

報 文

塩水 / 硫酸ドデシルナトリウム / ヘキサノール /
ヘキサデカン系における二種の界面活性剤相の相挙動

山口茂宏・国枝博信

横浜国立大学工学部応用化学科 (〒240 横浜市保土ヶ谷区常盤台 156)

Phase Behavior of Two Types of Isotropic Surfactant Phases in a Brine/
Sodium Dodecyl Sulfate/Hexanol/Hexadecane System

Shigehiro YAMAGUCHI and Hironobu KUNIEDA

Department of Applied Chemistry, Faculty of Engineering, Yokohama National University
(156, Tokiwadai, Hodogaya-ku, Yokohama-shi)

Two types of isotropic surfactant phases (microemulsions) were found in a brine/sodium dodecyl sulfate (SDS)/hexanol/hexadecane system, and their phase behavior was systematically investigated.

In the system of water/SDS/hexanol, lamellar liquid crystals (L.C.) coexisted with excess water (W) and oil (alcohol; Om) phases under the condition of an exact balance between hydrophile-lipophile constituents of the mixed surfactant (SDS+hexanol). The addition of salt caused the L.C. to turn into an isotropic surfactant phase (D') coexisting with W and Om, a reversed micellar solution phase. With the addition of hexadecane, the Om phase split into an excess oil phase (O) and surfactant phase (D) in which large amounts of oil and water, were solubilized; the latter is known as a middle-phase microemulsion. The solubilization of hexadecane in the D' phase was only slight, and its composition remained in the vicinity of brine-SDS-hexanol plane. Two three-phase regions, W+D+O and W+D'+Om (or D) were formed independently at higher temperature, but they overlapped and four coexisting phases (W+D'+D+O) were observed in a certain range of lower temperature.

L.C., D', and D phases appeared at an exact balance of hydrophile-lipophile constituents of the surfactant in a diluted region, but the order of surfactant molecular assembly reverted from the L.C. to D phase by way of the D' phase.

1 緒 言

界面活性剤分子は、水-油系において、ミセル・液晶などの種々の会合形態を示し、その溶存状態と可溶性、乳化、界面張力低下などの界面活性剤の持つ機能とは密接な関係がある。与えられた水-油系に対し、温度・他の両親媒性物質や塩の添加などにより界面活性剤の親水性・親油性をバランスさせると、界面活性剤は水にも油にもミセル溶解せず、等方性の界面活性剤相（マイクロエマルジョン）として過剰の水・油相とともに三相領域を形成する^{1)~3)}。そしてその前後で、相対的に親水性（水にミセル溶解する状態）から親油性（油に逆ミセル溶解する状態）へ移行する。三相領域において、界面活性剤

の可溶性能力は最大になり、かつ各相間の界面張力は極端に低下する^{4)・5)}。この現象は、石油の三次回収などの応用に極めて重要である⁶⁾。また、三相を境にして乳化型がO/WからW/Oへ転相する。特に非イオン界面活性剤系では、温度変化によりこの現象が観測され、その転換する温度は転相温度 (Phase Inversion Temp. PIT) と呼ばれ、適切な界面活性剤を選択する指標になっている^{1)・7)~12)}。

近年、界面活性剤相（マイクロエマルジョン）が、二つの界面活性剤相に分離し、水相・油相と合わせて、四相領域が観測されている^{13)・14)}。これは、あまり知られていなかった現象であり、また四相領域を含む系全体の相平衡は明らかにされていなかった。そこで、四相領域

を含む系の相平衡を検討することは、界面活性剤系の複雑な溶液挙動を理解する上で重要と考える。本研究では、界面活性剤相（マイクロエマルジョン）を形成する、塩水 / イオン性界面活性剤 / cosurfactant / 油系の四相を含む相平衡を理解するため、水 / イオン性界面活性剤 / cosurfactant 系の溶存状態の検討から始め、順に成分を増やし、どのように四相領域が出現するか研究した。

2 実験

2.1 試薬

硫酸ドデシルナトリウムは花王株式会社製のものをエーテル抽出後、再蒸留にて再結晶により精製し使用した。ヘキサノール、ヘキサデカン（試薬特級）は東京化成工業株式会社製（試薬特級）を使用した。塩化ナトリウムは純正化学株式会社製（試薬特級）を使用した。水はイオン交換の後、二度蒸留して用いた。

2.2 実験方法

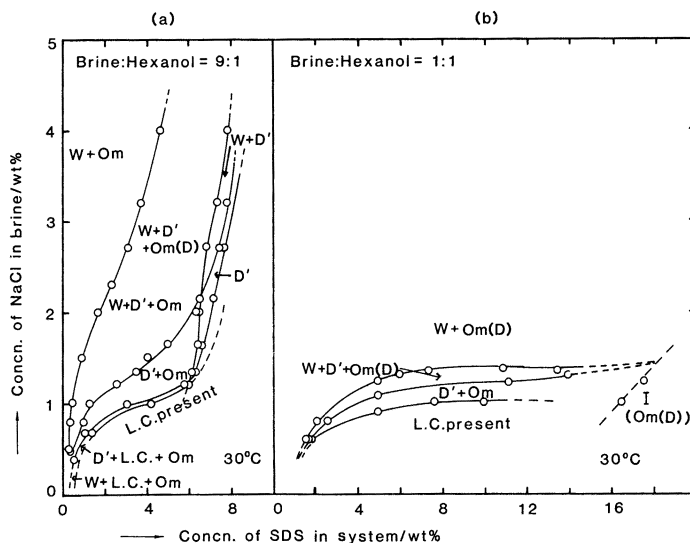
所定の組成のアンプルを調製し、恒温槽中で熱平衡に達した後、振とう、放置し相分離の有無などを調べた。液晶は偏光板で検出し、液晶の型は偏光顕微鏡のパターンから明らかにした。

3 結果と考察

3.1 塩水 / 硫酸ドデシルナトリウム (SDS) / ヘキサノール系の相平衡

水・油を多量に溶解した界面活性剤相（マイクロエマルジョン）を生成するためには、界面活性剤の親水性・親油性がバランスしていなければならない²⁾。イオン性界面活性剤は通常、親水性が非常に強いので、cosurfactant と呼ばれる長鎖アルコールなどの両親媒性物質を混合し、それに塩を添加することにより、界面活性剤相が出現し、水相・油相と共存し三相領域を形成する。したがって、マイクロエマルジョン形成を理解するためには、水 / イオン性界面活性剤 / cosurfactant → 塩水 / イオン性界面活性剤 / cosurfactant / 油系の順に相平衡を検討していくと良い。

水 / イオン性界面活性剤 / 長鎖アルコール系は広く研究されており、アルコールの割合が少ないときは、ミセル水溶液、アルコールの割合が増すにしたがいラメラ液晶相、逆ミセルアルコール相が形成する¹⁵⁾。そして、イオン性界面活性剤低濃度域では、水相 (W)、ラメラ液晶相 (LC)、油 (アルコール) 相 (Om) からなる三相領域



The concentration of NaCl in brine is plotted vertically and that of SDS in system is plotted horizontally. The ratios brine: hexanol are fixed respectively; (a) 9:1 (b) 1:1. The letters in diagrams indicate respective phases as follows. Om: reversed micellar solution phase, D': surfactant phase in which far less oil is swelled, W: excess water phase, O: excess oil phase, L.C.: lamellar liquid crystal.

Fig.-1 Phase diagrams of four-component system, NaCl/water/SDS/hexanol.

域が形成する。つまり、界面活性物質（イオン性界面活性剤+アルコール）の親水性・親油性が釣りあうときの会合体はラメラ液晶である。この系に、塩を加えた時の相変化を Fig.-1 に示す。Fig.-1 (a) は、塩水 / ヘキサノール重量比が 9/1 である。塩低濃度領域においては、界面活性剤低濃度側で液晶を含む三相、界面活性剤高濃度になるに従い、ラメラ液晶相が Om 相と共存した二相領域を経て、液晶一液相となる。この液晶を含む三相領域は、塩濃度が増すとともに界面活性剤高濃度側に移り、下相の相容積が増し、ついには一相 (D' 相) になる。このことより、本来下相は、ほとんど界面活性剤を含まない水相であるが、塩濃度増加とともに界面活性剤相 (D' 相) へ移行することがわかる。この液晶を含む三相より塩高濃度側では、液晶が SDS 高濃度側に移行し、SDS 低濃度側では等方性の二相になり、ついで下相から水が分離し等方性の三相が得られる。以上のことから、SDS 低濃度側では、塩添加により、ラメラ液晶が水を混合し等方性の相 (D' 相) になり、より塩を添加することにより D' 相から水が分離し、三相領域 (W+D'+Om) が形成することがわかる。

油相について考察する。Fig.-1 (b) に、塩水 / ヘキサノール重量比が 1/1 である。塩低濃度領域においては、界面活性剤低濃度側で液晶を含む三相、界面活性剤高濃度になるに従い、ラメラ液晶相が Om 相と共存した二相領域を経て、液晶一液相となる。この液晶を含む三相領域は、塩濃度が増すとともに界面活性剤高濃度側に移り、下相の相容積が増し、ついには一相 (D' 相) になる。このことより、本来下相は、ほとんど界面活性剤を含まない水相であるが、塩濃度増加とともに界面活性剤相 (D' 相) へ移行することがわかる。この液晶を含む三相より塩高濃度側では、液晶が SDS 高濃度側に移行し、SDS 低濃度側では等方性の二相になり、ついで下相から水が分離し等方性の三相が得られる。以上のことから、SDS 低濃度側では、塩添加により、ラメラ液晶が水を混合し等方性の相 (D' 相) になり、より塩を添加することにより D' 相から水が分離し、三相領域 (W+D'+Om) が形成することがわかる。

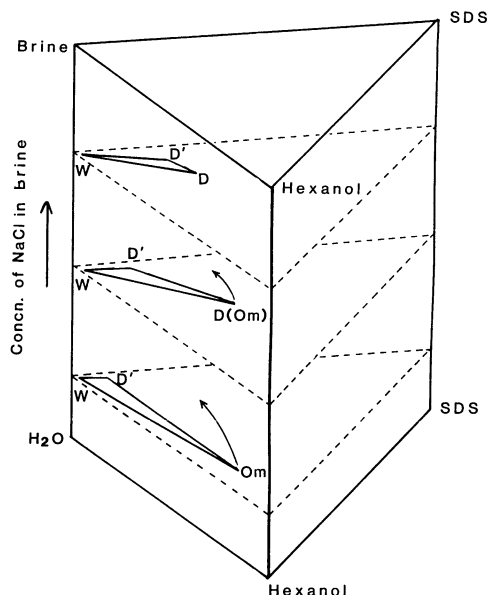


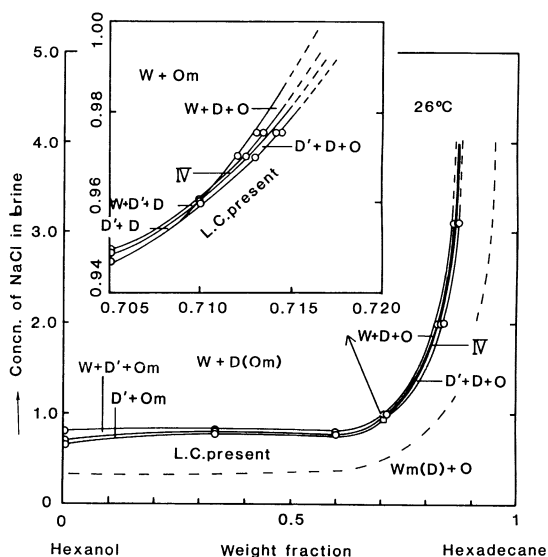
Fig.-2 Schematic phase behavior of W-D'-Om type three-phase triangles as a function of the concentration of NaCl in brine.

サノール重量比が1/1の相図を示す。Fig.-1 (a) と同様に等方性の三相が出現する。界面活性剤濃度を増すと、三相中の上相(油相)の容積が増していく。したがって、この油相は界面活性剤、水とも溶かしこんでおり、逆ミセル油(アルコール)溶液(Om)である。塩水/イオン性界面活性剤/cosurfactant系においては、親水性・親油性がバランスした相は等方性のD'相である。

通常の界面活性剤相(D)と共存する水相(W)、油相(O)には界面活性剤が単分散程度しか溶解せず、かつD相の組成は水が多い領域から油が多い領域へと変化する^{11)・16)}。ところが、上に示したD'相は、逆ミセル油溶液と共存し、かつ組成は水が多い領域にとどまり、異なる構造をもっていると考えられる。事実、非イオン界面活性剤系においてもこのようなD'相は知られている^{14)・17)・18)}。他の論文では、L₃相などと呼ばれる^{18)・21)}、界面活性剤分子の大きな会合体が存在する²²⁾とされている。そして、塩濃度が高くなることで、Om相へSDSがさらに溶けこみ、それにもとないOm相が油の多い領域から水の多い領域へ移っていく。このときの模式図をFig.-2に示す。

3・2 塩水/SDS/ヘキサノール/ヘキサデカン系の相平衡

上記、塩水/SDS/ヘキサノール系に飽和炭化水素を加えると、水相(W)・界面活性剤相(D)・油相(O)からなる通常の三相領域が出現する。前述のD'相とD相の関係を明らかにするためにFig.-3を求めた。



The concentration of NaCl in brine is plotted vertically and the weight fraction of oil is plotted horizontally. The concentration of SDS in system is 2 wt% and the ratio brine: mixed oil (hexanol+hexadecane) is 1:1. "IV" indicates four-phase region. D and Wm indicate a surfactant phase in which large amounts of oil and water are swelled and aqueous micellar solution phase respectively.

Fig.-3 Phase diagram of five-component system, brine/SDS/hexanol/hexadecane.

Fig.-3は、横軸にヘキサノールとヘキサデカンの重量分率を、縦軸に塩水中の塩濃度をとった図で、SDS濃度は2 wt%、塩水とヘキサノール+ヘキサデカンの重量比を1:1一定にしてある。

飽和炭化水素であるヘキサデカンを加えていくと、ヘキサデカンはOm相に溶けていく。さらにヘキサデカンの量を増すとOm相での可溶化限界に達し油相としてヘキサデカン相が相分離する。その結果、水相・界面活性剤相(D')・界面活性剤相(D)・油相からなる四相共存状態が現れる。したがって、塩水/SDS/ヘキサノール系におけるOm相と従来の界面活性剤相(D)はD相が完全に油を可溶化した状態のOm相を経て連続的な関係にあり、さらにD相とD'相の共存状態が得られたということは、この二つの界面活性剤相は異なる相であるということを示すものである。つまり、D相は、界面活性剤会合体中の親油基部分において十分に油をswellできるのに対し、D'相は、界面活性剤分子層に極性油(cosurfactant)を含むものの親油基部分に充分油をswellできない相である。

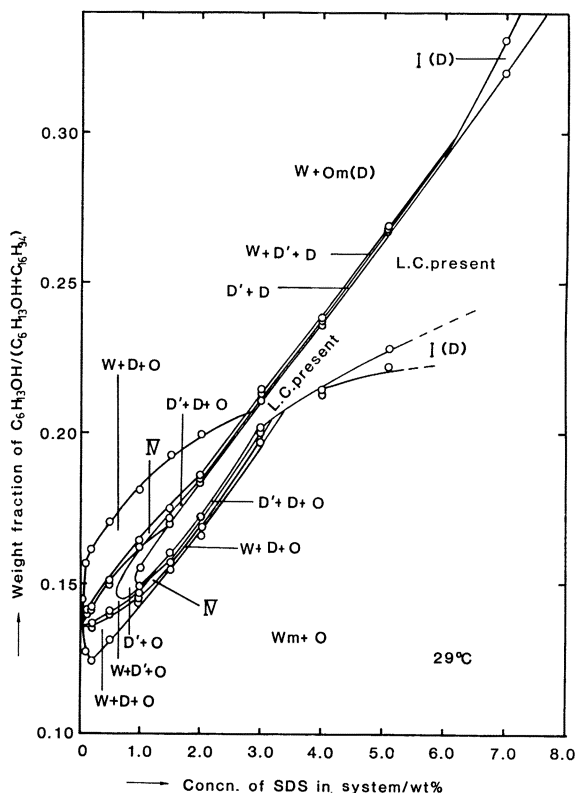
3・3 四相領域の相平衡

以上の様に、水/SDS/ヘキサノールの系に、塩とヘ

以上の様に、水/SDS/ヘキサノールの系に、塩とヘキサデカンを加え、塩/水/SDS/ヘキサノール/ヘキサデカン系にすることで二つのマイクロエマルジョン相の存在が明確になった。しかしながら、この系全体の相平衡は変数に温度も加えると変数が多くなり複雑になる。そこで、界面活性剤系の実用面も考慮して変数を考えると、(i) 温度、(ii) 塩濃度、(iii) 界面活性剤・cosurfactant 混合比、(iv) 混合油比があげられる。また、ギブスの相律より自由度は $f = C - P + 2$ であるから、圧力一定下での四相領域の自由度は $f = 5 - 4 + 1 = 2$ となる。そこで、塩水を疑似一成分として扱い^{2,3)} 温度を一定とすることで、 $f = 0$ となり、相平衡を理解しやすくなる。

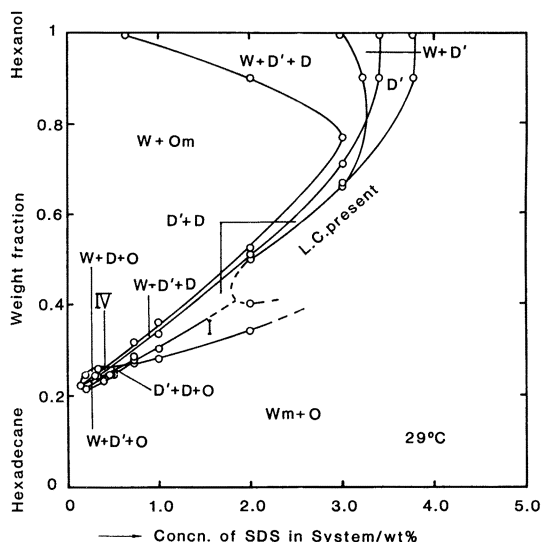
まず、塩濃度 2 wt%，温度 29℃での疑似四成分系の相平衡を求めるため、Fig.-4, Fig.-5 を求めた。

Fig.-4 は、横軸に系に対する SDS 濃度を、縦軸に油の重量分率をとり、水/油の重量比を 7/3 にした相図である。ヘキサノール低濃度側では混合界面活性剤が親



The weight fraction of oil in hexanol+hexadecane is plotted vertically and the concentration of SDS in system is plotted horizontally. The ratio brine : mixed oil is fixed as 7 : 3.

Fig.-4 Phase diagram of pseudo four-component system, brine (2 wt% NaCl aq.)/SDS/hexanol/hexadecane.



The weight fraction of hexadecane in hexanol+hexadecane is plotted vertically and the concentration of SDS in system is plotted horizontally. The ratio brine : mixed oil is fixed as 95:5.

Fig.-5 Phase diagram of pseudo four-component system, brine (2 wt% NaCl aq.)/SDS/hexanol/hexadecane.

水的に挙動し ($Wm+O$) の二相領域、高濃度側では親油的に挙動し ($W+Om$) の二相領域になる。界面活性剤の親水性・親油性がバランスする領域、すなわち上記二相領域には含まれた領域において、界面活性剤相が水相・油相と共存する。この時、界面活性剤分子会合体を含む相は、D 相、D' 相、液晶相の三形態をとることがわかる。さてこの領域は、SDS 濃度上昇に伴いヘキサノール高濃度側へずれる。これは、界面活性剤分子層において、SDS と cosurfactant であるヘキサノールの比が一定に保たれていることを示す^{1,2)}。この親水性・親油性がバランスした領域の中央部に液晶存在領域が存在する。そして、バランスがずれていく方向で、液晶相 $\rightarrow$ D' 相 $\rightarrow$ D 相と形態を変え、より秩序の低い会合形態へと移る。この過程でそれぞれの界面活性剤相が共存し、D 相と D' 相がさらに過剰の水相油相とも共存するとこれまで例の少ない二つのマイクロエマルジョン相・水相・油相からなる四相領域が得られる。

Fig.-5 は、Fig.-4 の水/油の重量比を 95/5 にしたものである。この組成域では四相領域が SDS 低濃度側に移行しているが基本的には Fig.-4 の相平衡と同じである。そしてこれらの相図からわかるように四相領域は四つの三相領域、すなわち ($W+D+O$)、($W+D'+O$)、($D'+D+O$)、($W+D'+D$) で囲まれており、これら四つの 3 phase-triangle を面にもつ 4 phase-tetrahedron となっているものと考えられる。その一例を模式的

に Fig.-6 に示す。

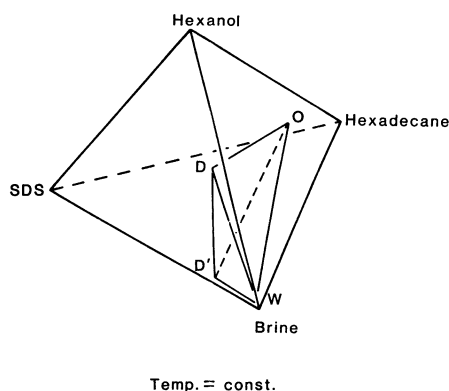
疑似四成分系正四面体相図中に、WD'DO で示す四面体が四相領域であり各頂点が各相の組成を示す。

さらに、二つのマイクロエマルション相の相挙動と全体の相平衡を考える。

これまでの結果より、D' 相一液相はいつも水の多い（油の少ない）領域に存在し D' 相での油の可溶化量は小さい。そしてこの相が、D 相、W 相と共存すれば (W + D' + D) の三相領域になる。ここで、ヘキサノール濃度が小さくなりヘキサデカン濃度が高くなると、D 相が油の多い領域へと移っていき、それにともない三相領域も油の多い組成方向へ広がって行く。さらに、D' 相 W 相存在下で D 相が D と O の miscibility gap により D 相から O 相が分離すると四相領域になる。この相変化の様子を模式的に Fig.-7 中、triangle $\alpha' \gamma \delta$ で示す。

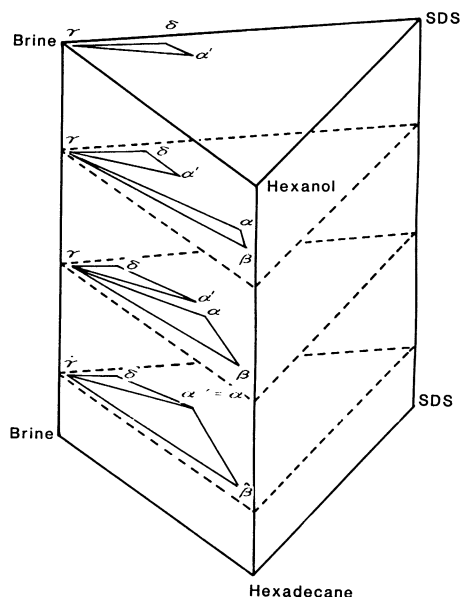
一方マイクロエマルション D 相を含む (W + D + O) の三相領域の挙動はよく研究されておりヘキサノールの量が増すに従い D 相の組成が水の多い領域から油の多い領域へと移り、この間常に広い油水比の領域に存在する (Fig.-7 triangle $\alpha \beta \gamma$)。この三相領域で、界面活性剤の疎油（飽和炭化水素）性が強くなり、油の量が少なく高い秩序をもつ界面活性剤相 D' 相が現れることで四相領域となる。

すなわち、二つの三相領域が、ある cosurfactant 濃度によりオーバーラップし、その結果、四相領域が得られる。したがって、(W + D' + D) の三相領域の D 相と (W + D + O) の三相領域の D 相が一致する時、四相領域が現れ、この点は上記の (W + D' + D) の三相領域の D 相から O 相が分離する点に、かつ (W + D + O) の三相領



Four-phase tetrahedron is surrounded by four three-phase triangles.

Fig.-6 Schematic phase diagram of four-phase region (W-D'-D-O) in pseudo four-component tetrahedron at constant temperature.



$\alpha, \alpha', \beta, \gamma, \delta$ indicate the compositions of D, D', O, W, and D' phases respectively.

Fig.-7 Schematic phase behavior of two types three-phase regions, W-D'-D and W-D-O indicated by $\gamma-\delta-\alpha'$ triangle and $\gamma-\alpha-\beta$ triangle respectively, in varying the weight fraction of oil at constant temperature.

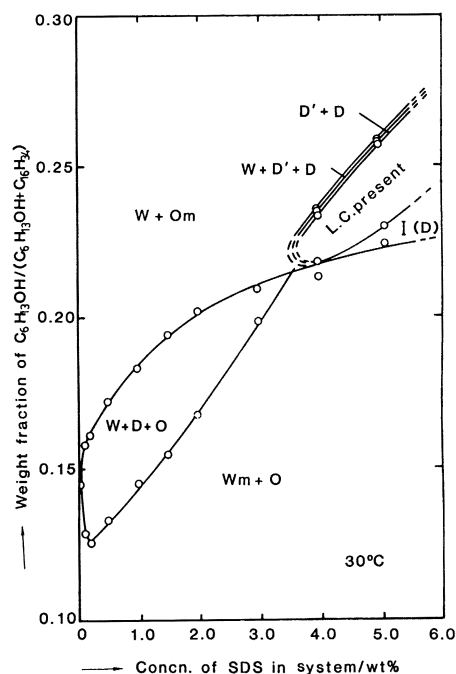
域で D' 相が形成される点に相当する。この相挙動の様子を模式的に示すと Fig.-7 になる。

3.4 温度の影響

次に、温度を変化させた時に、四相領域がどうなるかを検討するために求めた相図が Fig.-8 である。この図は、Fig.-4 と同様、縦軸に油の重量分率を、横軸に SDS の系に対する濃度を取り、水 / 油の重量比を 7/3、温度を 30 °C にしたもののである。図中、四相領域は存在していない。SDS 低濃度側では界面活性剤相 D 相と水相・油相からなる三相領域が存在し、一方、SDS 高濃度側では、液晶ならびに D' 相が存在する。このことは、温度上昇による熱運動、さらには界面活性剤と溶媒（水・油）の相互作用により界面活性剤分子層の flexibility が増し D 相より秩序度の高い液晶・D' 相は SDS 高濃度側にしか見られないと考えられる。

4 結 論

塩水 / イオン性界面活性剤 / cosurfactant 系において界面活性剤の親水性・親油性がつりあう時、界面活性剤相が水相・油 (Om) 相と共存する。この時、液晶相または D' 相（マイクロエマルション）の会合形態をとる。



The weight fraction of oil is plotted vertically and the concentration of SDS in system is plotted horizontally. The ratio brine : mixed oil is 7 : 3.

Fig.-8 Phase diagram of pseudo four-component system, brine (2 wt% NaCl aq.)/SDS/hexanol/hexadecane at 30°C.

これに飽和炭化水素を加えた塩水 / イオン性界面活性剤/cosurfactant/飽和炭化水素系では、界面活性剤の親水性・親油性がつりあった時、よく知られた D 相(マイクロエマルジョン)を含め三つの会合形態をとる。この形態は次の因子に影響を受けるものと考えられる。

1) 界面活性剤と油・水との相互作用

飽和炭化水素を含まない時、界面活性剤相は液晶相が優勢であり、飽和炭化水素が増すに従い、D' 相、D 相と優勢になる。

2) 油水比と溶媒量

油の少ない領域では、液晶・D' 相が優勢になる。

3) 温度

低温では、界面活性剤相は液晶相を形成するが、高温になるに従い、液晶相→D' 相→D 相と秩序度が低下する。

そして、温度が比較的高くても界面活性剤濃度が高ければ、液晶相、D' 相の形態もとる。また D' 相では、水の可溶化量は多いが油のそれは少ない。

以上のように、1)~3) の因子で界面活性剤相は秩序度の高い液晶相から D' 相、そして bicontinuous 構造をとる D 相へと秩序度が低下する。この過程で、D 相、D' 相の二つのマイクロエマルジョンが過剰の水相、油相と共存すれば四相領域となることがわかった。

(昭和 62 年 12 月 25 日受理)

文 献

- 1) K. Shinoda, H. Saito, *J. Colloid Interface Sci.*, **26**, 70 (1968)
- 2) K. Shinoda, H. Kunieda, *J. Colloid Interface Sci.*, **42**, 381 (1973)
- 3) 国枝博信, 篠田耕三, 油化学, **29**, 676 (1980)
- 4) H. Saito, K. Shinoda, *J. Colloid Interface Sci.*, **32**, 647 (1970)
- 5) H. Kunieda, K. Shinoda, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **55**, 1777 (1982)
- 6) D.O. Shak, R.S. Schechter, ed., "Improved Oil Recovery by Surfactant and Polymer Flooding", Academic Press, New York (1977)
- 7) K. Shinoda, S. Friberg, ed., "Emulsions & Solubilization", John Wiley & Sons, New York (1986)
- 8) K. Shinoda, H. Arai, *J. Phys. Chem.*, **68**, 3485 (1964)
- 9) K. Shinoda, *J. Colloid Interface Sci.*, **24**, 4 (1967)
- 10) H. Kunieda, K. Shinoda, *J. Colloid Interface Sci.*, **107**, 107 (1985)
- 11) H. Kunieda, N. Ishikawa, *J. Colloid Interface Sci.*, **107**, 122 (1985)
- 12) H. Kunieda, K. Hanno, S. Yamaguchi, K. Shinoda, *J. Colloid Interface Sci.*, **107**, 129 (1985)
- 13) K.E. Bennett, H.T. Davis, L.E. Scriven, *J. Phys. Chem.*, **86**, 3917 (1982)
- 14) H. Kunieda, H. Asaoka, K. Shinoda, *J. Phys. Chem.*, in press.
- 15) P. Ekwall, L. Mandell, K. Fontell, *Mol. Liquid Cryst.*, **8**, 157 (1969)
- 16) H. Kunieda, S.E. Friberg, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **54**, 1010 (1981)
- 17) F. Harusawa, S. Nakamura, T. Mitsui, *Colloid Polym. Sci.*, **252**, 613 (1974)
- 18) D.J. Mitchell, G.J. Tiddy, L. Waring, T. Bostock, M.P. McDonald, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. I*, **79**, 975 (1983)
- 19) W.J. Benton, J. Natoli, S. Qutubuddin, S. Mukherjee, C.A. Miller, T. Fort Jr., *Soc. Pet. Eng. J.*, **22**, 53 (1982)
- 20) C.A. Miller, O. Ghosh, W.J. Benton, *Colloid & Surface*, **19**, 197 (1986)
- 21) C.A. Miller, O. Ghosh, *Langmuir*, **2**, 321 (1986)
- 22) P.G. Nilsson, B. Lindman, *J. Phys. Chem.*, **88**, 4764 (1984)
- 23) 国枝博信, 油化学, **32**, 393 (1983)