

カチオン性界面活性剤存在下での
シリカによる Pickering エマルションの
特性評価

平成 27 年度修士論文

三重大学大学院工学研究科

博士前期課程 分子素材工学専攻

有機素材化学研究室

葛原 健輔

目次

第1章	緒言	1
第2章	実験	3
2-1.	試薬	3
2-1-1.	シリカ	3
2-1-2.	水	3
2-1-3.	シリコーンオイル	3
2-1-4.	ドデシルトリメチルアンモニウムクロライド	3
2-2.	サスペンションの調製	6
2-3.	エマルションの調製	6
2-4.	動的光散乱による粒度分布測定	9
2-5.	C ₁₂ TAC のシリカへの吸着量	9
2-6.	エマルションの経過観察	9
2-7.	シリコーンオイルの乳化率	9
2-8.	エマルション中のシリコーンオイルの体積分率	10
2-9.	エマルションの液滴径の測定	10
2-10.	レオロジー測定	11
第3章	結果と考察	12
3-1.	C ₁₂ TAC のシリカへの吸着量測定	12
3-2.	DLS 測定結果	12
3-3.	サスペンションの目視観察	12
3-4.	エマルションの経過観察	16

3-4-1. エマルションの目視観察とシリコンオイルの乳化率・体積分率	16
3-5. エマルションの光学顕微鏡観察における経時変化と平均液滴径	22
3-6. レオロジー測定	35
3-6-1. 動的粘弾性測定	35
3-6-2. 応力-ひずみ測定	36
第4章 結論	39
第5章 今後の展望	40
参考文献	41
謝辞	42

第 1 章 緒言

エマルションとは水と油のように互いに混じり合わない 2 種類の液体において、一方の液体が他方の液体中に微粒子状に分散した系のことをいう。エマルションは泡や煙そして固体粒子が液体中に分散したサスペンションなどのコロイド分散系の 1 つであり、食品、塗料、医薬品、農薬および化粧品などの幅広い分野に応用されている。エマルションの型には油が液滴(分散質)として水中(分散媒)に分散した O/W(oil in water)型とこれとは分散媒と分散質が逆転した W/O(water in oil)型があり、これらは単純エマルションと呼ばれている。その中でも、O/W/O、W/O/W エマルションのような複合体(多相)エマルションと呼ばれるものもある。エマルションは極めて大きな液-液界面を持っており、この面積と界面張力の積である界面エネルギーのために熱力学的に不安定であり、液滴と分散媒の密度差によりクリーミングや沈降や液滴間の引力による凝集を経て、液滴同士の合一が起こり、最終的には元の水と油の 2 相に分離してしまう。そのため界面活性剤や高分子などの乳化剤を分散媒に加えることにより界面エネルギーをできるだけ小さくしエマルションを安定化させることができる。本研究室でも乳化剤にアニオン性界面活性剤として広く用いられているドデシル硫酸ナトリウム[1]や熱感応性高分子であるポリ-N-イソプロピルアクリルアミド[2]や水溶性セルロースであるヒドロキシプロピルメチルセルロース[3]を用いた研究がある。

乳化剤に固体粒子を用いたエマルションは、Pickering エマルションと呼ばれ、1907 年に Pickering が硫酸銅(II) を乳化剤に用いて O/W エマルションを調製したことを初めとする。[4]その後、Finkle 等[5]によって、Pickering エマルションの安定性において粒子のぬれ性が大きく依存していることや、O/W や W/O などのエマルションの型と接触角との間に重要な関係があることが提唱された。そして近年、Pickering エマルションは非常に高い安定性が得られることから注目され、多くの研究が行われている。例

例えば、Binks 等は、乳化剤としてシリカを用い、仕込み量やその表面修飾率の違い、塩添加による電荷の遮蔽により、転相が起きることを示した。[6, 7] 本研究室でもこれまでに界面活性剤やシリカ粒子を乳化剤に用いて水とシリコンオイルから調製したエマルションの研究が行われてきた。

本研究では、それぞれ単体では乳化できない濃度範囲のカチオン性界面活性剤とシリカ粒子を組み合わせ乳化剤として用いることでエマルションを調製し、得られたエマルションを粒径観察やレオロジー特性などから評価した。

第2章 実験

2-1 試薬

2-1-1 シリカ

乳化剤のシリカには、日鉄鉱業株式会社製の中空シリカ(シリナックス)を使用した。平均粒径は約 100nm である。シリナックスは十分真空乾燥した後に用いた。中空シリカの製造方法は、第1工程において、炭酸カルシウムを水系にて調製し、その後、脱水して含水ケーキの状態とし、第2工程においては、第1工程の含水ケーキをアルコール中に分散させ、アンモニア水、水、シリコンアルコキシドを添加することにより、シリカでコーティングされた炭酸カルシウムを調製した後、アルコール及び水による洗浄を行い、再び含水ケーキとし、第3工程において、第2工程の含水ケーキを水に分散させ、酸を添加して、炭酸カルシウムを溶解させることを特徴とする。(国立大学法人名古屋工業大学, 武井孝, 金村聖志, 日鉄鉱業株式会社 シリカ中空粒子の製造方法 特開 2006-256921. 2006-9-28)

シリナックスの透過型電子顕微鏡画像を Fig. 1 に、物性値を Table 1 に示す。

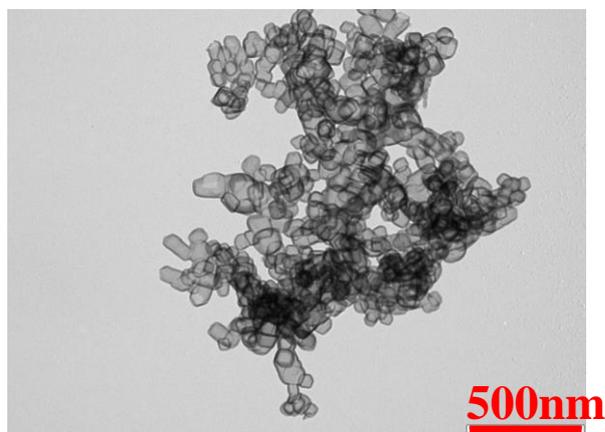


Fig. 1 シリナックスの TEM 画像

Table 1 シリナックスの物性値

分散質名	一次粒子径 (nm)	シリカ殻厚 (nm)	比表面積 (m ² /g)	かさ密度 (g/mL)
中空シリカ	80～130	5～15	100～500	0.03～0.07

2-1-2 水

サスペンションの分散媒には、水道水をイオン交換樹脂に通し、それを4連式純水製造システム(MILLIPORE 社製)に通したものをを使用した。

2-1-3 シリコーンオイル

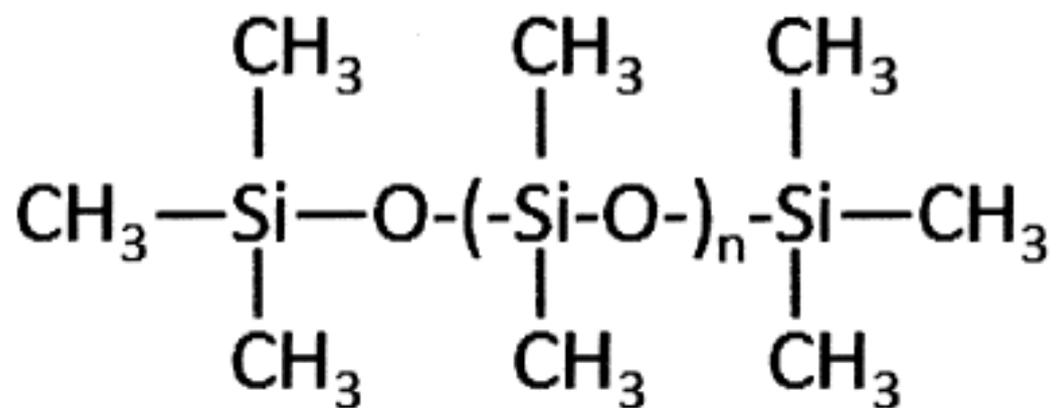
エマルションの油相には信越化学工業株式会社製のシリコーンオイル KF-96L-1cs を使用した。比重は0.818、動粘度は25°Cで1cStである。シリコーンオイルの構造は Fig. 2a に示す。

2-1-4 ドデシルトリメチルアンモニウムクロライド

カチオン性界面活性剤には東京化成工業株式会社製のドデシルトリメチルアンモニウムクロライド:Dodecyltrimethylammoniumchloride (C₁₂TAC)を用いた。25°Cにおける臨界ミセル濃度は22.5mMであり、この値は過去の研究で導電率測定により調べられた。[8]

Fig. 2b に C₁₂TAC の構造式を示す。

(a)



(b)

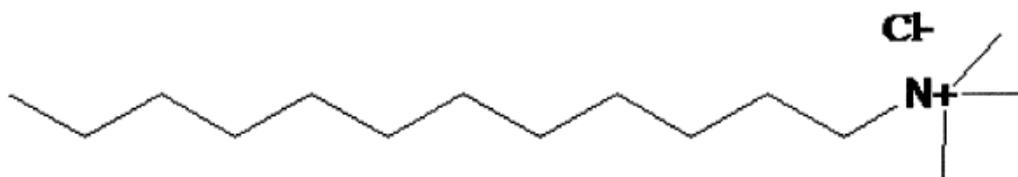


Fig. 2 (a)シリコーンオイル (b)C₁₂TAC の構造式

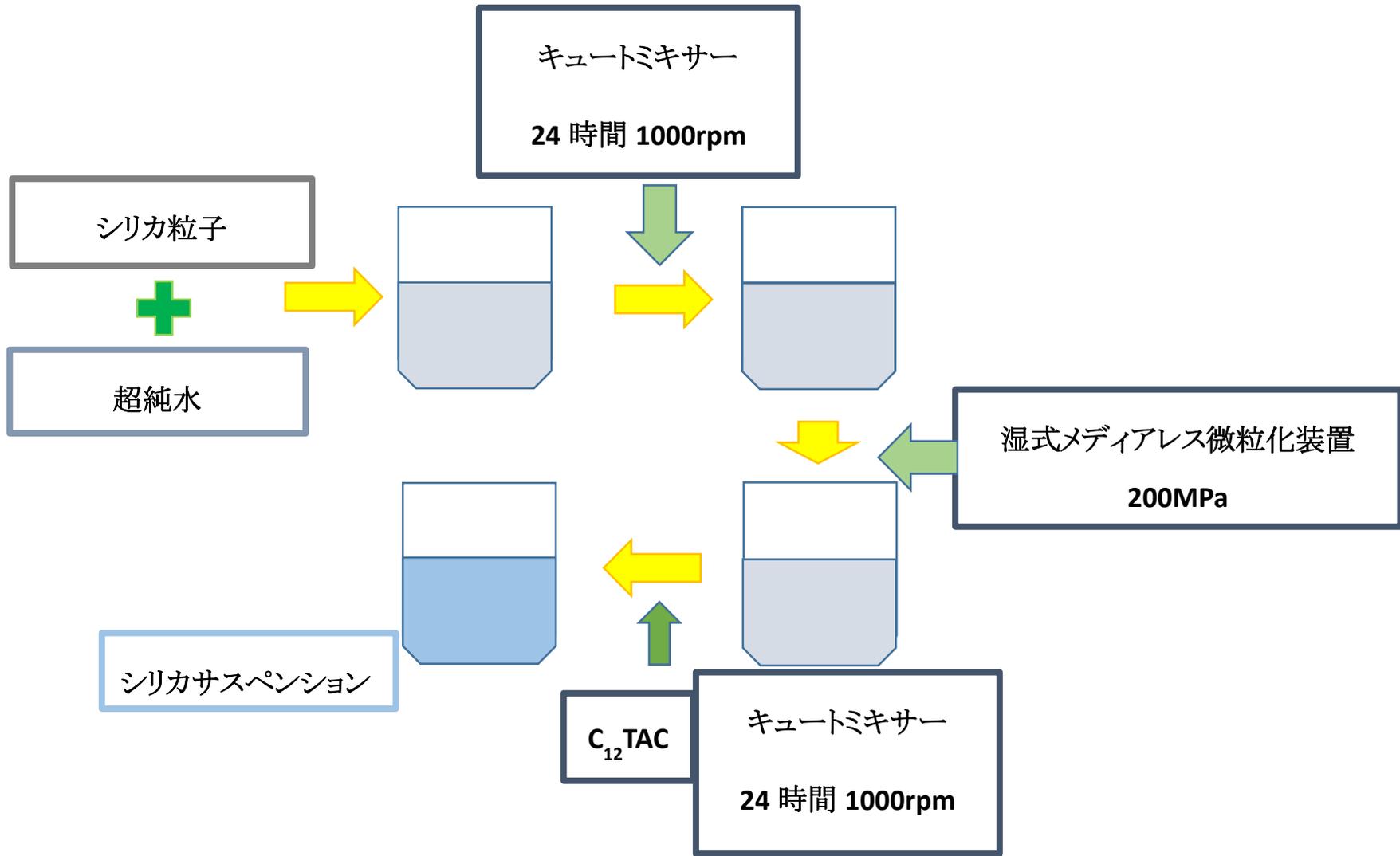
2-2 サスペンションの調製

超純水に対してシリカ濃度が 2wt%となるように 50mL 遠沈管に 30mL の超純水とシリカを加え、高速振とう機 EYELA CM1000(東京理科機器株式会社)を用いて 1000rpm で 24 時間振とうさせ、次に小型卓上型メディアレス湿式微粒化装置 NV-200(吉田機械興業株式会社)を用いて 200MPa の圧力を印加しサスペンションを調製した。印加の際にサスペンションの温度上昇が見られ、液体の一部の蒸発により濃度変化が見られたため絶乾法により濃度を求め超純水を加えることで 2wt%に調製した。

次に、上記の 2wt%シリカサスペンション 30mL に C₁₂TAC 水溶液 30mL を加え、24 時間 1000rpm で振とうすることでシリカ濃度 1wt%、所定の C₁₂TAC 濃度(0.001CMC、0.005CMC、0.01CMC、0.01CMC、0.1CMC、0.3CMC)となるようにサスペンションを調製し、エマルションの水相として用いた。上述したサスペンションの調製手順は Fig. 3 に示す。

2-3 エマルションの調製

2-2 で調製したサスペンションを 500ml トールビーカーに移し、これにシリコーンオイル 60ml を加え、高速攪拌回転装置である T.K. ロボミックス(特殊機化工業株式会社)を用いて 8000rpm で 30 分攪拌することで Pickering エマルションを得た。攪拌終了後、内径 36mm のサンプル瓶に、底から高さ約 8cm まで、エマルションを入れ、25℃の空気恒温槽で保管し、2 週間経過観察を行った。上述したエマルションの調製手順は Fig. 4 に示す。



Fig, 3 サスペンションの調製手順

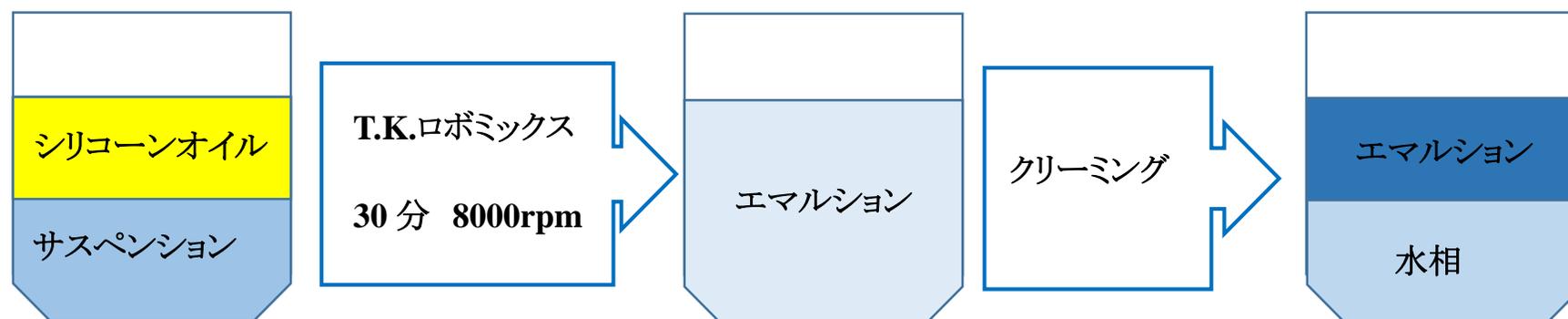


Fig. 4 エマルジョンの調製手順

2-4 動的光散乱による粒度分布測定

それぞれの C₁₂TAC 濃度におけるシリカサスペンションのシリカ粒子の平均粒径は大塚電子株式会社製の粒径アナライザー FPAR-1000 を用い、動的光散乱(DLS)測定から求めた。サスペンションは円柱型ガラスセルの中に入れ、得られた散乱データは光子相関スペクトルとして表し、キュムラント法を用いてシリカの平均粒径を求めた。サスペンションは調製直後のものを測定し、25℃の条件下で行った。

2-5 C₁₂TAC のシリカへの吸着量測定

サスペンションを遠心分離し、導電率計 SevenMulti(メトラー・トレド社製)を用いて上澄み溶液の導電率を測定することで C₁₂TAC のシリカへの吸着の有無を調べた。

2-6 エマルションの経過観察

2-4 で調製されたエマルションは 25℃の空気恒温槽内に静置して保管した。エマルションの目視観察は、クリーミングによる体積分率の変化がほとんどなくなったと考えられる7日間まで、継続的に行った。

2-7 シリコーンオイルの乳化率

攪拌後のエマルションについて、攪拌前のシリコーンオイルがどれだけ乳化されたかを示す乳化率を式(1)のように定義した。

$$\text{乳化率} = \frac{\text{シリコーンオイルの体積} - (\text{染み出したシリコーンオイルの体積})}{\text{シリコーンオイルの体積}} \quad (1)$$

2-8 エマルション中のシリコーンオイルの体積分率

攪拌7日後のエマルションについて、エマルション相の体積に含まれるオイルの体積の割合として式(2)を用いて体積分率 Φ を求めた。

$$\text{体積分率 } \Phi = \frac{\text{乳化に使われたシリコーンオイルの体積}}{\text{エマルション相の体積}} \quad (2)$$

2-9 エマルションの液滴径の測定

液滴径の測定にはメイジテクノ株式会社製の光学顕微鏡 MX-4000 を用いた。乳化相の中層からエマルションをパスツールピペットで少量取り、2穴式スライドガラスに数滴垂らし、その上からカバーガラスを被せて測定を行った。エマルションの液滴径は式(3)のように Sauter 平均粒径 D_z として計算した。

$$D_z = \frac{\sum n_i D_i^3}{\sum n_i D_i^2} \quad (3)$$

ここで、 D_i は液滴径、 n_i は D_i の大きさの液滴径の個数である。

2-10. レオロジー測定

クリーミング完了後のエマルションを用いてレオロジー測定を行った。測定にはレオメーターMCR-300 (Paar Physica 社製)を用いた。治具にはコーンプレート(コーン径: 25 mm、コーン角: 1°)を使用し、測定は 25°C で行った。測定は、応力-ひずみ測定、および動的粘弾性測定を行った。応力-ひずみ測定は $0.1\sim 500\text{Pa}$ の範囲の応力制御によって行った。動的粘弾性測定は $f=1\text{ Hz}$ で $0.01\sim 1000\%$ の範囲でひずみ依存性測定を行い、貯蔵弾性率がひずみに依存しない領域(線形領域)を求めた。再現性を見るために全ての測定を3回ずつ行い、試料は測定の度に入れ替えた。

第 3 章 結果と考察

3-1 C₁₂TAC のシリカへの吸着

C₁₂TAC 溶液の導電率を測定して検量線を求めた。2-2 で調製したサスペンションの上澄み溶液の導電率を測定し、検量線と比較した。その結果を Fig. 5 に示す。今回用いた濃度の C₁₂TAC では、そのほとんどがシリカに吸着していないことがわかった。これは CMC よりかなり低い濃度の C₁₂TAC を用いたためであると考えられる。

3-2 DLS 測定結果

DLS 測定によるサスペンション調製直後のシリカ粒子の平均粒径を Fig. 6 に示す。C₁₂TAC の濃度が高いサスペンションほどシリカの平均粒径が大きくなることがわかった。これは、C₁₂TAC がカチオン性の界面活性剤であることが関係していると考えられる。水中においてシリカ粒子は表面シラノール基が負に帯電するため、静電反発により分散安定している。しかし、カチオン性の界面活性剤が添加されることで電荷が遮蔽されるために、シリカの二次粒子同士が凝集し、粒径は大きくなったと考えられる。

3-3 サスペンションの目視観察

シリカ濃度 1wt%、各 C₁₂TAC 濃度 (0CMC、0.001CMC、0.01CMC、0.1CMC) でのサスペンションの調製直後、及び調製 7 日後の目視観察結果を Fig.7 に示す。これより、C₁₂TAC の濃度が高いサスペンションほどシリカ粒子が沈降していることがわかった。これも DLS 測定結果と同様の理由であると考えられる。

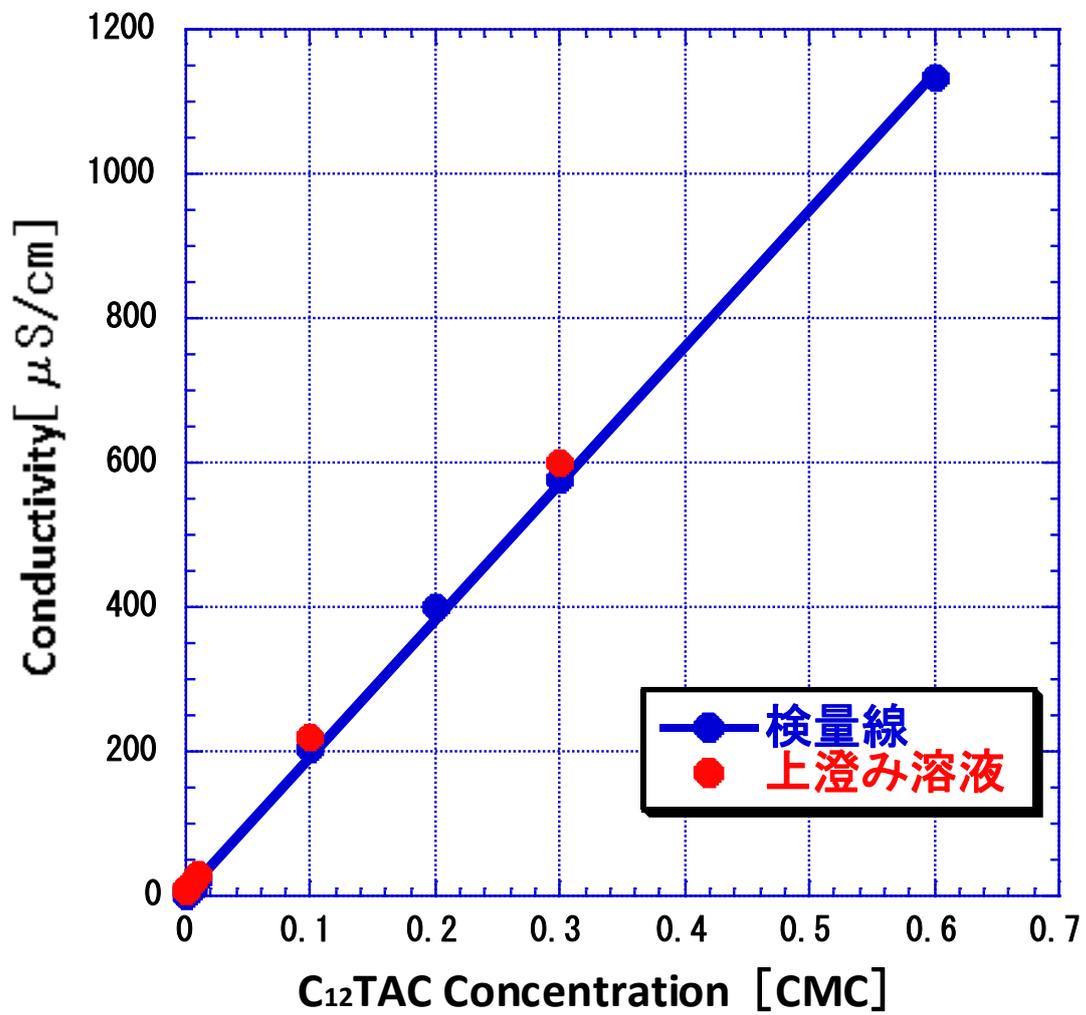


Fig. 5 C_{12}TAC 水溶液とサスペンションの上澄み溶液の導電率測定の結果

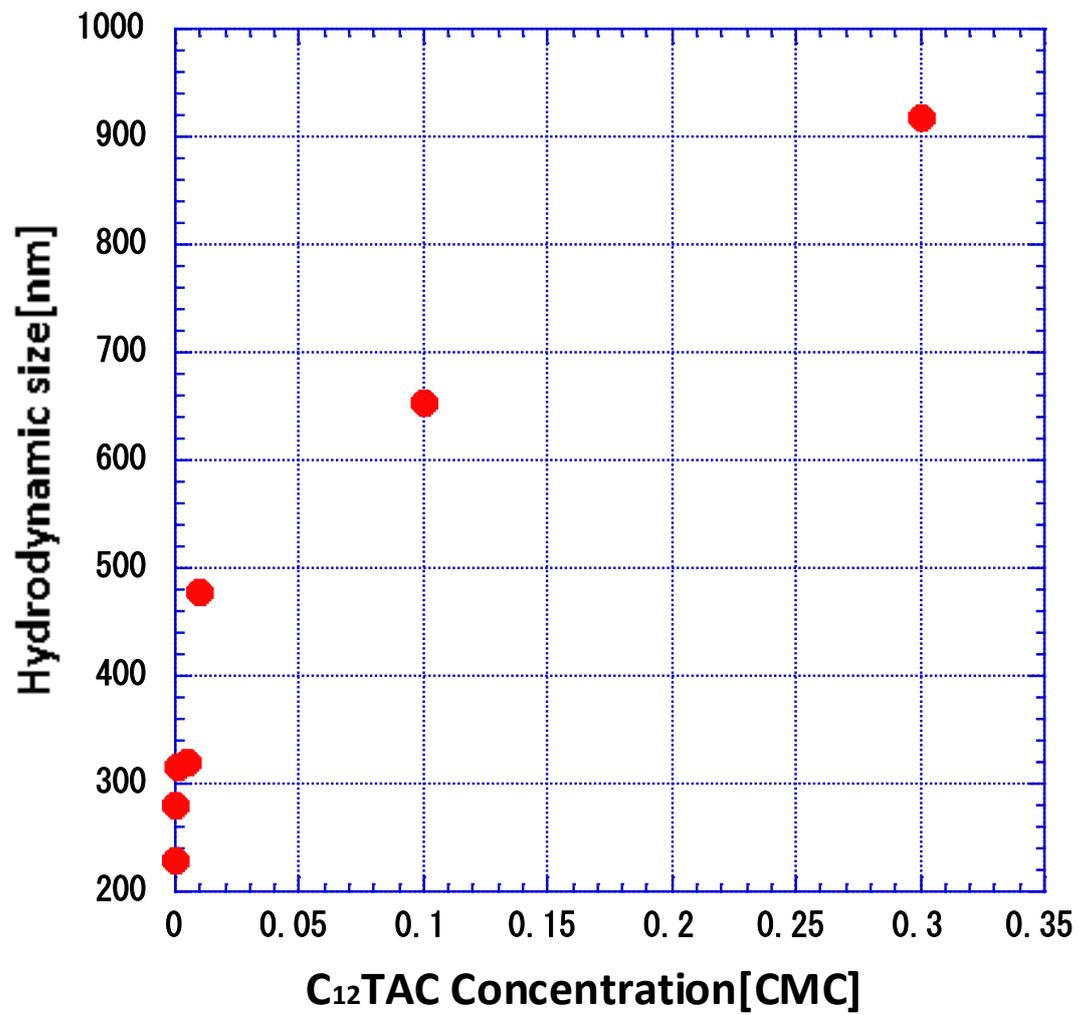


Fig. 6 各 C₁₂TAC 濃度、シリカ濃度 1wt% で調製したサスペンションの攪拌直後の平均粒径値

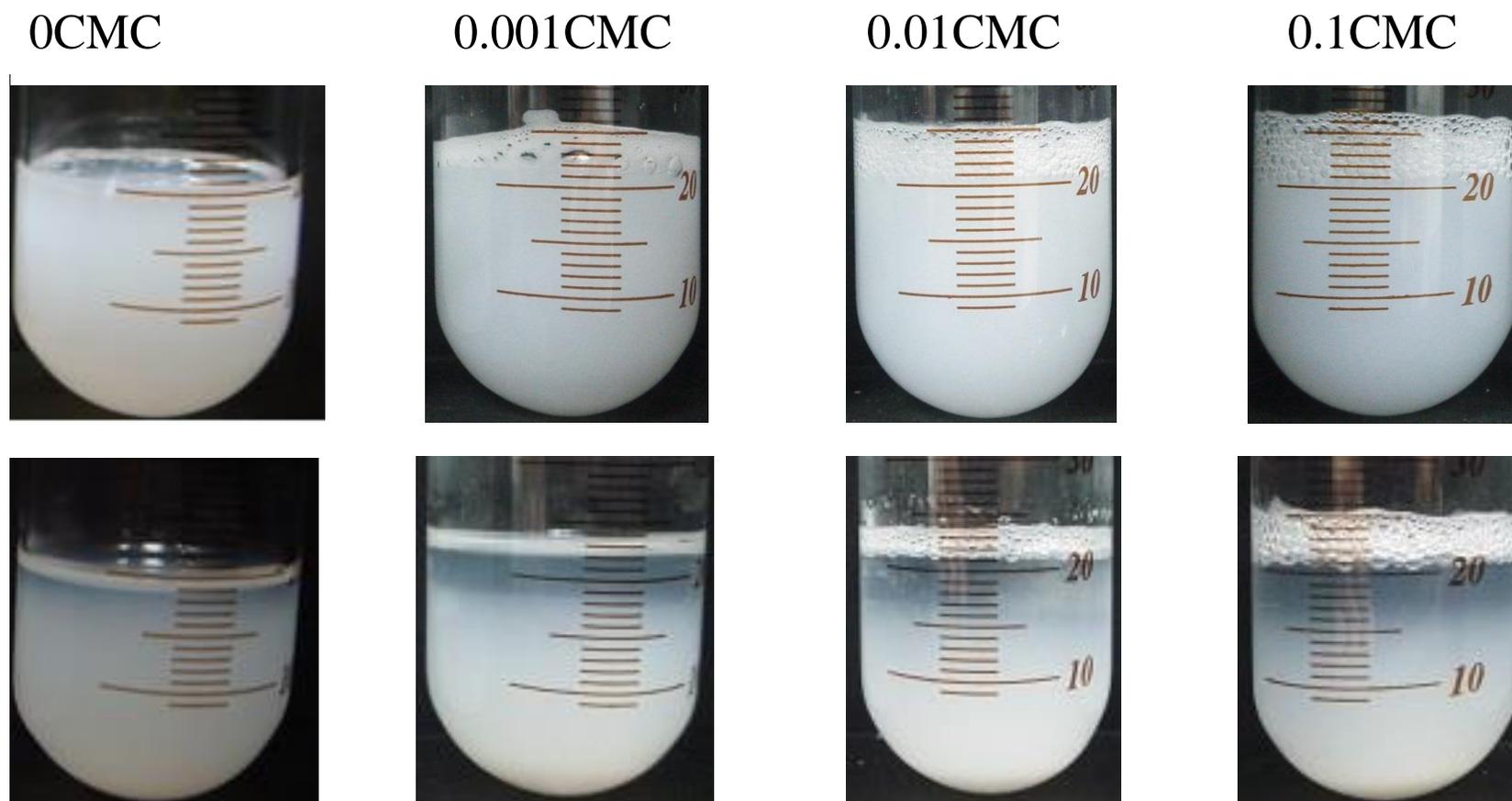


Fig. 7 各 C₁₂TAC 濃度、シリカ濃度 1wt% で調製したサスペンションの目視観察画像

(上段:調製直後 下段:調製 7 日後)

3-4 エマルションの経過観察

3-4-1 エマルションの目視観察とシリコーンオイルの乳化率・体積分率

Fig. 8-1 にシリカ無し、 $C_{12}TAC$ 0.01CMC、0.1CMC、0.3CMC 及びシリカ 1wt%、 $C_{12}TAC$ 無し、0.001CMC で調製したエマルションの調製直後、及び 7 日後の目視観察写真を示す。この濃度範囲での $C_{12}TAC$ 単独のエマルションはクリーミングと油の染み出しが見られ安定なエマルションは得られなかった。またシリカを加えたエマルションでも $C_{12}TAC$ 無し、0.001CMC の濃度ではかなりの油の染み出しが見られ安定なエマルションは得られなかった。

Fig. 8-2、Fig. 8-3 にシリカ 1wt%、 $C_{12}TAC$ 0.005CMC、0.01CMC、0.1CMC、0.3CMC で調製したエマルションの調製直後、1 日後、3 日後 7 日後の目視観察写真を示す。この条件では安定なエマルションが得られた。得られたエマルションはすべて水中にシリコーンオイルが分散した oil in water(O/W) エマルションであった。目視観察の結果、下層に水相が生じるクリーミングが観察された。 $C_{12}TAC$ 濃度の増加に伴い水相の生じる量は減少する傾向が見られた。 $C_{12}TAC$ 濃度を増加させることでクリーミングを妨げることができたと考えられる。

Table 2 にシリカ 1wt%、各 $C_{12}TAC$ 濃度 (0.005CMC、0.01CMC、0.1CMC、0.3CMC) で調製したエマルションについて、Table 3 にシリカ無し、 $C_{12}TAC$ 0.3CMC で調製したエマルションについて攪拌 7 日後のシリコーンオイルの乳化率・体積分率を示す。シリカを 1wt%、 $C_{12}TAC$ 0.005CMC 以上で得られたエマルションについて、シリコーンオイルの染み出しは見られず、100%乳化することができた。また、シリコーンオイルの体積分率は $C_{12}TAC$ 濃度が低いエマルションではクリーミングによって液滴が密になり、0.005CMC、0.01CMC では球体がランダムに最密充填した際の体積分率である 0.635 の値よりも大きいものとなった。これは、光学顕微鏡画像で見られるようなエマルション

の変形が原因であると考えられる。また、 $C_{12}TAC$ 濃度が低いものは 1 日後にはクリーミングが完了し、濃度が高いものは徐々にクリーミングが進行し体積分率は比較的小さな値となった。 $C_{12}TAC$ 濃度が $0.005CMC$ 、 $0.01CMC$ の低濃度で調製したエマルションではクリーミング後の水相にシリカの分散が見られ、液滴に対し未吸着なシリカが存在したが、 $0.1CMC$ 以上ではシリカがすべて乳化に使われていることが目視観察から観察された。 $C_{12}TAC$ 濃度が高いものほどシリカの平均粒径が大きく、エマルションの乳化にすべてのシリカが使われていることからクリーミングが妨げられ、体積分率の値が低くなったと考えられる。 $C_{12}TAC 0.3CMC$ でシリカの有無についてエマルションを比較したところ、シリカ無しのエマルションは不安定であり、油の染み出しが多く見られ乳化率、体積分率はかなり低い値を示した。

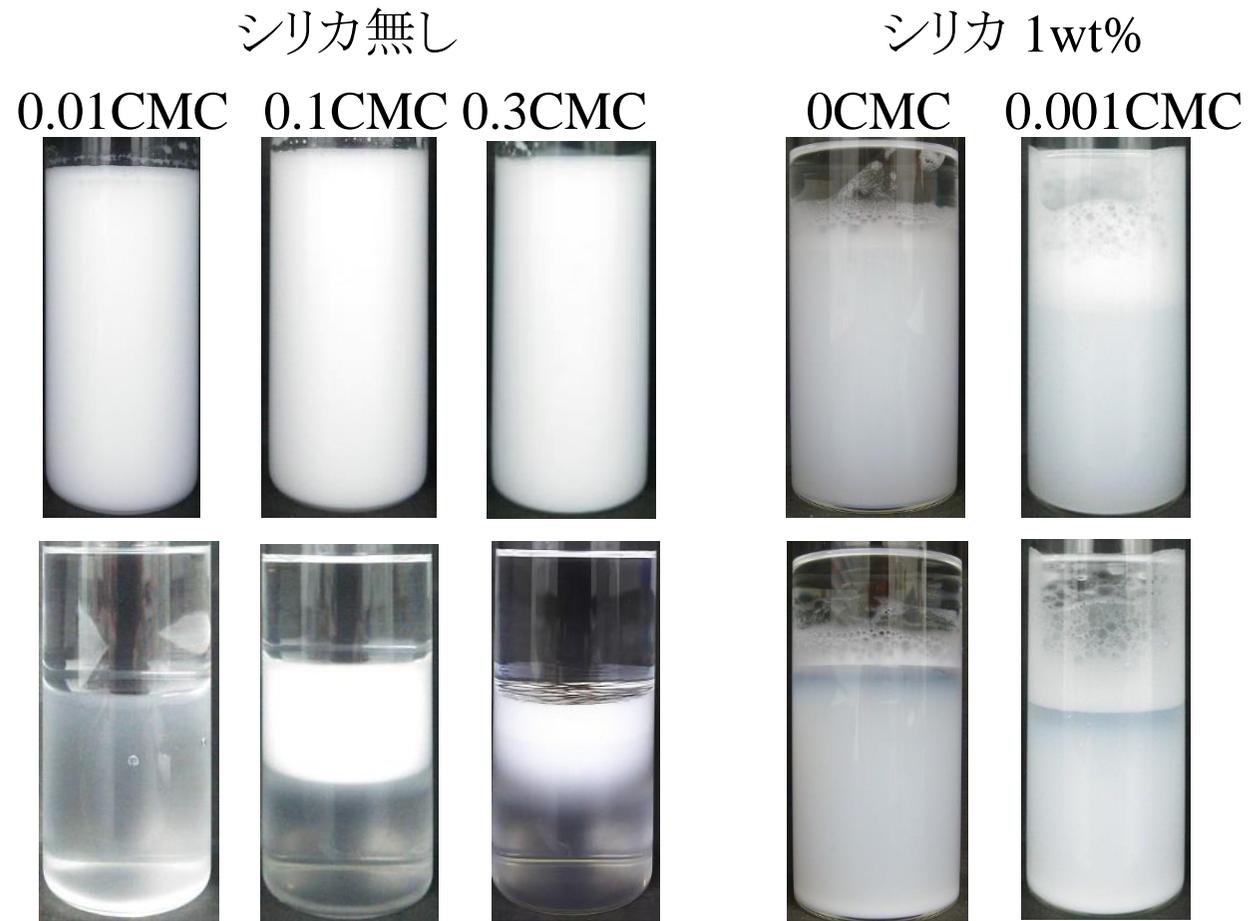


Fig. 8-1 各 C₁₂TAC 濃度で調製したエマルジョンの調製直後、および7日後の目視観察画像

(左側:シリカ無し 右側:シリカ 1wt%)

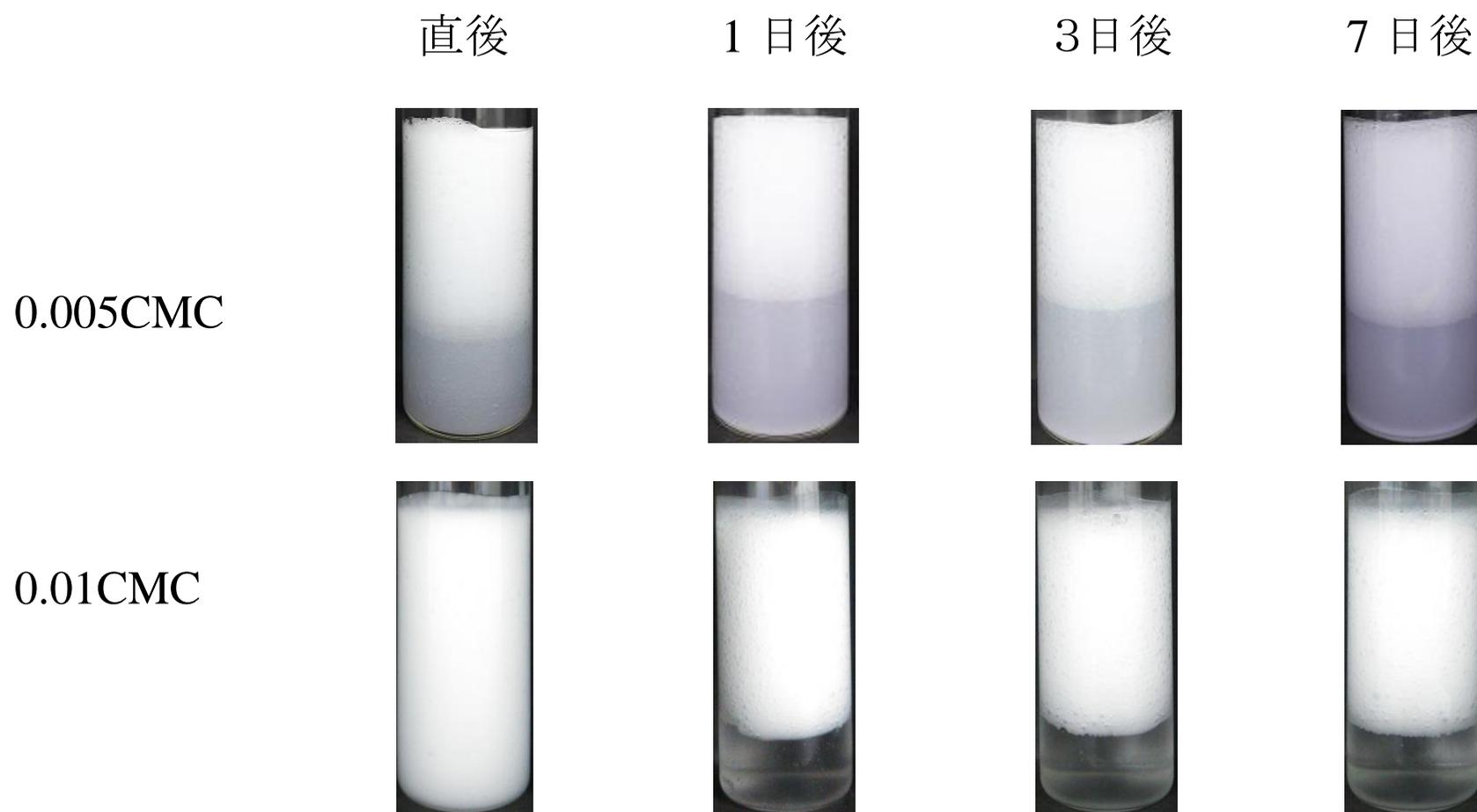


Fig. 8-2 シリカ濃度 1wt%、 $C_{12}TAC$ 濃度 0.005CMC、0.01CMC で調製した
エマルションの調製直後、1日後、3日後、7日後の目視観察画像

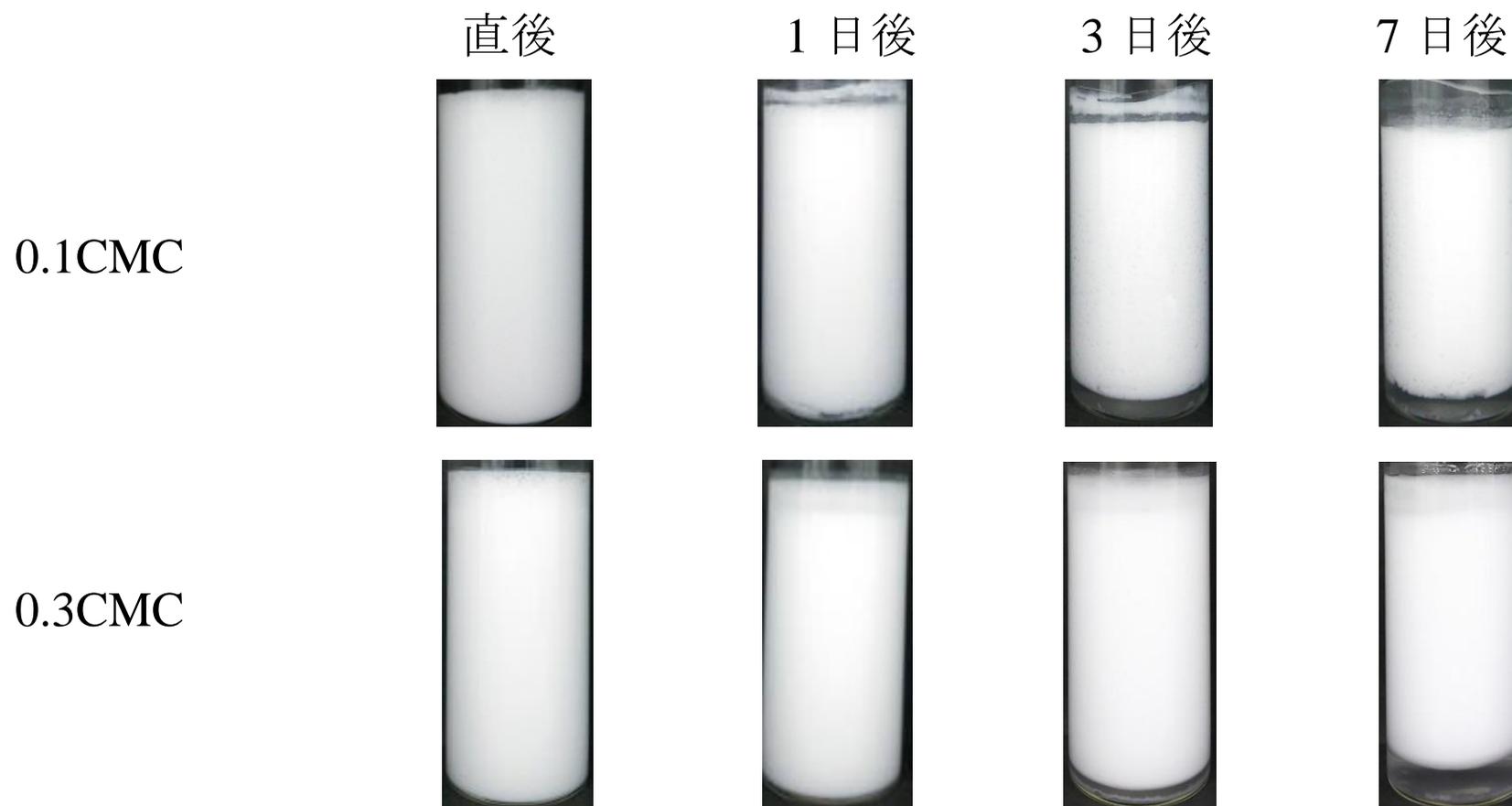


Fig. 8-3 シリカ濃度 1wt%、 $C_{12}TAC$ 濃度 0.1CMC、0.3CMC で調製した
エマルションの調製直後、1 日後、3 日後、7 日後の目視観察画像

Table 2 シリカ 1wt%、各 C₁₂TAC 濃度で調製したエマルションの攪拌 7 日後のシリコーンオイルの乳化率 Φ_{oil} と体積分率 $\Phi_{oil/emul}$

C ₁₂ TAC 濃度(CMC)	Φ_{oil}	$\Phi_{oil/emul}$
0.005	1.0	0.80
0.01	1.0	0.69
0.1	1.0	0.55
0.3	1.0	0.56

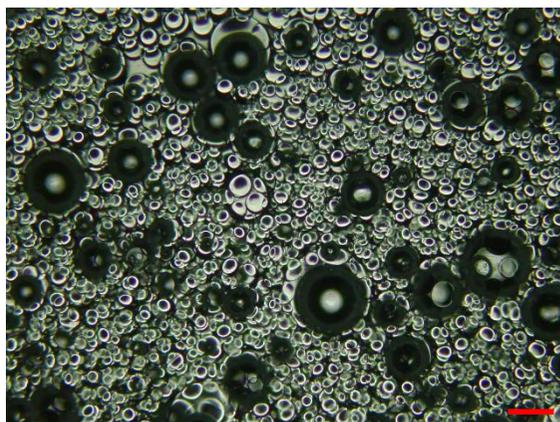
Table 3 シリカ無し C₁₂TAC 濃度で調製したエマルションの攪拌 7 日後のシリコーンオイルの乳化率 Φ_{oil} と体積分率 $\Phi_{oil/emul}$

C ₁₂ TAC 濃度(CMC)	Φ_{oil}	$\Phi_{oil/emul}$
0.3	0.37	0.28

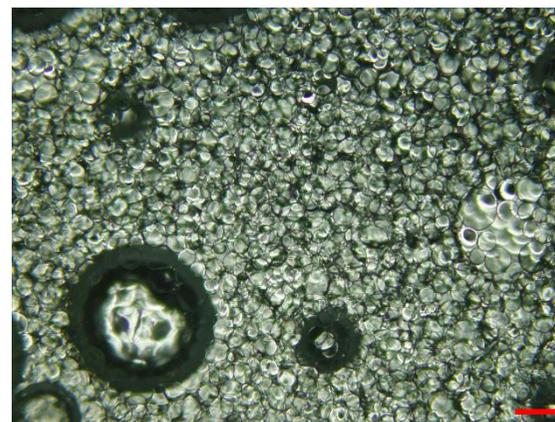
3-5 エマルションの光学顕微鏡観察における経時変化と平均液滴径

Fig. 9 にシリカ 1wt%、各 C₁₂TAC 濃度(0.005CMC、0.01CMC、0.1CMC、0.3CMC)で調製したエマルションの調製直後、1 日後、3 日後、7 日後における光学顕微鏡写真をそれぞれ示し、Fig. 10 に各エマルションの調製直後、及び調製7日後の液滴径のヒストグラムを示す。C₁₂TAC 濃度が 0.1CMC 以上の濃度では直接光学顕微鏡で観察できなかったため液滴を水で希釈し観察した。また、またエマルションの調製直後、及び調製7日後の平均液滴径(D_z)と標準偏差(s)及び相対標準偏差(CV)を Table 4、Table 5 にそれぞれ示す。C₁₂TAC 濃度が低いものほど液滴径が大きいものとなった。0.01CMC 及び 0.005CMC では高い体積分率の理由と考えられる液滴のひずみが観察された。Table 6、Table 7 に各シリカ濃度で調製したエマルションの調製直後から調製7日後までの液滴径の経時変化を示す。

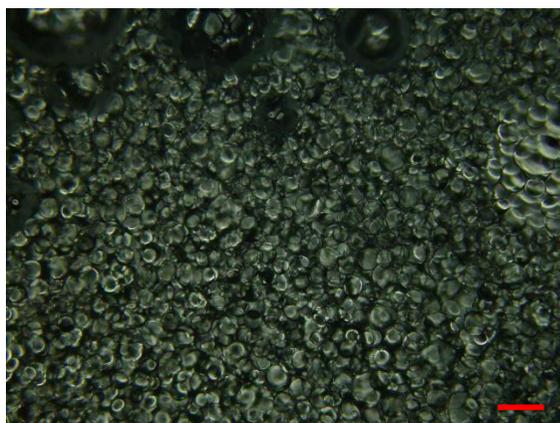
直後

200 μ m

1 日後

200 μ m

3 日後

200 μ m

7 日後

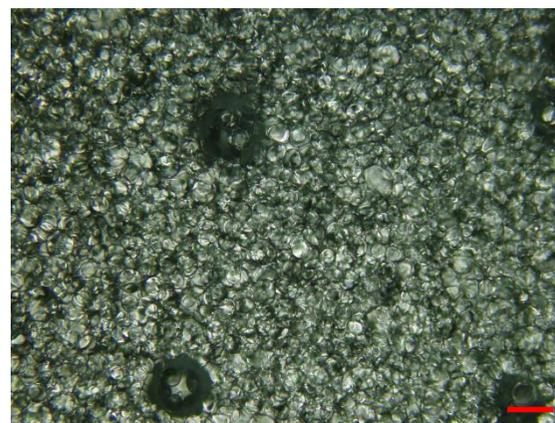
200 μ m

Fig. 9-1 $C_{12}TAC$ 濃度 0.005CMC、シリカ 1wt% で調製したエマルションの調製直後、1 日後、3 日後、7 日後の顕微鏡観察画像

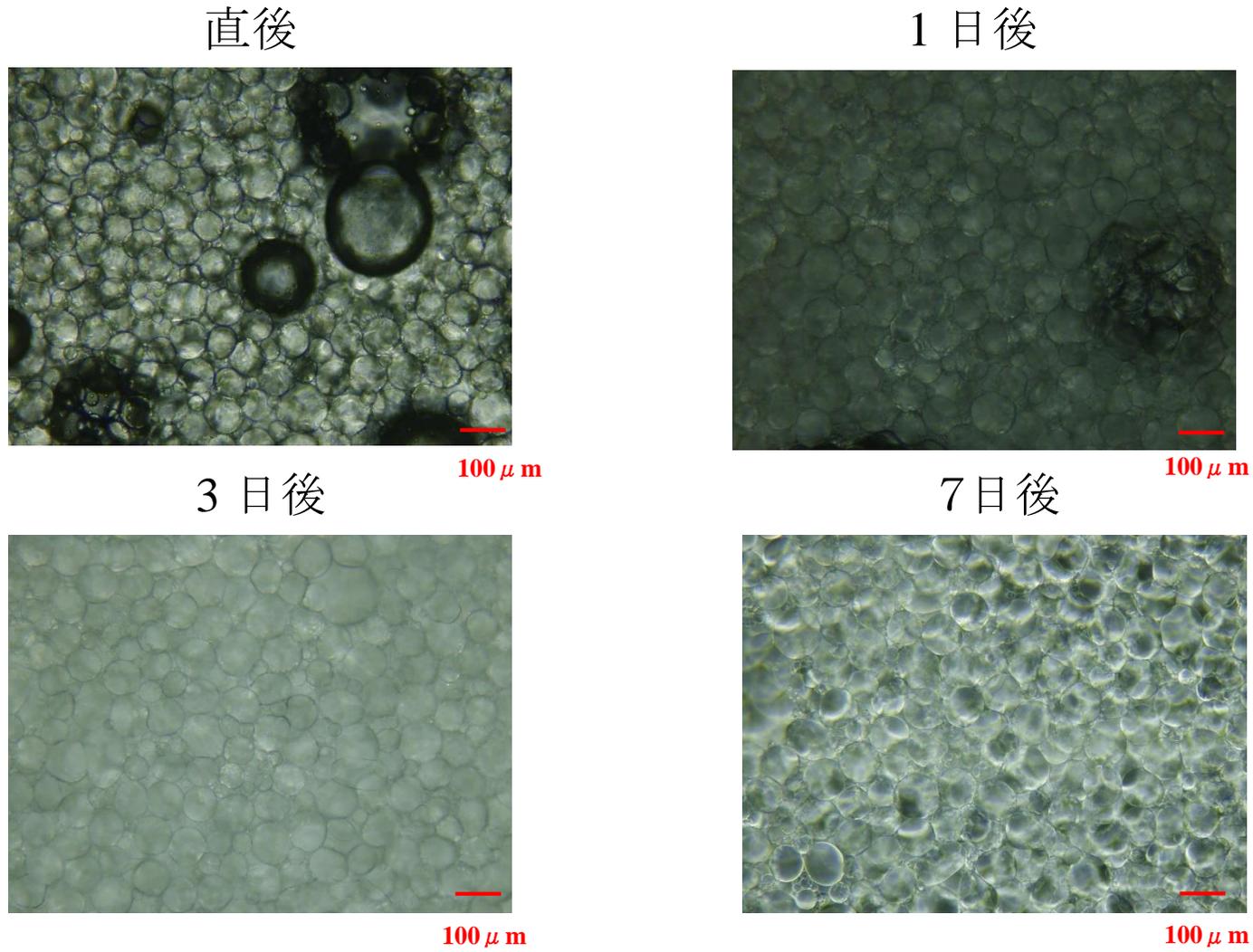


Fig. 9-2 $C_{12}TAC$ 濃度 0.01CMC、シリカ 1wt% で調製したエマルションの調製直後、1 日後、3 日後、7 日後の顕微鏡観察画像

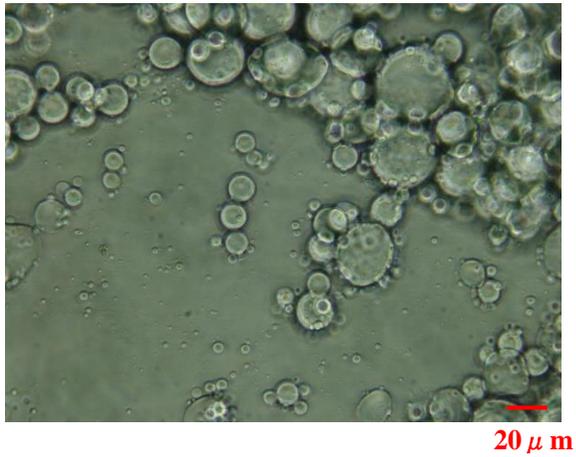
直後



1日後



3日後



7日後

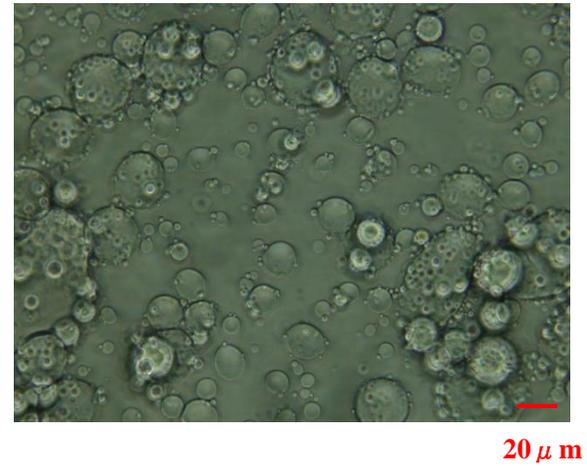
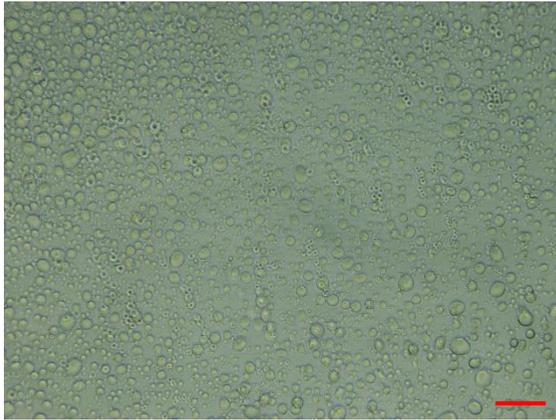
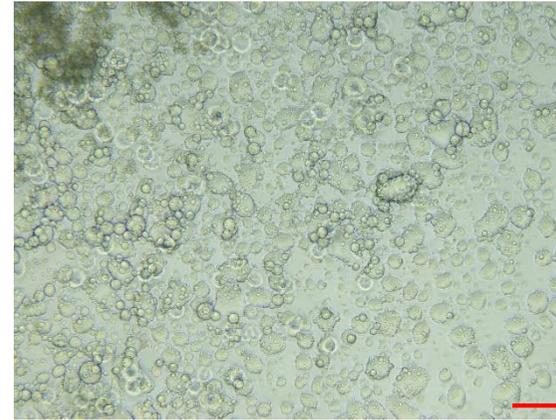


Fig. 9-3 C₁₂TAC 濃度 0.1CMC、シリカ 1wt%で調製したエマルションの調製直後、1日後、3日後、7日後の顕微鏡観察画像

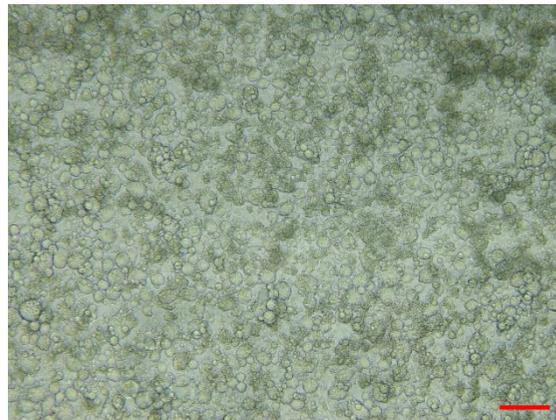
直後



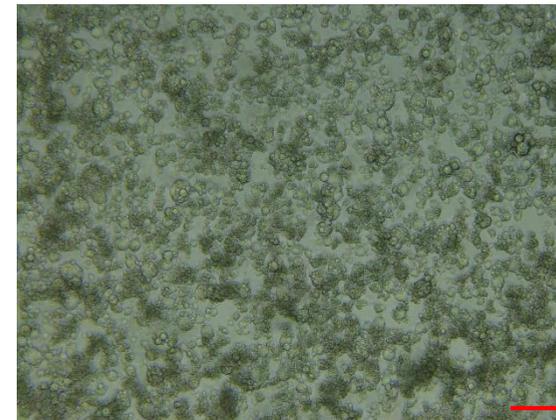
1日後



3日後



7日後



100 μ m

100 μ m

100 μ m

100 μ m

Fig. 9-4 C₁₂TAC 濃度 0.3CMC、シリカ 1wt%で調製したエマルジョンの調製直後、1日後、3日後、7日後の顕微鏡観

察画像

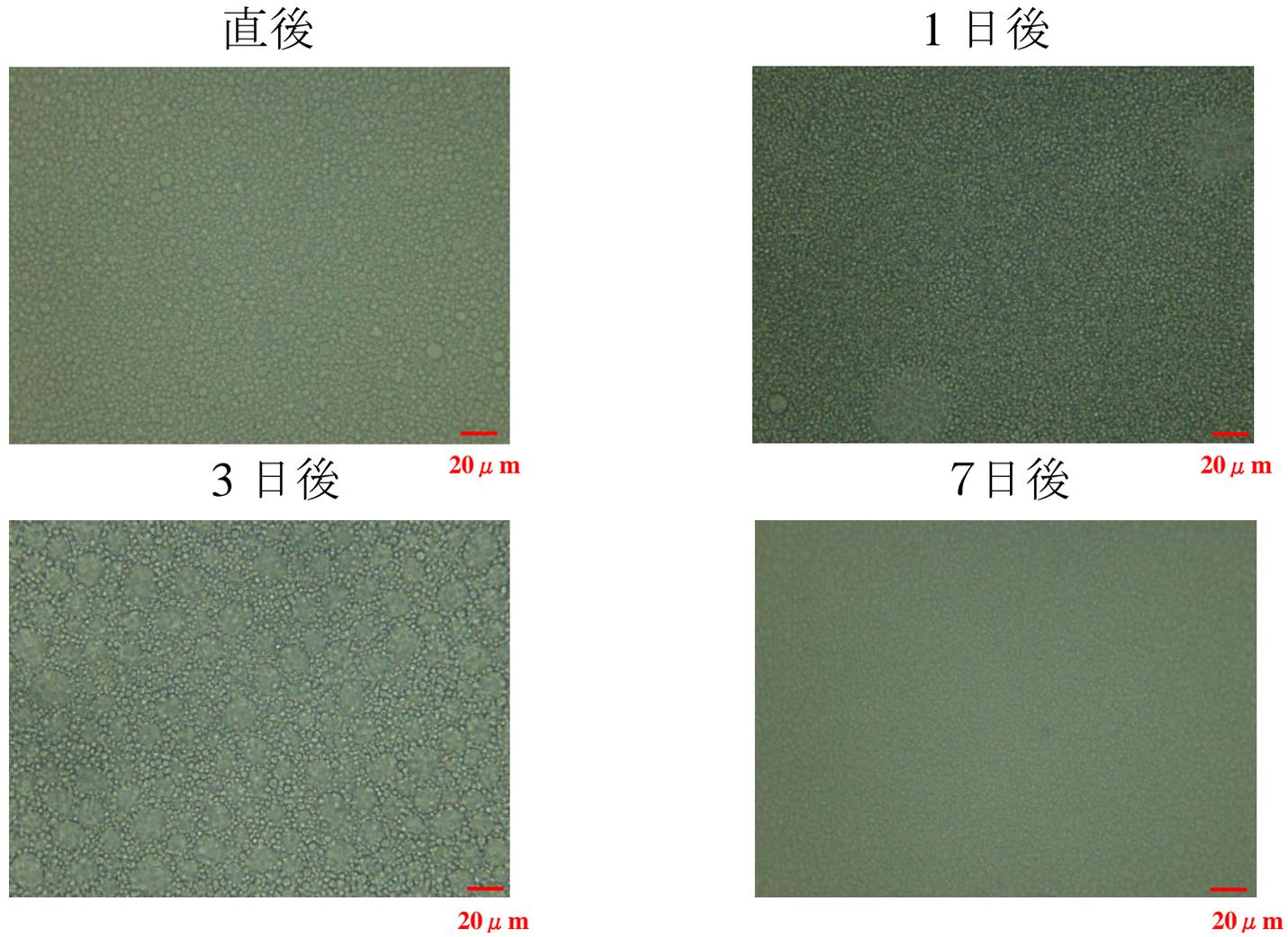


Fig. 9-5 C₁₂TAC 濃度 0.3CMC、シリカ無しで調製したエマルションの調製直後、1 日後、3 日後、7 日後の顕微鏡観察画像

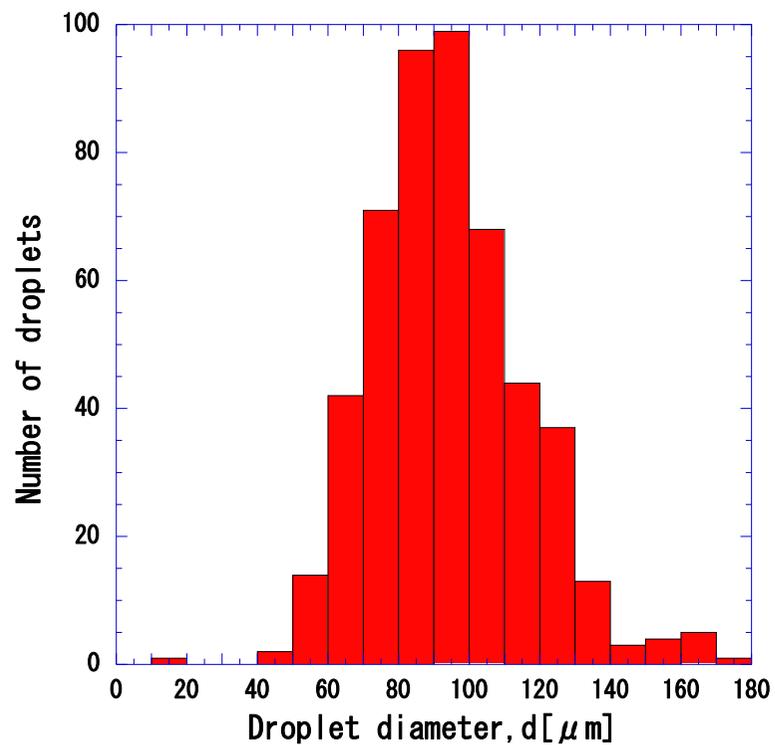
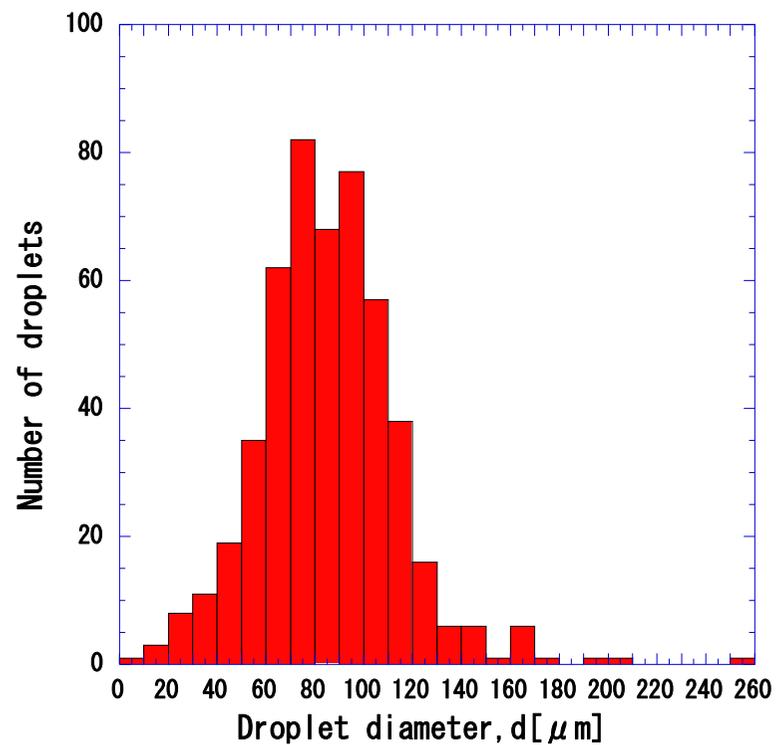


Fig. 10-1 C₁₂TAC 濃度 0.005CMC で調製したエマルションの調製直後、および調製 7 日後の液滴径のヒストグラム

(左:調製直後、右:調製 7 日後)

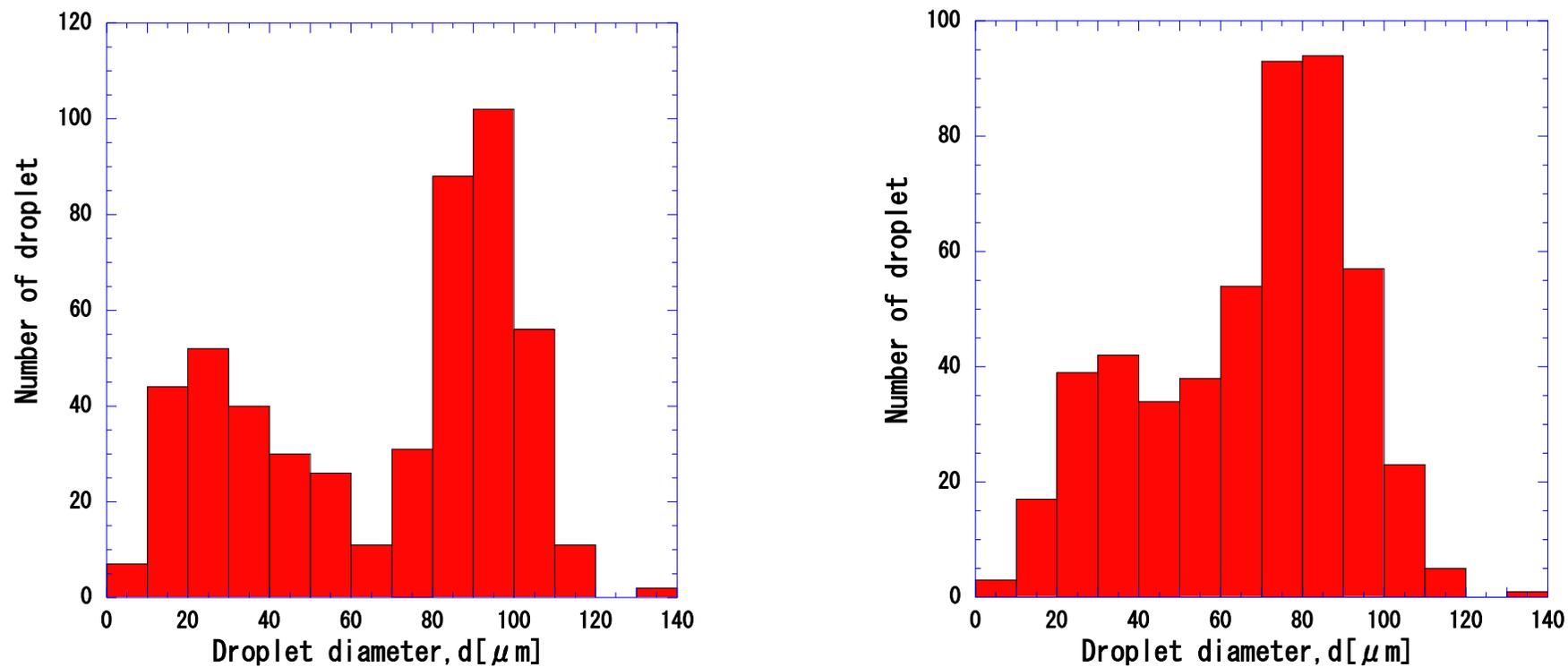


Fig. 10-2 C₁₂TAC 濃度 0.01CMC で調製したエマルションの調製直後、および調製 7 日後の液滴径のヒストグラム

(左:調製直後、右:調製 7 日後)

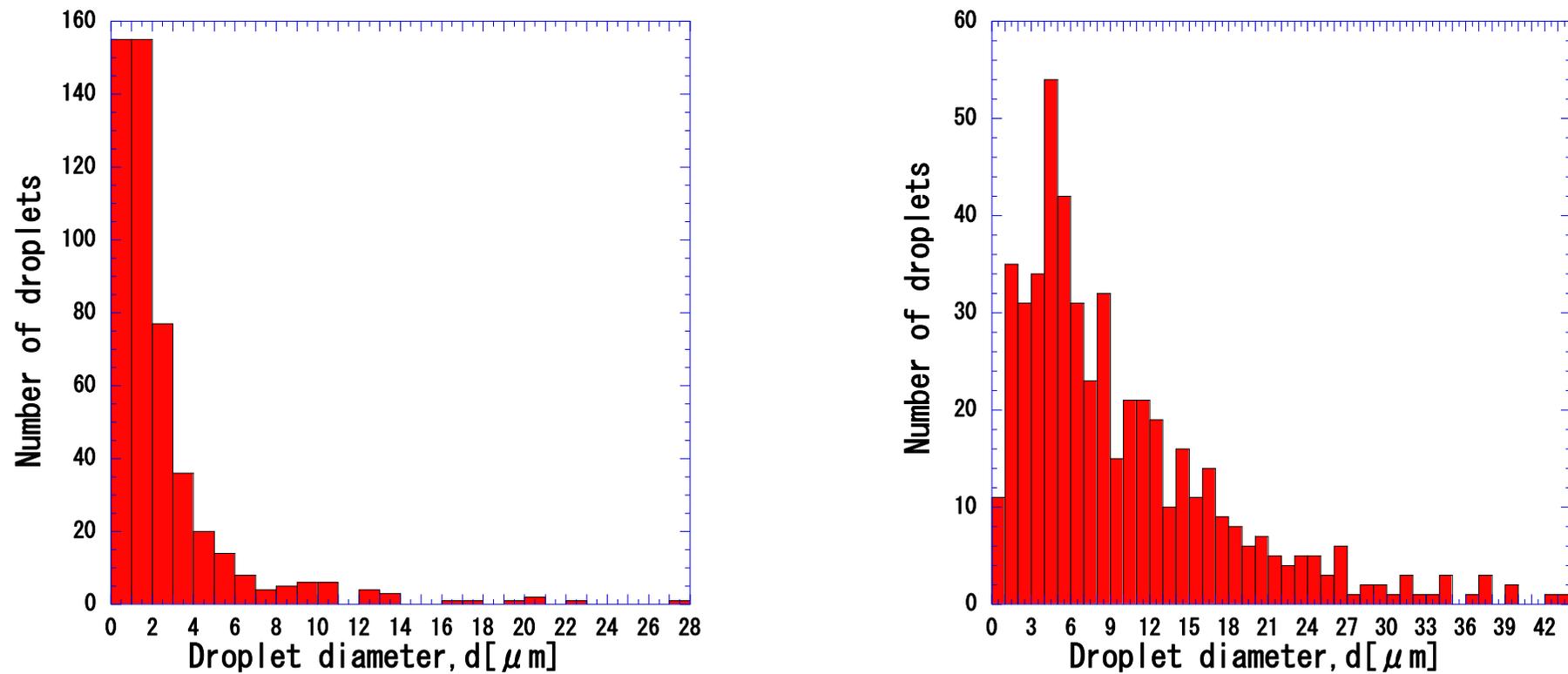


Fig. 10-3 $C_{12}TAC$ 濃度 0.1CMC で調製したエマルションの調製直後、および調製 7 日後の液滴径のヒストグラム

(左:調製直後、右:調製 7 日後)

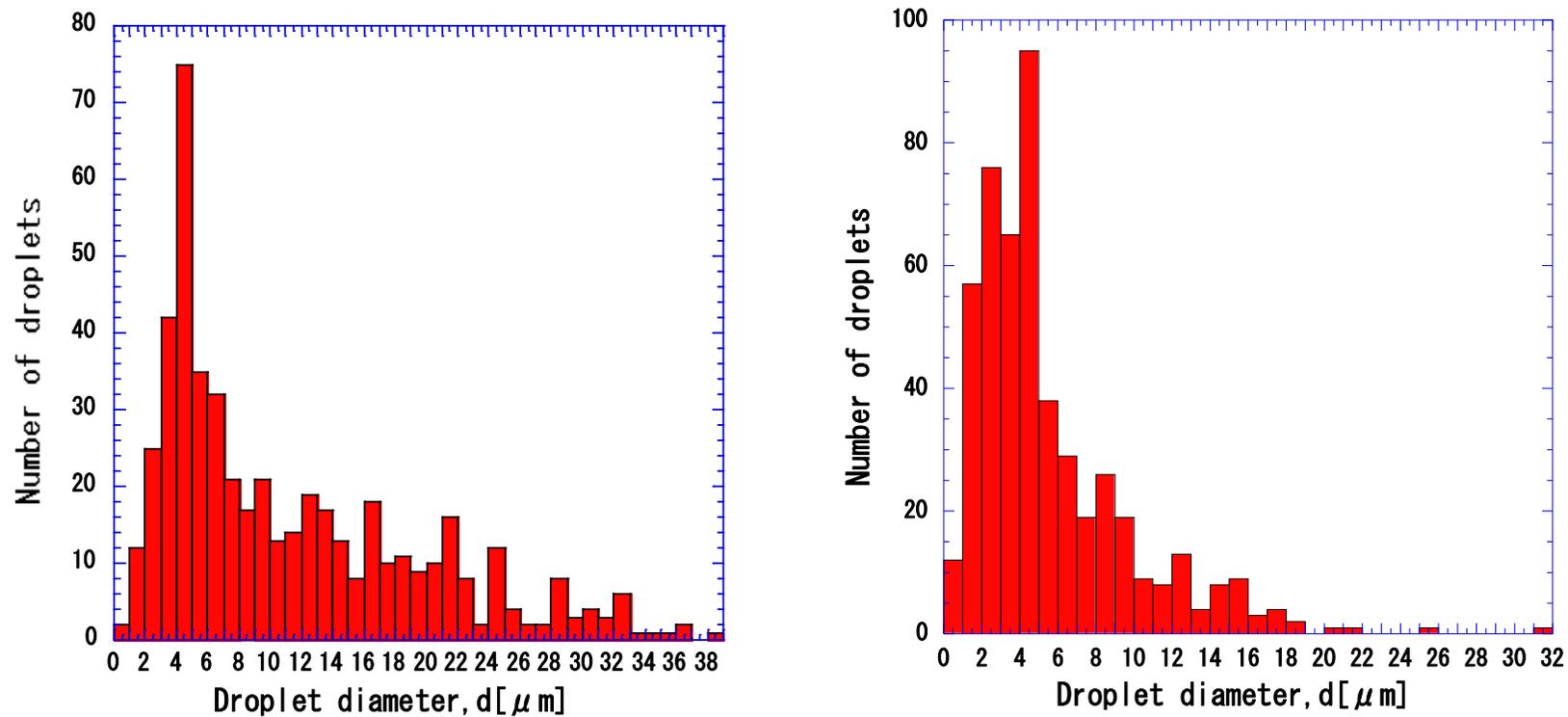


Fig. 10-4 $C_{12}TAC$ 濃度 0.3CMC で調製したエマルションの調製直後、および調製 7 日後の液滴径のヒストグラム

(左:調製直後、右:調製 7 日後)

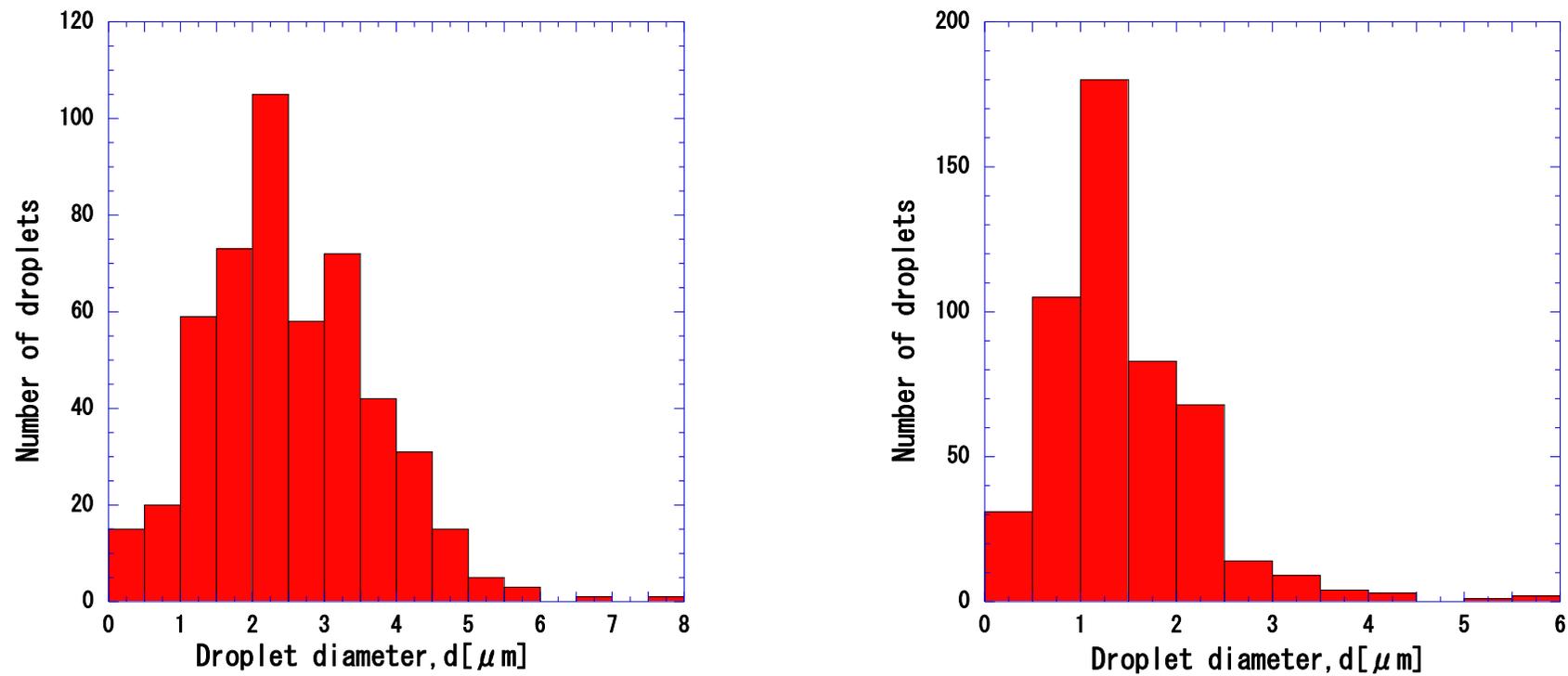


Fig. 10-5 シリカ無し、 C_{12}TAC 濃度 0.3CMC で調製したエマルションの調製直後、および調製 7 日後の液滴径のヒストグラム
(左:調製直後、右:調製 7 日後)

Table 4 シリカ 1wt%、各 C₁₂TAC 濃度で調製したエマルションの調製直後、および調製 7 日後における平均液滴径(Dz)と標準偏差(s)と相対標準偏差(CV)

C ₁₂ TAC 濃度 (CMC)	調製直後			調製 7 日後		
	Dz(μm)	s(μm)	CV	Dz(μm)	s(μm)	CV
0.3	22.1	3.2	30.0	12.3	4.2	75.2
0.1	12.8	3.2	125.0	22.5	8.1	80.9
0.01	90.3	32.3	47.8	81.7	25.0	37.4
0.005	104.7	28.5	33.3	104.1	21.6	23.0

Table 5 シリカ無し、C₁₂TAC 濃度 0.3CMC で調製したエマルションの調製直後、および調製 7 日後における平均液滴径(Dz)と標準偏差(s)と相対標準偏差(CV)

C ₁₂ TAC 濃度 (CMC)	調製直後			調製 7 日後		
	Dz(μm)	s(μm)	CV	Dz(μm)	s(μm)	CV
0.3	3.5	1.2	46.2	2.4	0.8	54.0

Table 6 シリカ 1wt%、各 C₁₂TAC 濃度で調製したエマルションの液滴径の経時変化

C ₁₂ TAC 濃度 (CMC)	直後	1 日後	3 日後	7 日後
0.005	104.7	107.3	105.0	104.1
0.01	90.3	94.6	99.2	81.7
0.1	12.8	16.4	20.5	22.5
0.3	22.1	19.4	11.7	12.3

Table 7 シリカ無し、C₁₂TAC 濃度 0.3CMC で調製したエマルションの液滴径の経時変化

C ₁₂ TAC 濃度 (CMC)	直後	1 日後	3 日後	7 日後
0.3	3.5	3.3	8.8	2.4

3-6 レオロジー測定

3-6-1 動的粘弾性測定

Fig. 11 に各エマルションの動的粘弾性測定における、貯蔵弾性率 G' 、損失弾性率 G'' のひずみ依存性を示す。すべてのエマルションが、低ひずみにおいて G' が G'' を上回っており固体的粘弾性挙動を示しているが、ひずみの増加に伴い G'' と G' が逆転し液体的粘弾性挙動を示した。また、シリカを加えて調製したすべてのエマルションで G' がひずみに依存しない線形安定領域が見られた。 $C_{12}TAC$ 濃度が $0.005CMC$ と $0.01CMC$ のとき G' は近い値を示し、 $0.1CMC$ と $0.3CMC$ のとき G' が近い値を示した。また、 $C_{12}TAC$ 濃度が低いエマルションの方がかなり高い弾性率を示した。これは、 $C_{12}TAC$ 濃度が高いエマルションに比べて体積分率の値が高く、光学顕微鏡観察で見られたように液滴がひずんだ状態で密に詰まっており、液滴や連続相に存在するシリカは少ないが液滴同士が密に凝集することで液滴間の相互作用が強くなり、弾性率が高くなったのではないかと考えられる。また、 $C_{12}TAC$ 濃度が高いエマルションの方が弾性率の値が低いにもかかわらず、線形安定領域が長いことがわかる。これは、 $C_{12}TAC$ 濃度が高いエマルションではすべてのシリカ粒子が乳化に作用し、乳化前のシリカサスペンションの時点でシリカの平均粒径が大きく、シリカ同士が凝集しやすいために液滴間や連続相中に凝集構造が形成され、これによりエマルションがひずみに対して安定になったと考えられる。 $0.3CMC$ におけるシリカの有無について比較したところ、シリカを加えることによってエマルションは弾性的になりひずみに対しても安定となることがわかった。

3-6-2 応力-ひずみ測定

Fig. 12 に各エマルションの応力-ひずみ測定の結果を示す。低ひずみ領域において、せん断応力がひずみに比例して増加していることからフック弾性体であることを示している。また、比例関係から逸脱するときの応力を降伏応力とすると、すべてのエマルションで二つの降伏応力が観察され、降伏時のひずみの値は C₁₂TAC 濃度が低いものほど降伏応力の値はわずかであるが大きくなる傾向にある。

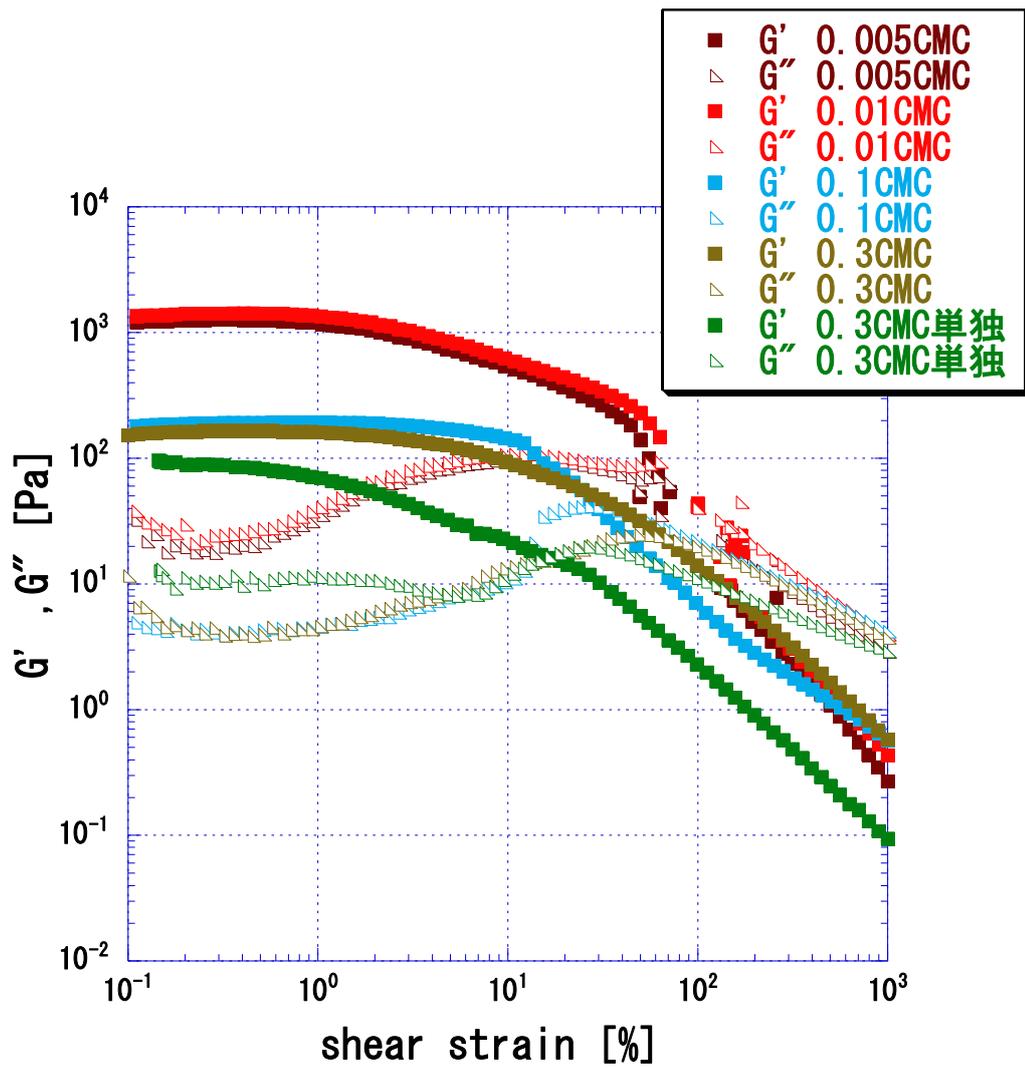


Fig. 11 シリカ 1wt%、各 C₁₂TAC 濃度での動的粘弾性測定の結果

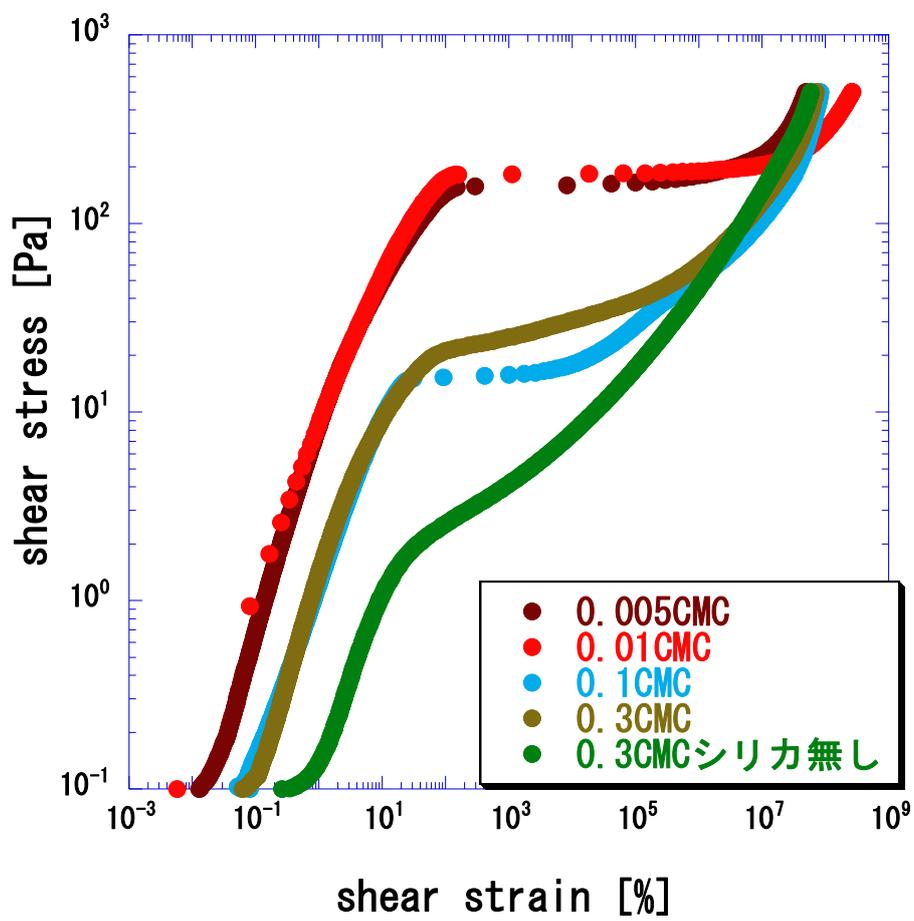


Fig. 12 シリカ 1wt%、各 C₁₂TAC 濃度での応力ひずみ測定の結果

第4章 結論

- シリカ 1wt% のとき、C₁₂TAC 濃度が 0.005CMC 以上の濃度で安定なエマルションが得られ、得られた全てのエマルションはシリコンオイルが水中に分散した O/W(oil in water)であった。
- C₁₂TAC 濃度が増加するとともにエマルションの液滴径とエマルション中のシリコンオイルの体積分率が減少した。
- C₁₂TAC 濃度の低いエマルションほどクリーミングが顕著に見られ約1日で完了したが、濃度が高いエマルションでは約7日でクリーミングが完了した。
- 動的粘弾性測定において、ひずみの低い領域で全てのエマルションの G'値が G''値を上回っており固体的粘弾性挙動を示し、弾性率は 0.01CMC と 0.005CMC のエマルションで近い値を示し 0.1CMC や 0.3CMC のものと比べ1桁ほど大きい値となった。線形領域はシリカを加えたすべてのエマルションで見られ、0.1CMC や 0.3CMC のエマルションのとき 0.005CMC や 0.01CMC のものよりも線形領域が長くなった。

第5章 今後の展望

本研究ではできなかったがエマルションの液滴へのシリカや $C_{12}TAC$ の吸着量を調べ、そして共焦点レーザー顕微鏡を使いシリカがエマルション中でどのように存在しているかを観察することでより正確な評価が行えると考えている。

参考文献

- [1]荒木夕加里、平成 18 年度、三重大学大学院修士論文
- [2]小津一馬、平成 17 年度、三重大学大学院修士論文
- [3]早川和久、平成 10 年度、三重大学大学院博士論文
- [4] Pickering, S. U. J. Chem. Soc. 91, 2 001・2021, 1907.
- [5] P. Finkle, H. D. Draper, and J. H. Hildebrand,
EMULSIFICATION" Journal of American Chemical Society, 45 ; 2780・2788,
1923
- [6] Binks, B. P. "Particles as surfactants -similarities and differences"
Current Opinion in Colloid and Interface Science, 7 , 2 1・41, 2002
- [7] Aveyard R., B inks. B. P., Clint J. H., "Emul sions stabilized solely by
colloidal particles" Adv. Colloid Interface Society, 1 00-102, 5 03・546, 2003
- [8]今枝 徹、平成 24 度、三重大学大学院修士論文
- [9]川添晃寛、平成 21 年度、三重大学大学院修士論文
- [10]田平修光、平成 25 年度、三重大学大学院修士論文
- [11]夫馬猛志、平成 26 年度、三重大学大学院博士論文
- [12]柳井良介、平成 26 年度、三重大学大学院修士論文

謝辞

本研究を進めるにあたり、多大なる御指導、御助言して下さいました川口正美招聘教授、鳥飼直也教授、野村伸志元助教に厚く御礼申し上げます。また、研究から日常面において必要な物品の注文や業務をして学生生活をサポートして下さいました山本みどり元技術職員、吉田智恵子非常勤事務職員に厚く御礼申し上げます。特に鳥飼直也教授には担当教官として3年間直接ご指導いただき、ありがとうございました。

研究生活において研究面だけでなくそれ以外でも大変お世話になりました先輩方、様々な苦楽を共にした同輩方、ソフトボールやサッカーなどで楽しい思い出を作ってくれた後輩方に大変感謝しております。皆様のおかげで充実した3年間を過ごすことができました。最後になりましたが6年間の大学生活をサポートして下さいました両親に感謝を申し上げるとともに、修士論文を締めさせて頂きたいと思えます。