テーマ資料

エマルションの生成とその安定性

北 原 文 雄*

1. はじめに

エマルションは液体を分散質(粒子系)とし、これと混ざらない他の液体を分散媒とするコロイド分散系であり、その生成や性質は他の分散系——サスペンション、ホウ沫系、エーロゾル——と基本的に共通性をもっている。また、エマルションともサスペンションともいえないが、これらとよく類似したラテックスという系があり、最近多くの種類のラテックスが高分子の生成や利用の面につくられ利用されているが、ラテックスはその安定性という点ではエマルションのそれと同様に考えてよい。エマルションをつくる二つの液体は混じり合わないものなら何でもよいわけである。高温における混合しないこの種の金属のつくるエマルションもあろう。水銀の水中のエマルションの研究例もある。しかし、水と水に混じらない有機液体(油と呼ぶ)とのつくるエマルションが一般的であるから、これを念頭において、ここではエマルションの生成と安定性について基本的な考え方を述べてみたい。

2. エマルションの生成

コロイド分散系の生成には二つの大きな行き方がある。大きな粒子または相を分割して小さい粒子にする方法と分子やイオンなどを集合させて粒子をつくる方法との二つである。前者を分散法、後者を凝集法という。これはサスペンション、ホウ沫系、エーロゾルなどの生成についてもいえることである。分散法と凝集法とは考え方や原理が全く違っている。コロイド分散系をつくるときは、普通、分散法をすぐ思い浮べるが、凝集法もうまく使うとなかなか良い方法である。

2.1 分散法

分散質とする液体を分割してエマルションをつくるに

際して、二つの乗り越えねばならぬエネルギーの問題がある。一つは、液体をつくっている分子間の引力(凝集エネルギー)を断ち切ることであり、も一つは、生成する微粒子系のもつ大きな界面自由エネルギーを保持していくことである。分子間引力を切るために外からエネルギーを供給しなければならない。われわれは、普通、かきまぜ、すりまぜなどにより機械的エネルギーの形で供給する。このエネルギーが、熱などに一部消費されるが、残りは界面に自由エネルギーとして貯えられる。界面の比自由エネルギー(単位面積当たりの自由エネルギー)を界面張力(γ)という。したがって全界面自由エネルギー G_s は

$$G_s = \gamma S \quad (1)$$

となる。 S は界面の全面積である。粒子が小さくなるほど S は増加する(液体 1 cm^3 を 0.1μ の立方体粒子に分割すると $S=6 \times 10^5\text{ cm}^2=60\text{ m}^2$ となる)。したがって、界面自由エネルギーは増加する。現象は、一定温度、圧力下で放置すると、自由エネルギーを減少させる方向に進むので、こういうエマルションは不安定であり、元の S の小さい系へもどる。すなわち、せっかく生成させたエマルションも、かきまぜなどのエネルギーの供給をやめると破壊してしまう。これが図-1の A→B の段階である。

エマルションの破壊は自由エネルギーを減少させることだから熱力学的にみて当然おきるべき現象である。しかし、 G_s を小さくすることができればエマルションは作りやすいわけである。液中に界面活性剤が存在すると界面に吸着して、界面張力 γ が低下する。この値を γ' とすると

$$\gamma' < \gamma \quad \text{したがって} \quad G_s' = \gamma' S < G_s \quad (2)$$

すなわち、界面活性剤の存在はエマルションを生成しやすくする。これが図-1の A→B→C の段階である。界面活性剤すなわち乳化剤が存在するときの界面張力 γ' は、液・液系では実測できるので G_s' を評価することができる。乳化剤濃度 C を変えて界面張力 γ を測定し、有名な Gibbs の吸着式から、乳化剤の界面吸着量 Γ を求めることができる。すなわち、

昭和 47.8.21 受理
Emulsification and Stability of Emulsion

* Ayao KITAHARA

東京理科大学工学部

新宿区神楽坂 1-3

図-1 エマルション生成の原理, 液体分子 (○で示した) は図のように規則正しく配列していない
が理想的配列として固体類似で書いた

図-2 乳化剤 (Aerosol MA) 水溶液 (NaCl
を含むときと含まないとき) と鉱油との
界面張力の乳化剤濃度による変化

$$\Gamma = -\frac{1}{RT} \frac{d\gamma}{d \ln C} \quad (3)$$

R は気体定数, T は絶対温度である。たとえば Aerosol MA (ジヘキシルスルホコハク酸ナトリウム) 水溶液と鉱油の場合について, γ と $\ln C$ の変化を 図-2 に示した¹⁾。0.05 M NaCl を含む水溶液の場合, 屈折点付近で $d\gamma/d \ln C$ より Γ を計算すると

$$\Gamma = 2.2 \times 10^{-10} \text{ mol/cm}^2 = 1.3 \times 10^{14} \text{ 分子/cm}^2$$

となる。分子1個の占有面積 $A = 1/\Gamma$ に換算すると
 $A = 77 \text{ \AA}^2/\text{分子}$ となる。

2.2 エマルションの型

分散法で, 乳化剤を加えてかきまぜ, すりまぜなどによりエマルションをつくる時, O/W 型のエマルションができるか, W/O 型のエマルションができるかが問

題である。

かきまぜ法でつくる場合は, 水も油も一様に分割力を受けている。特に粘度の大きい液体を除き, 水も油も分割はほぼ同様にこなされる。したがって, 型を定めるのは, 水と油の比が1から著しく離れていない限り乳化剤の溶解性である。水溶性の乳化剤を用いると, 界面に吸着した乳化剤分子はできるだけ水にぬれた面を増そうとするであろう。したがって水相に向って界面は凸となり, O/W 型を生成しやすくなる。逆に, 油溶性乳化剤を用いると W/O 型が生成しやすくなる。非イオン性乳化剤を用いるとき, O/W 型をつくりたいときは HLB の高い (普通, 10~15) ものを, W/O のときは HLB の低い (普通4~5) ものをを用いるのはこの原理による。

しかし, すりまぜ法でエマルションをつくる時は事情はやや複雑になるとともに, いろいろの場合があって興味深い。すりまぜ法では, 狭い間隙を2種の液体を通過させるために, 乳化剤の種類, 液体の割合のほかに, 器壁の影響が著しくなる。すなわち, 器壁にぬれやすい液体の方が分散媒 (連続相) になりやすい。

例として Davies の研究を紹介する²⁾。図-3 に示すような回転円板の間隙に水と油をある流速で注入することにより, 水と油の割合を変えてすりまぜ法でエマルションをつくる。生成したエマルションの型は間隙の真横に

図-3 Davies のエマルションの型を定める実験装置

図4 転相曲線 (HLBによるエマルジョン型の存在領域) 油:石油エーテル, 乳化剤濃度:油に対し0.5%, 回転速度:1425 rpm, 器壁:ポリメチルメタクリレート

表-1 器壁の種類による油の転相体積分率 (HLB 15: Tween 80 のとき)

円板の内壁物質	油の転相体積分率
ナイロン	0.56
ガラス	0.47
硫酸化ポリスチレン	0.35
硬質ゴム	0.32
ポリスチレン	0.29
テフロン	0.25
ポリメチルメタクリレート	0.21

おいたポリメチルメタクリレート板にエマルジョンが当たったときのぬれ方によって判定する。まず、乳化剤の性質 (HLB で示した) と、水と油の割合が型に及ぼす影響を 図-4 に示す。図-4 の縦軸 ϕ は油の体積分率を示す。すなわち $\phi = (\text{油の体積}) / (\text{水の体積} + \text{油の体積})$ 。図-4 の線の右下は O/W 型, 左上は W/O 型が存在し, 線は油の転相体積を示している。当然のことながら, HLB が高くなるほど, 水中に多くの油を乳化できることを示している。しかし, 図には示していないが HLB 5 以下になると必ずしもそうではない。図-4 は, 回転円板の内壁としてポリメチルメタクリレート板を張った場合であるが, 内壁を他の物質でおきかえると, 転相線が上下にシフトする。たとえば内壁が親水性になると上へシフトする。表-1 に HLB 15 (Tween 80) を乳化剤としたとき, 油の転相体積 (分率で示す) が器壁でどう変わるかを示した。

2.3 凝集法

サスペンションの生成にはしばしば用いられる方法である。たとえば, 可溶性の化合物の溶液中で酸化, 還元, 分解などの反応を起こして不溶性の酸化物や金属のコロイドを作ったり, 溶液に貧溶媒を加えて析出させたりする。前者は顔料の製造に利用されている。この方法

図-5 凝集法によるエマルジョン生成の原理

は, 粒子の核生成と, 粒子(結晶)生長という二つの現象を含んでいる。多くの核を生成させ, その生長をある時点でストップするような方策を講じると, 微小で, 粒度のそろった粒子系を生成させる可能性がある。しかし, エマルジョンの生成にはまだ余り用いられていない。貧溶媒を加えて析出させる方法はエマルジョンの生成に利用する可能性がある。たとえば, 次項で述べる座礁法はその一つとみることができる。すなわち, トルエンのアルコール溶液に水を接触させると, トルエンが水中に乳化されてゆくが, このとき, アルコール溶液か水中に乳化剤を加えておけば, 生成したエマルジョン滴が生長しやがて破壊するのを防ぐことができるであろう。

凝集法でのエマルジョンの生成は熱力学的に安定な方向である。しかし, 滴がさらに生長してゆくのも熱力学的に安定な方向であるから, この段階を乳化剤によって防ぐ必要がある。この辺の状況をモデル的に示すと 図-5 のようになる。熱力学的安定性の順序は

$$A \ll B \approx C > D > F > E$$

2.4 自然乳化³⁾

a) 前項で述べたように, 図-5 の B という過飽和状態をつくり出せば, D または F というエマルジョン状態は熱力学的に安定な状態で, B から D または F へと自然に乳化が進行してゆく。これは自然乳化 (spontaneous emulsification) と呼ばれる現象の一つである。このトルエンのアルコール溶液を水と接触させるとき生成するような場合を座礁法 (stranding method) という。

b) 分散法で, もし, 図-1 または式(2)の γ' が負になるようなことがあれば G_s は負になり, 液体の分割に

図-6 1.0 M セチルアルコールのトルエン溶液と濃度 C (mM) のデシル硫酸ナトリウム水溶液との界面張力 γ の $\log C$ による変化 ($\gamma \sim \log C$ 直線の外挿点①の濃度は約 5 mM)

はエネルギーを必要とせず、乳化は自発的に進んでゆくはずである。水と油に適当な界面活性剤を溶かしておくと、接触したときにそれが界面に吸着して、界面張力をゼロ以下にするような場合がある。たとえば、1.0 M のセチルアルコールまたはコレステロールの油溶液と、種々の濃度のデシル硫酸ナトリウム水溶液とを接触させるときの界面張力の変化は図-6 のようになる。デシル硫酸ナトリウムの濃度が 5 mM 以上では界面張力が負になると想定できる。すなわち、ここでは自然乳化の可能性がある。また、オレイン酸などの高級脂肪酸 5~20% を含む油溶液と水酸化ナトリウム水溶液とを静かに接触させると自然乳化が起きるといふ例もこの原理による。

3. エマルションの安定性

3.1 一般論

分散法、凝集法によって得られたエマルションは熱力学的に安定な状態ではない。自然乳化法によって生成したのも最も安定な状態ではない。これらはより安定な状態へと進んでゆく。ただ、われわれはこの進行の速度を調節することはできる。そして、見掛け上安定なエマルションを得ることができるわけである。

エマルションのより安定な状態への変化(破壊という)のプロセスは、クリーミング、凝集、合一という三つの大きなプロセスに分けられる。エマルション滴がある大きさ以上になると、滴のブラウン運動に対し、滴と分散媒の密度差に基づく浮上または沈降の運動が打勝つよう

図-7 エマルションの破壊(最も安定な状態への進行)のモデル (O/W の場合)

になる。O/W 型の場合、普通油滴の密度は水のそれより小さいので浮上して、上層にエマルション滴の濃度の大きいクリーム状の部分の生成することが多い。そのため、この現象をクリーミングという。クリーミングの段階では、エマルション滴は分散媒で隔離されているので、ふりまぜで簡単に様な元のエマルションにもどる。

エマルション滴はブラウン運動またはクリーミングの途中で、滴同志が近接する可能性がある。近接して、滴粒子の引力(粒子間引力については後述)の作用圏に入り、それを妨害する力がないと、粒子の凝集が起きる。この凝集力は一般に大であって、ふりまぜなどでは簡単に元のエマルションにはもどり得ない。凝集前はクリーミングしにくい微小粒子であっても、凝集によって大きい粒子となりクリーミングを起こす。クリーミングした粒子同志の間でも凝集が起きる。

凝集粒子間にはまだ乳化剤の吸着層が存在している。この吸着層が粒子間の圧縮などで脱着すると粒子の合一が起き、これが進行してゆくと水と油の二層に分離してしまう。これがエマルションの完全な破壊である。以上のプロセスをモデル的に図-7 に示した。

3.2 クリーミング防止

クリーミングの際の粒子の速度 v は、粒子が剛体球で、粒子間に相互作用が及ばないような希薄系で、粒子の運動による液の流れが層流であるというような条件下では次の Stokes の式で表わされる。

$$v = \frac{2a^2(\rho - \rho_0)g}{9\eta} \quad (4)$$

ここで、 a は粒子半径、 ρ, ρ_0 は粒子、分散媒の密度、 g は重力の加速度、 η は分散媒の粘度である。

この式から、クリーミングの速度を遅らせるいくつかの因子を読みとることができる：a) 粒子半径は 2 乗で効くので、粒子をできるだけ小さくしておくことが最も大事なことである。b) 密度差は粒子半径ほどは効かな

いが、小さい方がよい。c) 分散媒の粘度を大きくするとクリーニング速度を遅らすことができる。増粘剤の添加などは有効である。

3.3 凝集防止

分子間にはロンドン・ファンデルワールス力(分散力ともいう)という普遍的な力が働いているので、分子の集合体である液滴粒子間にも普遍的な力が働く。この力はポテンシャルエネルギーとして表わすと次式で示される。

$$V_A = -\frac{Aa}{12h} \quad (5)$$

ここで、 h は二つの粒子の最短壁間距離、 A はHamaker定数と呼ばれ、液滴の場合 $10^{-18} \sim 10^{-14}$ erg である。この引力は距離に逆比例するので、遠距離力である。

a) イオン性乳化剤の場合

上記の粒子間の普遍的な力に対抗する力がある。イオン性乳化剤を用いた場合の O/W エマルションの場合は、イオン性乳化剤吸着層により油滴粒子は電荷をもち、対イオンが水溶液中にあって粒子の回りに電気二重層が形成される。電気二重層をもつ二つの粒子が接近すると、電気的反発力が働く。この力はポテンシャルエネルギーで表わすと次式のようにになる。

$$\begin{aligned} V_R &= \frac{\epsilon a \phi_0^2}{2} \ln \{1 + \exp(-\kappa h)\} \\ &\doteq -\frac{\epsilon a \phi_0^2}{2} \exp(-\kappa h) \end{aligned} \quad (6)$$

ここで ϵ は分散媒の誘電率、 ϕ_0 は粒子の表面電位、 κ は次式で与えられる量で、 $1/\kappa$ は電気二重層の厚さと呼ばれる：

$$\kappa = \left(\frac{8\pi e^2 n Z^2}{\epsilon k T} \right)^{1/2} \quad (7)$$

e は電子電荷、 n は分散媒中に存在する電解質のイオン濃度(イオン数/cm³)、 Z は対イオンの原子価、 k はボルツマン定数、 T は絶対温度である。分散媒中に乳化剤以外の電解質が存在しないときは、 n として乳化剤の対イオンの濃度をとればよい。粒子表面に固定層があるときは、 ϕ_0 の代わりに測定可能な ζ (ゼータ) 電位を用いてよい。 ζ は乳化剤の吸着量によって変わる。 V_R をかえる大きな因子は κ であり、これは式(7)からわかるように、 n, Z の値を変えることにより調節できる量である。すなわち、無機電解質を分散媒(水)に加えることにより変えられる。

(5) で表わされる引力と、(6) で表わされる反発力との総合的效果は式(5)と(6)とを代数的に加え合わせればよい。図-8に、式(6)を κ の大きい場合と小さい場合の二つで表わし、それと式(5)から作られる

$$V = V_R + V_A \quad (8)$$

の粒子間距離 h による変化(ポテンシャル曲線という)を示した。

$V_R(A)$ は κ の小さい場合で、この場合の全ポテンシャルエネルギーは $V(A)$ である。(B) は κ の大きい場合を示す。 $V(A)$ には $V_{\max}$ で示されるポテンシャル障壁が現われるが、 $V(B)$ には現われない。 $V(A)$ の場合は、二つの粒子が近づいてもエネルギー障壁 $V_{\max}$ を超えなければ引力圏に入れない。すなわち、凝集速度は遅くなる。 $V_{\max}$ が大きくなると見掛け上安定になり得る。それに反して、 $V(B)$ では遠い距離から引力圏に入り、ずるずると凝集してしまう。

凝集速度を遅くする因子として次のまとめができる。

a) ϕ_0 (または ζ) を大にすること、これにはイオン性乳化剤の吸着量を増すことである。b) κ を小さくすること、このためには二価以上の対イオンのないようにする(Z を小にすること)、イオン濃度を減らすことである。 ϕ_0 または ζ を増すため必要以上にイオン性乳化剤を用いるとこれは κ を大にすることになる。

b) 非イオン性乳化剤の場合

非イオン性乳化剤がよく用いられるが、これによってわれわれは電気的反発力はほとんど期待できない。酸化エチレン基の酸素にプロトンが結合することによる電荷の発生もありうるが小さい量であろう。非イオン性界面活性剤の有効性の因子として次の二つが考えられる。

図-8 ポテンシャルエネルギー曲線
 $V(A) = V_R(A) + V_A$, $V(B) = V_R(B) + V_A$

図-9 水和層があるための凝集エネルギー（引力エネルギー）が減ること（水和層のないときよりも絶対値の小さい V_A' になる）

図-10 合一のモデル図

一つは、非イオン性乳化剤の吸着により、Gibbs 式による界面張力の低下に加えて、親水基への水和による水和エネルギーのため系全体の自由エネルギーを低下させて、エマルション系を安定化させること、第二は、水和層の生成のため、粒子の接近距離が制限されて、 h の値があまり小さくなり得ず、そのため V の値は負の大きな値を取り得ないこと（図-9）であろう。後者の効果は、凝集はしてもあまり強い凝集力が働かないので粒子の合一が起きにくいという結果になる。また、吸着層の存在は V_A の値自身の絶対値を減らす効果（Void 効果）があり、これも効いてくる。

以上主として O/W 型エマルションについて論じてきた。W/O 型の凝集に関する研究は少なくまだ十分な知見が得られていない。W/O 型でも ζ 電位が測定できるが、 ζ 電位と安定性との関係については O/W ほどよくわかってはいない。油中サスペンションの安定性の研究からみて、 ζ 電位の外に吸着層効果（図-9 の水和層効果の一般的な場合）が重要な役割を果たすことと思われる。

3.4 合一防止

粒子が凝集しても、粒子間には乳化剤の吸着層（電離または水和をしている）が存在していて合一を妨げている。しかし、粒子間の凝集力によって吸着層は圧縮力を受けているので、弱い吸着力の場合は脱着することもあるし、吸着層の密度が小さい（充てんの度合いがゆるい）場合は、圧縮部分がおしのけられたりする（図-10）。このような場合は合一が起きる。これら圧縮に対する抵抗力は界面粘性、界面弾性という量で評価できる。気・液界面では表面粘性、表面弾性を測定する方法が開発され、これらの量とホウ膜の安定性との関係が評価されているが⁴⁾、液・液界面での研究は少なく、これからの研究が待たれる。液滴粒子の合一を防ぐための因子として考えられることをまとめると、a) 合一の前段階としての凝集速度を遅くすること、b) 界面の粘弾性を大にするために、高分子性の乳化剤を用いること、または普通の乳化剤と混用すること。c) 混合吸着膜の使用により相互作用の強い吸着膜をつくることなどがあげられる。c) の例として高級アルコールと類似構造のイオン性乳化剤の混合吸着膜などの例がある。なお、渡辺、松本、後藤の液滴の合一に関する一連のモデル実験⁵⁾はエマルションの凝集・合一の基礎的研究として意義深い研究である。

4. おわりに

エマルションの生成と安定性について基礎的な解説を試みたが、紙数の都合で不十分な点が多い。エマルションについての成書をあげておくので補って頂ければ幸いである。

● P. Becher : "Emulsion : Theory and Practice" Reinhold Pub., New York (1957)

● Sherman : "Emulsion Science" Academic Press, New York and London (1968), 訳佐々木、光井、光井、エマルションの科学、朝倉書店 (1971)

（本解説に関係深い章は第 1, 2 章）

文 献

- 1) M. van der Tempel : *Rec. trav. chim.*, 72, 419 (1953)
- 2) J. T. Davies, E. K. Rideal : "Interfacial Phenomena" p. 378 (1961), Academic Press, New York & London
- 3) J. T. Davies, E. K. Rideal : "Interfacial Phenomena" p. 360 (1961), Academic Press, New York & London
- 4) B. Kanner, J. E. Glass : *Ind. Eng. Chem.*, 61, No. 5, 31 (1969), 訳、中村正男、佐々木恒孝、表面, 8, 526, 590 (1970)
- 5) 渡辺昌、松本陸郎、後藤廉平 : 日化, 84, 480 (1963), 85, 730 (1964), *Bull. Inst. Chem. Res. Kyoto Univ.*, 47, 354, 361, 371 (1969)