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2報)

マイクロエマルジョン形成に及ぼす

コーサーファクタントの影響

仲前 昌人^{†1)}, 阿部 正彦^{†1)†2)*}, 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 3 月 3 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, コーサーファクタント濃度をパラメータとして研究された。ミドル相マイクロエマルジョン生成の最適コーサーファクタント濃度は, 塩濃度, 温度, 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), コーサーファクタントの構造にそれぞれ依存した。さらに, 最適コーサーファクタント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および見かけの粒子半径も, 塩濃度, SCN, ACN および CCN に依存した。以上の結果より, 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および疎水性相互作用のバランスとそれらの強度に影響されるものと考えられる。

1. 緒 言

マイクロエマルジョンは, 通常, 界面活性剤/水/油の三成分からなる一液相であり, 熱力学的に安定な平衡系である。^{1), 2)}なかでも, 過剰の油相と水相を伴って生成する三相領域のミドル相マイクロエマルジョンは, 極めて低い界面張力 (10^{-2} dyne/cm 以下) を示し^{3), 4)}, しかも油と水を多量に相互溶解できる⁵⁾という特性から, 石油第三次回収 (マイセラーポリマー法) に有効とされている。^{6), 7)}

マイセラーポリマー法に重要なミドル相マイクロエマルジョンは, 界面活性剤の種類 (アニオン, カチオン, 非イオン, 両性) に関係なく生成するが, 界面活性剤の油田中における岩盤への吸着, 熱安定性, コストおよび供給安定性等を考慮すると, アニオン界面活性剤が最も有効と思われる。しかし, 一般にイオン界面活性剤は, 親水基のイオン解離のために強い親水性を示し, 親水性と親油性のバランス (HLB) がかなり親水性側に偏っている。そのため二鎖型の疎水基を有し, HLB が適度につり合っている Aerosol OT (1, 2-ビス (2-エチルヘキシルオキシカルボニル)-1-エタンスルホン酸ナトリウム) 等^{6)~10)} のごくわずかのイオン界面活性剤を除いて, 中級アルコール等のコーサーファクタントの添加なしに三相領域のミドル相マイクロエマルジョンを生成することは不可能である。また, 非イオン界面活性剤のように, その親水基であるエチレンオキシド鎖長を自由に变化させて^{11)~13)} HLB を適度につり合わせることもできない。しかし, イオン界面活性剤の場合も, 塩およびコーサーファクタントを特定の濃度範囲で添加することにより, ほとんどの系でミドル相マイクロエマルジョンを生

成することができる。¹⁴⁾

前報¹⁵⁾において, アルキル硫酸塩/*n*-アルカン/コーサーファクタント/塩水系の相挙動を, 塩濃度をパラメータとして検討した。本研究では, 前報¹⁵⁾に引き続き, 界面活性剤として最もポピュラーなアニオン界面活性剤であるアルキル硫酸塩を用い, また, コーサーファクタントとして各種中級アルコールおよび中級カルボン酸を用い, コーサーファクタント濃度変化による同系の相挙動を検討した。さらに, 生成する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径を動的光散乱法により検討した。以上のことから, ミドル相マイクロエマルジョンの生成に及ぼす諸条件 (界面活性剤およびコーサーファクタントの炭化水素鎖長, コーサーファクタントの構造, *n*-アルカンの炭素数, 塩濃度, 温度等) を, 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強度から考察する。

2. 実 験

2.1 試料

アルキル硫酸塩 ($C_nH_{2n+1}OSO_3Na$: $n=8, 10, 12$) 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。

油相の *n*-アルカン (C_mH_{2m+2} : $m=7-10$) 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は, *n*-アルコール ($C_kH_{2k+1}OH$: $k=4-8$), 2-ヘキサノール ($C_6H_{13}CH(OH)CH_3$), 3-ヘキサノール

* 連絡先

($C_3H_7CH(OH)C_2H_5$), カブロン酸 ($C_9H_{11}COOH$) を用いた。これらは、東京化成(株)製の特級品をそのまま用いた。以後、 n -アルコールの炭化水素鎖長 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 megohm·cm, pH=6.7)。

2・2 実験方法

界面活性剤 (アルキル硫酸塩) 濃度は、所定濃度の塩水に対してすべて 4 wt% とし、水相と油相の割合は重量比で 1:1 とした。このように設定した系に対して任意量のコーサーファクタントを添加した。コーサーファクタント濃度は全体量に対する濃度とした。

相平衡は、上記により調製した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 ($\pm 0.1^\circ C$) の恒温水槽中で静置し観察した。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した。なお、その相平衡状態に達した試料は、すべて 1 か月以上、肉眼観察による変化がないことを確認した。

三相領域のミドル相マイクロエマルションは、特定のコーサーファクタント濃度領域で生成する。このミドル相マイクロエマルションが生成するコーサーファクタント濃度領域内で、界面張力が最低となり、しかも油と水の相互可溶化量が最大となるコーサーファクタント濃度を、ミドル相マイクロエマルション生成における最適コーサーファクタント濃度とした。

ミドル相マイクロエマルションにおける油と水の相互可溶化量を表す可溶化パラメータ (σ) は、次式より算出した。⁶⁾

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

Eq. (1) において、 V_m はミドル相マイクロエマルションの生成体積を示し、 V_s はミドル相マイクロエマルション中の界面活性剤の体積を示す。われわれは、三相領域のミドル相マイクロエマルションが生成する場合、系に含まれる界面活性剤のほとんどすべてがミドル相マイクロエマルション中に存在し、過剰の油相および水相には存在しないことを明らかにした。¹⁶⁾ したがって、 V_s は仕込の界面活性剤量とした。

また、ミドル相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、光源としてアルゴンレーザー (Spectra Physics 社製: Model-164, 最大出力 5 W, 波長 488 nm) を用い、散乱角 90° として行った。測定試料のミドル相マイクロエマルションは、相平衡状態に達したことを確認した後、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) に封入した。測定は所定温度 ($\pm 0.1^\circ C$) の恒温水槽中で行った。この装置では、粒子の拡散定数 (D) が光子相関法により測定され、Stokes-Einstein の式 (Eq. (2)) から流体力学的粒子半径 (r) が算出される。

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

ここで、 k はボルツマン定数、 T は絶対温度、 η は溶媒の粘度

を示す。現時点において、ミドル相マイクロエマルションの構造は明確にされていないが、前報¹⁵⁾と同様に液滴モデルと仮定して見かけの流体力学的粒子半径 (r) を算出した。

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

Verzaro¹⁷⁾ らは、ミドル相マイクロエマルションの生成が油/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 (R) に影響されることを指摘し、それを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することにより説明できるとしている。¹⁵⁾ 本研究においては、コーサーファクタントも界面活性剤であるアルキル硫酸塩と同様に両親媒性物質であることから、油/水界面に吸着するものと考えられる。したがって、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 (R) は次式で表される。

$$R = \frac{(A_{C10} + A_{C20}) - A_{00} - (A_{L1L1} + A_{L1L2} + A_{L2L2})}{(A_{C1W} + A_{C2W}) - A_{WW} - (A_{H1H1} + A_{H1H2} + A_{H2H2})} \quad (3)$$

(A_{XY} : X と Y の間の相互作用)

ここで、 $C1$ は両親媒性物質 1 (界面活性剤) を示し、 $C2$ は両親媒性物質 2 (コーサーファクタント) を示す。また、 $L1$ および $L2$ は、両親媒性物質 1 および 2 の疎水部であり、 $H1$ および $H2$ はそれらの親水部である。Eq. (3) の分母は油/水界面を水相 (W) 側に凸にするように働く親水性相互作用を表し、分子は油/水界面を油相 (O) 側に凸にするように働く疎水性相互作用を表している。この両相互作用がつり合い $R=1$ となった場合にミドル相マイクロエマルションが生成し、一方、親水性相互作用の方が強く $R \ll 1$ となった場合には、下相マイクロエマルション (O/W 型) となり、また、疎水性相互作用の方が強くなった場合に、 $R \gg 1$ となり上相マイクロエマルション (W/O 型) が生成する。

したがって、Eq.(3) の各相互作用 (A_{XY}) を考慮することにより、マイクロエマルションの相挙動を解釈することが容易となる。

3・2 塩濃度の影響

過剰の油相と水相を伴う三相領域のミドル相マイクロエマルションは、系によって特定のコーサーファクタント濃度領域 (一定の塩濃度で) 生成し、その領域以下のコーサーファクタント濃度では、過剰の油相を伴う二相領域の下相マイクロエマルション (O/W 型) となり、一方、その領域よりも高いコーサーファクタント濃度では、過剰の水相を伴う上相マイクロエマルション (W/O 型) が生成した。そこで、種々の塩濃度におけるミドル相マイクロエマルション生成の最適コーサーファクタント濃度を Fig. 1 に示す。Fig. 1 から明らかなように、塩濃度の増加に伴い最適コーサーファクタント濃度は減少した。(この傾向は、すべての系において同様であった。) 塩およびコーサーファクタントが添加されない場合、アルキル硫酸塩の親水性がかなり強いので Eq.(3) の $R=1$ からの親水性側への偏りが大きい。その系に塩が添加されると、界面活性剤の対イオン解離の抑制が起こり、Eq.(3) 中の A_{C10} が強くなると同時に A_{C1W} が弱くなるため $R=1$ からの偏りが小さくなる。したがっ

Fig. 1 Relationship between Optimum Concentration of Cosurfactant and Salinity for Sodium Decyl Sulfate/*n*-Decane/*n*-Hexanol/Brine System Microemulsions at 30°C

て、Eq.(3)中の A_{c20} を増加させて $R=1$ にするために必要なコーサーファクタント濃度は、塩濃度の増加に伴い低くなったものと考えられる。すなわち、塩の添加は界面活性剤自身の疎水性を高めて A_{c10} を増加させ、一方、コーサーファクタントの添加は、疎水性の強いコーサーファクタント自身が界面の吸着することにより A_{c20} を増加させる効果があるものと考えられる。このように、塩とコーサーファクタントとの作用機構の相違はあるが、いずれも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を疎水性側に偏らせる効果があり、マイクロエマルションの生成においては両者が相乗的に作用しているものと考えられる。

次に、この場合に生成するミドル相マイクロエマルションの可溶化パラメータ (σ) と見かけの流体力学的粒子半径 (r) を Fig. 2 に示す。 σ は、塩濃度の増加（最適コーサーファクタント濃度の減少）に伴い減少した。したがって、同じ界面活性剤および油相を用いた系では、塩濃度を低くし、かつ、コーサーファクタント濃度を高くすることにより油/水界面における親水性相互作用と疎水性相互作用をつり合わせた方が、多量のミドル相マイクロエマルションを得られることを示している。前報¹⁵⁾において、油/水界面における親水性相互作用と疎水性相互作用が、共に強くてつり合った系ほど σ は大きいことを示した。このことから考えると、塩濃度が高くなると、対イオン解離の抑制が起こることにより親水性相互作用の A_{c1w} は減少し、親水性相互作用の絶対的な強度が減少するため、それに疎水性の強いコーサーファクタントを添加して $R=1$ としても、界面における親水性相互作用と疎水性相互作用が共に弱くてつり合った状態になり、 σ が小さくなったものと考えられる。

また、Fig. 2 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、塩濃度の増加に伴い減少した。すなわち、油と水の相互可溶化量の少ない

Fig. 2 Effect of Salinity on Solubilization Parameter (σ) and Hydrodynamic Radius (r) at Optimum Concentration of Cosurfactant for Sodium Octyl Sulfate/*n*-Octane/*n*-Hexanol/Brine System Microemulsions at 30°C

Fig. 3 Effect of Temperature on Optimum Concentration of Cosurfactant for Sodium Decyl Sulfate/*n*-Octane/*n*-Hexanol/Brine System Microemulsions

系（塩濃度が高い系）ほど r も小さくなった。

3・3 温度の影響

種々の温度におけるミドル相マイクロエマルション生成の最適コーサーファクタント濃度を Fig. 3 に示す。温度の上昇に伴い最適コーサーファクタント濃度は上昇した。これは、イオン界面活性剤の水への溶解度が温度の上昇に伴い増加することからもわかるように、その親水性も増加する。そのため、Eq.(3)における A_{c1w} が強くなり、同時に A_{c10} が弱くなるので、ミド

○ : Salinity = 2%, ◐ : Salinity = 4%,
● : Salinity = 6%

Fig. 4 Effect of SCN on Optimum Concentration of Cosurfactant for Sodium Alkyl Sulfate/*n*-Octane/*n*-Hexanol/Brine System Microemulsions at 30°C

ル相マイクロエマルションが生成する条件である $R=1$ にするために必要なコーサーファクタントの濃度増加 (A_{C20} の増加) が不可欠となるものと考えられる。

3・4 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ション生成のための最適コーサーファクタント濃度を Fig. 4 に示す。最適コーサーファクタント濃度は、SCN の増加に伴い低下した。これは、SCN の増加に伴い界面活性剤の疎水性も増加して A_{C10} は増加するが A_{C1W} の減少も起こるため、 R 値の親水性側への偏りは小さくなるものと考えられる。したがって、SCN の長い界面活性剤を用いた系ほど、低濃度のコーサーファクタントで Eq.(3) における分子と分母がつり合い、ミドル相マイクロエマルションが生成したものと考えられる。

また、最適コーサーファクタント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化パラメータ (σ) および見かけの流体力学的粒子半径 (r) と界面活性剤の SCN の関係を Fig. 5 に示す。 σ は、SCN の増加に伴い増加した。これは、長い SCN を有するアルキル硫酸塩ほど多量のミドル相マイクロエマルションが得られることを意味する。このことに関して、辻は界面吸着膜の吸着強度が HLB に依存するとしている。¹⁸⁾ このことから考えると、コーサーファクタントも両親媒性物質ではあるものの、その HLB は界面活性剤ほど良くなく、界面に吸着した場合でさえも、その吸着膜の強度は界面活性剤よりかなり劣ると考えられる。すなわち、SCN の増加に伴う A_{C10} の増加の方が、最適コーサーファクタント濃度の低下に伴う A_{C20} の減少よりも優位に作用し、結果として SCN の増加に伴い疎水性相互作用 (Eq.(3) の分子) の絶対的な強度が増加するため、 $R=1$ の状態においては親水性相互作用と疎水性相互作用

Fig. 5 Effect of SCN on Solubilization Parameter (σ) and Hydrodynamic Radius (r) at Optimum Concentration of Cosurfactant for Sodium Alkyl Sulfate/*n*-Octane/*n*-Hexanol/Brine (6%) System Microemulsions at 30°C

○ : Salinity = 2%, ◐ : Salinity = 4%,
● : Salinity = 6%

Fig. 6 Effect of ACN on Optimum Concentration of Cosurfactant for Sodium Decyl Sulfate/*n*-Alkane/*n*-Hexanol/Brine System Microemulsions at 30°C

用が共に強くなり、可溶化パラメータの大きいミドル相マイクロエマルションが生成したものと考えられる。

また、Fig. 5 から明らかなように、この場合の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 の増加に伴い増大した。つまり、可溶化パラメータが大きい系 (SCN が大きい系) ほど r が増大した。

3・5 油の炭化水素鎖長の影響

Fig. 6 に、種々の炭化水素鎖長 (ACN) を有する油相 (*n*-

Fig. 7 Effect of ACN on Solubilization Parameter (σ) and Hydrodynamic Radius (r) at Optimum Concentration of Cosurfactant for Sodium Octyl Sulfate/*n*-Alkane/*n*-Hexanol/Brine (6%) System Microemulsions at 30°C

アルカン)を用いた系におけるミドル相マイクロエマルション生成の最適コーサーファクタント濃度を示す。ACNの増加に伴い最適コーサーファクタント濃度は増加した。これは、ACNの増加に伴い油分子間の疎水性相互作用(A_{00})が増大し、 $R=1$ からの親水性側への偏りが大きくなるため、高濃度のコーサーファクタントの添加(A_{C20} の増加)が必要であると考えられる。

次に、最適コーサーファクタント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)および見かけの流体力学的粒子半径(r)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た。これは、ACNの増加に伴い A_{00} が増加し、Eq.(4)における疎水性相互作用の絶対的な強度を弱めるため、界面における親水性相互作用と疎水性相互作用が共に弱くつり合ったミドル相マイクロエマルションとなり、 σ が減少したものと考えられる。

また、Fig. 7から明らかなように、この場合の r もACNの増加に伴い減少した。すなわち、この場合も可溶性パラメータ(油と水の相互可溶化量)の増減はその見かけの粒子径の増減と一致した。

3・6 コーサーファクタントの炭化水素鎖長の影響

われわれは先に、エマルションの安定性に関して、アルコールの添加はそのアルキル鎖長に依存し、ブタノールよりも低級のアルコールはエマルション破壊剤として、それ以上のアルコールはエマルション安定剤として作用すると報告した。¹⁹⁾ また、石油高次回収に係わるミドル相マイクロエマルションのコーサーファクタントとして中級アルコールが有効とされている。⁷⁾ そこで、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系におけるミドル相マイクロエマルション生成の最適コーサーファクタント濃度を検討した。その結果をFig. 8に示す。CCNが増加に

Fig. 8 Effect of CCN on Optimum Concentration of Cosurfactant for Sodium Decyl Sulfate/*n*-Octane/*n*-Alcohol/Brine System Microemulsions at 30°C

Fig. 9 Effect of CCN on Solubilization Parameter (σ) and Hydrodynamic Radius (r) at Optimum Concentration of Cosurfactant for Sodium Octyl Sulfate/*n*-Octane/*n*-Alcohol/Brine (6%) System Microemulsions at 30°C

伴い最適コーサーファクタント濃度は減少した。これは、CCNが大きい*n*-アルコールほど親油性が強いため、それと油分子との相互作用 A_{C20} が増加し、低濃度のコーサーファクタントの添加で、 $R=1$ になるための界面における疎水性相互作用を増大させたものと考えられる。

Fig. 9に、最適コーサーファクタント濃度で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)および見かけの流体力学的粒子半径(r)とコーサーファクタントの

○ : 3-Hexanol, ● : 2-Hexanol, ◐ : Caproic acid, ● : n-Hexanol

Fig. 10 Effect of Structural Difference of Cosurfactant on Relationship between Optimum Concentration of Cosurfactant and Salinity for Sodium Decyl Sulfate/*n*-Octane/Cosurfactant/Brine System Microemulsions at 30°C

CCN の関係を示す。

Fig. 9 から明らかなように、 σ は CCN の増加に伴い増加した。これは、前述したように、界面吸着膜の吸着強度が両親媒性物質の HLB に依存することを考えると、CCN が小さいコーサーファクタントの方が親水性は強いいため、その HLB は CCN が大きいコーサーファクタントほど良くなり、吸着膜の強度も劣ると考えられる。つまり、CCN の増加に伴い最適コーサーファクタント濃度は低下するものの、コーサーファクタント分子の油/水界面への吸着強度が大きいために、コーサーファクタント濃度の低下に伴う A_{c20} の減少よりも CCN の増加に伴う A_{c20} の増加の方が優位に作用し、結果として、CCN の増加に伴い $R=1$ における親水性相互作用と疎水性相互作用が共に強くなり、可溶化パラメータの大きいミドル相マイクロエマルジョンが生成したと思われる。

また、Fig. 9 から明らかなように、この場合の τ も CCN の増加に伴い増大し、可溶化パラメータの増加と一致した。

3・7 コーサーファクタントの構造の影響

親水性の強いイオン界面活性剤によるマイクロエマルジョンの生成には、これまで示したようなコーサーファクタントとしての中級の *n*-アルコールの添加が不可欠であった。しかし、親水基と疎水基を持つ中級カルボン酸²⁰⁾ やアミン²¹⁾ や、水酸基が炭化水素鎖末端以外に位置する 2-および 3-アルコール²²⁾ 等もコーサーファクタントになり得る。そこで、疎水基の炭化水素鎖にすべて 6 原子の炭素を有する *n*-ヘキサノール、2-ヘキサノール、3-ヘキサノールおよびカプロン酸をコーサーファクタントとして用いた場合の、種々の塩濃度におけるミドル相マイクロエマルジョン生成の最適コーサーファクタント濃度を Fig. 10 に示す。

まず、ヘキサノールの異性体を比較した場合、水酸基が炭化水素鎖の末端に近いほど、いずれの塩濃度においても最適コーサーファクタント濃度は低くなった。これは水酸基が炭化水素鎖の末端に近いヘキサノールほど、その水に対する溶解度が小さくなるため（親油性は大きくなり）、少量の添加で A_{c20} を十分に増大させて、油/水界面における親水性相互作用と疎水性相互作用をつり合わせることでできたものと考えられる。また、炭化水素鎖の立体障害を考えると、水酸基を末端近くに有するヘキサノールほど界面活性剤の隙間に侵入して、界面に吸着しやすくなるものと考えられる。したがって、ヘキサノールの構造の違いによる親油性の大きさおよび立体障害のため、その異性体間でミドル相マイクロエマルジョン生成の最適コーサーファクタント濃度に大きな差異が生じたものと思われる。

一方、炭化水素鎖末端に親水基を有する *n*-ヘキサノールとカプロン酸を比較すると、明らかにいずれの塩濃度においても *n*-ヘキサノールの方が最適コーサーファクタント濃度は低くなった。これは、両者の親水基、すなわち水酸基とカルボキシル基の間の親水性の相違²³⁾ によるものと考えられる。すなわち、カルボキシル基を有するカプロン酸の方が親水性が強いので A_{c2w} は大きくなり、ミドル相マイクロエマルジョンの生成に要する最適コーサーファクタント濃度が高くなっ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コーサーファクタント濃度変化に伴う相変化は、アルキル硫酸塩、*n*-アルカン、コーサーファクタントの炭化水素鎖長 (SCN, ACN, および CCN)、コーサーファクタントの構造、塩濃度、温度に依存した。これらは、前報¹⁵⁾ の塩濃度変化に伴う相変化と同様に、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に基づくものと考えられる。さらに、この相挙動においては、コーサーファクタントと塩が相乗的に作用することも明かとなった。

最適コーサーファクタント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および見かけの粒子半径は、SCN, ACN, CCN, 塩濃度に依存した。可溶化パラメータ（油と水の相互可溶化量）は、界面における親水性相互作用と疎水性相互作用の強度に影響され、それらが共に強い系ほど大きくなるものと考えられる。さらに、可溶化パラメータの増減は見かけの粒子半径の増減と一致した。

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) Shinoda, K., "Solvent Properties of Surfactant Solution", 3 (1967), Marcel Dekker.
- 2) Friberg, S. E., *Colloid & Surface*, **4**, 201 (1982).
- 3) Kunieda, H., Maekawa, M., Shinoda, K., *Yukagaku*, **32**, 740 (1983).
- 4) Kunieda, H., Shinoda, K., *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **55** 1777 (1982).
- 5) Kunieda, H., Sato, T., *Yukagaku*, **28**, 627 (1979).

- 6) Abe, M., Schechter, R. D., Schechter, R. S., Wade, W. H., Weerasooriya, U., Yiv, S., *J. Colloid Interface Sci.*, **114**, 342 (1986).
- 7) Abe, M., Schechter, R. S., Schechter, R. D., Sheikh, B., Wade, W. H., *J. Dispersion Sci. Tech.*, **8**, 157 (1987).
- 8) Abe, M., Nakamae, M., Ogino, K., *Chem. Lett.*, **1987**, 1613 (1987).
- 9) Kunieda, H., *Yukagaku*, **27**, 598 (1978).
- 10) Kunieda, H., *Yukagaku*, **29**, 510 (1980).
- 11) Ballet, F., Candau, F., *Colloid and Polymer Sci.*, **259**, 548 (1981).
- 12) Tabata, Y., Murata, Y., *Yukagaku*, **33**, 443 (1984).
- 13) Sagitani, H., Shinoda, K., *Yukagaku*, **24**, 171 (1975).
- 14) Kunieda, H., Shinoda, K., *Yukagaku*, **29**, 676 (1980).
- 15) Abe, M., Nakamae, M., Ogino, K., *Sekiyu Gakkishi*, **31**, 458 (1988).
- 16) Nakamae, M., Ogino, K., Abe, M., *Colloid and Polymer Sci.*, **266**, 475 (1988).
- 17) Verzaro, F., Bourrel, M., Chambu, C., "Surfactants in solution", Mittal, K. L., Bothorel, P. Eds., Vol.6, 1137 (1986), Plenum Press.
- 18) Tuji, A., "Nyuka Kayouka No Gijyutu", 16 (1984), Kougaku Tosyo.
- 19) Ogino, K., Mieno, F., *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **53**, 3703 (1980).
- 20) Kertes, A. S., Chaston, S., Lai, W. C., *J. Colloid Interface Sci.*, **73**, 94 (1980).
- 21) Wormuth, K. R., Kaler, E. W., *J. Phys. Chem.*, **91**, 611 (1987).
- 22) Kertes, A. S., Lai, W. C., *J. Colloid Interface Sci.*, **76**, 48 (1980).
- 23) Klevens, H. B., *Chem. Rev.*, **47**, 1 (1950).

Summary

Phase Behavior of Sodium Alkyl Sulfate/*n*-Alkane/Cosurfactant/Brine Systems (Part 2) Effect of Cosurfactant on Microemulsion Formation

Masato NAKAMAE^{†1)}, Masahiko ABE^{†1), ‡2)}, 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 concentrations of cosurfactant for middle phase microemulsion formations increased with increasing alkyl chain length of *n*-alkane (ACN) and temperature (Figs. 3, 6, and 10), but decreased with increasing salinity and alkyl chain length of sodium alkyl sulfate (SCN) and cosurfactant (CCN) (Figs. 1, 4, and 8).

The solubilization parameters (σ) for the middle phase microemulsion formed at the optimum concentration of cosurfactant, which are defined by Eq. (1), increased with an increase in SCN and CCN (Figs. 5 and 9), but decreased with an increase in salinity and ACN (Figs. 2

and 7).

Futhermore, the apparent hydrodynamic radii of the middle phase microemulsions (r), which are measured with the dynamic light scattering method, increased with increasing SCN and CCN (Figs. 5 and 9), but decreased with increasing salinity and ACN (Figs. 2 and 7).

It is found that the middle phase microemulsion formations may be influenced by both the balance of hydrophilic-hydrophobic interactions and the magnitude of the respective strengths at oil/water interface; the amount of the mutual solubilization between oil and water (the solubilization parameter) may increase with an increase in these interactions at oil/water interface.

Keywords

Apparent hydrodynamic, Cosurfactant, Enhanced oil recovery, Middle phase microemulsion, Solubilization parameter radius, Surfactant