

低置換度ヒドロキシプロピルセルロースと  
アニオン性界面活性剤の混合による  
エマルション特性への影響

令和5年度 修士論文

三重大学大学院工学研究科  
分子素材工学専攻

平野 綾菜

# 目次

第一章 緒言.....	1
第二章 実験.....	5
2-1 試料.....	5
2-2 サスペンションの調製.....	7
2-3 エマルションの調製.....	7
2-4 エマルションの特性評価.....	8
2-4-1 目視観察.....	8
2-4-2 液滴径測定.....	8
2-4-3 動的粘弾性測定.....	9
2-5 サスペンションの特性評価.....	11
2-5-1 目視観察.....	11
2-5-2 定常流粘度測定.....	12
2-5-3 界面張力および界面粘弾性測定.....	13
2-5-4 超小角・小角 X 線散乱測定.....	17
2-5-5 小角中性子散乱測定.....	21
第三章 結果.....	26
3-1 L-HPC 単独サスペンションの特性評価 .....	26
3-2 L-HPC 単独エマルションの特性評価 .....	29
3-2-1 目視観察.....	29
3-2-2 液滴観察.....	35
3-2-3 動的粘弾性測定.....	48
3-3 SDS 単独エマルションの特性評価.....	51
3-3-1 目視観察.....	51
3-3-2 液滴観察.....	54
3-3-3 動的粘弾性測定.....	61
3-4 L-HPC (Pass 8 回) と SDS 0.10 CMC の混合乳化剤を用いたエマルション の特性評価 .....	62
3-4-1 目視観察.....	62
3-4-2 液滴観察.....	66
3-4-3 動的粘弾性測定.....	75

3-5 L-HPC (Pass 8 回) 0.020 wt%と SDS の混合乳化剤を用いたエマルション の特性評価 .....	78
3-5-1 目視観察.....	78
3-5-2 液滴観察.....	81
3-5-3 動的粘弾性測定.....	87
3-6 L-HPC (Pass 4, 8, 12 回) 0.010 wt%と SDS の混合乳化剤を用いたエマ ルションの特性評価 .....	89
3-6-1 目視観察.....	89
3-6-2 液滴観察.....	95
3-6-3 動的粘弾性測定.....	111
3-7 L-HPC と SDS の混合サスペンションの特性評価 .....	115
3-7-1 目視観察.....	115
3-7-2 界面張力および界面粘弾性測定結果.....	118
3-7-3 超小角・小角 X 線散乱測定結果.....	132
3-7-4 小角中性子散乱測定結果.....	135
第四章 考察.....	140
4-1 エマルションの安定性.....	140
4-2 エマルションの粘弾性特性.....	144
第五章 総括.....	147
第六章 今後の展望.....	149
参考文献 .....	150
謝辞 .....	154

# 第一章 緒言

エマルションとは、コロイド分散液の一種で、水と油のように互いに混ざり合わない二種類の液体の一方が、もう一方の液体の中に液滴として微細に分散した系のことである<sup>[1]</sup>。エマルションは、食品や医薬品、化粧品などの日常生活だけでなく、鉱業や石油産業など多くの産業用途でも用いられており、幅広い分野で必要不可欠な存在である<sup>[2]</sup>。しかし、エマルションは熱力学的に不安定であり、長期的な分散安定性を保持することが課題と考えられている<sup>[3]</sup>。このエマルションの安定性には、混ざり合わない物質の界面で働く界面自由エネルギーが大きく影響を与えている。一般的に、界面の面積が大きくなるほど、エネルギー状態が高くなると考えられる。そのため、連続相中に微細な液滴（分散相）が分散しているエマルションでは、界面の面積が著しく大きく、それによりエネルギー状態が高くなるため、熱力学的に不安定な系だと考えられている<sup>[4,5]</sup>。エマルションは、エネルギー状態を低くしようと、液滴が浮上するクリーミングや液滴間の凝集による合一などが起こり、時間経過に伴って不安定化が進み、最終的に 2 相に分離する<sup>[6]</sup>。そのため、液滴のポテンシャル障壁を高くし、これらの不安定化の要因を抑制することで、分散状態を長期的に維持させる必要がある<sup>[4]</sup>。そこで、界面自由エネルギーを低下させる目的として、乳化剤が添加される。乳化剤には、界面活性剤や水溶性高分子、固体粒子などが用いられる<sup>[4,7,8]</sup>。

コロイド分散液の安定性は、Derjaguin, Landau, Verwey, Overbeek らによって提唱された、荷電粒子間の相互作用について示す DLVO 理論で説明される<sup>[9,10]</sup>。DLVO 理論によると、エマルション中の液滴間の全体的な相互作用は、ファンデルワールス引力と静電反発力の競合から生じ、液滴界面の静電気力はファンデルワールス引力に打ち勝ち、液滴を離間させることで、エマルションに安定性をもたらす。そのため、液滴のポテンシャル障壁の高さは、ファンデルワールス引力と静電反発力によって決まる<sup>[10]</sup>。しかし、DLVO 理論では考慮されていない、立体反発、枯渇凝集、水素結合、疎水性相互作用などの相互作用も存在しており、コロイド分散液の安定性に影響を与えると考えられる<sup>[9]</sup>。

これらの相互作用やエマルションの安定化させるメカニズムは、乳化剤によって異なっている。界面活性剤の場合、同じ分子上に親水基と疎水基の両方を持つ両親媒性分子であり、2 相間の界面張力を低下させることでより小さな液滴の形成を促進させる<sup>[11]</sup>。さらに、液滴の周囲に保護層を形成し、静電反発力または立体反発力、またはその両方によって液滴の凝集や合一を防ぐことができる<sup>[10,12]</sup>。エマルションには、水の中に油滴が分散した水中油（O/W）型と、油の中の水滴が分散した油中水（W/O）型の 2 種類があり、形成されるエマル



ションは界面活性剤分子の親水性と疎水性のバランスによって決まる<sup>[13]</sup>。また、水溶性高分子やポリマー界面活性剤の場合は、低分子界面活性剤に比べて鎖が長いため、液滴表面に多点で吸着することができ、非常に強力に吸着できる<sup>[14, 15]</sup>。そのため、低分子界面活性剤に比べて液滴の保護層が強力であるため、エマルションの立体的安定化が可能である。一方で、固体粒子（コロイド粒子）を用いたエマルションは、**Pickering** エマルションと呼ばれ、粒子の持つ濡れ性によって液/液界面で不可逆的に付着することで液滴を保護し安定化させる<sup>[16]</sup>。また、固体粒子は両親媒性である必要はなく、固体粒子の界面への吸着エネルギーが高いため、1 度付着すると脱離しにくく、油水界面での強力な保護層を形成させる<sup>[17]</sup>。また、**Pickering** エマルションは、親水性粒子では O/W 型、疎水性粒子では W/O 型のエマルションを形成するが、親水性または疎水性が高すぎる粒子ではそれぞれ水相または油相に分散したままになる可能性が高いため、油水界面に対する適度な濡れ性が必要である<sup>[18]</sup>。そのため、安定性は界面膜の強さ、立体反発力、荷電粒子では静電反発力に依存する<sup>[10, 19]</sup>。さらに、界面活性剤に比べて、**Pickering** エマルションは毒性が低い、乳化剤含有量が少ない、液滴の大きさを調整できる、より長期的な安定化が可能であるといった多くの利点があり、注目されている<sup>[20]</sup>。

このように乳化剤によってエマルションの安定化メカニズムや形成されるエマルションの特性は異なる。エマルションの構造、安定性、外観、テクスチャー、粘弾性などの特性は、構成成分やその組成、調製プロセスに依存する<sup>[21]</sup>。1 種類の乳化剤のみで調製する場合では、濃度や調製手順を変化させることでエマルション特性を変化させることができるが、求める機能的特性を実現させるには手段が少ない。しかし、異なる乳化剤を組み合わせで調製する場合は、濃度や調製手順だけでなく、構成成分の特性や組成を変化させることができるため、求める機能的特性へとより改善できると考えられる<sup>[9]</sup>。実際に、近年の多くの商品では、長期的な安定性や求める粘弾性特性などの機能的特性を実現させるために、2 種類以上の乳化剤を用いている<sup>[19]</sup>。そのため、2 種の乳化剤を用いたエマルションの研究は注目されており、2 種の乳化剤がどのようにエマルションを安定化させており、機能的特性に影響を与えているのかを理解することは重要であると考えられる。

**Pichot** らは、低分子界面活性剤としてモノオレインと固体粒子として親水性シリカを用いた混合乳化剤で調製した 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よりエマルションの凝集に対する安定性を評価する研究を行っている<sup>[18]</sup>。モノオレインのみでは、濃度に依存せず、数時間後では 2 相に分離したが、親水性シリカでは、エマルション相からの油の染み出しがなく、合一に対して安定であった。しかし、混合乳化剤の場合、一ヶ月間液滴の凝集が起こらずエマルションが安定し、合一に対する安定性は

モノオレインとシリカ粒子の濃度が高いほど向上した。また、シリカ粒子が低濃度でも、モノオレイン濃度を高めることで合一に対する安定性が確認された。これらより、モノオレインが一時的に合一現象の遅らせ、乳化中に新たに生成された界面を急速に覆い、界面張力を低下させる働きをすることで、サイズが大きいために界面に作用するのに時間が必要であるシリカ粒子が油/水の界面への吸着を可能にし、エマルションを安定化させ、両方の特定の機能の相乗効果により長期的な安定性が可能であると示唆された。また、Nambam らは、水溶性高分子のポリビニルアルコール-酢酸ビニルコポリマー (PVA-Vac) とイオン性界面活性剤の混合乳化剤で調製した O/W エマルションに関して、動的光散乱測定や光学位相差顕微鏡による液滴の微細構造観察、レオロジー測定によって油-水界面におけるポリマーと界面活性剤の競合吸着の研究を行っている<sup>[22]</sup>。ポリマー存在下において、低界面活性剤濃度では流体力学的直径は変化しないが、臨界凝集濃度を超えると劇的に増加した。また、界面活性剤濃度の増加に伴い液滴のゼータ電位が劇的に増加したことより、界面活性剤が油-水界面に優先的に吸着していることが判った。レオロジー測定では、イオン性界面活性剤をポリマーに添加すると粘度が上昇することから、ポリマー間の強い相互作用が確認された。これらより、この混合乳化剤の系では、界面活性剤濃度が高くなるにつれて、液滴にあらかじめ吸着していたポリマーが脱離し、ポリマー-界面活性剤複合体が複数の液滴に吸着することで架橋凝集を引き起こすことで、フロックサイズが増大し、長期的安定化に影響を与えることが示された。その他にも、疎水性フュームドシリカと非イオン性界面活性剤との混合や固体粒子のキトサンとアニオン性界面活性剤の混合によっ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<sup>[23, 24]</sup>。

当研究室においては、親水性フュームドシリカとカチオン性界面活性剤のドデシルトリメチルアンモニウムブロミド ( $C_{12}TAB$ ) や水溶性高分子のメチルセルロース (MC) とアニオン性界面活性剤のドデシル硫酸ナトリウム (SDS) の組み合わせによる混合乳化剤として用いた研究が行われている<sup>[25, 26]</sup>。前者の研究では、静電的相互作用が生じる  $C_{12}TAB$  とシリカを用いた混合乳化剤において、それぞれ単独では安定しない低濃度での混合でも安定することが判った<sup>[25]</sup>。また、遠心分離によってシリカに未吸着であった  $C_{12}TAB$  を分離した混合乳化剤では、線形領域での貯蔵弾性率が低下し、線形領域が狭くなるのが確認された。この結果より、界面活性剤が吸着したシリカだけでなく、未吸着の界面活性剤も作用することで、単独では安定しない低濃度条件でもエマルションが安定化すると示唆した。後者の研究では、共に界面活性を持つが、分子量が異なる MC と SDS を用いて調製したエマルションにおいて、それぞれ単独よりも低濃度条件での混合によりエマルションは安定し、単独系よりも弾性率の向上が確認された<sup>[26]</sup>。しかし、SDS 濃度が高くなるにつれて液滴径が大きくなり、

不安定化することが判った。この結果より、MC と SDS の両方が界面に作用し安定化させるが、複合体形成により界面に作用する総乳化剤量の減少によって不安定化を引き起こしたと考えられた。

また、近年では環境問題の深刻化により、生分解性を持たない界面活性剤の不使用や植物由来の乳化剤に着目されている<sup>[20]</sup>。その一つに、豊富で環境に優しい植物由来原料のセルロースが存在する<sup>[27]</sup>。その中でも、持続可能性、生分解性、無毒性を備えたセルロースナノ材料が着目されており、Pickering エマルション中の粒子安定剤に代わるものと考えられている<sup>[28]</sup>。セルロースナノ材料は、セルロース繊維の酸加水分解によって得られる、高結晶性を有する針状ナノ粒子のセルロースナノ結晶 (CNC) と、アスペクト比が大きく、伸びたセルロース鎖分子の束からなる長くて柔軟な繊維のセルロースナノフィブリル (CNF) に分類される。これまでに、CNC や CNF を用いたエマルションの研究は多く行なわれており、長期的な安定性に有効的であると報告されている<sup>[20,27-29]</sup>。しかし、CNF は製造過程での高価な薬品の使用や設備投資などの面から生産コストが高く、産業市場への導入はまだ難しい<sup>[30]</sup>。

そこで、当研究室では、セルロースナノファイバーに代って、セルロースマイクロファイバー (CMF) に着目した。これまでに、水溶性高分子としてヒドロキシプロピルセルロース (HPMC) と CMF として低置換度ヒドロキシプロピルセルロース (L-HPC) の混合乳化剤を用いて調製したエマルションの研究を行ってきた<sup>[31]</sup>。HPMC のみでは安定しない低濃度でも、L-HPC を混合することでエマルションを安定化でき、それぞれの単独より弾性率が増加することが確認できた。これにより、HPMC が不足している際にそれを補うように L-HPC が付着することで架橋凝集し、安定化に対する相乗効果が発現したと示唆された。しかし、CMF と低分子量の界面活性剤での組み合わせはまだ行なわれておらず、混合乳化剤において分子量の違い、電荷や相互作用の影響によるエマルション特性への影響はまだ明らかになっていない。また、HPMC と L-HPC の混合乳化剤のように、界面活性剤を CMF で補うことで、界面活性剤量を削減できる可能性があり、環境問題が深刻化している現在、低分子量界面活性剤と CMF の混合乳化剤でのエマルションの安定化メカニズムの理解は重要であると考えられる。

本研究では、乳化メカニズムが異なる混合乳化剤のエマルションへの影響をより明らかにするために、低分子量のアニオン性界面活性剤としてドデシル硫酸ナトリウムと、CMF として高圧により解繊した低置換度ヒドロキシプロピルセルロースの混合乳化剤を用いてエマルションを調製し、分子量や電荷や相互作用の違い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、動的粘弾性測定によるひずみ依存から粘弾性を、界面張力測定による乳化性能を評価した。

## 第二章 実験

### 2-1 試料

試料は、以下の4つを使用した。

- ・低置換度ヒドロキシプロピルセルロース (L-HPC)

信越化学工業株式会社の L-HPC を使用した。化学構造は Fig. 1 に、物性は以下に示す。

モル置換度：0.26

分子量  $M = 1.2 \times 10^5$  (g/mol)

密度：1.3 (g/cm<sup>3</sup>)

ここで、モル置換度は、単位ピラノース環あたりの単位ヒドロキシプロピル基の分子数であり、とり得る最大値は3である。

- ・ドデシル硫酸ナトリウム (SDS)

ナカライテスク株式会社の SDS を使用した。化学構造は Fig. 2 に、物性は以下に示す。

$M = 288.38$  (g/mol)

臨界ミセル濃度 CMC = 8.21 (mM) <sup>[32]</sup>

- ・シリコーンオイル

今回調製する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-96L-1CS) を使用した。化学構造は Fig. 3 に、物性は以下に示す。

粘度：1 (mPa · s)

比重：0.82 (g/cm<sup>3</sup>)

- ・脱イオン水

今回調製するサスペンションの分散媒およびエマルションの水相として、水道水を Millipore 社製の4連式純水製造システムに通して得られた脱イオン水を使用した。物性は以下に示す。

粘度：1 (mPa · s)

- ・重水

小角中性子散乱測定 of 溶媒として、Cambridge Isotope Laboratories, Inc. の DEUTERIUM OXIDE (DLM-4-100) を使用した。

濃縮度：D, 99.9%

比重：1.11 (g/cm<sup>3</sup>)

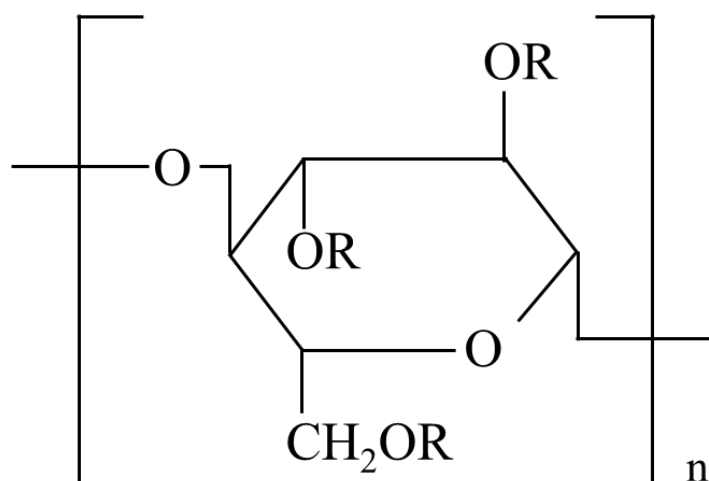


Fig. 1 L-HPC の化学構造



Fig. 2 SDS の化学構造

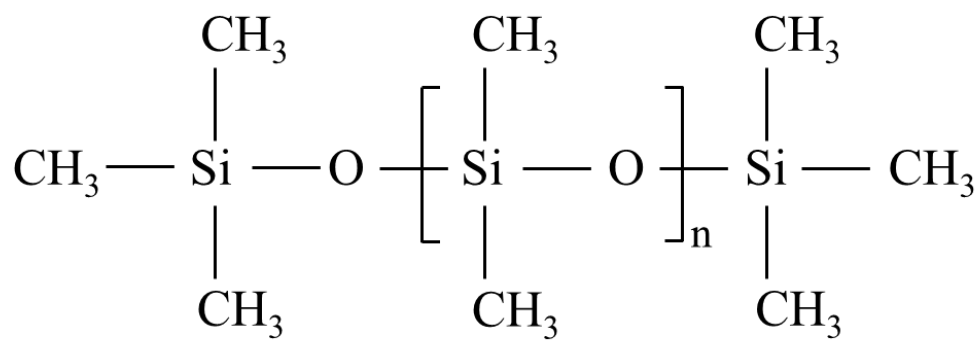


Fig. 3 シリコンオイルの化学構造



## 2-2 サスペンションの調製

L-HPC は、セルロースが有する水酸基の水素原子の一部をヒドロキシプロピル基で置換し水素結合を消失させ、一部水溶性としたものである。しかし、置換度が低く、水に溶けにくいいため、L-HPC は水に分散させたサスペンションとして用いた。

L-HPC サスペンション濃度が 0.90 wt%になるように、L-HPC 1.82 g に Milli-Q 水 200 mL を加え、L-HPC を分散させるために湿式微粒化装置 NV-200-D (吉田機械興業株式会社) を用いて、圧力 190~200 MPa で 4, 8, 12 回印加し、L-HPC サスペンションを調製した。ただし、試料を湿式微粒化装置に通し高圧をかけることによって試料が熱を持つため、高圧をかけるごとに氷水につけて試料の温度を 25°C まで下げた後に再び高圧をかける手順を繰り返した。また、高圧をかけた回数を以後、pass 回数とし、機械の特性より、pass 回数 0 から 1 を除き、pass 回数を増やすごとに初めに吐出される 4 mL は一つ前の pass 回数の残液となるため取り除いた。なお、この濃度と高圧印加回数は以前の研究における目視の分散安定性を参考に決定した<sup>[33]</sup>。

## 2-3 エマルションの調製

任意の濃度で Milli-Q 水に SDS を溶解させて SDS 水溶液を調製し、25°C の空気恒温槽内で一晩静置させた。そして、エマルションの安定性、液滴径および粘弾性におけるそれぞれの乳化剤の濃度依存性を調査するために、L-HPC サスペンションと SDS 水溶液を混合させた L-HPC、SDS 混合溶液の調製は、混合後の濃度が L-HPC 0.010 wt%-0.75 wt% に対し SDS 0.10 CMC、L-HPC 0.010 wt% に対し SDS 0.001 CMC-0.10 CMC、L-HPC 0.020 wt% に対し SDS 0.050 CMC-0.50 CMC となるように調製した計 30 mL の溶液をキュートミキサーで 24 時間 1,000 rpm で高速振とうさせて、エマルションの水相として用いた。

調製した混合溶液 30 mL を 120 mL のサンプル瓶に移し、水と油の比率が 2:1 となるようにシリコーンオイル 15 mL を加え、ウルトラディスパーサー (IKA ジャパン株式会社) を用いて、25°C の空気恒温槽内で 8,000 rpm で 30 分間攪拌させて、エマルションを調製した。その後、25°C の空気恒温槽内で保管した。なお、攪拌時に熱が生じるため、水を入れたビーカーにサンプル瓶を入れて周囲の熱を取りながら攪拌を行った。

単独溶液に関しても、同様な方法で調製した。

## 2-4 エマルションの特性評価

### 2-4-1 目視観察

エマルションの目視による安定性を評価するために、エマルション調製直後から7日後まで、エマルションの目視観察を行った。7日後にエマルション相の上部に油の染み出しが見られなかったものを安定、油の染み出しが見られたものを不安定と定義した。そして、7日後のエマルション相中に含まれる油の体積分率  $\phi_{oil}$  を以下の式 (1) より求めた。

$$\phi_{oil} = \frac{\text{シリコンオイルの体積}}{\text{エマルション相の体積}} \quad (1)$$

### 2-4-2 液滴径測定

エマルションの内部構造を評価するために、光学顕微鏡（BX-53-44FL-1, OLYMPUS 株式会社）を用いて、液滴の観察を行った。エマルション調製直後から7日後まで、パスツールピペットを用いてエマルション相の中央付近から少量取り、スライドガラス上に数滴滴下し、その上からカバーガラスを載せて観察を行った。1サンプルごとに任意の5カ所で撮影した液滴画像を、画像解析ソフト Picworks2 を用いてエマルションの液滴径を測定し、そのザウタ-平均粒径  $D_z$  を次の式 (2) より算出した。

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

ここで、 $D_i$  は液滴径、 $n_i$  は液滴径  $D_i$  の個数とする。

### 2-4-3 動的粘弾性測定

エマルションの力学的な性質を評価するために、動的粘弾性測定を行った。

#### (a) 概要・原理

動的粘弾性測定とは、試料に対して時間によって変化（振動）するひずみを与えて、それによって発生する応力を測定する方法である<sup>[34]</sup>。試料に角振動数 $\omega$ でひずみ $\gamma$ を与えると、応力 $\sigma$ は同じ角振動数 $\omega$ で振動するが、位相 $\delta$ が生じる（Fig. 4）。試料に正弦振動を与えた場合、純弾性体ではひずみと応力が同位相であり、エネルギー損失が起きない。純粘性体では、ひずみと応力が $90^\circ$ 位相がずれる。そのため、粘弾性体では、応力よりひずみが $0^\circ < \delta < 90^\circ$ だけ位相が遅れた正弦振動を示す。このときの位相差と振幅比を求めることで、弾性項（固体的な性質）を示す貯蔵弾性率 $G'$ 、粘性項（液体的な性質）を示す損失弾性率 $G''$ を測定することができる。

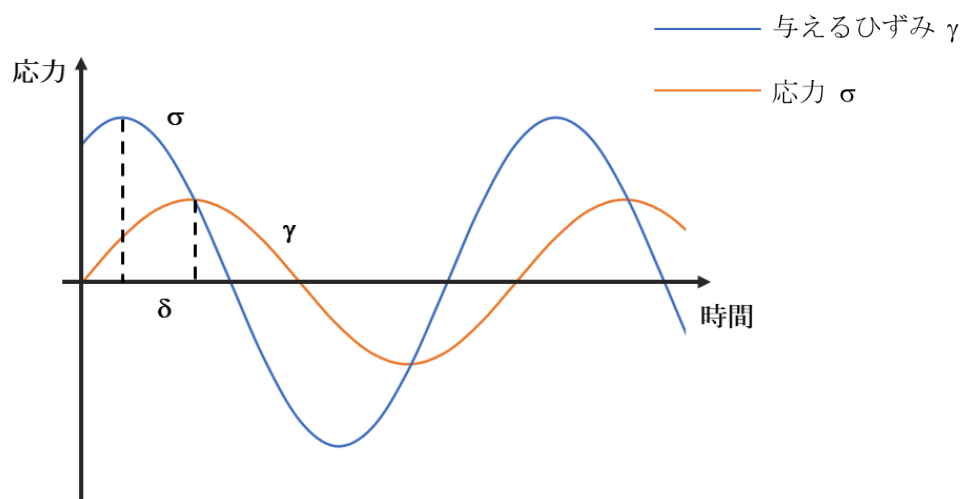


Fig. 4 動的粘弾性測定法のひずみと応力<sup>[34]</sup>

与えたひずみの正弦波を式（3）、粘弾性挙動の正弦波を式（4）のように示す（Fig. 5a）。

$$\gamma(t) = \gamma_2 \sin(\omega t) \quad (3)$$

$$\sigma(t) = \sigma_1 \sin(\omega t + \delta) = \sigma_2 \sin(\omega t) + \sigma_0 \cos(\omega t) \quad (4)$$

ここで、 $\omega$ は角周波数、 $t$ は時間を示し、粘弾性挙動の応力を $\sigma_1$ 、位相を $\delta$ 、ひずみを $\gamma_2$ とする。また、粘弾性挙動をひずみと同位相の成分と位相が $90^\circ$ 進んだ成分に分解した場合の応力をそれぞれ、 $\sigma_2$ と $\sigma_0$ とする。

弾性率は、応力 $\sigma$ とひずみ $\gamma$ の商で求めることができる。そのため、貯蔵弾性率 $G'$ は、弾性項を示す粘弾性挙動のひずみと同位相の成分 $\sigma_2 \sin(\omega t)$ とひずみ



から求められる。弾性項の応力 $\sigma_2$ は、粘弾性挙動の応力 $\sigma_1$ を用いて表わすと式 (5) のように表わすことができるため、弾性項の波は式 (6) のように示すことができる。

$$\sigma_2 = \sigma_1 \sin(90 + \delta) = \sigma_1 \cos \delta \quad (5)$$

$$\sigma_{G'}(t) = \sigma_2 \sin(\omega t) = \sigma_1 \cos \delta \sin(\omega t) \quad (6)$$

したがって、貯蔵弾性率  $G'$ は、式 (3)、(6) より式 (7) が成り立つ。

$$G' = \frac{\sigma_{G'}(t)}{\gamma(t)} = \frac{\sigma_1 \cos \delta \sin(\omega t)}{\gamma_2 \sin(\omega t)} = \frac{\sigma_1 \cos \delta}{\gamma_2} \quad (7)$$

損失弾性率  $G''$ も同様に、粘性項を示す粘弾性挙動の  $90^\circ$  進んだ位相の  $\sigma_0 \cos(\omega t)$ とひずみから求められる (Fig. 5b)。弾性項の応力 $\sigma_0$ は、粘弾性挙動の応力 $\sigma_1$ を用いて表わすと式 (8) のように表わすことができるため、弾性項の波は式 (9) のように示すことができる。

$$\sigma_0 = \sigma_1 \sin(\delta) \quad (8)$$

$$\sigma_{G''}(t) = \sigma_0 \cos(\omega t) = \sigma_1 \sin \delta \cos(\omega t) \quad (9)$$

また、この場合では粘性項の波と式 (3) ひずみの波は  $90^\circ$  位相のずれが生じているが、弾性率は同位相で考える必要があるため、ひずみは式 (10) のように仮定する。

$$\gamma(t) = \gamma_2 \cos(\omega t) \quad (10)$$

したがって、貯蔵弾性率  $G'$ は、式 (9)、(10) より式 (11) が成り立つ。

$$G'' = \frac{\sigma_{G''}(t)}{\gamma(t)} = \frac{\sigma_1 \sin \delta \cos(\omega t)}{\gamma_2 \cos(\omega t)} = \frac{\sigma_1 \sin \delta}{\gamma_2} \quad (11)$$

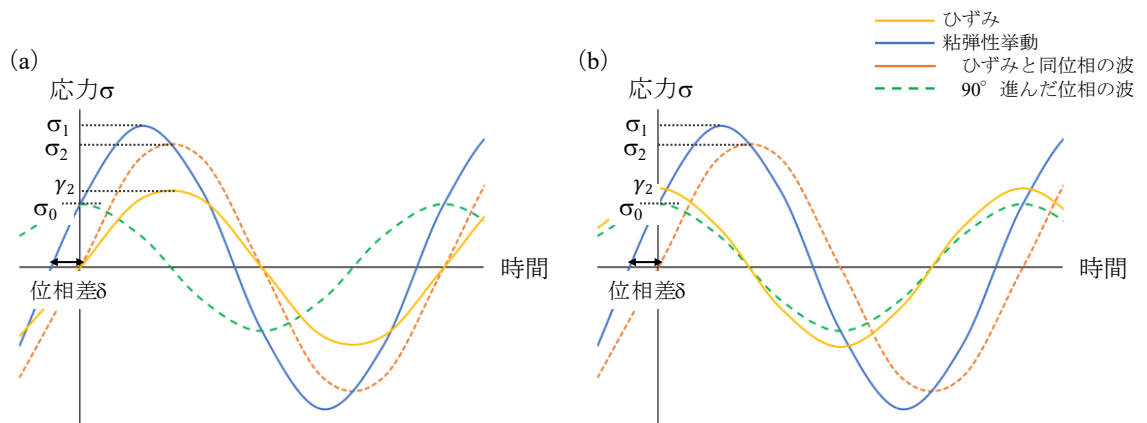


Fig. 5 (a) 貯蔵弾性率  $G'$  (弾性項) と (b) 損失弾性率  $G''$  (粘性項) を求める際の粘弾性挙動の応力とひずみの関係  
ただし、(b)でのひずみの波は仮想波とする。

## (b) 測定条件

本研究では、Rheoscope 1 (Haake 社)を用いて、調製から 7 日後のエマルションのひずみ依存測定を行った。コーンプレートは、直径 35 mm、コーン角  $1^\circ$  のものを使用し、測定はすべて  $25 \pm 1^\circ\text{C}$  で、コーンとプレートのギャップサイズは 0.052 mm、周波数 1 Hz の条件で行った。なお、測定中の分散媒の蒸発を防ぐために、ソルベントトラップを行い、分散媒の雰囲気下で測定を行った。測定にはエマルションの中層を用いた。

## 2-5 サスペンションの特性評価

### 2-5-1 目視観察

L-HPC サスペンションの調製時の高圧印加回数による L-HPC の大きさへの影響を調べるために、光学顕微鏡 (BX-53-44FL-1, OLYMPUS 株式会社) を用いて、サスペンション中の L-HPC 繊維の観察を行った。1 サンプルごとに任意の 5 カ所で撮影した L-HPC サスペンション画像を、画像解析ソフト Picworks2 を用いて L-HPC の長さを測定し、その平均長を算出した。

また、SDS の混合による L-HPC サスペンションの沈降の違いを評価するために、L-HPC 単独サスペンションと L-HPC、SDS 混合サスペンションの目視観察を行った。L-HPC 単独サスペンションの調製は、L-HPC 0.90 wt% サスペンションを用いて L-HPC サスペンション濃度が 0.090 wt% になるように希釈し行った。L-HPC サスペンションと SDS 水溶液を混合させた L-HPC、SDS 混合サスペンションの調製は、混合後の濃度がそれぞれ、L-HPC 0.090 wt%、SDS 0.050 CMC-1.0 CMC となるように混合し行った。エマルション調製での条件で目視観察を行うために、サスペンションは調製後キュートミキサーで 24 時間 1,000 rpm で高速振とうさせ、試験管に 10 mL 移し、振とう直後から 7 日後まで目視での静置観察を行った。調製濃度条件は、目視で観察しやすいように界面がはっきり見える程度に白濁する濃度を採用した。

## 2-5-2 定常流粘度測定

L-HPC サスペンションの粘度を評価するために、定常流粘度測定を行なった。

### (a) 概要・原理

定常流粘度測定とは、一方向の回転（せん断速度）を与えることによる、時間に依存しない一定の応力の発生を用いて、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<sup>[34]</sup>。測定治具を速度回転させると、プレート間の試料は Fig. 6 のようにせん断が生じ、その際に発生する回転抵抗（トルク）として応力を検出し、式 (12) より粘度が求められる。

$$\eta = \frac{\sigma}{\dot{\gamma}} \quad (12)$$

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

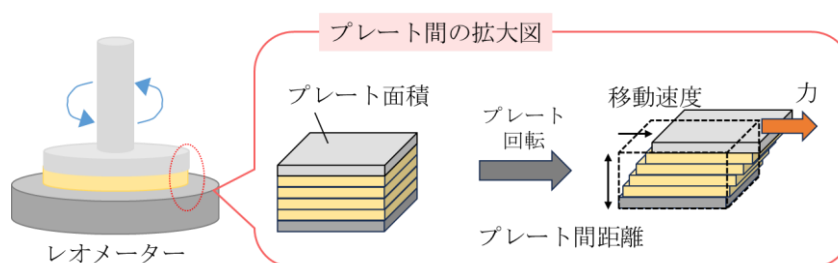


Fig. 6 レオメータを用いた定常流粘度測定時の模式図

### (b) 測定条件

本研究では、L-HPC サスペンションの粘度を評価するために、定常流粘度測定として、Rheoscope 1 (Haake 社) を用いて、L-HPC サスペンションの時間依存測定を行った。コーンプレートは、直径 70 mm、コーン角 1° のものを使用し、測定はすべて 25±1℃ で、コーンとプレートのギャップサイズは 0.052 mm である。また、測定は、サスペンション中に繊維が存在しているので、すべての試料に対して一定の状態で測定を行うために、せん断速度 1000 s<sup>-1</sup> で 600 s のせん断を与えた上で、せん断速度 500 s<sup>-1</sup>、測定時間 1200 s の条件で測定した。

試料は、Pass 回数の異なる L-HPC 単独サスペンションを用いており、Pass 回数の違いによるサスペンションの粘度への影響を調査した。

### 2-5-3 界面張力および界面粘弾性測定

乳化剤の乳化能および界面への作用の違いを評価するために、界面張力および界面粘弾性測定を行なった。

#### (a) 概要・原理

界面張力とは、流体界面における分子間のエネルギーの差から生じる現象であり、2つの混ざり合わない液体の間に生じる界面の単位面積を形成するために必要なエネルギーを意味する<sup>[35]</sup>。そのため、界面張力を測定することで、乳化剤の吸脱着挙動や液滴の安定性、エマルション形成に必要な表面エネルギーの大きさなど、コロイド分散系でのあらゆる現象について調べることができる。

界面張力を測定する方法の一つに、ペンダントドロップ法がある。この方法は、垂直に立てた針（細管）の先に落下しない程度の最大の懸滴を形成することで、その懸滴の形状より界面張力を測定することができる。懸滴は重力によって変形し、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。解析方法として、ヤング-ラプラスの方程式に基づいたカーブフィッティング法がある。ヤング-ラプラスの方程式は、式（13）であり、界面にわたるラプラス圧力と界面の曲率および界面張力を関係付けた式であり、平衡状態の懸滴はこの式に従う。

$$\gamma \left( \frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right) = \Delta P \equiv \Delta P_0 - \Delta \rho g z \quad (13)$$

それぞれのパラメータは、Fig. 7のような関係であり、 $\gamma$ は界面張力、 $\Delta P$ は懸滴相と連続相の圧力差  $\Delta P = P_{in} - P_{out}$  を意味するラプラス圧、 $\Delta \rho = \rho_d - \rho$  は懸滴相の密度（ $\rho_d$ ）と連続相の密度（ $\rho$ ）の差、 $g$  は重力加速度、 $z$  は垂直方向での懸滴の位置する高さ（深さ）を示す。また、 $R_1$  および  $R_2$  は主曲率半径であり、Fig. 7のように曲率半径が  $R_1$  である表面と  $R_2$  である表面は直行関係にあり、曲面の法線ベクトルを含む。この式は、 $z = 0$  での基準圧力（界面の圧力差）である  $\Delta P_0$  と静水圧である  $\Delta \rho g z$  の観点より定義されており、軸対称性を用いることで接線角  $\phi$  および円筒座標  $r$  と  $z$  で表すことができる。そのため、界面張力は、ヤング-ラプラス方程式において、落下頂点から測定された円弧長  $s$  における無次元微分方程式（式（14））の連立を連立することで求められる。

$$\frac{d\phi}{ds} = 2 - B_0 z - \frac{\sin\phi}{\gamma}, \quad \frac{d\gamma}{ds} = \cos\phi, \quad \frac{dz}{ds} = \sin\phi, \quad B_0 = \frac{\Delta \rho g R_0^2}{\gamma} \quad (14)$$

なお、 $R_0$  は液滴頂点での曲率半径、 $B_0$  はボンダ数であり、浮力と界面張力の比を意味する。

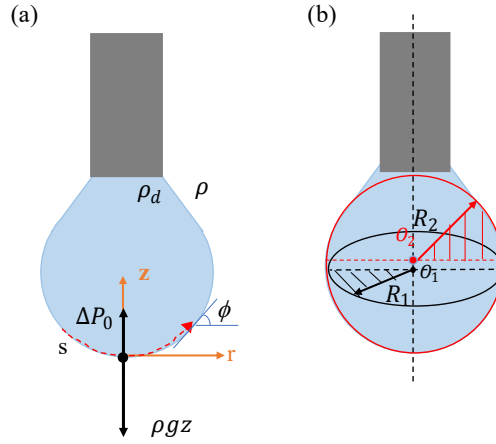


Fig. 7 (a) 針の下にあるペンダント滴の模式図および、  
(b) 主曲率半径  $R_1$  と  $R_2$  の関係図

界面粘弾性とは、界面活性剤などの乳化剤の界面への吸脱着によって生じる界面レオロジー特性であり、応力および変形、変形速度の関数的関係を定義している<sup>[36]</sup>。そのため、界面粘弾性測定では、懸滴の体積を増加・減少（界面面積の膨張・圧縮）させながら、それに対する界面張力の変化を測定する。圧縮/膨張による小さな面積変化  $\Delta A$  から生じる表面応力  $\Delta \sigma$  は、弾性的寄与と粘性的寄与の和（式 (15)）として表すことができる。弾性係数  $E'$  は貯蔵弾性率であり、界面に対する抵抗力を、粘性係数  $E''$  は損失弾性率であり、界面の変形が起きた後の緩衝力を意味する。この 2 つの弾性係数を合せることで、一つの粘弾性係数  $E^*$ （複素粘弾性率）として表わすことができ、式 (16) のように相対的な表面積の単位増加に対する表面張力の増加として定義される。また、複素粘弾性係数  $E^*$  は、複素数であり、 $E^*$  における  $E'$  と  $E''$  は Fig. 8 のような関係を持つため、式 (17) のように表わすことができる。そのため、粘弾性の大きさを示す  $|E^*|$  や貯蔵弾性率  $E'$  および損失弾性率  $E''$  は、式 (18, 19) のように表わすことができ、界面張力および界面面積を測定することで、界面での粘弾性挙動を調べることができる。

$$\Delta \sigma = E' \Delta \ln A + E'' \frac{d \ln A}{dt} \quad (15)$$

$$E^* = \frac{d \sigma}{d \ln A} = \frac{\Delta A}{\Delta A / A_0} \quad (16)$$

$$E^* = E' + i E'' \quad (17)$$

$$|E^*| = \sqrt{E'^2 + E''^2} \quad (18)$$

$$E' = |E^*| \cos \varphi, \quad E'' = |E^*| \sin \varphi \quad (19)$$

ここで、 $\sigma$ は界面張力、 $A$ は界面面積、 $A_0$ は界面面積  $A$  の平均値、 $\varphi$ は界面張力  $\sigma$ の  $A$ に対する位相ずれとする。

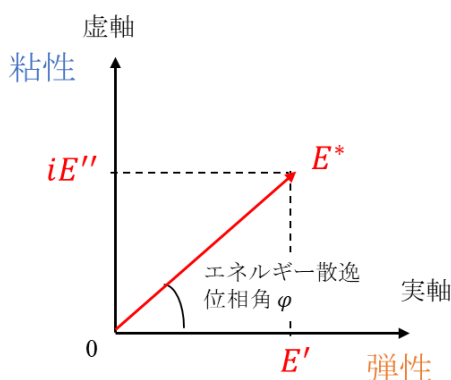


Fig. 8 位相角 $\varphi$ を用いて、複素弾性率 $E^*$ 、貯蔵弾性率  $E'$ 、損失弾性率  $E''$ の関係を示したベクトル図

#### (b) 測定条件

本研究では、シリコーンオイル-水界面における SDS 水溶液および L-HPC サスペンション、L-HPC と SDS の混合サスペンション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。溶液濃度はエマルションの調製条件と同じで、液量 25 mL、測定温度は 25 °C、液滴面積は 23.3~36.1 mm<sup>2</sup>、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 1 に示す。

試料は、エマルションの水相に用いた混合サスペンションの調製方法と同じで、混合後の濃度が Table 1 となるように L-HPC サスペンションと SDS 水溶液を計 100 mL の溶液になるように混合し、キュートミキサーで 24 時間 1000 rpm で高速振とうさせて調製した。L-HPC 0.010 wt% 単独と L-HPC 0.010 wt% と SDS 0.010 CMC-0.10 CMC との混合条件では、L-HPC の Pass 回数が 4, 8, 12 回のサスペンションを用いたが、L-HPC 0.020 wt% 単独と L-HPC 0.020 wt% と SDS 0.050 CMC-0.50 CMC との混合条件では、L-HPC の Pass 回数が 8 回のサスペンションを用いた。また、L-HPC の沈降による影響をなくすために、測定前に軽く振とうした上で界面張力測定を行なった。

なお、水の界面張力および界面粘弾性の結果は先行研究を参考にする<sup>[37]</sup>。

Table 1 試料の密度

試料	密度 [g/cm <sup>3</sup> ]
シリコンオイル	0.818
Milli-Q 水	0.997047
SDS 0.010CMC	1.0000002
SDS 0.025CMC	1.0000006
SDS 0.050CMC	1.0000012
SDS 0.075CMC	1.0000018
SDS 0.10CMC	1.0000023
SDS 0.20CMC	1.0000047
SDS 0.50CMC	1.0000117
L-HPC 0.010 wt%	1.0000231
L-HPC 0.010 wt% + SDS 0.010 CMC	1.0000254
L-HPC 0.010 wt% + SDS 0.025 CMC	1.0000289
L-HPC 0.010 wt% + SDS 0.050 CMC	1.0000348
L-HPC 0.010 wt% + SDS 0.075 CMC	1.0000406
L-HPC 0.010 wt% + SDS 0.10 CMC	1.0000464
L-HPC 0.020 wt%	1.0000462
L-HPC 0.020 wt% + SDS 0.050 CMC	1.0000578
L-HPC 0.020 wt% + SDS 0.10 CMC	1.0000694
L-HPC 0.020 wt% + SDS 0.20 CMC	1.0000926
L-HPC 0.020 wt% + SDS 0.50 CMC	1.0001615

## 2-5-4 超小角・小角 X 線散乱測定

### (a) 概要

小角 X 線散乱(small-angle X-ray scattering : SAXS)は、X 線を物質に照射し、散乱角が小さく散乱された X 線を測定することにより物質の構造を得る手法である。また、SAXS よりも小さな角度で X 線を照射する手法は超小角 X 線散乱 (ultra-small-angle X-ray scattering : USAXS)といい、物質のより粗大な構造を解析することができる。この測定は、平均粒径、形状、分布、および表面体積比などのパラメータの形で、粒子系のマイクロまたはナノスケール構造を決定するために使用される<sup>[38]</sup>。そのため、SAXS と USAXS を相補的に測定することで、試料の表面構造から凝集構造や分散状態など、より広範囲の構造情報を得ることができる。また、X 線散乱では、試料の電子密度に依存し散乱が起こるため、試料が液体状態や光を通さない状態であっても、非破壊でその場測定が可能である。測定の概略図と二次元散乱パターンの例をそれぞれ Fig. 9 と Fig. 10 に示す。

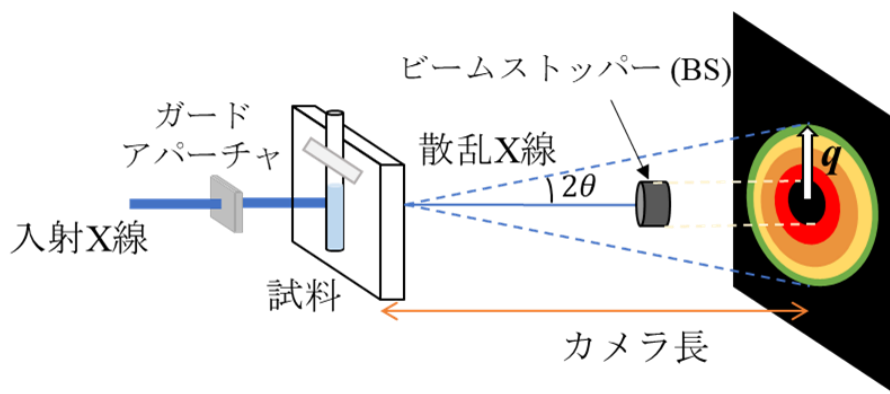


Fig. 9 USAXS および SAXS の測定概略図



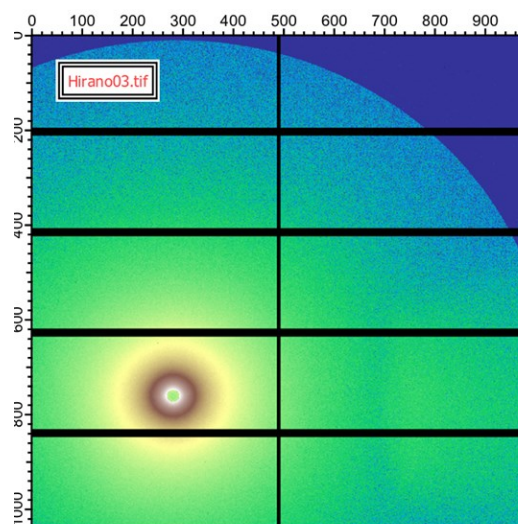


Fig. 10 USAXS および SAXS 測定で懸濁液試料に対して得られる  
二次元散乱パターンの例

#### (b) 原理

物質（試料）が入射 X 線の波長（ $\lambda$ ）よりも大きい場合、物質中のそれぞれの電子から散乱された X 線（散乱波）は、散乱波の間に位相が生じ、互いに干渉し合う<sup>[39]</sup>。

任意の点 A より  $|\mathbf{r}|$  だけ離れた点 B にある微小体積要素（電子もしくは電子集合体）に X 線が入射する場合、入射波及び散乱波の単位ベクトルを  $\mathbf{S}_{\text{in}}$  および  $\mathbf{S}_{\text{out}}$  とすると、 $2\theta$  方向で検出される点 A および点 B を通る波の間には光路差  $\Delta$  ( $\Delta = (\mathbf{S}_{\text{out}} - \mathbf{S}_{\text{in}}) \cdot \mathbf{r} = \mathbf{S} \cdot \mathbf{r}$ ) が生じる (Fig. 11)。ここで、 $\mathbf{S}$  は散乱ベクトル ( $\mathbf{S} = (\mathbf{S}_{\text{out}} - \mathbf{S}_{\text{in}})/\lambda$ ) で、散乱角  $2\theta$  では式 (20) が成り立つ。

$$|\mathbf{S}| = \frac{2 \sin \theta}{\lambda} \quad (20)$$

そのため、二つの波の位相差は  $\phi = 2\pi(\mathbf{S} \cdot \mathbf{r}) = \mathbf{q} \cdot \mathbf{r}$  と表されるが、 $\phi$  は直接観測されず干渉波の強度が観測される。

ここで、散乱ベクトル  $\mathbf{q}$  は、式 (21) と定義される。

$$\mathbf{q} = 2\pi|\mathbf{S}| = \frac{4\pi \sin \theta}{\lambda} \quad (21)$$

ここで、 $2\theta$  は散乱角、 $\lambda$  は X 線の波長である。

また、Bragg の法則  $2d \sin \theta = \lambda$  から次式のように表せる。

$$q = \frac{4\pi \sin \theta}{\lambda} = \frac{2\pi}{d} \quad (22)$$

$d$  を構造の大きさと定義すると、大きな構造は Low- $q$  領域に、小さな構造は High- $q$  領域に情報が得られる。

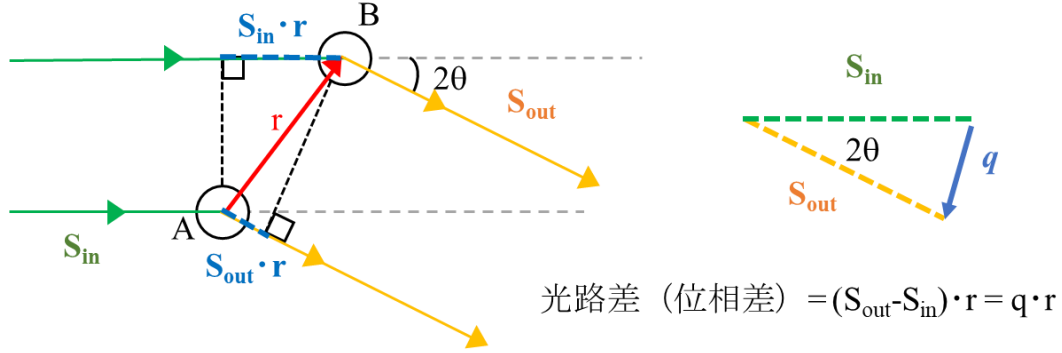


Fig. 11 小角散乱における散乱ベクトル  $q$  の定義

電子密度分布  $\rho(r)$  をもつ散乱体から散乱される振幅  $F(q)$  は、次式で示される。

$$F(q) = \int_V \rho(r) \exp(-iq \cdot r) dr \quad (23)$$

$$|F(q)|^2 = \int_V \rho(r_1) \exp(-iq \cdot r_1) dr_1 \int_V \rho(r_2) \exp(-iq \cdot r_2) dr_2 \quad (24)$$

$$= \int_V \tilde{\rho}^2(r) \exp(-iq \cdot r) dr \quad (25)$$

$\tilde{\rho}^2(r)$  は、電子密度の自己相関関数である。測定によって得られる散乱強度  $I(q)$  は、次式のように示される。

$$I(q) \propto |F(q)|^2 = \int_V \tilde{\rho}^2(r) \exp(-iq \cdot r) dr \quad (26)$$

散乱強度  $I(q)$  は、電子密度分布  $\rho(r)$  の自己相関関数である  $\tilde{\rho}^2(r)$  のフーリエ変換 ( $|F(q)|^2$ ) から得ることができる。

### (c) 測定

超小角 X 線散乱測定は、兵庫県の大型放射光施設 SPring-8 のフロンティアソフトマター開発専用ビームライン BL03XU の第二実験ハッチで、小角 X 線散乱測定は、ビームライン BL03XU の第二実験ハッチおよびビームライン BL40B2 で行った。検出器は、BL03XU では Pilatus 1M (リガク社) を、BL40B2 では Pilatus 2M (リガク社) を用いた。カメラ長と X 線の波長は USAXS では約 8 m と 2.0 Å、SAXS では、約 2 m と 1.0 Å であった。試料は石英ガラスのキャピラ

リーに詰め測定を行った。

濃度 0.45 wt%, 0.75 wt% の L-HPC サスペンションおよび L-HPC 0.045 wt%, 0.075 wt% と SDS 0.50 CMC-2.0 CMC との混合サスペンション、濃度 0.50 CMC-2.0 CMC の SDS 水溶液、Milli-Q 水を用いた。試料の調製は、エマルションの水相の調製方法と同様である。また、各試料における測定に使用したビームラインを Table 2 に示す。

Table 2 各試料における測定に用いたビームライン一覧

試料	USAXS	SAXS
L-HPC 0.75 wt%	BL03XU	BL40B2
L-HPC 0.75 wt% + SDS 0.10 CMC		BL03XU
L-HPC 0.75 wt% + SDS 0.50 CMC		BL40B2
L-HPC 0.75 wt% + SDS 1.0 CMC		BL03XU
L-HPC 0.75 wt% + SDS 2.0 CMC		BL40B2
L-HPC 0.45 wt%		
L-HPC 0.45 wt% + SDS 1.0 CMC		
SDS 0.50 CMC		
SDS 1.0 CMC		
SDS 2.0 CMC		
Milli-Q 水		

ビームライン BL03XU での 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. 10 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。その後、SAXS の散乱プロファイルを USAXS の散乱プロファイルに重なるように縦軸方向にさせることでつなぎ合わせ、1 つのプロファイルとした。その後、水のデータを差し引きし、溶媒からのバックグラウンド補正をした。なお、SDS 水溶液では、キャピラリーからの散乱を差し引き、バックグラウンド補正をすると、USAXS の領域で散乱プロファイルが見られなかったため、SAXS 測定からのデータのみとする。

## 2-5-5 小角中性子散乱測定

乳化剤のサスペンション中での分散状態および相互作用を評価するために、小角中性子散乱測定を行なった。

### (a) 概要・原理

小角中性子散乱(small-angle neutron scattering : SANS)は、測定試料に中性子線を照射し、散乱角が小さく散乱された中性子線を測定することで約 1 nm から数百 nm までのサイズ範囲にわたる物質の構造情報を得られる測定方法である<sup>[40]</sup>。

中性子は、電荷を持たないことと磁気モーメントの 2 つの特徴を持つ<sup>[39]</sup>。そのため、中性子と物質の原子核との相互作用による散乱（核散乱）と、中性子の磁気モーメントと磁性体のもつ不対電子スピンによる磁気モーメントとの相互作用による散乱（磁気散乱）の 2 つの散乱が生じる。高分子や界面活性剤は磁気モーメントを持たないため、核散乱について説明する。

核散乱において、原子核による中性子の散乱の程度を表わす量を散乱長 ( $b$ ) という。散乱長は、原子核の種類に固有な値であるため、同じ元素でも同位体によって異なる値を持ち、散乱も大きく異なってくると考えられている。X 線散乱では、原子の電子密度に依存するが、中性子散乱では、原子核と相互作用し散乱が生じるため、原子の散乱長に依存する。そのため、中性子波（強度  $I_0$ ）が、単位体積あたり  $N$  個の散乱体（原子核）を含む厚さ  $x$  の試料に入射した場合、試料によって散乱した後の中性子線の散乱強度  $I$  は式 (27) のように表わすことができる。

$$I = I_0 \exp(-N\sigma_s x) \quad (27)$$

ここで、 $\sigma_s$  は試料の散乱断面積で、入射した中性子に対する散乱強度の割合を決める量を意味している。散乱断面積は、試料の構造情報を得られる干渉性散乱の断面積 ( $\sigma_{\text{coh}}$ ) と、構造情報を持たないかつ散乱角度依存性を持たないバックグラウンド（ノイズ）の散乱である非干渉散乱の断面積 ( $\sigma_{\text{inc}}$ ) の和である。

Table 3 に各元素の散乱長および散乱断面積を示す。水素原子に着目すると、軽水素 (H) では性の散乱長を持つが、重水素 (D) では負の散乱長を持ち、同じ元素でも同位体によって大きく散乱長が異なる。また、水素原子は、他の元素に比べて非常に大きな非干渉性散乱を持つ。そのため、軽水素を多く含む試料では、バックグラウンドが高くなるため、重水素化物の割合を増やすことで、バックグラウンドを減少させることができる。これらの散乱長の違いを用いることで、X 線散乱測定ではできない、散乱コントラスト変調によって詳細

な構造解析が可能となる。

Table 3 各元素の散乱長および散乱断面積<sup>[39]</sup>

元素	散乱長 $b$ ( $10^{-13}$ cm)	干渉性散乱断面積 $\sigma_{\text{coh}}$ ( $10^{-24}$ cm)	非干渉性散乱断面積 $\sigma_{\text{inc}}$ ( $10^{-24}$ cm)
$^1\text{H}$	-3.74	1.57	80.09
$^2\text{H}$ (D)	6.67	5.59	2.04
C	6.64	5.55	0
O	5.81	4.23	0
Na	3.63	1.66	1.62
Si	4.15	2.16	0.01
S	2.85	1.02	0.01

散乱コントラストは、重水素（D）の散乱長が炭素（C）や酸素（O）などの散乱長の値に近く、正の符号を持つ特徴より、H を D に置換することでコントラストをつけることができる。そのため、散乱コントラストは、分子もしくは分子の繰り返し単位の散乱長つまり分子を構成する原子の散乱長の和（ $b_A$ ）を体積（ $V$  ( $\text{cm}^3$ ））で割った散乱長密度（SLD）の差で定義される。散乱長密度は式（28）から求めることができる<sup>[41]</sup>。

$$SLD = b_A/V = b_A/\left(\frac{M}{\rho N_A}\right) \quad (28)$$

ここで、 $M$  は物質質量、 $\rho$  は密度、 $N_A$  はアボガドロ定数とする。

コントラスト変調法は、このコントラストの差を用いて、溶媒中の軽水と重水の比率を変えることで、試料のより詳細な構造情報を得られる手法である<sup>[42]</sup>。この方法は、散乱長密度の異なる成分から構成される複合系の構造解析によく用いられる。この方法の1つに、コントラストマッチング法がある。コントラストマッチング法は、溶液中に異なる散乱長密度を持つ成分が複数含まれている場合、溶媒の散乱長密度を溶液中のある成分に合せることで、その成分からの散乱を消すことができ、特定の成分のみの散乱を抽出できる方法である。この方法を用いることで、複合系でもある成分だけの情報を得ることが可能である。

## (b) 測定

小角中性子散乱測定は、茨城県の日本原子力研究開発機構（JAEA）保有の研究用原子炉 JRR-3 の集光型偏極中性子超小角散乱装置(SANS-J-II)を用いた<sup>[43]</sup>。主検出器は、長さ 650 mm と 580 mm の  $^3\text{He}$  二次元 PSD 管が 7 mm 間隔で配列した構成であり、主検出器では測定できないより High-q 領域の散乱を測定する前方検出器では、直径 8 mm、長さ 600 mm の 48 本の  $^3\text{He}$  一次元 PSD 管の配列した構成の検出器を用いた。中性子の波長は 6.5 Å、カメラ長は 2 m、4 m、10 m の 3 条件で、試料は厚さ 2 mm の測定用セルに詰め測定を行った。

L-HPC と SDS が共存する混合サスペンションでの L-HPC 構造および分散状態を調べるためにコントラストマッチング法を用いた。L-HPC と SDS の両方からの散乱を得るためには溶液とのコントラスト差が大きい条件、また L-HPC と SDS が共存する際に L-HPC のみからの散乱を測定するためには SDS と溶液の散乱長密度を一致させる条件が必要である。各試料の散乱長密度（SLD）は、Table 3 と式 (28) より求め、Table 4 にまとめた。また、 $\text{D}_2\text{O}$  溶液の割合に対する散乱長密度の変化を Fig. 12 に示す。この結果より、 $\text{D}_2\text{O}$  の割合は、L-HPC および SDS と溶液のコントラスト差が大きくなる  $\text{D}_2\text{O}$  0 % および 100 %、SDS と溶液のコントラストがマッチングする  $\text{D}_2\text{O}$  12.5 % とした。測定試料は、濃度 0.45 wt%, 0.75 wt% の L-HPC サスペンションおよび L-HPC 0.045 wt%, 0.075 wt% と SDS 0.50 CMC-2.0 CMC との混合サスペンションを用いた。さらに、SDS と溶媒のマッチングについて評価するために、 $\text{D}_2\text{O}$  12.5 % で濃度 1.5 CMC の SDS 水溶液も用いた。試料の調製は、エマルションの水相の調製方法と同様である。

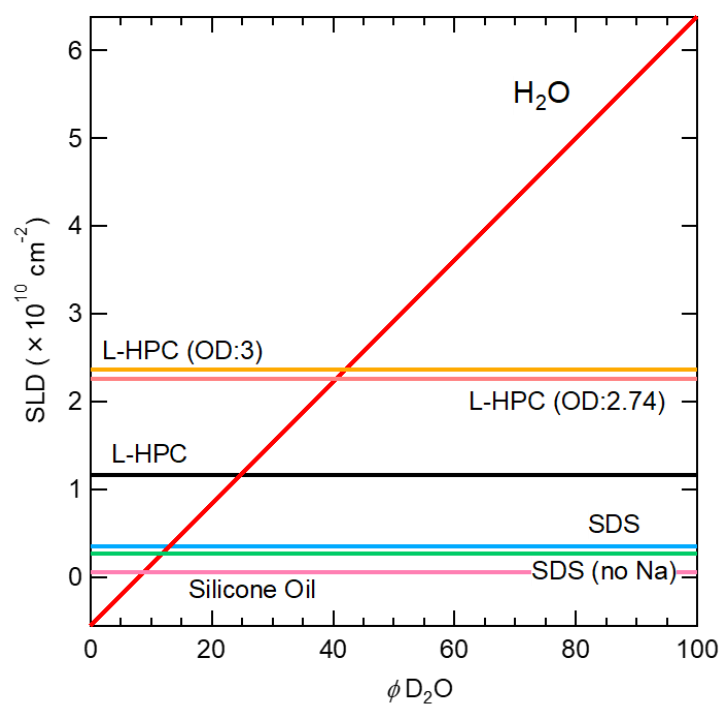
また、エマルション溶液中での L-HPC と SDS の構造情報について調べるために、水とシリコーンオイルとのコントラストマッチングも行なった。エマルションの水相がシリコーンオイルとコントラストがマッチングする  $\text{D}_2\text{O}$  8.8% になるように調製し、2-3 節に示す方法でエマルションを調製し、調製 7 日後の試料を測定した。

Table 4 各試料の散乱長密度 SLD

試料		散乱長密度 SLD ( $\text{cm}^{-2}$ )
$\text{H}_2\text{O}$		-0.559728
$\text{D}_2\text{O}$		6.38772
L-HPC <sup>*1</sup>	全て OH 基	0.341745
	3 つ全て OD 基に置換	0.263694
	2.74 個が OD 基に置換	0.052998
SDS <sup>*2</sup>	Na の解離なし	0.341745
	Na 解離あり	0.263694
Silicone Oil		0.052998

\*1 重水溶液中に L-HPC を分散させた場合、L-HPC のヒドロキシ基およびヒドロキシプロピル基の H が D に置換すると仮定した場合を示す。単位ピラノース環あたりの置換度を示す。

\*2 SDS 水溶液中で Na が解離しているため、解離ありなしでの値を示す。

Fig. 12 各試料の SLD の  $\text{D}_2\text{O}$  体積分率の依存性



(c) 解析

SANS 測定で得られたデータの解析は、空セル測定によって得られた Empty データから、試料の透過率および空気・空セルからの散乱を考慮し、バックグラウンドの補正を行った。続いて、散乱強度の規格化を行った。実際に測定される散乱強度  $I(q)_s$  は次式で表される。

$$I(q)_s = C_s d_s D_s T_s (d\Sigma/d\Omega)_s \quad (29)$$

$C$  はカウント数、 $d$  は散乱体の厚み(cm)、 $D$  は検出器の検出効率、 $T$  は透過率、 $(d\Sigma/d\Omega)$  は真の散乱強度である。標準試料について、あらかじめ絶対散乱強度を測定しておき、その標準試料との強度比から実測した試料の絶対散乱強度を決定した。今回の測定では、標準試料は PE (ポリエチレン) を用いた。標準試料 PE の散乱強度  $I(q)_{PE}$  は、式 (30) で表わされる。

$$I(q)_{PE} = C_{PE} d_{PE} D_{PE} T_{PE} (d\Sigma/d\Omega)_{PE} \quad (30)$$

入射数 (カウント数)、detector 効率は変化しないため、 $C_s=C_{PE}$ 、 $D_s=D_{PE}$  から式 (30) は次式で表わされる。

$$\left(\frac{d\Sigma}{d\Omega}\right)_s = \frac{I(q)_s}{I(q)_{PE}} * \frac{T_{PE}}{T_s} * \frac{d_{PE}}{d_s} * \left(\frac{d\Sigma}{d\Omega}\right)_{PE} \quad (31)$$

式(31)に、以下の二式を代入する。

$$I(q)_{PE} = I(0)_{PE} f(q)_{PE} \quad (32)$$

$$\left(\frac{d\Sigma}{d\Omega}\right)(q)_{PE} = I(0)_{PE} f(q)_{PE} \quad (33)$$

式(34)のように、真の散乱が求まり、シフトファクターとして式(35)のように求まる。

$$\left(\frac{d\Sigma}{d\Omega}\right)_s = \frac{I(q)_s}{T_s d_s} \cdot Const \quad (34)$$

$$Const. = \frac{T_{PE} d_{PE}}{I_{PE}(0)} \cdot \left(\frac{d\Sigma}{d\Omega}\right)_{PE} \quad (35)$$

続いて、非干渉性散乱バックグラウンドの除去を行った。高角度検出器で検出されたデータの  $q$  依存性のない領域での平均値を減算することから算出した。



## 第三章 結果

### 3-1 L-HPC 単独サスペンションの特性評価

L-HPC サスペンションの調製過程における Pass 回数の違いによって、L-HPC の大きさや粘度にどのような影響があるのかを調査した。

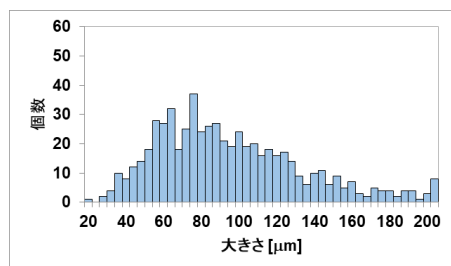
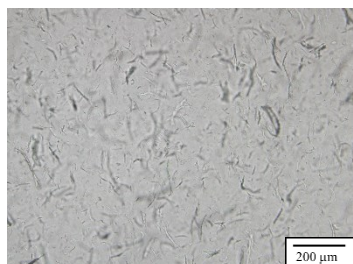
Fig. 13 に、Pass 4, 8, 12 回で調製した L-HPC 0.90 wt% サスペンションの光学顕微鏡画像と L-HPC 繊維の長さ分布を示す。顕微鏡画像および長さ分布のヒストグラムのどちらからでも、Pass 回数が多いほど、L-HPC 繊維が小さくなっていることが判る。また、Table 5 は、顕微鏡画像より算出した L-HPC の平均繊維長を示しており、平均繊維長からも Pass 回数が増えるほど L-HPC が小さくなることが確認できる。さらに、Pass 回数が増えるほど、誤差も小さくなっており、分布幅が狭くなることが判った。

Table 5 各高圧印加回数 (Pass 4, 8, 12) における L-HPC の平均繊維長

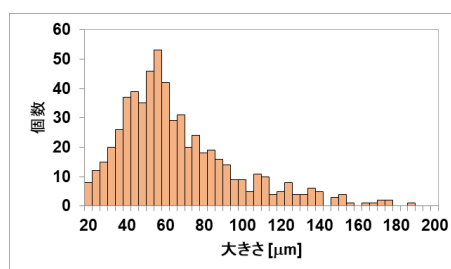
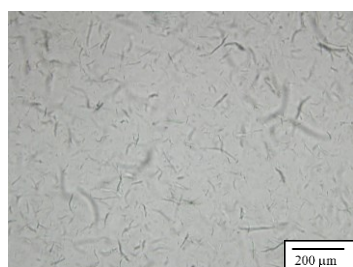
Pass 回数 [回]	L-HPC 平均繊維長 [ $\mu\text{m}$ ]
4	93.30 $\pm$ 39.23
8	64.55 $\pm$ 31.07
12	59.15 $\pm$ 27.67

さらに、L-HPC サスペンションの分散性を評価するために、定常流粘度測定を行なった。Fig. 14 に、Pass 4, 8, 12 回で調製した L-HPC 0.90 wt% サスペンションの粘度の時間依存性を示す。また、Fig. 14 において粘度が一定になっている領域である 1500~1800 s で平均化し、Pass 回数依存性を算出し、Fig. 15 に示す。Pass 8 回が最も粘度が高くなり、さらに Pass 回数が増えると粘度が低下することが判った。この結果は、先行研究と同様の結果であった<sup>[33]</sup>。

Pass 4



Pass 8



Pass 12

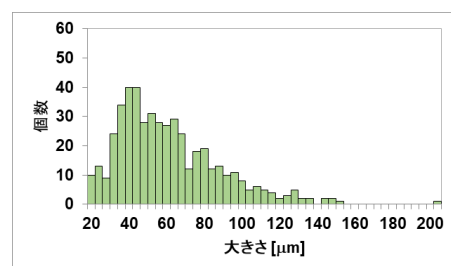
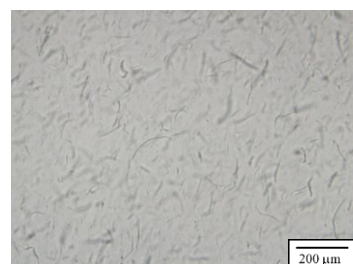


Fig. 13 高圧印加回数 (Pass 4, 8, 12) における L-HPC サスペンションの  
光学顕微鏡画像および L-HPC の長さ分布

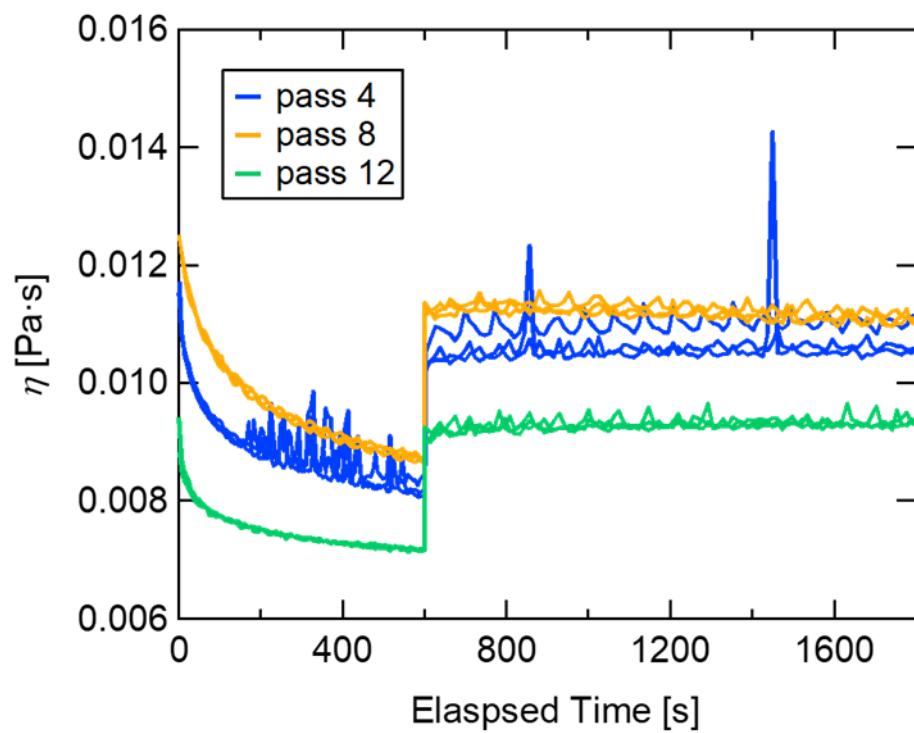


Fig. 14 Pass 4, 8, 12 回で調製した L-HPC 0.90 wt% サスペンションの  
粘度の時間依存性

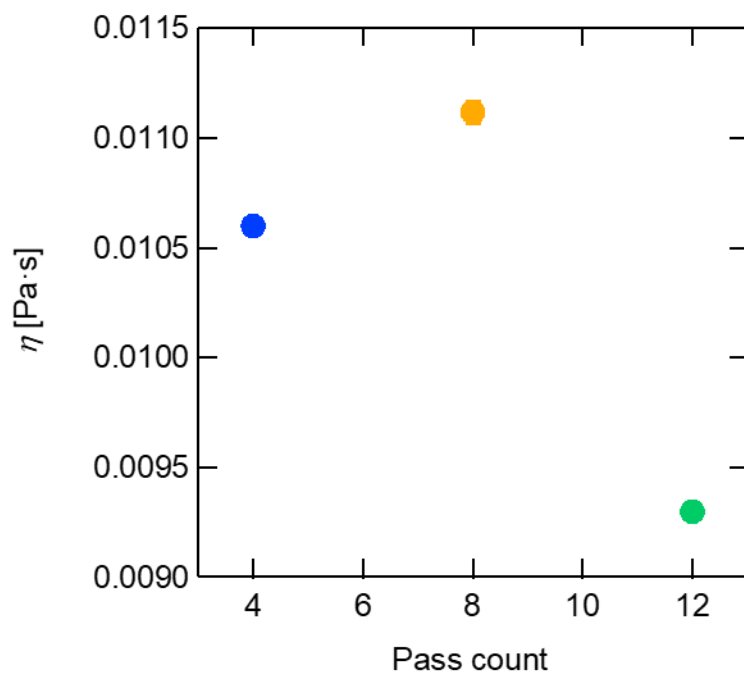


Fig. 15 L-HPC 0.90 wt% サスペンションの粘度の Pass 回数依存性

### 3-2 L-HPC 単独エマルションの特性評価

L-HPC サスペンション調製過程での Pass 回数の違いが与えるエマルション特性への影響を調査した。

#### 3-2-1 目視観察

Pass 4 回で調製した L-HPC サスペンション (0.010 wt%-0.025 wt%) を用いて調製したエマルションの目視観察結果を Fig. 16 に、Pass 8 回で調製した L-HPC サスペンション (0.010 wt%-0.75 wt%) を用いて調製したエマルションの目視観察結果を Figs. 17-18 に、Pass 12 回で調製した L-HPC サスペンション (0.010 wt%-0.020 wt%) を用いて調製したエマルションの目視観察結果を Fig. 19 に示す。また、それぞれの条件でのエマルション相における油の体積分率  $\phi_{oil}$  を Tables 6-8 に示す。これらの系は、全て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、調製 7 日後までエマルション相から油の染み出しがない場合をエマルションの安定化とし、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。

Pass 4 回では、濃度 0.020 wt% 以下では調製 7 日後までにエマルション相の上部に油の染み出しが見られ、不安定化したが、0.025 wt% では 7 日経過しても油の染み出しがなく安定化することが判った。

Pass 8 では、濃度 0.015 wt% 以下では調製 7 日後までにエマルション相の上部に油の染み出しが見られ、不安定化したが、0.020 wt% 以上では 7 日経過しても油の染み出しがなく安定化することが判った。

Pass 12 では、濃度 0.010 wt% 以下では調製 7 日後までにエマルション相の上部に油の染み出しが見られ、不安定化したが、0.015 wt% 以上では 7 日経過しても油の染み出しがなく安定化することが判った。

これらの結果より、安定化最小濃度は、Pass 4 回では 0.025 wt%、Pass 8 回では 0.020 wt%、Pass 12 回では 0.015 wt% と決定した。

また、 $\phi_{oil}$  に関しては、Pass 回数および濃度によらず、0.60~0.68 ぐらいの値になることが判った。その中でも、濃度が大きくなるほど、 $\phi_{oil}$  もやや大きくなる傾向が見られた。

Table 6 Pass 4 回の L-HPC のみで調製したエマルションの油の体積分率  $\phi_{oil}$

濃度 [wt%]	0.010	0.020	0.025
$\phi_{oil}$	0.67	0.67	0.65

Table 7 Pass 8 回の L-HPC のみで調製したエマルションの油の体積分率  $\phi_{oil}$

濃度 [wt%]	0.010	0.015	0.020	0.040	0.075	0.090	0.15	0.45	0.75
$\phi_{oil}$	0.74	0.83	0.64	0.65	0.65	0.65	0.68	0.65	0.65

Table 8 Pass 12 回の L-HPC のみで調製したエマルションの油の体積分率  $\phi_{oil}$

濃度 [wt%]	0.010	0.015	0.020
$\phi_{oil}$	0.60	0.63	0.64

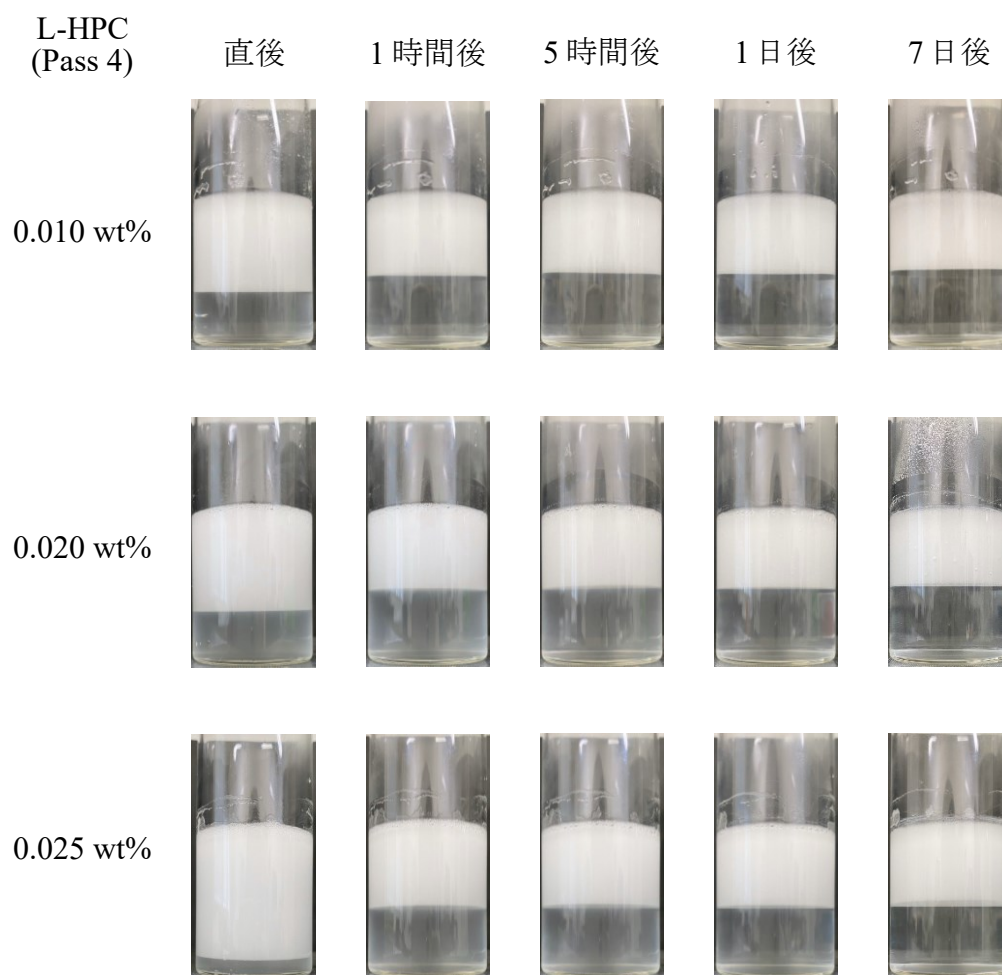


Fig. 16 Pass 4 回の L-HPC (0.010 wt%-0.025 wt%) のみで調製した  
エマルションの目視観察画像

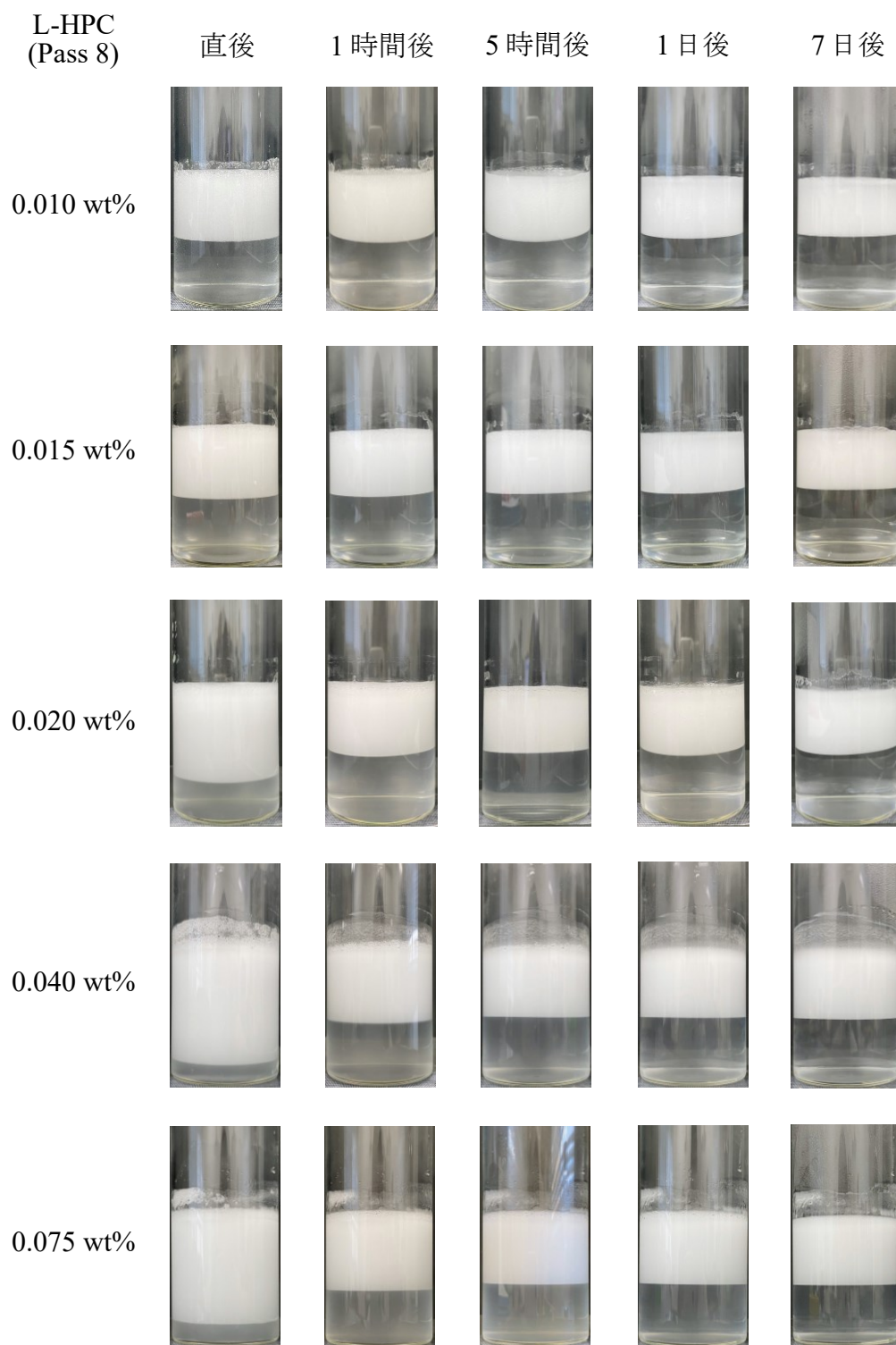


Fig. 17 Pass 8 回の L-HPC (0.010 wt%-0.075 wt%) のみで調製した  
エマルションの目視観察画像



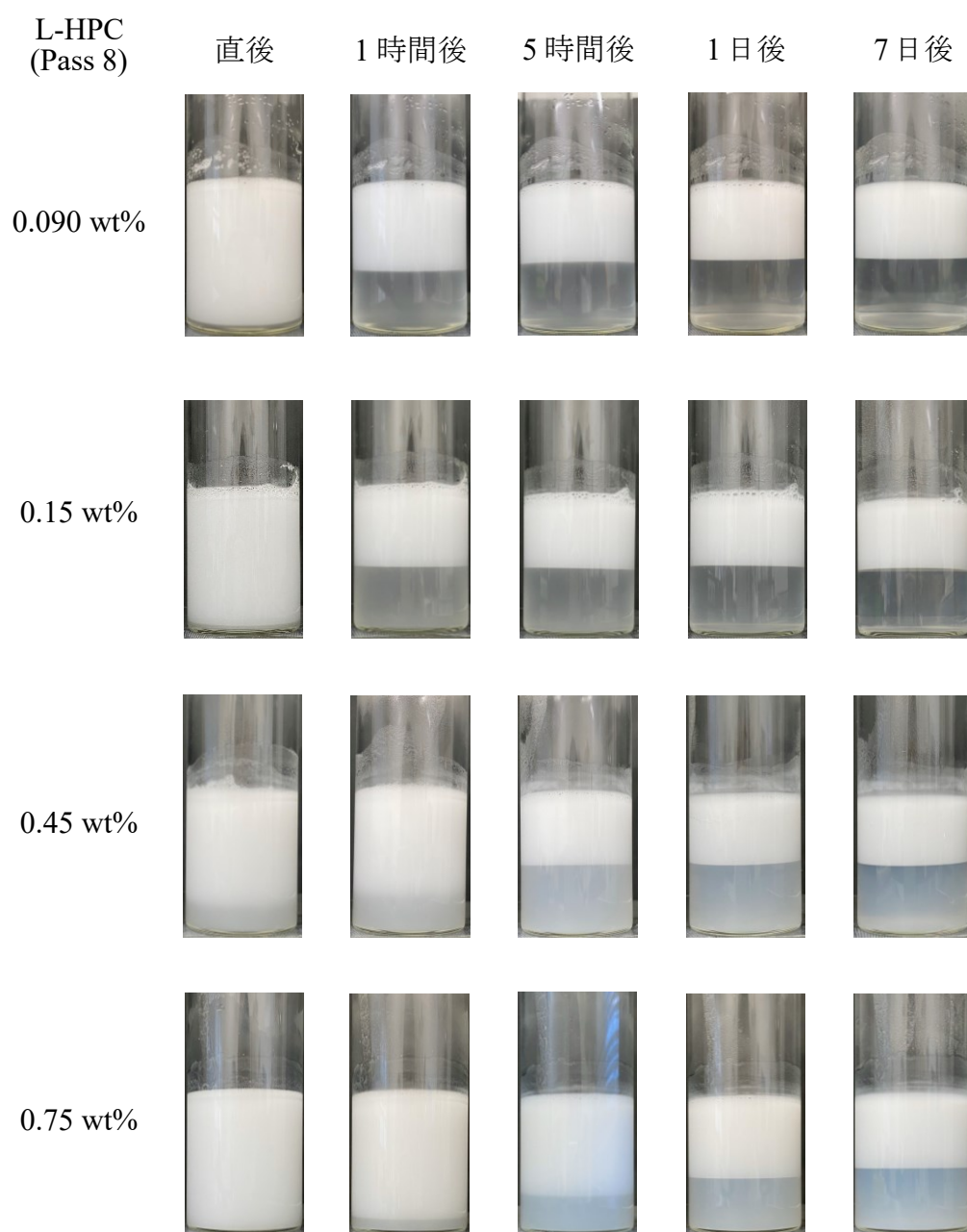


Fig. 18 Pass 8 回の L-HPC (0.090 wt%-0.75 wt%) のみで調製した  
エマルションの目視観察画像

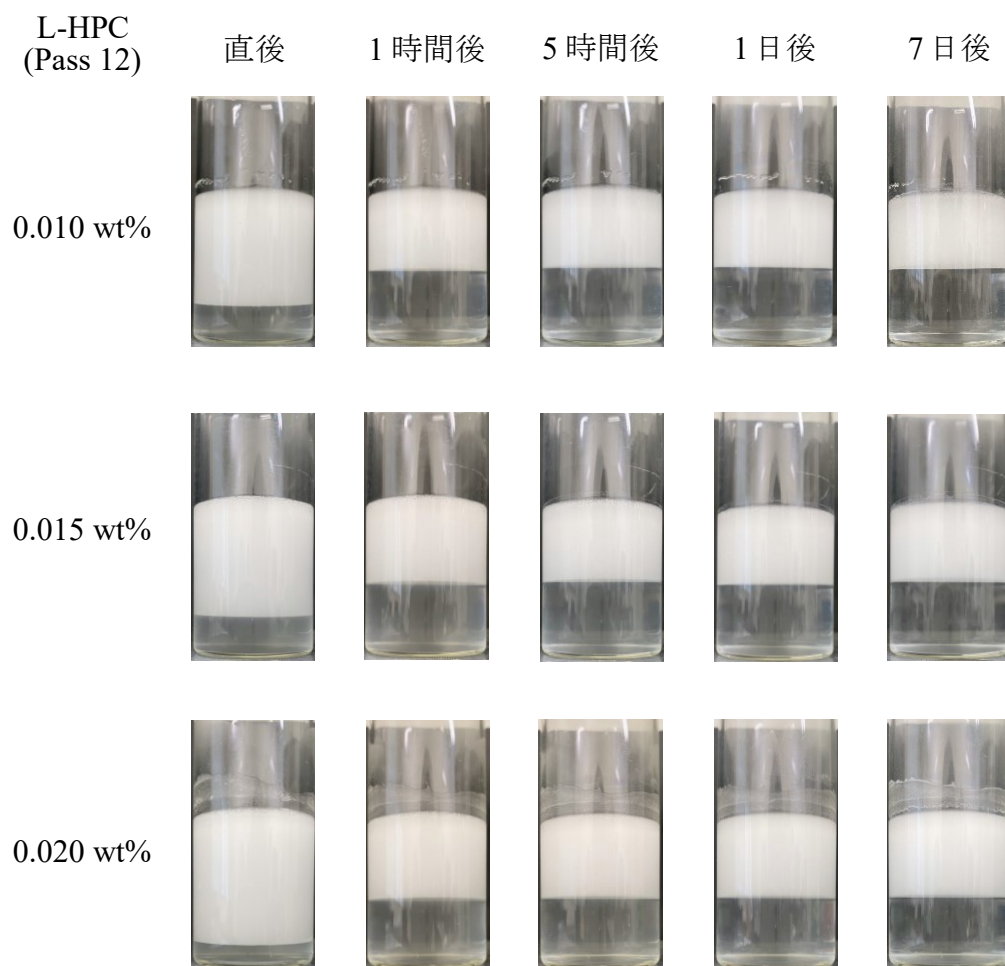


Fig. 19 Pass 12 回の L-HPC (0.010 wt%-0.020 wt%) のみで調製した  
エマルションの目視観察画像

### 3-2-2 液滴観察

Pass 4回で調製した L-HPC サスペンション (0.010 wt%-0.025 wt%) を用いて得られたエマルションの液滴観察画像を Fig. 20 に、Pass 8回で調製した L-HPC サスペンション (0.010 wt%-0.75 wt%) を用いて得られたエマルションの液滴観察画像を Figs. 21-23 に、Pass 12 回で調製した L-HPC サスペンション (0.010 wt%-0.020 wt%) を用いて得られたエマルションの液滴観察画像を Fig. 24 に示す。また、それぞれのエマルションにおける調製7日後の液滴径分布を Figs. 25-28 に、平均液滴径の経時変化を Figs. 29-32 に、Pass 8 回における平均液滴径の濃度依存性を Fig. 33 に示す。

Pass 4 回の L-HPC のみで調製したエマルションでは、濃度が高くなるほど液滴径が小さくなり (130-210  $\mu\text{m}$ )、液滴径分布においても濃度が高くなるほど分布幅が狭くなる傾向が見られた。また、液滴径の経時変化において、時間が経つほど液滴が大きくなる傾向が見られた。これは、液滴の合一が生じていることを示す。特に、0.010 wt%では、調製 1 日後に液滴径が約 450  $\mu\text{m}$  であったが、調製 7 日後には約 200  $\mu\text{m}$  であり、時間が経っているにもかかわらず、液滴径が小さくなることが示された。これは、目視観察結果において、エマルションから油の染み出しが見られたことより、時間が経過するにつれて液滴の合一が進み、液滴径が大きくなりすぎた結果、液滴が崩壊し、見かけ上液滴径が小さくなったと考えられる。

Pass 8 回の L-HPC のみで調製したエマルションでは、濃度が高くなるほど液滴径が小さくなり (28-260  $\mu\text{m}$ )、液滴径分布においても濃度が高くなるほど分布幅が狭く、シャープになる傾向が見られた。また、液滴径の経時変化において、安定化最小濃度以下の 0.010 wt%-0.020 wt%では、時間が経つほど液滴が大きくなり、合一が生じている傾向が見られたが、0.040 wt%以上の濃度では時間が経過しても液滴径に変化があまり見られなかった。

Pass 12 回の L-HPC のみで調製したエマルションでは、濃度が高くなるほど液滴径が小さくなり (119-258  $\mu\text{m}$ )、液滴径分布においても濃度が高くなるほど分布幅が狭くなる傾向が見られた。また、液滴径の経時変化において、時間が経つほど液滴が大きくなり、合一が生じている傾向が見られた。

また、Pass 回数の違いによる平均液滴径の濃度依存性を Fig. 34 に示す。L-HPC 濃度 0.010 wt%-0.020 wt%では、Pass 回数が増加するほど液滴径が小さくなり (119-155  $\mu\text{m}$ )、液滴径分布においても Pass 回数が増加するほど分布幅が狭くなる傾向が見られた。

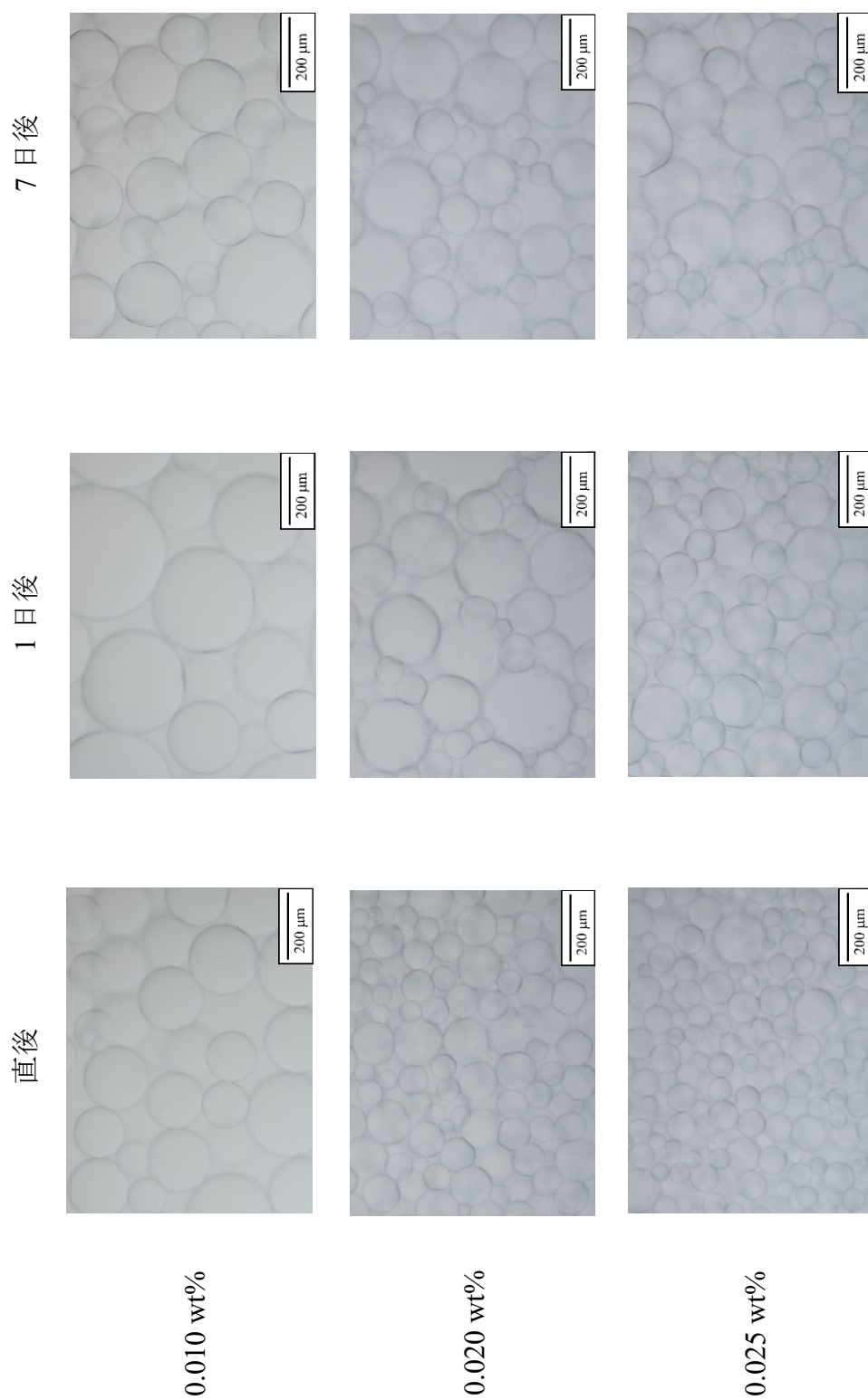


Fig. 20 Pass 4 回の L-HPC (0.010 wt%-0.025 wt%) のみで調製したエマルションの液滴観察画像

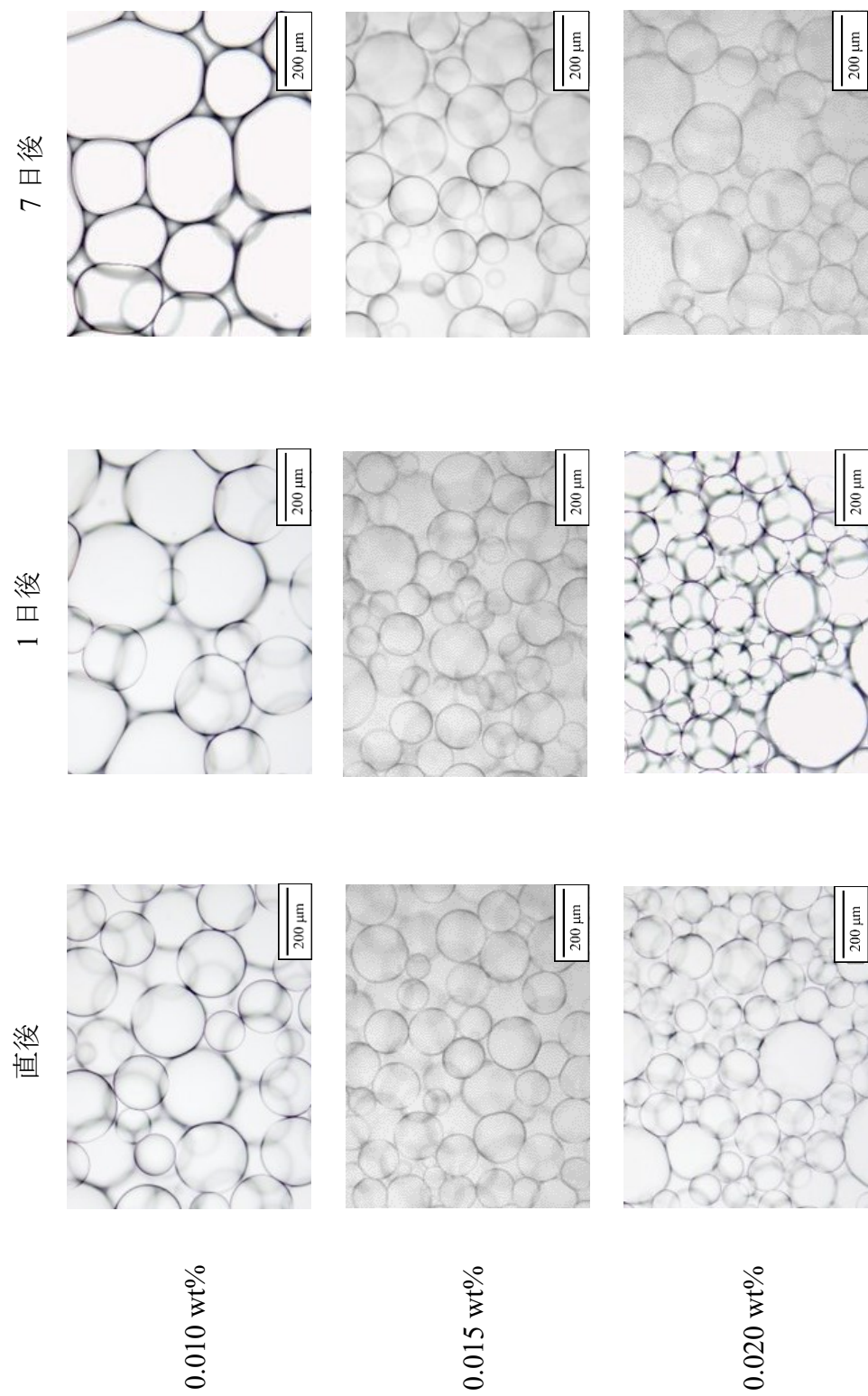


Fig. 21 Pass 8回のL-HPC (0.010 wt%、0.015 wt%、0.020 wt%) のみで調製したエマルションの液滴観察画像



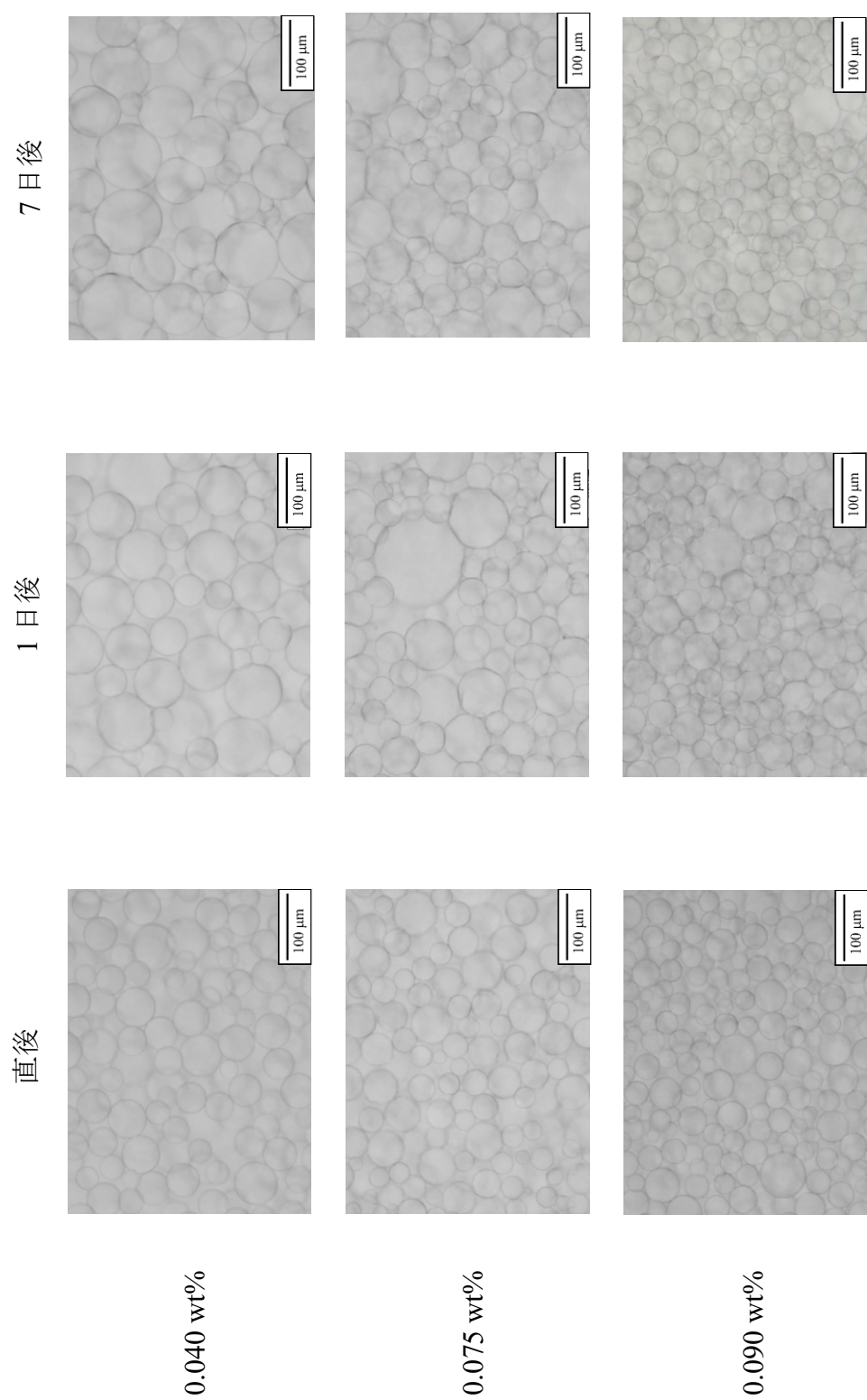


Fig. 22 Pass 8 回の L-HPC (0.040 wt%、0.075 wt%、0.090 wt%) のみで調製したエマルションの液滴観察画像

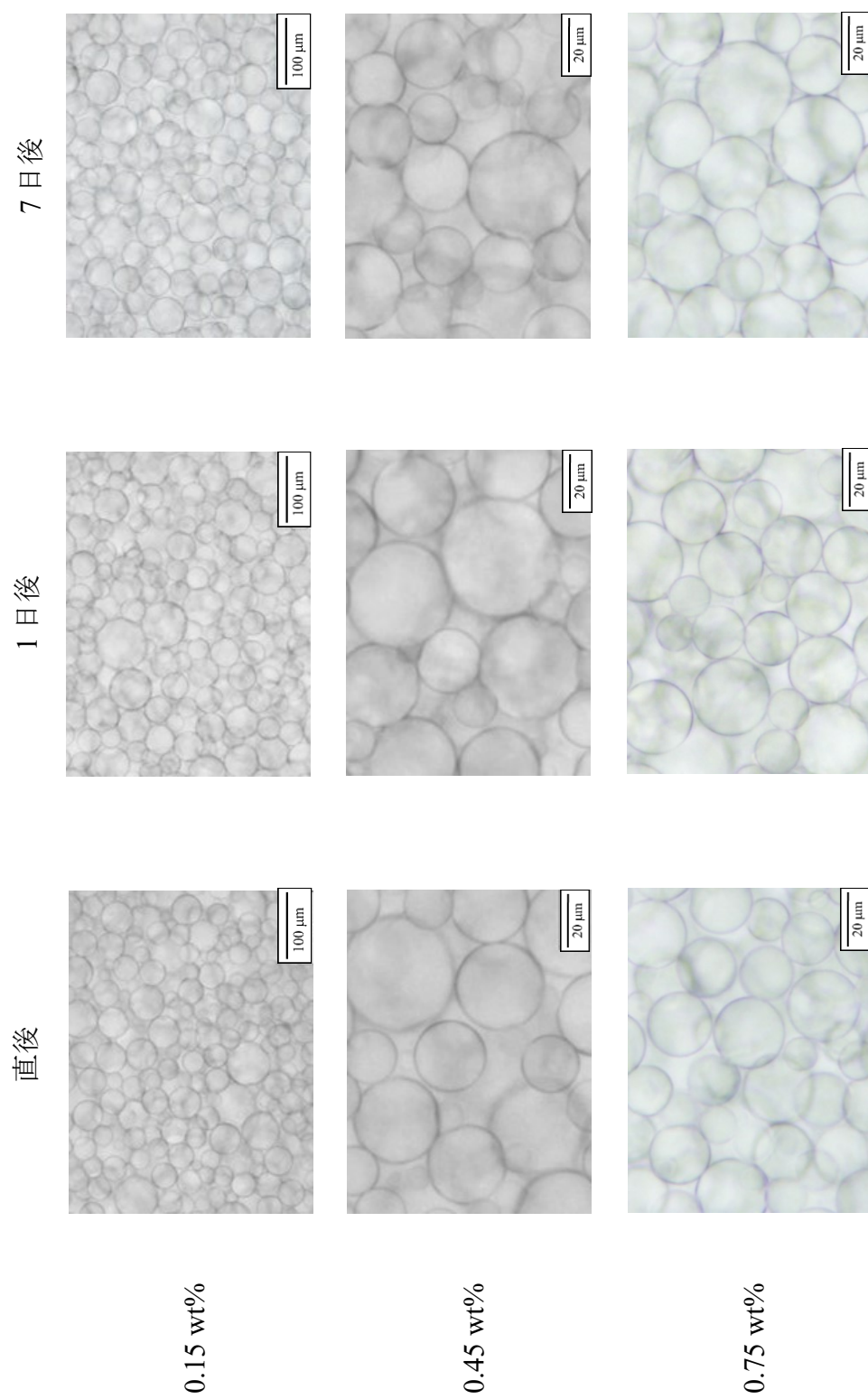


Fig. 23 Pass 8 回の L-HPC (0.15 wt%、0.45 wt%、0.75 wt%) のみで調製したエマルションの液滴観察画像



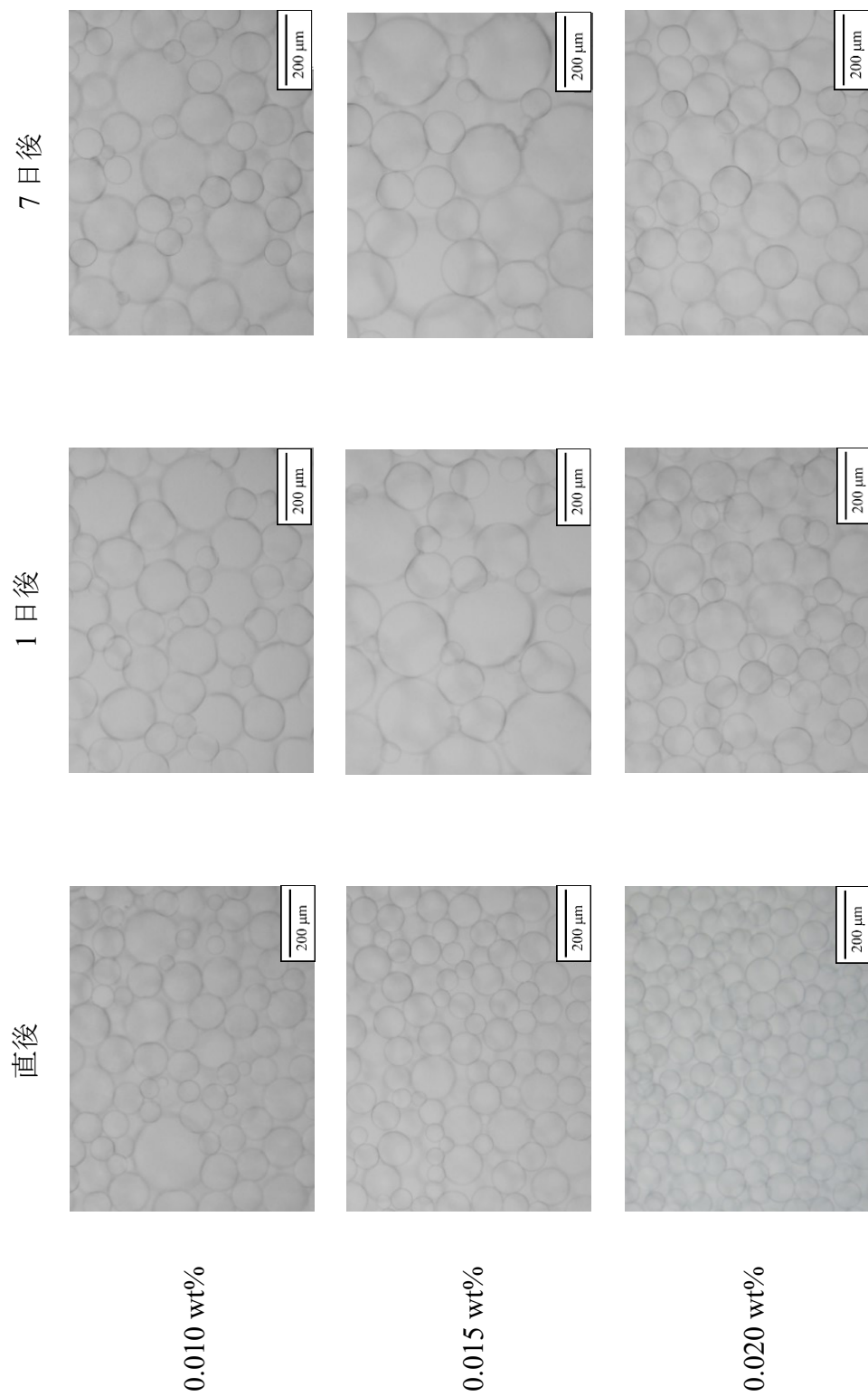


Fig. 24 Pass 12 回の L-HPC (0.010 wt%、0.015 wt%、0.020 wt%) のみで調製したエマルションの液滴観察画像

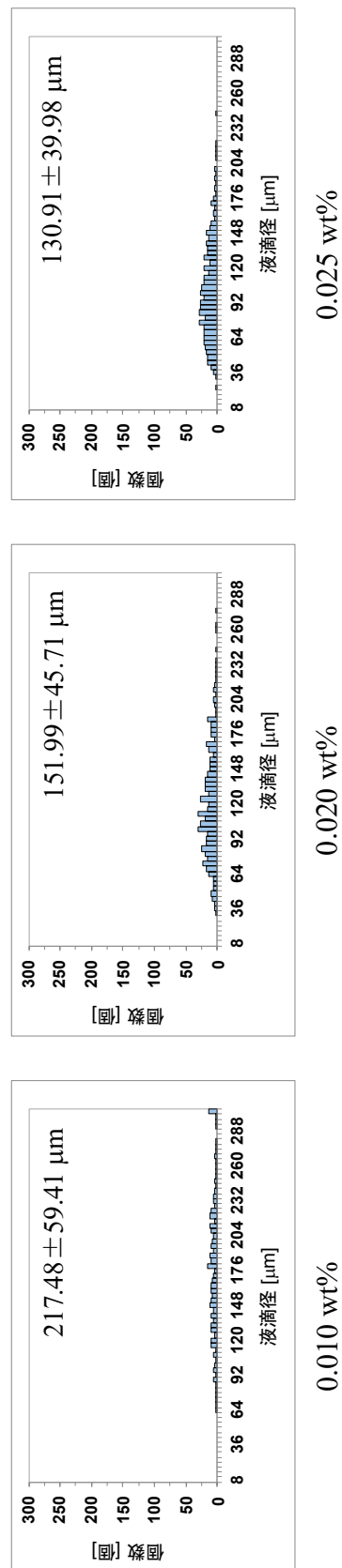


Fig. 25 Pass 4 回の L-HPC (0.010 wt%-0.025 wt%) のみで調製したエマルションの調製 7 日後の液滴径分布

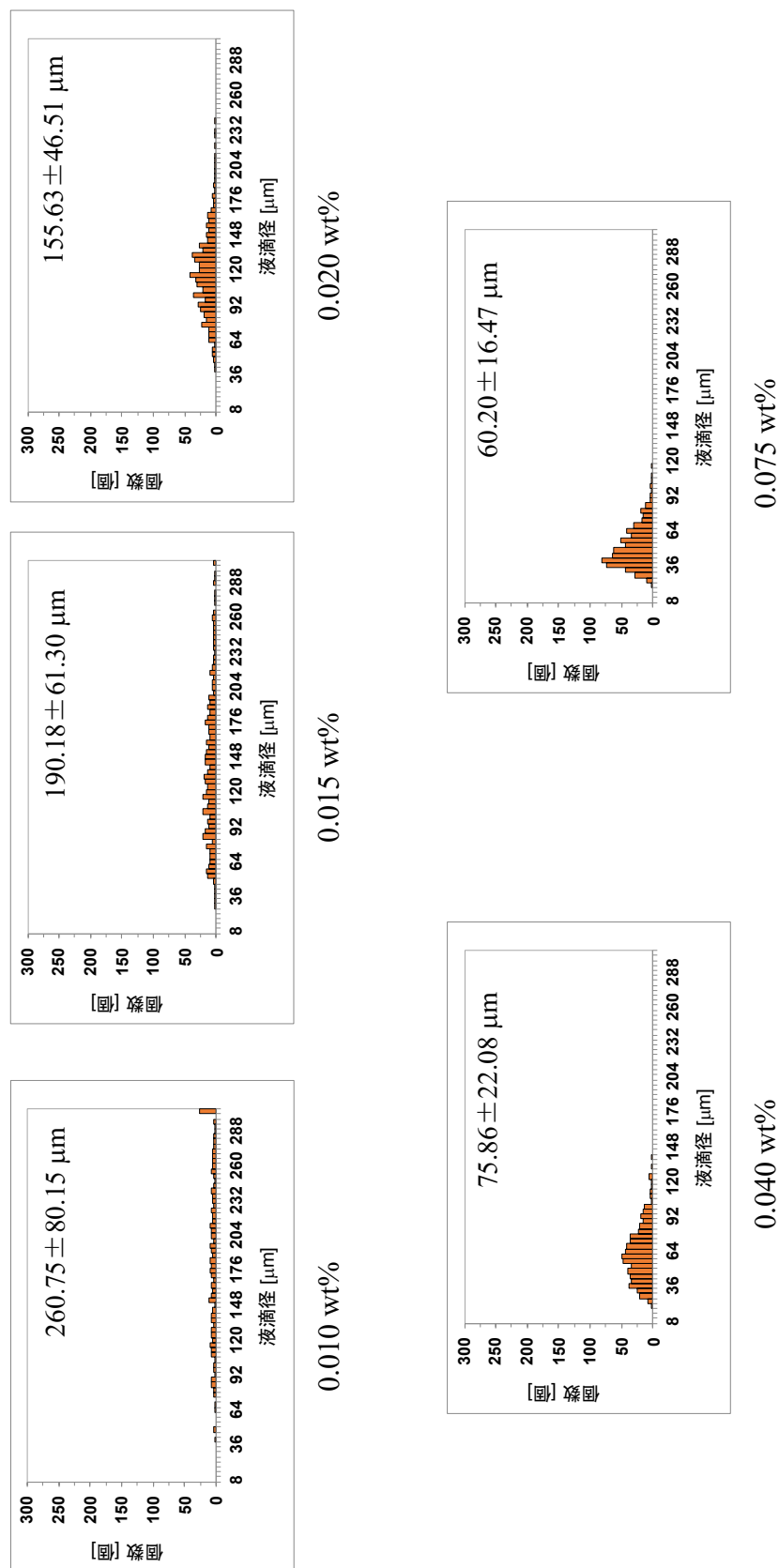


Fig. 26 Pass 8 回の L-HPC (0.010 wt%-0.075 wt%) のみで調製したエマルションの調製 7 日後の液滴径分布

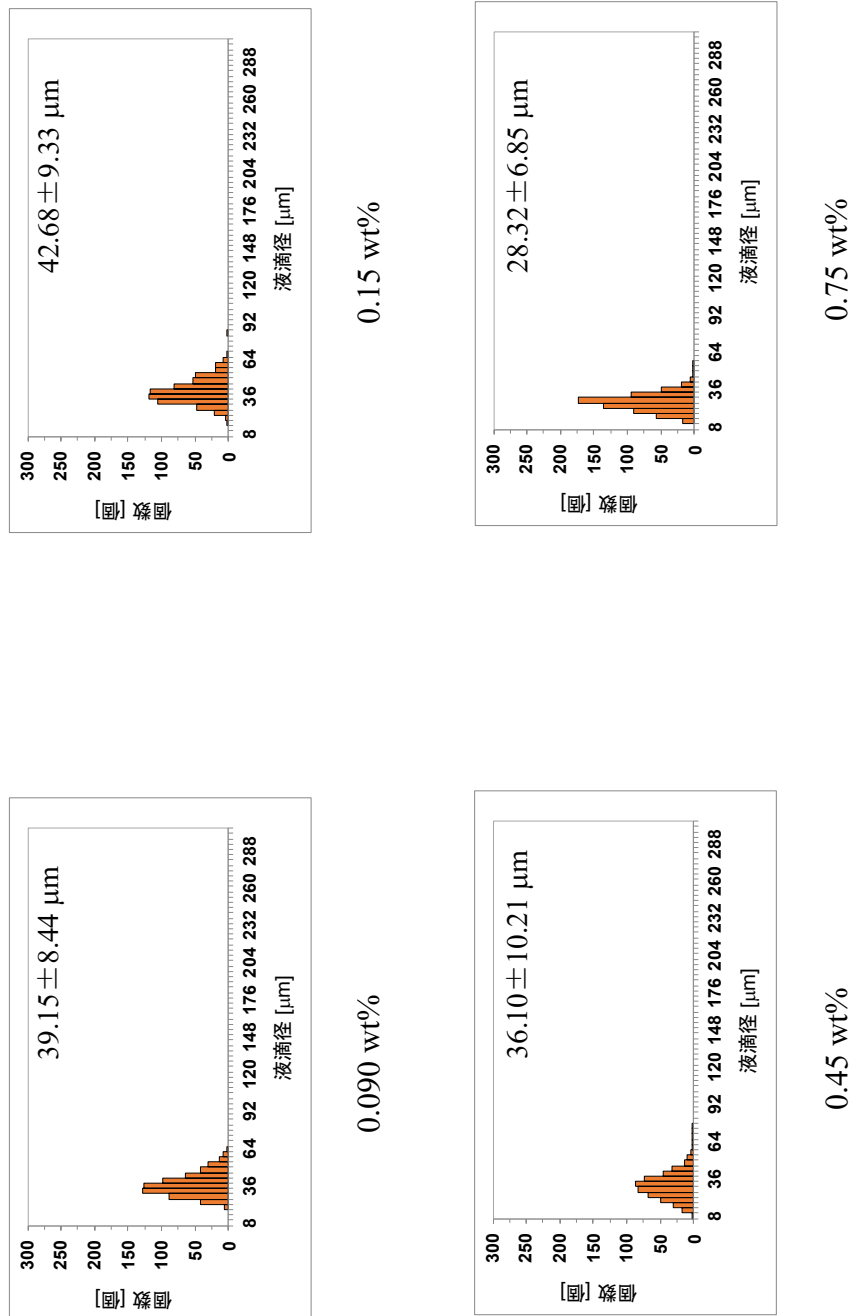


Fig. 27 Pass 8回の L-HPC (0.090 wt%-0.75 wt%) のみで調製したエマルションの調製 7 日後の液滴径分布

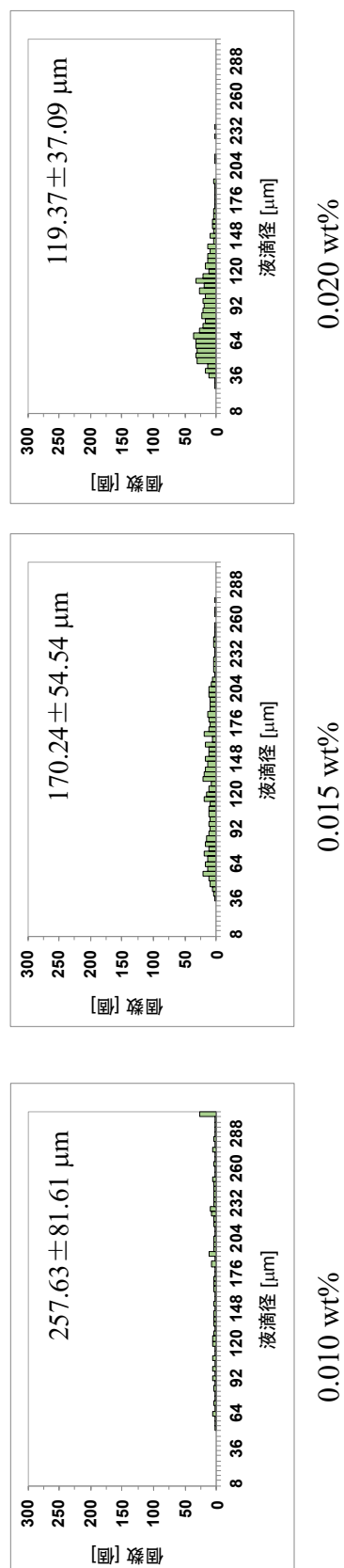


Fig. 28 Pass 12 回の L-HPC (0.010 wt%-0.020 wt%) のみで調製したエマルションの調製 7 日後の液滴径分布

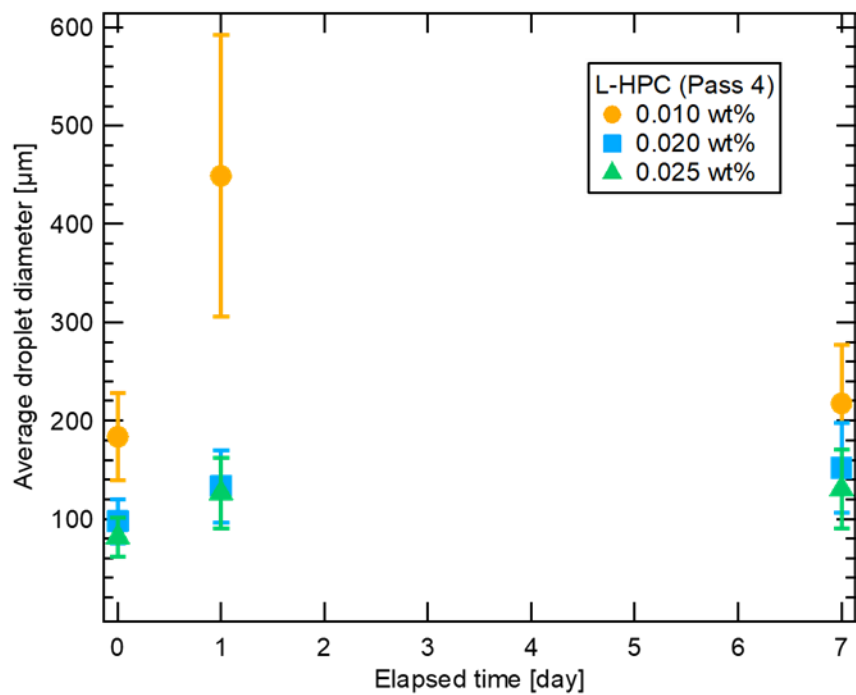


Fig. 29 Pass 4回の L-HPC (0.010 wt%-0.025 wt%) のみで調製した  
エマルションの液滴径の時間依存性

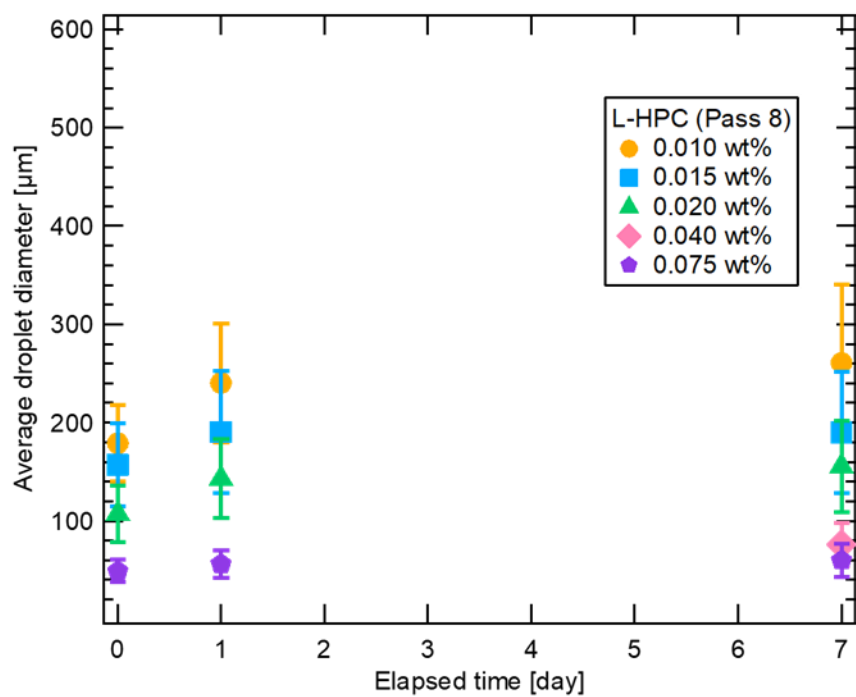


Fig. 30 Pass 8回の L-HPC (0.010 wt%-0.075 wt%) のみで調製した  
エマルションの液滴径の時間依存性

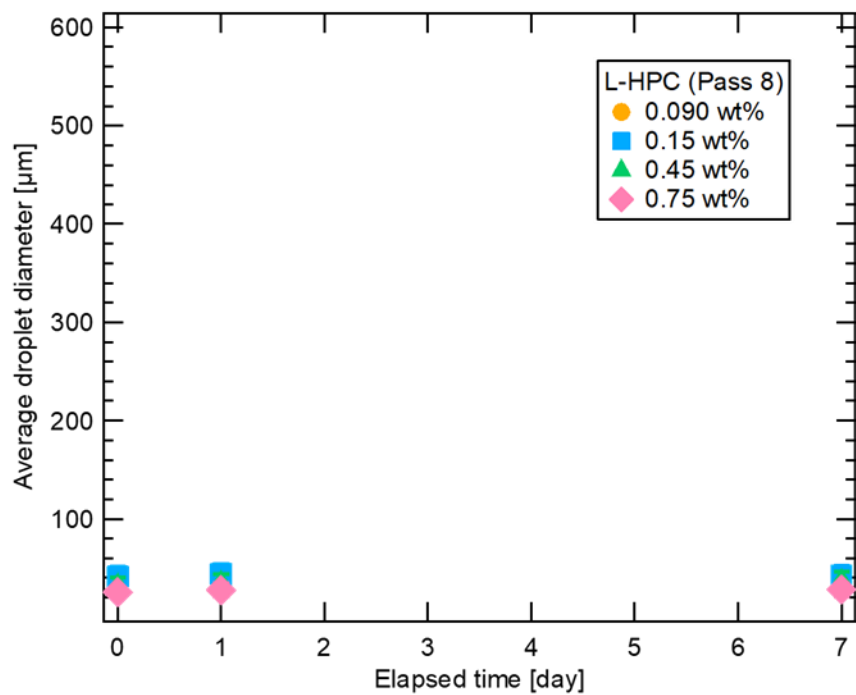


Fig. 31 Pass 8 回の L-HPC (0.090 wt%-0.75 wt%) のみで調製したエマルションの液滴径の時間依存性

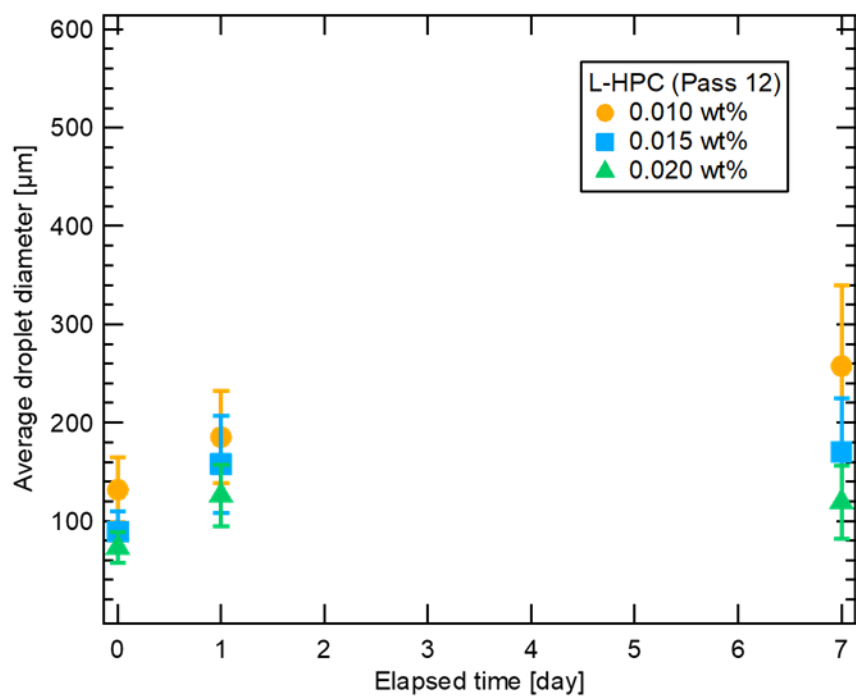


Fig. 32 Pass 12 回の L-HPC (0.010 wt%-0.020 wt%) のみで調製したエマルションの液滴径の時間依存性



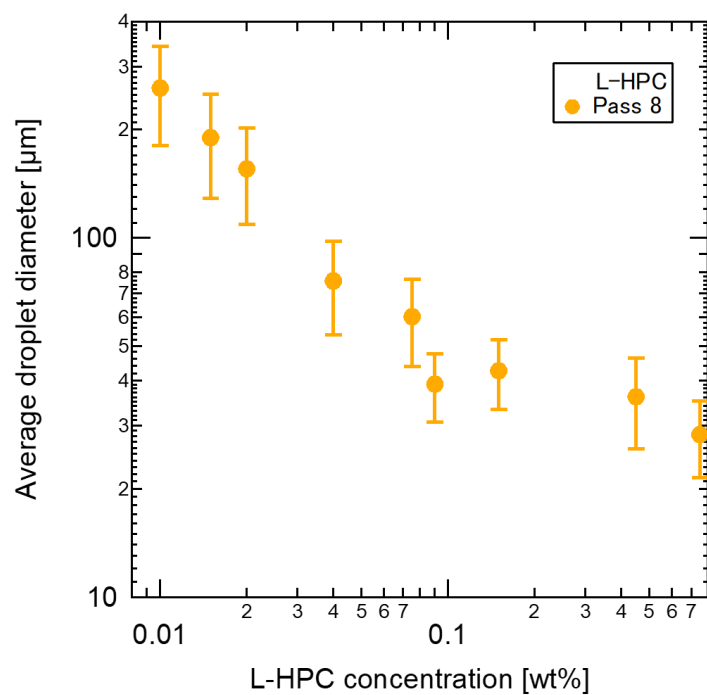


Fig. 33 Pass 8 回の L-HPC のみで調製したエマルションの平均液滴径の濃度依存性

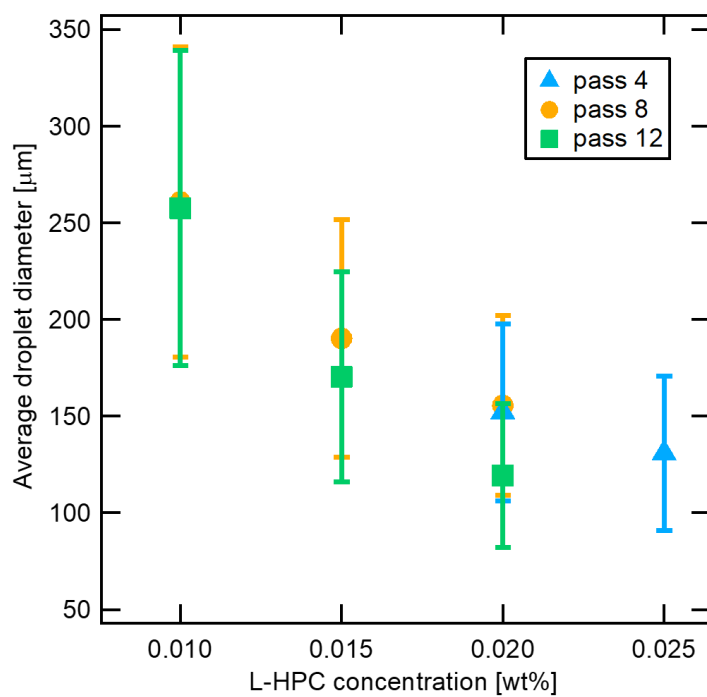


Fig. 34 Pass 4, 8, 12 回の L-HPC (0.010 wt%-0.025 wt%) のみで調製したエマルションの平均液滴径の濃度依存性

### 3-2-3 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。Pass 4 回で調製した L-HPC サスペンションを用いて調製したエマルションの粘弾性測定結果を Fig. 35 に、Pass 8 回で調製した L-HPC サスペンションを用いて調製したエマルションの粘弾性測定結果を Figs. 36-37 に、Pass 12 回で調製した L-HPC サスペンションを用いて調製したエマルションの粘弾性測定結果を Fig. 38 に示す。

動的粘弾性測定による弾性率のひずみ依存性の結果より、Pass 8 回の L-HPC 0.010 wt% を除く、全てのエマルションで  $G'$  値がひずみに依存しない線形領域が見られ、その領域で  $G' > G''$  を示したことから、エマルションは固体的な性質であることが判った。これは、水と油の液体からなるエマルションからなるエマルションから弾性が発現することを示す。

Pass 4 回の L-HPC のみで調製したエマルションでは、線形領域が大きく、ひずみ（変形）に対して安定していることが判る。

Pass 8 回の L-HPC のみで調製したエマルションでは、濃度が高い方が  $G'$  値も高いことを示した。安定化最小濃度（0.020 wt%）では  $G'$  値は低い、高濃度（0.15 wt% 以上）では  $G'$  値が 200 Pa 以上で、高弾性であることが判る。しかし、安定化最小濃度以下の 0.010 wt% では低ひずみ領域でも線形領域が見られず、ひずみ（変形）に対して安定性が低いことが判る。これは、目視観察で見られたエマルションの不安定化とも一致しており、変形を与えるとエマルションの内部構造が壊れてしまうことが要因であると考えられる。

Pass 12 回の L-HPC のみで調製したエマルションでは、濃度が高い方が  $G'$  値も高いことを示した。また、濃度が高くなるほど、臨界ひずみが大きく、線形領域も大きくなることが判った。

また、Pass 回数の依存性を調べるために、Pass 8 回と Pass 12 回の濃度 0.020 wt% の条件での  $G'$  値を比較すると、Pass 12 回の方が  $G'$  値も高く、さらに線形領域も大きいことが判る。

これらの結果より、L-HPC のみで調製したエマルションでは濃度が高い方が  $G'$  値も高くなる傾向が見られることが判った。また、低濃度では、Pass 回数が大きい方が  $G'$  値も高くなる傾向が見られることが判った。

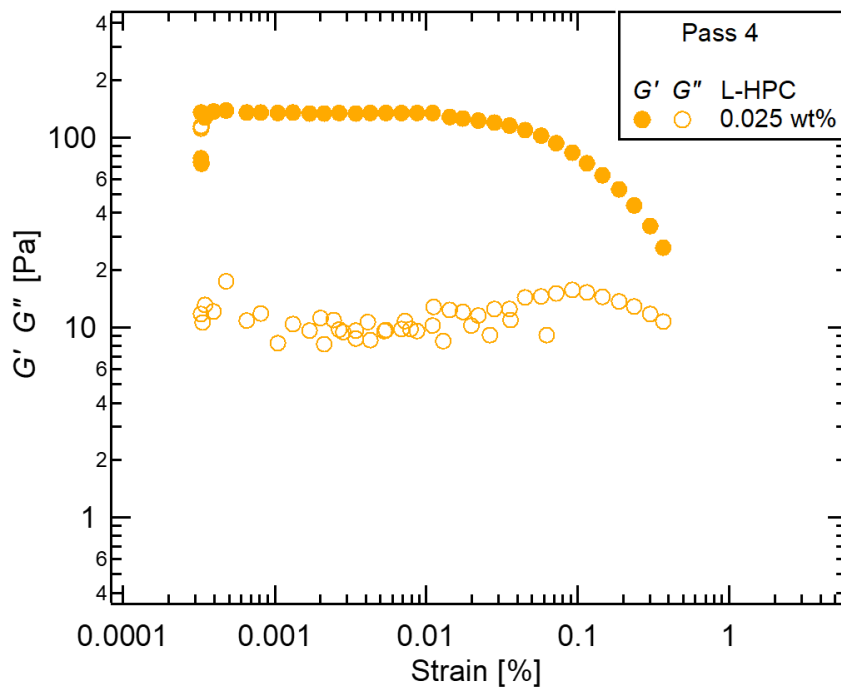


Fig. 35 Pass 4回の L-HPC (0.025 wt%) のみで調製したエマルションの弾性率のひずみ依存性

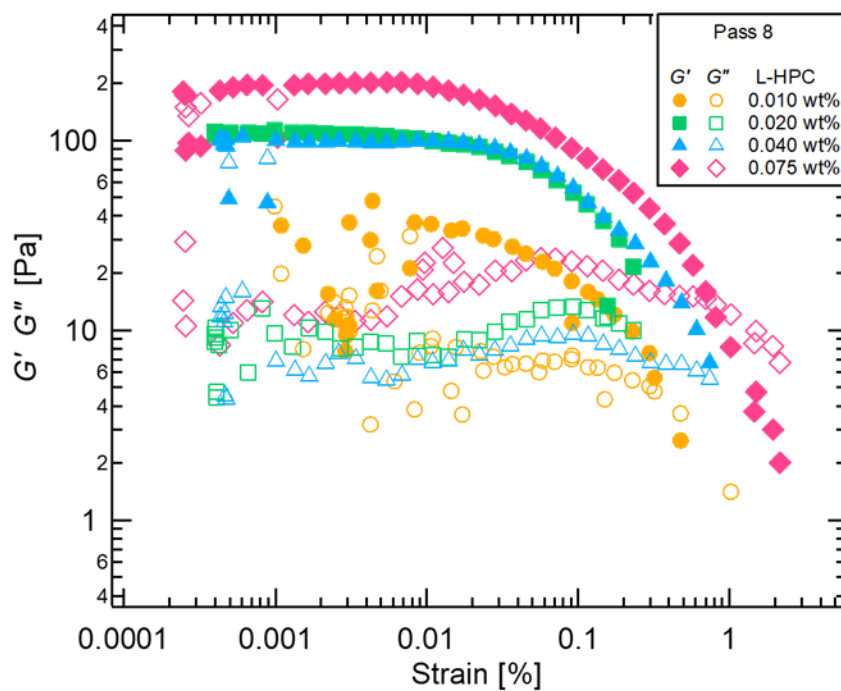


Fig. 36 Pass 8回の L-HPC (0.010 wt%-0.075 wt%) のみで調製したエマルションの弾性率のひずみ依存性

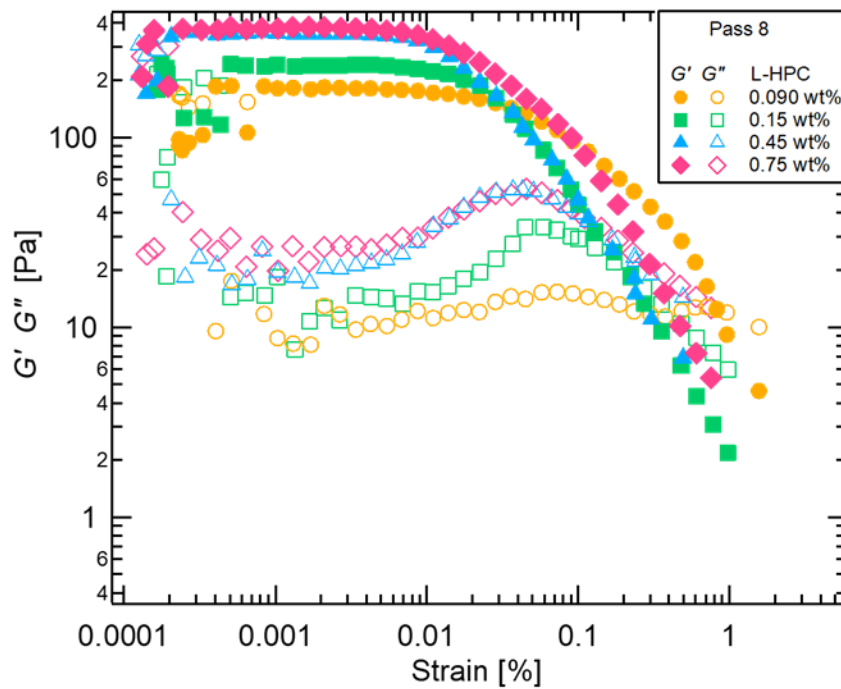


Fig. 37 Pass 8回の L-HPC (0.090 wt%-0.75 wt%) のみで調製した  
エマルションの弾性率のひずみ依存性

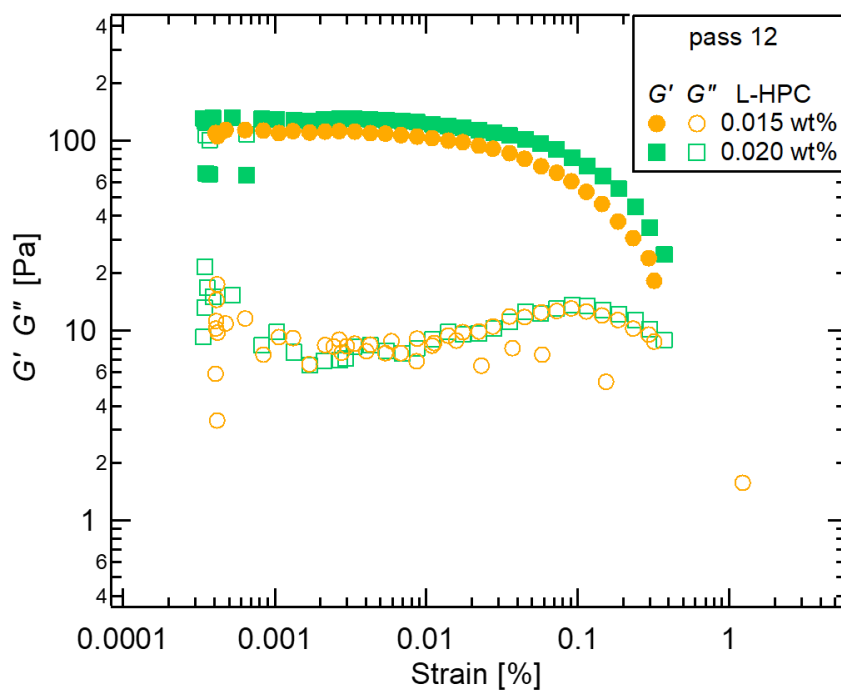


Fig. 38 Pass 12回の L-HPC (0.015 wt%、0.020 wt%) のみで調製した  
エマルションの弾性率のひずみ依存性

### 3-3 SDS 単独エマルションの特性評価

#### 3-3-1 目視観察

SDS 単独で調製したエマルションの目視観察結果を Figs. 39-40 に示す。また、それぞれの条件でのエマルション相における油の体積分率  $\phi_{oil}$  を Table 9 に示す。これらの系は、全て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、調製 7 日後までエマルション相から油の染み出しがない場合をエマルションの安定化とし、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。

濃度 0.010 CMC では調製から 3 時間後に、0.025 CMC では調製 7 日後にはエマルション相がなくなり、水相と油相へと完全分離した。0.050CMC および 0.075 CMC では、調製 7 日後までエマルション相が保たれていたが、エマルション相の上部に油の染み出しが見られ、不安定化が確認された。一方で、0.10 CMC 以上では調製から 7 日経過しても油の染み出しがなく安定化することが判った。

この結果より、SDS の安定化最小濃度は、0.10 CMC と決定した。

また、 $\phi_{oil}$  に関しては、濃度が高くなるにつれて、 $\phi_{oil}$  値が低くなることが判った。その中でも、エマルションの不安定化が起こる 0.050 CMC~0.075 CMC では、 $\phi_{oil}$  値が 0.79~0.88 と高い値をとる傾向が示され、不安定性が確認できた。

Table 9 SDS のみで調製したエマルションの油の体積分率  $\phi_{oil}$

濃度 [CMC]	0.010	0.025	0.050	0.075	0.10	0.20	0.50
$\phi_{oil}$	-	-	0.88	0.79	0.68	0.68	0.68

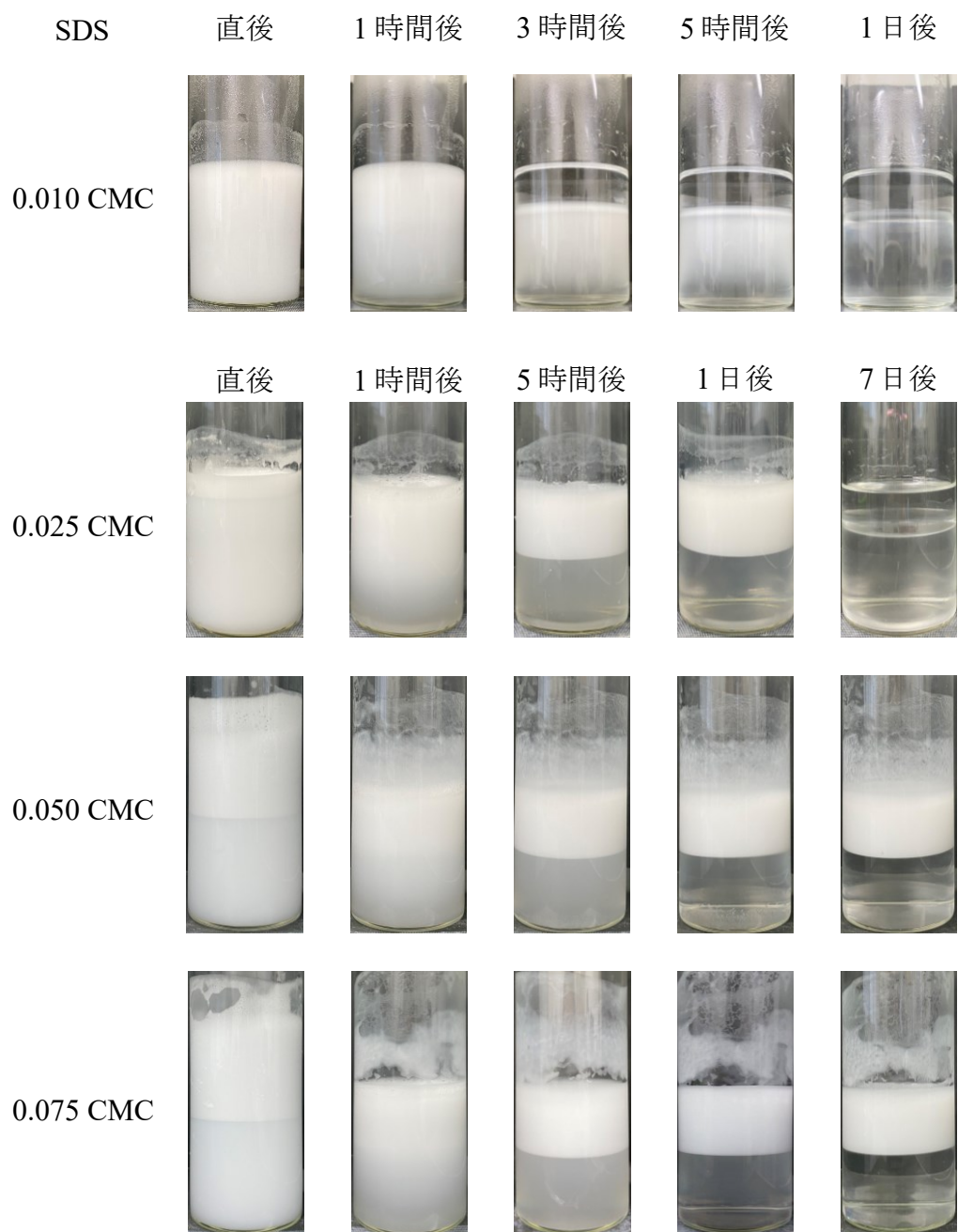


Fig. 39 SDS (0.010 CMC-0.075 CMC) のみで調製した  
エマルションの目視観察画像

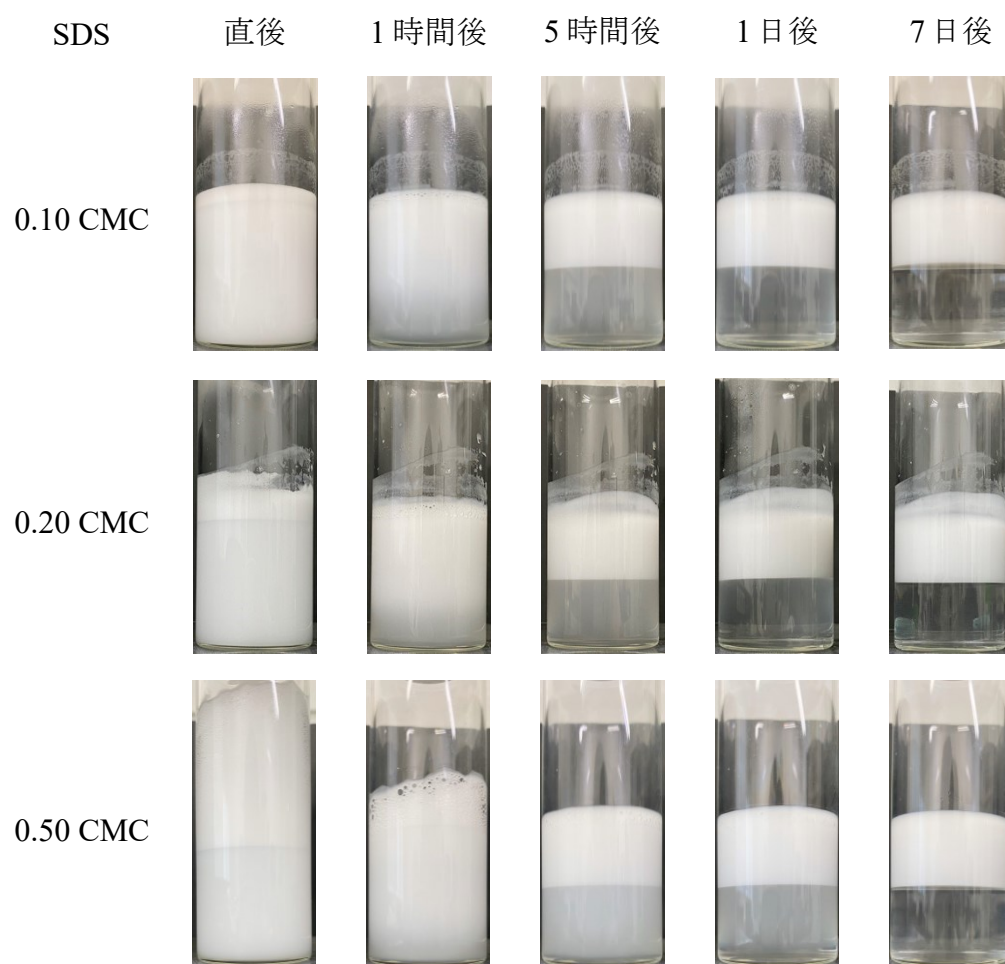


Fig. 40 SDS (0.10 CMC-0.50 CMC) のみで調製した  
エマルションの目視観察画像



### 3-3-2 液滴観察

SDS のみで調製したエマルションの液滴観察画像を Figs. 41-43 に、それぞれのエマルションにおける調製 7 日後の液滴径分布を Fig. 44 に示す。また、それぞれの平均液滴径の時間依存性を Fig. 45-46 に、平均液滴径の SDS 濃度依存性を Fig. 47 に示す。

SDS のみで調製したエマルションでは、濃度が高くなるほど液滴径が小さくなり (16-25  $\mu\text{m}$ )、液滴径分布においても濃度が高くなるほど分布幅が狭くシャープな傾向が見られた。また、光学顕微鏡画像から液滴が密に詰まっている様子が観察された。

液滴径の経時変化においては、SDS 濃度が低いほど時間が経つにつれて液滴が大きくなる傾向が見られたが、安定化最小濃度以上の高濃度では時間が経過しても液滴の大きさが変化しない傾向が見られた。

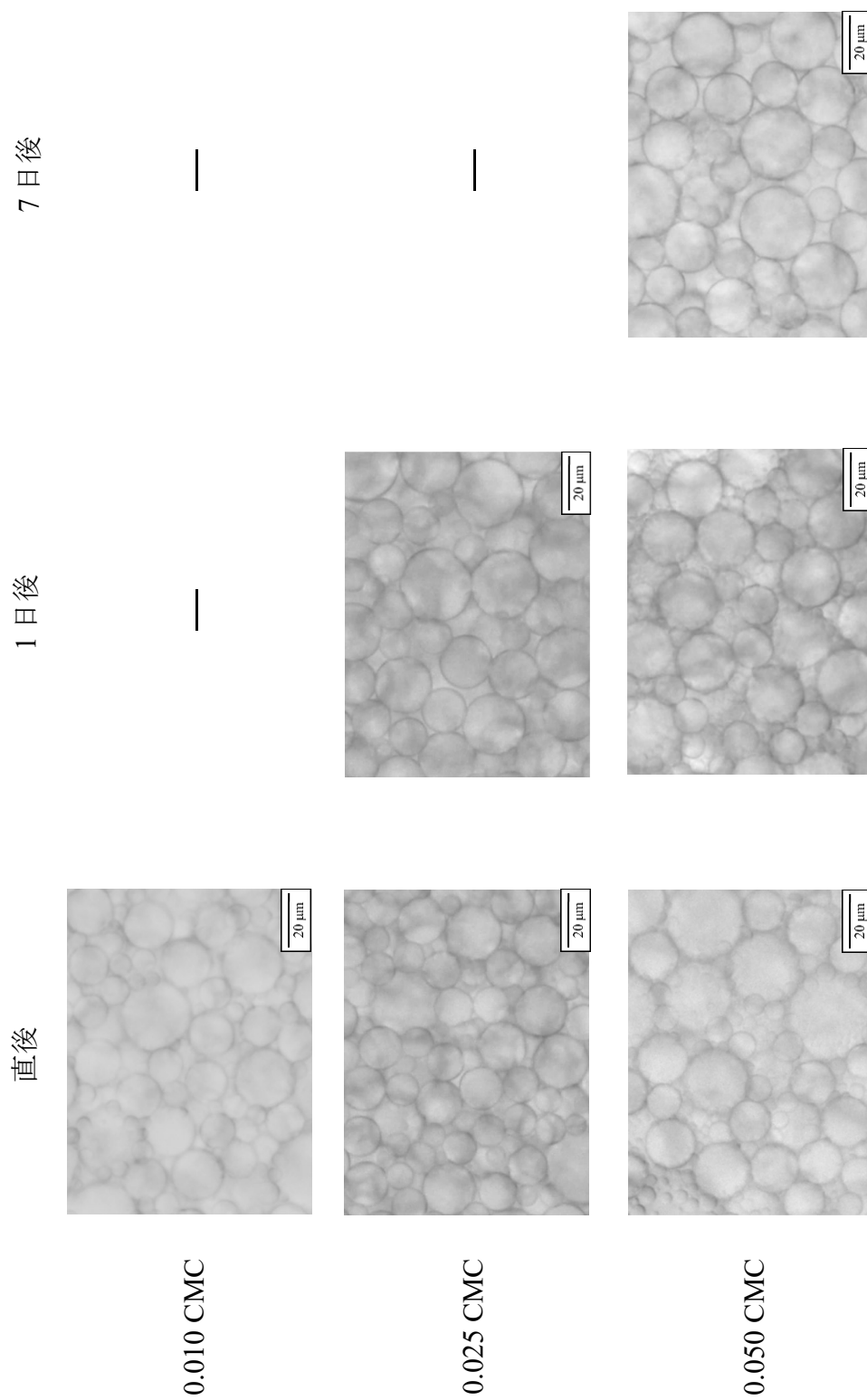


Fig. 41 SDS (0.010 CMC-0.050 CMC) ので調製したエマルションの液滴観察画像

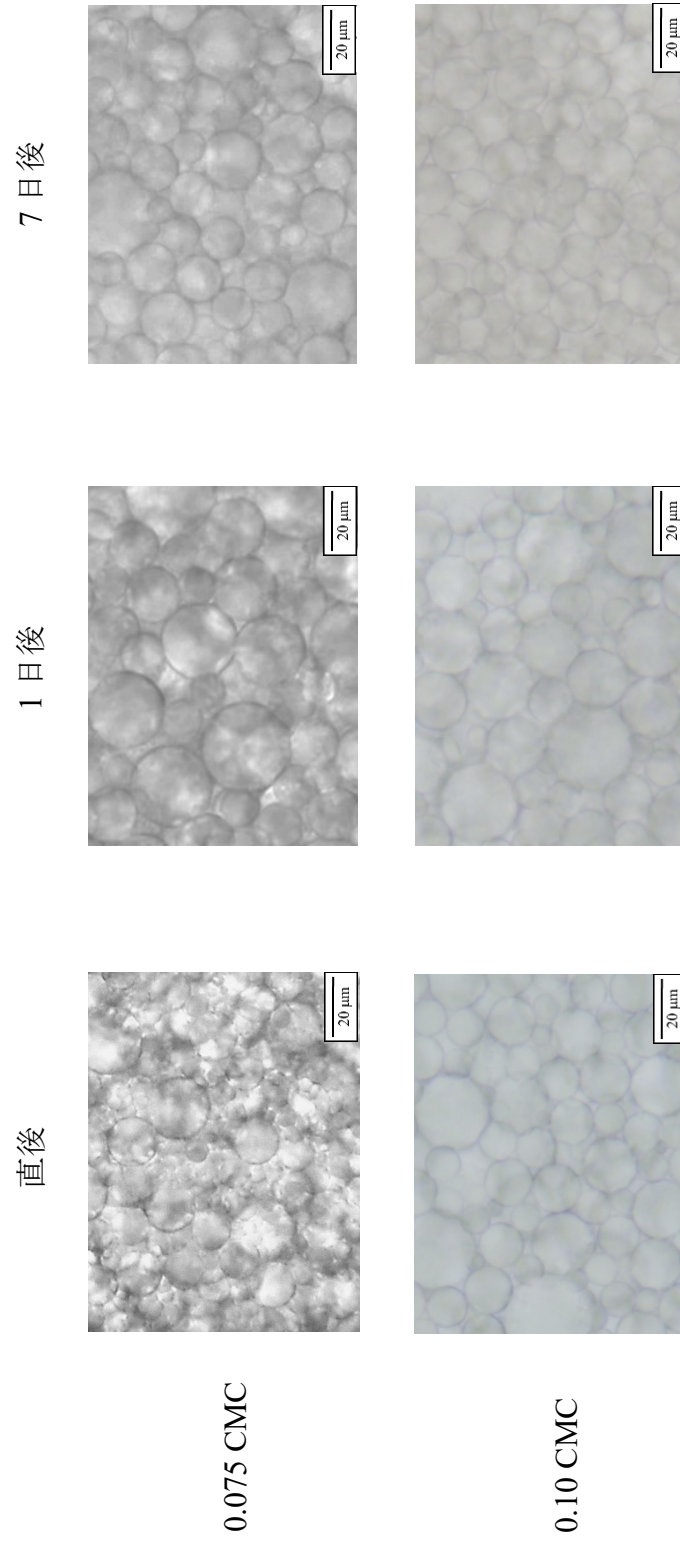


Fig. 42 SDS (0.075 CMC、0.10 CMC) のみで調製したエマルションの液滴観察画像

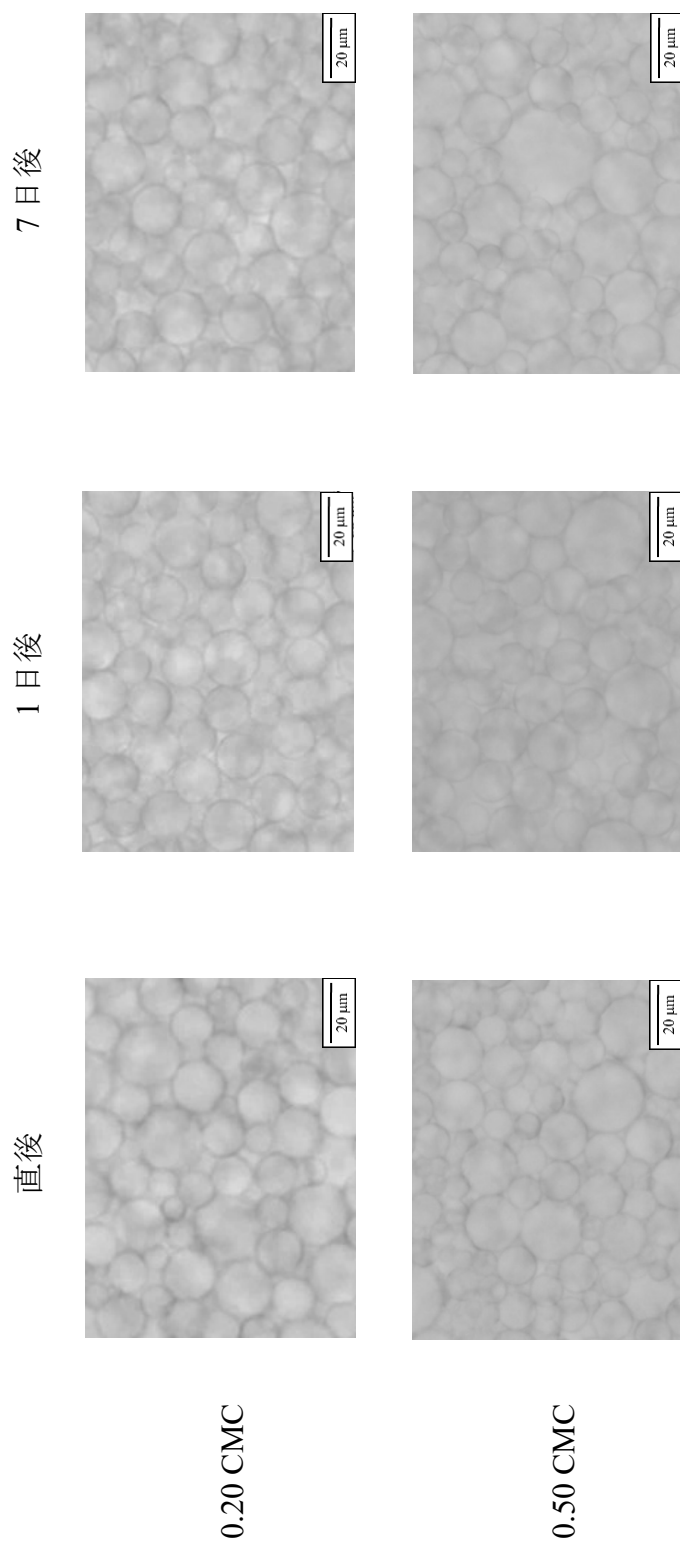


Fig. 43 SDS (0.20 CMC、0.50 CMC) のみで調製したエマルションの液滴観察画像

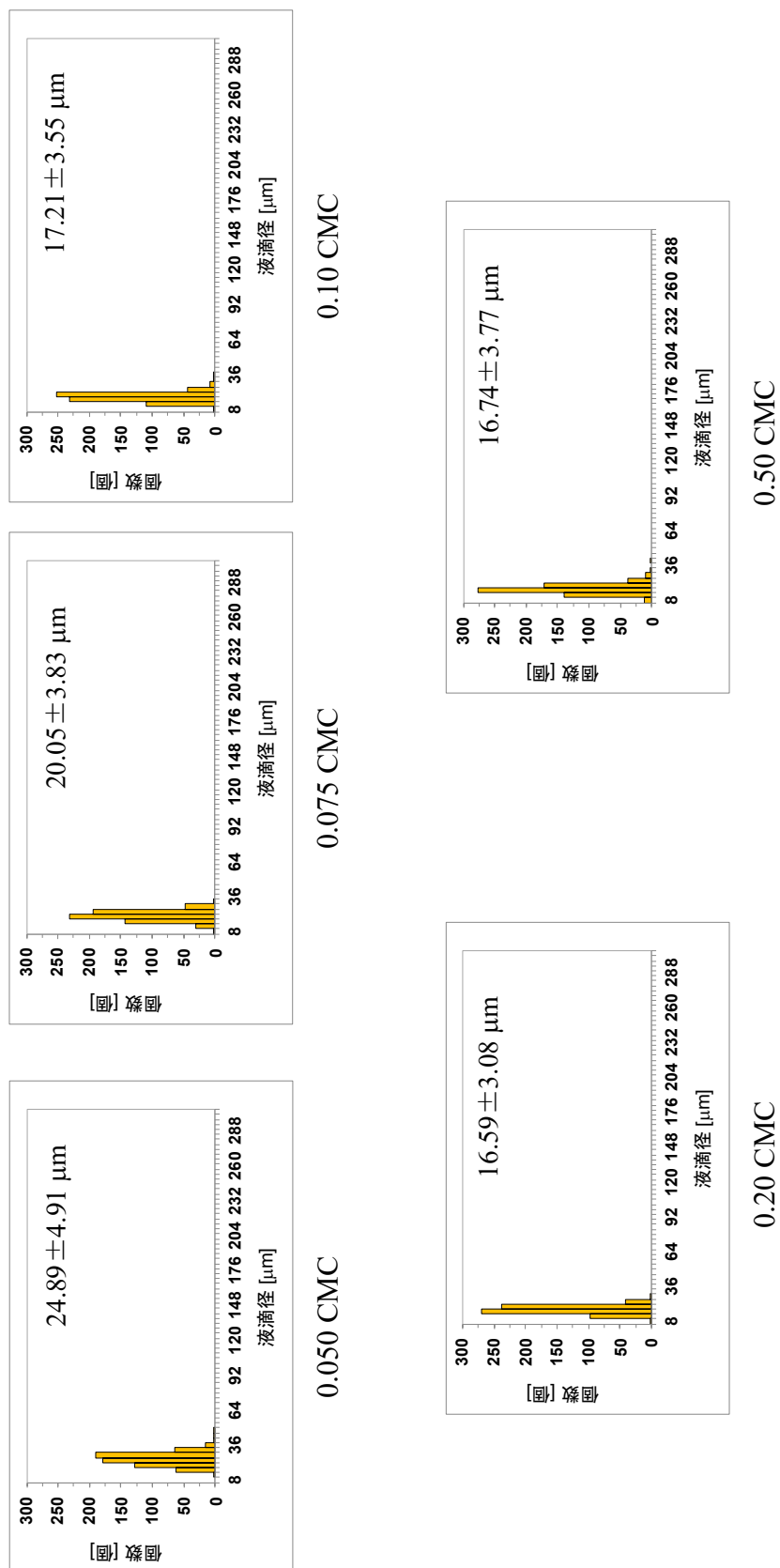


Fig. 44 SDS (0.050 CMC-0.50 CMC) のみで調製したエマルションの調製7日後の液滴径分布

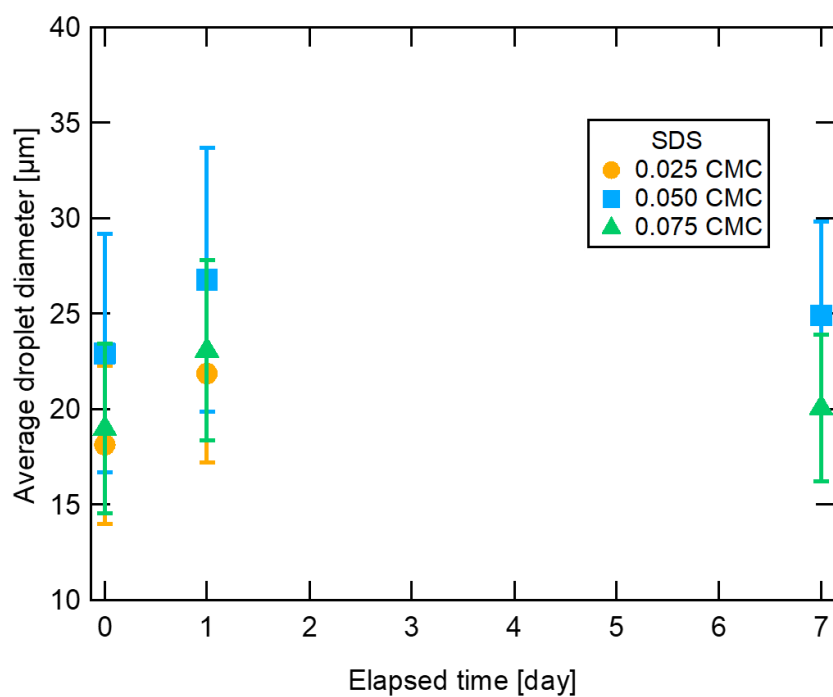


Fig. 45 SDS (0.025 CMC-0.075 CMC) のみで調製した  
エマルションの液滴径の時間依存性

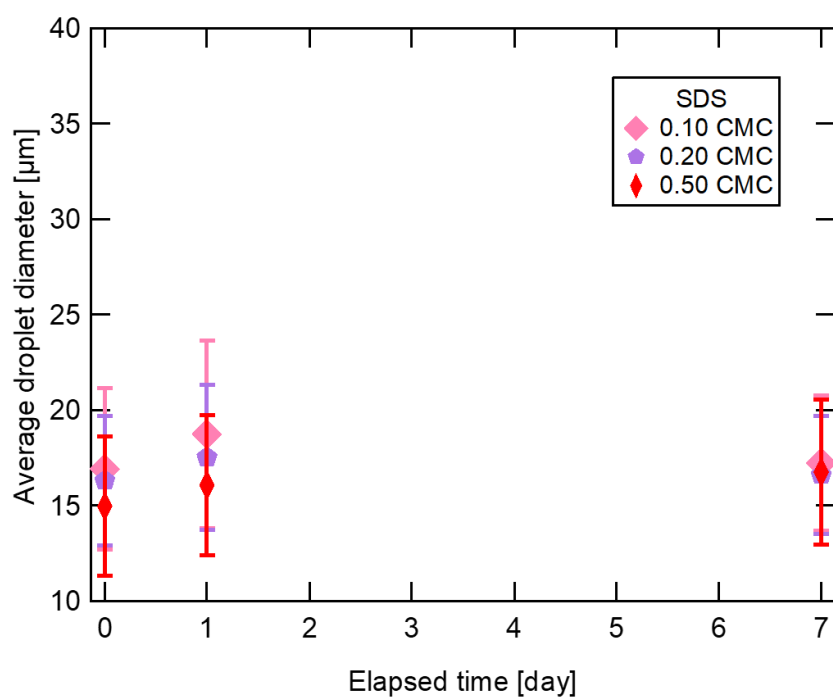


Fig. 46 SDS (0.10 CMC-0.50 CMC) のみで調製した  
エマルションの液滴径の時間依存性

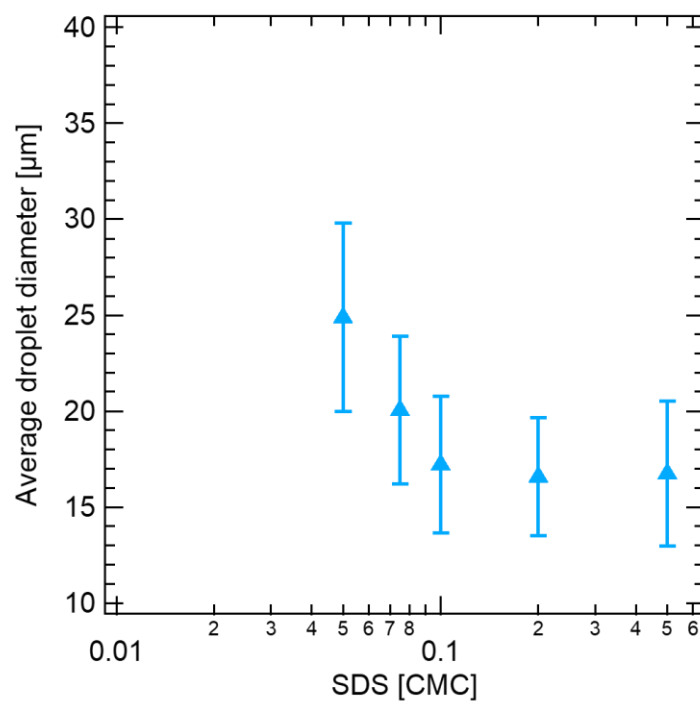


Fig. 47 SDS (0.050 CMC-0.075 CMC) のみで調製した  
エマルションの平均液滴径の濃度依存性

### 3-3-3 動的粘弾性測定

調製から 7 日後以上経過した安定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。SDS のみで調製したエマルションの粘弾性測定結果を Fig. 48 に示す。

動的粘弾性測定による弾性率のひずみ依存性の結果より、全てのエマルションで  $G'$  値がひずみに依存しない線形領域が見られ、その領域で  $G' > G''$  を示したことから、エマルションは固体的な性質であることが判った。

SDS のみで調製したエマルションでは、濃度によらず、 $G'$  値は 90-110 Pa の値をとることが判った。その中でも、濃度が高くなるほど大きくなる傾向は見られた。

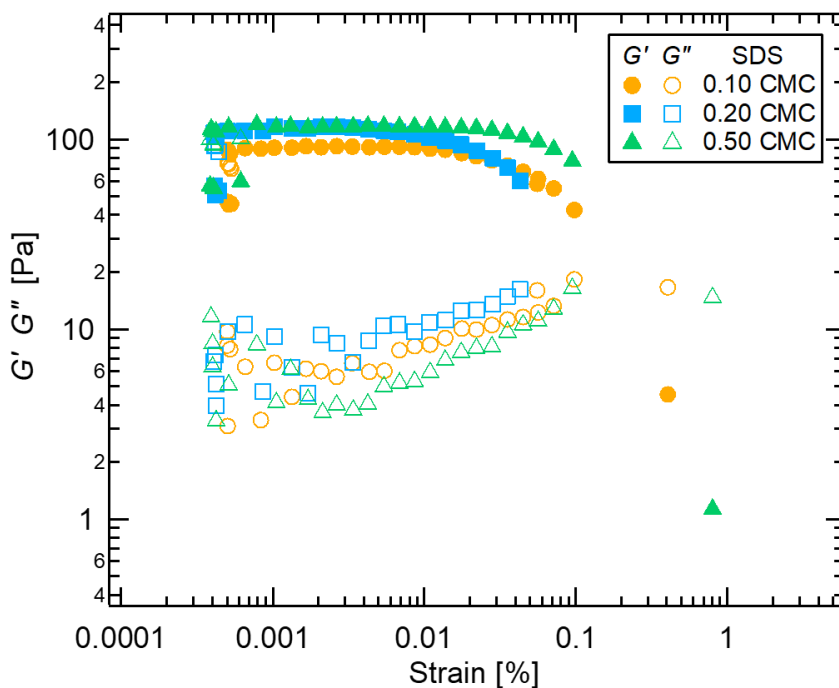


Fig. 48 SDS (0.10 CMC-0.50 CMC) のみで調製したエマルションの弾性率のひずみ依存性



### 3-4 L-HPC (Pass 8 回) と SDS 0.10 CMC の混合乳化剤を用いた エマルションの特性評価

以下では、高圧印加が Pass 8 回の L-HPC サスペンションと安定化最小濃度である濃度 0.10 CMC の SDS 水溶液との混合乳化剤を用いてエマルションを調製した。

#### 3-4-1 目視観察

L-HPC (0.010 wt%-0.75 wt%) と SDS (0.10 CMC) の混合乳化剤で調製したエマルションの目視観察結果を Figs. 49-50 に、それぞれの条件でのエマルション相における油の体積分率  $\phi_{oil}$  を Table 10 に示す。これらの系は、全て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、調製 7 日後までエマルション相から油の染み出しがない場合をエマルションの安定化とした。

全てのエマルションで、調製から 7 日経過しても油の染み出しがなく安定化することが判った。L-HPC 濃度 0.010 wt%~0.090 wt%のエマルションでは、調製中から泡立ちは見られなかった。L-HPC 濃度 0.15 wt%のエマルションでは、攪拌直後に少し泡立ちは見られたが、7 日後には泡は消えて無くなった。L-HPC 濃度 0.30 wt%および 0.45 wt%のエマルションでは、調製中に瓶の口に到着するほどの泡が発生し、7 日後になっても泡が崩壊することはなかった。また、泡の相は、油が揮発して空洞になっている様子が見られた。L-HPC 濃度 0.60 wt%および 0.75 wt%のエマルションでは、調製中から泡立ちは見られず、L-HPC 単独エマルション (Figs. 16-19) および SDS 単独 (Fig. 40) よりもクリーミングが起こりにくい傾向が見られた。

$\phi_{oil}$  に関しては、濃度が高くなるにつれて、 $\phi_{oil}$  値が低くなることが判った。しかし、泡立ちは生じた L-HPC 濃度 0.30 wt%および 0.45 wt%のエマルションは、泡が残った影響によりエマルション相が減少し、 $\phi_{oil}$  値が 1 を超える結果となった。また、L-HPC 濃度 0.60 wt%および 0.75 wt%のエマルションでは、目視観察で見られたクリーミングが起こりにくい影響により、L-HPC 低濃度の  $\phi_{oil}$  値 (0.49-0.57) に比べて小さい値となった。

Table 10 L-HPC (0.010 wt%-0.75 wt%) と SDS (0.10 CMC) で調製した  
エマルションの油の体積分率  $\phi_{oil}$

L-HPC 濃度 [wt%]	0.010	0.020	0.040	0.075	0.090	0.15	0.30	0.45	0.60	0.75
$\phi_{oil}$	0.55	0.52	0.54	0.52	0.49	0.57	1.04	1.11	0.44	0.38

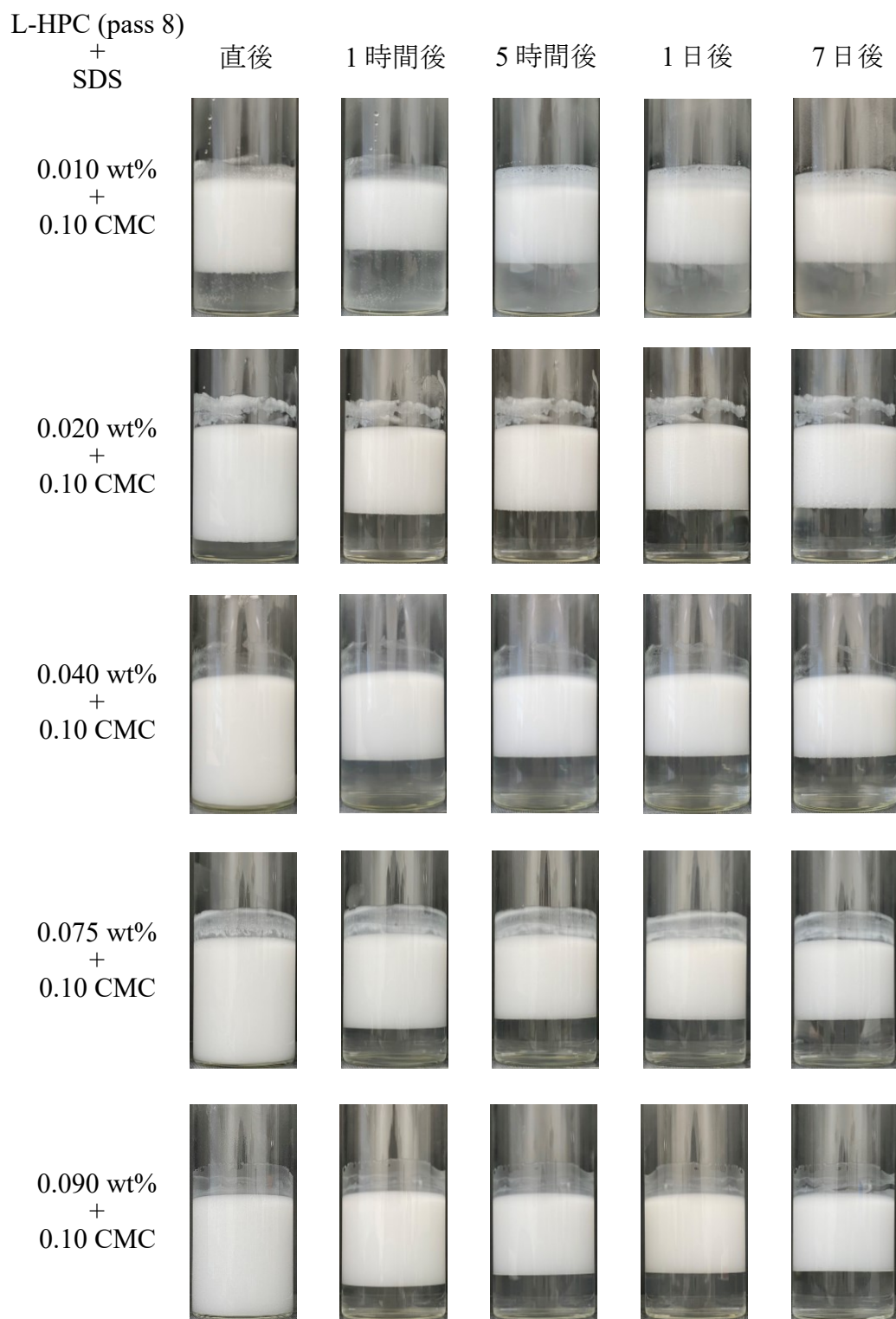


Fig. 49 Pass 8 回の L-HPC (0.010 wt%-0.090 wt%) と SDS (0.10 CMC) で調製したエマルションの目視観察画像

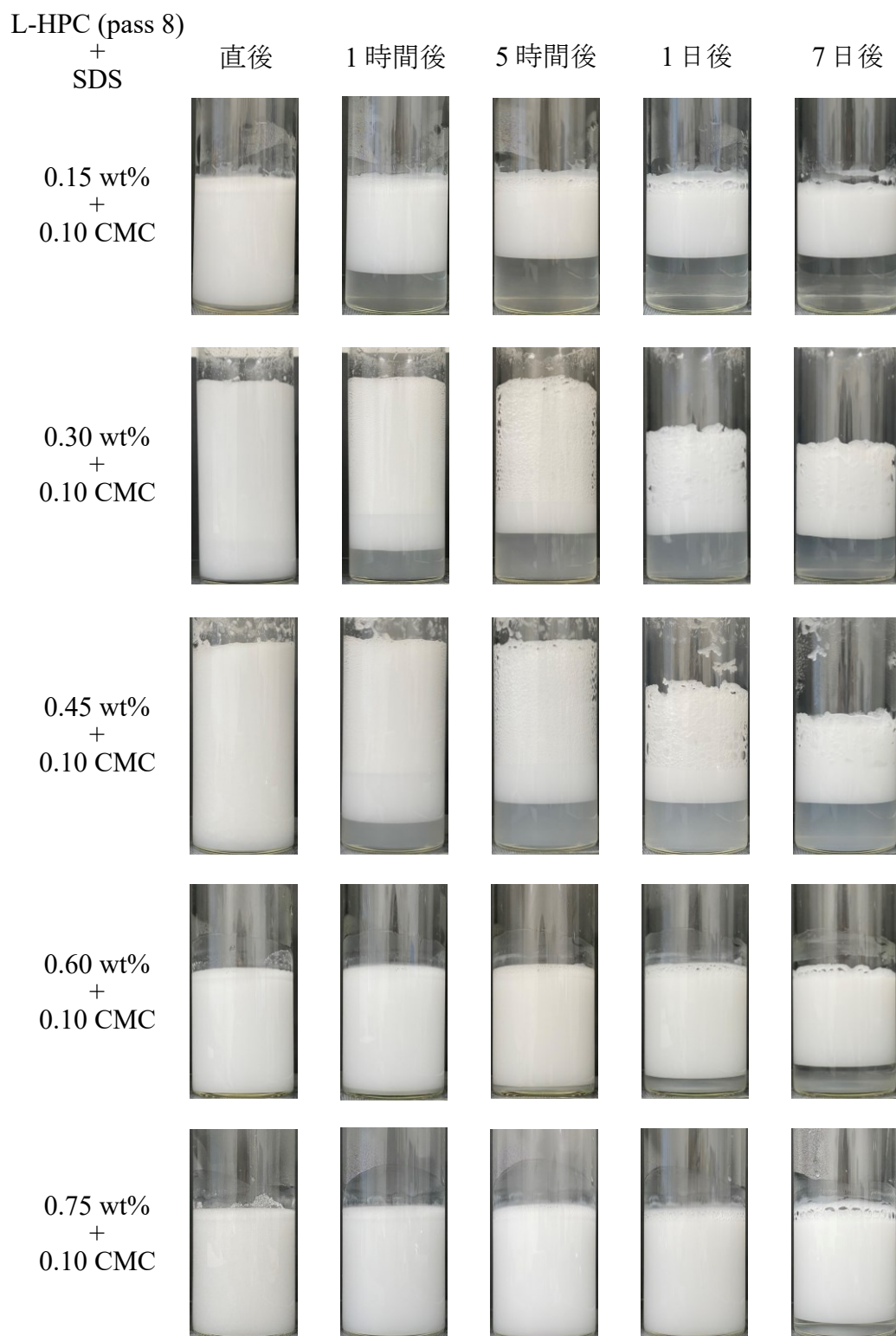


Fig. 50 Pass 8 回の L-HPC (0.15 wt%-0.75 wt%) と SDS (0.10 CMC) で調製したエマルションの目視観察画像

### 3-4-2 液滴観察

L-HPC (0.010 wt%-0.75 wt%) と SDS (0.10 CMC) の混合乳化剤で調製したエマルションの液滴観察画像を Figs. 51-54 に、それぞれのエマルションにおける調製 7 日後の液滴径分布を Figs. 55-56 に示す。また、それぞれの液滴径の経時変化を Figs. 57-58 に、L-HPC 濃度依存性を Fig. 59 に示す。

L-HPC と SDS (0.10 CMC) の混合により調製したエマルションの液滴径は、L-HPC 単独エマルションの液滴より小さくなるが、L-HPC 濃度が変化しても大きな変化は見られず、SDS (0.10 CMC) の液滴径に近い値 (約 20  $\mu\text{m}$ ) を示した。液滴径分布は、濃度の変化に対して大きな違いは見られず、SDS 単独エマルションの分布に類似していた。しかし、混合時の平均液滴径は、SDS 0.10 CMC での平均液滴径よりやや大きくなる傾向が見られた。

液滴径の経時変化においては、全ての混合条件で時間が経過しても、液滴径は大きくは変化しないことが判る。

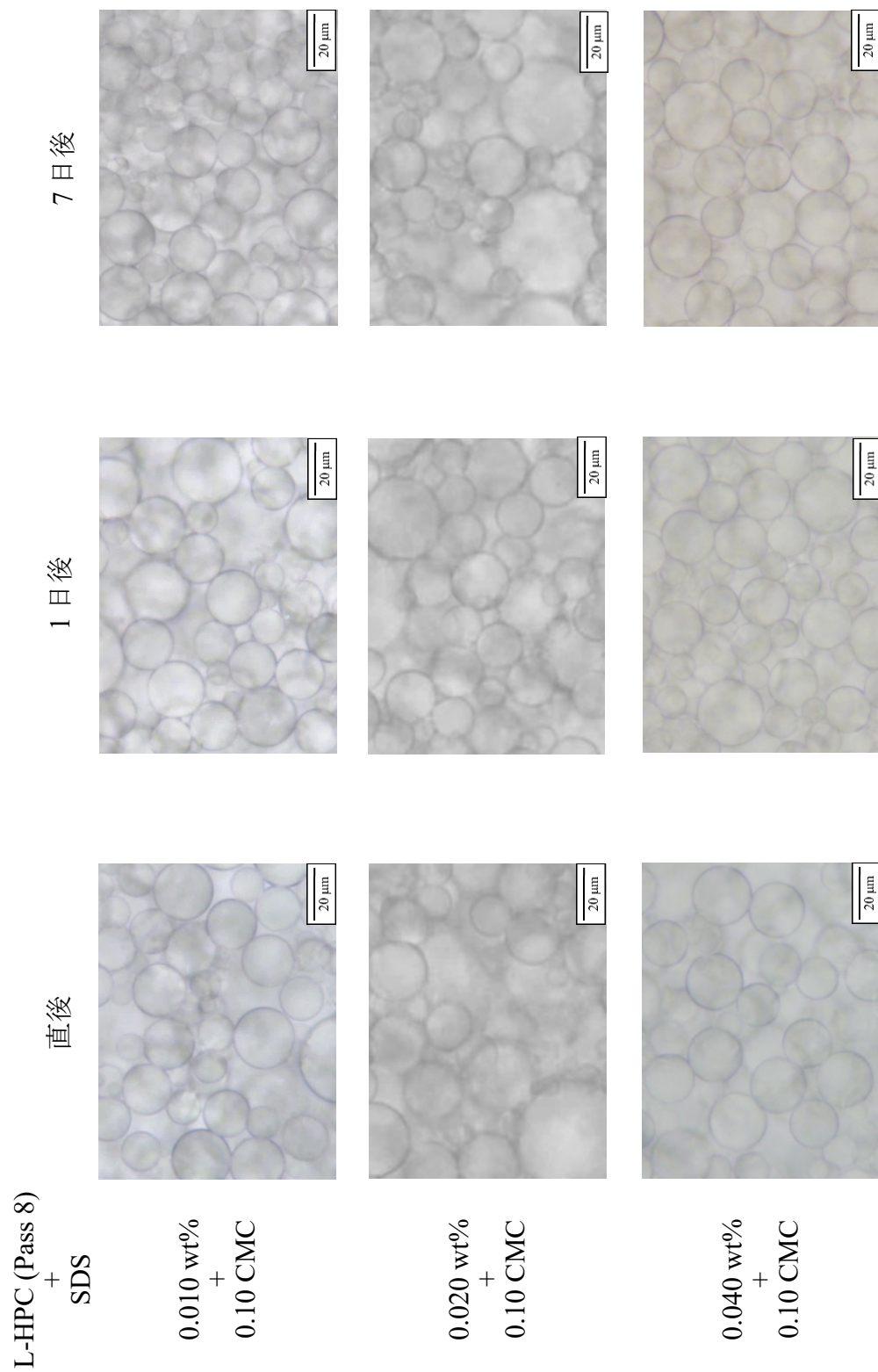


Fig. 51 Pass 8回の L-HPC (0.010 wt%-0.040 wt%) と SDS (0.10 CMC) で調製したエマルションの液滴観察画像

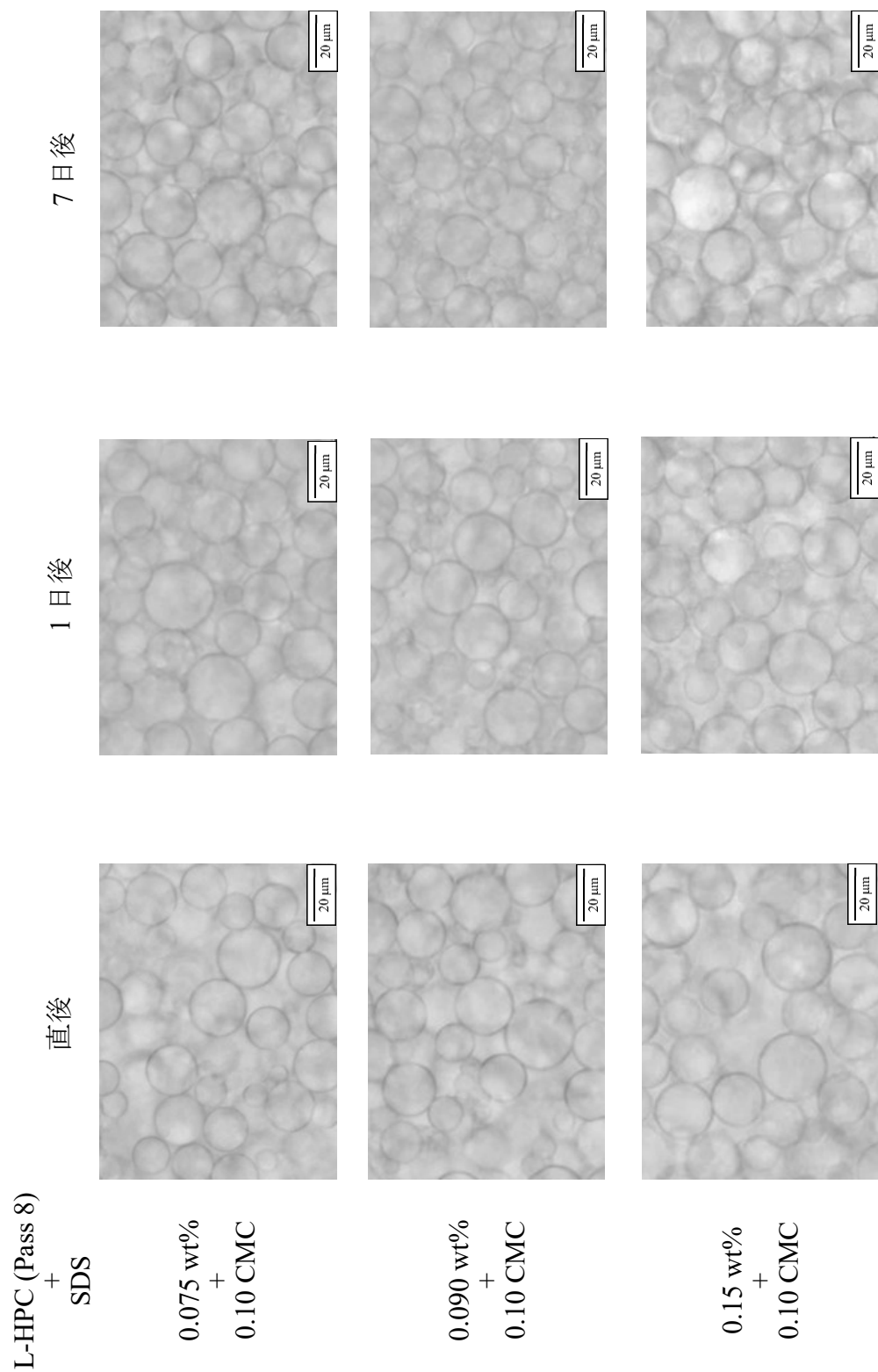


Fig. 52 Pass 8 回の L-HPC (0.075 wt%-0.15 wt%) と SDS (0.10 CMC) で調製したエマルションの液滴観察画像



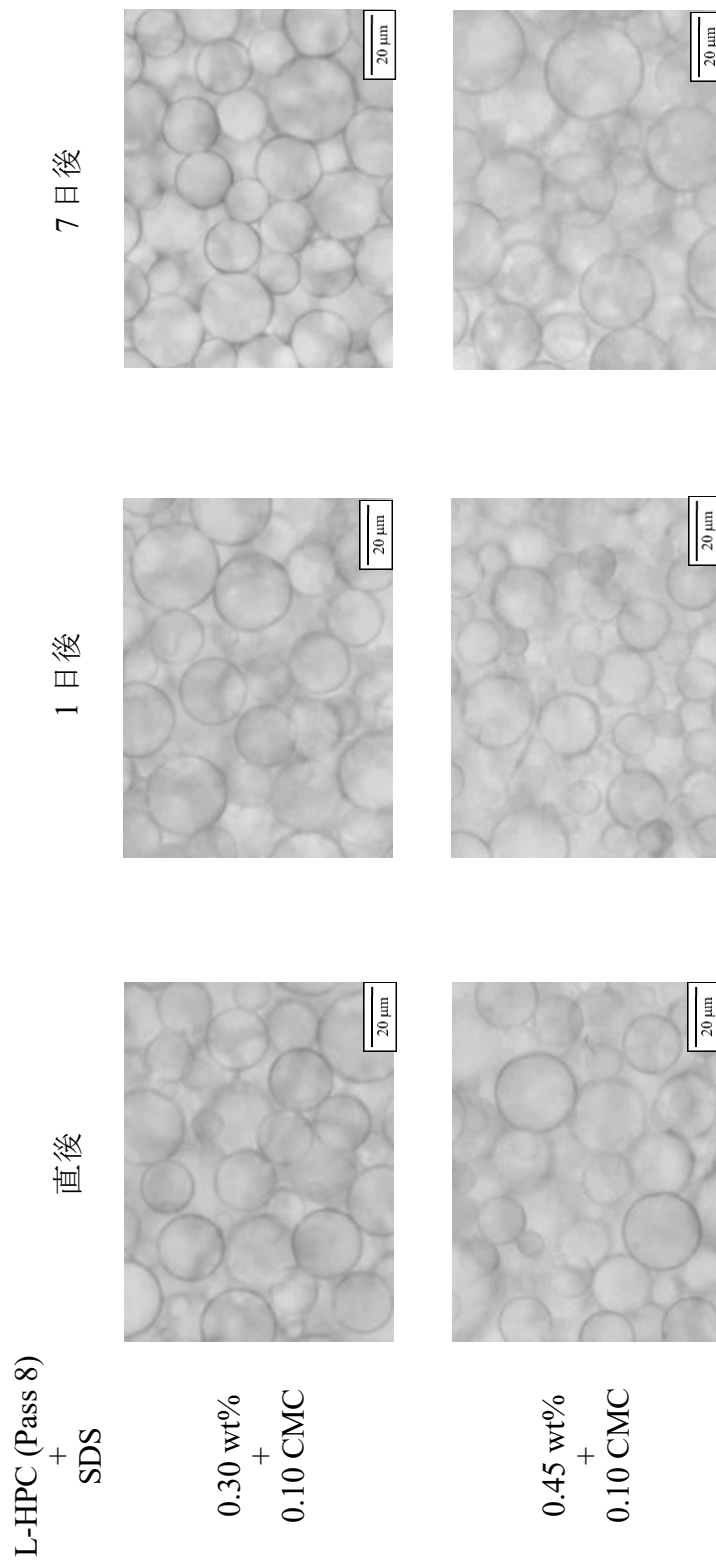


Fig. 53 Pass 8回のL-HPC (0.30 wt%、0.45 wt%) と SDS (0.10 CMC) で調製したエマルションの液滴観察画像

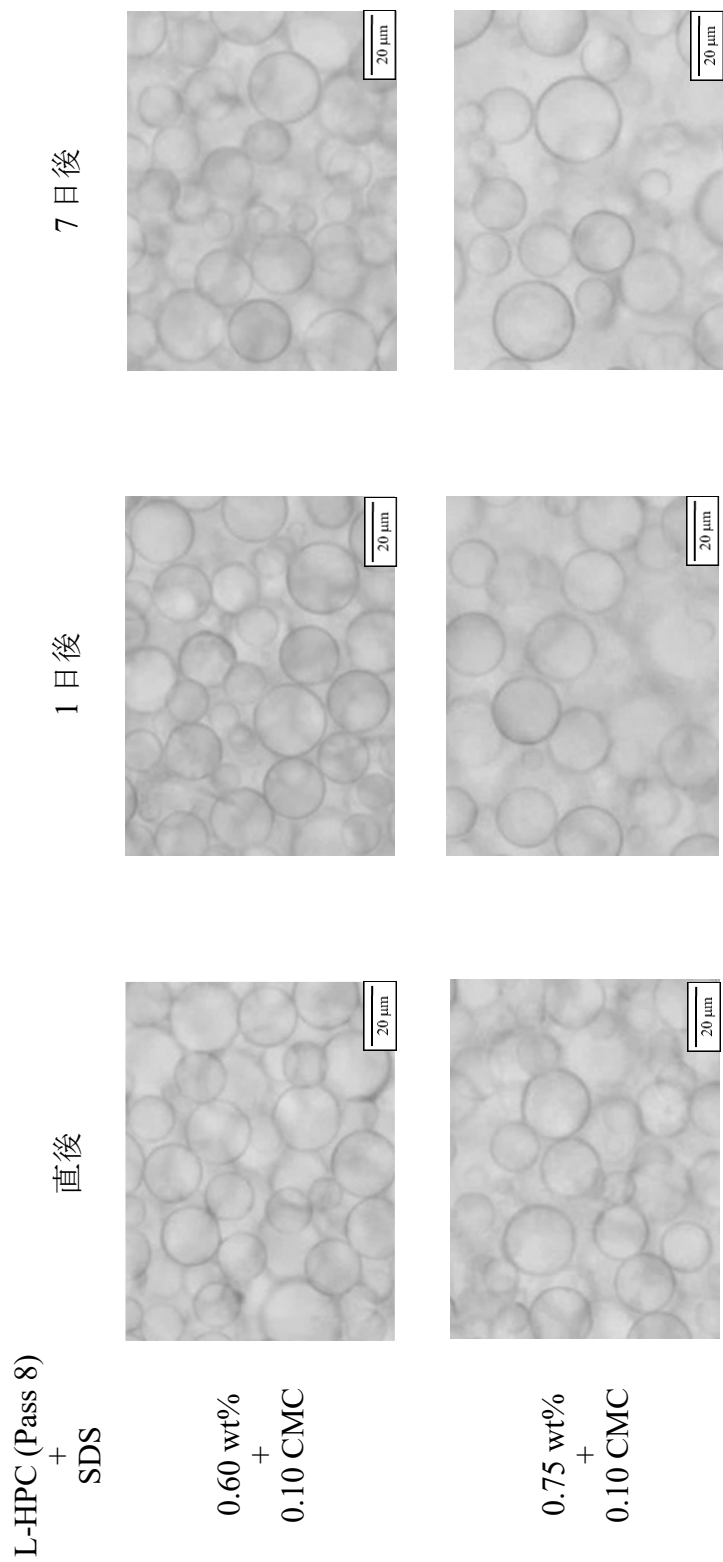


Fig. 54 Pass 8 回の L-HPC (0.60 wt%、0.75 wt%) と SDS (0.10 CMC) で調製したエマルションの液滴観察画像

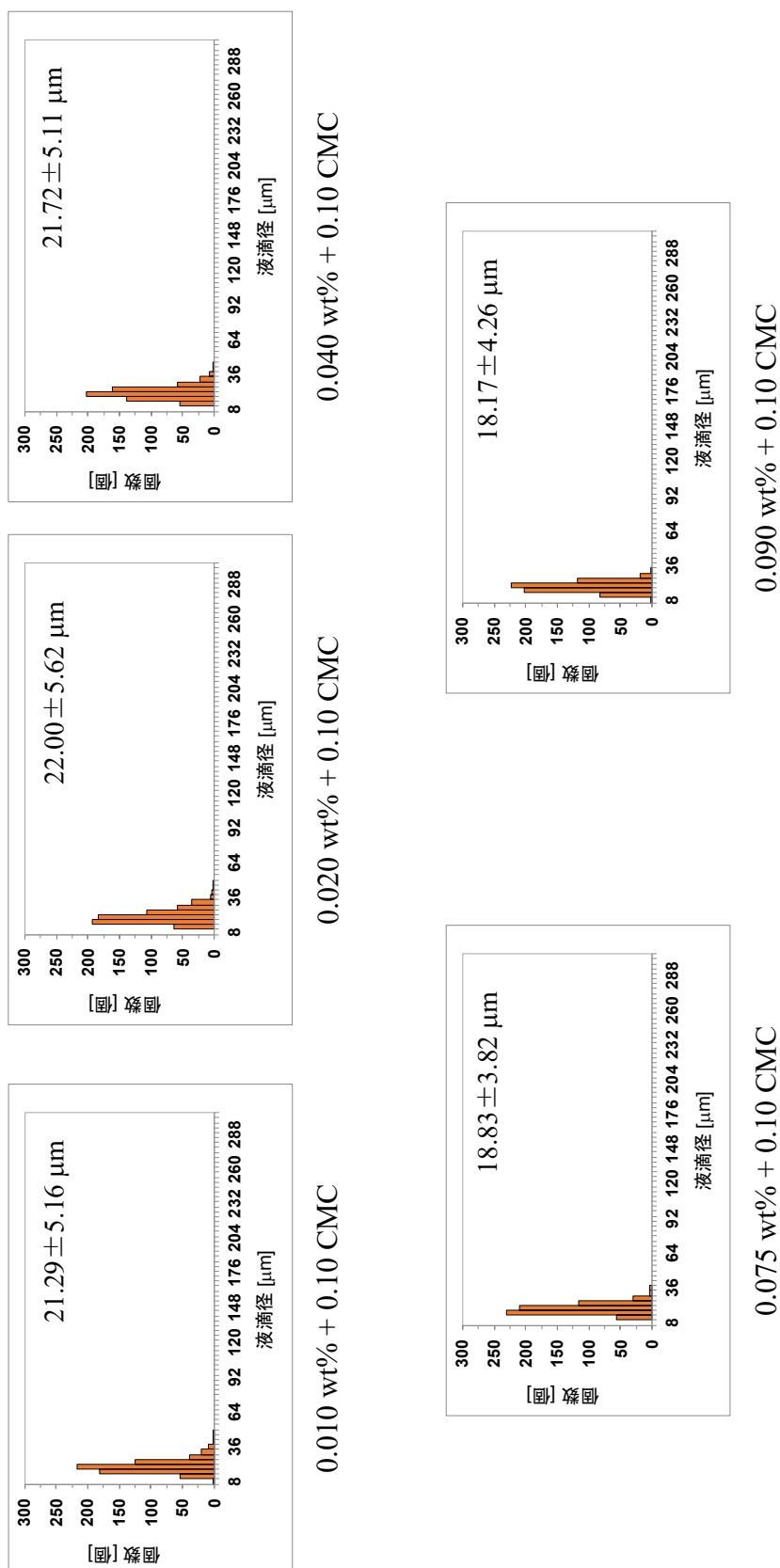


Fig. 55 Pass 8回の L-HPC (0.010 wt%-0.040 wt%) と SDS (0.10 CMC) で調製した  
エマルションの調製 7 日後の液滴径分布

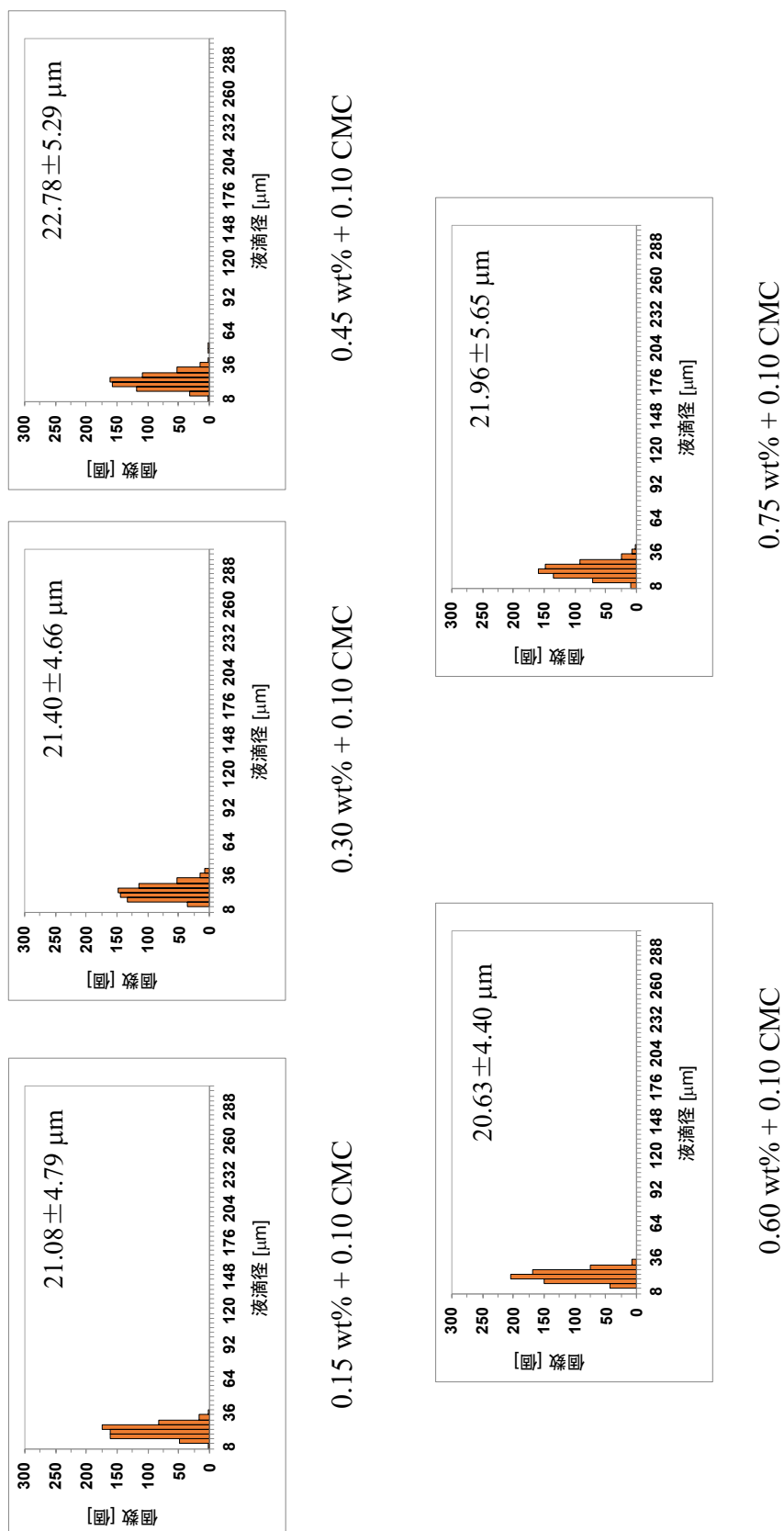


Fig. 56 Pass 8 回の L-HPC (0.15 wt%-0.75 wt%) と SDS (0.10 CMC) で調製したエマルションの調製 7 日後の液滴径分布

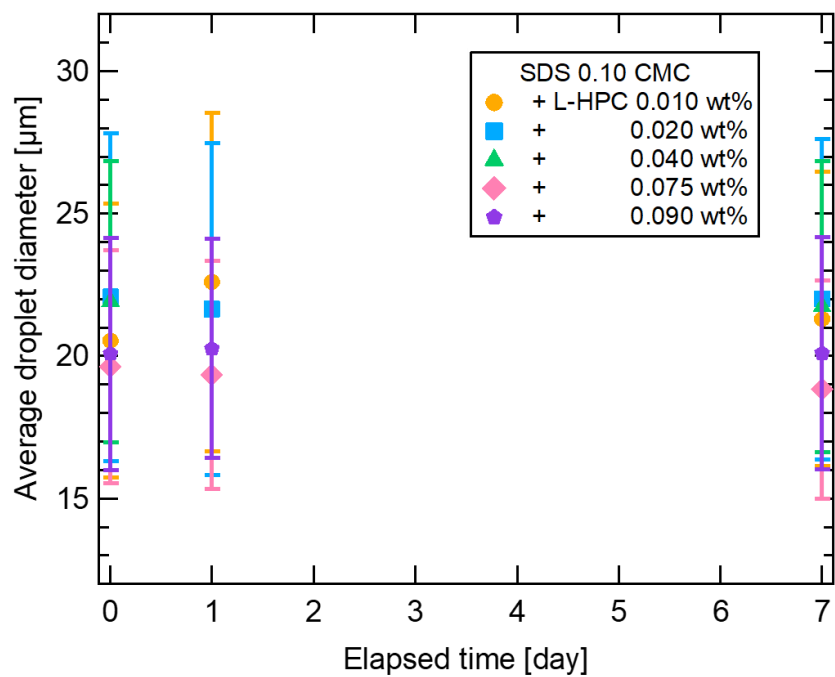


Fig. 57 Pass 8 回の L-HPC (0.010 wt%-0.090 wt%) と SDS (0.10 CMC) のみで調製したエマルションの液滴径の時間依存性

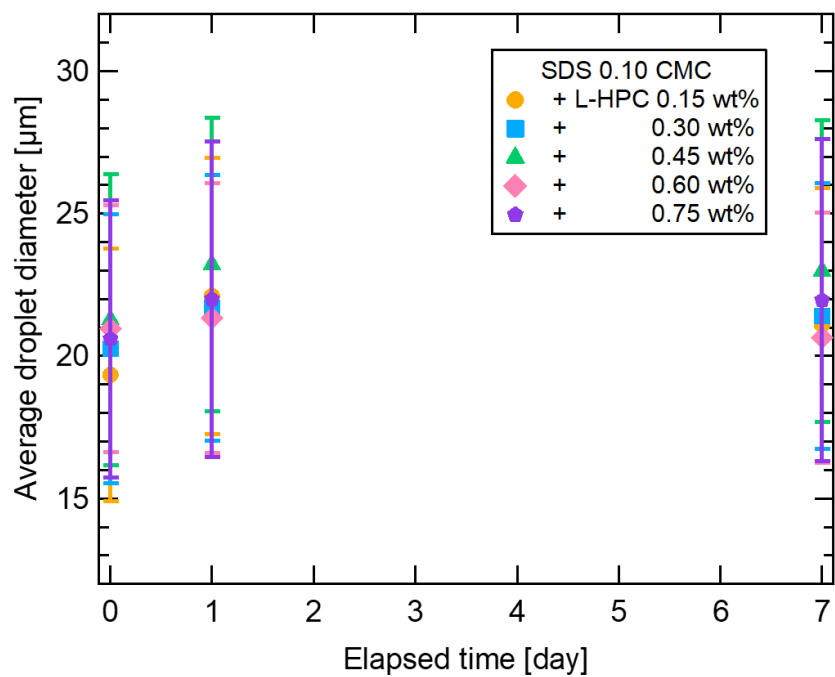


Fig. 58 Pass 8 回の L-HPC (0.15 wt%-0.75 wt%) と SDS (0.10 CMC) のみで調製したエマルションの液滴径の時間依存性

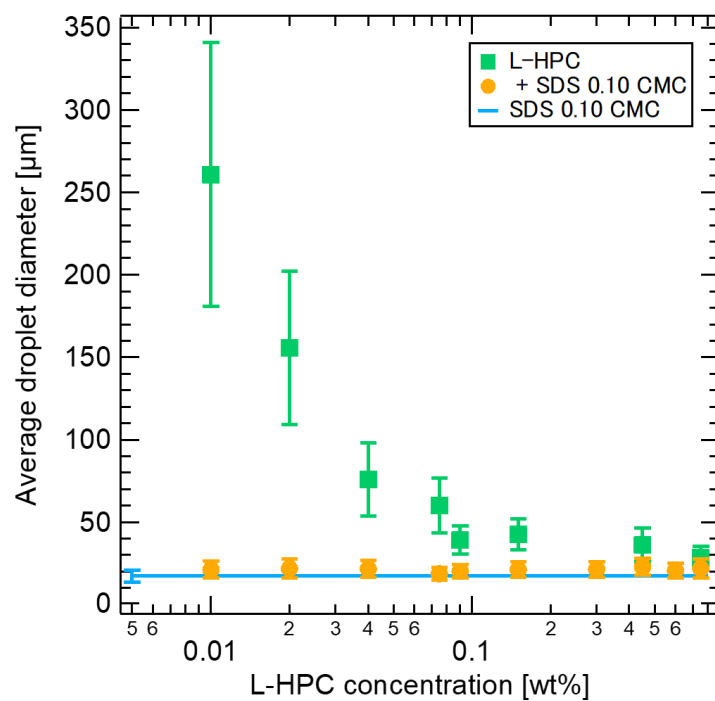


Fig. 59 Pass 8 回の L-HPC (0.010 wt%-0.75 wt%) と SDS (0.10 CMC) のみで調製したエマルションの液滴径の濃度依存性

### 3-4-3 動的粘弾性測定

調製から 7 日後以上経過した安定したエマルションについて動的粘弾性測定のみ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。L-HPC（0.010 wt%-0.75 wt%）と SDS（0.10 CMC）の混合乳化剤で調製したエマルションの粘弾性測定結果を Figs. 60-61 に示す。なお、調製 7 日後まで泡が崩壊しなかった L-HPC 0.30 wt% および 0.40 wt% の混合条件では、泡相を除いたエマルション相の中央部からサンプルを採取し測定したが、揮発による油の量や泡に乳化剤が存在することによるエマルション相中の乳化剤の量が増えている可能性があり、他のエマルションに比べて正確に測定ができていないため、参考値とする。

動的粘弾性測定による弾性率のみずみ依存性の結果より、全てのエマルションで  $G'$  値がみずみに依存しない線形領域が見られ、その領域で  $G' > G''$  を示したことから、エマルションは固体的な性質であることが判った。線形領域は L-HPC の安定化最小濃度以下の 0.010 wt% では、L-HPC 単独では線形領域が見られなかったのに対し、安定化最小濃度の SDS と混合すると線形領域が見られ、L-HPC 単独よりもみずみ（変形）に対して安定していることが判る。

線形領域において貯蔵弾性率  $G'$  を平均化し、L-HPC 濃度依存性を調査した（Fig. 62）。L-HPC 0.010 wt%-0.45 wt% では L-HPC 濃度に依存せず、 $G'$  値は 10-30 Pa であったが、より高濃度である L-HPC 0.60 wt% および 0.75 wt% では L-HPC 濃度が高くなるにつれて  $G'$  値が低下し、最終的に約 4 Pa までとかなり低下した。また、全ての混合条件で、 $G'$  値は L-HPC および SDS のどちらの単独エマルションよりも低下した。特に、高濃度の L-HPC 0.75 wt% では、混合時の  $G'$  値は L-HPC 単独よりも約 350 Pa とかなり低下した。

また、応力が変動し始めるみずみである臨界みずみを求め、L-HPC 濃度依存性を調査した（Fig. 63）。L-HPC 濃度が大きくなるほど、臨界みずみの大きさも大きくなっていく傾向が見られた。

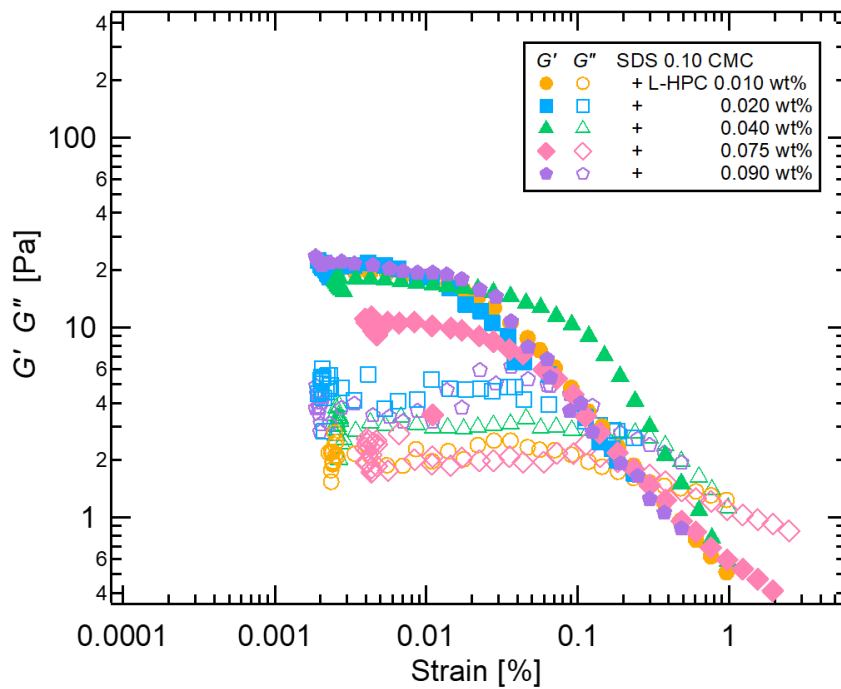


Fig. 60 Pass 8回の L-HPC (0.010 wt%-0.090 wt%) と SDS (0.10 CMC) の混合により調製したエマルションの弾性率のひずみ依存性

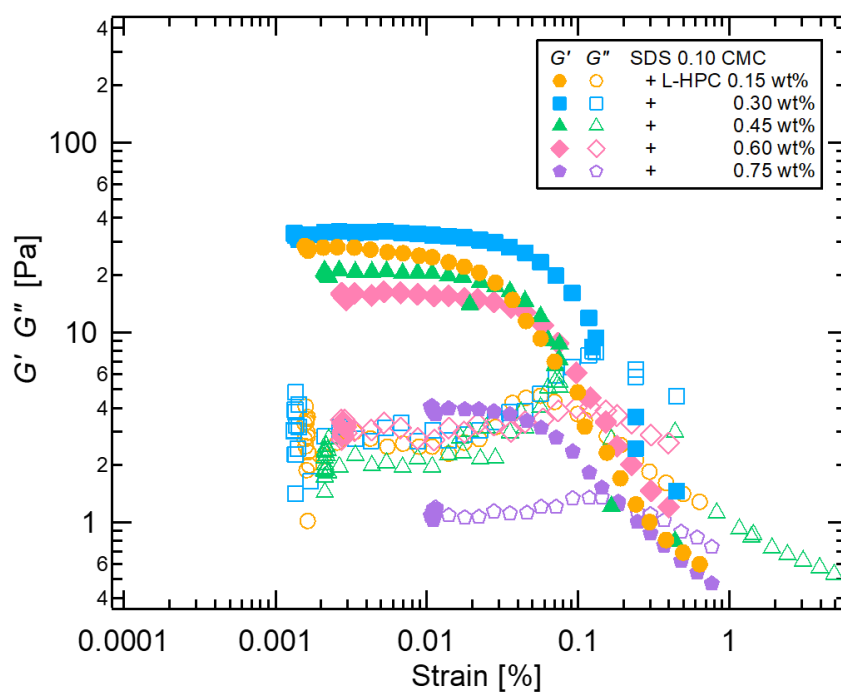


Fig. 61 Pass 8回の L-HPC (0.15 wt%-0.75 wt%) と SDS (0.10 CMC) の混合により調製したエマルションの弾性率のひずみ依存性



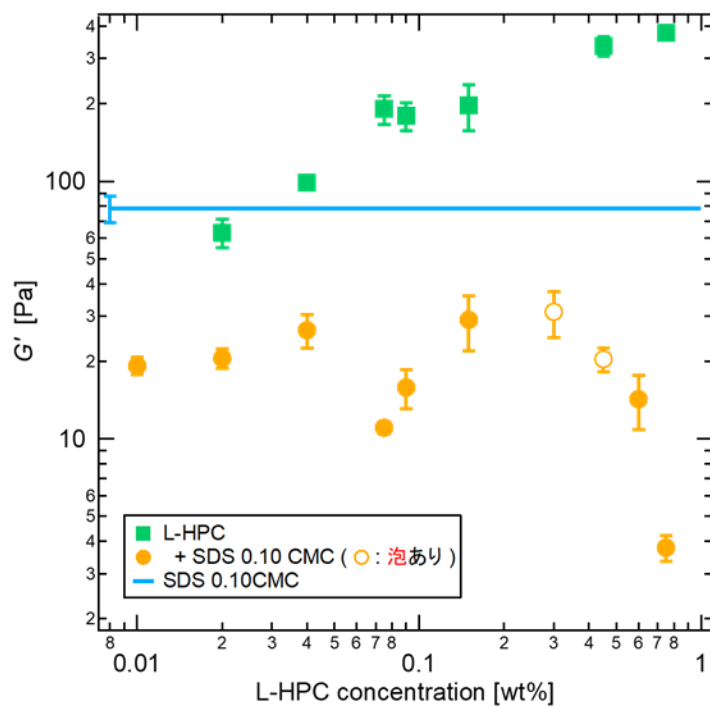


Fig. 62 Pass 8回の L-HPC (0.010 wt%-0.090 wt%) と SDS (0.10 CMC) の混合により調製したエマルションの貯蔵弾性率  $G'$  の L-HPC 濃度依存性

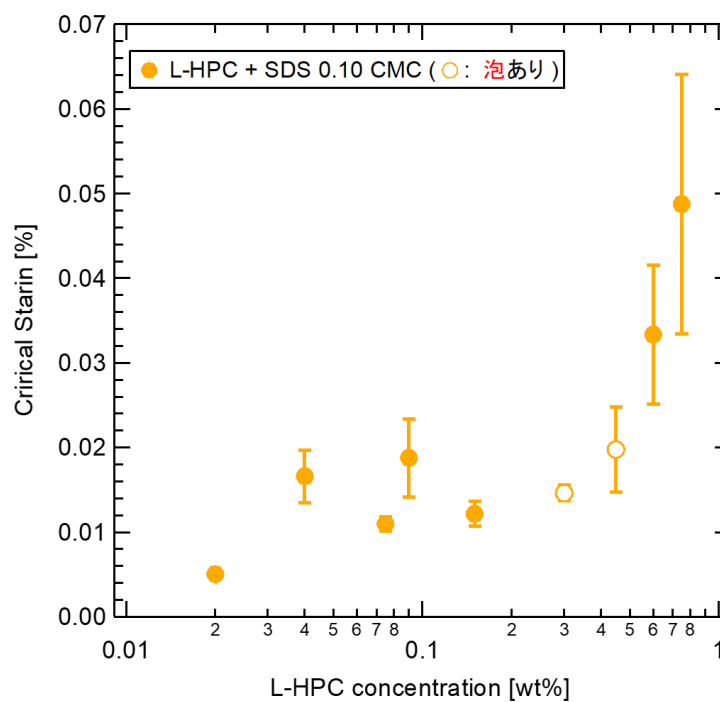


Fig. 63 Pass 8回の L-HPC (0.020 wt%-0.75 wt%) と SDS (0.10 CMC) の混合により調製したエマルションの臨界ひずみの L-HPC 濃度依存性

### 3-5 L-HPC (Pass 8 回) 0.020 wt%と SDS の混合乳化剤を用いた エマルションの特性評価

以下では、どちらの乳化剤も安定化最小濃度以上での混合となる、高圧印加が Pass 8 回で濃度 0.020 wt%の L-HPC サスペンションと SDS 水溶液との混合乳化剤を用いてエマルションを調製した。

#### 3-5-1 目視観察

L-HPC (0.020 wt%) と SDS (0.050 CMC-0.50 CMC) の混合乳化剤で調製したエマルションの目視観察結果を Figs. 64-65 に、それぞれの条件でのエマルション相における油の体積分率  $\phi_{oil}$  を Table 11 に示す。これらの系は、全て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、調製 7 日後までエマルション相から油の染み出しがない場合をエマルションの安定化とした。

全てのエマルションで、調製から 7 日経過しても油の染み出しがなく安定化することが判った。また、どの濃度条件でも泡立ちは見られなかった。

$\phi_{oil}$  に関しては、 $\phi_{oil}$  値は 0.52-0.64 の値で大きくは違いがないが、その中でも濃度が高くなるにつれて、 $\phi_{oil}$  値が大きくなることが判った。

Table 11 Pass 8 回の L-HPC (0.020 wt%) と SDS (0.050 CMC-0.50 CMC) で  
調製したエマルションの油の体積分率  $\phi_{oil}$

SDS 濃度 [CMC]	0.050	0.10	0.20	0.30	0.40	0.50
$\phi_{oil}$	0.56	0.52	0.56	0.57	0.60	0.64

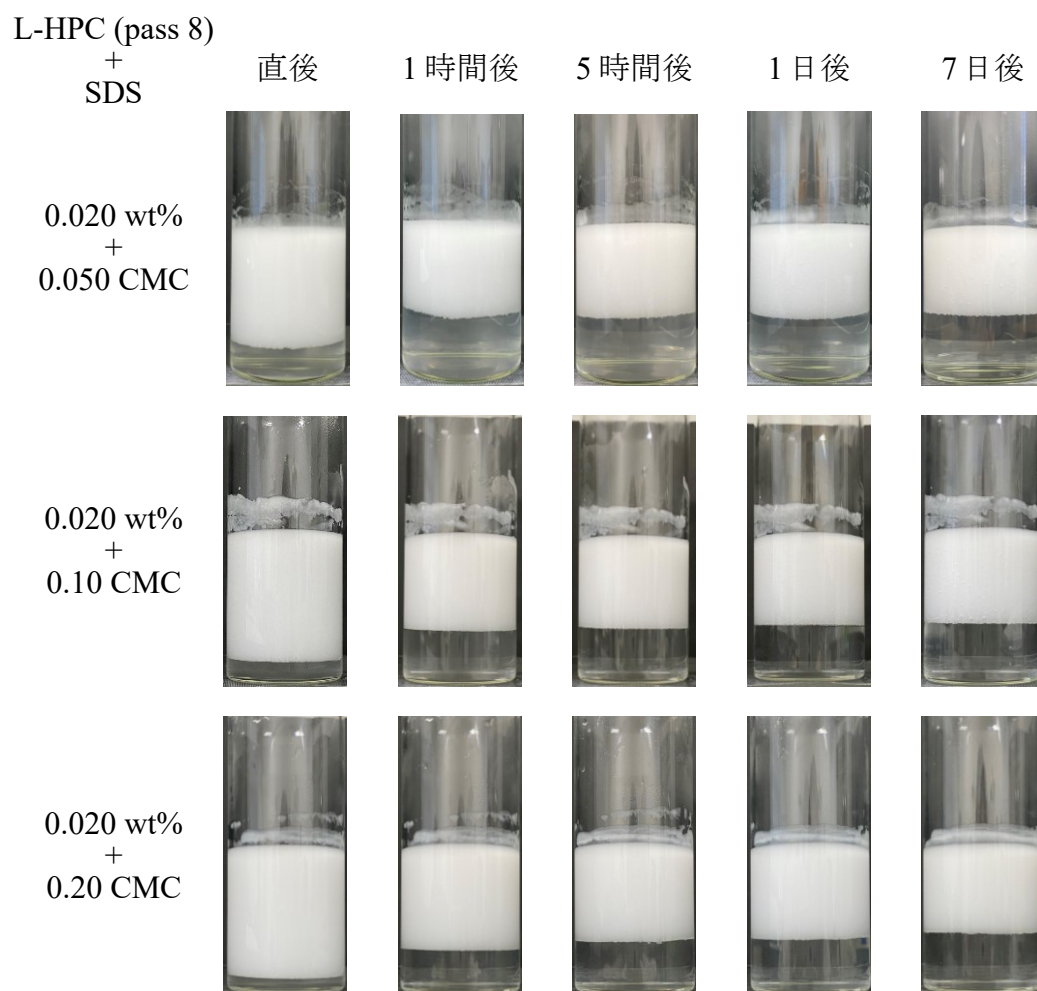


Fig. 64 Pass 8 回の L-HPC (0.020 wt%) と SDS (0.050 CMC-0.20 CMC) で調製したエマルションの目視観察画像

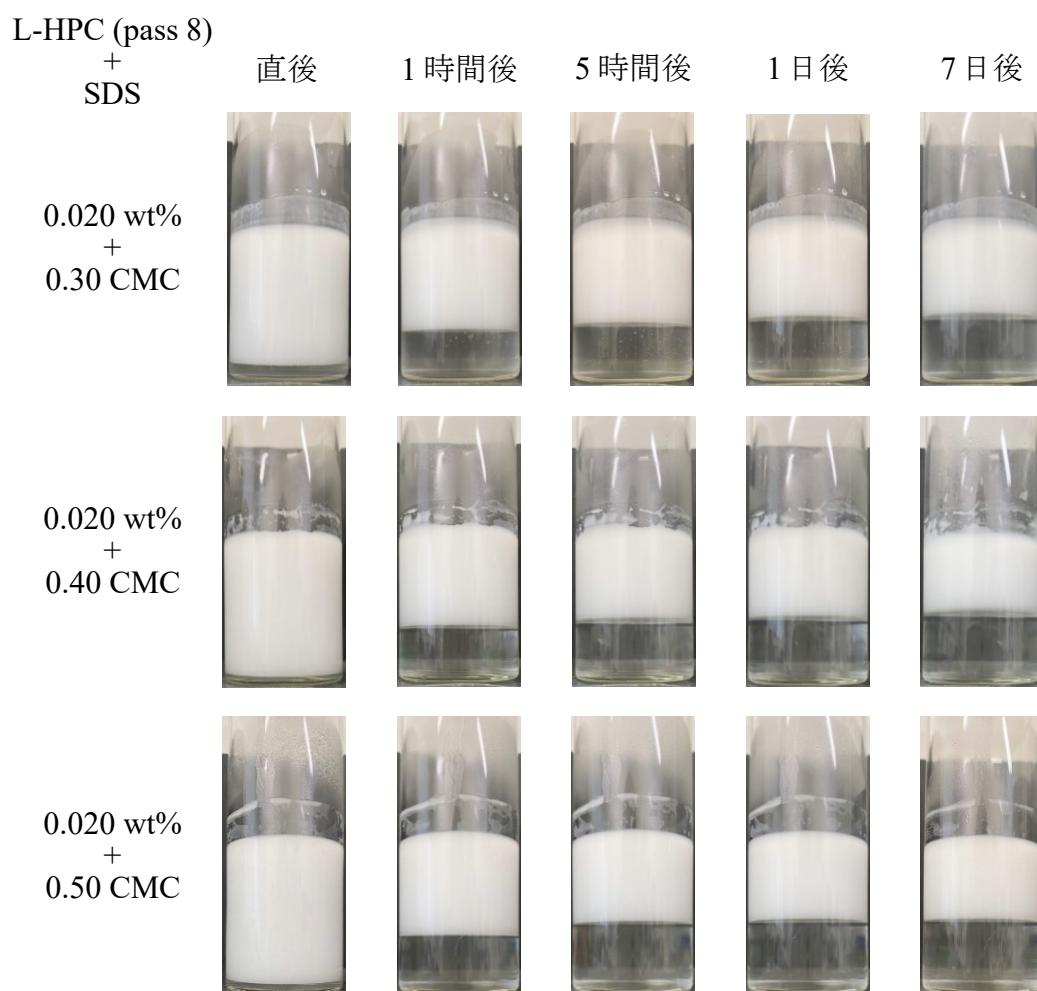


Fig. 65 Pass 8 回の L-HPC (0.020 wt%) と SDS (0.30 CMC-0.50 CMC) で調製したエマルジョンの目視観察画像

### 3-5-2 液滴観察

L-HPC (0.020 wt%) と SDS (0.050 CMC-0.50 CMC) の混合乳化剤で調製したエマルションの液滴観察画像を Figs. 66-67 に、それぞれのエマルションにおける調製 7 日後の液滴径分布を Fig. 68 に示す。また、それぞれのエマルションでの平均液滴径の経時変化を Fig. 69-70 に、SDS 濃度依存性を Fig. 71 に示す。

L-HPC (0.020 wt%) と SDS の混合により調製したエマルションの液滴径は、どの混合条件でも L-HPC 単独エマルションの液滴より小さくなるが、SDS の安定化最小濃度以下である 0.050 CMC では SDS 単独エマルションの液滴より大きいことが判った。一方で、SDS の安定化最小濃度以上の 0.10 CMC 以上の混合条件では、SDS 濃度が変化しても大きな変化は見られず、SDS の液滴径に近い値 (約 18 $\mu\text{m}$ ) を示した。液滴径分布は、SDS 濃度が低い (0.050 CMC) では分布幅がやや大きい、濃度が高くなるにつれて分布幅が狭く、シャープな傾向が見られた。また、SDS が高濃度 (0.10 CMC-0.50 CMC) では SDS 単独と似た分布であった。

液滴径の経時変化においては、SDS 0.050 CMC では時間が経過するにつれて液滴径が大きくなったが、0.10 CMC 以上では時間が経過しても、液滴径は大きくは変化しないことが判る。

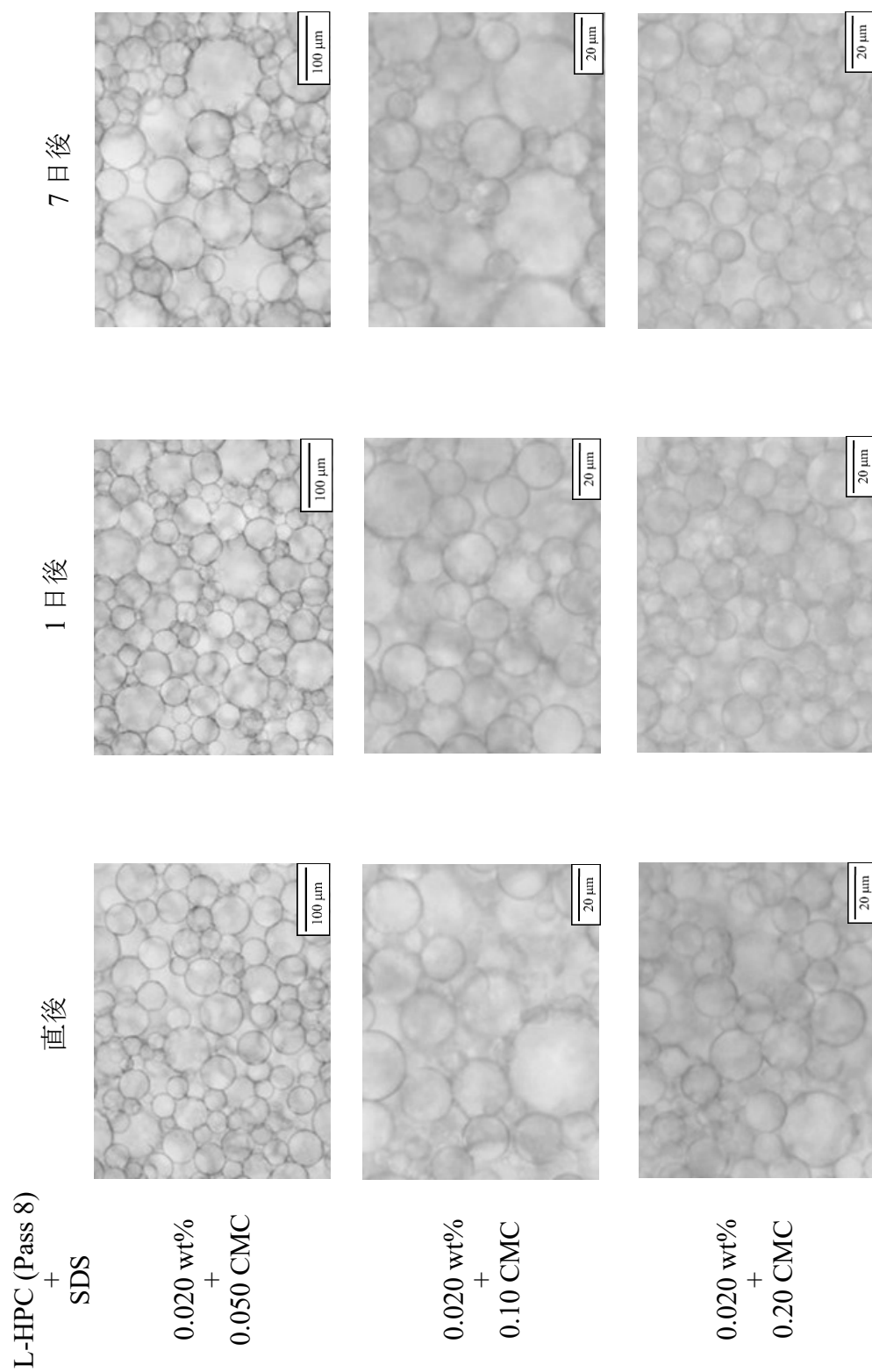


Fig. 66 L-HPC (0.020 wt%) と SDS (0.050 CMC-0.20 CMC) で調製したエマルションの液滴観察画像

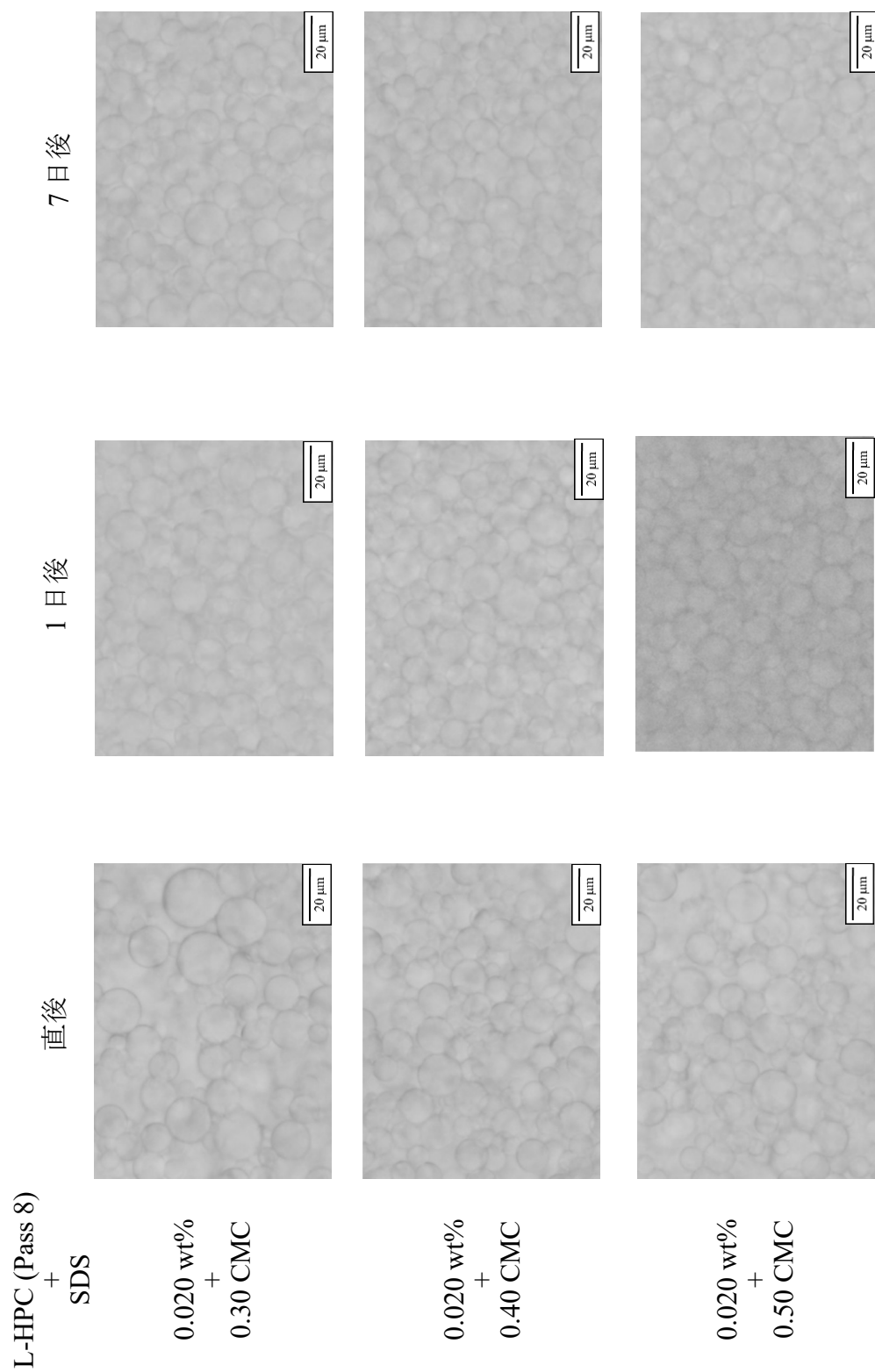


Fig. 67 L-HPC (0.020 wt%) と SDS (0.30 CMC-0.50 CMC) で調製したエマルションの液滴観察画像

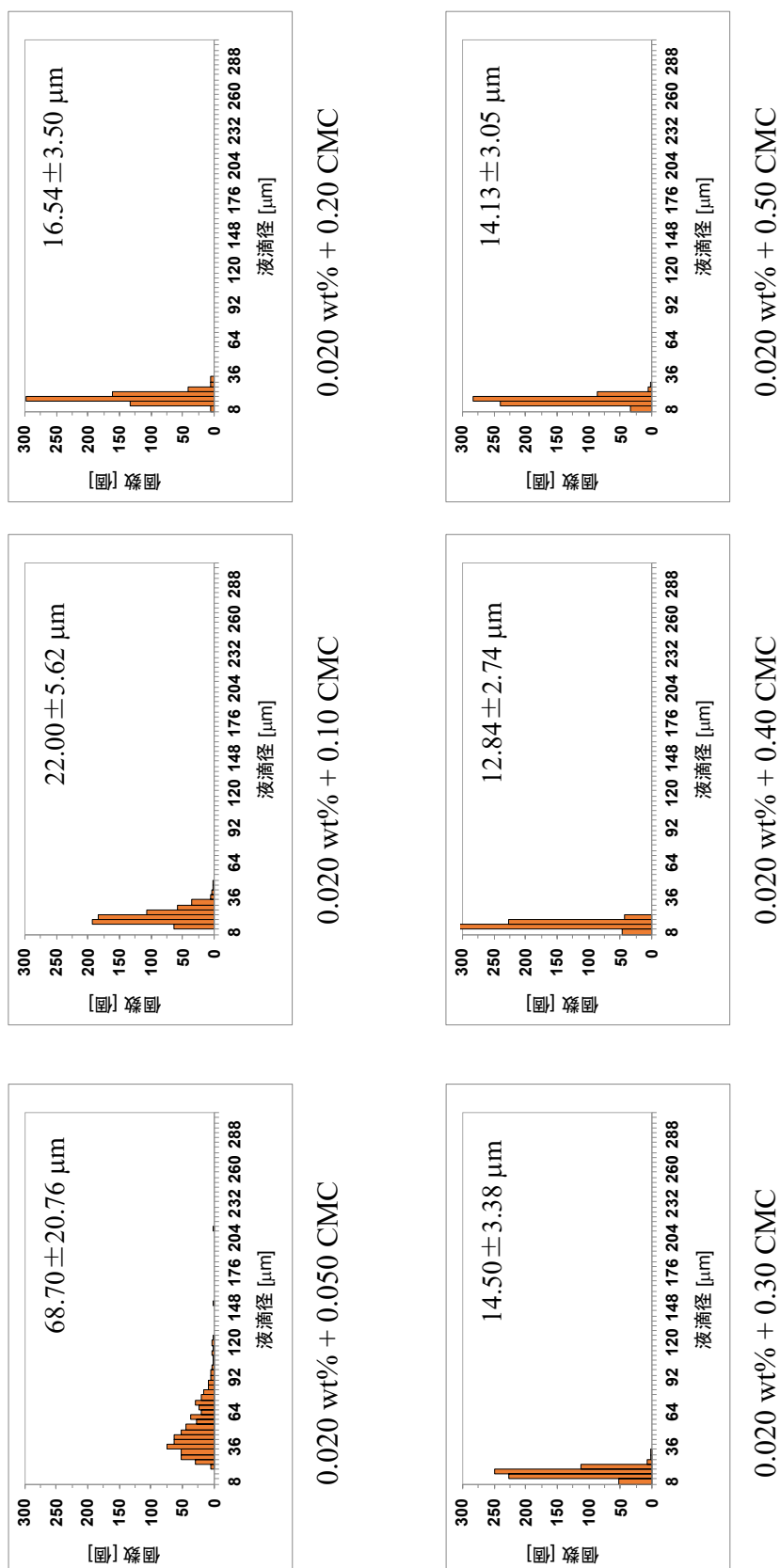


Fig. 68 Pass 8 回の L-HPC (0.020 wt) と SDS (0.050 CMC-0.50 CMC) で調製した  
エマルジョンの調製 7 日後の液滴径分布



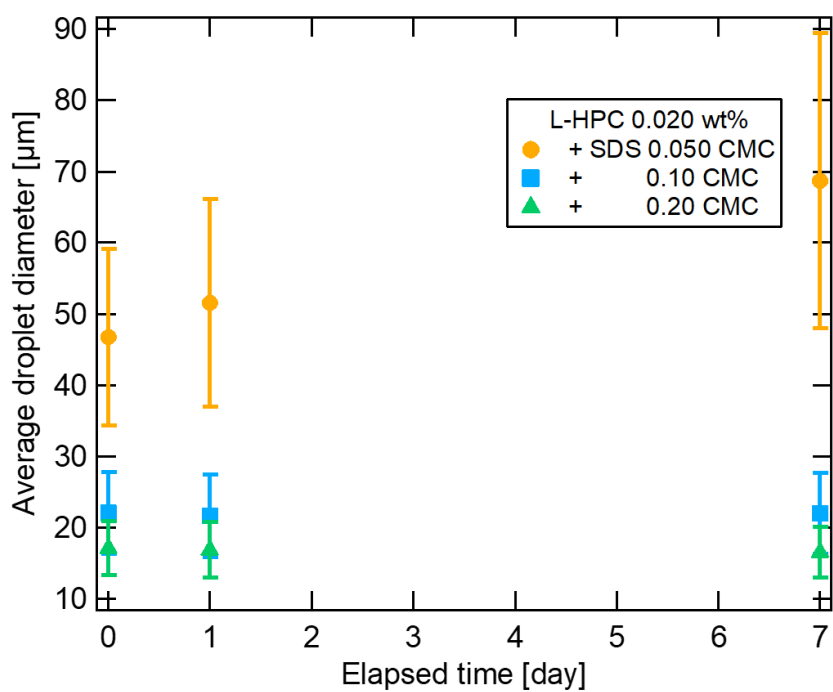


Fig. 69 Pass 8回の L-HPC (0.020 wt%) と SDS (0.050 CMC-0.20 CMC) で調製したエマルションの液滴径の時間依存性

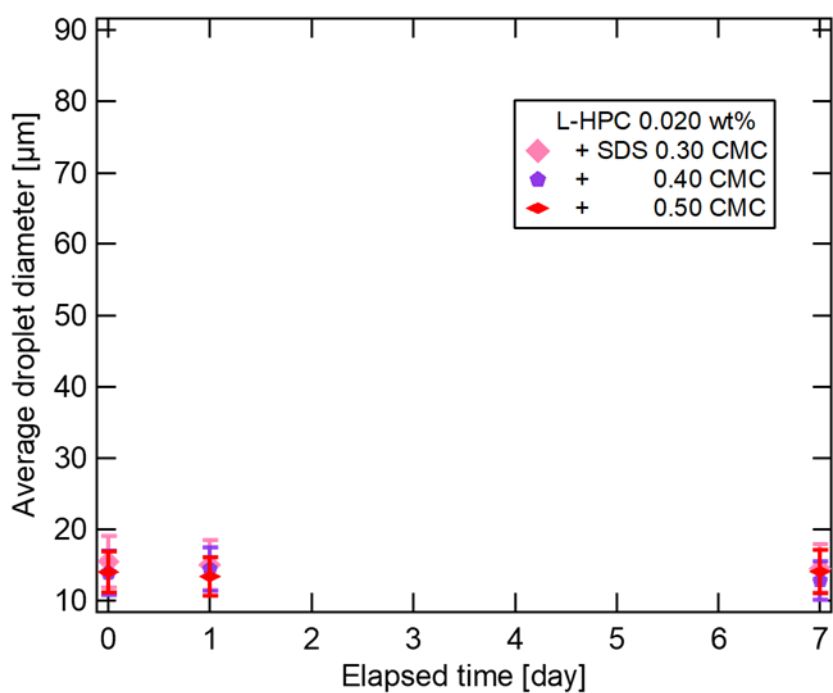


Fig. 70 Pass 8回の L-HPC (0.020 wt%) と SDS (0.30 CMC-0.50 CMC) で調製したエマルションの液滴径の時間依存性

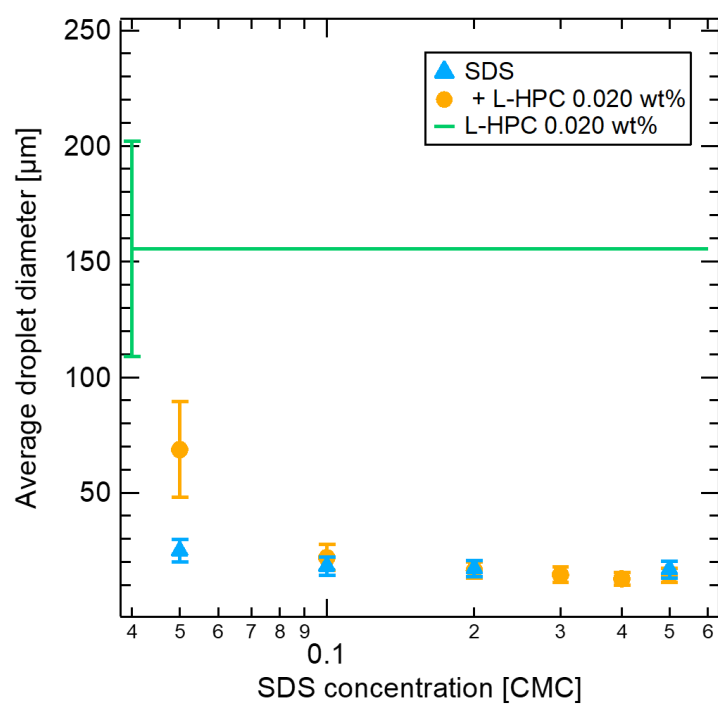


Fig. 71 Pass 8 回の L-HPC (0.020 wt%) と SDS (0.050 CMC-0.50 CMC) で調製したエマルションの液滴径の SDS 濃度依存性

### 3-5-3 動的粘弾性測定

調製から 7 日後以上経過した安定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。L-HPC（0.020 wt%）と SDS（0.050 CMC-0.50 CMC）の混合乳化剤で調製したエマルションの粘弾性測定結果を Fig. 72 に示す。

動的粘弾性測定による弾性率のひずみ依存性の結果より、全てのエマルションで  $G'$  値がひずみに依存しない線形領域が見られ、その領域で  $G' > G''$  を示したことから、エマルションは固体的な性質であることが判った。また、SDS 濃度が高くなるほど、線形領域の大きさが広くなり、ひずみ（変形）に対してより安定していることが判る。

線形領域において貯蔵弾性率  $G'$  を平均化し、L-HPC 濃度依存性を調査した (Fig. 73)。混合条件において、SDS 濃度が高くなるにつれて  $G'$  値が増加し、SDS 0.50CMC での混合条件では最終的に約 100 Pa まで増加し、SDS 単独エマルションに近い値を示した。また、SDS 濃度が低い 0.050 CMC-0.20 CMC では L-HPC 単独エマルションより  $G'$  値が低下するが、SDS 濃度 0.30 CMC で L-HPC 単独エマルションと近い  $G'$  値を示し、SDS 濃度が高い 0.40 CMC および 0.50 CMC では L-HPC 単独エマルションより  $G'$  値が増加する傾向が見られた。

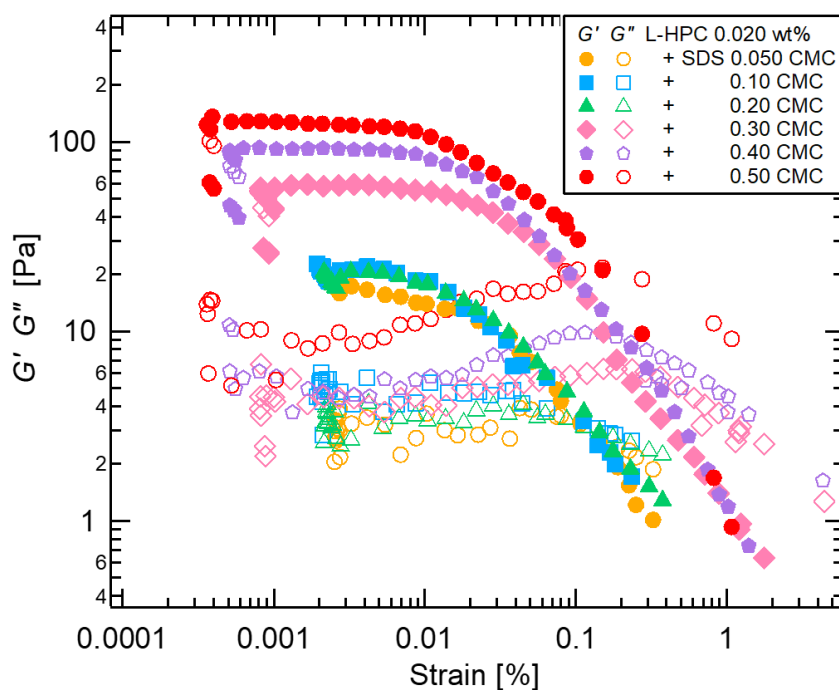


Fig. 72 Pass 8 回の L-HPC (0.020 wt%) と SDS (0.050 CMC-0.50 CMC) で調製したエマルションの弾性率のひずみ依存性

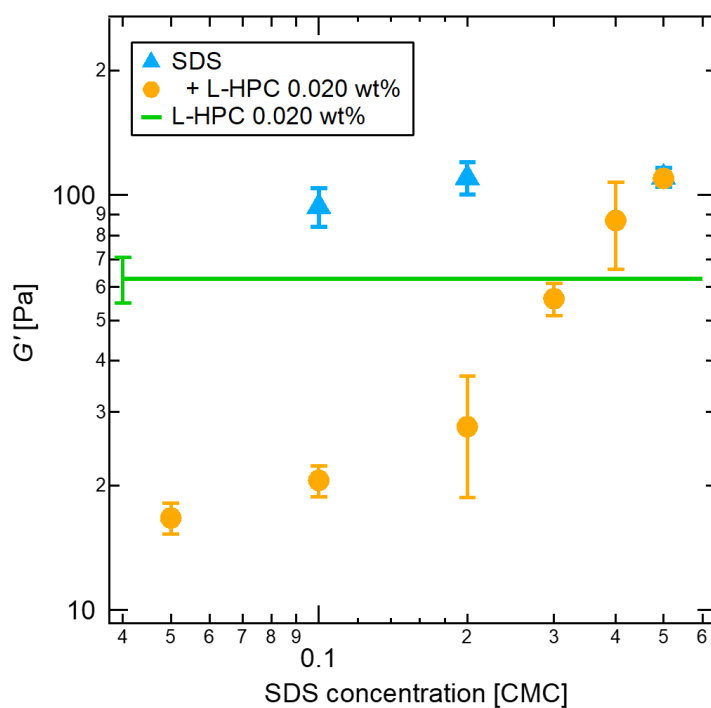


Fig. 73 Pass 8 回の L-HPC (0.020 wt%) と SDS (0.050 CMC-0.50 CMC) で調製したエマルションの貯蔵弾性率  $G'$  の SDS 濃度依存性

### 3-6 L-HPC (Pass 4, 8, 12 回) 0.010 wt%と SDS の混合乳化剤を用いたエマルションの特性評価

以下では、どちらの乳化剤も安定化最小濃度以下での混合となる、高圧印加が Pass 4, 8, 12 回で濃度 0.010 wt%の L-HPC サスペンションと SDS 水溶液との混合乳化剤を用いてエマルションを調製した。

#### 3-6-1 目視観察

Pass 4 の L-HPC (0.010 wt%) と SDS (0.010 CMC-0.10 CMC) の混合乳化剤で調製したエマルションの目視観察結果を Fig. 74 に、Pass 8 の L-HPC (0.010 wt%) と SDS (0.001 CMC-0.10 CMC) の混合乳化剤で調製したエマルションの目視観察結果を Figs. 75-76 に、Pass 12 の L-HPC (0.010 wt%) と SDS (0.025 CMC-0.10 CMC) の混合乳化剤で調製したエマルションの目視観察結果を Fig. 77 に示す。また、それぞれの条件でのエマルション相における油の体積分率  $\phi_{oil}$  を Tables 12-14 に示す。これらの系は、全て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、調製 7 日後までエマルション相から油の染み出しがない場合をエマルションの安定化とした。

全ての Pass 条件かつ全ての濃度条件におけるエマルションで、調製から 7 日経過しても油の染み出しがなく安定化することが判った。これは、L-HPC と SDS が共に安定化最小濃度以下でも、混合することでエマルションを安定化させられることを示した。

$\phi_{oil}$  に関しては、Pass 4 回では  $\phi_{oil}$  値は 0.57-0.66 で、Pass 8 回では  $\phi_{oil}$  値は 0.55-0.68 で、Pass 12 回では  $\phi_{oil}$  値は 0.57-0.66 であり、Pass 回数によらず  $\phi_{oil}$  値は同程度であった。また、どの Pass 回数においても、濃度が高くなるにつれて、 $\phi_{oil}$  値が小さくなることが判った。

Table 12 Pass 4 回の L-HPC (0.010 wt%) と SDS (0.010 CMC-0.10 CMC) で  
調製したエマルションの油の体積分率  $\phi_{oil}$

SDS 濃度 [CMC]	0.010	0.025	0.050	0.075	0.10
$\phi_{oil}$	0.64	0.66	0.64	0.57	0.59

Table 13 Pass 8 回の L-HPC (0.010 wt%) と SDS (0.0010 CMC-0.10 CMC) で  
調製したエマルションの油の体積分率  $\phi_{oil}$

SDS 濃度 [CMC]	0.0010	0.0025	0.0050	0.010	0.025	0.050	0.075	0.10
$\phi_{oil}$	0.67	0.64	0.65	0.68	0.67	0.67	0.60	0.55

Table 14 Pass 12 回の L-HPC (0.010 wt%) と SDS (0.025 CMC-0.10 CMC) で  
調製したエマルションの油の体積分率  $\phi_{oil}$

SDS 濃度 [CMC]	0.025	0.050	0.075	0.10
$\phi_{oil}$	0.68	0.64	0.61	0.56

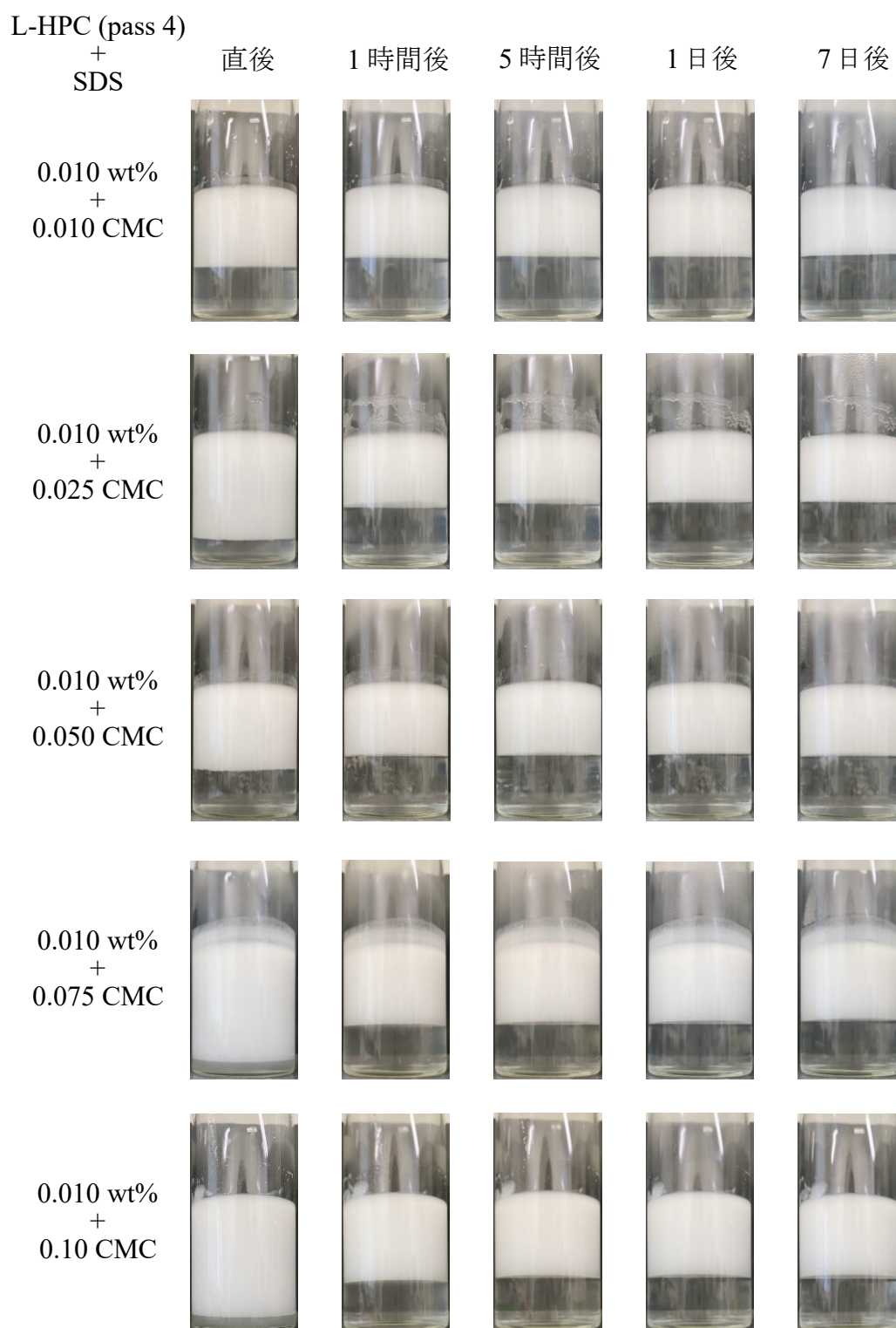


Fig. 74 Pass 4 回の L-HPC (0.010 wt%) と SDS (0.010 CMC-0.10 CMC) で調製したエマルションの目視観察画像

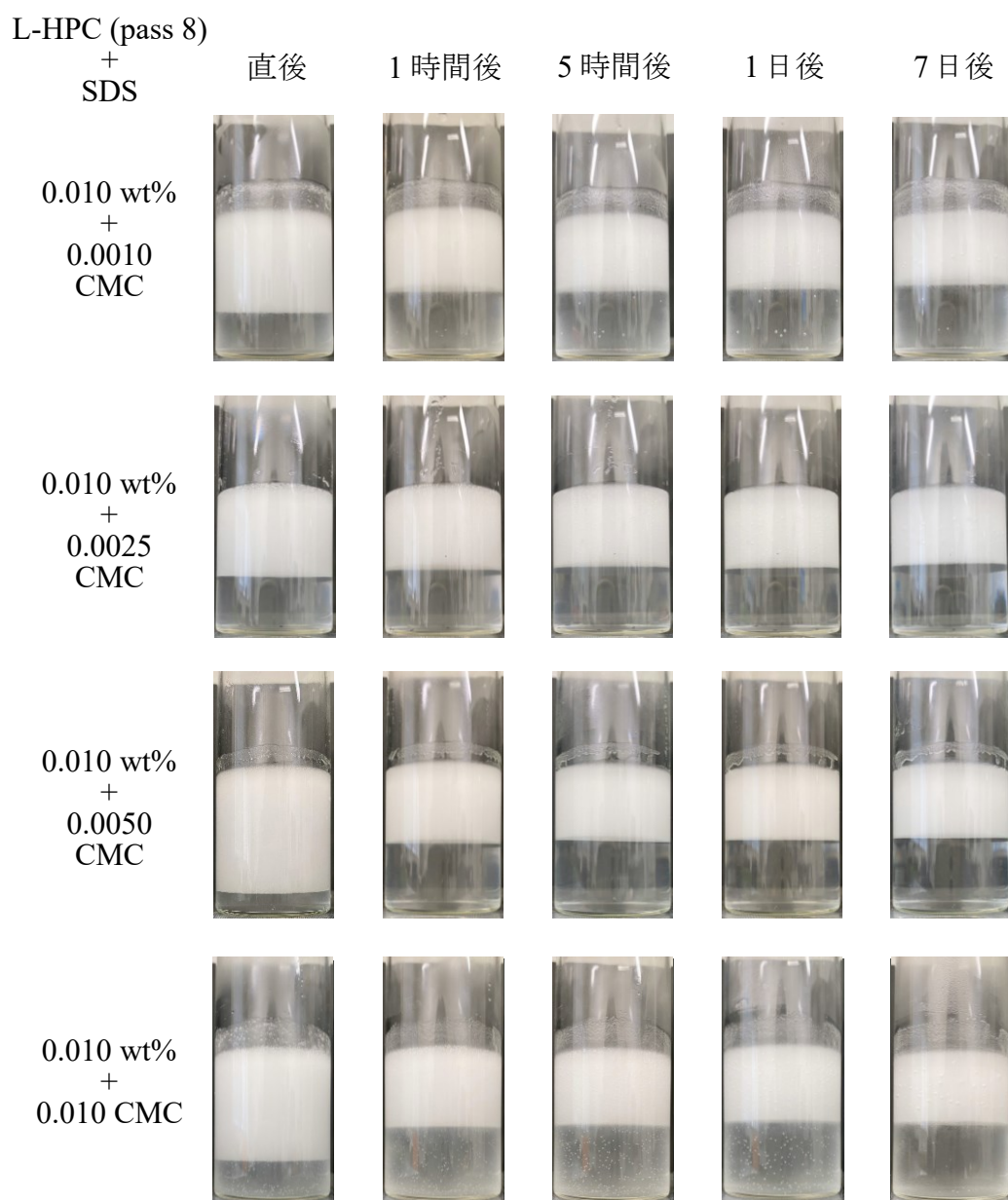


Fig. 75 Pass 8 回の L-HPC (0.010 wt%) と SDS (0.0010 CMC-0.010 CMC) で調製したエマルションの目視観察画像



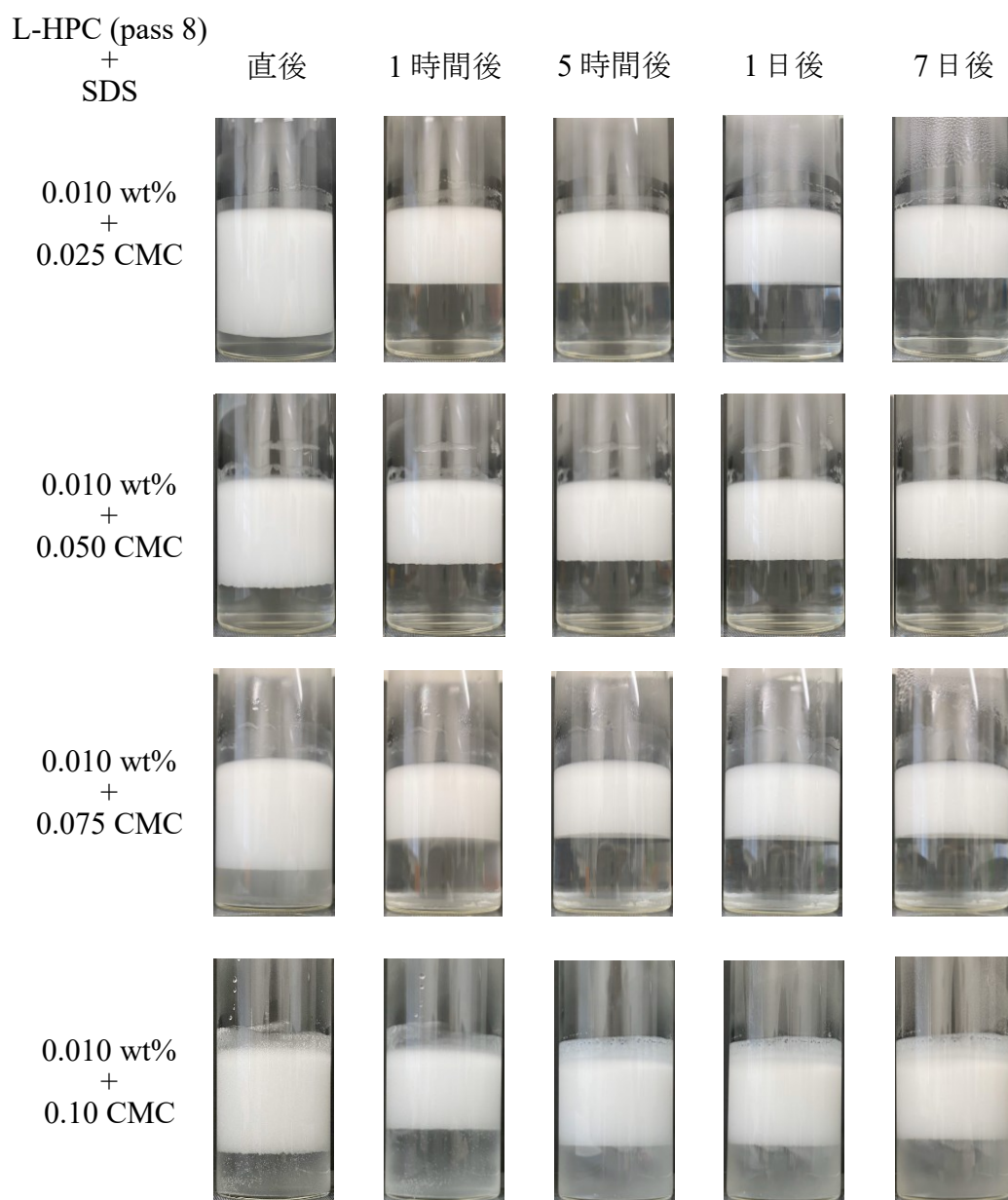


Fig. 76 Pass 8 回の L-HPC (0.010 wt%) と SDS (0.025 CMC-0.10 CMC) で調製したエマルジョンの目視観察画像

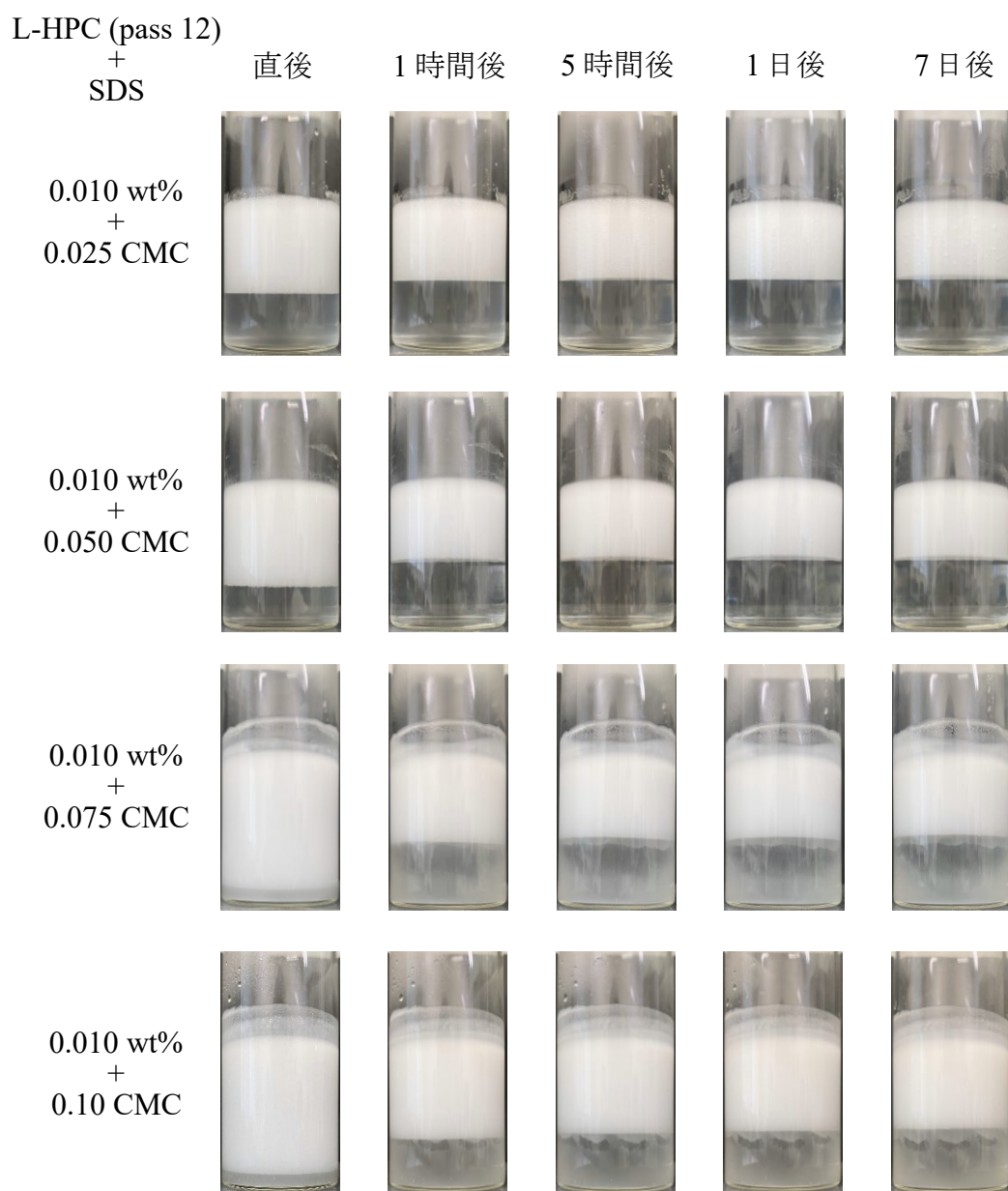


Fig. 77 Pass 12 回の L-HPC (0.010 wt%) と SDS (0.025 CMC-0.10 CMC) で調製したエマルジョンの目視観察画像

### 3-6-2 液滴観察

Pass 4 の L-HPC (0.010 wt%) と SDS (0.010 CMC-0.10 CMC) の混合乳化剤で調製したエマルションの液滴観察画像を Figs. 78-79 に、Pass 8 の L-HPC (0.010 wt%) と SDS (0.001 CMC-0.10 CMC) の混合乳化剤で調製したエマルションの液滴観察画像を Figs. 80-82 に、Pass 12 の L-HPC (0.010 wt%) と SDS (0.025 CMC-0.10 CMC) の混合乳化剤で調製したエマルションの液滴観察画像を Figs. 83-84 に示す。また、それぞれのエマルションにおける調製 7 日後の液滴径分布を Figs. 85-88 に、平均液滴径の経時変化を Figs. 89-92 に、SDS 濃度依存性を Fig. 93 に示す。

Pass 4 の L-HPC (0.010 wt%) と SDS の混合により調製した液滴径は、SDS 濃度が低い 0.010 CMC-0.050 CMC では SDS 単独よりも大きく、約 170  $\mu\text{m}$  であったが、SDS の安定化最小濃度に近い 0.075 CMC および 0.10 CMC では SDS 単独よりやや大きいが、SDS 単独と似た液滴径 (約 25  $\mu\text{m}$ ) を示した。液滴径分布でも同様の傾向を示しており、SDS が低濃度である 0.025 CMC および 0.050 CMC では分布幅が大きく、かつ二峰性を示し、L-HPC 単独に似た分布であったが、SDS が高濃度となる 0.075 CMC および 0.10 CMC では、分布幅が狭く、シャープな傾向が見られ、かつ単峰性を示し、SDS 単独と似た分布であった。

Pass 8 の L-HPC (0.010 wt%) と SDS の混合により調製した液滴径は、SDS 濃度がより低い 0.0010 CMC-0.0025 CMC では L-HPC 単独と似た液滴径 (約 260  $\mu\text{m}$ ) であったが、SDS が 0.0050 CMC-0.050 CMC では L-HPC 単独よりやや小さくなり、SDS の安定化最小濃度に近い 0.075 CMC および 0.10 CMC では SDS 単独よりやや大きいが、SDS 単独と似た液滴径 (約 22-33  $\mu\text{m}$ ) を示した。液滴径分布でも同様の傾向を示しており、SDS が低濃度である 0.0010 CMC-0.050 CMC では分布幅が大きく、かつ二峰性を示し、L-HPC 単独に似た分布であったが、SDS が高濃度となる 0.075 CMC および 0.10 CMC では、分布幅が狭く、シャープな傾向が見られ、かつ単峰性を示し、SDS 単独と似た分布であった。そのため、液滴径は、混合時に SDS が僅か (0.0010 CMC-0.025 CMC) にしか含まれないと、L-HPC 単独と似た液滴となるが、SDS 濃度が高くなるにつれて液滴径は小さくなり、最終的に SDS 単独と似た液滴となることが判った。また、液滴径分布においては、混合時に SDS が僅か (0.0010 CMC-0.025 CMC) にしか含まれないと、二峰分布を示したが、SDS 濃度が高くなるにつれて単峰分布に変化することが判った。

Pass 12 の L-HPC (0.010 wt%) と SDS の混合により調製した液滴径は、どの混合条件でも L-HPC 単独エマルションの液滴より小さくなった。しかし、SDS 濃度が低い 0.025 CMC および 0.050 CMC では SDS 単独よりもかなり大きく、約 110-170  $\mu\text{m}$  であったが、SDS の安定化最小濃度に近い 0.075 CMC および 0.10

CMC では SDS 単独よりやや大きい、SDS 単独と似た液滴径（約 20  $\mu\text{m}$ ）を示した。液滴径分布でも同様の傾向を示しており、SDS が低濃度である 0.025 CMC および 0.050 CMC では分布幅が大きく、かつ二峰性を示し、L-HPC 単独に似た分布であったが、SDS が高濃度となる 0.075 CMC および 0.10 CMC では、分布幅が狭く、シャープな傾向が見られ、かつ単峰性を示し、SDS 単独と似た分布であった。

液滴径の経時変化においては、全ての Pass 回数で、SDS 濃度 0.075CMC 以上の混合では、液滴径が小さいことにより、時間が経過しても、液滴径は大きくは変化していないが、0.050 CMC 以下の混合では、時間が経つほど液滴が大きくなり、液滴の合一が進んでいることが判る。

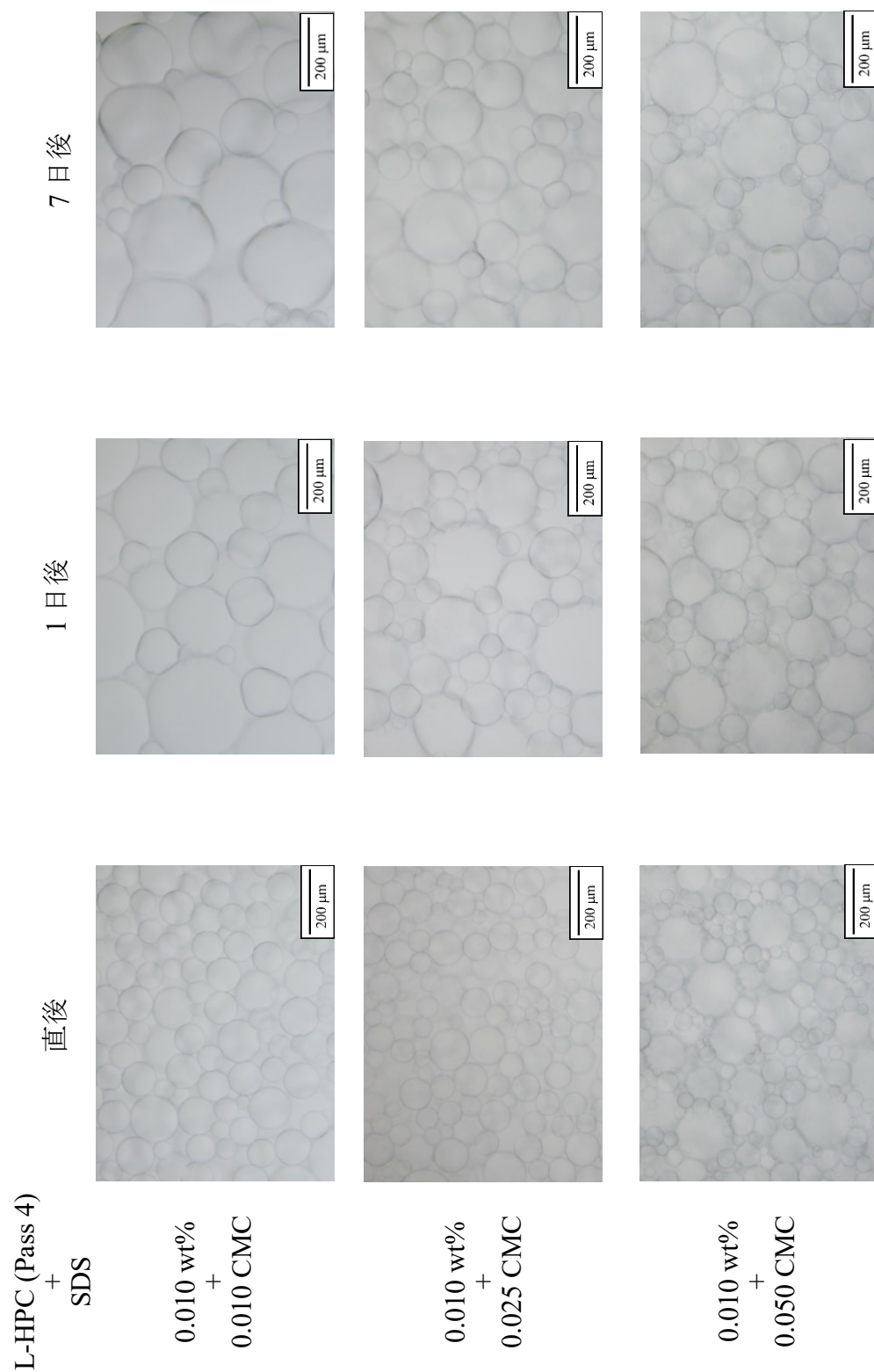


Fig. 78 Pass 4 回の L-HPC (0.010 wt%) と SDS (0.010 CMC-0.050 CMC) で調製したエマルションの液滴観察画像

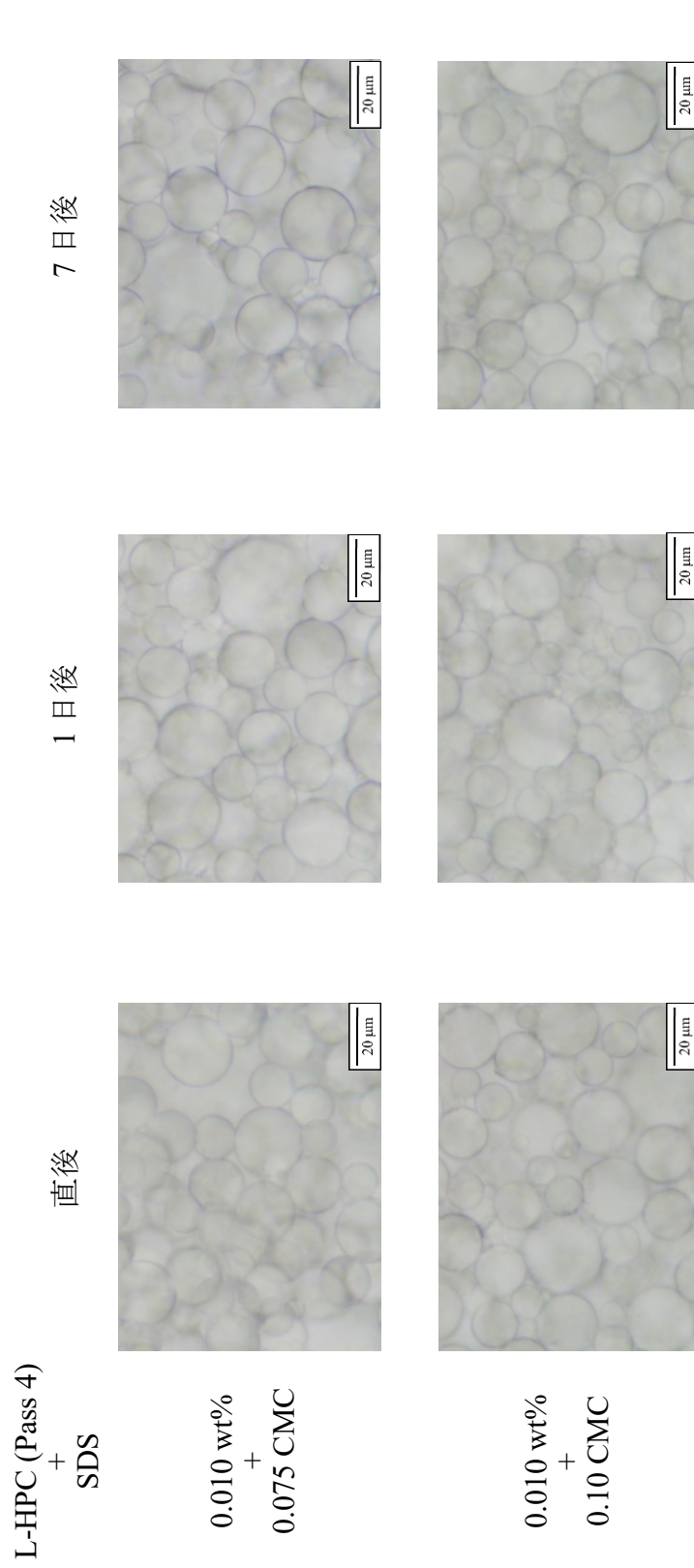


Fig. 79 Pass 4 回の L-HPC (0.010 wt%) と SDS (0.075 CMC-0.10 CMC) で調製したエマルションの液滴観察画像



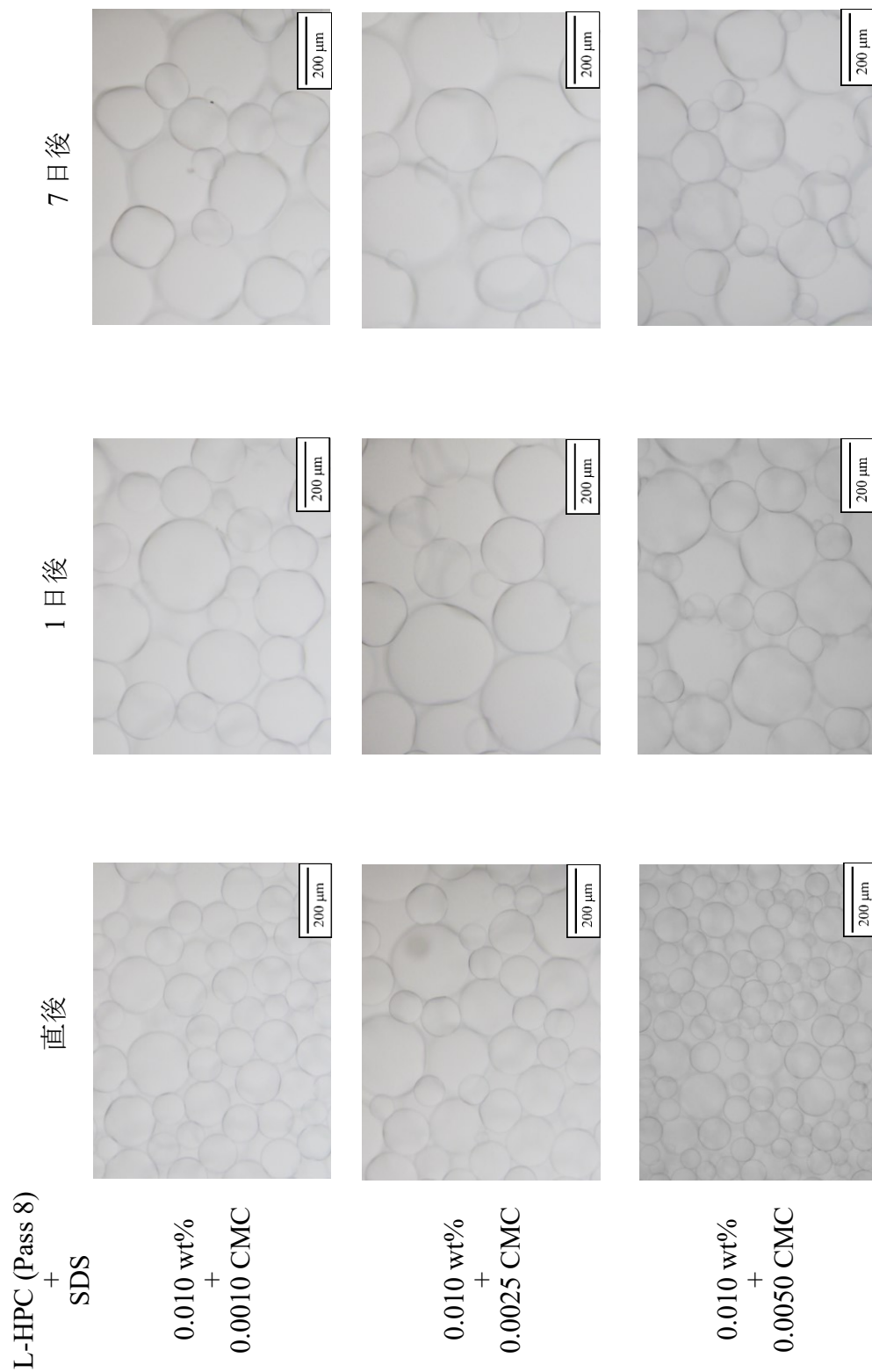


Fig. 80 Pass 8 回の L-HPC (0.010 wt%) と SDS (0.0010 CMC-0.0050 CMC) で調製したエマルションの液滴観察画像

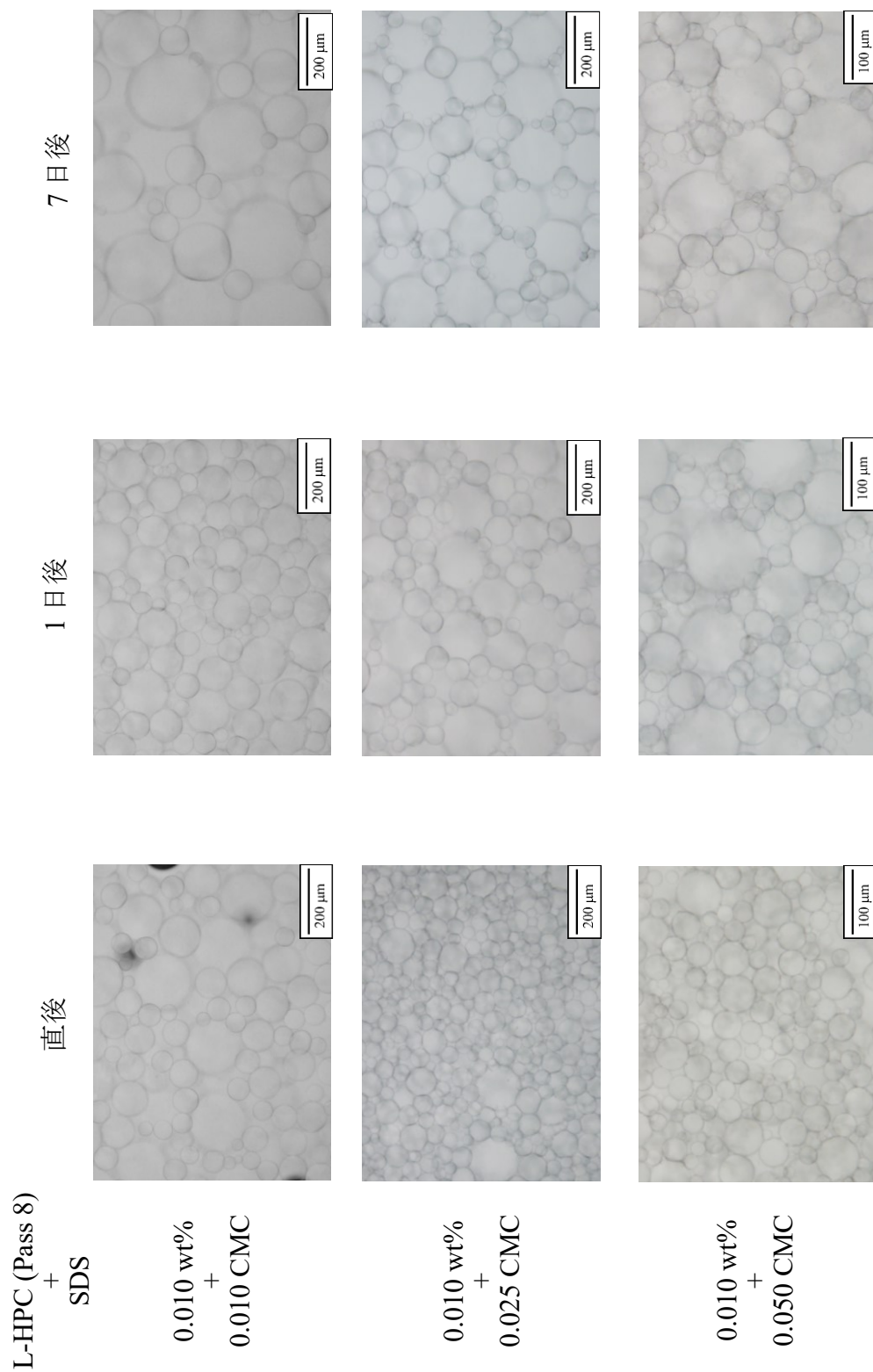


Fig. 81 Pass 8 回の L-HPC (0.010 wt%) と SDS (0.010 CMC-0.050 CMC) で調製したエマルションの液滴観察画像



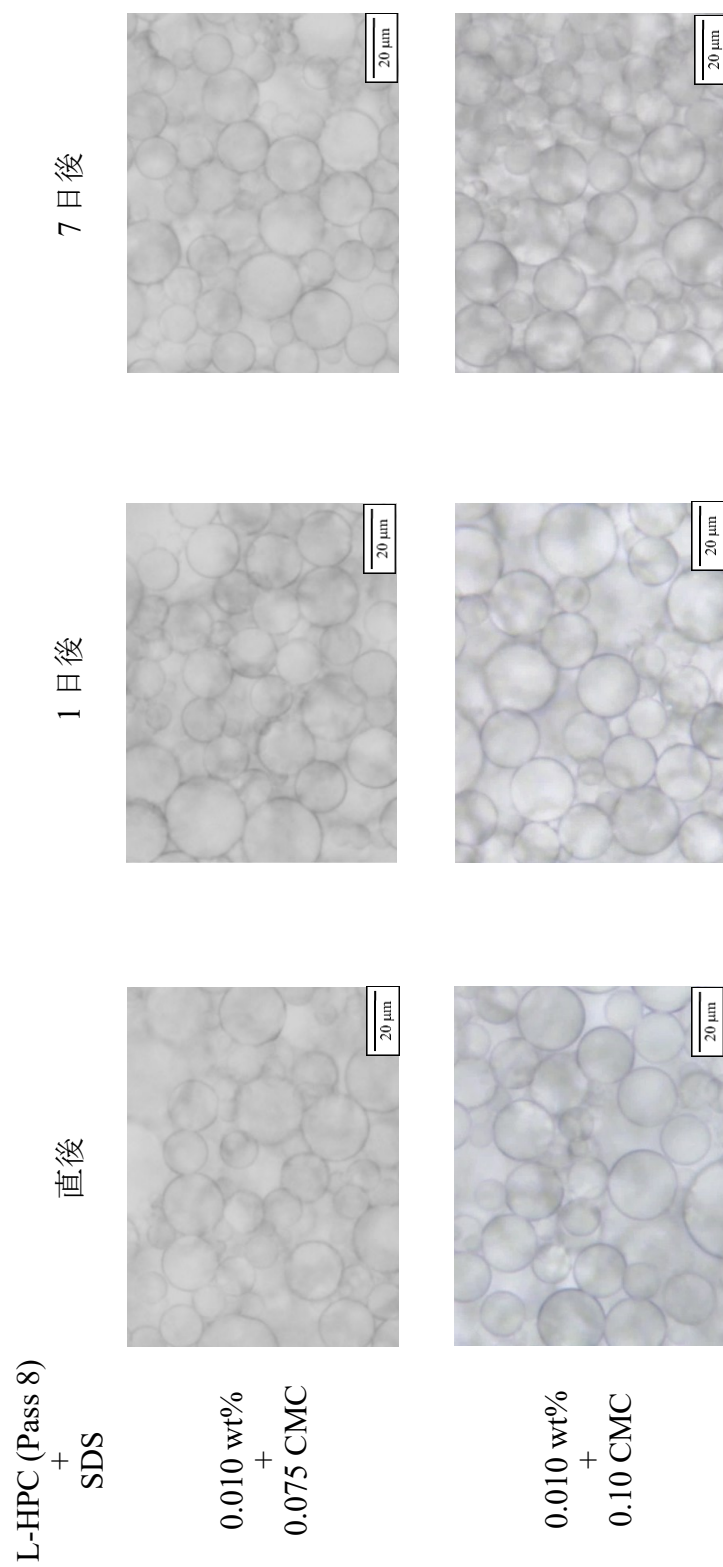


Fig. 82 Pass 8 回の L-HPC (0.010 wt%) と SDS (0.075 CMC-0.10 CMC) で調製したエマルションの液滴観察画像

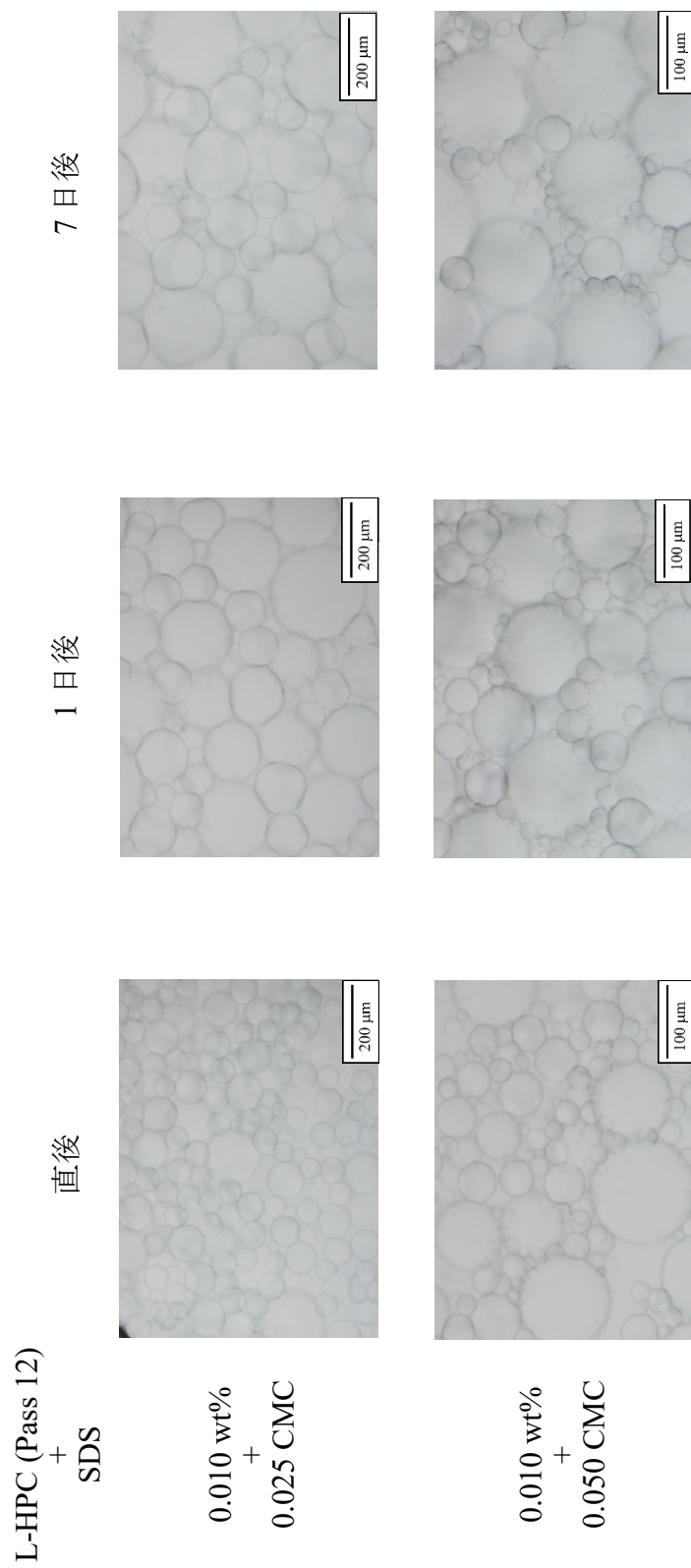


Fig. 83 Pass 12 回の L-HPC (0.010 wt%) と SDS (0.025 CMC-0.050 CMC) で調製したエマルションの液滴観察画

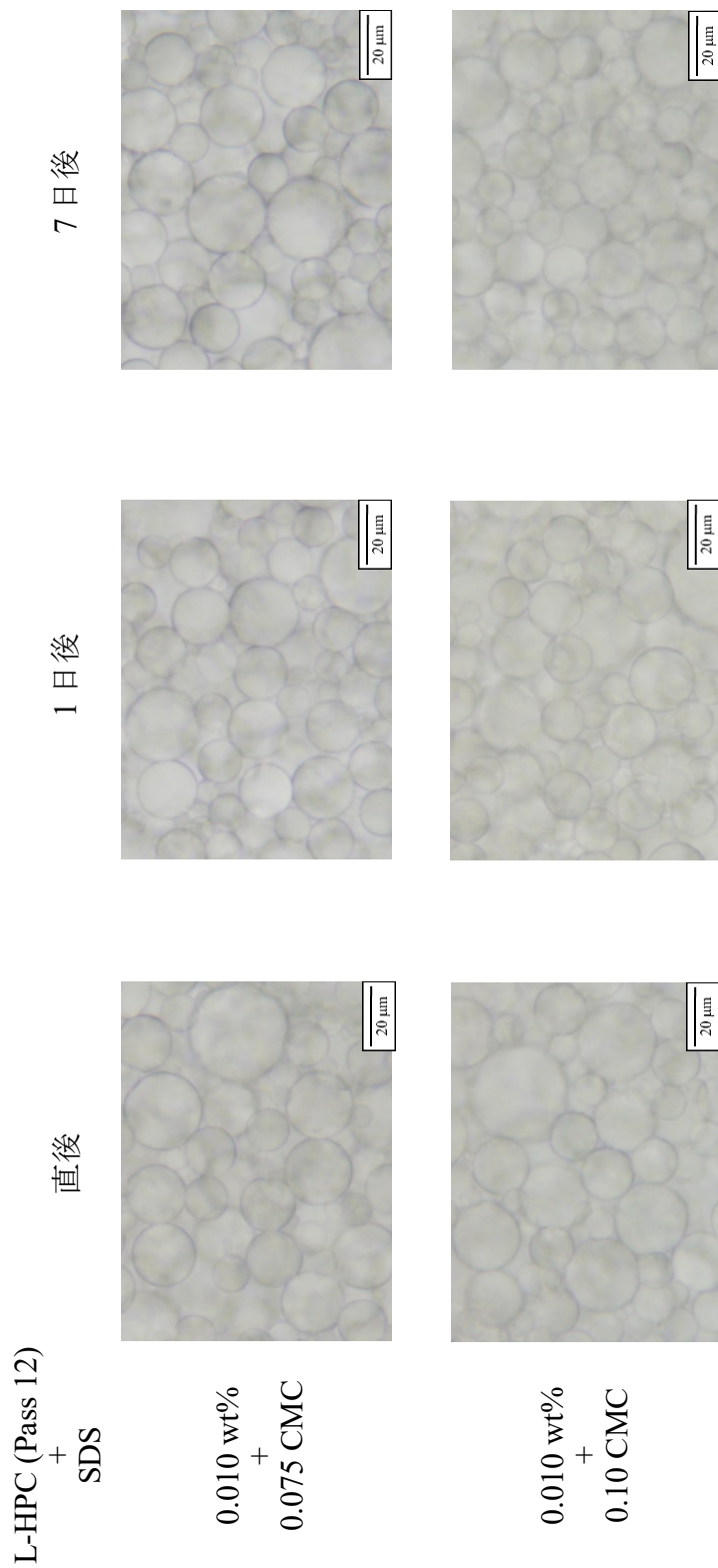


Fig. 84 Pass 12 回の L-HPC (0.010 wt%) と SDS (0.075 CMC-0.10 CMC) で調製したエマルションの液滴観察画像

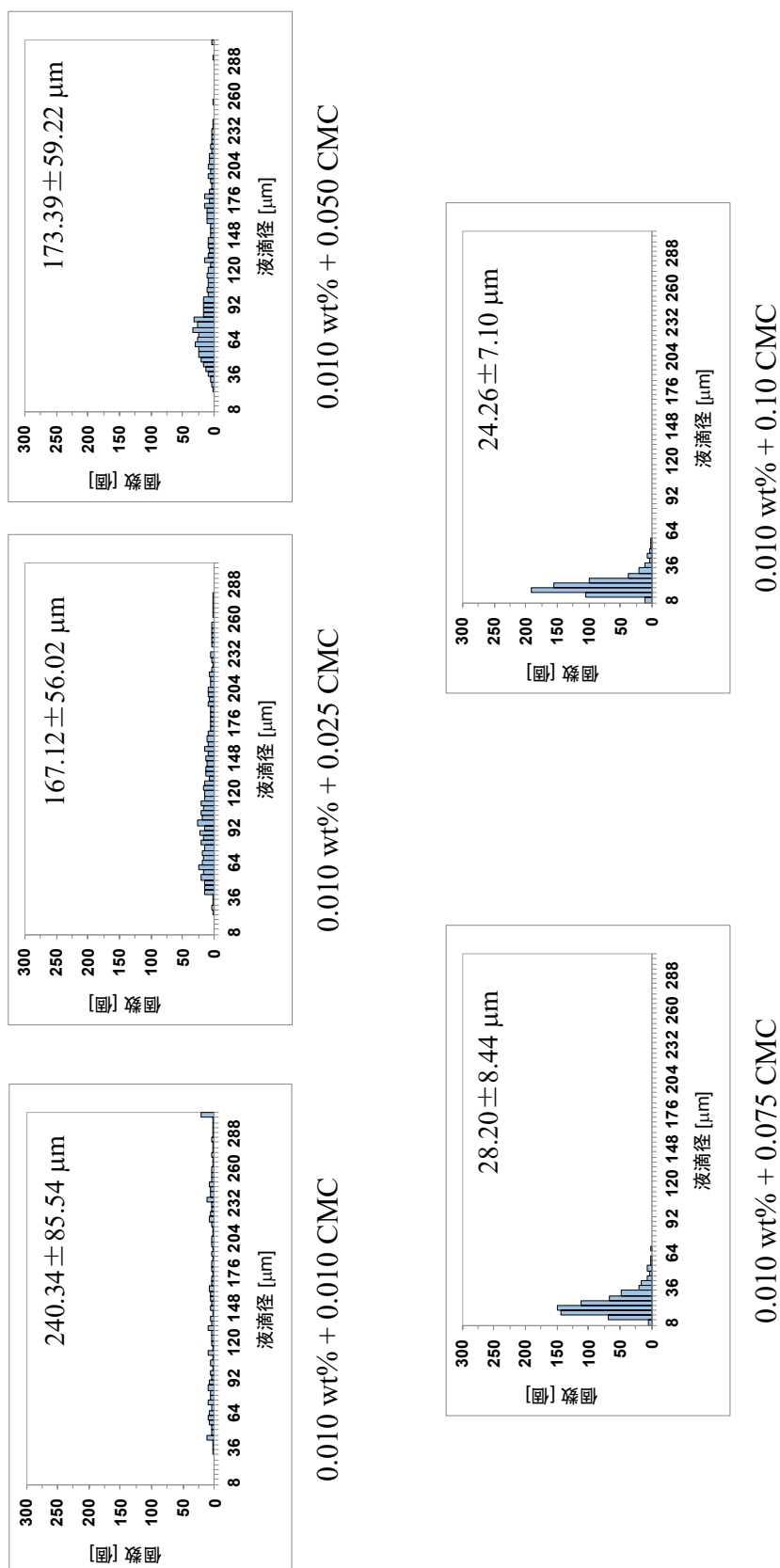


Fig. 85 Pass 4 回の L-HPC (0.010 wt%) と SDS (0.010 CMC-0.10 CMC) で調製した  
エマルションの調製 7 日後の液滴径分布

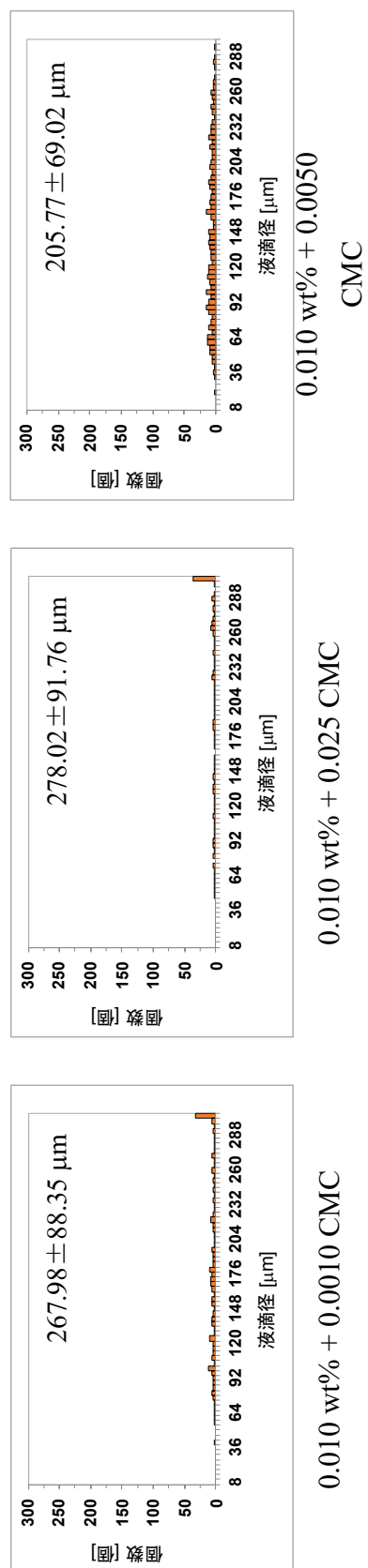


Fig. 86 Pass 8回の L-HPC (0.010 wt%) と SDS (0.0010 CMC-0.0050 CMC) で調製した  
エマルジョンの調製 7 日後の液滴径分布

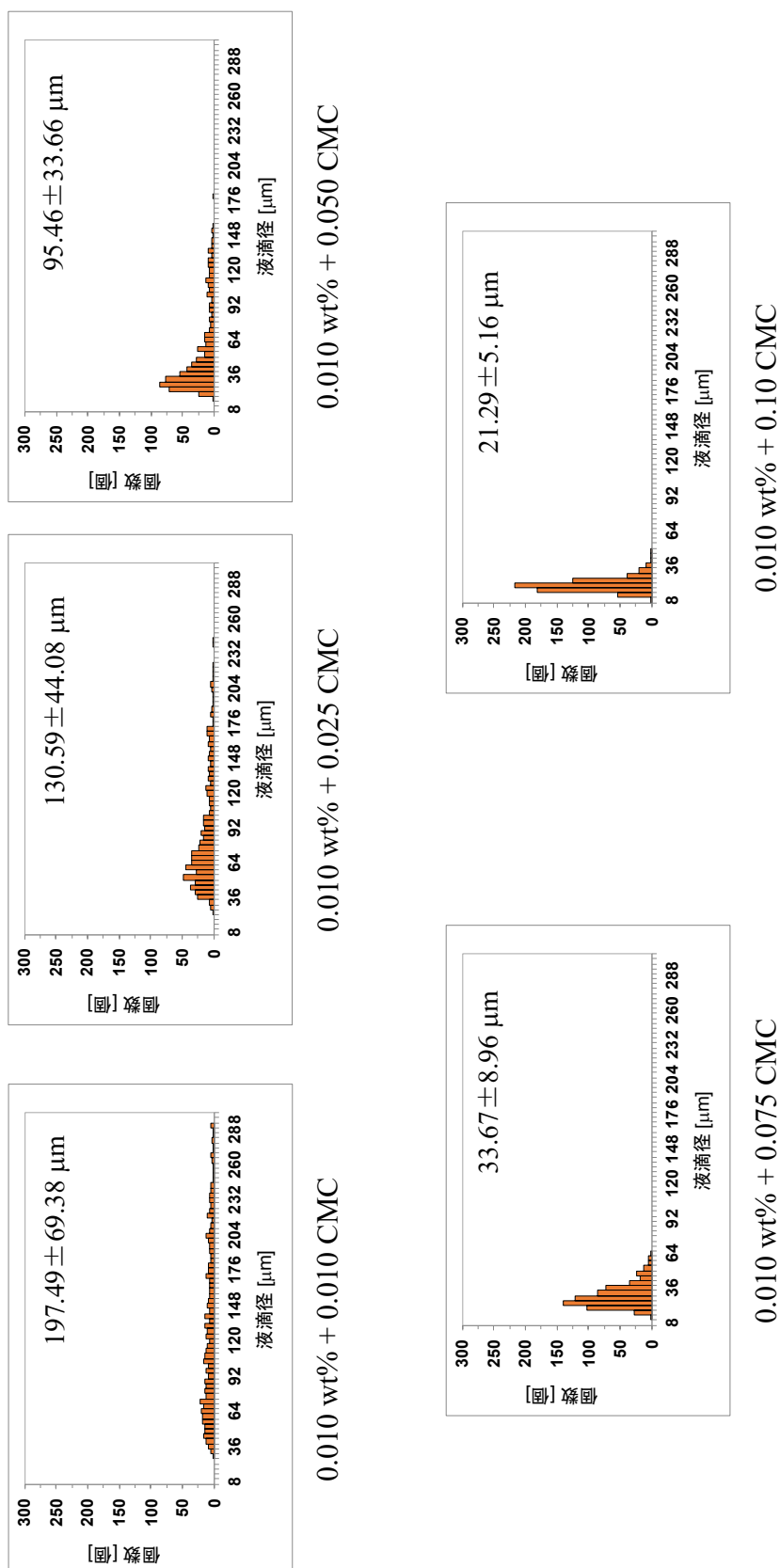
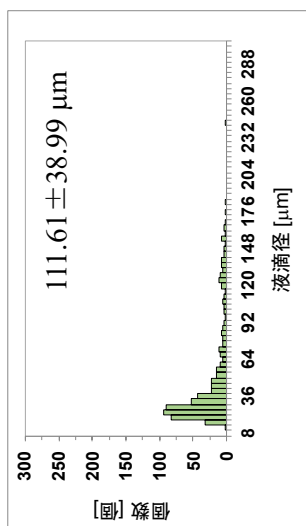
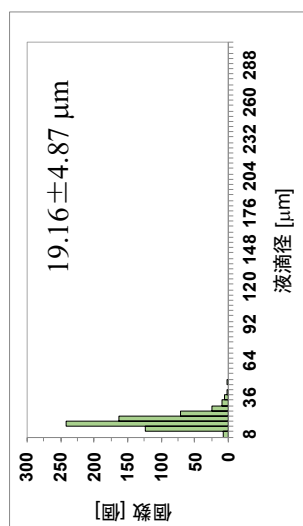


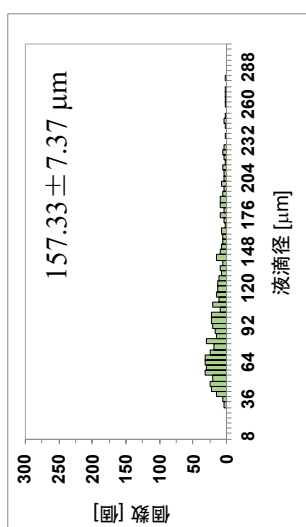
Fig. 87 Pass 8 回の L-HPC (0.010 wt%) と SDS (0.010 CMC-0.10 CMC) で調製した  
エマルションの調製 7 日後の液滴径分布



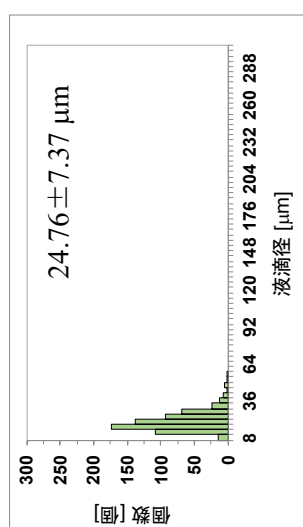
0.010 wt% + 0.050 CMC



0.010 wt% + 0.10 CMC



0.010 wt% + 0.025 CMC



0.010 wt% + 0.075 CMC

Fig. 88 Pass 12回の L-HPC (0.010 wt%) と SDS (0.025 CMC-0.10 CMC) で調製した  
エマルジョンの調製7日後の液滴径分布

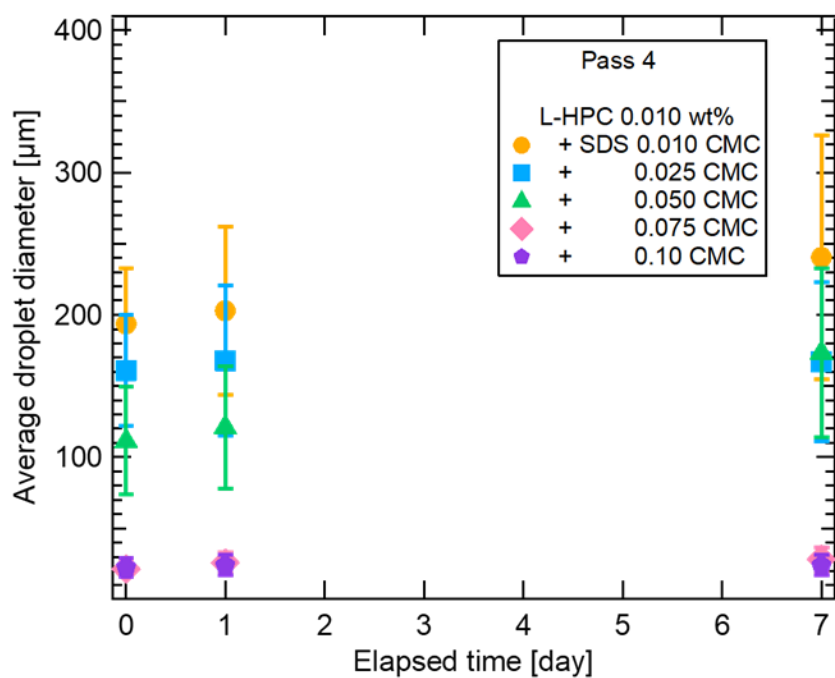


Fig. 89 Pass 4 回の L-HPC (0.010 wt%) と SDS (0.010 CMC-0.10 CMC) で調製したエマルションの液滴径の時間依存性

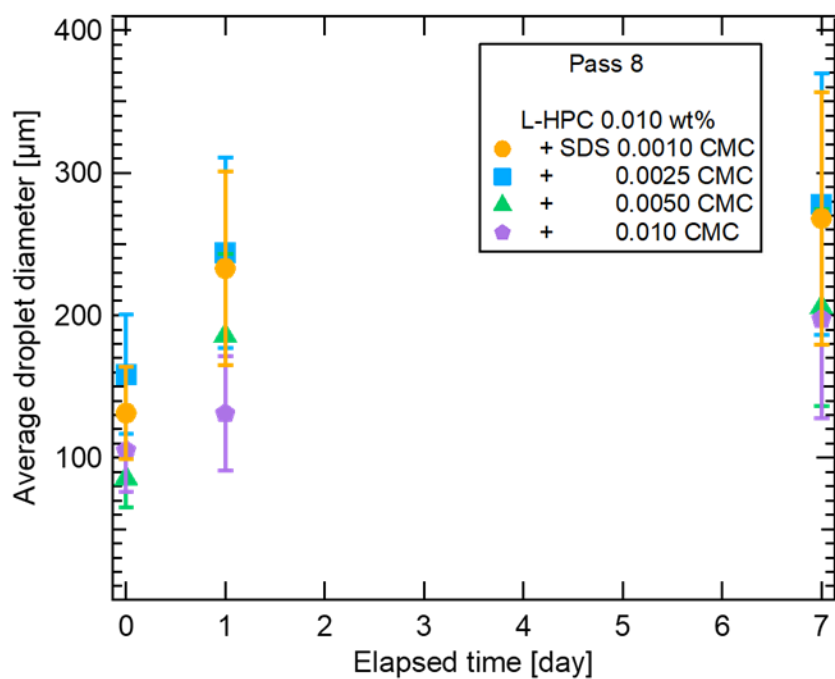


Fig. 90 Pass 8 回の L-HPC (0.010 wt%) と SDS (0.0010 CMC-0.010 CMC) で調製したエマルションの液滴径の時間依存性



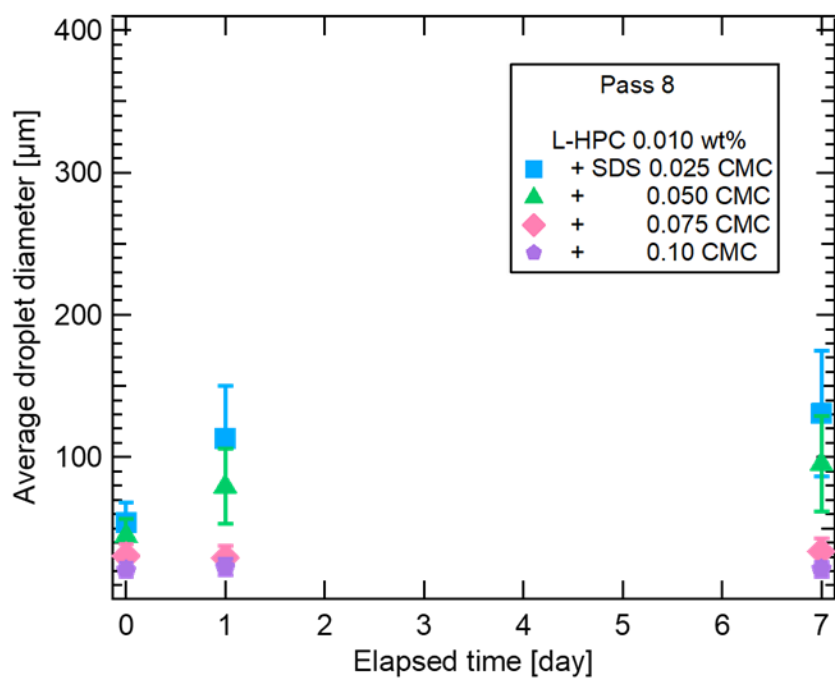


Fig. 91 Pass 8回の L-HPC (0.010 wt%) と SDS (0.025 CMC-0.10 CMC) のみで調製したエマルションの液滴径の時間依存性

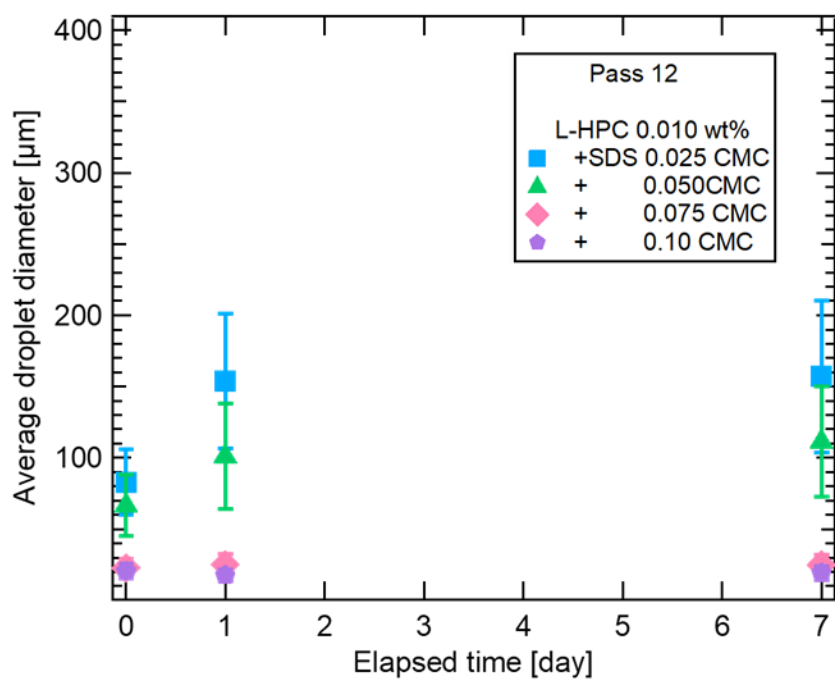


Fig. 92 Pass 12回の L-HPC (0.010 wt%) と SDS (0.025 CMC-0.10 CMC) のみで調製したエマルションの液滴径の時間依存性

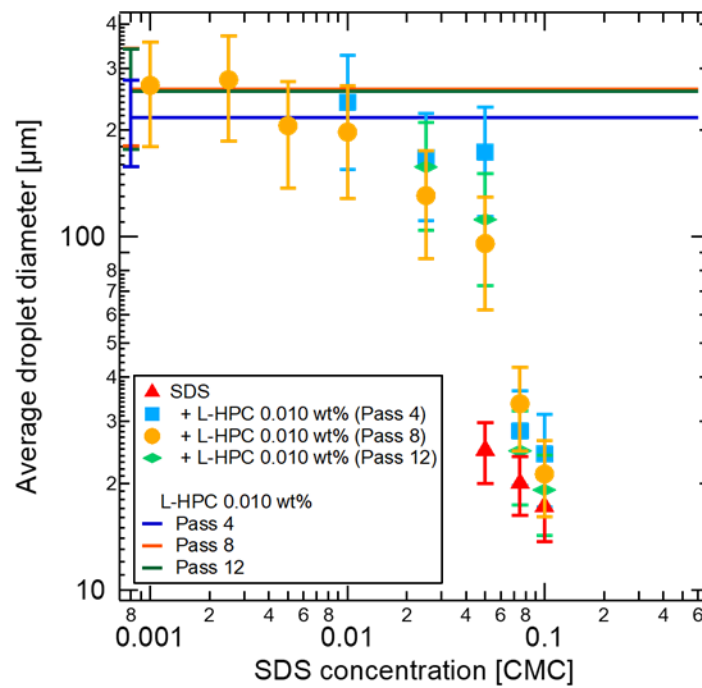


Fig. 93 Pass 4, 8, 12 回の L-HPC (0.010 wt%) と SDS (0.0010 CMC-0.10 CMC) で調製したエマルションの液滴径の SDS 濃度依存性

### 3-6-3 動的粘弾性測定

調製から 7 日後以上経過した安定したエマルションについて動的粘弾性測定のみ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。Pass 4 の L-HPC (0.010 wt%) と SDS (0.010 CMC-0.10 CMC) の混合乳化剤で調製したエマルションの粘弾性測定結果を Fig. 94 に、Pass 8 の L-HPC (0.010 wt%) と SDS (0.001 CMC-0.10 CMC) の混合乳化剤で調製したエマルションの粘弾性測定結果を Figs. 95-96 に、Pass 12 の L-HPC (0.010 wt%) と SDS (0.025 CMC-0.10 CMC) の混合乳化剤で調製したエマルションの粘弾性測定結果を Fig. 97 に示す。

動的粘弾性測定による弾性率のみずみ依存性の結果より、全てのエマルションで  $G'$  値がみずみに依存しない線形領域が見られ、その領域で  $G' > G''$  を示したことから、エマルションは固体的な性質であることが判った。

線形領域に関して、Pass 8 回において、L-HPC の安定化最小濃度以下の 0.010 wt% で調製した L-HPC 単独エマルションでは線形領域が見られなかったのに対し、安定化最小濃度以下の SDS と混合すると線形領域が見られ、L-HPC 単独よりもみずみ（変形）に対して安定していることが判る。また、SDS 濃度が低下するほど線形領域が広がる傾向が見られ、SDS 濃度が低い方がみずみ（変形）に対してより安定していることが判る。一方で、Pass 4 回および Pass 12 回では、それぞれの Pass 回数において、SDS 濃度によらず線形領域の大きさは同程度であった。

線形領域において貯蔵弾性率  $G'$  を平均化し、L-HPC 濃度依存性を調査した (Fig. 98)。全ての Pass 回数において、SDS の安定化最小濃度 0.10 CMC で混合すると、SDS 単独より  $G'$  値が低下することが判った。しかし、全ての Pass 回数において、SDS 濃度が低くなるにつれて  $G'$  値が増加する傾向が見られた。特に、Pass 8 回において、SDS 濃度が高い 0.10 CMC での混合条件では  $G'$  値が約 20 Pa であったのに対し、1/100 倍まで濃度が低い SDS 0.0010 CMC での混合条件では約 100 Pa まで  $G'$  値が増加した。

Pass 回数の依存性に関しては、SDS の安定化最小濃度 0.10 CMC では、 $G'$  値は Pass 8 回が最も低く（約 20 Pa）、Pass 12 回（約 28 Pa）、Pass 4（約 35 Pa）の順で高くなった。しかし、安定化最小濃度より低い SDS 0.075 CMC 以下では、各 SDS 濃度で  $G'$  値に大きな差は見られないが、Pass 4 回が最も低くなり、Pass 12 回、Pass 8 回の順で高くなる傾向が見られた。

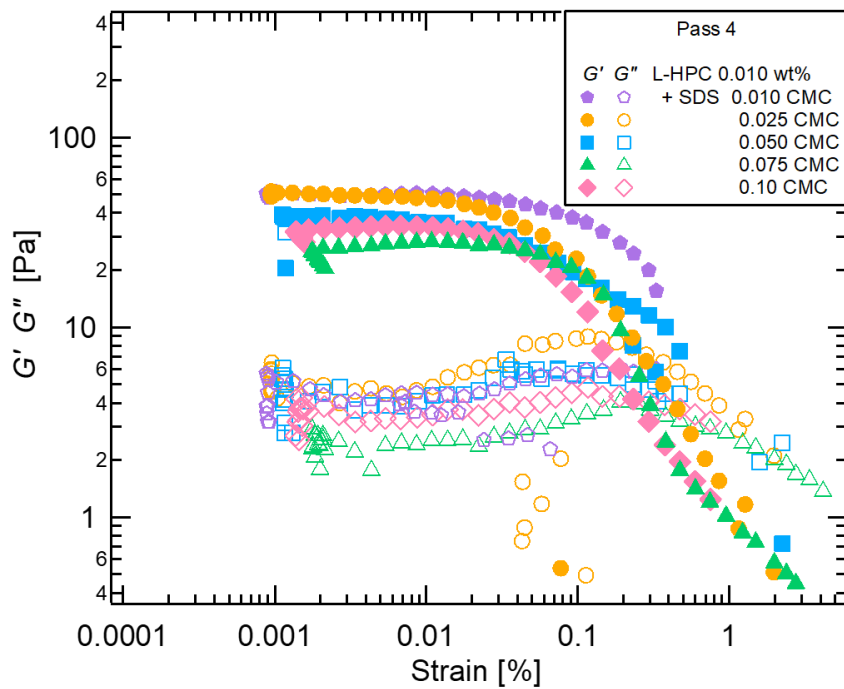


Fig. 94 Pass 4 回の L-HPC (0.010 wt%) と SDS (0.010 CMC-0.10 CMC) で調製したエマルションの弾性率のひずみ依存性

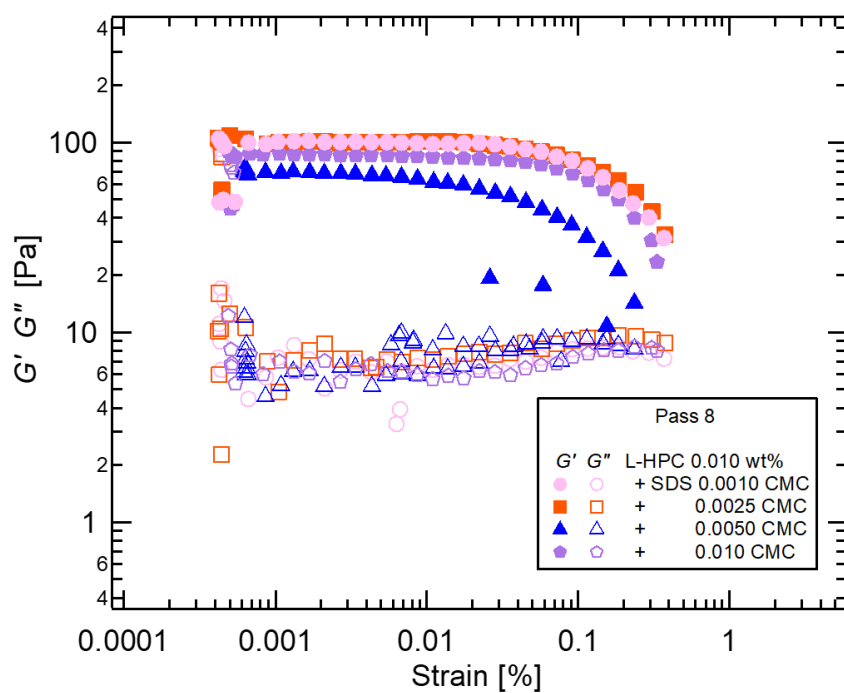


Fig. 95 Pass 8 回の L-HPC (0.010 wt%) と SDS (0.0010 CMC-0.010 CMC) で調製したエマルションの弾性率のひずみ依存性

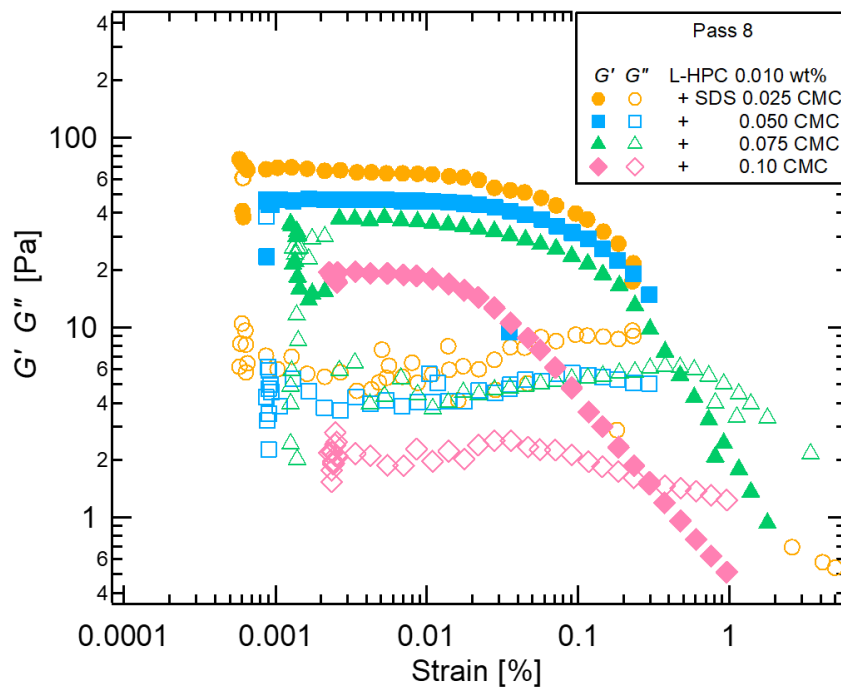


Fig. 96 Pass 8回の L-HPC (0.010 wt%) と SDS (0.025 CMC-0.10 CMC) で調製したエマルションの弾性率のひずみ依存性

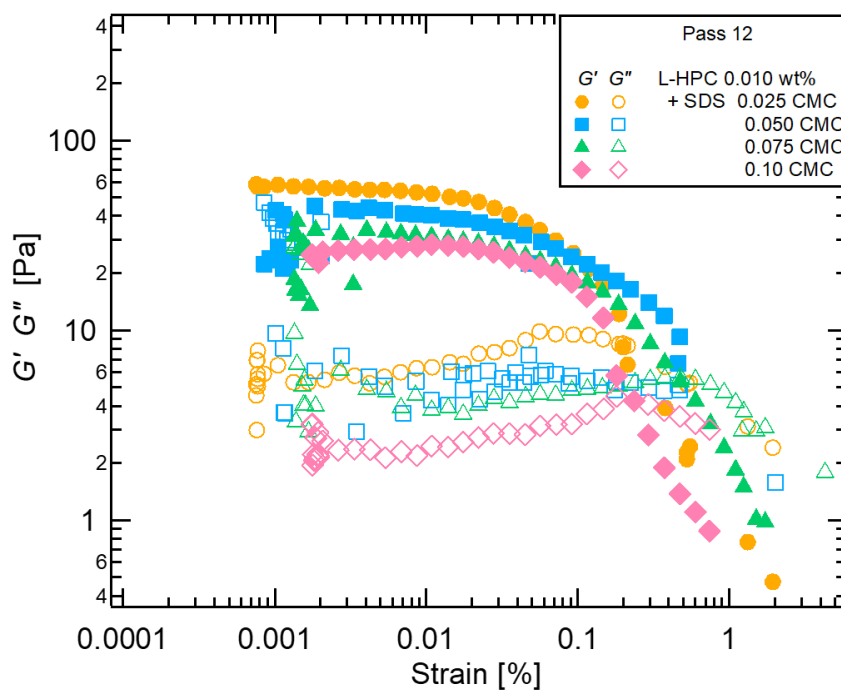


Fig. 97 Pass 12回の L-HPC (0.010 wt%) と SDS (0.025 CMC-0.10 CMC) で調製したエマルションの弾性率のひずみ依存性

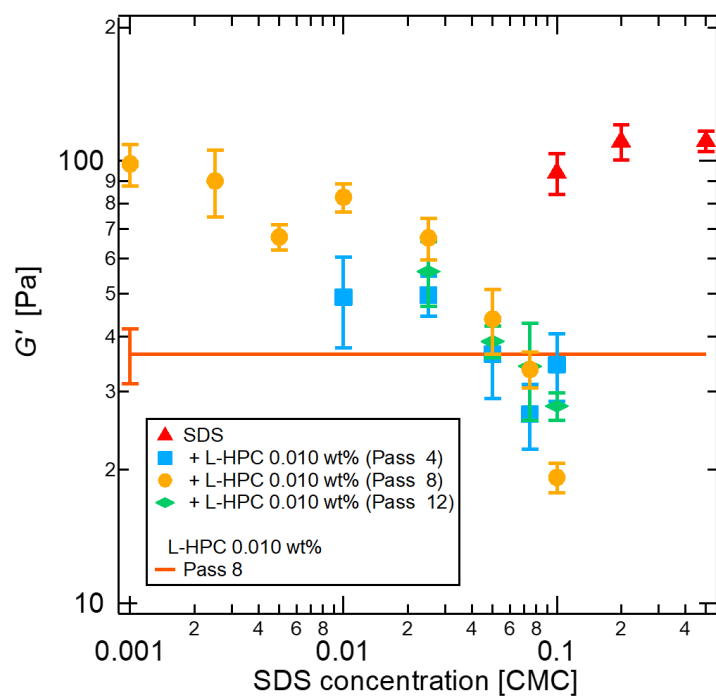


Fig. 98 Pass 4, 8, 12 回の L-HPC (0.010 wt%) と SDS (0.0010 CMC-0.10 CMC) で調製したエマルションの貯蔵弾性率  $G'$  の SDS 濃度依存性

### 3-7 L-HPC と SDS の混合サスペンションの特性評価

#### 3-7-1 目視観察

L-HPC (0.090 wt%) のみで調製したサスペンションおよび L-HPC (0.090 wt%) と SDS (0.050 CMC-1.0 CMC) の混合により調製したサスペンションの静置での目視観察結果を Figs. 99-100 に示す。

どちらのサスペンションでも、振とう直後は全体的に白濁しており、沈降の様子は見られないが、3 時間後から全ての条件で試験管の底に沈降している様子が見られた。観察時間が経過するにつれて、沈降がよりはっきりした。調製 1 日後は、L-HPC 単独および SDS 低濃度 (0.050 CMC-0.10 CMC) の混合では密に沈降していたが、SDS 高濃度 (0.20 CMC-1.0 CMC) の混合ではややかさ高く沈降している様子が見られた。調製 7 日後には、L-HPC 単独および SDS 低濃度 (0.050 CMC-0.10 CMC) の混合では密に沈降していたが、SDS 0.20 CMC では試験管のメモリ 1 mL、0.50 CMC では 2 mL、1.0 CMC では 1 mL 程度のかさ高さで沈降していた。調製 1 ヶ月後には、L-HPC 単独および SDS 低濃度 (0.050 CMC-0.10 CMC) の混合では試験管のメモリ約 1 mL 以下のかさで密に沈降していたが、SDS 0.20 CMC では試験管のメモリ約 1 mL、0.50 CMC では 2 mL、1.0 CMC では 2 mL 程度のかさ高さで沈降していた。そのため、L-HPC と SDS の混合より L-HPC のみの方が密に沈降し、混合においては SDS 濃度が高くなるほどかさ高く沈降する様子が見られた。この様子は、目視観察および試料ヘレーザーポインターを透過させることによって確認することができた。

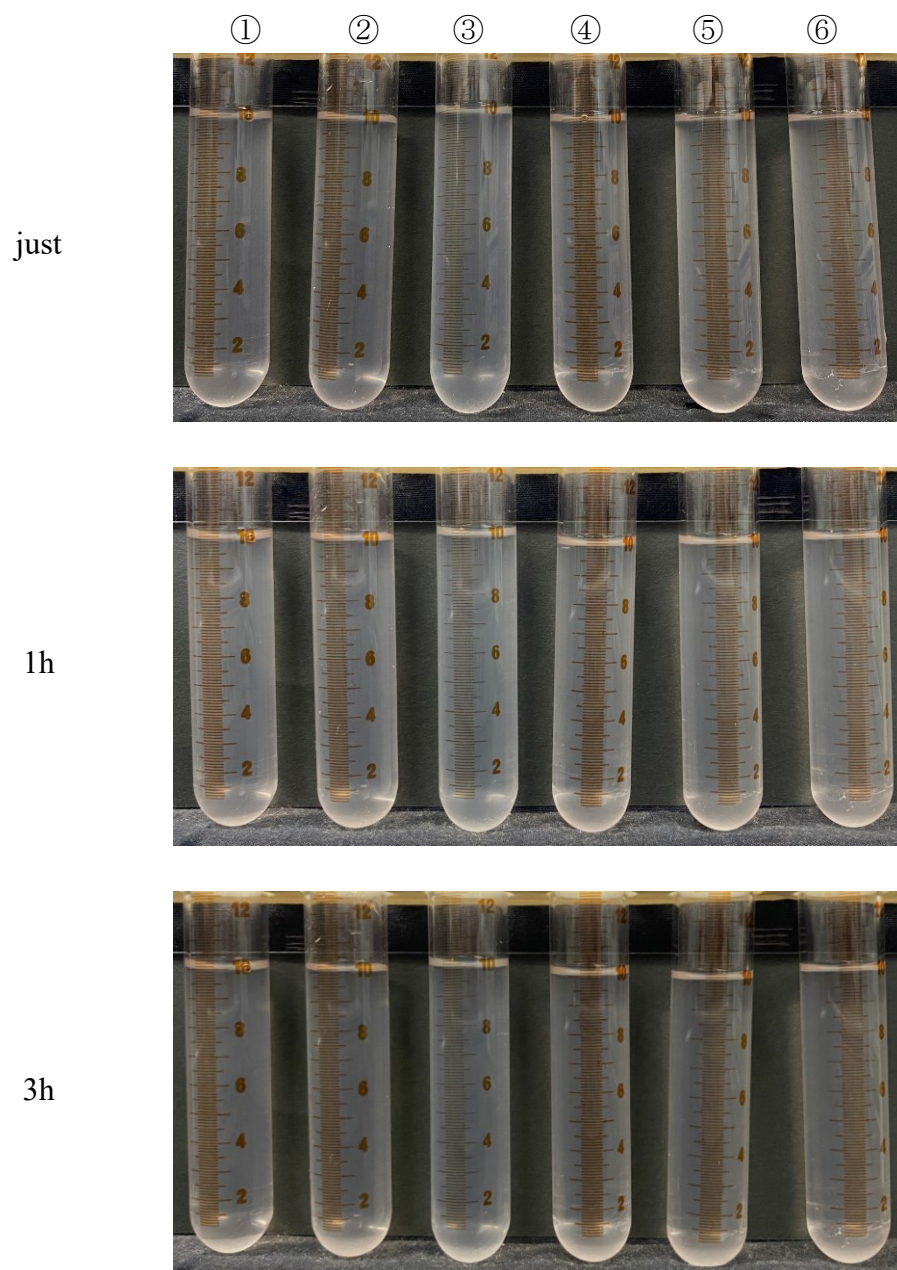


Fig. 99 Pass 8 回の L-HPC (0.090 wt%) の単独および L-HPC (0.090 wt%) と SDS (0.050 CMC-1.0 CMC) の混合により調製したサスペンションの調製直後から 3 時間後の目視観察画像

(なお、サスペンション濃度は、① L-HPC 0.090 wt%、② L-HPC 0.090 wt% + SDS 0.050 CMC、③ L-HPC 0.090 wt% + SDS 0.10 CMC、④ L-HPC 0.090 wt% + SDS 0.20 CMC、⑤ L-HPC 0.090 wt% + SDS 0.50 CMC、⑥ L-HPC 0.090 wt% + SDS 1.0 CMC とする。)



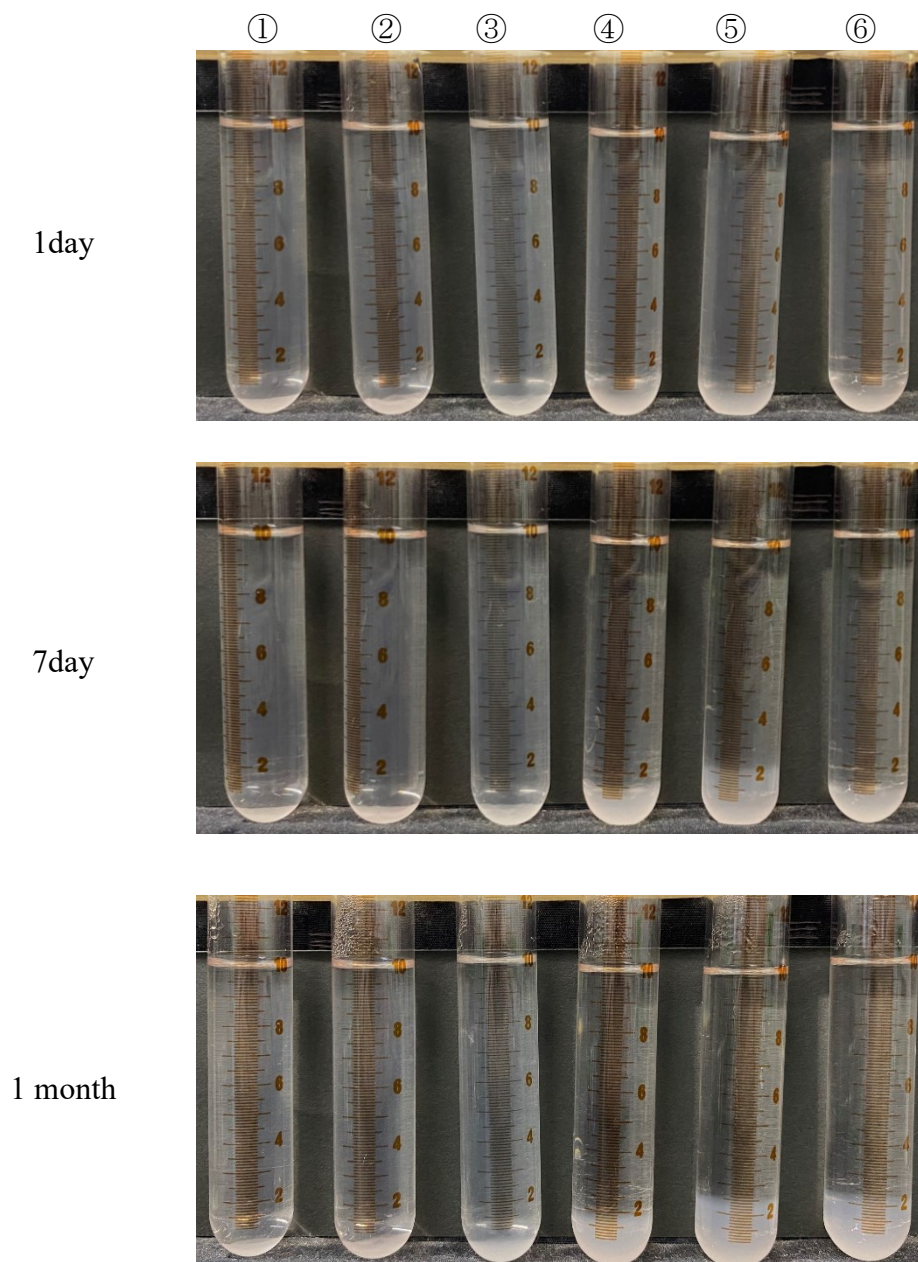


Fig. 100 Pass 8 回の L-HPC (0.090 wt%) の単独および L-HPC (0.090 wt%) と SDS (0.050 CMC-1.0 CMC) の混合により調製したサスペンションの調製 1 日後から 1 ヶ月後の目視観察画像  
(なお、サスペンション濃度は、① L-HPC 0.090 wt%、② L-HPC 0.090 wt% + SDS 0.050 CMC、③ L-HPC 0.090 wt% + SDS 0.10 CMC、④ L-HPC 0.090 wt% + SDS 0.20 CMC、⑤ L-HPC 0.090 wt% + SDS 0.50 CMC、⑥ L-HPC 0.090 wt% + SDS 1.0 CMC とする。)

### 3-7-2 界面張力および界面粘弾性測定結果

シリコーンオイル-水界面における、Pass 8 回の L-HPC サスペンション (0.10 wt%-0.20 wt%)、SDS 水溶液 (0.010 CMC-0.50 CMC)、Pass 4, 8, 12 回の L-HPC 0.010 wt%と SDS (0.010 CMC-0.10 CMC) との混合サスペンション、Pass 8 回の L-HPC 0.020 wt%と SDS (0.050 CMC-0.50 CMC) との混合サスペンションの界面張力の経時変化を Figs. 101-106 に、それぞれのサスペンションおよび溶液における測定 30 分後の界面張力の SDS 濃度依存性を Figs. 107-108 に示す。また、界面粘弾性測定より、シリコーンオイル-水界面における、Pass 8 回の L-HPC サスペンション (0.10 wt%-0.20 wt%)、SDS 水溶液 (0.010 CMC-0.50 CMC)、Pass 4, 8, 12 回の L-HPC 0.010 wt%と SDS (0.010 CMC-0.10 CMC) との混合サスペンション、Pass 8 回の L-HPC 0.020 wt%と SDS (0.050 CMC-0.50 CMC) との混合サスペンションの貯蔵弾性率  $E'$  の経時変化を Figs. 109-114 に、それぞれのサスペンションおよび溶液における測定 30 分後の貯蔵弾性率  $E'$  の SDS 濃度依存性を Figs. 115-116 に示す。なお、界面張力および界面粘弾性の測定は同時に行なっており、測定中の液滴画像を Figs. 117-120 に示す。

界面張力の結果において、Milli-Q 水が最も高い値 (約 43 mN/m) を示した<sup>[37]</sup>。L-HPC では、水と比べるとやや界面張力を低下させたが、濃度による大きな差は見られず、約 33 mN/m であった。しかし、SDS では、水に比べて大きく界面張力を低下させ、濃度が高くなるにつれて界面張力を低下させ、0.50 CMC では約 18 mN/m まで低下した。また、L-HPC の界面張力は、SDS 0.75 CMC と同程度であった。しかし、界面張力が平衡に達するまでの時間においては、L-HPC と SDS で差が見られ、L-HPC より SDS の方が平衡に達するまでの時間が短くなる傾向が見られた。

混合乳化剤では、L-HPC および SDS の単独乳化剤よりも混合した場合の方が界面張力が低下し、SDS 濃度が高くなるほど界面張力が低下する傾向が見られた。また、SDS 濃度が同条件では、L-HPC 濃度が高い方が界面張力が低くなった。

また、L-HPC の Pass 回数の違いに着目すると、Pass 8 回および 12 回で調製した L-HPC 単独では、測定から 1000 s 後には一定の値となっているが、Pass 4 回では界面張力値が乱れており、測定 30 分後でも安定していない傾向が見られた。混合乳化剤の界面張力では、Pass 回数に依存性は見られなかった。しかし、その中でも、L-HPC サイズに大きな差がない Pass 8 回および 12 回は同程度の界面張力値であるのに対し、Pass 4 回では Pass 8 回および 12 回の場合よりもやや低くなった。

界面粘弾性測定における貯蔵弾性率  $E'$  の結果において、Milli-Q 水は最も低く、負の値を示し、界面弾性を示さなかった。L-HPC では、安定化最小濃度以下で

ある 0.010 wt%は時間が経つにつれて  $E'$ 値が増加し、測定 30 分後でも一定にならなかったが、安定化最小濃度である 0.020 wt%では、時間が経つにつれて  $E'$ 値が増加し、600 s 付近から一定（約 23 mN/m）となり、安定した界面弾性を示すことが判った。SDS では、時間が経つにつれて  $E'$ 値が少し増加する傾向が見られるが、測定開始直後と 30 分後の  $E'$ 値に大きな差は見られず、また、濃度依存性も見られず、どの濃度でも 10 mN/m 以下で低い界面弾性を示した。そのため、SDS よりも L-HPC の方が界面弾性が高いことが判った。

混合乳化剤では、全ての混合条件で、L-HPC 単独より  $E'$ 値が低下することが判った。また、 $E'$ 値の経時変化において、全ての混合条件で SDS 単独と似た挙動が見られ、約 6-15 mN/m で低い界面弾性を示した。L-HPC 0.010 wt%と SDS の混合においては、SDS 濃度が低くなるほど  $E'$ 値が増加し、SDS 単独よりも  $E'$ 値が増加する傾向が見られた。一方で、L-HPC 0.020 wt%と SDS の混合においては、SDS 濃度依存性はあまり見られず、10 mN/m 前後の値を示した。

また、L-HPC の Pass 回数の違いに着目すると、L-HPC 単独では Pass 回数が大きくなるほど  $E'$ 値が減少する傾向が見られた。混合乳化剤の界面張力では、Pass 回数に依存性は見られなかった。しかし、その中でも、L-HPC サイズに大きな差がない Pass 8 回および 12 回は同程度の  $E'$ 値であるのに対し、Pass 4 回の場合、SDS 0.050 CMC 以上では Pass 8 回および 12 回ともが同程度の  $E'$ 値であるが、より低濃度である 0.025 CMC では Pass 8 回および 12 回よりも  $E'$ 値は増加した。

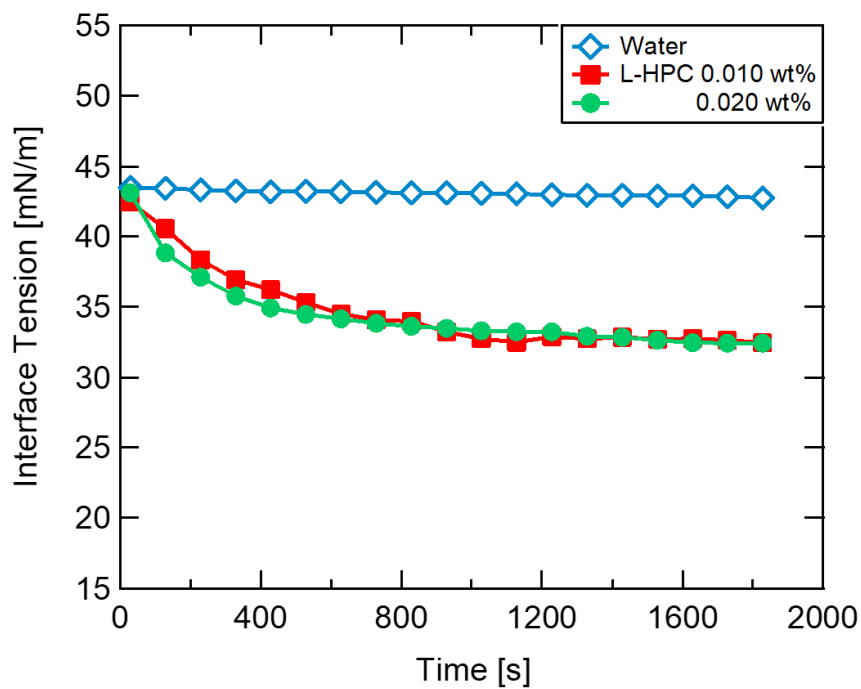


Fig. 101 シリコンオイル-水界面における Pass 8 回の L-HPC サスペンション (0.010 wt%、0.020 wt%) の界面張力の時間依存性

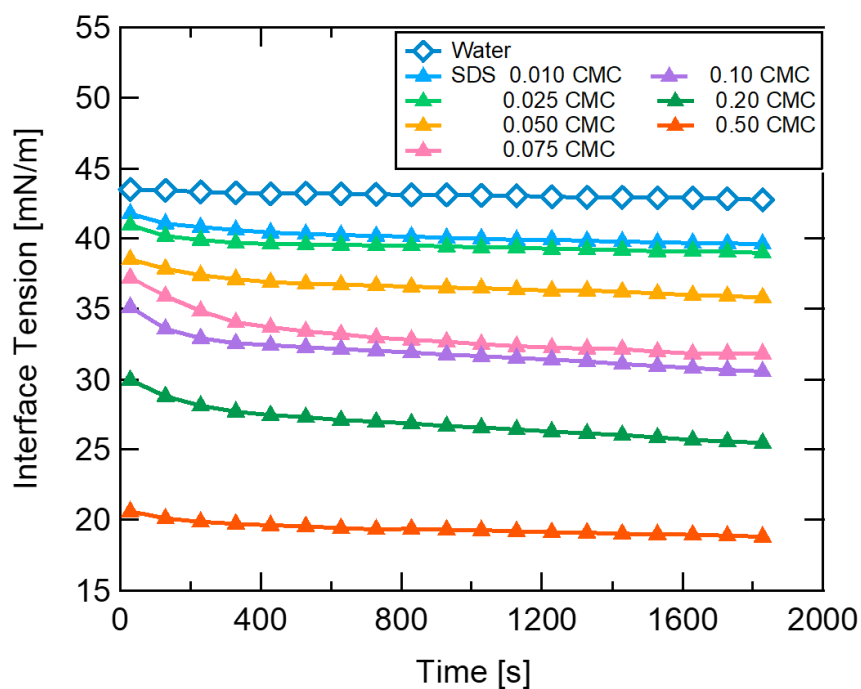


Fig. 102 シリコンオイル-水界面における SDS 水溶液 (0.010 CMC-0.50 CMC) の界面張力の時間依存性

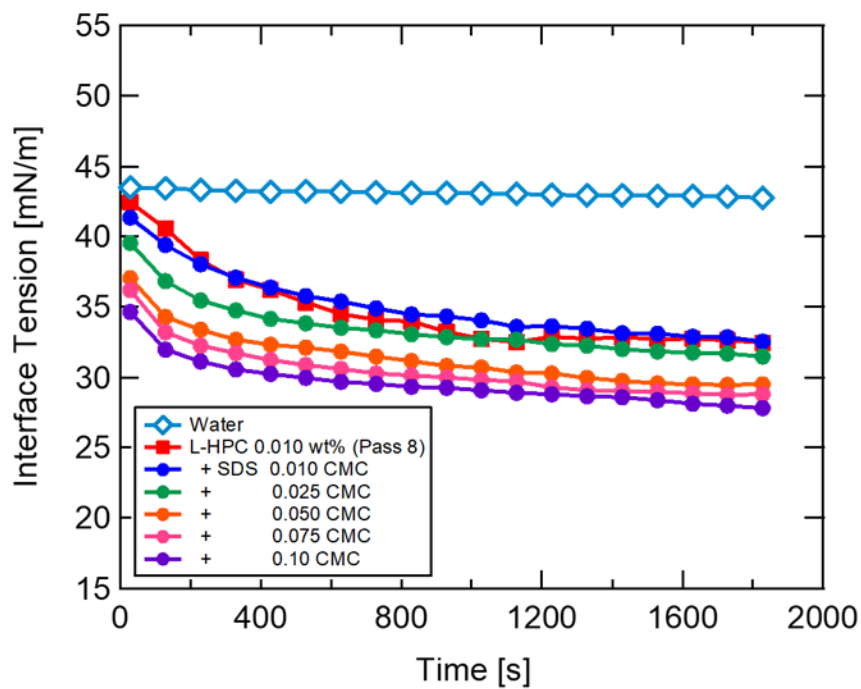


Fig. 103 シリコーンオイル-水界面における Pass 8 回の L-HPC (0.010 wt%) と SDS (0.010 CMC-0.10 CMC) との混合サスペンションの界面張力の時間依存性

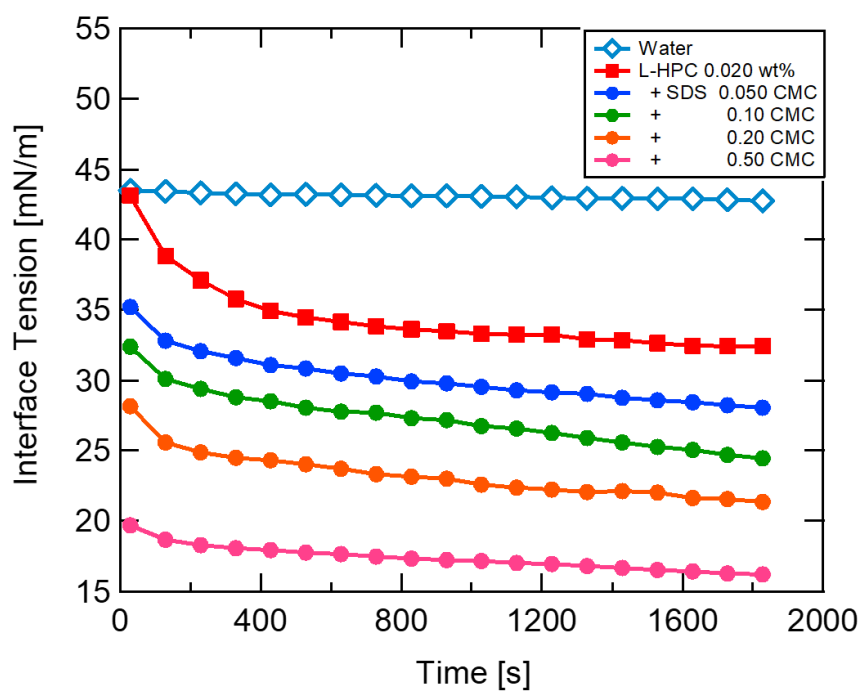


Fig. 104 シリコーンオイル-水界面における Pass 8 回の L-HPC (0.020 wt%) と SDS (0.050 CMC-0.50 CMC) との混合サスペンションの界面張力の時間依存性

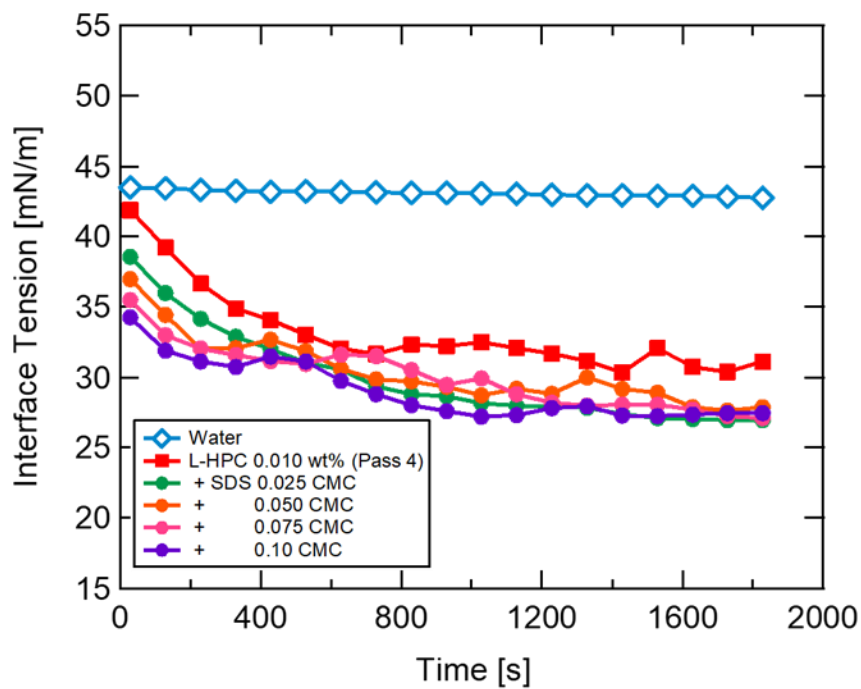


Fig. 105 シリコーンオイル-水界面における Pass 4 回の L-HPC 0.010 wt% と SDS (0.025 CMC-0.10 CMC) との混合サスペンションの界面張力の経時変化

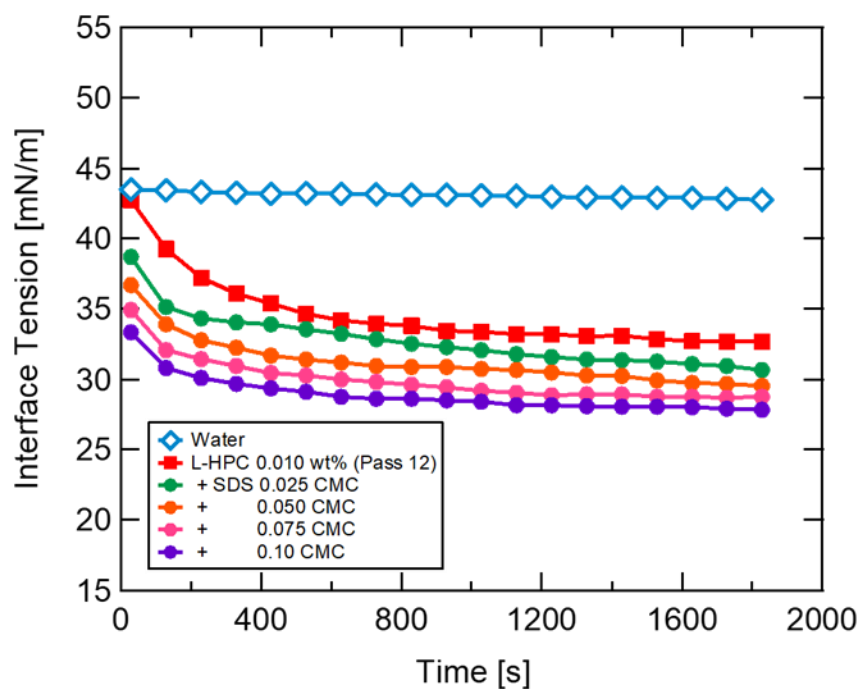


Fig. 106 シリコーンオイル-水界面における Pass 12 回の L-HPC 0.010 wt% と SDS (0.025 CMC-0.10 CMC) との混合サスペンションの界面張力の経時変化

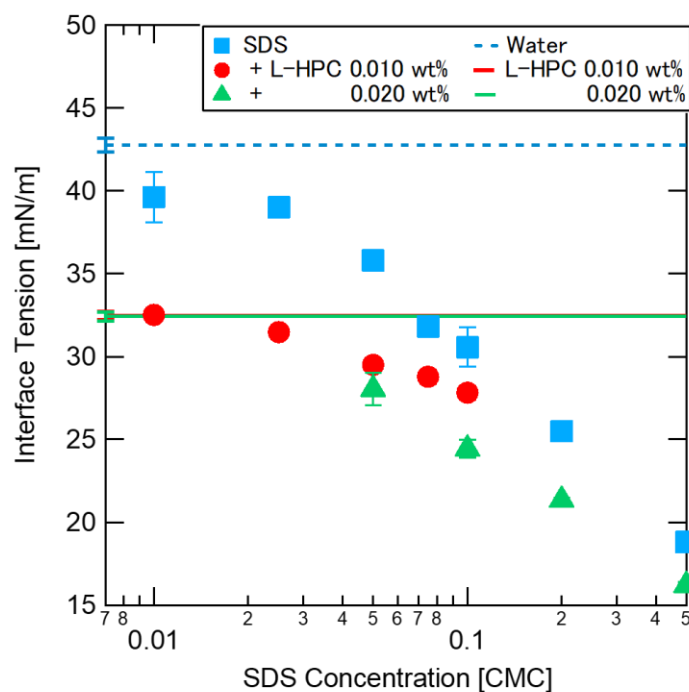


Fig. 107 シリコーンオイル-水界面における測定 30 分後の界面張力の SDS 濃度依存性

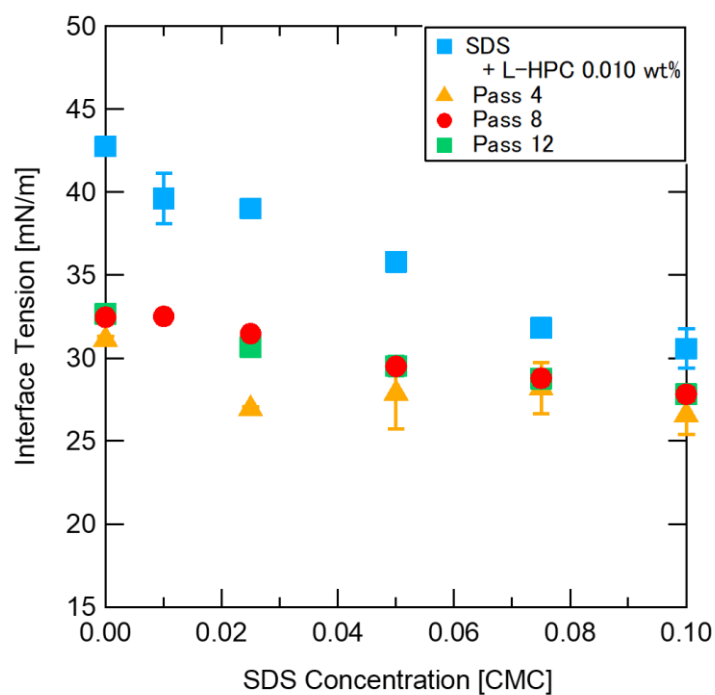


Fig. 108 シリコーンオイル-水界面における Pass 4, 8, 12 回の L-HPC サスペンションの測定 30 分後の界面張力の SDS 濃度依存性



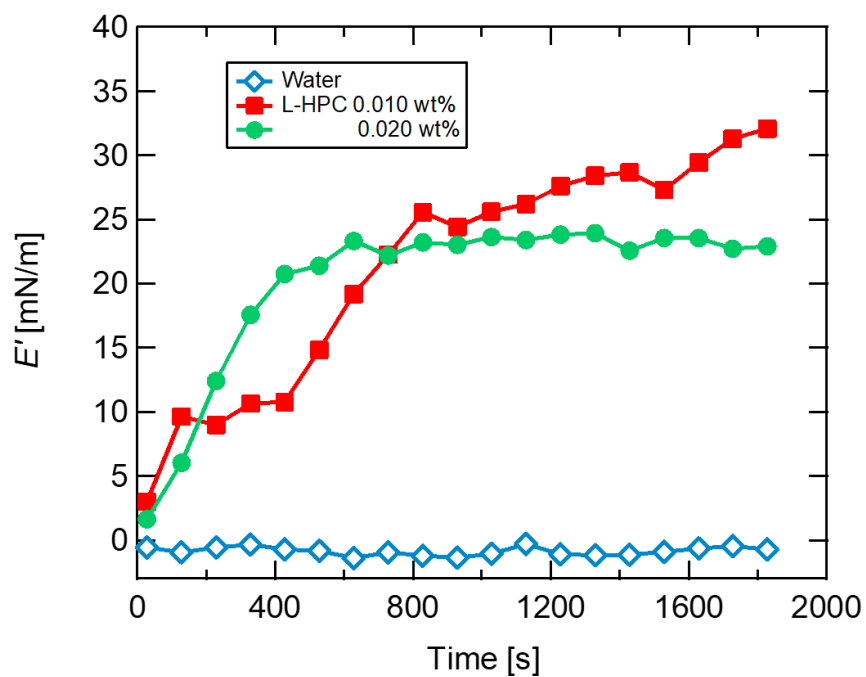


Fig. 109 シリコーンオイル-水界面における Pass 8 回の L-HPC サスペンション (0.010 wt%、0.020 wt%) の貯蔵弾性率  $E'$  の時間依存性

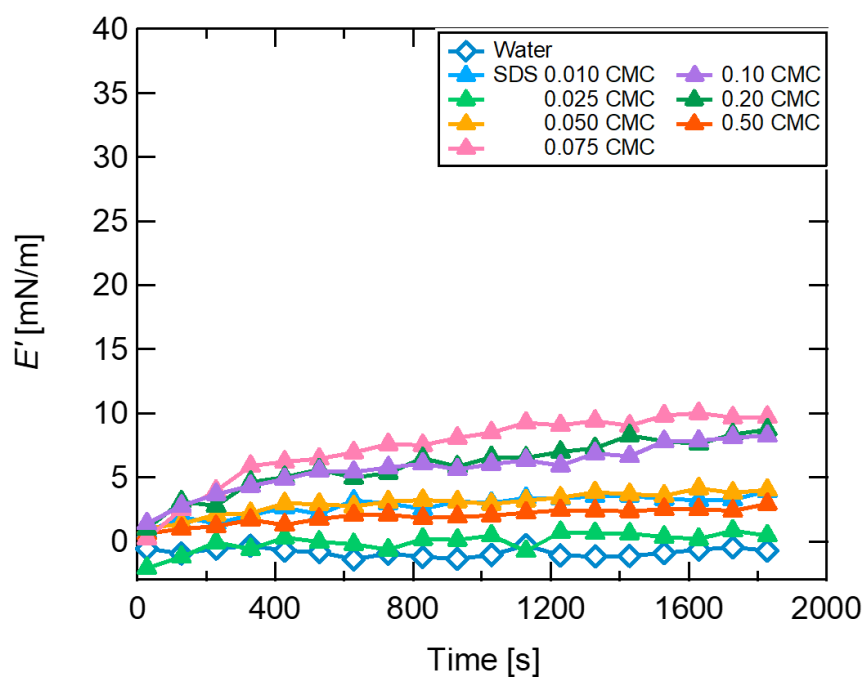


Fig. 110 シリコーンオイル-水界面における SDS 水溶液 (0.010 CMC-0.50 CMC) の貯蔵弾性率  $E'$  の時間依存性



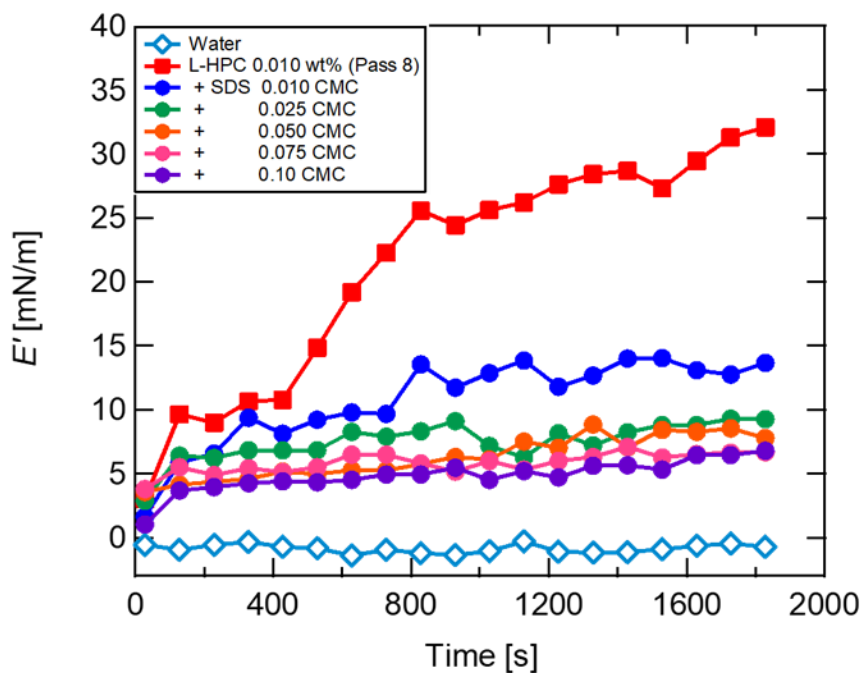


Fig. 111 シリコンオイル-水界面における Pass 8 回の L-HPC (0.010 wt%) と SDS (0.010 CMC-0.10 CMC) との混合サスペンションの貯蔵弾性率  $E'$  の時間依存性

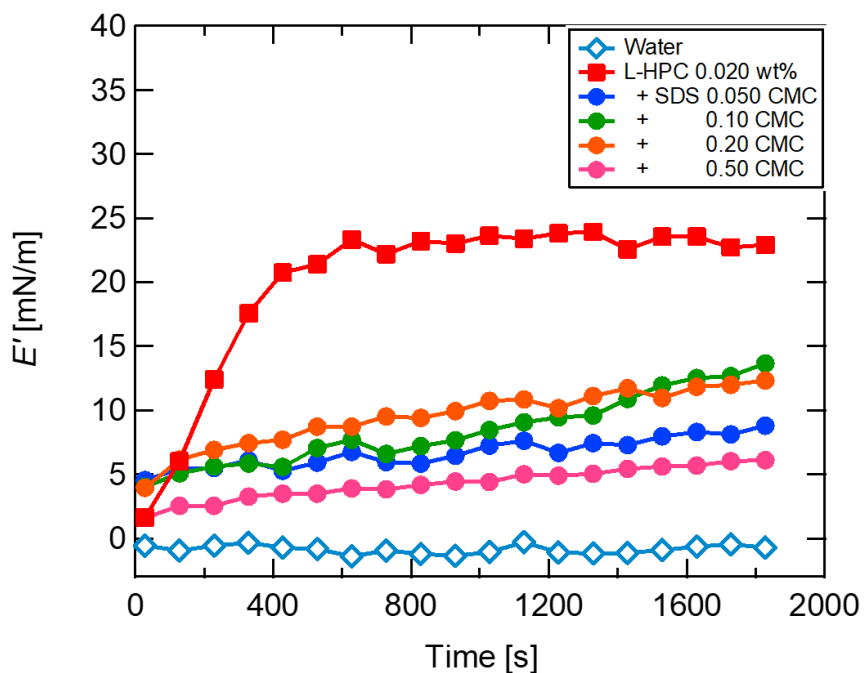


Fig. 112 シリコンオイル-水界面における Pass 8 回の L-HPC (0.020 wt%) と SDS (0.050 CMC-0.50 CMC) との混合サスペンションの貯蔵弾性率  $E'$  の時間依存性

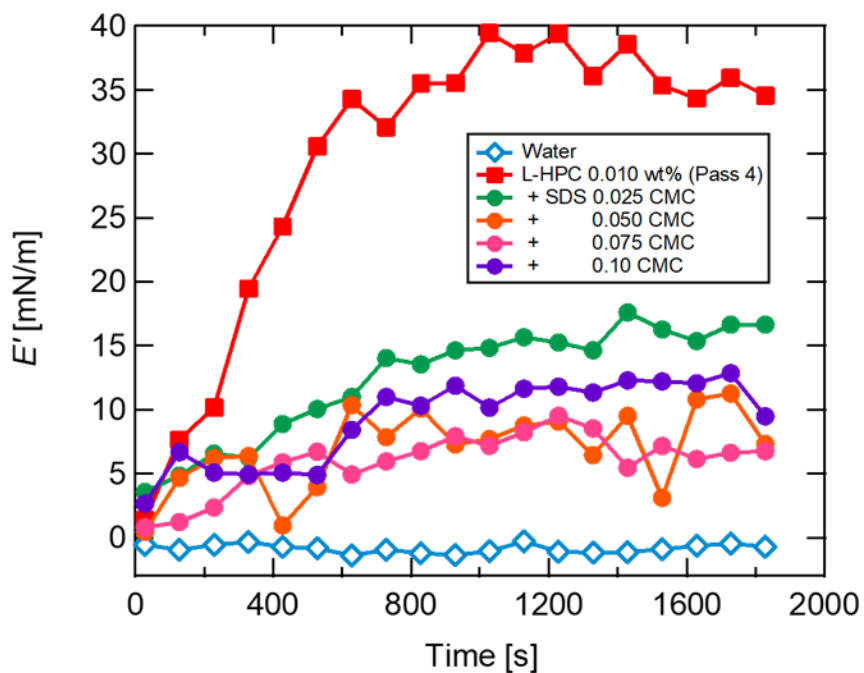


Fig. 113 シリコンオイル-水界面における Pass 4 回の L-HPC 0.010 wt%と SDS (0.025 CMC-0.10 CMC) との混合サスペンションの貯蔵弾性率  $E'$  の経時変化

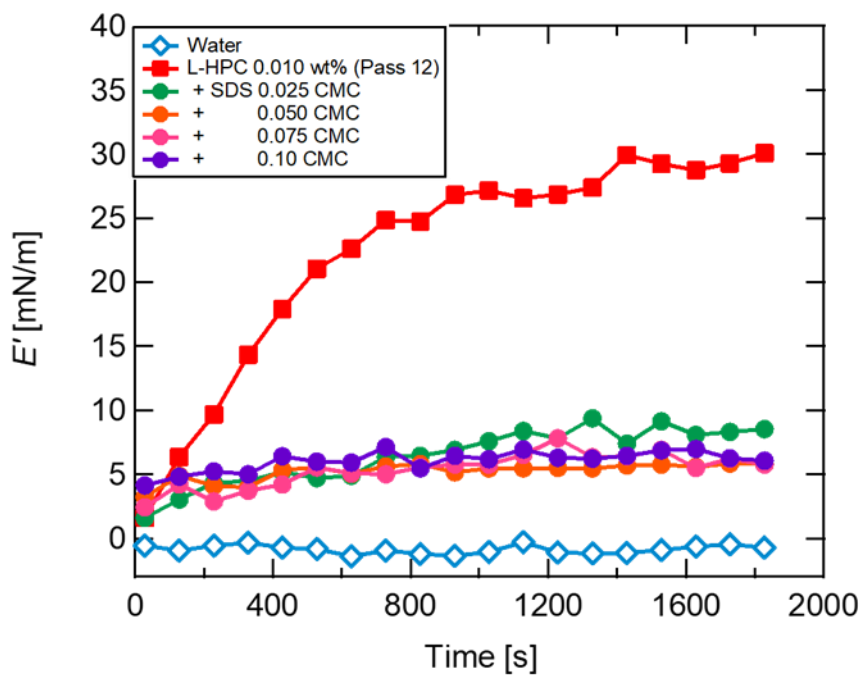


Fig. 114 シリコンオイル-水界面における Pass 12 回の L-HPC 0.010 wt%と SDS (0.025 CMC-0.10 CMC) との混合サスペンションの貯蔵弾性率  $E'$  の経時変化

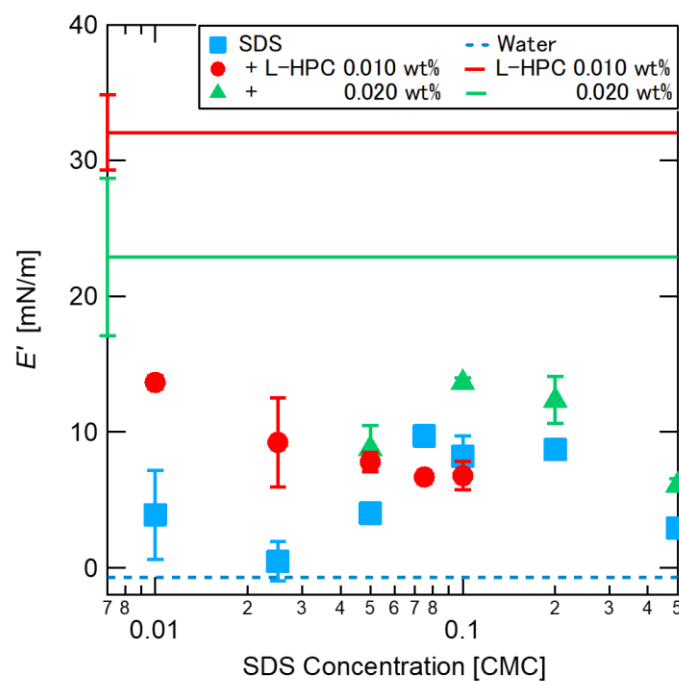


Fig. 115 シリコーンオイル-水界面における測定 30 分後の貯蔵弾性率  $E'$  の SDS 濃度依存性

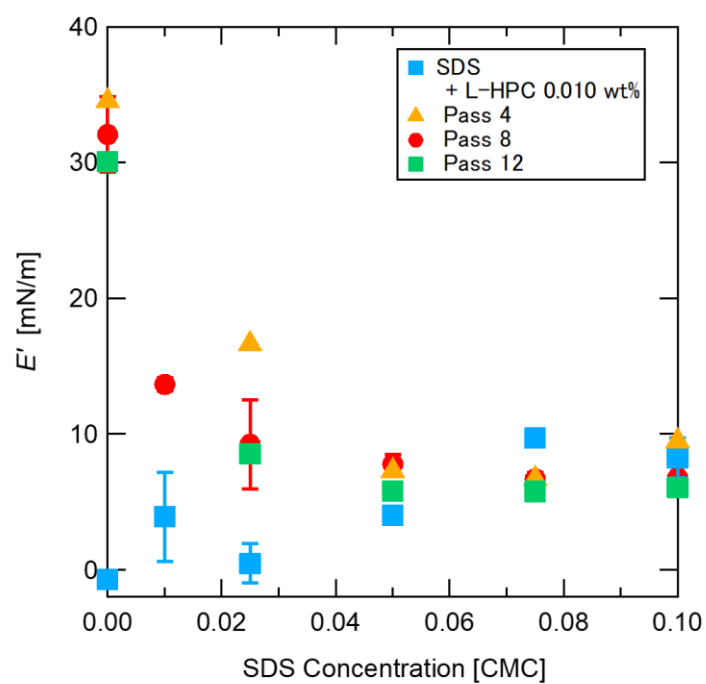


Fig. 116 シリコーンオイル-水界面における Pass 4, 8, 12 回の L-HPC サスペンションの測定 30 分後の貯蔵弾性率  $E'$  の SDS 濃度依存性

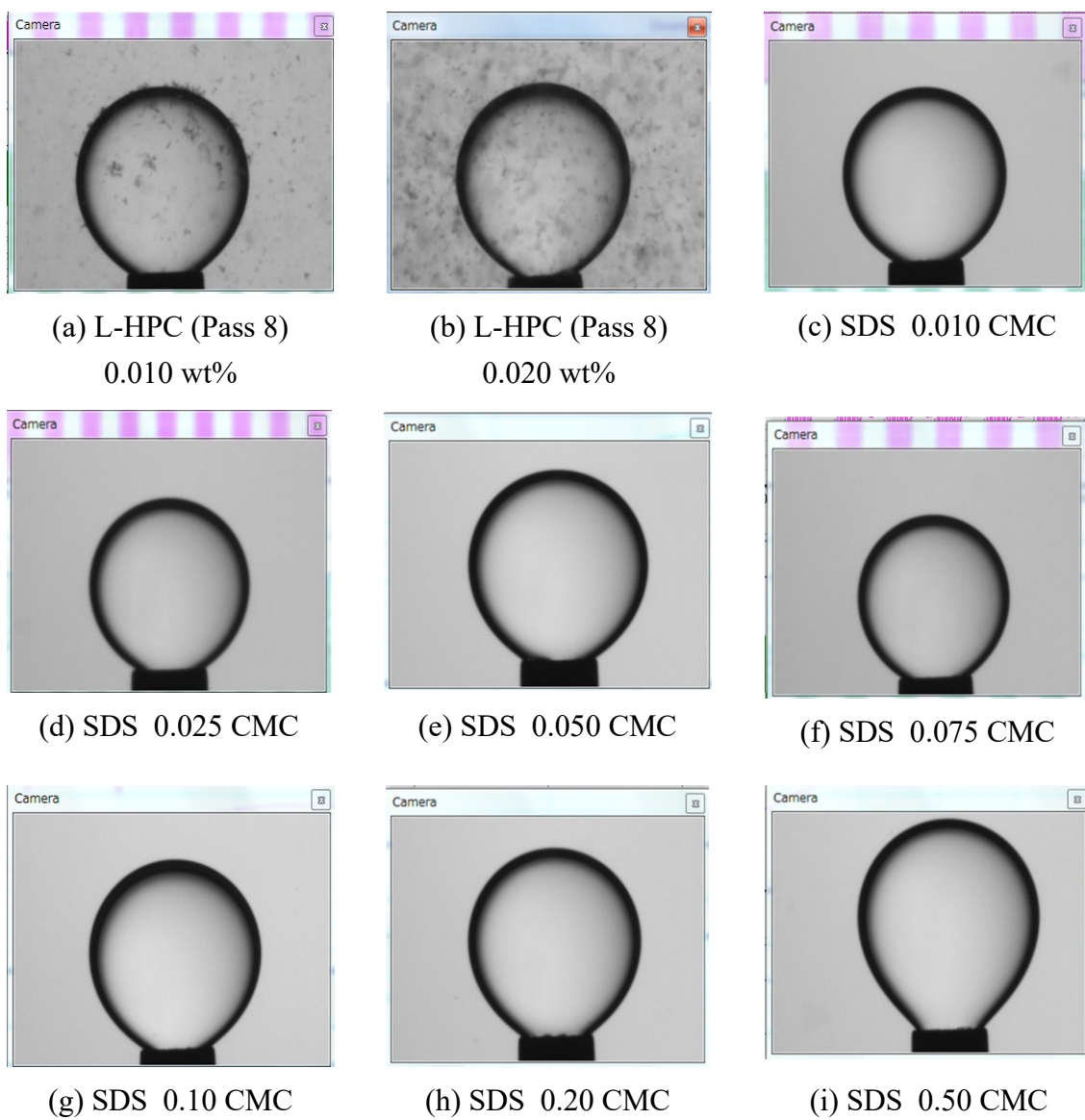


Fig. 117 (a, b) L-HPC (Pass 8回)、(c-i) SDS での界面張力測定中の液滴画像

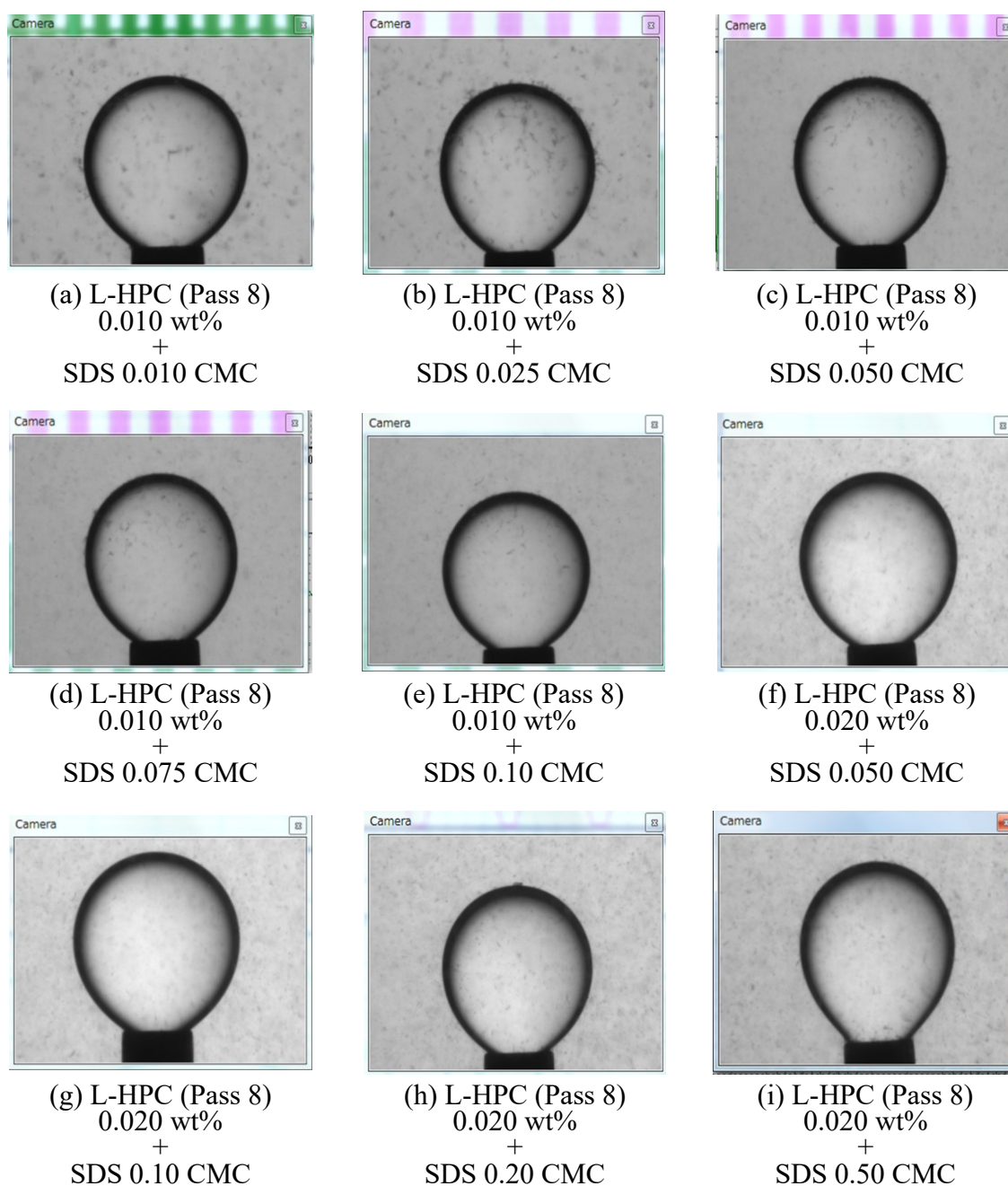


Fig.118 Pass 8回の L-HPC ((a-e) 0.010 wt%、(f-i) 0.020 wt%) と SDS (0.010 CMC-0.50 CMC) との混合乳化剤での界面張力測定中の液滴画像

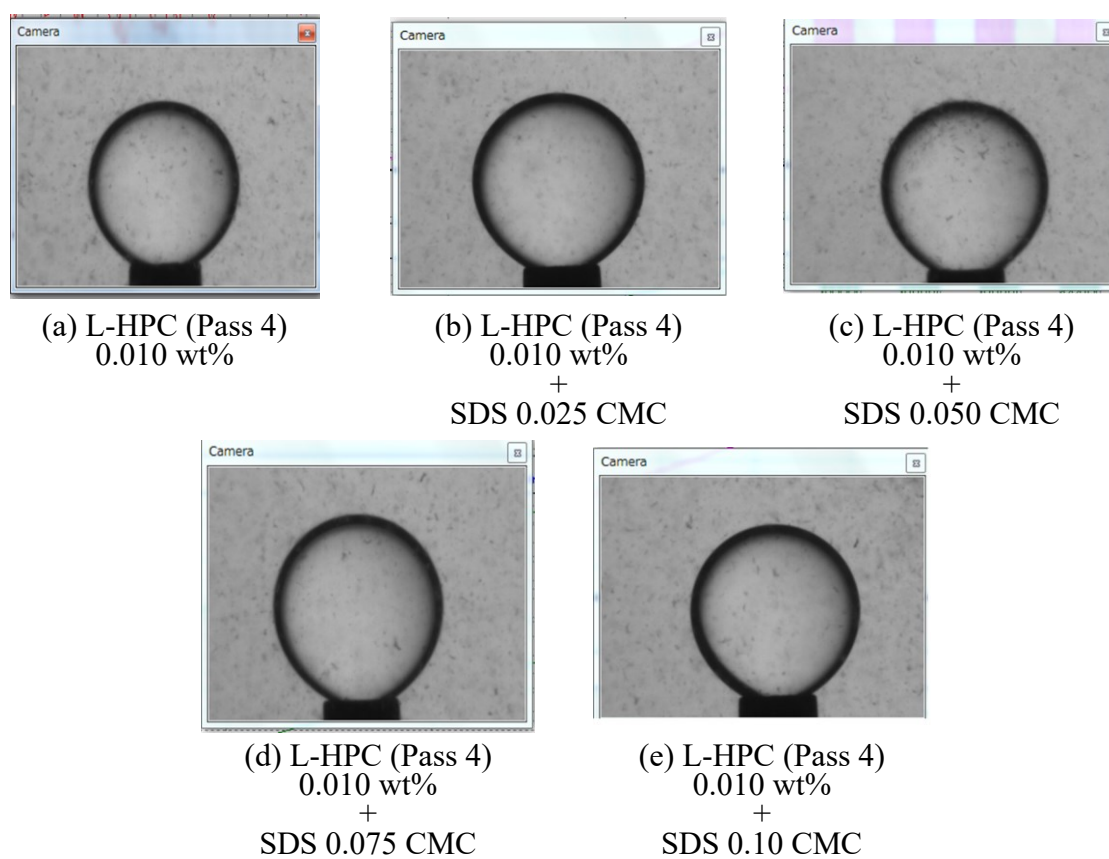


Fig. 119 Pass 4回の L-HPC (0.010 wt%) と SDS (0.025 CMC-0.10 CMC) との  
混合乳化剤での界面張力測定中の液滴画像

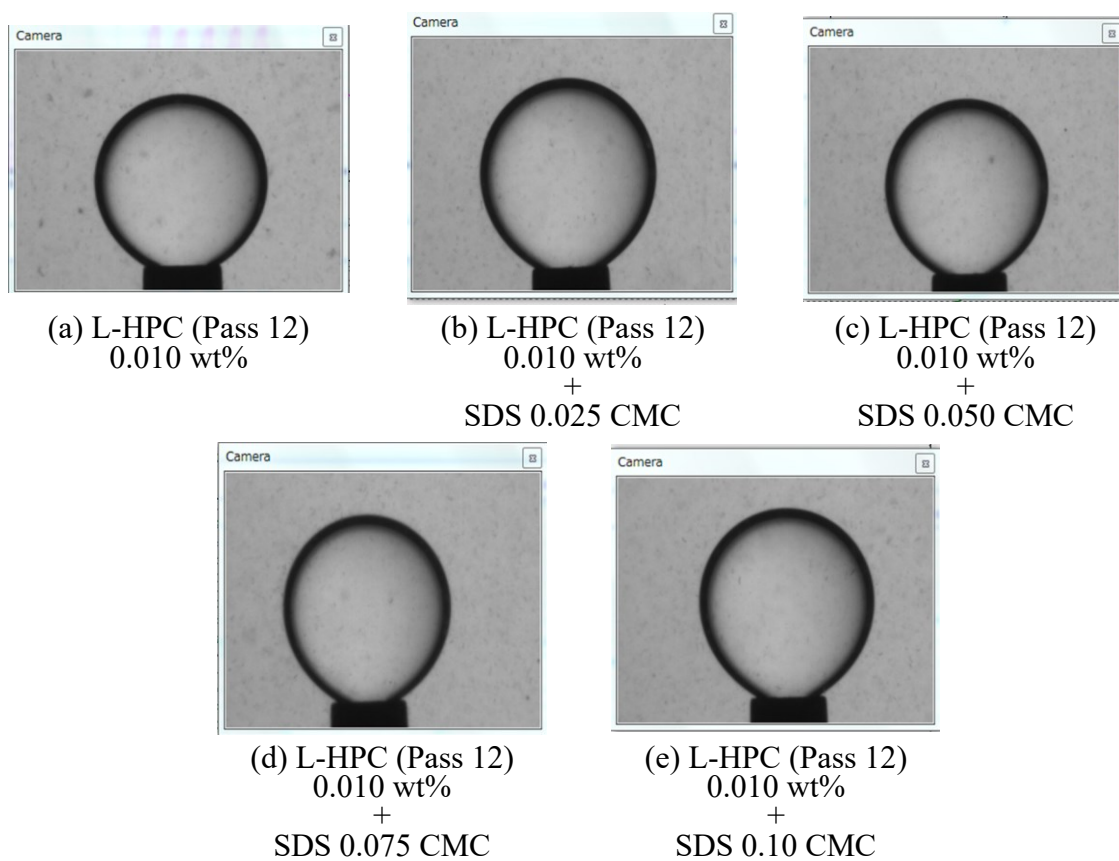


Fig. 120 Pass 12 回の L-HPC (0.010 wt%) と SDS (0.025 CMC-0.10 CMC) との混合乳化剤での界面張力測定中の液滴画像

### 3-7-3 超小角・小角 X 線散乱測定結果

L-HPC 単独および L-HPC と SDS との混合サスペンション、SDS 水溶液について、超小角および小角 X 線散乱測定を行った。L-HPC 0.75 wt%サスペンションの散乱プロファイルを図. 121 に、L-HPC 0.45 wt%サスペンションの散乱プロファイルを Fig. 122 に、SDS 水溶液の散乱プロファイルを Fig. 123 に示す。

L-HPC 0.75 wt%および 0.45 wt%において、L-HPC 単独サスペンションと SDS との混合サスペンションで散乱プロファイルに大きく違いが見られなかった。また、L-HPC 0.75 wt%と臨界ミセル濃度以下の SDS の混合では、SDS 濃度依存性が見られなかった。しかし、L-HPC 0.75 wt%と SDS 1.0 CMC の散乱プロファイルにおいて、High- $q$  領域 ( $0.03 \text{ \AA}^{-1} < q < 0.2 \text{ \AA}^{-1}$ ) に緩やかなピークが見られた。これは、SDS ミセルの影響であると考えられる。実際に、Fig. 123 に示す SDS の散乱プロファイルにおいて、臨界ミセル濃度以下の場合と以上の場合で大きく散乱プロファイルが異なっており、2.0 CMC では SAXS の High- $q$  領域 ( $0.02 \text{ \AA}^{-1} < q < 0.3 \text{ \AA}^{-1}$ ) でピークが見られた。そのため、L-HPC 0.75 wt%と SDS 1.0 CMC の散乱プロファイルおよび SDS の散乱プロファイルに見られたピークは SDS ミセルの形成を示していると考えられる。

しかし、L-HPC 0.75 wt%と SDS 2.0 CMC および L-HPC 0.45 wt%と SDS 1.0 CMC の散乱プロファイルでは、臨界ミセル濃度以上にもかかわらず、ピークが見られなかった。これは、SAXS 測定に用いたビームラインが異なることによってプロファイル化方法が異なっていたことが影響している可能性があると考えられる。



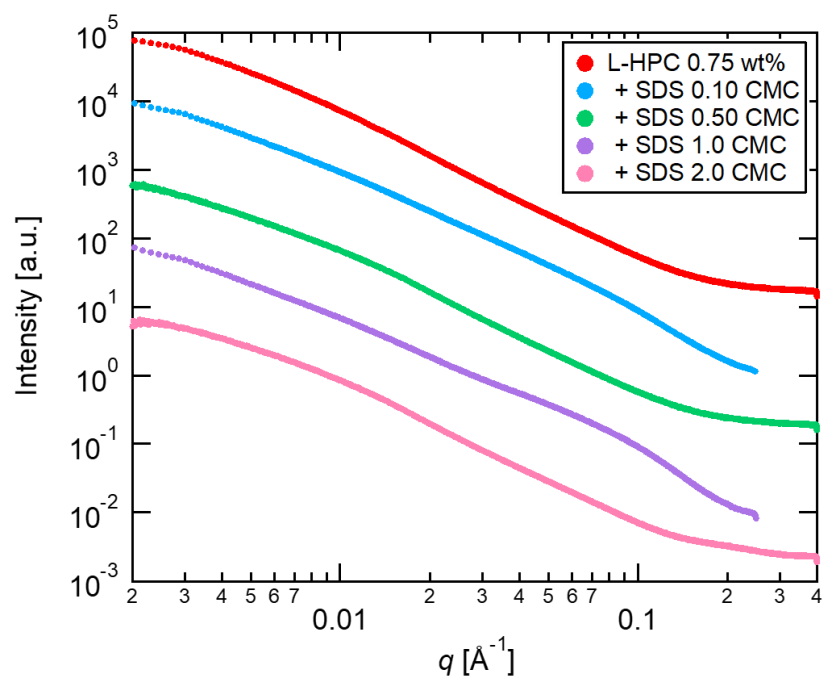


Fig. 121 L-HPC (0.75 wt%)と SDS (0.10 CMC-2.0 CMC) の混合サスペンションの X 線散乱プロファイル

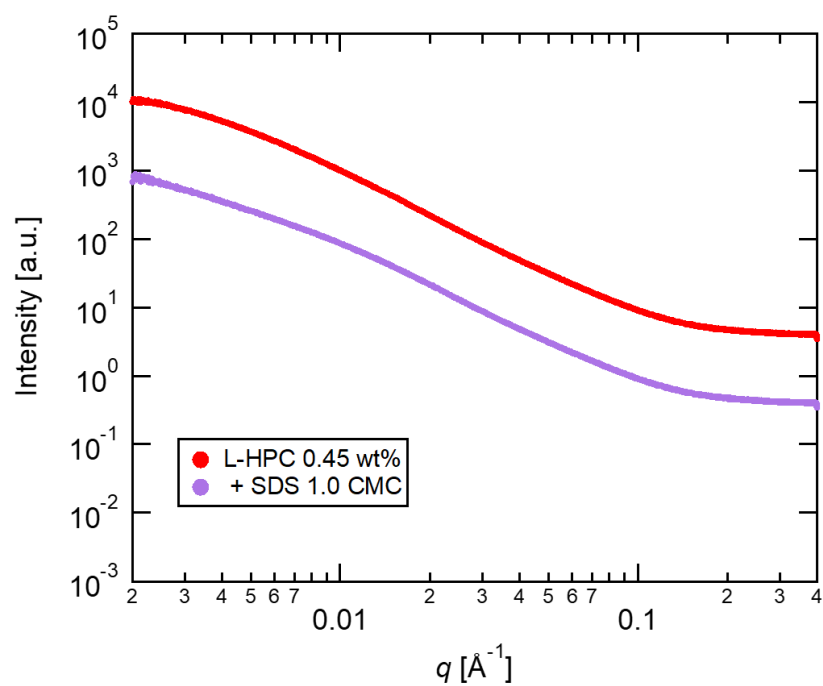


Fig. 122 L-HPC (0.45 wt%)と SDS (1.0 CMC) の混合サスペンションの X 線散乱プロファイル

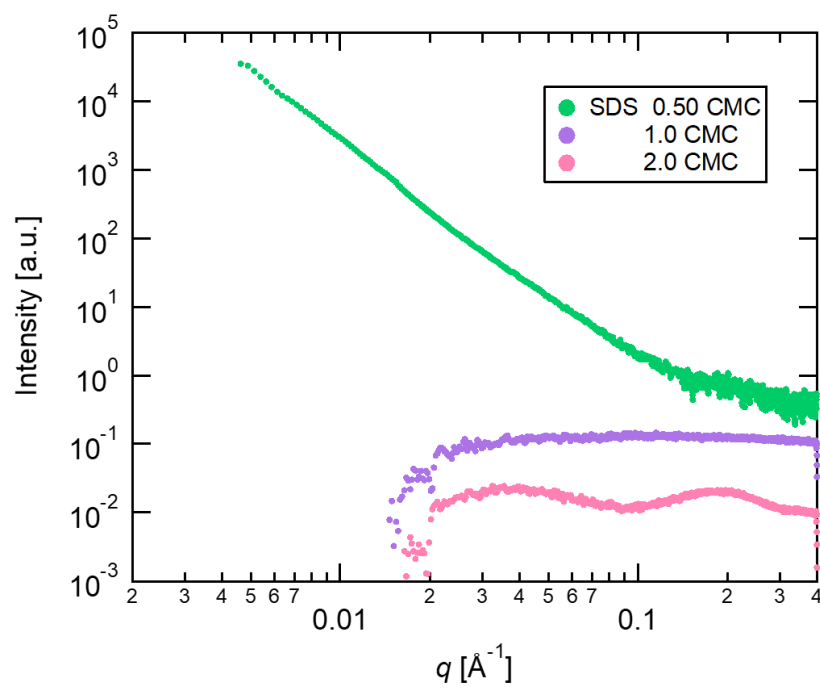


Fig. 123 SDS (0.50 CMC-2.0 CMC) 水溶液の X 線散乱プロファイル

### 3-7-4 小角中性子散乱測定結果

L-HPC 0.45 wt%-0.75 wt%サスペンションおよび L-HPC 0.045 wt%-0.75 wt%と SDS 0.50 CMC-2.0 CMC との混合サスペンション、SDS 1.5 CMC 水溶液について小角中性子散乱測定を行なった。 $\text{H}_2\text{O}/\text{D}_2\text{O}=100:0$ ,  $87.5:12.5$ ,  $0:100$  の 3 種類の組成比で、分散媒の水に対し重水の組成を変化させた。それぞれの溶媒の組成比におけるサスペンションに対して得られた SANS プロファイルを Figs. 124-127 に示す。

溶媒の水と SDS のコントラスト差が小さい  $\text{H}_2\text{O}/\text{D}_2\text{O}=100:0$  およびコントラストがマッチングさせた  $\text{H}_2\text{O}/\text{D}_2\text{O}=87.5:12.5$  の条件では、濃度に依存せず、L-HPC 単独と L-HPC と SDS との混合サスペンションでプロファイルに大きな違いは見られなかった。しかし、溶媒の水と SDS のコントラスト差が大きい  $\text{H}_2\text{O}/\text{D}_2\text{O}=0:100$  の条件では、臨界ミセル濃度より低い SDS 0.50 CMC での混合サスペンションは L-HPC 単独とプロファイルに違いが見られなかったが、臨界ミセル濃度以上の混合サスペンションでは、L-HPC 単独のプロファイルには見られなかった緩やかなピークが  $0.2 \text{ nm}^{-1} < q < 3 \text{ nm}^{-1}$  の領域で観察された。また、SDS 濃度が高いほど、ピーク強度が増加し、シャープな形になることが観察された。これは、SDS の臨界ミセル濃度以上の条件でピークが見られることおよび、SDS と溶媒をマッチングさせた  $\text{H}_2\text{O}/\text{D}_2\text{O}=87.5:12.5$  の条件 (Fig. 125) ではピークが見られないことより、このピークは SDS 由来のピークであると考えられる。実際に、Fajalia らが報告している SDS 水溶液 (20 mM,  $\text{D}_2\text{O}$  100%) の SANS プロファイルでも、 $0.2 \text{ nm}^{-1} < q < 3 \text{ nm}^{-1}$  の領域でピークが見られ、SDS ミセルの形成を報告している<sup>[44]</sup>。そのため、Fig. 126で見られたピークは、SDS のミセルの形成を示唆していると考えられる。この結果、USAXS・SAXS 測定で見られた結果に一致している。また、SDS 濃度が高くなるにつれてピーク強度の増加は、SDS ミセル間の静電反発が強くなっていることを示していると考えられる。

ここで、SDS とコントラストをマッチングさせた、 $\text{H}_2\text{O}/\text{D}_2\text{O}=87.5:12.5$  の条件に着目する。SDS 1.5 CMC の SANS プロファイルにおいて、ミセルのピークが現われる  $0.2 \text{ nm}^{-1} < q < 3 \text{ nm}^{-1}$  の領域でプロファイルが残ってしまっていることより、完全にはコントラストをマッチングさせられていないと考えられる。しかし、臨界ミセル濃度以上でもピークはないため、SDS による散乱の影響を消すことができていると考える。これをふまえて、L-HPC サスペンションの SANS プロファイルに着目する。SANS プロファイルは、SDS を混合しても L-HPC 単独と変化がないことが判る。これまでに、Fajalia らは、エチルヒドロキシエチルセルロース (EHEC) と SDS の混合溶液において、SDS に対するコントラストマッチング法を用いた SANS 測定による構造解析を行っており、

SDS に対してコントラストをマッチングさせているにもかかわらず、EHEC と SDS との混合溶液の SANS プロファイルで EHEC のみでは見られなかったピークが観測されたと報告している<sup>[44]</sup>。これにより、EHEC と SDS が疎水性相互作用により EHEC 鎖に沿って SDS ミセルが結合することで、荷電している結合ミセルの間での反発相互作用による EHEC の高分子電解質のような挙動を持つことを示唆したと報告している。また、ポリマーと界面活性剤間の相互作用は、その相対電荷と疎水性に大きく依存し、逆に帯電するポリマーと界面活性剤の場合は、静電相互作用と疎水性相互作用の両方による強い相互作用によって結合し、非帯電のポリマーと界面活性剤の場合は、疎水性相互作用によって結合すると報告している<sup>[45, 46]</sup>。そこで、Fajalia らが報告した結果をふまえると、Fig. 125 で SDS が存在していてもピークが見られなかったことにより、同電荷をもつ L-HPC と SDS は疎水性相互作用による結合つまり複合体の形成がないこと、もしくは L-HPC と SDS の結合が L-HPC のナノスケールでの構造変化に影響がないことを示唆していると考えられる。濃度が低い L-HPC 0.45 wt% の単独および SDS との混合サスペンションの SANS プロファイル (Fig. 127) でも同様の結果を示しており、L-HPC 濃度に依存しないと考えられる。なお、L-HPC 0.45 wt% の SANS プロファイル (Fig. 127) は、高濃度の L-HPC 0.75 wt% のプロファイル (Fig. 125) に比べてやや乱れており、濃度が低いことにより精度よく測定が行えていないと考えられる。

L-HPC (0.45 wt%, 0.75 wt%) 単独乳化剤および L-HPC (0.45 wt%, 0.75 wt%) と SDS (0.010 CMC, 0.050 CMC) との混合乳化剤で調製したエマルジョンでの乳化剤の構造および分散を評価するために、シリコーンオイルと水のコントラストをマッチングさせた。乳化剤のみから散乱するように、 $\text{H}_2\text{O}/\text{D}_2\text{O}=91.2:8.8$  の組成比で、水相の分散媒の水に対し重水の組成を変化させた。それぞれの L-HPC 濃度におけるエマルジョンに対して得られた SANS プロファイルを Figs. 128-129 に示す。

エマルジョンの SANS プロファイルにおいて、L-HPC 濃度および SDS 濃度が変化しても、SANS プロファイルに大きな違いは見られなかった。その中でも、L-HPC 0.75 wt% において、L-HPC 単独は  $q$  値が大きくなるにつれて強度が低下しているが、SDS を混合すると、 $q$  値が大きくなるにつれて強度が低下し、High- $q$  領域で一定になっている傾向が見られる。この High- $q$  領域での SANS プロファイルの違いは、High- $q$  領域の  $0.2 \text{ nm}^{-1} < q < 3 \text{ nm}^{-1}$  では SDS の構造情報が現われる領域なため、SDS による影響であると考えられる。

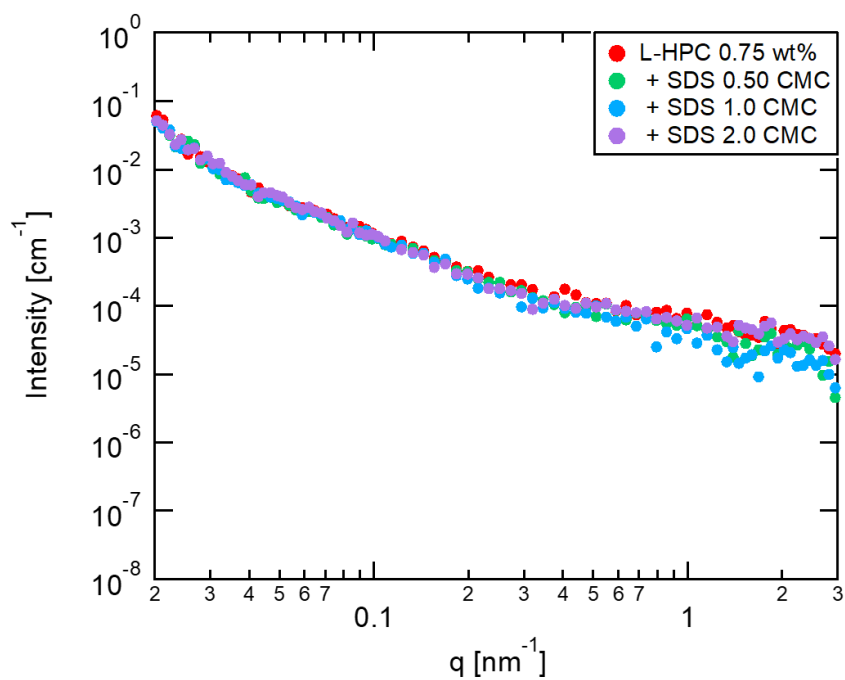


Fig. 124  $\text{H}_2\text{O}/\text{D}_2\text{O}$  が 100:0 で調製した L-HPC (0.75 wt%) サスペンションの SANS プロファイル

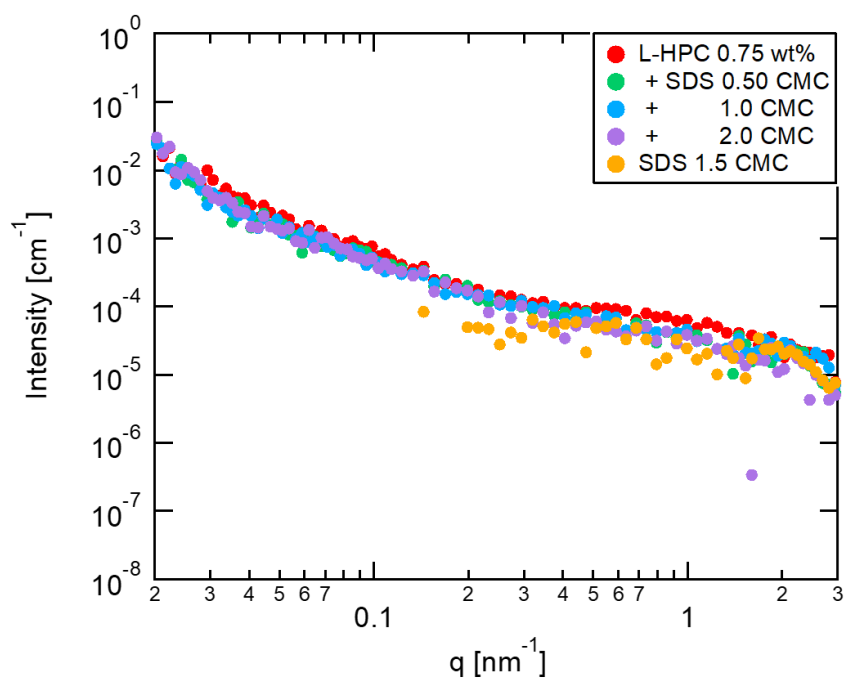


Fig. 125  $\text{H}_2\text{O}/\text{D}_2\text{O}$  が 87.5:12.5 で調製した L-HPC (0.75 wt%) サスペンションおよび SDS 水溶液の SANS プロファイル

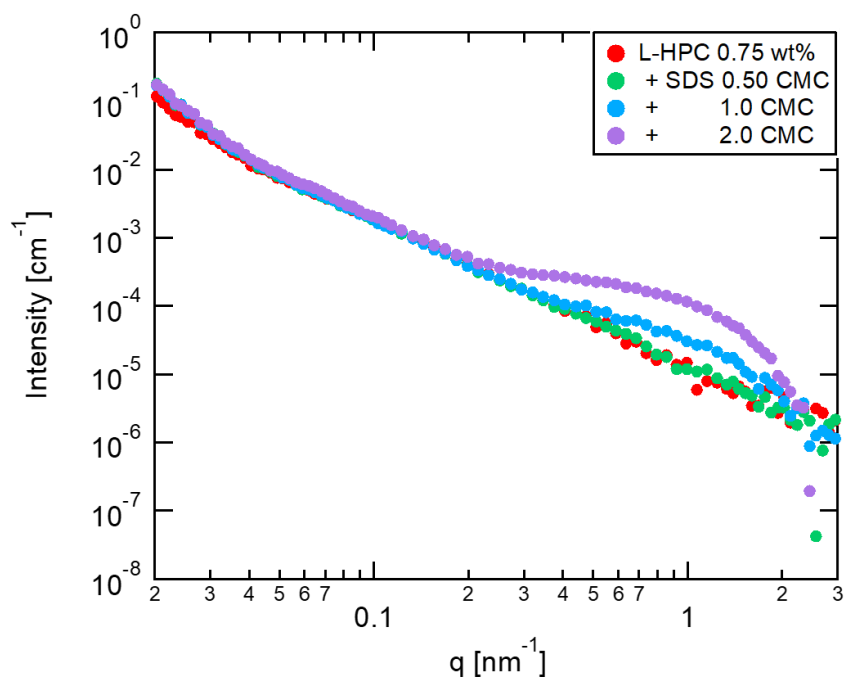


Fig. 126  $\text{H}_2\text{O}/\text{D}_2\text{O}$  が 0:100 で調製した L-HPC (0.75 wt%) サスペンションの SANS プロファイル

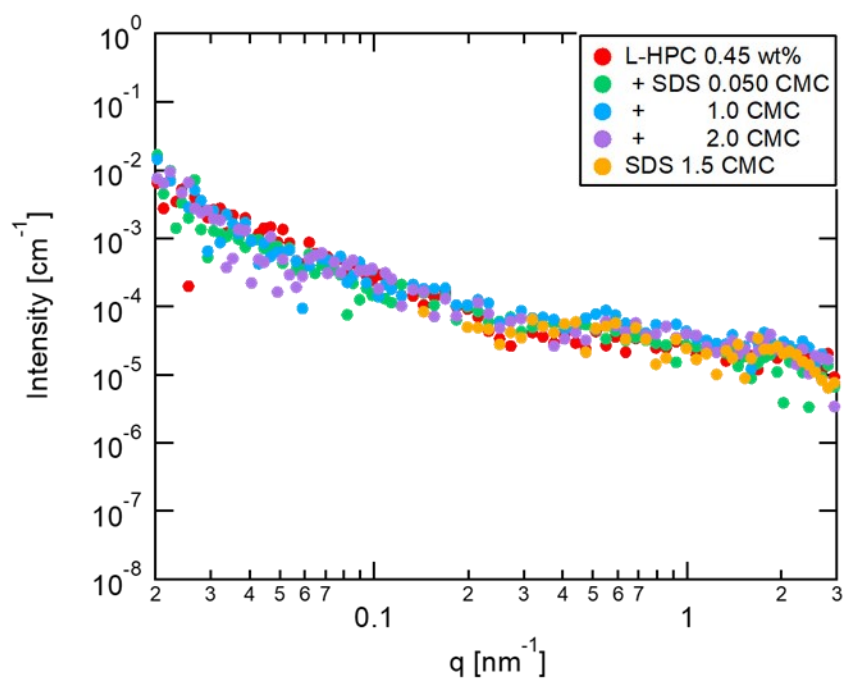


Fig. 127  $\text{H}_2\text{O}/\text{D}_2\text{O}$  が 87.5:12.5 で調製した L-HPC (0.45 wt%) サスペンションおよび SDS 水溶液の SANS プロファイル

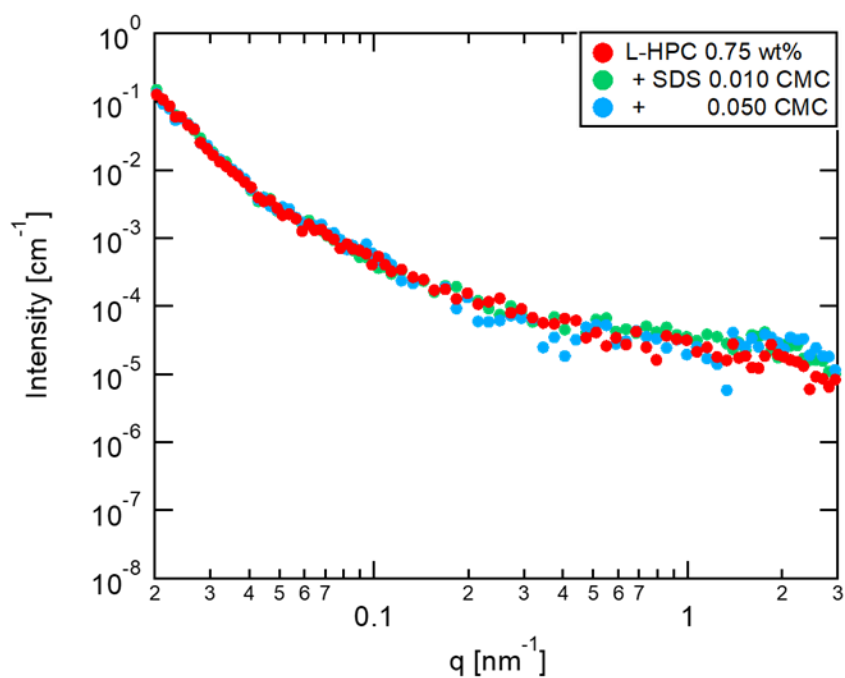


Fig. 128  $\text{H}_2\text{O}/\text{D}_2\text{O}$  が 91.2:8.8 で調製した Pass 8 回の L-HPC (0.75 wt%) と SDS (0.010 CMC, 0.050 CMC) の混合により得られたエマルシヨンの SANS プロファイル

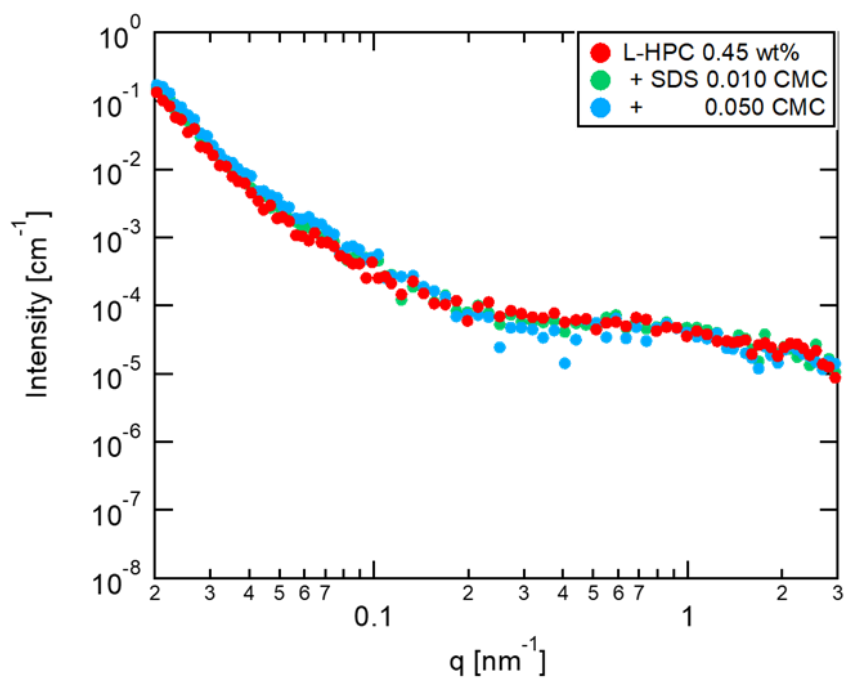


Fig. 129  $\text{H}_2\text{O}/\text{D}_2\text{O}$  が 91.2:8.8 で調製した Pass 8 回の L-HPC (0.45 wt%) と SDS (0.010 CMC, 0.050 CMC) の混合により得られたエマルシヨンの SANS プロファイル

## 第四章 考察

### 4-1 エマルションの安定性

L-HPC 単独エマルションの安定性として、サスペンションの調製過程での Pass 回数の違いによるエマルションの安定化最小濃度への影響が観測された。安定化最小濃度は、Pass 4 回では 0.025 wt%、Pass 8 回では 0.020 wt%、Pass 12 回では 0.015 wt%であり、Pass 回数が増加するほど安定化最小濃度は低下した。また、液滴径においては、これは、L-HPC のサイズが影響していると考えられる。Fig. 13 に示すように、Pass 回数が増えるほど、L-HPC のサイズが小さくなった。L-HPC のサイズが大きいと、界面に作用する際に立体障壁が大きく、また運動性が低いことによって界面に作用するまでの時間がより長く必要であるため、L-HPC のサイズが大きいほど界面に作用しにくいと考えられる。界面張力測定においては、安定化最小濃度以下である 0.010 wt%の測定 30 分後の界面張力値は Pass 回数での依存性は見られず、同程度であった。しかし、界面張力の経時変化に着目すると、Pass 8 回および 12 回では時間が経つにつれて一定値をとり、安定していたが、L-HPC の大きさが比較的大きい Pass 4 回では時間が経ち、界面張力が低下するにつれて値が乱れており、安定した一定値をとらなかった。これは、界面張力が安定するためにはより長く測定をする必要があることと、界面に作用しにくいことが考えられるため、L-HPC のサイズが大きいとより界面に作用するのに時間がより長く必要であると考えられる。これらの結果より、Pass 回数が増えることで、L-HPC の大きさが小さくなり、より低濃度でエマルションを安定化させることができると考えられる。つまり、Pass 回数が少ないほど、L-HPC サスペンションの大きさが大きく、乳化能が低下していると考えられる。

Pass 8 回での L-HPC を用いた混合乳化剤でのエマルションの安定性において、L-HPC と SDS それぞれの安定化最小濃度以上同士で混合した場合だけでなく、以下同士で混合した場合でも、乳化剤単独で見られたエマルションの油の染み出しや相分離を抑制し、エマルションを安定化させられることが確認された。そのため、L-HPC と SDS の両方が液滴に作用することで、エマルションを安定化していると考えられる。また、L-HPC と SDS 0.10 CMC での混合乳化剤（3-4 節）においては、L-HPC 濃度 0.30 wt%および 0.45 wt%の混合で調製時に泡立ちが生じ、調製 7 日後まで泡の崩壊が起こらなかったのに対し、より高濃度の 0.60 wt%および 0.75 wt%では、泡立ちが起こらず、L-HPC 単独よりもエマルションのクリーミングが起こりにくい傾向が見られた。そのため、L-HPC と SDS を混合することで乳化剤の含有量が増え、エマルションを安定化できてい



るだけではなく、L-HPC と SDS の相互作用がエマルションの安定性に影響を与えていると考えられる。

そこで、エマルション相中の油の体積分率  $\phi_{oil}$  の SDS 濃度依存性 (Fig. 130) に着目すると、混合乳化剤を用いたエマルションの方が、単独乳化剤の場合よりも  $\phi_{oil}$  値が小さく、エマルションの不安定化の要因であるクリーミングの抑制が確認できる。また、SDS 濃度が高いほど、クリーミングをより抑制していることが判る。これは、L-HPC と SDS が共に負に帯電しているため、静電反発による影響だと考えられる。実際に、混合サスペンションの目視観察結果 (Figs. 99-100) より、L-HPC と SDS の静電反発作用が確認されている。L-HPC 単独と SDS との混合では L-HPC の沈降の様子が異なり、混合した方が単独より沈降がかさ高くなり、また SDS 濃度が高くなるほど L-HPC がよりかさ高く沈降の様子が確認された。この結果より、SDS 濃度が高くなるほど L-HPC と SDS の静電反発が大きくなっていると考えられる。そのため、L-HPC と SDS を混合すると静電反発によってクリーミングを抑制することができ、エマルションを安定化させることができたと考えられる。

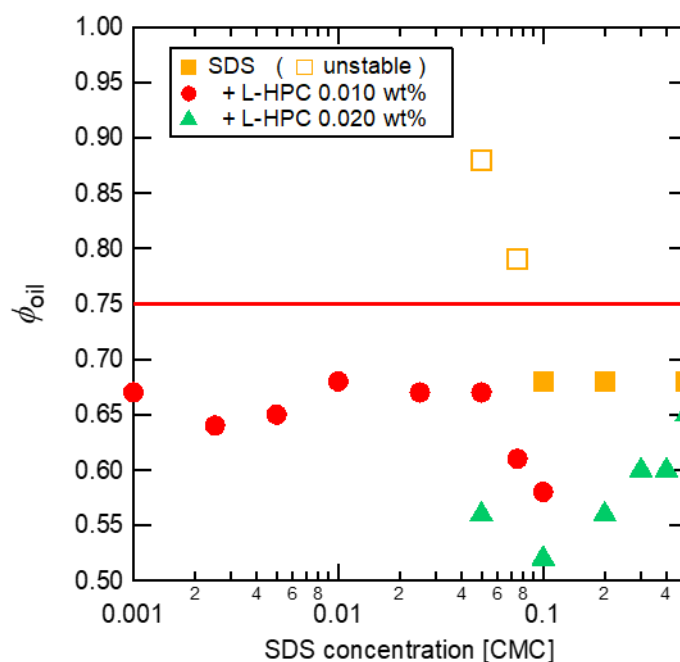


Fig. 130 L-HPC (0.010 wt%, 0.020 wt%) と SDS (0.0010 CMC-0.50 CMC) の混合により調製したエマルションの油の体積分率  $\phi_{oil}$  の SDS 濃度依存性

エマルションの液滴径においては、SDS 濃度 (0.10 CMC) が一定の場合、L-HPC 濃度依存性が見られず、SDS 単独の場合の液滴径と同程度であることが確認された。しかし、L-HPC 濃度が一定の場合は、SDS の安定化最小濃度以上の混合条件では、SDS 単独と似た液滴径を持つものに対して、安定化最小濃度以下の混合条件では、SDS 単独より大きくなり、L-HPC 単独よりは液滴径が小さくなる傾向が見られた。そのため、液滴界面には、L-HPC より低分子である SDS の方が優位に作用すると考えられる。

界面張力測定の結果と安定化最小濃度より、水とシリコーンオイルを用いたエマルションを安定化させるためには、約 33 mN/m まで界面張力を低下させる必要があることが判る。また、混合乳化剤の界面張力は、乳化剤単独よりも低いいため、L-HPC と SDS が共に界面に作用していると考えられる。しかし、濃度 0.075 CMC より低い SDS 単独乳化剤では、L-HPC 単独よりも界面張力の値が大きく、また、エマルションを安定化させることができる界面張力値 (約 33 mN/m) よりも大きいことから、安定化最小濃度前後で界面への乳化剤の作用の仕方が異なると考えられる。共に安定化最小濃度以上の混合条件では、SDS が優位に作用するが、安定化最小濃度以下の混合条件では、SDS 濃度が低下するほどより多くの L-HPC が界面に作用していると考えられる。この傾向は、液滴径分布にも見られる。安定化最小濃度以上の混合では、SDS 単独と似ており、分布幅が狭い傾向が見られた。しかし、安定化最小濃度以下の混合では、SDS が比較的高い濃度では SDS 単独と似た狭い分布幅を持つが、SDS 濃度が低くなるほど分布幅が広くなり、L-HPC と似た分布を持つ傾向が見られた。また、混合時に SDS が僅かにしか含まれないと (SDS 単独では 2 相に分離する濃度の場合)、二峰分布を示したが、SDS 濃度が高くなるにつれて単峰分布に変化する傾向が見られた。

つまり、エマルションの安定化には、L-HPC と SDS の静電反発作用と濃度によって界面への乳化剤の作用の仕方が異なっていることの 2 点が影響していると考えられる。安定化最小濃度以上での混合では、SDS が界面に優位に作用することで液滴を小さくし、また SDS 濃度が高くなるほど静電反発が大きくなり、エマルションを安定化していると考えられる。一方で、安定化最小濃度以下での混合では、SDS の方が界面に優位に作用するが、SDS 濃度が低いため液滴が十分に保護できないため、より多くの L-HPC が界面に作用することで、液滴を保護し、また界面活性が低いためやや大きい液滴径になったと考えられる。また、L-HPC より SDS の方が優位に界面に作用するため、SDS 低濃度では液滴径が二峰分布となることより、SDS 濃度が低くなると、SDS と L-HPC それぞれで安定化された液滴が存在し、乳化剤の分配が生じている可能性があると考えられる。

混合乳化剤における L-HPC の Pass 回数の影響については、L-HPC 単独で見られたように、L-HPC のサイズの違いが影響しており、L-HPC のサイズが大きい Pass4 回ほど液滴径が大きくなり、Pass 8 回や 12 回では液滴径が小さくなる傾向が見られた。界面張力測定においては、測定 30 分後の界面張力では、Pass 回数の依存性は見られなかった。しかし、界面張力の経時変化において、Pass 8 回および 12 回は安定し、一定になっていたが、L-HPC サイズが比較的大きい Pass 4 回では時間が経つにつれて、界面張力値が少し乱れており、安定しにくい傾向が見られた。そのため、L-HPC のサイズが大きいほど、つまり Pass 回数が小さいほど、乳化能が低く、液滴径も大きくなったと考えられる。

## 4-2 エマルションの粘弾性特性

Pass 8 回の L-HPC と SDS の混合乳化剤の線形領域で平均化した貯蔵弾性率  $G'$  の乳化剤濃度依存性に着目する。共に安定化最小濃度以上の混合乳化剤に関して、L-HPC と SDS 0.10CMC の混合乳化剤（3-4 節）では、L-HPC および SDS それぞれ単独よりも  $G'$  値の低下が確認された。特に、クリーミングが起こりにくかった SDS 0.60 CMC 以上の混合での  $G'$  値は、単独乳化剤より大きく低下する傾向が確認された。しかし、L-HPC 0.020 wt% と SDS の混合乳化剤（3-5 節）では、SDS が比較的低い濃度では L-HPC および SDS それぞれ単独よりも  $G'$  値が低下したが、SDS 濃度が高くなるにつれて  $G'$  値が増加し、最終的に SDS 単独と似た値をとる傾向が見られた。そのため、SDS 濃度が一定の場合、L-HPC 濃度が高くなるほど弾性率が低下したが、L-HPC 濃度が一定の場合では、SDS 濃度が高くなるほど弾性率が増加する傾向が示された。一方で、安定化最小濃度以下で混合すると、SDS 濃度が低くなるほど  $G'$  値が増加し、SDS が比較的低い濃度では L-HPC 単独の  $G'$  値を上回る傾向が見られた。

そこで、このエマルションの粘弾性特性を理解するために、Mason らによって示された、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、液滴径の関係式（式（36））を用いる<sup>[47]</sup>。

$$G' \sim \varphi_{\text{eff}}^{\frac{1}{3}} (\varphi_{\text{eff}} - \varphi_c) 2\sigma / D_p \quad (36)$$

ここで、 $\varphi_{\text{eff}}$  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）、 $\varphi_c$  は最密充填の体積分率（=0.635）、 $\sigma$  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、測定結果より、 $\varphi_{\text{eff}}$  は単独系より混合系の方が小さいため、混合系の弾性率が低下すると考えられるが、液滴径は混合系の方が小さくなるため、混合系の弾性率が増加すると考えられる。そのため、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、油の体積分率、界面張力、液滴径だけでなく、L-HPC と SDS の相互作用や混合条件による乳化剤の界面への作用の仕方など、他の要因が関わっていると考えられる。そこで、現状のデータから考察する。

動的粘弾性測定においては、液滴が密に凝集しているほど弾性率が向上すると考えられている<sup>[48]</sup>。つまり、本研究では、油の体積は一定であるため、油の体積分率  $\phi_{\text{oil}}$  が大きい方がエマルション相の体積が小さく、弾性率が向上すると考えられる。Fig. 130 に示したように、本研究ではそれぞれの乳化剤単独で用いるより、混合した方が静電反発によってクリーミングが抑制され、 $\phi_{\text{oil}}$  値が小さくなる傾向が見られた。そのため、L-HPC 単独および SDS 単独より弾性率が

低下したと考えられる。しかし、L-HPC 0.020 wt%と SDS の混合乳化剤では、SDS 濃度が大きくなるほど $\phi_{oil}$ 値が大きく、SDS 単独と似た値をとる傾向が見られた。そのため、この条件では、SDS 濃度が高くなるほど、弾性率が増加したと考えられる。

一方で、安定化最小濃度以下での混合乳化剤では、SDS が高濃度の場合は $\phi_{oil}$ 値が小さく、弾性率が低下したと考えられるが、SDS 濃度が低下しても $\phi_{oil}$ 値に大きな差が見られないのにもかかわらず、弾性率の増加が見られている。これは、幅広い液滴径分布と L-HPC の界面への作用が影響していると考えられる。Bengoechea らは、幅広い液滴径分布を持つ場合、大きな液滴間に生じる隙間に小さな液滴が配向し、エマルション相中を最密に充填したと報告している<sup>[49]</sup>。SDS 濃度が低下するほど、L-HPC 単独と似た幅広い液滴径分布 (Figs. 86-87) を持っており、光学顕微鏡による液滴写真 (Figs. 80-82) において大きな液滴の隙間を埋めるように小さな液滴が存在し、液滴が密に凝集していることが確認できる。また、L-HPC の界面への作用について評価するために、界面粘弾性測定に着目した。

界面粘弾性測定の結果より、L-HPC 単独は SDS 単独より高い貯蔵弾性率  $E'$ をとることが判る。これは、繊維状である L-HPC が液滴界面に多点的に作用することで、強固に界面に作用する可能性が示されたため、変形に対する抵抗力が大きくなったと考えられる。SDS に関しては、親水基と疎水基の両方を持つため、多点吸着ではなく、親水基が連続相 (水相) に、疎水基が液滴 (油相) になるように可逆的に界面に吸着するため、やや低い  $E'$ 値であると考えられる。しかし、安定化最小濃度以上同士だけでなく、以下同士の混合サスペンションでも、L-HPC を含んでいるにもかかわらず、SDS と似た挙動を示していることが判る。そのため、液滴径や界面張力測定の結果から考えられたように、L-HPC と SDS が共存する場合では、L-HPC より SDS の方が優位に作用していると考えられる。また、安定化最小濃度以下での混合サスペンションにおいては、SDS 濃度が低くなるほど、 $E'$ 値が増加し、L-HPC 単独の  $E'$ 値に近づいていく傾向が見られた。そのため、安定化最小濃度以下の混合では、SDS 濃度が低くなるほど L-HPC が界面に作用していると考えられる。つまり、弾性率の増加は、SDS 濃度が低くなるほど、SDS では安定化できない界面を補うように、より多くの L-HPC が界面に作用するが、繊維状である L-HPC が液滴を架橋するように液滴間をまたいで界面に作用することで、液滴をより凝集させていると考えられる。

これらの結果より、安定化最小濃度以下の混合では、幅広い液滴分布を持つことによって液滴が密に存在していることだけでなく、SDS 濃度が低下するほどより多くの L-HPC が界面に作用し、架橋するように液滴をまたいで界面に作用することで、液滴の凝集を促進させることによって、SDS 濃度が低いほど、

弾性率が増加したと考えられる。しかし、液滴径分布の結果より、SDS と L-HPC それぞれで安定化された液滴が存在する可能性が示唆された。そのため、現時点では、架橋凝集が SDS 濃度が低いほど弾性率を向上させることの要因の一つと考えているが、より検討し、考察を深める必要があると考えられる。

混合乳化剤における L-HPC の Pass 回数の影響については、安定性と同様に L-HPC のサイズの違いが影響していると考えられる。Pass 回数による弾性率の違いとしては、L-HPC のサイズが大きい Pass4 回の  $G'$  値が最も小さく、Pass 8 回や 12 回では似た  $G'$  値である傾向が見られた。L-HPC サイズが大きいほど、立体障壁が大きく、乳化能が低いことによって L-HPC が作用しにくく、弾性率が低下したと考えられる。Pass 8 回と 12 回では、Pass 回数が大きいほど L-HPC サイズは小さくなるが、大きな差は見られにくいため、弾性率にも大きな差が見られなかったと考えられる。しかし、界面粘弾性測定においては、Pass 回数の依存性はあまり見られなかったが、その中でも Pass 回数が小さいほど、つまり L-HPC サイズが大きいほどやや弾性率が高くなる傾向が見られた。これは、L-HPC が大きいほど、界面に作用する際により多点で作用するため、液滴の保護層が強くなり、弾性率が高くなったと考える。これらの結果より、エマルションの弾性率と界面張力での液滴の弾性率の結果は、矛盾しているが、これはエマルションにおいて液滴が密になっていることが影響していると考えられる。界面張力測定では 1 つの液滴に対する乳化剤の吸着に着目しているため、L-HPC の立体反発などの影響を受けにくい、エマルションでは多くの液滴が密に存在しているため、液滴間距離も短く、大きな L-HPC が界面に作用しにくいこと、および界面に作用しても立体反発が大きくなることが影響していると考えられる。そのため、エマルションの弾性率は、Pass 回数が小さいほど、つまり L-HPC の大きさが大きいほど、減少したと考えられる。



## 第五章 総括

L-HPC と SDS の混合乳化剤を用いてエマルションを調製し、エマルションの分散安定性および粘弾性特性について評価した。それぞれの乳化剤単独で調製した場合のエマルションの安定化最小濃度以上同士だけでなく、以下同士の混合乳化剤を用いて調製したエマルションでは、調製 7 日後まで油の染み出しが見られず、エマルションを安定化させられることが判った。また、L-HPC と SDS が共に負の電荷を持つため、静電反発によってエマルションの不安定化の要因であるクリーミングを抑制することができ、単独乳化剤よりも安定していると考えられる。しかし、クリーミングの抑制によって液滴の凝集が押えられたため、乳化剤の単独よりも弾性率が低下した。

液滴径においては、乳化剤を混合することで L-HPC 単独よりも液滴径が小さくなり、安定化最小濃度以上の SDS 濃度では SDS 単独と似た液滴径を持つことが判った。これは、界面張力および界面粘弾性測定の結果で見られた、L-HPC と SDS が共存する場合に L-HPC より SDS の方が優位に界面に作用する結果、SDS の界面活性によって液滴径を小さくすることができたと考えられる。

一方で、安定化最小濃度以下の混合では、SDS 濃度が低下するほど液滴径が大きくなるが、液滴径分布が幅広くなる傾向が見られた。また、SDS 濃度が低くなるほど、弾性率が増加することが判った。これは、界面粘弾性測定の結果から、L-HPC より SDS の方が界面に優位に作用するが、SDS 濃度が低くなるほど値が増加し、より多くの L-HPC が界面に作用していると考えられた。そのため、SDS が低濃度であるほど、SDS では安定化できない界面を補うように、より多くの L-HPC が界面に作用し、また、繊維状である L-HPC が液滴を架橋するように液滴間をまたいで界面に作用することで、液滴をより凝集させ、弾性率が増加したと考えられる。

つまり、安定化最小濃度以上の混合乳化剤では、単独乳化剤より、クリーミングを抑制し、エマルションをより安定化させることができるが、弾性率が単独乳化剤よりも低下してしまうことが判った。しかし、安定化最小濃度以上の混合では、単独系よりクリーミングを抑制し、エマルションをより安定化させることができるだけでなく、SDS 濃度が低くなるほど弾性率が増加することがわかり、混合することによる相乗効果が確認された。

しかし、安定化最小濃度以下の混合での液滴径分布より、SDS 低濃度では二峰分布を示したことから、SDS が界面に優位に作用するため、SDS が少ないほど、SDS と L-HPC それぞれで安定化された液滴が存在している可能性が考えられた。そのため、架橋凝集が弾性率を向上させることの要因の 1 つであると現時点では考えているが、より考察を深める必要があると考えられる。

また、L-HPC サスペンションの調製過程での高圧印加（Pass）回数の違いによるエマルション特性への影響について評価した。Pass 回数が大きいほど、L-HPC のサイズは小さくなることが判った。また、L-HPC 単独エマルションの安定化最小濃度は、Pass 4 回では 0.025 wt%、Pass 8 回では 0.020 wt%、Pass 12 回では 0.015 wt%であり、液滴径も Pass 回数が小さいほど小さくなる傾向が見られた。そのため、Pass 回数が小さいほど、つまり L-HPC サイズが大きいほど、乳化能が低いことが判った。安定化最小濃度以下の混合乳化剤を用いたエマルションでは、全ての濃度条件でエマルションを安定することが判った。また、Pass 回数が小さいほど、液滴径は大きく、弾性率は低下した。これらの結果より、Pass 回数が小さいほど、L-HPC サイズが大きくなり、立体障壁の発生や乳化能の低下により、L-HPC が界面に作用しにくく、液滴径が大きくなり、弾性率が低下したと考えられる。



## 第六章 今後の展望

本研究では、相乗効果を示した系についての分散安定性および粘弾性特性のメカニズムの解明に着目してきたが、不安定になった系や泡立ちが生じた系に着いての考察を十分に行なうことができなかった。そこで、混合時にどのような条件で不安定化が起こるのか、泡立ちがどの条件で起こり、何が起因しているのかをより追求する必要がある。また、液滴界面への L-HPC の作用について、より詳しく調べる必要がある。本研究では、光学顕微鏡での液滴観察においては L-HPC を確認することができず、L-HPC がどのように液滴に作用しているのかまで評価することができなかったため、界面への L-HPC の作用は、液滴径評価および界面張力・界面粘弾性測定の結果からの考察に過ぎない。そのため、乳化剤の染色やクライオ SEM などの方法によって、直接、液滴界面に対する L-HPC の存在を確認する必要がある。

さらに、本研究では L-HPC と SDS が共に負に帯電しており、同電荷を持つため、静電反発の影響が示唆されてきたが、L-HPC と異符号の電荷を持つ乳化剤の組み合わせではまだ検討できておらず、静電反発が生じない場合を検討する必要がある。反対に帯電する乳化剤では、静電引力によって結合し合うことが可能であるため、液滴界面により多くの乳化剤が作用し、液滴の強固な吸着膜を形成できる可能性がある。そのため、混合乳化剤によるエマルション特性への影響をより明らかにするためには、L-HPC と異なる電荷であるカチオン性界面活性剤を用いて、エマルション特性を評価する必要がある。

## 参考文献

- [1] S. M. Jafari, E. Assadpoor, Y. He, B. Bhandari, “Re-coalescence of emulsion droplets during high-energy emulsification”, *Food Hydrocoll.*, **22** (7), 1191-1202 (2008).
- [2] R. Foudazi, S. Qavi, I. Masalova, A. Y. Malkin, “Physical chemistry of highly concentrated emulsions”, *Adv. Colloid Interface Sci.*, **220**, 78-91 (2015).
- [3] A. Kabalnov, “Thermodynamic and theoretical aspects of emulsions and their stability”, *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.*, **3** (3), 270-275 (1998).
- [4] J. Sjoblom, “Emulsions and Emulsion Stability”, *Taylor & Francis Group, LLC* (2006).
- [5] B. P. Binks, W-G. Cho, P. D. I. Fletcher, D. N. Petsev, “Stability of Oil-in-Water Emulsions in a Low Interfacial Tension System”, *Langmuir*, **16**, 1025-1034 (2000).
- [6] I. Capek, “Degradation of kinetically-stable o/w emulsions”, *Adv. Colloid Interface Sci.*, **107**, 125-155 (2004).
- [7] T. Sharma, G. S. Kumar, B. H. Chon, J. S. Sangwai, “Thermal stability of oil-in-water Pickering emulsion in the presence of nanoparticle, surfactant, and polymer”, *J. Ind. Eng. Chem.*, **22**, 324-334 (2015).
- [8] 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**, 65-70 (2016).
- [9] P. Bazazi, S. H. Hejazi, “Cellulose Nanocrystal Laden Oil–Water Interfaces: Interfacial Viscoelasticity, Emulsion Stability, and the Dynamics of Three-Phase Contact-Lines”, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **60**, 4892–4902 (2021).
- [10] P. Kundu, A. Agrawal, H. Mateen, I. M. Mishra, “Stability of oil-in-water macro-emulsion with anionic surfactant: Effect of electrolytes and temperature”, *Chem. Eng. Sci.*, **102**, 176-185 (2013).
- [11] D. J. McClements, S. M. Jafari, “Improving emulsion formation, stability and performance using mixed emulsifiers: A review”, *Adv. Colloid Interface Sci.*, **251**, 55-79 (2018).
- [12] M. Xu, J. Jiang, X. Pei, B. Song, Z. Cui, B. P. Binks, “Novel Oil-in-Water Emulsions Stabilised by Ionic Surfactant and Similarly Charged Nanoparticles at Very Low Concentrations”, *Angew. Chem.*, **130**, 7864-7868 (2018).
- [13] H. Katepalli, A. Bose, “Response of Surfactant Stabilized Oil-in-Water Emulsions to the Addition of Particles in an Aqueous Suspension”, *Langmuir*, **30**, 12736–12742 (2014).
- [14] P. Raffa, D. A. Z. Wever, F. Picchioni, A. A. Broekhuis, “Polymeric Surfactants:

- Synthesis, Properties, and Links to Applications”, *Chem. Rev.*, **115**, 8504–8563 (2015).
- [15] Th. F. Tadros, A. Vandamme, B. Levecke, K. Booten, C. V. Stevens, “Stabilization of emulsions using polymeric surfactants based on inulin”, *Adv. Colloid Interface Sci.*, **108-109**, 207-226 (2004).
  - [16] B. P. Binks, J. H. Clint, “Solid Wettability from Surface Energy Components: Relevance to Pickering Emulsions”, *Langmuir*, **18**, 1270–1273 (2002).
  - [17] Y. Chevalier, M. A. Bolzinger, “Emulsions stabilized with solid nanoparticles: Pickering emulsions”, *Colloids Surf. A Physicochem. Eng. Asp.*, **439**, 23-24 (2013).
  - [18] R. Pichot, F. Spyropoulos, I.T. Norton, “Mixed-emulsifier stabilised emulsions: Investigation of the effect of monoolein and hydrophilic silica particle mixtures on the stability against coalescence”, *J. Colloid Interface Sci.*, **329**, 284-291 (2009).
  - [19] J. Wu, G.-H. Ma, “Recent Studies of Pickering Emulsions: Particles Make the Difference”, *Small*, **12**, 4633-4648 (2016).
  - [20] S. Parajuli, A. L. Dorris, C. Middleton, A. Rodriguez, M. O’Haver, N. I. Hammer, E. Ureña-Benavides, “Surface and Interfacial Interactions in Dodecane/Brine Pickering Emulsions Stabilized by the Combination of Cellulose Nanocrystals and Emulsifiers”, *Langmuir*, **35**, 12061-12070 (2019).
  - [21] K. Kaizu, P. Alexandridis, “Effect of surfactant phase behavior on emulsification”, *J. Colloid Interface Sci.*, **466**, 138-149 (2016).
  - [22] J. S. Nambam, J. Philip, “Competitive adsorption of polymer and surfactant at a liquid droplet interface and its effect on flocculation of emulsion”, *J. Colloid Interface Sci.*, **366**, 88-95 (2012).
  - [23] A. K. Y. Raman, C. P. Aichele, “Influence of non-ionic surfactant addition on the stability and rheology of particle-stabilized emulsions” *Colloids Surf. A Physicochem.*, **585**, 124084 (2020).
  - [24] X. Ren, Y. Zhang, “Switching Pickering emulsion stabilized by Chitosan-SDS complexes through ion competition”, *Colloids Surf. A Physicochem.*, **587**, 124316 (2020).
  - [25] 加藤敬介, “カチオン性界面活性剤のシリカ吸着によるエマルション特性への影響”, 令和三年度三重大学大学院工学研究科修士論文 (2022).
  - [26] 長谷彩音, “メチルセルロースとドデシル硫酸ナトリウムの混合により調製されたエマルションの特性評価”, 令和二年度三重大学工学部卒業論文 (2021).
  - [27] H. Dai, Y. Luo, Y. Huang., L. Ma, H. Chen, Y. Fu, Y. Yu, H. Zhu, H. Wang, Y. Zhang, “Recent advances in protein-based emulsions: The key role of cellulose”, *Food Hydrocoll.*, **136**, 108260 (2023).

- [28] T. Yuan, J. Zeng, B. Wang, Z. Cheng, K. Chen, “Pickering emulsion stabilized by cellulosic fibers: Morphological properties-interfacial stabilization-rheological behavior relationships”, *Carbohydr. Polym.*, **269**, 118339 (2021).
- [29] M. Sohail, T. Pirzada, R. Guenther, E. Barbieri, T. Sit, S. Menegatti, N. Crook, C. H. Opperman, S. A. Khan, “Cellulose Acetate-Stabilized Pickering Emulsions: Preparation, Rheology, and Incorporation of Agricultural Active Ingredients”, *ACS Sustainable Chem. Eng.*, **11**, 15178-15191 (2023).
- [30] S. R. D. Petroudy, B. Chabot, E. Loranger, M. Naebe, J. Shojaeiarani, S. Gharehkhani, B. Ahvazi, J. Hu, S. Thomas, “Recent Advances in Cellulose Nanofibers Preparation through Energy-Efficient Approaches: A Review”, *Energies*, **14**, 6792 (2021).
- [31] 山根一真, “高圧解繊したセルロースマイクロ繊維と同種水溶性高分子の混合によるエマルション特性への影響”, 令和二年度三重大学大学院工学研究科修士論文 (2021).
- [32] 加藤大登, “アニオン性界面活性剤と親水性フュームドシリカの混合により安定化されたエマルションのキャラクタリゼーション”, 平成 30 年度三重大学大学院地域イノベーション学研究科修士論文 (2019).
- [33] 前橋香織, “高圧法により水に分散させた低置換度ヒドロキシプロピルセルロースの特性評価”, 平成 27 年度三重大学工学部卒業論文 (2016).
- [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] J. D. Berry, M. J. Neeson, R. R. Dagastine, D. Y.C. Chan, R. F. Tabor, “Measurement of surface and interfacial tension using pendant drop tensiometry”, *J. Colloid Interface Sci.*, **454**, 226-237 (2015).
- [36] E. H. Lucassen-Reynders, “Interfacial Viscoelasticity in Emulsions and Foams”, *Food Struct.*, **12**, 1-12 (1993).
- [37] 長谷川輝, “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”, 令和四年度三重大学大学院工学研究科修士論文 (2023).
- [38] 松岡秀樹, “小角散乱の基礎～X 線・中性子の小角散乱から何がわかるか～”, *日本結晶学会誌*, **41**, 213-226 (1999).
- [39] 高分子学会, “新高分子実験学 6 高分子の構造 (2) 散乱実験と形態観察”, 共立出版株式会社, 274-282 (1997).
- [40] A. Lopez-Rubio, E. P. Gilbert, “Neutron scattering: a natural tool for food science and technology research”, *Trends Food Sci. Technol.*, **20**, 576-586 (2009).
- [41] 柴山充弘, “ソフトマテリアルの中性子散乱”, *日本ゴム協会誌*, **84**, 14-20 (2011).

- [42] B. I. Zielbauer, A. J. Jackson, S. Maurer, G. Waschatko, M. Ghebremedhin, S. E. Rogers, R. K. Heenan, L. Porcar, T. A. Vilgis, “Soybean oleosomes studied by small angle neutron scattering (SANS)”, *J. Colloid Interface Sci.*, **529**, 197-204 (2018).
- [43] T. Kumada, R. Motokawa, Y. Oba, H. Nakagawa, Y. Sekine, C. Micheau, Y. Ueda, T. Sugita, A. Birumachi, M. Sasaki, K. Hiroi, H. Iwase, “Upgrade of the small-angle neutron scattering diffractometer SANS-J at JRR-3”, *J. Appl. Cryst.*, **56**, 1776-1783 (2023).
- [44] A. I. Fajalia, P. Alexandridis, M. Tsianou, “Structure of Cellulose Ether Affected by Ionic Surfactant and Solvent: A Small-Angle Neutron Scattering Investigation”, *Langmuir*, **39**, 11529-11544 (2023).
- [45] A. I. Fajalia, M. Tsainou, “Charging and uncharging a neutral polymer in solution: a small-angle neutron scattering investigation”, *J. Phys. Chem. B*, **118**, 10725-10739 (2014).
- [46] M. Tsianou, P. Alexandridis, “Control of the rheological properties in solutions of a polyelectrolyte and an oppositely charged surfactant by the addition of cyclodextrins”, *Langmuir*, **15**, 8105-8112 (1999).
- [47] T. G. Mason, J. Bibette, D. A. Weitz, “Elasticity of Compressed Emulsions”, *Phys. Rev. Lett.*, **75**, 2051-2054 (1995).
- [48] R. Shu, W. Sun, T. Wang, C. Wang, X. Liu, Z. Tong, “Linear and nonlinear viscoelasticity of water-in-oil emulsions: Effect of droplet elasticity”, *Colloids Surf. A Physicochem.*, 434, 220-228 (2013).
- [49] C. Bengoechea, M.C. Puppo, A. Romero, F. Cordobés, A. Guerrero, “Linear and non-linear viscoelasticity of emulsions containing carob protein as emulsifier”, *J. Food Eng.*, **87**, 124-135 (2008).

## 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。日々の研究に対する指導だけでなく、外部実験や学会発表など、学内のみではなく、様々なことに触れて学ぶことができる機会を与えてくださり、様々な知識を吸収することができ、刺激を受けることができました。本当にありがとうございました。また、発表会において終始丁寧に助言やご指導をしていただきました藤井義久准教授に、物品発注や実験の手続きなど、実験する環境を整えていただきました藤田由紀子技術職員に感謝いたします。

ならびに、本研究に際しまして、シリコンオイルおよび低置換度ヒドロキシプロピルセルロースを提供していただきました信越化学工業株式会社、界面張力測定をしていただきました信越化学工業株式会社の大學謙斗様と新延信吾様に感謝いたします。SPring-8 のビームライン BL03XU での貴重なビームタイムの中で 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深く感謝致します。また、ビームライン BL40B2 での SAXS 測定でお世話になりました高輝度光化学研究センター(JASRI)の太田昇博士に深く感謝致します。JRR-3 での SANS 測定にご協力いただきました日本原子力研究開発機構(JAEA)の熊田高之博士、元川竜平博士に深く感謝致します。

研究を行なう中で関わってきた先生方、様々なことを優しく教えてくださった先輩方、共に助け合い頑張ってきた同期のみんな、一緒に楽しい研究生活を過ごすことができた後輩たちに心より感謝いたします。

最後に、大学院まで通わせてくれて、いつも温かく支えてくれた家族に深く感謝するとともに、修士論文を締めさせていただきます。