W/Oエマルションの状態変化の 光音響的手法による評価

佐藤正壽*, 阿部一浩*, 小林達朗**, 吉原佐知雄**, 佐藤栄一**, 白樫高史**

Characterization of Phase Changes in W/O Emulsion by Photoacoustic Technique

Masahisa SATO*, Kazuhiro ABE*, Tatsuro KOBAYASHI**,
Sachio YOSHIHARA**, Eiichi SATO** and Takashi SHIRAKASHI**

A photoacoustic technique was applied to study the phase changes in a W/O emulsion. The PA signal obtained for the emulsion was decreased as the rotation speed during emulsification was increased. The water phase was observed directly by cryo-SEM. The coalescence of the emulsion could be divided into three stages — induction, a faster period and an accelerated period — which were measured using the PA method and cryo-SEM.

Key Words: W/O Emulsion, Photoacoustic Technique, Phase Change

1. 緒 言

W/Oエマルションは、化粧品、孔版印刷などの分野で広く使用されており、その工業的重要性は増している。

しかしながら、一般にエマルション構造は熱力学的に不安定であり、経時により相分離などの状態変化は避けられない。よって、安定なエマルションとするための材料選定・開発は最も重要な課題であるが^{1), 2)}、同時にその開発したエマルションの安定性を評価する技術もまた重要である。

これまでに種々の加速試験方法が考案され、信頼性試験が行われているが、一般に加速試験は強制劣化条件のもとでの評価のため、構造解析などには不向きな場合が多い。そこで、W/Oエマルションの経時変化を *in situ* に評価する方法として、光音響分光法 (PAS) を検討した。

光音響分光法は、断続した光を試料に照射し、試料が吸収した熱により発生する音波を検出する分光法であり、これまでの分光法のように、吸収に寄与しない透過光と入射光の比較によって評価する方法に比べると、本質的に高感度な分析法である³⁾。

また、これまで光を用いた W/O エマルションの評価では、溶剤などを用いて希釈して測定する場合が多いが、PASはエマルションを希釈しないで評価できる特徴を持ち、*in situ* 観測に適した評価方法である^{4)~6)}。

更に、エマルションの水相粒子の直接観察方法として

Cryo-SEMによる方法を試みた。PASによって *in situ* にエマルションの状態変化を評価し、一方 Cryo-SEMにより水相粒子の変化を観察して、PA信号とエマルションの状態変化との関係を確認した。

PASを用いる W/O エマルションの評価方法は、状態変化を *in situ* に評価する方法として有意義なものであるので報告する。

2. 実験方法

2.1 エマルション試料の調製

W/O エマルションの油相として、流動パラフィン (関東化学㈱, 1級), 水相として 0.01mol/dm³ 塩化ナトリウム水溶液と 0.1mol/dm³ 水酸化ナトリウム水溶液を用いた。界面活性剤にはソルビタンセスキオレートを用いた。

流動パラフィン (20cm³) と界面活性剤 (1.0cm³) をビーカーに分取し、かく拌機 (新東科学㈱, TYPE-1200) でかく拌しながら、ビュレットを用いて水相 (30cm³) を徐々に油相 (20cm³) に滴下した。油相に対する水相比率は、界面活性剤を除いた体積比で示す (60%)。乳化かく拌は、300rpm~1000rpm に制御しながら、水相を滴下し始めてから 30 分間行い、調製温度は 30℃ で一定とした。

2.2 PASの測定装置

図 1 に実験装置の概略図を示す。(a) は光音響セルを示し、アクリル樹脂製の自製のものを用いた。(b) は測定システムの構成を示す。光源にはアルゴンイオンレーザ (Ion Laser Technology, 5490A) を使い、ライトチョッパー (NF Electronic Instruments, 5584) により、変調周波数 125Hz に断続した光を、シールドボックス中の試料に照射した。円筒型の圧電素子 (Tokin,

* 宇都宮大学 大学院 (〒321 栃木県宇都宮市石井町 2753)
Graduate School, Utsunomiya Univ. (2753, Ishii-machi,
Utsunomiya-shi, Tochigi 321)

** 宇都宮大学 工学部 (〒321 栃木県宇都宮市石井町 2753)
Fac. of Eng., Utsunomiya Univ. (2753, Ishii-machi,
Utsunomiya-shi, Tochigi 321)

Fig. 1 Schematic illustration of photoacoustic cell (a) and schematic diagram of the experimental set up (b).

NPN N-21) で検出した PA シグナルは、ロックインアンプ (NF Electronic Instruments, 5610B) に入力し、X-Y レコーダー (横河電機㈱, 3023) でその強度を記録した。測定は試料調製終了10分後から開始し、測定温度は30℃一定とした。

2. 3 Cryo-SEMによるエマルションの観察方法

エマルション調製後, 0, 90, 120, 150, 180, 210, 225 分ごとにそれぞれサンプリングを行い, 観察に供した。

SEM 観察用試料ステージにエマルションを約50mg 分取し, 液体窒素に浸せきして試料を固化させ, SEM 内試料室で断面を作り無蒸着にて観察した。SEM は, 日本電子㈱製5400LV に Cryo システムを装着し, 印加電圧は2.7kV にて観察した。また, 水相の存在を確認するために, 通常の SEM 観察後, 輻射方式により試料を加熱し, 水相のみを昇華除去させて, 残された油相部分を観察して水相, 油相の分散状態を確認した。

2. 4 各材料の吸光度分析

PAS に使用したレーザの中心波長は約500nm であるが, エマルションの調製に使用した各材料の光吸収特性を測定するために, ㈱日立製作所 V3400 を用い200~800nm の範囲で吸光度を測定した。

3. 実験結果

図2 は水相に塩化ナトリウム水溶液を用いたエマルションにおける, 乳化時のかく拌回転数とエマルション粒径の関係を示す。この場合は, 乳化後約1 日経過後のものを観察した。かく拌回転数の増加に伴い, 水相粒子が小さくなっているのが分かる。回転数が高くなるに従って, 試料に掛かるせん断力が大きくなるために, 水相粒子が小さくなるものと考えられる。

図3 は水相に塩化ナトリウム水溶液を用いたエマルションにおける, 乳化時のかく拌回転数と PA シグナル強度との関係を示す (それぞれ乳化後10 分経過時点の測定結果)。PA シグナル強度は, 乳化回転数1000rpm の時の値を1 として規格化した。図3 においては, 乳化回転

Fig. 2 Cryo-SEM photographs of the emulsion under various rotating speed of emulsification.

(a-1), (a-2); 300rpm, (b-1), (b-2); 600rpm, (c-1), (c-2); 800rpm

数が大きくなるに従って, PA シグナル強度は小さくなっている。PA シグナルの発生メカニズムの詳細は現在検討中であるが, W/O エマルションにおいて PA シグナル強度がその粒径によって異なるのは, 断続光照射時の水相粒子の熱運動状態が粒径によって異なるのではないかと考えている。また, 粒子の微細化により散乱の割合が大きくなり, 単位体積当たりの光照射量に対する吸収光の割合が少なくなるために, PA シグナル強度が小さくなったものと考えた。

次に, 乳化調製後エマルションが合一し相分離を示す過程を時間を追って測定したが, パラフィン-水系において, 界面活性剤をソルビタンセスキオレエートとし, 水相を塩化ナトリウム水溶液とした系では, エマルシ

Fig. 3 Dependence of PA signal on rotating speed for W/O emulsion.

Fig. 4 Time-dependence of PA signal for W/O emulsion.

ンはすぐに相分離を示さず、経時変化を短時間で評価することはできなかった。そこで、エマルジョンの状態変化を短時間で評価する目的で、水相に水酸化ナトリウム水溶液を用いた。ソルビタンセスキオレエートはノニオン性の界面活性剤であるが、オレイン酸が数%含まれており、これに水酸化ナトリウムが添加されるとオレイン酸ソーダとなり、水に対して不溶な状態になってしまい、有効な界面活性剤の量が減少して、系全体が不安定になると考えられる。

図4は水相に水酸化ナトリウム水溶液を用いたエマルジョンにおいて、乳化回転数を変化させた試料のPAシグナル強度の経時変化を示す。PAシグナルは、それぞれの条件にて調製した試料の測定開始直後（乳化後10分）のそれぞれの値を1として規格化した。400, 600, 1000rpmの乳化回転数で調製した試料は、それぞれA, B, C付近においてPAシグナル強度のわずかな増加を示し、PAシグナルの立ち上がりが二段階に観測された。

また、PAシグナル強度がそれぞれピークD, E, Fを経て減少するのは、D, E, F付近においては油相と水相は分離しており、それらの中間部に白濁した層が存

Fig. 5 Cryo-SEM photographs at each aging of W/O emulsion.

(a); start, (b); after 90min, (c); after 120min, (d); after 180min, (e); after 210min, (f); after etching of (e), (g); after 225min, (h); after etching of (g)

在するだけであるので、レーザ光路中に存在する水粒子または油粒子の減少によるものと考えられる。

図5は図4で評価した1000rpmで調製したエマルジョンのCryo-SEMによる観察結果を示す。図4で評価したエマルジョンの経時変化は、極めて再現性が良いため、1000rpmの条件にて再度調製し、SEM観察試料とした。

図5が示すように、180分経過頃までは水相粒径はあまり変化がない(a), (b), (c)。120分～180分経過時点はPAシグナル強度がわずかに増加を示す期間であり、これは合一が始まる前に水相界面に変化が生じ始める期間と思われる。

180分経過後から水相粒径が大きくなり始めるのが観察され(d)、水相同志の合一が始まったのが確認された。更にPAシグナル強度が急速に増加する210分経過時点では、更に合一が進み、これまでの丸い水相粒子は存在していない(e)。この試料における油相、水相を確認するために、通常のCryo-SEM観察後、輻射加熱により試料から水分を昇華除去（エッチング）した(f)。この

写真からも、水相が分離しているのが確認された。また、試料表面には分離した僅かの油相が認められた。225分経過時点では、完全に油相、水相の分離が目視でも観察され、上部に油、下部に水、中間部に白濁した層とに分かれたが、その白濁部からサンプリングを行いSEM観察した。幾つかの粒子が観察された(g)ので、水をエッチングしてみると、これらの粒子はそのまま変化せず残っているため、油相粒子であることが分かった(h)。つまり、W/Oエマルションは相分離して、O/Wに転相してしまっている。

以上の結果から、図3にて観測されたPASの測定は、W/Oエマルションにおける水相合一の変化をとらえているものと確認された。

エマルションの経時変化をPA手法を用いて評価すると、PAシグナルの変化は3段階に分けられる。信号強度が僅かな増加を示す第一段階(図4中①と表示)、その後やや大きく増加する第二段階(②と表示)、そして急速に増加する第三段階である(③と表示)。Cryo-SEMの結果と照らし合わせると、W/Oエマルションにおける合一反応は、一定速度で水相粒子が合一していくのではなく、まず水相粒径があまり変化しないいわば誘導期間と、合一が進行していく期間、そして急速に合一、転相分離する期間が存在することが推察される。

PAシグナル発生のメカニズムは、今後の解明が更に必要であるが、W/Oエマルションの経時変化を評価する一つの手段として、PA手法が有効なものであることが示唆されたものと考えられる。

今回の実験において、1000rpmにて乳化を行ったものの方が、400rpmの場合より早く合一を示したのは、1000rpmの方が水相粒子径が小さいため、粒子の総表面積が大きくなり、安定化のためには界面活性剤量を多

く必要とするにもかかわらず、水酸化ナトリウムの添加で有効な活性剤が一定量に限られ、安定化に要する活性剤が不足し、その結果相対的に不安定になったものと考えられる。

4. 結 論

W/Oエマルションの経時による状態変化を光音響的手法を用いて評価すると、PAシグナル強度変化は水相の合一による相変化と良く対応しており、その時の水相の状態をCryo-SEMにて観察し、その関連を確認した。

パラフィン-水系のW/Oエマルションにおいては、相分離反応は3段階に変化し、水相粒径があまり変化しない誘導期間、合一が進行する期間、そして急速に合一・分離してしまう三つの期間が観測された。

謝 辞

Cryo-SEMの観察にご協力下さいました、日本電子(株)、応用研究センター第2応用研究室 樋岡美紀子氏に感謝申し上げます。

(Received January 21, 1994 ; Accepted June, 16, 1994)

文 献

- 1) 萩野圭三; フレグランスジャーナル, 4, 7 (1989)
- 2) 横田秀雄, 小林利明; 日石レビュー, 32, 71 (1990)
- 3) 沢田嗣郎 編; 光音響分光法とその応用-PAS, p.18 (学会出版センター, 1982)
- 4) 入江晃士, 小林美紀, 三浦育子, 吉原佐知雄, 佐藤栄一; 表面技術, 43, 158 (1992)
- 5) 阿部一浩, 小林達朗, 佐藤正寿, 吉原佐知雄, 佐藤栄一; 表面技術, 44, 1008 (1993)
- 6) 吉原佐知雄; 表面技術, 43, 434 (1992)