高内相比エマルション (ゲルエマルション) の 生成条件と物性

國枝博信・山口葉子

横浜国立大学大学院工学研究科人工環境システム学専攻 ☎ 240-8501 横浜市保土ヶ谷区常盤台 79-5

Conditions to produce High-Internal-Phase Ratio Emulsions (Gel Emulsions) and their properties

Hironobu Kunieda and Yoko Yamaguchi

Yokohama National University, Graduate School of Engineering,
79-5 Tokiwadai, Hodogayaku, Yokohamashi, 240-8501, Japan

When the volume fraction of emulsion droplets exceed 0.74 as a closest-packing ratio for sphere, the droplets become the polyhedral shape rather than a spherical one. These emulsions are called HIPRE or highly concentrated emulsions. Since the HIPRE with the extreme high volume fraction of the dispersed phase shows visco-elastic and sometimes translucent, they are also referred to as "gel-emulsions".

The type of gel emulsion formed in a given system depends mainly on the hydrophile-lipophile balance (HLB) of the surfactant. We describe the correlations between the nature of surfactant (HLB) and the emulsions types in a polyoxyethylene-type nonionic surfactant systems. The structure of the continuous phase in HIPREs is also mentioned.

The stability of W/O type HIPREs is enhanced by the addition of inorganic salts or some amphiphiles such as monoglycerides and lecithins which produce a bilayer in water.

The two new techniques to produce HIPREs are over-viewed.

Key words : Gel emulsions/highly concentrated emulsion/nonionic surfactant/emulsion stability/self-diffusion coefficient/cloud point/HLB of surfactant

1. はじめに

界面活性剤 (両親媒性物質) は水, 油, もしくは水-油中で, ミセル, 逆ミセル, ベシクル, 逆

ベシクル, マイクロエマルション, 各種の液晶等, 種々の自己組織体を形成する. そのサイズは nm から μm まであり, 構造も多様である. また, その中にはミセルのように熱力学的に安定な 1 液

Fig. 1 VEM pictures for W/O gel emulsion in oil-rich region.

相を形成するものや、ベシクルのように分散系に属する熱力学的に不安定なものもある。界面活性剤に期待される機能の1つとして重要なものは互いに溶け合わない水、油を安定に混合することにある。それはミセルもしくは逆ミセル内に油もしくは水を溶かし込む可溶化と、一方を他方に分散したエマルションがある。可溶化系は熱力学的に安定な1液相であり、マイクロエマルションとも呼ばれる¹⁻³⁾。それに対して、エマルションは熱力学的に不安定であり、時間とともに平衡状態である2(あるいは3)液相に分離する。従ってエマルションは直接的には界面活性剤の自己組織体とは考えにくい。しかし、分散相の体積を増加させていくと、徐々に分散滴間の距離は接近し、球の最密充填の体積分率、0.74を越えると、分散相は多角形になり、著しく粘性を増す。このような高内相比エマルションは老化した泡状の構造を持っており、巨視的な界面活性剤の自己組織体とも考えられる⁴⁾。分散相の体積分率の極めて大きな高内相比エマルションは高粘性、半透明になる場合があるため、ゲルエマルションとも呼ばれている⁵⁾。Fig. 1にゲルエマルションの顕微鏡写真を示す⁶⁾。高内相比エマルションはゲル化燃料、乳化爆薬、化粧品などの用途が考えられ、実用上も重要である⁷⁻¹¹⁾。通常の場合、高内相比エマルションは水相、油相の2液相からなりO/W, W/Oの2種類があるが、液晶を介して、高度の安定性を有するものもある¹²⁾。

本稿では、我々が研究を行ってきたポリオキシエチレン型非イオン界面活性剤系を中心に、最も

Fig. 2 Effect of temperature on the surfactant phase behavior and types of self-organizing structures in a water/non-ionic surfactant/oil system.

基本的な等方性の2液相からなる高内相比エマルションの生成条件、水/界面活性剤/油系での相平衡との関係や作製方法について述べる。上に述べたように、高内相比エマルションは、分散相が気相のかわりに液相であること、また、液滴の大きさが泡と比較して小さいという違いはあるが、老化した泡沫構造と良く似ている。したがって、レオロジーに関しても両者は似通っている点が多い。高内相比エマルションのレオロジーに関しては文献^{13, 14)}を参照されたい。

2. 界面活性剤の条件

O/W型の乳化系を生成するためには界面活性剤は親水性である必要があり、逆にW/O型の乳化系を得るためには親油性の界面活性剤を用いる必要がある。界面活性剤を多量の水-油に混合すると、一般に3つの相挙動が観測される。界面活性剤が親水性の時は、水にミセル溶解し、そのミセルに可溶化しきれない油相との2相系が生成する。逆に親油性の場合は油へ逆ミセル溶解し、可

Table 1 Formation of gel emulsions in water and oil-rich regions

Surfactant	Oil	Gel formation	HLB temp. (°C)
Water-rich region (W/O type)			
C ₁₂ EO ₂	heptane	yes	-42.5
C ₁₂ EO ₃	hexadecane	yes	10
C ₁₂ EO ₄	heptane	yes	9
	decane	yes	19
C ₁₂ EO ₅	cyclohexane	yes	5
	toluene	no	-24
C ₁₂ EO ₆	heptane	no	48
C ₁₂ EO ₈	m-xylene	no	24
	heptane	no	71
Monolaurin	m-xylene	yes	-66
C ₁₂ EO ₄ +lecithin (60 : 40)	heptane	yes	—
Lecithin	heptane	no	—
Oil-rich region (O/W type)			
C ₁₂ EO ₃	heptane	no	10
C ₁₂ EO ₄	heptane	no	34
C ₁₂ EO ₅	heptane	yes	53
C ₁₂ EO ₆	heptane	yes	68
C ₁₂ EO ₇	heptane	yes	82
C ₁₂ EO ₈	heptane	yes	92
C ₁₆ EO ₆	heptane	no	25.5
C ₁₆ EO ₈	heptane	yes	46.5

溶化しきれない水相との2相系になる。界面活性剤の親水性・親油性のバランス (HLB) が与えられた水—油系に適度であるとき、界面活性剤は水、油を多量に可溶化し、界面活性剤相（マイクロエマルション）を形成し、そこへ可溶化しきれない水相、油相と3相を形成する。また、この領域で通常の乳化型が逆転する。したがって、3相領域が与えられた水—油系で界面活性剤が親水性か親油性かを判断する基準となる。ポリオキシエチレン型非イオン界面活性剤の場合、温度上昇とともに親水性から親油性に移行するので、ある温度で、3相領域が出現する。この3相領域の温度を HLB 温度あるいは通常の乳化系の連続相が転相するので、転相温度 (PIT) とも呼ばれる。Fig. 2 に非イオン界面活性剤を系に対して一定にし、横軸に水—油の割合を変えたときの模式的な相平衡図を示す¹⁵⁾。純粋な界面活性剤1成分系の場合、HLB 温度は界面活性剤濃度、水／油比に依存せず、一

定になり、与えられた水—油系に対する非イオン界面活性剤の HLB の評価ができる。界面活性剤が混合系の場合は組成によって、HLB 温度は変化する。その場合でも界面活性剤の油、水への溶解性を考慮した混合界面活性剤の HLB 温度の理論があり予測することが可能である¹⁶⁻¹⁸⁾。

HLB 温度の低温側では O/W 型の通常のエマルションが形成し、高温側では W/O 型のエマルションが生成する。したがって、Fig. 2 に示すように O/W 型の乳化ゲル（高内相比エマルション）は HLB 温度の低温側で油の多い領域で生成し、逆に W/O 型は高温側の水の多い領域で形成する。HLB 温度と高内相比エマルション生成との関係を Table 1 に示す⁶⁾。

上記の条件を満たしているのにもかかわらず、ポリオキシエチレン型界面活性剤の場合、油として芳香族炭化水素を用いると高内相比エマルションはできない。この種の油は界面活性剤分子層の

Fig. 3 Phase diagram of a water/ $C_{12}EO_4$ /decane system at 32.8°C.

Fig. 5 Phase diagram for water/ $C_{12}EO_6$ /hexadecane at 30°C.

I and II are one and two isotropic liquid phase regions respectively. Wm and Om are aqueous and reversed micellar solution phases. L.C. present is a region which contains a liquid crystalline phase (Lam. ; lamellar type, Hex. ; hexagonal type). V.I. means a viscous isotropic solution phase. Broken lines are tie lines. The filled area indicates the region to form the O/W-type gel. The O/W-type gel is broken with time and splits into Wm and Om phases.

疎水鎖部分に侵入 (penetrate) する傾向がある¹⁹⁾。そのため、界面膜が弱くなり、高内相比エマルションが安定に形成されないと考える。

Fig. 4 Self-diffusion coefficients for water, $C_{12}EO_4$, and decane in a single-phase region.

3. 水/界面活性剤/油系の相平衡と高内相比エマルション

ここでは水/ポリオキシエチレン型界面活性剤/油系の相平衡図と高内相比エマルションの関係を述べる。Fig. 3 に水/テトラエチレングリコールデシルエーテル/デカン系の相平衡図を示す²⁰⁾。界面活性剤は親油性であり、水-油軸から広がる 2 相領域内では連結線 (tie line) は水頂点に向かって延びている。すなわち、充分量の水-油が存在する場合、界面活性剤は水にほとんど溶解せず、油中で逆ミセルを形成していることを意味している。この領域内で、W/O 型のエマルションが生成し、水頂点付近では高内相比エマルションになる。ただし、不安定領域と示しているところでは安定な乳化系が得られず、数十分以内で、完全に透明な 2 相に相分離する。不安定領域は連結線に沿っており、水相、油相の容積比に影響されないため、相の性質が不安定、安定領域を分けている。この 2 相領域の可溶化曲線に沿って各分子の自己拡散係数をパルス磁場勾配スピニング NMR 法で測定した。測定点は Fig. 3 中の A で表わしており、これは油相、すなわち、乳化系の連続相を意味している。測定結果を Fig. 4 に示す。油の割合の多いところでは油の拡散係数が大きな値を示すのに対して、水、界面活性剤の値は小さく、かつ同程度の値である。こ

Fig. 6 Effect of types of salts on the stability of gel in brine/ $C_{12}EO_4$ /hetane system as a function of salt concentration at 30°C.

Compositions ; 99.5% brine +0.5% $C_{12}EO_4$ including 0.7% heptane. The time taken to change gel state from A to A' was determined.

これは油が連続であり、その中に水を可溶化した逆ミセルが存在し、水、界面活性剤の拡散係数がほぼ逆ミセルの値に相当していることを示す。水の割合が増えてもしばらくはその状態であるが、乳化不安定領域の油相では水、界面活性剤の自己拡散係数が上昇する。特に水の値は油とほぼ等しくなっている。これは油相の構造が逆ミセルから、いわゆる bicontinuous 構造へ変化したことを表わしている。つまり、安定な高内相比エマルションを形成するためには連続相である油相が discrete の逆ミセル構造である必要がある。bicontinuous 構造を形成する場合、油-水界面にある界面活性剤分子は界面を負の曲率に保つ能力がなく、結果として、エマルションが不安定になる。これは HLB 温度においてエマルションが不安定なことと同じである。

一方、Fig. 5 に水/ヘキサエチレングリコールドデシルエーテル/ヘキサデカン系の相図を示す。この場合、界面活性剤は系に対して、親水性

に作用しており、水-油軸上から広がる 2 相領域の連結線は油頂点に向かい、平衡状態ではミセル水溶液相と過剰の油相との 2 相であり、攪拌すると、O/W 型乳化が生成する。そして、油頂点付近で、分散相である油の体積分率の非常に大きい高内相比エマルションが形成する。

4. 高内相比エマルションの安定性に及ぼす因子

通常の高内相比エマルションは 2 液相からなる。W/O 型乳化の場合、極端に体積分率の低い油相が連続相となり、多量の水相を乳化する。ポリオキシエチレン系非イオン界面活性剤を用いた場合、高内相比エマルションの安定性はそれほど高くないが、無機塩を添加すると大幅に安定性は向上する。Fig. 6 に各種無機塩を添加した場合のゲルエマルションの安定性を示す²¹⁾。興味あることに、非イオン界面活性剤水溶液の曇点を下降する塩は乳化ゲルの安定性を増し、逆に、曇点を上げる塩は全く安定性に寄与しないか逆に不安定化する。これは曇点を下げる塩はポリオキシエチレン鎖を脱水和し、界面活性剤分子の相互作用を強めるように働くため、強固な界面膜を水滴界面に形成するためと考えられる。その他に、ラメラ液晶を形成しやすいリン脂質やモノグリセリドを加える方法がある。これらの両親媒性物質は水中で強固な 2 分子膜を形成する。これを非イオン界面活性剤に加えると、液滴の界面膜が強固になり、安定性が大幅に向上する。前に述べたように、芳香族炭化水素を油として用いても Table 1 のように、リン脂質を加えることにより安定な高内相比エマルションが形成できるようになる。

5. 高内相比エマルションの調製方法

界面活性剤がエマルションの生成条件を満たしていても高内相比エマルションは必ずしも生成しない。分散相の体積分率が非常に大きい高内相比エマルションあるいは乳化ゲルを生成するためにはいくつかの方法がある。従来、一般的に行われ

Fig. 7 Detailed phase diagram around the HLB temperature.

Wm ; oil-swollen micellar solution (O/W-type microemulsion) ; L3, bi-continuous surfactant phase ; LC, lamellar liquid crystal ; W and O, excess water and oil phases, respectively. I, II, and III indicate one-, two-, and three-phase regions.

てきたのは分散相（例えば W/O 型では水相）を徐々に加える方法である。また、分散相の割合の少ない通常のエマルションを調製して、遠心分離により、クリーミングを起こし、排液相（連続相）を除去する方法もある。新しい方法として、複合乳化を用いる方法⁵⁾や、マイクロエマルションから生成する方法^{22~24)}があるので、紹介する。

5.1 多相乳化法

これは始めから高内相比乳化の組成の系を調製し、攪拌する方法である。例えば、W/O 型エマルションの場合、連続相になりうる油相の体積分率はきわめて低いため、最初、不安定な O/W 型エマルションが形成される。しかし、界面活性剤は W/O 型エマルションを安定させる性質を持っているので、不安定な分散油相の中に水が乳化される。すなわち、系全体としては W/O/W 型のエマルションになる。攪拌を続けると全ての水相が油の中に取り込まれて高粘性の W/O 型エマルションゲルが生成する。この場合、大事なことは最初の不安定な分散油相に多量の水が取り込まれる必要がある。そのため、局所的な攪拌を推進さ

Fig. 8 Change in electroconductivity as a function of temperature.

The electroconductivity was measured in a stationary state at each temperature while the system was stirred by magnetic stirrer. Filled circle, 4 wt% decane ; square, 8 wt% decane ; triangle, 12 wt% decane.

せるために、硝子球や、繊維を加えるとよい。

5.2 マイクロエマルション法

Fig. 7 に非イオン界面活性剤テトラエチレングリコールデシルエーテル水溶液にデカンを添加したときの相図を示す。前に述べたように、界面活性剤は温度上昇とともに親水性から親油性へ移行する。油が比較的少ない領域では温度上昇とともに油を可溶化したミセル水溶液 (O/W マイクロエマルション)、ベシクル分散系、ラメラ液晶、等方性の 1 液相 (L3 相と呼ばれる)、逆ミセル系へと変化する。逆ミセルが生成する条件で、W/O 型エマルションが形成する。まず、マイクロエマルションが形成する温度にサンプルを静置し、すばやく逆ミセルが生成する温度に上昇させる。そうすると、ほとんど攪拌することなしに、高内相比エマルションが形成する。Fig. 8 に各温度において、系を攪拌しながら測定した電気伝導度を示す。また Fig. 9 には、サンプルを低温の恒温槽から高温の恒温槽に瞬時に移行したときの電気伝導度を示す。Figs. 8, 9 から明らかなように、温度上昇とともに各温度に現れる相の電導度の値をたどりながら高内相比エマルションが形成

Fig.9 (a) Change in electroconductivity at arrow A in Figure 7 by changing temperature from 6.5 to 20°C (—), from 6.5 to 30°C (---), and from 6.5 to 50°C (-·-).
 (b) Change in electroconductivity at arrow B in Figure 7 by changing temperature from 10 to 20°C (—), from 6.5 to 30°C (---), and from 6.5 to 50°C (-·-).
 (c) Change in electroconductivity at arrow C in Figure 7 by changing temperature from 11.5 to 20°C (—), from 11.5 to 30°C (---), and from 11.5 to 50°C (-·-).
 (d) Change in electroconductivity at arrow D in Figure 7 by changing temperature from 9 to 20°C (—), and from 9 to 50°C (-·-).

Fig. 10 Schematic change in spontaneous curvature of surfactant layers in the process of spontaneous formation of gel-emulsions.

されることがわかる。すなわち、温度上昇とともに Fig. 10 に示すように、界面活性剤分子膜の曲

率が正から負へ連続的に変化し、少量の油相が多量の水相を囲み、ゲルエマルションが形成することがわかる。

なお温度変化の際に、L3 相を通過するが、これは、水と界面活性剤分子膜の両方が連続した構造を取っており、L3+W 領域ではエマルションが非常に不安定なる。Fig. 8 において 13°C 付近に見られるピークがこれに相当する。したがって温度変化が緩やかな場合には、最終的に生成する W/O 型高内相比エマルション中のエマルション滴が大きくなってしまふ。したがって温度変化を素早く行うことが、微細なエマルションを得るために必要である。Fig. 9 において、最終温度が高いほど温度変化は早くなり、そのために電気伝導

度のピークは見られなくなる。油の割合の極端に高い O/W 型の高内相比エマルションに関しても、まず HLB 温度で W/O 型マイクロエマルションを形成しておき、その後温度を素早く降下させることにより生成することが可能である²⁴⁾。

6. おわりに

主にポリオキシエチレン型非イオン界面活性剤を用いて、高内相比エマルションもしくはエマルションゲル形成を述べた。高内相比エマルションはこの種の界面活性剤だけでなく、例えばショ糖を親水基とした界面活性剤でも可能である²⁵⁾。また、油も炭化水素だけでなく、トリグリセリド類も可能である。高内相比エマルションは緒言で述べたように、種々の分野での応用の可能性を持つ。最近では薬物等の放出の研究^{26, 27)}等も行われており、研究の一層の発展が期待される。

文 献

- 1) L. M. Prince ed., "Microemulsions", Academic Press, Inc., New York, (1977).
- 2) M. Bourrel and R. S. Schechter, "Microemulsions and Related Systems", Marcel Dekker, Inc., New York (1988).
- 3) C. Solans and H. Kunieda, ed., "Industrial Applications of Microemulsions", Marcel Dekker, Inc., New York (1997).
- 4) K. J. Lissant, *J. Colloid Interface Sci.*, **22**, 462 (1966).
- 5) H. Kunieda, C. Solans, N. Shida, and J. L. Parra, *Colloids Surfaces*, **24**, 225 (1987).
- 6) H. Kunieda, D. F. Evans, C. Solans, and M. Yoshida, *Colloids Surfaces*, **47**, 35 (1990).
- 7) M. J. Groves, R. M. A. Mustafa, and J. E. Carless, *J. Pharm. Pharmacol.*, **26**, 616 (1974).
- 8) A. A. Ali and B. A. Mulley, *J. Pharm. Pharmacol.*, **30**, 205 (1978).
- 9) H. Sagitani, T. Hattori, K. Nabeta, and M. Nagai, 日化誌, 1399 (1983).
- 10) D. Attwood and A. T. Florence, "Surfactant Systems", Chapman & Hall, New York, Chapter 11 (1983).
- 11) H. Ishida, and A. Iwama, *Combust. Sci. Technol.*, **37**, 79 (1984).
- 12) 中間康成, 塩島義浩, 中島英夫, 山口道広, 第 47 回コロイドおよび界面化学討論会予稿集, 3C18, 岡山理科大学 (1994).
- 13) H. M. Princen, *J. Colloid Interface Sci.*, **71**, 55 (1979).
- 14) H. Kunieda, A. C. John, R. Pons, and C. Solans, in "Structure-Performance Relationships in Surfactants", K. Esumi and M. Ueno, ed., Marcel Dekker, Inc., New York (1997) Chapter 9.
- 15) H. Kunieda and V. Rajagopalan, in "Vesicles", M. Rosoff ed., Marcel Dekker, Inc., (1995) pp. 79-103.
- 16) H. Kunieda and K. Shinoda, *J. Colloid Interface Sci.*, **107**, 107 (1985).
- 17) H. Kunieda and Y. Sato, in "Organized Solutions", S. E. Friberg and B. Lindman, ed., Marcel Dekker, Inc., New York (1992) pp. 67-88.
- 18) H. Kunieda and M. Yamagata, *Langmuir*, **9**, 3345 (1993).
- 19) H. Kunieda, K. Ozawa, and K-L. Huang, *J. Phys. Chem.*, in press.
- 20) C. Solans, R. Pons, X. Zhu, H. T. Davis, D. F. Evans, K. Nakamura, and H. Kunieda, *Langmuir*, **9**, 1479 (1993).
- 21) H. Kunieda, C. Solans, N. Yano, and J. L. Parra, *Colloids Surfaces*, **36**, 313 (1989).
- 22) R. Pons, I. Carrera, P. Erra, H. Kunieda, and C. Solans, *Colloids Surfaces*, **91**, 259 (1994).
- 23) H. Kunieda, Y. Fukui, and H. Uchiyama, C. Solans, *Langmuir*, **12**, 2136 (1996).
- 24) K. Ozawa, C. Solans, and H. Kunieda, *J. Colloid Interface Sci.*, **188**, 275 (1997).
- 25) H. Kunieda, E. Ogawa, K. Kihara, and T. Tagawa, *Prog. Coll. Polym. Sci.*, **105**, 239 (1997).
- 26) R. Pons, G. Caldero, M. J. Garcia-Celma, N. Azemar, I. Carrera, and C. Solans, *Prog. Coll. Polym. Sci.*, **100**, 132 (1996).
- 27) G. Calder, M. J. Garcia-Celma, C. Solans, M. Plaza, and R. Pons, *Langmuir*, **13**, 385 (1997).

(受付 1998 年 2 月 18 日 掲載決定 3 月 9 日)