報 文

親水性イオン性界面活性剤と親油性非イオン
界面活性剤による乳化系の転相

山口 茂宏*・百武 昌夫**

横浜国立大学工学部物質工学科 (〒240 横浜市保土ヶ谷区常盤台 156)

*現在 帝京技術科学大学 (〒290-01 市原市潤井戸字大谷 2289-23)

**現在 (株)資生堂 学術部 (〒108 東京都港区芝浦4-15-33)

Change of Emulsion Type with the Mixture of Hydrophilic
Ionic and Lipophilic Nonionic Surfactants

Shigehiro Yamaguchi* and Masao Hyakutake**

Department of Applied Chemistry, Faculty of Engineering, Yokohama National University
(Tokiwadai-156, Hodogaya-ku, Yokohama-shi, 〒240)

* Teikyo University of Technology

(Uruido-2289-23, Ichihara-shi, Chiba-ken, 〒290-01)

**Scientific Research Division, Shiseido Co., Ltd.

(Shibaura-4-15-33, Minato-ku, Tokyo, 〒108)

HLB composition was found to depend on the concentrations of emulsifiers in systems of aqueous/sodium dodecyl sulfate/2-ethylhexylglyceryl ether/aromatic oil. The ratio of lipophilic emulsifier at the HLB composition increased progressively with systems containing aromatic hydrocarbon, alicyclic hydrocarbon and alkane at high emulsifier concentration in this order. This order corresponded to that of HLB temperature in systems of nonionic emulsifiers. In contrast, it increased with systems containing alicyclic hydrocarbon, alkane, aromatic hydrocarbon at low concentration and this finding has practical application. Taking these results into consideration, the monodispersed solubilities of emulsifiers in each oil were examined.

1 緒 言

より少ない界面活性剤でより安定な乳化・より多量の可溶化など、所望の目的を達成するためには、よりよい界面活性剤の合成やより適切な界面活性剤の選択は最も重要な要素であり、その機能を効果的に発揮させることは肝要である。界面活性剤溶液の溶存状態・機能性は界面活性剤の親水性親油性バランス (HLB) に依存し、界面活性剤の選択の際、HLB の概念は不可欠である。非イオン界面活性剤において Griffin はポリ(オキシエチレン)型非イオン界面活性剤で親水基・親油基の重量分率から HLB 数を求める方法を提案した^{1)・2)}。一方、篠田らは乳化系そのものの特性である転相温度 (Phase Inversion Temperature=PIT) 法、別名 HLB 温度法を導入した^{3)~6)}。非イオン界面活性剤は温度上昇とともに親水性から親油性へと変化し、親水性親油性が

ちょうどバランスする温度 (転相温度) 前後で乳化型が O/W から W/O へ変わり、この転相温度が界面活性剤 (乳化剤) の選択の指標にもなっている^{3)~6)}。この方式では乳化転相 (温度・組成) が乳化系の特性値なので、転相温度に及ぼすすべての因子、例えば油の種類、油水比、乳化剤の親水基・親油基の大きさ、塩類の添加の影響も精度よく研究されている³⁾。

イオン性界面活性剤系については、通常、親水性イオン性界面活性剤と親油性非イオン界面活性剤の混合でその HLB を変えることができ^{3)・7)・8)}、ちょうど親水性親油性がバランスする混合組成は、HLB 組成 (HLB composition) と呼ばれる⁹⁾。この時、非イオン界面活性剤系と同様に乳化の転相も起こる^{7)~9)}。本研究では、親水性イオン性界面活性剤+親油性非イオン界面活性剤系における HLB 組成と油の種類の関係について研究し、界面活性剤の選択と単分散溶解にもとづく見かけの

HLB 組成変化について検討した。

2 実 験

試薬 硫酸ドデシルナトリウムは花王株式会社製のものを、不純物として存在するドデカノールをエーテル抽出により除去後、再蒸留水にて再結晶し用いた。ラウリン酸ナトリウムは日本油脂株式会社製ラウリン酸を水酸化ナトリウム水溶液を用いてナトリウム塩としさらに中和に必要な量よりも2% 過剰の水酸化ナトリウムを含む試薬を用いた。水は再蒸留水を使用した。塩化ナトリウムは純正化学株式会社製試薬特級を用いた。モノオレインは東京化成工業株式会社製試薬一級、ヘキサノールは東京化成工業株式会社製試薬特級、2-エチルヘキシルグリセリルエーテルは日光ケミカルズ株式会社製、*n*-オクタン、*p*-キシレン、ベンゼン、*n*-ヘプタン、シクロヘキサンは和光純薬工業株式会社製試薬特級、流動パラフィンと和光純薬工業株式会社製試薬一級、*m*-キシレンはキシダ化学株式会社製、1,4-ジメチルシクロヘキサンは東京化成工業株式会社製（シーストランス混合物）を用いた。

HLB 組成の決定 HLB 組成は一連の組成のアンブル群を熱平衡のもと振とう静置の後、相分離を観察して三相領域を決定し、三相領域の中央を HLB 組成とした^{10, 11)}。水/ラウリン酸ナトリウム/モノオレイン/油系と油がベンゼンとトルエンの系については、電気抵抗及び肉眼で観察した乳化型より転相点を決定した。また水相へのエマルジョンの希釈も乳化型観察の参考とした。また、設定条件のもとで三相領域の中央が決定できず、かつ、乳化の転相点が明確に決定できなかったデータについては図中破線で示した。

3 結果と考察

Fig.-1 に、乳化等の産業使用で通常用いられる界面活性剤濃度のラウリン酸ナトリウム-モノオレイン混合物で種々の水油系を乳化した時の転相 (HLB) 組成を示す。

芳香族炭化水素の系における HLB 組成は同じ炭素数の脂肪族炭化水素の系と比べ親油性界面活性剤であるモノオレインの多い側にあり、更に、*m*-キシレン、トルエン、ベンゼンと炭素数が減少するにもかかわらずモノオレインの多い側へと転相組成が移行する。この序列は、同じ炭素数であれば芳香族、脂環式、直鎖脂肪族炭化水素系の順でまた同族体であれば炭素数が増すにつれて転相温度は高温側へ移行する^{3, 4)} というポリ (オキシエチレン) 型非イオン界面活性剤で乳化したときの転相温度の序列と異なる。

そこで Fig.-2 に、種々の油を含む系での系全体に対する界面活性剤濃度と HLB 組成の関係を示す。HLB

Temperature is $27 \pm 2^\circ\text{C}$. Water : oil = 1 : 1 by weight.

Fig.-1 HLB compositions (Phase inversion compositions) of the systems of water/sodium laurate/monoolein/oil at a constant emulsifier concentration (0.03 M).

Oils in each system are denoted by the numbers in the figure as follows. 1: liquid paraffin, 2: hexadecane, 3: octane, 4: 1,4-dimethylcyclohexane, 5: *p*-xylene, 6: toluene, 7: benzene. 2wt% NaCl aq.: oil = 1 : 1 by weight. The broken line data is not strict.

Fig.-2 HLB compositions (Phase inversion compositions) of the systems of 2 wt % NaCl aq./sodium dodecyl sulfate/2-ethylhexyl glyceryl ether/oil.

組成は、界面活性剤濃度が低くなるに従い親油性界面活性剤の多い側に移行している。この濃度依存性が油の種類によって異なるため油の所要 HLB の序列が濃度によ

り異なることがわかる。界面活性剤高濃度領域では芳香族炭化水素、脂環式炭化水素、直鎖脂肪族炭化水素の順で親油性界面活性剤の比が高くなり、非イオン界面活性剤の転相温度の序列と一致している。低濃度域では、脂環式炭化水素、直鎖脂肪族炭化水素、芳香族炭化水素の順となり Fig.-1 の序列と一致した。この見かけの HLB 組成の濃度依存性は、イオン性界面活性剤の水への単分散状態の溶解量よりも親油性界面活性剤の油への単分散状態の溶解量が相対的に多いため、界面での親油性界面活性剤の混合比が系全体における混合比よりも小さくなるためと考えられる¹⁰⁾。

硫酸ドデシルナトリウムの溶媒中への単分散溶解量は無視できるほど小さいので、国枝らの方法^{10), 11)}により親水性親油性がバランスしているときの親油性界面活性剤の油中への単分散溶解量を求め Table-1 に示す。芳香族炭化水素の場合、脂環式炭化水素や直鎖脂肪族炭化水素の場合と比べ、油中の単分散溶解量が多いことがわかる。

界面活性剤高濃度領域においては HLB 組成に対する単分散溶解の影響は少なくこの領域での混合組成は界面での組成に一致してくると考えられる。したがって、バランスした時の界面での組成は、芳香族炭化水素、脂環式炭化水素、直鎖脂肪族炭化水素の順で親油性界面活性剤の比が高くなっていると考えられる。これは、イオン性界面活性剤+非イオン界面活性剤混合系における油の所要 HLB の序列と非イオン界面活性剤系での序列が一致することを示す。

実用の乳化剤（界面活性剤）濃度である 1~3 wt% 以下の領域では乳化剤の溶媒中への単分散溶解の影響が大

Table-1 Weight fraction of a lipophilic nonionic surfactant (2-ethylhexyl glyceryl ether) in oils when the mixed surfactant is balanced in the systems 2 wt% NaCl aq./sodium dodecyl sulfate/2-ethylhexyl glyceryl ether/oils at 40°C.

These values are estimated by means of the method in ref. 10), 11) and Fig.-2.

Oil	Weight fraction of lipophilic surfactant in oil
Benzene	1.7×10^{-2}
Toluene	1.3×10^{-2}
p-Xylene	1.3×10^{-2}
1,4-Dimethylcyclohexane	5.1×10^{-3}
Octane	4.3×10^{-3}
Hexadecane	5.4×10^{-3}

Fig.-3 HLB compositions (Phase inversion compositions) of the systems of 2 wt % NaCl aq./sodium dodecyl sulfate/hexanol/oil.

きくなる。例えばバランスしている条件のもと界面活性剤濃度 3% で油水重量比が 1:1 の時、オクタンでは 2-エチルヘキシルグリセリルエーテルの 1 割程度が油に溶けているのに対しベンゼンでは 6 割程度溶けていることになる。よって、界面での親油性乳化剤の組成と系全体での組成が大きく異なり、転相の位置の序列が非イオン乳化剤での序列と異なる結果になる。

親油性の両親媒性物質として油へ多量に単分散溶解する一価のアルコール（ヘキサノール）を用いた場合の HLB 組成を示したのが Fig.-3 である。この時、界面活性剤濃度に対する依存度が大変高くなり低濃度では転相せず、また界面活性剤の混合による転相も困難になる。

所要の親水性親油性バランスを正しく知るためには高濃度の混合乳化剤を用い、実用的な場合で乳化剤濃度がかなり低い時は単分散で油へ溶ける量を補正する必要がある。このような点でも、又、効率よく少量の乳化剤で可溶化等を済ませるためにも、疎水性も強く疎油性も強い界面活性剤が必要との Organized system (solution) 特性で述べられている界面活性剤の持つべき特性¹³⁾がこれらの現象と深く関係していることがわかった。

4 結 論

イオン性界面活性剤+親油性界面活性剤での乳化の際、油の種類が変わるときその乳化の転相（親水性親油性バランス）に関し以下のことがわかった。

1) 親水性親油性がバランスした時の界面における親水性イオン性界面活性剤-親油性非イオン界面活性剤の組成比は、芳香族、脂環式、鎖式脂肪族の順に親油性界面活性剤の組成比が高くなり、これは非イオン界面活性剤系での転相温度(HLB温度)の順序と一致する。

2) 芳香族と脂肪族炭化水素で、バランスするための界面活性剤混合比の濃度依存性が異なるため、乳化系のコントロールや効率よく可溶化するためには界面活性剤(乳化剤)濃度の考慮が必要である。芳香族炭化水素の場合、HLB組成(転相組成)は、界面活性剤低濃度側で親油性界面活性剤の多い側に大きく移行する。

3) 疎油性の小さな界面活性剤の場合は濃度依存性はとても強く、そのため低濃度域での転相は得られず乳化剤の混合による転相も困難となった。

謝辞 研究に際して有益な助言をいただいた横浜国立大学工学部 篠田耕三教授に厚く感謝致します。

[平成元年(1989)7月3日受理]

文 献

- 1) W. G. Griffin, *J. Soc. Cosmet. Chem.*, **1**, 311 (1949)
- 2) W. G. Griffin, *J. Soc. Cosmet. Chem.*, **5**, 249 (1954)
- 3) K. Shinoda, S. Friberg, "Emulsions & Solubilization", John Wiley & Sons, New York (1986)
- 4) K. Shinoda, H. Arai, *J. Phys. Chem.*, **68**, 3485 (1964)
- 5) K. Shinoda, *J. Colloid Interface Sci.*, **24**, 4 (1967)
- 6) K. Shinoda, H. Saito, *J. Colloid Interface Sci.*, **30**, 258 (1969)
- 7) K. Shinoda, H. Kunieda, T. Arai, H. Saijo, *J. Phys. Chem.*, **88**, 5126 (1984)
- 8) B. Lindman, K. Shinoda, M. Jonströmer, A. Shinohara, *J. Phys. Chem.*, **92**, 4702 (1988)
- 9) 文献3), p. 40, 56
- 10) H. Kunieda, K. Shinoda, *J. Colloid Interface Sci.*, **107**, 107 (1985)
- 11) H. Kunieda, K. Hanno, S. Yamaguchi, K. Shinoda, *J. Colloid Interface Sci.*, **107**, 129 (1985)
- 12) K. Shinoda, *Progr. Colloid & Polymer Sci.*, **68**, 1 (1983)
- 13) K. Shinoda, *J. Phys. Chem.*, **89**, 2429 (1985)

<新刊図書案内>

書 名: Food Proteins

編集者名: John E. Kinsella, Cornell University

Ithaca, New York; and William G. Soucie, Kraft, Inc., Research and Development, Glenview, Illinois

発行所: The American Oil Chemists' Society, P.O. Box 3489, Champaign, IL 61826-3489 USA

(telefax: 217-351-8091; telex 4938651 AOCS UI)

発行年: 1990

書 式: 6"×9" 431 p.p. (23 chapters)

価 格: U.S. \$ 80 (\$ 60 for AOCS members)