B-4 単一鎖長非イオン界面活性剤の三成分系における性質

大庭 範秋*・高橋 淳**

Properties of Homogeneous Nonionic Surfactants in Three-Component Systems.

by NORIAKI OHBA AND ATSUSHI TAKAHASHI

To clarify the properties and behaviors of nonionic surfactants, ternary phase diagrams containing homogeneous and polydispersed P. O. E n-dodecanols as a component were studied. 1) The behaviors of homogeneous (N) and polydisperse (P) nonionic surfactants can readily be illustrated in the diagrams as the region of O/W or W/O solubilization, gel formation, etc. 2) The difference between the properties of homogeneous P. O. E. n-dodecanols (N4 and N8) and those of commercial products (P4 and P8) is easy to distinguish in the diagram. 3) The influences of the length and distribution in polyoxyethylene chain upon the phase diagram were discussed. 4) The influences of oil component on ternary systems are evident in those diagram (n-hexane and cyclo-hexane).

はじめに

非イオン界面活性剤は化粧品や製剤の原料として重要な役割をはたしている。特に酸化エチレン誘導体はその性能から広範囲に応用されている。

しかし、市販の酸化エチレン誘導体は、酸化エチレンの付加重合によって製造されるため、重合度に分布があり、種々のオキシエチレン鎖長の化合物の混合物である。

このような非イオン界面活性剤の性能や応用特性の本質を詳細に検討するためには、単一の鎖長を有する化合物について研究を行ない、それに対応する市販品と比較する必要がある。最近、単一鎖長 (Homogeneous) ポリオキシエチレン誘導体の性質について報告されているが (1), 我々は水-油-界面活性剤の三成分系について、単一鎖長ポリオキシエチレン n-ドデカノールの挙動を観察し、対応する市販品との比較を行なった。

試料

1) 単一鎖長ポリオキシエチレン n-ドデカノール。

* 日光ケミカルズKK

** 日本サーファクタント工業KK

単一鎖長非イオン界面活性剤として、オキシエチレン鎖長が1から8までのn-ドデカノール誘導体を特殊な方法によって合成した。

原料として、精製した n-ドデカノールおよび、モノ・ジ・トリまたはテトラエチレングリコールを用い、生成物は精留または、再結晶により精製した。

得られた化合物を N1, N2, N3.....N8 と略記し、Table 1 に物性を示した。

Table 1: 単一鎖長ポリオキシエチレンn-ドデカノールの性質

	m.p. °C	Cloud pt. °C 0.1wt% aq.soln	S.tension at cmc 25°C dynes/cm	Ref.index at. 30°C
N 1	17-0	—	—	1.4413
N 2	17.0	—	—	1.4441
N 3	13.5	—	—	1.4464
N 4	17.0	—	—	1.4485
N 5	21.5	30.5	29.6	1.4503
N 6	24.0	55.0	31.5	1.4520
N 7	24.5	70.0	33.4	1.4533
N 8	27.5	79.0	34.6	1.4542

得られた化合物の均一性は、TLC および GLC によって確めた。N1~N8の TLC を Fig. 1 に、N4 および N8 の GLC を Fig. 2(A) および (B) に示した。

Fig.-1 単一鎖長ポリオキシエチレン n-ドデカノールの薄層クロマトグラム。(N1-N8: 数字はオキシエチレン鎖長)

Fig.-2 (A)

Fig.-2 (B)

Fig.-2 単一鎖長ポリオキシエチレン n-ドデカノールのガスクロマトグラム。(A): テトラエチレングリコール誘導体, (B): オクタエチレングリコール誘導体

Fig. 2 (A) および(B)から, N 4 は殆ど純粋であるが, N 8 は約6.3%の N 7 を含んでいることがわかる。

2) 市販の非イオン界面活性剤

n-ドデカノールにオキシエチレン鎖長の平均が4および8になるよう通常の付加重合反応によって酸化エチレンを付加し, 市販の非イオン界面活性剤とし, それぞれ P 4 および P 8 と略記する。P 4 および P 8 の TLC を N 4, N 8 および N 1 ~ N 8 の等量混合物と比較した結果を Fig. 3 に示した。

Fig.-3 非イオン界面活性剤の TLC. P: 市販品, N: 単一鎖長非イオン界面活性剤, Mix: N1~N8の等量混合物, 数字はオキシエチレン鎖長

3) 油

三成分系の油成分として, シクロヘキサンと n-ヘキサンを, GLC により純度を確めて使用した。

三成分系の相図および実験

非イオン界面活性剤の性能や特性についての基礎的研究や応用面に関する研究について数多くの報文 (2, 3) がある。その中で, 界面活性剤の可溶性・乳化・ゲル形成等に関する性能や挙動を総括的に知る研究方法に, 水-油-界面活性剤の三成分系相平衡の研究がある。しかし, 厳密な相平衡を取扱うためには実験的に平衡状態を得るまでに長時間を要し観察の方法も複雑になる (4)。このような観点から, 本報では簡便型相図を作成し, 近似的に平衡状態を表すものとして, 非イオン界面活性剤の挙動の研究手段に用いた。

相図作成に当って相の状態は、Fig. 4 に図示した Winsor の表示法を用いた。(5)

Fig.-4 相の状態。S₁:O/W可溶化系, G ゲル, S₂:W/O可溶化系, S₁+G および S₂+G:可溶化系とゲルの中間状態, Type I II III および IV:不均一系。

相図作成のための実験は次のようにした。種々の組成

の試料をそれぞれ 10g 試験管に封入し、はげしく振ったのち、20±1°C で 24 時間静置し、状態の観察を行なった。状態の観察の際、加温または冷却によって状態の移行を示すので、20°Cの状態を定める参考とした。(6,7)

観察した状態は次の記号を用いて、三角図表上にプロットした。

- : S₁ ○ : S₂
- : G ◇ : Type I または II
- その他: 種々の不均一系

各組成の状態の分布から主境界線を実線、副境界線を破線で記入し、Fig. 5, 6, および 7 を得た。

図中Aは(S₁+G), Bは(S₂+G), CおよびDは複雑な状態を示す領域をあらわす。

(A) *n*-Hexane-Water-N4 diagram.

(A) *n*-Hexane-Water-N8 diagram.

(B) cyclo-Hexane-Water-N4 diagram.

(B) cyclo-Hexane-Water-N8 diagram.

Fig.-5 単一鎖長テトラオキシエチレン *n*-ドデカノールによる相図。(A):*n*-ヘキサン-水-界面活性剤, (B):シクロヘキサン-水-界面活性剤。(20°C)

Fig.-6 単一鎖長オクタオキシエチレン *n*-ドデカノールによる相図。(A):*n*-ヘキサン-水-界面活性剤, (B):シクロヘキサン-水-界面活性剤(20°C)

Fig.-7 市販ポリオキシエチレン *n*-ドデカノールによる相図。(A) :*n*-ヘキサン-水-界面活性剤(P4), (B) :*n*-ヘキサン-水-界面活性剤(P8)。

考察

1) 油の性質

単一鎖長のN4を含む系について、Fig.5(A)と5(B)を比較して、*n*-ヘキサン系のS₂領域が、シクロヘキサン系のS₂領域よりも広く、N4によるS₂領域は、*n*-ヘキサン系の方がシクロヘキサン系よりも界面活性剤の低濃度域に拡がっている。

またN4を含むG状態についてFig.5(A)と5(B)を比較して、*n*-ヘキサンを含む系の方がシクロヘキサンを含む系よりも最大油含有量が小さい。

次にN8の系について、Fig.6(A)および6(B)から、S₂領域の広さは*n*-ヘキサンとシクロヘキサンの場合には大差がない。

しかし、透明ゲルの領域について見ると、最大水含有量は、*n*-ヘキサン系の方がシクロヘキサン系よりも大きい。

以上の結果から、炭素数が等しい油であっても、その構造や性質の相違が、三成分系のすべての相に対して強い影響をおよぼしていることがわかる。

2) ポリオキシエチレン鎖長

オキシエチレン鎖長の比較として、N4とN8の系について、Fig.5(A)とFig.6(A)、Fig.5(B)とFig.6(B)を夫々比較すると、主境界線の頂点が鎖長の増加に伴って右方へ移動する。

しかし、移動の様子は油の種類によって異なる。

3) オキシエチレン鎖の構成

重合度分布を有するP4の系Fig.7と均一なN4の系Fig.5(A)を比較して、N4の系の方がP4の系の場合よりも主境界線が界面活性剤含有量の少ない領域にある。従ってS₂状態を得るに必要な界面活性剤の量はN4の方がP4よりも少なくてよい。

Fig.6(B)とFig.7(B)をくらべて、N8の系の方がP8の系よりも主境界線の頂点が右側に片寄っている。従ってS₂領域はP8系の方がN8系よりも大きい。しかしGの領域は逆にN8の系の方がP8の系よりも大きい。

すなわち、単一鎖長の非イオン界面活性剤の性質もしくは応用特性は、可溶性・ゲル形成等について重合度分布をもつものと明らかに異なっていることがわかる。

重合度分布の有無による界面活性剤の性能の差異についてさらに詳細に検討するためには数多くの三成分系について同様の実験を行ない相図を比較する必要がある。

総括

単一鎖長をもつポリオキシエチレン *n*-ドデカノール(N4およびN8)とこれに対応した重合度分布をもつ誘導体(P4およびP8)について、三成分系相図を作成し、可溶性・ゲル形成等の性能について比較した。

1) 単一鎖長のN4とN8の性能は、重合度分布をもつP4やP8と性能特性に差異が認められる。

2) オキシエチレン鎖長の効果は、重合度分布の有無によって異なる。

3) 三成分系の油成分の構造性質の影響を知ることができた。

文献

1. M.J.Schick: "Nonionic surfactants" Surfactant Science Series, vol.1.(Marcel Dekker, Inc.N.Y., 1967)p.443

JOURNAL OF J.C.C.A. SPECIAL ISSUE (1968)

2. T.Nakagawa: *ibid.* p.589—592.
3. K.Shinoda: "Solvent Properties of Surfactant Solutions", Surfactant Science Series, Vol. 2. (Marcel Dekker Inc.1967) p.16-20.
4. L.Mandell: *Surface Chemistry*, 1965, p.185-202.
5. P.A.Winsor: "Solvent Properties of Amphiphilic Compounds", (Butterworth, Washington, D.C., 1954; *Chem. Review*, **68**, No1, 1-40 (1968))
6. A.Kamada: *Yakugaku Zasshi*, **82**, 200, 205 (1962).
7. A.Kamada, et al: *ibid.*, **83**, 1132 (1963)