総 説

非イオン界面活性剤系
の相平衡の制御

國枝 博信・長谷川新浩

横浜国立大学大学院工学研究科人工環境システム学専攻
(〒240 横浜市保土ヶ谷区常盤台 156 番地)

Controlling Phase Behavior in Nonionic Surfactant System

Hironobu KUNIEDA and Yoshihiro HASEGAWA

Graduate School of Engineering, Yokohama National University
(Tokiwadai 156, Hodogaya-ku, Yokohama-shi, 〒240)

Abstract : Phase behavior of polyoxyethylene-Type nonionic surfactant is highly influenced by temperature. At the particular temperature called HLB temperature, nonionic surfactant forms a three-phase region containing middle-phase microemulsion or surfactant phase. Maximum solubilization, ultralow interfacial tension, and phase inversion in emulsions take place at the HLB temperature. The HLB temperature in a multi-surfactant system is explained by analyzing the three-phase behavior. HLB number of commercial surfactant can be calculated from the HLB temperature. The effect of mixing nonionic surfactant on the maximum solubilization power is discussed. Finally, the unique phase behavior of biocompatible sucrose alkanoate is also described.

Key words : phase behavior, nonionicsurfactant, HLB temperature, microemulsion, self-assembly

1 緒 言

界面活性剤は溶媒中で、ミセル、逆ミセル、液晶等、種々の自己組織体を形成する。それに伴い、界面活性剤の水-油系での相挙動は極めて複雑になる。界面活性剤溶液を高機能性溶液として種々の分野で用いるためには水/界面活性剤/油系の相挙動と自己組織体形成との関係を熟知する必要がある¹⁾。親水基が解離しない非イオン界面活性剤の多くはポリオキシエチレン付加型の界面活性剤である。ポリオキシエチレン鎖は温度により、そのコンフォーメーションが変化し、温度上昇とともに脱水和が起こる²⁾。そのため、非イオン界面活性剤は温度により、親水性・親油性のバランスが変化し、相挙動、自己組織体構造も変化する^{3)~5)}。したがって、多くの非イオン界面活性剤系では温度は無視することのできない変数である。典型的なポリオキシエチレン系非イオン界面活性剤の場合、低温では水にミセル溶解するのに対して、高温では油に逆ミセル溶解する傾向にあり、その溶

存状態が転換する温度は親水性・親油性が釣り合うという意味で HLB (Hydrophile-Lipophile Balance) 温度と呼ばれる。また、この温度では乳化型も O/W から W/O へ転相するので、転相温度 (Phase Inversion Temperature, PIT) とも呼ばれる^{6),7)}。HLB 温度では界面活性剤の可溶化力は与えられた系で最大になり、いわゆるマイクロエマルジョン (ME) が生成し、また、界面張力は臨界溶解現象に基づいて極端に低下する^{3),8)}。したがって、界面活性剤の重要な機能、可溶化能力、界面張力低下能を最大限に発揮させるためには HLB 温度について理解する必要がある。

実用系では単独の界面活性剤を用いるのはむしろまれである。通常、いくつかの界面活性剤を混合する。界面活性剤多成分混合系では各界面活性剤成分の水、油あるいは自己組織体中への分配が異なり、これにより相平衡が大きく影響を受ける^{9)~13)}。特に親油性の界面活性剤は油へ単分散溶解する傾向が強く、この分配は無視できない場合が多い¹⁴⁾。イオン性界面活性剤-非イオン性界面活性剤系についても同様である¹⁵⁾。

連絡者：國枝博信

ここでは非イオン界面活性剤を中心にして、水/界面活性剤/油系の相平衡と自己組織体形成の関係を述べ、さらに界面活性剤多成分系の相平衡について説明する。最後に相挙動に及ぼす温度の影響が小さい、ショ糖脂肪酸エステル系の ME について述べる。

2 界面活性剤の相挙動と自己組織体

Fig. 1 にポリオキシエチレン型非イオン界面活性剤の系に対する濃度を一定にし、横軸に残りの水-油中の油の重量分率をとった模式的相図を示す。自己組織体は温度上昇とともに、親水性から親油性へ移行している。低温において油の量が少ないと（水軸側）、ミセル水溶液 1 相が現れ、可溶性限界を超えると O/W の乳化が得られる。油の量が極端に多いと、油滴は球の最密充填容積分率を越えるので多角体構造になる。このような乳化は、高内相比乳化（HIPRE）もしくは、高粘度、半透明性になる場合もあるので乳化ゲルと呼ばれる¹⁶⁾。3 相領域が出現する温度域では、水-油が充分にあるとミドル相 ME が形成し、水もしくは油の割合が極端に多いところでは、ラメラ液晶が形成される。より高温領域では逆に、油の多い領域で逆ミセル溶液 1 相であり、可溶性限界を超えると W/O 乳化が形成される。水の割合が増すにつれて、W/O 乳化中の水滴容積分率は増し、ついには高内相比乳化、もしくは W/O 乳化ゲルが形成する。

従って、充分な量の水-油の系に界面活性剤を溶解す

ると、Fig. 2¹⁷⁾ に示すように、典型的な相挙動は 3 通り知られている。界面活性剤が親水性の場合、界面活性剤が水にミセル溶解した水溶液がそれに可溶化しきれない過剰の油と 2 相領域を形成し、界面活性剤が親油性の場合、逆ミセル溶液とそれに可溶化しきれない水相の 2 相が形成される。また、界面活性剤の親水性・親油性が釣り合うとき、界面活性剤が水、油にも溶解せず、ミドル相 ME として過剰の水相、油相と 3 相系を形成する。Fig. 1 に示すように典型的な非イオン界面活性剤の場合は温度によって、この相挙動の変化が連続的に起きる。この 3 相領域で、界面活性剤の溶存状態が転相し、各相間の界面張力は極小になり、可溶化力が最大になるため、この 3 相領域は極めて重要である。

3 界面活性剤の相挙動と相律

相挙動を決定している示強性の独立変数の最小値は自由度と呼ばれる。多相平衡及び臨界点の自由度 (f) は相律により式 (1), (2) でそれぞれ表される¹⁸⁾。

$$f = c - p + 2 \quad (1)$$

$$f = c - p + 2 - (p' - 1) \quad (2)$$

ここで、 c は成分数、 p は相の数、 p' は臨界現象を起こす相の数である。独立変数は任意に設定できるが、一般的な温度、圧力、濃度を考えてみる。圧力を大気圧下で一定とすると、自由度は上の式から 1 だけ小さくなる。

さて、ME（界面活性剤相）を含む 3 相領域の自由度

Fig. 1 The Schematic Phase Diagram of a Water/Nonionicsurfactant/Oil System as a Function of Temperature and Water/Oil Ratio. W_m and O_m are aqueous micellar and reverse micellar solution phases. W and O are excess water and oil phases. D indicates a microemulsion (surfactant) phase. L_3 indicates a bicontinuous surfactant phase. "LC present" is a region including a liquid crystal.

Fig. 2 The Schematic Change in Phase Behavior in a Mixed-Surfactant System. W_m and O_m are aqueous micellar and reverse micellar solution phases. W and O are excess water and oil phases. D indicates a microemulsion (surfactant) phase. W_1 is the weight fraction of lipophilic surfactant in the mixed surfactant.

Fig. 3 Schematic Diagram of Three Coexisting Phases in a Surfactant/Water/Oil System at Constant Pressure. Curves α , β , and γ show the loci of compositions of a surfactant (D), and an oil (O), and a water (W) phases forming a three-phase region. K and L are the critical curves of D - W and O - D phases. K_c and L_c are the critical end points of D - W and O - D . One of three-phase triangles is shown.

は最も成分数の少ない水/純粋な非イオン界面活性剤/油系の場合、一定圧力下で自由度は1になる。すなわち、温度が決まると3相領域の各相の組成は決まってしまう。

3相共存領域はFig. 3に示すように各相の軌跡で模式的に表せる¹⁹⁾。各温度では3相共存系は三角形であ

り、3相領域全体はこの3相三角形の集合である。三角形の各辺は連結線 (tie line) である。Fig. 3のX軸方向は界面活性剤系では水-油軸方向であり、Y軸は界面活性剤の濃度が増す方向で、Z軸は温度である。実用的な炭化水素の長い非イオン界面活性剤の場合、3相領域のZ軸方向の温度はかなり狭い。3相領域の上限と下限はそれぞれ、3相のうち、MEと水相、MEと油相が同じ相になる臨界点であり、この点で臨界線も終わるので、臨界終点 (critical endpoint) と呼ばれ、そこから延びる連結線を臨界連結線 (critical tie line) と呼ぶ。臨界終点の自由度は式(2)から圧力一定下で3成分系の場合、0になる。すなわち、3相領域の上限、下限の温度は固定されており、動かすことはできない。臨界連結線上では臨界溶解現象を起こす相間の界面張力が0になる^{8),20)}。これが石油三次回収等²¹⁾で用いられる超低界面張力の原因である。ついでながら、もし、2つの臨界終点が一致すると、その点では共存する3つの相が同時に臨界溶解現象を起こす。この点は三重臨界点 (tri-critical point) とよばれ、3相領域の誕生する点である^{8),22)~24)}。その他、極性油を油として用いると、3相領域は4相領域を経て、他の3相領域へ移行する場合もある^{25)~27)}。

上部臨界終点温度以上では界面活性剤は親油性であり、油中で逆ミセルを形成し、水には単分散飽和溶解度、すなわち、cmc程度しか溶解しない。下部臨界終点温度以下では界面活性剤は親水性であり、水中でミセルを形成し、油にはあまり溶けない。したがって、3相

領域の中間温度で非イオン界面活性剤の親水性、親油性は釣り合っていると考えられるので、HLB 温度と呼ばれる。

4 非イオン界面活性剤多成分混合系の相平衡

Fig. 3 から明らかなように、3 成分系の場合、与えられた水-油に対する界面活性剤の HLB を変化させる変数は温度である。

Fig. 4¹⁷⁾ は水/油を 1/1 に固定して、縦軸に温度、横軸に界面活性剤濃度をとった相図である。この図は、Fig. 1 を油水重量比 1 のところで切り取り、Fig. 1 の直角方向に界面活性剤濃度をとった相図に相当する。また、Fig. 3 の油水比一定のところで切った断面図 (Y-Z 面) にも相当する。3 相領域は図のように閉じた領域になる。図中の点線は 3 相領域の中間にある 3 相三角形と、この図との交線であり、HLB 温度を示す。HLB 温

Fig. 4 Phase Diagrams of Water/Pentaerythritol Dodecyl Ether ($C_{12}EO_5$)/Isooctane (○), Water/ $C_{12}EO_5$ /Dodecane (□), and Water/ $C_{12}EO_5$ /Hexadecane (△) Systems as a Function of Temperature. The water/oil ratio is 50/50 (wt/wt). X is the weight fraction of surfactant in system. I, II, and III indicate one-, two-, and three-phase regions, respectively. The whole three-phase body is not shown in a hexadecane system.

度は界面活性剤のポリオキシエチレン鎖が長く、親水性が強くなるほど、高温側に現れる。また、油が炭化水素の場合、分子量が大きいほど高温に現れ、また、芳香族炭化水素を用いると、低温側に移行する。界面活性剤が多成分含まれる系においては自由度は増加する。Fig. 3 の Z 軸方向の変化をもたらす変数は温度以外では後述のように界面活性剤の混合比率である。さらに、イオン性界面活性剤の相平衡は、添加塩濃度に大きく影響を受けるが¹⁵⁾、非イオン界面活性剤の場合は水-界面活性剤系における曇り点への影響程度である²⁸⁾。

ポリオキシエチレン系非イオン界面活性剤の HLB 数は Griffin によると式 (3) で表される²⁹⁾。

$$N_{HLB} = \frac{E}{5} \quad (3)$$

ここで E はポリオキシエチレン鎖の界面活性剤分子に対する重量分率、 N_{HLB} は HLB 数である。界面活性剤が 1 成分の時は HLB 温度は油が決まっていれば固定しているので、HLB 数と HLB 温度とは直接、相関がある^{9), 14)}。ここで、注意しなくてはならないのは、HLB 数は個々の界面活性剤に決まった値なのに対して、HLB 温度は系の特性温度であり、油を変えると同一界面活性剤でも変化することである。もし、Griffin の仮定したように、非イオン界面活性剤の HLB 数に関して界面活性剤の重量加成性が成立するならば、界面活性剤を混合しても、Fig. 4 の 3 相領域は形を変えず、高温あるいは低温側に移行するはずである。

しかし、実際の相平衡図は Fig. 5¹³⁾ に示すように低濃度側で大きく高温側に移行する。したがって、界面活性剤多成分系の平均 HLB 数と HLB 温度は直接結びつかない。界面活性剤分子は Fig. 2 に模式的に示すように、3 相共存系では各相、界面に分配されている。ME 相は微視的な水、油の領域が互いに連続したいわゆる bicontinuous 構造と考えられ、その界面に界面活性剤分子は吸着している^{30), 31)}。この ME 内の界面 (会合体) の界面活性剤分子の HLB により HLB 温度は決定される¹⁷⁾。界面活性剤多成分混合系の場合、界面活性剤各成分の界面、バルク部分への分配は異なり、最初に仕込んだ混合割合と、ME 中の界面 (会合体) での割合が異なる。特に、界面活性剤濃度が低下するほど、その違いが大きくなり、HLB 温度が大きく高温側にずれる。ポリオキシエチレン鎖長に分布のある界面活性剤混合物では親油性の界面活性剤程、油に対する溶解度が大きいと、界面活性剤が低濃度では、界面に存在する界面活性剤中の親水性の界面活性剤の割合が大きくなる。混合界面活性剤の HLB 温度と組成の関係は式 (4) で表される³²⁾。

$$T_{HLB} = B \left(\frac{1}{x} - 1 \right) R_{OW} + \sum_i T_i W_i \quad (4)$$

Fig. 5 Effect of Mixing Ratios of Surfactants on the Three-Phase Behavior in a Water/ $C_{12}EO_2/C_{12}EO_4/C_{12}EO_6/C_{12}EO_8$ /Heptane System: $\circ$, $W_1=W_2=W_3=W_4=0.25$; $\square$, $W_1=0.5$, $W_2=W_3=W_4=0.167$. The water/oil ratios are 50/50 (wt/wt). W_i is the weight fraction of each surfactant in total surfactants. X is the weight fraction of total surfactants in system. I, II, and III are one-, two-, and three-phase regions, respectively. "LC present" is a region including a liquid crystal.

ここで、 T_{HLB} は混合界面活性剤系の HLB 温度、 x は混合界面活性剤の系に対する重量分率、 R_{OW} は水-油中の油の重量分率、 T_i は混合界面活性剤を形成している界面活性剤 i 単独系の HLB 温度、 W_i は混合界面活性剤中の界面活性剤 i の重量分率である。また、 B は温度による関数であるが、多くの系で一定と見なせる。Fig. 6に Fig. 5の相図の横軸を $1/X-1$ にし、縦軸に3相領域および ME1 相の中点 (HLB 温度) をとった図を示す。式 (4) にしたがって、直線が得られる。すなわち、界面活性剤濃度が増すにつれて、HLB 温度は下がる。もし、界面活性剤濃度 (x) を固定して、油-水の比率 (R_{OW}) を変えると式 (4) にしたがって油の割合が増すほど、HLB 温度は高温側に移行する。 x を 1、すなわち、界面活性剤濃度を 100% に補外したときの値は界面活性剤の油相への分配の影響のない、仕込んだ界面活性剤が全部 ME 中の界面にあるとしたときの HLB 温度になる。この HLB 温度は HLB 数と次の式で結ばれる^{9), 32)}。

Fig. 6 The Plot of Mid Temperature of Three- and One-Phase regions in Fig. 5 Against $1/X-1$.

($\circ$) $W_1=W_2=W_3=W_4=0.25$, ($\square$) $W_1=0.5$, $W_2=W_3=W_4=0.167$

$$T_i W_i = k_{oil} \left(\sum_i N_i W_i - N_{oil} \right), \quad \sum_i N_i W_i = N_{HLB} \quad (5)$$

N_i は界面活性剤 i の HLB 数、 N_{HLB} は混合界面活性剤の HLB 数、 k_{oil} 、 N_{oil} は定数である。つまり、混合非イオン界面活性剤は式 (5) で HLB 数から計算される HLB 温度を最低値として、濃度が低下するに従い、HLB 温度が上昇する。その線より低温側では水にミセル溶解し、高温側では油に逆ミセル溶解する。油水比が異なる場合でも式 (4) にしたがって、計算することができる。式 (4) の B は界面活性剤の油中への溶解度に関する項であり、親油性で油への溶解度の大きい界面活性剤が含まれている場合、大きな値になり、Fig. 6の線はより急になる。

5 市販品ポリオキシエチレン系界面活性剤の HLB 温度

次に純粋な $C_{12}EO_5$ 、市販品の $C_{12}EO_5$ を用いたときの HLB 温度の違いについて述べる。

Fig. 7³²⁾ に市販品として普通に用いられる $C_{12}EO_5$ を $C_{12}EO_5(c)$ 、未反応のアルコールを除外した $C_{12}EO_5(n)$ 、また純粋な $C_{12}EO_5(pure)$ を用いたときの HLB 温度を示す。参考までに長鎖の $C_{16}EO_5(n)$ も示している。 $C_{12}EO_5$ 系は油としてヘプタン、 $C_{16}EO_5$ はスクワランを用いている。 $C_{12}EO_5(c)$ 、 $C_{12}EO_5(n)$ はポリオキシエチレン鎖に分布があり、特に $C_{12}EO_5(c)$ は極めて親油性の強い未反応の高級アルコールを含んでいる。したがって、式 (4) に従い、 $C_{12}EO_5(c)$ は界面活性剤濃度低下とともに HLB 温度は急上昇する。それに対して、未反応アルコールを除去した $C_{12}EO_5(n)$ 、 $C_{16}EO_5(n)$ の上昇程度は緩やかである。もちろん、 $C_{12}EO_5(pure)$ は界面活性剤濃度の影響を受けない。しかし、

Fig. 7 The Plot of HLB Temperatures in Various Nonionic Surfactant System Against $1/X - 1$.

いずれの $C_{12}EO_5$ も、界面活性剤濃度が 100% に近づくと、それぞれの HLB 温度は接近する。理論的には 1 点に収束するはずであるが、平均ポリオキシエチレン鎖長の誤差があるものと考えられる。この補外値は前に述べたように、HLB 数から式 (5) を用いて予測できる。すなわち、ポリオキシエチレン系非イオン界面活性剤系の場合、各界面活性剤成分の割合が未知でも、少なくとも、HLB 温度もしくは PIT を 1 点測定するだけで、HLB 温度の組成依存性を予測できる。

6 混合非イオン界面活性剤の可溶化力

界面活性剤の可溶化能力は ME を含む 3 相共存系が生成する条件で最大になる。これは界面活性剤分子の会合数が極大になり、水、油両方が連続した bicontinuous 構造を形成するためである。すなわち、HLB 温度で界面活性剤の可溶化能力は最大になる。その可溶化力を表すのに可溶化パラメーター SP があり、次式で定義される²⁷⁾。

$$SP_O = \frac{V_O}{V_S}, \quad SP_W = \frac{V_W}{V_S} \quad (6)$$

ここで、 V_W =可溶化した水の体積、 V_O =可溶化した油の体積、 V_S =界面活性剤の体積である。界面活性剤の親水性・親油性がバランスしたところでは $SP_O = SP_W$ となる。相平衡図作成に容積分率を用いる場合は少なく、相平衡に合わせるには水（もしくは油）/界面活性剤

の重量比を用いたほうが便利である。もし、体積の変わりに重量にすると HLB がつり合う条件は、式 (6) とは当然異なる。しかし、通常 3 相領域の幅 (Fig. 3 の Z 軸方向) は狭いので、HLB のつり合う条件に関しては誤差が少ない。

Fig. 4 の a 点が油水重量比 1 の時、ME1 相を形成するために必要な界面活性剤の最小量を表す。界面活性剤を混合したとき、最大可溶化力はどのように変化するか調べてみた。ポリオキシエチレン系非イオン界面活性剤の場合、温度によって溶存状態が異なるため、同じ温度、同一の相挙動を呈している条件で、可溶化力を比較する必要がある。2 つの界面活性剤を混合すると、自由度は 1 つ増す。したがって、一定温度においても、界面活性剤の混合割合を変化させることにより、Fig. 3 と同じ相変化を起こすことが可能である。

Fig. 8¹⁷⁾ は Fig. 4 の非イオン界面活性剤単独系の HLB 温度 (a 点の温度) に固定して、界面活性剤の混合比率を変えた相図である。ME1 液相領域および 3 相領域は界面活性剤濃度が低下するに従い、親油性の界面活性剤の割合が増す方向へ移行している。これは先程述べたように、親油性の界面活性剤の油への単分散溶解濃度が高いためである。Fig. 8 の b 点が Fig. 4 の a 点に相当する点で、この温度で最も可溶化力の大きい、言い替えば水-油 1/1 を可溶化するのに必要な界面活性剤の最低濃度を示す。この相図の 3 相領域の相平衡から ME 中の会合体を形成している (界面にある) 界面活性剤の濃度、混合割合、微細な油中の界面活性剤濃度を見積もることができる。

その結果を Table 1¹⁷⁾ に示す。界面にある混合界面活性剤はどの系でも $C_{12}EO_5$ であり、界面 (会合体) 中の界面活性剤の HLB が HLB 温度を決定しており、全体の界面活性剤の混合割合でない。可溶化力は界面活性剤を単独で用いるよりも、混合して用いたほうが大きくなる。さらに、界面活性剤の HLB 数が離れたものを混合すると、水/油比が 1/1 を ME1 相にするために必要な界面活性剤濃度は上昇するが、界面を形成している界面活性剤濃度は低下する。すなわち、油中への界面活性剤単分散溶解度が増すため、見かけの可溶化能力は減少するが、実際に可溶化に関係する界面にある界面活性剤分子の可溶化力は上昇している。ME 相は bicontinuous 構造と考えられ、界面膜の柔軟性が可溶化力に大きく影響していると考えられる。HLB の離れた界面活性剤を混合したほうが、この柔軟性は大きくなり、可溶化力が增大すると考えられるが、より詳しい研究が必要である。

今まで、述べてきたように、ポリオキシエチレン系非イオン界面活性剤は温度変化とともに自己組織体、相挙動が変化する。最近、自己組織体の温度依存性を利用し

Fig. 8 Phase Diagrams of Water/ $C_{12}EO_8/C_{12}EO_2$ /Isooctane System at 34.3°C (a) ; Water/ $C_{12}EO_8/C_{12}EO_2$ /Hexadecane System at 52.9°C (b).

The water/oil ratios are 50/50 (wt/wt). W_1 is the weight fraction of lipophilic surfactant in total surfactant. X is the weight fraction of total surfactants in system. I, II, and III are one-, two-, and three-phase regions, respectively. The black circles in the three-phase body indicate the middle points.

Table 1 X_a , X_b , W_{1b} , S_1 , S_2 , C_1 , and C_2 in Single- and Mixed-Surfactant Systems at the HLB Temperature.

System	Oil	Temperature (°C)	X_a	S		C		
$R_{12}EO_5$	I	34.3	0.059	0.0135		0.0527		
$R_{12}EO_5$	H	52.9	0.160	0.0198		0.152		
System	Oil	Temperature (°C)	X_b	W_{1b}	S_1, S_2	C_1, C_2	C_1+C_2	m, n
$R_{12}EO_2/R_{12}EO_8$	I	34.3	0.056	0.650	0.0503, 0.0021	0.0113, 0.0185	0.0298	12.0, 4.7
$R_{12}EO_2/R_{12}EO_8$	H	52.9	0.124	0.462	0.0532, 0.0039	0.0326, 0.0649	0.0975	12.0, 5.0
$R_{12}OH/R_{12}EO_8$	H	52.9	0.128	0.375	0.0661, 0.0123	0.0165, 0.0739	0.0904	12.0, 4.9
$R_{14}EO_5/R_{10}EO_5$	H	52.9	0.156	0.582	0.0137, 0.0079	0.0849, 0.0618	0.147	12.2, 5.0

Note. I, isooctane ; H, hexadecane ; X_a , X_b , W_{1b} , weight fraction of total surfactant in system at point a or b and that of lipophilic surfactant in total surfactant at point b ; S , S_1 , S_2 , monomeric solubilities of single, lipophilic, and hydrophilic surfactants in excess oil phases ; C , C_1 , C_2 , weights of single, lipophilic, and hydrophilic surfactants at interfaces between water and oil microdomains inside microemulsion phases divided by entire contents of microemulsion phases (oil, water, surfactant) ; m , n , average hydrocarbon chain and EO chain lengths at the interface of water and oil microdomains inside the microemulsion phase.

Fig. 9 Phase Diagram of Water/Sucrose Mono-dodecanoate/Hexanol/Decane System at 25, 70 (the Dotted Curve) °C.

I, II, and III are isotropic one-, two-, and three-phase regions, respectively. The water/oil ratios are 50/50 (wt/wt). X is the weight fraction of total surfactants in system. W_1 is the weight fraction of hexanol in total surfactants. The black circles in the three-phase body indicate the middle points.

て、高内相乳化 (highly concentrated emulsion) を形成する方法も見いだされている^{33), 34)}。

7 ショ糖脂肪酸エステル系の水-油への相挙動

前に述べたようにポリオキシエチレン鎖は温度により、そのコンフォーメーションが変化し、高温になると脱水和が生じ、親水性が低下する。もし、他の親水基の場合、温度変化がないと考えられる。

Fig. 9 にショ糖モノラウリン酸エステルと、cosurfactant としてヘキサノールを用いた場合の、25°C, 70°C における 3 相領域を示す³⁵⁾。水/デカン重量比は 1/1 で、横軸にショ糖脂肪酸エステルとヘキサノールの系に対する重量分率を取り、縦軸に、ショ糖脂肪酸エステル + ヘキサノール中のヘキサノールの重量分率を示してある。また比較として、オクタエチレングリコールドデシルエーテル ($C_{12}EO_8$) + ヘキサノール系の同様の相図を Fig. 10³⁵⁾ に示す。

Fig. 10 と異なり、ショ糖脂肪酸エステル系では温度が大きく異なっても、3 相領域はほぼ重なって現れることがわかる。すなわち、相挙動に及ぼす温度変化は小さ

Fig. 10 Phase Diagram of Water/ $C_{12}EO_8$ Hexanol/Decane System at 25°C (○) and 70°C (●).

I, II, and III are isotropic one-, two-, and three-phase regions, respectively. The water/oil ratios are 50/50 (wt/wt). X is the weight fraction of total surfactants in system. W_1 is the weight fraction of hexanol in total surfactants.

い。一般に言われている、非イオン界面活性剤が温度の影響を受けやすいというのは、むしろ、ポリオキシエチレン系界面活性剤に限定すべきである。Fig. 9 の相図を解析した結果、cosurfactant であるヘキサノールはかなり油にも溶解しているが、その溶解度は温度が異なってもあまり変化せず、このことも、ショ糖脂肪酸エステル系が非常に温度の影響を受けない一因になっている³⁵⁾。したがってショ糖脂肪酸エステル系は、実用的な温度変化の影響を受けにくい ME を得るには重要な界面活性剤である。

8 おわりに

本稿では、水/非イオン界面活性剤/油系の相平衡と自己組織体形成の関係を中心に、相挙動に及ぼす界面活性剤の混合効果、特異な例としてショ糖脂肪酸エステル系の相平衡について記した。

界面活性剤溶液をより高機能化するには、新規界面活性剤の開発より、むしろ、界面活性剤溶液の相挙動を深く理解し、制御することが不可欠である。本稿がその一助となれば幸いである。

(受付: 1996 年 3 月 25 日, 受理: 1996 年 7 月 25 日)

文 献

- 1) H. Kunieda, V. Rajagopalan, in "Vesicles", M. Rosoff ed., Marcel Dekker, Inc., In press.
- 2) G. Karlström, *J. Phys. Chem.*, **89**, 4962 (1985).
- 3) H. Kunieda, S.E. Friberg, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **54**, 1010 (1981).
- 4) H. Kunieda, K. Shinoda, *J. Dispersion Sci. & Tech.*, **3**, 233 (1982).
- 5) H. Kunieda, K. Nakamura, H.T. Davis, D.F. Evans, *Langmuir*, **7**, 1915 (1991).
- 6) H. Arai, K. Shinoda, *J. Colloid Interface Sci.*, **25**, 396 (1967).
- 7) K. Shinoda, H. Saito, *J. Colloid Interface Sci.*, **30**, 258 (1969).
- 8) H. Kunieda, K. Shinoda, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **55**, 1777 (1982).
- 9) H. Kunieda, K. Shinoda, *J. Colloid Interface Sci.*, **107**, 107 (1985).
- 10) H. Kunieda, N. Ishikawa, *J. Colloid Interface Sci.*, **107**, 122 (1985).
- 11) 國枝博信, 篠田耕三, 油化学, **34**, 367 (1985).
- 12) H. Kunieda, M. Yamagata, *Colloid Polym. Sci.*, **271**, 997 (1993).
- 13) H. Kunieda, M. Yamagata, *Langmuir*, **9**, 3345 (1993).
- 14) H. Kunieda, Y. Sato, "Organized Solutions", S.E. Friberg, B. Lindman ed., Marcel Dekker, Inc., (1992) p. 67.
- 15) H. Kunieda, K. Hanno, S. Yamaguchi, K. Shinoda, *J. Colloid Interface Sci.*, **107**, 129 (1985).
- 16) H. Kunieda, C. Solans, N. Shida, J.L. Parra, *Colloids & Surfaces*, **24**, 225 (1987).
- 17) H. Kunieda, A. Nakano, M. Akimaru, *J. Colloid Interface Sci.*, **170**, 78 (1995).
- 18) J. Zernike, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas*, **68**, 585 (1949).
- 19) H. Kunieda, K. Shinoda, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **56**, 980 (1983).
- 20) H. Kunieda, K. Shinoda, *J. Colloid Interface Sci.*, **75**, 601 (1980).
- 21) D.O. Shah, R.S. Schechter ed., "Improved Oil Recovery by Surfactant and Polymer Flooding", Academic Press, Inc., (1977).
- 22) H. Kunieda, K. Shinoda, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **56**, 980 (1983).
- 23) H. Kunieda, *J. Colloid Interface Sci.*, **116**, 224 (1987).
- 24) H. Kunieda, *J. Colloid Interface Sci.*, **122**, 138 (1988).
- 25) H. Kunieda, H. Asaoka, K. Shinoda, *J. Phys. Chem.*, **92**, 185 (1988).
- 26) 山口茂宏, 國枝博信, 油化学, **37**, 648, (1988).
- 27) M. Bourrel, R.S. Schechter, "Microemulsions and Related Systems.", surfactant series vol. 30, Marcel Dekker, Inc., (1988).
- 28) W.N. Maclay, *J. Colloid Sci.*, **11**, 272 (1956).
- 29) W.C. Griffin, *J. Soc. Cosmet. Chem.*, **5**, 249 (1954).
- 30) F. Lichterfeld, T. Schmeling, R. Strey, *J. Phys. Chem.*, **90**, 5762 (1986).
- 31) W. Jahn, R. Strey, *J. Phys. Chem.*, **92**, 2294 (1988).
- 32) 武藤正和, 内藤 昇, 國枝博信, 油化学, **43**, 502 (1994).
- 33) R. Pons, I. Carrera, P. Erra, H. Kunieda, C. Solans, *Colloids & Surfaces*, **91**, 259 (1994).
- 34) H. Kunieda, Y. Fukui, H. Uchiyama, C. Solans, *Langmuir*, accepted, "Spontaneous Formation of Highly Concentrated W/O Emulsion (Gel-Emulsions)".
- 35) M.A. Pes, K. Aramaki, N. Nakamura, H. Kunieda, *J. Colloid Interface Sci.*, in press, "Temperature-Insensitive Microemulsions in a Sucrose Monoalkanoate System".

例示した；例えば、荷電吸着膜に対する対立イオンの不吸着現象、混合界面活性剤で形成される錯体イオンの吸着量、不溶性単分子膜への浸透吸着、その他など。混合界面活性剤の溶液で起こる複雑な協同効果も表面組成と溶液内の組成との関係を明らかにさせることによって定量的に解析できることが示された。

(連絡者：田嶋和夫) Vol. 45, No. 10, 1043 (1996).

〔総説〕

非イオン界面活性剤系の相平衡の制御

國 枝 博 信・長谷川 新 浩

横浜国立大学大学院工学研究科人工環境システム学専攻

(〒240 横浜市保土ヶ谷区常盤台 156 番地)

ポリオキシエチレン系非イオン界面活性剤の相挙動は、温度の影響を大きく受ける。HLB 温度と呼ばれる温度で非イオン界面活性剤は、ミドル相マイクロエマルジョンを含む 3 相領域を形成する。このとき、界面活性剤の可溶性能力は最大になり、各相間の界面張力は極めて低下し、さらに乳化型が転相することが知られている。混合界面活性剤系での HLB 温度は、3 相領域の挙動を解析することで説明され、市販されている界面活性剤の HLB 値は HLB 温度から計算することができる。また、最大可溶性に及ぼす界面活性剤の混合効果について述べ、最後に、生体適合性界面活性剤であるショ糖脂肪酸エステルの特長ある相挙動についても述べる。

(連絡者：國枝博信) Vol. 45, No. 10, 1053 (1996).

〔総説〕

両親媒性分子の組織化と構造

下 村 政 嗣

北海道大学電子科学研究所 (〒060 札幌市北区北 12 条西 6 丁目)

二次元結晶工学に基づいて、アゾベンゼン発色団を有する一本鎖型両親媒性化合物からなる二分子膜の会合構造について議論した。疎水性相互作用をはじめとし、静電的相互作用、パイ電子間スタッキング、カチオン-パイ電子相互作用などの弱い分子間相互作用が二分子膜の構造形成要因であることが示された。二次元結晶工学の概念を用いて、種々の機能性二分子膜の分子設計が可能である。水素結合形成能を有する両親媒性化合物の分子認識性を利用した分子組織化に関する最近の研究も紹介する。

(連絡者：下村政嗣) Vol. 45, No. 10, 1063 (1996).

〔総説〕

超薄分子組織膜の構造制御と機能

中 原 弘 雄

埼玉大学理学部基礎化学科 (〒338 浦和市下大久保 255)

機能性分子組織膜の形成には、第一に水面上単分子膜中における分子の配向・充填状態ならびにドメイン構造の制御が必要である。そこでは下層水から脂質単分子膜やシクロデキストリン単分子膜への吸着および分子認識機能が利用できる。次に固体基板上に単分子膜を移しとる際に LB 法と水平付着法を駆使すると、官能基相互の配向・充填状態の制御された層状分子組織膜が形成でき、膜構造を反映した光学的・電気的性質や反応性が観測できる。

(連絡者：中原弘雄) Vol. 45, No. 10, 1073 (1996).