谷沢茂治 佐藤賢次 湯浅正治

Evaluation Methods about Emulsifying Properties
of Surfactants used in Cosmetics

Shigeharu Tanizawa, Kenji Sato and Shoji Yuasa

Some evaluation methods about emulsifying properties of surfactants in combination with typical oils used in cosmetics, cloud point in oil saturation, phase inversion temperature, emulsifying power and emulsion stability are mentioned,

The combination effect of representative surfactants with oils in emulsifying properties is discussed by each evaluation method. Especially the branching alkyl chain of surfactant is on interesting behavior.

1. 緒 言

界面活性剤は、可溶化、乳化、分散等化粧品製造に際して不可欠であり、かつ安全性、安定性の面からその高品質と少量化が要求されている。近年、新規界面活性剤が次々と合成されており、それらの界面活性剤の特質を有効に利用するためには、その物性面での評価方法を確立する必要がある。又、界面活性剤はその系に用いられる油との組合せによりその特性が大きく影響される。特に化粧品の場合には利用される油が、化粧効果、感触等から5種類も多く性質も様々であり、界面活性剤の選択をする時には油との関係を充分考慮しなければならない。我々はこの点から界面活性剤と油の組合せに基づいていくつかの化粧品的評価法を試み、それらによる特性データを得たので報告したい。

系の中での界面活性剤の評価方法として、転相温度方式（PIT法）は篠田らによって体系的研究が行なわれており¹⁾²⁾、曇点法と共に界面活性剤評価法として有効である。また乳化力（emulsifying power）と乳化安定性（emulsion stability）に関する研究は、古くから行なわれている。乳化力については新規界面活性剤合成の際報告されているが、一般に少なく、乳化安定性に関しては

理論的説明や促進テストが紹介されている³⁾。これらの研究を踏まえて、代表的な構造の界面活性剤の代表的な油に対しての乳化力とその安定性についても調べた。

2. 界面活性剤の特性とその評価法

化粧品的評価項目として物理化学特性を中心に Table -1 のように分類し、位置づけをした。

Tabl-1 Evaluation Terms.

特 性	評 価 項 目
基 本 特 性	表面張力, CMC, pH, 曇点 EO鎖長分布, 純度, 溶解性, HLB, 化学安定性, 安全性, 資化性
複 合 特 性	可溶化 HLB. 油飽和曇点. PIT. 乳化力.
応 用 特 性	乳化安定性. レオロジー. 感触.

評価特性は界面活性剤自身の性質を示す基本特性、油との組合せによる複合特性及び最も実際ので多くの特性の関係する応用特性として考えた。今回はこれらのうちより実際の評価法である油飽和曇点（又は油性物質添加系曇点）、転相温度（PIT）、乳化力及び乳化安定性について、化粧品でしばしば用いられる界面活性剤と油とを組合せながら評価法としての実験条件、測定条件、表

ポーラ化成工業（株）研究所
横浜市神奈川区高島台 27-1
POLA Laboratories
27-1 Takashimadai, Kanagawa-ku Yokohama

現条件等の条件確立を試みた。又、これらの実験から得られた活性剤と油の組合せの特性データのうち、各評価項目ごとに 2, 3 の知見を報告する。

3. 実 験

3-1 試 料

界面活性剤、油は市販品及び当社合成品を用いた。乳化系で界面活性剤構造の相異を示すため、液体界面膜をもつ不飽和アルキル系（オレイン酸誘導体）界面活性剤を中心に、必要に応じて直鎖飽和系（ステアリン酸誘導体）や分岐飽和系（イソステアリン酸誘導体）界面活性剤を使用した。

3-1-1 油 剤

LP	流動パラフィン
SQ	スクワラン
CSO	綿実白絞油
PMPS	ポリメチルフェニルシロキサン
CP	セチルカプレート
OO	オリーブ油
I _{80-C₁₈A}	分岐 C ₁₈ が主成分で、分布あり
I _{80-C₁₈B}	$[(CH_3)_2CCH_2CH(CH_3)CH_2]_2 CHCH_3$
9-MND	9-メチルノナデカン
Pristan	

3-1-2 親水性界面活性剤

NP-n	POE(n) ノニルフェニルエーテル n=9.6, 7.1, 5.0*
C ₁₂ En	POE(n) ドデシルエーテル n=7.8, 6.3, 5.0
C ₁₈ En	POE(n) ステアリルエーテル n=14, 10, 6.3, 4
C ₁₈ En	POE(n) オレイルエーテル n=20, 15, 10, 7.6, 2
MSEn	POE(n) モノステアレート n=25, 10, 4, 2
MOEn	POE(n) モノオレエート n=10, 6, 2
MISEn	POE(n) モノイソステアレート** n=30, 20
GSEn	POE(n) グリセリルモノステアレート n=20, 5, 0
GOEn	POE(n) グリセリルモノオレエート n=20, 5, 0

BEn	POE(n) ステアリルグリセリンエーテル n=20, 10, 0
SOEn	POE(n) ソルビトールテトラオレエート n=30, 40, 60
RSEn	POE(n) 蔗糖モノ（ジ, トリ）ステアリン酸エステル n=10
ROEn	POE(n) 蔗糖モノ（ジ, トリ）オレイン酸エステル n=10
1,4-SMSEn	POE 1,4-ソルビタンモノステアレート n=20
1,4-SMISEn	POE 1,4-ソルビタンモノイソステアレート n=20
SMOEn	POE ソルビタンモノオレエート n=20

* 小数点以下が示されている付加モル数は実測モル数であり、他はメーカー表示付加モル数。

**分岐脂肪酸はα分岐であり、このイソステアリン酸は 2-heptyl undecanoic acid

3-1-3 親油性界面活性剤および極性物質

SMS	ソルビタンモノステアレート
1,4-SMS	1,4-ソルビタンモノステアレート
SMO	ソルビタンモノオレエート
1,4-SMIS	1,4-ソルビタンモノイソステアレート
MGS	グリセリルモノステアレート
MGIS	グリセリルモノイソステアレート
1,4-SME	1,4-ソルビタンモノ2-オクチルドデカネート
1,4-SDE	1,4-ソルビタンジ2-オクチルドデカネート
1,4-STE	1,4-ソルビタントリ2-オクチルドデカネート
SLMIS	ソルビトールモノイソステアレート
C ₁₂ OH	直鎖ドデシルアルコール
n-CmOOH	直鎖飽和脂肪酸
iso-CmOOH	α-分岐脂肪酸
n-CmOH	直鎖飽和脂肪アルコール
iso-CmOH	β-分岐脂肪アルコール

3-2 実験操作, 静置条件, 測定観察条件, 表現条件

3-2-1 曇点, 油飽和曇点

界面活性剤の曇点は、系の種々の添加物の影響（界面活性剤との相互作用）を最も鋭敏かつ迅速に示す。アンブル又は密閉式試験管に界面活性剤、水、添加物等を封入し、界面活性剤等を完全に溶解させる。その後曇点以上に加熱し、熱履歴を消して平衡状態で測定する。

3-2-2 PIT

曇点測定法と同じく、界面活性剤、油、水等をアンブルに封入し、PIT 以上にあげ熱履歴をなくした後、十分平衡に到達させ測定する。目による観察法が不可能な場合は、色素法や電気伝導度法を併用した。

3-2-3 乳化力、安定性

乳化は界面活性剤を油相に入れておき、両相とも 80℃ 付近まで加熱し、水相を油相に添加させ反転させる。攪拌しながら急冷し、各種の条件下で放置し安定性を判定する。又安定な系では界面活性剤を低濃度にし、ホモゲナイザーで乳化した。

○反転乳化法の処方

油	20 %
界面活性剤	5 %
水	75 %

○ホモゲナイザー乳化法の処方

油	20 %
界面活性剤	2 %
水	78 %

○安定性放置条件

20℃, 40℃, -10℃, Aging (-5℃~40℃)

○測定条件

1 週間, 1 ケ月

○判定法

乳化力; 粒径, 粒度分布の顕微鏡観察 (乳化直後)。

乳化領域; 一定の粒径をもつ HLB 域の広さ。

乳化安定性; 経時による合一, 凝集, 排液の測定。

(40℃ 1 週間後)

○表現条件

Fig.-1 に示される様に HLB 軸の上段に乳化力下段に安定性, 丸印で乳化実験値を表現して。例えば安定性において, 斜線部で示される部分は 40℃ 及び室温 1 週間後油相分離なし, 粒径 1~2 μ, 排液量 10% 以

Fig.-1 The indication method of emulsifying power and emulsion stability

下クリーニングなしの条件を満たし, 二重斜線は, 油相分離, 排液, クリーニングなしで, 粒径 1 μ 以下の条件を満足する領域である。

4. 結果と考察

4-1 油飽和曇点と油添加曇点

油飽和曇点と PIT との相関性は, 篠田らによって報告されている。Fig-1 より最大可溶化量が炭化水素同志では分子量に反比例して増加し, 極性油では極めて大きい事が分る。

Fig-2 The solubilization curves of various oils

測定上の効率から, 単に油添加系の曇点を利用して油の差異を予想する事も可能である。

油がさらに極性をもった場合, 例えば MGS (モノグリセリルステアレート) の様な極性物質 (親油性界面活性剤) では添加の影響は当然異なる。Fig-3 では三成分系の相図を示している。

Fig-3 The phase diagram of surfactant-MGS-water three components system.

極性物質の添加量と共に曇点は直線的に下がり, 又高温域に青白色の強い I 相領域が存在する。さらに種々の親油性界面活性剤の影響を Fig-4 に示す。

活性剤の曇点低下への影響は分岐脂肪酸モノエステル誘導体 > 直鎖脂肪酸 (不飽和も含む) モノエステル誘導

Fig-4 The effect of additives on the cloud point of surfactant.

体であり、ジエステル誘導体は少量では低下させるが、増加と共に上昇傾向にある。又トリエステル誘導体では通常の油と同じ挙動を示す。破線は系が青白色を呈し層分離しにくくなる事を示すが、分岐脂肪酸エステル系ほどその傾向が強い事が理解できる。

4-2 PIT

乳化系そのものの特性として PIT は重要である。同族体において分子量に比例して PIT が 増す事が Fig.-5 に示される。

Fig-5 The effect of the chain length of n-alkane on the PITs.

高級アルコールや脂肪酸がエマルジョンの界面に吸着して PIT を下げる事が知られている。Fig-6 より、炭素数 12~18 迄の高級アルコールや脂肪酸を系に添加すると、それぞれの系列において 1 分子当りの PIT 添加度は、炭素数に依存しない。すなわち脂肪酸ならば炭素数によらず 1 分子当たり同じ働きをするわけである。同じ事は β -分岐アルコールと α -分岐脂肪酸についても

Fig-6 The effect of fatty alcohols and fatty acids on the PITs.

認められる。炭素鎖長 16~20 の α -分岐脂肪酸や β -分岐アルコールの PIT への影響を直鎖系と比較したのが Fig-7 である。

Fig-7 The effect of the hydrophobic groups of fatty alcohols (or fatty acids).

直鎖系は分岐系より脂肪酸、アルコール共 3 倍 PIT 低下度が大きい。このような PIT での相違は界面吸着力に依存しており、アルキル基の分岐によって単に有効鎖長が減少したのではなく、極性が大きく変化し油的挙動をとる為であろう。

4-3 PIT 法による各種油、親油性界面活性剤特性効果

物性面からの油の把握として、炭素鎖長 18~20 のハイドロカーボンの特性値を比較したのが Table-2 である。PIT、油添加系曇点及び可溶化に要する最適副界面活性剤量の特性中、最も PIT が油間の相違を示している。Iso-C₁₈ の A, B 間の差は油への活性剤の溶解性と少量の水を加えたときの溶解性の違いから予想される様に、PIT に示される。

Tabl-2 The properties of various oils.

Properties Hydro- rcarbon	PIT (°C)		Cp(°C) NP-9.6 Oil0.2%	Suitable quantity of n-C ₁₂ H ₂₅ OH Wt. %	Solubili- ty of NP-5.0
	NP-5.0	NP-7.1			
9-MND(C ₂₀)	40.5	86	74.0	1.75	In (In)*
Pristan(C ₁₉)	34.5	85	74.0	1.70	In (In)*
iso-C ₁₈ B	5 >	63	71.0	1.56	In (S)*
iso-C ₁₈ A	20.5	76	71.0	1.55	In (In)*

()*: with small quantity of water.

Tabl-3 The effect of the lipophilic surfactants on the PITs.

Co-AA	Solubility (40°C)			PIT LP/H ₂ O=1/1	
	LP	Olive Oil	PMPS	NP-7.1 2.0% Co-SAA 1.0%	NP-7.1 5.0% Co-SAA 2.5%/oil
SMS	In ; S (80°)	In ; S (80°)	In ; S (80°)	47(°C)	
1,4-SMS	In	In	In	50.5	66
SMO	S	S	S	44	
1,4-SMIS	S	S	S	9-25	20-25
1,4-SMFS	S	S	S	9-25	
1,4-SME	S	S	S	9-25	
1,4-SDE	S	S	S	58	
1,4-STE					
MGS	In ; S (80°)	In ; S (80°)	In ; S (80°)	47	58
MGIS	S	S	S	5 >	5-20
SLMIS	S	S	S	9-25	
C ₁₂ OH	S	S	S	78	
n-C ₁₈ OOH					63
n-C ₁₈ OH					71.5

又、親油性界面活性剤；1,4-ソルビタンとグリセリンの直鎖及び分岐脂肪酸エステルについて、PIT への影響を、Table-3. に示す。

図より明らかな様に先の曇点への影響 (Fig.-4) と同一の傾向を示す。PIT 低下の影響は、分岐脂肪酸モノエステル誘導体>直鎖脂肪酸モノエステル=直鎖脂肪酸>分岐脂肪酸であり、分岐脂肪酸エステル誘導体系が直鎖脂

肪酸エステル誘導体系より著しく PIT を下げる。この分岐脂肪酸モノエステル誘導体中の不純物、たとえば分岐脂肪酸、1,4-ソルビタン、ポリエチレングリコール、ジエステル等が含まれているが、これらの PIT 低下要因は小さい事から、この分岐脂肪酸モノエステル誘導体の分子構造に基づく独自の PIT 低下力と界面活性を持つと考えられる。従って乳化性においても直鎖系とは異なった特性が期待される。

4-4 乳化力、乳化安定性への活性剤と油との組合せ効果

数ある界面活性剤の中で、今回は界面活性剤の構造因子として親水部骨格構造、連結部構造及び疎水部構造の影響について油との組合せで検討した。即ち、代表的な非イオン型親水性及び親油性界面活性剤；脂肪酸エステル、アルキルエーテル、ソルビタンエステル、ソルビトールエステル、蔗糖エステル及びグリセライド等で、そのアルキル基が直鎖飽和系、不飽和系、分岐飽和系をもつものを選んだ。そして同系列の活性剤の組合せで HLB を変化させ、代表的な油の種類；スクワラン、セチルカプレート、オリーブ油及び PMPS に対する乳化力とその安定性を調べた。

4-4-1 親水部骨格構造効果 (グリセリン、ソルビタン、蔗糖、ソルビトール)

各構造ごとに特徴をあげると、

○ポリオキシエチレンソルビトールテトラオレエート系では、多種類の油に対して優れた乳化力、乳化域の広さ安定性を示す。

○ポリオキシエチレン蔗糖脂肪酸エステルでは、炭化水素類に対して強い乳化力を示すが、極性油を乳化できない。安定性がやや問題ある。

○ポリオキシエチレンアルキルエーテル系において、炭化水素、エステルに対してエチレンオキサイドが比較的短い付加モル数で、極めて強い乳化力を示すが、長いものと短い付加モル数の組合せでは、他の活性剤系に比べて弱い。安定性は良い。(Fig.-8 参照)

○ポリオキシエチレングリセリンのエステル、エーテル型とも、炭化水素、エステルに対して良好な乳化力、安定性を示す。

4-4-2 連結部構造効果 (エステル型とエーテル型)

ポリオキシエチレン付加した脂肪酸エステルとアルキルエーテル又はポリオキシエチレン付加したグリセリンの脂肪酸エステル (グリセライド) とアルキルエーテル (グリセリルエーテル) の両者において、連結部の差に

Fig-8 The emulsifiability of POE-alkylether type surfactants.

よる炭化水素類の乳化への影響は、エーテル型がエステル型より、乳化力、乳化安定性とも良好である。

4-4-3 疎水基構造効果（直鎖飽和型、不飽和型、分岐不飽和型）

疎水基が直鎖（ステアリル基）と不飽和（オレイル基）の界面活性剤の炭化水素類の乳化に対する影響を、ポリオキシエチレン脂肪酸エステル系、ポリオキシエチレン蔗糖エステル系、ポリオキシエチレングリセリル脂肪酸エステル系において比較した。Fig.-9 は POE グリセリン脂肪酸エステル型のスクワランに対する乳化性を示す。

Fig-9 The effect of the hydrophobic groups of POE-glyceryl fatty acid ester type surfactants.

乳化安定性が飽和脂肪酸エステル型の方が優れている。Fig.-10 は上記3系統の疎水基構造の乳化への影響をまとめたものである。

不飽和系では耐温性に弱く、合一安定性が悪い傾向にある。しかし、ポリオキシエチレンアルキルエーテル系では、両者の差は比較的小さい。一方、ポリオキシエチレン脂肪酸エステル系での実験から、疎水基の分岐効果は、乳化力では直鎖と同等であるが、乳化領域は拡大する傾向にある。但し、この系は合一に対して不安定な為に、他の系列の親油性活性剤（スパン類やモノグリ類）

Fig.-10 The structural effect of hydrophobic groups on emulsification.

を選択する事によって、安定化が可能である。

4-4-4 ツィーン-スパン系（1,4-ソルビタン脂肪酸エステル系）の特性

この系は、他系列とかなり趣きを異にしている。

Fig.-11 は、スクワランに対する乳化性の影響を、疎水基の組合せでもって比較した一例である。

Fig.-11 The combination effect of the hydrophobic groups of sorbitan fatty acid.

POE ソルビタンオレイン酸エステル-ソルビタンステアリン酸エステルの様な異系列の組合せが、乳化力を増している事が分る。この様な、種々の組合せ効果、油の影響、さらに活性剤低濃度での超高温（50℃以上）、超低温（-10℃）での挙動を Fig.-12 にまとめた。

これより、乳化力、乳化領域の広さは、親水性-親油

Fig.-12 The properties of Tween-Span system.

性界面活性剤の脂肪酸部の組合せに依存し、直鎖一分岐、直鎖一不飽和、或いは分岐一直鎖の様な、異なる脂肪酸部の組合せが、直鎖同志又は不飽和同志の様な、同系列の組合せよりも乳化力が優れ、又乳化領域が広がる。しかし、分岐脂肪酸同志の組合せでは、極めて悪かった。

種々の油に対する乳化のし易さは、直鎖脂肪酸同志の組合せでは、セチルカプレート（エステル）＞スクワラン＞PMPSの順であるが、不飽和同志の組合せでは、PMPM＞スクワラン＞セチルカプレートの順となり、疎水基構造と油の間に深い関連がある。

乳化安定性は、混合界面活性剤の中で親油性界面活性剤への依存が大きく、親油性界面活性剤が直鎖飽和系では耐低温性、不飽和系では耐高温性に優れ、分岐系では全般に不安定な傾向にある。

これらの乳化実験から得た結果の大部分は、我々の日常経験と一致している。しかしツウィーン・スパン系の親油性界面活性剤が、直鎖飽和系では耐低温性、不飽和系では耐高温性に優れているという結果は、経験とは矛盾している。分岐系を除けば、他の界面活性剤系に比較してツウィーン・スパン系の安定性、特に高温安定性は優れている。これはツウィーン・スパン間、或いはツウィーン・モノグリ分子間の会合、ラメラ相形成や末端OH基の、数の多さ等による安定化効果によるものと考えられる。

のと考えられる。

5. 総括

非イオン型界面活性剤において純度の高いものを得るのは困難であり、その特性から逆効果になる場合もある。可溶化系、乳化系を利用しての界面活性剤評価の分野で、PITは幅広い応用と知見を与えた。一方乳化力安定性において、一定条件下ながらも界面活性剤構造の差異が明らかになった。注目したい事は、炭化水素鎖が不飽和や分岐によって溶解性や界面活性が変化し、PITや乳化特性に示される様な新しい特性をもつ事である。アルキル基の分岐特性は、アルコール、エステル等多くの油剤や界面活性剤への利用が行なわれており、興味のある分野と思われる。

終りに本研究の発表を許可されたポーラ研究所、藤原万亀雄所長に感謝します。

（1976年11月第1回 SCCJ 研究討論会において講演）

文 献

- 1) 佐藤賢次：第14回油化学討論会，油化学研究発表会，59；1977年油化学投稿中
- 2) 篠田耕三：日化，89，[5] 435（1968）
- 3) 光井武夫：色材，42，506（1969）

（昭和52年8月9日受理）