ノート

HLB 温度に及ぼす親油性両親媒性化合物の添加効果

岩永 哲朗^{*1}・塩貝 芳樹^{*1}・國枝 博信^{*2}^{*1} (株)ノエビア滋賀中央研究所 (〒527 八日市市岡田町 112-1)^{*2} 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 79-5)

Effects of Added Lipophilic Amphiphiles on HLB Temperature

Tetsurou IWANAGA^{*1}, Yoshiki SHIOGAI^{*1}, and Hironobu KUNIEDA^{*2}^{*1} Shiga Central Research Laboratory, Noevir Co., LTD.

(Okada-cho 112-1, Youkaichi-shi, 〒527)

^{*2} Division of Artificial Environmental Systems, Graduate School of Engineering,
Yokohama National University

(Tokiwadai 79-5, Hodogaya-ku, Yokohama-shi, 〒240)

Abstract : HLB temperature (or PIT) of octaoxyethylene dodecyl ether ($C_{12}EO_8$) in a water-decane system (81.5°C) has been shown to decrease with the addition of a lipophilic amphiphile such as monolaurin or 1-dodecanol. In the monolaurin system, HLB temperature decreased regardless of total surfactant concentration while in the 1-dodecanol system, increased to nearly resume that of $C_{12}EO_8$ with decrease total surfactant concentration. The difference in phase behavior may possibly be due to the solubility of lipophilic amphiphile in the oil phase.

The correlation of change in HLB temperature with HLB number is discussed for both systems.

Key words : HLB temperature, three-phase behavior, HLB number, polyoxyethylene dodecyl ether, lipophilic amphiphile

1 緒 言

ポリ(オキシエチレン)型非イオン界面活性剤は温度の上昇に伴い親水性から親油性に変化し、ちょうどバランスの取れた温度、すなわち HLB 温度でマイクロエマルジョン相(界面活性剤相)を形成し、過剰の水相、油相と 3 相共存領域を形成する¹⁾。そこでは、界面活性剤の可溶化能力、界面張力低下能等の機能は最大になり、乳化の型も O/W から W/O に転相する^{1), 2)}。

単一鎖長のポリ(オキシエチレン)型非イオン界面活性剤の HLB 温度や、界面活性剤相の性質はかなり研究されており、温度、油の種類、油水比の影響は明らかにされている^{2)~4)}。また、界面活性剤の混合効果も各相への分配を考慮して、3 相平衡の幾何学的関係から半定量的に表すことができる^{5)~8)}。さらに、多分散系である市販のポリ(オキシエチレン)型非イオン界面活性剤の溶存状態についても明らかにされている^{9), 10)}。

しかし、例えば化粧品等の実際の応用を考えると、高

連絡者：岩永哲朗

級アルコールのような親油性の両親媒性化合物を乳化安定のための補助界面活性剤 (co-surfactant) として配合することが多い。また、乳化安定性に及ぼす高級アルコールの効果については数多くの報告がある^{11)~13)}。しかし、非イオン界面活性剤-油-水の 3 成分系の溶存状態に及ぼす co-surfactant の効果についてはあまり行われていない。

本研究では、単一鎖長のポリ(オキシエチレン)型非イオン界面活性剤、炭化水素、水からなる 3 成分系での HLB 温度に及ぼす高級アルコール、モノアシルグリセリンなどの親油性両親媒性化合物の添加効果を検討した。

2 実 験

2.1 試 料

単一鎖長のオクタエチレングリコールモノドデシルエーテル ($C_{12}EO_8$) 及びヘキサエチレングリコールモノドデシルエーテル ($C_{12}EO_6$) は(株)日光ケミカルズ社製のものをを用いた。co-surfactant として 1-ドデカ

ノール ($C_{12}OH$), 1-ラウロイルグリセリン (モノラウリン, ML) を, 油成分としてヘプタン, デカンそしてヘキサデカン, いずれも(株)東京化成工業社製(試薬特級)のものをそのまま用いた。塩化ナトリウムは, 純正化学株式会社製(試薬特級)をそのまま用いた。水はイオン交換水を二度蒸留したものを使用した。

2.2 実験方法

2.2.1 相平衡図の作成

相平衡図は所定の組成のサンプルをアンプル中に封入し, 恒温水槽中で振とう攪拌後, 静置し, その状態を観察して求めた。液晶の有無は, 2枚の偏光板を用いて確認した。

2.2.2 転相点の測定

転相点は, 電気伝導度計 (CM-40 S, 東亜電波製) を用いて電気伝導度の変化を追跡して求めた。測定温度は $25^{\circ}C$ であり, 水相の伝導度を高くするために再蒸留水に 0.01 M 塩化ナトリウムを添加した。

3 結果と考察

3.1 水/ $C_{12}EO_8$ /デカン系の HLB 温度

Fig. 1 に, 水/ $C_{12}EO_8$ /デカンからなる 3 成分系の温度変化を示す。水-油に対する油の重量分率 (R_{OW}) は 0.5 である。

低温側では界面活性剤が水中にミセル溶解し, 可溶化しきれない過剰の油を分離し二相系を形成する。温度上昇と共に油の可溶化量は増し, 界面活性剤は界面活性剤相 (マイクロエマルジョン, D 相) として, 水相から分離し, 油相と併せて三相共存系 (III) を形成する。この 3 相共存域の中間の温度は HLB 温度または乳化の転相温度 (PIT) と呼ばれ, 図に示すように界面活性剤に対する水, 油の可溶化量は極大になる。さらに高温側では, D 相は油を多く含むようになり, 油相と相互溶解する。その結果, 逆ミセル溶液相と過剰の水相の二相系になる。界面活性剤が純粋な場合, HLB 温度は, 組成に依存しない¹⁾。この 3 成分系での $C_{12}EO_8$ の HLB 温度は $81.5^{\circ}C$ である。

3.2 水/ $C_{12}OH$ / $C_{12}EO_8$ /デカン系の相挙動

Fig. 1 に, 水/ $C_{12}EO_8$ /デカンの系に $C_{12}OH$ を添加したときの溶存状態を示す。図中の W_1 は全界面活性剤 ($C_{12}EO_8 + C_{12}OH$) 中の $C_{12}OH$ の重量分率, W_2 は $C_{12}EO_8$ の重量分率を示す。

Fig. 1 に示すように, 混合界面活性剤濃度が低下するにつれて 3 相領域は高温に上昇し, $C_{12}EO_8$ 単独の HLB 温度に近づく。しかも, $C_{12}OH$ の割合が増すにつれて 3 相領域の傾きは大きくなる。これは, 混合界面活性剤 ($C_{12}EO_8 + C_{12}OH$) 中の親油性の界面活性剤の油に対する溶解度が大きいから, D 相中の微細な油-水界面での界面活性剤層の混合比率が仕込み比と異なり,

Fig. 1 The Phase Diagrams of Water/ $C_{12}EO_8$ /Decane ($\circ$) and Water/1-dodecanol <1>/ $C_{12}EO_8$ <2>/Decane Systems as a Function of Temperature.

The water/oil ratios are 50/50 (wt/wt). W_1 and W_2 are the weight fraction of 1-dodecanol and $C_{12}EO_8$ in total surfactant, respectively. I, II, and III are one-, two-, and three-phase regions, respectively. "LC present" is a region including a liquid crystal. The broken line indicates HLB temperature.

$C_{12}EO_8$ の割合が多くなるためである^{3), 7), 8)}。

3.3 水/ML/ $C_{12}EO_8$ /デカン系の相挙動

Fig. 2 に, 水/ $C_{12}EO_8$ /デカンの系に ML を添加したときの溶存状態を示す。この系についても $C_{12}OH$ 添加系と同様に混合比率を変えて検討した。

ML の比率が増すにつれて HLB 温度は低温側に移行する傾向がみられた。しかし, 前系とは異なり混合比率を固定すると混合界面活性剤濃度に依存せず HLB 温度は一定となった⁵⁾。これは, ML は親油性が強いにもかかわらず, $C_{12}OH$ のように油に溶解せず効率よく油水界面に配列するためと考えられる。以上の結果から明らかのように, 親油性の両親媒性物質を添加した時, 油への溶解性の違いから, HLB 温度の変化は大きく異なる。

3.4 混合界面活性剤の油相中の溶解度

3 相平衡の解析から, 混合界面活性剤 2 成分と油, 水を含む 4 成分系では, HLB 温度を示す組成は次の関係にあることが示されている^{5)~8)}。

Fig. 2 The Phase Diagrams of Water/Monolaurin <1>/C₁₂EO₈ <2>/Decane Systems as a Function of Temperature.

The water/oil ratios are 50/50 (wt/wt). W_1 and W_2 are the weight fraction of monolaurin and C₁₂EO₈ in total surfactant, respectively. I, II, and III are one-, two-, and three-phase regions, respectively. "LC present" is a region including a liquid crystal.

$$W_1 = S_1^S + \frac{S_1 S_2^S - S_2 S_1^S}{1 - S_1 - S_2} R_{OW} \left(\frac{1}{x} - 1 \right) \quad (1)$$

ここで、 R_{OW} は油/(油+水)を、 x は全界面活性剤の系に対する重量分率を表し、 W_1 は、混合界面活性剤中の co-surfactant の重量分率で、 S_1 , S_2 は、油相中の co-surfactant 及び非イオン界面活性剤の油に対する重量分率、 S_1^S , S_2^S は D 相中の水-油界面の界面活性剤層中の co-surfactant 及び非イオン界面活性剤の重量分率である。また、以前の報告により次式が成立する⁵⁾。

$$T = T_1^{HLB} S_1^S + T_2^{HLB} S_2^S \quad (S_1^S + S_2^S = 1) \quad (2)$$

ここで、 T_1^{HLB} と T_2^{HLB} は、各界面活性剤単独の HLB 温度である。本系では、 T_2^{HLB} は 81.5°C であるが、 T_1^{HLB} は ML, C₁₂OH とともに実際には出現しない。 T は、混合界面活性剤の HLB 温度で 3 相領域の中間の温度である。また、添字の 1 と 2 は、以下ではそれぞれ co-surfactant と非イオン界面活性剤を示す。

式 (1), (2) より以下のように変形できる⁷⁾。

$$T = K(T) R_{OW} \left(\frac{1}{x} - 1 \right) + (T_1^{HLB} W_1 + T_2^{HLB} W_2) \quad (3)$$

$$K(T) = \frac{(T - T_1^{HLB}) S_1 + (T - T_2^{HLB}) S_2}{1 - S_1 - S_2} \quad (4)$$

式 (4) より、 $K(T)$ は、温度、 S_1 そして S_2 の関数であり、 S_1 と S_2 は、温度の関数でもある。C₁₂OH 及び ML 添加系 (Fig. 1, 2) での 3 相領域の中間の温度 (HLB 温度) と $1/x-1$ の値をプロットしたものを Fig. 3, 4 に示す。C₁₂OH 添加系では、 x が小さいとき直線関係が成り立つが、C₁₂OH の混合割合が増すにつれて直線の傾きが大きくなっている。この傾きは式 (3) の $K(T)$ に相当する。以前のポリ(オキシエチレン)型非イオン界面活性剤混合系の相挙動の結果から⁸⁾, S_1 と S_2

Fig. 3 The Plots of Mid Temperature in Fig. 1 against $1/x-1$.

■ : $W_1=0.1$, ● : $W_1=0.3$, ▲ : $W_1=0.5$, ◆ : $W_1=0.7$.

Fig. 4 The Plots of Mid Temperature in Fig. 2 against $1/x-1$.

■ : $W_1=0.1$, ● : $W_1=0.3$, ▲ : $W_1=0.5$.

はきつ抗する関係にあり、温度上昇とともに S_1 は減少し S_2 は上昇する。もし、本系においても同様な関係が成立するならば、本来 $S_1 > S_2$ なので、 $K(T)$ の傾きが低温部、高濃度側で急になるのは、主に S_1 の増加と考えられる。一方、ML添加系では、MLの混合比率が増しても傾きはほぼ0であり、MLも $C_{12}EO_8$ も油への溶解度が極めて小さいことを示している。

3.5 親油性両親媒性化合物のHLB温度とHLB number

3.5.1 モノラウリン (ML)

Fig. 4の直線を $x=1$ にすなわち界面活性剤の濃度100%に補外したときのY軸との交点は式(3)の $T_1^{HLB}W_1 + T_2^{HLB}W_2 (= \sum T_i^{HLB}W_i)$ で、油中への単分散濃度に無関係でその混合界面活性剤系に固有なHLB温度である。ただし、 $C_{12}OH$ 系(Fig. 3)は傾きが変わるために補外はできない。Fig. 4の切片から読み取ったMLと $C_{12}EO_8$ の混合界面活性剤のHLB温度と組成比の関係をFig. 5に示す。これらの値を用いてMLのHLB numberを求めた。計算には、以下の2式を用いた⁵⁾。

$$T = T_1^{HLB}W_1 + T_2^{HLB}W_2 = \sum T_i^{HLB}W_i \quad (5)$$

$$T_i^{HLB} = k_{oil}(N_i^{HLB} - N_{oil}) \quad (6)$$

ここで、 T は、混合界面活性剤のHLB温度で、 T_i^{HLB} と N_i^{HLB} は、 i 成分界面活性剤のHLB温度とHLB numberである。 N_i^{HLB} は、 i 成分の界面活性剤のHLB numberである。 k_{oil} は、定数で多くの油に対してはほぼ $17^\circ\text{C}/\text{HLB}$ になり、 N_{oil} は、油に対する定数である。計算に当たって、デカンの N_{oil} は8.5とした。

HLB温度が 25°C の時のMLと $C_{12}EO_8$ の組成を図より読み取り、MLのHLB numberを求めた。この時のMLと $C_{12}EO_8$ の組成は、それぞれ $W_1=0.57$ と $W_2=0.43$ である。式(5)よりMLのHLB温度は、 -17.6°C と求まる。よって、式(6)よりMLのHLB numberは7.5となる。また、Griffinの式¹⁴⁾から計算されるHLB numberは6.6でほぼ妥当な値となった。

3.5.2 1-ドデカノール($C_{12}OH$)

$C_{12}OH$ 添加系では温度上昇に伴い S_1 が大きく変化するため式(3)の $K(T)$ は一定にならないと考えられる。一方、一定温度で式(1)は、一般的に成立することが確認されている^{5),7),8),10)}。そこで、 $C_{12}OH$ のGriffinのHLB numberが0であることを確認するため、一定温度(25°C)で、界面活性剤の混合割合を変えて、3相領域すなわちPITを伝導度法により求めた。実験は、水/ $C_{12}EO_8$ / $C_{12}OH$ /ヘキサデカン、水/ $C_{12}EO_8$ / $C_{12}OH$ /ヘプタンそして水/ $C_{12}EO_6$ / $C_{12}OH$ /デカンの3種類の系で行った。これらの結果をFig. 6に示す。

$x=1$ へ補外したときの切片は、式(2)より $W_1=S_1^S$ である。ところで、 S_1^S は、式(2)、(6)より計算により求めることができる。計算に当たって、 $C_{12}OH$ のHLB

Fig. 5 The Plot of HLB Temperature against the Weight Fraction of Monolaurin.

Fig. 6 W_1 Measured by Electrical Conductivity Plotted against $1/x-1$.

■ : a water/ $C_{12}EO_8$ /1-dodecanol/hexadecane system at 25°C . ● : a water/ $C_{12}EO_6$ /1-dodecanol/decane system at 25°C . ▲ : a water/ $C_{12}EO_8$ /1-dodecanol/heptane system at 25°C . W_1 is the weight fraction of 1-dodecanol in total surfactants at the phase inversion points. □, ○, △ are calculated by Eqs. (2) and (6).

numberをGriffinの式から想定されるように0と、ヘキサデカンとヘプタンの N_{oil} は、それぞれ7.7と8.9とした。その結果、ヘキサデカン系で $S_1^S=0.3$ 、ヘプタン系で $S_1^S=0.2$ そしてデカン系で $S_1^S=0.16$ が求まる。これらは、縦軸の切片に相当する。Fig. 6に示すように、これらの値と伝導度で求めた値を結ぶと直線関係が成立する。式(1)の S_1 、 S_2 、 S_1^S 、 S_2^S は、温度が一定だと定数になり3相領域の中間組成(乳化の転相点、PIT)と

$1/x-1$ は必ず直線になるはずである。従って、0 と仮定した $C_{12}OH$ の HLB number は妥当と考えられる。

(受付: 1996 年 11 月 15 日, 受理: 1997 年 2 月 28 日)

文 献

- 1) K. Shinoda, H. Saito, *J. Colloid Interface Sci.*, **26**, 70 (1968).
- 2) H. Kunieda, K. Shinoda, *Bull. Chem. Jpn.*, **55**, 1777 (1982).
- 3) H. Kunieda, K. Shinoda, *Bull. Chem. Jpn.*, **54**, 1010 (1981).
- 4) H. Kunieda, A. Miyajima, *J. Colloid Interface Sci.*, **128**, 605 (1989).
- 5) H. Kunieda, K. Shinoda, *J. Colloid Interface Sci.*, **107**, 107 (1985).
- 6) H. Kunieda, N. Ishikawa, *J. Colloid Interface Sci.*, **107**, 122 (1985).
- 7) H. Kunieda, M. Yamagata, *Coll. Polym. Sci.*, **271**, 997 (1993).
- 8) H. Kunieda, M. Yamagata, *Langmuir*, **9**, 3345 (1993).
- 9) 国枝博信, 篠田耕三, 油化学, **34**, 367 (1985).
- 10) 武藤正和, 内藤 昇, 国枝博信, 油化学, **43**, 502 (1994).
- 11) 山口道広, 高橋元次, 春沢文則, 福島正二, 粧技誌, **12**, 16 (1978).
- 12) 鈴木敏幸, 油化学, **35**, 113 (1986).
- 13) 福島正二, 山口道広, 油化学, **29**, 106 (1980).
- 14) W.C. Griffin, *J. Soc. Cosmet. Chem.*, **5**, 249 (1954).

[ノート] ガマの花粉に含まれる植物ステロールの組成

高津戸 秀

上越教育大学自然系化学教室 (〒943 新潟県上越市山屋敷町1)

ガマ (ガマ科) の花粉に含まれる植物ステロールの組成について調べた。メタノール抽出物より得たヘキサン可溶分画を加水分解し、不けん化脂質を精製して植物ステロール分画を得た。この分画を TMS 化後、GC-MS 分析を行った。その結果、6 種のステロール (コレステロール、24-メチレンコレステロール、カンペステロール、スチグマステロール、 β -シトステロールおよびイソフコステロール) を同定した。24-メチレンコレステロールとイソフコステロールは花粉では主成分であるが、ガマの花粉においてはこれら 2 種のステロールは共に微量成分として、また、 β -シトステロールは主成分 (約 85%) として同定した。

(連絡者: 高津戸 秀) Vol. 46, No. 6, 687 (1997)

[ノート] HLB 温度に及ぼす親油性 両親媒性化合物の添加効果

岩永 哲朗^{*1}・塩貝 芳樹^{*1}・國枝 博信^{*2}

^{*1} (株)ノエビア滋賀中央研究所 (〒527 八日市市岡田町 112-1)

^{*2} 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 79-5)

水-デカン系におけるオクタエチレングリコールドデシルエーテル ($C_{12}EO_8$) の HLB 温度または PIT (81.5°C) は、両親媒性化合物 (モノラウリン、1-ドデカノール) の添加により減少した。モノラウリン添加系における、低下した HLB 温度は、全界面活性剤濃度の変化によって影響を受けないが、1-ドデカノール添加系では、全界面活性剤の濃度が低下するに従って HLB 温度は上昇し、 $C_{12}EO_8$ 単独の HLB 温度に近づく。これらの異なった相挙動は、油中の親油性両親媒性化合物の溶解性の違いによるものである。

両系について、HLB 温度の変化と HLB number の関係を議論した。

(連絡者: 岩永哲朗) Vol. 46, No. 6, 691 (1997)

[ノート] 高速液体クロマトグラフィーを用いた リパーゼ活性の測定

深津 誠^{*1}, C.T. Thorsteinson^{*2}・J.K. Daun^{*2}・田村 利武^{*1}

^{*1} 日本大学理工学部工業化学科 (〒101 東京都千代田区神田駿河台 1-8)

^{*2} Canadian Grain Commission/Grain Research Laboratory
(1404-303 Mail St. Winnipeg, MB R3C 3C8, Canada)

リパーゼ単位はある条件下で 1 min に 1 μ mol の遊離脂肪酸を生成する酵素量と定められている。遊離脂肪酸の量は中和滴定で求めるのが一般的である。この定量分析を高速液体クロマトグラフィー (HPLC) 法で置き換えた。気化光散乱検出器を備えた HPLC を用いて遊離脂肪酸を測定することで *Candida cylindracea* 由来のリパーゼの活性を測定した。HPLC 法は滴定法と同じ結果を与えたが、感度はより高かった。

(連絡者: 深津 誠) Vol. 46, No. 6, 697 (1997)