

高分子の吸着したシリカ粒子の乳化作用と
そのキャラクターゼーション

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

杉田 規章



目次

第1部 親水性シリカ粒子によって乳化されたエマルションの キャラクターゼーション

第1章	緒言	1
第2章	実験	4
2-1	試料	4
2-1-1	親水性シリカ	4
2-1-2	シリコーンオイル	4
2-1-3	水	5
2-2	エマルションの調製方法	8
2-3	エマルションの体積分率の評価	9
2-4	エマルションの液滴径の光学顕微鏡観察	11
2-5	シリカの吸着量測定	11
2-6	界面張力測定	12
2-7	レオロジー測定	12
第3章	結果と考察	14
3-1	エマルションの目視観察と体積分率評価	14
3-1-1	シリカの仕込み量と調製手順の違いにおける乳化の影響	14

3 - 1 - 2	一定条件で調製したエマルションのオイル粘度の違いにおける 乳化の影響	20
3 - 2	エマルションの液滴径の光学顕微鏡観察	22
3 - 2 - 1	シリカの仕込み量と調製手順の違いによる液滴径の変化	22
3 - 2 - 2	一定条件で調製したエマルションのオイル粘度の違いにおける 液滴径の変化	26
3 - 3	シリカの吸着量測定	27
3 - 4	界面張力測定	29
3 - 5	エマルションのレオロジー測定	30
第 4 章 結論		39
参考文献		40

第2部 高分子の吸着したシリカ粒子によって乳化されたエマルシ ョンのキャラクタリゼーション

第1章	緒言	41
第2章	実験	43
2-1	試料	43
2-1-1	ヒドロキシプロピルメチルセルロース (HPMC)	43
2-1-2	親水性シリカ	43
2-1-3	シリコーンオイル	43
2-1-4	水	44
2-2	HPMC のからみ合い濃度 (C^*) の決定	45
2-3	エマルションの調製	45
2-3-1	HPMC 吸着シリカを乳化剤に用いた時のエマルションの調製方 法	45
2-3-2	HPMC のみを乳化剤に用いた時のエマルションの調製方法	46
2-4	エマルションの体積分率の評価	48
2-5	エマルションの液滴径の光学顕微鏡観察	48
2-6	エマルションの吸着量測定	48
2-7	界面張力測定	50

2 - 8	レオロジー測定	50
第 3 章	結果と考察	51
3 - 1	60SH - 400 HPMC のからみ合い濃度 (C^*) の決定	51
3 - 2	HPMC 濃度とシリコーンオイル粘度の変化による乳化の影響	51
3 - 3	エマルションの液滴径の光学顕微鏡観察	63
3 - 4	エマルションの吸着量測定	90
3 - 5	界面張力測定	92
3 - 6	エマルションのレオロジー測定	93
第 4 章	結論	110
	参考文献	111
	謝辞	112

第 1 部 親水性シリカ粒子によって乳化されたエマルションの キャラクターゼーション

第 1 章 緒言

エマルションとは、水と油のように互いに溶解しない 2 種類の液体の一方が、他方の液体中に細粒状に分散した系のことをいい、通常、その粒子サイズは $0.1\ \mu\text{m}$ ～ 数十 μm である。エマルションの型には油が液滴（分散質）として水中（分散媒）に分散した水中油滴（oil in water、O/W）型と O/W 型とは分散質、分散媒が逆転している油中水滴（water in oil、W/O）型があり、これらは単純エマルションと呼ばれる。その他にも、O/W/O、W/O/W エマルションのような複合（多相）エマルションと呼ばれるものもある。エマルションは極めて大きな液体 - 液体界面を持ち、この面積と界面張力の積すなわち界面エネルギーのため熱力学的に不安定であり、液滴と分散媒の密度差によって液滴が浮遊（沈降）するクリーミングや液滴間の引力による凝集を経て、液滴同士の合一が起こり、最後にはもとの水と油の 2 相に分離してしまう。そのため乳化剤と呼ばれる物質を分散媒に加えることによって界面エネルギーを出来るだけ小さくし、エマルションを安定化させる必要がある。使用される乳化剤としては界面活性剤、高分子、タンパク質など様々なものがある。エマルションは泡や固体粒子が液体中に分散したサスペンションと同じコロイド分散系の一つであり、インキ、塗

料、化粧品、医薬品、食料品などの分野で工業的に幅広く応用されている。¹⁾

エマルションの安定性は、乳化剤の種類やその濃度、液体の種類や粘度、水と油の混合比、液滴径、温度などの要因によって変化することが考えられる。また、その安定性を評価する方法としては、エマルションの液滴の粒径やレオロジー的性質を測定する方法などが挙げられる。本研究室でもエマルションの研究は幾つかなされており、特に最近では、乳化剤に熱感応性高分子のポリ-*N*-イソプロピルアクリルアミド (PNIPAM)²⁾ や水溶性セルロースであるヒドロキシプロピルメチルセルロース (HPMC)^{3), 4), 5)} を用いた研究がある。

レオロジーとは物質に外部から力を加えたときの変形と流動を取り扱う学問であり、様々な材料にかかる力（応力）と材料の変形（ひずみ）とそれにかかる時間との関係を調べることを目的としている。レオロジー挙動には、固体のように変形に対してエネルギーの蓄積のみを生じ、緩和すると元に戻る弾性挙動、液体のように力が加わると流動し、力を取り除くと変形は全く回復しない粘性挙動、この2つの中間の性質の粘弾性挙動がある。

今まで乳化剤として界面活性剤や高分子を用いた研究は数多くなされてきたが、最近では固体粒子を乳化剤に用いたエマルションの研究が注目されている。固体粒子が界面活性剤と同じ役割でエマルションを乳化できることを最初に明らかにしたのは **Pickering** であり、油に比べ水にぬれやすい固体粒子である硫酸銅 (CuSO_4) を用いて **OW** エマルションが調製できることを **1907** 年に発表した。⁶⁾ このことから今では固体粒子で安定化させたエマルションを俗に

Pickering emulsion とも言う。その後、Finkle らがエマルションの生成にとって固体粒子の水 - 油界面における接触角が重要であると結論づけた。⁷⁾ また、Schulman と Leja が硫化バリウムが存在下でエマルションを調製し、エマルションの型やその安定性を接触角に関連付けて議論した。⁸⁾ 親水性の固体粒子の水 - 油界面での接触角は 90° 以下、逆に疎水性の固体粒子の場合での接触角は 90° 以上である。その結果、前者では **OW** エマルションが、後者では **W/O** エマルションが生成する。特に最近では Binks らの系統的な研究が注目されている。その一部を紹介すると、(1) 疎水性シリカ粒子を乳化剤に用いて調製したシリコンオイル - 水エマルションについて、シリカ濃度・乳化時間の増加により液滴の粒径が減少したり、オイルの体積分率の違いによって転相が起こったこと⁹⁾、(2) 表面の疎水性（シラノール基含有率）の異なるヒュームドシリカ粒子を用いて調製したシリコンオイルと水のエマルションについて、中間の疎水性をもつシリカの濃度増加によってエマルションの型が **OW** から **W/O** へと転相したこと¹⁰⁾ などの研究があり、この他にも数多く報告されている。¹⁰⁾

¹¹⁾ このように、固体粒子を乳化剤に用いたエマルションの研究は幾つかなされているが、レオロジー的性質に絡めて議論している研究はあまりされていない。

そこで本研究では、乳化剤に親水性のシリカ粒子を用いてエマルションを調製し、得られたエマルションを粒径観察やレオロジー特性などからキャラクターゼーションを行った。

第 2 章 実験

2 - 1 試料

2 - 1 - 1 親水性シリカ

親水性シリカには、日本アエロジル社製の **Aerosil #130** を使用した。**Aerosil #130** は表面基にシラノール基 ($\equiv\text{Si} - \text{OH}$) を有しており、平均粒径は約 16 nm である。表面シラノール基数、表面積、およびシリカの表面構造を表 1 - 1 に示す。また、用いたシリカは空気中の水分子を吸着したり、表面のシラノール基同士で水素結合をするため真空定温乾燥器 **DP-22** (ヤマト科学株式会社製) を用いて 90 °C で十分熱真空乾燥して水分子の吸着や水素結合を取り除いた後に試料として用いた。

2 - 1 - 2 シリコンオイル

信越化学工業株式会社製の粘度グレードの異なる 4 種類のシリコンオイル **KF96L - 1CS**、**KF96 - 10CS**、**KF96 - 100CS**、および **KF96 - 1000CS** を用いた。25°C での粘度はそれぞれ 1、10、100、および 1000cSt である。シリコンオイルの構造は図 1 - 1 に示すようにポリジメチルシロキサン構造をもつ。また、それぞれの分子量と 25°C における比重は表 1 - 2 に示す。

2 - 1 - 3 水

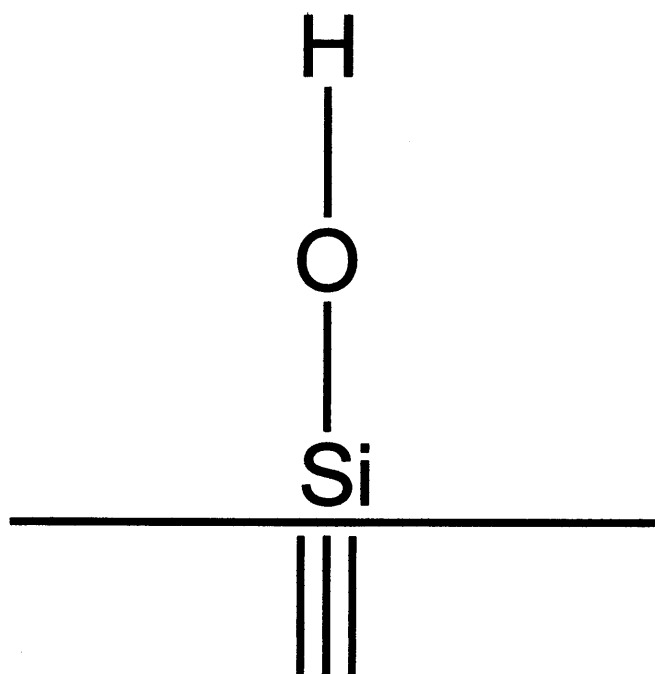
水道水をイオン交換樹脂に通し、さらにそれを **Millipore** 社製の 4 連式純粋製造システムに通して得られた脱イオン水を用いた。

表 1 - 1. Aerosil #130 の特性

表面シラノール基数 (個 / nm²) 2.0

表面積 (m² / g) 130 ± 25

表面構造



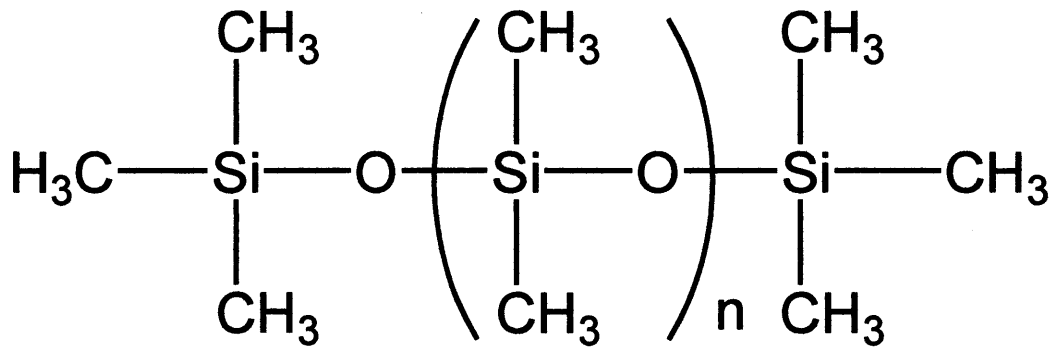


図 1 - 1. シリコーンオイルの構造式

表 1 - 2. シリコーンオイルの物性値

試料の名前	粘度(cSt)	分子量 (g/mol)	比重 (25℃)
KF96L - 1	1	約 300	0.818
KF96 - 10	10	約 1000	0.935
KF96 - 100	100	約 8000	0.965
KF96 - 1000	1000	約 20000	0.970

2-2 エマルションの調製方法

エマルションはシリカの仕込み量（0.15g、0.30g、0.45g、0.60g、0.75g、および 0.90g の 6 種類）を変えて、異なる 2 種類の手順で調製した。1 つめの調製手順（以下、A 法と呼ぶ）としては、まず内径 36mm のサンプル瓶に既定量のシリカと脱イオン水 30g をそれぞれ秤量した。その後、シリカと水をよくなじませるため、タッチミキサー MT-31（ヤマト科学株式会社製）を用いて 3 分間攪拌を行い、25℃の空気恒温槽内に一晚静置した後、再びタッチミキサーで 3 分間攪拌した。それから 1cSt のシリコーンオイル 15g を秤量し、ウルトラディスペルサー（ヤマト科学株式会社製、攪拌シャフト：S25N - 18G）を用いて 8000rpm の攪拌速度で 30 分間攪拌することによりエマルションを調製した。なお、攪拌は 25℃の空気恒温槽内に置いた、水の入ったビーカー内にサンプル瓶を浸して行った。

2 つめの調製手順（以下、B 法と呼ぶ）は、最初に既定量のシリカと 1cSt シリコーンオイル 15g をそれぞれ秤量してから脱イオン水 30g を秤量する方法であり、他の手順は A 法と全く同じである。

さらに、A 法の手順で調製した、シリカの仕込み量が 0.45g の場合についてのみ、1cSt のシリコーンオイルの他に、10、100、および 1000cSt のシリコーンオイルを用いてエマルションを調製した。

攪拌終了後、エマルションを 25℃の空気恒温槽内で 7 日間静置させた。攪拌後のエマルション相の経時変化を観察するためにデジタルカメラ（SONY 製

Cyber-shot DSC-P9) を使用した。攪拌 7 日後、上層に分離したシリコーンオイルと下層の水相をそれぞれパスツールピペットで取り除いて秤量した後、残ったエマルション相を試料として用い各測定を行った。上述した A 法と B 法の調製手順は図 1 - 2 に示す。

2 - 3 エマルションの体積分率の評価

攪拌 7 日後のサンプルについて、エマルションの体積分率の評価を行うためエマルション相の高さ l_{emul} 、サンプル全体の高さ l_{sample} 、および乳化されなかったシリコーンオイルの重量 m_{oil} を測定した。そして、これらの測定値から乳化されたシリコーンオイルの効率 ϕ_{oil} 、サンプル全体中に占めるエマルション相の体積分率 ϕ_{emul} 、およびエマルション相中に占めるシリコーンオイルの体積分率 $\phi_{oil/emul}$ をそれぞれ以下に示す式 (1)、(2)、および (3) より求めた。

$$\phi_{oil} = \frac{M_{oil} - m_{oil}}{M_{oil}} \quad (1)$$

$$\phi_{emul} = \frac{l_{emul}}{l_{sample}} \quad (2)$$

$$\phi_{oil/emul} = \frac{m_{oil}/\rho}{\pi r^2 \times l_{emul}} \quad (3)$$

ここで、 M_{oil} はシリコーンオイルの仕込み重量、 ρ はシリコーンオイルの比重、 r はサンプル容器の内部半径 (1.8cm) である。

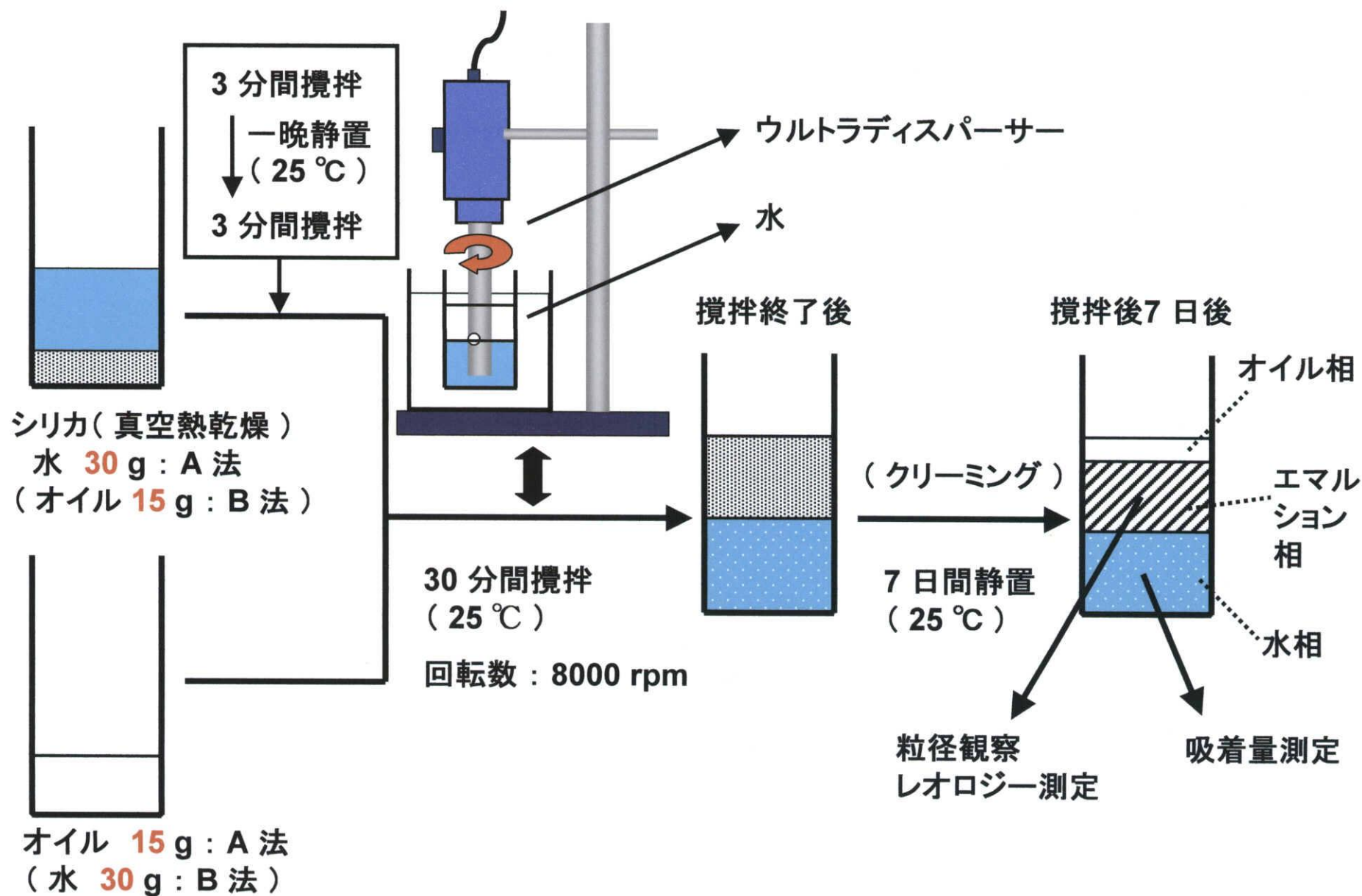


図1-2. A法とB法によるエマルションの調製手順

2-4 エマルションの液滴径の光学顕微鏡観察

OLYMPUS 社製の光学顕微鏡 STM5-UM を用いて攪拌 7 日後のエマルション中の液滴を室温で観察した。エマルション一滴をくぼみのあるスライドガラスに垂らし、カバーガラスをかぶせて観察した。また、A 法、B 法の調製手順でそれぞれ 0.45g のシリカと 1cSt のシリコーンオイルを用いて調製したエマルションについて、攪拌 7 日後のエマルション 2g を水 4g で希釈してから観察し、その後、前述のエマルションを分液して再度水 10g で希釈したときの液滴径を観察することによって、水での希釈に対するエマルションの安定性を調べた。得られた液滴の画像から個々の液滴径を画像処理ソフト **Cosmos** を利用して求め、式 (4) より Z 平均粒径 D_z を計算した。また、液滴の粒径分布の指標となる標準偏差 s も求めた。

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

ここで、 D_i は液滴径、 n_i は液滴の個数である。

2-5 シリカの吸着量測定

絶乾法によりエマルション相中のオイルに吸着したシリカの量を求めた。測定方法としては、攪拌 7 日後に下層の水相を分液して秤量した後、そのうちの 5g を秤量瓶に量り取り、加熱して真空乾燥することで水分を蒸発させた。その後、乾燥して析出したシリカの重量を恒量になるまで量り水相中のシリカ濃度

を算出した。そして仕込み時のシリカ濃度から絶乾法により求めた下層の水相中のシリカ濃度を差し引くことで、オイルに吸着したシリカの吸着量を求めた。

2-6 界面張力測定

分散媒であるシリカスラリーと、分散質であるシリコーンオイルの界面張力を伊藤製作所製のデュヌイ表面張力試験器を用いて 25℃で測定した。また、脱イオン水とシリコーンオイルの界面張力についても同様に 25℃で測定した。シリカスラリーは 1.5wt%のシリカ濃度で 30g 調製した。シリコーンオイルについては、粘度が 1cSt のグレードのものを使用した。測定方法は、まずシャーレにシリカスラリーを入れ白金環とシリカスラリーを触れさせる。その後、上からシリコーンオイルを 10ml ゆっくりと注ぎ測定を開始し、白金環がシリカスラリー-オイル界面を離れた時の指針の指度を読み取った。測定は 3 回行い、その値の平均値を実験値とした。

2-7 レオロジー測定

レオロジー測定には、HAAKE 社製の CCD カメラを内蔵したレオメーター (Rheoscope 1) を用い、治具にはコーンプレート (コーン径 : 35 mm、コーン角 : 1°) を使用した。また、すべての測定において、試料はすべて攪拌 7 日後のエマルションを用いて 25℃で行った。ヒステリシス測定は、せん断速度 $\dot{\gamma}$ を 1 分間に $0.01 - 300 \text{ s}^{-1}$ まで増加させたときと $300 - 0.01 \text{ s}^{-1}$ まで減少させたと

きのせん断応力を測定し、ヒステリシスの有無を調べた。応力 - 歪み測定は、**0.1 - 100 Pa** の範囲の応力制御によって行った。動的粘弾性測定は、周波数 f を **1 Hz** と一定に設定し、**0.01 - 50 %** の範囲で歪み依存性測定を行うことによって、貯蔵弾性率 G' が歪みに依存しない領域（線形領域）を求めた。そして、線形領域での歪みの値を固定し、角周波数 ω を **0.1 - 100 rad/s** の範囲で変化させて角周波数依存測定を行った。すべての測定において、再現性を見るためそれぞれの試料につき計 **3** 回測定を行った。また、試料は **1** 回測定するごとに入れ替えた。

第3章 結果と考察

3-1 エマルションの目視観察と体積分率評価

3-1-1 シリカの仕込み量と調製手順の違いにおける乳化の影響

図1-3に0.15g、0.30g、および0.45g、図1-4に0.60g、0.75g、および0.90gのシリカを用いてそれぞれA法で調製したエマルションの攪拌前、攪拌終了後、攪拌1日後、および攪拌7日後の目視観察写真を示す。またA法と同様に、図1-5に0.15g、0.30g、および0.45g、図1-6に0.60g、0.75g、および0.90gのシリカを用いてそれぞれB法で調製したエマルションの目視観察写真を示す。すべてのエマルションにおいて、シリカの仕込み量と調製手順に関係なく、希釈法により *OW* エマルションが生成した。ここで希釈法とは、生成したエマルションを油か水で希釈することによってエマルションの型 (*OW* か *W/O*) を確認する方法であり、希釈できる相が分散媒である。また、攪拌終了後から攪拌7日後までの経時変化を見ると、時間とともに白濁したエマルション相が上層に分離し、下層に水相が生じるクリーミングが起こっていることが分かる。

次に、表1-3にA法とB法でそれぞれ調製したエマルションについて、シリカの仕込み量の違いにおける攪拌7日後の各体積分率を示す。オイルの乳化効率 ϕ_{oil} から見て分かるように、すべてのエマルションにおいて、シリカの仕込み量と調製手順に関係なく100%のオイルを乳化することはできなかった。そのため、一般的に用いられるイオン性の界面活性剤や高分子などの乳化剤に比べ、

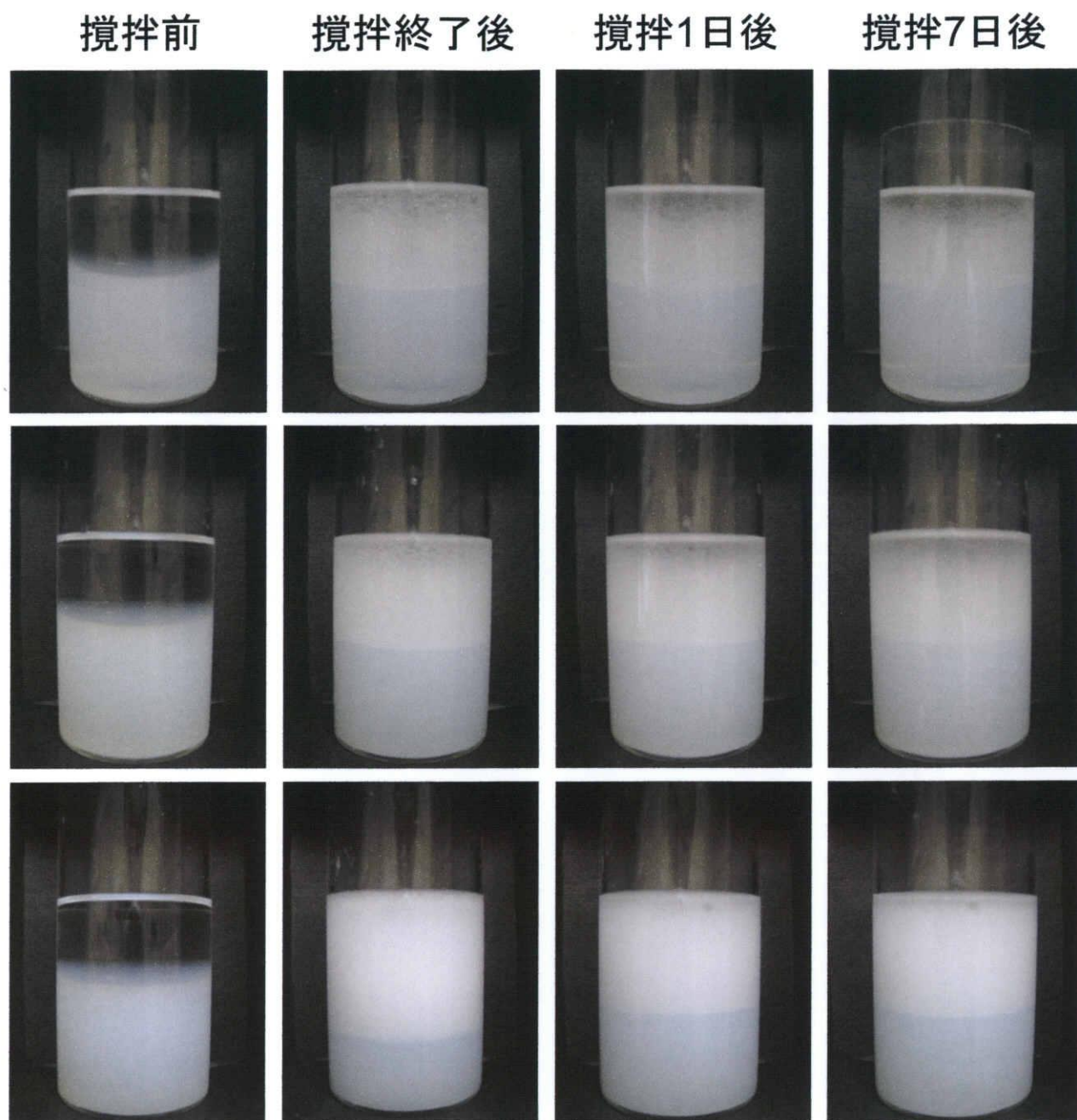


図1-3. 0.15g(上段)、0.30g(中段)、および0.45g(下段)のシリカを用いて調製したエマルションの攪拌前、攪拌終了後、攪拌1日後、および攪拌7日後の目視観察写真(A法で調製、オイル粘度:1cSt)

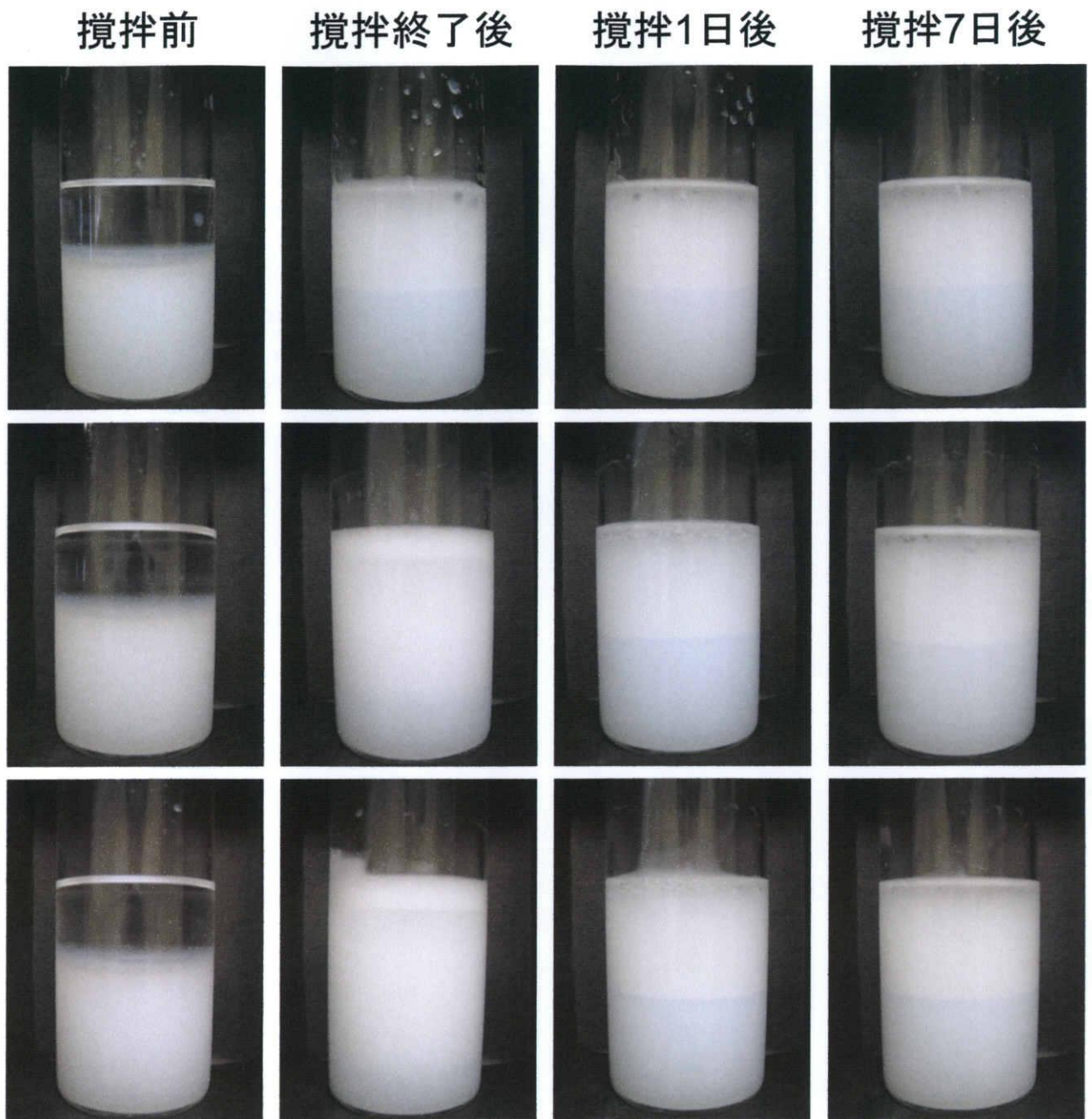


図1-4. 0.60g(上段)、0.75g(中段)、および0.90g(下段)のシリカを用いて調製したエマルジョンの攪拌前、攪拌終了後、攪拌1日後、および攪拌7日後の目視観察写真(A法で調製、オイル粘度:1cSt)

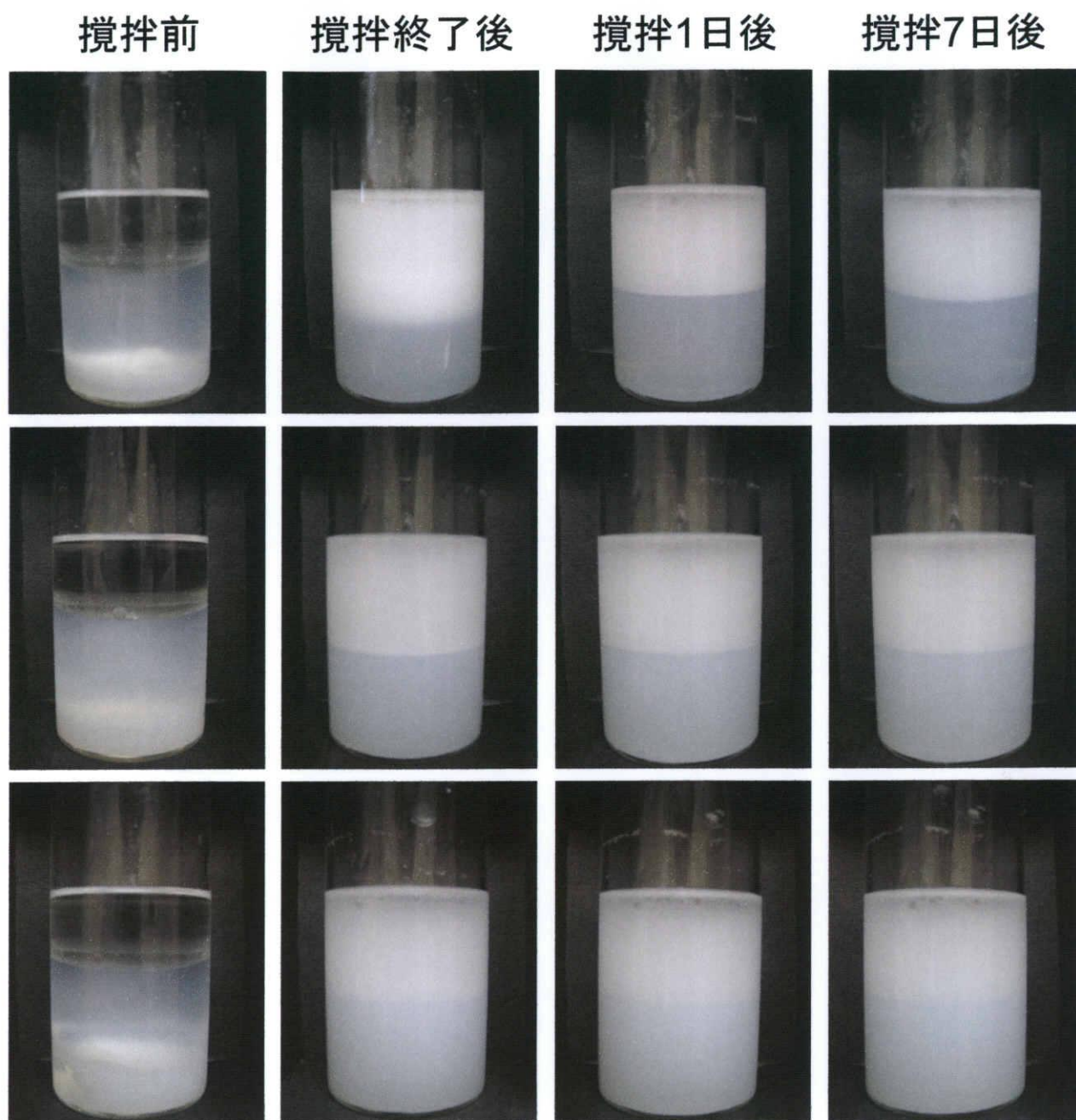


図1-5. 0.15g(上段)、0.30g(中段)、および0.45g(下段)のシリカを用いて調製したエマルションの攪拌前、攪拌終了後、攪拌1日後、および攪拌7日後の目視観察写真(B法で調製、オイル粘度:1cSt)

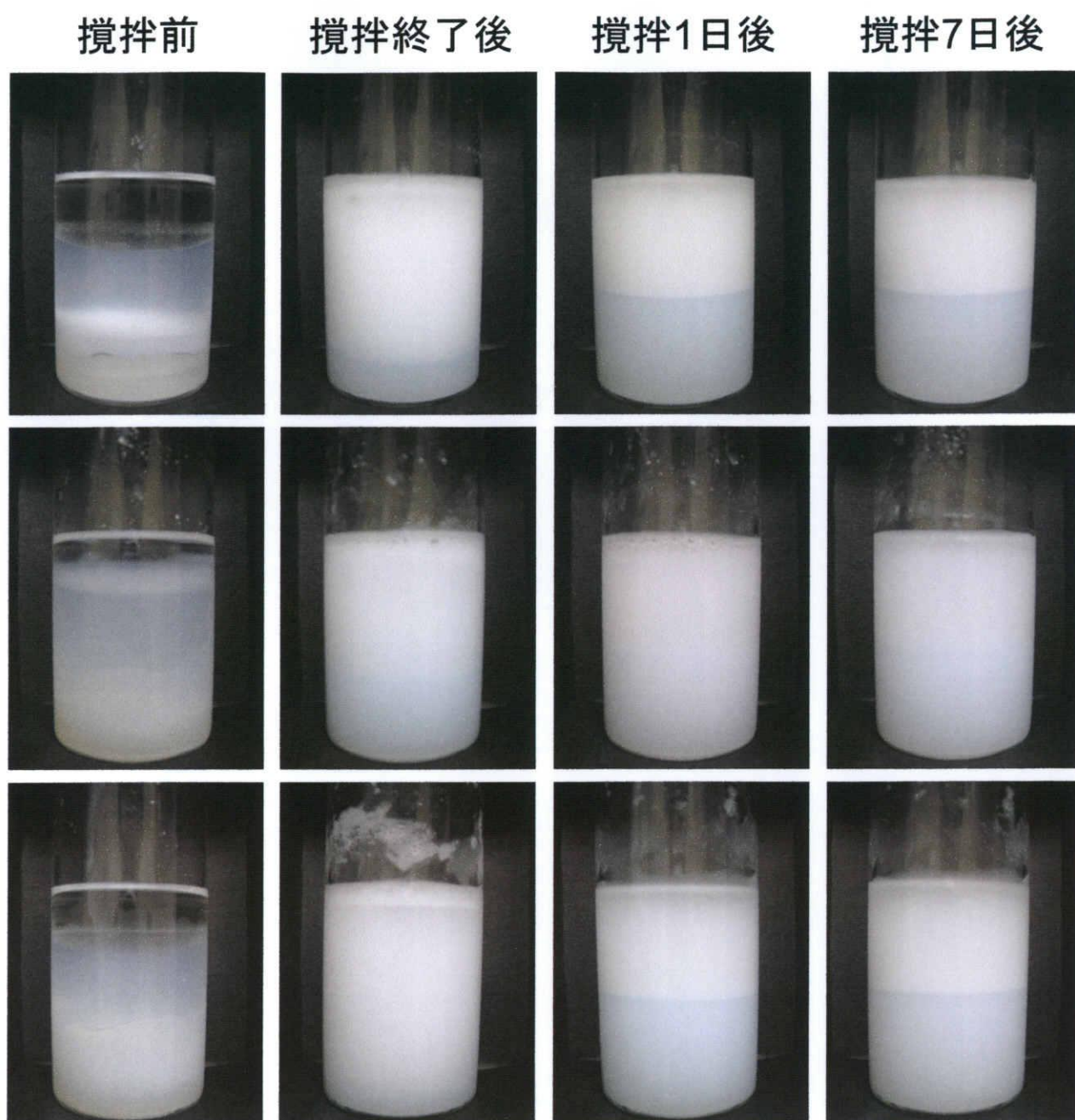


図1-6. 0.60g(上段)、0.75g(中段)、および0.90g(下段)のシリカを用いて調製したエマルションの攪拌前、攪拌終了後、攪拌1日後、および攪拌7日後の目視観察写真(B法で調製、オイル粘度:1cSt)

シリカの乳化能力は少し劣ると考えられる。A 法で調製したエマルションについて、シリカの仕込み量が 0.15g～0.45g に増加するとともに、エマルションの体積分率 ϕ_{emul} と ϕ_{oil} はそれぞれ増加したが、それ以上のシリカの仕込み量 (0.60g～0.90g) では ϕ_{emul} と ϕ_{oil} がほぼ一定になった。しかしながら、B 法で調製したエマルションの ϕ_{emul} と ϕ_{oil} は、すべてのシリカの仕込み量でほぼ一定であった。このような結果となった理由として、調製手順の違いによるシリカの凝集の違いが考えられる。A 法において、攪拌前の水相ではシリカが水に均一に分散していたのに対し、B 法においては、攪拌前の時点でシリカが水相に沈降してしまっていた。そのため、オイルの液滴にシリカが吸着する際に A 法と比べ B 法の方がより大きなシリカの凝集体となって乳化作用に影響を及ぼしたと考えられる。

表 1 - 3. A 法と B 法でそれぞれ調製したエマルションについて、シリカの仕込み量の違いにおける攪拌 7 日後の各体積分率

シリカの仕 込み量 (g)	A 法			B 法		
	ϕ_{oil}	ϕ_{emul}	$\phi_{\text{oil/emul}}$	ϕ_{oil}	ϕ_{emul}	$\phi_{\text{oil/emul}}$
0.15	0.36	0.23	0.58	0.83	0.46	0.68
0.30	0.63	0.33	0.71	0.83	0.46	0.68
0.45	0.88	0.49	0.69	0.81	0.43	0.71
0.60	0.73	0.41	0.67	0.81	0.47	0.65
0.75	0.76	0.43	0.69	0.88	0.47	0.71
0.90	0.75	0.44	0.63	0.74	0.41	0.66

3-1-2 一定条件で調製したエマルジョンのオイル粘度の違いにおける乳化の影響

上記の表 1-3 の A 法において、シリカの仕込み量が **0.45g** のとき、乳化の度合いが最良である。このことから、**0.45g** のシリカの仕込み量に注目し、図 1-7 に A 法の手順において、**0.45g** のシリカを用いてオイル粘度を **10**、**100**、および **1000cSt** に変えて調製したエマルジョンの目視観察写真をそれぞれ示す。また、表 1-4 に、A 法で **0.45g** のシリカを用いて調製したエマルジョンについてのオイル粘度の違いにおける攪拌 7 日後の各体積分率をそれぞれ示す。

オイル粘度が **100cSt** と **1000cSt** のものについては、エマルジョンがほぼ生成しなかったため、 ϕ_{oil} 、 $\phi_{oil/emul}$ を求めることができなかった。また、オイル粘度が高くなると ϕ_{oil} 、 ϕ_{emul} が減少することが分かる。このことから、オイル粘度が高くなるほどエマルジョンの不安定化が起こりやすく、すぐに液滴の合一が起こり、最後にはもとの水とオイルに分離してしまうと考えられる。

表 1-4. A 法で **0.45g** のシリカを用いて調製したエマルジョンについてのオイル粘度の違いにおける攪拌 7 日後の各体積分率

シリコンオイル粘度(cSt)	ϕ_{oil}	ϕ_{emul}	$\phi_{oil/emul}$
1	0.88	0.49	0.69
10	0.84	0.43	0.66
100		0.04	
1000		0.02	

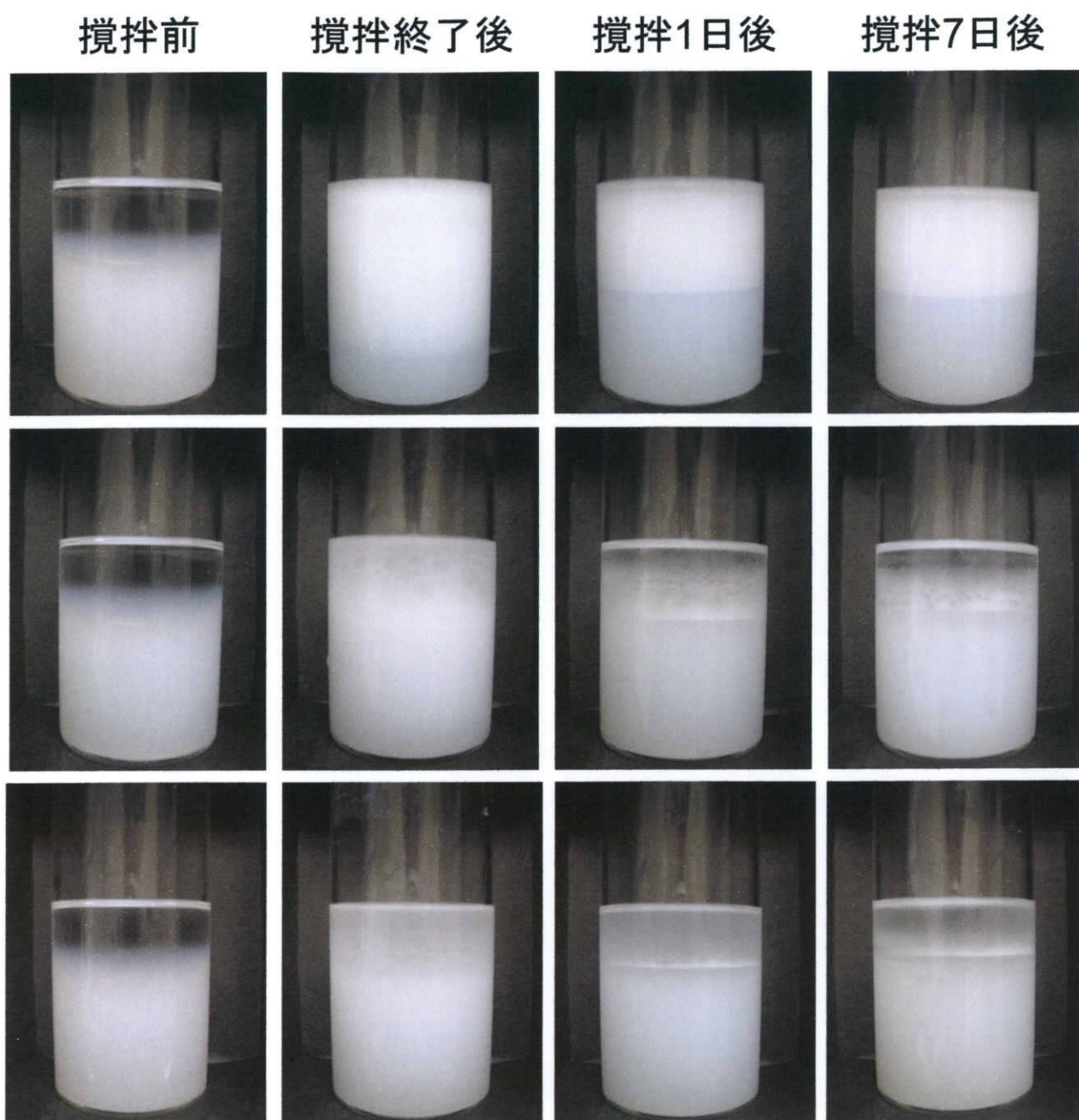


図1-7. 0.45gのシリカを用いてオイル粘度を変化させて調製したエマルションの撈拌前、撈拌終了後、撈拌1日後、および撈拌7日後の目視観察写真(A法で調製、オイル粘度:10cSt(上段)、100cSt(中段)、および1000cSt(下段))

3-2 エマルションの液滴径の光学顕微鏡観察

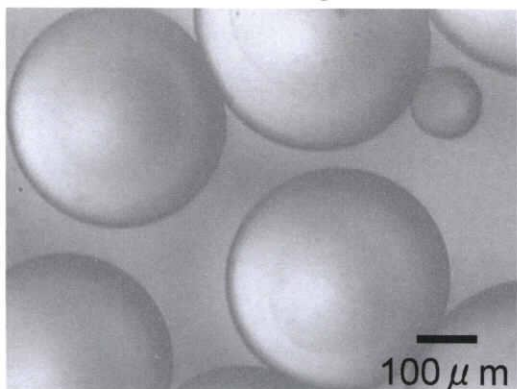
3-2-1 シリカの仕込み量と調製手順の違いによる液滴径の変化

図 1-8 と図 1-9 に A 法と B 法によって各シリカの仕込み量で調製したエマルションの攪拌 7 日後における光学顕微鏡画像をそれぞれ示す。また、表 1-5 に A 法と B 法によって各シリカの仕込み量で調製したエマルションの攪拌 7 日後における平均粒径 (D_z) と標準偏差 (s) をそれぞれ示す。A 法と B 法で調製したエマルションの液滴の粒径は、シリカの仕込み量がそれぞれ 0.15g~0.45g と 0.15g~0.60g に増加するとともに減少したが、それ以上の仕込み量では粒径が一旦増加し、その後また減少した。また、その標準偏差についても液滴の粒径と同じような傾向を示し、液滴径が大きいほど液滴径の分布も広がっていることが分かる。

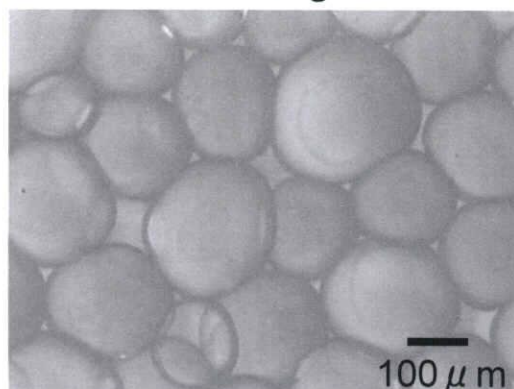
次に、図 1-10 に A 法と B 法の調製手順で 0.45g のシリカと 1cSt のシリコーンオイルを用いて調製したエマルションについて、攪拌 7 日後のエマルション 2g を水 4g で希釈してから観察し、その後、エマルションを分液して再度水 10g で希釈したときの光学顕微鏡画像をそれぞれ示す。また、それらの平均粒径と標準偏差は表 1-6 にそれぞれ示す。A 法と B 法の調製手順でそれぞれ調製したエマルションを水で希釈しても、液滴同士の合一は起こらず、粒径はほとんど変化しないことが分かる。そのため、水での希釈における液滴の安定性は高いと言える。

シリカの
仕込み量

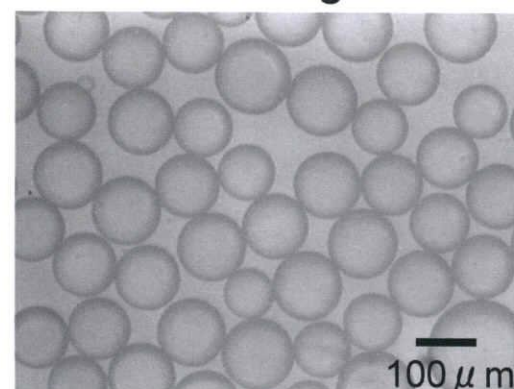
0.15 g



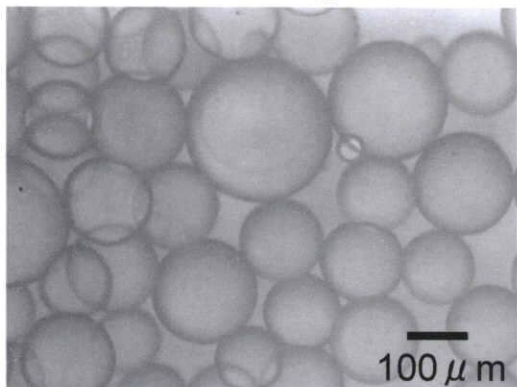
0.30 g



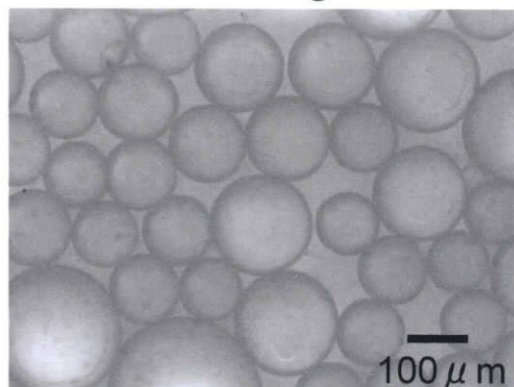
0.45 g



0.60 g



0.75 g



0.90 g

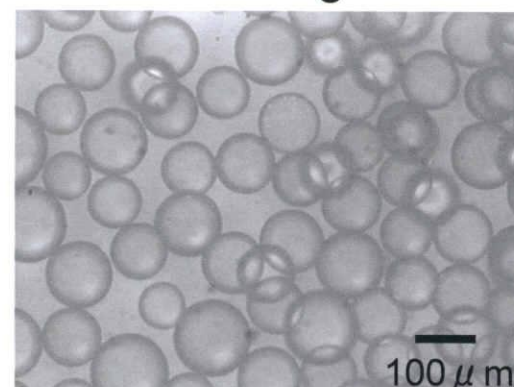
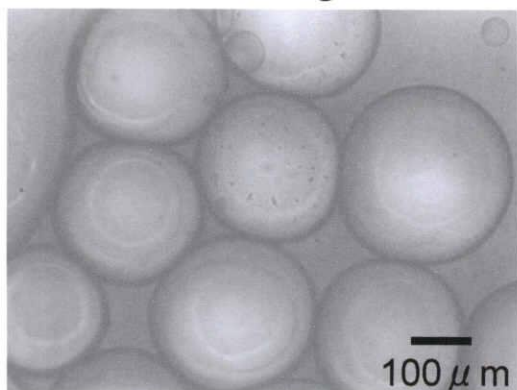


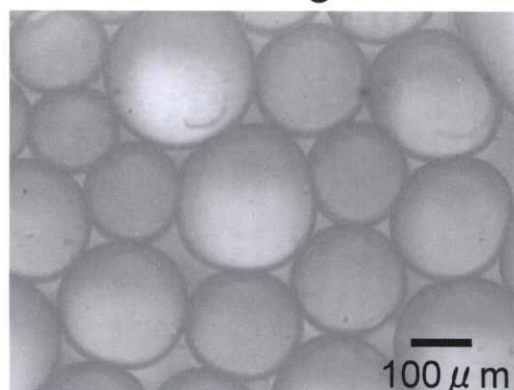
図1-8. A法によって各シリカの仕込み量(0.15g、0.30g、0.45g、0.60g、0.75g、および0.90g)で調製したエマルジョンの攪拌7日後における光学顕微鏡画像

シリカの
仕込み量

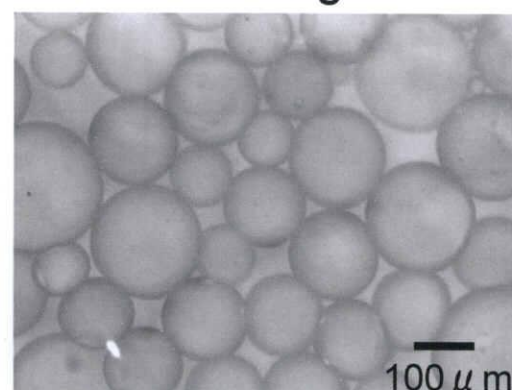
0.15 g



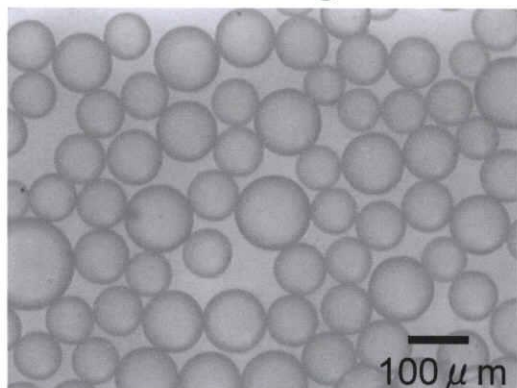
0.30 g



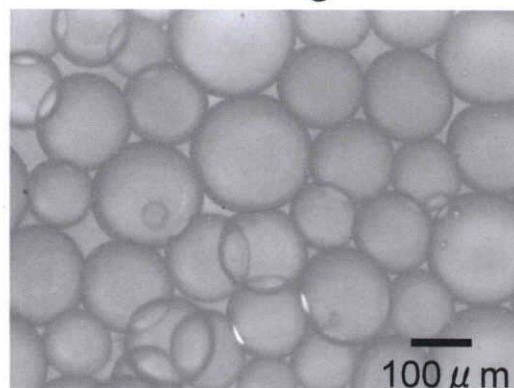
0.45 g



0.60 g



0.75 g



0.90 g

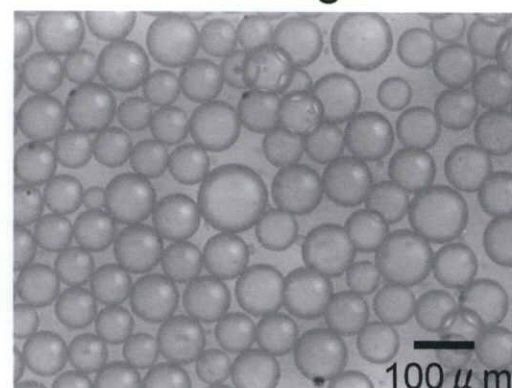


図1-9. B法によって各シリカの仕込み量(0.15g、0.30g、0.45g、0.60g、0.75g、および0.90g)で調製したエマルジョンの攪拌7日後における光学顕微鏡画像

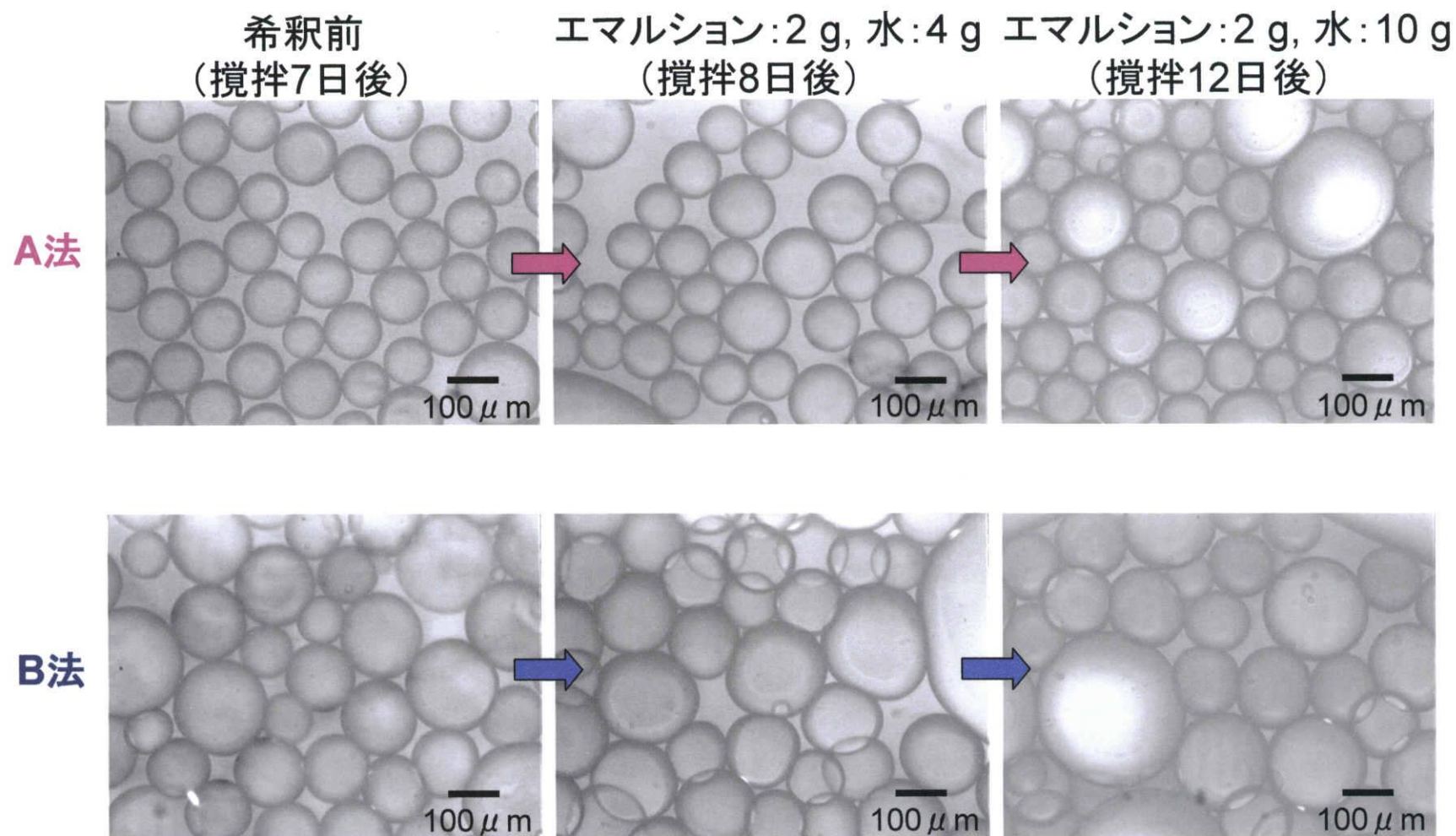


図1-10. A法とB法のそれぞれの調製手順における0.45gのシリカと1cStのオイルを用いて調製したエマルジョンを水で希釈したときの光学顕微鏡画像

表 1 - 5. A 法と B 法によって各シリカの仕込み量で調製したエマルションの攪拌 7 日後における平均粒径 (D_z) と標準偏差 (s)

シリカの仕込み量 (g)	A 法		B 法	
	D_z (μm)	s (μm)	D_z (μm)	s (μm)
0.15	398	109	233	41.6
0.30	210	47.0	192	38.2
0.45	113	21.1	166	38.3
0.60	149	28.6	88.7	15.1
0.75	132	23.4	152	29.4
0.90	101	15.8	90.3	13.0

表 1 - 6. A 法と B 法の調製手順で 0.45g のシリカと 1cSt のシリコーンオイルを用いて調製した攪拌 7 日後のエマルションを水で希釈したときの平均粒径 (D_z) と標準偏差 (s)

エマルションの重量 + 希釈した水の重量	A 法		B 法	
	D_z (μm)	s (μm)	D_z (μm)	s (μm)
攪拌 7 日後のエマルション	113	21.1	166	38.3
エマルション 2g + 水 4g	107	19.0	155	35.2
エマルション 2g + 水 10g	116	26.9	173	43.4

3 - 2 - 2 一定条件で調製したエマルションのオイル粘度の違いにおける液滴径の変化

3 - 1 - 2 より、実際にエマルションが生成した 1cSt と 10cSt のオイル粘度に

ついて、図 1-11 に 1cSt と 10cSt のオイルをそれぞれ用いて 0.45g のシリカで調製したエマルションの攪拌 7 日後における光学顕微鏡画像を示す。また、そのときの平均粒径と標準偏差は表 1-7 に示す。オイル粘度が 1cSt から 10cSt に高くなると平均粒径は増加することが分かる。これは、分散質であるオイルが分散媒であるシリカスラリーに入り込む段階において、粘度の高いオイルほど、小さく分裂しにくいことを意味している。

表 1-7. A 法の手順で 0.45g のシリカを用いて調製したエマルションのオイル粘度の違いにおける平均粒径 (D_z) と標準偏差 (s)

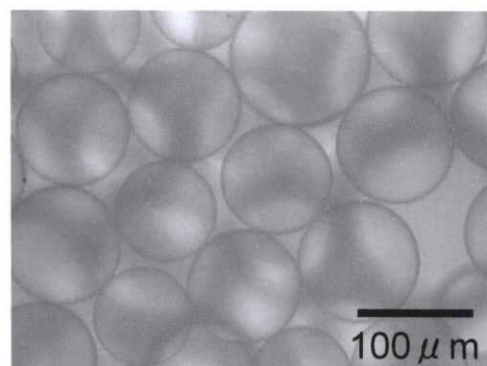
シリコーンオイル 粘度 (cSt)	A 法	
	D_z (μm)	s (μm)
1	113	21.1
10	136	16.9
100		
1000		

3-3 シリカの吸着量測定

表 1-8 に A 法と B 法の調製手順でそれぞれの仕込み量のシリカと 1cSt のシリコーンオイルを用いて調製したエマルションにおいて、仕込み時のシリカ濃度と、絶乾法により求めた攪拌 7 日後に分液した水相中のシリカ濃度をそれぞれ示す。それぞれの分液した水相中のシリカ濃度は、それぞれの仕込み時のシ

オイル粘度

1cSt



10cSt

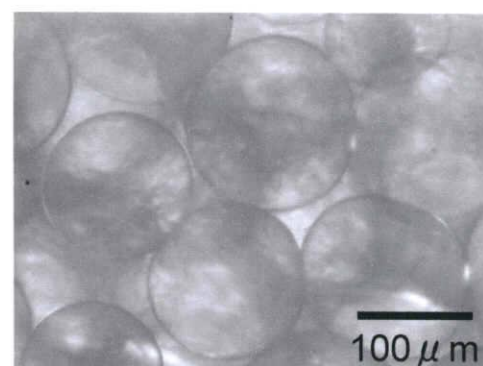


図1-11. A法の手順で0.45gのシリカを用いて調製したエマルションのオイル粘度を変化させたときの光学顕微鏡画像

リカ濃度とほぼ一致した。そのため、オイルに吸着したシリカの吸着量を求めることができなかった。これはつまり、エマルション相へ優先的にシリカの濃度分配が起きていないことを示唆している。このことから、シリカは水相と同じシリカ濃度で分散した状態でエマルションを乳化していると考えられる。

表 1 - 8. A 法と B 法の調製手順において、仕込み時のシリカ濃度と攪拌 7 日後に分液した水相中のシリカ濃度

シリカの仕込み量 (g)	A 法		B 法	
	仕込み時の シリカ濃度 (g/g)	水相中の シリカ濃度 (g/g)	仕込み時の シリカ濃度 (g/g)	水相中の シリカ濃度 (g/g)
0.15	0.500	0.511	0.503	0.515
0.30	1.00	1.04	1.00	1.02
0.45	1.50	1.50	1.50	1.48
0.60	2.00	2.03	1.99	2.04
0.75	2.51	2.54	2.50	2.53
0.90	3.00	3.05	2.98	3.02

3 - 4 界面張力測定

表 1 - 9 に 1cSt のシリコーンオイルにおいて、脱イオン水との界面張力と 1.5wt%のシリカスラリーとの界面張力をそれぞれ示す。それぞれの界面張力は同じ値になった。これより、シリカは水とシリコーンオイルの界面張力を下げる作用を及ぼしていないといえる。

表 1 - 9. 1cSt のシリコンオイルにおける脱イオン水との界面張力と 1.5wt% のシリカスラリーとの界面張力

脱イオン水とオイルの界面張力 (mN/m)	シリカスラリーとオイルの界面張力 (mN/m)
36.8	36.8

3 - 5 エマルションのレオロジー測定

すべてのレオロジー測定について、測定は 3 回ずつ 1 回ごとにサンプルを入れ替えて行ったが、すべてのエマルションにおいて再現性をとるのは困難であった。そのため、以下に示すそれぞれのデータは、あまりにもかけ離れたデータを除いて 3 回の測定を平均したものをプロットに示すこととする。

図 1 - 12～図 1 - 15 に A 法と B 法の調製手順によって各シリカの仕込み量で調製したエマルションのヒステリシス測定の結果を示す。シリカの仕込み量と調製手順に関係なく、ほとんどすべてのエマルションにおいて低せん断速度になるほど負のヒステリシスループが観察された。このことからせん断によってエマルションの構造に破壊や変形が起こっていると考えられる。また、一定のずり速度において経時的に見かけ粘度が低下していくチキソトロピー性を少なからず持つことが言える。そして、図 1 - 16 では A 法で 0.45g のシリカを用いてオイル粘度を変化させて調製したエマルションのヒステリシス測定の結果を

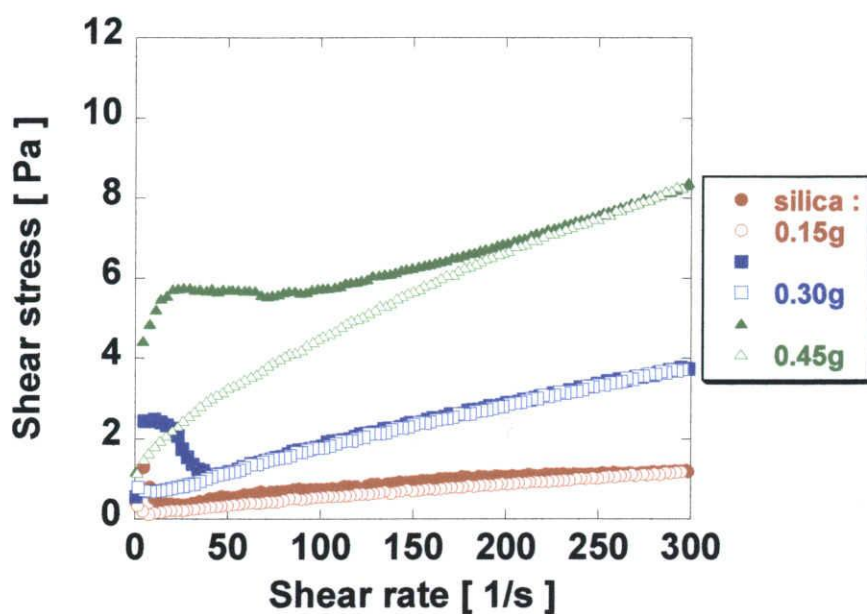


図 1 - 12. A 法で 0.15g～0.45g のシリカを用いて調製したエマルジョンにおけるヒステリシス測定の結果（オイル粘度：1cSt）：※●, ■, ▲は $0 \rightarrow 300 \text{s}^{-1}$ までの上昇時、○, □, △は $300 \rightarrow 0 \text{s}^{-1}$ までの下降時を表す。

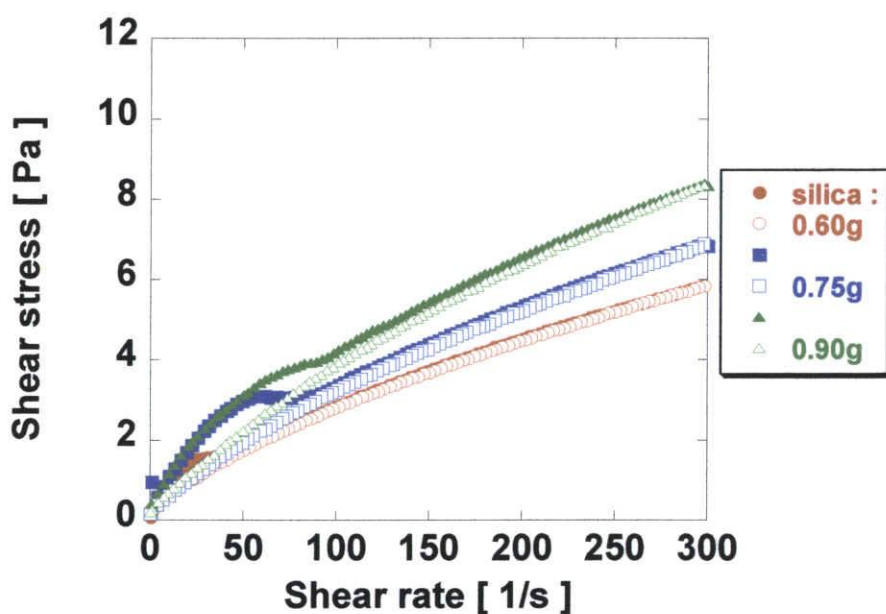


図 1 - 13. A 法で 0.60g～0.90g のシリカを用いて調製したエマルジョンにおけるヒステリシス測定の結果（オイル粘度：1cSt）：※図中の記号は図 1 - 12 と同じ

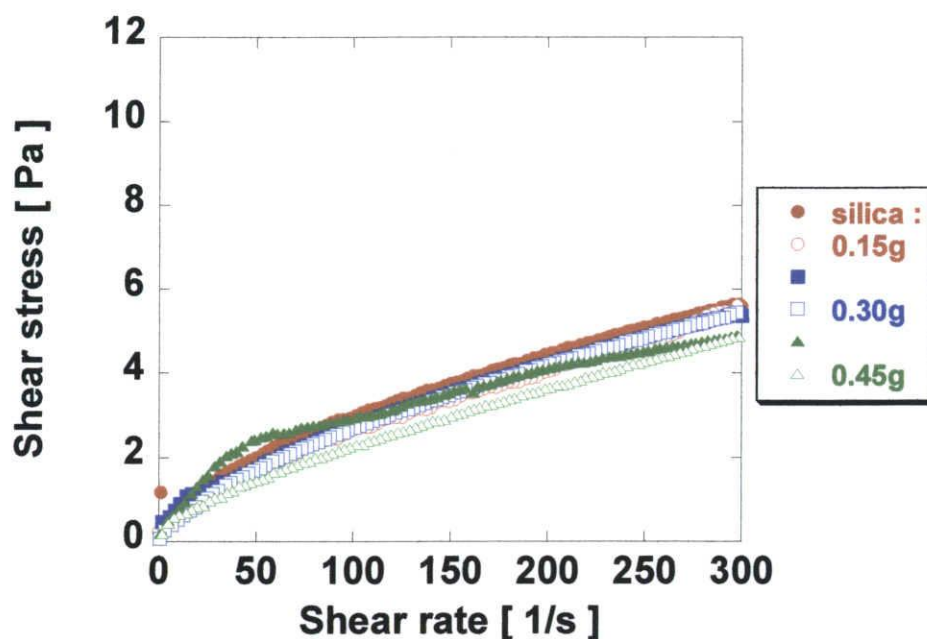


図 1 - 14. B 法で 0.15g～0.45g のシリカを用いて調製したエマルジョンにおけるヒステリシス測定の結果（オイル粘度：1cSt）：※図中の記号は図 1 - 12 と同じ

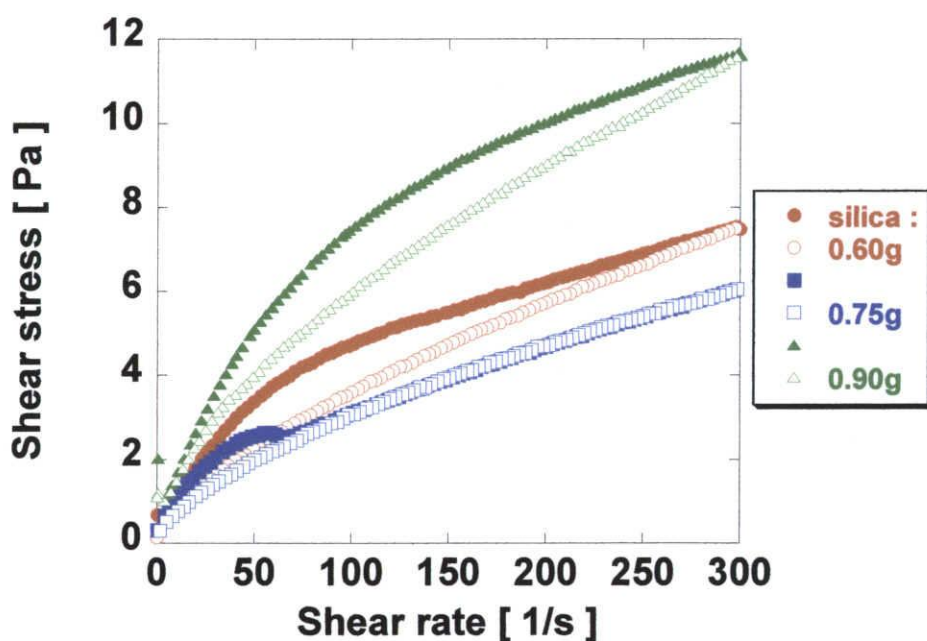


図 1 - 15. B 法で 0.60g～0.90g のシリカを用いて調製したエマルジョンにおけるヒステリシス測定の結果（オイル粘度：1cSt）：※図中の記号は図 1 - 12 と同じ

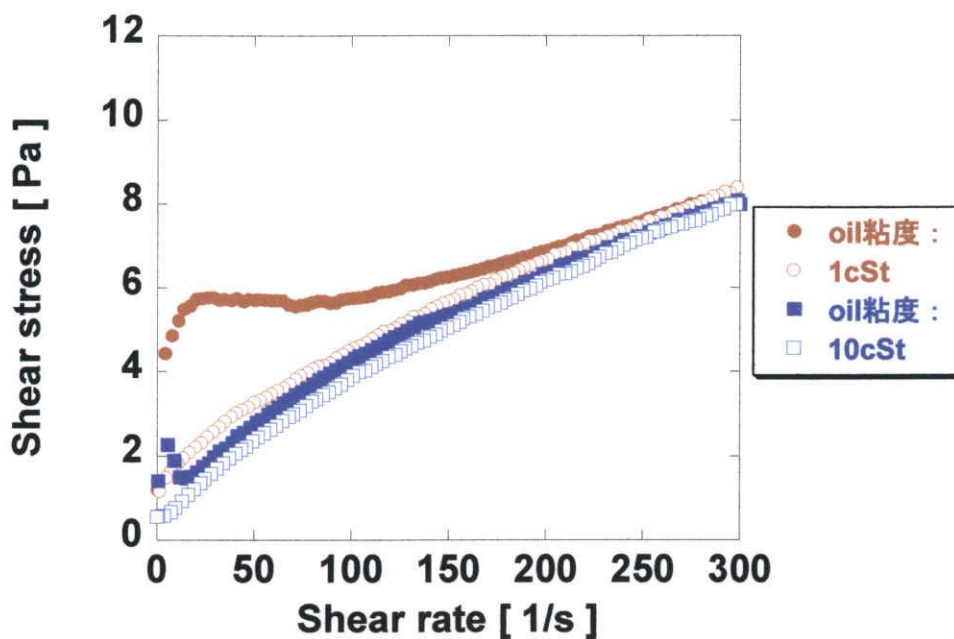


図 1 - 16. A 法で 0.45g のシリカを用いてオイル粘度を変化させて調製したエマルジョンのヒステリシス測定の結果：※図中の記号は図 1 - 12 と同じ

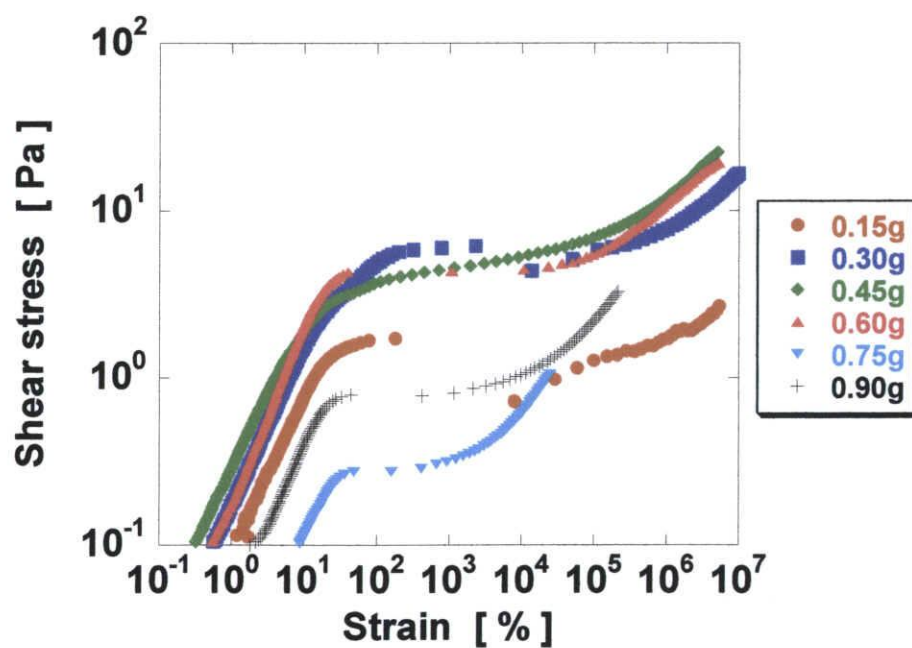


図 1 - 17. A 法で各仕込み量のシリカを用いて調製したエマルジョンにおける応力と歪みの関係

示す。オイル粘度が高くなると、ヒステリシスループの大きさが小さくなった。

このことから、チキソトロピー性が小さくなったと言える。

降伏応力測定では、図 1 - 17 と図 1 - 18 にそれぞれ A 法と B 法で各仕込み量のシリカを用いて調製したエマルションの応力と歪みの関係を示す。得られたエマルションは、シリカの仕込み量と調製手順に関係なく歪みが約 100%になるまでに降伏応力を示した。降伏前の液滴の様子は、応力を加えてもほとんど流動せずに弾性的な挙動を示していたが、降伏応力を示す直前から液滴の形状を変化せずに徐々に流動し、降伏応力を過ぎると激しく流動し、個々の液滴の判別はできなくなった。それぞれのシリカの仕込み量における降伏応力値については、規則性がなく議論するのは困難である。また、図 1 - 19 に A 法で 0.45g のシリカを用いてオイル粘度を変化させて調製したエマルションの応力と歪みの関係を示す。オイル粘度が変化しても降伏応力値はほとんど同じであった。

動的粘弾性測定では、まず一定の周波数における歪み依存性測定を行い、貯蔵弾性率 G' が歪みに依存しない領域である線形領域を求めた。その結果、歪みが 0.1%～約 10%未満の間に線形領域が存在することが分かった。そして、その範囲内で歪みを固定して角周波数依存測定を行った。図 1 - 20 と図 1 - 21 にそれぞれ A 法と B 法で各仕込み量のシリカを用いて調製したエマルションの貯蔵弾性率 (G') の角周波数依存性をそれぞれ示す。なお、損失弾性率 (G'') については値のばらつきが大きかったため省略した。全てのエマルションにおいて、周波数に依存性はほとんど見られず、 $G' > G''$ より固体的な粘弾性挙動を示すこ

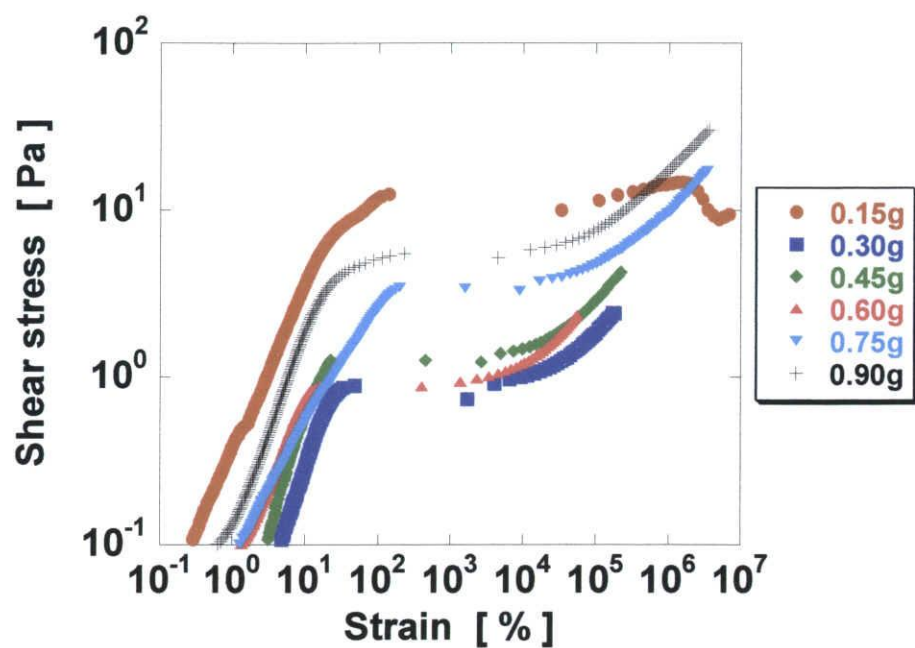


図 1 - 18. B 法で各仕込み量のシリカを用いて調製したエマルションにおける応力と歪みの関係

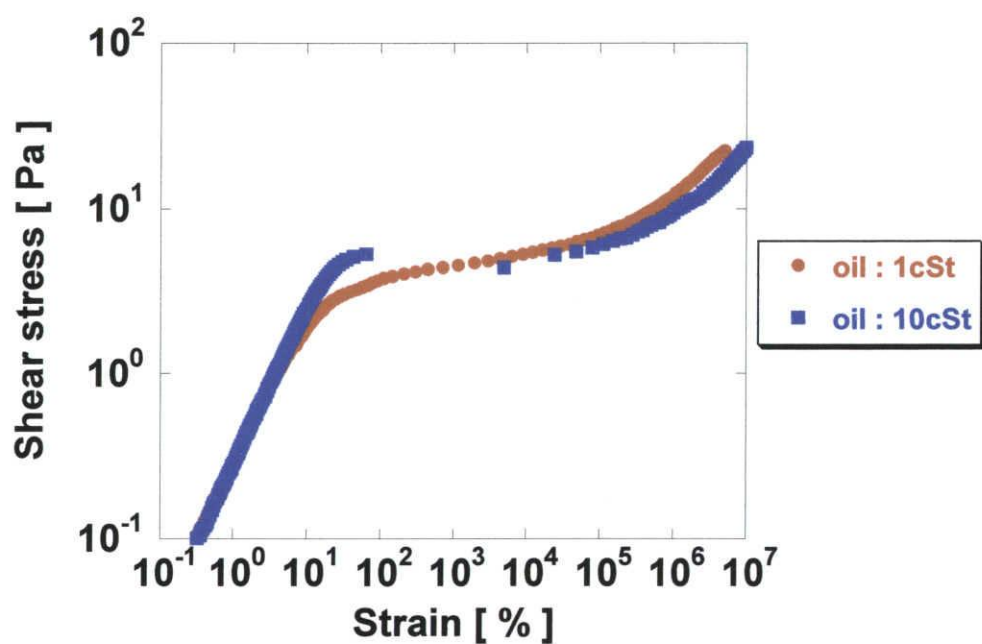


図 1 - 19. A 法で 0.45g のシリカを用いてオイル粘度を変化させて調製したエマルションの応力と歪みの関係

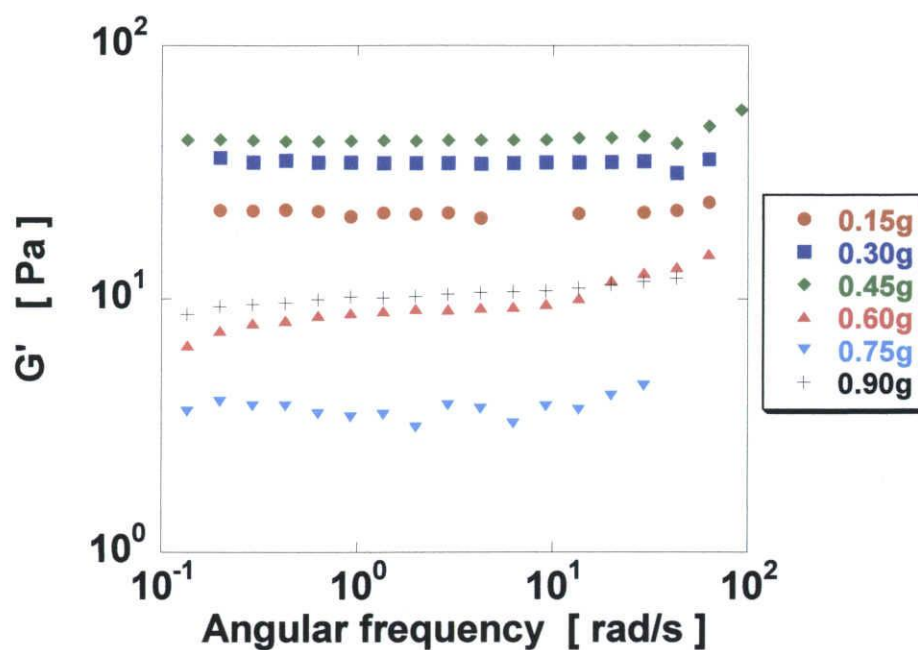


図 1 - 20. A 法で各仕込み量のシリカを用いて調製したエマルションにおける G' の角周波数依存性

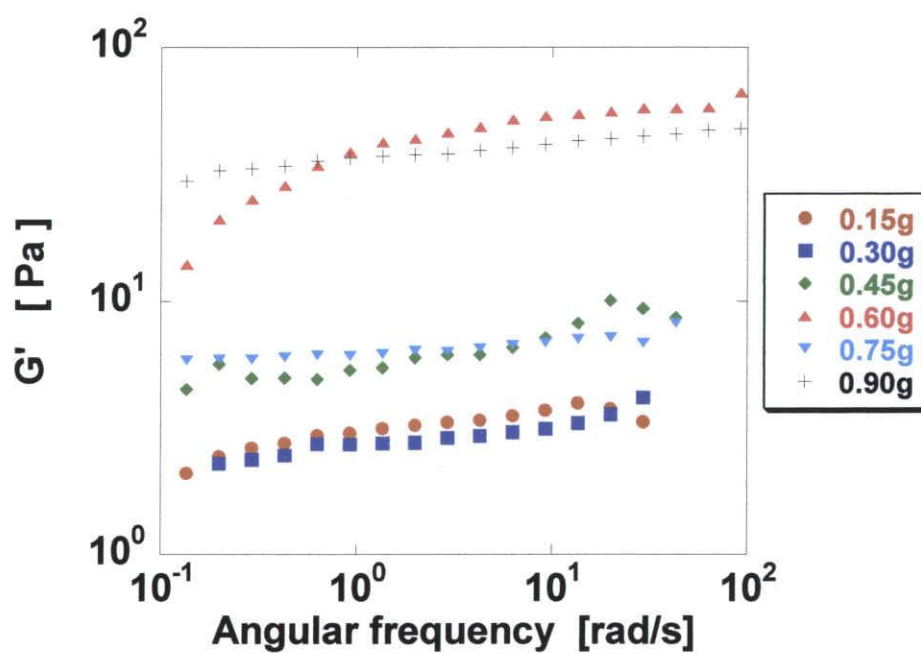


図 1 - 21. B 法で各仕込み量のシリカを用いて調製したエマルションにおける G' の角周波数依存性

とが分かった。また、A 法で調製したエマルションの G' の値は、シリカの仕込み量が $0.15\text{g} \sim 0.45\text{g}$ に増加するとともに大きくなったが、それ以上の仕込み量での G' の値は小さくなった。一方、B 法で調製したエマルションの G' の値は、シリカの仕込み量が $0.15\text{g} \sim 0.60\text{g}$ に増加するとともに大きくなったが、 0.75g では小さくなり、 0.90g でまた大きくなった。このことは、エマルションの液滴のラプラス圧 ($2\sigma/D_p$: σ は界面張力、 D_p は液滴径) に関係すると考えられるが、すべての仕込み量において粒径と弾性率の大きさが対応していないため、説明がつけられない。

図 1 - 22 には A 法で 0.45g のシリカを用いてオイル粘度を変化させて調製したエマルションにおける G' と G'' の角周波数依存性を示す。オイル粘度の増加とともに G' と G'' の値は減少している。これは、上述した液滴のラプラス圧に関係しており、オイルが分散媒に入り込む段階において粘度の高いオイルほど液滴径が小さくなりにくいため弾性率が減少すると考えられる。

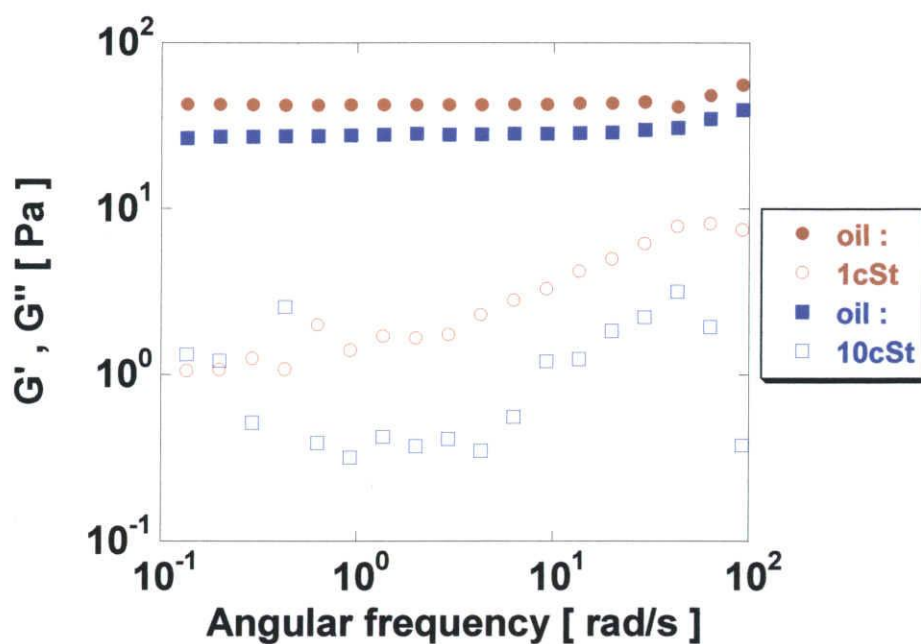


図 1 - 22. A 法で 0.45g のシリカを用いてオイル粘度を変化させて調製したエマルションにおける G' と G'' の角周波数依存性:※●, ■は G' 、○, □は G'' を表す。

第4章 結論

- ・ シリカの仕込み量と調製手順に関係なく、**OW** エマルションが生成したが、すべてのオイルを乳化することはできなかった。
- ・ シリカの仕込み量と調製手順の違いにより乳化量と液滴径に違いが見られた。これは、シリカの凝集の程度により乳化作用に影響を及ぼしたと考えられる。
- ・ エマルションを水で希釈しても、粒径はほとんど変化しないことが分かり、水での希釈における液滴の安定性は高いことが分かった。
- ・ 分離した水相中のシリカ濃度と仕込み時のシリカ濃度がほぼ一致したため、エマルション相へ優先的にシリカの濃度分配が起きていないことが分かった。
- ・ **1.5wt%**のシリカスラリーと **1cSt** のオイルの界面張力は水とオイルの界面張力と同じになった。そのため、シリカは水とオイルの界面張力を下げる作用を及ぼしていないといえる。
- ・ 得られたエマルションは、シリカの仕込み量と調製手順に関係なく、低せん断速度において負のヒステリシスカーブを示した。また、歪みが約 **100%**付近で降伏応力を示した。さらに、周波数にほぼ依存性はなく、固体的な粘弾性挙動 ($G' > G''$) を示した。

参考文献

- 1) 高薄一弘, エマルションの基礎と安定化および評価技術, 技術情報協会
- 2) 小澤 一馬, 平成 17 年度 三重大学大学院修士論文.
- 3) 早川 和久, 平成 10 年度 三重大学大学院博士論文.
- 4) 米倉 健二, 平成 10 年度 三重大学大学院修士論文.
- 5) 前田 仁, 平成 15 年度 三重大学卒業論文.
- 6) Pickering, S.U. *J. Chem. Soc.* **1907**, 91, 2001.
- 7) Finkle, P.; Draper, H. D.; Hildebrand, J. H. *J. Am. Chem. Soc.* **1923**, 45, 2780.
- 8) Schulman, J. H.; Leja, J. *Trans. Faraday. Soc.* **1954**, 50, 598.
- 9) Binks, B. P.; Whitby, C. P. *Langmuir* **2004**, 20, 1130.
- 10) Binks, B. P.; Philip, J.; Rodrigues, J. A. *Langmuir* **2005**, 21, 3296.
- 11) Binks, B. P.; Lumsdon, S. O. *Langmuir* **2000**, 16, 8622.
- 12) Binks, B. P. *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* **2002**, 7, 21.

第2部 高分子の吸着したシリカ粒子によって乳化された エマルションのキャラクタリゼーション

第1章 緒言

ヒドロキシプロピルメチルセルロース (HPMC) は、天然に広く存在するセルロースを原料とし、これを苛性ソーダで処理した後、塩化メチル、酸化プロピレンあるいは酸化エチレン等のエーテル化剤と反応させて得られる非イオン性の水溶性セルロースである。HPMC は分子内に比較的疎水性の高いメトキシ基、ヒドロキシプロポキシ基を有するため、水に溶解すると高い界面活性を示す。そのため、HPMC を乳化剤に用いて調製されたシリコンオイルと水のエマルションの研究が過去に当研究室でなされており、シリコンオイルに HPMC が吸着層を形成することで、非常に安定なエマルションを形成すること、また、HPMC の分子量が増加するにつれて、オイルの液滴径は大きくなることが報告されている。^{1), 2)} さらに、シリコンオイル粘度の増加に伴い、オイルの液滴径と分散度が大きくなることも分かっている。^{3), 4)}

一方で、HPMC はシリカ表面に強く吸着することが知られており、シリカ 1.0g に対し約 0.1g の HPMC が飽和吸着することが以前の研究で報告されている。⁵⁾

⁶⁾ また、HPMC と構造がよく似たヒドロキシプロピルセルロース (HPC) についてのエマルションの研究が Midmore によってなされており、HPC をコロイダルシリカ表面に吸着させて凝集させたものを乳化剤に用いてパラフィンオイル

- 水エマルションを調製し、液滴の粒径サイズやレオロジー挙動のイオン強度や pH 変化における影響について報告されている。⁷⁾ さらに、疎水性シリカと HPC を用いた W/O エマルションの研究もなされている。⁸⁾

以上のようなことから、HPMC を吸着させたシリカは、乳化剤として機能することが期待される。

そこで、本研究では乳化剤に高分子である HPMC を吸着させた親水性のシリカ粒子を用いて、HPMC 濃度やシリコーンオイル粘度を変化させてエマルションを調製し、得られたエマルションを粒径観察やレオロジー特性などからキャラクター化するとともに、単独の HPMC や第 1 部で報告した単独のシリカを乳化剤に用いてそれぞれ調製したエマルションとの粒径やレオロジー挙動の違いについても比較・検討を行った。

第2章 実験

2-1 試料

2-1-1 ヒドロキシプロピルメチルセルロース (HPMC)

ヒドロキシプロピルメチルセルロース（以下、HPMC と略す。）は、信越化学工業社製のメトロース 60SH - 400 を用いた。その構造式は図 2 - 1 に示す。本研究で用いた HPMC は、以前に当研究室で沈殿精製されたもの¹⁾であり、分子量と分子量分布は GPC 測定により求められた。⁹⁾ HPMC において、セルロースの繰り返し単位当たり 3 個ある水酸基のうち、置換されたメトキシ基 ($-OCH_3$) の平均数を DS (Degree of Substitution) と呼び、ヒドロキシプロポキシ基 ($-OCH_2CH(OH)CH_3$) が置換した平均数を MS (Molar Substitution) と呼んでいる。このメトキシ基とヒドロキシプロポキシ基置換度は、Zeisei - GC¹⁰⁾ 法により測定された。これらの分子特性については表 2 - 1 に示す。なお、実験には HPMC を十分真空乾燥してから試料として用いた。

2-1-2 親水性シリカ

親水性シリカは第 1 部と同じ日本アエロジル社製の Aerosil #130 を用いた。

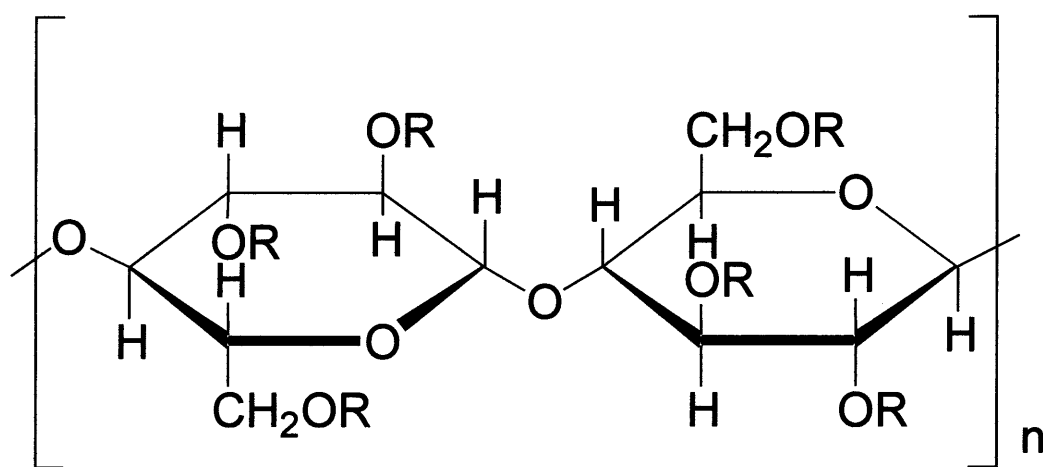
2-1-3 シリコーンオイル

シリコーンオイルは第 1 部と同じ信越化学工業株式会社製の KF96L-1CS、

KF96-10CS、KF96-100CS、および KF96-1000CS の 4 種類を用いた。

2 - 1 - 4 水

水は第 1 部と同じ脱イオン水を用いた。



R: -H, -CH₃, -CH₂CHOHCH₃

図 2 - 1. HPMC の構造式

表 2 - 1. HPMC の分子特性

試料の名前	$M_w \times 10^{-4}$	M_w / M_n	DS	MS
60SH - 400	38.8	2.47	1.8	0.25

2-2 HPMC のからみ合い濃度 (C^*) の決定

HPMC の高分子鎖のから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て粘度測定により求めた。HPMC 水溶液の濃度 C は 0.0375、0.05、0.0625、0.075、および 0.09375g/100ml の 5 つの濃度に設定し、それぞれの流下時間を 25℃で測定し、溶媒である水の流下時間から相対粘度 η_{rel} と比粘度 η_{sp} を求めた。そこから η_{sp}/C と $(\ln \eta_{rel})/C$ を求め、それぞれ濃度をゼロに外挿して得られる切片の値の平均値を極限粘度 $[\eta]$ とした。そして、以下に示す式 (1) より、

$$\frac{1}{[\eta]} = C^* \quad (1)$$

と近似し、 C^* を求めた。

2-3 エマルションの調製

2-3-1 HPMC 吸着シリカを乳化剤に用いた時のエマルションの調製方法

まず、遠心管に 0.015g、0.030g および 0.050g の HPMC と 30g の水をそれぞれ秤量し、3 日間冷蔵保存することにより HPMC 水溶液を調製した。次に、そこへ 0.45g のシリカを加えキュートミキサー CM1000 (東京理化器械株式会社製) を用いて約 500rpm で一晩振とうさせることにより HPMC をシリカに吸着させた。その後、コンパクト高速冷却遠心機 6500 (株式会社久保田製作所製) を用いて 5000rpm の回転速度で 10 分間遠心分離にかけ、上澄み溶液を取り除

くことでシリカに未吸着な **HPMC** を取り除いた。その後、水で再分散を行った。

この遠心分離と再分散の操作は計 3 回繰り返した。3 回目の遠心分離後 **HPMC** 吸着シリカを内径 36mm のサンプル瓶に移し替え、水を秤量した後再度、キュートミキサー**CM1000** を用いて約 500rpm で一晩振とうさせた。一晩振とう後、1、10、100、および 1000cSt のシリコーンオイル 15g をそれぞれ加え、ウルトラディスパーサー（ヤマト科学株式会社製、攪拌シャフト：S25N - 18G）を用いて 8000 rpm の攪拌速度で 30 分間攪拌することによりエマルションを調製した。なお、攪拌は 25℃の空気恒温槽内に置いた、水の入ったビーカー内にサンプル瓶を浸して行った。攪拌終了後、エマルションを 25℃の空気恒温槽内で 7 日間静置させた。攪拌後のエマルション相の経時変化を観察するためにデジタルカメラ（SONY 製 Cyber-shot DSC-P9）を使用した。攪拌 7 日後、上層に分離したシリコーンオイルと下層の水相をそれぞれパスツールピペットで取り除いて秤量した後、残ったエマルション相を試料として用い各測定を行った。

上述した調製手順は図 2 - 2 に示す。

ここで、シリカに吸着させた **HPMC** の重量について、0.015g、0.030g、および 0.050g という値は飽和吸着量の約 1/3、約 1/2、および飽和吸着量程度の量にそれぞれ相当する。

2 - 3 - 2 HPMC のみを乳化剤に用いた時のエマルションの調製方法

HPMC 吸着シリカを乳化剤に用いて調製したエマルションとの比較を行うた

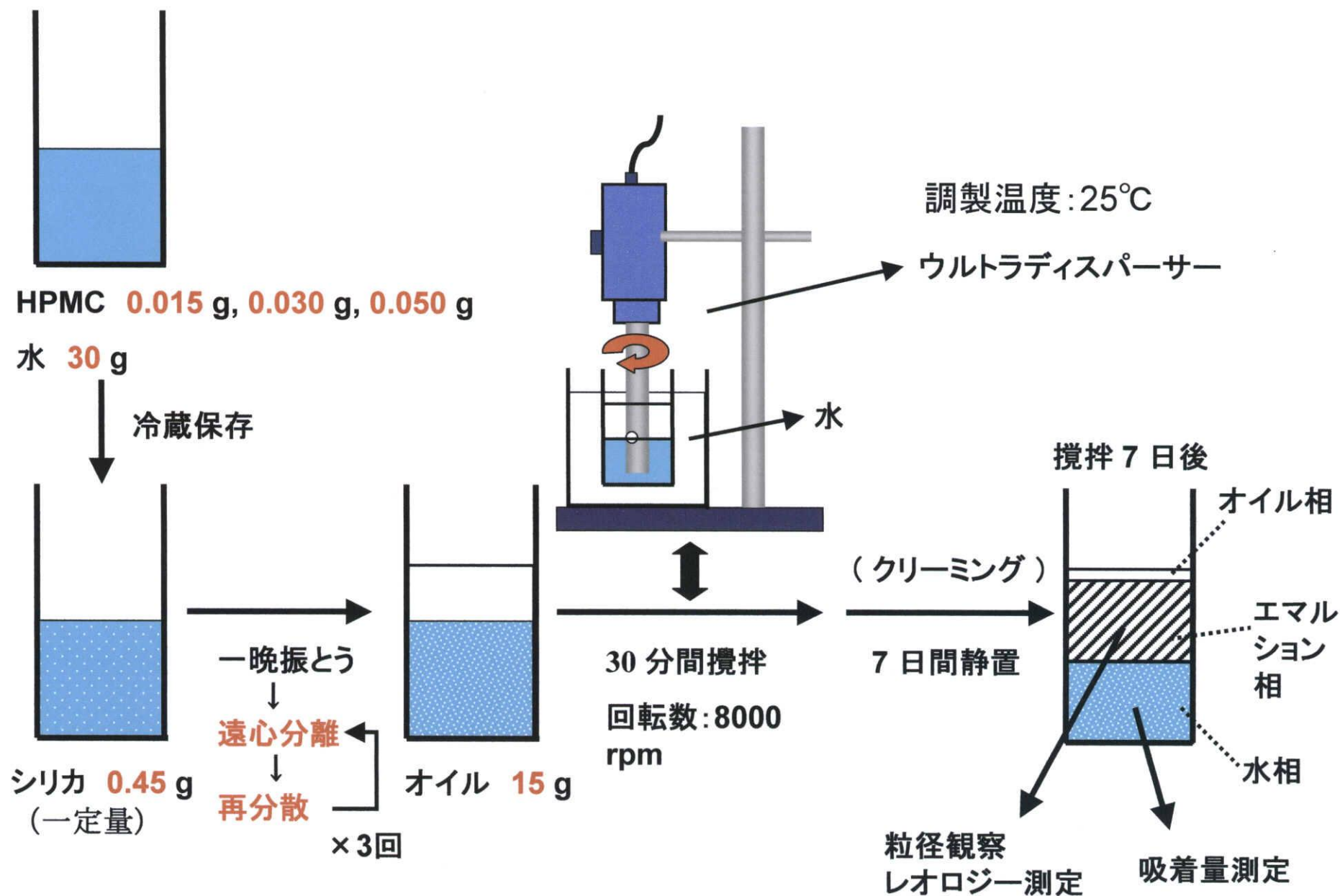


図2-2. 乳化剤にHPMC吸着シリカを用いたエマルションの調製手順

め、HPMC のみを乳化剤に用いてエマルションを調製した。調製方法としては、まず内径 36mm のサンプル瓶に 0.015g、0.030g および 0.050g の HPMC と 30g の水をそれぞれ秤量し、3 日間冷蔵保存することにより HPMC 水溶液を調製した。次に、そこへ 1、10、100、および 1000cSt のシリコンオイル 15g をそれぞれ加え、攪拌することでエマルションを調製した。なお、詳しい調製条件や操作は上記や第 1 部と全く同じである。上述した調製手順は図 2 - 3 に示す。

2 - 4 エマルションの体積分率の評価

HPMC 吸着シリカと HPMC のみを乳化剤にそれぞれ用いて調製したエマルションの攪拌 7 日後の体積分率の評価は第 1 部と同じ方法で行い、 ϕ_{oil} 、 ϕ_{emul} 、および $\phi_{oil/emul}$ をそれぞれ求めた。

2 - 5 エマルションの液滴径の光学顕微鏡観察

HPMC 吸着シリカと HPMC のみを乳化剤にそれぞれ用いて調製したエマルションの液滴径の光学顕微鏡観察は、第 1 部と同じ方法で行った。観察は攪拌終了後、攪拌 1 日後、および攪拌 7 日後のそのままの液滴と水数滴で希釈した液滴を室温で観察した。

2 - 6 エマルションの吸着量測定

エマルションの吸着量測定は第 1 部と同じ方法で行い、オイルの液滴に吸着

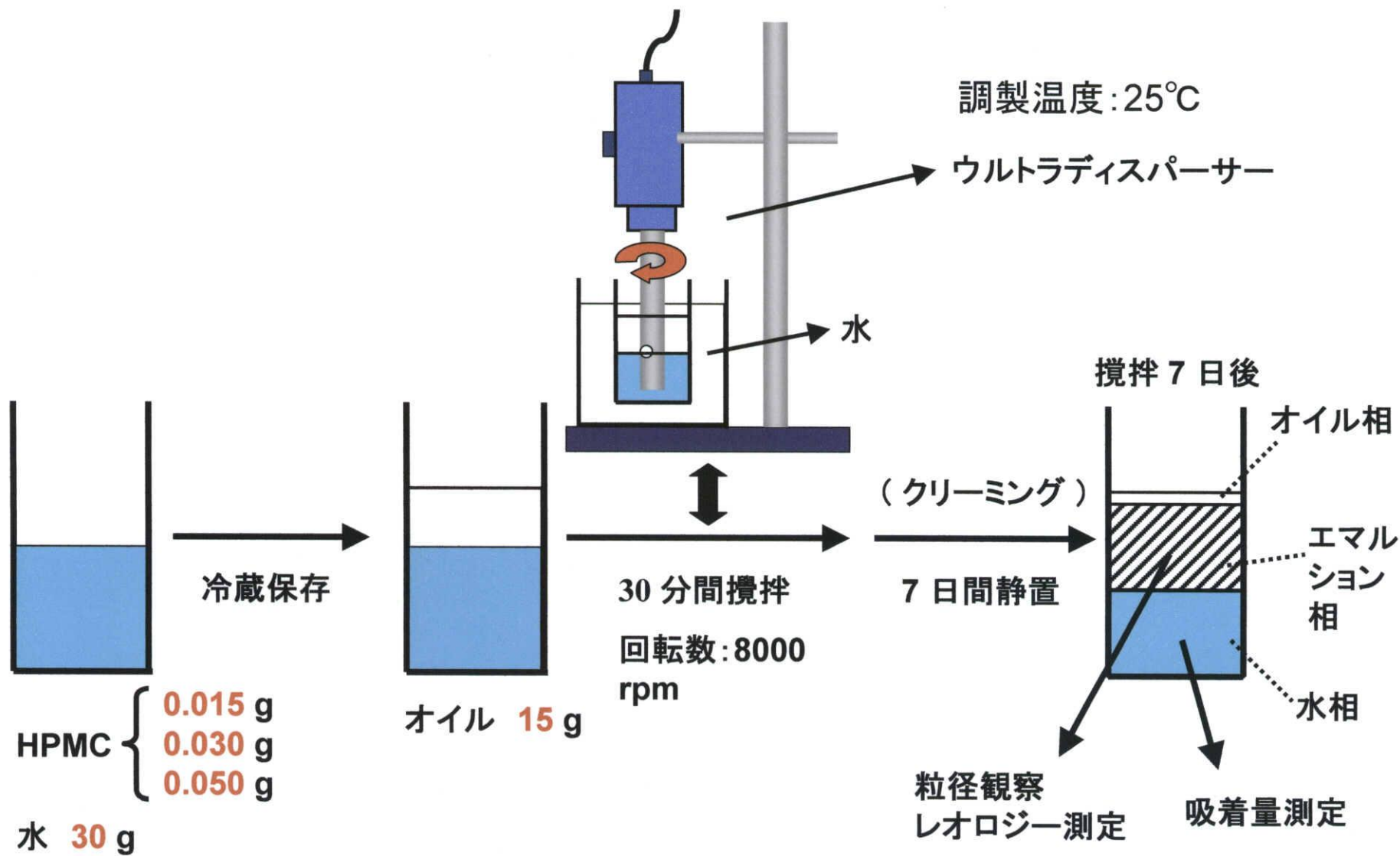


図2-3. 乳化剤にHPMCのみを用いたエマルションの調製手順

した HPMC 吸着シリカと HPMC の吸着量をそれぞれ求めた。

2-7 界面張力測定

界面張力測定は第 1 部と同じ方法で行い、1cSt のシリコーンオイルにおける HPMC 水溶液との界面張力と HPMC 吸着シリカスラリーとの界面張力をそれぞれ測定した。なお、HPMC 吸着シリカスラリーについては、HPMC をシリカに吸着させた後、遠心分離と再分散を行うことによってシリカに未吸着な HPMC を取り除いたものを界面張力測定に用いた。

2-8 レオロジー測定

HPMC 吸着シリカと HPMC のみをそれぞれ乳化剤に用いて調製したエマルションのレオロジー測定は第 1 部と同じ方法で行い、ヒステリシス測定、応力 - 歪み測定、および動的粘弾性測定を行った。

第3章 結果と考察

3-1 60SH - 400 HPMC のからみ合い濃度 (C^*) の決定

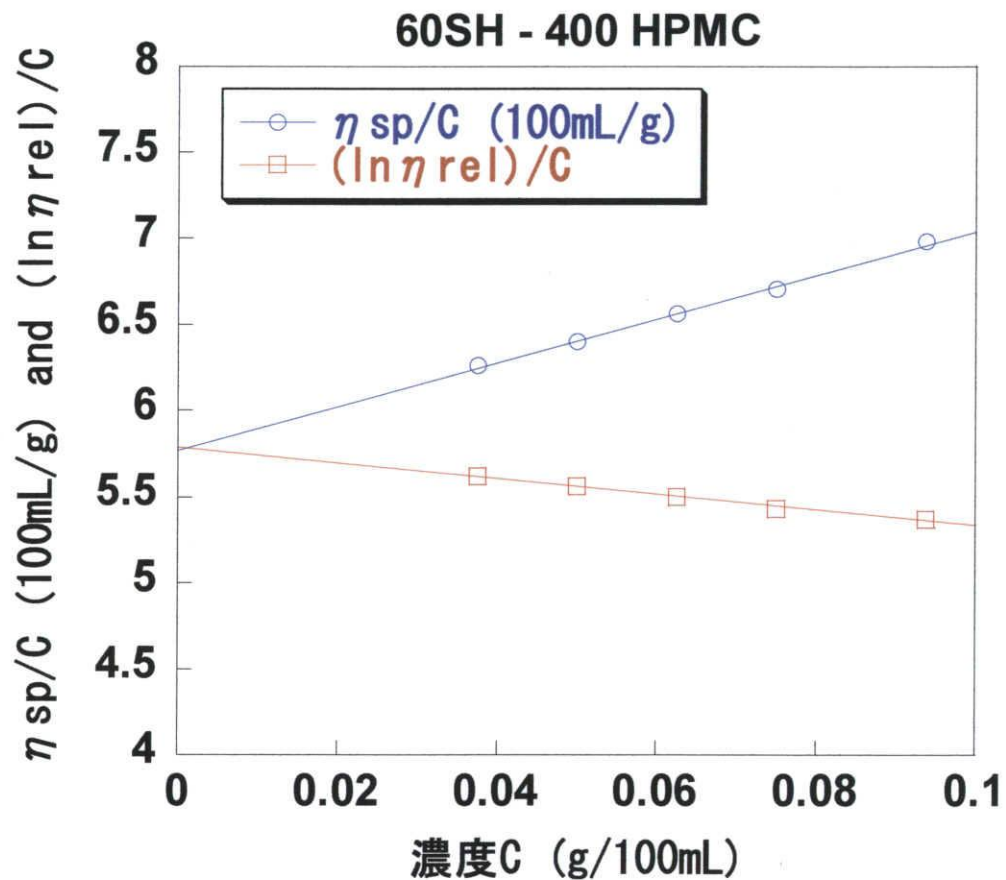
表2-2にHPMC水溶液の粘度測定結果の各値を示す。また、図2-4にHPMC水溶液の η_{sp}/C と $(\ln \eta_{rel})/C$ を濃度 C に対してプロットしたものを示す。図2-4より、それぞれ濃度をゼロに外挿して得られる切片の値の平均値を求めた結果、5.78となった。すなわち、極限粘度 $[\eta]=5.78$ (100ml/g)と見積もることができる。そして、式(1)よりHPMCの C^* を求めたところ、 $C^*=0.173$ (g/100ml)となった。この値より、水30gに対する C^* は0.0519 g/30mlと計算できる。以上のことから、本研究で用いるHPMCの仕込み量のうち、シリカに対して飽和吸着量程度の重量である0.050gが C^* 付近であると分かった。

3-2 HPMC 濃度とシリコーンオイル粘度の変化による乳化の影響

まず、図2-5～図2-8に、0.015g、0.030g、および0.050gのHPMCのみを用いてシリコーンオイル粘度を変化させて調製したエマルションの攪拌前、攪拌終了後、攪拌1日後、および攪拌7日後の目視観察写真をそれぞれ示す。また、表2-3には、それぞれのHPMC仕込み量とオイル粘度における攪拌7日後の各体積分率を示す。そして、図2-9～図2-12には、吸着させたHPMC量の違う3つのHPMC吸着シリカ（HPMC仕込み量：0.015g、0.030g、および0.050g）を用いてそれぞれシリコーンオイル粘度を変化させて調製したエマル

表2-2. HPMC水溶液の粘度測定結果

	溶媒	C ₄	C ₃	C ₂	C ₁	C ₀
濃度(g/100mL)	0	0.0375	0.0500	0.0625	0.0750	0.0938
平均流下時間 (sec)	t ₀ = 133.87	t ₅ = 165.29	t ₄ = 176.73	t ₃ = 188.78	t ₂ = 201.10	t ₁ = 221.48
$\eta_{rel} = t/t_0$	1	1.23	1.32	1.41	1.50	1.65
$\eta_{sp} = t/t_0 - 1$	0	0.23	0.32	0.41	0.50	0.65
$\eta_{sp}/C(100\text{mL/g})$	0	6.26	6.40	6.56	6.70	6.98
$(\ln \eta_{rel})/C$	0	5.62	5.56	5.50	5.43	5.37

図2-4. HPMC水溶液の η_{sp}/C と $(\ln \eta_{rel})/C$ の濃度Cに対する関係

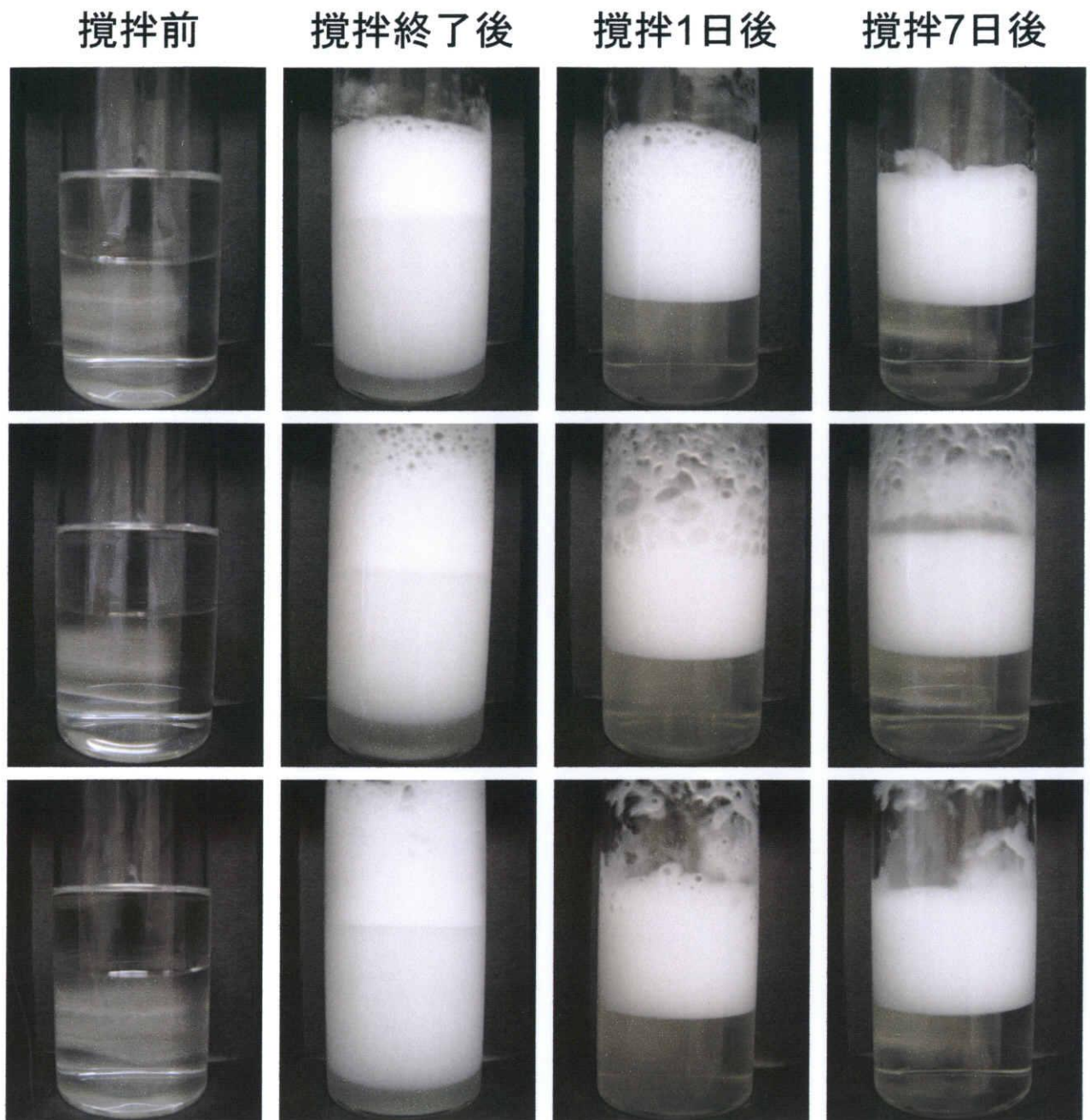


図2-5. 0.015g(上段)、0.030g(中段)、および0.050g(下段)のHPMCを用いて調製したエマルジョンの撈拌前、撈拌終了後、撈拌1日後、および撈拌7日後の目視観察写真(オイル粘度:1cSt)

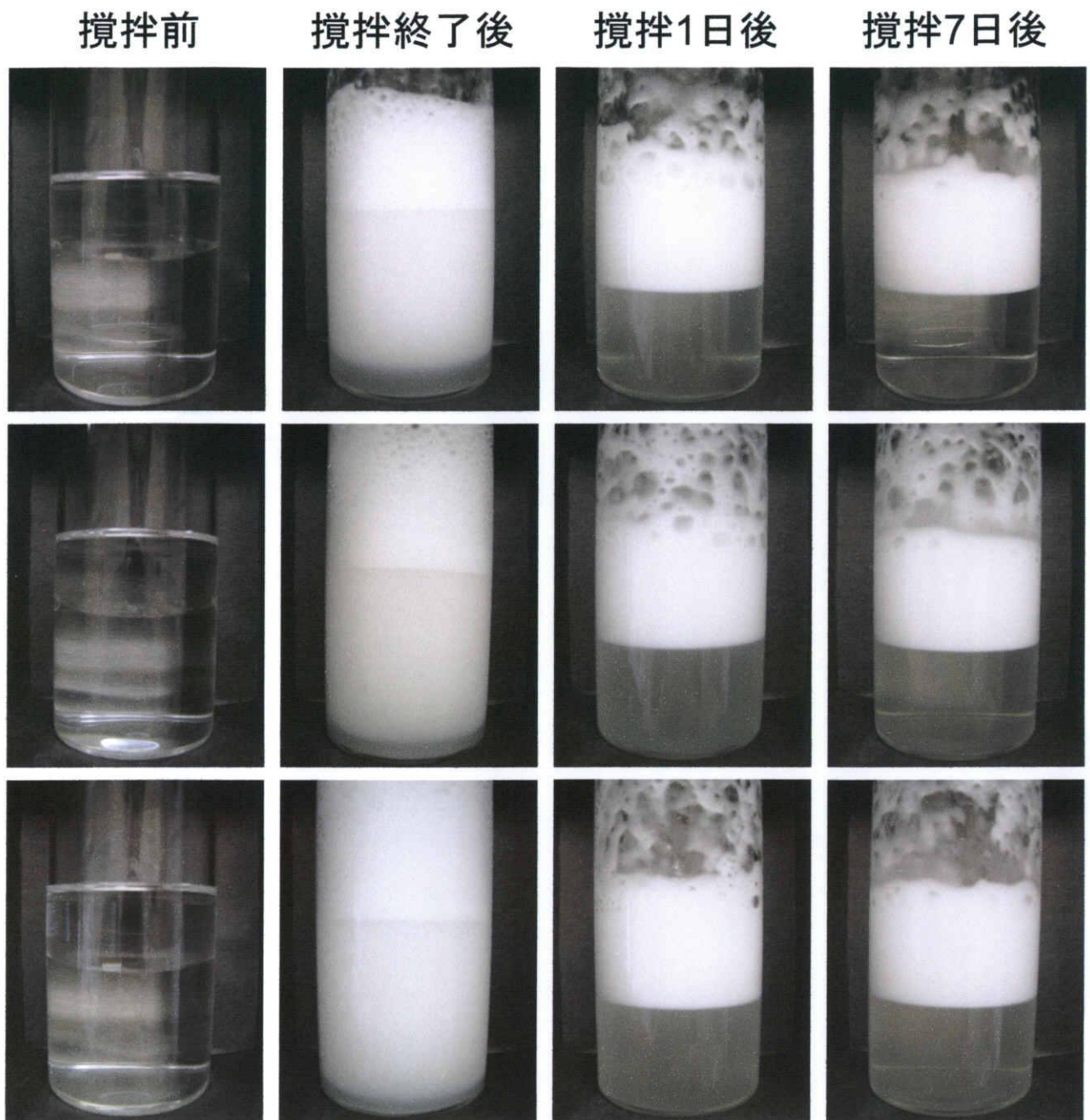


図2-6. 0.015g(上段)、0.030g(中段)、および0.050g(下段)のHPMCを用いて調製したエマルジョンの撈拌前、撈拌終了後、撈拌1日後、および撈拌7日後の目視観察写真(オイル粘度:10cSt)

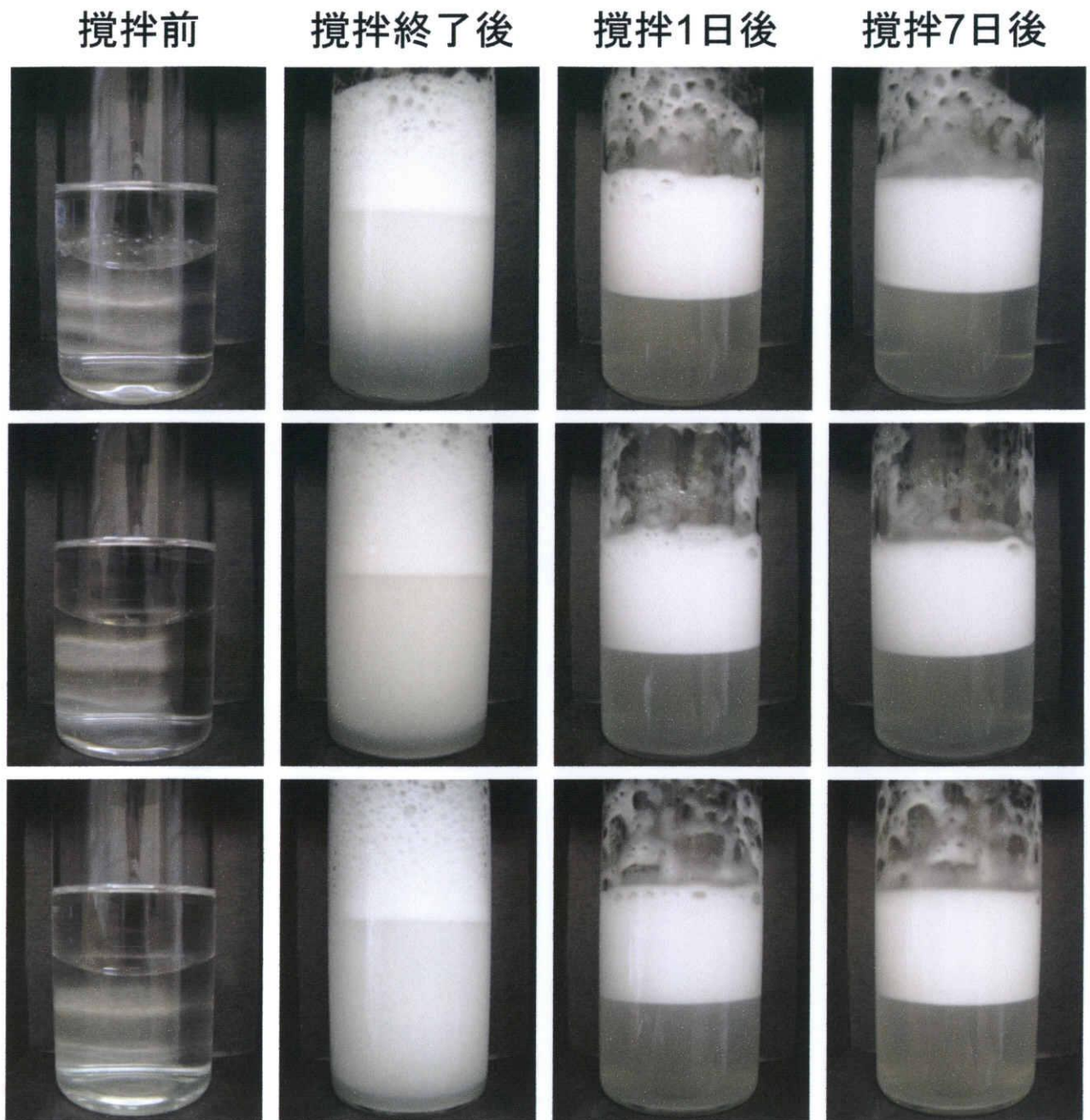


図2-7. 0.015g(上段)、0.030g(中段)、および0.050g(下段)のHPMCを用いて調製したエマルジョンの撈拌前、撈拌終了後、撈拌1日後、および撈拌7日後の目視観察写真(オイル粘度:100cSt)

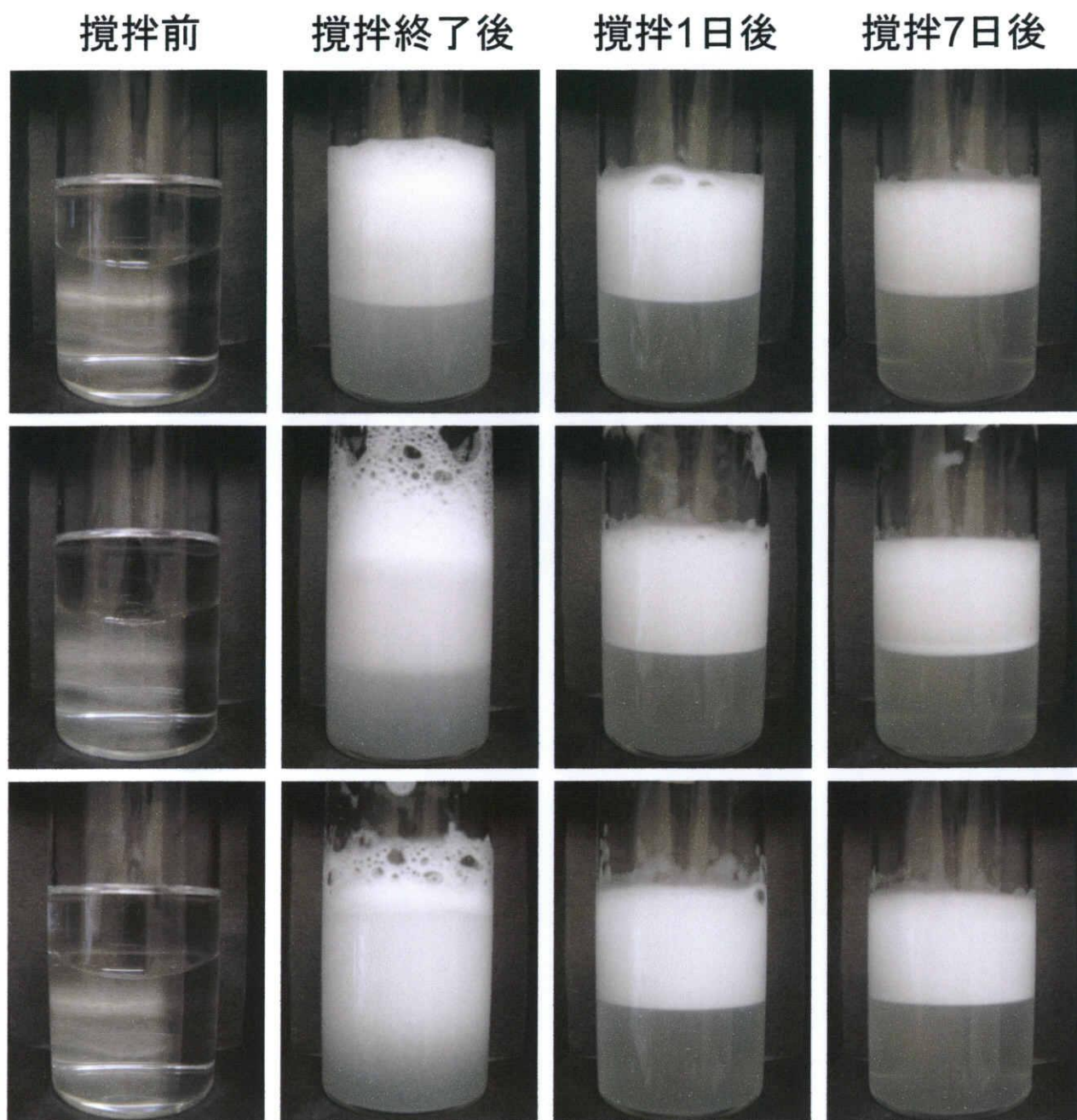


図2-8. 0.015g(上段)、0.030g(中段)、および0.050g(下段)のHPMCを用いて調製したエマルジョンの撈拌前、撈拌終了後、撈拌1日後、および撈拌7日後の目視観察写真(オイル粘度:1000cSt)

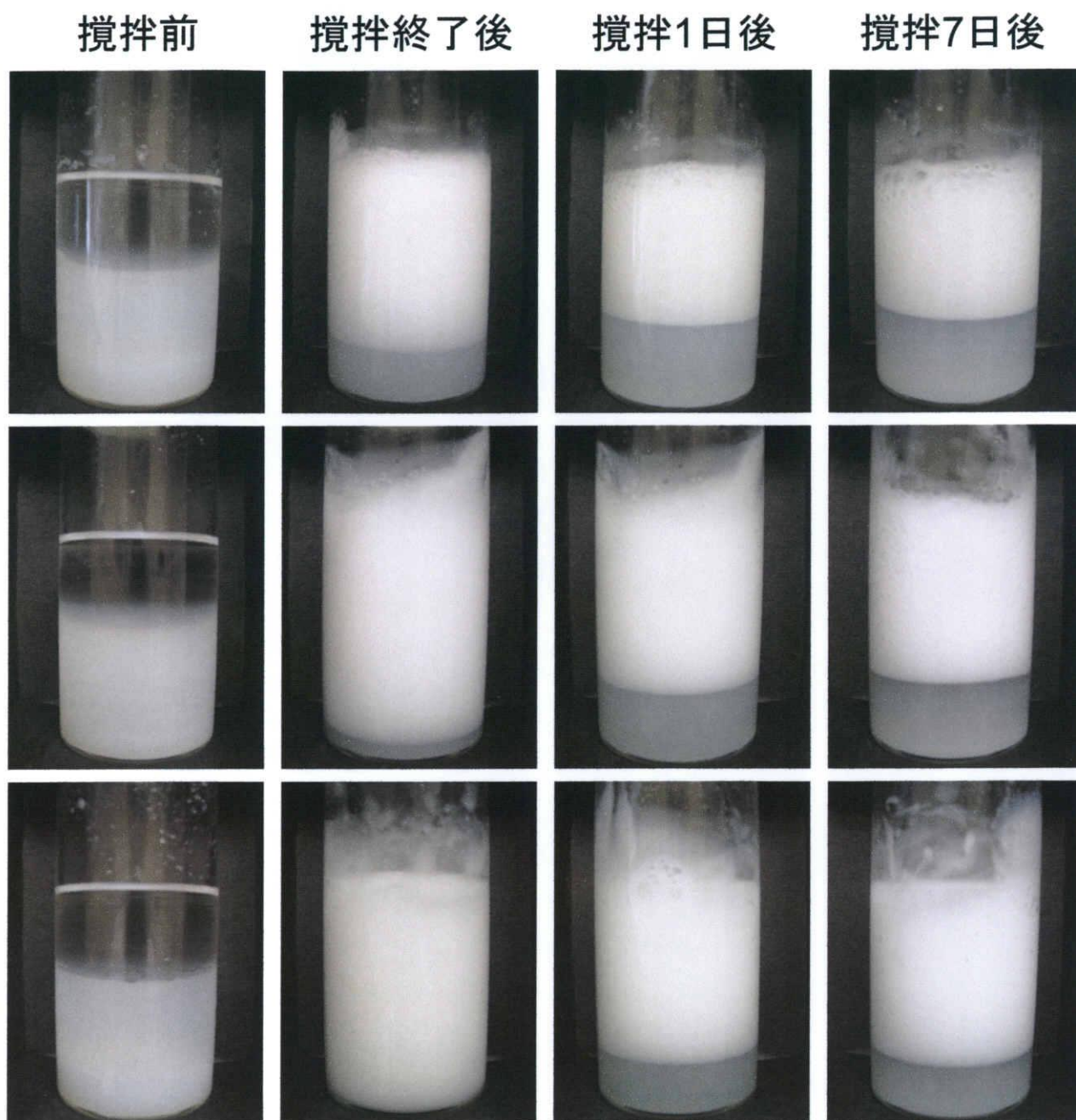


図2-9. HPMC吸着シリカ(HPMC:0.015g(上段)、0.030g(中段)、0.050g(下段))を用いて調製したエマルションの撈拌前、撈拌終了後、撈拌1日後、および撈拌7日後の目視観察写真(オイル粘度:1cSt)

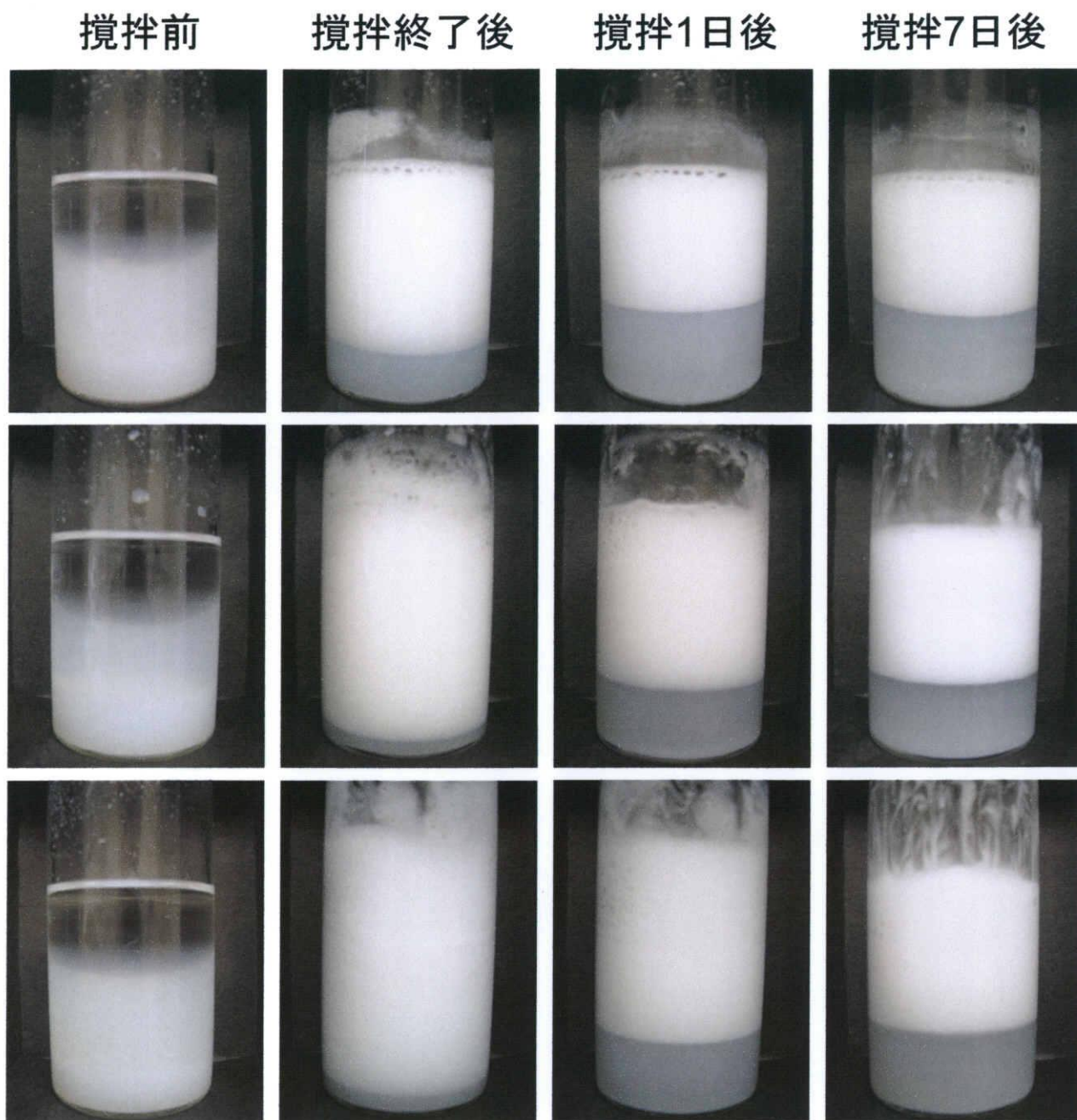


図2-10. HPMC吸着シリカ(HPMC:0.015g(上段)、0.030g(中段)、0.050g(下段))を用いて調製したエマルションの撈拌前、撈拌終了後、撈拌1日後、および撈拌7日後の目視観察写真(オイル粘度:10cSt)

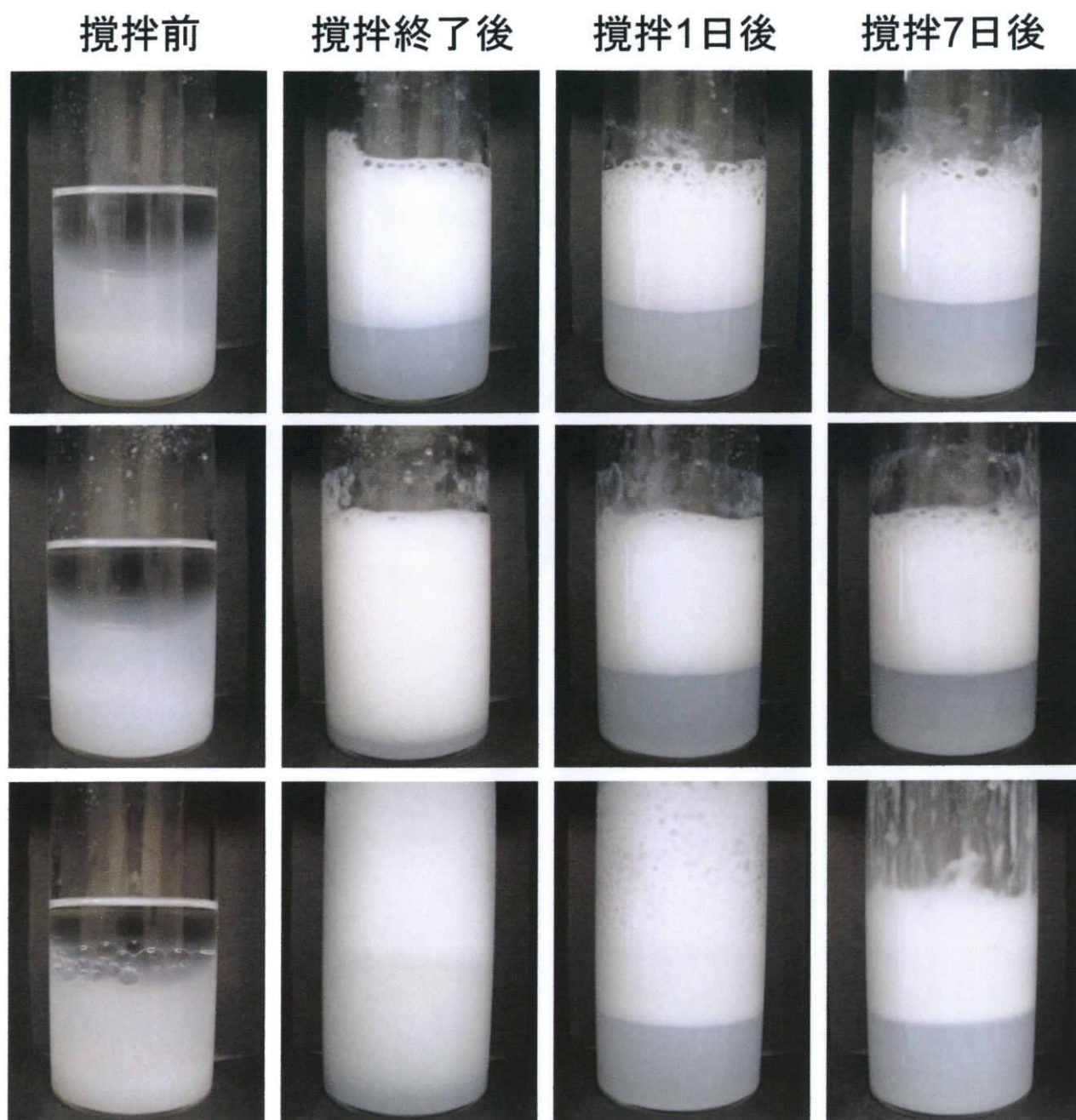


図2-11. HPMC吸着シリカ(HPMC:0.015g(上段)、0.030g(中段)、0.050g(下段))を用いて調製したエマルションの撈拌前、撈拌終了後、撈拌1日後、および撈拌7日後の目視観察写真(オイル粘度:100cSt)

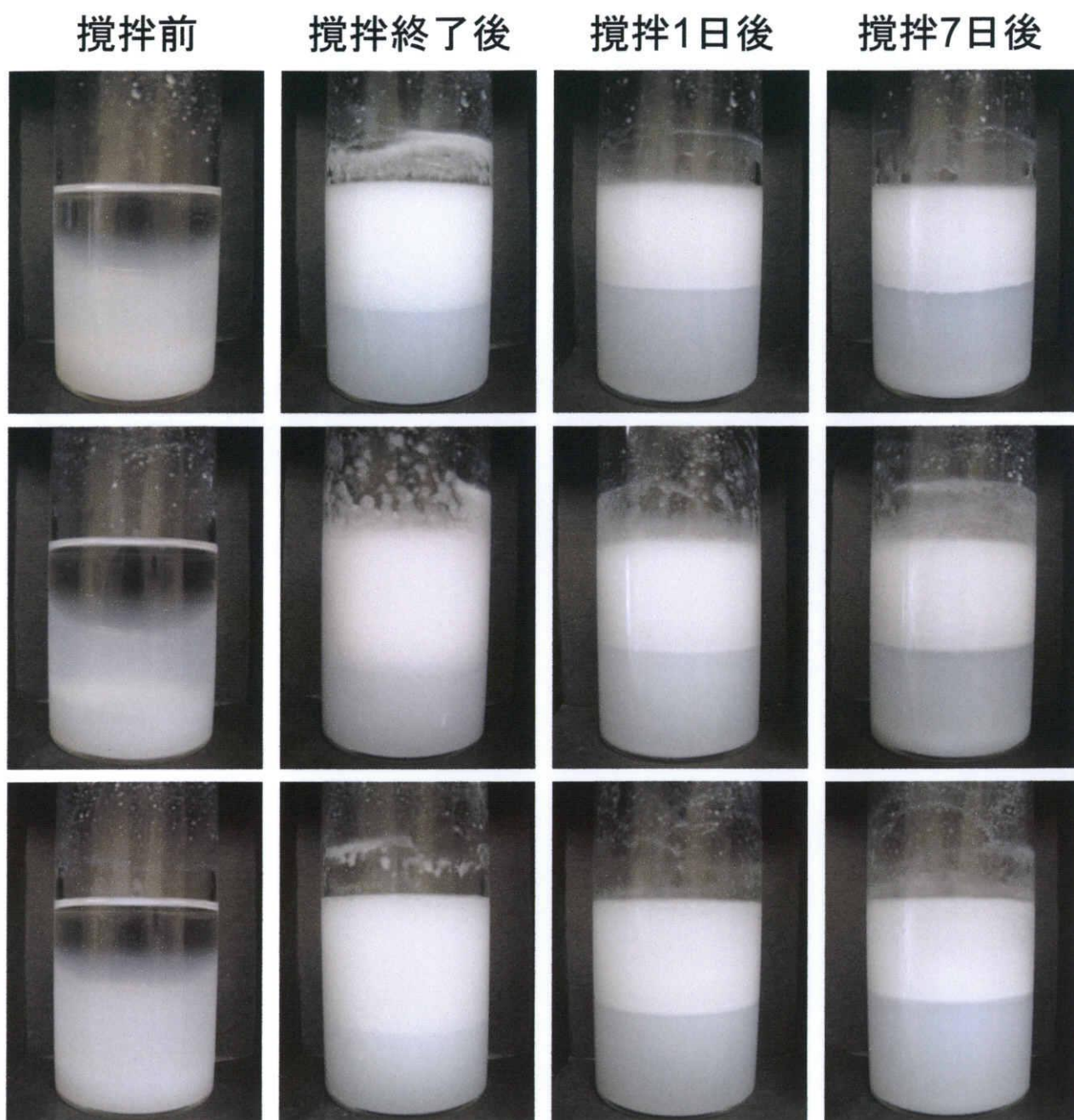


図2-12. HPMC吸着シリカ(HPMC:0.015g(上段)、0.030g(中段)、0.050g(下段))を用いて調製したエマルジョンの撈拌前、撈拌終了後、撈拌1日後、および撈拌7日後の目視観察写真(オイル粘度:1000cSt)

ションの攪拌前、攪拌終了後、攪拌 1 日後、および攪拌 7 日後の目視観察写真を示す。また、表 2-4 には、それぞれの HPMC 仕込み量とオイル粘度における攪拌 7 日後の各体積分率を示す。

すべてのエマルションにおいて、乳化剤の種類、HPMC の仕込み量、およびシリコーンオイル粘度に関係なく、希釈法により O/W エマルションが生成した。また、攪拌終了後から攪拌 7 日後までの経時変化を見ると、時間とともに白濁したエマルション相が上層に分離し、下層に水相が生じるクリーミングが起きていることが分かる。

HPMC のみで得られたエマルションの各体積分率 (ϕ_{oil} 、 ϕ_{emul} 、 $\phi_{oil/emul}$) は、HPMC の仕込み量とオイル粘度に関係なくほぼ一定になった。一方、HPMC 吸着シリカで得られたエマルションについて、オイル粘度が 1cSt のとき、HPMC の仕込み量が 0.015g から 0.050g に増加するにつれて乳化量 (ϕ_{emul}) は増加した。オイル粘度が 10、100、および 1000cSt のときの乳化量は、HPMC の仕込み量が 0.030g のときそれぞれ最大になった。また、オイルの乳化効率 ϕ_{oil} から見て分かるように、それぞれの乳化剤で調製したすべてのエマルションにおいて、HPMC の仕込み量とオイル粘度に関係なく、ほぼ 100%のオイルを乳化することができた。これは、第 1 部で報告したシリカのみを乳化剤として用いて調製したエマルションのときと比較すると、より乳化能力が高いと言える。以上のことから、親水性のシリカに HPMC を吸着させることによって、もともとの 2 つの乳化剤を単独でそれぞれ用いるよりも、HPMC 吸着シリカを一つの乳

化剤として用いた方が乳化能力の向上が期待できると考えられる。

表 2 - 3. 0.015g、0.030g、および 0.050g の HPMC のみを用いてオイル粘度を 1～1000cSt に変化させて調製したエマルションの攪拌 7 日後における各体積分率

シリコーン オイル粘度 (cSt)	0.015g			0.030g			0.050g		
	ϕ_{oil}	ϕ_{emul}	$\phi_{oil/emul}$	ϕ_{oil}	ϕ_{emul}	$\phi_{oil/emul}$	ϕ_{oil}	ϕ_{emul}	$\phi_{oil/emul}$
1	0.99	0.54	0.71	0.98	0.55	0.65	0.99	0.55	0.69
10	1.0	0.52	0.66	1.0	0.52	0.66	0.99	0.52	0.66
100	1.0	0.51	0.66	1.0	0.51	0.66	1.0	0.51	0.66
1000	1.0	0.51	0.66	1.0	0.51	0.66	1.0	0.51	0.66

表 2 - 4. 吸着させた HPMC の量が 0.015g、0.030g、および 0.050g の HPMC 吸着シリカを用いてオイル粘度を 1～1000cSt に変化させて調製したエマルションの攪拌 7 日後における各体積分率

シリコーン オイル粘度 (cSt)	0.015g			0.030g			0.050g		
	ϕ_{oil}	ϕ_{emul}	$\phi_{oil/emul}$	ϕ_{oil}	ϕ_{emul}	$\phi_{oil/emul}$	ϕ_{oil}	ϕ_{emul}	$\phi_{oil/emul}$
1	0.95	0.60	0.57	0.89	0.64	0.50	0.82	0.69	0.45
10	0.99	0.59	0.58	1.0	0.70	0.49	0.99	0.66	0.50
100	0.99	0.58	0.59	1.0	0.67	0.48	1.0	0.58	0.61
1000	1.0	0.48	0.72	1.0	0.50	0.69	1.0	0.47	0.76

3-3 エマルションの液滴径の光学顕微鏡観察

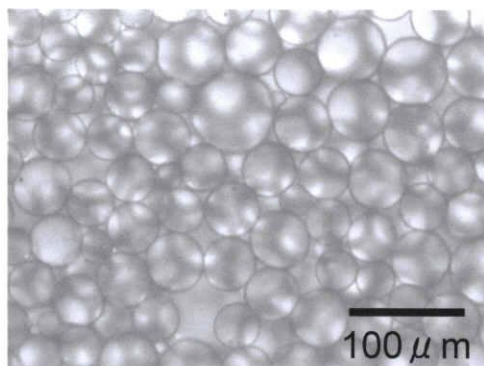
図 2-13～図 2-24 に 0.015g、0.030g、および 0.050g の HPMC のみを用いてシリコーンオイル粘度を変化させて調製したエマルションの攪拌終了後、攪拌 1 日後、および攪拌 7 日後のそのままの液滴と水数滴で希釈した液滴の光学顕微鏡画像をそれぞれ示す。また、表 2-5 には、それぞれの HPMC 仕込み量とオイル粘度における攪拌 7 日後のそのままの液滴と希釈した液滴の平均粒径 (D_z) と標準偏差 (s) を示す。そして、図 2-25～図 2-36 に吸着させた HPMC 量の違う 3 つの HPMC 吸着シリカ (HPMC 仕込み量: 0.015g、0.030g、および 0.050g) を用いてシリコーンオイル粘度を変化させて調製したエマルションの攪拌終了後、攪拌 1 日後、および攪拌 7 日後のそのままの液滴と水数滴で希釈した液滴の光学顕微鏡画像をそれぞれ示す。また、表 2-6 には、それぞれの HPMC 仕込み量とオイル粘度における攪拌 7 日後のそのままの液滴と希釈した液滴の平均粒径 (D_z) と標準偏差 (s) を示す。

乳化剤の種類や HPMC の仕込み量、およびオイル粘度に関係なく、エマルション調製後から攪拌 7 日後まで時間が経過してもオイルの液滴同士の合一はほとんど起きていないこと、また、エマルションを水数滴で希釈しても、もともとのエマルションと比べ液滴径に変化がないことは光学顕微鏡画像から分かる。このことは、オイル表面に吸着した HPMC 層やあるいは HPMC 吸着シリカ層の存在により、エマルションが安定化されていることを示唆している。

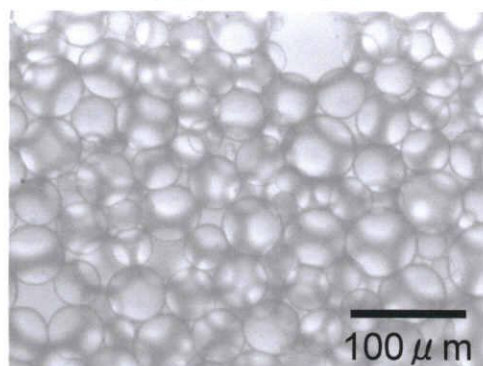
HPMC のみで得られたエマルションの液滴径は、HPMC の仕込み量の増加と

もとの
エマルション

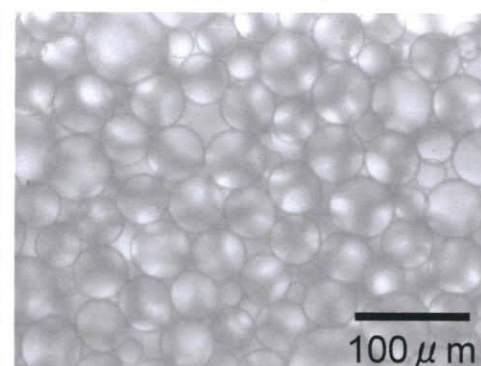
攪拌終了後



攪拌1日後

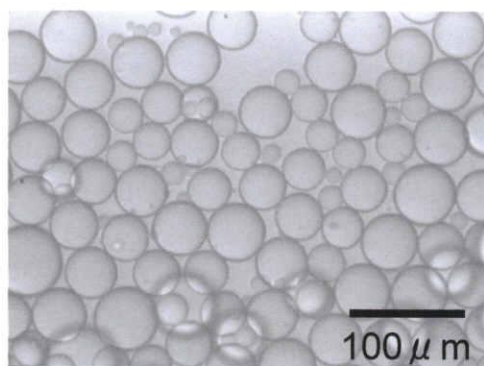


攪拌7日後

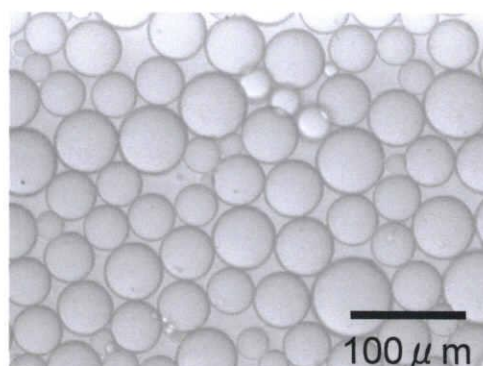


希釈
エマルション
(数滴の水で希釈)

攪拌終了後



攪拌1日後



攪拌7日後

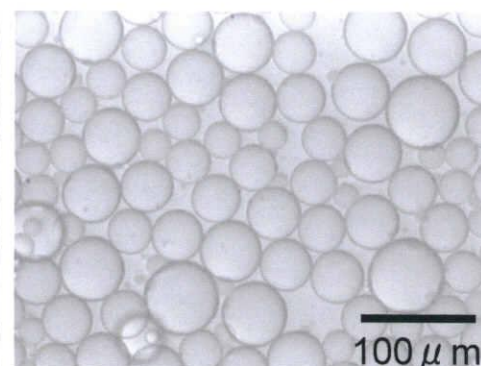
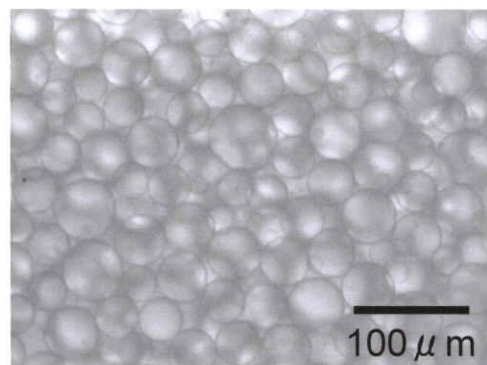


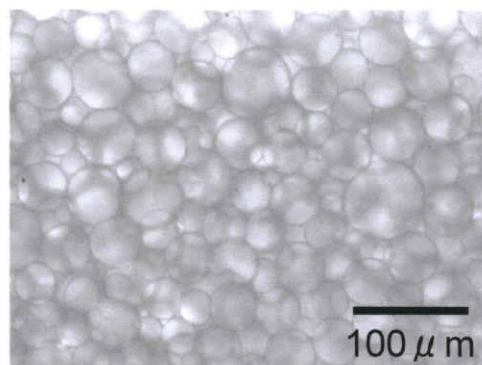
図2-13. 0.015gのHPMCを用いて調製したエマルションの攪拌終了後、攪拌1日後、攪拌7日後の光学顕微鏡画像(オイル粘度:1cSt)

もとの
エマルション

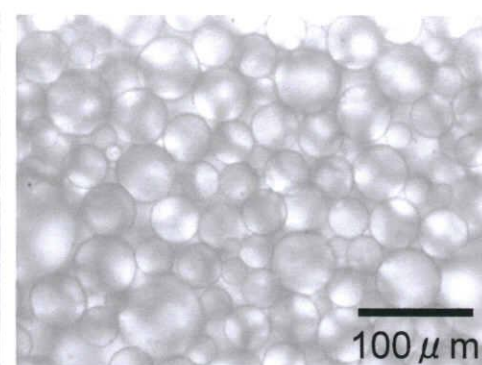
撹拌終了後



撹拌1日後

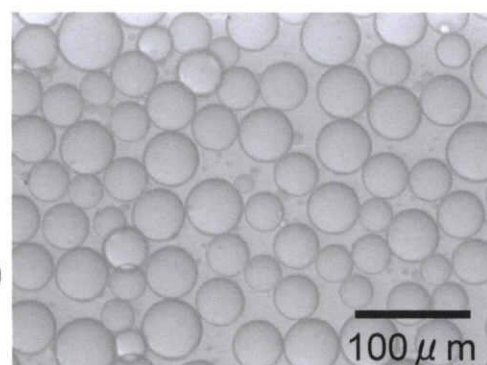


撹拌7日後

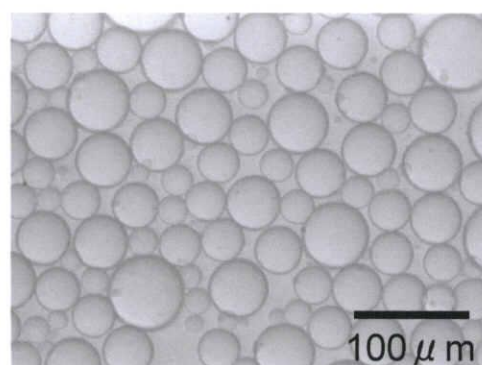


希釈
エマルション
(数滴の水で希釈)

撹拌終了後



撹拌1日後



撹拌7日後

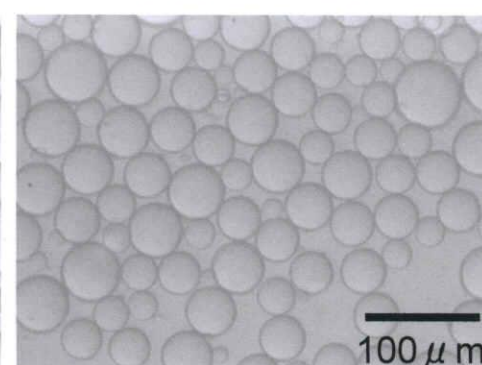
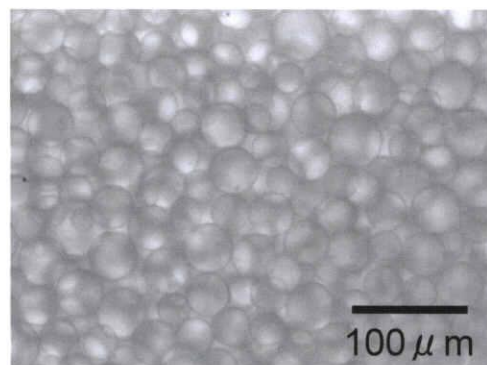


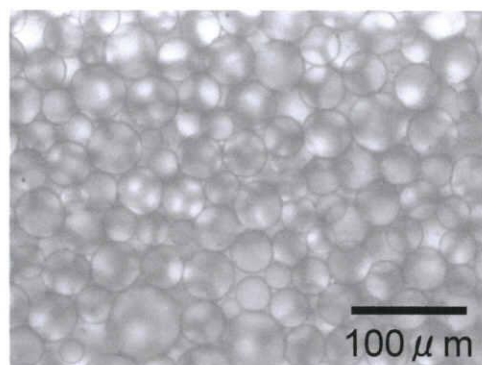
図2-14. 0.030gのHPMCを用いて調製したエマルションの撹拌終了後、撹拌1日後、撹拌7日後の光学顕微鏡画像(オイル粘度:1cSt)

もとの
エマルション

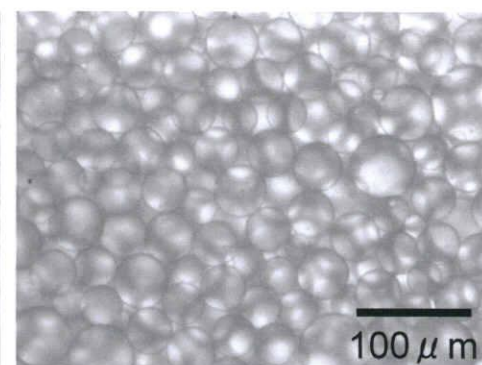
撹拌終了後



撹拌1日後

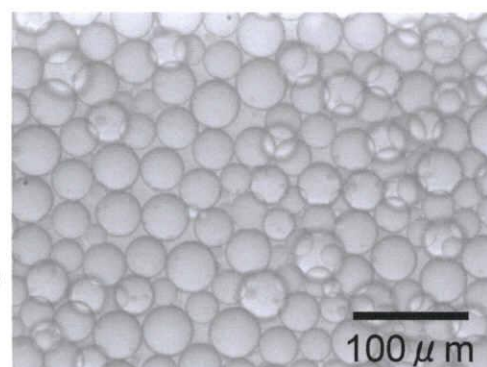


撹拌7日後

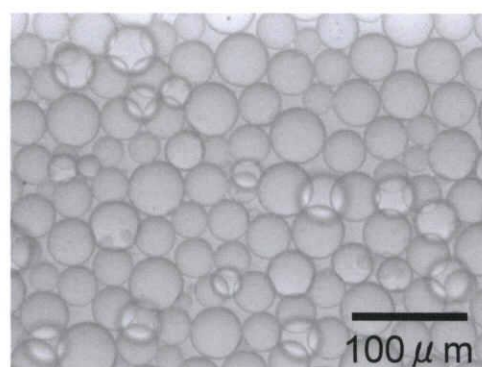


希釈
エマルション
(数滴の水で希釈)

撹拌終了後



撹拌1日後



撹拌7日後

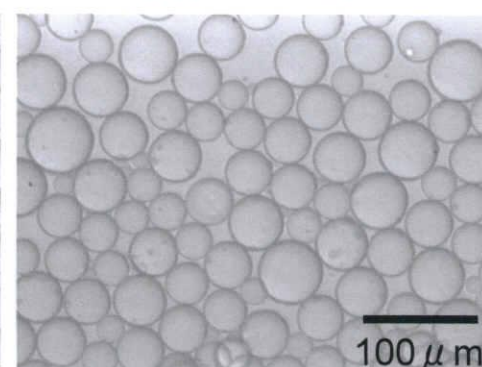
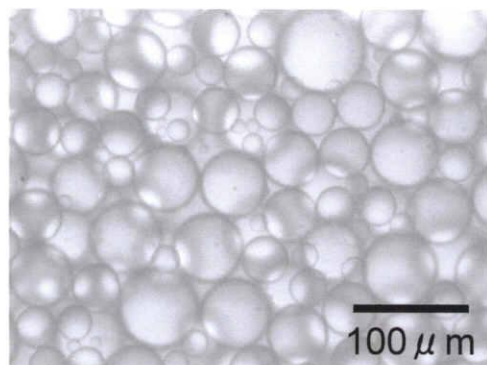


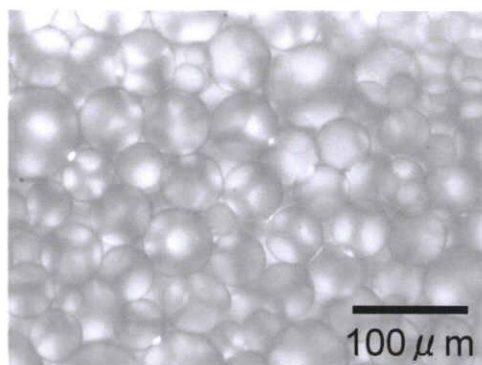
図2-15. 0.050gのHPMCを用いて調製したエマルションの撹拌終了後、撹拌1日後、撹拌7日後の光学顕微鏡画像(オイル粘度:1cSt)

もとの
エマルション

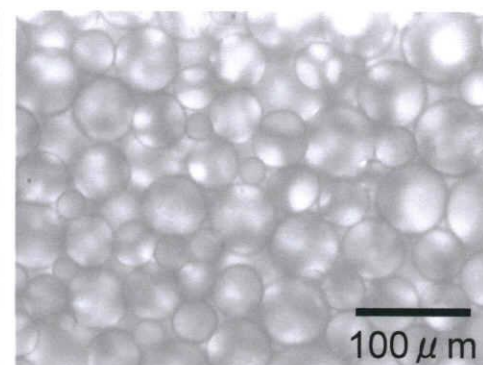
攪拌終了後



攪拌1日後

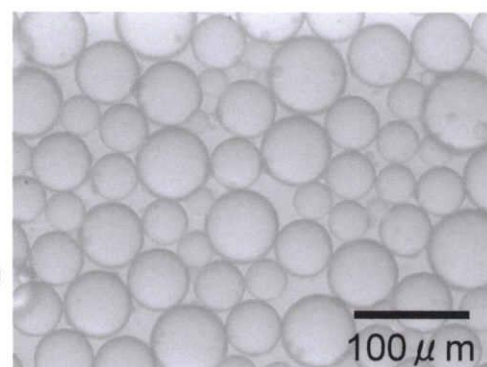


攪拌7日後

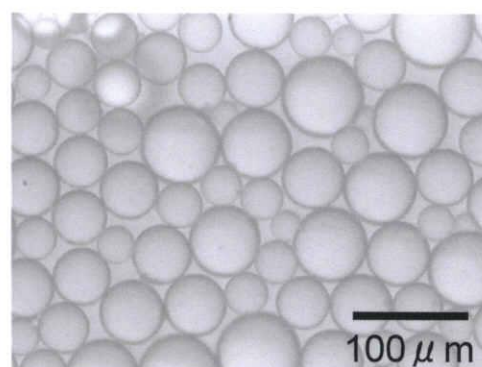


希釈
エマルション
(数滴の水で希釈)

攪拌終了後



攪拌1日後



攪拌7日後

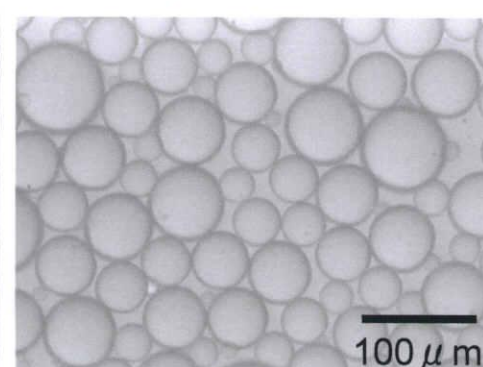
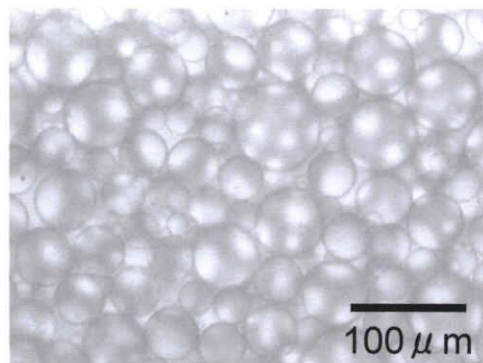


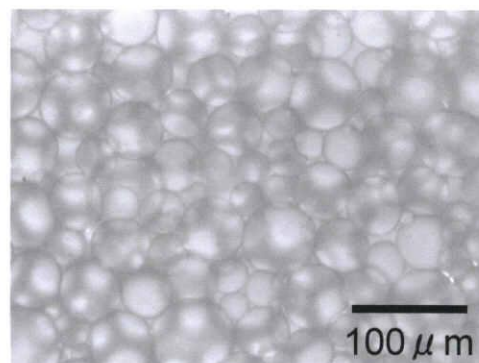
図2-16. 0.015gのHPMCを用いて調製したエマルションの攪拌終了後、攪拌1日後、攪拌7日後の光学顕微鏡画像(オイル粘度:10cSt)

もとの
エマルション

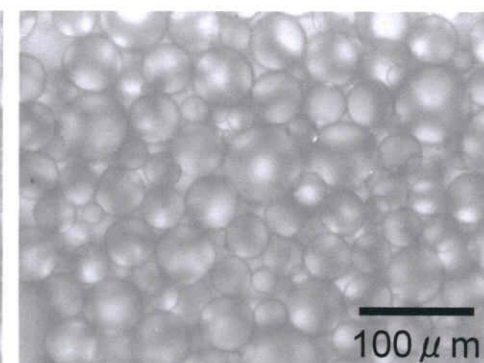
攪拌終了後



攪拌1日後

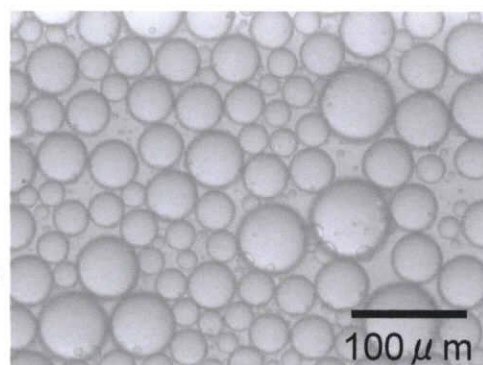


攪拌7日後

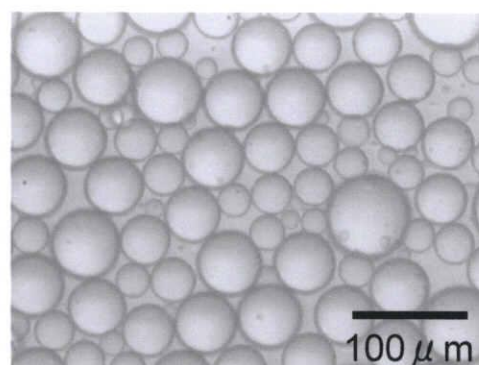


希釈
エマルション
(数滴の水で希釈)

攪拌終了後



攪拌1日後



攪拌7日後

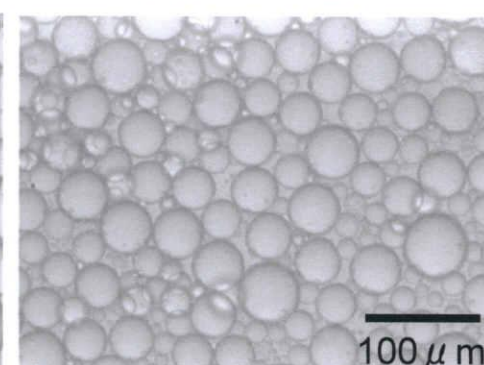
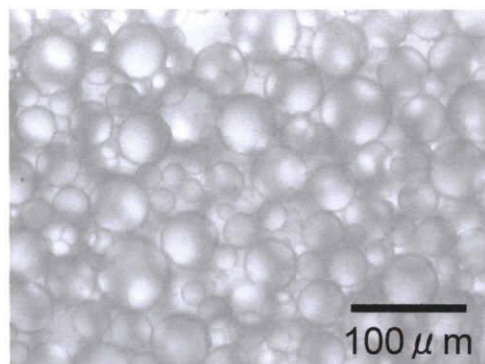


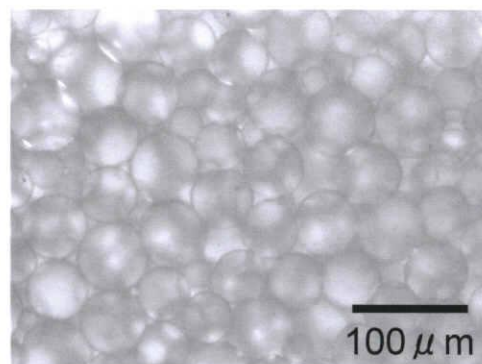
図2-17. 0.030gのHPMCを用いて調製したエマルションの攪拌終了後、攪拌1日後、攪拌7日後の光学顕微鏡画像(オイル粘度:10cSt)

もとの
エマルション

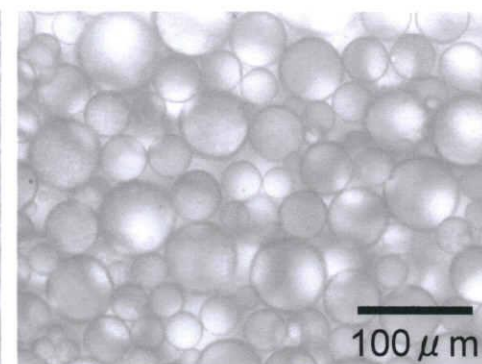
攪拌終了後



攪拌1日後

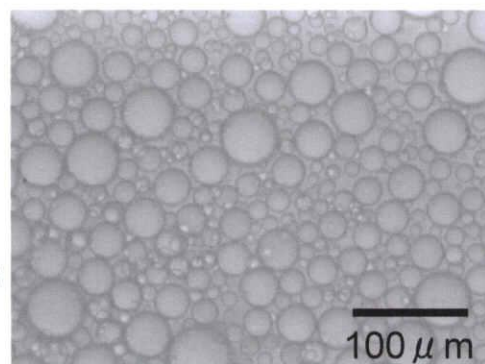


攪拌7日後

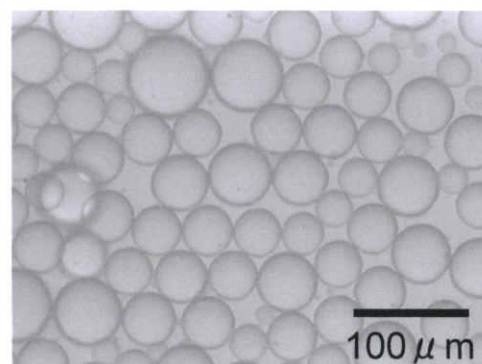


希釈
エマルション
(数滴の水で希釈)

攪拌終了後



攪拌1日後



攪拌7日後

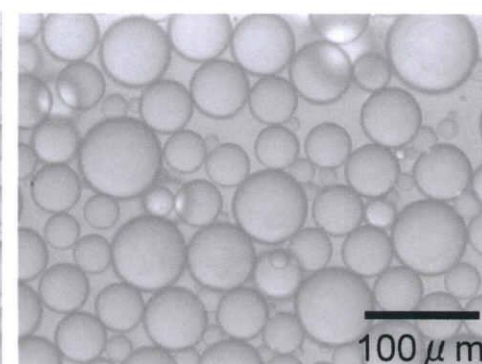
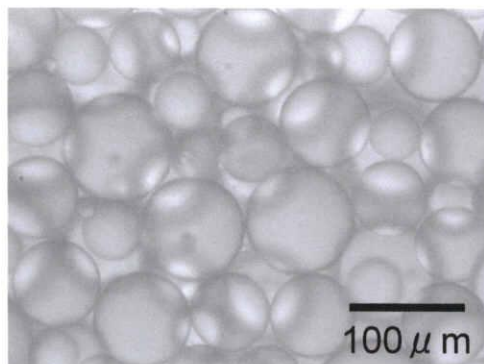


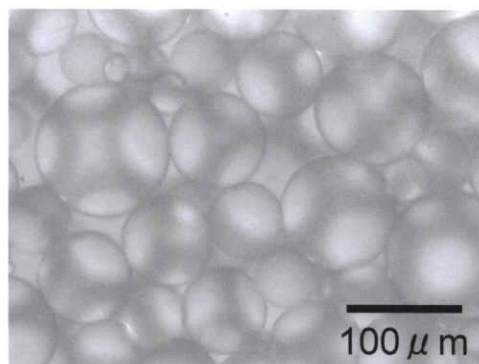
図2-18. 0.050gのHPMCを用いて調製したエマルションの攪拌終了後、攪拌1日後、攪拌7日後の光学顕微鏡画像(オイル粘度:10cSt)

もとの
エマルション

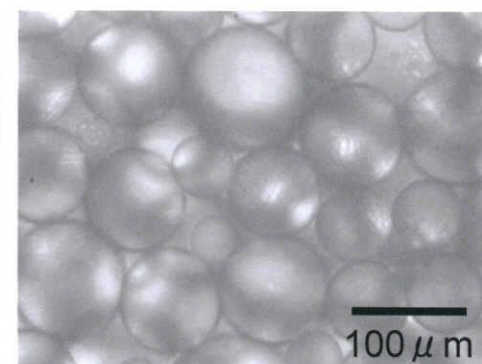
撹拌終了後



撹拌1日後

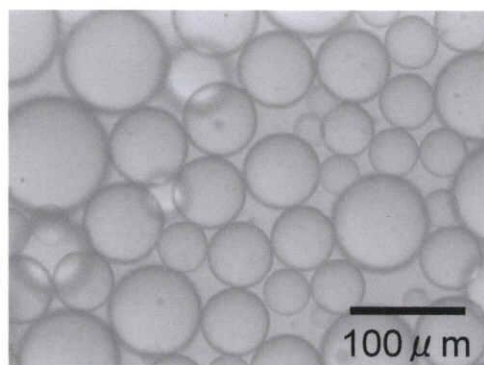


撹拌7日後

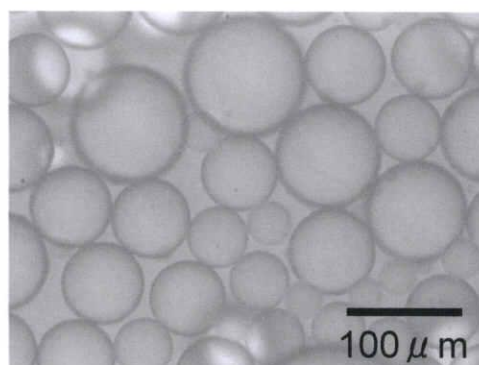


希釈
エマルション
(数滴の水で希釈)

撹拌終了後



撹拌1日後



撹拌7日後

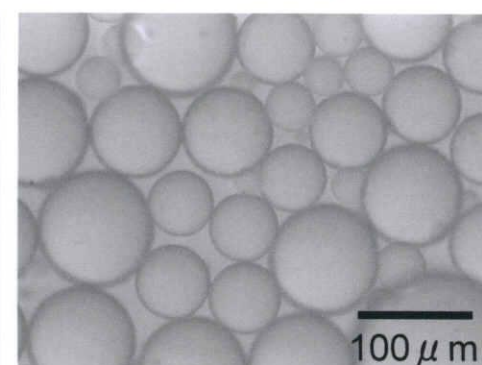
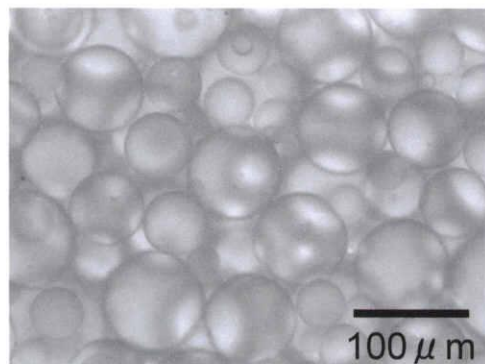


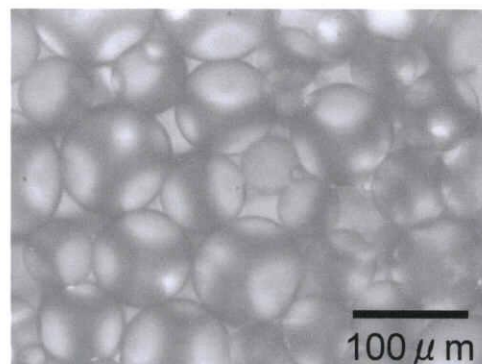
図2-19. 0.015gのHPMCを用いて調製したエマルションの撹拌終了後、撹拌1日後、撹拌7日後の光学顕微鏡画像(オイル粘度:100cSt)

もとの
エマルション

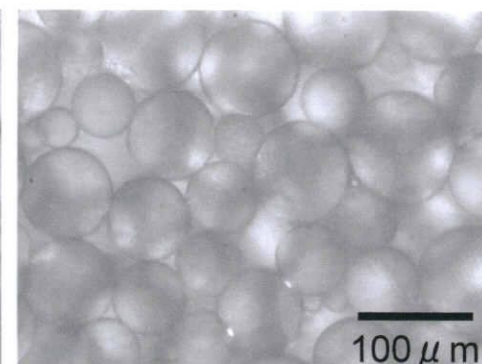
攪拌終了後



攪拌1日後

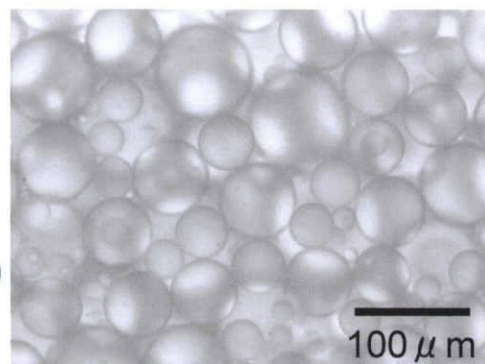


攪拌7日後

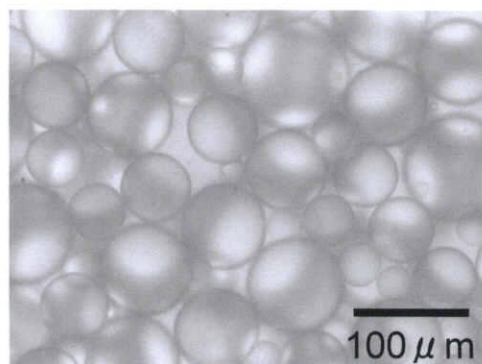


希釈
エマルション
(数滴の水で希釈)

攪拌終了後



攪拌1日後



攪拌7日後

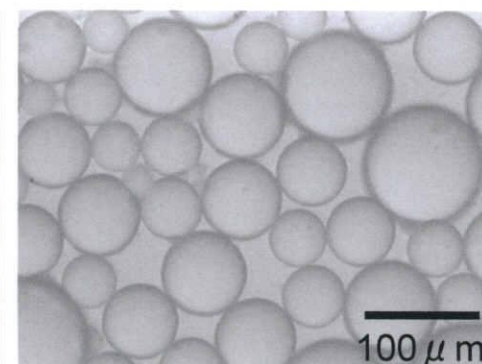
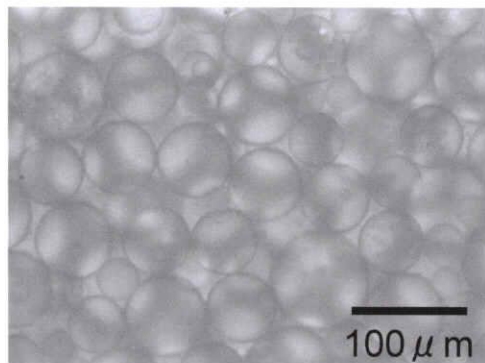


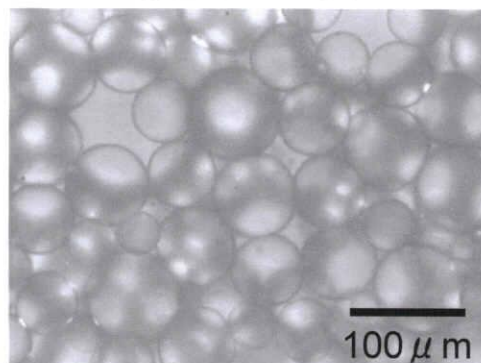
図2-20. 0.030gのHPMCを用いて調製したエマルションの攪拌終了後、攪拌1日後、攪拌7日後の光学顕微鏡画像(オイル粘度:100cSt)

もとの
エマルション

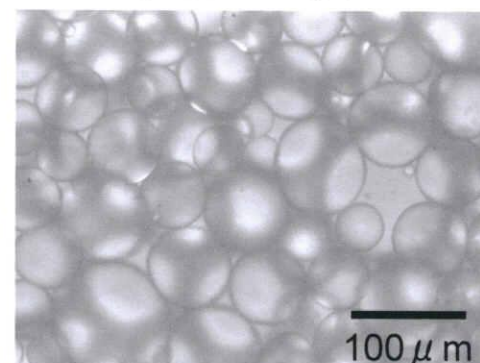
撹拌終了後



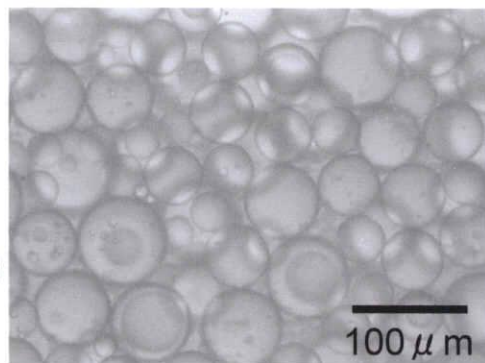
撹拌1日後



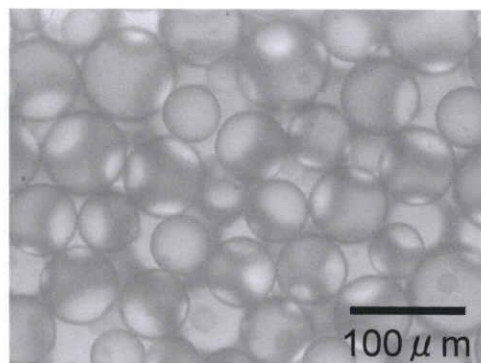
撹拌7日後



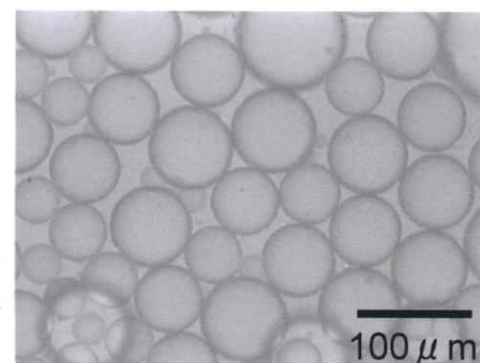
撹拌終了後



撹拌1日後



撹拌7日後

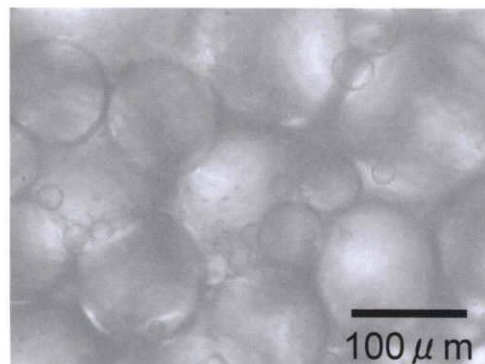


希釈
エマルション
(数滴の水で希釈)

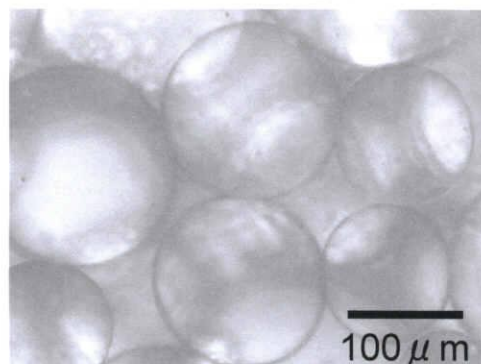
図2-21. 0.050gのHPMCを用いて調製したエマルションの撹拌終了後、撹拌1日後、撹拌7日後の光学顕微鏡画像(オイル粘度:100cSt)

もとの
エマルション

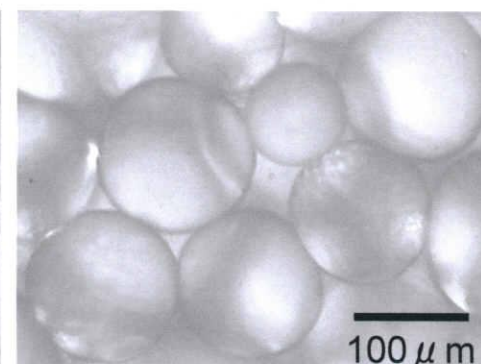
撹拌終了後



撹拌1日後

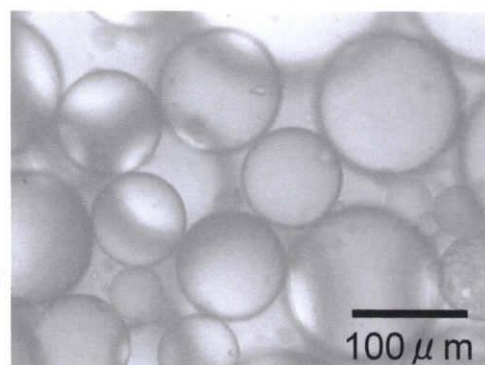


撹拌7日後

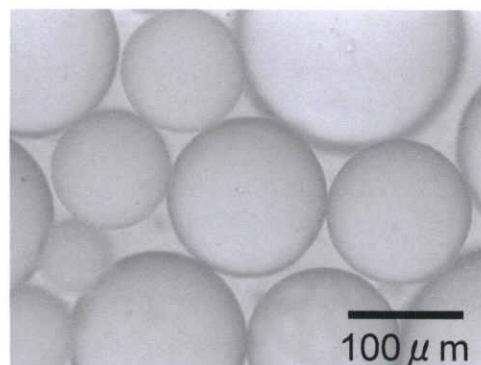


希釈
エマルション
(数滴の水で希釈)

撹拌終了後



撹拌1日後



撹拌7日後

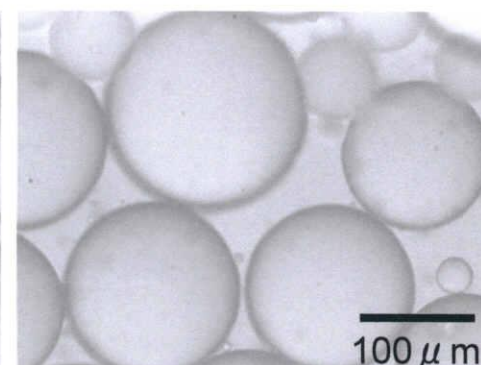
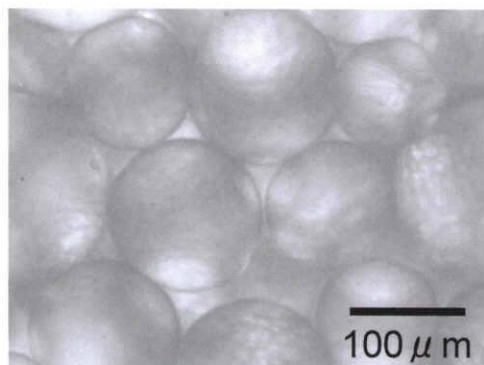


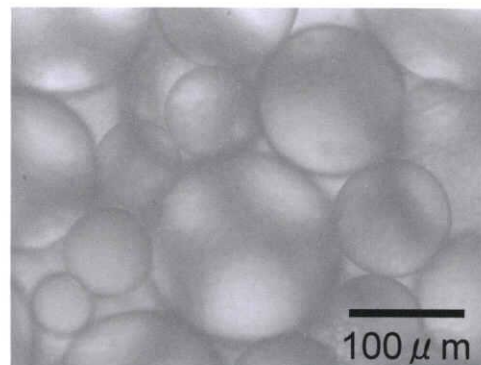
図2-22. 0.015gのHPMCを用いて調製したエマルションの撹拌終了後、撹拌1日後、撹拌7日後の光学顕微鏡画像(オイル粘度:1000cSt)

もとの
エマルション

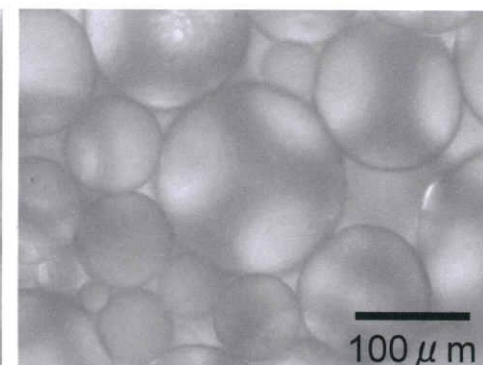
攪拌終了後



攪拌1日後

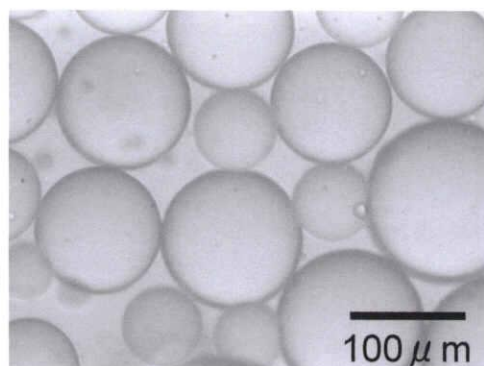


攪拌7日後

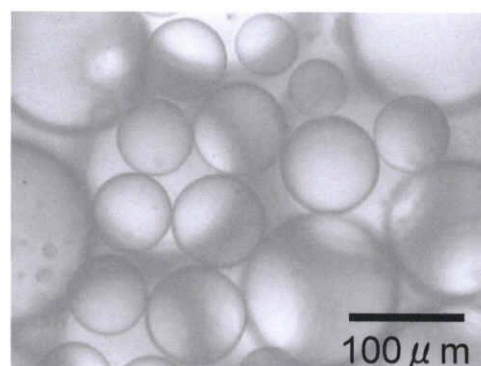


希釈
エマルション
(数滴の水で希釈)

攪拌終了後



攪拌1日後



攪拌7日後

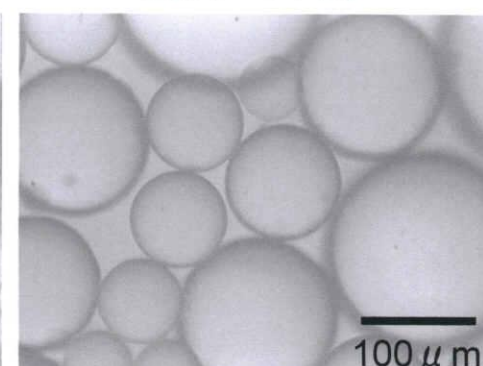
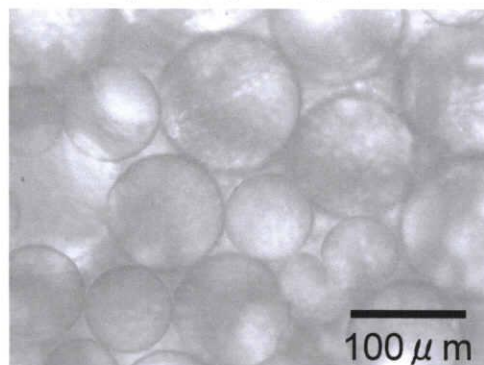


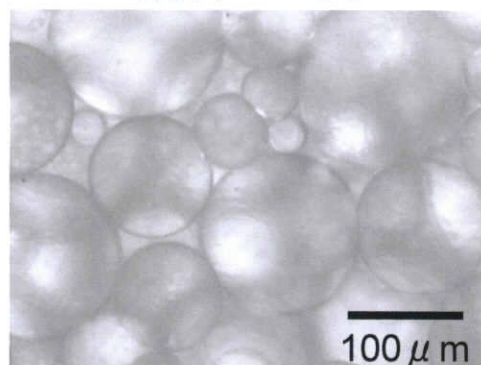
図2-23. 0.030gのHPMCを用いて調製したエマルションの攪拌終了後、攪拌1日後、攪拌7日後の光学顕微鏡画像(オイル粘度:1000cSt)

もとの
エマルション

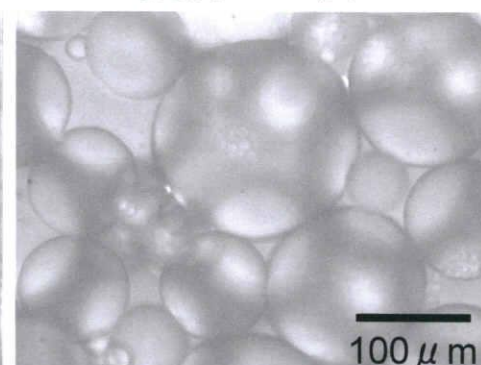
攪拌終了後



攪拌1日後

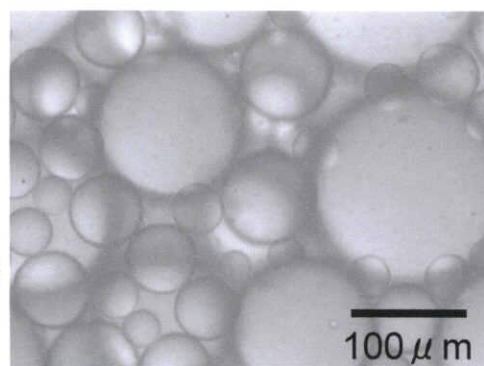


攪拌7日後

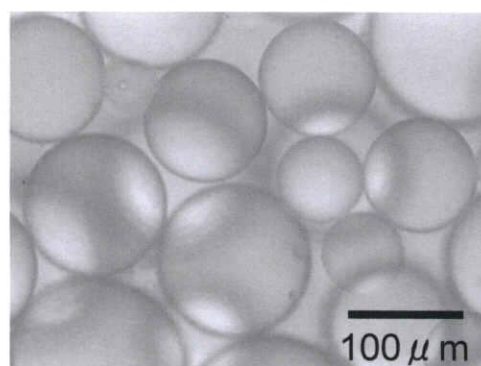


希釈
エマルション
(数滴の水で希釈)

攪拌終了後



攪拌1日後



攪拌7日後

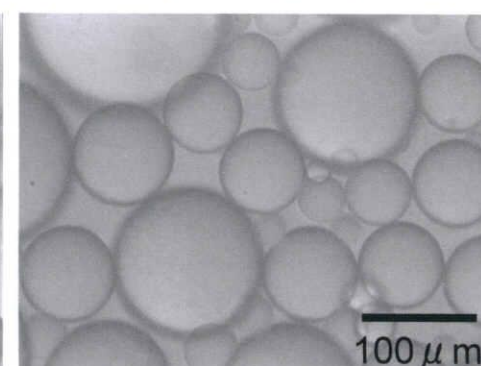
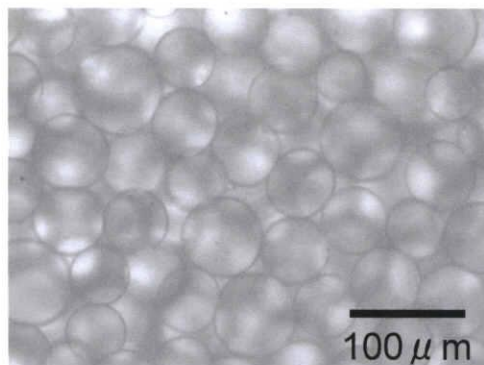


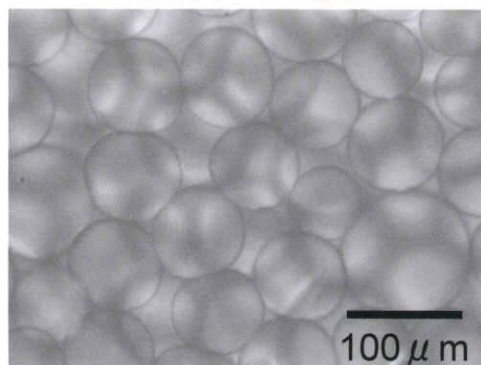
図2-24. 0.050gのHPMCを用いて調製したエマルションの攪拌終了後、攪拌1日後、攪拌7日後の光学顕微鏡画像(オイル粘度:1000cSt)

もとの
エマルション

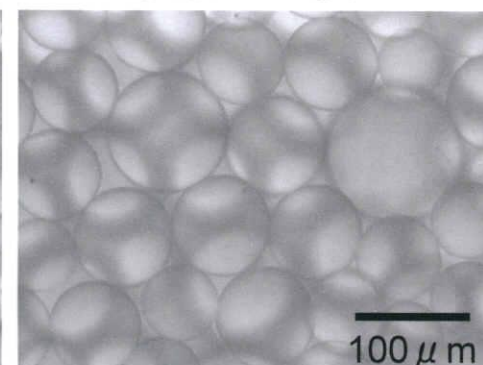
攪拌終了後



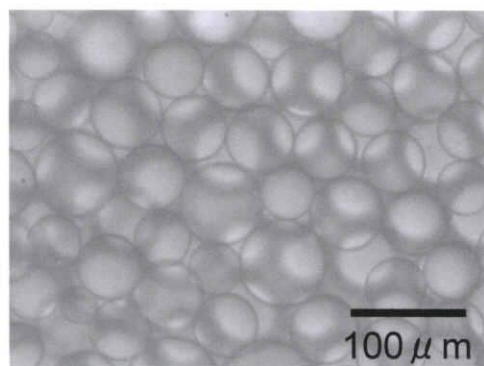
攪拌1日後



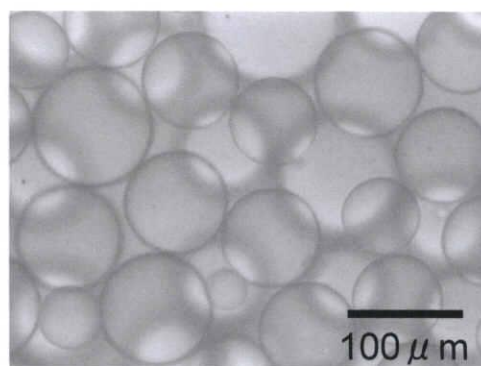
攪拌7日後



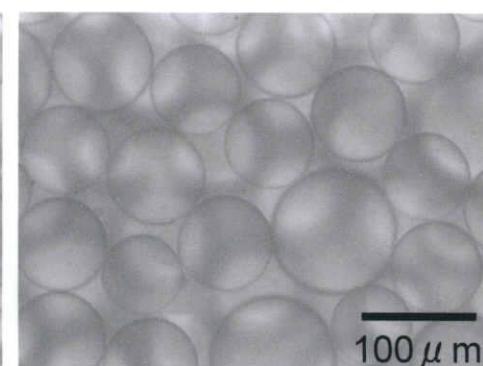
攪拌終了後



攪拌1日後



攪拌7日後

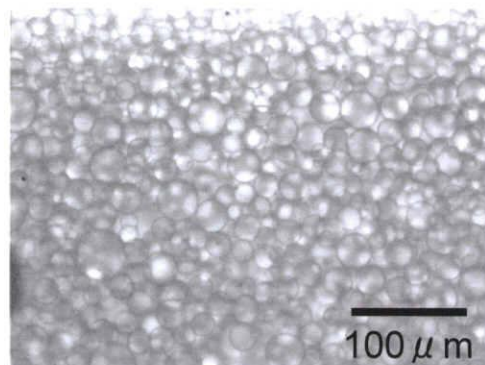


希釈
エマルション
(数滴の水で希釈)

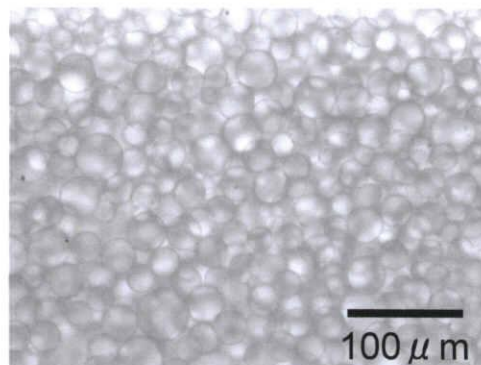
図2-25. HPMC吸着シリカ(HPMC:0.015g)を用いて調製したエマルションの攪拌終了後、攪拌1日後、攪拌7日後の光学顕微鏡画像(オイル粘度:1cSt)

もとの
エマルション

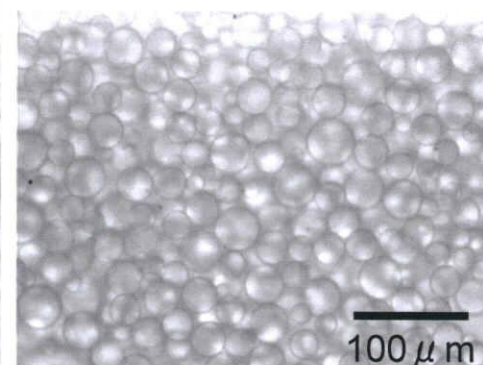
撹拌終了後



撹拌1日後

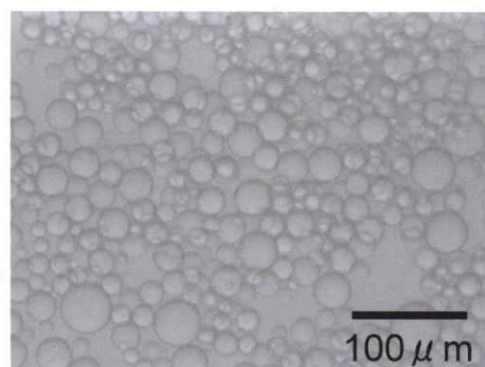


撹拌7日後

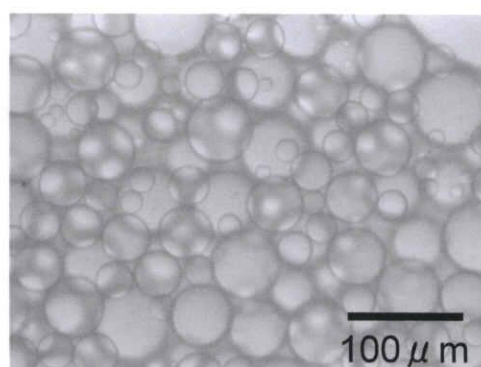


希釈
エマルション
(数滴の水で希釈)

撹拌終了後



撹拌1日後



撹拌7日後

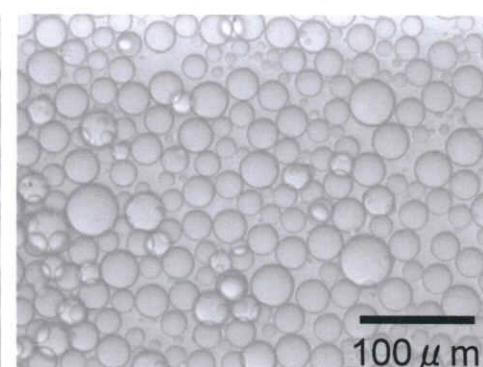
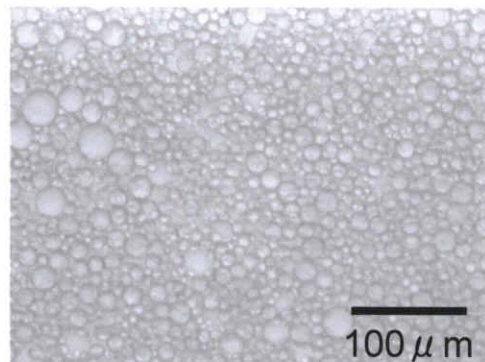


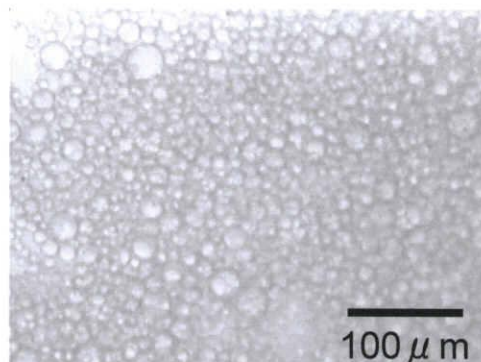
図2-26. HPMC吸着シリカ(HPMC:0.030g)を用いて調製したエマルションの撹拌終了後、撹拌1日後、撹拌7日後の光学顕微鏡画像(オイル粘度:1cSt)

もとの
エマルション

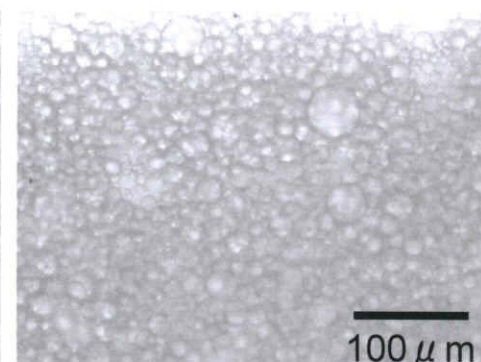
撹拌終了後



撹拌1日後

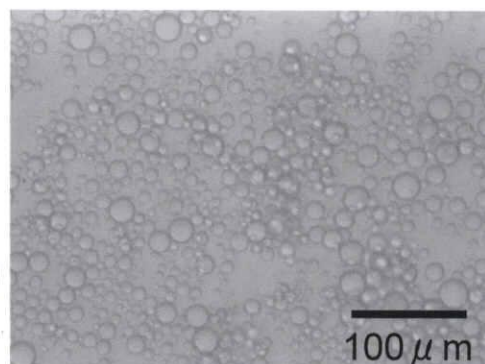


撹拌7日後

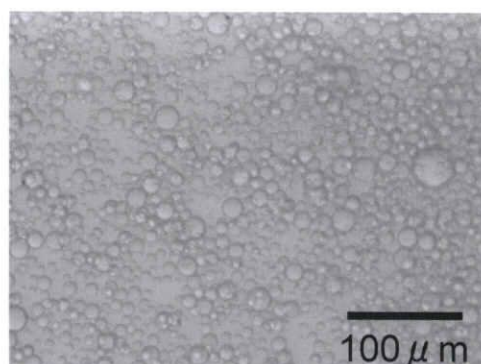


希釈
エマルション
(数滴の水で希釈)

撹拌終了後



撹拌1日後



撹拌7日後

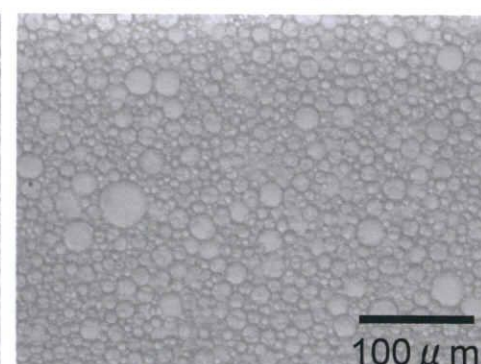
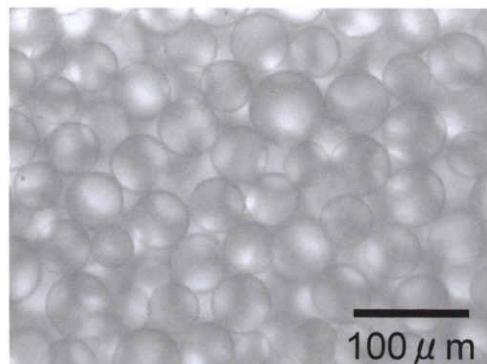


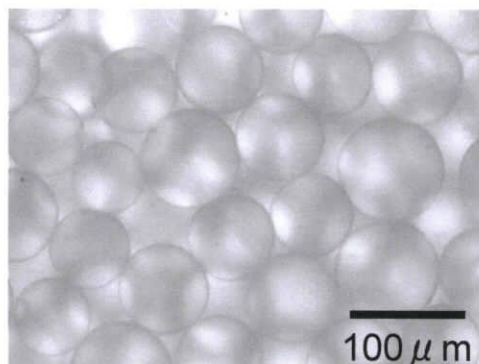
図2-27. HPMC吸着シリカ(HPMC:0.050g)を用いて調製したエマルションの撹拌終了後、撹拌1日後、撹拌7日後の光学顕微鏡画像(オイル粘度:1cSt)

もとの
エマルション

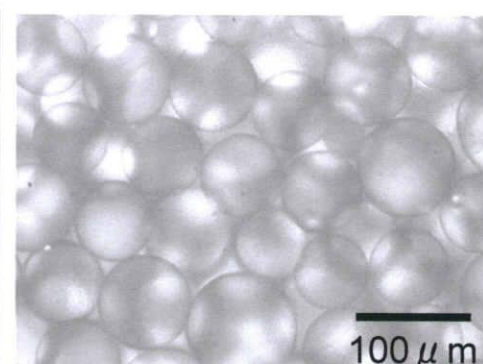
撹拌終了後



撹拌1日後

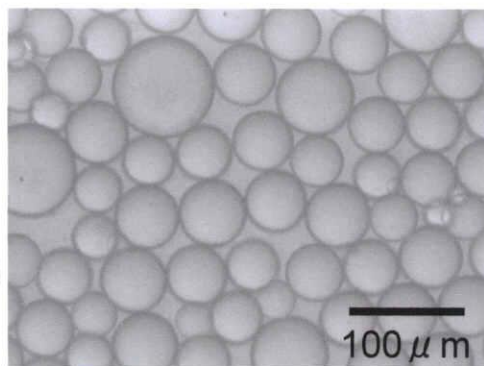


撹拌7日後

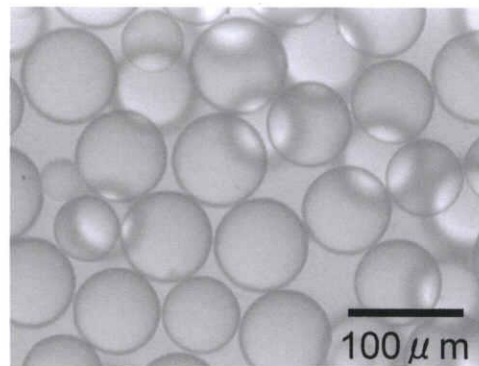


希釈
エマルション
(数滴の水で希釈)

撹拌終了後



撹拌1日後



撹拌7日後

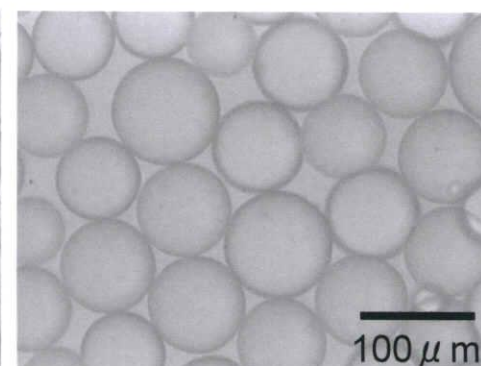
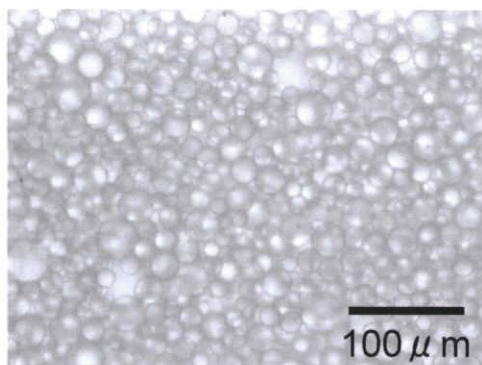


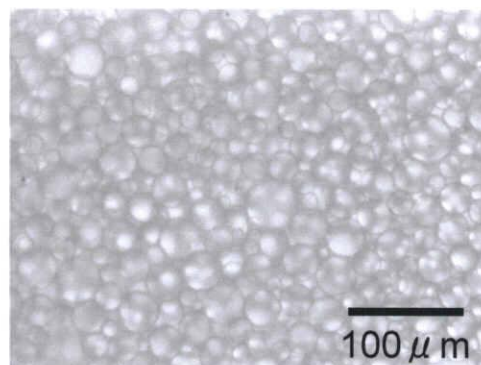
図2-28. HPMC吸着シリカ(HPMC:0.015g)を用いて調製したエマルションの撹拌終了後、撹拌1日後、撹拌7日後の光学顕微鏡画像(オイル粘度:10cSt)

もとの
エマルション

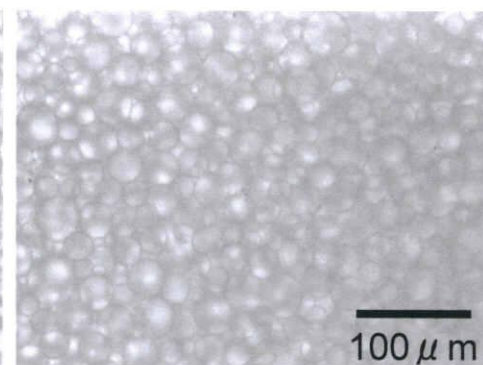
撹拌終了後



撹拌1日後

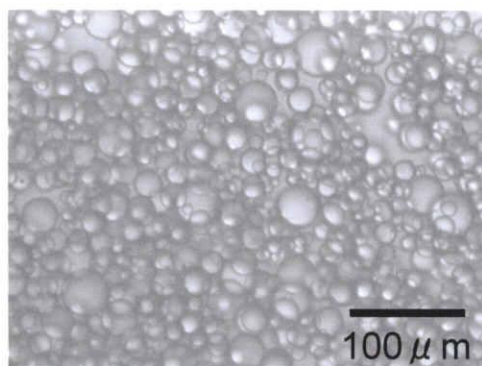


撹拌7日後

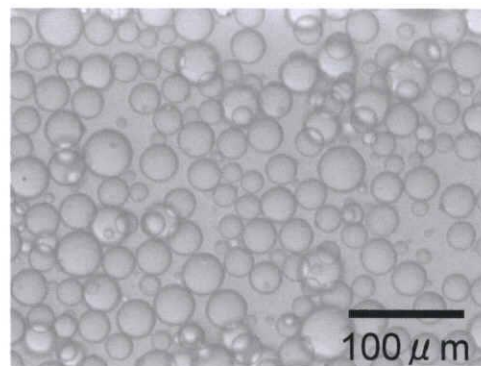


希釈
エマルション
(数滴の水で希釈)

撹拌終了後



撹拌1日後



撹拌7日後

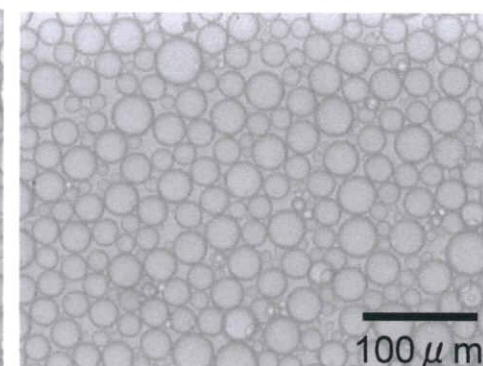
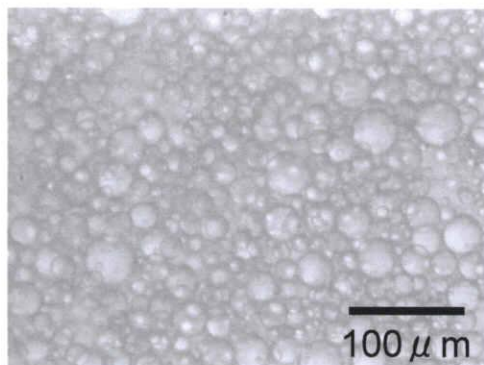


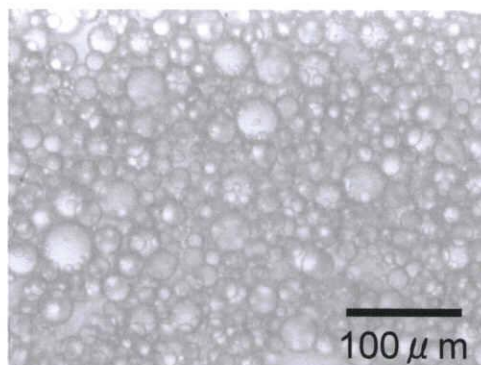
図2-29. HPMC吸着シリカ(HPMC:0.030g)を用いて調製したエマルションの撹拌終了後、撹拌1日後、撹拌7日後の光学顕微鏡画像(オイル粘度:10cSt)

もとの
エマルション

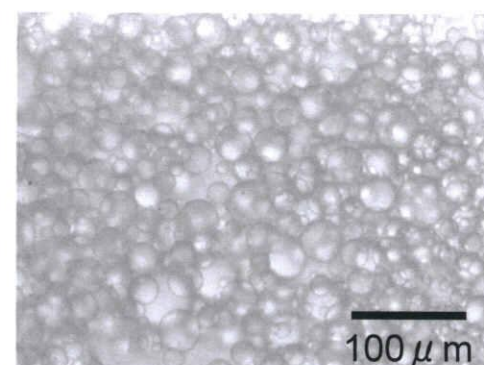
撹拌終了後



撹拌1日後

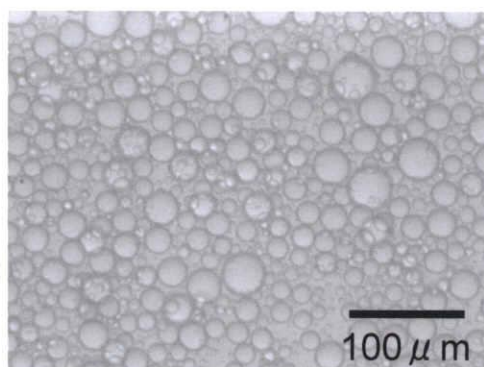


撹拌7日後

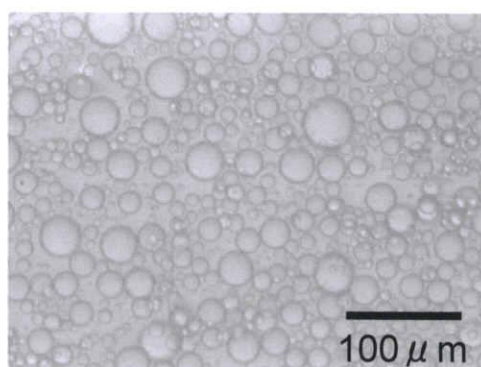


希釈
エマルション
(数滴の水で希釈)

撹拌終了後



撹拌1日後



撹拌7日後

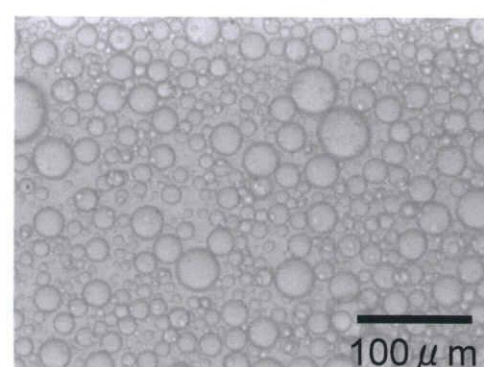
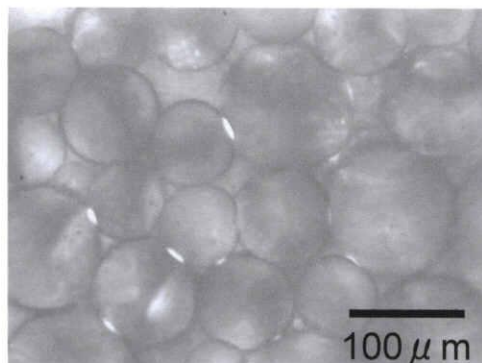


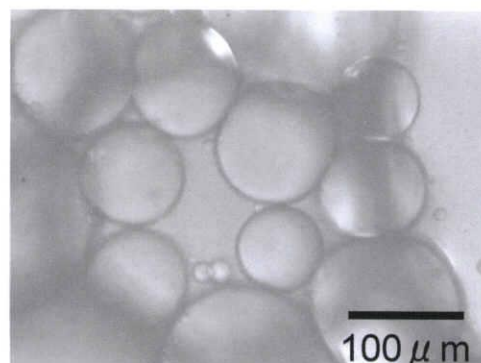
図2-30. HPMC吸着シリカ(HPMC:0.050g)を用いて調製したエマルションの撹拌終了後、撹拌1日後、撹拌7日後の光学顕微鏡画像(オイル粘度:10cSt)

もとの
エマルション

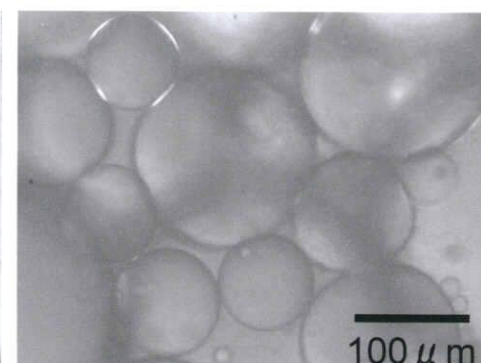
撹拌終了後



撹拌1日後

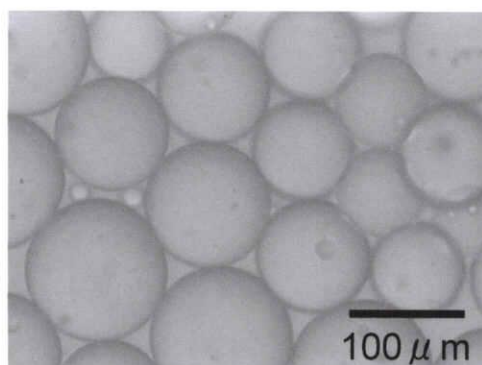


撹拌7日後

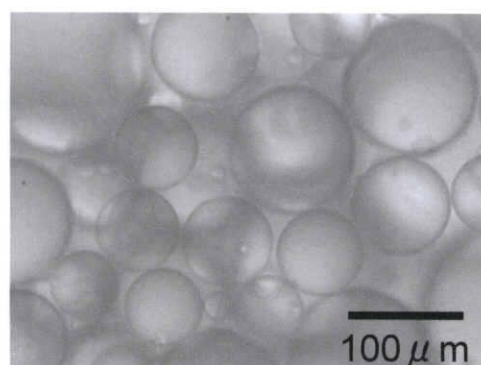


希釈
エマルション
(数滴の水で希釈)

撹拌終了後



撹拌1日後



撹拌7日後

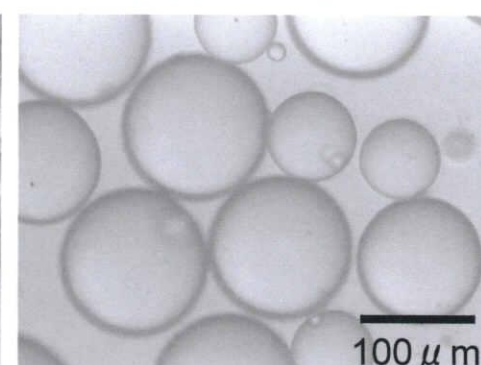
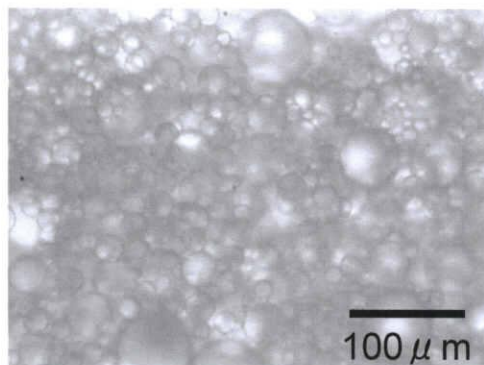


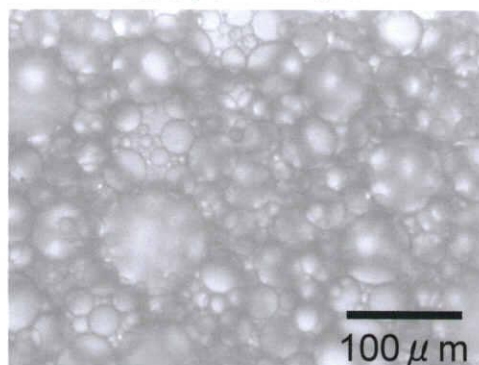
図2-31. HPMC吸着シリカ(HPMC:0.015g)を用いて調製したエマルションの撹拌終了後、撹拌1日後、撹拌7日後の光学顕微鏡画像(オイル粘度:100cSt)

もとの
エマルション

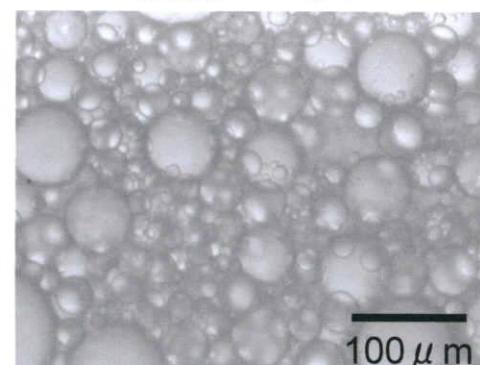
撹拌終了後



撹拌1日後

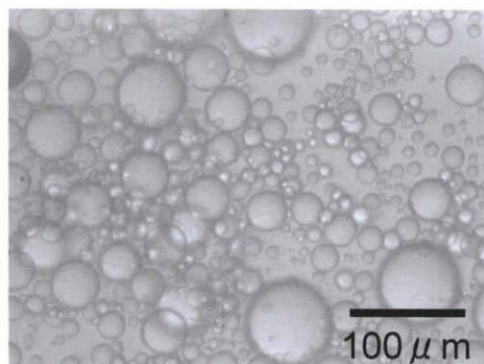


撹拌7日後

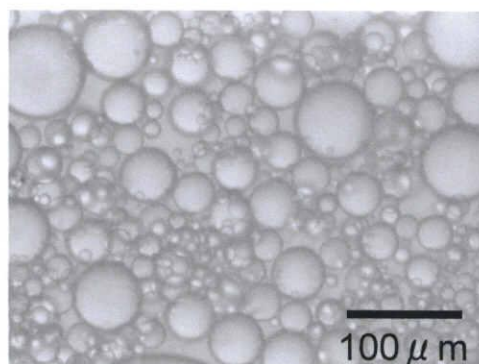


希釈
エマルション
(数滴の水で希釈)

撹拌終了後



撹拌1日後



撹拌7日後

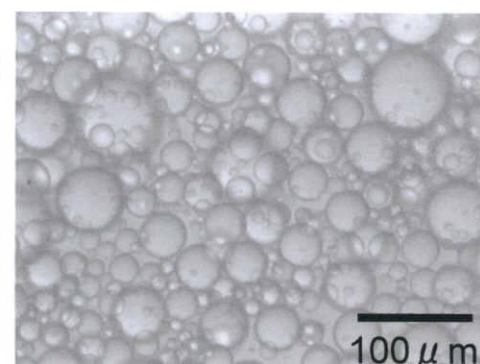
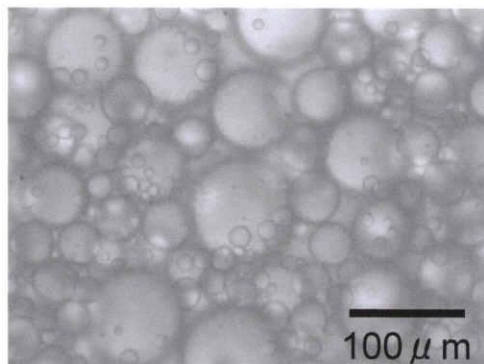


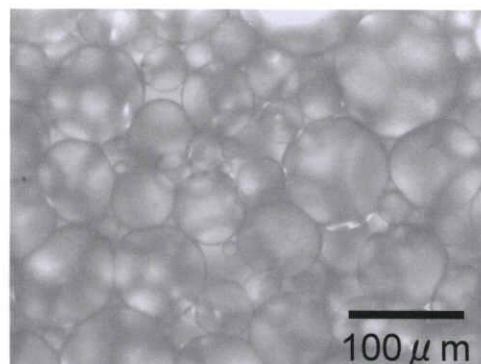
図2-32. HPMC吸着シリカ(HPMC:0.030g)を用いて調製したエマルションの撹拌終了後、撹拌1日後、撹拌7日後の光学顕微鏡画像(オイル粘度:100cSt)

もとの
エマルション

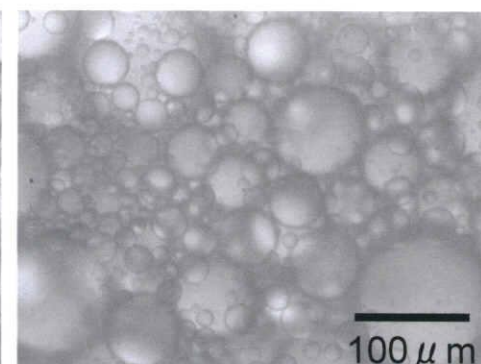
撹拌終了後



撹拌1日後

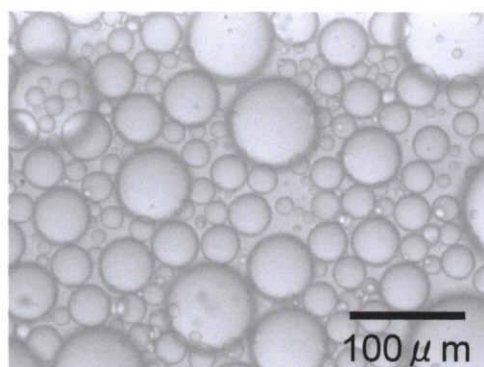


撹拌7日後

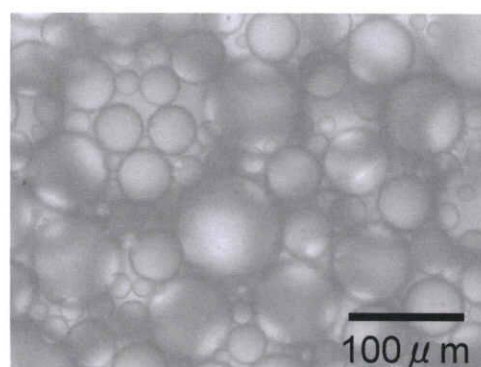


希釈
エマルション
(数滴の水で希釈)

撹拌終了後



撹拌1日後



撹拌7日後

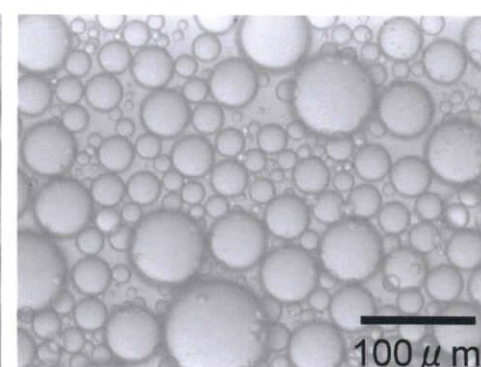
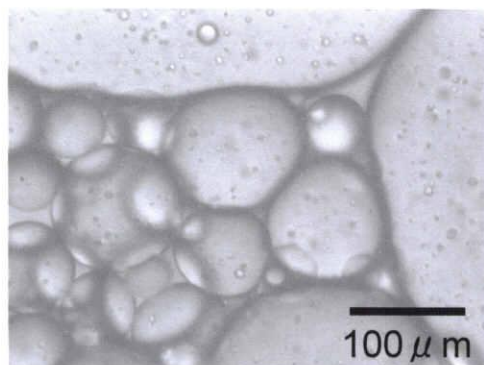


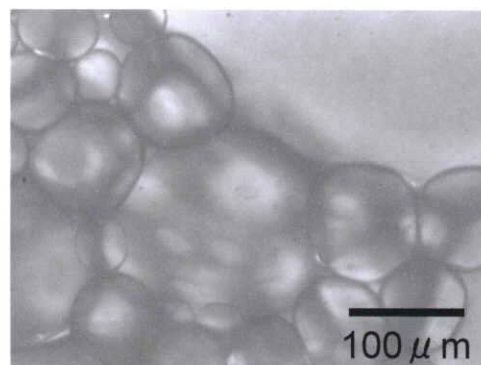
図2-33. HPMC吸着シリカ(HPMC:0.050g)を用いて調製したエマルションの撹拌終了後、撹拌1日後、撹拌7日後の光学顕微鏡画像(オイル粘度:100cSt)

もとの
エマルション

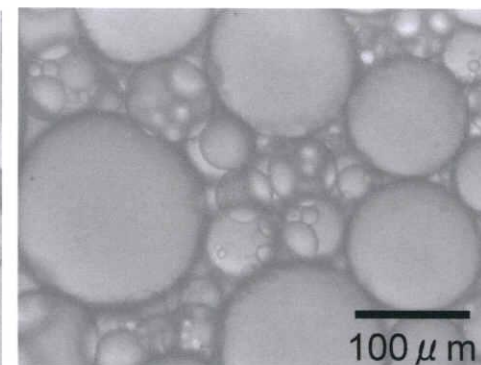
撹拌終了後



撹拌1日後



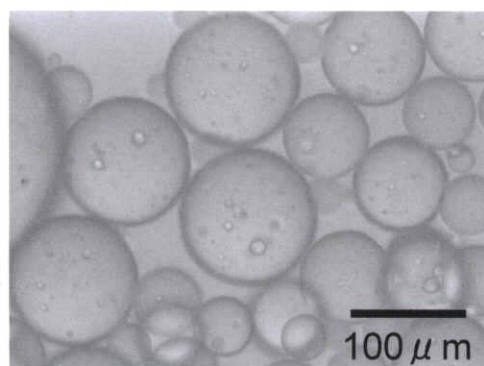
撹拌7日後



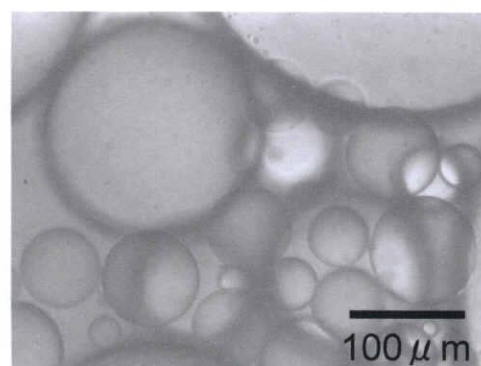
100 μm

希釈
エマルション
(数滴の水で希釈)

撹拌終了後



撹拌1日後



撹拌7日後

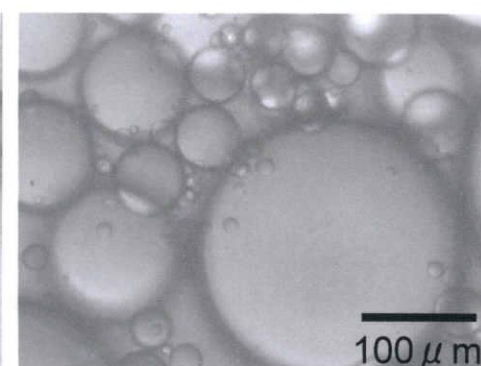
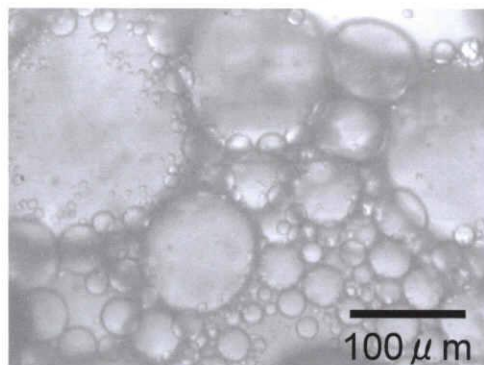


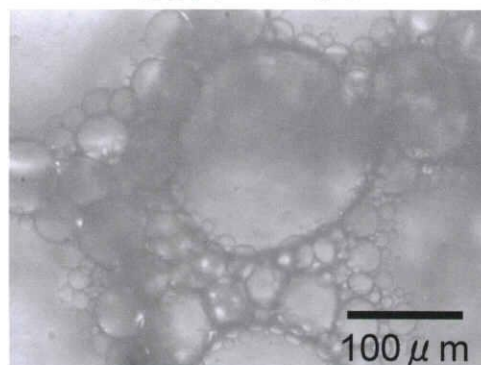
図2-34. HPMC吸着シリカ(HPMC:0.015g)を用いて調製したエマルションの撹拌終了後、撹拌1日後、撹拌7日後の光学顕微鏡画像(オイル粘度:1000cSt)

もとの
エマルション

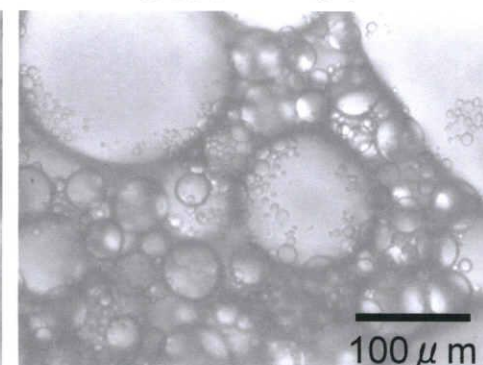
撹拌終了後



撹拌1日後

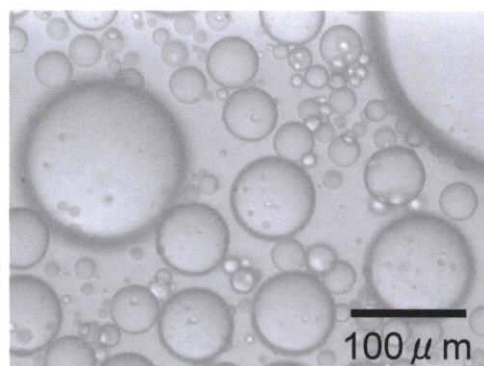


撹拌7日後

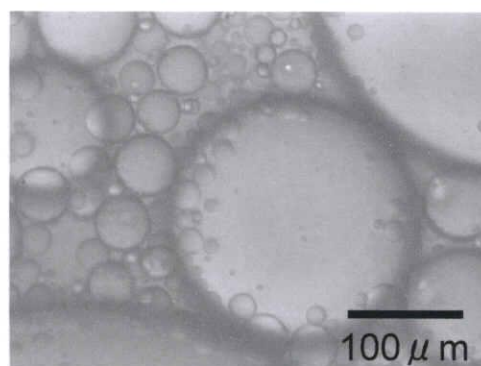


希釈
エマルション
(数滴の水で希釈)

撹拌終了後



撹拌1日後



撹拌7日後

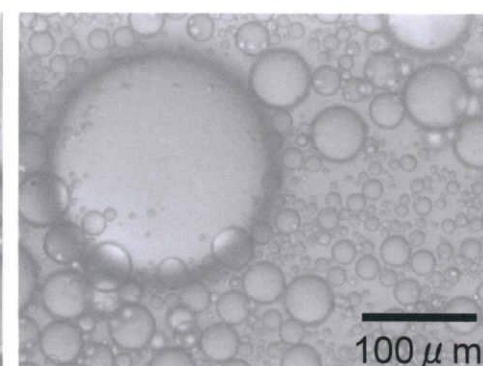
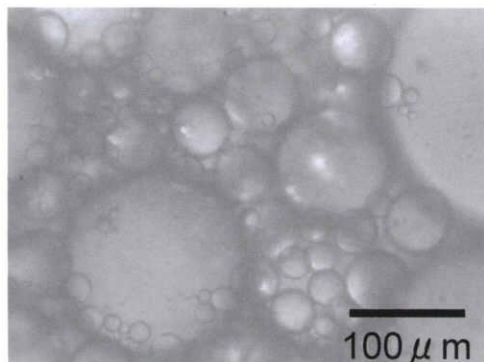


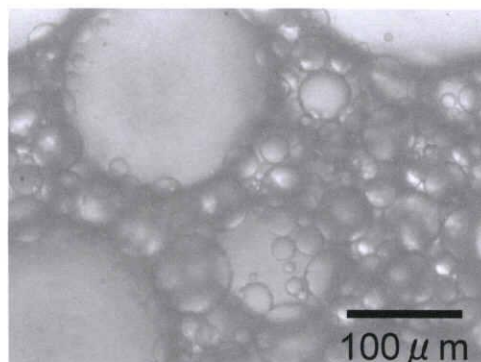
図2-35. HPMC吸着シリカ(HPMC:0.030g)を用いて調製したエマルションの撹拌終了後、撹拌1日後、撹拌7日後の光学顕微鏡画像(オイル粘度:1000cSt)

もとの
エマルション

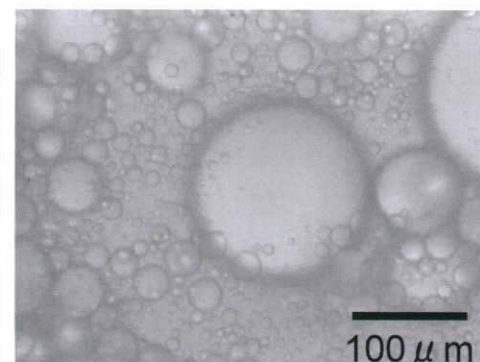
撹拌終了後



撹拌1日後

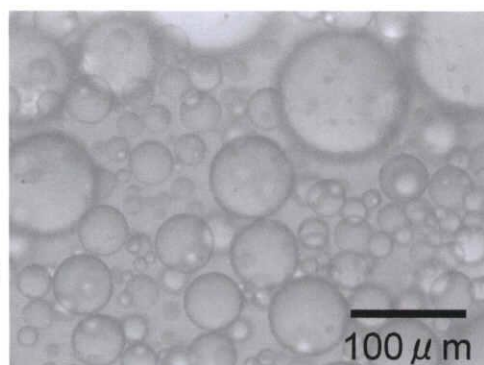


撹拌7日後

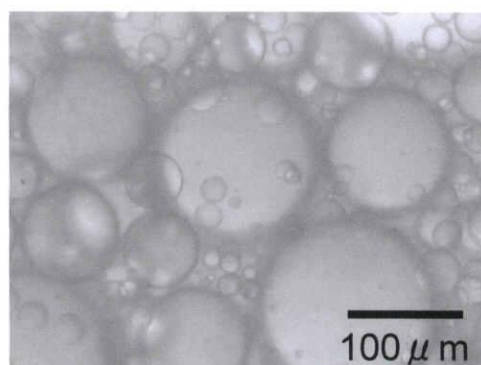


希釈
エマルション
(数滴の水で希釈)

撹拌終了後



撹拌1日後



撹拌7日後

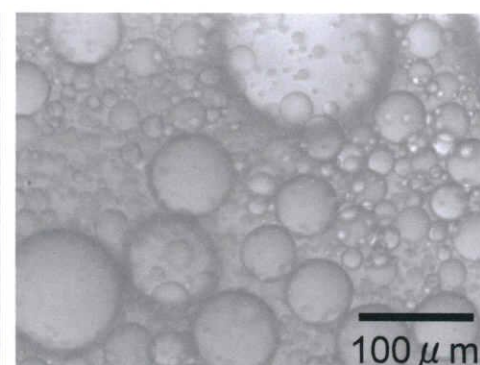


図2-36. HPMC吸着シリカ(HPMC:0.050g)を用いて調製したエマルションの撹拌終了後、撹拌1日後、撹拌7日後の光学顕微鏡画像(オイル粘度:1000cSt)

ともに減少したが、HPMC の仕込み量によって大きく変わることはなかった。

ところが、HPMC 吸着シリカで得られたエマルションにおいて、HPMC の仕込み量が 0.015g のとき、HPMC のみで得られたエマルションの液滴径と比べて、液滴径がすべてのオイル粘度において大きくなったのに対し、仕込み量が 0.030g や 0.050g に増加すると、液滴径は劇的に減少した。また、第 1 部で用いたシリカのみ、HPMC のみ、および HPMC 吸着シリカの 3 種類の乳化剤で調製したエマルションの液滴径を比較すると、HPMC 吸着シリカで得られたエマルションの液滴径が最も小さくなった。次いで HPMC のみ、シリカのみの順で粒径は大きくなった。

オイルの粘度変化におけるエマルションの液滴径は、ほとんどの場合オイルの粘度が高くなるにつれて液滴径も大きくなっていることが分かる。これは、粘度の高いオイルほど、攪拌の際に小さく分裂しにくいことを意味している。また、標準偏差については、乳化剤の種類に関係なくオイルの液滴径が大きくなるほど大きくなり、分布が広がっていることが分かる。

表 2 - 5. HPMC のみを用いて調製したエマルションのそれぞれの HPMC 仕込み量とオイル粘度における攪拌 7 日後のそのままの液滴と希釈した液滴の平均粒径 (D_z) と標準偏差 (s) ※括弧内が希釈した液滴

シリコーン オイル粘度 (cSt)	0.015g		0.030g		0.050g	
	D_z (μm)	s (μm)	D_z (μm)	s (μm)	D_z (μm)	s (μm)
1	50.4 (45.3)	11.7 (9.28)	46.7 (44.2)	10.9 (9.27)	41.1 (40.9)	7.35 (6.92)
10	52.2 (46.2)	14.6 (13.4)	46.2 (34.3)	11.5 (10.2)	47.4 (48.4)	11.9 (13.4)
100	84.3 (84.0)	20.1 (24.6)	78.9 (71.2)	18.9 (18.7)	68.3 (63.6)	15.6 (15.1)
1000	150 (157)	37.5 (48.8)	128 (129)	34.3 (36.9)	124 (117)	40.5 (37.9)

表 2 - 6. HPMC 吸着シリカを用いて調製したエマルションのそれぞれの HPMC 仕込み量とオイル粘度における攪拌 7 日後のそのままの液滴と希釈した液滴の平均粒径 (D_z) と標準偏差 (s) ※括弧内が希釈した液滴

シリコーン オイル粘度 (cSt)	0.015g		0.030g		0.050g	
	D_z (μm)	s (μm)	D_z (μm)	s (μm)	D_z (μm)	s (μm)
1	81.7 (81.1)	12.0 (11.8)	27.0 (24.0)	6.19 (5.97)	14.5 (12.9)	3.85 (3.18)
10	74.7 (76.7)	12.3 (9.91)	27.7 (25.4)	7.86 (6.88)	22.7 (20.5)	6.88 (6.33)
100	155 (157)	47.0 (46.4)	38.3 (32.1)	12.8 (10.7)	34.2 (40.9)	11.1 (13.7)
1000	200 (137)	58.8 (42.6)	94.5 (72.5)	28.9 (19.4)	89.8 (89.8)	21.9 (21.5)

3-4 エマルションの吸着量測定

表 2-7 と表 2-8 に HPMC のみと HPMC 吸着シリカをそれぞれ用いてオイル粘度と HPMC の仕込み量を変化させて調製したエマルションにおいて、オイルへの単位重量当たりの吸着量 (A_m) と、平均粒径を用いて計算したオイルへの単位面積当たりの吸着量 (A_s) を示す。

表 2-7 より 1cSt のオイル粘度において、HPMC の仕込み量が増加するとともに、HPMC のオイルへの単位重量当たりと単位面積当たりの吸着量は増加した。このことから、HPMC の吸着層の厚さは HPMC の仕込み量の増加とともに厚くなると言える。10cSt 以上のオイル粘度においては、水相中にオイルの液滴が混合しているのが光学顕微鏡により観察されたため吸着量を求めることができなかった。

また、表 2-8 より 1cSt のオイル粘度において、HPMC の仕込み量が増加するとともに、HPMC 吸着シリカのオイルへの単位重量当たりの吸着量は増加したが、HPMC 吸着シリカの単位面積当たりの吸着量は減少した。これは、HPMC の仕込み量が増加するほど粒径が小さくなる結果、表面積が大きくなるということを考えれば説明がつく。また、10cSt 以上のオイル粘度においては、HPMC を用いて調製したエマルションと同様、水相中にオイルの液滴が混合しているのが光学顕微鏡により観察された。そのため、水相中のオイルの重量も含んで吸着量を求めてしまったために吸着量に規則性がみられなかった。これを解消するためには水相を遠心分離にかけることによって水相中に残ったオイルを取

り除く必要がある。

表 2 - 7. HPMC を用いてオイル粘度を変化させて調製したエマルションにおいて、オイルの単位重量当たりの吸着量 (A_m) と、オイルの単位面積当たりの吸着量 (A_s)

シリコーン オイル粘度 (cSt)	$A_m \times 10^4$ (g/g)			$A_s \times 10^3$ (g/m ²)		
	0.015g	0.030g	0.050g	0.015g	0.030g	0.050g
1	2.02	2.25	4.63	2.76	2.89	5.17
10						
100						
1000						

表 2 - 8. HPMC 吸着シリカを用いてオイル粘度を変化させて調製したエマルションにおいて、オイルの単位重量当たりの吸着量 (A_m) と、オイルの単位面積当たりの吸着量 (A_s)

シリコーン オイル粘度 (cSt)	$A_m \times 10^2$ (g/g)			$A_s \times 10^1$ (g/m ²)		
	0.015g	0.030g	0.050g	0.015g	0.030g	0.050g
1	1.72	2.24	3.04	3.84	1.65	1.16
10	0.627	1.85	1.31	1.46	1.59	0.928
100	1.05	0.680		5.22	0.838	
1000						

3 - 5 界面張力測定

表 2 - 9 に 1cSt のシリコーンオイルにおける、仕込み量が 0.015g、0.030g、および 0.050g の HPMC 水溶液との界面張力と HPMC 吸着シリカスラリーとの界面張力をそれぞれ示す。また、ここで第 1 部の 3 - 4 より、1cSt のシリコーンオイルにおいて、脱イオン水との界面張力と 1.5wt% のシリカスラリーとの界面張力は共に 36.8mN/m であるということが分かっている。HPMC 水溶液とオイルの界面張力については、HPMC の仕込み量の増加とともに界面張力は若干ではあるが低下している。このため、HPMC の増加によってエマルションの液滴径が少しずつ減少するのは、界面張力が低下するためであると説明がつく。一方、HPMC 吸着シリカスラリーとオイルの界面張力については、HPMC の仕込み量が 0.015g と 0.030g のときはほぼ同じ値になる。これは、水とオイルの界面張力と 1.5wt% のシリカスラリーとオイルの界面張力の値とほぼ同じである。しかしながら、HPMC の仕込み量が 0.050g のときは、0.015g や 0.030g の時と比べて界面張力が低下することが分かった。この理由は現段階では不明であり今後の課題である。

以上のことから、シリカのみ、HPMC のみ、および HPMC 吸着シリカの 3 つの乳化剤のうち、水とオイルの界面張力を最も減少させる乳化剤は HPMC であるといえる。

表 2 - 9. 1cSt のシリコーンオイルにおける、各 HPMC 水溶液との界面張力と各 HPMC 吸着シリカスラリーとの界面張力

HPMC の仕込み量	0.015g	0.030g	0.050g
HPMC 水溶液とオイルの 界面張力 (mN/m)	17.6	17.2	17.1
HPMC 吸着シリカスラリー とオイルの界面張力 (mN/m)	36.3	36.6	20.5

3 - 6 エマルションのレオロジー測定

すべてのレオロジー測定について、測定は 3 回ずつ 1 回ごとにサンプルを入れ替えて行ったが、HPMC 吸着シリカを用いて調製したエマルションにおいて再現性をとるのは困難であった。そのため、以下に示すそれぞれのデータは、あまりにもかけ離れたデータを除いて 3 回の測定を平均したものをプロットに示すこととする。なお、HPMC のみで調製したエマルションは比較的よい再現性が得られた。

図 2 - 37～図 2 - 44 に HPMC と HPMC 吸着シリカを用いて、HPMC の仕込み量とオイル粘度を変化させて調製したエマルションのヒステリシス測定の結果をそれぞれ示す。そのうち、図 2 - 37 と図 2 - 39 には、上記の 2 つの乳化剤との比較を行うため、第 1 部より、それぞれ 1cSt と 10cSt のオイル粘度における 0.45g のシリカのみで調製したエマルションのヒステリシス測定の結果を同

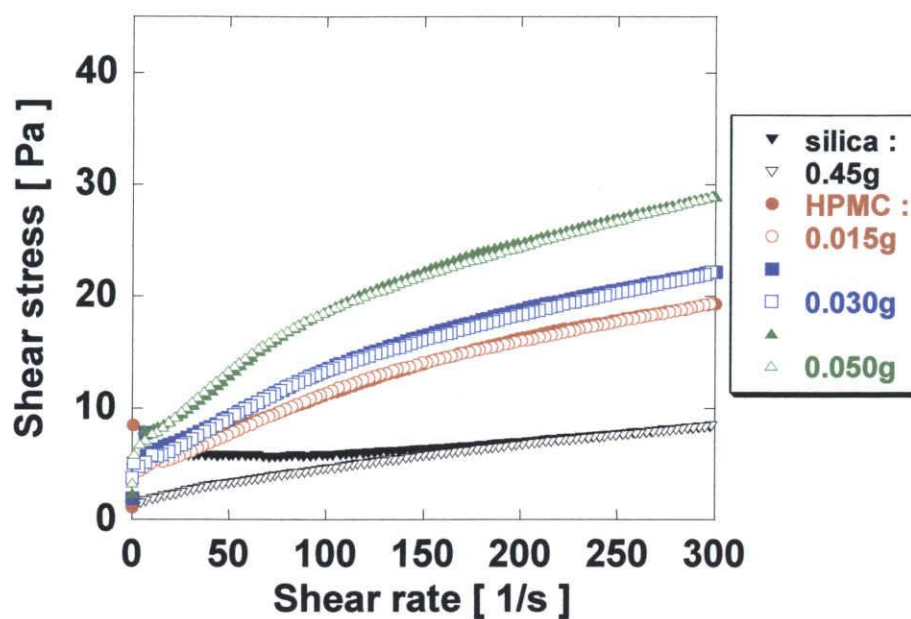


図 2 - 37. HPMC のみを用いて調製したエマルションにおけるヒステリシス測定の結果 (オイル粘度: 1cSt): ※▼, ●, ■, ▲は $0 \rightarrow 300 \text{ s}^{-1}$ までの上昇時、▽, ○, □, △は $300 \rightarrow 0 \text{ s}^{-1}$ までの下降時を表す。

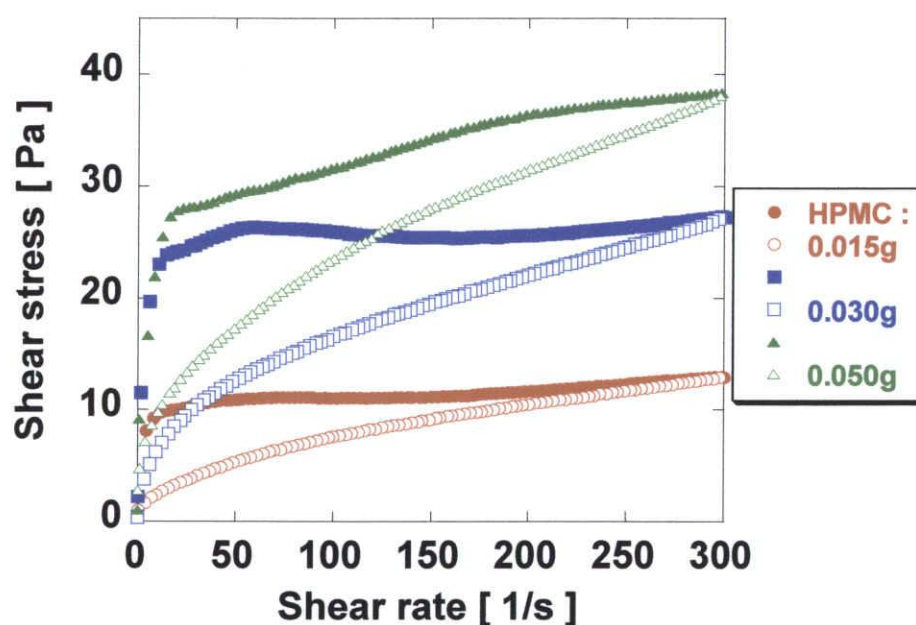


図 2 - 38. HPMC 吸着シリカを用いて調製したエマルションにおけるヒステリシス測定の結果 (オイル粘度: 1cSt): 図中の記号は図 2 - 37. と同じ。

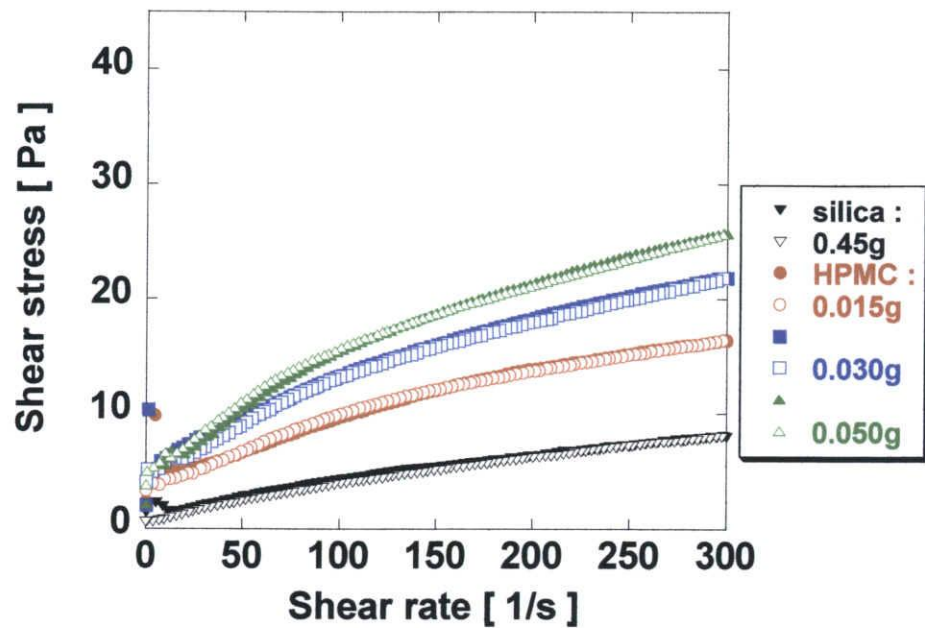


図 2 - 39. HPMC のみを用いて調製したエマルションにおけるヒステリシス測定の結果（オイル粘度：10cSt）：図中の記号は図 2 - 37. と同じ。

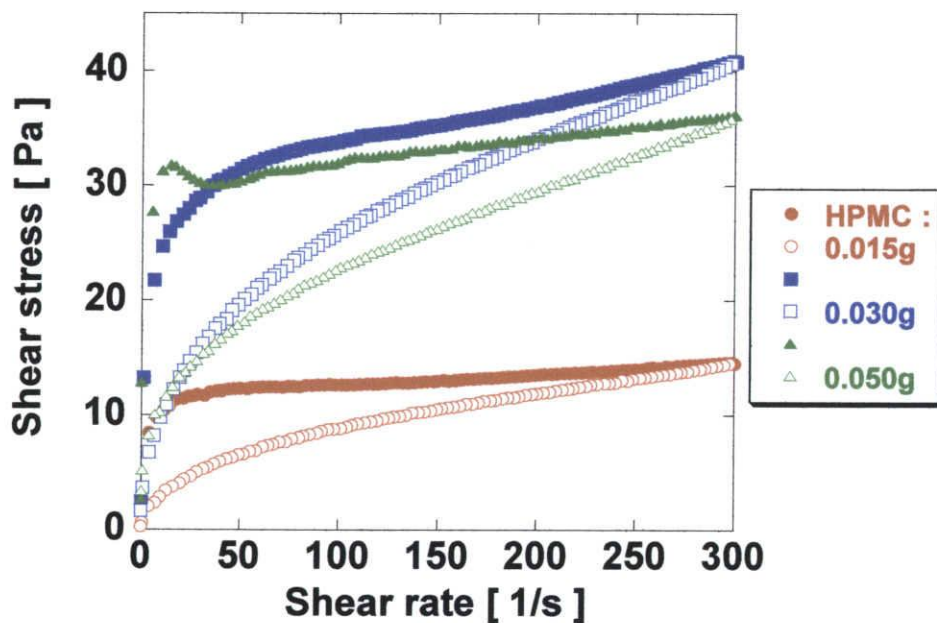


図 2 - 40. HPMC 吸着シリカを用いて調製したエマルションにおけるヒステリシス測定の結果（オイル粘度：10cSt）：図中の記号は図 2 - 37. と同じ。

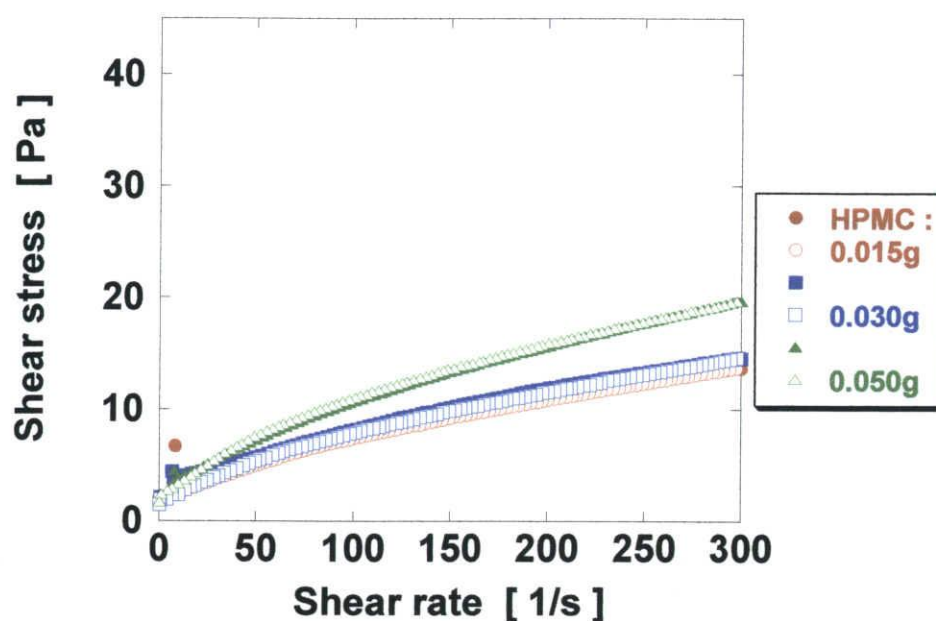


図 2 - 41. HPMC のみを用いて調製したエマルションにおけるヒステリシス測定の結果（オイル粘度：100cSt）：図中の記号は図 2 - 37. と同じ。

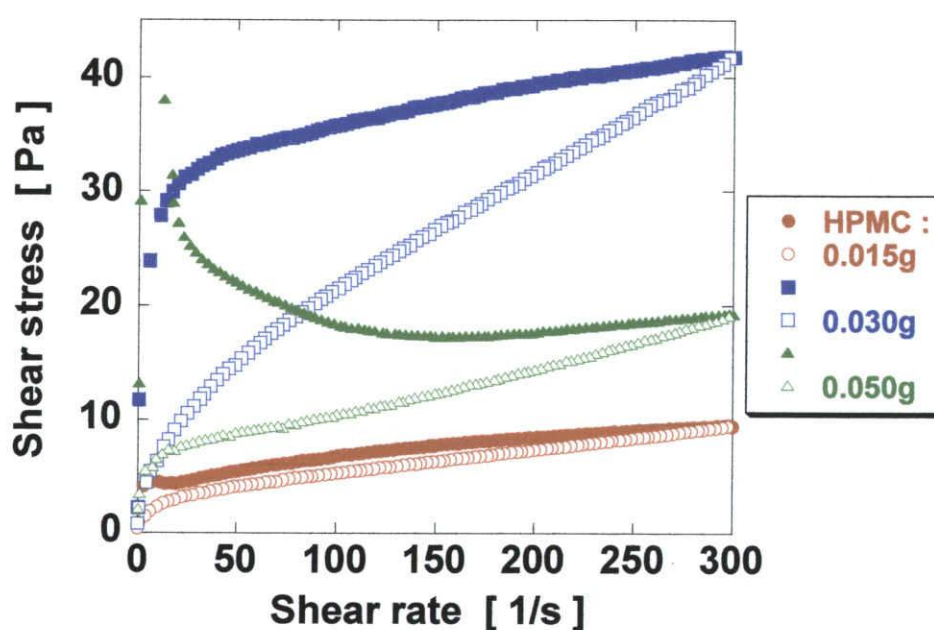


図 2 - 42. HPMC 吸着シリカを用いて調製したエマルションにおけるヒステリシス測定の結果（オイル粘度：100cSt）：図中の記号は図 2 - 37. と同じ。

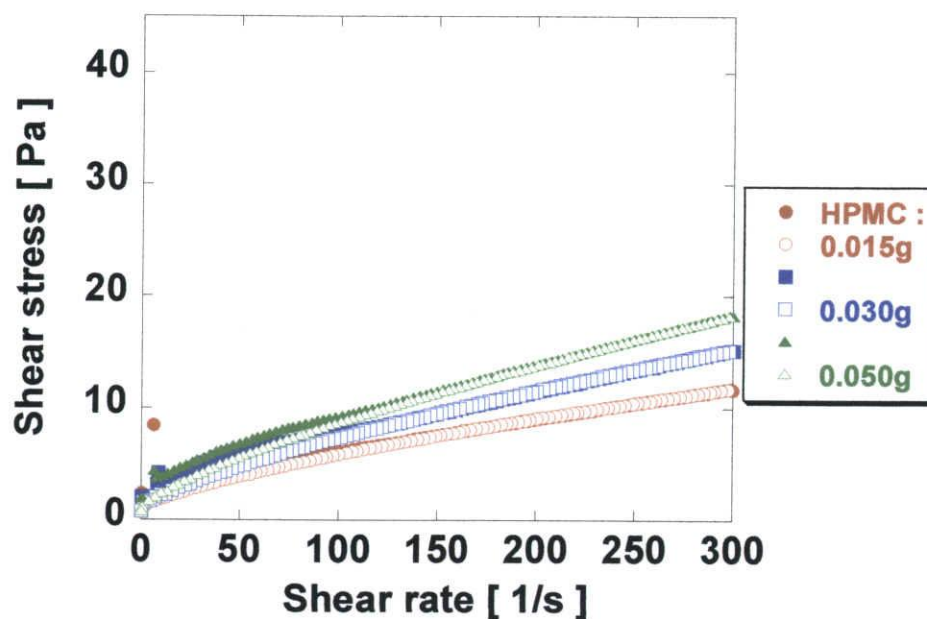


図 2 - 43. HPMC のみを用いて調製したエマルションにおけるヒステリシス測定の結果（オイル粘度：1000cSt）：図中の記号は図 2 - 37. と同じ。

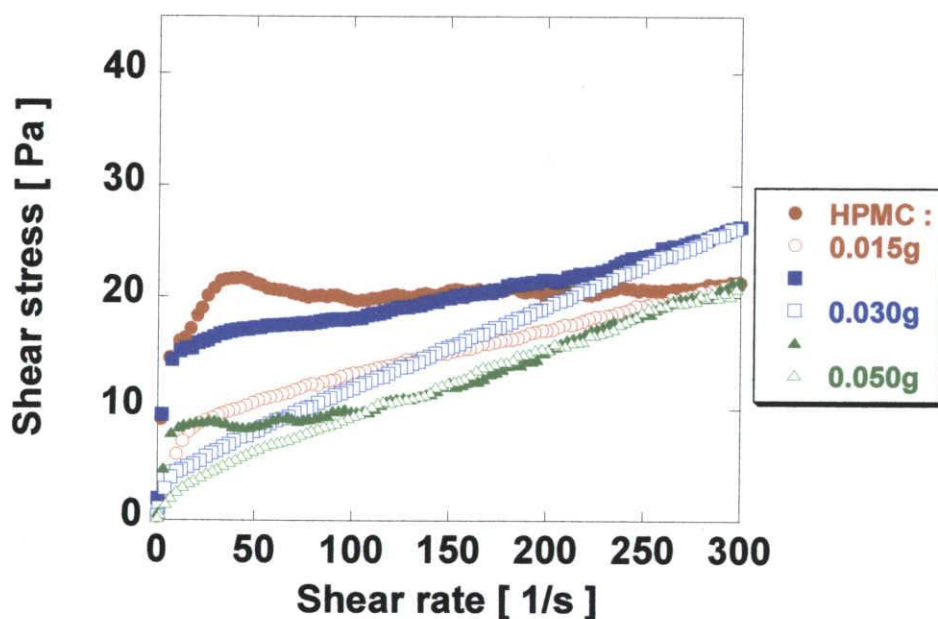


図 2 - 44. HPMC 吸着シリカを用いて調製したエマルションにおけるヒステリシス測定の結果（オイル粘度：1000cSt）：図中の記号は図 2 - 37. と同じ。

時に示す。HPMC 吸着シリカとシリカのみでそれぞれ得られたエマルションは、HPMC の仕込み量やオイル粘度に関係なく負のヒステリシスを示したが、HPMC のみで得られたエマルションはほとんどヒステリシスを示さなかった。また、シリカのみで得られたエマルションについては、低せん断速度の範囲でしかヒステリシスが観察されなかった。このことから HPMC のみで得られたエマルションは測定前後で構造に破壊や変形がほとんど起こってないと考えられる。しかしながら、HPMC 吸着シリカで得られたエマルションはチキソトロピー性を持つことが言える。つまり、せん断によってエマルションの構造（液滴間同士や液滴間の分散媒）に変化が起こり、構造が破壊されるため流動性が上がることを意味する。また、HPMC の仕込み量が増加するとともにヒステリシスループが大きくなっているサンプルがある。これはチキソトロピー性が大きくなっていることを示している。ここで、チキソトロピー性とは、一定のずり速度において経時的に見かけ粘度が低下していく現象を言う。

次に、図 2 - 45～図 2 - 52 に HPMC と HPMC 吸着シリカを用いて、HPMC の仕込み量とオイル粘度を変化させて調製したエマルションの応力 - 歪み測定の結果をそれぞれ示す。そのうち、図 2 - 45 と図 2 - 47 には、ヒステリシス測定と同様に第 1 部より、0.45g のシリカのみで調製したエマルションの応力 - 歪み測定の結果を同時に示す。すべてのエマルションにおいて、歪みが約 100%付近で降伏応力を示した。HPMC のみと HPMC 吸着シリカでそれぞれ得られたエマルションの降伏前の液滴の様子は、応力を加えていくと液滴の形状は変化し

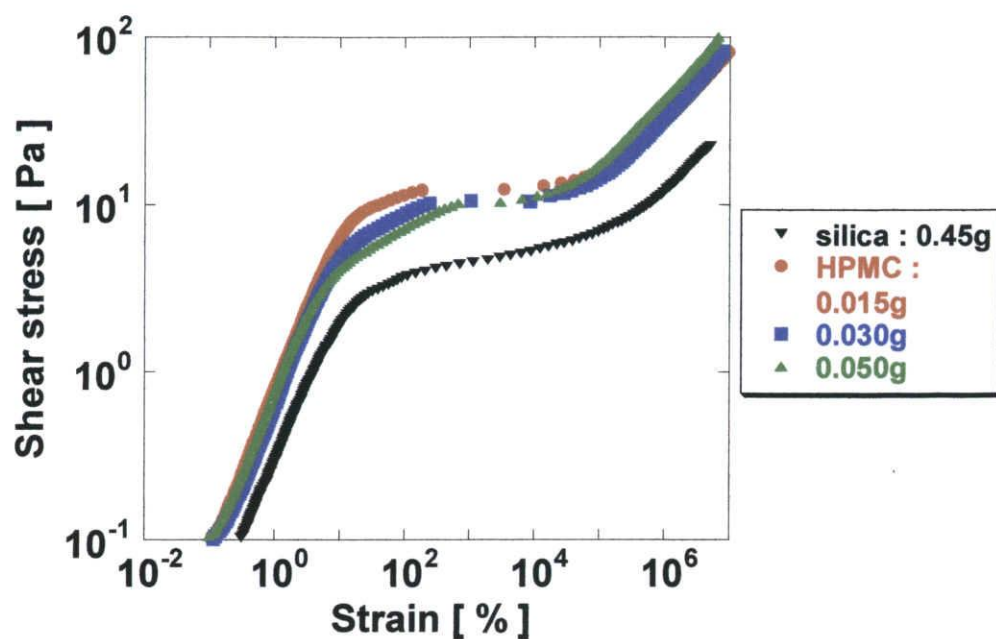


図 2 - 45. HPMC のみを用いて調製したエマルションにおける応力と歪みの関係（オイル粘度：1cSt）

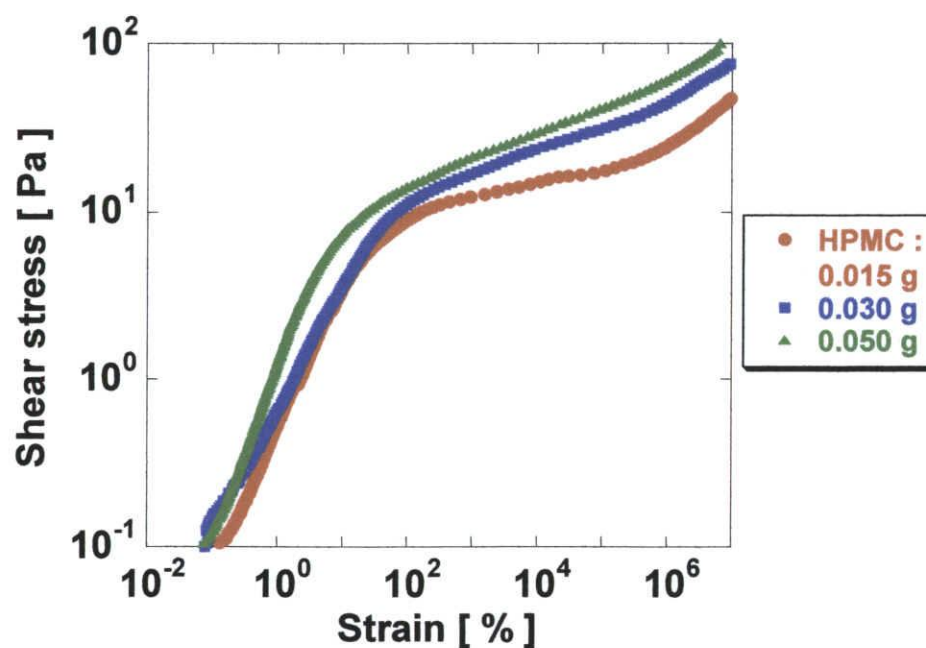


図 2 - 46. HPMC 吸着シリカを用いて調製したエマルションにおける応力と歪みの関係（オイル粘度：1cSt）

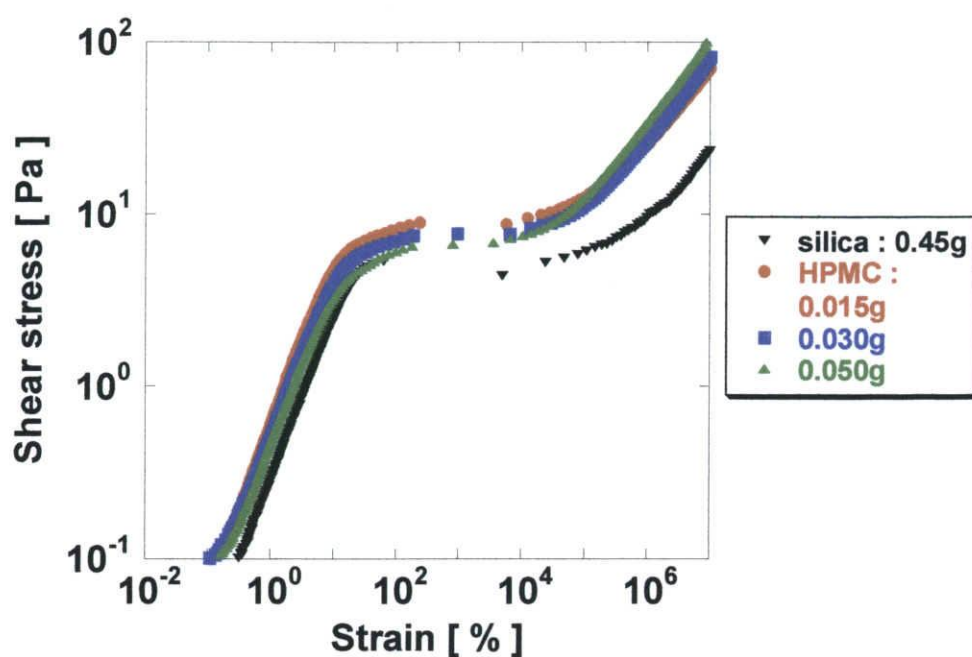


図 2 - 47. HPMC のみを用いて調製したエマルションにおける応力と歪みの関係（オイル粘度：10cSt）

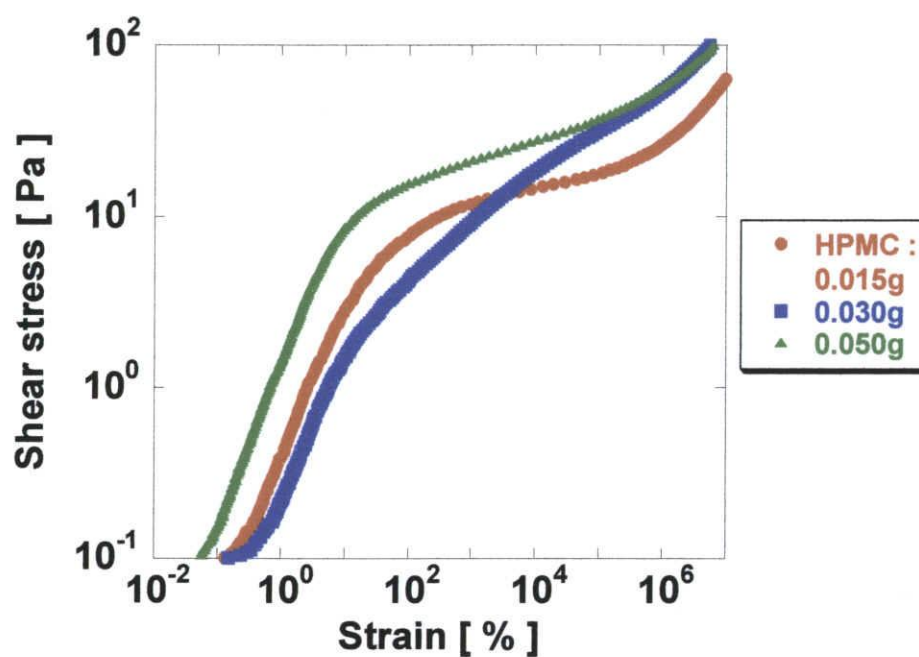


図 2 - 48. HPMC 吸着シリカを用いて調製したエマルションにおける応力と歪みの関係（オイル粘度：10cSt）

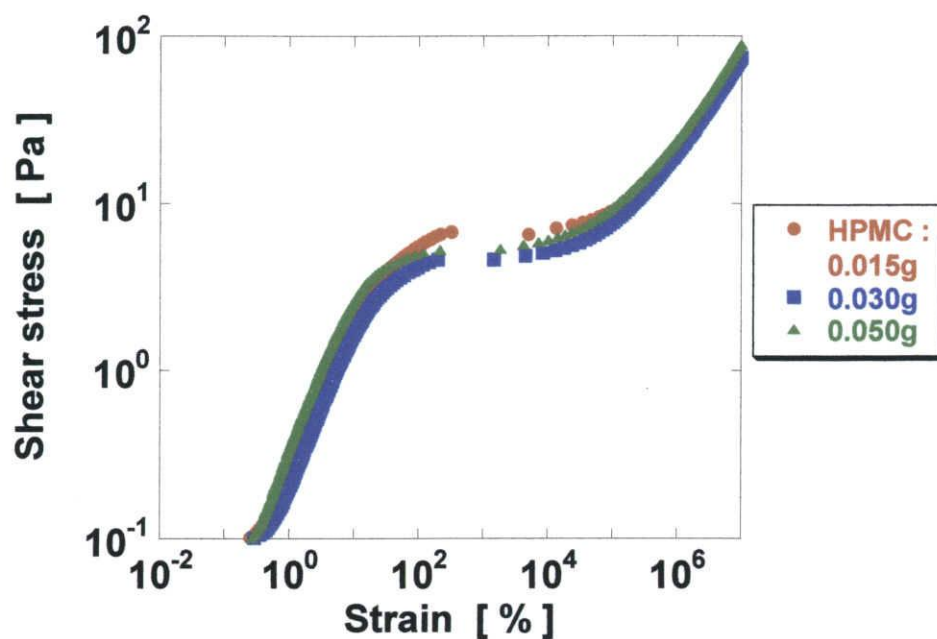


図 2 - 49. HPMC のみを用いて調製したエマルションにおける応力と歪みの関係（オイル粘度：100cSt）

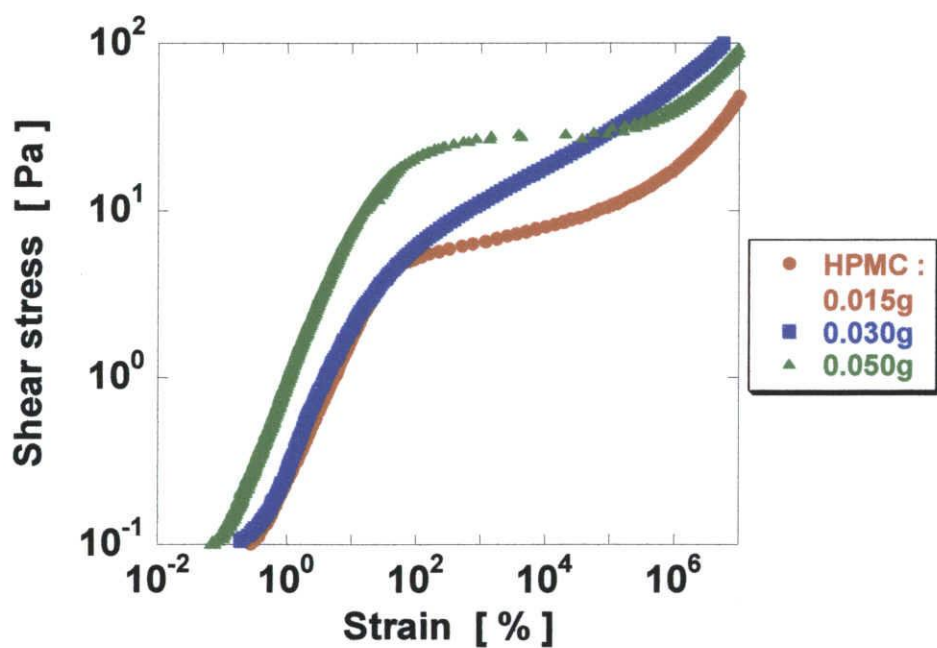


図 2 - 50. HPMC 吸着シリカを用いて調製したエマルションにおける応力と歪みの関係（オイル粘度：100cSt）

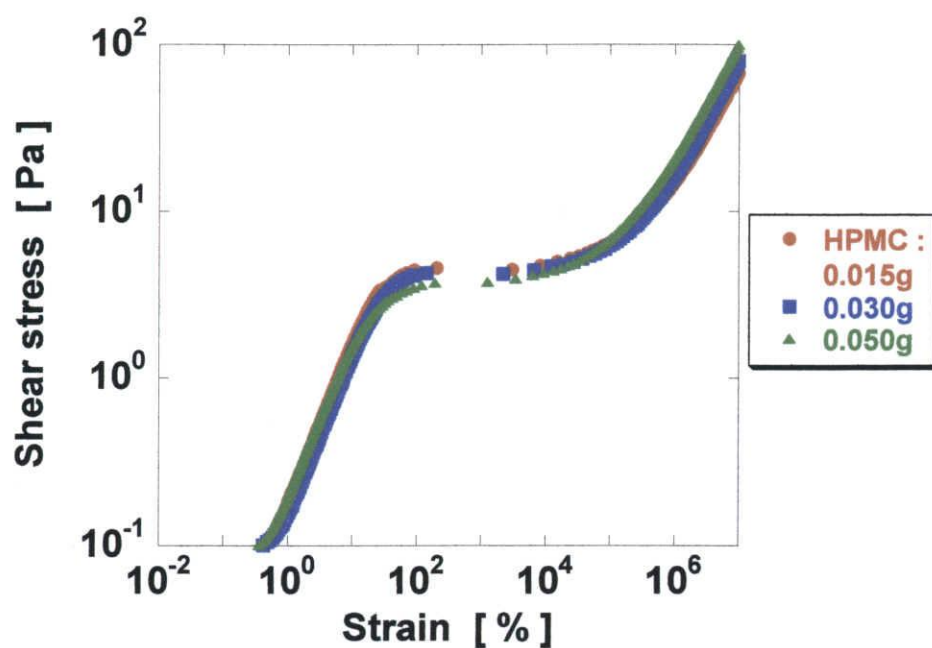


図 2 - 51. HPMC のみを用いて調製したエマルションにおける応力と歪みの関係（オイル粘度：1000cSt）

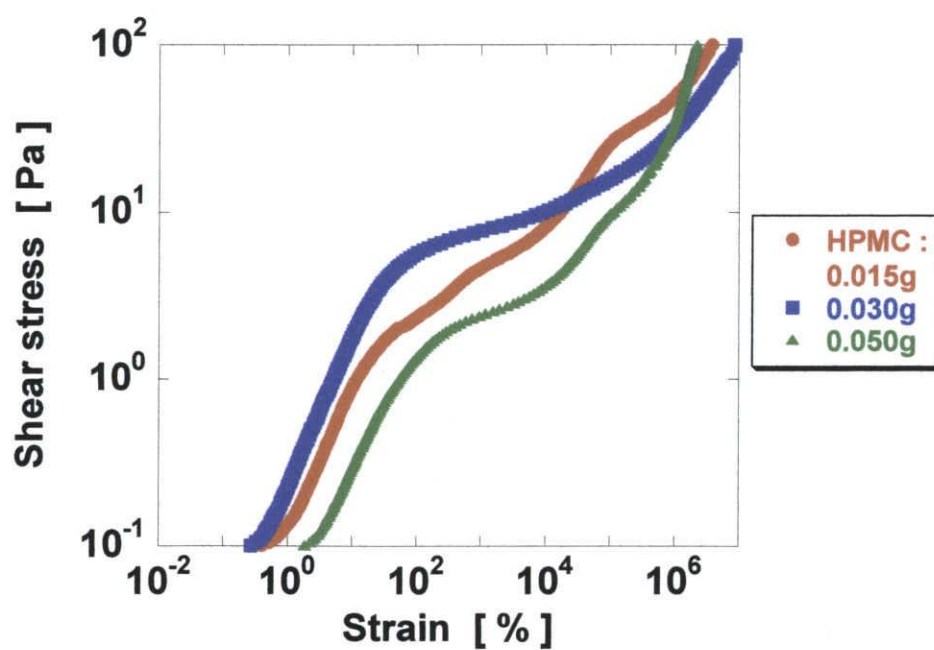


図 2 - 52. HPMC 吸着シリカを用いて調製したエマルションにおける応力と歪みの関係（オイル粘度：1000cSt）

ないまま徐々に流動していったが、降伏後は激しく流動し、個々の液滴の判別はできなくなった。一方、シリカのみで得られたエマルションの降伏前の液滴の様子は、第 1 部でも論じたように、応力を加えてもほとんど流動せずに弾性的な挙動を示していたが、降伏応力を示す直前から液滴の形状を変化せずに徐々に流動していった。このような挙動を実際に観察した一例として図 2 - 53 に、3 種類の乳化剤を用いて調製したエマルションの応力と歪みの関係と CCD カメラによる液滴の画像を示す。HPMC のみで得られたエマルションの応力と歪みの関係は、HPMC の仕込み量とオイル粘度に関係なくほぼ同じであった。一方、HPMC 吸着シリカで得られたエマルションの応力と歪みの関係は、HPMC の仕込み量によってばらつきがあり、オイル粘度の増加とともに降伏値が減少した。これはオイルの粘度増加により構造が緩和したためと考えられる。

動的粘弾性測定では、まず一定の周波数における歪み依存性測定を行い、貯蔵弾性率 G' が歪みに依存しない領域である線形領域を求めた。その結果、HPMC のみと HPMC 吸着シリカを乳化剤に用いた場合では、歪みが 0.1～約数%未満の間に線形領域が存在することが分かった。そして、その範囲内で歪みを固定して角周波数依存測定を行った。図 2 - 54～図 2 - 61 に HPMC と HPMC 吸着シリカを用いて、HPMC の仕込み量とオイル粘度を変化させて調製したエマルションの貯蔵弾性率 (G') および損失弾性率 (G'') の角周波数依存性をそれぞれ示す。そのうち、図 2 - 54 と図 2 - 56 には、第 1 部より得られた 0.45g のシリカのみで調製したエマルションの角周波数依存性の結果を同時に示す。3 種類

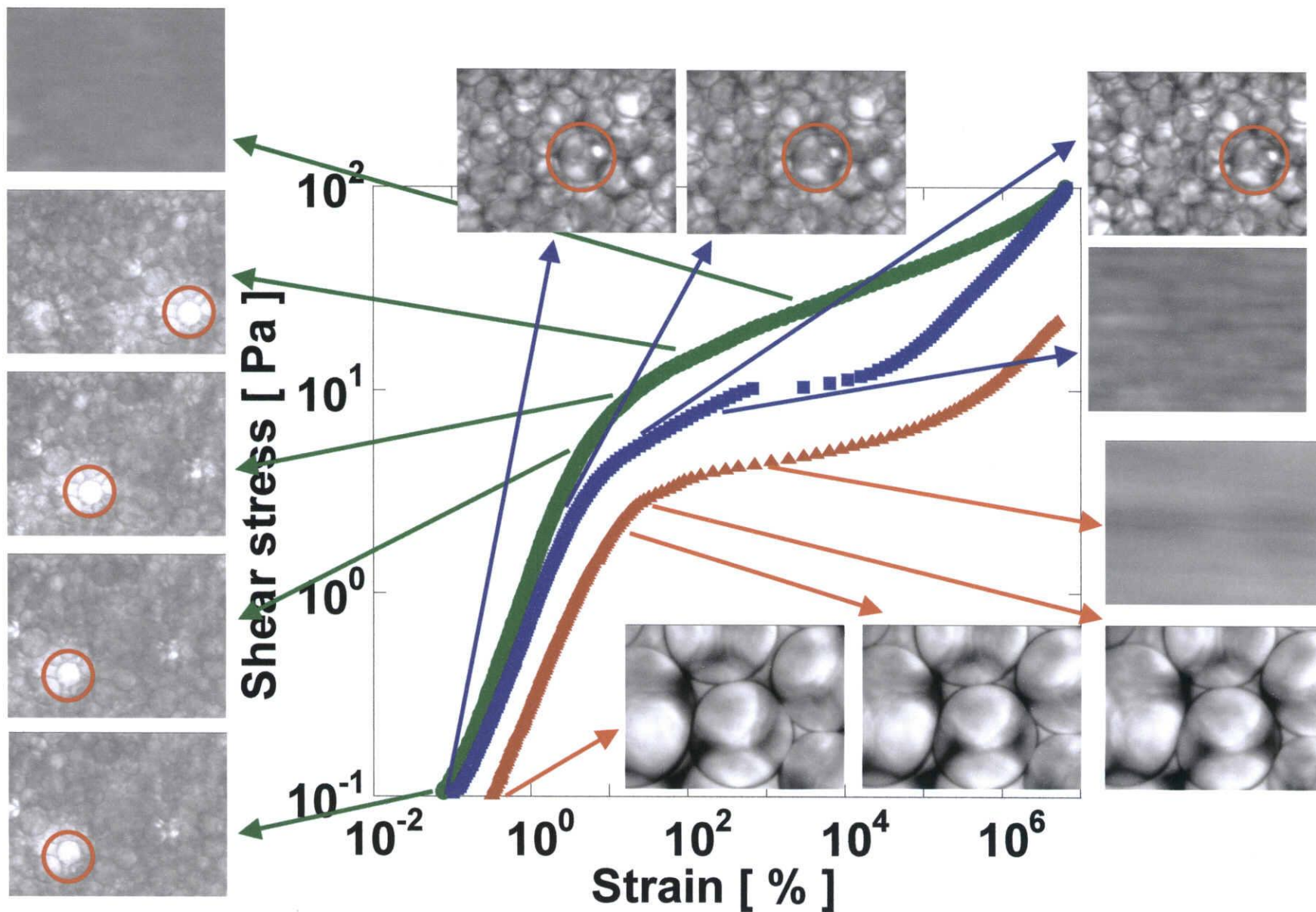


図2-53. 0.45gのシリカ(▲)、0.050gのHPMC (■)、およびHPMC吸着シリカ(HPMC: 0.050g) (●)をそれぞれ用いて調製したエマルションの応力と歪みの関係とCCDカメラによる液滴の画像。赤い円は同一の液滴を示す。

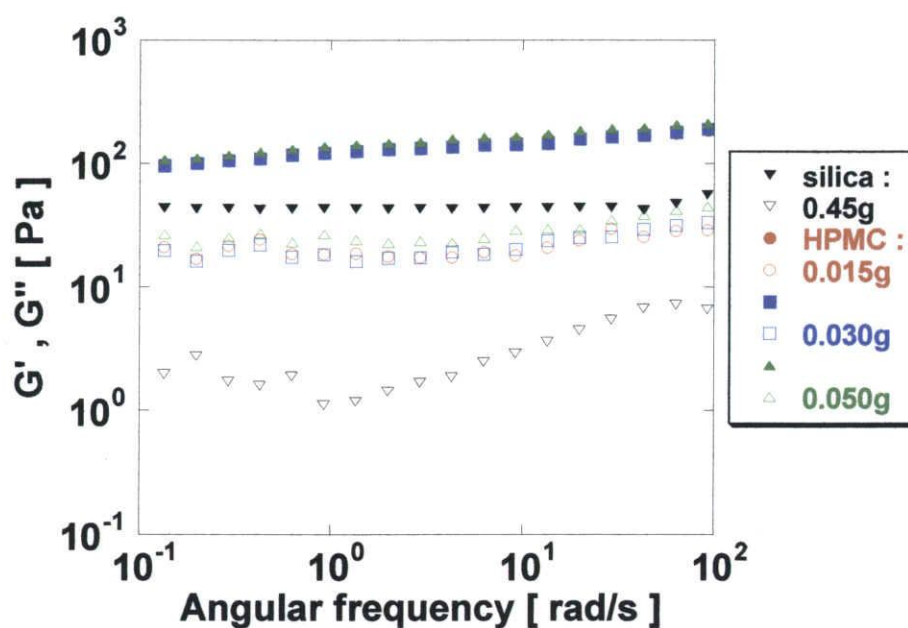


図 2 - 54. HPMC のみを用いて調製したエマルションにおける G' と G'' の角周波数依存性 (オイル粘度: 1cSt): ※▼, ●, ■, ▲は G' 、▽, ○, □, △は G'' を表す。

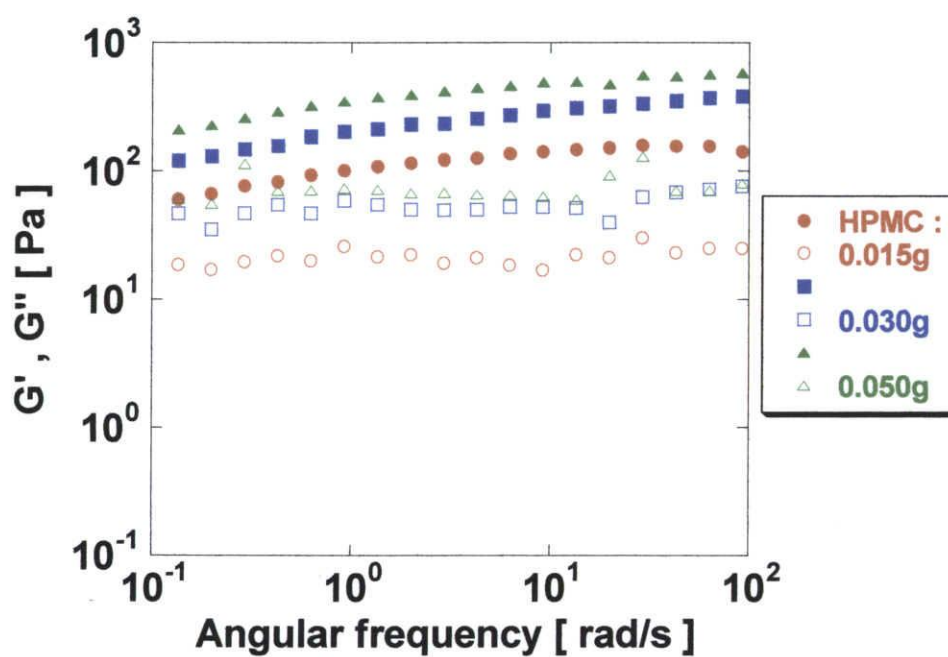


図 2 - 55. HPMC 吸着シリカを用いて調製したエマルションにおける G' と G'' の角周波数依存性 (オイル粘度: 1cSt): 図中の記号は図 2 - 54. と同じ。

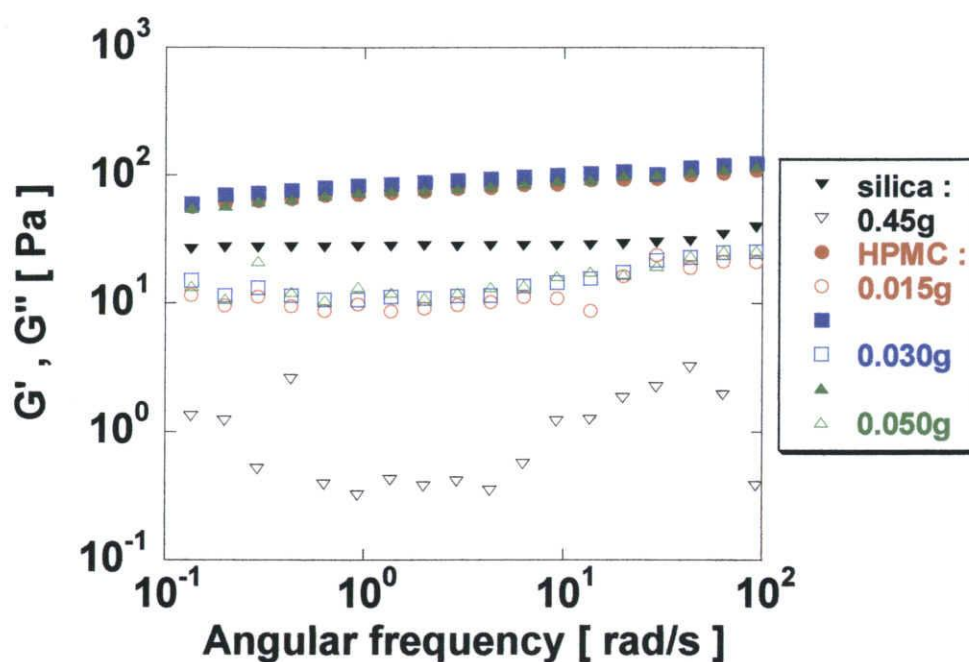


図 2 - 56. HPMC のみを用いて調製したエマルションにおける G' と G'' の角周波数依存性（オイル粘度：10cSt）：図中の記号は図 2 - 54. と同じ。

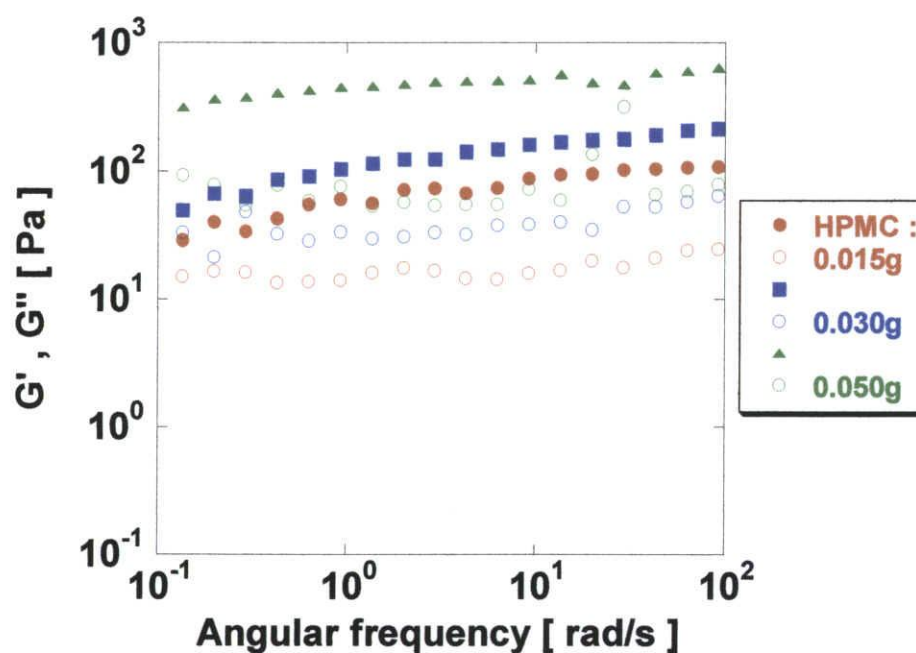


図 2 - 57. HPMC 吸着シリカを用いて調製したエマルションにおける G' と G'' の角周波数依存性（オイル粘度：10cSt）：図中の記号は図 2 - 54. と同じ。

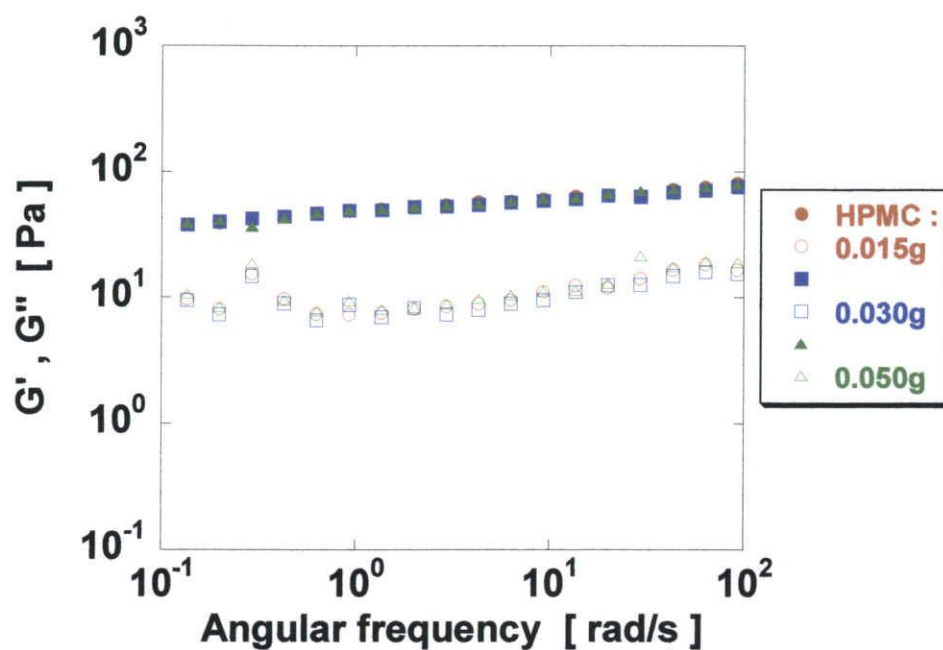


図 2 - 58. HPMC のみを用いて調製したエマルションにおける G' と G'' の角周波数依存性（オイル粘度：100cSt）：図中の記号は図 2 - 54. と同じ。

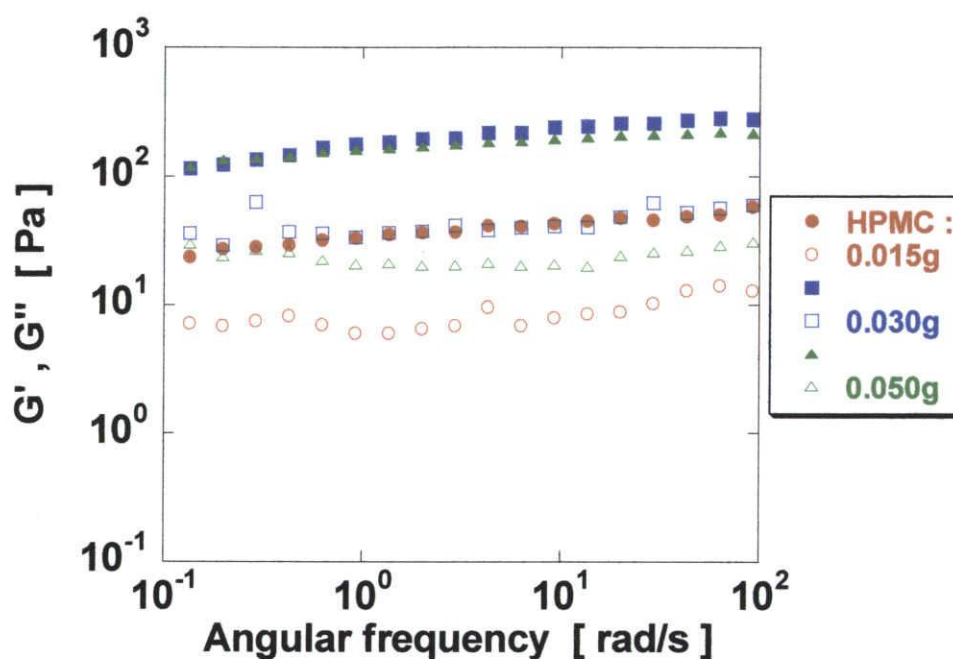


図 2 - 59. HPMC 吸着シリカを用いて調製したエマルションにおける G' と G'' の角周波数依存性（オイル粘度：100cSt）：図中の記号は図 2 - 54. と同じ。

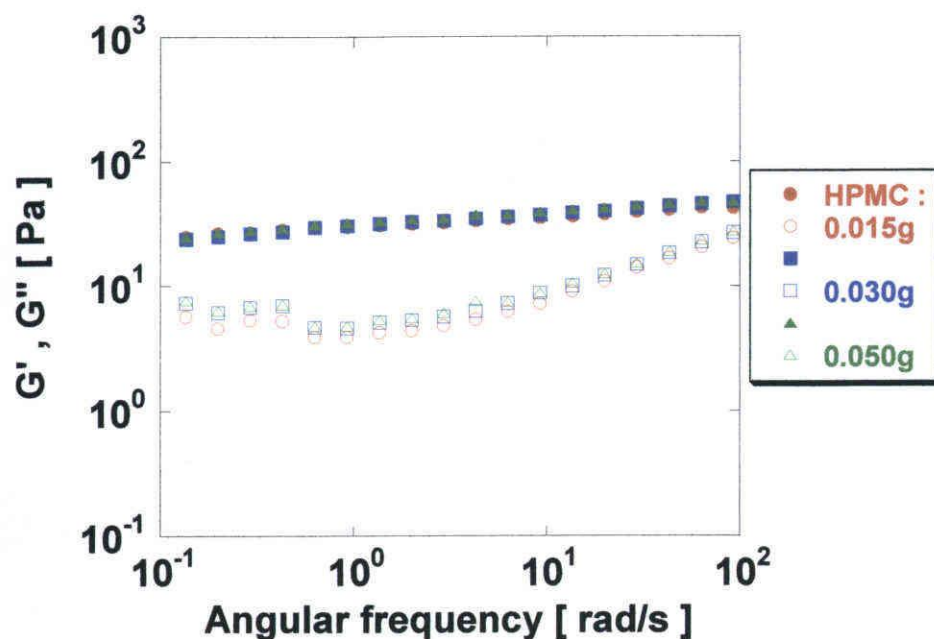


図 2 - 60. HPMC のみを用いて調製したエマルジョンにおける G' と G'' の角周波数依存性（オイル粘度：1000cSt）：図中の記号は図 2 - 54. と同じ。

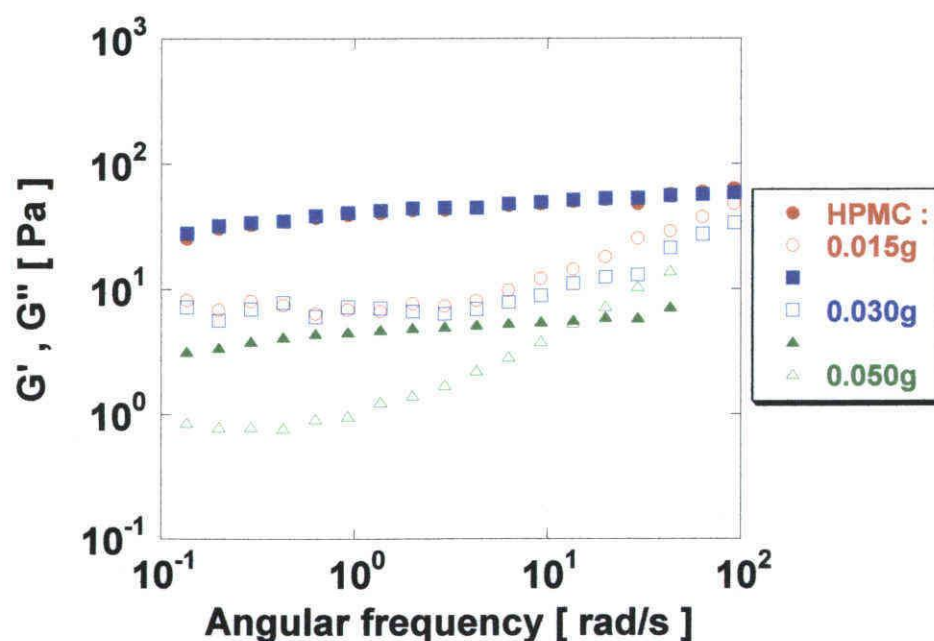


図 2 - 61. HPMC 吸着シリカを用いて調製したエマルジョンにおける G' と G'' の角周波数依存性（オイル粘度：1000cSt）：図中の記号は図 2 - 54. と同じ。

の乳化剤すべてにおいて、HPMC の仕込み量やオイル粘度に関係なく $G' > G''$ より、固体的な粘弾性挙動を示した。また、すべてのエマルションにおいて、 G' の値はほとんど周波数に依存していないことが分かる。そして、オイル粘度が低くなるほど、 G' の値は高くなっている。HPMC のみで調製したエマルションの G' の値は、HPMC の仕込み量に関係なく一定であるのに対し、HPMC 吸着シリカで調製したエマルションの G' の値は、HPMC の仕込み量の増加とともに大きくなった。ここで、3 種類の乳化剤別に G' の値を見てみると、HPMC の仕込み量の違いによって多少は前後するものの、 G' の値は、シリカのみ、HPMC のみ、HPMC 吸着シリカの順に大きくなった。以上のことより、これらの傾向はエマルションの液滴のラプラス圧 ($2\sigma/D_p$: σ は界面張力、 D_p は液滴径) に関係していると考えられる。また、エマルションの液滴径が小さくなるほど、液敵同士の相互作用がより強固となり、構造が頑丈になり安定化すると考えられる。

第4章 結論

- **HPMC** 吸着シリカを乳化剤に用いることによって、**HPMC** やシリカを単独で用いるよりも乳化能力の向上が見られた。
- **HPMC** 吸着シリカで調製したエマルションの乳化量は、**HPMC** の仕込み量が増加するとともに増加した。また、オイル粘度に関係なくほぼ **100%** のオイルを乳化することができた。
- **HPMC** 吸着シリカで調製したエマルションの液滴径は、**HPMC** の仕込み量が増加するとともに劇的に減少した。また、攪拌終了後から攪拌 7 日後までの間や水で希釈しても、液滴径はほとんど変化しなかった。このことから、エマルションの安定性は高いといえる。
- **HPMC** のみで調製したエマルションは、**HPMC** の仕込み量やオイル粘度に関係なくヒステリシスをほとんど示さなかった。一方、**HPMC** 吸着シリカで調製したエマルションは、**HPMC** の仕込み量やオイル粘度に関係なく負のヒステリシスカーブを示した。
- **HPMC** 吸着シリカで調製したエマルションは、**HPMC** の仕込み量やオイル粘度に関係なく歪みが約 **100%** 付近で降伏応力を示した。
- **HPMC** 吸着シリカで調製したエマルションは、**HPMC** の仕込み量やオイル粘度に関係なく固体的な粘弾性挙動 ($G' > G''$) を示した。

参考文献

- 1) Hayakawa, K.; Kawaguchi, M; Kato, T. *Langmuir* **1997**, 13, 6069.
- 2) 早川 和久, 平成 10 年度 三重大学大学院博士論文.
- 3) Yonekura, K.; Hayakawa, K.; Kawaguchi, M; Kato, T. *Langmuir* **1998**, 14, 3145.
- 4) 米倉 健二, 平成 10 年度 三重大学大学院修士論文.
- 5) Ryo, Y.; Nakai, Y.; Kawaguchi, M. *Langmuir* **1992**, 8, 2413.
- 6) Kawaguchi, M; Kimura, Y.; Tanahashi, T.; Takeoka, J.; Kato, T.; Suzuki, J.; Funahashi, S. *Langmuir* **1995**, 11, 563.
- 7) Midmore, B. R. *Colloids Surf. A* **1998**, 132, 257.
- 8) Midmore, B. R. *J. Colloid Interface Sci.* **1999**, 213, 352.
- 9) Kato, T.; Tokuya, T.; Takahashi, A. *Kobunshi Ronbunshu* **1982**, 39, 293.
- 10) Gobler, J. G.; Samsel, E. P.; Beader, G. H. *Talanta* **1962**, 9, 473.

謝辞

本研究を進めるにあたり、終始御指導、御助言していただきました川口正美教授には、大変感謝するとともに厚く御礼申し上げます。また、些細な疑問でも丁寧に答えて下さいました樋口真弘助教授、学生の立場に立って的確な御助言をして下さったり、学会等で色々とお世話になりました野村伸治助手、日常の研究活動を円滑なものとするために終始御尽力いただきました山本みどり技官に感謝するとともに厚く御礼申し上げます。

そして 3 年間でともに多くの事を学び、お互い助け合いながら充実した研究生活を過ごした同輩の皆様に心から深く感謝致します。みんながいたからこそ最後まで頑張れました。さらに、M1 のみなさんや 4 年生のみなさんにも色々とお学ばせてもらい刺激をいただきました。みんないい子で、とてもすばらしい後輩に恵まれたと思っています。本当にこうしてここまでやってこれたのも研究室のみなさんの支えがあったからだをつくづく思います。本当にみなさんに巡り合えて良かったです。この 3 年間で学ばせていただいたことを基本に社会に出ても頑張っていこうと思います。本当にありがとうございました。

最後に、大学のみならず大学院までの 6 年間という長い間、日々の生活を何不自由なく送り、学生生活を充実するよう支援してくれた両親に深く感謝致しまして、この修士論文を終わらせていただきます。

どうもありがとうございました。