

異なる界面活性剤によるナタネ油の乳化と
そのキャラクタリゼーション

平成 22 年度 修士論文

三重大学大学院 工学研究科
分子素材工学専攻

向原 絵理

目次	
第1章 緒言	4
第2章 実験	5
2-1. 試料	5
2-2. 密度測定	6
2-3. 動的界面張力測定	6
2-3-1. 装置	6
2-3-2. 測定	7
2-4. エマルションの調製方法	7
2-4-1. 界面活性剤水溶液の調製	7
2-4-2. エマルションの調製	8
2-5. エマルションの粒径測定	8
2-6. エマルション中のナタネ油の体積分率	8
2-7. レオロジー測定	9
2-7-1. 降伏応力測定	9
2-7-2. 線形安定領域測定	9
第3章 結果と考察	10
3-1. 密度測定	10

3-2. 界面張力測定	10
3-3. エマルションの目視観察と平均粒径	12
3-4. レオロジー測定	24
3-4-1. 降伏応力測定	24
3-4-2. 線形安定領域測定	35
第4章 結論	40
参考文献	41
謝辞	42

第1章 緒言

エマルションとは、水と油のように互いに混ざり合わない液体において、一方の液体中に他方の液体が微粒化し分散した系のことであり、熱力学的に不安定であるため液滴の崩壊や合一、凝集を起こすことが知られている。エマルションには、水中油滴(O/W)型と油中水滴(W/O)型の2つがある。

エマルションは食品・塗料・化粧品・医薬品などさまざまな分野で使用されている。油の比率が高いエマルションの工業的な応用例としてエマルション燃料が挙げられる。これは燃料油(重油や灯油・軽油・廃油等)に水と界面活性剤を添加し、機械的に攪拌して油中に水を分散させたものである。この燃料の燃焼温度を下げると燃焼効率が上がり、環境負荷物質等の発生を抑えることができる。燃焼効率や窒素酸化物等の環境負荷物質低減などに最も適した油と水の混合比率は、油の種類や界面活性剤の選択なども条件に絡んでいる。

エマルションに関する研究は広く行われ、本研究室においても盛んに行われている。エマルションの研究の一つ目に「エマルションの安定性の制御」が挙げられる。これは乳化剤を変化させたり、安定剤を添加させることで熱力学的に不安定であるエマルション滴の分散状態を安定させたりするという研究である。乳化剤としては界面活性剤がよく挙げられるが、タンパク質を乳化剤としたエマルションやシリカ等の固体粒子を乳化剤に用いた Pickering エマルションも注目されている。

二つ目に「エマルションの挙動観察」が挙げられる。エマルションのクリーミングや合一の過程を観察した研究や、光学顕微鏡によるエマルション滴の目視観察、エマルションにずりをかけ、その応答を観察するレオロジーの研究などがある。エマルションのレオロジーに関する研究は多く行われており、例として大豆やグルテンタンパクで調製したエマルションの粘弾性について調査したもの^[1]や、枯渇凝集や架橋凝集したエマルションのレオロジーについて調査したもの^[2]等がある。

本研究室では油の量に比べて水の量を多くしたエマルションに対する粒径やレオロジー等の評価が多く行われてきたが、油の量を多くした系ではあまり行われていない。

そこで、本研究では油の比率を高くしたエマルションを調製し、顕微鏡による観察を行い、粒径やレオロジー挙動がどのように変化するのか調査した。さらに油の比率を変化させることによってどのような変化が起こるのか、また界面活性剤の種類を変えることによる影響についても調査した。また、今回使用した油は市販されているナタネ油であり、油を多くした系のエマルションを研究していくことで、家庭で排出される廃油の有効的な利用も期待することができる。

第2章 実験

2-1. 試料

エマルションの油相には、市販されているイオン(株)製のナタネ油を使用した。一般的なナタネ油の脂肪酸組成³⁾を表1に示す。エルシン酸含有量5%以下がローエルシックと言われており、今回使用したナタネ油の栄養成分表示のオレイン酸含有量からローエルシックと判断できる。

表1 ナタネ油の脂肪酸組成

脂肪酸	カプリル酸	カプリン酸	ラウリン酸	ミリスチン酸	パルミチン酸	パルミトレイン酸	ステアリン酸	オレイン酸
炭素数:二重結合数	8:0	10:0	12:0	14:0	16:0	16:1	18:0	18:1
ナタネ油	ハイエルシック				2~4	1~2	13~51	13~27
	ローエルシック				3~6		1~3	46~59

脂肪酸	リノール酸	リルン酸	アラキジン酸	エイコセン酸	ペヘン酸	エルシン酸	リグノセリン酸
炭素数:二重結合数	18:2	18:3	20:0	20:1	22:0	22:1	24:0
ナタネ油	ハイエルシック	15~26	0~1	リノレン酸に含まれる		6~48	
	ローエルシック	21~32	9~16	0~1	同上	0.7~5	

水相には、水道水を Millipore 社製の4連式純水製造システムに通して得られた脱イオン水を用いた。

乳化剤には、アニオン性界面活性剤であるナカライテスク(株)製のドデシル硫酸ナトリウム: Sodiumdodecylsulfate (SDS)と東京化成工業(株)製のカチオン性界面活性剤であるドデシルトリメチルアンモニウムクロライド: Dodecyltrimethylammonium chloride(C₁₂TAC)を精製せずにそのまま使用した。それぞれの構造式を図1、2に示す。また界面活性剤の臨界ミセル濃度(CMC)は、SDSが8.1mM、C₁₂TACが20.3mMである。

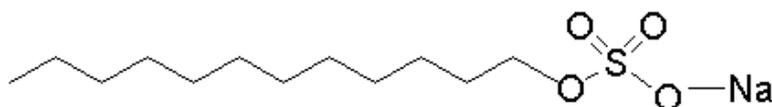


図1 SDSの構造式

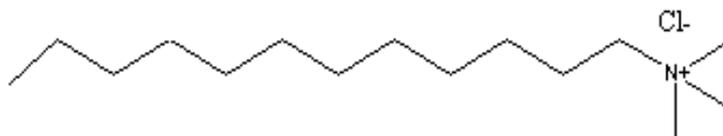


図2 C₁₂TACの構造式

2-2. 密度測定

ナタネ油の密度を 25mL のゲールザック型比重瓶(ピクノメーター)を用いて測定した。測定は 25°Cで行った。比重瓶の乾燥質量 m_p を秤量した後、比重瓶に測定温度よりもやや低い温度の脱イオン水を入れて表面が濡れないように袋で包み、循環恒温槽に入れて目的の温度で保った。すると、温度上昇により液が膨張し、中栓の毛細管からあふれ出る。その後比重瓶を素早く取り出してあふれ出た液を拭き、瞬時に電子天秤でその質量を秤量した。このとき得られた脱イオン水の質量を m_w とした。ナタネ油についても同様の操作を行い、質量 m_l を測定した。そして式(1)を用いて密度 ρ を計算した。

$$\rho = \frac{m_l - m_p}{m_w - m_p} \rho_w \quad (1)$$

なお、25°Cにおける水の密度 $\rho_w = 0.9970474$ は文献^[4]より得た。

2-3. 界面張力測定

2-3-1. 装置

本研究室自作の Wilhelmy 型動的表面張力測定装置^[5]を使用してナタネ油と界面活性剤水溶液の界面張力を測定した。この装置は Wilhelmy plate 法を使用しており、図 3 に示すように薄い白金プレートを水相の液体中に吊るして、上向きの力 P を電子天秤を用いて直接測定する。上向きの力は張力 P と浮力 B 、下向きの力はプレートの重力 Mg と表面張力 $L\gamma$ であって、つり合いの状態では、式(2)が成り立つ。

$$P + B = Mg + L\gamma \cos \theta \quad (2)$$

L はプレートの水平断面の周囲の長さであり、 B は $B = Sh\rho g$ (S : プレートの水平断面積、 h : プレートの油相の液体に浸っている深さ、 ρ : 油相の液体の密度)である。正確な B を求めるため、油相、水相液体のプレートに対する接触角 θ が 0° となるように、プレートには清浄なカバーガラス、表面を粗くした白金プレート、ろ紙などが用いられる。

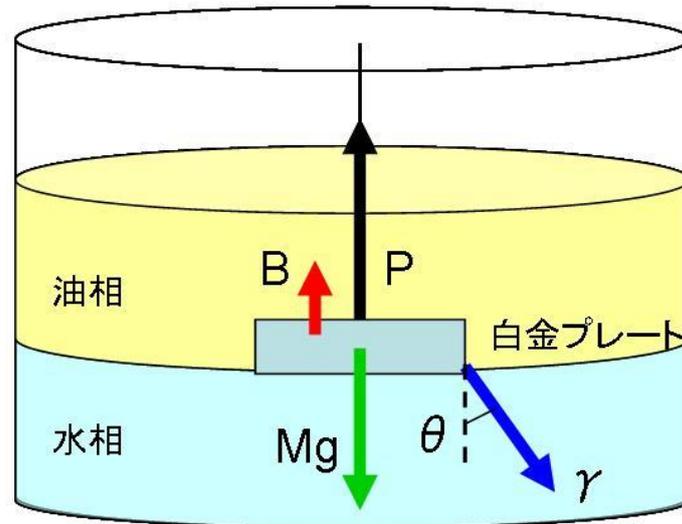


図3 Wilhelmy plate 法の概念図

2-3-2. 測定

テフロン製の直径 7.7 cm、深さ 2.0 cm のトラフに測定する水溶液をトラフの半分ほど入れ、アルコールランプで加熱洗浄した白金プレートを水溶液表面に接しないように電子天秤に吊るした。プレートが安定したら、界面張力測定システムによりプレートだけの重量を測定した。その後、装置を稼働させ、アスピレーターによって液面上のほこりの除去した後にラボジャッキを上昇させ、慎重にプレートを液面に接触させた。事前に測定温度に保っておいたナタネ油を水溶液の上に静かに注いだ。測定は $25^{\circ}\text{C} \pm 0.1^{\circ}\text{C}$ で行い、界面張力値が安定した 1 時間で測定を終了した。詳しい測定方法については文献⁵⁾を参考にした。

2-4. エマルションの調製方法

2-4-1. 界面活性剤水溶液の調製

エマルションを調製する前に両界面活性剤のストック溶液を調製した。SDS はその CMC の 8.1mM よりわずかに高い 10mM、 C_{12}TAC はその CMC である 20.3mM になるように界面活性剤に脱イオン水を加え、 25°C の恒温槽に一昼夜静置して溶解させた。

2-4-2. エマルションの調製

液体の総重量が 30g となるようにナタネ油と界面活性剤水溶液の質量比率を 5:1、4:1、3:1、2:1 として、まず遠沈管に界面活性剤水溶液を入れ、その後ナタネ油を静かに加えた。25°Cの空気恒温槽中において、ウルトラディスペルサー(ヤマト科学社製、攪拌用シャフト:S25N-18G)を用いて 8000rpm で 30 分間攪拌した。このとき、攪拌時の発熱を考慮し、25°Cの脱イオン水を入れたビーカー中に遠沈管を浸して攪拌を行った。その後、25°Cの恒温槽中に 7 日間静置しクリーミングを行った。

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

2-5. エマルションの粒径測定

攪拌直後、攪拌 1 日後、攪拌 7 日後のエマルション相からエマルション 1 滴をパスツールピペットで取り出し、中央に 0.5mm のくぼみをもつスライドガラスに滴下し LEICA 社製の光学顕微鏡を用いて観察した。観察は室温で行った。また、測定画像より無作為に選出した液滴 600 個を、画像ソフト DV2 を用いて測定し、式(3)より平均粒径 D_{32} を求め、標準偏差より粒径分布を求めた。

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

式(3)の n はエマルション液滴の個数、 d はエマルションの粒径である。

2-6. エマルション中のナタネ油の体積分率

攪拌 7 日後のエマルション全体積中におけるナタネ油の占める体積を ϕ とし、式(4)のように定義した。

$$\phi = \text{乳化に使われた油の体積}(\text{cm}^3) / \text{エマルション相の体積}(\text{cm}^3) \quad (4)$$

2-7. レオロジー測定

2-7-1. 降伏応力測定

攪拌7日後の SDS 水溶液で調製したエマルジョンと C₁₂TAC で調製したエマルジョンについて、Haake 社製のレオスコープ Rheoscope1 を用いて降伏応力測定を行った。測定にはコーンプレート C35/1 Ti poliirt(直径 34.982mm、コーン角 0.930°)を用いた。350 秒間に 0.1~150Pa まで応力を与え、そのときのひずみについて測定を行った。測定は全て 25±0.1℃で行い、プロット数は 100 点とした。測定 Gap は 0.024mm で行った。

2-7-2. 動的粘弾性測定

攪拌7日後の SDS 水溶液で調製したエマルジョンと C₁₂TAC で調製したエマルジョンについて、Haake 社製のレオスコープ Rheoscope1 を用いて線形安定領域測定を行った。測定にはコーンプレート C35/1 Ti poliirt(直径 34.982mm、コーン角 0.930°)を用いた。角周波数を 1 rad/s で固定し、ひずみを 0.01~10⁵ %まで与えたときの貯蔵弾性率 G'と損失弾性率 G''のひずみ依存性を測定した。測定は全て 25℃で行い、プロット数は 50 点とした。測定 Gap は 0.024mm で行った。

第3章 実験と考察

3-1. 密度測定

密度測定によって得られた 25°Cにおける m_p 、 m_w 、 m_l 、密度の値を表 2 に示した。これらの値を式(1)に代入して密度を求めた。得られた密度の値は約 0.914 g/mL であり、一般的にナタネ油の密度値は 0.91~0.92 g/mL と言われており、今回得られた値は妥当であると考えられる。この得られた密度を次の界面張力測定に使用した。

表 2 25°Cにおけるナタネ油の密度

m_p (g)	m_w (g)	m_l (g)	密度(g/mL)
19.3683	43.5315	41.5106	0.9136

3-2. 動的界面張力測定

25°Cにおけるナタネ油-水、ナタネ油-SDS 水溶液、およびナタネ油- C_{12} TAC の界面張力の時間依存性を図 4 に示す。また、それぞれの界面張力の平衡値を表 3 に示す。

SDS 水溶液と C_{12} TAC 水溶液の両方とも水との界面張力に比べて大きく減少した。また、SDS 水溶液よりも C_{12} TAC 水溶液の方がより大きく界面張力を低下させたことがわかる。この理由として、SDS と C_{12} TAC では疎水基の炭化水素鎖の長さが同じであるが、 C_{12} TAC は親水基にトリメチル構造を有しているためであると考えられる。そのため、わずかながら SDS よりも疎水性が高くなり、界面張力を大きく低下させたと考えられる。

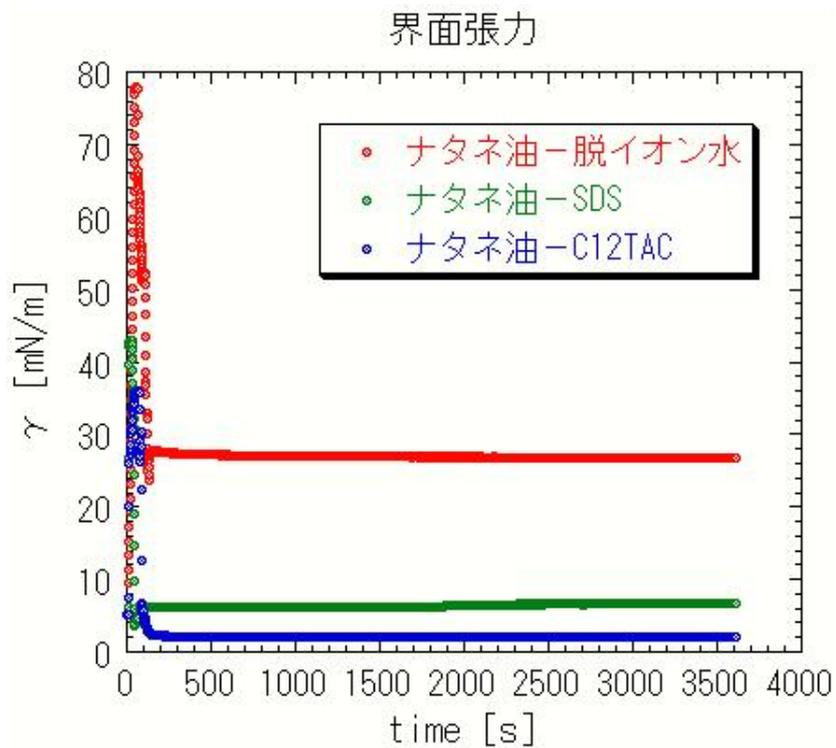


図 4 25°Cにおける界面張力の時間依存性

表 3 25°Cにおける平衡界面張力値

油相：ナタネ油(25°C)			
水相	水	SDS 水溶液	C ₁₂ TAC 水溶液
平衡界面張力値(mN/m)	26.7	6.70	2.03

3-3. エマルションの目視観察と平均粒径

SDS 水溶液で調製したエマルションの目視観察画像を図 5、顕微鏡画像とその粒径のヒストグラムを図 6~9、C₁₂TAC 水溶液で調製したエマルションの目視観察画像を図 10、顕微鏡画像とその粒径のヒストグラムを図 11~14 に示す。また、SDS-エマルション、C₁₂TAC-エマルションの攪拌直後から攪拌 7 日後までの平均粒径と体積分率 ϕ の値をそれぞれ表 4 と 5 にまとめた。

調製したエマルションの染み出していた油がわずかだったため、 ϕ を求める際に染み出した油については考慮していない。得られたエマルションは希釈法により界面活性剤水溶液と比率に係わらず、連続相が水である O/W 型エマルションであることがわかった。攪拌直後から攪拌 7 日後までエマルション相の上部にわずかに油が染み出していたが、図 5 と 10 の目視観察画像より界面活性剤水溶液で調製したどちらのエマルションもほぼ完全に乳化していた。図 5 と 10 より比率が 2:1 のものは界面活性剤の種類に依らず、エマルション相の下にわずかに水相を確認することができた。

攪拌直後にできたエマルションの入った遠沈管を傾けてみると、油の比率が高いものほど流れにくかった。これは ϕ と平均粒径の値に比例しており、 ϕ が高く平均粒径が低いものほどゲル化能が高いと思われる。また、SDS よりも C₁₂TAC の方が流れにくく、ゲル化していた。

顕微鏡画像と表 4 と 5 の平均粒径の値より SDS で調製したエマルションと C₁₂TAC で調製したエマルションの両方とも各比率において攪拌直後から攪拌 7 日後まで粒径に大きな変化がないことから、合一は起きていないと思われる。また、わずかに誤差はあるが油の割合が低く(界面活性剤の割合が高く)なるにつれて ϕ が減少し、平均粒径がわずかに高くなっている。これは界面活性剤水溶液の体積が増えるからだと考えられる。しかし、一般には界面活性剤の量が増加すると界面張力が低下し、粒径が下がると言われており、今回得られた結果と異なっている。

また、表 4 と 5 より C₁₂TAC の方が SDS より平均粒径が低いことがわかる。これは図 4 と表 3 の動的界面張力測定の結果から、C₁₂TAC の方が界面張力を下げる効果が強いためである。

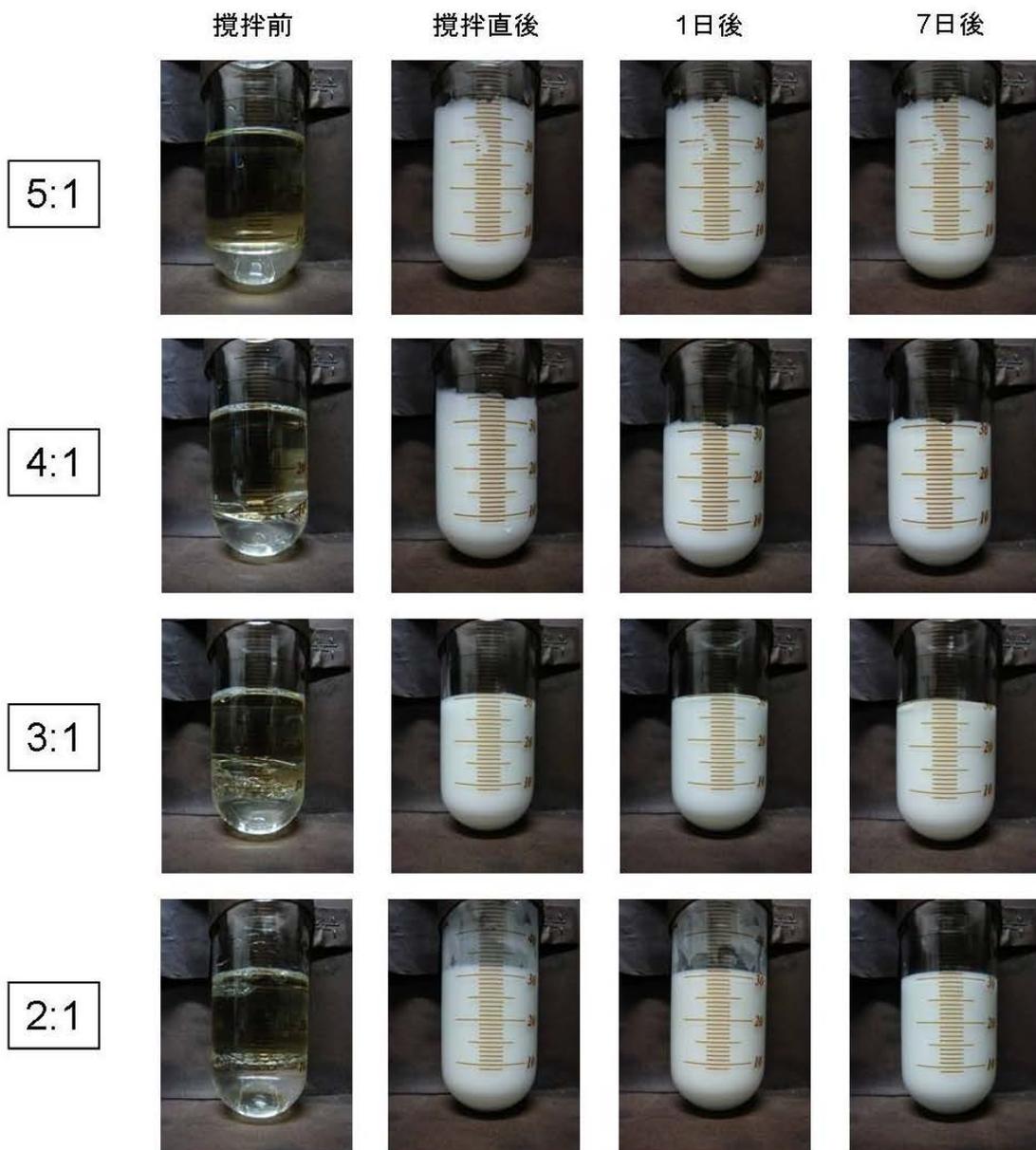
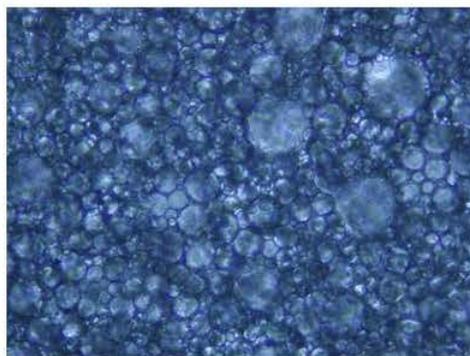


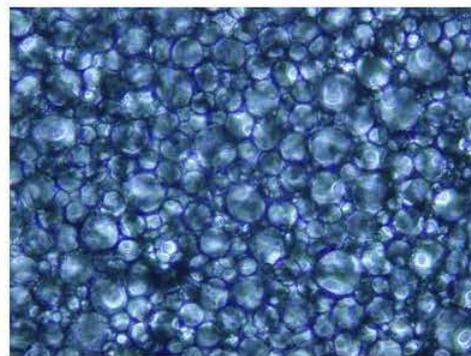
図5 各比率における SDS-エマルジョンの目視観察画像

攪拌直後



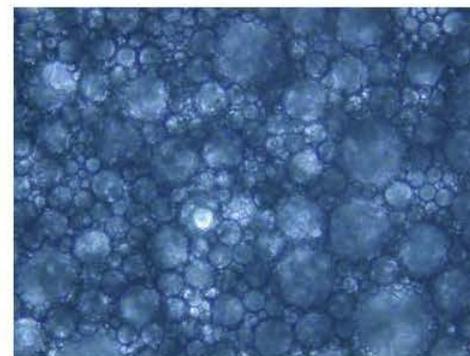
50 μm

攪拌1日後



50 μm

攪拌7日後



50 μm

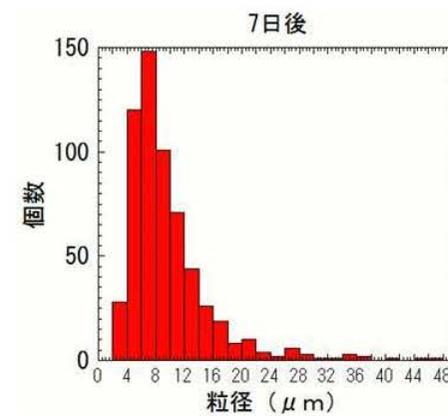
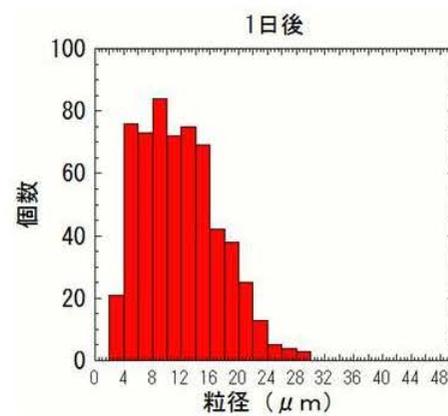
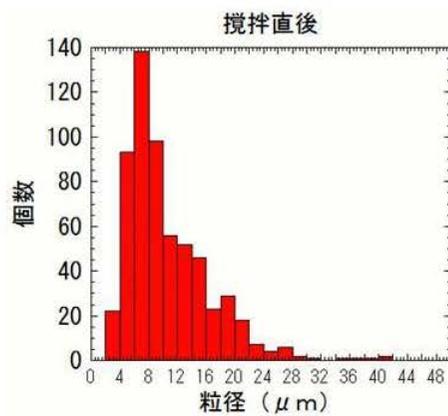
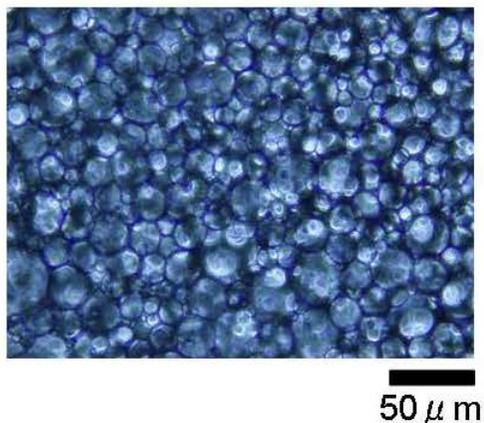
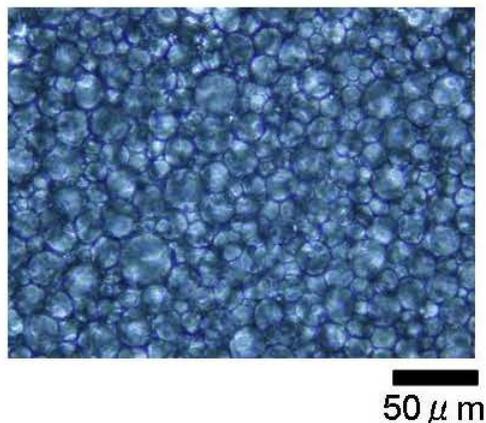


図6 5:図に示すSDSマシンの顕微鏡画像の粒径分布のヒストグラム

撈拌直後



撈拌1日後



撈拌7日後

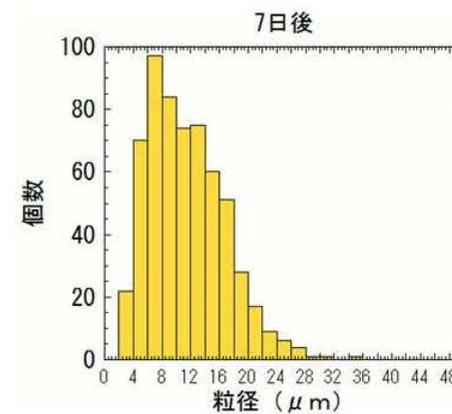
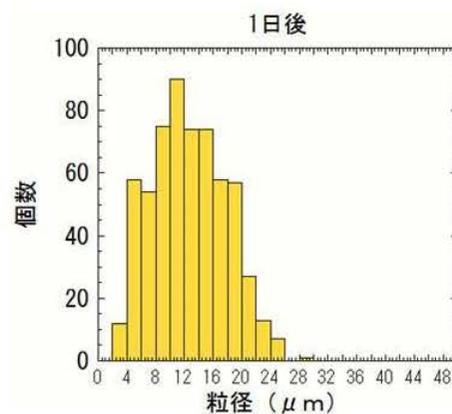
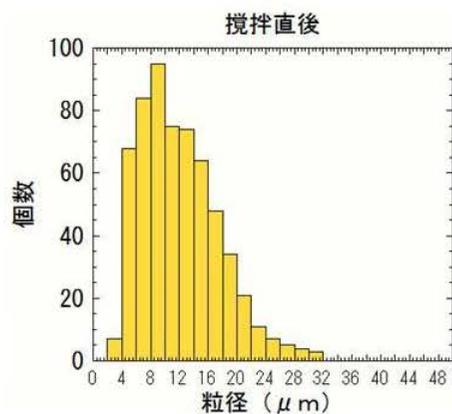
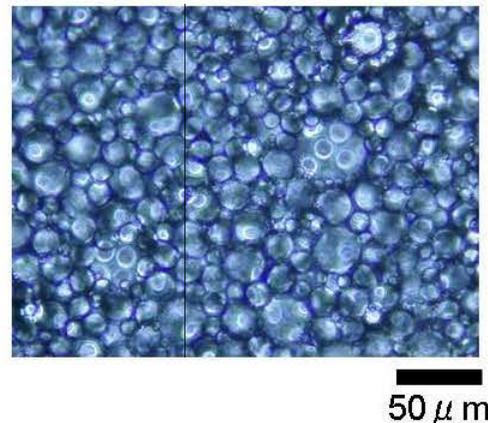
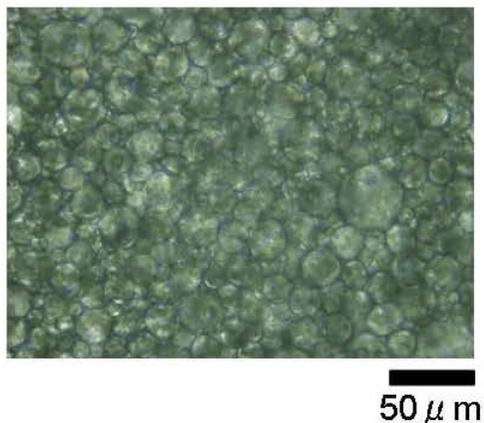
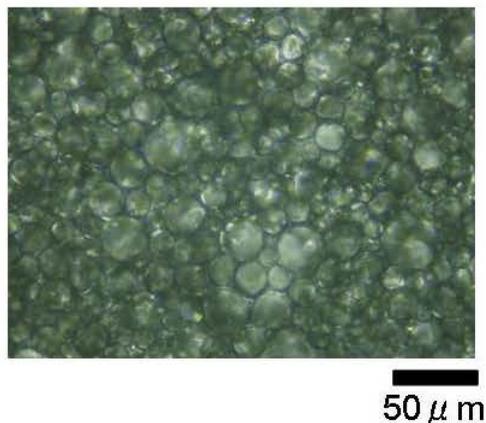


図7 4:1における SDS-エマルションの顕微鏡画像とその粒径のヒストグラム

攪拌直後



攪拌1日後



攪拌7日後

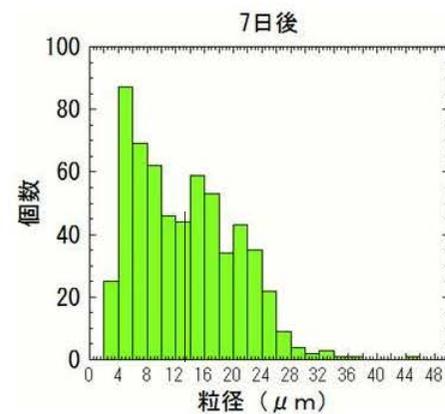
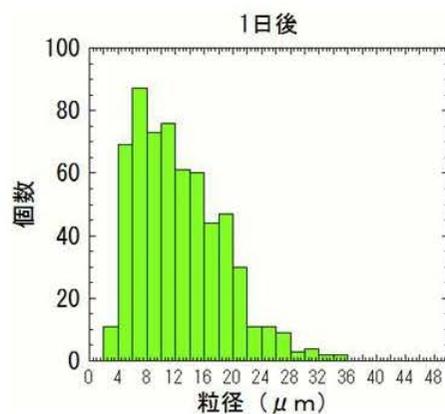
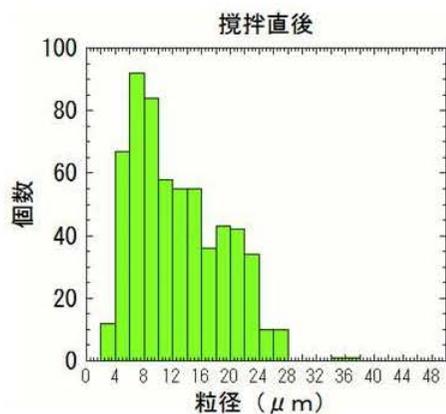
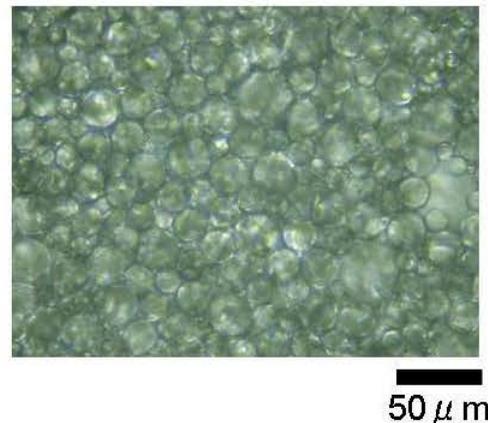
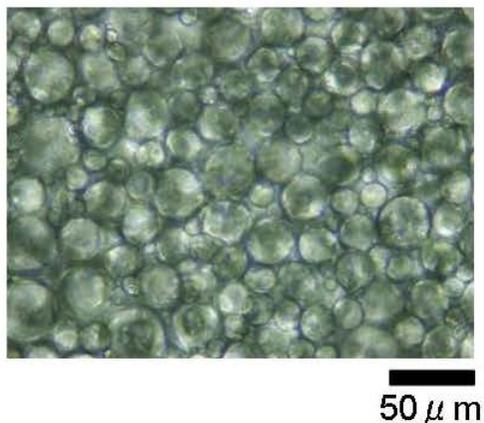
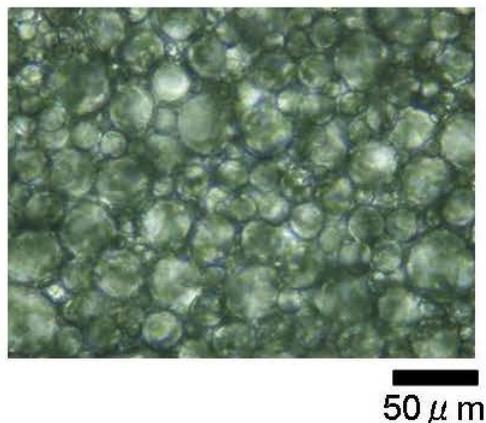


図8 3:1における SDS-エマルジョンの顕微鏡画像とその粒径のヒストグラム

攪拌直後



攪拌1日後



攪拌7日後

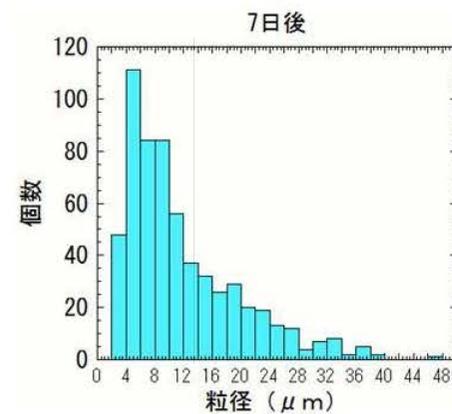
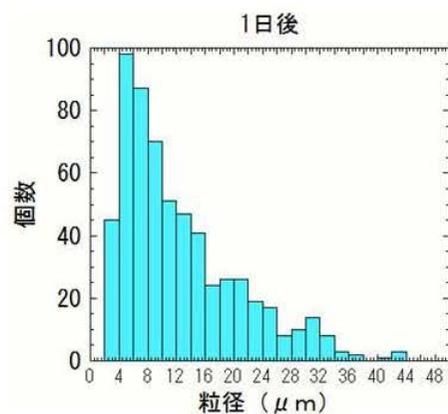
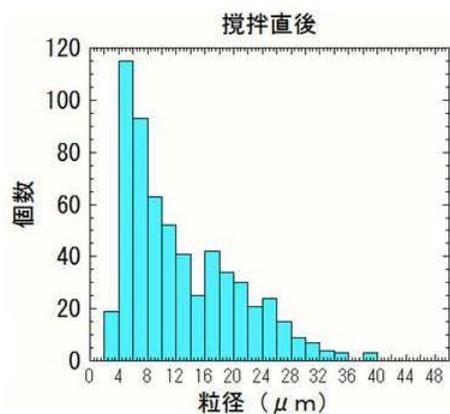
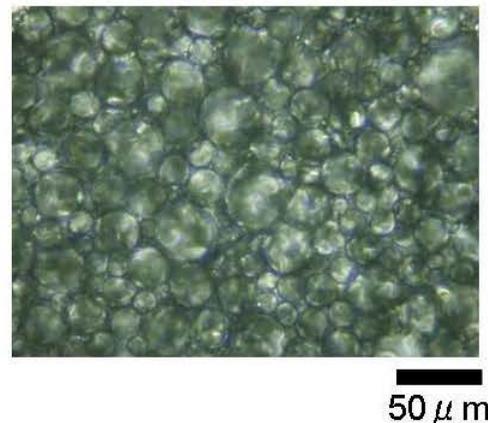
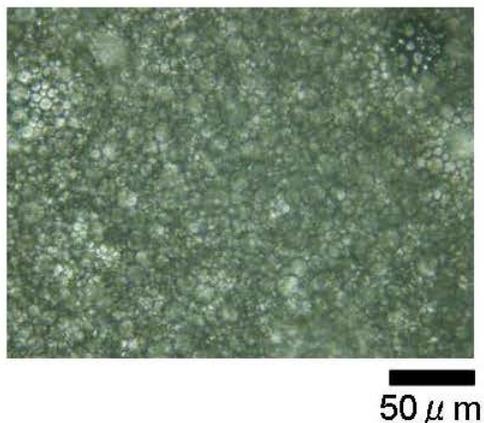


図9 2:1における SDS-エマルジョンの顕微鏡画像とその粒径のヒストグラム

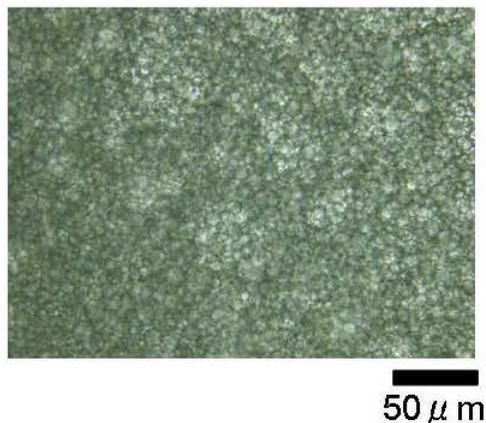


図 10 各比率における $C_{12}TAC$ -エマルジョンの目視観察画像

攪拌直後



攪拌1日後



攪拌7日後

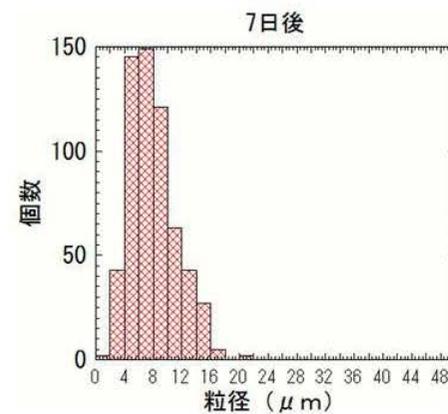
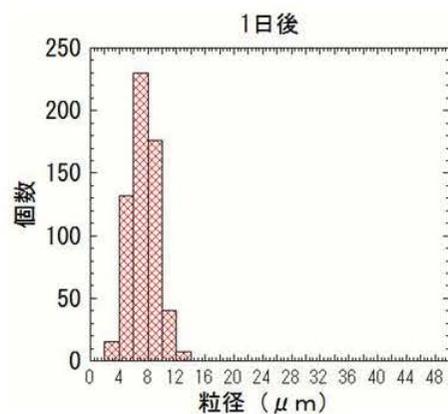
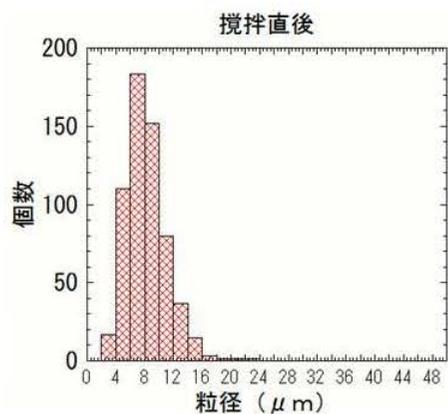
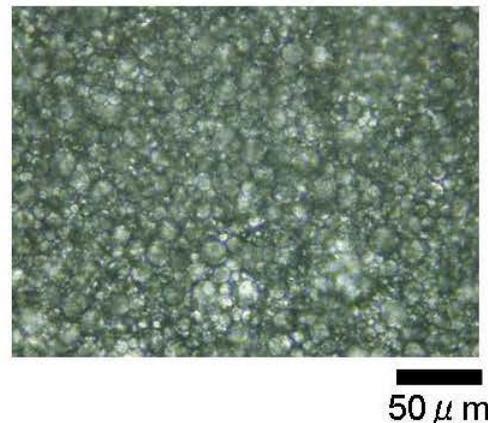
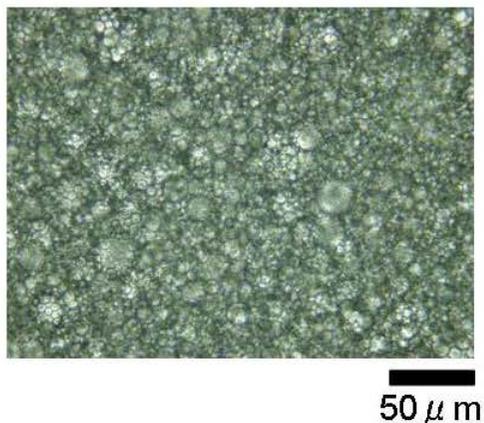
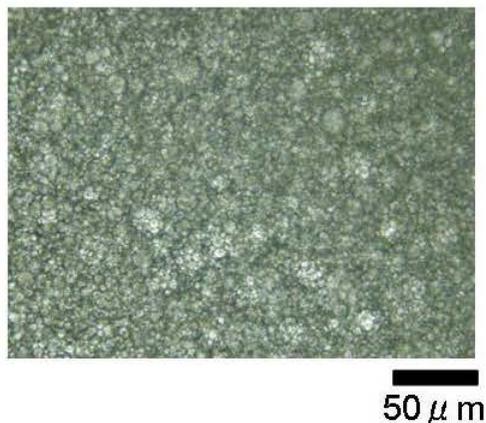


図 11 5:1 における C₁₂TAC-エマルションの顕微鏡画像とその粒径のヒストグラム

攪拌直後



攪拌1日後



攪拌7日後

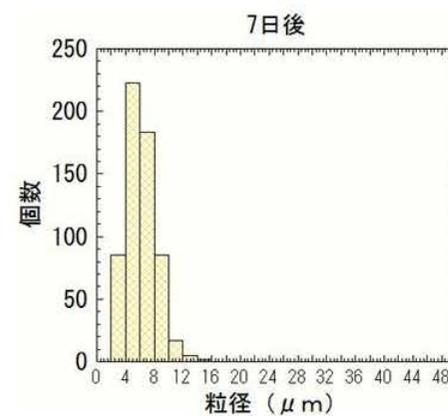
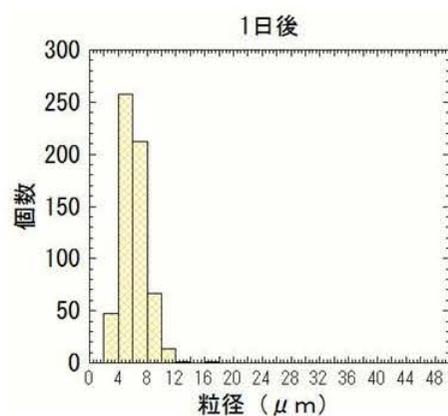
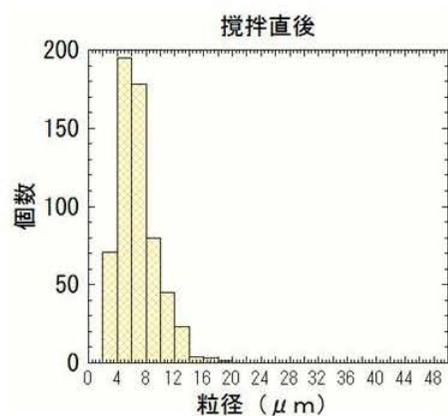
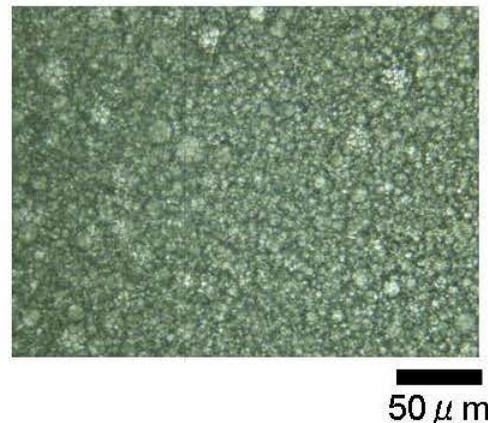
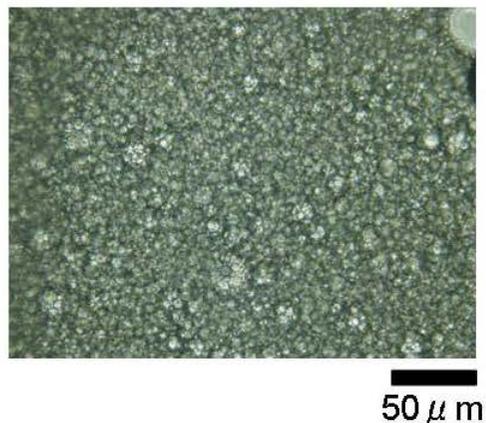
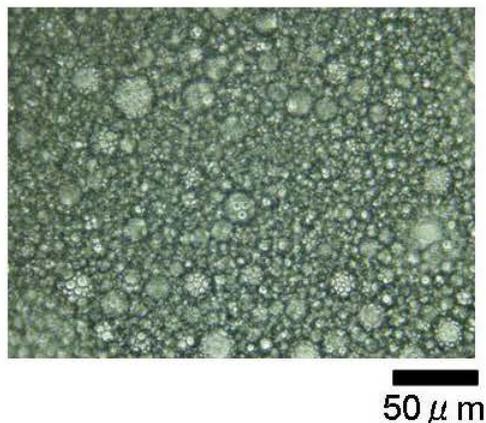


図 12 4:1 における C₁₂TAC-エマルジョンの顕微鏡画像とその粒径のヒストグラム

攪拌直後



攪拌1日後



攪拌7日後

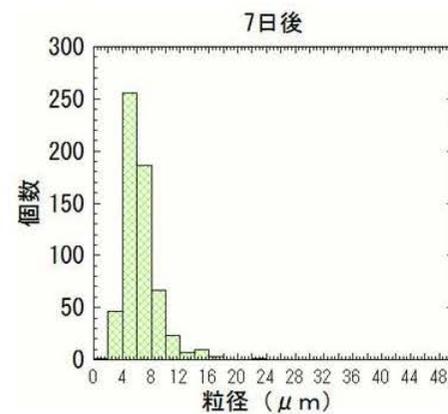
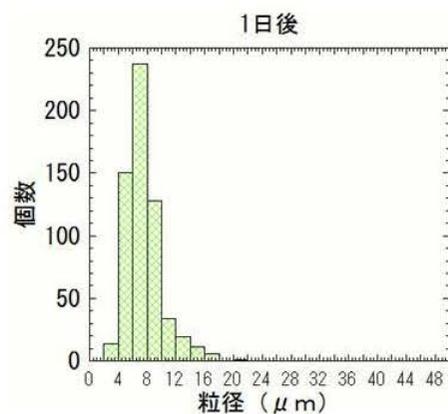
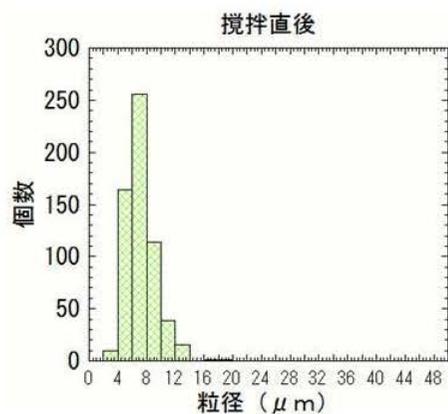
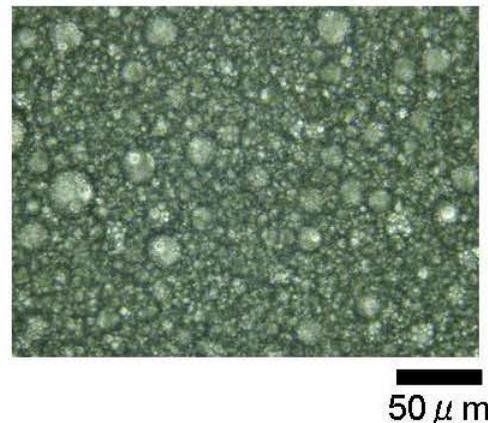


図13 3:1におけるC₁₂TAC-エマルジョンの顕微鏡画像とその粒径のヒストグラム

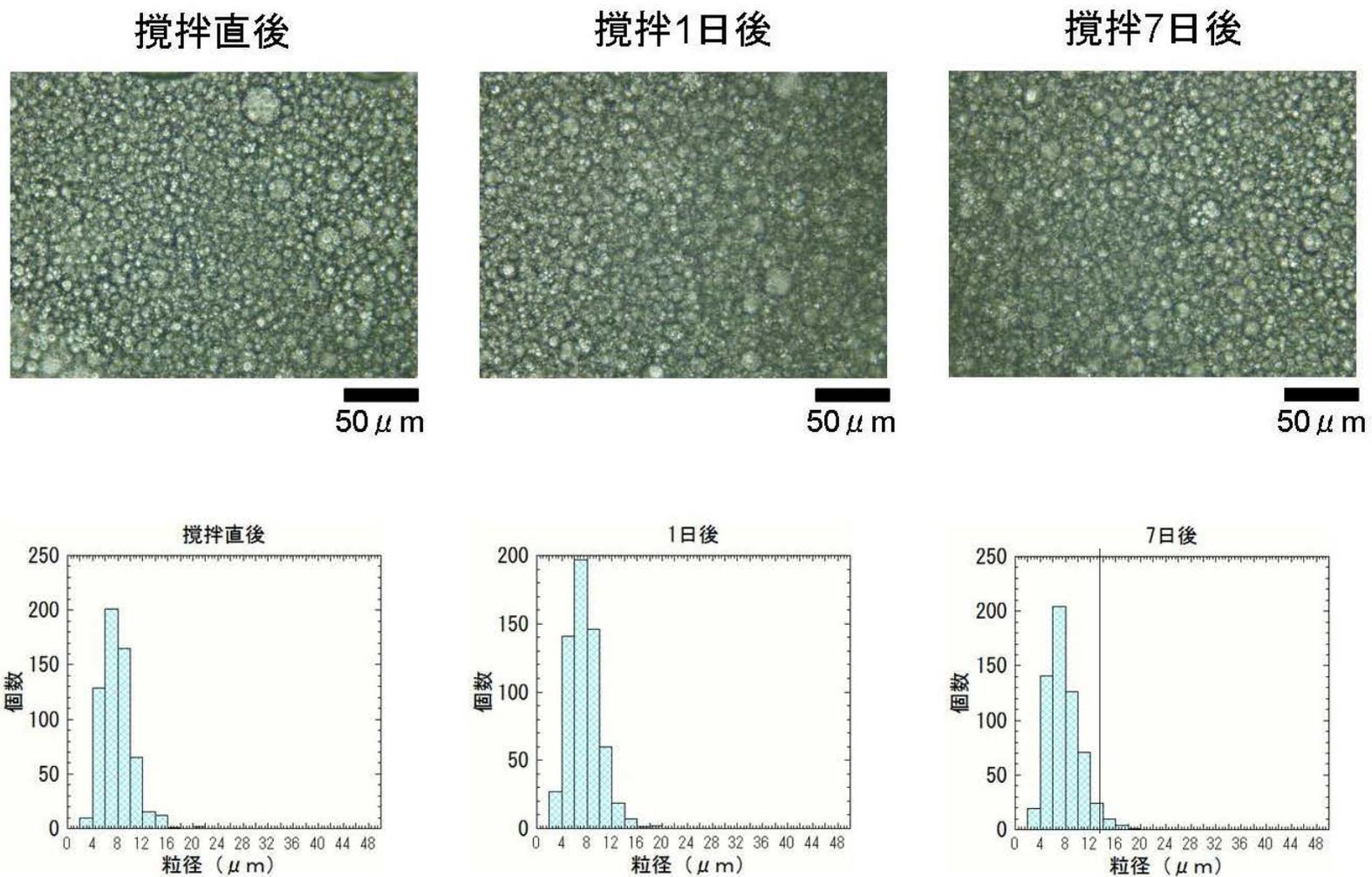


図 14 2:1 における C₁₂TAC-エマルジョンの顕微鏡画像とその粒径のヒストグラム

表 4 SDS 水溶液で調製したエマルションの平均粒径と ϕ

	平均粒径(μ m)			ϕ
	攪拌直後	攪拌 1 日後	攪拌 7 日後	
SDS 5:1	17.8	16.5	19.0	0.975
SDS 4:1	16.9	16.3	16.2	0.955
SDS 3:1	18.3	18.4	20.1	0.856
SDS 2:1	21.4	22.9	22.2	0.752

表 5 C₁₂TAC で調製したエマルションの平均粒径と ϕ

	平均粒径(μ m)			ϕ
	攪拌直後	攪拌 1 日後	攪拌 7 日後	
C ₁₂ TAC 5:1	7.73	7.52	7.55	0.925
C ₁₂ TAC 4:1	8.98	7.18	7.58	0.929
C ₁₂ TAC 3:1	8.42	9.29	8.64	0.856
C ₁₂ TAC 2:1	9.42	9.20	9.53	0.792

3-4. レオロジー測定

3-4-1. 降伏応力測定

各比率で調製した攪拌 7 日後の SDS-エマルションの応力-ひずみの両対数プロットと測定時の画像を図 15~18 に示す。C₁₂TAC-エマルションの応力-ひずみの両対数プロットと測定時の画像を図 19~22 に示す。

図 15~18 から SDS 水溶液で調製したエマルションでは降伏応力はほとんど見られなかったが、比率が 5:1 と 4:1 ではわずかに見られた。また、測定時の画像から、降伏値を迎えると液滴が流動し始めることがわかる。3:1 と 2:1 では降伏応力が見られなかったため、測定開始時から液滴は流動した。

図 19~22 より C₁₂TAC 水溶液で調製したエマルションは比率に依らず降伏応力が見られた。降伏値を迎えると液滴が流動し始めていたが、SDS 水溶液で調製したものと比較すると、応力の値は高いことがわかった。これは、C₁₂TAC の方が界面張力を下げる効果が強いため、平均粒径が小さくなり、この小さなエマルション滴が密な構造を形成しているからであろう。

界面活性剤の種類に依らず、油の割合が低く(界面活性剤水溶液の割合が高く)なるにつれて、応力が低くなる傾向が見られる。これは表 4 と 5 から平均粒径と ϕ の値に比例しており、粒径が大きくなることにより密な構造をとりにくくなることに依る。

また、各比率における SDS-エマルションとナタネ油単体の応力-ひずみの両対数プロットにまとめたものを図 23、同様に C₁₂TAC-エマルションのものを図 24 に示す。

図 23 と 24 の点線は傾き 1 の直線を示しており、ナタネ油単体の降伏応力測定からナタネ油はニュートン流体であることがわかる。

図 23 より、SDS-エマルションでは、油の割合が低くなる(界面活性剤水溶液の割合が高くなる)とナタネ油(ニュートン流体)の挙動に近づくことがわかる。この傾向は、C₁₂TAC-エマルション(図 24)よりも強く、SDS-エマルションの方がより液体的であることを示唆している。

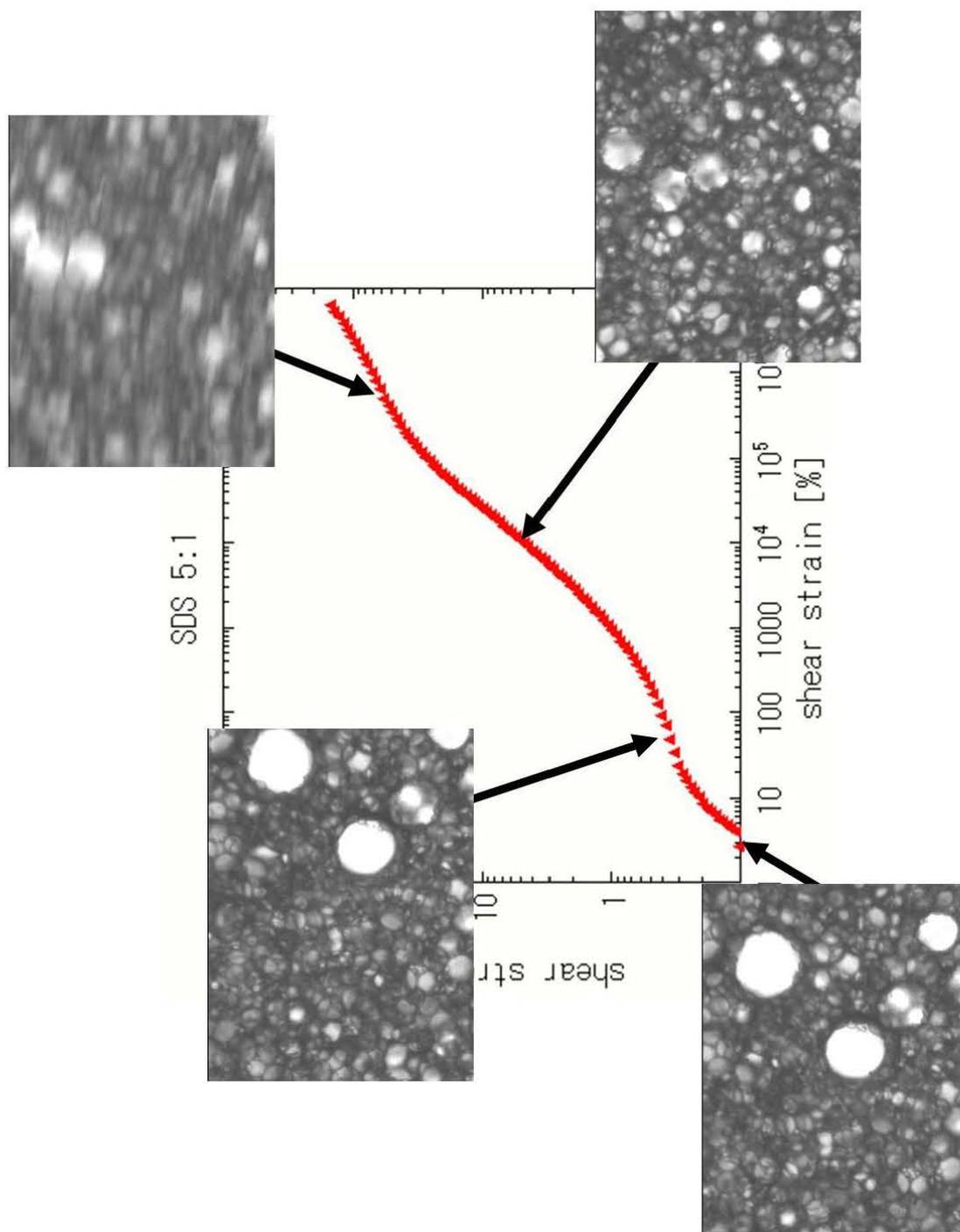


図 15 5:1 における SDS-エマルションの応力-ひずみの対数プロットと測定時の画像

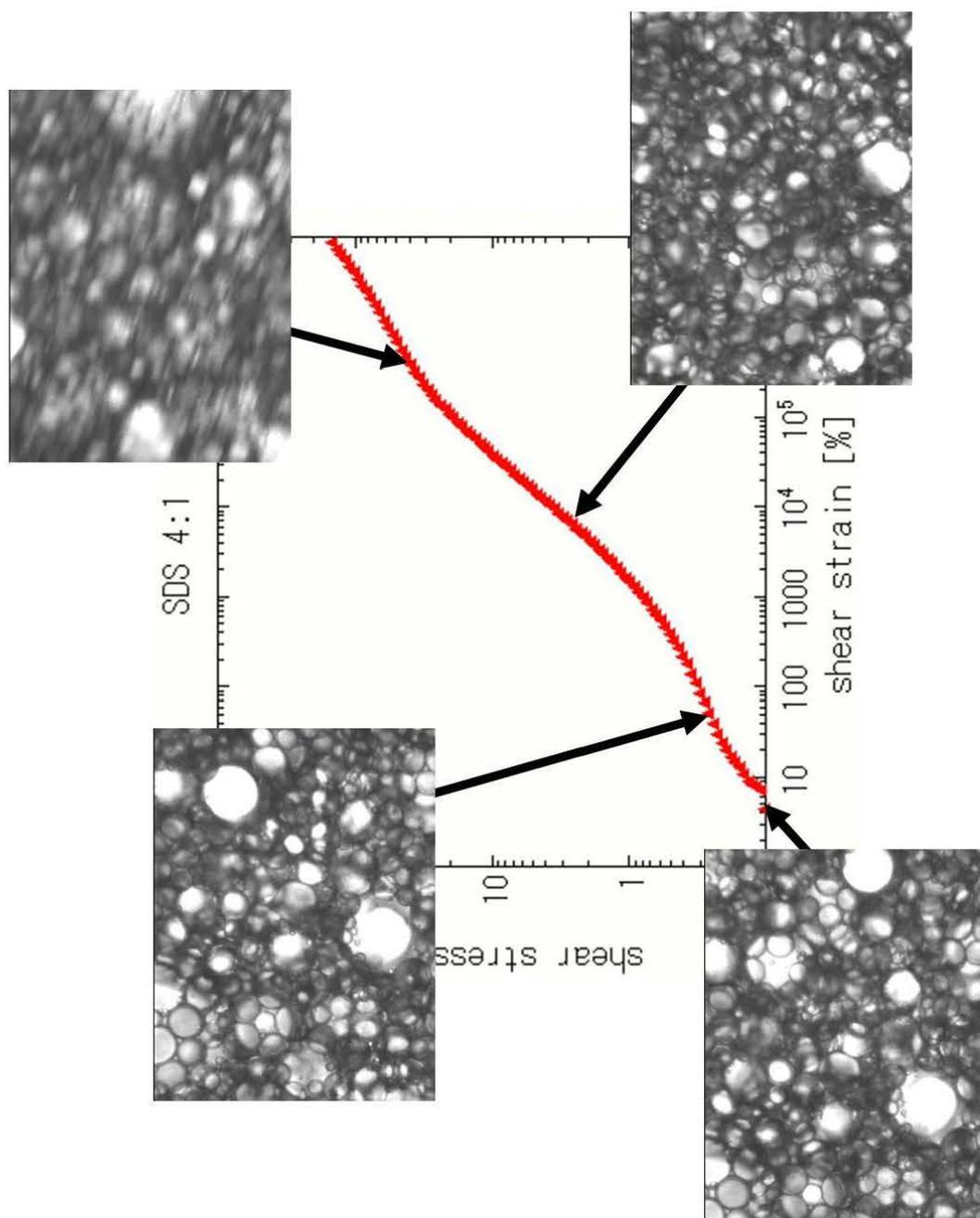


図 16 4:1 における SDS-エマルションの応力-ひずみの両対数プロットと測定時の画像

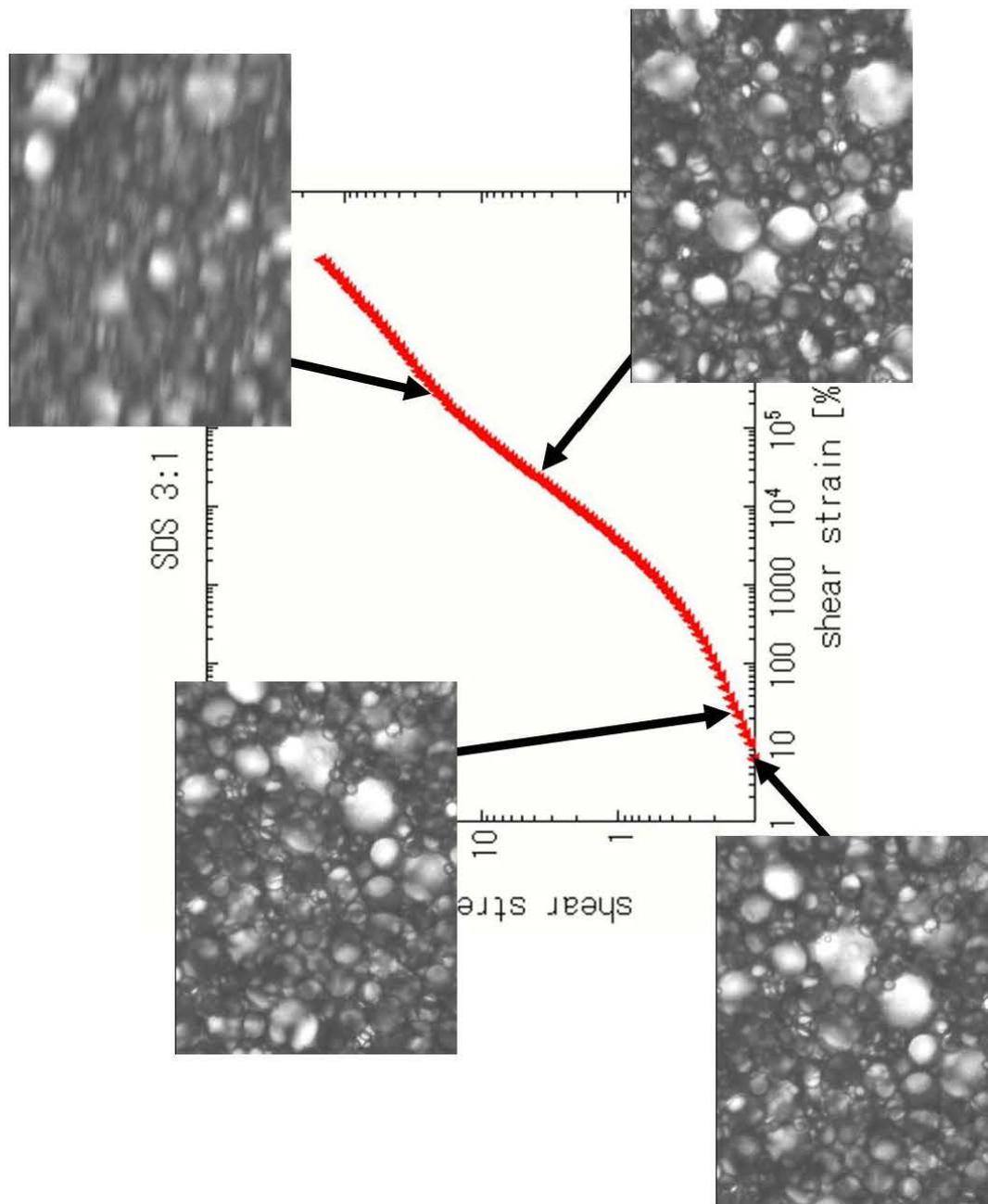


図 17 3:1 における SDS-エマルションの応力-ひずみの両対数プロットと測定時の画像

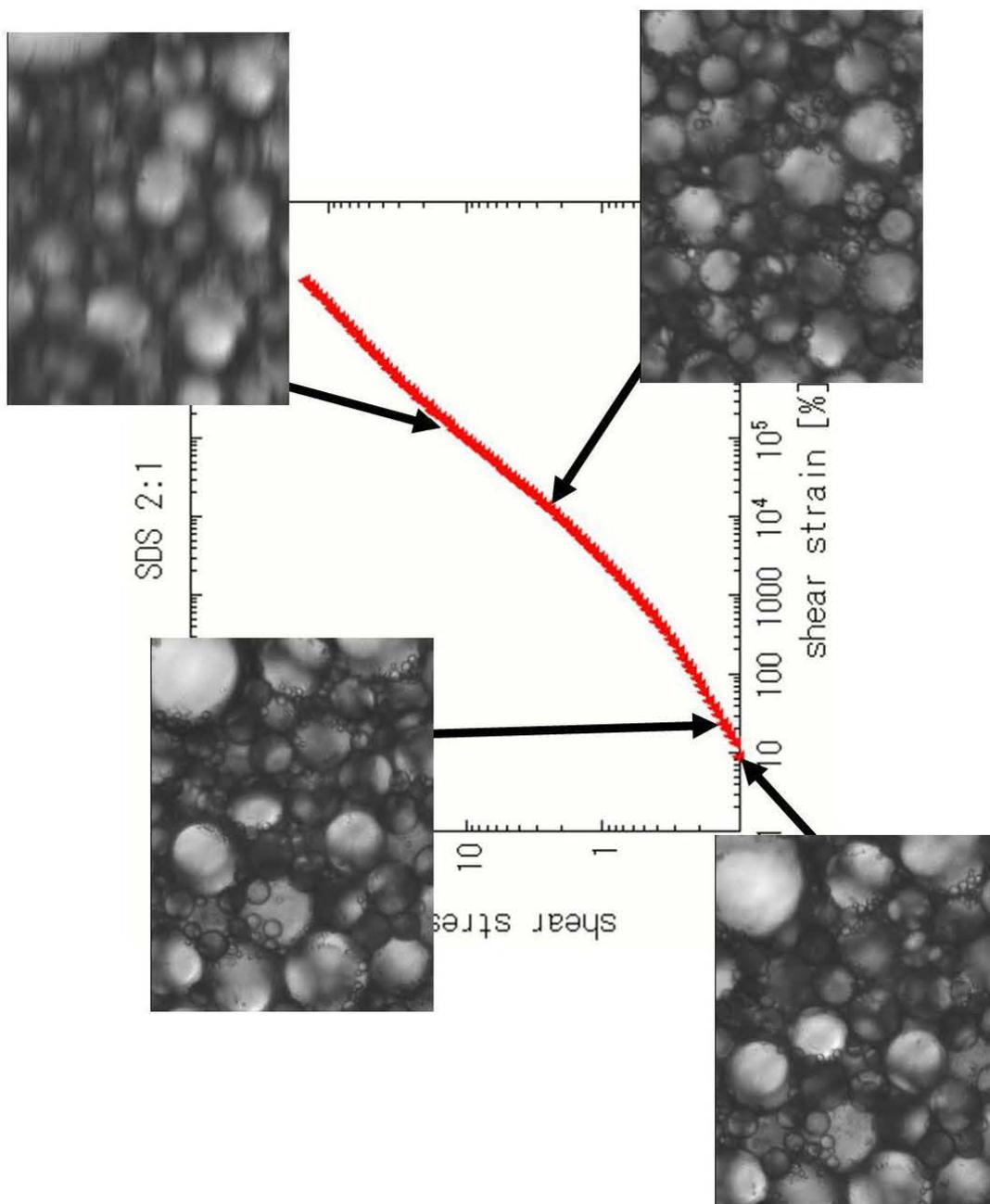


図 18 2:1 における SDS-エマルションの応力-ひずみの両対数プロットと測定時の画像

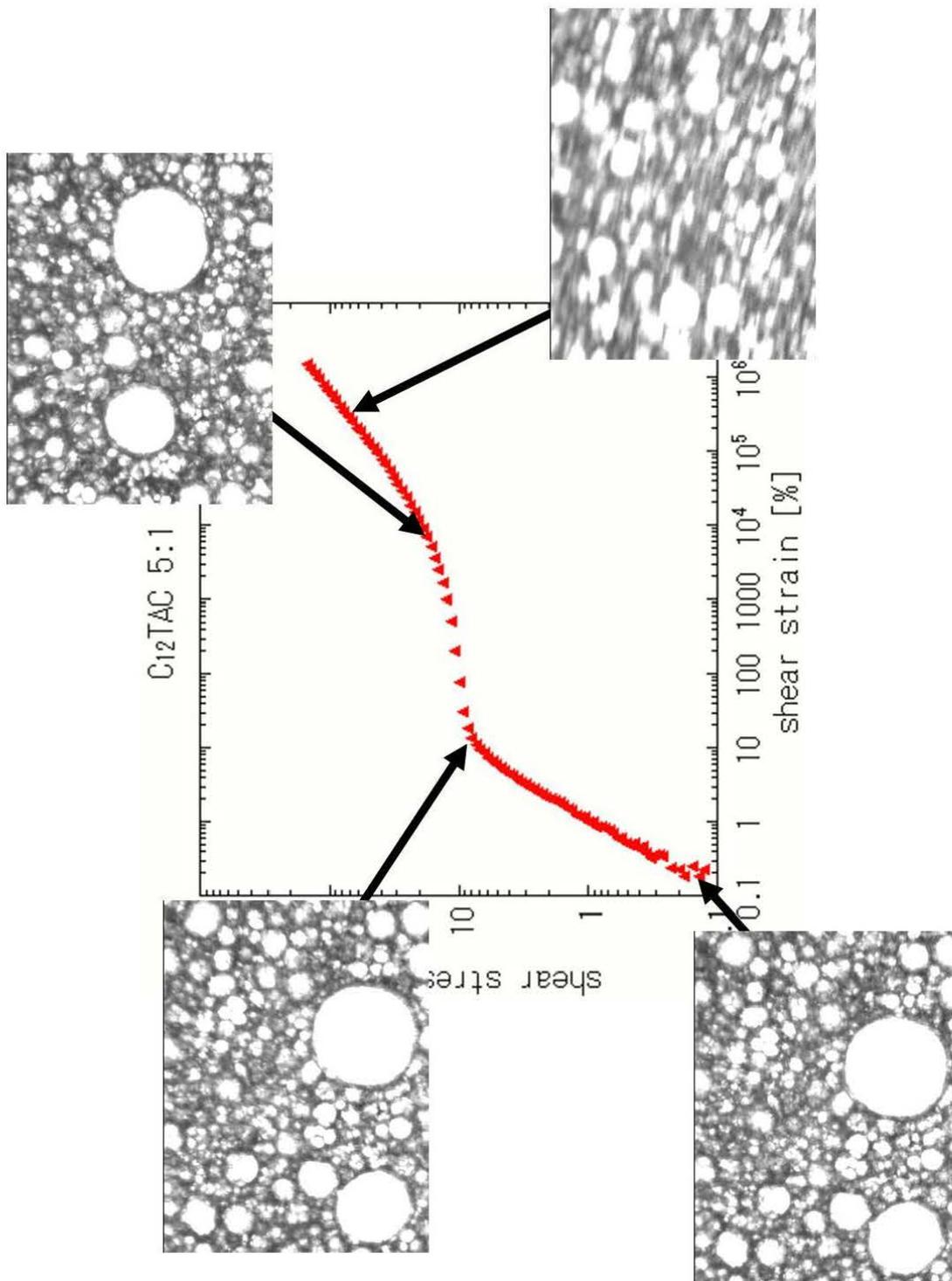


図 19 5:1 における C₁₂TAC-エマルションの応力-ひずみの両対数プロットと測定時の画像

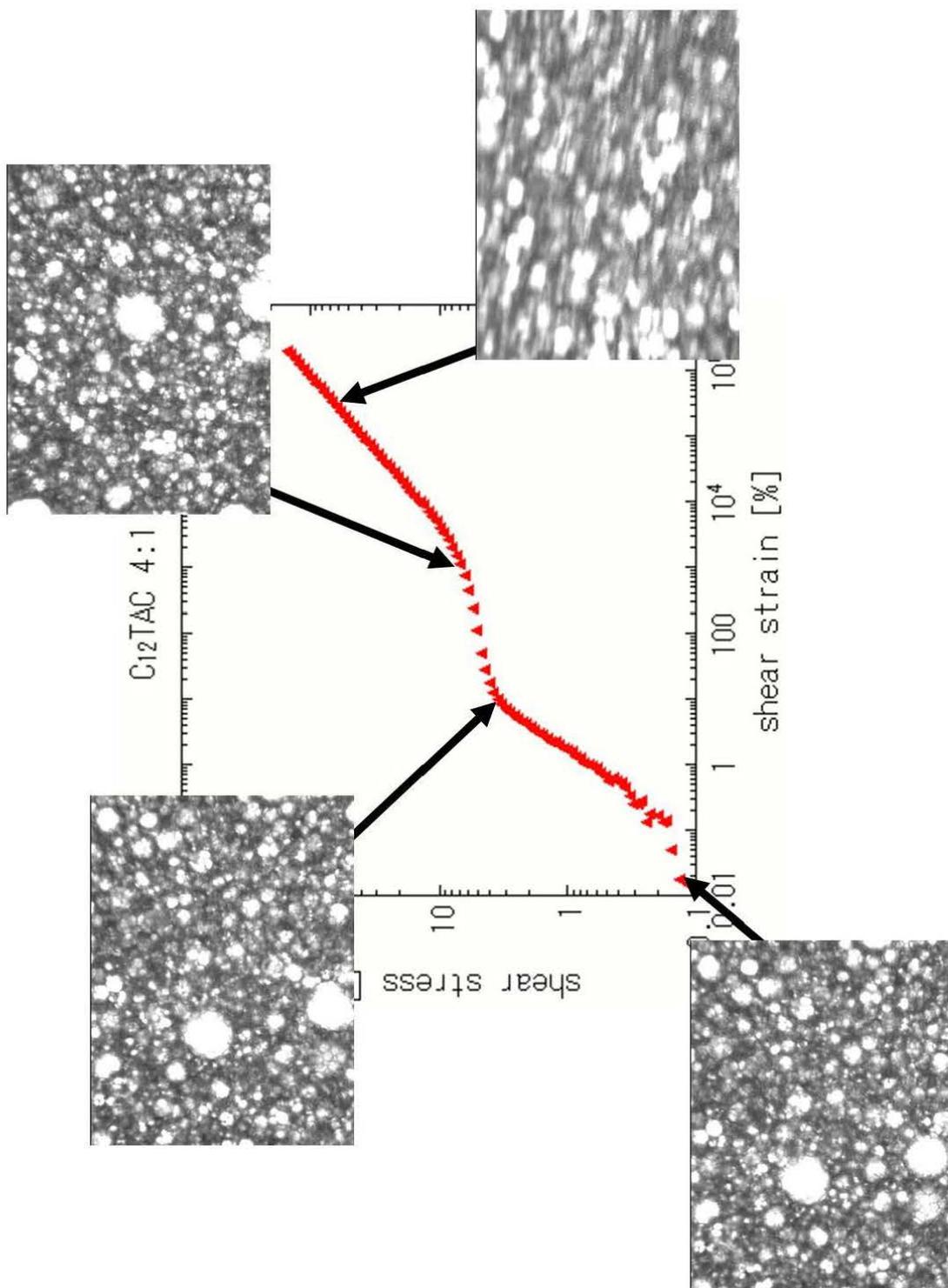


図 20 4:1 における $C_{12}TAC$ -エマルションの応力-ひずみの両対数プロットと測定時の画像

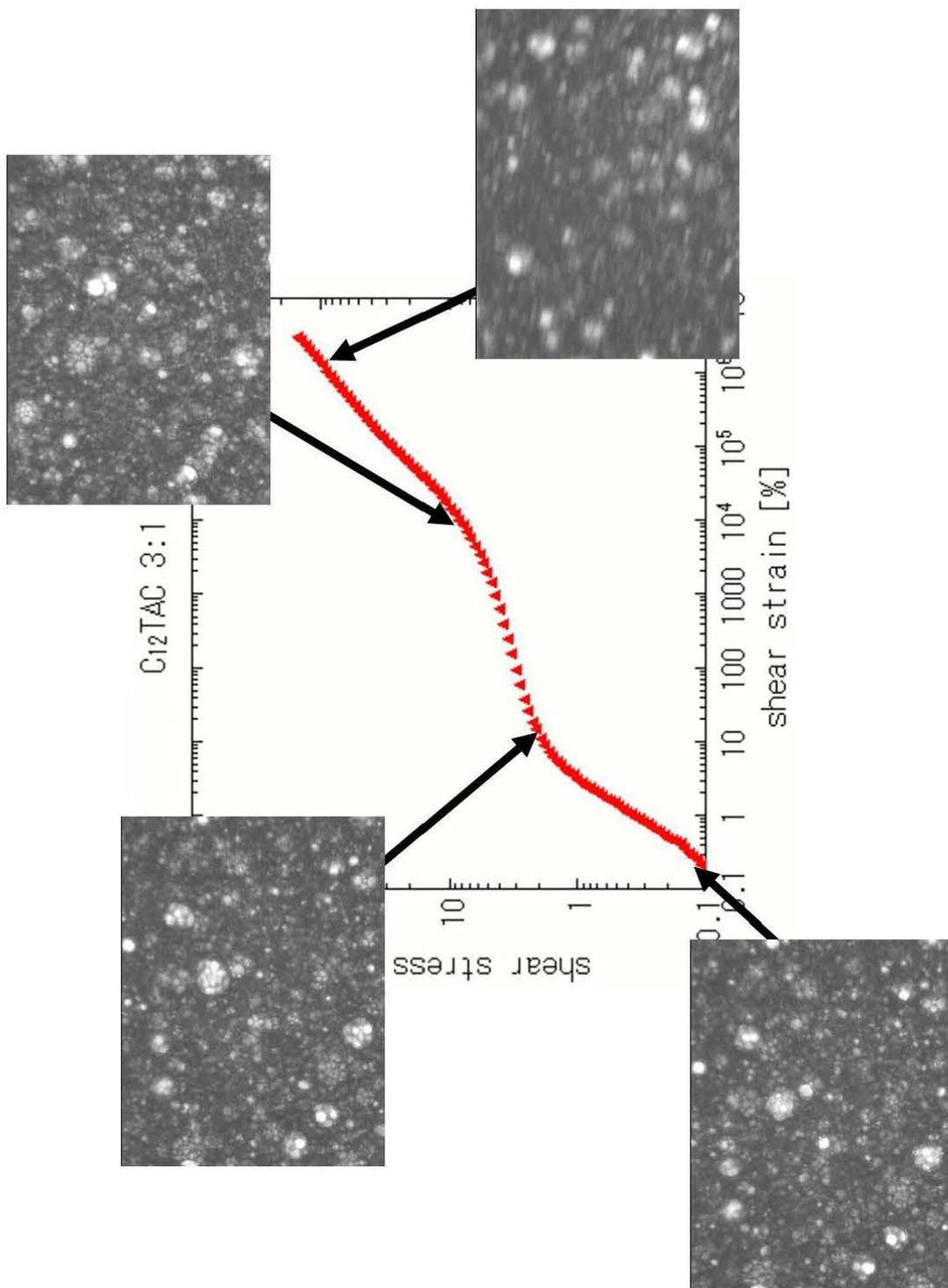


図 21 3:1 における C₁₂TAC-エマルションの応力-ひずみの両対数プロットと測定時の画像

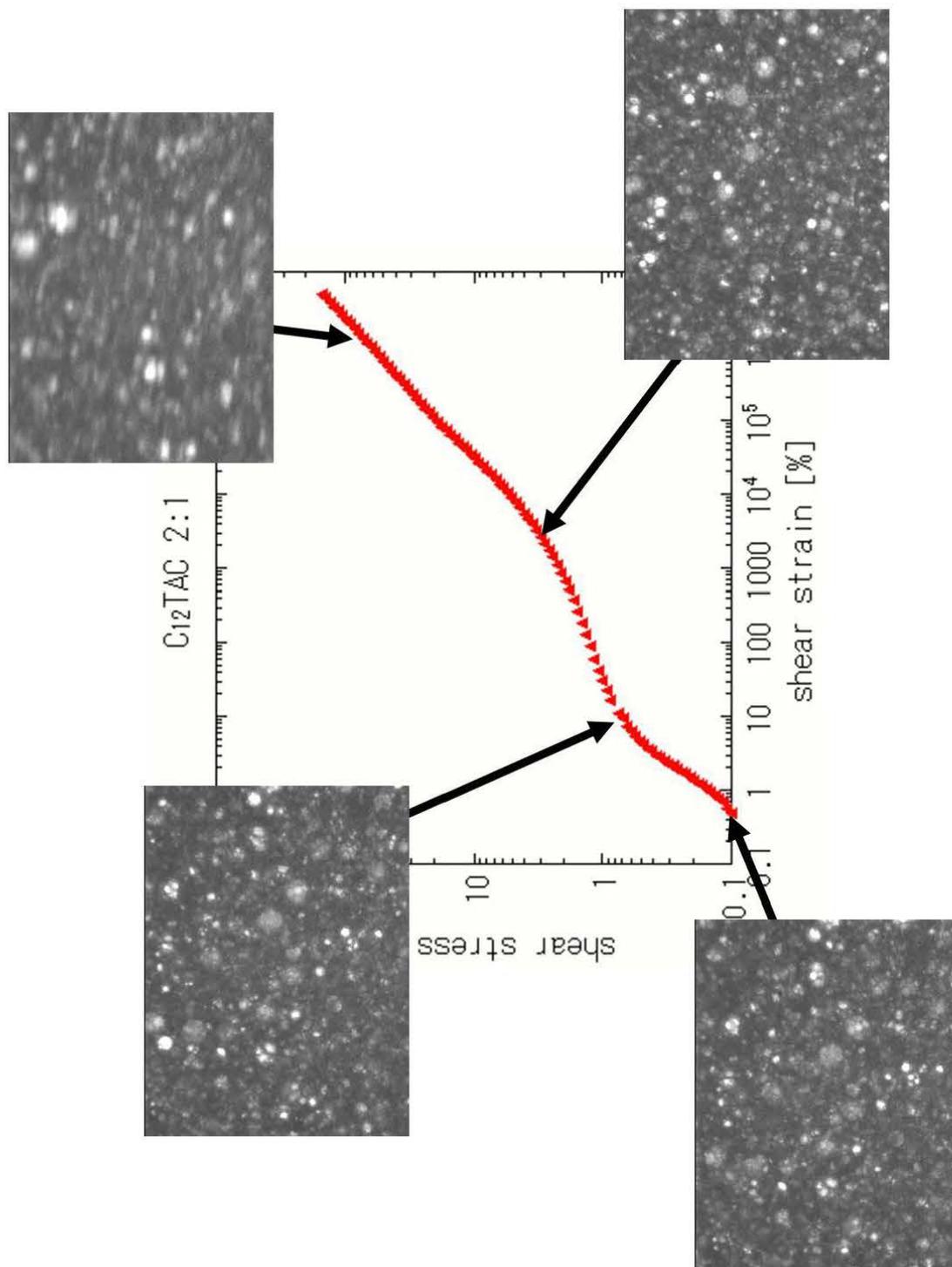


図 22 2:1 における C₁₂TAC-エマルションの応力-ひずみの両対数プロットと測定時の画像

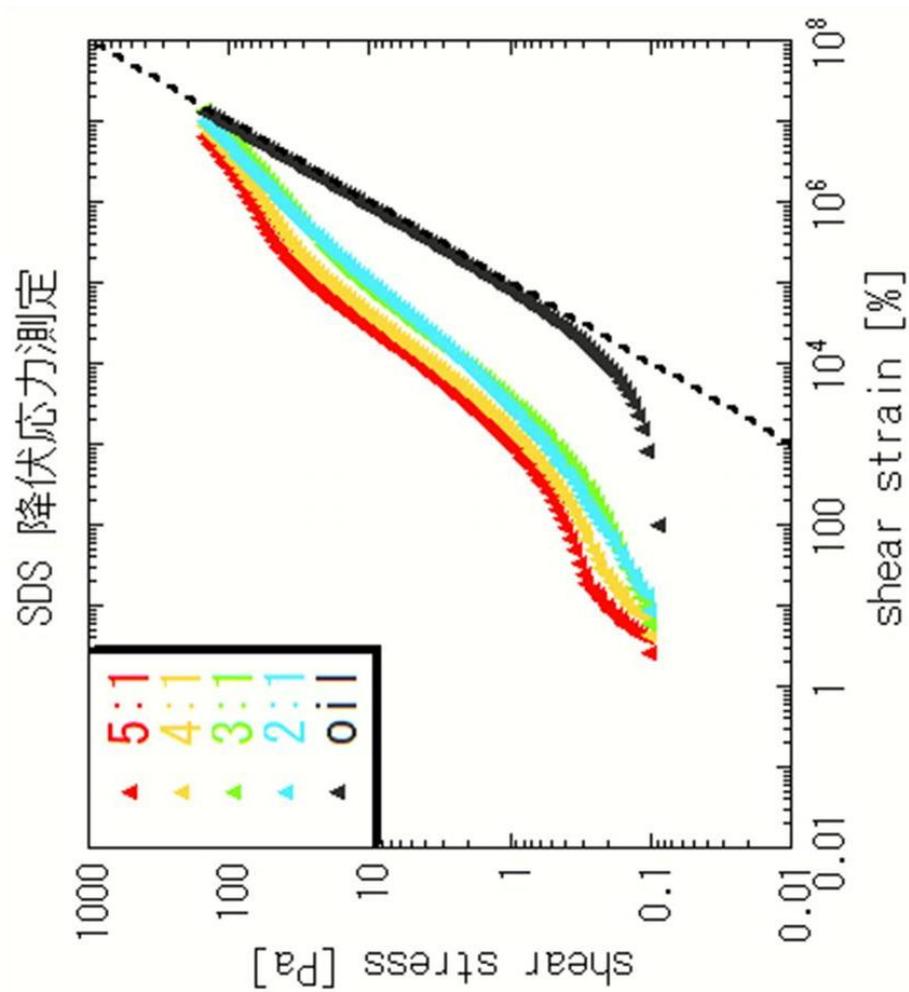


図 23 各比率における SDS-エマルションとナタネ油の応力-ひずみの両対数プロット

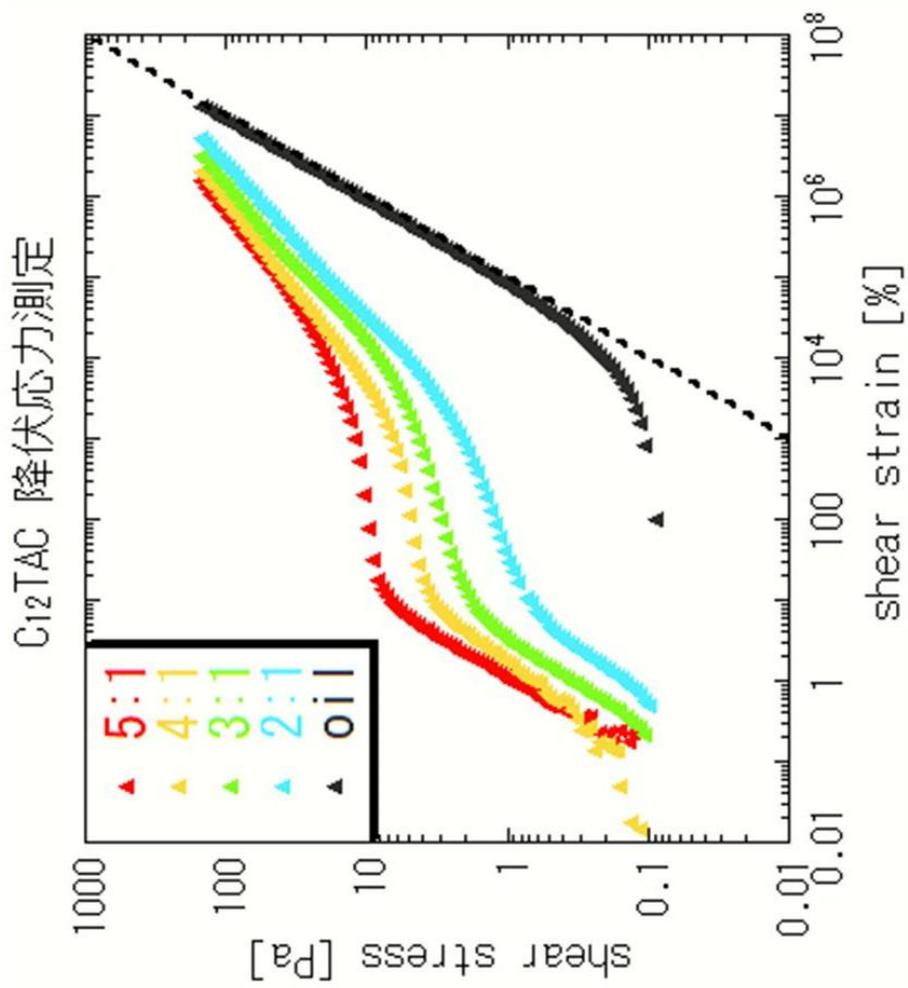


図 24 各比率における C₁₂TAC-エマルションとナタネ油の応力-ひずみの両対数プロット

3-4-2. 線形安定領域測定

攪拌7日後の各比率における SDS-エマルションと C₁₂TAC-エマルションの線形安定領域測定の結果をそれぞれ図 25 と 26 に、また C₁₂TAC の各比率における動的粘弾性測定による応力-ひずみの両対数プロットを図 27 に示す。

図 25 より、比率が 3:1 以上の SDS-エマルションは低ひずみにおいて $G' > G''$ 、比率が 2:1 のものでは $G' < G''$ となった。比率が 3:1 以上で $G' > G''$ であったが、線形領域は見られず、流動性が高い挙動を示した。

図 26 より、C₁₂TAC 水溶液で調製したエマルションも SDS と同様に油の割合が高くなるほど $G' > G''$ を明確に示しており、SDS では見られなかった線形領域が観察された。線形領域の長さも油の割合に依存し、油が多いほど長いことがわかった。従って、C₁₂TAC-エマルションは SDS-エマルションよりもエマルションの液滴間の相互作用が強く、弾性的であると言える。

各比率における C₁₂TAC-エマルションの降伏応力測定(図 24)から得られた臨界ひずみ γ_c (%)と降伏応力値 σ_y (Pa)を表 6、動的粘弾性測定(図 27)のものを表 7 にそれぞれ示す。ただし、応力-ひずみの両対数プロットにおいて傾き 1 の直線に乗る領域(フック弾性体としてふるまう領域)から外れる最小のひずみの値を臨界ひずみ γ_c 、そのときの応力を降伏応力 σ_y とした。

表 6 と 7 より、2:1 を除いて一方方向のひずみ(静的)より周期的なひずみ(動的)なものの方が同じサンプルに対して臨界ひずみも降伏応力も低いことがわかる。これは、C₁₂TAC-エマルションが一方方向へのひずみには耐え得る強い構造であるが、周期的なひずみに対しては弱い構造であることを示唆している。

また、C₁₂TAC-エマルションの G' はラプラス圧に関連付けられる^{[6] [7]}と考えられるので、式(5)を使用して、実測した G' の結果と比較を試みる。

$$G' \sim \phi_{\text{eff}} (\phi_{\text{eff}} - 0.635) 2\sigma / D_p \quad (5)$$

σ は界面張力(表 3)、 D_p は攪拌 7 日後の平均粒径(表 5)である。 ϕ_{eff} の値は、オイルに吸着した安定剤の反発によるオイル液滴間に存在する乳化剤の吸着層の厚み h とオイルの液滴径 D_p を用い、式(6)で求めることができるが、界面活性剤が乳化剤であるために h は薄いと考えられるので、表 5 の ϕ の値を ϕ_{eff} と見なした。

$$\phi_{\text{eff}} = \phi (1 + 3h / D_p) \quad (6)$$

C₁₂TAC-エマルションのラプラス圧を使用した式(5)による G' と実測した G' を比較したものを表 8 に示す。

表 8 より、油の割合が低くなる(界面活性剤の割合が高くなる)と、計算した G' も測定した G' も減少し、その絶対値には大きな違いはないことがわかる。しかし、5:1 と 4:1 で計算した G' の値はほぼ等しいことがわかる。これは、攪拌 7 日後の平均粒径 D_p と ϕ が 5:1 と 4:1 で逆転していることに依る。 D_p も ϕ も 5:1 と 4:1 での差はわずかであることから、人為的な誤差ではないかと考えられる。よって、油の割合が低くなると G' の値は減少すると考えられる。

表 6 各比率における $C_{12}TAC$ -エマルションの臨界ひずみと降伏応力値(静的)

	$\sigma_y(\text{Pa})$	$\gamma_c(\%)$
5:1	9.91	31.0
4:1	4.39	28.2
3:1	0.998	3.08
2:1	0.382	2.99

表 7 各比率における $C_{12}TAC$ -エマルションの臨界ひずみと降伏応力値(動的)

	$\sigma_y(\text{Pa})$	$\gamma_c(\%)$
5:1	3.40	3.74
4:1	1.41	2.69
3:1	0.810	1.92
2:1	0.468	1.49

表 8 ラプラス圧を使用した式(5)による G' と測定した G' の比較

$C_{12}TAC$	攪拌 7 日後 $D_p(\mu\text{m})$	$\phi(\phi_{\text{eff}})$	Calculated $G'(\text{Pa})$	Measured $G'(\text{Pa})$
5:1	7.55	0.925	144	110
4:1	7.58	0.929	146	64.9
3:1	8.64	0.856	88.9	52.1
2:1	9.53	0.792	53.0	35.9

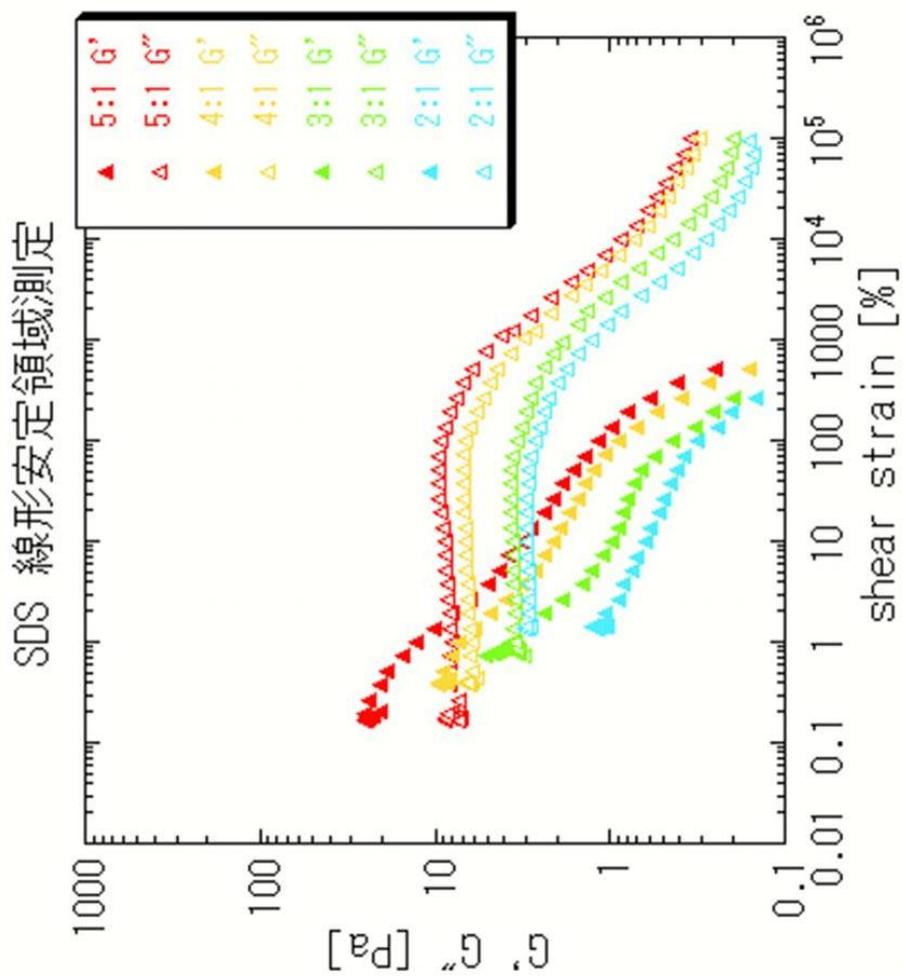


図 25 SDS-エマルションの線形安定領域測定

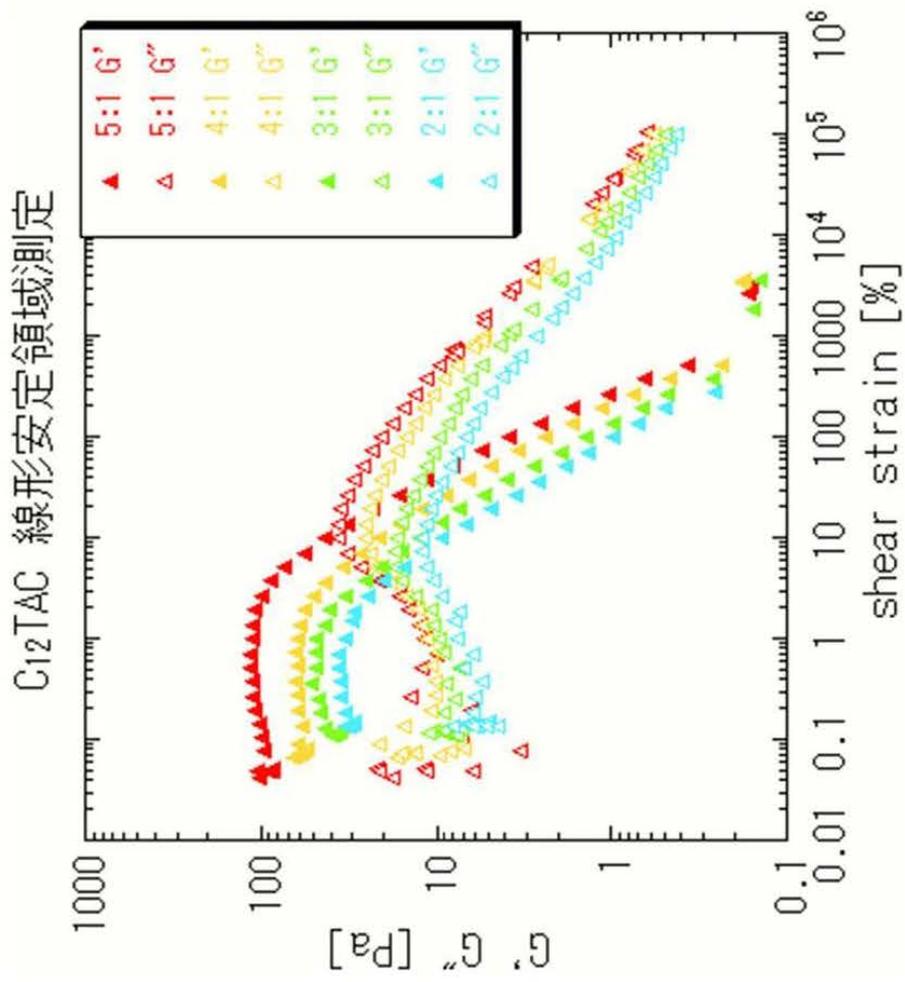


図 26 C₁₂TAC-エマルションの線形安定領域測定

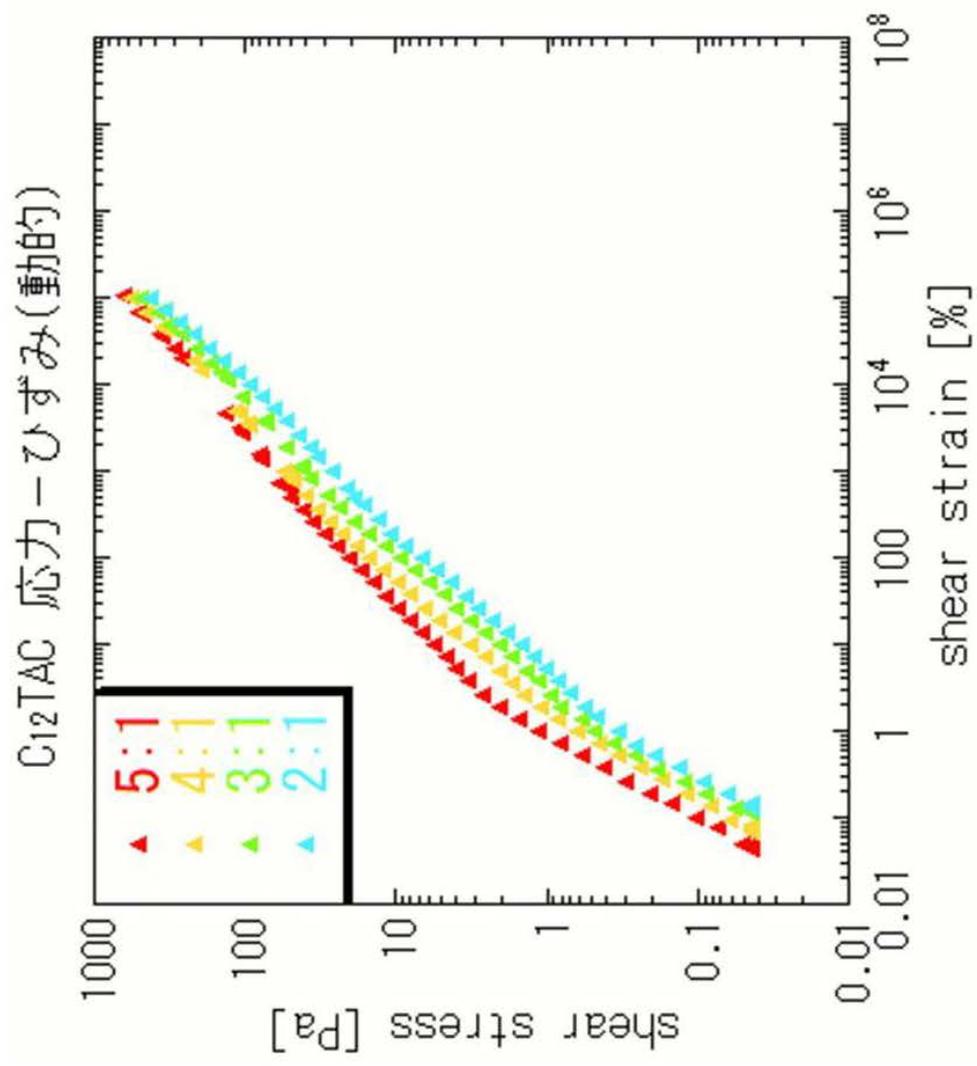


図 27 各比率における C₁₂TAC-エマルションの動的粘弾性測定による応力-ひずみの両対数プロット

第4章 結論

・界面活性剤の種類に依らず、全ての比率において O/W 型エマルションが調製できた。また、界面活性剤を変えても、ナタネ油をほぼ完全に乳化することができ、高い ϕ を与えた。一定量のナタネ油に対する界面活性剤の量が増加するため、油の割合が低くなる(界面活性剤水溶液の割合が高くなる)と、エマルションの平均粒径は増加し、 ϕ は低下した。

・ SDS 水溶液で調製したエマルションでは降伏応力はほとんど観察されず、線形領域も存在しなかった。油の割合が高い 5:1 と 4:1 では、わずかに降伏応力が見られたが、すぐに構造が崩れてしまうような、とても弱い構造のエマルションである。

・ C₁₂TAC 水溶液で調製したエマルションでは、どの比率でも降伏応力が見られ、線形領域も SDS と比較して長い。線形領域の長さは油の量の増加に伴い長くなった。これは平均粒径と ϕ が影響していると思われる。つまり、油の量が多いものほど線形領域が長いため、小さな粒径のエマルション滴が密に詰まった構造をとっていると考えられる。これが高い ϕ と長い線形領域を生むことに影響しているだろう。

・ レオロジーの観点から SDS-エマルションと C₁₂TAC-エマルションを比較すると、C₁₂TACの方がより強い構造を持っている。これは、SDSよりもC₁₂TACの方がエマルションの粒径が小さく密な構造をとるためであると考えられる。粒径の小さなものが得られた要因として、界面活性剤の界面張力を下げる効果がC₁₂TACの方がSDSよりも強いことが挙げられる。

参考文献

- [1] C.Bengoechea, A.Romero, J.M.Aguilar, F.Cordobés, A.Guerrero. Food Hydrocolloids 2010, 24, 783-791.
- [2] T.B.J.Blijdenstein, A.J.M.van Winden, T.van Vliet, E.van der Linden, G.A.van Aken. Colloids and Surfaces A:Physicochem. Eng. Aspects 2004, 245, 41-48.
- [3] <http://pci.kaneda.co.jp/contents/introduce/composition/list01.html>
- [4] Arnold Weissberger, ORGANIC SOLVENTS VOL. II Third Edition, WILEY –INTERSCIENCE (1970).
- [5] 金子知央, 平成 20 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修士論文.
- [6] 早川和久, 平成 10 年度三重大学大学院工学研究科博士後期課程材料科学専攻博士論文.
- [7] 杉田規章, 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修士論文.
- [8] 荒木夕加里, 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修士論文.
- [9] 久保田健二, 平成 14 年度三重大学工学部分子素材工学科学士論文.
- [10] 安東正貴, 平成 19 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修士論文.
- [11] D.H.Everett, “コロイド科学の基礎”, 化学同人 (1992).
- [12] “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 (1998).
- [13] 川口正美, “高分子の界面・コロイド科学”, コロナ社 (1999).
- [14] 松本孝芳, “コロイド科学のためのレオロジー”, 丸善 (2003).
- [15] B.Jonsson, B.Lindman, R.Holmberg, B.Kronberg. “SURFACTANTS AND POLYMERS IN AQUEOUS SOLUTION”, JOHN WILEY&SONS (1998).

謝辞

本研究を進めていくにあたり・・・

たくさんの御指導・御助言を下さりありがとうございました。また、倒れた際には大変心配&ご迷惑をおかけしました；；川口正美教授ありがとうございました！

たくさんの差し入れ(特にアイスおいしかった☆)うれしかったです。ワンちゃんの散歩頑張ってください！鳥飼直也准教授ありがとうございました！

実験(特に密度測定・・・)のアドバイス、たくさんの質問・疑問に答えてくださり、効率よく進めることが出来ました。野村伸志助教ありがとうございました！

実験器具や薬品の発注の際にはたくさんお世話になりました。実験のアドバイスもうれしかったです。山本みどり技官ありがとうございました！

お昼ご飯のときとかの会話が楽しかったです。3年間お世話になりました。アンフィー大好きです。森岡さんありがとうございました！

この研究室は個性的なキャラが多かったと思います。おかげで楽しい研究室生活を過ごすことができました。卒業するのが惜しいです・・・。また、遊びに行くので絡んでください。M1、B4のみんなありがとう！

最後に、3年間仲良くしてくれた同期のみんなありがとう！特にエマルション関係では鈴木さんたくさんお世話になりました。ファイヤーのアニソン三昧忘れません。シンディーのキャラ素敵だと思います。加賀君との会話楽しかったです。キング、チャリンコ直してくれてありがとう。二村君、実験ではお世話になりました、兄貴な感じが素敵でした。まる・みっちー6年間どうもありがとう！学部那时的授業やレポート、さらには研究室での実験に関するアドバイスやらプライベートなことまでたくさんたくさんお世話になりました。6年間楽しいこといっぱいでした。本当にありがとう!!!来週のバリ島楽しみましょう!!

社会人になったら、きっとさみしくなるので遊びに行きます。

本当にありがとうございました!!!