報 文

ポリエチレングリコールラウリルエーテル
水溶液挙動に及ぼすエタノールの影響松村 美和^{*1}・齊藤 昌子^{*2}・藤居真理子^{*3}・角田 光雄^{*3}^{*1} 共立女子短期大学 (〒101 東京都千代田区一ツ橋 2-2-1)^{*2} 共立女子大学 (〒101 東京都千代田区一ツ橋 2-2-1)^{*3} 東京家政学院大学 (〒194-02 東京都町田市相原 2600)Effect of Ethanol on the Behavior of Polyethyleneglycol
Lauryl Ether in Aqueous SolutionsMiwa MATSUMURA^{*1}, Masako SAITO^{*2}, Mariko FUJII^{*3},
and Teruo TSUNODA^{*3}^{*1} Kyoritsu Women's Junior College (2-2-1, Hitotsubashi, Chiyoda-ku, Tokyo, 〒101)^{*2} Kyoritsu Women's University (2-2-1, Hitotsubashi, Chiyoda-ku, Tokyo, 〒101)^{*3} Tokyo Kaseigakuin University (2600 Aihara, Machida-shi, Tokyo, 〒194-02)

Abstract : Examination was made of the behavior of polyethyleneglycol lauryl ether (non-ionic surfactant) in aqueous ethanol solution. Surface tension, penetration power, foaming power, foam stability, viscosity, dynamic surface tension and solubility of lauryl ether with different numbers of P.O.E. concentrations of aqueous ethanol were measured.

From results, the following became apparent. At the air/water interface, lauryl ether forms an absorption film. When ethanol is added to water at 10%, lauryl ether begins to disappear from the surface, and at 20%, surfactant molecules are not present on the surface. At the bulk of the solution, solubility decreased to 1/4~1/5 that of water, indicating that micells to have changed.

Key words : polyethyleneglycol lauryl ether, aqueous ethanol solution, solution behavior, absorption film

1 はじめに

界面活性剤はその特異な物性から種々の用途に用いられている。界面活性剤の溶液物性に関する研究は、水溶液に関するものが多い。溶媒中での物性に関するものにはアルコールに関するものがあるが、アルコール類を用いた研究では、炭素鎖長の異なるアルコール水溶液中でのアルコール濃度とミセル形成に関するものが多くを占めている^{1)~9)}。

筆者らはこれまで、フロン代替溶剤としてのエタノール水溶液が持つ洗浄性能について調べ、エタノール水溶液に界面活性剤を添加した時の洗浄性の変化と界面活性剤の構造との関係などについて報告してきた^{10)~18)}。

これらの中で、エタノール濃度が低い場合には、界面活性剤の添加が洗浄性能に大きく寄与し、その効果は界面活性剤の構造に大きく依存することをこれまでの研究で明らかにしてきた。

本研究では、このような洗浄性の違いを解明するために、エタノール水溶液中における界面活性剤の挙動を明らかにしようとした。本研究では界面活性剤として非イオン系のポリエチレングリコールラウリルエーテル（以下ラウリルエーテルと略）を用い、POE 付加モル数の異なるラウリルエーテルのエタノール水溶液について、表面張力、起泡力、表面粘弾性、動的表面張力、可溶化量を測定し、溶液物性を明らかにした。

2 試 料

界面活性剤には Table 1 に示す 4 種のラウリルエー

Table 1 Sample.

Sample	Structure	Abbreviation	HLB	Purity
Tetraethyleneglycol lauryl ether	$C_{12}H_{25}(CH_2CH_2O)_4OH$ (m.w. 342)	$C_{12}H_4$	10.2	98%
Hexaethyleneglycol lauryl ether	$C_{12}H_{25}(CH_2CH_2O)_6OH$ (m.w. 430)	$C_{12}H_6$	12.3	98%
Octaethyleneglycol lauryl ether	$C_{12}H_{25}(CH_2CH_2O)_8OH$ (m.w. 518)	$C_{12}H_8$	13.6	98%
Decaethyleneglycol lauryl ether	$C_{12}H_{25}(CH_2CH_2O)_{10}OH$ (m.w. 606)	$C_{12}H_{10}$	14.5	98%

テルを用いた。これらの試料はすべて日光ケミカルズ社製のもので、純度 98% 以上のものである。

3 実験方法

4 種のラウリルエーテルの、比率の異なるエタノール水溶液 (エタノール 0~60%) 中における下記の測定を行った。エタノール水溶液におけるエタノールの比率はすべて容量比率とした。

1) 表面張力

ウィルヘルミー法 (島津 ST-1 型使用) を用いて測定した。測定温度 $20 \pm 2^\circ C$ とし、3 回の平均値をとった。

2) 浸透力

ドレープス改良法を用いて測定した。試料布は 3 cm $\times$ 10 cm の毛を用いた。沈降するまでの時間 (s) を 3 回測定し平均値をとった。

3) 起泡力と泡の安定性

簡易ロス・マイルス法を用いて測定した。30 mL の共栓付き試験管に 10 mL の試料溶液を入れ、栓まで届く強さに 20 回振り、1 min ごとに泡の高さを測定した。界面活性剤濃度は 0.001% とし、(1 min 後の高さ / 5 min 後の高さ) を泡の安定性の指標とした。

4) 表面粘弾性

減衰振動法 (協和界面科学表面粘弾性計 SVR-1 使用) を用いて測定した。この方法は、試料表面に接した円盤を回転させ、円盤の回転が減衰していく際の自然減衰率、および水の減衰率などから、式 (1) を用いて算出するものである。

$$nS = \frac{2.303 I}{2\pi} \left(\frac{\lambda_{10}}{\tau} - \frac{\lambda_{10w}}{\tau_w} \right) \left(\frac{1}{r_1^2} - \frac{1}{r_2^2} \right) \quad (1)$$

I : 慣性モーメント

τ : 振動の周期

τ_w : 水の振動の周期

λ_{10} : 振幅の自然対数減衰率

λ_{10w} : 水の振幅の自然対数減衰率

r_1 : 円盤の半径

r_2 : シャーレの半径

Fig. 1 Calibration Curve of Yellow OB, (○) ; Water, (●) ; EtOH 10%.

予備実験の結果から、試料表面を清掃してから測定するまでの時間が結果に大きく影響を及ぼすことが判明したので、測定に当たっては、値が一定となる 5 min 後の値を採用した。測定温度は $22 \pm 3^\circ C$ とした。

5) 動的表面張力

表面積変化法 (協和界面科学自動動的表面張力計 DST-A1 型使用) を用いて測定した。界面活性剤濃度は 0.001% とした。

6) 可溶化量

水およびエタノール 10% における $C_{12}E_{10}$ の油溶性染料 (Oil Yellow OB) の可溶化量を測定した。界面活性剤濃度は、水 100% では、 7.7×10^{-5} , 1.5×10^{-4} , $3.1 \times 10^{-4} M$, エタノール 10% では、 4.3×10^{-5} , 1.5×10^{-5} , $1.7 \times 10^{-4} M$ とした。

試料溶液に過剰の Oil Yellow OB を加え、 $25^\circ C$ で 13 h 振とう後ろ過し、ろ液の 440 nm における吸光度から検量線を用いて可溶化量を算出した。Oil Yellow OB の検量線を Fig. 1 に示した。

4 結果と考察

4・1 表面張力

測定結果を Fig. 2 に示した。

表面張力は、POE 付加モル数の小さい $C_{12}E_4$, $C_{12}E_6$

Fig. 2 Surface Tension of Ethyleneglycol Lauryl Ether in the Different Aqueous Ethanol Solutions, (○) ; Water, (●) ; EtOH 5%, (△) ; EtOH 10%, (▲) ; EtOH 15%, (□) ; EtOH 20%, (■) ; EtOH 30%, (○) ; EtOH 40%.

ではエタノール濃度 20 % までは濃度の増加とともに低下し, cmc も低濃度側に移行した。しかし, エタノール 30% では cmc は高濃度側へ移行し, 水溶液より大きい値となり, 40% では cmc は消失した。 $C_{12}E_8$, $C_{12}E_{10}$ では, エタノール 10% までは cmc が低濃度側へ移行したが, 15% では逆に高濃度側へ増大した後, 20% では cmc が消失した。

Nishikido ら¹⁾は, ラウリルエーテル (POE 付加モル数: 6, 11, 20, 31) を用いて比率の異なるアルコール水溶液 (メタノール, エタノール, プロパノール, ブタノール, ペタノール) の cmc を測定している。 $C_{12}E_6$ のメタノール, エタノール水溶液では, cmc は増大し, プロパノールでは減少した後増大, ブタノール, ペタノールでは減少したとしている。また, $C_{12}E_{31}$ ではメタノール, エタノール水溶液の cmc は $C_{12}E_6$ と同じく増大するが, プロパノール, ブタノール, ペタノールでは減少した, プロパノールの結果はイオン性界面活性剤の結果と一致したと報告している。本研究の結果は Nishikido らの結果とは一致しなかった。

エタノール濃度による cmc の変化については, SDS について Shirahama⁸⁾ と Singh⁹⁾ が, TTAB について Zana⁶⁾ が, DDAB について Sela³⁾ が, 測定しているが, いずれもエタノール濃度の増大による cmc の極小値の存在を報告している。これらの一連の研究結果から, Zana⁷⁾ も述べている通り, エタノールがアルコールの中で cmc 増減のボーダーラインにあることは明らかである。本研究と Nishikido らの結果との不一致は, 用いた界面活性剤の純度によるのではないかと考え

た。また, cmc の消失した溶液表面では, 界面活性剤分子は存在せず, エタノール分子が表面を覆っていることを示唆していると考察した。

4.2 浸透力

測定結果を Fig. 3 に示した。浸透力は水溶液におい

Fig. 3 Penetration Power of Ethyleneglycol Lauryl Ether in Water and in 5% Aqueous Ethanol Solution.

では POE 付加モル数による違いが見られたが、エタノール 5% では浸透力が大きく、その違いはほとんど見られなくなった。このことから、エタノール 5% ではラウリルエーテルよりも共存するエタノール分子がぬれに大きく関与していることがわかった。沈降時間が一定になるときの界面活性剤濃度を臨界浸透力濃度 (cpc) と名づけた。cpc は水溶液においても、エタノール 5% においても表面張力の大きさに関係なくほぼ一定の濃度にあることがわかった。その濃度は、水溶液においては $1 \times 10^{-4} \text{M}$ に、エタノール 5% では $1 \times 10^{-5} \text{M}$ 付近に存在し、エタノール 5% の cpc が水溶液より低濃度側にある。これらのことから、溶液中に存在する界面活性剤ならびにエタノールの分子数が沈降時間を決定づけていることがわかった。

4.3 起泡力と泡の安定性

測定結果を Fig. 4~7 に示した。起泡力はエタノール 10% において極大値を示した (Fig. 4)。また POE 付加モル数が大きい程起泡力は大きく、その傾向はエタノール 10% でもっとも顕著であった (Fig. 5)。この結果から、エタノールが入ることによって気泡の気液界面における吸着膜の強度が大きくなり、さらにエタノール

Fig. 4 Foaming Power of Ethyleneglycol Lauryl Ether in the Different Ethanol Concentrations.

Concentration of surfactant; $1 \times 10^{-3} \%$.

Fig. 5 Relations between the Foaming Power and the Number of POE of Ethyleneglycol Lauryl Ether.

Concentration of surfactant; $1 \times 10^{-3} \%$.

Fig. 6 Foam Stability of Ethyleneglycol Lauryl Ether in the Different Ethanol Concentrations.

Concentration of surfactant; $1 \times 10^{-3} \%$.

Fig. 7 Relations between the Foam Stability and the Number of POE of Ethyleneglycol Lauryl Ether.

Concentration of surfactant; $1 \times 10^{-3} \%$.

の量が増加すると逆に強度は低下し、エタノール 40% では界面活性剤の界面活性は失われ、気液界面には界面活性剤の吸着膜はほとんど存在せず、エタノール分子のみであると推察した。

泡の安定性には起泡力にみられたような大きな変化は見られなかった (Fig. 6)。POE 付加モル数が大きいほど安定性はよいが (Fig. 7)、エタノール濃度による違いは小さい。これは、一たんできた泡では配列した界面活性剤膜がその安定性を支配し、エタノール分子の有無よりもむしろ POE 付加モル数が大きい影響を与えることを示唆している。POE 4 と 6 以上での違いは、6 以上の方が気液界面への配列の安定性が大きいと考えられる。

4.4 表面粘弾性

結果を Fig. 8 に示した。 $\text{C}_{12}\text{E}_{10}$ の表面ずり粘性率はエタノール 10% で最大値を示し、エタノール濃度が大きくても小さくても粘性率は小さくなることがわかった。この結果は、起泡力の結果とよく一致した (Fig. 8)。このことから、エタノールの添加により界面活性剤溶液の粘性が増大し、泡膜の強度が増した結果、起泡力が増大したものと思われる。さらにエタノールの量が増

Fig. 8 Viscosity and Foaming Power of Decaethyleneglycol Lauryl Ether ($C_{12}E_{10}$) in the Different Aqueous Ethanol Solutions. (○) ; Foaming power, (●) ; Viscosity.

加すると、気液界面における界面活性剤の割合が減少し、粘性が減少すると同時に起泡力が急激に低下したと推察した。

4・5 動的表面張力

測定結果を Fig. 9 に示した。動的表面張力から得られる試料表面の表面エネルギー変化はエタノール濃度の増加とともに直線的に減少した。動的表面張力は、試料表面に存在する分子を清掃したときにどの程度の早さで新たな分子が表面に補われるかを示すものであり、界面活性剤の Maragoni 効果¹⁹⁾として知られている。今回の結果は、試料表面に存在する界面活性剤分子の量が水溶液表面で最も多く、エタノールが増加するに従い減少していることを示唆しており、エタノールの添加により、表面に存在したラウリルエーテル分子は表面から溶液内部へ潜り込み、エタノール分子が表面に多く存在するのではないかと考察した。

4・6 可溶化量

測定結果を Fig. 10 に示した。Yellow OB の可溶化量は水溶液では濃度とともに大きく増加したが、エタノール 10% では増加は小さく、しかも水溶液のおよそ 1/4~1/5 であった。

Fig. 9 Dynamic Surface Tension of Decaethyleneglycol Lauryl Ether ($C_{12}E_{10}$). Concentration of surfactant ; $1 \times 10^{-4}\%$.

Fig. 10 Solubility Power of Decaethyleneglycol Lauryl Ether ($C_{12}E_{10}$) in Water and 10% Aqueous Ethanol Solution. (○) ; Water, (●) ; EtOH 10%.

5 ラウリルエーテルのエタノール水溶液中における挙動

得られた結果からラウリルエーテルのエタノール水溶液中における挙動を下記のように推察した。

ラウリルエーテル分子は、水溶液表面では吸着膜を形成して表面張力を低下している (Fig. 11a)。低下の程度は POE 付加モル数の小さいものほど大きい。ラウリルエーテル水溶液にエタノールが添加されると、エタノール分子の一部はラウリルエーテル吸着膜の間に入り込み (Fig. 11b)、徐々にラウリルエーテル分子を表面から追放する結果、ラウリルエーテル分子は溶液内部へ潜り込む。エタノール分子の入り込んだ吸着膜は強度を増し、エタノール濃度 10% 付近で膜の強度は最大となる

Fig. 11 Behavior of Decaethyleneglycol Lauryl Ether ($C_{12}E_{10}$) at the Water/Air Interface in the Different Aqueous Ethanol Solutions.

(Fig. 11c)。溶液内部へのラウリルエーテルの潜り込みは POE 付加モル数の大きい、親水性の大きいものほど大きい。エタノール濃度 20% では、溶液表面には界面活性剤分子は存在しない (Fig. 11d)。

6 結 論

非イオン系界面活性剤であるポリエチレングリコールラウリルエーテルのエタノール水溶液中における挙動を調べた。POE 付加モル数の異なるラウリルエーテルが比率の異なるエタノール水溶液中でどのような挙動を示すかについて、表面張力、浸透力、起泡力と泡の安定性、表面粘弾性、動的表面張力、可溶化量について調べた結果、ラウリルエーテルの挙動は水溶液の場合とは大きく異なった。

エタノール水溶液ではエタノールの比率が 10% を越えるところから、ラウリルエーテルは液中に潜りこみ始め、20% 付近では溶液表面には界面活性剤分子は存在しないことが推察された。溶液内部では、可溶化量が 1/4~1/5 程度に減少し、ミセルの状態が水溶液中とは異なることが推察された。ミセルの状態については、現在検討中である。

謝辞：本研究を行うに当たり、実験装置の使用を許可された協和界面科学株式会社に感謝の意を表します。

(受付：1995 年 11 月 15 日，受理：1996 年 4 月 23 日)

文 献

- 1) N. Nishikido, Y. Moroi, H. Uehara, R. Matsuura, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **47**, 2634 (1974).
- 2) I. V. Rao, E. Ruckenstein, *J. Colloid Interface Sci.*, **113**, 375 (1986).
- 3) Y. Sela, S. Nagdassi, *Tenside Surf. Det.*, **28**, 137 (1991).
- 4) 吉岡康司, 長田隆博, 広中清一郎, 油化学, **206**, 40 (1991).
- 5) S. Lamparski, *J. Colloid Interface Sci.*, **144**, 153 (1991).
- 6) R. Zana, S. Yiv, C. Strazielle, P. Lianos, *J. Colloid Interface Sci.*, **80**, 208 (1981).
- 7) R. Zana, *Adv. Colloid Interface Sci.*, **57**, 1 (1995).
- 8) K. Shirahama, T. Kashiwabara, *J. Colloid Interface Sci.*, **36**, 65 (1971).
- 9) H. N. Singh, S. Swarup, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **51**, 1534 (1978).
- 10) 齊藤昌子, 高橋兆子, 藤居真理子, 角田光雄, 第 23 回洗浄に関するシンポジウム要旨集, p. 67, 73, 79, 85, (1991).
- 11) 松村美和, 齊藤昌子, 高橋兆子, 藤居真理子, 角田光雄, 第 24 回洗浄に関するシンポジウム要旨集, p. 83, (1992).
- 12) 中村展子, 高橋兆子, 藤居真理子, 角田光雄, 齊藤昌子, 第 24 回洗浄に関するシンポジウム要旨集, p. 89, (1992).
- 13) 藤居真理子, 高橋兆子, 中村展子, 角田光雄, 齊藤昌子, 第 24 回洗浄に関するシンポジウム要旨集, p. 95, (1992).
- 14) 高橋兆子, 藤居真理子, 中村展子, 角田光雄, 齊藤昌子, 第 24 回洗浄に関するシンポジウム要旨集, p. 102, (1992).
- 15) 角田光雄, 高橋兆子, 藤居真理子, 齊藤昌子, 小林光一, 谷口寿保, 中島嘉之, 第 24 回洗浄に関するシンポジウム要旨集, p. 108, (1992).
- 16) 角田光雄, 藤居真理子, 高橋兆子, 中村展子, 齊藤昌子, 第 25 回洗浄に関するシンポジウム要旨集, p. 79, (1993).
- 17) T. Tsunoda, M. Fujii, C. Takahashi, N. Nakamura, M. Saito, 第 25 回洗浄に関するシンポジウム要旨集, p. 127 (1994).
- 18) T. Tsunoda, M. Fujii, C. Takahashi, N. Nakamura, M. Saito, *Proceedings of the 12th International Symposium on Contamination Control*, Oct. 10-14, 1994, Yokohama.
- 19) 佐々木恒孝, “界面現象の基礎”, 朝倉書店 (1973) p. 184.

を起こすときの臨界温度(T^*)として理解された。

温度 T^* が高次の相転移をする臨界温度であることは測定した C_{PL} のデーターから決定された。すなわち、 C_{PL} が平衡値に到達するまでに要する時間の温度変化と温度差の逆数 $(T^*-T)^{-1}$ のプロットは 28.60°C と 28.96°C の間で急激に増大した。しかし、 $T > T^*$ では急激にこの緩慢現象は見られなかった。 T^* 近傍でのこのような緩慢現象は高次相転移を示す系では一般的特徴である。高次相転移の温度領域で熱力学パラメーターを $C_{PL} \sim T$ 曲線から算出した。その結果、転移のエンタルピー変化は 3.43 J/mol または二分子膜の単位面積当たり $8.73 \times 10^{-3} \text{ erg}$ であった。この値は電氣的に中性な二分子膜間の相互作用エネルギーについての文献値と一致した。本研究で新しく得られた転移の動的性質と二分子膜の安定性とを関連づけて議論をした。

(連絡者:田嶋和夫) Vol. 45, No. 7, 647 (1996).

〔報文〕 シリカゲルカラムを用いた超臨界クロマトグラフィーにおける非イオン性化合物の溶出挙動とステップグラジエント分画

五十嵐 章 紀・田 中 幸 子・田 中 正 一・堀 口 恭 伸
ライオン株式会社研究開発本部分析センター (〒132 東京都江戸川区平井7-13-12)

シリカゲルカラムを用いた超臨界流体クロマトグラフィー (SFC) における、いくつかの極性ないし非極性化合物の溶出挙動を検討した。薄層クロマトグラフィーにおいて、理論式; $[\log k' = \alpha (S^0 - A_s X \varepsilon^0) + C]$ として報告されている関係、すなわち、容量係数 (k')、吸着エネルギー (S)、吸着断面積 (A_s) 及び溶媒強度 (ε^0) の間の関係式が、われわれが行った SFC の条件下でも成立することが分かった (C はカラム定数、 α はシリカゲルカラムの活性化度である)。この結果から、個々の化合物の溶出時間は予測が可能であり、モディファイヤーの種類と濃度を適切に選ぶことにより、クロマトグラフ条件が容易に設定できることが示唆された。本法を化粧品及び化粧品に用いられる成分の混合物の、ステップグラジエントモード分画に応用した。炭化水素、脂肪アルコール、アルキルグリセリルエーテル、脂肪酸モノエタノールアミド、脂肪酸ジエタノールアミドが良好に分画できた。

(連絡者:五十嵐章紀) Vol. 45, No. 7, 655 (1996).

〔報文〕 ポリエチレングリコールラウリルエーテル水溶液の挙動に及ぼすエタノールの影響

松 村 美 和 *1・斎 藤 昌 子 *2・藤 居 真理子 *3・角 田 光 雄 *3
*1 共立女子短期大学 (〒101 東京都千代田区一ツ橋2-2-1)
*2 共立女子大学 (〒101 東京都千代田区一ツ橋2-2-1)
*3 東京家政学院大学 (〒194-02 東京都町田市相原2600)

非イオン系界面活性剤であるポリエチレングリコールラウリルエーテルのエタノール水溶液中における挙動を明らかにした。POE付加モル数の異なるラウリルエーテルの、比率の異なるエタノール水溶液中における表面張力、浸透力、起泡力、泡の安定性、表面粘弾性、動的表面張力、可溶化量を測定した。これらの結果から、水溶液表面ではラウリルエーテル分子が吸着配向し膜を形成しているのに対し、エタノール水溶液表面ではエタノールの比率が10%を越える頃からラウリルエーテル分子が液中に潜り込み始め、20%付近では活性剤分子は表面には存在しないことが推察された。溶液内部では、可溶化量が4分の1～5分の1程度に減少し、ミセルの状態が変化することが推察された。

(連絡者:斎藤昌子) Vol. 45, No. 7, 661 (1996).