

乳化・解乳化技術総論

鈴木 敏幸

1. エマルションの種類と状態

乳化系(エマルション)は、水と油のように互いに溶け合わない相の一方を他方に微細な液滴として分散させた系で、可溶化系とは異なり熱力学的に不安定な非平衡系である。乳化型には、水中に油滴が分散したOil-in-Water (O/W) エマルションと油中に水滴が分散したWater-in-Oil (W/O) エマルションがある。また、エマルションを粒子として水や油に分散させたW/O/Wや、O/W/Oなどの多相エマルション(Multiple emulsion)もある(図1)。

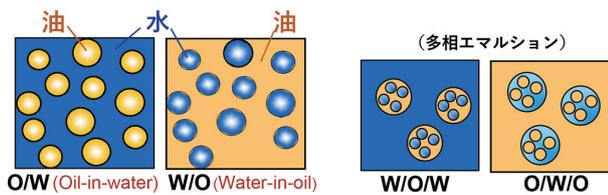


図1 エマルションの型

図2に、粒子径の観点から乳化系と可溶化系の状態を示した。ミセル溶液の場合、ミセルの大きさは数nm~10nm程度で透明な溶液となっている。一方、エマルションは、水と油の2つの相からなる2相系で、100~10⁵nm(0.1~100μm)程度の粒子径で、光を散乱して白く濁って見える。粒子径が光の波長より十分短い100nm以下になると、波長の短い光を強く散乱するレイリー散乱により、青みを帯びた半透明から透明となる。この状態は「微細な粒子径のエマルションである」という類推から、1940年代にSchulmanにより“マイクロエマルション”と名付けられたが¹⁾、近年の様々な研究から、マイクロエマルションは膨

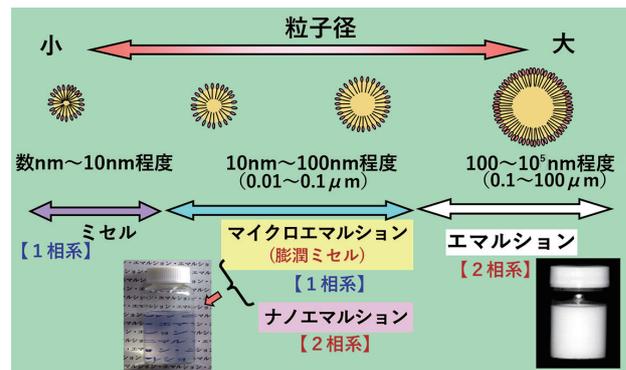


図2 粒子径と状態

潤ミセルと言える状態であり、熱力学的に安定な可溶化系であることが明らかになっている²⁾。これに対して、“ナノエマルション”という微細なエマルションがある。名前にナノが付くので、マイクロエマルションよりも小さな粒子径であると誤解されることがあるが、見た目も粒子径もマイクロエマルションと同等であり、熱力学的に不安定な2相系であるという点が異なる。相図によりその領域を判断しないと区別できない。

2. エマルションの生成と乳化型

エマルションの調製方法は、分散法と凝集法に大別される。分散法は、大きな液滴の塊を機械的エネルギーにより細かくして、乳化粒子とする。一方、凝集法は均一な溶液状態から、温度などの環境変化により相分離をさせ、微細な液滴を生成させる。工業的なエマルションの大半は分散法により製造されている。乳化粒子を生成させるということは、塊を切っていくことで、切る度に新たな界面が生じる。界面には界面自由エネルギーが存在するので、微細粒子の分散系は、界面の面積が増大した高エネルギー状態にあり、熱力学的に不安定である。

乳化型がO/WになるかW/Oになるかを決定する因子として最も影響が強いのは、界面活性剤の水あるいは油に対する溶解性であり、Bancroftの規則として知られている。これは、乳化剤(界面活性剤)の溶解性が高い液相が連続相となるというものである。しかし厳密に調べると、油に対す



Overview of Emulsification/Demulsification Technology
 Toshiyuki SUZUKI
 1976年 日本大学大学院理工学研究科修了(工学博士)
 現在 日光ケミカルズ(株)中央研究所/東京理科大学客員教授
 連絡先: 〒174-0046 東京都板橋区蓮根3-24-3
 E-mail: suzutosh@nikkolgroup.com

2022年11月30日受理

る界面活性剤の単分散飽和溶解度が高い界面活性剤でも、水中にミセルが形成されるとO/Wエマルジョンとなる。すなわち、乳化型の決定因子はミセル形成であり、ミセルが形成される相が連続相となる。

3. エマルジョンの安定化と解乳化

エマルジョンはエネルギー状態が高いため、安定化の工夫をしないと崩壊していく。典型的なエマルジョン崩壊の現象として、凝集、合一、クリーミングがある(図3)。クリーミングは、エマルジョンの内相と外相間の比重差により乳化粒子が浮上あるいは沈降して、エマルジョンが部分的に濃縮される現象である。凝集は粒子間に作用するLondon-van der Waals引力により、乳化粒子が接触し集まるものである。凝集によって排液あるいはクリーミングが促進される。凝集やクリーミングの過程で、互いに接した液滴の界面膜強度が弱いと、合一により膜が破壊され乳化粒子の大粒子化が進み、ついには油と水の2相に分離する。

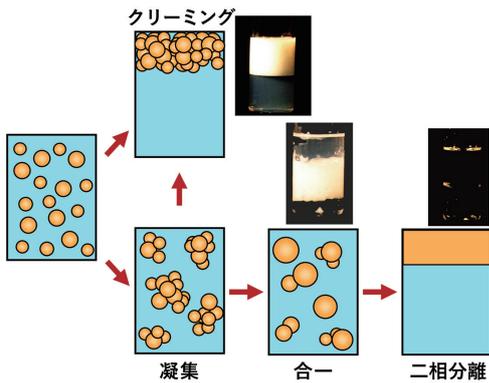


図3 エマルジョンの崩壊

エマルジョンの安定性を高めるためには、物理的な崩壊現象を抑える必要がある。クリーミングの目安となる粒子の浮上・沈降速度は、Stokesの沈降式(1)で示される。

$$u = \frac{2a^2(\rho_1 - \rho_0)g}{9\eta} \quad (1)$$

u : 沈降速度 a : 粒子半径 g : 重力加速度
 η : 連続相の粘度 ρ_0, ρ_1 : 連続相, 分散相の密度

沈降速度 u は、粒子半径 a の2乗および内相外相の密度差に比例し、外相の粘度 η に反比例する。クリーミングの抑制は、 u を小さくすることで、2乗で効いてくる粒子径を小さくすることが最も効果的であり、次いで連続相の粘度を高めることも効果的である。内相、外相の密度差を制御することは、通常、成分が予め決められているため、あまり現実的ではない。

凝集を抑制するには、「静電反発力を利用する方法」と「高

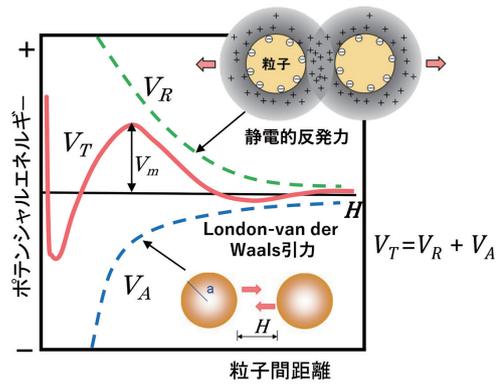


図4 静電反発力による安定化

分子吸着層の立体保護作用を利用する方法」がある。静電反発力を利用する安定化については、「コロイド分散系の安定化理論」が適用される(図4)。分散系では、常にLondon-van der Waals引力が作用し、凝集を促している(ポテンシャル曲線 V_A)。これに対して、表面を帯電させると、電荷に基づく反発力が生じる(曲線 V_R)。両者の力のバランスで安定性を論じたのがDLVO理論³⁾であり、分散系の安定性を議論する時に用いられ、エマルジョンの安定化にもこれが適用される。 V_A と V_R を足したものが式(2)で示した V_T というポテンシャル曲線で、その極大値 V_m が分散系の安定性に重要である。 V_m が大きく、熱エネルギーで超えることができないなら、系は安定である。逆に V_m が低く熱エネルギーで容易に超えられたり、あるいは V_m が存在しないような時、粒子はポテンシャルの谷間へ落ち込み凝集する。イオン性の界面活性剤を用いるなどして、表面電位を高めることが有効である。

$$V_T = \underbrace{\frac{\varepsilon a \phi_0^2}{2} \ln(1 + \exp(-\kappa H))}_{V_R: \text{斥力ポテンシャル}} - \underbrace{\frac{aA}{12H}}_{V_A: \text{ポテンシャル}} \quad (2)$$

ε : 溶媒の誘電率 a : 粒子半径 ϕ_0 : 表面電位
 κ : Debyeパラメーター H : 粒子最近接表面間距離
 A : Hamaker定数(通常 10^{-13} erg程度の値)

高分子吸着層による安定化⁴⁾に関しては、粒子が接近して吸着した高分子鎖同士が互いに接触すると、接触部分では高分子の濃度が高くなると共に、高分子鎖のコンフォメーションが歪む(図5)。高分子濃度の高まりは溶媒の侵入を促し、浸透圧効果によって反発力を生み出す。またコ

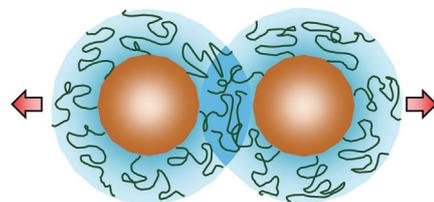


図5 吸着層の立体保護作用による安定化

ンフォメーションの歪みを是正しようとする効果(エントロピー効果)によっても反発力が生じる。親水性非イオン界面活性剤の親水部は高分子なので、この効果が期待できる。

合一を防ぐためには、乳化粒子の界面膜を強くする必要があり、乳化粒子の周囲に液晶やゲルなどの高次構造体を形成させることが有効である。界面活性剤と共に、Co-surfactantとしてセタノールやステアリルアルコールが液晶やゲル形成に用いられる。図6は、界面活性剤と高級アルコールにより形成されたゲル、液晶により安定化されたエマルションのモデル図である⁵⁾。

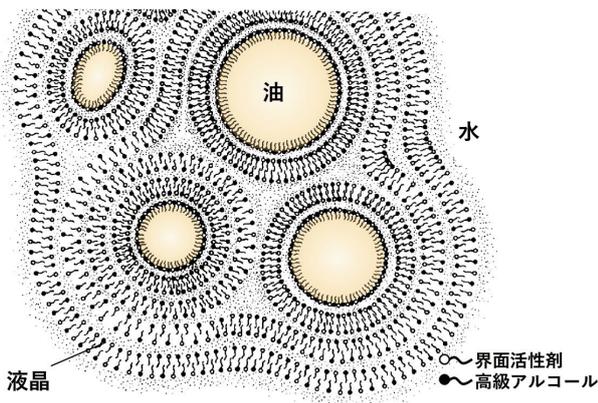


図6 液晶、ゲル形成による安定化

凝集、合一、クリーミングとは別に、オストワルドライブニング(Ostwald ripening)という崩壊現象が知られている⁶⁾。これは液滴を形成している物質の分子拡散によるもので、ナノエマルションのような微細な透明エマルションの白濁化の要因となる。液滴成分の連続相への分子拡散(溶解度)は、Kelvin則から、小さな液滴中の成分ほど大きく、より大きな粒子へ凝縮して大粒子化が進む。ドデカンのような炭化水素系油剤の場合、1 μmの粒子では、溶解度差は0.1%程度であるが、粒子径がナノオーダーに近づくと影響は大きくなる。オストワルドライブニングに対する安定性は、連続相への溶解性が低いものほど良好である。極性が低い高分子量の炭化水素は、極性が高い芳香族やエステル油に比べて安定である。また、分子量の大きな非極性油を油相に対して1%以上添加すると、オストワルドライブニングを防ぐことができるという報告がある⁶⁾。

エマルションを積極的に破壊させる操作を解乳化という。石油3次回収の際におこなう、原油エマルションからの石油回収は解乳化の例である。以下に解乳化法を示す。

①無機塩の添加：イオン性界面活性剤を用いたO/Wエマルションは、多原子価の反対イオンを含む塩の添加で、電気二重層の圧縮、表面電位の低下、水不溶性金属塩の析出により破壊される。また、非イオン界面活性剤を用いた系では、多原子価の陽イオンを含む塩を加えると、界面活性

剤の水和力が低下し、解乳化が促進される。

②温度変化：非イオン界面活性剤を用いた乳化系では、温度変化に伴う親水部の脱水和により、親水性-親油性が変化し、転相を生じるものがある。転相温度付近は不安定である。また、沸点付近での粒子間の衝突激化、あるいは凍結による界面活性剤の水和水脱離によっても解乳化が起こる。

③遠心力の付与：遠心力の負荷によりクリーミングが促進され、衝撃力、ずり力も働くため、解乳化が促進される。

④濾過：分散相である乳化粒子が濡れやすい濾材を用いてエマルションを濾過すると、粒子が濾材に濡れて液膜を生成し、合一が生じる。

⑤HLBの変動：適正值から大きくずれたHLB数の界面活性剤を加えると、所要HLBからずれて解乳化が促進される。

⑥その他：連続相と分散相の容積比の変化、高压の交流電場の負荷、溶剤による界面活性剤の溶解、失効化などを要因としても解乳化が起こる。

4. 乳化剤の選択と適正乳化プロセスの設定

エマルションの調製においては、「適切な乳化剤の選択」と「乳化条件の設定」が重要な因子である。乳化剤選択では、界面活性剤の親水性-親油性バランス(HLB)を指標にすると便利である。HLBとはHydrophile-Lipophile-Balanceの略で、界面活性剤の性質を示す概念であったが、Griffinは数多くの乳化実験から界面活性剤の分子構造と性質との関連を調べ、それを数値化してHLB数(HLB Number)として界面活性剤に割り振った⁷⁾。様々な算出法が提案されているが、Griffinが提唱したのは、親水基の重量%を5で割った数値をHLB数とし、物性値との関連付けをおこなっている(表1)。混合界面活性剤のHLB数は、「重量分率とHLB数との積の和」として求められ、加成性が成り立つ。

表1 HLB数と応用時の指標

HLB数	水中での挙動	機能と応用		
		HLB数	機能	エマルションタイプ
0	分散せず	1	消泡剤	W/O エマルション
2		3		
4	わずかに分散	3	W/O乳化物	
6		6		
8	乳状に分散	7	湿潤剤	O/W エマルション
10	安定な乳状に分散	9	O/W乳化物	
12		13		
14	半透明な液	15	洗浄剤	
16	透明に溶解	15	可溶化剤	
18		18		
20				

図7は、HLB数を変化させ、非極性油である流動パラフィンと極性油のオリーブ油に対する乳化性を、エマルジョンの平均粒子径を指標としてプロットしたものである。乳化剤として、種々の親水性非イオン界面活性剤を用い、親油性のグリセリン脂肪酸エステルとの混合比を変えてHLB数を調整している。界面活性剤と油剤との間には相性があり、エマルジョンの平均粒子径にはばらつきがあるが、流動パラフィンではHLB数が約10.5でどれも極小値となっている。これをその油の所要HLB(Required HLB)と呼ぶ。油の種類(極性)が変わると所要HLBも変化する⁸⁾。

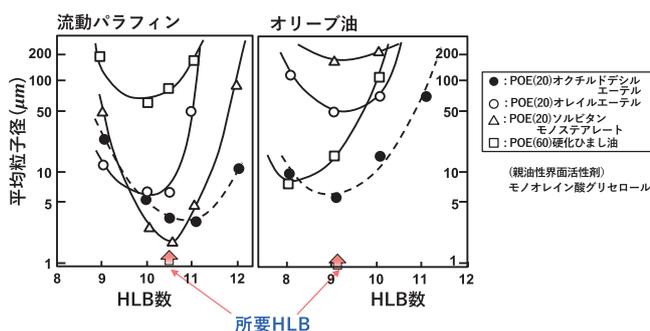


図7 混合界面活性剤のHLB数とエマルジョンの平均粒子径

複数の油が存在する系の場合、各成分の所要HLBと重量分率をかけて、その総和から油相の所要HLBが算出できる。所要HLBが決まったら、その条件で乳化をおこない、エマルジョンが油分離する傾向にある時は、最適HLBより低めになっているので、少し親水性を高める。逆に水分離が早く起こるようなら、親水性が高すぎるので、親油性の界面活性剤の比率を増やすことにより、安定性を高めることができる。HLB数方式は、乳化の第一歩として界面活性剤の選定によく用いられている。

エマルジョンに特有の現象として、組成が同じでも調製方法によって状態が全く異なることがある。何故そうすることが起こるのかを油/水/界面活性剤からなる状態図(相図)を用いて考えてみたい。図8左側のイラストと棒グラフは、2つの異なる乳化プロセスと、それにより生成したエマルジョンの粒子径分布である。Aは、Agent in water法という乳化方法で、界面活性剤を添加した水相中に、攪拌をしながら油相を加えてO/Wエマルジョンを生成させる。Bは転相乳化法と言って、化粧品エマルジョンなどの調製によく用いられる方法である。界面活性剤を溶解・分散させた油相に水を加えて乳化をおこなう。最初はW/Oエマルジョンとなっているが、元々親水性の界面活性剤が用いられているので、途中で連続相が油から水へ転相してO/Wエマルジョンとなる。一般に、転相乳化法を用いた時の方が微細な乳化粒子のエマルジョンが得られる。それ

ぞれの乳化プロセスを、図8右側の状態図で観ていくことにする。エマルジョンの組成は図中の星印(☆)の点で、水と油が半々ぐらいと界面活性剤が少量からなる組成である。

Aの乳化は水-界面活性剤軸上の点から始まり、油頂点へ向かう矢印Aに沿って組成が変化して☆印のエマルジョン組成に到達する。乳化初期にミセル領域を通過すると、可溶性限界を超えて油相、水相が分離した2相領域へ入りエマルジョンが生成する。一方、乳化法Bでは、途中ラメラ液晶(LC)およびO/LC(液晶中油型エマルジョン)領域を経由した後、O/Wエマルジョンとなっている。無限会合体の液晶やD相(界面活性剤相)が形成されると、油/水界面張力が著しく低下する。このため、同じ攪拌力(機械エネルギー)であってもより微細な乳化粒子が生成する^{8,9)}。

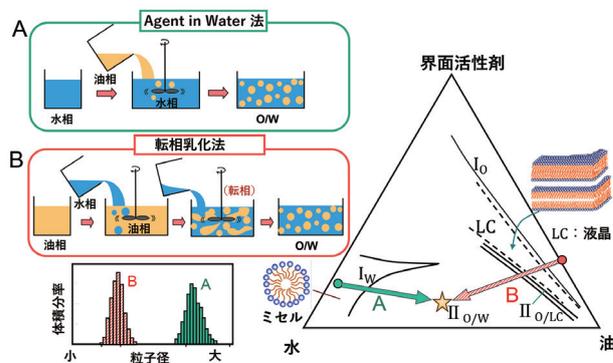


図8 乳化プロセスと相状態変化および乳化粒子径

5. おわりに

乳化、解乳化技術の基礎について解説をおこなった。近年、分子集合体を用いて微細なエマルジョンを生成させる技術(液晶乳化、D相乳化)、マイクロエマルジョンを生成させた後、それを急速に冷却してナノエマルジョンを調製する方法が報告されている。また、固体微粒子やソフトマター微粒子を油/水界面に配向させ、乳化安定化をおこなうピッカリングエマルジョンや三相乳化など多様な乳化技術が提案され実用化されている。

参考文献

- Schulman, J. H. et al. : *J. Phys. Chem.*, **63**, 1677-1680(1959)
- Shinoda, K. and B. Lindman : *Langmuir*, **3**(2), 135-149(1987)
- 大島広行 : 界面ハンドブック, pp.283-293, (株)エヌ・ティー・エス(2001)
- Florence, A. T. and J. A. Rogers : *J. Pharm. Pharmacol.*, **23**, 153-169(1971)
- 鈴木敏幸ら : 日化, **1983**(3), 337-344(1983)
- 中島英夫 : 表面, **36**, 39-50(1998)
- Griffin, W. C. : *J. Soc. Cosmet. Chem.*, **1**, 311-326(1949)
- 鈴木敏幸 : エマルジョンの科学と実用乳化系の特性コントロール技術, 情報機構(2015)
- Suzuki, T. : *Acc. Mater. Surf. Res.*, **2**(1), 21-40(2017)