アルキル硫酸塩/*n*-アルカン/コーサーファクタント/ 塩水系の相挙動 (第1報)

マイクロエマルジョン形成に及ぼす塩濃度効果

阿部 正彦^{†1)†2)*}, 仲前 昌人^{†1)}, 荻野 圭三^{†1)†2)*}

^{†1)} 東京理科大学理工学部工業化学科, 278 千葉県野田市山崎 2641

^{†2)} 東京理科大学界面科学研究所, 162 東京都新宿区神楽坂 1-3

(昭和 63 年 2 月 12 日受理)

アルキル硫酸塩/*n*-アルカン/コーサーファクタント (cosurfactant)/塩水系の相挙動が研究された。ミドル相マイクロエマルジョン生成の最適塩濃度は、温度および *n*-アルカンの炭化水素鎖長 (ACN) の増加に伴い増加し、アルキル硫酸塩およびコーサーファクタントの炭化水素鎖長 (SCN および CCN) の増加に伴い低下した。さらに、可溶化パラメータと、動的光散乱法により測定されたミドル相マイクロエマルジョンの見かけの流体力学的粒子半径は、SCN および CCN の増加に伴い増加したが、ACN の増加に伴い減少した。以上の結果から、ミドル相マイクロエマルジョンの生成は、油/水界面における親水性相互作用と疎水性相互作用のバランスと、それらの強度に依存するものと思われる。

1. 緒 言

マイクロエマルジョンは、通常、界面活性剤/水/油の三成分から成る一液相で、熱力学的に安定であり、膨潤した大きなミセル (粒径, 10-100 nm) が液/液分散している系^{1)~3)} と言われている。この様な特性に加え、油と水を大量に相互溶解し⁴⁾、しかも極めて低い界面張力を示す^{5),6)} マイクロエマルジョンは、多岐にわたる工業分野へ利用され、なかでも石油高次回収^{5),7),8)} や超微粒子の調製^{9),10)} に関する応用研究が数多くなされている。

イオン界面活性剤を用いた場合は、塩およびコーサーファクタント (cosurfactant) の濃度等により、その親水性と親油性のバランス (HLB) が変化し、二相あるいは三相から成る相平衡状態を示す。その相のうちの一つは、マイクロエマルジョン相であり、他の相は過剰の油相あるいは水相である。特に、系全体の親水性と親油性が最も良くつり合った時に生成する三相領域のマイクロエマルジョン (ミドル相マイクロエマルジョン) は、油と水の相互可溶化量が最大となり¹¹⁾、しかも油と水の界面張力が極小となる^{6),12)} 高付加価値を有する系である。このことから、ミドル相マイクロエマルジョンは、石油高次回収 (マイセラーポリマー攻法) に最も有効な系であると考えられており、その生成に及ぼす種々の条件およびその物性を検討することが重要である。

著者らは、アニオン界面活性剤により生成する上記マイクロエマルジョンの諸物性を、種々の物理化学的手法を用いて検討してきたが^{13)~16)}、それらの物性を解釈する上でも、マイクロエマルジョン系の相挙動を把握することは必要不可欠である。

本研究では、典型的なアニオン界面活性剤である各種のアルキル硫酸塩、塩 (NaCl) 水、*n*-アルカンおよび種々のコーサーファクタントから成るマイクロエマルジョン系の相平衡を、塩濃度をパラメータとして検討し、また、同系のミドル相マイクロエマルジョンに関して、動的光散乱法により見かけの流体力学的粒子径を検討した。さらに、油/水界面における親水性相互作用と疎水性相互作用のバランスおよびそれらの大きさを検討し、ミドル相マイクロエマルジョンの生成に及ぼす種々の因子 (界面活性剤、油およびコーサーファクタントの炭化水素鎖長、温度等) について考察した。

2. 実 験

2.1 試料

アルキル硫酸塩 ($C_nH_{2n+1}OSO_3Na$: $n=8, 10, 12, 14$) は日本サーファクタント (株) から提供されたものであり、*n*-プロパノールあるいはエタノール再結晶、エーテル抽出を繰り返し行い試料に供した。また、純度は、示差走査熱量計 (理学電機 (株) 製, DSC-8240B 型) により確認した。以後、この炭化水素鎖長 (n) を SCN (Surfactant-Carbon-Number) と略記する。

油相としての *n*-アルカン (C_mH_{2m+2} : $m=8, 10, 12, 14$) は、東京化成 (株) 製の特級品をそのまま用いた。以後、この炭化水素鎖長 (m) を ACN (Alkane-Carbon-Number) と略記する。

コーサーファクタントとしての *n*-アルコール ($C_kH_{2k+1}OH$: $k=4-8$) は、東京化成 (株) 製の特級品をそのまま用いた。以後、この炭化水素鎖長 (k) を CCN (Cosurfactant-Carbon-Number) と略記する。

添加塩の塩化ナトリウムは、和光純薬工業 (株) 製の特級品を用いた。

なお、水は 2 回蒸留後、脱イオンして用いた (比抵抗=18.0

* 連絡先

megohm·cm, pH=6.7)。

2.2 実験方法

界面活性剤濃度は、任意濃度の塩水に対してすべて 4 wt% とし、また水相と油相の割合は、重量比で 1:1 とした。コーサーファクタント濃度は、このように設定した系に対してすべて 4 wt% とした。

相平衡は、上記により調製した所定組成の試料をテフロンライナーキャップ付ねじ口試験管に封入し、試験管ミキサーにより十分振とうした後、所定温度の恒温水槽中で静置させ観察した。また、静置後分離する各相の透過率および相容積が一定となったところを相平衡状態とみなした。なお、相平衡状態に達したすべての試料は、1 か月以上、肉眼観察による変化がないことを確認した。

ミドル相マイクロエマルションは、特定の塩濃度領域において生成し、2つの相境界の中間（その塩濃度領域の中間）の塩濃度において界面張力が極小となり^{6),12)}、油と水の相互可溶化量が最大となる¹¹⁾ ミドル相マイクロエマルションが生成する。したがって、これらの濃度をミドル相マイクロエマルション生成における最適塩濃度とした。

可溶化パラメータ (σ) は、系の油と水の相互可溶化能力を表す一つの指標であり、次式で定義される。⁷⁾

$$\sigma = 0.5 \frac{V_m}{V_s} \quad (1)$$

ここで、 V_m はミドル相マイクロエマルションの生成容積を示し、 V_s はそのマイクロエマルション中の界面活性剤の容積を示す。実際には、前報^{15),16)} で述べたように、界面活性剤のほとんどがミドル相マイクロエマルション中に存在するため、 V_s は仕込の界面活性剤量として算出される。

マイクロエマルションの粒子径の測定は、動的光散乱装置として 4700 サブミクロンパーティクルアナライザー (MALVERN 社製) を用い、光源として Ar レーザー (Spectra

Physics 社製: Model-164, 最大出力 5 W, 波長 488 nm) を用い、散乱角 90° で行った。この動的光散乱装置では、光子相関法により粒子の拡散定数 (D) が測定され、流体力学的に Stokes-Einstein の式から粒子半径 (r) を算出する。

$$r = \frac{kT}{6\pi\eta D} \quad (2)$$

ここで、 η は溶媒の粘度、 k はボルツマン定数、 T は絶対温度を示す。相平衡状態に達したマイクロエマルション相を注射器を用い分取し、四面透明角型セル (石英製, 光路長 10 mm) に封入し測定試料に供した。測定は所定温度の恒温水槽中で行った。

3. 結果および考察

3.1 ミドル相マイクロエマルションの生成

Winsor¹⁷⁾ は、Hildebrand¹⁸⁾ らが示した両親媒性物質 (C)、油 (O)、水 (W) を用いて、相互作用エネルギーあるいは凝集エネルギーの相対的強度を導入し、R 理論を提唱している。Verzaro ら¹⁹⁾ は R 理論をさらに発展させた (Fig. 1)。

Fig. 1 に示す R 値は、次式で定義される。

$$R = \frac{A_{CO} - A_{OO} - A_{LL}}{A_{CW} - A_{WW} - A_{HH}} \left[\begin{matrix} A_{CO} = A_{LCO} + A_{HCO} \\ A_{CW} = A_{LCW} + A_{HCW} \end{matrix} \right] \quad (3)$$

A_{CO} : 両親媒性物質 (界面活性剤) (C) と油分子 (O) との相互作用

A_{CW} : 両親媒性物質 (界面活性剤) と水分子 (W) との相互作用

A_{OO} : 油分子同士の相互作用

A_{WW} : 水分子同士の相互作用

A_{LL} : 両親媒性物質 (界面活性剤) の疎水部 (L) 間の相互作用

A_{HH} : 両親媒性物質 (界面活性剤) の親水部 (H) 間の相互作用

ここで、Eq.(3) の分母は、界面を水相 (W) 側に凸にするように働く親水性相互作用を示し、分子は界面が油相 (O) 側に凸となるように働く疎水性相互作用を示している。したがっ

Fig. 1 Interfacial Energies at Water/Oil Interface and Relation between R-ratio and Microemulsion Structure¹⁹⁾

Table 1 Effects of SCN and ACN on Middle Phase Microemulsion Formation in Sodium Alkyl Sulfate/*n*-Alkane/*n*-Hexanol (4 wt%)/Brine System
○ : Formed × : Unformed

SCN	ACN			
	8	10	12	14
8	○	○	×	×
10	○	○	○	×
12	○	○	○	○
14	○	○	○	○

(O) 側に凸となるように働く疎水性相互作用を示している。したがって、親水性相互作用が疎水性相互作用よりも大きい場合は、 $R \ll 1$ となり、O/W 型マイクロエマルションとなる。逆に、疎水性相互作用が親水性相互作用よりも大きい場合は、 $R \gg 1$ となり、W/O 型マイクロエマルションとなる。一方、親水性相互作用と疎水性相互作用が適度につり合った場合、すなわち $R=1$ の場合は、いわゆる bicontinuous 構造²⁰⁾と呼ばれているミドル相マイクロエマルションが生成する。

そこで、まずミドル相マイクロエマルション生成に及ぼすアルキル硫酸塩および *n*-アルカンの炭化水素鎖長の影響を検討した (Table 1)。

Table 1 から明らかなように、*n*-アルカンの炭化水素鎖長 (ACN) がアルキル硫酸塩のそれ (SCN) よりも 4 鎖長以上長い場合 (ACN-SCN ≥ 4)、二相領域である下相マイクロエマルション (O/W 型) は生成したが、塩 (NaCl) を 17% という高濃度にしても三相領域は観察されず、下相マイクロエマルションが破壊されて最終的に油相と水相が二相分離した。このことに関して、Israelachvili ら^{21),22)} の理論を適用してみる。彼らは、疎水性粒子同士の疎水性相互作用の自由エネルギー ΔG_H (kcal/mol) は、次式で表せるとしている。

$$\Delta G_H = -20 \frac{R_1 R_2}{R_1 + R_2} \exp\left(-\frac{d}{d_0}\right) \quad (4)$$

ただし、 R_1 , R_2 は粒子の半径 (nm), d は粒子間の最近接距離 (nm), d_0 は ΔG_H が $1/e$ になる距離 (nm) を表す。ここで仮に、界面活性剤と油相の炭化水素部を R_1 および R_2 と考え、Eq.(4) を適用すると、ACN や SCN が短いもののほど ΔG_H は大きくなり、疎水性相互作用は小さくなる (逆の場合は大きくなる) ものと考えられる。したがって、ACN-SCN ≥ 4 の場合には、言い換えれば、油相の炭化水素鎖長 (ACN) が長く、界面活性剤の炭化水素鎖長 (SCN) が短い場合には、油と界面活性剤との相互作用 (A_{co}) の方が油同士間の相互作用 (A_{oo}) より小さくなる。つまり、Eq.(3) の親水性相互作用 (分母) に対して疎水性相互作用 (分子) が相対的に小さくなるため、最大でも $R=1$ には到達し得ず、ミドル相および上相 (W/O 型) マイクロエマルションが生成しなかったものと考えられる。

3・2 塩濃度変化による相挙動

塩の添加は溶液中のイオン強度を増大し、イオン界面活性剤の対イオン解離を抑制すると考えられる。したがって、ミドル相マイクロエマルション生成に及ぼす塩濃度の効果は、界面活性剤の対イオン解離の抑制による HLB の調整にあると考えられる。前述の R 理論で考えるならば、界面活性剤は塩濃度の

Fig. 2 Effect of Temperature on Optimum Salinity for Sodium Alkyl Sulfate/*n*-Alkane/*n*-Hexanol (4 wt%)/Brine System Microemulsions

Fig. 3 Effect of SCN on Optimum Salinity for Sodium Alkyl Sulfate/*n*-Alkane/*n*-Hexanol (4 wt%)/Brine System Microemulsions

増加により疎水性が増加するため、 A_{co} の増加と同時に A_{cw} の減少が起こり、マイクロエマルション相は $R \ll 1$ の O/W 型マイクロエマルションから、 $R \gg 1$ の W/O 型マイクロエマルションへと転相が起こるものと考えられる。

3・2・1 温度の影響

非イオン界面活性剤の場合、その HLB は PIT (Phase Inversion Temperature)^{23),24)} に代表されるように温度に大きく影響

される。しかし、イオン界面活性剤の場合には、その HLB は温度変化にほとんど影響を受けないと言われている。²⁵⁾ そこで、種々の温度におけるミドル相マイクロエマルジョン生成の最適塩濃度を Fig. 2 に示す。いずれの系においても、温度の増加に伴い最適塩濃度は増加した。一般に、イオン界面活性剤の水への溶解度は温度の上昇に伴い増加する。このことからわかるように、温度上昇に伴いイオン界面活性剤の親水性も増加するため、 A_{cw} は増大し、 A_{co} は減少する。そこで、親水性が増加した界面活性剤を疎水性に変化させるため ($R=1$ となるように) 塩濃度増加が不可欠となる。つまり、ミドル相マイクロエマルジョンの生成において、イオン界面活性剤の場合も、非イオン界面活性剤ほどではないが、温度の影響は無視し得ない因子であると考えられる。

3・2・2 界面活性剤の炭化水素鎖長の影響

アルキル硫酸塩の炭化水素鎖長 (SCN) を変化した場合のミドル相マイクロエマルジョン生成における最適塩濃度を Fig. 3 に示す。いずれの場合も、SCN の増加に伴い最適塩濃度は低下した。これは、SCN の長い界面活性剤ほど CMC (ミセル形成濃度) が低いこと²⁶⁾ からわかるように、SCN の増加に伴い界面活性剤の疎水性は増加し (A_{co} が増加し)、 R 値の親水性側への偏りは小さくなる。そのため、SCN が大きいもののほど低い塩濃度で、Eq. (3) における分子と分母がつり合うものと考えられる。

次に、最適塩濃度において生成するミドル相マイクロエマルジョンの可溶化パラメータ (σ) と界面活性剤の SCN の関係を Fig. 4 に示す。SCN の増加に伴い σ は増加し、特に SCN が大きい場合、系によっては過剰の油相および水相を伴わない単一相のマイクロエマルジョンが得られた。つまり、これは、SCN の大きい界面活性剤を用いると、同一界面活性剤濃度に

おいてさえも多量のミドル相マイクロエマルジョンが得られることを意味している。前述した R 理論は、親水性相互作用と疎水性相互作用がつり合った $R=1$ の時、ミドル相マイクロエマルジョンが生成することを示しているが、そのつり合いの状態における両相互作用の強さ (大きさ) は規定されていない。つまり、油/水界面における親水性相互作用と疎水性相互作用の絶対的な強さが互いに大きくて $R=1$ になる場合と、それらが互いに小さくて $R=1$ となる場合の 2 通りが考えられる。このことから考えると、SCN が長くなると Eq. (3) の A_{co} が増加するため (Eq. (4) より)、疎水性相互作用の絶対的な強さも増加することが示唆される。したがって、ミドル相マイクロエマルジョンを生成するための条件、 $R=1$ となるには、必然的に親水性相互作用も強くならなければならない。結果として、親水性相互作用と疎水性相互作用が共に強い状態でつり合ったミドル相マイクロエマルジョンが生成するものと考えられる。言い換えれば、同じ親水基を有するイオン界面活性剤の場合、ミドル相マイクロエマルジョンを生成する最適塩濃度の低い方が対イオンの解離に及ぼす塩の影響が少なく、界面活性剤と水分子との相互作用 (A_{cw}) が大きくなるため、油/水界面における親水性相互作用と疎水性相互作用が共に大きい状態でつり合ったミドル相マイクロエマルジョンになるものと考えられる。また、油と水の相互可溶化量 (可溶化パラメータ) は、油と水の凝集力、すなわち界面における親水性相互作用と疎水性相互作用の強さに依存すると思われる。したがって、SCN の増加に伴い可溶化パラメータが増加したのは、 $R=1$ の状態における親水性相互作用と疎水性相互作用の強さが共に増加したためであると考えられる。国枝³⁾ は、炭化水素鎖長が異なるアルキル硫酸トリオキシプロピレン塩を用いた場合に生成する三相領域内の油/水界面張力は、その炭化水素鎖の増加に伴い低下するとしている。このことから、界面活性剤の SCN は、界面における親水性相互作用と疎水性相互作用の強さに影響を

Fig. 4 Effect of SCN on Solubilization Parameter (σ) at Optimum Salinity for Sodium Alkyl Sulfate/*n*-Alkane/*n*-Hexanol (4 wt %)/Brine System Microemulsions

Fig. 5 Effect of SCN on Hydrodynamic Radius (r) at Optimum Salinity for Sodium Alkyl Sulfate/*n*-Decane/*n*-Hexanol (4 wt %)/Brine System Microemulsions at 35°C

Fig. 6 Effect of ACN on Optimum Salinity for Sodium Alkyl Sulfate/*n*-Alkane/*n*-Hexanol (4 wt %)/Brine System Microemulsions

及ばすものと思われる。

現時点で、ミドル相マイクロエマルションの構造は明確にされておらず、いろいろと議論されているところであるが、ミドル相マイクロエマルションにレーザー光を照射したところ、かなりの散乱強度が得られ、粒子としての拡散定数 (D) を実測できた。したがって、得られた D より流体力学的粒子半径 (r) を求めた。また、すべての系において、ミドル相マイクロエマルションの r は、その濁度の増加に伴い増加することが観察された。これは、一般的なコロイド分散系で観察される濁度の増加に伴う粒子径の増加と一致している。したがって、ミドル相マイクロエマルションを液滴モデルとして扱うことは、ある程度の妥当性があり、 r をミドル相マイクロエマルションの見かけの粒子半径とみなすことができるものと考えられる。そこで、ミドル相マイクロエマルションの最適塩濃度における流体力学的粒子半径 (r) と界面活性剤 (アルキル硫酸塩) の SCN の関係を Fig. 5 に示す。Fig. 5 から明らかなように、ミドル相マイクロエマルションの見かけの流体力学的粒子半径 (r) は、SCN の増加に伴い増加した。これは、SCN の増加に伴い可溶性パラメータも増加したこと (Fig. 4) からわかるように、 r は油と水の相互可溶性に影響されるものと考えられる。

3・2・3 油の炭化水素鎖長の影響

種々の炭化水素鎖長 (ACN) を有する *n*-アルカンを用いた場合のミドル相マイクロエマルション生成の最適塩濃度を Fig. 6 に示す。いずれの系においても、ACN の増加に伴い最適塩濃度は増加した。前述したように、長い炭化水素鎖長を有する *n*-アルカンほど油分子間の疎水性相互作用 (A_{00}) が増加するため (Eq. (4) より)、界面における疎水性相互作用 (Eq. (3) の分子) は小さくなると考えられる。したがって ACN の大きい系の方が、 $R=1$ からの親水性側への偏りは大きくなり、

Fig. 7 Effect of ACN on Solubilization Parameter (σ) at Optimum Salinity for Sodium Alkyl Sulfate/*n*-Alkane/*n*-Hexanol (4 wt %)/Brine System Microemulsions

Fig. 8 Effect of ACN on Hydrodynamic Radius (r) at Optimum Salinity for Sodium Decyl Sulfate/*n*-Alkane/*n*-Hexanol (4 wt %)/Brine System Microemulsions at 35°C

ミドル相マイクロエマルションの生成に要する塩濃度が増加したものと考えられる。

次に、最適塩濃度において生成するミドル相マイクロエマルションの可溶性パラメータ (σ) と *n*-アルカンの ACN の関係を Fig. 7 に示す。 σ は ACN の増加に伴い減少し、ACN の小さい系では単一相のマイクロエマルションが得られた。つまり、界面活性剤濃度が同じ場合、用いる *n*-アルカンの炭化水素鎖長の長い方が少量のミドル相マイクロエマルションしか生成し

Fig. 9 Effect of CCN on Optimum Salinity for Sodium Decyl Sulfate/*n*-Octane/*n*-Alcohol (4 wt%)/Brine System Microemulsions at 35°C

ないことを意味している。前述したように、油と水の相互可溶化量は、 $R=1$ の時の、つり合いの状態における親水性相互作用および疎水性相互作用の強さに影響されると考えると、ACN の増加に伴い A_{00} は増加し、油/水界面における疎水性相互作用が弱くなり、親水性相互作用と疎水性相互作用は共に小さい状態でつり合ったミドル相マイクロエマルションが生成するので、 σ は減少したものと考えられる。

さらに、Fig. 8 にミドル相マイクロエマルションの見かけの粒子半径 (r) と *n*-アルカンの ACN に関係を示す。Fig. 8 から明らかなように、 r は ACN の増加に伴い減少した。これは、可溶化パラメータも ACN の増加に伴い減少したことから (Fig. 7)、前述した SCN 変化の場合と同様に、油と水の相互可溶化量が r に影響を及ぼしているものと考えられる。

3・2・4 コーサーファクタントの炭化水素鎖長の影響

コーサーファクタントとして種々の炭化水素鎖長 (CCN) を有する直鎖アルコールを用いた場合に生成するミドル相マイクロエマルションの最適塩濃度を Fig. 9 に示す。CCN の増加に伴い最適塩濃度は減少した。これは、Fig. 3 に示した SCN と最適塩濃度の関係に類似している。つまり、油/水界面において、コーサーファクタントも界面活性剤と同様に吸着する²⁷⁾ ので、R 理論における親水性相互作用と疎水性相互作用を考える時、コーサーファクタントの種類および濃度が異なる場合には、それによる寄与も含めて考える必要がある。Eq. (4) からわかるように、CCN の大きいコーサーファクタントほどアルコール分子と油分子との疎水性相互作用が増加するため、界面に作用する親水性相互作用よりも疎水性相互作用の方がより大きくなり、 $R=1$ からの親水性側への偏りは小さくなるものと考えられる。このため、CCN の増加に伴いミドル相マイクロエマルション生成に要する最適塩濃度が低下したものと考えられる。

次に、最適塩濃度で生成するミドル相マイクロエマルション

Fig. 10 Effect of CCN on Solubilization Parameter (σ) at Optimum Salinity for Sodium Decyl Sulfate/*n*-Octane/*n*-Alcohol (4 wt%)/Brine System Microemulsions at 35°C

Fig. 11 Effect of CCN on Hydrodynamic Radius (r) at Optimum Salinity for Sodium Decyl Sulfate/*n*-Octane/*n*-Alcohol (4 wt%)/Brine System Microemulsions at 35°C

の可溶化パラメータ (σ) とコーサーファクタントの CCN の関係を Fig. 10 に示す。この場合も、 σ と SCN の関係 (Fig. 4) と同様に、CCN の増加に伴い σ は増加した。さらに、CCN が大きい系においては単一相のマイクロエマルションも生成した。これは、CCN の増加に伴いコーサーファクタントの炭化水素部と油分子との相互作用が大きくなるため、疎水性相互作用の絶対量が増加し、かつ親水性相互作用も増加するので、油と水の相互可溶化量が増加したものと考えられる。

また、ミドル相マイクロエマルションの見かけの粒子半径 (r) とコーサーファクタントの CCN の関係を Fig. 11 に示す。

Fig. 11 から明らかなように、 r は CCN の増加に伴い増加した。これは、前述した r の SCN および ACN 依存性と同様に、CCN の増加に伴いミドル相マイクロエマルジョンの油と水の相互可溶化量（可溶化パラメータ）が増加するため、 r は増加したものと考えられる。

4. 結 論

アルキル硫酸塩/ n -アルカン/コーサーファクタント/塩水系マイクロエマルジョンの塩濃度変化に伴う相変化は、アルキル硫酸塩、 n -アルカン、およびコーサーファクタントの炭化水素鎖長（SCN, ACN, および CCN）と温度に依存した。これらは、界面における親水性相互作用と疎水性相互作用のバランス（R 理論）に基づくものと考えられる。

また、最適塩濃度で生成するミドル相マイクロエマルジョンの可溶化パラメータも、SCN, ACN, CCN に依存した。これらは、上記の両相互作用のバランスの他に、それらの絶対的な強度に影響されるものと考えられる。

さらに、ミドル相マイクロエマルジョンの見かけの粒子半径も、SCN, ACN, CCN に依存した。また、その変化は可溶化パラメータと良好な相関関係を示すことが明らかとなった。このことから、ミドル相マイクロエマルジョンの可溶化パラメータ（油と水の相互可溶化量）の増加は、その見かけの粒子半径の増大をもたらすものと思われる。

本研究の一部は（財）實吉奨学会の助成金による。また、石油公団からは、本研究の遂行に不可欠な機器の貸与を受けた。付記して謝意を表する。

References

- 1) Danielsson, I., Lindman, B., *Colloid & Surface*, **3**, 391 (1981).
- 2) Shinoda, K., "Solvent Properties of Surfactant Solution", 3(1967), Marcel Dekker.
- 3) Friberg, S. E., *Colloid & Surface*, **4**, 201(1982).
- 4) Kunieda, H., Sato, T., *Yukagaku*, **28**, 627(1979).
- 5) Kunieda, H., Maekawa, M., Shinoda, K., *Yukagaku*, **32**, 740(1983).
- 6) Kunieda, H., Shinoda, K., *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **55**, 1777 (1982).
- 7) Abe, M., Schechter, R. D., Schechter, R. S., Wade, W. H., Weerasooriya, U. W., Yiv, S., *J. Colloid Interface Sci.*, **114**, 342(1986).
- 8) Abe, M., Schechter, R. S., Schechter, R. D., Sheikh, B., Wade, W. H., *J. Dispersion Sci. Tech.*, **8**, 157(1987).
- 9) Kandori, K., Kon-no, K., Kitahara, A., *J. Colloid Interface Sci.*, **115**, 579(1987).
- 10) Gobe, M., Kandori, K., Kon-no, Kitahara, A., *Shikizai*, **57**, 380(1984).
- 11) Shinoda, K., Kunieda, H., *J. Colloid Interface Sci.*, **42**, 381 (1973).
- 12) Saito, H., Shinoda, K., *J. Colloid Interface Sci.*, **32**, 647 (1970).
- 13) Abe, M., Nakamae, M., Ogino, K., Koroido Oyobi Kai-men Kagaku Touronkai, 3E-10(1987).
- 14) Abe, M., Nakamae, M., Ogino, K., Koroido Oyobi Kai-men Kagaku Touronkai. 1P-21(1987).
- 15) Abe, M., Nakamae, M., Ogino, K., Yukagaku Touron-kai, B-32(1987).
- 16) Nakamae, M., Ogino, K., Abe, M., *Colloid and Polymer Sci.*, **266**, 475 (1988).
- 17) Winsor P. A., *Chem. Rev.*, **68**, 1(1968).
- 18) Hidebrand, J. H., Scott, R. L., "The Solubility of Nonelectrolytes", 3rd. ed., 123 (1950), Reinhold pub. Corp.
- 19) Verzaro, F., Bourrel, M., Chambu, C., "Surfactants in Solution", Mittal, K. L., Bothorel, P. Eds., Vol. 6, 1137 (1986), Plenum Press.
- 20) Scriven, L. E., "Micellization, Solubilization, and Microemulsions", Vol. 2, 877(1977), Plenum Press.
- 21) Israelachvili, J., Pashley, R., *Nature*, **300**, 341(1982).
- 22) Israelachvili, J., Pashley, R., *J. Colloid Interface Sci.*, **98**, 500(1984).
- 23) Kunieda, H., Shinoda, K., *Nihon Kagakukaishi*, **1972**, 2001(1972).
- 24) Shinoda, K., *J. Colloid Interface Sci.*, **24**, 4(1967).
- 25) Shinoda, K., Saijo, H., *Yukagaku*, **35**, 308(1986).
- 26) Abe, M., Ohsato, M., Ogino, K., *Colloid and Polymer Sci.*, **262**, 657(1984).
- 27) Tutumi, H., Arai, A., *Yukagaku*, **26**, 662(1977).

Summary

Phase Behavior of Sodium Alkyl Sulfate/*n*-Alkane/Cosurfactant/Brine Systems
(Part 1) Effect of Salinity on Microemulsion Formation

Masahiko ABE^{†1),†2)}, Masato NAKAMAE^{†1)}, and Keizo OGINO^{†1),†2)}

^{†1)} Faculty of Science and Technology, Science University of Tokyo,
2641, Yamazaki, Noda-shi, Chiba 278

^{†2)} Institute of Colloid and Interface Science, Science University of Tokyo,
1-3, Kagurazaka, Shinjuku-ku, Tokyo 162

Phase behavior of sodium alkyl sulfate/*n*-alkane/cosurfactant/brine systems were studied.

The optimum salinities for middle phase microemulsion formations, as shown in **Figs. 2, 3, 6, and 9**, increased with increasing both temperature and alkyl chain length of *n*-alkane(ACN), but decreased with increasing both alkyl chain length of sodium alkyl sulfate(SCN) and cosurfactant(CCN).

Furthermore, the solubilization parameters (σ), which are defined by Eq. (1), increased with an increase in SCN and CCN, but decreased with an increase in ACN (**Figs. 4, 7, and 10**).

On the other hand, the apparent hydrodynamic radii of the middle phase microemulsions (r), which are measured with the dynamic light scattering technique, increased with increasing SCN and CCN, but decreased with increasing ACN (**Figs. 5, 8, and 11**). The hydrodynamic radii increased with an increase in the solubilization parameters in every system.

It can be considered that the microemulsion formation may be dependent on both the balance of hydrophilic-hydrophobic interaction and the magnitude of the respective strengths at oil/water interface.

Keywords

Cosurfactant, Enhanced oil recovery, Middle phase microemulsion, Salinity, Sodium alkyl sulfate