Tween, プルロニック系活性剤水溶液の曇点とエマルジョンの転相温度との関係

(昭和 39 年 10 月 21 日 受理)

荒井 明彦†・篠田 耕三†

活性剤水溶液の曇点を一種の相転位と見なし, Tween, プルロニック系活性剤を用い, 種々の炭化水素を乳化したときの転相温度を測定した。その結果, 同一系列の活性剤では活性剤水溶液の曇点とエマルジョンの転相温度とは相関関係を示す。また, 活性剤の系列の違いにかかわらず炭化水素を飽和した活性剤水溶液の曇点と転相温度との間にはよい相関関係が成立することが明らかとなった。

1 緒 言

最近きわめて多種類の界面活性剤が市販されており, この中から特定の用途にどのような界面活性剤を選ぶべきかについて一義的に決定し得る因子はない。とくに工業面で重要な役割をしめるエマルジョンにおいて, 安定なエマルジョンを得るためにはどのような活性剤を選択して使用すべきかの指針として HLB¹⁾ の概念が使用されているが, 親水基の親水度, 親油基の親油度は考慮されていない。したがって, もっと実験値に直結した HLB にかわる値が望まれる。

安定なエマルジョンを得るための因子として種々あるが, とくにエマルジョンの型を決める因子が重要である。著者らは既報²⁾において非イオン性活性剤の溶解状態から活性剤水溶液の曇点を準相(pseudo-phase)転位³⁾と見なし, すなわち非イオン性活性剤は曇点以上の温度で 2 分子層といった分子模型により, して型を決めるならば W/D 型(W: 水, D: 活性剤という油)となる傾向がある。したがって, 溶け得る水は W/D (water in detergent) となって活性剤に溶けそれ以上の水は分離する。他方, 曇点以下の温度で活性剤はミセル溶解し, D/W 型となって水に溶解し, ちょうど乳化の転相に類似の現象と考えられる。この現象が乳化系で転相が起る主因と考えるならば, 転相温度は活性剤により決まり, 油の種類によって影響される活性剤水溶液の曇点⁴⁾との間に相関関係があることが期待される。

本研究はこの相関関係が曇点をもつ種々の型の異なった活性剤(たとえばプルロニック系活性剤)においても成立するか否かを調べ, 与えられた乳化系に対して最適な活性剤を選択する指針を確立する研究の一環として行なった。

2 実 験

2.1 試 料

プルロニック系活性剤 $(\text{HO}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_a(\text{C}_3\text{H}_5\text{O})_b(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_c\text{H})$ としてつぎに示す Wyndotte Chemical Corp. 製品の 4 種類を用いた。

プルロニック L-44(分子量: 2000, $a + c/b = 1$)

プルロニック L-62(分子量: 2000, $a + c/b = 0.3$)

プルロニック L-64(分子量: 3000, $a + c/b = 1.1$)

プルロニック P-66(分子量: 不明)

また Tween 系活性剤としてつぎに示す Atlas Chemical Co. 製品の 4 種類を用いた。

Tween 20(ポリオキシエチレンソルビタンモノラウレート)

Tween 40(ポリオキシエチレンソルビタンモノパルミテート)

Tween 60(ポリオキシエチレンソルビタンモノステアレート)

Tween 80(ポリオキシエチレンソルビタンモノオレート)

これらの活性剤はすべて市販品である。また用いた炭化水素はベンゼン(試薬特級), シクロヘキサン(試薬 1 級), *n*-ヘプタン(日本石油株式会社標準試料), *n*-ヘキサデカン(関東電化株式会社標準試料)で既報²⁾と同一試料である。

2.2 実験方法

既報と同様²⁾にして炭化水素と活性剤水溶液をおのおの 2 cc ずつ採取した試験管(高温のときはアンブル)を恒温槽に入れ平衡温度に達したのち, 上下ふりまぜによってエマルジョンをつくった。エマルジョンの型の判定は種々あるが⁵⁾, 電気伝導度, 希釈, 色素法などにより判定した。そのほかにクリーム相の上下の滴の大小, およびふりまぜた際どちらの相の体積が増すかを観察することにより決定した。この方法は乳化型を直接決定するに正確にして確実な方法である。

曇点の測定は活性剤水溶液を入れた試験管(高温のときはアンブル)を水槽中に浸し, その水槽の温度を上下することにより活性剤水溶液が白濁 $\longleftrightarrow$ 透明になる温度を $\pm 0.2^\circ\text{C}$ の精度で測定した。また炭化水素が飽和したときの曇点は $\pm 1^\circ\text{C}$ ぐらいの精度になる。

3 結果および考察

3.1 プルロニック系活性剤

酸化エチレンと酸化プロピレンの縮合物であるプルロニック系活性剤は $\text{HO}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_a(\text{C}_3\text{H}_5\text{O})_b(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_c\text{H}$ の化学式で表わされ, 従来の非イオン性活性剤とは異なっているが, その水溶液は曇点が存在する。したがってポリオキシエチレンアルキルフェノールエーテル系(以後エーテル系と略す)非イオン活性剤⁶⁾同様転相温度が存在することが期待される。

種々のプルロニック系活性剤水溶液の濃度と曇点の関係を図 1 に示した。

これらの活性剤を用い, シクロヘキサン-水系を乳化したときの転相温度と活性剤の種類と濃度の関係を求めた結果を図 2 に示した。

† Haruhiko ARAI 現在 花王石鹼株式会社研究所, 東京都墨田区吾郡町

† Kōzō SHINODA 横浜国立大学工学部, 横浜市南区大岡町

1) W. G. Griffin, *J. Soc. Cosmetic Chemists* 1, 311(1949).

2) P. Becher, "Emulsion; Theory and Practice" Reinhold Publish Co., New York(1957)p. 85.

3) K. Shinoda, H. Arai, *J. Phys. Chem.* 68, 3485(1964).

4) K. Shinoda, *Bull. Chem. Soc. Japan* 35, 1213(1962).

5) W. N. Maclay, *J. Colloid Sci.* 11, 272(1956).

6) 伊勢村, "実験化学講座 7" 丸善(1957)p. 219.

図1 プルロニック系活性剤水溶液の曇点におよぼす活性剤の濃度と種類の影響

図2 シクロヘキサンエマルジョンにおよぼすプルロニック系活性剤の濃度と種類の影響

これらの図から明らかのように、エマルジョンの転相温度は用いた活性剤水溶液の曇点のもっとも高いプルロニック P-66 がもっとも高く、もっとも低いプルロニック L-62 がもっとも低く、活性剤水溶液の曇点と転相温度は対応することが認められる。

活性剤としてプルロニック L-64 を用い、*n*-ヘキサン、シクロヘキサン、ベンゼンを乳化したときの活性剤濃度と転相温度の関係を求めた結果を図3に示す。

図3では同じ活性剤を用いて乳化したにもかかわらず、エマルジョンの転相温度は炭化水素種によって異なる。これらは活性剤水溶液の曇点が油の添加によって影響されるのと同じ傾向であり³³⁾、準相(pseudo-phase)転位模型を支持する実験事実である。ちなみに活性剤(3 wt%)水溶液におのおのの炭化水素を飽和したときの活性剤水溶液の曇点を測定した結果を表1に示す。

すなわち活性剤水溶液の曇点を低下させる炭化水素ほど低い転相温度を示す。

種々の活性剤(3 wt%)水溶液を用いベンゼン、シクロヘキサ

図3 エマルジョンの転相温度におよぼすプルロニック L-64 の濃度と炭化水素の種類の影響

表1 プルロニック L-64 を活性剤として種々の炭化水素を乳化したときの転相温度(P.I.T)と炭化水素を飽和した活性剤水溶液の曇点(C.Poil)

炭化水素の種類	P.I.T(°C)	C.Poil(°C)
<i>n</i> -ヘプタン	79	47
シクロヘキサン	50	24
ベンゼン	29	— ^{a)}
なし	—	59

注 a) 4°C 以上でつねに白濁。

図4 エマルジョンの転相温度とプルロニック系活性剤(3 wt%)水溶液の曇点との関係

ン、*n*-ヘプタン、*n*-ヘキサデカンを乳化したときの転相温度と活性剤水溶液の曇点との関係を求めた結果を図4に示す。

すなわち、乳化する炭化水素が同じであるならば活性剤水溶液の曇点の上昇にともない転相温度も高くなる。また、炭化水素の種類について見るならばベンゼン、シクロヘキサン、*n*-ヘプタン、*n*-ヘキサデカンの順に高い転相温度を示し、これらの転

相温度曲線は類似していることが認められる。

3.2 Tween 系活性剤

Tween 60 を用い種々の炭化水素を乳化したときの転相温度を求めた結果を図 5 に示す。

図 5 エマルジョンの転相温度におよぼす Tween 60 の濃度と炭化水素の種類の影響

図 5 において明らかのように、プルロニック系活性剤同様、活性剤が同じであるにもかかわらず炭化水素類によって異なった転相温度を示す。これはプルロニック系活性剤と同じように活性剤水溶液の曇点が炭化水素によって影響されたためと思われる。実際炭化水素を飽和したときの活性剤水溶液の曇点の測定結果は表 2 に示すように、活性剤水溶液の曇点を低下する炭化水素ほど低い転相温度を示す。

表 2 Tween 60 (3 wt%) を活性剤として種々の炭化水素を乳化したときの転相温度 (P.I.T) と炭化水素を飽和した活性剤水溶液の曇点 (C.Poil)

炭化水素の種類	P.I.T (°C)	C.Poil (°C)
n-ヘプタン	115	103.5
シクロヘキサン	101	78.8
ベンゼン	57	—の
なし	—	83.5

注 a) 4°C 以上で白濁。

Tween 系活性剤 (3 wt%) 水溶液の曇点と転相温度の関係を図 6 に示す。図 6 で明らかのように、親油基の大きさが変わっても曇点はあまり変わらず、したがって転相温度も同じ程度しか変わっていない。

3.3 プルロニック系, Tween 系, エーテル系⁹⁾活性剤の共通性
プルロニック系, Tween 系およびエーテル系⁹⁾活性剤 (3 wt%) 水溶液を用い, n-ヘプタンを乳化したときの転相温度と活性剤曇点の関係を図 7 に示す。

図 4, 6 から明らかのように、活性剤の型が同じであれば転相温度と活性剤水溶液の曇点の一つの曲線上にのるが、活性剤の型が異なれば (たとえばプルロニック系, Tween 系, エーテル系) 同一曲線上にのらない (図 7)。しかし炭化水素を飽和した活性剤水溶液の曇点と転相温度の関係は、図 7 の実験で示されるように活性剤の型の違いにかかわらず相関関係が成立する。これは炭化

活性剤 (3 wt%) 水溶液の曇点 (°C)

1: Tween 20, 2: Tween 40, 3: Tween 60, 4: Tween 80

図 6 Tween 系活性剤 (3 wt%) 水溶液の曇点とエマルジョンの転相温度との関係

1: Tween 20, 2: Tween 40, 3: $R_9C_6H_4O(CH_2CH_2O)_{17.7}H$, 4: Tween 80, 5: Tween 60, 6: $R_9C_6H_4O(CH_2CH_2O)_{14.0}H$, 7: $R_{12}O(CH_2CH_2O)_{10}H$, 8: $R_9C_6H_4O(CH_2CH_2O)_{9.6}H$, 9: プルロニック L-44, 10: $R_{12}C_6H_4O(CH_2CH_2O)_{9.0}H$, 11: $R_9C_6H_4O(CH_2CH_2O)_{7.4}H$, 12: プルロニック L-64, 13: $R_9C_6H_4O(CH_2CH_2O)_{6.2}H$, 14: プルロニック L-62

図 7 転相温度と活性剤水溶液 (○) および n-ヘキサンを飽和したときの活性剤水溶液 (●) の曇点との関係

水素を飽和した活性剤水溶液の方が炭化水素を飽和しない水溶液よりも乳化系に近いためである。

転相温度は両相の粘度を同じとすれば HLB 7 に対応する数値であって、活性剤の親水性、親油性バランスを実験的に求めていることに対応する。

転相温度の値から活性剤を選定することについては別の機会に報告する。

終りにのぞみ、試料をいただいた旭電化株式会社林 壮一氏に厚く感謝いたします。

(1964 年 4 月, 日本化学会第 17 年会 (一部) 講演)