報 文

エタノールを含有する安定な低粘度 O/W エマル
ションの生成機構

乳化過程におけるエタノールの影響

鈴木敏幸・甲斐正信・石田篤郎

花王株式会社東京研究所（東京都墨田区文花 2-1-3）

Formation Mechanism of Stable Low Viscous O/W
Emulsions Containing Ethanol

Influence of Ethanol Concentration during Emulsification

Toshiyuki SUZUKI, Masanobu KAI, and Atsuo ISHIDA

Tokyo Research Laboratories, Kao Corporation (2-1-3 Bunka, Sumida-ku, Tokyo)

The formation mechanism and stability of low viscous O/W emulsions containing ethanol and having small disperse phase volumes were investigated.

Stability against creaming was controlled by the Brownian movement of fine emulsion droplets of submicron order. To obtain such droplets, the effective orientation of surfactant molecules at the oil and water interface through formation of a liquid crystalline phase having a lamellar structure (D_2 phase) during emulsification was indispensable.

Based on the phase behavior of a ethanol-water-nonionic surfactant-methylphenyl polysiloxane quaternary system, the hydrophil-lipophile-balance of nonionic surfactants was concluded to be greatly influenced by the addition of ethanol. Formation of the D_2 phase in the presence of a certain amount of ethanol was found possible only through use of hydrophobic nonionic surfactants having low cloud points.

1 緒 言

本報文は、エタノールを含有する分散相容積が非常に小さな低粘度 O/W エマルションの生成及び安定化機構について論じたものである。

エマルションは界面自由エネルギーが増大した状態にあり、熱力学的には不安定な系と言える¹⁾。一方、工業的な視点からなめると、エマルションは水と油のように相互に溶解しない二液相の一方が他方に微細な粒子として分散しており、単独の相からは得られない性質が生じるため実用的価値は高く、化粧品、医薬品、食品をはじめ多くの分野に利用されている。可溶化系と異なり目的に応じて油相/水相の比率をかなり自由に变化させることができることもエマルションならではの性質である。

従ってこれまでにエマルションの安定化に関しては多

くの試みがなされている²⁾。O/W エマルションに関する安定化の一例としては、連続相に液晶やゲルなどの両親媒性分子と水からなる構造体が形成されることにより、界面膜の機械的強度が増すと共に、液滴の合一に要する van der Waals 力を低下させることが理論的に取り扱われ^{3), 4)}、エマルション中に生じる構造も電子顕微鏡やX線回折法を用いて確認された^{4)~6)}。また連続相における液晶の形成は見掛けの分散相容積を増大させると共に、乳化粒子を構造体中に固定させるため系に降伏値が生じ、クリーミングに対する安定化にも効果があることが明らかとなった⁷⁾。

しかしながら、こうした両親媒性分子の高次会合体の構造形成によるエマルションの安定化は、分散相容積が著しく小さい場合や低級アルコールのような水に比べて誘電率の低い有機溶媒が存在する低粘度系には応用できない。このような系に対して、微細な粒径を持つ乳化粒

子のブラウン運動によりクリーミングに対する安定化を試みた。

微細で均一な粒径を持つエマルションの生成法としては、篠田の転相乳化法^{9),10)}があり、その他、親水性溶媒中油エマルションを水で希釈する方法¹⁰⁾、水-油-界面活性剤-二価アルコールからなる界面活性剤相中油 (O/D) 型ゲル状エマルションを水で希釈する方法¹¹⁾が報告されている。著者は、水-エタノール-非イオン界面活性剤-メチルフェニルポリシロキサンからなる系を用いて、乳化過程においてたどる溶存状態に及ぼすエタノール濃度の影響という観点から考察を行った。

2 実 験

2.1 試 料

非イオン界面活性剤は式 (1) に示したポリ (オキシエチレン) ポリ (オキシプロピレン) ジメチルポリシロキサン共重合体 [Union Carbide Corp., SILWET L-7001 以後 L-7001 と略す], ポリ [オキシエチレン (20)] ソルビタンモノオレエート [花王 (株), レオドール TWO-120. TWO-120 と略す]。及びオレイン酸モノグリセリド [花王 (株), エキセル 300. MG-O と略す] をそのまま用いた。

油成分としては、メチルフェニルポリシロキサン [信越化学工業(株) KF-56. 重合度 2~8, MPPS と略す]。流動パラフィン [和光純薬 (株), 試薬一級] を用いた。エタノール [和光純薬 (株)] は試薬一級を用い、水はイオン交換水を蒸留後使用した。

2.2 実験方法

(相平衡図の作製)

所定の試料をテフロンシール付きねじロサンプル管に入れ、よく振とうした後、各温度の恒温槽に放置して 7~10 日後に目視により状態を観察した。必要な場合は光学顕微鏡を用いて観察を行った。高粘度となるようなものは、一度高温にしてよく混合した後に、各温度に放置した。

(液晶の観察)

直交ニコル下の偏光顕微鏡組織像 (Texture) により液晶の形態や構造をある程度分類することができるので^{12),13)}、偏光顕微鏡観察により液晶構造の推定を行った。

(曇り点の測定)

界面活性剤濃度が 1 wt% の水またはエタノール水溶液をテフロンシール付きねじロサンプル管に入れ、恒温

水槽中で温度を上昇させながら溶液が濁りだす温度を求めた。

(エマルションの調製)

1) メチルフェニルポリシロキサンエマルション: エマルションの全量が 1 kg となるよう所定量の油及び界面活性剤を 1 l ビーカー中にひょう取し、温度 35°C の恒温水槽中に漬け、定速プロペラ (500 rpm) でかくはんしながら、あらかじめ同じ温度に設定しておいた水相を徐々に加えて乳化した。乳化後はビーカーを水槽 (5~10°C) に漬け、エマルションが 25°C になるまでかくはんを続けた。

2) 流動パラフィンエマルション: 全量が 200 g となるよう所定量の油及び界面活性剤を 300 ml のビーカー中にひょう取し、30°C で定速プロペラ (500 rpm) でかくはんしながら水相を徐々に加えて乳化を行い、乳化後は室温に放置した。

(エマルションの物性測定)

乳化状態の比較は光学顕微鏡による観察, Coulter サブミクロンアナライザー N4 型, Coulter Counter Model TA-II による粒径分布測定により行った。エマルションの安定性は、各エマルションをテフロンシール付きねじロサンプル管に入れ、各温度に放置して相分離の状態を観察することにより比較した。粘度は Brook Field 型粘度計を用いて測定した。

3 結 果

3.1 ブラウン運動によるクリーミングの防止

連続相に構造 (降伏値) を持たないコロイド分散系において、粒子は比重差による沈降とブラウン運動の二つの動きをしている。沈降によって粒子濃度に差ができると濃度の濃い方から薄い方へ粒子の拡散が起こる。拡散はブラウン運動によって引き起こされ、この拡散の傾向と沈降の傾向が釣り合ったところで沈降平衡が出現する。重力による沈降が極めて遅く、ブラウン運動による移動が速い場合は、沈降による濃度の不均一が起こっても、すぐに元の状態に戻り、濃度はほぼ均一となり得る¹⁴⁾。

著者は、乳化系においても同様の条件が満足されればクリーミングを防ぐことが可能であると考えた。式 (2) は Stokes の法則から導かれた沈降の式、

$$u = \frac{2a^2(\rho_1 - \rho_0)g}{9\eta} \quad (2)$$

u : 沈降速度 a : 粒子半径
 g : 重力加速度 η : 連続相の粘度
 ρ_0, ρ_1 : 連続相, 分散相の密度

式 (3) は Einstein の拡散式と Stokes の法則から導かれるブラウン運動の式で、温度 T 、粘度 η の条件下で半径 a の粒子が ts 間にブラウン運動によりどの位移動

するかを示している。

$$x = \sqrt{\frac{RTt}{3\eta aN}} \quad (3)$$

x : 変位

R : 気体定数

T : 温度

t : 時間

N : アボガドロ数

粒子が沈降または浮上によりクリーミングを起こすか、ブラウン運動により分散しているかは、この二つの関係から推測できる。この関係を示したのが **Fig.-1** で、温度 25°C における単位時間当たりの粒子の変位を粒子径の関数として表したものである。実線は比重差による沈降または浮上、破線はブラウン運動を示している。この際、連続相は 15 vol% のエタノール水溶液を想定して、粘度を 1.4 cP 比重を 0.97 とした。実線 I は分散相の比重を流動パラフィンに相当する 0.86 としたとき、II はメチルフェニルポリシロキサンに相当する 0.99 とした場合の結果である。

ブラウン運動による粒子の拡散速度は粒子径の増加に伴い指数関数的に減少してゆく。逆に、沈降速度は粒径の増加に伴って増加する。両者の交点である臨界粒径より小さな粒子は、ブラウン運動の拡散力により沈降平衡となり得るが、これより大きな粒子はクリーミングを生じる。図からわかるように、連続相との比重差の小さいメチルフェニルポリシロキサンは流動パラフィンに比べて臨界粒径が大きく、数 μm のオーダーとなっている。しかしながら、沈降平衡となった時に著しい濃度差を生じないためには、すべての乳化粒子の粒子径は臨界粒径より充分小さくしなければならないと考えられる。ただし、粒径が光の波長より小さくなるに従ってエマルションの白さは次第に弱まる。粒径が 100 nm 以下となると半透明～透明となってしまう、膨潤したミセルと解釈されるマイクロエマルションの領域となり、もはや二相系のエマルションとは言えない。従って目的とするエマル

Fig.-1 Relationship between Brownian movement and sedimentation of emulsion droplets.

ションは粒子径が 100 nm～1 μm のサブミクロンオーダーに分布していなければならないと考えられる。

3.2 乳化に及ぼすエタノールの影響

エタノールの添加により連続相の比重をある程度調節することができるが、一般に界面活性剤を分子溶解する溶剤の添加により乳化が著しく不安定になることは良く知られている¹⁵⁾。そこで非イオン界面活性剤/油/エタノール水溶液が重量比で 4/26/70 からなる系において、界面活性剤の HLB 数とエタノール濃度を变化させて乳化を行い、HLB に及ぼすエタノールの影響を調べた。界面活性剤の HLB 数は POE (20) ソルビタンモノオレエート (HLB=15.0) とオレイン酸モノグリセリド (HLB=2.8) の混合比を変えることにより变化させた。得られた結果を **Fig.-2** に示す。

実線で囲まれた領域は、油として流動パラフィンをを用いて乳化を行い、25°C に 1 日 放置した後も O/W エマルションの状態が維持されていた領域である。横軸上の範囲が流動パラフィンの所要 HLB 数 (9.5～11.5) に相当するが、水の一部をエタノールに置き替えてゆくと、乳化の所要 HLB 数範囲は低 HLB 数側へ移行する傾向が認められた。すなわちエタノールが界面活性剤の HLB 数を見掛け上大きくして、親水性を増加させていることになる。これは 1-ヘキサデカノールのような高級アルコールを添加した場合⁷⁾ とは、丁度逆の傾向となっている。高級アルコールは、それ自身が疎水性の界面活性剤として作用し、乳化剤として用いた界面活性剤分子と共に油/水界面に配列することで説明できるが、エタノールのような低級アルコールではこうしたことは考えられないため、非イオン界面活性剤の親水部であるエチレンオキシド (EO) の部分に作用して、親水性を高めているものと思われる。

しかしながらエタノール濃度が 25 vol% (20.5 wt%) を超えるとエマルションは全く形成されなくなった。これはエタノールが一定濃度以上でミセルを消失させると

Fig.-2 Influence of ethanol concentration on the optimum HLB range of liquid paraffin emulsion.

いう報告¹⁶⁾があることから、エタノールが界面活性剤分子を水相へ分子溶解させ、その結果、界面活性能を消失させたとも考えられるが、明らかではない。

3.3 乳化手順の違いとエマルジョンの安定性

これまでの検討から、エタノールを含む安定な低粘度 O/W エマルジョンを得るためには、連続相と比重差の少ない油を用い、微細な乳化粒子を生成させなければならないこと、さらにエタノールが界面活性剤の H/L バランスを大きく変化させることを考慮しなければならないことが明らかとなった。

そこで、比重が大きく、外相との比重差の少ない、メチルフェニルポリシロキサンを用いて、Table-1 に示す分散相容積の極めて小さな、エタノール含有 O/W エマルジョンの生成及び安定化を試みた。乳化剤として

Table-1 Composition of the emulsion.

Surfactant (L-7001)	1 wt%
Oil (MPPS)	2
Ethanol	12
Water	85

は、油相のメチルフェニルポリシロキサンと相溶性の良い一連の POE・POP ジメチルポリシロキサン共重合体を用いた。その結果、エチレンオキッド付加モル数が 60~80、プロピレンオキッド付加モル数が 25~35 の範囲にある分子量約 17,000 の低曇り点 POE・POP ジメチルポリシロキサン共重合体〔式 (1) L-7001〕を用いた時のみ、良好なエマルジョンが生成された。この時、エマルジョンの状態は乳化手順により大きく異なった。

Fig-3 は Table-1 の組成に到達するまでに經由する組成変化を典型的な四つの道程に分けて示したものであり、

①は、界面活性剤を溶解させた油相に水を添加した後、エタノールを加えて星印で示した最終組成にする方法、

Fig-3 Typical four different procedure of emulsification.

②は、はじめから所定濃度 (15 vol%) のエタノール水溶液を添加して最終組成へする方法、

③は、特定濃度 (55 vol%) の水溶液で乳化した後、所定の組成まで水で希釈する方法、

④は、高濃度エタノール (99.5 vol%) を先に添加し、次に水を加える方法である。

このうち、①、②法を用いた場合、乳化状態は悪く、Coulter counter で粒径分布を測定すると、乳化粒子は 5~200 μm の範囲に分布しており、1 日後にはクリーム相と水相とに分離した。他方、③④法を用いた場合は乳化状態は良く、特に③法を用いて特定温度 (25~40°C) で乳化した場合は非常に良好なエマルジョンが得られ、5~50°C の各温度条件下で 3 か月以上クリームグを生じていない。このエマルジョンの粒径分布を Coulter サブミクロンアナライザーを用いて測定した結果が Fig-4 で、(a) は③法、(b) は④法を用いた時の粒径分布である。図からわかるように、③法により生成されたエマルジョンは乳化粒子径が 100~300 nm のサブミクロンオーダーに分布している。④法により生成したエマルジョンの粒子径も、大部分 2,000 nm 以下にあるが、分布幅は明らかに広がっている。

Fig-5 はそれぞれの方法で得たエマルジョンを 1 か月室温に放置した後の写真で、左から①~④の方法で得

Fig-4 Droplet size distribution of emulsions.

Fig-5 Stability of emulsions formed with method ①-④ stored at 25°C for 1 month.

たエマルションである。①、②は大部分の粒子が沈降して、クリーミングによる相分離が生じている。③法で得たエマルションは安定で何の変化も見られない。④法で得たエマルションの場合も、ほとんどの乳化粒子はブラウン運動により分散しているが、わずかに粒子の沈降が認められた。

沈降平衡の状態にある系における粒子の濃度分布は、Boltzmann の分布則から得られ式 (4) から計算されるが

$$\ln \left(\frac{C}{C_0} \right) = \frac{4/3 \pi a^3 (\rho_1 - \rho_0) g h}{k T} \quad (4)$$

C_0 , C : 高さ 0 及び h の時の粒子の濃度

k : ボルツマン定数

粒径が 100 nm の時でさえ、高さ 10 cm では濃度比 0.1 となる。従って④法で得たエマルションの場合、粒径分布範囲は臨界粒径より小さい領域にあるが、③法で得たエマルションに比べて粒径が粗いため、濃度こう配が大きくなってサンプル管の底にわずかに沈降が見られたものと考えられる。

本乳化系において式 (4) の関係がなりたつなら、③法で得られたエマルションの連続相/分散相間の密度差が、0.001 以下でないといふ均一な分散状態は維持できないことになる。しかしながら密度差をこの程度までコントロールすることは実用上極めてむずかしい。他方、③法で得られたエマルションは密度差が 0.02 であるのにかわらず均一な分散状態を保っている。これは、ブラウン運動のほか、わずかな熱変化による系の対流が安定性に寄与しているものと考えられる。

4 考 察

4.1 サブミクロンエマルションの生成機構

これまでの結果から、本乳化系は界面活性剤のほか、乳化初期のエタノール濃度により乳化状態が著しく影響されることが明らかとなった。そこで、乳化過程における系の溶存状態及びその変化に注目してエマルションの生成機構を考察することにした。

Fig.-6 は Fig.-3 の乳化手順①～④を溶存状態の変化という観点から見たものである。図において、水-エタノール軸、油相 (油+界面活性剤)-エタノール軸に沿って透明な一相領域が存在する。水の多いところは水連続の可溶性領域 I_w , 油相の多いところは界面活性剤連続相 I_D (以後 D_1 相と呼ぶ) であると考えられるが、両者の境界は区別できない。他は二相領域であるが、油相頂点付近に液晶相と思われる一相領域 (以後 D_2 相と呼ぶ) が形成された。図からわかるように、①～④は乳化の初期にそれぞれ異なった領域を通過している。そこで、乳化の初期段階における系の溶存状態とその変化を調べた。

Fig.-7 は最も良好なエマルションが得られた③法の

Fig.-6 Changes in composition and states in the course of emulsification.

Fig.-7 Phase diagram for 55 vol% ethanol/methylphenyl polysiloxane (MPPS)/POE POP dimethyl polysiloxane (L-7001) system at 35°C and schematic illustrations of D_2 phase and O/D_2 emulsion.

乳化機構を明らかにするために求めた。55 vol% エタノール/油/界面活性剤からなる四成分系の 35°C における相平衡図である。三角図の油 (MPPS) 頂点から、左下の水-エタノール頂点へ向かった大きな円弧に沿って油、水の相互溶解度曲線 (実線) が存在し、それより右側が一相領域左側が二相領域となっている。

一相領域には、二種類の透明領域が存在した。一つは図の右下の界面活性剤 (L-7001) 高濃度のところに存在する等方性の界面活性剤相 (D_1 相) で油頂点及び水-エタノール頂点へと伸びている。通常、水-界面活性剤軸では界面活性剤低濃度側から、ミセル溶液、液晶、界面活性剤相と変化し、界面活性剤-油軸の油の多い側では逆ミセルとなるが、本四成分系ではこうした領域がはっきりと区別できず、電気伝導度も、水頂点から油頂点へ向かって連続的に減少した。これはエタノールの作用で水相、油、界面活性剤が相互に分子溶解に近い形で存在しているのではないと思われる。

もう一つの一相領域は、淡青色透明のやや粘りような液体で、直交させた偏光板の間に置いて観察すると光学異方性が認められ、一定方向に応力を作用させると光学

Fig.-8 Photomicrograph of D_2 phase; Crossed polarizers, magnification $\times 100$.

異方性はさらに強まった。この領域は D_1 相とは明らかに異なるため、 D_2 相と呼ぶことにした。 D_2 相を直交ニコル下の偏光顕微鏡で観察するとラメラ型液晶特有の組織像 (oily streaks) が見られた。Fig.-8 に D_2 相の偏光顕微鏡写真を示す。

二相領域は、油頂点に近い部分で W/O、水・エタノール頂点側で O/W となっている。O/W と D_2 相の間には、液晶中に油滴が分散した O/D_2 領域があり、O/W と D_1 相の間には O/D_1 領域¹⁷⁾ が存在する。O/W と O/D_2 は連続相の光学異方性の有無と系の粘性から区別できたが、O/W と O/D_1 は粘性と系を振とうした時にできるエマルションの外観だけから区別した。 O/D_1 は半透明の粘ちような状態で、流動性に乏しく光学異方性は無い。なお D_2 相と D_1 相の間には、半透明灰色の二相領域が存在する。この領域は、油と相互溶解している界面活性剤の親水部が水和して、濁りを生じた D_1/O 領域であると考えられる。

Fig.-7 の相平衡図上で乳化初期の溶存状態の変化を見てゆくと、組成は油-界面活性剤軸上の点 P から点 Q で示した直線上を水・エタノール頂点方向へと変化する。この時、系の溶存状態は D_1 、 D_1/O を経てラメラ型液晶である D_2 相へ入る。この領域では界面活性剤分子が並列状に並び無限会合体を作っており、丁度 H/L バランスの釣り合った状態と言える¹⁸⁾。さらに水相が加わると、ラメラの水相部の距離が広がり、界面活性剤の親水部に水、エタノール分子が入り込み、水相との親和力が高まる結果、界面活性剤の親油部と油の界面張力 ($r_{O/D}$) が界面活性剤の親水部と水相間の界面張力 ($r_{D/W}$) より大きくなる部分が生じはじめ¹⁹⁾、油相が凸の曲率を持ち、液晶中に油滴が分散した O/D_2 エマルションとなる (Fig.-9)。この過程において界面活性剤分子は油/水

Fig.-9 Changes in existing states in the course of the emulsification and the schematic illustration of $D_2 \rightarrow O/D_2$ transition.

Fig.-10 Changes in the viscosity in the course of emulsification.

界面に効率的に配列していること、油- D_2 相の界面張力が非常に小さい^{9), 20)}ことから、かくはんにより容易に微細な乳化粒子が形成される。この時、連続相には構造体が形成されて乳化粒子が固定されているため、合一が妨げられ、微細な粒子の状態が維持されるものと考えられる。水相の添加量がさらに多くなると、油滴数が増加すると共に連続相のラメラ構造が消失して、遂には低粘度の O/W エマルションとなる。

Fig.-10 は Fig.-7 に記した点線、すなわち水相 (55 vol% エタノール) の添加による系の粘度変化を示したものであるが、ラメラ型液晶相である D_2 相が形成されると系の粘度は急激に増加し始めた。そして O/D_2 領域で粘度が最大となっている。これはラメラ型液晶中に多量の乳化滴が生成し、密に充てんされた状態となったためであろう。さらに水相が添加されると、粘度は急激に低下して、O/W エマルション領域に入ると粘度は低い値 (数 cP) で一定となった。これは液晶構造の消失と、エマルション中で占める分散相の容積が非常に小さくなったためであると考えられる。

4.2 エタノール濃度による溶存状態の変化と乳化への影響

同じ組成でありながら①～④法で得られたエマルションの状態には著しい差があった。この理由について、エタノール濃度による溶存状態の変化という観点から考察を行う。

Fig.-11 は非イオン界面活性剤 (L-7001) の曇り点に及ぼすエタノールの影響を示したものである。L-7001 は水溶液曇り点が約 25°C と低く、それ以上の温度では分子の会合数が著しく増えて界面活性剤相が分離する。しかしながらエタノール濃度の上昇に伴い曇り点は上昇している。すなわち、エタノールは非イオン界面活性剤の親水性を高める働きをしている。この結果は、Fig.-2 に示したエタノールの添加による乳化の所要 HLB 数の変化で見られた挙動と良く合致している。

Fig.-12 に示した相平衡図 (A), (B), (C) は Fig.-7

Fig.-11 Influence of ethanol concentration on the cloud point of POE POP dimethyl polysiloxane (L-7001).

と同様、いずれもエタノール水溶液/メチルフェニルポリシロキサン/L-7001 四成分系の相平衡図であるが、エタノール濃度が異なる。(A), (B), (C) 中に点線で示した直線は、Fig.-3 の乳化法①, ②, ④の乳化過程(ただし①, ④の場合は、乳化の初期過程)における組成変化に対応する。

Fig.-12 及び Fig.-7 から、エタノール濃度が高くなるに従って一相領域が広がっていることがわかる。また、二相領域を比較した場合、エタノール濃度が低いほど W/O の占める割合が大きく、界面活性剤の性質がより親油性となっている。この現象からも、エタノールがエチレンオキシド及びプロピレンオキシド鎖を有する非イオン界面活性剤を親水性にすることがわかる。しかしながら、Fig.-12 (A), (B), (C) のエタノール濃度ではいずれの場合も H/L バランスの釣り合った D_2 相は形成されなかった。

次に、乳化法①, ②に対応する溶存状態の変化を Fig.-12 (A), (B) の点線に沿って見てゆくと、どちらも油、界面活性剤分子が分子溶解した一相領域から、直接二相領域である W/O, 次いで O/W へと変化している。この際、油/水界面には、油/界面活性剤相界面に比べて大きな界面張力が存在すること、分子溶解した界面活性剤分子は効率良く油/水界面に配列できないことから、乳化

粒子は粗く不均一になると思われる。

非イオン界面活性剤を用いた乳化において、油が非極性油の場合 $W/O \rightleftharpoons O/W$ の転相は温度変化に依存し、相溶積変化にはほとんど影響されないが、油の種類によっては転相温度がかなり変化することが知られている^{19), 21)}。本乳化系においても相溶積変化で転相が生じており、エタノールの添加により転相が生じる水相/油相比が小さくなった。これはエタノールにより界面活性剤の親水性が増し、転相温度が高温側へ移行したためであろう。W/O, O/W の境界には H/L バランスの釣り合った三相領域の存在が考えられるが、存在するとしても非常に狭い範囲であり、微細で均一なエマルションを得るためには不十分であると考えられる。

Fig.-12 (C) は④法、すなわち乳化初期段階に高濃度エタノールを添加してゆく方法に対応した相平衡図である。ほとんどの領域が一相の等方性領域であり、各成分が分子溶解した状態にあると考えられる。最終のエマルションは、点線の端の白丸の組成を水で希釈することにより得られる。この過程において、エタノールの影響が弱まり、ミセルが形成されたり、油/水界面に界面活性剤分子が配列するわけであるが、この場合も、Fig.-6 からわかるように、 D_1 から可溶化限界を越えると直接二相領域である O/W へと変化しており、界面活性剤分子が並列に並んだ D_2 相を形成する③法に比べて、界面活性剤分子が効率良く油/水界面へ配列できず、乳化は若干粗くなるものと考えられる。

以上、エタノールの添加により界面活性剤の H/L バランスが大きく変わるため、 D_2 相を形成させて界面活性剤分子を油/水界面に効率良く配列させ、微細なエマルションを得るためには、乳化初期段階におけるエタノール濃度を適正な範囲に調節しなければならないこと、 D_2 相を形成させるには、エタノールの曇り点上昇作用によって初めて H/L バランスが釣り合うような疎水性(低曇り点)非イオン界面活性剤を選択する必要があることが明らかとなった。このほかにも温度、油及び界面

Fig.-12 Influence of ethanol concentration on the phase diagrams of aqueous ethanol solution/methylphenyl polysiloxane/L-7001 system at 35°C.

活性剤の種類による影響が考えられるが、これらは今後の検討課題にしたい。

終わりに本研究の機会を与えて下さり、発表を許可していただきました花王株式会社、中川弘美研究開発本部長、東京研究所 横田文八所長に深く感謝致します。

(昭和 60 年 5 月 1 日受理)

文 献

- 1) P. Sherman, "Emulsion Science", Academic Press, New York (1968)
- 2) A.L. Smith, "Theory and Practice of Emulsion Technology", Academic Press, New York (1976)
- 3) S. Friberg, L. Mandell, M. Larsson, *J. Colloid Interface Sci.*, **29**, 155 (1969)
- 4) S. Friberg, P.O. Jansson, E. Cederberg, *J. Colloid Interface Sci.*, **55**, 614 (1976)
- 5) 福島正二, 山口道広, 薬誌, **101**, 1010 (1981)
- 6) 福島正二, 吉田広一, 山口道広, 薬誌, **104**, 986 (1984)
- 7) 鈴木敏幸, 塘 久夫, 石田篤郎, 日化, **1983**, 337 (1983)
- 8) K. Shinoda, H. Saito, *J. Colloid Interface Sci.*, **30**, 258 (1969)
- 9) H. Saito, K. Shinoda, *J. Colloid Interface Sci.*, **32**, 647 (1970)
- 10) 鈴木 喬, 特許公告, 昭 57-29213
- 11) 鷺谷広道, 服部孝雄, 鍋田一男, 永井昌義, 日化, **1983** 1399 (1983)
- 12) F.B. Rosevear, *J. Am. Oil Chem. Sci.*, **31**, 628 (1954)
- 13) A. Saup, *J. Colloid Interface Sci.*, **58**, 549 (1977)
- 14) 北原文雄, 吉澤邦夫, "分散乳化系の化学", 工学図書, (1979), p. 4
- 15) 辻 薦, "乳化可溶化の技術", 工学図書 (1976), p. 110
- 16) K. Deguchi, T. Mizuno, K. Meguro, *J. Colloid Interface Sci.*, **48**, 474 (1974)
- 17) 次田 章, 西島 靖, 佐々木恒孝, 油化学, **29**, 227 (1980)
- 18) P.A. Winsor, *Chem. Rev.*, **68**, 1 (1968)
- 19) 篠田耕三, 日化, **89**, 435 (1968)
- 20) K. Shinoda, H. Saito, *J. Colloid Interface Sci.*, **26**, 70 (1968)
- 21) K. Shinoda, H. Arai, *J. Colloid Interface Sci.*, **25**, 429 (1967)

書 評

化学総説 No. 48 1985

超微粒子—科学と応用

日本化学会編

B 5 判 30 ページ

定価 3,500 円

学会出版センター発行

通常のパルク材料をあえて“三次元物質”と呼ぶならば、超微粒子は“無次元物質”とでも言えるであろうか。この点からだけ考えても、超微粒子がパルク材料と著しく異なった性質を示すであろう事は想像にかたくない。本書はこの超微粒子に関する最近の進歩を要領よく一冊にまとめたものである。

第 1 章では、科技庁創造科学技術の超微粒子プロジェクトリーダーである林主税氏が総論を述べ、歴史を振り返りながら氏が関与しているプロジェクトの最新の成果が紹介されている (12 p.p.)。第 2 章は超微粒子の製造法について、化学的方法及びプラズマを中心とした物理的方法が、豊富な実験例とともに示されている (32 p.p.)。第 3 章では種々の超微粒子の物性とキャラクタリゼーションの手法について従来までの研究成果がよくまとめられている (44 p.p.)。第 4 章は超微粒子にまつわる工学的諸問題を種々の角度から検討したものであり、工業的製造ステップでは欠かすことのできないノウハウが書かれている (49 p.p.)。第 5 章は実際に工業的に実用段階にある各種超微粒子についてのケーススタディである。電子材料、磁性材料、光学材料、焼結材料、触媒材料、ガスセンサーといったものの基本的な解説から始まり、そこにあるニーズを明らかにし、超微粒子の持つ特異な特性がそのニーズにどのようにマッチしているかということについて具体的に述べている (69 p.p.)。

超微粒子が世の中の脚光を浴びるようになってからの日はまだ浅く、学問的にもまだまだ未知の領域が多く残されている。工業的な利用技術開発もようやく緒についたばかりであり、今後思わぬ方向へ発展するものが出てくる可能性も少なくない。そういう意味でも直接関係する研究者はもちろんのこと、幅広い分野の研究者が本書を一度手にとってみることをお勧めする。

〔日本鋼管 (株) 中研 田中 靖〕