— 論 文 —

(日本化学会誌, 1978, (12), p. 1591~1595)

非イオン性界面活性剤を用いた O/W 型エマルションの電気伝導性

(1978 年 6 月 22 日 受理)

野 口 駿・中 沢 文 子・吉 井 恵 子・故片田とし子*

非イオン性界面活性剤を用いた O/W 型エマルションの電気伝導性を検討するため、油相に流動パラフィン、水相には脱イオン水または 0.01 mol/l KCl 水溶液を、界面活性剤としてはソルビタン-脂肪酸エステル系のものを用い、種々の含水比のエマルションを調製し、低周波導電測定法により、10~100°C 間で測定を行なった。従来用いられている分散系の電気伝導度に対する理論式は、0.01 mol/l KCl を用いたエマルション系について得た結果にきわめてよく適合した。

脱イオン水を用いたエマルション系では、その分散媒の伝導度が界面活性剤の含有量に比例すると考えるとやはり上記の理論式によく適合することがわかった。そこで、この系の伝導度は界面活性剤中の電解質不純物に主としてよるものと仮定して検討したが、こうした仮定に基づいて脱イオン水を用いた界面活性剤水溶液の伝導の挙動を十分に説明することはできなかった。

1 緒 言

著者らは食品中の水の結合状態の研究¹⁾²⁾の一環として、モデル食品としてのエマルションの基礎的性質について検討してきた³⁾⁴⁾。本報では非イオン性界面活性剤を用いた流動パラフィン水の O/W 型エマルションの電気伝導性について述べる。

エマルションの電気伝導性については、誘電的性質とともに花井⁵⁾のすぐれた研究があり、分散系の理論的取り扱いについては古くから多くの試み⁶⁾がなされている。しかしながら、これらの裏付けとなる実験系としては不純物の影響を避け、測定を精密に行なうための便法として伝導性の高い電解質水溶液を水相として使用しているために、もっと伝導性の低い領域についてそれらの適用性の検討は不十分であると思われる。ここではとくに電解質を添加しない系の伝導性について、電解質添加系の結果を参考にしながら考察を試みた。

2 実 験

2.1 試料の調製

あらかじめ定められた量の流動パラフィンに所要量の界面活性剤混合物 (HLB=9.0 に調整) を加え 80°C の水浴上で完全に混合溶解させる。この混合物を水浴からおろし、室温においてホモミキサー (特殊機化工業製 M 型) によりかきまぜながら、これに

あらかじめ 80°C に加温された脱イオン水または 0.01 mol/l KCl 水溶液を徐々に所定量加える。室温に冷却するまでかきまぜを継続すると 60°C 付近で W/O 型から O/W 型へ転相する。得られたエマルションの重量を測定し、蒸発による水分損失を水の添加によって補充し、所定の組成のエマルションを調製する。少なくとも 12 時間放置し、相分離を生じない安定なエマルションを測定試料とし、一部は Karl Fischer 法によってその水分含量を測定する。

2.2 界面活性剤混合物

非イオン性界面活性剤であるポリ(オキシエチレン)ソルビタンモノオレアート (商品名 Tween 80) とソルビタンモノオレアート (商品名 Span 80) とを 53.3/46.7 の重量比で混合したものを用いる。

その使用量はこれまでの経験⁴⁾から、比較的安定なエマルションを得るのに適した油量に対し 10% を基本とし、とくに安定な系で約 7%、油と水との比が 1:1 から大きくはずれる領域で 20% まで適宜増大した。これは全系に対して 1.9~8.3% となり、水相に対する含有比は 2~50% と全体的にきわめて高い。したがって単純な水-油系のエマルションのほかに界面活性剤の影響を考慮して界面活性剤水溶液についても 1.0~45% の濃度範囲で検討した。したがって、これらの系においては界面活性剤の水相に対する比はかなり高く、いずれの場合にも界面活性剤の CMC をはるかに上回る。

2.3 電気伝導度の測定

電気伝導度測定には低周波測定用の電導度計 CDM-3 型 (Radio-meter A/S 製) を用いる。適正な電極を用いることにより試料の比伝導度が直接読みとれる。試料はプログラム自動調節温度計 (神港電機計器製作所製) により 10~100°C 間で約 10°C ごとにそれぞれ 30 分間以上保持するように設定された水浴中で加温され、試料温度と比伝導度とを同時に記録する。

* 共立女子大学家政学部, 101 東京都千代田区一ツ橋

- 1) 中沢文子, 野口 駿, 家政誌, 29, 140(1978).
- 2) 中沢文子, 高橋淳子, 加藤昌子, 野口 駿, 家政誌, 29, 印刷中 (1978).
- 3) 伊予田潤子, 野口 駿, 家政誌, 22, 424(1971).
- 4) S. Noguchi, Y. Maeda, *Agric. Biol. Chem.*, 37, 1531 (1973).
- 5) T. Hanai, N. Koizumi, T. Sugano, R. Gotoh, *Kolloid-Z.*, 171, 20(1960).
- 6) 佐々木恒孝, 花井哲也, 光井武夫訳, "シャーマン, エマルションの科学", 朝倉書店 (1971) p.351~481.

3 実験結果

3.1 水相として脱イオン水を用いた場合

種々の含水比をもつエマルションの比伝導度 κ_E を絶対温度 T の逆数に対してプロットしたものが図1のE群である。ここで使用された脱イオン水について同様な測定値は下方のCである。これらのE群の曲線は若干の例外を除いて含水量が25%以上の試料については約70°C以下、含水量が20%以下の試料については約30°C以下の温度範囲内だがいにはほぼ平行な直線になっているが、それ以上の温度範囲ではこの直線より若干下方へずれる。これらの直線部分の上下の関係は含水比の順序とは必ずしも一致しない。その傾向を明らかにするために25°Cにおける比伝導度と含水比との関係を図2のEに示す。

これから明らかなように、含水比が減少し界面活性剤を含む油相の割合が増大するにつれてエマルションの比伝導度は使用した脱イオン水の値から増大し、含水比0.7~0.3の間でかなり広い変動幅をもつが高値を示し、以後は油相の伝導度まで減少する。この傾向は由来を異にする脱イオン水を用いた別の試料系においてもほぼ同様に認められる(比伝導度の値は若干異なる)。

図3のS群は使用された非イオン性界面活性剤混合物の各種濃度水溶液の比伝導度 κ_S の温度依存性を図1と同様に示したものである。これから明らかなように約50~60°C以下の温度範囲内で $\log \kappa_S \sim 1/T$ がほぼ直線関係をもち、直線からのズレが認められる温度は含水量の低い試料ほど低い傾向がある。またとくに高

Fig. 1 Specific conductivity vs. $1/T$ for deionized water-emulsion (E), 0.01 mol/l KCl-emulsion (KE) and deionized water (C)

—●— : Deionized water [C]
—■— : 0.01 mol/l KCl

Water content	Medium
—○— : 78.3%	0.01 mol/l KCl [KE]
—●— : 58.4%	
—△— : 38.4%	
—▲— : 25.9%	
---○--- : 60.3%	Deionized water [E]
---●--- : 79.1%	
---△--- : 51.3%	
---▲--- : 9.37%	

濃度でいちじるしい粘性を示した45%水溶液の場合を除いて、界面活性剤の濃度の増大する順序にしたがって比伝導度が上昇する。このようすをエマルションと比較するために、25°Cの値について図2の曲線Sで示した。

3.2 水相として0.01 mol/l KCl水溶液を用いた場合

3.1と同様に0.01 mol/l KCl水溶液を水相として調製した

Fig. 2 Specific conductivity vs. water content at 25°C for emulsion (E), KCl-emulsion (KE), surfactant solution (S) and KCl-surfactant solution (KS)

E, { ○ : Observed
      ■ : Calculated according to equation (4)
S, ---△--- : Surfactant solution
KE, —●— : 0.01 mol/l KCl-emulsion
KS, —▲— : 0.01 mol/l KCl-surfactant solution

Fig. 3 Specific conductivity vs. $1/T$ for two series of surfactant solutions

— KS : Surfactant solution in 0.01 mol/l KCl solution
--- S : Surfactant solution in deionized water
Water content :

KS	S
○ : 2.9%	45%
● : 5.7%	30%
△ : 14.3%	1.9%
▲ : 26.5%	1.0%
—■— : C : Deionized water	
—●— : P : 100% Surfactant	

O/W エマルションの比伝導度 κ_{KE} の温度依存性を図 1 の KE 群に、界面活性剤溶液の比伝導度 κ_{KS} の温度依存性を図 3 の KS に、それらの 25°C における比伝導度と含水量との関係を図 2 の KE および KS に示す。

4 考 察

本実験に使用されたエマルションは顕微鏡観察の結果、ごく低含水量のものを除いて、ほぼ球形の、大きさを異にする油相を含有していることが認められた。したがって以下の考察において、これらのエマルションは表面を界面活性剤の親水基で取り囲まれた油相（界面活性剤を含む流動パラフィン）の球状粒子が水性分散媒中に分散された系であり、もし、この系内に電気伝導に寄与する不純物が存在するならば、それは界面活性剤中に含まれていたもので、それらはエマルション、あるいは水溶液の調製時に水相に移行するものと仮定した。

4.1 油相体積の電気伝導度におよぼす効果の推定

球状粒子の分散系における伝導度に対する理論式として次式⁷⁾

$$\frac{\kappa - \kappa_p}{\kappa_m - \kappa_p} \left(\frac{\kappa_m}{\kappa} \right)^{1/3} = 1 - \phi \quad (1)$$

κ : 分散系の伝導度, κ_m : 分散媒の伝導度,

κ_p : 分散相の伝導度, ϕ : 分散相の体積分率,

を用いると, O/W エマルションでは $\kappa_m \gg \kappa_p$ であるので近似的に

$$\frac{\kappa}{\kappa_m} = (1 - \phi)^{3/2} \quad (2)$$

がなり立ち、実際によく適合することが確かめられている⁸⁾。

本実験においても、まず伝導性の高い 0.01 mol/l KCl 水溶液を水相としたエマルション系 (25°C) における (2) 式の適合性について検討した。

この系の調製にはすでに述べたように多量の界面活性剤を使用しており、その伝導度への寄与の可能性があるので、単に 0.01 mol/l KCl 水溶液 (比伝導度 κ_{KCl}) と油相粒子のみの分散系とみなして (2) 式を適用することには疑問がある。そこで KCl 溶液と界面活性剤溶液の伝導度には加成性がなり立つと仮定し、0.01 mol/l KCl エマルション系の分散媒の比伝導度 κ_m としては 0.01 mol/l KCl の比伝導度 κ_{KCl} に界面活性剤による寄与分として同一含水量の脱イオン水-エマルション系の水相の比伝導度 $\kappa_{m(E)}$ を加えた $\kappa_{KCl} + \kappa_{m(E)}$ を用いた。なお、(1) および (2) 式の ϕ は分散相の体積分率であるが、このエマルション系では正確な体積分率を求めることができないので、分散相の重量分率 ϕ' を、 $\kappa_{m(E)}$ としてはエマルション系の κ_E を近似的に使用した⁸⁾。

種々の含水量 (1 - ϕ') の試料について上記の $\kappa / (\kappa_{KCl} + \kappa_m)$ を ϕ' に対してプロットしたのが図 4 の○印であり、(2) 式の右辺で ϕ のかわりに ϕ' を用いた結果が実線で示される曲線で、よく一致していることがわかる。したがって、本実験におけるエマルション系の油相の体積効果は (2) 式で十分に評価されることが明らかとなり、また近似的には体積分率として重量分率を代用し

Weight fraction of disperse phase

Fig. 4 Conductivity of 0.01 mol/l KCl-emulsion (KE) and surfactant solution (KS)

○ : Observed value (KE)

● : Observed value (KS)

— : Calculated according to equation (2)

うることもわかった。

4.2 脱イオン水のエマルション系に対する (2) 式の適用

この場合には分散媒の伝導度 κ_m として理論上は脱イオン水の伝導度を用いることになるが、図 1 から明らかなようにその値はきわめて低く、(2) 式に代入しても実測値とはまったく適合しない。一方、図 2 におけるエマルションの伝導度 κ_E は含水量とともに複雑な変化をしている。ここで最初の仮定のように、この非イオン性界面活性剤を含む水系における伝導性が界面活性剤中の電解質不純物によるならば、その不純物濃度は界面活性剤の重量 s に比例し、エマルション中の含水量 w に反比例する。すなわち、

$$\kappa_m = A \frac{s}{w} \quad (3)$$

これを (2) 式と組み合わせ

$$\kappa_E = A \frac{s}{w} (1 - \phi')^{3/2} \quad (4)$$

とおき、 ϕ のかわりに ϕ' を用いて実測値から A を求めると、含水量比の小さな領域 ($s/w \geq 0.4$) で若干小さくなる傾向があるが、 $s/w = 0.02 \sim 0.35$ においては約 $4000 \mu\Omega \cdot \text{cm}^{-1}$ となる。この値を用い (4) 式から κ_E を求めると図 2 の■印で示すように実測値にかなり近く、中央部での凹みも忠実に再現されることがわかる。

この (3) 式、したがって (4) 式の適合については、界面活性剤中の電解質不純物が水相と油相とに分配されると考えることもできる。しかしその場合には、 A は s/w の増大とともに減少することになり、この実験結果のように A の一定性が成立する範囲内では電解質不純物の両相への分配は水相に片寄っており、実際上は水相のみに溶解していると考えて差し支えない。

また KCl 含有エマルション系の伝導度はさきに示したように

$$\kappa = (\kappa_{KCl} + \kappa_{m(E)}) (1 - \phi')^{3/2}$$

で示され、 κ_{KCl} が約 $1500 \mu\Omega \cdot \text{cm}^{-1}$ でほぼ一定であるのに対し、 $\kappa_{m(E)}$ は組成により変化するが約 $100 \mu\Omega \cdot \text{cm}^{-1}$ 程度で κ_{KCl} の 1/10 以下であり、 $(\kappa_{KCl} + \kappa_{m(E)})$ に対しては κ_{KCl} が支配的

7) R. E. de La Rue, C. W. Tobias, *J. Electrochem. Soc.*, 108, 827 (1959).

8) $\kappa_{m(E)}$ として κ_E でなく、後述の (3) 式に基づく κ_m を用いても結果はほとんど変わらない。

であるので(4)式は適用されない。

4.3 界面活性剤水溶液の伝導性

上記のAは単位量の水相中に単位量の界面活性剤が存在する場合の伝導度であるから、界面活性剤の当量伝導度に比例した値を示すはずである。このAが水相中の界面活性剤濃度に関係なくほとんど一定値を示すことは、この界面活性剤水溶液の示す伝導性が強電解質に基づくことを推定させる。本実験に使用された界面活性剤は非イオン性のソルビタン-脂肪酸エステルおよびそのポリ(エチレンオキシド)縮合体であり、そのオキシド部分がポリオキソニウム型となってイオン化する⁹⁾こともありうるが、これが強電解質として電気伝導に大きく寄与しているとは考え難く、界面活性剤中に微量に存在する電解質不純物が伝導を支配していると考えの方が妥当と思われる。

そこで、電解質不純物が存在するとして、その量を推定するために界面活性剤水溶液に種々の量のKClを添加し、比伝導度の増加のようすからKCl相当量として求めた。結果はかなりのばらつきを示し、推定精度はきわめて悪いが、界面活性剤1gあたり $(5 \pm 2.3) \times 10^{-5}$ molの電解質不純物が含まれることになった。

この平均推定量を用いて κ_s から電解質不純物の当量伝導度Aを求め、界面活性剤、したがって不純物の濃度に対してプロットすると図5のAのように濃度の増加にともなわけて大幅な減少が認められる。この結果はさきに、エマルションの伝導度に(4)式を適用してAが界面活性剤濃度とはほぼ無関係に一定値を示し、強電解質の寄与を推定させたこととまったく矛盾している。しかも、Aから不純物の当量伝導度 A_{est} を求めると $80 \text{ } \Omega \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$ となり、これは不純物の最も低濃度のAとはほぼ一致するが、高濃度でのAの値に対しては10倍以上にもなる。

このような矛盾の原因としては、0.01 mol/l KClに界面活性剤を溶解すると、その量の増加とともに伝導度が低下し、この系を溶液として扱うよりも、分散系のようにミセルによる水相の有効体積の減少を考慮することの必要性が示されることから、界面活性剤水溶液系でも伝導におよぼすミセルなどの体積の効果を考えることができる。この効果をみるために0.01 mol/l KCl-界面活性剤溶液系の伝導度 κ_{KS} を κ_{KCl} で除した値 κ_{KS}/κ_{KCl} を ϕ' (ただし、 ϕ' は界面活性剤の重量分率)に対してプロットしてみると図4のように、この系に分散系の理論式(2)が成立するとして予想される値よりいちじるしく低いことがわかる。このようなミセル溶液系に分散系の理論式を適用することには問題もあるが、上記の結果は、この溶液中の界面活性剤はその重量分率から予想されるよりはるかに大きな空間を占めている傾向を示唆するといえよう。すなわち、界面活性剤がミセルを形成するさいに水との相互作用が生じ、おそらくは界面活性剤分子の親水基の作用によって水が不活性化され、自由水が減少するものと解されるが、この点についてはプロトンの緩和時間測定などによって詳細に検討の予定である。

こうしたミセルの体積増大効果は、脱イオン水による界面活性剤の水溶液においても生じていると考えられるから、4.3で考察した界面活性剤中の電解質不純物に基づくとした当量伝導度としては、その不純物だけを脱イオン水に溶解したさいに期待される

Fig. 5 Various conductivities of surfactant solutions

- , κ_s : Specific conductivity
- , A: Equivalent conductivity (as to the impurity)
- △, A_{cor} : Corrected equivalent conductivity (as to the impurity)
- , A_{est} : Equivalent conductivity estimated from equation (4)

Fig. 6 Activation energies for conduction in emulsion, KCl-emulsion, surfactant solution and KCl-surfactant solution

- : 0.01 mol/l KCl-emulsion
- : 0.01 mol/l KCl-surfactant solution
- △---: Deionized water-emulsion
- ▲---: Deionized water-surfactant solution

つぎの補正当量伝導度 A_{cor} を算出してみた。

$$A_{cor} = A \times \frac{\kappa_m}{\kappa_{KS}} \quad (5)$$

このようにして求めた A_{cor} を対応する界面活性剤(不純物)濃度に対してプロットすると図5のようになる。この A_{cor} はAよりも濃度依存性がかなり小さくなるが、それでも高濃度側では A_{est} の1/2~1/3程度に過ぎない。

このように、脱イオン水のエマルションの伝導度は単にその水相の伝導度が(3)式のように水中の界面活性剤濃度に比例すると考えれば分散系の理論式が適合されるにもかかわらず、実際の界面活性剤水溶液の単位濃度あたりの伝導度は濃度の増大とともにいちじるしく減少し(3)式はまったくなり立たない。したがって界面活性剤水溶液系ではミセルなどの存在によって、伝導に有効な水相容積がその構成比から推定されるよりはるかに減少してい

9) H. Wurzschnitt, Z. Anal. Chem., 130, 105(1950).

ると考えられ、その原因は水和相にあると思われる。一方、エマルジョン系ではこうした水和相に基づく体積効果を考慮しないでも實際上差し支えないことを説明するにはつぎのような仮定を必要とする。

(a) エマルジョン系ではかなりの界面活性剤が油相中に取り込まれ、水と有効な接触をすることのできる界面活性剤の数が水溶液系の場合よりいちじるしく小さいなどの理由から、有効な水相の容積はあまり変化せず、電解質不純物だけがほぼ完全に水相に移行する。あるいは、

(b) この系の電気伝導は電解質不純物によるのではなく、界面活性剤と他の構成成分、おそらくは水との相互作用によって生じる、KCl 系とは異なる伝導機構による。

これらに関連して、図 1 および図 3 の直線とみなせる温度範囲(おもに 10~30°C)について求めた伝導の活性化エネルギー(図 6)は、脱イオン水系の方が 0.01 mol/l KCl を含む系よりわずかに高い傾向にあることを示すが、これから明瞭な結論をうることとはできない。また、このエマルジョン系の水-プロトンの緩和

時間の測定¹⁰⁾から、界面活性剤 1g あたりの束縛水量を推定しているが、その詳細については別に報告の予定である。

なお、水口ら¹¹⁾¹²⁾はゼラチンなどの高分子物質の電気伝導度を測定して、これらの高分子物質を溶解すると伝導性が低下することから、水が束縛され、電解質に対し解離作用をもたない状態に変化するためであるとしている。しかし、そこに認められている範囲内で自由水と考えている水中の電解質濃度の変化はたかだか数倍程度であり、それによって電離がいちじるしく影響を受けるとは考えられず、むしろ、(2)式で取り扱ったような不良導体相の体積効果を考える方が合理的であるように思われる。

いずれにしても、本実験の結果の解釈には水和の問題を含めた解釈が必要であり、この点についてはさらに検討の予定である。

本研究を行なうにあたり、近藤恵美子、元島らん子、山中史子、工藤八千代さん達の協力を得ました。深く感謝します。

10) 野口 駿, 中沢文子, 吉井恵子, 未発表.

11) 水口 純, 高橋正昭, 相沢益男, 日化, 91, 723(1970).

12) 水口 純, 高橋正昭, 相沢益男, 日化, 91, 961(1970).

Electric Conduction of Oil-in-Water Emulsions Stabilized with Nonionic Surfactants

Shun NOGUCHI, Fumiko NAKAZAWA, Keiko YOSHII
and (the late) Toshiko KATADA

Kyoritsu Women's University; Hitotsubashi, Chiyoda-ku,
Tokyo 101 Japan

Electric conduction of oil-in-water emulsions stabilized with nonionic surfactants was investigated. The emulsions were prepared by using liquid paraffin as the oil phase, deionized water or an 0.01 mol/l KCl aqueous solution as the water phase, and a mixture of poly-(oxyethylene) sorbitan monooleate and sorbitan monooleate as the emulsifying agent, respectively. Temperature dependence of the electrical conductivity was measured between 10 and 100°C by means of a low-frequency conductometry.

For the emulsions prepared with an 0.01 mol/l KCl solution, a theoretical equation proposed by de La Rue et al. for the conductivity of a disperse system was proved to hold well. With the assumption that the electrical conductivity of the emulsions prepared with deionized water is proportional to the amount of surfactant contained, the theoretical equation mentioned above was also found to interpret the conductive behavior of the emulsion of deionized water well. The assumption made, however, was not proper for the interpretation of the conductive behavior of the surfactant solutions, which gave much lower conductivities than those expected from the assumption.