

# 界面活性剤水溶液中での油状ヨゴレの安定性に関する研究(1)

—界面活性剤水溶液中での油状物質の乳化状態とその安定性—

齋 藤 由紀子

## 1. 緒 言

界面活性剤水溶液中での油ヨゴレの安定性を研究する手はじめとして、油状物質の界面活性剤水溶液中での乳化の状態とその安定性を観察した。

エマルションの生成方法<sup>1)</sup>、エマルションの安定度の測定方法<sup>2)–3)</sup>には各種あり、又エマルションの安定性に関する報文<sup>4)–8)</sup>も多数報告されているが、今回の実験では界面活性剤(エマルションの安定剤として)、油状物質(分散相として)、温度(エマルション作成時の)を変化させ、最も簡単な垂直振とう法によりエマルションを生成し、時間経過によるエマルションの状態変化とその安定性を特にクリーミングの現象で外観的に観察した。

## 2. 実験方法

### 2-1 試 料

#### 2-1-1 界面活性剤

- (1) ドデシル硫酸ナトリウム(化学用試薬、以後SDSとする)
- (2) リニアアルキルベンゼンスルホン酸ナトリウム(活性分43.5%水分56.5%ライン油脂K・K以後LASとする)

#### 2-1-2 油状物質

- (1) オレイン酸(試薬一級)
- (2) 流動パラフィン(試薬一級)
- (3) オレイン酸・流動パラフィン1:1の混合物(以後混合油とする)

エマルションの状態の観察をしやすくする為、油状物質10gに対し油溶染料Oil Red(SudanIV、C.I.26105)を0.0015g加え、着色させる。

### 2-2 乳化方法

エマルションの生成には垂直型振とう法を使用した<sup>7)</sup>。界面活性剤水溶液10mlを共栓付試験管(内径16.5cm)に採取し、恒温槽に入れ、所定の温度にした後油状物質を滴下し、5秒間に10回上下に約15cmの幅ではげしく振りまぜ、5秒間静置する行程を6回くり返しエマルションを生成した後、所定の時間同一

温度で恒温槽内にて保持する。

### 2-3 エマルジョン安定性の観察

エマルジョンを生成した後、所定時間、所定温度で保持し、所定時間経過後のエマルジョンの様子を特に油濃度とクリーミングの関係（クリーミングの現象とその層の厚み）を中心に、外観的に観察した。

### 2-4 実験条件

界面活性剤水溶液濃度  $1 \times 10^{-2} \text{ mol/l}$

油濃度 0.1 ~ 5% (Vol.%) 間 10 段階

(界面活性剤水溶液 10 ml に対し、油状物質 0.01、0.02、0.04、0.06、0.08、0.10、0.20、0.30、0.40、0.50 ml)

保持温度  $20 \pm 1$ 、 $30 \pm 1$ 、 $40 \pm 1$  °C

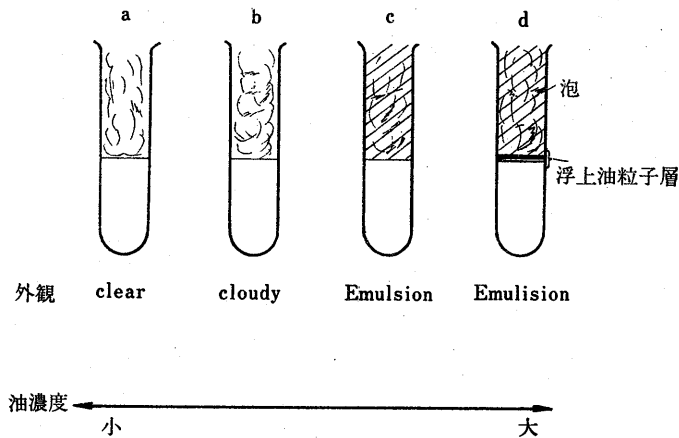
保持時間 5、20分、1、2、4、6時間

(エマルジョン生成時の温度は保持温度と同一である)

## 3. 実験結果と考察

本実験の垂直型振とう法により生成したエマルジョンの時間経過による状態は図-1に示すように、4つの型に分けることが出来る。

図-1 エマルジョンの外観



分散相である油の濃度の低い方がクリーミング（ここでいう「クリーミング」とは、分散された油の粒子がすべて水面に浮上集合してしまわず、外観

的には溶液全体は、乳白色を呈し、分散された油粒子のある量が水面に浮上集合する状態である。このように水面に浮上集合した分散油粒子の層を今後、浮上油粒子層と呼ぶ)を起こさず、エマルションの安定性は大きい。界面活性剤水溶液に油を滴下し、振とうした場合、油の量が少なく、液は透明(図-1中のa)あるいは灰色やや透明、やや灰色にうすく濁っている程度のもの(図-1中のb)はエマルション生成後6時間経過してもクリーミングは起こらない。これはエマルションが可溶型あるいはそれに近い状態となっている為と思われる。しかし、油量が多くなり振とうにより完全に乳白色状態を示すものはエマルション生成直後からクリーミングを起こすものも出て来て、保持時間が長くなるにつれて、クリーミングにより上層に出来る浮上油粒子層の量が増加してくる。しかし生成された浮上油粒子層も油濃度が低い場合には、それ等油粒子はすべて振とうにより起きた泡沫の膜に吸引されてしまう(図-1中のc)。しかし油濃度が高く浮上油粒子層が厚くなると、一部は泡の膜に吸引されるが吸引され切れないものはエマルション上部に残存する(図-1中のd)。

図-1中のdのように油濃度が高く、浮上油粒子層の厚いものはその層が二段に分かれている。本実験ではエマルションの状態を外観的に見安くする為、油状物質をOil Redで着色したので図-1中のc、dの外観は、全体が白味のある桃色であり、浮上油粒子層はエマルションよりさらに濃い桃色を呈し、dの場合のように層が二層に分かれている場合上部が濃い桃色、下部が桃色味のある白色である。この状態から本実験で使用した界面活性剤水溶液濃度においては、10ml中で均一に分散できる油の量には限界があり、それ以上の量は細かい粒子に分散されるがエマルション中に安定に浮遊できず、水面に浮上する。しかしそれら浮上した油粒子は24時間経ても合一する様子は見受けられない。

今回使用した油状物質3種、界面活性剤2種、さらにエマルション保持温度を3段階変化させた場合のエマルションの保持時間経過後の状態変化を以下5項目にまとめた。

1. エマルション生成直後(5分後)から6時間経過後まで外観的に溶液の状態にほとんど変化が現われないと見受けられる油量と、溶液の状態を表-1に示す(油粒子の浮上も起きず、泡の膜にも油粒子が吸引されないと見られるもの)。

表-1 エマルジョンの外観と油量

活性剤	油性物質 保持温度	オレイン酸	流動パラフィン	混合油
	SDS	20℃	Clear G.Clear 0.01~0.02	—
30		Clear G.Clear 0.01~0.02	—	Cloudy Cloudy 0.01~0.02
40		Clear G.Clear 0.01~0.02	—	—
LAS	20	Clear Clear 0.01~0.02	—	—
	30	Clear G.Clear 0.01~0.02	—	—
	40	Clear Cloudy 0.01~0.02	—	—

(単位 ml)

Clear …溶液が透明            G・Clear …灰色やや透明  
 Cloudy …灰色の淡い濁り  
 — …溶液、泡になんらかの変化が起きた

油量0.01~0.02 mlは活性剤水溶液10 mlに対し0.1~0.2% (Vol%)である。3種の油状物質中でもオレイン酸は低い油濃度においてはかなり長時間安定な可溶型の乳化系を示し、SDS-LAS間あるいは20~40℃の温度変化に対してはさほど安定性には差が認められないようである。しかし非極性の流動パラフィンについては、エマルジョン生成直後から温度、活性剤の種類に関係なく油量の少ない0.01 mlから0.5 mlまで分散された油粒子の浮上が始まり、20分後にはほとんどの油粒子が水面に浮上してしまい水溶液は全くの透明となる。つまり、界面活性剤水溶液上に滴下された油滴は、振とうと活性剤により細かい粒子に分散されるが溶液中に均一に分散して居れないのである。又油粒子径もオレイン酸、混合油のそれよりかなり大きい。

オレイン酸・流動パラフィンを1:1の割合で混合した混合油は、流動パラフィンが50%含まれているにもかかわらずSDSの20~30℃においては可溶型に近い乳化系を示しているが、可溶化される油の量はオレイン酸のみの場合より少なく、又、温度により影響を受けるようである。LASの場合には可溶型の乳化系を示さない。

以上の事から、非極性の油より極性の油の方が油濃度が低くければ可溶型のエマルジョンを生成しやすいものと思われる。

2. エマルジョン生成直後から6時間経過後まで、エマルジョン中の一部の分散油粒子が泡の膜に吸引される現象のみで、浮上油粒子層は生成されないもの（エマルジョンは一応外観的には安定していると見受けられるもの）。

結果を表-2に示す。表中の数値は油量である。

浮上油粒子層は生成されず、エマルジョン中の一部の分散油粒子が泡の膜に吸引される場合の油量

活性剤	油状物質	オレイン酸	流動パラフィン	混合油
	保持温度			
SDS	20℃	0.08	—	0.10
	30	0.10	—	0.20
	40	0.20	—	0.10
LAS	20	0.20	—	0.08
	30	0.10	—	0.06
	40	0.10	—	0.10

(単位 ml)

流動パラフィンを除いた他2種は、10mlの界面活性剤水溶液に対して油量0.20ml付近まで、条件により一応安定なエマルジョンを生成している。この実験結果からだけでは油状物質の種類に対して活性剤の種類、温度の効果をはっきり傾向づけを言うことはできないが、SDS-オレイン酸、LAS-混合油の組合せは保持温度を20℃から40℃にした方がより多量の油を安定に分散させる。又、特に興味ある事は、50%の流動パラフィンを含む混合油がSDSについて、温度によってはオレイン酸のみより多量の油を安定に乳化させる現象である。

従って少しでも油の量を多く、安定な乳化系を生成する為には油の種類により保持温度、界面活性剤の組合せを適当に行わねばならない。

分散油粒子が泡の膜へ吸引される現象<sup>9)</sup>は、エマルジョンが可溶型で完全に透明、あるいはわずかに灰色の濁り程度の場合には起こらず、かなりの濁りを呈しているもの、さらに完全な乳白色状のエマルジョンを生成している場合、あるいは流動パラフィンのように油量が少なくても完全にクリーミングを起こしてしまう場合にはすべて起る。本実験において泡沫が振とうにより生じないとすれば表中に示される油量の段階では浮上油粒子層が生成される可能性はあると思われる。

3. エマルジョン生成直後から浮上油粒子層を生成し始めるもの。

エマルジョン生成直後から分散油粒子の一部が浮上し始め、浮上油粒子層を形

成する油量を表-3に示す。

エマルション生成直後から浮上油粒子層を生成し始める場合の油量

活性剤	油状物質	オレイン酸	流動パラフィン	混合油
	保持温度			
SDS	20℃	0.10～	0.01～	0.30～
	30	0.50～	"	0.50以上
	40	0.40～	"	0.20～
LAS	20	0.40～	0.01～	0.20～
	30	0.30～	"	0.20～
	40	0.30～	"	0.30～

(単位 ml)

同一の油であっても界面活性剤の種類、保持温度によりエマルション生成直後から浮上油粒子層を形成させるに必要な油量は異なることがわかる。表中の数値の大きいものほど(実際には一つ前の段階の油濃度になる)少なくともエマルション生成直後は多量の油をエマルション中に均一に分散させている事を意味する。

20～40℃間では、SDSの方が結果が良く、オレイン酸、混合油ともに30℃で0.50mlあるいはそれ以上を示し温度に対して同一効果を示している。ここでも混合油がオレイン酸のみのもと同じような安定性を示すのは興味ある事である。LASについてはSDSほど温度に対する効果ははっきり現われていないが、オレイン酸は温度の高い方が、混合油は温度の低い方が結果が良い様である。

この最後の浮上油粒子層形成と「通常温度を上昇させた方が乳化を容易にする<sup>10)</sup>」という現象は結びつけて考えられると思う。温度を上昇させた方が一定量の連続相により多量の分散相を安定に分散させることができるということで、温度を上昇させると浮上油粒子層を形成し始めるには低い温度の時よりも、多くの油が必要になる。従って表中の数値のように同一の油でも温度により差が出るのだと思われる。

#### 4. エマルション生成後6時間経過後におけるエマルションの状態

エマルション生成後6時間目において、種々の条件により浮上油粒子層がどの程度出来ているか表-4に示した。参考に泡沫層の高さも記載した。(エマルション生成後から4時間経過の間には浮上油粒子層が形成されても泡の膜に吸引され、6時間目には層が消失している場合は非常に多い。)

表中の単位mlは油の量、mmは浮上油粒子層の厚み、cmは泡沫の高さである。

エマルション生成後6時間経過後のエマルションの状態

油状物質 活性剤		保持温度		オレイン酸	流動パラフィン	混合油	
		20	30	40	20	30	40
SDS	20	0.40ml以上 3cm以上	0.1mm	0.20ml以上 3cm以上	0.1~0.2mm	0.30ml以上 3cm以上	0.05~0.2mm
	30	0.30ml以上 2~3cm	0.1~0.2mm	0.20ml以上 2cm前後	0.1~0.3mm	0.30ml以上 3cm以上	0.2mm
	40	0.30ml以上 1~2cm (0.3ml以上は ほとんどない)	0.1~0.2mm	0.20ml以上 0.5cm前後	0.1~0.3mm	0.20ml以上 0.5cm前後	0.05~0.3mm
LAS	20	0.40ml以上 3cm以上	0.2mm	0.20ml以上 3cm以上	0.1~0.3mm	0.20ml以上 3cm以上	0.1~0.3mm
	30	0.30ml以上 1.5cm前後	0.1~0.3mm	0.20ml以上 0.5cm前後	0.1~0.3mm	0.20ml以上 0.8cm	0.1~0.2mm
	40	0.30ml以上 0.5cm前後	0.1~0.3mm	0.01ml以上 泡はほとんどない	0.1~0.2mm	0.01ml以上 泡は全くない	0.1~0.5mm

例えば「0.40ml以上 0.1mm ... 「油量0.40ml以上のものに0.1mmの粒子層が残存しており、  
3cm以上」 泡沫の高さは3cm以上ある ことを意味する。」

浮上油粒子層がエマルション生成直後から出来始め、6時間経過しても残存する場合（その間勿論泡の膜に吸引される油粒子はある）、その層の厚みは次第に増加する。つまり油粒子はその間浮上し続けるのである。エマルションは一見均一な乳化状態を呈している様であるが均一ではないのである。表の数値から、6時間後における浮上油粒子層の存在は温度の上昇に伴いオレイン酸、混合油において油量の低濃度側に移っていることがわかる（層の厚みにはあまり変化はないようである）。つまり、エマルションを長時間保持させる場合保持温度の上昇に伴い、エマルションの安定性が低下するのである。残存する浮上油粒子層の厚みと油量との関係は、水面上に存在する泡沫の量とも関係がある。SDS、LAS共に20℃では泡沫の高さが3cm以上存在しているが温度が高くなると、その高さは減少し、SDSでは40℃、LASでは30℃から急に減少している。全体的に泡沫層の高さが低くなり泡沫の量が減少する。泡沫の減少は泡膜液の流下を伴うので泡の膜に吸引されていた油粒子も流下し、エマルション表面に存在する少量の泡沫の膜に密につめ込まれることとなり、泡の膜はその為に厚みを増し、泡の膜というより油粒子のつめ込まれた帯が張りめぐらされている状態となる。このような状態であっても「泡沫はまだ存在している。」と認め、一応浮上油粒

子層とは別とみなしたので、泡沫の量は減少したが、層の厚みは泡沫が多量に存在している時とさほど変わらないのである。しかし、流動パラフィン、混合油のLAS 40℃では油量0.01 mlから泡沫がほとんど消失してしまっているか、全く消失している状態である為、浮上油粒子層も0.01 mlから存在する。両者の油では、エマルジョン生成後6時間の間に泡沫が消失し、泡の膜に吸引されていた油粒子がすべてエマルジョンの表面上に流下してしまっただのである。今回の実験観察の目的は「泡沫」ではないので、ここではこれ以上触れない事にするが非常に興味のある問題であると思われる。

5. エマルジョン生成後、保持中に浮上油粒子層は形成されるが、それ等すべて泡の膜に吸引され6時間後には全く消失してしまっただのもの。

結果を表-5に示す。表中の数値は油の量mlであり( )内の数値は保持時間分min. 時間hr. である。

エマルジョン生成後6時間の浮上油粒子層の形成と消失の状態

油性物質 保持温度 活性剤	オレイン酸			流動パラフィン			混 合 油		
	油の量	保持時間	状態	油の量	保持時間	状態	油の量	保持時間	状態
SDS	20℃	0.10 ~ 0.20 ml (5min.→20min. 5min.→1hr.)	形成	0.01 ~ 0.08 (5min.→1hr. 5min.→4hr.)	形成	0.20 (20min.→1hr.)	形成		
	30	—	消失	0.01 ~ 0.10 (5min.→2hr. 5min.→4hr.)	形成	—	消失		
	40	—	消失	0.01 ~ 0.10 (5min.→1hr. 5min.→2hr.)	形成	—	消失		
LAS	20	—	消失	0.01 ~ 0.10 (5min.→2hr. 5min.→6hr.)	形成	0.10 (20min.→1hr.)	形成		
	30	0.20 (20min.→1hr.)	形成	0.01 ~ 0.10 (5min.→2hr. 5min.→4hr.)	形成	0.08 ~ 0.10 (20min.→1hr. 20min.→1hr.)	形成		
	40	0.20 (20min.→1hr.)	形成	—	消失	—	消失		

例えば「0.10 ~ 0.20 ml 「0.10 mlから0.20 mlのものがこの条件に合い、(5min.→20min. 油量0.10 mlでは5分後には層が形成されており、5min.→1hr.)」 20分後には消失、又0.20 mlでは5分後には層が形成されており、1時間後には消失していることを意味する。」

エマルジョン生成直後から浮上油粒子層を形成し始めても、層のきわめてうす



いものは20分後には消失している。オレイン酸、混合油の場合は、油量0.10～0.20 mlの範囲で起り、層が形成されても20分後あるいは1時間後には消失している。流動パラフィンの場合は活性剤の種類、保持温度に関係なく0.01～0.02 mlの範囲で起り、層の厚みが大きい為消失するのにオレイン酸、混合油より時間を要する。一定量の泡の膜が吸引できる油の量には限界があると思われる。従って形成された浮上油粒子層がすべて吸引された後、さらに層が形成されなければエマルションは安定しているものと考えてよいと思う。従ってオレイン酸のエマルションは、混合油のものより油量の多い、しかも速い時間に安定なエマルションになると考えられる。このことより泡沫は、エマルションの安定に大いに寄与しているものと思われる。

今回の実験では垂直型振とう法によりエマルションを生成し、外観的にエマルションの状態変化を観察し、1～5の項目に分けて検討した。使用したSDS、LAS共に水溶液濃度は $1 \times 10^{-2} \text{ mol/l}$ で、この濃度はc.m.c以上(SDS、LASのc.m.c.は各々 $7.2 \times 10^{-3} \text{ mol/l}$  20℃、 $1.19 \pm 0.01 \times 10^{-3} \text{ mol/l}$ <sup>11)</sup>)であり、重量%では各々0.288%、0.348%となる。

油の量は試みに0.01～0.50 mlという広範囲にしたが、興味ある範囲は浮上油粒子層を形成し始め、多様な現象を起こす0.03～0.30 mlの範囲と思われる。

生成されたエマルションが外観的に観察しただけで安定しているか否かを決定することは非常にむずかしい。さらに起泡を伴う場合は一層複雑である。今回使用した界面活性剤と油状物質の組合せでは振とうにより一応エマルションを生成する(流動パラフィンの場合はエマルションとならなかったが)ので、エマルションの安定性を「浮上油粒子層の形成」という観点から観察検討した。

振とうにより界面活性剤水溶液中で油状物質は細かい粒子に分散させられるが、油量が多くなると界面活性剤、油状物質の種類、保持温度により多少差はあるが、それ等分散した油粒子のある量は安定に溶液中に滞まっていることができず、浮上し集合する(合一ではない)。その原因の一つとして、分散油粒子径と粒度分布が考えられる。油量が多くなり均一な粒子径に油が分散されないとある一定の粒径以上のものあるいは以下のものが浮上するのではないかと思われる。流動パラフィンの場合は、油量が少なくともすべて分散した油粒子は浮上集合する。その粒径が大きい事は外観的にも明白である。流動パラフィンに対するLAS、SDSの乳化能は、オレイン酸、混合油に対するよりはるかに劣っている事は確かである。

今後の問題として、これら界面活性剤、油状物質を使用し、いかなる条件下で乳化を行えば浮上油粒子層の形成を阻止することができるか、実験を進めたいと

思う。

## 参考文献

- 1) 佐々木, 花井, 光井共訳: エマルションの科学, P 4 ~ 朝倉書店  
( 1 9 7 1 )
- 2) 日本化学会編: 実験化学講座 7, P 2 3 3 丸善K・K ( 1 9 6 7 )
- 3) 西, 今井, 笠井共編: 界面活性剤便覧, P 2 3 1, 産業図書K・K  
( 1 9 6 8 )
- 4) 岡田, 原田: 油化学, 6, 3 0 9 ( 1 9 5 7 )
- 5) 北森信之: 表面, 5, 2 6
- 6) 川上八十太: 油化学, 5, 1 3 9 ( 1 9 5 6 )
- 7) 斎藤 博: 工化, 90, 7 0 ( 1 9 6 9 )
- 8) E.G.Cockbain & T.S.Mcroberts: J.Colloid Sci., 8, 4 4 0  
( 1 9 5 3 )
- 9) D.G.Steavenson: J.Soc.Dyers & Colourist., 68, 57  
( 1 9 5 2 )
- 10) 佐々木, 花井, 光井共訳: エマルションの科学, P 2 0 朝倉書店  
( 1 9 7 1 )
- 11) 西, 今井, 笠井共編: 界面活性剤便覧, P 1 2 8, 産業図書K・K  
( 1 9 6 8 )