報 文

 α -モノアルキルグリセリルエーテルの乳化特性

鈴木 裕二・塘 久夫

花王株式会社研究所 (〒131 東京都墨田区文花 2-1-3)

Emulsifying Characteristics of α -Monoalkyl Glyceryl Ether

Yuji SUZUKI and Hisao TSUTSUMI

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

α -Monoisostearyl glyceryl ether (GE) is a surfactant with less solubility into water, and forms the lyotropic liquid crystal with a reversed hexagonal structure even at lower concentrations. GE was found to be such a characteristic emulsifier that it gave stable water-in-oil (W/O) emulsions against a coalescence of water droplets, even though the water content of the emulsion was extremely high. The emulsion became more stable as increased in the water concentration.

The structure of the emulsions was investigated through the study of the ternary phase diagrams and the measurement of small angle X-ray scattering, indicating that the liquid crystalline phase composed of GE, water and oil was formed in the emulsion. The electron microscopic observation showed that the interfacial layer between oil and water phases in the emulsion was the liquid crystal. And in case of higher water concentrations, the continuous phase itself was composed of the liquid crystal. These interfacial layers are considered to be mechanically so tough that the W/O emulsions were stable against a coalescence of water droplets.

Thus it was concluded that the W/O emulsions stabilized with GE was, in fact, water-in-liquid crystal (W/LC) emulsion.

1 緒 言

天然に存在する界面活性物質の多くは、水と共存系において、低濃度からリオトロピック液晶を形成する。例えば代表的な天然系界面活性物質であるリン脂質は、二分子膜を形成しやすく、生体膜モデルとして様々な角度から研究が行われているが^{1)~4)}、そのひとつであるレシチンを界面活性剤として考えた場合、疎水基として2本のアルキル鎖を有しているために極めて水に溶けにくく、低濃度水溶液でもミセル溶液とはならず、マルチメラ型液晶の分散系となる^{5),6)}。レシチンと同じグリセリン誘導体であるモノグリセリドについても相平衡図や液晶構造に関する多くの報告があるが^{7),8)}、やはり低濃度においても液晶を形成することが知られている⁹⁾。このように、天然に存在する多くの界面活性物質は、長いアルキル基を有しているために単分散飽和濃度が低く水に膨潤はしてもミセル溶液とはならない。つまり低濃度においても水には溶けず、水を溶かし込んだ界面活性剤相(液晶相)として存在するいわゆる Organized System の特徴¹⁰⁾を有している。

天然に存在する界面活性物質、例えばレシチンを乳化剤として使用すると¹¹⁾、粒径が粗くても合一に対する安定性の高いエマルションが得られる、低濃度でも乳化安定化できるなどの性質を示すことが知られているが、これはレシチンが低濃度においても液晶を形成することと関係していると考えられる。すなわちレシチンは水にも油にも溶けにくいので、効率良く油/水界面に吸着し、強い界面膜を形成するためにこのような性質が発現されるのではないかと考えられている。このように水に溶けにくい界面活性剤は応用面においても興味深い性質を有することが多い。

これまでに我々は水に溶けにくい界面活性剤としてヒドロキシル基のみを親水基とする各種の長鎖アルキルグリセリルエーテルについて、その水への溶存状態を検討し、これらの界面活性剤が低濃度においても液晶を形成することを報告した^{12),13)}。そこで本報告ではこれらの界面活性剤のうち α -モノアルキルグリセリルエーテルに着目しその乳化特性について検討を加え考察した。

2 実 験

2.1 試 料

α -モノアルキルグリセリルエーテル (GE) は、アルキル基としてメチル分岐のあるイソステアリル基のものをを用いた。これは既報¹²⁾で使用したのと同じ試料である。また比較に用いたソルビタンモノオレートやグリセリンモノステアレート等の乳化剤及び油剤は市販品を精製せずにそのまま用いた。

2.2 実験方法

(A) 乳化安定性：乳化は乳化剤を含む油相に、かくはん下で徐々に水相を加えて行った。乳化温度は 70°C とした。乳化安定性は得られたエマルジョンを 25°C で 7d 放置し、相分離の状態を観察することにより検討した。

(B) 相図の作成：所定の組成の試料をアンプルに入れ充分にかくはん後、恒温槽中で状態を観察した。高粘度となるような組成の試料は一度高温にし、ふりまぜ、場合によっては超音波処理をして良く混合した後に各温度に放置し状態を観察した。

(C) 液晶構造の決定：直交ニコル下における偏光顕微鏡組織像 (Texture) により、液晶の形態、構造をある程度分類することができるので、液晶の形態は主として偏光顕微鏡を用いて決定した。すなわち、試料約 50 mg をスライドガラス上に約 1 cm² の広さに薄くのばし試料の周囲にシリコングリースを塗布し、カバーガラスで上面をおおって試料を密封した後、加熱冷却が連続的にできる顕微鏡用ホットステージ (メトラー製サーモシステム FP-800) を用いて直交ニコル下で観察した。顕微鏡はニコン製オプチフォト XF-NT 型を使用した。

しかしながら液晶構造の決定には X 線回折が最も確実な方法であるので^{14), 15)}、最終的な構造はカメラを用いた小角 X 線散乱法により決定した。すなわち、試料を、雲母片をはった直径 5 mm の窓を有するセルにはさみ、5~24 h X 線を照射し回折像を得た。カメラ長は 220 mm とした。X 線の測定は理学電器製ガイガーフレックス RAD-RB 型と小角散乱装置により行った。なお X 線には CuK α 線 ($\lambda=1.54$ Å) を用いた。

(D) 電子顕微鏡によるエマルジョンの観察：エマルジョンを液体窒素により瞬時に凍結した後、クライオ装置付きの走査型電子顕微鏡 (日本電子製 JSM-840 型) により、およそ -100°C の温度下で観察した。

3 結果と考察

3.1 乳化特性

Fig.-1 に各種の界面活性剤を系に対して 5% 用い、水と油の比率を変えて乳化を行った時に得られたエマルジョンの分離安定性の結果を示した。用いた界面活性剤

A : GE, B : Glycerol monostearate

C : Sorbitan monooleate

Fig.-1 The stability of water-in-oil emulsions containing 5% of emulsifiers after standing for 7 d at 25°C.

は HLB 数が 5 以下の親油性の乳化剤であるため、得られたエマルジョンの乳化型はすべて W/O 型となったがその安定性は乳化剤の種類により大きく異なっていた。特徴的なことは、GE による乳化系では水の相分率がかなり高くても安定な W/O エマルジョンが形成されたことである。W/O エマルジョンの場合、水分量の増加は連続相容積の減少を意味し、通常は合一に対する安定性が悪くなる。事実、比較として用いたソルビタン系及びグリセリド系の乳化剤では水分量の多い組成領域では合一水相が現れ、安定性の著しい低下が認められた。しかし GE の場合には、むしろ水分量の多い組成の方が安定性が高く、水分量 95% 以上の組成でも合一水相は観察されず、凝集油相も認められない安定な W/O エマルジョンが得られた。Fig.-2 には GE により安定化された水分を 90% 含む W/O エマルジョンの顕微鏡写真を示した。粒径は比較的粗く均一でもないが、このようなエマルジョンでも安定性は高かった。

3.2 溶存状態

GE の示す乳化特性を明確にするために、水及び油/水系における溶存状態を相平衡図を作成し検討した。

GE に水を加えていくと、水の重量分率が 0.08 以下では水和した GE からなる等方性の一液相となった。

[GE : water : oil = 5 : 90 : 5]

Fig.-2 Microscopic photograph of water-in-oil emulsion composed of GE/water/liquid paraffin.

水の重量分率が 0.08 以上になると、透明な粘度の高いゲル状態となった。これを偏光顕微鏡で観察すると **Fig.-3** のような Angular Texture が観察され、さらに小角 X 線散乱の測定から面間隔 $1 : 1/\sqrt{3} : 1/2$ の位

[water : 11%]

Fig.-3 Microscopically observed texture of GE/water mixture under polarized light [Angular texture].

Bragg spacing (Å)

$$= 42.4 : 24.7 : 21.2$$

$$= 1 : 1/\sqrt{3} : 1/2$$

[water : 11%]

Fig.-4 Small angle X-ray scattering of GE/water mixture.

C : weight fraction of GE

Fig.-5 Interplanar spacing of reversed hexagonal liquid crystals in GE/water system.

置に回折ピークが認められたことから (**Fig.-4**)、このゲル状組成物の逆ヘキサゴナル型の液晶であることを確認した。

この液晶に水を徐々に添加していった場合の液晶の面間隔の変化を **Fig.-5** に示した。液晶中の水分量の増加にともない面間隔が広がり、水の重量分率が 0.23 以上で一定となって液晶相から水相が分離した。ラメラ型液晶に関して、水分量の増大にともない液晶が膨潤し、面間隔が広がることが知られているが¹⁵⁾、逆ヘキサゴナル型液晶でも、水分量の増大にともなう液晶の膨潤が確認された。しかし、その親水基内部に取り込まれる水の量には限界があり、それ以上の水が存在すると液晶構造を保持したまま水相と相分離することがわかった。すなわち GE は水分量 8~23% の範囲で逆ヘキサゴナル型液晶を形成し、それ以上の水は水和できず液晶相から分離する。その後は水分量がいくら増しても逆ヘキサゴナル型液晶の構造や組成に変化はなかった。**Fig.-6** には GE/水 2 成分系相平衡図を示した。

通常の界面活性剤では高濃度ではラメラ型液晶、これよりやや濃度の低い領域ではミセル溶液と濃度変化により会合の形態が変化する^{16), 17)} のに対し、GE では極めて低濃度領域においてもミセル溶液とはならず、逆ヘキサゴナル型液晶相が存在するという特徴ある溶存状態を示すことがわかった。なお、我々は既報¹²⁾において偏光顕微鏡、熱分析、電気伝導度の測定から GE/水 2 成分系相平衡図を作成し報告したが、既報中、水の重量分率が 0.20~0.25 の範囲で形成されると考えていたラメラ型液晶は X 線測定等の結果からは逆ヘキサゴナル型液晶であることが明らかとなったので、ここで訂正し新たな相平衡図を示す。

次に GE/水/油の 3 成分系における溶存状態を検討した。得られた相平衡図を **Fig.-7** に示した。L₂ で示した領域は界面活性剤の油溶液、つまり逆ミセルに水が可

I : isotropic one phase

II : isotropic two phases

Fig.-6 Binary phase diagram of GE/water system.

Fig.-7 Ternary phase diagram of GE/water/liquid paraffin system at 25°C.

溶化されたと考えられる光学的に等方性の一液相で、いわゆる W/O 型の可溶化領域であるが、LC で示した領域は光学的異方性のある液晶相である。LC 領域を一液相と考えると、曲線 OAB は GE 存在下の油/水相互溶解度曲線と見なすことができる。一方、既に述べた通り GE は水との 2 成分系で疎水性の逆ヘキサゴナル型液晶を形成し、水相と液晶相は互いに混じり合わず分離する。すなわち、GE と水は互いに溶け合わず、それぞれの相に対し溶解度が存在すると考えられる。したがって油存在下の GE/水相互溶解度曲線 CAW を仮想することができる。もちろん油と水は互いに混じり合わない、曲線 CAW は実測されないが、油の代わりにエタノールを用いれば明らかに GE/水の相互溶解度曲線の存在が確認される (Fig.-8)。

Fig.-1 に示したエマルションの組成領域は Fig.-7 において点線で示した部分に相当するが、エマルションの安定性の高い組成領域は 2 つの相互溶解度曲線、すなわち GE 存在下の油/水相互溶解度曲線と油存在下の GE/水相互溶解度曲線のそれぞれ内側にある領域 ABW 内にあることがわかる。

Fig.-7 における 4 つの領域の溶存状態について考えてみると、領域 OACS は油存在下の GE/水相互溶解度曲線 CAW の外側であるので油相と見なせるが、一方領域 ABC の液晶が油の存在によって一液相となった領域、言い換えると液晶が過剰の油に“溶解”した領域

Fig.-8 Ternary phase diagram of GE/water/ethanol system at 25°C.

(LC in Oil) とも考えられる。領域 OAW はやはり油存在下の GE/水相互溶解度曲線 CAW の外側であるので油相であるが、GE 存在下の油/水相互溶解度曲線 OAB の内側であるので油相と水相の二液相とも見なせるので、結局 (LC in Oil)+W と考えられる。領域 ABW は GE 存在下の油/水相互溶解度曲線 OAB の内側であるので油相と水相の二液相であるが、領域 ABC が液晶相であるので LC+W となる。つまり領域 ABW は液晶相と水相から成り、油はすべて液晶中に存在する。これによってエマルションからの油相の分離が起きなくなったものと考えられる。したがって GE により安定化された高水分量の W/O エマルションは GE/水/油からなる液晶が連続相であり界面膜であるような W/LC エマルションと考えることができる。

3.3 エマルション中における液晶

領域 ABW 内に液晶相が存在することを確認するために、小角 X 線散乱を測定した。その結果、一次の回折線のみしか観測されず、詳細な構造は不明であるが、液晶様の巨大な会合体が形成されていることが確認された。Fig.-9 にはエマルションの組成の違いによる液晶の長面間隔の変化を示した。GE と油の比率が 10/0~8/2 の範囲において、水分が約 23% までは水分量の増加にともなって面間隔が広がり、この範囲内では水は徐々に液晶の内部に取り込まれて行くことがわかる。しかし水分量が 23% を超えると面間隔は一定となり、液晶と水が相分離することが認められた。これは、それ以上のは液晶の形態を変化させることなく系外へ分離することを意味する。このことから、領域 ABW 内においても水分量約 23% の時に形成される液晶と同じ組成の液晶が存在する、つまりこの領域は液晶と水が相分離した領域であることが確認された。

C : weight fraction of GE/liquid paraffin mixture

● : GE/oil=10/0 ▲ : GE/oil=9/1
■ : GE/oil=8/2

Fig.-9 Interplanar spacing of liquid crystals in GE/water/liquid paraffin system.

C : weight fraction of GE/liquid paraffin mixture

Fig.-10 Interplanar spacing of liquid crystal in L₂ region.

さらに光学的に等方性の一液相である L₂ 領域及びその外側の領域 OAW においても小角 X 線で認められる構造体が存在した。この構造体の面間隔も **Fig.-10** (A) に示したように水分量とともに増大し、一定の水分量で飽和に達した。一方、**Fig.-9** 及び **Fig.-10** (A) の測定結果を読み換えて、横軸に GE と油の比率をとり、縦軸にその時の最大の面間隔をプロットすると **Fig.-10** (B) が得られる。これより GE/水/油の 3 成分系において形成される液晶は、油分量の増大によっても膨潤することがわかる。しかし面間隔は GE/油の比率が 8/2 以上ではもはや広がらず一定となった。すなわち L₂ 領域の構造体の面間隔は GE/油の比率が 8/2 の液晶のそれと同じであり、それ以上油の組成比が高くなっても変化しなかった。このことから L₂ 領域の構造体は LC 領域と同じ液晶でありそれが過剰の油に分散しているものと推定される。つまり L₂ 領域の構造は LC in Oil, その外側の領域 OAW は LC in Oil 相から水相が分離した構造であり、GE/水/油の 3 成分系ではすべての組成領域で液晶が存在するものと考えられる。

エマルション中における液晶の構造は小角 X 線散乱では回折強度が弱く確認できなかったが、LC 相の偏光顕微鏡下で観察される組織像は、**Fig.-11** のような An=gonal 型で、逆ヘキサゴナル型液晶と考えられる。した

[GE : water : oil = 70 : 15 : 15]

Fig.-11 Microscopically observed texture of GE/water/liquid paraffin mixture under polarized light.

Fig.-12 Scanning electron micrographs of GE emulsion.

がってエマルション中でも同様の液晶が形成されているものと推測される。逆ヘキサゴナル型液晶はラメラ型液晶に比べ粘性が高く、このためにわずかの液晶相で大量の水を含むエマルションを安定化できるのであろう。

実際エマルションを凍結し電子顕微鏡で観察すると、**Fig.-12** のような像が得られた。一般に高分散相のエマルションでは、エマルション粒子は球形ではなくゆがんでいてと考えられているが⁽¹⁸⁾、このエマルションも高水分量の W/O エマルションであり、ゆがんだ水滴が観察された。しかしその界面にはかなりの厚みを有する界面膜が存在することが確認された。

以上の結果より GE の形成する高水分の W/O エマルションは通常のエマルションのような水相と油相が平衡にある二液相ではなく、液晶が界面膜や連続相となったエマルションであるため保護膜としての機械的強じん性が高く、高水分量であっても合一が起こらない安定なエマルションが得られたものと結論される。

これまで、逆ヘキサゴナル型液晶がエマルション中に存在するという報告はなく、また W/O エマルションが逆ヘキサゴナル型液晶のみの界面膜で安定化されるという報告も見当たらないので、GE のこのような乳化安定化機構は大変特徴的であるといえる。

終わりに、本研究を発表するにあたって、つねに有益なご指導とご助言をいただきました、横浜国立大学 篠田耕三教授に深く感謝の意を表します。

(昭和 62 年 2 月 25 日受理)

文 献

- 1) S.J. Singer, G.L. Nicolson, *Science*, **175**, 720 (1972)
- 2) W.A. Petri, J.T.N. Estep, R. Pal, T.E. Thompson, R.R. Wagner, *Biochemistry*, **19**, 3088 (1980)
- 3) M. Seul, S. Subramaniam, H.M. McConnell, *J. Phys. Chem.*, **89**, 3592 (1985)
- 4) 村松英男, 古澤邦夫, 日化, **1985**, 1216
- 5) D.M. Small, *J. Lipid Res.*, **8**, 551 (1967)

- 6) J.L. Rank, *Chem. Phys. Lipids*, **32**, 251 (1983)
- 7) E.S. Lutton, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **42**, 1068 (1965)
- 8) P. Becher, "Encyclopedia of Emulsion Technology", Vol. 2, Marcel Dekker, Inc., New York (1985), p. 330
- 9) I. Wilton, S. Friberg, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **48**, 771 (1971)
- 10) K. Shinoda, *J. Phys. Chem.*, **89**, 2429 (1985)
- 11) 山野善正, 油化学, **35**, 478 (1986)
- 12) 塘 久夫, 石田篤郎, 油化学, **33**, 270 (1984)
- 13) 鈴木裕二, 塘 久夫, 油化学, **33**, 786 (1984)
- 14) V. Luzzati, F. Musson, *J. Cell Biol.*, **12**, 207 (1962)
- 15) S. Friberg, "Food Emulsions", Marcel Dekker, New York (1976), p. 39
- 16) J.W. McBain, W.C. Sierichs, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **25**, 221 (1948)
- 17) K. Fontell, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **63**, 59 (1981)
- 18) K. Shinoda, S. Friberg, "Emulsions & Solubilization", John Wiley & Sons, New York (1986), p. 27

国際油脂情報

[C.M.R. June. 1 (1987) 藤 井 徹 也]

★米国洗浄剤事情

Kline & Co. の調査報告によれば, 米国の家庭用・施設用・産業用を合わせた洗浄剤の消費額は年間 100 億ドルと推定している。洗浄剤には家庭用の衣料用洗剤, レストランで使用される作業衣洗剤, 工業用食品設備の洗浄剤を含んでいる。

同報告では, これらの製品に消費される原料は年間約 24 億ドルで, 1990 年には 30 億ドルになると予測している。

洗浄剤の国内消費量は, 人口が増大すれば大きく伸びるが, 穏やかな成長率である。しかし, 消費者嗜好の変化, 人口統計上の変化, 法的規制, 工場の自動化など末端ユーザーのニーズの変化に適合した製品を作ることが洗浄剤業界の成長を力強いものにする。

同報告では, 将来の洗浄剤組成, 使用原料に影響を与える要因は衣料用液体洗剤, 台所用液体洗剤など便利な製品の消費量の増大; 柔軟剤, 漂白剤を配合した多機能性洗剤の使用量の増大; リン酸塩, その他の原料に対する法規制のインパクト; 情報公開法や施設用製品に対する安全性のインパクト; 製品開発技術, 原料の有効性と価格, 競合する原料の代替性であると指摘している。

洗浄剤原料の年間消費は 70 億ポンド以上であり, 金額では約 24 億ドルとなる。このうち界面活性剤が最も大きく, 全体の 39%, 9 億ドルを消費し, ビルダール, 漂白剤がこれに続いている。同報告にはその他の原料としてポリマー, 殺菌剤, キレート剤, 香料, 洗剤用酵素, 溶剤, その他の添加物について記載されている。