

シリコーンオイル/水 エマルションのレオロジー特性

平成 18 年 度

三重大学大学院工学研究科
博士前期課程 分子素材工学専攻

荒 木 夕 加 里

シリコーンオイル／水 エマルションのレオロジー特性

平成 18 年度 修士論文

三重大学大学院工学研究科
博士前期課程 分子素材工学専攻

有機素材化学研究室
荒木夕加里



目次

第1章 緒言	1
第2章 実験	3
2-1. 試薬	3
2-2. HPMC の C^* の決定	4
2-3. 界面張力測定	5
2-4. エマルションの調製方法	5
2-4-1. 乳化剤に SDS を用いた場合	5
2-4-2. 乳化剤に HPMC を用いた場合	6
2-5. シリコーンオイルの乳化率	7
2-6. エマルションの液滴径の測定	7
2-7. エマルション中のシリコーンオイルの体積分率	8
2-8. 濁度測定	8
2-9. レオロジー測定	9
2-9-1. 定常流測定	9
2-9-2. 動的粘弾性測定	10
第3章 結果と考察	11
3-1. シリコーンオイルの分子特性	11
3-2. HPMC の分子特性	11
3-3. 界面張力測定	12
3-4. エマルションの光学顕微鏡観察における経時変化と平均液滴径	14

3-5.	シリコーンオイルの乳化率と体積分率	27
3-6.	攪拌から7日間のエマルションの濁度測定	29
3-6-1.	後方散乱光強度変化	29
3-6-2.	透過光強度変化	38
3-7.	レオロジー測定	49
3-7-1.	定常流測定	49
3-7-2.	動的粘弾性測定	81
3-8.	Stokes の式を用いたクリーミング速度の理論値と、実験値との比較	83
第4章	結論	87
第5章	今後の展望	88
	参考文献	89
	謝辞	91

第1章 緒言

エマルションとは、水と油のように互いに混ざり合わない液体において、一方の液体中に他方の液体が微粒化し分散した系のことである。この系は、食品・化粧品・塗料・農薬など幅広く用いられているが、熱力学的に不安定であるため液滴の崩壊や合一、凝集などを起こすことが知られている。

エマルションに関するこれまでの研究は大きく3つに分類される。

まず「分散安定性の向上」に関する研究が挙げられる。乳化剤を変化させたり安定剤や塩を添加したりすることによって、エマルション滴の分散状態を安定させるという研究は多くなされている^{[1][2]}。

次に「エマルションの単分散化」に関する研究がある。液滴径が均一である、つまり単分散であるエマルションを効率よく調製する方法として、マイクロチャンネルプレートを用いた研究^[3]や、SPG(Shirasu porous glass)膜乳化システムを用いた研究^[4]がある。また、多分散エマルションを数段階かけて希釈して単分散エマルションとする希釈法^[4]も知られている。

最後は「エマルションの挙動観察」に関する研究である。エマルションに単色光を照射し、そのクリーミングや合一の過程を透過光と後方散乱光の強度変化から観察した研究^[5]や、調製したエマルションにタンパク質を添加した場合の液滴の安定性や粘度の変化に関する研究^[4]などがある。また、マヨネーズのレオロジー特性に関する報告もある^[6]。レオロジーとは、物質の変形と流動に関する科学と定義されている。レオロジーで扱われる対象としては、油、粘土、プラスチック、ゴム、ガラス、セルロース、タンパク質などが挙げられ、化学的に複雑な組成または構造をもち、力学的にも固体と液体との中間的性質を示

すようなものが多い。

エマルションのレオロジー挙動は、乳化剤の種類やその濃度、液体の種類、粘度、oil と水の比率、液滴径、温度などさまざまな要因で変化することが予想される。本研究室では、エマルションに関するこれまでの研究で、水相に脱イオン水、oil 相にシリコーンオイルを採用している。シリコーンオイルは、乳化剤や添加剤に対して反応性が低く oil と乳化剤の化学反応性を考慮しなくてよいという利点がある。そして、エマルションを調製する乳化剤には、固体のシリカ粒子^[7]や温度で親・疎水性が転移する熱感応性高分子^[8]を用いた研究が行われており、それらを用いたエマルションはすべて、連続相が水でその中に oil 滴が分散している oil in water(O/W)型のエマルションとなった。

そこで本研究では、乳化剤に低分子を用いた場合と高分子を用いた場合のそれぞれのエマルションを調製し、シリコーンオイルの乳化作用やエマルションの液滴径の変化、レオロジー特性を調査・比較することを目的とした。低分子乳化剤はアニオン性界面活性剤として広く用いられているドデシル硫酸ナトリウムとし、高分子乳化剤には水溶性のヒドロキシプロピルメチルセルロースを用いた。ヒドロキシプロピルメチルセルロースはセルロースの水酸基の水素原子の一部をメチル基などで置換し分子間の水素結合を消失させ水溶性としたもので、天然に多く存在するセルロース由来であり、優れた特性をもつ高分子として注目されている物質である。

また乳化剤濃度について、低分子乳化剤では臨界ミセル濃度、高分子乳化剤では高分子鎖の絡み合いの始まる濃度についてそれぞれ着目し、エマルションを調製した。そしてそれぞれのエマルションの液滴径やクリーミングの速度、レオロジー特性等を比較した。

第 2 章 実験

2-1. 試薬

エマルションの oil 相には、信越化学工業(株)製のシリコーンオイル KF-96-1CS、KF-96-10CS、KF-96-100CS を使用した。シリコーンオイルの構造式を図 1-1.に示す。

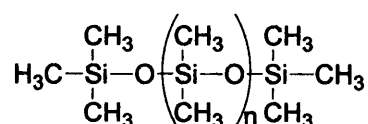


図 1-1. シリコーンオイルの構造式

水相には、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用いた。

低分子乳化剤には、ナカライテスク(株)製のドデシル硫酸ナトリウム : Sodium Dodecylsulfate(以下 SDS)を採用し、精製せずにそのまま使用した。SDS の構造式を図 1-2.に示す。

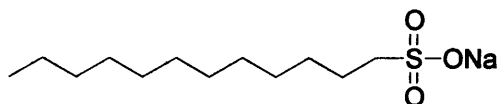


図 1-2. SDS の構造式

高分子乳化剤には、信越化学工業(株)製のヒドロキシプロピルメチルセルロース : Hydroxy propylmethylcellulose(以下 HPMC)の、タイプ 60SH・粘度グレード 4000 のものを使用した。重量平均分子量は

1,012,000 であり、過去に沈殿生成したものを用いた^[9]。HPMC の構造式を図 1-3. に示す。

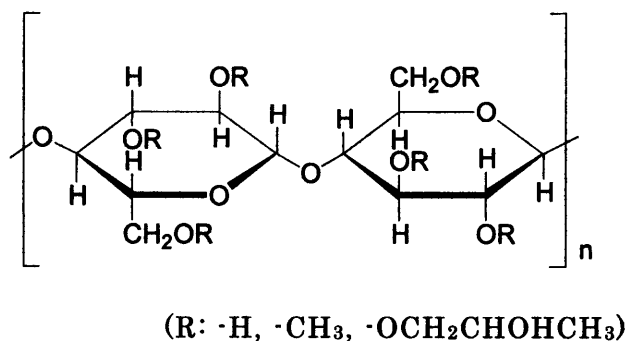


図 1-3. HPMC の構造式

2-2. HPMC の C* の決定

HPMC の高分子鎖の絡み合いの始まる濃度 C* は、ウベローデ希釈型多球粘度計を用いた粘度測定により求めた。HPMC 水溶液 0.037, 0.043, 0.051, 0.062 g/100ml の 4 つの濃度における流下時間 t と、分散媒である水の流下時間 t₀ を測定し、0.1 秒以内の誤差範囲となる 3 回の平均値をその濃度における流下時間の測定値とした。そしてその流下時間から相対粘度 $\eta_{rel}(=t/t_0)$ と比粘度 $\eta_{sp}(=(t/t_0)-1)$ を求め、Huggins の式(1)

$$\eta_{sp}/C = [\eta] + k'[\eta]^2 C \quad (1)$$

と Mead-Fuoss の式(2)

$$(\ln \eta_{rel})/C = [\eta] - \beta[\eta]^2 C \quad (2)$$

から、濃度 C に対する η_{sp}/C と $(\ln \eta_{rel})/C$ をプロットすることにより極限粘度 $[\eta]$ を求めた。実験は 25℃で行い、 $1/[\eta]$ を C* とした。

2-3. 界面張力測定

伊藤製作所(有)製の Du Nouy 表面張力試験器 Cat. No.514-B を用いて、25℃における、シリコーンオイルと SDS 水溶液の界面張力と、シリコーンオイルと HPMC 水溶液の界面張力を測定した。

SDS 濃度は 3.5 mM、8.1 mM、11.6 mM とし、HPMC 濃度は 0.01C*、0.1C*、C*とした。シリコーンオイルの粘度は 1 mPa s である。SDS 濃度 8.1 mM においては、シリコーンオイルの粘度が 10 と 100 mPa s の場合の界面張力も測定した。また比較として、25℃におけるシリコーンオイルと水の界面張力も測定した。

測定は各界面において 3 回ずつ行い、その平均値をその界面における測定値とした。

2-4. エマルションの調製方法

2-4-1. 乳化剤に SDS を用いた場合

内径 36 mm のサンプル瓶に、脱イオン水 30 g と既定量の SDS を入れ、SDS が完全に溶解した後、シリコーンオイル 15 g を静かに加え、25℃の空気高温槽中において、攪拌棒を装備したウルトラディスパーサー（ヤマト科学社製）を用いて 8000 rpm で 30 分間攪拌した。尚、攪拌時の発熱を考慮し、25℃の脱イオン水を入れたビーカー中にサンプル瓶を浸して攪拌を行った。その後、25℃で 7 日間静置し、クリーミングを行った^{[9][10]}。

SDS 濃度は臨界ミセル濃度前後で調製した。SDS の臨界ミセル濃度は文献値より 8.1mM である^[11]。そこで、調製時に添加する SDS 質量(濃度)を 0.03 g (3.5 mM) , 0.07 g (8.1 mM), 0.10 g (11.6 mM)の 3

種類とした。

また、臨界ミセル濃度で調製したエマルションについてはシリコーンオイルの粘度を 1,10,100 mPa s と変化させた。それ以外の SDS 濃度においては、シリコーンオイルの粘度はすべて 1 mPa s である。

以下、SDS で乳化したエマルションのサンプル名は

(シリコーンオイルの粘度)–(SDS 質量)

とする。

調製したエマルションは、攪拌から 7 日後に希釈法によって連続相を決定した。希釈法とは、エマルションを水か油で希釈しエマルションが oil in water(O/W)型か、water in oil(W/O)型かを判別する方法で、水で希釈可能なものは連続相が水である O/W エマルションであり、油で希釈可能なものは連続相が油である W/O エマルションである。

2-4-2. 乳化剤に HPMC を用いた場合

内径 36 mm のサンプル瓶に、脱イオン水 30 g と既定量の HPMC を入れ、一昼夜、冷蔵保存した。そうして HPMC が完全に溶解した後、粘度が 1 cSt のシリコーンオイル 15 g を静かに加え、25℃の空気高温槽中において、攪拌棒を装備したウルトラディスパーサー（ヤマト科学社製）を用いて 8000 rpm で 30 分間攪拌した。尚、攪拌は、攪拌時の発熱を考慮し、25℃の脱イオン水を入れたビーカー中にサンプル瓶を浸して行った。その後、25℃で 7 日間静置し、クリーミングを行った [9][10]。

HPMC 濃度は、高分子鎖の絡み合いの始まる濃度 C^* 以下で調製した。HPMC の C^* 以上についての乳化作用については過去に報告があ

る[12][13]。今回 HPMC 濃度は 0.01C*、0.1C*、C*とした。

以下、HPMC で乳化したエマルションのサンプル名は

(シリコーンオイルの粘度)－(HPMC 濃度)

とする。

調製したエマルションは、攪拌から 7 日後に希釈法によって連続相を決定した。

2-5. シリコーンオイルの乳化率

攪拌 7 日後のエマルション滴について、攪拌前のシリコーンオイル 15 g がどれだけ乳化されたかを示す乳化率を式(3)のように定義した。攪拌から 7 日後に染み出しているシリコーンオイルの質量は、エマルション相の上部に染み出しているシリコーンオイルの質量をパスツールピペットで抜き取り、その質量を秤量した。

$$\text{乳化率} = \frac{15\text{g} - (\text{攪拌から7日後に染み出しているシリコーンオイルの質量})}{15\text{g}} \quad (3)$$

2-6. エマルションの液滴径の測定

攪拌直後、攪拌 1 日後、攪拌 3 日後、攪拌 7 日後のエマルション相からエマルション 1 滴をパスツールピペットで取り出し、中央に 0.5 mm のくぼみをもつスライドガラスに滴下し OLYMPUS 社製の光学顕微鏡 STM5-UM を用いて観察した。観察は室温で行った。また、攪拌 7 日後のエマルションについては、測定画像より無作為に選出した液

滴 400 個の液滴径を、画像処理ソフト **cosmos** を用いて測定し、式(4)より平均液滴径 D_{32} を求め、標準偏差より液滴径分布を求めた。

$$D_{32} = \frac{\sum n_i d_i^3}{\sum n_i d_i^2} \quad (4)$$

(n : 液滴の個数、d : 液滴径)

2-7. エマルション中のシリコーンオイルの体積分率

攪拌 7 日後のエマルション全体積中におけるシリコーンオイルの占める体積を体積分率 ϕ とし、式(5)のように定義した。

$$\phi = \frac{\{15 - (\text{攪拌から7日後に染み出しているシリコーンオイルの質量})\} / \rho}{\pi r^2 h} \quad (5)$$

ただし、 ρ をシリコーンオイルの比重、 r をサンプル瓶の内半径、 h をエマルション相の高さとする。サンプル瓶の内半径は 1.8 cm であり、エマルション相の高さは、攪拌から 7 日後のエマルション相をサンプル瓶の外側からものさしで測定した。

2-8. 濁度測定

フォーマルアクション社製のタービスキャン MA2000 を用いて、攪拌直後から 7 日間エマルションの濁度測定を行った。この測定は、直径 1.5 cm、高さ 14 cm の円筒セルに、底から高さ約 5 cm までエマル

ションを入れ、波長 850 nm の単色光を入射光として照射し、セルの底から 40 μm ごとの高さにおける後方散乱光(back scattering:BS)強度と透過光強度(transmission:T)を検出するというものである。そこで、調製した直後のエマルションの後方散乱光強度と透過光強度を時間ゼロにおける測定値とし、また測定開始から 1, 3, 6, 12, 24, 48, 72, 96, 120, 144, 168 時間後の後方散乱光強度と透過光強度を測定した。測定はすべて 25℃で行った。

2-9. レオロジー測定

2-9-1. 定常流測定

SDS で乳化したエマルション 1-0.03, 1-0.07 および 1-0.10 と、HPMC で乳化したエマルション 1-0.1C*と 1-C*について、攪拌直後に分液ろうとに入れ 25℃で 7 日間静置しエマルション相と下相に分け、各相について Paar Physica 社製のレオメーターMCR-300 を用いて定常流測定を行った。エマルション相の測定にはコーンプレート CP50-1 (直径 50 mm, 角度 1.0°) を用い、下相の測定にはコーンプレート CP75-1 (直径 75 mm, 角度 1.0°) を用いた。せん断速度は、1000、600、350、200、100、60、35、20、10、6、3.5、2、1 s^{-1} とし、高せん断速度から低せん断速度へと連続的に変化させながら測定を行った。各せん断速度において、見かけの粘度が一定値になるまでせん断を加えた。測定は、1 秒間に 1 点プロットし、せん断停止直前の 10 点のみかけの粘度の値を平均した値を、そのせん断速度における見かけの粘度とした。測定はすべて 25℃で行った。

2-9-2. 動的粘弾性測定

攪拌後、分液ろうとに入れ 25℃で 7 日間静置したエマルションをエマルション相と水相に分け、エマルション相について Paar Physica 社製のレオメーター MCR-300 を用いて動的粘弾性測定を行った。測定は、SDS で乳化したエマルション 1-0.07 と HPMC で乳化したエマルション 1-C*について行った。測定にはコーンプレート CP50-1 (直径 50 mm, 角度 1.0°) を用いた。まず、ひずみを 0.01 から 100 % と変化させ、角周波数は 1 rad/s で一定とし、貯蔵弾性率 G' と損失弾性率 G'' のひずみ依存性を測定した。その後、 G' が線形となった範囲内の、あるひずみの値を定数とし角周波数を 0.1 から 100 rad/s と変化させて同様に G' と G'' の角周波数依存性を測定した。測定はすべて 25℃で行い、各測定についてプロット数は 30 点とした。

第 3 章 結果と考察

3-1. シリコンオイルの分子特性

シリコンオイルの粘度、分子量、比重を表 1 に示す。せん断速度に対する定常流粘性率のプロットから、これらの粘度の異なるシリコンオイルはすべてニュートン流体としての挙動を示すことが過去に報告されている[10]。

表 1 シリコンオイルの分子特性

試料	粘度 mPa s	分子量	比重 (25℃)
KF-96L-1CS	1	約 300	0.818
KF-96L-10CS	10	約 1000	0.935
KF-96L-100CS	100	約 8000	0.965

3-2. HPMC の分子特性

信越化学工業(株)合成技術研究所において、HPMC 60SH-4000 のメトキシル基(-OCH_3)の置換度は 1.9、ヒドロキシプロポキシル基($\text{-OCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$)の置換モル数は 0.25 と測定された。メトキシル基の置換度とは、セルロースのグルコース環単位当たり、メトキシル基で置換された水酸基の平均個数である。また、ヒドロキシプロポキシル基の置換モル数とは、セルロースのグルコース環単位当たりに付加したヒドロキシプロポキシル基の平均モル数である。

表 2 に、粘度測定の結果を示す。表 2 より、濃度 C に対する η_{sp}/C と $(\ln \eta_{rel})/C$ をプロットしたものを図 2 に示す。図 2 より $[\eta]=6.783$ と見積もられ、 $C^*=0.147$ g/100ml と得られる。つまり、エマルション調製の際、水 30 g に HPMC を 0.044 g 加えた場合に C^* となることが分かった。

3-3. 界面張力測定

表 3 に、界面張力の測定結果を示す。今回測定した界面張力の単位は mN/m である。

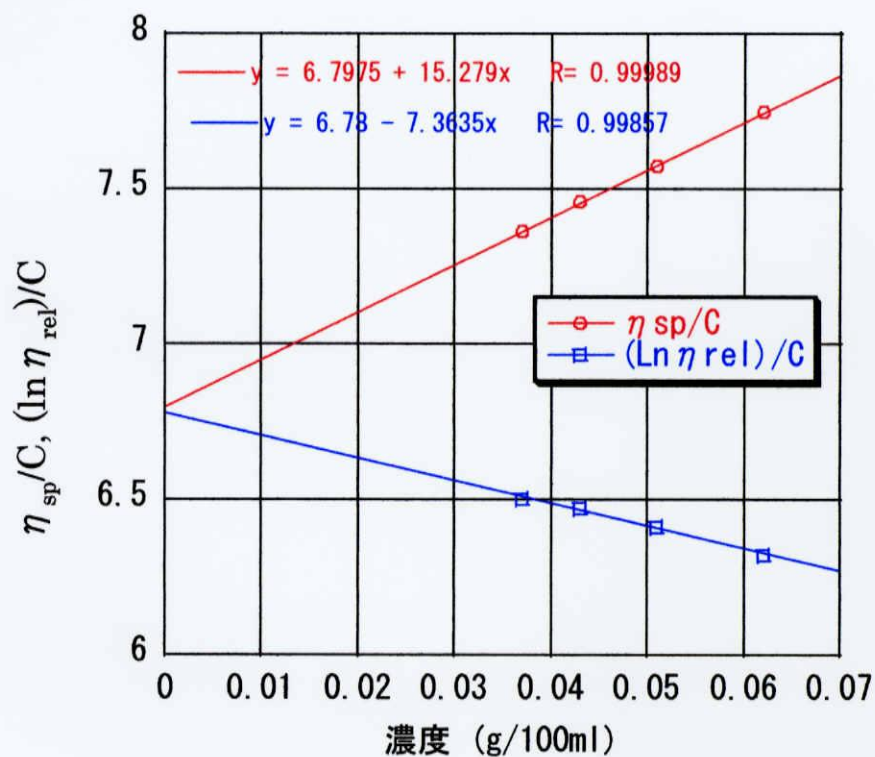
表 3. 界面張力の測定結果

シリコーンオイル粘度 乳化剤と濃度		1 mPa s	10 mPa s	100 mPa s
SDS	3.5 mM	16.6	—	—
SDS	8.1 mM	9.3	10.4	10.0
SDS	11.6 mM	9.4	—	—
HPMC	0.01C*	18.5	—	—
HPMC	0.1C*	17.0	—	—
HPMC	C*	16.4	—	—
水		36.3	—	—

[単位 : mN/m]

表 2 HPMC 60SH-4000 の粘度測定結果

HPMC濃度 (g/100ml)	分散媒のみ	0.037	0.043	0.051	0.062
平均流下時間 (s)	133.62	170.34	176.55	185.15	198.01
$\eta_{rel}=t/t_0$	1	1.27	1.32	1.39	1.48
$\eta_{sp}=(t/t_0)-1$	0	0.27	0.32	0.39	0.48
η_{sp}/C (100ml/g)		7.36	7.46	7.58	7.74
$(\ln \eta_{rel})/C$		6.50	6.47	6.41	6.32

図 2. HPMC 60SH-4000 の濃度Cに対する η_{sp}/C と $(\ln \eta_{rel})/C$ の関係

乳化剤が SDS の場合、SDS 濃度の増加とともに界面張力は減少したが、臨界ミセル濃度以上では界面張力はほぼ一定であった。またシリコンオイルの粘度を上げると界面張力はわずかに大きくなった。

乳化剤が HPMC の場合、HPMC 濃度の増加に伴い界面張力の減少がみられた。

3-4. エマルションの光学顕微鏡観察における経時変化と平均液滴径

図 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9 および 10 に、攪拌直後から 1 日後、3 日および 7 日後におけるエマルションの光学顕微鏡観察画像を示す。図 3, 4, 5, 6 および 7 は乳化剤に SDS を用いて調製したエマルションであり、図 8, 9 および 10 は乳化剤に HPMC を用いて調製したエマルションである。また、図 3, 4 および 5 は、シリコンオイルの粘度を 1 mPa s とし、SDS 濃度を変化させた場合である。図 6 と図 7 は、SDS 濃度を臨界ミセル濃度とし、シリコンオイルの粘度を変化させた場合である。

図 3, 4, 5, 6 および 7 より、乳化剤が SDS の場合、SDS 濃度やシリコンオイルの粘度を変化させても攪拌直後から攪拌 7 日後までに液滴径の大きな変化はみられなかった。つまり、7 日間でエマルション相中での液滴の合一は起こっていないことが分かる。また、図 8, 9 および図 10 より、乳化剤が HPMC の場合でも、液滴径の大きな変化は見られなかったため、7 日間でエマルション相中での液滴の合一は起こっていないと考えられる。

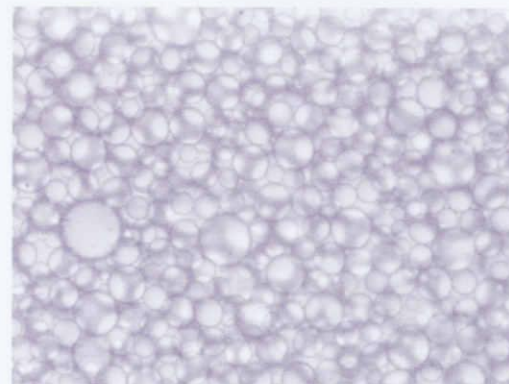
攪拌から 7 日後におけるエマルションの光学顕微鏡観察画像をまとめたものを図 11, 12 および 13 に示す。乳化剤に SDS を用いたものを

攪拌直後



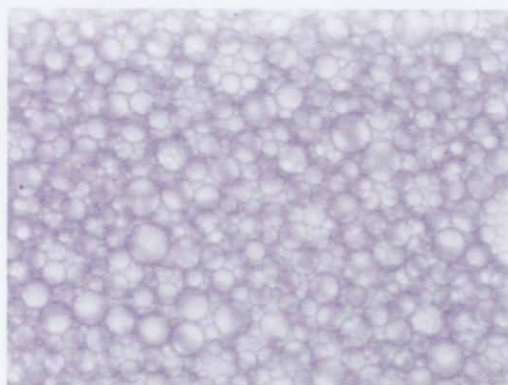
100 μ m

攪拌1日後



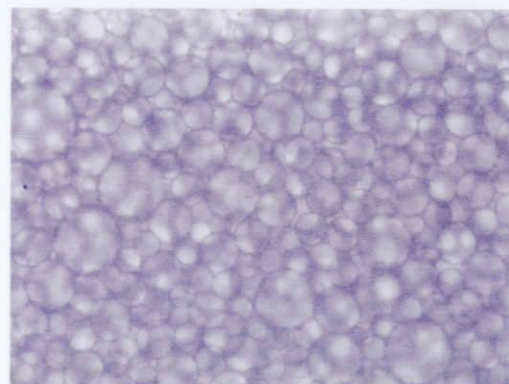
100 μ m

攪拌3日後



100 μ m

攪拌7日後



100 μ m

図 3. 攪拌直後、攪拌1日後、攪拌3日後および攪拌7日後における、SDSで乳化したエマルジョン1-0.03の光学顕微鏡観察画像

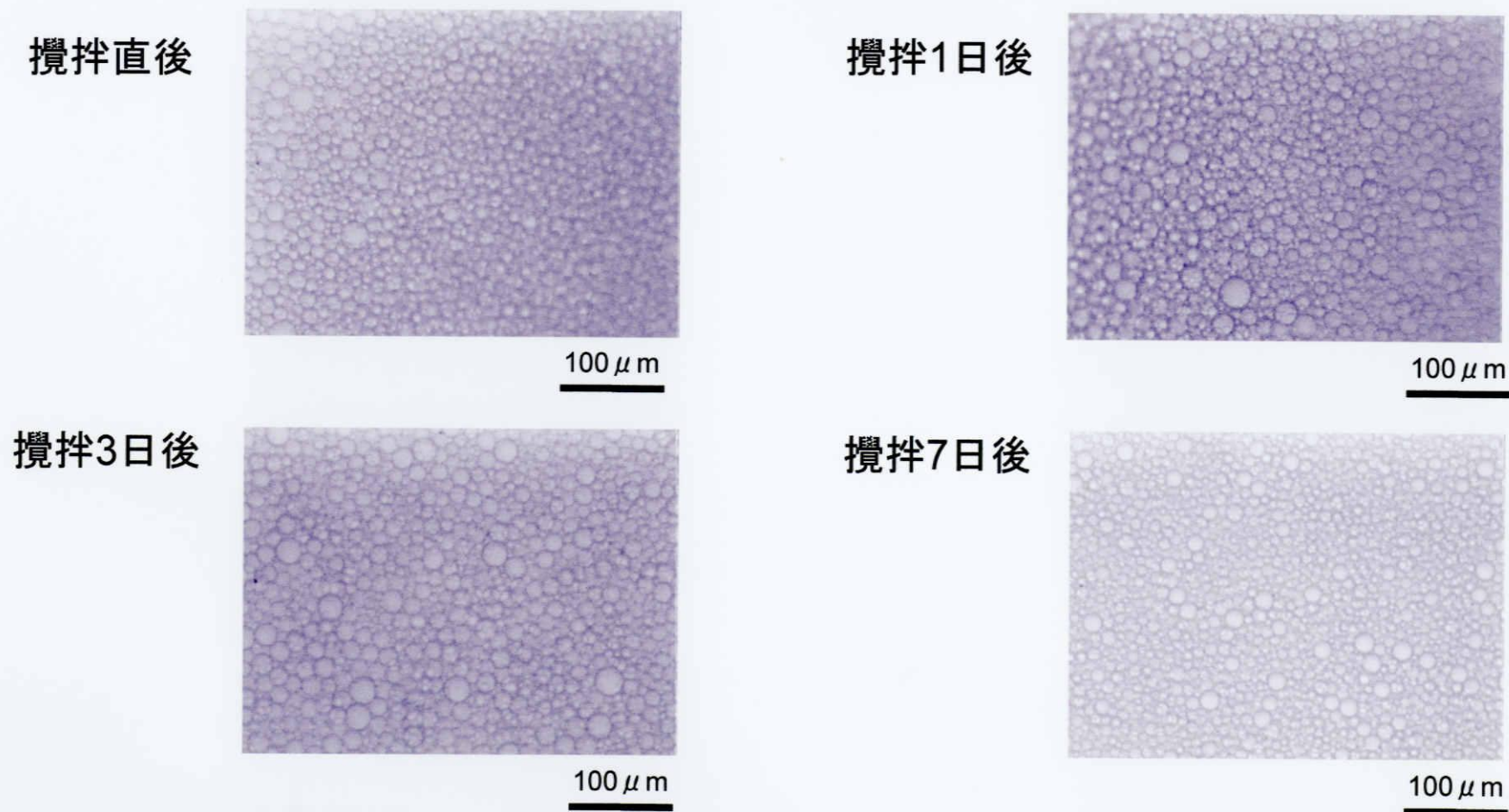
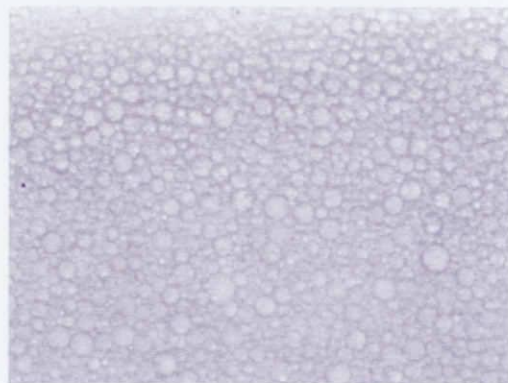


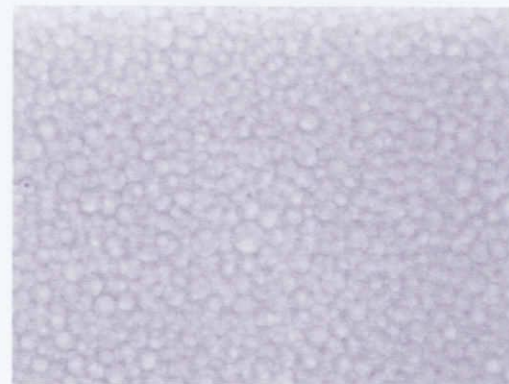
図 4. 攪拌直後、攪拌1日後、攪拌3日後および攪拌7日後における、SDSで乳化したエマルジョン1-0.07の光学顕微鏡観察画像

攪拌直後



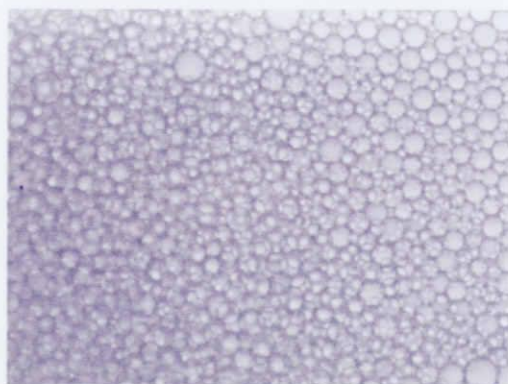
100 μ m

攪拌1日後



100 μ m

攪拌3日後



100 μ m

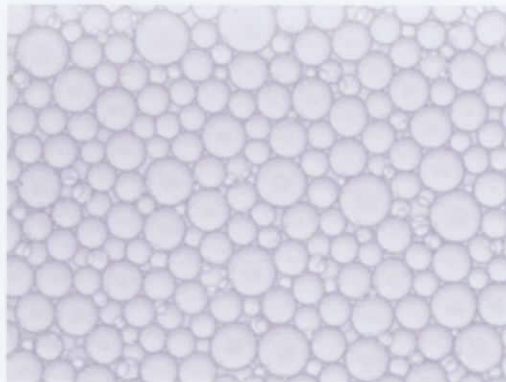
攪拌7日後



100 μ m

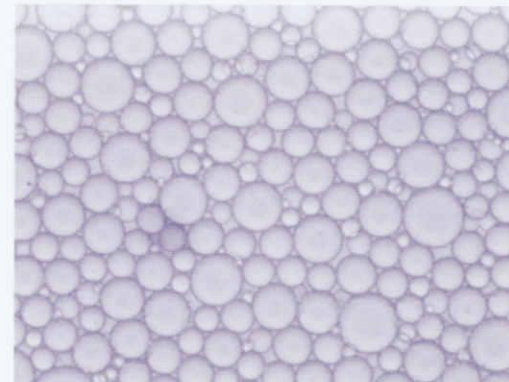
図 5. 攪拌直後、攪拌1日後、攪拌3日後および攪拌7日後における、SDSで乳化したエマルション1-0.10の光学顕微鏡観察画像

攪拌直後



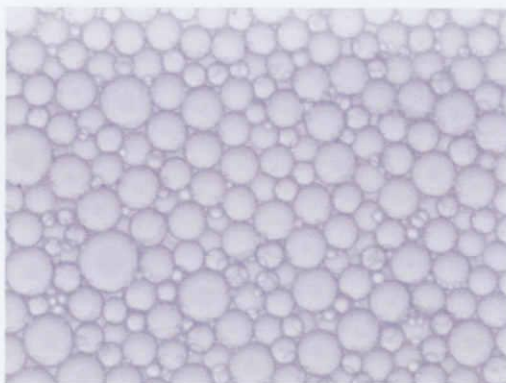
100 μ m

攪拌1日後



100 μ m

攪拌3日後



100 μ m

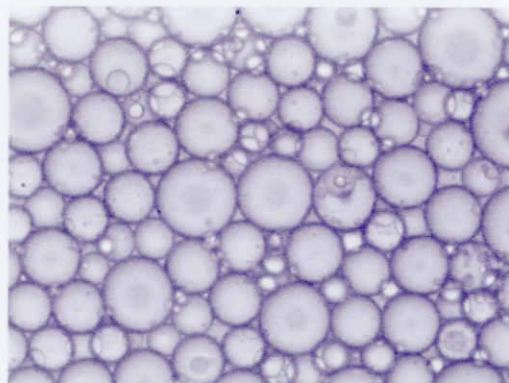
攪拌7日後



100 μ m

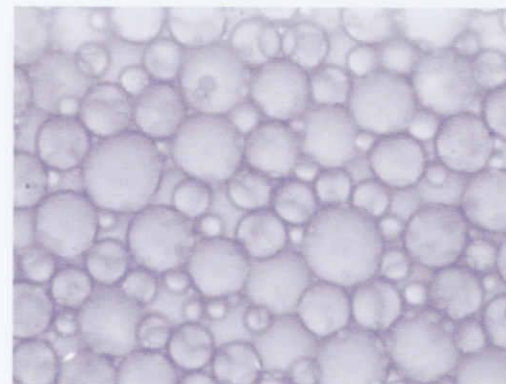
図 6. 攪拌直後、攪拌1日後、攪拌3日後および攪拌7日後における、SDSで乳化したエマルション10-0.07の光学顕微鏡観察画像

攪拌直後



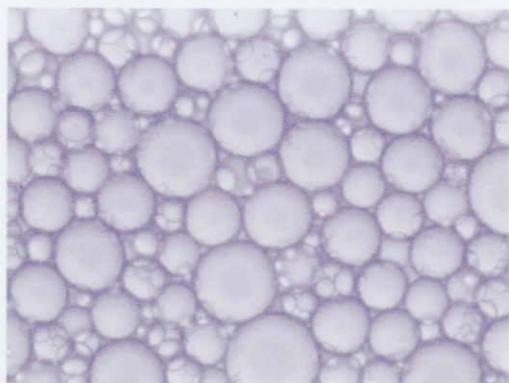
100 μ m

攪拌1日後



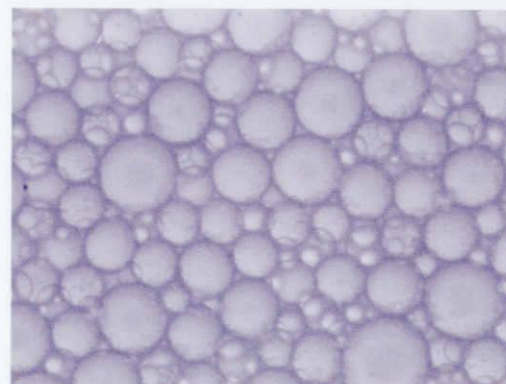
100 μ m

攪拌3日後



100 μ m

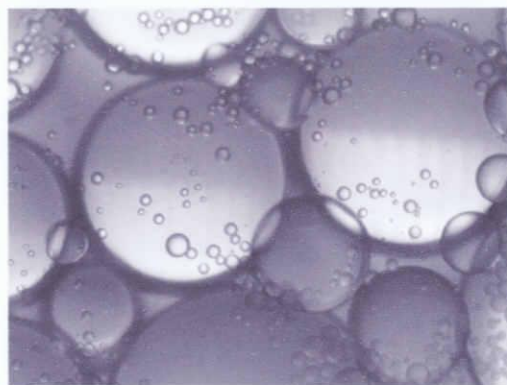
攪拌7日後



100 μ m

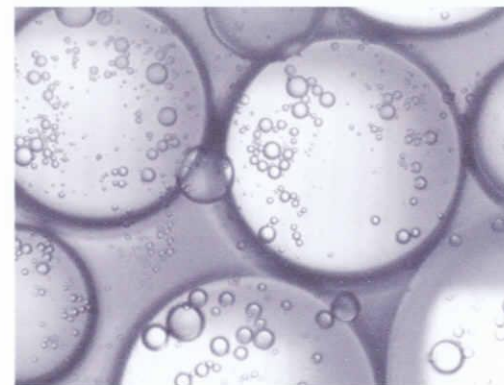
図 7. 攪拌直後、攪拌1日後、攪拌3日後および攪拌7日後における、SDSで乳化したエマルジョン100-0.07の光学顕微鏡観察画像

攪拌直後



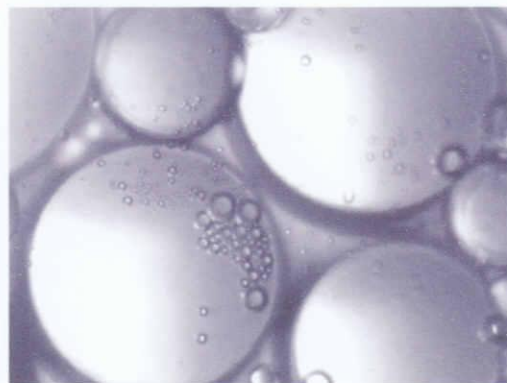
100 μ m

攪拌1日後



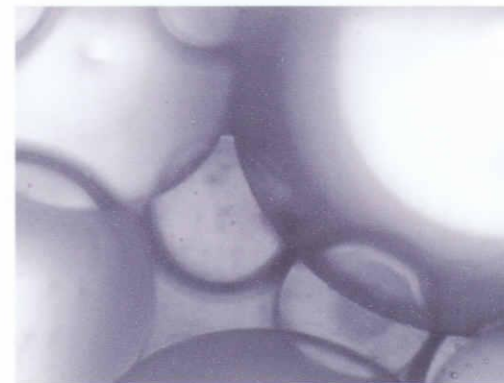
100 μ m

攪拌3日後



100 μ m

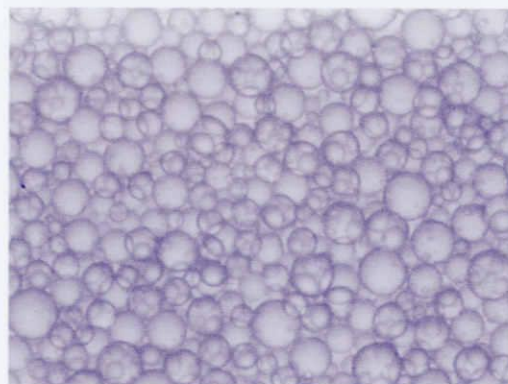
攪拌7日後



100 μ m

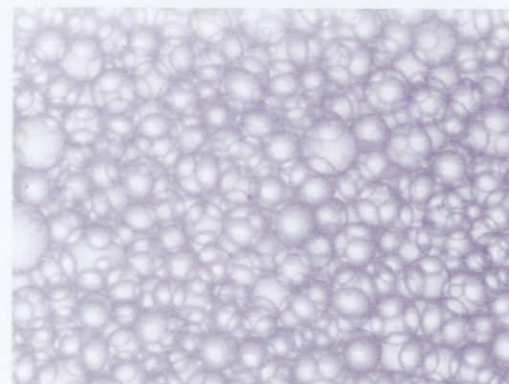
図 8. 攪拌直後、攪拌1日後、攪拌3日後、攪拌7日後における、HPMCで乳化したエマルジョン1-0.01C*の光学顕微鏡観察画像

攪拌直後



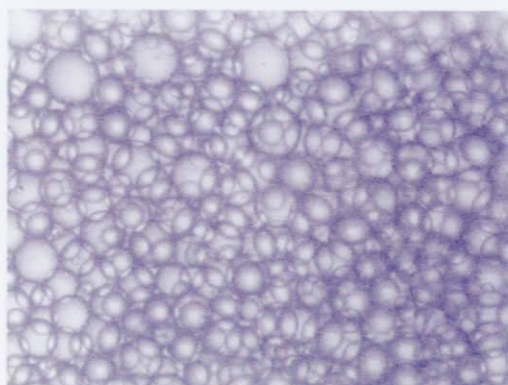
100 μ m

攪拌1日後



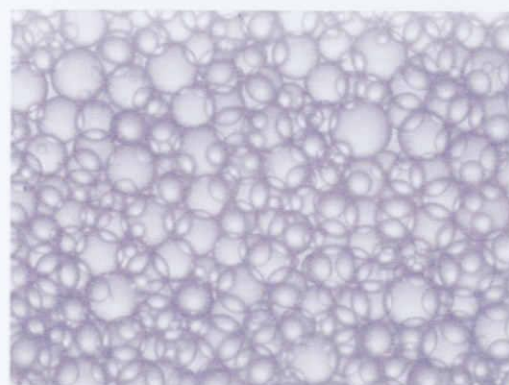
100 μ m

攪拌3日後



100 μ m

攪拌7日後



100 μ m

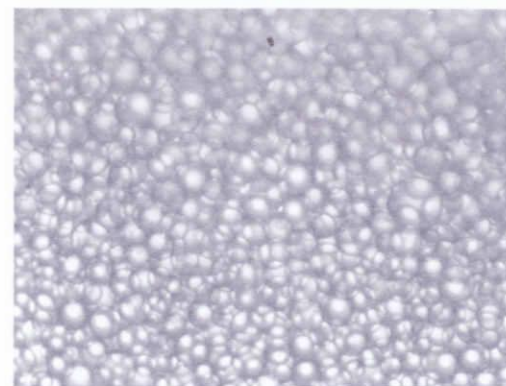
図 9. 攪拌直後、攪拌1日後、攪拌3日後、攪拌7日後における、HPMCで乳化したエマルジョン1-0.1C*の光学顕微鏡観察画像

攪拌直後



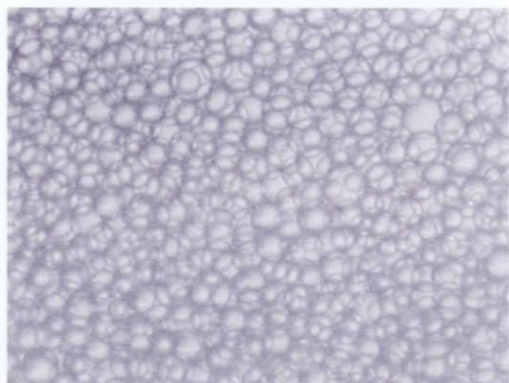
100 μm

攪拌1日後



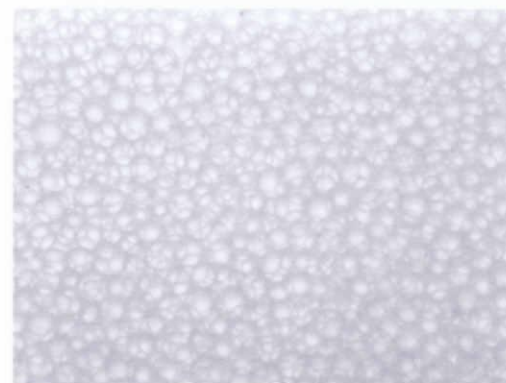
100 μm

攪拌3日後



100 μm

攪拌7日後

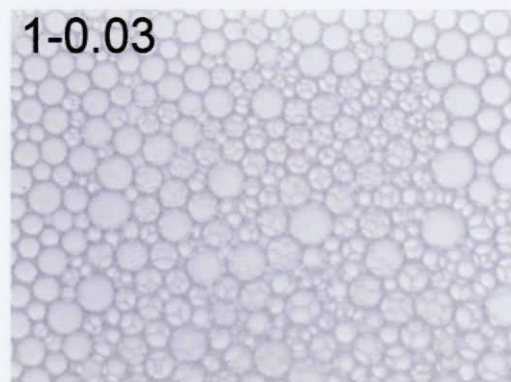


100 μm

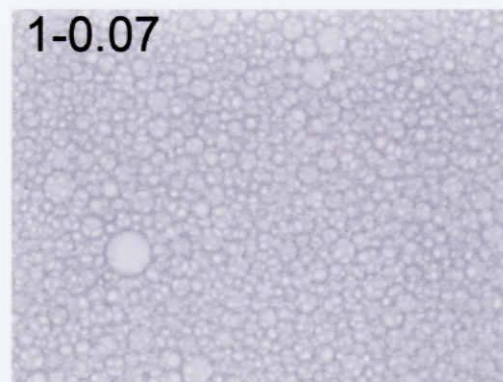
図 10. 攪拌直後、攪拌1日後、攪拌3日後、攪拌7日後における、HPMCで乳化したエマルジョン1-C*の光学顕微鏡観察画像

表4. SDSで乳化したエマルション1-0.03, 1-0.07および1-0.10の平均液滴径と液滴径分布

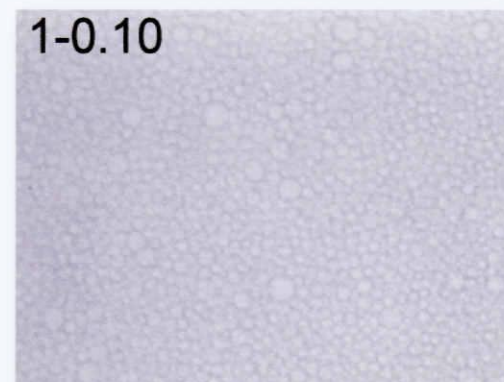
エマルション	1-0.03	1-0.07	1-0.10
平均液滴径 (μm)	21.6	13.7	11.4
液滴径分布 (μm)	5.6	3.7	3.1



100 μm



100 μm

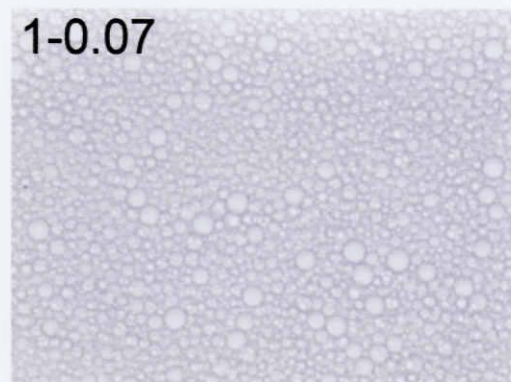


100 μm

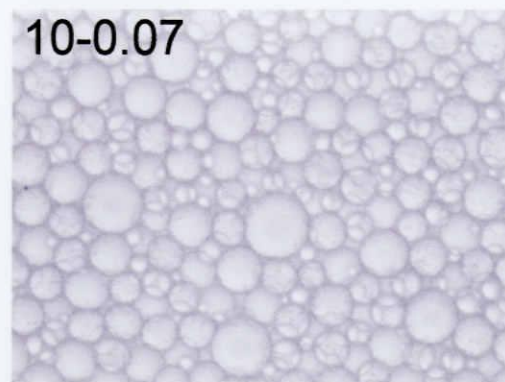
図 11. 攪拌7日後における、SDSで乳化したエマルション1-0.03, 1-0.07および1-0.10の光学顕微鏡観察画像

表5. SDSで乳化したエマルジョン1-0.07, 10-0.07および100-0.07の平均液滴径と液滴径分布

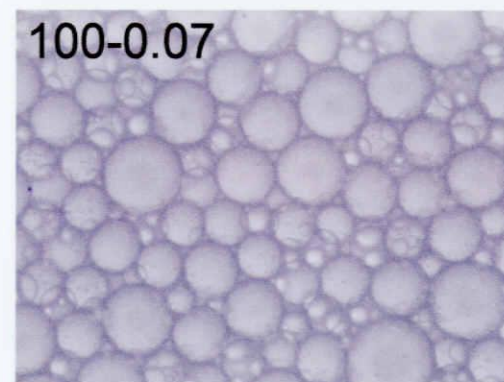
エマルジョン	1-0.07	10-0.07	100-0.07
平均液滴径 (μm)	13.7	29.1	41.6
液滴径分布 (μm)	3.7	7.1	11.3



100 μm



100 μm

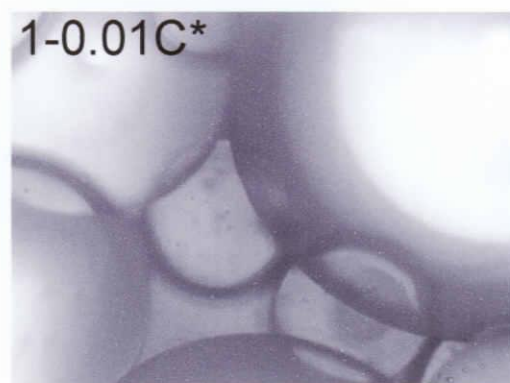


100 μm

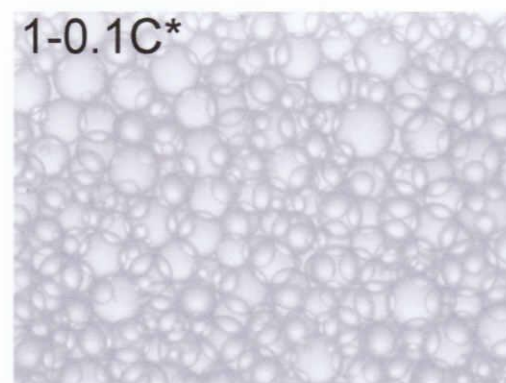
図 12. 攪拌7日後における、SDSで乳化したエマルジョン1-0.07, 10-0.07および100-0.07の光学顕微鏡観察画像

表6. HPMCで乳化したエマルジョン1-0.01C*, 1-0.1C*および1-C*の平均液滴径と液滴径分布

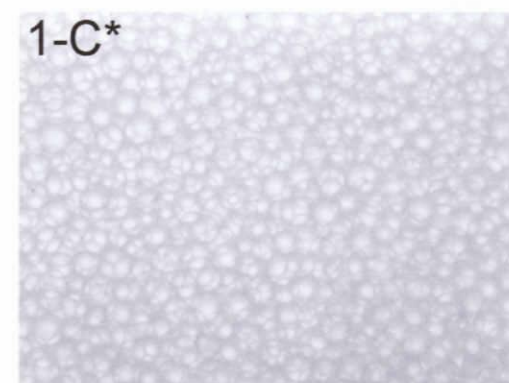
エマルジョン	1-0.01C*	1-0.1C*	1-C*
平均液滴径 (μm)	計測不可	58.2	35.9
液滴径分布 (μm)	計測不可	17.6	7.8



100 μm



100 μm



100 μm

図 13. 攪拌7日後における、HPMCで乳化したエマルジョン1-0.01C*, 1-0.1C*および1-C*の光学顕微鏡観察画像

図 11 と図 12 に示し、乳化剤に HPMC を用いたものを図 13 に示した。

また、図 11 はシリコーンオイルの粘度を 1 mPa s として SDS 濃度を変化させた場合であり、図 12 は SDS 濃度を臨界ミセル濃度としてシリコーンオイルの粘度を変化させた場合である。また、各エマルションの平均液滴径と液滴径分布を表 4, 5 および 6 に示す。

図 11 と表 4 より、SDS 濃度を増加させるほど液滴径も液滴径分布も小さくなっていることがわかる。これは、表 3 よりシリコーンオイルと SDS 水溶液の界面張力が減少したためであると考えられる。またエマルション 1-0.07 と 1-0.10 を比較すると、界面張力に大きな差はみられない。よって SDS 濃度が高いほど攪拌時にシリコーンオイル滴に吸着するエマルションが増加したため、液滴径はエマルション 1-0.10 のほうが小さくなったのではないかと推測されるが、シリコーンオイルに吸着している SDS の正確な吸着量を求めることはできなかった。

図 12 と表 5 より、シリコーンオイルの粘度の増加とともに粒径も液滴径分布も大きくなった。表 3 よりシリコーンオイルの粘度の増加による界面張力の著しい増加はみられないため、エマルション調製時の攪拌速度が 8000 rpm と一定であることによりシリコーンオイルの粘度の増加に伴いシリコーンオイル滴を粉砕するのが困難になり、液滴径が増加したのではないかと考えられる。

図 13 と表 6 より、HPMC 濃度を減少させると液滴径と液滴径分布は大きくなった。しかし表 3 より HPMC 水溶液の濃度の増加に伴いシリコーンオイルと HPMC 水溶液の界面張力が減少したためであると考えられる。

また、エマルション 1-0.01C*については、他のエマルションと異なり液滴径が目視観察で確認できるほど大きく、エマルションの高さにより液滴径が大きく異なっていたため、平均液滴径、液滴径分布を測定していない。図 14 に、エマルション 1-0.01C*の目視観察結果を示す。

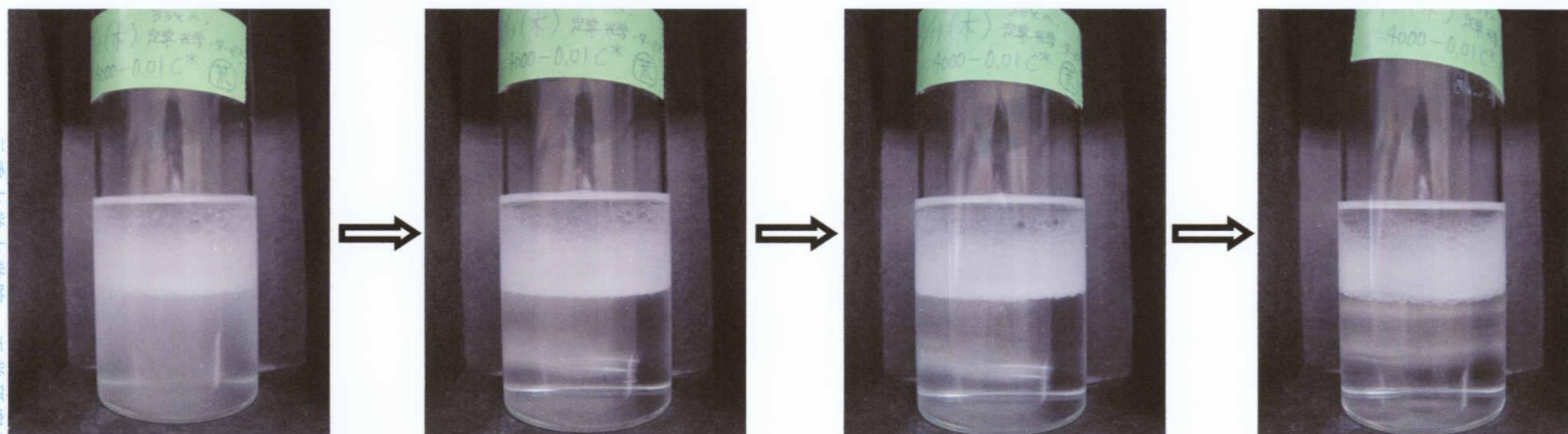
今回調製したエマルションは、希釈法によりすべて水相中に oil 相が微粒化し分散している O/W エマルションであることが分かった。

3-5. シリコーンオイルの乳化率と体積分率

攪拌 7 日後の SDS で乳化したエマルション 1-0.03, 1-0.07 および 1-0.10 と、HPMC で乳化したエマルション 1-0.01C*, 1-0.1C* および 1-C*におけるシリコーンオイルの乳化率と体積分率を表 8 に示す。

表 8 シリコーンオイルの乳化率と体積分率

エマルション	乳化率	体積分率
SDS 1-0.03	0.95	0.72
SDS 1-0.07	1.00	0.75
SDS 1-0.10	1.00	0.71
HPMC 1-0.01C*	—	—
HPMC 1-0.1C*	0.84	0.61
HPMC 1-C*	0.98	0.68



攪拌直後

攪拌1日後

攪拌3日後

攪拌7日後

図 14. 攪拌直後、攪拌1日後、攪拌3日後および攪拌7日後における、HPMCで乳化したエマルジョン1-0.01C*の目視観察画像

表 8 より、乳化率を比較すると、SDS で乳化したエマルションについては臨界ミセル濃度以上の SDS 濃度で調製したエマルション 1-0.07 と 1-0.10 においてすべてのシリコーンオイルを乳化することができたのに対し、臨界ミセル濃度以下で調製したエマルション 1-0.03 ではわずかにシリコーンオイルの染み出しが見られた。また、HPMC で乳化したエマルションについては HPMC の濃度が増加するにつれ乳化率も上昇し、エマルション 1-C*ではほぼすべてのシリコーンオイルを乳化することができた。一方、各エマルションにおけるシリコーンオイルの体積分率を比較すると、SDS で乳化したエマルションでは臨界ミセル濃度で調製したエマルション 1-0.07 で最も大きくなり、HPMC で乳化したエマルションでは C*で調製したエマルション 1-C*で最も大きくなった。

3-6. 攪拌から 7 日間のエマルションの濁度測定

3-6-1. 後方散乱光強度変化

後方散乱光強度は、粒子濃度と粒径の比の平方根に依存する^[5]。つまり、液滴濃度が高く液滴径が小さいほど後方散乱光強度は大きくなる。図 15, 16 および 17 に SDS で乳化したエマルションの濁度測定結果、図 18, 19 および 20 に HPMC で乳化したエマルションの濁度測定結果を示す。サンプルの注入されている範囲はすべて高さ約 10 mm から約 60 mm である。

SDS で乳化したエマルションについて、図 15, 16 および 17 より高さ約 30 mm から約 60 mm の範囲において、攪拌直後から 7 日後で後方散乱光強度はそれぞれの高さにおいてある値に重なっていった。こ

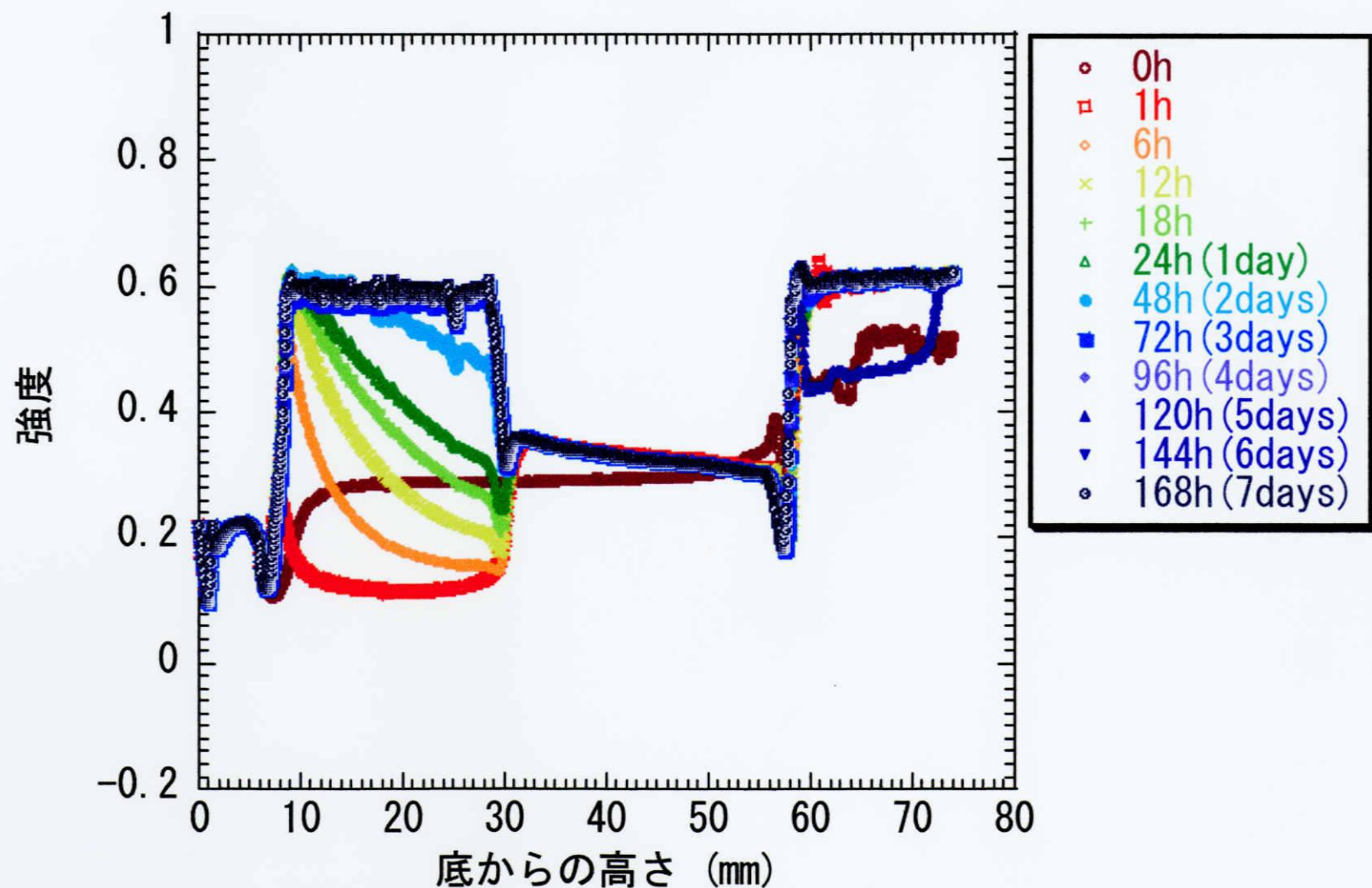


図 15. SDSで乳化したエマルション1-0.03についての調製攪拌直後から7日後における後方散乱光強度とサンプル高さの関係

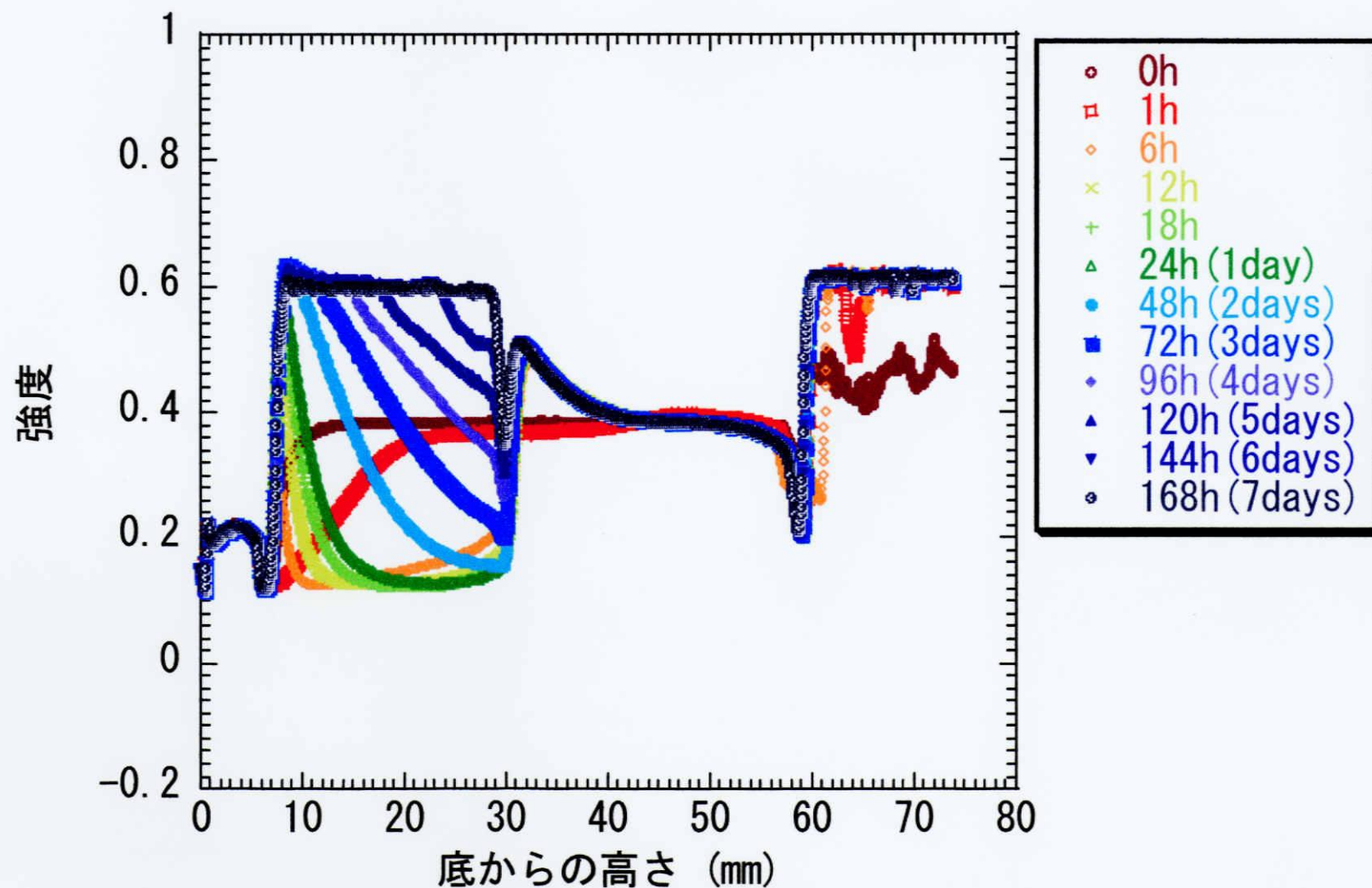


図 16. SDSで乳化したエマルジョン1-0.07についての調製攪拌直後から7日後における後方散乱光強度とサンプル高さの関係

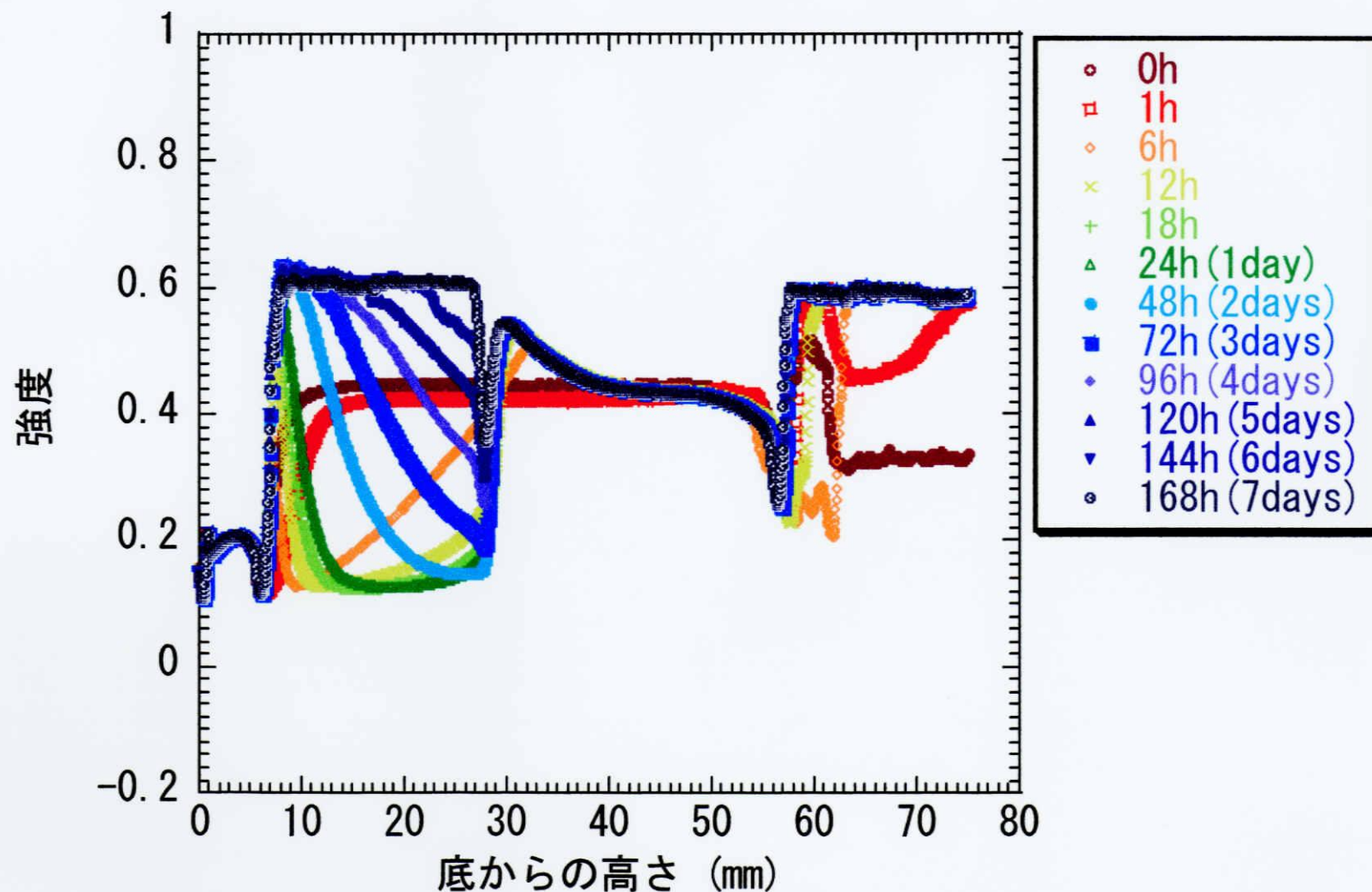


図 17. SDSで乳化したエマルション1-0.10についての調製攪拌直後から7日後における後方散乱光強度とサンプル高さの関係

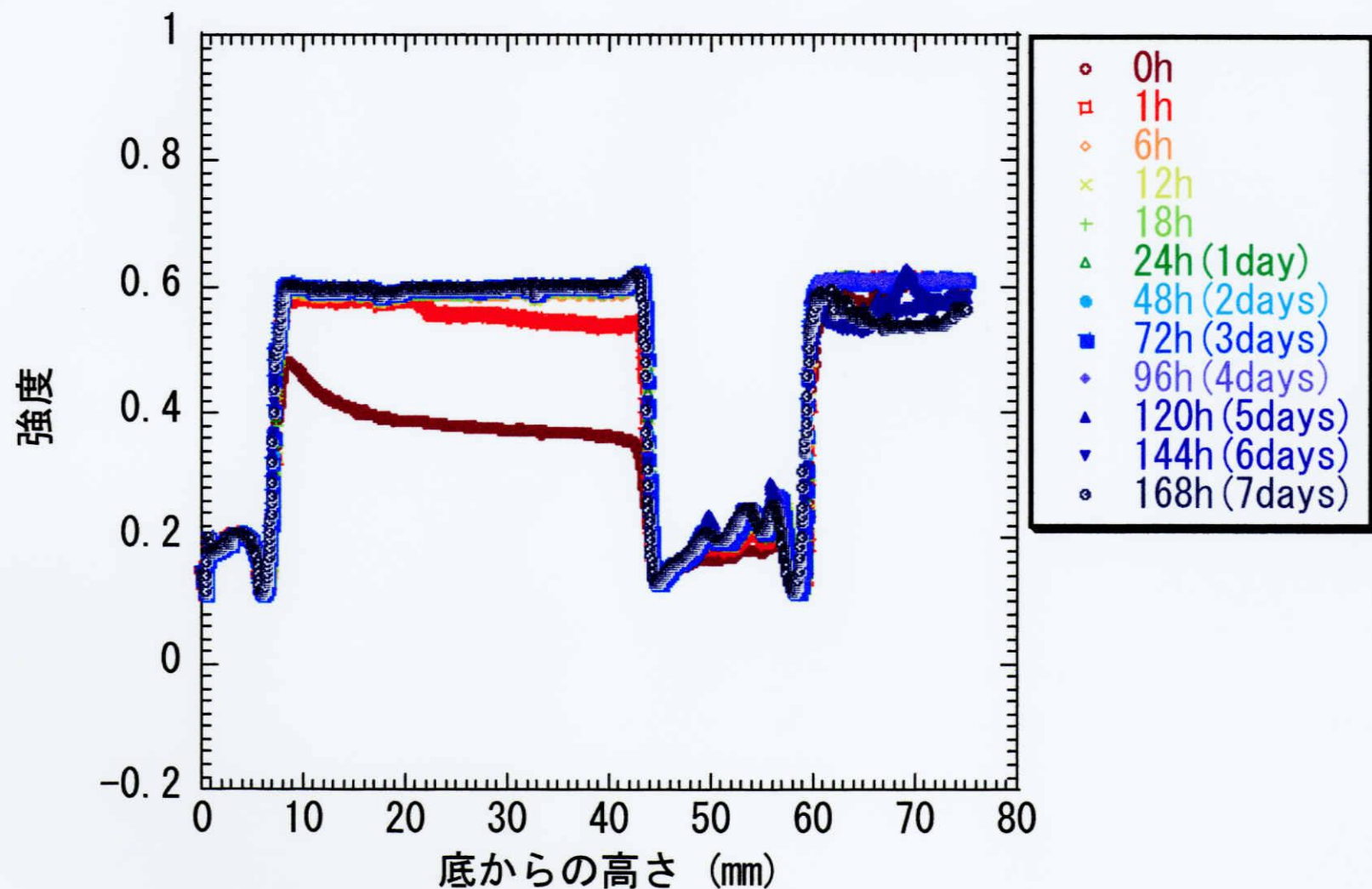


図 18. HPMCで乳化したエマルジョン1-0.01C*についての調製攪拌直後から7日後における後方散乱光強度とサンプル高さの関係

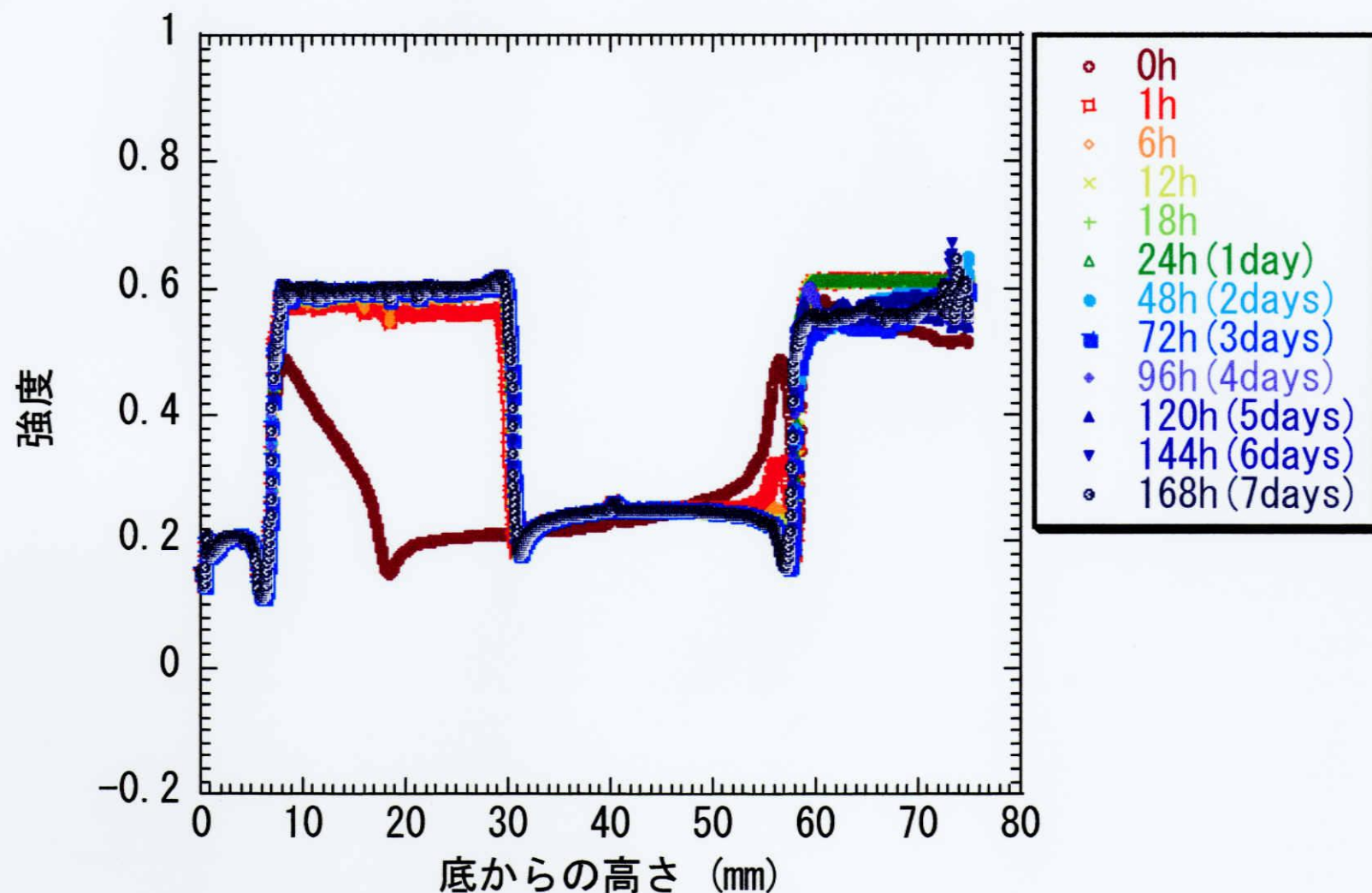


図 19. HPMCで乳化したエマルジョン1-0.1C*についての調製攪拌直後から7日後における後方散乱光強度とサンプル高さの関係

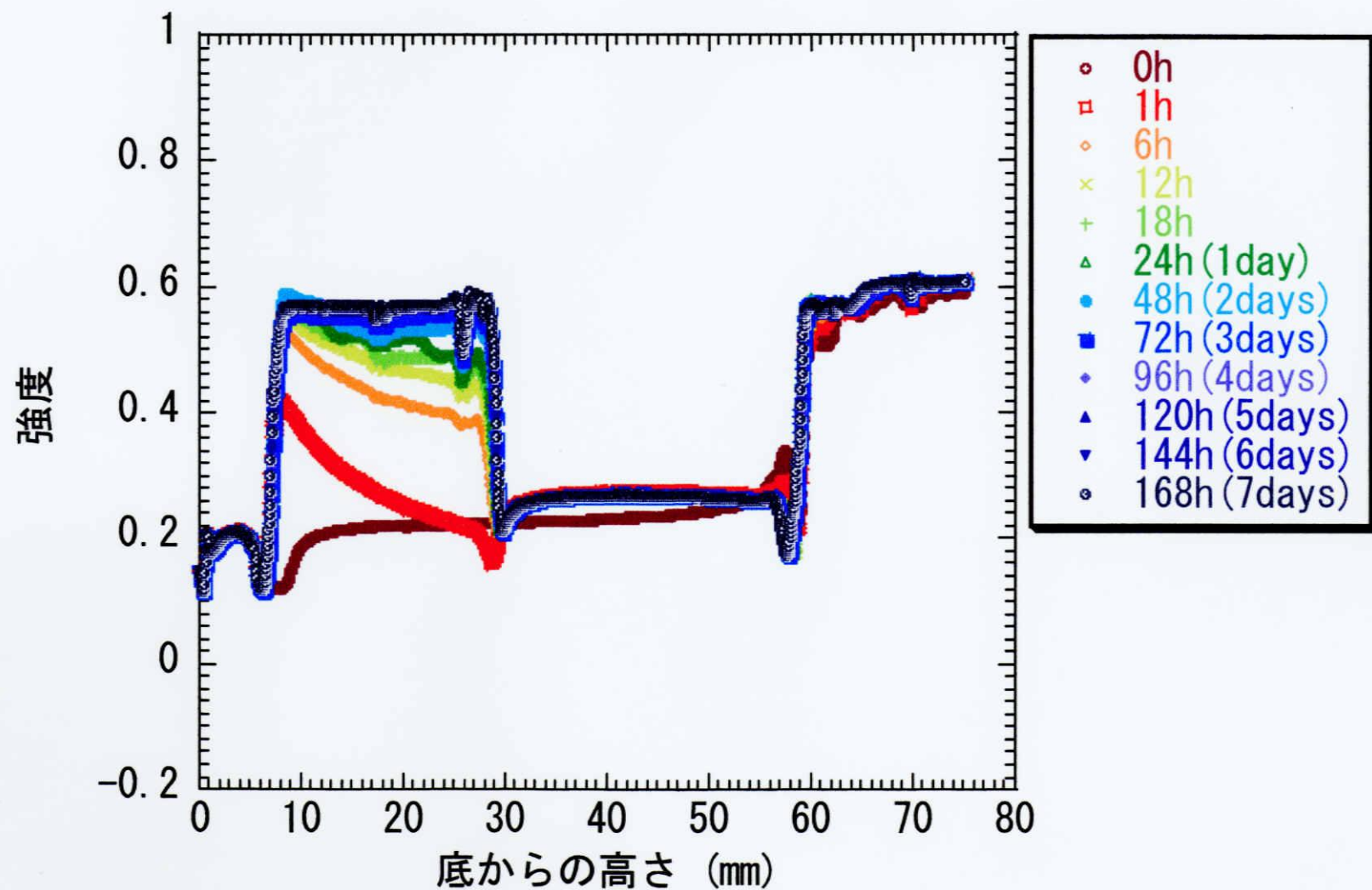


図 20. HPMCで乳化したエマルション1-C*についての調製攪拌直後から7日後における後方散乱光強度とサンプル高さの関係

の範囲は 7 日間のクリーミングにより形成したエマルション相であり、後方散乱光強度がそれぞれの高さにおいてある値に重なっていることからエマルション中で液滴径の大きさの変化はなく、合一は起こっていないと考えられる。これは図 3, 4, および 5 の結果ともよく一致する。高さにより重なっていった後方散乱光強度の値が異なるのは、液滴の多分散性による液滴径の違いによるものであると考えられる。また、高さ約 10 mm から約 30 mm の範囲において、後方散乱光強度は時間経過とともに増加し 7 日後には高さによらず約 0.60 となった。これはクリーミングにより下層が澄んでくることによって下層の液滴濃度が減少し、セル壁面による入射光の後方散乱光のみが検出されたため高さによらず一定値となったと考えられる。そのため、下層は一様に澄んでいると考えられるため、SDS で乳化したエマルション 1-0.03, 1-0.07, 1-0.10 は 7 日間でクリーミングが完了したとみなした。

HPMC で乳化したエマルションについて、図 18 より、エマルション 1-0.01C*では高さ約 45 mm から約 60 mm の範囲において、攪拌直後から 7 日後で後方散乱光強度はそれぞれの高さにおいてある一定の値に重なっていった。この範囲は 7 日間のクリーミングにより形成したエマルション相と染み出したシリコーンオイル相である。後方散乱光強度がそれぞれの高さにおいてある一定の値に重なっていることからエマルション中で液滴径の大きさの変化はなく、合一は起こっていないと考えられる。これは図 8 の結果ともよく一致する。高さにより重なっていった後方散乱光強度の値が異なるのは、液滴の多分散性による液滴径の違いによるものであると考えられる。また、高さ約 10 mm から約 45 mm の範囲において、後方散乱光強度は時間経過とともに

に増加し高さによらず約 0.60 となった。これはクリーミングにより下層が澄んでくることによって下層のエマルション滴濃度が減少し、セル壁面による入射光の後方散乱光のみが検出されたため高さによらず一定値となったと考えられる。そのため、下層は一様に澄み、HPMC で乳化したエマルション 1-0.01C* は 7 日間でクリーミングが完了したとみなした。

図 19 と 20 より、HPMC で乳化したエマルション 1-0.1C* と 1-C* は高さ約 30 mm から約 60 mm の範囲において、攪拌直後から 7 日後で後方散乱光強度はそれぞれの高さにおいてある一定の値に重なっていった。この範囲は 7 日間のクリーミングにより形成したエマルション相と染み出したシリコーンオイル相である。後方散乱光強度がそれぞれの高さにおいてある一定の値に重なっていることからエマルション中で液滴径の大きさの変化はなく、合一は起こっていないと考えられる。これは図 9 と 10 の結果ともよく一致する。図 15, 16 および 17 と比較すると、HPMC で乳化したエマルションは重なっていった後方散乱光強度の値が高さによらず約 0.25 とほぼ等しくなった。しかし、表 4 と 6 を比較しても、SDS で乳化したエマルションに比べて HPMC で乳化したエマルションの液滴の多分散性が小さいとは考えにくい。つまり、乳化剤に HPMC を用いたエマルション相中では、乳化剤に SDS を用いたエマルション中よりも液滴の移動が起こりにくく、攪拌直後から 7 日間でエマルション相中の液滴の位置がほぼ変わらなかったため後方散乱光強度が高さによらずほぼ一定値となったと考えられる。また、高さ約 10 mm から約 45 mm の範囲において、後方散乱光強度は時間経過とともに増加し高さによらず約 0.60 となった。これは

クリーミングにより下層が澄んでくることによって下層のエマルション滴濃度が減少し、セル壁面による入射光の後方散乱光のみが検出されたため高さによらず一定値となったと考えられる。そのため、下層は一様に澄み、HPMCで乳化したエマルション 1-0.1C*と 1-C*は7日間でクリーミングが完了したとみなした。

また、図 15, 16, 17, 18, 19 および 20 より、液滴のクリーミング速度を計算した。高さ約 10 mm から 30 mm における下層が澄んでくることによって後方散乱光強度が 0.6 となる高さの最高値とその時間を表 9 と 10 に示す。また、その高さと時間の関係を図 21 に示す。そして、図 21 のグラフの勾配を各エマルションのクリーミング速度の実験値 U_{BS} とした。この U_{BS} の値については 3-8.節で述べる。

3-6-2. 透過光強度変化

透過光強度は、サンプルの透明度を反映する。図 22, 23 および 24 に SDS で乳化したエマルションの濁度測定結果、図 25, 26 および 27 に HPMC で乳化したエマルションの濁度測定結果を示す。サンプルの注入されている範囲はすべて高さ約 10 mm から約 60 mm である。

SDS で乳化したエマルションについて、図 22, 23 および 24 より高さ約 30 mm から約 60 mm の範囲において、攪拌直後から7日後で透過光強度はそれぞれの高さにおいて 0 であった。この範囲は7日間のクリーミングにより形成したエマルション相であり、白濁しているため透過光が検出されなかったと考えられる。また、高さ約 10 mm から約 30 mm の範囲において、透過光強度は時間経過とともに増加し7日後には高さによらず約 0.83 となった。これはクリーミングにより下

表 9. SDSで乳化したエマルションについての、濁度測定より求めた後方散乱光強度が0.60となり始める時間と高さの関係; (a)1-0.03, (b)1-0.07, (c)1-0.10.

(a) 1-0.03

時間 (h)	6	12	18	24	48
高さ (mm)	9.1	9.8	10.9	12.0	17.8

(b) 1-0.07

時間 (h)	48	72	96	120	144
高さ (mm)	10.0	12.1	15.0	18.0	23.9

(c) 1-0.10

時間 (h)	24	48	72	96	120	144
高さ (mm)	8.3	9.4	11.4	13.8	16.4	20.8

表 10. HPMCで乳化したエマルションについての、濁度測定より求めた後方散乱光強度が0.60となり始める高さとの時間の関係; (a) 1-0.01C*, (b) 1-0.1C*, (c) 1-C*.

(a) 1-0.01C*

時間 (h)	1	6
高さ (mm)	22.0	42.2

(b) 1-0.1C*

時間 (h)	1	6
高さ (mm)	17.1	29.8

(c) 1-C*

時間 (h)	6	24	48	72
高さ (mm)	8.3	11.5	14.0	29.0

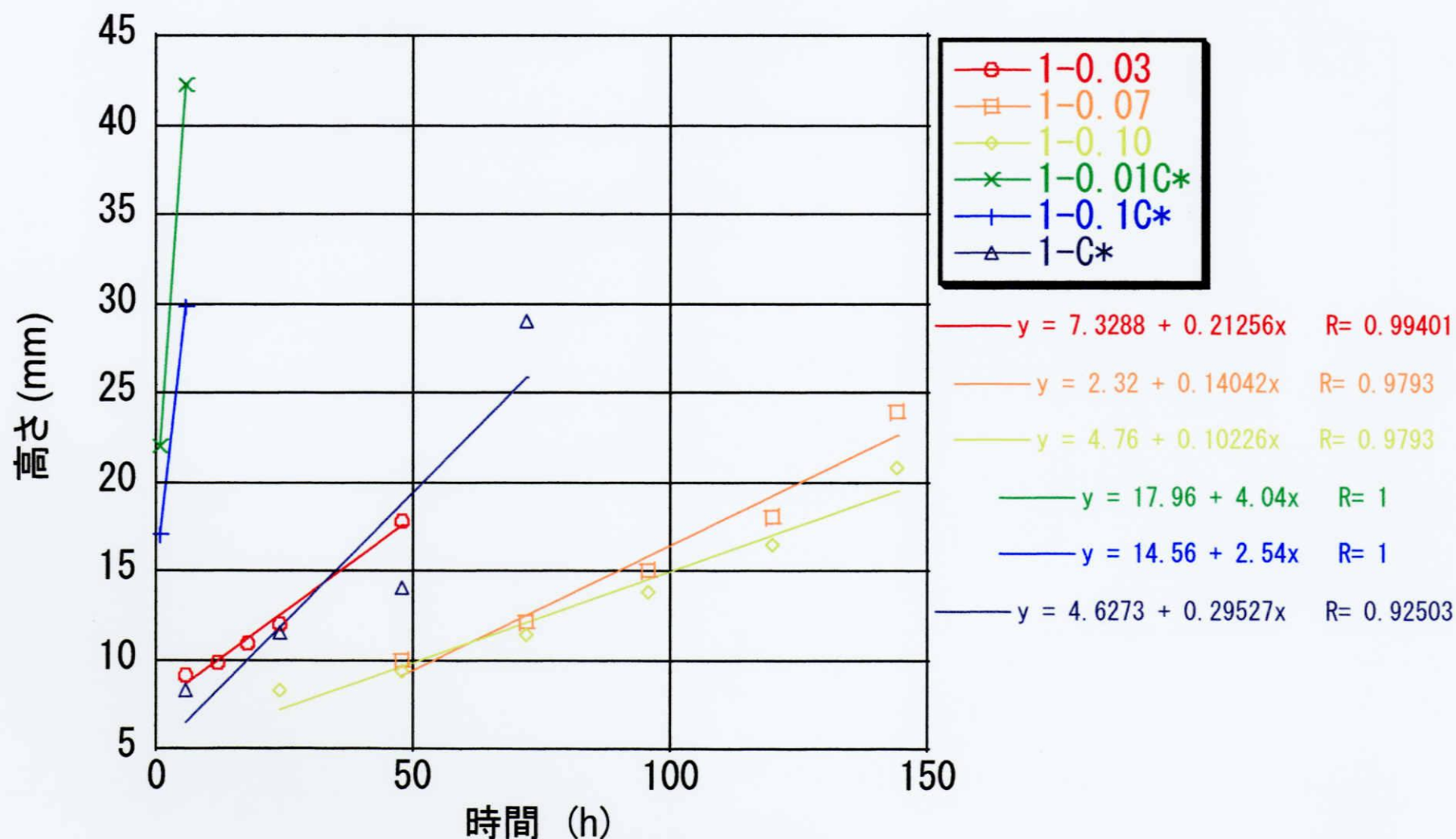


図 21. 濁度測定より求めた後方散乱光強度が0.60となり始める高さと時間の関係

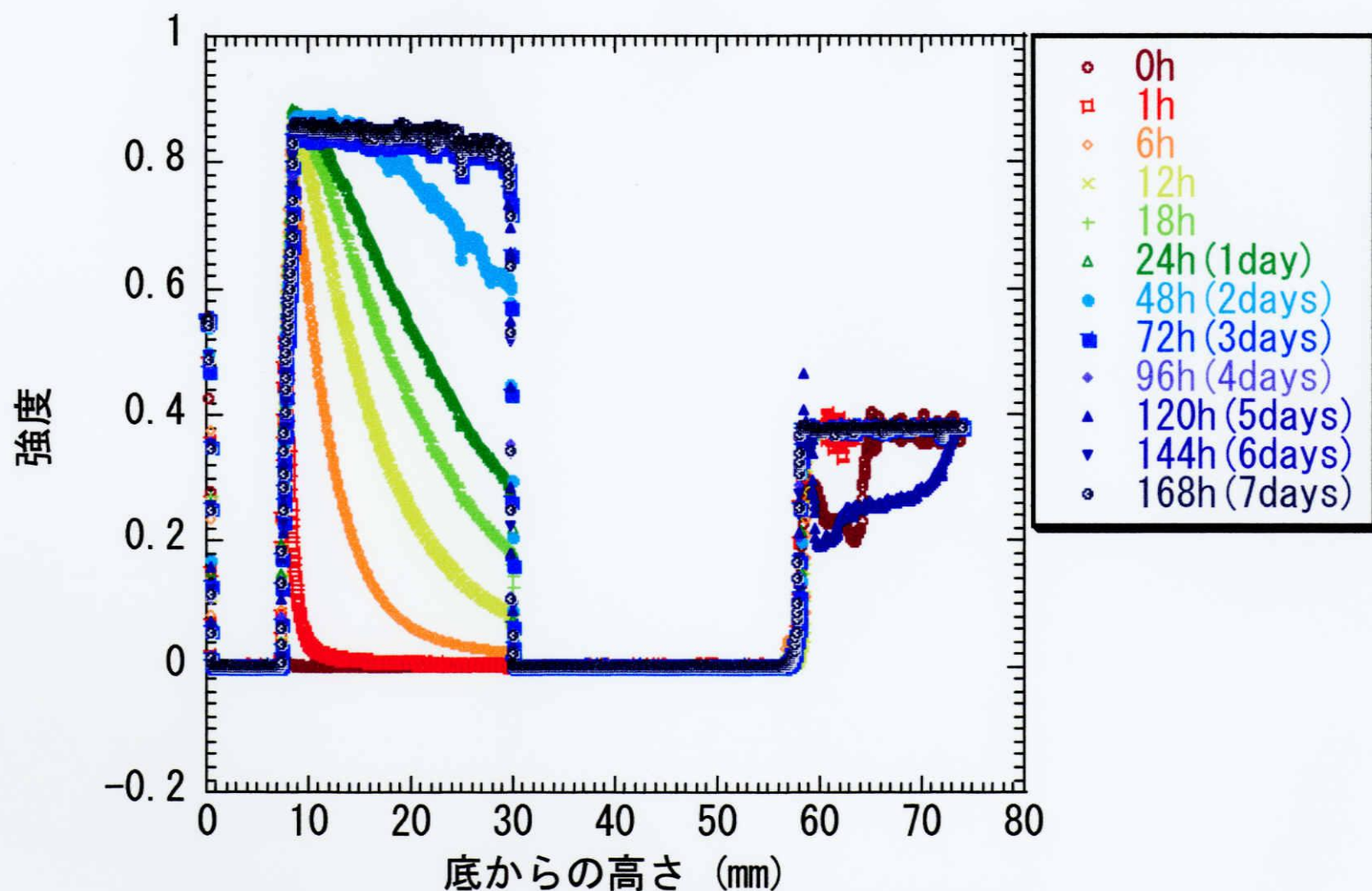


図 22. SDSで乳化したエマルジョン1-0.03についての調製攪拌直後から7日後における透過光強度とサンプル高さの関係

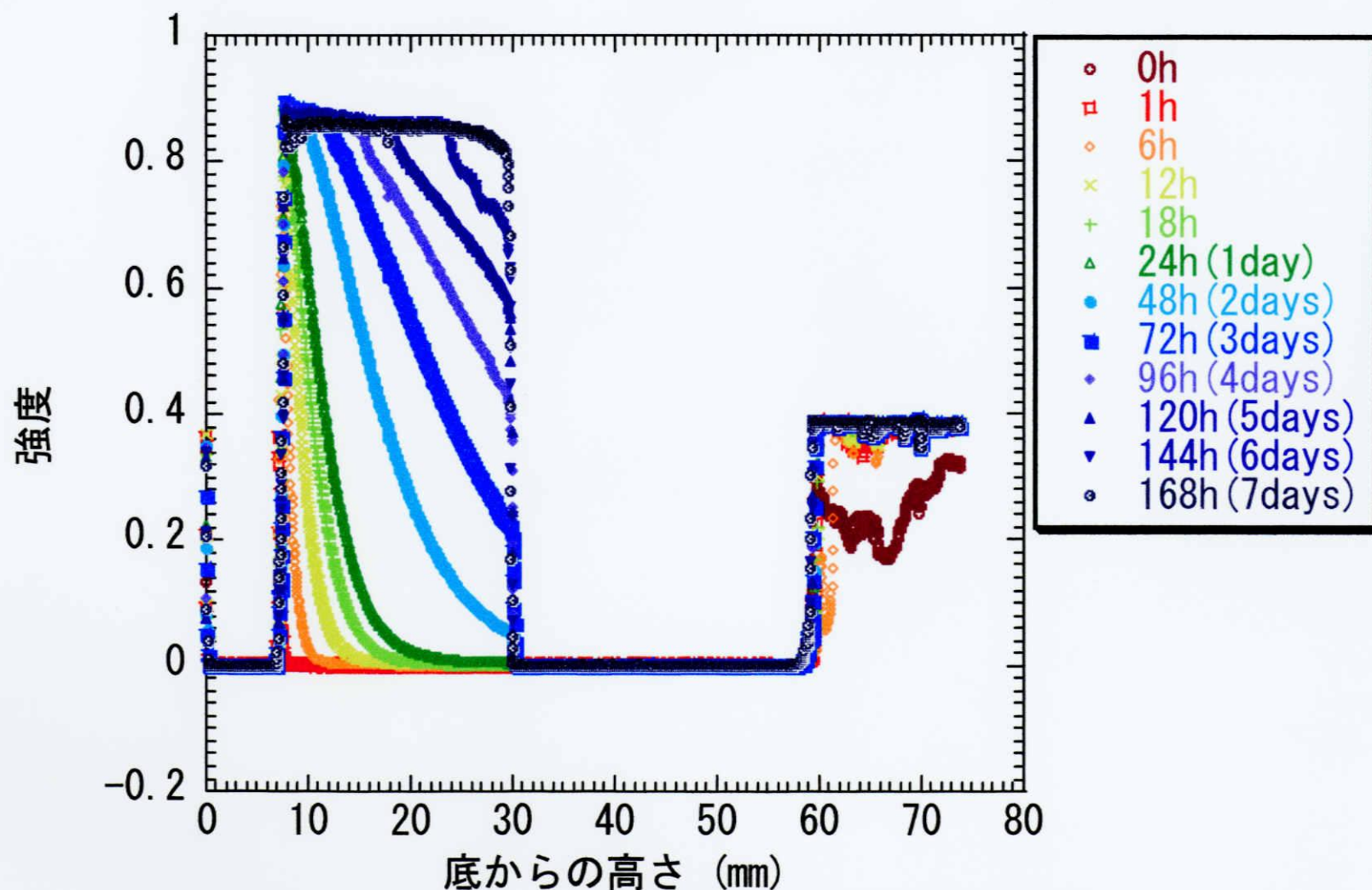


図 23. SDSで乳化したエマルジョン1-0.07についての調製攪拌直後から7日後における透過光強度とサンプル高さの関係

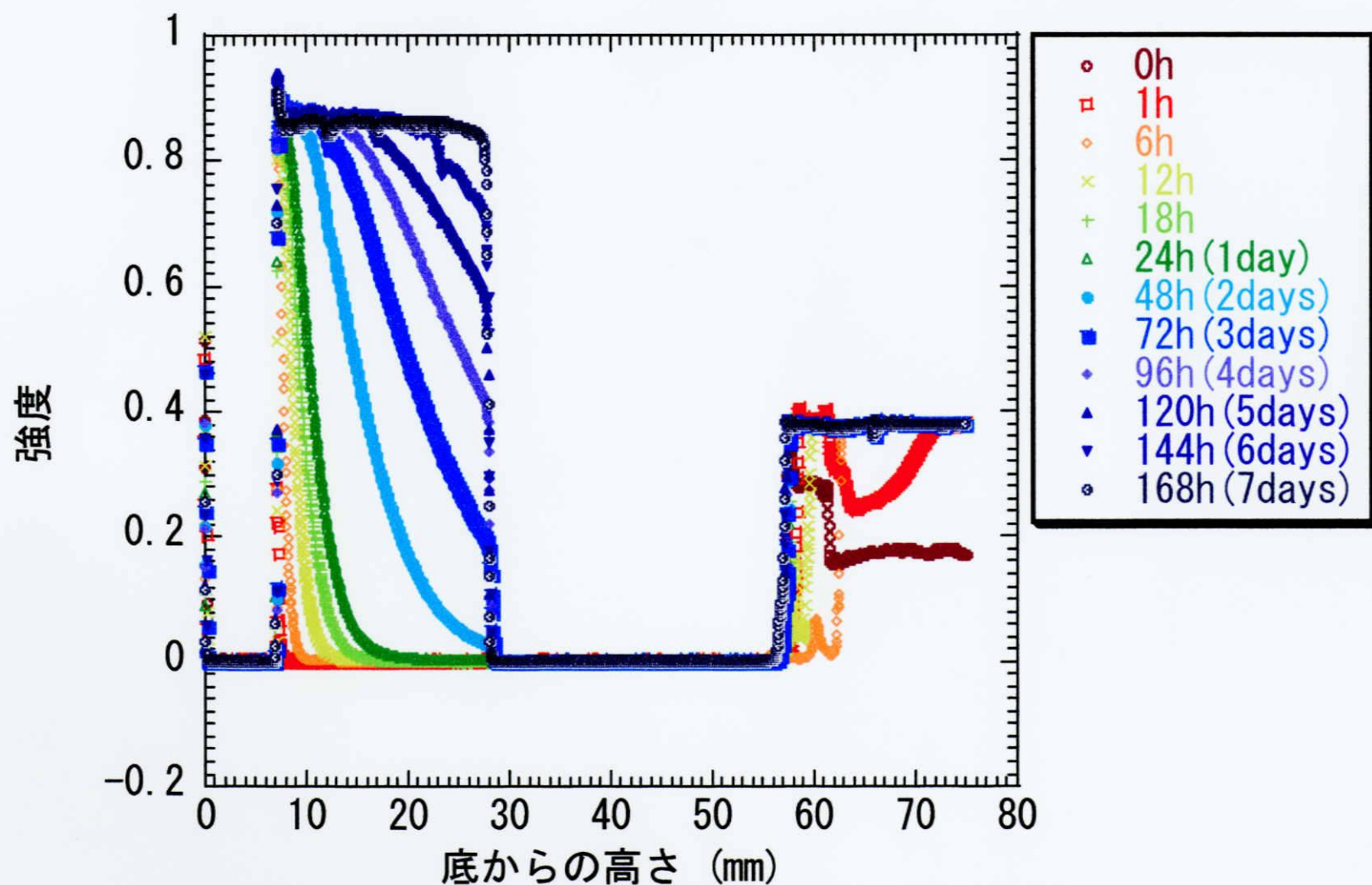


図 24. SDSで乳化したエマルジョン1-0.10についての調製攪拌直後から7日後における透過光強度とサンプル高さの関係

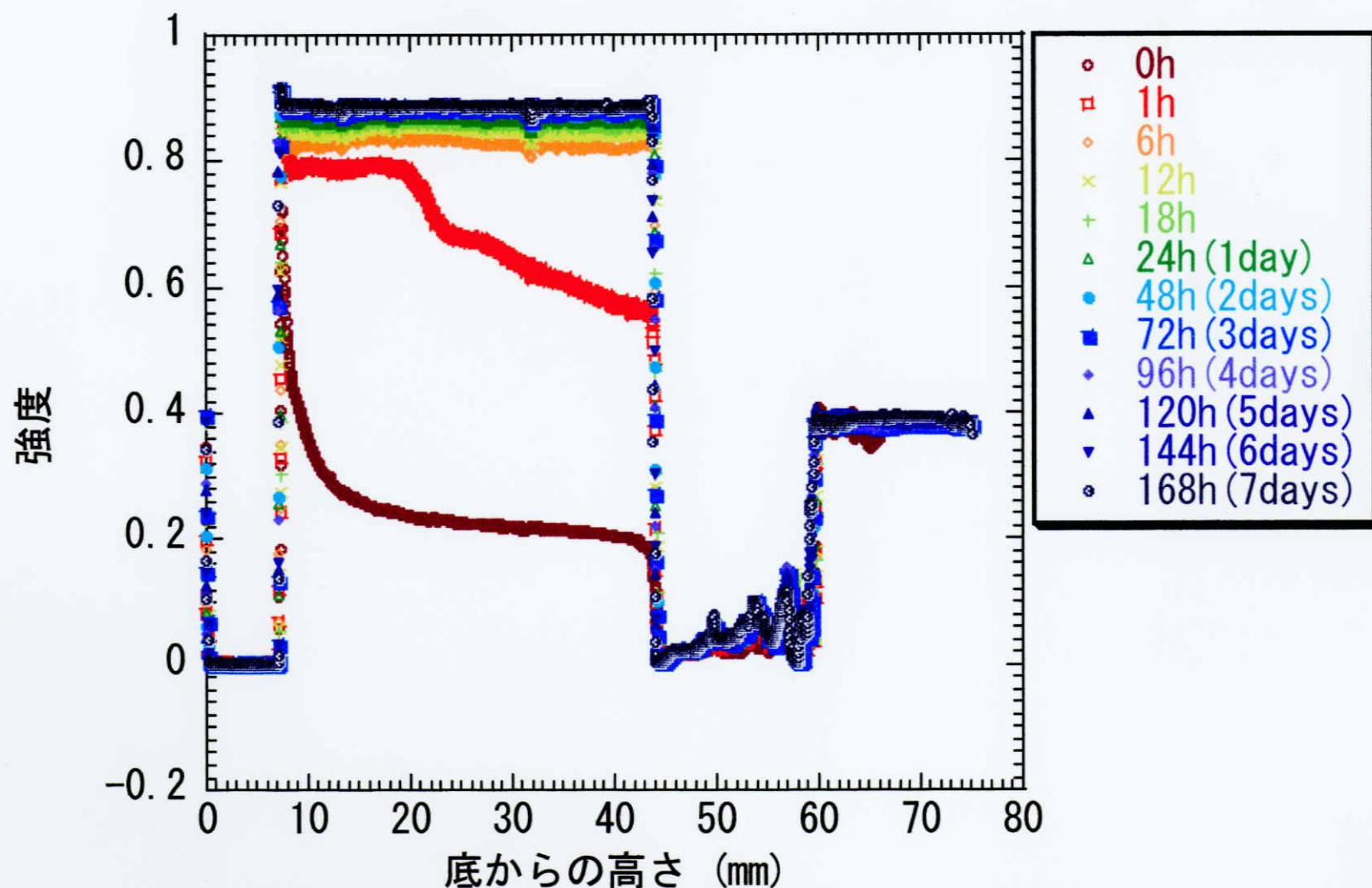


図 25. HPMCで乳化したエマルジョン1-0.01C*についての調製攪拌直後から7日後における透過光強度とサンプル高さの関係

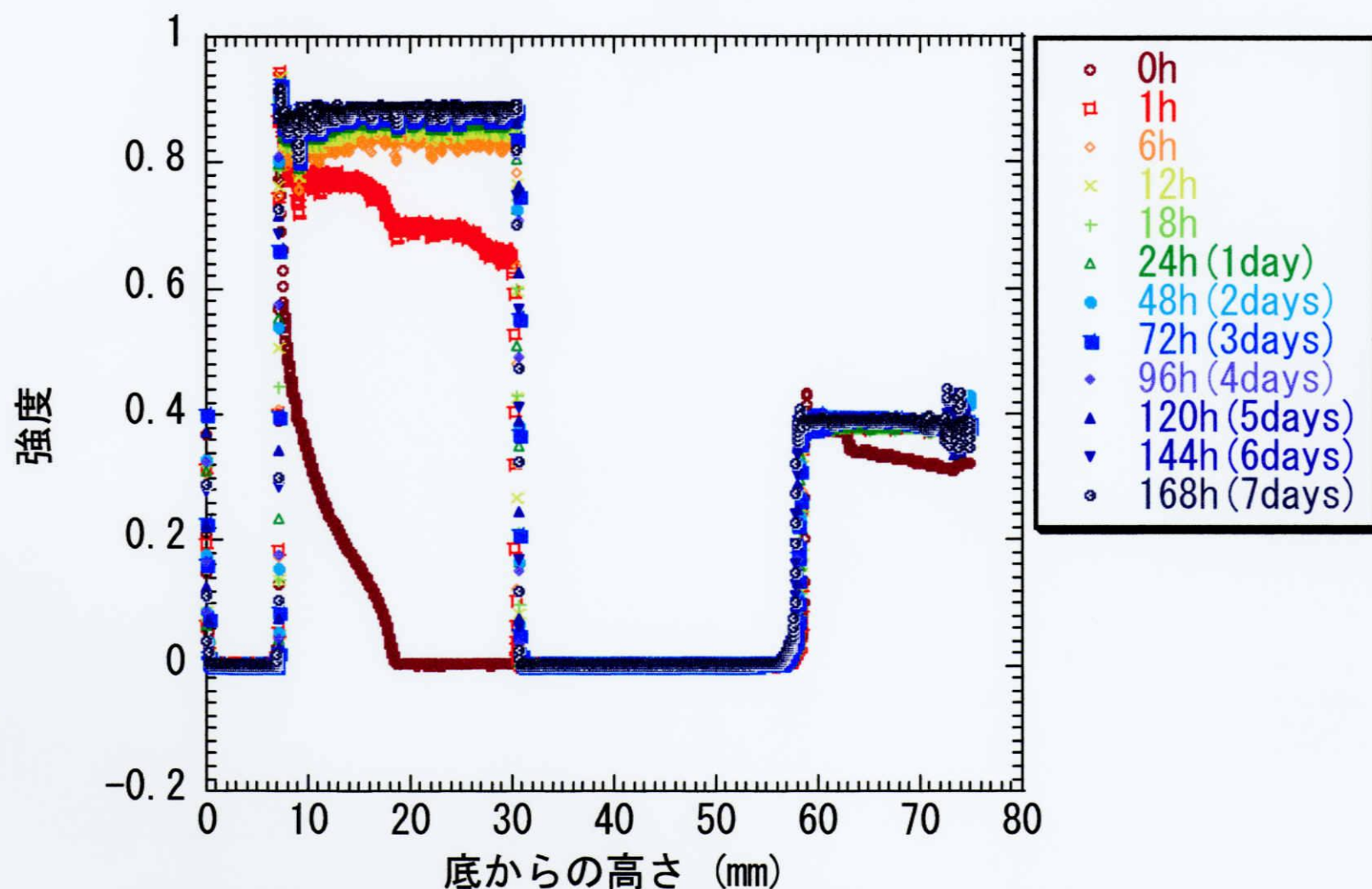


図 26. HPMCで乳化したエマルジョン1-0.1C*についての調製攪拌直後から7日後における透過光強度とサンプル高さの関係

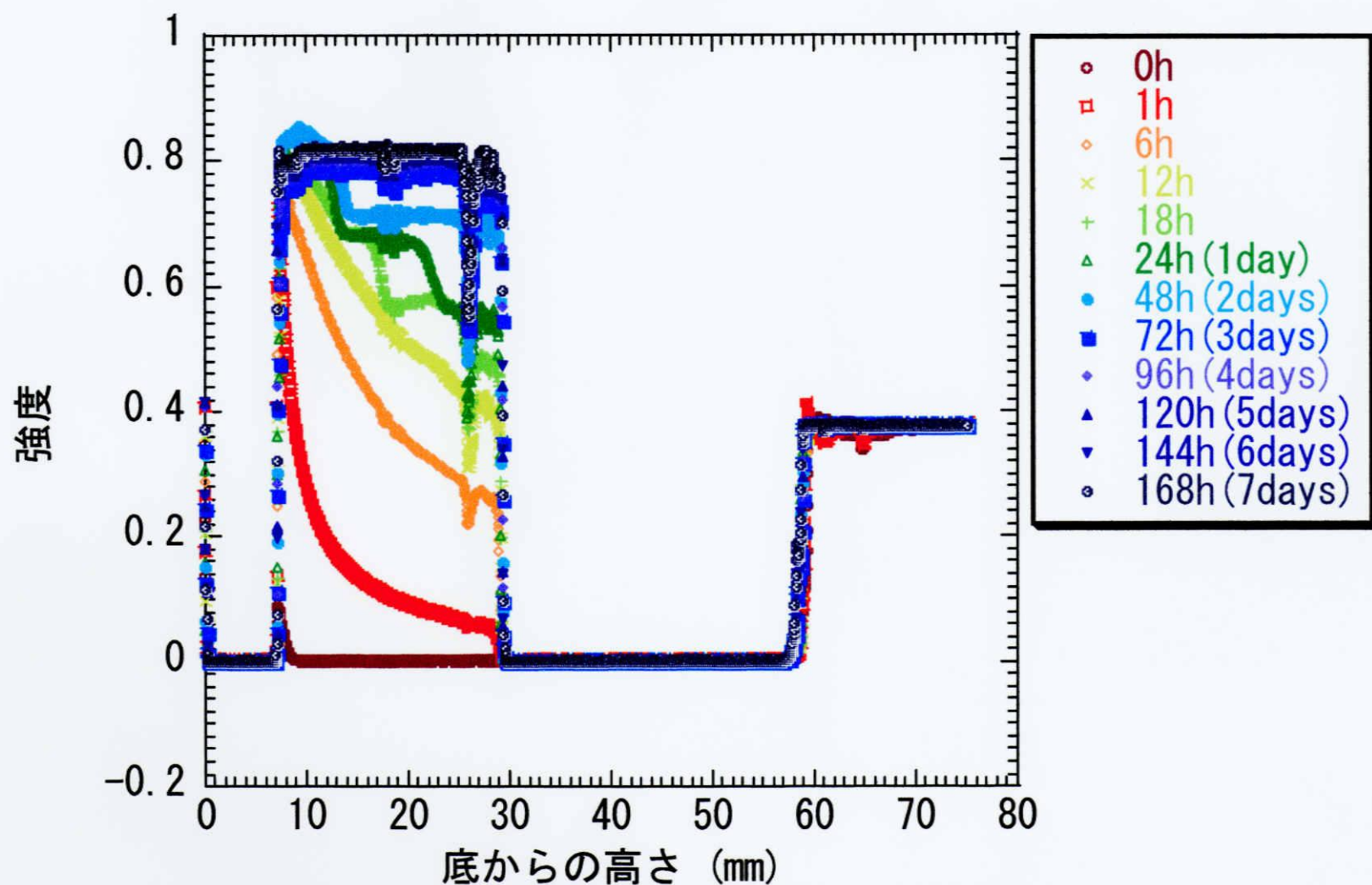


図 27. HPMCで乳化したエマルジョン1-C*についての調製攪拌直後から7日後における透過光強度とサンプル高さの関係

層が澄んできてることによって下層の液滴濃度が減少し、透過光強度が増加したためと考えられる。そのため、下層は一様に澄んでいると考えられるため、SDS で乳化したエマルション 1-0.03, 1-0.07, 1-0.10 は 7 日間でクリーミングが完了したとみなした。

HPMC で乳化したエマルションについて、図 25 より、エマルション 1-0.01C*では高さ約 45 mm から約 60 mm の範囲において、攪拌直後から 7 日後で後方散乱光強度はそれぞれの高さにおいてほぼ 0 となった。この範囲は 7 日間のクリーミングにより形成したエマルション相と染み出したシリコーンオイル相であり白濁しているためであると考えられる。また高さ約 10 mm から約 45 mm の範囲において、透過光強度は時間経過とともに増加し高さによらず約 0.83 となった。これはクリーミングにより下層が澄んできてることによって下層のエマルション滴濃度が減少し、透過光強度が増加したためと考えられる。そのため下層は一様に澄み、HPMC で乳化したエマルション 1-0.01C*は 7 日間でクリーミングが完了したとみなした。

図 26 と 27 より、HPMC で乳化したエマルション 1-0.1C*と 1-C*は高さ約 30 mm から約 60 mm の範囲において、攪拌直後から 7 日後で透過光強度はそれぞれの高さにおいて 0 となった。この範囲は 7 日間のクリーミングにより形成したエマルション相と染み出したシリコーンオイル相であり白濁しているため透過光が検出されなかったためであると考えられる。また、高さ約 10 mm から約 30 mm の範囲において、透過光強度は時間経過とともに上昇し高さによらず約 0.83 となった。これはクリーミングにより下層が澄んできてることによって下層のエマルション滴濃度が減少し、透過光強度が増加したためと考えられ

る。そのため下層は一様に澄み、HPMC で乳化したエマルジョン 1-0.1C*と 1-C*は 7 日間でクリーミングが完了したとみなした。

また、図 22, 23, 24, 25, 26 および 27 より、液滴のクリーミング速度を計算した。高さ約 10 mm から 30 mm における下層が澄んでくることによって透過光強度が 0.83 となる高さの最高値とその時間を表 11 と 12 に示す。また、その高さと時間の関係を図 28 に示す。そして、図 28 のグラフの勾配を各エマルジョンのクリーミング速度の実験値 U_T とした。この U_T の値については 3-8.節で述べる。

3-7. レオロジー測定

3-7-1. 定常流測定

エマルジョンに一定のせん断速度を与えたときのみかけの粘度と時間の関係を図 29, 30, 31, 32 および 33 に示す。図 29, 30 および 31 は SDS で乳化したエマルジョンについての定常流測定結果であり、図 32 と 33 は HPMC で乳化したエマルジョンについての定常流測定結果である。また、SDS で乳化したエマルジョン 1-0.03, 1-0.07, 1-0.10 と、HPMC で乳化したエマルジョン 1-0.1C*と 1-C*についての各せん断速度における見かけの粘度を表 13 に示す。尚、HPMC で乳化したエマルジョン 1-0.01C*については十分なエマルジョン相を得ることができなかったため、以下のレオロジー測定は行っていない。

表 13 より、SDS で乳化したエマルジョンについて見かけの粘度とせん断速度の関係を図 34 に示す。エマルジョン相において、せん断速度が大きいほど見かけの粘度は小さくなった。これは、エマルジョン相のもつ何らかの構造がせん断により破壊され粘度が減少していると

表 11. SDSで乳化したエマルションについての、濁度測定より求めた透過光強度が0.83となり始める時間と高さの関係; (a)1-0.03, (b)1-0.07, (c)1-0.10.

(a) 1-0.03

時間 (h)	12	18	24	48
高さ (mm)	9.8	10	11.6	17.0

(b) 1-0.07

時間 (h)	24	48	72	96	120	144
高さ (mm)	8.0	10.0	12.6	15.4	18.6	24.8

(c) 1-0.10

時間 (h)	48	72	96	120	144
高さ (mm)	9.8	11.8	13.5	16.2	22.9

時間 (h)	0	1
高さ (mm)	7.7	19.7

時間 (h)	0	1
高さ (mm)	6.8	18.2

時間 (h)	12	18	24	48
高さ (mm)	8.8	10.4	12.4	13.8

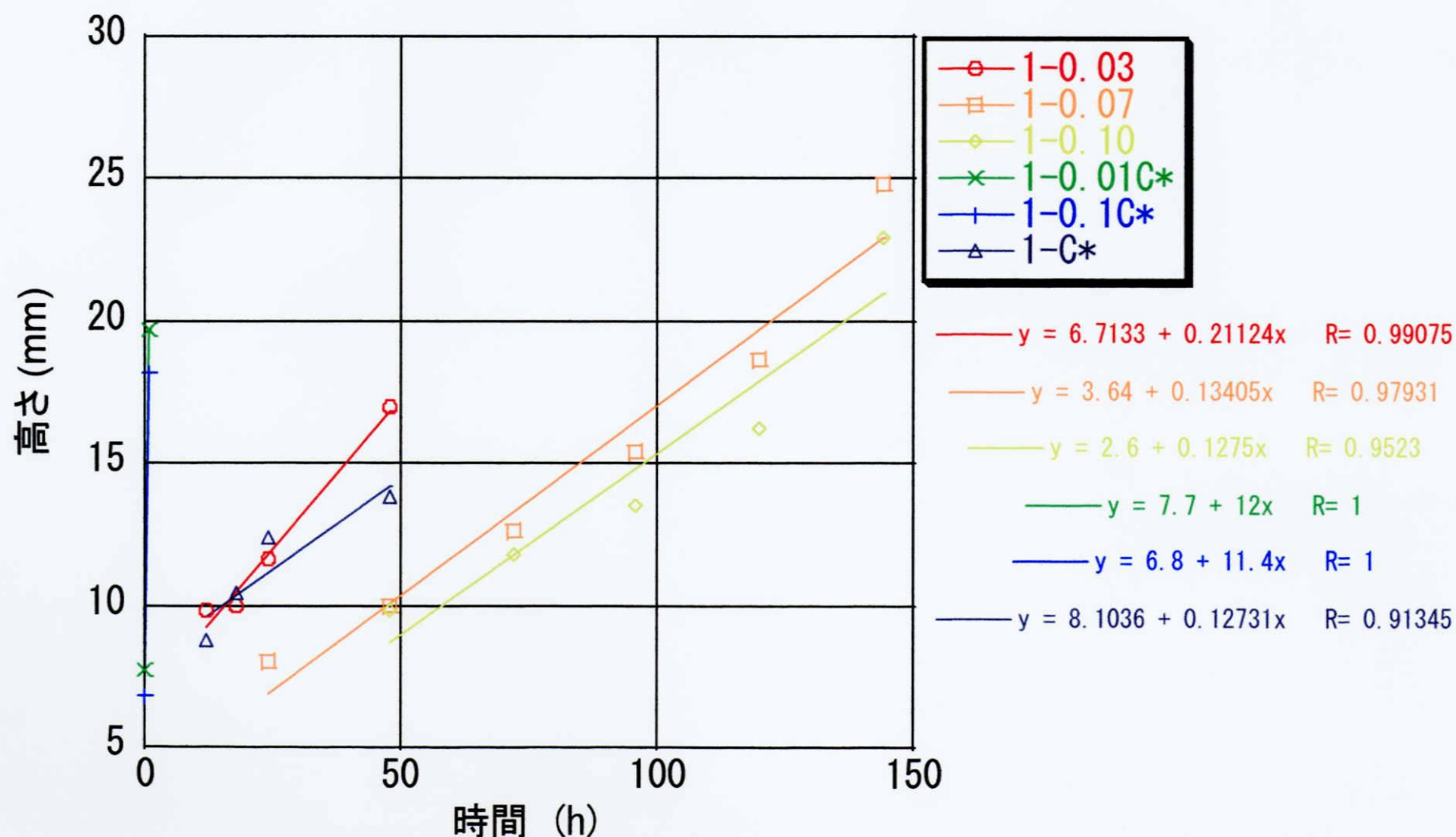


図 28. 濁度測定より求めた透過光強度が0.83となり始める高さとの関係

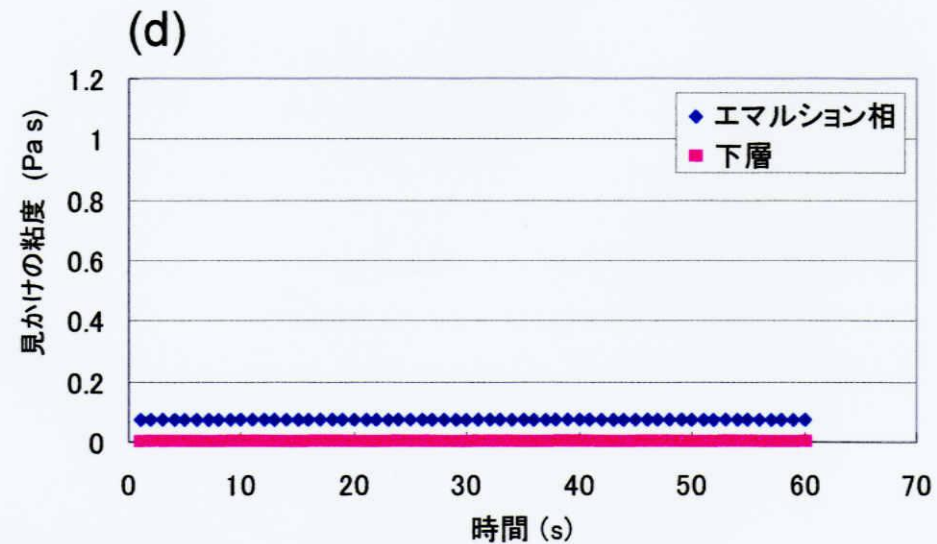
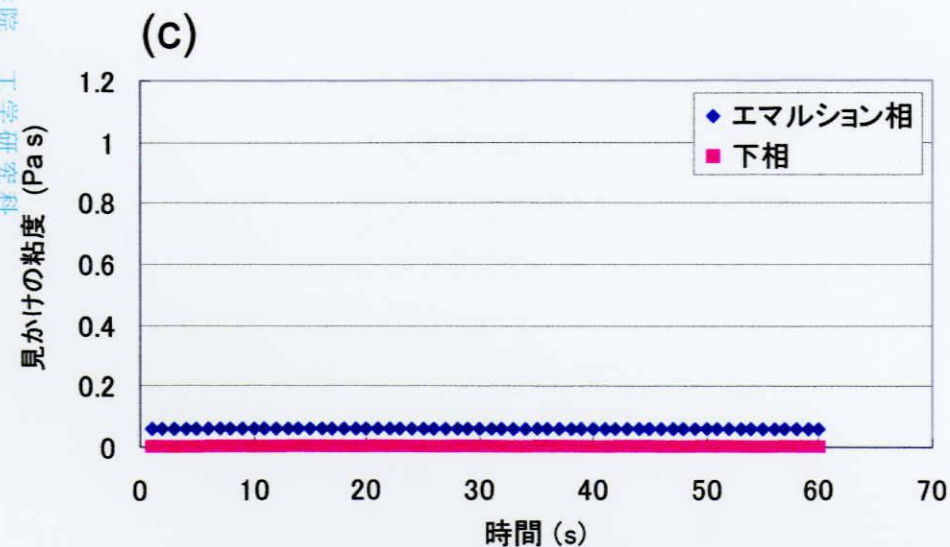
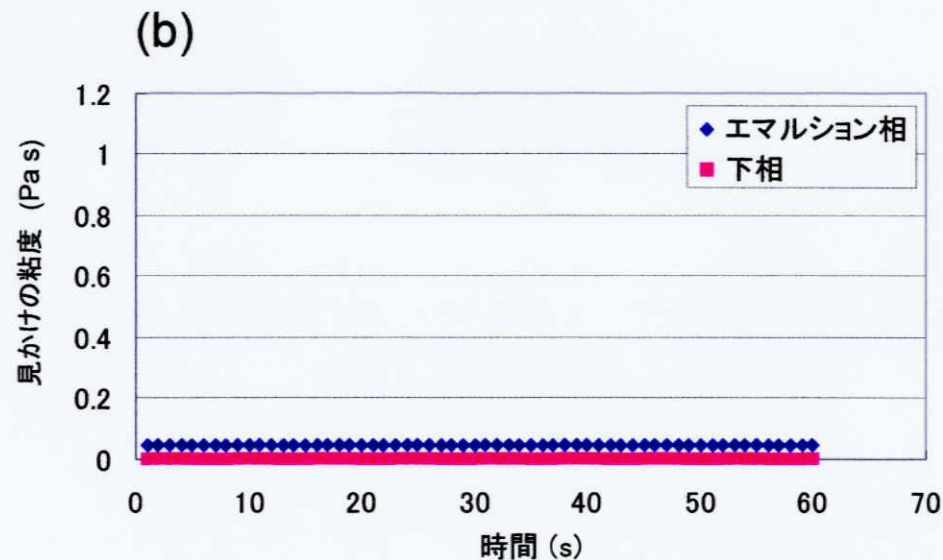
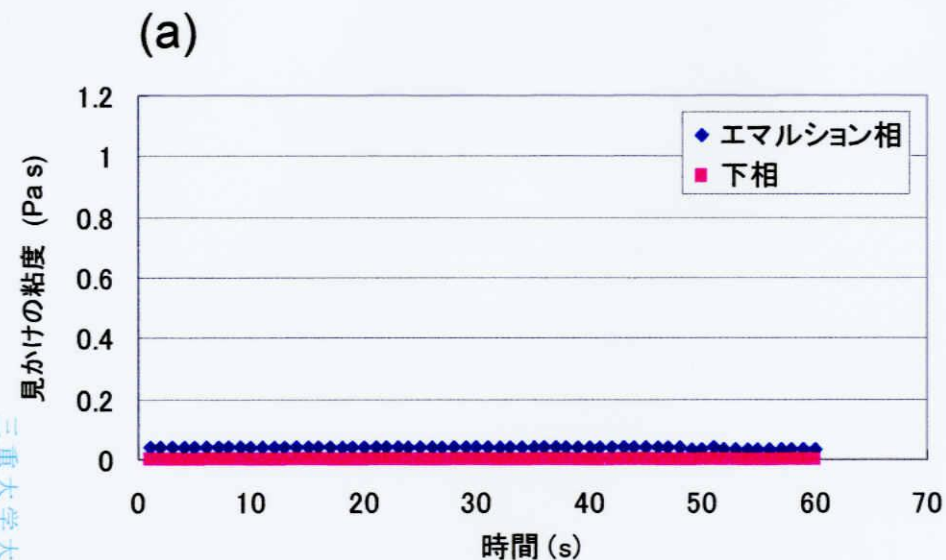


図 29-1. SDSで乳化したエマルション1-0.03に一定のせん断速度を与えた場合の見かけの粘度と時間の関係; (a) 1000 s⁻¹, (b) 600 s⁻¹, (c) 350 s⁻¹, (d) 200 s⁻¹.

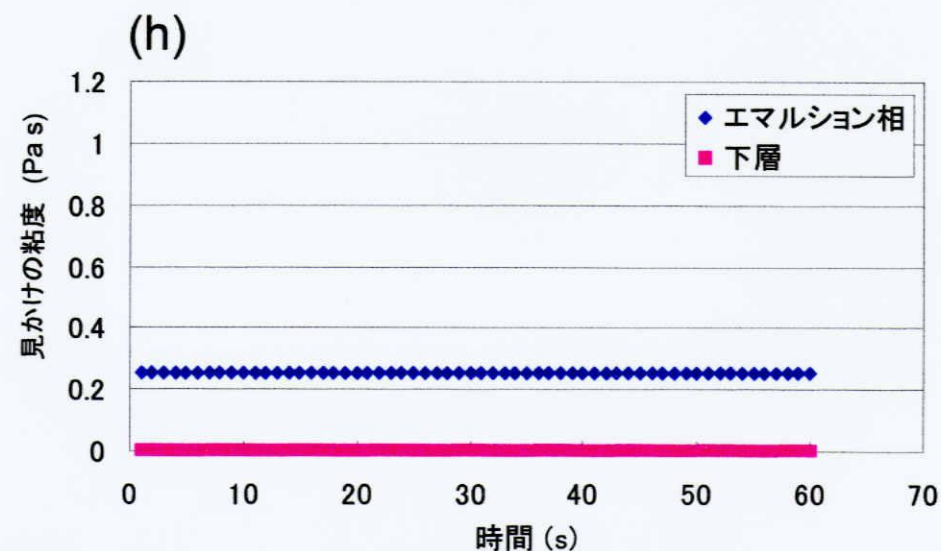
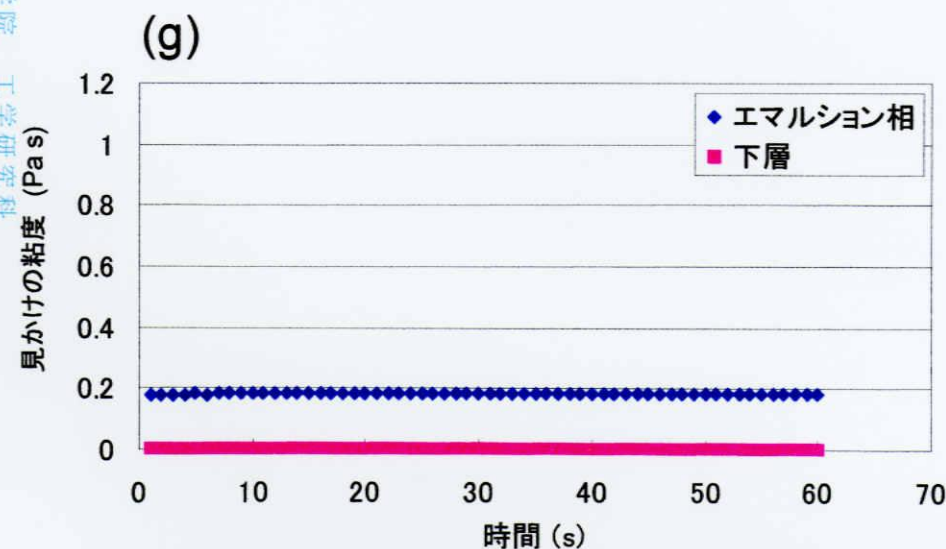
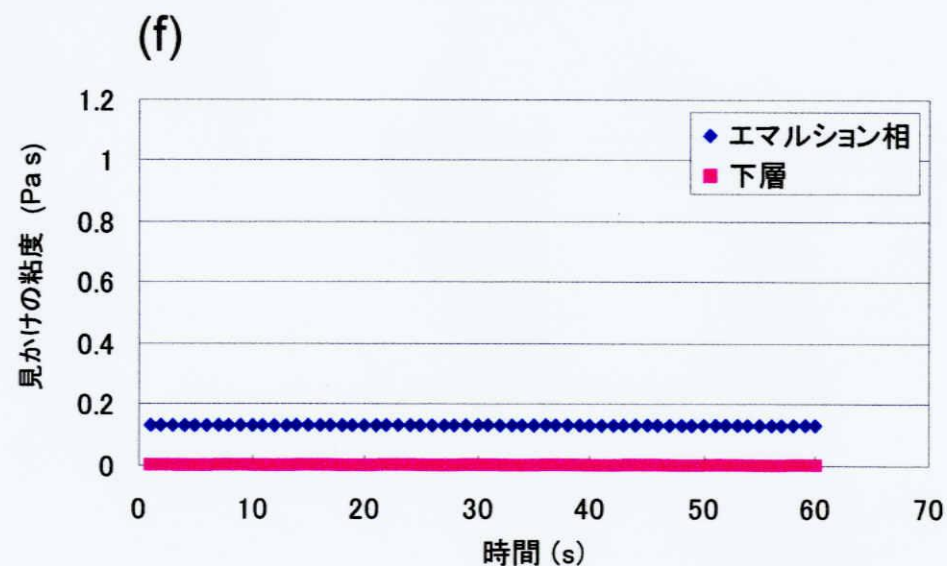
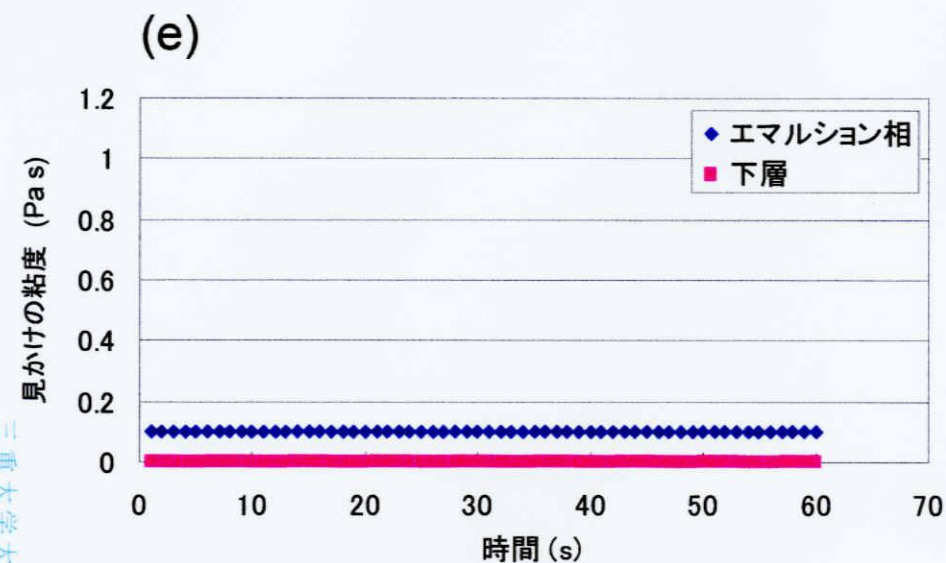


図 29-2. SDSで乳化したエマルション1-0.03に一定のせん断速度を与えた場合の見かけの粘度と時間の関係; (e) 100 s^{-1} , (f) 60 s^{-1} , (g) 35 s^{-1} , (h) 20 s^{-1} .

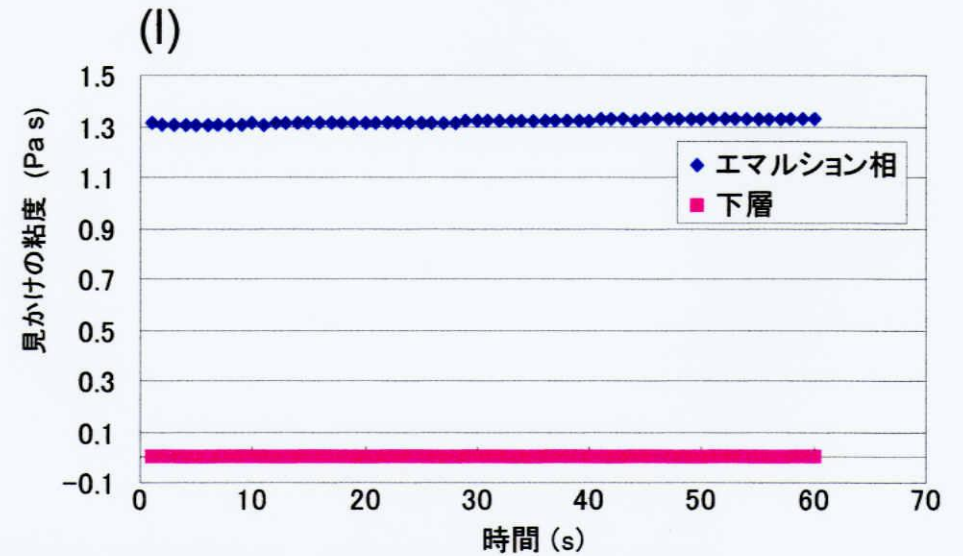
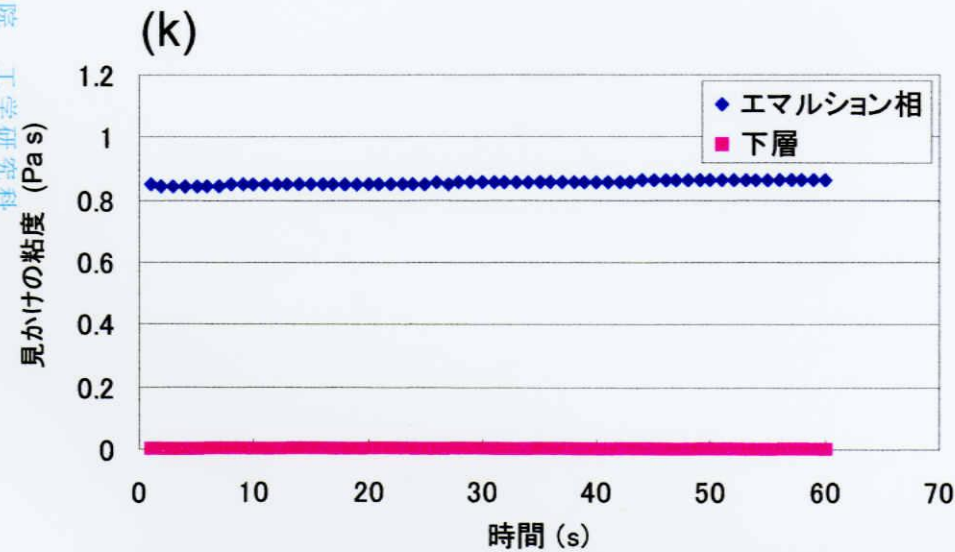
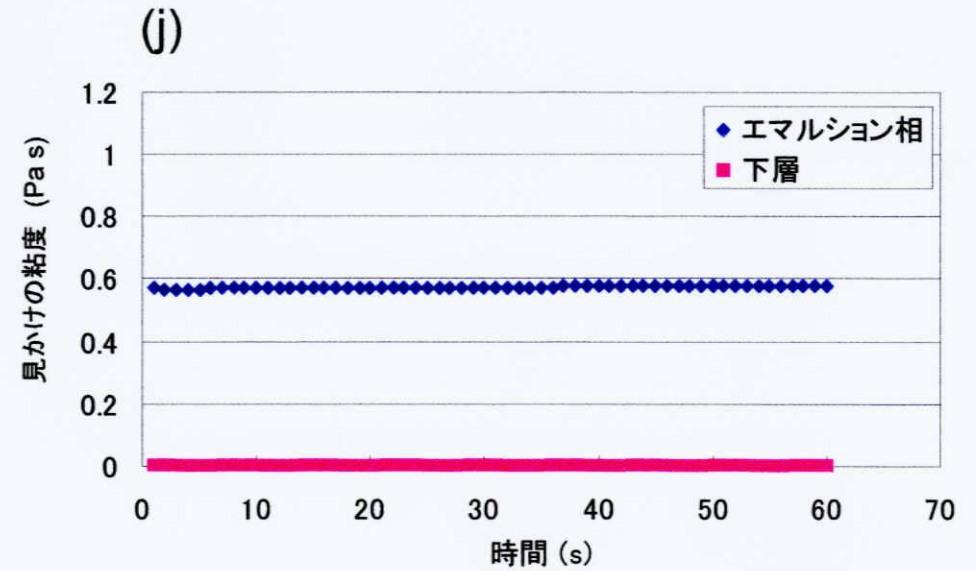
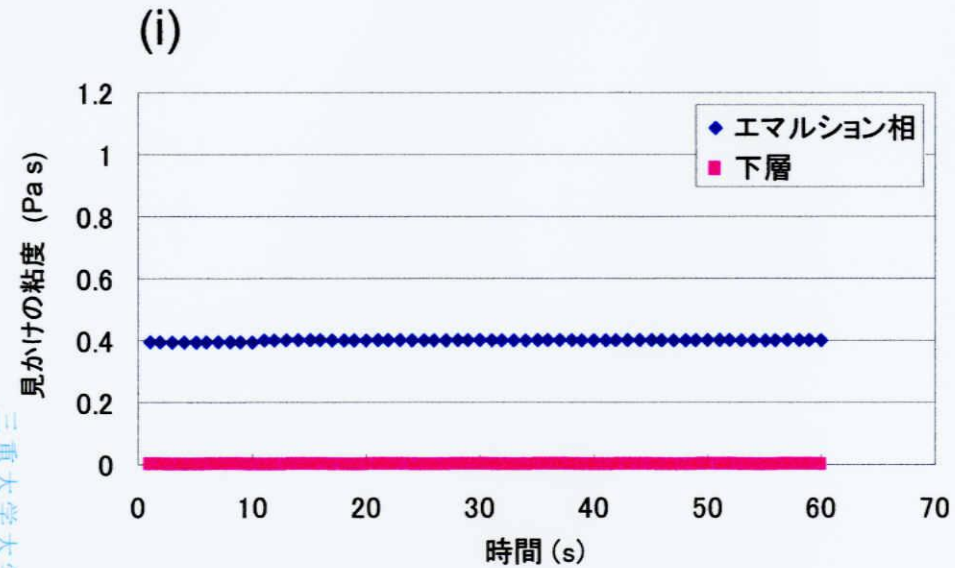


図 29-3. SDSで乳化したエマルション1-0.03に一定のせん断速度を与えた場合の見かけの粘度と時間の関係; (i) 10 s^{-1} , (j) 6 s^{-1} , (k) 3.5 s^{-1} , (l) 2 s^{-1}

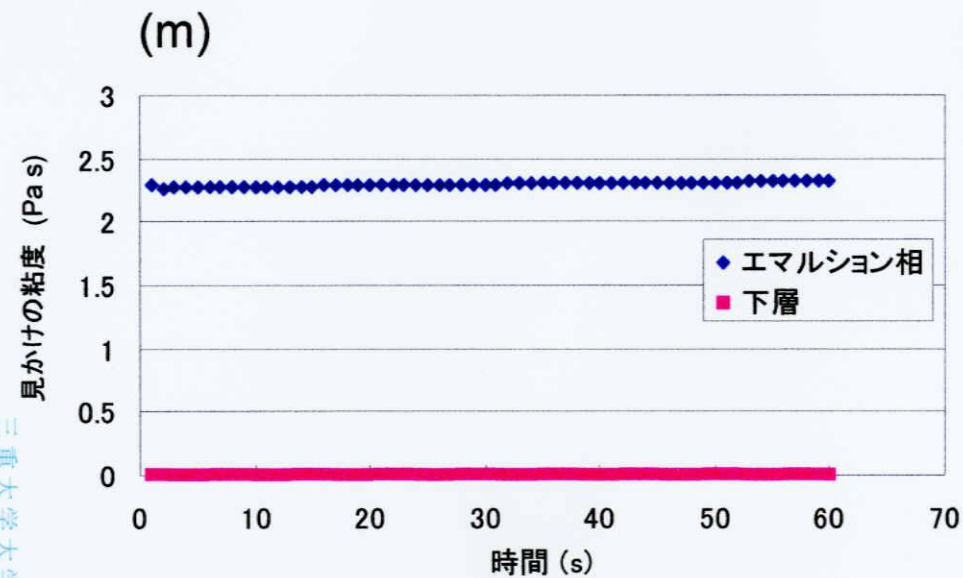


図 29-4. SDSで乳化したエマルション1-0.03に一定のせん断速度を与えた場合の見かけの粘度と時間の関係; (m) 1 s^{-1} .

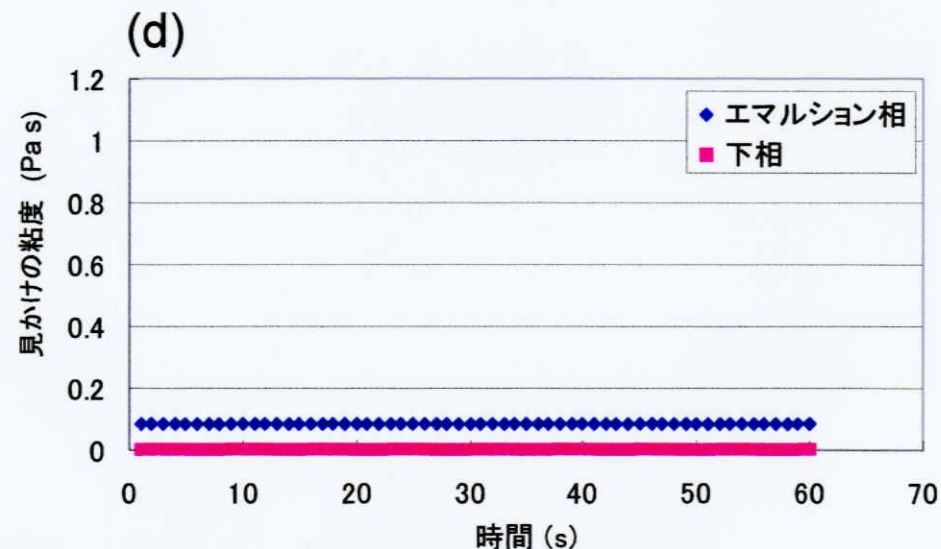
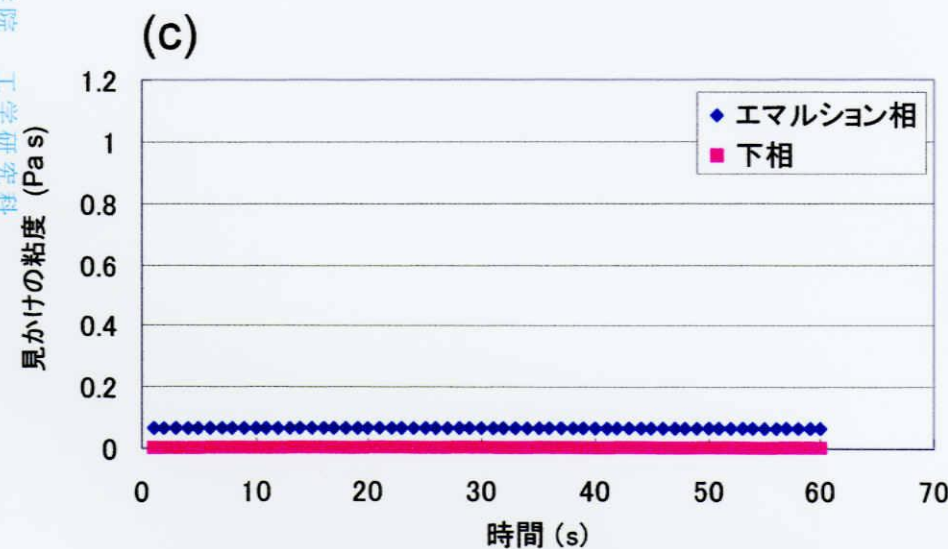
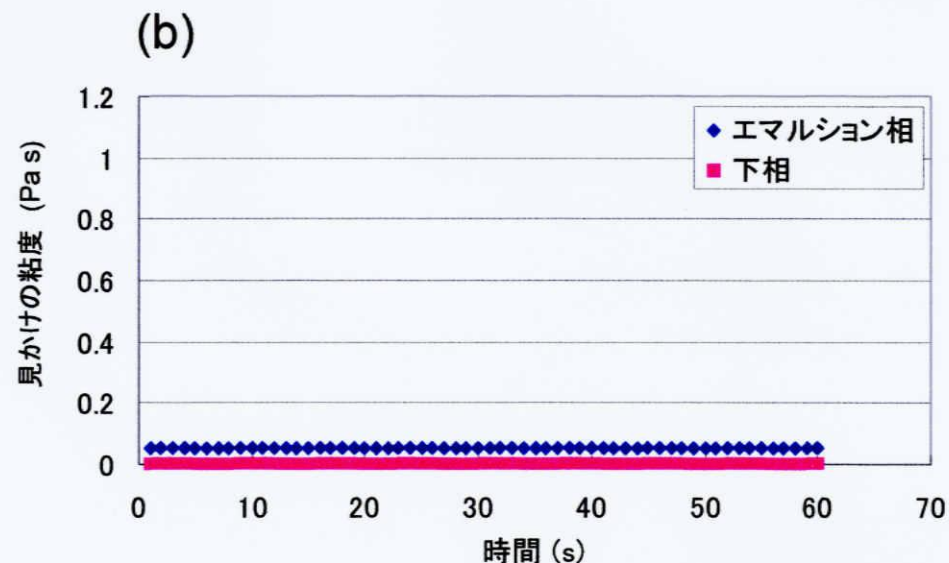
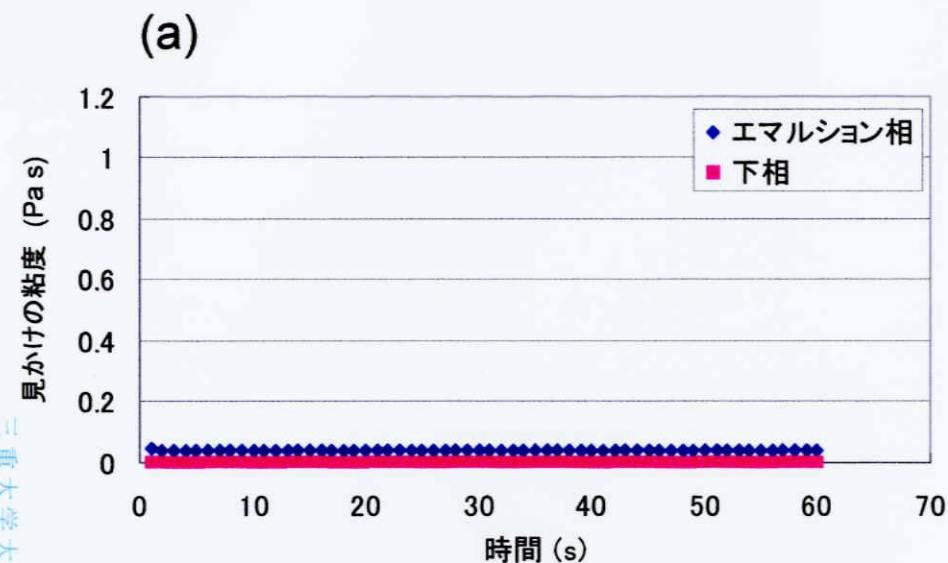


図 30-1. SDSで乳化したエマルション1-0.07に一定のせん断速度を与えた場合の見かけの粘度と時間の関係; (a) 1000 s^{-1} , (b) 600 s^{-1} , (c) 350 s^{-1} , (d) 200 s^{-1} .

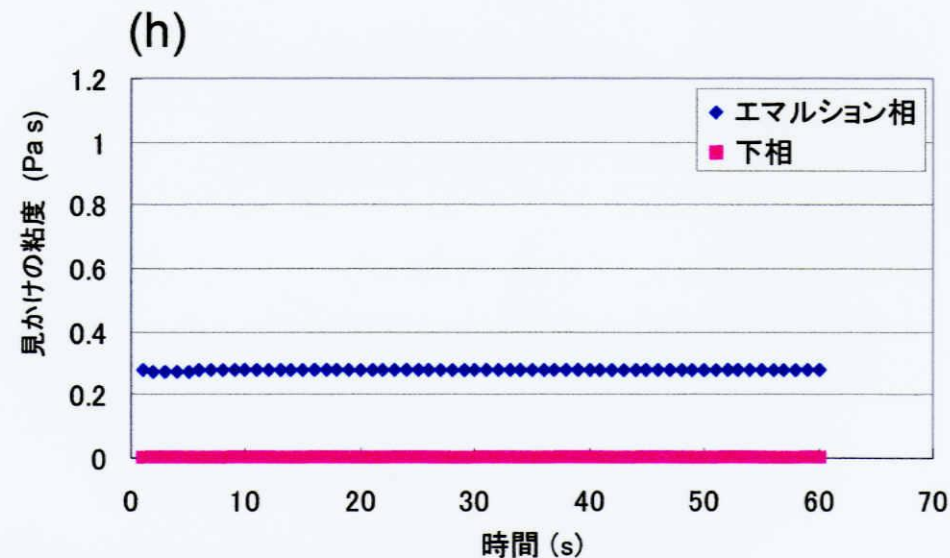
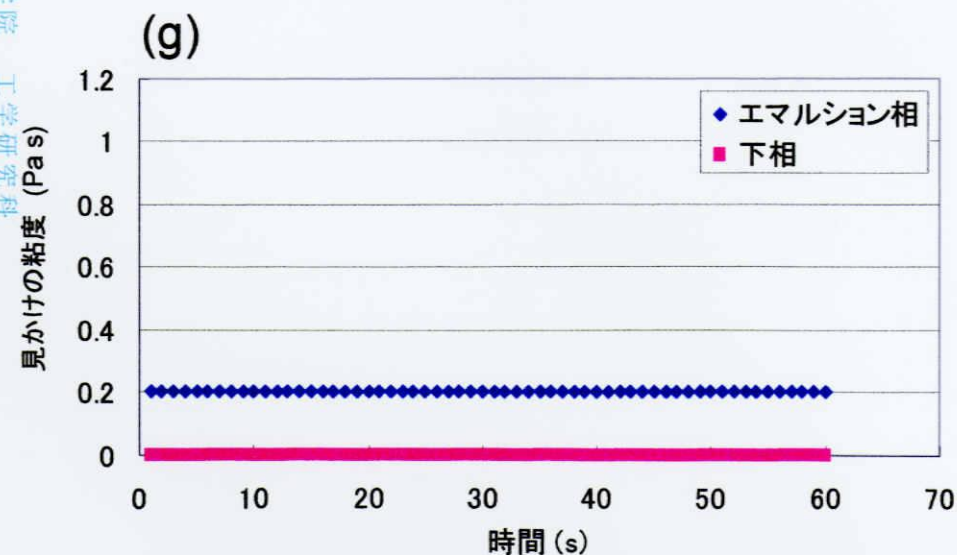
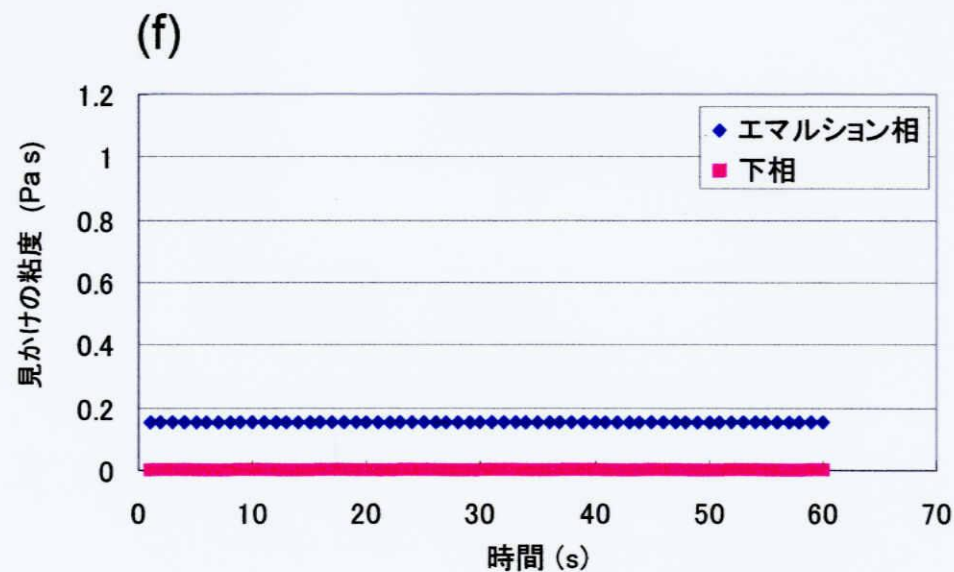
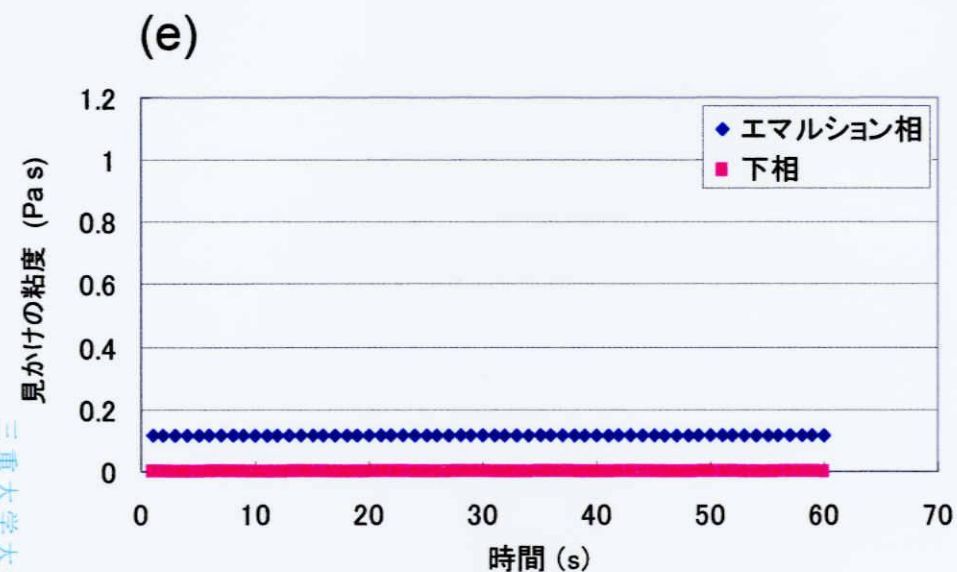


図 30-2. SDSで乳化したエマルション1-0.07に一定のせん断速度を与えた場合の見かけの粘度と時間の関係; (e) 100 s^{-1} , (f) 60 s^{-1} , (g) 35 s^{-1} , (h) 20 s^{-1} .

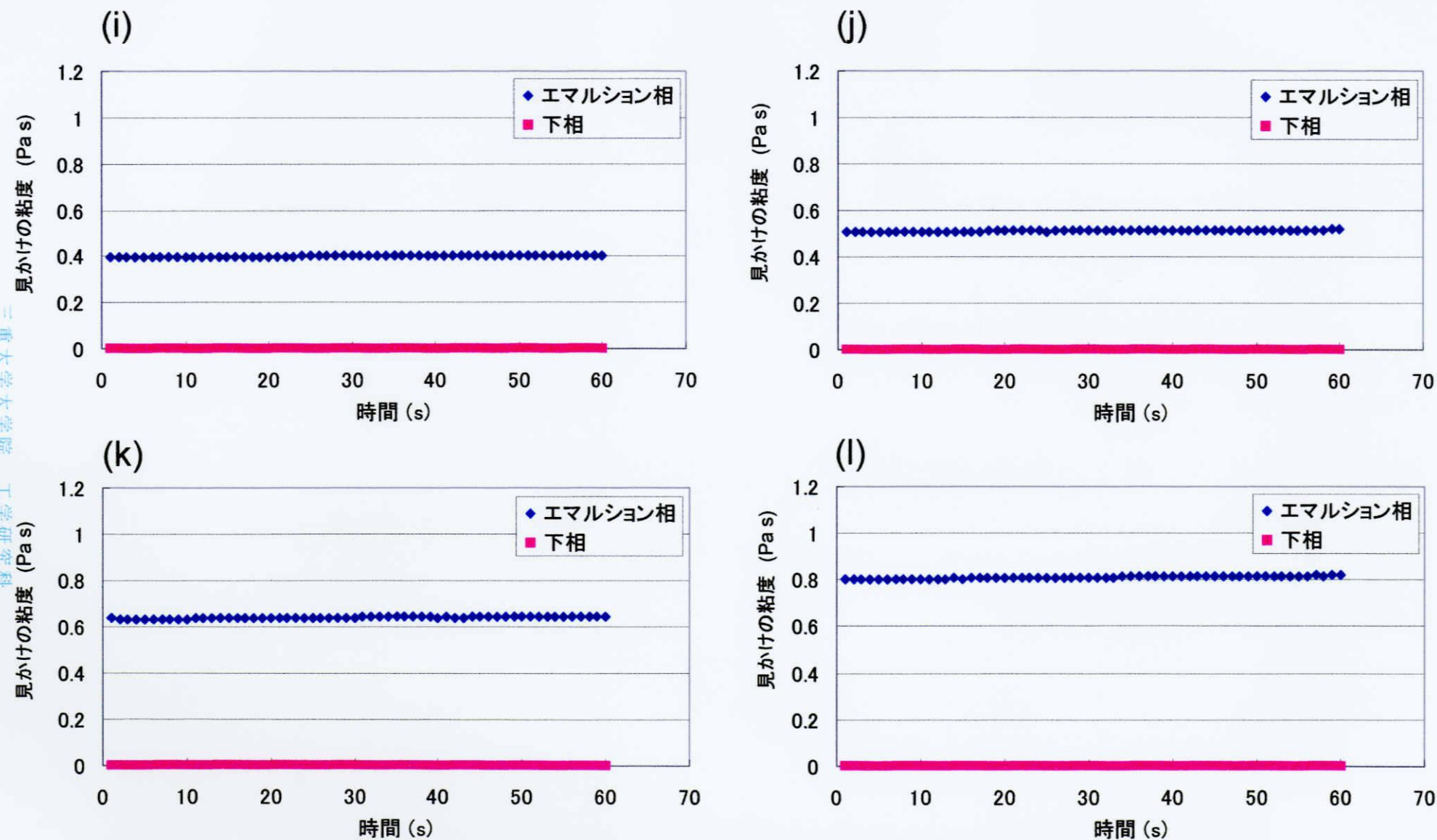


図 30-3. SDSで乳化したエマルション1-0.07に一定のせん断速度を与えた場合の見かけの粘度と時間の関係; (i) 10 s^{-1} , (j) 6 s^{-1} , (k) 3.5 s^{-1} , (l) 2 s^{-1}

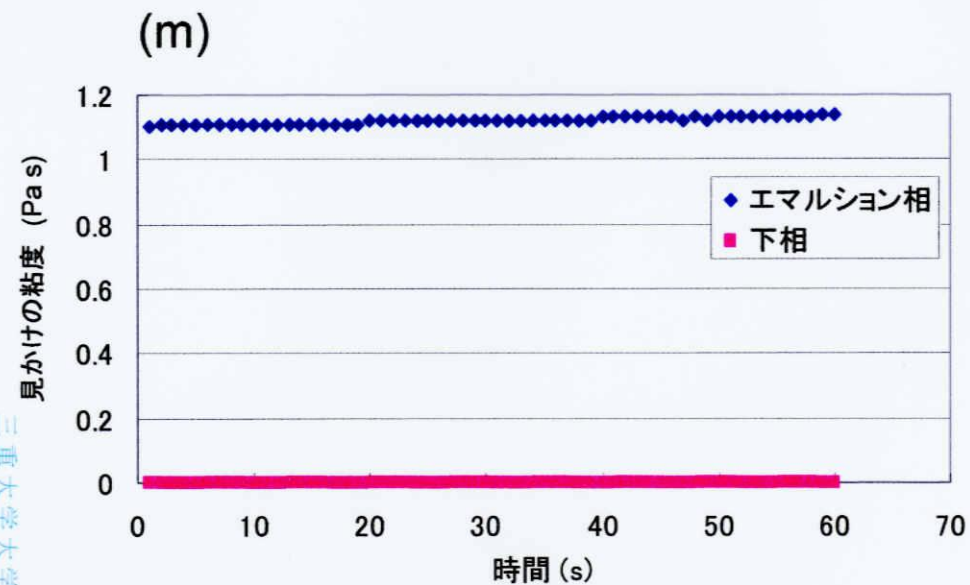


図 30-4. SDSで乳化したエマルション1-0.07に一定のせん断速度を与えた場合の見かけの粘度と時間の関係; (m) 1 s^{-1} .

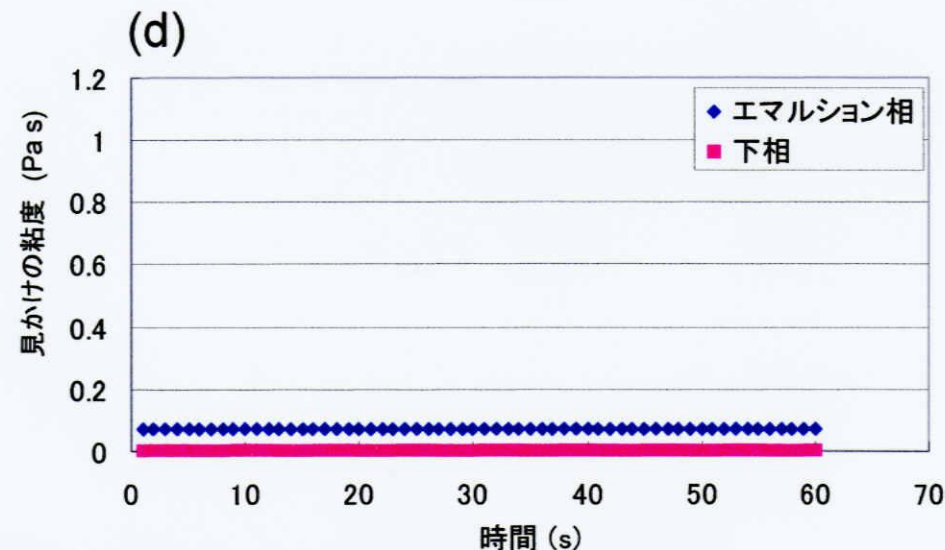
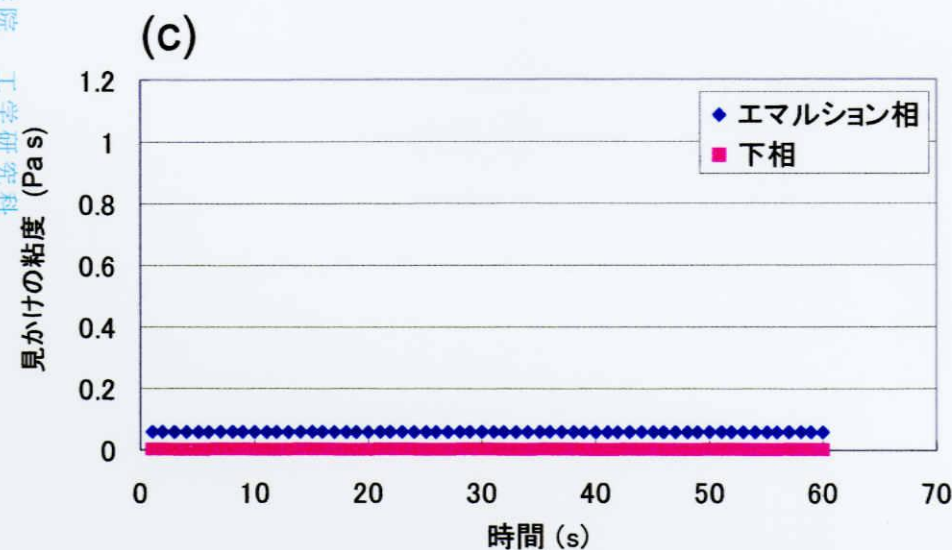
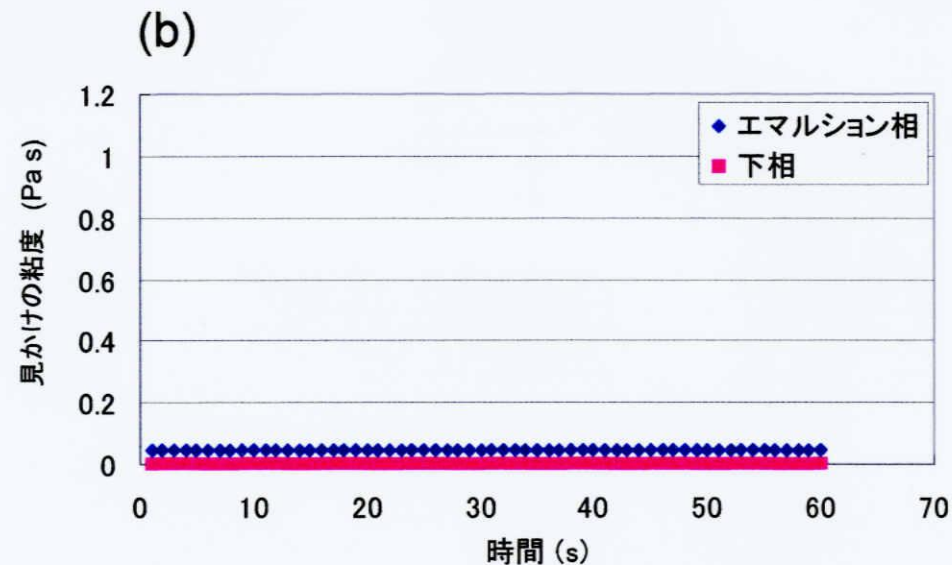
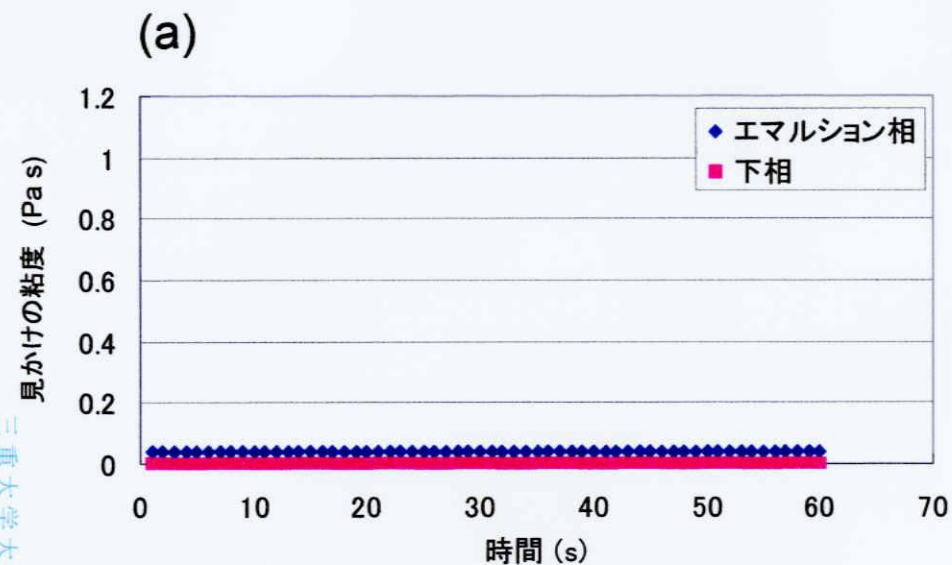


図 31-1. SDSで乳化したエマルション1-0.10に一定のせん断速度を与えた場合の見かけの粘度と時間の関係; (a) 1000 s^{-1} , (b) 600 s^{-1} , (c) 350 s^{-1} , (d) 200 s^{-1} .

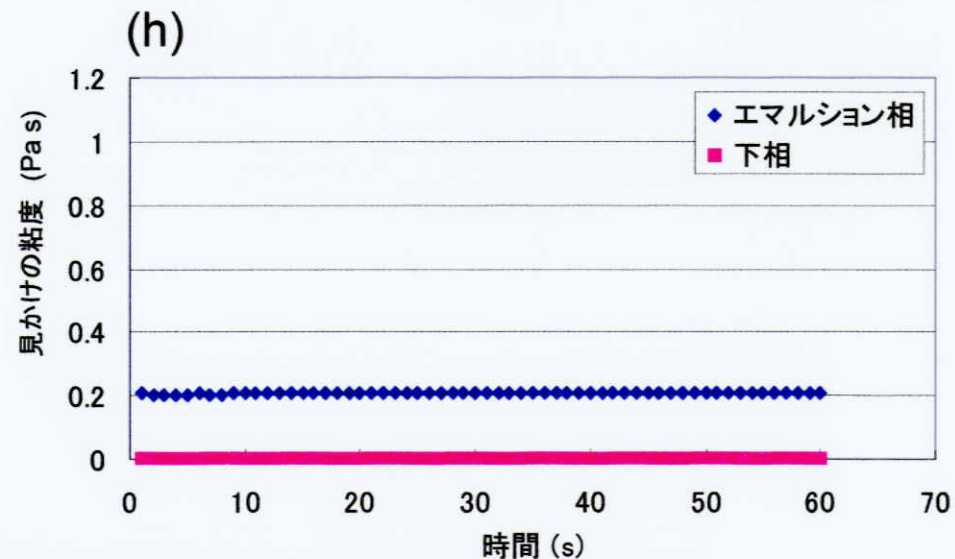
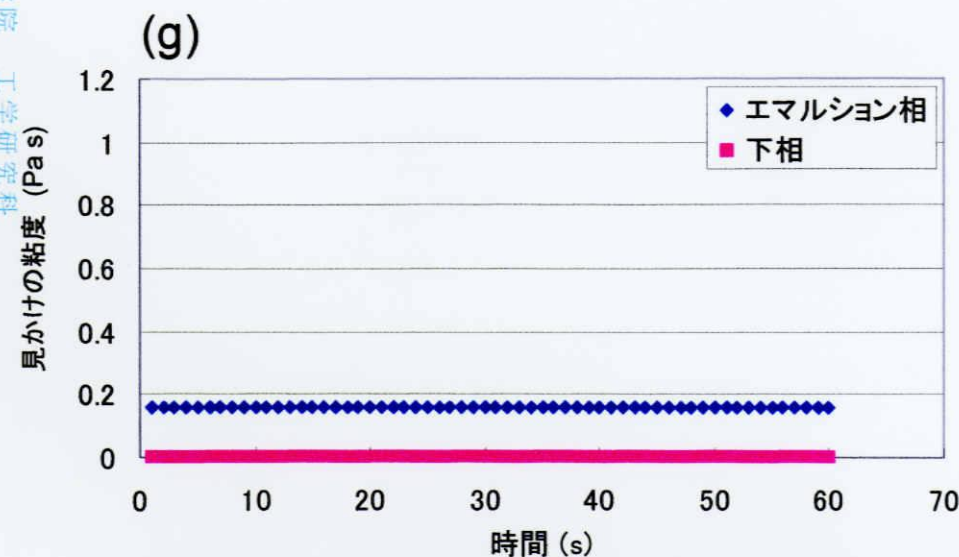
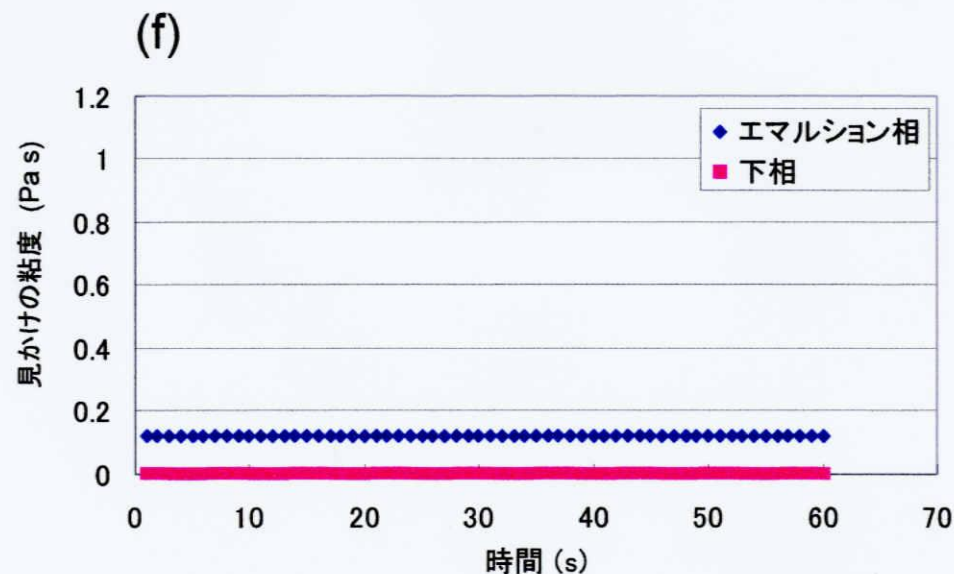
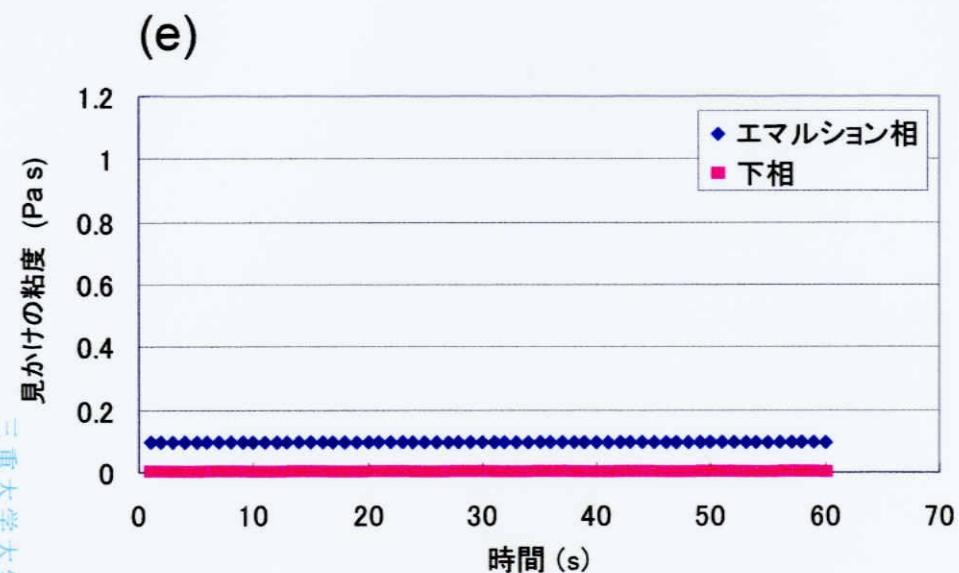


図 31-2. SDSで乳化したエマルション1-0.10に一定のせん断速度を与えた場合の見かけの粘度と時間の関係; (e) 100 s^{-1} , (f) 60 s^{-1} , (g) 35 s^{-1} , (h) 20 s^{-1} .

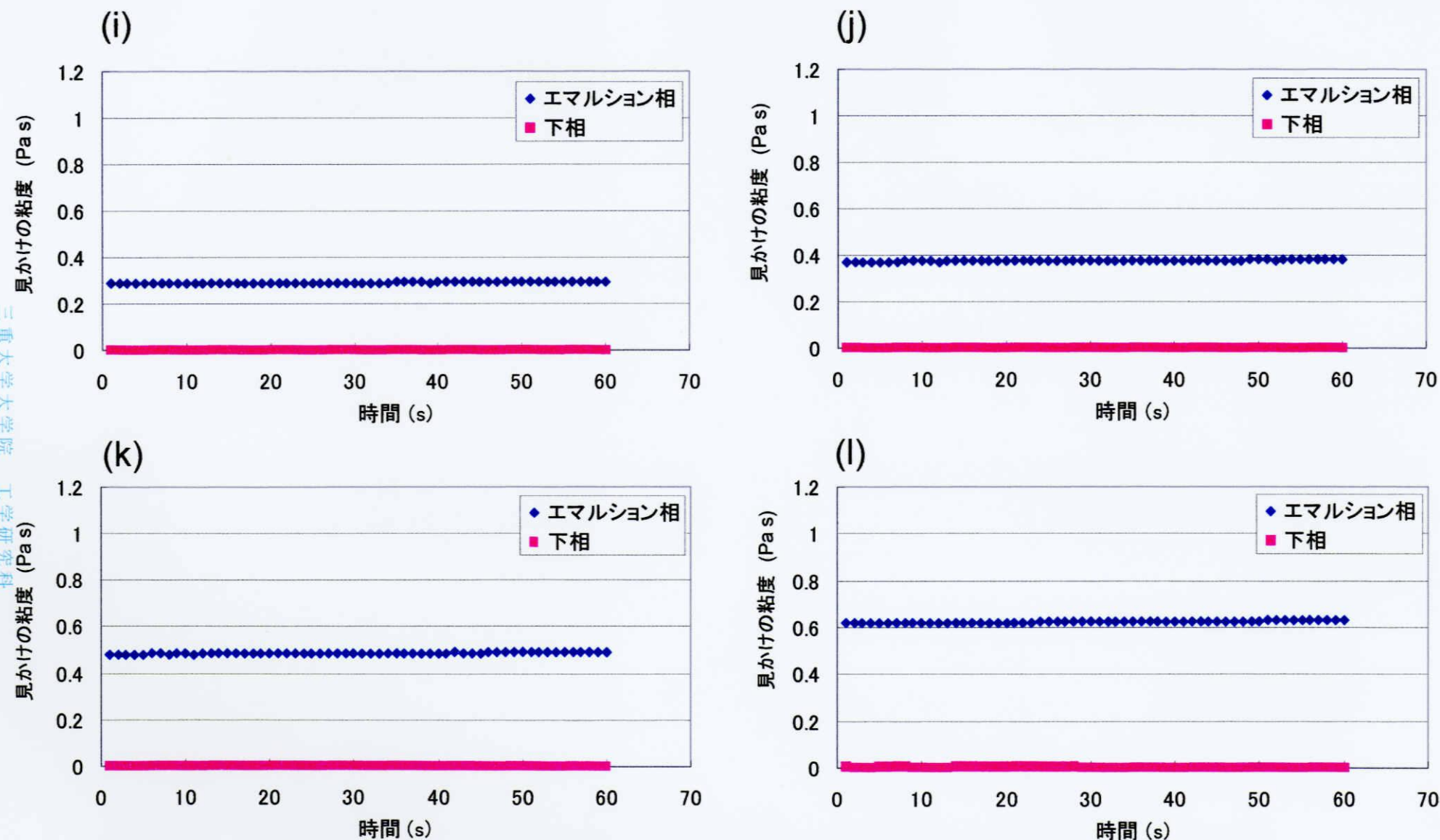


図 31-3. SDSで乳化したエマルション1-0.10に一定のせん断速度を与えた場合の見かけの粘度と時間の関係; (i) 10 s^{-1} , (j) 6 s^{-1} , (k) 3.5 s^{-1} , (l) 2 s^{-1}

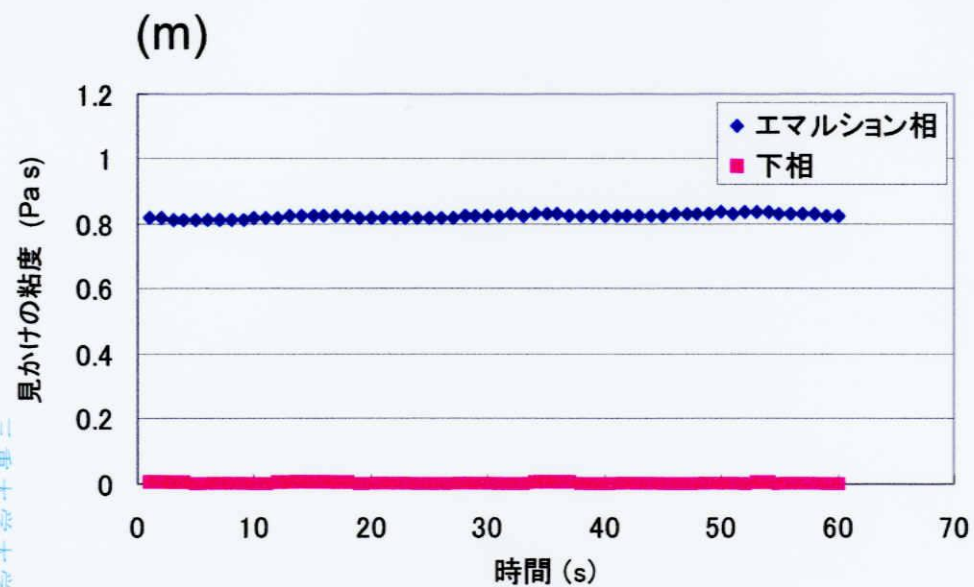


図 31-4. SDSで乳化したエマルション1-0.10に一定のせん断速度を与えた場合の見かけの粘度と時間の関係; (m) 1 s^{-1} .

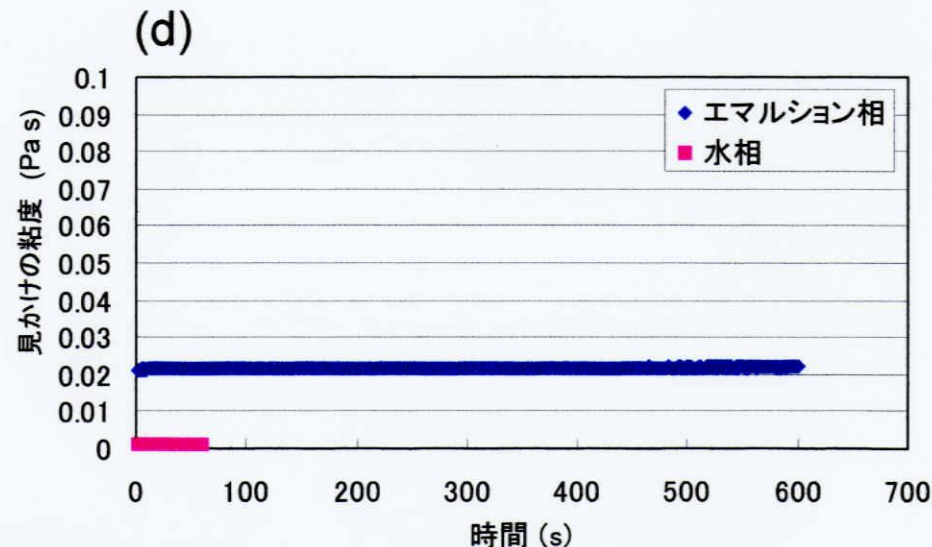
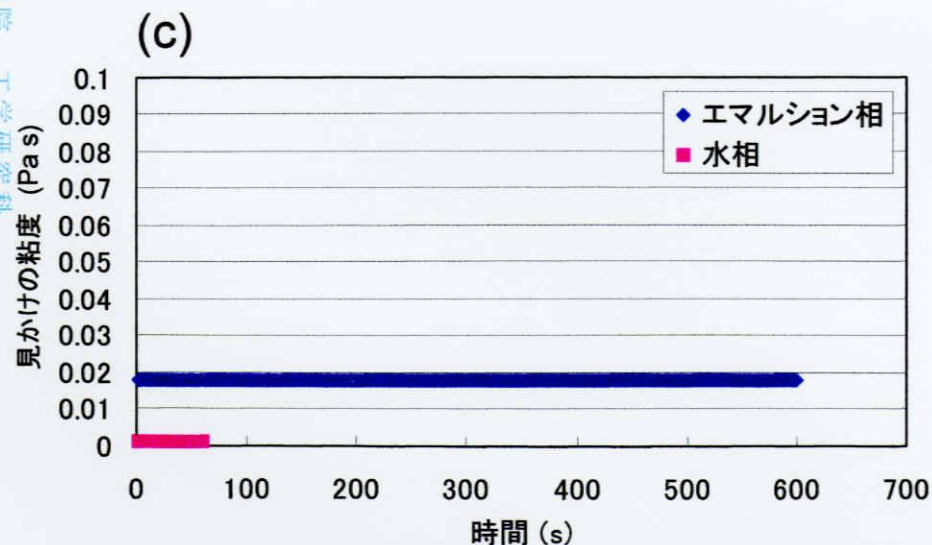
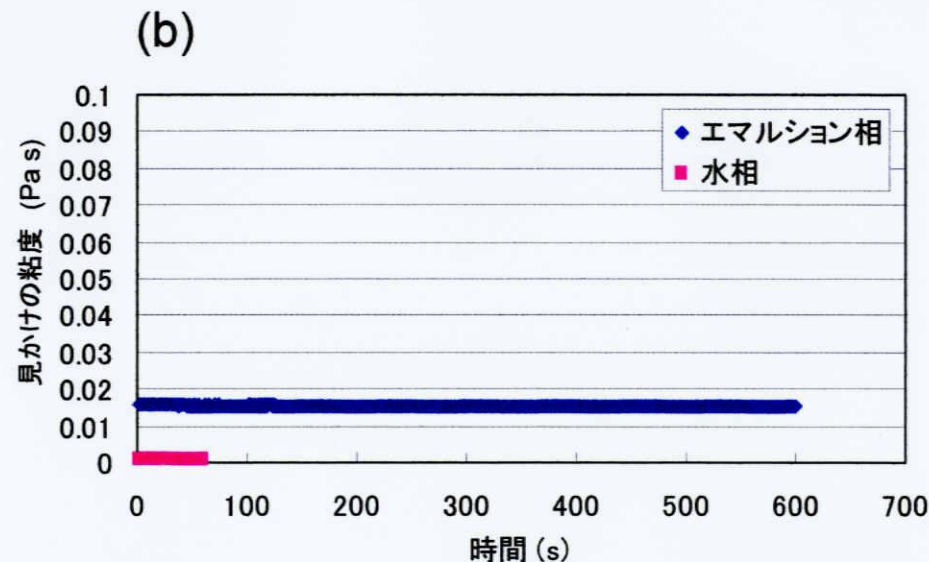
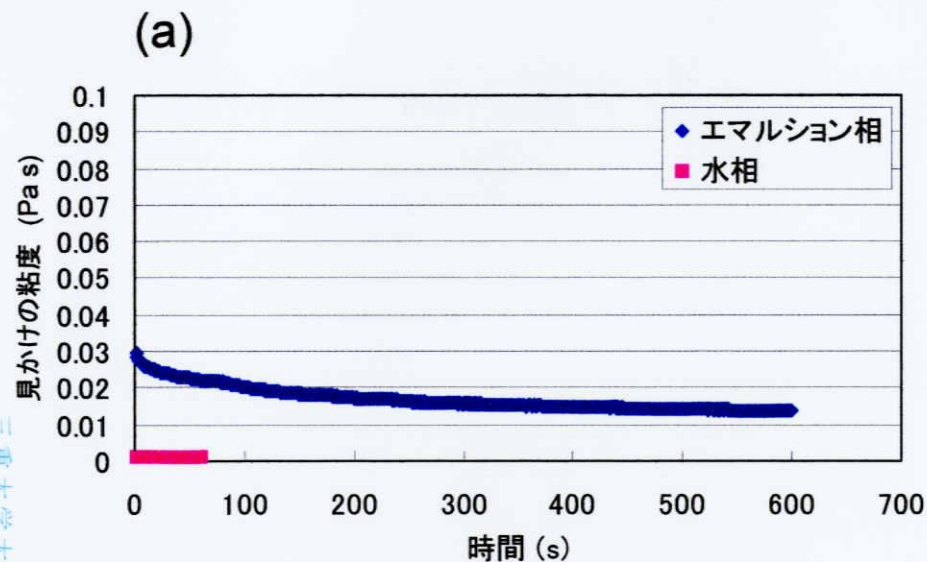
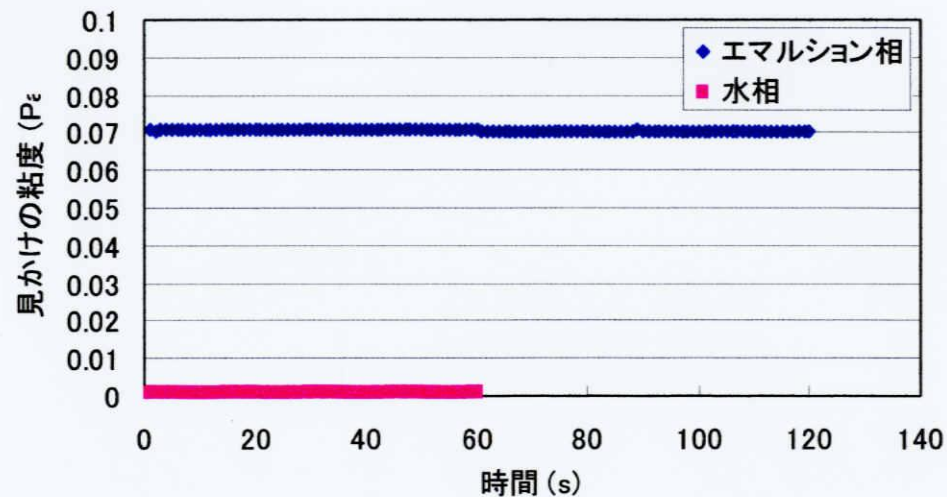
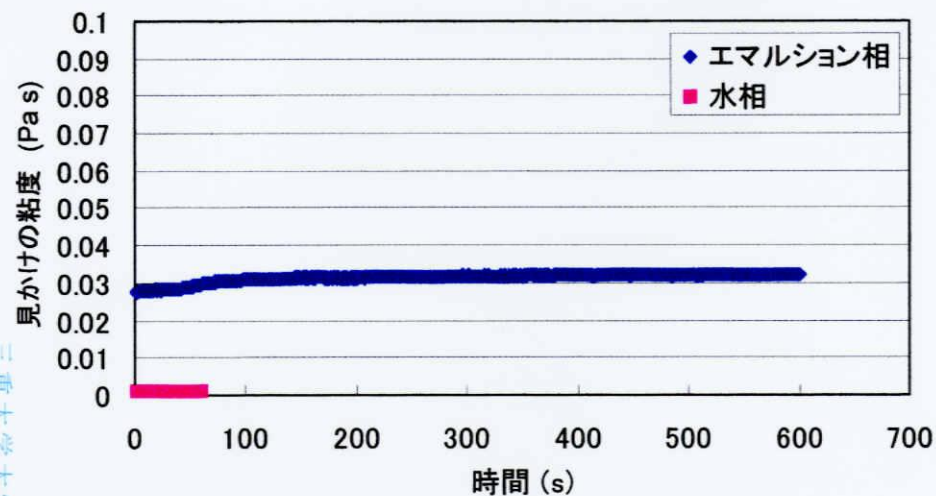
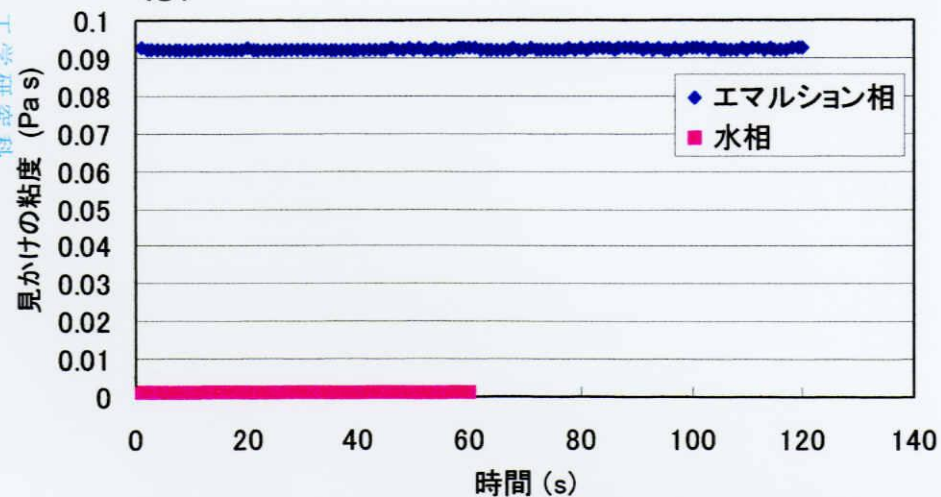


図 32-1. HPMCで乳化したエマルション1-0.1C*に一定のせん断速度を与えた場合の見かけの粘度と時間の関係; (a) 1000 s^{-1} , (b) 600 s^{-1} , (c) 350 s^{-1} , (d) 200 s^{-1} .

(e)



(g)



(h)

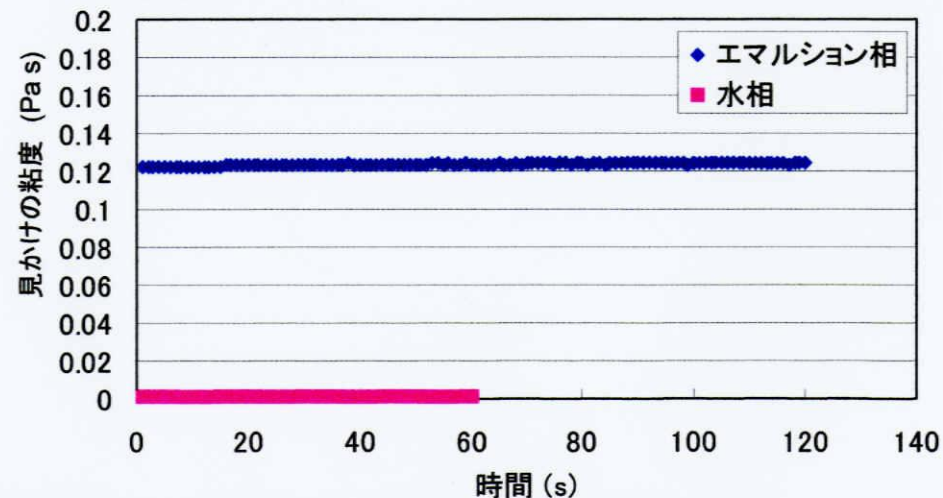


図 32-2. HPMCで乳化したエマルジョン1-0.1C*に一定のせん断速度を与えた場合の見かけの粘度と時間の関係; (e) 100 s^{-1} , (f) 60 s^{-1} , (g) 35 s^{-1} , (h) 20 s^{-1} .

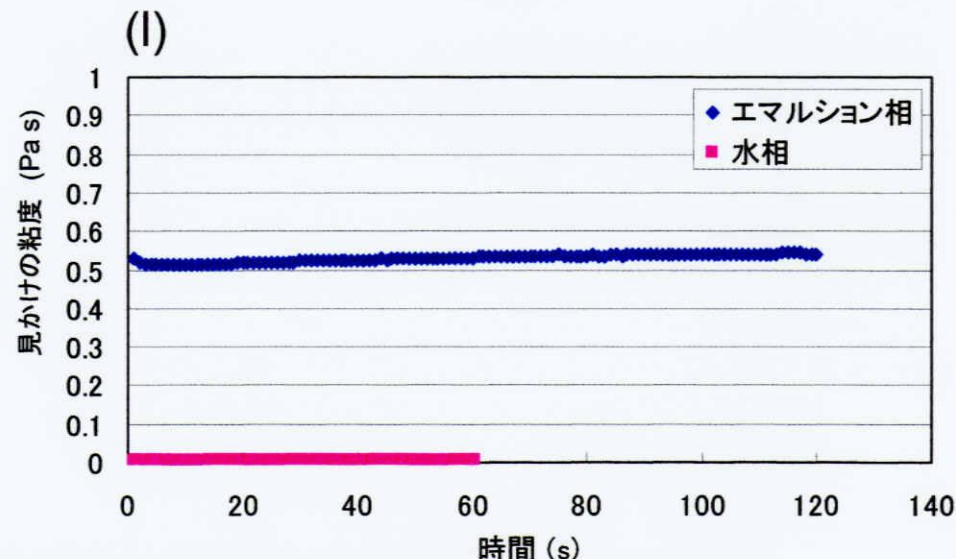
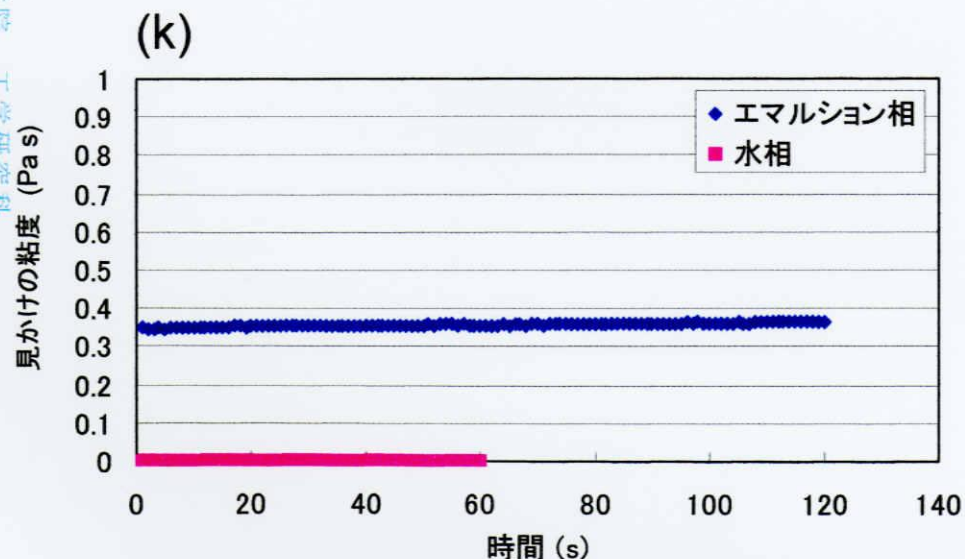
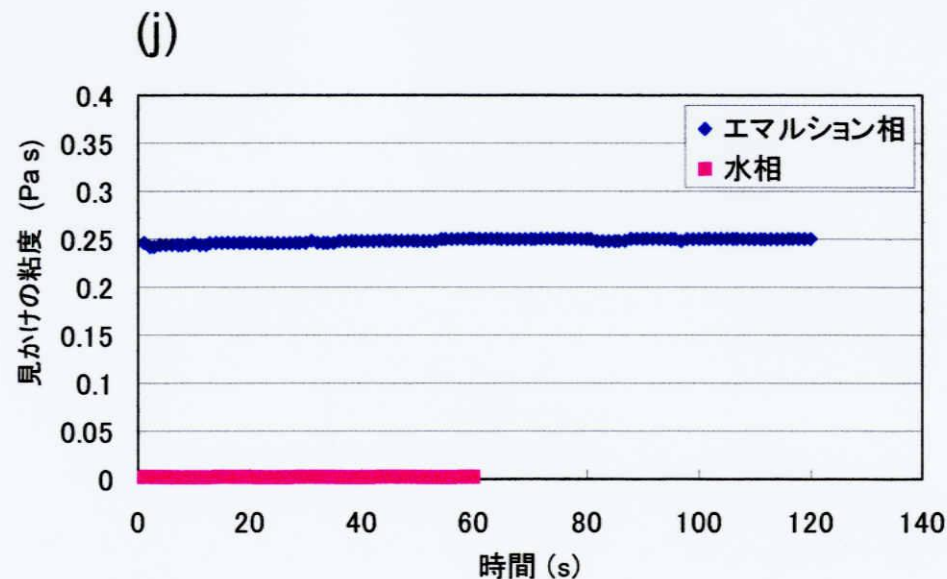
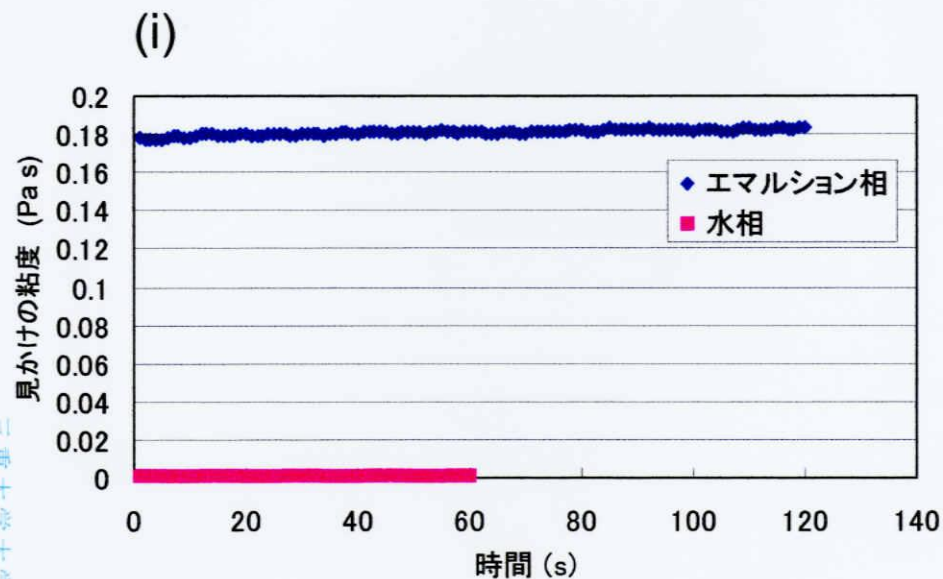


図 32-3. HPMCで乳化したエマルション1-0.1C*に一定のせん断速度を与えた場合の見かけの粘度と時間の関係; (i) 10 s^{-1} , (j) 6 s^{-1} , (k) 3.5 s^{-1} , (l) 2 s^{-1}

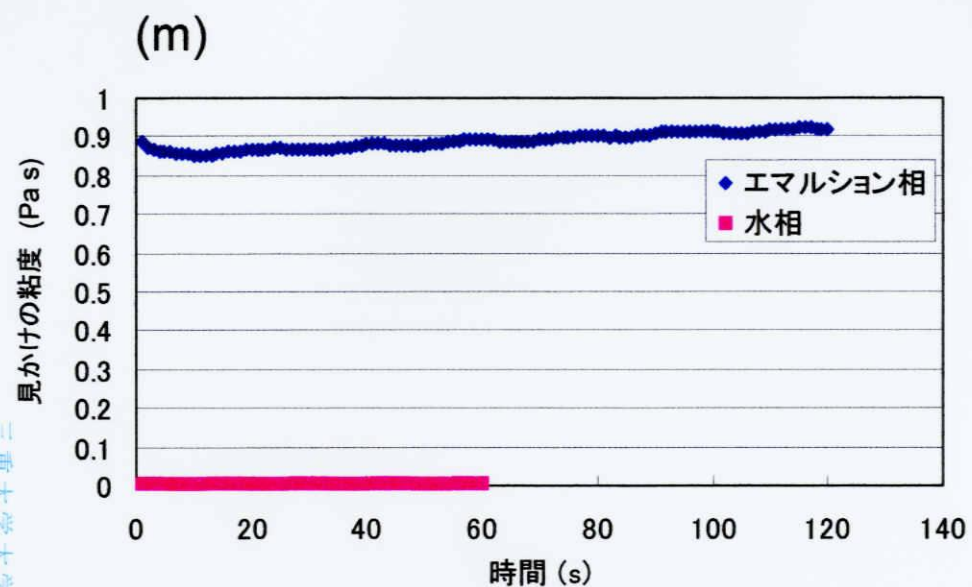


図 32-4. HPMCで乳化したエマルション1-0.1C*に一定のせん断速度を与えた場合の見かけの粘度と時間の関係; (m) 1 s^{-1} .

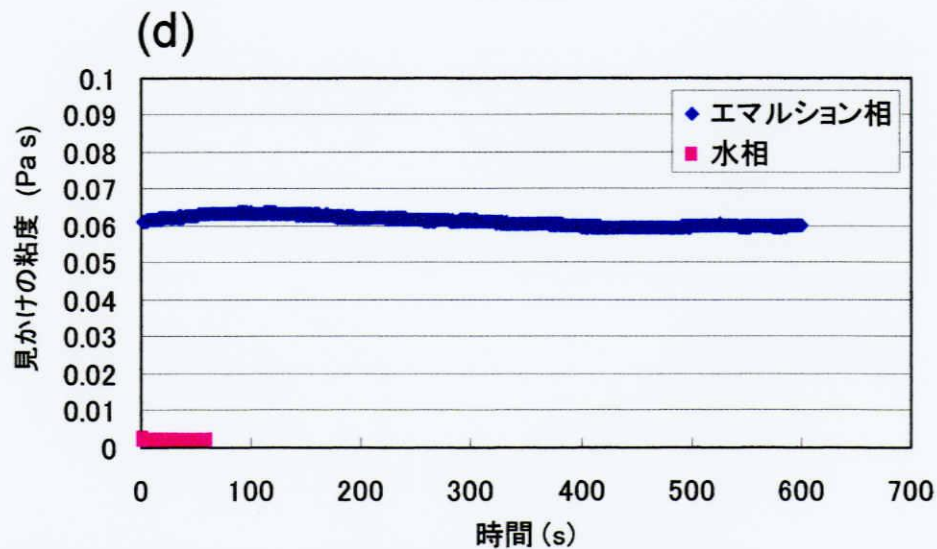
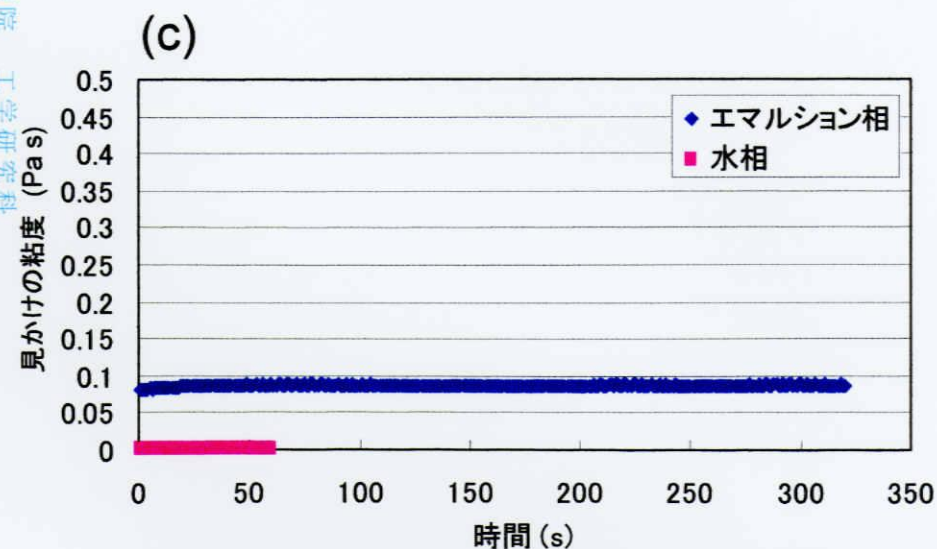
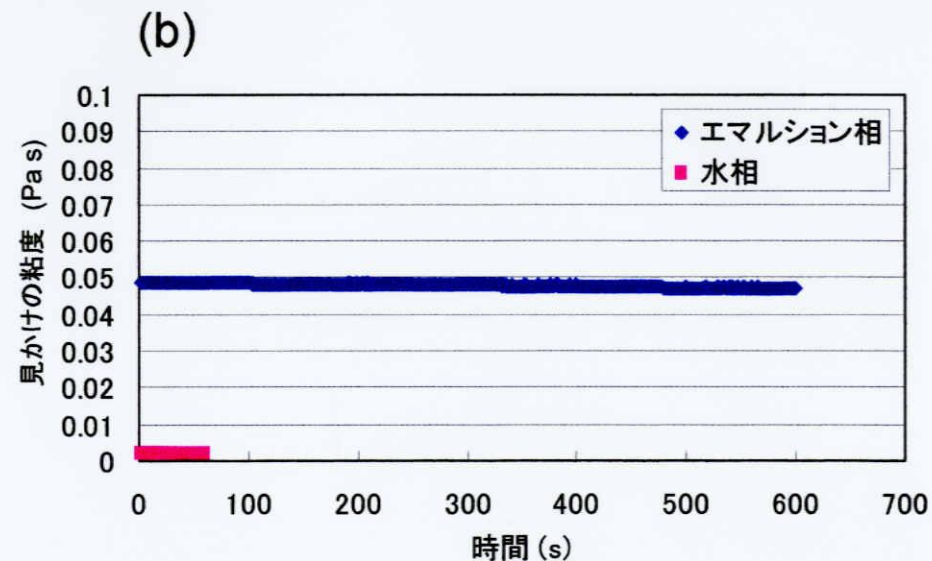
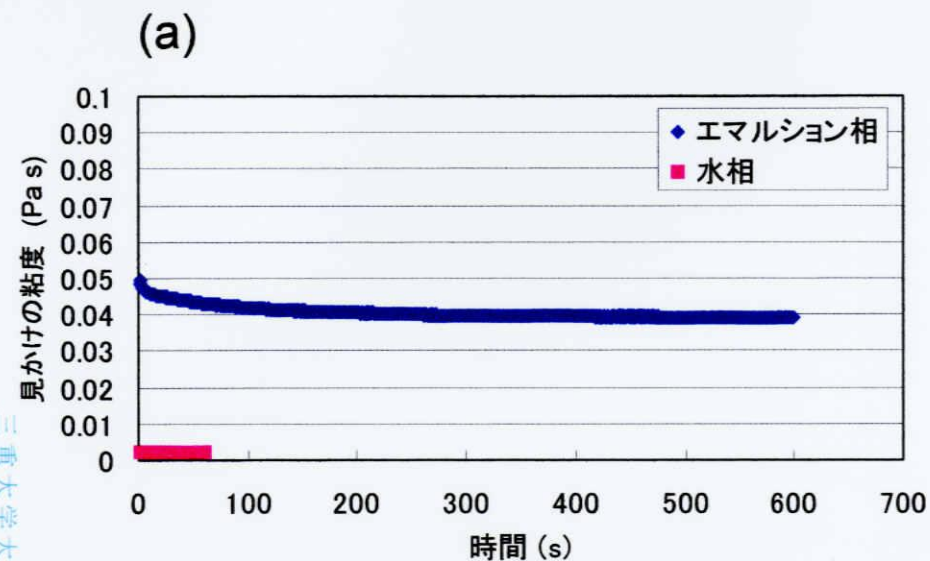
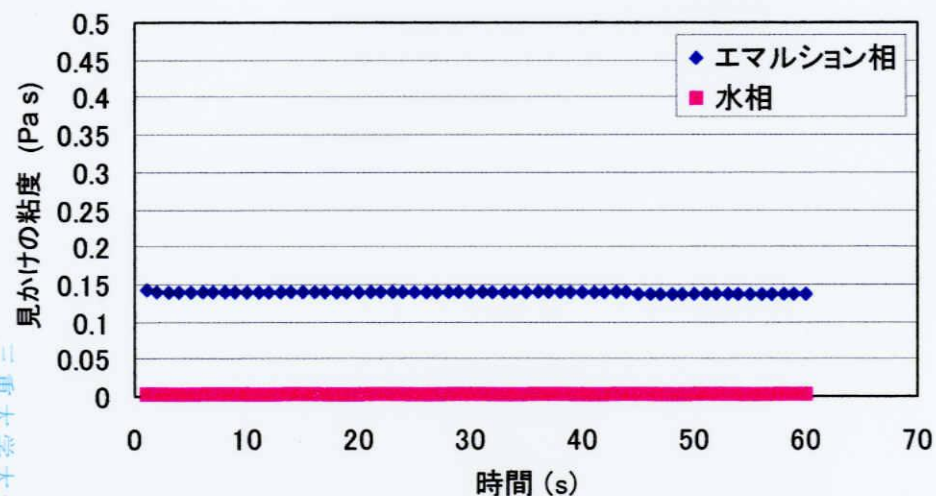
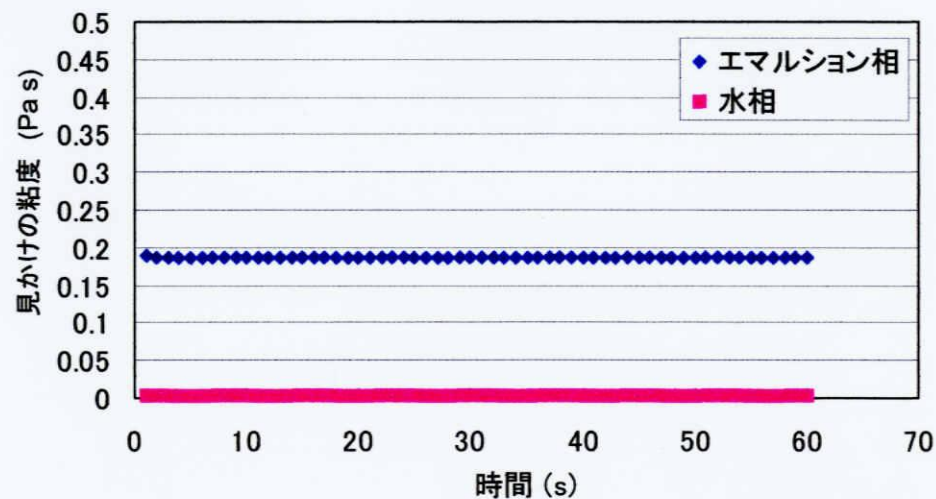


図 33-1. HPMCで乳化したエマルション1-C*に一定のせん断速度を与えた場合の見かけの粘度と時間の関係; (a) 1000 s^{-1} , (b) 600 s^{-1} , (c) 350 s^{-1} , (d) 200 s^{-1} .

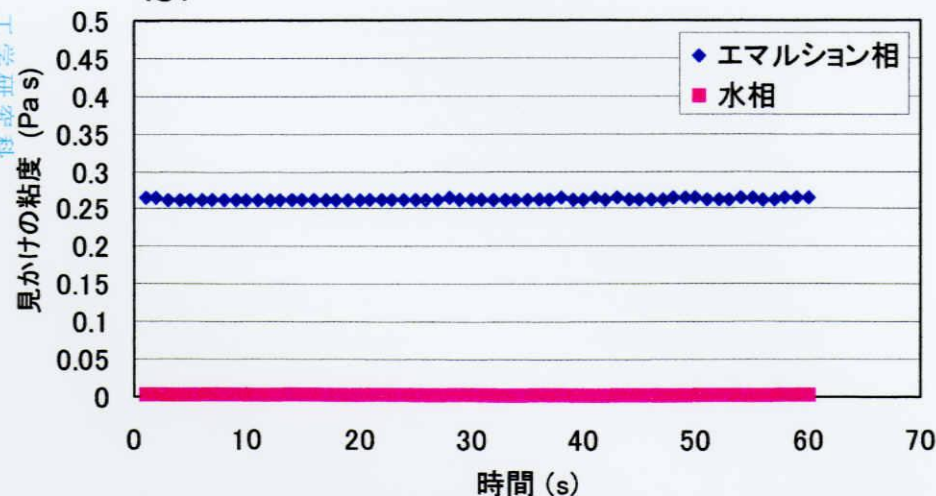
(e)



(f)



(g)



(h)

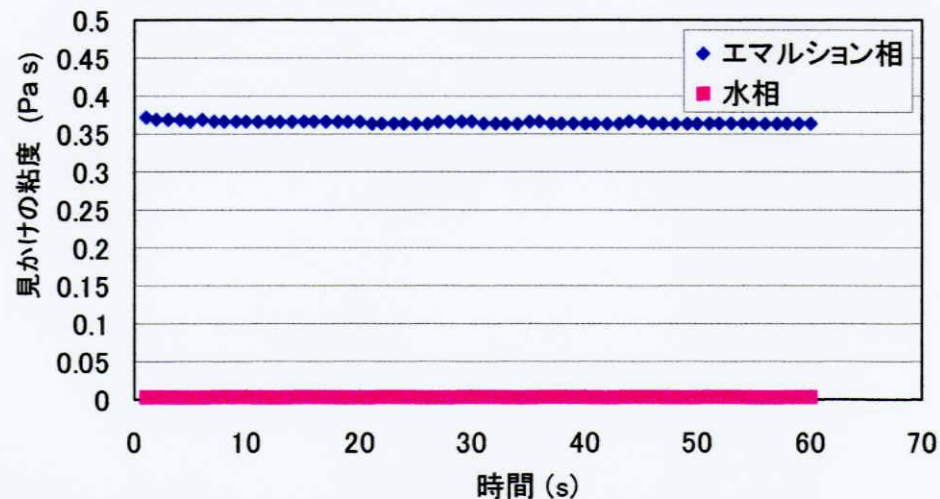


図 33-2. HPMCで乳化したエマルジョン1-C*に一定のせん断速度を与えた場合の見かけの粘度と時間の関係; (e) 100 s^{-1} , (f) 60 s^{-1} , (g) 35 s^{-1} , (h) 20 s^{-1} .

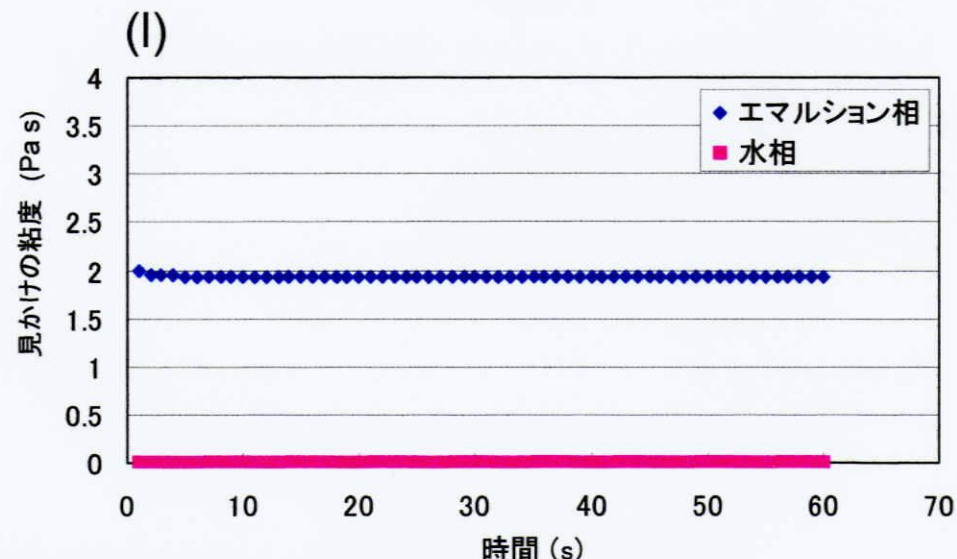
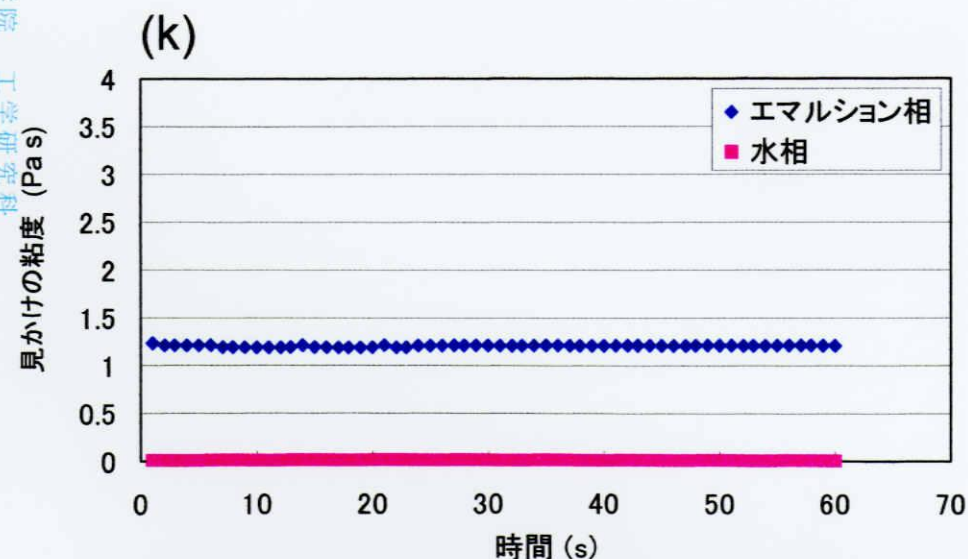
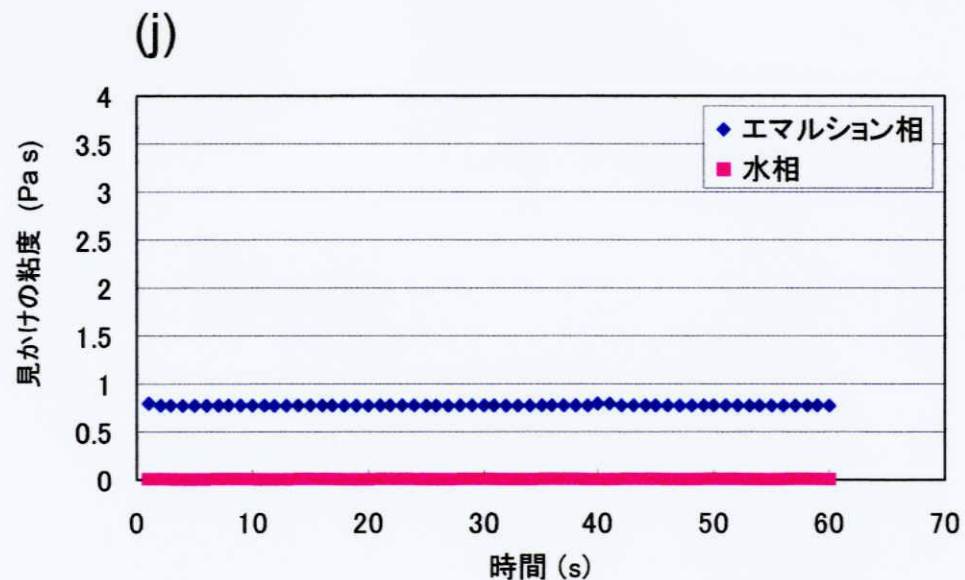
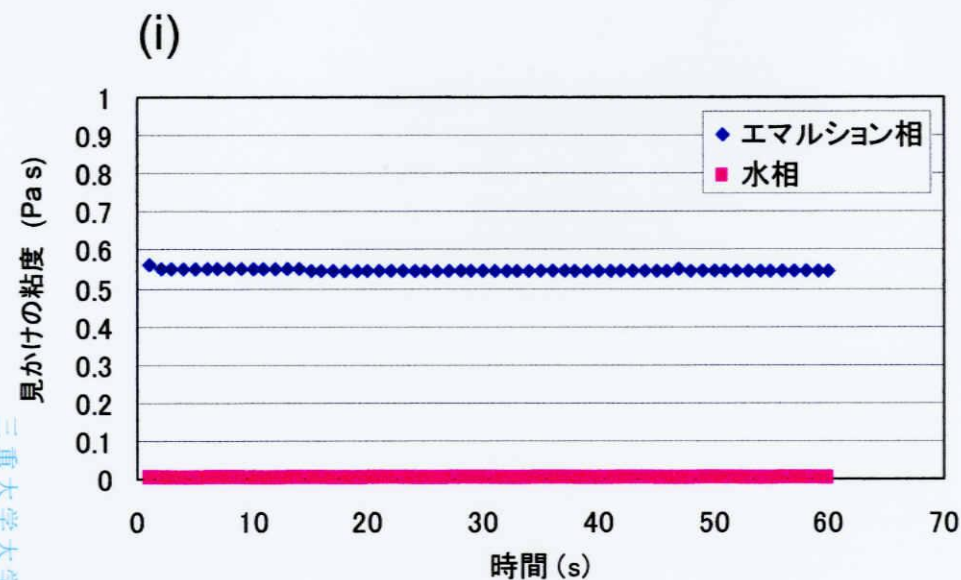


図 33-3. HPMCで乳化したエマルション1-C*に一定のせん断速度を与えた場合の見かけの粘度と時間の関係; (i) 10 s^{-1} , (j) 6 s^{-1} , (k) 3.5 s^{-1} , (l) 2 s^{-1}

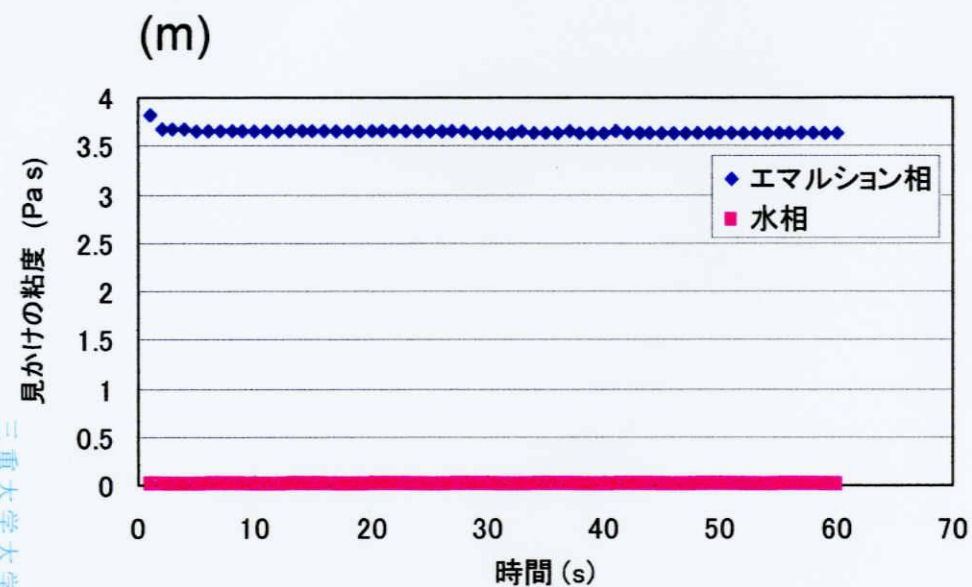


図 33-4. HPMCで乳化したエマルション1-C*に一定のせん断速度を与えた場合の見かけの粘度と時間の関係; (m) 1 s^{-1} .

表 13. 各せん断速度における見かけの粘度 (mPa s)

	SDS						HPMC			
	1-0.03		1-0.07		1-0.10		1-0.1C*		1-C*	
せん断速度	エマルシ ン相	下相	エマルシ ン相	下相	エマルシ ン相	下相	エマルシ ン相	下相	エマルシ ン相	下相
1000 (s ⁻¹)	36.1	0.931	40.6	0.976	36.9	0.893	13.7	0.951	39.0	2.29
600 (s ⁻¹)	43.9	0.857	50.0	0.894	44.9	0.829	15.1	0.882	47.2	2.31
350 (s ⁻¹)	55.7	0.807	63.6	0.843	55.8	0.789	17.7	0.868	60.1	2.33
200 (s ⁻¹)	72.2	0.798	82.7	0.858	70.7	0.807	21.8	0.876	87.0	2.44
100 (s ⁻¹)	102	0.802	117	0.858	96.0	0.822	32.0	0.912	137	2.58
60 (s ⁻¹)	133	0.808	153	0.863	122	0.841	70.3	0.955	187	2.72
35 (s ⁻¹)	181	0.816	205	0.892	158	0.871	92.4	1.02	264	2.96
20 (s ⁻¹)	255	0.840	280	0.896	208	0.864	124	1.15	363	3.27
10 (s ⁻¹)	403	0.872	403	0.838	293	1.074	182	1.44	545	3.92
6 (s ⁻¹)	579	1.04	515	0.758	379	1.103	251	1.82	779	4.58
3.5 (s ⁻¹)	861	1.35	643	1.54	491	1.969	364	2.34	1210	6.35
2 (s ⁻¹)	1330	1.95	817	0.656	629	1.933	541	3.60	1921	8.83
1 (s ⁻¹)	2318	2.85	1132	1.48	831	2.480	919	6.00	3625	15.1

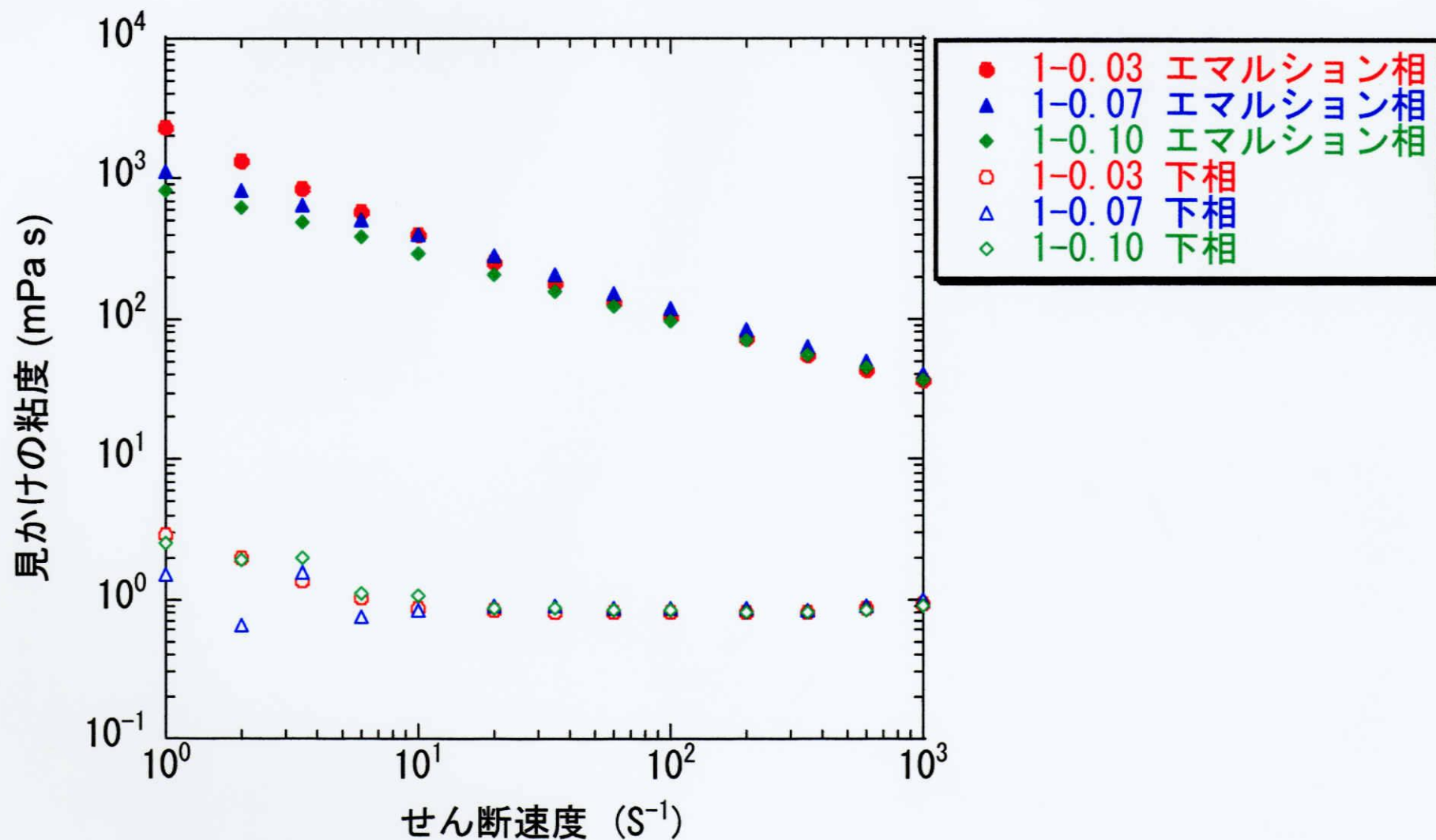


図 34. SDSで乳化したエマルションの見かけの粘度とせん断速度の関係

考えられる。一方、下相についてはせん断速度が大きい範囲においてはせん断速度によらず見かけの粘度はほぼ一定となり、ニュートン流体としての挙動を示した。せん断速度の小さい範囲においては見かけの粘度の値にばらつきが見られるが、これは下相の粘度が小さいための測定限界であると思われる。そこで、下相の見かけの粘度について、せん断速度 100 s^{-1} から 1000 s^{-1} における 5 点の見かけの粘度の平均値を各エマルションの連続相の粘度とした。以下、この粘度をエマルションの分散媒の粘度とする。

表 13 より HPMC で乳化したエマルションについての見かけの粘度とせん断速度の関係を図 35 に示す。エマルション相において、せん断速度が大きいほど見かけの粘度は小さくなった。これは、エマルション相のもつ何らかの構造がせん断により破壊されたため粘度が減少していると考えられる。一方、下相についてはせん断速度が大きい範囲においてはせん断速度によらず見かけの粘度はほぼ一定となり、ニュートン流体としての挙動を示した。せん断速度の小さい範囲においては見かけの粘度の値にばらつきが見られるが、これは下相の粘度が小さいための測定限界であると思われる。また、一定となる見かけの粘度の値はエマルション 1-C* のほうが大きくなった。そこで、シリコーンオイルの乳化に関わっておらず下相に溶解している HPMC の濃度を絶乾法により測定したところ、エマルション 1-0.1C* では HPMC が検出されなかったのに対し、エマルション 1-C* では HPMC 0.035 g/ 水 30g となった。つまり下相中に HPMC が存在することによりエマルション 1-C* の下相の粘度が増加したと考えられる。ここで絶乾法とは、水溶液を加熱することによって水分を蒸発させ、析出物を真空乾

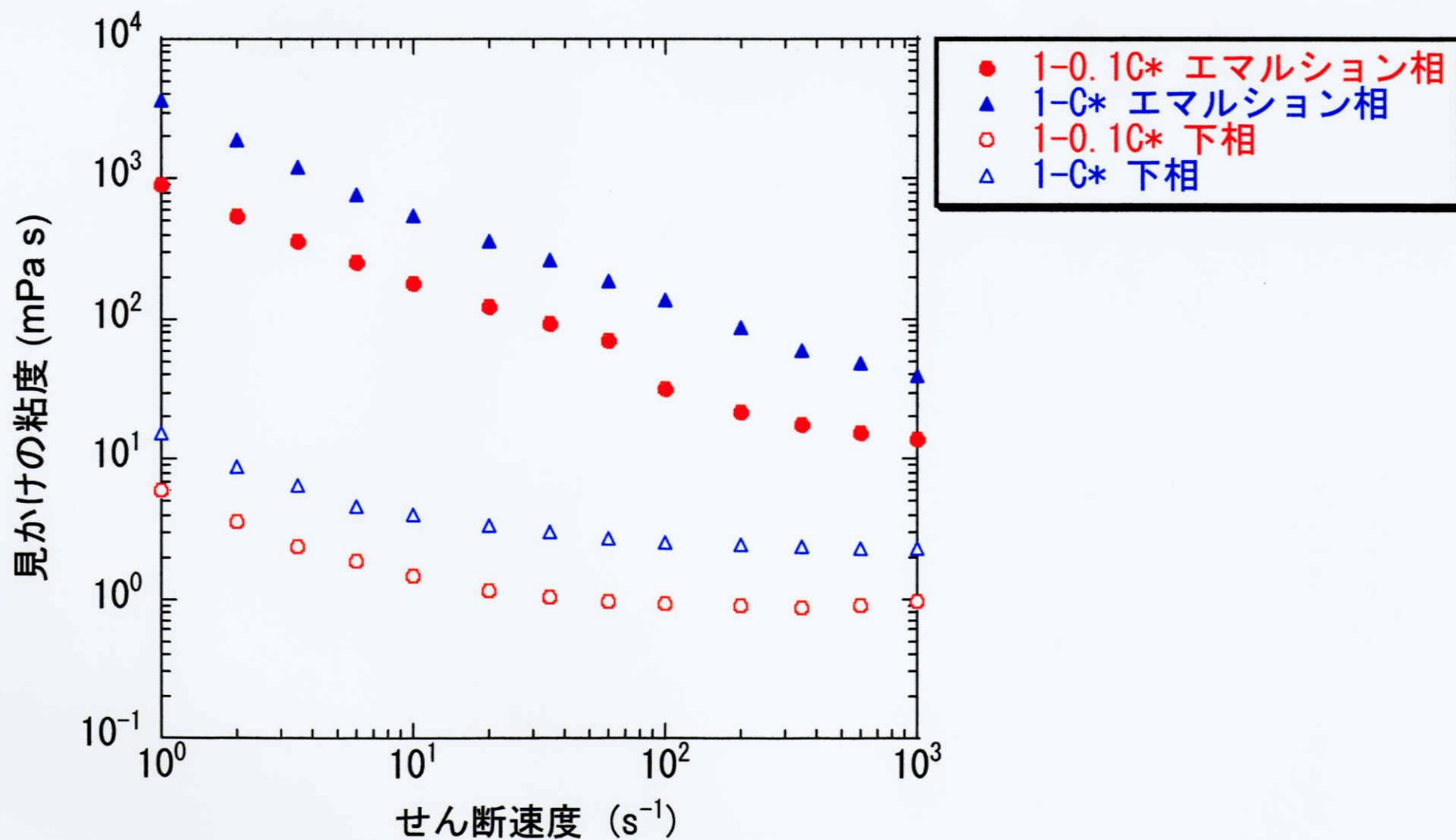


図 35. HPMCで乳化したエマルションの見かけの粘度とせん断速度の関係

燥した後、質量を秤量し水溶液の濃度を決定する方法である。また下層の見かけの粘度について、せん断速度 100 s^{-1} から 1000 s^{-1} における 5 点の見かけの粘度の平均値を各エマルションの連続相の粘度とした。以下、この粘度をエマルションの分散媒の粘度とする。

表 14 に、各エマルションの分散媒の粘度を示す。分散媒の粘度の単位は mPa s である。

表 14 各エマルションの分散媒の粘度

エマルション	分散媒の粘度 (mPa s)
SDS 1-0.03	0.839
SDS 1-0.07	0.886
SDS 1-0.10	0.828
HPMC 1-0.1C*	0.898
HPMC 1-C*	2.386

連続相の粘度を考慮せずにエマルション相の粘度を比較するため、せん断速度においてエマルション相の見かけの粘度を下層の粘度で割った値を相対粘度とした。

SDS で乳化したエマルションの相対粘度とせん断速度の関係を図 36 に示す。SDS 濃度によらず、3 種類すべてのエマルションでせん断速度の増加により相対粘度が減少する擬塑性流動挙動を示した。相対粘度の値はどのせん断速度においても SDS 濃度によらずほぼ同じで

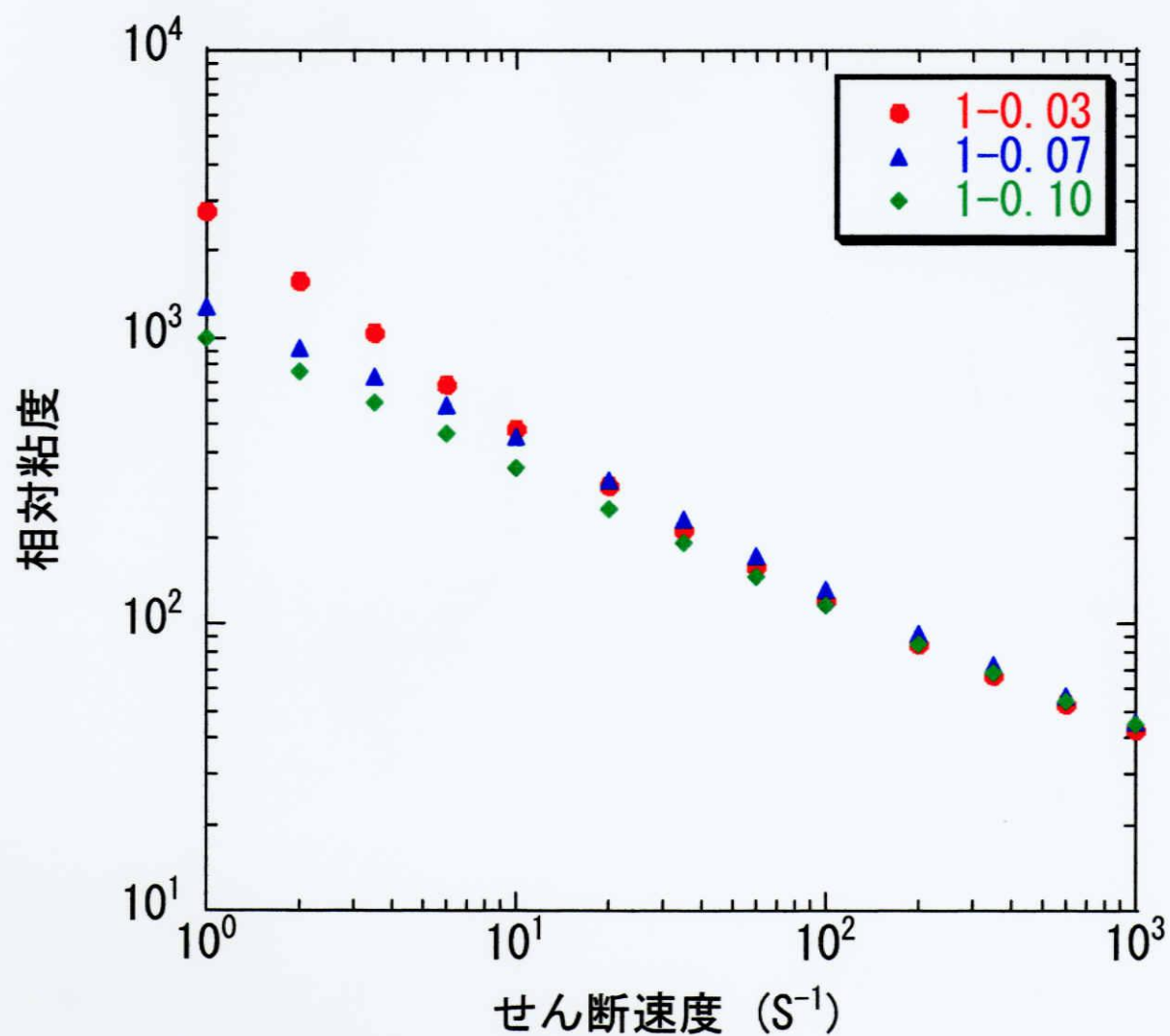


図 36. SDSで乳化したエマルションの相対粘度とせん断速度の関係

あった。つまりエマルション中の構造を形成すると考えられる液滴間の相互作用の強さはエマルション 1-0.03, 1-0.07, 1-0.10 でほぼ同じであると考えられる。

HPMC で乳化したエマルションの相対粘度とせん断速度の関係を図 37 に示す。SDS 濃度によらず、すべてのエマルションでせん断速度の増加により相対粘度が減少する擬塑性流動挙動を示した。相対粘度の値はどのせん断速度においてもエマルション 1-C* のほうが大きい値をとった。先に述べた絶乾法により求めた下相の濃度から計算するとエマルションの液滴に吸着している HPMC の質量がエマルション 1-0.1C* では 0.004 g でありエマルション 1-C* では 0.009 g であるため、表 1 のシリコーンオイルの比重、表 6 の平均粒径そして表 8 のシリコーンオイルの乳化率からエマルション液滴表面への HPMC の吸着量を計算した。表 15 にエマルション 1-0.1C*, 1-C* におけるエマルション中の液滴の HPMC の吸着量を示す。

表 15 エマルション中の液滴への HPMC の吸着量

エマルション	吸着量 (g/m ²)
HPMC 1-0.1C*	2.52×10^{-3}
HPMC 1-C*	2.99×10^{-3}

よって、エマルション 1-C* の方が単位面積あたりの HPMC 吸着量が大きいため液滴表面に吸着した HPMC どうしの絡み合い等の相互

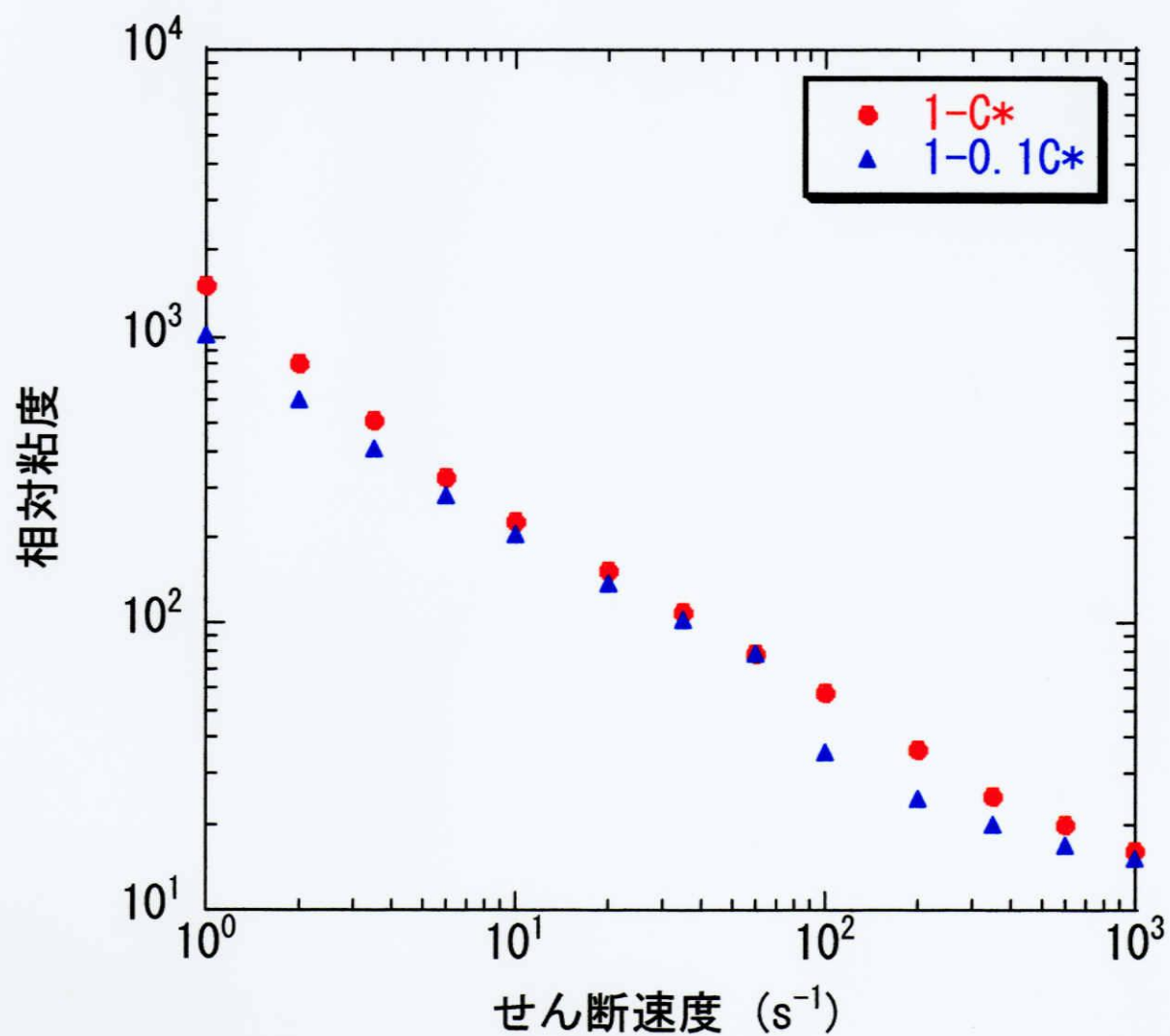


図 37. HPMCで乳化したエマルションの相対粘度とせん断速度の関係

作用が大きく、同じせん断速度における相対粘度がエマルション 1-C*のほうが大きくなると考えられる。

また図 36 と 37 を比較すると、せん断速度の増加による見かけの粘度の減少する勾配は SDS で乳化したエマルションよりも HPMC で乳化したエマルションの方が大きい。これは、HPMC が吸着した液滴同士の絡み合い等により形成されたエマルション中の構造が SDS で乳化したエマルションの場合よりも強固であり、せん断をかけることによってその構造が壊された場合の粘度との差が大きいためであると考えられる。

3-7-2. 動的粘弾性測定

SDS で乳化したエマルション 1-0.07 と HPMC で乳化したエマルション 1-C*の線形領域測定と角周波数依存測定の結果を図 38 に示す。

図 38 (a)について、線形領域は HPMC で乳化したエマルションのほうが長くなり、 G' の値も高くなった。よって HPMC で乳化したエマルションは SDS で乳化したエマルションよりも液滴間の相互作用が強く弾性的であるといえる。これは図 36, 37 の結果ともよく一致する。

また、線形領域測定から、エマルション 1-0.07 ではひずみを 0.1 % と固定し、エマルション 1-C*ではひずみを 0.3 % と固定し角周波数依存性を測定したものが図 38 (b)である。エマルション 1-0.07 とエマルション 1-C*において、角周波数依存性はないとみなした。つまり、HPMC で乳化したエマルションは SDS で乳化したエマルションよりも強い構造をもっているといえる。

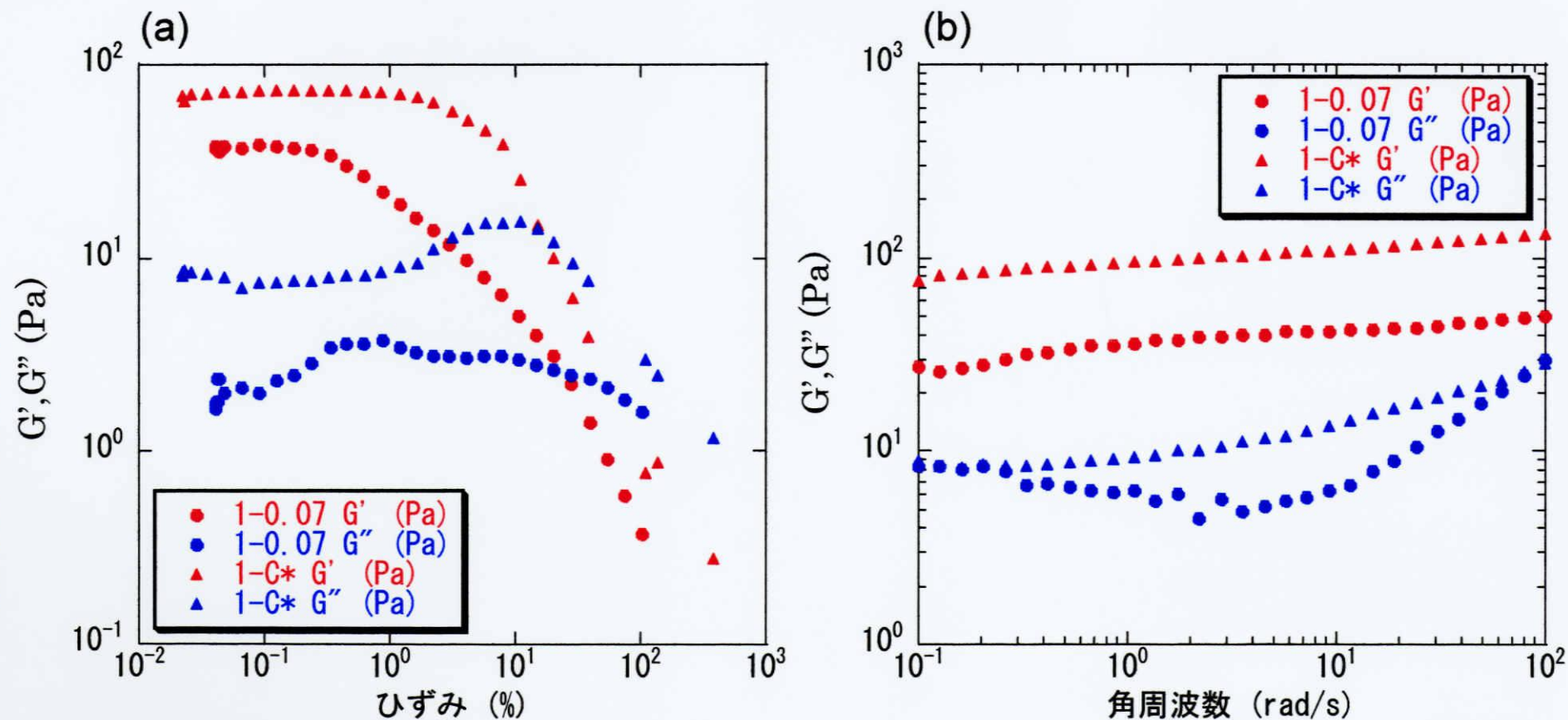


図 38. SDSで乳化したエマルジョン1-0.07とHPMCで乳化したエマルジョン1-C*における動的粘弾性測定; (a) 線形領域測定, (b)角周波数依存測定.

3-8. Stokes の式を用いたクリーミング速度の理論値と、実験値との比較

理想液体中の球状剛体粒子のクリーミング速度は、Stokes の式(6)で表される^[14]。

$$U_{Stokes} = -\frac{2gr^2(\rho_2 - \rho_1)}{9\eta_1} \quad (6)$$

ここで、 U_{Stokes} はクリーミング速度(m/s)、 η は連続相の見かけの粘度(Pa s)、 g は重力加速度(9.8 m/s²)、 r は粒子の半径(m)、 ρ_1 は連続相の密度(kg/m³)、 ρ_2 は粒子の密度(kg/m³)である。この U_{Stokes} を、SDS で乳化したエマルジョン 1-0.03, 1-0.07, 1-0.10 と HPMC で乳化したエマルジョン 1-0.1C*, 1-C*について計算した。連続相の密度は水の密度 1.000 kg/m³と近似し、 η は表 14 の値を用い、 r は表 4 と 6 の値を用いた。 ρ_2 は表 1 より 818 kg/m³とした。この U_{Stokes} と、3-6. 節で求めた U_{BS} と U_T の値を表 16 に示す。

表 16 より、SDS で乳化したエマルジョンと HPMC で乳化したエマルジョンのクリーミング速度を比較すると、HPMC で乳化したエマルジョンのほうが大きいといえる。これは、液滴径の大きさによるもの、あるいは液滴に吸着した HPMC 同士の相互作用によるものであると考えられる。

また、実験値と理論値を比較すると、理論値のほうが実験値よりも大きくなった。これは、理論値は液滴を単分散とし、液滴の相互作用を考慮していないためであり、実際は液滴の体積分率や多分散性による液滴径の大きさを考慮しなければならない。実際、目視観察すると

攪拌 1 日後でエマルション相と下相の境界線が明確になることから、液滴径の大きなものはクリーミングが終了していると考えられる。

そこで、実験値を理論値で割った値 U_{BS}/U_{Stokes} , U_T/U_{Stokes} をそれぞれ相対速度とし、表 17 に示す。同ジエマルションにおいてこのように求めた相対速度と、希釈し体積分率を変化させた場合の関係を示した過去の報告がある^[14]が、今回はエマルションの希釈について検討していないため、相対速度の値のみ記載した。

表 16. クリーミング速度の実験値 U_{BS} , U_T と理論値 U_{Stokes}

エマルション	U_{BS}	U_T	U_{Stokes}
SDS 1-0.03	0.21	0.21	198
SDS 1-0.07	0.14	0.13	76
SDS 1-0.10	0.10	0.13	56
HPMC 1-0.1C*	2.54	11.4	1346
HPMC 1-C*	0.30	0.13	193

[単位: mm/h]

表 17. クリーミング速度の実験値 U_{BS} , U_T と理論値 U_{stokes} より求めた
 相対速度 U_{BS}/U_{stokes} , U_T/U_{stokes}

エマルション	U_{BS}/U_{Stokes}	U_T/U_{Stokes}
SDS 1-0.03	1.06×10^{-3}	1.06×10^{-3}
SDS 1-0.07	1.84×10^{-3}	1.71×10^{-3}
SDS 1-0.10	1.79×10^{-3}	2.32×10^{-3}
HPMC 1-0.1C*	1.89×10^{-3}	8.47×10^{-3}
HPMC 1-C*	1.55×10^{-3}	0.67×10^{-3}

第 4 章 結論

- ・ SDS を用いて乳化したエマルションは、SDS 濃度が増加するとエマルションの液滴径が小さくなった。これは、SDS 水溶液とシリコーンオイル間の界面張力が減少したためであると考えられる。また、SDS の臨界ミセル濃度以上ではすべてのシリコーンオイルを乳化することができた。
- ・ SDS を用いて乳化したエマルションは、シリコーンオイルの粘度が増加するとエマルションの液滴径が大きくなった。これは、攪拌速度が一定であるため、シリコーンオイルの粉砕が困難になったためであると考えられる。しかし、どの粘度でも乳化率は 1.00 となった。
- ・ HPMC で乳化したエマルションは HPMC 濃度が増加するとエマルションの液滴径が小さくなった。これは、HPMC 水溶液とシリコーンオイル間の界面張力が減少したためであると考えられる。また、HPMC が C^* でほぼすべてのシリコーンオイルを乳化することができた。
- ・ SDS で乳化したエマルションも HPMC で乳化したエマルションも、攪拌から 7 日間で液滴の合一は観察されず、安定なエマルションであった。
- ・ クリーミング速度は、SDS で乳化したエマルションよりも HPMC で乳化したエマルションの方が大きかった。
- ・ SDS で乳化したエマルションも HPMC で乳化したエマルションも擬塑性流動挙動を示し、せん断速度の増加によって見かけの粘度が減少した。
- ・ SDS で乳化したエマルションよりも、HPMC で乳化したエマルションの方がエマルション中の液滴間の相互作用が強いことが分かった。

第5章 今後の展望

この実験より、HPMCで乳化したエマルションではSDSで乳化したエマルションよりも強い相互作用が働くことが分かった。そこで、HPMCの分子量を変化させて高分子鎖の絡み合いの作用など、乳化剤の分子量依存性を調べることもできる。また、各分子量における濃度の違いによってエマルション中に形成される構造の比較も興味深い。

また、本章の前半でシリコーンオイルの粘度を変化させ液滴径の変化を観察したように、シリコーンオイルの粘度によってレオロジー挙動に変化が表れるか等の検討も可能である。

本章の後半で述べたクリーミング速度と体積分率の関係については、エマルション滴を連続相と同じ濃度の乳化剤水溶液で希釈することができれば、本研究で述べた濃厚系でのクリーミングに加えて希釈系におけるクリーミング速度の検討もでき、相対速度の上昇も予測されるため理論値と実験値に対する考察もより興味深いものとなる。

今回の実験は、油、水、乳化剤の3成分系で行ったが、これにさらに非吸着の高分子を添加し枯渇凝集過程を観察したり、塩を添加し表面電荷を打ち消すことでレオロジー挙動に変化が表れるかどうかを観察したりするという研究を広げていくこともできるかもしれない。

このように、乳化剤、オイル相の種類、粘度、濃度、温度などさまざまなパラメータをもつエマルション研究については、さらなる研究が可能である。

参考文献

- [1] Eric dickinson.; Christos Ritzoulis. *J. Colloid Interface Sci.* 2000, 224, 148-154.
- [2] Liang-Yin Chu.; Sang-Hoon Park.; Takeo Yamaguchi.; Shin-ichi Nakao. *Langmuir* 2002, 18, 1856-1864.
- [3] Isao Kobayashi.; Sukekuni Mukataka.; Mitsutoshi Nakajima. *Ind. Eng. Chem. Res.* 2005, 44, 5852-5856.
- [4] J.Bibette. *J. Colloid Interface Sci.* 1991, 147, 474-478.
- [5] Oliver Mengual.; Gerard Meunier.; Isabelle Cayre.; Katia Puech.; Patrick Snabre. *J. Colloids Surf., A* 1999, 152, 111-123.
- [6] F. Da Cruz.; F. Chevoir.; Daniel Bonn.; P. Coussot. *Physical Review E* 2002, 66, 051305.
- [7] 杉田規章, 平成 16 年度三重大学工学部分子素材工学科学士論文.
- [8] 小澤一馬, 平成 17 年度三重大学大学院工学研究科博士前期過程分子素材工学専攻修士論文.
- [9] 早川和久, 平成 10 年度三重大学大学院工学研究科博士後期課程材料科学専攻博士論文.
- [10] 米倉健二, 平成 10 年度三重大学大学院工学研究科博士前期過程分子素材工学専攻修士論文.
- [11] D.H.Everett, “コロイド科学の基礎”, 化学同人 (1992).
- [12] Kazuhisa Hayakawa.; Masami Kawaguchi.; Tadayo Kato. *Langmuir* 1997, 13, 6069-6073.
- [13] Kenji Yonekura.; Kazuhisa Hayakawa.; Masami Kawaguchi.; Tadayo Kato. *Langmuir* 1998, 14, 3145-3148.

- [14] Ratjika Chanamai.; David Julian McClements. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects 2000, 172, 79-86.

謝辞

本研究を行うにあたり、多くのご指導、ご鞭撻を賜りました川口正美教授、樋口真弘助教授、野村伸志助手、そして日頃の研究室の運営に関して細やかな心配りをしてくださった山本みどり技官に深く感謝致します。

また、院生生活を一緒に過ごした学生の皆さんにはさまざまな相談にのっていただきました。大変なこともいっぱいあったし、楽しいことも山ほどありました。皆さんと出会えて、三重大学に入ってよかったって思いました。

素敵な思い出をたくさん、ありがとう。

そして、6 年間、大学に通わせてくれた(4 年間一人暮らしをさせてくれた)両親、家族に感謝します。