

新規なエマルションを創製する
スメクタイト化合物の
増粘・乳化特性とその機構解明

資生堂リサーチセンター
関根 知子

目次

論文要旨	…1
1章 イントロダクション	…3
1-1. エマルション調製における界面活性剤と増粘剤の役割	
1-2. 化粧品に用いられる粘土鉱物	
1-3. 粘土鉱物とは	
1-4. 増粘剤としての粘土鉱物	
1-5. 有機変性粘土鉱物	
1-5-1. 有機変性粘土鉱物の構造	
1-5-2. 有機変性粘土鉱物によるオイルの増粘	
1-6. 乳化剤としての粘土鉱物	
1-6-1. ピッカリングエマルション	
1-6-2. 粘土鉱物を用いたピッカリングエマルション	
1-7. 本研究の目的	
1-8. 参考文献	
2章 スメクタイト-PEG 複合体の流動特性とエージング挙動	…25
2-1. 緒言	
2-2. 実験方法	
2-2-1. 原料	
2-2-2. サンプルの調製方法	
2-2-3. 粘度測定方法	
2-2-4. スメクタイト分散液からのイオン溶出量測定方法	
2-2-5. 粘土鉱物分散液のレオオプティック測定	
2-3. 結果および考察	
2-3-1. ラポナイト (LA) のエージング挙動	
2-3-2. PEG の添加がエージングに及ぼす影響	
2-3-3. pH 調整したスメクタイト分散液のエージング挙動に及ぼす PEG 添加の影響 ①粘度変化	
2-3-4. pH 調整したスメクタイト分散液のエージング挙動に及ぼす PEG 添加の影響 ②Mg 溶出量	
2-3-5. レオオプティックス測定法による粘土鉱物-PEG 複合ゲルの離水抑制効果の解析	

2-3-6. 吸着量とスケールに関する考察

2-4. 結言

2-5. 参考文献

3章 塩およびカチオン性ポリマーを含むスメクタイト分散液の粘度変化と乳化能に関する研究 …51

3-1. 緒言

3-2. 実験方法

3-2-1. 原料

3-2-2. サンプルの調製方法

3-2-3. 粘度測定方法

3-2-4. 顕微鏡観察方法

3-3. 結果および考察

3-3-1. スメクタイト分散液への塩添加と乳化状態

3-3-2. スメクタイト-カチオンポリマー複合体による乳化

3-3-3. カチオンポリマー種の検討

3-4. 結言

3-5. 参考文献

4章 イソヘキサデカン中での有機変性粘土鉱物のゲル化メカニズムの解明および、これを用いた W/O 型乳化剤の化粧品への応用 …72

4-1. 緒言

4-2. 実験方法

4-2-1. 試薬

4-2-2. オイルゲルの調製

4-2-3. オイルゲルの粘度測定

4-2-4. W/O 型乳化剤の調製

4-2-5. 有機変性粘土鉱物の層間距離の測定

4-2-6. 有機変性粘土鉱物の分散状態の観察

4-2-7. 油中での有機変性粘土鉱物への界面活性剤の吸着量測定

4-2-8. 乳化剤の塗布時の摩擦力測定

4-2-9. 乳化剤の官能評価

4-3. 結果および考察

4-4. 結言

4-5. 参考文献

5 章 O/W/O 型マルチプルエマルションの調製とその化粧品への応用…88

5-1. 緒言

5-1-1. マルチプルエマルションとは

5-1-2. 工業的なマルチプルエマルションの応用

5-1-3. 一般的なマルチプルエマルションの調製法

5-1-4. マルチプルエマルションの安定化技術

5-1-4-1. 界面活性剤の選択と配合量

5-1-4-2. 増粘剤

5-1-4-3. 油分

5-1-5. マルチプルエマルションの経時安定性評価法

5-1-6. 本研究の背景

5-2. 非イオン性界面活性剤を用いた安定性に優れた O/W/O 型マルチプルエマルションの調整法およびビタミン A の安定化研究

5-2-1. 本研究の目的

5-2-2. 実験方法

5-2-2-1. 原料

5-2-2-2. O/W/O 型マルチプルエマルションの調製方法

5-2-2-3. 乳化粒子径の測定法

5-2-2-4. エマルションの見かけ粘度および硬度測定法

5-2-2-5. 過酸化値 (Peroxide value (POV)) の測定法

5-2-2-6. ビタミン A の定量法

5-2-2-7. 内包率の測定

5-2-3. 結果および考察

- 非イオン性界面活性剤を用いた安定性に

優れた O/W/O 型マルチプルエマルションの調整法—

5-2-3-1. 1 次乳化に用いる親水性界面活性剤の適正量

5-2-3-2. 2 次乳化に用いる非イオン性界面活性剤および
有機変性粘土鉱物の適正量

5-2-3-3. 内相比がマルチプルエマルション粘度に与える影響

5-2-3-4. O/W エマルション比がマルチプルエマルション粘度
に与える影響

5-2-4. 結果および考察 — ビタミン A の安定化—

5-2-4-1. エマルションタイプの影響

5-2-4-2. 界面活性剤の過酸化値（POV）の影響	
5-2-4-3. エマルション組成の影響	
5-2-4-4. 抗酸化剤の影響	
5-3. 特徴のある使用感触を有するマルチプルエマルション	
5-3-1. 本研究の目的	
5-3-2. マルチプルエマルションのレオロジー測定に関する研究	
5-3-3. 実験方法	
5-3-3-1. O/W 型エマルションの調製	
5-3-3-2. 新規レオロジー測定装置による使用感の評価	
5-3-4. 結果および考察	
5-4. 結言	
5-5. 参考文献	
6章 結言	…126
7章 謝辞	…128
主論文を構成する論文	…129
参考論文	…130

論文要旨

本論文は、1章から6章までで構成されており、以下のとおりである。

1章では、本論文の背景、意義および目的等について示した。特に、地球上に豊富に存在する粘土鉱物は千の用途を持つ素材といわれ、利用法も多岐にわたっている。中でもスメクタイトとよばれる板状の粘土鉱物は、層状構造を形成しており、水中で剥離し、その個々がネットワークを形成して増粘する機能があることから、主に土木の分野で増粘剤として用いられている。さらに、スメクタイトゲルの経時での粘度変化（エージング）、および離水はよく知られた現象であるが、土木の分野では大きな問題とはならないためこれを抑制するという試みはなされていない。本研究では、新規なエマルジョンを創製する上において、スメクタイトと高分子とを複合化することで、エージングと離水を抑制し、スメクタイトを汎用化できる技術の確立と、その機構解明を試みた。

ポリエチレングリコール(PEG)とスメクタイトを複合化すると、スメクタイト単独のゲルと比較して粘度が減少することがわかっている。本研究では、PEGがスメクタイト粒子の分散性を向上し、粒子同士のつなぎ（結着剤）として作用することで離水を抑制することを新たに見出し、本章で述べた（2章）。

一方、固体粒子を乳化剤として用いたピッカリングエマルジョン技術が、1990年ごろからさかんに研究されており、粘土鉱物についても検討がなされている。スメクタイトは親水性が高いため、スメクタイトを乳化剤として用いる場合には通常界面活性剤等で表面を疎水化する。前述のとおり、高分子PEGがスメクタイトの複合化におけるつなぎの役割として働くことで離水が抑制されることが示されたが、次に複合化する高分子としてカチオン性高分子を用い、この複合体の増粘・乳化機能と機構を調べた。

表面に負電荷を有するスメクタイトとカチオン性高分子との相互作用についてはこれまでも研究例があるが、これら複合体の増粘・乳化機能については報告例がない。カチオン性高分子は粒子表面を疎水化するだけでなく、粒子同士の静電相互作用を減じ、複合体は乳化・耐塩性増粘剤とし

て機能することを初めて明らかにし、本章で述べた。さらに、複合化するカチオン性高分子を変えて、高分子の分子量とカチオン化度とが増粘・乳化機能におよぼす影響の関係について検討したことも示した（3章）。

ここまでスメクタイトの水中での挙動について検討してきたが、次にスメクタイトをカチオン性界面活性剤で疎水化した有機変性粘土鉱物の、油中での挙動について精査した。有機変性粘土鉱物の増粘機構については研究例が少なく、ノニオン性界面活性剤と有機変性粘土鉱物の比率により粘度が変化するメカニズムについては分かっていなかった。ノニオン性界面活性剤の有機変性粘土鉱物への吸着挙動と分散性から、増粘機構について考察し、少ない界面活性剤の添加量で安定な W/O 型エマルジョンを合成する新規な方法論を確立し、その詳細について述べた（4章）。

さらに、この有機変性粘土鉱物の増粘・乳化機能を活用し、界面活性剤では合成が困難な、安定な O/W/O 型マルチプルエマルジョンの新規合成方法とその安定化機構について検討した結果について述べた。有機変性粘土鉱物が界面に吸着することで、内油相と外油相との合一を抑制していることを、内油相中に配合したビタミン A の残存率を調べることで明らかにし、本章で述べた。また、高級アルコールを内油相に配合して O/W 界面を固化した O/W/O 型マルチプルエマルジョンは、シェアを加えると段階的に乳化粒子が崩壊し、特殊なレオロジー挙動を示すことも見出し、本章で述べた（5章）。

6章では、本論文の総括を行い、結論ならびに今後の展望について述べた。本論文で着目したスメクタイトは、表面に電荷を有すること、層状構造における端面と表面の性質が異なること、アスペクト比が高くシェアにより配向しやすいこと等、他の粒子にはない特徴を有する。そのため、様々な物質と相互作用し易く、それにより多面的な機能を生み出す興味深い素材である。本論文では、新規なエマルジョンを創製するスメクタイト化合物の増粘・乳化特性とその機構解明について研究し、まとめた。今後、スメクタイトという素材は他の物質との複合化により、これまで以上の想像を超える高機能物質が生まれると期待されること等を今後の展望として述べた。

1章 イントロダクション

はじめに、本研究はスメクタイト化合物を化粧品へ応用することに着目して進めた研究であることを述べておく。

1-1. エマルション調製における界面活性剤と増粘剤の役割

エマルション（乳化物）は様々な日用品において重要な役割を果たしており、食品や化粧品、医薬品など多岐にわたる分野で、乳化技術が活用されている。エマルションとは、互いに混じり合わない液体において、片方の液体中にもう片方の液体が細かく分散された状態を示す。多くの場合片方の液体は水であり、もう片方の有機液体を通常「油相」とよぶ。エマルションは熱力学的に不安定な系であるため、合一、すなわち分散相が融合して連続相になり、エマルションが破壊されることがしばしば起こる（Fig.1）。エマルションを安定化するための最も一般的な方法は、界面活性剤を添加することであり（Fig.2a）、医薬品や化粧品、食品など、体内に取り込まれることが多い日用品の場合には、安全性の高い非イオン性界面活性剤が一般的に用いられる。また、乳化粒子の浮上（クリーミング）および凝集を防ぐためには、外相（連続相）に増粘剤を添加するのが効果的である。

化粧品においては、製剤の乳化安定性が良好であることのみならず、製剤が心地良い感触を有することは、製品として必要不可欠な要素である。製剤を塗布した際に、どのような感触をもたらすかは、製剤の様々な物理化学的性質に起因しているが、特に製剤の粘弾性に影響を及ぼす連続相中の増粘剤と、界面の性質に影響を及ぼす界面活性剤の選択は、感触を考える上で重要である¹。

1-2. 化粧品に用いられる粘土鉱物

化粧品には様々な粒子（粉末）が使われている。例えば無機粒子の酸化チタンや酸化亜鉛は、紫外線散乱剤として、サンスクリーン等に多く配合されており、酸化鉄などの顔料は、チークやファンデーション、口紅などのメーキャップ製品に配合されている。架橋型ポリメタクリル酸樹脂やシリコーン樹脂、球状シリカなどは、滑りの良い感触を与える粒子として、広くスキンケアやメーキャップ製品に配合されている。粘土鉱物も化粧品に配合される無機粒子の一つである。粘

土鉱物は地球上に豊富に存在することから、「天然・安全」といったイメージが強く、また合成も比較的容易でありコストも安い、など、化粧品に使用する上で多くの利点をもつ。また、粘土鉱物はアスペクト比の高い平板状粒子であるため、皮膚上に塗布する際にはスムーズな感触と光沢を与える。例えばカオリンは磁器などに用いられる粘土鉱物であるが、白くきめ細かな外観から、ファンデーションやピールオフパックに用いられる。また粒子径の大きいタルクやマイカは、つややかな光沢となめらかな感触をもつため、仕上げ用の粉おしろいやアイシャドウなどに配合される。水を増粘する機能を有するスメクタイトは、工業的には土木の分野で汎用されているが、化粧品においては水相の増粘剤としてはあまり用いられていない。詳しくは 2 章で述べるが、これはスメクタイト分散液が経時で、硬くなる、水を離すなどの変化を起こすためである。通常化粧品に用いられる水溶性高分子増粘剤は、ぬめり、乾き際のべたつきなどが強いが、スメクタイト分散液はこれと異なり、塗布シエアですぐに崩れ、乾いた後もさらさらする感触を有するため、スメクタイトを増粘剤として化粧品に活用することは、非常に意味のあることだと考えられる。

1-3. 粘土鉱物とは

我々の身近に存在する粘土は、驚くべきことに太陽系の惑星の中で地球にしか存在しない。地球を代表する鉱物である粘土は千の用途を持つ素材といわれ、身近な素材であると同時に利用法も多岐にわたっている。古くからセラミック原料として使われていたが、近年ではポリマーなどの有機物とナノレベルで複合化したハイブリッド材料が、驚くような性能を発揮してエレクトロニクス、フォトンクスなどの分野で活躍している。

一般的に、「粘土 (clay)」は、シリケート (ケイ酸塩) を含む岩石や堆積物で、水と混合した際に可塑性を示す、乾燥や焼結により硬くなる、微細な粒子である、という性質をもつ土を示す。一方、「粘土鉱物 (clay mineral)」は粘土の主な構成物質となるケイ酸塩を示す。粘土鉱物には天然品も合成品も存在し、大きく結晶性鉱物と非結晶性鉱物とに大きく分けられる。結晶性鉱物はすべてフィロシリケート (層状シリケート) である。粘土鉱物の結晶構造と分類を Table 1 および Fig

2 に示す²⁻⁴。

粘土鉱物を構成する元素は、地殻の主要構成元素と同じであり、O, Si, Al, Fe, Mg, Ca, Na, K, H, の9つがそのほとんどであるが、合成マイカの中にはFを含むものもある。フィロシリケートは2次元的に連なった四面体シートと八面体シートを含んでいる。四面体は、4つのOと配位した Si^{4+} , Al^{3+} , Fe^{3+} からなり、3つの頂点を隣の四面体と共有することで、2次元的に無限につながった六方網目構造を呈している(Fig.3, a-b)。八面体は、6つのOと配位した Al^{3+} , Fe^{3+} , Mg^{2+} , Fe^{2+} からなり、八面体の辺を周囲と共有していて(Fig.3, c-d)、六方対象シートを形成する。八面体の中心金属が Mg^{2+} などの2価イオンである場合には、すべての陽イオン席に陽イオンが入るが、 Al^{3+} などの3価の陽イオンの場合には、陽イオン席の1/3は空席になる(Fig. 4)。前者を2八面体型、後者を3八面体型とよぶ。2八面体型と3八面体型の化学組成の違いが、様々な結晶化学的な性質の違いをもたらすため、粘土鉱物の分類の一つの基準となっている。

フィロケイ酸では、四面体シートと八面体シートの頂点の酸素を共有することによって、それぞれのシートが結合している。基本的な結晶構造を変えずに、中心の陽イオンが他の陽イオンに置き換わる現象を同形置換というが、例えば四面体シートの Si^{4+} を Al^{3+} や Fe^{3+} が置換すると、正電荷が不足し層全体の電荷は負となる。たまた八面体シートの Al^{3+} や Fe^{3+} を Mg^{2+} や Fe^{2+} に置換しても同様に層全体の電荷は負となる。このように、層全体が帯びた電荷を層電荷(Layer Charge)とよぶ。四面体の4つの Si^{4+} のうちの1つが Al^{3+} に置換されると、層電荷は1となる。層電荷は粘土鉱物の構造と性質を決める基本的な因子であるため、層電荷によっても粘土鉱物は分類される。

1-4. 増粘剤としての粘土鉱物

粘土鉱物の水の増粘剤としての機能は、工業的には掘削流体や塗料の増粘剤、窯業製品の添加剤などに活用されている。増粘剤として、主に用いられる粘土鉱物はスメクタイトである。スメクタイトは層電荷が0.2~0.6であり、負電荷を補うため、層間に Na^+ や Ca^{2+} などの陽イオンが入っている。この陽イオンは簡単に他の陽イオンと置換されるため、交換性陽イオンと呼ばれる。層に含まれる陽イ

オンの種類や、負電荷の存在場所（四面体シートの同形置換によるのか、八面体シートの同形置換によるのか）で、スメクタイトはさらに細かく、ヘクトライト、モンモリロナイト、サポナイト、バイデライド等に分類されている（Table 2）。Fig.2 に示すように、スメクタイトの交換性陽イオンは粘土鉱物の層間で水分子を配位しており、水中では陽イオンの浸透圧により層間に多量の水を取り込み、層は剥離する。

スメクタイト分散液の相状態については理論的にも興味深く、約一世紀に渡り数多くの研究がなされている（2章参照）。増粘メカニズムに関する最初の報告は、Freundlich によるモンモリロナイトを主成分とする通称ベントナイトを水に分散した際に得られる、チキソトロピー性を示すゲルについての研究であった⁵。ゲルの構造とゲル化メカニズムについては、1930年代から議論されており、大きく二つの説が提唱されている。カードハウス構造（house of cards）とよばれる三次元的なネットワーク形成は、板状の粘土鉱物粒子どうしの静電的な引力によるとされる説⁶と、配向したネットワーク構造は電気二重層の斥力により安定化されるとされる説⁷である。これに関する近年の報告は、主に合成ヘクトライトであるラポナイト⁸（BYK Additives & Instruments 社製、粒度分布は比較的広く、平均 28nm の直径をもつ楕円状粒子）が用いられている。

このように数多くの報告があるにも関わらず、スメクタイトの増粘メカニズムと相状態については結論が出ておらず、ラポナイトに関する全ての実験データを説明できるモデルはまだ存在しない。また、スメクタイトゲルは経時で構造や粘度が変化する「エージング」と呼ばれる現象が見られる。エージングはゆっくりと進行し、年単位で変化する場合もあるが、このメカニズムについても実ははっきりとは分かっていない。

スメクタイトの交換性陽イオンを 4 級アンモニウム型カチオン性界面活性剤と交換した物質を有機変性粘土鉱物という。有機変性粘土鉱物は、疎水基を外側に向けて吸着した界面活性剤のおかげで疎水的であり、有機溶媒中で層間に溶媒を取り込むことで剥離、分散し、ある種の有機溶剤を増粘することが可能となる。スメクタイトの水の増粘に関する研究と比較して、有機変性スメクタイトのオイル増粘機能や構造に関する報告は圧倒的に少ない^{9,10}。増粘のメカニズムに関し

ても不明な点が多いが、有機溶媒中で剥離分散した有機スメクタイトの結晶端面に存在する水酸基同士が、水やメタノールを介在して水素結合し、結晶端面－結晶端面同士による会合構造を形成すると考えられている¹¹⁻¹²。これについては1-5で詳しく述べる。

1-5. 有機変性粘土鉱物

1-5-1. 有機変性粘土鉱物の構造

有機変性粘土鉱物は、そのオイル増粘機能を利用し、塗料、インキにおける垂れ落ち防止剤、顔料沈降防止剤として、また印刷インキにおける増粘剤¹³、ミッシング防止剤として、グリースや化粧品、接着剤などのレオロジー調整剤として広く利用されている。ゲル化能のみならず、層間への油溶性物質の包摂力を利用し、有機汚染物質などの吸着剤¹⁴⁻¹⁷として、また層間に光や電子的物質を固定化することで、様々な機能を発揮する材料としても注目を浴びている^{18,19}。20世紀の終わりごろからは、ポリマーを層間に取り込み複合化させて、プラスチックの機械的強度を各段に向上させたナノコンポジットとよばれる材料がさかんに研究されるようになった²⁰⁻²⁴。

スメクタイトの層間に陽イオンや分子が取り込まれることを、インターカレーションという。アルキルアンモニウムカチオン (AAC) のスメクタイト層間へのインターカレーション挙動については古くから研究されている^{25,26}。一般的に、スメクタイトの有機変性に用いられる AAC を Fig.5 に示す。一定の粘土鉱物量に対して交換される陽イオンの量を、陽イオン交換容量 (Cation Exchange Capacity; CEC) というが (粘土鉱物 100g あたりのミリ等量 ; meq/100g で示される)、AAC は CEC と同量まで静電的相互作用により粘土鉱物に吸着し、さらに疎水基どうしのファンデルワールス力により CEC を超えて吸着する。粘土鉱物の層間は、インターカレートした分子の長さに依存して、吸着とともに距離が広がっていき²⁷、分子は層間で整列、構造が変化していく²⁸⁻³⁰。例えばセチルピリジウム、セチルトリメチルアンモニウムイオンを用いた研究では、AAC イオンの濃度が上昇するにつれ、monomolecular、bimolecular、pseudotrimolecular 層と、スメクタイト層間における配列構造が変わることが分かっている^{31,32}。モン

モリロナイトに吸着した AAC のイメージ図を Fig. 6 に示す。

微小空間である粘土鉱物層間と、バルクの環境とは大きく異なるが、特に層間の環境は AAC の充填密度に大きく左右される。例えば、ヘキサデシルトリメチルアンモニウムイオン (HDTMA⁺) は、充填密度が低い場合には、分子同士が離れて吸着しており、アルキル基の相転移温度はバルク中でのそれと大きく変わらないが、paraffin-type (Fig.6-d) と呼ばれる密な充填状態³⁴では、アルキル基どうしの相互作用が強く、相転移温度は上昇することが知られている³⁵。またインターカレートした AAC は、酸^{36,37}や中鎖アルコールの添加³⁸により、層間から脱離するという報告もある。

1-5-2. 有機変性粘土鉱物によるオイルの増粘

前述したように、オイルの増粘メカニズムに関する研究は非常に少ないが、Kieke と Cody らによる検討が最初の報告で、その後の研究の指針となっている。彼らは、オイルを増粘させるには、オイル中で①有機変性粘土鉱物を完全に剥離させること、②有機変性粘土鉱物のネットワークを形成させることが必要であるとした。①に関しては、例えばアセトンのような極性物質を添加することで、有機変性粘土鉱物どうしの層間が広がり、剥離を容易にすると報告している。また②に関しては、水素結合形成能のある分子（例えば水）が粘土鉱物粒子の端面を水素結合により架橋し、バルク中でネットワークを形成しているとした (Fig.7)^{11,12}。山口らは、ある種の非イオン性界面活性剤を添加すると、流動パラフィン中で有機変性粘土鉱物の層間が広がり、オイルゲルを形成し、特に HLB8 程度の非イオン性界面活性剤の添加により、高粘度のオイルゲルが形成されたと報告している³⁹。この報告は、前述の Cody らによる極性物質の添加による剥離の促進と類似した結果といえる。

皆瀬らは、トリメチルドコシルアンモニウム塩を用い、有機変性率 (CEC に対する添加 AAC 量) を変えて調製した有機変性モンモリロナイトの、トルエンに対する増粘機能について調べている。有機変性率 0.25~3 で調製した粘土鉱物のうち、もっとも高い増粘機能を示したのは有機変性 1 および 1.25 倍の粘土鉱物であった。IR による解析から、これらの粘土鉱物表面に吸着した AAC は、秩序性が乱れており溶媒と混合しやすかったためではないかと考察している。有機変

性率が低いと溶媒中での分散性が十分でなく、高いと AAC のアルキル基どうしの相互作用が強く、溶媒和しないためとしている⁴⁰。

1-6. 乳化剤としての粘土鉱物

1-6-1. ピッカリングエマルジョン

ピッカリングエマルジョン (Pickering Emulsion) とは、固体粒子が油水などの液-液、あるいは気-液界面に吸着し、安定化されたエマルジョンである。金属酸化物や粘土鉱物などの微細粒子を用いてエマルジョンを安定化するこの技術は、20世紀初頭に初めて報告されている^{40,41}。近年、界面活性剤が人体や自然環境に悪影響を及ぼすというイメージから、界面活性剤を含まない化粧品を選ぶ消費者も多く、低分子の界面活性剤を含まない乳化技術を開発することは、化粧品業界においても必須である。界面活性剤フリー製剤としては、疎水基を側鎖に有するカルボキシビニルポリマーなどの両親媒性高分子を用いて乳化する例⁴³がほとんどであるが、近年ではピッカリングエマルジョン技術を用いて安定な化粧品製剤を調製する試みがなされている⁴⁴。

ピッカリングエマルジョンの安定化機構については、実験的に以下のことがわかっている⁴⁵。① 粉末の親疎水性バランスが乳化の安定性に大きく影響を及ぼすこと、② Fig.8 に示すように⁴⁶、界面活性剤系と同様、一般的によく濡れる溶媒相が通常外相となるが、どちらが外相になるかは相比によっても変わりえること、③ 乳化粒子径は粉末径よりも小さくならないこと、④ 乳化の安定化には粉末同士の相互作用が重要で、粉末がやや凝集した状態のほうが安定であること⁴⁷、である。①の、界面活性剤の HLB にあたる固体粒子の親疎水性は、粒子の界面での接触角により見積もることができ、界面への吸着エネルギー (= 固体粒子を界面からひきはがすためのエネルギー) E は以下の式により算出される⁴⁸。

$$\pi R^2 \cos\theta \gamma_{ow} (1 - \cos\theta)$$

ここで、R は粒子の半径、 γ_{ow} は油水界面張力、 θ は粒子がより親和性のある溶媒に対する接触角を示す (Fig.9)。粒子の親水性、または親油性が高く、 θ が

0°に近い場合は、 $1 - \cos \theta$ 項がほぼ0となり、粒子は界面からはがれて溶媒層へ分散する⁴⁹。粒子径が大きいほど、油水界面張力が大きいほど、吸着エネルギーは高いことがわかる。式1にしたがって、半径 $R=1 \times 10^{-8} \text{m}$ の粒子が界面張力 $\gamma_{ow} = 36 \times 10^{-3} \text{Nm}^{-1}$ の油水界面に、接触角 θ で吸着した際の吸着エネルギーを計算した結果を Fig.10 に示す⁴⁸。この結果からもわかるように、適度な θ を有する粒子の油水界面への吸着エネルギーは kT と比較して非常に大きく、いったん界面に吸着した粉末はほとんどはがれることがない。

Levine らは、親疎水性を有する粉末で安定な乳化物調製のためには（すなわち粉末を油水界面に吸着させるには）、以下の点が重要であると報告している⁵⁰。第1に乳化粒子の合一速度よりも粉末が油水界面に吸着する速度の方が速いこと、第2に乳化時のせん断力が乳化粒子の最小粒径を壊すほど強くないこと（最小粒径は粉末量に応じて決まる）である。

ピッカリングエマルションにおいて、乳化剤である粒子の油水界面への吸着挙動はほとんど不可逆であるうえ、乳化粒子の界面膜は密な固体膜であるため、乳化粒子は合一に対して熱力学的に安定である^{51,52}。しかし、シエアなどで乳化粒子が変形し界面積が増加した場合、界面活性剤であれば、バルク中に溶解した分子がすぐさま面積の増加分を補うべく界面に吸着することが可能であるが、固体粒子はそれができない。従って、乳化粒子同士が接近した際に、粉末で覆われていない界面の「穴」を介して瞬時に合一が起きる。このように、ピッカリングエマルションは静置した状態では合一安定性に優れる一方で、乳化粒子が変形する環境では合一が容易に起こる。乳化粒子径が小さいほどラプラス圧の増加による乳化粒子の変形が抑制され、変形に対する合一安定性は高まる。

1-6-2. 粘土鉱物を用いたピッカリングエマルション

粘土鉱物粒子を用いてピッカリングエマルションを調製した場合、粒子は乳化剤として界面に吸着し固体膜を形成すると同時に、粒子同士がネットワークを形成し、増粘剤としても機能する。界面活性剤を用いたエマルション、相互作用の少ない球状粒子を用いたピッカリングエマルション、粘土鉱物を用いたピッカリングエマルションのイメージ図を Fig.11 に示した⁵³。1-5-2 でも言及した山口らは、有機変性粘土鉱物を乳化剤および増粘剤として用いた安定な W/O 型エマル

ションに関して報告している³⁹。ベントナイトやモンモリロナイトなどの粘土鉱物を用いたピッカリングエマルションの調製は古くから検討されているが、これらの報告は、非イオン性界面活性剤^{54,55}や高分子⁵⁶、また正に帯電した粘土鉱物(LDH, layered double hydroxides)⁵⁷と併用することで安定な乳化物を調製しており、粘土鉱物単独では乳化粒子の合一を完全に抑制することは困難である。これは、粘土鉱物の親水性が非常に高く、水に分散しやすいためである。

1-7. 本研究の目的

上記のように、粘土鉱物のもつゲル化能、乳化能について多くの研究が行われ、工業的にも活用されているにもかかわらず、化粧品においてはそれらの機能が十分に利用されているとはいえない。この理由は、第一に 1-4 で述べたように粘土鉱物のゲルが「エージング」とよばれる構造変化をゆっくりと起こし、調製直後は粘度の高いゲルを形成しても、3 か月後あるいは1 年後に水を離す現象がしばしば見られること、さらにこのメカニズムが不明であるためこれを防ぐ手段がないこと、第二に 1-5 で述べたように粘土鉱物単独を乳化剤として用いたピッカリングエマルションの調製が困難であり、常に界面活性剤や高分子などと併用する必要があるため、粘土鉱物の心地よい感触を活かせないことがある。第一の問題を解決するために、スメクタイトのエージング現象を考察し、高分子 PEG によりこれを抑制する検討を行った。その研究内容を第 2 章に述べる。第二の問題を解決するために、ぬめりのある高分子や乾燥間際のべたつきが強い界面活性剤の併用をできるだけ抑えて、安定なエマルションを調製する検討を行った。これを第 3 章および 4 章に述べる。特に 4 章では、有機変性粘土鉱物によるオイルのゲル化メカニズムの一端を解明した結果について述べる。そして、有機変性粘土鉱物を用いた乳化ならではの特徴をいかし、安定化が困難であるとされているマルチプルエマルションの調製を検討し、化粧品へ応用した結果について、第 5 章に述べる。

1-8. 参考文献

- 1) A. Nakamura, A. Sogabe., A. Machida, I Kaneda, Nihon Reoroji Gakkaishi, 41,

- (2013) 209.
- 2) 粘土科学への招待、須藤談話会編、(2000) 三共出版.
 - 3) 上原誠一郎、粘土科学、第40巻、100.
 - 4) F. Bergaya, B. K. G. Theng, G. Lagaly (Eds.), Handbook of Clay Science, Elsevier, UK, 2006.
 - 5) H. Freundlich, (1928) Kolloid-Z, 46, 289.
 - 6) H. V. Olphen, (1951) Discuss. Faraday Soc. 11, 82.
 - 7) K. Nrrish, (1954) *ibid*, 18, 120.
 - 8) B. Ruzicka E. Zaccarelli, (2011) Soft Matter, 7, 1268.
 - 9) 皆瀬慎、(2014) オレオサイエンス、14、205.
 - 10) A. Charfield, (1998) Chem. Mater, 10, 2801.
 - 11) M, Kieke, C. Kyriakopouls, J. Maas, (1988) NLGI Spokesman (Natl. Lubr. Grease Inst.), 52 (3), 93.
 - 12) C. A. Cody, W.W. Reichert, (1986) *ibid*, 49 (10), 437
 - 13) Jhones, T, R., (1983) Clay Miner., 18, 399.
 - 14) 小川誠, 岡田友彦, (2010) 機能性粘土素材の最新動向,シーエムシー出版、P.193.
 - 15) L. Groisman, C. Rav-Acha, Z. Gerstl, U. Mingelgrin, (2004) Appl. Clay Sci.,24, 159.
 - 16) L. P. Meier, R. Nueesch, F. T. Madsen, (2001) J. Colloid Interface Sci., 238, 24.
 - 17) L. J. Michot, T. J. Pinnavaia, (1991) Clays Clay Mineral, 39, 634.
 - 18) Theng, B, K. G., The chemistry of Clay-Organic Reactions., Adam Hilge: London, 1974.
 - 19) Ogawa, M., Kuroda, K., (1997) Bull. Chem. Soc. Japan, 70, 2593.
 - 20) 鬼形正伸, (2000) 機能性フィラー総覧 , テクノネット社、P.165.
 - 21) 中條澄, ポリマー系ナノコンポジット 基礎から最新展開まで, 工業調査会 (2003)
 - 22) T. J. Pinnabaia, G. W. Beall (Eds.), Polymer-Clay Nanocomposites. Wiley, Chichester, UK, 2000.

- 23) Giannelis, E. P., Krishnamoorti, R., Manias, E., (1998) *Adv. Polym. Sci.*, 138, 108.
- 24) D. L. Ho, R. M. Briber, C. J. Glinka, (2003) *Chem. Mater.*, 15, 1309.
- 25) Theng B. K.G., Greenland, D. J., Quirk J. P., (1967) *Clay Minerals*, 7, 1.
- 26) Mortland, M. M., (1970) *Advances in Agronomy*, 22, 75.
- 27) G. F. Walker, (1967) *Clay Minerals*, 7, 129.
- 28) J. L., Bonczek, W. G. Harris, P. N-Kizza, (2002) *Clay. Clay Minerals*, 50 (1), 11.
- 29) M. Ogawa, T. Wada, K. Kuroda, (1995) *Langmuir*, 11, 4598.
- 30) R. A. Vaia, R. K. Teukolsky. E. P. Giannelis, (1994) *Chem. Mater.*, 6, 1017.
- 31) Lagaly, G., *Clays and* (1982) *Clay Miner.*, 30, 215.
- 32) D. J. Greenland, J. P. Quirk, (1962) *Clays Clay Miner.*, 9, 484.
- 33) Li. Y. Q., Ishida, I., (2002) *Chem. Mater.*, 14, 1398.
- 34) Li. Y. Q., Ishida, I., (2003) *Langmuir*, 19, 2479.
- 35) H. He, Z. Ding, J. Zhu, P. Yuan, Y. Xi, D. Yang, R. L. Frost, (2005) *Clay and Clay Miner.*, 53 (3), 287.
- 36) P. Capkova, M. Pospisil, M. Valaskova, D. Merinska, M. Trchova, Z. Sedlakova, Z. Weiss, J. Simonik, (2006) *Colloid Int. Sci.*, 300, 264.
- 37) D. Lee, K. Char, (2002) *Langmuir*, 18, 6445.
- 38) N. H. Tran, (2006) *J. Colloid and Int. Sci.*, 297 (2), 541.
- 39) 山口道廣、(1999) *油化学*, 39, 95.
- 40) M. Minase, M. Kondo, M. Onikata, K. Kawamura, (2008) *Clays and Clay Miner.*, 56 (1), 49.
- 41) W. Ramsden, (1903) *Proc. Roy. Soc.*, 72, 156.
- 42) S.U. Pickering, (1907) *J. Chem. Soc.*, 91, 2001.
- 43) 特許第 3434864 号
- 44) 特許第 2656226 号
- 45) R. Aveyard, B. P. Binks , J. H. Clint, (2003) *Advances in Colloid and Interface Science*, 503, 100.
- 46) B. P. Binks, (2002) *Colloid and Interface Science*, 7, 21.

- 47) H. Hassander, B. Jhoansson, B. Tornell, (1989) *Colloids and Surfaces*, 40, 93.
- 48) B. P. Binks, S. O. Lumsdon, (2000) *Langmuir*, 16, 8622.
- 49) B. P. Binks B. P., S.O. Lumsdon, (2000) *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2, 2959
- 50) S. Levine, B. D. Bowen, S. J. Partridge, (1989) *Colloids and Surfaces*, 389, 7.
- 51) S. Arditty, C. P. Whitby, B. P. Binks, V. Schmitt, F. L-Calderon, (2003) *Eur. Phys. J. E.* 11, 273.
- 52) T. H. Whitesides, D. S. Ross, (1995) *J. Colloid Interface Sci.*, 169, 48.
- 53) S. Abend, G. Lagaly, (2001) *Clay Minerals*, 36, 557.
- 54) A. Tsujita, S. Takemoto, K. Mori, T. Yoneya, Y. Otani, (1983) *J. Colloid Int. Sci.*, 95, 551.
- 55) G. Lagaly, M. Reese, S. Abend, (1999) *Appl. Clay Sci.*, 14, 83.
- 56) P. A. Ciullo, D. B Braun, (1991) *Cosmetics and Toiletries*, 106, 89.
- 57) S. Abend, G. Lagaly, (2001) *Clay Miner.*, 36, 557.
- 58) 上原誠一郎、(2000) 粘土科学、第 40 卷、100.

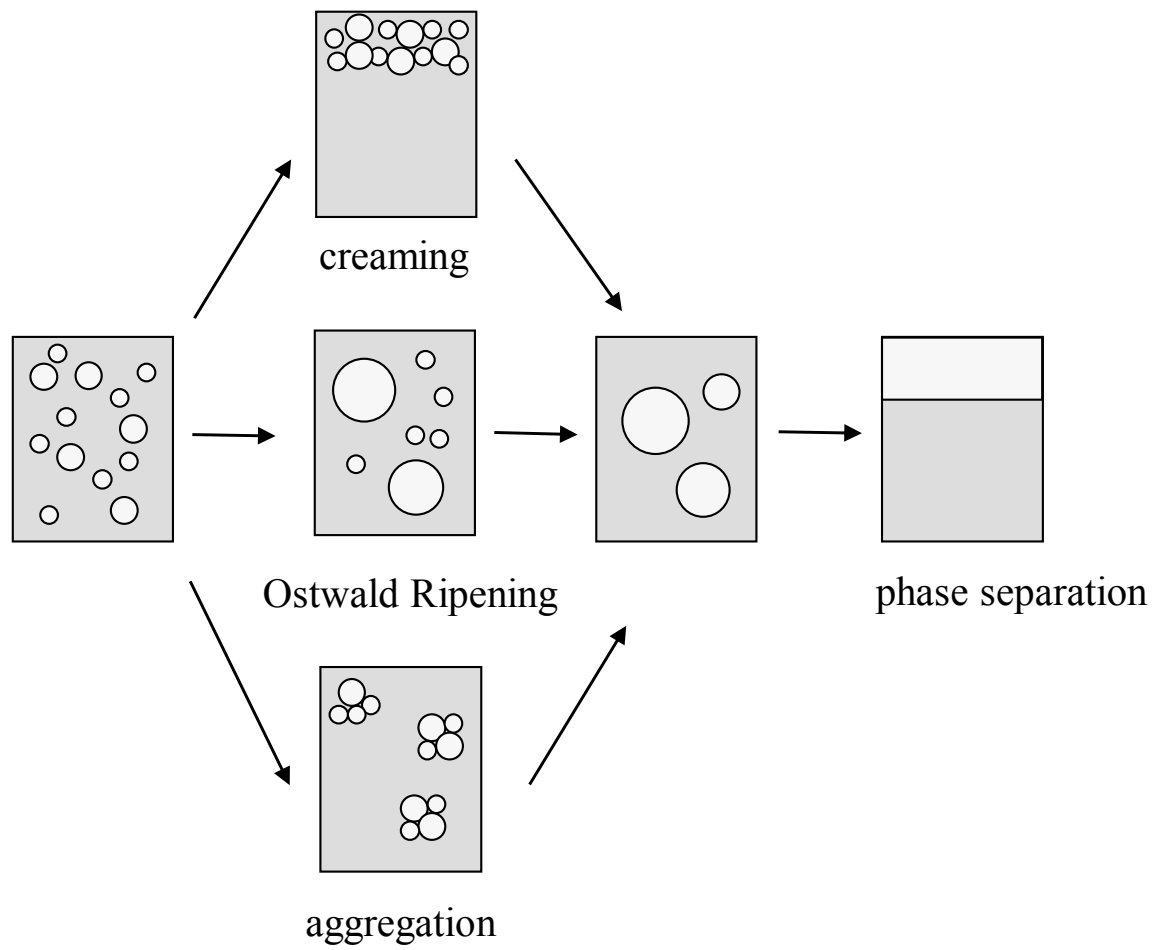


Fig.1 Destabilization process of emulsion

Table 1 Classification of Hydrous phyllosilicates

Type of layer	Group (x=layer charge)	Octahedral character	Species
1:1	Serpentine-Kaolin (x~0)	Tri	Mesite, lizardite, cronstedite
		Di	Kaolinite, dickite, halloysite
2:1	Talc-pyrophyllite (x~0)	Tri	Talc,
		Di	Pyrophyllite
	Smectite (x~0.2-0.6)	Tri	Saponite, hectorite, stevensite
		Di	Montmorillonite, beidellite
	Vermiculite (x~0.6-0.9)	Tri	Trioctahedral vermiculite
		Di	Diocahedral vermiculite
	True Mica (x~0.6-0.9)	Tri	Biotite, phlogopite, lepidolite
		Di	Illite, muscovite, paragonite
	Brittle Mica (x~1.8-2.0)	Tri	Clintonite, anandite
		Di	Margarite
	Chlorite (x variable)	Tri	Clinochlore, chamosite,
		Tri-Di	Sudoite
		Di	

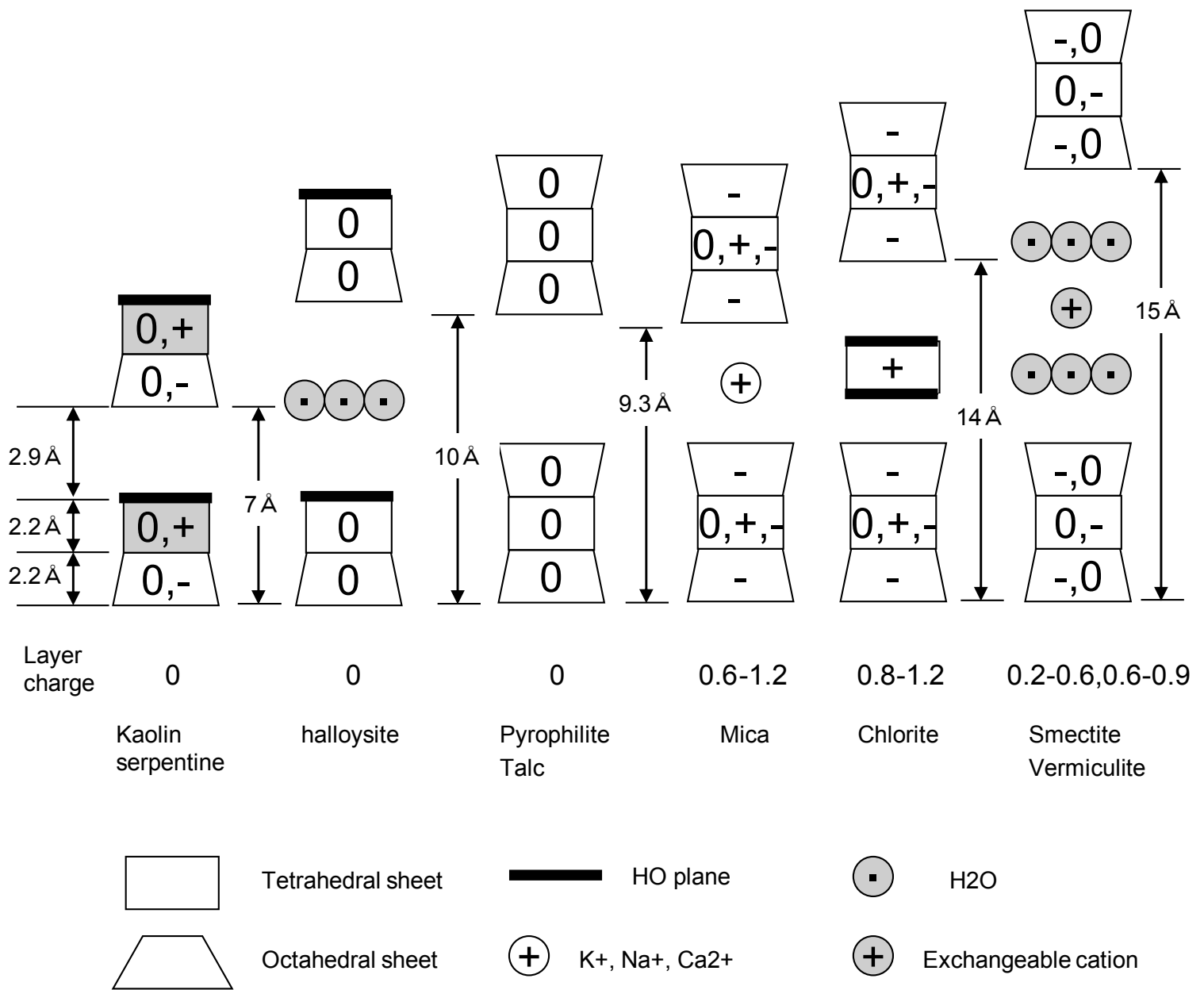


Fig.2 Models of phyllosilicates

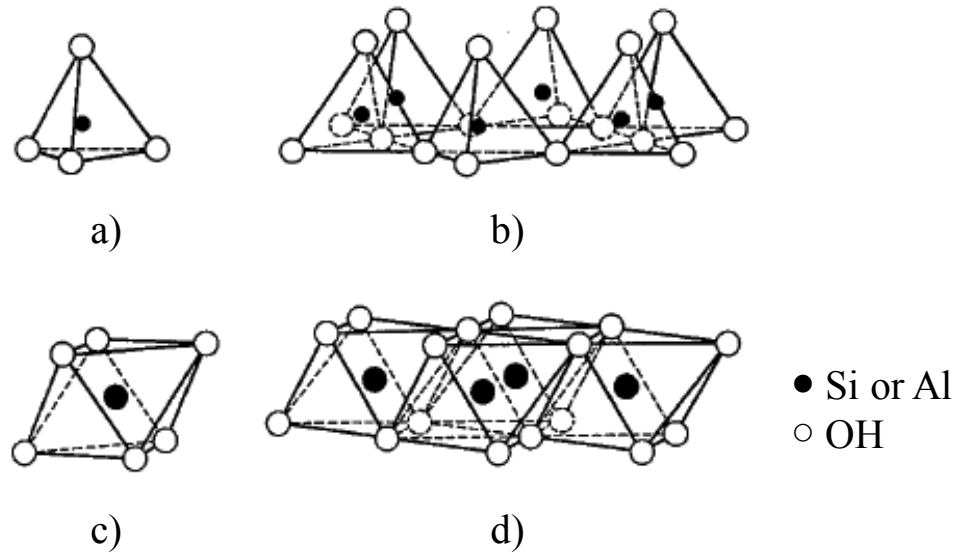


Fig.3 Structure of (a) SiO_4 tetrahedron; (b) tetrahedral sheet; (d) $\text{Al}(\text{OH})_6$ octahedron and (e) octahedral sheet

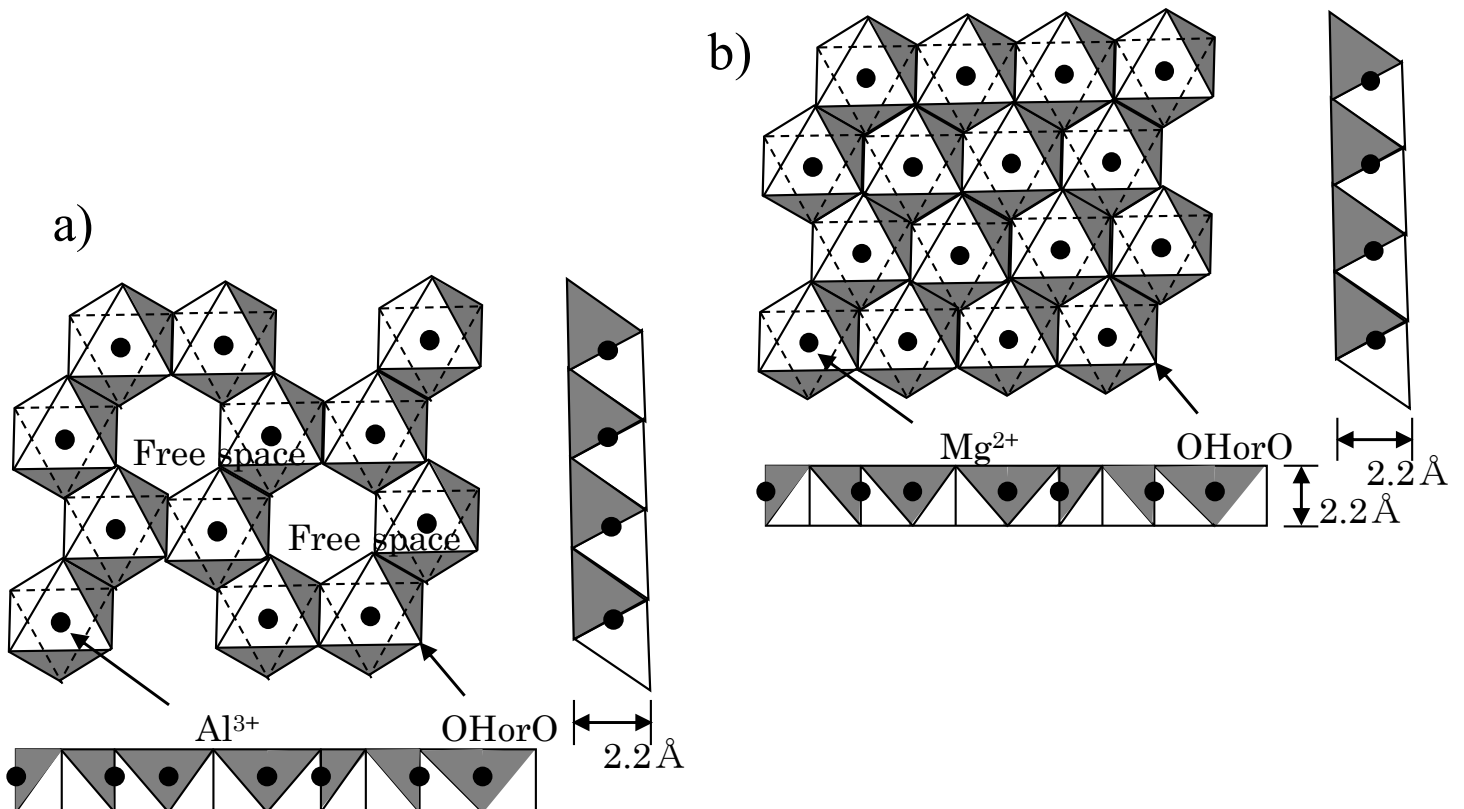
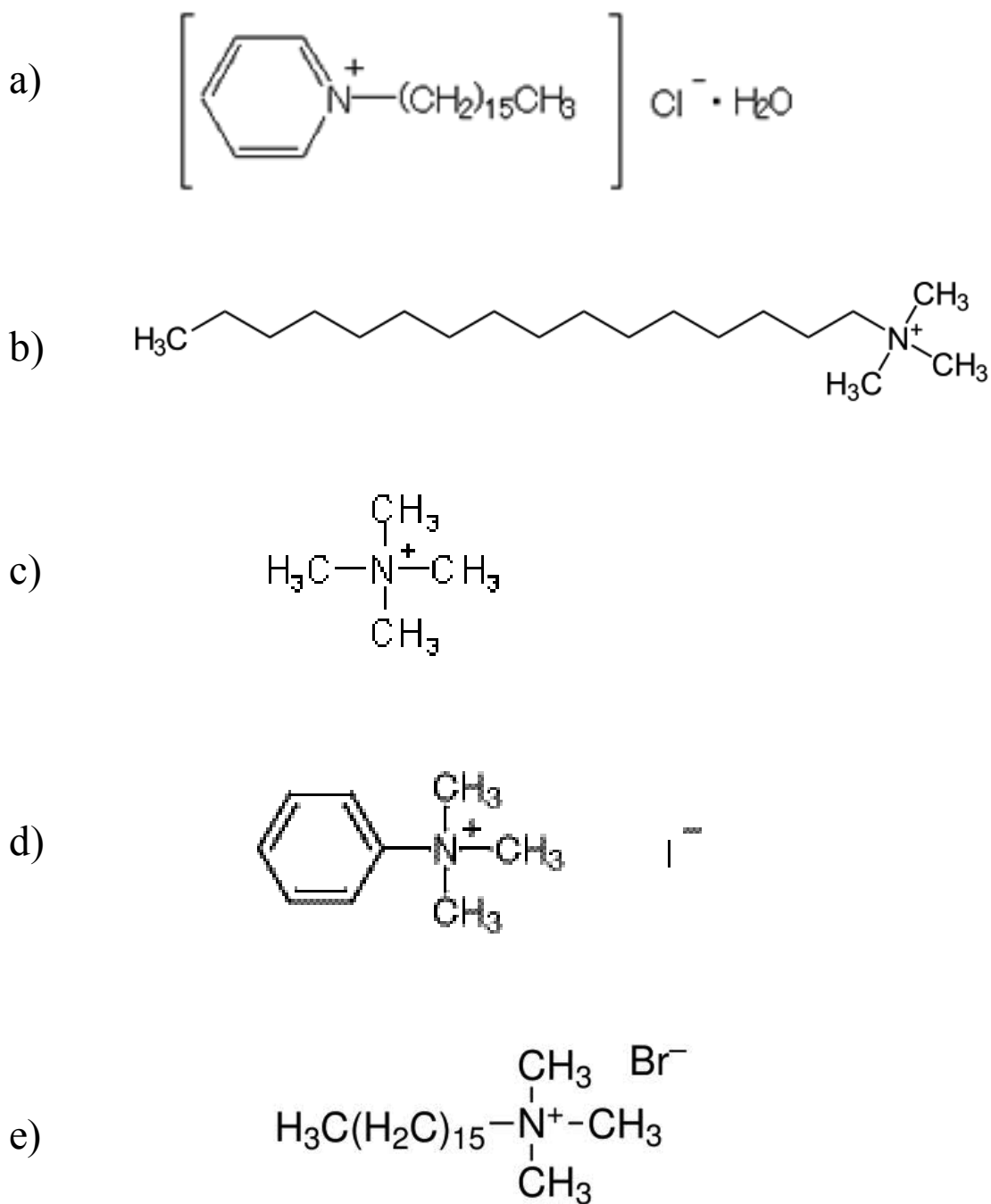


Fig.4 Ideal (a) Di-octahedral and (b) Tri- octahedral sheet

Table 2 Classification of smectites (after Uehara, 2000)

	name	Japanese name	chemical structure
tri-octahedral	saponite	サポナイト	$(Ca/2,Na)_{0.3}(Mg,Fe^{2+})_3(Si,Al)_4O_{10}(OH)_2 \cdot 4H_2O$
	hectorite	ヘクトライト	$Na_{0.3}(Mg,Li)_3Si_4O_{10}(F,OH)_2 \cdot 4H_2O$
	sauconite	ソーコナイト	$Na_{0.3}Zn_3(Si,Al)_4O_{10}(OH)_2 \cdot 4H_2O$
	stevensite	ステブンサイト	$(Ca/2)_{0.3}Mg_3Si_4O_{10}(OH)_2 \cdot 4H_2O$
	swinefordite	スインホルダイト	$(Ca/2,Na)_{0.3}(Li,Mg)_2(Si,Al)_4O_{10}(OH,F)_2 \cdot 2H_2O?$
di-octahedral	montmorillonite	モンモリロナイト	$(Ca/2,Na)((Al,Mg)_2(Si_4)O_{10}(OH)_2 \cdot nH_2O$
	beidellite	バイデライト	$(Ca/2,Na)_{0.3}Al_2(Si,Al)_4O_{10}(OH)_2 \cdot nH_2O$
	nontronite	ノントロナイト	$Na_{0.3}Fe^{3+}(Si,Al)_4O_{10}(OH)_2 \cdot nH_2O$
	volkonskoite	ボルコンスコアイト	$Ca_{0.3}(Cr^{3+},Mg,Fe^{3+})_3(Si,Al)_4O_{10}(OH)_2 \cdot nH_2O$



a) Cetyl Pyridinia (CP⁺) b) Cetyl trimethylammonia(CTA)
 c) Tetramethylammonia(TMA) d) Trymethylphenylammonia(TMPA)
 e) Hexadecyltrimethylammonia(HDTMA)

Fig.5 Alkylammonium cations

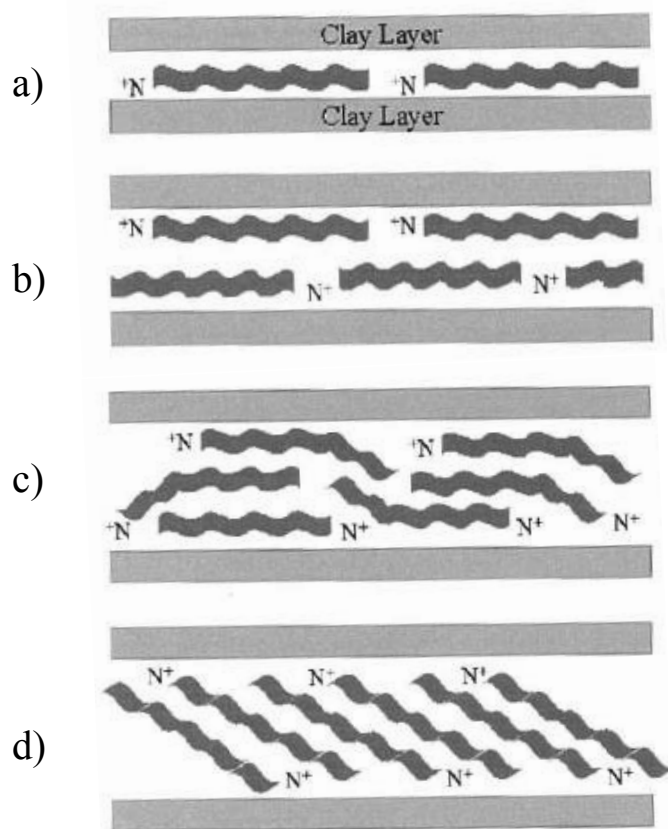


Fig.6 Conformations of interlayer cations (after Lagaly, 1982): (a) monolayer (1.37nm), (b) bilayer (1.77nm), (c) pseudotrimolecular layer (2.17nm), (d) paraffin complex (>2.2nm)

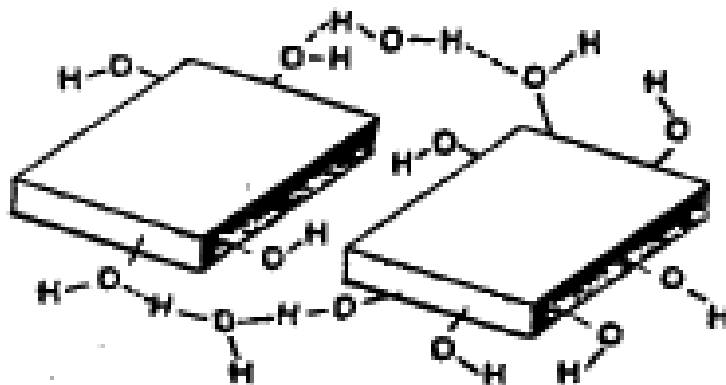


Fig.7 Gelling mechanism of organoclay in oil (after Kieke, 1988)

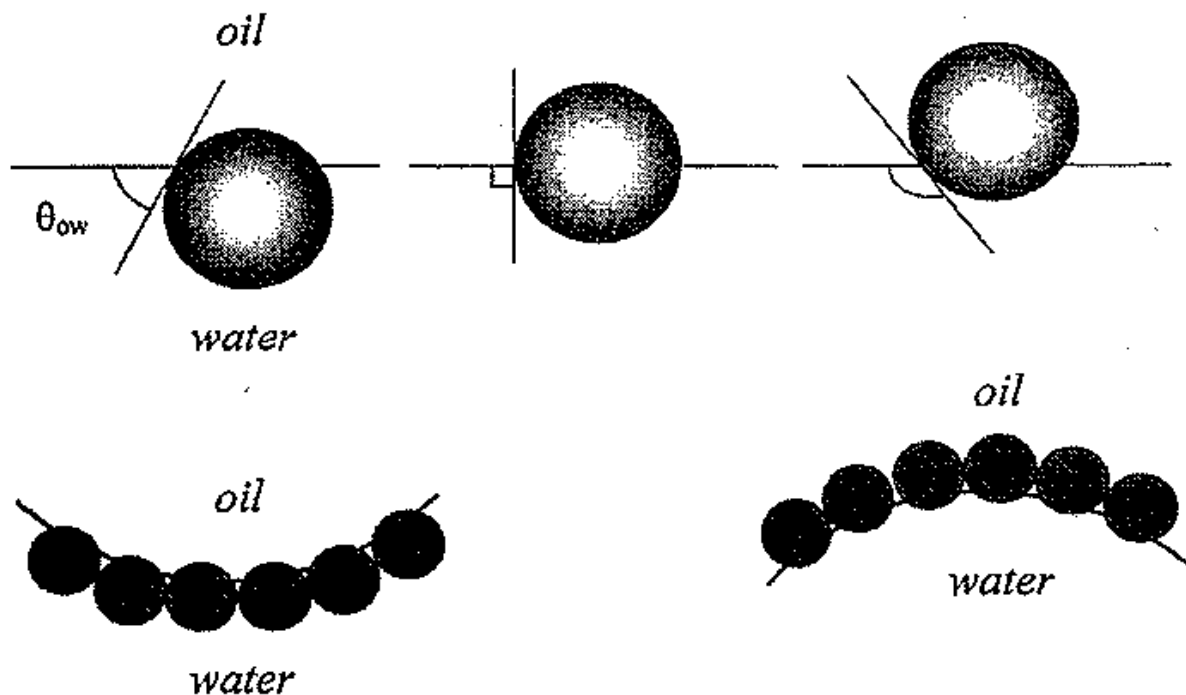


Fig.8 Position of a small spherical particle at a planar fluid-water interface for a contact angle (measured through the aqueous phase) and the corresponding probable positioning of particles at a curved fluid-water interface. For $\theta < 90^\circ$, solid stabilized aqueous foams or O/W emulsions may form (left), for $\theta > 90^\circ$, solid stabilized aerosols or W/O emulsions may form (right). (after Binks, 2002)

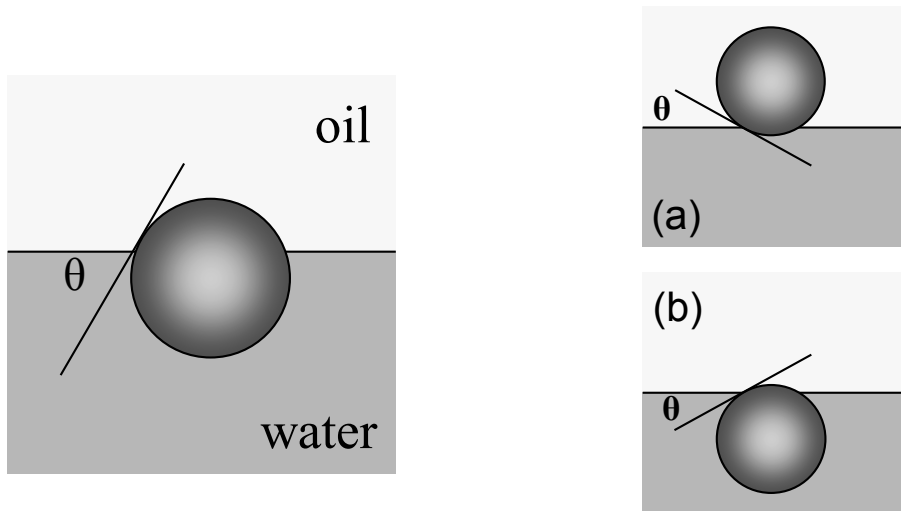


Fig.9 Position of a small spherical particle at planar oil-water interface; (a) lipophilic particle, (b) hydrophilic particle

$$E = \pi r^2 \gamma_{OW} (1 - \cos\theta)^2$$

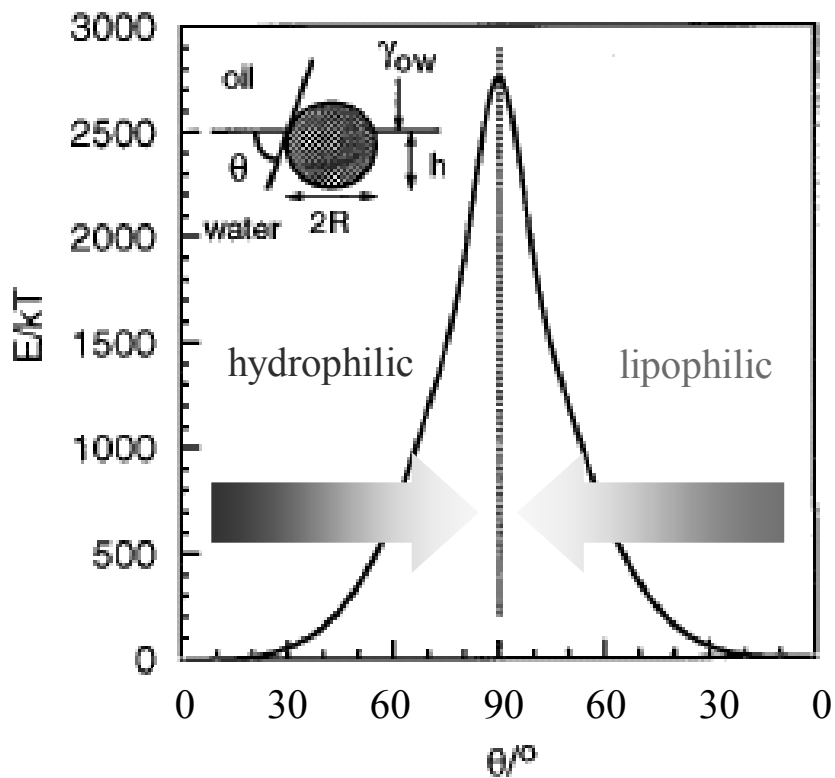


Fig.10 Variation of the energy of attachment, E (relative to kT), of a spherical particle of radius $R=1 \times 10^{-8} \text{m}$ at a planar oil-water interface of interfacial tension $\gamma_{ow} = 36 \times 10^{-3} \text{Nm}^{-1}$ with the contact angle θ the particle makes with the interface at 298K, calculated using eq.1 (after Binks, 2000).

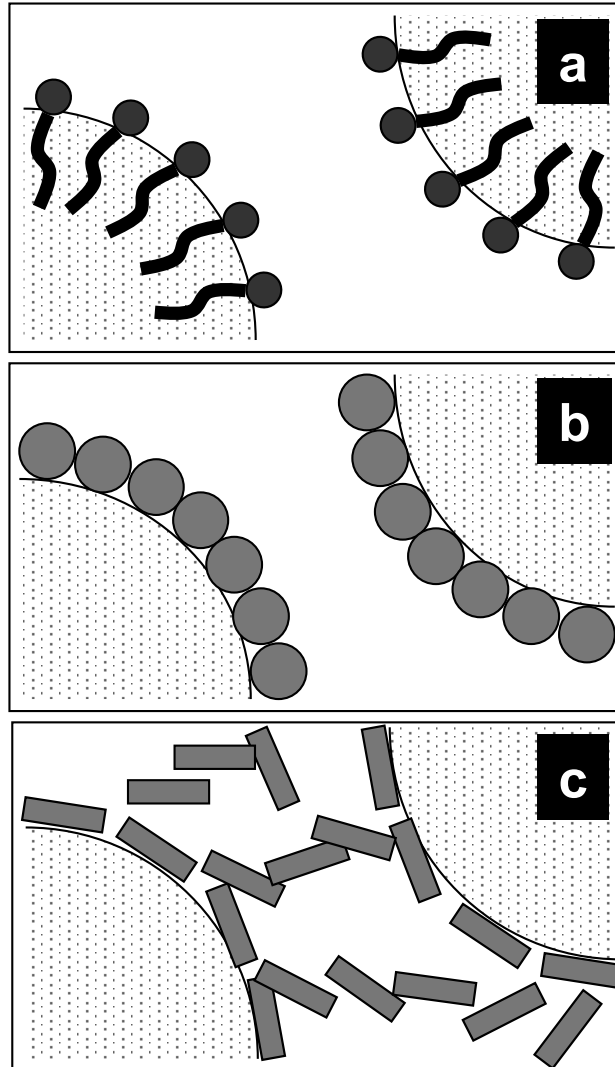


Fig.11 Stabilization of emulsions by (a) surfactants; (b) solid particles (Pickering emulsions); an envelope around the droplets and a three-dimensional network of particles spanning the coherent phase between the droplets (after Abend, 2001).

2章 スメクタイト-PEG 複合体の流動特性とエージング挙動

2-1. 緒言

粘土鉱物は地球上に豊富に存在し安価であること、人体に対して安全であり、艶やかな外観と滑らかな感触を有することから、メーキャップ化粧品に多く使われている。粘土鉱物の中でもスメクタイトは水中で剥離しゲルを形成するために、工業的にはゲル化剤として用いられることが多い。化粧品の観点からは、スメクタイトによる水性ゲルは、肌に塗布した際にぬめりや乾いた後のべたつきがなく、キサンタンガムやカルボキシビニルポリマーなどの水溶性高分子による水性ゲルにはない心地よい感触を発現する点で大きなアドバンテージを有する。しかし一方で、中性付近では経時で相分離して水を離すこと、経時でゲルの粘度が変化することから、スキンケアなどの水系化粧品において主たるゲル化剤として用いられることはほとんどなく、多くは多糖など増粘効果のある高分子と併用するため¹、粘土鉱物の心地よい感触を十分に発揮できていない。

スメクタイト分散液中の粘土鉱物粒子集合体の構造に関しては、特に合成ヘクトライトであるラポナイトについて古くから研究されている。粘土鉱物粒子の表面-エッジ間の反対電荷引力に起因するカードハウス構造をとるとする説²が広く知られているが、希薄分散液では電荷反発に起因する Wigner Glass 構造³、ネマチック相構造をとるとする説など、いまだに論議が続いている⁴。スメクタイトの水中での分散・凝集状態は、塩濃度^{5,6}、pH⁷、温度⁸によっても異なる。また上でも述べたように、経時でスメクタイトのヒドロゲル構造が徐々に変化し、ゲル粘度が上昇することをエージングというが、特にラポナイトに関してしばしば研究されており、エージング現象が非常に広い濃度範囲（希薄分散液中から濃厚分散液中）、塩濃度で、かつ年単位などの長い時間スケールで起こることが分かっている^{9,10}。このように、スメクタイトゲルの構造が、調製してから経過した時間や塩濃度、また調製方法によっても異なることが、スメクタイトゲルの相構造に関する説を定める妨げになっていると考えられる。

経時で物性が変化するエージング現象を抑制するためには、粒子の分散状態を安定に保つことが必要である。コロイド粒子の分散安定性を上げる方法の一つ

として、粒子の表面に高分子を吸着させて、立体反発を利用する方法がある。ポリエチレングリコールやポリエチレングリコール-ポリプロピレングリコールブロックコポリマーなどの非イオン性ポリマーとの混合で、粘土鉱物粒子の凝集および凝集による相分離が抑制されるという報告がある^{11,12}。粘土鉱物とポリマーとの相互作用を研究する上でのモデル物質としてポリエチレングリコール (PEG) を用いた研究例は散見され、PEG の粘土鉱物への吸着状態、すなわち粘土鉱物へ吸着した PEG 分子のコンフォーメーションや運動性についての研究報告は少ない¹³⁻¹⁶ が、それがエージングに与える影響についての報告はほとんど見受けられない。

一方、ラポナイト分散液中で、ラポナイト骨格から Na^+ や Mg^{2+} などのイオンが溶出し、特に低 pH 付近でその傾向が大きいことが報告されている^{17,18}。上記で述べたように、スメクタイト分散液の構造は、塩濃度により異なると考えられているため、粘土鉱物の水中での経時構造変化を考える際には、スメクタイトからのイオンの溶出を考慮に入れる必要がある。また塩の配合により、スメクタイトゲルは経時で相分離し、水を離す（離水する）。

化粧品にスメクタイトをゲル化剤として用いるには、中性付近での相分離（離水）を抑制すること（通常化粧品は、肌の pH に近い pH6~7 に調整される）、経時での構造変化を抑制するか、もしくは早く平衡状態に到達させることが必要である。先に述べたように、粘土鉱物の凝集を抑制する効果が報告されていること、また保湿剤としても用いられ、安全な原料であり感触も悪くないことから、PEG と粘土鉱物の複合体について検討を行うこととし、分子量の異なる PEG を数種のスメクタイト分散液に加え、分散液の粘度測定と複屈折性の観察により、PEG がスメクタイト分散液のエージングに与える影響について考察した。さらに、中性付近に pH 調整したスメクタイト分散液のエージングに対する PEG の添加効果について、陽イオンの溶出とレオロジーの観点から考察した結果について報告する。

2-2. 実験方法

2-2-1. 原料

スメクタイトとしては、天然のモンモリロナイトであるクニピア F (クニミネ工業、以下 KU と記載)、合成サポナイトであるスメクトン SA (クニミネ工業、以下 SA と記載)、合成ヘクトライトであるラポナイト XLG (BYK Additives & Instruments、以下 LA と記載) および、ラポナイト XLG 端面の OH の一部がフッ素に置き換わった構造をもつラポナイト XL21 (BYK Additives & Instruments、以下 LAX と記載) を用いた。用いたスメクタイトの特性値を Table 1 に示す。これらのスメクタイトの中で、SA は四面体シートに負電荷を有し、それ以外の KU、LA、LAX は八面体シートに負電荷を有しているが、本研究ではその違いについては考察していない。用いた PEG の分子量を Table2 に示した。PEG23 以外の原料は化粧品原料としての市販品であり、全ての原料は洗浄、精製などの工程を経ず、そのまま用いた。

2-2-2 サンプルの調製方法

スメクタイト分散液は、680g のイオン交換水をホモミキサー (TK ホモミキサー、特殊機化) で低速攪拌しながら 20 g のスメクタイトを徐々に添加し、全量を添加後 6000rpm10 分間攪拌したのち、50ml スクリュー管内で所定の濃度となるようにイオン交換水を加え、ホモミキサー (ポリトロン、KINEMATICA) で 10000rpm1 分間攪拌して調製した。攪拌時間を変えたサンプルの調製法については、結果の章に詳しく記載した。スメクタイトと PEG との混合液は、上記の方法で 680g のイオン交換水に 20 g 添加し攪拌混合し、室温にて 1 週間経過したスメクタイト分散液と、調製して 1 昼夜静置したポリマー20wt%水溶液を所定の濃度となるよう、50ml スクリュー管内でポリトロンで均一になるまで攪拌して調製した。

2-2-3 粘度測定方法

粘度測定はブルックフィールド型 (B 型) 粘度計 (ビスメトロン、芝浦システム) を使い、ローターNo.3、回転数 12rpm で行い、各温度に保存したサンプルを 25°Cにて測定した。粘弾性測定はレオメーター (MR300、アントンパール) により、直径 5 cm の平行プレートを使い、gap1 mm で実施した。Amplitude Sweep 測定は、10rad/s にて行った。測定は全て 25°Cにて行った。

2-2-4 スメクタイト分散液からのイオン溶出量測定方法

pH 約 3、4、6、7、8、9 なるように total 0.1 または 0.2 mol/L で調整したクエン酸、クエン酸ナトリウム緩衝液をガラス容器に調製し、これに 1 または 2 wt% となるようスメクタイトを加えた。これを 1 時間超音波処理した後にポリトロンで 10000 rpm で 1 分間攪拌し、pH を測定した後に 0°C、25°C、37°C、50°C の各温度に保存した。pH の値は 2 サンプルの平均値を示した。

上記の方法にて調製したサンプルのうち、25°C に保存したサンプルを用い、経時での経時でのイオン溶出量を測定した。

イオン溶出測定法は以下のとおり行った。保存したサンプルを均一に振り混ぜて 30 g を遠心管にとり、ここに 7.5 g の食塩を加えて溶解させた。その後 10000 rpm で 20 分間遠心分離を行い、上澄みを 20 μ m のフィルターでろ過してサンプルを得た。保存サンプルに食塩を加えるのは、微細なスメクタイト粒子を凝集させて、フィルターで完全に除去するためである。得られたサンプルの ICP 分析を行い、金属溶出量を測定した。しかしながら、多量に Na 塩を加えて測定する方法は装置に負担をかけるため、PEG とスメクタイトとの混合分散液からの Mg 溶出量は、エリオクロムブラック T を用いた滴定法¹⁹により滴定測定した。

2-2-5 スメクタイト分散液のレオオプティック測定

サンプルのレオロジー特性と同時に複屈折性を検出するための装置の概要を Fig.1 に示した。ストレス制御式レオメーター（Anton Paar 社、MCR301）を動力として用い、二枚のガラス（BK-7）製平行プレート間にサンプルをはさみ、測定を行った。He-Ne レーザー光源はレオメーターの下部にあり、回転半波長板型偏光変調器を通して流路に垂直に照射する。サンプルを通過した光強度は偏光解析器である円偏光板を通しフォトダイオードで検出した。装置の詳細は文献を参照されたい^{20,21}。

2-3. 結果および考察

2-3-1. ラポナイト（LA）のエイジング挙動

LA および SA2 wt% 分散液は、ホモミキサーで高攪拌して調製した直後の外観はほとんど粘度のない青白い液体（青く見えるのは粘土粒子による散乱）であるが、時間が経つにつれ徐々に粘度が上昇し、3 日ほどで流動性のないゲルを形成

する。LA 2wt%分散液を、攪拌時間を変えて調製し、25°Cおよび 50°Cにて保存したサンプルの粘度を B 型粘度計で経時測定した結果を Fig.2 に示す。調製方法は Scheme 1 に示した。攪拌時間が長い方が、また保存温度が高い方が分散液の粘度上昇が速いことが示された。スメクタイトの高温での分散安定性が高まることは DLVO 理論にも矛盾しない現象であり⁸、スメクタイトの粒子がよく分散されている方がエージング現象が速く進行することが示された。粘土鉱物分散液の複屈折性については、塩濃度および粘土鉱物粒子の粒径を変えた際のゾル-ゲル転移を偏光板を用いて観察した報告があるが²²、この報告と同様に LA および SA 分散液を 2 枚の偏光板の間に置き経時観察した。状態変化が顕著であった SA 2wt%分散液の写真を Fig.3 に示した（サンプルは倒して撮影）。調製直後は等方性であった分散液中で徐々に粘土鉱物粒子が配向して複屈折性を示し、ゲル化する様子がよく分かる。SA 2wt%分散液でゲル化したサンプルはいずれも相分離による離水が見られ、B 型粘度計により粘度を測定することはできなかった。

2-3-2 PEG の添加がエージングに及ぼす影響

Scheme 1 に示す方法にて調製した LA と PEG9 および PEG90 との混合分散液を B 型粘度計を用いて経時で測定した結果を Fig.4 および 5 に示す。いずれの混合分散液も LA 2wt%単独分散液と同様に、攪拌時間が長い方が、また保存温度が高い方が分散液の粘度上昇が速かったが、PEG90 との混合分散液のほうが粘度上昇に時間を要し、同じ工程・保存温度で比較するとプラトーに達する粘度も低い傾向にあった。特に PEG90 混合分散液の 25°C 保存品は、調製 30 日後においても粘度上昇がみられず、40 日後から徐々に粘度上昇した。これらの結果から、より高分子量の PEG を共存させた場合には、エージングによる粘度上昇が抑制される傾向にあることが示された。

Fig.6 に、工程 A で調製した LA 単独分散液および PEG9、PEG90 混合分散液を、調製後 25°Cにて 40 日保管した後に測定した Amplitude Sweep 曲線を示す。LA 単独分散液と PEG 9 混合液の挙動はほぼ同じであるが、PEG90 混合分散液では高ひずみ時の G' 値減少がなだらかである。これは、LA 単独または LA+PEG 9 混合分散液が、高ひずみによりネットワークが急激に破壊されるのと比較して、LA+PEG 90 混合分散液は、ネットワーク破壊がゆるやかに進行することを示し

ている。Fig.7にSA単独分散液とPEG90混合分散液のAmplitude Sweep曲線を比較して示した。SA単独分散液においてもPEG90混合分散液では高ひずみでの構造破壊がゆるやかであるが、より高いひずみで構造破壊が開始していることがわかる。PEGを添加した系では、PEG分子がスメクタイト粒子どうしの“つなぎ”としてはたらき、急激な変化を緩和しているのではないかと考えられる。

2-3-3 pH調整したスメクタイト分散液のエイジング挙動に及ぼすPEG添加の影響 ①粘度変化

次に、クエン酸、クエン酸ナトリウム Buffer を用いて各 pH に調整したPEG4wt%+LA 1wt%およびPEG 5wt%+SA 2wt%混合分散液の、B型粘度計で測定した粘度の経時変化をFig.8、9に、調製直後と1か月後のpHをTable3に示す。サンプルは、クエン酸 0.3wt%、クエン酸ナトリウム 0.7wt%の混合水溶液を、所定の濃度となるように調製後1週間以上経過したスメクタイト分散液に加え、50ml スクリュー管中でポリトロンで1000rpm1分間攪拌して調製した。各サンプルは2個ずつ調製し、pHを測定した後に0℃、37℃、50℃の各恒温槽に保存した。pHの値は2サンプルの平均値を示した。

PEGおよびクエン酸緩衝液と混合時、スメクタイト分散液は調製後1週間を経過しているため、粒子の分散状態は良好でほぼ完全に剥離状態にあると考えられる。LA単独分散液は、それ単独ではpH10前後であり粘度約2000mPa・sであるが、pH7付近になるようクエン酸緩衝液を混合すると、混合直後に粘度が急激に上昇し、翌日には流動性のないゲル状態で離水が見られ、B型粘度計のローター表面で離水した水による上滑りが起こり粘度測定できなかった。PEG混合液では、PEG9混合液で調製3日後に離水が見られ、特にSA分散液で顕著であり粘度測定ができなかった^{脚注}。PEG9より高分子量のPEGとの混合液では調製45日後も離水が見られず、いずれも流動性のあるゾル状態であった。Fig.10にクエン酸緩衝液を加えたLA2wt%分散液およびPEG混合液の調製1日後の外観を示す。LA単独分散液では流動性のない不透明なゲルで、PEG混合液では青白い透明なゾル状態であることがわかる。Fig.11にクエン酸緩衝液を加えたSA分散液とPEG90を加えた分散液の調整1日後の外観と、これらを直行させた偏光板の間にはさんだ状態での外観を示す。スメクタイトの単純分散液と比較してPEG90

混合液の複屈折性が弱いことがわかる。このことより、中性付近でのスメクタイト粒子の配向性が PEG 添加により弱まったこと、その効果が PEG の分子量が高い方が顕著であることが示された。

2-3-4. pH 調整したスメクタイト分散液のエージング挙動に及ぼす PEG 添加の影響 ②Mg 溶出量

2-3 に示した方法で各種スメクタイト 1wt%分散液にリン酸緩衝液を加えて pH4~9 に調製し、25°C に保存して 3 日後と 2 週間後に水中に溶出した金属イオンを ICP により測定した結果を Table 4 に示す。低 pH において Mg イオンが多く検出されているサンプルでも Fe および Al イオンが検出されていないことから、遠心分離と濾過とではほぼ全てのスメクタイト粒子が取り除かれていることが示されている。組成中に MgO の含有量が少ない KU 分散液からの Mg 溶出量は少なかったが、SA および LA 分散液からは Mg イオンが多く溶出しており、低 pH サンプルほど溶出する Mg イオンの量が多かった。特に、pH3 に調整し、50°C に保存した KU 分散液から溶出した Mg 量は、KU 粒子全組成の約 10% に相当した。pH3、6、8 に調製し、0°C および 50°C に保存したサンプルの pH 変化を Fig.12 に示した。Mg イオン溶出量の少なかった KU 分散液はいずれのサンプルでも pH 変化が少なかったのに対し、溶出量の多かった SA および LA 分散液は、pH8 以上では変化が少なかったものの、pH3、6 調製液は、pH を測定した調製 1 時間後には pH 6 程度まで上昇し、その後はほとんど変化がなかった。温度による差もほとんど見られなかった。

PEG を添加したスメクタイト分散液 Mg イオンの溶出量変化をエリオクロムブラック T を用いた方法で測定した結果、PEG 添加により Mg イオン溶出量が若干低減されていることが示された (Fig.13)。高分子 PEG 吸着相により、スメクタイト粒子近傍のイオン濃度が高まり、溶出が抑制されているのではないかと考えている。塩の溶出が抑制された結果、スメクタイト粒子どうしの凝集が弱まり、離水も抑制されているのではないかと考えているが、pH 変化の抑制には PEG 添加は効果がなかった (Fig.14)。

2-3-5. レオオプティックス測定法によるスメクタイト-PEG 複合ゲルの離水抑制効果の解析

緩衝液を加えたスメクタイト分散液を、Fig.1 に示した装置を用いてレオオプティック測定を行い、PEG9 と PEG90 が分散液の流動性に与える影響について比較した。LAX は、端面 OH の一部がフッ素に置き換わった構造をもち、同じ濃度の LA 分散液と比較すると低粘度である。PEG9 を含む SA や LA 分散液 (2wt%) を中性付近に調整すると、流動性のないゲルを形成し、いったんシェアを加えると構造が破壊され元に戻らないため、レオメーターで測定することができない。一方 LAX 分散液は、単独分散液 (2wt%) ではゲルになるが、PEG9 以上の分子量の PEG を添加すると流動性のある高粘度分散液となる。スメクタイト分散液への PEG9 と PEG90 の添加効果を比較するため、これらの流動性および複屈折性をレオオプティック測定により解析した。サンプルの処方を Table 5 に示す。pH 調製剤としてはグリシルグリシンを用いた。

時間とともに徐々に与えるせん断応力 τ を大きくしながら^{脚注 2} サンプルの粘度と複屈折性を同時に測定した結果を Fig.15 に示す。グラフの横軸は時間、縦軸にサンプルのせん断粘度 ($\text{Pa} \cdot \text{s}$) と複屈折性 (Δn 、無次元) を表している。また、Fig.15 では印加したせん断応力の時間による変化も重ねて表示した。複屈折性の発現はスメクタイト粒子の配向を示しており、値が低いほど (グラフで下方へいくほど) LAX 粒子の配向状態が高くなることを示す。Fig.15(a) に示す PEG9 を添加した LAX 分散液は約 50 秒で急激な粘度低下 (=ゲルの崩壊) が発生する。ゲルの崩壊前に複屈折がほとんど変化ないことから粒子のネットワークは剛直でほとんど変形しないことがわかる。ゲルの崩壊は滑り面の発生からはじまり、そこから大きなゲルの塊になり、流動が進むことで微細化して低粘度となる。複屈折はゲルが塊として転がるような流動を示す際には比較的長周期で大きく変動し、微細化とともにランダムな変動となる。流動停止 (105 秒) 後も複屈折は流動中と同じ値を維持し、崩壊した構造が急には回復しないことがわかる。一方、離水抑制効果の高かった PEG90 を添加した LAX 分散液では、Fig.15(b) に示すように粘度低下が 70 秒で発生するのに対して 40 秒ころから複屈折性が上昇する。これは、せん断応力の増加に対して LAX 粒子のネットワークが壊れることなく弾性的に変形し、これに伴って粒子が配向することを示している。70 秒を超えると粘度は減少するが PEG9 を添加したもののような急激な低下は生じない。こ

のとき複屈折性は長周期で大きく上下にふれており、LAX はゲルの大きな塊として運動する。流動が進むと粘度が低下し、同時に複屈折性も徐々に増加する。すなわち、PEG が流動配向し吸着している粒子の配向が促進されたと考えられる。せん断応力を停止する（105 秒）と複屈折は急激にゼロに近づく。流動により配向していた PEG が緩和して粒子をランダムな状態に急回復させたことを示す。これらのことから、高分子 PEG が Fig.16 に示すように粒子同士を架橋し、柔らかいネットワークを形成することで、シエアによる急激な構造破壊を緩和し、また構造を瞬時に回復する役割を果たすことで、結果として離水を抑制していると考えられた。

2-3-6. 吸着量とスケールに関する考察

LA への高分子 PEG の吸着量について、分子量の影響を調べた文献¹³によると、PEG 分子量が高いほど吸着量は多く、特に分子量数万以下では分子量依存が大きく、逆に分子量 100 万以上では大きな変化はない。また PEG 分子の吸着層は、LA 粒子表面では 1.5nm 程度で PEG 分子量には依存せず、エッジ部分の吸着層は平面よりもやや厚く 2.5nm~4nm で PEG 分子量が高くなるにつれて厚くなっていく。LA と LAX への PEG 吸着挙動が同じであると仮定し、レオオプティック測定における PEG90 と LAX 粒子の量や分子と粒子のスケールを具体的に考えるために、PEG の LAX 表面への吸着面積と分散液中の LAX 粒子占有体積について計算を行った。

先に述べた文献によると、本研究で用いた PEG90 の吸着量は 0.6 mg/cm^2 である。LAX 粒子を縦・横・厚み=30nm×30nm×1nm の直方体とみなして計算すると、5wt%添加した PEG90 のうちの 20~25%程度しか粒子表面には吸着していないことになる。またその際、PEG4000 分子 1 個が LAX 表面に占める吸着面積は 4nm 四方である (Fig.16 (a))。

LAX 粒子の表面に吸着した PEG の厚みを考慮すると、粒子は Fig.16(b)のように、縦・横・厚み=35nm×35nm×4nm の体積を持つ。粒子は分散液中に 2wt%含まれるが、LAX の比重を LA と同じ 2.53 g/cm^3 (メーカー情報) とすると、PEG90 が吸着した LAX 粒子は、一辺が 48nm の水の立方体の中に 1 つ入る程度に存在する (Fig.16 (c))。シエアをかけるとすぐに隣の粒子と触れ合う程度には近接し

ており、さらに多量の余剰 PEG90 が粒子の周囲を取り囲んでいる様子がイメージできる (Fig.16 (d))。

2-4. 結言

分子量 4000 以上の高分子 PEG はスメクタイト粒子に吸着し、スメクタイト粒子の再配列に伴うエージング現象を遅らせた。低 pH 環境下ではスメクタイト粒子からのイオン溶出が認められるが、高分子 PEG 添加により溶出が若干抑制された。高分子 PEG は中性付近でのスメクタイト粒子どうしの密なスタックを弱め、ゆるく架橋して粘土鉱物粒子の構造変化を緩和し、離水を抑制していると考えられた。これらの結果から、増粘作用のない PEG と併用することで、スメクタイト粒子の心地よい感触を損なうことなく、水系基剤におけるゲル化剤としてスメクタイトを利用できる可能性が示唆された。

脚注 1. SA と LA の濃度が異なるサンプルの結果を示したのは、2wt%分散液は PEG を加えても離水するサンプルが多く、粘度測定が行えなかったためである。

脚注 2. 測定時に与えるせん断応力は、PEG9 との混合分散液は実験開始とともに 20Pa を印加し、それから徐々に増加して 100 秒間で 30Pa になるようにした。PEG90 との混合分散液ではゼロから 10Pa まで 100 秒間で増加させているため、時間あたりのせん断応力の増加率は両者とも同じである。PEG9 との混合分散液は降伏応力が高いためにスタートの応力を 20Pa から始めた。なお Fig.15 において流動は 5 秒からスタートしている。

2-5. 参考文献

- 1) A. P. Cuillo, D. B. Braun, *Cosmetics and Toiletries*, (1991) 106, 89-95.
- 2) H. Van Olphen, (1977) *An Introduction to Clay Colloid Chemistry*, Wiley.
- 3) H. M. Lindsay, P. M. Chaikin, (1982) *J. Chem. Phys.*, 76-7, 3774-3781.
- 4) B. Ruzicka, E. Zaccarelli, (2011) *Soft Matter*, 7, 1268-1286.
- 5) 黒田芳弘・中石克也, (1996) *粘土科学*, 第 36 巻, 1-8.
- 6) J. M. Sanders, J. W. Goodwin, R. M. Richardson, B. Vincent, (1999) *J. Phys. Chem.*, 103, 9211-9218.

- 7) M. Munir, J. Karube, (1998) *Nogyodoboku-Ronbunshu*, 195, 93-99.
- 8) S. Garcia-G., M. Jonsson, S. Wold, (2006) *J Colloid Int. Sci.*, 298, 694-705.
- 9) A. Shahin. A, M Joshi Yogeshi, (2012) *Langmuir*, 28-44, 15674–15686.
- 10) Y. Yamada, (1982) *Nendo Kagaku*, 22, 68-74.
- 11) S. Rossi, P. F. Luckham, T. F. Tadros, (2003) *Colloids and Surfaces. A*, 215, 1-10.
- 12) R. D. Lisi, M. Gradzielski, G. Lazzara, S. Milioto, S. Prevost, (2008) *J. Phys. Chem. B.*, 112, 9328-9336.
- 13) A. Nelson, T. Cosgrove, (2004) *Langmuir*, 20, 2298-2304.
- 14) A. Nelson, T. Cosgrove, (2004) *Langmuir*, 20, 10382-10388.
- 15) E. Loizou, P. Butler, L. Porcar, E. Kesselman, Y. Talmon, A. Dundigalla, G. Schmidt , (2005) *Macromolecules*, 38, 2047-2049.
- 16) Y. Miwa, *Macromolecule*, (2008), 41, 4701-4708.
- 17) D. W. Thompson, J. T. Butterworth, (1991) *J. Colloid Int. Sci.*, 151, 236-243.
- 18) 中井信、吉永長則、(1987)、*粘土科学*、第 27 卷、153-161.
- 19) A. I. Vogel, “*Quantitative Inorganic Analysis*,” 3rd Ed. Longas, Green New York, 1966.
- 20) G. Fuller, *Optical Rheometry of Complex Fluids*; Oxford University Press: New York, 1995.
- 21) T. Takahashi, G. Fuller, (1996) *Rheol. Acta* 35, 297-302.
- 22) J. L. Michot, I. Bihannic, C. Porsch, S. Maddi, C. Baravian, J. Mougel, P. Levitz, (2004) *Langmuir*, 20, 10829-10837.

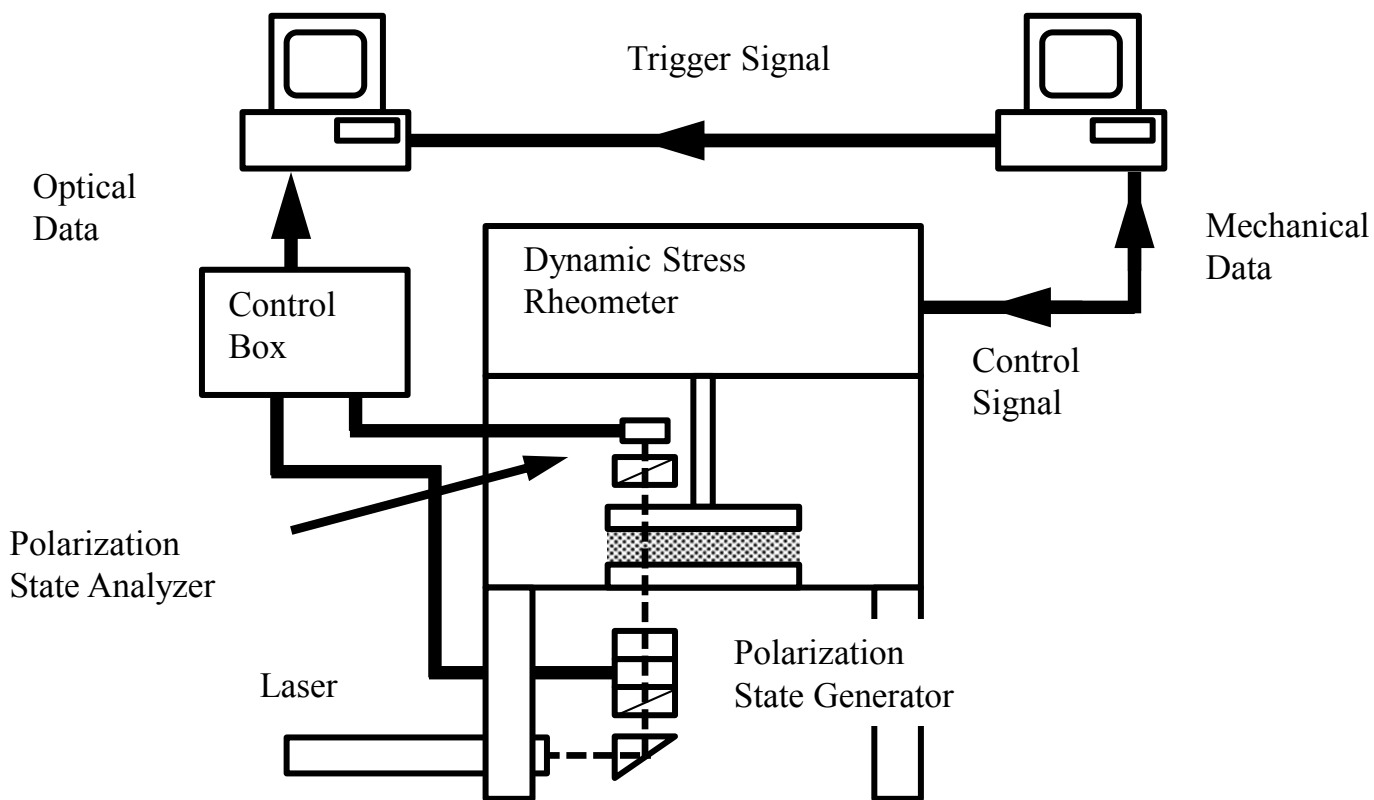
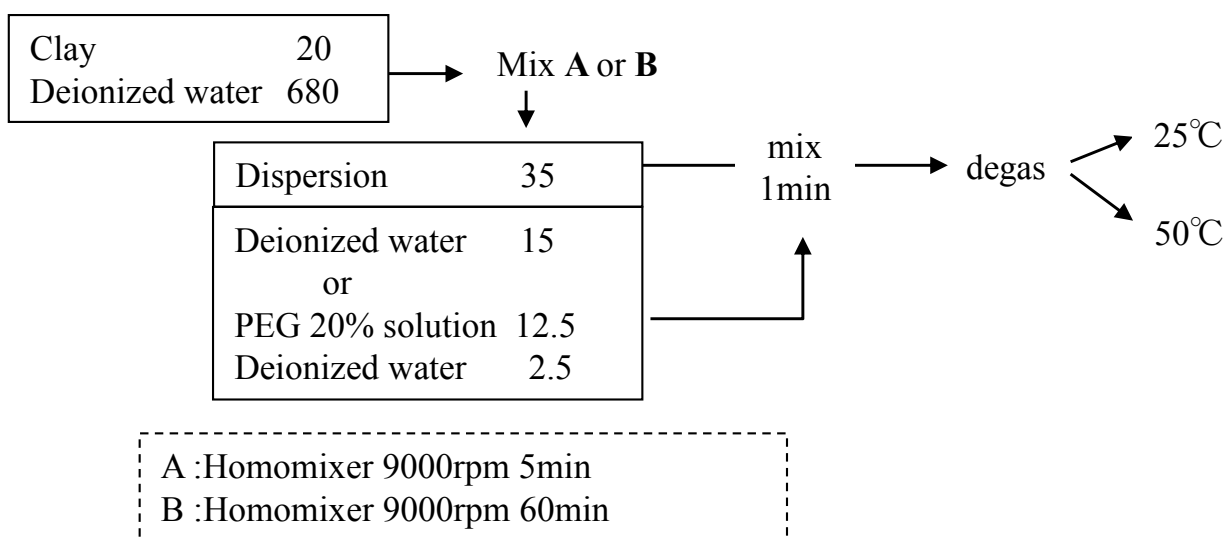


Fig.1 Rheo-Optical analyzer system

Scheme 1



Product name	KunipiaG	SmectonSA	LaponiteXLG	Laponite XL21
Abbreviation	KU	SA	LA	LAX
Company	Kunimine.Ind	Kunimine.Ind	BYK Additives & Instruments	
Group	Natural montmorillonite	Synthesized saponite	Synthetic layerd silicate	Synthetic layerd silicate
SiO ₂	61.30%	52.7	59.5	62.5
Al ₂ O ₃	21.9	5.1	<0.1	<0.1
Fe ₂ O ₃	2.2	<0.1	<0.1	<0.1
MgO	3.4	29.1	27.5	27.1
Na ₂ O	4.1	4.0	2.8	2.3
F	---	---	---	3.0
CEC (meq/100g)	114.3	71	55	107
Diameter (nm)	200 ~ 300	50~100	20~30	40~60

Material name	Mw
PEG9	400
PEG23	1,000
PEG90	4,000
PEG250	11,000
PEG460	20,000

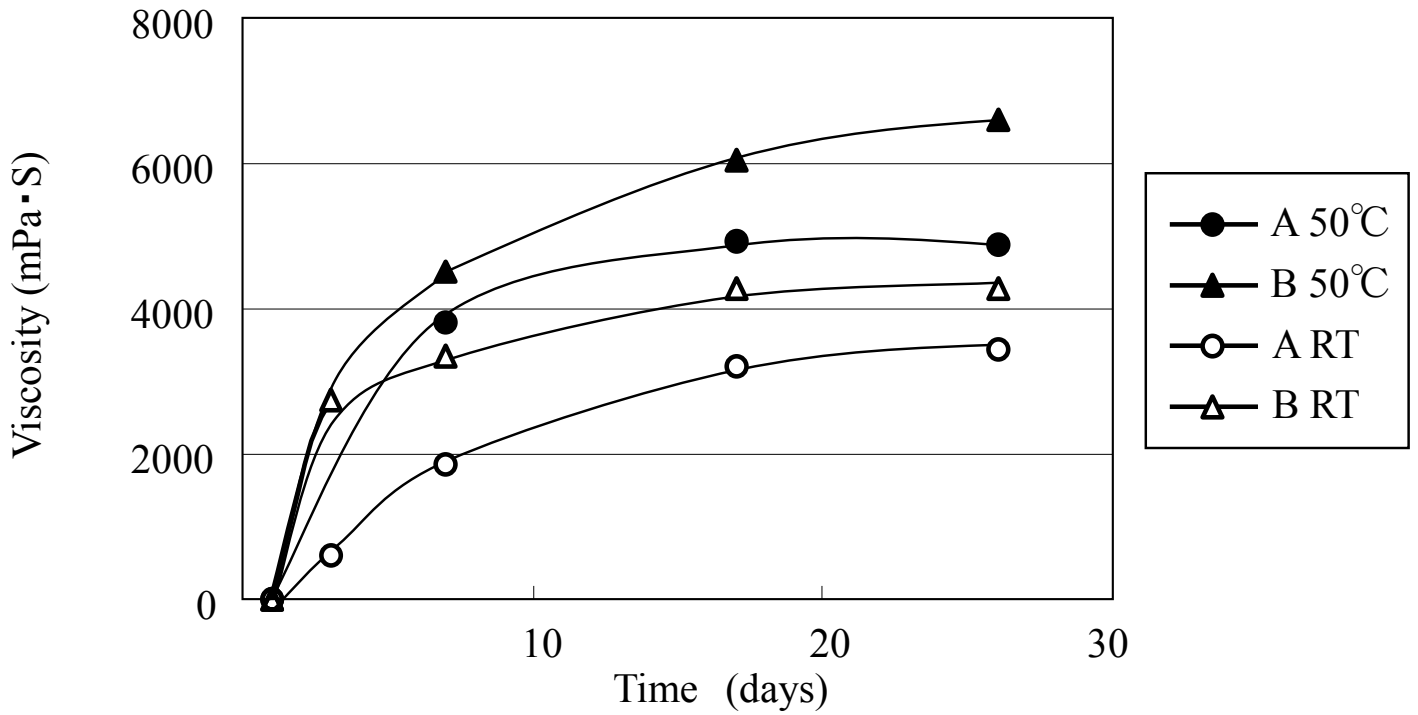


Fig.2 Viscosity change of LA 2wt% dispersion prepared by different procedure (shown in schem1), ○; A, □; B, filled points; samples stored at room temperature, open points; stored at 50 degree

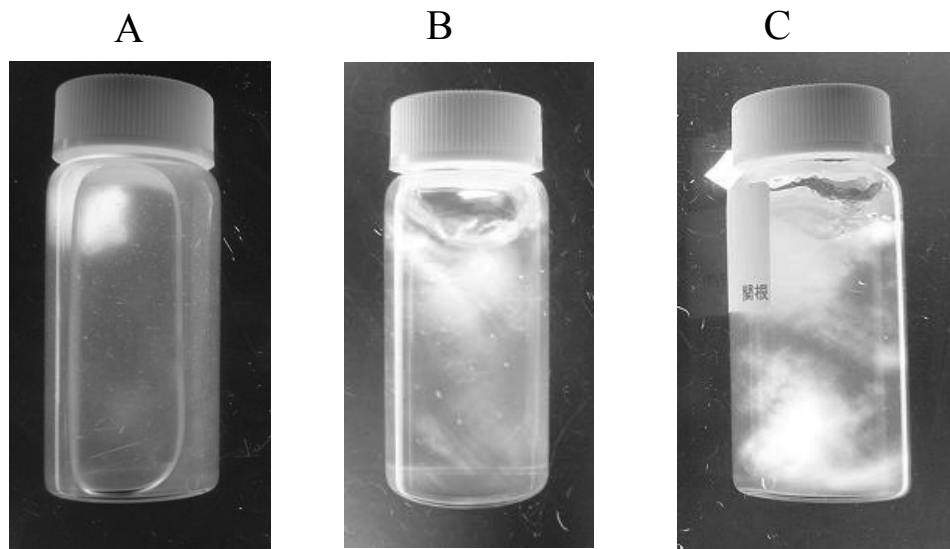


Fig.3 Birefringence of SA 2wt% dispersion Between crossed polarizer, A; 0day, B; 6days, C; 14days after preparation

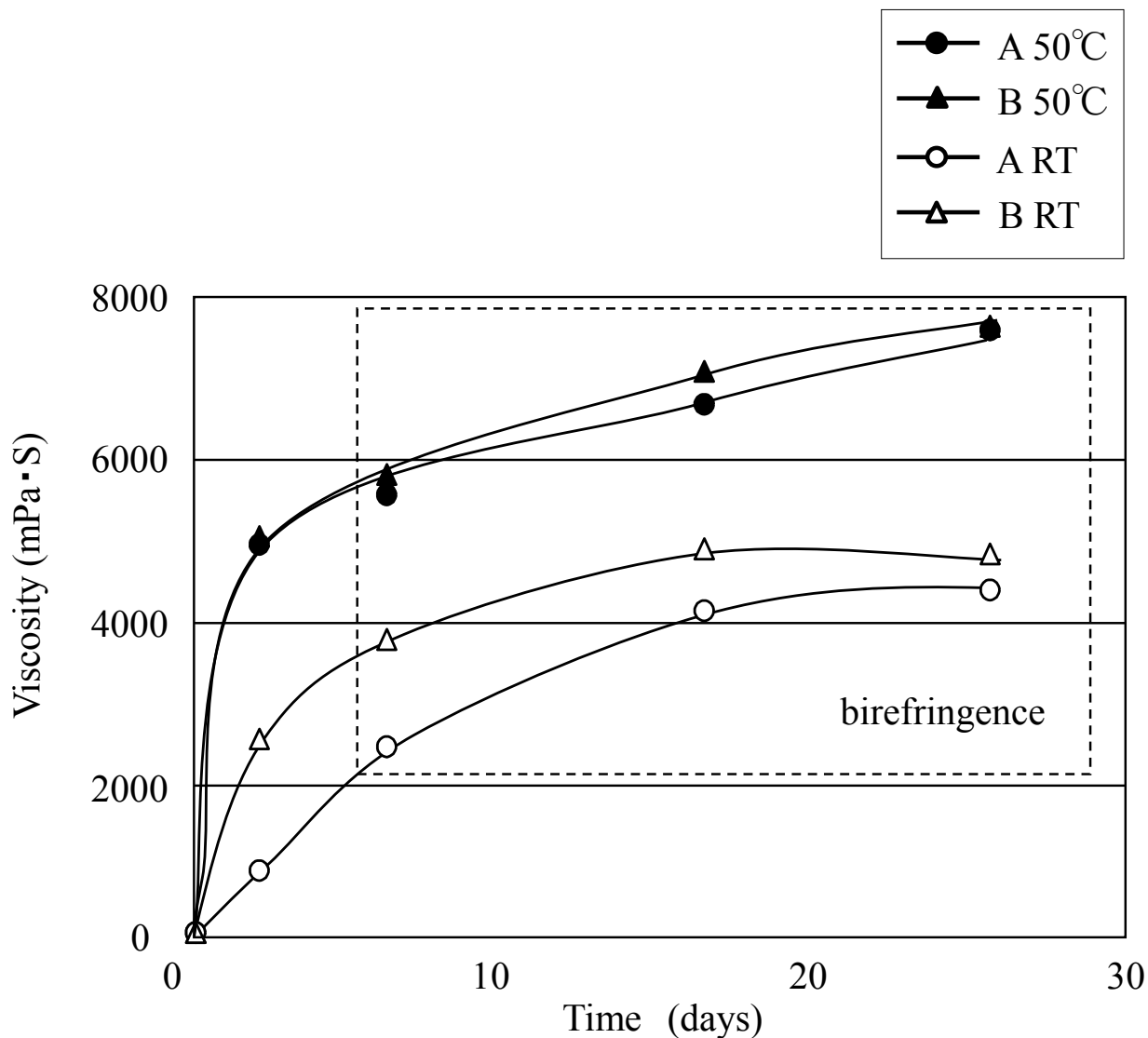


Fig.4 Viscosity change of LA 2wt%+PEG 9 5wt% dispersion prepared by different procedure (shown in scheme1): ○; A, □; B, open points; samples stored at room temperature, filled points; samples stored at 50 degree. Samples in dotted area have birefringence.

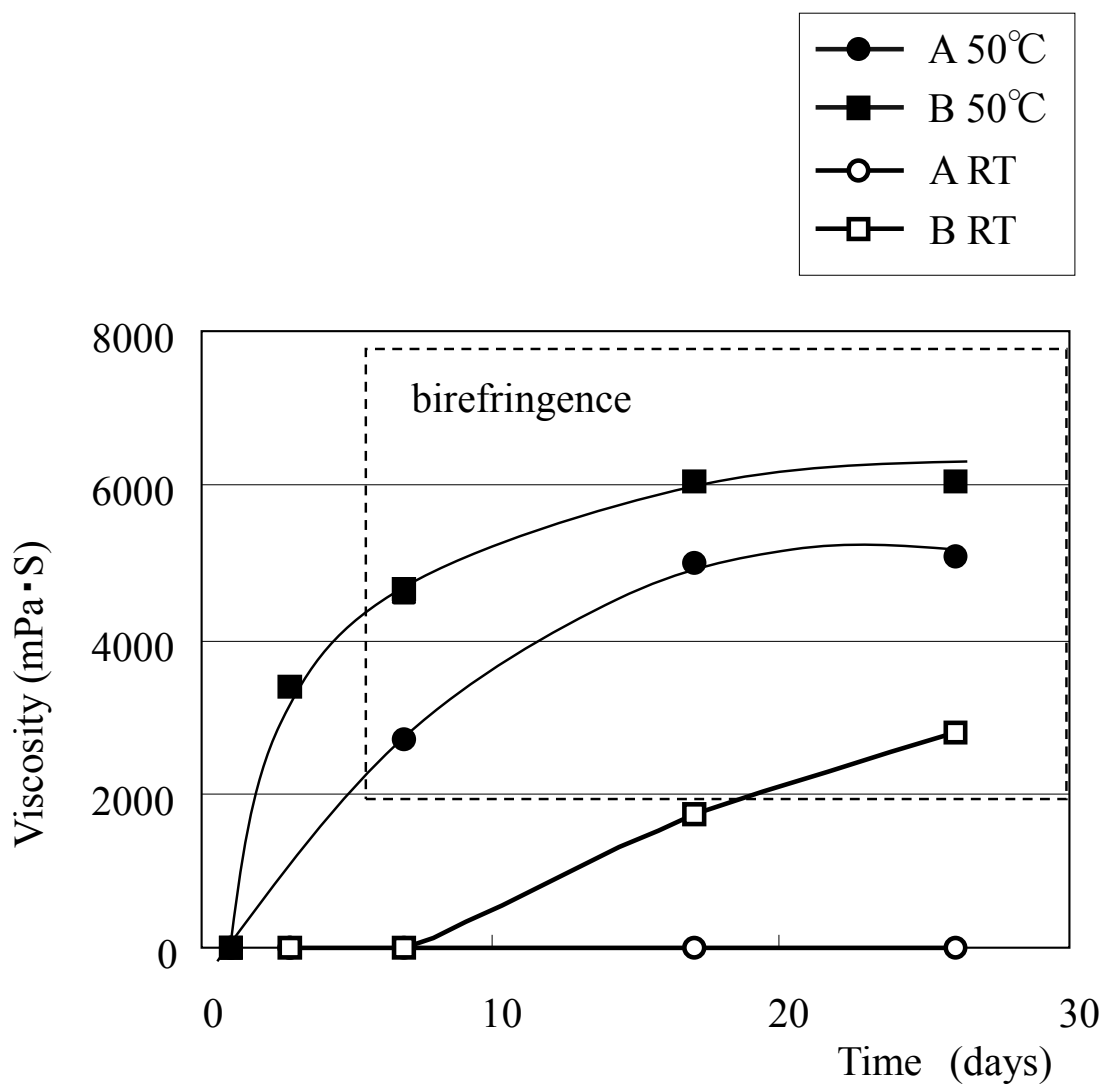


Fig.5 Viscosity change of LA 2wt%+PEG 90 5wt% dispersion prepared by different procedure (shown in scheme1): ○; A, □; B, open points; samples stored at room temperature, filled points; samples stored at 50 degree. Samples in dotted area have birefringence.

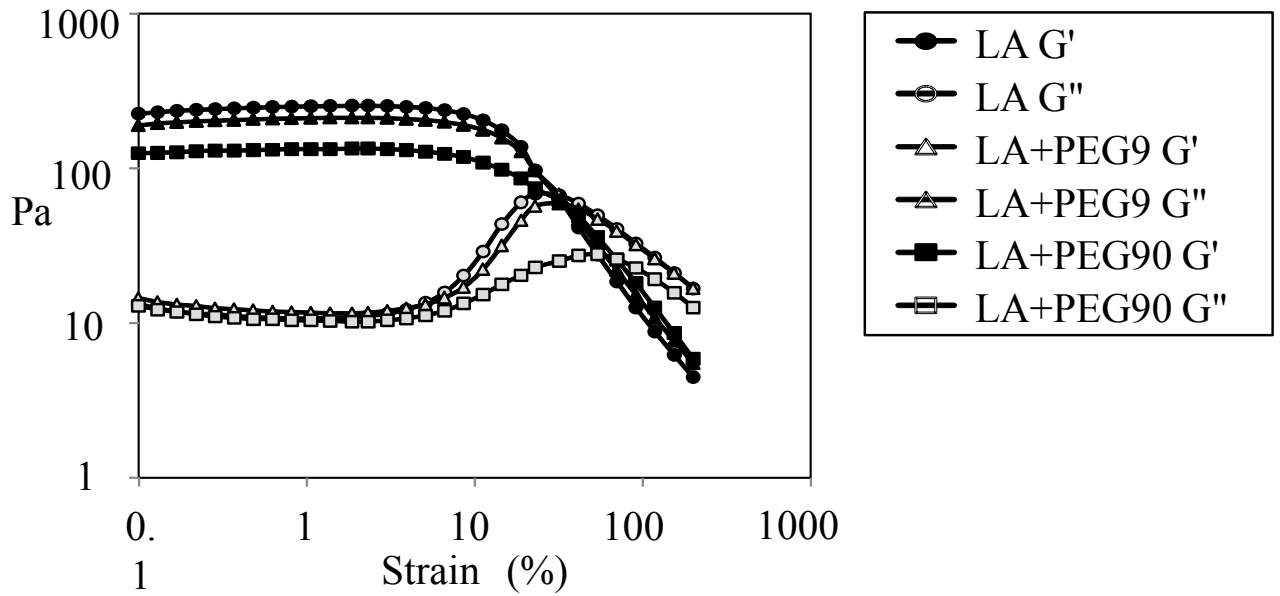


Fig.6 Amplitude Sweep of LA 2wt% and LA 2wt%+PEG 5wt% dispersion (prepared by procedure A, measured 40 days after preparation, stored at room temperature)

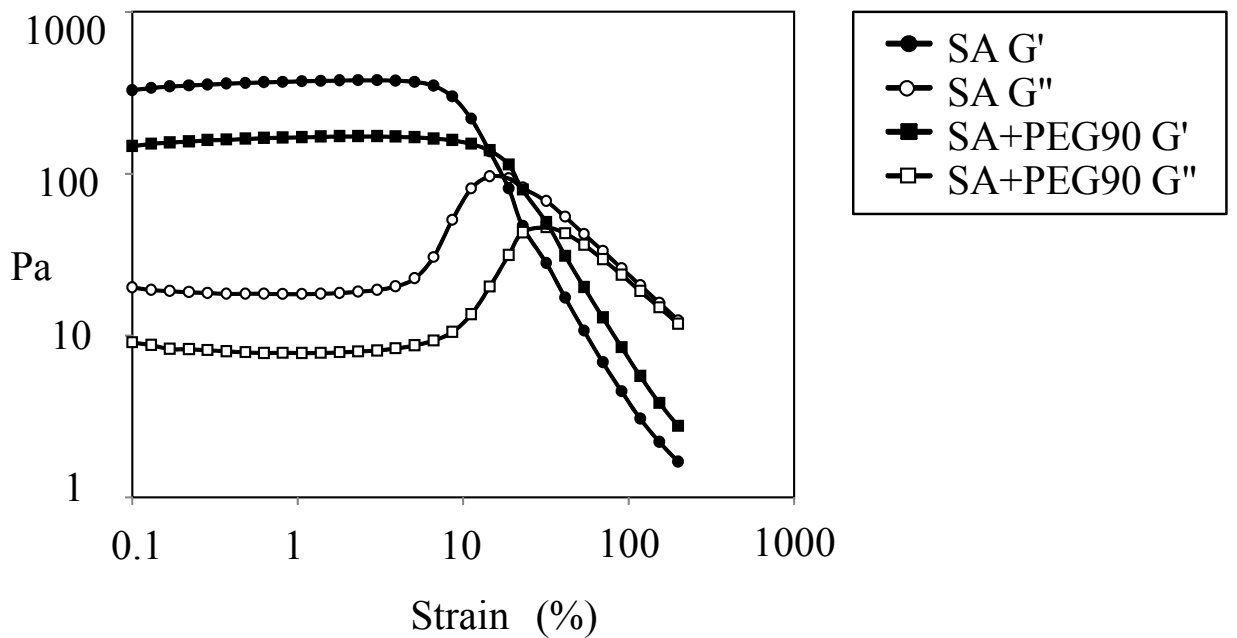


Fig.7 Amplitude Sweep of SA 2wt% and SA 2wt%+PEG90 5wt% dispersion (prepared by procedure A, measured 40 days after preparation, stored at room temperature)

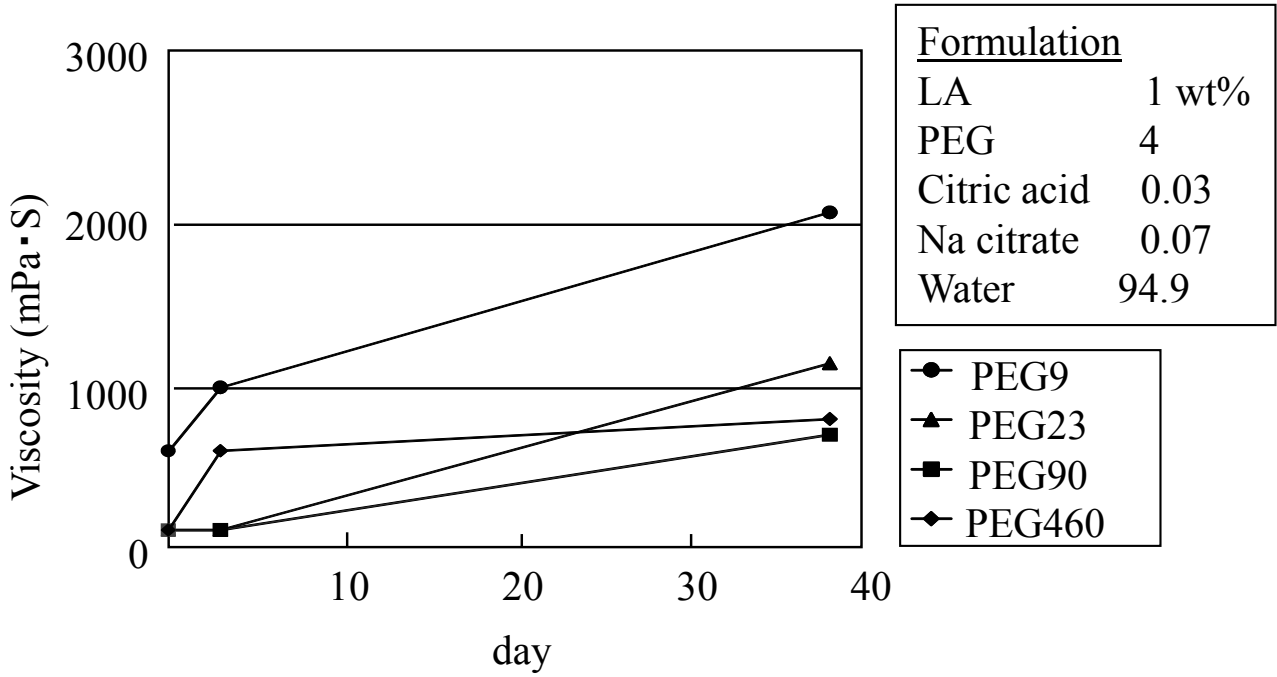


Fig.8 Viscosity change of LA 1wt%+PEG 4wt% dispersion including 0.03wt% of citric acid and 0.07wt% of sodium citrate.

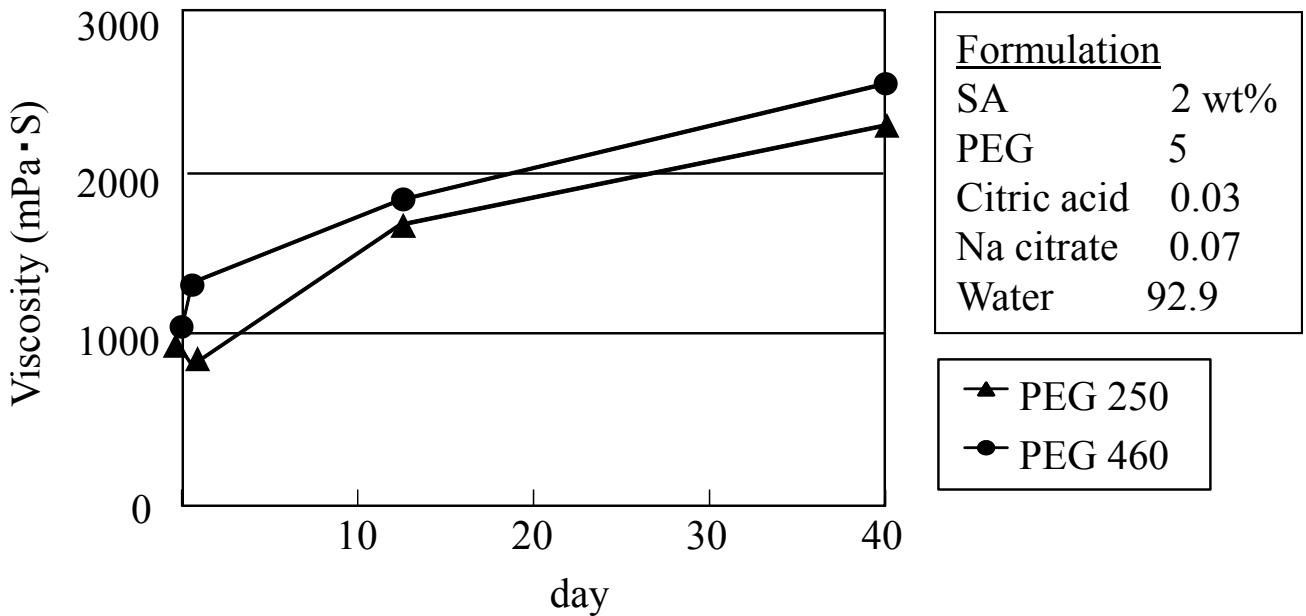


Fig.9 Viscosity change of SA 2wt%+PEG 5wt% dispersion including 0.03wt% of citric acid and 0.07wt% of sodium citrate.

Table 3 pH change of clay-PEG mixtures				
Clay	SA		LA	
time	1d	1M	1d	1M
Control	5.98	8.63	6.02	9.4
PEG 9	5.76	8.18	5.88	7.78
PEG 23	5.9	7.94	6.12	8.05
PEG 90	6.08	8.65	6.04	8.12
PEG 460	5.96	8.44	6.1	8.11

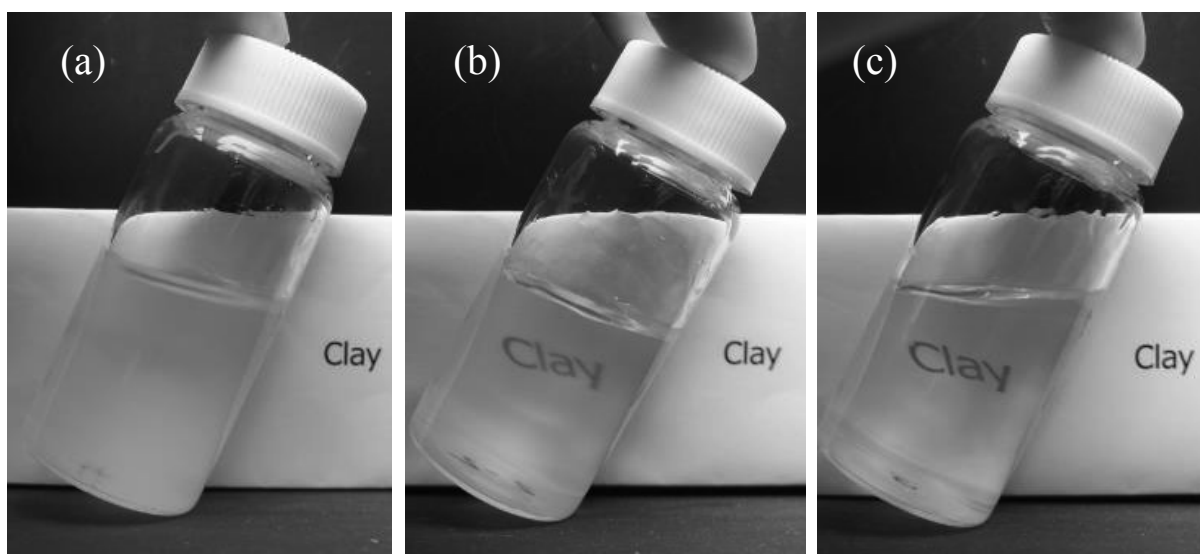


Fig.10 Appearances of the LA dispersion; LA 2wt%, PEG 5wt%, Citric acid 0.03wt%, Sodium Citrate 0.07wt% (a) LA (b) LA + PEG9 (c) LA + PEG90

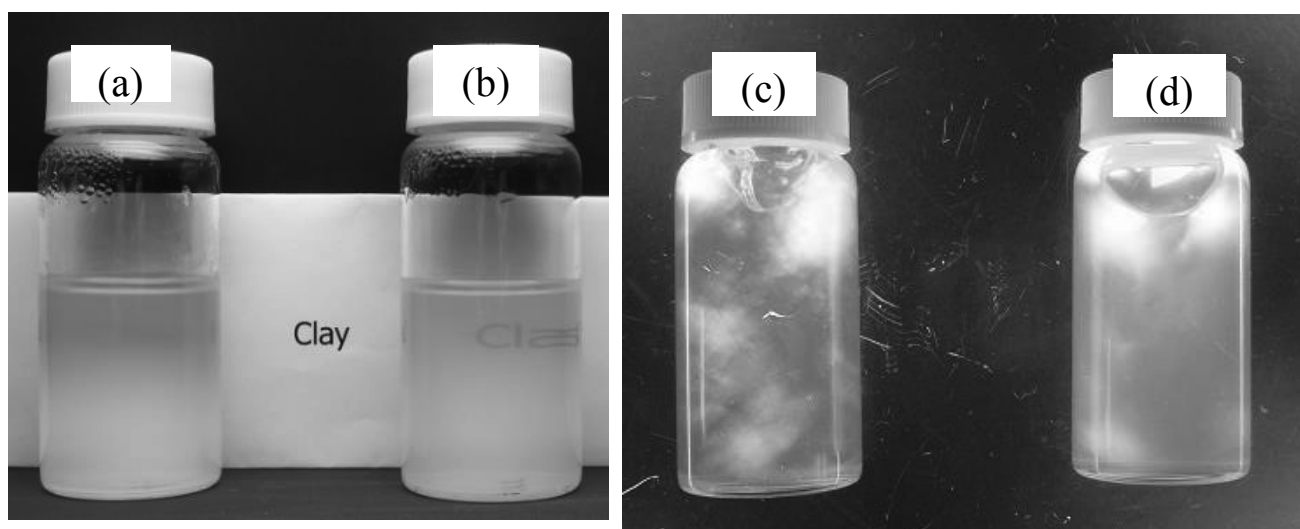


Fig.11 Appearances of the SA dispersion; SA 2wt%, PEG 5wt%, Citric acid 0.03wt%, Sodium Citrate 0.07wt%; Appearances of (a) SA (b) SA + PE90, between crossed polarizer; (c) SA +buffer, (d) SA + PE90 +buffer, phase separation occurred in sample a.

Table 4 Amount of cationic ion dissolution from 2wt% clay dispersions with citric acid buffer of different pH (ppm)

Clay	pH	Mg		Al		Fe	
		3 days	2 weeks	3 days	2 weeks	3 days	2 weeks
KU	4	3.5	5.7	0.1	0.2	0.0	0.0
	6	3.8	5.4	0.1	0.1	0.0	0.0
	7	4.6	4.5	0.1	0.1	0.0	0.0
	8	3.3	3.5	0.0	0.0	0.0	0.0
	9	2.8	2.3	0.0	0.0	0.0	0.0
SA	4	89	194	0.1	0.0	0.0	0.0
	6	103	159	0.1	0.1	0.0	0.0
	7	53	83	0.1	0.0	0.0	0.0
	8	14.4	21.1	0.0	0.0	0.0	0.0
	9	3.9	9.0	0.0	0.0	0.0	0.0
LA	4	87	249	0.0	0.0	0.0	0.0
	6	105	223	0.0	0.0	0.0	0.0
	7	41	81	0.1	0.1	0.0	0.0
	8	3.0	7.6	0.0	0.0	0.0	0.0
	9	0.3	1.6	0.0	0.0	0.0	0.0

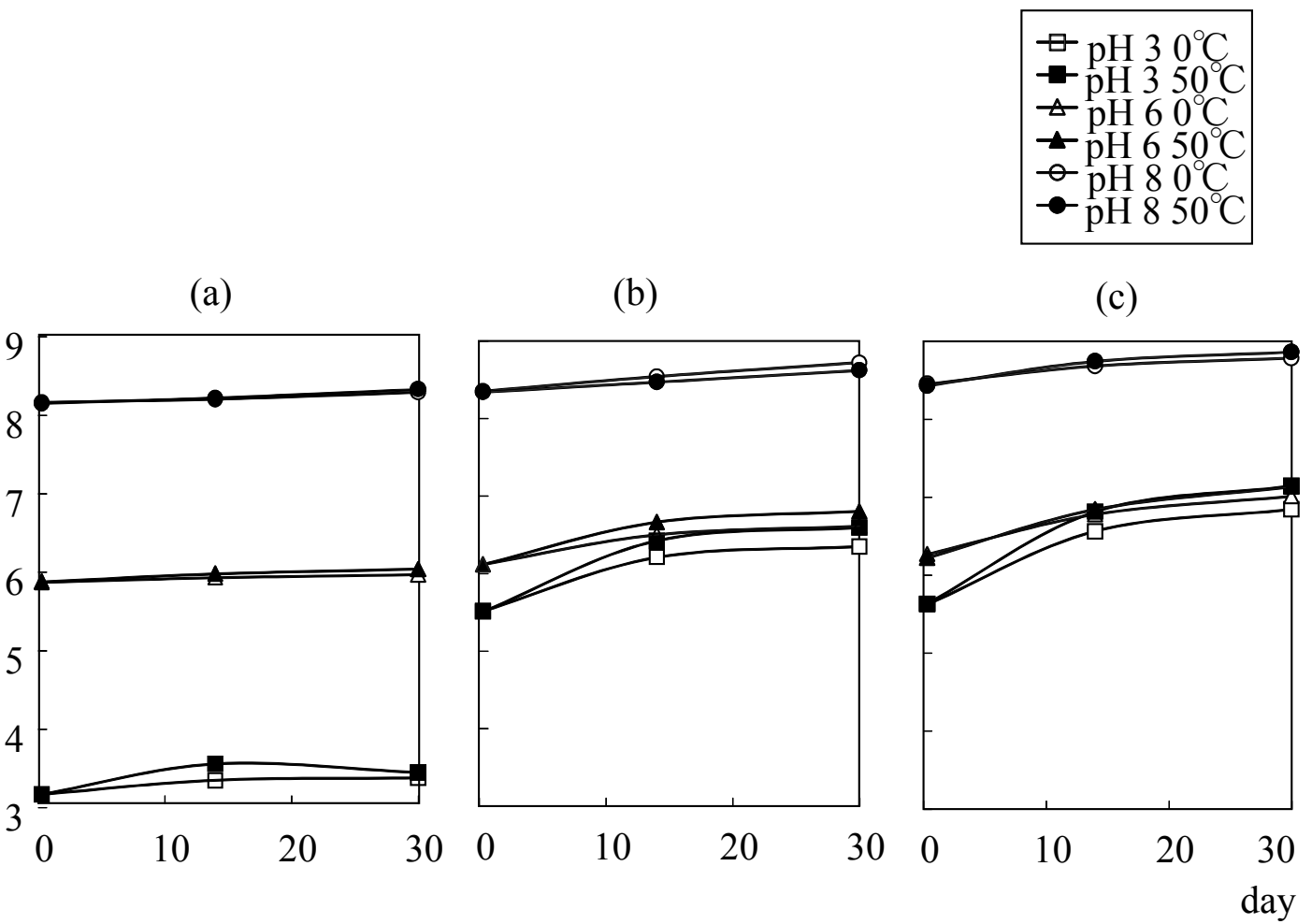


Fig.12 pH alteration of (a) KU + buffer (b) SA + buffer (c) LA +buffer dispersions at 0 and 50 degree. All samples contains 1wt% clay.

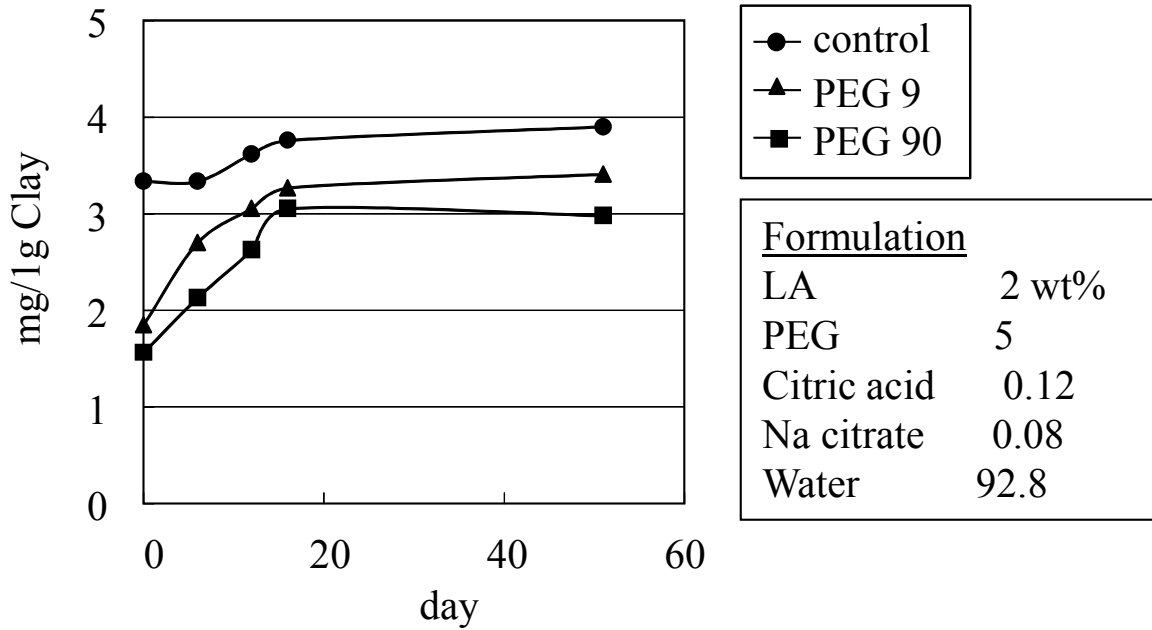


Fig.13 Dissolution of Mg ion from LA-PEG composites

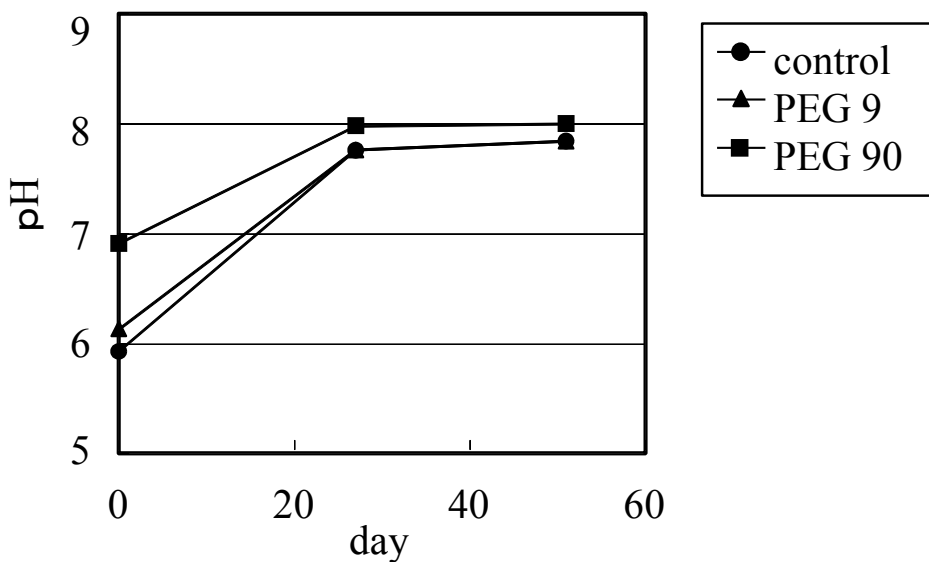


Fig.14 pH alteration of LA-PEG dispersion (formulation is the same as Fig.13)

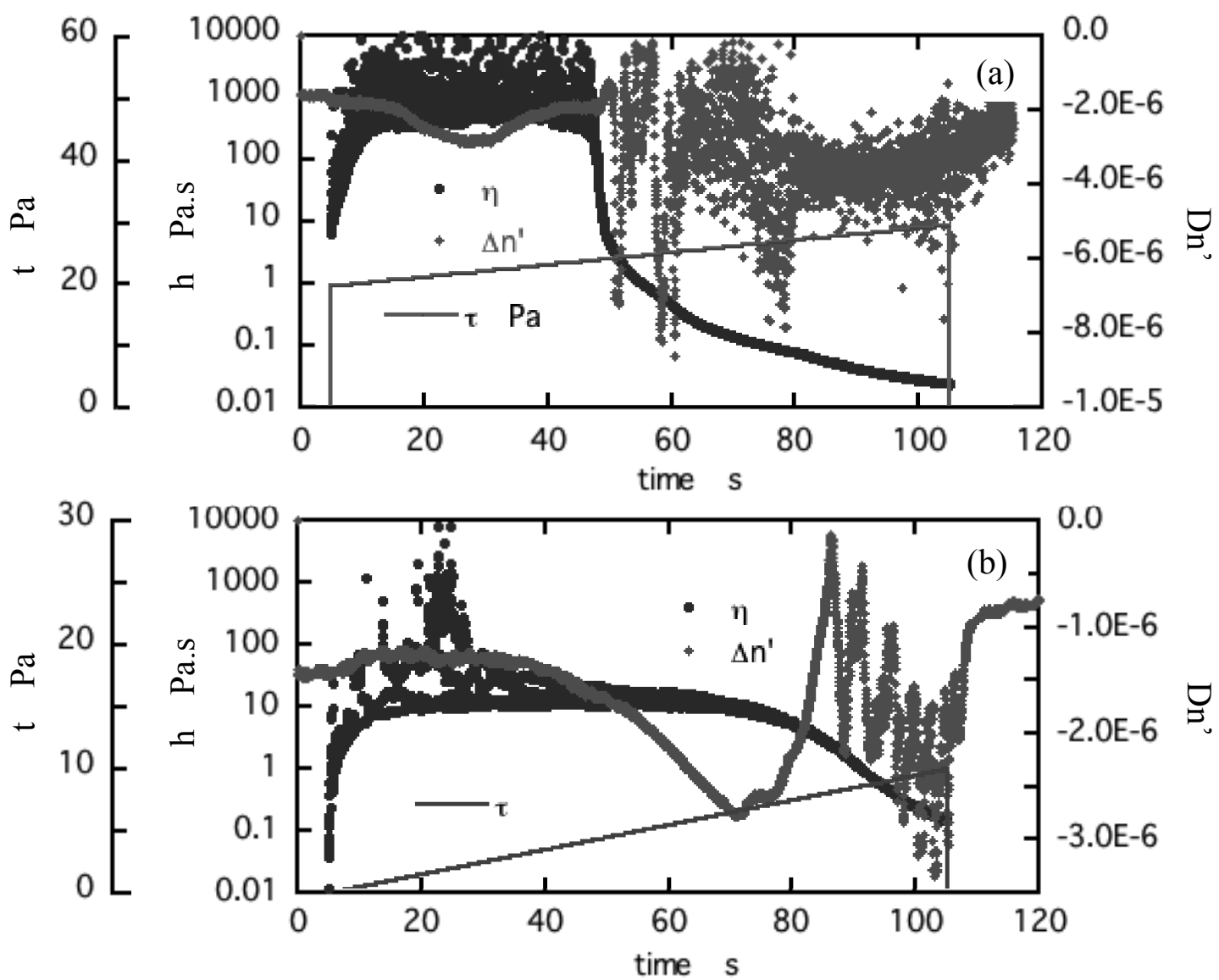


Fig.15 Rheo-Optic measurement flow chart; (a) LAX+PEG9+buffer (b) LAX+PEG90+buffer

Formula of dispersion	
LAX	2wt%
PEG90	5wt%

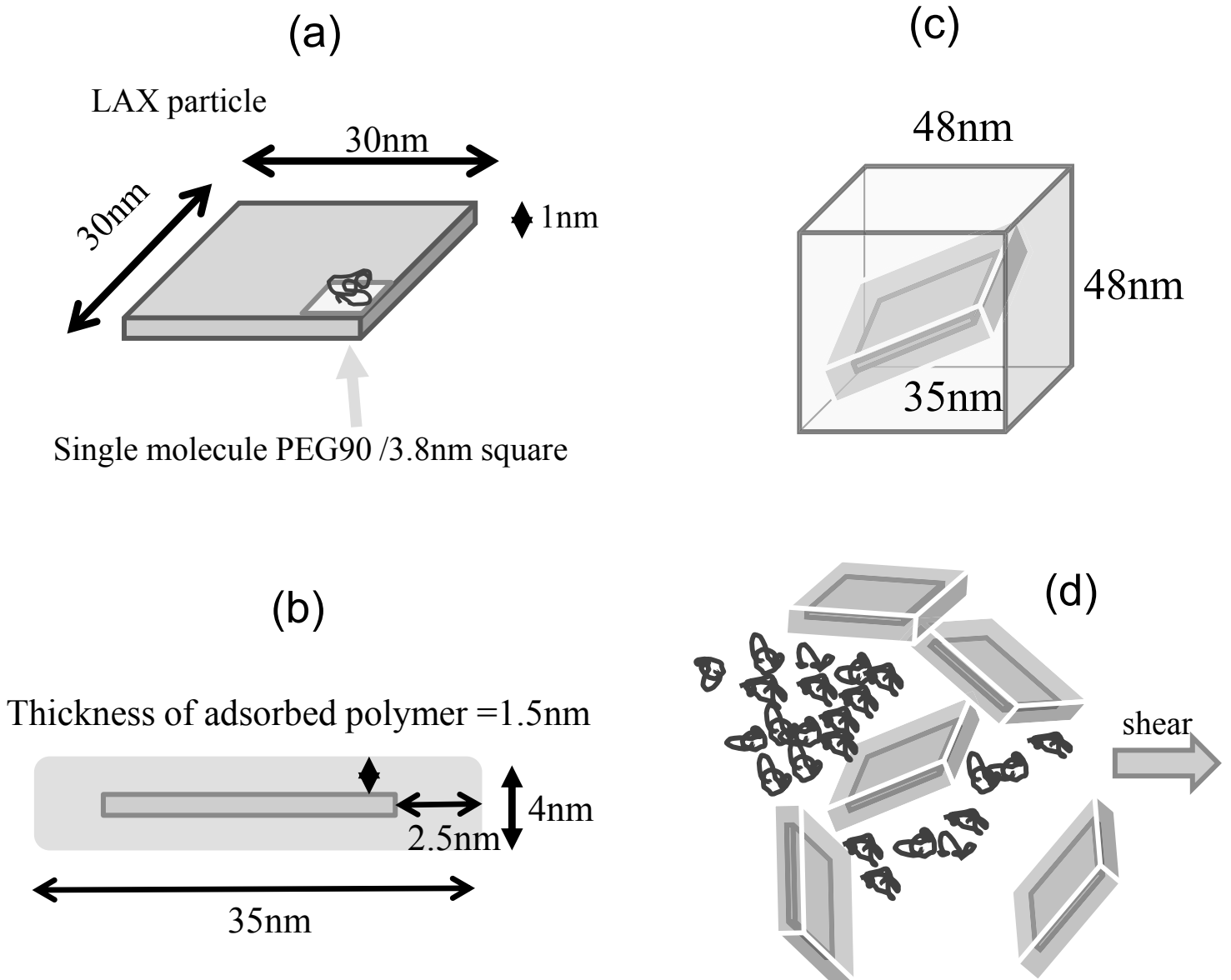


Fig.16 Schematic image of adsorbed PEG and LAX particle in water (a) single molecule of PEG4000 adsorbed on LAX (b) Adsorbed layer of PEG90 on LAX (c) single LAX-PEG90 particle in water (d) image of particles and excess PEG90 in water

Table5 Formulation for Rheo-optic measurement			
	A	B	
LAX	1.6	1.6	
PEG 9	5	-	
PEG 90	-	5	
Glycylglycine	0.48	0.48	
Preservative	0.3	0.3	
Ion exchanged water	92.62	92.62	

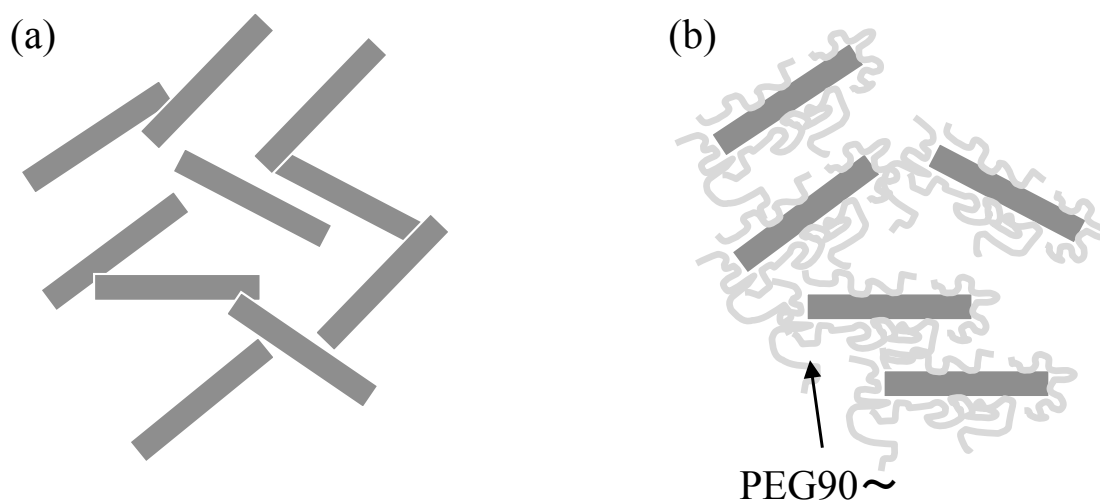


Fig.17 Schematic image of (a) clay and (b) clay-PEG network in water

3 章 塩およびカチオン性ポリマーを含むスメクタイト分散液の粘度変化と乳化能に関する研究

3-1. 緒言

乳化は日常生活の様々な場面、例えば日用品や化粧品、医薬品、食品、医薬品において利用されている。エマルションとは、混じり合わない二種の液体において、片方の液体がもう片方の液体中に細かく分散された状態を示し、通常両方の液体（大抵の場合は油と水）に親和性のある、界面活性剤を用いて調製される。しかしながら、環境面（生分解性）や人体への安全面において、界面活性剤に対する悪いイメージをもつ人が少なからず存在し、そのため界面活性剤フリー製剤の開発がさかんに行われている。その一つの手段として、ピッカリングエマルション技術がある。

ピッカリングエマルション (Pickering Emulsion) とは、固体粒子が油水などの液-液、あるいは気-液界面に吸着し、安定化されたエマルションのことをという。名前の由来である Pickering が、親水性の固体粒子が油水界面に吸着し、あたかも界面活性剤のようにエマルションを安定化する現象を 1907 年に報告¹してから（実際に固体粒子の乳化安定化、及び気泡安定化を初めて報告したのは Ramsden である²）100 年以上が経過するが、ナノ粒子に関する研究ブームにより、精力的に研究されるようになったのは 1990 年以降のことである。

乳化剤としては様々な粒子を用いた研究があり、金属酸化物や粘土鉱物、カーボンブラックなどはごく初期の研究から登場していた¹⁻³。無機粒子の他にも、ポリスチレン^{4,5} やポリ (N-ポリイソプロピルアクリルアミド) (PNIPAM) のマイクロゲルを用いた刺激応答性のエマルション⁶などが報告されている。

一方、スメクタイトを用いた乳化に焦点をあててみると、スメクタイト単独で安定な乳化物を調製した報告⁷は非常に少なく、スメクタイトと界面活性剤との共存系⁸⁻¹⁰ や、ホスト-ゲストの電荷が互いに逆である層状複水化合物 (Layered double hydroxide, LDH) とスメクタイトとの共存系¹¹、またタンパク質^{12,13} あるいは疎水性物質¹⁴ との複合体を形成させて安定な乳化物が調製されるという報告がある。また、塩の添加により塩を全く含まないときと比較して安定なエマルションが調製されるという報告もある¹⁴。

固体粒子により安定化された乳化物については、これまでの研究¹⁵⁻¹⁹ から 1) 粉末が親疎水性を有することが、乳化の安定化に非常に重要であること、2) 界面活性剤系と同様に、よく濡れる溶媒相が通常外相となるが、どちらが外相になるかは相比によっても変わりえること、3) 乳化粒子径は粉末径よりも小さくならないこと、4) 乳化の安定化には粉末同士の相互作用が重要で、粉末がやや凝

集した状態のほうが安定なこと、がわかっている。スメクタイト単独で安定な乳化物を調製するのが困難であるのは、親水性が高く水への分散性が高いためである。従って、上記の例のように、疎水性物質をスメクタイト表面に吸着させたり、電荷遮蔽により脱水和したりすることで、スメクタイトを水中である程度凝集させることが乳化物の調製には有用である。

通常 O/W 型 (oil in water type: 水中油型) 化粧品は、乳化剤として界面活性剤、増粘剤として水溶性高分子を配合する。しかし、界面活性剤のべたつきや、水溶性高分子のぬめりなどは、化粧品の塗布時の感触を損ない、消費者に嫌われることもしばしばある。スメクタイトは板状の粒子であるため、肌に塗布し乾燥させるとさらさらとした感触を有し、さらにスメクタイトゲルは、汎用の水溶性増粘剤のようなぬめりがない。スメクタイトを乳化剤および増粘剤として用いて安定な乳化物を調製できれば、従来にない感触の化粧品が得られると考えられる。

本研究では、最も簡単にスメクタイトの乳化能を向上させることができる塩を配合し、スメクタイトによるピッカリングエマルジョンの調製を試みた。その中で、まず種々のスメクタイトを用い、塩濃度によるスメクタイトの乳化性の変化を調べた結果を示す。次に、塩を多量に配合した系においてもスメクタイトが増粘機能を失わず、かつ乳化能を有するように、種々のカチオン性ポリマーとの複合体の増粘機能と乳化能について調べた結果について報告する。

3-2. 実験方法

3-2-1. 原料

スメクタイトとしては、天然のモンモリロナイトであるクニピア F (クニミネ工業、以下 KU と記載)、合成サポナイトであるスメクトン SA (クニミネ工業、以下 SA と記載)、合成ヘクトライトである XLG (BYK Additives & Instruments、以下 LA と記載) を用いた。それぞれの組成と特性値は 2 章の Table1 に示した。また、用いたカチオン性ポリマーを Table1 に示した。カチオン化度 (Nc) は、ポリマー構造の中で 4 級アミン基を有する構成分子のモル分率 (%) を示す。これらの原料については化粧品原料としての市販品を、洗浄、精製などの工程を経ず、そのまま用いた。添加塩としては、塩化ナトリウムおよび塩化マグネシウム (いずれも試薬一級、和光純薬) を用いた。

3-2-2. サンプルの調製方法

まず、680g のイオン交換水を低速攪拌しながら 20 g のスメクタイトを徐々に添加、全量添加したのちにホモミキサー (TK ホモミキサー、特殊機化) を用いて回転数 6000rpm で 10 分間攪拌し、スメクタイトの分散液を調製した。このスメクタイト分散液を全てのサンプルに用いた。ポリマーを含まないスメクタイト

分散液は、上記スメクタイト分散液と 10wt%の塩水溶液、およびイオン交換水を所定の濃度となるように 50ml スクリュー管に加え、ホモミキサー(ポリトロン、KINEMATICA) を用い、回転数 10000rpm で 1 分間攪拌して調製した。スメクタイトとポリマーとの混合液は、調製して 1 週間以上経過した上記スメクタイト分散液と、調製して 1 昼夜静置したポリマー20wt%水溶液、およびイオン交換水を所定の濃度となるよう 50ml スクリュー管内で均一になるまでポリトロンで混合して調製した。塩を含むスメクタイトーポリマー液は、上記の方法で予め混合したスメクタイトーポリマー液に 20wt%の塩水溶液を加えて、50ml スクリュー管内で均一になるまでポリトロンで攪拌して調製した。エマルションは、それぞれを所定の濃度となるよう混合し、50ml スクリュー管内でポリトロンを用い、回転数 10000rpm で 1 分間攪拌して調製した。

3-2-3. 粘度測定方法

ゲルおよび乳化物の粘度測定は Brookfield 型粘度計 (ビスメトロン、芝浦システム) を用い、ローターNo.3、回転数 12rpm で行い、各温度に保存したサンプルを 25℃にて測定した。カチオン化ポリマー水溶液の粘度は自動マイクロ粘度計 (AMVn、Anton Parr) を用いて測定した。

3-2-4. 顕微鏡観察方法

乳化粒子の光学顕微鏡観察は OLYMPUSBX-60 を用い、スライドガラス上でイオン交換水にて 10 倍程度に希釈して行った。SEM 観察は KEYENCE VE-8800 を用い、作動距離約 9mm、荷電圧 1.7KV にて行った。試料は、アルミ製試料台に直接塗布し、室温にて自然乾燥させて観察した。

3-3. 結果および考察

3-3-1. スメクタイト分散液への塩添加と乳化状態

異なる濃度の NaCl を加えたスメクタイト分散液の粘度を、調製 1 日後に B 型粘度計を用いて測定した (Fig.1)。スメクタイト分散液は、塩濃度が増加するにつれ、スメクタイト粒子間の電荷反発がなくなり構造形成することで増粘したが、さらに塩濃度が増加すると粒子同士の凝集により、粘度は急激に減少した。極大粘度はスメクタイトの種類によって異なり、KU、SA、LA 分散液の順、すなわちスメクタイト粒子径が小さいほど極大粘度は高かった。極大粘度を示す濃度において、調製 1 週間後の KU 分散液は流動性を有していたが、SA および LA 分散液はゲル化し、流動性が見られなかった。粘度極大となる塩濃度は、KU 分散液では 0.7wt%、SA 分散液では 0.05wt%、LA 分散液では 0.1wt%であり、スメクタイトの粒径や陽イオン交換容量 (CEC) とは相関がみられなかった。これらのスメクタイト分散液を SEM の観察台に塗布し、室温にて自然乾燥させて観察した

状態を Fig.2 に示す。NaCl の添加により粒子が凝集しており、特に LA で顕著であった。

NaCl 添加量を変えた LA3wt%分散液の外観と、これらの分散液と等量の流動パラフィンを加えて (LA ; 1.5wt%、流動パラフィン 50wt%) 乳化したときの外観を、それぞれ Fig.3 に示す。乳化物は全て水中に油滴が分散された O/W 型であった。水中での塩濃度が 0.01wt%までは LA は分散状態を保っており分散液は透明であった。これらの分散液に流動パラフィンを加えて調製したエマルションは乳化直後に乳化粒子が合一、水相と油相とに分離した。塩濃度 0.05wt%の分散液は半透明であり、粒子径の粗大な乳化物が調製された。塩濃度 0.1wt%では、外観は塩濃度 0.05wt%の際と大きく変わらず半透明であったが、安定な乳化物が調製された。塩濃度 1wt%および 2wt%では LA は凝集し、相分離を起こしたが、安定な乳化物が調製された。塩濃度 5wt%以上では LA は沈殿し、粗大な乳化粒子径をもつ乳化物は調製されたが、油滴が上部に浮上し不均一となるクリーミングが生じた。LA が弱く凝集する塩濃度で良好な乳化物が調製されるという現象は 2 価塩 ($MgCl_2$) の添加でも同様であった (Fig.4)。塩を含まない水中では、LA 粒子は水との親和性が高くよく分散され油水界面への吸着がおこりにくい、塩添加により凝集し親水性が低下 (疎水化) すると油水界面へ吸着しやすくなり安定な乳化物を調製可能となる。すなわち、流動パラフィンを乳化するのに適した親疎水性を有した LA 粒子は、ある程度の大きさの凝集体を水中で形成することを示していると考えられる。

SA、KU においても同様に NaCl 濃度を変え、乳化物調製を試みた結果を比較し、Table 3 に示す (スメクタイト 1.5wt%、流動パラフィン 50wt%)。いずれも塩添加により乳化性は向上したが、LA を含む系でのみ乳化粒子径が微細な ($30\mu m$ 程度) 乳化物が調製され、KU、SA を含む系では、 $100\mu m$ 以上の粗大な乳化粒子しか調製されなかった。LA による乳化物の光学顕微鏡写真を Fig.5 に示す。乳化粒子径は乳化剤であるスメクタイト凝集体の大きさにある程度依存するため、平均粒子径が数 μm 以上のスメクタイトでは、 $100\mu m$ よりも小さい乳化粒子が調製できなかつたと考えられる。いずれの乳化物も経時で油浮きなどの現象は見られず、スメクタイト粒子による強固な界面膜が形成されていると考えられた。

塩を 3wt%以上含む分散液は、スメクタイトが沈殿し分散液は完全に粘度を失い、乳化物は調製できたがクリーミングした。化粧品においては、塩型の薬剤を多量に配合することもしばしばあるため、塩を 3wt%以上配合しても増粘機能を失わないような基剤の調製をめざし、次にスメクタイトとカチオン性ポリマーとの複合体について検討を行った。

3-3-2. スメクタイトーカチオン性ポリマー複合体による乳化

スメクタイトは表面に強い負電荷を有しているため、カチオン性物質と強く相互作用する。4級アンモニウム塩型カチオン性界面活性剤をインターカレートさせた疎水化スメクタイト、すなわち有機変性スメクタイトは、有機溶剤のレオロジーコントロール剤として汎用されている²⁰。親水性の粉末表面を界面活性剤等で部分的に疎水化し、両親媒性を付与することでピッカリングエマルジョンを調製するといった報告はこれまでもあり²¹、有機変性スメクタイトを用いて安定な W/O 型 (water in oil type; 油中水型) エマルジョンを調製するという研究もなされている¹⁰。スメクタイトをカチオン性界面活性剤で疎水化すると、水への分散性が低下するために凝集して沈殿し、スメクタイトの水増粘機能は失われる。スメクタイトの水増粘機能を大きく損なうことなく疎水化するために、カチオン性界面活性剤よりも親水性が高く分子量の高いカチオン性ポリマーを加えて、スメクタイトーポリマー複合体を形成させ、その乳化能と増粘挙動について調べた。

まず、各種スメクタイトの 3wt% 分散液にカチオン化セルロース (CC-A、Table2) を 0.01~0.5wt% まで加えて状態を観察したところ、加えるカチオン化セルロース量が増えるに従い分散液の外観は白く濁り、両者が (静電的相互作用により) 凝集していることが示された。カチオン化セルロース濃度が高くなるに従い粘度は減少したが、0.5wt% までの添加量では、スメクタイトの増粘機能が完全に失われることがなかった。このことから、CC-A は、スメクタイトの増粘機能を大きく減ずることなく、スメクタイトを凝集、疎水化させる効果があることが示された。

次に SA 分散液に NaCl を 3wt% 加えて比較した (Fig.6)。これらの粘度を B 型粘度計により測定した結果を Fig.7 に示す。比較のため、CC-A 単独水溶液についても同じグラフ上に示した。NaCl を含有しない SA-CC-A0.01wt% 複合体の水分散液は、弾性が強く測定時に治具がスリップしたため測定できなかった。3wt% NaCl を含有する分散液は、NaCl を含まない分散液と比較して、いずれの CC-A 濃度でも粘度低下を示したが、単独のスメタイトゲルに NaCl を添加した際のような顕著な凝集および沈殿を生じることなく、増粘状態を保っていた。すなわち、SA-CC-A 複合体は、耐塩性の増粘剤として機能することが明らかになった。NaCl を添加した SA-CC-A 複合体水分分散液の粘度は、CC-A 濃度が 0.2wt% で極大値を示した。SA 分散液は 3wt% の NaCl を添加すると凝集、沈殿をおこし水増粘効果はなくなること、また CC-A 単独水溶液よりも SA-CC-A 複合体水分分散物が顕著に高粘度であることから、SA と CC-A の相互作用による増粘と考えられる。CC-A が SA に吸着し、粒子同士の架橋剤として働くことによる増粘と、CC-A が SA 粒子同士の静電的反発力を弱め凝集することによる減粘が同時に進行し

ているが、CC-A 濃度が低い場合には前者の影響が、高い場合には後者の影響が大きく表れていると考えられた。

次に、各種スメクタイトと CC-A 複合体の乳化能について調べた。スメクタイト粒子を効率良く界面に吸着させるためには乳化物の界面でスメクタイトと CC-A 複合体が形成し、吸着することが重要と考え、CC-A を含む水中に、各種スメクタイトを分散した流動パラフィンを加えて攪拌し、乳化物を調製した。流動パラフィンは乳化物全体の 15wt%、CC-A は全量の 0.005~3wt%となるようサンプル調製した。Fig.8 に、スメクタイト-CC-A 複合体による乳化物の粘度と乳化粒子径を示す。

スメクタイト種により CC-A の添加効果は異なった。KU との複合体は、CC-A 濃度が高まるほど乳化粒子は粗大になり、油浮きが顕著となり、CC-A 濃度が 0.1wt% では均一な乳化物が得られなかった。これは、KU 粒子が CC-A 添加により凝集することで、KU-CC-A 複合体の粒子径が増大し、細かい乳化粒子を形成できなかつたためと考えられる（ピッカリングエマルジョンにおいて、乳化粒子径は乳化剤である粒子の 10 倍以上であることが実験的にわかっている）。SA との複合体は、CC-A 濃度が 0.01wt% 以上では乳化粒子径に変化はなかった。LA は、微量の CC-A 添加（0.005wt%）で細かい乳化粒子の乳化物を調製可能であり、CC-A の添加濃度により乳化粒子径にほとんど変化がなかった。

乳化物の粘度に関しては、KU では、ある CC-A の添加量で極大値を持った。これは、Fig.7 に示した SA-CC-A-NaCl 複合体での結果と同様に、ポリマーとの相互作用による増粘と凝集とが同時進行しているためと考えられる。LA については、CC-A 添加量 0.1wt% 未満では LA-CC-A 複合体水分散液がゲル状態であり、B 型粘度計の治具表面での離水による滑りで測定できなかつたが、SA、KU との複合体水分散物は、いずれの CC-A 濃度においてもゲル化せず、経時でもゲル化が見られなかつた。SA3wt% 単独水分散液は調製 1 日後にゲル化するが、カチオン性ポリマーが SA 粒子を架橋することで、より高分子に近いレオロジー挙動を示していると考えられる。いずれのスメクタイトでも、CC-A 添加濃度が 0.05wt% を超えると急激に減粘する傾向を示した。

3-3-3. カチオン性ポリマー種の検討

次に、スメクタイトとして SA を用い、電荷密度や分子量の異なるカチオン性ポリマーを加えて複合体を形成させ、その挙動を調べた。SA3wt% および、Table2 にある種々カチオン性ポリマー 0.1wt% の複合体の水分散液の粘度（V）を Fig.9 に示す。複合体水分散液の粘度は、カチオン性ポリマーの分子量が高いほど高い傾向にあり、特に分子量 100 万前後から急激に上昇した。参考までに、分散液中の

SA 粒子が占有する体積について計算を行った (SA 比重 $\approx 2.5\text{kg/m}^3$)²²。SA 粒子を縦・横・厚み = $75\text{nm} \times 75\text{nm} \times 1\text{nm}$ (2章 Table1 より) の直方体とみなして計算すると、3wt%分散液中においては一辺 75nm の立方体の中に 1 個の SA 粒子が存在することになる。用いたカチオン性ポリマーの中で、最も低分子量であるカチオン化 HEC (CH、 $M_w=5$ 万) は、DLS を用いて測定した結果直径 70nm であったことから、ポリマーが SA 粒子を架橋できる程度には十分近接していることがわかる。

カチオン性ポリマーのカチオン化度 (N_c) が高いほどスメクタイトの凝集が促進し粘度が低くなるとの予想に反し、 N_c の高い DD-A、DD-B との複合体分散液と、 N_c の低い CH との複合体水分散液の粘度はほぼ同等で、複合体分散液の粘度は N_c とは相関がなかった (Fig.10)。

次に、これらの複合体分散液に NaCl を 3wt%加えた際の粘度 (V_n) を測定し、NaCl を添加しない分散液との比較を行った。結果を Fig.11 に示す。NaCl を含まない複合体分散液の粘度 V と NaCl を含む複合体分散液の粘度 V_n の比 (V_n/V)、すなわち塩による減粘度率は、同じ構造を有するポリマー同士ではほぼ同等であった (CC 系 : 約 0.5、DD 系 : 約 0.3) が、カチオン性ポリマーの分子量、カチオン化度 (N_c) のいずれとも相関がなかった (Fig.12)。

SA とポリマーの電荷密度について計算すると、カチオン化度が低い CH は、SA 粒子表面の負電荷に対し 1/1000 程度しか正電荷を有していないが、カチオン化度の高い DD-A は 1/3 程度を有している。多糖を主体とする高分子は硬くフレキシビリティが低い、DADMAC を主体とする高分子の分子鎖は柔らかくフレキシビリティが高い。これらのことから、DD 系と CC 系とは、SA 粒子の負電荷と相互作用している正電荷の数が大きく異なると考えられ、両者の挙動に大きな違いが出ると予想されたが、結果は予想に反していた。この理由については不明であり、今後さらなる検討が必要である。

次に、SA 分散液に種々カチオン性ポリマー 0.1wt% および NaCl 3wt% を加えて調製した複合体分散液に、流動パラフィン 30wt% を加えて乳化物を調製した。乳化物の粘度と乳化粒子径を Fig.13 に示す。NaCl および SA を含む分散液で調製した乳化物の乳化粒子径は $100\mu\text{m}$ 以下にはならなかったが (Table 3)、カチオン性ポリマーを添加することで、いずれも $30\sim 50\mu\text{m}$ の微細な乳化粒子を調製することができた。カチオン性ポリマーには、分子内に疎水基を有するものも多いため、スメクタイト - カチオン性ポリマー複合体の疎水性がスメクタイト単独よりも向上し、油水界面への吸着が容易になったためと考えている。乳化粒子径はカチオン性ポリマー種により大きな変化がなく、コンプレックスの親疎水性や

粒子径などの性質に、大きな差がないことが示された。このことは、SA-カチオン性ポリマーコンプレックス中のスメクタイト粒子同士の距離がカチオン性ポリマーの電荷密度や分子量に大きく影響されないことを示唆していると考えられる。いずれの乳化物も経時で乳化粒子の合一は見られず安定であり、スメクタイトーカチオン性ポリマー複合体が、Fig.14 に示すように耐塩性の増粘剤と乳化剤として機能することが示された。

3-4. 結言

- ・スメクタイト分散液に、スメクタイト粒子が凝集・沈殿する程度の濃度まで塩を添加すると、安定な乳化物が調製できることが分かった。
- ・スメクタイトーカチオン化セルロース複合体は NaCl を 3wt%含む水中でも増粘効果があり（耐塩性増粘効果）、かつ乳化剤として機能することが分かった。
- ・スメクタイトーカチオン化セルロース複合体はスメクタイト単独分散液と比較して、塩の存在下でスメクタイトの凝集を防ぎ、結果として微細な乳化粒子径のエマルジョンを調製できた。

3-5. 参考文献

- 1) S. U. Pickering, (1907) J. Chem. Soc., 91, 2001-2021.
- 2) W. Ramsden, (1904) Proc. Roy. Soc. 72, 156-164.
- 3) T. R. Briggs, (1921) Ind. Eng. Chem., 13, 1008-1010
- 4) J. I. Amaly, S. P. Armes, B. P. Binks, J. A. Rodrigues, G-F. Unali, (2003) Chem. Commun., 1826-1827
- 5) J. I. Amaly, G-F. Unali, Y. Li, Granger-Bevan, S. P. Armes, B. P. Binks, J. A. Rodrigues, C. P. Whitby, (2004) Langmuir 20, 4345-4354.
- 6) B. Brugger, A. Rosen Brian, W. Richtering, (2008) Langmuir, 24, 12202-12208.
- 7) N. P. Ashby, B. P. Binks, (2000) Phys. Chem. Chem. Phys., 2, 5640-5646.
- 8) A. Tsujita, S. Takemoto, K. Mori, T. Yoneya, Y. Otani, (1983) J. Colloid Int. Sci., 95, 551-560.
- 9) G. Lagaly, M. Reese, S. Abend, (1999) Appl. Clay Sci., 14, 273-276.
- 10) 山口道廣、熊野可丸、戸辺信治、(1991) 粘土科学、第40巻、491-496
- 11) S. Abend, G. Lagaly, (2001) Clay Miner., 36, 557-570.
- 12) M. Reger, T. Sekine, H. Hoffmann, (2012) Colloids and Surfaces A, 25-32.
- 13) M. Reger, T. Sekine, H. Hoffmann, (2011) Colloid Polym. Sci., 631-640.
- 14) N. Yan, J. H. Masliyah, (1996) J. Colloid Int. Sci., 181, 20-27.
- 15) V. B. Menon, D. T. Wasan, (1988) Separation Science and technology, 23, 2131-

2142.

16) V. B. Menon, D. T. Wasen, (1988) *Colloid and Surfaces*, 29, 7-27.

17) H. Hassander, B. Jhoansson, B. Tornell, (1989) *Colloids and Surfaces*, 40, 93-105

18) S. Levine, B. D. Bowen, S. Partridge, (1989) *J., Colloids and Surfaces*, 38, 325-343.

19) R. Aveyard, B. P. Binks, J. H. Clint, (2003) *Advances in Colloid and Interface Science*, 100-102, 503-546.

20) M. Minase, M. Kondo, M. Onikata, K. Kawamura, (2008) *Clays and Clay Minerals*, 56, 49-65.

21) B. P. Binks, S. O. Lumsdon, (1999) *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 1, 3007-3016.

22) 粘土ハンドブック 第2版、日本粘土学会編、技報堂出版株式会社, P.133.

Table 1 Cationic polymers used in this investigation						
Abbreviation	Sales name	Supplying company	Chemical structure	Mw ($\times 10^4$)	Nc	structure of cationic part
CC-A	PolymerJR-400	The Dow Chemical Company	Cationic cellulose	45	1 ~ 2	$\left[\text{CH}_2\underset{\text{OH}}{\text{CH}}\text{CH}_2-\overset{\text{CH}_3}{\underset{\text{CH}_3}{\text{N}^+}}-\text{CH}_3 \right] \text{Cl}^-$
CC-B	Jelner QH400	Daicel Fine Chem Ltd.		80	1 ~ 2	
CC-C	Catinal HC200	Toho Chemical Industry		160	1 ~ 2	
CC-D	Catinal HC400			200	~ 1	
CH	Oligoquat M	Arch Chemicals	Cationic HEC*	3 ~ 5	0.3 ~ 0.6	$\left[\text{CH}_2\underset{\text{OH}}{\text{CH}}\text{CH}_2-\overset{\text{CH}_3}{\underset{\text{CH}_3}{\text{N}^+}}-\text{R} \right] \text{Cl}^-$ <p style="text-align: center;">R = C18 ~ 22</p>
CG-A	JAGUAR C-14S	Rhodia	Cationic guar gum	280	1 ~ 2	same as CC series
CG-B	JAGUAR C-17			650	1 ~ 2	
CG-C	JAGUAR EXCEL			200	1 ~ 2	
DD-A	Merquart 100	Lubrizol	DADMAC**	15	100	$\left[\text{CH}_2-\underset{\text{H}_2\text{C}}{\text{HC}}-\underset{\text{H}_2\text{C}}{\text{CH}}-\text{H}_2\text{C} \right] \left[\overset{\text{H}_3\text{C}}{\underset{\text{CH}_3}{\text{N}^+}} \right] \text{Cl}^-$
DD-B	Merquart 106		DADMAC-AM***	1.5	100	
DA	Merquart 550		DADMAC-AM-AA****	160	8	
DAA	Merquart PLUS 3300		DADMAC-AM-AA****	150	10	
			* Hydroxyl ethyl cellulose			
			** Diaryl dimethyl ammonium chloride			
			*** Acrylamide			
			**** Acrylic acid			

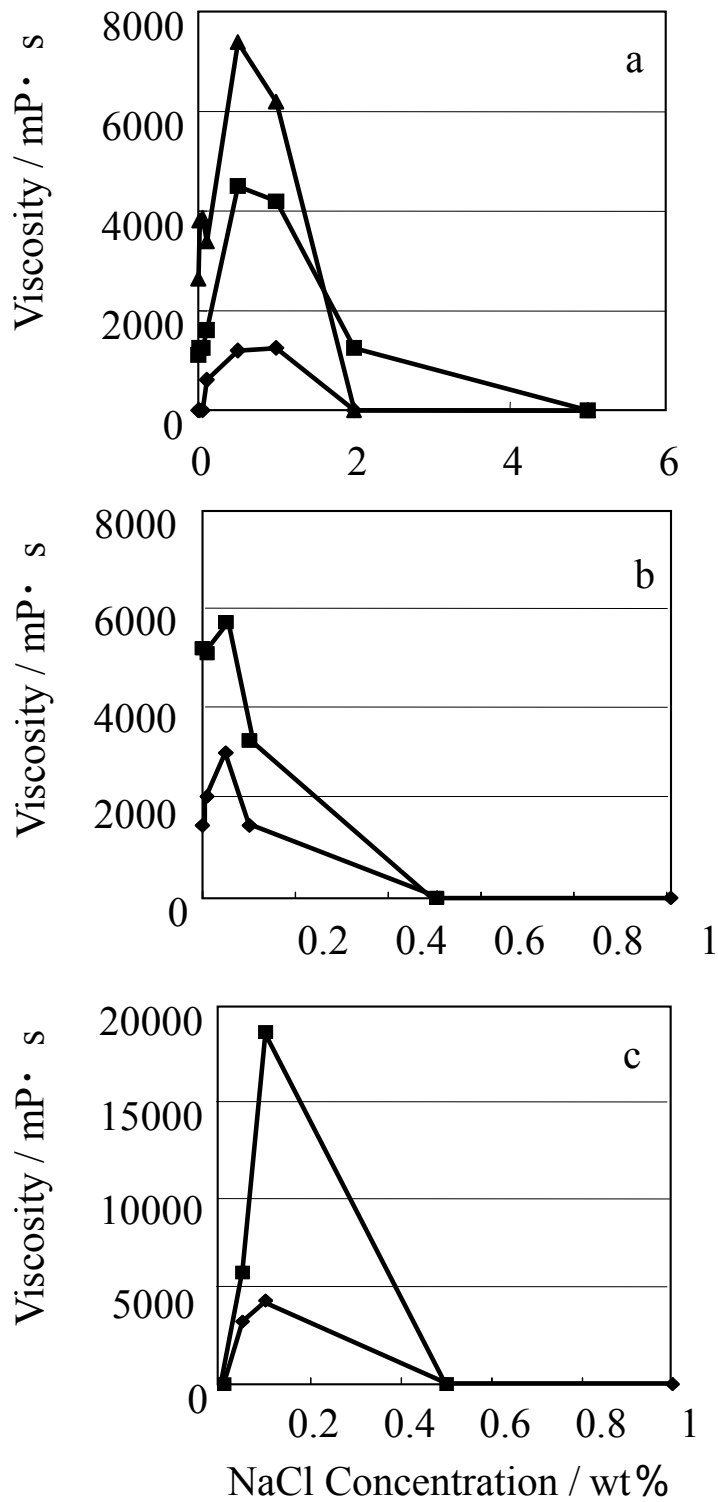


Fig.1 Viscosity of the (◆) 2 (■) 3 (▲) 4 wt% clay dispersions a; KU, b; SA, c;LA, as a function of NaCl concentrations.

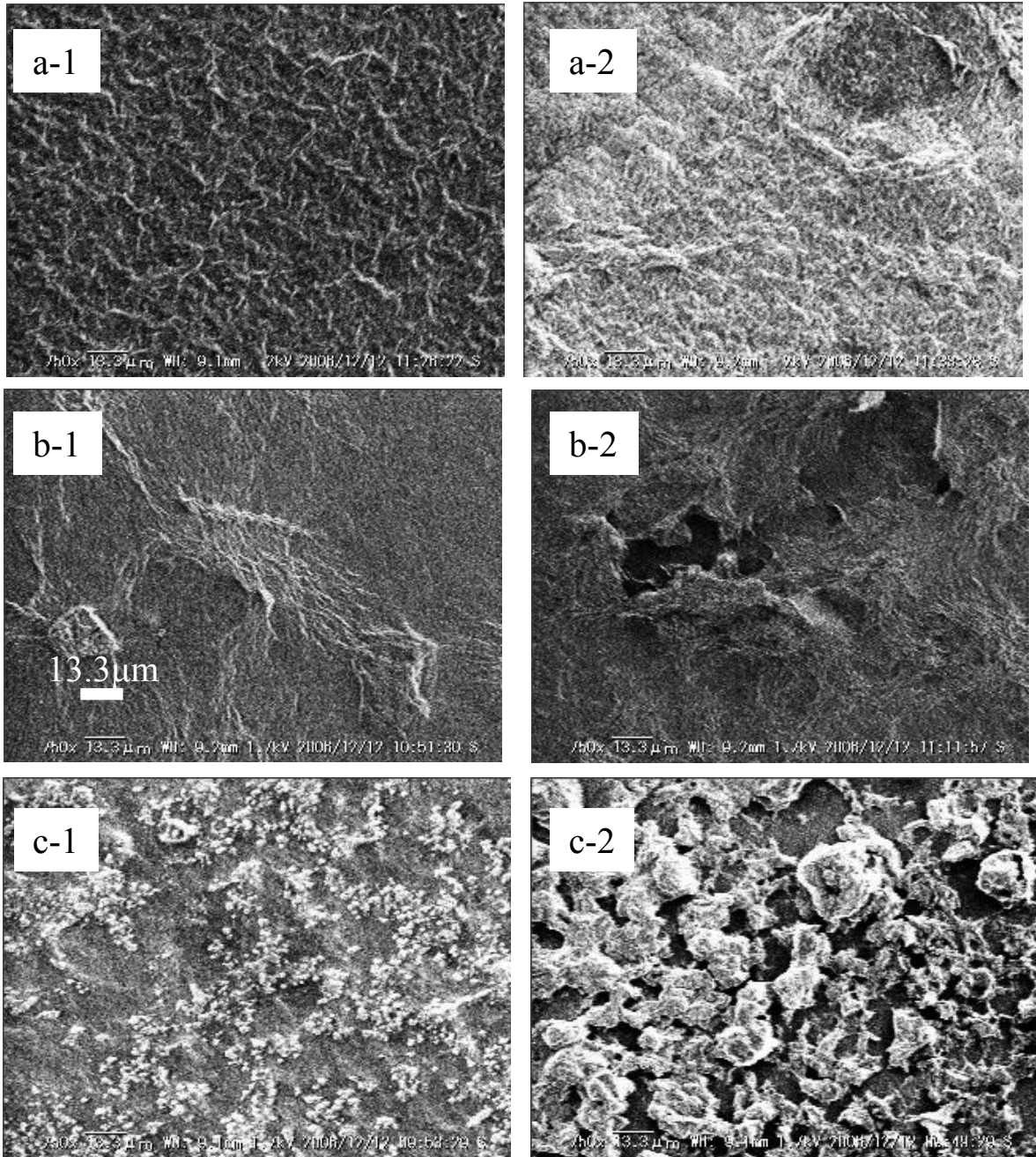
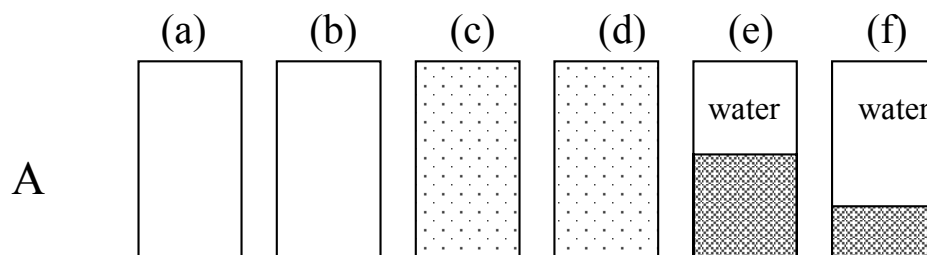
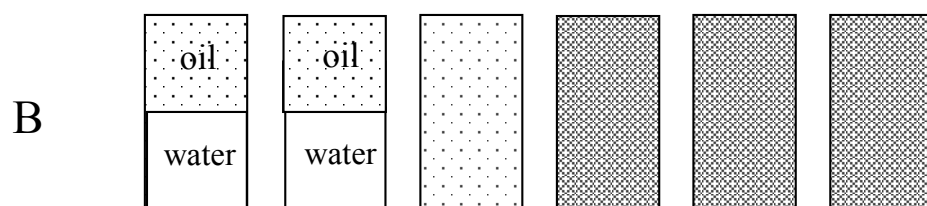


Fig.2 SEM images of the 3wt% clay dispersions with and without NaCl, a-1; KU without NaCl, a-2; with 2wt% NaCl, b-1; SA without NaCl, b-2 with 0.5wt% NaCl, c-1; LA without NaCl, c-2; with 0.5wt% NaCl.



Appearance	homogeneous	phase separation
------------	-------------	------------------



Appearance	phase separation	emulsion	emulsion
Droplet size (μm)	-	>100	30~100

Fig.3 A: LA 3wt% dispersions, B: Emulsions containing 50wt% liquid paraffin and 1.5wt% LA and water. Concentration of NaCl are (a) 0 (b) 0.01 (c) 0.05 (d) 0.1 (e) 1 (f) 2wt%, respectively. Doted area expresses its appearance; \square :transparent, \square :translucid, \blacksquare :turbid

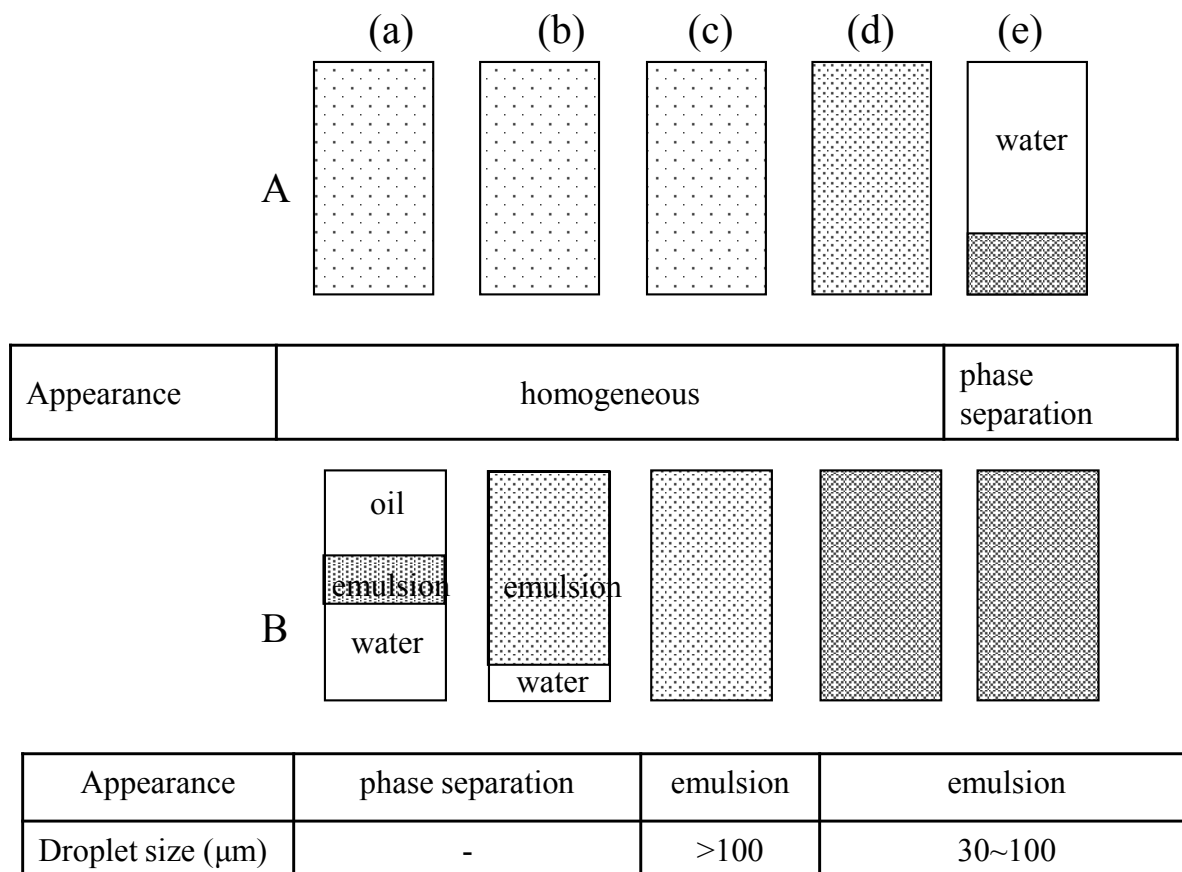
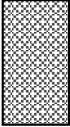



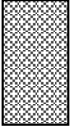

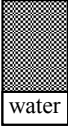
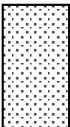
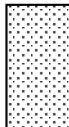
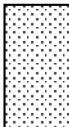

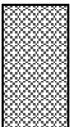

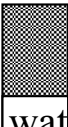

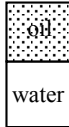


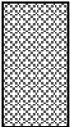




Fig.4 A: LA 3wt% dispersions, B: Emulsions containing 50wt% liquid paraffin and 1.5wt% LA, water, MgCl_2 . Concentration of MgCl_2 are (a) 0.001 (b) 0.01 (c) 0.05 (d) 0.1 (e) 1 wt%, respectively. Doted area expresses its appearance; □ :slightly translucent, ▨:translucid, ▩ :turbid

Table 3 Appearances and the droplets diameter of the clay-NaCl emulsions
 Emulsions containing 50wt% liquid paraffin and 1.5wt% smectite, water, NaCl, respectively. Doted area expresses its appearance; □:transparent, ◻:translucid, ▒:turbid

NaCl (wt%)	0	0.01	0.1	0.5	1	2	5
KU							
Droplet diameter (μm)	500 ~1000			~500			phase separation
SA							
Droplet diameter (μm)	~500			~100			
LA							
Droplet diameter (μm)	phase separation		~100		30~50		

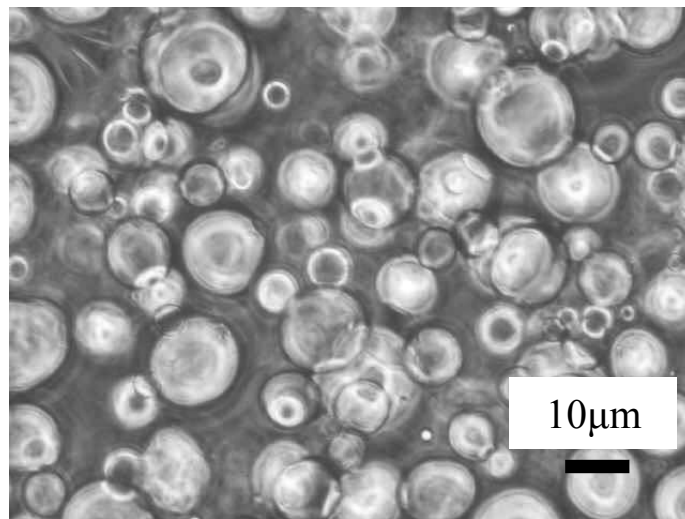


Fig.5 Microscopic image of the emulsion prepared with 2wt% LA, 0.24wt% NaCl, 50wt% liquid paraffin and water.

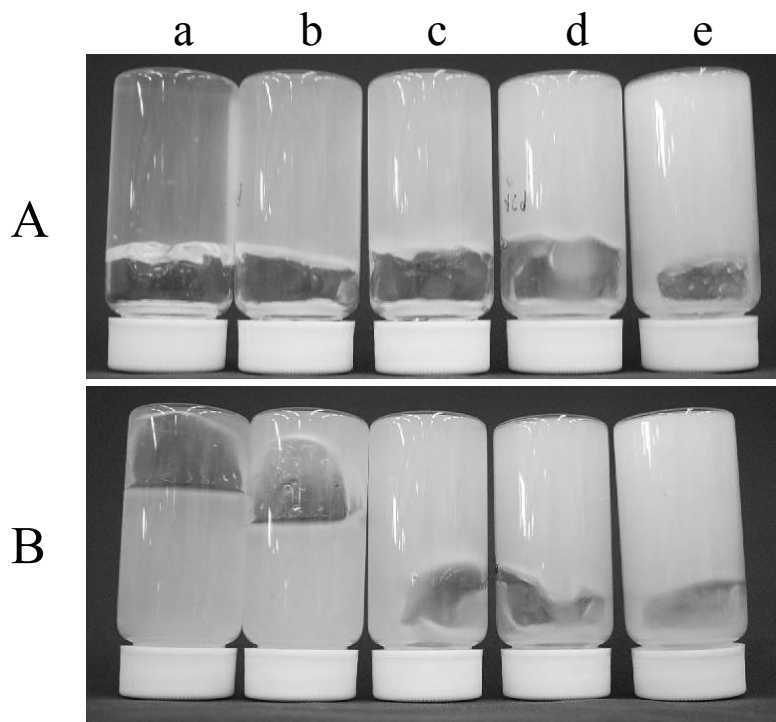


Fig.6 SA 3wt% dispersions with various CC-A concentrations, A: without NaCl, B: with 3wt% NaCl. Concentration of CC-A is (a) 0.01, (b) 0.05, (c) 0.1, (d) 0.2, (e) 0.5wt%, respectively.

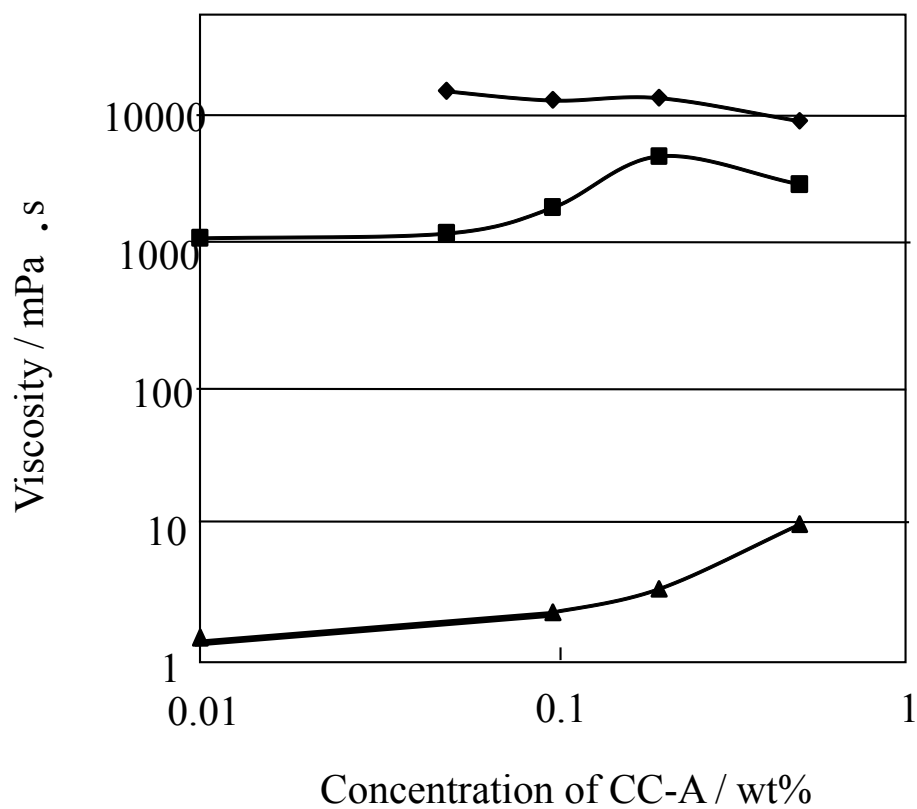


Fig.7 Viscosities of SA 3wt% dispersions as a function of CC-A concentrations, ◆;without NaCl, ■;with 3wt% NaCl, ▲; CC-A aqueous solution, respectively.

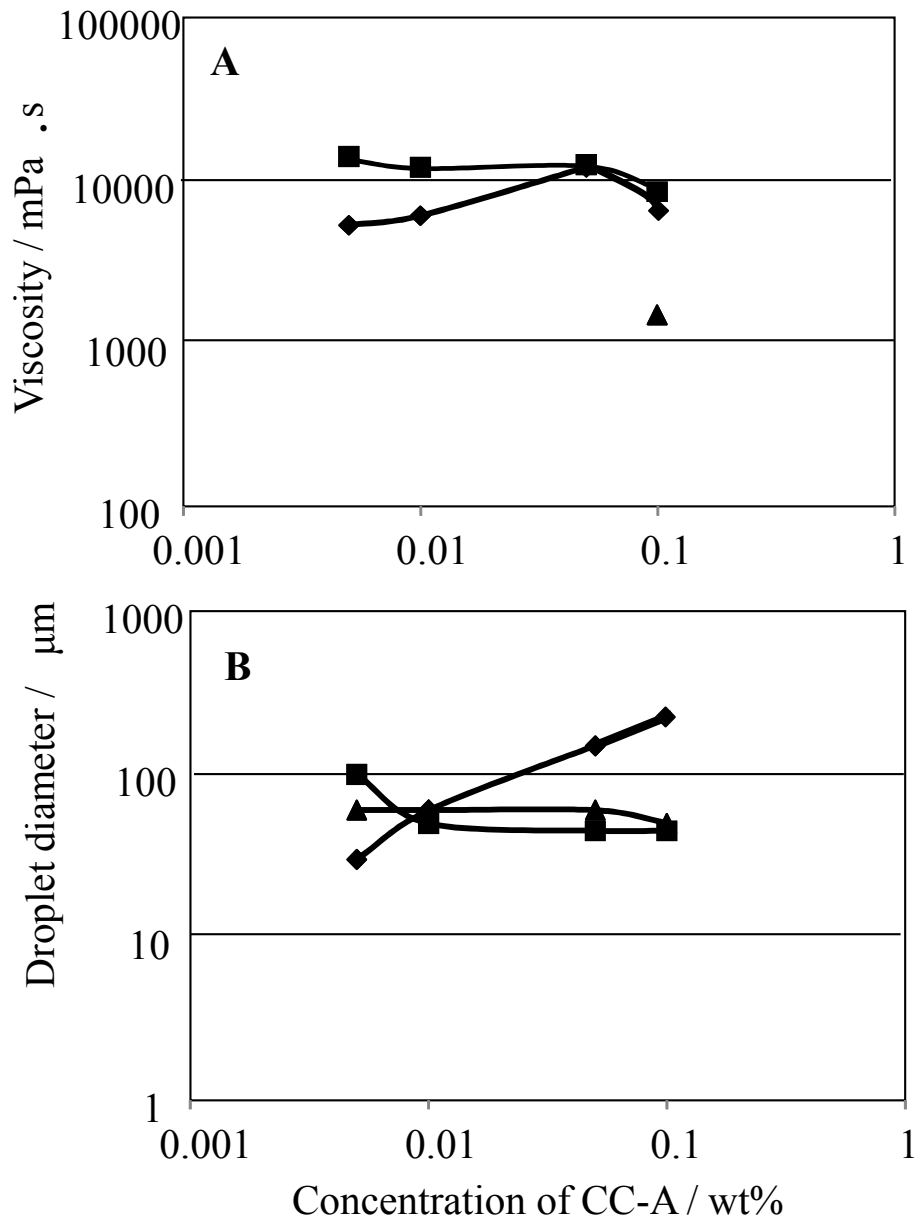


Fig.8 A: Viscosities, B: droplet diameter of 3wt% emulsions of clay-CC-A composite as a function of CC-A concentrations, \blacklozenge KU, \blacksquare SA, \blacktriangle LA.

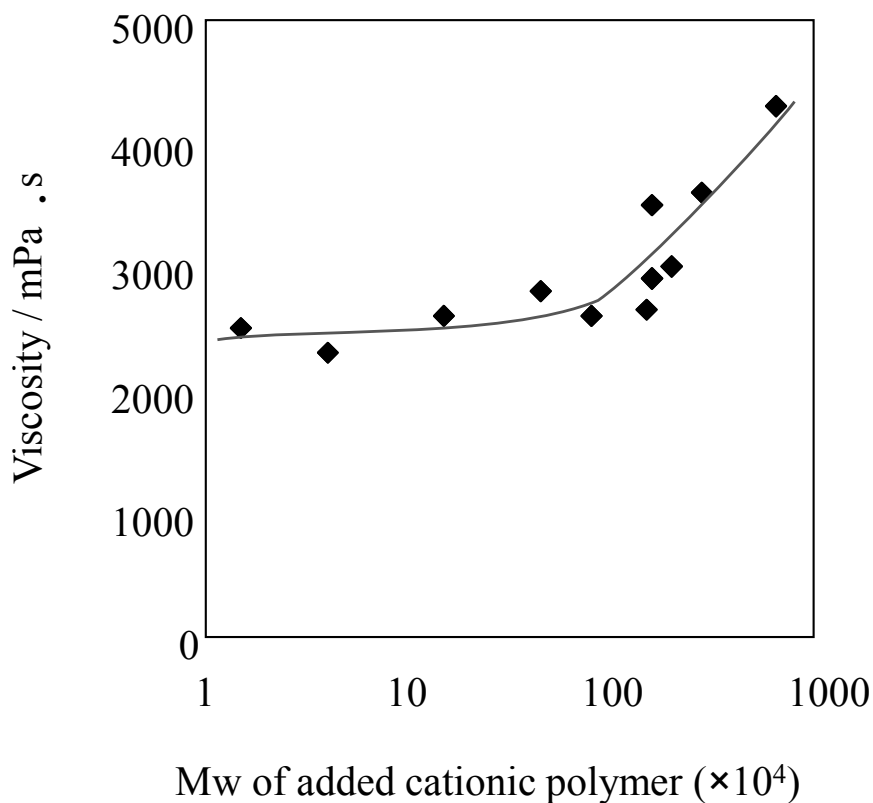


Fig.9 Relationships of the viscosities of clay- cationic polymer composite gel and molecular weight of cationic polymer.

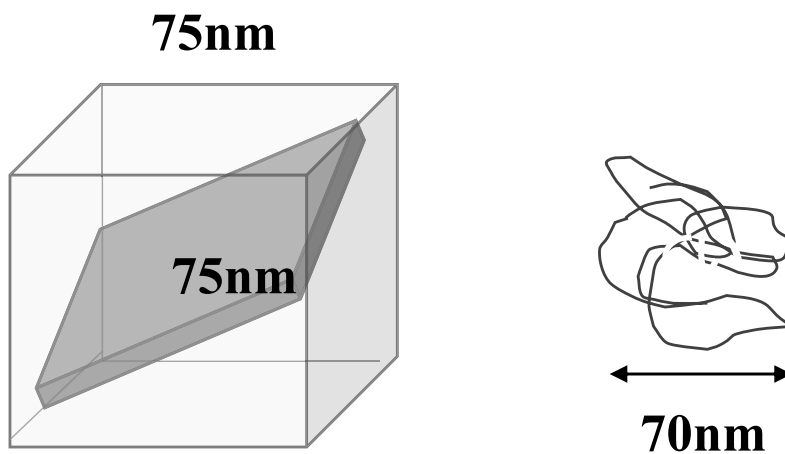


Fig.10 Schematic image of cationic polymer and clay particle in water
 (a) SA 3wt% (b) CC-A

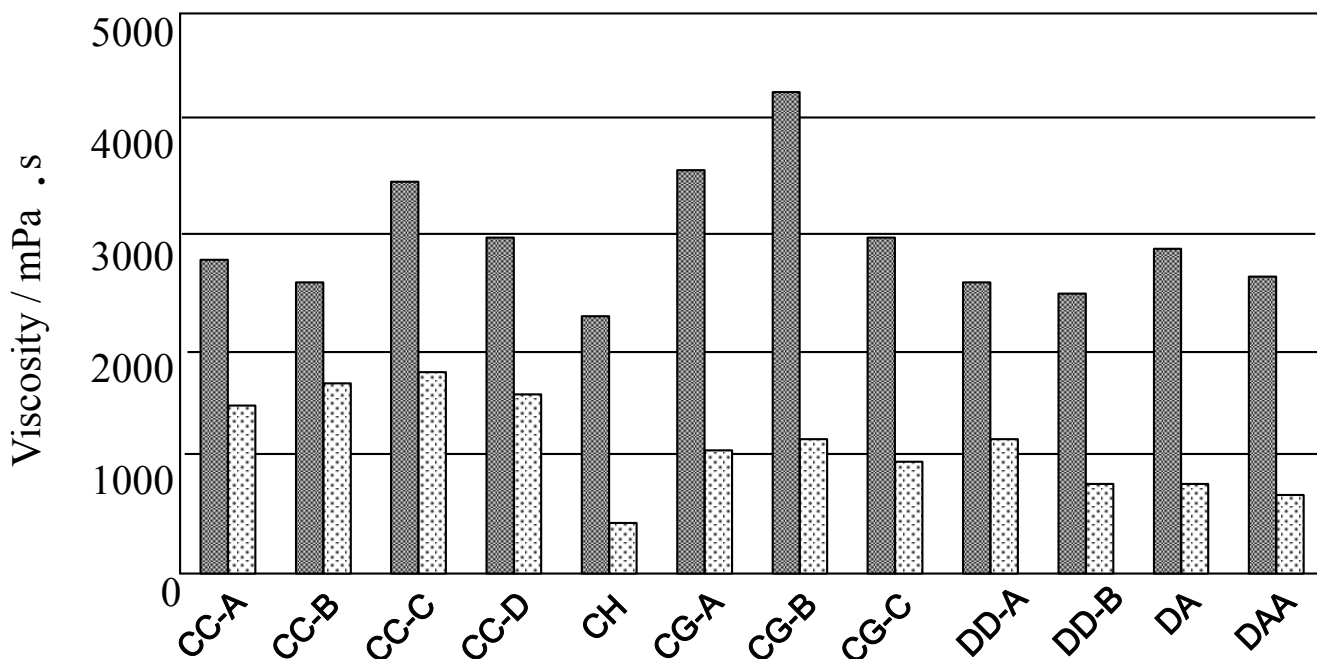


Fig.11 Viscosities of composite gel of SA3wt% and 0.1wt% of various cationic polymers, shaded bar is that of containing 3wt% NaCl.

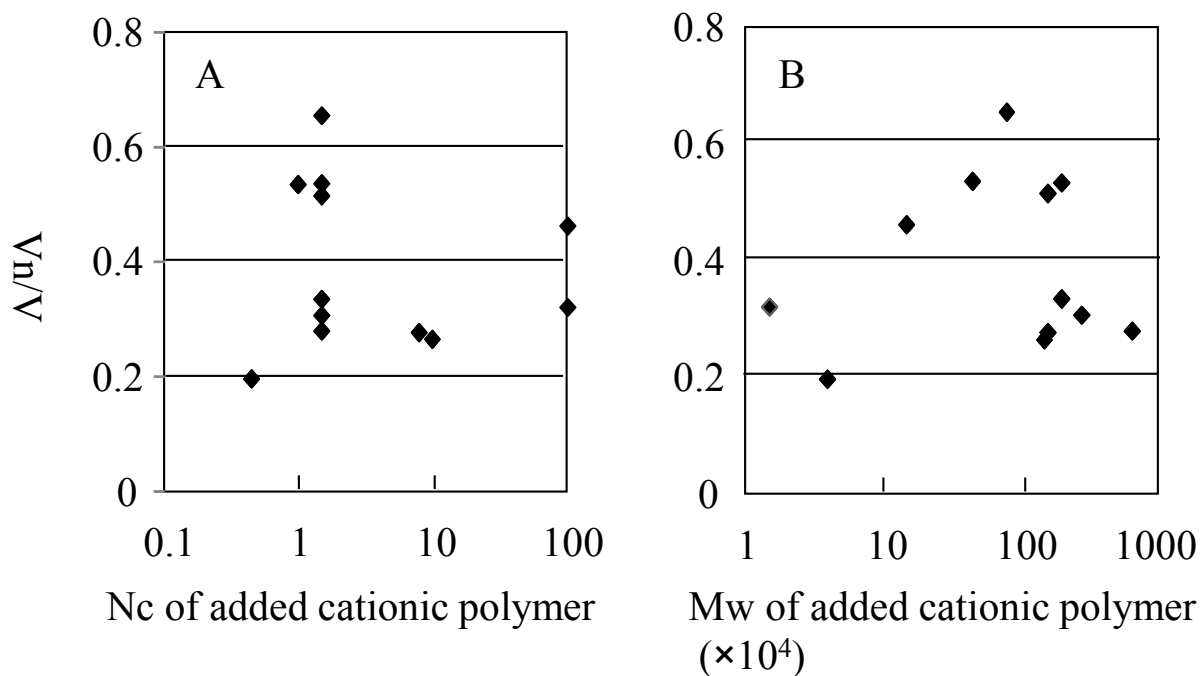


Fig.12 Relationships of the V_n/V and A; Nc, B; molecular weight of the cationic polymer, respectively.

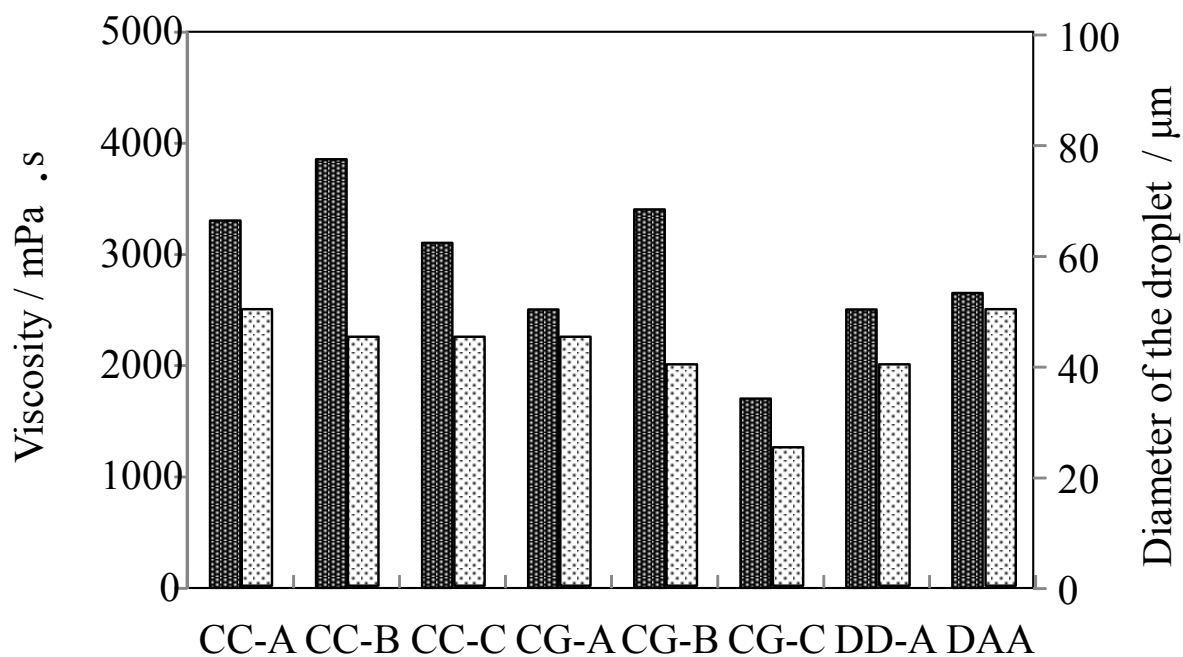


Fig.13 Black bar; viscosity, grey bar; average droplet diameter, of SA-cationic polymer-NaCl emulsions, respectively.

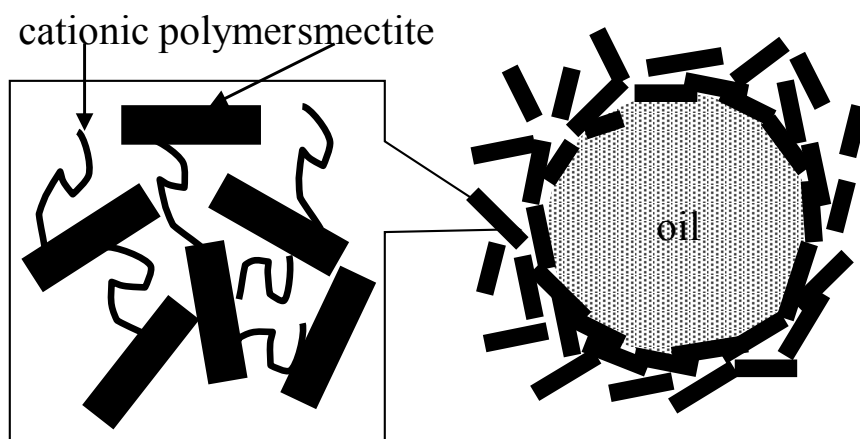


Fig.14 Schematic illustration of oil droplet stabilized with smectite-cationic polymer complex.

4 章 イソヘキサデカン中での有機変性粘土鉱物のゲル化メカニズムの解明および、これを用いた W/O 型乳化剤の化粧品への応用

4-1. 緒言

W/O 乳化皮膚化粧品は外相が油相であるため、疎水的な肌表面になじみやすく、高いエモリエント（保湿）効果、水や汗で落ちにくいなど、O/W 型製剤にはない特徴がある。しかし、W/O 乳化は O/W 乳化に比べて安定化が難しいとされている^{1,2}。これは、一般的に油溶性の界面活性剤が非イオン性であり、親水部であるポリオキシエチレン鎖の疎油性が低く、界面に吸着しにくいこと³、親水性のイオン性界面活性剤のように、静電反発による乳化粒子どうしの凝集抑制が困難なこと、乳化粒子の衝突頻度を下げるときの油分の増粘剤バリエーションが少ないこと、などが原因として挙げられる。油分を増粘して油の離漿を防止するとともに、水滴を不動化し、粒子同士の衝突頻度を低下させるといった研究において、シリコーンポリマー^{4,5}や液晶⁶、また有機変性粘土鉱物⁷を用いるという報告がある。1章で述べたように、有機変性粘土鉱物は水膨潤性のスメクタイトの層間のイオンを第4級アンモニウム塩型カチオン性界面活性剤でカチオン交換反応をして得られ、流動パラフィンなどの油分中で界面活性剤と複合体を形成してオイルゲルを構築する⁸⁻¹⁰ (Fig.1、2)。板状粉末である有機変性粘土鉱物を用いたオイルゲルは、塗布時のシェアで瞬時に減粘してのびが軽くなり、また乾燥後もべたつかないといった利点がある。また、有機変性粘土鉱物とある種の非イオン性界面活性剤を混合したオイルゲルに水を加えると、安定な乳化剤が得られることが知られている^{11,12}。これは、有機変性粘土鉱物が油分の増粘剤として機能するばかりでなく、油水界面に吸着し「殻」をつくることで、乳化粒子を安定化するという機能があるためである¹³。これはすなわち、有機変性粘土鉱物がピッカリングエマルジョンの乳化剤としても機能していることを示している。この技術は、スキンケア化粧品などに広く活用されているが¹⁴、開発された1980年ごろは、流動パラフィンを主な油分としたオイルゲルを用いたクリーム製剤が調製されていた。しかしその後の研究で、クリームの油っぽさを低減させることを目的に、デカメチルシクロペンタシロキサンとアルキルエーテル変性シリコーン系の界面活性剤を用いた製剤が開発されている¹⁵。高粘度のオイルゲルを調製

するためには、有機変性粘土鉱物と非イオン性界面活性剤の比率を適正にすることが重要であると報告されている¹⁶。有機変性粘土鉱物の層間は X 線散乱法で確認することができ、山口らは非イオン性界面活性剤の有機変性粘土鉱物に対する重量比率、ratio=0.2 のときに層間距離は最大値に達し、このとき流動パラフィンのオイルゲルが最も高粘度になることを確認している¹²。先に述べたデカメチルシクロペンタシロキサンも、アルキルエーテル変性シリコーンと有機変性粘土鉱物による複合体で増粘することができる。またこの際、山口らの報告同様に、有機変性粘土鉱物の層間が、界面活性剤の配合によりシリコーン油中で拡張することが確認されている。これまで界面活性剤と複合化した油中の粘土鉱物の層間が拡張するほど、粘度の高いオイルゲルが調製されると考えられていた。しかしながら山口らの報告の中で、有機変性粘土鉱物の層間が最大値に達した後も界面活性剤比率を高めると粘度が減少しているが、このメカニズムについては分かっていなかった。本研究では、イソヘキサデカンをおよとして用い、有機変性粘土鉱物への界面活性剤の吸着量に着目し、ゲル化のメカニズムにおよぼす界面活性剤の役割について解析した。これにより、安定な乳化物を調製するための最適な（最小量の）界面活性剤量を求めることが可能となった。さらに、デカメチルシクロペンタシロキサンよりもなめらかでなじみがよい感触を持つ、イソヘキサデカンのオイルゲルを用いた W/O 型乳化剤は、これまでにない軽い感触を有することを検証した。

4-2. 実験

4-2-1. 試薬

有機変性粘土鉱物はジステアルジモニウムヘクトライト (Elementis Specialties、以後 OC (Organoclay) と記載) を用いた。非イオン性界面活性剤はジイソステアリン酸ポリエチレングリコール (8) (日本エマルジョン、以後 P8I と記載)、ポリオキシエチレン・メチルポリシロキサン共重合体 (信越化学工業、以後 P10DM と記載) を用いた。油分はイソヘキサデカン (Presperse)、デカメチルシクロペンタシロキサン (信越化学工業)、流動パラフィン (新日本石油)、その他の成分は化粧品用原料をそのまま用いた。

4-2-2. オイルゲルの調製

オイルゲルは、25℃において OC に非イオン性界面活性剤と油分を加え、ホモミキサー (T.K.ROBOMIX®、プライミクス) にて 4000rpm で 1 分間攪拌して調製した。オイルゲル組成は、OC と非イオン性界面活性剤を Fig.3 に示した比率により総量 10%とし、他 90%を油分 (イソヘキサデカン、流動パラフィン、またはデカメチルシクロペンタシロキサン) にて調製した。

4-2-3. オイルゲルの粘度測定

オイルゲルの粘度は、25℃においてブルックフィールド型粘度計 (DIGITAL VISMETRON VDA 2、芝浦セムテック) を用いて測定した。試験対象物の粘度により下記の通りに粘度計を使い分けた。試験物の粘度が 0 ~2500 (mPa・s) の場合、ビスメトロンローターNo.2 を使用し、回転数 12rpm、1 分間で測定した。試験物の粘度が 2500~10000 (mPa・s) の場合、ビスメトロンローターNo.3 を使用し、回転数 12rpm、1 分間で測定した。試験物の粘度が 10000~100000 (mPa・s) の場合、ビスメトロンローターNo.4 を使用し、回転数 12rpm、1 分間で測定した。試験物の粘度が 100000~400000 (mPa・s) の場合、VDH 型を用いてビスメトロンローターNo.7 を使用し、回転数 10rpm、1 分間で測定した。

4-2-4. W/O 型乳化剤の調製

オイルゲルに水相を添加し、ホモミキサー (T.K. ROBOMIX®、プライミクス) にて 4000rpm で 1 分間攪拌混合することで調製した。組成は Table 1 に示す。

4-2-5. 有機変性粘土鉱物の層間距離の測定

小角 X 線散乱装置 (SAXSess、Anton Paar)を用いて測定を行った。

4-2-6. 有機変性粘土鉱物の分散状態の観察

油中に分散した OC、またはオイルゲルを走査型電子顕微鏡 (VE-8800、キーエンス) を用い、加圧電圧を 2.0kV、倍率を 1000 倍として観察を行った。

4-2-7. 油中での有機変性粘土鉱物への界面活性剤の吸着量の測定

オイルゲルを 25℃条件下で、10000rpm で 10 分間遠心分離して OC 層と油分層に分離させ、油分層に存在する P8I を NMR にて定量し、仕込み量との差を吸着量とした。NMR による定量は、外径 5mm の二重 NMR 試料管 (WGS-5BL、WILMAD)を用いて行った。内管には、クロロホルム-d にクロロホルムを 10vol%

溶解させた液を、外管には遠心分離させた油分層を入れ、NMR (ECA-400、JOEL RESONANCE) を用い、油分層中のイソヘキサデカンの信号を DANTE パルスにより消去しながら、測定温度 30°C、観測周波数 6000Hz、45° パルス、パルス繰り返し時間 12 秒、積算回数 64 回の条件で 1H-NMR の測定を行った。内管のクロロホルム-d は分解能調整、NMR ロックに利用した。イソヘキサデカンに各種濃度の P8I を溶解させた標準溶液を調製して 1H-NMR 測定を行い、得られたスペクトルの内管中のクロロホルムの信号の面積を内部標準とし、外管中の P8I のエチレンオキサイド鎖部の信号の面積との検量線を作成し、内部標準法により P8I の定量を行った。

4-2-8. 乳化剤の塗布時の摩擦力測定

乳化剤を塗布したときのなじみの早さとべたつきを、トライボギア (HEIDON-14DR、新東科学) を用いて動的摩擦係数を測定することで解析した。人工皮革 (サプラーレ、出光テクノファイン) 上に乳化剤を 25 μ L 乗せ、サプラーレで覆われたプローブがこの乳化剤を塗り広げる際に生じる動的摩擦係数を測定した。プローブは 20g 加重とし、塗布面積 10cm² に対し 10cm の往復運動を行う設定として実験を行った。実験はすべて温度 25°C、湿度 50% の恒温恒湿度下で行った。

4-2-9. 乳化剤の官能評価

社内で使用感触評価を専門業務とする女性 8 名の被験者により、乳化剤を顔に使用したときののびの良さ、油っぽさ、肌なじみ、べたつき、うるおい、肌のなめらかさの 6 項目について官能評価を行った。評価はデカメチルシクロペンタシロキサンと P10DM を用いて調製した W/O 乳化剤を基準とし、イソヘキサデカンと P8I を用いて調製した乳化剤を上記 6 項目について各 5 段階評価で比較した。

4-3. 結果と考察

4-3-1. 界面活性剤濃度とオイルゲルの粘度

OC を用いたオイルゲルの粘度は、OC に対する非イオン性界面活性剤比率 (=ratio) に依存して変化した。各種界面活性剤を用いてオイルゲルの構築を検討

した結果、いくつかの界面活性剤でオイルゲルが調製できた (Fig.3)。粘度の絶対値や、ピークトップとなる ratio は異なるものの、いずれのオイルゲルでも、界面活性剤比率が高まるにつれて粘度が上昇⇒下降というプロファイルを示した。油分にイソヘキサデカンを用い、種々界面活性剤と組み合わせた結果、P8I との複合化で高粘度かつ均一なオイルゲルが得られることを見出した。イソヘキサデカンを用いたオイルゲルは、ratio=0.33 において極大粘度を示した。P8I は、流動パラフィンを用いた系でも ratio=0.33 で粘度が高いオイルゲルの構築を可能にした。一方、デカメチルシクロペンタシロキサンのオイルゲル化には、従来界面活性剤として P10DM が用いられるが、ratio=0.8 において極大粘度を示すことから、流動パラフィンの増粘と比較して非イオン性界面活性剤を多く必要とするといえる。界面活性剤と油分の組み合わせを変更し、イソヘキサデカンと P10DM を組み合わせにより得られたオイルゲルは、OC と界面活性剤重量比率を変化させても粘度が低く、粘土鉱物が沈降した (極大で 7150mPa・s)。また、デカメチルシクロペンタシロキサンと P8I を組み合わせた場合にも安定なオイルゲルは得られなかった (極大で 3930mPa・s)。このことから、オイルゲルの構築においては、油分と界面活性剤の組み合わせが重要であることが示された。

4-3-2. 粘土鉱物への界面活性剤の吸着

新規なイソヘキサデカン-P8I 系のオイルゲルについて粘土鉱物の層間距離、および粘土鉱物への P8I の吸着率を測定し、オイルゲル粘度との関係について考察した。参考までに、OC 原体および、P8I 7wt%、OC 21wt%、イソヘキサデカン 72wt%で調製したオイルゲルの SAXS データを Fig.4 に示す。SAXS 測定の結果から、OC に対する P8I の重量比率が増えるに従い、粘土鉱物の層間の拡張が確認できた。山口らは、OC に非イオン性界面活性剤を添加すると粘土の層間が拡張し、ratio=0.2 のときに層間距離は最大値に達し、このとき最も高粘度のオイルゲルが調製されることを示している。そのため、油中で界面活性剤と混合させた際の OC の層間の拡張が、粘度の高い安定なオイルゲルの構築との相関があると考えられていた。しかし興味深いことに、今回の結果では層間距離の変化とオイルゲルの粘度変化には相関が見られなかった (Fig.5, A) 。すなわち、ratio=0.1 では層間の十分な拡張が確認できるがオイルゲルは形成されず、また、ratio=0.4

以上では層間距離は最大値をとっているが粘度は低かった。この結果より、層間の拡張はオイルゲル形成の十分条件ではないことが明らかとなった。

次に、OCに対するP8Iの吸着率を解析した。オイルゲルを遠心分離して粘土鉱物層と油分層に分離させ、油分層に存在する界面活性剤量を定量し、仕込み量に対する粘土への吸着率を算出した。Fig.5, Bに示すように、ratio=0.2以下では高い吸着率を示し、系の中の95%以上のP8Iが粘土鉱物に吸着していた。ratio=0.23~0.33の範囲においては吸着率が顕著に低下し、吸着量はプラトーに達した。この範囲でオイルゲルは急激に粘度が上昇した。ratio=0.33~ではP8Iの吸着量は再び上昇し、オイルゲルの粘度は低下した。これらの結果から、粘土鉱物へのP8Iの吸着挙動とオイルゲルの粘度発現について次のように考察した。ratio=0.2以下では、OC表面へP8Iが吸着することでOCの層間が拡張していると考えられる。この時点では増粘しない。ratio=0.23~0.33においては、OC表面へのP8Iの吸着はほぼプラトーに達し、層間距離は最大値をとったまま不変である。すなわち、OC表面に吸着しないP8Iが油中に存在し始め、これが粘土鉱物同士の何らかの相互作用を促進し、オイルゲルが形成されたと考えられる。この相互作用については、P8Iの逆ミセルによる粘土鉱物粒子の架橋ではないかと考えているが、現時点で実証できていない。ratio=0.33~ではP8IのOCへの吸着が再び上昇しているが、これは油中に存在する多量の逆ミセルがOCへ吸着、架橋を解消することで分散性がさらに向上し、オイルゲルを崩壊させたと考えられる。

4-3-3. 界面活性剤による有機変性粘土鉱物の分散

P8Iの重量比率が異なる各点でのOCの状態を、SEMを用いて観察した結果をFig. 6に示す。P8Iが存在しない条件(Fig.6 A)ではOCは凝集体を形成している。しかし、界面活性剤の添加量に比例して分散性が向上、ratio=0.1では一部分散したOC粒子が認められ、界面活性剤のOCへの吸着がプラトーになるratio=0.3(C)では、OC全体がほぼ分散されている。さらに、P8Iが過剰なratio=0.7(D)では、より均一にOCは分散されているが、オイルゲルの粘度は減少した。このように、P8IはOCを凝集した状態から均一に分散させる作用を有しているが、オイルゲルの形成においては、界面活性剤によりOCが適度に分散されることが重要であることが示された。

4-3-4. イソヘキサデカンと P8I を組み合わせたオイルゲルを用いた W/O 型乳化剤の使用感触評価

粘度が極大値を示す比率で調製したオイルゲルに水を添加し、乳化物を調製すれば、最も安定な W/O 型エマルジョンが調製できると考えられる。W/O 型エマルジョンの感触評価をする前に、極大粘度を示す各種オイルゲルの感触を調べた。流動パラフィンと P8I の複合体によるオイルゲルは、流動パラフィン由来の油っぽさ、べたつき、肌なじみの悪さが感じられた。デカメチルシクロペンタシロキサンと P10DM の複合体によるオイルゲルは、流動パラフィンのオイルゲルと比較して油っぽさは低減されたが、界面活性剤の配合量が多いために、界面活性剤由来のべたつきが感じられた。また、デカメチルシクロペンタシロキサンと P10DM の複合体によるオイルゲルにおいて、界面活性剤比率を極大粘度を示す ratio=0.8 よりも減量した結果、粘土鉱物が沈降した。つまり、デカメチルシクロペンタシロキサンのオイルゲルから構築される乳化剤において、べたつきの低減を目的とした界面活性剤の減量はオイルゲルの粘度低下につながり、得られる乳化剤も同様に安定性を維持できないと考えられる。対して、イソヘキサデカンと P8I の複合体によるオイルゲルは、デカメチルシクロペンタシロキサンと P10DM の複合体によるオイルゲルに比べて少ない界面活性剤量で極大粘度を示すことから、界面活性剤のべたつきが低減され、さっぱりとした感触のオイルゲルが調製された。

イソヘキサデカンと P8I を組み合わせた新規なオイルゲルを用いて得られた W/O 型乳化クリーム(非イオン性界面活性剤 2.0%)において、イソヘキサデカンの一部を炭化水素油分やシリコン油分への置換配合が可能であった。イソヘキサデカン単独で油相を構成するよりも、イソドデカンやジメチコンを少量添加したほうが、肌なじみが良くべたつかない特徴を発揮できる乳化剤の構築には効果的であった。得られた W/O 型乳化クリームの使用感触（塗布した場合の肌なじみとべたつき）について、従来べたつきが少ないと言われていたデカメチルシクロペンタシロキサンと P10DM の組み合わせによるオイルゲルを用いて得られたクリーム（非イオン性界面活性剤 3.0%）と比較評価を行った。比較したクリームの処方を Table1 に示す。人工皮革上でのそれぞれのクリームの摩擦係数の

変化を Fig.7 に示した。塗布直後では、デカメチルシクロペンタシロキサン/P10DM 系クリームと同様の挙動を示した。しかし、イソヘキサデカン/P8I 系は早い段階で低下に転じ、低レベルで推移した。すなわち、イソヘキサデカン/P8I 系乳化剤は、従来技術で得られたさっぱりしたクリームよりも更に肌なじみが良く、べたつきが少ないことが示された。これは、新規なオイルゲルがデカメチルシクロペンタシロキサンよりも肌なじみの良いイソヘキサデカンで構築されたことに加え、界面活性剤に P8I を組み合わせることで従来よりも安定化に必須であった界面活性剤量を減量できたためと考えられる。このことは、クリームの官能性パネルテストにおいて、パネリストが塗布中に肌なじみの良さを実感できた結果と一致していた(Fig. 8)。

4-4. 結言

OC によるイソヘキサデカンのゲル化と、そのオイルゲルから得られる W/O 型乳化剤について研究を行い、界面活性剤として P8I を用いると少ない界面活性剤量で安定なオイルゲルと乳化剤が得られることを見出した。得られた乳化剤は、従来のデカメチルシクロペンタシロキサン/P10DM 系の乳化剤よりもべたつきが少なく、肌なじみも良かった。さらに、新規に得られたオイルゲルにおいて界面活性剤 P8I は、OC の層間の拡張と、その油分中での分散促進に寄与することが示された。この P8I を用いた新規なイソヘキサデカン系のクリームは、スキンケアのみでなく、耐水性のあるサンケア剤やファンデーションにも応用が可能であり、従来よりもべたつきが少なく肌なじみのよい化粧品を提供できるようになる。また、この乳化剤は美白剤のような有効成分も安定に配合できるため、優れた使用感触とともに薬理効果を提供することが期待できる。

4-5. 参考文献

- 1) S. Buchmann, (2001) Handbook of Cosmetics Science and Technology. New York: Marcel Dekker,145-169.
- 2) K. Shinoda, M. Fukuda, A. Carlsson, (1990) Langmuir, 6, 334-337.
- 3) 福田守伸、篠田耕三、(1999) 油化学、48、587.

- 4) 渡辺啓, フレグランスジャーナル, 37 (11), 28-33 (2009)
- 5) 渡辺啓, 大村孝之, 池田智子, 三木絢子, 勅使河原喬史、(2009) 化粧品技術者会誌, 43, 185-191(2009)
- 6) Y. Kumano, S. Nakamura, S. Tahara, S. Ohta, J. Soc. Cosmetic Chemist., 28, 285 (1977)
- 7) M. Yamaguchi, Y. Kumano, S. Tobe, (1991) J. Oleo Sci., 40, 491.
- 8) B. K. G. Theng, (1974) “The Chemistry of Clay-Organic Reaction” Adam Hilger Ltd., London.
- 9) L. Ho Derek, Charls J. Glinka, (2003) Chem. Mater. , 15, 1309.
- 10) J. W. Jordan, (1954) Kolloid Z., 137, 40.
- 11) 山口道廣、熊野可丸、戸辺信治、(1990) 油化学、39、100.
- 12) 山口道廣、熊野可丸、戸辺信治、(1991) 油化学、40、491.
- 13) 山口道廣、表面, 35 (1997), 1
- 14) 特許第 5007369 号
- 15) 特開 2009 - 40720 号公報
- 16) 山口道廣、熊野可丸、戸辺信治、(1990) 油化学、39、95.

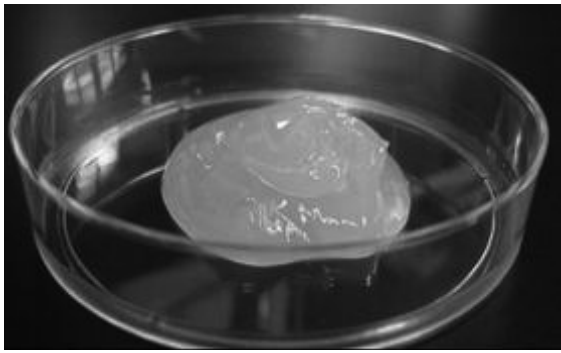
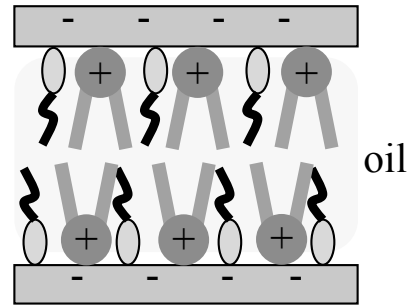


Fig.1 Oilgel with Organoclay (OC) and liquid paraffin



- Organoclay
- + $(C_{18})_2C_2NH_2^+Cl^-$
- Nonionic surfactant

Fig.2 Schematic image of oilgel of OC

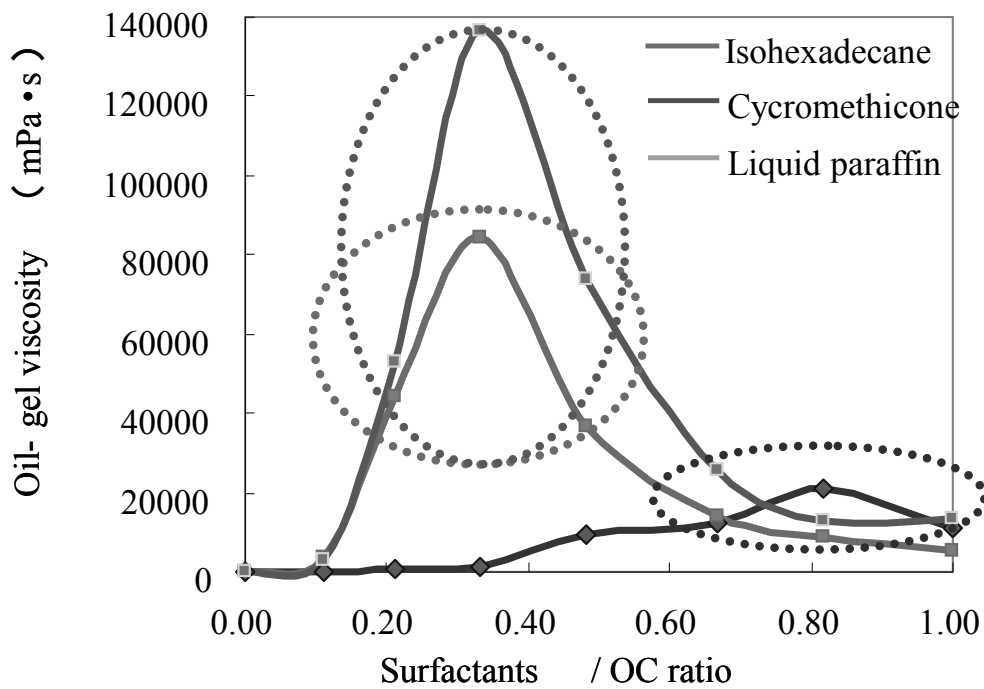


Fig 3 The viscosity of oil-gel prepared from the various mixing ratios of nonionic surfactants / OC. Surfactant for cyclomethicone was PEG-10 dimethicone, that for isohexadecane and liquid paraffin was PEG8 diisostearate, respectively. Stable oil-gels were shown by the dash lines.

formulation

	—	—
P8I		7
Organo clay (OC)	100	21
isohexadecane		72

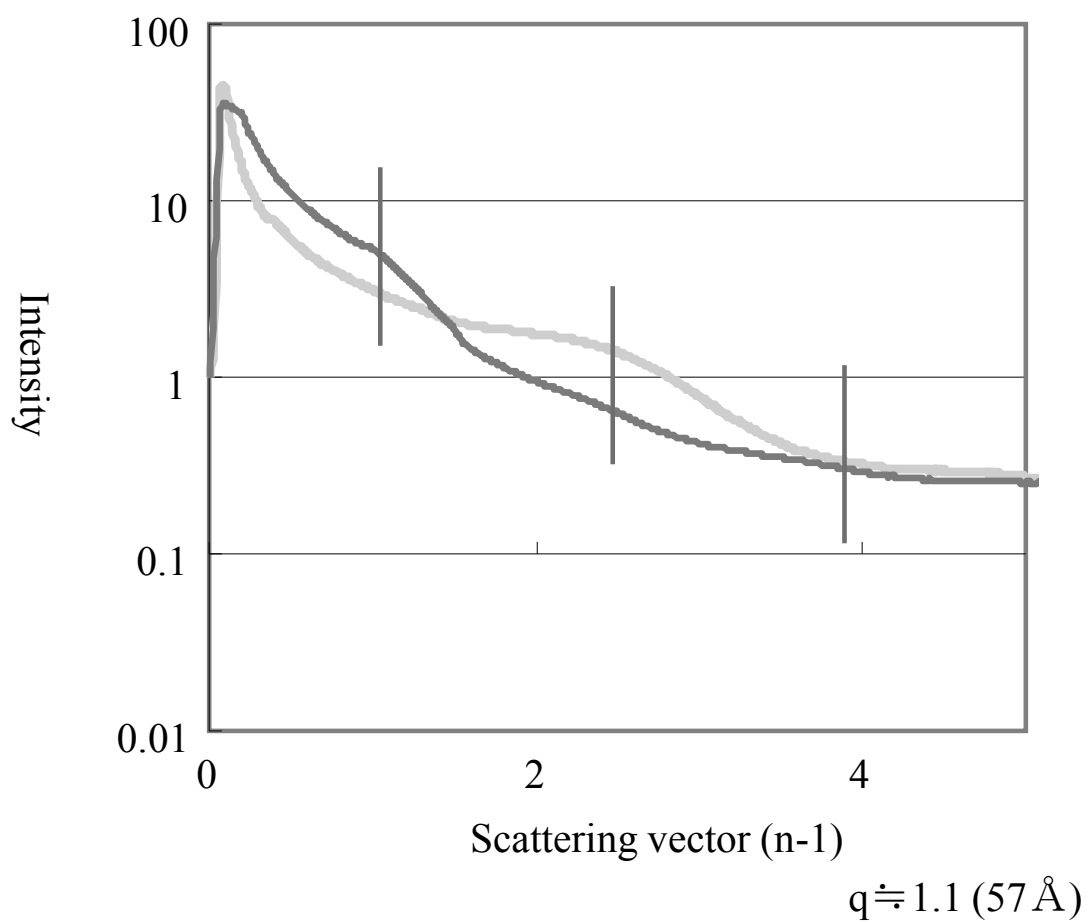


Fig 4 Comparison of the inclusion compound and OC SAXS spectra

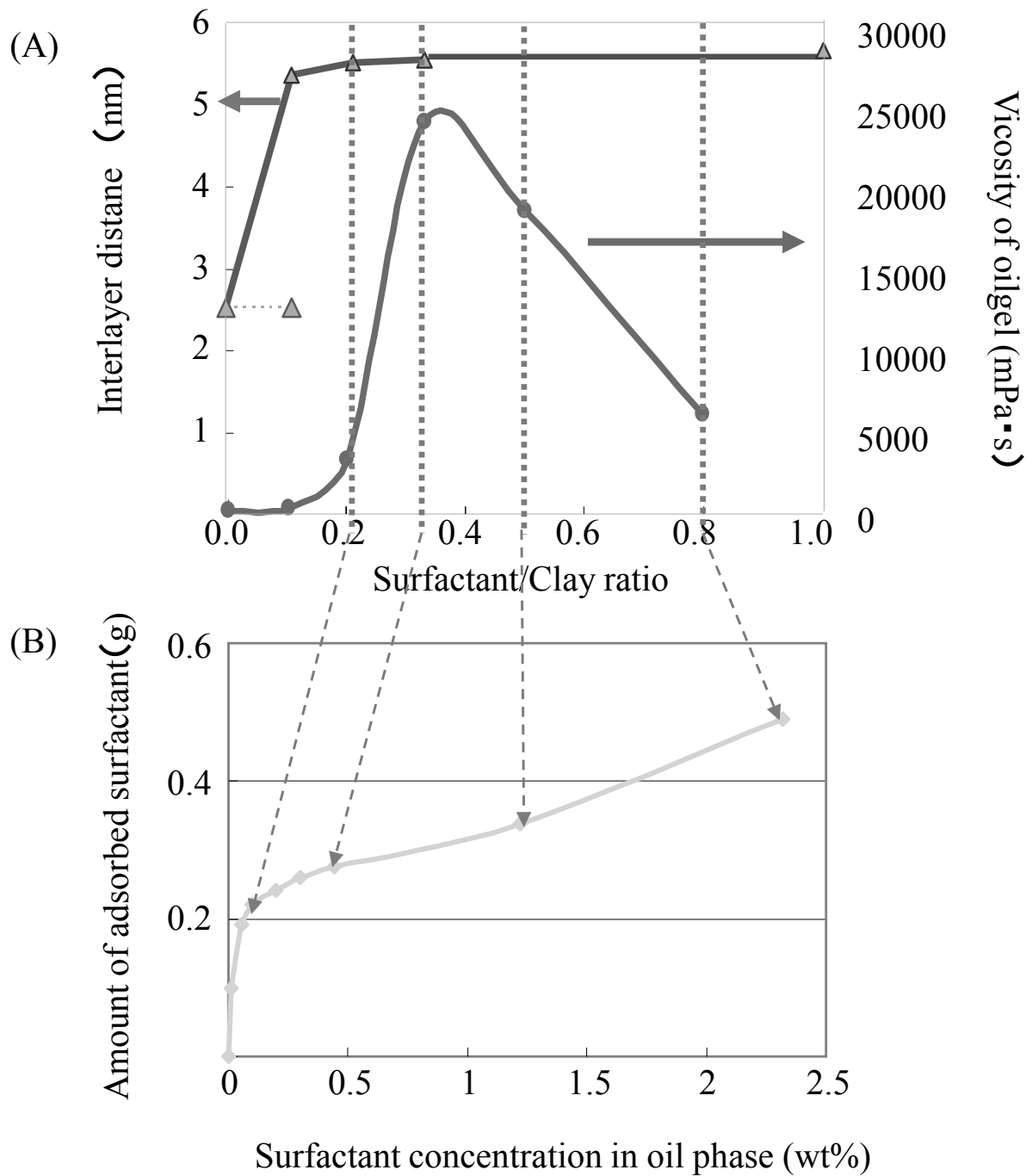


Fig 5 (A) The interlayer distance of OC, the viscosity of oil-gel prepared from the various mixing ratios of PEG-8 diisostearate (P8I) / OC. (B) The adsorption ratios of P8I on OC and free P8I in the systems.

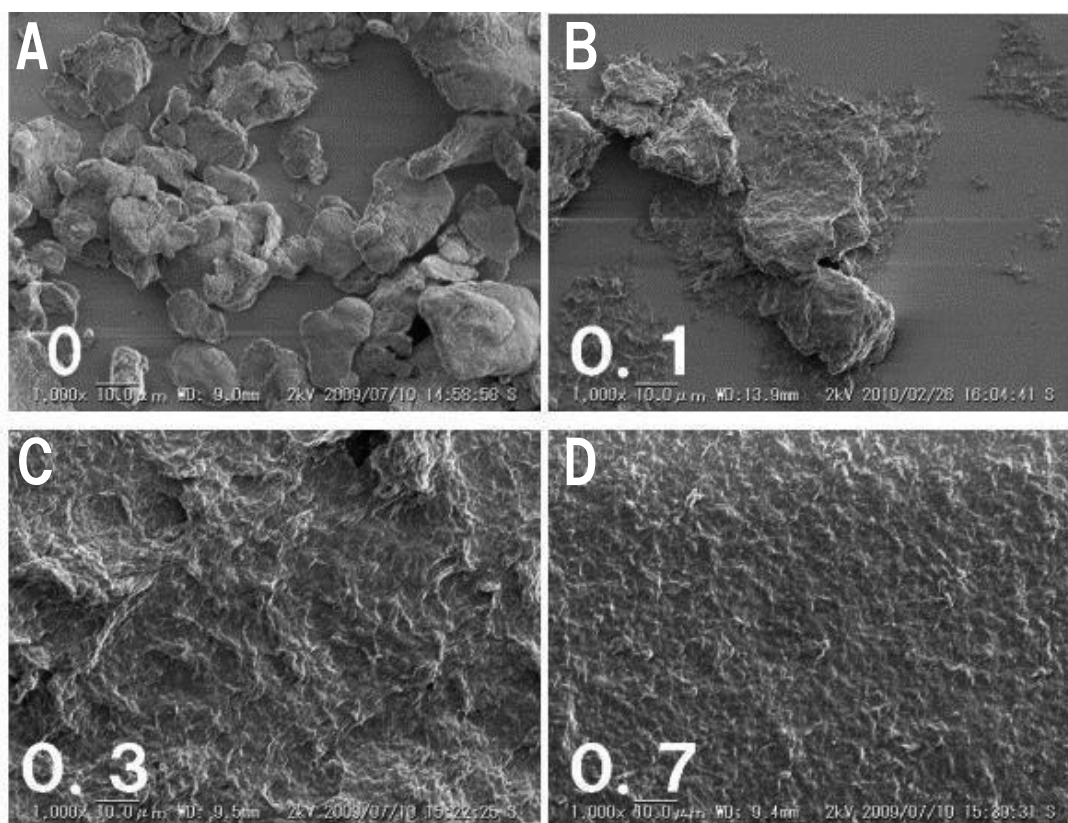
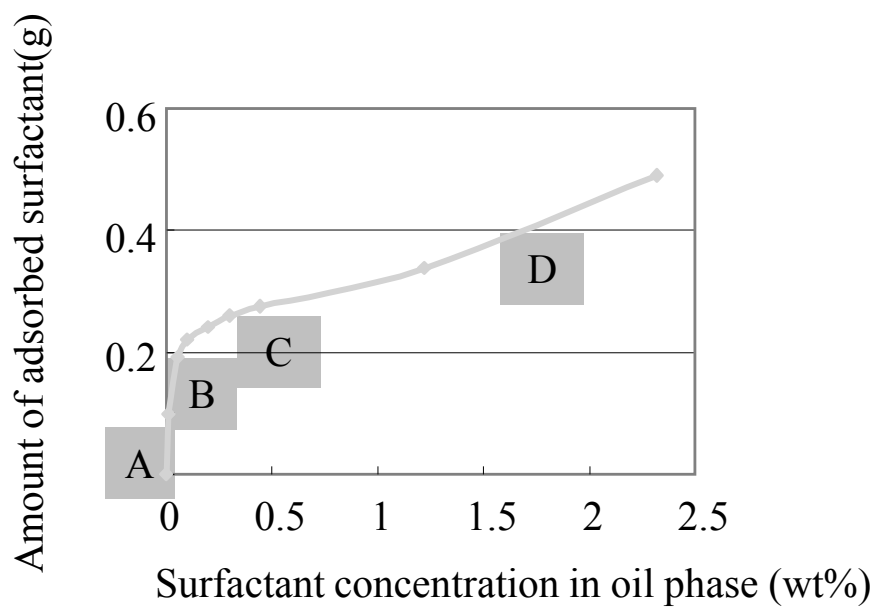


Fig 6 SEM observation of oil-gel prepared from P8I / isohehexadecane with various mixing ratios of P8I / OC. The ratios were shown at the lower left corners of individual photographs.

Table 1 Formulae of the W/O type emulsions prepared in this study

Ingredients	Dimethicone type (%)	Isohexadecane type(%)
Water	58.38	59.35
Alcohol	3	3
Glycerin	3	3
Butylene glycol	5	5
Disteardimonium hectorite (OC)	2.1	2.1
Polyoxyethylene-methylpolysiloxane Copolymer (P10DM)	3	1.5
Polyethyleneglycol (8) diisostearates (P8I)	-	0.1
Isohexadecane - 10	-	10
Isododecane - 13	-	13
Dimethicone	2	2
Decamethyl cyclopentasiloxane	23	-
EDTA	0.02	0.05
Phenoxyethanol	0.5	0.5

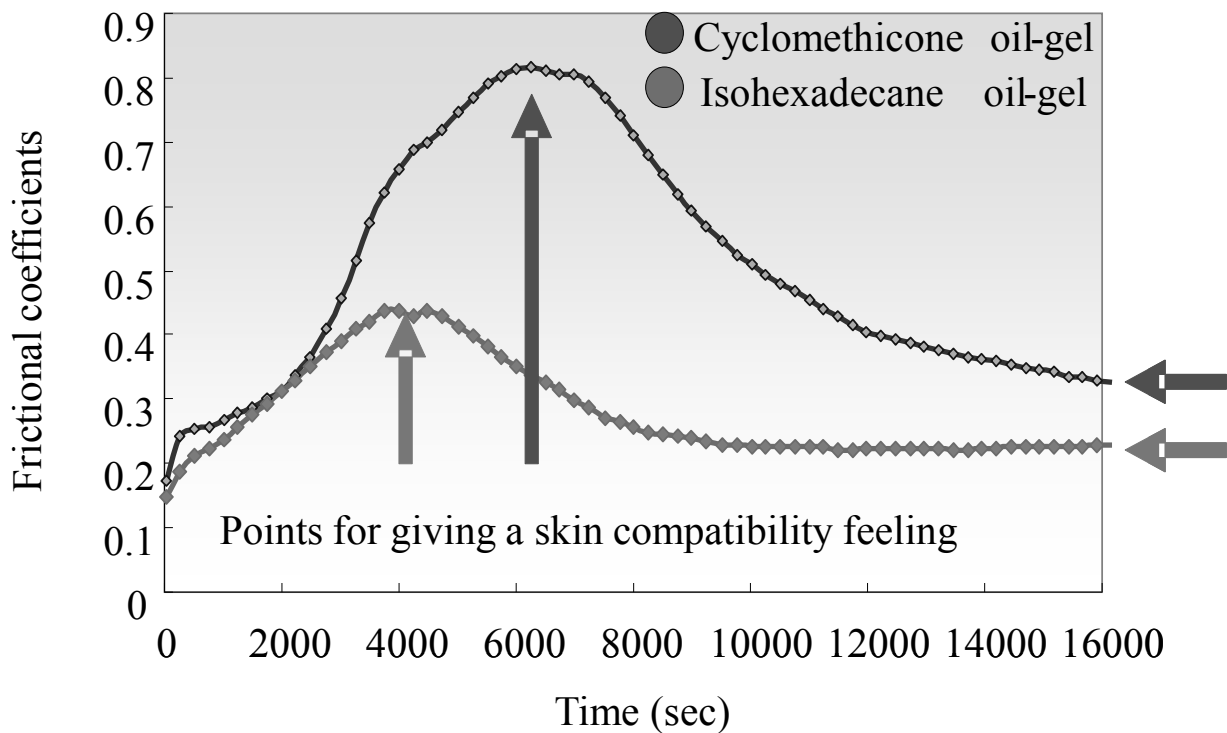


Fig 7 Changes in the frictional properties of the emulsions on artificial skin. The blue and red lines represent the friction of conventional cyclomethicone oil-gel and isohexadecane oil-gel systems, respectively. The friction of the latter was found to be lower than that of the former.

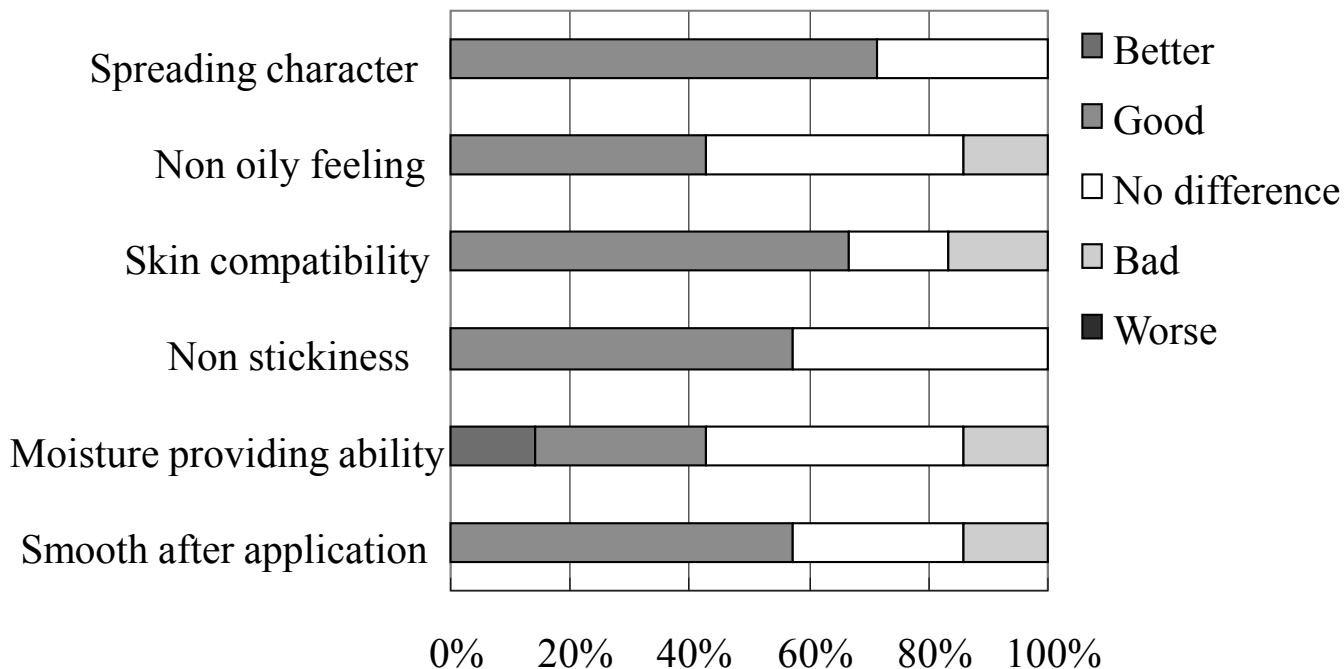


Fig 8 Results of sensory texture evaluation of isohexadecane / P8I formula. Eight experienced panels compared the formulae with cyclomethicone / P10DM formula as the control by 6 evaluation items and graded their impressions into 5 grades; better, good, no difference, bad, and worse. The 6 evaluation items were spreading character, non-oily feeling, skin compatibility, non-stickiness, moisture providing ability, and smooth after application. The non-stickiness and skin compatibility of isohexadecane / P8I formula was found to be better than that of cyclomethicone / P10DM.

5章 O/W/O型マルチプルエマルジョンの調製とその化粧品への応用

5-1. 緒言

5-1-1. マルチプルエマルジョンとは

マルチプルエマルジョンとは、多相エマルジョン、複合エマルジョンとも言われ、水相中に W/O 型エマルジョンが分散した W/O/W 型と、油相中に O/W 型エマルジョンが分散した O/W/O 型とが存在する。W/O/W、O/W/O 型両者を比較すると、W/O/W 型のほうが比較的研究が進んでおり、特許や文献数も多い¹⁻³。後述するように、工業的には様々なマルチプルエマルジョンの応用例があり、化粧品としても単純な O/W または W/O 型にはない機能や感触が得られる可能性があり、古くから研究が行われているものの、製品化された例は非常に少ない。ここでは、まずマルチプルエマルジョンの化粧品以外での応用例と安定化についての知見を述べる。次に、実際に我々が研究した内容について述べる。なお、ここでは内側の相から順に、内相、中間相、外相と呼ぶことにする (Fig.1)。

5-1-2. 工業的なマルチプルエマルジョンの応用

マルチプルエマルジョンについては、1925 年にその存在が確認され世に知られるようになったが、活発な研究が行われるようになったのは 1960 年代後半からである。薬学分野では最内相に薬剤を配合することによる不安定薬剤の安定化⁴や酵素の固定化⁵、薬剤の徐放化を目的としたドラッグデリバリーシステムへの応用⁶⁻¹²を、食品分野ではホイップクリーム、バター等のテクスチャー改善¹³⁻¹⁴が多く報告されている。廃液処理などの分野では、薄い中間膜を通して内外相間を物質が移動することを利用した液膜分離法¹⁵⁻¹⁷について詳しく研究されている。また、中間相全体を固化してカプセル内部に粒子を含む多核マイクロカプセルを調製する手法¹⁸や、マルチプルエマルジョンの中間相と外相の界面で重合反応を起こして中空のマイクロカプセルを調製する手法¹⁹も研究されている。

5-1-3. 一般的なマルチプルエマルジョンの調製法

マルチプルエマルジョンの調製法には、大きく分けて 1 段階乳化法 (Single Step 法) と 2 段階乳化法 (Double Step 法) がある。Single Step 法は、一度の乳化工程でマルチプルエマルジョンを得る方法で、W/O/W 型であれば、油相に水相を添

加してゆき、W/O型からO/W型へ転相させて調製する^{13,20}。内外相の組成は同一であり、また用いる界面活性剤、油分の量や種類によって各相の比率はほぼ決まってくる²¹。

Double Step法 (Fig.2) は、始めに調製 (1次乳化) したエマルションを、外相となる液体中に再乳化 (2次乳化) することで得られる。1次乳化で得られたエマルションを破壊せずにマルチプルエマルションを調製するためには、1次乳化よりも2次乳化のせん断力を小さくする必要がある。微細な1次粒子を調製するために、1次乳化でD相乳化法²²や高圧ホモジナイザーを用いる手法²³も、O/W/O型マルチプルエマルションの調製法として報告されている。Double Step法では、各相の組成比が比較的自由にコントロールできること、内相比の高いマルチプルエマルションが再現良く調製できること、親油性及び親水性界面活性剤をW/O、O/W界面に効率良く吸着できるために安定性を保ちやすいことなどから、Single Step法よりも多用されている。

しかしながら、Single Step法でマルチプルエマルションを調製した後に、中間相と外相の界面に吸着して安定化させるような高分子の界面活性剤を外相中に後添加することで、簡便に経時安定性に優れたマルチプルエマルションを調製する方法も提案されている²⁴。

この他、細管を段階的に二つ繋ぎ、内相となる液体を細管を通して中間相となる液体中に滴下し、これをさらに外相となる液体中に滴下することで、粒子径の揃ったマルチプルエマルションを簡便に調製する方法も報告されている²⁵。

5-1-4. マルチプルエマルションの安定化技術

マルチプルエマルションの実用化において、最も大きな障害はその安定性である。Fig.3にマルチプルエマルションの典型的な不安定化経路を示す²⁶。内相の合一 (a)、中間相の合一 (b)、外相から内相へのマイグレーション (c)、内相から外相へのマイグレーション (d)、及び、これらの複合経路により、最終的に内相が外相に吸収されてO/W型、W/O型の単純エマルションに変化する、あるいは分離が起こる。以下に、経時安定性の良好なマルチプルエマルションを調製するためのポイントについて述べる。

5-1-4-1. 界面活性剤の選択と配合量

用いる界面活性剤の種類や量は、全ての不安定化経路に大きな影響を及ぼす。

まず、マルチプルエマルジョン調製に適した界面活性剤の選び方について述べる。安定性の良好なマルチプルエマルジョンを調製するには、親水性界面活性剤と親油性界面活性剤の併用が必須であり、その場合マルチプルエマルジョンの界面は、図 5 に示すように親水・親油性界面活性剤の両方が吸着した状態と考えられる。合一やマイグレーションをできるだけ抑制するには、用いる界面活性剤が以下の条件にあてはまることが重要である²⁷⁻²⁸。

- a) 親油性界面活性剤が安定性の良好な W/O エマルジョンを調製可能
- b) 親水性界面活性剤の HLB が 15 以上
- c) 親水性界面活性剤の油相への溶解度が低い
- d) 親水性界面活性剤の分子量が大きい

イオン性、非イオン性に関わらず使用可能であるが、非イオン性の方が一般的に分子量が大きいこと、また食品、化粧品分野では安全性の観点から、医薬品でもイオン性薬剤との相互作用を抑制する観点から、非イオン性界面活性剤が用いられることが多い。

次に、界面活性剤の配合量について述べる。W/O 型エマルジョンは親水性界面活性剤により容易に不安定化されるため、マルチプルエマルジョンの型に関わらず、親水性界面活性剤はできるだけ少なく、親油性界面活性剤は単純 W/O 型エマルジョンを調製する際よりも多めに用いる必要がある²⁹⁻³¹。一方 2 次乳化に用いる親油性界面活性剤は、比較的少量に存在しても親水性界面活性剤ほど系の安定性に大きく寄与しない。ただし、W/O/W 型エマルジョンの内・外水相に塩濃度差がある場合は、浸透圧により水相の移行は一方行に優先的に起こるので、油相中の親油性界面活性剤濃度が高いと油相中に可溶化される水相量が増大し、移行速度が高まり不安定化する。

5-1-4-2. 増粘剤

増粘剤の配合は、合一を抑制する、さらに内・外相間の移行速度を低下させてマルチプルエマルジョンの安定性を向上させるのに効果的である。O/W/O 型エマルジョンの場合には、本章で述べる有機変性粘土鉱物や、シリコーン油を増粘する架橋型ポリエーテル変性シリコーンを最外相に配合した例³²などが見受けられる。W/O/W 型エマルジョンの場合には、各種水溶性高分子を配合³³するほか、高級アルコールの α ゲル中に W/O 型エマルジョンを分散させる手法³⁴も用いら

れている。

5-1-4-3. 油分

基本的にはどのような油分を用いても、条件さえ整えばマルチプルエマルションの調製は可能と考えられる。しかしながら安定性という観点からいえば、極性の高い油を用いた O/W、W/O 型エマルションは安定化が難しいため、マルチプルエマルションの安定化も難しいといえる。W/O/W 型エマルションの場合は、中間相である油分の粘度が高く、水への溶解度が小さい方が内・外水相の移行が起こりにくく安定で、逆に油相の粘度が低く水への溶解度が高ければ、マルチプルエマルションとしての安定性は低いが、内水相中の薬剤を外水相に早く放出できるため、DDS 製剤としては有用といえる。O/W/O 型エマルションの場合は、内・外油相の構成が異なると W/O/W 型エマルションと同様に浸透圧差が生じるが、分子量の大きい油分であれば移行速度は非常に遅く、安定性には大きく影響しない。

5-1-5. マルチプルエマルションの経時安定性評価法

マルチプルエマルションの経時安定性を調べるには、2 種類の粒子の経時変化を追う必要がある。しかしながら内相の粒子は、それ自身が中間相粒子の中に含まれているため、その経時変化を定量的に評価するのは非常に困難なことといえる。これまでも内相粒子径の変化と内相粒子が消滅した割合を定量する手法がいくつか開発されていて、主に顕微鏡観察法と内相マーカー法、粘弾性測定法の 3 つに大別できる。顕微鏡観察法は、顕微鏡写真を撮影して内相の粒子径、粒子数をしらべる手法である。最も直接的で簡便である一方、内相粒子が非常に微細 ($> 1 \mu\text{m}$) な場合には観察が困難であること、誤差が大きいことなどの問題点もある。内相マーカー法は、内相に電解質や蛍光物質等のマーカーを予め配合し、内相粒子が外相に吸収されることにより増加する外相中のマーカー濃度を経時で測定する方法^{35,36}である。この方法で、2 段階乳化法の 2 次乳化で破壊された 1 次エマルションの量を評価する研究も行われている⁴。粘弾性測定法は、マルチプルエマルションのレオロジー特性の変化を経時で調べて、安定性を評価する手法である。これは、中間相の液膜を介した内・外相間の移動によりエマルションの相比が変わった場合、マルチプルエマルションの粘度が変化することを利用して^{37,38}。

5-1-6. 本研究の背景

前述したように、O/W/O 型エマルジョンよりも W/O/W 型エマルジョンに関する研究例が多いのは、微細な乳化粒子径を有する安定な W/O 型エマルジョンを調製するのが困難であるからに加え、エマルジョンを安定化するために必要な、外相のオイルゲル化剤が非常に限られているからである。

我々は、化粧品に配合する油溶性不安定薬剤の安定化を目的として、O/W/O 型に焦点をあてて研究を行い、微細な O/W 型エマルジョンを、前章で述べた有機変性粘土鉱物を用いたオイルゲル中に分散することで、安定な O/W/O 型マルチプルエマルジョンを調製する方法を確立した。本報告では、まず非イオン性界面活性剤を用いた微細な O/W 型エマルジョンを内水相に配合した O/W/O 型マルチプルエマルジョンの調整法、および、安定薬剤のモデル物質として選択したレチノール（ビタミン A アルコール）の安定化について述べる。また、イオン性界面活性剤を用い、硬い O/W 界面膜を有する微細エマルジョンを内水相に配合した O/W/O 型エマルジョンの、特徴的な使用感触について、シエアを与えた際の乳化粒子の壊れ方と、レオロジー特性から考察した結果について述べる。

5-2. 非イオン性界面活性剤を用いた安定性に優れた O/W/O 型マルチプルエマルジョンの調整法およびビタミン A の安定化研究

5-2-1. 本研究の目的

ビタミン A は生物の成長、免疫系、視覚にとって重要な脂溶性ビタミンであるが、皮膚の角化をコントロールする機能が発見されて以来、化粧品分野においても注目を集めている²⁴。しかしながら、ビタミン A は熱、光、酸化によって容易に分解し⁴⁰⁻⁴²、有効濃度の減少、臭いの原因となり、安定に配合することが困難である。これまでにも、安定配合のため、カプセル化²⁵や抗酸化剤の配合²⁶など、さまざまな試みがなされており、ビタミン A を安定配合した化粧品も多く上市されている。しかしながら、ビタミン A を安定配合するためには、酸素透過率が低く、不透明かつ、使用時に空気が入らない、いわゆるバックレスチューブを用いるなど、容器上の工夫や、充填時に窒素置換を行うなどの処置が必要不可欠であった。我々は、ビタミン A を O/W/O 型マルチプルエマルジョンの内相に配合することで、ビタミン A の経時での酸素との接触を最大限に抑制し、容

器上の工夫がなくてもレチノールを経時で安定に保てるのではないかと考え、検討を行った。それに先立ち、まず、非イオン性界面活性剤を用いた安定な O/W/O 型マルチプルエマルジョンの調製法について検討した。

5-2-2. 実験方法

5-2-2-1. 原料

内包する薬剤としてはビタミン A (All-trans レチノール、150 million IU/g, クラレ化学) およびビタミン A パルミテート (1.7 million IU/g、日本ロッシュ) を用いた。レチノールの構造を Fig.5 に示した。その他の原料は、全て市販の化粧品原料を精製することなく用いた。

5-2-2-2. O/W/O 型マルチプルエマルジョンの調製方法

本研究ではいずれも Double Step 法を用いた。嵩高い界面活性剤を用いて安定な O/W 界面をつくる目的で、親水性界面活性剤としては POE 硬化ヒマシ油 (ニッコール HCO-60、ニッコーケミカル、以下 HCO60 と記載) を用いた。

O/W 型エマルジョンは鈴木らの示す方法⁴³を用い、1 μ m 以下の粒子径を有する流動パラフィンを含むエマルジョンを、ホモミキサー (TK ホモミキサー、プライミクス) を用いて調製した。これを前章で報告した有機変性粘土鉱物である (ベントン 38、ズードケミー、あるいはスメクトン DS-100、クニミネ工業) および中間 HLB を有する界面活性剤である POE14 ジイソステアリル (エマレックス 600di-IS、日本エマルジョン、以下 PEIS と記載) を含む油相中にホモディスペー (TK ホモミキサー、プライミクス) を用い、再乳化して O/W/O 型マルチプルエマルジョンを調製した。

ビタミン A を含むマルチプルエマルジョンは、内相油となる油分に予め室温にて溶解させ、乳化を行った。

5-2-2-3. 乳化粒子径の測定法

O/W 型エマルジョンの平均乳化粒子径は、レーザー粒度分布測定装置 (LA-910、堀場製作所) を用いた。O/W/O 型マルチプルエマルジョンの中間相の乳化粒子径は、光学顕微鏡 (BX-60、Olympus) および Cyro-SEM (S-4200、日立製作所) にて観察、測定した。

5-2-2-4. エマルジョンの見かけ粘度および硬度測定法

見かけ粘度は、コーンプレート型ビスコメーター (B.E.E.) を用い、シェアレー

ト 1700s⁻¹にて測定した。粘度が 10000mPa・s 以上のエマルションについては、硬度計（カードメーター、濁川）にて硬度を測定した。

5-2-2-5. 過酸化値（Peroxide value (POV)）の測定法

ヨードメトリーを用いた界面活性剤の POV 測定は、原らの方法⁴⁴に準じて自動滴定装置（AT-118、京都エレクトロン）を用いて行った。酸化レベルを変えた親水性界面活性剤（HCO60）は、5～48 時間 60℃で加熱して調製し、使用する直前まで 40℃にて保存した。

5-2-2-6. ビタミン A の定量法

ビタミン A の定量はダイオードアレイ検出器（SPD-MI0AV、島津製作所）を併設した HPLC（Nanospace、資生堂）を用いて測定した。ビタミン A およびビタミン A パルミテートの測定条件を Table 1 に示した。測定は全て 2 回ずつ行い、平均値を示した。

5-2-2-7. 内包率の測定

内相に含まれるビタミン A の定量は、Kang らの方法⁴⁵に準じて行い、マルチプルエマルション全体に含まれるビタミン A の総量との比率として表した。まずビタミン A を含む O/W/O 型エマルションを 2,000 rpm にて 1 時間遠心分離を行い、分離した微量の油分（外相）に含まれるビタミン A 量を HPLC にて定量した。内包率は以下の式を用いて算出した。

$$\text{Encapsulation percentage} = \frac{V_{AT} - V_{Ao}}{V_{AT}} \times 100 \quad [1]$$

VAT はマルチプルエマルション全体に含まれるビタミン A の総量を示し、VAo は HPLC で定量した外相に含まれるビタミン A 量である。

5-2-3. 結果および考察 - 非イオン性界面活性剤を用いた安定性に優れた O/W/O 型マルチプルエマルションの調整法 -

5-2-3-1. 1 次乳化に用いる親水性界面活性剤の適正量

検討した処方を Table 2 に、また内相 O/W 型エマルションを調製する際に用いたポリオキシエチレン硬化ヒマシ油（HCO60）の濃度を増やしたときの内油粒子径と、調製される O/W/O 型マルチプルエマルションの粘度を調べた結果を Fig.6

に示す。外相の有機変性粘土鉱物としては、合成サポナイトを有機変性させたスメクトン DS-100（以下 OCDS と記載）を用いた。HCO60 濃度が増すほど調製される O/W エマルション粒子径は小さくなり、O/W/O エマルションの粘度は HCO60 濃度 1% で極大点を持っていた。すなわち、HCO60 量が不十分 (<0.5wt%) で O/W エマルション中の油滴が十分に小さくなりきれない場合は、内相の油分が次の W/O 乳化の段階で水粒子内に取り込まれずに外油相に混合することとなり、結果として W/O エマルションの水相比が下がって O/W/O エマルションの粘度は低くなる。過剰の HCO60 (>2%) を配合した系では、系の HLB が崩れて安定な W/O 乳化ができなくなるため、やはり内相油が外相油と混合が起こり、マルチプルエマルションの粘度が低くなる。HCO60 を適正量用いた O/W/O 型エマルションは、経時安定性に優れていることが確認された。

5-2-3-2. 2 次乳化に用いる非イオン性界面活性剤および有機変性粘土鉱物の適正量

次に、2 次乳化として W/O 型エマルションを調製する際に用いる非イオン性界面活性剤 (PEIS) と有機変性粘土鉱物 (OCDS) の量を変えてマルチプルエマルションを調製した際の、エマルションの安定性を Fig.7 に示す。検討処方 Table 3 に示した。安定性は、50°C 1 か月静置後の水相乳化粒子径の変化で評価し、全く変化がなかった基剤を○、マルチプルエマルションの形態を保っていたものの、粒子径の増大が見られた基剤を△、調製直後に転相するなどの現象が起き、マルチプルエマルションが調製されなかった基剤を×で示した。OCDS を含まない処方では、たとえ PEIS を多く含んでも (1wt%) 二次乳化の際に転相がおこり、マルチプルエマルションが調製されなかったことから、マルチプルエマルションの調製には有機変性粘土鉱物が必須であることがわかった。また、OCDS の含有量が少ない系 (~0.2wt%) では、PEIS を多く配合しても (0.6wt%) マルチプルエマルションは調製されたものの、経時でエマルション表面に油浮きが見られた。一方で、PEIS を全く含まない系では安定なマルチプルエマルションは得られず、安定な W/O 型エマルションの調製には有機変性粘土鉱物と親油性界面活性剤の併用が必要であるとした、山口らの研究⁴⁶と一致した。十分な量の有機変性粘土鉱物 (1.5wt%) と非イオン性界面活性剤 (0.6wt%) を外相に含むマルチプルエマルションは、50°C にて 1 か月静置しても安定であり、乳化粒子径の

増大や内相の抜け、油浮きなどの現象が見られなかった。このエマルションの調製直後と 50°C 1 か月後の顕微鏡写真 (Fig.8(a),(b))、および調製 1 日後の Cryo-SEM 写真(Fig.9)に示す。中間相の粒子径は 2~10 μm であり、内相の油滴の粒子径は 1 μm 以下であることが分かる。また、有機変性鉱物の含有量が少ない (0.2wt%) エマルションでは、中間相が合一しており、W/O 界面が弱いことが分かった。山口らは、有機変性粘土鉱物を用いて調製した W/O 型エマルション中では、有機変性粘土鉱物が油水界面に吸着していることを示している⁴⁷。すなわち、Fig.10 に示すように、W/O 界面に吸着した有機変性粘土鉱物が界面を強固にし、内相から外相への油相の移動と、水滴どうしの合一を防ぎ、マルチプルエマルションを安定化していると考えられた。

次に PEIS および OCDS 配合量がマルチプルエマルションの粘度に及ぼす影響について調べた。PEIS 配合量が増加するに従って粘度は増加し、ある配合量でほぼプラトーとなった (Fig.12)。中間相の乳化粒子径は、PEIS 配合量が増えるに従って微細化しており、PEIS 増量による粘度増加は内相のラプラス圧が上昇したためと考えられる。また、同じ PEIS 量で比較した場合、OCDS 配合量が多いほどエマルション粘度は増大した。すなわち、PEIS 配合量を 0.2wt% に固定した場合、OCDS 配合量が 0.75、1、2.wt% と増えるに従い、マルチプルエマルションの粘度は 316、350、389mPa \cdot s と増大した。この際、水相の乳化粒子径に変化はなかったことから、OCDS 増量による粘度増加は、外相オイルの増粘が原因と考えられる。有機変性粘土鉱物のオイルゲル化能の研究から、粘土鉱物と親油性界面活性剤の比率が 1 : 0.2 のときに、ゲル粘度が極大値をとることがわかっている⁴⁸ が、マルチプルエマルションの系では、明確な粘度の極大値は見られなかった。

OCDS と PEIS の配合比率を 1 : 0.2 に固定し、この総量を変化させたときのマルチプルエマルションの粘度変化を Fig.11 に示す (OCDS と PEIS 以外の成分の配合量は Table 3 に示した処方)。OCDS+PEIS の総量が増えるほどエマルション粘度は上昇しているが、これは外相粘度の上昇と、中間相である水粒子の粒子径の減少が原因と考えられる。

5-2-3-3. 内相比がマルチプルエマルション粘度に与える影響

検討した処方を Table 4 に示す。内相オイルと水相の比率は一定にし、外相の

処方は全て同じにした。内相比を変えて調製したマルチプルエマルジョンの粘度変化を Fig.13 に示す。内相比が 0.1~0.3 では粘度変化はほとんど見られなかったが、0.4~0.5 では内相比が増加するに従い粘度が減少した。内相比 0.5 のマルチプルエマルジョンは 50℃に 1 か月静置後に、エマルジョン表面に油浮きが見られたことから、内相比 0.4 以上では内相を取り込み切れず、結果的に外相の比率が高まっているためではないかと考えている。

5-2-3-4. O/W エマルジョン比がマルチプルエマルジョン粘度に与える影響

O/W エマルジョン中の油/水比を固定し、外相に対する O/W エマルジョンの比率が、マルチプルエマルジョン全体の粘度に与える影響について調べた。検討処方を Table 5 に示す。中間相の乳化粒子径とエマルジョンの硬度測定値を Fig.14 に示した。O/W エマルジョン比が高まるほどマルチプルエマルジョンの粘度は増大した。O/W エマルジョン比が 0.8 では、中間相の乳化粒子径にばらつきがあり、全体的に大きくなっていった。高 O/W エマルジョン比 (0.7~) では 50℃1 か月静置後、エマルジョン上部に微量の離水が見られ、一方で低 O/W エマルジョン比 (0.5) では粘度が低く、50℃1 か月静置後に油うきが見られた。以上のことから、この系においては、O/W エマルジョン比は 0.6 付近が最適であることがわかった。

5-2-4. 結果および考察 —ビタミン A の安定化—

1-5 でも述べた通り、マルチプルエマルジョンの内相に不安定薬剤を配合して安定化する研究は、主に薬学分野で広く行われている。酸素などの不安定化物質から隔離して薬剤を安定化したり、内包された薬剤を徐々に外相へ移行させて徐放化に応用したりする (薬剤の徐放化については既に臨床例もある⁴⁹⁾) 研究がなされており、内相から外相への薬剤の移行速度コントロールが研究の中心である。内相から外相への薬剤の移行メカニズムとしては、Fig.2 のうち、①単純拡散 ②界面活性剤によるミセルの形での移行③粒子破壊の 3 つが考えられる。①の単純拡散による薬剤の移行速度に影響を及ぼす主な要因としては、中間相への薬剤の溶解度 (高いほど速い)、内相中の薬剤濃度 (高いほど速い)、中間相の粘度 (高いほど遅い) 等が挙げられる。②のミセルの形での移行速度に関しては、内相中の薬剤濃度や中間相の粘度も①と同様な影響を及ぼすが、中間相中に溶解している界面活性剤量が大きく関わってくる^{29,30)}。Table 5 に示すように、水への酸素

溶存率は油に比べて低いため、O/W/O 型マルチプルエマルジョンの内相に酸素によって分解されやすい薬剤を閉じ込めることで、水相が酸素バリアーとして機能させ、安定化されることを期待し、前述の有機変性粘土鉱物を配合した O/W/O 型マルチプルエマルジョン（内相は D 相乳化法により調製）の内相に、熱、光、酸素によって分解され易い、レチノール（ビタミン A アルコール）を閉じ込め、経時での安定化を試みた。

5-2-4-1. エマルジョンタイプの影響

まず、各種エマルジョンの内相にレチノールを配合した際の、検討処方と 50°C 4 週間後のレチノール残存率を Table 6 に示す。流動パラフィンに溶解したレチノールは 4 週間後に全く残存していなかったが、エマルジョン基剤では残存しており、その残存率は O/W/O、W/O、O/W エマルジョンの順に高かった。外相にレチノールを配合した W/O エマルジョンで、比較的高いレチノール残存率が得られた理由として、次のように考えている。すなわち、界面活性剤のような両親媒性物質は有機変性粘土鉱物に吸着することが分かっており⁵⁰、レチノールも同様に粘土鉱物に吸着し、複合体を形成していると考えられる。粘土鉱物に吸着したレチノールは、バルク中に溶解しているレチノールとは性質が異なると考えられ、これによりレチノールの安定性が向上していると考えている。しかしながら、有機変性粘土鉱物と油分とレチノールとを混合させた水を含まない系ではレチノール残存率は低かったことから、有機変性粘土鉱物とレチノールとを共存させるだけではなく、これらの複合体が界面に存在することがレチノール安定性向上に重要であることが示された。

5-2-4-2. 界面活性剤の過酸化値（POV）の影響

レチノールの分解・酸化劣化は過酸化物により促進されることが分かっている^{51,52}。差を明確にするために、レチノールよりも酸化安定性に優れたビタミン A パルミテートを流動パラフィンに溶解、2-2-5 に記載の方法で酸化レベルを変えた親水性界面活性剤（HCO60）を用いて O/W 型エマルジョンを調製し、50°C にて保存、17 日後の残存率を測定した結果を Fig.16 に示す。ビタミン A パルミテートの残存量は、HCO60 の POV 値が増加するとともに直線的に低下したことから、ビタミン A パルミテートの残存量は、エマルジョン基剤中に含まれる過酸化物濃度に依存していることが示された。次に、W/O 乳化剤として用いた有機変

性年鉱物と非イオン性界面活性剤の影響を調べた。有機変性粘土鉱物として、天然ベントナイトを 4 級アンモニウム型カチオン性界面活性剤で有機変性したベントン 38 と、合成スメクタイトを有機変性したスメクトン DS-100 を用いているが、天然粘土から作られるベントン 38 は、 Fe^{2+} 等の金属酸化物を多く含む。鉄イオンは脂質の過酸化に対する効果的な触媒として機能することが知られており、ビタミン A パルミテートの安定性に悪影響を及ぼすと考えられる。一方、合成粘土から作られるスメクトン DS-100 には鉄は含まれない。界面活性剤としては、疎水基としてイソステアリン酸を有する PEIS と、オレイン酸を有するポリオキシエチレンジオレエート（エマレックス 600 di-O、日本エマルジョン）を用いた。エマレックス 600 di-O の POV 値は 324 meq/kg であり、エマレックス 600 di-IS の POV 値は検出されなかった。これらを組み合わせ、O/W/O 型エマルジョンを調製し、50°C で保存し経時でビタミン A パルミテートの残存率を測定した。結果を Fig.17 に示す。スメクトン DS-100 とエマレックス 600di-IS の組み合わせで調製したエマルジョンで、61.8%と最も高い値を示した。一方で、ベントン 38 とエマレックス 600 di-O の組み合わせで調製したエマルジョンではビタミン A パルミテートの残存率は元も低く、14.4%であった。内相中に溶解したビタミン A パルミテートの残存率に、外油相中に含まれる W/O 乳化剤も大きな影響を及ぼすこと、また過酸化物質や金属イオンの存在がビタミン A パルミテートの酸化分解を促進することが示された。

5-2-4-3. エマルジョン組成の影響

次に、O/W/O エマルジョン中の内油相量を変えて同様の実験を行った。油相比が 0.1~0.5 のレチノール配合 O/W エマルジョンを調製後、更にこれらの O/W エマルジョンを用いて O/W/O エマルジョンを調製し、50°C 2 週間後のレチノール残存率を測定した。なお、横軸の内油相比 ϕ_i は、O/W エマルジョンにおける内油相の比率を表している。結果を Fig.18 に示す。O/W エマルジョンでは、レチノール残存率は油相比に依存せず、約 62%であった。一方、これを O/W/O エマルジョンとした場合には、O/W エマルジョン中の油相比が、0.1 から 0.5 に高まるのに伴い、レチノールの残存率も 62%から 71%へと向上した。O/W/O エマルジョンにおける内油相比とレチノール安定性の関係を考察するため、経時でのレチノール内包率（全レチノール配合量に対する最内油相に含まれるレチノールの

比率：wt%) 変化を測定した結果を Fig.19 に示す。調製直後のレチノール内法率が 100%でないのは、O/W エマルジョンを外油相中に 2 次乳化する際の乳化粒子の合一が原因と考えられる。 ϕ_i が高いほど内包率が高い理由についてははっきりとはわからないが、仮に 2 次乳化の際に外油相に融合される内油滴の数が内油相比によらず大体同じであると考え、内油相比が高いほど同じ数の油滴に含まれるレチノールの量は少なくなり、内法率は上昇する。2 週間後のレチノール内包率も内相比が高いほど高いが、その傾向は調製直後よりも顕著である。この理由としては、内油相比が低いほど油相中のレチノール濃度が高まり、外油相へのレチノールの移動（即ち内包率の低下）が促進されるためと考えられる。たとえば、Fig.20 に示すように、内油相が全体の 10wt% の基剤と、内油相が 20wt% の基剤を比較すると、内油相が 10wt% の基剤の内油相中のレチノール濃度は 2 倍高く、内油相中と外油相中のレチノール濃度の差 ($\Delta C_{\text{retinol}}$) は高くなり、レチノールの外油相への移行速度は速いと考えられる。 $\phi_i=0.5$ において、調製 2 週間後の内法率が下がっているのは、O/W/O 基剤自体の安定性の悪化が原因と考えている。Fig.19 に示した 50°C、2 週間保存後のレチノール内包率と、Fig.18 に示したレチノール残存率は極めて相関が高く、O/W/O エマルジョンにおいて、不安定薬剤を安定化するためには、最内油相に薬剤を閉じ込めておく必要があることが分かった。また、Table 6 で、O/W よりも W/O 基剤中のレチノール残存率が高かった理由として、有機変性粘土鉱物へのレチノール吸着を挙げたが、O/W/O 基剤においても、W/O 界面に吸着した粘土鉱物が、内油相から外油相へ移行するレチノールを吸着し、外油相中への溶解を抑制して、レチノールの安定性を向上させていると考えている。

5-2-4-4. 抗酸化剤の影響

O/W/O エマルジョン中のレチノールの安定性を更に高めるため、親水性及び親油性の抗酸化剤であるジブチルヒドロキシトルエン (BHT) 0.05wt%、アスコルビン酸ナトリウム (AsANa) 0.1wt%、および金属イオンキレート剤である EDTA・3Na (EDTA) 0.1wt% を配合し、その影響を調べた。経時でのレチノール残存率を Fig.21 に示す。抗酸化剤としては、油溶性である BHT よりも、水溶性の AsANa のほうが効果が高かった。EDTA でレチノール安定性が低下したのは、EDTA 配合により O/W/O エマルジョンが不安定化し、油浮きが見られたためと

考えられる。すべての抗酸化剤（BHT、AsANa、EDTA3Na）を配合した O/W/O エマルション中の、50℃、4 週間後のレチノール残存率は約 77.1%であり、抗酸化剤を含まないエマルションと比較して約 20%も向上した。

5-3. 特徴のある使用感触を有するマルチプルエマルション

5-3-1. 本研究の目的

5-2-4 では、W/O 界面を有機変性粘土鉱物のような固体で覆うことが、エマルションの安定性向上のみならず薬剤の安定化をもたらすことが分かった。W/O 界面だけでなく O/W 界面も固化すると、何らかの特徴が発現するのではないかと考え、クラフト点が比較的高いイオン性界面活性剤を用いて調製した O/W 型エマルションを、有機変性粘土鉱物を含むシリコーン油中に再乳化することで、O/W/O 型マルチプルエマルションを調製し、その特徴を調べたところ、非常に特異的な使用感触を有することが分かった。化粧品ではその機能もさることながら、使用感触も購買意欲につながる大きなファクターの一つである。マルチプルエマルションの多層構造、そこに二つの硬い界面をつくることで、単純エマルションとはダイナミックに異なるレオロジー特性を持たせ、化粧品へ応用した内容について以下に述べる。

5-3-2. マルチプルエマルションのレオロジー測定に関する研究

マルチプルエマルションは複雑な系であるため、レオロジー的手法を用いてエマルションの状態を議論するのは非常に困難であると言える。しかしながら、相比、内・外相の粘度比の変化、シエア付加等に伴う粘弾性挙動の変化を調べ、マルチプルエマルションの安定性を評価するのに応用した研究例^{53,54} や、界面の特性を調べた研究例⁵⁵ も見られる。単純エマルションとは異なるマルチプルエマルションのレオロジー挙動は、内相の存在により、中間粒子内の流れが抑制されるために引き起こされると考えられるが、単純エマルションに適用される計算式にあてはめる試みもなされている⁵⁶。

5-3-3. 実験方法

5-3-3-1. O/W 型エマルションの調製

比較的クラフト展の高い脂肪酸石鹼やアミノ酸系のアニオン界面活性剤を用い、高压乳化法により調製された O/W 型エマルションは、乳化粒子径が数 100nm

程度の半透明な外観を有し、0～50℃の幅広い温度で長時間安定であることが分かっている⁵⁷。N-ステアロイルグルタミン酸ナトリウム（アミソフト HS-11、味の素）を含む水相に、高級アルコールと流動パラフィンを混合し、80℃にて高圧乳化装置（ナノヴェイダ、吉田興業）により O/W 型エマルジョンを調製、室温まで冷却後、有機変性粘土鉱物（ベントン 38、ズードケミー）、ポリエーテル変性シリコーン（KF-6017、信越化学）を均一に混合した揮発性シリコーン油中にホモミキサー（TK ホモミキサー、プライミクス）を用いて 2 次乳化し、O/W/O 型エマルジョンを調製した。処方 Table 5 に示す。このエマルジョンは、0～50℃の温度範囲において 1 か月後も粘度、乳化粒子径ともに変化がなく非常に安定であった。これは、0～50℃の温度範囲において、親水性界面活性剤の水相への溶解度が低いために、W/O 乳化の不安定化への寄与が少ないためと考えられる。

5-3-3-2. 新規レオロジー測定装置による使用感の評価

皮膚上での化粧品の状態変化を調べるためには、溶媒の揮発を考慮しつつ塗り伸ばし時の応力変化を捉える装置が必要であるため、Fig.22 に示すような装置（転相測定装置⁵⁸）を用い、開放系での測定を室温にて行った。平らな基板の上にポリイミド膜を貼り、その上にサンプル 50 μ l を置いた。20g の荷重をかけながら、サンプルの上で応力センサ搭載チップを往復運動させ、塗り伸ばし時にかかる動摩擦係数の変化を測定した。

5-3-4. 結果および考察

Table 5 に示す処方で調製した W/O 型エマルジョンと内油相比を変えた O/W/O 型マルチプルエマルジョンの使用感触を転相測定装置を用いて比較した (Fig.23)。W/O 型エマルジョンでは徐々に摩擦係数が上昇するのみであるのに対し、O/W/O 型エマルジョンでは、塗りのばし始めに摩擦係数が上昇し、その後急激に低下し、最終的には再び上昇に転じるといった複雑なパターンを示していた。

W/O、O/W/O 共に塗布始めに摩擦係数が上昇したが、これは外油相の揮発に伴い内相比が高まり、粘度が上昇していることを示していると考えられる。また、O/W/O 型エマルジョンに特徴的な 2 回の変化は、内油相比が高いほど顕著であった。内油相比 8wt% のマルチプルエマルジョンを、水の粒子径を変えて調製し

同じく転相粘度計で測定した結果を Fig.24 に示す。水粒子径が大きいほど 1 回目の変化が早く起きており、この変化が水粒子の破壊に関連する現象であることが示唆された。

マルチプルエマルションの複雑な摩擦係数変化の原因を調べるため、使用感触の変化前後で乳化粒子を顕微鏡観察した (Fig.25)。球状であった粒子(a)が、摩擦係数が急低下した後は合一して大きな粒子(b)になっており、再び上昇した後は内油相中に含まれる高級アルコールなどの固形油分が析出している(c)様子が観察された。これより、摩擦係数の急激な低下は水粒子の急激な破壊による離水、最後の摩擦係数の上昇は水相の揮発に伴う内油中固形油分の皮膚への付着に起因すると考えられる。W/O 乳化の破壊である摩擦係数の急低下は、外油相に不揮発性の油分を用いると起こらなくなること、また水相粒子が大きいほど、W/O 乳化剤が少ないほどが早く顕著であることなどの結果から、塗布によるシェアと外油相の揮発による相比バランスの崩れにより引き起こされるものと考えられる。

Fig.26 に、Table 5 で示した処方 of W/O エマルションと内油相比 12wt% の O/W/O 型マルチプルエマルションの外観を示す。内相比が同じでも内油相量が多い方が基剤が硬い (塗布直後の摩擦係数が高い) こと、摩擦係数変化は内油相量が多いほど顕著であることがわかった (図 10)。この原因として次のように考えた。通常の W/O エマルションの場合、外油相の揮発に伴う粘度上昇、シェアによる粒子破壊、ミクロに離水した水相の揮発が徐々に同時進行し、最終的に残存成分の感触に達するまで急激な変化を感知することができない。一方マルチプルエマルションの場合、内油滴が多いほど水粒子の歪みが抑制されて基剤は硬くなり、シェアを加えると柔軟に変形できない水粒子が一気に壊れて離水現象を起こし、これが伸びの変化として感知されるものと思われる。この特徴的な感触変化をいかし、本研究はマッサージクリームに活用された⁵⁹。

5-4. 結言

マルチプルエマルションにはいくつもの界面が存在し、いろいろな要素が互いにかみ合って一つの複雑な系を作り上げている。最内相は分散相のさらに内側に存在するため、特にその界面についての研究は困難である。今回特に、特徴的な使感触について詳しく述べたが、単純エマルションとの比較から推察するとい

ったような、比較的間接的な手法に偏ったきらいがある。今後もマルチプルエマルジョンについての基礎的な知見が得られることを期待する。

5-5. 参考文献

- 1) S. Goto, K. Nakata, T. Miyakawa, W. Zhang, T. Uchida, (1991) *Yakugaku Zasshi*, 111, 702-708.
- 2) Y. Sela, S. Magdassi, N. Garti, (1995) *J. Controlled Release*, 33, 1-12.
- 3) W. Zhang, T. Miyakawa, T. Uchida, S. Goto, (1992) *Yakugaku Zasshi*, 112, 73-80.
- 4) C. Laugel, A. Baillet, D. Ferrier, (1998) *Int. J. Cosmet. Sci.*, 20, 183-191.
- 5) G. H. Dahms, (1996) *J. Cosmet. Sci*, 47(4), 278.
- 6) T. Takahashi, (1980) *J. Clin. Sci.*, 16, 1493-1499.
- 7) S. Nakhare, S. P. Vyas, J. (1996) *Microencapsulation* 13, 281-292.
- 8) A. F. Brodin, S. G. Frank, (1978) *Acta Pharm. Sci.*, 15, 111-118.
- 9) A. F. Brodin, A. F. Kavaliunas, S. G. Frank, *ibid*, 1-8
- 10) J. K. Pandit, B. Mishra, Y. Krishinaswamy, and D. N. Mishra, (1988) *Indian J. Pharm. Sci.*, 50, 274-275.
- 11) S. Singh, R. Singh, S. P. Vyas, (1995) *Development and Characterization*, 112, 609-615.
- 12) R. Denine, Jager-Lezer Grossiord, H. Puisieux, M. Seiller, (1996) *Int. J. Cosmet. Sci.*, 18, 103-122.
- 13) 高橋康之、(1990) *調理科学*、23、12-23.
- 14) 浜川弘茂、特開平 9 - 140350
- 15) N. N. Li., (1971) *A. I. Chem. J.*, 17, 459-463.
- 16) A. K. Chakravarti, S. B. Chowdhury, D. C. Mulherjee, (2000) *Colloid. Surf. A*, 166, 7.
- 17) 中野薫、(1993) *分離技術*、23、335-342
- 18) M. H. Lee et. al., (2001) *J. Colloid. Int. Sci.*, 240, 83.
- 19) M. Fujiwara, (2004), *Chem. Mater.*, 16, 5420.
- 20) S. Matsumoto, (1985) *J. Dispersion Sci. Technol.*, 6, 507.
- 21) S. Matsumoto, (1983) *J. Colloid. Int. Sci.*, 94, 362.

- 22) 平井義和、(1993) フレグランスジャーナル、4, 34.
- 23) 岡本亨、(2005) フレグランスジャーナル、19, 52.
- 24) J. Allouche, (2003) *Ind. Eng. Chem. Res.*, 42, 3982.
- 25) S. Okushima, (2004) *Langmuir*, 20, 9905.
- 26) De M. Luca, C. Vaution, J. M. Medard, J. L. Grossiord, (1990) *Cosmet. Toiletries*, 105, 65.
- 27) A. A. -Elbary et. al. (1984) *Pharm. Ind.* 46, 964.
- 28) P. Hameyer, (1995) *Cosmet. Toiletries*, 111, 39.
- 29) S. Matsumoto, (1976) *J. Colloid. Int. Sci.*, 57, 353.
- 30) S. Matsumoto, (1989) *J. Dispersion Sci. Technol.*, 10, 455.
- 31) K. Pays, (2001) *Langmuir*, 17, 7758.
- 32) 特許第 3440437 号
- 33) A. Baillet, (1994) *Int. J. Cosmet. Sci.*, 16, 1.
- 34) 鈴木啓、特許第 1517241 号
- 35) S. Raynal, (1994) *Collid. Sruf. A*, 91, 191.
- 36) M. Hai, (2004) *Langmuir*, 20, 2081.
- 37) R. Pal, (1996) *Langmuir*, 12, 2220.
- 38) C. Py, (1994) *Collid. Sruf. A*, 91, 215.
- 39) S. Kang, E.A. Duell, G.J. Fisher, S.C. Datta, Z. Wang, A.P Reddy, A. Tavakkol, J.Y. Yi, C.E.M. Griffiths, J.T. Elder, and J.J. Voorhees, (1995) *J. Invest. Dermatol.*, 105, 549-556.
- 40) X. Tan, N. Meltzer, and S. Lindenbaum, (1993) *J. Pharm. Biomed. Anal.*, 11, 817-822.
- 41) A. R. Oyler, M.G. Motto, R.E. Naldi, K.L. Facchine, P.F. Hamburg, D.J. Burinsky, R. Dunphy, M.L. Cotter, (1989) *Tetrahedron*, 45, 7679.
- 42) M. C. Allwood, J.H. Plane, (1986) *Inf. J. Pharm.*, 31, 1.
- 43) 鈴木喬、(1993) フレグランスジャーナル、7, 25.
- 44) S. Hara, O. Washisu, and Y. Totani, (1982) *J. Jpn. Oil Chem. Soc.*, 31, 1004- 1008.
- 45) Kang, W.-W., and S. Matsumoto, (1989) *Ibid.*, 38, 165-169.
- 46) 山口道廣、熊野可丸、戸辺信治、(1991) *油化学*、40, 491.

- 47) 山口道廣、(1997) 表面, 35, 1.
- 48) 山口道廣、熊野可丸、戸辺信治、(1990) 油化学、39, 100.
- 49) 東秀史、(2002) 機能性エマルションの技術・評価とその応用 (シーエムシー出版) P.151.
- 50) 山口道廣、(1991) 油化学、39, 95.
- 51) Hayashi, S., and Y. Nishii, (1971) Vitamins, 28, 269-273.
- 52) Tsukida, K., M. Ito, and F. Ikeda, (1971) Int. J. Vif. Nutr. Res., 41, 158-170.
- 53) T. F. Tadras, (1992) Int. J. Cosmet. Sci., 14, 93.
- 54) P. Stroeve, (1984) J. Colloid. Int. Sci., 99, 360.
- 55) F. Michaut, (2004) Langmuir, 20, 8576.
- 56) V. Muguet, (2000) J. Rheology, 44, 379.
- 57) 特許第 4553607 号
- 58) 草苺健, 松崎文昭, 梁木利男, 黒沢麻里, 福井寛, 伊達宗宏, (1999) 油化学
討論会要旨
- 59) 特許第 4039542 号

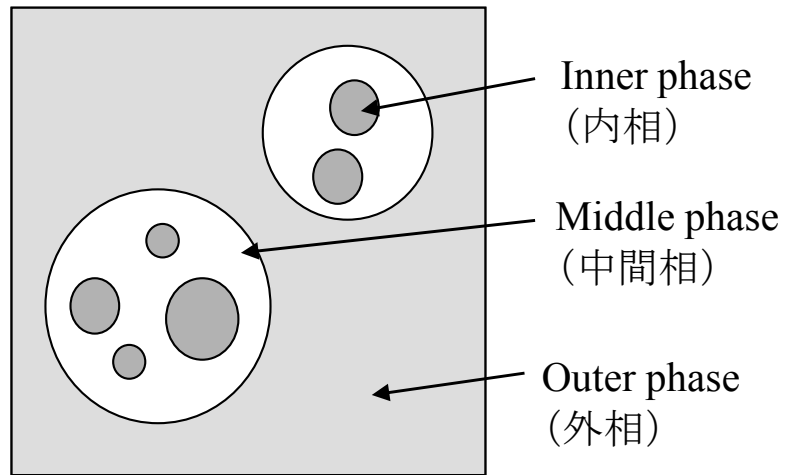


Fig.1 Schematic illustration of multiple emulsion

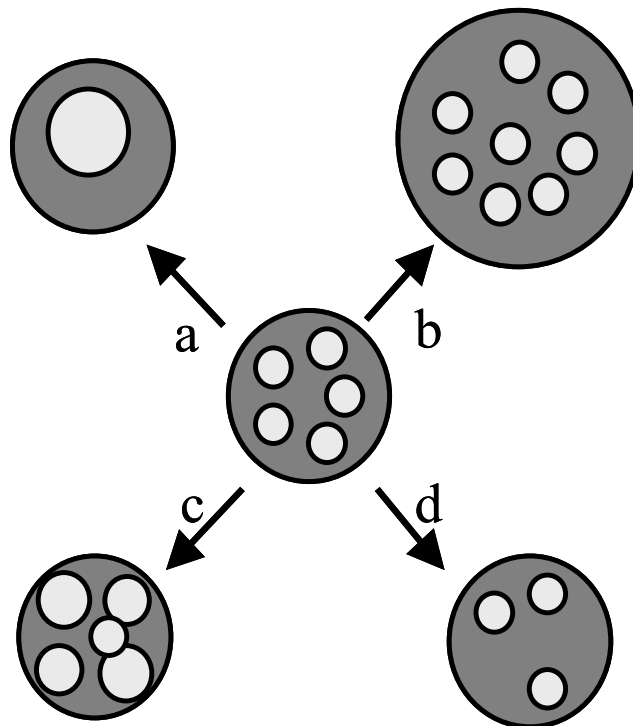


Fig.2 Process of destabilization of multiple emulsion

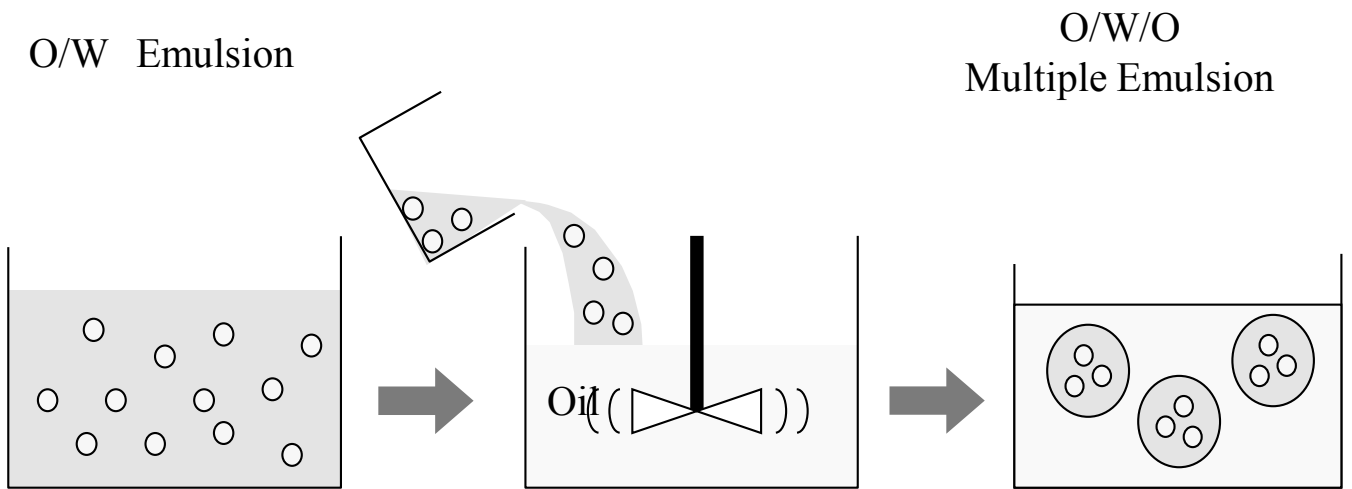


Fig.3 Schematic representation of a O/W/O multiple emulsion

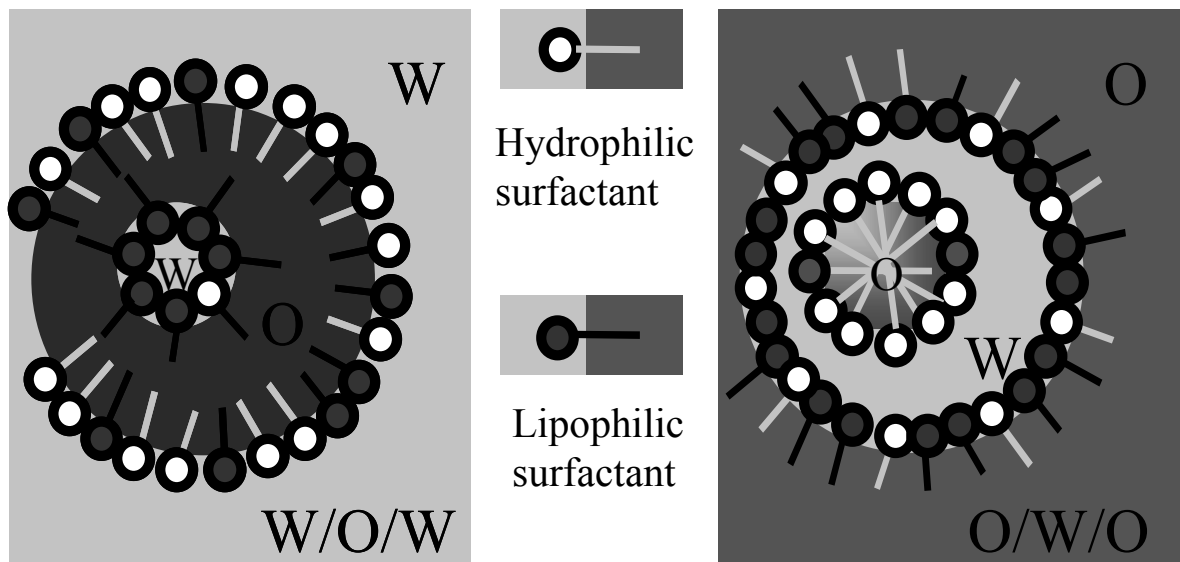


Fig.4 Schematic Illustration of interfaces of multiple emulsions

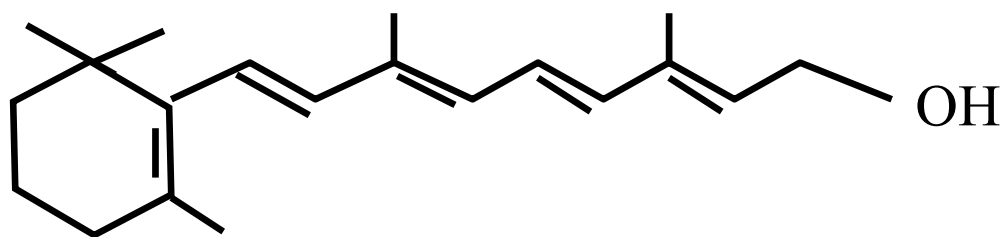


Fig. 5 Chemical Formula of All-trans Retinol

Table 1 Condition of HPLC measurement

	Measured material	condition
Reversed-phase HPLC column	Vitamin A	Vydac 201TP 104 C18, 4.6 x 250 mm (The Separations Group, Hesperia , CA)
	Vitamin A palmitate	Capcellpak UG 120 C18, 4.6 x 150 mm (Shiseido)
mobile phase	Vitamin A	10 mmol/L potassium phosphate monobasic and 2 mmol/L potassium phosphate dibasic solution/acetonitrile (4:6)
	Vitamin A palmitate	methanol
flow rate	Vitamin A	1.0 mL/min
	Vitamin A palmitate	2.0 mL/min
detection		325nm
column oven temperature		40°C

Table 2 Formula of O/W/O emulsion for varying concentration of hydrophilic surfactant

	Material	Content (wt%)
Inner oil phase	Liquid Paraffin	20
Water phase	1,3-butylen glycol	10
	PEG60 castor oil (HCO60)	A
	Water	40-A
Outer oil phase	Liquid paraffin	27
	Organoclay (OCDS)	0.4
	PEG14 Di-isostearate (PEIS)	2

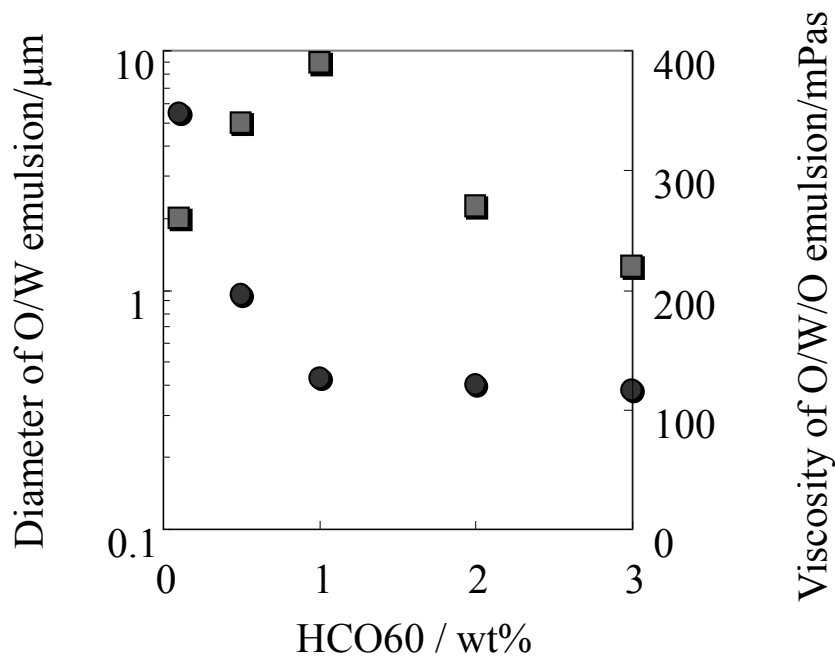


Fig.6 Effect of the concentration of the hydrophilic surfactant on the diameter of internal oil droplets (●), and the viscosity of O/W/O emulsion (■). The concentration means wt% to the whole O/W/O emulsion weight (all of the following graphs are the same). The solid line are connected and data points.

Table 3 Formula of O/W/O emulsion for varying concentration of lipophilic surfactant and organoclay

	Material	Content (wt%)
Inner oil phase	Liquid Paraffin	20
Water phase	1,3-butylen glycol	10
	PEG60 castor oil (HCO60)	1
	Water	39
Outer oil phase	Liquid paraffin	30-A-B
	Organoclay (OCDS)	A
	PEG14 Di-isostearate (PEIS)	B

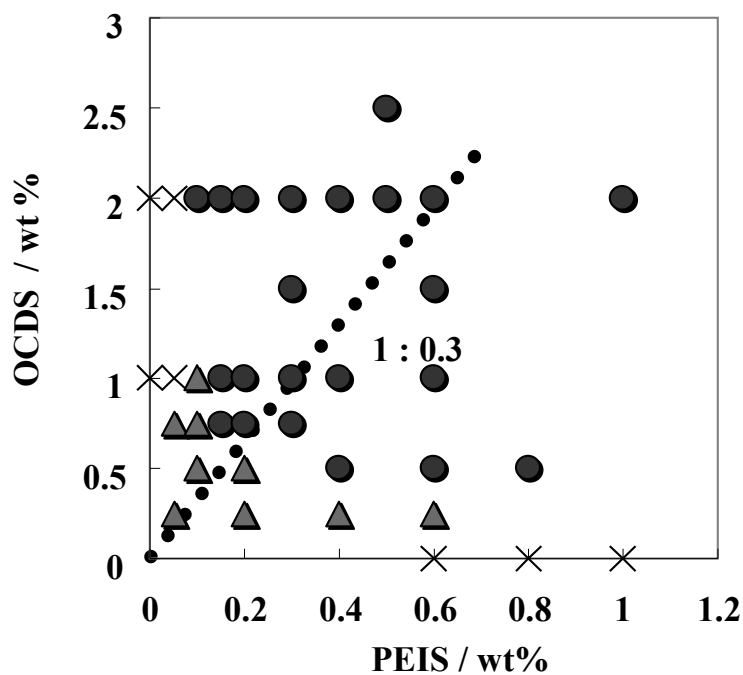


Fig.7 Phase diagram of OCDS / PEIS system for O/W/O emulsion. The open circle (O) represents the stable state of O/W/O emulsion, the open triangle (Δ), unstable at 50°C for 1 month, cross (\times), no O/W/O emulsion obtained.

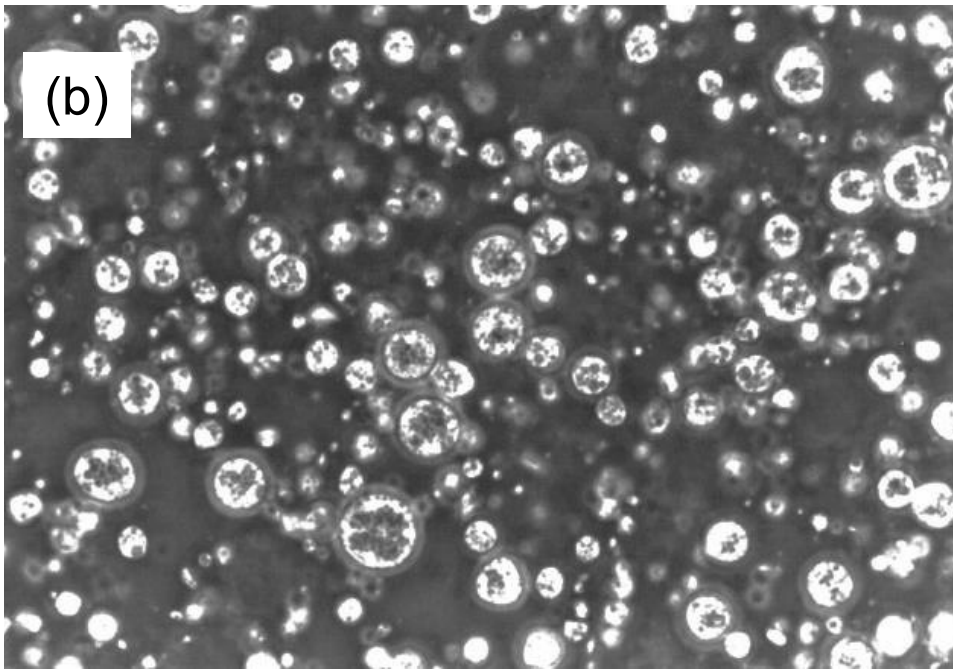
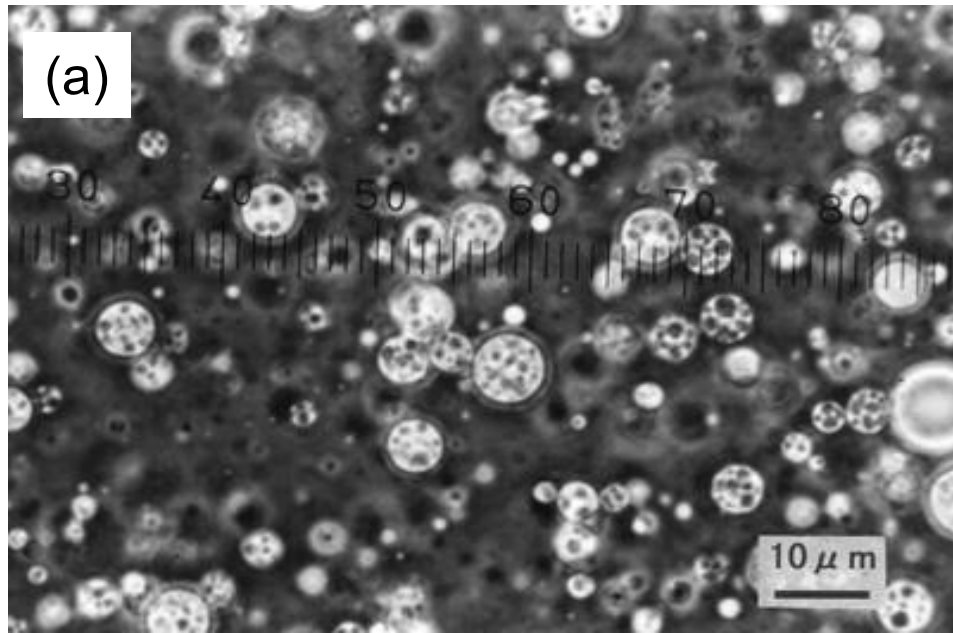


Fig.8 Optical photomicrographs for O/W/O emulsions; 1 Initial condition of O/W/O emulsion for OCDS/PEIS (1.5 / 0.6 %), (a) right after preparation, (b) stored 1 month at 50°C.



Fig.9 Cryo-SEM for O/W/O emulsion with organoclay

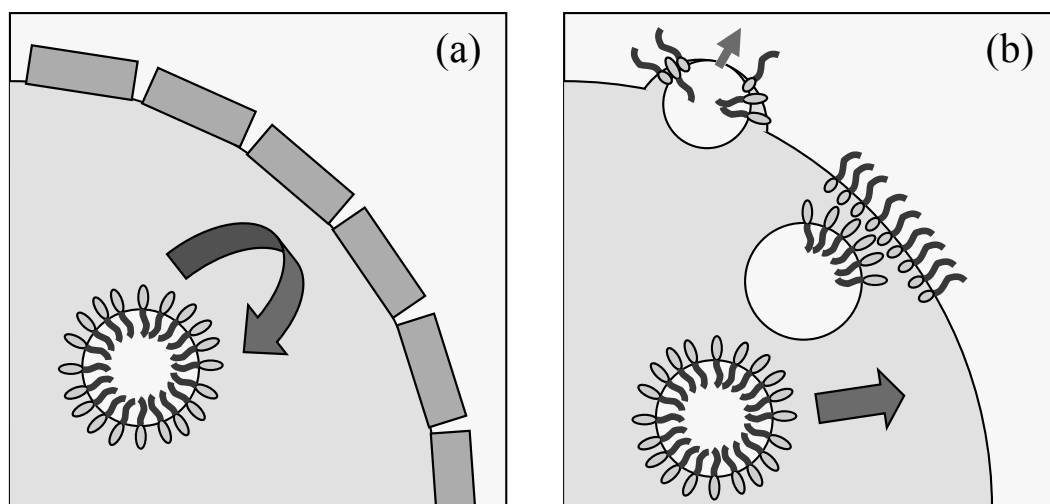


Fig.10 Schematic depiction of effect of W/O interface on O/W/O emulsion system; (a) rigid interfacial membrane with organoclay prevents the internal oil droplets from coalescence with the external oil phase, (b) the internal oil droplets are more likely to be absorbed by external oil phase without organoclay.

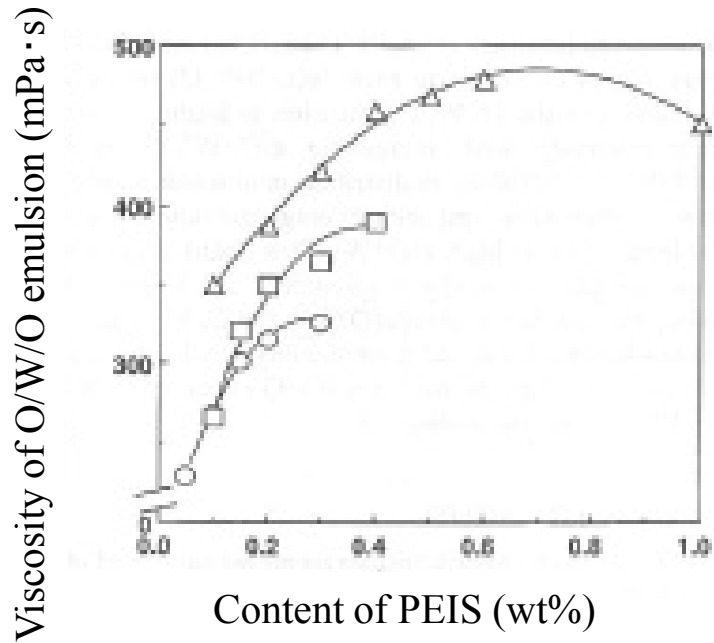


Fig.11 Effect of lipophilic non-ionic surfactant concentrations of on the viscosity of O/W/O emulsions. The open circle (○) represents the O/W/O emulsion using 0.75% of lipophilic non-ionic surfactant, the open square (□), 1%, the open triangle (△), 2%.

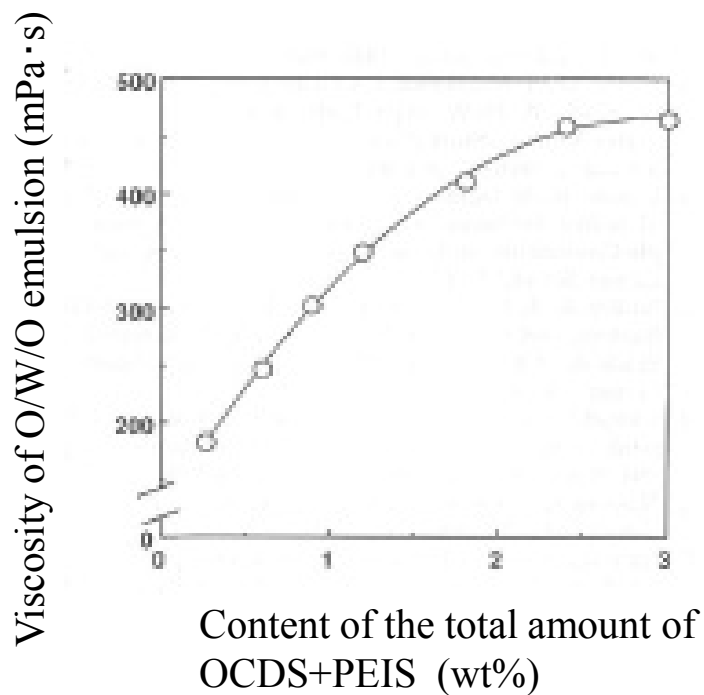


Fig.12 Effect of inclusion compound concentration on the viscosity of O/W/O emulsion. Weight ratio of OCDS to PEIS is fixed at 0.2.

Table 4 Formula of O/W/O emulsion for varying weight fraction of inner oil phase ratio

	$\Phi_{O/W}$					
	Components	0.1	0.2	0.3	0.4	0.5
Inner oil phase	Liquid Paraffin	7	14	21	28	35
Water phase	water	52.6	45.2	37.8	30.4	23
	1,3-butylene glycol	10	10	10	10	10
	HCO60	0.4	0.8	1.2	1.6	2
Outer oil phase	Liquid paraffin	2				
	OCDS	0.4				
	PEIS	27.6				

Table 5 Formula of O/W/O emulsion for varying

	$\Phi(O/W)/O$					
	Components	0.5	0.6	0.65	0.7	0.8
Inner oil phase	Liquid Paraffin	15	18	19.5	21	24
Water phase	water	24.29	29.14	31.57	34	38.8
	1,3-butylene glycol	10	12	13	14	6
	HCO60	0.71	0.86	0.93	1	15
Outer oil phase	Liquid paraffin	46	36.8	32.32	27.6	18.4
	OCDS	3.33	2.67	2.33	2	1.33
	PEIS	0.67	0.53	0.47	0.4	0.27

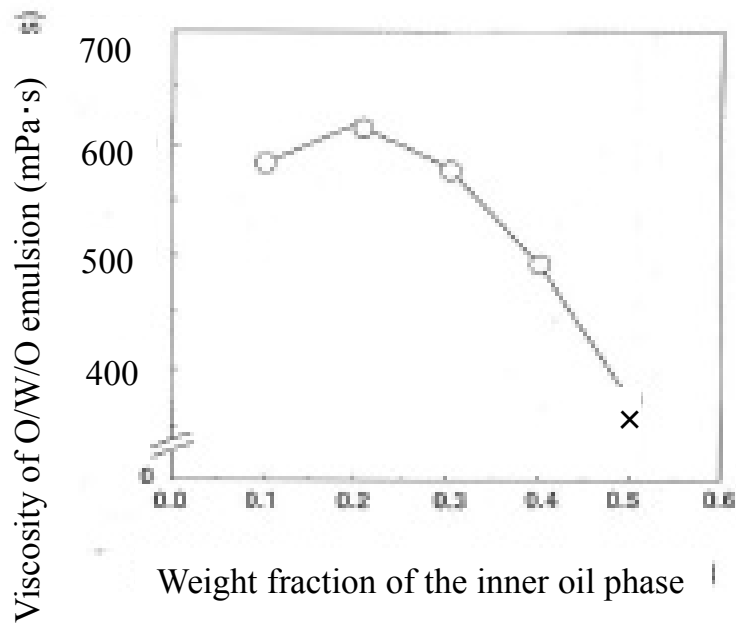


Fig.13 Effect of weight fraction of internal oil ($\phi_{O/W}$) (as measured by the ratio of internal oil weight to the whole internal O/W phase weight) viscosity of O/W/O emulsion. The open circle (○) represents that the stable O/W/O emulsion was obtained, the cross (×), unstable state (oil float was observed).

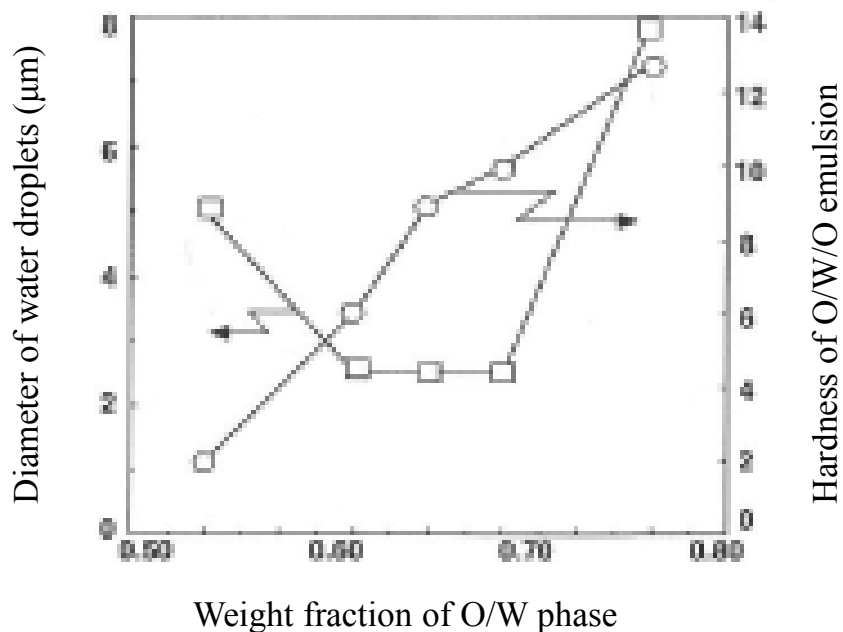


Fig.14 Effect of weight fraction of O/W phase on the diameter of water droplets and the hardness of O/W/O emulsion. The open circle (○) represents that the stable O/W/O emulsion was obtained, the open triangle (△), slightly oil floated or water separation was observed, (×) not obtained.

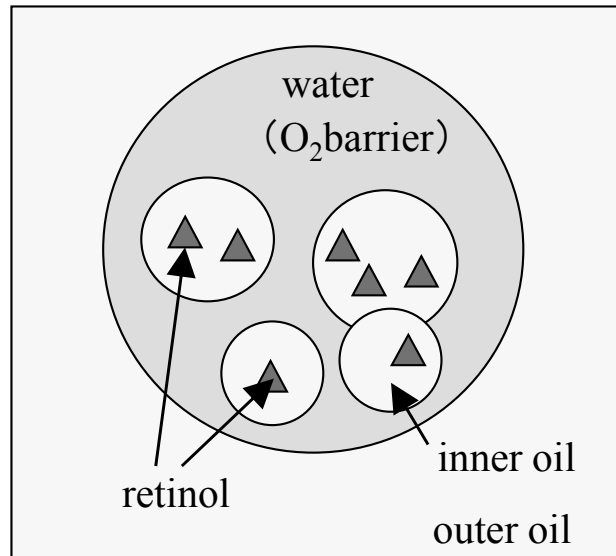


Fig.15 Schematic depiction of retinol stabilization in O/W/O emulsion.

Table 5 Solubility of oxygen to solvent

solvent	Solubility* $\times 10^{-2} \cdot \text{cm}^3/\text{cm}^3 (25^\circ\text{C})$
Water	2.8
Ethanol	4~6
ester oils	around 10
Hydro carbons	around 20
Silicone oils	around 30

Table 6 Formulas (%) of Emulsions and Retinol Stability

	Components	LP* solution	O/W	W/O	O/W/O
Inner oil phase	Liquid paraffin	99.9	10		10
	Retinol	0.1	0.1		0.1
Water phase	1,3-Butanediol		5	5	5
	Glycerine		5	5	5
	PEG60 castor oil		1		1
	Carbomer		0.1		
	Methylparaben		0.1	0.1	0.1
	Ion-exchanged water		to 100	to 100	to 100
Outer oil phase	Liquid paraffin			27.6	27.6
	Smecton DS-100			2	2
	PEG14 Di-isostearate			0.4	0.4
	Retinol			0.1	
Remaining percentage of Retinol at 50 °C after 4 week		0	32.3	45.7	59.6

* LP; Liquid paraffin:

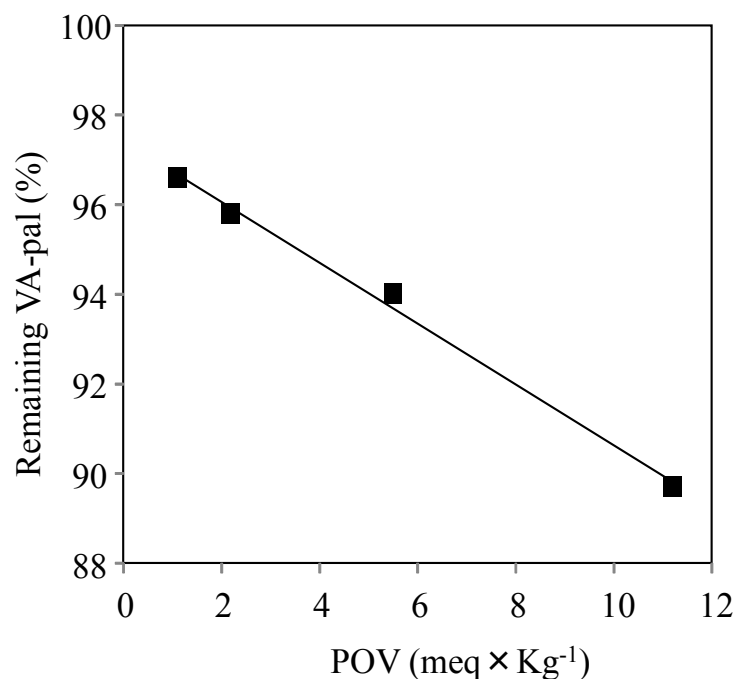


Fig. 16 Effect of peroxide in an O/W emulsifier (Nikkol HCO-60) on the stability of Vitamin A palmitate (VA-pal); the remaining percentage of VA-pal at 50°C after 17 day. POV, peroxide value;

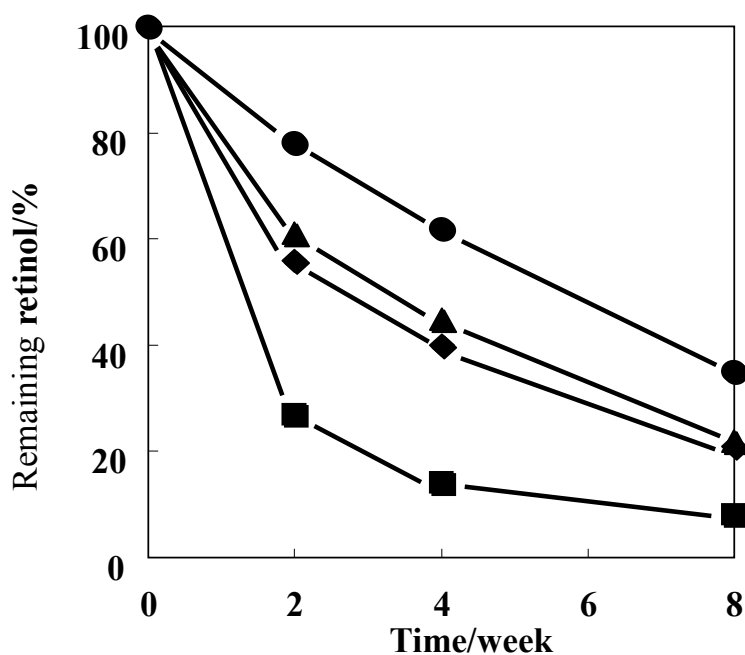


Fig. 17 Effect of organophilic clay minerals and O/W emulsifiers on retinol stability; the remaining percentage of retinol at 50 °C, with (●) Smecton DS100 and Emulex 600 di-IS, (▲) Smecton DS100 and Emulex 600 di-O, (◆) Benton 38 and Emulex di-IS, (■) Benton 38 and Emulex di-O.

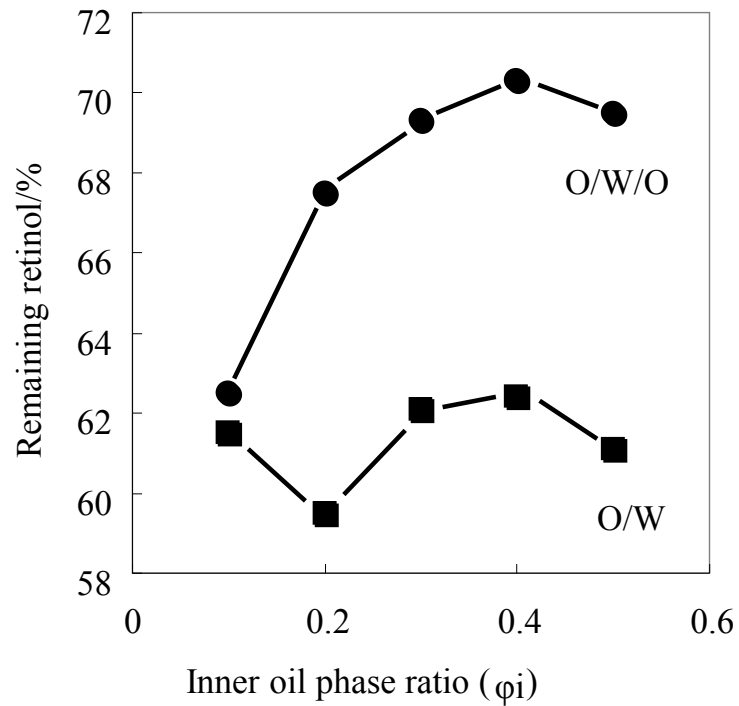


Fig. 18 Effect of inner oil phase ratio (ϕ_i) on the stability of retinol; the remaining percentage of retinol at 50 °C after 2 weeks, (●) in O/W/O, and (■) in O/W.

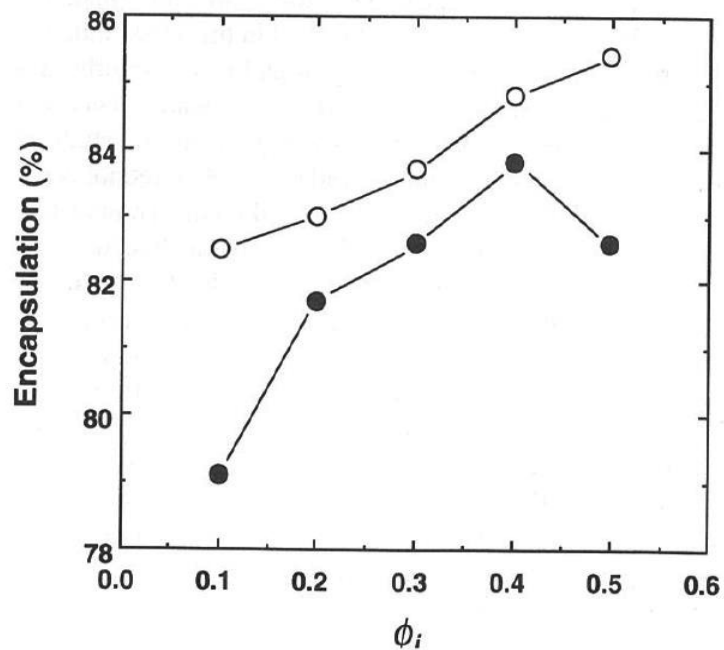


Fig. 19 Effect of inner oil phase ratio (ϕ_i) on encapsulation percentage (the ratio of retinol in inner oil phase to the total amount of O/W/O emulsion); (○) day 0, (●) 2 weeks at 50°C.

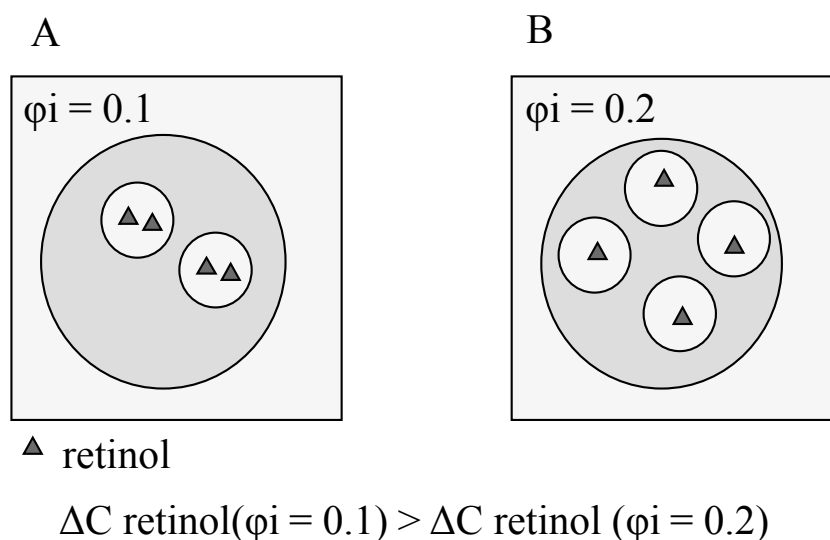


Fig. 20 Schematic depiction of retinol distribution in O/W/O emulsions at the same concentration of retinol; (A) $\phi_i = 0.1$, (B) $\phi_i = 0.2$. The difference of retinol concentrations between the inner and outer oil phase (ΔC retinol) induces retinol to migrate from the inner oil phase to the outer oil phase, resulting in a decrease of encapsulation percentage.

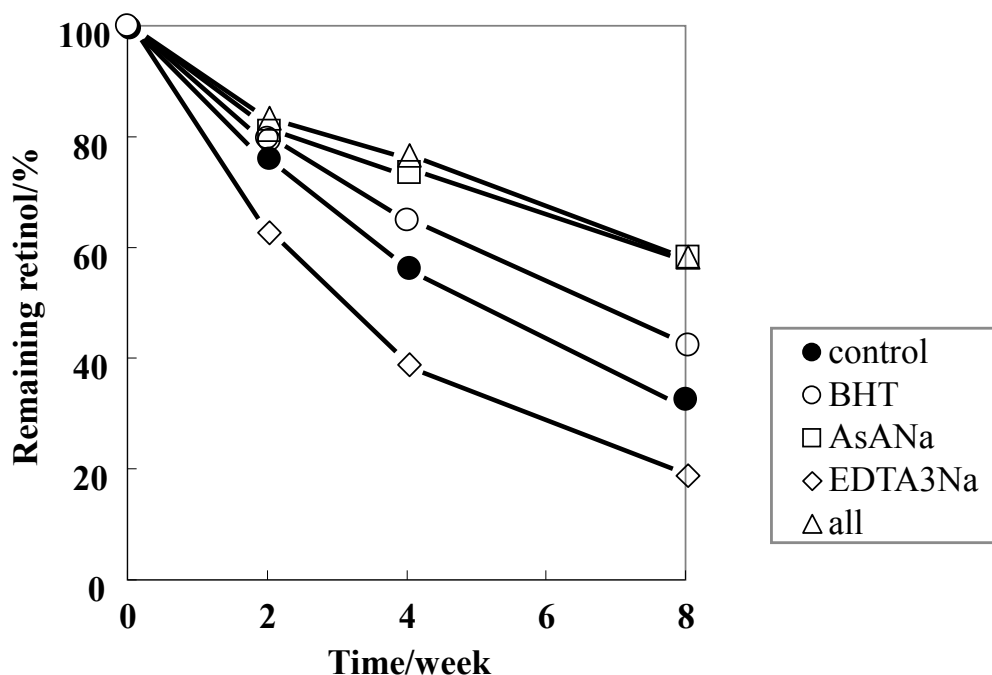


Fig.21 Effect of antioxidants on retinol stability in O/W/O emulsions; the remaining percentage of retinol at 50°C, (●)control, (○) 0.05% Buthylhydroxytoluene (BHT), (□) 0.1 sodium ascorbate (AsANA), (◇) 0.1% EDTA3Na, (△) mixture (0.05% BHT, 0.1%, 0.1% EDTA).

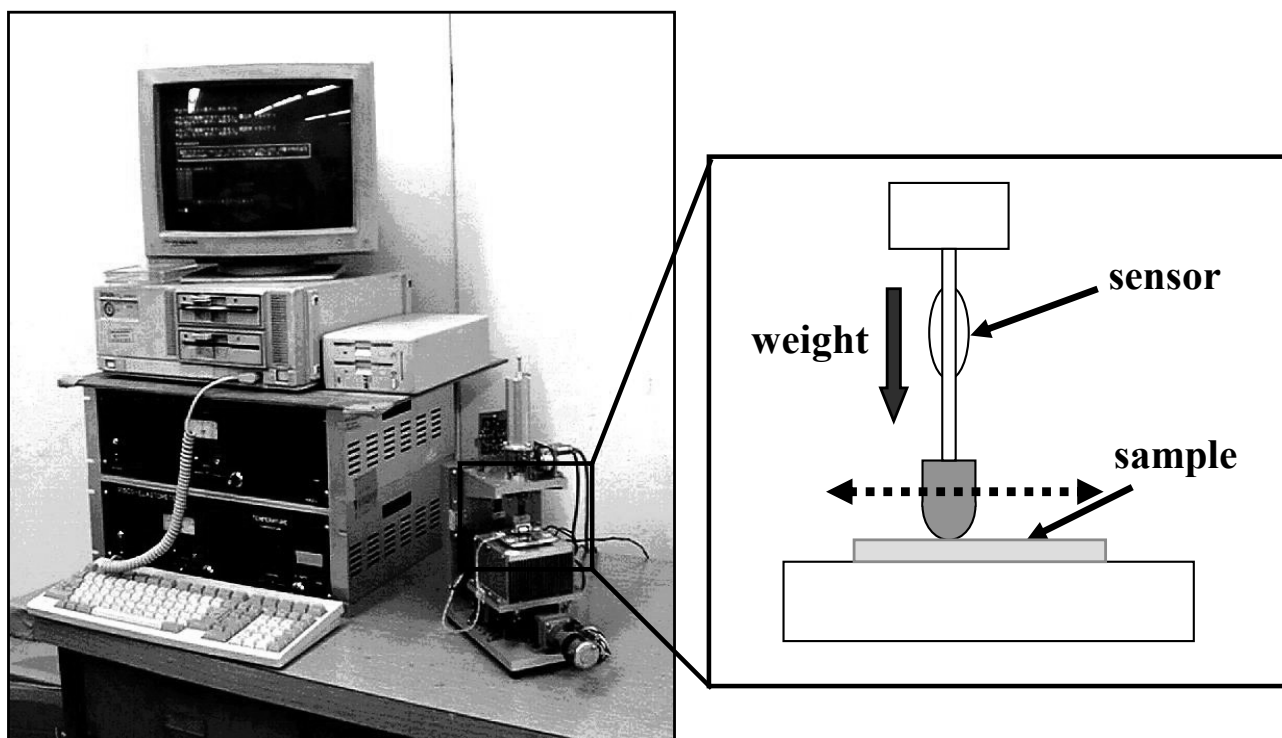


Fig.22 Phase inversion measurement system

Table 5 Formulation for investigation

	Material	W/O	O/W/O
Inner oil phase	Liquid paraffin	-	5~10wt%
	Higher alcohol	-	3
Water phase	Glycerine	5	5
	Sodium Stearoyl glutamic acid	-	1
	preservatives	0.1	0.1
	Ion exchanged water	100 – content of other materials	
Outer oil phase	Volatile silicone oil	20	20
	Organophilic clay	2	2
	PEG-10 Dimethicone	1	1

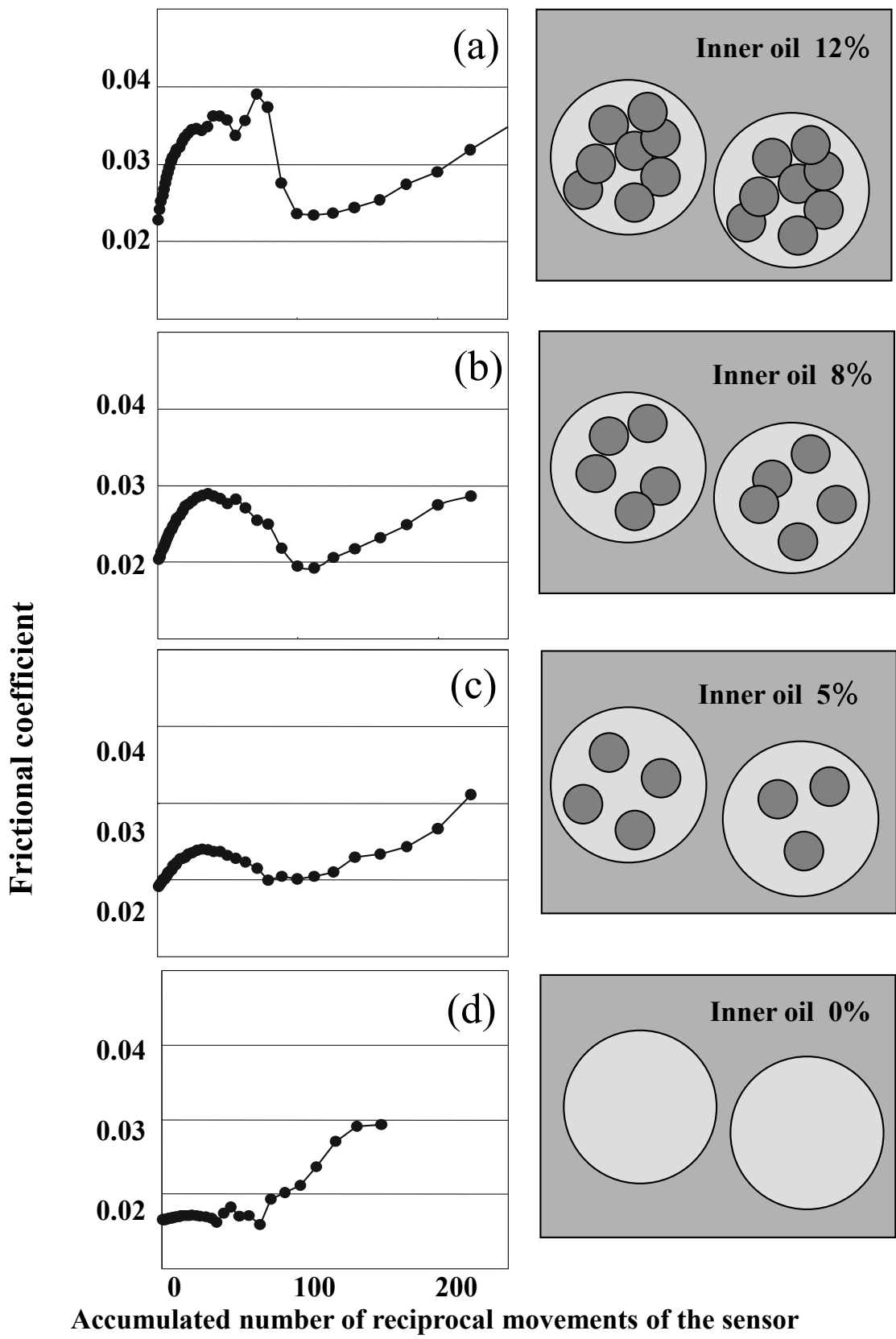


Fig.23 Changes of frictional coefficient during applying, the inner oil phase ratio for O/W/O emulsion is (a) 12wt%, (b) 8wt%, (c) 5wt%, (d) 0wt% (=W/O emulsion), respectively

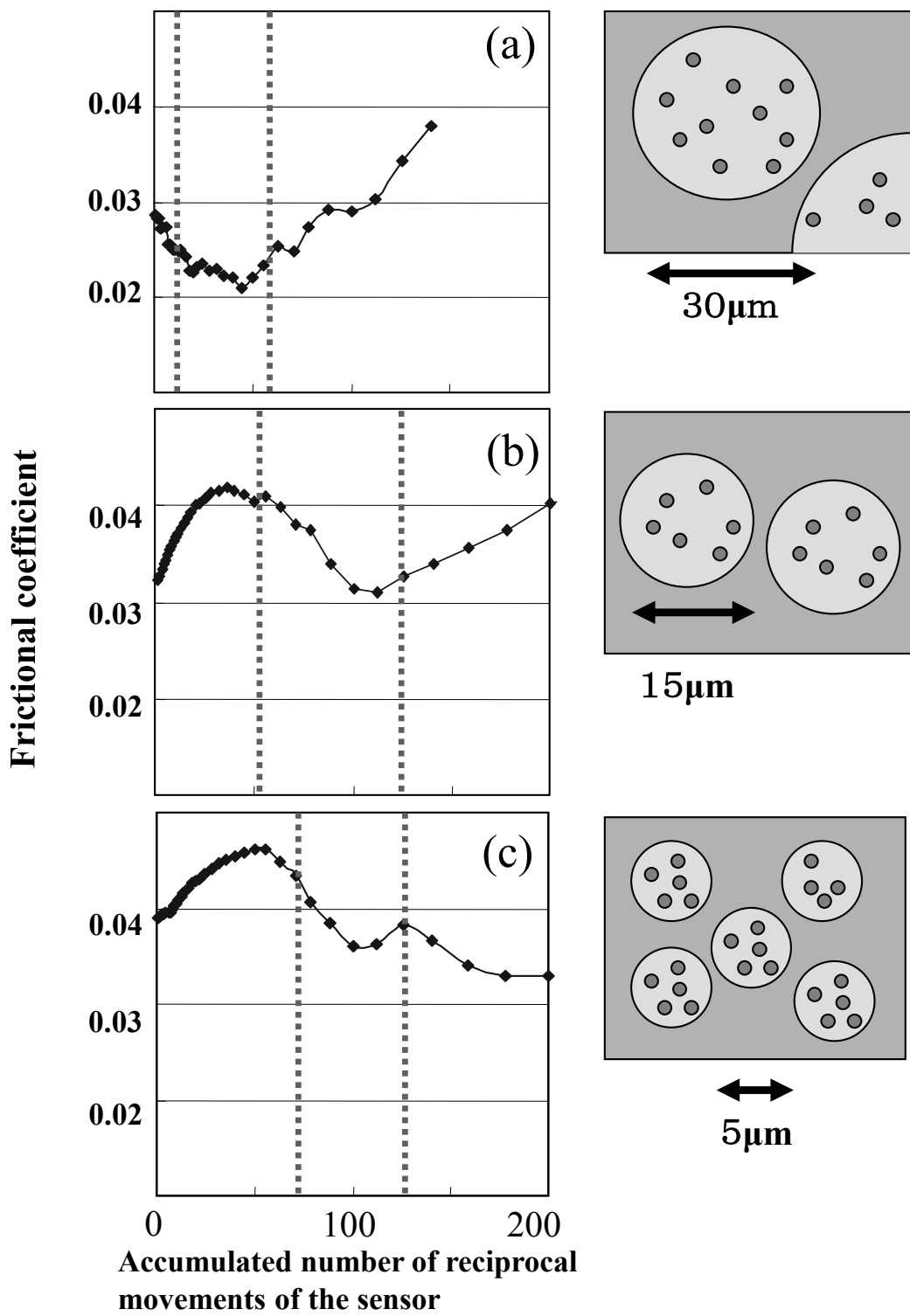


Fig.24 Changes of frictional coefficient during applying, the average water droplet size is (a) 30µm, (b) 15µm, (c) 5µm, respectively

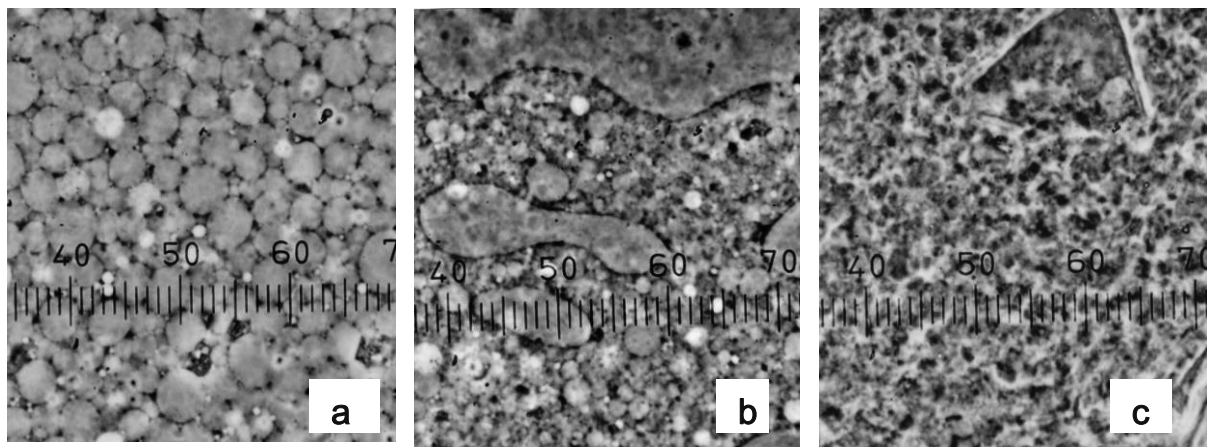
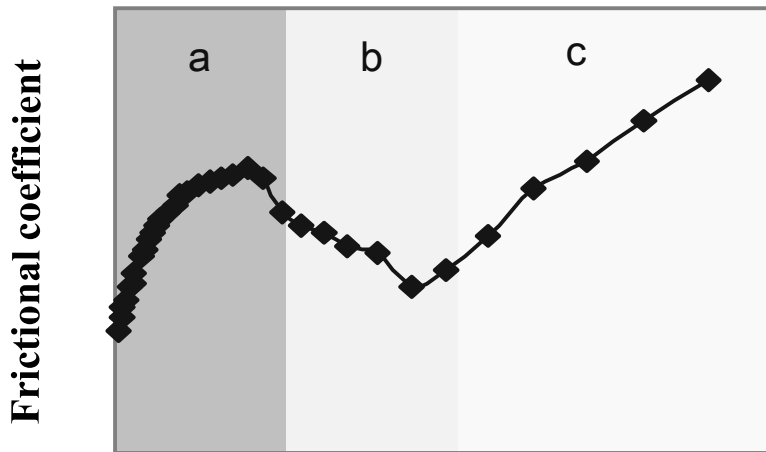


Fig.25 Microphotograph of the O/W/O observed (a) before drastic change for the first time (b) during the friction decreasing (c) after the second change

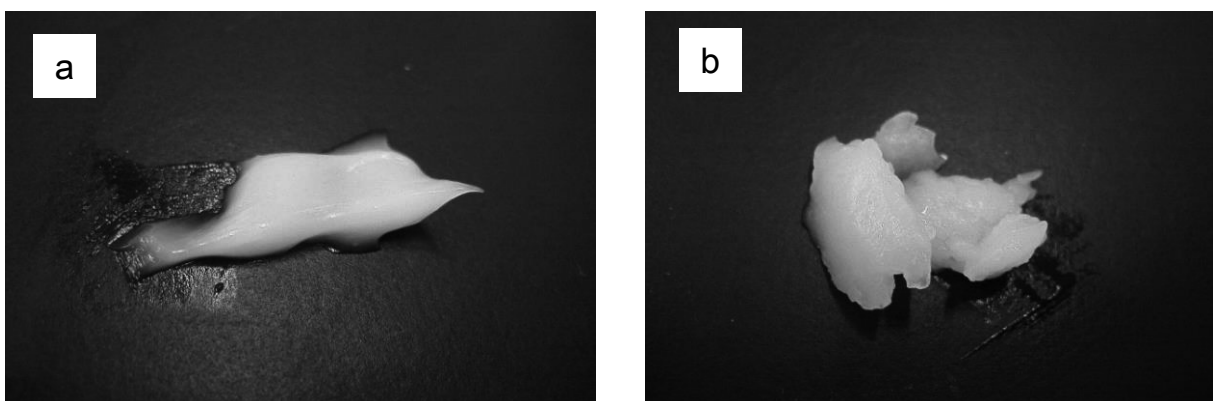


Fig.26 Appearance of (a) W/O emulsion with 90% water phase ratio (b) O/W/O emulsion with 87% inner phase ratio

6章 結言

地球を代表する鉱物である粘土は千の用途を持つ素材といわれ、利用法も多岐にわたっている。化粧品においては、粘土鉱物は皮膚に対して安全で、低価格であり、かつ滑らかな使用感触と艶やかな外観を与える原料として非常に有用である。ファンデーションなどの粉末製品には多く配合されているが、粘土鉱物の主な機能であるゲル化機能と界面への吸着機能については十分に利用されていない。この理由が、粘土ゲルのエージング現象による経時変化と、安定な乳化物調製に多量の界面活性剤の併用が必要であることと考え、これらを改善することでスキンケア製品のゲル化剤、乳化剤としての粘土鉱物の活用を試みた。

6-1. スメクタイトーPEG 複合体の流動特性とエージング挙動

粘土ゲルの短所であった離水と経時での粘度変化を抑制するために、分子量の異なる PEG との複合体分散液について研究した。その結果、分子量 4000 以上の高分子 PEG は粘土鉱物粒子に吸着し、粘土鉱物粒子の再配列に伴うエージング現象を遅らせた。さらに中性付近に調整したスメクタイト単独分散液では調製 1 日後に離水するが、高分子 PEG 配合により少なくとも 1 年は離水しない状態を保つことができた。これは、高分子 PEG が粘土鉱物粒子の構造変化を緩和すること、粘土鉱物を構成する二価陽イオン（金属イオン）の溶出を抑制することが要因であると考えられた。

これらの結果から、粘土鉱物粒子の心地よい感触を損なうことなく、水系基剤におけるゲル化剤としてスメクタイトを利用できる可能性が示唆された。

6-2. 塩およびカチオン性ポリマーを含むスメクタイト分散液の粘度変化と乳化能に関する研究

スメクタイト分散液に、スメクタイト粒子が凝集・沈殿する程度の濃度まで塩を添加すると、安定な乳化物が調製できることが分かった。また、スメクタイトと種々カチオン性ポリマーとの複合体について、粘度挙動と乳化能について調べた。種々カチオン化ポリマーとの複合体は NaCl を 3wt%含む水中でも増粘効果があり（耐塩性増粘効果）、かつ乳化剤として機能することが分かった。特にカ

チオン化セルロースとの複合体は、耐塩性および乳化能が高く、スメクタイト 3st%に対しポリマーを 0.05wt%配合するのみで、NaCl を 3wt%配合しても増粘効果を有し、また油分 50wt%を安定に乳化できた。

6-3. 有機変性粘土鉱物を用いたW/O 乳化製剤の調製方法とスキンケア製剤への活用

有機変性粘土鉱物によるイソヘキサデカンのゲル化メカニズムと、そのオイルゲルから得られるW/O型乳化製剤について研究を行った。有機変性粘土鉱物の形成するオイルゲルの粘度は、界面活性剤の添加量増大に従い、層間拡大（粘度変化なし）→粘土鉱物どうしのネットワーク形成（増粘）→ネットワーク破壊（減粘）の過程を経ていることがわかった。これより、安定なW/O型エマルジョンを調製するために必要な最小の界面活性剤量が明らかとなり、結果として従来のシリコーン系乳化製剤よりもべたつきが少なく、肌なじみも良い製剤が調製できた。

6-4. O/W/O 型マルチプルエマルジョンの調製とその化粧品への応用

有機変性粘土鉱物の形成するオイルゲルに O/W エマルジョンを再乳化することで、界面活性剤では実現困難である安定な O/W/O 型エマルジョンを調製することができた。このマルチプルエマルジョンの内油相中に配合したビタミン A アルコールは、同じ組成の O/W 型または W/O 型エマルジョンの油相中に添加したビタミン A アルコールの残存率と比較して顕著に高かった。粘土鉱物による界面膜の固化が、乳化物の経時安定性向上と、不安定化薬剤の安定化に寄与していることが明らかとなった。

さらに、内油相に高級アルコールとアニオン性界面活性剤を配合し、W/O 界面のみならず O/W 界面をも固化することで、塗布中に 2 回の感触変化をもたらすマルチプルエマルジョンが調製できた。これは、乳化粒子の合一や固形物どうしの凝集が原因であることが分かった。この感触変化は内油相比や乳化粒子径によってコントロール可能であった。

7章. 謝辞

本研究を行うにあたり、長年にわたり温かい励ましとご指導、ご鞭撻を賜りました東京理科大学理工学部工業化学科湯浅真先生に心から感謝の意を表します。途中で何回か辛い時期がございましたが、ここに論文を完成することができましたのも、ひとえに先生の励ましと支えのお蔭とっております。ありがとうございました。

また、大変有益なご討論を頂きました、東京理科大学理工学部工業化学科 郡司天博先生、有光晃二先生、坂井教郎先生、同学部経営工学科 大和田勇人先生、同学部機械工学科 早瀬仁則先生ならびに始終励ましを頂いた秘書の柴田さんに感謝申し上げます。

本論文発表の機会を与えていただきました、(株)資生堂の野田章氏、岡本亨氏をはじめとする上司および、同僚のみなさまに深く感謝申し上げます。

最後となりましたが、本研究を遂行することができましたのも、(株)資生堂のみなさまや知人、友人の多大なるご助言、励まし、そして何より家族の絶え間ない温かい励ましと支えがあったからに他なりません。母であり妻でありながら、本論文の作成に多くの時間を費やして参りました。両親と義母、夫潔、そして公聴会にも足を運んでくれた長男慶輝と長女舞優花に深く感謝します。

主論文を構成する論文

1. A Novel Method for Preparing Oil-in-Water-in-Oil Type Multiple Emulsions Using Organophilic Montmorillonite Clay Mineral
(有機変性粘土鉱物を用いた O/W/O 型マルチプルエマルジョンの新しい調製法)
Tomoko Sekine, Katsunori Yoshida, Fumiaki Matsuzaki, Toshio Yanaki, and Michihiro Yamaguchi
Journal of Surfactants and Detergents, Vol.2, No.3, 309-315, (July 1999)
2. 有機変性粘土鉱物を用いた W/O 乳化剤の調製方法とスキンケア剤への活用
佐々木 一貴、北島 正樹、西居 加奈、関根 知子、渡辺 啓、大村 孝之
日本化粧品技術者会誌 Vol.47, No.1, 19-25, 2013.
3. 塩およびカチオン性ポリマーを含むスメクタイト分散液の粘度変化と乳化能に関する研究
関根知子、粘土科学、第 54 巻、第 1 号、1-8、2015
4. スメクタイト-PEG 複合体の流動特性とエージング挙動
関根知子、高橋勉、粘土科学、第 53 巻、第 3 号、94-102、2015

参考論文

1. Stability of Vitamin A in Oil-in-Water-in-Oil-Type Multiple Emulsions
(O/W/O 型マルチプルエマルジョンにおけるビタミン A の安定性)
Katsunori Yoshida, Tomoko Sekine, Fumiaki Matsuzaki, Toshio Yanaki,
and Michihiro Yamaguchi
Journal of the American Oil Chemists' Society
Vol.76, No.2, 195-200, 1999
2. マルチプルエマルジョンの調製と特徴
関根知子
オレオサイエンス、第 1 巻第 3 号、229-236、2001
3. Unique emulsions based on biotechnically produced hydrophobins
(ハイドロフォビタンパクで調製したユニークなエマルジョン)
Martin Reger, Tomoko Sekine, Tohru Okamoto
and Heinz Hoffmann
Soft Matter, Vol.7, 8248-8257, 2011
4. Pickering emulsions stabilized by novel clay-hydrophobin synergism
(粘土鉱物-ハイドロフォビタンパクの相乗効果により安定化された
ピッカリングエマルジョン)
Martin Reger, Tomoko Sekine, Tohru Okamoto, Kei Watanabe
and Heinz Hoffmann
Soft Matter, Vol.7, 11021-11030, 2011
5. Pickering emulsions stabilized by amphiphile covered clays
(両親媒性物質で処理された粘土で安定化されたピッカリングエマルジョン)

Martin Reger, Tomoko Sekine, Heinz Hoffmann
Colloids and Surfaces A : Physicochemical Engineering Aspects,
Vol.413, No.5, 25-32, 2012

- 6 . Boosting the stability of protein emulsions by the synergistic use of proteins and clays

(粘土の併用によるタンパク質乳化基剤の安定化)

Martin Reger, Tomoko Sekine, Heinz Hoffmann

Colloid and Polymer Science, Vol.290, 631-640, 2012

- 7 . Dry oil powders and oil foams stabilised by fluorinated clay platelet particles

(フッ素処理セリサイトで安定化されたドライオイルおよびオイルフォーム)

Bernard. P. Binks, Tomoko Sekine and Andrerw. T. Tyowua,

Soft matter, Vol.10, 578-589, 2014

- 8 . 有機変性粘土鉱物を用いた乳化物の調製および化粧品への応用

関根知子

粘土科学、第 52 巻、第 3 号、100-103、2014

- 9 . Particles at Oil-Air Surfaces: Powdered Oil, Liquid Oil Marbles, and Oil Foam

(油／気界面に吸着した粒子：ドライオイル、オイルリキッドマーブル、オイルフォーム)

Bernard P. Binks,^{1,*} Shaun K. Johnston,¹ Tomoko Sekine² and Andrew T.

Tyowua¹

ACS Appl. Mater. Interfaces, Vol.7, 14328-14337, 2015