤の HLB number (ここでは市販品という意味で com の添字を用いる)、 $W^{(i)}$ と $N_{HLB}^{(i)}$ はそれに含まれる i 番目の界面活性剤の重量分率と HLB number である。もともと、Griffin は商業品の界面活性剤をあたかも純粋品のように扱っている^{11), 12)}。

さて、式 (1), (2) を結びつけた混合界面活性剤の HLB 温度と HLB number の関係式 (3) は広い組成範囲に対して、適用できない。

$$T_{HLB}^{com} = k_{oil}(N_{HLB}^{com} - N_{oil}) \quad (3)$$

なぜならば、水-油が充分ある場合、混合界面活性剤中の親油性の界面活性剤の油に対する溶解度が大きいので、油-水界面での界面活性剤の混合比率が仕込み比と異なり、親水性の界面活性剤の割

合が多くなるためである¹³⁾。

混合界面活性剤/水/油系においては次の式 (4) が成立する^{5), 6)}。

$$R_{ow} \left(\frac{1}{x} - 1 \right) = A(T_{HLB}^{com}) \quad (4)$$

この式で、 R_{ow} は油-水に対する油の重量分率、 x は全界面活性剤 (混合界面活性剤) の系に対する重量分率を示す。ある R_{ow} , x のとき、HLB 温度は上昇して式 (4) の T になる。ここで、 T を T_{HLB} としなかったのは、逆に温度 (T) を固定した場合、式 (4) がその温度で3相領域が出現する組成条件を決定するからである。

3相領域の温度、もしくは PIT を界面活性剤濃度、100 wt% に補外したとき、 T_{HLB}^{com} が得られ、その温度に関して、式 (3) が成立する。

式 (4) 中の A は理論的には温度の関数であるが⁵⁾、市販品の界面活性剤のように多種の界面活性剤を含んでいるような場合はほぼ定数とみなせることが炭素数 12 以下の界面活性剤で確かめられている⁶⁾。

3.2 長鎖非イオン界面活性剤の水-油への溶存状態

式 (3), (4) が長鎖非イオン界面活性剤に対してても成立するか確かめるため、まず、種々の系で3相領域を求めた。結果を Fig.-1~4 に示す。油と水の重量比は $1 (R_{ow}=0.5)$ で、横軸に界面活性濃度 (X) をとり、縦軸に温度をとってある。各系において、3相領域より低温側の2相領域では、界面活性剤は水にミセル溶解

I, II and III indicate one-, two and three-phase regions, respectively. X is the weight fraction of $R_{12}EO_6$ in the system. The HLB temperature is indicated by the broken curve.

Fig.-1 The phase diagram of a water/ $R_{12}EO_6$ /decane system (1) as a function of temperature, in which R_{ow} is fixed to 0.5.

L.C. is the region in which a liquid crystalline phase appears. The HLB temperatures are indicated by the broken curves.

Fig.-2 Phase diagrams of water/ $R_{16}EO_8$ /decane (2), water/oleyl- EO_8 /decane (3), and water/oleyl- EO_4 /squalane (4) systems as a function of temperature, in which R_{ow} is fixed to 0.5.

Fig. 3 The phase diagram of a water/ $R_9(R_7)EO_9$ /decane system (5) as a function of temperature, in which R_{OW} is fixed to 0.5.

し、それに可溶化しきれない油相が分離する。一方、高温側では逆に界面活性剤は主に油に溶解し、それに可溶化しきれない水相が分離する。界面活性剤は温度上昇とともに相対的に親水性から親油性に移行していることがわかる。また、高濃度側では水も油も界面活性剤相にすべて溶け 3 相領域の水相と油相が消失し、界面活性剤 1 液相のみ（しばしばマイクロエマルションと呼ばれる）になる。すなわち、3 相領域の温度域で界面活性剤の可溶化力をもっとも大きくなる。ただし、**Fig. 2, 3** に示されるように、1 液相領域の間に液晶相が貫入し、2 つの領域に分かれる場合が多い。

以上のように、長鎖非イオン界面活性剤も本質的に短鎖の界面活性剤と同様の溶解挙動^{(4), (14), (15)}を示すことがわかる。

3.3 長鎖非イオン界面活性剤の HLB 温度と HLB number の関係

Fig. 5 HLB curves in Figs. 1~4 plotted against $\frac{1}{X} - 1$.

Fig. 4 The phase diagram of a water/ $R_9(R_7)EO_9$ /squalane system (6) as a function of temperature, in which R_{OW} is fixed to 0.5.

先に述べたように 3 相領域の中間の温度 (**Figs. 1~4** 中に破線で示す) が HLB 温度 [式 (4) 中の T に相当する] であるが、用いている界面活性剤が同族体を含む混合物のため界面活性剤濃度が減少するにしたがって高温側に移行する。式 (4) に従って、横軸を $\frac{1}{X} - 1$ になおすと、HLB 温度は **Fig. 5** に示すようにほぼ直線になる。図中の数字は **Figs. 1~4** の系を示す。この直線を横軸 0 に補外したときの温度が式 (4) の

T_{HLB}^{com} であり、**Table-1** に示す。この T_{HLB}^{com} の値を用い、式 (3) を使って得られた各界面活性剤の HLB number を同じく **Table-1** に示す。

Table-1 Comparison between N_{HLB}^{com} calculated by Eq. (3) and Griffin's HLB number.

Surfactant	Oil	T_{HLB}^{com}	$N_{HLB}^{com a)}$	$N_{HLB}^{com b)}$
$R_{12}EO_9$	Decane	90°C	13.8	13.6
$R_{16}EO_9$	Decane	57	11.9	12.4
$R_9(R_7)EO_9$	Decane	58	11.9	12.4
$R_9(R_7)EO_9$	Squalane	75	11.4	12.4
Oleyl- EO_4	Squalane	37	9.1	8.0
Oleyl- EO_9	Decane	72.5	12.8	12.0

a) The HLB number calculated by Eq. (3), using the data in **Fig. 5**.

b) Griffin's HLB number calculated by $E/5$, where E is the weight percent of the ethylene oxides in the surfactant.

計算にあたって、 k_{oil} は 17°C/HLB unit, N_{oil} はデカン 8.5, スクアラン 6.95 とした⁵⁾。また、Griffin の式¹²⁾から求めた HLB number も **Table-1** に示す。完全に一致しているとは言えないが両者とも同様の傾向を示している。

本来、Griffin の HLB number は各界面活性剤に固有の値である。一方、HLB 温度 (もしくは PIT) は油の種類、油/水比、界面活性剤濃度によって変化するが、このように式 (3), (4) を用いると両者を関係づけることができる。

3.4 HLB 温度に対する油/水比の影響

今までの結果は油/水比を一定 ($R_{OW}=0.5$) にした場合であるが、油/水比を変化させたとき、式 (4) がある程度は検証してみた。水/ $R_9(R_7)EO_9$ /デカン系の界面活性剤濃度を一定にし、 R_{OW} を変化させたときの相図を **Fig. 6** に示す。界面活性剤濃度は系に対して 0.03

R_{OW} is plotted horizontally. The HLB temperature (the broken curves) are calculated by $R_{OW} \left(\frac{1}{x} - 1 \right) = 0.465(T - 58)$.

Fig.-6 The phase diagram of water/ $R_9(R_7)EO_6$ /decane system as a function of temperature in which x is fixed to 0.03 (○) and 0.06 (●).

及び 0.06 (重量分率)である。**Fig.-5** からこの系に対しては $R_{OW} \left(\frac{1}{x} - 1 \right) = 0.465(T - 58)$ が成立すると予想される。この式を用いて計算した各組成における HLB 温度を図中に破線で示す。界面活性剤濃度が比較的低濃度のときは広い油/水比にわたって 3 相領域が存在し、高濃度のときは 1 液相領域が存在するが、実測値と破線は良い一致を示すことがわかる。

以上の結果から、長鎖非イオン界面活性剤 ($C_{12} \sim C_{18}$) でも 3 相領域が出現し、比較的短鎖長の界面活性剤系で得られた式 (3), (4) が成立することが確かめられた。

謝辞 試料を提供していただいた花王石鹸株式会社東京研究所、塘 久夫博士に深く感謝いたします。

(昭和 60 年 1 月 16 日受理)

文 献

- 1) K. Shinoda, H. Kunieda, in "Microemulsions", L.M. Prince ed., Academic Press Inc., (1977) Chapter 4
- 2) H. Saito, K. Shinoda, *J. Colloid Interface Sci.*, **32**, 647 (1970)
- 3) H. Kunieda, K. Shinoda, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **55**, 1777 (1982)
- 4) K. Shinoda, H. Saito, *J. Colloid Interface Sci.*, **26**, 70 (1968)
- 5) H. Kunieda, K. Shinoda, *J. Colloid Interface Sci.*, "Evaluation of the Hydrophile-Lipophile Balance (HLB) of Nonionic Surfactants. (I) Multi-surfactant Systems"
- 6) H. Kunieda, N. Ishikawa, *J. Colloid Interface Sci.*, 投稿中, "Evaluation of the Hydrophile-Lipophile Balance (HLB) of Nonionic Surfactants, (II) Commercial-surfactant Systems"
- 7) 国枝博信, 油化学, **32**, 393 (1983)
- 8) H. Kunieda, K. Hanno, S. Yamaguchi, K. Shinoda, *J. Colloid Interface Sci.*, 投稿中, "The Three-phase Behavior of a Brine/Ionic Surfactant/Nonionic Surfactant/Oil System: Evaluation of the Hydrophile-Lipophile Balance (HLB) of Ionic Surfactant"
- 9) F. Harusawa, T. Saito, H. Nakajima, S. Fukushima, *J. Colloid Interface Sci.*, **74**, 435 (1980)
- 10) F. Harusawa, H. Nakajima, M. Tanaka, *J. Soc. Cosmetic Chemists*, **33**, 115 (1982)
- 11) W.C. Griffin, *J. Soc. Cosmetic Chemists*, **1**, 311 (1949)
- 12) W.C. Griffin, *J. Soc. Cosmetic Chemists*, **5**, 249 (1954)
- 13) 国枝博信, 五十嵐香, 油化学, **31**, 949 (1982)
- 14) H. Kunieda, S.E. Friberg, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **54**, 1010 (1981)
- 15) H. Kunieda, K. Shinoda, *J. Dispersion Sci. & Tech.*, **3**, 233 (1982)