

高分子の吸着したシリカ粒子を用いた  
Pickering エマルションの調製と  
そのキャラクタリゼーション

平成 22 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

鈴木 智之

## 序論

エマルションとは水と油のように互いに混じり合わない 2 種類以上の液体の一方が他方の液体中に細粒状に分散した系である。エマルションは化粧品、食品、塗料、インキ、医薬品など幅広い工業的分野で応用されている。エマルションは極めて大きな液体 - 液体界面をもつため、この界面積と界面張力の積である界面自由エネルギーのため熱力学的に不安定である。さらに液体間の密度差によって引き起こされる、浮遊や沈降によるクリーミングや液滴間の引力による凝集を経て不安定化が起こり、最終的には元の水と油の 2 層に分離してしまう。このためエマルションを安定化させるために乳化剤と呼ばれるものを用いることによって、界面張力の低下によって界面自由エネルギーの低下や、液滴周辺により強固な保護コロイド膜を形成させることによって比較的安定化できる。エマルションの安定性は、乳化剤の種類(親水性と疎水性の度合い)やその濃度、液体の種類や粘度、液滴径、2 種類の液体の混合比、攪拌方法、温度など様々な要因によって変化する。界面活性剤、たんぱく質、高分子、固体粒子などを乳化剤に用いた研究が幅広く行われている。また、エマルションの型にはオイルが水に分散した O/W(oil in water)型、水がオイルに分散した W/O(water in oil)型があり、さらに O/W/O、W/O/W 型などの複合エマルションがあり、上述の安定性の変化する要因によって変化する。

本研究室において高分子を乳化剤として用いた研究がなされており、水溶性セルロースであるヒドロキシメチルプロピルセルロース (HPMC)<sup>1)</sup>、エチレンオキシド - プロピレンオキシドブロックコポリマー<sup>2)</sup>、または熱感応性高分子であるポリ-N-イソプロピルアクリルアミド(PNIPAM)<sup>3)</sup>を乳化剤として用い、シリコーンオイルを乳化する研究がおこなわれてきた。特に、水溶性高分子である PNIPAM を用いた場合、水 - シリコーンオイル界面の界面張力を大幅に低下させたことから乳化効率や安定性が高いことが期待されたが高分子が重なり合い始める濃度  $C^*$  以下では十分な乳化ができないことが明らかにした。

固体粒子を用いて界面活性剤と同じように乳化できることを 1907 年 Pickering が、油よりも水にぬれやすい硫酸銅(II)を用いて O/W エマルションを乳化したことを初めて報告した<sup>4)</sup>。そのことから現在では固体粒子を乳化剤とし

て用いた場合、彼の名前から「Pickering エマルション」と呼ばれている。

Pickering エマルションは粒子と液体 - 液体界面の接触角が重要だと言われている<sup>5-7)</sup>。親水性の固体粒子の場合、水 - 油界面の接触角は  $90^\circ$  以下、一方、疎水性の固体粒子の場合、接触角は  $90^\circ$  以上であり、その結果として調製できるエマルションは前者では O/W 型エマルション、後者では W/O 型のエマルションが調製できると考えられている。Pickering エマルションは固体粒子を用いて界面活性剤のように乳化ができること、界面活性剤に比べ安定性が非常に良いことなどから、近年では世界で研究が非常に盛んに行われている<sup>6-27)</sup>。例をあげると Binks らはシリカを用いてシリカ粒子表面のシラノール基密度、または仕込み比の変化によって O/W から W/O または W/O から O/W エマルションに変化することを報告した<sup>6,7)</sup>。Chevalier らは親水性シリカを用いて乳化するオイルを変化させることによってエマルションの安定化の評価を報告した<sup>8)</sup>。Midmore はヒドロキシプロピルセルロース(HPC)や非イオン性界面活性剤をコロイダルシリカに吸着させレオロジー挙動への影響<sup>9,10)</sup>や疎水性シリカと HPC を用いた W/O エマルションの研究<sup>11)</sup>などを行った。他にも電荷をもった粒子表面に対イオンをもった界面活性剤を吸着させるによって、粒子表面の親水 - 疎水のバランスを変化させ、界面活性剤濃度の増加とともに O/W から W/O、さらに O/W に変化させる研究<sup>12-15)</sup>、液体 - 液体界面における粒子の接触角を変化させることによって液体 - 液体界面の曲率の変化をもたらすことを理論的にアプローチした研究<sup>16)</sup>、高粘度の分散質を用い、粒子の吸着した 1 つの液滴に着目しその液滴の形を変形させたときの球への緩和挙動の研究<sup>17)</sup>、さらに、固体粒子の界面での性質に着目し、粒子を起泡剤に用いた泡沫の安定化の研究などが報告されている<sup>18)</sup>。

本研究室においても親水性シリカを用いた場合、シリカの仕込み量を変化させ水またはオイルに分散させたとき、共に O/W エマルションが調製できた<sup>19,20)</sup>。このとき、シリカの分散性の良い水に分散させた方が乳化効率は高かった。また、親水性シリカ粒子に界面活性のある高分子を吸着させ、乳化を行った場合、乳化効率や安定性、さらにレオロジー挙動に大きな影響を与えたことを報告した<sup>20,21)</sup>。特に  $C^*$ 以下の PNIPAM の濃度だけで吸着させた場合、親水性表面に PNIPAM の疎水基(イソプロピル基)などの PNIPAM の性質を反映させエマルシ

ヨンの物性を劇的に変化させた<sup>21)</sup>。つまり、粒子の表面の親水性 - 疎水性のバランスや高分子を吸着させることによって調製できるエマルションの物性に与える影響は非常に高いと考えられる。したがって、親水性 - 疎水性のバランスを検討するためにもとのシリカの親水性表面を疎水性に変化したものを用いて、親水性高分子を吸着させれば、高分子の吸着により、エマルションの劇的な物性の変化などが期待でき、シリカの表面の性質の変化に伴う系統的な研究ができると考えられる。

本論文は凝集構造をつくる疎水性ヒュームドシリカを乳化剤に用いた 2 部構成からなる。第 1 部では疎水性シリカの分散媒としてシリコンオイルを分散媒として用い、シリカの仕込み量を変化させて、水とのエマルションを調製し、得られたエマルションは液滴径、レオロジーおよびレオロジー - 小角光散乱測定からシリカの仕込み量の変化によるキャラクタリゼーションを行った。

疎水性シリカに水溶性高分子である PNIPAM が吸着し、PNIPAM の吸着によってこのシリカの水への分散性が良くなること<sup>29,30)</sup>に着目し。PNIPAM をシリカに吸着させることにより、水へのシリカの分散性を高めると同時に表面の疎水性をより親水化することを期待できる。つまり、第 2 部では第 1 部で得られた実験結果からシリカの仕込み量を決定し、シリカの分散媒として水を用い、 $C^*$ よりも 1 桁以上低い種々の仕込み濃度の PNIPAM で、吸着させた仕込み量の疎水性シリカサスペンションを乳化剤として用い、Pickering エマルションを調製した。得られたエマルションは液滴径、界面張力、乳化剤の吸着量、レオロジーおよびレオロジー - 小角光散乱測定からキャラクタリゼーションした。

## 目次

### 第 1 部 疎水性シリカ粒子を乳化剤として用いた Pickering エマルションの調製とそのキャラクタリゼーション

第 1 章 緒言	1
第 2 章 実験	1
2-1 試料	1
2-2 サスペンションの調製	4
2-3 エマルションの調製	4
2-4 エマルションの体積分率の評価	5
2-5 エマルションの液滴観察および液滴径	5
2-6 レオロジー測定	6
2-6-1 レオスコープ	6
2-6-2 Rheo-SALS	7
第 3 章 結果と考察	9
3-1 エマルションの目視観察及び体積分率評価	9

3-2	エマルションの液滴観察および液滴径	11
3-3	レオロジー測定	14
3-4	Rheo-SALS	17
第4章	総括	30

## 第2部 高分子の吸着したシリカ粒子を用いた Pickering エマルションの調製 とそのキャラクタリゼーション

第1章 緒言	31
第2章 実験	31
2-1 試料	31
2-2 サスペンションの調製	33
2-3 エマルションの調製	33
2-4 エマルションの体積分率の評価	34
2-5 エマルションの液滴観察および液滴径	34
2-6 乳化剤の吸着量	34
2-7 レオロジー測定	34
2-7-1 レオスコープ	34
2-7-2 Rheo-SALS	34
2-8 界面張力測定	35
2-9 シリカ仕込み量変化	36

第3章 結果と考察	37
3-1 PNIPAM のシリカへの吸着量	37
3-2 エマルションの目視観察及び体積分率評価	38
3-3 エマルションの液滴観察および液滴径	43
3-4 乳化剤の吸着量	56
3-5 界面張力測定	56
3-6 レオロジー測定	59
3-7 Rheo-SALS	68
3-8 シリカの仕込み量依存性	82
第4章 総括	105
今後の展望	107
参考論文	109
謝辞	112



## 第 1 部

# 疎水性シリカ粒子を乳化剤として用いた Pickering エマルジョンの調製とそのキャラクタリゼーション

## 第 1 章 緒言

序論で述べたように、固体粒子を乳化剤として用いたエマルジョンを Pickering エマルジョンと呼ぶ<sup>(4)</sup>。固体粒子が界面活性剤と同様の役割を果たし乳化できること、界面活性剤と比較し安定性が非常に良いことから、現在では Pickering エマルジョンに関する研究は注目を集めている<sup>6-27)</sup>。本研究室においても親水性シリカを用いた場合シリカを水またはオイルに分散させたとき共に O/W エマルジョンが調製でき、シリカの分散性の良い水に分散させた方が乳化効率は高かった<sup>19,20)</sup>。また、疎水性シリカを乳化剤として用いた場合 W/O エマルジョンが調製できると報告されている<sup>31,32)</sup>。

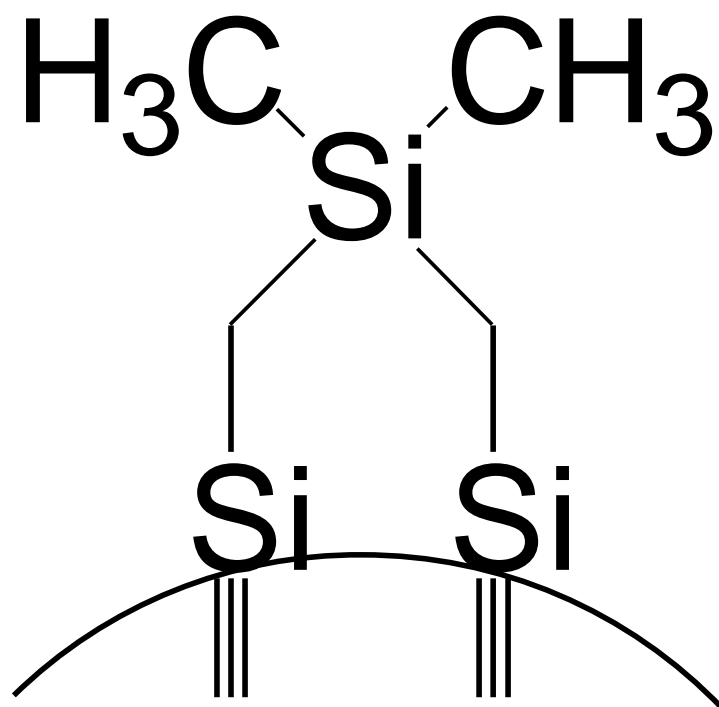
ここでは凝集構造を形成すると考えられている疎水性ヒュームドシリカのシリコーンオイルサスペンションを乳化剤として用い、シリカの仕込み量を変化させ水とのエマルジョンを調製した。得られたエマルジョンは液滴径、レオロジーおよびレオロジー - 小角光散乱測定からキャラクタリゼーションしたので報告する。

## 第 2 章 実験

### 2-1 試料

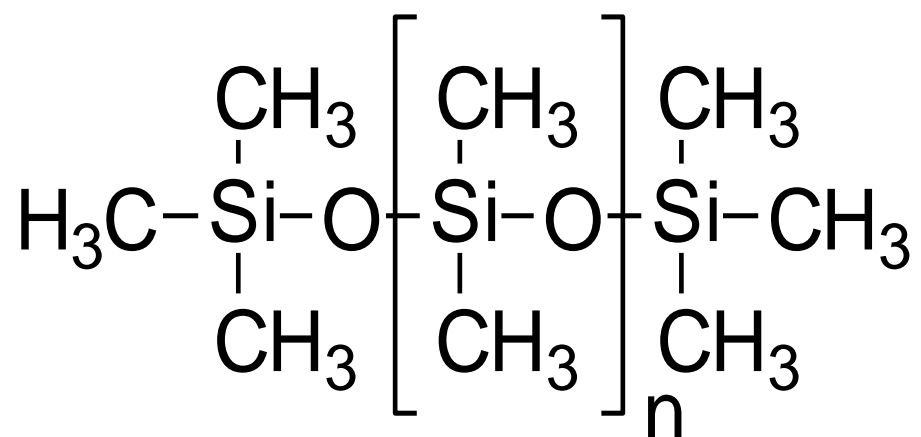
- ・疎水性シリカ粒子

疎水性シリカ粒子として Aerosil R972（日本アエロジル社）を用いた。このシリカ粒子は親水性シリカの表面シラノール基をジクロロジメチルシランで処



SiOH基密度(/nm <sup>2</sup> )	0.2-0.4
一次粒子径(nm)	16
比表面積(m <sup>2</sup> /g)	110±20

図 I -1. 疎水性シリカであるAerozil R972の表面化学構造



粘度(cSt)	1
比重(25°C)	0.818
分子量(g/mol)	約400

図 I -2. シリコンオイルの化学構造

理することにより、表面基に 70 %のジメチル基を導入した疎水性ヒュームドシリカである。このシリカは減圧乾燥後使用した。このシリカの表面構造や分子特性は図 I - 1 に示す。

#### ・シリコーンオイル

オイルとしてポリジメチルシロキサン構造を基本としたシリコーンオイル KF96L-1CS(信越化学工業社)を用いた。構造式と分子特性は図 I - 2 に示す。

#### ・脱イオン水

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。

### 2-2 サスペンション調製

50mL のガラス製遠沈管に疎水性シリカ粒子を 0.04、0.05、0.06、0.1、0.15 および 0.3g と仕込み量を変化させ、シリコーンオイルを 10g 加えたのち、タッチミキサーで 3 分間攪拌し、キュートミキサーを用いて 750rpm で 24 時間振とうした後に、タッチミキサーで再び 3 分間振とうすることによって、サスペンションを調製した。

### 2-3 エマルション調製

エマルションの調製はエマルションの調製は 2-2 で調製したサスペンションに脱イオン水を 20 g 加え、回転・攪拌式の攪拌装置であるウルトラディスパーサー(ヤマト科学株式会社製)にシャフト径 18mm の S25N-18G(IKA ジャパン株式会社製)を装着し、8000 rpm で 30 分間攪拌を行った。攪拌は 25℃の空気恒温槽内で水の入ったビーカーに遠沈管を浸して水平下で行った。攪拌終了後、エマルションを 25℃の空気恒温槽内で 7 日間静置した。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 Cyber-shot DSC-T200(SONY 製)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。

## 2-4 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体積  $V_{\text{emul}}$ 、および乳化されなかった分散質の重量  $m$  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  $\phi_{\text{rel}}$ 、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  $\phi$  をそれぞれ以下に示す式 (1) と式 (2) より求めた。

$$\phi_{\text{rel}} = \frac{M - m}{M} \quad (1)$$

$$\phi = \frac{(M - m)/\rho}{V_{\text{emul}}} \quad (2)$$

ここで  $M$  は分散質の仕込み重量、 $\rho$  は分散質の密度である。

## 2-5 エマルションの液滴観察および液滴径

光学顕微鏡 STM5-UM (OLYMPUS 社製) を用いて攪拌直後、攪拌 1 日後、攪拌 7 日後のエマルション中の液滴を室温で観察した。また、エマルションはそのままでは濃度が濃いために光学顕微鏡では液滴を観察することが難しかったことから、水またはオイルで希釈して観察をした。さらに、この希釈による安定性を考慮するために攪拌 7 日後のものに対しては希釈 1 日後の液滴の様子も観察した。液滴の観察は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行った。

得られた液滴の画像から画像処理ソフト Cosmos UI を用いて個々の液滴の 2 点間距離を求め、式 (3) より Sauter 平均粒径  $D_z$  を計算した。このとき、500 個以上の液滴の液滴径をランダムに計測した。

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

ここで、 $D_i$  は液滴径、 $n_i$  は液滴の個数である。

## 2-7 レオロジー測定

### 2-7-1 レオスコープ

レオロジー測定には、CCD カメラを内蔵したレオメーター Rheoscope 1(HAAKE 社製)を用いた。測定治具にはコーンプレート C35/1Ti (コーン径 : 35 mm、コーン角 :  $1^\circ$ ) を用いた。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た。ヒステリシス測定は、せん断速度を 1 分間に 0.01 - 300 [1/s]まで上昇させたときと 300 - 0.01 [1/s]まで下降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 - 歪測定は、0.1 - 150 [Pa]の範囲の応力制御によって行った。動的粘弾性は、周波数を 1 [Hz]と一定に設定し、歪が 0.01 - 50 [%]の範囲でその依存性を測定することによって、貯蔵弾性率( $G'$ )が歪に依存しない線形領域を求めた。そして、角周波数依存は線形領域で得られた歪の値を固定し、角周波数を 0.1 - 100 [rad/s]の範囲で変化させた。すべての測定は 3 回以上行い、試料は 1 回測定するごとに入れ替えた。また、サンプルの蒸発を防ぐため、濾紙に分散媒をしみこませたソルベントトラップを施した。測定はすべて 25°Cで行った。

## 2-7-2 レオロジー - 小角光散乱測定(Rheo-SALS)

レオロジー測定中における粒子の情報を得るために、レオロジー測定と同時に小角光散乱実験を行った。測定装置としてレオメーターMCR301(Anton Paar 社製)に小角光散乱を搭載した装置を用いた。装置概略図を図 I - 3 に示した。光源には波長 658 nm のレーザー光を用い、散乱光は集光オプティクス、アパーチャを通してスクリーンに写し出し、これを CCD カメラで撮影することによって散乱パターンを得た。迷光を防ぐために、装置は外光の入らない特設の箱の中に入れて実験を行った。測定セルからスクリーンまでの距離は 8.05cm であったことから散乱角は  $2.1 - 12.1^\circ$  であった。得られた散乱パターンは画像解析ソフト「Image-J」で 8 bit グレイスケールに変換し、「SALS-SOFTWARE」を用いて散乱強度解析を行った。測定条件は測定治具に石英製の平行プレート PP43/GL(直径:43 mm、ギャップ 200  $\mu\text{m}$ )を用いて 25°Cで行った。2-2 で調製したサスペンションと 2-3 で調製したエマルションのレオロジー測定はサスペンションに対しては 1000[1/s]で 60 秒間 pre-シェアを与えた後に 1 分間の rest-time をとり 1000、100、10、1[1/s]の順番でせん断速度を下降させ、各せん断速度で 60 秒間与えた。エマルションに対しては応力 - 歪測定(応力 = 0.1-1000 [%])を行った。

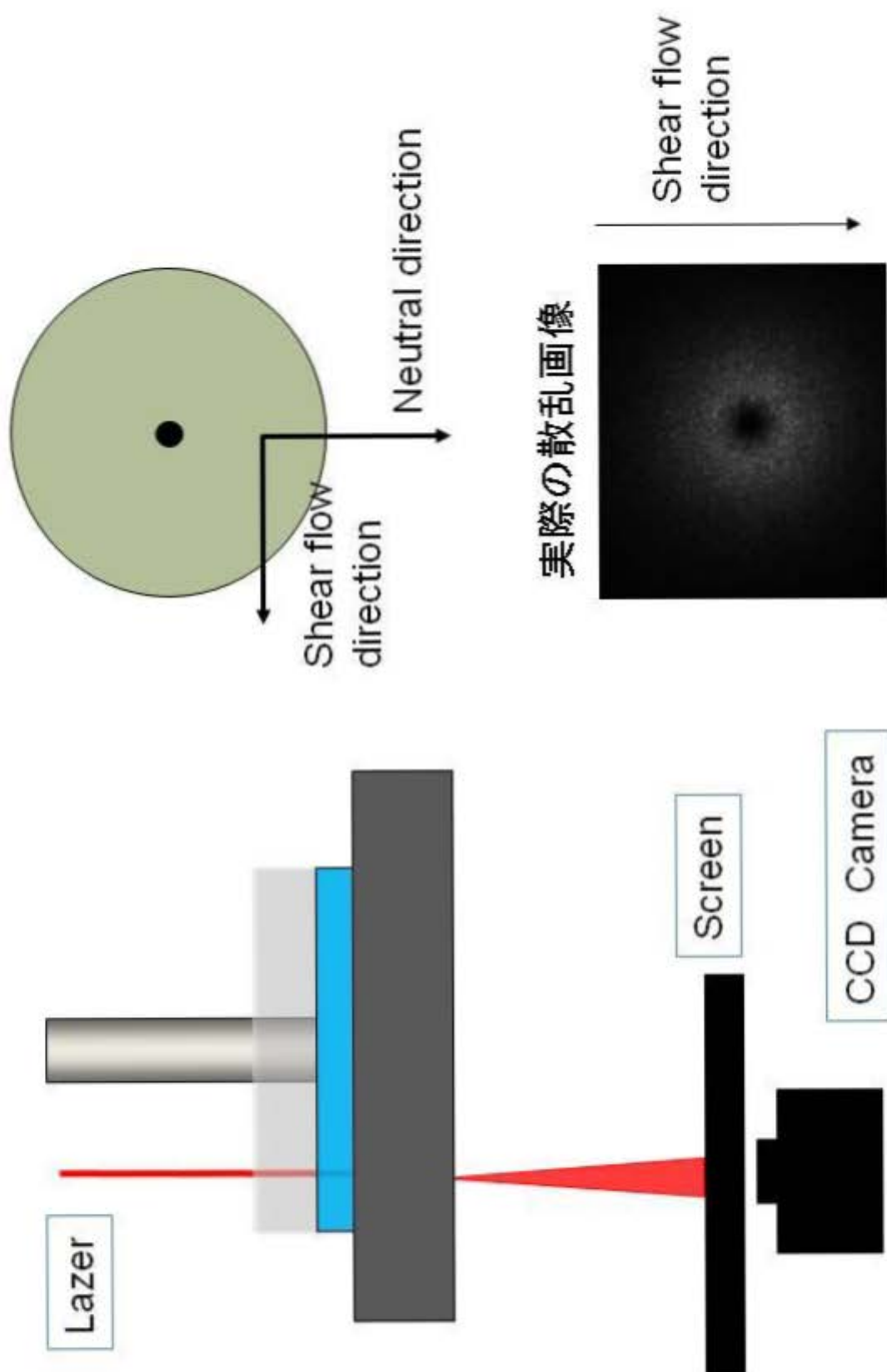


図 I -3. Rheo-SALS測定概略図



## 第 3 章 結果と考察

### 3-1 エマルションの目視観察及び体積分率評価

シリカの仕込み量を変化させ調製したエマルションの攪拌前および調製 7 日後の目視観察の写真を図 I - 4 に示す。調製したエマルションはすべてオイルに希釈できたことから W/O 型エマルションであった。また、攪拌終了後からすぐに上相である透明なオイル相と下相である白濁したエマルション相に分離するクリーミングが起こった。攪拌 7 日後にはサンプル瓶を傾けてもエマルション相が流動しないゲルようになっていた。しかしシリカの仕込み量が 0.3g の場合クリーミングは起こらず、サンプル全体がエマルション相であった。乳化された水の体積分率  $\phi_{\text{rel}}$  および  $\phi$  の関係を表 I - 1 に示す。0.04g のときはほとんど水を乳化できなかったが、シリカの仕込み量が 0.05g 以上のとき全ての水を乳化した。0.05g を境に  $\phi_{\text{rel}}$  が一気に変化した。また、 $\phi$  はシリカの仕込み量の増加に伴い減少した。

表 I - 1. 各シリカの仕込み量と  $\phi_{\text{rel}}$  および  $\phi$  の関係

シリカ仕込み量 (g)	$\phi_{\text{rel}}$	$\phi$
0.04	0.25	0.29
0.05	1.00	0.74
0.06	1.00	0.72
0.1	1.00	0.69
0.15	1.00	0.71
0.3	1.00	0.67



図 I - 4. シリカの仕込み量が0.04g(上段左)、0.05g(中段左)、0.06g(下段左)、0.1g(上段右) 0.15g(中段右)および0.3g(下段右)のサスペンションを用いたエマルションの攪拌前および攪拌7日後の目視観察写真(0.04gのみ攪拌直後)

### 3-2 エマルションの液滴観察および液滴径

シリカの仕込み量を変化させ調製したエマルションの攪拌 7 日後の顕微鏡観察画像および液滴径のヒストグラムを図 I - 5 と I - 6、エマルションの調製 7 日後の平均液滴径  $D_z$  の関係を表 I - 2 に示す。シリカの仕込み量が 0.04g のときほとんど液滴が観察されずエマルションが調製できなかった。ところが、このサンプルを手で振ると全てオイルが乳化され目視で確認できるような液滴のエマルションができた。シリカの仕込み量が 0.04g 以下でも同様であった。したがって、すべてのオイルを乳化できないとエマルションは調製できないため、この攪拌条件では乳化剤であるシリカの仕込み量が少ないためにエマルションは調製できなかったと考えられる。

液滴径および液滴径分布は 7 日間の経時変化に対してほとんど変化せず、合一に対して安定であった。シリカの仕込み量の減少とともに液滴径は減少し、0.15g と 0.3g はほぼ同じであった。液滴径分布は非常に広がったが、液滴径分布シリカの仕込み量の増加すなわち液滴径の減少に伴い狭くなった。

画像から液滴が複数連なったようないびつな形の液滴が数多く観察された。シリカの仕込み量の増加に伴いいびつな形の液滴の数は減少した。シリカの仕込み量が 0.05g ではエマルションが調製できる境であるためシリカの量が少なく、攪拌終了直後は合一などが起ころうとするが、液滴周辺のシリカの凝集構造の存在によって合一の際に球への緩和が妨げられた状態で安定したと考えら

表 I - 2. 各シリカの仕込み量と攪拌 7 日後の平均液滴径( $D_z$ )の関係

シリカ仕込み量 [g]	$D_z$ [ $\mu$ m]
0.05	98.8
0.06	95.5
0.1	58.1
0.15	50.1
0.3	46.4

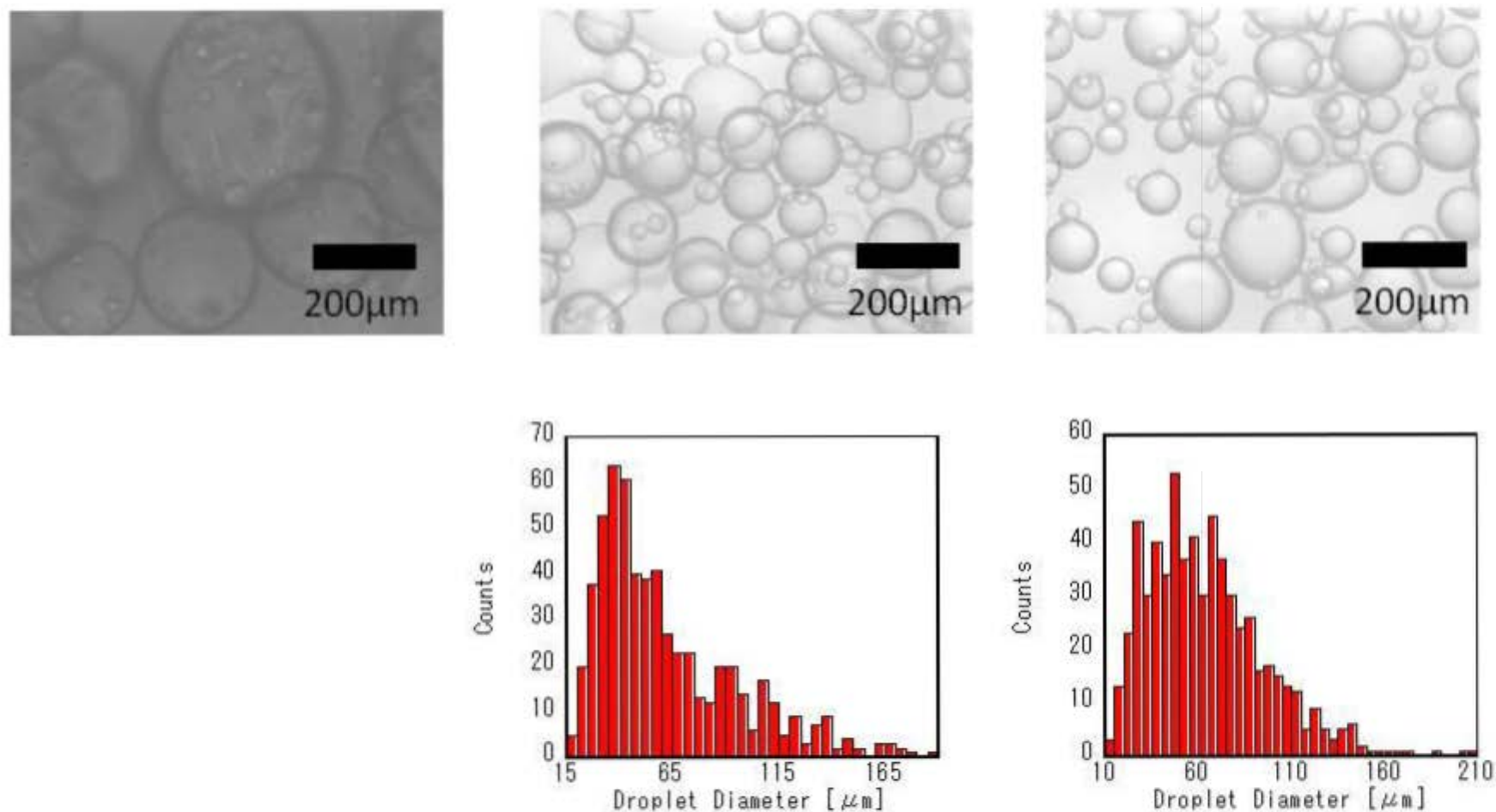


図 I-5. シリカの仕込み量が0.04g(左)0.05g(中)0.06g(右)のサスペンションを用いて調製したエマルジョンの攪拌7日後の光学顕微鏡画像およびヒストグラム(0.04gのみ攪拌直後)

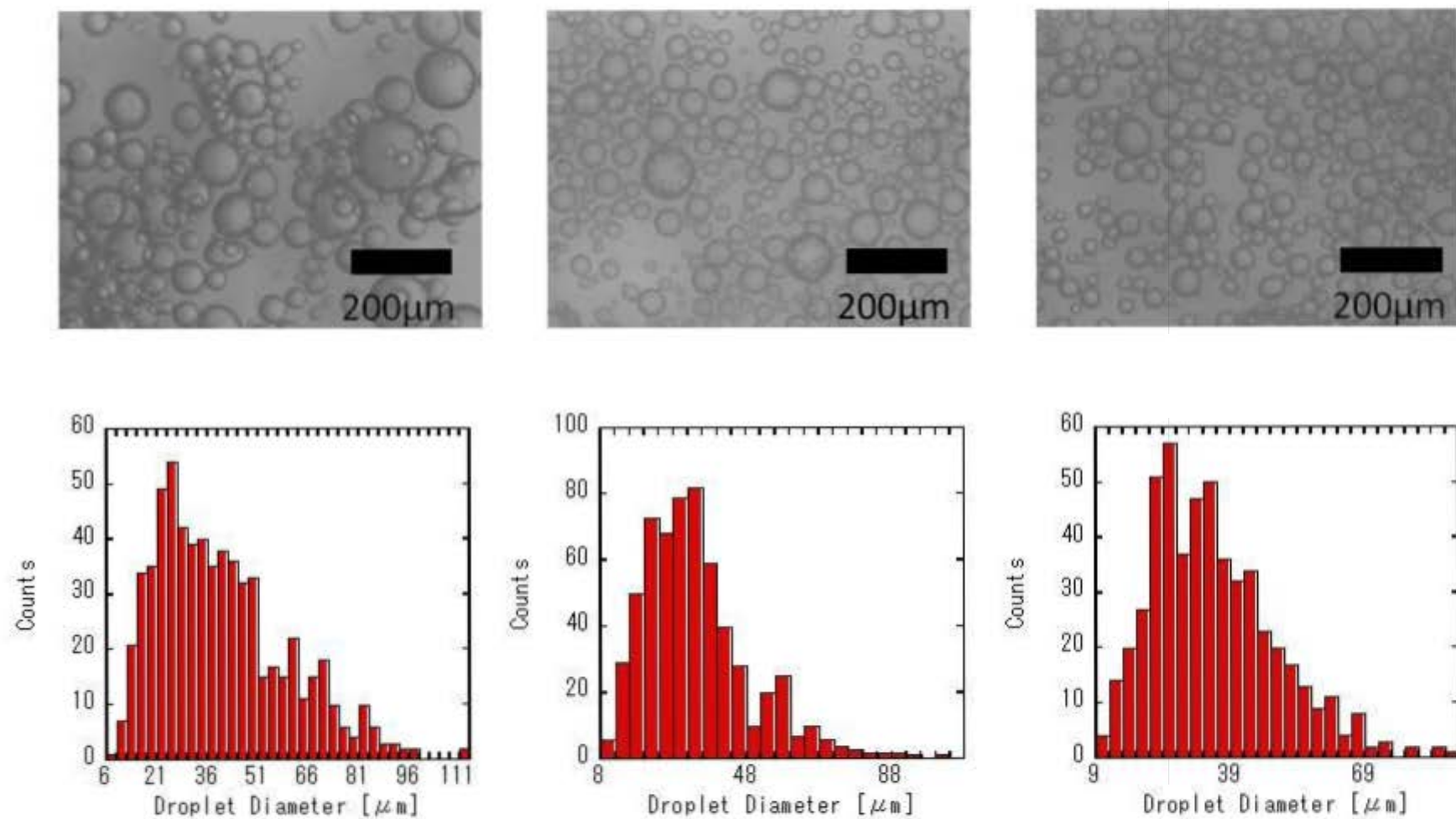


図 I-6. シリカの仕込み量が0.1g(左)0.15g(中)0.3g(右)のサスペンションを用いて調製したエマルジョンの攪拌7日後の光学顕微鏡画像およびヒストグラム(0.04gのみ攪拌直後)

れる。

### 3-3 レオロジー測定

シリカの仕込み量を変化させたサスペンションを用いて調製したエマルションのヒステリシス曲線を図 I - 7 に示す。全てのエマルションでせん断速度を上昇させる場合よりもせん断速度を下降させる方が応力の値が低くなる負のヒステリシスが観察された。これはせん断によるエマルションの液滴や液滴周辺の構造の崩壊や変形のためであると考えられる。また、シリカの仕込み量の増加に伴いヒステリシス性が大きくなり 0.3g になると小さくなった。

シリカの仕込み量を変化させたサスペンションを用いて調製したエマルションの応力 - 歪曲線の両対数プロットを図 I - 8 に示す。全てのエマルションにおいて、約 10%以下の低い歪領域でせん断応力が歪に比例して増加することからフック弾性体であることを示す。この比例関係からずれる最小の応力を降伏応力とすると全てのエマルションにおいて約 10%の歪で降伏応力を示した。降伏応力はシリカの仕込み量の増加とともに増加し 0.15g のとき最大値をとり 0.3g で減少した。

また、同時観察の CCD カメラ画像から、エマルションの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、降伏応力直後に液滴の形状を変化せずに徐々に流動した。

シリカの仕込み量を変化させたサスペンションを用いて調製したエマルションの動的粘弾性の歪依存性の貯蔵弾性率( $G'$ )および損失弾性率( $G''$ )に対する歪の両対数プロットを図 I - 9 に示す。全てのエマルションで  $G'$ が歪に依存しない線形領域が観察された。また、この線形領域内の  $G'$ の値は  $G''$ より高かったことから、全てのエマルションは固体的な粘弾性挙動を示すことが分かった。

シリカの仕込み量を変化させたサスペンションを用いて調製したエマルションの  $G'$ および  $G''$ に対する角周波数依存性の両対数プロットを図 I - 10 に示す。全てのエマルションで  $G'$ 、 $G''$ ともに角周波数にほとんど依存せず、さらに  $G'$ が  $G''$ より大きい。また、 $G'$ はシリカの仕込み量の増加とともに増加し、0.15g で最大値をとり 0.3g で減少した。 $G'$ は水 - オイル界面の界面張力を液滴径で割



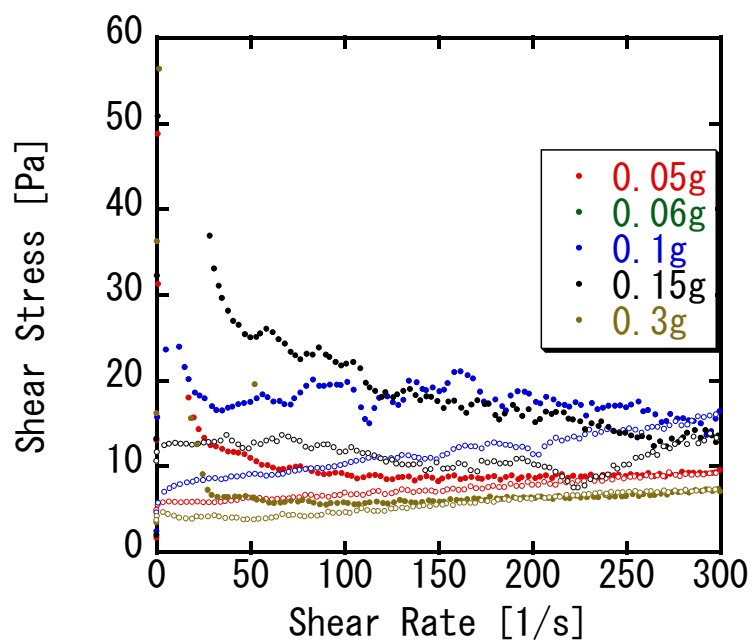


図 I -7. シリカの仕込み量を変化させたサスペンションを用いて調製したエマルジョンのヒステリシス曲線（せん断速度の上昇●、下降○）

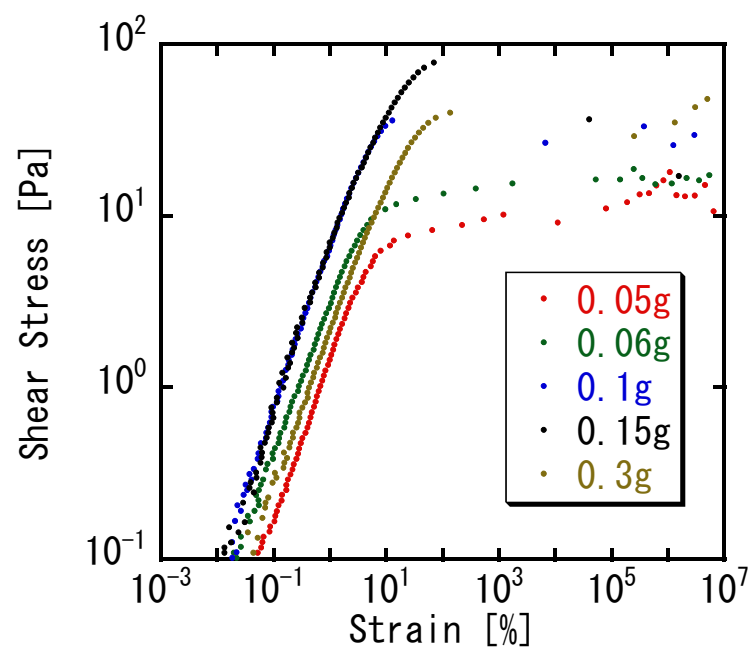


図 I -8. シリカの仕込み量を変化させたサスペンションを用いて調製したエマルジョンの応力-歪曲線

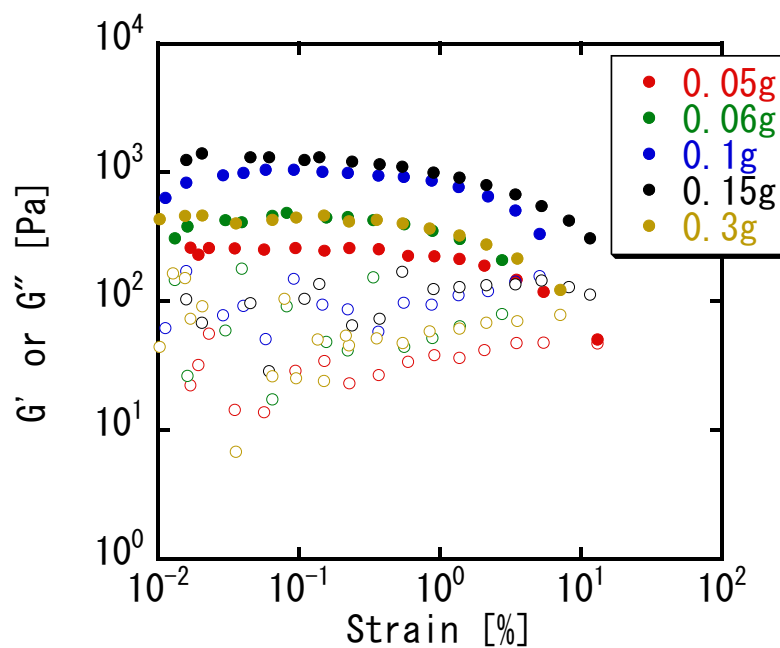


図 I -9. シリカの仕込み量を変化させたサスペンションを用いて調製したエマルションの動的粘弾性測定の変依存測定結果( $G'$ :●、 $G''$ :○)

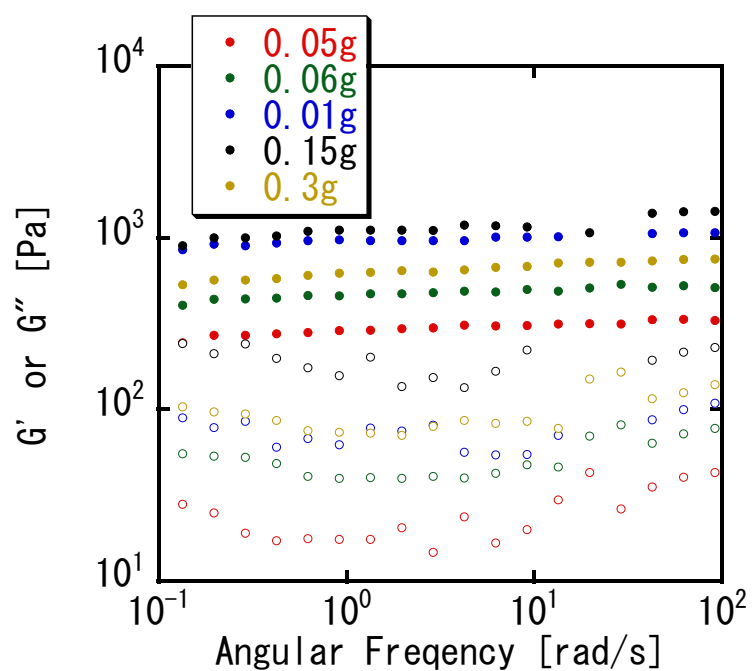


図 I -10. シリカの仕込み量を変化させたサスペンションを用いて調製したエマルションの動的粘弾性測定の変周波数依存測定結果( $G'$ :●、 $G''$ :○)



ったラプラス圧  $\phi$  に関係していると考えられている<sup>33)</sup>。したがって  $G'$  は  $\phi$  と液滴径に依存した結果と考えられる。ところが **0.3g** で  $G'$  が急激に減少したのは  $\phi$  が小さいため液滴 - 液滴間の界面付近に存在する粒子間距離が離れたためシリカ同士の凝集網目構造の形成を妨げたと考えられる。

### 3-4 Rheo-SALS

0.04、0.05、0.06 および **0.15g** のシリカサスペンションを用いたせん断応力の時間変化と pre-シエア後測定前および各せん断速度の散乱パターンを図 I - 11 から I - 14 に、その散乱パターンの画像解析から得られた散乱強度と散乱ベクトル  $q$  の散乱曲線を図 I - 15 と I - 16 に示す。散乱ベクトルは  $q = 4\pi \sin \theta / \lambda$  で定義され、ここで  $\theta$  は散乱角、 $\lambda$  はレーザー光の波長である。また本実験における散乱ベクトルの範囲は 0.6 から 4 [ $1/\mu\text{m}$ ] までで Bragg の式 ( $D = 2\pi/q$ ) から見積もられるサイズの範囲は 1.56 から 10.4 [ $\mu\text{m}$ ] である。全ての散乱パターンは等方的なパターンであった。シリカ濃度の増加に伴い散乱強度は増加し、**0.15g** では大幅に増加した。せん断速度が低くなると、散乱強度は増加した。せん断速度の増加とともに粘度の減少が起こるシアシニングが起こっていたことから、せん断速度が高いとシリカの分散状態が壊れ、シリカの分散状態を形成したことが考えられる。また、粘度はシリカの仕込み量の増加とともに増加した。エマルションが調製できない **0.04g** とエマルションが調製できる **0.05g** にエマルション調製時の高いせん断も含め、散乱強度に大きな変化はなかった。

シリカの仕込み量 **0.05**、**0.06** および **0.15g** のサスペンションを用いて調製したエマルションの応力 - 歪曲線および任意の歪における散乱パターンを図 I - 17 から I - 19 まで、散乱強度と散乱ベクトル  $q$  の散乱曲線を図 I - 20 と I - 21 に示す。また、測定前にサスペンションを用いたときからオプティクスを調整して検出される散乱光を弱くした。また本実験で用いた  $q$  の範囲では主にエマルションではなくシリカの散乱を捉えているものと考えられる。散乱パターンの解析を行うと、低い散乱ベクトルで散乱強度が高すぎるためカメラ解像度を超えており、散乱強度が一定の値をとった。また、目立ったピークはほとんど現れなかったため、特筆がない限り、 $q$  に対して散乱強度が最大値を示す散乱

ベクトルが  $0.6 - 1.5 / \mu\text{m}$  付近で散乱強度の議論をする。散乱強度がサスペンションの場合と比較して散乱光を調製して弱くしたにもかかわらず非常に高かった。このことから、エマルション相中でシリカの凝集ネットワーク構造を形成したものと考えられる。またシリカの仕込み量が  $0.15\text{g}$  で最小の散乱強度となった。これはシリカの仕込み量が  $0.15\text{g}$  の場合、 $\phi$  が大きいため液滴間に存在するシリカ同士の小さなきめの細かい凝集構造をとったためと考えられる。

エマルションの散乱強度は降伏応力以下でほとんど変化はなかったが降伏応力を超えると散乱強度は弱くなった。 $0.15\text{g}$  では降伏応力直後では散乱強度が増加し、降伏応力を超えて歪が  $1.73 \times 10^4 \%$  になると散乱強度は減少した。測定終了後のエマルションは水とオイルがほとんど分離していた。以上のことから、これは降伏応力で起こる液滴の流動とともに液滴周辺に存在するシリカの凝集構造が崩壊し、散乱強度は高くなるが、シリカの凝集構造の崩壊によりエマルションの分離が促進され始め、歪がさらに高くなると散乱強度が低くなると考えられる。

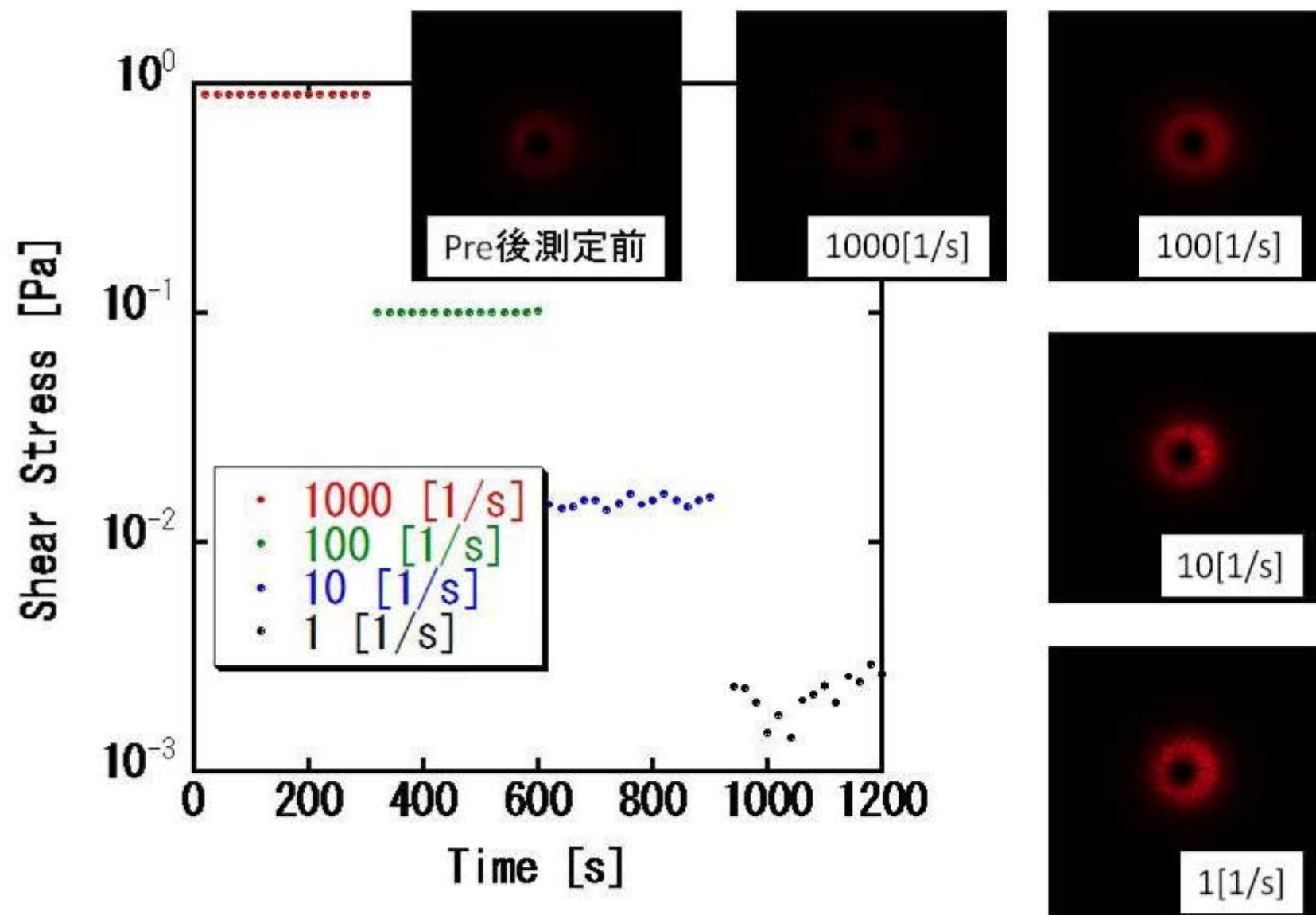


図 I-11. シリカの仕込み量が0.04gのサスペンションのせん断応力の時間変化および各せん断速度における散乱パターン

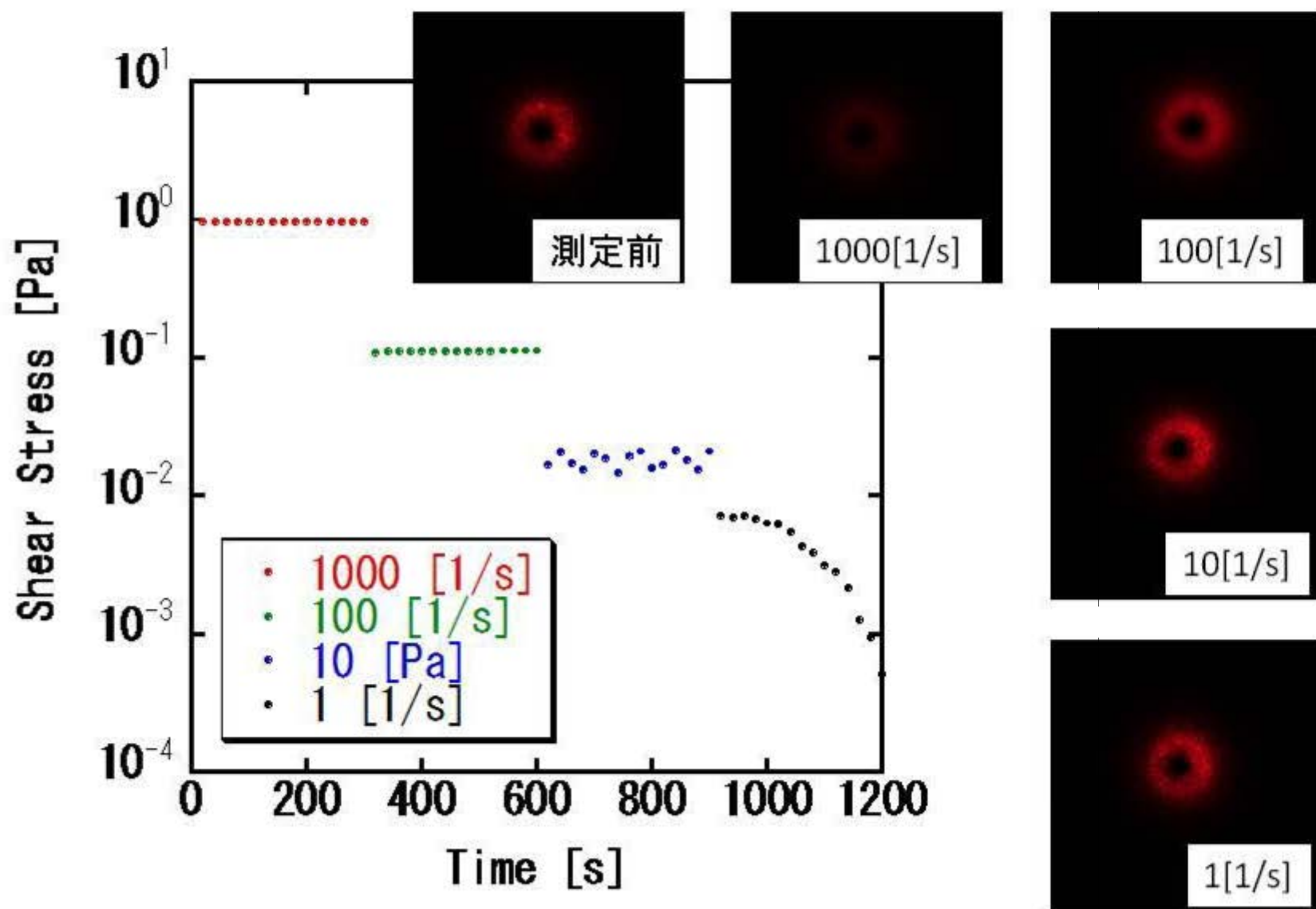


図 I-12. シリカの仕込み量が0.05gのサスペンションのせん断応力の時間変化および各せん断速度における散乱パターン

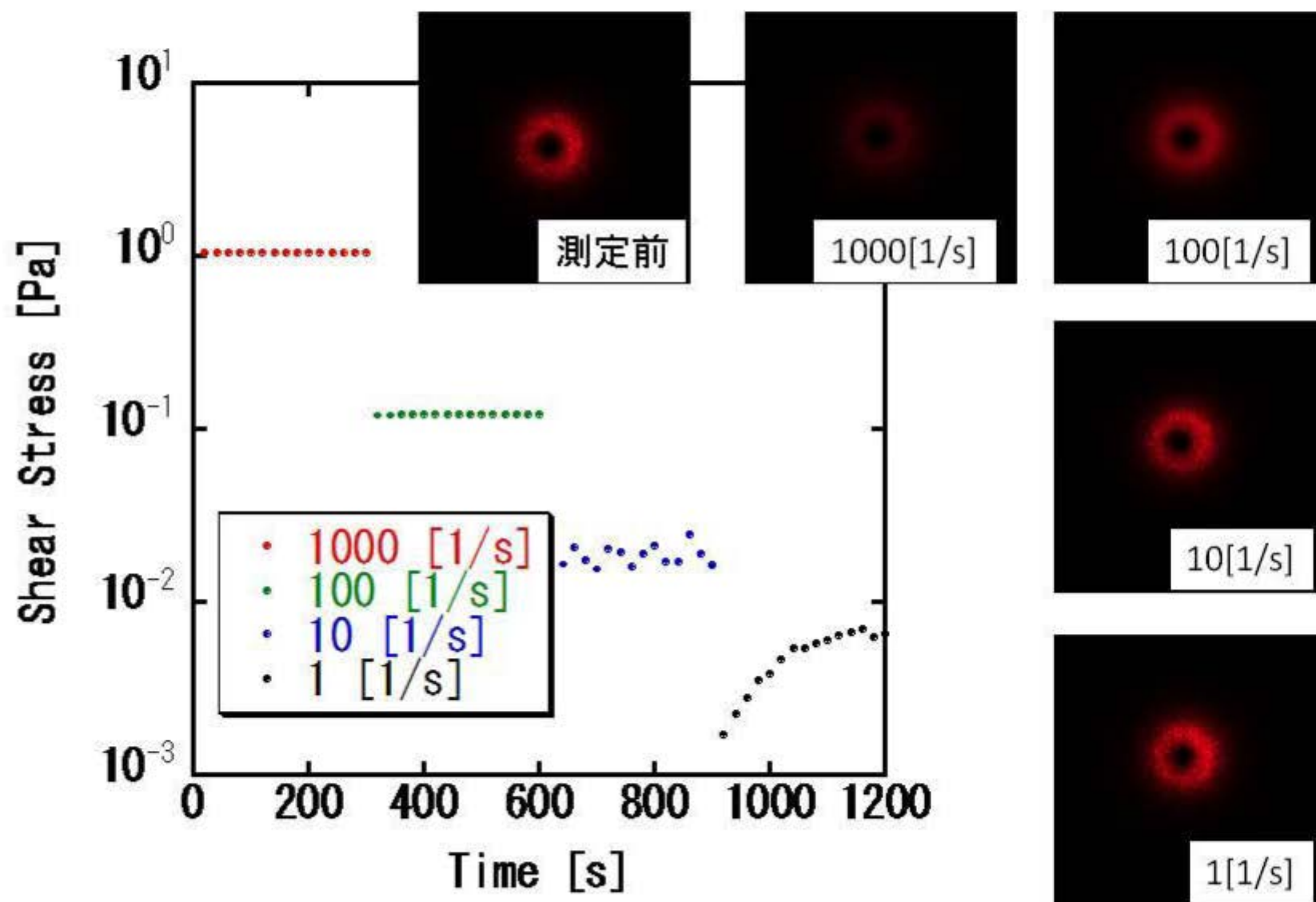


図 I-13. シリカの仕込み量が0.06gのサスペンションのせん断応力の時間変化および各せん断速度における散乱パターン

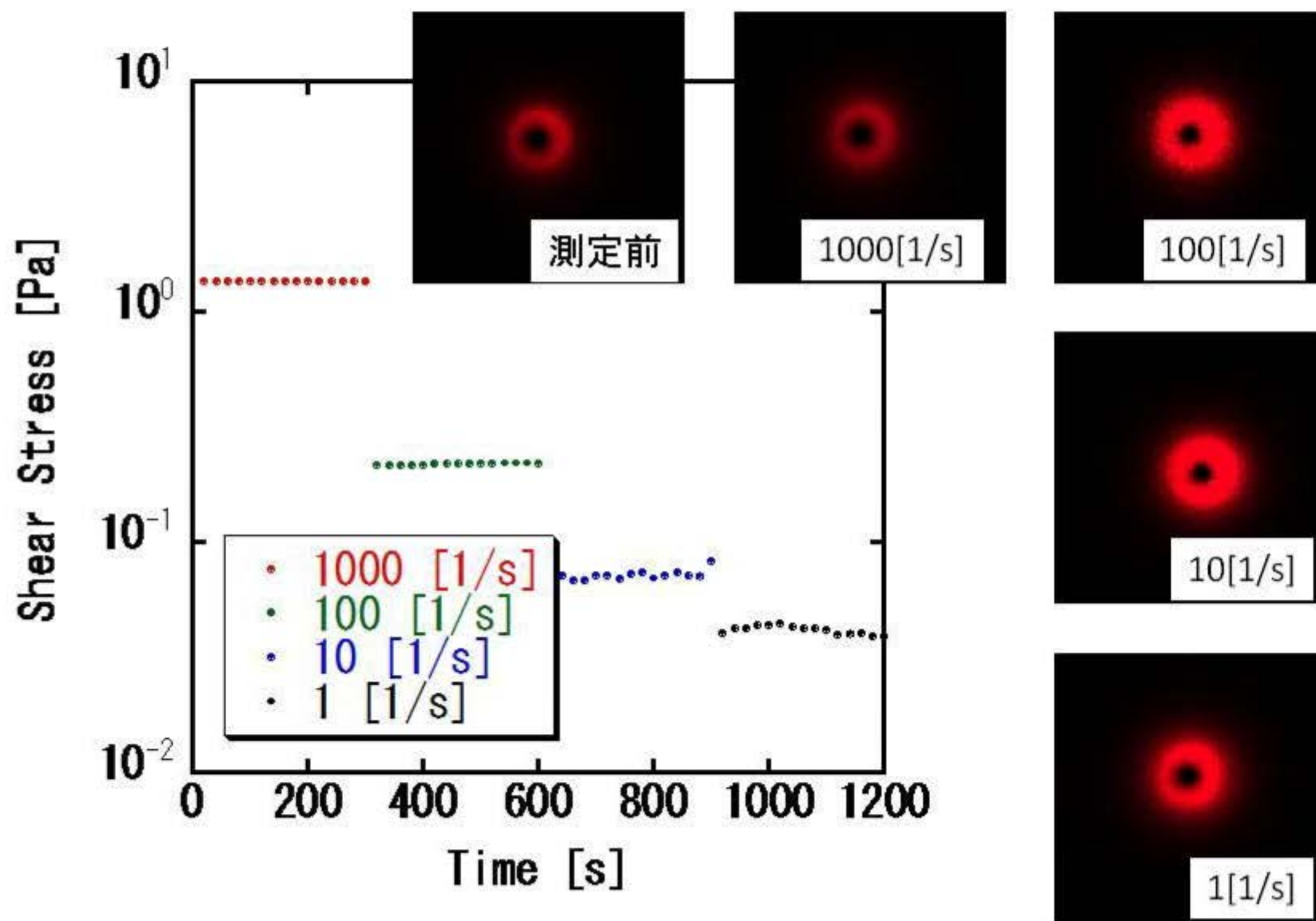


図 I-14. シリカの仕込み量が0.15gのサスペンションのせん断応力の時間変化および各せん断速度における散乱パターン

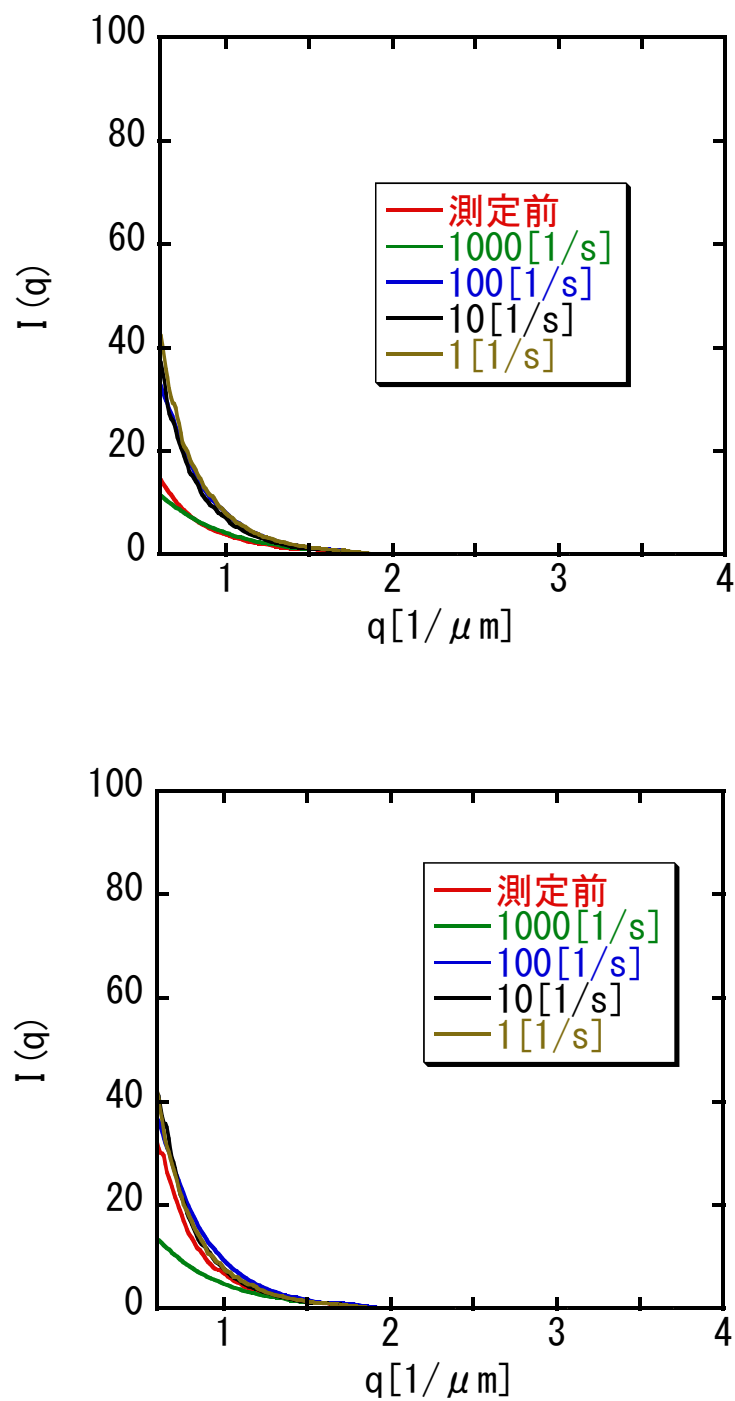


図 I -15. シリカの仕込み量が0.04g(上段)と0.05g(下段)のサスペンションの各せん断速度における散乱曲線

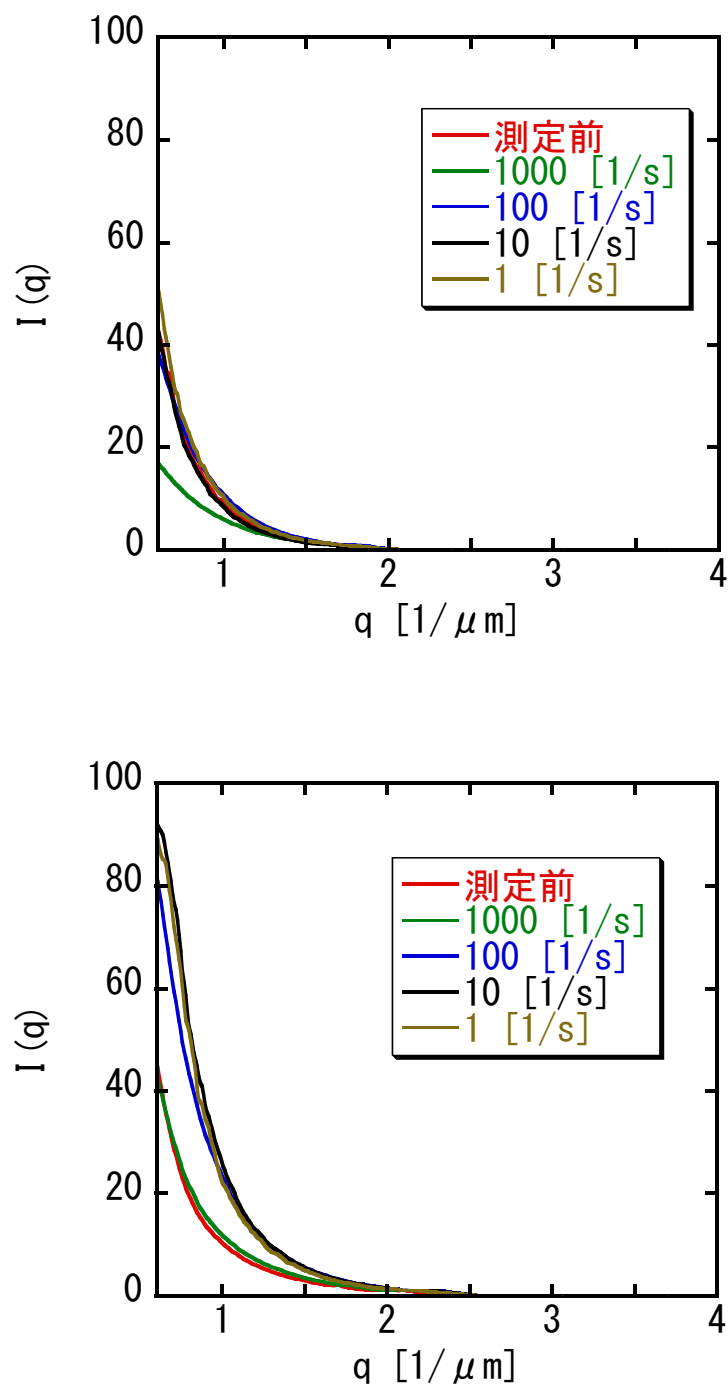


図 I -16. シリカの仕込み量が0.06g(上段)と0.15g(下段) のサスペンションの各せん断速度における散乱曲線



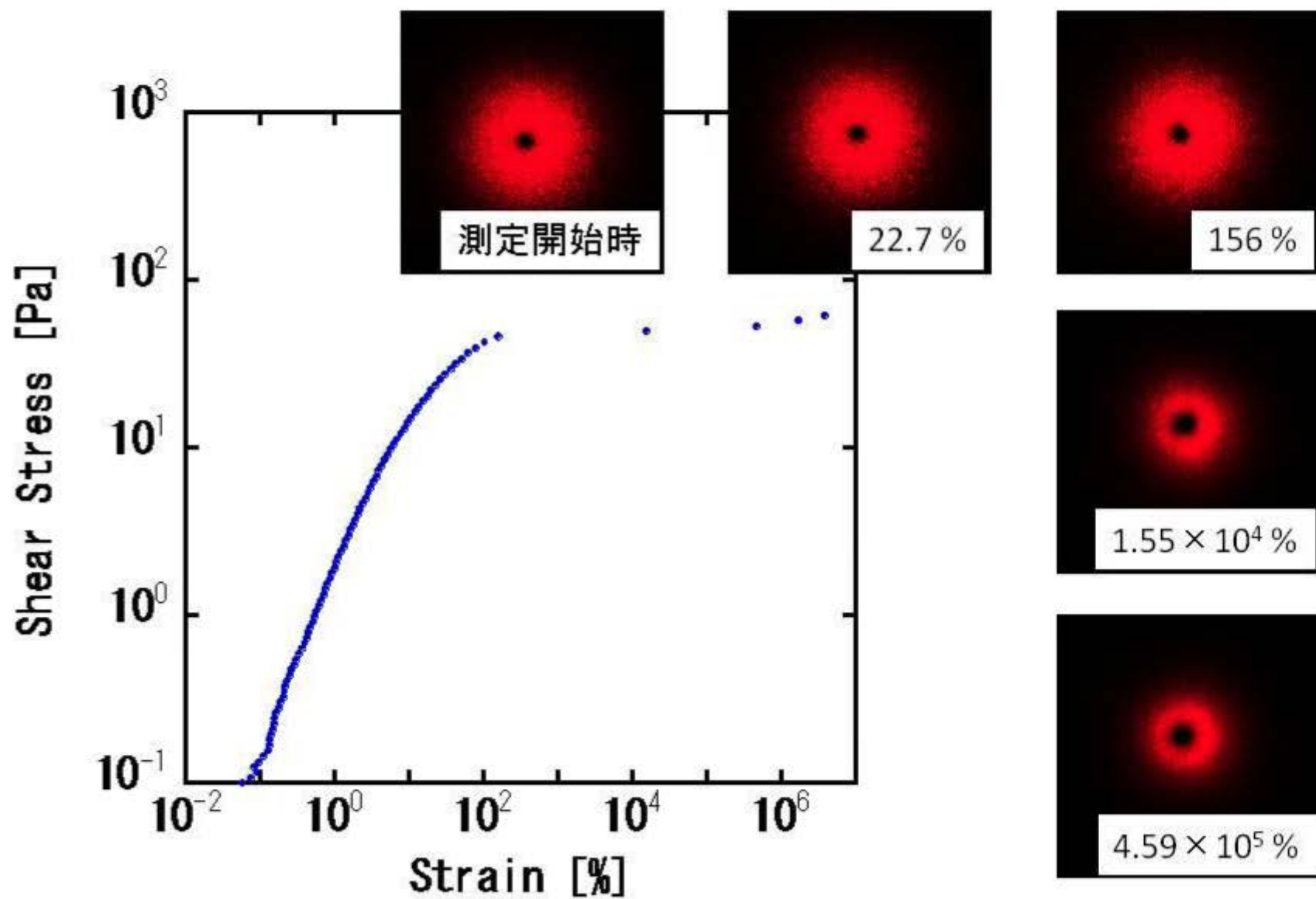


図 I-17. シリカの仕込み量が0.05gのサスペンションを用いて調製したエマルションの応力-歪曲線および任意の歪における散乱パターン

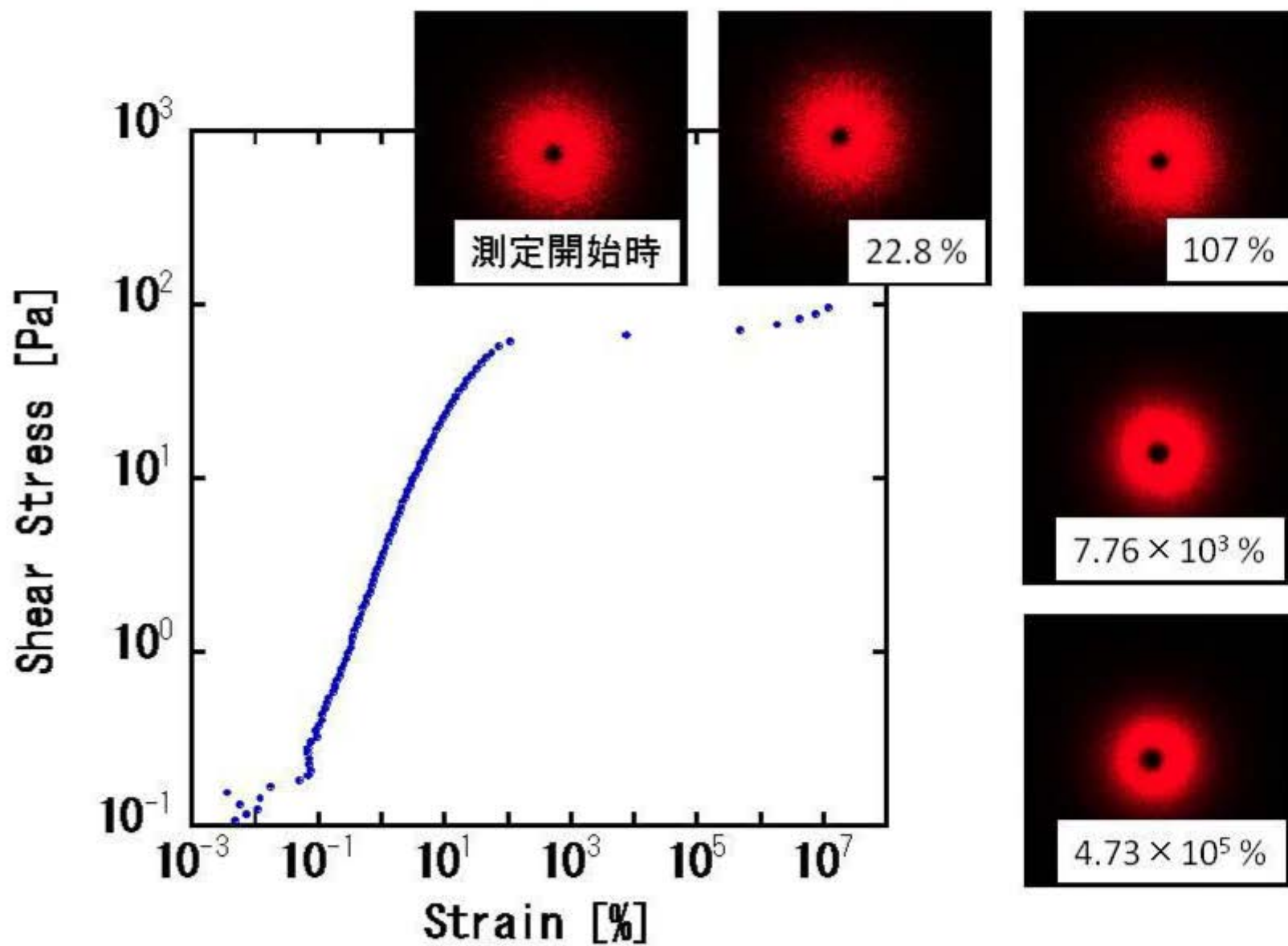


図 I-18. シリカの仕込み量が0.06gのサスペンションを用いて調製したエマルションの応力-歪曲線および任意の歪におけるにおける散乱パターン

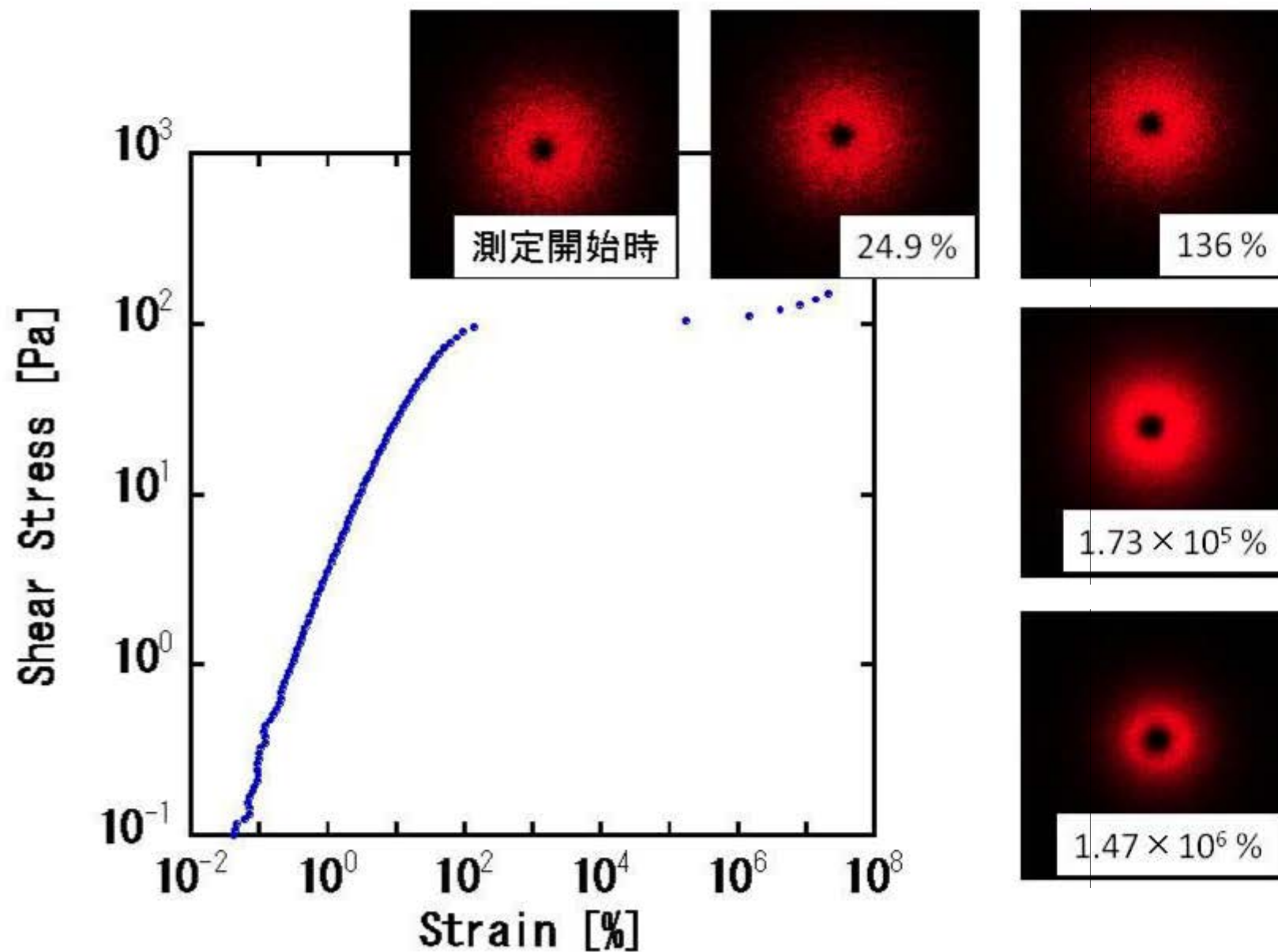


図 I-19. シリカの仕込み量が0.15gのサスペンションを用いて調製したエマルジョンの応力-歪曲線および任意の歪における散乱パターン

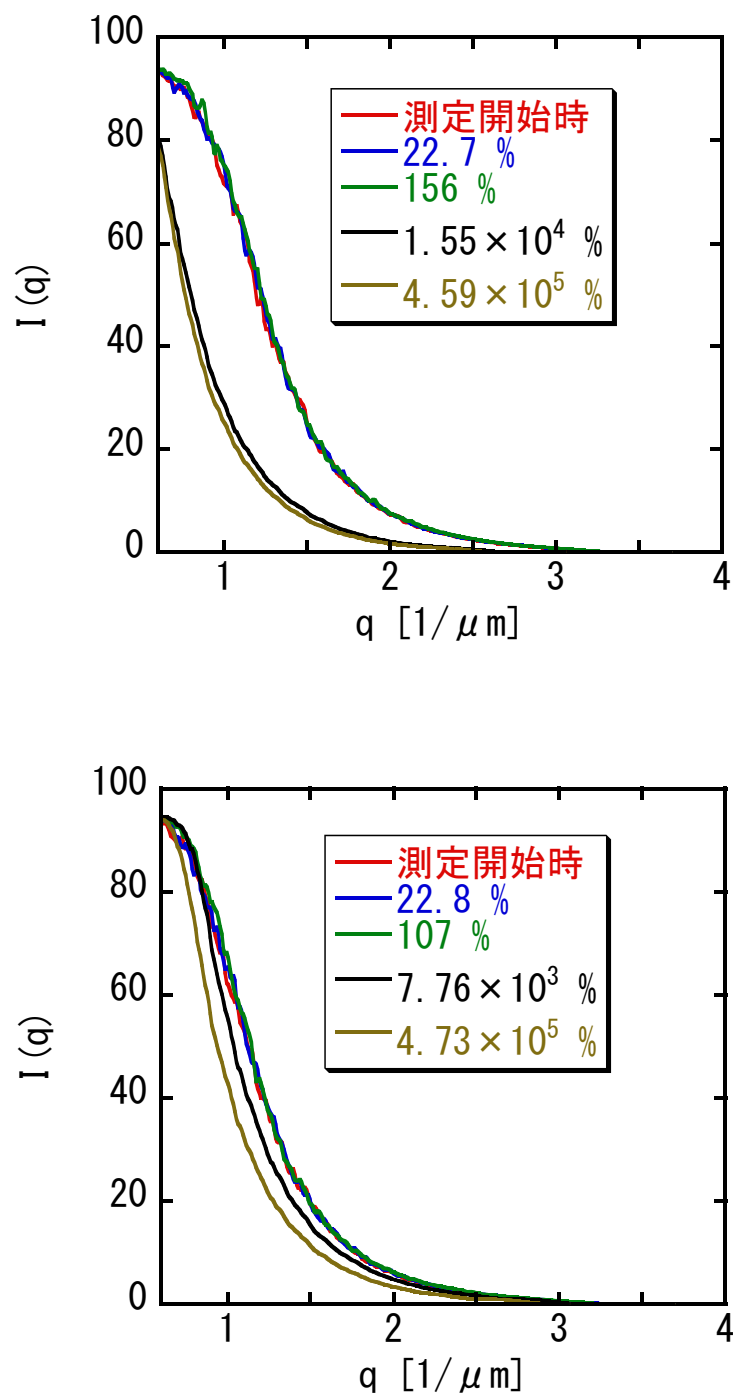


図 I -20. シリカの仕込み量が0.05g(上段)と0.06g(下段)のサスペンションを用いて調製したエマルションの応力-歪曲線の任意の歪における散乱曲線

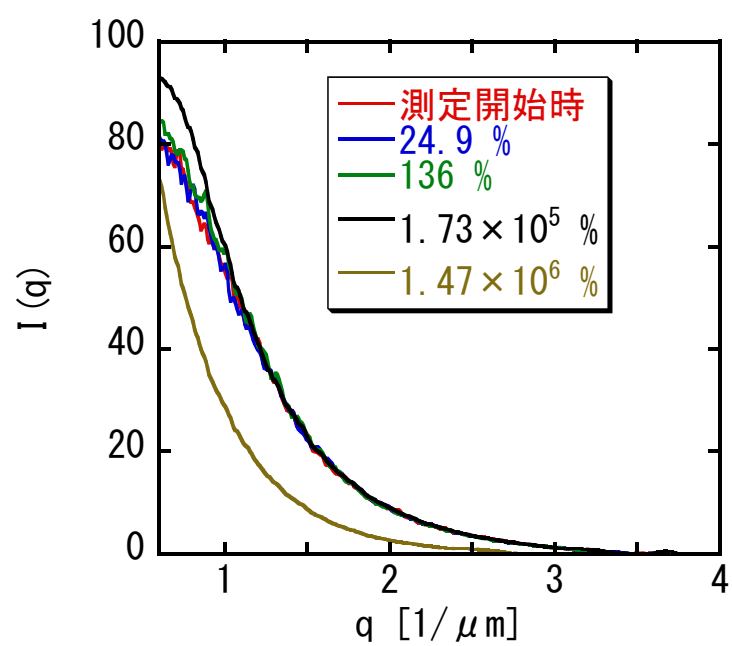


図 I -21. シリカの仕込み量が0.15gのサスペンションを用いて調製したエマルションの応力-歪曲線の任意の歪における散乱曲線

## 第4章 総括

- ・シリカの仕込み量が 0.05g より低いとエマルションはほとんど調製できなかった。一方、シリカの仕込み量が 0.05g 以上のときすべて W/O エマルションが調製でき、このとき全て水が乳化できた。

- ・1 週間の経時変化でエマルションは合一に対して安定であった。また液滴径はシリカの仕込み量の増加に伴い減少した。

- ・ $\phi$  はシリカの仕込み量の増加とともに減少した。

- ・降伏応力はシリカの仕込み量の増加とともに増加したが、シリカの仕込み量が 0.3g になると減少した。

- ・全てのエマルションで  $G'$  が  $G''$  より高く角周波数に依存しなかったことから固体的な粘弾性挙動を示した。また、 $G'$  はシリカの仕込み量の増加に伴い、増加し 0.15g で最大となったが、シリカの仕込み量が 0.3g になると減少した。これは 0.3g で  $\phi$  が最小となるため液滴に吸着した粒子の距離が広がったためだと考えられる。

- ・サスペンションの Rheo-SALS 測定よりせん断速度の増加に伴い散乱強度は減少し、シリカの仕込み量の増加に伴い増加した。

- ・エマルションの Rheo-SALS 測定よりサスペンションより散乱強度は増加しエマルション相内でシリカの凝集構造ができていることが予測できた。また、降伏応力を超えると散乱強度は減少した。これは液滴の流動によって水とオイルに分離が促進したものだと考えられる。

以上の結果を踏まえて、第2章ではシリカの仕込み量は主に 0.15g とした。

## 第 2 部

### 高分子の吸着したシリカ粒子を用いた Pickering エマルションの調製とそのキャラクタリゼーション

#### 第 1 章 緒言

第 1 部では凝集構造をつくる疎水性ヒュームドシリカをオイルに分散させ、シリカの仕込み量を変化させ実験を行い、調製できるエマルションはすべて W/O 型エマルションであり、シリカの仕込み量によってエマルションの物性は変化がした。第 2 部では第一部で決定したシリカの仕込み量 0.15g を中心に、シリカの分散媒として水を用いた。そして、 $C^*$ よりも 1 桁以上低い種々の仕込み濃度の PNIPAM で、吸着させた種々の仕込み量の疎水性シリカサスペンションを乳化剤として用い、Pickering エマルションを調製した。得られたエマルションは液滴径、界面張力、乳化剤の吸着量、レオロジーおよびレオロジー - 小角光散乱測定からキャラクタリゼーションした。

#### 第 2 章 実験

##### 2-1 試料

- ・疎水性シリカ粒子

疎水性シリカ粒子は第 1 部と同じ、Aerosil R972 を用いた。

・ポリ-*N*-イソプロピルアクリルアミド(PNIPAM)

ポリ-*N*-イソプロピルアクリルアミド(PNIPAM)は本研究室でラジカル重合し、分子量分別したものを用いた<sup>4)</sup>。粘度測定から、粘度平均分子量は  $4.92 \times 10^5$  であり、25℃の水溶液中における重なり合い始める濃度  $C^*$  は 1.12 g/100mL である。PNIPAM の構造式は図 I - 2 に示す。

・シリコンオイル

オイルとして第 1 部と同じ、シリコンオイルを用いた。

・脱イオン水

第 1 部と同じ脱イオン水を用いた。

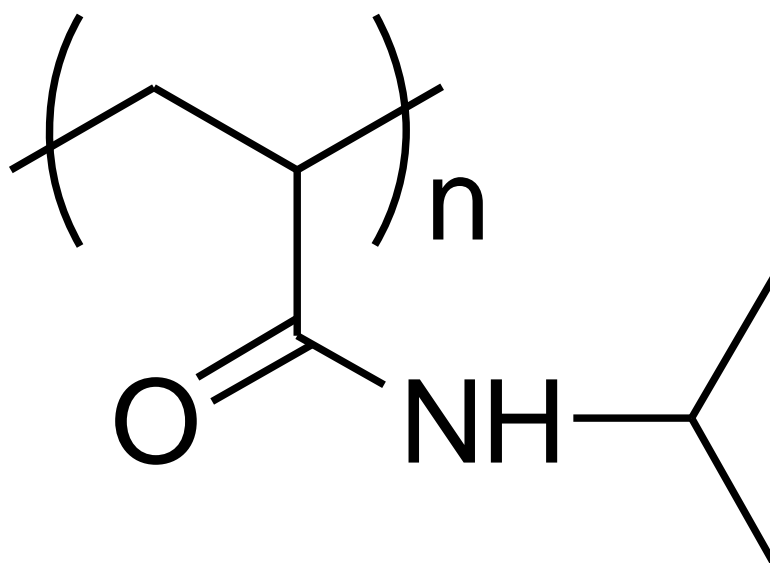


図 II - 1 PNIPAM の化学構造



## 2-2 サスペンション調製

PNIPAM を R972 に吸着させるとき、25℃の吸着量と比較して 30℃の吸着量が高いことが報告されている<sup>29,30)</sup>。また、本研究では疎水性シリカの水への分散性が悪いため水溶性高分子の PNIPAM をより多く吸着させることで、シリカの水へのぬれ性が良くなると考えられる。したがって 30℃で吸着させ 25℃にして実験を行った。

PNIPAM 水溶液は PNIPAM を 0 から 0.02g までの仕込み量で変化させ、水 20g を加え調製した。

50mL のガラス製の遠沈管に調製した PNIPAM 水溶液と第 1 部で決定した仕込み量である 0.15g のシリカを加え 30℃でキュートミキサー CM1000(東京理化工械株式会社製)を用いて 500 rpm で 1 晩振とうした後に回転数を 1200 rpm に変化させ 24 時間以上振とうした。その後、空気恒温槽を 25℃に設定し、更に 24 時間、1200 rpm で振とうした。その後、コンパクト遠心分離機 6500(株式会社久保田製作所製)を用いて 4000 rpm で 10 分間、遠心分離し、ポリプロピレン製の遠沈管に上澄みを移したのちに 20000 rpm で 20 分間、遠心分離し、更にその上澄みを 20000 rpm で 10 分間遠心分離をして上澄みを取り除き、サスペンションを水に再分散させた。この遠心分離 - 再分散は 3 回行い、未吸着な PNIPAM を完全に取り除いた。3 回目の遠心分離の後、キュートミキサーを用いて 1200 rpm で 1 晩再分散させた。PNIPAM の吸着量は 1 回目の遠心分離によって得られた上澄み溶液から絶乾法によって決定した。

## 2-3 エマルション調製

エマルションの調製は 2-2 で調製したサスペンションにシリコーンオイルを 10 g 加え、攪拌を 25℃の空気恒温槽中で行った。詳しい攪拌方法などの操作は第 1 部と全く同じである。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。

## 2-4 エマルションの体積分率の評価

攪拌 7 日後のエマルションの体積分率の評価は第 1 部と同様の方法で行い  $\phi_{rel}$ 、 $\phi$  を求めた。

## 2-5 エマルションの液滴観察および液滴径

光学顕微鏡を用いて攪拌直後、攪拌 1 日後、攪拌 7 日後のエマルション中の液滴を室温で観察した。エマルションの液滴観察および液滴径の評価は第 1 部と同様の方法で行った。

## 2-6 乳化剤の吸着量

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重量を求めた。方法として、攪拌 7 日後の下層の水相を分離して秤量した後、そのうちの 5g を秤量瓶に量り取り、絶乾法から求めた。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。

## 2-7 レオロジー測定

### 2-7-1 レオスコープ

エマルションのレオロジー測定は第 1 部と同様の装置および条件で行った。

### 2-7-2 レオロジー - 小角光散乱測定(Rheo-SALS)

レオロジー測定および解析は第 1 部と同様の装置および条件で行った。応力 - 歪曲線(応力=0.1 - 1000Pa)および動的粘弾性の歪依存 (歪=0.01-100%)を検

討した。

## 2-8 界面張力測定

2-2 で調製したサスペンションを用いてサスペンション-シリコーンオイルの界面張力を測定した。測定装置は電子天秤 CHAN2000-Electrobarance を用いた Wilhelmy 型プレートを用いた。界面張力は界面に接した白金プレートの釣り合う力から決定でき、このときプレートに働く力は次の式(5)のように表わされる。

$$P + B = Mg + \gamma L \quad (5)$$

したがって、界面張力  $\gamma_{O/W}$  は式(6)のように表わされる。

$$\gamma_{O/W} = \frac{\left(\frac{E - E_0}{10.091} + \rho V\right) \times g}{2L} \quad (6)$$

値を代入すると、

$$\gamma_{O/W} = (E - E_0) \times 20.04 + 4.71 \quad (7)$$

となるから測定時の電圧を読み取ることによって界面張力を求めることができる。ここで  $P$  は張力、 $B$  は浮力、 $M$  はプレート質量、 $g$  は重力加速度、 $L$  は界面に接するプレートの線分長さ、 $E$  は測定自の電子天秤の電圧、 $E_0$  はプレートを取り付けたときの電子天秤の電圧、 $V$  はプレート体積、 $10.091(\text{mV/g})$ <sup>34)</sup>は電子天秤定数である。測定は腰高ガラスシャーレ(外径:90mm,高さ:45mm)にサスペンションを 70mL 注ぎ白金プレートを静かに接触させた。その後パスツールピペットを用いて 7 分間かけてシリコーンオイルを 50mL 注いで、界面張力を測定した。実験は 25℃で行った。

## 2-9 シリカ仕込み量依存性

シリカの仕込み量を 0.15g から変化させた場合についても同様の実験を行った。シリカの仕込み比を 0.01g、0.05g、0.1g、および 0.3g に変化させた。シリカの仕込み量を変化させることによって、PNIPAM 吸着量による影響や乳化剤の吸着量による物性への影響を評価するために行った。また、シリカの仕込み量が 0.3g は過去に本研究で用いた疎水性シリカを疎水化处理する前の親水性シリカに PNIPAM を吸着させた研究<sup>22)</sup>と比較するためでもある<sup>35)</sup>。実験は 2-1 から 2-7-1 と同様の手順で行った。

## 第 3 章 結果と考察

### 3-1 PNIPAM のシリカへの吸着量(シリカの仕込み量が 0.15g の場合)

PNIPAM の仕込み量とシリカ 1g あたりの PNIPAM の吸着量( $A_s$ )の関係を表 II - 1 に示す。本実験条件における PNIPAM の仕込み量ではほとんどすべての PNIPAM がシリカに吸着した。

表 II - 1. PNIPAM 仕込み量とシリカ 1g あたりへの PNIPAM 吸着量( $A_s$ )の関係

PNIPAM 仕込み量 [g]	シリカ 1g あたりの PNIPAM の吸着量 ( $A_s$ ) [mg/g]
0	0
0.00005	0.3
0.00025	1.7
0.0005	3.3
0.001	6.7
0.003	13.3
0.005	28.7
0.007	38.7
0.01	58.7
0.015	97.4
0.02	121.3

### 3-2 エマルションの目視観察及び体積分率評価

PNIPAM の吸着量したシリカサスペンションを用いて調製したエマルションの調製前、調製直後、調製 1 日後、調製 7 日後のエマルションの写真を図 II - 2 から II - 5 までに示す。ここで調製したすべてのエマルションは水で希釈できたことから O/W 型エマルションであった。シリカのみで第 1 部でオイルに分散させた場合、W/O エマルションが調製できたが、水に分散させると O/W エマルションが調製でき、シリカの分散媒を変化させることによって調製できるエマルションの型が変化した。これは、疎水性シリカがもとの親水性シリカの表面シラノール基が疎水处理しても 30 % 残存しているため、水に分散させると、シラノール基を分散媒側に向けた凝集構造をつくるためと考えられる。全てのエマルションにおいて PNIPAM の吸着量によらず、攪拌終了後から経時変化に対して上相の白濁したエマルション相と下相である水相に分離するクリーミングが起こっていることが分かる。クリーミングは攪拌終了直後から起こり、攪拌 1 日後には上相であるエマルション相と下相である水相の体積に変化がなかったことからクリーミングは攪拌 1 日後までにほとんど完了したと考えられる。また、写真から下相である水相の白色が PNIPAM の吸着量の増加とともに薄くなっていることが分かる。このことから PNIPAM の吸着量の増加とともに乳化剤であるシリカがエマルション相中に多く含まれることが考えられる。また、攪拌 7 日後には遠沈管を傾けても流動しないゲルのようにになっていた。またエマルション上部には攪拌中に発生した泡が消えずに残っていた。このため次に評価する  $\phi$  に影響を与えている可能性がある。

PNIPAM の吸着したシリカサスペンションを用いて調製したエマルションの攪拌 7 日後の  $\phi_{rel}$  および  $\phi$  の関係を表 II - 3 に示す。調製したエマルションはシリカのみの場合を含め、PNIPAM 吸着量によらず、ほとんどすべてのオイルを乳化していた。したがって、本実験で用いた全ての乳化剤は乳化能力が高いことが考えられる。 $\phi$  は PNIPAM の吸着量の増加に伴い減少し、PNIPAM の吸着量が 58.7 mg/g 以上になると  $0.71 \pm 0.01$  となった。



図Ⅱ-2. PNIPAMの吸着量が0 mg/g(上段)、0.3 mg/g(中段)、および1.7 mg/g(下段)のシリカサスペンション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



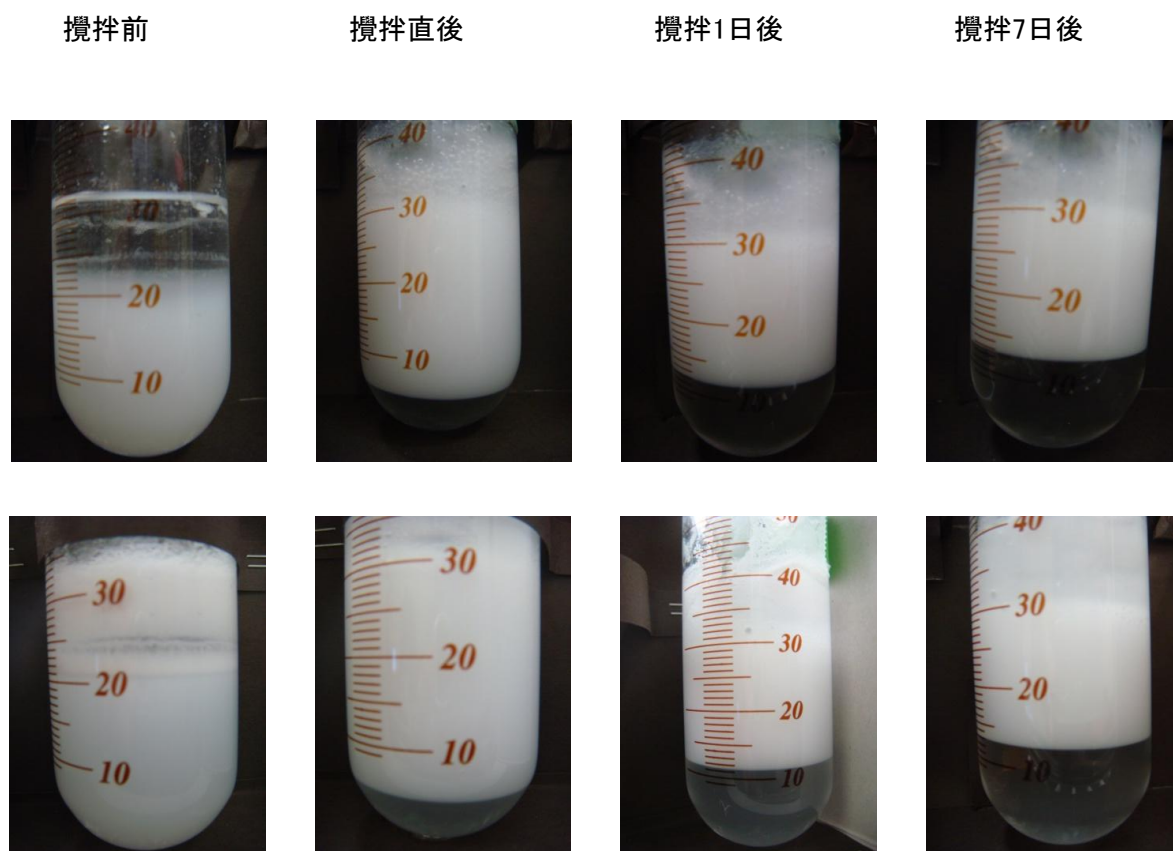


図Ⅱ-3. PNIPAMの吸着量が3.3 mg/g(上段)、6.7 mg/g(中段)、および13.3 mg/g(下段)のシリカサスペンションを用いて調製したエマルションの攪拌前、攪拌終了後、攪拌1日後、および攪拌7日後の目視観察写真





図Ⅱ-4. PNIPAMの吸着量が28.7 mg/g(上段)、38.7 mg/g(中段)、および58.7 mg/g(下段)のシリカサスペンション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



図Ⅱ－5. PNIPAMの吸着量が97.4 mg/g(上段)、および121.3 mg/g(下段)のシリカサスペンション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

表Ⅱ - 2. PNIPAM の吸着量と  $\phi_{\text{rel}}$  および  $\phi$  の関係

PNIPAM 吸着量 [mg/g]	$\phi_{\text{rel}}$	$\phi$
0	1.00	0.84
0.3	0.94	0.95
1.7	0.98	0.78
3.3	0.97	0.76
6.7	0.98	0.76
13.3	0.96	0.76
28.7	0.98	0.77
38.7	0.94	0.75
58.7	0.95	0.71
97.4	0.97	0.71
121.3	0.99	0.72

### 3-3 エマルションの液滴観察および液滴径

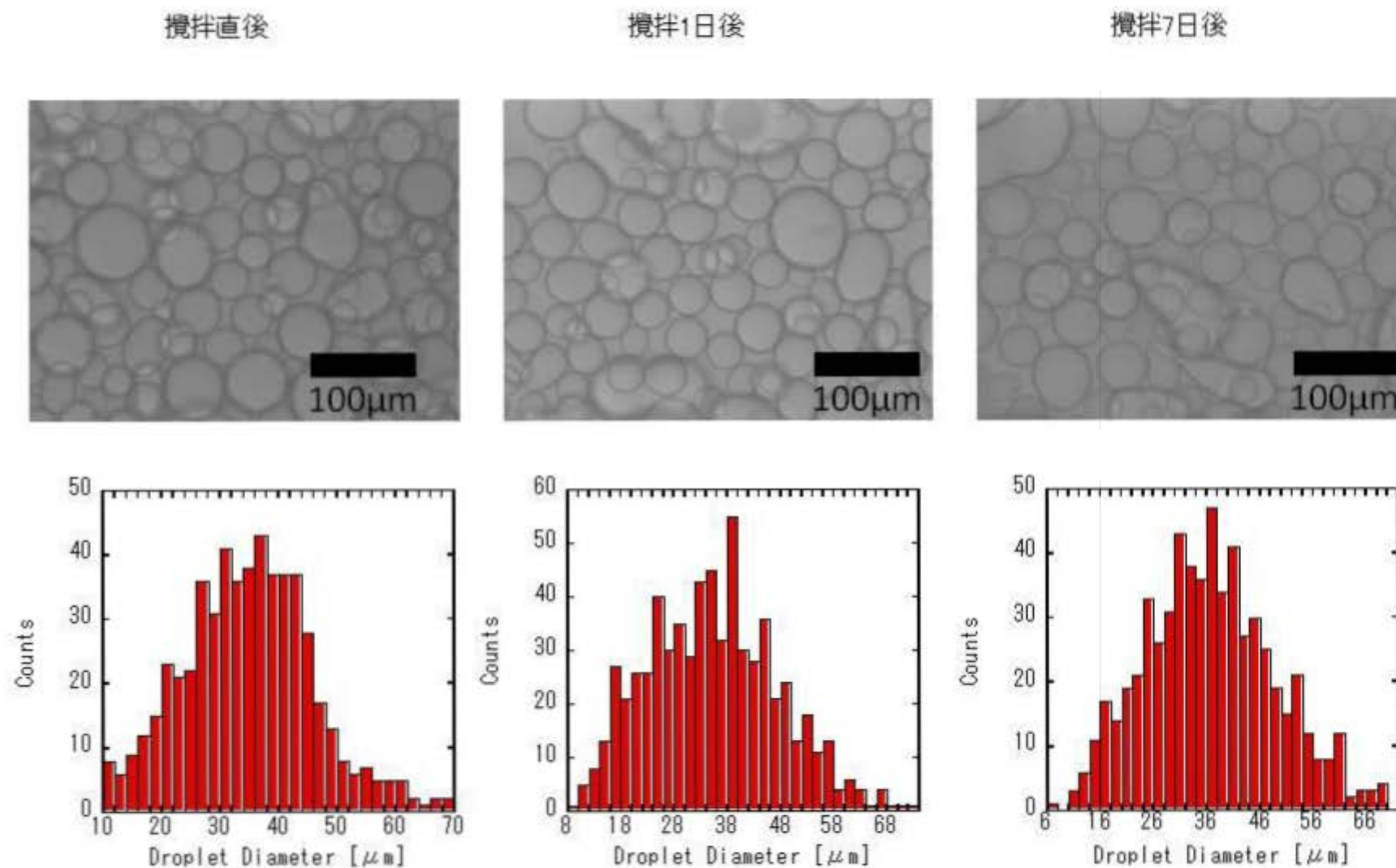
PNIPAM の吸着したシリカサスペンションを用いて調製したエマルションの調製直後、攪拌 1 日後、攪拌 7 日後の液滴径画像および液滴径のヒストグラムを図Ⅱ - 6 からⅡ - 16、エマルションの液滴の平均液滴径( $D_z$ )を表Ⅱ - 3 に示す。調製した全てのエマルションは攪拌後 7 日間の経時変化に対して液滴径および液滴径分布がほとんど変化しなかった。さらに、2 年間静置してもほとんど液滴径に変化はなかった。このことから本実験で調製したエマルションは、合一がほとんど起こらず、経時変化に対して非常に安定であると考えられる。また、攪拌 7 日後のものを希釈し 1 日が経過したエマルションの液滴径や液滴径分布が攪拌 7 日後とほぼ同じであったことから、観察するための希釈に対する影響はほとんどないものと考えられる。攪拌 7 日後の液滴径は PNIPAM の吸着量の増加に伴い減少した。一方、PNIPAM の吸着量が 58.7 mg/g 以上になると液滴径の値は  $25.0 \pm 1.0 \text{ } [\mu\text{m}]$  とほぼ一定の値をとった。また、PNIPAM の吸着量が

高く、つまり平均液滴径が小さくなるほど、液滴径分布は狭くなった。

液滴が複数連なったようないびつな形の液滴が数多く観察されたが、PNIPAM の吸着量が低いとき、このいびつな形の液滴の数は数多く観察された。一方、PNIPAM の吸着量の増加とともにこのいびつな形の液滴の数は減少した。このいびつな形の液滴は疎水性シリカ粒子、または電荷をもった親水性の粒子にその反対電荷をもつ界面活性剤を吸着させた場合、すなわち粒子表面がより疎水性であるとき観察されている<sup>12-15)</sup>。ところが、乳化剤に界面活性剤、高分子、親水性の粒子を用いた場合には観察されておらず、表面がより疎水性の固体粒子を乳化剤として用いた場合に観察される特徴的なものであることが考えられる。つまり、攪拌中にできたいびつな形の液滴の水 - オイル界面に存在するシリカの疎水性相互作用によって強固な層ができるために、球への緩和妨げると考えられる。本研究においてもより粒子表面が疎水性のシリカ粒子を用い

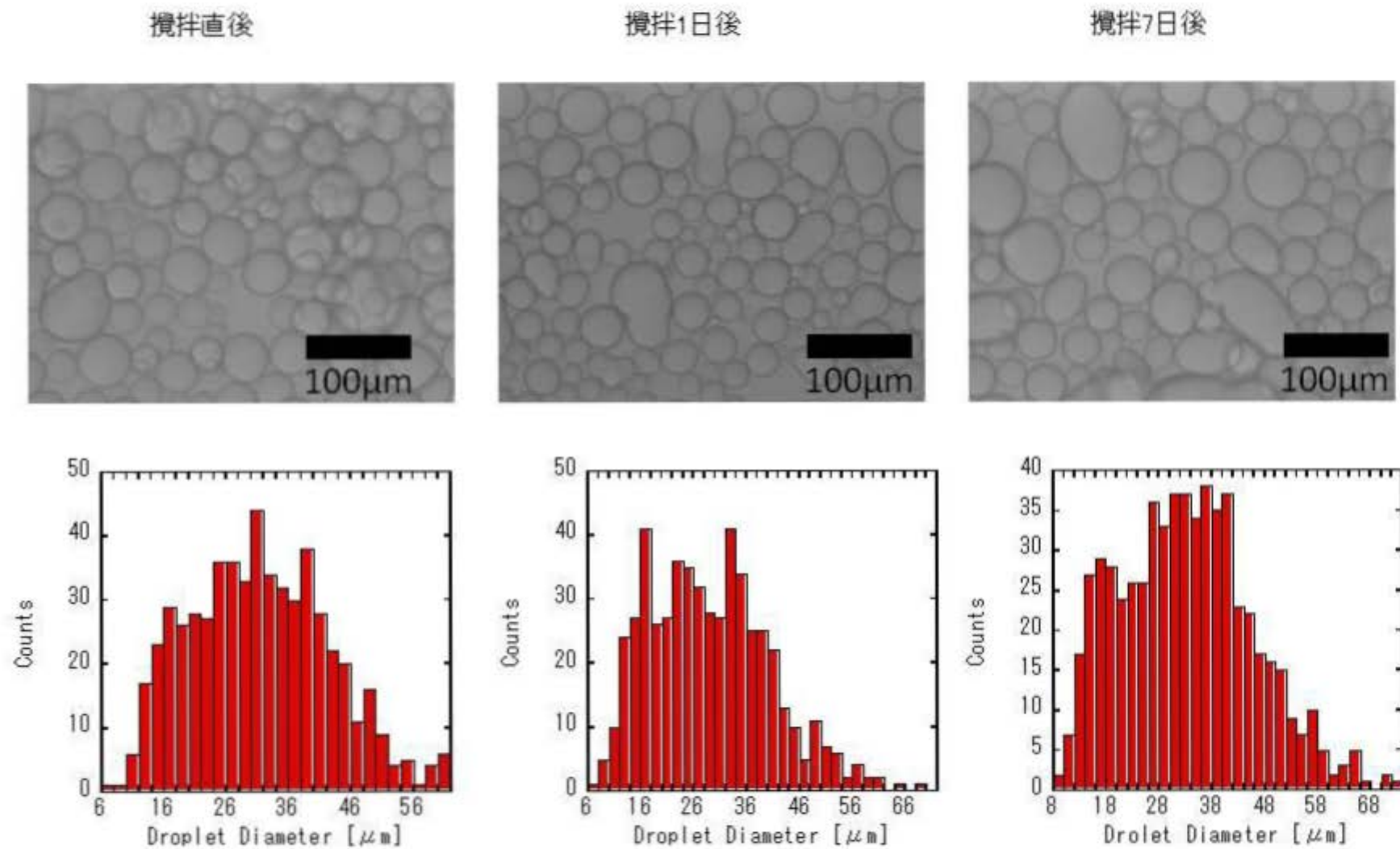
表Ⅱ - 3. PNIPAM の吸着量と平均液滴径(Dz)の経時変化の関係

PNIPAM 吸着量 [mg/g]	平均液滴径(Dz) [ $\mu$ m]			
	攪拌直後	攪拌 1 日後	攪拌 7 日後	攪拌 7 日後希釈
0	41.4	43.7	44.9	46.0
0.3	38.7	37.4	41.9	40.2
1.7	47.5	41.1	42.6	44.7
3.3	44.5	40.9	36.9	41.3
6.7	35.6	39.4	36.1	35.8
13.3	36.5	37.9	36.9	38.8
28.7	33.3	33.2	34.5	34.4
38.7	29.6	28.8	30.5	29.6
58.7	26.2	28.1	26.0	24.1
97.4	26.0	23.6	24.3	24.6
121.3	27.0	23.6	24.1	25.5

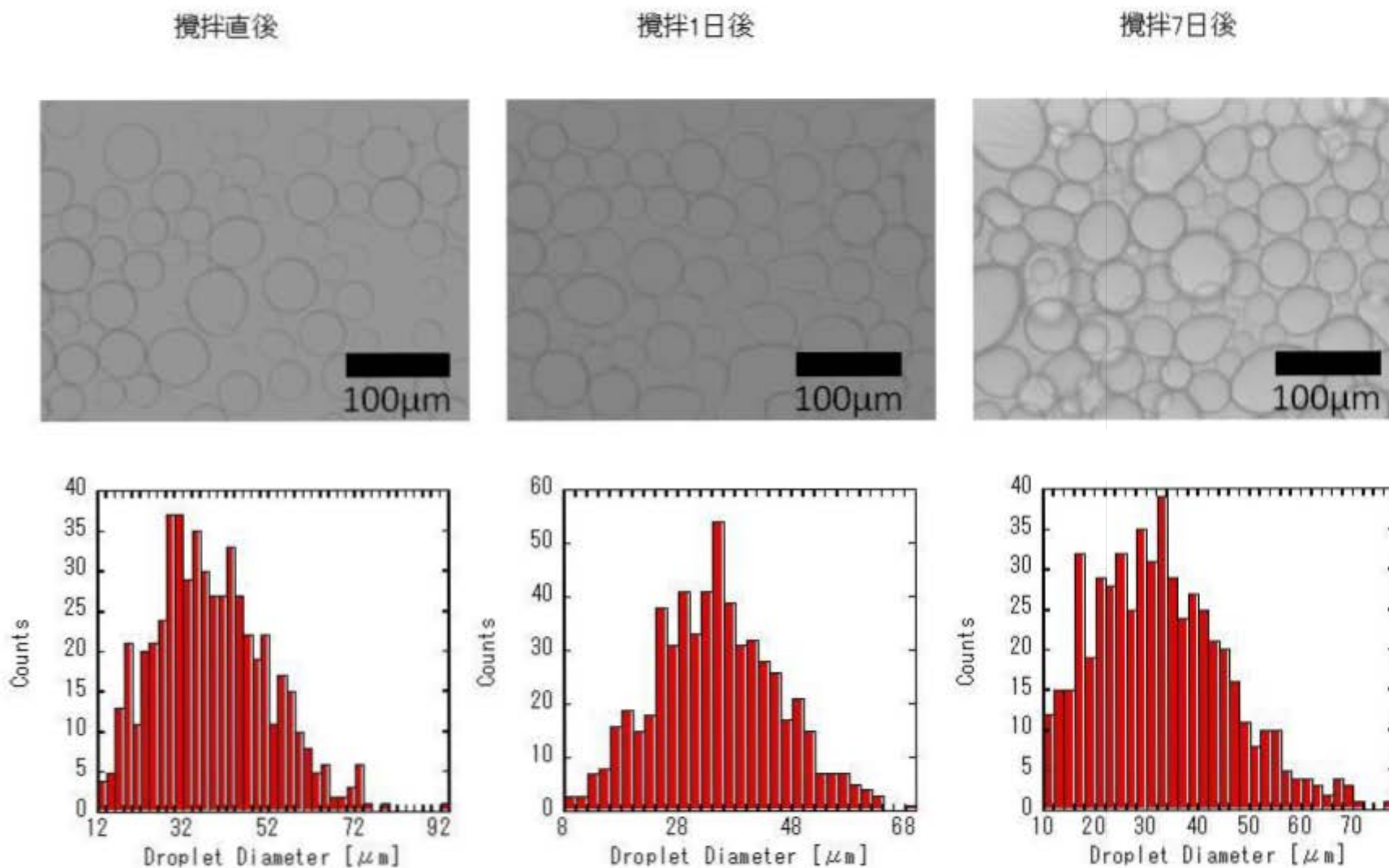


図Ⅱ-6. PNIPAMの吸着量が0 mg/gのシリカサスペンションを用いて調製したエマルションの攪拌直後、攪拌1日後、および攪拌7日後の光学顕微鏡画像およびヒストグラム

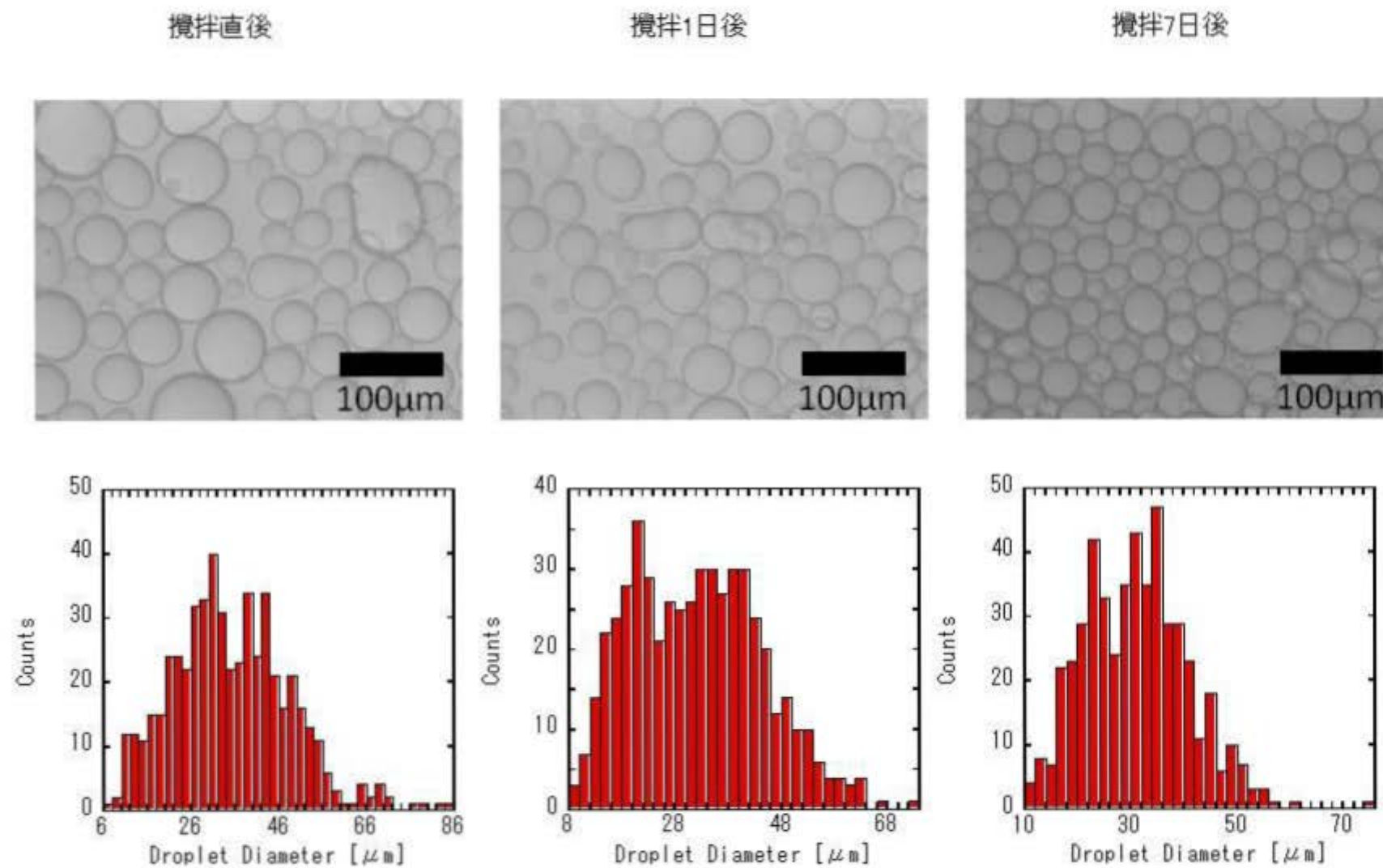




図Ⅱ-7. PNIPAMの吸着量が0.3 mg/gのシリカサスペンションを用いて調製したエマルジョンの攪拌直後、攪拌1日後、および攪拌7日後の光学顕微鏡画像およびヒストグラム

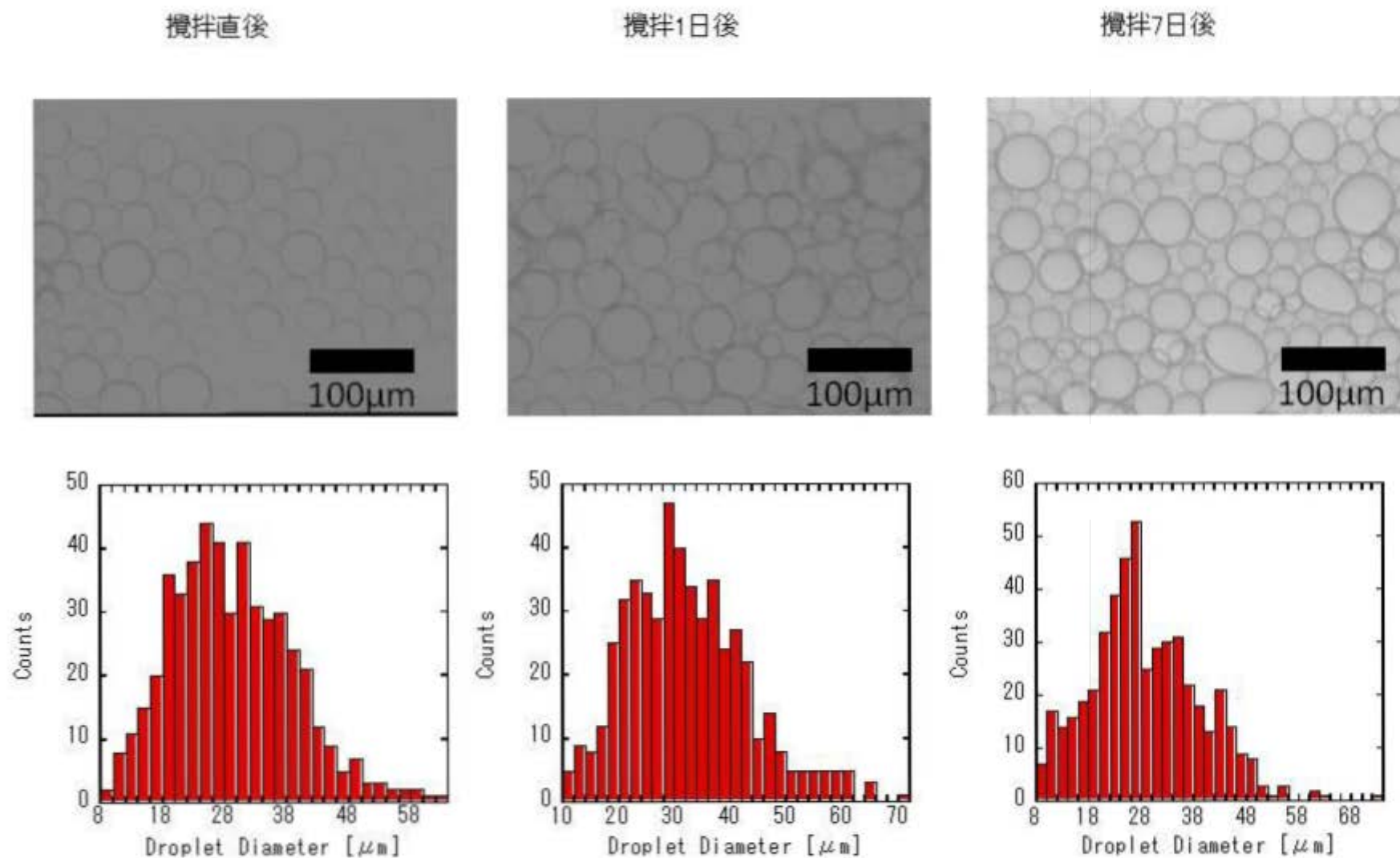


図Ⅱ-8. PNIPAMの吸着量が1.7 mg/gのシリカサスペンションを用いて調製したエマルションの攪拌直後、攪拌1日後、および攪拌7日後の光学顕微鏡画像およびヒストグラム



図Ⅱ-9. PNIPAMの吸着量が3.3 mg/gのシリカサスペンションを用いて調製したエマルジョンの攪拌直後、攪拌1日後、および攪拌7日後の光学顕微鏡画像およびヒストグラム





図Ⅱ-10. PNIPAMの吸着量が6.7 mg/gのシリカサスペンションを用いて調製したエマルジョンの攪拌直後、攪拌1日後、および攪拌7日後の光学顕微鏡画像およびヒストグラム

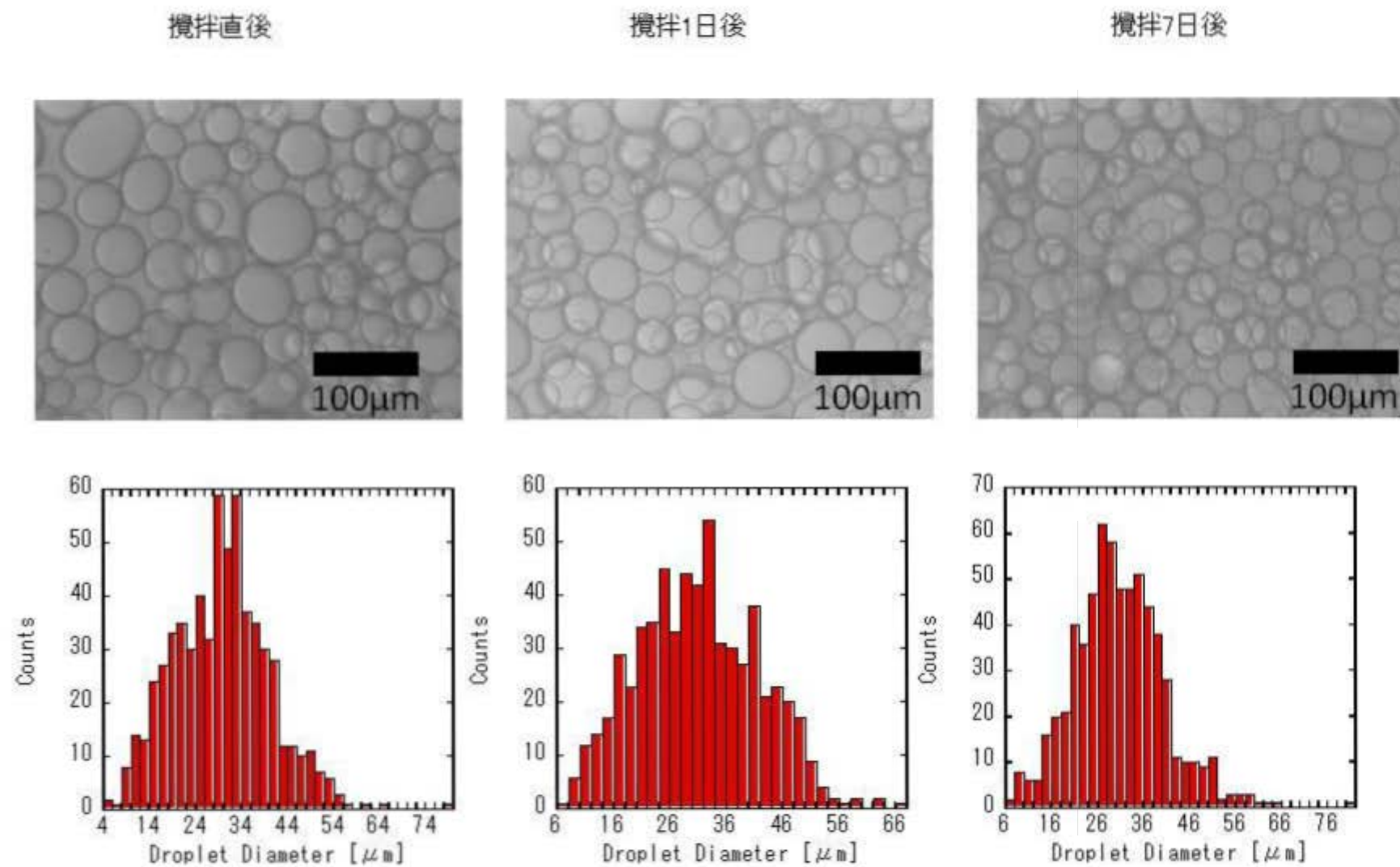
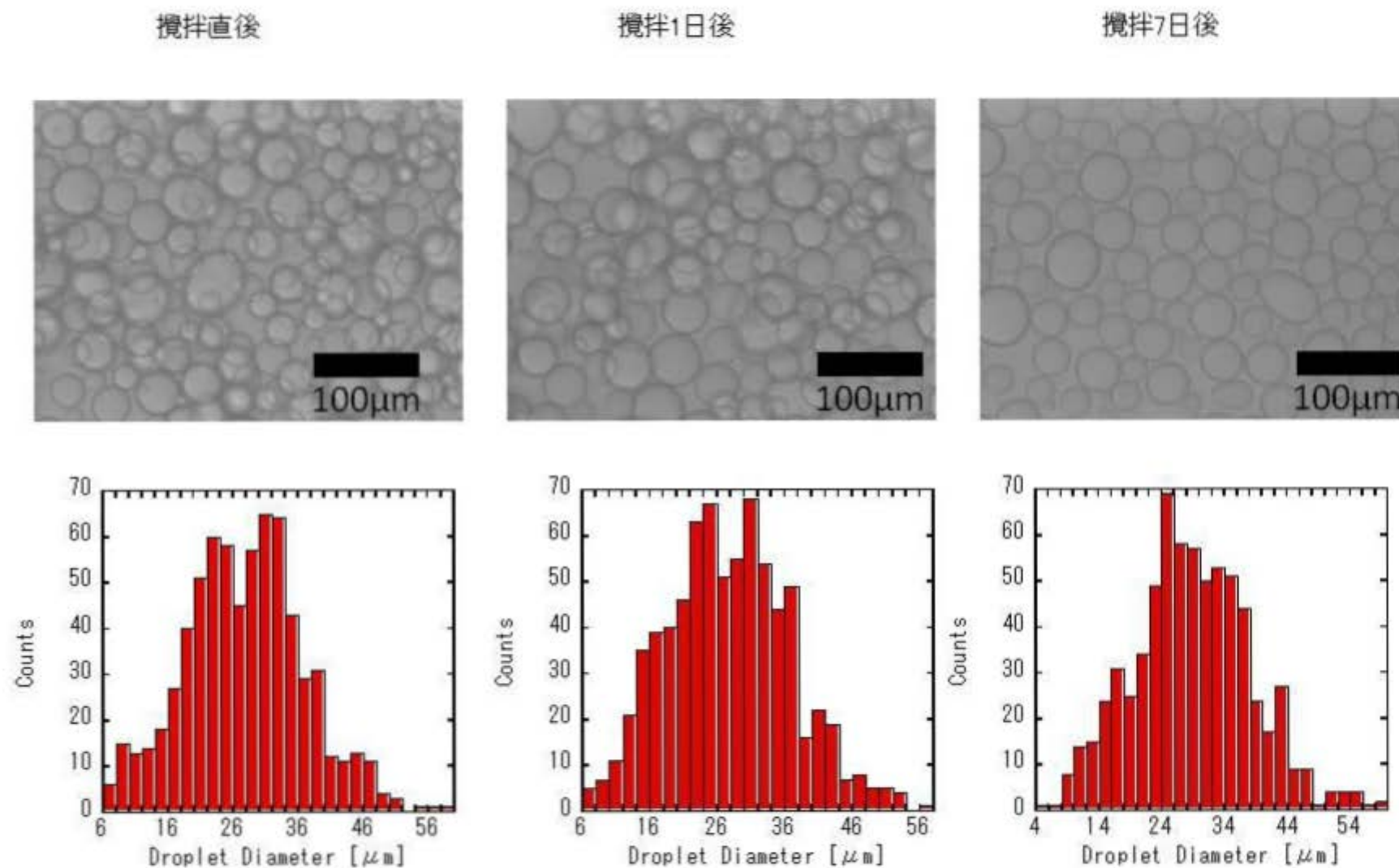
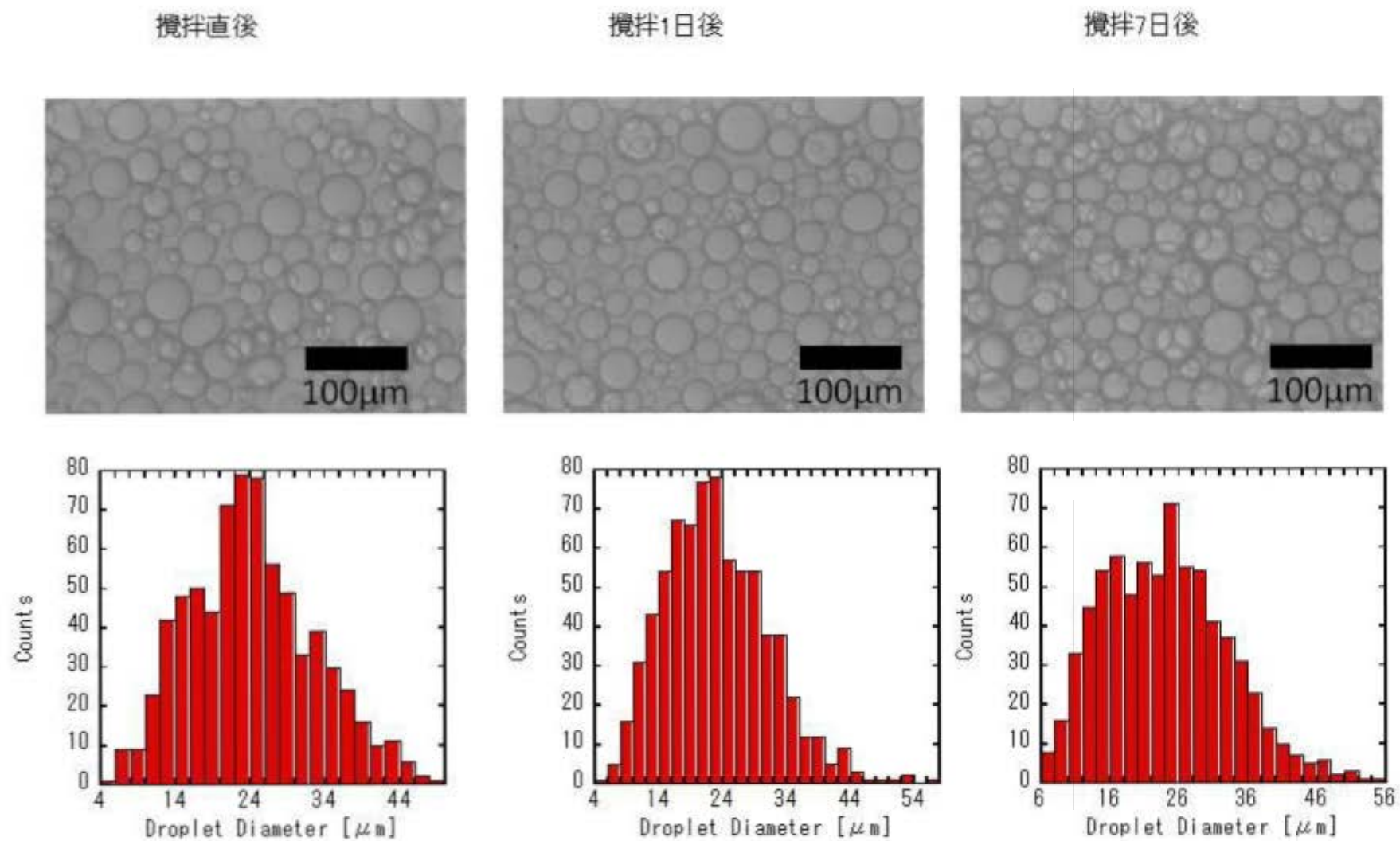


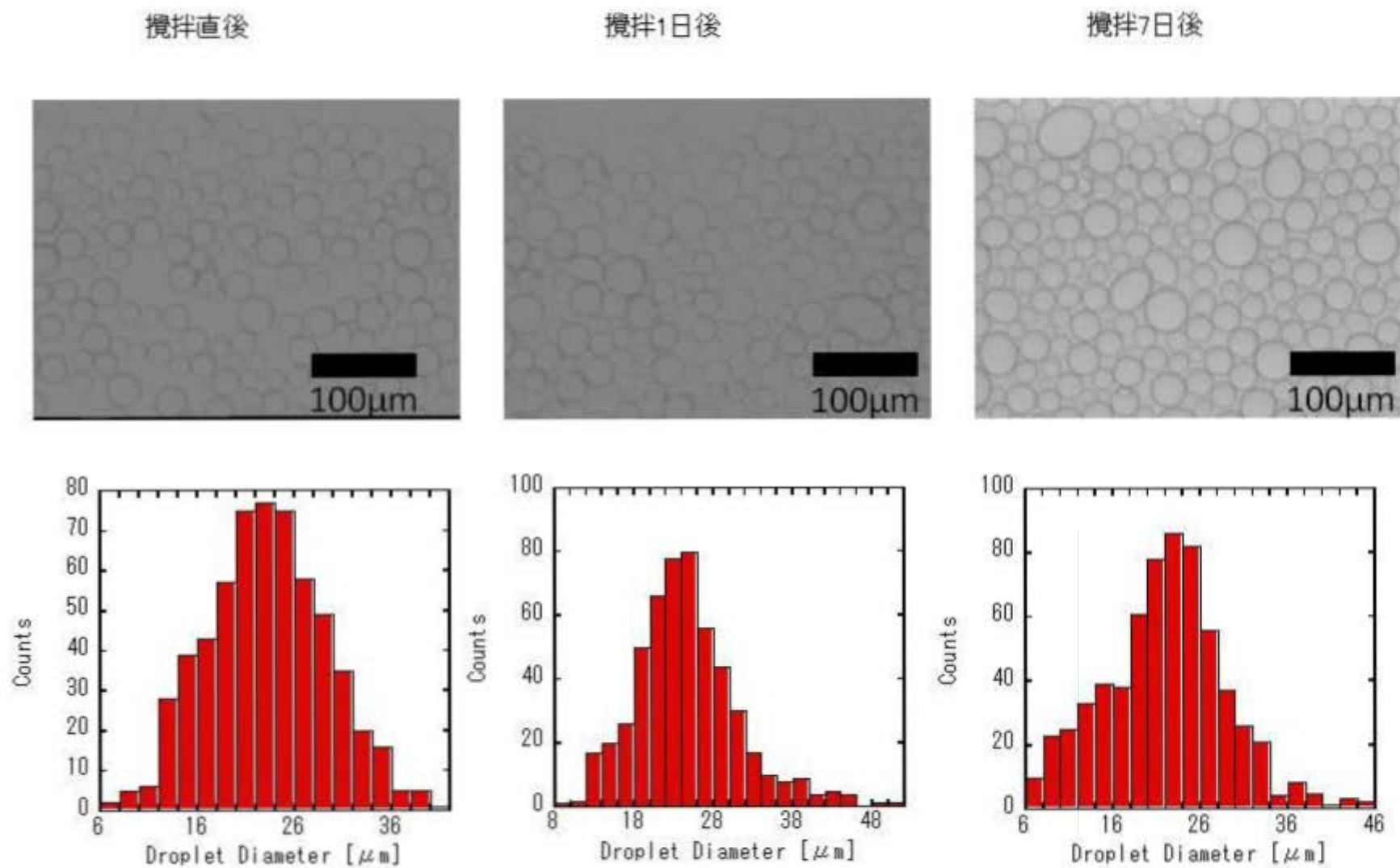
図 II-11. PNIPAMの吸着量が13.3 mg/gのシリカサスペンションを用いて調製したエマルジョンの攪拌直後、攪拌1日後、および攪拌7日後の光学顕微鏡画像およびヒストグラム



図Ⅱ-12. PNIPAMの吸着量が28.7 mg/gのシリカサスペンションを用いて調製したエマルションの攪拌直後、攪拌1日後、および攪拌7日後の光学顕微鏡画像およびヒストグラム

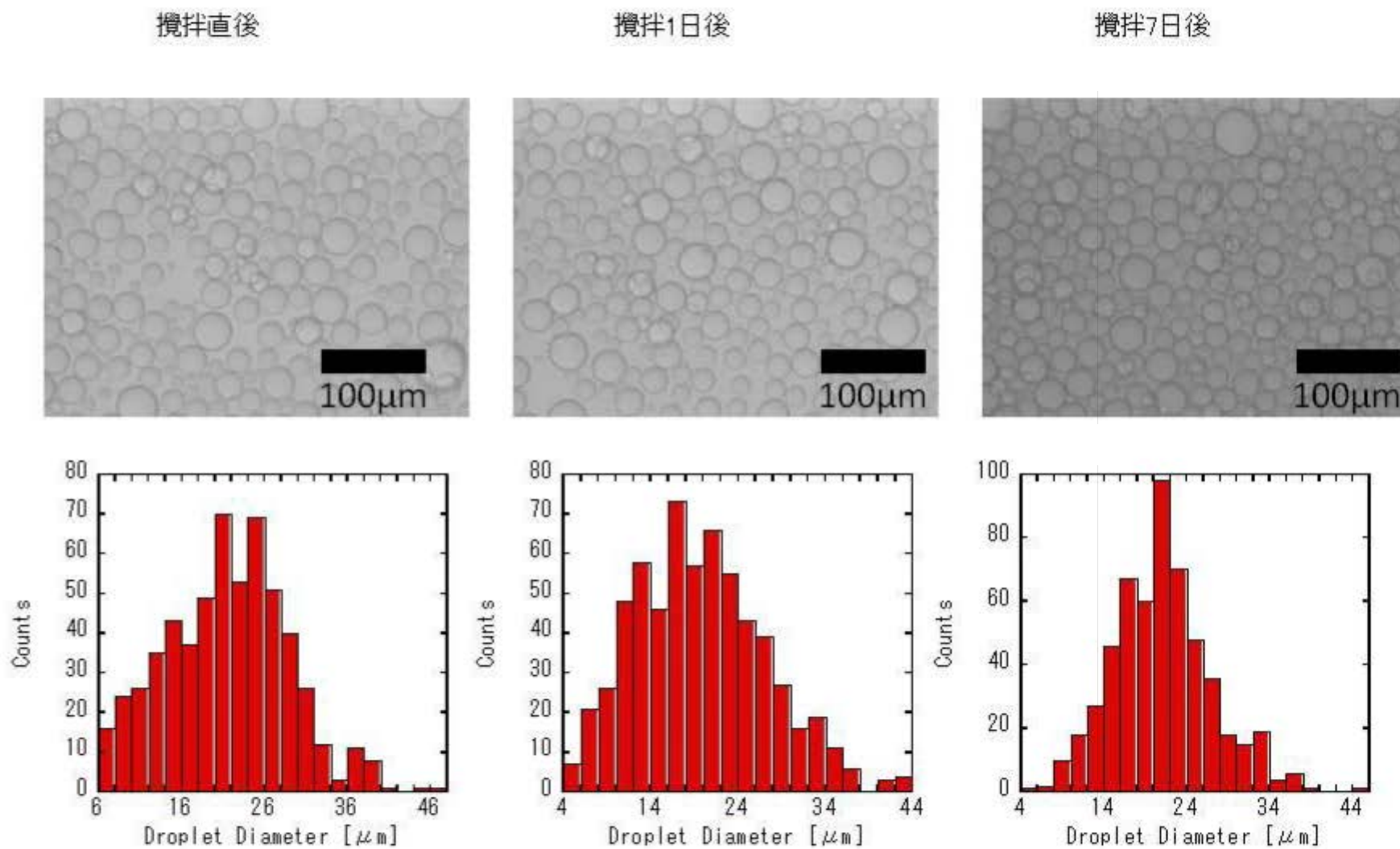


図Ⅱ-13. PNIPAMの吸着量が38.7 mg/gのシリカサスペンションを用いて調製したエマルションの攪拌直後、攪拌1日後、および攪拌7日後の光学顕微鏡画像およびヒストグラム

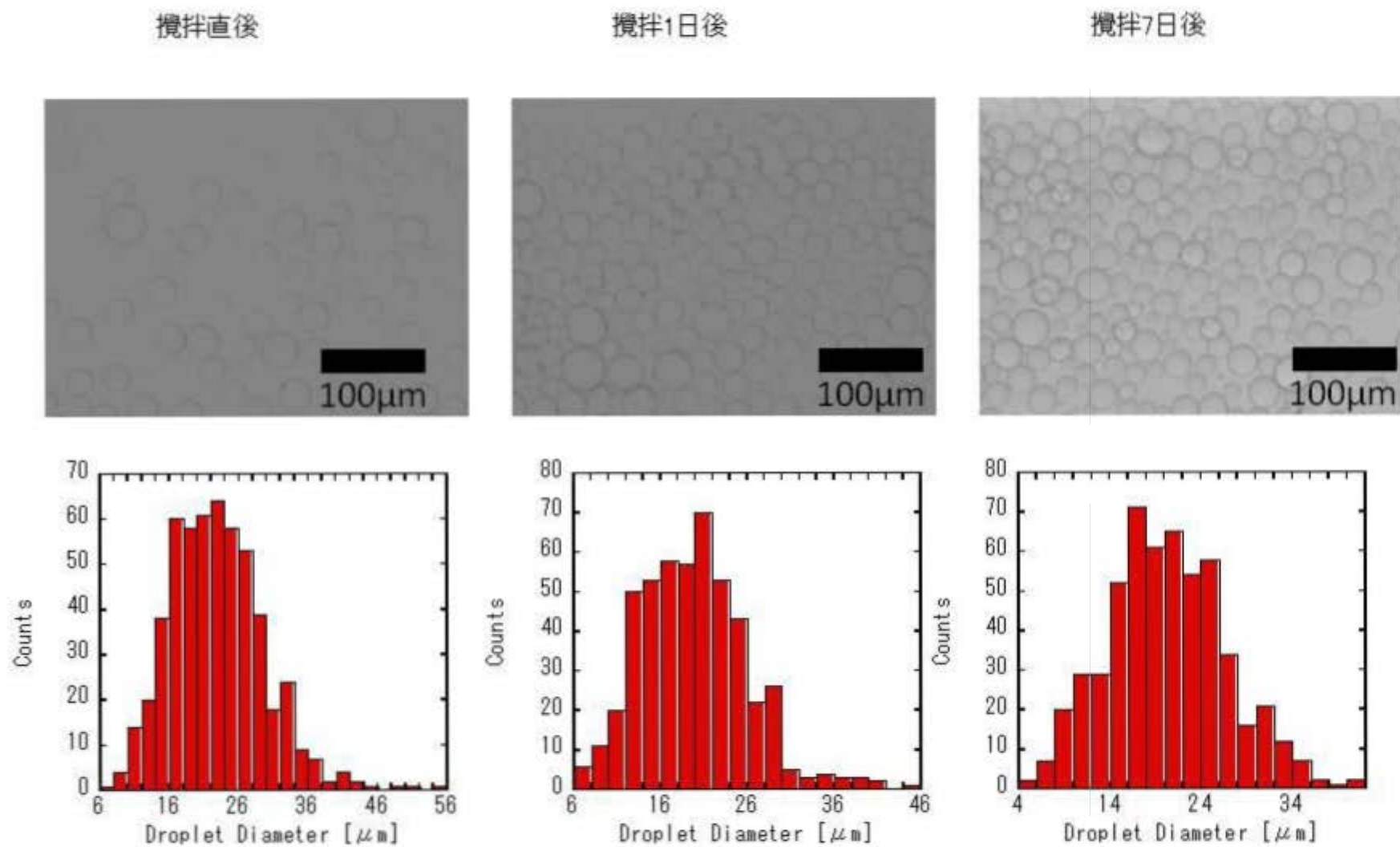


図Ⅱ-14. PNIPAMの吸着量が58.7 mg/gのシリカサスペンションを用いて調製したエマルションの攪拌直後、攪拌1日後、および攪拌7日後の光学顕微鏡画像およびヒストグラム





図Ⅱ-15. PNIPAMの吸着量が97.4 mg/gのシリカサスペンションを用いて調製したエマルションの攪拌直後、攪拌1日後、および攪拌7日後の光学顕微鏡画像およびヒストグラム



図Ⅱ-16. PNIPAMの吸着量が121.3 mg/gのシリカサスペンションを用いて調製したエマルジョンの攪拌直後、攪拌1日後、および攪拌7日後の光学顕微鏡画像およびヒストグラム

た結果としていびつな形の液滴が観察された。そして、疎水性シリカ粒子に PNIPAM が吸着したことによりシリカ粒子表面がより親水表面になるためこのいびつな形の液滴の数は減少したと考えられる。

### 3-4 乳化剤の吸着量

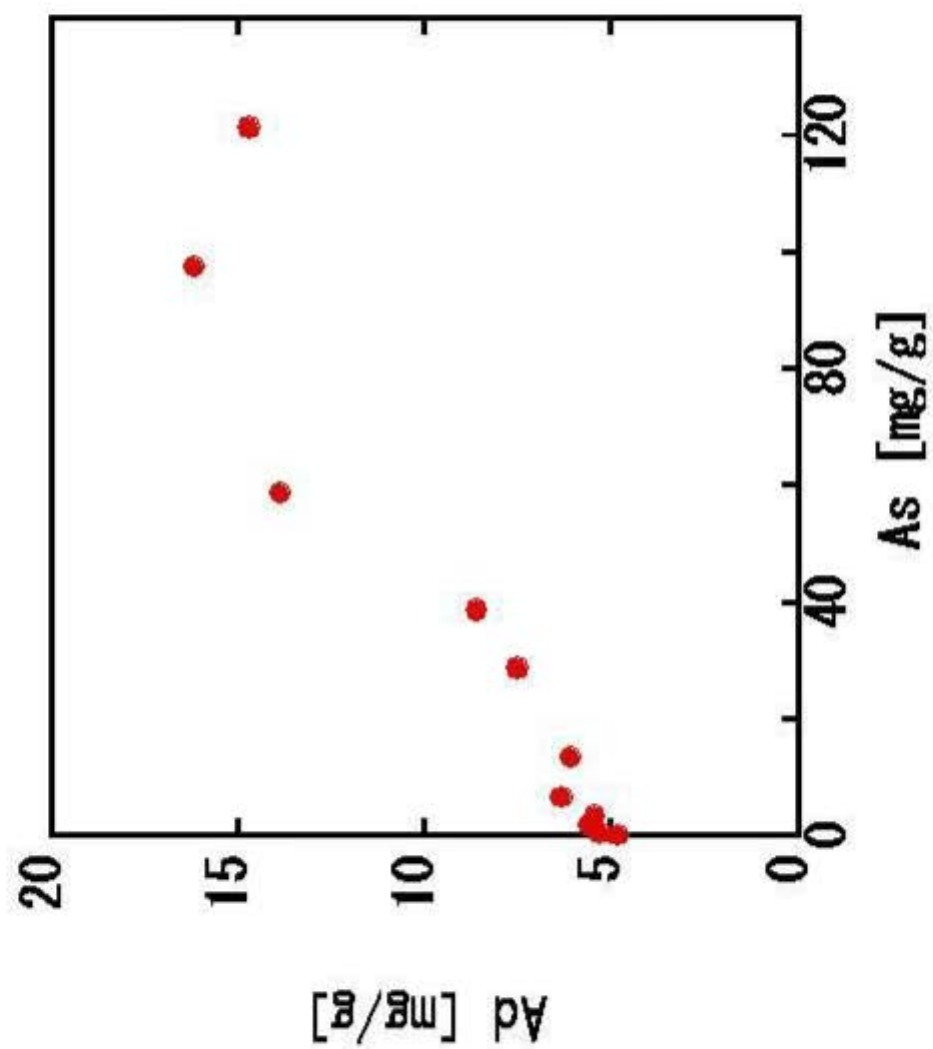
シリカへの PNIPAM の吸着量( $A_s$ )とシリコーンオイル 1g あたりの乳化剤の吸着量( $A_d$ )を図 II - 17 に示す。本実験で調製したエマルジョンの水 - オイル界面に乳化剤が吸着した。本実験で調製したエマルジョンではシリコーンオイルに乳化剤が吸着したことにより液滴界面により強固な吸着層を形成したため非常に安定なエマルジョンが調製できたと考えられる。

乳化剤のシリコーンオイルへの吸着量はシリカへの PNIPAM 吸着量が増加に伴い増加するが、シリカへの PNIPAM の吸着量が 58.7 mg/g 以上では乳化剤の吸着量はほぼ一定となっており、これはほとんど全ての乳化剤がシリコーンオイルに吸着したものと考えられる値である。PNIPAM 吸着によりシリカの疎水性表面が親水性に近づき、より良い親水 - 疎水のバランスになった、およびシリコーンオイルとの相性が PNIPAM の方が良いため、より多く乳化剤が吸着したものと考えられる。また、乳化剤の吸着量の増加とともに液滴径は減少し、 $\phi$  は減少した。一方、乳化剤の吸着量が一定となると液滴径と  $\phi$  も一定となった。

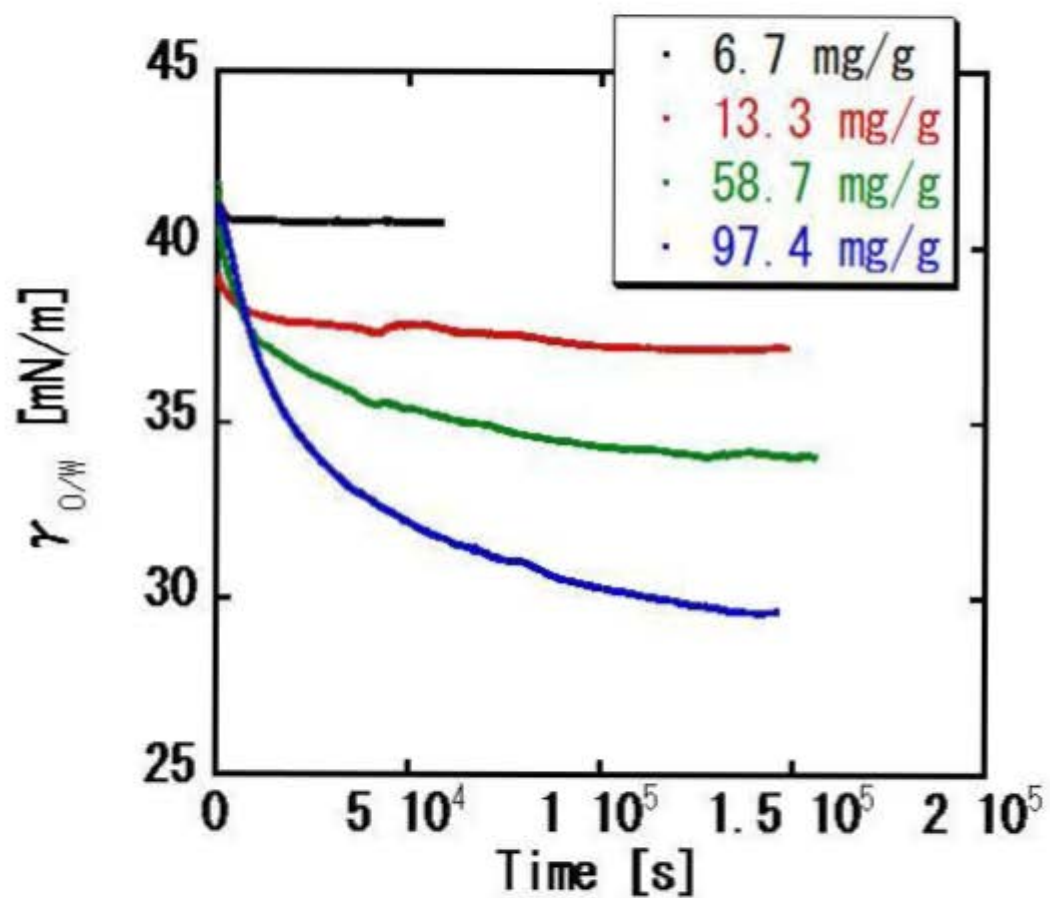
### 3-5 界面張力測定

PNIPAM の吸着量が 6.7、14.0、58.7、97.4 mg/g のシリカサスペンションーシリコーンオイルの動的界面張力および平衡時の界面張力値を図 II - 18 に示す。全てのサスペンションで脱イオン水 - シリコーンオイル界面張力よりも減少した。PNIPAM の吸着量が高いものほど界面張力は長い時間をかけて平衡値に達し、平衡時の界面張力は PNIPAM の吸着量の増加に伴い減少した。





図Ⅱ-17. 乳化剤のシリコーンオイルへの吸着量(Ad)にとシリカへのPNIPAMの吸着量(As)のプロット



PNIPAMの吸着量 (mg/g)	平衡時の 界面張力 $\gamma_{O/W}$ (mN/m)
脱イオン水- シリコーンオイル	43.4
6.7	40.8
13.3	37.1
58.7	34.1
97.4	29.6

図Ⅱ-18. PNIPAMの吸着量を変化させて調製したシリカサスペンション-シリコーンオイル界面張力の時間依存性

### 3-6 レオロジー測定

PNIPAM の吸着したシリカサスペンションを用いて調製したエマルションのヒステリシス曲線を図Ⅱ - 19 とⅡ - 20 に示す。全てのエマルションにおいて、せん断速度を上昇させる場合よりもせん断速度を下降させる方が応力の値が低くなる負のヒステリシスが観察される。このことからせん断によってエマルションの液滴や液滴周辺の構造に破壊や変形が起こっていると考えられる。PNIPAM の吸着量が低いとき、せん断速度を上昇させる際に、初めの低いせん断速度において非常に高い応力から一気に応力が減少した。これはエマルションの強固な固い構造と高いパッキングがせん断によって一気に崩れるためだと考えられる。また、それ以後のせん断速度では、せん断速度の上昇に対して応力は減少した。一方、PNIPAM の吸着量が高いとき、せん断速度を上昇させる際に、せん断速度の増加に伴い、応力は増加した。

PNIPAM の吸着したシリカサスペンションを用いて調製したエマルションの応力 - 歪曲線の両対数プロットを図Ⅱ - 21 とⅡ - 22 に示す。全てのエマルションにおいて、約 10%以下の低い歪領域でせん断応力が歪に比例して増加することからフック弾性体である。この比例関係からずれる最小の応力を降伏応力とすると全てのエマルションにおいて約 10%で降伏応力を示した。この降伏応力の値は PNIPAM の吸着量が 58.7 mg/g より低いとき吸着量に依存性はなく、ほぼ一定の値をとった。一方、PNIPAM の吸着量が 58.7 mg/g 以上では PNIPAM の吸着量の増加に伴い降伏応力の値は減少した。一方、降伏応力以後 PNIPAM の吸着量が 58.7 mg/g 以上になると、応力の増加に伴いひずみが徐々に増加することが分かる。

また、同時観察の CCD カメラ画像から、エマルションの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力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、降伏後は激しく流動し、個々の液滴の判別はできなくなった。このような挙動を実際に観察した一例として図Ⅱ - 23 に、2 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。

PNIPAM の吸着したシリカサスペンションを用いて調製したエマルションの

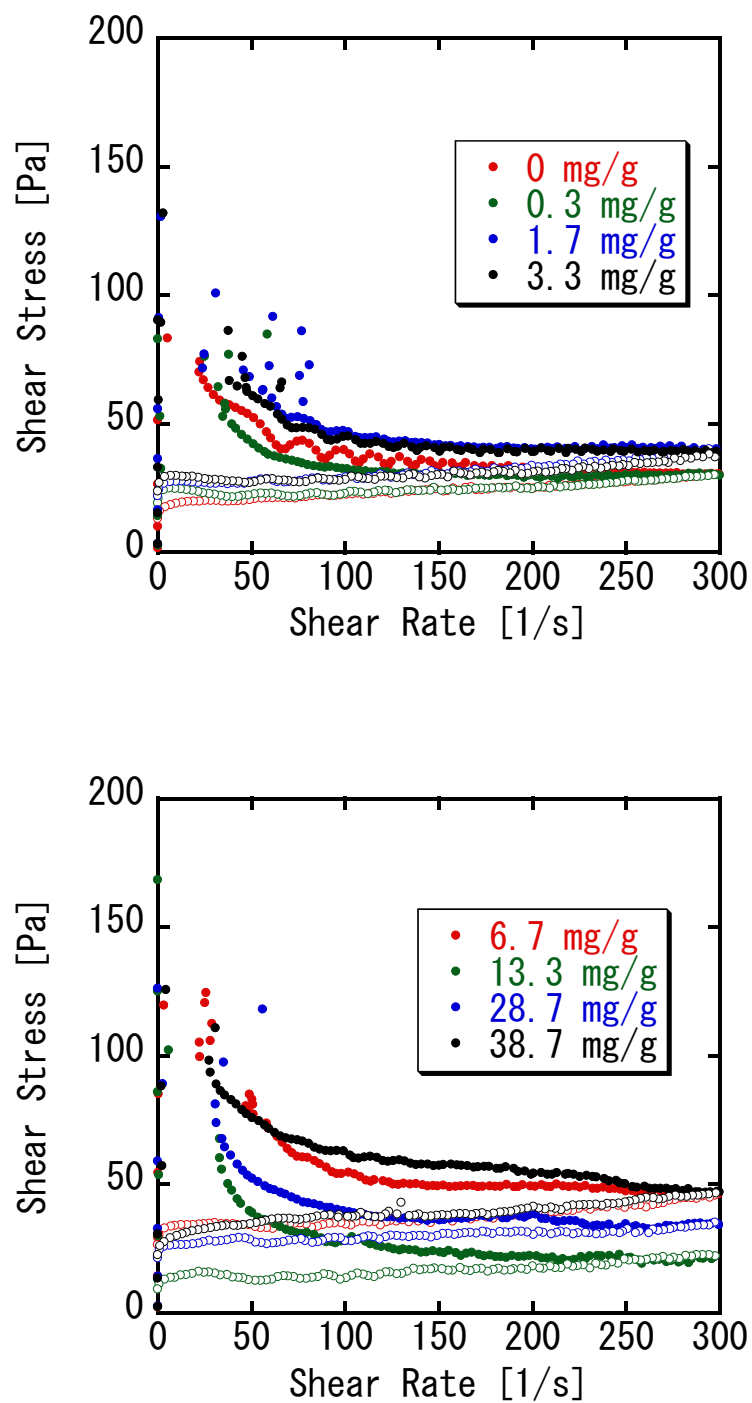
動的粘弾性の貯蔵弾性率( $G'$ )と損失弾性率( $G''$ )に対する歪依存性の両対数プロットを図Ⅱ - 24 とⅡ - 25 に示す。全てのエマルジョンで  $G'$ の値が歪に依存しない線形領域が観察された。また、この線形領域内では固体的な指標となる  $G'$ は液体的な指標となる  $G''$ より高かったことから、全てのエマルジョンが固体的な粘弾性挙動を示すことが分かった。

PNIPAM の吸着したシリカサスペンションを用いて調製したエマルジョンの  $G'$ と  $G''$ の角周波数依存性の両対数プロットを図Ⅱ - 26 とⅡ - 27 に示す。全てのエマルジョンで  $G'$ 、 $G''$ ともに角周波数にほとんど依存せず、さらに  $G'$ が  $G''$ より大きい。また、 $G'$ の値は PNIPAM の吸着量が 58.7 mg/g より低いとき PNIPAM の吸着量に関わらず、ほぼ一定の値をとった。一方、PNIPAM の吸着量が 58.7 mg/g 超えると PNIPAM の吸着量の増加に伴い  $G'$ の値は減少した。

$G'$ は界面張力と液滴径で表わせられるラプラス圧  $\sigma = 2\gamma_{o/w}/D_z$  とエマルジョン相中を占めるオイルの体積分率  $\phi$  によって次の式(4)のような関係がある<sup>33)</sup>。

$$G' \sim \frac{2\gamma_{o/w}}{D_z} \phi(\phi - 0.635) \quad (4)$$

式(4)から PNIPAM の吸着量の増加とともに  $G'$ は減少すると考えられる。ところが、PNIPAM の吸着量が 58.7 mg/g 以上のとき  $G'$ は減少したが、PNIPAM の吸着量が 58.7 mg/g より低いとき、 $G'$ は一定であった。これは PNIPAM の吸着量が 58.7 mg/g より低いとき  $\phi$  がより大きな値をとっていることから、液滴に吸着した粒子同士の距離が縮まり、シリカ粒子同士の疎水的な相互作用による強い凝集ネットワーク構造と乳化剤の吸着量に関係し、 $G'$ がほぼ一定の値になったと考えられる。これらのことから本実験においてラプラス圧と  $\phi$  だけでなく、シリカ粒子の PNIPAM 吸着に伴う親水 - 疎水のバランスの変化もレオロジー挙動に強く影響をすると考えられる。



図Ⅱ-19 PNIPAMの吸着したシリカサスペンションを用いて調製したエマルションのヒステリシス曲線(せん断速度の上昇●、下降○)

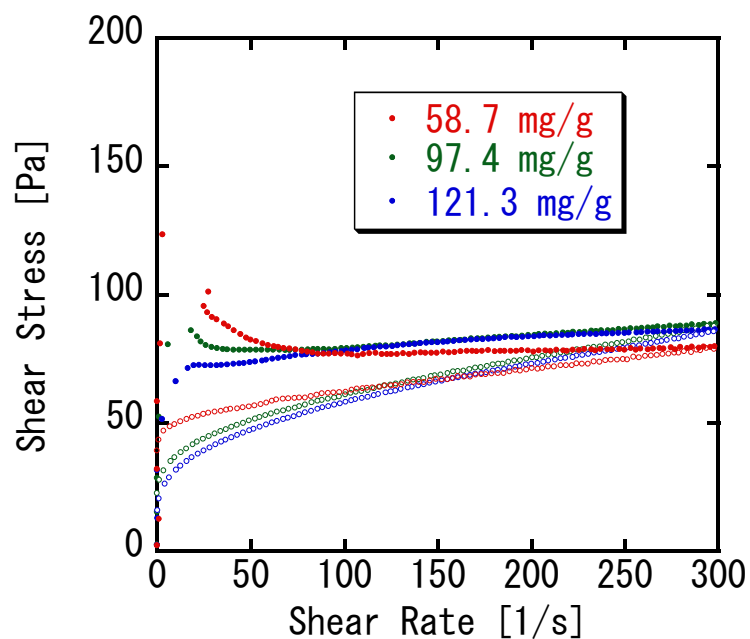


図 II -20 PNIPAMの吸着したシリカサスペンションを用いて調製したエマルションのヒステリシス曲線(せん断速度の上昇●、下降○)

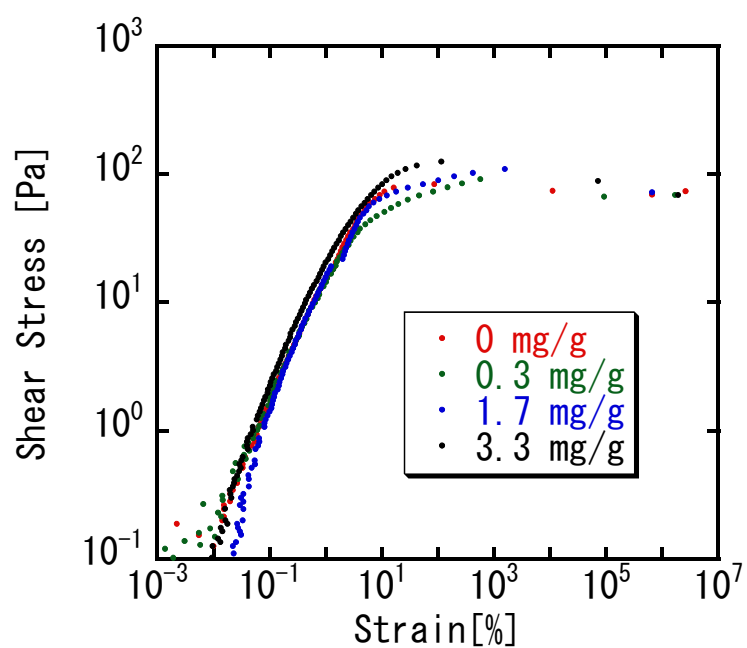
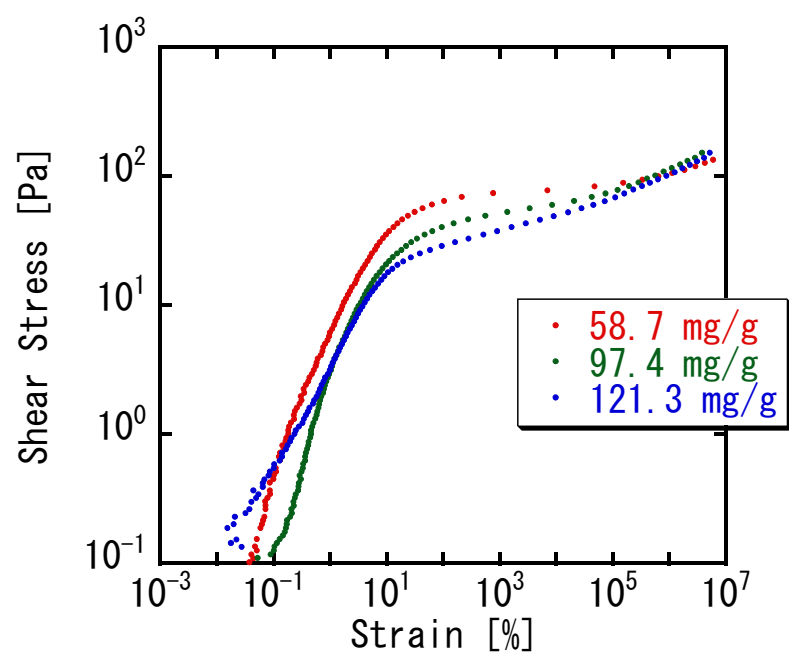
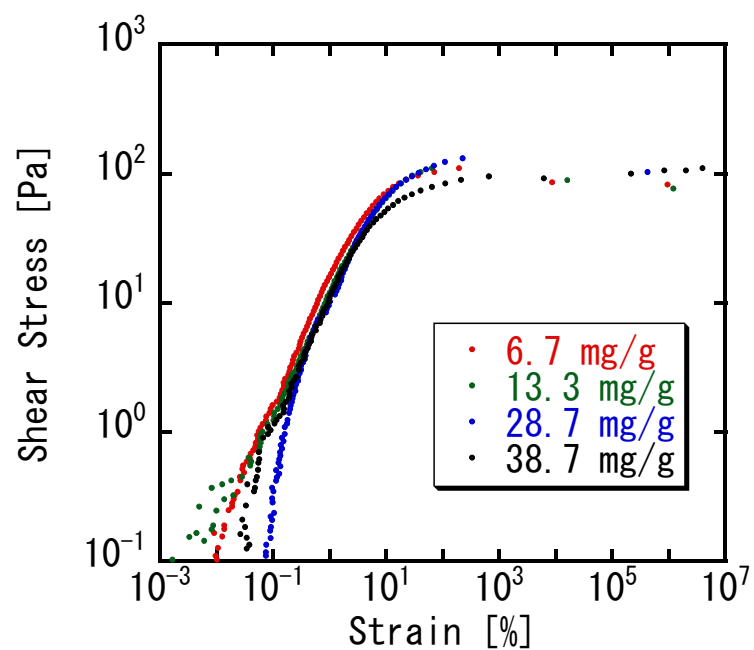


図 II -21 PNIPAMの吸着したシリカサスペンションを用いて調製したエマルションの応力-歪曲線



図Ⅱ-22 PNIPAMの吸着したシリカサスペンションを用いて調製したエマルションにおける応力-歪曲線

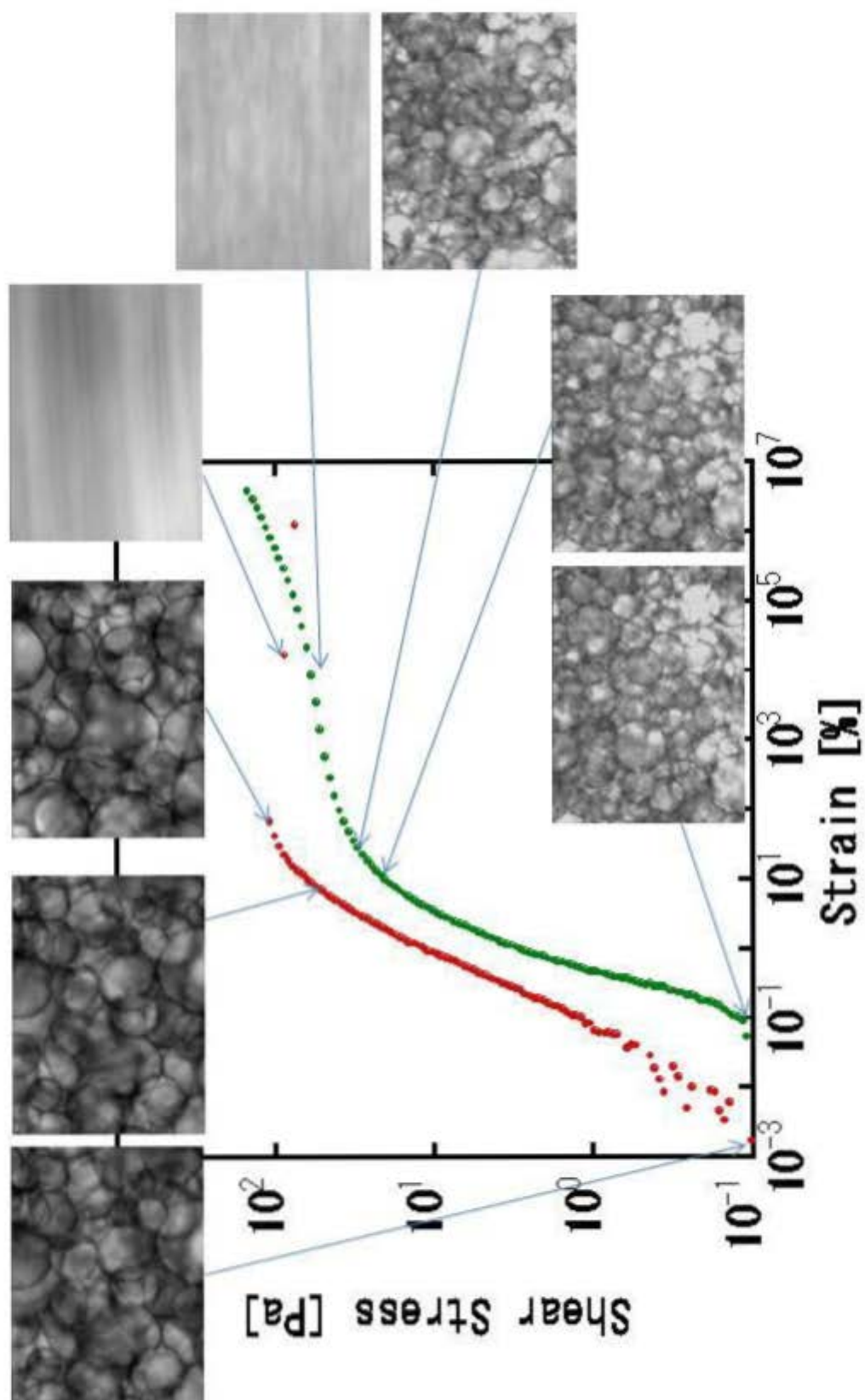
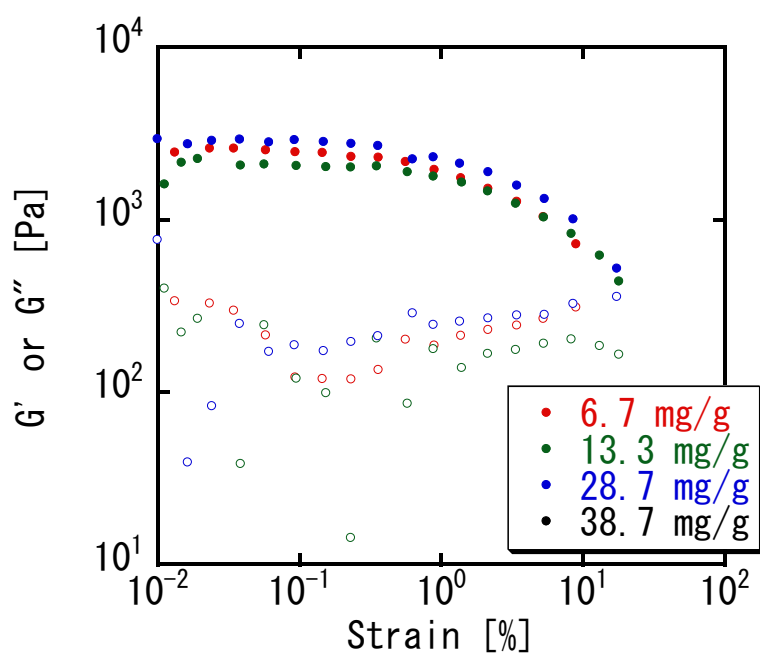
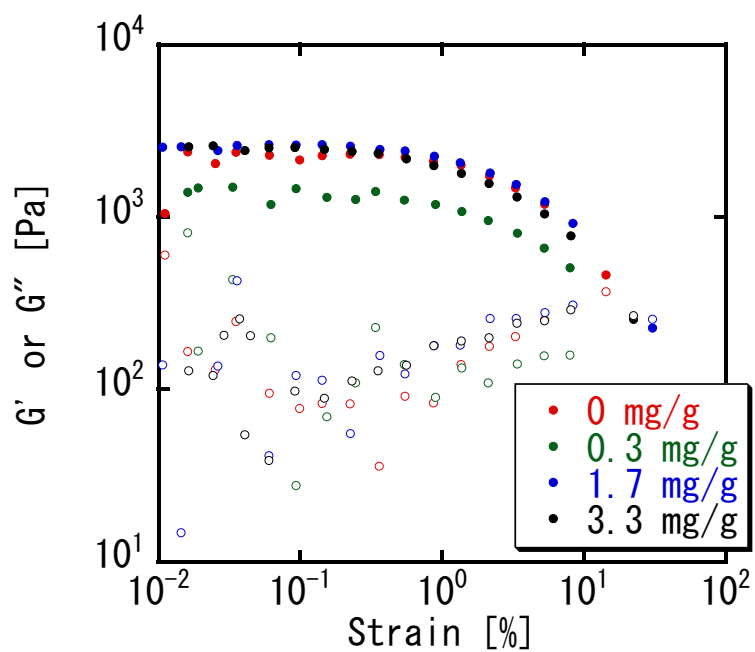


図 II-23. PNIPAMの吸着量が13.3 mg/g(●)と97.4mg/g(●)のシリカサスペンションを用いて調製したエマルションの応力-歪曲線とCCDカメラ画像





図Ⅱ-24 PNIPAMの吸着したシリカサスペンションを用いて調製したエマルションの動的粘弾性の歪依存性( $G'$ :●、 $G''$ :○)

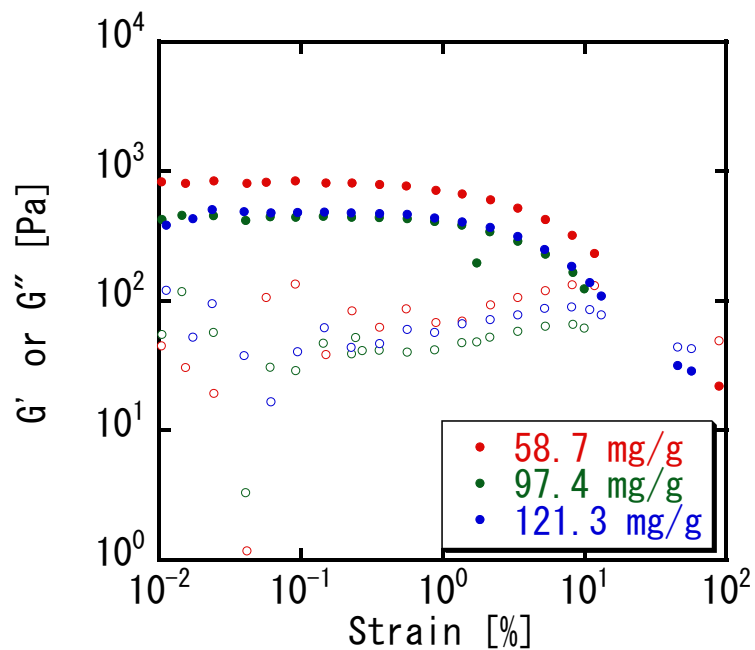


図 II -25 PNIPAMの吸着したシリカサスペンションを用いて調製したエマルションの動的粘弾性の歪依存性( $G'$ :●、 $G''$ :○)

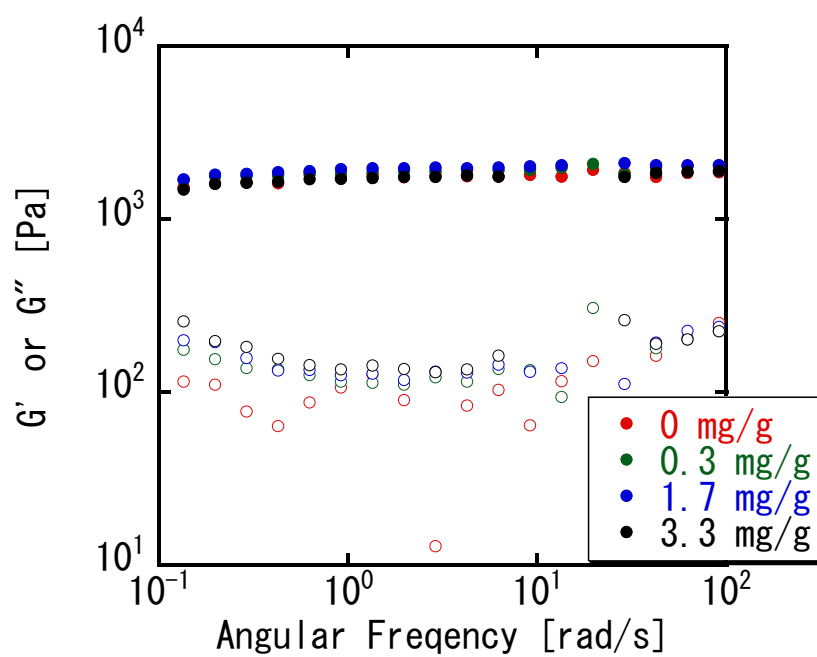


図 II -26 PNIPAMの吸着したシリカサスペンションを用いて調製したエマルションの動的粘弾性の角周波数依存性( $G'$ :●、 $G''$ :○)

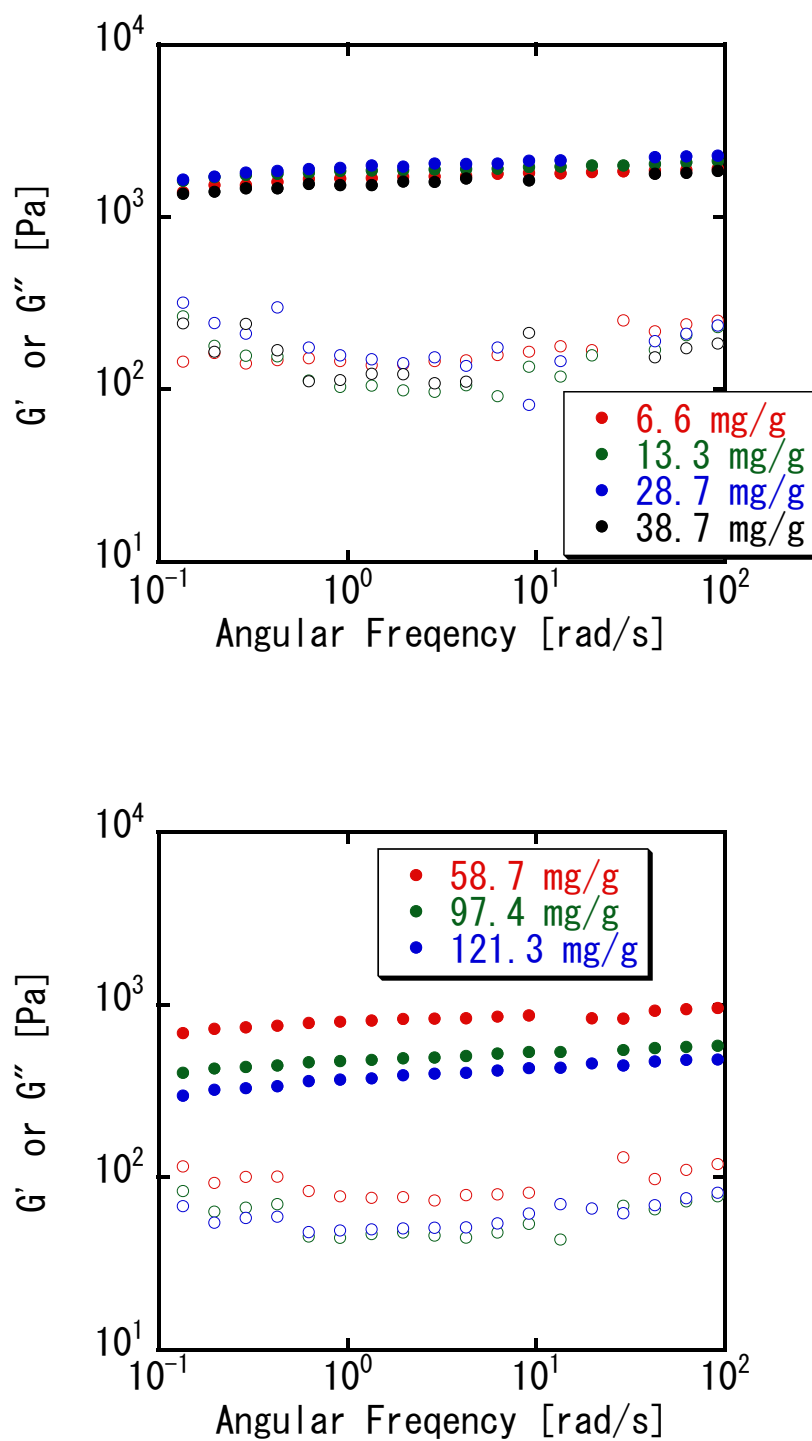


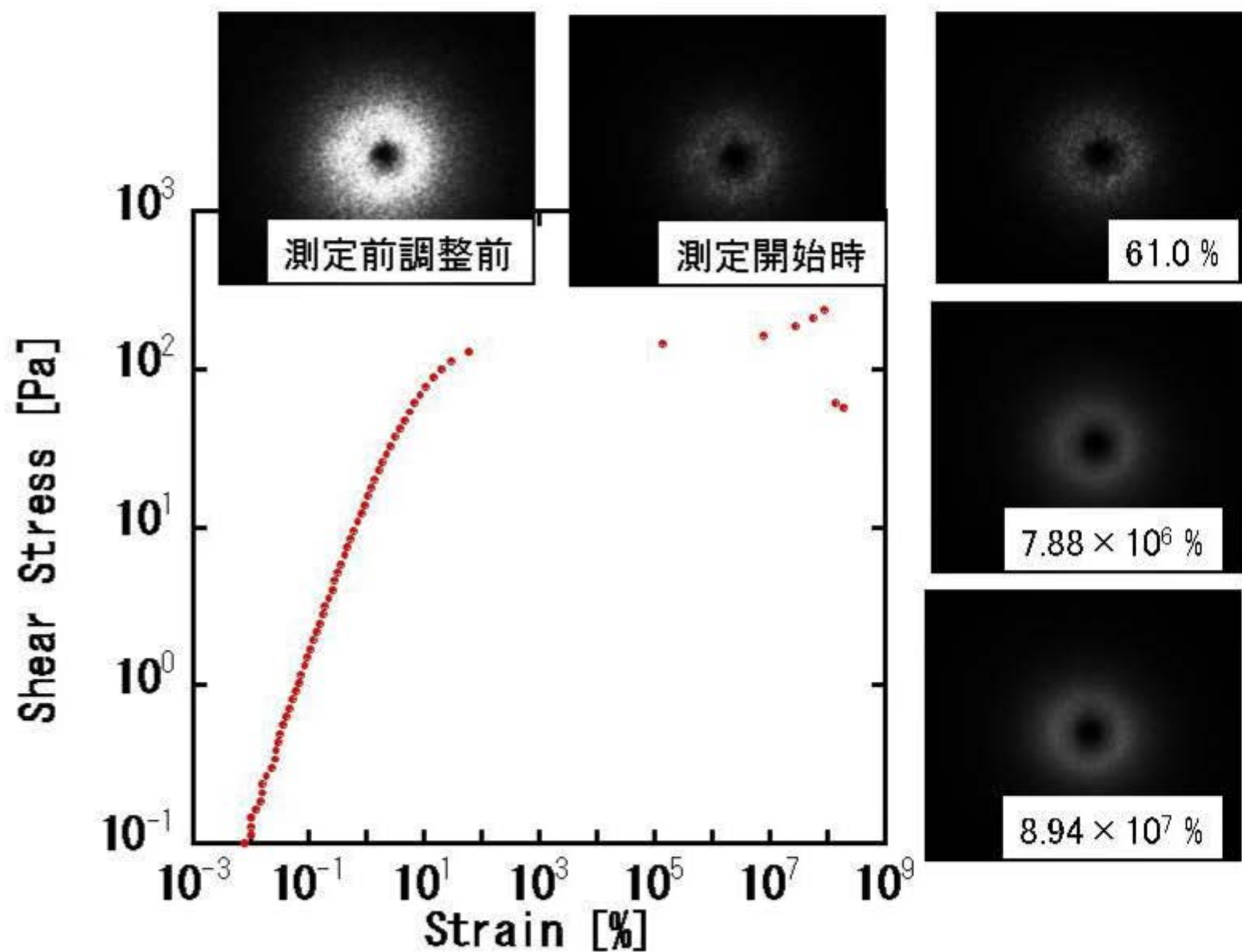
図 II -27 PNIPAMの吸着したシリカサスペンションを用いて調製したエマルションの動的粘弾性測定の結果(角周波数依存性( $G'$ :●、 $G''$ :○))

### 3-7 Rheo-SALS

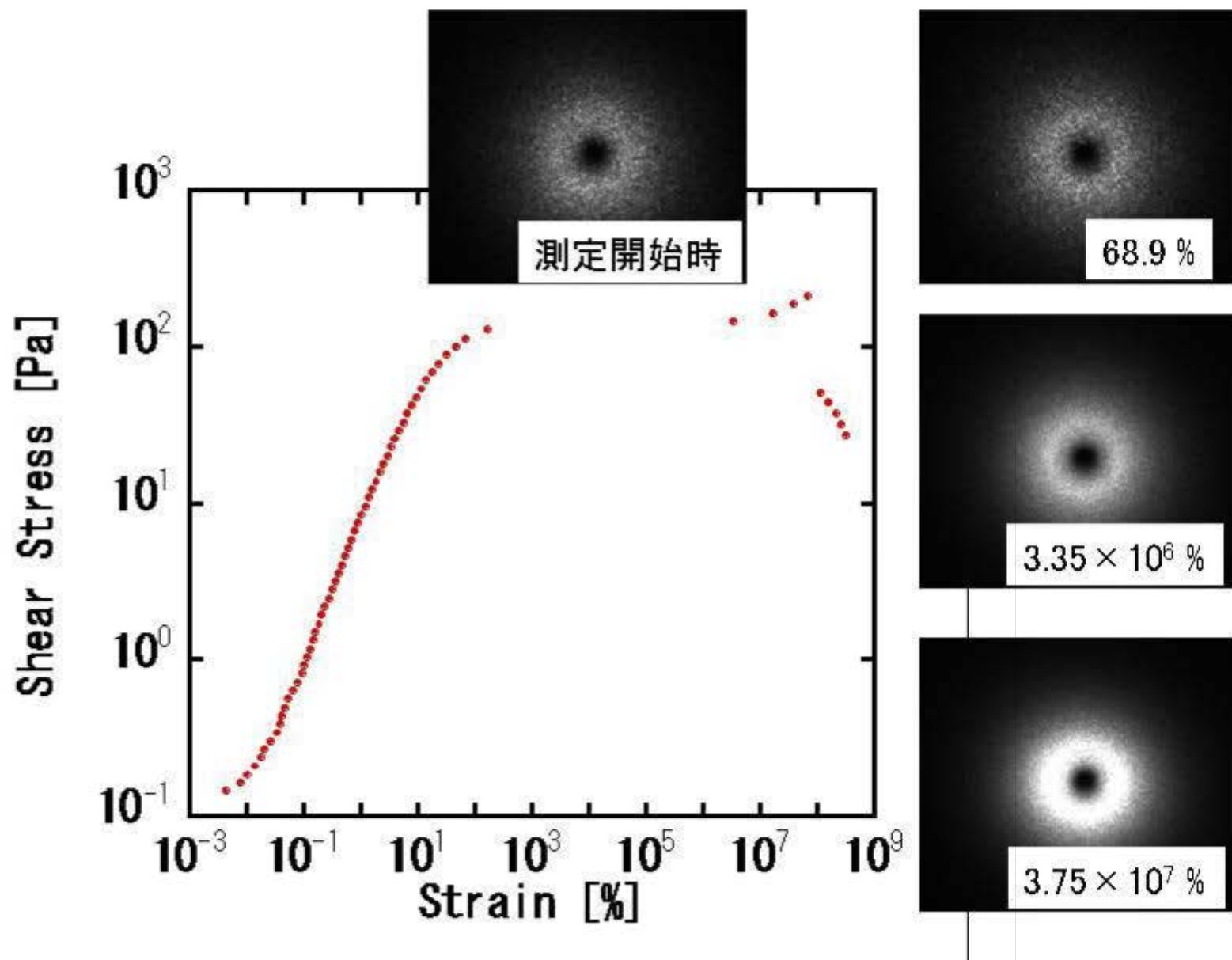
PNIPAM の吸着量が 0、14.0、58.7、97.4 mg/g のシリカサスペンションを用いて調製したエマルションの応力 - 歪曲線と任意の歪における散乱パターンを図 II - 28 から II - 31、散乱強度と散乱ベクトル  $q$  の散乱曲線を図 II - 32 と II - 33 に示す。散乱ベクトルは  $q=4\pi \sin \theta / \lambda$  で定義され、ここで  $\theta$  は散乱角、 $\lambda$  はレーザー光の波長である。本実験における散乱ベクトルの範囲は 0.6 から 4 [ $1/\mu\text{m}$ ] までで Bragg の式 ( $D=2\pi/q$ ) から見積もられるサイズの範囲は 1.56 から 10.4 [ $\mu\text{m}$ ] である。また、シリカのみの場合のみ、散乱強度が強すぎたため測定前にオプティクスで調整して散乱光を弱くした。散乱パターンはすべて等方的な円状であった。散乱強度が目立ったピークが観察されなかったため、特筆がない限り、散乱強度が最大値を示した  $q=0.6$  [ $1/\mu\text{m}$ ] 付近で議論することにする。ここで調製したエマルションの液滴径が散乱で捉えている領域より大きいことから主に粒子の散乱を捉えているものと考えられ、シリカがほとんどすべて吸着した PNIPAM の吸着量では散乱強度の変化は吸着粒子を主に捉えているものと考えられる。PNIPAM の吸着量で散乱強度を考えると、PNIPAM の吸着量の増加に伴い、散乱強度の減少がみられた。散乱パターンはすべてのエマルションにおいて測定開始から降伏応力前、そして降伏応力直後までほとんど変化がなかった。これは光の波長の領域では捉えられない粒子の凝集構造の変化しか起こっていないため散乱強度は変化しなかったものと考えられる。PNIPAM の吸着量が 0 および 13.3 mg/g のとき歪が 10<sup>6</sup>%、一方、PNIPAM の吸着量が 58.7 および 97.4 mg/g のとき歪が 10<sup>7</sup>%を超えると散乱強度が強くなった。しかし、散乱パターンの変化に伴う目立ったピークは観察されなかった。また、測定終了後のエマルションは水とオイルの部分的な分離が起こっており、PNIPAM の吸着量が 0 および 13.3 mg/g のときより激しく分離した。このため、高い歪において界面付近に存在するシリカの大きな凝集体が崩壊したため散乱強度の増加し、それに伴い液滴の合一が起こったものと考えられる。また、PNIPAM の吸着量で異なる歪で散乱パターンが変化したのは PNIPAM 吸着によるシリカの、凝集構造の違いによって生じたものと考えられる。

PNIPAM の吸着量が 0、14.0、58.7、97.4 mg/g のシリカサスペンションを用

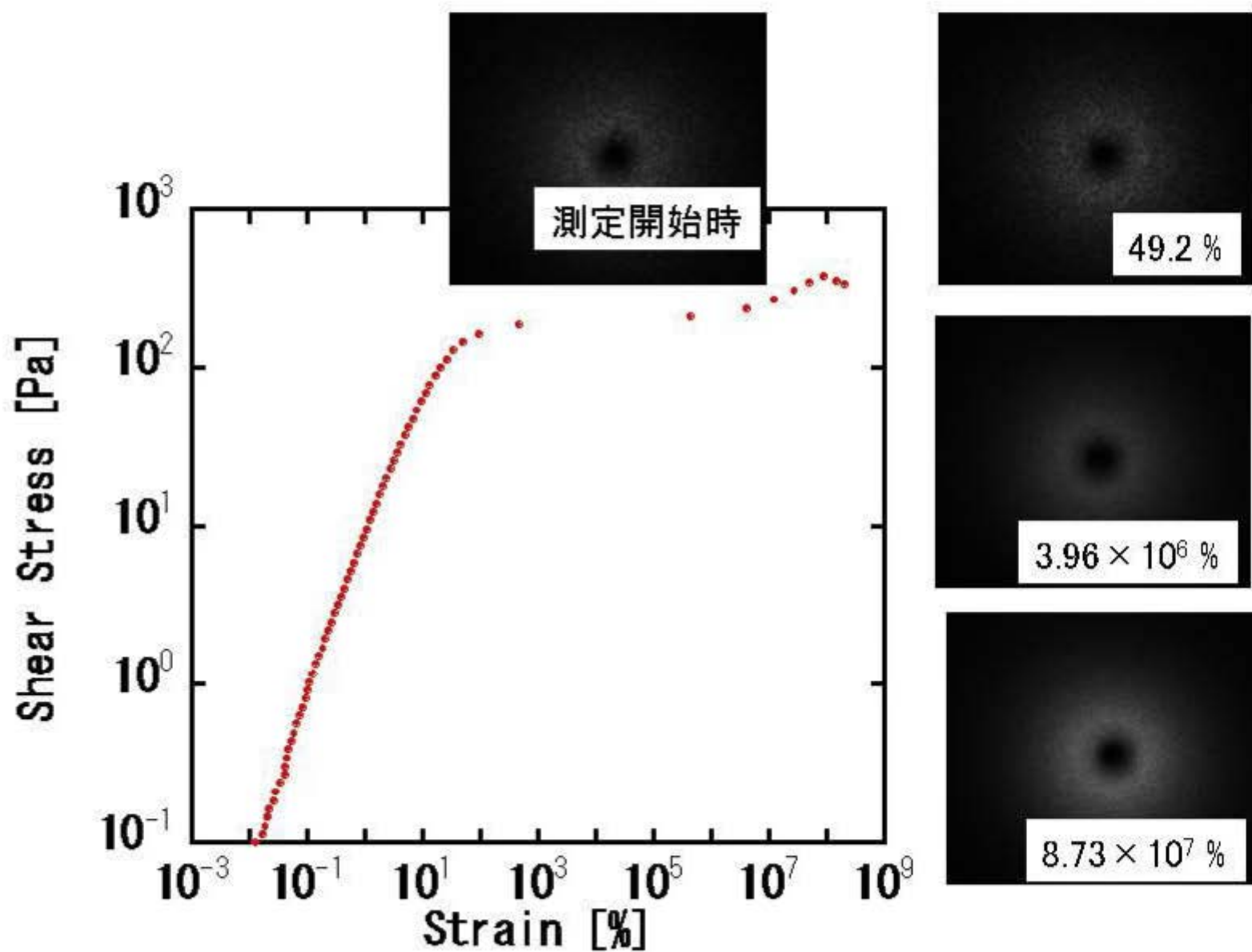
いて調製した動的粘弾性の歪依存性と任意の歪の散乱パターンを図Ⅱ - 34 からⅡ - 37 に散乱強度と散乱ベクトルの散乱曲線を図Ⅱ - 38 とⅡ - 39 に示す。PNIPAM の吸着量が 0 mg/g の散乱画像はオプティクスを調製した後のものとなっている。歪が約 10% をあたりで、 $G''$  にストレインオーバーシュートが観察された。これは、フラクタル的な弱い凝集構造をもつゲルであるときに現れると考えられている<sup>21,34)</sup>。また、すべての PNIPAM の吸着量においてストレインオーバーシュートおよび  $G''$  が  $G'$  より高くなる歪領域ではほとんど散乱パターンおよび散乱強度にほとんど変化はみられなかった。これは応力 - 歪曲線の降伏応力付近と同様にこの歪領域でエマルションの構造に変化が起こっているが、光の波長の領域では捉えることのできない小さな領域での変化が起こっているためと考えられる。



図Ⅱ-28. PNIPAMの吸着量が0 mg/gのシリカサスペンションを用いて調製したエマルションの応力-歪測定結果と任意の歪における散乱パターン

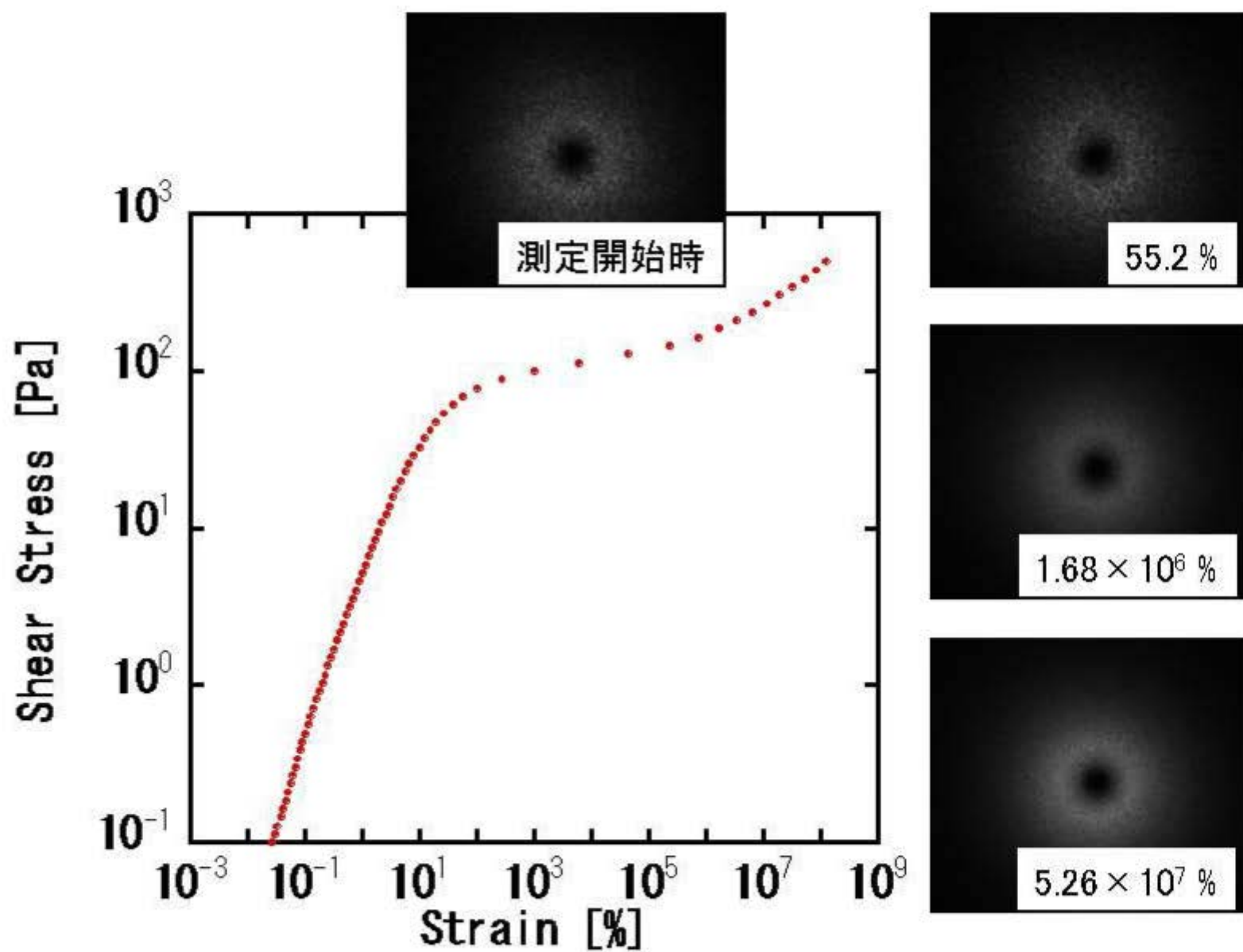


図Ⅱ-29. PNIPAMの吸着量が13.3 mg/gのシリカサスペンションを用いて調製したエマルジョンの応力-歪曲線と任意の歪における散乱パターン



図Ⅱ-30. PNIPAMの吸着量が58.7 mg/gのシリカサスペンションを用いて調製したエマルションの応力-歪曲線と任意の歪における散乱パターン





図Ⅱ-31. PNIPAMの吸着量が97.4 mg/gのシリカサスペンションを用いて調製したエマルションの応力-歪曲線と任意歪における散乱パターン

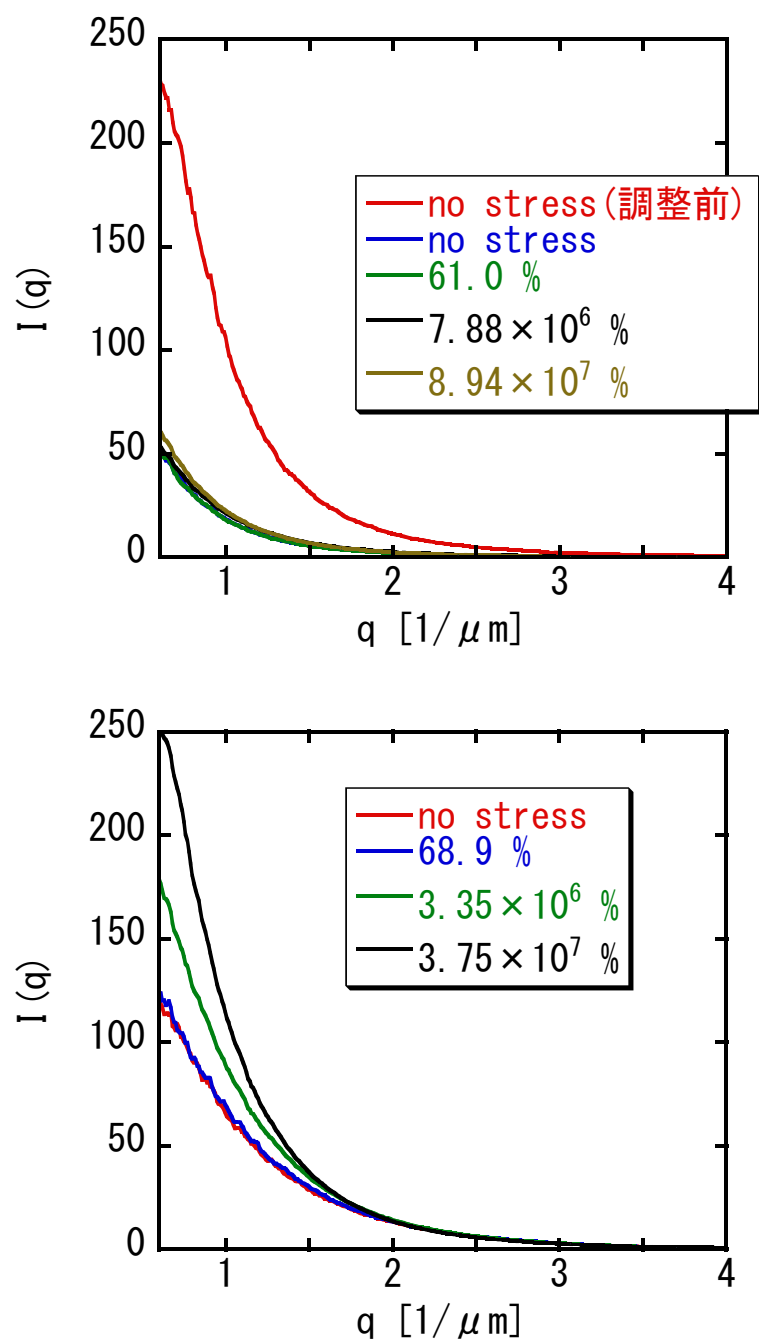


図 I -32 PNIPAMの吸着量が0 mg/g(上段)と13.3 mg/g(下段)のシリカサスペンションを用いて調製したエマルションの応力-歪曲線の任意の歪における散乱曲線

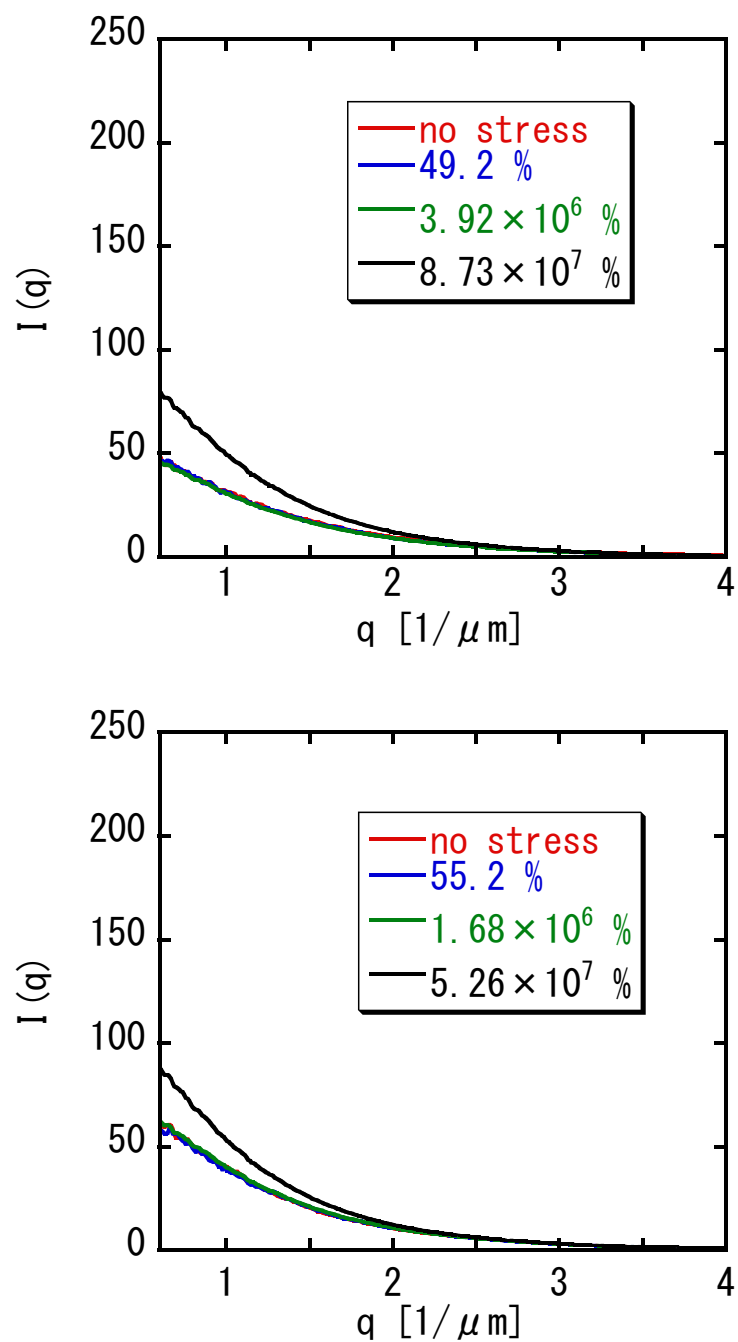


図 I -33 PNIPAMの吸着量が58.7 mg/g(上段)と97.4 mg/g(下段)のシリカサスペンションを用いて調製したエマルションの応力-歪曲線の任意の歪における散乱曲線

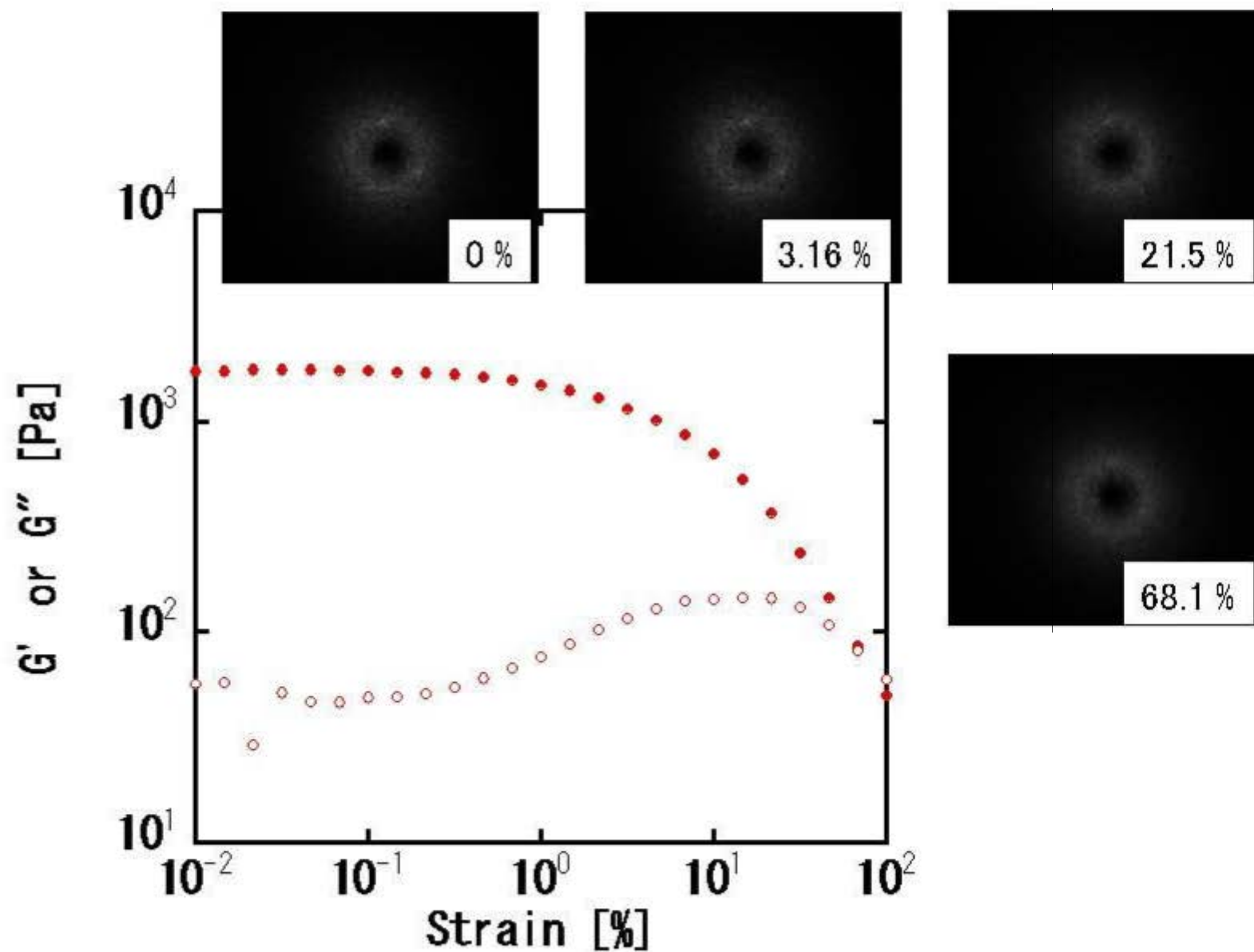
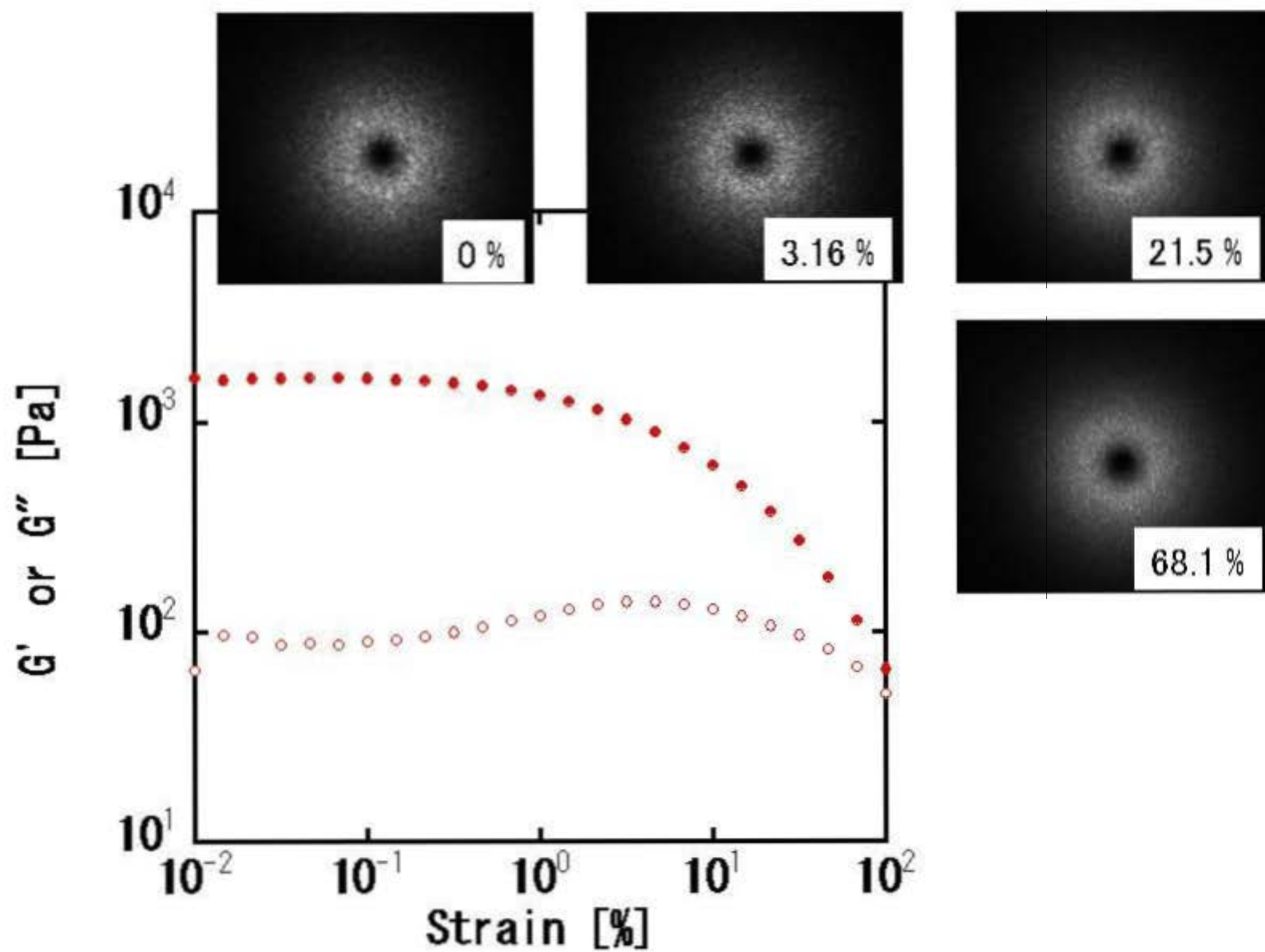
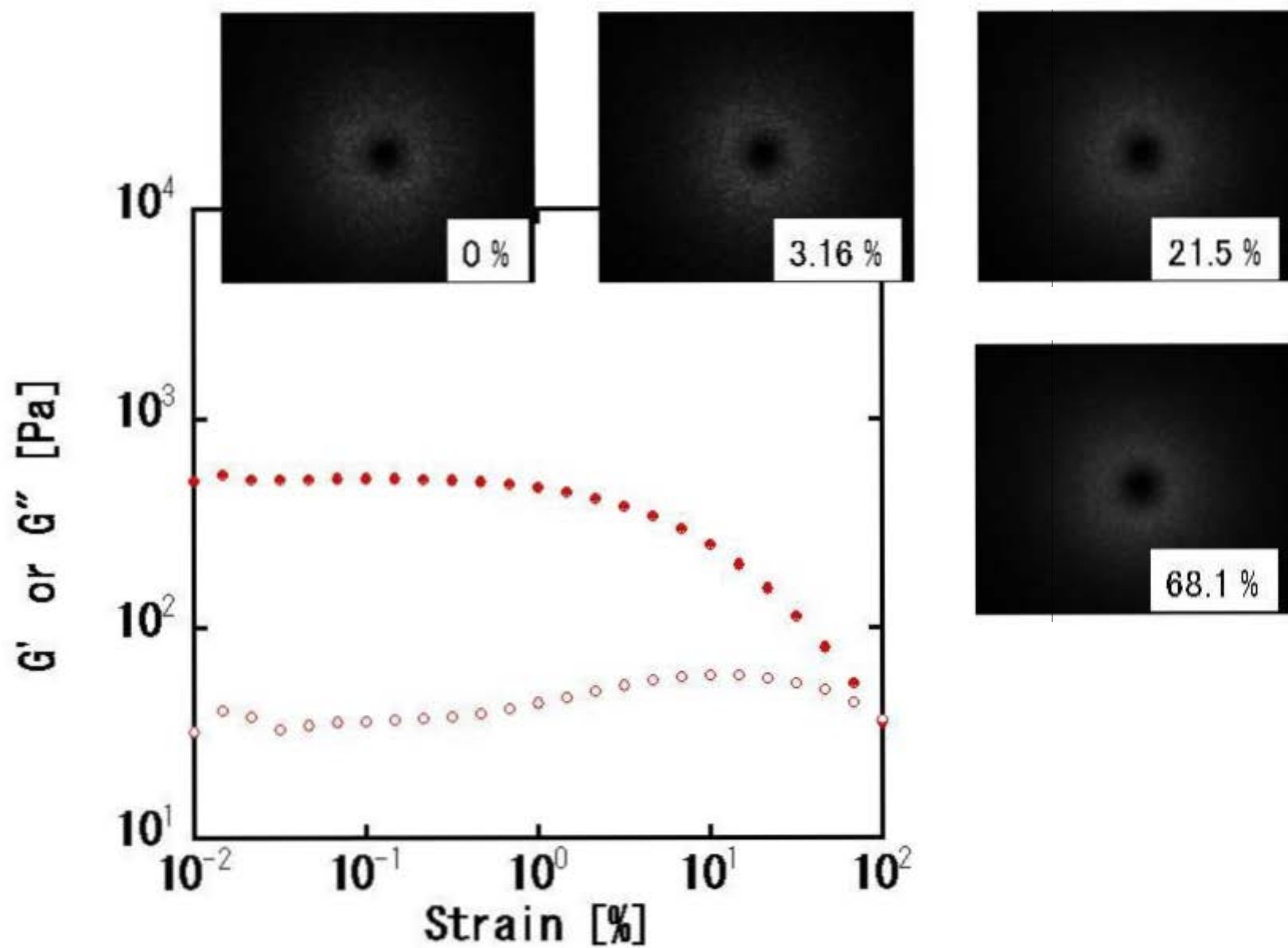


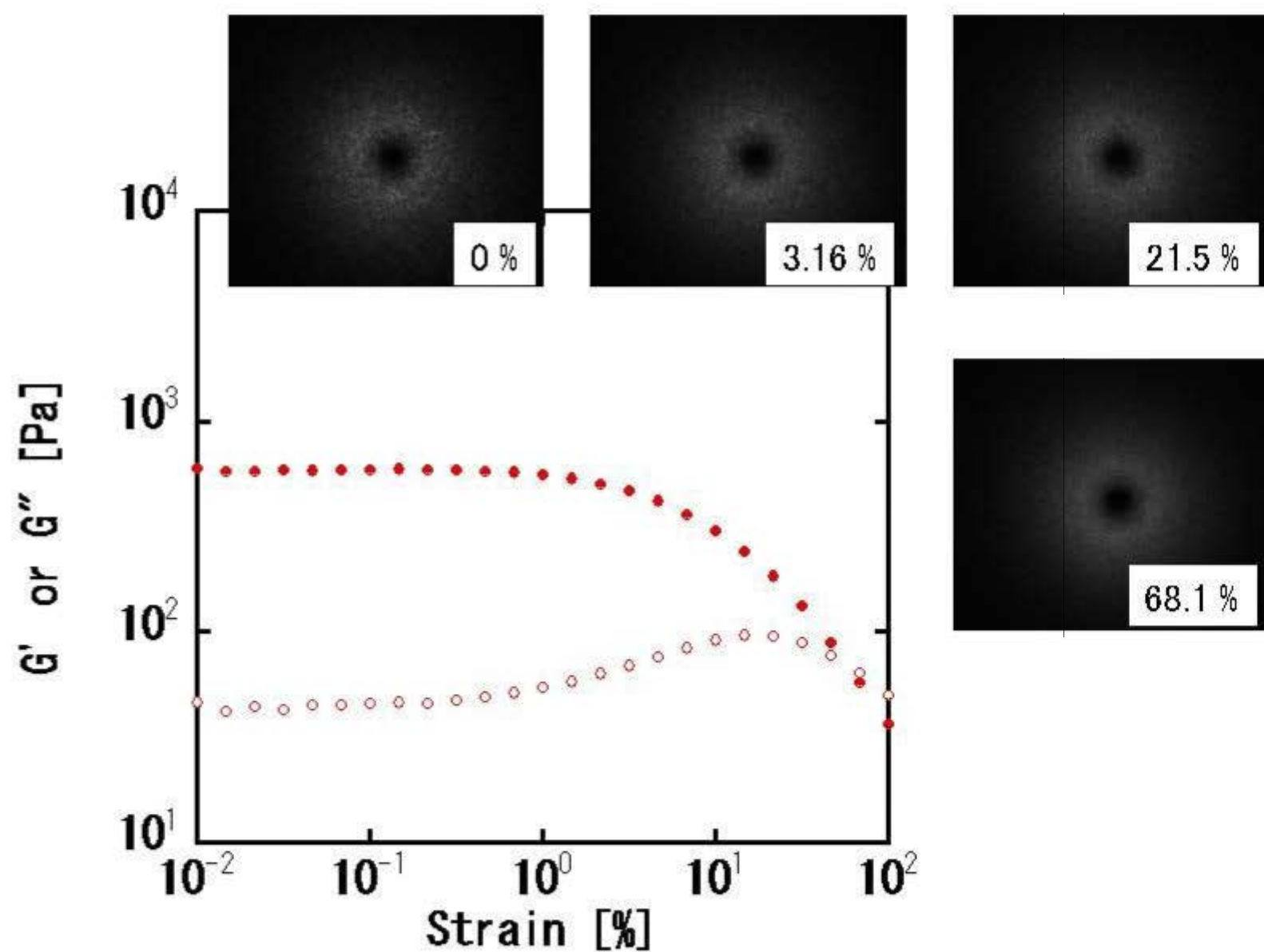
図 II-34. PNIPAMの吸着量が0 mg/gのシリカサスペンションを用いて調製したエマルションの動的粘弾性の歪依存性と任意の歪における散乱パターン( $G'$ :●、 $G''$ :○)



図Ⅱ-35. PNIPAMの吸着量が $13.3 \text{ mg/g}$ のシリカサスペンションを用いて調製したエマルジョンの動的粘弾性の歪依存性と任意の歪における散乱パターン( $G'$  ●、 $G''$  ○)



図Ⅱ-36. PNIPAMの吸着量が58.7 mg/gのシリカサスペンションを用いて調製したエマルションの動的粘弾性の歪依存性と任意の歪における散乱パターン( $G'$ :●、 $G''$ :○)



図Ⅱ-37. PNIPAMの吸着量が97.4 mg/gのシリカサスペンションを用いて調製したエマルションの動的粘弾性の歪依存性と任意の歪における散乱パターン( $G'$ :●、 $G''$ :○)



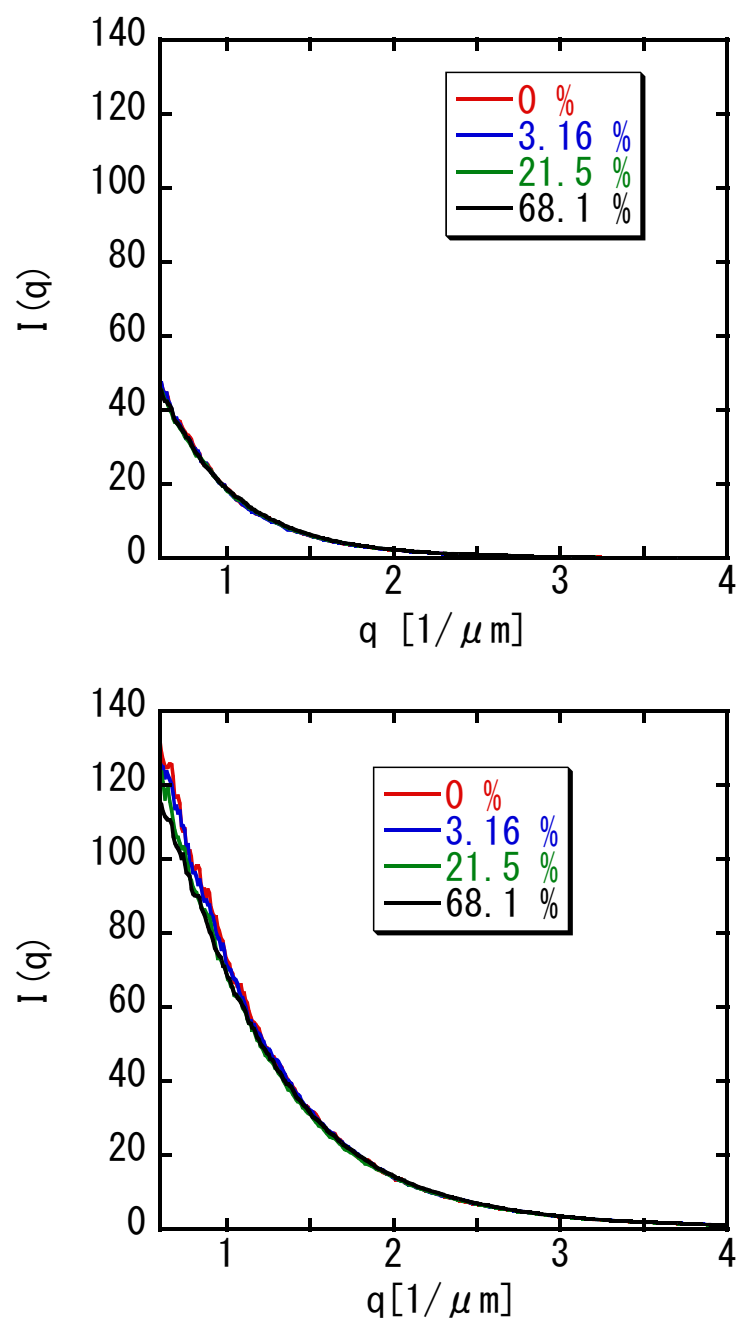


図 I -38 PNIPAMの吸着量が0 mg/g(上段)と13.3 mg/g(下段)のシリカサスペンションを用いて調製したエマルションの動的粘弾性の歪依存性の任意の歪における散乱曲線

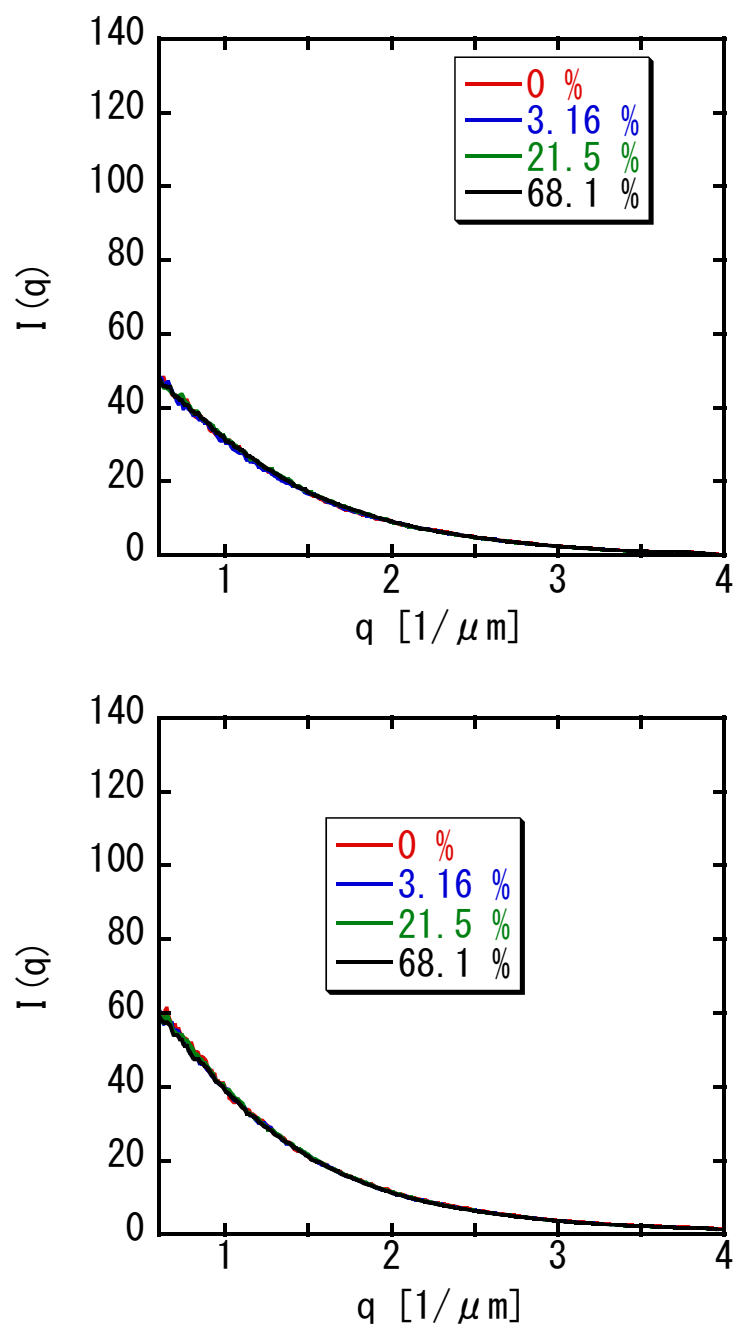


図 I -39 PNIPAMの吸着量が58.7 mg/g(上段)と97.4 mg/g(下段)のシリカサスペンションを用いて調製したエマルションの動的粘弾性のひずみ依存性の任意の歪における散乱曲線

### 3-8 シリカの仕込み量を 0.01、0.05、0.1 および 0.3g と変化した場合

シリカの仕込み量を 0.01、0.05、0.1 および 0.3g に変化させたときの、PNIPAM 仕込み量およびシリカ 1g あたりの PNIPAM の吸着量(As)の関係を表Ⅱ - 4 に示す。シリカの仕込み量を変化させてもこの濃度領域の PNIPAM はほとんどシリカに吸着した。

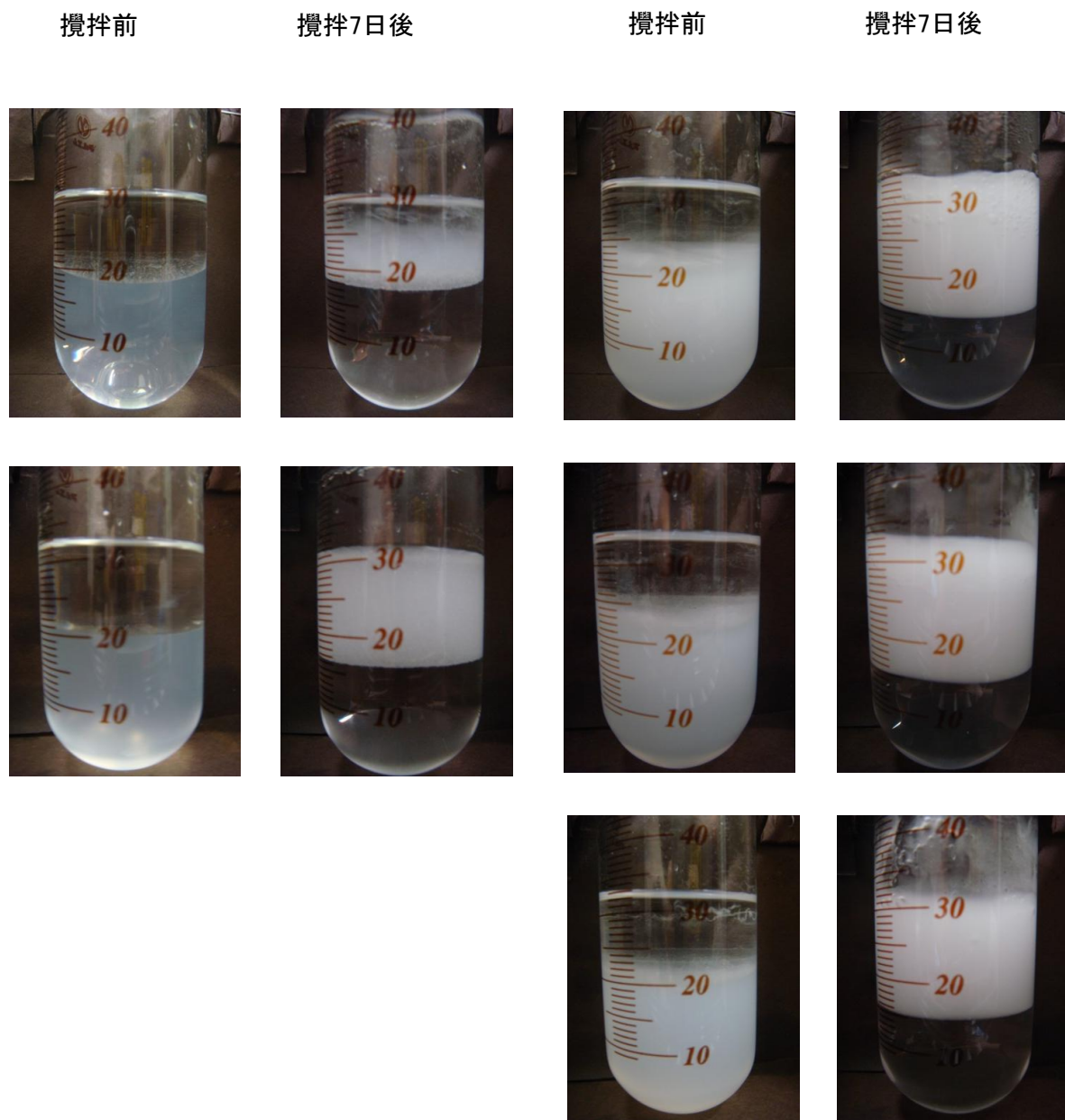
表Ⅱ - 4. シリカおよび PNIPAM の仕込み量とシリカへの PNIPAM の吸着量 (As) の関係

PNIPAM 仕込み量 [g]	シリカ 1g あたりの PNIPAM の吸着量 As [mg/g]
シリカ仕込み量 0.01g	
0	0
0.001	100
シリカ仕込み量 0.05g	
0	0
0.001	14.0
0.005	96.0
シリカ仕込み量 0.1g	
0	0
0.002	14.0
0.01	97.0
シリカ仕込み量 0.3g	
0	0
0.00025	0.8
0.001	3.3
0.003	4.7
0.01	27.3
0.015	40.3
0.02	58.0

表Ⅱ - 4 の PNIPAM の吸着したシリカサスペンションを用いて調製したエマルションの調製前および調製 7 日後のエマルションの写真を図Ⅱ - 40 から図Ⅱ - 42 までに、 $\phi_{\text{rel}}$  および  $\phi$  を表Ⅱ - 5 に示す。シリカ 0.01g のときシリカのみではほとんど乳化できておらず、PNIPAM の吸着量が 100 mg/g のときエマルションは調製できたが液滴のサイズは目視で確認できるほど大きかったため、これ以降評価は行っていない。その他の仕込み量のシリカでは乳化剤の種類によらず O/W 型エマルションが調製でき、ほとんどすべてのオイルを乳化した。 $\phi_{\text{rel}}$  が少し小さいものもあるが、攪拌開始後すぐにエマルションできたことにより系の粘度が上昇し、上部まで十分に攪拌できなかったことが原因だと考え

表Ⅱ - 5. シリカの仕込み量および PNIPAM の吸着量と  $\phi_{\text{rel}}$  および  $\phi$  の関係

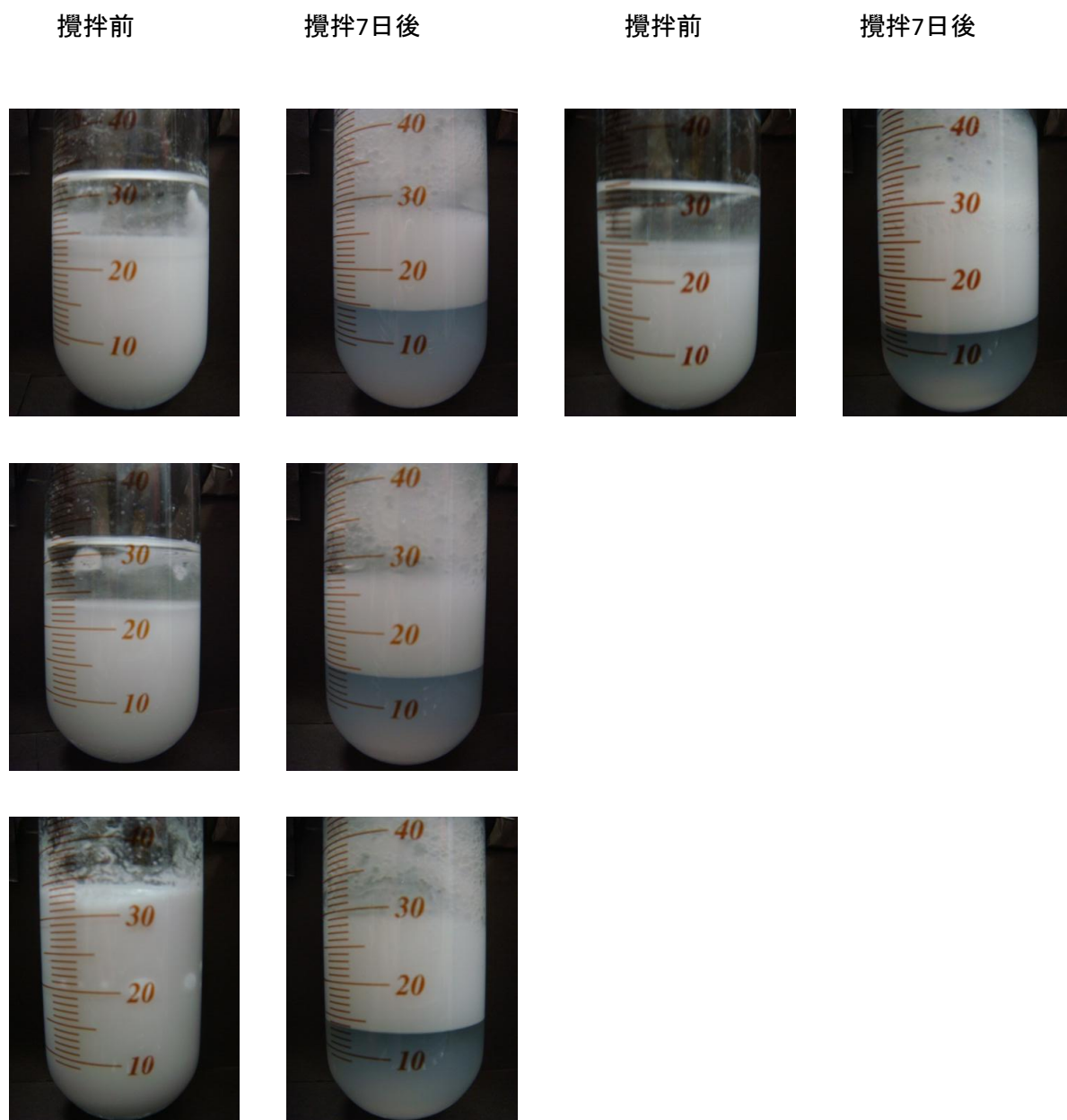
PNIPAM 吸着量 [mg/g]	$\phi_{\text{rel}}$	$\phi$
シリカ仕込み量 0.05g		
0	1.00	0.87
14.0	0.89	0.76
96.0	0.98	0.78
シリカ仕込み量 0.1g		
0	0.99	0.81
14.0	1.00	0.76
97.0	0.98	0.74
シリカ仕込み量 0.3g		
0	0.98	0.85
0.8	0.97	0.94
3.3	0.99	0.90
4.7	0.99	0.84
27.3	0.98	0.87
40.3	1.00	0.74
58.0	0.82	0.62



図Ⅱ-40 シリカの仕込み量が0.01g(左側)でPNIPAMの吸着量が0 mg/g(上段)、100 mg/g(下段)、およびシリカの仕込み量が0.05g(右側)でPNIPAM吸着量が0 mg/g(上段)、14.0 mg/g(中段)および96.0 mg/g(下段)シリカサスペンションを用いて調製したエマルションの攪拌前および攪拌7日後の目視観察写真



図Ⅱ-41 シリカの仕込み量が0.1g(左側)でPNIPAMの吸着量が0 mg/g(上段)、14.0 mg/g(中段)、97.0 mg/g(下段)およびシリカの仕込み量が0.3g(右側)でPNIPAM吸着量が0 mg/g(上段)、0.8 mg/g(中段)および3.3 mg/g(下段)シリカサスペンションを用いて調製したエマルションの攪拌前および攪拌7日後の目視観察写真



図Ⅱ - 42 シリカの仕込み量が0.3gでPNIPAMの吸着量が4.7 mg/g (左上段)、27.3 mg/g (左中段)、40.3 mg/g (左下段) および58.0 mg/g (右上段) のシリカサスペンションを用いて調製したエマルションの攪拌前および攪拌7日後の目視観察写真



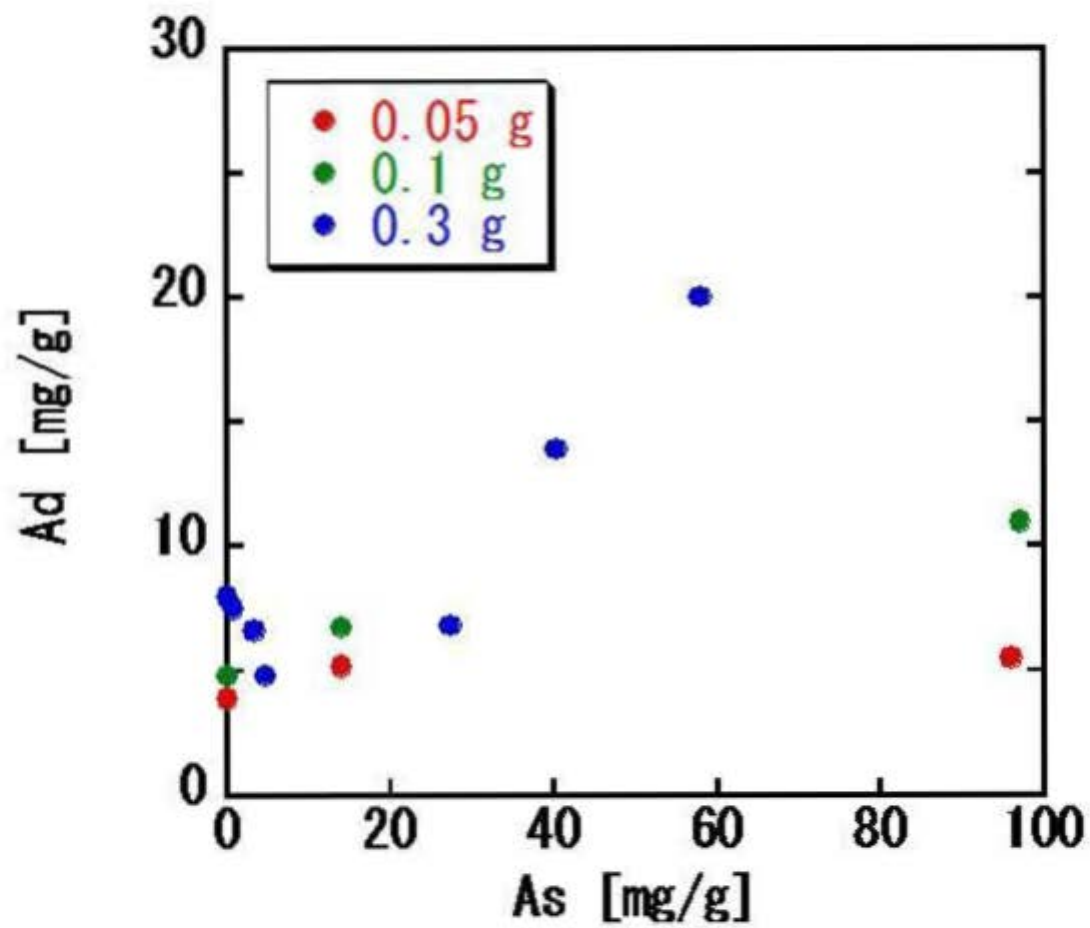
られる。また、 $\phi$ はPNIPAM吸着量の増加に伴い減少し、シリカの仕込み量が高い方が低くなる傾向がある。

表Ⅱ-4のPNIPAMの吸着したシリカサスペンションを用いて調製したエマルションの乳化剤の吸着量を図Ⅱ-43に示す。シリカの仕込み量が増加するほど乳化剤の吸着量は増加したが、乳化剤の吸着する割合は減少した。また、シリカの仕込み量が0.05gのとき、PNIPAMの吸着により乳化剤の吸着量は増加し、PNIPAMの吸着量が14.0 mg/gおよび96.0 mg/gで乳化剤はほとんどすべて吸着した。0.1gのとき、PNIPAMの吸着量の増加に伴い乳化剤の吸着量は増加し、97.0 mg/gで乳化剤がほとんどすべて吸着した。0.3gのときはPNIPAMの吸着量が27.3mg/g以下ではほぼ一定であり、PNIPAMの吸着量が27.3 mg/gを超えると乳化剤の吸着量は増加した。

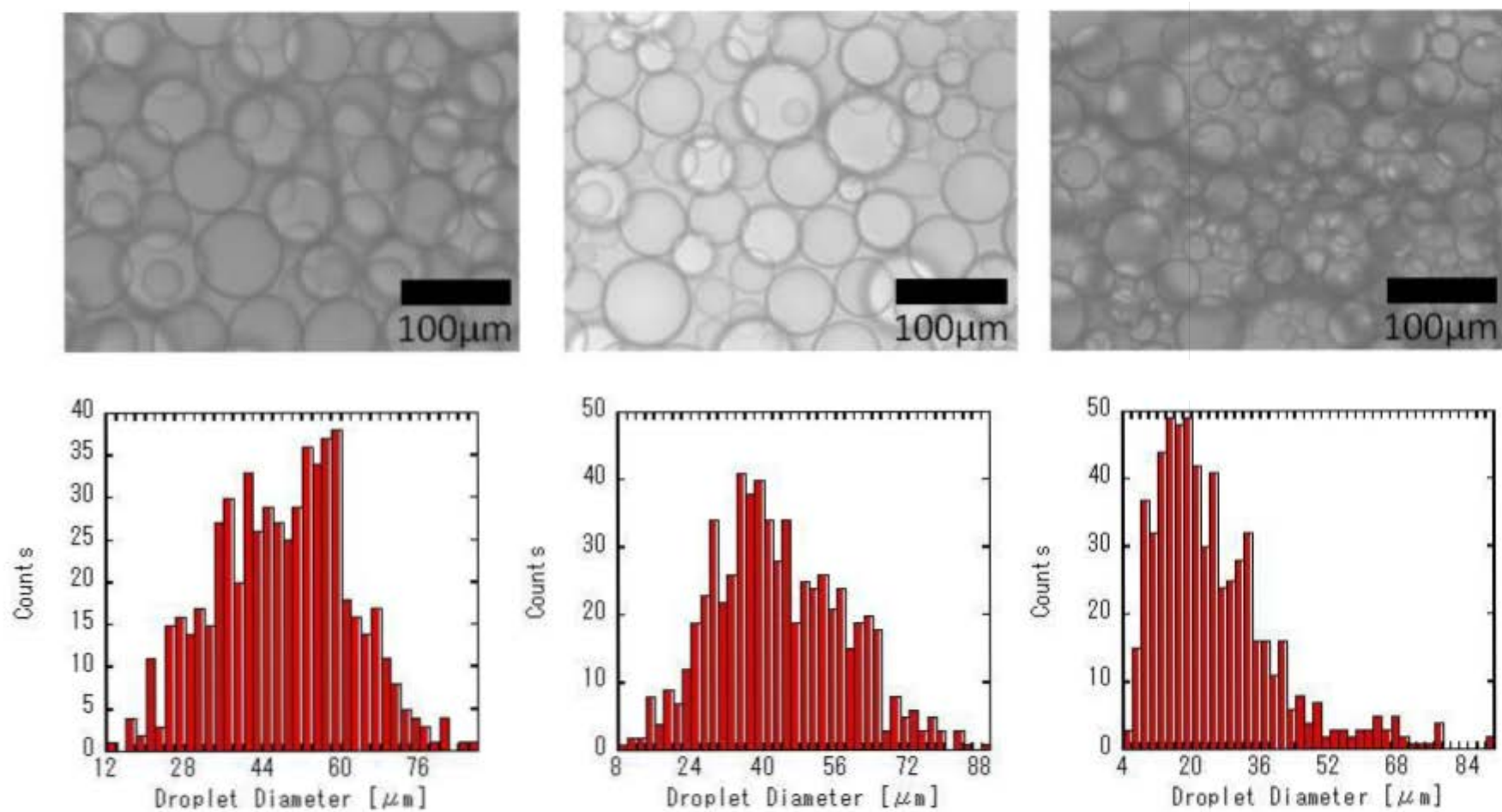
表Ⅱ-4のPNIPAMの吸着したシリカサスペンションを用いて調製したエマルションの攪拌7日後の液滴径画像および液滴径のヒストグラムを図Ⅱ-44からⅡ-48に、エマルションの液滴の平均液滴径 $D_z$ を表Ⅱ-6に示す。攪拌後7日間の経時変化に対して液滴径および液滴径分布にほとんど変化はなかったことから合一などに対して安定と考えられる。シリカの仕込み量の増加とともに液滴径は減少した。液滴径はシリカの仕込み量が0.05gのときPNIPAMの吸着量によらず、ほぼ一定であった。0.1gのときPNIPAMの吸着量とともに液滴径は減少した。0.3gのときはPNIPAMの吸着量が27.3 mg/g以下のとき液滴径はほぼ一定の値をとり、PNIPAMの吸着量が27.3 mg/gを超えると液滴径はPNIPAMの吸着量の増加とともに減少した。また、液滴が複数連なったようないびつな形の液滴が観察されたが、PNIPAMの吸着量の増加とともにいびつな形の液滴の数は減少した。いびつな形の液滴の数はシリカの仕込み量が0.05gのときシリカのみの場合でもいびつな形の液滴の数は少なかった。また、シリカの仕込み量が増えるといびつな液滴の数は増加した。このことから3-2で述べたように疎水性の高い粒子を用いた場合にいびつな形の液滴が多く観察されるのは、疎水的な非吸着粒子が多く存在することが要因だと考えられる。

表Ⅱ - 6. シリカの仕込み量および PNIPAM の吸着量と攪拌 7 日後の平均液滴径(Dz)の関係

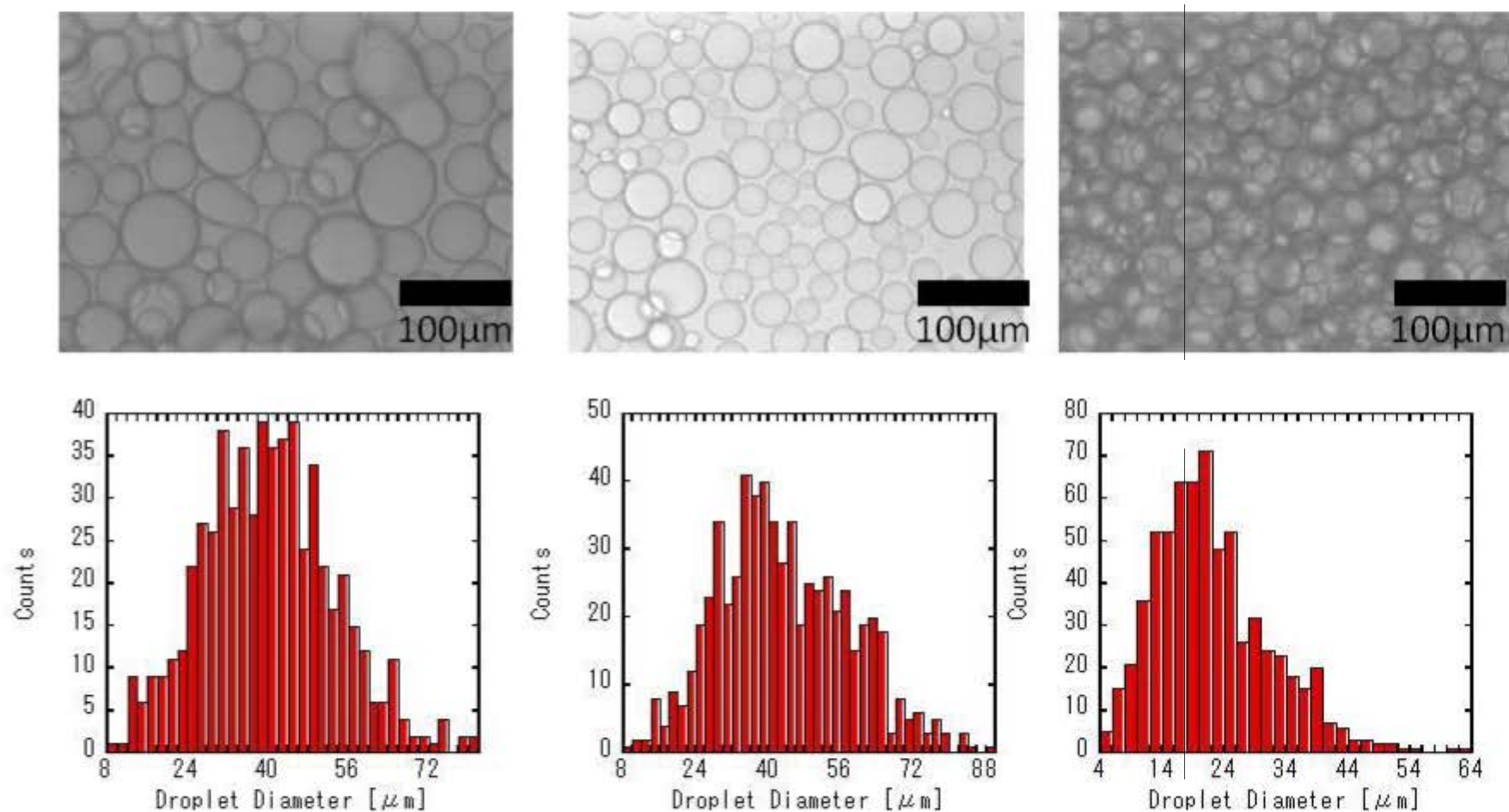
PNIPAM の吸着量 [mg/g]	平均液滴径 (Dz) [ $\mu$ m]
シリカの仕込み量 0.05g	
0	55.0
14.0	52.7
96.0	54.4
シリカの仕込み量 0.1g	
0	48.1
14.0	36.2
97.0	30.0
シリカの仕込み量 0.3g	
0	34.3
0.8	37.5
3.3	37.6
4.7	33.3
27.3	35.3
40.3	26.6
58.0	22.6



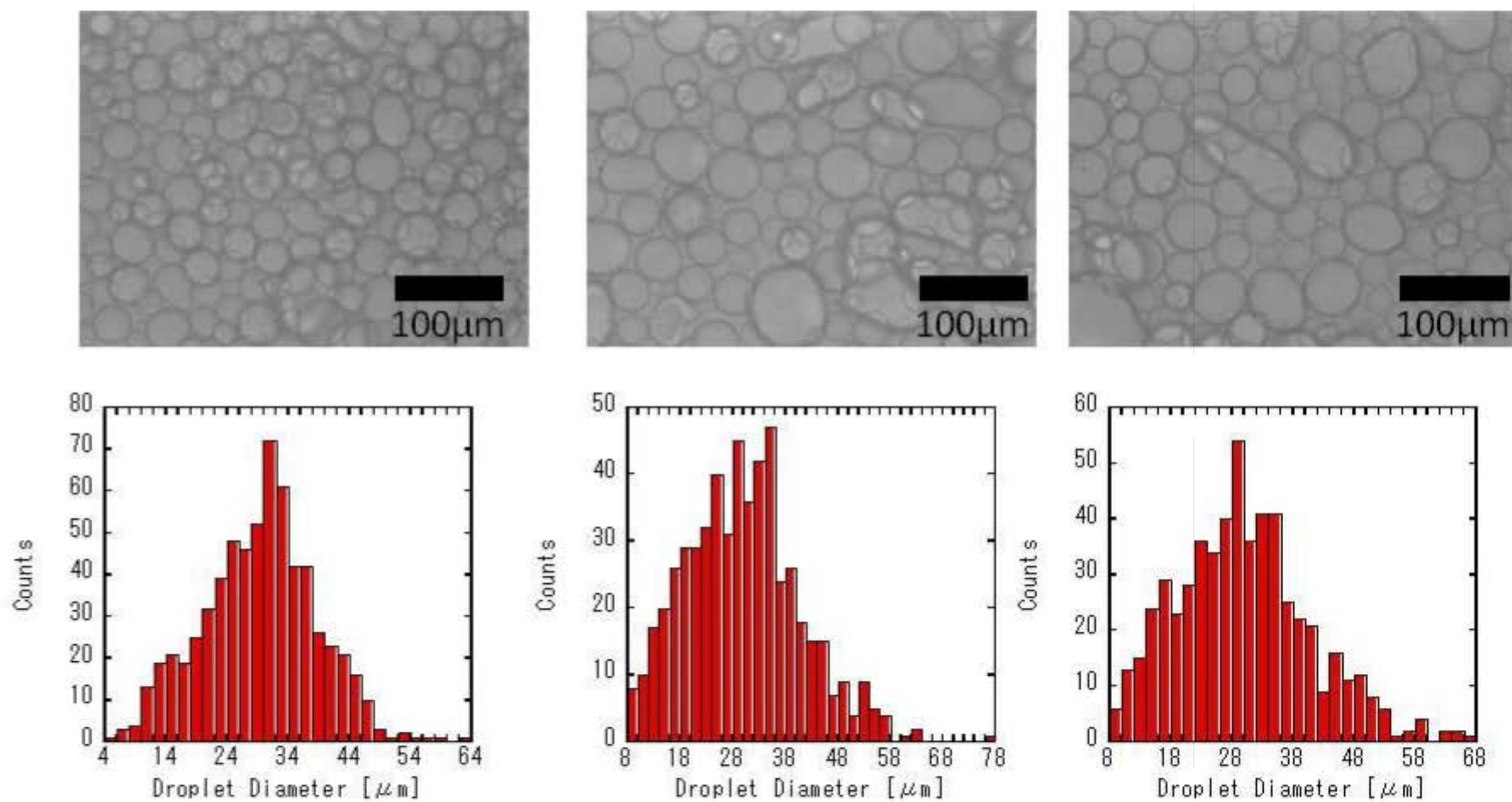
図Ⅱ-43. シリカの仕込み量変化による乳化剤のシリコーンオイルへの吸着量( $A_d$ )とシリカへのPNIPAMの吸着量( $A_s$ )のプロット



図Ⅱ-44. シリカの仕込み量が0.05gでPNIPAMの吸着量が0 mg/g(左)、14.0 mg/g(中)および96.0 mg/g(右)のシリカサスペンションを用いて調製したエマルションの攪拌7日後の光学顕微鏡画像およびヒストグラム

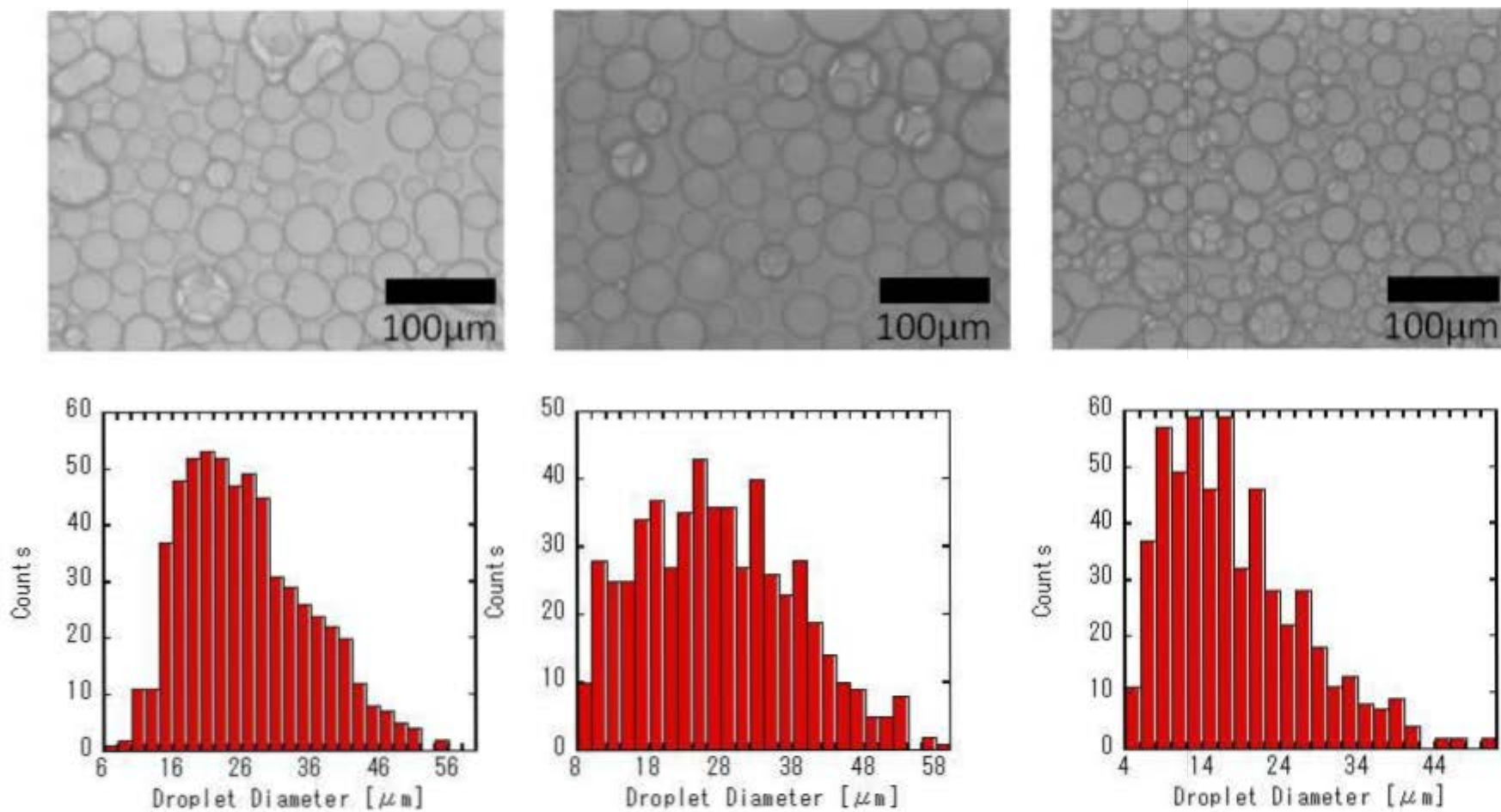


図Ⅱ-45. シリカの仕込み量が0.1gでPNIPAMの吸着量が0 mg/g(左)、14.0 mg/g(中)および97.0 mg/g(右)のシリカサスペンションを用いて調製したエマルションの攪拌7日後の光学顕微鏡画像およびヒストグラム



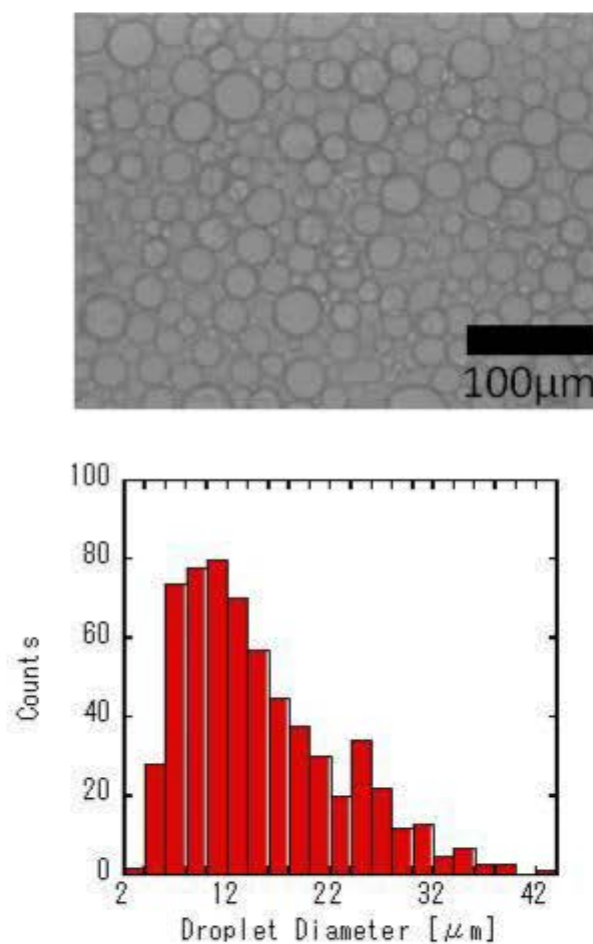
図Ⅱ-46. シリカの仕込み量が0.3gでPNIIPAMの吸着量が0 mg/g(左)、0.8 mg/g (中)および3.3 mg/g(右)のシリカサスペンションを用いて調製したエマルションの攪拌7日後の光学顕微鏡画像およびヒストグラム





図Ⅱ-47. シリカの仕込み量が0.3gでPNIPAMの吸着量が4.7 mg/g(左)、27.3 mg/g(中)および40.3 mg/g(右)のシリカサスペンションを用いて調製したエマルションの攪拌7日後の光学顕微鏡画像およびヒストグラム





図Ⅱ-48. シリカの仕込み量が0.3gでPNIPAMの吸着量が58.0 mg/gのシリカサスペンションを用いて調製したエマルションの攪拌7日後の光学顕微鏡画像およびヒストグラム

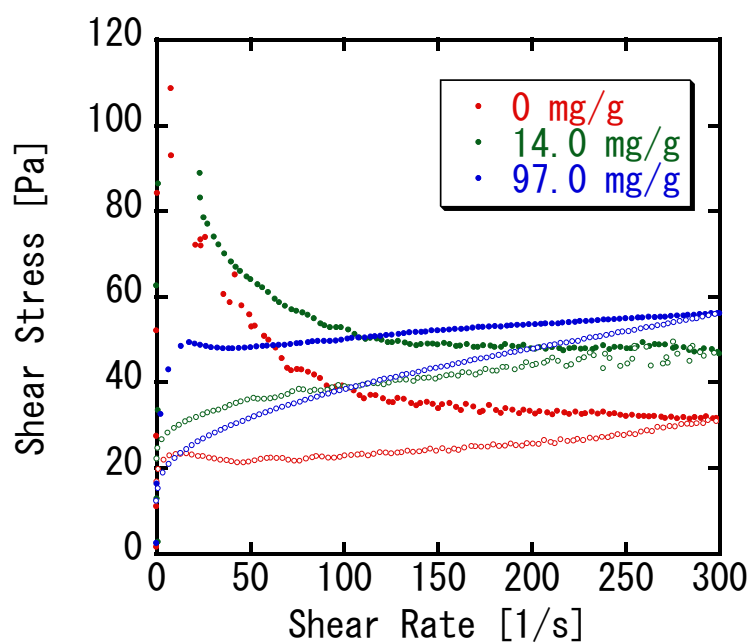
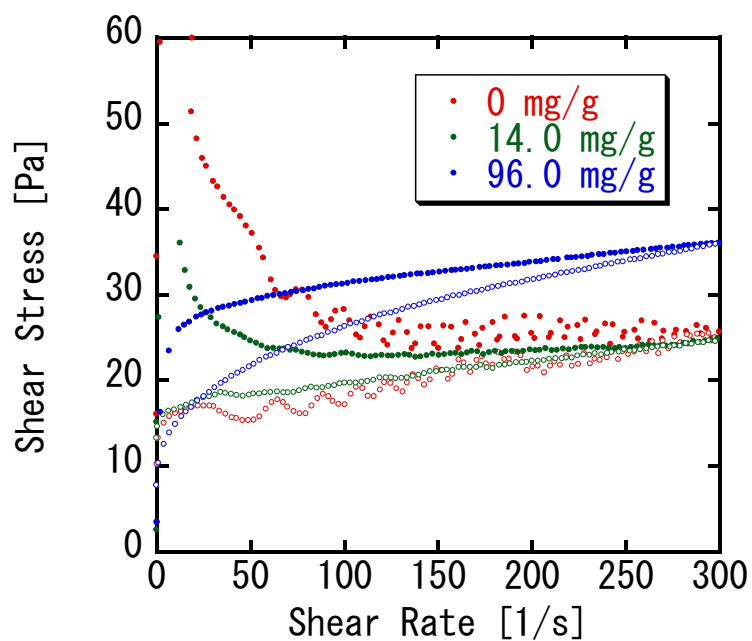
表Ⅱ - 4 の PNIPAM の吸着したシリカサスペンションを用いて調製したエマルションのヒステリシス曲線を図Ⅱ - 49 と図Ⅱ - 50 に示す。全てのエマルションにおいて負のヒステリシスが観察された。シリカの仕込み量が 0.05g で PNIPAM 吸着量が 96.0 mg/g とシリカの仕込み量が 0.1g で PNIPAM の吸着量が 97.0 mg/g のとき、せん断速度を上昇させる際に、せん断速度の増加に伴い、応力は増加した。その他のシリカの仕込み量および PNIPAM の仕込み量では、せん断速度の増加に対して応力は減少した。シリカの仕込み量が 0.15g のときも PNIPAM の吸着量が 97.4 mg/g のとき応力はせん断速度の上昇に伴い増加したことから、乳化剤の種類、すなわち PNIPAM の吸着量によって変化することが考えられる。

表Ⅱ - 4 の PNIPAM の吸着したシリカサスペンションを用いて調製したエマルションの応力 - 歪測定結果を図Ⅱ - 51 と図Ⅱ - 52 に示す。歪に対する応力の挙動および降伏点付近での液滴の画像の様子はシリカの仕込み量が 0.15g のときとほぼ同じであった。降伏応力はシリカの仕込み量が 0.05、0.1g のとき PNIPAM の吸着量の増加とともに減少し、シリカの仕込み量が 0.3g のときは PNIPAM の吸着量によらずほぼ一定であった。また、シリカの仕込み量の増加とともに降伏応力は増加した。

表Ⅱ - 4 の PNIPAM の吸着したシリカサスペンションを用いて調製したエマルションの動的粘弾性測定の歪依存測定結果を図Ⅱ - 53 とⅡ - 54 に示す。歪に対する  $G'$  と  $G''$  の挙動はシリカの仕込み量が 0.15g とほぼ同じであった。

表Ⅱ - 4 の PNIPAM の吸着したシリカサスペンションを用いて調製したエマルションの角周波数依存測定結果を図Ⅱ - 55 とⅡ - 56 に示す。角周波数に対する  $G'$  および  $G''$  の挙動はシリカの仕込み量が 0.15g の場合とほぼ同じであった。またシリカの仕込み量の増加とともに  $G'$  は増加した。ここでシリカの仕込み量が 0.15g の界面張力の減少を用いて式(4)から考えると、シリカの仕込み量が 0.05、0.1g の  $G'$  は PNIPAM 吸着量の増加に伴い、減少すると考えられ、実際に減少した。一方、シリカの仕込み量が 0.3g のとき PNIPAM の吸着量の増加に伴い液滴径および  $\phi$  は減少し、界面張力の減少も考えると  $G'$  は減少する。ところが、PNIPAM の吸着量によらず、 $G'$  はほぼ一定であった。これは 0.15g の場合と同様に、PNIPAM 吸着量が低いときシリカ粒子同士の疎水的な相互作用

によって、強い凝集ネットワーク構造をつくるため  $G'$  がほぼ一定の値をとったと考えられる。ここで仕込み量が 0.3 g の親水性シリカを用いて調製したエマルションは PNIPAM の吸着量の増加に伴う液滴径の劇的な減少、つまりラプラス圧の増加に伴い、 $G'$  は劇的に減少し、もとは親水性シリカであるがゆえに疎水性シリカの場合とは大きく異なった。また、シリカの仕込み量が 0.1g 以下で  $G'$  がラプラス圧と  $\phi$  の関係で表わせたが、0.15g 以上で表わせなかったのはエマルション相中に存在する粒子量の増加によって疎水性シリカの凝集ネットワーク構造をつくりやすくなるためと考えられる。



図Ⅱ-49 シリカの仕込み量が0.05g(上段)と0.1g(下段)のPNIPAMの吸着したシリカサスペンションを用いて調製したエマルジョンのヒステリシス曲線(せん断速度の上昇●、下降○)

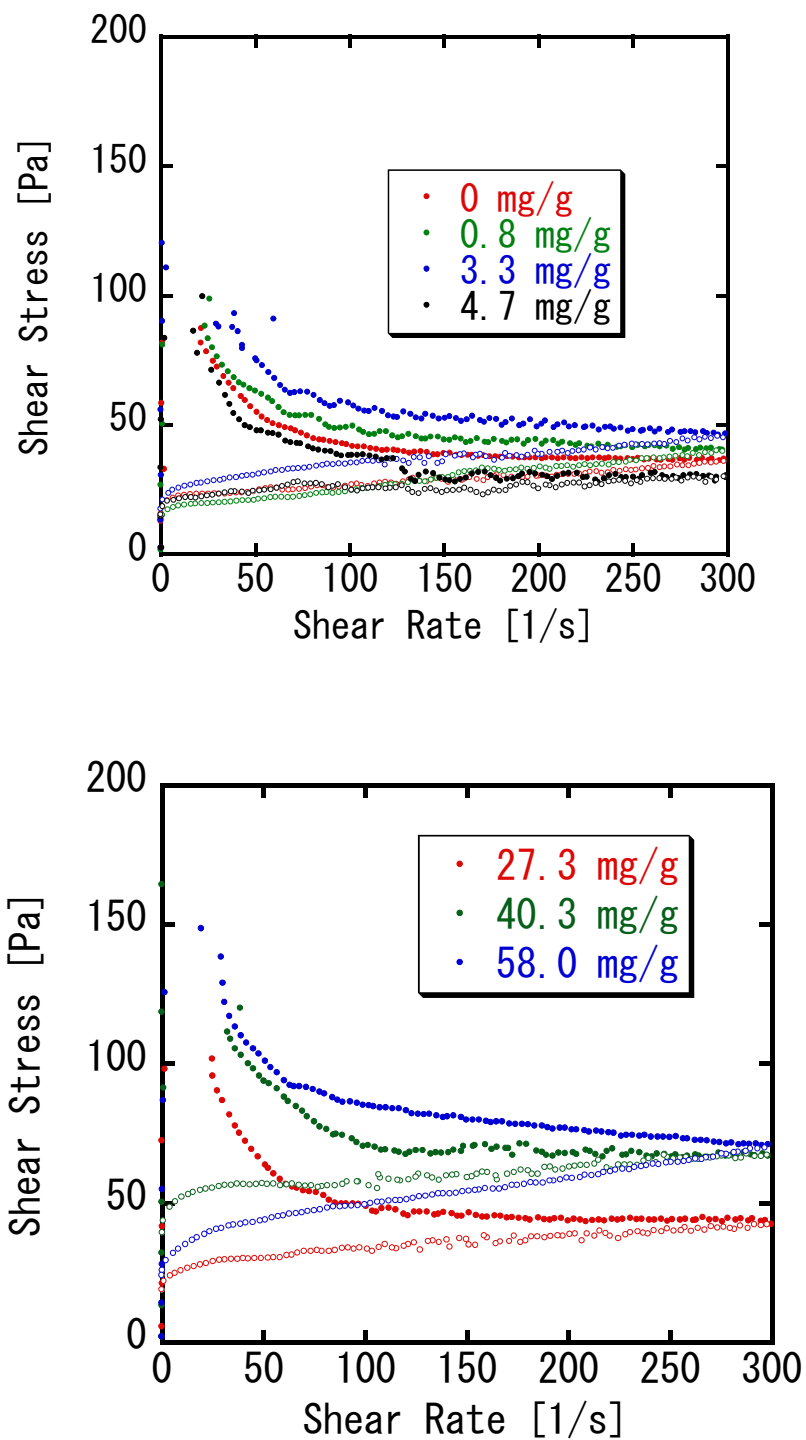
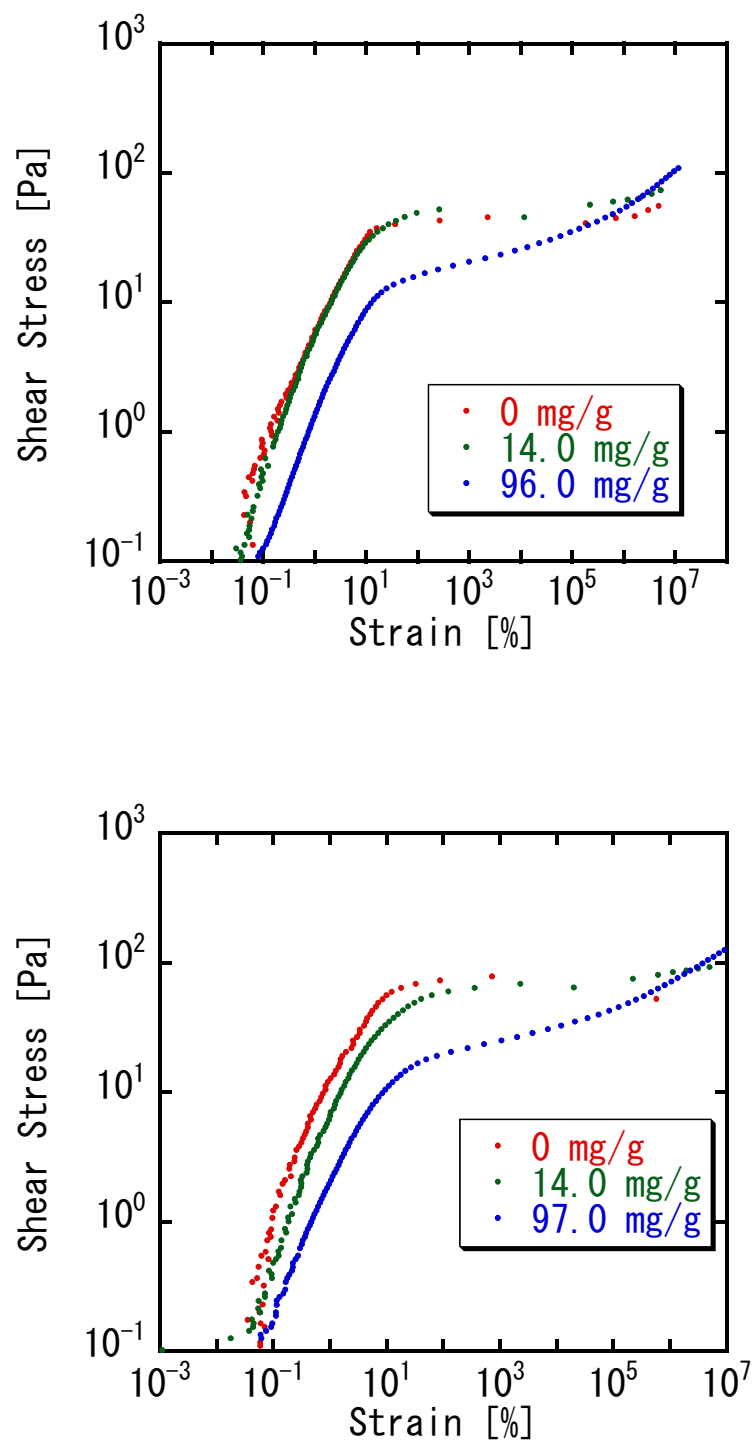
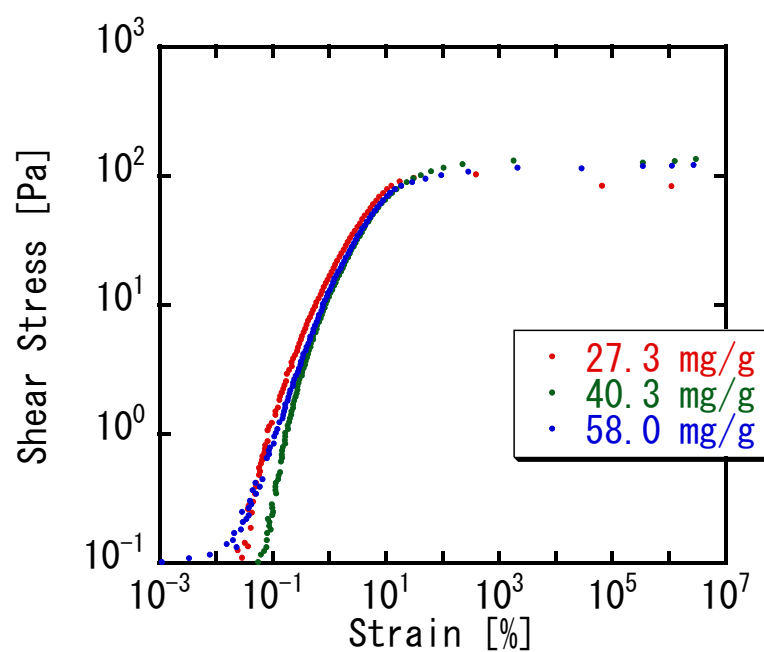
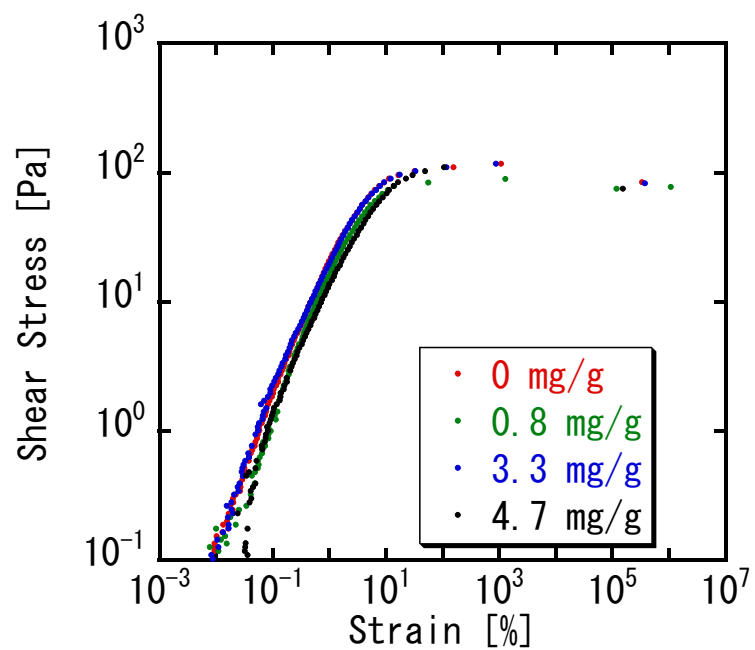


図 II -50 シリカの仕込み量が0.3g のPNIPAMの吸着したシリカサスペンションを用いて調製したエマルションのヒステリシス曲線(せん断速度の上昇●、下降○)



図Ⅱ-51 シリカの仕込み量が0.05g (上段)と0.1g (下段)のPNIPAMの吸着したシリカサスペンションを用いて調製したエマルションの応力-歪曲線



図Ⅱ-52 シリカの仕込み量が0.3gのPNIPAMの吸着したシリカサスペンションを用いて調製したエマルションの応力-歪曲線

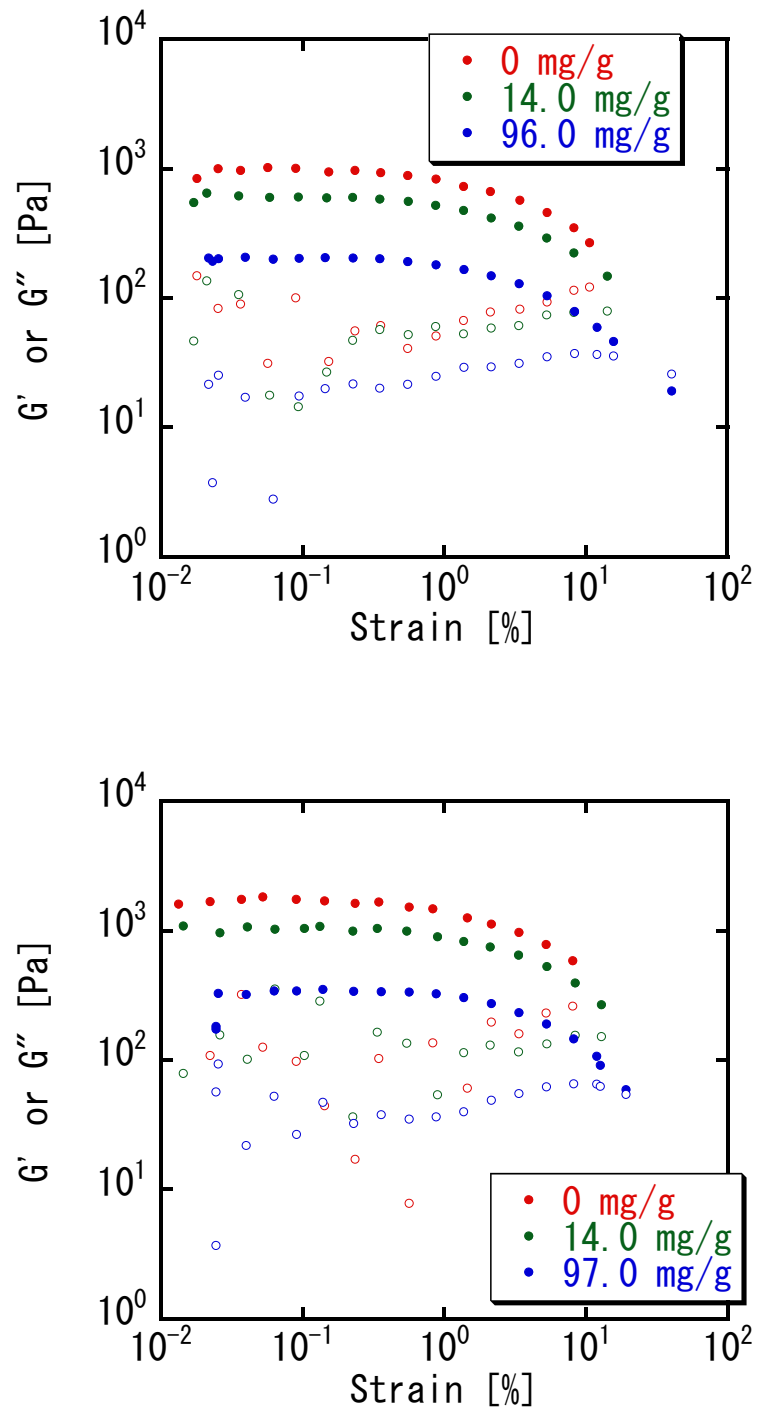


図 II -53 シリカの仕込み量が0.05g (上段)と0.1g (下段)のPNIPAMの吸着したシリカサスペンションを用いて調製したエマルジョンの動的粘弾性の歪依存性( $G'$ :●、 $G''$ :○)



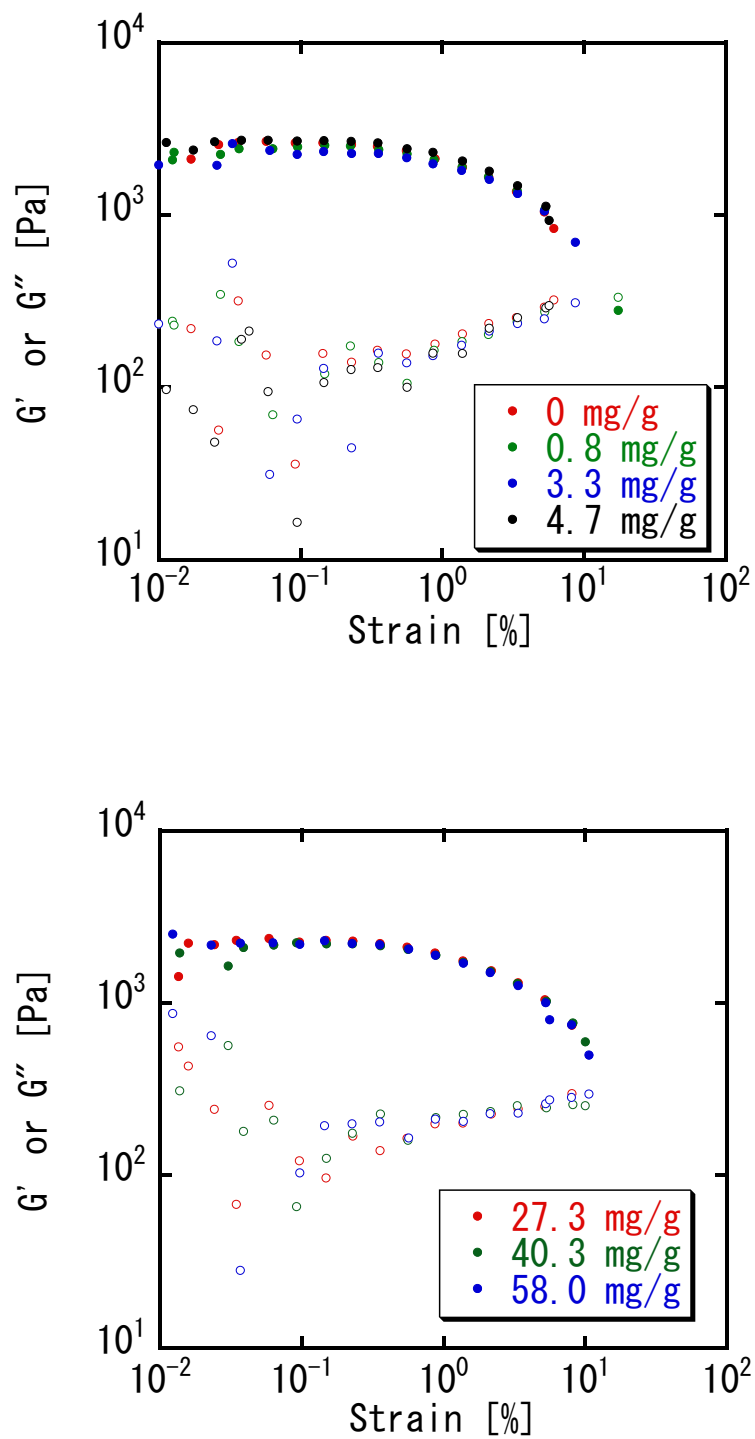


図 II -54 シリカの仕込み量が0.3g のPNIPAMの吸着したシリカサスペンションを用いて調製したエマルションの動的粘弾性の歪依存性( $G'$ :●、 $G''$ :○)

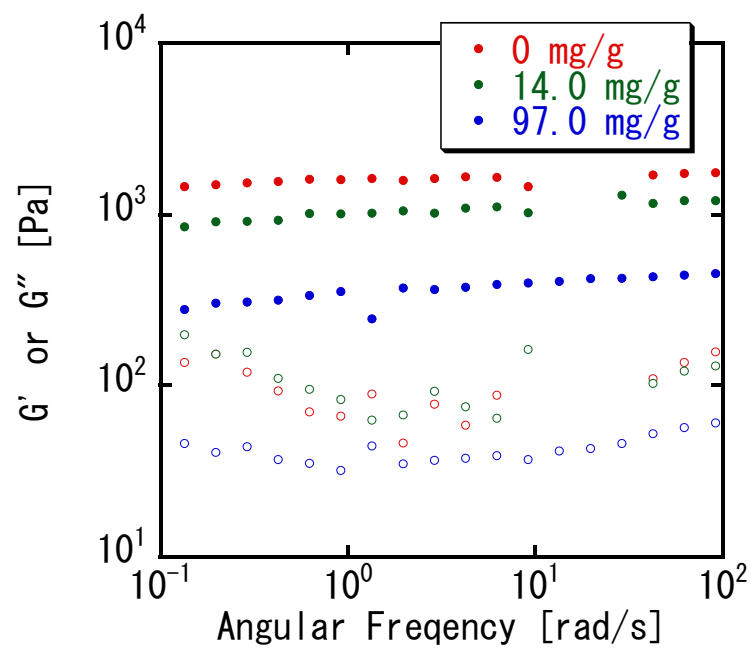
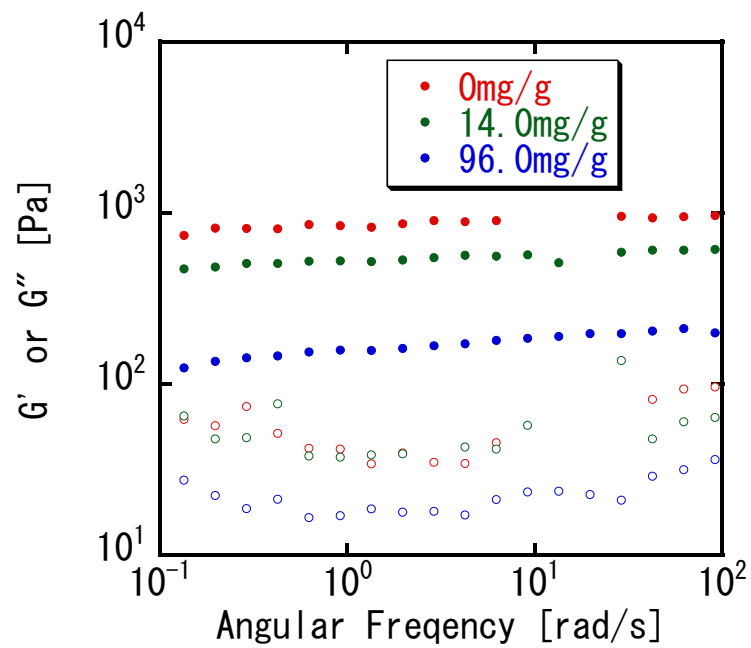


図 II -55 シリカの仕込み量が0.05g (上段)と0.1g (下段)のPNIPAMの吸着したシリカサスペンションを用いて調製したエマルションの動的粘弾性の角周波数依存性 ( $G'$ :●、 $G''$ :○)

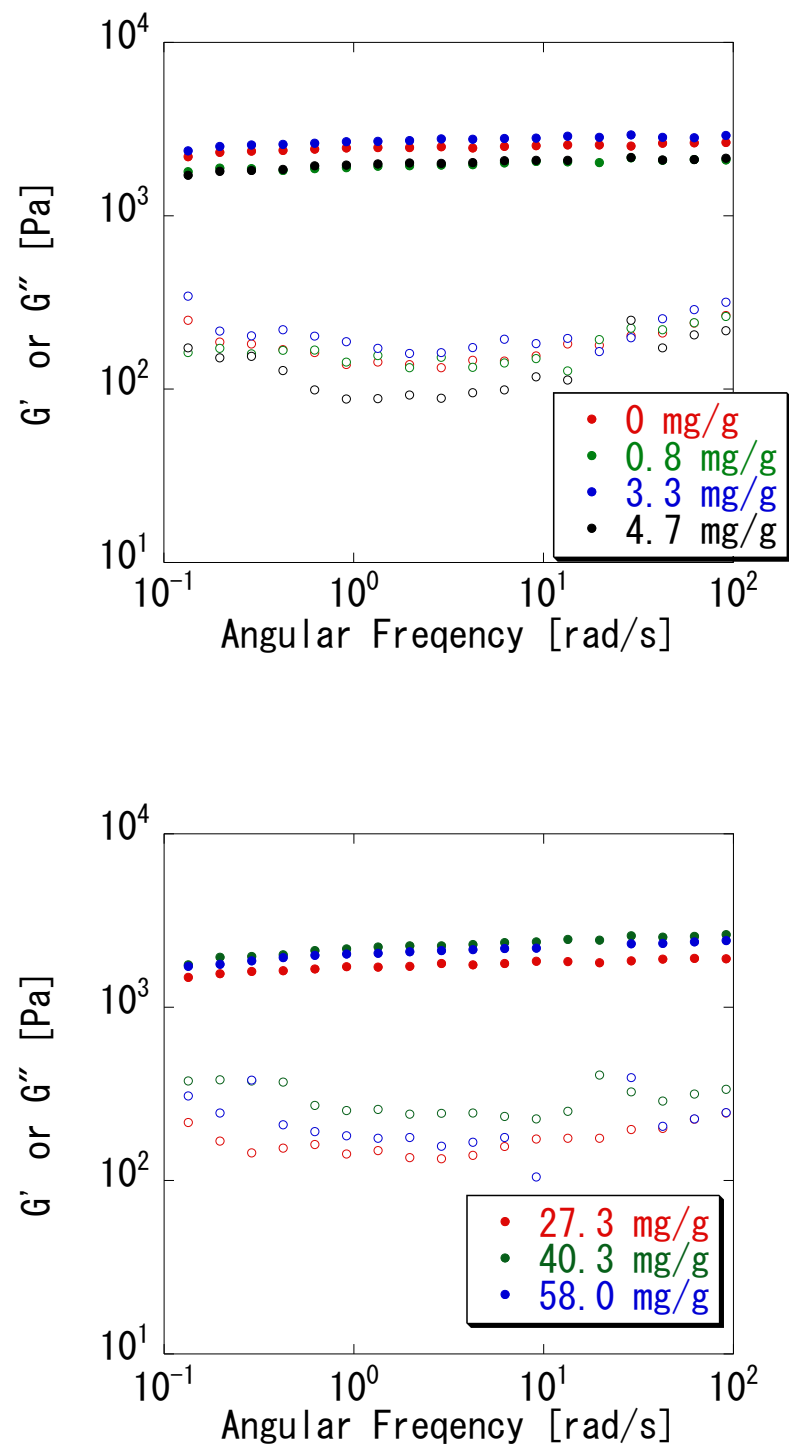


図 II -56 シリカの仕込み量が0.3g のPNIPAMの吸着したシリカサスペンションを用いて調製したエマルジョンの動的粘弾性の角周波数依存性( $G'$ :●、 $G''$ :○)

## 第4章 総括

- ・本実験で用いた乳化剤の種類によらず O/W 型エマルジョンが調製でき、またほとんどすべてのシリコンオイルを乳化できた。

- ・本実験で調製したエマルジョンは経時変化に伴う、合一に対して非常に安定であった。また、液滴画像から液滴が複数連なったようないびつな形の液滴が観察されが、PNIPAM 吸着量の増加に伴い、いびつな形の液滴の数は減少した。このいびつな形の液滴は粒子表面がより疎水性のときに観察されるものと考えられる。したがって、疎水性シリカに PNIPAM を吸着させることにより粒子表面を親水化したことによっていびつな形の液滴の数は PNIPAM の吸着量の増加とともに減少したと考えられる。

- ・PNIPAM の吸着量の増加とともに乳化剤の吸着量は増加し、乳化剤の吸着量の増加とともに液滴径および  $\phi$  は減少した。

- ・全てのエマルジョンは歪が約 10 %で降伏応力を示した。また、同時観察下における CCD カメラ画像から降伏応力後に液滴が初めて流動することが観察された。

- ・全てのエマルジョンは  $G'$  が  $G''$  より高く角周波数に依存しないことから固体的な粘弾性挙動を示した。また、ラプラス圧( $\gamma_{O/W}/Dz$ )と  $\phi$  によって  $G'$  は支配された。しかし、シリカの仕込み量が 0.15g 以上で、PNIPAM の吸着量が低いとき、エマルジョン相内でのシリカ粒子同士の疎水的な相互作用による強い凝集ネットワーク構造の形成を示唆する結果となった。本実験において疎水性シリカを用いることによって、もとのシリカの表面基構造の違いによる評価できた。

・Rheo-SALS を用いた応力-歪測定の結果から、降伏応力を超えても各散乱パターンに変化はなかった。これは光の領域では捉えられない変化しか起こっていないものと考えられる。しかし、非常に高い歪において散乱パターンは変化し、散乱強度は増加した。これは高い歪によってシリカの凝集構造の崩壊によって散乱パターンが変化したためである。

## 今後の展望

・シリコーンオイル、水、シリカの順番で密度が高くなっており、シリカはシリコーンオイル中で比較的早く沈降することから、W/O 型エマルションができるとき乳化剤の吸着量を求めることができなかった。したがってオイル密度が高いものを用いれば比較的簡単に乳化剤の吸着量が求まると考えられる。乳化剤の吸着量が求まれば吸着による議論もできるだろう。

・シリカを水に分散させた研究で、疎水性シリカ粒子に PNIPAM が吸着することによって、シリカ表面の親水 - 疎水を変化させ、調製したエマルションの物性に変化することがわかった。しかし、非吸着粒子が存在することによって、その物性に影響を与えている可能性も否めない。今後、非吸着粒子が存在しない、つまり乳化剤がすべて吸着した状況下でのエマルションのキャラクタリゼーションが行えればこれらの問題は解決できるだろう。さらに、液滴径、エマルション相中を占めるオイルの体積分率を固定することができれば、Pickering エマルションにおける乳化剤のレオロジーに与える影響などがより明確になるだろう。

・エマルション調製時に空気の混入が避けられずに泡が発生した。これにより乳化剤の空気への吸着による乳化剤の吸着量や $\phi$ に影響を与えていたものと考えられるため、空気の混入しない攪拌を行うとさらに良い評価ができると考えられる。

・界面付近におけるシリカの凝集構造を観察するために cryo-TEM を用いて、直接観察することも面白いと考えられる

・本実験で合一に対する非常に高い安定性や非常に高い  $G'$  を示した。また、いびつな形の液滴も数多く観察された。それら要因を探るために界面弾性率を調べるのが非常に重要になると考えられる。

- ・本研究では Rheo-SALS を行ったが非吸着粒子の存在下で行った。連続相である水相の光散乱測定を行わなければならないと考えられる。また、レオロジーの変化をこの測定では行えなかったことから、今回用いた光よりもさらに短い波長(X線や中性子線)を用いた散乱測定をする必要があると考えられる。

- ・今回用いたシリカがヒュームドシリカであったことから、もともとシリカの一次粒子同士が凝集体を形成していると考えられる。一次粒子で存在するシリカ粒子を用いて、界面付近におけるシリカの凝集が Pickering エマルションの物性に与える影響を調べることも重要になるだろう。

- ・本実験では固体粒子を用いて水 - 油のエマルションの研究を行ったが、一方の油を同じく水と混じり合わない空気を用いて、水 - 空気である泡沫の安定性やレオロジーなどの研究を行えば界面における固体粒子の役割に関する理解が深まるであろう。

## 参考文献

- (1) 早川和久、平成 10 年度、三重大学大学院博士論文
- (2) 久保田健二、平成 14 年度、三重大学卒業論文
- 3) 小澤一馬、平成 17 年度、三重大学大学院修士論文
- 4) Pickering, S. U. *J. Chem. Soc.* 91, 2001-2021, 1907.
- 5) Finkle P. ; Draper H. D. ; Hildebrand J. H. *J. Am. Chem. Soc.* 45, 2780-2788 1923.
- 6) Binks, B. P. *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* 7, 21-41. 2002.
- 7) Aveyard R. ; Binks B.P. ; Clint J. H. *Adv. Colloid Interface Soc.* 100-102 , 503-546 2003.
- 8) Justyna Frelichowska; Marie-Alexandrine Bolzinger; Yves Chevalier *J. Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Aspect* 343, 70-74, 2009.
- 9) B.R. Midmore *J. Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Aspect* 132 257-265, 1998.
- 10) B. R. Midmore *J Colloid Interface Sci.* 213, 352-359, 1999.
- 11) B.R. Midmore *J. Colloids Surf. A: Physicochem.* 145, 133-143, 1998.
- 12) Jun Wang; Fei Yang; Caifu Li; Shangying Liu and Dejun Sun *Langmuir*, 24, 10054-10061, 2008.



- 13) Z.-G. Cuia; K.-Z. Shia; Y.-Z. Cuia; B.P. Binks *J. Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Aspect* 329, 67-74, 2008.
- 14) Bernard P. Binks and Jhonny A. Rodrigues *J. Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Aspect* 345, 195-201, 2009
- 15) Bernard P. Binks; Jhonny A. Rodrigues *Langmuir* 23, 3626-3636, 2007
- 16) S. Komura; Y. Hirose; Y. Nonomura *J. Chem. Phys.* 124, 241104,1-4, 2006.
- 17) Lydiane Becu and Lazhar Benyahia *Langmuir* 25, 6678-6682, 2009.
- 18) Bernard P. Binks; Ryo Murakami; Steven P. Armes; Syuji Fujii and Andreas Schmid *Langmuir* 23, 8691-8694, 2007.
- 19) 杉田規章、平成 18 年度、三重大学大学院修士論文
- 20) N. Sugita; S. Nomura; M. Kawaguchi *J. Dispersion Sci. Technology*, 29, 931-936, 2008.
- 21) 森下力、平成 19 年度、三重大学卒業論文
- 22) Chikara Morishita; Masami Kawaguchi *J. Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Aspect* 335 138-143, 2009.
- 23) Sakiko Tsuji and Haruma Kawaguchi *Langmuir*, 24, 3300-3305, 2008.
- 24) Timothy N. Hunter; Robert J. Pugh; George V. Franks; Graeme J. Jameson *Adv. Colloid Interface Soc.* 137, 57-81, 2008.

- 25) Bastian Brugger; Brian A. Rosen, and Walter Richtering *Langmuir* 24, 12202-12208, 2008.
- 26) L. G. Torres; R. Iturbe; M. J. Snowden; B. Z. Chowdhry; S.A. Leharne *J. Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Aspect* 302, 439–448, 2007.
- 27) Huang Huang; Bo You; Shuxue Zhou; Limin Wu *J Colloid Interface Sci.* 310, 121–127, 2007
- 28) Svetlana R. Derkach *Adv. Colloid Interface Soc.* 151, 1-23, 2009
- 29) 棚橋徹、平成 4 年度、三重大大学卒業論文
- 30) 山本敬、平成 7 年度、三重大大学大学院修士論文
- 31) 杉田規章 平成 16 年度、三重大大学卒業論文
- 32) 鈴木智之 平成 19 年度、三重大大学卒業論文
- 33) T. G. Mason; J. Bibette and D. A. Weitz *Phys. Rev. Lett.* 75, 2051-2054, 1995.
- 34) 金子知央、平成 20 年度、三重大大学大学院修士論文
- 34) H. Asai; A. Masuda; M. Kawaguchi *J Colloid Interface Sci.* 328, 180-185, 2008.
- 35) Suzuki Tomoyuki; Morishita Chikara; Kawaguchi Masami *J. Dispersion Sci. Technology*, 29, 931-936, 2008.

## 謝辞

本研究を進めるにあたり的確な助言をくださった鳥飼直也准教授、常に学生に近い立場にいてくださった野村伸志助教、研究活動を円滑に進めるために終始努力やアドバイスを日々なさってくれた山本みどり技官、Rheo-SALS 装置を使用させていただきました株式会社アントンパールの篠崎有一様および信越化学工業株式会社様および早川和久様には深く感謝いたします。

特に、本研究を進めるにあたり直接ご指導いただいた川口正美教授には厚く御礼申し上げます。なかなか就職が決まらず留年して研究室に残ることを快く承諾して頂いたこと、行いたい研究をできる環境、ドクターへの熱心なお誘い、数々の学会発表や外部の先生との交流会など大変感謝しております。また、研究室のことだけではなくプライベートにわたることまで友達のように接して頂きこの 4 年間楽しく過ごすことができました。厳しいことを言われたこともありましたが、ここでは表わせないくらい本当に感謝しております。

研究や研究室生活など卒業後も私のことを心配し相談に乗ってくださった諸先輩や同輩の中條君、西谷さん、森下君には本当に感謝します。ドクター2年の森岡さん4年間もの間研究への助言や学会参加等ありがとうございます。1年遅れてしまったけれど3年間、研究室生活を送ってきた5名の諸同輩には心配をかけてしまったことに深くお詫びすると同時に感謝申し上げます。また1年間余分に過ごした修士の学生や本当ならば共に研究することもなかった4年生も毎日の生活がサッカーなど楽しく送れて感謝します。これからドクターとして残る方々もいろいろあると思いますが頑張ってください。元気があれば何でもできるとだれか言っていたので常に元気で頑張ってください。また遊びに来ますのでそのときはヨロシク、仲良くしてください。

最後に就職決まらなく1年間余分に過ごした7年間の大学生活で多大なる援助をくださった両親初め家族の皆さまには深く感謝するとともに修士論文を締めたいと思います。

平成 23 年 鈴木 智之