報 文

非イオン界面活性剤ミセルへの可溶化による
固体脂肪酸汚れの除去

川瀬 徳三・江西ひとみ・藤井富美子・皆川 基

大阪市立大学生活科学部

(〒558 大阪市住吉区杉本 3-3-138)

Removal of Solid Fatty Acid by Solubilization
into Micelles of Nonionic Surfactants

Tokuzo KAWASE, Hitomi ENISHI, Tomiko FUJII, and Motoi MINAGAWA

Faculty of Science of Living, Osaka City University

(3-3-138, Sugimoto, Sumiyoshi-ku, Osaka-shi, 〒558)

The removal of myristic acid by aqueous alkyl poly(oxyethylene) ether type nonionic surfactant (C_mEO_n) solution was conducted by solubilization in surfactant micelles. Actual removal after 24 h by hepta(oxyethylene) ether ($C_{12}EO_7$) solution at various concentration and 30°C was in fair agreement with that calculated, based on the extent to which myristic acid A (sat), linearly related to the concentration of surfactant, could be solubilized. It is thus evident that removed myristic acid soil is solubilized in micelles. Linearity of the reciprocal plot of the V_{init} , determined from the slope of the tangent line drawn through the origin (washing time=0), against $1/A$ (sat) shows that myristic acid soil is removed by the multi-step solubilization mechanism proposed by Shaeiwitz *et al.*

The effects of temperature on solubilization and removal of myristic acid were studied. At equilibrium, a clear isotropic solution was obtained at 20~40°C, while opaque white dispersions were observed at above 45°C. Based on FT-IR measurement, the latter appeared to result from dispersions of ternary liquid crystalline (LC) (myristic acid- $C_{12}EO_7$ -water). The removal of myristic acid improved with increase in washing temperature, and after 24 h at 20~40°C was quite similar to that calculated from the limit of solubilization. However, above 45°C, actual removal was less than that determined from the extent of LC dispersion.

The effects of change in the structures of nonionic surfactants on the temperature dependency of solubilization of myristic acid were examined by varying the numbers of alkyl (m) and oxyethylene groups (n).

1 緒 言

洗浄は多くの界面現象が複雑に組み合わさったものであり、単一の機構で説明できないことが知られている。例えば、皮脂汚れの約 30 % を占めている遊離脂肪酸¹⁾の除去において、液体の脂肪酸の場合にはローリングアップや乳化機構が有効に作用するが^{2),3)}、固体の脂肪酸の除去では可溶化機構を重視しなければならない。

前報において、アニオン界面活性剤である硫酸ドデシ

ル=ナトリウム (SDS) ミセルへのミリスチン酸汚れの可溶化による除去について平衡論及び速度論から検討を加え、(1) 常温においては Schaeiwitz らの提案する多段階可溶化プロセス⁴⁾により汚れが除去されること、(2) 洗浄温度がある温度を境にして可溶化から液晶形成(分散)へと除去のメカニズムが変化することなどを明らかにしてきた⁵⁾。

本研究では、界面活性剤としてアルキルポリ(オキシエチレン)タイプの非イオン界面活性剤を選び、固体脂肪酸であるミリスチン酸を用いて、脂肪酸の融点以下の

温度で可溶化実験を行うとともにモデル洗浄実験を行い、脂肪酸汚れの非イオン界面活性剤ミセルへの可溶化による除去について検討した。

また、可溶化及び洗浄に及ぼす温度の影響、ならびに、非イオン界面活性剤の極性基と疎水基の鎖長変化が可溶化に及ぼす影響についても考察を加えた。

2 実 験

2.1 実験材料

界面活性剤には Table-1 に示す 5 種の単一 EO 鎖長を有するアルキルポリ(オキシエチレン) タイプの非イオン界面活性剤(日光ケミカルズ, 以下 C_mEO_n と記す: ここで m はアルキル基の炭素鎖長数, n はエチレンオキシド付加モル数を表す)を用いた。モデル汚れには純度 99 % のミリスチン酸(ナカラitekス, 試薬特級)を用いた。

2.2 可溶化限界量 $[A \text{ (sat)}]$ の測定

C_mEO_n 水溶液への可溶化実験は、前報⁵⁾と同様に cmc 以上の 0.2~4.0 mM の各種濃度の C_mEO_n 水溶液 20 mL に大過剰のミリスチン酸を固体のまま加え、インキュベーターにより 20℃ から 50℃ で 24 h 100 s.p.m. で振とうして行った。不溶のミリスチン酸をミリポアフィルター (10 μm) を用いて汙別し、汙液から 5 mL を精取した。可溶化限界量 $[A \text{ (sat)}]$ は、ここにアセトン-エタノールの 1 : 1 混合液を 10 mL 加え 0.05 N NaOH によりフェノールフタレインを指示薬として中和滴定することにより求めた。

2.3 洗浄実験

2.3.1 汚染布の作成

汚染布には油化学協会洗浄力試験用標準綿布を常法に従いのり(糊)抜き後、クロロホルムにより脱脂精製したものを $5 \times 5 \text{ cm}^2$ に切断し、汚れの付着量が 1 枚あたり 30 mg となる様にミリスチン酸をベンゼン溶液としてマイクロピペットにより付着させたものを用いた。

2.3.2 洗浄方法

洗浄は、0.2~4.0 mM の $C_{12}EO_7$ 水溶液 20 mL を恒温インキュベーターで 10 min 予熱し、汚染布を 1 枚加

え、振とう数 100 s.p.m. で振とう洗浄した。

洗浄開始後、一定時間に布を取りだし、蒸留水ですすいだ後、自然乾燥した。

$C_{12}EO_7$ 濃度を変化させての洗浄は洗浄温度を 30℃ 一定とし、洗浄温度を変化させての洗浄は、 $C_{12}EO_7$ 濃度 2.0 mM 一定で、ミリスチン酸の融点 (53~54℃) 以下である 20~50℃ について行った。

2.3.4 残留汚れ量の定量

残留汚れ量の定量は、布上に残留したミリスチン酸をエチルエーテルで 4 h ミクロソックスレー抽出し、エーテルを留去後、内部標準物質としてヘプタデカン酸(ナカラitekス, 試薬特級) 30 mg を加え、ガスクロマトグラフ用 BF_3 -メタノール溶液(和光純薬)を用いてメチルエステル化し、島津 GC-7 (カラム: 10 % diethylene glycol succinate on Chromosorb W) によりガスクロマトグラフィー分析した。

2.3.5 洗浄率の算出

洗浄率は、上記により求めた洗浄前後の布上のミリスチン酸汚れ量から次式に従い算出した。

$$\text{洗浄率 (\%)} = 100 \times (W_0 - W) / W_0$$

(W_0 及び W は洗浄前後のミリスチン酸汚れ量)

3 結果及び考察

3.1 可溶化限界量 $A \text{ (sat)}$ の測定

洗浄平衡において、布から除去されたミリスチン酸が界面活性剤ミセル中にどの程度可溶化され得るかを調べる目的で、各種濃度の $C_{12}EO_7$ 水溶液に対するミリスチン酸の可溶化限界量 $A \text{ (sat)}$ の測定を行った。24 h 後には可溶化平衡に達するものとして求めた結果を Fig.-1 に示す。

既報⁵⁾の SDS の結果と同様、cmc 以上の濃度で $C_{12}EO_7$ 濃度と可溶化限界量との間には直線関係が成立していることが分かる。この直線の傾きは、界面活性剤ミセルの可溶化能を表す⁶⁾。この直線の傾きを K としたとき、測定温度 30℃ において、前報の SDS での $K=0.22$ と比較すると、 $C_{12}EO_7$ の方が $K=0.75$ と大きい。これは、SDS の方が $C_{12}EO_7$ よりもミセル会合数

Table-1 List of nonionic surfactants [$C_mH_{2m+1}O(CH_2CH_2O)_nH$]

Surfactant	m	n	M.W.	cmc (mM)	Abbrev.
Dodecyl hexa(oxyethylene) ether	12	6	450.64	7.1×10^{-2}	$C_{12}EO_6$
Dodecyl hepta(oxyethylene) ether	12	7	494.64	6.9×10^{-2}	$C_{12}EO_7$
Dodecyl octa(oxyethylene) ether	12	8	538.74	7.0×10^{-2}	$C_{12}EO_8$
Decyl hepta(oxyethylene) ether	10	7	466.61		$C_{10}EO_7$
Tetradecyl hepta(oxyethylene) ether	14	7	522.67		$C_{14}EO_7$

Fig.-1 Relation between concentration of $C_{12}EO_7$ and solubilized amount of myristic acid at 30°C.

が大きいので、同一濃度におけるミセル数では逆に $C_{12}EO_7$ の方が多くなり、結果として $C_{12}EO_7$ が SDS よりもミリスチン酸に対する可溶化能は大きくなったと考えられる。

3.2 ミリスチン酸汚れの洗浄

可溶化限界量測定と同一濃度条件で、実際に cmc 以上の各種濃度の $C_{12}EO_7$ 水溶液を用いて、洗浄実験を行った結果を、一定時間における洗浄率を時間に対してプロットして Fig.-2 に示す。

同一時間でみると $C_{12}EO_7$ 濃度が高くなるにつれ、また、同一濃度では洗浄時間が長くなるほど洗浄率は増大している。24 h 後には洗浄平衡に達すると仮定し、これを平衡洗浄率とした。

いま、可溶化以外の状態でミリスチン酸が洗液中に存在しないと仮定すると、可溶化限界量 A (sat) 分だけ

Concentration of $C_{12}EO_7$ (mM) : ■, 0.4 ; ●, 0.8 ; ▲, 1.0 ; ◆, 2.0 ; □, 3.0 ; ○, 4.0.

Fig.-2 Effects of concentration of $C_{12}EO_7$ on removal of myristic acid at 30°C.

Fig.-3 Relation between actual and expected removals of myristic acid by $C_{12}EO_7$ at 30°C.

除去されるとして計算した洗浄率（予想洗浄率）と平衡洗浄率とは一致するはずである。そこで、予想洗浄率に対し実際の平衡洗浄率をプロットした結果を Fig.-3 に示す。

平衡洗浄率は、可溶化限界量から予想される洗浄率とは非常に一致を示していることから、ミリスチン酸は $C_{12}EO_7$ ミセルに可溶化されていることが結論できる。

しかし、布から除去されたミリスチン酸が可溶化されていても、除去機構が可溶化であるとは断言できない。そこで、SDS のときと同様に、Schaeiwitz らの報告している界面活性剤の吸着、複合体の形成・脱着・拡散などからなる多段階のスキーム⁴⁾で可溶化が進行しているものと考え、速度論の立場から検討を加えた。

彼らによると、可溶化速度 (V) の逆数と可溶化限界量 [A (sat)] の逆数は直線関係にある⁴⁾。ところで、油汚れの洗浄では時間の経過と共に汚れは除去され、油水界面面積が減少するために、洗浄速度は一定ではなく変化（減少）していく。しかし、洗浄のごく初期では、界面活性剤濃度に関係なく、除去量は小さく、油水界面面積はほとんど変わらないと考えられる。そこで、Fig.-2 の洗浄率-時間曲線の $t=0$ における接線の勾配をミラー法⁷⁾を用いて求め、これを近似的に洗浄初期速度 (V_{init}) とした。なお、Fig.-2 における洗浄率 1 % はミリスチン酸 0.3 mg (1.31×10^{-3} mmol) に相当することから、 V_{init} の単位は mmol/min で求めた。

各 $C_{12}EO_7$ 濃度における接線の勾配 ($\sim V_{init}$) の値を可溶化限界量に対して両逆数プロットした結果を Fig.-4 に示した。両者の間には、明らかに直線関係が成立しており、非イオン界面活性剤によるミリスチン酸

Fig.-4 Double reciprocal plot of V_{init} and the limit of solubilization $[A(sat)]$ by $C_{12}EO_7$ at 30°C.

の除去が Schaeiwitz らの提唱した多段階プロセスによる可溶化によって説明できることが分かった。

3-3 可溶化に及ぼす温度の影響

可溶化量は被可溶化物質が同一であるとする、界面活性剤の種類、濃度、温度、時間、機械力などの影響を受けると考えられる。しかし、可溶化平衡を考える限り、時間や機械力については無視できるので、最終的には温度が重要な因子となる。 $C_{12}EO_7$ について、可溶化に及ぼす温度の効果を調べた結果を Fig.-5 に示す。なお、24 h 後には可溶化平衡に達しているものと考えた。

汙液中のミリスチン酸量は、すべての温度で $C_{12}EO_7$ 濃度の増加に伴い直線的に増加し、また、温度の上昇とともに直線の傾きは増大した。特に、45°C 及び 50°C で

Fig.-5 Effects of temperature on the relations between concentration of $C_{12}EO_7$ and amount of solubilization of myristic acid.

の増加は著しい。

ところで、測定温度 20°C から 40°C で汙過して得られる汙液は透明な均一溶液であったのに対し、45°C 以上では白色不透明な分散系であった。既報の SDS-ミリスチン酸系では、透明均一溶液は可溶化系、白色不透明液はミリスチン酸-SDS-水の 3 成分液晶の分散系であることを明らかにした⁵⁾が、本研究の分散系も同様な 3 成分液晶の分散系の可能性が大きい。

そこで、この分散系について FT-IR 測定を行いさらに検討した。FT-IR 装置の関係上、45°C 以上という高温の測定は困難であるため、 $C_{12}EO_7$ -ミリスチン酸系の代わりに、室温付近で可溶化系及び白色不透明系の両者が現れる $C_{12}EO_7$ -ラウリン酸系をモデルとして採用し、ラウリン酸の COOH 基の C=O 伸縮の吸収について調べた。

ラウリン酸の C=O 伸縮は、固体状態 (KBr 錠剤) で 1715 cm^{-1} 、メタノール溶液で 1705 cm^{-1} 、 $C_{12}EO_7$ -ラウリン酸可溶化系で 1704 cm^{-1} にそれぞれ現れるのに対し、白色分散系では 1714 cm^{-1} 付近に吸収が現れた。この値は、SDS-ラウリン酸系における 3 成分液晶分散系の結果 (1720 cm^{-1})⁸⁾ とほぼ同じ値である。C=O 伸縮振動は、脂肪酸の置かれた環境の極性ならびに配列構造と関係が深いと考えられるので、 $C_{12}EO_7$ -ラウリン酸系についても SDS の場合と同様、ラウリン酸は秩序構造を形成している (3 成分液晶) ことを示唆している。従って、本研究の 45°C 以上で現れる白色分散系はミリスチン酸- $C_{12}EO_7$ -水の 3 成分液晶の分散系であると考えられる。

一方、同一温度では、測定した濃度範囲で、分散量は $C_{12}EO_7$ 濃度に対し直線関係にあり、形成される 3 成分

Fig.-6 Temperature dependency of solubilization of myristic acid by $C_{12}EO_7$.

液晶のミリスチン酸- $C_{12}EO_7$ の組成比は一定であることを示している。

$C_{12}EO_7$ 濃度と可溶化限界量または液晶分散量の間で得られる直線の傾きは、可溶化能及び液晶形成能を表す。そこで、Fig.-5における直線の傾きを K としたとき、 K の温度依存性を調べた。

Fig.-6に示す様に、 K は20~40℃において温度の上昇とともにゆるやかに増大し、43℃付近から急激に増大していることが分かる。このことは、この温度を境に系の状態が変化していることを示唆しており、先の考えを支持するものである。

Concentration of $C_{12}EO_7$: 2.0 mM.

Fig.-7 Effect of temperature on the phase diagram of $C_{12}EO_7$ -myristic acid-water system.

温度の影響を相図で表すと、Fig.-7のようになる。系中のミリスチン酸が少量の場合には、等方性可溶性溶液のみが得られるが、ミリスチン酸が過剰に存在する場合、43.5℃以下では固体のミリスチン酸が共存する可溶化系が、それ以上の温度では固体のミリスチン酸が共存する液晶分散系が形成される。

3・4 洗浄に及ぼす温度の影響

温度の洗浄に及ぼす影響について、 $C_{12}EO_7$ 濃度を2.0 mM一定にして20~50℃で洗浄実験を行い検討した。結果をFig.-8に示す。

可溶化実験より予想されたとおり、同一洗浄時間で見ると洗浄温度の上昇とともに洗浄率は上昇している。洗浄温度と平衡洗浄率の関係は、Fig.-9に示す様に、洗浄温度が20~40℃では温度の上昇とともに直線的に増加するのに対し、45℃以上ではこの直線の外挿値からはずれて高くなっている。しかし、その変化程度(45℃において外挿値の1.07倍)はSDSの場合(同じく1.44倍)に比べればかなり小さい。しかし、その変化程度(45℃において外挿値の1.07倍)はSDSの場合(同じく1.44倍)に比べればかなり小さい。このとき、洗浄液は洗浄温度が20~40℃では透明であるのに対し、45℃以上では白色不透明であった。

各温度における可溶化限界量ならびに液晶分散量だけ除去されるとして計算した予想洗浄率と実際に得られた平衡洗浄率との関係をFig.-10に示す。可溶化温度領域である20~40℃で両者はよく一致しているが、一方、液晶形成温度領域である45℃以上では実際の洗浄率は予想洗浄率をかなり下回っている。この傾向は、SDSによる洗浄においても認められている⁵⁾。可溶化溶液の粘度はそれほど高くないのに対し、液晶は非常に

Concentration of $C_{12}EO_7$: 2.0 mM.

Fig.-8 Effects of temperature on removal of myristic acid by $C_{12}EO_7$.

Concentration of $C_{12}EO_7$: 2.0 mM.

Fig.-9 Relation between temperature and removals of myristic acid by $C_{12}EO_7$.

Concentration of $C_{12}EO_7$: 2.0 mM.

Fig.-10 Effect of temperature on the relation between actual and expected removals of myristic acid by $C_{12}EO_7$.

高い粘度を有している⁹⁾ことを考えると、繊維毛管や繊維微細構造中に形成された液晶はインキュベータ程度の弱い機械力では液中に脱着され難く、24 h 後でも液晶に変化したミリスチン酸すべてが除去されないためと説明される。

3.5 可溶化に及ぼす非イオン界面活性剤の構造の影響

上記の様に $C_{12}EO_7$ の場合、温度変化は 43°C 付近で境に系の状態を変化させ、その結果、洗浄機構に大きく影響を与える事がわかった。この結果の普遍性について、非イオン界面活性剤の構造を変化させ、可溶化に

Fig.-11 Effects of surfactant structure on the temperature dependency of solubilization of myristic acid.

のような影響が現れるかを調べるにより検討した。

まず、EO 数を変化させて ($C_{12}EO_6$ 及び $C_{12}EO_8$) 可溶化実験を行った。両者とも界面活性剤濃度と可溶化限界量との間に直線関係が成立し、温度の上昇とともに可溶化量は増大したが、これら直線の勾配としての可溶化能 K については $EO_6 \sim EO_8$ で差はわずかであった。また、45°C 以上では EO 数に関係なく白色分散系が得られた。

可溶化能 K を $1/T$ に対してプロットして、温度依存性を調べた結果を Fig.-11 に示す。親水部の EO 数を変化させても可溶化温度領域における直線の傾きはほとんど同じであり、親水基の長さは温度依存性にはあまり影響を与えない。一方、親水基 (EO 数=7) を一定にして、疎水基の炭素数を変化 ($m=10, 12, 14$) させた時の可溶化に及ぼす影響についても調べた。可溶化の温度依存性を調べた結果を Fig.-11 に併せて示す。親水基の結果とは異なり、炭素鎖長を変化させると一般に可溶化能も可溶化の温度依存性も大きく変化し、炭素数が小さいものほど温度依存性が高い。

ところで、固体脂肪酸を被可溶化物質とした研究はほとんどなく、多くは炭化水素や高級アルコールを可溶化の対象としている。Cohen はヘキサンの可溶化に及ぼす非イオン界面活性剤 [$C_m H_{2m+1} O (CH_2 CH_2 O)_n$ $H: m=7, 10, 12, 14; n=4 \sim 45$] の構造変化の影響について室温において測定を行い、親水部の EO 数 n が大きくなってもヘキサン可溶化量はほとんど変化しない

が、疎水部の炭素数 m が大きくなると可溶化量は増大すると報告している^{10),11)}。本研究では、被可溶化物質の極性が大きく異なるが、一定温度における可溶化能に及ぼすEO数 n と炭化水素鎖長 m の影響は後者の方が大きいという点で一致した結果を与えている。また、可溶化能の温度依存性に及ぼすEO数 n と炭化水素鎖長 m の影響についても、やはり m の影響の方が大きいということが分かった。

このことは、可溶化の標準エンタルピーと非イオン界面活性剤の構造との関係にも認められる。Fig.-11における直線の傾きは、可溶化の標準エンタルピーとパラレルな関係にある。Fig.-11からも明らかな様に、親水基 (EO数) の変化は可溶化の標準エンタルピーにほとんど影響を与えていないのに対し、疎水基を変えることによる構造の変化は可溶化の標準エンタルピーに大きく影響を与えている。

この界面活性剤の構造変化による影響は、被可溶化物質のミセル中における可溶化位置と関係があると考えられる。ヘキサンのように被可溶化物質の極性が低い場合、可溶化モデルとしてはミセルの疎水性中心部への溶解が考えられ、前述のCohenの結果は、可溶化は中心部の疎水性に大きく影響されることを示している。一方、ミリスチン酸の様な極性物質は、炭素鎖部 (疎水部) はミセルの疎水性環境に存在し、親水性のCOOHはミセルの親水性環境 (パリセード層) に存在する形で可溶化されると言われている¹²⁾。従って、本研究の結果は、COOHにとってEO数は6, 7, 8いずれでもパリセード層での納まり具合は影響されないが、中心部の疎

水領域の大きさ、つまり界面活性剤の炭化水素鎖長 m が14→12→10と小さくなるに従ってミリスチン酸の疎水基がミセル中に納まりにくくなることを示している。

本研究は、第24回洗浄に関するシンポジウム (1922, 東京) において発表した。

[平成5年 (1993年) 7月20日受理]

文 献

- 1) W.C. Powe, "Detergency, "Theory and Test Methods Part I", Marcel Dekker, New York, (1972) p. 31
- 2) 小谷利子, 藤井富美子, 油化学, 32, 685 (1983)
- 3) 小谷利子, 藤井富美子, 油化学, 31, 29 (1982)
- 4) J.A. Schaeiwitz, A.F.-C. Chan, E.L. Cussler, D.F. Evans, *J. Colloid Interface Sci.*, 84, 47 (1981)
- 5) 川瀬徳三, 山田 薫, 藤井富美子, 皆川 基, 油化学, 40, 12 (1991)
- 6) K. Ogino, M. Abe, N. Takeshita, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 49, 3679 (1976)
- 7) 原納淑郎, 鈴木啓三, 蒔田 薫 共編, "応用物理化学Ⅲ反応速度", 培風館 (1985) p. 11
- 8) 川瀬徳三, 藤井富美子, 皆川 基, 日本化学会第61春季年会講演予稿集Ⅱ, p. 56 (1991)
- 9) D.G. Stevenson, *J. Text. Inst.*, 44, T 12 (1953)
- 10) M. Cohen, *Compt. Rend.*, 229, 1074 (1949)
- 11) T. Nakagawa, "Nonionic Surfactants", M.J. Schick Ed., Marcel Dekker, New York (1971)
- 12) 金品昌志, "コロイド化学の進歩と実際", 日黒謙次郎 監修, (1987) p. 20