水中分散させた W/O エマルションの
安定性と界面活性剤の配向性

渡辺利幸 福田英憲 田中威子 阿部龍二

Stability of w/o Emulsion Dispersed in Water
and the Orientation of Surfactant Molecules

T. Watanabe, H. Fukuda, M. Tanaka, R. Abe

Making interfacial film strong is well known as one of the best methods of stabilizing emulsion, however, not any one of good method to estimate the degree of the strength of the interfacial film quantitatively has been reported so far. The purpose of the present work is to propose the simple estimation method of interfacial film strength. The emulsion is added into solvent which cannot mix with it, stirred, and evaluated its breakdown ratio. We dispersed w/o emulsion in water and measured the breakdown ratio change with time of its w/o droplet. The breakdown ratio was well correlated with the observation with done b polarized microscopy and electron microscopy of lipophilic surfactants saturated with water.

Water in oil emulsion of low breakdown ratio can be prepared with surfactants which got optical anisotropy when water was saturated. From ESR measurement we also knew that the more rigid the interfacial film, the more stable the w/o droplet. When we compared the change of breakdown ratio with storage stability, longer mixing time was needed to have good agreement. From these results, we conclude that the quantitative estimation of flexibility of an interfacial film and of orientation of surfactants at the interface could be made successfully according to present method.

1. 緒 言

乳化系は化粧品をはじめ多くの分野で応用されているが、熱力学的には非平衡状態であるために、経時変化を起こし易く、ついには二相に分離するという欠点を有する。このため、少なくとも必要な期間、分散状態の変化が許容範囲内にとどまるよう開発技術者は努力を払う必要がある。

乳化系の安定性についてはすでに幾多の研究がなされ、乳化系破壊のメカニズムと影響を与える因子についてはかなり判明している¹⁾²⁾。これらの報告によると、乳化系の分散状態の変化は大きく分けて凝集と合一からなる。合一は、やがて油水分離へと進むより本質的な変化であるため、乳化系の安定化には合一を防ぐことが重

要な手段の一つである。

合一を防ぐ手段は幾つか考えられ、例えば粒子同志の衝突を妨げるために、連続相粘度を上げる、電気二重層をなだらかに広げる、衝突しても滴が一つにならないよう界面膜を強くする、また、蒸気圧差に起因する小滴から大滴への分子の移動を妨げるために、分散質の分散媒への溶解度を下げる、などが考えられる。

本研究では、乳化系安定化の重要な一因子である乳化粒子の界面膜の強度を評価する方法について検討を行なったが、その簡易な方法として、調製したエマルションを連続相と不混和性の溶媒中に入れ、攪拌、混合したときの分散粒子の破壊率から評価することを提案することができた。

従来、エマルションの界面膜強度の評価法としては、遠心場に置く方法³⁾や乾燥させて連続相を減らす方法などの報告⁴⁾があったが、遠心場に置く方法は、実際の長期保存試験のデータとの相関がよくない⁵⁾こと、また乾

ライオン株式会社 第一応用研究所：神奈川県小田原市田島 100

LION Corp. Applied Research Laboratories I :
100, Tajima, Odawara-Shi, Kanagawa

燥による方法は、不揮発性の連続相をもつエマルジョンには適用できないなどの欠点があった。

そこで本研究では、この欠点を改善して、不揮発性の連続相をもつエマルジョンにも適用できる評価法を考察したのである。

2. 実験

2-1 試料

2-1-1 非イオン性界面活性剤

すべて精製せずに市販品を用いた。ソルビタンモノオレエート、ソルビタンセスキオレエート、ソルビタントリオレエート、ジグリセロールモノオレエート、グリセロールモノオレエート、POE(2)モノオレエート、POE(2)ノニルフェニルエーテル、ジ POE(2)アルキルエーテルリン酸、POE(3)ヒマシ油は日光ケミカルズ製を、POE(3)オレイルエーテル、POE(3)ラウリルエーテル、POE(5)硬化ヒマシ油、POE(7)硬化ヒマシ油、エチレングリコールモノオレエート、PEG 300 ジオレエート、POE(3)グリセロールモノイソステアレートは日本エマルジョン製を、ジグリセロールジオレエートはリケンビタミン製をそれぞれ使用した。

2-1-2 油状物質

油状物質としては、トルエン、イソオクタンを市販状態（和光純薬製、試薬特級）のまま使用した。

2-1-3 その他の試料

塩酸は市販品（和光純薬製、試薬特級）をそのまま使用した。

水は、水道水をイオン交換したものを、1回蒸留して使用した。

電子スピン共鳴（以下 ESR と略す）測定用のスピンプローブは、Syva Research Chemicals 製の、2-(3-Carboxypropyl)-4, 4-dimethyl-2-tridecyl-3-oxazolidinyloxyl（以下 5NS と略す）を使用した。

2-2 実験方法

2-2-1 W/O エマルジョンの調製

水中分散安定性評価用には、水相を 0.5 規定塩酸、油相をトルエンとし、ESR の測定用には、水相を蒸留水、油相をイソオクタンとし、また外観観察用には、水相を蒸留水、油相をトルエンとした。

どの場合にも、乳化剤は油相中に 2wt. % 配合し、水相と油相の割合は 1 : 1（重量比）とした。乳化は TK ホモミキサー（特殊機械工業製）で、室温にて 5600rpm、15 分間行なった。

2-2-2 W/O エマルジョン粒子の水中分散時の破壊率測定

調製直後の各エマルジョン 100 g を、蒸留水 900 g の入った、内径 110mm のガラス製円筒容器に入れ、250 rpm で攪拌し、外側の水相の水素イオン濃度を経時的に測定した。測定方法は、攪拌中の試料分散液を 40 g ずつ採取し、静置してエマルジョン相を除去した後、水素イオン電極で測定した。

エマルジョン粒子の破壊率は、あらかじめ作成した検量線を使い、水素イオン濃度より換算して求めた。

2-2-3 偏光顕微鏡による観察

2-1 にあげた非イオン性界面活性剤について、攪拌しながら蒸留水を加えていき、濁りが生じはじめた点から

Fig.-1. The breakdown ratios of w/o emulsions dispersed in water.

- :Di P.O.E.(2)alkyl ether phosphoric acid
- :Glycerol monooleate
- :Sorbitan monooleate
- :Diglycerol monooleate
- △:P.O.E.(7)hydrogenated castor oil
- ▲:P.O.E.(3)castor oil
- ◆:Diglycerol dioleate
- *:Sorbitan sesquioleate
- ◇:P.O.E.(5)hydrogenated castor oil

w/o emulsion was either unstable or unable to be prepared : P.O.E.(3) glycerol monoisostearate, Sorbitan trioleate, Etheleneglycol monooleate, P.O.E.(2) nonylphenyl ether, P.E.G.300 diol-eate, P.O.E.(3) oleyl ether, P.O.E.(2) monooleate

さらに水分が 5wt. % 増すように余分に加えた。

静置後、容器下層部に分離した沈殿を分けとり、観察試料とした。観察には、日本光学製 VBS-FT-1 型顕微鏡を使用した。

2-2-4 透過型電子顕微鏡（以下 TEM と略す）による観察

偏光顕微鏡観察と同一の試料を使って凍結断面のレプリカを作り（エイコーエンジニアリング製、FD-2 型試料作成装置使用）、これを観察試料とした。観察には、日立 T-600 型 TEM を使用した。

2-2-5 ESR の測定

調製したエマルション 1g あたり、スピンプローブ 5 NS を 1.3×10^{-7} モル加え、混合した後測定にかけた。

測定は、日本電子製 JES-FE1X 型 ESR スペクトロメーターを使用した。

2-2-6 エマルションの外観観察

調製した各エマルションを内径 15.8mm の共栓付試験管に入れ、25°C の恒温槽に放置し、経時的に分離の様子を観察した。観察は調製後 30分、60分、120分、1日、3日、4日、5日に行なった。

P.O.E. (7) hydrogenated castor oil

Diglycerol monooleate

Sorbitane monooleate

P. O. E. (3) castor oil

Fig.-2. Polarizing microscopic photographs of lipophilic surfactants saturated with water.

3. 結 果

3-1 W/O エマルジョンの水中分散安定性

測定した水素イオン濃度から換算した w/o 粒子破壊率の経時変化を Fig.-1 に示した。このとき、極端に不安定であった系、あるいは、全く w/o エマルジョンを調製できなかった系の界面活性剤名は、図の下側に記した。

Fig.-1 から明らかなように、類似した HLB をもつ界面活性剤でも、でき上った w/o エマルジョンの安定性は大きく異なった。粘り破壊が少なく安定であったのは、ソルビタンモノオレエート、同セスキオレエート、ジグリセロールモノオレエート、同ジオレエート、POE (3) ヒマシ油、POE (5) 硬化ヒマシ油、POE (7) 硬化ヒマシ油であった。

ところで、混合開始時に同じように低い粒子破壊率を示したこれら界面活性剤間でも、混合攪拌時間が長くなると、破壊率が曲線的に上昇するもの、(Fig.-1 破線) と、そのまま直線的な上昇にとどまるもの (Fig.-1 実

線) とがあった。

3-2 水を加えた親油性界面活性剤の観察

3-2-1 偏光顕微鏡による観察

実験方法の項で述べた如く、非イオン性界面活性剤に水を過剰に加えて調製した試料の、偏光顕微鏡による観察の結果を Fig-2 に示した。

Fig.-2 からわかるように、界面活性剤種によって i) 液晶となるもの、ii) 液晶にはならないが、弱い光学的異方性をもつもの、iii) 単に水滴が分散しているものの三種類に分けることができた。Table-1 には、実験したすべての界面活性剤についての観察結果（光学的異方性の強さ）と、水中分散 w/o エマルジョンの安定性評価法で混合攪拌開始 30 分後の破壊率を示した。

3-2-2 TEM による観察

偏光顕微鏡観察に使用した試料と同じもののうち、水中分散破壊率の低かった界面活性剤によるものの、凍結断面のレプリカ像を TEM で観察した。観察した試料では、すべて界面活性剤の配列を示すと思われる層状構造がみられた。特にソルビタンセスキオレエートでは、

Table-1 The observation of surfactants saturated with water through polarizing microscope and the breakdown ratio of the o/w emulsion dispersed in water.

Surfactant	*1)	*2)
P.O.E.(7)hydrogenated caster oil	3	2.0
P.O.E.(5)hydrogenated caster oil	3	2.3
Diglycerol monooleate	3	7.4
Diglycerol dioleate	2~3	3.0
Sorbitan sesquioleate	2	2.3
Sorbitan monooleate	2	10.3
P.O.E.(3)caster oil	1~2	5.2
Glycerol monooleate		21.7
Di P.O.E.(2)alkyl eter phosphoric acid	1	58.6
P.O.E.(3)glycerol monoisostearate	1	81.6
Sorbitan trioleate	1	—
Ethyleneglycol monooleate	1	—
P.O.E.(2)nonylphenyl ether	1	—
P.E.G.300 dioleate	1	—
P.O.E.(3)oleil ether	1	—
P.O.E.(2)monooleate	1	—

*1) The degree of optical anisotropy observed through polarizing microscope, 3:strong, 2:weak, 1:none, respectively.

*2) The breakdown ratio after 30 min. dispersing, %.

Fig.-3. TEM photograph of sorbitan sesquioleate saturated with water.

Fig.-3 に示すように画面全域にわたり明瞭に層状構造がみられた。各試料について写真より求めた、層状構造の出現頻度と繰返し間隔、および3-2-1の偏光顕微鏡による観察結果との対比を Table-2 に示した。

光学的異方性の強弱と、繰返し間隔、層状構造出現頻度との間には相関はみとめられなかった。

3-3 w/o エマルションの ESR 測定

この測定は、比較的粒子破壊率が低かったものについてのみ行ない、スピンプローブ 5NS を入れて測定した。各スペクトルから求めたパラメーターを Table-3 に示した。

A群は、Fig.-1 で、粒子破壊率が後半曲線的に上昇

Table-2 TEM observation of surfactants saturated with water

Surfactant	Optical anisotropy (from Table-1.)	Lamellar structure	
		Degree of appearance *	Spacing(Å)
P.O.E.(7) hydrogenated caster oil	3	△	34
Diglycerol monooleate	3	△	30
Sorbitan ⁴ monooleate	2	○	40
Sorbitan ⁴ sesquioleate	2	◎	22~23
Diglycerol dioleate	2~3	△	47

* ◎ > ○ > △

Table-3 Parameters obtained from ESR measurement.

A ^{*1)}				B ^{*1)}			
Surfactant	a _N ^{*2)}	S ^{*3)}	I/I ₀ +I ^{*4)}	Surfactant	a _N ^{*2)}	S ^{*3)}	I/I ₀ +I ^{*4)}
P.O.E.(7)hydrogenated caster oil	15.1	0.49	0.67	Sorbitan monooleate	15.0	0.52	0.66
P.O.E.(5)hydrogenated caster oil	15.0	0.46	0.48	Sorbitan sesqui- oleate	15.2	0.50	0.47
Diglycerol monooleate	15.0	0.47	0.56	Diglycerol dioleate	15.1	0.50	0.58
Glycerol monooleate	15.2	0.48	0.38				

*1) Two groups of surfactants used in w/o emulsions of which breakdown ratio increase rapidly(A) and increase strait(B) after long term dispersion.

*2) a_N shows hyperfine splitting constant which indicates polarity around the spin probe.

*3) S shows order parameter which indicates mobility of the spin probe, packing condition of adsorbed surfactants at interface, and flexibility of interfacial film. The value is between 0 to 1. Larger S indicates less mobile, harder, and denser packed film.

*4) I/I₀+I shows approximately the ratio of the spin probe orientating at the interface. I and I₀ are the height of the adsorption lines at the highest magnetic field generated from the spin probe orientating at interface and existing in bulk, respectively.

した界面活性剤群，B群は，破壊率が直線的な上昇にとどまった群である。2群間で，a_N 値，I/I₀+I の値は差がみられないが，オーダーパラメーター（S）には傾向をもった差がみとめられ，A群よりB群の方が，より硬い，密なパッキングをした界面膜をもつことを示した。

3-4 w/o エマルションの外観の経時変化

調製後，25°C に放置した w/o エマルションの外観の経時変化を Fig.-4 に示した。

観察の結果，i) クリーニング開始の早さ，ii) 5日後のクリーニング体積の大きさ，iii) 水層分離（合一）体積の大きさで，各界面活性剤の順位を示すと，

i) 8 ≫ 9 > 6 ≃ 7 ≃ 4 ≃ 3 ≃ 5 > 2 ≧ 1

ii) 8 > 6 > 4 > 3 > 5 > 9 > 7 > 2 ≧ 1

iii) 8 ≫ 4 > 5 > 9（左記以外は分離せず）

となった。なお，数字は，Fig.-4 中の各界面活性剤を示す番号を表わす。

4. 考 察

エマルション滴の合一を防ぐ手段として，界面膜の強度を上げることが有効であろうということは緒言で述べたが，本研究は，界面膜強度を評価する方法の一つとして，w/o エマルションを水相（有機相）中に分散させることを考案した。まず，本法が準拠する仮定について述べると，

i) 攪拌によって界面膜が切断される。

ii) 油（水相）膜の切れ易さは，内側の油水界面の強度の影響が支配的である。

iii) 塩酸（指示物質）の出易さは，すなわち膜の切れ易さとみなすことができる。

の3点がある。ii) の仮定の根拠は，外側の油水界面は，攪拌中に w/o 粒子同志で分散，合一を繰返しているために，常に新しい界面ができることになって，界面活性剤の吸着膜が十分にできる時間的余裕がない，と思われるからである。

エマルションを，不混和性の溶媒中に入れて分散させるという考え方は，w/o，o/w どちらのタイプのエマルションにも適用できるが，今回は，特に w/o エマルションに限定した（以下水中分散法と略称する）。

以下に実験結果についての考察を述べるが，まず，水中分散法の結果と，水を加えた界面活性剤の偏光顕微鏡観察の結果との比較から，水中分散法の界面膜強度を評価する方法としての妥当性を考えた。次いで，水中分散法での結果と，TEM 観察，ESR 測定の結果との対比により，水中分散法が表わす界面膜強度とは，具体的に何を表わしているのかを考察した。最後に，エマルションの外観の経時変化と水中分散法の結果を比較することによって，水中分散法の保存安定性評価法としての可能性を考察した。

4-1 水中分散破壊率と水を加えた界面活性剤の分子配向

2 hours

1 day

4 days

- 1: Sorbitan monooleate
- 2: Sorbitan sesquioleate
- 3: Diglycerol dioleate
- 4: P.O.E.(5) hydrogenated caster oil
- 5: P.O.E.(7) hydrogenated caster oil
- 6: P.O.E.(3) caster oil
- 7: Diglycerol monooleate
- 8: P.O.E.(3) glycerol monoisostearate
- 9: Glycerol monooleate

Fig.-4. The observation of o/w emulsions stored at 25°C.

w/o エマルションであるから、水中に分散させたときの w/o 粒子の破壊率が、実際にエマルション粒子の界面膜強度を評価しているのかどうか、という点を確認するには、間接的ではあるが水を加えた界面活性剤の偏光顕微鏡観察結果と水中分散法の結果とを比較することによって推定できる、と考えた。(Fig.-1, -2, Table-1)

従来より、エマルションの油水界面に液晶が形成されると、エマルションの安定性が飛躍的に向上することが知られているが⁹⁾、本研究では界面のモデル膜を考え、モデル膜における液晶や分子配向の有無を確認した。油水界面では、油相側でも多量の水分を含んでいると考え

られるため、水が多量に存在したときの界面活性剤の状態を知ることによって、油水界面での存在状態を類推できると考えたのである。具体的には、水を過剰に加えた親油性界面活性剤をこの界面のモデルとし、これを偏光顕微鏡によって観察した。

水中分散法の結果は Fig.-1 であり、偏光顕微鏡による界面のモデルの観察例は Fig.-2 である。Table-1 には、すべての界面活性剤についての両結果をまとめた。

Table-1 をみると、水を加えたときの光学的異方性の有無と、水中分散による w/o 粒子破壊率の大きさは、よく対応していることが明らかである。すなわち水

中分散法で破壊率の低かった界面活性剤は、水の存在によって光学の異方性を示した界面活性剤であり、これらが実際の油水界面に於ても、水の存在によって単に一層に配向するのではなく、液晶も含めた多重層になって配向するためか、あるいは一層であってもその配列の仕方が強固であるために、破壊率の低下に寄与しているものと思われる。

これらのことにより、水中分散法によって界面膜強度を評価することの妥当性が証明されたといえるだろう。

次に、水を加えた界面活性剤の光学の異方性の有無ではなく、光学の異方性の強弱についてみると、それは、水中分散法での混合攪拌長時間側の破壊率変化に対応している。Table-1 で光学の異方性の程度が一番強いとされている界面活性剤は、Fig.-1 では、攪拌長時間側で破壊率が曲線的に上昇したものに对应し、弱い光学の異方性をもつとされた界面活性剤は、同条件下で破壊率が直線的な上昇にとどまったものに对应している。すなわち、長時間の攪拌でも破壊率を低く押えるには、あまり光学の異方性の強くない場合の方が有効であった。この理由については、ESR の結果も含めて最後に考察する。

4-2 水中分散法での破壊率変化と、TEM、ESR による膜強度の確認

ここでは、TEM 観察により、モデル界面膜をより細かく観察することと、w/o エマルジョンの ESR 測定によって、Fig.-1 に於て攪拌初期には破壊率が低かったものが、長時間側で二種の破壊率変化パターン、すなわち曲線的に上昇していくものと、直線の上昇にとどまるものを示した原因について考察する。

4-2-1 TEM 観察

Table-2 で記したように、各界面活性剤とも分子の規則的配列を示す縞模様がみられ、光学の異方性の存在と一致した。

しかし、この界面活性剤分子の層状構造の出現頻度やその繰返し間隔と、水中分散法に於ける破壊率変化のパターンとの間には相関がみられなかった。

この理由として考えられるのは、TEM 観察から求めたパラメーターは、良好な観察試料の数が多くとれなかったということと、必ずしも繰返し面を各試料について、垂直にあるいは一定の角度で切断できなかったので、求められた間隔の値に信頼性がなく、また出現頻度も傾向を見出すまでに至らなかったであろう。

これらのことから、TEM 観察からのデータの信頼性が低く、破壊率変化のパターンと対応しなかったのでは

ないかと考える。

4-2-2 ESR 測定結果の考察

ESR 測定では、5NS のような親水部分、疎水部分、をもつスピンプローブを使えば、スピンプローブが界面に配向し、界面活性剤吸着膜の存在状態についての情報を得ることができる。今回の ESR 測定では、w/o エマルジョンを調製し、その中に 5NS を混合して測定試料とした。

測定結果は Table-3 であるが、 a_N 値はすべて 15.0 ~ 15.2G となり、文献値 (ドデカン=14.1G, 水=16.0G, エタノール=15.0G, トルエン=14.2G)⁷⁾ からみて、スピンプローブは界面へ配向していることがわかった。また、予想ではオーダーパラメーター (S)、プローブの界面への配向し易さ ($I/I_0 + I$) 共に、Table-3 の A 群 (Fig.-1 で破線で示した、破壊率が曲線的に上昇した界面活性剤の群) と B 群 (Fig.-1 で実線で示した、破壊率が直線的に上昇するにとどまった界面活性剤の群) とで、違いが出るのではないかと考えていた。それは、モデル界面膜の偏光顕微鏡観察において、すでに述べたように A 群と B 群とで光学の異方性の程度に差がみられたからである。ところが、実際に差があったのは、Table-3 に示したようにオーダーパラメーター (S) だけで、プローブの界面への配向し易さ ($I/I_0 + I$) は両群ともバラついて比較にならなかった。

水中分散の結果と ESR 測定からのオーダーパラメーター (S) の値とを考え合わせると、水中分散の破壊率の変化のパターンに界面膜の硬さ、界面活性剤分子のパッキングの状態が反映されていることがわかり、水中分散時に長時間攪拌しても w/o 粒子が安定に存在しているためには、より界面活性剤が密なパッキングをして硬い膜になった方が好ましい (B 群) ことを示しており、界面活性剤の吸着の仕方が界面膜の強度に大きく影響していることがはっきりした。

また $I/I_0 + I$ の値は、Fig.-1 に於ける破壊率の順序、あるいは Fig.-4 のクリーニング開始の早い順などと比較してみたが、一定の傾向はみとめられなかった。 $I/I_0 + I$ は、主として単位体積あたりの界面積の大きさ、つまり粒径に依存するはずであるが、実測する場合に $I/I_0 + I$ に影響を与える要因としては、今回 $I/I_0 + I$ の値をピークの面積で求められず、やむを得ず高さで求めたので不正確であるという点、また界面に於ける活性剤のでき易さという点などが考えられ、これらが原因となって値がバラついたのではないかと考えている。

4-3 水中分散破壊率と保存安定性

w/o エマルションを水中分散させて粒子破壊率を求めることが、その w/o エマルションの保存安定性評価法となり得るかという点につき、わずかなデータからではあるが考察してみる。保存安定性試験では、本来ならば、エマルション粒径の測定を行なうべきであり、単に外観変化だけで優劣を決めるわけにはいかないのであるが、今回は、外観変化とそれから粒径や合一し易さを推定することによって、保存安定性を判断した。

Fig.-4 は、保存試験での外観変化を示し、そして外観変化より各界面活性剤のクリーニング開始の早さ (i)、5 日後のクリーニング体積の大きさ (ii)、水層分離 (合一) 体積の大きさ (iii) の順を求めた。その結果と水中分散法での結果を比較すると、(i) が初期の w/o 粒子破壊率と比較的よく対応し、また (iii) の合一が起ったものは、w/o エマルションが極端に不安定であった POE (3) グリセロールモノイソステアレート (図中 No.9) を除けば、水中分散時の攪拌長時間側で破壊率が曲線的に上昇した界面活性剤群に対応した。

クリーニング開始時間の早さは、調製直後の粒径の大きさの順序を表わしており、これが攪拌初期の破壊率の順序と一致していることは、w/o エマルション中の水滴の径が小さいほど、水中分散させたときに w/o 粒子破壊が起りにくいことを示している。また、水層分離体積の大きさは、合一の程度を表わしており、これが水中分散の攪拌長時間側での破壊率の変化パターンに対応していることから、比較的安定な w/o エマルション間での、合一に対する安定性の比較に水中分散法が使える可能性があることを示している。

以上、モデル界面膜である水を加えた親油性界面活性剤の偏光顕微鏡、TEM による観察及び w/o エマルションの ESR 測定と、外観の経時変化をしらべ、これらの結果と、水中分散法による結果とを比較し、対比させ

てきたが、その結果明らかになったことは、水中分散法により、界面膜強度の評価ができ、またその強度は、界面膜の硬さ、界面活性剤のパッキングの強さに由来することがわかった。また、w/o エマルション外観の経時変化との対比により、合一についての経時安定性評価法としての可能性があることもわかった。さらに、偏光顕微鏡観察、ESR 測定、外観の経時変化のすべての面との対応から、水中分散時に攪拌長時間側の粒子破壊率が直線的に変化していく界面活性剤が、偏光顕微鏡によるモデル界面膜の観察では弱い光学的異方性を示し、ESR 測定では硬い膜をつくること示し、経時変化でも、粒子が合一しにくいということが明らかとなった。

文 献

- 1) P. Becher, "Emulsions, Theory and Practice", Reihold Publishing Co., New York, N. Y. (1962); J. T. Davies, and Rideal, E. K., "Interfacial Phenomena", Academic Press Inc., New York, N. Y. (1961) など
- 2) J. M. Quack, et al., Cosmet. Toilet., 91, 21 (1976)
- 3) J. T. Davies, A quantitative kinetic theory of emulsion type, Proc. Int. Congr. Surface Activity, 2d, London 1, 426 (1957)
- 4) 島本次雄, 薬誌 82, (9) 1241 (1962)
- 5) R. D. Vold, R. C. Groot, J. Soc. Cosmet. Chem., 14, 233 (1963)
- 6) S. Friberg, P. L. Jansson, J. Colloid Interface Sci., 55, (3) 614 (1976)
- 7) H. Yoshioka, J. Colloid Interface Sci., 66, (2), 352 (1978)

(昭和57年1月30日受理)