界面活性剤無添加系エマルションの新しい展開

New Aspects of Surfactant-free emulsion

酒井俊郎

東京理科大学理工学部

〒278-8510

千葉県野田市山崎 2641

Toshio SAKAI

Faculty of Science and Technology,
Science University of Tokyo

2641 Yamazaki, Noda,

Chiba 278-8510

加茂川恵司

東京理科大学界面科学研究所

〒278-8510

千葉県野田市山崎 2641

Keiji KAMOGAWA

Institute of Colloid and Interface
Science, Science University of Tokyo

2641 Yamazaki, Noda,

Chiba 278-8510

酒井秀樹

東京理科大学理工学部

東京理科大学界面科学研究所

〒278-8510 千葉県野田市山崎 2641

Hideki SAKAI

Faculty of Science and Technology,
Science University of Tokyo

Institute of Colloid and Interface

Science, Science University of Tokyo

2641 Yamazaki, Noda, Chiba 278-8510

阿部正彦

東京理科大学理工学部

東京理科大学界面科学研究所

〒278-8510 千葉県野田市山崎 2641

Masahiko ABE

Faculty of Science and Technology,
Science University of Tokyo

Institute of Colloid and Interface

Science, Science University of Tokyo

2641 Yamazaki, Noda, Chiba 278-8510

Abstract: If one can prepare small droplets in the form of emulsion or microemulsion without addition of surfactant, the droplets would have a clear, discontinuous interface as well as highly hydrophobic interior and show properties different from those of droplets in ordinary microemulsions. From an energetic viewpoint, such surfactant-free droplets should be thermodynamically unstable and can be prepared only transiently in solution, either by nucleation of supersaturated molecules (solute) or by enforced dispersion of organic liquid (solute) in water. Surfactant-free emulsion is the simplest system of liquid/liquid dispersions, which can help us clarify the evolution and growth processes, stability mechanisms, and determination of droplet sizes in emulsion systems. In this review, the discrete size distribution of oil droplets, the relationship between formation of fine droplets (and/or dispersion stability) and viscosity (and/or vapor pressure) of oils, difference of the growth processes between S class droplets (below 100nm in diameter) and M class droplets (above 100nm in diameter), influence of structure of oil molecules on stability, and dispersion stability of oil droplets by addition of another oil are discussed.

Key words: surfactant-free emulsion (SFE), ultasonication, discrete size distribution, freeze fracture electron microscopy (FFEM), stability, coemulsifier

1. はじめに

我々は、近年界面活性剤無添加系エマルション (Surfactant-free emulsion; SFE) の調製を試み、その溶液物性を検討している。界面活性剤無添加系エマルションの最大の利点は、系がシンプルなところである。通常言われているエマルションとは、水と油のような均一に溶解しない二種類の液体の一方が微粒子 (分散質) となって、他方の液体 (分散媒) 中に分散している系を指し、分散質表面には界面活性剤分子などが吸着している。エ

マルションは熱力学的に不安定な系であるため、さまざまな不安定化機構、例えば、重力による分離 (比重差)、凝集、合一、オストワルド熟成などにより、時間が経過すると必然的に崩壊する¹⁾⁻⁵⁾。このようなエマルションの複雑な不安定機構を解明するために、これまでに様々なアプローチがなされてきているが⁶⁾⁻¹⁰⁾、界面活性剤などの安定化剤が共存するために液/液分散系における液滴の分散安定性の理解を分かりにくくしているのが現状である。また、エマルションの本来の目的は、水あるいは油だけの一液相では決して得られない高付加価値を有

する系を作り出すことであり、乳化剤を添加することが目的ではない。さらに、エマルション本来の姿である分散相や分散媒の特性は、界面活性剤自身の乳化作用に依存するあまり、見落とされている可能性もある。

そこで、シンプルな系である界面活性剤無添加系エマルションの物性を十分に理解することができれば、エマルション溶液などの液/液分散系の本質の解明に大いに寄与できるものと考えられる。また、工学的な興味としては、界面活性剤無添加系エマルションが持つ高い疎水環境を微小反応場とする応用があげられる。従来より、界面活性剤ミセルの可溶化特性を生かした乳化重合や逆ミセルのウォータープールを反応場とした無機超微粒子の調製などが報告されているが、このようにして調製された微粒子の表面には、本来必要ではない界面活性剤分子が吸着している。しかし実用に際しては吸着した界面活性剤分子の除去が不可欠であるけれども、それほど容易ではなく¹¹⁾、場合によっては微粒子表面に取り込まれてしまう場合もある。その点、純粋な疎水環境や親水環境を有する油滴あるいは水滴を提供する界面活性剤無添加系エマルションを利用できれば、清浄表面を有する微粒子を得ることが可能になるであろう。さらに、分散質が固体であるサスペンションの場合、概して微粒子の大きさが極端に小さくなると、微粒子としての特性がより顕著に現れるようになり、通常の固体では認められない特異な性質を発現する。例えば、無機固体粒子の場合、約 5 nm 以下の大きさになると融点が降下したり、触媒活性や化学反応性が急激に高まったり、特異な反応選択性を示したりする。また、電子構造にも変化を生じたり、新しい機能の発現も期待されている¹¹⁾。このような固体の微粒子化による特異性の発現は液体微粒子においても起こり得るのだろうか。

界面活性剤無添加系エマルションに関する総説^{12)–14)}はこれまでも書いてきたが、その後新しい事実も見出したのであるべく重複を避けながら述べることにする。

2. 離散的粒子径分布の出現と不連続成長

まず、エマルションを調製した際に安定性が悪いと言われている炭化水素鎖長が6の油であり水よりも比重が軽いベンゼン、n-ヘキサン、シクロヘキサン、水の比重より重いフルオロベンゼンを水中で強力な外的因子を印加した場合（超音波照射）の油滴粒子径の経時変化を動的光散乱法（DLS）を用いて見てみることにする¹⁵⁾。

代表として、ベンゼン（30 mM；25℃における飽和溶解度は 23 mM であるので、この濃度は若干過飽和である）を水に添加して超音波を短時間（2 分間）照射してみると、透明な溶液が得られる。その溶液内部の様子を

Fig.1 Size distributions at various elapsed times of benzene droplets at 25°C measured by dynamic light scattering (Sub-micron particle analyzer system 4700: Malvern Instrument Co.). Benzene concentration; 30 mM. Ultrasonic treatment time 2 min.

動的光散乱装置で測定してみると（Fig. 1），分散の初期段階では主として数十 nm 径（S クラス）のベンゼン粒子が多数存在し、少数の数百 nm 径（M クラス）を有する粒子が観測される。約 20 分が経過すると、S クラスの粒子数が減少して、M クラスの粒子数が増加する。最終的には数千 nm 径（L クラス）を有する油滴へと粒子径は成長する。さらに、添加濃度を 40 mM まで増加させて同様な操作を行うと、白濁した溶液が得られる。この場合も粒子径分布はやはり単一ピークではなく M クラスと L クラスの 2 つのピークが共存する離散的な分布を示す（ただし、超音波処理時間を長くすると（例えば、8 分間）、S クラスのベンゼン滴を調製することができる）。ただしこの場合も、時間が経過すると、M クラス粒子の数が減少し、最終的には L クラス油滴へと成長し、粒子径はやはり連続的ではなく離散的に成長する。そこで、油の種類をフルオロベンゼン、n-ヘキサン、シクロヘキサンに替えてみると（Fig. 2），超音波照射直後では油滴の粒子径分布はやはり単一ピークではなく、飛び飛びの値を示し（離散的であり）、また、粒子径の成長過程においても離散的な傾向になる（なお、この傾向は攪拌機を高速回転型ホモジナイザーに代えた場合も同様である¹⁵⁾）。その油滴の粒子径の成長過程がすべて凝集によるものとする、最小粒子（粒子径 r_1 ）が特定の数だけ集まって二次粒子（粒子径 r_2 ）を形成し、さらにその粒子が特定の数だけ集まって三次粒子（粒子径 r_3 ）を形成する（Fig. 3）。例えば、ベンゼンの場合、第 1 段階において約 125 個の最小粒子が集まって二次粒子を形成し、第 2 段階において約 1000 個の二次粒子が集まっ

Fig.2 Size distributions at various elapsed times of (a) fluorobenzene, (b) n-hexane, and (c) cyclohexane droplets at 25°C measured by dynamic light scattering (Sub-micron particle analyzer system 4700; Malvern Instrument Co.) after ultrasonication. Concentration of oils: (a) fluorobenzene; 17 mM, (b) n-hexane; 4 mM and (c) cyclohexane; 3 mM. Ultrasonic treatment time 2 min.

て三次粒子を形成していることになる。このような段階的な粒子の成長プロセスは、油滴が凝集して得られるそれぞれの油滴内部の圧力（ラプラス圧）の総和が油と水との界面張力（界面自由エネルギー）を上回ったときに起こるものと考えられる。また、第2段階においては、Young と Laplace^{1), 16)}によって提唱された界面の圧力差 ΔP （内部圧）より明らかなように、油滴半径が大きくなると内部圧は逆に小さくなるので、油と水の界面張力

Fig.3 Schematic view of discrete size distribution and growth model of oil droplets. Oil droplets grow from fine class droplet(A~B) to middle one(B~C), next to visible one(C~E), in which A, C and E are fundamental particles of each class and B, D are their aggregates. A and C droplets grow up to B and D aggregates within each class, respectively. B and D aggregates are fused to generate one C and E fundamental droplet of the upper classes, respectively.

を上回るために必要な液滴の数はより多くなることで理解できる。

$$\Delta P = 2\gamma/r \quad (1)$$

ここで、 γ は界面張力、 r は油滴の半径である。

次に、粒子径に及ぼす油の疎水性の影響を検討するために、飽和炭化水素類の炭素鎖長を増加させて同様の検討をしてみた (Fig. 4)。Fig. 4 から明らかなように、炭化水素鎖長の増加に伴い初期粒子径は減少し、同時にその粒子径の経時安定性も向上している。ちなみに、炭素数 16 のヘキサデカンを用いた場合には、約 3 日間 S クラスの油滴を観測することができた¹⁷⁾。また、油の種類、初期粒子径、成長過程を分類すると、Table 1 のよ

Fig.4 Temporal changes of mean droplet size as a function of time for alkane series and benzene; 30mM (*). n-Hexane; 3 mM (●), n-octane; 1 mM (■), n-decane; 1 mM (▲), n-dodecane; 1 mM (△), n-tetradecane; 1 mM (□), and n-hexadecane; 1 mM (○).

Table 1 Types of hydrophobic oil droplets.

	[A] n-hexane type	[B] n-hexadecane type	[C] benzene type
Solubility	As low as 1 mM	Quite lower	As high as 23 mM
Viscosity	Very low	medium	Very low
Interfacial tension	~ 50 mN/m	~ 50 mN/m	25–33 mN/m
γ/η	large	small	small
Initial droplets size	200–300 nm	90–100 nm	30–50 nm
Growing	Fast M to L change	Slow S to M change	Fast S to M change

うな3つのタイプに大別できる。

タイプ (A)：ヘキサンやオクタンのような炭化水素鎖長の短い油は、M クラスから L クラスへ速やかに成長する。

タイプ (B)：ヘキサデカンのような炭化水素鎖長の長い油は、S クラスから M クラスへ緩やかに成長する。

タイプ (C)：ベンゼンのような芳香族炭化水素は、S クラス、M クラス、L クラスへと速やかに成長する。

さらに、油を代えて不飽和炭化水素類である 1-デセンや 1-ヘキサデセンの場合¹⁸⁾ を見てみると、前述の飽和炭化水素類よりも分散安定性は劣り、また分岐のある飽和炭化水素であるスクワランを用いた場合¹⁸⁾ には (Fig. 5), 数十 nm の極めて小さい粒子径が少なくとも 3 日間存在できることが分かった。

3. 油の微細化や安定性に及ぼす油の粘性と蒸気圧の影響

以上述べてきたように、初期粒子径、粒子径の維持 (安定性)、成長過程は油の種類により特徴的な挙動を示すことが分かった。そこで、油滴の生成や成長過程を油の物性ならびに水との関係から検討してみることにする^{12), 14), 18)}。

炭素数 6 から 16 までの偶数のアルカンおよびベンゼン、シクロヘキサン、フルオロベンゼンの物性と油滴の成長パターンを Table 2 に示す^{12), 18)}。物性を比較してみると、油/水の界面張力は炭化水素鎖長が増加してもほ

Fig.5 Size distributions at various elapsed times of squalane droplets at 30°C measured by dynamic light scattering method. Squalane concentration is 1 mM. Sonication time is 8 min.

とんど違いはなく約 50 mN/m であったが、粘度および蒸気圧は大きく違っている。炭素数 6 と 16 を比べた場合、粘度では約 10 倍、蒸気圧では約 $1/10^5$ 倍違っている。このことから、粘度と蒸気圧は油滴の安定性や粒子の大きさを決定する重要なファクターであることが示唆される。

タイプ (A) の油：炭化水素鎖長の短いヘキサンやオクタンのような油は、粘度が低いため水中に分散させるのは容易であるが、分子拡散が起こりやすい (蒸気圧が大きい) ので分散安定性に劣る。ヘキサンのような極めて粘度の小さな油は、かなり大きな蒸気圧 (ヘキサデカンの約 10^5 倍) を持つため、その状態 (小粒子) を維持できずに速やかに大粒子へと成長する。また、溶解度が極めて小さいため、分子状態で水中に存在することができない。そのため M クラス以上の油

Table 2 Evolution pattern and stability of fine particle.

	Molecular formula	M.W.	m.p./°C	b.p./°C	Density (g/cm ³)	Surface tension ^{b)} (mN/m)	Interfacial tension ^{a)} (mN/m)	Viscosity ^{c)} /mPa s	Vapor pressure ^{b)} /mNm ⁻²	Results	
										Evolution pattern	Stability of fine particle
Water	H ₂ O	18.02	0	100	0.99705	72.59	—	0.7973	3.1673×10^6	—	—
Benzene	C ₆ H ₆	78.11	5.533	80.100	0.87372	28.24	35.0	0.564	1.2689×10^7	[C] ^{b) d) e)}	~ 20 min ^{b) d) e)}
Fluorobenzen	C ₆ H ₅ F	96.10	-42.22	84.734	1.0183	26.66	—	0.577(19°C)	1.0199×10^7	[C] ^{b) d)}	~ 40 min ^{b) d)}
Cyclohexane	C ₆ H ₁₂	84.16	6.541	80.719	0.77853	24.65	50.59	0.825	1.3009×10^7	[A] ^{b) d)}	0 ^{b) d)}
n-Hexane	C ₆ H ₁₄	86.18	-95~-100	68.7	0.6603	17.90	50.80	0.290	2.5387×10^7	[A] ^{b) d) e)}	0 ^{b) d) e)}
n-Octane	C ₈ H ₁₈	114.23	-56.8	125.7	0.7026	21.14	51.68	0.480	1.8634×10^6	[A] ^{c) e)}	0 ^{c) e)}
n-Desane	C ₁₀ H ₂₂	142.29	-30	174.0	0.7300	23.24	52.30	0.835	1.7315×10^5	[B] ^{c) e)}	~ 20 min ^{c) e)}
n-Dodecane	C ₁₂ H ₂₆	170.34	-9.6	214.5	0.7511	24.91	52.78	1.257	1.5351×10^4	[B] ^{c) e)}	~ 3 days~ ^{c) e)}
n-Tetradecane	C ₁₄ H ₃₀	198.39	5.5	252.5	0.7624	26.13	53.32	1.783	1.2645×10^3	[B] ^{c) e)}	~ 3 days~ ^{c) e)}
n-Hexadecane	C ₁₆ H ₃₄	226.45	18.13	286~293	0.7734	27.05	53.77	2.571	9.0072×10^1	[B] ^{c) e)}	~ 3 days~ ^{c) e)}

a) 20°C, b) 25°C, c) 30°C, d) Ultrasonication for 2 min, e) 20°C, Ultrasonication for 8 min

Evolution pattern of oil droplets : [A] ~10⁻² (middle class) → ~10⁻³ (visible class)
 [B] ~10⁻¹ (fine class) → ~10⁻² (middle class)
 [C] ~10⁻¹ (fine class) → ~10⁻² (middle class) → ~10⁻³ (visible class)

滴では油滴が大きくなりすぎて分子拡散は期待できない。数十 nm 径 (S クラス) の油滴については、超音波照射により一時的に形成されたとしても、極めて速い分子拡散あるいは合一 (小粒子 (S) → 大粒子 (M)) が起こるため、光散乱測定では観測されなかった可能性もある。

タイプ (B) の油：炭化水素鎖長の長いヘキサデカンのような油は、粘度が大きいため超音波によっても破碎されにくい、いったん微細化されてしまえば、蒸気圧が小さいために分子拡散を起こしにくくなるので、成長は緩やかとなる。

タイプ (C) の油：タイプ (A) と同様に、粘度が低いため水中に分散させるのは容易であるが、分子拡散が起こりやすい (蒸気圧が大きい) ので分散安定性に劣る。しかし、疎水性分子の中でベンゼンのような極めて溶解性の高い油は、他の油に比べて水中に溶解した分子が多数存在するため、分子拡散は溶解状態で律速段階 (小粒子 (S) → 溶解 → 大粒子 (M)) をとるものと考えられる。そのため、溶解度の極めて小さなタイプ (A) のヘキサンなどに比べ、S クラスから M クラスへの成長が明確に観測されたものと考えられる。

また、油の粘度は粒子径を決める重要なパラメーター

Fig.6 The initial size of the smallest droplet for alkane series, plotted against γ/η of oils.

であることも分かった。調製初期段階の粒子径と γ/η (γ : 油と水の界面張力, η : 油の粘度) の関係を Fig. 6 に示す。Fig. 6 から明らかなように、ほぼ界面張力が等しい炭素数 8 から 16 の油の場合 (Table 2), 粘度の大きい油ほど粒子径は小さくなっている。 γ/η は、界面活性剤が添加されている通常のエマルションを調製する際、機械的な分散・乳化処理を行った場合のサイズの限界値を見積もる指標とされている^{19), 20)}。このことは、粒子サイズは主として油の特性に支配されていることを支持している。

ここで、油の物性だけではなく、水の物性にも注目す

Fig.7 Ratio of viscosity and vapor pressure of the oils to those of water; η_o/η_w and P_o/P_w .

ると興味深い知見が得られる。種々の炭化水素類について、水と油の粘度や蒸気圧の比をとってみると、まず、炭素数8のオクタンと炭素数10のデカンの粘度と蒸気圧は、水の値にはほぼ等しい (P_o/P_w , $\eta_o/\eta_w \approx 1$) ことに気づく。また、その炭素数 (8 もしくは 10) の前後で大小関係が逆転している (Fig. 7)。この境界点と成長過程のタイプに相関性があり、水の物性が成長過程を支配している可能性を示唆している。特に、サーファクタントフリーエマルションは、油滴と水が直接接していることから水の影響をかなり受けていると考えて良いであろう。

また、温度を上昇させたり、電解質を添加することにより、コロイド溶液の分散安定性が低下することが知られている。デカン油滴の場合の 10℃, 50℃ の粒子径分布を Fig. 8 に示す¹⁴⁾。温度上昇における初期段階の S クラスや M クラスの油滴の共存はほとんど変わらないが、図から明らかなように、低温 (10℃) の場合に比べ、高温 (50℃) の場合は極めて短時間 (数十分程度) で粒子径が L クラスへと成長して、成長が促進されていることが分かる。初期段階の粒子径分布の粒子径 (ピーク値) と温度の関係を Fig. 9 に示すと、温度の上昇が S クラスから M クラスの成長に大きな影響を与えていることが分かる。

また、電解質 KCl を 10 ~ 100 mmol/L 添加すると、初期の段階で 300~400 nm の M クラスの油滴が観測され、M クラスから L クラスへの成長が促進された¹⁴⁾。これは塩添加によって水分子間のネットワークの崩壊が引き起こされ、疎水性水和を減少させるためである。またもう一つ重要な要因は、電解質がサーファクタントフリーエマルションの表面電荷を中性に変化させることがあげられる。ベンゼンやヘキサデカンの油滴の場合、解

Fig.8 Size distribution of n-decane droplets (1 mM) at (a) 10℃ and (b) 50℃ as a function of time after sonication.

Fig.9 Temperature dependence of the initial size in n-decane dispersion (1 mM).

離基が存在しないにも関わらず負電荷を有することが観測されている²¹⁾。この原因については以下のことが考えられる。①水中に存在しているヒドロキシオン (OH^-) もしくは、超音波照射によって生成されたヒドロキシオン (OH^-) が油相と水との間の誘電率の差により油滴表面により多く吸着する^{22), 23)}, ②水和水の配列に伴う永久双極子と誘起双極子の秩序化による影響などが考えられる。

4. ベンゼン油滴の3段階成長のフリーズフラクチャー TEM (FFEM) による直接観察

これまで述べてきたように、油の種類により油滴の段階

(a)

(b)

Fig.10 (a) Size distribution measured by dynamic light scattering (Sub-micron particle analyzer system 4700 : Malvern Instrument Co.), and (b) FFEM image of benzene droplets dispersed in water (30 mM) immediately after sonication.

成長 (タイプ (A) (B) (C)) が異なることが分かった。そのなかで、特にベンゼン油滴は典型的な3段階成長が観察された。そこで、ベンゼン油滴をフリーズフラクチャー TEM (FFEM) を用いて、直接観察することを試みた。フリーズフラクチャーレプリカ法は、液体試料を液体プロパンや液体窒素中に投入して、1000 ~ 10000°C/s の凍結速度で試料を急速に凍結して溶媒である水分子をアモルファス状態で固定化することができる。ベンゼン油滴のような調製後約30分という短い時間でSクラス、Mクラス、Lクラスへと刻々と変化するような試料からなる分散液内部の状態をより正確に捉えるためには、瞬間凍結によって固定化できるフリーズフラクチャー法は極めて有効である。さらに、階層構造 (Sクラス、Mクラス、Lクラス) などを視覚的に捉えることができる魅力をも持っている。

まず、調製直後の動的光散乱法 (DLS) による粒子径分布 (数分布) と FFEM 像を Fig. 10 に示す²⁴⁾。Fig. 10 (a) に示すように、20~100 nm (S class) の主な粒子径分布と 300~500 nm (M クラス) の小さな粒子径分布が観察された。FFEM 像 (Fig. 10(b)) を見ると、30~200 nm

(a)

(b)

(c)

Fig.11 (a) Size distribution measured by dynamic light scattering (Sub-micron particle analyzer system 4700 : Malvern Instrument Co.), (b) FFEM image of benzene droplets dispersed in water, and (c) another FFEM image of benzene droplets (30 mM) 60 min after sonication.

の油滴が観察されている。そのなかでも特に、30~100 nm の油滴 (DLS での S クラスの粒子径分布に相当) が多数観察された。また、200~500 nm の凝集体 (白矢印) を数個観察することができた。これらのサイズもまた、DLS で得られた M クラスの粒子径分布とよく一致している。これらの FFEM 結果は、DLS によって観測された離散的な粒子径分布を支持していることが分かった。

次に、調製後60分後におけるDLSから得られた粒子径分布 (数分布) と FFEM 像を Fig. 11 に示す。Fig. 11 (a) に示すように、DLS では S クラスの粒子径分布は

観測されず、200~400 nm (M クラス) の小さな分布と 3000~4000 nm (L クラス) の大きな分布を観測することができた。Fig. 11(b) の FFEM 像によって M クラスに相当する 200~500 nm の油滴が観察された。また、Fig. 11(c) に示すように、60 分後においても、DLS では捉えることができなかった S クラスの小さな凝集体を観察することができた。さらに、我々は、Fig. 11(b) に示すように、隣接する M クラスの 2 つの油滴が合一している FFEM 像 (白矢印) を得ることができた。一方、Fig. 11(c) に示すように、小さな油滴はお互いに凝集していることが分かった。我々は先に、ベンゼンに代表される 3 段階成長が等比級数的にサイズを成長させていたことから、この成長過程はすべて同様の凝集過程として考えてきたが、FFEM の結果から、サイズの小さな S クラスの油滴は“凝集”して成長するが、サイズが大きな M クラスの油滴は、“合一”して成長しており、Fig. 12 に示すような成長モデルを示すことができる²⁴⁾。

この成長過程 (S クラスの油滴は“凝集”, M クラスの油滴は“合一”) の違いを DLVO 理論を用いて考えてみる^{25), 26)}。すなわち、粒子径が小さくなると、油滴を取り囲んでいる電気二重層がオーバーラップするため、強い静電的斥力を生み出す^{27), 28)}ので、S クラスの油滴は接近した際に互いに静電的斥力を受け、個々の油滴の形や特徴を維持したまま凝集する (ただし、合一はしない)。一方、M クラスの油滴の場合、接触率から考えても電気二重層のオーバーラップは S クラスのものよりは少なく、M クラスの油滴間の静電的斥力は弱くなるので、隣接する M クラスの油滴はお互いに合一したと考えている。

また、FFEM による直接観察において、如何に小さな油滴が存在しているかを確認することは、大変興味深

Fig.12 Schematic illustration of different steps in droplet growth from S to M and M to L class droplets obtained by FFEM.

Fig.13 High-resolution FFEM image of benzene droplets (30mM).

いところである。一般に、機械的な乳化手段を用いた場合には、形成されるエマルション滴のサイズには限界があり、直径 50 nm 以下の滴を調製することは困難とされている^{1), 20)}。しかし、今回、ベンゼンを用いた場合には、平衡系のエマルションであるマイクロエマルションのサイズに相当する直径 20 nm 前後の微細な油滴 (白矢印) も観測することができた (Fig. 13)²⁴⁾。つまり、このサイズ (直径 20 nm 前後) の油滴は、油の機械的破碎によって形成されたのではなく、水中に分子状で溶解していた油分子が析出して形成 (核形成) した可能性があることを意味している。このことは次式の Ostwald-Freundlich の式^{3), 29)}からも支持される。この式は飽和状態から液滴などの新しい相が生ずる際の濃度と粒子径の関係を示している。

$$S(r)/S_e = \exp(2\gamma V_m / rRT) \quad (2)$$

$S(r)$ と S_e は、それぞれ超音波によって調製した油滴の出現濃度と平衡時の濃度である。 γ は界面張力、 V_m は油のモル体積、 R は気体定数、 T は絶対温度、 r は油滴の半径である。

ベンゼンの場合、示差屈折率、密度と濃度の関係 (Fig. 14) から明らかなように、超音波照射を行うと、25℃における溶解度 ($S_e = 23$ mM) よりも 1.3 倍高い濃度 ($S_r \approx 30$ mM) から油滴が形成することが分かった¹⁵⁾。それぞれの値を式 (2) に代入すると、半径 $r = 10$ nm を得ることができる。このサイズ、直径 $2r = 20$ nm は DLS¹⁵⁾ と FFEM²⁴⁾ によって得られた粒子径分布と一致している。つまり、このことは S クラスのうち特に 50 nm 以下の油滴は、水への油分子の溶解 (過飽和) から核形成して生み出されることが示唆される。また、ベンゼンの場合、超音波処理時間の延長や処理温度の上昇により、S クラスの油滴数を増大させることができることなどからも裏付けられる。溶解度の小さなヘキサンやシクロヘキサンの場合では、微細油滴が観察されないこと¹⁵⁾からも、溶解度の関与が示唆される。また、ベンゼンの M クラス

Fig.14 Relations between (a) differential refractive index; (b) density and concentration of Benzene at 25°C. Ultrasonic treatment (2min) (●) and magnetic stirrer treatment (○).

の油滴は Fig. 6 の直線関係に従う ($\gamma/\eta=35.0/0.564 \approx 62$, droplet size (M class) $\approx 300\text{nm}$) が, S クラスの油滴は従わない。これらの結果を合わせると, 超音波照射による破碎によって形成された油滴は M クラスまでであり, S クラス (特に 50 nm 以下の大きさ) の油滴は, 溶解 (過飽和) していた油分子の核形成という段階を経て形成されているものと考えられる²⁴⁾。

5. 油滴としての分散安定性に優れた油の探索

前述したように, 炭素数 6 のヘキサンのような短鎖のアルカンよりも炭素数 16 のヘキサデカンのような長鎖のアルカン, また, スクアランのような長鎖かつ分岐構造を有する油の方が分散安定性が極めて優れていることが分かってきた。そこで, 疎水基鎖長が長く, かつ分岐構造を有し, カルボキシル基という弱い極性部位を持つ脂肪酸や脂肪酸エステルなどの油脂類を用いてサーファクタントフリーエマルションの調製を試みた³⁰⁾。

まず, 油脂である脂肪酸エステルの共通骨格であるオレイン酸について検討してみた。水中に分散させたオレイン酸滴の粒度分布を Fig. 15 に示す。なお, 分散はバ

Fig.15 Size distributions at various elapsed times of oleic acid droplets in water at 30°C measured by a dynamic light scattering method.

ルテックシミキサーで 1 分間攪拌した後, 超音波発振器 (ブラウンソニック 220 型 125 W) で 8 分間, 超音波を照射することにより行った。Fig. 15 から明らかなように, 油滴調製 10 分後では, 数十 nm にピークを持つ S クラスと数百 nm にピークを持つ M クラスの粒度分布が観察され, 時間の経過とともに離散的 (不連続) に成長した (ベンゼン滴など¹⁵⁾と同様)。一方, アルコール部分のアルキル鎖長が短い脂肪酸エステルのメチルオレート滴の場合 (Fig. 16), 調製直後では数十 nm にピークを持つ S クラスだけのピークが観察され, その M クラスへのシフトは連続的に起こった。この傾向は, アルキル鎖長をより長くしたデシルオレートとオレイルオレートの場合にも観察され, また L クラスの粒子は数分布で表現すると無視できるほど少なかった。さらに, メチルオレートの場合, その粒子径が 2 ~ 3 倍成長するのに 2 ~ 3 日間要したが, デシルオレートやオレイルオレートの場合は 2 ~ 4 週間要し, 粒子径の成長時間はエステル鎖長の増加に伴い鈍くなる傾向にあった。次に, 用いた脂肪酸エステルの中で大きな分岐構造を持っているグリセロールトリオレート滴の粒度分布を Fig. 17 に

Fig.16 Size distributions at various elapsed times of methyl oleate droplets in water at 30°C measured by a dynamic light scattering method.

Fig. 17 Size distributions at various elapsed times of glycerol trioleate droplets in water at 30°C measured by a dynamic light scattering method.

Fig. 18 Changes in zeta potential of oil droplets dispersed in water as a function of time. Oleic acid (○), methyl oleate (●), decyl oleate (□), oleyl oleate (■), and glycerol trioleate (△).

示す。ここで注目すべきことは、調製 10 分後に観察された S クラス (数十 nm) の粒子径が、24 ヶ月間保持されていることである。ちなみに、この粒子径は現在もお持ちしている。表面電荷 (ζ 電位) も粒子径の変化に対応して経時変化を示し (Fig. 18)、油滴を調製した直後の場合、油滴の表面は油の種類に依存せずに約マイナス 32 mV の ζ 電位を持っていたが、分散安定性の悪い油であるオレイン酸は時間とともにその絶対値を減少させた。これは、粒子径の増大に伴う油滴表面の水和層の減少によるものであり、以下に述べる FT-IR の結果からも裏付けられる。安定性の異なる 3 種類の油滴分散液の FT-IR スペクトル測定を行い、カルボキシル基のサイトから検討した。その結果、グリセロールトリオレー

トの場合、水が共存しない時のカルボキシル基のピークは 1741 cm^{-1} であったが、油滴を調製した直後に高波数側へシフトして 7 日間にわたって変化しなかった。一方、オレイン酸やメチルオレートの場合、調製した直後は上記と同様に高波数側へシフトしたが、時間の経過に伴い徐々に水が共存しない油単独のピークに近づいていった。一般に、オレイン酸の $\text{C}=\text{O}$ 伸縮振動はダイマー状態の場合 1708 cm^{-1} の吸収を示すが、モノマー状態の場合 1760 cm^{-1} と高波数側に観測されること³¹⁾を考え合わせると、吸収ピークの高波数側へのシフトは、油滴の調製に伴い隣接する油分子のカルボニル基同士の相互作用が弱まって分子内の $\text{C}=\text{O}$ 間の結合定数が増加したためと考えられる。つまり、脂肪酸エステルの場合、水中における油滴の調製に際して油滴の表面には純粋な油だけの構造とは異なる構造が形成されるものと考えられる。また、不安定なオレイン酸やメチルオレート油滴で観察されたピーク位置が経時変化によって復帰したのは、油滴の合一や成長に伴い油滴の表面層が減少して純粋な油同士の分子配列を再形成するために起こったものと考えられる。

ここで用いた脂肪酸エステルの界面張力および密度は、種類によって大きな違いはないが、粘度はアルコール部分のアルキル鎖長などの増加に伴い、メチルオレート (4.88 mPa s)、デシルオレート (12.7 mPa s)、オレイルオレート (24.0 mPa s)、グリセロールトリオレート (56.0 mPa s) と増加する。つまり、アルキル鎖長の長い油、また分枝構造を有する油ほど粘度は大きくなり、分散安定性に優れた油滴を調製できるものと考えられる。ところが、油の種類によっては、油滴の分散安定性が油の粘度と比例関係にないものも存在した。例えば、前述したように、脂肪酸エステルと共通の骨格を持つオレイン酸は高粘度を有している (23.0 mPa s) にも関わらず、油滴の分散安定性は悪かった。そこで、これらの分散油滴の成長過程を比較してみることにする。エマルションが物理化学的に破壊分離していく過程の違いについては、前述したように、粒子同士が凝集・合一を起こす現象と、分子拡散による成長の 2 つが考えられる。後者は、オストワルド熟成と呼ばれ、物質が微小になるほど溶解度が増大するという事実に起因する現象であり、小さい粒子を形成している物質が分散媒中に溶解し、拡散によって大きい粒子に吸収あるいは吸着され、粒度分布が変化するというものである。Lifshitz³²⁾らは、次式で表される微粒子のオストワルド熟成の理論 (LSW 理論) を提唱した。また、Taylor³³⁾や Kabalnov³⁴⁾はこの式を用いて、液滴のオストワルド熟成を証明している。

$$\omega = \text{dr}^3/\text{dt} = 8/9 \cdot \text{DC}_\infty \cdot \text{M}/\rho^2 \text{RT} \quad (3)$$

Fig.19 Plots of the cube of droplet size as a function of time. Oleic acid (●), methyl oleate (△), and glycerol trioleate (□).

ここで、 D は分散媒中に溶解した分散相の拡散係数、 C_{∞} は分散相の水に対する溶解度、 γ は油／水 2 相間の界面張力、 M と ρ はそれぞれ分散相の分子量と密度、 r は系の平均粒子半径である。

分散安定性の悪いオレイン酸およびメチルオレート、分散安定性が最も良いグリセロールトリオレート滴の r^3 値の経時変化をプロットした (Fig. 19)。なお、測定時間はオレイン酸、メチルオレート油滴の M クラスへの成長が観察された 3 時間である。オレイン酸油滴の r^3 の値は時間の経過に伴い、著しい比例関係を示した。一方、油滴の安定性が悪いメチルオレートの場合も r^3 の若干の増加が認められたが、メチルオレートの ω 値はオレイン酸の ω 値の 40 分の 1 であった。したがって、オレイン酸の場合のオストワルド熟成の成長速度はメチルオレートの場合と必ずしも同じではない。一方、グリセロールトリオレートの r^3 値はほとんど経時変化を示さなかった。この測定時間 (10 分から 180 分) におけるオレイン酸滴の粒子径の体積分布と数分布の挙動を Fig. 20(a) および (b) に示す。体積分布で表現すると大きな粒子に属する分子の割合の変化が分かり、また数分布

Fig.20 Size distributions; (a) volume and (b) number distribution, at various elapsed times of oleic acid droplets in water at 30°C measured by a dynamic light scattering method.

Fig. 21 Size distributions (volume distribution) at various elapsed times of methyl oleate droplets in water at 30°C measured by a dynamic light scattering method.

で表現すると小さな粒子の位置がより正確にわかるので、Fig. 20(a) からはSクラスの微小粒子が時間経過に伴い小さくなっていく傾向、さらに(b)からはLクラスの大粒子が90分以降観測されなくなる傾向が分かる。これは、オストワルド熟成による成長プロセスを支持するものである。つまり、小さい粒子の分子拡散により大きい粒子の成長が起こり、クリーミングしたことが考えられる。一方、Fig. 21に示すメチルオレート油滴の場合、オレイン酸の場合とは異なり、その体積分布からも小粒子の連続成長が確認される。すなわち、メチルオレートをはじめとする脂肪酸エステルの場合の微小油滴の成長は凝集・合一によるものであると考えられる。

6. 別の油の共存による油滴の安定性の向上

また我々は、分散安定性が悪いベンゼンやテトラリン滴に、それ自身で分散安定性が極めて良いn-ヘキサデカンあるいはスクワランを少量添加すると、分散安定性が向上することを見出した¹⁷⁾。テトラリンにヘキサデカンを添加した場合の平均粒子径の経時変化をFig. 22に示す。図から明らかなように、テトラリンのみの分散油滴は数十分程度で成長するが、ヘキサデカンを添加すると粒子径はほとんど変化しなくなった。油/水界面張力を測定したところ、テトラリン中のヘキサデカンの濃度が増加していくに従って増加することが分かった (Fig. 23)。このことは、疎水性の高いヘキサデカンが油/水界面に配向していることを示し、あたかも界面活性剤のように作用していることが分かった。また、ベンゼンにヘキサデカンを少量添加した場合の目視による経時変化の観察結果をFig. 24に示す。写真から明らかなように、ヘキサデカンを少量添加すると安定性が飛躍的に向上している。そこで、グリセロールトリオレートにも同様な

Fig. 22 Temporal change of droplet size in tetralin dispersion as a function of time on n-hexadecane addition. Mixing ratio to 1mM tetralin is 1:1000 (○), 1:100 (▲), and 1:10 (△). Tetralin alone (●).

Fig. 23 Interfacial tension (γ) for tetralin-water boundary at various contents of n-hexadecane (30°C).

作用があるのか確かめてみた³⁰⁾。Fig. 25に示すように、少量のグリセロールトリオレートを添加することでオレイン酸の ω 値の経時変化に対する傾きは極端に小さくなった。この場合も、n-ヘキサデカンの場合と同様に、オレイン酸滴の表面近傍にグリセロールトリオレートが局在化し、油滴を安定化させているものと考えられる。

これまで述べてきたように、油単独、混合油のいずれの場合においても、長鎖かつ分岐を有する分子を用いた場合の方が水中における油滴の分散安定性は向上している。これは、疎水性/親水性のバランスから考えた場合には異常な現象に思われるが、実際には油/水界面に配向するとは考えにくい疎水性の高い油分子が油滴表面近傍に局在化することにより粒子が安定化されていることを意味する。それでは、なぜ、疎水性の高い長鎖かつ分岐が多い油分子が油/水界面に配向するのであろうか。これまで、分散安定性の機構を検討してきた中で、長鎖

Fig.24 Photographic recording of droplet stabilization for n-hexadecane/benzene mixture in water at 30°C.

Fig.25 Plots of the cube of droplet size at various contents of glycerol trioleate as a function of time at 30°C. Oleic acid/glycerol trioleate =25% (○), 50%(■), 75%(▲), and 100%(●).

炭化水素類のもつ大きな粘度と分散安定性の相関性を見出し、粘度の大きな油がより強固な界面を形成して分散安定性を向上させる（凝集・合一を妨げるなどの効果がある）ものと考察してきた。また、もう一つの理由として、分子の構造と分子の吸収エネルギーの寄与が考えられる。例えば、油分子自身の C-C、C-H 伸縮振動など

によるエネルギーの吸収が、界面自由エネルギーを吸収して低下させているという考えである。炭化水素鎖長の長い油分子の方が鎖長の短い油分子より吸収されるエネルギーは大きいはずであり、実験結果でもヘキサデカンのような長鎖アルカンは分散安定性に優れていた。ちなみに、シリコン油を用いると安定性の高いエマルションを調製できるのも Si-O の吸収が大きいためと考えられる。また、エントロピー的に考察しても炭化水素鎖長が長い方がエントロピーは増大するので、結果としてエネルギーは減少する。ベンゼンのように構造を変化させることのできない油より、炭化水素鎖長の長いヘキサデカンのように水中もしくは油中である程度自由に変形できる（例えば、直線状、糸まり状など）方がエントロピーは大きくなる。また、オレイン酸は二量体を形成するので、エントロピーが減少して分散安定性が低下すると考えられる。これらの分子レベルでの因子がうまく組み合わせられたとき、分散安定性のより良いエマルションが調製できるものと考えられる。つまり、液/液分散系における液体微粒子の粒子径や分散安定性をコントロールするためには、マクロな概念（例えば、界面張力、粘度などの物性値）だけで検討するのではなく、分子レベルでの検討が必要であろう。

7. おわりに

詳細は先の総説¹²⁾⁻¹⁴⁾に譲る部分もあるが、現時点までに得られた結果を整理すると以下ようになる。

1. 界面活性剤が存在しない多量の水と少量の油だけからなる系に、超音波などを用いて強力な機械的な外力を印加すると、分子分散している濃度が増加して、言い換えれば、一時的に過飽和になり、見かけの溶解度の増加を引き起こす。
2. 水中において生成する油滴の大きさは、通常言われている油と水との界面張力の値よりもむしろ油の粘性と密接に関係し、粘性の大きい油の方が生成する油滴の大きさは小さくなる。
3. 水中において生成した油滴は必然的に経時変化して大きくなるが、そのプロセスには2通りある。一つは、水に対する溶解度をほとんど無視できる油を用いた場合に観察されるプロセスで連続的な成長である。二つ目は水に対する溶解度がある程度ある油、あるいは粘性の小さな油を用いた場合に観察されるプロセスで離散的に成長する。
4. これらの不安定な油滴に、粘性が大きく、かつ、相互溶解性のない油を少量添加すると、それらの粒子径は安定化されてあたかも粘性の高い油が界面活性剤のような振る舞いをして、言い換えれば、“油が油を乳

化する”興味深い現象を引き起こす。

5. 通常のエマルションを調製する場合、界面活性剤は分散処理前あるいはその過程で添加されているが、油滴表面上で形成された界面活性剤分子で構成される液体膜は分散のための粉碎手段に対しても保護膜として作用するため、得られるエマルション滴は必ずしも小さくならず、あるいは余計な外的エネルギーを必要とする。

したがって、乳化しようとする油の個性を十分に理解した上で、界面活性剤が存在する通常のエマルションを調製すれば界面活性剤の使用量は少なく済み、また余計な外的エネルギーも低減できるので、それは環境保全にも寄与することになり得るものと考ええる。

何れにしても、これまで定性的展開の多かったエマルションの世界をより定量的なものへと変化させていくためには、より分子レベルでの検討が不可欠になるであろう。

(受付：2000年8月23日，受理：2000年9月17日)

文 献

- 1) Evans, D. F. & Wennerstrom, H. (1990) *THE COLLOIDAL DOMAIN SECOND EDITION*, Wiley-VCH, Inc., New York.
- 2) McClements, D. J. (1998) *Food Emulsions: Practice and Techniques*, CRC Press, Boca Raton, FL.
- 3) Hunter, R. J. (1986) *Foundations of Colloid Science* Vol. 1, Oxford University Press, Oxford.
- 4) Hiemenz, P. C. & Rajagopalan, R. (1985) *Principles of Colloid and Surface Chemistry*, 3rd ed. Marcel Dekker: New York.
- 5) Davis, S. S. & Smith, A. (1976) *Theory Practice Emulsion Technol.*, Academic Press, London.
- 6) Weiss, J. & McClements, D. J. (2000) *Langmuir*, 16, 2145.
- 7) Mukesh, D., Das, A. K. & Ghosh, P. K. (1992) *Langmuir*, 8, 807.
- 8) Bolzinger-Thevenin, M. A., Grossiord, J. L. & Poelman, M. C. (1999) *Langmuir*, 15, 2307.
- 9) Strey, R. (1994) *Colloid and Polymer Science*, 272, 1005.
- 10) Bernheim-Groszasser, A., Tlustý, T., Safran, S. A. & Talmon, Y. (1999) *Langmuir*, 15, 5448.
- 11) Sakai, H., Kawahara, H., Shimazaki, M. & Abe, M. (1998) *Langmuir*, 14, 2208.
- 12) 阿部正彦, (1998) フレグランスジャーナル, 1998-8, 29.
- 13) 阿部正彦, (2000) “機能性化粧品Ⅲ”, 鈴木正人監修, p.316, シーエムシー.
- 14) Kamogawa, K. & Abe, M. *Encyclopedia of Surface and Colloid Science*, Marcel Dekker, New York, in press.
- 15) Kamogawa, K., Sakai, T., Momozawa, N., Shimazaki, M., Enomura, M., Sakai, H. & Abe, M. (1998) *J. Jpn. Oil Chem. Soc.*, 47, 159.
- 16) Adamson, A. W. & Gast, A. P. (1997) *Physical Chemistry of Surfaces*, John Wiley & Sons, Inc.
- 17) Kamogawa, K., Matsumoto, M., Kobayashi, T., Sakai, T., Sakai, H. & Abe, M. (1999) *Langmuir*, 15, 1913.
- 18) Kamogawa, K., Matsumoto, M., Kobayashi, T., Sakai, T., Sakai, H. & Abe, M. *under preparation*.
- 19) Gopal, E. S. R. (1969) *Emulsion Science*, chapt. 1, Sherman, P. Ed., Academic Press, London.
- 20) Walstra, P. (1983) *Formation of Emulsions*, chapt. 2, In *Encyclopedia of Emulsion Technology*, Vol. 1. Bechner, P. Ed.; Marcel Dekker, New York.
- 21) Kamogawa, K., Kuwayama, N., Sakai, T., Sakai, H. & Abe, M. *under preparation*.
- 22) Graciaa, A., Morel, G., Saulner, P., Lachaise, J. & Schechter, R. S. (1995) *J. Colloid Interface Sci.*, 172, 131.
- 23) Schechter, R. S., Graciaa, A. & Lachaise, J. (1998) *J. Colloid Interface Sci.*, 204, 398.
- 24) Sakai, T., Kamogawa, K., Harusawa, F., Momozawa, N., Sakai, H. & Abe, M. *to be submitted*.
- 25) Derjaguin, B. V. & Landau, L. D. (1941) *Acta Physicochim., URSS*, 14, 633.
- 26) Verwey, E. J. W. & Overbeek, J. Th. G. (1948) *Theory of the Stability of Lyophobic Colloids*, Elsevier, Amsterdam.
- 27) Goodwin, J. W. & Rhider, A. M. (1976) *In Colloid and Interface Science*, Vol. 4, Kerker, M., Ed., Academic Press, New York.
- 28) Buscall, R., Goodwin, J. W., Hawkins, M. W. & Ottewill, R. H. (1982) *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, 78, 2889.
- 29) Thomson, W. (Lord Kelvin), (1871) *Proc. Roy. Soc., Edinburgh* 7, 63.
- 30) Kamogawa, K., Akatsuka, H., Matsumoto, M., Yokoyama, S., Sakai, T., Sakai, H. & Abe, M., *Colloids and Surfaces A; Physicochem, Eng. Aspects*, in press.
- 31) 島内武彦, (1980) 赤外吸収スペクトル解析法, 南江堂.
- 32) Lifshitz, I. M. & Pitaevskii, L. P. (1981) *J. Phys. Chem. Solids*, 19, 35.
- 33) Taylor, P. (1998) *Advances in Colloid and Interface Science*, 75, 107.
- 34) Kabalnov, A. S. (1994) *Langmuir*, 10, 680.

論文要旨

総合論文 光機能中心としてのポルフィリン二量体システム

西岡 琢哉^a・有村 隆志^a

^a 工業技術院 物質工学工業技術研究所 COE 特別研究室 (〒 305-8565 茨城県つくば市東 1-1)

光合成反応中心では、スペシャルペアと呼ばれるポルフィリン誘導体の二量体が、電荷分離の初期過程で重要な役割を果たしている。この二量体の性質の解明は、人工光合成反応や光エネルギー変換デバイス開発において極めて重要となる。これまでに、数多くのポルフィリン二量体がスペシャルペアのモデル化合物として合成され、その光物性が研究されてきた。また、ポルフィリン二量体は、分子認識にも応用されるようになっている。本稿では、ポルフィリン二量体システムにおける電子移動および分子認識に関する最近の研究を中心に紹介する。

(連絡者：有村隆志) Vol.1, No.1. 9 (2001)

総合論文 糖脂質系バイオサーファクタントの新しい展開 —生理活性物質から省エネルギー材料まで—

北 本 大^a

^a 通産省工業技術院 物質工学工業技術研究所 (〒 305-8565 茨城県つくば市東 1-1)

微生物により生産されるバイオサーファクタント (BS) は、合成界面活性剤に比べて、生体および環境適合性を始め多くの優れた特性を有している。BS の研究は石油利用技術に端を発しているが、現在では、食品、化粧品、医薬品産業から省エネルギー、環境保全技術まで、幅広い分野への応用が検討されている。特に、糖脂質系 BS は、再生可能資源からの生産性、生化学的機能の多面性で優位にあり、今後最も発展が期待されている BS である。マンノシルエリスリトールリピドは、酵母の生産する糖脂質系 BS の一つであり、優れた界面化学的特性 (表面・界面張力低下能、ベシクル集合能) を示すばかりでなく、特異な抗微生物活性、細胞分化誘導活性も有している。最近、この糖脂質が氷蓄熱システムにおいて、氷粒子に対して優れた凝集抑制効果を示すことが判り、BS の新たな技術分野への展開が期待されている。

(連絡者：北本大) Vol.1, No.1. 17 (2001)

総合論文 界面活性剤無添加系エマルションの新しい展開

酒井 俊郎^a・加茂川 恵司^b・酒井 秀樹^{ab}・阿部 正彦^{ab}

^a 東京理科大学 理工学部 (〒 278-8510 千葉県野田市山崎 2641)

^b 東京理科大学 界面科学研究所 (〒 278-8510 千葉県野田市山崎 2641)

もし、界面活性剤を添加することなくエマルションやマイクロエマルションのような微細粒子が調製できるならば、その液滴は高い疎水性を有する内部とクリアかつ疎水性の高い界面を持ち、従来のマイクロエマルション滴とは異なった物性を示すことが予想される。サーファクタントフリーエマルションは、界面活性剤などの安定化剤が存在しないため熱力学的に不安定であり、過飽和溶質分子による核形成や水中への有機溶媒 (溶質) の強制的な分散によって過渡的に調製される。サーファクタントフリーエマルションは、最もシンプルな液/液分散系であるため、エマルションの成長過程や安定性機構、液滴サイズの決定因子などの解明に有効であると考えられる。この総合論文では、油滴の離散的な粒子径分布、微細粒子の形成 (あるいは分散安定性) と油の粘度 (あるいは蒸気圧) との関係、S クラスとMクラス油滴の成長過程の違い、油分子自身の構造の分散安定性に及ぼす影響、第二油の混合による油滴の分散安定性などについて述べる。

(連絡者：阿部正彦) Vol.1, No.1. 33 (2001)