

水溶性ランダム共重合体の分子組成とランダム 度の違いによるエマルション特性への影響

令和4年度 修士論文
三重大学大学院工学研究科

長谷川 輝

目次

第1章 序論	1
1.1 緒言	1
第2章 実験	5
2.1 試薬	5
2.2 ポリビニルアルコールと部分けん化ランダム共重合体のけん化	9
2.3 アセチル化ランダム共重合体のアセチル化	12
2.4 核磁気共鳴分光法	14
2.5 乳化剤水溶液とエマルションの調製および特性評価	17
第3章 結果	25
3.1 プロトン核磁気共鳴分光法	25
3.1.1 ポリビニルアルコール	25
3.1.2 アセチル化ランダム共重合体	27
3.1.3 部分けん化ランダム共重合体	29
3.2 カーボン核磁気共鳴分光法	33
3.2.1 アセチル化ランダム共重合体	33
3.2.2 部分けん化ランダム共重合体	35
3.3 エマルションの目視観察	38
3.4 光学顕微鏡観察	45
3.5 動的粘弾性測定	81
3.6 定常流粘度測定	98
3.7 界面張力	99
3.8 超小角・小角 X 線散乱測定	103
第4章 考察	105
4.1 エマルションの安定性	105
4.2 エマルション特性の関係性	107
第5章 総括	109
＜今後の展望＞	111
＜参考文献＞	112
＜謝辞＞	115

第1章 序論

1.1 緒言

エマルションとは、水と油のように互いに混ざり合わない液体の一方（分散相）が、他方の液体（連続相）中に微細な液滴として分散した系である⁽¹⁾。エマルションは食品産業や化粧品、製薬などの幅広い産業分野で用いられており、重要視されている^(2,3)。エマルションには、油が液滴として水中に分散した O/W（oil in water）型と水が液滴として油中に分散した W/O（water in oil）型があり、さらに W/O エマルションが液滴として水中に分散した W/O/W 型や O/W エマルションが油中に分散した O/W/O 型の複合エマルションも存在する⁽⁴⁾。エマルションの型を決定する因子としては、界面活性剤の親水性と疎水性のバランスを表す HLB（Hydrophile Lipophile Balance）値や固体粒子表面の油または水に対する濡れ性がある⁽⁵⁾。一般的にエマルションは油および水との界面積が生じることから、界面張力と界面積の積である界面エネルギーが変化し、エネルギーが大きくなるため、熱力学的に不安定である⁽⁶⁾。エマルションが不安定化する機構としては、重力によって液滴が移動することで上部あるいは下部に密着した状態となるクリーミングや沈降、液滴間に生じるファンデルワールス引力による凝集、時間経過で小さな液滴がバルクに拡散し、大きな液滴に吸着されるオストワルド熟成、液滴間の液膜が薄くなり、液滴同士が融合して大きな液滴になる合一があり、最終的に二つの異なる液相に分離する⁽⁷⁾。そこで、これらのエマルションを不安定化させる機構を抑制し、分散状態を維持させるために、界面活性剤や水溶性高分子、固体粒子などが乳化剤として使用される⁽⁸⁾。

界面活性剤や水溶性高分子、固体粒子では、それぞれエマルションの液滴を安定化させるメカニズムが異なっている。界面活性剤は親水基と疎水基を分子構造としてもつ両親媒性分子であり、油水界面に吸着することで界面張力を低下させることができる。また、表面電位を高めることで静電反発作用を生じさせ、液滴の凝集を抑制するイオン性界面活性剤や嵩高い構造によって立体保護作用を生じさせ、液滴の合一を抑制する非イオン性界面活性剤が乳化剤として用いられている⁽⁴⁾。水溶性高分子は油水界面に厚い吸着層を形成することで保護層の役割を果たす保護コロイド作用や界面活性により界面張力を低下させることで液滴を安定化させることができる⁽⁹⁾。固体粒子は濡れ性により油水界面に非可逆的に付着することで液滴を安定化させることができる⁽¹⁰⁾。

固体粒子が油水界面に付着することで安定化されるエマルションは Ramsden と Pickering によって研究が行われ、発見者の名前に因んで Pickering エマルシ

ンと呼ばれる^(11,12)。Barros らは、親水性シリカ粒子である Ludox TM50 と疎水性シリカ粒子である Aerosil R816 を用いて安定化させた Pickering エマルションについて、粒子比率を変えることによるエマルションの粘弾性への影響を調査した⁽¹³⁾。疎水性シリカの濃度を固定して親水性シリカの濃度を増加させると貯蔵弾性率は低くなり、シリカの濃度条件を逆にすると貯蔵弾性率が高くなる結果となった。著者らは親水性シリカの添加によって、界面で疎水性シリカの自己集合が阻害されることで貯蔵弾性率が低下する可能性を述べている。

近年では、界面活性剤による副作用が懸念されており、皮膚刺激性や溶血性、細胞毒性などの人体刺激性や生分解性と生体適合性に乏しいことによる環境への影響について指摘されている^(14,15)。また、界面活性剤は皮膚の脂質膜と相互作用することで浸透性を高め、細胞膜の乱れや細胞溶解、タンパク質の変性を引き起こすことが研究されている⁽¹⁶⁾。そのため、高分子の低刺激性に注目し、乳化と安定化の両方の機能を持つ高分子の開発およびエマルションの安定化機構の解析が盛んに行われている⁽¹⁷⁾。

Aben らは高分子乳化剤であるエチレンオキシド (EO) -プロピレンオキシド (PO) ブロック共重合体と増粘剤であるキサンタンガムを用いて調製した O/W エマルションに関して、目視によるクリーミング観察や顕微鏡による液滴観察、レオロジー測定による粘弾性を評価する研究を行っている⁽¹⁸⁾。乳化剤の濃度は変えずにキサンタンガムの濃度を变化させた場合に、高濃度になると液滴間ネットワークによって 8 ヶ月間保存してもクリーミングが起こらないエマルションが形成された。このエマルションの共焦点顕微鏡観察より、液滴が互いに触れ合い、凝集した微細構造を形成していることが安定性を高めている理由と判った。また、エマルションとキサンタンガムを併用することでエマルション単体やキサンタンガム溶液単体よりも貯蔵弾性率ははるかに高くなり、微細構造の形成がレオロジー特性に寄与していることを示した。また、Wu らはポリスチレン (PS) -ポリエチレンオキシド (PEO) ブロック共重合体や界面活性剤の Span80 を使用し、連続油相に対して高比率の分散した水相を有する高内相エマルション (HIPE) の研究を行った⁽¹⁹⁾。結果として、ブロック共重合体で安定化させたエマルションの方が Span80 で安定化させたエマルションよりも高い粘度と安定性を有することがレオロジー測定から確認された。これより、ブロック共重合体は液滴間の相互作用を強め、強固な界面層を形成することが考えられる。その他にも両末端に反応性官能基をもつテレケリックポリマーと界面活性剤の混合や親水性-疎水性修飾ヒドロキシエチルセルロース (HHM-HEC) と界面活性剤を混合して調製したエマルションなどの実験報告もあり、多くの研究が行われている⁽²⁰⁻²²⁾。

当研究室においては、水溶性高分子であるヒドロキシプロピルメチルセルロース (HPMC) や温度によって親水性と疎水性が転移する感温性高分子であるポリ (N-イソプロピルアクリルアミド) (PNIPAM) を乳化剤として用いた研究が行われている^(23,24)。前者の研究では、HPMC と界面活性剤のドデシル硫酸ナトリウム (SDS) のそれぞれのエマルションを調製し、エマルション特性を比較しており、HPMC で乳化したエマルションの方が SDS で乳化したエマルションよりも線形領域が広く、貯蔵弾性率も高くなる結果となった。この結果より、HPMC で乳化したエマルションは SDS で乳化したエマルションよりも液滴間の相互作用が強く、弾性的であることが確認された。後者の研究では、分子量や濃度の異なる PNIPAM 水溶液を用いて調製したエマルションについて、分子量が高く、濃度の高い PNIPAM を使用した方が多くのシリコーンオイルを乳化し、エマルションの安定性を向上することが可能となった。この結果より、分子量の高い高分子の方が低い高分子よりも厚い保護コロイド層を形成することでエマルションの安定性が向上すると考えられる。

両親媒性ランダム共重合体の水溶液中における分子形態に関する研究は 1950 年頃から行われており、水溶液中での凝集構造が注目されてきた。しかし、低分子界面活性剤が形成する分子凝集体であるミセルと比較すると、両親媒性ランダム共重合体は親水基と疎水基が分子構造内に存在し、それぞれのセグメント分布がランダムであるため、凝集構造を予測するのは困難であった。近年では、Borisov と Halperin は両親媒性モノマーが間隔を置いて導入されている水溶性高分子であるポリソープが水溶液中で形成する球状ミセルの構造について議論しており、タンパク質といったより構造が複雑な生体高分子が示す構造や機能の理解に繋がる可能性を示唆している⁽²⁵⁾。そして、佐藤らはこの球状ミセルに関してモデルの改良を行い、ブロック共重合体の溶液中における球状ミセル形成に関する格子理論を両親媒性ランダム共重合体の花型ミセル形成に応用し、水溶液中での小角 X 線散乱測定から花型ミセルやフラワーネックレスを評価している⁽²⁶⁾。

これまで水溶性高分子を用いて調製されたエマルションの研究では、主に水溶性高分子の分子量や溶液濃度を変えることによるエマルション特性への影響が調べられてきたが、水溶性ランダム共重合体 (RCP) を乳化剤として異種セグメントのランダム度の違いがエマルション特性に及ぼす影響については明らかにされていない。そのため、本研究では、酢酸ビニル (VAc) とビニルアルコール (VA) から構成される RCP を乳化剤として使用し、分子組成とセグメント分布のランダム度を変化させることで界面吸着特性や吸着分子形態を変化できると考えられる。使用する RCP はポリ酢酸ビニル (PVAc) を水酸化ナトリウムで部分けん化 (partially saponified) した部分けん化 RCP (RCP-S) とポリビニルア

ルコール (PVA) を酢酸でアセチル化 (acetylated) したアセチル化 RCP (RCP-A) の 2 種類がある。部分けん化した RCP は分子鎖上のセグメント分布がブロック状に近くなり、アセチル化した RCP はランダムに近くなることが報告されており、当研究室での先行研究でも報告されている⁽²⁷⁻³¹⁾。そこで、本研究では、PVAc を完全けん化した PVA と部分けん化して得られる比較的セグメントのランダム度が低い RCP-S、PVAc の完全けん化で得たポリビニルアルコール(PVA) をアセチル化して得られるランダム度が比較的高い RCP-A を乳化剤として用いることで、水溶性ランダム共重合体のセグメントのランダム度と分子組成がエマルションの安定性やレオロジー特性に及ぼす影響を調査した。目視と光学顕微鏡観察によりエマルションの安定性と液滴径を評価し、動的粘弾性測定によるひずみ依存から粘弾性を評価した。

第2章 実験

2.1 試薬

<けん化>

- ・ポリ酢酸ビニル (PVAc)

Scientific Polymer 社の重量平均分子量 M_w が 1.0×10^5 の PVAc を使用した。
PVAc の化学構造を Fig. 1 に示す。

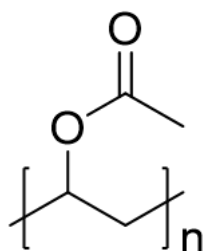


Fig. 1 PVAc の化学構造

- ・ Milli-Q 水

水道水をイオン交換樹脂に通し、さらにそれを Millipore 社製の 4 連式純水製造システムに通して得られる脱イオン水を使用した。

- ・ メタノール

富士フイルム和光純薬株式会社の一級メタノールを PVAc の溶媒として使用した。

- ・ 水酸化ナトリウム

ナカライテスク株式会社の水酸化ナトリウムを PVAc のけん化に使用した。

- ・ アセトン

ナカライテスク株式会社の一級アセトンを沈殿精製に使用した。

<アセチル化>

- ・ ポリビニルアルコール (PVA)

Scientific Polymer 社の重量平均分子量 M_w が 1.0×10^5 の PVAc を完全けん化した PVA を使用した。PVAc の化学構造を Fig. 2 に、分子特性を Table 1 に示す。

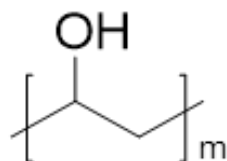


Fig. 2 PVA の化学構造

- ・酢酸

ナカライテスク株式会社の酢酸を PVA のアセチル化に使用した。

- ・塩酸

和光純薬株式会社の塩酸をアセチル化する際の酸触媒として使用した。

<塩の有無確認>

- ・硝酸銀水溶液

中和した際に生成する塩化ナトリウムの有無を確認するため使用した。

<核磁気共鳴分光法 (NMR) >

- ・ジメチルスルホキシド-d6 (DMSO-d6)

和光純薬株式会社の DMSO-d6 を NMR 用の溶媒として使用した。Fig. 3 に DMSO-d6 の化学構造を示す。

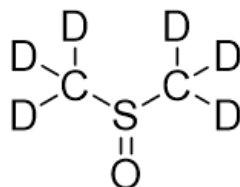


Fig. 3 DMSO-d6 の化学構造

- ・テトラメチルシラン (TMS)

ナカライテスク株式会社の TMS を NMR 用標準物質として使用した。Fig. 4 に TMS の化学構造を示す。

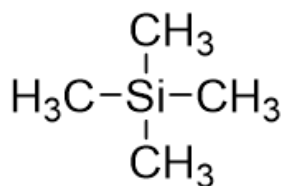


Fig. 4 TMS の化学構造

＜エマルション＞

- ・ポリビニルアルコール (PVA)

Scientific Polymer 社の重量平均分子量 M_w が 1.0×10^5 の PVAc を完全けん化した PVA を使用した。

- ・部分けん化 RCP (RCP-S)

Scientific Polymer 社の重量平均分子量 M_w が 1.0×10^5 の PVAc を部分けん化した RCP-S を使用した。RCP の化学構造を Fig. 5 に、分子特性を Table 1 に示す。

- ・アセチル化 RCP (RCP-A)

Scientific Polymer 社の重量平均分子量 M_w が 1.0×10^5 の PVAc を完全けん化した PVA をアセチル化した RCP-A を使用した。RCP の化学構造を Fig. 5 に、分子特性を Table 1 に示す。

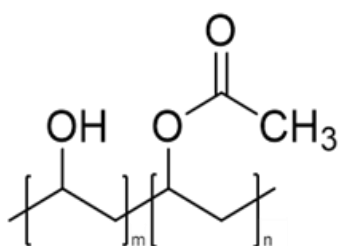


Fig. 5 RCP の化学構造

Table 1 乳化剤の分子特性

乳化剤	m_{VA} (mol%)	R_s	$M (\times 10^4)$
PVA	99	-	5.1
RCP-S13	87	1.54	5.8
RCP-S15	85	1.21	5.9
RCP-S21	79	1.16	6.1
RCP-S25	75	1.04	6.3
RCP-S30	70	0.83	6.6
RCP-S39	61	0.76	7.0
RCP-A12	88	1.53	5.7
RCP-A19	81	1.33	6.0
RCP-A24	76	1.31	6.3
RCP-A32	68	1.19	6.7

ここで、RCP の名称の後ろの二桁の数値は疎水性セグメントの VAc セグメントの組成を示す。 m_{VA} は ^1H NMR から算出した VA セグメントのモル比、 R_S は ^{13}C NMR から算出したセグメント分布のランダム度、 M は PVAc の分子量から重合度を算出し、重合度が変化しないとして VAc と VA の分子量およびモル比から算出した換算分子量であり、以下のように算出した。

$$\text{PVAc の重合度} = \frac{1.0 \times 10^5}{86.09} = 1162$$

$$\text{PVA の換算分子量} = 1162 \times 44.05 = 5.1 \times 10^4$$

$$\text{RCP-S39 の換算分子量} = 1162 \times \left(\frac{39}{100} \times 86.09 + \frac{61}{100} \times 44.05 \right) = 7.0 \times 10^4$$

$$\text{RCP-A32 の換算分子量} = 1162 \times \left(\frac{32}{100} \times 86.09 + \frac{68}{100} \times 44.05 \right) = 6.7 \times 10^4$$

・シリコーンオイル

エマルションの油相として、信越化学工業株式会社のシリコーンオイル KF-96-1cS を使用した。動粘度は 25°C で 1 cSt、比重は 0.818 g/cm^3 である。Fig. 6 にシリコーンオイルの化学構造を示す。

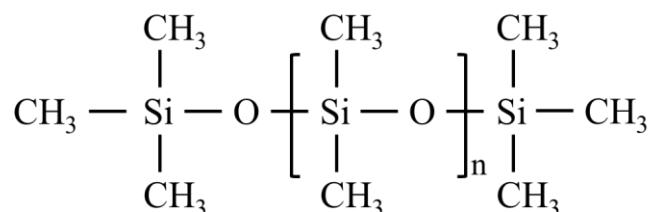


Fig. 6 シリコーンオイルの化学構造

2.2 ポリビニルアルコールと部分けん化ランダム共重合体のけん化

<PVAc 溶液の調製>

PVAc の溶媒としてメタノールと Milli-Q 水を 3 : 1 で混合した溶液を使用した。PVAc 20 g を量り取り、混合溶液 320 mL に加えた。その後、マグネティックスターラーを用いて完全に溶解するまで攪拌した。

<水酸化ナトリウム水溶液の調製>

水酸化ナトリウム (NaOH) 10 g を Milli-Q 水 25 mL に溶解させ、NaOH 水溶液を調製した。NaOH 水溶液の濃度は PVAc が完全けん化されて PVA になる 40 w/v%とした⁽²⁹⁾。RCP-S では、Table 2 に示す濃度の NaOH 水溶液を調製した。

Table 2 部分けん化における NaOH 水溶液の条件

試料名	NaOH 濃度 (w/v%)	NaOH 水溶液 (mL)
RCP-S13	6.5	25
RCP-S15	5.5	25
RCP-S21	5.0	25
RCP-S25	4.5	25
RCP-S30	4.0	25
RCP-S39	3.5	25

<けん化>

PVAc 溶液に NaOH 水溶液を攪拌しながらゆっくりと加えた。反応は 30℃で 1 時間行い、濃度 35 %の塩酸を加えて中和した。Fig. 7 にけん化反応、Fig. 8 に反応機構を示した。

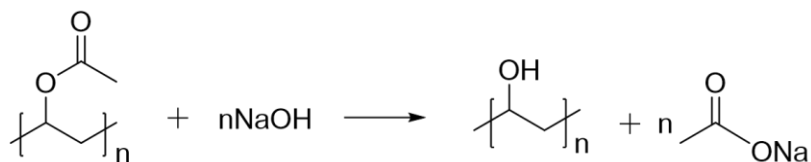


Fig. 7 PVAc のけん化

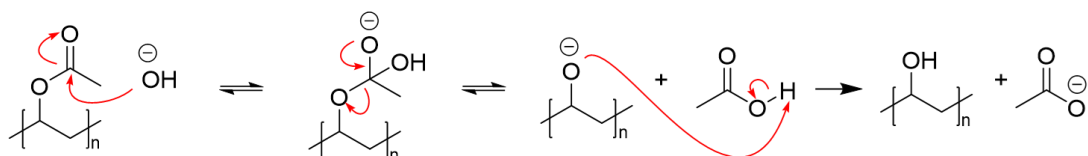


Fig. 8 PVAc のけん化の反応機構

<溶液濃縮>

けん化を終了した後、溶液を濃縮するためにロータリーエバポレーターRE300（ヤマト科学株式会社）、真空ポンプ Minitrap Unit RT101（ヤマト科学株式会社）、外部密閉系冷却水循環装置 CF302L（ヤマト科学株式会社）を使用した。それぞれの装置写真を Figs. 9~11 に示した。



Fig. 9 ロータリーエバポレーター



Fig. 10 真空ポンプ



Fig. 11 外部密閉系冷却水循環装置

<沈殿精製>

溶液を濃縮した後の溶液をアセトン 1,000 mL にガラス棒で攪拌しながら滴下して沈殿精製を行った。

<回収>

沈殿精製後に 5 分程攪拌し、10 分程静止した後に吸引濾過を行って生成物を回収した。その後、液体窒素をデュワー瓶に入れ、真空トラップを設置した真空ポンプと真空乾燥機を用いて真空乾燥を 1 日行った。

<塩の除去（吸引濾過）>

真空乾燥させた後、PVA と反応溶液の中和により生じた塩が含まれる生成物に Milli-Q 水を加えて室温で数分間攪拌した。その後、吸引濾過しその濾液に硝酸銀水溶液を加えることで塩の確認を行った。PVA は高温の水に溶解するため、室温で攪拌して PVA は溶解させずに塩を水に溶解させることで塩を除去した。塩（塩化ナトリウム）の存在下で硝酸銀水溶液を加えると塩化銀が生成され、濾液が白濁する。濾液の色の変化が起こらなくなるまで同様の操作を行った。その後、液体窒素をデュワー瓶に入れ、真空トラップを設置した真空ポンプと真空乾燥機を用いて真空乾燥を 1 日行った。

<塩の除去（透析）>

真空乾燥させた後、生成物に Milli-Q 水を加えて加熱攪拌して水溶液にした。孔径が 1.25 nm、分画分子量が約 3,500 の透析用セルロースチューブ（日本メディカルサイエンス）を 10 wt%重曹水溶液に漬け、90~100 °Cで 3 時間加熱した。その後、Milli-Q 水で洗浄し、チューブ内に水溶液を入れ、1 週間透析した。大きいビーカーに Milli-Q 水を入れ、そこに水溶液が入ったチューブを漬け、ビーカー内の外液を 1 日に 2 回交換した。外液を交換する際に、少量の外液をサンプル瓶に移し、硝酸銀水溶液を加えることで外液中の塩の有無を確認した。1 週間後、チューブ内の水溶液を別のビーカーに回収した。少量の水溶液を凍結乾燥用ビーカーに移し、液体窒素が入ったデュワー瓶にビーカーをつけて、水溶液を凍結した。その後、液体窒素を別のデュワー瓶に入れ、真空トラップを設置した真空ポンプと真空乾燥機を用いて真空乾燥（凍結乾燥）を行った。

2.3 アセチル化ランダム共重合体のアセチル化

＜アセチル化＞

PVA を Milli-Q 水に加えて 90~95 °C で加熱攪拌して PVA を完全に溶解させた。その後、酢酸と塩酸を加えて 45~50 °C で 4.5 時間加熱攪拌しアセチル化した。アセチル化した後、60 w/v% の NaOH 水溶液を加えて中和した。アセチル化の条件を Table 3 にまとめた。Fig. 12 に PVA のアセチル化反応、Fig. 13 に PVA のアセチル化の反応機構を示した。

Table 3 アセチル化における試薬の条件⁽³²⁾

試料名	PVA (g)	水 (mL)	酢酸 (mL)	塩酸 (mL)	NaOH 水溶液 (mL)
RCP-A12	3	30	20	9.28	18.5
RCP-A19	3	30	30	13.9	23
RCP-A24	2	20	24.4	11.3	10.5
RCP-A32	4	40	53	24.7	24.6

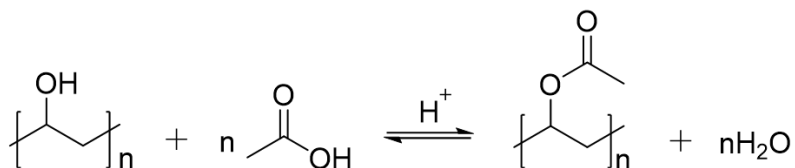


Fig. 12 PVA のアセチル化

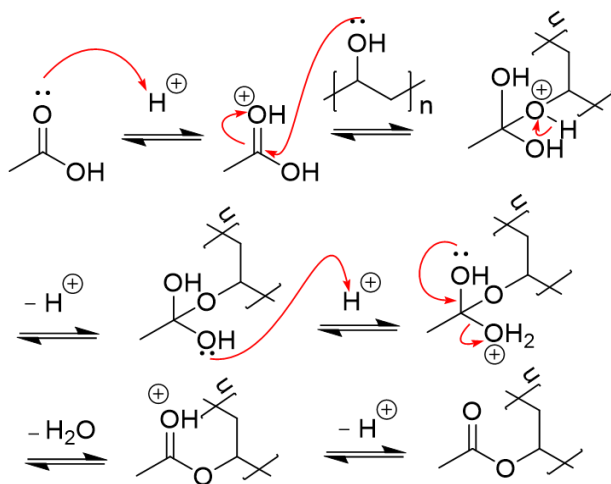


Fig. 13 PVA のアセチル化の反応機構

＜沈殿精製＞

中和した溶液をアセトン 1,000 mL にガラス棒で攪拌しながら沈殿精製した。

<回収>

「2.2 PVA と RCP-S の合成」に記載した回収方法と同様の操作を行った。

<塩の除去（透析）>

「2.2 PVA と RCP-S の合成」に記載した透析方法と同様の操作を行った。

<収率>

試料の収率を Table 4 に示した。また、理論値は以下の式で算出した。

Table 4 試料の収率

試料	回収量 (g)	理論値 (g)	収率 (%)
PVA	8.69	10.2	85
RCP-S13	6.68	11.5	58
RCP-S15	7.95	11.7	68
RCP-S21	9.43	12.3	77
RCP-S25	9.60	12.7	76
RCP-S30	9.59	13.1	73
RCP-S39	5.82	14.0	42
RCP-A12	2.64	3.34	79
RCP-A19	0.84	3.54	24
RCP-A24	1.99	2.46	81
RCP-A32	1.73	5.22	33

$$\text{PVAc の物質質量} = \frac{20}{86.09} = 0.232 \text{ mol}$$

$$\text{PVA の理論値} = 0.232 \times 44.05 = 10.2 \text{ g}$$

$$\text{RCP-S39 の理論値} = 0.232 \times \left(\frac{39}{100} \times 86.09 + \frac{61}{100} \times 44.05 \right) = 14.0 \text{ g}$$

$$\text{PVA の物質質量} = \frac{4}{44.05} = 0.0908 \text{ mol}$$

$$\text{RCP-A32 の理論値} = 0.0908 \times \left(\frac{32}{100} \times 86.09 + \frac{68}{100} \times 44.05 \right) = 5.22 \text{ g}$$

2.4 核磁気共鳴分光法

<概要>

核磁気共鳴分光法 (Nuclear Magnetic Resonance ; NMR) は外部磁場に置かれた原子核が固有の周波数をもつ電磁波を吸収する現象 (NMR 現象) を利用し、試料中の原子の環境を観測する分析法である⁽³³⁾。有機化合物において、水素あるいは炭素の NMR 分析から分子の構造決定を行うための有益な情報が得られる。

<理論>

すべての核は電荷をもち、荷電体がスピン (回転) すると磁気モーメント (核スピン) が生じる。核スピン角運動量は核スピン量子数 I により記述される。スピン量子数は量子化されており、核によって 0、1/2、1、3/2 などの値を有している。

通常は、同じ原子種でもスピンの方向はバラバラだが、試料を外部磁場中におくと、スピンの方向が揃う。このときのスピンが取り得るエネルギー準位 E_m は式(1)で表される。

$$E_m = -\gamma m \frac{h}{2\pi} B_0 \quad (1)$$

ここで h はプランク定数、 B_0 は磁場の強さ、 γ は磁気回転比、 m は磁気量子数であり、固有の値である。外部磁場中で起こるエネルギー準位の分裂をゼーマン分裂という。

Fig. 14 に示すように、スピンのエネルギー差 ΔE に相当する電磁波 (周波数 10 KHz~1 GHz 程度のラジオ波) を照射すると、電磁波の吸収 (共鳴) が起こり、 α 準位のスピンの一部が高エネルギーの β 準位に励起される。電磁波の照射を止めれば、励起されたスピンは緩和の過程を経て、元の熱平衡状態に戻る。この一連の過程が NMR 現象である。

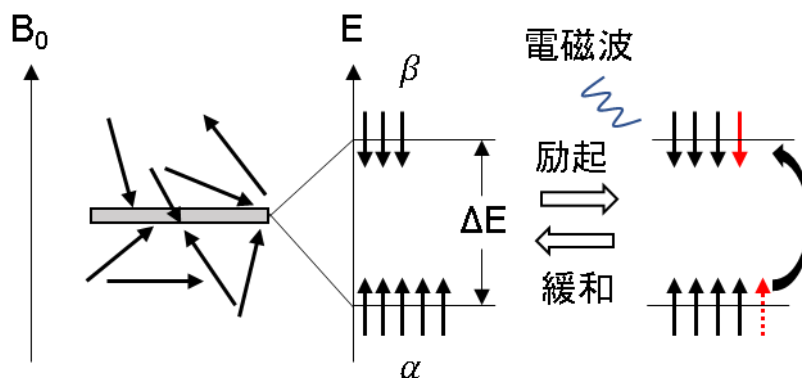


Fig. 14 エネルギー準位

照射する電磁波の周波数を ν とすると、磁場の強さを関連付けるための基本的な NMR の式は、 $\Delta E = h\nu$ が成り立つことから式(2)のように表される。

$$\nu = \frac{\gamma}{2\pi} B_0 \quad (2)$$

したがって、 B_0 または ν どちらかを変化させ、式(2)が満たされるときに信号を観測することにより NMR スペクトルが得られる。

- ^1H NMR によって得られる情報
 - ・ 化学シフト（ピークの位置）：官能基の種類
 - ・ 信号強度（ピークの面積）： ^1H の数の相対比
 - ・ スピン結合（ピークの分裂）：隣接する ^1H 同士の関係
- ^{13}C NMR によって得られる情報
 - ・ ピークの本数：非等価な炭素の種類
 - ・ 化学シフト：各炭素の化学的環境

<NMR>

合成した試料の組成比およびランダム性を評価するために高分解能核磁気共鳴装置 500 MHz NMR JNM-ECZ500R（日本電子株式会社）を使用した。装置写真を Fig. 15 に示した。

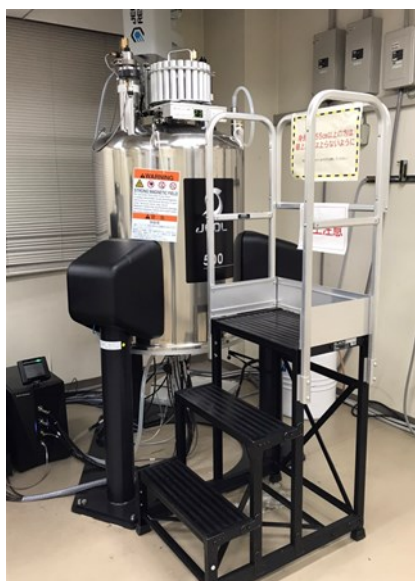


Fig. 15 NMR

<測定条件>

試料を DMSO-d₆ に加熱しながら溶解し、溶液を調製した。DMSO-d₆ の重水素が軽水素に置換されにくくするために、DMSO-d₆ は冷蔵庫に保管した。DMSO-d₆ は融点が 20℃であり、凍結しているため、使用前にはチャック付きポリ袋に容器を入れた状態で water bath を用いて溶かして使用した。¹H NMR では試料と DMSO-d₆ の濃度を 4 mg/0.7 mL、¹³C NMR では 20 mg/0.7 mL とした。調製した溶液が冷めてから標準物質として TMS を数滴加えた。調製した溶液を NMR 用ガラスチューブに 4.3 cm の高さになるように入れ、測定に用いた。¹H NMR における積算回数は 8、¹³C NMR における積算回数は 1024 とした。測定温度は NMR 装置で設定されている 24 °C で測定した。

2.5 乳化剤水溶液とエマルションの調製および特性評価

<乳化剤水溶液の調製>

エマルションの調製に用いる PVA と RCP-S、RCP-A の水溶液を調製した。秤量した PVA が入ったビーカーに Milli-Q 水を加え、90 °C 以上で加熱攪拌して水溶液を調製した。その後、メスフラスコに水溶液を移し替えて標線まで Milli-Q 水を足した。疎水性が最も高い RCP-S39 に Milli-Q 水を加えて加熱攪拌を行った際に、40 °C 前後で水溶液が白濁し、60 °C 以上で加熱攪拌しても状態は変わらなかった。そのため、その白濁後に水溶液が入った容器の周囲を氷水で冷ましつつ攪拌して透明な水溶液を調製した。その他の試料は 70 °C 以上で加熱攪拌して水溶液を調製した。調製した水溶液は 25 °C の恒温槽に一晩静置した。低濃度 (0.1 wt% 未満) の水溶液は希釈して調製した。

<エマルションの調製>

エマルションを調製するためにウルトラディスパーサー(IKA ジャパン株式会社)を使用した。装置写真を Fig. 16 に示した。



Fig. 16 ウルトラディスパーサー

サンプル瓶に乳化剤水溶液 30 mL を泡立たないように壁を伝わせながら入れた。そこにシリコーンオイル 15 mL を泡立たないように壁を伝わせながら加え、水と油の比率を 2:1 とした。その後、ウルトラディスパーサーを用いて回転数 8,000 rpm で 30 分間攪拌させ、エマルションを調製した。攪拌中の温度を 25 °C

に保つために、インキュベーターMIR-153（三洋電機株式会社）内で攪拌を行い、刃は油水界面の位置にくるように固定した。また、Milli-Q 水を入れたビーカーにサンプル瓶を入れながら攪拌を行うことで、攪拌時に生じる熱を取り除いた。

<エマルションの目視観察>

エマルションの調製直後から 7 日後までのエマルション相と水相に分かれるクリーミングの状態を経過観察とともに観察した。観察より、エマルション相中の油の体積分率 ϕ_{oil} を式(3)から求めた。

$$\phi_{oil} = \frac{\text{油の体積}}{\text{エマルション相の体積}} \quad (3)$$

<エマルションの光学顕微鏡観察>

エマルションの液滴観察を行うために、光学顕微鏡 BX-53-44FL-1（OLYMPUS 株式会社）を使用した。装置写真を Fig. 17 に示した。



Fig. 17 光学顕微鏡

エマルション調製後から 7 日後にかけて、エマルション相の中層からパステ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、カバーガラスを被せて液滴観察を行った。1 サンプルごとに任意の 5 点で画像を得た。エマルションの液滴径は画像から画像解析ソフト Pickworks2 を用いて液滴径を約 600 点測定し、式(4)からザウター平均液滴径 D_z を計算した。

$$D_z = \frac{\sum n_i D_i^3}{\sum n_i D_i^2} \quad (4)$$

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。

<動的粘弾性測定<の原理>

動的粘弾性測定とは一定の周波数で振動する歪みまたは応力を試料に与え、その応力または歪みの応答を調べ、試料の粘弾性挙動を測定する方法である⁽³⁴⁾。変形方法によって、引っ張り、圧縮、曲げ、ずり、ねじり等のモードがある。測定された弾性率は複素弾性率(G^*)で示され、実数部を貯蔵弾性率(G')、虚数部を損失弾性率(G'')、その比を損失正接($G''/G'=\tan\delta$)と呼ぶ。貯蔵弾性率 G' は固体的（弾性）性質を表し、損失弾性率 G'' は液体的（粘性）性質を表す。動的粘弾性測定において正弦波ひずみを与えた際に、弾性体は位相差のない正弦波の応力応答を示すが、粘性体は $\pi/2$ だけ位相がずれた応力応答を示す。粘弾性体は弾性体と粘性体の中間的な応力応答を示す。このときの位相差と振幅比を求めることで、 G' と G'' を測定することができる。Fig. 18 に正弦波ひずみを与えた際の応力応答を示す。

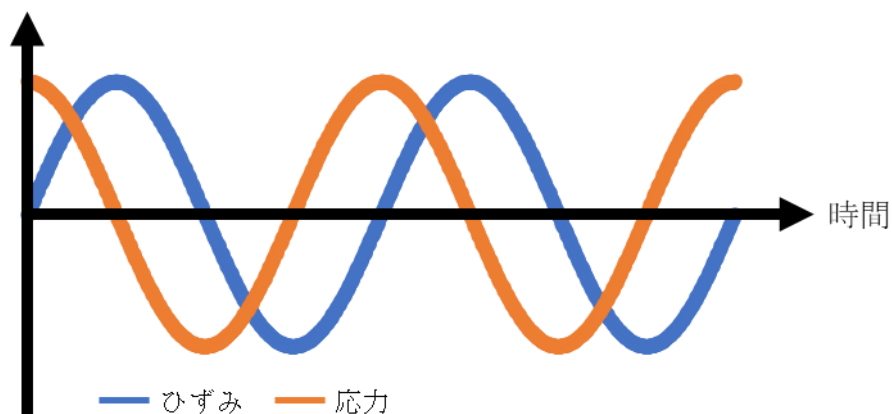


Fig. 18 正弦波ひずみを与えた際の応力応答

<動的粘弾性測定>

レオスコープ Rheoscope1 (Haake 社) を使用し、調製 7 日後以降のエマルションについてひずみ依存測定を行った。直径 35 mm、コーン角 1° のコーンプレートと分散媒の蒸発を防ぐためのソルベントトラップを用いた。測定はすべて $25 \pm 0.1^\circ\text{C}$ で行い、コーンとプレートの Gap は 0.052 mm である。測定にはエマルション相の中層を使用した。線形安定領域は周波数 1 Hz、ひずみ 0.01~1000 %の条件で G' と G'' を求めた。

<定常流粘度測定<の原理>

定常流粘度測定とは一方向の回転を加え、せん断速度が一定である状態の粘度を測定する方法である。一定のせん断速度での粘度の時間変化や、せん断速度

をスイープさせた粘度のせん断速度依存性を測定することができる。粘度は式(5)から算出される。

$$\eta = \frac{\tau}{\dot{\gamma}} \quad (5)$$

ここで、 η は見かけ粘度、 τ は応力、 $\dot{\gamma}$ はせん断速度である。

<定常流粘度測定>

調製から 1 日後の 0.5 wt% の乳化剤水溶液についてレオスコープ Rheoscope1 (Haake 社) を用いて定常流粘度測定を行った。測定には直径 70 mm、コーン角 1° のコーンプレートを用いた。測定はすべて $25 \pm 0.1^\circ\text{C}$ で行い、コーンとプレートの Gap は 0.052 mm、せん断速度は 1000 s^{-1} 、測定時間は 600 s で同じサンプルで 3 回測定を行った。装置写真を Fig. 19 に示した。



Fig. 19 レオスコープ

<界面張力と界面粘弾性測定の原理>

界面張力とは、二つの相が接するとき分子間引力に基づき、その界面の表面積を減少させようとする力である。界面張力を測定する方法として、ペンダントドロップ法がある。ペンダントドロップ法とは、垂直に立てた細管の下端からつり下がった液滴の形状から界面張力を決定する方法である⁽³⁵⁾。細管先にできた液滴は液体量や密度差、界面張力に依存するため、形状解析により界面張力を算出することができる。また、液槽内で異なる液滴を吐出することにより液-液間の界面張力を測定することができる。解析方法として、 d/D 法とカーブフィッティング法 (Young-Laplace 法) がある。 d/D 法は液滴の最大径 D を求め、液滴の下端から D の長さ分上の径 d の関係から界面張力を求める。関係式は式(6)に示す。

$$\gamma = \Delta\rho g D^2 \frac{1}{H} \quad (6)$$

ここで、 γ は表面張力、 $\Delta\rho$ は密度差、 g は重力加速度、 $1/H$ は d/D による補正係数である。カーブフィッティング法は液滴の輪郭の形状を Young-Laplace 方程式 (式(7)) でカーブフィッティングすることにより、界面張力を求める。

$$\frac{d\varphi}{ds} = 2 + \beta Z - \frac{\sin\varphi}{x}, \quad \frac{dx}{ds} = \cos\varphi, \quad \frac{dz}{ds} = \sin\varphi, \quad \beta = -\frac{\Delta\rho g b^2}{\gamma} \quad (7)$$

ここで、 b は液滴最下部の主曲率半径、 S は原点を基準に測定した液滴輪郭の弧長、 X は輪郭の X 座標、 Z は輪郭の Z 座標、 φ は S における輪郭の接線の角度、 $\Delta\rho$ は液滴相と周囲相の密度差、 g は重力加速度、 γ は界面張力、 β は形状因子（液滴の形状が球に近いほど 0 に近づく）である。

界面粘弾性とは、界面活性剤などの吸着によって起こる液-液界面での界面レオロジー特性である。界面粘弾性測定を行う場合は液滴体積を増加・減少（界面面積の拡張・減少）させながら、それに対する界面張力の変化を測定する。界面粘弾性 E は弾性項（貯蔵弾性率） E' と粘性項（損失弾性率） E'' から成り立っており、式(8)~(10)で表される。

$$E^* = E' + iE'', E' = |E^*|\cos\varphi, E'' = |E^*|\sin\varphi \quad (8)$$

$$E = |E^*| = \sqrt{E'^2 + E''^2} \quad (9)$$

$$E^* = \frac{\Delta\sigma}{\Delta A/A_0} \quad (10)$$

ここで、 E^* は複素粘弾性率、 σ は界面張力、 A は界面面積、 A_0 は A の平均値、 φ は σ の A に対する位相ずれである。弾性項は乳化剤の表面濃度や吸着層での分子間力に依存し、粘性項は溶液中の乳化剤濃度や吸着層での分子同士の摩擦などに依存する。

<界面張力と界面粘弾性測定>

シリコーンオイル-水界面における PVA, RCP-S15, -S25, -S30, -A12, -A19, -A24, -A32 水溶液と Milli-Q 水の動的界面張力と界面粘弾性測定には TRACKER (Teclis 社) を用いた。シリコーンオイルの方が水より密度が低いため、水溶液中にシリコーンオイル液滴を上向きに膨らませるライジングドロップ法で測定した。また、液滴の最大体積の 70 % 値の 10 % の変化量で体積を変化したときの界面張力を測定した。水溶液の濃度は 0.5 wt%、液量 25 mL、測定温度は 25 °C、液滴面積は 23.8~28.1 mm²、面積変化量は 10 %、周期は 10 s、アクティブサイクルとブランクサイクルは 5 回、解析はアクティブサイクル 50 秒の平均である。試料の密度を Table 5 に示す。密度は以下の式で算出した。また、画像解析による測定であるため、25 °C で白濁した RCP-S39 は測定不可であった。

Table 5 試料の密度

試料	密度 (g/cm ³)
シリコンオイル	0.818
PVA	1.000378
RCP-S15	1.000471
RCP-S25	1.000525
RCP-S30	1.000549
RCP-A12	1.000453
RCP-A19	1.000494
RCP-A24	1.000520
RCP-A32	1.000559
Milli-Q 水	0.997047

PVAc の密度 : 1.18 g/cm³、PVA の密度 : 1.08 g/cm³、水の密度 1.00g/cm³

VAc の分子量 : 86.088 g/mol、VA の分子量 : 44.052 g/mol

0.5 wt%における乳化剤水溶液の全体量を 100 g とすると、RCP-S15 水溶液の密度は以下のように求められる。

乳化剤水溶液の全体量/(水の体積+乳化剤の体積)

$$= \frac{100}{\frac{99.5}{1.00} + \frac{0.5}{85 \times 44.052 + 15 \times 86.088} \times \left(\frac{85 \times 44.052}{1.08} + \frac{15 \times 86.088}{1.18} \right)} = 1.000471 \text{ g/cm}^3$$

<超小角・小角 X 線散乱測定<の原理>

超小角および小角 X 線散乱 (Ultra-Small-Angle and Small-Angle X-ray Scattering ; USAXS and SAXS) 測定とは、散乱体に X 線を照射し、電子密度の揺らぎにより散乱された X 線の干渉を計測し、散乱プロファイルからナノスケールの構造を評価する分析手法である。X 線の波長を λ 、散乱角を 2θ とすると Bragg の法則より $\lambda = 2d\sin\theta$ と表され、より小さな散乱角の散乱 X 線を測定することは実空間では大きな構造を測定することに対応する⁽³⁶⁾。小角散乱で測定される一般的なサイズは 1-100 nm であり、さらに小さな散乱角の散乱を測定し、より大きな構造を測定する手法として超小角 X 線散乱がある。測定の概略図を Fig. 20、二次元散乱パターンを Fig. 21 に示す。

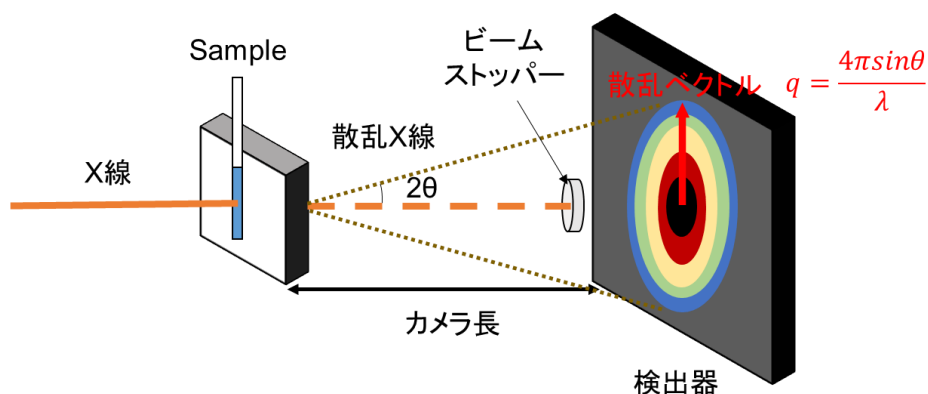


Fig. 20 USAXS および SAXS 測定の概略図

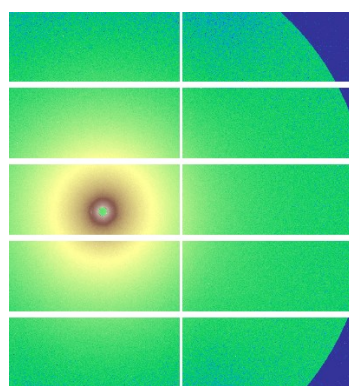


Fig. 21 USAXS および SAXS 測定の二次元散乱パターン

Fig. 22 に示すように、散乱体に X 線が入射した際に、入射 X 線から角度 2θ のところで観察すると散乱体中の X 線の重ね合わせを観察することになる。 r だけ離れた 2 点を通る X 線の間には光路差があり、位相差は $r \cdot \frac{2\pi}{\lambda}(k_s - k_i) = r \cdot q$ で与えられる。ここで q は散乱ベクトルであり、入射 X 線と散乱 X 線の波数ベクトルの差で定義され、式(11)のように示される。

$$q = |q| = \frac{4\pi \sin \theta}{\lambda} \quad (11)$$

散乱ベクトルは電子密度分布 $\rho(r)$ の試料からの散乱 X 線の振幅 $F(q)$ は式(12)のように示される。

$$F(q) = \int_V \rho(r) \exp(-iq \cdot r) dr \quad (12)$$

実際に観測される量は散乱 X 線の振幅ではなく強度であるため、単位面積あたりの散乱強度 $I(q)$ は $F(q)$ の複素共役 $F^*(q)$ を用いて式(13)のように示される。

$$I(q) = \frac{F(q)F^*(q)}{V} \quad (13)$$

単位面積あたりの電子密度分布の自己相関関数 $\gamma(r) = \frac{1}{V} \int_V \rho(r') \rho(r+r') dr'$ を用いると散乱強度は相関関数のフーリエ変換として式(14)のように示される。

$$I(q) = \int_V \gamma(r) \exp(-iq \cdot r) dr \quad (14)$$

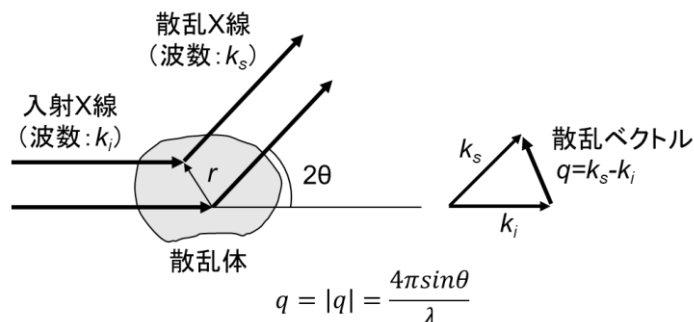


Fig. 22 小角散乱の概略図

<超小角・小角 X 線散乱測定>

USAXS および SAXS 測定は大型放射光実験施設 (SPring-8) の BL03XU に設置されたフロンティアソフトマター開発専用ビームライン (FSBL) の第二実験ハッチで行った。検出器は PILATUS-1M を用いた。USAXS 測定では波長を 2 Å、カメラ長を 8 m、SAXS 測定では波長を 1 Å、カメラ長を 4 m で行った。測定で使用した乳化剤水溶液の濃度は 0.5 wt% とした。USAXS および SAXS 測定で得られた二次元散乱パターンの解析には Igor 上で解析ソフト NIKA を使用した。Fig. 21 の不感領域にマスクを行い、バックグラウンドの補正をして、円環平均することで $I(q)$ プロファイルへの変換を行った。

第3章 結果

3.1 プロトン核磁気共鳴分光法

3.1.1 ポリビニルアルコール

PVA の ^1H NMR の結果を Fig. 23 に示す。それぞれのピークの位置は NMR Database by PoLyInfo を参考にした。

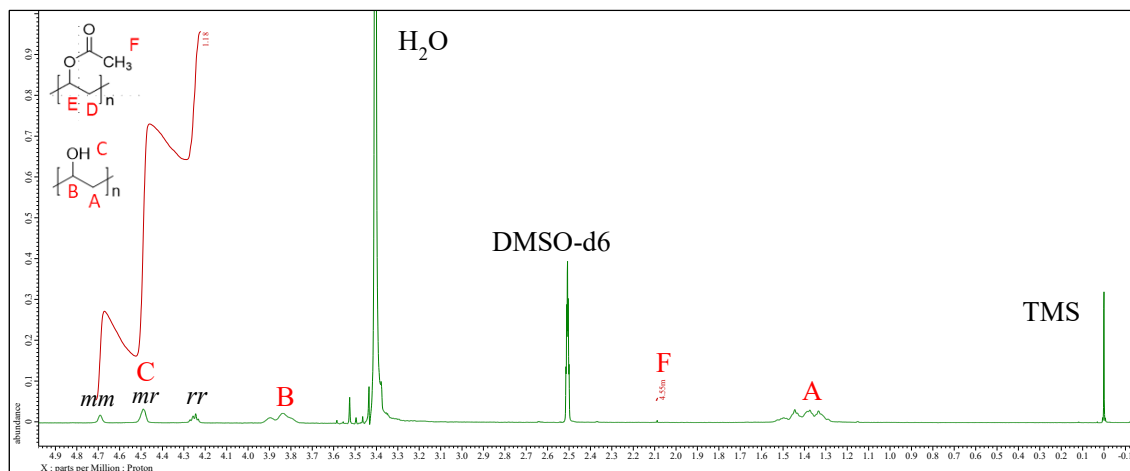


Fig. 23 PVA の ^1H NMR

PVA の ^1H NMR スペクトルに見られる C のピークについて、PVA の立体規則性によってイソタクチック (isotactic)、ヘテロタクチック (heterotactic)、シンジオタクチック (syndiotactic) の 3 連子に分離することが知られている⁽³⁷⁾。それらを Figs. 24~26 に示す。ここで m (meso) はメソ体を表し、ある構造がその鏡像に相当する構造と重ね合わせることができる性質のことをいい、r (racemic) はラセミ体を表し、その鏡像と重ね合わせることができない性質のことをいう。

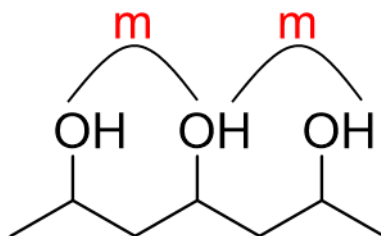


Fig. 24 イソタクチック(mm)

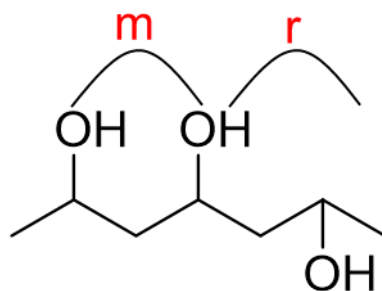


Fig. 25 ヘテロタクチック(mr)

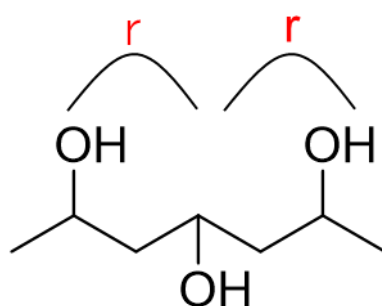


Fig. 26 シンジオタクチック(rr)

試料の分子組成を評価するために式(15)および式(16)を用いた⁽³⁸⁾。

$$P(\text{VAc}) = \frac{\frac{1}{3} \times (\text{VAc の積分値})}{\frac{1}{3} \times (\text{VAc の積分値}) + \text{VA の積分値}} \times 100 \quad (15)$$

$$P(\text{VA}) = 100 - P(\text{VAc}) \quad (16)$$

ここで、それぞれの積分値は¹H NMR スペクトルのアセチル基 F、ヒドロキシ基 C の積分値である。また、ヒドロキシ基は水素が 1 個に対してアセチル基には水素が 3 個あるため、この式では 1/3 倍している。分子組成の結果を Table 6 に示す。

3.1.2 アセチル化ランダム共重合体

アセチル化した RCP-A の ^1H NMR の結果を Figs. 27~30 に示す。また、それぞれの分子組成を Table 6 に示す。

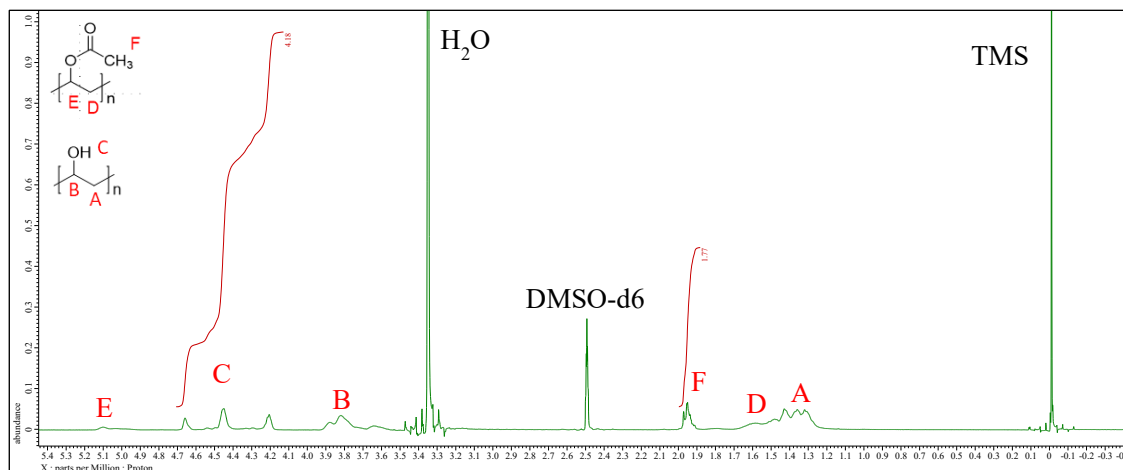


Fig. 27 RCP-A12 の ^1H NMR

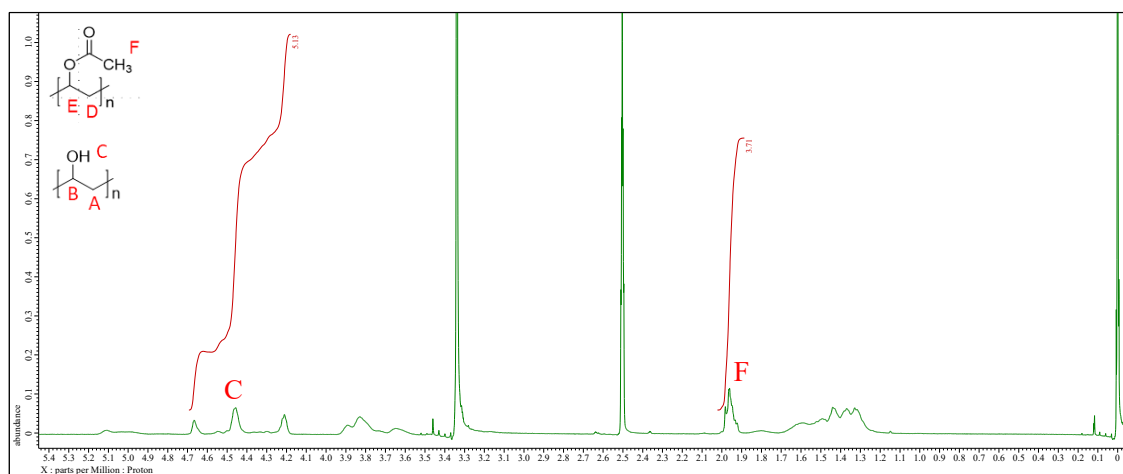


Fig. 28 RCP-A19 の ^1H NMR

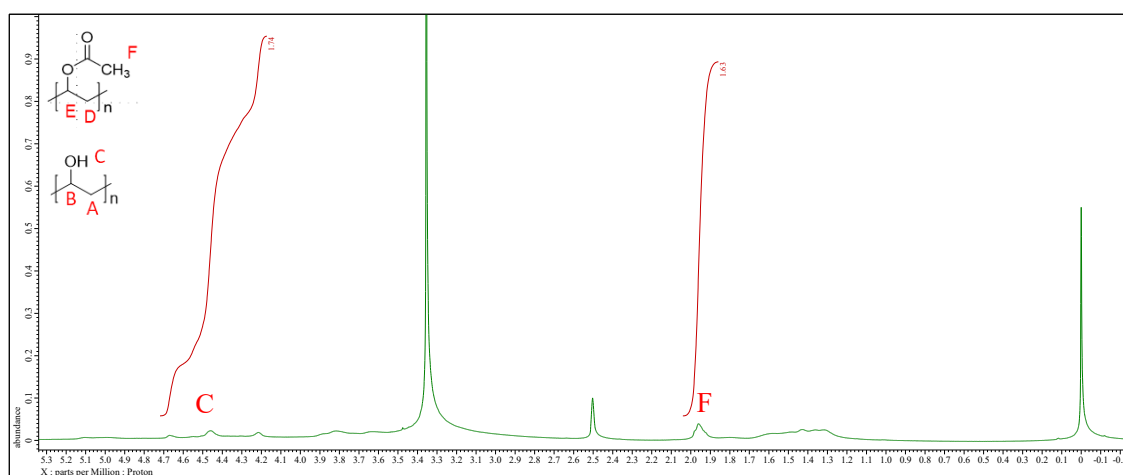


Fig. 29 RCP-A24 の ^1H NMR

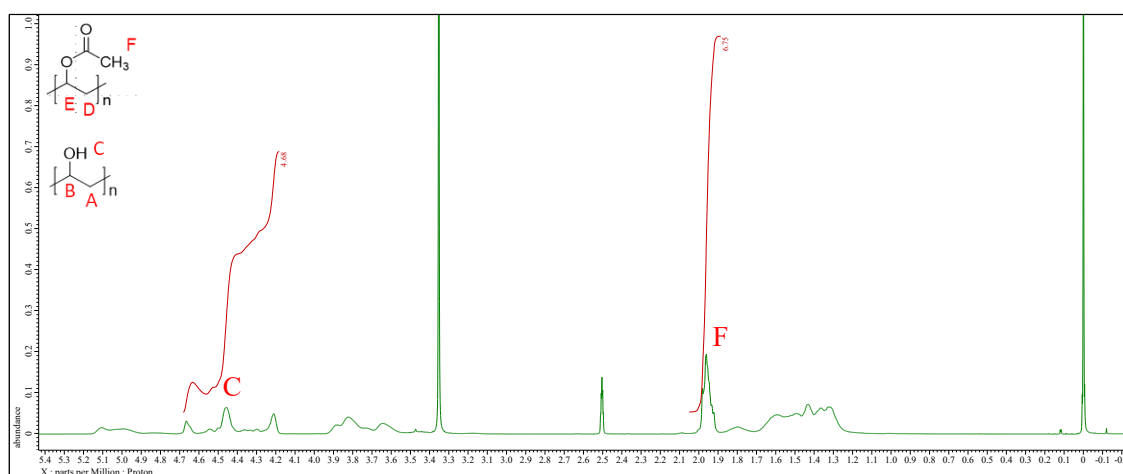


Fig. 30 RCP-A32 の ^1H NMR

3.1.3 部分けん化ランダム共重合体

部分けん化した RCP-S の ^1H NMR の結果を Figs. 31~36 に示す。また、それぞれの分子組成を Table 6 に示す。

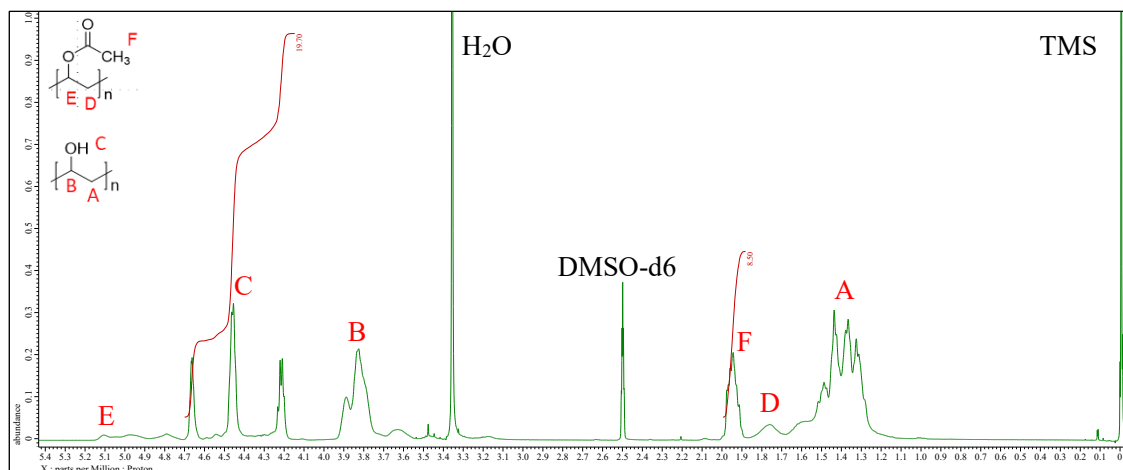


Fig. 31 RCP-S13 の ^1H NMR

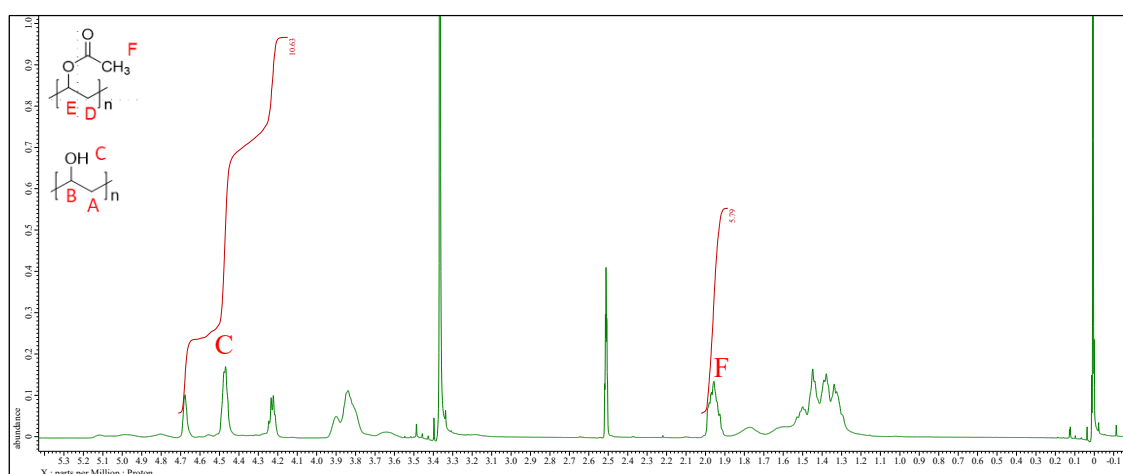


Fig. 32 RCP-S15 の ^1H NMR

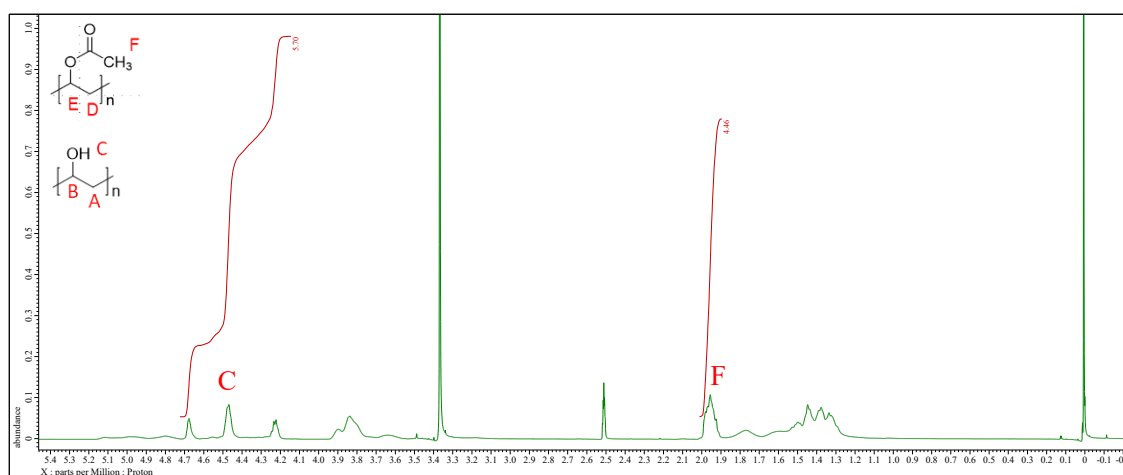


Fig. 33 RCP-S21 の ^1H NMR

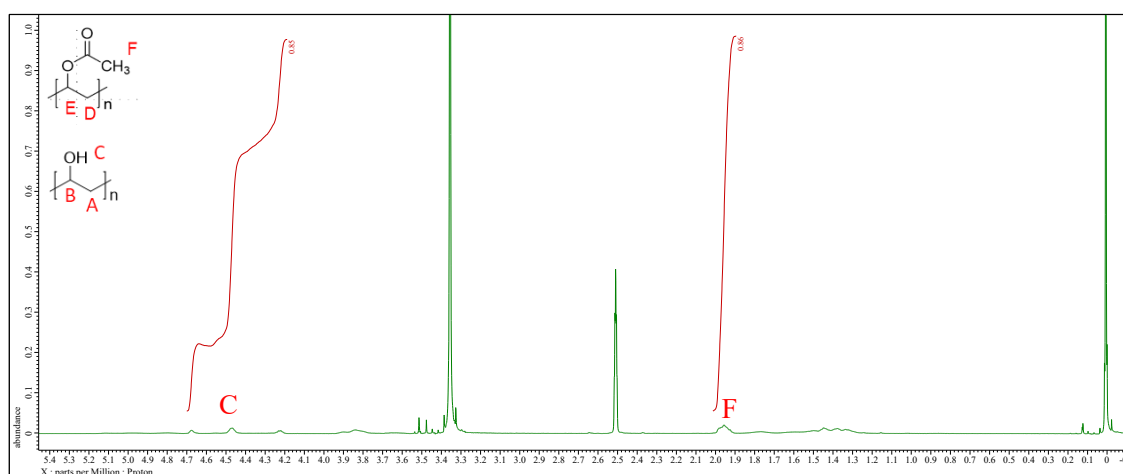


Fig. 34 RCP-S25 の ^1H NMR

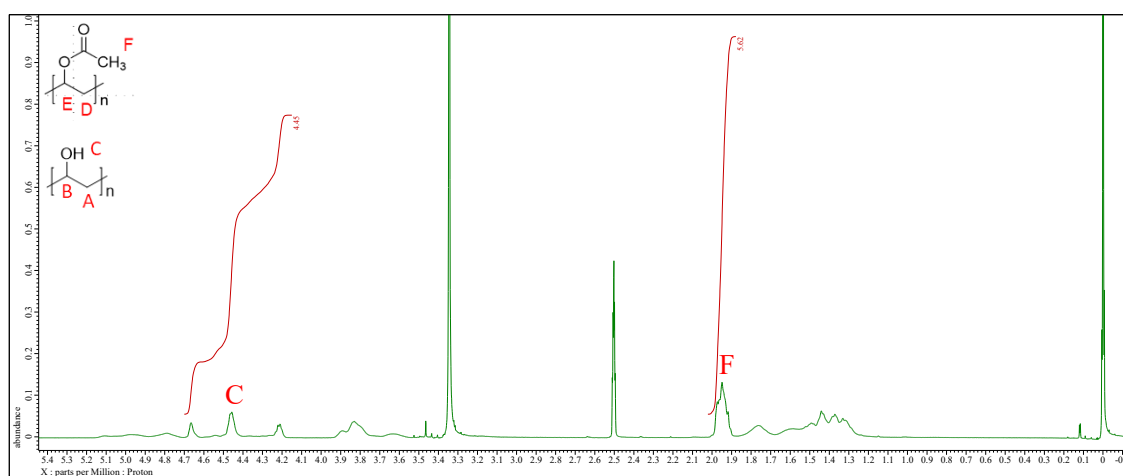


Fig. 35 RCP-S30 の ^1H NMR

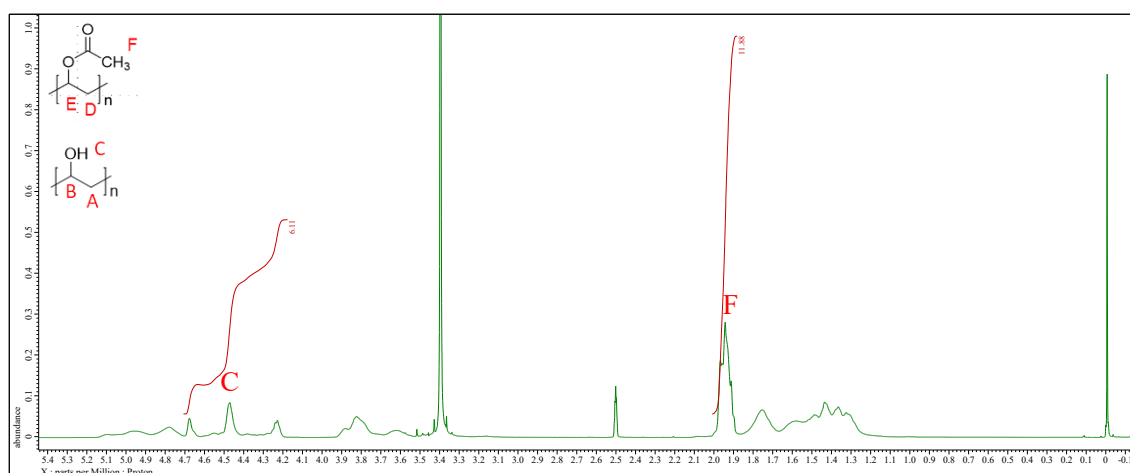


Fig. 36 RCP-S39 の ^1H NMR

Table 6 ^1H NMR の結果

試料	F の積分値	C の積分値	P(VAc) (%)	P(VA) (%)
PVA	1.18	4.55×10^{-3}	0.13	99.87
RCP-A12	1.77	4.18	12.37	87.63
RCP-A19	3.71	5.13	19.42	80.38
RCP-A24	1.63	1.74	23.80	76.20
RCP-A32	6.75	4.68	32.47	67.53
RCP-S13	8.50	19.70	12.57	87.43
RCP-S15	5.79	10.63	15.37	84.63
RCP-S21	4.46	5.70	20.69	79.31
RCP-S25	0.86	0.85	25.22	74.78
RCP-S30	5.62	4.45	29.63	70.37
RCP-S39	11.88	6.11	39.32	60.68

部分けん化の条件とアセチル化の条件を以下にまとめた。分子組成と NaOH 水溶液の濃度の関係性を Fig. 37、酢酸水溶液の濃度の関係性を Fig. 38 に示す。また、酢酸水溶液の濃度は以下の式で算出した。

酢酸：20 mL、水：30 mL、酢酸の密度： 1.05 g/cm^3 、酢酸の分子量： 60.05 g/mol

$$\text{酢酸の物質質量} = \frac{1.05 \times 20}{60.05} = 0.350 \text{ mol}$$

$$\text{酢酸水溶液の濃度} = \frac{0.350}{(20+30) \times 10^{-3}} = 7 \text{ mol/L}$$

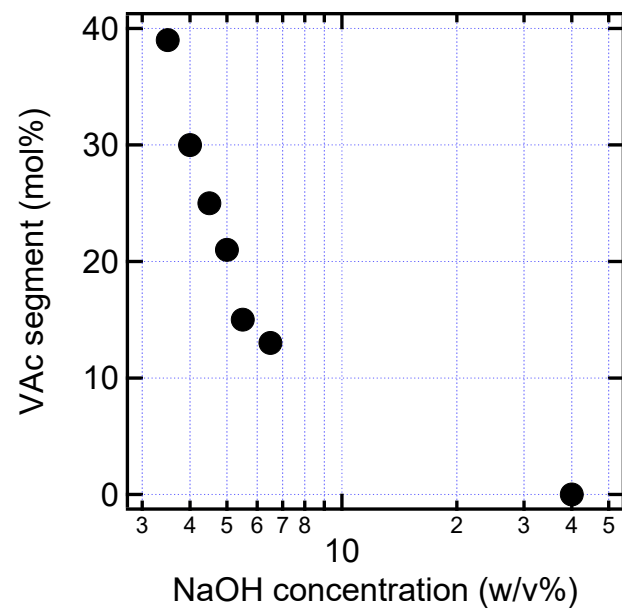


Fig. 37 分子組成と NaOH 水溶液の濃度の関係性

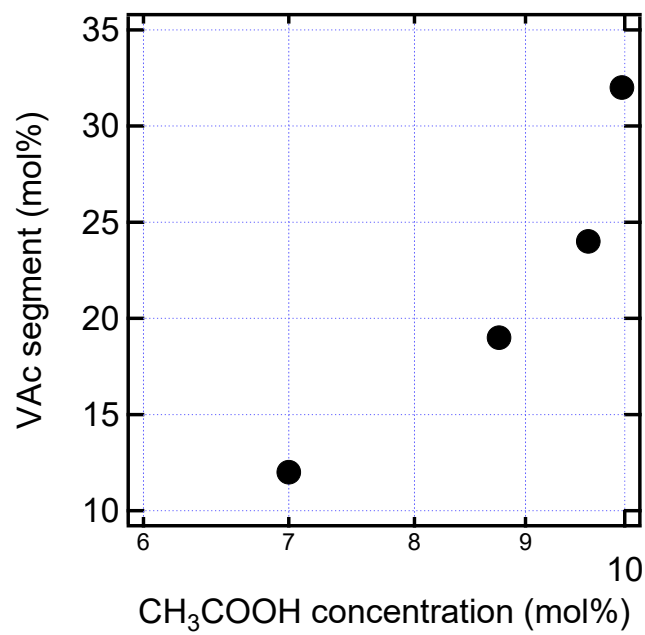


Fig. 38 分子組成と酢酸水溶液の濃度の関係性

3.2 カーボン核磁気共鳴分光法

3.2.1 アセチル化ランダム共重合体

試料のランダム度 R_S を評価するために式(17)を用いた⁽²⁷⁾。

$$R_S = \frac{(\text{OH}, \text{OAc})}{2(\text{OH})(\text{OAc})} \quad (17)$$

ここで、(OH, OAc) は Fig. 39 に示すピーク a, b, c の積分値に対する b の積分値の相対比、(OH) と (OAc) はそれぞれの VA と VAc の分子組成である。また、 $0 \leq R_S < 1$ ではブロック状の構造、 $R_S = 1$ ではランダム状の構造、 $1 < R_S \leq 2$ では OH と OAc が交互に並んだ構造となる。

アセチル化した RCP-A の ^{13}C NMR の結果を Figs. 39~42 に示す。また、それぞれのランダム度を Table 7 に示す。

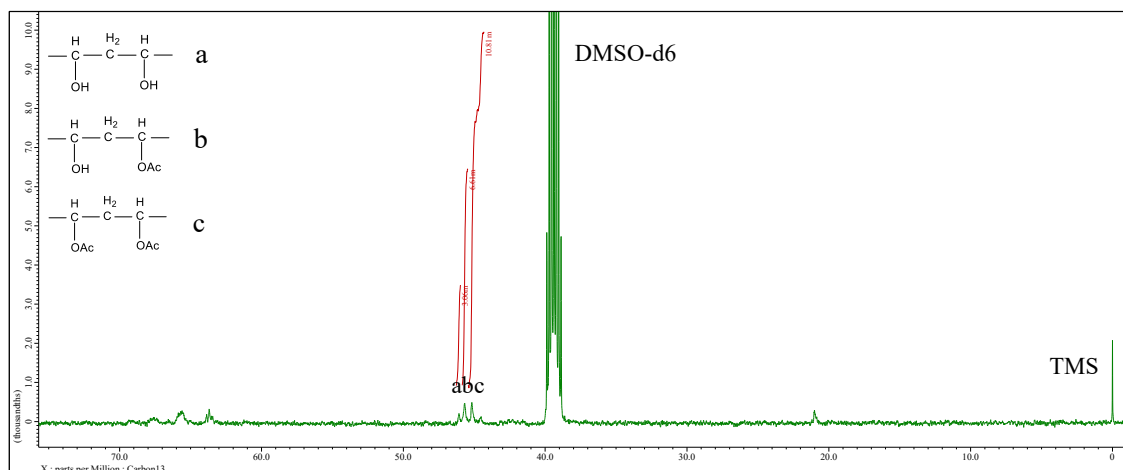


Fig. 39 RCP-A12 の ^{13}C NMR

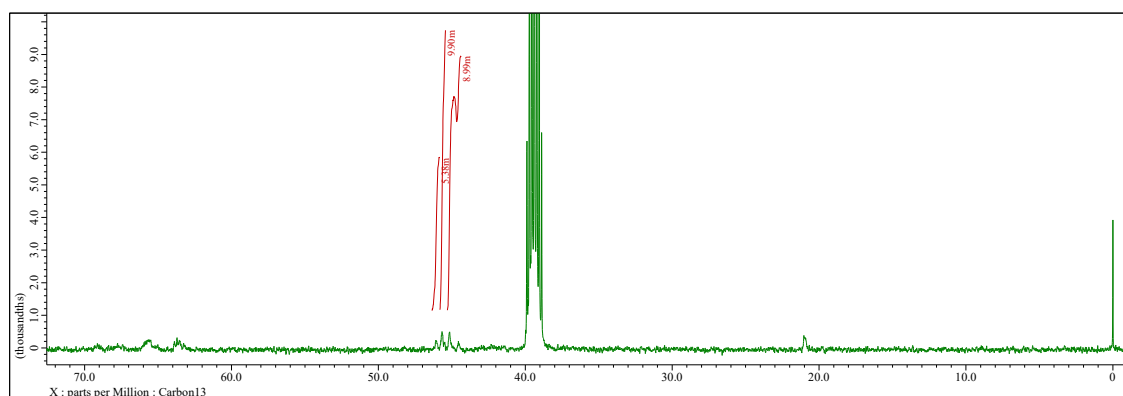


Fig. 40 RCP-A19 の ^{13}C NMR

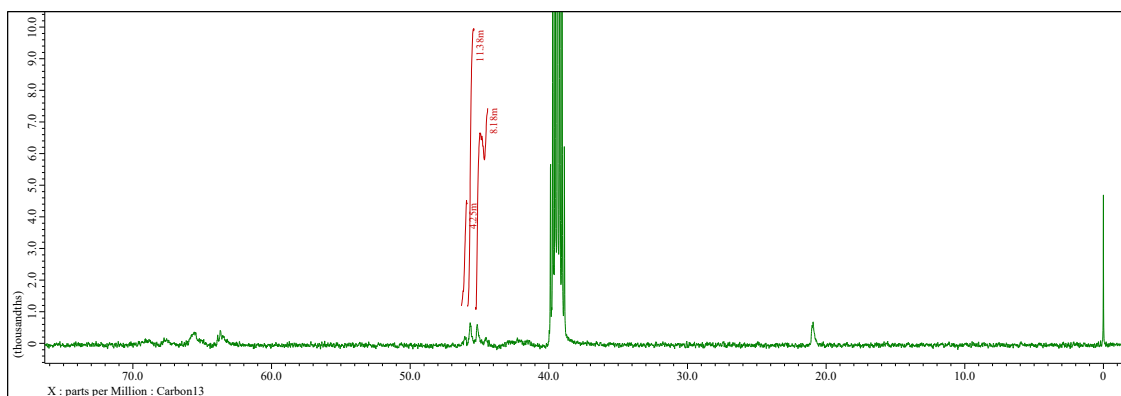


Fig. 41 RCP-A24 の ^{13}C NMR

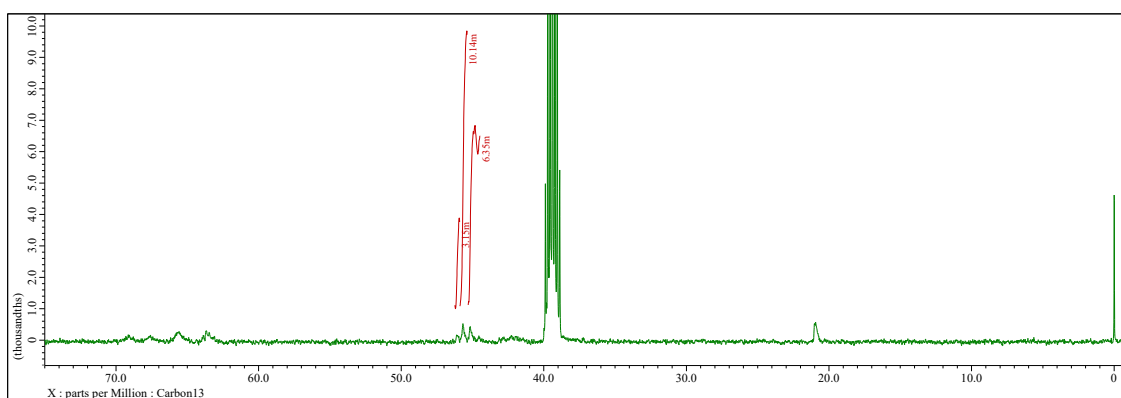


Fig. 42 RCP-A32 の ^{13}C NMR

3.2.2 部分けん化ランダム共重合体

部分けん化した RCP-S の ^{13}C NMR の結果を Figs. 43~48 に示す。また、それぞれのランダム度を Table 7 に示す。

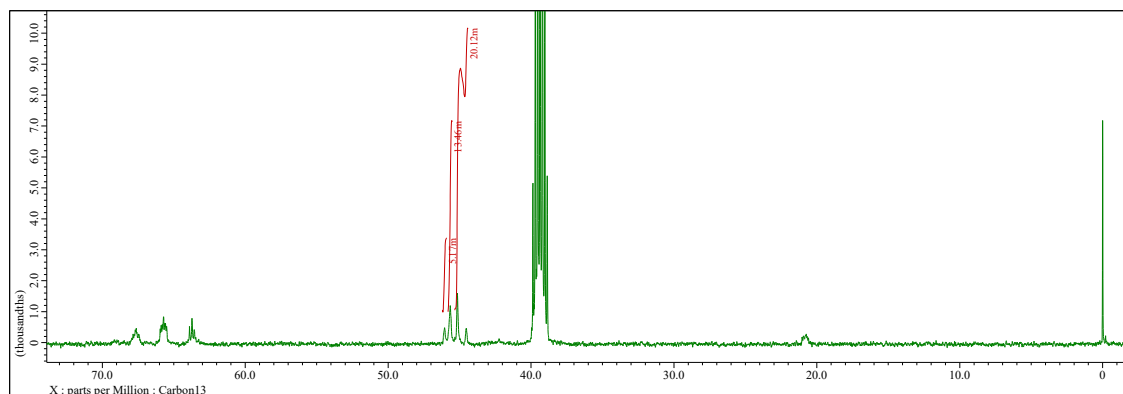


Fig. 43 RCP-S13 の ^{13}C NMR

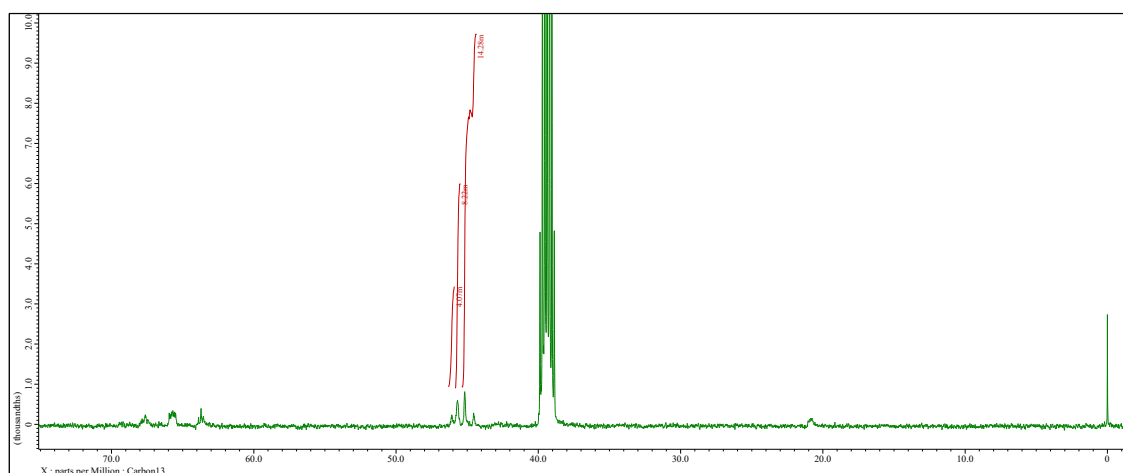


Fig. 44 RCP-S15 の ^{13}C NMR

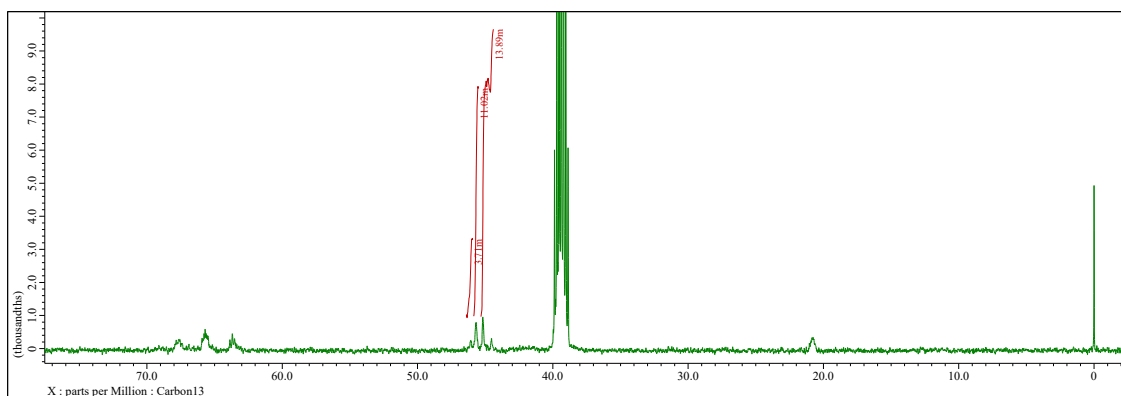


Fig. 45 RCP-S21 の ^{13}C NMR

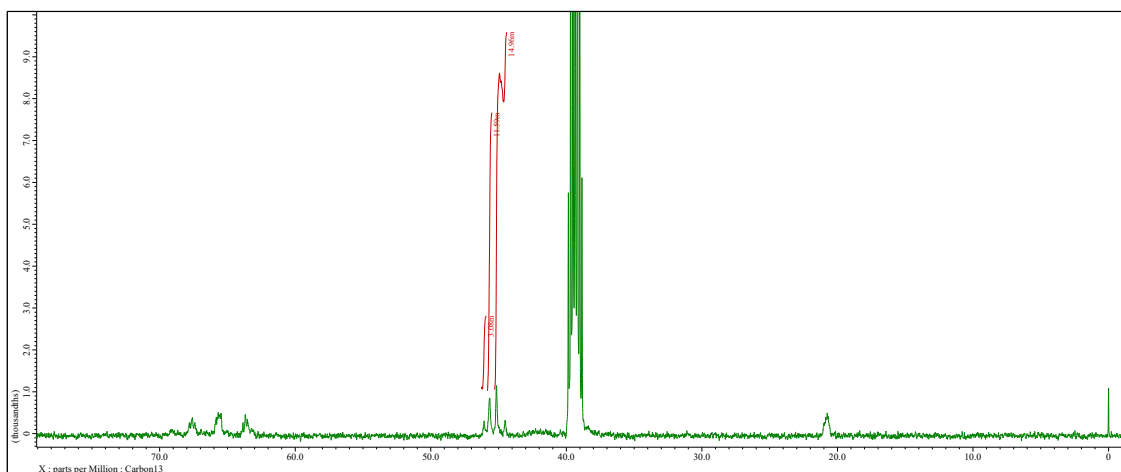


Fig. 46 RCP-S25 の ^{13}C NMR

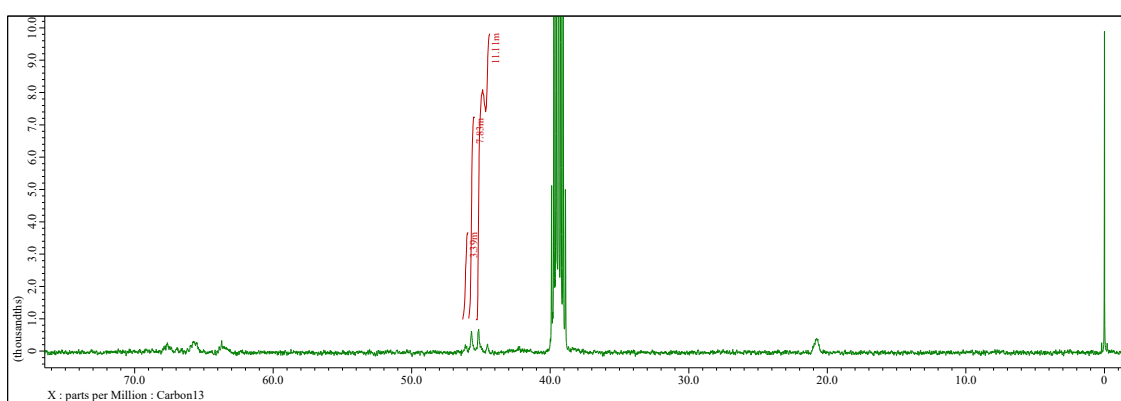


Fig. 47 RCP-S30 の ^{13}C NMR

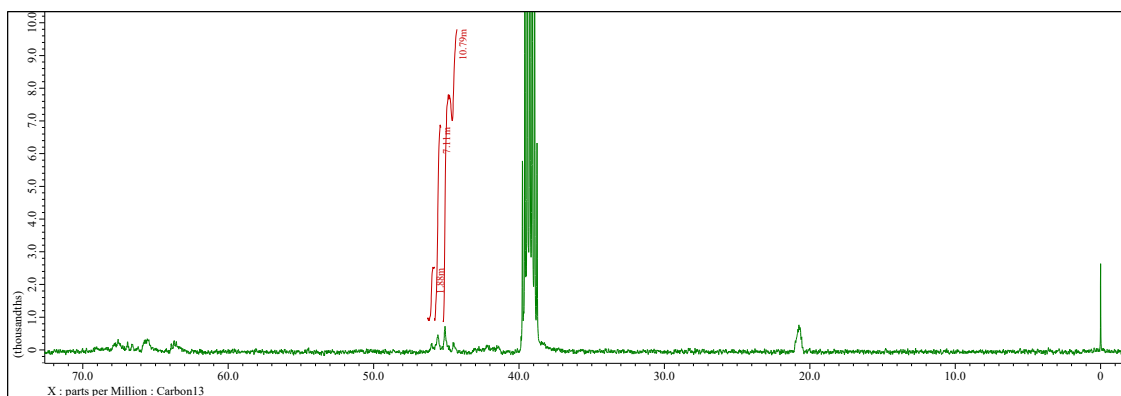


Fig. 48 RCP-S39 の ^{13}C NMR

Table 7 ^{13}C NMR の結果

試料	a の積分値 ($\times 10^{-3}$)	b の積分値 ($\times 10^{-3}$)	c の積分値 ($\times 10^{-3}$)	R_s
RCP-A12	3.06	6.61	10.81	1.53
RCP-A19	5.38	9.90	8.99	1.33
RCP-A24	4.25	11.38	8.18	1.31
RCP-A32	3.15	10.14	6.35	1.19
RCP-S13	5.17	13.46	20.12	1.54
RCP-S15	4.07	8.22	14.28	1.21
RCP-S21	3.71	11.02	13.89	1.16
RCP-S25	3.08	11.59	14.96	1.04
RCP-S30	3.39	7.83	11.11	0.83
RCP-S39	1.88	7.11	10.79	0.76

ランダム度は RCP-A の方が RCP-S よりも高くなった。また、酢酸ビニルの組成が小さくなるとランダム度は高くなる傾向が見られた。

3.3 エマルションの目視観察

PVA と RCP-A、RCP-S のそれぞれの水溶液でエマルションを調製し、調製直後、1 時間後、3 時間後、5 時間後、1 日後、3 日後、7 日後の目視観察を行った。目視観察の画像を Figs. 49~59 に示す。これらの系は水中に油の液滴が分散した O/W 型のエマルションである。目視観察より、エマルションが安定化する最小濃度（安定化最小濃度）を調査した。

PVA において、0.5 wt%では泡が残ってしまい ϕ_{oil} が高くなったが、0.1 wt%からは濃度が低くなるにつれて ϕ_{oil} が高くなった。また、0.02 wt%で油の染み出しが確認され、エマルション相上に油の染み出しが多く見られたこととエマルション相が油の状態になっていたため不安定とした。そのため、PVA の安定化最小濃度は 0.025 wt%とした。

RCP-A において、PVA と RCP-S で調製したエマルションよりも安定化最小濃度が高く (0.05~0.075 wt%)、乳化能が低い傾向が見られた。また、最も高濃度である 0.5 wt%において、RCP-A で調製した全てのエマルションで 7 日後以内に油の染み出しが確認された。 ϕ_{oil} について、PVA と RCP-S で比較した際に、 ϕ_{oil} が高い値 (0.71~0.79) を示す傾向が見られた。RCP-A12 では、0.25 wt%で 1 日後には油が分離してしまい、不安定化することが判った。RCP-A19 では、0.04 wt%で 3 時間後には油が分離してしまい、不安定化することが判った。RCP-A32 では、0.05 wt%で ϕ_{oil} が 1 を超えてしまったため、安定化最小濃度は 0.075 wt%とした。RCP-A32 では、濃度が低くなるにつれて ϕ_{oil} は高くなることが判った。

RCP-S において、PVA と RCP-A で調製したエマルションよりも安定化最小濃度が低く (0.015~0.02 wt%)、乳化能が高い傾向が見られた。また、最も高濃度である 0.5 wt%において、7 日後以内に油の染み出しは見られなかった。 ϕ_{oil} について、PVA と RCP-A で比較した際に、 ϕ_{oil} が低い値 (0.65~0.68) を示す傾向が見られた。RCP-S13 では、0.05 wt%から油の染み出しが確認された。また、0.01 wt%では 1 時間後に油が分離したため、安定化最小濃度は 0.015 wt%とした。RCP-S15 では、0.02 wt%から油の染み出しが確認された。また、0.015 wt%では 1 日後にエマルション相が油の状態となったため不安定とした。そのため、安定化最小濃度は 0.02 wt%とした。RCP-S25 では、0.015 wt%から油の染み出しが確認された。また、0.01 wt%では 5 時間後にエマルション相が油の状態となったため不安定とした。そのため、安定化最小濃度は 0.015 wt%とした。RCP-S39 では、0.025 wt%から油の染み出しが確認された。また、0.015 wt%では 5 時間後にエマルション相が油の状態となったため不安定とした。そのため、安定化最小濃度は 0.02

wt%とした。RCP-S15, -S25, -S39 では、濃度が低くなるにつれて ϕ_{oil} は高くなる
ことが判った。











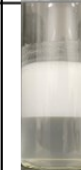
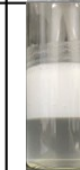
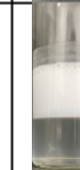
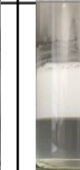



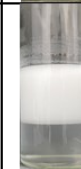






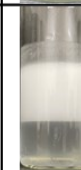

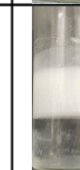
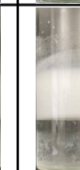



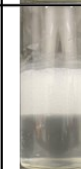
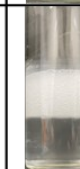

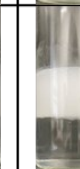

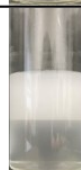
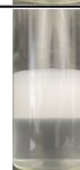

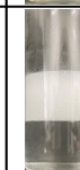

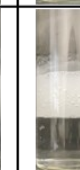
PVA	直後	1時間	3時間	5時間	1日	3日	7日	ϕ_{oil}
0.5 wt%								0.88
0.25 wt%								0.65
0.1 wt%								0.60
0.05 wt%								0.68
0.025 wt%								0.71
0.02 wt%								0.75

Fig. 49 PVA を乳化剤として得られたエマルションの目視観察















RCP-A12	直後	1時間	3時間	5時間	1日	3日	7日	ϕ_{oil}
0.5 wt%								0.71
0.25 wt%						-	-	-
0.05 wt%				-	-	-	-	-

Fig. 50 RCP-A12 を乳化剤として得られたエマルションの目視観察




















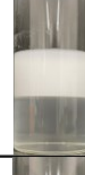











RCP-A19	直後	1時間	3時間	5時間	1日	3日	7日	ϕ_{oil}
0.5 wt%								0.79
0.1 wt%								0.79
0.075 wt%								0.94
0.05 wt%								0.94
0.04 wt%				-	-	-	-	-

Fig. 51 RCP-A19 を乳化剤として得られたエマルションの目視観察








RCP-A24	直後	1時間	3時間	5時間	1日	3日	7日	ϕ_{oil}
0.5 wt%								0.71

Fig. 52 RCP-A24 を乳化剤として得られたエマルジョンの目視観察









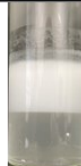
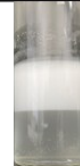









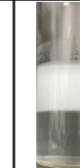







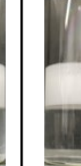
RCP-A32	直後	1時間	3時間	5時間	1日	3日	7日	ϕ_{oil}
0.5 wt%								0.75
0.1 wt%								0.79
0.075 wt%								0.88
0.05 wt%								1.15

Fig. 53 RCP-A32 を乳化剤として得られたエマルジョンの目視観察

RCP-S13	直後	1時間	3時間	5時間	1日	3日	7日	ϕ_{oil}
0.05 wt%								0.75
0.025 wt%								0.88
0.02 wt%								0.78
0.015 wt%								0.75
0.01 wt%			-	-	-	-	-	-

Fig. 54 RCP-S13 を乳化剤として得られたエマルションの目視観察

RCP-S15	直後	1時間	3時間	5時間	1日	3日	7日	ϕ_{oil}
0.5 wt%								0.65
0.02 wt%								0.79
0.015 wt%						-	-	-

Fig. 55 RCP-S15 を乳化剤として得られたエマルションの目視観察





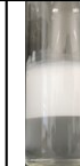


RCP-S21	直後	1時間	3時間	5時間	1日	3日	7日	ϕ_{oil}
0.5 wt%								0.65

Fig. 56 RCP-S21 を乳化剤として得られたエマルションの目視観察














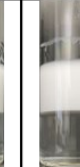




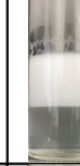

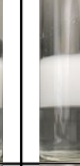













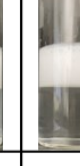



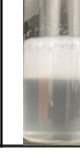
RCP-S25	直後	1時間	3時間	5時間	1日	3日	7日	ϕ_{oil}
0.5 wt%								0.68
0.05 wt%								0.68
0.025 wt%								0.68
0.02 wt%								0.71
0.015 wt%								0.83
0.01 wt%					-	-	-	-

Fig. 57 RCP-S25 を乳化剤として得られたエマルションの目視観察



RCP-S30	直後	1時間	3時間	5時間	1日	3日	7日	ϕ_{oil}
0.5 wt%								0.65

Fig. 58 RCP-S30 を乳化剤として得られたエマルションの目視観察




























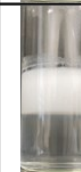


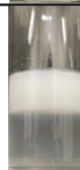

RCP-S39	直後	1時間	3時間	5時間	1日	3日	7日	ϕ_{oil}
0.5 wt%								0.68
0.05 wt%								0.68
0.025 wt%								0.79
0.02 wt%								0.94
0.015 wt%					-	-	-	-

Fig. 59 RCP-S39 を乳化剤として得られたエマルションの目視観察

3.4 光学顕微鏡観察

それぞれのエマルションの液滴観察結果を Figs. 60~70 に示す。また、エマルションを調製してから 7 日後の液滴径分布を Figs. 71~81、それぞれの液滴径の経時変化を Figs. 82~92、7 日後の液滴径の濃度依存性を Figs. 93~99、7 日後の濃度別での分子組成と液滴径の関係性を Figs. 100~104 に示す。横軸の分子組成は疎水性セグメントの VAc セグメントの組成とした。

PVA では、0.5 wt%での液滴径は RCP-A に近い大きさであった（約 27 μm ）。濃度が低くなると液滴径は大きくなり、0.02 wt%で 340~680 μm の液滴径となった。目視観察で見られたエマルション相が油状になっていた結果からも 0.02 wt% は不安定であることが判った。また、液滴径分布では、濃度による影響が小さく、分布の形状が似ていた。液滴径は調製直後から 7 日後にかけて大きくは変化せず、液滴径の経時変化は小さかった。液滴径の濃度依存性としては、PVA では 27~40 μm 程度であった。

RCP-A では、0.5 wt%の液滴径は PVA と RCP-S よりも大きくなる傾向が見られた（約 30 μm ）。また、液滴径分布は PVA と比較して、液滴径のばらつきが多く、分布が幅広くなる傾向が見られた。液滴径は調製直後から 7 日後にかけて大きくは変化せず、液滴径の経時変化は小さかった。液滴径の濃度依存性としては、RCP-A19 では 30~38 μm 、RCP-A32 では 34~53 μm 程度であった。

RCP-S では、0.5 wt%の液滴径は PVA と RCP-A よりも小さくなる傾向が見られた（約 20 μm ）。また、液滴径分布は PVA と比較して、液滴径のばらつきが少なく、分布が狭くなる傾向が見られた。濃度が低くなるにつれて液滴径は大きくなり、分布は幅広くなる傾向が見られた。液滴径は調製直後から 7 日後にかけて大きくは変化せず、液滴径の経時変化は小さかった。液滴径の濃度依存性としては、RCP-S13 の液滴径では 37~53 μm 、RCP-S15 の液滴径では 17~50 μm 、RCP-S25 の液滴径では 20~50 μm 、RCP-S39 では 24~51 μm 程度であった。

分子組成と液滴径の関係性より、0.5 wt%では RCP-A、PVA、RCP-S の順で液滴径が小さくなる傾向が見られた。また、濃度が低くなるとともに液滴径と液滴径のばらつきも大きくなっており、目視観察で見られた低濃度の方がエマルションは不安定化な結果と一致していた。

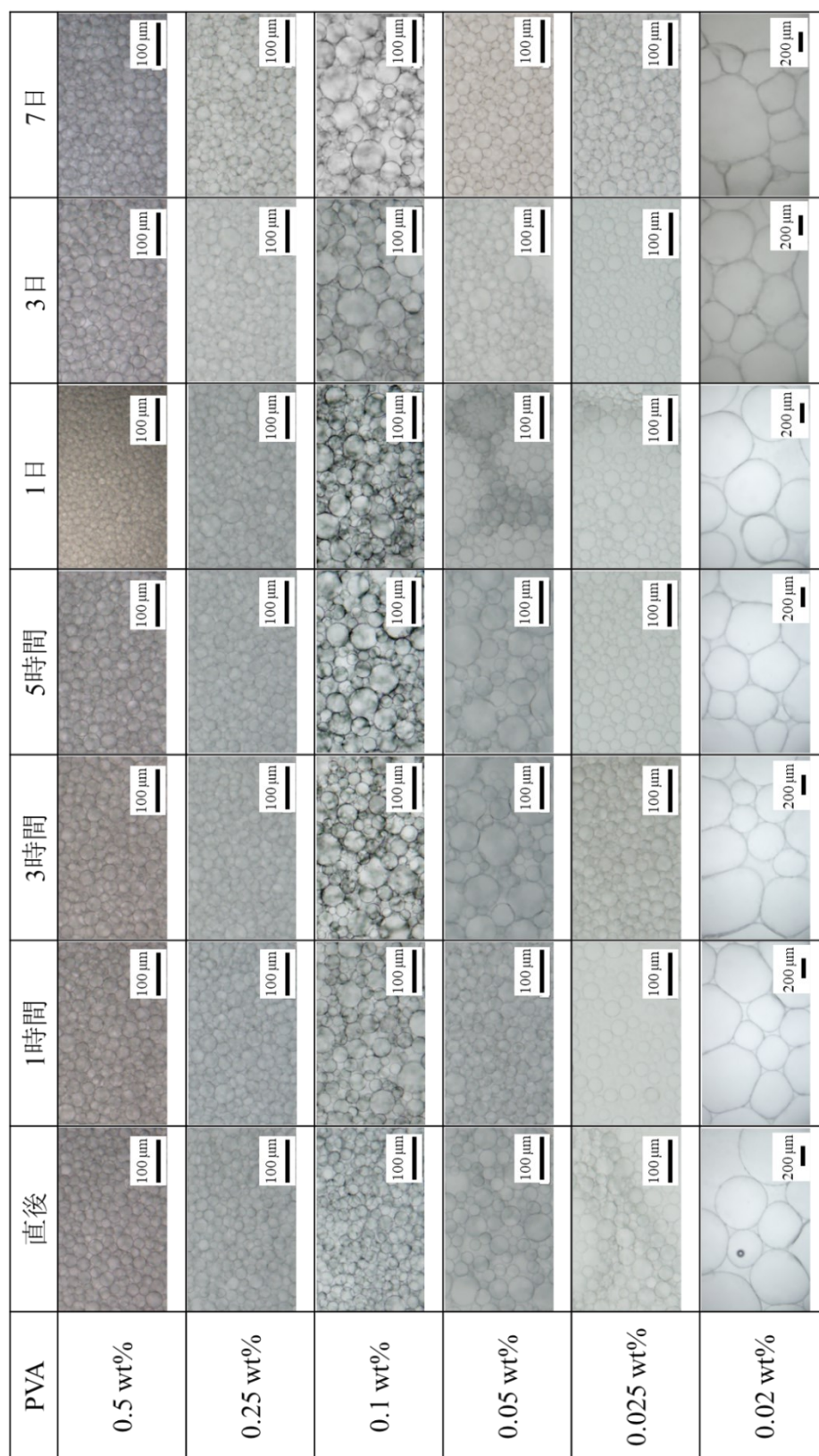


Fig. 60 PVA を乳化剤として得られたエマルションの液滴観察

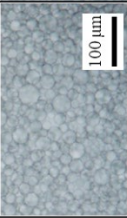

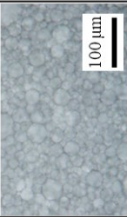
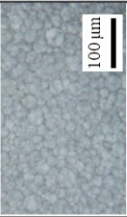
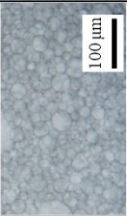
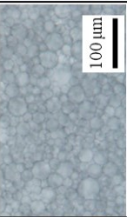
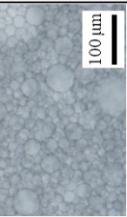

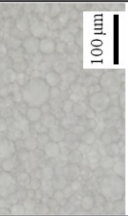
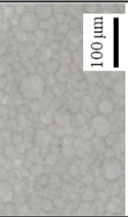

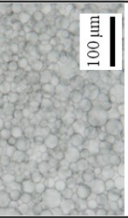
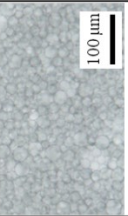
RCP-A12	直後	1時間	3時間	5時間	1日	3日	7日
0.5 wt%							
0.25 wt%					-	-	-
0.05 wt%			-	-	-	-	-

Fig. 61 RCP-A12 を乳化剤として得られたエマルションの液滴観察

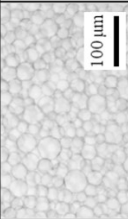
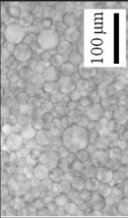
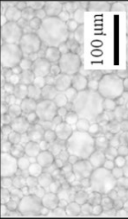
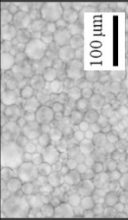
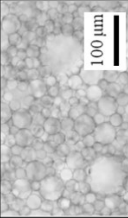
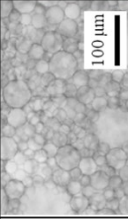
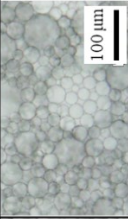
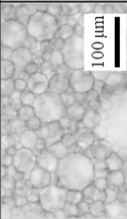
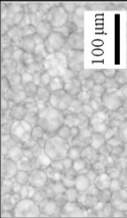
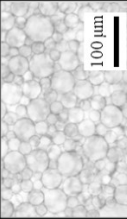
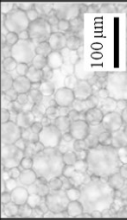
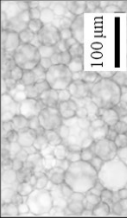
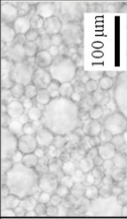
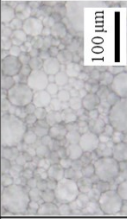
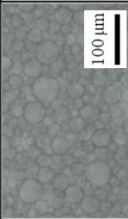

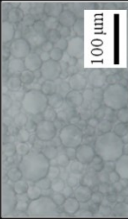
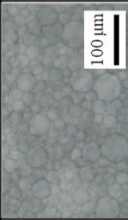
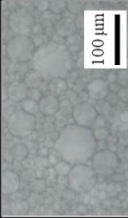


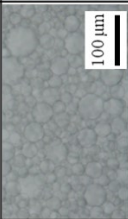


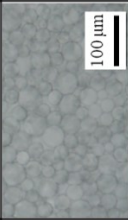


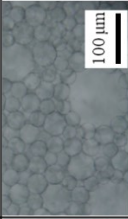







RCP-A19	直後	1時間	3時間	5時間	1日	3日	7日
0.5 wt%							
0.1 wt%							
0.075 wt%							
0.05 wt%							
0.04 wt%							

Fig. 62 RCP-A19 を乳化剤として得られたエマルションの液滴観察

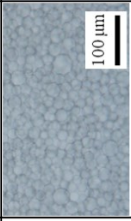
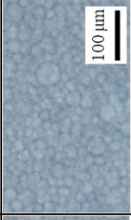
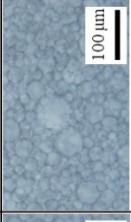

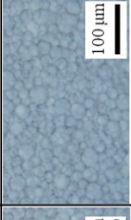
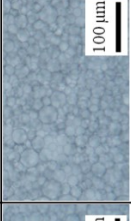

RCP-A24	直後	1時間	3時間	5時間	1日	3日	7日
0.5 wt%							

Fig. 63 RCP-A24 を乳化剤として得られたエマルションの液滴観察







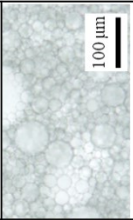
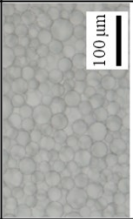
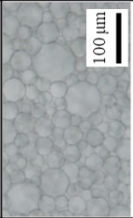
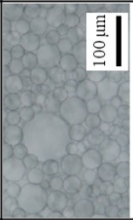

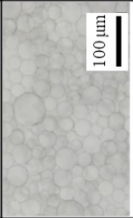
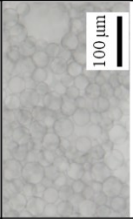

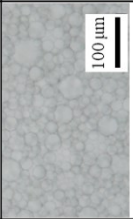



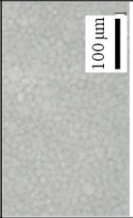
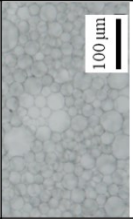
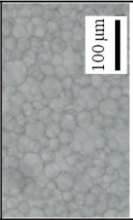
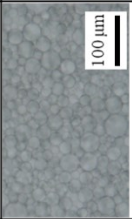
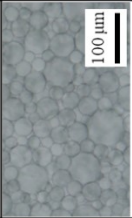
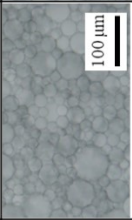
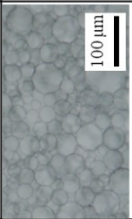
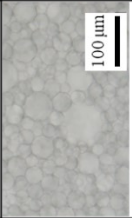
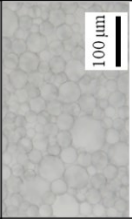
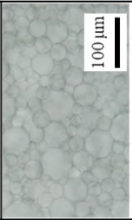
RCP-A32	直後	1時間	3時間	5時間	1日	3日	7日
0.5 wt%							
0.1 wt%							
0.075 wt%							
0.05 wt%							

Fig. 64 RCP-A32 を乳化剤として得られたエマルションの液滴観察

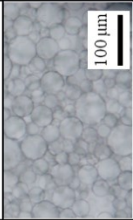
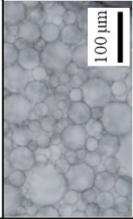
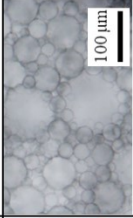
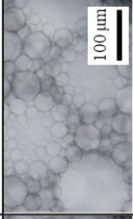
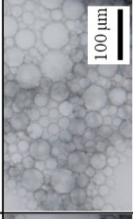
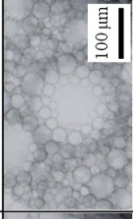
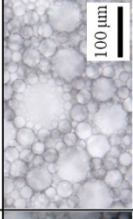
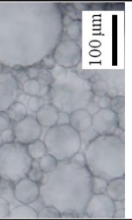
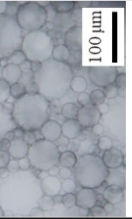
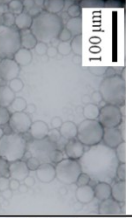
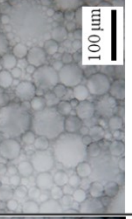
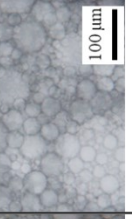
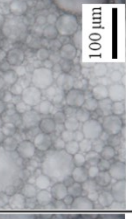
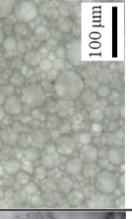
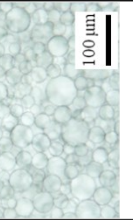
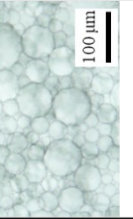
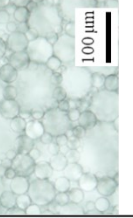
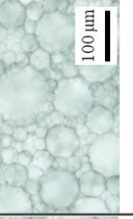
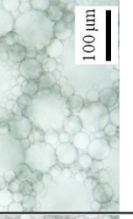
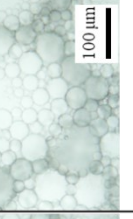

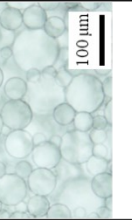
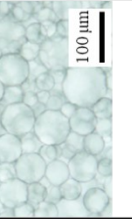
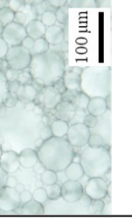
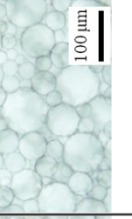
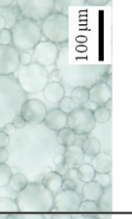
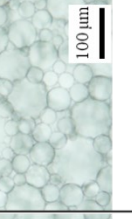
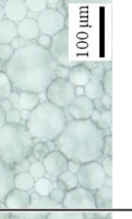
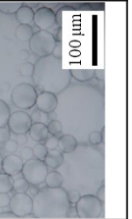
RCP-S13	直後	1時間	3時間	5時間	1日	3日	7日
0.05 wt%							
0.025 wt%							
0.02 wt%							
0.015 wt%							
0.01 wt%		-	-	-	-	-	-

Fig. 65 RCP-S13 を乳化剤として得られたエマルションの液滴観察

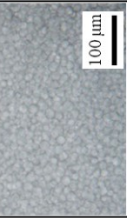
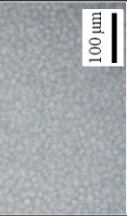
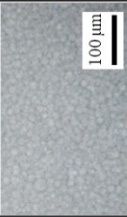
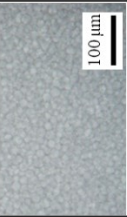
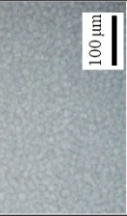
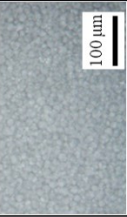
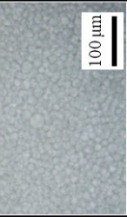
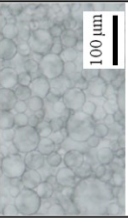
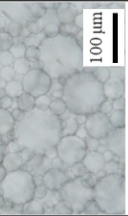
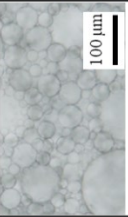
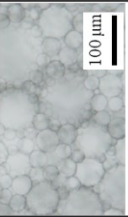

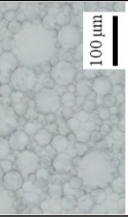
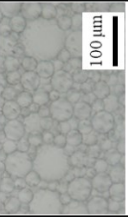
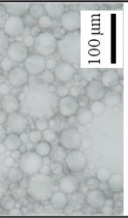
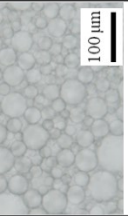
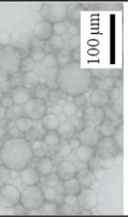

RCP-S15	直後	1時間	3時間	5時間	1日	3日	7日
0.5 wt%							
0.02 wt%							
0.015 wt%					-	-	-

Fig. 66 RCP-S15 を乳化剤として得られたエマルションの液滴観察

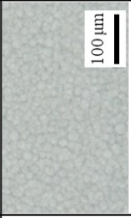

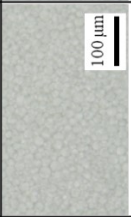
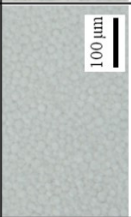
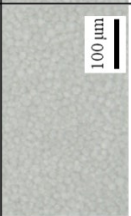
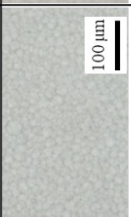

RCP-S21	直後	1時間	3時間	5時間	1日	3日	7日
0.5 wt%							

Fig. 67 RCP-S21 を乳化剤として得られたエマルションの液滴観察





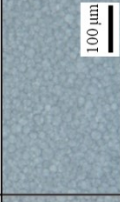
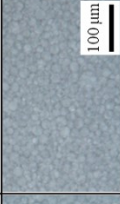

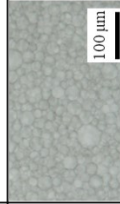





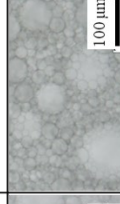












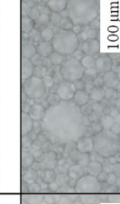

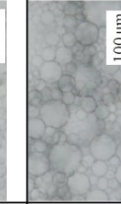
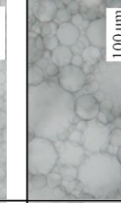
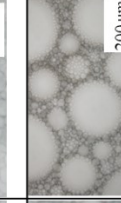
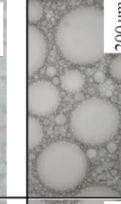
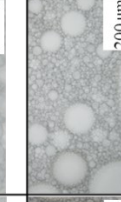
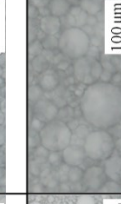
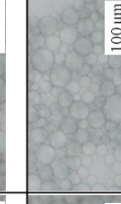
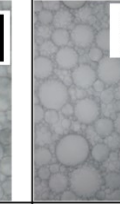
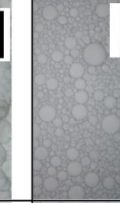
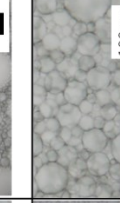
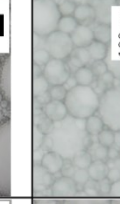



RCP-S25	直後	1時間	3時間	5時間	1日	3日	7日
0.5 wt%							
0.05 wt%							
0.025 wt%							
0.02 wt%							
0.015 wt%							
0.01 wt%							

Fig. 68 RCP-S25 を乳化剤として得られたエマルションの液滴観察



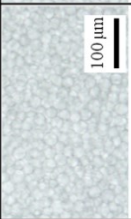
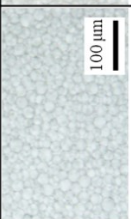
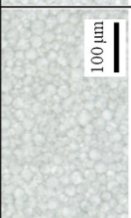


RCP-S30	直後	1時間	3時間	5時間	1日	3日	7日
0.5 wt%							

Fig. 69 RCP-S30 を乳化剤として得られたエマルションの液滴観察

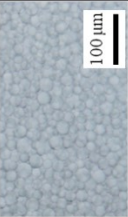

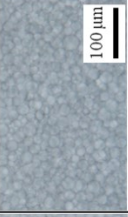

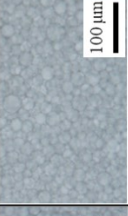
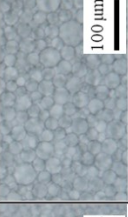
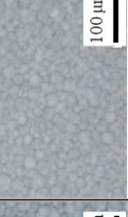





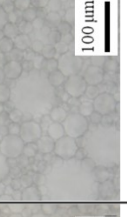
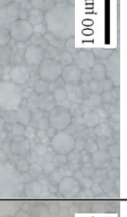




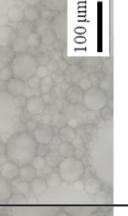
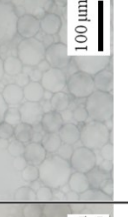
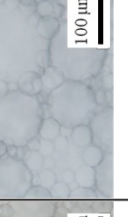
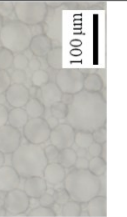



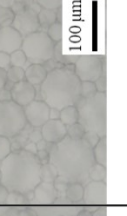
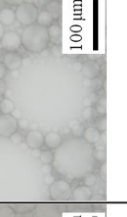
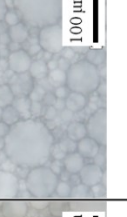
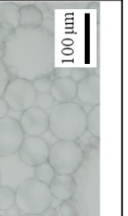
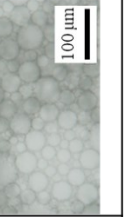
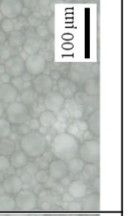

RCP-S39	直後	1時間	3時間	5時間	1日	3日	7日
0.5 wt%							
0.05 wt%							
0.025 wt%							
0.02 wt%							
0.015 wt%					-	-	-

Fig. 70 RCP-S39 を乳化剤として得られたエマルションの液滴観察

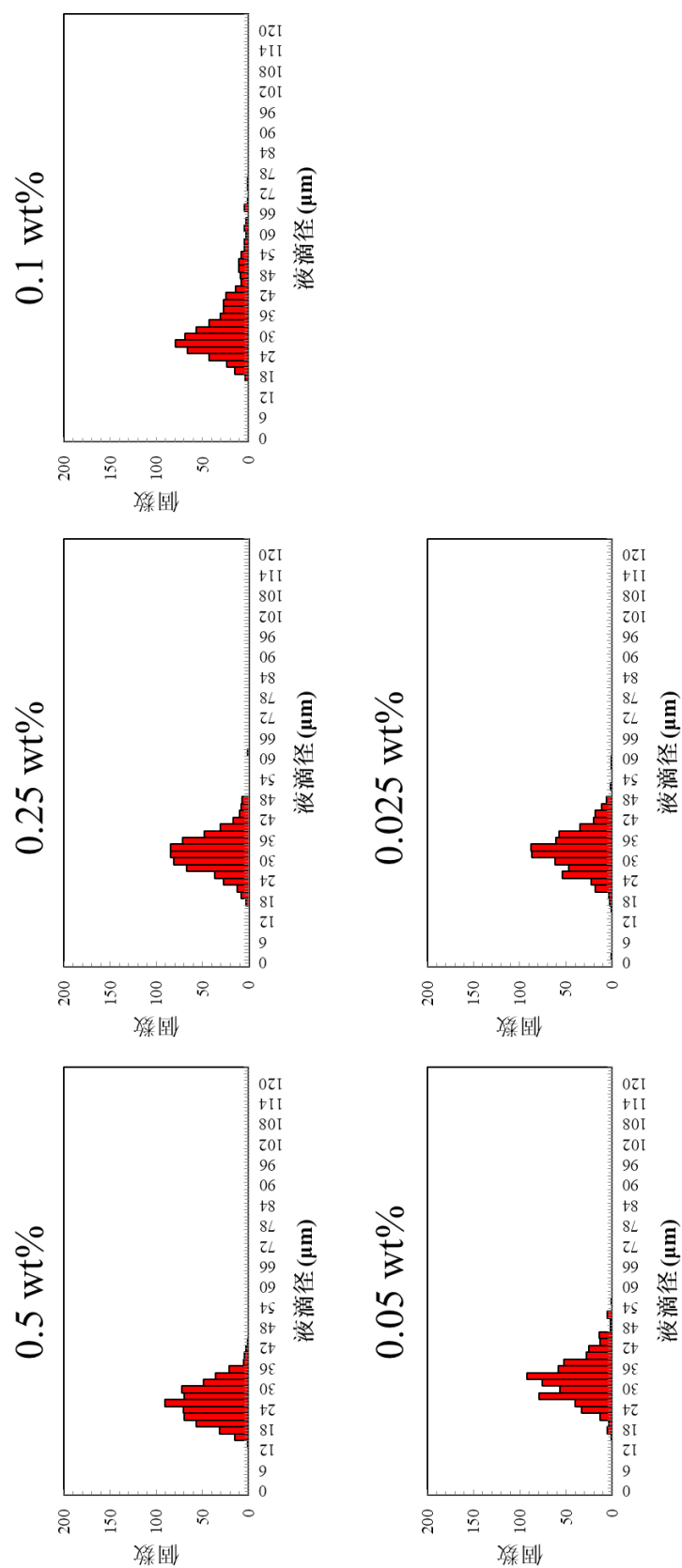


Fig. 71 PVA を乳化剤として得られたエマルションの液滴径分布

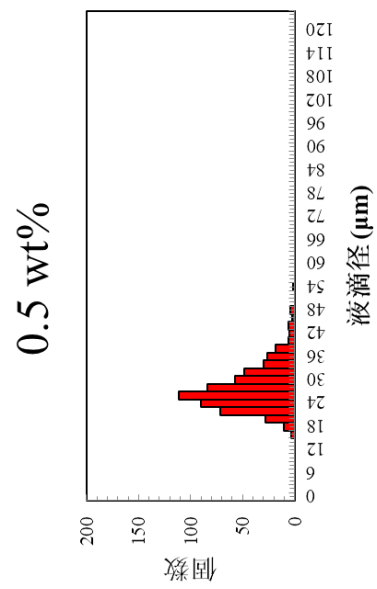


Fig. 72 RCP-A12 を乳化剤として得られたエマルションの液滴径分布

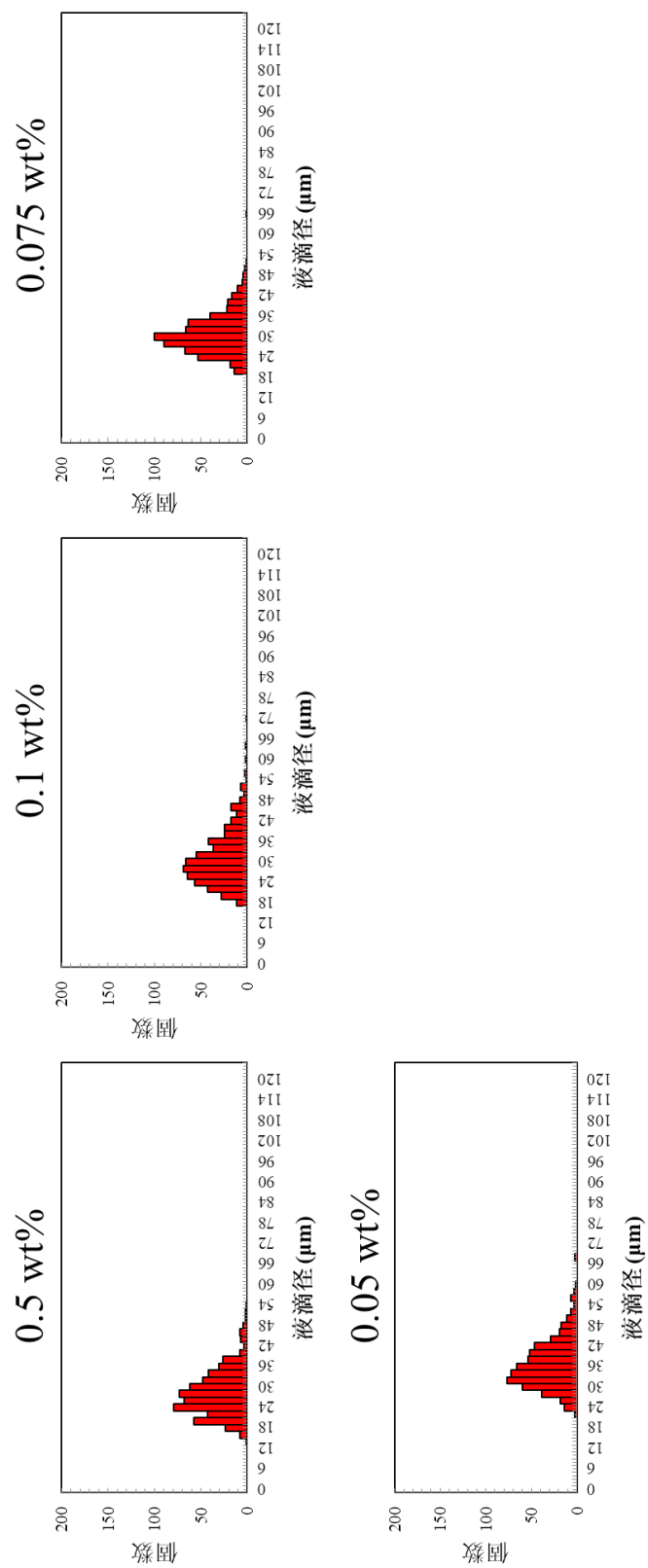


Fig. 73 RCP-A19 を乳化剤として得られたエマルションの液滴径分布

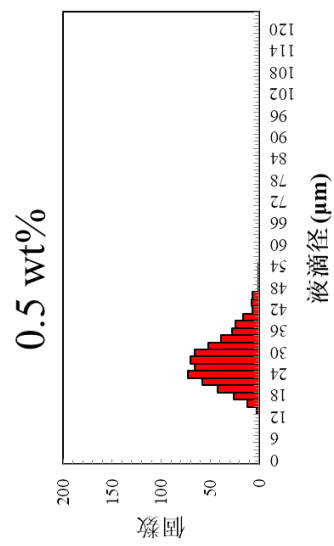


Fig. 74 RCP-A24 を乳化剤として得られたエマルションの液滴径分布

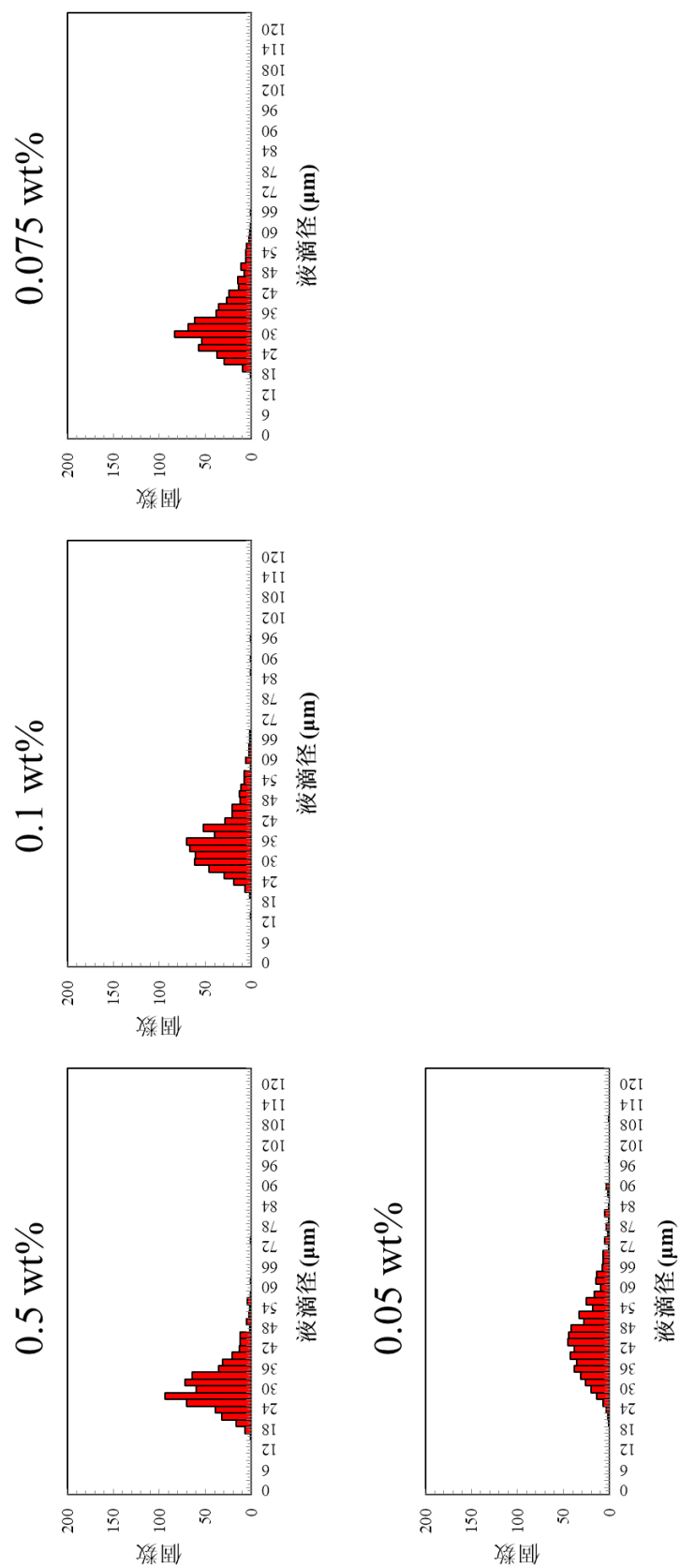


Fig. 75 RCP-A32 を乳化剤として得られたエマルションの液滴径分布

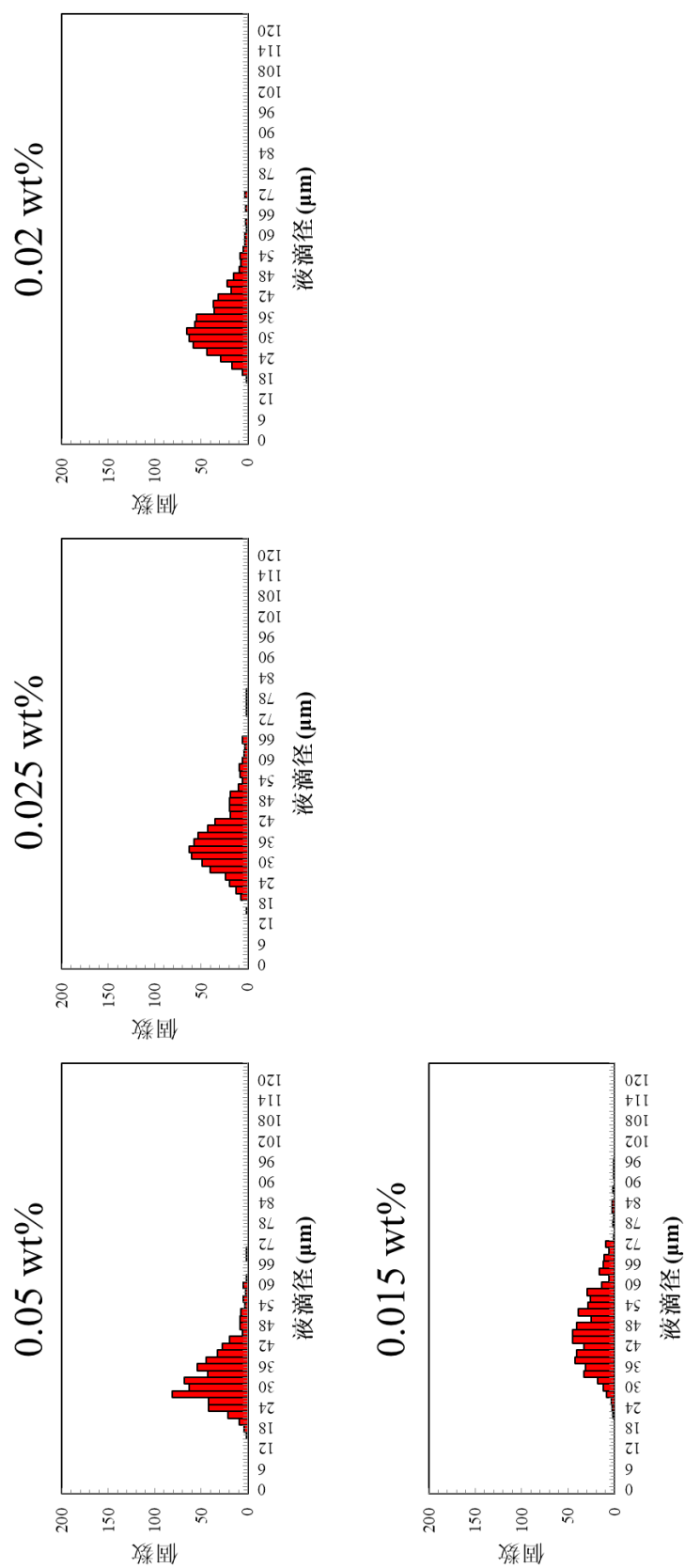


Fig. 76 RCP-S13 を乳化剤として得られたエマルションの液滴径分布

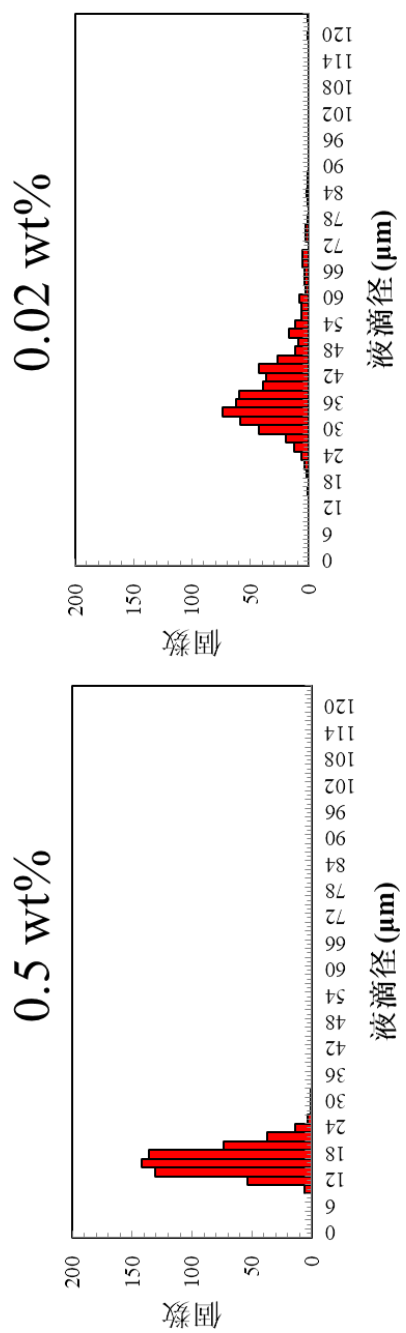


Fig. 77 RCP-S15 を乳化剤として得られたエマルションの液滴径分布

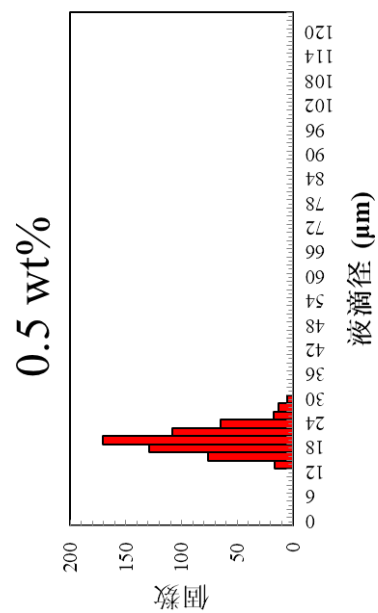


Fig. 78 RCP-S21 を乳化剤として得られたエマルションの液滴径分布

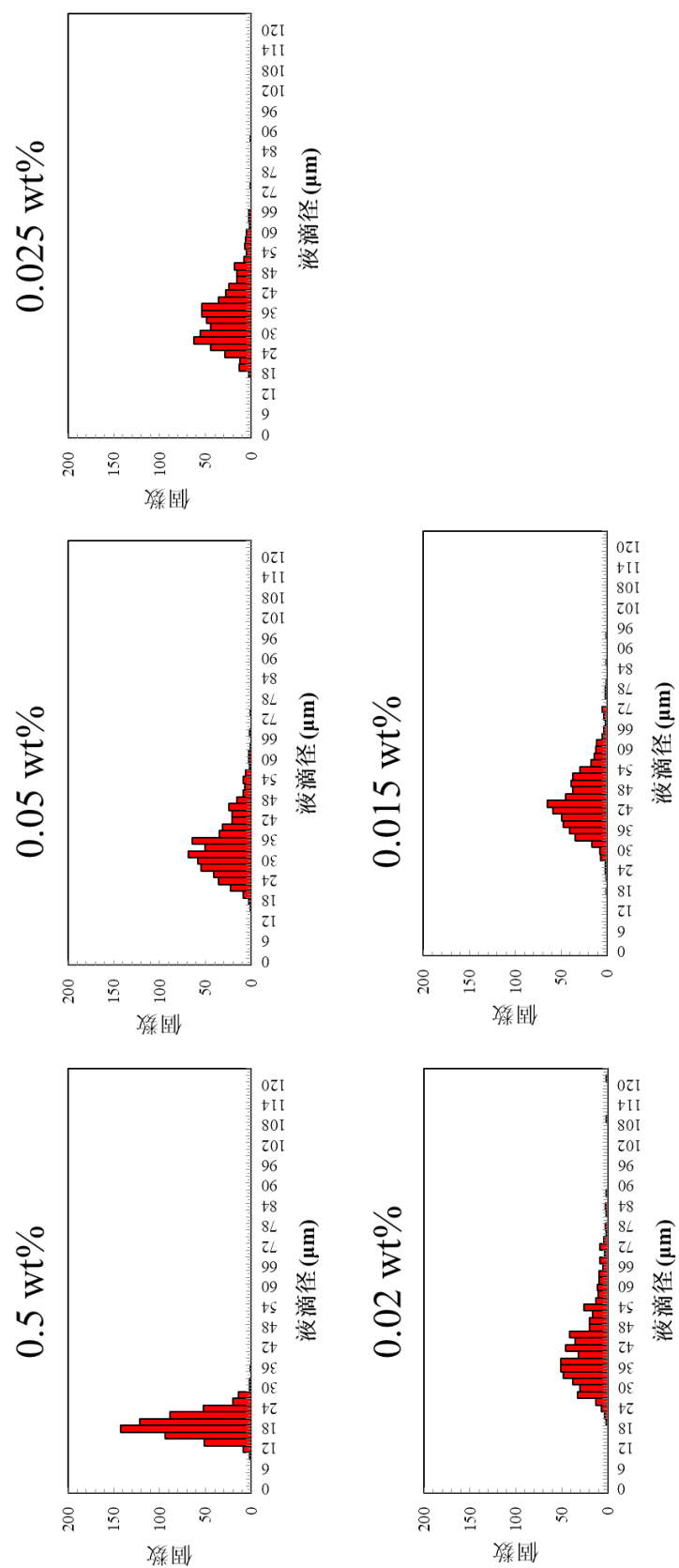


Fig. 79 RCP-S25 を乳化剤として得られたエマルションの液滴径分布

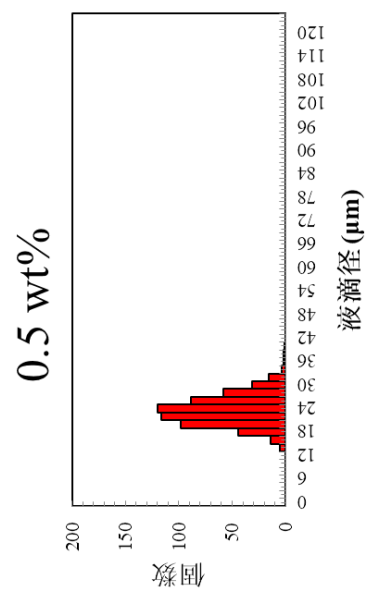


Fig. 80 RCP-S30 を乳化剤として得られたエマルションの液滴径分布

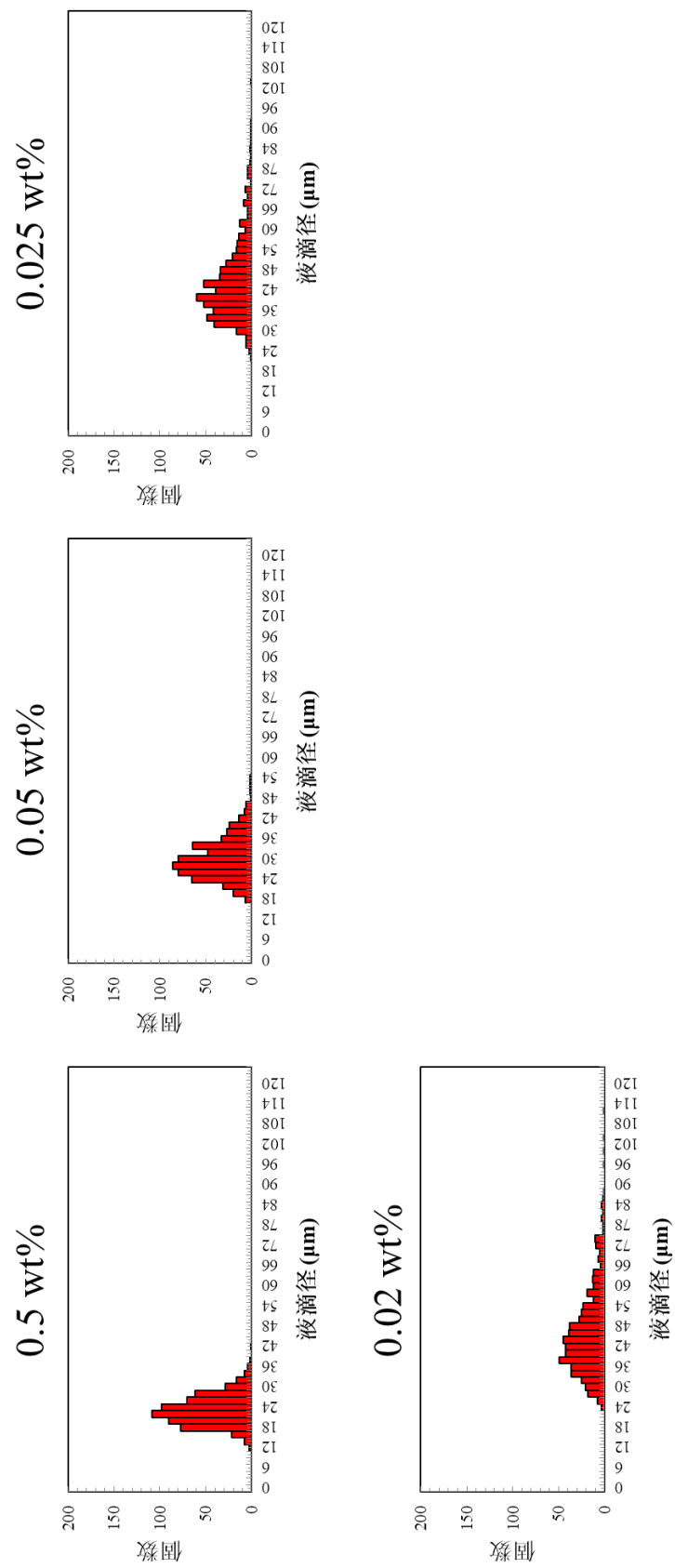


Fig. 81 RCP-S39 を乳化剤として得られたエマルションの液滴径分布

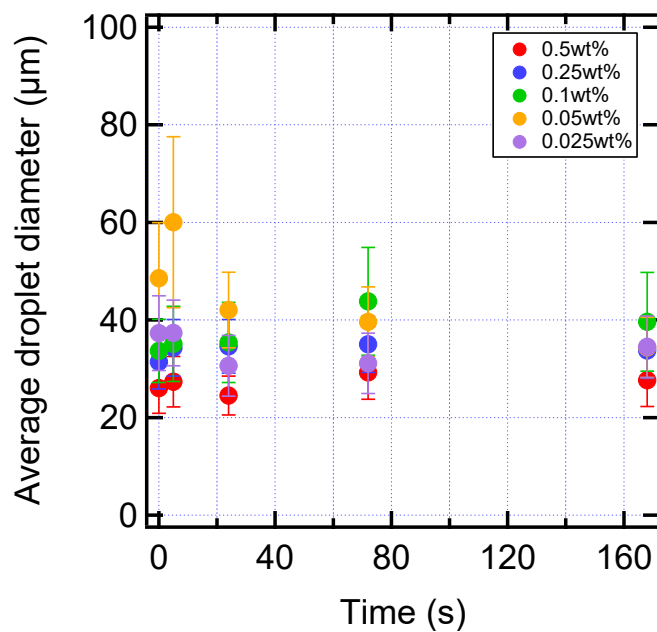


Fig. 82 PVA を乳化剤として得られたエマルションの液滴径の経時変化

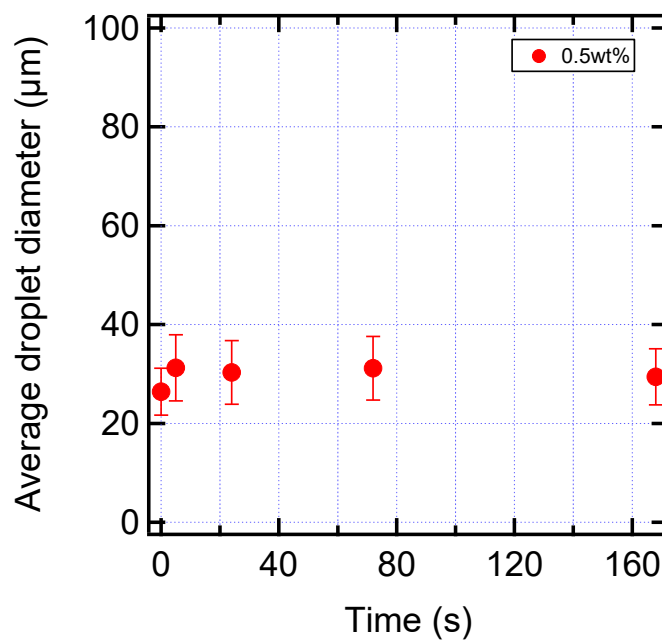


Fig. 83 RCP-A12 を乳化剤として得られたエマルションの液滴径の経時変化

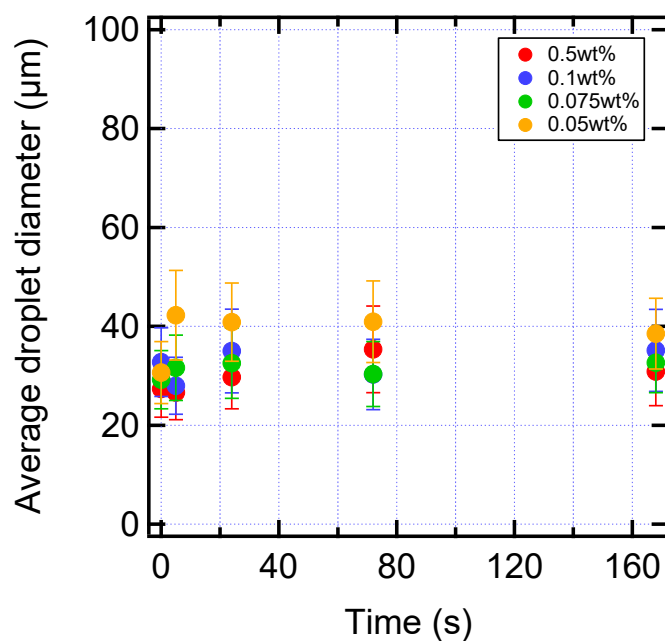


Fig. 84 RCP-A19 を乳化剤として得られたエマルションの液滴径の経時変化

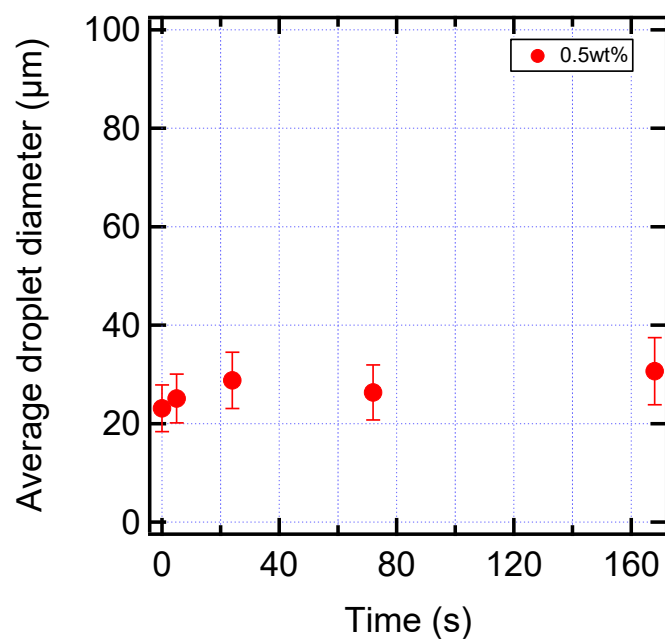


Fig. 85 RCP-A24 を乳化剤として得られたエマルションの液滴径の経時変化

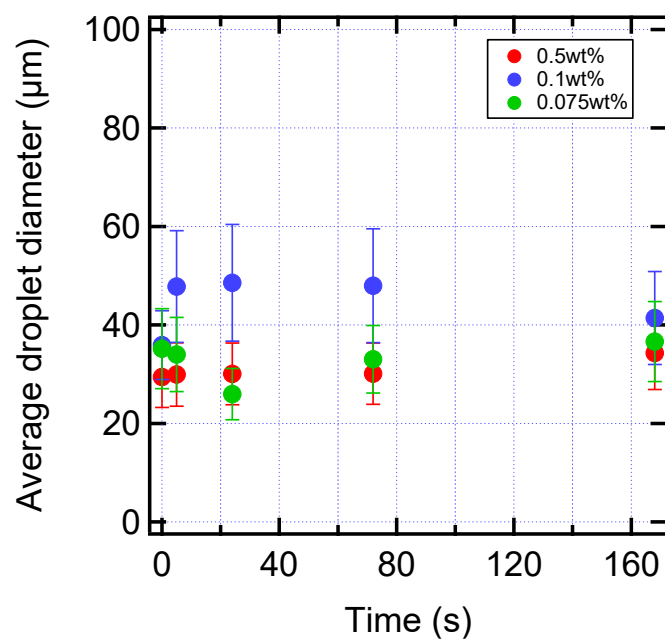


Fig. 86 RCP-A32 を乳化剤として得られたエマルションの液滴径の経時変化

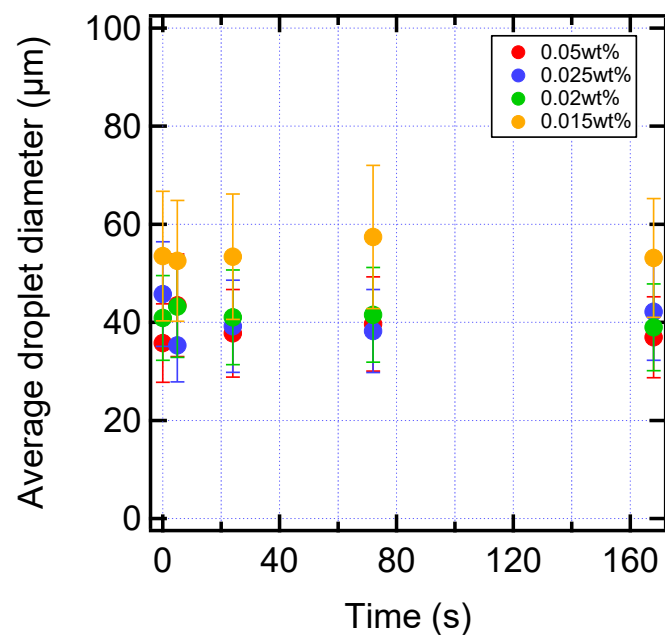


Fig. 87 RCP-S13 を乳化剤として得られたエマルションの液滴径の経時変化

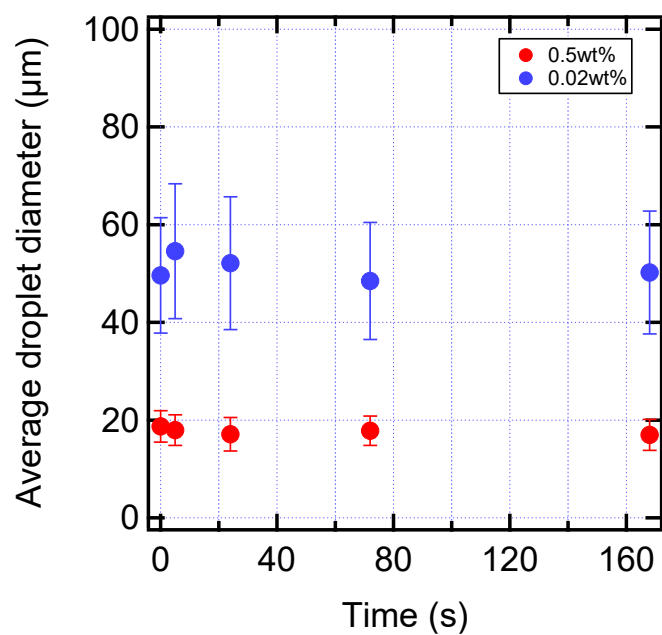


Fig. 88 RCP-S15 を乳化剤として得られたエマルションの液滴径の経時変化

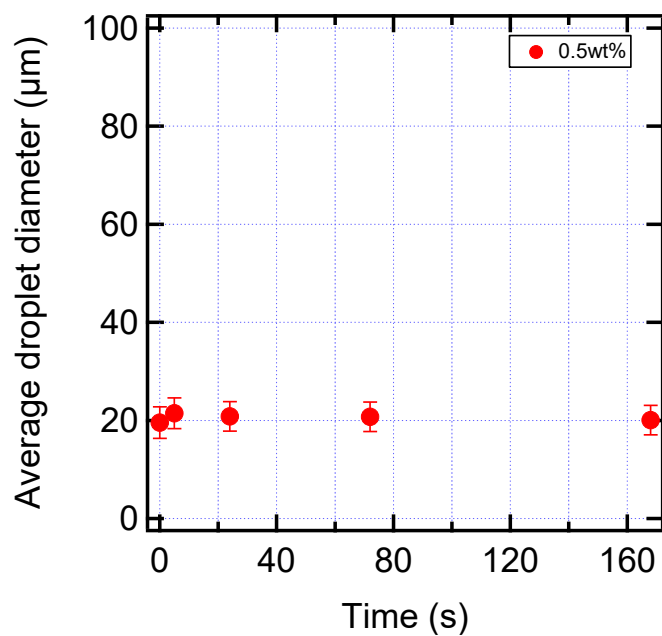


Fig. 89 RCP-S21 を乳化剤として得られたエマルションの液滴径の経時変化

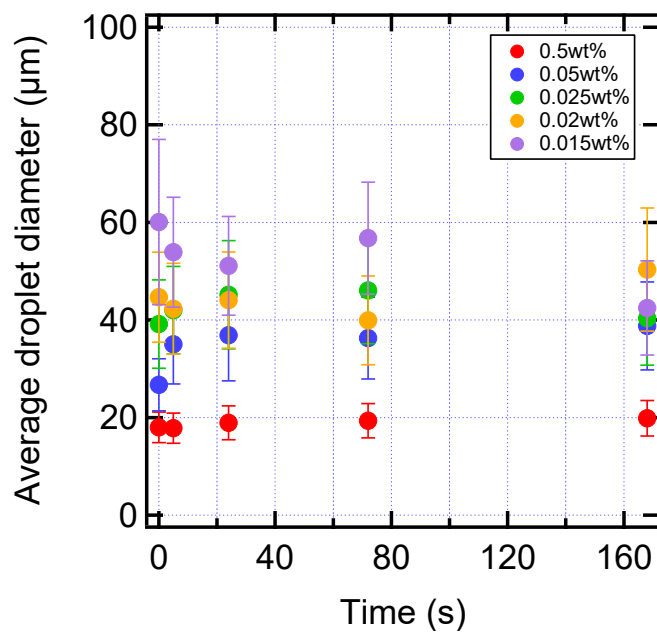


Fig. 90 RCP-S25 を乳化剤として得られたエマルションの液滴径の経時変化

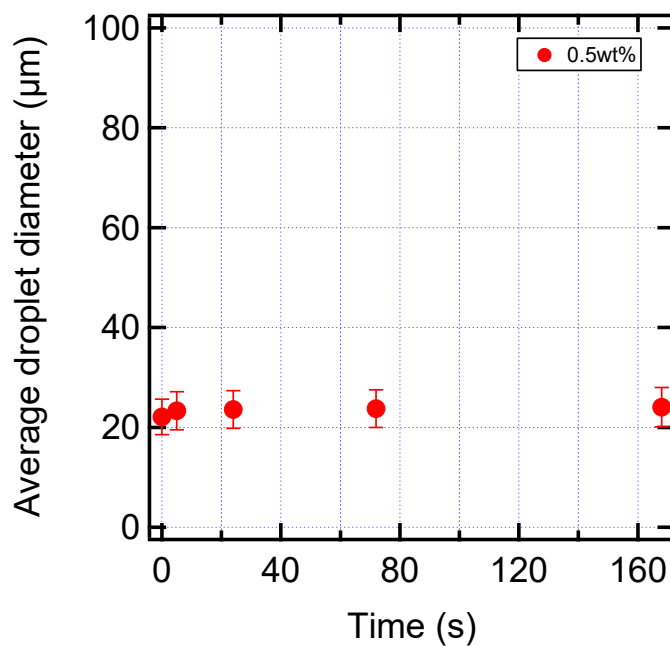


Fig. 91 RCP-S30 を乳化剤として得られたエマルションの液滴径の経時変化

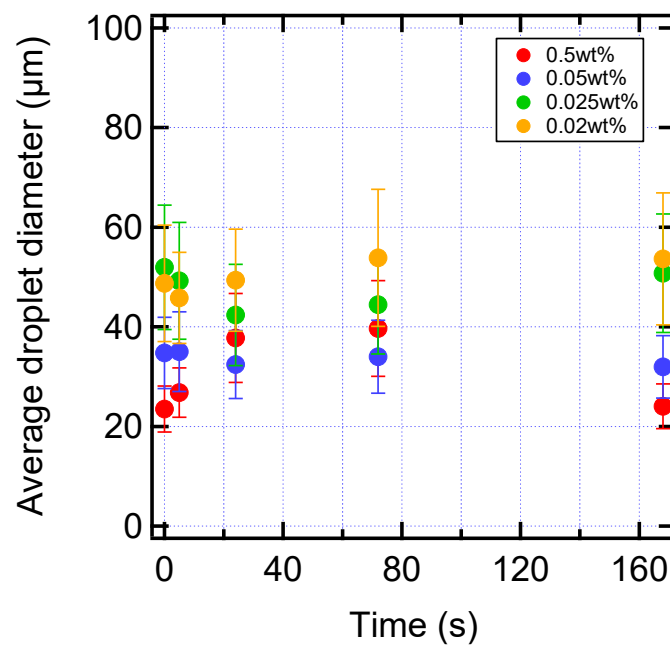


Fig. 92 RCP-S39 を乳化剤として得られたエマルションの液滴径の経時変化

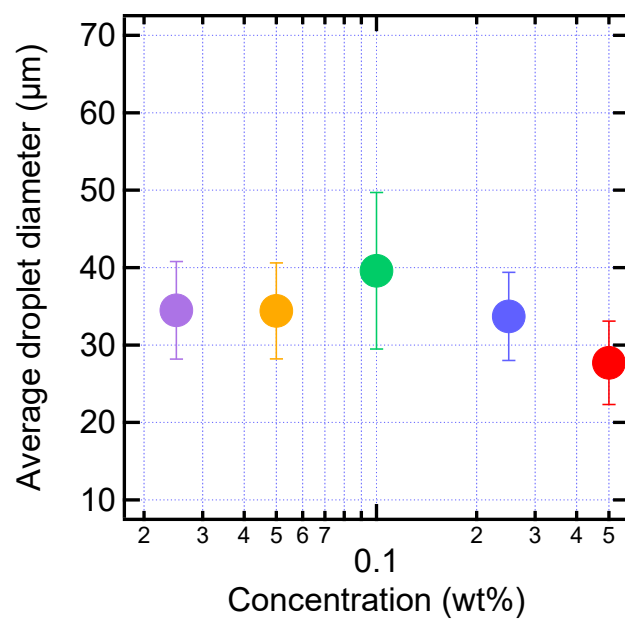


Fig. 93 PVA を乳化剤として得られたエマルションの液滴径の濃度依存性

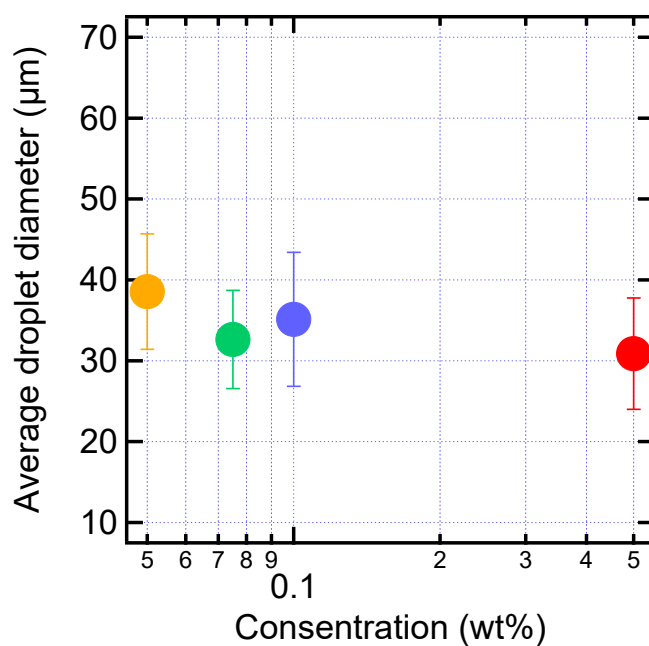


Fig. 94 RCP-A19 を乳化剤として得られたエマルションの液滴径の濃度依存性

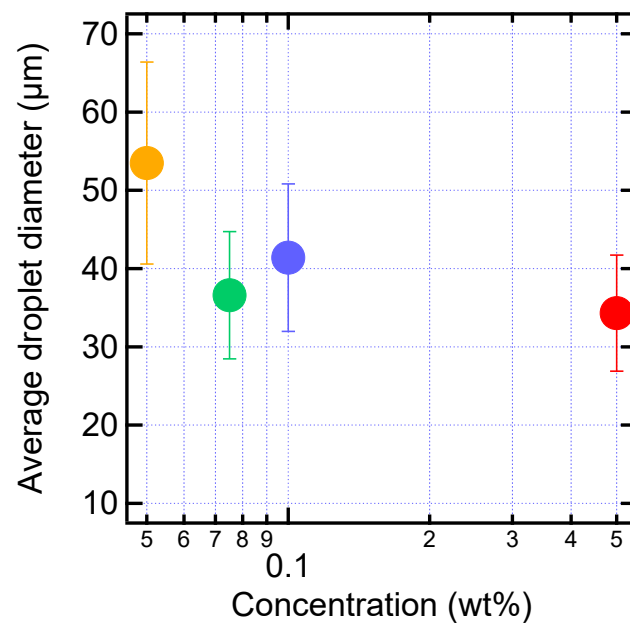


Fig. 95 RCP-A32 を乳化剤として得られたエマルションの液滴径の濃度依存性

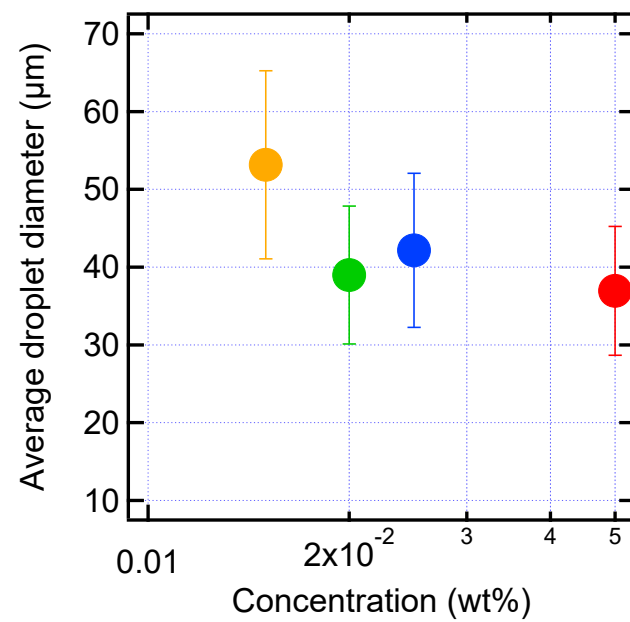


Fig. 96 RCP-S13 を乳化剤として得られたエマルションの液滴径の濃度依存性

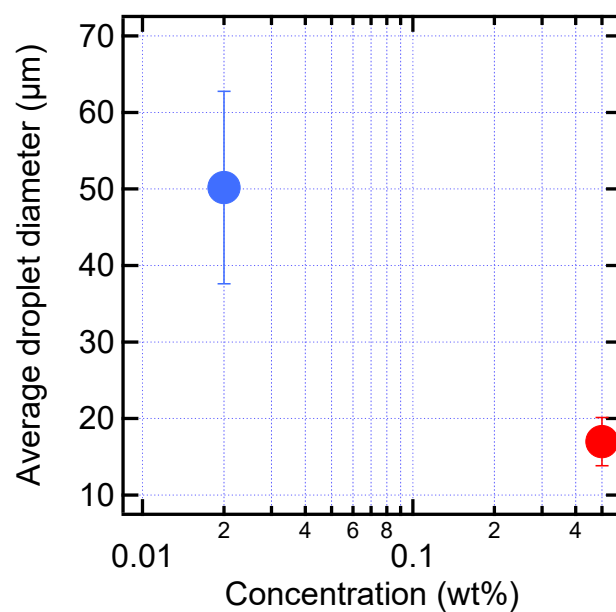


Fig. 97 RCP-S15 を乳化剤として得られたエマルションの液滴径の濃度依存性

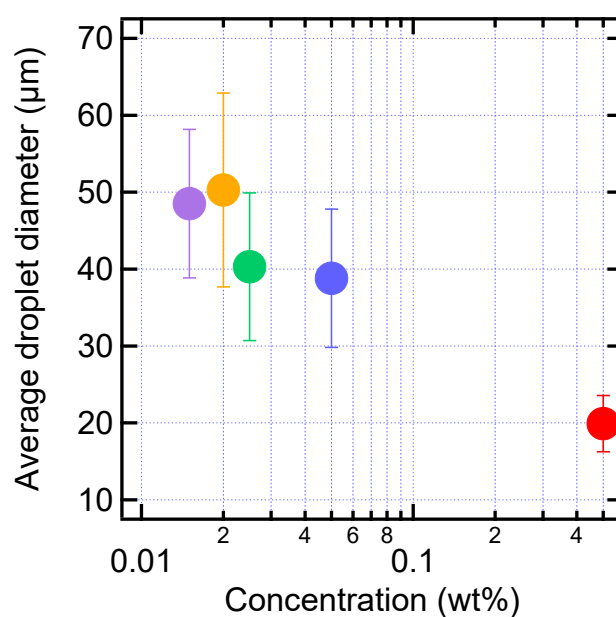


Fig. 98 RCP-S25 を乳化剤として得られたエマルションの液滴径の濃度依存性

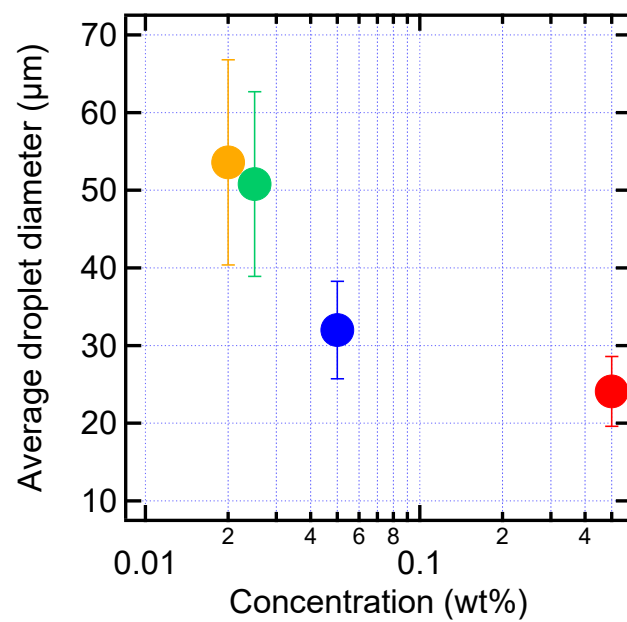


Fig. 99 RCP-S39 を乳化剤として得られたエマルションの液滴径の濃度依存性

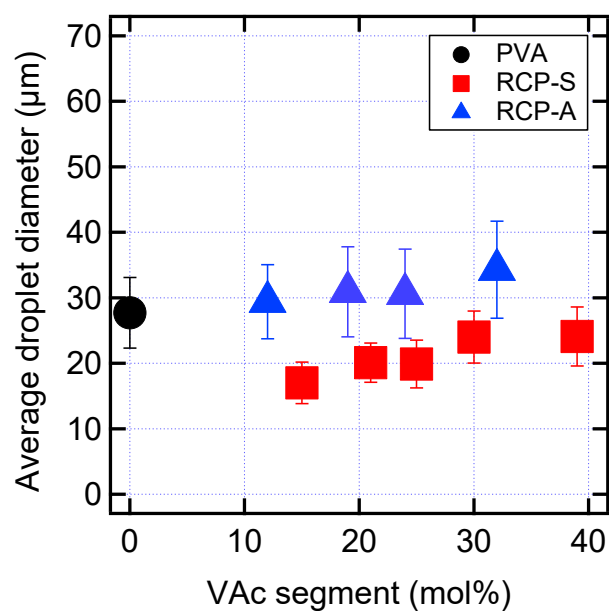


Fig. 100 0.5 wt%における分子組成と液滴径の関係性

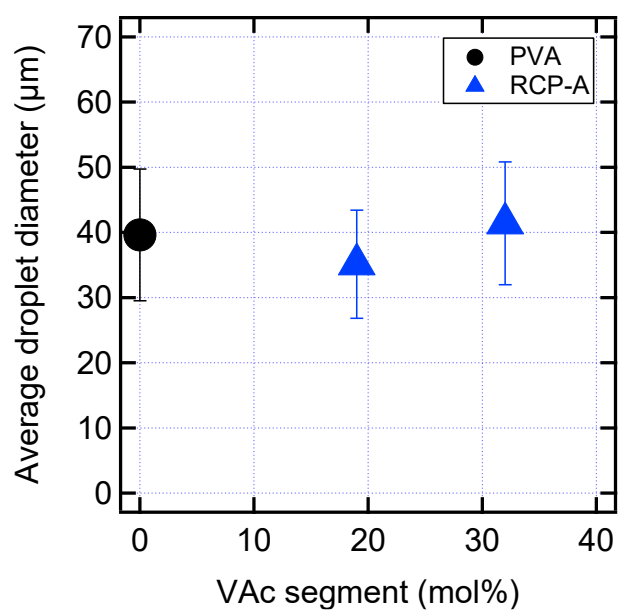


Fig. 101 0.1 wt%における分子組成と液滴径の関係性

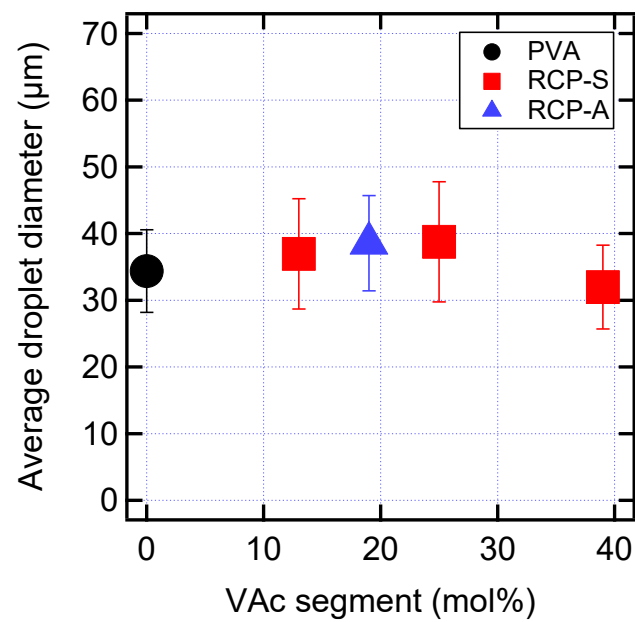


Fig. 102 0.05 wt%における分子組成と液滴径の関係性

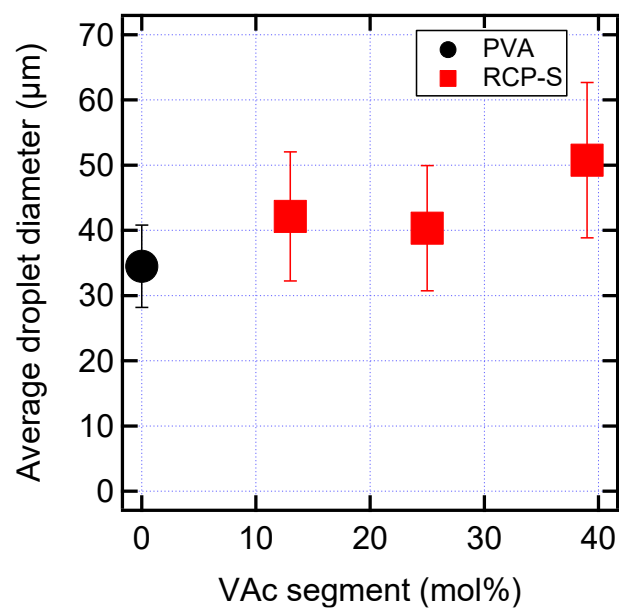


Fig. 103 0.025 wt%における分子組成と液滴径の関係性

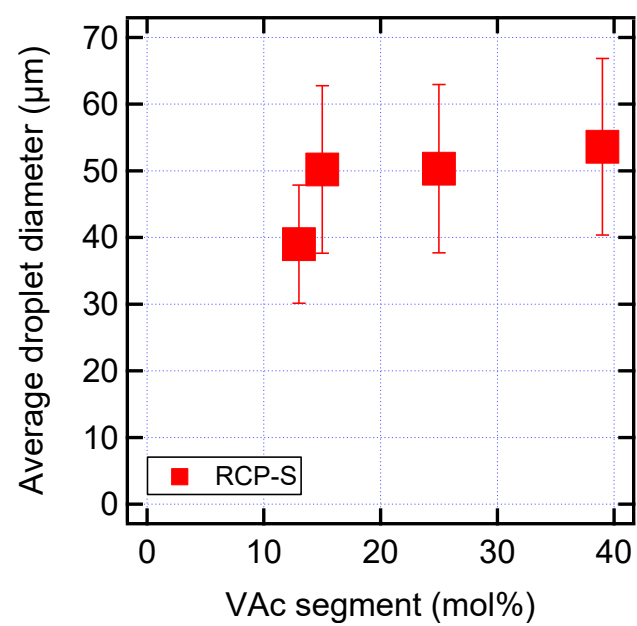


Fig. 104 0.02 wt%における分子組成と液滴径の関係性

3.5 動的粘弾性測定

調製から 7 日後以上経過したエマルションについて動的粘弾性測定のひずみ依存測定を行った。貯蔵弾性率 G' は固体的（弾性）性質を表し、損失弾性率 G'' は液体的（粘性）性質を表す。それぞれのエマルションの動的粘弾性測定の結果を Figs. 105~115、濃度と線形領域における貯蔵弾性率の関係性を Figs. 116~122、濃度別での分子組成と貯蔵弾性率の関係性を Figs. 123~127、濃度別での分子組成と臨界ひずみの関係性を Figs. 128~132 に示す。線形領域は G' が振動ひずみに依存しない領域であり、臨界ひずみは応力が変動し始めるひずみである。

動的粘弾性測定の結果より、線形領域において $G' > G''$ となっており、全てのエマルションは固体的な性質を示した。

濃度と貯蔵弾性率の関係性より、PVA では 0.05 wt% を除き、濃度が低くなると線形領域における G' が低下した。RCP-A19 と RCP-A32 では濃度による影響が少なく、 G' はほぼ変化しなかった。RCP-S13 では 0.02 wt% から G' が高くなった。RCP-S15, -S25, -S39 では濃度が低くなると G' が低下した。

分子組成と貯蔵弾性率の関係性について、0.5 wt% では PVA が最も G' が高くなった。また、RCP-S と RCP-A とともに疎水性セグメントの分子組成が高くなるにつれて G' が低下し、ある組成を境に G' が高くなった。

分子組成と臨界ひずみの関係性より、0.5 wt% では PVA よりも RCP-A と RCP-S の方が臨界ひずみは僅かに高くなる傾向が見られた。また、濃度が低くなるとともに臨界ひずみは高くなった。

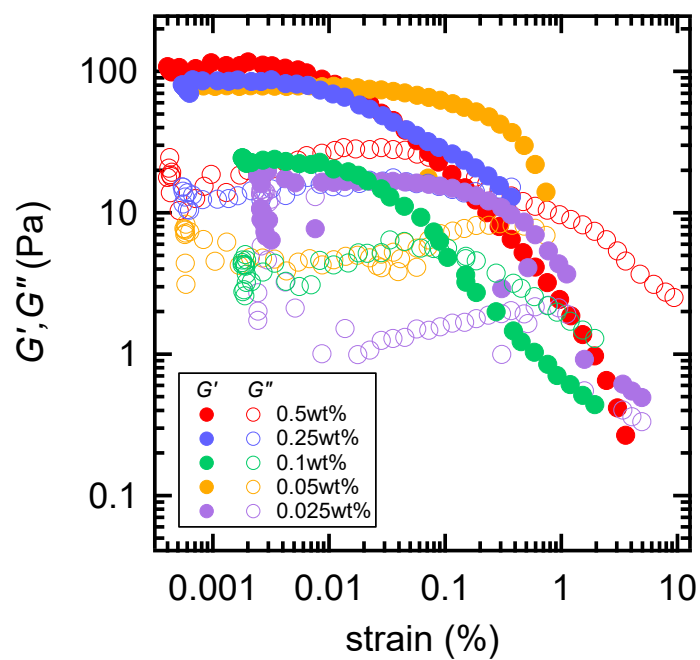


Fig. 105 PVA の動的粘弾性測定の結果

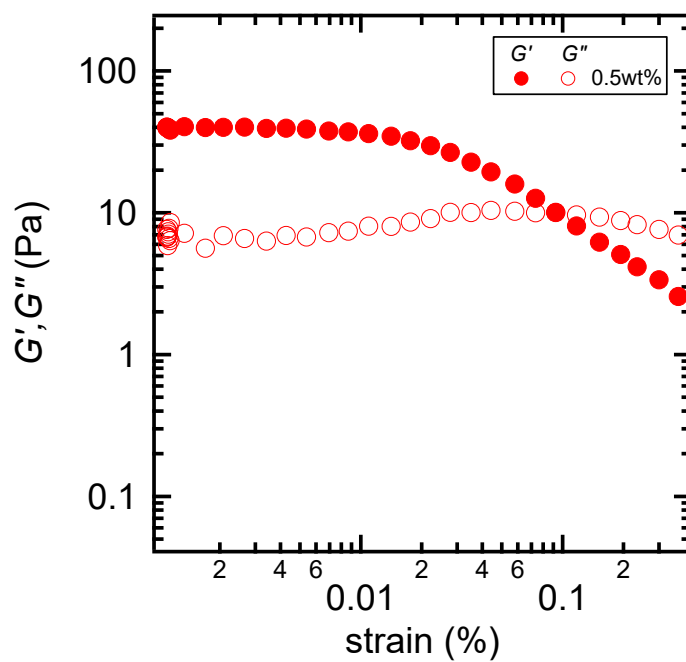


Fig. 106 RCP-A12 の動的粘弾性測定の結果

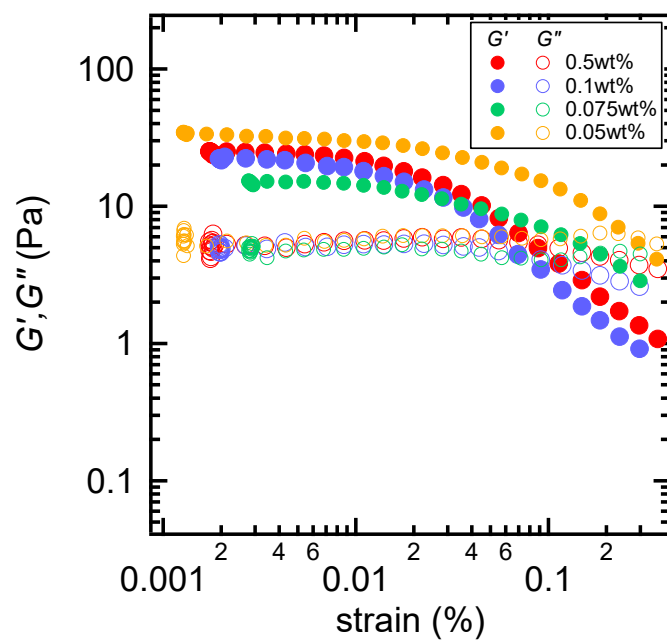


Fig. 107 RCP-A19 の動的粘弾性測定の結果

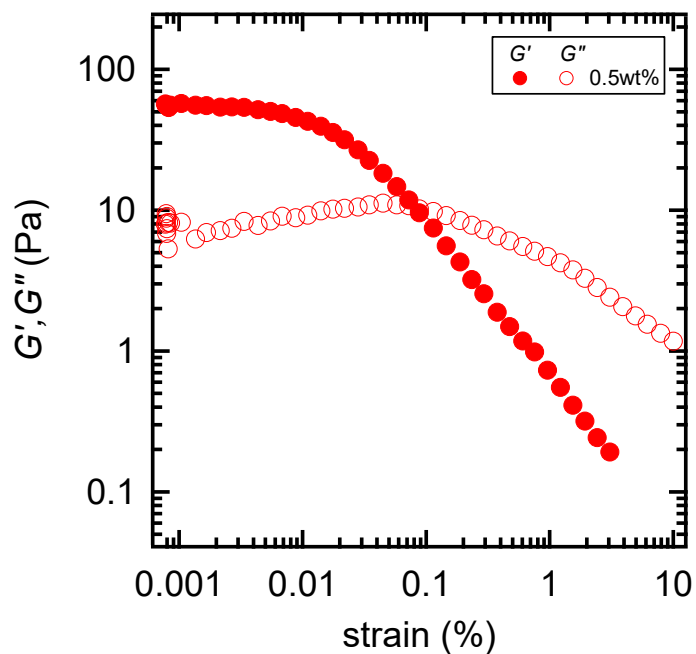


Fig. 108 RCP-A24 の動的粘弾性測定の結果

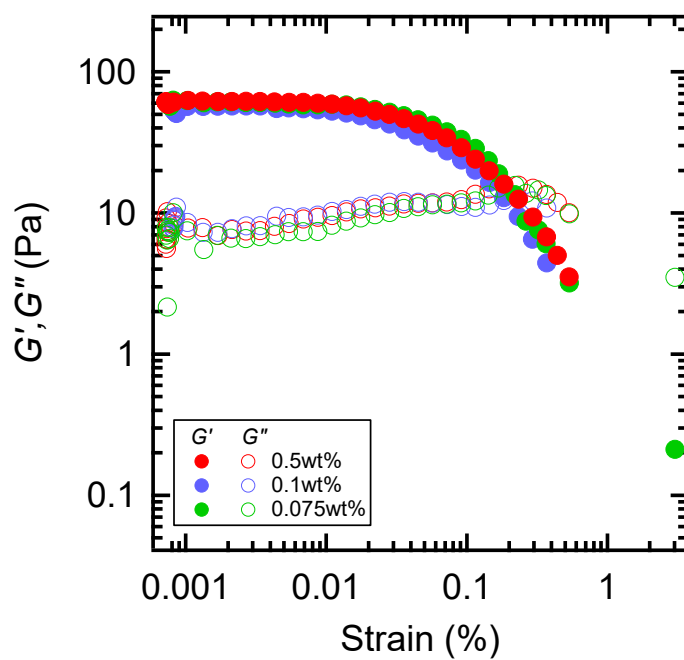


Fig. 109 RCP-A32 の動的粘弾性測定の結果

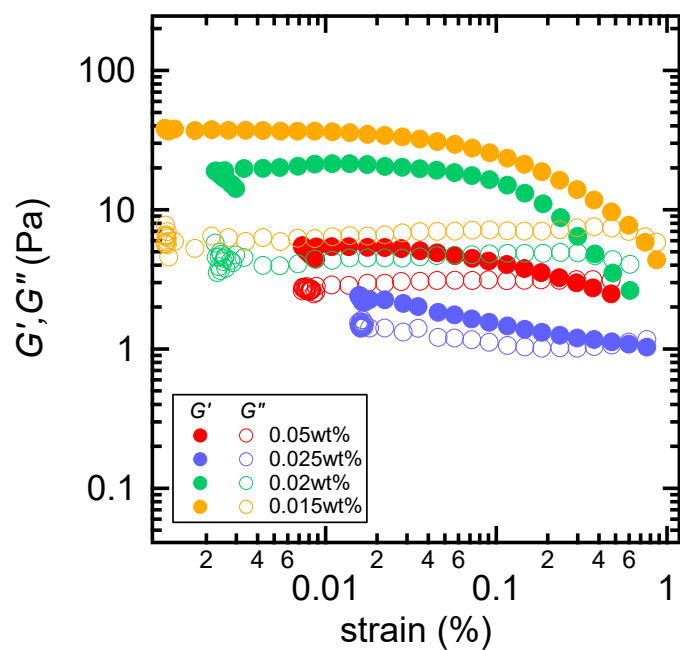


Fig. 110 RCP-S13 の動的粘弾性測定の結果

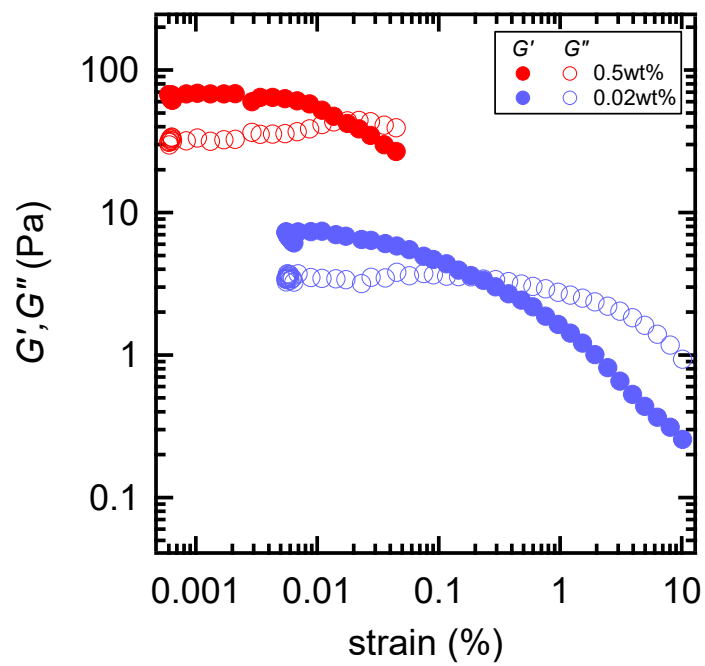


Fig. 111 RCP-S15 の動的粘弾性測定の結果

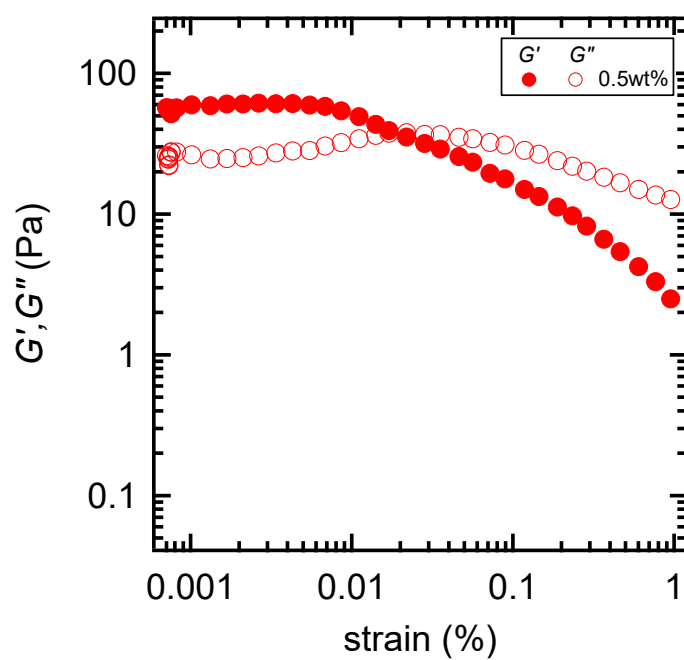


Fig. 112 RCP-S21 の動的粘弾性測定の結果

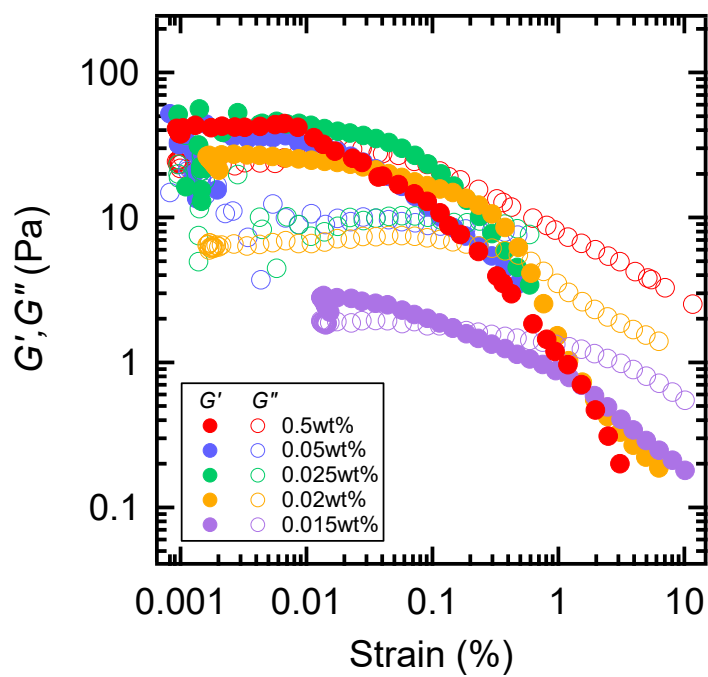


Fig. 113 RCP-S25 の動的粘弾性測定の結果

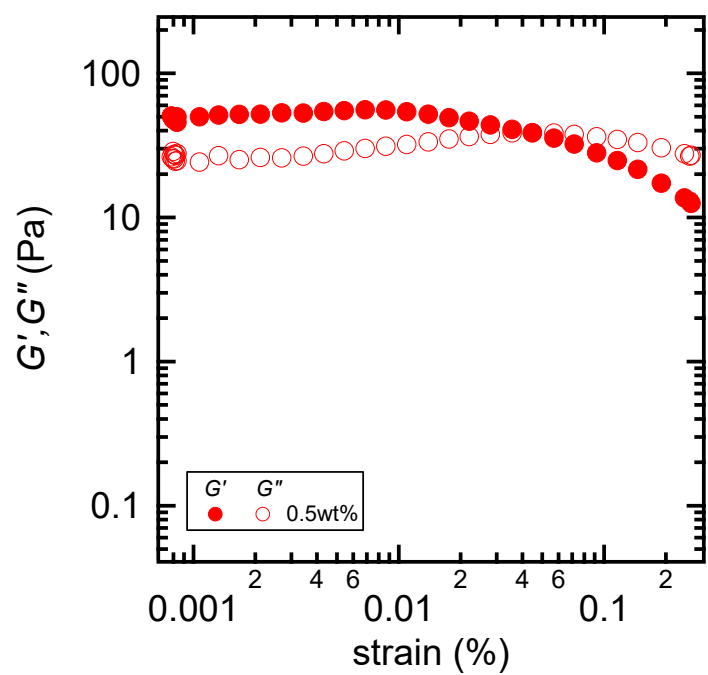


Fig. 114 RCP-S30 の動的粘弾性測定の結果

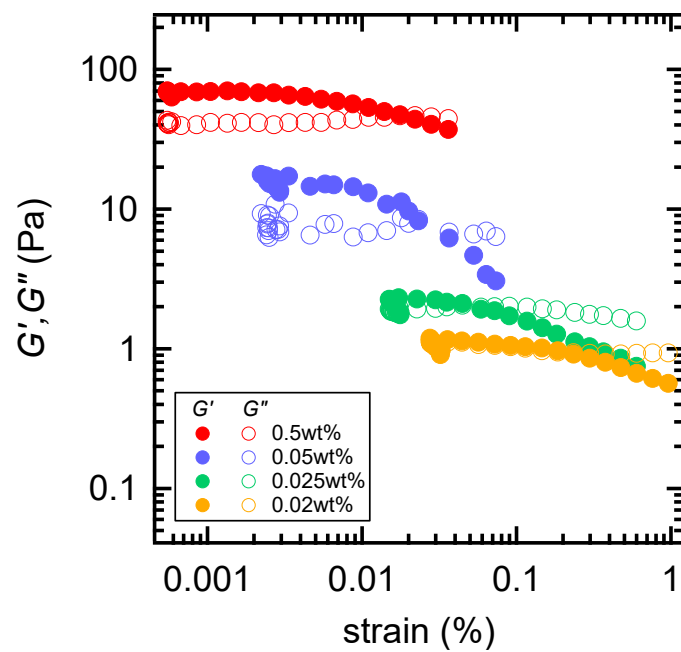


Fig. 115 RCP-S39 の動的粘弾性測定の結果

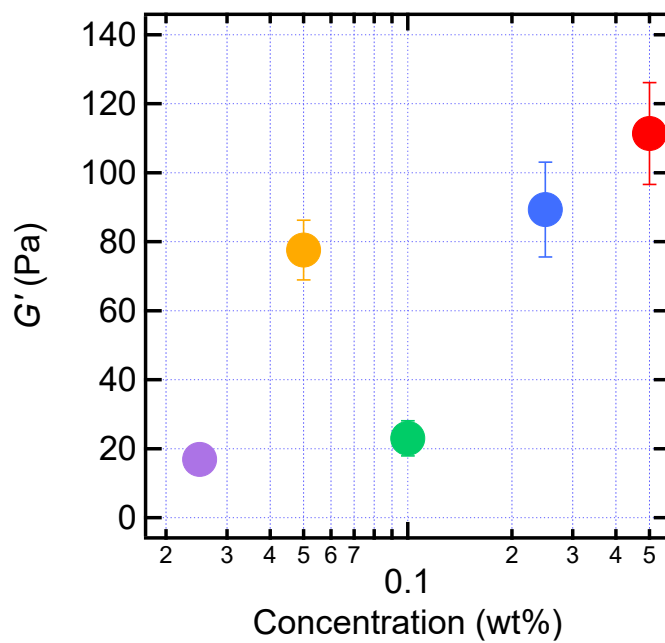


Fig. 116 PVA における濃度と貯蔵弾性率の関係性

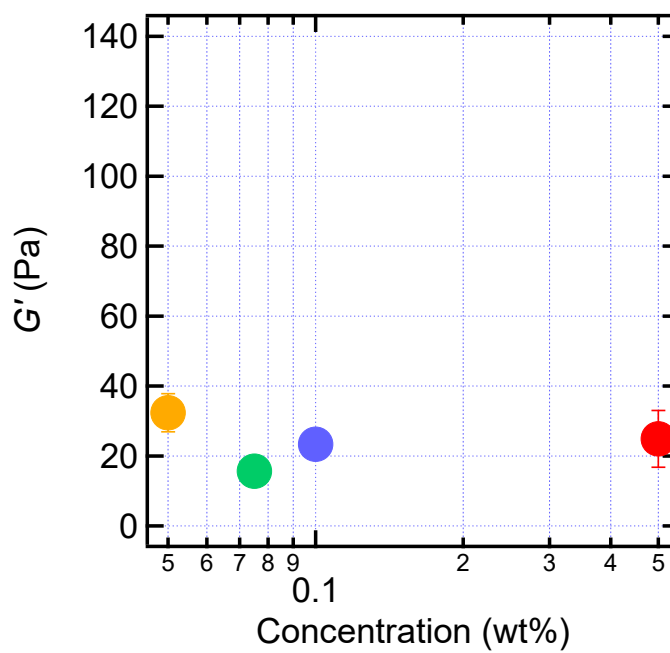


Fig. 117 RCP-A19 における濃度と貯蔵弾性率の関係性

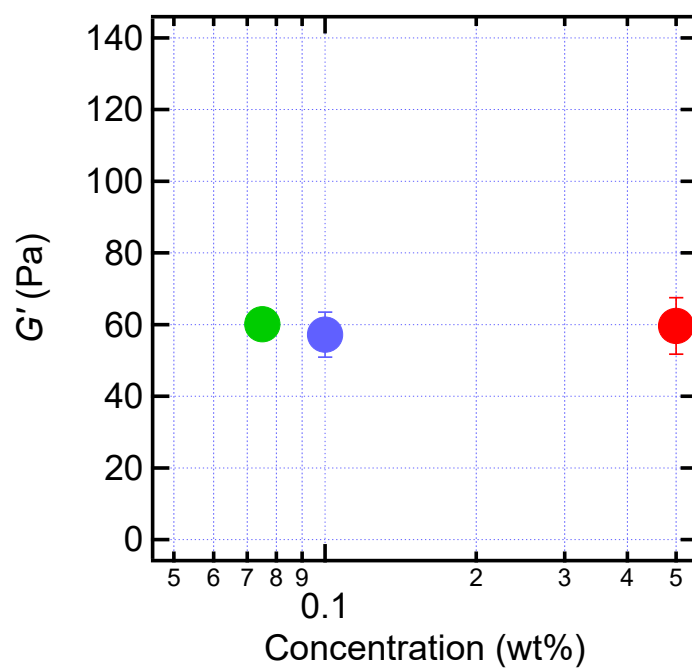


Fig. 118 RCP-A32 における濃度と貯蔵弾性率の関係性

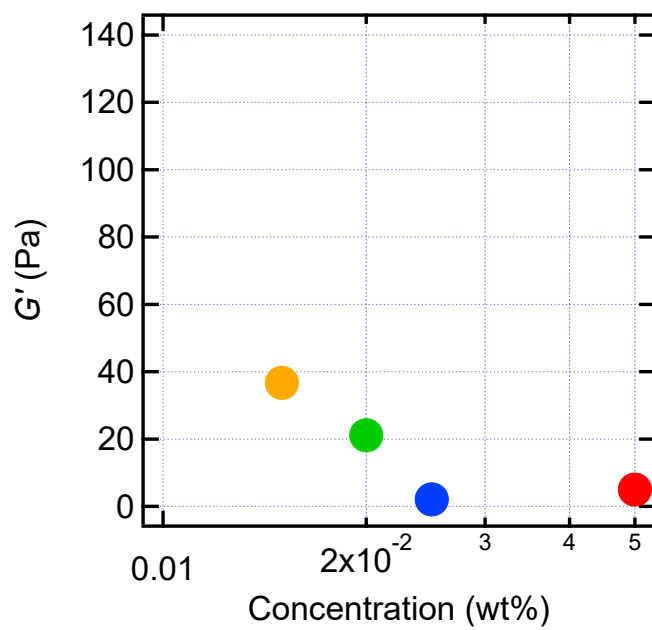


Fig. 119 RCP-S13 における濃度と貯蔵弾性率の関係性

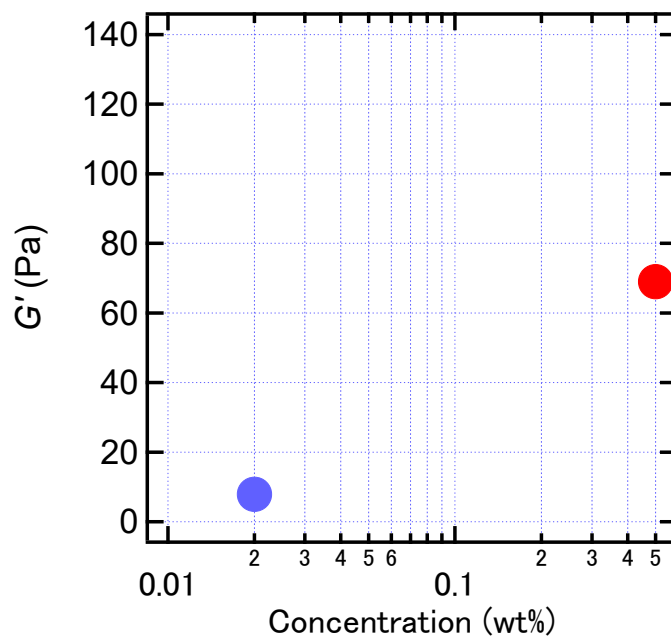


Fig. 120 RCP-S15 における濃度と貯蔵弾性率の関係性

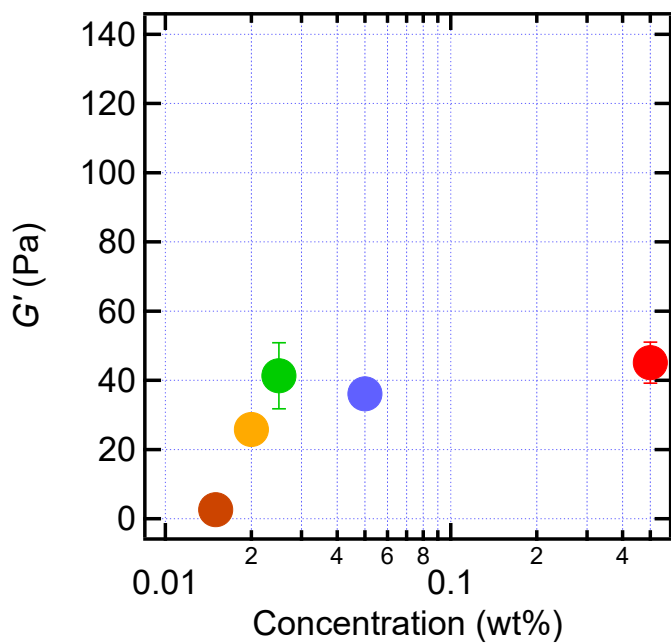


Fig. 121 RCP-S25 における濃度と貯蔵弾性率の関係性

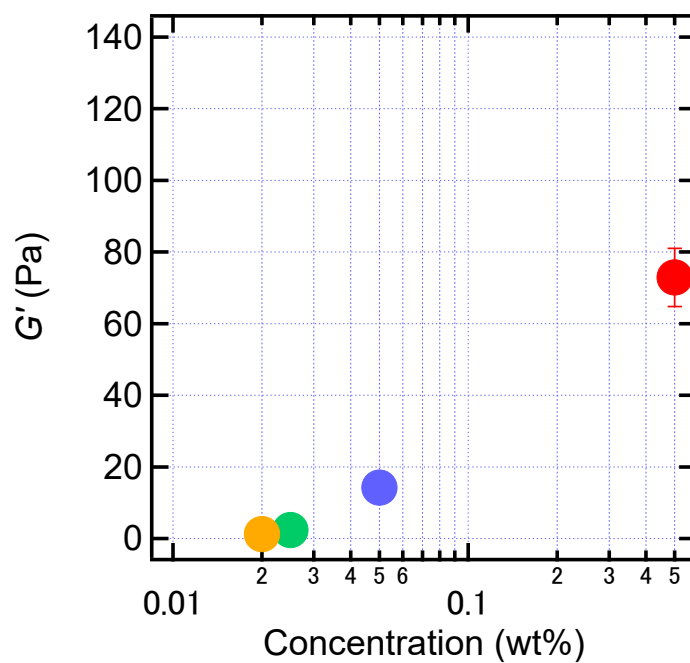


Fig. 122 RCP-S39 における濃度と貯蔵弾性率の関係性

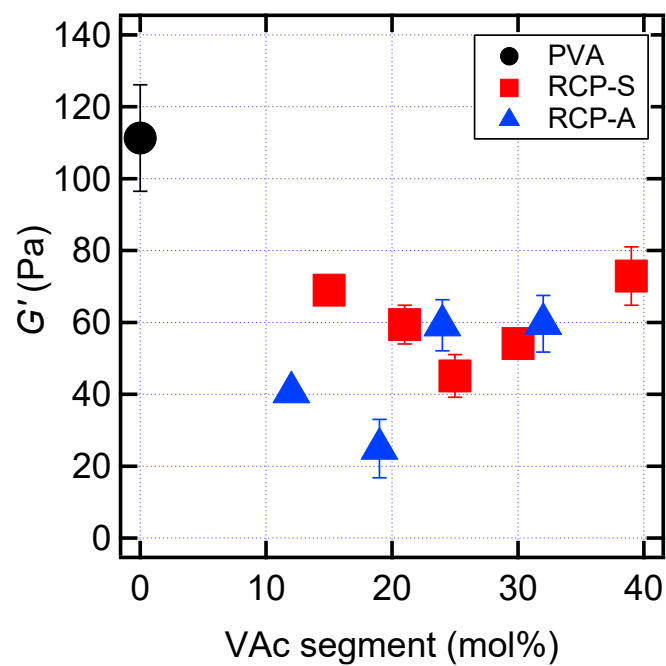


Fig. 123 0.5 wt%における分子組成と貯蔵弾性率の関係性

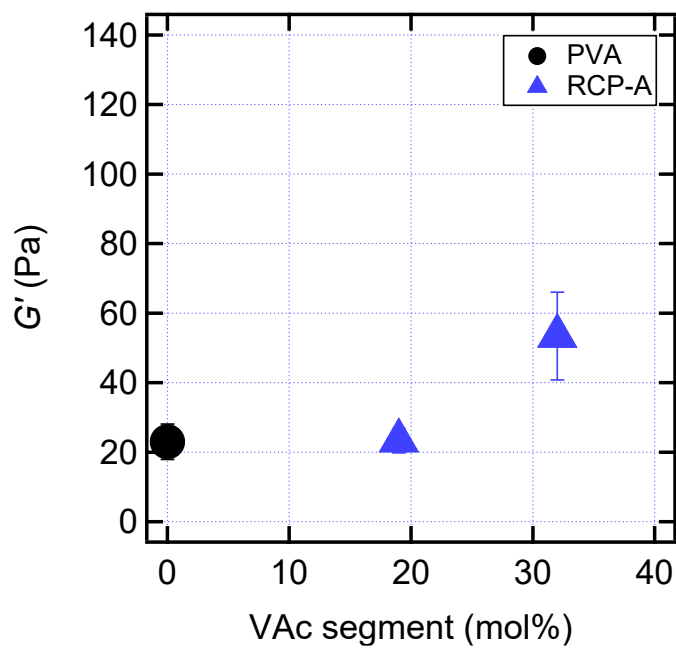


Fig. 124 0.1 wt%における分子組成と貯蔵弾性率の関係性

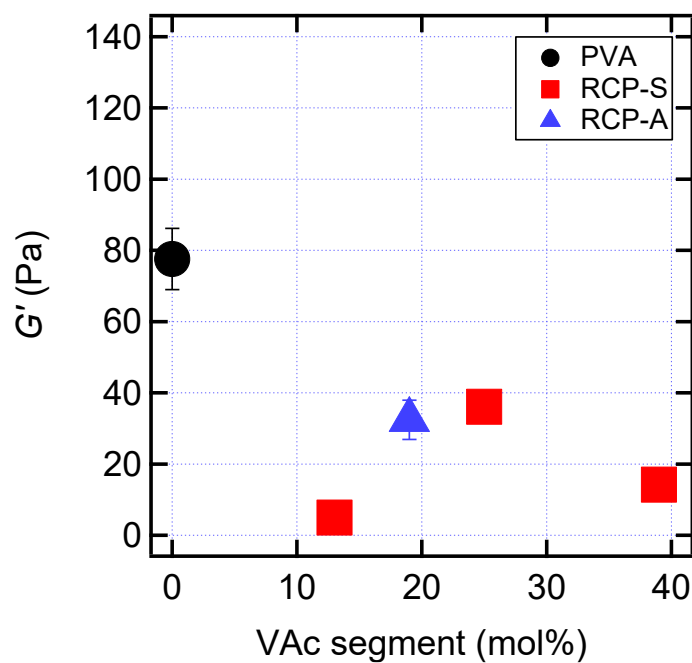


Fig. 125 0.05 wt%における分子組成と貯蔵弾性率の関係性

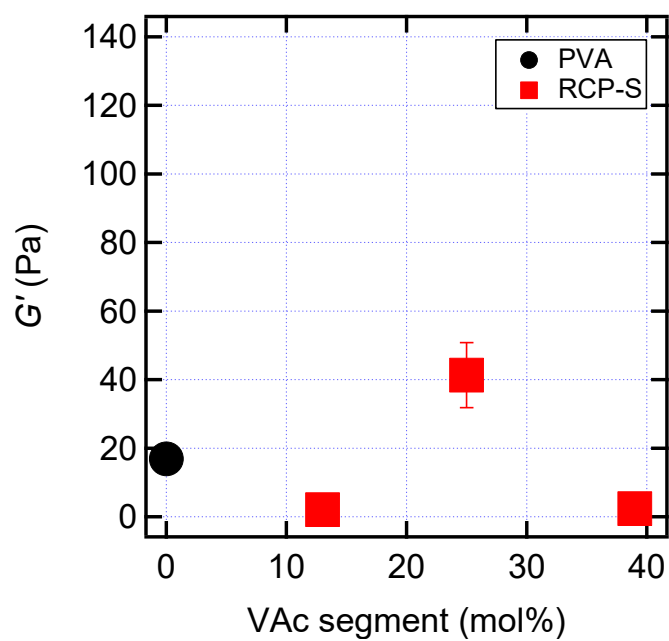


Fig. 126 0.025 wt%における分子組成と貯蔵弾性率の関係性

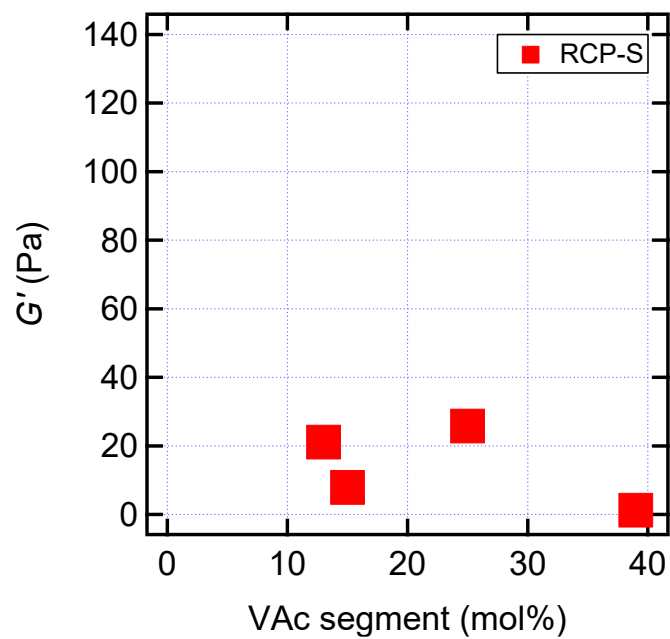


Fig. 127 0.02 wt%における分子組成と貯蔵弾性率の関係性

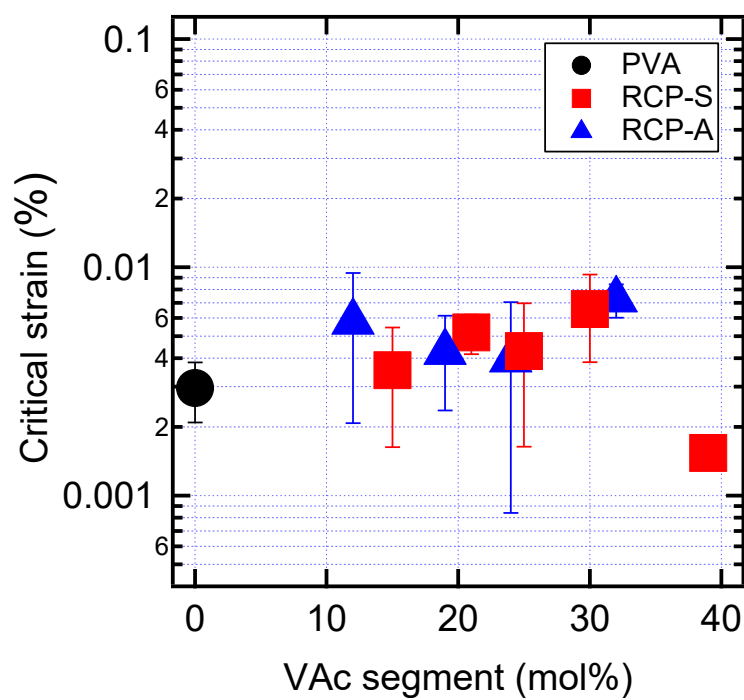


Fig. 128 0.5 wt%における分子組成と臨界ひずみの関係性

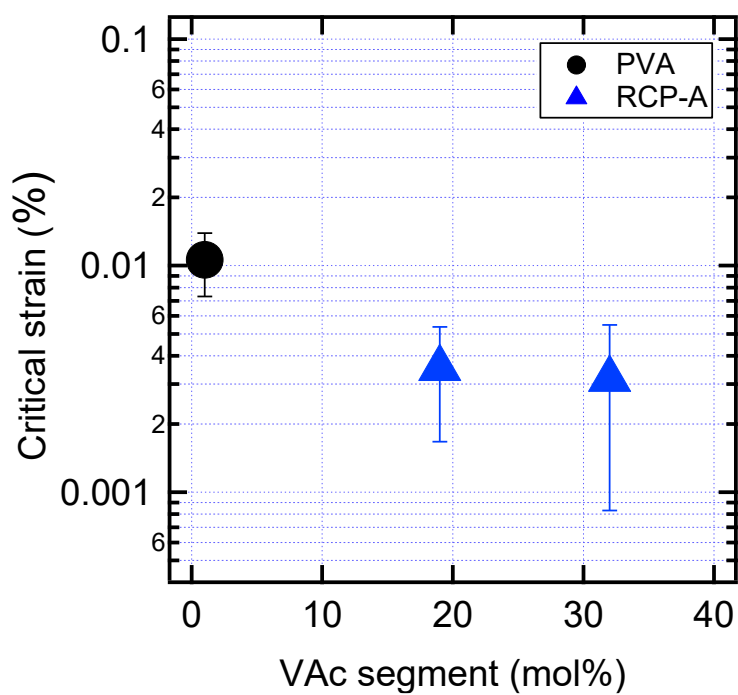


Fig. 129 0.1 wt%における分子組成と臨界ひずみの関係性

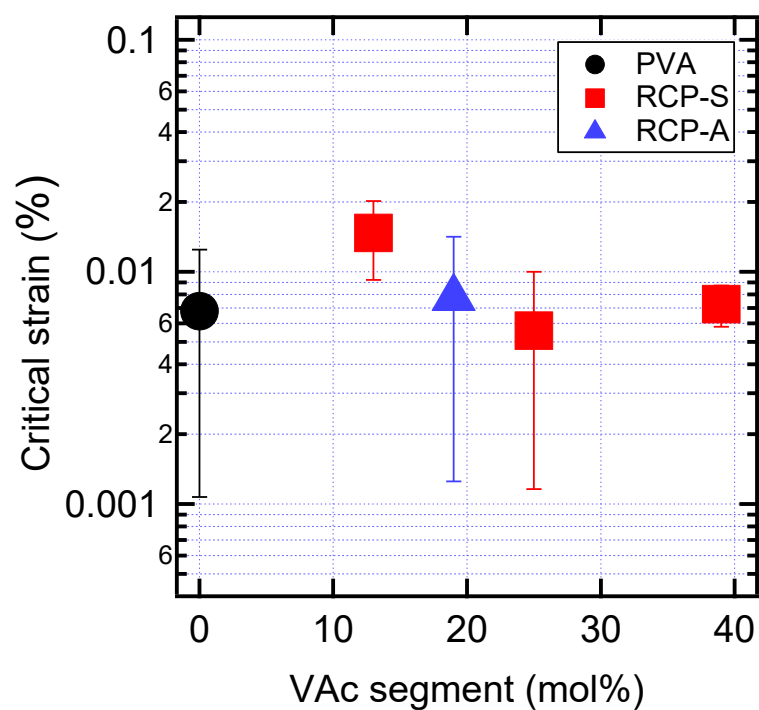


Fig. 130 0.05 wt%における分子組成と臨界ひずみの関係性

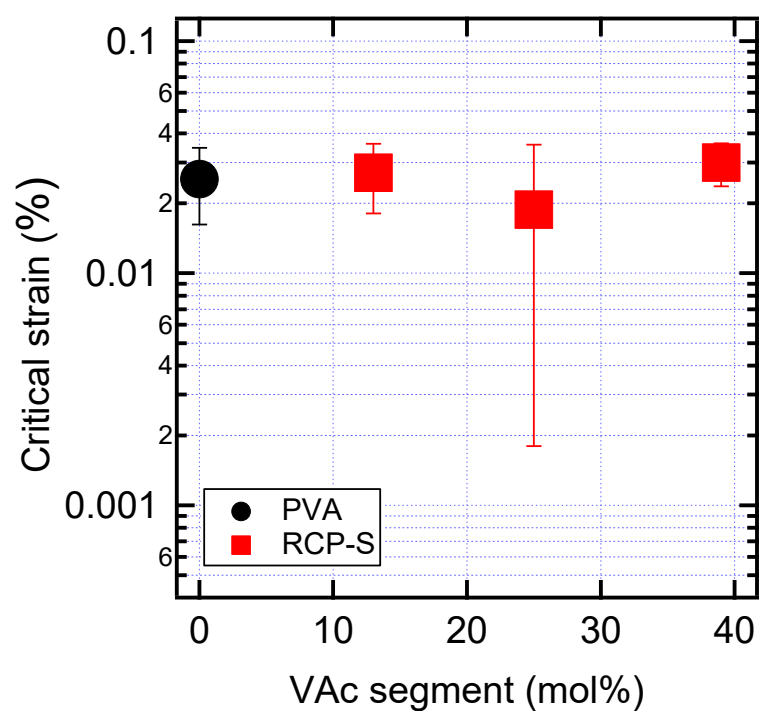


Fig. 131 0.025 wt%における分子組成と臨界ひずみの関係性

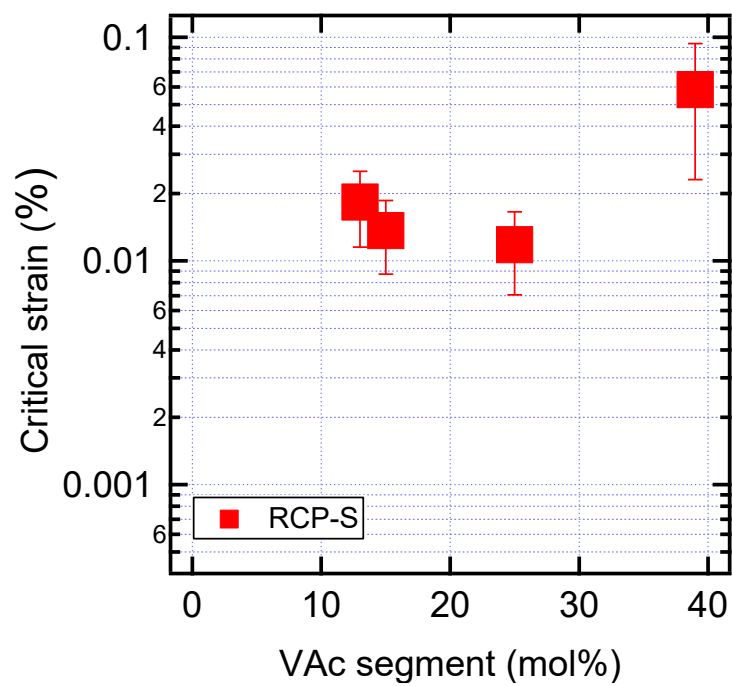


Fig. 132 0.02 wt%における分子組成と臨界ひずみの関係性

3.6 定常流粘度測定

0.5 wt%の乳化剤水溶液における定常流粘度測定の結果を Fig. 133、分子組成と見かけ粘度の関係性を Fig. 134 に示す。定常流粘度測定の結果はプロットが重なるため、PVA と RCP-S15、RCP-A12 のデータをピックアップして記載した。

分子組成と見かけ粘度の関係性より、分子組成の違いによって水溶液の粘度はあまり違いがなく、水溶液の粘度は分子組成の影響が少なかった。

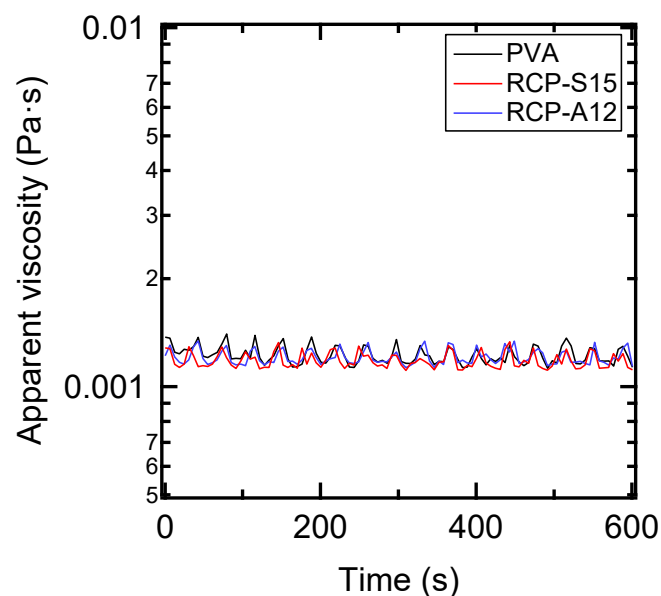


Fig. 133 定常流粘度測定の結果

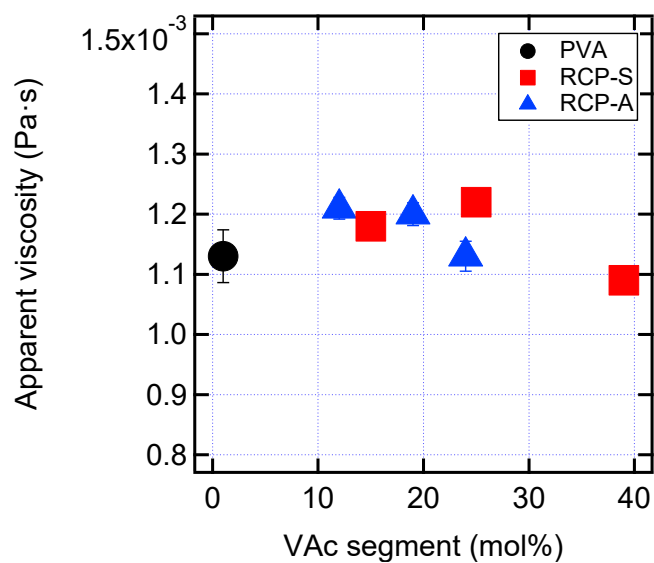


Fig. 134 分子組成と見かけ粘度の関係性

3.7 界面張力

0.5 wt%の乳化剤水溶液におけるシリコーンオイル-水界面での界面張力の経時変化を Fig. 135、分子組成と界面張力の関係性を Fig. 136、界面弾性の経時変化を Fig. 137、分子組成と界面弾性の関係性を Fig. 138、測定中の液滴画像を Fig. 139 に示す。測定には PVA と RCP-A12、RCP-A19、RCP-A24、RCP-A32、RCP-S15、RCP-S25、RCP-S30、Milli-Q 水の 9 サンプルを使用した。

界面張力は Milli-Q 水が最も高く、PVA, RCP-A19, -A24, -A32, -S15, -A12, -S25, -S30 の順となった。これより、油水界面における界面張力が乳化剤によって低下しており、界面張力は乳化剤によって差があることが判った。界面張力が平衡に達するまでの時間は乳化剤によって差が見られた。RCP-S では疎水性セグメントの分子組成が高くなると界面張力が低下し、RCP-A では組成が高くなると界面張力が高くなった後に低下した。また、液滴径が小さくなる傾向がある RCP-S は界面張力が小さくなる傾向が見られた。

界面弾性は PVA が最も高く、RCP-S15, -S25, -A12, -A24, -S30, -A32, -A19, Milli-Q 水の順となった。これより、乳化剤を添加することで油水界面における界面弾性が高くなり、界面弾性は乳化剤によって差があることが見られた。また、疎水性セグメントの分子組成が高くなると界面弾性は低下する傾向が見られた。

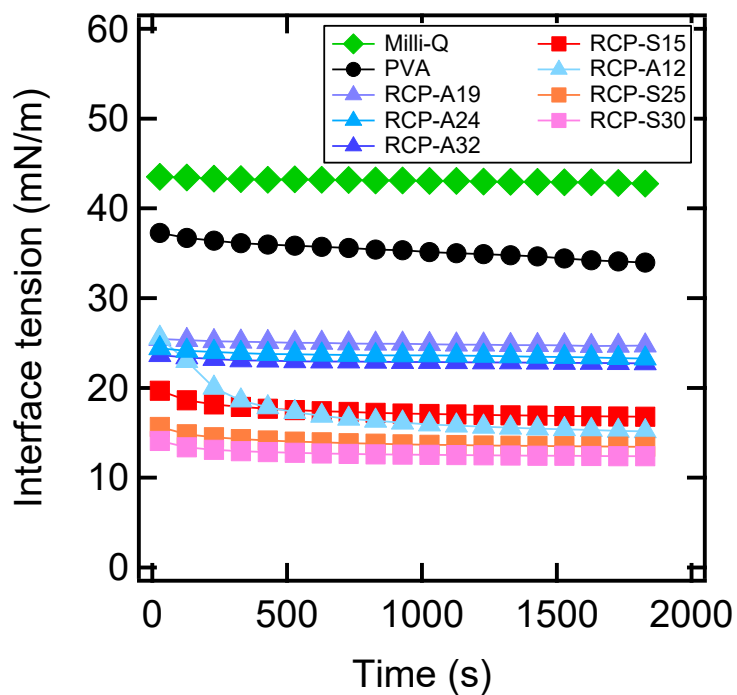


Fig. 135 シリコンオイル-水界面での界面張力の経時変化

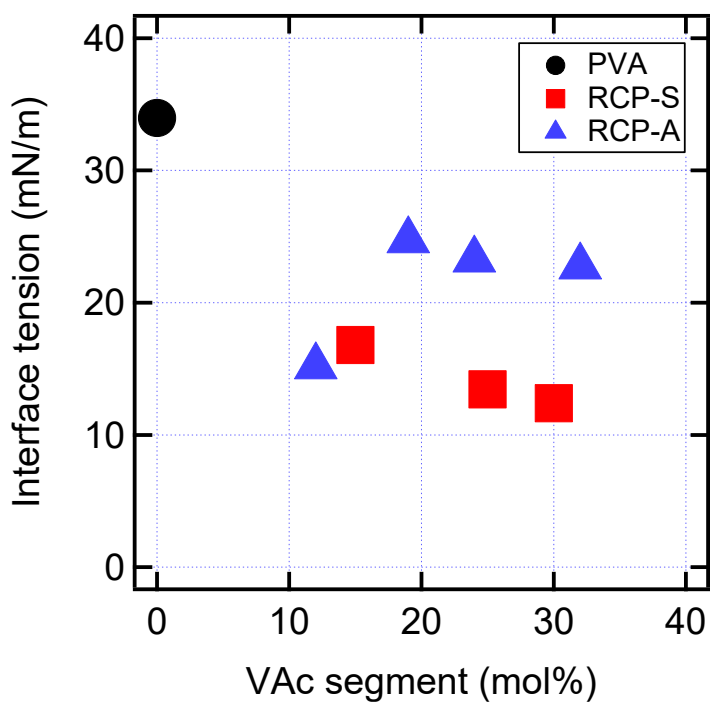


Fig. 136 分子組成と界面張力の関係性

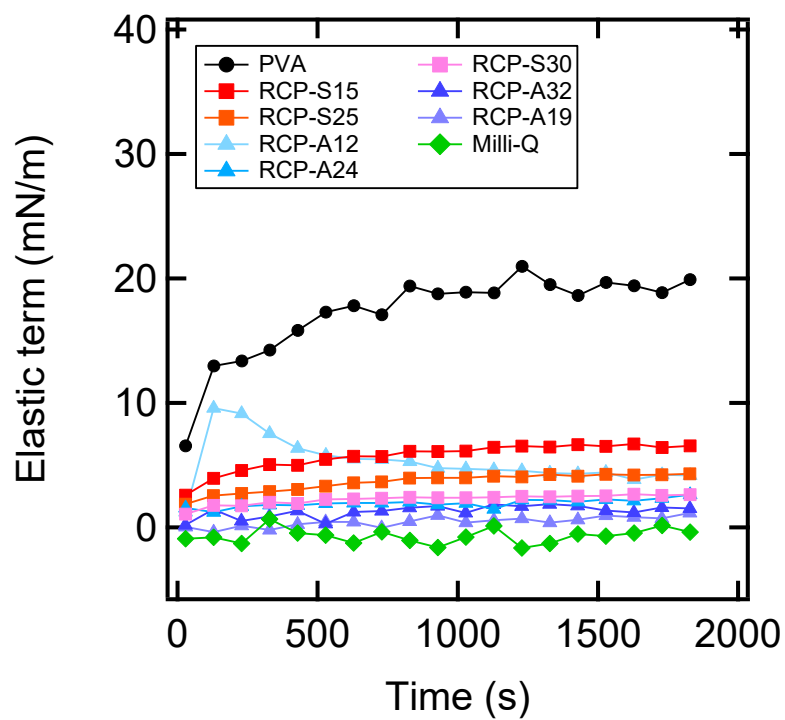


Fig. 137 シリコーンオイル-水界面での界面弾性の経時変化

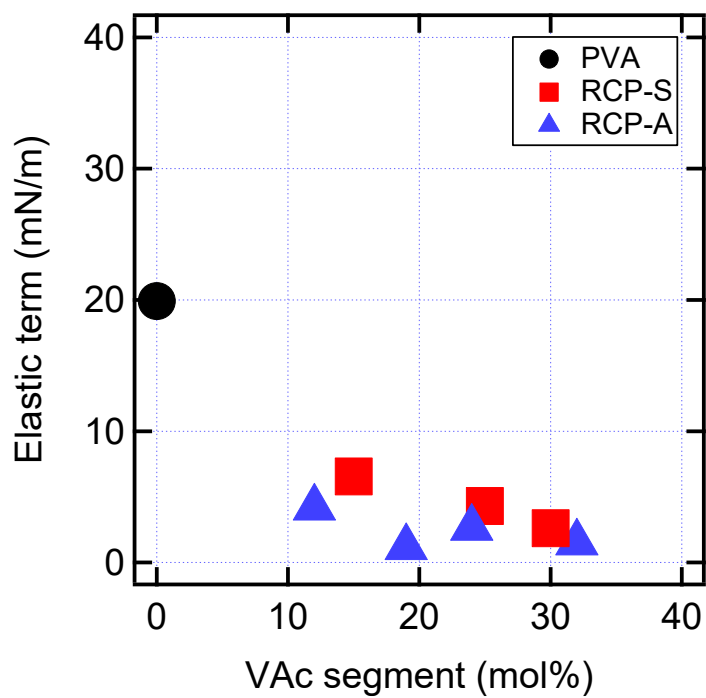


Fig. 138 分子組成と界面弾性の関係性

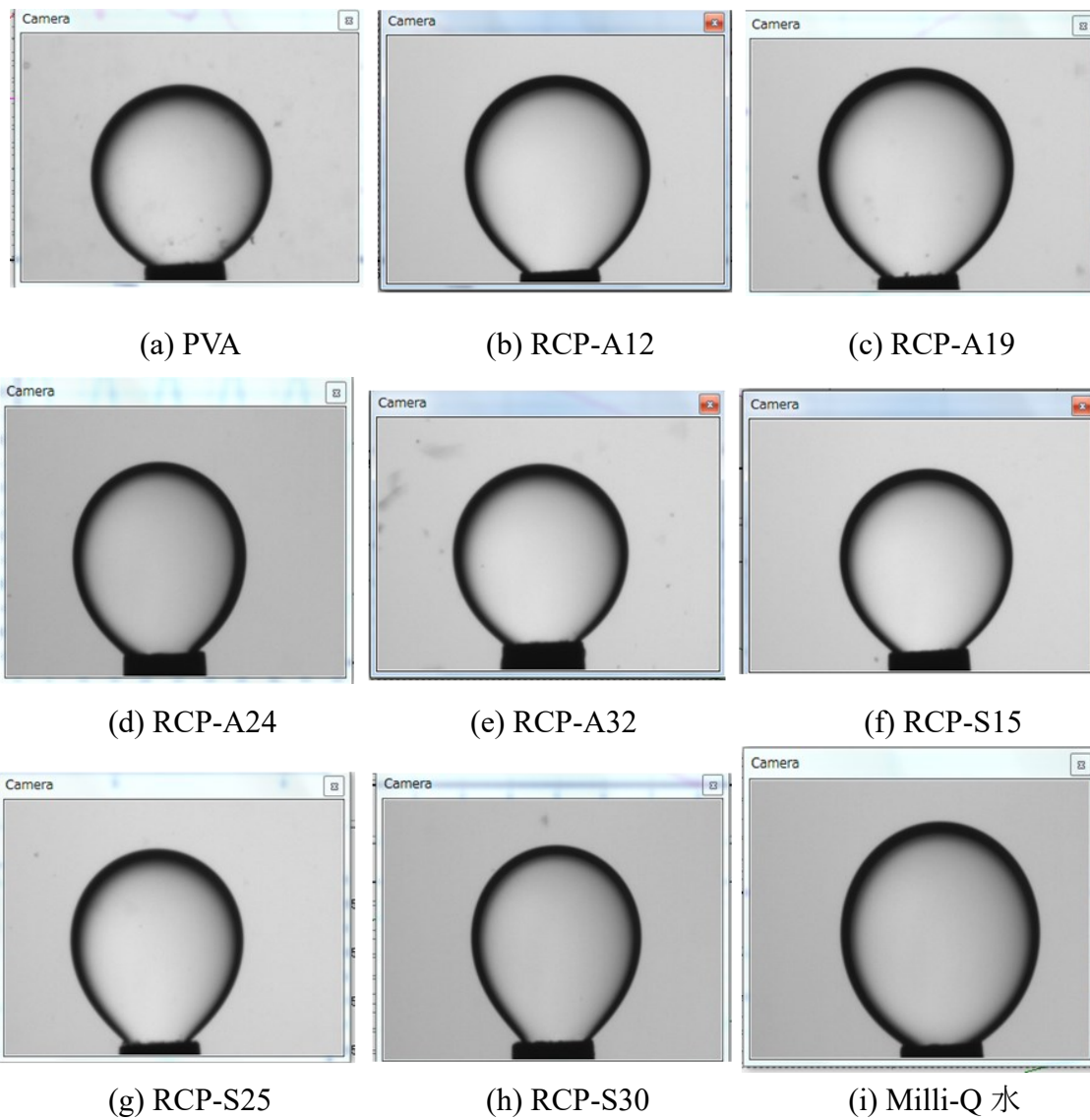


Fig. 139 界面張力測定中の液滴画像 (a) PVA、(b) RCP-A12、(c) RCP-A19、
(d) RCP-A24、(e) RCP-A32、(f) RCP-S15、(g) RCP-S25、(h) RCP-S30、(i) Milli-Q
水

3.8 超小角・小角 X 線散乱測定

0.5 wt%の乳化剤水溶液における USAXS 測定の散乱プロファイルを図. 140 に示す。ここで、図. 140 に示したプロファイルと Uramoto らが報告しているフラワーミセルおよびフラワーネックレスとして観測されているミセルの形状因子 $P(q)$ と類似していることが判った⁽³⁹⁾。散乱強度は散乱体のサイズや形状を反映する形状因子 $P(q)$ と散乱体の距離や分布を反映する構造因子 $S(q)$ の積に比例し、散乱体の濃度が希薄であれば $P(q)$ のみが反映される。しかし、同じ濃度の乳化剤水溶液において、low- q 領域では RCP-A と RCP-S は異なる傾向を示すことが確認された。RCP-A では low- q 領域は q 依存性を示さないのに対して、RCP-S15, -S25 では low- q 領域にピークが確認され ($0.004\sim0.005\text{ \AA}^{-1}$)、構造因子によるピークが反映されていると考えられる。疎水性が最も高い RCP-S39 のプロファイルから、散乱体同士が連なって凝集体を形成する傾向が見られた。また、0.5 wt%の RCP-S39 の水溶液は図. 142 に示したように白濁していた。この結果より、水溶液中における RCP-S は疎水性相互作用を生じていると考えられる。図. 141 に示す 0.5 wt%の乳化剤水溶液における SAXS 測定の散乱プロファイルでは、RCP-A と RCP-S での違いはあまり見られなかった。

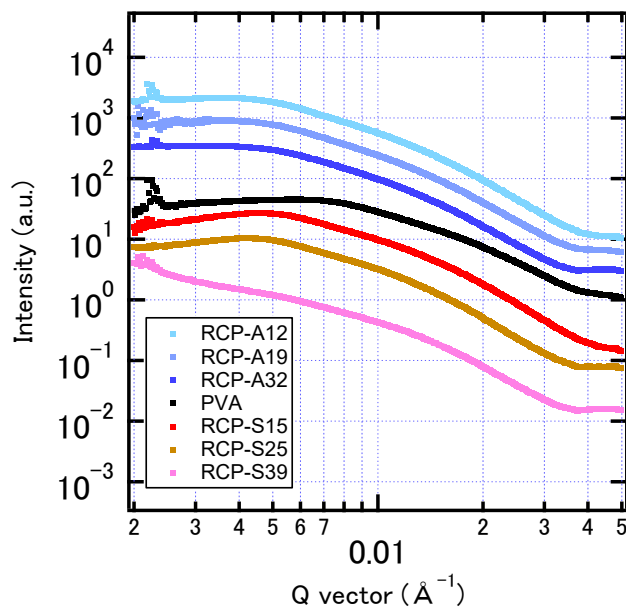


Fig. 140 USAXS 測定による散乱プロファイル

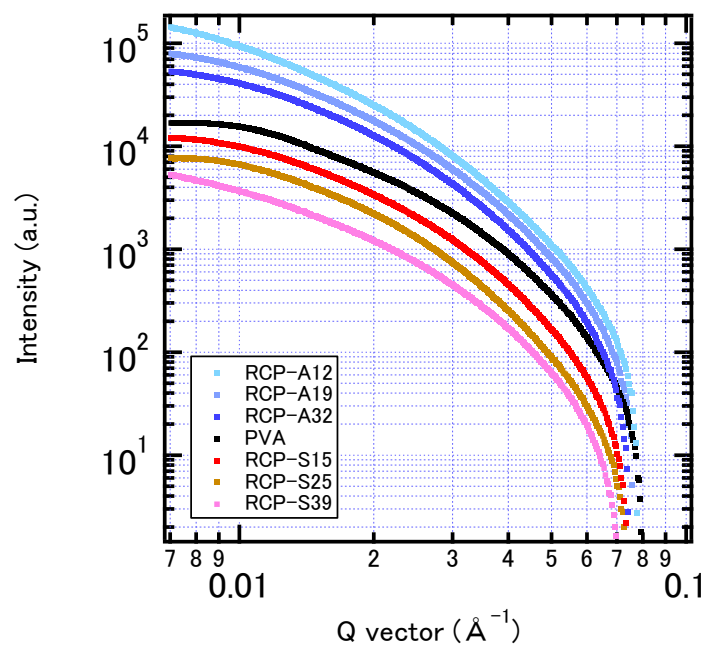


Fig. 141 SAXS 測定による散乱プロファイル



Fig. 142 25 °Cにおける 0.5 wt%の RCP-S39 の水溶液画像

第4章 考察

4.1 エマルションの安定性

エマルションの安定性として、最も高濃度である 0.5 wt%では、PVA と RCP-S を用いて調製したエマルションは調製から 7 日後経過した場合でもエマルション相上に油の染み出しは確認されなかったが、RCP-A を用いて調製したエマルションでは染み出しが確認された。また、エマルション相中の油の体積分率 ϕ_{oil} は RCP-S の方が RCP-A よりも低くなり、RCP-S の方がクリーミングを抑制することが確認された。さらに、エマルションの安定化最小濃度では PVA が 0.025 wt%、RCP-S が 0.015~0.02 wt%、RCP-A が 0.05~0.075 wt%であり、RCP-S が最も低い濃度までエマルションを安定化させることが可能であった。これらの結果より、ランダム度が比較的低い RCP-S の方が RCP-A よりエマルションの安定性を向上させることが判った。

エマルションの液滴径についても、0.5 wt%では RCP-S が最も液滴径が小さくなり（約 20 μm ）、PVA（約 27 μm ）、RCP-A（約 30 μm ）の順で大きくなり、ランダム度の高い RCP-A の方が液滴径は大きくなる傾向が見られた。また、乳化剤水溶液の定常流粘度測定より、粘度は乳化剤の分子組成によらない結果が得られた。RCP の分子組成による影響の違いとして、エマルション特性には影響を与えているが粘度には影響が少ないことから、RCP は液滴界面に存在していると考えられる。

界面張力測定より、VAc 組成が高くなると界面張力は低下する傾向が見られた。これは、疎水部の導入によって液滴（油滴）に乳化剤が吸着しやすくなることで、油水界面の界面張力が低下していると考えられる。RCP-S と RCP-A の界面張力を比較した際に、RCP-S の方が RCP-A よりも界面張力が低くなる傾向が見られた。乳化剤が吸着して油水界面の界面張力が低下すると、液滴径が小さい状態を維持することができると考えられる。RCP-S の方が RCP-A よりも界面張力は低く、液滴径も小さい傾向が見られており、界面張力と液滴径に関係性があることが確認された。

ここで、液滴の界面について考察した。エマルションの液滴径の違いが生じる理由としては、乳化剤のセグメントのランダム度によって液滴への吸着分子形態が異なることが関係すると考えられる。RCP-S では液滴に吸着する疎水性セグメントがブロック状に分布することから、液滴にまとまって吸着することで保護層の役割を果たし、液滴同士の合一を抑制することができ、液滴径が小さくなると考えられる。一方で、ランダム度の高い RCP-A では液滴に吸着する疎水

性セグメントがランダムに分布することから、液滴が十分に覆われない箇所が存在し、保護層の役割が少なくなることで液滴同士の合一を抑制することができず、液滴径が大きくなると考えられる。また、液滴径分布について、PVA を用いて調製したエマルションと比較して RCP-S を用いて調製したエマルションは液滴径分布が狭くなり液滴径のばらつきが少なく、同じサイズの液滴が多く存在することが判った。一方で、RCP-A を用いて調製したエマルションは液滴径分布が広くなり液滴径のばらつきが多く、異なるサイズの液滴が多く存在することが判った。この結果からも RCP-S の方が RCP-A よりも液滴が合一しにくく、RCP-S の方が乳化能は高いと考えられる。

4.2 エマルション特性の関係性

乳化剤の分子組成と線形領域における貯蔵弾性率の関係性より、0.5 wt%では RCP-S と RCP-A とともに VAc 組成が高くなると G' は低下し、ある組成を境に高くなった。また、RCP-S と RCP-A の線形領域における G' を比較した際に、 G' の極小値はランダム度の違いにより RCP-S の方が RCP-A よりも高くなる傾向が見られた。ここで、エマルション特性の関係性について考察した。本研究で調査したエマルション特性として、貯蔵弾性率とエマルション相中の油の体積分率、界面張力、液滴径を調査した。これらを表した関係式が Mason らによって式(18)のように示されている⁽⁴⁰⁾。

$$G' \sim \varphi_{\text{eff}}^{\frac{1}{3}} (\varphi_{\text{eff}} - \varphi_c) 2\sigma / D_p \quad (18)$$

ここで、 φ_{eff} は乳化剤の吸着層を含む液滴の有効体積分率（エマルション相中の油の体積分率）、 φ_c は最密充填の体積分率（=0.635）、 σ は界面張力、 D_p は液滴径である。この式より、 G' との相関について注目した際に、エマルション相中の油の体積分率および界面張力とは正の相関、液滴径とは負の相関を示す。しかし、本研究での G' の傾向はこれらのエマルション特性と相関が見られず、乳化剤のセグメントのランダム度と分子組成によって傾向が異なっていた。 G' の傾向が他のエマルション特性の要素のみでは説明ができないため、現状のデータから考察した。

RCP-S と RCP-A とともに VAc 組成が高くなると G' は低下し、ある組成を境に高くなった。この G' の違いについては、乳化剤の分子組成とランダム度による吸着分子形態の違いが関係していると考えられる。 G' が減少する理由としては、VAc セグメントの増加による液滴の保護層の希薄が関係すると考えられる。VAc セグメントが増加すると、増加分だけ親水性の VA セグメントの割合が減少する。そして、液滴を保護している親水性の保護層が薄くなることで液滴の弾性が低下して G' が減少すると考えられる。ここで、水溶液の USAXS 測定の結果より、RCP-S は水溶液中で互いに干渉しており、疎水性相互作用を生じていると考えられる。この結果より、 G' が増加する傾向について考察した。 G' が増加する理由として、VAc セグメントの増加による液滴間の疎水性相互作用が関係すると考えられる。VAc セグメントが増加することで VAc セグメント同士が疎水性相互作用によって凝集し、 G' が増加すると考えられる。

RCP-S と RCP-A の線形領域における G' を比較した際に、 G' の極小値はランダム度の違いにより RCP-S の方が RCP-A よりも高くなる傾向が見られた。これは、セグメント分布が異なることで、疎水性相互作用による凝集状態が異なるこ

とが関係していると考えられる。**RCP-S**の方がセグメント分布は比較的 low、ブロック状に近くなっているため、水溶液中で **VAc** セグメント同士が凝集しやすく G' の極小値は高くなると考えられる。

第 5 章 総括

エマルションの目視および液滴観察より、最も高濃度である 0.5 wt% では、PVA と RCP-S を用いて調製したエマルションは調製から 7 日後経過した場合でもエマルション相上に油の染み出しはなかったが、RCP-A を用いて調製したエマルションでは染み出しがあった。また、エマルション相中の油の体積分率 ϕ_{oil} は RCP-S の方が RCP-A よりも低くなり、クリーミングの抑制が確認された。エマルションの安定化最小濃度では PVA が 0.025 wt%、RCP-S が 0.015~0.02 wt%、RCP-A が 0.05~0.075 wt% であり、安定性としては RCP-S が最も良く、PVA、RCP-A の順となった。液滴径について、0.5 wt% では RCP-S が最も小さくなり（約 20 μm ）、PVA（約 27 μm ）、RCP-A（約 30 μm ）であった。また、液滴径分布では PVA と比較して RCP-S は液滴径のばらつきが少なく、分布が狭かったが、RCP-A は液滴径のばらつきが多く、分布は幅広くなった。これらの結果より、エマルションの安定性を向上させる乳化剤としては、RCP-S の方が RCP-A よりも良いと考えられる。これは乳化剤のセグメントのランダム度の違いがエマルションの安定性に影響していると考えられる。

エマルションの動的粘弾性測定より、 G' が振動ひずみに依存しない線形領域において $G' > G''$ となっており、全てのエマルションは固体的な性質を示した。PVA と RCP-S、RCP-A を用いて調製したエマルションについて、 G' の結果が異なる挙動を示した。0.5 wt% において、RCP-S と RCP-A とともに VAc 組成が高くなると G' は低下し、ある組成を境に高くなった。これは乳化剤の分子組成とランダム度による吸着分子形態の違いが関係していると考えられる。

水溶液の定常流粘度測定より、乳化剤の分子組成の違いによって水溶液の粘度はあまり違いがなく、水溶液の粘度は分子組成の影響が少なかった。分子組成の影響として、水溶液の粘度には影響せず、エマルション特性には影響していることから、乳化剤は液滴界面に存在していることが考えられる。

水溶液とシリコンオイルとの界面張力測定より、界面張力は Milli-Q 水が最も高く、PVA、RCP-A19、-A24、-A32、-S15、-A12、-S25、-S30 の順となった。これより、油水界面における界面張力が乳化剤によって低下しており、界面張力は乳化剤によって差があることが判った。また、RCP-S の方が RCP-A よりも界面張力は低く、液滴径も小さい傾向が見られており、界面張力と液滴径に関係性があることが確認された。界面弾性について、疎水性セグメントの分子組成が高くなると界面弾性は低下する傾向が見られた。

水溶液の USAXS 測定より、大きな散乱体の情報が得られる low- q 領域において、RCP-A と RCP-S では異なる傾向が確認された。RCP-A では low- q 領域はフ

ラットであるのに対して、RCP-S15, -S25 では low- q 領域にピークが確認され、散乱体間の距離や分布を反映する構造因子によるピークが反映されていると考えられる。疎水性が最も高い RCP-S39 のプロファイルから、散乱体同士が連なって凝集体を形成する傾向が見られ、0.5 wt% の RCP-S39 の水溶液は白濁していた。これらの結果より、水溶液中における RCP-S は疎水性相互作用を生じていると考えられる。

＜今後の展望＞

本研究では、乳化剤の分子組成とセグメント分布がエマルション特性に与える影響について着目しており、乳化剤の吸着分子形態がどのような状態であるか十分に考察できなかった。そのため、中性子反射率測定による界面における分子形態の調査をすることで、乳化剤の吸着分子形態を理解することができると考えられる。

また、濃度別による界面張力や界面粘弾性について調査することで、PVA および RCP の界面吸着特性や粘弾性への影響をより理解することができると考えられる。

<参考文献>

- (1) A. W. Thomas, A review of the literature of emulsions, *J. Ind. Eng. Chem.*, **12**, 177-181 (1920).
- (2) L. Gilbert, C. Picard, G. Savary, M. Grisel, Rheological and textural characterization of cosmetic emulsions containing natural and synthetic polymers: relationships between both data, *Colloids Surf. A*, **421**, 150-163 (2013).
- (3) B. Medronho, A. Filipe, C. Costa, A. Romano, B. Lindman, H. Edlund, M. Norgren, Microrheology of novel cellulose stabilized oil-in-water emulsions, *J. Colloid Interface Sci.*, **531**, 225-232 (2018).
- (4) 鈴木敏幸, 乳化技術の基礎 (相図とエマルション), *J. Soc. Cosmet. Chem. Jpn.*, **44(2)**, 103-117 (2010).
- (5) 堀内照夫, 乳化基礎理論, *J. Soc. Cosmet. Chem. Jpn.*, **44(1)**, 2-22 (2010).
- (6) 川口正美, 高分子や固体粒子で安定化されるエマルション, *オレオサイエンス*, **16**, 17-22 (2016).
- (7) T. F. Tadros, Emulsion Formation, Stability, and Rheology, *Wiley-VCH*, 1-75 (2013).
- (8) 川口正美, 早川和久, 界面と分散コロイドの基礎と応用, CMC 出版 (2017).
- (9) K. Hayakawa, M. Kawaguchi, T. Kato, Protective Colloidal Effects of Hydroxypropyl Methyl Cellulose on the Stability of Silicone Oil Emulsions, *Langmuir*, **13**, 6069-6073 (1997).
- (10) L. E. Low, S. P. Siva, Y. K. Ho, E. S. Chan, B. T. Tey, Recent advances of characterization techniques for the formation, physical properties and stability of Pickering emulsion, *Adv. Colloid Interface Sci.*, **277**, 102119 (2020).
- (11) W. Ramsden, Separation of Solids in the Surface-layers of Solutions and Suspensions (observations on surface-membranes, bubbles, emulsions, and mechanical coagulation), *Proc. R. Soc. London*, **72**, 156-164 (1903).
- (12) S. U. Pickering, CXCVI-emulsions, *J. Chem. Soc., Trans.*, **91**, 2001-2021 (1907).
- (13) F. M. F. Barros, B. L. Pelegrini, C. Chassenieux, M. M. D. S. Lima, L. Benyahia, Rheology and structure of Pickering emulsions undergoing transitional phase inversion using a mixture of hydrophilic and hydrophobic silica particles, *Colloids Surf. A*, **644**, 128801 (2022).
- (14) D. Venkataramani, A. Tsulaia, S. Amin, Fundamentals and applications of particle stabilized emulsions in cosmetic formulations, *Adv. Colloid Interface Sci.*, **283**, 102234 (2020).
- (15) Naves LB, L. Almeida, M. J. Marques, G. Soares, S. Ramakrishna, Emulsions Stabilization for Topical Application, *Biomater. Med. Appl.*, **1**, 1-7 (2017).

- (16) A. Varvaresou, K. Iakovou, Biosurfactants in cosmetics and biopharmaceuticals, *Lett. Appl. Microbiol.*, **61**, 214-223 (2015).
- (17) 秋山恵里, 両親媒性ポリマーを用いた乳化, *オレオサイエンス*, **12**, 25-30 (2012).
- (18) S. Aben, C. Holtze, T. Tadros, P. Schurtenberger, Rheological Investigations on the Creaming of Depletion-Flocculated Emulsions, *Langmuir*, **28**, 7967-7975 (2012).
- (19) Y. Wu, Y. N. Zhou, Q. J. Xu, J. J. Li, Z. H. Luo, Porous PS- and PMMA-based polymeric monoliths prepared by PEO-PS block copolymers stabilized High internal phase emulsion templates, *Mater. Today Commun.*, **26**, 101962 (2021).
- (20) D. P. Keane, M. D. Mellor, R. P. Skutvik, Responsive Telechelic Block Copolymers for Enhancing the Elasticity of Nanoemulsions, *ACS Appl. Nano Mater.*, **5**, 5934-5943 (2022).
- (21) E. Akiyama, A. Kashimoto, H. Hotta, T. Kitsuki, Mechanism of oil-in-water emulsification using a water-soluble amphiphilic polymer and lipophilic surfactant, *J. Colloid Interface Sci.*, **300**, 141-148 (2006).
- (22) D. K. Debeli, C. Lin, L. Gan, J. Deng, L. Hu, G. Shan, Enhanced Stability of the Dispersed Phase Stabilized by Polyether-Modified Siloxane in the Double Emulsion System: Storage Stability and Rheological Investigation, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **59**, 9688-9698 (2020).
- (23) 荒木タ加里, シリコンオイル/水エマルションのレオロジー特性, 平成 18 年度三重大学大学院工学研究科修士論文 (2007).
- (24) 小澤一馬, 高分子によって乳化されたエマルションのレオロジー特性, 平成 17 年度三重大学大学院工学研究科修士論文 (2006).
- (25) O. V. Borisov, A. Halperin, Micelles of Polysoaps, *Langmuir*, **11**, 2911-2919 (1995).
- (26) 佐藤尚弘, 李妍, 散乱法を用いた溶液中での高分子ナノ集合体の構造解析, *高分子論文集*, **75**, 293-336 (2018).
- (27) T. Moritani, Y. Fujiwara, ¹³C- and ¹H-NMR Investigations of Sequence Distribution in Vinyl Alcohol-Vinyl Acetate Copolymers, *Macromolecules*, **10**, 532-535 (1977).
- (28) S. O. Ilyin, Y. I. Denisova, L. B. Krentsel', G. A. Shandryuk, G. N. Bondarenko, A. D. Litmanovich, V. G. Kulichikhin, A. Y. Malkin, Y. V. Kudryavtsev, The Role of Chain Structure in the Rheological Behavior of Vinyl Acetate-Vinyl Alcohol Copolymers, *Polym. Sci. Ser. A*, **56**, 196-204 (2014).
- (29) 鈴木美香, ポリ酢酸ビニルのけん化により得られる両親媒性ランダムコポリマーの界面特性, 平成 28 年度三重大学工学部卒業論文 (2017).
- (30) 南川昂生, 水溶性ランダム共重合体のセグメント配列とエマルションの安定性, 平成 30 年度三重大学工学部卒業論文 (2019).

- (31) 岩田佳樹, 水溶性ランダム共重合体およびその混合系により調製されたエマルジョンの特性評価, 令和元年度三重大学工学部卒業論文 (2020).
- (32) F. Fujimoto, K. Hirabayashi, Acetylation of Polyvinyl Alcohol and Deacetylation of Polyvinyl-acetate, *京都大学化学研究所報告*, **24**, 92 (1951).
- (33) 大谷肇, 梅村知也, 金子聡, 伊藤彰英, 森田成昭, 榊飛雄真, 朝倉克夫, 保倉明子, 江坂文孝, 一色俊之, 石田康行, 北川慎也, 加地範匡, 馬場嘉伸, 佐藤浩昭, 高田主岳, 手嶋紀雄, 西本右子, エキスパート応用化学テキストシリーズ機器分析, 講談社 (2019).
- (34) 中江利昭, レオロジー工学とその応用技術, 株式会社フジ・テクノシステム, 50-51 (2001).
- (35) 川口正美, 高分子の界面・コロイド化学, コロナ社 (1999).
- (36) 雨宮慶幸, 篠原佑也, X線小角散乱の基礎と今後の展開, *放射光*, **19**, 338-348 (2006).
- (37) T. Moritani, I. Kuruma, K. Shibatani, Y. Fujiwara, Tacticity of Poly (vinyl alcohol) Studied by Nuclear Magnetic Resonance of Hydroxyl Protons, *Macromolecules*, **5**, 577-580 (1972).
- (38) S. O. Ilyin, A. Y. Malkin, V. G. Kulichikhin, Y. I. Denisova, L. B. Krentsel, G. A. Shandryuk, A. D. Litmanovich, E. A. Litmanovich, G. N. Bondarenko, Y. V. Kudryavtsev, Effect of Chain Structure on the Rheological Properties of Vinyl Acetate-Vinyl Alcohol Copolymers in Solution and Bulk, *Macromolecules*, **47**, 4790-4804 (2014).
- (39) K. Uramoto, R. Takahashi, K. Terao, T. Sato, Local and global conformations of flower micelles and flower necklaces formed by an amphiphilic alternating copolymer in aqueous solution, *Polym. J.*, **48**, 863-867 (2016).
- (40) T. G. Mason, J. Bibette, D. A. Weitz, Elasticity of Compressed Emulsions, *Phys. Rev. Lett.*, **75**, 2051-2054 (1995).

<謝辞>

本研究を進めるにあたり、終始丁寧にご指導していただきました鳥飼直也教授に厚く感謝申し上げます。

発表会において終始丁寧にご指導していただきました藤井義久准教授に厚く感謝申し上げます。また、物品発注など多方面にわたり、お世話になりました藤田由紀子技術職員、NMR についてご指導いただいた田村雅史技術職員に感謝いたします。ならびに、研究に際してシリコーンオイルを提供してくださった信越化学工業株式会社、界面張力測定をしてくださった信越化学工業株式会社の新延信吾様と大學健斗様に感謝いたします。SPring-8 では貴重なビームタイム中において USAXS および SAXS 測定にご協力いただきました株式会社クラレに感謝いたします。

研究室生活で関わった先生方、先輩方、同期、後輩の皆様に感謝するとともに、修士論文を締めさせていただきます。