非イオン性界面活性剤と各種化合物との相互作用

刈 米 孝 夫*

INTERACTION OF NONIONIC SURFACE ACTIVE AGENTS WITH VARIOUS COMPOUND

BY

DR. TAKAO KARIYONE*

Nonionic surfactants are useful materials in cosmetic industries, which especially are used as emulsifier and solubilizer. Generally, various interaction are observed between surfactants and many compounds.

This paper deals especially with nonionic surfactants.

1. The mechanism of hydration and dehydration, and effects of added inorganic and organic compounds on clouding point are discussed.
2. It seems that the "salting in" effects by produced some polxyvalent cations to contrast with the "salting out" effects of monovalent cations depends on interactions of nonionics with polxyvalent cations.
3. In interactions of nonionics with phenols, which are practically important in connection with effects as preservatives, prevent action of nonionics are reviewed. These facts are also applied to phenol titration method which estimates hydrophilic degrees of nonionics.
4. Interactions of nonionics with organic acids are found between high molecular glycols (polyoxy) and polyacrylic acids and between nonionics and grugs.
5. Mixtures of urea and liquid nonionics will solidfy to a hard cake on standing. This phenomenon is obserbed only on compounds having a normal long hydrocarbon chain and polyglycols (carbowax etc.).
6. The best known complexes of nonionics with halogens are the "Iodophors" which result from the admixture of iodine crystals and nonionics. These have a powerful germicidal properties. Recently, a new method for the determination of critical micelle concentration of nonionics is developed, and shown to be applicable in a number of different solvents.

The method depend on the formation of colored iodine micelle complex.

I think it is desirable to consider these interactions on selection of nonionics and these interactions are applicable to estimate amphiphacy of surface active agents.

1. ま え が き

化粧品工業において乳化剤, 可溶化剤として最も良く使用されるのはポリオキシエチレン系非イオン活性剤である。このものはアルコール, カルボン酸, フェノールアミンなど活性水素をもつ疎水基に酸化エチレンを付加縮合することによって得られる一群の界面活性物質である。また湿潤剤としてポリエチレングリコール (分子量

200~6,000) や増粘剤, 凝集剤としてさらに高分子量のポリエチレングリコール (分子量10万~数百万) も化粧品原料として用いられることが多い。

一般にポリオキシエチレン誘導体は化学的に比較的安定な物質であり生物学的, 生理学的にも不活性で微生物による分解性も小さく毒性もきわめて低いことが知られている。しかしながらポリエチレンオキサイド構造を持つこれらの化合物が各種物質との相互作用と考えられるさまざまな実験結果や, 機構の解明が試みられており, 最近これらに関する綜説¹⁾ もみられる。

※ 花王石鹼株式会社研究所, 次長, 工博

* CENTRAL RESEARCH LABORATORY OF
KAO SOAP CO, LTD. ASSISTANT DIRECTOR

本稿ではポリオキシエチレン誘導体の水和性、多価イオン、フェノール、有機酸ハロゲンなどとの相互作用ならびに尿素付加物について紹介し界面活性剤を御利用頂く上の御参考に供したい。

2. 水和性

ポリオキシエチレン系非イオン活性剤を水に溶かすと水分子は水素結合によってエーテル酸素原子に付加することを *chwala* と *Mastina*²⁾ が明らかにした。

この結合は比較的弱く加熱によって脱水和がおり、混濁、分離をおこす。この温度は曇点とよばれポリオキシエチレン鎖が長いほど高い。中川³⁾ は光散乱によるミセル量測定から曇点現象の機構を“温度上昇につれてポリオキシエチレン基と水分子との水素結合が弱まり脱水和が起ってミセルが大きくなり、しかも高温になるほど加速度的に顕著になりある温度に達すると肉眼にも濁りがみえるくらいにミセルが生長する。これが曇点である”と説明している。

Wurzschmitt⁴⁾ はポリオキシエチレン誘導体分析の系統的研究から、これらは水溶液中で陽イオン性のポリオキソニウム化合物として存在することを示唆した。

さらにエーテル酸素原子すべてがオキソニウム塩を形成しているのではなく、その一部分のみでこの割合をオキソニウム度として示し珪タングステン酸などのヘテロポリ酸による沈澱反応を解析した。ポリオキシエチレン化合物の沈澱剤としてはこの他にリンモリブデン酸、フエロシアン酸、ヨウ素、タンニンなどが知れている。

ポリオキシエチレン誘導体の水溶液は塩類、塩基によっても脱水和が起るが酸類では脱水和されにくい。これは酸類がエーテル状酸素とオキソニウム化合物を作り易いためと考えられる。

Evans⁵⁾ はポリオキシエチレンオクチルフェノールエーテル (8.5 モル) 水溶液に電解質を添加した場合の曇点を測定し (図-1) 曇点の低下能はアニオンでは

カチオンでは

図-1 ポリオキシエチレンオクチルフェノール (P: 8.5) の曇点におよぼす電解質添加の影響

の順に大きいことを報告している。この順位はイオンの離液順位とは異なっている。

有機化合物の添加の曇点に及ぼす影響については *Ma-clay*⁶⁾ のポリオキシエチレンオクチルフェノールエーテル (9.5 モル) についての報告があり (図-2) これによると一般に非極性物質や陰イオン性活性剤は曇点と上昇させ芳香族物質や極性脂肪族化合物は低下させる。

図-2 2% ポリオキシエチレンオクチルフェノール (F:) 水溶液の曇点におよぼす有機性添加物の影響

3. 多価イオンとの相互作用

ポリオキシエチレン誘導体水溶液に無機塩を添加した場合、多価カチオンは曇点の低下能が小さいことを前項で述べたがある種のカチオンでは活性剤の水和性を増加させる現象が観察されている。

Doscher⁷⁾ は 30% CaCl_2 水溶液を 5% *Renex* (Atlas社, ポリオキシエチレントール油エステル) 水溶液に加えた場合に生じた沈澱を分別しイソプロパノールから繰返し再結晶することにより無定形、淡黄色の粉末を得た。

の化学的分析およびX線解析からこの構造は $3\text{CaCl}_2 \cdot 15\text{H}_2\text{O} \cdot 1 \text{ Renex}$ であることを確証し、水和したカルシウムイオンが陰イオン性のポリエーテル酸素と結合しコンプレックスを生成するものと考えた。

Colwell¹⁾ らはポリオキシエチレンノニルフェノールエーテル (10.5 モル) の曇点に及ぼす無機塩添加の影響をしらべた結果 CaCl_2 では添加量の少ない場合図-1と同様に低下の傾向があるが、さらに添加量を増加すると曇点は次第に上昇し活性自身の示す曇点より高くなることを認め(図-3)これは明らかに Ca^{++} との間に会合錯塩をつくっているものと推論している。

図-3 0.5% ポリオキシエチレンノニルフェノールエーテル ($\bar{P}: 10.5$) の曇点におよぼす塩添加の影響

同様に高分子量のエチレンオキシドポリマーである Polyox WSR-301 (Union Carbide & carbon) について無機塩添加の影響を粘度、曇点についてしらべた結果は図-4に示すように CaCl_2 の添加は粘度を上昇させる結果となりこれはその高分子に対してより良溶媒であることを示すもので溶媒親和性が大きく高分子が拡張した形状であることが推論されよう。

図-4 0.1% Polyox WSR-301の曇点、粘度におよぼす塩添加の影響

Van Strien の特許⁸⁾ によれば多価金属イオンと一価アニオンの塩または低分子量アルコールとアルコールートを作る塩はポリエチレングリコール誘導体とコンプレックスを作ることを報告しており CaCl_2 , MgCl_2 , CuCl_2 , ZnCl_2 , との生成物は液状の非イオン活性剤を固型化したり、ガソリン、潤滑油、動植物油などの有機液体のゲル化剤して有用であり、また石油採掘における掘さく泥に添加したり水を含まないハンドクリーナー、などへの利用も考えられる。

ベントナイトなどのコロイド分散系の安定系にもこのコンプレックス形成が利用され、例えば高濃度の塩類溶液中で凝集が起る原油-ベントナイト系に CaCl_2 -非イオン活性剤を添加することによりこれを防止することができる。これは Ca -ベントナイト表面へのポリグリコール鎖の優先的な吸着によって活性剤の親油性部分が外側を向き親水性コロイドを油相中に安定化するものと考えられカルシウムが粘度粒子とポリグリコールの間を架橋する役割を果すと考えられる。

その他、Doscher ら⁷⁾ は種々の非イオン活性剤を加えて安定化した金ゾルは Ca^{++} よりも Na^+ によって凝集しやすいが界面活性剤を含まない同じ金ゾルでは逆に Na^+ より Ca^{++} によって凝集しやすいこと、また Heller ら⁹⁾ はポリエチレングリコール系化合物で予めゾルを処理した場合、イオンによる凝集に対して安定化されることなどの興味ある報告がみられる。

4. フェノール性化合物との相互作用

ポリエチレンオキシド構造をもつ化合物とフェノールおよびその誘導体をの相互作用については多くの報告がみられる。とくに化粧品、医薬の分野において防腐剤、防カビ剤、殺菌剤などフェノール性基をもつものとの間には、その効力減少の形で認められており、機構的にはポリエーテル酸素とフェノール性ヒドロキシル基間の水素結合によるものとして知られている。

化粧品に用いられる防腐剤と非イオン活性剤の組合せについては de Navarre¹⁰⁾ Wedderburn¹¹⁾ の一連の実験報告があり、活性剤、微生物、防腐剤ないし殺菌剤を広汎に変えてその相互作用をしらべている。

Kasten bauder¹²⁾ は p-オキシ安息香酸エステルと各種物質との相互作用の程度を知るためにナイロン膜の透析によって高分子物質と防腐剤の結合量をしらべこれの多いもの程不活性化の程度が大きいことを示している。

青木ら¹³⁾ は p-オキシ安息香酸エステル類を Tween20 を用いて可溶化した場合について抗カビ効果をしらべた結果、ブチルエステルよりメチルエステルの方が抗カビ

表-1 各種高分子物質に対する p- オキシ安息香酸の結合度

高分子物質 2 %	メチルペン ラベン		プロピル パラベン	
	遊離量 %	結合量 %	遊離量 %	結合量 %
ゼラチン	92	8	89	11
メチルセルローズ	91	9	87	13
カーボワックス4000	84	16	81	19
ポリビニル・ピロリドン	78	22	64	36
"Myrij 52"	55	45	16	84
"Tween 20"	43	57	14	86
"Tween 80"	43	57	10	90

力が大でこれはブチルエステルはミセル中に可溶化されるのに対してメチルエステルはミセルに入り難いためと推論した。また他のフェノール性殺菌剤や異種構造のオキシエチレン系活性剤についても実験し、活性剤を含む水溶液を抗カビ性にするためには系全体に加えた抗カビ剤の総量よりも水相中に存在する濃度が重要であり、ミセル中に入った抗カビ剤はミセル外にあるものと平衡しており水相中のものが消費されたときこれを補給するタンクのような機能をもっと考えられるが¹⁴⁾いずれにしても水相中の濃度が有効濃度以上を保ち得るような balan

図-5 ポリオキシエチレンアルキルエーテル (2%) のモル数変化とフェノール消費量

スをその系に与えることが必要である。

このような非イオン活性剤による不活性化を防止する手段としてはカチオン活性剤との併用や一価または多価アルコールの添加が有効であるという報告¹⁵⁾やソルビン酸の効果も発表¹⁶⁾されている。

一方これらの現象をオキシエチレン系非イオン活性剤の親水度の評価に利用する試みがおこなわれており、その1部を例示する。

Karabinos¹⁷⁾ は 1g の活性剤を 50ml の蒸留水に溶かして 20°C でビューレットより 5% フェノール溶液を加えオパール状の濁りが認められる点を終点とした。C₁₀~18 のアルキル鎖をもつポリオキシエチレンエーテルについての測定結果は図-5に示すようにオキシエチレン鎖長の増加と共にフェノール消費量は増し構造既知のものについてはこれからオキシエチレンモル数を推定できることを報告している。

Davis¹⁸⁾ らは活性剤を水又は塩水に溶かし 2% フェノール溶液で滴定し活性剤濃度と消費フェノール溶液量との関係が図-6に示すように直線的であることから非イオン活性剤の濃度管理に使用できると述べている。

図-6 ポリオキシエチレンアルキル (フェニル) エーテルの濃度変化とフェノール消費量

田中¹⁹⁾は水に不溶性ないし分散性の活性剤にも適用性を拡張し、溶媒としてエタノールまたはプロピオン酸を用いる方法を報告している。実験の1例を図-7に示す。

この他ポリオキシエチレン基をもつ非イオン活性剤とフェノール誘導体の間の難溶性物質の生成に関しては Meiden²⁰⁾ らや Livingston²¹⁾ もこれを認めており Higuchi らはカーボワックスとフェノール類の間にコン

図一7 ポリオキシエチレンアルキル（フェニル）エーテルのモル数とフェノール消費量の関係（10%エタノール溶液）

プレックスの生成を推定している。また Mulley ら²³⁾ はエーテル型非イオン活性剤とフェノールの間のコンプレックス形成について論じている。

5. 有機酸との相互作用

ポリエチレンオキッドを含む製品と有機酸類と相互作用の最も良い例は高分子ポリグリコール (Polyox) 水溶液とポリアクリル酸水溶液の混合の場合にみられる。

Petersen ら²⁴⁾ はこの場合について広範囲の混合組成で水に不溶性のコンプレックスが生成することを認めここに得られたゴム状の樹脂の性質、構造を詳細に報告している。この相互作用はやはりオキシエチレン鎖のエーテルとカルボキシル基との間の水素結合によるものと考えられる。

Chakravarty ら²⁵⁾ は Myrij 52 (ポリ(40)-オキシエチレンステアレート, Atlas) と多くの有機酸との間のコンプレックス形成能について研究をおこない、p-ヒドロキシ安息香酸、p-アミノ安息香酸、m-ヒドロキシ安息香酸、安息香酸、アセチルサリチル酸では活性剤の添加によって水中での溶解度が増加することを認めた。これはフェノールやレゾルシノールが活性剤によって不溶化するのと全く逆の現象である。

Marcus²⁶⁾ によればカーボワックスをベースにした座薬にアスピリンを加えるとワックスベースが非常に軟らかくなり、また吸収速度が著しく減少することを認めこれらの相互関係について考察している。

6. 尿素付加物

ポリオキシエチレン基をもつ非イオン活性剤の多くは油状、ペースト状ないしはろう状で粉末洗剤や粉末型態の製品に利用するには不便ことが多い。

Bengen, Schlenk ら²⁷⁾ によって見出され、発展した

尿素による包接化合物形成の考え方は Zimmerschied ら²⁸⁾ によって石油中の直鎖パラフィンに尿素付加物で分離するという方面に実用化されている。

一方 Barker ら^{29,30)} はポリオキシエチレンアルキルエーテル、アシルエステル、アミン、アミド誘導体を尿素と混合することにより固化に成功し、得られた固体がその含有する活性剤と作用の点で変りないことを報告している。付加物の構造は Schiessler ら³¹⁾ によって解明され、これによれば尿素は普通正方晶系であるが直鎖の脂肪族化合物と混合すれば6方晶系の結晶になり尿素分子の形成するラセン状の6角筒の中に包みこまれている。尿素の形成する筒の内径は約5Åで有りこれより小さい分子は付加物を作るが大きな分子例えば分岐化合物や環状化合物はこれをつくらない。したがって非イオン活性剤の場合ポリオキシエチレン脂肪アルコール、脂肪酸エステルやポリエチレングリコール（カーボンワックス）はその分子の形から考えて付加することは当然予想されるがソルビタン系やアルキルフェノール誘導体ではソルビタン環、ベンゼン核、分岐鎖が大きく尿素の形成する筒に入らないから包接化合物を作らないと考えられる。

美間³²⁾ はこれらを実験的に確認しポリオキシエチレン脂肪酸エステルとポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステルの分別に応用でき系統的分析への利用を示唆している。付加物の単位結晶の長さはラセン構造に沿って約11Åで有りこれはオキシエチレン鎖がジグザク型をとるとすれば3モルの長さに相当する。したがってオキシエチレン1ヶ当り2モルの尿素が最適比率となる。ポリエチレングリコールについて計算すると尿素73%、ポリグリコール27%となり実験結果もこれに近似した配合で得られている。

図一8 尿素付加物のトンネル断面積と分子の大きさの比較

7. ハロゲンとの相互作用

ポリオキシエチレン誘導体とハロゲンとの相互作用として最も良く知られているものは、ヨードホールである

う。

ヨードホールはポリオキシエチレン系非イオン活性剤水溶液にヨウ素の結晶を添加して可溶化することにより得られ、ノニルフェノール系や Pluronic 型の活性剤が良く用いられる。ヨウ素と非イオン活性剤とのコンプレックスは消毒効果に乏しく存在するヨウ素の15~20%は化学的に結合され消毒剤としては無効である。1~3%ヨウ素を含むとヨードホール1/3000に稀釈しても細菌に対して有効である。ヨードホールは水に溶けて黄色の透明液をつくる。可溶化剤としての非イオン活性剤の存在によって同時に湿潤、洗浄などの効果も期待される。これらの組成や紹介については多くの特許³³⁾や報告³⁴⁾³⁵⁾³⁶⁾がある。

Ross ら³⁷⁾ は非イオン活性剤の臨界ミセル濃度 (C. M. C.) の測定法にコンプレックス生成を利用した。すなわち非イオン活性剤溶液にヨウ素溶液を加えるとヨウ素の色調が変化することを基礎とし水以外の溶媒にも適用できることを報告している。種々の条件下でのヨウ素の極大吸収は次のようである。

I ₂ (蒸気)	512 ^{mμ}
I ₂ /CCl ₄	510
I ₂ /C ₆ H ₆	300, 490
I ₂ /H ₂ O	450
I ₂ -ミセルコンプレックス	360
I ₂ -KI コンプレックス/水	288, 353

一定量のヨウ素の存在下における界面活性剤濃度を 360^{mμ} の吸光度に対してプロットすると屈折点を有する2直線を示しその屈折点の濃度が C. M. C に相当することを述べており表面張力法や屈折率の変化から求めた値と良く一致することを報告している。

松本ら³⁵⁾は非イオン活性剤水溶液にヨウ素を添加してゆくと濁りを生ずることからこれを“ヨウ素数”として表わしそれが界面活性剤のエチレンオキシド付加モル数と直線関係にあることを報告しており、さらに希薄な状態で紫外吸収スペクトルを測定し I₂-KI 水溶液が示す吸収極大 350^{mμ} が界面活性剤を添加して行くと、初めは水溶液中に単分子状に分散してスペクトルに影響しないが、ある濃度に達するとミセルを形成しこのミセルがヨウ素とコンプレックスを生成してこれがスペクトルに現われる。したがって吸収極大波長の移動開始濃度はその界面活性剤の CMC であるとしてエチレンオキシド付加モル数との関係を求めている。

8. む す び

ポリエチレングリコール及びその誘導体の無機塩、有

機薬品に対する相互作用について水、重金属イオン、フェノール、カルボン酸、尿素、ヨウ素を例にこれまでの報告を整理してみた。水素結合によっておこるこれらの相互作用は主剤を不活性化したり溶解度を減じたりする場合があるがこの現象を利用して活性剤の親水度や両親媒性を評価することが行われている。またヨウ素との相互作用の場合のようにヨードホールが殺菌剤として利用されたり一方 CMC の測定にヨウ素とのコンプレックスを使用するなど相互作用を積極的に利用することも可能である。これらの相互作用を考慮した上で非イオン活性剤の使用条件を設定する必要がある。その他イオン性活性剤や高分子物質との相互作用についても興味ある問題が考えられる。

参 考 文 献

- 1) Colwell, Livengood, J. Soc. Cosmetic chemist's 13, 201 (1962)
- 2) Chwala, Martina, Melliand Textilber. 18, 992 (1937)
- 3) 中川, 通, Kolloid Z. 168, 132 (1960)
- 4) Wurzschnitt, Z. Anal. Chem. 130, 105 (1950)
- 5) Durham, "Surface Activity and Detergency" p. 21 (1961) Macmillan & Co, Ltd.
- 6) Maclay, J. Colloid Sci, 11, 272 (1956)
- 7) Doscher, Meyers, Atkins, ibid 6, 223 (1951)
- 8) Vanstrien, U. S. Patent 2,826,265 (1958)
- 9) Heller, Pugh, J. Polymer Sci. 47, 203 (1960)
- 10) de Navarre et al, J. Soc. Cosmetic chemist's 7, 427 (1956); 8, 68, 371(1957) 12, 280 (1961)
- 11) Wedderburn, ibid 9, 210 (1958)
- 12) Barkley, Am. Perfumer Aromat. Docut, Ed. 1, 101 (1960)
- 13) 青木ら, 薬誌 76, 939 (1956); 77, 410, 1071(1957)
- 14) Riegerman, Allacvalla, J. Am. Pharm. Assoc. 42, 376 (1953)
- 15) de Navarre et al, J. Soc. Cosmetic Chemist's 10, 81 (1959); Am. Perfumer Aromat. Docut, Ed. 1, 110 (1960)
- 16) Charles, Carter, J. Soc. Cosmetic chemist's 10, 383 (1959); Am. Perfumer Aromat. 75, (4) 55 (1960)
- 17) Karabinos, Soap Chem. Specialities 31, (6) 50 (1955)
- 18) Davis, Wattman, Speel, ibid 31, (12) 73 (1955)

- 19) 田中, Proc. and Intern. Congress of Surface Activity **4**, 132 (1957)
- 20) Weiden, Norton, J. Colloid Sci. **8**, 609 (1953)
- 21) Livingston, ibid **9**, 365 (1954)
- 22) Higuchi, Lach, J. Am. Pharm. Assoc. Sci. Ed. **43**, 465 (1954)
- 23) Mulley, Matcalf, J. Pharm. Pharmacol. **8**, 774 (1956)
- 24) Smith, Winslow, Petersen, Ind. Eng. Chem **51** 1361 (1959)
- 25) Chakravarty, Lach, Blaug, Drng standards **25**, 137 (1957)
- 26) Marcus, Drug Cosmetic Ind. **79**, 456 (1956)
- 27) Schlenk, Ann. **565**, 204 (1949)
- 28) Zimmerschied et al, Ind. Eng. Chem. **42**, 1305 (1950)
- 29) Barker et al, U. S. Patent 2,559,583; 2,559,584(1951) 2,665,256 (1954)
- 30) Barker, Ranauto, J. Am. Oil chemist's Soc, **32** 249 (1955)
- 31) Schiessler Flitter, J. Am. Chem. Soc. **71**, 1720 (1950)
- 32) 美間, 薬誌 **79**, 857 (1959)
- 33) Brit. Patent 703,091 (1954)
Sutton, Reynolds. U. S. Patent 2,759,869(1956)
Brost, Drupin, Woodward. U. S Patent 2,989,434 (1961)
- 34) Cantor, Shelanski, Soap Sanit, chemicals**27**, (2) 133 (1951)
- 35) Gershenfeld et al, Soop chem. Specialities **31**, (5) 164 (6) 161 (1955) **32**, (9)155(10) 167(1956)
- 36) Brost, Krupin, ibid **33**, (8) 93 (1957)
- 37) Ross, Olivier, J. Phys. chem. **63**, 1671(1959)
- 38) 松本, 見城, 油化学 **10**, 418, 683 (1961)