非イオン界面活性剤による均質で細かい乳
化滴をもつ O/W エマルションの生成機構

鷺谷広道 竹ノ内正紀

The mechanism for forming homogeneous and fine
droplet o/w emulsions by nonionic surfactants

Hiromichi Sagitani, Masanori Takenouchi

As emulsions are non-equilibrium state, the technique of emulsification greatly affects the droplet size and the distribution of emulsions. When it is tried to form stable O/W emulsions by nonionic surfactants, the agent-in-oil method dissolving the surfactants in the oil phase is generally adopted.

In this paper, the reasons, which this method is desirable for forming homogeneous O/W emulsions, were investigated from the solubility state of surfactants-water-oil system.

As the results, it was shown that homogeneous O/W emulsions were formed under the conditions appearing oil continuous phase-liquid crystalline phase-white gel emulsion-O/W emulsion in the process of emulsification. And it was indicated the possibility to decrease the difference of quality due to manufacturers by utilizing this emulsification method.

The structures of the liquid crystal and the gel which exist in the process of emulsification were determined by X-ray low angle diffractometer and electron microscope. And the mechanism forming a homogeneous O/W emulsion was elucidated.

1. 緒 言

エマルションは化粧品、食品、医薬品、ペイント等工業的に広範囲にわたって使われているものであり、乳化滴のサイズや分布を自由にコントロールすることは製品の安定化や物性面で重要で、長い間我々の夢であった。しかしエマルションは熱力学的に非平衡系であるため、乳化方法や成分、乳化剤の量、組み合わせによって、その状態は非常に大きな影響を受け、極端な場合は同じ成分、同じ乳化法を用いても作る人によって状態が異なるようなことも生じてきた。今回我々はエマルションが作られる溶解状態の変化を求めることによって、どのように均質で細かい滴をもったエマルションが作られるのかを明らかにし、一定の作り方をすれば誰が作っても均質

なエマルションの作製が可能になることを目指した。

一般にエマルションの崩壊はクリーミングによって始まる。クリーミング速度はストークスの式によって与えられるので、それを防ぐには

- 1) 乳化滴と連続相の比重を近づける。
- 2) 連続相の粘度を上げる。
- 3) 乳化滴を細かくすることが必要である。

これら3つの内3)だけは2乗で作用するので一番効果的である。さらに決まった乳化成分でエマルションを安定化するには、1), 2)を変化させることは不可能で3)によらなければならない。均質で細かいエマルションの作製には大きく分けて、乳化機を利用する機械的方法と、界面活性剤の性質を利用する物理化学的方法がある。それぞれ特長があるわけで、どちらが良いとは言えない。しかし機械力による乳化を行なう際も、物理化学的性質を併用した方がより効果的に、しかも低コストでエマルションを作製できるメリットがある。そのため均質なエマルション生成のメカニズムを知り利用すること

ポーラ化成工業(株)基礎開発研究所：〒221 神奈川県横浜
市神奈川区高島台27-1

POLA R & D Laboratories : Kanagawa-ku Takashimadai 27-1 Yokohama, 〒221 JAPAN

は工業的にも有用であると考える。

界面化学的性質を用いた乳化法として Becher は

- 1) 油中乳化剤法。
- 2) 水中乳化剤法。
- 3) 石けん生成法。
- 4) 交互添加法を示した¹⁾。

これらの乳化法のうち O/W エマルジョンを作成する場合乳化剤を始めに油相中に溶解し、そこに水相を添加していく油中乳化剤法が細かい乳化滴を与えるため比較的広く利用されている^{2,3)}。また篠田は細かいエマルジョンの作成に非イオン界面活性剤乳化系の持つ転相温度を利用した方法を確立した^{4,5,6,7,8)}。この方法は非イオン界面活性剤の HLB が温度によって変化することを利用したものであり、そのメカニズムはすでに明らかにされている。一方油中乳化剤法は広く利用されているにもかかわらず、はっきりとそのメカニズムは解明されておらず製品の品質等のばらつきの原因の一つとなっている。本稿ではこの方法によって作られる O/W エマルジョンがどのような溶解過程を通過して作られるのかを相平衡図、X線小角散乱、電子顕微鏡を利用して明らかにすることを試みた。

2. 実験

2.1 試料

乳化剤と油は化粧品グレード⁹⁾をそのまま用いた。ただし相平衡図作成に用いた乳化剤はロータリーエバポレ

ーターを用いて脱水を行い、カールフィッシャーにより含水量が 0.5wt % 以下であることを確認して用いた。水はイオン交換水を蒸留して用いた。

2.2 操作

2.2.1 O/W エマルジョンの作成

Fig.-1 Flow chart of emulsification

5 g の界面活性剤と 20 g の流動パラフィンを 200ml のビーカーに入れ、60°C に加熱融解した。同温度に加熱した水を油相に液晶相が生じるまでゆっくりと攪拌しながら加えた。次に白濁したゲルを形成するのに必要な水を一気に加え十分に攪拌した。最後に残りの水をゆっくりと全量が 100 g になるよう攪拌しながら加えた。10 分間 1,000RPM で攪拌後エマルジョンを 0°C の氷水中で 20°C まで冷却した。この乳化法は油中乳化剤法の一種で反転乳化法と呼ばれている。

2.2.2 エマルジョンの平均粒子径

Table-1 Nonionic Surfactants

Type	Compound	Name
Sorbitan	Sorbitan monostearate	Sorbitan monostearate
	Sorbitan monooleate	Sorbitan monooleate
	Polyoxyethylene (20) sorbitan monostearate	POE (20) sorbitan monostearate
	Polyoxyethylene (20) sorbitan monooleate	POE (20) sorbitan monooleate
Alkyl ether	Polyoxyethylene (n) cetyl ether	POE (n) cetostearyl ether
	Polyoxyethylene (n) stearyl ether 6 : 4 mixture	
Ester	Polyoxyethylene (n) stearate	POE (n) stearate
	Oil	
Hydrocarbon	Liquid paraffin (vis. 13.65 cSt, at 37.8°C)	

乳化直後のエマルションを600倍の顕微鏡写真に撮り、100個のエマルション粒子径を測定して算術平均粒子径とした。粒子の小さいエマルションは水で10~20倍に希釈して求めた。また顕微鏡写真をチャートリーダー付きミニコンピュータにかけ、1,000個の粒子径を計算し、粒子径分布を求めた。

2・2・3 相平衡図の作成

均質な O/W エマルションが作成される途中の溶解状態の変化を知るため相平衡図を作成した。20wt% の非イオン界面活性剤を含んだ油溶液を内径 13 mm のテフロンシール付きネジロパイレッグス試験管に入れた。そこに油相に対して 1wt% 間隔で水を加えた後、60±0.5°C の恒温水槽に入れた。振とう放置を繰り返し溶解平衡に達した後に観察を行った。粘度が高く振とうのできないものは 100°C の煮沸水中に入れ、粘度を低下させた後振とうしながら 60°C まで冷却した。

2・2・4 液晶および白濁ゲルの構造決定

相平衡図中に現われた液晶は偏光プリズムによって光学的異方性を確認し、その構造をX線小角散乱（理学電機、ローターフレックス CN2078）により測定した。さらに液晶と同じく相平衡図中に現われた、等方性ゲルおよび O/W エマルションの状態を電子顕微鏡によって観察した（日立 HU-12A）。

2・2・5 粘度測定

BEE 社製コーンプレート型粘度計を用い、コーン径 58mmφ、回転速度 30rpm、測定時間 60秒、最大せん断速度 268 sec⁻¹ の条件で行なった。

3. 結 果

3・1 均質 O/W エマルションの作製

同じ乳化成分を用いても乳化法によってエマルション粒子の大きさや分布及び安定性が非常に異なる。3つの乳化法によってできたエマルションの顕微鏡写真を Fig.-2 に示した。エマルション A は実験の部で述べた乳化法によるもので、エマルション滴は細かく均一である。エマルション B は同じ油中乳化剤法ではあるが、添加する水相を3段階に分けずに一定速度で連続的に加えたものである。粒子径は大きく不揃いである。エマルション C は水相を一定速度で加えた後ホモミキサーで 10,000 rpm、10 分間ホモゲナイズしたものである。乳化滴は B より細かくなっているが、A には及ばない。このように物理化学的特性をうまく利用した方が、優れた乳化機だけを使うよりも均質エマルション形成に有効であることが分かる。この違いを明らかにする為に乳化過程に於ける界面活性剤—油—水系の溶解状態の変化を研究した。

Fig.-2 Microphotographs of emulsions prepared by three emulsifying methods
 (A) was made by the inversion emulsification method.
 (B) was added water quickly.
 (C) was added water quickly, and emulsified by homomixer with 8,000 rpm for 10 minutes.

3・2 3つのタイプの非イオン界面活性剤—流動パラフィン—水系の溶解状態

3・2・1 ソルビタン型非イオン界面活性剤

Fig.-3 Effect of added water on the soluble state of liquid paraffin solution containing 20wt% of sorbitan monostearate and POE (20) sorbitan monostearate
O : Oil-continuous phase
L. C. : Liquid crystalline phase

Fig.-3 は、20wt% の界面活性剤を含んだ流動パラフィン中に水を添加していった時の溶解状態の変化を示す。横軸はソルビタンモノステアレートと POE (20) ソルビタンモノステアレートの重量分率と Griffin の方法¹⁰⁾によって与えられる HLB 数を示す。縦軸は 100 g の流動パラフィン溶液に添加した水の g 数を示す。ソルビタモノステアレートが多いと界面活性剤は流動パラフィンに溶解するが、POE (20) ソルビタンモノステアレートが多くなると界面活性剤は油相に分散ようになる。しかし水がわずかに添加されると、HLB 数が 11.1~12.3 の範囲で分散した界面活性剤は流動パラフィンに溶解し油連続一相 (O) となる。油連続一相は HLB 数 10.5 付近でピークを持つ。これより左側では水と油の二相領域を示し、W/O エマルジョンを与える。一方 O/W エマルジョンはこれより右側の領域で得られる。この HLB 領域で可溶化を越えて水が添加されると青色透明な液晶一相領域 (L. C.) が出現する。この液晶領域は偏光プリズムを通して直交ニコル下で観察すると多彩

色を示し、可溶化領域と区別される。さらに水が添加されると液晶は白濁した等方性ゲル状態 (Gel Emulsion) になる。このゲルは水添加によって O/W エマルジョンへと希釈されていく。この液晶および白濁ゲル領域の形成は HLB によって大きく左右される。HLB が親油側であると、液晶およびゲルは形成されずに多量の水を可溶化した、いわゆるマイクロエマルジョン領域が現われる¹¹⁾。逆に親水側すぎると液晶領域は消失してしまう。ゲルも非常に硬くなり油相が分離してくる。

均質な O/W エマルジョンの作製の際、水の添加量と同様に速度も大切であった。液晶が現われるまではゆっくりと、そこからゲルまでは早く、そこで十分に攪拌して、最後の水をゆっくり添加して O/W エマルジョンにする方が良かった。

Fig.-4 にこの系によって作った O/W エマルジョンの平均粒子系と HLB 数の関係を示す。細かいエマルジョンは HLB 数が 11.2~12.2 の間で得られ、それより小さくても大きくても粒子径は大きくなってしまふ。こ

Fig.-4 The relationship between HLB-number and droplet size of emulsion prepared by combination of sorbitan monostearate and POE (20) sorbitan monostearate
Note: The emulsion system is surfactant-liquid paraffin-water (5 : 20 : 75wt)

の HLB の範囲はまさに液晶およびゲル相が存在する範囲と一致している。

3・2・2 液晶およびゲルの構造

このように均質な O/W エマルションの形成と液晶およびゲルに深い関係があることを示した。次にこの液晶とゲルの構造を解析し、その機能を知ることを試みた。始めにX線小角散乱によって液晶構造を決定した。ここではソルビタンモノステアレートに代わり室温で液体であるソルビタンモノオレートを用いた。ソルビタンモノオレートと POE (20) ソルビタンモノオレートの組み合わせにより、乳化過程における液晶と同じものを室温において作製した。すなわちある HLB 範囲で可溶化→液晶→白濁ゲル→O/W エマルションとなることを確認した。しかし実際のエマルション作成時に得られる液晶は界面活性剤濃度が低いためX線ピークが弱く構造を解析するにいたらなかった。そこで Fig.-5 に示すように横軸に界面活性剤濃度、縦軸に添加水量をとり、この液晶領域を構造解析の容易な界面活性剤高濃度域まで連続的に変化させた。エマルション形成時の界面活性剤濃度は油相中で 20wt% であった。界面活性剤濃度が増加すると液晶領域は広がり、油が存在しなくても、乳化時に現われた液晶と同じ相領域内に属するものを、

Fig.-5 Effect of added water on the soluble state of the system of liquid paraffin-sorbitan monooleate-POE (20) sorbitan monooleate

Note : Sorbitan monooleate : POF (20) sorbitan monooleate = 3 : 7wt

界面活性剤高濃度域で得ることができた。Fig.-5中A, B 2点のX線小角散乱による構造解析を行ったところ、1:2の面間隔をもつラメラ構造であることが分かっ

た。また油添加によって面間隔が増加することから、流動パラフィンが界面活性剤の親油基層間に溶解するものと考えられる。さらに、このサンプルを電子顕微鏡を用いて観察すると Fig.-6 に示すような典型的なラメラパターンを観察することができた。一方白濁ゲルは、偏光顕微鏡によって等方性であることが示され、X線によっても構造を求めることができなかった。このゲ

Fig.-6 Electron microphotograph of the liquid crystalline phase

Fig.-7 Electron microphotograph of the white gel phase

ルの存在領域がラメラ相に水が加わったところであること、水添加によって連続的に水連続相に変化することから、ヘキサゴナル構造がずれて等方性状態を示していると思われる¹²⁾。

この白濁ゲルの電子顕微鏡写真を Fig.-7 に示す。小さい油粒子の分散が見られる。粒子サイズは均一であり、径は $0.05\mu\text{m}$ 程度である。このゲルはすでにエマルジョンを形成しているが、連続相は水ではなくて界面活性剤であり O/D エマルジョン（界面活性剤中油）と言える¹³⁾。

これに水を添加した O/W エマルジョンの電子顕微鏡写真を Fig.-8 に示す。粒子径は揃っており、均質なエマルジョンである。その大きさは $0.4\mu\text{m}$ 程度であり、この方法によるエマルジョン滴が非常に細かいことを示している。

3・2・3 エーテル型非イオン界面活性剤

Fig.-9 は 20 wt% の POE セトステアシルエーテルを含んだ流動パラフィン溶液に水を添加していった時の溶解状態の変化を示す。HLB 数は POE (2, 5.5, 7, 10) セトステアシルエーテルを混合することにより整え

Fig.-9 Effect of added water on the soluble state of liquid paraffin solution containing 20wt% POE(n) cetostearyl ether

た。横軸はエチレンオキサイドの付加モル数と、HLB 数を示す。縦軸は 100 g の流動パラフィン溶液に添加した水の g 数を示す。この場合にも O, L. C., 白濁ゲルの各領域が観察された。この系で O, L. C. 領域のピークはソルビタン系よりも接近していた。エーテル系界面活性剤は流動パラフィンとの親和力が強く、水和されていなくても溶解した。

3・2・4 エステル型非イオン界面活性剤

Fig.-10 は 20wt% の POE ステアレートを含んだ、流動パラフィン溶液に水を添加していった時の溶解状態の変化を示す。横軸は、POE (4) ステアレートと POE (10) ステアレートの重量分率と HLB 数を示す。縦軸は、100 g の流動パラフィン溶液に添加した水の g 数を示す。POE ステアレートは POE セトステアシルエーテルより流動パラフィンとの親和力が弱く、O/W エマルジョンを生じる HLB 数領域で流動パラフィンに溶解しない。しかしながら、少量の水を添加することにより溶解する。白濁ゲルの構造は、POE ソルビタンモノステアレートおよび POE セトステアシルエーテル系より弱く、一週間経時により、流動パラフィンがゲル相から分離した。したがってこの領域は、油が界面活性剤相に分散して白濁ゲルを形成していることがわかる。

3・3 化粧品への応用

我々の研究の有効性を示すために、この技術を実際の化粧品系に適用した。15種類の成分からなるスキングリ

Fig.-8 Electron microphotograph of the droplets of the fine emulsion

POE(4)stearate POE(10)stearate
Fig.-10 Effect of added water on the soluble state of liquid paraffin solution containing 20wt% POE (4) stearate and POE (10) stearate

Fig.-12 The droplet size distribution of cream A, cream B, and cream C obtained by analyzing their microphotographs with a minicomputer and an auto chart reader

Fig.-11 Microphotographs of skin creams prepared by three emulsifying methods. These creams were emulsified by addition of the aqueous phase to the oil phase containing surfactants.

Cream A : The aqueous phase was divided into three portions, and each portion was added stepwisely to the oil phase.

Cream B : The aqueous phase was continuously added to the oil phase.

Cream C : The aqueous phase was continuously added to the oil phase, and homogenized at 8,000 rpm for 10 minutes

ームについて、3通りの乳化法による乳化粒子の大きさ及び分布を比較した。Fig.-11 は乳化粒子の顕微鏡写真を示す。クリームAは実験の部で述べた乳化法によるもので、クリームBは添加する水相を段階に分けずに一定速度で連続的に加えたものである。クリームCは水相を一定速度で加えた後ホミキサーで 8,000 rpm, 10分間ホモゲナイズしたものである。これら3つのエマルションの粒子径分布を求めると Fig.-12 のようになる。クリームAの粒子径は小さく分布は狭い。Bは大きく分布も広い。CはA, Bの中間に位置する。

また、粒子径が均一で細かいということは、クリーミングを防ぐには重要である。Fig.-13 は、実際の化粧品に用いられている14種の成分からなる乳液を、Fig.-11に於けるクリームA, Bに各々対応した乳化法を用いて作製し、40°C で4週間放置した後の状態を示す。Aは

Fig.-13 Moisture milky lotions prepared by two emulsifying methods. These lotions were emulsified by the addition of the aqueous phase to the oil phase containing surfactants.

Lotion A: The aqueous phase was divided into three portions, and each portion was added stepwisely to the oil phase.

Lotion B: The aqueous phase was continuously added to the oil phase.

粒子径が細かく均一であるため、クリーミングは見られない。一方Bはクリーミングが生じて下部に水相が分離している。

一般に外相が液体状態であるエマルションは、クリーミングによって崩壊が始まるから、安定エマルションの作製にこのような乳化法が非常に有効であることがわかる。

4. 考 察

均質で細かいO/Wエマルション作製法の一つとして、可溶化→ラメラ液→O/Dエマルション→O/Wエマルションのステップを踏むことが、有効であることを示した。この方法は油中乳化剤法の一つであり、連続相を水添加によって逆転させることから反転乳化法、または液晶乳化法と言うことができる。

O/Wエマルションを与えるHLB領域は、親水性が比較的強いいため、乳化剤は油相に溶けない。少量の水添加によって界面活性剤は会合体を形成して油相に溶解する¹³⁾。界面活性剤を有効に利用するには、一度油相中に溶解した方がよい。この領域で界面活性剤は、親油側に傾いており逆ミセルに近いものを形成している。水がさらに加わるとHLBは親水性に傾いていき、ラメラ相が現われる。ラメラ相は界面活性剤が並列に並んでいる状態であり、WinsorによればちょうどHLBの釣り合った領域ということになる¹⁴⁾。このラメラ相は乳化過程で一相を形成するため、すべての油および水は、界面活性剤連続相中に溶解している。さらに水が添加されてO/Dエマルションになると、油滴は界面活性剤相から分離するが、その時吸着した界面活性剤を伴いエマルション滴は非常に細かいものとなる。さらに油と界面活性剤相間の界面張力は、油と水の界面張力よりずっと低く⁶⁾、O/Dエマルション領域を通過させることにより、粒子滴をより細かくすることが可能となる。ラメラ相から白濁ゲルに移行する時、水の添加速度は比較的早い方が良かった。この白濁ゲルはすでに非平衡系であるから、作り方によってはできたりできなかったりする。これは界面活性剤のmigrationによるものと思われる。親水性の界面活性剤はより速く水中に溶解するため、水を添加するに従いラメラ相を形成する界面活性剤のHLBは親油側に傾き、Fig.-3におけるL.C.のピークに近づくようになる。そのためゲルへの転相が困難になって、ラメラと水相の二相領域を示すと考えられる。したがって、HLBのお互いに離れた親油性と親水

性の強い乳化剤によって、HLB を調整した時は水の添加速度にも注意しなければならない。Fig.-14 に乳化過程に於ける見掛け粘度を、Fig.-3 の相図上で HLB の異なる3つの系で求めた。

Fig.-14 Effect of added water and HLB-number on apparent viscosity of liquid paraffin (80wt%)-sorbitan monostearate+POE (20) sorbitan monostearate (20wt%) system. The numbers in the figure represent HLB-number; at 60°C, the shear rate of 268 sec⁻¹

可溶化領域に於いて粘度は低い、液晶領域になるとわずかに上昇し、ゲル領域で最大となる。その後粘度は減少し O/W エマルションになっていく。HLB 数を上昇させると、ゲルの粘度は非常に増大する。このようにエチレンオキサイド鎖が長いほど全体に高粘になることや、水への分散性がよいことから、界面活性剤の親水基が外側を向いてエチレンオキサイド鎖が絡みあった配向をとっているものと考えられる。HLB 数が大きくゲルの粘度が非常に高いと、水で希釈した時ままだ状態になってほぐすことが難しく、細かい O/W エマルションにならない。HLB の丁度よいところでは、液晶やゲル

領域の水分量が大きく粘度も低い。従って希釈水を入れると、容易に分散して細かい O/W エマルションになる。このような方法をとれば、粒子は細かく揃った O/W エマルションを作ることができる。今まで、作る人ごとに異っていたエマルションの状態も、このようなメカニズムさえ理解すれば、個人差も少なくなるはずである。

文 献

- 1) P. Becher, "Emulsions: Theory and Practice" 2nd ed., Peinhold, (1965)
- 2) P. Sherman, "Emulsion Science", Academic Press, (1968)
- 3) T. J. Lin, H. Kurihara, H. Ohta, J. Soc. Cosmet. Chem., 26, 121 (1975)
- 4) 篠田耕三, 日化, 87, 435 (1968)
- 5) K. Shinoda, H. Saito, J. Colloid Interface Sci., 30, 270 (1969)
- 6) H. Saito, K. Shinoda, ibid., 32, 647 (1970).
- 7) K. Shinoda, H. Saito, H. Arai, ibid., 35, 624 (1971)
- 8) K. Shinoda, H. Sagitani, J. Colloid Interface Sci., 64, 68 (1978).
- 9) 化粧品原料基準注解編集委員会 "化粧品原料基準注解" 薬事日報社 (1968)
- 10) W. C. Griffin, J. Soc. Cosmetic Chem., 5, 249 (1954)
- 11) E. Söblom, S. Friberg, J. Colloid Interface Sci., 67, 16 (1978)
- 12) E. Lachampt, R. M. Vila. Perfumer Cosmet., 82, (1), 29 (1967)
- 13) 次田 章, 西島 靖, 佐々木恒孝, 油化学, 29, 227 (1980)
- 14) P. A. Winsor, Chemical Reviews, 68, (1), 1 (1968)