

分散安定性に優れたサーファクタント・フリー・エマルションの調製法の確立とその凝集・合一過程の解明

東京理科大学 理工学部

阿部 正彦

We have investigated surfactant-free O/W emulsions (SFEs), which can be prepared without addition of surfactant with ultrasonicator at extremely low oil concentrations (~ 0.1 vol%) slightly above oil solubility. SFE is relatively unstable compared with ordinary emulsion stabilized by surfactant, however, it keep dispersion for a certain time under surfactant-free condition. For example, when droplet size was observed by dynamic light scattering (DLS) measurement for benzene SFE, droplet size distribution changed from ~ 30 nm (S class), to ~ 300 nm (M class) and to ~ 3000 nm (L class) with lapse of time during one or two hours, while for n-hexadecane SFE, droplet size around 50 nm in diameter grew up to 200 nm during 3 days. Summarizing the droplet sizes of several kinds of hydrocarbon SFEs observed by DLS, SFE consisting of hydrocarbon with longer chain length was more stable than shorter one. Furthermore, we found that hydrocarbon having longer chain length and branch like glyceroltrioleto makes significantly stable emulsion under absence of surfactant. Larger molecules is able to form rigid surface of droplet and prevent molecular diffusion from droplet surface.

1. 緒言

エマルションおよび乳化技術は、化粧品分野を初めとし医薬品分野、食品分野など種々多岐に渡る分野で活用されている。ここで用いられているエマルションとは、水と油のように均一に溶解しない二種類の液体の一方を微粒子（分散質）とし、もう一方の液体（分散媒）中に分散させている系を指し、当然の事ながら分散質表面には界面活性剤分子などが吸着している。このようなエマルションは概して熱力学的に不安定な系であるため、さまざまな不安定化要因や機構、例えば、重力による分離（比重差）、凝集、合一、オストワルド熟成により時間が経過すると必然的に崩壊する（水と油との2相に分離する）^{1~5}。このようなエマルションの複雑な不安定機構を解明するために、これまでに様々なアプローチがなされてきているが^{6~10}、界面活性剤（乳化剤）などの安定化剤が共存するために液/液分散系における液滴の分散安定性の理解を分かりにくくしているのが現状である。また、エマルションの本来の目的は、水あるいは油だけの一液相では決して得られない高付加価値を両者を任意に混合することにより作り出すことであり、乳化剤を添加することが目的な訳ではない。さらに、エマルション本来の姿である分散相や分散媒の特性は、界面活性剤自身の乳化能力に依存するあまり、見落とされている可能性もある。そこで、シンプルな系であるサーフ

ァクタント・フリー・エマルション（界面活性剤無添加エマルション）の物性を十分に理解することができれば、エマルション溶液などの液/液分散系の本質の解明に大いに寄与できるものと考えている。

2. 実験

2.1 試料

油相として、炭素鎖長が6から16の偶数のアルカン、環状構造を有するシクロヘキサン、芳香族であるベンゼン、長鎖かつ分岐構造を有するスクワラン、カルボキシル基を有するオレイン酸、メチルオレート、エチルオレート、グリセロールトリオレートを使用した。水相には注射用蒸留水を用いた。

2.2 調製と測定

サーファクタント・フリー・エマルションは、水相に所定量の油相を滴下し、超音波発振機（ブラウンソニック 220 型、125W、45kHz）を用いて分散処理を施すことにより調製した。油滴の粒子径の測定は動的光散乱法（Malvern サブミクロンパーティクルアナライザー MODEL4700 と NICONP MODEL 380 ZLS）、表面電位は電気泳動レーザー Doppler 法（NICONP 製 Model 380 ZLS）、直接観察には、凍結切断レプリカ法—TEM（日立製作所）を用いた。

3. 結果および考察

3.1 動的光散乱法による粒子径測定

まず、水中における分散安定性が悪いと言われている炭化水素鎖長が6の油（ベンゼン、n-ヘキサン、シクロヘキサン）を強力な外的因子を印加した場合（超音波照射）の水中油滴の粒子径の経時変化を動的光散乱法（DLS）を



The Establishment of a Preparation of Stable Emulsion under Surfactant-free Condition and Explication of flocculation/coalescence processes

Masahiko Abe

Faculty of Science and Technology, Science University of Tokyo, 2641, Yamazaki, Noda, Chiba 278-8510

用いて測定した¹¹⁾。ベンゼンの場合、Fig.1(a)に示すように、分散の初期段階では主として数十 nm 径 (Sクラス) の粒子が多数存在し、少数の数百 nm 径 (Mクラス) を有する粒子が観測された。約 20 分が経過すると、Sクラスの

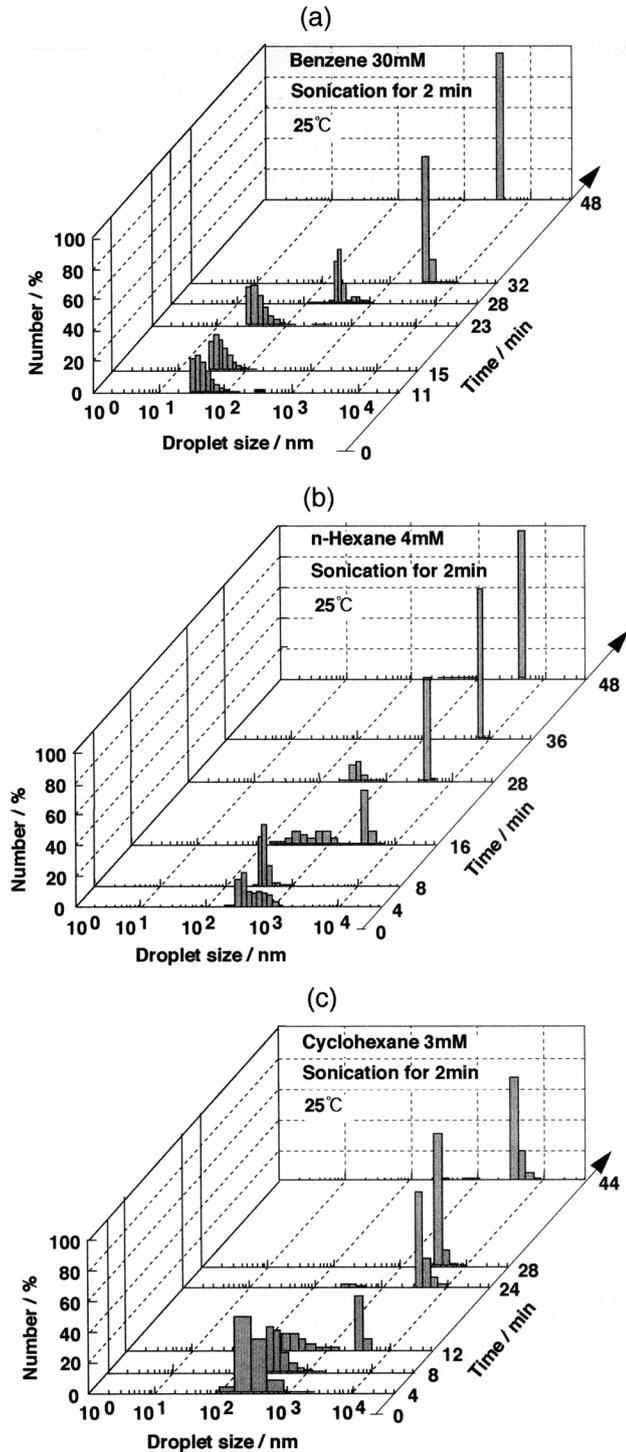


Figure 1 Size distributions at various elapsed times of benzene droplets at 25°C measured by dynamic light scattering (Sub-micron particle analyzer system 4700 : Malvern Instrument Co.) after ultrasonication Concentration of oils : (a) benzene; 30mM, (b) n-hexane; 4mM and (c) cyclohexane; 3mM. Ultrasonic treatment time 2 min.

粒子数が減少して、Mクラスの粒子数が増加した。最終的には粒子径は数千 nm 径 (Lクラス) を有する油滴へと成長した。一方、n-ヘキサン、シクロヘキサンの場合 (Fig.1 (b), (c))、超音波照射直後も数十 nm 径 (Sクラス) の油滴は観測されず、数百 nm 径 (Mクラス) のみが観測された。その粒子径分布はベンゼンの場合と同様に時間とともに不連続に数千 nm 径 (Lクラス) へと成長した。

さらに、飽和炭化水素類の炭素鎖長を増加させて同様の検討をしてみた (Fig. 2)。Fig. 2から明らかのように、炭化水素鎖長の増加とともに初期粒子径が減少すると同時にその粒子径の経時安定性も向上している (●-■-▲-△-□-○)。炭化水素数 16 のヘキサデカンを用いた場合には、約 3 日間 Sクラスの油滴を観測することができた¹²⁾。また、油の種類、初期粒子径、成長過程を分類すると、Table 1 のような 3つのタイプに大別できる¹³⁾。

タイプ (A) : ヘキサンやオクタンのような炭化水素鎖長の短い油は、MクラスからLクラスへ速やかに成長する。

タイプ (B) : ヘキサデカンのような炭化水素鎖長の長い油は、SクラスからMクラスへ緩やかに成長する。

タイプ (C) : ベンゼンのような芳香族炭化水素は、Sクラス、Mクラス、Lクラスへと速やかに成長する。

これらのことから、初期粒子径、粒子径の維持 (安定性)、成長過程などは油の種類により特異的な挙動を示すことが分かった。そこで、油滴の生成や成長過程を油の物性との関係から検討した¹⁴⁾。

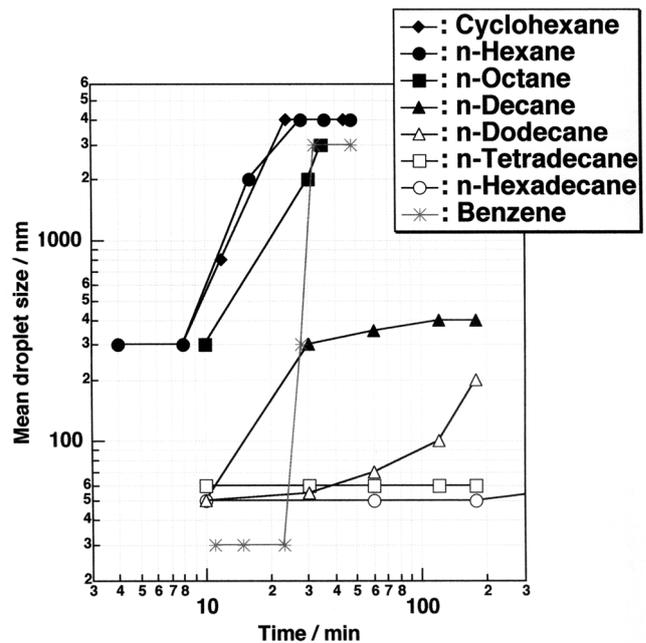


Figure 2 Temporal change of mean droplet size as a function of time for hydrocarbons. Benzene; 30mM (*), cyclohexane - ; 3mM(◆), n-hexane; 4mM(●), n-octane; 1mM(■), n-decane; 1mM(▲), n-dodecane; 1mM(△), n-tetradecane; 1mM(□), and n-hexadecane; 1mM(○).

Table 1 Types of hydrophobic oils

	[A] n-hexane type	[B] n-hexadecane type	[C] benzene type
Solubility	As low as 1 mM	Quite lower	As high as 23 mM
Viscosity	Very low	medium	Very low
Interfacial tension	~50 mN m ⁻¹	~50 mN m ⁻¹	25 –33 mN m ⁻¹
γ/η	large	small	small
Initial droplets size	200 – 300 nm	90 – 100 nm	30 – 50 nm
Growing	Fast M to L change	Slow S to M change	Fast S to M change

Table 2 Evolution pattern and stability of fine particle

	Molecular formula	M.W.	m.p. / °C	b.p. / °C	Density / g cm ⁻³	Surface tension ^{b)} / mN m ⁻¹	Interfacial tension ^{a)} / mN m ⁻¹	Viscosity ^{c)} / mPa s	Vapor pressure ^{b)} / mN m ⁻²	Results	
										Evolution pattern	Stability of fine particle
Water	H ₂ O	18.02	0	100	0.99705	72.59	-	0.7973	3.1673 × 10 ⁶	-	-
Benzene	C ₆ H ₆	78.11	5.533	80.100	0.87372	28.24	35.0	0.564	1.2689 × 10 ⁷	[C] ^{b)(d)(e)}	~20 min ^{b)(d)(e)}
Cyclohexane	C ₆ H ₁₂	84.16	6.541	80.719	0.77853	24.65	50.59	0.825	1.3009 × 10 ⁷	[A] ^{b)(d)}	0 ^{b)(d)}
n-Hexane	C ₆ H ₁₄	86.18	-95~-100	68.7	0.6603	17.90	50.80	0.290	2.5387 × 10 ⁷	[A] ^{b)(d)(e)}	0 ^{b)(d)(e)}
n-Octane	C ₈ H ₁₈	114.23	-56.8	125.7	0.7026	21.14	51.68	0.480	1.8634 × 10 ⁶	[A] ^{c)(e)}	0 ^{c)(e)}
n-Decane	C ₁₀ H ₂₂	142.29	-30	174.0	0.7300	23.37	52.30	0.835	1.7315 × 10 ⁵	[B] ^{c)(e)}	~20 min ^{c)(e)}
n-Dodecane	C ₁₂ H ₂₆	170.34	-9.6	214.5	0.7511	24.91	52.78	1.257	1.5351 × 10 ⁴	[B] ^{c)(e)}	~3 days ^{c)(e)}
n-Tetradecane	C ₁₄ H ₃₀	198.39	5.5	252.5	0.7624	26.13	53.32	1.783	1.2645 × 10 ³	[B] ^{c)(e)}	~3 days ^{c)(e)}
n-Hexadecane	C ₁₆ H ₃₄	226.45	18.13	286~293	0.7734	27.05	53.77	2.571	9.0072 × 10 ¹	[B] ^{c)(e)}	~3 days ^{c)(e)}

a)20°C, b)25°C, c)30°C, d)Ultrasonication for 2min, e)Ultrasonication for 8min

Evolution pattern of oil droplets: **[A]** ~10⁻²(middle class)→~10⁻³(visible class)
[B]~10⁻¹(fine class)→ ~10⁻²(middle class)
[C]~10⁻¹(fine class)→ ~10⁻²(middle class)→~10⁻³(visible class)

炭化水素数6から16までの偶数のアルカン（飽和炭化水素）およびベンゼン、シクロヘキサンの物性と油滴の成長パターンをTable 2に示す。物性を比較してみると、油/水の界面張力は炭化水素鎖長が増加してもほとんど変わりなくほぼ50mN m⁻¹であったが、粘度および蒸気圧は大きく異なっている。炭化水素鎖が6と16を比べた場合、粘度では約10倍、蒸気圧では約1/10⁵倍である。このことから、粘度と蒸気圧は油滴の安定性や粒子の大きさを決定する重要なファクターであることが示唆される。ま

たこのことは、ヘキサンの場合に見られる微細油滴の成長過程は分子拡散（オストワルド熟成）が支配的であることも示唆している。得られた粒子径の経時変化をこの2つの因子（粘度、蒸気圧）から分析すると以下ようになる。**タイプ(A)の油**：炭化水素鎖長の短いヘキサンやオクタンのような油は、粘度が低いため水中に分散させるのは容易であるが、分子拡散が起こりやすい（蒸気圧が大きい）ので分散安定性に劣る。ヘキサンのような極めて粘度の小さな油は、かな

り大きな蒸気圧（ヘキサデカンの約 10^5 倍）を持つため、その状態（小粒子）を維持できずに速やかに大粒子へと成長する。また、水に対する溶解度が極めて小さいため、分子状態で水中に存在することができない。そのため M クラス以上の油滴では分子拡散は期待されない。数十 nm 径（S クラス）の油滴については、超音波照射により一時的に形成されたとしても、極めて速い分子拡散あるいは合一（小粒子(S) → 大粒子(M)）が起こるため、事実上、観測されないものと考えられる。

タイプ(B)の油：炭化水素鎖長の長いヘキサデカンのような油は、粘度が大きいため破碎しにくい、超音波によっていったん微細化されてしまえば、蒸気圧が小さいために分子拡散を起こしにくくなるので成長は緩やかとなる。

タイプ(C)の油：タイプ(A)と同様に、粘度が低いため水中に分散させるのは容易であるが、分子拡散が起こりやすい（蒸気圧が大きい）ので分散安定性に劣る。しかし、疎水性分子の中でベンゼンのような極めて溶解性の高い油は、他の油に比べ水中に溶解した分子が多数存在するため、分子拡散は溶解状態で律速段階（小粒子(S) → 溶解 → 大粒子(M)）をとるものと考えられる。そのため、溶解度の極めて小さなタイプ(A)のヘキササンなどに比べ、S クラスから M クラスへの成長が明確に観測されたものと考えられる。

3.2 ベンゼン油滴の凝集・合一過程のフリーズフラクチャー TEM (FFEM) による直接観察

これまで述べてきたように、油の種類を替え、系統的に油滴の成長過程をまとめると3つのタイプ ((A)(B)(C)) に大別されることが分かった。その中で、特に分子拡散が成長過程に大きく起因していることが示唆された。しかし、成長過程には、もう一つのプロセスである凝集・合一過程がある。動的光散乱法ではこれらの成長過程の違いを明確に区別することは困難であるため、ベンゼン油滴をフリーズフラクチャー TEM (FFEM) を用いて、直接観察することを試みた。フリーズフラクチャーレプリカ法は、液体試料を液体プロパンや液体窒素中に投入して、1000 ~ 10000 °C / s の凍結速度で試料を急速に凍結して溶媒である水分子をアモルファス状態で固定化することができる。ベンゼン油滴のような調製後約 30 分という短い時間で S クラス、M クラス、L クラスへと刻々と変化するような試料からなる分散液内部の状態をより正確に捉えるためには、瞬間凍結によって固定化できるフリーズフラクチャー法は極めて有効である。さらに、階層構造（S クラス、M クラス、

L クラス）などを視覚的に捉えることができる魅力も持っている。

まず、調製直後の動的光散乱法 (DLS) による粒子径分布（数分布）と FFEM 像を Fig. 3 に示す¹⁵⁾。Fig. 3(a) に示すように、20 ~ 100 nm (S クラス) の主な粒子径分布と 300 ~ 500 nm (M クラス) の小さな粒子径分布が観察された。FFEM 像 (Fig. 3(b)) を見ると、30 ~ 200 nm の油滴が観察されている。その中でも特に、30 ~ 100 nm の油滴 (DLS での S クラスの粒子径分布に相当) が多数観察された。また、200 ~ 500 nm の凝集体 (白矢印) を数個観察することができた。これらのサイズもまた、DLS で得られた M クラスの粒子径分布とよく一致している。これらの FFEM 結果は、DLS によって観測された離散的な粒子径分布を支持していることが分かった。

次に、調製 60 分後における DLS から得られた粒子径分布（数分布）と FFEM 像を Fig. 4 に示す。Fig. 4(a) から明らかなように、DLS では S クラスの粒子径分布は観測されず、200 ~ 400 nm (M クラス) の小さな分布と 3000 ~ 4000 nm (L クラス) の大きな分布を観測することができた。Fig. 4(b) の FFEM 像によって M クラスに相当する 200 ~ 500 nm の油滴が観察された。またこの FFEM 像のなかで、隣接する M クラスの 2 つの油滴が合一している

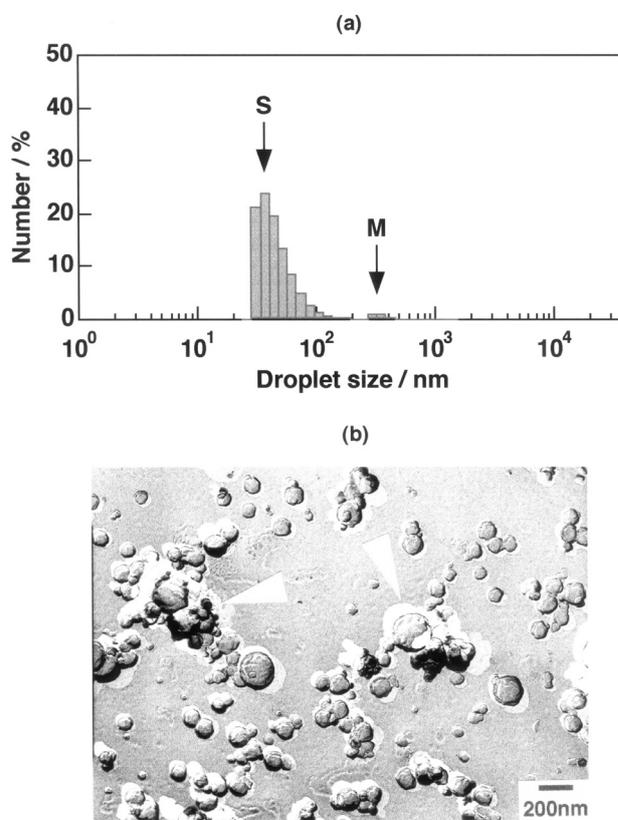


Figure 3 (a) Size distribution measured by dynamic light scattering (Sub-micron particle analyzer system 4700 : Malvern Instrument Co.), and (b) FFEM image of benzene droplets dispersed in water, immediately after sonication.

FFEM 像 (白矢印) を得ることができた。一方, Fig. 4 (c)から明らかなように, 60 分後においても小さな油滴はお互いに凝集している様子も捉えることができた。このことから, サイズの小さな S クラスの油滴は “凝集” しても合一しないが, サイズが大きな M クラスの油滴は, 油滴が接触すると速やかに “合一” して成長しており, Fig. 5 に示すような凝集・合一成長モデルを示すことができる¹⁵⁾。

3.3 油滴としての分散安定性に優れた油の探索

測定した直鎖飽和炭化水素の中でヘキサデカン油滴が最も安定性に優れていたことは前述した通りであるが, さらに安定性に優れた油の探索を試みた。不飽和炭化水素類である 1-デセンや 1-ヘキサデセンを用いた場合¹⁸⁾には,

前述の飽和炭化水素類よりも分散安定性は劣るが, 分岐のある飽和炭化水素であるスクワランを用いた場合^{13, 14)}には (Fig. 6), 数十 nm の極めて小さい粒子径が少なくとも 3 日間存在できることが分かった。そこで, スクワランのように疎水基鎖長が長く, かつ分枝構造を有し, さらにカルボキシル基という弱い極性部位を持つ脂肪酸や脂肪酸エステルなどの油脂類を用いてサーファクタント・フリー・エマルションの調製を試みた^{16, 17)}。

まず, 油脂である脂肪酸エステルの共通骨格であるオレイン酸について検討してみた。水中に分散させたオレイン酸滴の粒度分布を Fig. 7 に示す。なお, 分散はボルテックスミキサーで 1 分間攪拌した後, 超音波発振機 (ブラウンソニック 220 型 125 W) で 8 分間, 超音波を照射する

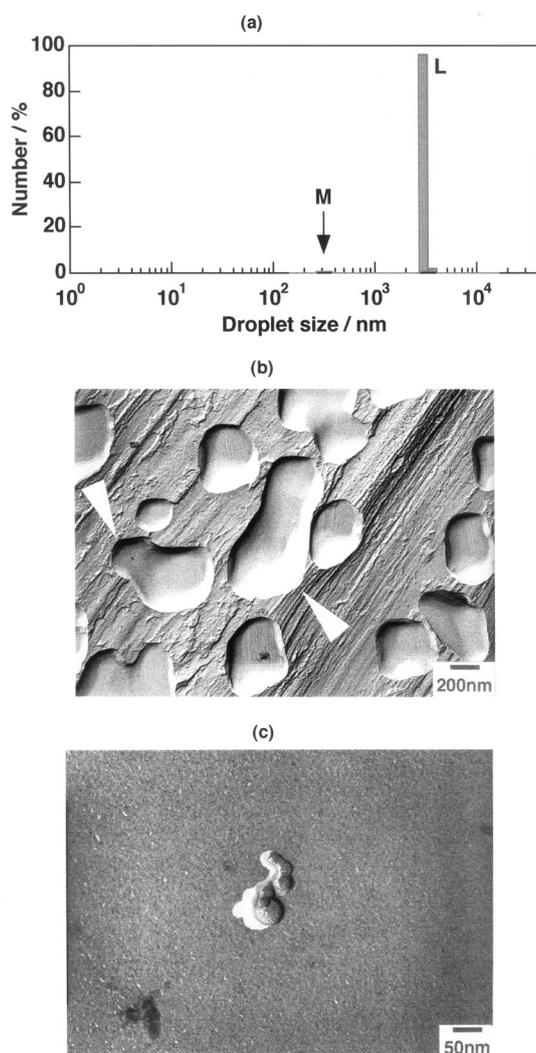


Figure 4 (a) Size distribution measured by dynamic light scattering (Sub-micron particle analyzer system 4700 : Malvern Instrument Co.), and (b)FFEM image of coalescence of benzene droplets dispersed in water, and (c) FFEM image of small aggregate of benzen droplets 60 min after sonication.

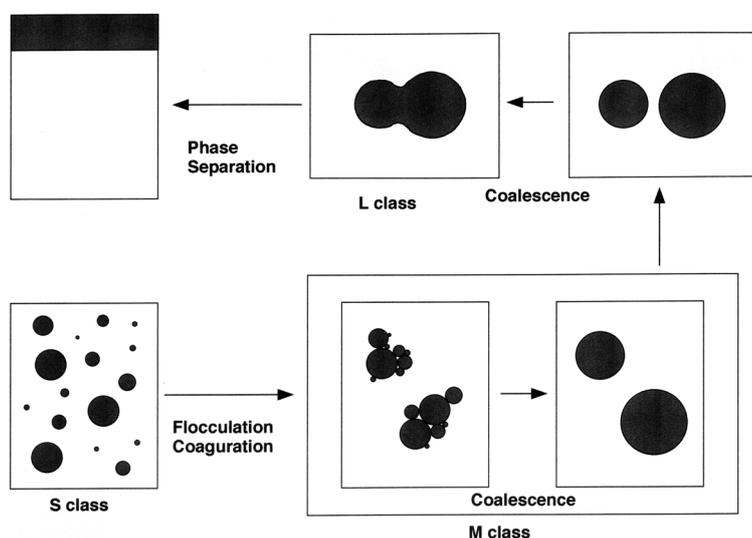


Figure 5 Schematic illustration of different steps in droplet growth from S to M and M to L class droplets obtaine by FFEM.

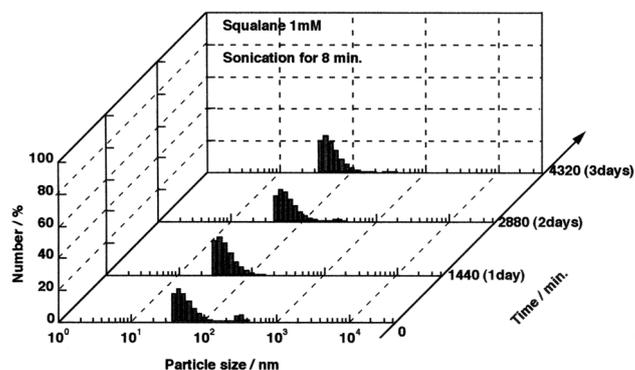


Figure 6 Size distributions at various elapsed times of squalane droplets at 30°C measured by dynamic light scattering method. Squalane concentration is 1mM. Sonication time is 8min.

ことにより行った。Fig. 7から明らかなように、油滴調製10分後では、数十nmにピークを持つSクラスと数百nmにピークを持つMクラスの粒度分布が観察され、時間の経過とともに離散的（不連続）に成長した（ベンゼン滴など¹¹⁾と同様）。一方、アルコール部分のアルキル鎖長が短い脂肪酸エステルのもethylオレート滴の場合（Fig. 8）、調製直後では数十nmにピークを持つSクラスだけのピークが観察され、そのMクラスへのシフトは連続的に起こった。この傾向は、アルキル鎖長をより長くしたデシルオレートとオレイルオレートの場合にも観察され、またLクラスの粒子は数分布で表現すると無視できるほど少なかった。さらに、methylオレートの場合、その粒子径が2~3倍成長するのに2~3日間要したが、デシルオレートやオレイルオレートの場合は2~4週間要し、粒子径の成長時

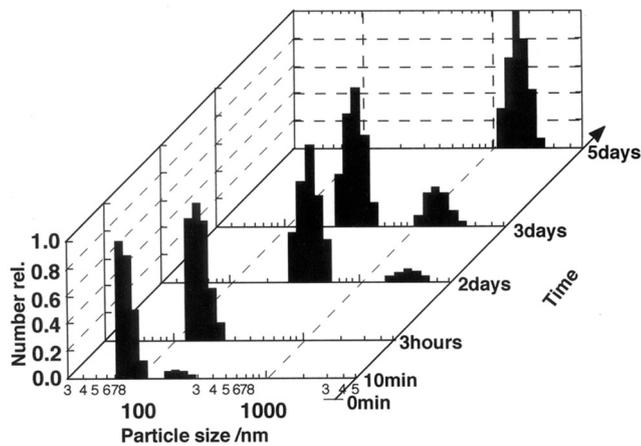


Figure 7 Size distributions at various elapsed times of oleic acid droplets in water at 30°C measured by a dynamic light scattering method.

間はエステル鎖長の増加に伴い鈍くなる傾向にあった。次に、用いた脂肪酸エステルの中で大きな分枝構造を持っているグリセロールトリオレート滴の粒度分布をFig. 9に示す。ここで注目すべきことは、調製10分後に観察されたSクラス（数十nm）の粒子径が、少なくとも24ヶ月間保持され続けていることである。ちなみに、この粒子径は現在もなお持続している。表面電荷（ ζ 電位）も粒子径の変化に対応して経時変化を示し（Fig.10）、油滴を調製した直後の場合、油滴の表面は油の種類に依存せず約マイナス32mVの ζ 電位を持っていたが、分散安定性の悪い油であるオレイン酸は時間とともにその絶対値を減少させた。

ここで用いた脂肪酸エステルの界面張力および密度は、種類によって大きな違いはないが、粘度はアルコール部分のアルキル鎖長などの増加に伴い、methylオレート

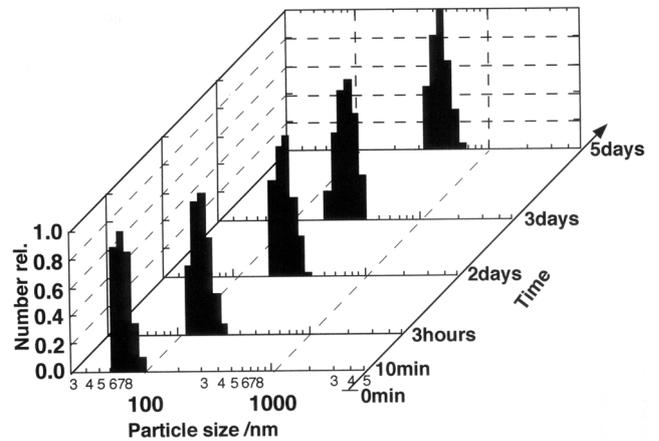


Figure 8 Size distributions at various elapsed times of methyl oleate droplets in water at 30°C measured by a dynamic light scattering method.

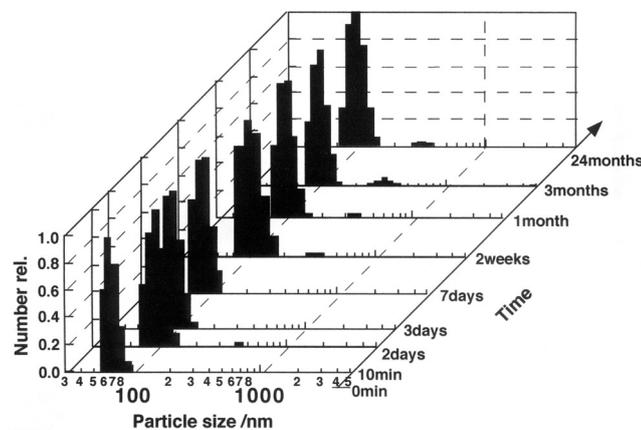


Figure 9 Size distributions at various elapsed times of glycerol trioleate droplets in water at 30°C measured by a dynamic light scattering method.

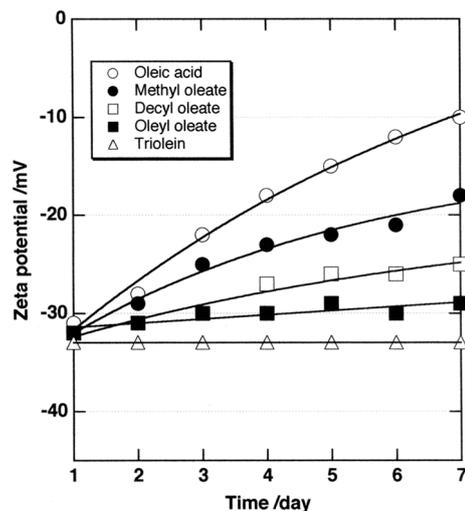


Figure10 Changes in zeta potential of oil-droplets dispersed in water as a function of time. oleic acid (○), methyl oleate (●), decyl oleate (□), oleyl oleate (■), and glycerol trioleate (△)

(4.88mPas)、デシルオレート (12.7mPas)、オレイルオレート (24.0mPas)、グリセロールトリオレート (56.0mPas) と増加する。つまり、アルキル鎖長の長い油、また分枝構造を有する油ほど粘度は大きくなり、分散安定性に優れた油滴を調製できるものと考えられる。

ところが、油の種類によっては、油滴の分散安定性が油の粘度と比例関係にないものも存在した。例えば、前述したように、脂肪酸エステルと共通の骨格を持つオレイン酸は高粘度を有している (23.0mPas) にも関わらず、油滴の分散安定性は悪かった。そこで、これらの分散油滴の成長過程を比較してみることにする。エマルションが物理化学的に破壊分離していく過程の違いについては、前述したように、粒子同士が凝集・合一を起こす現象と、分子拡散による成長の2つが考えられる。後者は、オストワルド熟成と呼ばれ、物質が微小になるほど溶解度が増大するという事実に起因する現象であり、小さい粒子を形成している物質が分散媒中に溶解し、拡散によって大きい粒子に吸収あるいは吸着され、粒度分布が変化するというものである。Lifshitz¹⁸⁾らは、次式で表される微粒子のオストワルド熟成の理論 (LSW 理論) を提唱した。また、Taylor¹⁹⁾やKabalnov²⁰⁾はこの式を用いて、液滴のオストワルド熟成を証明している。

$$\omega = \frac{dr^3}{dt} = \frac{9}{8} \cdot \frac{DC_{\infty}M}{\rho^2 RT} \quad (3)$$

ここで、D は分散媒中に溶解した分散相の拡散係数、 C_{∞} は分散相の水に対する溶解度、 γ は油/水 2 相間の界面張力、M と ρ はそれぞれ分散相の分子量と密度、r は系の平均粒子半径である。

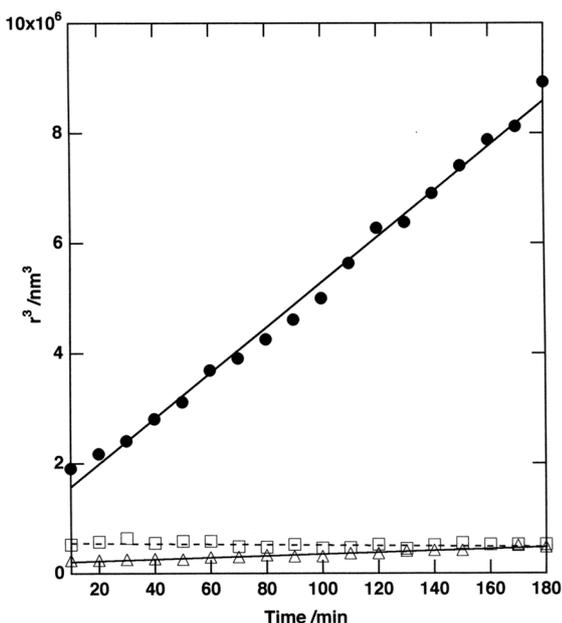


Figure11 Plots of the cube of droplet size s a function of time. Oleic acid (●), methyl oleate (△), and glycerol trioleate (□).

分散安定性の悪いオレイン酸およびメチルオレート、分散安定性が最も良いグリセロールトリオレート滴の r^3 値の経時変化をプロットした (Fig.11)。なお、測定時間はオレイン酸、メチルオレート油滴の M クラスへの成長が観察された3時間である。オレイン酸油滴の r^3 の値は、時間の経過に伴い、直線的に増加した。一方、油滴の安定性が悪いメチルオレートの場合も r^3 の若干の増加が認

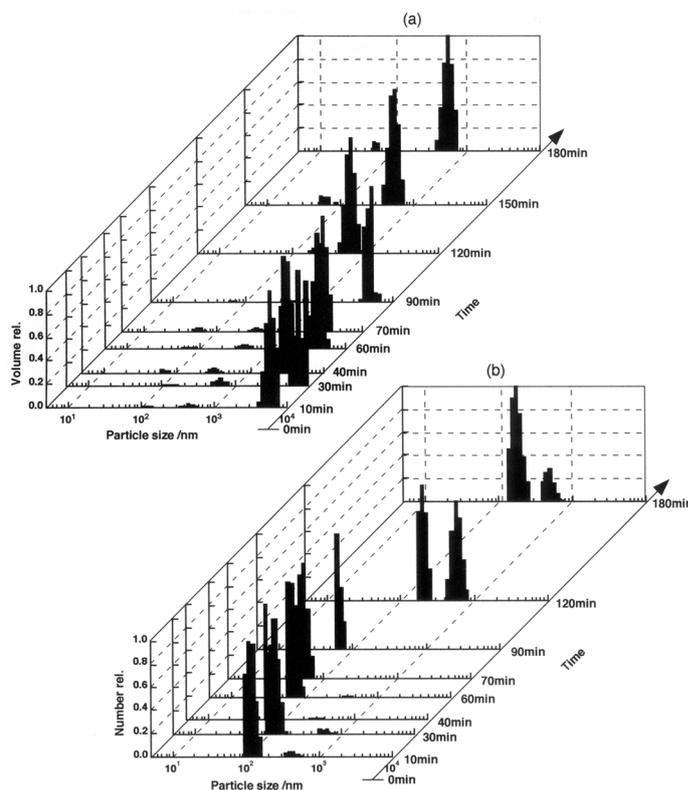


Figure 12 Size distributions ; (a) volume and (b) number distribution, at various elapsed times oleic acid droplets in water at 30°C measured by a dynamic light scattering method.

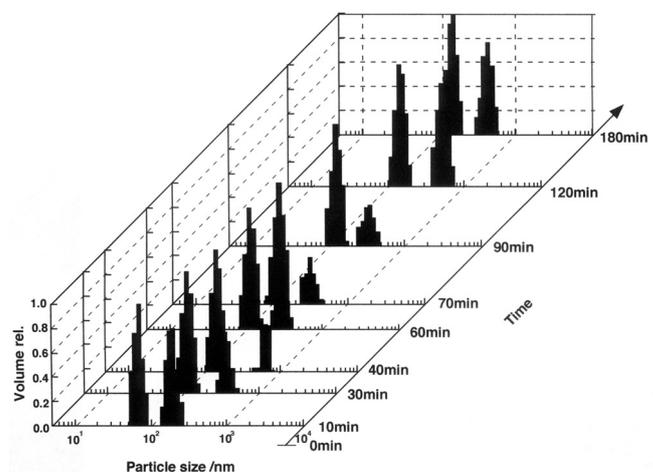


Figure 13 Size distribution (volume distribution) at various elapsed time of methyl oleate droplets in water at 30°C measured by a dynamic light scattering method.

められたが、メチルオレートの ω 値はオレイン酸の ω 値の40分の1であった。したがって、オレイン酸の場合のオストワルド熟成の成長速度はメチルオレートの場合と必ずしも同じではない。一方、グリセロールトリオレートの r^3 値はほとんど経時変化を示さなかった。この測定時間（10分から180分）におけるオレイン酸滴の粒子径の体積分布と数分布の挙動を Fig.12(a)および(b)に示す。体積分布で表現すると大きな粒子に属する分子の割合の変化が分かり、また数分布で表現すると小さな粒子の位置がより正確にわかるので、Fig.12(a)からはSクラスの小粒子が時間経過に伴い小さくなっていく傾向、さらに(b)からはLクラスの大粒子が90分以降観測されなくなる傾向が分かる。これは、オストワルド熟成による成長プロセスを

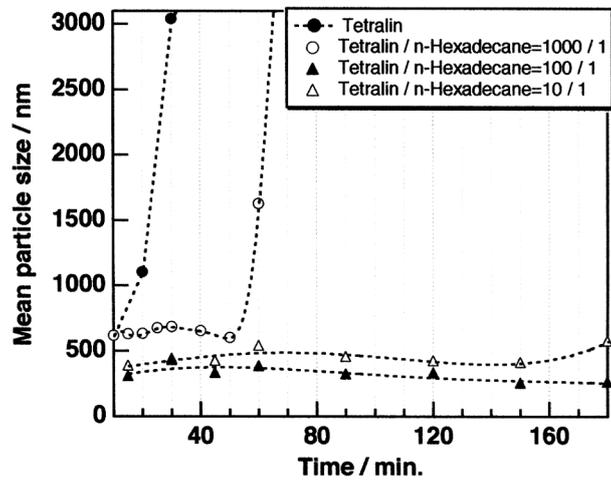


Figure 14 Temporal change of droplet size in tetralin dispersion as a function of time on n-hexane addition. Mixing ratio to 1mM tetralin is 1:1000 (○), 1:100 (▲), and 1:10 (△). Tetralin alone (●).

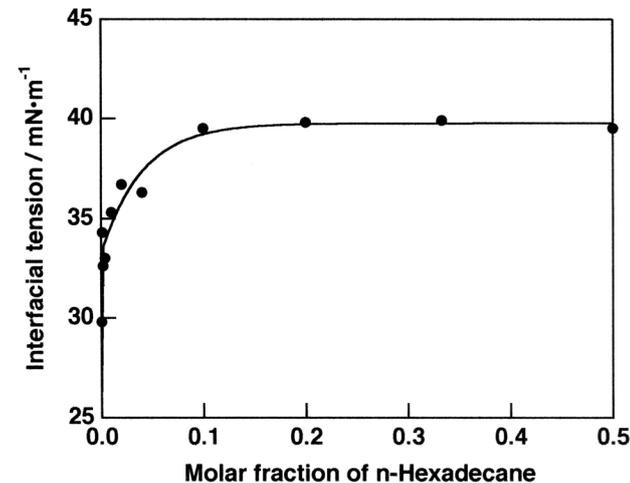


Figure15 Interfacial tension (γ) for tetralin-water boundary at various contents of n-hexadecane (30°C).

支持するものである。つまり、小さい粒子の分子拡散により大きい粒子の成長が起こり、クリーミングしたことが考えられる。一方、Fig.13に示すメチルオレート油滴の場合、オレイン酸の場合とは異なり、その体積分布からも小粒子の連続成長が確認される。すなわち、メチルオレートをはじめとする脂肪酸エステルの場合の微小油滴の成長は凝集・合一によるものであると考えられる。

3.4 別の油の共存による油滴の安定性の向上

また我々は、分散安定性が悪いベンゼンやテトラリン滴に、それ自身で分散安定性が極めて良い n-ヘキサデカンあるいはスクワランを少量添加すると、分散安定性が向上することを見出した¹²⁾。テトラリンにヘキサデカンを添加した場合の平均粒子径の経時変化を Fig.14 に示す。図から明らかなように、テトラリンのみの分散油滴は数十分程度で成長するが、ヘキサデカンを添加すると粒子径はほとんど変化しなくなった。油/水界面張力を測定したところ、テトラリン中のヘキサデカンの濃度が増加していくに従って増加することが分かった (Fig.15)。このことは、疎水性の高いヘキサデカンが油/水界面に配向していることを示し、あたかも界面活性剤のように作用していることがわかった。また、ベンゼンにヘキサデカンを少量添加した場合の目視による経時変化の観察結果を Fig.16 に示す。写真から明らかなように、ヘキサデカンを少量添加すると安定性が飛躍的に向上している。そこで、グリセロールトリ

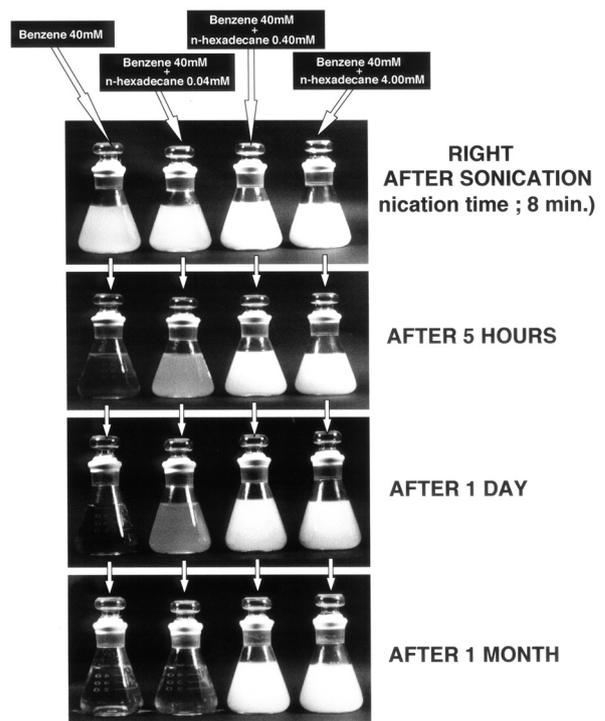


Figure16 Photographic recording of droplet stabilization for n-hexadecane/benzene mixture in water at 30°C .

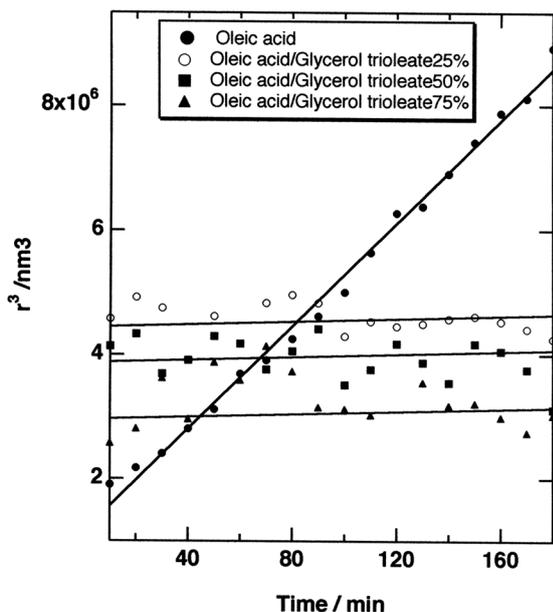


Figure 17 Plots of the cube of droplet size at various contents of glycerol trioleate as a function of time at 30°C. Oleic acid/glycerol trioleate=25% (○), 50% (■), 75% (▲), and 100% (●).

オレートにも同様な作用があるのか確かめてみた¹⁷⁾。Fig.17に示すように、少量のグリセロールトリオレートを添加することでオレイン酸の ω 値の経時変化に対する傾きは極端に小さくなった。この場合も、*n*-ヘキサデカンの場合と同様に、オレイン酸滴の表面近傍にグリセロールトリオレートが局在化し、油滴を安定化させているものと考えられる。

これまで述べてきたように、油単独、混合油のいずれの場合においても、長鎖かつ分岐を有する分子を用いた場合の方が水中における油滴の分散安定性は向上している。これは一見すると、疎水性／親水性のバランスから考えた場合には異常な現象に思われるが、実際には油／水界面に配向するとは考えにくい疎水性の高い油分子が油滴表面近傍に局在化することにより、短鎖炭化水素の分子拡散を抑制して粒子が安定化されているとみなせる。

4. 総括

現時点までに得られた結果を整理すると、以下のようになる。

1. 界面活性剤が存在しない多量の水と少量の油からだけなる系に、超音波などを用いて強力な機械的な外力を印加すると、ある特定の時間範囲内でエマルション状態を維持できる。油の選択により1年以上も安定なサーファクタント・フリー・エマルションを調製できる。
2. 水中において生成する油滴の大きさは、通常言われている油と水との界面張力の値よりもむしろ油の粘性と密接に関係し、粘性が大きい油の方が生成する油滴の大き

さは小さくなる。

3. 水中において生成した油滴は必然的に経時変化して大きくなるが、そのプロセスには2通りある。一つは、水に対する溶解度をほとんど無視できる油を用いた場合に観察されるプロセスで連続的な成長である。二つ目は水に対する溶解度がある程度ある油、あるいは粘性の小さな油を用いた場合に観察されるプロセスで離散的に成長する。
4. これらの不安定な油滴に、粘性が大きく、かつ、相互溶解性のない油を少量添加すると、それらの粒子径は安定化されてあたかも粘性の高い油が界面活性剤のような振る舞いをして、言い換えれば、“油が油を乳化する”興味深い現象を引き起こす。

油そのものの物性を十分理解した上で、エマルションの調製を行うことは、界面活性剤の使用の低減など、現在、大きく取り上げられている環境問題の解決の糸口となるものと考えられる。

(参考文献)

- 1) Evans DF, Wenersrrom H.: THE COLLOIDAL DOMAIN SECOND EDITION: Wiley-VCH, Inc., New York, 1999.
- 2) McClements DJ, : Food Emulsions: Practice and Techniques: CRC Press, Boca Raton, FL, 1998.
- 3) Hunter RJ, : Foundations of Colloid Science: Vol. 1, Oxford University Press, Oxford, 1986.
- 4) Hiemenz PC, Rajagopalan R, : Principles of Colloid and Surface Chemistry, 3rd ed.: Marcel Dekker: New York.
- 5) Davis SS, Smith A, : Theory Practice Emulsion Technol: Academic Press, London, 1976.
- 6) Weiss J, McClements DJ, Langmuir, **16**, 2145, 2000.
- 7) Mukesh D, Das AK, Ghosh PK, Langmuir, **8**, 807, 1992.
- 8) Bolzinger-Thevenin MA, Grossiord JL, Poelman MC, Langmuir, **15**, 2307, 1999.
- 9) Strey R, Colloid and Polymer Science, **272**, 1005, 1994.
- 10) Bernheim-Groswasser A, Tlustý T, Safran SA, et al., Langmuir, **15**, 5448, 1999.
- 11) Kamogawa K, Sakai T, Momozawa N, Shimazaki, M., Enomura, M., Sakai, H., Abe, M., J. Jpn. Oil Chem. Soc., **47**, 159, 1998.
- 12) Kamogawa K, Matsumoto M, Kobayashi T, Sakai, T., Sakai, H., Abe, M., Langmuir, **15**, 1913, 1999.
- 13) Kamogawa K, Abe M, : Encyclopedia of Surface and Colloid Science: Marcel Dekker, New York, in press.

-
- 14) 阿部正彦, フレグランスジャーナル, **1998**-8, 29, 1998.
- 15) Sakai T, Kamogawa K, Harusawa F, Momozawa, N., Sakai, H., Abe, M., Langmuir, **17**, 255 (2001)
- 16) 阿部正彦、機能性化粧品 III、鈴木正人監修、シーエムシー, 316-325, 2000.
- 17) Kamogawa K, Akatsuka H, Matsumoto M, Yokoyama S, Sakai, T., Sakai, H., Abe, M., Colloids and Surfaces : Physicochemical and Engineering AspectsA, **180**, 41 (2001).
- 18) Lifshitz IM, Vsevolod V, J. Phys. Chem. Solids, **19**, 35, 1961.
- 19) Taylor P, Advances in Colloid and Interface Science, **75**, 107, 1998.
- 20) Kabalnov AS, Langmuir, **10**, 680, 1994.