ノート

スクロース=モノパルミタート希薄水溶液の表面物性

高木 和行*・平井 誠道*・藤沼 幸雄*・藤松 仁*
宇佐美久尚*・小笠原真次*・笠原 由子**・結城 明文**

* 信州大学繊維学部 (〒386 上田市常田3-15-1)

** 三菱化成 (株) 総合研究所 (〒227 横浜市青葉区鴨志田町 1000)

Surface Properties in Aqueous Dilute Solutions of Sucrose Monopalmitate

Kazuyuki TAKAGI, Masamichi HIRAI, Yukio FUJINUMA, Hitoshi FUJIMATSU,
Hisanao USAMI, Shinji OGASAWARA, Yoshiko KASAHARA, and Akifumi YUKI

* Faculty of Textile Science and Technology, Shinshu University (3-15-1 Tokida, Ueda-shi, 〒386)

** Research Center, Mitsubishi Kasei Corp. (1000, Kamoshida-cho, Aoba-ku, Yokohama-shi, 〒227)

The surface tension of aqueous dilute solutions of sucrose monopalmitate was measured as a function of surfactant concentration at various temperatures under atmospheric pressure. Specific behavior was observed that not indicate the surface activity by a certain concentration below cmc.

Such specific behavior was also demonstrated by change in surface tension with time. At the concentrations lower than cmc, the surface tension was initially relatively low, gradually increased, and finally became essentially the same as that of pure water with time.

At the concentrations higher than cmc, the surface tension decreased with time and finally become a constant value. The existence of the concentration region which is not indicate surface activity is assumed that the sucrose fatty ester is not absorpt the vapor-liquid surface because of dominant incorporation of the sucrose into water structure.

1 緒言

スクロース脂肪酸エステルは、食品添加物として認可されている数少ない界面活性剤の一つであり、現在では食品工業における乳化剤として欠くことのできない界面活性剤となっている。また、スクロース脂肪酸エステルは、スクロース中のヒドロキシル基と脂肪酸とのエステル化の度合いにより、親水性から親油性までの幅広いHLBを持つものを合成することが可能であることから、その利用範囲も極めて広いという特徴を有している。

これまでのスクロース脂肪酸エステルについての研究は大部分が、モノ、ジ、およびトリエステルなどの混合物の系に関するものであり^{1)~4)}、それら単体についての研究は比較的少ない。特に、高純度のスクロース脂肪酸エステルについての報告例は、cmc 近傍に限られて

いる⁵⁾。一般に界面活性剤の物性は第三物質を微量添加することにより、著しく変化することが知られている。

そこで本研究では、高純度のスクロース脂肪酸エステルについて、cmc 付近及び、それ以下の低濃度域に注目し、希薄溶液の表面張力法により種々検討した。

2 実験

2.1 スクロース脂肪酸エステル

実験に使用したスクロース脂肪酸エステルは、脂肪酸としてパルミチン酸を用いたスクロース=モノパルミタートである。Fig. 1に示すように、スクロースの第一級ヒドロキシル基がパルミチン酸により優先的にエステル化される。図中の A は COR (R: C₁₅H₃₁) である。本試料は、特にこれらヒドロキシル基のうちグルコース側の第一級ヒドロキシル基である第6位のヒドロキシル基が優先してエステル化されたものである。

本実験に用いた試料は、三菱化成 (株) 総合研究所に

連絡者：高木和行

Fig.-1 Sucrose esters of palmitic acid.

より、合成並びに精製されたものである。その精製方法は、次のとおりである。

モノエステル約 77 %、ジエステル約 18 % 及び、トリエステル約 4 % を含むスクロース=パルミタートの混合物をクロロホルムに溶解し、直径 2.5 cm、長さ 20 cm のシリカゲルカラムで分別した。展開溶媒として、クロロホルム：メタノール：水の割合が体積比で、80：20：3 の混合溶媒を用い、各流出分画中のスクロース脂肪酸エステルを示差屈折計で検出した。得られたモノエステルの分画中の溶媒はロータリーエボレーターにより除去し、乾燥した。得られた試料の純度は、液体クロマトグラフィーにより 99.8 % 以上であることが確認された。

2.2 試料溶液の調製

所定量の試料を 2 回蒸留水に溶解し、常温で一昼夜放置したものを測定試料とした。

2.3 実験方法

溶液の表面張力測定には、協和科学株式会社製のウィルヘルミー式表面張力計 A-1 型及び株式会社レスカ製動的ぬ(濡)れ性試験器 WET-6000 型を使用した。2 つの機種により測定した結果を比較して、表面張力の値が、装置に依存しないことを確認した。前者は、単純にガラス製の平板状プレートを引き下げようと作用している表面張力をねじりはかりで測定する方式のもので、後者は、表面張力により引き下げられたガラス製の平板状プレートを平衡位置にまで引きもどすのに要する力を差動トランスの電力により検出する方式のものである。特に後者は、プレートの一部が液中にあるので、表面吸着平衡に達するのに要する時間が長い場合は、水分の蒸発の影響が比較的少ないと考えられる。

これらの装置を用いて、種々の濃度溶液の表面張力を 293.1 K、303.1 K、318.1 K、323.1 K 及び、333.1 K で測定した。溶液温度は、溶液を満たした容器のジャケットに恒温水を循環することにより、 $\pm 0.1^\circ\text{C}$ の精度で制御した。また、水の蒸発の影響を僅少にするため、ジャケットと容器の間に測定溶液と同一の溶液を満たしてから覆いをして、ガラスプレートの周りに平衡蒸気が充満するようにした。

3 結 果

3.1 平衡表面張力の濃度依存性及び温度の影響

表面張力の経時変化を考慮し、一定値となったときの値を平衡表面張力として採用した。

303.1 K で測定した平衡表面張力を濃度の対数に対してプロットした結果を Fig.-2 に示す。図を見ると、希薄濃度域の表面張力が、界面活性剤濃度によらず、一定で水の表面張力と同一に保たれる領域のあることがわかる。この場合、 $8.1 \times 10^{-6} \text{ M}$ を越えると初めて表面張力が低下し始め、その後 cmc に相当する濃度に達すると一定値をとるようになることがわかる。

アニオン界面活性剤である硫酸アルキル=ナトリウムや非イオン界面活性剤であるアルキル=ポリ(オキシエチレン)=エーテルなどの水溶液では、溶液濃度の増加に伴って次第に表面張力が減少し、cmc に達すると一定値をとることが知られている。

平衡表面張力を濃度に対してプロットした結果、Fig.-3 が得られた。

Fig.-2 で観察された現象は、温度 293.1 K、313.1 K、318.1 K、323.1 K 及び 333.1 K で測定したいずれの結果においても確認された。従って、Fig.-2 で観測された表面張力が低下しない現象は、本スクロース脂肪酸エステルに特異な現象であると思われる。

既に馬場ら¹⁾は、同様な界面活性剤について表面張力を測定しているが、本研究のような低濃度領域での測定は行っていないため、このような現象に関して何ら言及していない。

また、表面張力が低下しはじめる点は、本実験の範囲内では温度が変化してもほとんど変わらなかった。従って、本スクロース脂肪酸エステルの表面張力の濃度依存

Fig.-2 The relationship between the surface tension and $\log C$ of sucrose palmitate at 303.1 K.

Fig.-3 The relationship between the surface tension and the concentration of sucrose palmitate at 303.1 K.

Table-1 cmc values of sucrose palmitate.

Temp. (K)	Exp.	cmc (10 ⁻⁵ M)		
		T. Baba ¹⁾	W. Wachs ⁴⁾	D. Abran ⁵⁾
293.1	1.00	—	1.10	—
295.1	—	—	—	6.00
298.1	—	9.50	—	—
303.1	1.38	—	—	—
313.1	1.78	—	—	—
318.1	1.86	—	—	—
323.1	2.14	—	—	—
333.1	2.51	—	—	—

性の結果は、バルク濃度が増加しても、特定の濃度までは、界面活性剤分子が界面に吸着しないことを示唆しているものと考えられる。

次に、cmcの値を求め比較検討した。

本実験において表面張力の濃度依存性より得られたcmcの値をTable-1に示す。これらの値は、スクロース=モノパルミタートについて、du Nouyの円環法を用いた表面張力法により得られた、馬場¹⁾、Wachs⁴⁾、Abran⁵⁾の値より低い。

これは、後述するように本界面活性剤の場合吸着平衡に長時間を要するにもかかわらず、馬場¹⁾の場合は測定開始より5 min 後、Wachs⁴⁾の場合は200 min 後の表面張力の値を採用しているため、それらの間に差が生じたものと考えられる。

cmcの温度依存性をFig.-4に示した。

非イオン界面活性剤である本界面活性剤はポリオキシエチレン型のものとは異なり、温度上昇に対しては溶解性増大傾向を有することがわかる。

Fig.-4 The relationship between the cmc of sucrose palmitate and temperature.

3.2 表面張力の経時変化

表面張力の濃度依存性に関する特異な現象は、表面吸着挙動にも反映していることが考えられる。そこで、各濃度における表面張力の経時変化を調べた。

Fig.-5に、平衡表面張力が水の値と同一であった濃度領域の表面張力経時変化の例として、界面活性剤濃度 4.0×10^{-6} M 溶液についての結果を示す。

図を見ると、表面張力測定用のガラス板が溶液表面に接触し界面をかく乱した直後は、純水より低い表面張力を示すが、時間と共に上昇し純水の値に漸近して、6~7 h 後には、純水の値と同一の値に収束することがわかる。この濃度領域の経時変化は、すべての温度条件下で類似の傾向を示した。

平衡表面張力が低下し始める濃度とcmcで囲まれた中間領域について検討した。

その例として、濃度 1.2×10^{-5} M 溶液についての結果

Fig.-5 Time dependence of surface tension for 4.0×10^{-6} M sucrose palmitate solution (the concentration below cmc) at 303.1 K.

Fig.-6 Time dependence of surface tension for 1.2×10^{-5} M sucrose palmitate solution (the concentration during the reduction of surface tension) at 303.1 K.

Fig.-7 Time dependence of surface tension for 1.6×10^{-5} M sucrose palmitate solution (the concentration above cmc) at 303.1 K.

を Fig.-6 に示した。この場合は、Fig.-5 の変化とは対称的に、界面をかく乱した直後に比較的高い表面張力を示し、時間の経過と共に低下し、5~6 h 後に一定値となった。

次に、cmc より高い領域の表面張力の経時変化の一例として、界面活性剤濃度 1.6×10^{-5} M 溶液についての結果を Fig.-7 に示す。

Fig.-6 の変化と同様、界面をかく乱した直後に比較的高い値を示すが時間と共に低下して一定値となった。この場合約 9~10 h で、表面張力が一定値に収束した。

以上、三つの濃度領域における表面張力の経時変化の例を示したが、これらの結果は、前述の平衡表面張力の濃度依存性と良い対応をなしている。従って、このことからスクロース脂肪酸エステル濃度が増加しても、表

面張力が低下しない領域が存在することが示唆される。

また、これらの吸着平衡に要する時間には、明白な濃度依存性は見いだせなかった。これは、表面張力測定開始時の界面の乱れ状態が異なることを反映したためと思われる。しかし、いずれの濃度においても表面張力の収束には、5 h 以上の長時間を要した。吸着平衡に達する時間が長いので、装置的な安定性や溶液の蒸発の影響を確認するため、純水の表面張力の経時変化を測定したところ、純水においては、表面張力の経時変化が全く認められなかった。

4 考 察

Fig.-2 に示した表面張力の濃度依存の結果と Fig.-5 ~7 に示した表面張力の経時変化の結果を考察すると、平衡表面張力が純水の表面張力と同じ値を示す濃度領域では、表面張力測定開始時の溶液表面をかく乱することによりバルク中に存在していた界面活性剤分子の一部が表面に現れて一時的に比較的低い表面張力を示すが、時間経過に伴い、表面に吸着していた界面活性剤分子が、物理化学的平衡状態になるまでバルク相へ移動すると共に表面張力が増大し、やがて表面に吸着している界面活性剤分子が存在しなくなるために純水の表面張力と同一の値を示すものと解釈できる。

これに対して、cmc 前後の比較的高い濃度領域では、表面張力測定開始時には、表面かく乱により平衡状態よりも表面に吸着している分子が少なくなっているが、時間経過と共に表面への吸着分子の数が増加し、やがて平衡状態に達し、それに対応して表面張力も次第に低下し、一定値になるものと考えられる。

5 総 括

スクロース=モノパルミット水溶液の表面張力の濃度依存性を検討した結果、ある濃度を越えた時初めて界面活性を示すような濃度領域が存在するという、特異な挙動をすることが明らかとなった。

〔平成 6 年 (1994 年) 4 月 18 日受理〕

文 献

- 1) 馬場富雄, 武土田剛, 工化, **67**, 2077 (1964)
- 2) I. Wilton, S. Friberg, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **48**, 771 (1971)
- 3) T. M. Herrington, S. S. Sahi, *Colloid Surfaces*, **17**, 103 (1986)
- 4) W. Wachs, S. Hayano, *Kolloid-Z*, **181**, 139 (1962)
- 5) D. Abran, F. Boucher, T. Hamanaka, K. Hiraki, Y. Kito, K. Koyama, R. M. Leblanc, H. Machida, G. Munger, M. Seidou, M. Tessier, *J. Colloid Interface Sci.*, **128**, 230 (1989)