

三相乳化法

—界面活性剤を使わず油脂を乳化する乳化技術

神奈川大学
三相乳化プロジェクト
特別招聘教授 田嶋 和夫

水と油の乳化物を基材とする産業

油脂や固体微粒子を乳化・分散の状態を実用する産業分野においては、

界面活性剤による乳化

医薬 ・ 農薬 ・ 洗浄 ・ 香粧品

塗料 ・ 食品 ・ 染色 ・ 製紙

潤滑 ・ 膨潤 ・ インキ印刷 ・ 湿潤

エレクトロニクス材料開発・その他

界面活性剤
乳化によって



実用化されている。



その問題点

従来 界面活性剤について、HLB やOIT等のパラメータが知られているが、これらは界面活性剤の分子構造に関するパラメータで、使用する油剤の物性には全く無関係。そのため、**乳化技術にはノウハウが多い。**

例えば、下記の油剤は界面活性剤では乳化・分散が困難である：

高粘性油剤、高融点油剤または室温で固形油

植物油・可食油剤

シリコン油、炭化フッ素油

医薬、農薬等の機能性油剤

ガソリン、石油、重油、アスファルト、ピッチ

各種粉末固体分散

テルペン系油剤などの低界面張力油剤など

問題点

さらに、最近では化粧品のように界面活性剤をできるだけ使わない乳化物の調製方法が求められている。

その上、工業的に簡易で効率的な乳化法が求められている。

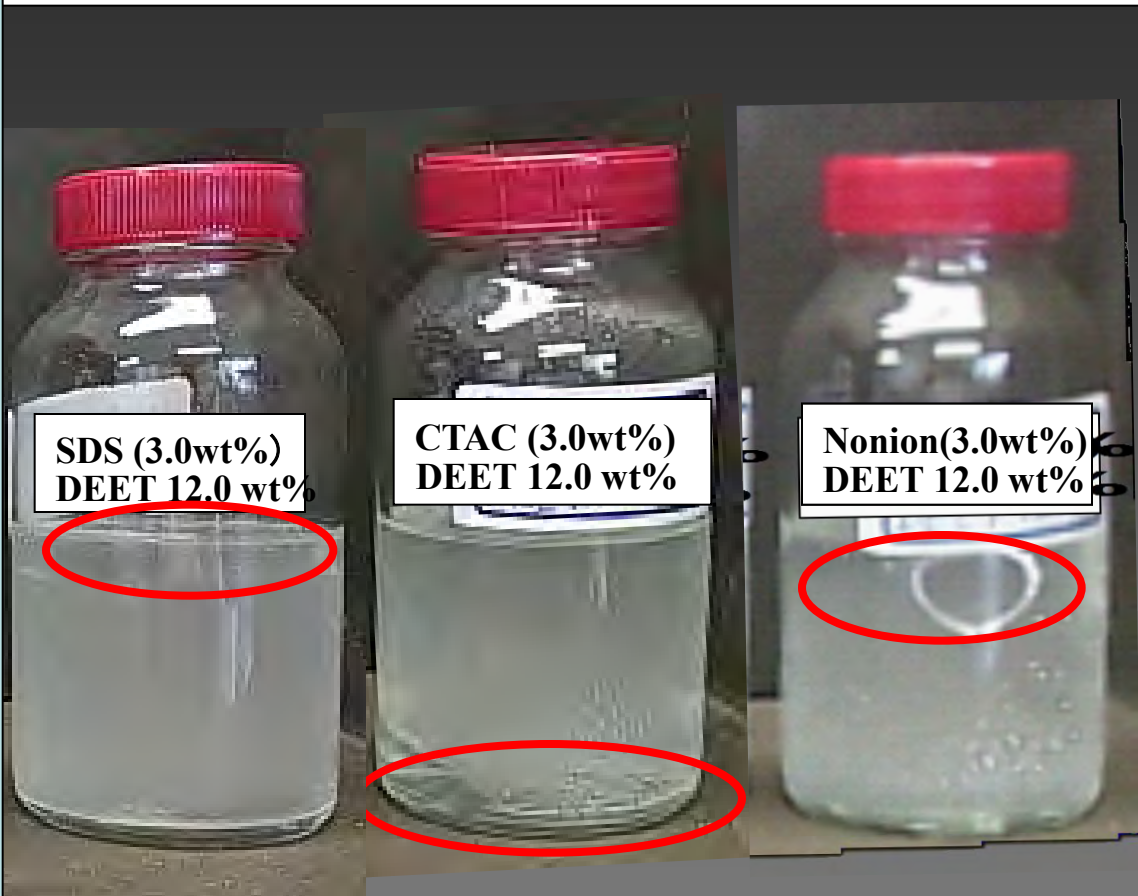
界面活性剤による乳化不可能な例

三相乳化法による乳化状態



機能性有機溶剤の乳化安定性

機能性有機溶剤の乳化状態



3.0wt%界面活性剤水溶液で乳化したDEET
いずれも安定乳化が不可であった。

界面熱力学による乳化エネルギー変化の因子

1. 示強変数乳化 Intensive emulsification

界面活性剤の吸着による界面張力低下作用による乳化（界面活性剤乳化）
疎水性固体微粒子の界面付着又は固定による乳化（ピッカリング乳化）
圧力、温度、濃度、界面張力など非加算因子
10 cm²での気水界面張力も100 cm²での気水界面張力も同一である。

界面張力に依存しない**乳化方法**へ

三相乳化法

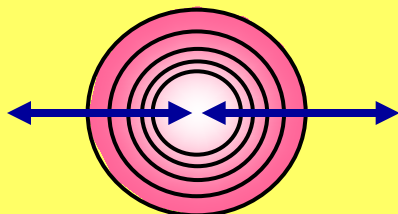
2. 示量変数乳化 Extensive emulsification

乳化の作用力が物質質量によって異なる様な乳化（三相乳化）
同一質量の粒子では合一しないが、大小の混合粒子サイズの系や
密度の異なる粒子間では合一する。van der Waals力、Hamaker定数

特徴： 柔らかい親水性ナノ粒子による乳化方法

Soft hydrophilic nano-particle

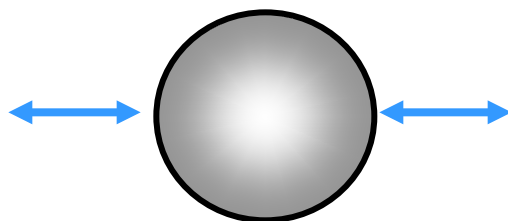
柔らかい親水性ナノ粒子



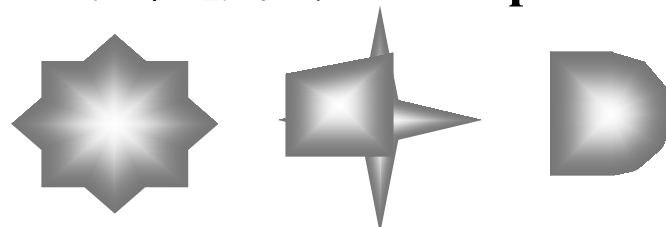
自己凝集性分子
ラメラ液晶、ベシクル
高分子素材
水中で凝集・球状

硬いナノ粒子

Hard nano-particle



金属粒子Metallic particle
無機酸化物Oxide particle

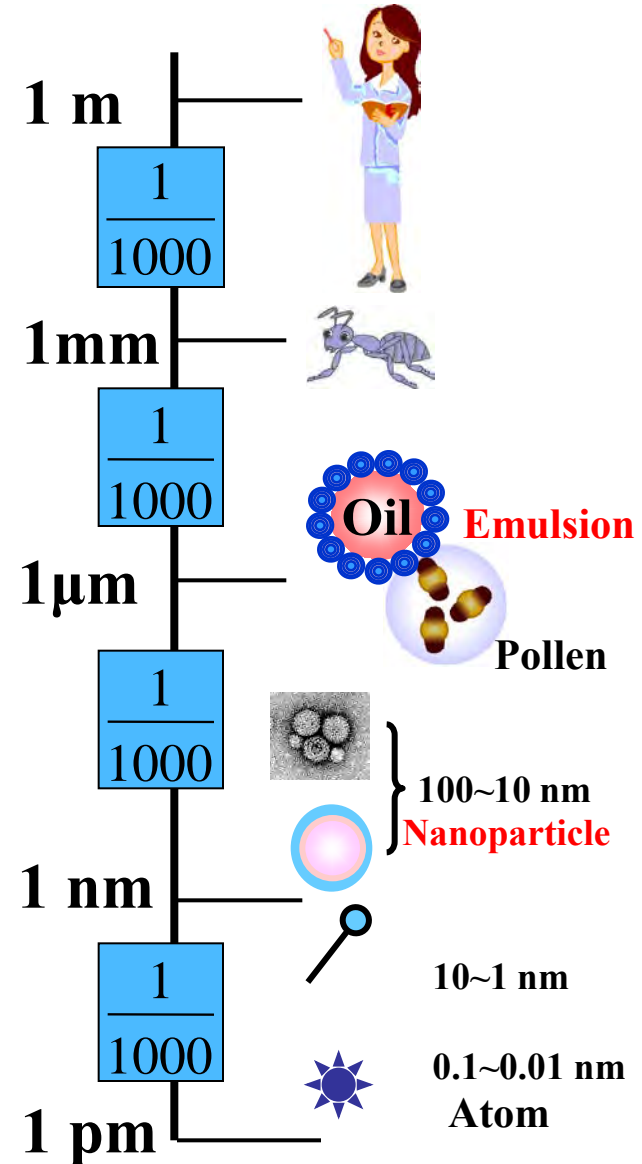


Various Shapes

物質はそのサイズが小さくなると性質が異なり、特異性が現れる。

ナノ粒子
($\phi=8 \text{ nm} \sim 400 \text{ nm}$)

**物質の表面エネルギーが
その物質系の物性
に影響を与える**



三相乳化に使用する乳化粒子

水にも油にも不溶性な物質

Bilayer系

多糖類系

リン脂質系 — Lecithin, Glyceride, Serine, SLP+SE

ポリグリ系 — 2S10G, nRmG

硬化ヒマシ油系 HCO-X, CO-X

糖アルキル誘導体系

柔らかい親水性ナノ粒子
粒子径: 8 nm ~ 400 nm

澱粉系 — P-Starch, Corn Starch, Tapioca Starch

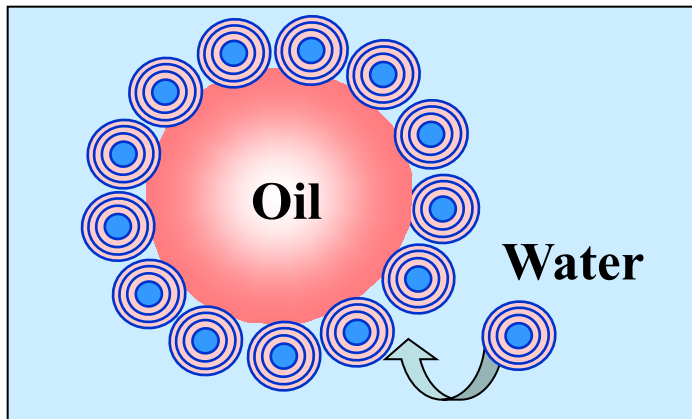
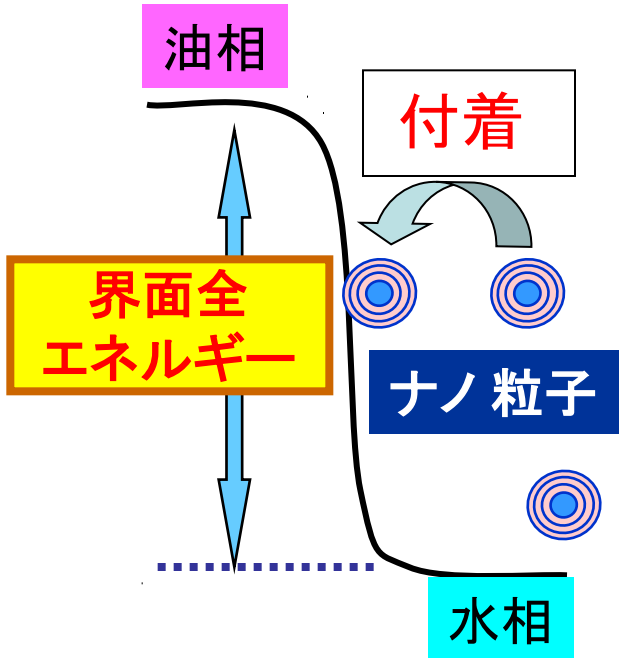
寒天系 — Agar-agar

セルロース系 — HEC, CMC, HPMC, Arum Mannan, Sangerose

微生物系 — Alcasealan, Xanthan Gum

その他: 天然物系・合成系の分子集合体ナノ粒子

三相乳化法の原理



ナノ粒子はファンデルワールス引力によって油水界面に付着される。

$$V_T = V_R + V_A + V_S \quad (V_R, V_S: \text{斥力}, V_A: \text{引力})$$

$$V_R = \frac{64nkT}{\kappa} \gamma^2 \frac{e^{-2\kappa d}}{1 + e^{-2\kappa d}}, \quad \kappa^2 = \left[\frac{8\pi e^2}{\epsilon_0 RT} \right] \sum n_i v_i^2, \quad \gamma = \frac{e^{z/2} - 1}{e^{z/2} + 1}$$

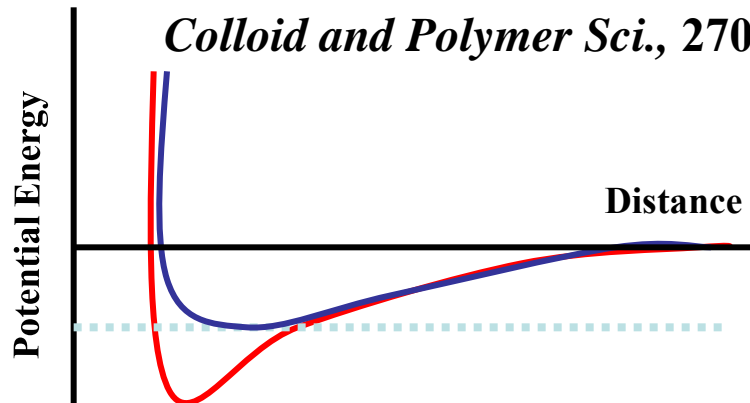
$$V_A = -\frac{\pi q^2 \lambda}{12} \left\{ \frac{1}{R^2} + \frac{1}{(R+2\delta)^2} - \frac{2}{(R+\delta)^2} \right\}, \quad Z = \frac{ve\psi_0}{kT}$$

$$V_S = V_{VR} + V_M$$

$$V_{VR} = N_s kT \theta_\infty \left(1 - \frac{H_o}{2\delta} \right) \times S_o, \quad S_o = \pi \left(\delta + \frac{H_o}{2} + 2a \right) (2\delta - H_o)$$

$$V_M = \frac{4\pi kT}{3V_1} \phi_2^2 \left(\frac{1}{2} - \chi \right) \left(\delta - \frac{H_o}{2} \right)^2 \left(3a + 2\delta + \frac{H_o}{2} \right)$$

Colloid and Polymer Sci., 270, 759-767 (1992).



三相乳化: ファンデルワールス引力による粒子の付着

化学的作用

溶けて, 吸着する

可逆的吸着平衡

油

物理的作用

分子間, ナノ粒子間に働く引力

地球, 宇宙の星間に働く引力

柔らかい
ナノ粒子

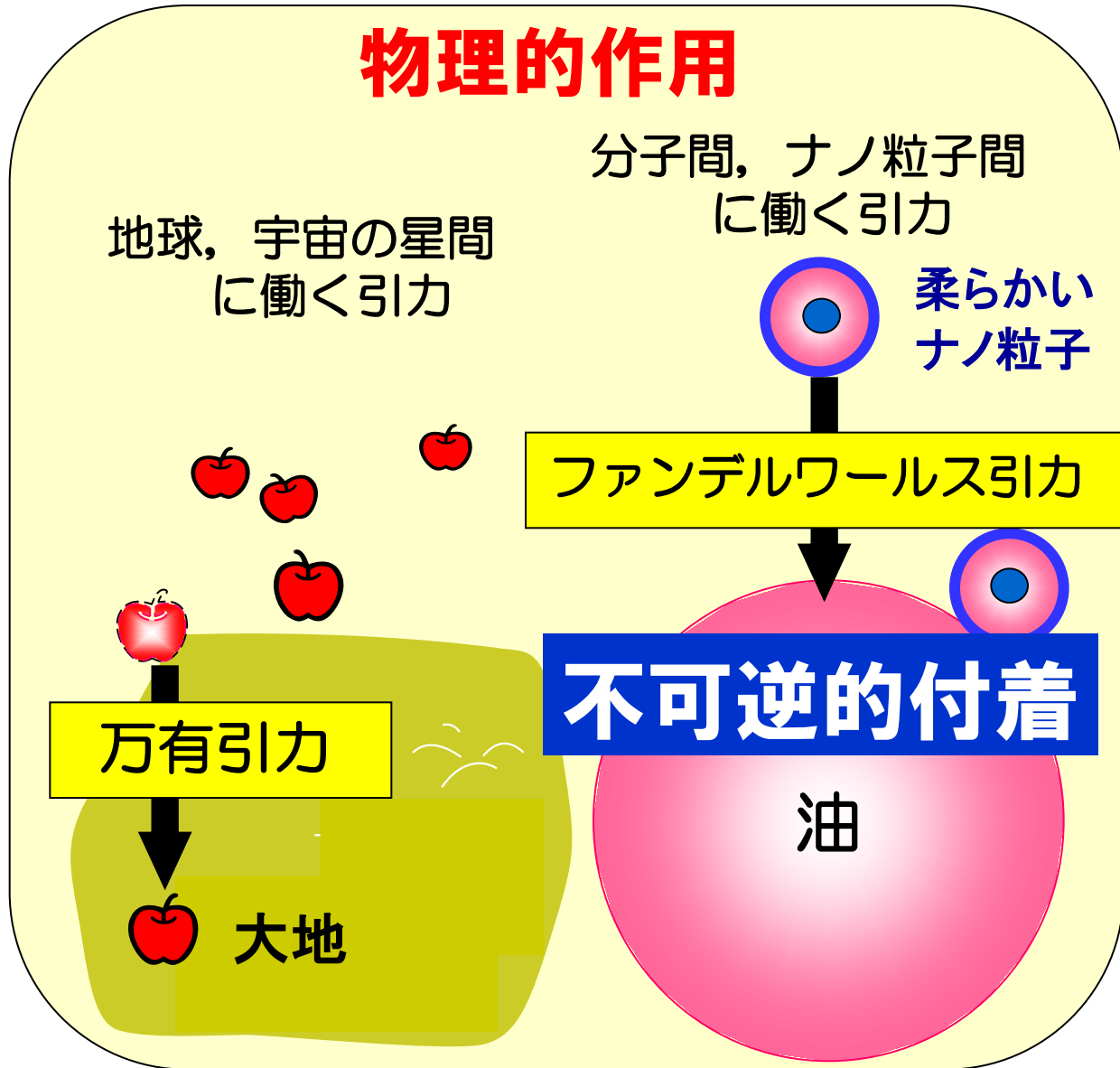
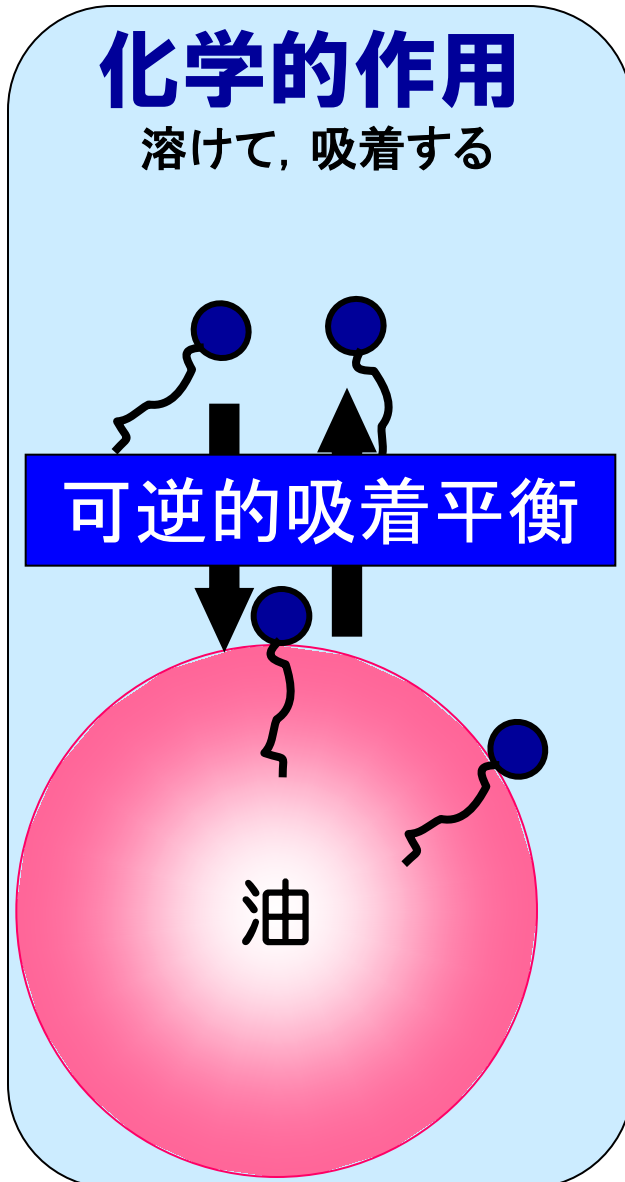
ファンデルワールス引力

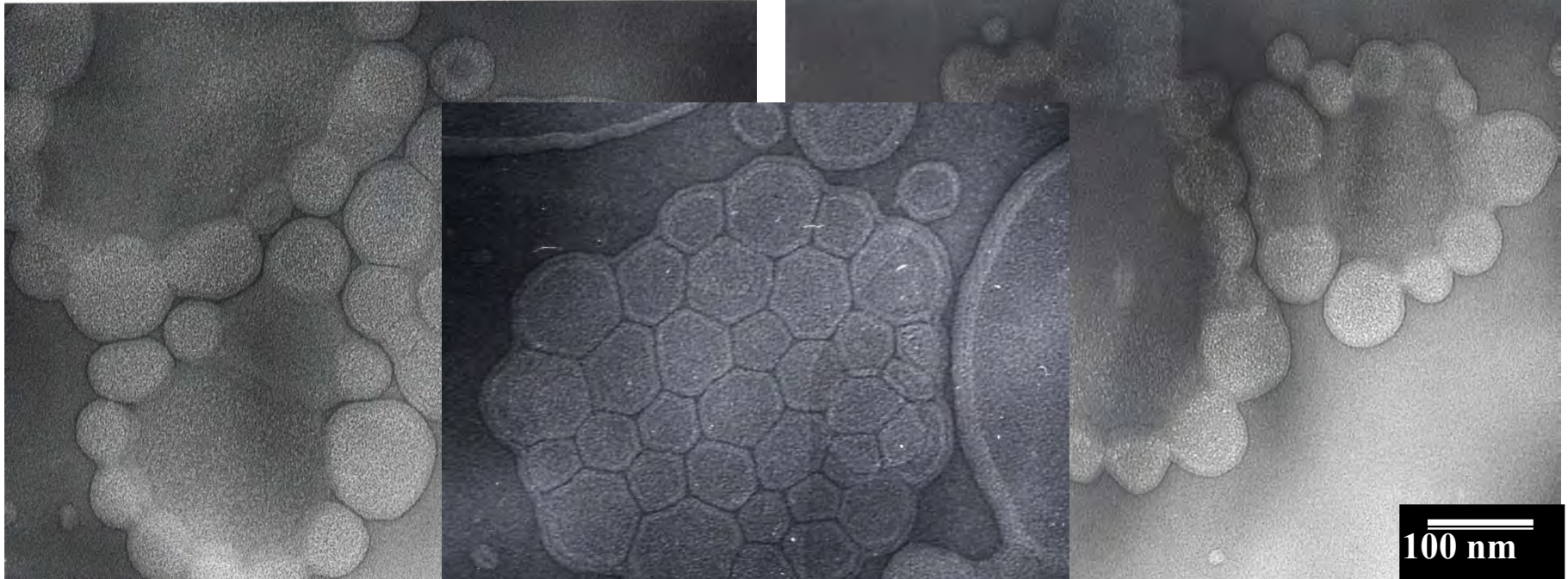
不可逆的付着

万有引力

大地

油

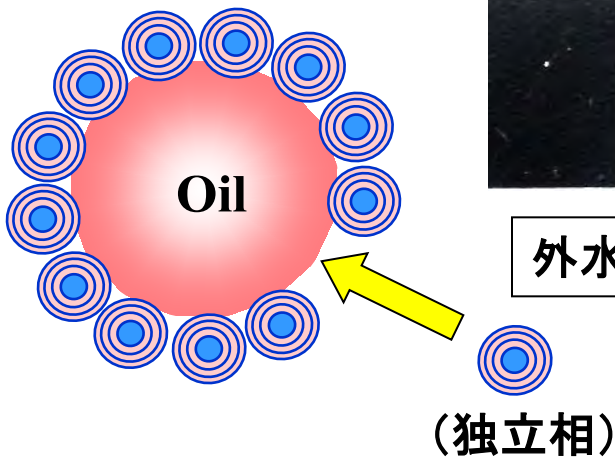




Hexadecane droplets were stabilized with vesicles after 8 days.

022531
X80K 100nm
200.0 KV
td.Limori ab20070112

外水相 / 粒子相 / 内相油



三相乳化エマルション

ナノ粒子分散液 W_o 50 wt%

Silicone oil 50 wt%

Aged for 360 days

Dimethyl

Viscosity (mPa·s)

1.75

350

1000

10000

Amino

Carboxyl

Epoxy

Hydrocarbon

Liquid
paraffin

$C_{16}H_{34}$

Silicone surfactant 10 wt%

Aged for 30 days

1.75

350

1000

10000

Amino

Carboxyl

Epoxy

Fluorocarbon

①

②

③

④

油の種類に関係なく乳化が可能

Perfluoro-

- ① Hexane
- ② Heptane
- ③ Octane
- ④ Nonane

安定性の比較

界面活性剤によるエマルジョン
調製 2日後 (Oil 50wt%)

三相乳化法によるエマルジョン
調製 30日後 (Oil 50wt%)



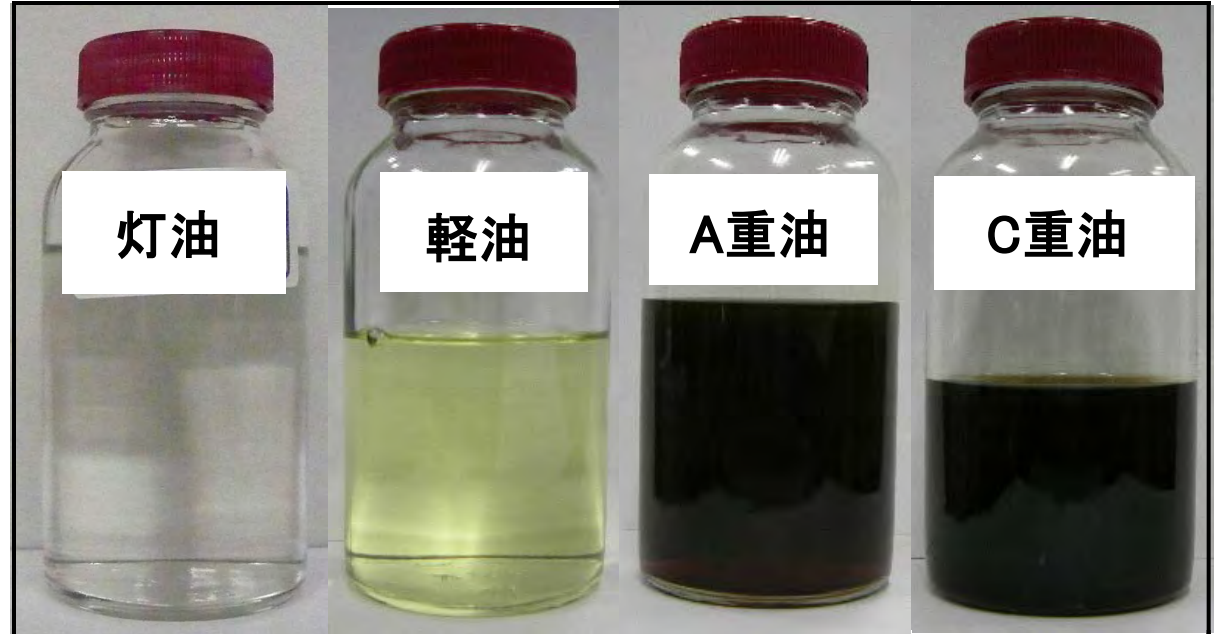
非イオン界面活性剤








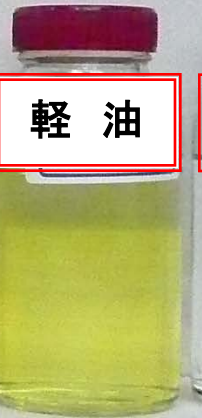
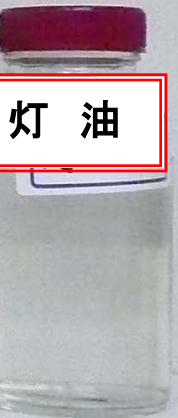




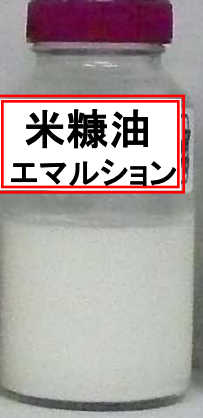
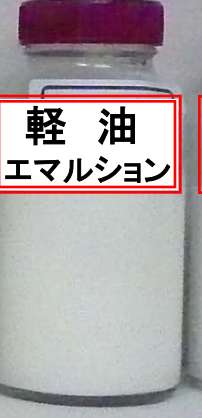
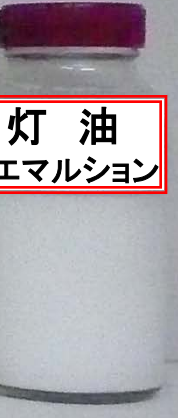
HCO-20

石油系燃料

三相乳化

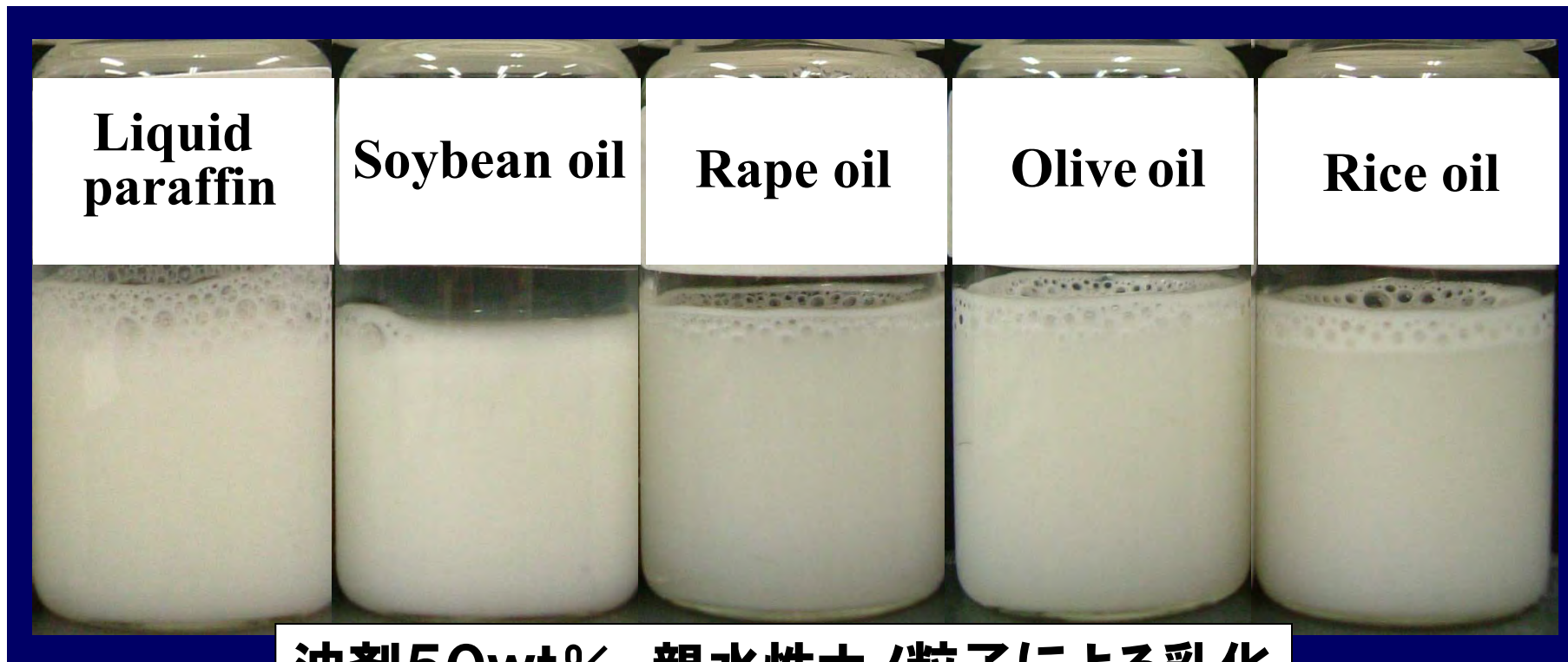


エマルジョン組成 (wt%)
油:水:粒子= 70:29:1

<p>油種 (100%)</p>	 <p>パーム</p>	 <p>廃食用油</p>	 <p>BDF</p>	 <p>ジャトロ</p>	 <p>米糠油</p>	 <p>軽油</p>	 <p>灯油</p>
<p>エマルジョン (HCO-20) 油: 70wt% 水: 29wt% 粒子: 1wt%</p>	 <p>パーム エマルジョン</p>	 <p>廃食用油 エマルジョン</p>	 <p>BDF エマルジョン</p>	 <p>ジャトロ エマルジョン</p>	 <p>米糠油 エマルジョン</p>	 <p>軽油 エマルジョン</p>	 <p>灯油 エマルジョン</p>

油の種類に関係なく乳化が可能

Squalane, Squaleneなどの炭化水素油や
可食性油などの乳化も可能である。



油剤50wt% 親水性ナノ粒子による乳化

従来、乳化が困難な油剤も三相乳化法により
乳化することができる。

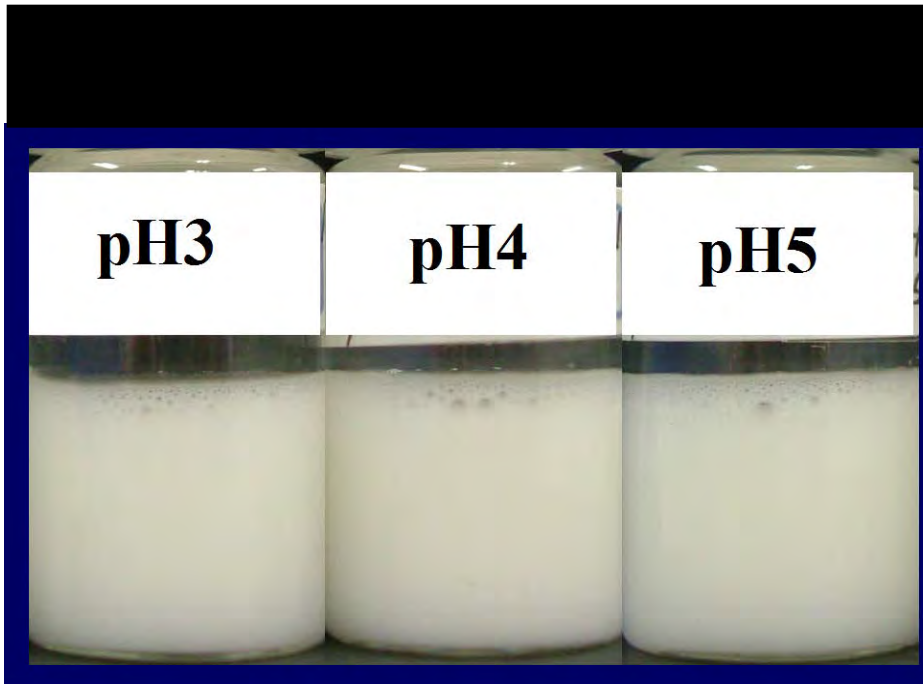
これらの現象は乳化粒子が独立相であるために起こる。

三相乳化系

界面活性剤系

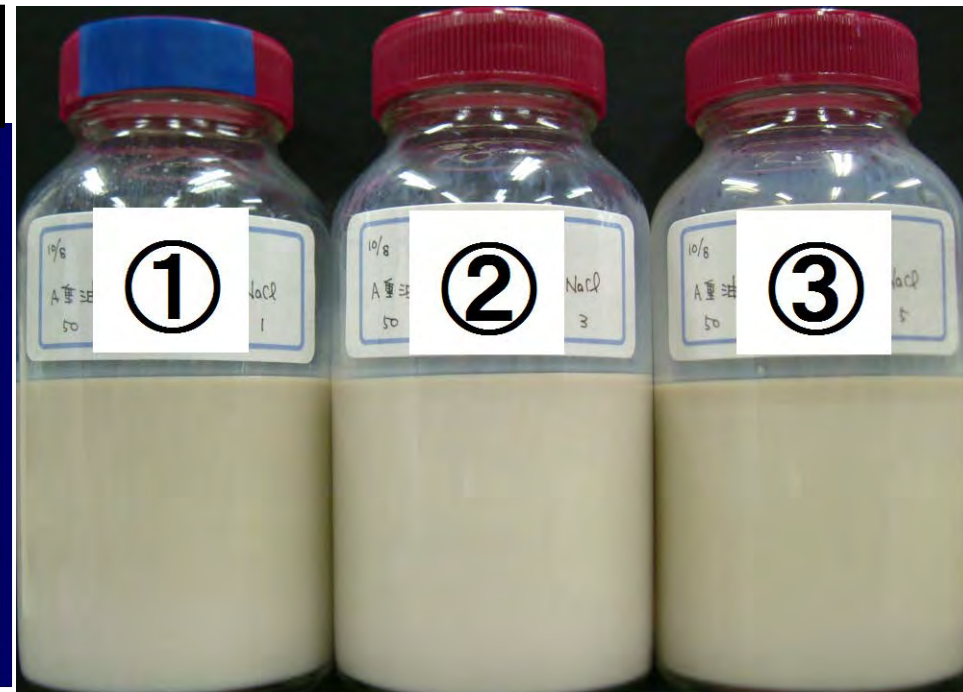
1. 界面張力の低下を必要としない乳化		1. 必要
2. 乳化油滴径が大きくても合一しない		2. Sub. μ m
3. 耐酸性・耐塩性のエマルション	●	3. 不可能
4. 異種油乳液の混合が可能	●	4. 分離
5. 希釈しても油相分離が起こらない		5. 分離
6. 濃縮しても油相分離が起こらない	●	6. 分離
7. 基板に対しヌレ性が水に近い		7. 不能
8. 同一組成でO/W型とW/O型が可能		8. 不可能
9. ソフトカプセル型のエマルション		9. ない
10. エマルションの吸着が可能	●	10. 不可能
11. 保湿型エマルション		11. 疎水型
12. 長寿命アワ立ち		12. 短命泡
13. 内相物のシールド効果		13. 不可能

三相乳化エマルションの耐酸・耐塩性



Acetic Acid

耐酸，耐塩性



① 1.0 wt%, ② 3.0 wt%, ③ 5.0 wt%

乳化物中のNaCl質量%濃度

異種油剤の混合に対する安定性



Liquid Paraffin

Olive Oil

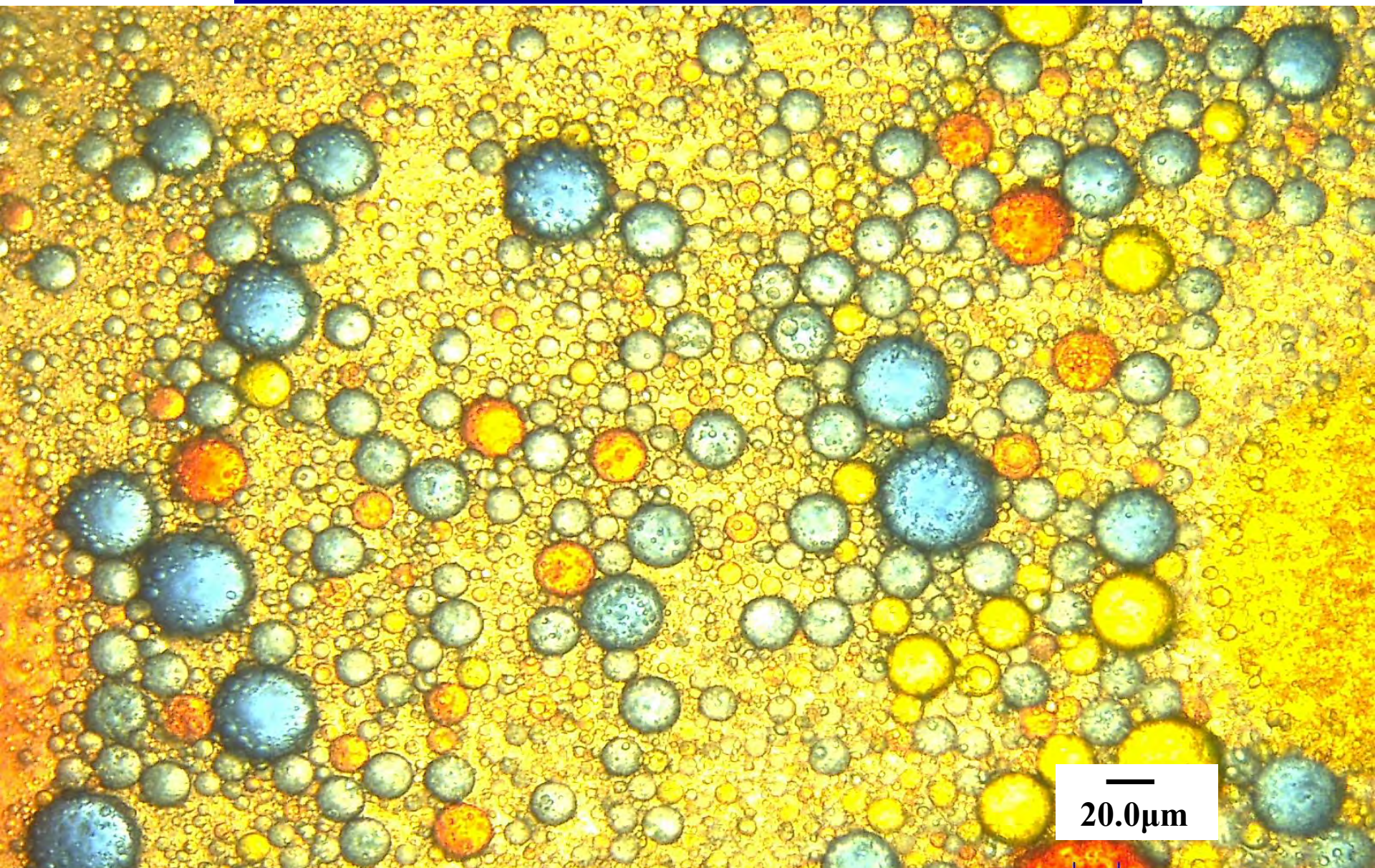
Myristyl isopropyl ether

Silicone Oil 90 mPa s

乳化物の
混合安定性

着色した油剤をそれぞれエマルション化した後、
混合する。エマルションは安定に共存する。

4種類の油種によるエマルジョンの混合



—
20.0μm

O/W型エマルションの濃縮

ポリグリ分散液	50wt%
MCT	50wt%



**流動性のあるO/W型エマルションを遠心分離機で
15000 rpm (RPF12000), 20 min, 20°C 処理をする。**

O/W型エマルションの濃縮

濃縮後 含水量 約 7 wt%

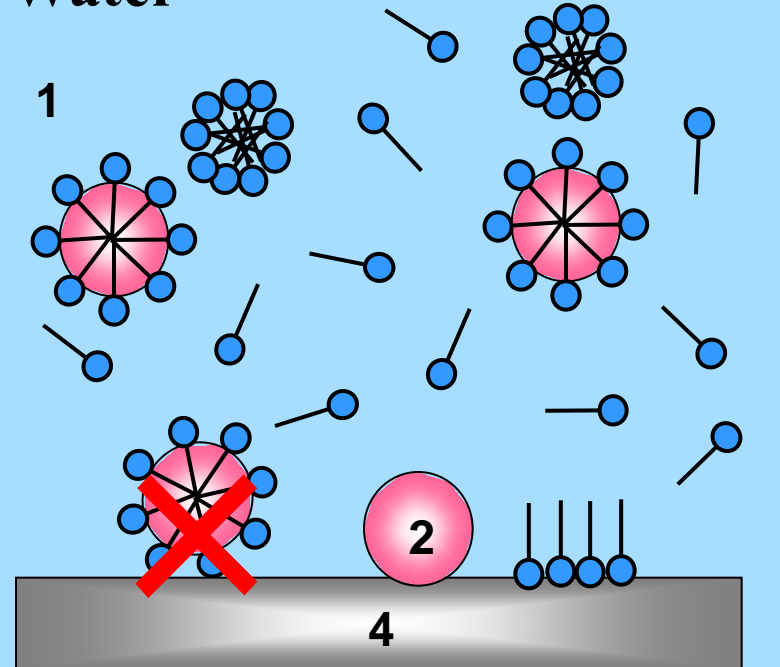
水に再分散させても安定である

界面活性剤エマルション

成分C: 水、油、界面活性剤、ミセル、固体、
 $C = 5 - 1 = 4$
 しかし、ミセルや界面活性剤は水溶液のため、**水相の従属相**である。

独立相 P: 水、油、固体 $P = 3,$
 $S = 3C - 2 = 3$

Water

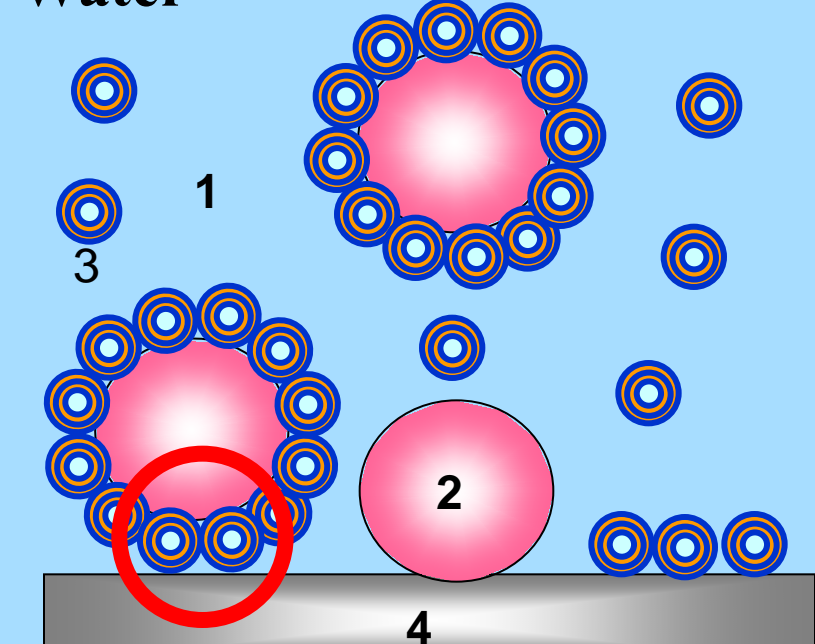


三相乳化エマルション

C: 水、油、粒子、固体 (全て独立相) $C = 4$
 P: 1, 2, 3, 4 (全て**独立相**) $P = 4$
 S : Number of type of surfaces

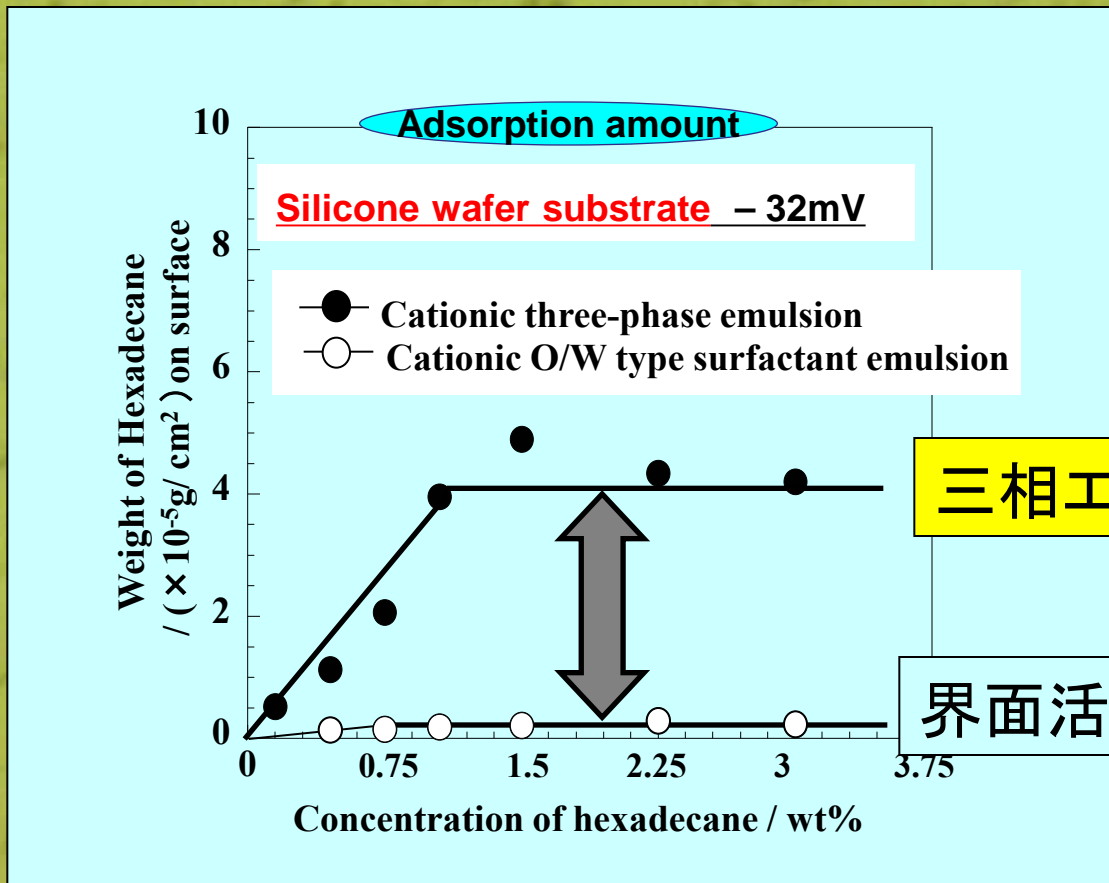
$$S = 4C - 2 = \frac{4 \cdot 3}{2 \cdot 1} = 6$$

Water



三相乳化エマルションは固体面に付着が可能

シリコンウェハーに吸着した 三相乳化エマルション



三相エマルション

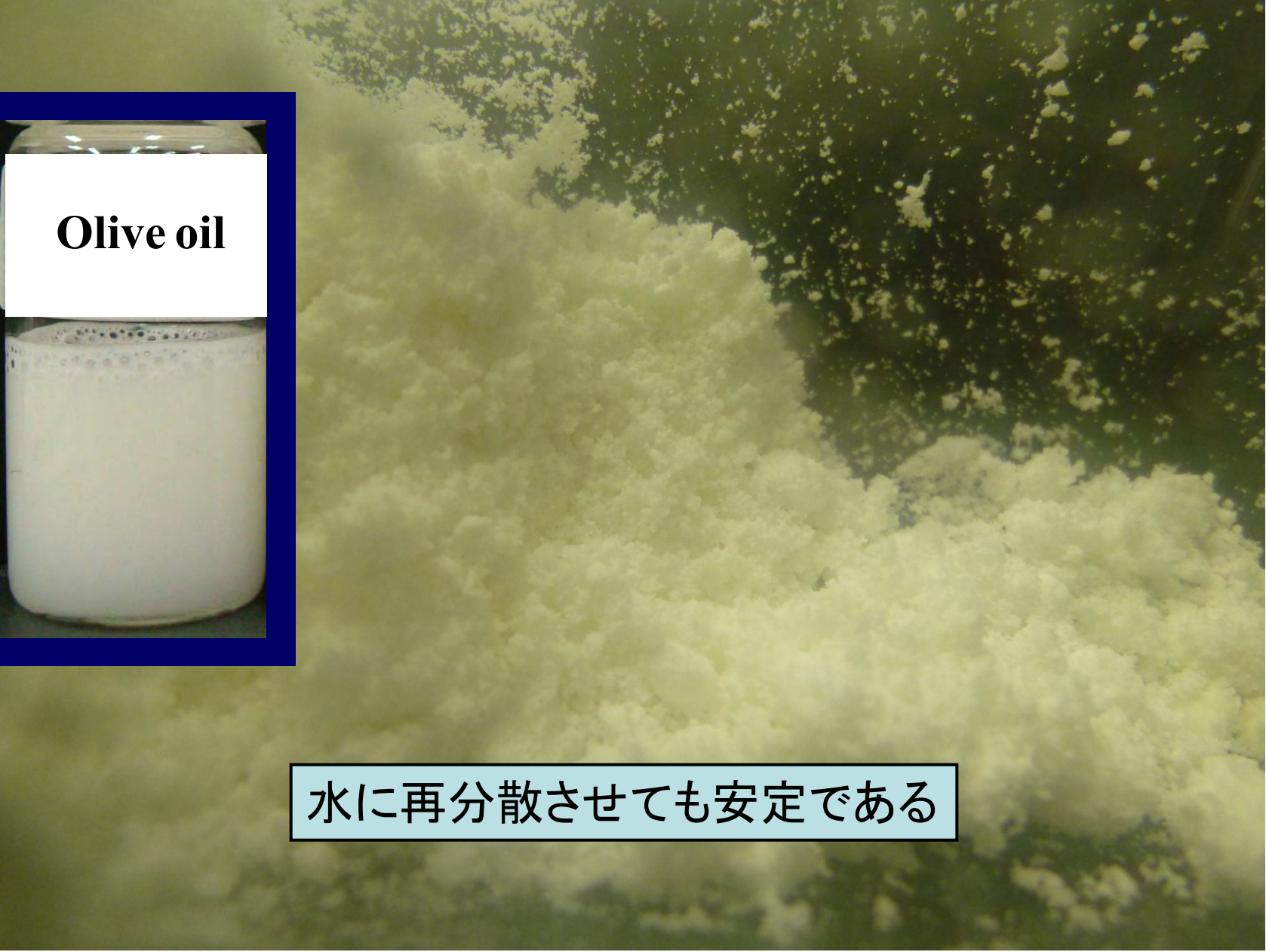
界面活性剤エマルション

10.00 μm/div
X 1000

潤滑、剥離剤、農薬、防虫などに応用可能



Olive oil



水に再分散させても安定である

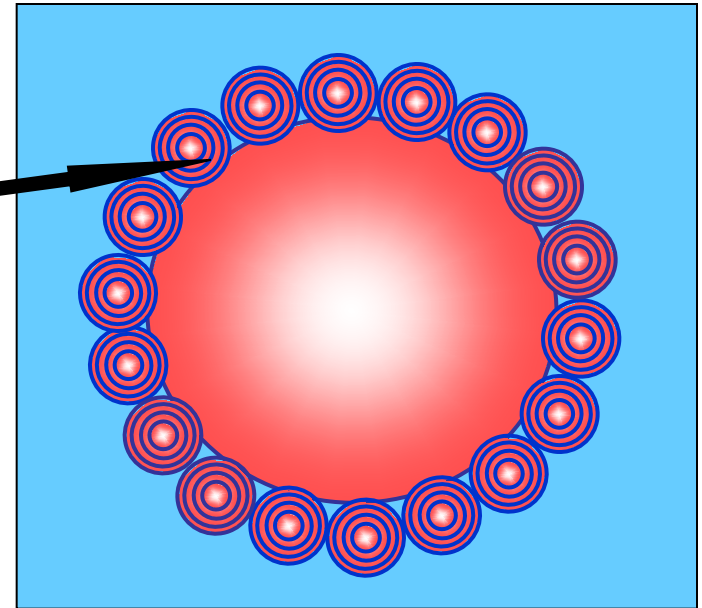
想定される用途

親水性ナノ粒子は独立相のため、少なくとも自由度1の独立示強変数を取ることができる

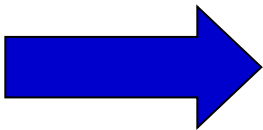
乳化粒子による機能発現

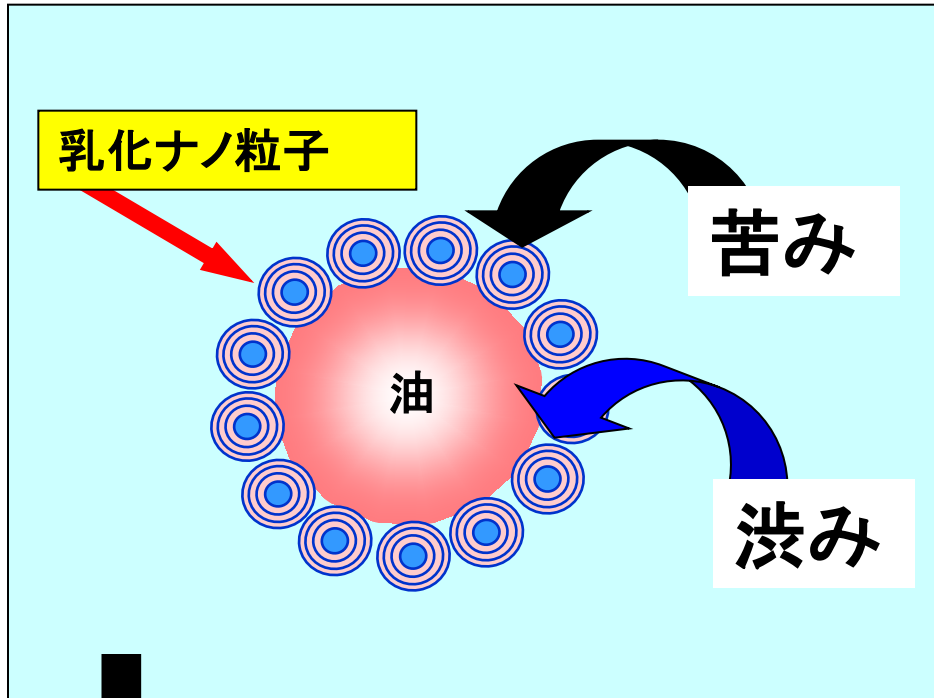
ソフトカプセル化現象

不可逆的に付着した乳化ナノ粒子は外相と内相の間で隔壁層の機能を示す。さらに、Bilayer系乳化粒子は水溶性有機物分子を乳化粒子内に可溶化する事ができるので、外水相中の溶存濃度を低減させることができる。



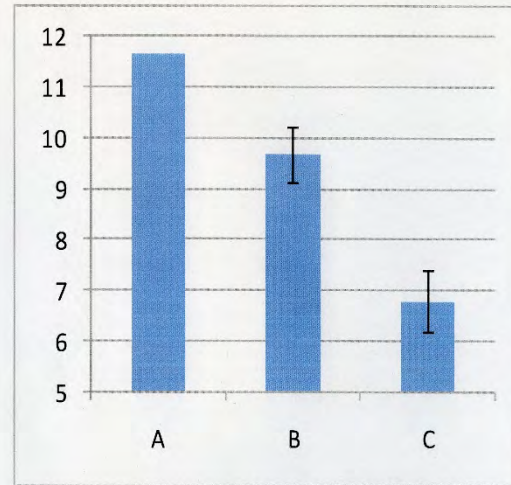
医薬・農薬、食品・化粧品など、多くの産業分野で機能性エマルジョンによる新規商品開発をもたらすことができるであろう。





- ① 内包物の徐放性・溶出抑制、抗酸化性
- ② 可溶化による有機物の補収、吸着性、苦み、渋みの低減化

**この特性を応用した
製品の開発**

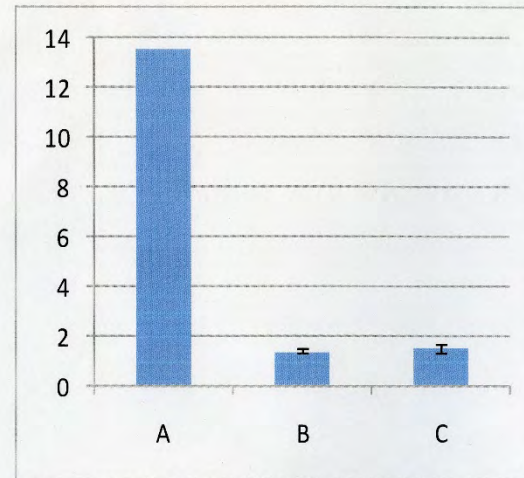


苦み

エラーバー：周回誤差

	記号	推定値	周回誤差
調製苦味(+)サンプル	A	11.66	0
調製苦味(+)サンプル+三相乳化粒子	B	9.68	0.54
調製苦味(+)サンプル+三相乳化粒子+油	C	6.81	0.62

図23 「塩酸塩苦味(後味)」における苦味(+)系サンプルの比較



渋み

エラーバー：周回誤差

	記号	推定値	周回誤差
調製渋味サンプル	A	13.58	0
調製渋味サンプル+三相乳化粒子	B	1.43	0.09
調製渋味サンプル+三相乳化粒子+油	C	1.56	0.17

図27 「渋味(後味)」における渋味系サンプルの比較

乳化系を基材とする多くの産業分野への応用が期待される。

・特に、界面活性剤では乳化・分散しにくい油剤
例えば：

高粘性油剤、高融点油剤・固形油

植物油・可食油剤

シリコン油、炭化フッ素油

医薬、農薬、機能性油剤

ガソリン、石油、重油、アスファルト、ピッチ等の鉱物油

各種粉末固体分散

テルペン系油剤・低界面張力油剤

などの油剤を乳化することができる。

・界面活性剤を使用しないで乳化物を調製することができる。人、自然環境に調和型の乳化方法

産学連携の経歴

1997年ー 三相乳化の実用化で企業と共同研究開始

2004年ー2010年 : エマルション燃料の共同開発

2007年ー大学発ベンチャー企業 :

未来環境テクノロジー株式会社 設立

その後 :

化粧品関連業界

化成品関連業界

食品・農薬等の関連業界など

多数企業と共同研究・開発・商品化を実施

<製品化実績>

化粧品 : 104件、食料品 : 7件、その他 : 3件



三相乳化物の登録商標

お問い合わせ先

神奈川県大学研究支援部

産官学連携コーディネーター 尾谷 敬造

TEL: 045-481-5661

FAX: 045-481-2764

e-mail: fs130175kp@kanagawa-u.ac.jp

ご静聴 有り難うございました。