総 説

エマルションに関する最近の進歩

阿 部 正 彦^{*,**}^{*} 東京理科大学理工学部工業化学科 (〒278 千葉県野田市山崎 2641)^{**} 東京理科大学界面科学研究所 (〒162 東京都新宿神楽坂 1-3)

Recent Progress in Emulsion and Emulsion Technology

Masahiko ABE^{*,**}^{*} Faculty of Science and Technology, Science University of Tokyo
(2641, Yamazaki, Noda-shi, Chiba-ken, 〒278)^{**} Institute of Colloid and Interface Science, Science University of Tokyo
(1-3, Kagurazaka, Shinjuku-ku, Tokyo, 〒162)

Recent progress in emulsions and emulsion technology used in many fields is summarized. This paper deals mainly with definition, properties of microemulsion and macroemulsion, their applications in cosmetic, medical, and food fields, preparation of middle phase microemulsions, preparation and properties of multiple emulsions, zeta-potential of microemulsions, emulsion-liquid membranes, and flotation separation of O/W type microemulsion.

1 はじめに

エマルションは、従来から、食品、化粧品、医薬品、潤滑剤、塗料等の種々多岐にわたる製品や製造プロセスに利用されており、最近ではまた、超微粒子の製造^{1), 2)}、新規ポリマーの合成³⁾、有害有機物あるいは重金属の回収⁴⁾や石油高次回収⁵⁾などの新規分野にも応用されている。エマルションに関する最近の研究動向を見てみると、粒子径の大きいエマルションからサブミクロン、ナノパーティクル、マイクロエマルション等のような微細、超微細粒子へと移行し、また付加価値の向上を目指した複合エマルション、ベシクル、リポソーム等のコロイド次元分子集合体の調製及び物性に興味を持たれているようである。

本稿では、紙面の制限もあるので、ごく最近に(ここ2,3年間を主として)発表されたマクロエマルションとマイクロエマルションに関する研究のいくつかを紹介する。

2 マイクロエマルションとマクロエマルション

マイクロエマルションは、エマルションという言葉のイメージから、通常のエマルションと同一視されがちであるが、これはまったく別のものである。1950年ころ、Schulmanら^{6)~10)}は、イオン性界面活性剤/油/水の三成分からなるエマルション溶液に中級アルコールを添加

することにより、光学的に等方性であり、かつ、透明な流動性の良い液体が得られることを見いだした。これを、エマルション滴が小さくなったものと解釈してマイクロエマルションと命名した。1970年代に入ると、エネルギー資源の確保が切望され、石油の高次回収法(Enhanced Oil Recovery, EOR)の一つであるマイセラーポリマー攻法(マイクロエマルションの利用)が非常な関心を集めた。この研究に携わった研究者の多くは、研究対象としていた系の組成がSchulmanらのそれとほとんど同じであったことから、マイクロエマルションという表現を好んで用いたため、適切とは言えないこの表現が定着したものと推察する。しかしその後、このマイクロエマルションは熱力学的に安定な可溶化系であり、エマルションとは本質的に異なることが、相図^{11)~13)}の研究から明らかにされている。マイクロエマルションは、界面活性剤の存在により、大量の水と油のそれぞれを、あるいは両方を同時に溶解した均一系である。見方を変え、膨潤した大きなミセルが分散している系であり、可溶化溶液と本質的に同じである。参考のために、エマルション(マクロ)、マイクロエマルション、可溶化溶液、ミセル溶液の粒子径と光学的性質をTable-1に示しておく。ただし、表中の粒子径だけで判断してはいけなことは前述した通りである。

通常可溶化条件下では、油や水をそれほど多く溶解することはできないが、後述するような条件下では、油

Table-1 Relationship between particle sizes and optical properties of colloidal assemblies.

	Particle size (Å)	External appearance	Tyndall effect		Thermodynamic stability
			Reflected light	Scattering light	
Emulsion	10,000~100,000	Opaque like milk	no	no	Unstable
	1,000~10,000	Bluish white	Weak Blue	Weak Red	
Microemulsion	500~1,000	Translucency (or Opalescency)	Blue	Red	Stable
	200~500	Transparency			
Solubilized solution	100~200		no	no	
Micellar solution	50~150		no	no	

と水を多量に、かつ同時に可溶化した無色透明^{14), 15)}あるいは着色透明な溶液^{16)~20)}、半透明な溶液^{21), 22)}も得られる。また最近、後述するように、通常のマイクロエマルションと全く同様な外観を呈する熱力学的に不安定なマイクロエマルション(経時的に非常に安定な超微細エマルション)の存在が報告されている^{23), 24)}。

3 化粧品分野

HLB の調製や界面活性剤の選択を考慮せずに容易に微細エマルションを調製できる方法として、鷺谷ら^{25), 26)}が開発した D 相(界面活性剤相)乳化法がある。鷺谷ら²⁷⁾は最近、エーテル系非イオン界面活性剤/ヘキサデカン/水/1,3-ブタジエン系の D 相乳化法による微細な O/W 型エマルションの調製を検討し、等方性の界面活性剤溶液→透明なゲル状 O/D エマルション→微細な O/W 型エマルションの生成過程を相図を用いて詳細に検討している。

乳化の過程やエマルション中に分子の高次構造体(液晶)を形成させるとエマルションの生成・安定化に非常に有利となり、液晶相中に連続相としたい液相(油または水)を多量に加えても液晶相が消失しない条件下では、三相エマルションを調製できるという報告²⁸⁾がある。鈴木ら²⁹⁾は、低濃度から液晶を形成しやすいイオン性界面活性剤(リン酸デシルヘキシルアルギニン、 $R_6R_{10}MP-Arg$)を用いて液晶乳化による三相エマルションの調製法を検討している。Fig.-1 に、上記の界面活性剤/油〔トリス(2-エチルヘキサノイル)グリセリン〕/水/グリセリン系の液晶を利用した三相マイクロエマルションの生成領域及び方法を示す。二相領域(II)において、いったん、O/LC (oil-in-liquid crystal) エマルションを生成させてから水を添加していくと液晶が油滴の周りを取り囲んだ三相エマルション(微細な O/W 型エマルション)が生成するとしている。

また、生成するエマルションの粒子径は、O/LC エマル

Fig.-1 Changes in composition and state during the emulsion process (at 25°C)²⁹⁾.

ション生成時の機械的な力と、油/界面活性剤比によって決定することができ、半透明のサブミクロンエマルションも調製できるとしている。

HLB 温度法の新しい展開が2つある。友政ら^{23), 24)}は、非イオン界面活性剤/油/水系の温度を上昇させて可溶化領域内で均一にした(O/W型マイクロエマルションの生成)後、急冷させて超微細なエマルション(熱力学的には不安定なマイクロエマルション)を調製する方法を開発した。すなわち、完全に可溶化できる組成の範囲内で調製し、また油と界面活性剤の量比を調節すると、粒子径が制御された超微細なエマルションが得られる。さらに、その安定性は、炭素鎖長の長い油や構造の大きい界面活性剤を用いると、著しく向上するとしている。また、Tamura ら³⁰⁾は、あらかじめ作成しておいたバ

アイコンティニューアス（ミドル相）マイクロエマルジョンを冷水中に添加することで超微細なエマルジョンを調製する方法を開発した。

物理的手法を種々検討した研究がある。森田ら³¹⁾は、O/W型エマルジョンを調製するため乳化装置の性能試験を行っており、高圧ホモジナイザーを用いると、乳化剤の使用量の削減や乳化しにくい天然界面活性物質の乳化も可能となり、微細なエマルジョンが得られることを報告している。今後、この装置を用いた効率良いW/O型エマルジョンの調製が可能になれば、かなり普及するものと思う。

その他、國枝ら³²⁾によるガラスビーズを使ったW/O型ゲルエマルジョンの調製法がある。

4 医薬品分野

エマルジョンは、栄養補給（静脈投与剤）に利用されたり、最近では、物理化学的に安定なO/W型エマルジョンの油相に脂溶性薬物を溶解して薬効を期待する製剤等として実用化されている。これは、ドラッグキャリアエマルジョンあるいはリピッドマイクロスフェア（脂肪乳剤）と呼ばれている³³⁾のものであり、大豆油、レシチン、グリセリンなどを含むO/W型エマルジョンである。この脂肪乳剤は、生体に必須な電解質、アミノ酸などを含む混合製剤が望まれることから、石井ら³⁴⁾は、このアミノ酸の等電点に着目して脂肪乳剤に与える影響を検討しており、脂肪乳剤とアミノ酸との混合製剤の調製において、等電点を酸性側に持つ塩基性アミノ酸を使用する必要があるとしている。また、脂肪乳剤を静脈内に投与する製剤として利用するためには油滴の平均

Fig.-2 Effect of egg lecithin concentration on the mean diameter of emulsion droplets in emulsion containing 10 % (wt/wt) soybean oil³⁵⁾.

粒径は $0.2 \sim 0.3 \mu\text{m}$ 以下であることが必要であり、乳化剤としてレシチンを用いてエマルジョン（脂肪乳剤）を調製した場合、1.2 % 以上のレシチンを用いると平均粒子径は 250 nm 付近に保てると報告している³⁵⁾ (Fig. -2)。彼ら³⁶⁾はまた、レシチンにより安定させたエマルジョンを動物に投与し、数種の動物の赤血球との相互作用について検討している。溶血の程度は、動物の赤血球と、レシチンにより安定させたエマルジョンとの相互作用に起因していることから、薬剤のキャリアーとしてのエマルジョンの安全性の指標となりうるとしており、数種のエッグレシチン (EPC) を乳化剤として使用した場合、赤血球膜中の PC 含有量の増加並びに SM (Sphingomyelin) 含有量の減少に伴い、溶血率は増加するとしている。

Washington³⁷⁾は、コロイド系を用いた薬剤の投与に関して実験的方法と数学的モデルを紹介しているの、医薬品に興味を持たれる方は是非参考にされたい。

5 食品分野

エマルジョンは古くから食品分野へも応用されており、なかでも牛乳、バター、クリームなどの乳製品はその代表的なものである。乳製品へのW/O/W型複合エマルジョンの応用に関しては、総説³⁸⁾があるので参考されたい。

乳製品等に使われる食品用エマルジョンは、タンパク質を含んだものが多いが、タンパク質を用いたゲル状エマルジョン粒子表面の微細構造についての研究がJostら³⁹⁾により報告されている。タンパク質やレシチンが含まれた溶液に油相としてひまわり油を混合し、さらに高圧ホモジナイザーをかけることにより、O/W型エマルジョンを調製している (Fig.-3)。このO/W型エマルジョンに熱を加えた時のエマルジョン粒子表面の変化をSEM（走査型電子顕微鏡）を用いて観察しており、熱を加えて起こるゲル化により粒子は融合し、さらに分散媒中に存在するタンパク質が粒子表面に吸着して広範囲にわたり凝固するため、初めは平面的であったエマルジョン粒子表面の微細構造は“カリフラワー形”の特徴的な構造となるとしている。また、高圧ホモジナイズ化を繰り返すと、エマルジョン粒子表面に吸着するタンパク質が増加すること、あるいは、レシチン濃度が増加したり、O/W型エマルジョン粒子径が減少することにより、加熱によるゲル化された粒子の強度は増加すること等を述べている。このようなタンパク質やレシチンを用いたゲル状O/W型エマルジョンは、口当たりがよく、滑らかであることから食品としての利用が期待されている。

Fig.-3 Scheme illustrating steps in the formation of a lipid-rich gel based on a protein-stabilized O/W emulsion³⁹⁾.

6 ミドル相マイクロエマルションの調製

國枝⁴⁰⁾は、塩水/イオン界面活性剤/コーサーファクタント/炭化水素系の場合、圧力一定の下で3重臨界点(水側、油側の2つの臨界終点が一一致した点において共存する三相が同時に臨界溶解現象を起こす点)の自由度は1であり、3重臨界線が高温側に存在するため、その温度以下では三相領域(水相、マイクロエマルション相、油相)が出現すると説明している。

通常の場合、適当な容器に、界面活性剤/油/水系からなる溶液(コーサーファクタントや無機電解質を必要とする場合が多い)を密封し、充分に振とうかくはんして

Fig.-4 Schematic presentation of the transition Lower→Middle→Upper of microemulsion phase in surfactant/oil/brine/alcohol systems by changing any of the variables.

から一定温度に保っておくと、過剰相(水相や油相)を伴ったマイクロエマルションが出現する。Fig.-4(エチレンオキシド鎖等の親水基を含まないイオン界面活性剤の場合)に示すように、塩水濃度を増加させると(右方向)、マイクロエマルション相は、下相、中間相、上相へと移行し、いわゆるウインザー型の相挙動(Winsor I ↔ Winsor III ↔ Winsor II)を示す(ただし、すべての界面活性剤が必ずしもウインザー型の相挙動を示す訳ではない⁴¹⁾)。三相領域を示す系では、油と水を同時に可溶化しているマイクロエマルションが、中間に存在することからミドル相マイクロエマルション⁴²⁾、あるいは界面活性剤が濃縮されていることから界面活性剤相⁴³⁾とも呼ばれる。このマイクロエマルションは、界面張力が極めて低い(10^{-3} dyn/cm 程度もしくはそれ以下)と言われている。上記のウインザー型の相挙動は塩水濃度以外の因子でも起こり、例えば、アルコール(C_4 , C_5 , C_6)の濃度、界面活性剤の濃度、界面活性剤の分子量、油に対する塩水量を増加させたり、温度や油の炭化水素鎖長を減少させたりすると起こる。一般に、イオン界面活性剤の場合は(耐硬水性をあげるためエチレンオキシド鎖を導入したイオン界面活性剤も合成されているので、一概には言えないが)温度変化による転相は起こりにくく、むしろアルコールや塩の濃度、油と水の比率により転相が起こる。非イオン界面活性剤の場合、温度の変化により O/W 型と W/O 型エマルシ

Table-2 Effect of SCN and ACN on middle phase microemulsion formation in sodium alkyl sulfate/*n*-alkane/1-hexanol/brine system at various temperature (25~35°C)

ACN/SCN	7	8	9	10	11	12
8	○	○	○	○	○	○
9	○	○	○	○	○	○
10	○	○	○	○	○	○
11	●	○	○	○	○	○
12	●	●	○	○	○	○
13	●	●	●	○	○	○
14	●	●	●	●	○	○

○ : Formed, ● : Unformed

ンの転相が起こる (Phase Inversion Temperature, PIT⁴⁴⁾。

硫酸アルキル塩/コーサーファクタント (1-ヘキサノール)/飽和炭化水素/塩 (NaCl) 水系のミドル相マイクロエマルジョン生成に及ぼす硫酸アルキル塩及びアルカンの炭化水素鎖長の影響を検討した例が, Table-2^{17), 18)}である (WOR=1, 25~35°C)。ACN [アルカン (油) の炭化水素鎖長]-SCN (界面活性剤の炭化水素鎖長) ≤ 3 の場合のみ, ミドル相マイクロエマルジョンが生成する。これらのミドル相マイクロエマルジョンの生成も, Winsor⁴⁵⁾ の R 理論を発展させた Verzaro らの式⁴⁶⁾を用いると理解しやすくなる。

最適塩濃度あるいは最適コーサーファクタント濃度において極小値を示すミドル相マイクロエマルジョンの粒子は, SCN 及び CCN (コーサーファクタントの炭化水素鎖長) の増加に伴い膨潤するが, ACN 及び芳香族炭化水素の置換基数の増加に伴い収縮する⁴⁷⁾。また, この粒子径は, 温度の変化により膨潤と収縮を繰り返しながら変化する¹⁴⁾。

ミドル相マイクロエマルジョンの生成には必ずしもコーサーファクタントの添加を必要としない¹⁶⁾ 場合がある (Fig.-5)。Fig.-5 は, 親水基の位置が異なるスルホン酸型アニオン界面活性剤 (炭化水素鎖長はすべて 18 である) を用いた場合のマイクロエマルジョン形成に必要なコーサーファクタント (*s*-ブチルアルコール) 量を表す。図から明らかなように, 親水基の位置が 6 (すなわち他方は 12) や 7 (すなわち他方は 11) の場合は, コーサーファクタントの添加を必要としない。コーサーファクタントは, 液晶を破壊するために添加し, 無機電解質は界面活性剤のイオン解離の抑制のために添加するが, ある意味では無機電解質もコーサーファクタントと同じ効果を持つことになる。また, コーサーファクタントは必ずしもアルコールである必要はない⁴⁷⁾。

Fig.-5 Minimal cosolvent requirements for an isomeric series of alkane sulfonates.

前述した R 理論は, ミドル相マイクロエマルジョン生成条件を定性的にし解釈できないため, 定量的解釈ができるようにする必要があり, 我々もミドル相マイクロエマルジョン生成の熱力学的測定を行い, R 理論の定量化を試みている⁴⁸⁾。國枝ら^{49)~51)}は Griffin の HLB 値を用いて HLB 温度 (ミドル相マイクロエマルジョンを生成する最適温度) を計算により求める方法を提唱しており, これはかなり実用性に富んでいる。

ミドル相マイクロエマルジョンの構造に関しては, 種々の提案^{52)~54)}がなされているが, ミドル相マイクロエマルジョンの生成はクリティカルに起こるのではなくある領域で連続して起こり, その領域内では構造は一定ではない場合⁵⁵⁾や, カルボン酸型アニオン界面活性剤の場合のように生成したミドル相マイクロエマルジョンの重力場の位置によって異なっている場合⁵⁶⁾や, 4 相領域⁵⁷⁾も現れることから, 過剰相の中間に生成するマイクロエマルジョンの構造を画一化することは難しいものと思われる。

7 複合エマルジョン

複合エマルジョンについては, 松本ら^{58)~60)}によりかなり研究されてきており, また高橋の総説^{61), 62)}もあるので参考にして頂きたい。

松本ら⁶⁰⁾は, 0.5 % のブドウ糖水溶液をマーカーとして内水相に加え W/O /W 型エマルジョンを調製してから透析を行い, 透析外液に含まれるブドウ糖量を Nelson-Somogyi 法により定量することによりその生成率を求めている。さらに, 得られた生成率と親水性界面活性剤に対する Span 80 の重量比との関係を検討し, W/O/W 型エマルジョンの生成率に対する要因は, 試料の調製に用いた親油性界面活性剤と親水性界面活性剤との比に関係するとしている。さらに, W/O/W 型エマルジョンの内水相と外水相を等濃度のブドウ糖液で調製し

した後純水で希釈すると、油膜を介して内水相との間に濃度勾配が生じるため、外水相の水の一部が内水相に移動して小胞体は膨潤するとしている。希釈後の時間に対する小胞体の体積の増加との関係から、希釈直後の内水相への水の移動速度や内水相体積の増加速度を求めて油膜の性質を検討している。この油膜面積の時間による変化を測定することにより、W/O/W型エマルジョンの安定性や生成率を議論することが可能であるとしている等、この論文の中では複合エマルジョンの調製、挙動、安定性が総括されている。

8 マイクロエマルジョンのゼータ電位

O/W型マイクロエマルジョンのゼータ電位及び粒子径を測定した例がFig.-6⁶⁴⁾である。

Fig.-6 Effect of salinity on zeta-potential and particle size of O/W type microemulsion with sodium dodecyl sulfate at 30°C.

塩濃度の増加に伴い粒子径は増加しているが、ゼータ電位は極大値を示す。そこで、界面電気的考察を行ったところ、この極大値は電気二重層の変化によるものではなく、マイクロエマルジョン表面の電荷密度の変化に依存し、それは塩濃度の増加に伴う荷電分子（界面活性剤）の吸着量の増加と表面積の増加の兼ね合いによって起こることが分かった。同系マイクロエマルジョン（コーサーファクタント変化系）のゼータ電位もマイクロエマルジョン表面の電荷密度に依存し、コーサーファクタントの濃度の増加に伴いマイクロエマルジョン表面から界面活性剤分子が脱着することが分かった⁶⁴⁾。また、アミノ酸系両性界面活性剤マイクロエマルジョンのゼータ電位に及ぼす pH の影響を測定した⁶⁵⁾ところ、そのゼータ電位は低 pH 領域において正の値を示したが、pH の増加に伴い減少し、等電領域においても負の値を示した。界面電気的考察を行うことにより、マイクロエマルジョン表面に塩素イオンがナトリウムイオンよりも優先的に結合していること、及びそれらのイオンの

Fig.-7 Formation and use of liquid membranes⁶⁶⁾.

マイクロエマルジョンへの結合定数や界面活性剤の会合数を求めることができた。

9 エマルジョン液膜分離

エマルジョンは、分離法としても利用されており、乳化液膜分離法として知られている。乳化液膜法では、界面活性剤を含む油と内水相とを混合して W/O 型エマルジョンを作り、これを外水相中に分散させて W/O/W 型複合エマルジョンを調製する。その後、外水相中の溶質は、油膜を通過して内水相中に濃縮されるため、この内水相をセトラを用いて分離することにより溶質を回収することができる (Fig.-7)⁶⁶⁾。このような、複合エマルジョンを用いた乳化液膜法は、Li ら⁶⁷⁾により炭化水素の分離が提案されて以来、実用化のための様々な研究が行われてきた。Li ら^{68), 69)}は、フェノールの分離や濃縮、排水中の重金属の回収、粗リン酸中のウランの回収について検討しており、溶媒抽出法よりもセトラ数が少なく済むことや、溶剤の使用量が 1/18 であることから経済的に有利であることを示唆している。ここで特筆すべきことは、W/O/W 型乳化液膜が Fürst ら⁷⁰⁾により廃液中の Zn の回収、濃縮プラントとして実用化段階に入ったことである。このような乳化液膜についての研究は、Li ら⁶⁶⁾や、寺本ら^{71), 72)}の優れた総説があるので参考にして頂きたい。

10 マイクロエマルジョンの破壊

界面活性剤の回収及び再利用はコストの面からも重要であり、マイクロエマルジョンそのものの破壊・分離が不可欠となる。マクロなエマルジョンの破壊について

Fig.-8 Schematic model of spontaneous microemulsion-breaking.

は、オイルセパレーターによる浮上分離、遠心分離、電気泳動及び電気浸透による分離、乳化破壊剤添加による分離がある^{73)~75)}が、静置安定性に優れたマイクロエマルジョンに適用した例はほとんどない。

アニオン界面活性剤マイクロエマルジョンの固体粒子による自然破壊を試みてみた^{76), 77)}。細孔容積、粒子径、官能基、表面状態の異なる高分子粒子を用いて検討したところ、“脱水処理した”アニオン交換樹脂（トリメチルアミン基を持つ樹脂、Fig.-8中の(●印)を下相(O/W型)マイクロエマルジョン相と静かに接触すると、外的力を加えることなく多量の水相がマイクロエマルジョン相から分離し、イオン交換樹脂はマイクロエマルジョンと水相の界面に常に存在することがわかった(Fig.-8)。言い換えると、そのイオン交換樹脂は、マイクロエマルジョンの破壊とともに試験管の底部から徐々に浮上した。さらに、このようなマイクロエマルジョンの破壊は、イオン交換樹脂の添加量の増加に伴い著しく加速し、樹脂量を体積比で1/10に増加したところ非常に短い時間で完全に水と油に分離できることを見いだした⁷⁷⁾。この方法は、脂肪酸含有非イオン界面活性剤マイクロエマルジョンにも有効である。

11 おわりに

エマルジョンの安定性に関する研究だけでも、ここ3年間の間に数百件にのぼり、また調製及び物性に関してもかなりの研究が行われている。マイクロエマルジョン、特に高付加価値を有するミドル相マイクロエマルジョンの調製及び応用に関しても数多くの研究がある。本稿では、これらの研究のほんの一部についてであり、満足いくものとなり得ないが、いささかなりとも読者のお役に立てれば幸いである。

なお、この紙面をお借りして貴重な試料を提供して下さい石井文由博士（明薬大）並びに鷺谷広道博士

（ポーラ横浜研）に感謝の意を表したい。

〔平成3年(1991年)11月5日受理〕

文 献

- 1) K. Kandori, K. Kon-no, A. Kitahara, *J. Colloid Interface Sci.*, **115**, 579 (1987)
- 2) P. M. Kayima, S. Qutubuddin, *J. Materials Sci. Letters*, **8**, 171 (1989)
- 3) E. Hauke, S. Qutubuddin, *J. Polym. Sci.*, **26**, 429 (1988)
- 4) J.F. Scamehorn, J.H. Harwell, Eds., "Surfactant-Based Separation Processes", Marcel Dekker, New York (1989)
- 5) D.O. Shah, R.S. Schechter, Eds., "Improved Oil Recovery by Surfactant and Polymer Flooding", Academic Press Inc., New York (1977)
- 6) T.P. Hoar, J.H. Schulman, *Nature*, **152**, 102 (1943)
- 7) J.H. Schulman, D.P. Riley, *J. Colloid Sci.*, **3**, 383 (1948)
- 8) J.H. Schulman, J.A. Friend, *J. Colloid Sci.*, **4**, 497 (1949)
- 9) J.H. Schulman, W. Stoeckenius, L.M. Prince, *J. Phys. Chem.*, **63**, 1677 (1959)
- 10) W. Stoeckenius, J. H. Schulman, L.M. Prince, *Kolloid Z.*, **169**, 170 (1960)
- 11) K. Shinoda, Ed., "Solvent Properties of Surfactant Solutions", Marcel Dekker, New York, (1967), p. 4
- 12) P. Ekwall, L. Mandell, K. Fontell, *J. Colloid Interface Sci.*, **33**, 215 (1970)
- 13) K. Shinoda, H. Kunieda, *J. Colloid Interface Sci.*, **42**, 381 (1973)
- 14) M. Abe, H. Nishino, K. Ogino, *Sekiyu Gakkai-shi*, **32**, 151 (1989)
- 15) 西野 宏, 桑原章史, 阿部正彦, 荻野圭三, 石油学会誌, **33**, 234 (1990)
- 16) M. Abe, D. Schechter, R.S. Schechter, W.H. Wade, U. Weerasooriya, S. Yiv, *J. Colloid Interface Sci.*, **114**, 342 (1986)
- 17) 阿部正彦, 仲前昌人, 荻野圭三, 石油学会誌, **31**, 458 (1988)
- 18) 仲前昌人, 阿部正彦, 荻野圭三, 石油学会誌, **31**, 466 (1988)
- 19) M. Nakamae, M. Abe, K. Ogino, *J. Colloid Interface Sci.*, **135**, 449 (1990)
- 20) 阿部正彦, 山崎忠男, 多田光一, 荻野圭三, 材料技術, **8**, 313 (1990)
- 21) M. Abe, R.S. Schechter, R.D. Selliah, B. Sheikh, W.H. Wade, *J. Dispersion Sci. Tech.*, **8**, 157 (1987)
- 22) M. Abe, M. Nakamae, K. Ogino, W.H. Wade, *Chem. Lett.*, **1987**, 1613
- 23) 友政 哲, 河内みゆき, 中島英夫, 油化学, **37**, 1012 (1988)
- 24) H. Nakajima, T. Tomomasa, *J. SCCJ.*, **23**, 288 (1988)
- 25) 鷺谷広道, 服部孝雄, 鍋田一男, 永井昌義, 日化, 1983,

- 1399
- 26) H. Sagitani, Y. Hirai, K. Nabeta, *Yukagaku*, **35**, 102 (1986)
- 27) H. Sagitani, *J. Dispersion Sci. Tech.*, **9**, 115 (1988)
- 28) 鈴木敏幸, フレグランスジャーナル, **4**, 49 (1989)
- 29) T. Suzuki, H. Takei, S. Yamazaki, *J. Colloid Interface Sci.*, **129**, 491 (1989)
- 30) T. Tamura, M. Fujitsu, M. Fukuda, 6th International Conference on Surface and Colloid Sci., preprints, p. 351 (1988)
- 31) 森田正道, 片田順規, 油化学, **40**, 58 (1991)
- 32) H. Kunieda, N. Yano, C. Solans, *Colloid Surfaces*, **36**, 313 (1989)
- 33) 石井文由, 製剤と機械, **131**, 8 (1989)
- 34) F. Ishii, A. Takamura, H. Ogata, *J. Pharm. Pharmacol.*, **40**, 89 (1988)
- 35) F. Ishii, I. Sasaki, H. Ogata, *J. Pharm. Pharmacol.*, **42**, 513 (1990)
- 36) F. Ishii, Y. Nagasaki, H. Ogata, *J. Pharmaceutical Sci.*, **78**, 303 (1989)
- 37) C. Washington, *Int. J. Pharm.*, **58**, 1 (1990)
- 38) 高橋康之, 油化学, **35**, 880 (1986)
- 39) R. Jost, F. Dannenberg, J. Rosset, *Food Microstructure*, **8**, 23 (1989)
- 40) 國枝博信, マイクロおよびマイクロエマルジョンの性質と応用講演会要旨集, (1990) p. 1
- 41) S. Qutubuddin, C.A. Millar, T. Fort, Jr., *J. Colloid Interface Sci.*, **101**, 46 (1984)
- 42) A. Graciaa, Y. Barakat, R.S. Schechter, W.H. Wade, S. Yiv, *J. Colloid Interface Sci.*, **89**, 217 (1982)
- 43) K. Shinoda, H. Arai, *J. Phys. Chem.*, **68**, 3485 (1964)
- 44) K. Shinoda, H. Saito, *J. Colloid Interface Sci.*, **26**, 70 (1968)
- 45) P.A. Winsor, *Chem. Rev.*, **68**, 1 (1968)
- 46) F. Verzaro, M. Bourrel, C. Chambu, "Surfactants in Solution" K.L. Mittal, P. Bothorel, Eds., Vol. 6, Plenum Press. (1986) p. 1137
- 47) 山崎忠男, 仲前昌人, 阿部正彦, 荻野圭三, 石油学会誌, **33**, 241 (1990)
- 48) 阿部正彦, 山崎忠男, 荻野圭三, 第43回コロイドおよび界面化学討論会, 高松 (1990) p. 142
- 49) H. Kunieda, K. Shinoda, *J. Colloid Interface Sci.*, **107** (1985)
- 50) H. Kunieda, N. Ishikawa, *J. Colloid Interface Sci.*, **107**, 122 (1985)
- 51) H. Kunieda, K. Hanno, S. Yamaguchi, K. Shinoda, *J. Colloid Interface Sci.*, **107**, 122 (1985)
- 52) S.J. Chen, D.F. Evans, B.W. Ninham, D.J. Mitchell, F.D. Blum, S.J. Pickup, *J. Phys. Chem.*, **90**, 842 (1986)
- 53) Y. Talmon, S. Prager, *J. Chem. Phys.*, **69**, 2984 (1978)
- 54) U. Olsson, K. Shinoda, B. Lindman, *J. Phys. Chem.*, **90**, 4083 (1986)
- 55) K. Ogino, M. Nakamae, M. Abe, *J. Phys. Chem.*, **93**, 3704 (1989)
- 56) M.J. Kim, M. Abe, K. Ogino, T. Kondo, T., to be submitted
- 57) H. Kunieda, H. Asaoka, K. Shinoda, *J. Phys. Chem.*, **92**, 185 (1988)
- 58) 松本幸雄, 油化学, **35**, 667 (1986)
- 59) S. Matsumoto, H. Makino, A. Ueno, A., *J. Jpn. Oil Chem. Soc.*, **36**, 320 (1987)
- 60) S. Matsumoto, W.W. Kang, *J. Dispersion Sci. Tech.*, **10**, 455 (1989)
- 61) Y. Takahashi, *Jpn. J. Dairy Food Sci.*, **38**, 253 (1989)
- 62) 高橋康之, 表面, **28**, 480 (1990)
- 63) 荻野圭三, 阿部正彦, 仲前昌人, 大島広行, 近藤保, 第28回油化学討論会・油化学研究発表会講演要旨集, (1988) p. 84
- 64) 荻野圭三, 阿部正彦, 仲前昌人, 西野 宏, 大島広行, 近藤 保, 日化第58春季年会講演要旨集I, (1989) p. 753
- 65) M. Abe, A. Kuwabara, K. Ogino, H. Ohshima, T. Kondo, M.J. Kim, to be submitted
- 66) N.N. Li, E.C. Hsu, *Sep. Sci. Technol.*, **20**, 115 (1985)
- 67) N.N. Li, *US Pat.*, 3,410,794 (1968)
- 68) N.N. Li, R.P. Cahn, D. Naden, R.W.M. Lai, *Hydrometallurgy*, **9**, 277 (1983)
- 69) H.C. Hayworth, W.S. Ho, W.A. Burns, Jr., N. N. Li, *Sep. Sci. Technol.*, **18**, 493 (1983)
- 70) W. Fürst, J. Draxlar, R. Marr, *Proc. World Congr. III Chem. Eng.*, **3**, 331 (1986)
- 71) 寺本正明, 三宅義和, 松山秀人, 表面, **25**, 715 (1987)
- 72) M. Teramoto, *MEMBRANE*, **13**, 13 (1988)
- 73) W.V. Truter, "Wool Wax," Interscience, New York (1956)
- 74) H. Yukawa, S. Kanai, O. Shimoyama, T. Kari-no, *Chemical Engineering*, **35**, 656 (1971)
- 75) N.D. Sylvester, J.J. Byeseda, B. Yadeta, *Ind. Eng. Chem. Prod. Dev.*, **8**, 59 (1979)
- 76) M. Abe, H. Ohki, K. Kuwabara, W. Agui, K. Ogino, *J. Colloid Interface Sci.*, **135**, 598 (1990)
- 77) 阿部正彦, 大木 博, 桑原克之, 案居院渡, 荻野圭三, 材料技術, **9**, 127 (1991)