総 説

第22回日本油化学協会賞・進歩賞

界面活性剤の溶存状態とその乳化特性に関する研究

塘 久 夫

花王株式会社東京研究所

(〒131 東京都墨田区文花 2-1-3)

Study on the Solution Behavior and Emulsifying Properties of Surfactants

Hisao TSUTSUMI

Tokyo Research Laboratories, Kao Corporation

(2-1-3, Bunka, Sumida-ku, Tokyo, 〒131)

In order to predict the characteristic function and/or novel applications of a surfactant, it is useful to examine the solution behavior of the surfactant into water. Relation between solution behavior and emulsifying properties of surfactants with less solubility into water is discussed in this paper.

Alkylglycerylether (GE) is a surfactant with 2 hydroxyl groups as a hydrophilic portion and it forms liquid crystal with a reversed hexagonal structure in water. On the other hand, GE is such a characteristic emulsifier that can stabilize an W/O emulsion of extremely high water content. This stabilization is due to the formation of liquid crystal in the interfacial layer between oil and water phase.

Thus, emulsifying characteristics of a surfactant is much influenced by the dissolution states in water.

1 はじめに

まだその性質が明らかにされていない新規な界面活性物質の、およその性質を知る上で、その物質を水に溶かしてみて、どのような状態になるかを調べることは大変役に立つ。その物質に固有の機能や新しい用途を考える上でも水中溶存状態を知ることによって多くの手がかりが得られる。

一般に界面活性剤の水への溶存状態は温度及び濃度変化にともなって様々に変化し、たとえば単分子分散、ミセル溶液、ヘキサゴナル液晶、ラメラ液晶、逆ヘキサゴナル液晶、ゲル、水和溶液あるいは固相の析出した二液相などの状態となる。この時、ある相から別の相へ変化する温度（転移点）、あるいは組成（臨界点）は、それぞれの物質が持つ固有の性質（個性）によって決定される。したがって界面活性物質の水中での溶存状態（二成分系の相平衡）を詳しく調べることによって、親水性/疎水性の程度や会合性の強さなど、基本的な性質を理解することができる。さらに界面活性物質と水の二成分に加えて油を含む三成分系の相平衡を解析すれば、その物質

の乳化剤あるいは可溶化剤としての特性についても多くの情報を得ることができる。

本稿では界面活性剤の分子構造と水中溶存状態の関係、また応用特性の一つである乳化性との関係について、若干の知見を紹介してみたい。

2 疎水部多鎖構造の界面活性剤の溶存状態¹⁾

界面活性剤の分子構造とその性質との関係については古くから多くの研究があり、たとえば疎水部の形状とミセルの会合状態の関係については Hartley の原理が知られており、また疎水部の炭素鎖長と cmc の関係については Traube の規則が知られている。一方、分子構造と Gross Effects（性能）との関係についても多くの経験則があり、たとえば疎水部の多鎖化あるいは分岐化によって乳化力、分散力は増大し、逆に起泡力が低下するなどの現象が知られている。

これに対し界面活性剤の分子構造と水中溶存状態の関係については比較的多くの研究例はあるものの、体系立った研究は少なく、また整理もあまりされていない。そこで、ここではエチレンオキシド付加型非イオン界面

活性剤を例にとり、疎水部の構造変化、特に多鎖化によって溶存状態がどのように変化するか、また乳化特性にどんな影響を及ぼすかについて論じてみたい。

図-1に見城³⁾により明らかにされたノニルフェニルポリ(オキシエチレン)エーテル(以下NP- n と略記する。ただし n はエチレンオキシド付加モル数を示す。)と水との二成分系の相平衡図を示す。図から明らかなように、 n の増加すなわちHLBの増大にともない溶存状態は親水性へと変化し、たとえば曇り点は上昇し、 $\Phi = 0.60$ (ただし Φ は界面活性剤の重量分率を示す。)近傍で優先的に形成される液晶の形態はラメラ型からヘキサゴナル型へと変化する。ここで、単位体積当たり充填され得る界面活性剤分子の数は、分子が平板層状に積み重なったラメラ型に比べ、分子が六方円筒状に並んだヘキサゴナル型の方が少ないから、この変化は親水性の増大によって溶存状態は会合体の会合数が減少する方向に変化することを意味している。

ところで、疎水部として分子内に一つの長鎖アルキル基を有する界面活性剤をモノマー型の界面活性剤と見なせば、上記のノニルフェニルポリ(オキシエチレン)エーテルはモノマー型界面活性剤である。これに対し、

分子内に二つの長鎖アルキル基を有する界面活性剤はダイマー型の界面活性剤であり、さらに疎水部が多鎖化した界面活性剤はオリゴマー型界面活性剤と見なせる。いま図-2に示したようにオリゴマー型界面活性剤として疎水部が3鎖のポリ(オキシエチレン)硬化ヒマシ油(以下EC- n と略記)、疎水部が4鎖のポリ(オキシエチレン)ソルビトール=テトラオレアート(以下ESTO- n と略記)を取り上げ、その溶存状態をモノマー型との比較において検討してみよう。

図-3はエチレンオキシド付加モルの異なるEC- n /水二成分系の相平衡図であり、図-4は同じくエチレンオキシド付加モルの異なる一連のESTO- n /水二成分系の相平衡図である。いずれも n の増加にともなって溶解挙動は親水性となり、曇り点は上昇し、また液晶の形態もラメラ型よりもヘキサゴナル型の方が優先的に形成されるようになる。 n の増加によるこの一連の溶存状態の変化はモノマー型であるNP- n の場合と同様の変化である。

ここで疎水部の多鎖化による溶存状態の変化を理解するために、曇り点がほぼ同じであるNP-10、EC-30、及びESTO-40の相平衡図を比較してみよう。この三

図-1 NP- n /水二成分系相平衡図

図-2 ポリ(オキシエチレン)ソルビトール=テトラオレアートの分子構造

図-3 EC- n /水二成分系相平衡図

図-4 ESTO-*n*/水二成分系相平衡図

者の曇り点はそれぞれ 65°C, 65°C 及び 62°C とほぼ同じであり, また計算によって求めた HLB 数もそれぞれ 13.3, 11.9, 11.9 とほぼ同じであるにもかかわらず, 溶存状態は大きく異なる。

たとえば $\Phi=0.30$ 近傍での溶存状態は順にミセル溶液→ミセル溶液→concentric lamella 液晶, $\Phi=0.50$ 近傍ではミセル溶液→ヘキサゴナル液晶→ラメラ液晶, $\Phi=0.70$ 近傍ではヘキサゴナル液晶→ラメラ液晶→ラメラ液晶, また $\Phi=0.85$ 近傍では逆ミセル溶液(水和溶液)→ラメラ液晶→逆ヘキサゴナル液晶とそれぞれ変化しており, 疎水部の多鎖化によって溶存状態は疎水的, すなわち会合数の増える方向へと変化することがわかる。これは疎水基の数が増えることによる混合エンタルピーの増大のためと考えられる。すなわち, H/L バランスを保ちながらの疎水部の多鎖化は分子量の増大あるいは分子の大きさの増大を意味するから, 界面活性剤分子と水との相互作用は減少し, その結果会合数が大きくなり水には溶解できなくなる。疎水部多鎖構造の界面活性剤の溶存状態の特徴はこのように会合数の大きい会合体を形成して水に溶けること, 言い換えれば高次構造をつくりやすいことにあると言える。

3 疎水部多鎖構造の界面活性剤の乳化特性⁴⁾

疎水部の多鎖化により乳化剤としての性質はどのように変化するのだろうか。この点を前記の ESTO-*n* を用いて検討した。図-5 は ESTO-*n* を乳化剤として用い, 乳化剤濃度を変化させて調製した種々のエマルションの安定性を示している。比較には ESTO-*n* のモノマーに相当するポリ(オキシエチレン)モノオレアト及び代表的な乳化剤である Tween 80/Span 80 [ポリ(オキシエチレン)ソルビタンモノオレアトとソルビタンモノオレアトの混合物] を用いた。またそれぞれの乳化剤は, 各油を乳化するのに最適な HLB (所要 HLB) のものを用いた。図からわかるように ESTO-*n* はもっとも低濃度から乳化を安定化できるという特長がある。前述したように HLB を同じに保ったままの疎水部の多鎖化は分子量の増大を意味するから一般にオリゴマー型界面活性剤はモノマー型界面活性剤に比べて溶解エンタルピーが大きく, したがって水への溶解度が小さい。つまり単分子分散の飽和値, 言い換えれば cmc が低いために低濃度から乳化剤として有効に作用するのである。例として図-6 に ESTO-30, ESTO-60 及び相当するモノマー型のポリ(オキシエチレン) (5) モノオ

図-5 界面活性剤濃度がエマルションの安定性に及ぼす影響

図-6 各種の界面活性剤水溶液の表面張力-濃度曲線

レアートの表面張力濃度曲線を示す⁵⁾。オリゴマー型の方がcmcがずっと低いことがわかる。

ところで図-5からも予想されるように、オリゴマー型界面活性剤はヘキサデシル2エチルヘキサノートやオリブ油など比較的極性の高い油に対する乳化力が顕著に優れている。たとえばオリブ油を乳化するのにESTO-40では4%の界面活性剤で安定なエマルションが得られるのに対し、他のモノマー型界面活性剤では5%以上の界面活性剤を用いても系を安定化することはできない。オリゴマー界面活性剤は分子量が大きいため、界面膜の強度が高く、このことが極性油であっても良好な乳化ができる理由と考えられる。図-7にはオリブ油のエマルションの粒度分布を示したが、このように極性油の乳化の場合にも大変優れた乳化剤であることが多鎖型界面活性剤の乳化作用の特長と言える。

○: ESTO-30, △: POE(20) sorbitan tri-oleate,
□: Blends of POE(20) sorbitan monooleate and sorbitan monooleate,
●: POE(5) monooleate

図-7 各種の界面活性剤で乳化したオリブ油エマルションの粒度分布

4 親水基としてヒドロキシル基のみを有する界面活性剤の溶存状態⁶⁾

界面活性剤の基本的性質と言えば、たとえば水溶液の表面張力やcmcなどが重要な物性値として、しばしば議論の対象になるが、水に溶けにくい、あるいは水にはほとんど溶けないような界面活性物質を取り扱う場合、これらの物性値はあまり意味を持たないことが多い。なぜなら、水に溶けにくいということは、単分子分散の飽和値はきわめて小さく、またしばしばミセルを形成することなく高次会合体を形成するのでcmcを求めることはできず、さらに通常の条件では均一な水溶液を調製することはできないので表面張力の測定もできないからである。

ところで一般に天然に存在する界面活性物質は水に溶けにくいものが多く、たとえばレシチンは自然界に存在する代表的な界面活性物質で、生体膜の構成成分としても重要な物質であるが、レシチンは二本鎖型界面活性剤であるため水への溶解度は大変小さく、また水との共存系においてはミセル溶解することなくマルチラメラ型の液晶分散系となることが知られている。生体系における界面活性物質ではこのように水に溶けにくいということが生体の中で重要な機能を発現するかぎになっていると考えられている。このような水に溶けにくい界面活性物質

図-8 アルキルグリセリルエーテル誘導体の分子構造

図-9 アルキルグリセリルエーテル誘導体 / 水二成分系相平衡図

質の基本的な性質を理解する上でも水中溶存状態の解析は多くの情報を与えてくれる。ここでは水に溶けにくい界面活性物質として図-8に示したような一連の長鎖アルキルグリセリルエーテルを取り上げた。これらのアルキルグリセリルエーテルはいずれも親水基としてはヒドロキシル基を持つのみで、水には溶けにくい物質である。

図-9にそれぞれイソステアリルグリセリルエーテル(以下GEと略記)、イソステアリルジグリセリンエーテル(以下DGEと略記)及びイソステアリルイソジグリセリンエーテル(以下IDGEと略記)と水との二成分系相平衡図を示した。これら三つの化合物はいずれも疎水部としてはイソステアリル基を有し、親水部としては二つのヒドロキシル基を有する界面活性剤であり、分子式から計算されるHLB数はほぼ同じであるにもかかわらず、溶存状態は大きく異なっている。

まずGEとIDGEを比較⁷⁾すると、形成される液晶の形態は前者が逆ヘキサゴナル型、後者がラメラ型であり後者の方が親水性が大きい。またGEの場合、形成される液晶が逆ヘキサゴナル型であるため、水と液晶とは全く溶け合わず低濃度においては液晶と水が分離共存している。

一方DGEとIDGEを比較するとさらに興味深い事実が見つかる。図-10に Φ (Φ はここでは水の重量分率を示す。)を変化させていった時に形成される液晶の面間隔を小角X線散乱によって求めた結果を示すが、この図からDGEの場合、 $0.10 \leq \Phi \leq 0.45$ の範囲では液晶中の水分量の増加にともなって面間隔が広がっていくが、 $0.45 \leq \Phi$ で一定となり、それ以上の水は $\Phi=0.45$ の時に形成される液晶の形態、構造を変化させることなく液晶相から分離することがわかる。一方、IDGEの場合は $0.15 \leq \Phi$ の領域でラメラ液晶が形成され、水分量の増加にともない面間隔は一方向的に増大しており、きわめて低

濃度までラメラ液晶の一液相が続いている。すなわちDGEではラメラの層間に取り込まれる水の量に飽和値($\Phi=0.45$)が存在し、それ以上の水は相分離して二液相になるのに対し、IDGEではきわめて低濃度領域に至るまで水は相分離することなくラメラ構造の層間に取り込まれる。つまり、IDGEの低濃度水溶液は層間に多量の水を含んだ面間隔の非常に大きな液晶となり、あたかも水中に二分子膜が浮かんだような状態となっている。このため1~2%の水溶液($0.98 \leq \Phi \leq 0.99$)では層間距離は2000~3500Åにも達し、ラメラ層上下の界面で反射した波長4000~7000Åの光(可視光線)が干渉し、溶液が着色して見える現象が起こる⁸⁾。

このように、DGEとIDGEは異性体であり両者のH/Lバランスは全く等しいにもかかわらず、溶存状態は大きく異なり、後者の方が親水性が大きい。これはなぜであろうか。両者の形成する液晶の構造の微妙な差異を調べるために、液晶中に蛍光プローブを埋めこみ、水分量の変化にともなう親水部、疎水部の環境変化を調べ

図-11 ラメラ液晶中のANSの蛍光波長の変化(25℃)

図-10 ジグリセリルエーテル/水系において形成される液晶の面間隔の変化

図-12 ラメラ液晶中のピレンのエキシマー濃度の変化(25℃)

た。図-11 は ANS を蛍光プローブに使用した時の 380 nm の励起光に対する蛍光の極大波長の変化を示している。DGE の場合、液晶中の水分量の増加にともない極大波長が長波長にシフトし、親水部近傍の極性が高くなっていくことが示されるが、IDGE の場合には親水部近傍の極性は液晶中の水分量の変化に対して一定である。一方、図-12 はピレンのエキシマー発光を利用して疎水部の環境を調べた結果である。光励起されたピレンのエキシマー形成は一般にピレン分子の置かれている環境のミクロ的領域の固さに依存するが、液晶のような会合体中ではその構造が密になると励起したピレン分子の配向が妨げられるため、エキシマー濃度が低下する。DEG では水分量の増加により徐々にエキシマーの形成が抑制され、疎水部の固さが増していくが、IDGE ではほぼ一定であった。これらの結果から、両者の液晶の構造変化を模式的に示すと図-13 のようになる。

DGE/水系では界面活性剤の親水部側と疎水部側の湾曲傾向が異なるため、ラメラ液晶中の水分量が増すにしたがって、親水部分が広く露出して ANS の置かれた環境の極性が高まり、逆に疎水部は密になって、エキシマーの形成が抑制される。これに対し IDGE では液晶中における界面活性剤の親水部と疎水部の環境は、水分量の増加によって変化せず、これは親水部側と疎水部側の湾曲傾向が釣り合っていて、液晶中の水分量が増加しても平板状のラメラ構造を保持したまま層間に水が入り込んでいくためと考えられる。

これらの事実、液晶を形成して初めて水に溶けるような、水に溶けにくい界面活性剤では、ヒドロキシル基の数といったいわゆる HLB のような見掛けの H/L バランスよりも、分子の立体的形状をも含む分子構造が会合性あるいは水への溶解挙動に大きな影響を及ぼすことを示している。

図-13 DGE 及び IDGE の液晶の形態変化のモデル図

5 親水基としてヒドロキシル基のみを有する界面活性剤の乳化特性⁹⁾

前項で述べたように親水基としてヒドロキシル基のみを有する界面活性剤は水に溶けにくい界面活性剤であり、水に溶ける場合は液晶のような高次会合体を形成して初めて水に溶ける。このような界面活性剤を乳化剤として利用した場合、どのような特性を示すのだろうか。ここでは親水基としてヒドロキシル基のみを有する界面活性剤として α -モノイソステアリルグリセリルエーテル (GE) を取り上げ、その乳化剤としての特性を溶存状態の変化という立場から考察してみた。

図-14 は GE を含む各種の界面活性剤を系に対して 5% 用い、水と油の比率を変えて乳化を行った時に得られるエマルションの安定性の測定結果を示している。用いた界面活性剤はすべて HLB 数 5 以下の親油性の界面活性剤であるため、得られるエマルションの乳化型はすべて W/O 型であるが、特徴的なことは GE による乳化

図-14 各種の界面活性剤で乳化した W/O エマルションの安定性 (25℃, 7日後の相分率)

図-15 GE/水/流動パラフィン三成分系相平衡図 (25℃)

系では、水分量がかなり高くても安定な W/O エマルションが得られることである。W/O エマルションの場合、水分量の増加は連続相容積の減少を意味するから、通常は合一に対する安定性が悪くなる。事実、比較として用いた他の界面活性剤では水分量の多い組成では合一水相が認められ、安定性が著しく悪くなっている。しかし GE の場合にはむしろ水分量が多い方が、かえって安定性が高く、水分量 95% 以上でも合一も凝集も認められない安定な W/O エマルションとなる。なぜ GE にはこのような特徴的な乳化作用があらわれるのだろうか。

この理由を理解するために、水 / 油 / 界面活性剤三成分系における溶存状態を検討してみた。図-15 に GE / 水 / 油三成分系の相平衡図を示した。図中 L_2 で示した領域は界面活性剤の油溶液、つまり W/O 型の可溶性領域であり、LC で示した領域は逆ヘキサゴナル型の液晶相である。液晶相を一液相と考えるならば曲線 OAB は GE 存在下の油 / 水相互溶解度曲線と見なすことができる。一方、前項で述べたように、GE と水とは互いに溶け合わないの、それぞれの相に対し溶解度が存在すると考えられる。したがって油存在下の GE / 水相互溶解度曲線 CAW を仮想的に考えることができる。もちろん油と水は互いに混じり合わないの、曲線 CAW は実測されないが、油の代わりにエタノールを用いれば明らかに GE / 水相互溶解度曲線が確認される。(図-16)

ところで図-14 に示したエマルションの組成領域は図-15 において点線で示した部分に相当するが、安定性の高いエマルションが得られる組成領域は二つの相互溶解度曲線、すなわち GE 存在下の油 / 水相互溶解度曲線と油存在下の GE / 水相互溶解度曲線のそれぞれ内側にある領域 ABW 内にあることがわかる。ここで図-15 における四つの領域の溶存状態について考えてみると、領域 OACS は GE / 水相互溶解度曲線 CAW の外側にあるので一液相と見なせるが、一方領域 ABC の液晶が油の存在によって一液相となった領域、言い換えると液晶が過剰の油に“溶解”した領域 (LC in Oil) とも考えられる。領域 OAW はやはり GE / 水相互溶解度曲線

図-16 GE / 水 / エタノール三成分系相平衡図 (25°C)

C: Weight fraction of GE/Liquid paraffin mixture
●: GE/oil = 10/0 ▲: GE/oil = 9/1
■: GE/oil = 8/2

図-17 GE / 水 / 流動パラフィン三成分系液晶の面間隔の変化

CAW の外側であるので油相であるが、油 / 水相互溶解度曲線 OAB の内側であるので油相と水相の二液相とも見なせるので、結局 (LC in Oil) + W と考えられる。領域 ABW は油 / 水相互溶解度曲線 OAB の内側であるので油相と水相の二液相であるが、領域 ABC が液晶相であるので LC + W となる。つまり領域 ABW は液晶相と水相から成り、油はすべて液晶中に存在することになる。これが W/O エマルションにおいて油相の合一分離が起こらない理由であると考えられる。

領域 ABW が液晶相と水相の二相のみから成ることを確認するため、X線小角散乱を測定した。結果を図-17 に示す。GE と油の比較が 10/0~8/2 の範囲において、水分が 23% までは水分量の増加にともなって面間隔が広がり、この範囲では水は徐々に液晶の内部に取り込まれていくことがわかる。しかし水分量が 23% を超えると面間隔は一定となり、液晶と水が相分離する。これは、それ以上の水は液晶の形態を変化させることなく

図-18 GE / 水 / 流動パラフィン三成分系液晶の偏光顕微鏡下の組織像

系外へ分離することを意味している。つまり、領域 ABW 内においても、水分量 23% の時に形成される液晶と同じ組成の液晶が存在することになる。ところで LC 相内に存在する液晶の形態は図-18 の偏光顕微鏡像に示すように逆ヘキサゴナル型である。逆ヘキサゴナル型液晶はラメラ型液晶に比べ粘性が高く、このためにわずかの液晶相で大量の水を含むエマルションを安定化できるのであろう。

以上の結果より、GE の形成する高水分 W/O エマルションは通常のエマルションのような水相と油相とが平衡にある二液相ではなく、液晶が界面膜あるいは連続相となったエマルションであることが理解され、このために界面膜の機械的強じん（靱）性が高く、高水分量であっても合一が起こらない安定なエマルションとなると結論される。

このように水に溶けにくい界面活性剤では乳化剤としての性質も興味深いものがある。

6 おわりに

本稿では界面活性剤の溶存状態の解析が、乳化剤としての特性をはじめ、多くの基本的性質を理解する上で、

大変有用な手段であることを、2, 3 の例をもって示したつもりである。しかし例に取り上げた界面活性剤は必ずしも一般的な構造のものではなく、ここで述べた結論がどこまで一般化できるか、まだ明らかでないところも多い。今後さらに多くの例を積み重ね、体系的な理解を深めたいと考えている。おわりに当たって本稿が、界面活性剤を利用しようとする立場の方に少しでも参考になれば幸いである。

（昭和 63 年 7 月 19 日受理）

文 献

- 1) 塘 久夫, 日化, 1981, 1691
- 2) T. Kuwamura, H. Takahashi, T. Hatori, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **48**, 29 (1971)
- 3) K. Kenjo, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **39**, 685 (1966)
- 4) H. Tsutsumi, H. Nakayama, K. Shinoda, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **55**, 363 (1978)
- 5) 塘 久夫, 林 静男, 香粧誌, **2**, 26 (1978)
- 6) 鈴木裕二, 塘 久夫, 油化学, **36**, 947 (1987)
- 7) 塘 久夫, 石田篤郎, 油化学, **33**, 270 (1984)
- 8) 鈴木裕二, 塘 久夫, 油化学, **33**, 786 (1984)
- 9) 鈴木裕二, 塘 久夫, 油化学, **36**, 947 (1987)