講 座

入門講座・エマルション

界面化学的手法による微細エマルションの作製

反転乳化法と D 相乳化法のメカニズムを中心として

鷲 谷 広 道

ポーラ化成工業(株)横浜研究所(横浜市神奈川区高島台 27-1)

Formation of Fine Emulsions by Surface Chemical Methods

Focusing on the Mechanism of the Inversion Emulsification Method and the Surfactant (D) Phase Emulsification Method

Hiromichi SAGITANI

Yokohama Laboratory, POLA Chemical Industries Inc.
(27-1, Takashimadai, Kanagawa-ku Yokohama)

1 はじめに

エマルションの作製には乳化剤の界面化学的能力を利用する方法と、ホモジナイザー、コロイドミル、ポーターター、ジェットフローミキサー等の機械力によって乳化を行う方法がある。もちろん、両方法は単独で使われる場合も、併用される場合もある。機械を用いる場合は連続製造が可能であり、大量生産に向いている。しかし $1\ \mu\text{m}$ 以下の細かいエマルションを作るには、界面活性剤の力を有効に利用する必要がある。界面活性剤を用いれば可溶化系から青色を呈するような微細エマルション、さらには十数 μm 程度のエマルションまで好みのものを作製することが可能である。化粧品、医薬品、食品、農薬、ペイント等、ほとんどの工業分野で使用する界面活性剤の量は少ない方が好ましい。このような条件下で微細で安定なエマルションを作製するには、界面活性剤を加えてかくはんするだけでは到底満足のいく製品を得ることはできない。したがって、より少量の界面活性剤で微細なエマルションを作製する方法の開発は実用面からも大切なこととなる。

本講座では、なるべく最近発表された界面化学的乳化法について述べてみたい。ただ乳化系は工業的には非常に広い分野で利用されているにもかかわらず、非平衡系であるため、研究対象として取り扱い難く、研究発表が論文誌よりも特許に多く見られるようである。したがって、引用文献もある程度特許に片寄せざるを得なかったことを御了承いただきたい。

2 乳化剤の添加方法

エマルションの作製法に関する古くからの分類方法は、Becher によって乳化剤の添加方法の違いから分けられた¹⁾。その方法は、1) Agent-in Oil 法：乳化剤をあらかじめ油相に加えておき、そこに水相を添加していく方法、2) Agent-in-Water 法：乳化剤をあらかじめ水相に加えておき、そこに油相を添加していく方法、3) セッケン生成法：脂肪酸を油相に、アルカリを水相に加えておき、両相を混合する方法、4) 交互添加法：乳化剤中に水相と油相を交互に少量ずつかくはんしながら添加する方法、の4つである。このうち 3) はセッケン系にしか適用されないこと、また脂肪酸をあらかじめ油相に加えておくことから、1) の方法に含めて考えてもよいであろう。4) は操作が非常に面倒なこと、実用的には特殊な場合にしか用いられないようである。したがって、1) と 2) の方法が主に利用されている訳であるが、1) の方がより細かいエマルション粒子を与えるといわれてきた¹⁾。

1) の Agent-in-Oil 法で O/W エマルションを作製する場合、乳化剤を油相中に融解しておき、そこにゆっくり水相を添加しながらかくはんを行い、連続相を油から水へ逆転させる、いわゆる反転乳化法が広く利用されている。O/W エマルションを安定化する乳化剤の HLB (Hydrophile-Lipophile Balance) は親水性であるため、乳化剤は水に溶解しておいた方がよいと考えがちであるが、実際には Agent-in-Oil 法の方が細かいエマルションを与えることを Lin らは実証した²⁾。図-1 は界面活

性剤の水相と油相への溶解比率を変えた乳化系を、比較的弱いかくはん条件で乳化した場合の平均粒子径を示す。エマルションの連続相が逆転する転相温度(約 57°C)より低温域では、界面活性剤が油相に存在した系の方がより細かい乳化粒子を与えている。

3 反転乳化法

細かい乳化滴を持つ O/W エマルションの作製に広く使われている反転乳化法ではあるが、実際に乳化を行う場合には、親水性界面活性剤と親油性界面活性剤の種類や混合比率、乳化温度、かくはん条件、水相の添加速度等、多くの要素に注意を払わなければ品質の安定した乳化系は得られない。工業製品の品質安定性を向上させるには、界面活性剤の油/水溶液中での溶存挙動を検討し、乳化のメカニズムを明らかにすることが大切であろう。ここで著者らが明らかにした反転乳化法のメカニズムを紹介してみたい³⁾。図-2 は 20 wt% の界面活性剤を含んだ流動パラフィン中に、水を添加していった時の溶存状態の変化を示した相図である。エマルシ

ョンの粒子径は親水性及び親油性界面活性剤の混合比率に大きく影響されるため、横軸にはその重量比(または Griffin による HLB-数⁴⁾)を示している。縦軸は界面活性剤を含んだ油相に対する水の添加量を示す。したがって、図の底辺が反転乳化法の出発点で、上方に向かって乳化が進行するということになる。でき上がったエマルションの粒子径を求めると 図-3 のようになり、ポリオキシエチレン (POE) (20) モノステアラートの重量分率が 0.68 付近で最も細くなる。この組成での乳化の進行を 図-2 で追ってみる。始め乳化剤は油相中に融解分散している。ここに少量の水が添加されると、図-4 に示すようなラメラ液晶相となる。ここで連続相は油から界面活性剤へと変わっている。さらに水が入ると、oil-in-surfactant (O/D) よりなるゲル状のエマルションが形成される。水による希釈で、界面活性剤相は連続的に水連続相へと変化し、O/W エマルションが得られる。この

図-1 界面活性剤の存在部位と乳化温度の粒子径に及ぼす影響

図-3 ソルビタンモノステアレートと POE (20) ソルビタンモノステアレートの混合系で作られたエマルションの HLB-数と粒子径の関係

図-2 20 wt% のソルビタンモノステアレートと POE(20) ソルビタンモノステアレートを含んだ流動パラフィン溶液の溶存状態に対する水添加の影響

図-4 液晶相の電子顕微鏡写真

ような乳化系の溶存状態の変化から、油は一度界面活性剤相に溶解してから分散することが、微細エマルションを形成するのに大切であることが示された。すなわち乳化ステップとしては、可溶化→ラメラ液晶→O/D エマルション→O/W エマルションである。

反転乳化を行うにはラメラ液晶相の形成が大切であるが、油と界面活性剤の組み合わせによっては液晶形成がなく、微細エマルションができない場合もある。表-1 はその組み合わせ例を示すもので、与えられた油に対して適切な界面活性剤を選ばなければ安定なエマルションはできない⁵⁾。

4 HLB-温度乳化法 (転相温度乳化法)

この方法は非イオン界面活性剤の HLB が温度の上昇と共に、親水性から親油性に変化することを利用したもので、篠田によってそのメカニズムは明らかにされてい

表-1 安定 O/W エマルジョン形成のための界面活性剤と油の組み合わせ

Oil	Surfactant	n	HLB-number	Emulsion
Liquid paraffin	POE(n) sorbitan monostearate	12.8	11.2	Stable
	POE(n) cetostearyl ether	5.5	10.5	Stable
	POE(n) stearate	8.8	10.1	Stable
	Hydrogenated castor oil POE(n) adduct			No emulsification
	POE(n) POP(13) stearyl ether	30		Stable
Isopropyl myristate	POE(n) sorbitan monostearate	14	11.8	Stable
	POE(n) cetostearyl ether	7	11.5	Stable
	POE(n) stearate	13	11.8	Unstable
	Hydrogenated castor oil POE(n) adduct	60	14.0	Stable
	POE(n) POP(13) stearyl ether			No emulsification
Glycerol tris (2-ethylhexanoate)	POE(n) sorbitan monostearate	14	11.8	Stable
	POE(n) cetostearyl ether	8.2	12.3	Unstable
	POE(n) stearate			No emulsification
	Hydrogenated castor oil POE(n) adduct	50	13.5	Stable
	POE(n) POP(13) stearyl ether			No emulsification

図-5 3 wt% のノニルフェニルポリオキシエチレン (9.7)=エーテル, 48.5 wt% のシクロヘキサン, 48.5 wt% の水よりなるエマルジョンの油, クリーム, 水相の容積分率に対する温度の影響

る^{8)~9)}。図-5 は界面活性剤/油/水系の溶存状態を温度に対して示したものである。転相温度 (72°C) 付近では、エマルジョンは放置後 5 h で油 (O), 界面活性剤 (D), 水 (W) の 3 相に分離するが、これよりも低温側では O/W エマルジョンが、高温側では W/O エマルジョンが形成されている。油/水間の界面張力を測定すると 図-6 のようになり、ちょうど 3 相領域が現れる温度域で、界面張力は最低となる。したがってこの温度付近で乳化を行うと、非常に細かい乳化粒子の形成が可能で、これを冷却することによって微細な O/W エマルジョンが、逆に加熱することによって W/O エマルジョンの作製が行える訳である。

5 界面活性剤 (D) 相乳化法

反転乳化法の欠点である HLB の調整や界面活性剤の選択に手間がかかる等がなく、より容易に微細 O/W エマルジョンを得る方法として D 相乳化法が開発され

系の組成は 5 wt% ノニルフェニル=ポリオキシエチレン (8.6)=エーテル, 47.5 wt% 水, 47.5 wt% シクロヘキサン。

図-6 水, 油, 界面活性剤相の容積分率, 及びこれら相間の界面張力に及ぼす温度の影響

た¹⁰⁾。乳化物の基本構成成分は界面活性剤/油/水であるが、この方法では第 4 の成分として多価アルコールを用い、微細 O/W エマルジョンを形成させている。水の代わりに水溶性多価アルコールを用い、そこに油を分散させた乳化物はかなり以前から知られている¹¹⁾。またショ糖やブドウ糖水溶液中へ界面活性剤と油脂を添加して、安定 O/W エマルジョンを得るという特許も見られる¹²⁾。多価アルコール中油エマルジョンに水を加えていき、水連続相とすることによって微細 O/W エマルジョンとする方法も開発されている¹³⁾。多価アルコールを乳化力の弱い界面活性剤に混合しておき、その機能を高める工夫も行われている¹⁴⁾。多価アルコールを利用する乳化法に関して

は、以上述べたほかにも最近いくつかの特許が出されている^{15)~17)}。今後とも多価アルコールは利用しだいで、より容易に安定なエマルジョンを作るのに役立つと思われる。さて D 相乳化法であるが、この方法は水と多価アルコールを含んだ界面活性剤溶液中に油を分散させることにより、O/D エマルジョンを作り、ここに水を添加することによって、微細 O/W エマルジョンとする方法である。その模式図を 図-7 に示す。出発点 A は界面活性剤等方性溶液、中間的 B は無色透明ゲル、終点 C は O/W エマルジョンである。点 B のゲルを示したものが 図-8 の写真で完全な透明ゲルである。このゲルができるまでの乳化プロセスを、相平衡図で示したものが 図-9 である。この図は界面活性剤/油/多価アルコール水溶

図-11 ゲル乳化法の手順

図-12 水または L-グルタミン酸一ナトリウム塩-水和物水溶液で作られたゲル中における界面活性剤の面間隔の比較

ンの作製法として、熊野らはアミノ酸を利用するゲル乳化法を開発した²⁵⁾。その乳化過程を 図-11 に示す。まずアミノ酸水溶液をかくはんしながら界面活性剤を添加し、ラメラ液晶中に水相が分散したゲルを作る。このゲルを油相に分散させた後、水相を添加しながら乳化を行う方法である。熊野らはアミノ酸が界面活性剤と水の相互溶解性を低下させ、面間隔の広がらないラメラ液晶構造を維持するのに役立っていると考察している。図-12 はグリセリルモノオレアートと水、または L-グルタミン酸一ナトリウム塩-水和物水溶液の混合比率を変えたもので、水の場合は面間隔が広がるのに対し、アミノ酸溶液ではグリセリルモノオレアート単独の値である 33.8 Å がそのまま維持されている。さらに W/O エマルションにおいても、水滴の囲りを数層の界面活性剤層が囲んでいるため、乳化の安定化が行われているとしている。したがって、界面活性剤の溶解しやすい極性油はゲル乳化に適していない。ゲル乳化法の特徴と条件を述べると次のようになる。

- 1) 界面活性剤は分子中に 3 個以上の OH 基を持った液状のものであること。
- 2) 界面活性剤の無機性-有機性 バランス²⁶⁾は 0.4~

0.7 の間であること。

- 3) ほとんどのアミノ酸でゲルを作ることができる。
- 4) アミノ酸水溶液の濃度はある程度以上高い必要がある。
- 5) 油は非極性油が向いている。

以上、最近開発または明らかにされた乳化法のうち、反転乳化法、転相温度乳化法、D相乳化法、ゲル乳化法について述べた。乳化系は製造条件によって、出き上がったエマルションの物性が大きく異なることが多く、一つの乳化方法がすべての系に適用できる訳ではない。それぞれの方法の特徴が理解され、利用されるのに本講座が役立つならば幸いである。また、ここに取り上げたほかにさらに便利な乳化法が開発されることも期待したい。

(昭和 60 年 10 月 15 日受理)

文 献

- 1) P. Becher, "Emulsions: Theory and Practice", Reinhold Publishing (1965) p. 267
- 2) T.J. Lin, H. Kurihara, H. Ohta, *J. Soc. Cosmet. Chem.*, **26**, 121 (1975)
- 3) 鷺谷広道, 竹ノ内正紀, 油化学, **36**, 38 (1981)
- 4) W.C. Griffin, *J. Soc. Cosmet. Chem.*, **5**, 249 (1954)
- 5) H. Sagitani, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **58**, 738 (1981)
- 6) K. Shinoda, *J. Colloid Interface Sci.*, **24**, 4 (1969)
- 7) 篠田耕三, 日化, **89**, 435, (1968)
- 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) 鷺谷広道, 服部孝雄, 鍋田一男, 永井昌義, 日化, **1983**, 1399
- 11) R.V. Petersen, R.D. Hamill, J.D. McMahon, *J. Pharm. Sci.*, **53**, 651 (1964)
- 12) 山田 稔, 藤田 哲, 特許公告, 昭 45-32,065
- 13) 鈴木 喬, 特許公告, 昭 57-29,213
- 14) 山田三樹男, 田端勇仁, 特許公告, 昭 57-36,298
- 15) 田端勇仁, 荻原通弘, 山田三樹男, 公開特許, 昭 56-37,040
- 16) 村松宜江, 鷺谷広道, 岡部慎也, 公開特許, 昭 56-89,832
- 17) 熊野可丸, 難波富幸, 石渡正昭, 室谷 勲, 富田健一, 特許公告, 昭 60-25,183
- 18) 鷺谷広道, 未発表データ
- 19) 増田和久, 大谷泰永, 公開特許, 昭 53-86,045
- 20) 福田英憲, 特許公告, 昭 57-27,735
- 21) 谷口康雄, 公開特許, 昭 56-14,7622
- 22) 志賀拓夫, 高橋五郎, 公開特許, 昭 57-91,733
- 23) 大塚 昇, 梶谷晴男, 岡村一弘, 公開特許, 昭 48-8,967
- 24) 白石淳一, 水口恒夫, 松木賢司, 丸井公男, 金沢 仁, 公開特許, 昭 58-170,432
- 25) Y. Kumano, S. Nakamura, S. Tahara, S. Ohta, *J. Soc. Cosmet. Chem.*, **28**, 285 (1977)
- 26) 甲田善生, "有機概念図—基礎と応用—", 三共出版(1984) p. 91