

乳化剤フリー油中水滴型 (W/O) エマルションの分散安定化機構の解明と分散安定化技術の開発

信州大学工学部物質工学科

酒井 俊郎

Colloidal stability of emulsifier-free water-in-oil (EF-W/O) emulsions prepared by ultrasonication was examined to evaluate the mechanism on the colloidal stabilization of water droplets dispersed in organic media. We found that the colloidal stability of paraffin-based EF-W/O emulsions became higher with longer hydrocarbon chain of paraffin. Furthermore, we revealed that the vegetable oil-based EF-W/O emulsions were much more stable than the paraffin-based EF-W/O emulsions.

1. 緒言

油と水が過渡的に混合したエマルションは、液滴の浮上・沈降、凝集・合一、オストワルドライプニングなどを経て2相に分離する。このエマルションの不安定化機構・液滴の成長過程の本質を理解するため、筆者らは、乳化剤を使用しない (Emulsifier-free; EF) 水中油滴型 (O/W) エマルション (以下、EF-O/Wエマルションと略す) 中の油滴の成長過程・分散安定性・界面特性について検討してきた¹⁻²¹⁾。その結果、超音波を用いて直鎖炭化水素 (油) を水中に分散した場合、炭化水素鎖が長い油ほど水中分散油滴の分散安定性が高いことが分かった。また、短鎖炭化水素からなるエマルションでは凝集・合一過程が優先的に、長鎖炭化水素からなるエマルションではオストワルドライプニングが優先的に起こることを明らかとした。さらに、短鎖炭化水素 (ベンゼンなど) に少量の長鎖炭化水素 (ヘキサデカン、スクワラン) を混合すると、乳化剤を一切使用しなくても1年間以上もの長期間、油滴分散状態を維持できることを明らかとした。また、超音波のタンデム照射によって、EF-O/Wエマルションの長期分散安定化に成功した。そこで、本研究では、これまでとは逆相となる油中水滴型 (W/O) エマルションの分散安定化機構や油中分散水滴の界面化学的特性を解明し、EF-W/Oエマルションの長期分散安定化技術の確立を目指す。

2. 実験

油に少量の超純水 (18.2MΩ cm at 25°C, Millipore-filtered water) を混合して、超音波 (28 kHz, 300 W) を5分間照射することにより油中水滴型 (W/O) エマルション

は調製された。パラフィン油としてヘキサン、オクタン、デカン、ドデカン、テトラデカン、ヘキサデカンを使用した。また、植物油として大豆油、コーン油、オリーブ油を使用した。使用した油の物性値を Table 1 にまとめる。調製されたEF-W/Oエマルション中の水滴径は、粒度分布測定装置 (LA-950, HORIBA) により測定された。また、EF-W/Oエマルションの分散安定性は、波長700 nmにおけるエマルションの透過率 ($T@700\text{nm}$) を紫外可視分光光度計 (V-630, JASCO) を用いて測定することにより評価された。

3. 結果および考察

3.1 パラフィン油を分散媒としたEF-W/Oエマルションの分散安定性

まず、超音波洗浄機を用いて調製されたEF-W/Oエマルションの経時変化を目視により観察した (Fig.1)。EF-W/Oエマルションの濁度は分散媒がヘキサン<オクタン<デカン<ドデカン<テトラデカン<ヘキサデカンの順に増していることが観察される。また、そのEF-W/Oエマルションの濁度は時間経過とともに低下していく様子も観察される。分散媒がヘキサン、オクタン、デカンのEF-W/Oエマルションは、調製後3~4時間程度で透明となったが、ドデカン、テトラデカン、ヘキサデカンを分散媒としたEF-W/Oエマルションは、調製後24時間経過した後も乳濁状態を維持していた。この変化はEF-W/Oエマルションの透過率変化からも確認できる (Fig.2)。EF-W/Oエマルションの $T@700\text{nm}$ は時間経過と共に上昇した。EF-W/Oエマルションの $T@700\text{nm}$ の上昇はエマルションの濁度の低下を意味している。調製後6時間のEF-W/Oエマルションの透過率 ($T@6\text{h}$) は、分散媒がヘキサン>オクタン>デカン>ドデカン>テトラデカン>ヘキサデカンの順に低くなった (Fig.3)。すなわち、分散媒がヘキサン<オクタン<デカン<ドデカン<テトラデカン<ヘキサデカンの順にEF-W/Oエマルションの分散安定性は高くなることが明らかとなった。



Mechanism on Colloidal Stabilization of Emulsifier-free Water-in-Oil Emulsions

Toshio Sakai

Department of Chemistry and Material Engineering, Faculty of Engineering, Shinshu University

Table 1 Properties of water and oils that we used in this experiment

	Molecular formula	Molecular weight (g mol ⁻¹)	Density (g cm ⁻³)	Viscosity (mPas)	Surface tension (mN m ⁻¹)	Solubility, oil in water (mol m ⁻³)	Solubility, water in oil (mol m ⁻³)
Water	H ₂ O	18.02	0.99705	0.7973	71.96	—	—
Hexane	C ₆ H ₁₄	86.18	0.6603	0.290	17.9	1.1 × 10 ⁻¹	3.273
Octane	C ₈ H ₁₈	114.29	0.7026	0.480	21.14	5.8 × 10 ⁻³	3.703
Decane	C ₁₀ H ₂₂	142.29	0.7300	0.835	23.37	3.6 × 10 ⁻⁴	2.916
Dodecane	C ₁₂ H ₂₆	170.34	0.7511	1.257	24.91	2.4 × 10 ⁻⁶	2.709
Tetradecane	C ₁₄ H ₃₀	198.39	0.7624	1.783	26.13	1.4 × 10 ⁻⁶	15.55
Hexadecane	C ₁₆ H ₃₄	226.45	0.7734	2.571	27.05	9.8 × 10 ⁻⁸	2.317
Soybean	—	—	0.916	43.6	27.22	—	—
Corn	—	—	0.912	46.3	34.8	—	—
Olive	—	—	0.669	55.6	32	—	—

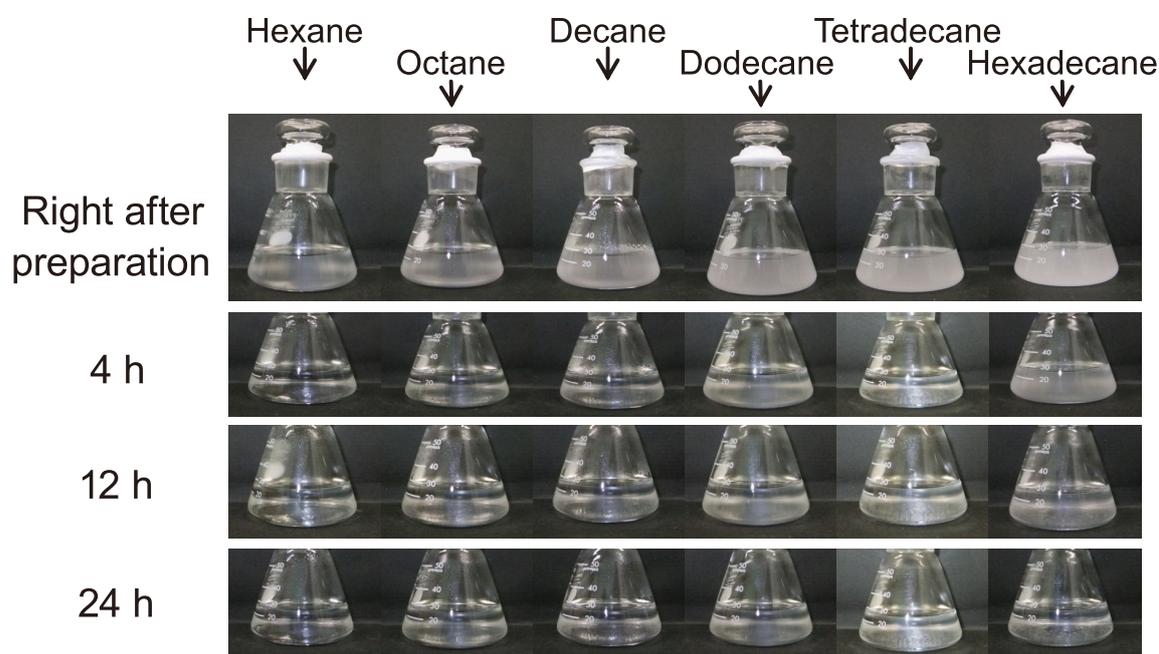
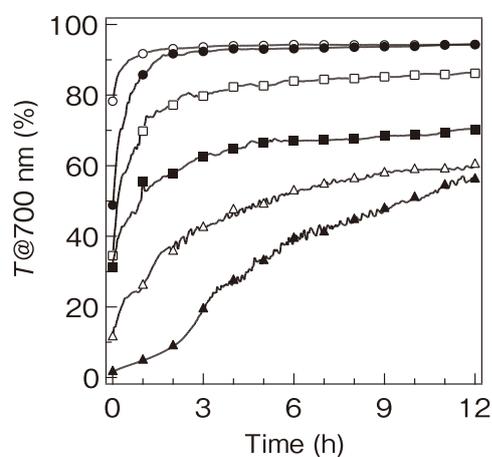
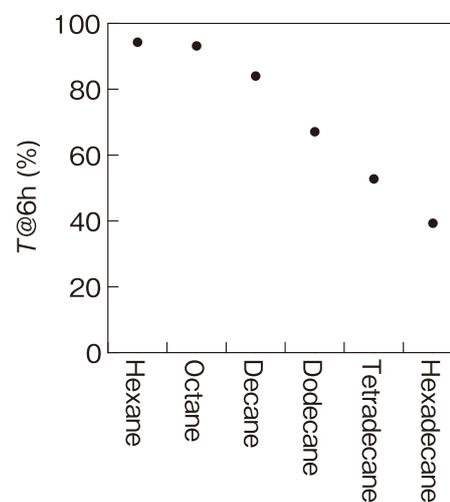


Fig. 1 Paraffin-based EF-W/O emulsions prepared with an ultrasonic cleaner.


 Fig. 2 Time course changes in transmittance at 700 nm ($T@700\text{nm}$) of EF-W/O emulsions. (○) Water/hexane, (●) water/octane, (□) water/decane, (■) water/dodecane, (△) water/tetradecane and (▲) water/hexadecane emulsions.

 Fig. 3 Transmittance at 700nm of EF-W/O emulsions measured at 6h ($T@6\text{h}$) after preparation.

3.2 EF-W/Oエマルションの分散安定化機構

前述したように、EF-W/Oエマルションの分散安定性は長鎖炭化水素からなるパラフィン油を分散媒として使用した場合に高くなることが明らかとなった。そこで、EF-W/Oエマルションの不安定化(解乳)機構についてStokesの式(式1)を用いて検証した。Stokesの式は媒体中に分散している粒子(液滴)の浮上・沈降速度(v)を表した式であり、以下のように与えられる。

$$v = \frac{2a^2(\rho_0 - \rho)g}{9\eta} \quad (1)$$

a は液滴半径、 $\rho_0 - \rho$ は分散媒と分散質の密度差、 η は分散媒の粘度、 g は重力加速度である。まず、EF-W/Oエマルションの分散安定性に及ぼす分散媒(パラフィン油)と水との密度差($\rho_0 - \rho$)の影響を検証した。 $T@6h$ をパラフィン油と水との密度差($\rho_0 - \rho$)に対してプロットしてみると、密度差(負の値)が小さくなるとEF-W/Oエマルションの分散安定性が向上($T@6h$ が低下)することが分かった(Fig. 4)。これは、Stokesの式からも分かるように、分散媒(パラフィン油)と水との密度差が小さくなると、EF-W/Oエマルション中の水滴の沈降速度が低下して、EF-W/Oエマルションの分散安定性が向上したものと考えられる。

また、EF-W/Oエマルションの分散安定性に及ぼす分散媒(パラフィン油)の粘度の影響を検証した。 $T@6h$ をパラフィン油の粘度に対してプロットしてみると、粘度が大きくなるとEF-W/Oエマルションの分散安定性が向上($T@6h$ が低下)することが分かる(Fig.5)。これも、Stokesの式からも分かるように、分散媒(パラフィン油)

の粘度が大きくなると、EF-W/Oエマルション中の水滴の沈降速度が低下して、EF-W/Oエマルションの分散安定性が向上したものと考えられる。また、高粘度の分散媒(パラフィン油)は分散している水滴の凝集・合一を抑制しているものと考えられる。Smoluchowskiの式(式2)によれば、凝集・合一の速度は分散媒の粘度に反比例する。Smoluchowskiの式(式2)は油滴の衝突頻度をもとに見積もられる油滴の凝集・合一速度であり、油滴サイズの時間変化(dr^3/dt)は、

$$\frac{dr^3}{dt} = \frac{4kT}{3\eta} Nv \quad (2)$$

と表わされる。 r, t, k, T, η, N, v は、それぞれ油滴半径(m)、時間(s)、ボルツマン定数($J K^{-1}$)、絶対温度(K)、分散媒(水)の粘度(Pa s)、油滴の数(m^{-3})、油滴一個の体積(m^3)である。このことから、分散媒の粘度の増加は水滴の沈降を抑制すると同時に、凝集・合一を抑制していることが示唆された。

一方で、EF-W/Oエマルションの分散安定性と水滴径との関係を見てみると、水滴径が大きいほどEF-W/Oエマルションの分散安定性が向上している(Fig.6)。Stokesの式によれば、水滴の沈降速度は水滴径の2乗に比例するため、EF-W/Oエマルションの分散安定性は水滴径が大きいほど低下するはずである。しかし、本実験で得られたEF-W/Oエマルションの分散安定性は反対の傾向を示している。これらのことから、EF-W/Oエマルションの分散安定性は、分散媒と水との密度差や分散媒の粘度などの分散媒の物性に強く依存していることが示唆された。

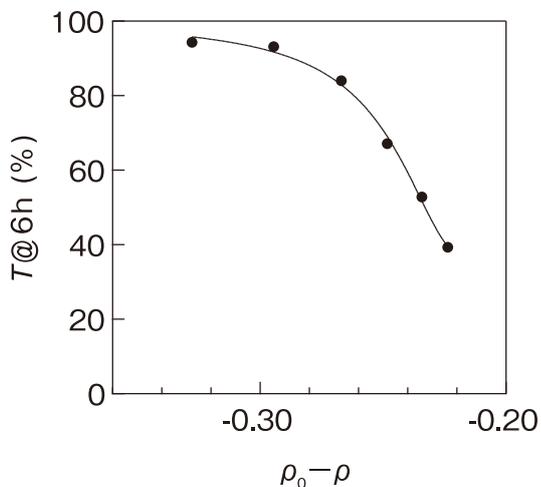


Fig. 4 Transmittance at 700nm of EF-W/O emulsions measured at 6h ($T@6h$) after preparation plotted as a function of density difference ($\rho_0 - \rho$) of alkane.

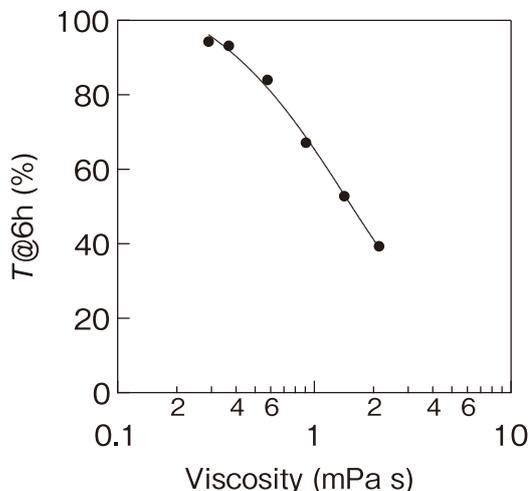


Fig. 5 Transmittance at 700nm of EF-W/O emulsions measured at 6h ($T@6h$) after preparation plotted as a function of viscosity of alkane.

3.3 植物油を分散媒としたEF-W/Oエマルションの分散安定性

これまで、パラフィン油を分散媒としたEF-W/Oエマルションの分散安定性と分散媒の物性との相関性について検討してきた。その結果、特に、分散媒と水との密度差が小さく、分散媒の粘度が大きな油を分散媒として使用した場合に、EF-W/Oエマルションの分散安定性が向上することが明らかとなった。これは、分散媒と水との密度差が小さく、分散媒の粘度が大きな油を分散媒として使用することにより、分散安定性の高いEF-W/Oエマルションが調製できることを意味している。そこで、分散媒と水との密

度差が小さく、分散媒の粘度が大きな植物油（大豆油、コーン油、オリーブ油）（Table 1参照）を分散媒として調製されたEF-W/Oエマルションの分散安定性を評価した。その結果、調製後24時間を経過してもエマルションの乳濁状態はほとんど変化せず、維持されることが明らかとなった（Fig. 7）。 $T@700\text{nm}$ の値も調製24時間後においてもほぼゼロであり、EF-W/Oエマルションは極めて安定であることが確認された（Fig. 8）。以上のことから、植物油を分散媒としたEF-W/Oエマルションは、パラフィン油を分散媒としたEF-W/Oエマルションに比べて分散安定性が高いことが明らかとなった（Fig. 9）。

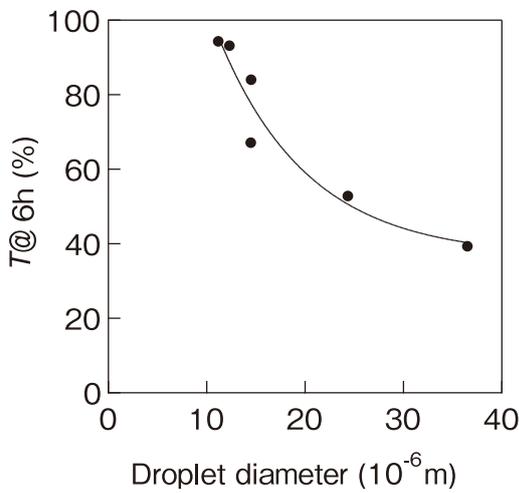


Fig.6 Transmittance at 700nm of EF-W/O emulsions measured at 6h ($T@6h$) after preparation plotted as a function of droplet diameter.

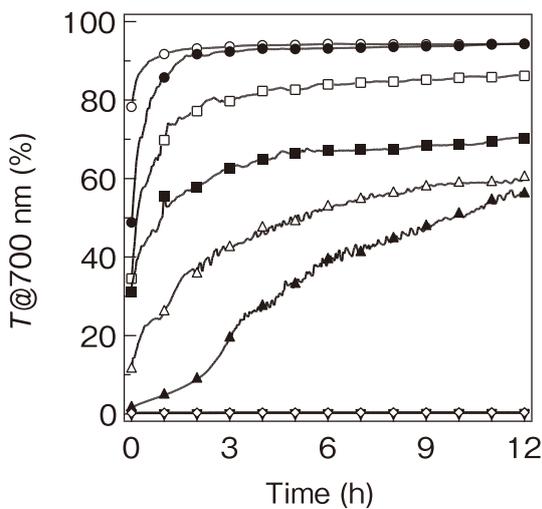


Fig.8 Time course changes in transmittance at 700 nm ($T@700\text{nm}$) of EF-W/O emulsions. (○) Water/hexane, (●) water/octane, (□) water/decane, (■) water/dodecane, (△) water/tetradecane and (▲) water/hexadecane, (▽) water/soybean oil, (▼) water/corn oil and (◇) water/olive oil emulsions.

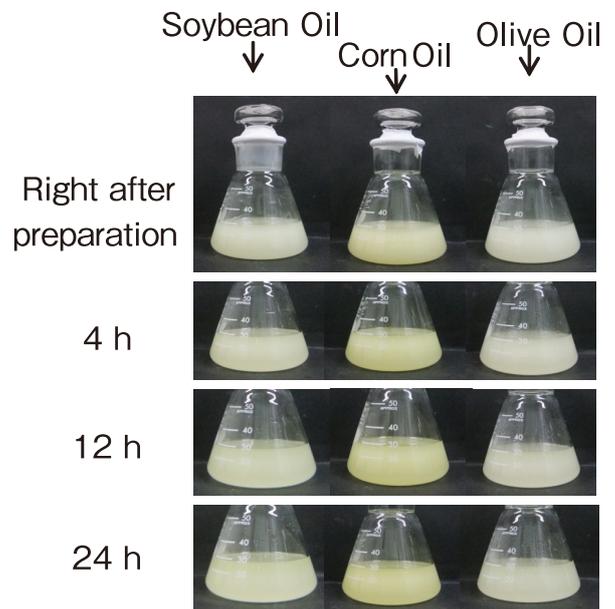


Fig.7 Vegetable oil-based EF-W/O emulsions prepared with an ultrasonic cleaner.

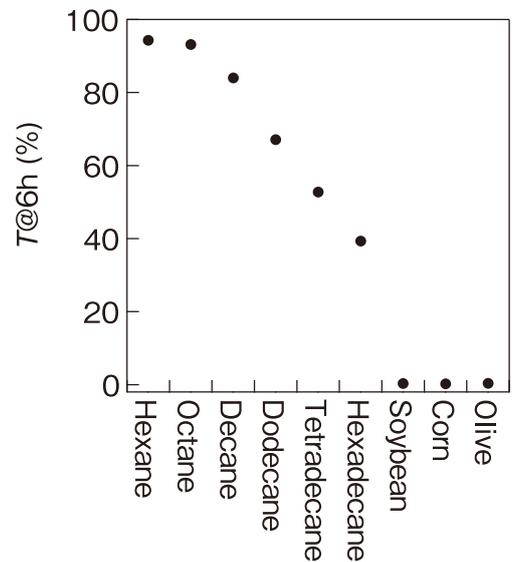


Fig.9 Transmittance at 700 nm of EF-W/O emulsions measured at 6h ($T@6h$) after preparation.

4. まとめ

本研究では、パラフィン油、植物油を分散媒とした乳化剤フリー油中水滴型 (EF-W/O) エマルションの分散安定性について検討した。パラフィン油を分散媒とした EF-W/O エマルションの分散安定性は、分散媒がヘキサン < オクタン < デカン < ドデカン < テトラデカン < ヘキサデカンの順に向上することが分かった。さらに、植物油 (大豆油、コーン油、オリーブ油) を分散媒とした EF-W/O エマルションは極めて分散安定性が高いことが明らかとなった。この分散安定性の違いは、分散媒である油の物性に強く依存していることが分かった。特に、分散媒 (油) と分散質 (水) との密度差および分散媒 (油) の粘度に強く依存していることが明らかとなった。このように乳化剤を使用しなくても W/O エマルションを調製することが可能であり、分散媒の物性により分散安定性も制御可能であることが示された。また、植物油を分散媒とした EF-W/O エマルションは高い分散安定性を有していることから、化粧品、食品などへの応用の可能性が示唆された。今後、さらに EF-W/O エマルション中の水滴の凝集・合一、オストワルドライピングについても検討を進め、EF-W/O エマルションの不安定化機構の本質に迫っていきたい。

謝辞

本研究の遂行にあたりコスメトロジー研究振興財団よりご支援いただきましたことを深く感謝申し上げます。

(引用文献)

- 1) Kamogawa K., Sakai T., Momozawa N., Shimazaki M., Enomura M., Sakai H., Abe M.: Evolution and Growth of Oil Droplets in Emulsifier-Free, Metastable Aqueous Solutions: A Light Scattering and Conductive Probe Study, *J. Jpn. Oil Chem. Soc.*, 47, 159-170, 1998.
- 2) Kamogawa K., Matsumoto M., Kobayashi T., Sakai T., Sakai H., Abe M.: Dispersion and Stabilizing Effects of n-Hexadecane on Tetralin and Benzene Metastable Droplets in Surfactant-Free Conditions, *Langmuir*, 15, 1913-1917, 1999.
- 3) Sakai T., Kamogawa K., Harusawa F., Momozawa N., Sakai H., Abe M.: Direct Observation of Flocculation/Coalescence of Metastable Oil Droplets in Surfactant-free Oil/Water Emulsion by Freeze-Fracture Electron Microscopy, *Langmuir*, 17, 255-259, 2001.
- 4) Kamogawa K., Akatsuka H., Matsumoto M., Yokoyama S., Sakai T., Sakai H., Abe M.: Surfactant-Free O/W Emulsion Formation of Oleic Acid and its Esters with Ultrasonic Dispersion, *Colloids Surf. A*, 180, 41-53, 2001.
- 5) 酒井俊郎, 加茂川恵司, 酒井秀樹, 阿部正彦: 界面活性剤無添加系エマルションの新しい展開, *オレオサイエンス*, 1, 33-46, 2001.
- 6) 阿部正彦, 酒井俊郎: 疎水性物質の添加によるサーファクタントフリーエマルションの分散安定化, *FRAGRANCE JOURNAL*, 29, 21-29, 2001.
- 7) Sakai T., Sakai H., Abe M.: Dimpled Polymer Particles Prepared by a Single-Step Method in an Acoustic Field, *Langmuir*, 18, 3763-3766, 2002.
- 8) Sakai T., Kamogawa K., Nishiyama K., Sakai H., Abe M.: Molecular Diffusion of Oil/Water Emulsions in Surfactant-Free Conditions, *Langmuir*, 18, 1985-1990, 2002.
- 9) Sakai T., Kamogawa K., Kwon K. O., Sakai H., Abe M.: Pyrene Fluorescence Measurements of Metastable Oil Droplets in Surfactant-Free Oil-in-Water Emulsions, *Colloid Polym. Sci.*, 280, 99-106, 2002.
- 10) Sakai T., Takeda Y., Mafune F., Abe M., Kondow T.: Dye Transfer between Surfactant-Free Nanodroplets Dispersed in Water, *J. Phys. Chem. B*, 106, 5017-5021, 2002.
- 11) Sakai T., Takeda Y., Mafune F., Abe M., Kondow T.: Monitoring Growth of Surfactant-Free Nanodroplets Dispersed in Water by Single-Droplet Detection, *J. Phys. Chem. B*, 107, 2921-2926, 2003.
- 12) Kamogawa K., Kuwayama N., Katagiri T., Akatsuka H., Sakai T., Sakai H., Abe M.: Dispersion and Stabilization in Water of Droplets of Hydrophobic Organic Liquids with the Addition of Hydrophobic Polymers, *Langmuir*, 19, 4063-4069, 2003.
- 13) Okudaira G., Kamogawa K., Sakai T., Sakai H., Abe M.: Suspension Polymerization of Styrene Monomer without Emulsifier and Initiator, *J. Oleo Sci.*, 52, 167-170, 2003.
- 14) Sakai T., Abe M., Momozawa N.: An Analysis of Multi-Step-Growth of Oil Droplets Dispersed in Water, *J. Oleo Sci.*, 52, 681-684, 2003.
- 15) Kamogawa K., Okudaira G., Matsumoto M., Sakai T., Sakai H., Abe M.: Preparation of Oleic Acid/Water Emulsions in Surfactant-Free Condition by Sequential Processing Using Midsonic-Megasonic Waves, *Langmuir*, 20, 2043-2047, 2004.
- 16) Sakai T., Takeda Y., Mafune F., Kondow T.: Surface Properties of Surfactant-Free Oil Droplets Dispersed in Water Studied by Confocal Fluorescence Microscopy, *J. Phys. Chem. B*, 108, 6359-6364, 2004.

- 17) Akatsuka H., Seto T., Hayashi M., Sakai T., Sakai H., Abe M.: A Study on Droplet Growth in and Stabilization of Surfactant-Free Emulsions, *Mater. Tech.*, 26, 22-31, 2008.
- 18) Sakai T.: Surfactant-Free Emulsions, *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.*, 13, 228-235, 2008.
- 19) 赤塚秀貴, 瀬戸匡人, 林真理子, 酒井俊郎, 酒井秀樹, 阿部正彦: 界面活性剤無添加水溶液中におけるオレイン酸滴の粒子径に及ぼす長鎖脂肪族アルコールの添加効果, *J. Jpn. Soc. Colour Mater.*, 81, 111-116, 2008.
- 20) 酒井俊郎: サーフアクタントフリーエマルションの分散安定化機構の解明と分散安定化技術の開発, *オレオサイエンス*, 8, 17-25, 2008.
- 21) 酒井俊郎: 高純度オレイン酸を油としたサーFACTANTフリーエマルション, *FRAGRANCE JOURNAL*, 37, 46-53, 2009.