多疎水鎖型非イオン界面活性剤の水への溶存状態

(1981 年 2 月 28 日 受理)

塘 久 夫

疎水部多鎖構造を有する界面活性剤であるポリ(オキシエチレン)硬化ヒマシ油 (EC) およびポリ(オキシエチレン)ソルビトール=テトラオレアート (ESTO) の水への溶存状態を、偏光顕微鏡および DSC により検討し、2 成分系の相図を得、これらの界面活性剤の溶解挙動をポリ(オキシエチレン)ノニルフェノニルエーテル (NP) との比較において考察した。その結果、溶存状態はいずれの界面活性剤も親水基鎖長の増加にともない、低濃度では concentric lamella 液晶分散系からミセル溶液へ、高濃度においてはニート相液晶からミドル相液晶、さらにはミセル溶液へと変化した。これは会合体の会合数の減少という方向の変化として説明できた。一方、疎水部の多鎖化により会合数は増大した。曇点がほぼ同じである NP, EC および ESTO を同じ組成で比較すると、NP でミセル溶液となる組成で EC ではミドル相、ESTO ではニート相の液晶となり、また NP でミドル相液晶となる組成において、EC, ESTO とともにニート相液晶を形成した。このことは H/L バランスが同じでも多疎水鎖型界面活性剤の方が疎水的に作用することを示唆した。

1 緒 言

非イオン界面活性剤の水への溶解挙動についてはこれまでに多くの研究が様々な角度から行なわれており、濃度あるいは温度の変化により、単分子分散、ミセル溶液、液晶などの溶存状態をとることが知られている。モノグリセリドの水への溶存状態に関してはとくに古くから多くの研究が行なわれており、相図¹⁾、液晶構造²⁾、液晶の成長機構³⁾などについて明らかにされている。これに対し、ポリ(オキシエチレン)鎖を親水基とする非イオン界面活性剤の水への溶存状態に関しては、親水基鎖長の変化による溶存状態の変化に関する見城⁴⁾の研究、温度変化による溶存状態の変化に関する一連の篠田ら⁵⁾による研究などがあり、相図⁶⁾についても基本的には明らかにされている。また黒岩ら⁷⁾は高濃度領域における物性の特異性に関する詳細な検討から水への溶存状態

に関し考察を行なっている。

これらの研究に用いられた非イオン界面活性剤はいずれもノニルフェノールまたは高級アルコールなどの長鎖アルコールにエチレンオキシドを付加した型の非イオン界面活性剤であるが、いま疎水部として分子内に一つの長鎖アルキル基を有する界面活性剤をモノマー型界面活性剤と見なせば、前記試料はいずれもモノマー型非イオン界面活性剤である。これに対し分子内に二つの長鎖アルキル基を有する界面活性剤はダイマー型界面活性剤と見なすことができ、さらに疎水部が多鎖構造などの多疎水鎖型界面活性剤はオリゴマー型界面活性剤と見なすことができる⁸⁾。

オリゴマー型界面活性剤では相当するモノマー型界面活性剤にくらべ CMC が低く、したがって、低濃度から界面活性剤として有効に作用し⁹⁾、また乳化、可溶化、分散などのいわゆる gross effects は、疎水部の多鎖化により向上する^{9,10)}など興味ある性質を示すことが知られている。

ところが、これらオリゴマー型界面活性剤の水への溶存状態に関してはこれまで体系だった研究がほとんどなく、gross effects がどのような理由により向上するのかについての説明も十分とはいえなかった。このようなオリゴマー型界面活性剤の水への基本的な溶解挙動を明らかにすることは、単に界面活性剤/水系の溶存状態に関する知見を深めるだけでなく、界面活性剤の分子構造と性能の関係を考察する上でも興味あることと考えられる。

そこで本研究では疎水部に三つ以上の長鎖アルキル基を有する非イオン界面活性剤を試料として選び、これらの水への溶存状態を検討し、モノマー型界面活性剤との比較においてその溶解挙動

花王石鹼株式会社東京研究所, 131 東京都墨田区文花

- 1) E. S. Lutton, *J. Am. Oil. Chem. Soc.*, **42**, 1068(1965).
- 2) たとえば, K. Larsson, *Z. Phys. Chem.*, **56**, 173(1967); N. Krog, K. Larsson, *Chem. Phys. Lipids*, **2**, 129 (1968).
- 3) 丸山武紀, 新谷 助, 今村正男, 岡田正和, 松本太郎, 油化学, **27**, 214(1978).
- 4) K. Kenjo, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **39**, 685(1966).
- 5) たとえば, K. Shinoda, ed., "Solvent Properties of Surfactant Solutions", Dekker, New York (1967) p. 27; K. Shinoda, *J. Colloid Interface Sci.*, **34**, 278(1970); *Progr. Colloid Polym. Sci.*, **61**, 80(1976) など.
- 6) たとえば, J. S. Clunie, J. M. Corkill, J. F. Goodman, P. C. Symons, J. R. Tate, *Trans. Faraday Soc.*, **63**, 2839(1967); J. M. Corkill, J. F. Goodman, *Adv. Colloid Interface Sci.*, **2**, 297(1969) など.
- 7) たとえば, 重岩茂隆, 油化学, **17**, 125(1968); **23**, 521 (1974) など.

8) H. Tsutsumi, H. Nakayama, K. Shinoda, *J. Am. Oil. Chem. Soc.*, **55**, 363(1978).

9) T. Kuwamura, H. Takahashi, T. Hatori, *ibid.*, **48**, 29 (1971).

を考察した。

2 実験

2.1 試料

疎水部 3 鎖のエチレンオキシド付加型非イオン界面活性剤試料として、エチレンオキシド付加モル数の異なる一連のポリ(オキシエチレン)硬化ヒマシ油(以下 EC- n と略記する。ただし、 n はエチレンオキシド平均付加モル数を表わす)を用い、また疎水部 4 鎖の試料としてエチレンオキシド付加モル数の異なる一連のポリ(オキシエチレン)ソルビトール=テトラオレアート(以下 ESTO- n と略記する。 n は前記の意味を表わす)を用いた。これらの試料は、とくに精製を行わず市販品¹⁰⁾をそのまま用いた。これら試料の化学組成は、EC- n 型については、ポリ(オキシエチレン)硬化ヒマシ油：85~92wt%，ポリエチレングリコール：7~12wt%，未反応硬化ヒマシ油：0.5wt% 以下，無機塩：0.1wt% 以下であり，ESTO- n 型については，ポリ(オキシエチレン)ソルビトール=テトラオレアート：62~71wt%，ポリエチレングリコール=オレアート：30~35wt%，オレイン酸：3~5wt%，オレイン酸ナトリウム 0.6~0.9wt%，無機塩：0.1wt% 以下である。水はイオン交換水を用いた。

2.2 実験方法

2.2.1 相図の作成：所定の組成の試料をアンプルに入れ，恒温槽中で状態を観察した。高粘度となるような組成のものは一度高温にし，よく混合したのち各温度に放置し，状態を観察した。

2.2.2 液晶の観察：直交ニコル下における偏光顕微鏡組織像(Texture)により液晶の形態，構造をある程度分類することができる¹¹⁾ので，液晶の形態は主として偏光顕微鏡を用いて観察した。すなわち各試料約 50mg をスライドガラス上に約 1cm² の広さにうすくのばし，試料の周囲に白色ワセリンを塗布し，カバーガラスで上面をおおって試料を密封したのち，直交ニコル下で観察した。試料は全体を加熱および冷却ができるような特殊な金属製品加熱装置の中に入れ，温度を変化させながら観察した。顕微鏡は日本光学製 XF-2 型を用いた。

2.2.3 相転移温度の測定：相転移温度の測定は，肉眼観察，偏光顕微鏡観察に加え，必要により示差走査熱量計(理学電機製 DSC-I 型)をあわせて用いた。DSC の測定では，各組成の試料約 10mg を用い，-20°C から 2~10°C/min の昇温速度で測定し，検出感度は 4mcal/s で行なった。

3 結果と考察

各試料の水への溶存状態は温度および組成の変化に伴って変化した。肉眼観察，偏光顕微鏡観察および DSC 測定により得られた各試料/水 2 成分系の相図を，図 1，4，7，8 および 9 にそれぞれ示した。

図 1 は疎水部 3 鎖，エチレンオキシド 10mol 付加体の EC-10 の相図であるが，曇点は約 32°C であり，界面活性剤濃度(以後

Fig. 1 Binary phase diagram of EC-10/water system

I : Isotropic solution, II : 2 Liquids, D : Dispersion (concentric lamella phase), N : Neat phase

Fig. 2 Microscopically observed texture of EC-10/water mixture ($\phi=0.30$); crossed polarizers, magnification 150 $\times$, at 30°C

界面活性剤の重量分率 ϕ で表わす)の増加とともに曇点は徐々に上昇し， $\phi=0.80$ 以上で急激に上昇して曇点は観察されなくなった。曇点曲線より高温では系は白濁したエマルションようになり，静置すると界面活性剤と水相の 2 液相に分離した。曇点曲線より低温ではいずれの組成においても 1 液相となったが， ϕ の変化により異なった溶存状態を示した。

$\phi=0.10$ 以下の低濃度領域では，光学的には等方性のやや青白い低粘度の溶液となり，界面活性剤はミセル状に水に溶解していると考えられる。 $\phi=0.20\sim0.40$ の範囲では系は Tyndall 光を有する青白い半透明のやや粘稠な溶液となり，偏光下の観察では図 2 に示すような positive units の十字組織が見られ，界面活性剤は水と相互に同心球状に層状構造をとった concentric lamella 型の液晶²⁾として水に分散していると考えられる。

この concentric lamella 型の液晶は曇点よりやや低温付近の温度まで安定に存在し，それ以上の温度で消失した。 $\phi=0.10\sim0.20$ の範囲では低温で等方性のミセル溶液，高温で concentric lamella 液晶分散系となったが，等方性溶液から液晶分散系に移る温度は ϕ の増加とともに低温側に移行する傾向が認められた。 $\phi=0.40\sim0.70$ の範囲では，室温付近で系は非常に viscous な透明系となり，偏光下の組織像は主として図 3 (A) に示すような mosaic texture を示し，また一部の領域では後述する ESTO-30 ($\phi=0.40$) において見られるのと同様な fine mosaic texture (図 3 (B)) を示し，いずれの場合も水と界面活性剤が層状に配列したニート相液晶の形成が認められた。

このニート相液晶はたとえば $\phi=0.50$ の場合，約 43°C まで

10) EC- n 型：花王石鹼(株)製 エマノーン CH-10, CH-30 および CH-50
ESTO- n 型：花王アトラス(株)製 レオドル 430, 440 および 460

11) F. B. Rosevear, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 31, 628(1954); *J. Soc. Cosmet. Chem.*, 19, 581(1968); A. Saupe, *J. Colloid Interface Sci.*, 58, 549(1977) など。

Fig. 3 Optical texture of neat phase by a polarizing microscope : magnification 150×

- (A) : EC-10 ($\phi=0.50$) at 30°C [Mosaic Texture]
 (B) : ESTO-30 ($\phi=0.40$) at 25°C [Fine Mosaic Texture]

Fig. 4 Binary phase diagram of EC-30/water system

- I : Isotropic solution, II : 2 Liquids, M : Middle phase,
 N : Neat phase, VI : Viscous isotropic phase

安定に形成されるが、これ以上の温度で光学異方性が消失し、やや粘稠な等方性一液相となった。この等方性一液相はさらに高温の約 50°C に存在する相分離温度(曇点)までの領域を占めている。界面活性剤濃度のさらに高い $\phi=0.75$ 以上の組成では、系はふたたび光学異方性のない、やや粘度の低い透明な一液相となった。この領域は界面活性剤相に水が水和溶解している状態である¹²⁾。

図 4 は、同じく疎水部 3 鎖でエチレンオキシド付加モルを増やした EC-30 の相図であるが、EC-10 の場合とくらべやや異なる溶存状態を示した。

オキシエチレン鎖長が増大することにより界面活性剤の親水性は増えるので曇点は約 65°C と EC-30 の方が当然高温となったが、曇点曲線は $\phi=0.50$ 付近から急激に上昇し、これ以上の濃度で相分離は観察されなくなった。曇点以下の領域における一液相のうちミセル溶液となる組成範囲は EC-10 より広く、 $\phi=0.45$

Fig. 5 Optical texture of EC-30/water mixture ($\phi=0.50$) by a polarizing microscope : magnification 150×

- (A) : At 25°C [Nongeometric Texture]
 (B) : At 40°C [Fanlike Texture]

付近まで透明で光学的等方性の領域が観察された。このうち $\phi=0.30$ 付近までは低粘度の溶液であったが、 $\phi=0.30\sim0.45$ のやや高濃度領域では系の粘度がいちじるしく増大し、とくに高温側ではほとんど流動性のないゲル状態を呈した(図 4 の VI)。しかしこのゲル状態においても光学的には等方性であった。 $\phi=0.45\sim0.65$ の範囲では粘度が非常に高く、ほとんど流動性のない透明なゲル状となり、偏光下の観察において図 5 に示すような nongeometric texture あるいは fanlike texture がみられ、ミドル相の液晶が形成されていることがわかる。このミドル相液晶はたとえば $\phi=0.50$ の場合、約 50°C まで安定に形成されるが、これ以上の温度で一度等方性の一液相となり、さらに高温の約 60°C 以上ではふたたび光学異方性を呈するようになった。

この高温時の偏光顕微鏡組織像は図 3 に示したと同様な mosaic texture であり、液晶はニート構造へと転移していた。 $\phi=0.65\sim0.70$ の範囲における系の外観はミドル相液晶と同様、透明で流動性のないゲル状態であったが、光学異方性は消失し、この領域は界面活性剤と水が cubic の構造に配列した液晶である viscous isotropic 相の領域と考えられる。 $\phi=0.70\sim0.85$ の範囲では系の粘度がやや低下してわずかに流動性を示すようになり、光学的にはふたたび異方性を示した。このときの偏光下組織像は mosaic texture であり、この相はニート相液晶であると確認された。このニート相液晶の形成される領域は、 $\phi=0.45\sim0.70$ の組成範囲で比較的高温において形成されたニート相の領域と連続していた。 $\phi=0.85$ 以上の高濃度においては、ふたたび等方性の低粘度一液相となり、水は界面活性剤相に可溶化されるようになった。

EC-10 と EC-30 の相図を比較してみると、もっとも大きな相違は、EC-10 の低濃度領域で認められた concentric lamella 型液晶の分散系が EC-30 では消失する点、および EC-30 では $\phi=0.50$ 近傍で EC-10 では認められなかったミドル相液晶が観察されたことである。EC-10 と EC-30 の分子構造上の差異は単に

12) K. Shinoda, *J. Colloid Interface Sci.*, 34, 278(1970).

親水部のオキシエチレン鎖の長さだけであるから、このような両者溶存状態の差異は当然親水性の差異に起因していると考えられる。すなわち分子の親水性の増大により、水との相互作用の強さとも考えられる会合体の溶解度が増大し、このため会合数がそれほど多くなくても水に溶解できるようになるのであろう。

EC-10 において concentric lamella 液晶分散系となる組成で EC-30 ではミセル溶液、EC-10 でニート相液晶となる組成において EC-30 ではミドル相液晶となることは、単に両者の会合体の会合数の違いと考えることができる。界面活性剤分子が平板層状に並んだニート相と六方円筒状に配列したミドル相では、単位体積あたり充てんされる界面活性剤分子の数はミドル相の方が少ないし、また concentric lamella 液晶とミセルでは会合数は後者の方が少ないのは自明であるから、EC-10 と EC-30 を比較した場合、親水性の大きい EC-30 がつねに会合数の少ない溶存状態をとっていると考えることができる。

このことをさらに確認するため、親水性のより大きいエチレンオキシド 50mol 付加体である EC-50 について、その水への溶存状態を調べた。図は示さなかったが、0~100°C の温度範囲、 $\phi = 0 \sim 1.0$ の全組成範囲において光学異方性は認められず、すなわち液晶のような無限会合は形成されず、EC-50 ではすべての領域において、単分子、ミセル状または逆ミセル状に水に溶解していると考えられる。EC-10、EC-30 および EC-50 を比較すると界面活性剤のオキシエチレン鎖長の増大にともない、室温付近では低濃度においては concentric lamella の液晶分散系→ミセル溶液、また $\phi = 0.50$ 近傍ではニート相液晶→ミドル相液晶→ミセル溶液、と変化しており、界面活性剤分子の親水性の増大により、会合数が減少する方向で溶存状態が変化するという前記仮説を裏づける実験結果が得られた。

オキシエチレン鎖長の変化により、液晶の形態がどのように変化するかについては、モノマー型界面活性剤であるポリ(オキシエチレン)ノニルフェノルエーテル型界面活性剤について、Husson ら¹³⁾による X線回折を用いた研究があり、エチレンオキシド付加モル数が 8 以下ではニート相のみ、9mol の場合ニート相とミドル相の両方、10mol 以上ではミドル相のみが形成されると報告しているが、本実験結果はこの報告と対応している。

ここで、疎水部の多鎖化により、界面活性剤の水への溶存状態がどのように変化するかをよりよく理解するために、これまでに得られた疎水部 3 鎖の EC-*n* 型界面活性剤の溶存状態と、モノマー型界面活性剤の溶存状態を比較してみた。図 6 に見城⁹⁾により報告されているポリ(オキシエチレン)ノニルフェノルエーテル(エチレンオキシド 10mol 付加体、NP-10 と略記する)/水 2 成分系の相図を示す。

NP-10 は曇点約 65°C、 $\phi = 0.35 \sim 0.60$ 付近にミドル相液晶、 $\phi = 0.65 \sim 0.85$ 付近でニート相液晶の形成が認められ、EC-30 と本質的には同じ溶解挙動を示している。しかし EC-30 と NP-10 は曇点がほぼ同じで、H/L バランス的にはほとんど同じと考えられるのに、疎水部 3 鎖の EC-30 の方がニート相液晶の形成領域が広く、より疎水的に作用することを示唆している。

そこで疎水部がさらに多鎖の 4 鎖型界面活性剤である ESTO 型界面活性剤について、その水への溶存状態を調べた。図 7, 8, 9

Fig. 6 Binary phase diagram in NP-10/water system by Kenjo⁴⁾

I : 1 Liquid, II : 2 Liquids, M : Middle phase, N : Neat phase, S : Solid phase

Fig. 7 Binary phase diagram of ESTO-30/water system

I : Isotropic solution, II : 2 Liquids, D : Dispersion (concentric lamella phase), N : Neat phase, VI : Viscous isotropic phase, RM : Reversed middle phase

Fig. 8 Binary phase diagram of ESTO-40/water system

I : Isotropic solution, II : 2 Liquids, D : Dispersion (concentric lamella phase), N : Neat phase, VI : Viscous isotropic phase, RM : Reversed middle phase, S : Solid phase

13) F. Husson, H. Mastacchi, V. Luzzati, *Acta Crystallogr.*, 13, 668(1960).

Fig. 9 Binary phase diagram of ESTO-60/water system

I: Isotropic solution, II: 2 Liquids, M: Middle phase, N: Neat phase, S: Solid phase

は, それぞれ ESTO-30, ESTO-40 および ESTO-60 の相図である。

この三者の溶存状態を比較すると, 親水基のオキシエチレン鎖長の増大にともない, 室温付近の低濃度領域においては concentric lamella 液晶分散系→ミセル溶液, $\phi=0.50$ 近傍ではニート相液晶→concentric lamella 液晶分散系→ミドル相液晶, また $\phi=0.70$ 近傍ではニート相液晶→逆ミセル溶液と変化しており, いずれも EC 系で観察されたのと同様の傾向で変化していた。しかし ESTO-30 および ESTO-40 については, EC 系では見られなかった逆ミドル相液晶 (図 7, 8 の RM) が高濃度領域の高温時に観察されたことが特徴的であった。逆ミドル型の液晶については, 親水基が小さく疎水性の強い界面活性剤, たとえばモノグリセリド¹⁴⁾などでは報告されているが, エチレンオキシド付加型の非イオン界面活性剤ではほとんど報告が見あたらない。しかし親水基のオキシエチレン鎖は温度の上昇により徐々に脱水和を起こし, 疎水性が増大していくので, エチレンオキシド付加型の界面活性剤においても, 疎水鎖の大きいオリゴマー型界面活性剤では, 逆ミドル型の溶存状態をとれるのであろう。

図 10 は高温の逆ミドル相領域における偏光顕微鏡組織像であり, angular texture あるいは batonnet texture を呈し, 六方円筒状の配列が確認されるが, 低温においては fine mosaic texture が共存し, 温度の上昇により溶存状態が疎水的に変化するようすが観察された。

疎水部が 1 鎖の NP 型, 3 鎖の EC 型および 4 鎖の ESTO 型界面活性剤の水への溶存状態を総合的に比較すると, 親水基鎖長の増大による溶存状態の変化は共通して会合数の減少する方向の変化であるといえる。一方, 疎水部の分子構造の相違による溶存状態の変化を, 曇点がほぼ同じである。NP-10, EC-30 および ESTO-40 により比較すると, たとえば $\phi=0.30$ 近傍では順にミセル溶液→ミセル溶液→concentric lamella 液晶分散系, $\phi=0.50$ 近傍ではミセル溶液→ミドル相液晶→ニート相液晶, $\phi=0.70$ 近傍ではミドル相液晶→ニート相液晶→ニート相液晶, また $\phi=0.85$ 付近では逆ミセル溶液→ニート相液晶→逆ミドル相液晶と変化しており, 疎水部の多鎖化にともない, 溶存

14) I. Wilton, S. Friberg, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 48, 711(1971).

Fig. 10 Optical texture of reversed middle phase by a polarizing microscope

(A): ESTO-30 ($\phi=0.80$) at 45°C [Angular Texture]
(B): ESTO-40 ($\phi=0.80$) at 50°C [Batonnet Texture]

Fig. 11 DSC curves of EC-*n*/water and ESTO-*n*/water mixtures

1: EC-10 ($\phi=0.15$), 2: EC-30 ($\phi=0.50$), 3: EC-30 ($\phi=0.70$), 4: ESTO-30 ($\phi=0.80$), 5: ESTO-60 ($\phi=0.60$), 6: ESTO-60 ($\phi=0.90$)

状態は疎水的つまり会合数の増大する方向に変化しているといえる。

これは, 疎水基の数が増えることによる混合エンタルピーの増大のためと考えられる。すなわち H/L バランスを同じにしながら疎水部の多鎖化は分子量の増大あるいは分子の大きさの増大を意味するから, 界面活性剤分子と水との相互作用は減少し, その結果, 会合数が増えなければ水に溶解できなくなるのであろう。疎水部の多鎖化によりこのように溶存状態が変化することは, 乳化, 可溶化などの性能が疎水部多鎖化により向上することを考察する上できわめて興味ある事実であるといえる。

なお, 代表的な各試料/水の DSC の昇温曲線を図 11 に示した。

各曲線で -3°C 付近に認められる吸熱ピークは、それぞれの試料中に含まれる水の融点である。それぞれの DSC 曲線を得られた相図と対応してみると、各試料とも曇点に相当する温度および液晶間の転移温度では熱変化が検出されず、これらの変化は単なる一次転移ではないと考えられる。これに対し ESTO-60 ($\phi=0.90$) において 16°C 付近に認められる幅広い吸熱は、固相またはゲル相から逆ミセル溶液へ転移する温度と対応している。この転移は通常ゲル-液晶転移と呼ばれる転移で、水和した固体界面活性剤の融点と考えられる温度であるから、通常の一次転移であって DSC で吸熱変化が検出できる。

また、たとえば EC-30 ($\phi=0.70$) の 74°C 、ESTO-30 ($\phi=0.80$) の 44°C 、ESTO-60 ($\phi=0.60$) の 29°C などに見られるように、液晶 $\rightarrow$ 等方性溶液へと変化する温度では、ガラス転移に似た熱変化が認められた。この転移は液晶自身の融点、いい換えれば親水部分である水和したオキシエチレン鎖の融点と考えられるような転移であるので、用いた試料がエチレンオキシド付加モ

ルに分布のある商業品であることを考えると、高分子物質のガラス転移点に似たような熱変化を示したのであろう。

以上まとめると、多疎水鎖型非イオン界面活性剤の水への溶存状態を、疎水部 3 鎖の EC 型、および 4 鎖の ESTO 型界面活性剤を用いて検討した結果、親水基鎖長の増大とともに、溶存状態は会合体の会合数が減少する方向で変化した。また疎水部の分子構造の相違による溶存状態の変化を、疎水部 1 鎖の NP 型界面活性剤との比較において検討した結果、疎水部の多鎖化にともない、溶存状態は疎水的となり、会合体の会合数は増大する方向に変化した。

本研究を発表するにあたって、つねに有益なご指導とご助言をいただいた横浜国立大学 篠田耕三教授に深く感謝の意を表します。また本研究の発表を許可していただいた花王石鹼株式会社研究開発本部長常盤文克博士、同東京研究所長青木修三博士に深く感謝いたします。

Solution Behavior of Nonionic Surfactants with Multi-hydrophobic Chains in Water

Hisao TSUTSUMI

*Tokyo Research Laboratories, Kao Soap Co., Ltd.;
Bunka, Sumida-ku, Tokyo 131 Japan*

The solution behavior of poly(oxyethylene) hydrogenated castor oils (EC) and poly(oxyethylene)sorbitol tetroleates (ESTO) with different oxyethylene chain length in water was investigated and discussed in comparison with that of poly(oxyethylene) nonylphenyl ether (NP). Their binary phase diagrams were obtained by a polarizing microscopic technique and differential scanning calorimetry.

With an increase of the oxyethylene chain length, the dissolved states of these surfactants in water changed from dispersion of concentric lamella liquid crystal to micellar solution at low concentrations. At relatively high concentrations however, it changed from neat phase to middle phase liquid crystal and further to micellar solution. These observations can be attributable to the decrease of the aggregation number of the aggregates. The aggregation number increased with a multiplication of the hydrophobic chain. When the dissolved states of NP, EC and ESTO each having the same clouding point were compared in the same constitution, EC formed the middle phase and ESTO formed the neat phase at low concentrations where NP formed the micellar solution. Furthermore EC and ESTO formed the neat phase at high concentrations where NP formed the middle phase liquid crystal. This study indicated that a surfactant with multi-hydrophobic chains acts more hydrophobically than an ordinary single-chain surfactant having the same H/L balance.