

HPMC-パラフィンオイルエマルションの  
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 有機素材化学研究室

二村 太樹

目次		
序		1
第一部	ノニオン性界面活性剤で乳化された エマルションのキャラクタリゼーション	
第1章	緒言	2
第2章	実験	6
	2-1 試料	6
	2-2 エマルションの調製方法	7
	2-3 エマルションの粒径測定	7
	2-4 濁度測定	9
	2-5 乳化相中の油の体積分率と乳化相 体積分率の測定	11
第3章	結果と考察	12
	3-1 エマルションの粒径測定	12
	3-2 濁度測定によるクリーミング観察	13
	3-3 乳化相中の油の体積分率と乳化相 体積分率	19

第4章	総括	21
	参考文献	22

## 序

「コロイド」とは、もともとはイギリスのトーマス・グレアムが 1861 年にデンプンやゼラチンのように半透膜を透過することが出来ない物質を表すためにつくった言葉である。現在では、二つ以上の相が混在したもので、一方の相（分散相）の微粒子がもう一方の（分散媒）の中に浮遊しているものと考えられている。コロイドには、液中で互いに混ざりあわない他の液体が微細粒子となって分散しているエマルション（マヨネーズ、シャンプー）、微粒子が分散媒中に分散したサスペンション（塗料、インキ）、微細な気体が液体に覆われた泡（シャボン玉）などがある。これらは、高分子や乳化剤を加える事によってより安定な状態を保たれている。エマルションに関しては、乳化剤の種類や油との組み合わせによって様々な性質を持つため、これまでも多く研究されてきた。

本修士論文は二部構成になっている。第一部においては、低分子乳化剤であるノニオン性界面活性剤であるポリオキシエチレンオレイルエーテルでパラフィンオイルを乳化し、できたエマルションのキャラクタリゼーションを行った。ポリオキシエチレンオレイルエーテルで乳化した場合、乳化してから時間をおくと乳化相内に存在するエマルションの分布に変化が見られ、乳化相の上部と下部では大きさの異なるエマルションが存在していた。第二部では、乳化剤として高分子であるヒドロキシプロピルメチルセルロースを用いており、乳化してできたエマルションのキャラクタリゼーションを行った。界面活性剤で乳化したエマルションよりもエマルションの粒径が大きく、乳化相内には分布が見られなかった。そこで、濁度測定やレオロジー測定によって乳化相全体の評価を行った。

## 第一部

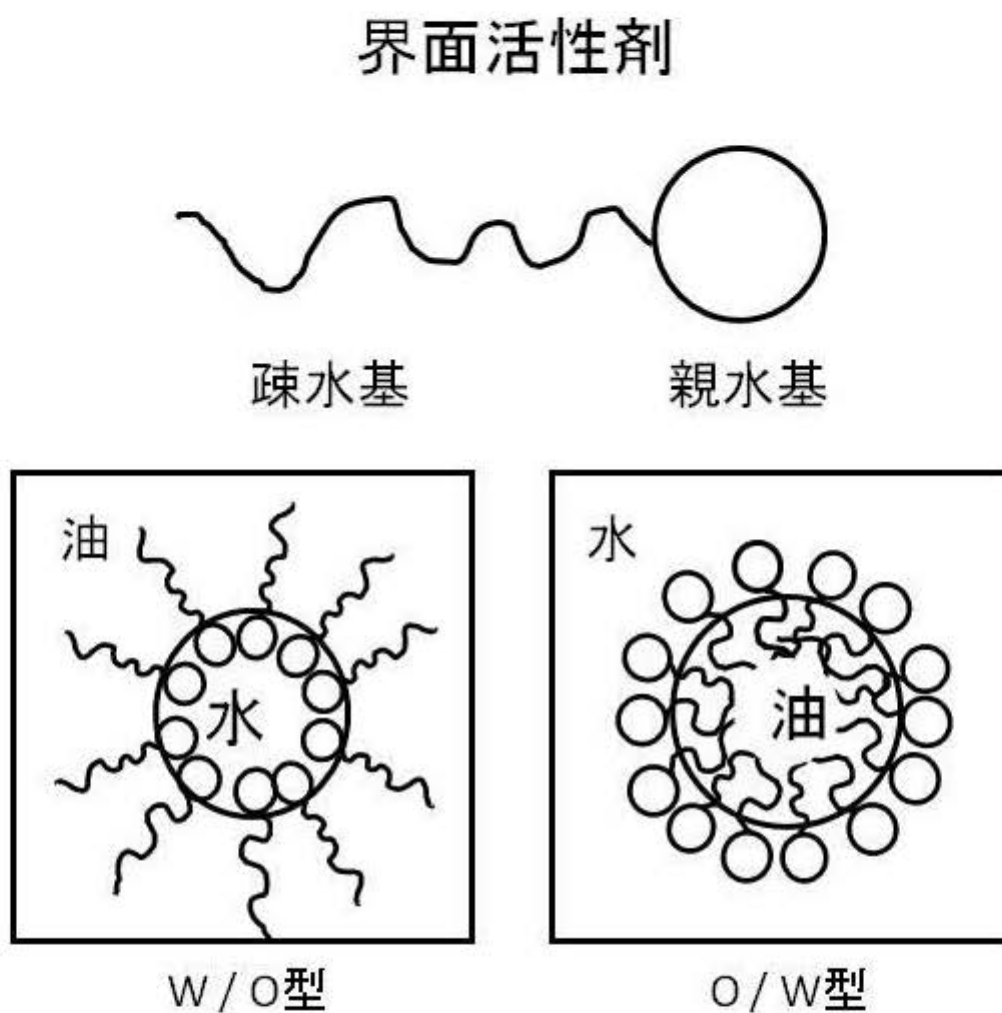
### 第1章 緒言

水と油のように互いに溶け合わない2種類の液体のいずれか一方が他方へ微粒状に分散した系をエマルションという。一般には食料品や化粧品、衣料品など幅広い分野で使われている。水と油の場合では、水中油滴（Oil in Water、O/W）型と油中水滴（Water in Oil、W/O）型とが存在する（Fig.1）。本質的に不安定なエマルションを扱う分野では常にその安定性が問題になる。すなわち、相分離（水/油界面積の減少）に向けてエマルションの状態が変化する速度の大小とその速度を律する系内部の諸因子が、系全体の安定性として議論される。エマルションは液/液分散系なのでどちらの液体も接触面積をできるだけ小さくしようとするため液滴になりうる<sup>(1)</sup>。水と油の2液体を混ぜると一方の液体が他方の液体のなかに微粒化されてエマルションが生成するが、静置しておくともクリーミングという現象が起り、凝集そして合一がおこり再び2液体に相分離がおこってしまう。これは水と油の接触面積が増え熱力学的に不安定な状態になり、時間と共に平衡系に戻ろうとするためである。クリーミングとは、O/W型エマルションでは油滴の密度が連続相（水）の密度より小さいと密度差という駆動力によって油滴が浮上し、エマルションが濃縮化することである。またエマルション破壊の際に起こる現象はこれらの他に、オストワルド熟成<sup>(2)</sup>がある。オストワルド熟成は、連続相を介して分散相の可溶性物質が移動し、小さい液滴はより小さく、大きい液滴はより大きくなる現象である。

乳化剤を用いることにより水/油界面間の界面エネルギーを下げ、安定なエマルションを生成することができる（Fig.2）。乳化剤には、界面活性剤、たんぱく質、高分子などがある。界面活性剤は親水部と疎水部を持ち、親水部にはイオン性基や極性基が用

いられる。最もよく使われるのは適切な HLB 値（親水親油バランス）をもつノニオン性（非イオン性）界面活性剤である。ノニオン性界面活性剤とは界面活性部に電荷をもたない化合物であり、エマルションが O/W 型と W/O 型どちらができるかはこれら乳化剤の種類や HLB 値によって変わってくる。また、HLB 値の異なる界面活性剤どうしを混ぜて乳化すると、一つの界面活性剤を用いて乳化する単独系では見られない多くの興味ある現象がみられる<sup>(3)</sup>。一般には単独系よりも混合系で使われる方が多い。しかし、混合系を評価する場合においてもノニオン性界面活性剤単独系でできたエマルションをキャラクターゼーションする事は必須である。

平成 19 年度卒業論文内では、乳化剤にノニオン性界面活性剤であるポリオキシエチレンオレイルエーテル（Fig.3）を用いて、調製したエマルションの粒径やクリーミング速度の濃度依存性の研究や単分散エマルションとの挙動比較を行ってきた。その中で、乳化相の上部と下部によってエマルション粒径が大きく異なる様子が観察された。本研究ではこの粒径の様子を更に詳しく調査した。



HLB値を算出する方法 (川上式)

$$\text{HLB} = 7 + 11.8 \log ( M_w / M_o )$$

$M_w$  : 界面活性剤親水基の分子量

$M_o$  : 界面活性剤疎水基の分子量

Fig.1 界面活性剤のHLB値

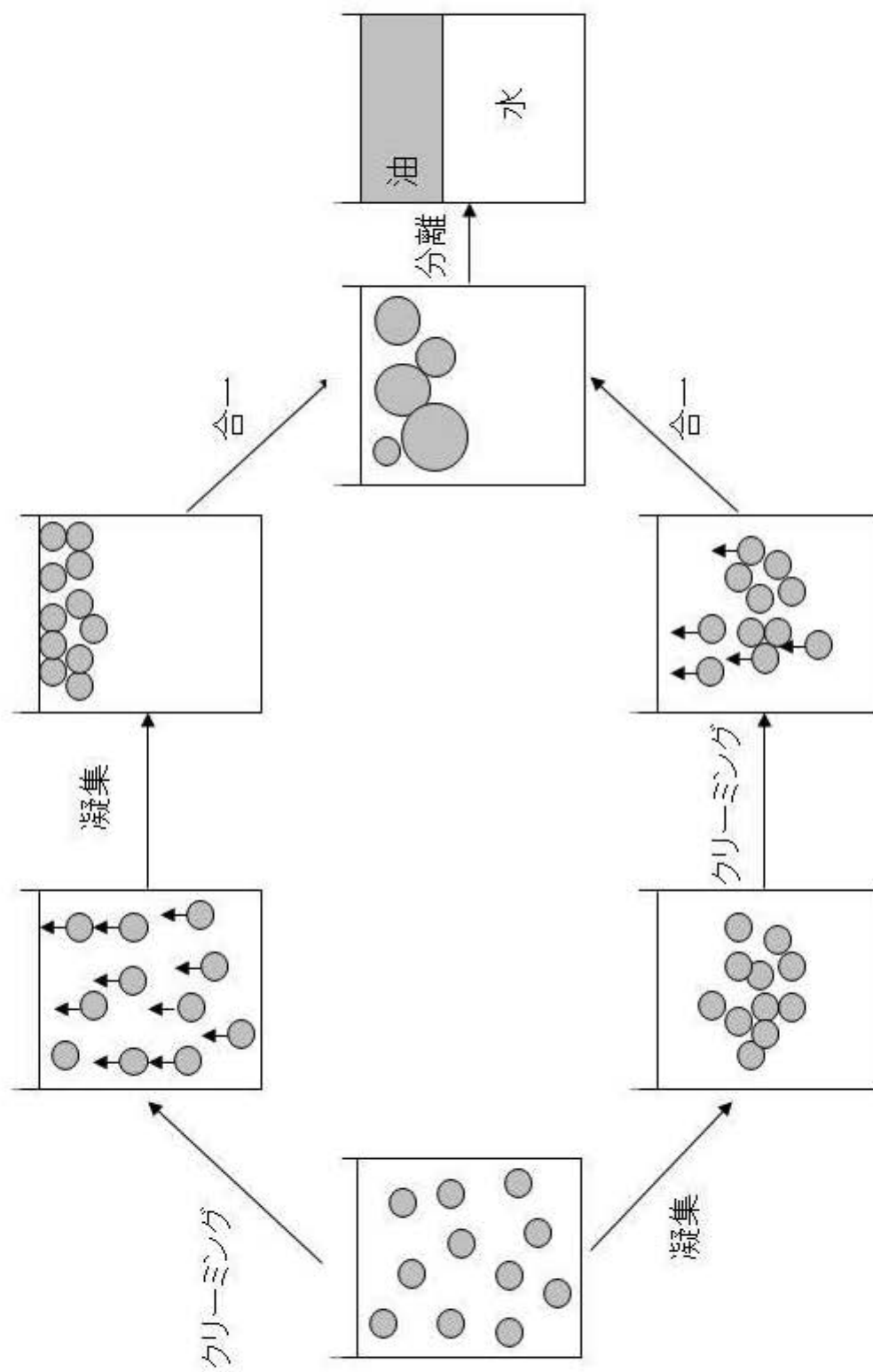


Fig.2 O/W型エマルションの不安定化のプロセス



## 第2章 実験

### 2-1 試料

- ・界面活性剤

日本サーファクタント工業株式会社製のポリオキシエチレンオレイルエーテル（NIKKOL BO-2V）で、共同研究先の企業からいただいたものをそのまま用いた。常温で微黄色の液体で存在する。水にほとんど不溶でわずかに特異な臭いをもつ。HLB 値：7.5. 分子量：356.572. CMC： $8.0 \times 10^{-5}M$ .

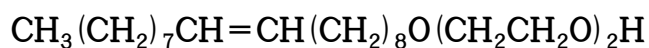


Fig.3 ポリオキシエチレンオレイルエーテルの構造式

- ・水（Milli-Q 水）

Millipore 社製 4 連式純粋製造システムを通した脱イオン水を用いた。

- ・油（流動パラフィン）

エッソ石油株式会社製のクリストール N72 で、共同研究先の企業からいただいたものをそのまま用いた。無色透明の液体。 $\mu=0.0167(\text{Pa} \cdot \text{s})$ 。 $d=0.85(\text{g}/\text{cm}^3)$ 。

## 2-2 エマルションの調製方法

乳化溶液の調製<sup>(4)</sup>は、50ml 遠沈管にあらかじめ調製しておいた界面活性剤溶液 15g を入れ、その後その上から油注ぎ入れて攪拌した。その時、調整段階で乳化してしまわないように注意してゆっくりと注いだ。空気恒温槽は三洋電機株式会社製のインキュベーター MIR-153 を用いた。乳化装置にはヤマト科学株式会社製のウルトラディスペーサーとシャフト S25N-18G を用いた( Fig.4)。実験は回転数 8000rpm、攪拌時間 30 分でエマルション調製を行った。攪拌時 200ml ビーカーに水を入れそこに乳化液の入った遠沈管を浸し、ビーカー内の水を 25℃に保つことによって攪拌中の温度上昇を防いだ。

## 2-3 エマルションの粒径測定

粒径測定には OLYMPUS 社製の光学顕微鏡を用いた。また画像解析には COSMOS 32 を用いた。攪拌し終わったエマルションをパスツールピペットで少量取り、少量の水で希釈してから 2 穴式スライドガラスに数滴垂らし、その上からカバーガラスを被せて測定を行った。エマルションの安定性を見るために乳化直後、静置 1 日後、静置 1 週間後と経時的にエマルションを観察した。観察には対物レンズ 5、10、20 倍を用いた。また、パスツールで遠沈管から乳化液をとる際、乳化相の上部を A、中部を B、下部を C としてそれぞれの領域から取り出した。エマルション粒径は式 (1) のように Z 平均粒径  $D_z$  として計算した。

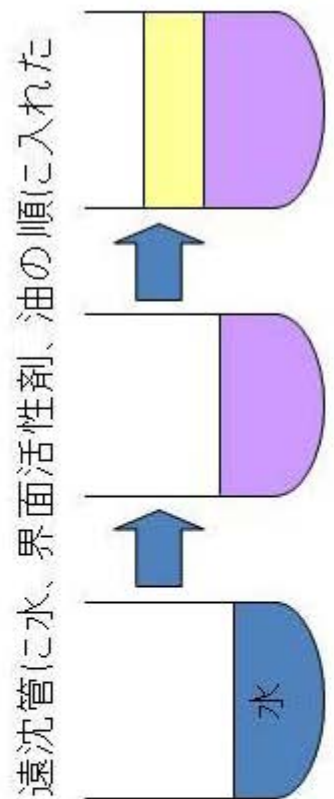
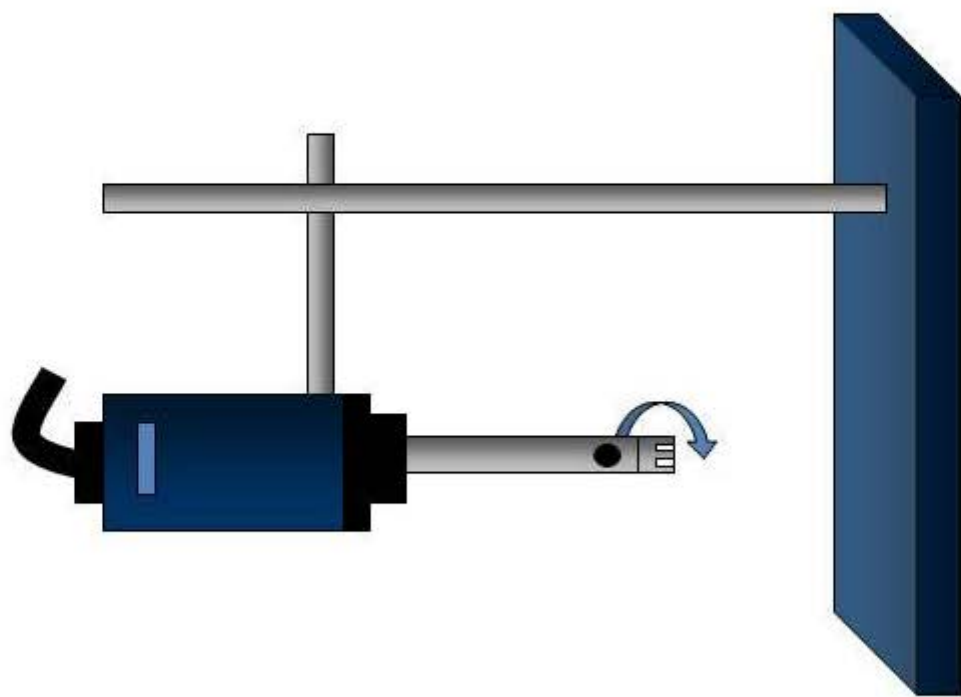


Fig.4 調整から攪拌までの概略図

$$D_z = \frac{\sum n_i D_i^3}{\sum n_i D_i^2} \quad ( 1 )$$

ここで、 $D_i$  は液滴径、 $n_i$  は  $D_i$  の大きさの液滴の個数である。

## 2-4 濁度測定

### [ 原理 ]

波長 850nm のパルス光源と 2 個の光検出器から構成されており試料の高さ方向に 40 $\mu$ m 間隔で透過光強度、後方散乱光強度がそれぞれ検出される。透過光強度の経時変化はサンプルの透明度の変化を、後方散乱光強度の経時変化は分散粒子の粒径の変化をそれぞれ反映する ( Fig.5 )。

### [ 実験操作 ]

濁度測定にはフォーマルアクション社製のタービスキャン MA-2000 を用いて透過光強度 ( T )、後方散乱光強度 ( BS ) を測定し、経時変化に対する  $\Delta T$  および  $\Delta BS$  を測定した<sup>(5)</sup>。エマルションの測定では濁度が高いために透過光よりも後方散乱光に焦点を当てて評価する事が多い。今回の場合も透過光の経時変化はほとんど観察されなかったため、後方散乱光の結果のみを用いた。乳化液は攪拌直後にロートを使ってタービスキャン用セルの底から 6 c m の高さになるよう移し入れ、その間の時間を考慮してセルに移し替えてからの測定開始時を 0 時間後として測定を行った。

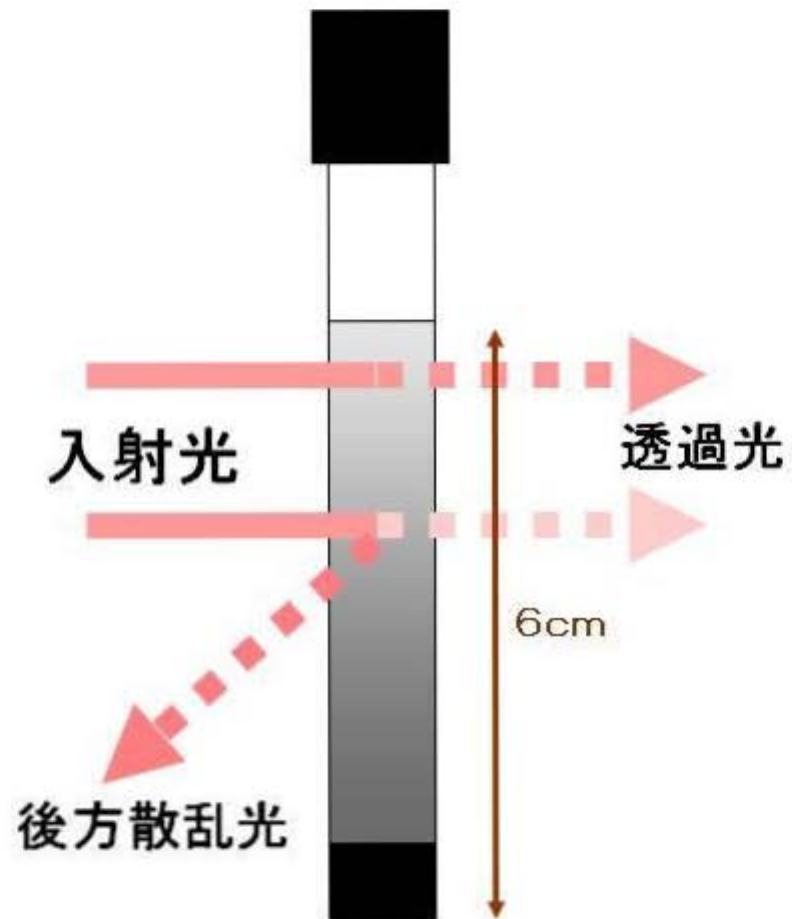


Fig.5 タービスキャンの概略図

## 2-5 乳化相中の油の体積分率と乳化相体積分率の測定

乳化液はクリーミングによって水相(分散媒)と乳化相に分離する。そして静置時間を変えて観察すると、時間が経つにつれて乳化相の上に乳化に使われてない油がしみだしてきた。そこで、乳化相中にどれだけ油が存在しているのかを油の体積分率 $\phi$ として式(2)のように定義して求めた。

$$\phi = \frac{\text{乳化に使われた油の体積(m l)}}{\text{乳化相の体積(m l)}} \quad (2)$$

また、乳化液全体における乳化相の割合を乳化相体積分率として式(3)のように定義して求めた。

$$\text{乳化相体積分率} = \frac{\text{乳化相体積(m l)}}{\text{乳化液全体の体積(m l)}} \quad (3)$$

## 第3章 結果と考察

### 3-1 エマルションの粒径測定

界面活性剤濃度  $3.0 \times 10^{-2} \text{M}$  で乳化したエマルションの粒径変化を、乳化直後、1時間後、6時間後、1日後、3日後、1週間後、1ヵ月後、2ヵ月後と経時的に観察した。Fig.6-1 に乳化液全体の経時変化様子、Fig.6-2 に光学顕微鏡で観察したエマルション液滴画像、Fig.6-3 に各エマルションの粒径分布を示す。また、Table 1 に経時変化の結果を示し、Fig.7 にグラフを示す。

Table 1 界面活性剤濃度  $3.0 \times 10^{-2} \text{M}$  で調製されたエマルションの経時変化結果

領域	乳化直後 ( $\mu\text{m}$ )	1時間後 ( $\mu\text{m}$ )	6時間後 ( $\mu\text{m}$ )	1日後 ( $\mu\text{m}$ )	3日後 ( $\mu\text{m}$ )	1週間後 ( $\mu\text{m}$ )	1ヵ月後 ( $\mu\text{m}$ )	2ヵ月後 ( $\mu\text{m}$ )
A	10.40	10.32	12.70	12.28	11.69	12.75	13.38	油相
B		8.37	10.07	7.42	8.21	8.26	9.02	10.89
C		8.12	8.08	8.09	4.31	2.49	2.90	6.81

乳化相を上部（A）、中部（B）、下部（C）に分けてそれぞれの粒径を測定した。乳化相上部では時間経過と共に粒径が大きくなり、これはエマルション同士の合一によって大きくなった液滴が浮力によって上昇し、上部に大きな液滴が密に集まるためである。また、2ヵ月後には油が乳化相の上にしみ出しており、油だけの相が出来ていた。乳化相中部では時間経過による粒径変化はごくわずかであり、液滴画像からは単一に近いエマルションが観察された。乳化相下部では、3日後以降の粒径が小さくなっており、クリーミング後の乳化相内にある小さなエマルションが重力の影響で下部に集まって

いると思われる。2ヵ月後の粒径が1ヵ月後に比べて大きくなっているのは、合一による影響だと考えられる。また、オストワルド熟成の影響も考慮しなければいけない。水と油は互いに不溶性であるという解釈が一般認識だが、実際には僅かに溶解していると思われる。今回の場合、乳化相内のエマルション粒径に分布が見られる事から、オストワルド熟成によるものとも考えられるが、オストワルド熟成を評価するには、界面張力や密度を制御して合一の起こらないエマルションを作り、更に長期的に粒径の経時変化を追う必要がある。よって、本研究ではオストワルド熟成が作用しているか否かは判断できない。

## 3-2 濁度測定によるクリーミング観察

濁度測定結果を Fig.8 に示す。Fig.8 の縦軸は $\angle$ BS、横軸はセルの高さである。セル中の水相と乳化相の鏡界面がセルの高さ方向に上昇しており、エマルションの存在領域がクリーミングによって経時的に変化している様子がわかる。水相（セル高さ 8~35mm）ではクリーミングによって透明度が増すため散乱光強度が下がったが、更に時間が経つと再び上昇して散乱光強度が 0.4 に近づいていった。これは純水の散乱光強度が 0.4 であるため、徐々に水相中のエマルションが浮上して水相が純水のときの透明度に近づいているためである。

乳化相下部（C）では時間と共に散乱光強度が上昇する様子がみられた。浮力によってエマルションは上昇するが、小さなエマルションほど底に集まりより密に充填されるため散乱光強度が上がると考えられる。単分散エマルションではこのような強度の上昇はみられていない<sup>(6)</sup>。このことは粒径測定の結果（Table 1）からもわかる。以上のよう、時間が経つ事で拡大する乳化相上部（A）と下部（C）のエマルション粒径の差





乳化前



乳化直後



1日後

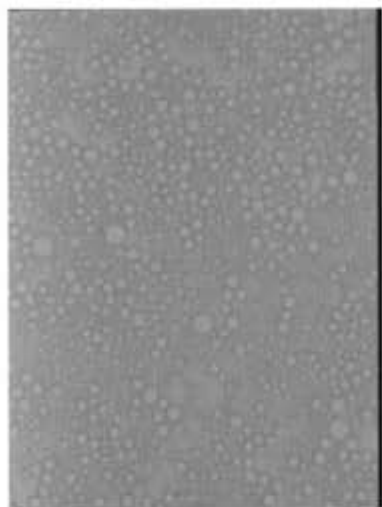


1週間後

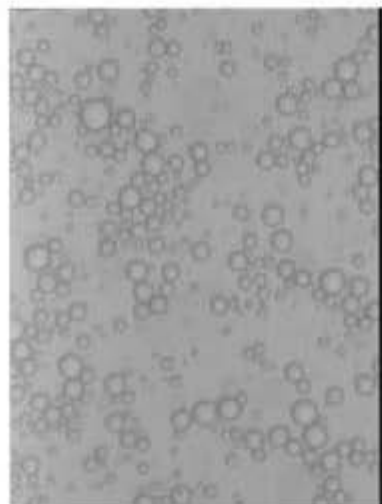


2ヵ月後

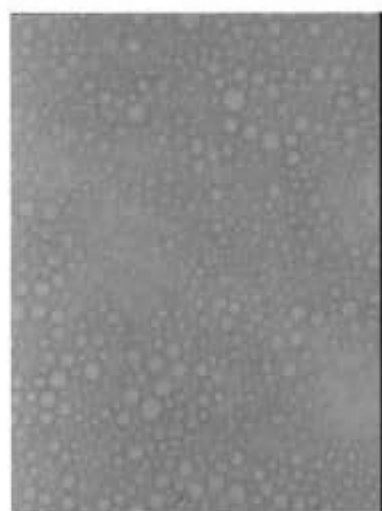
Fig.6-1 界面活性剤濃度 $3.0 \times 10^{-2}M$ の乳化相の経時変化



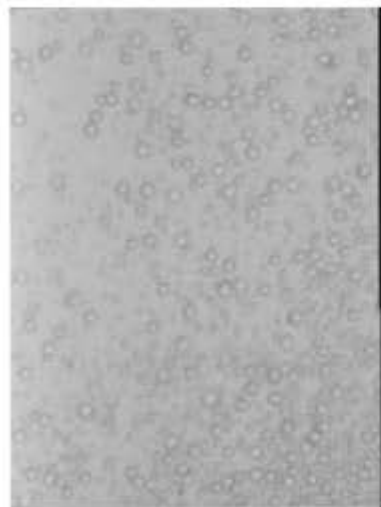
乳化直後



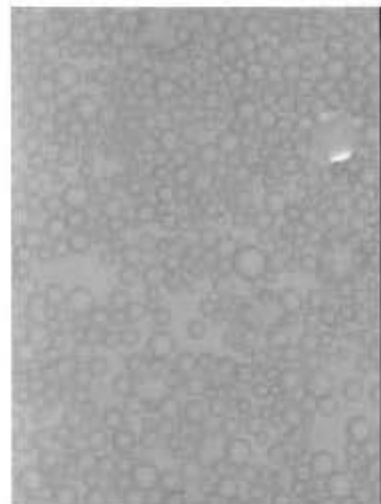
一日後(A)



一日後(C)



一週間後(C)



一週間後(A)

Fig.6-2 界面活性剤濃度  $3.0 \times 10^{-2}M$  の液滴変化

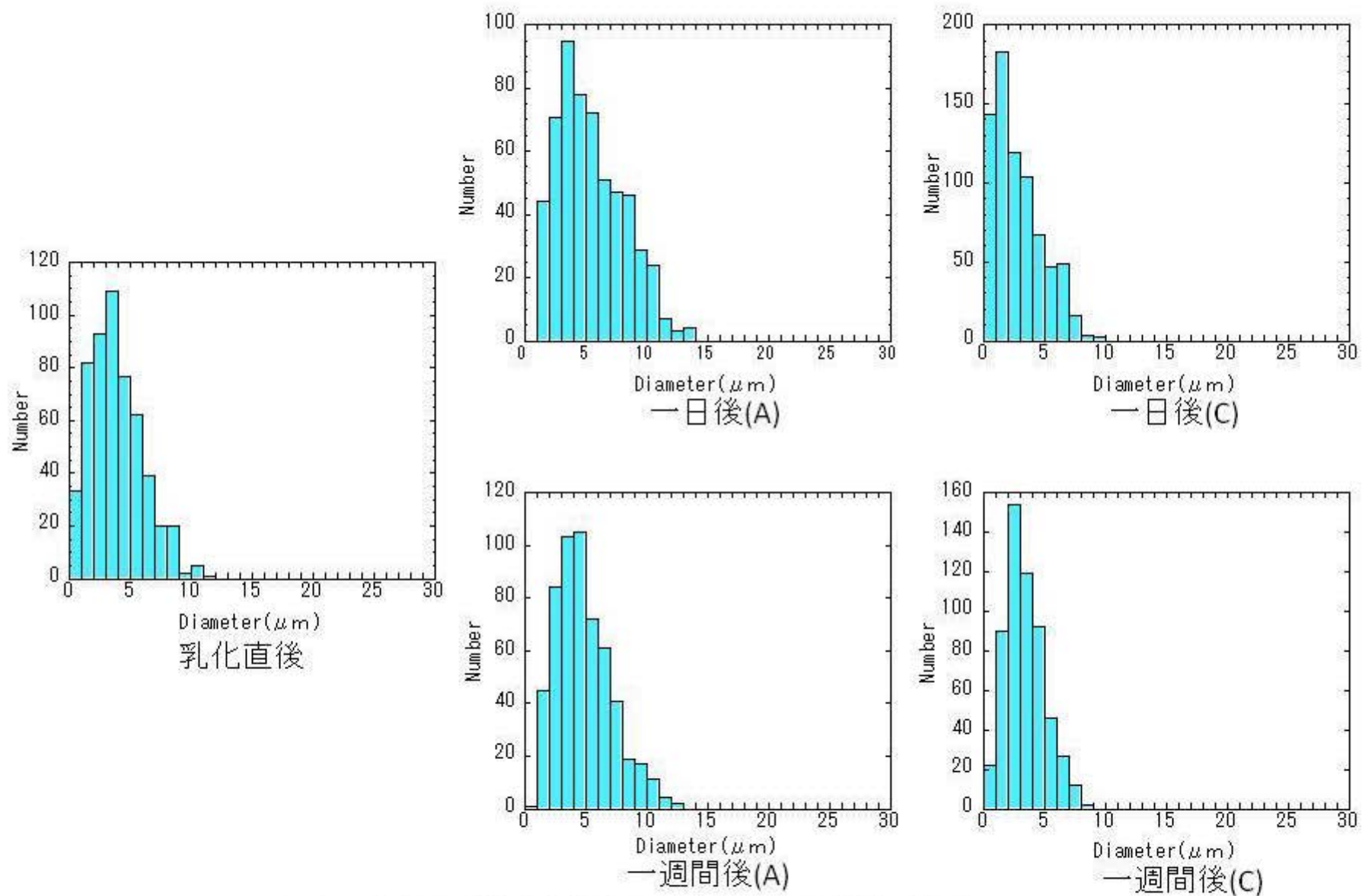


Fig6-3 界面活性剤濃度 $3.0 \times 10^{-2}M$ の粒径分布

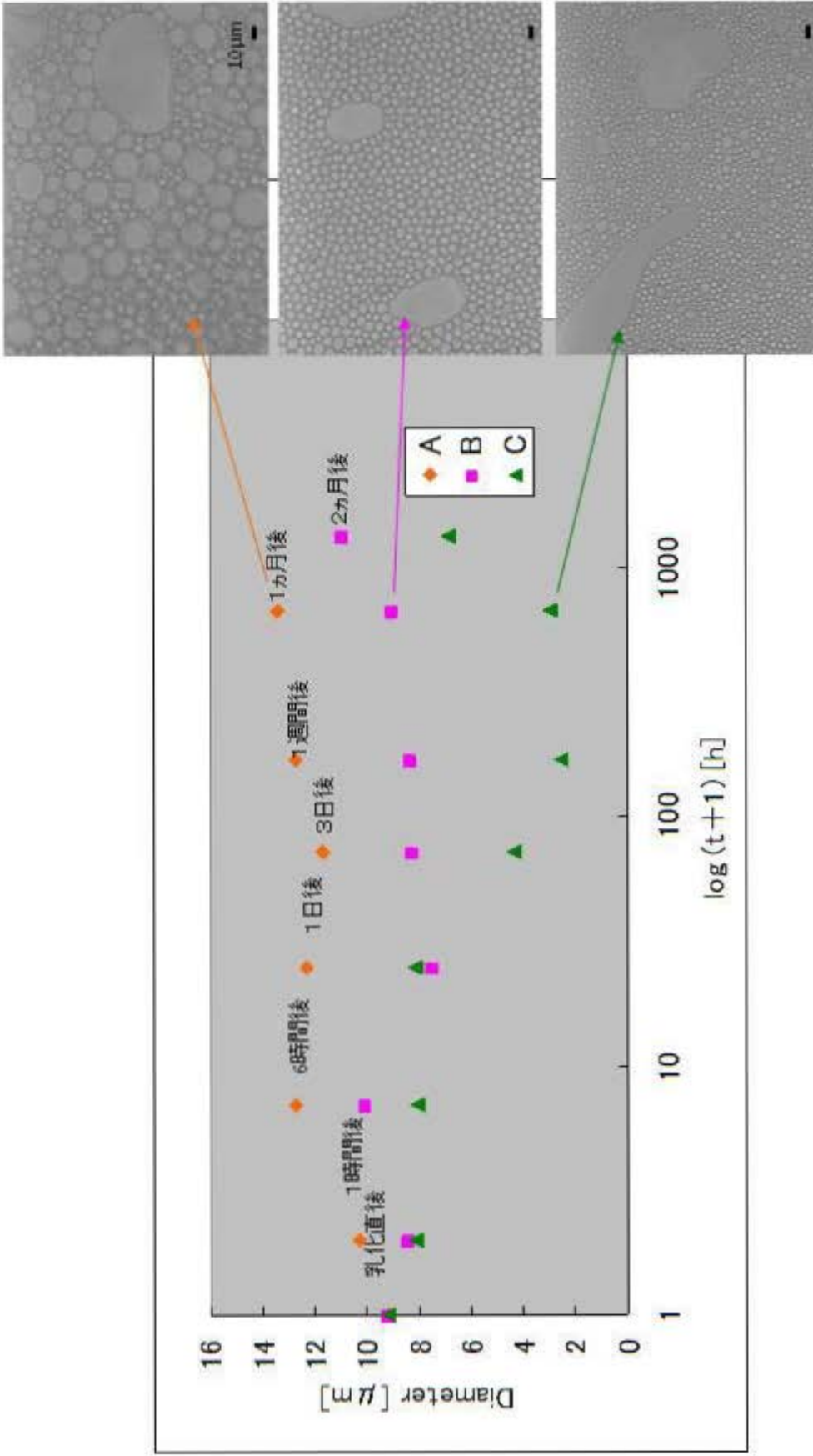


Fig.7 界面活性剤濃度 $3.0 \times 10^{-2} \text{ M}$ で調製されたエマルションの経時変化

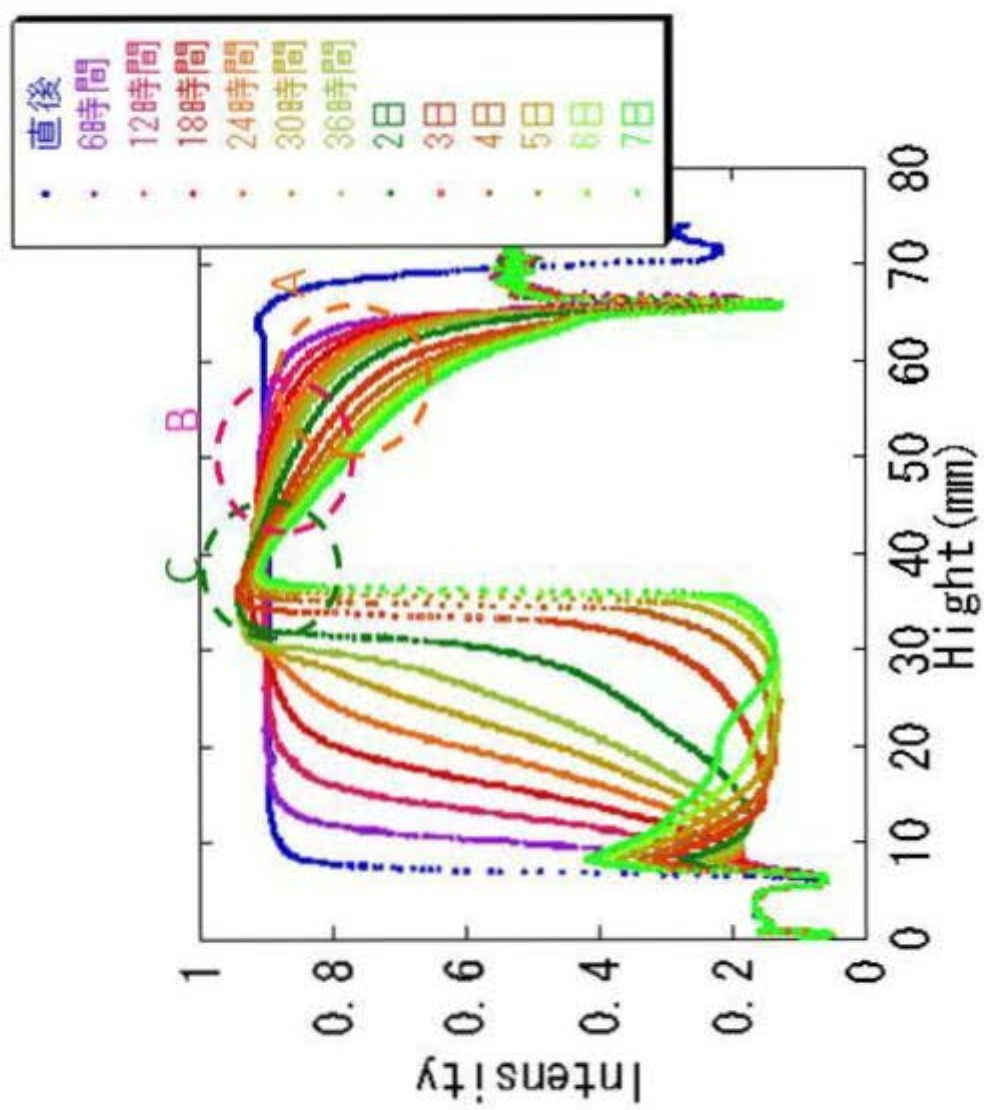


Fig.8 界面活性剤濃度 $3.0 \times 10^{-2}M$ の濁度測定結果

が、散乱光強度の増減に影響している事がわかる。

### 3-3 乳化相中の油の体積分率と乳化相体積分率

Table 2 に  $\phi$  と乳化相体積分率の結果を示す。また、Fig.9 に  $\phi$  と乳化相体積分率の関係のグラフを示す。乳化直後は乳化率 100%なので乳化相体積分率は 100%となり、合一による油のしみ出しは見られないため  $\phi$  値は 35%と低い値をとった。Fig.3-6 で見られるように乳化してから 1 日経つとクリーミングによって分離した水相と乳化相の境がはっきりと見られた。乳化相体積が徐々に下がっているのはクリーミングによって乳化相の体積が減っているためである。1 ヶ月後の  $\phi$  値が下がっているのはエマルション同士の合一によって油がエマルションの上にしみ出し、乳化に使われている油の体積が減少したためである。

Table 2 体積分率  $\phi$  と乳化相体積分率の経時変化

	直後	1 時間後	6 時間後	1 日後	3 日後	1 週間後	1 ヶ月後	2 ヶ月後
$\phi$ (%)	35	35	35	60	64	64	54	37
乳化相 体積分 率(%)	100	100	100	62	57	57	44	38

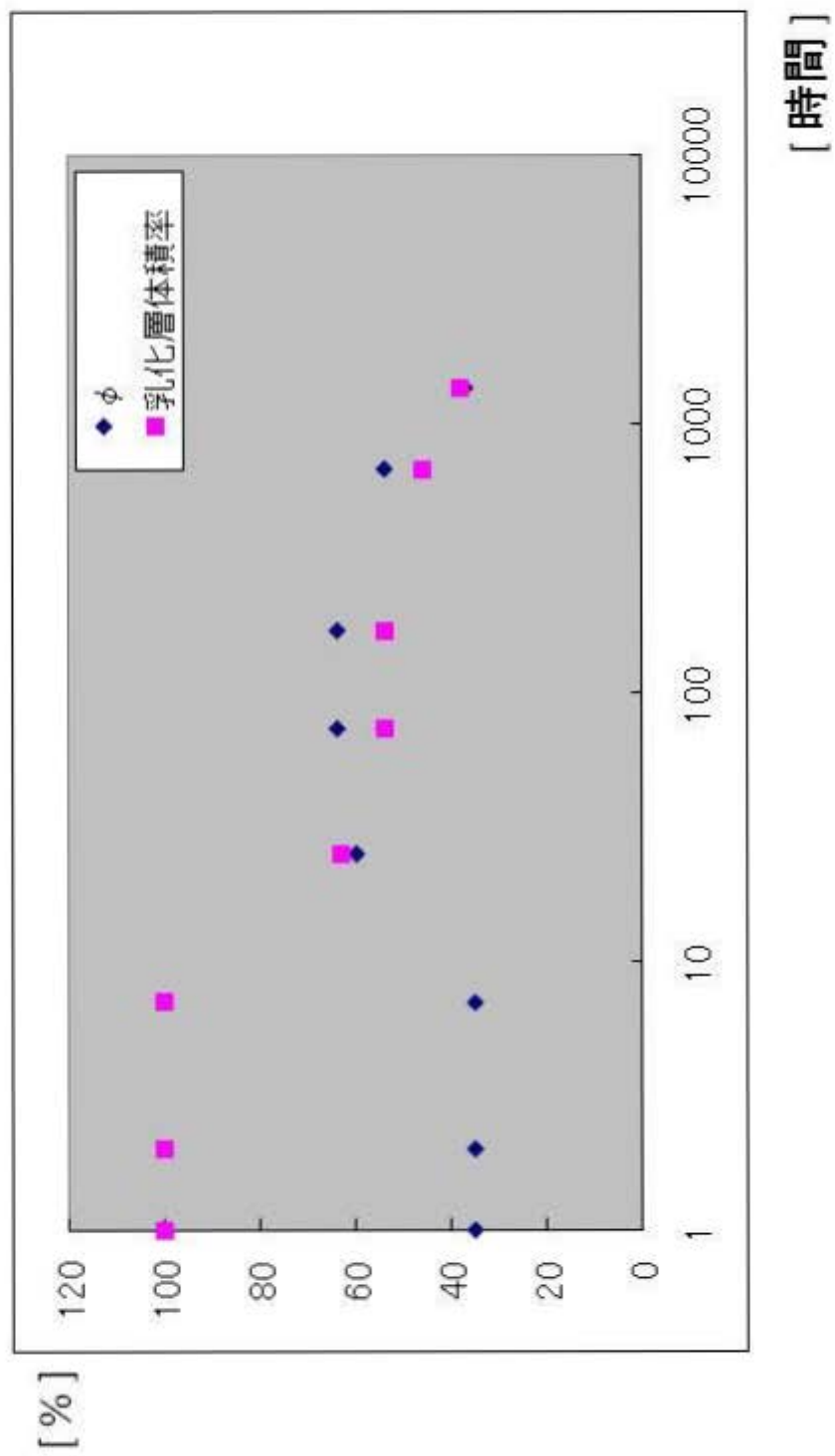


Fig.9 体積分率 $\phi$ と乳化相体積率の経時変化

## 4 章 総括

界面活性剤濃度  $3.0 \times 10^{-2} \text{M}$  でパラフィンオイルを乳化した時の経時変化について調べた。できたエマルションは O/W 型であった。時間が経つにつれ、エマルションのクリーミングが起こり水相と乳化相に分離した。乳化相内では上部と下部で粒径の分布が見られた。これは、この系が多分散系であり大きなエマルションほど浮力が強く働くためである。そこで乳化相内を上部 (A)、中部 (B)、下部 (C) としてそれぞれの粒径の経時変化をみた。1 週間経つと上部と下部の粒径の差が大きくなっていった。しかし、1 カ月経つとエマルション合一が進みそれぞれの粒径が大きくなった。

濁度測定の結果を A、B、C と乳化相内を区別してみると、A で後方散乱光強度が下がっているのは、乳化相上部に大きな粒径が集まっており、加えて、合一によってエマルションの上にしみ出した油が存在するためだと説明できる。逆に、C で後方散乱光強度が上がっているのは小さなエマルションばかりがより密に存在するため散乱しやすくなったためだと考えられる。

体積分率  $\phi$  の経時変化では、1 週間後に比べて 1 カ月後の  $\phi$  値が下がっており、時間と共に乳化に使われない油の量が増している事がわかる。この結果はこれまでの測定結果を説明できる。

今回の系のように、乳化相内の位置によって粒径の分布があるサンプルを扱う場合、エマルションを取り出す位置によって粒径が変わってしまい、その他の評価を行うのが困難になる。このような粒径の分布が無いもしくは少ないサンプルを調整して評価する事が望ましいと考えられる。これにはサンプルの組み合わせを変える必要がある。



## 参考文献

- (1) 川口正美 著、 高分子の界面・コロイド化学、コロナ社、1999
- (2) 日本化学会 編、コロイド化学Ⅱ、東京化学同人、1995
- (3) W,Liu,; D,Sun,; C,Li, Q,Liu,; J,Xu, *J. Colloid Interface Sci.* 303 (2006) 557
- (4) 辻野勉、平成 10 年度 三重大学卒業論文
- (5) O, Mengual,; G , Meeunier,; I , Cayre,; K , Puech,; P , Snabre, *Colloids Surf. A* 1999, 152 (1999) 111
- (6) R, Chanamai,; D, J, McClements, *Colloid Surf.* 172 (2000) 79

## 目次

第二部 HPMC-パラフィンエマルションの  
キャラクタリゼーション

第 1 章	緒言	25
第 2 章	実験	27
	2-1 試料	27
	2-2 分子量測定	28
	2-3 界面張力測定	29
	2-4 エマルションの調製方法	29
	2-5 乳化相中の油の体積分率 $\phi$ と 油の乳化率	30
	2-6 エマルションの粒径測定	30
	2-7 濁度測定	31
	2-8 レオロジー測定	31
第 3 章	考察と結果	35
	3-1 HPMC の分子量および $C^*$ の 測定結果	35

	3-2	界面張力測定結果	35
	3-3	エマルションの粒径測定及び 観察結果	35
	3-4	乳化相中の油の体積分率 $\phi$	37
	3-5	濁度測定によるクリーミング挙動	54
	3-6	レオロジー測定結果	63
第4章		総括	86
		参考文献	87
		謝辞	89

## 第二部

### 第1章 緒言

O/W エマルション系の安定性について考える際に、エマルション中で起こる様々な現象と関連つけて不安定化の要因を理解する必要がある。不安定化の際に起こる現象として一般的に説明されているのは、クリーミング、凝集、合一という現象である。これらは各々独立した現象ではなく、クリーミング-凝集-合一、あるいは凝集-合一の順に進行していく一連の流れとして説明される。クリーミングは重力や遠心力などによって油滴が移動しエマルションの上部に濃厚な層を作る現象で、分散相と連続相の密度差から生じるとされている。この現象は可逆的で、攪拌することで元の均一な状態を復元することができるという特徴がある。凝集とは文字通り油滴同士が衝突する現象だが、合一は複数の油滴の衝突の結果、より大きな油滴になる不可逆的な変化である。したがって合一は、可逆的な現象であるクリーミングよりも深刻なダメージだといえる。ある不安定なエマルションにおいて、これらのうちのどの現象が原因であるのかを知り、次にその現象を引き起こしている要因が何であるのかを調べ、対処することが安定なエマルションを維持するうえで大変重要である。

ヒドロキシプロピルメチルセルロース（以下 HPMC）は天然に広く存在するセルロースを由来の原料であり、その活躍が期待されている高分子である（Fig.1）。セルロースを苛性ソーダで処理後、塩化メチル、酸化プロピ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ル基やヒドロキシプロポキシル基を有するため、水に溶解すると乳化剤として高い界面活性を示す。

当研究室では以前から HPMC を用いた研究を行ってきた。シリカ粒子に HPMC を吸着させたサスペンションの研究<sup>①</sup>や HPMC とシリカ粒子の相互作用により安定化

したエマルションの研究<sup>②</sup>が行われている。中でも、HPMC でシリコンオイルを乳化したエマルションの研究が盛んに行われている。シリコンオイルは乳化剤や添加剤に対して反応性が低く油と乳化剤の化学反応性を考慮しなくてよいという利点がある。これまでの研究で、HPMC が水相と油相の界面に吸着することで非常に安定なエマルションを形成し、HPMC の分子量や濃度がエマルションの粒径やレオロジーに与える影響を研究してきた<sup>③</sup><sup>④</sup><sup>⑤</sup>。

高分子を乳化剤に用いた場合、高分子が絡み合いを始める濃度  $C^*$  を基準として評価するのが一般的である。 $C^*$  以下で乳化すると HPMC 濃度によってエマルション物性に様々な変化が見られる<sup>⑤</sup>。この  $C^*$  以下の濃度で乳化したエマルションの不安定性についてはあまり研究が進められていない。そこで本研究では、高分子が絡み合いを始める濃度  $C^*$  より低い HPMC 濃度で油を乳化し、エマルションの不安定性を粒径、クリーミング挙動、レオロジーなどから評価を行った。

## 第2章 実験

### 2-1 試料

- ・ヒドロキシプロピルメチルセルロース: Hydroxypropyl Methylcellulose ( Fig.1 )

信越化学株式会社製の 60SH-4000 を用いた。HPMC は 1% の HPMC 水溶液を 50 倍量のアセトン中で沈殿精製し、十分に真空乾燥したものを使用している。

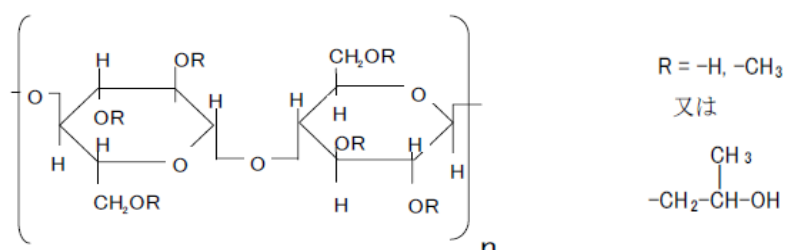


Fig.1 HPMC の構造式

メトキシル基 (-OCH<sub>3</sub>)の置換度: 1.9、ヒドロキシプロポキシル基 (-OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH)の置換モル数は 0.25 である<sup>(3)</sup>。置換度はセルロースのグルコース環単位当たりのメトキシル基で置換された水酸基の平均個数、置換モル数はセルロースのグルコース環単位当たりに付加したヒドロキシプロポキシル基の平均モル数である。

- ・油 ( 流動パラフィン )

第一部で用いたものと同じものを用いた。

- ・水 ( Milli-Q 水 )

Millipore 社製 4 連式純粋製造システムを通した脱イオン水を用いた。

## 2-2 分子量測定

沈殿精製した HPMC の分子量はウベローデ希釈型多球粘度計を用いた粘度測定法によって測定した<sup>6)</sup>。使用した HPMC 水溶液の濃度は、0.025、0.029、0.034、0.041 g/100ml で、これらの濃度における流下時間  $t$  と分散媒である水の流下時間  $t_0$  を測定し、0.1 秒以内の誤差範囲となる 3 回の平均値をその濃度における流下時間の測定値とした。そしてその流下時間から相対粘度  $\eta_{rel} (= t / t_0)$  と比粘度  $\eta_{sp} (= (t / t_0) - 1)$  を求め、Huggins の式(1)、

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

と Mead-Fuoss の式(2)、

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

から、濃度  $C$  に対する  $\eta_{sp} / C$  と  $(\ln \eta_{rel}) / C$  をプロットする事により極限粘度  $[\eta]$  を求めた。得た極限粘度より Mark-Houwink-Sakurada の式(3)を用いて分子量  $M$  を算出した<sup>6)</sup>。分子の会合を防ぐために 0.1N NaCl を含む HPMC 水溶液を用いた。実験温度は 25°C である。

$$[\eta] = KM^\nu \quad (3)$$

ここで、 $K = 3.67 \times 10^{-4}$ 、 $\nu = 0.77$  である。

高分子の絡み合いが始まる濃度  $C^*$  を測定する際は、塩を含まない HPMC 水溶液を用いた。そして得た極限粘度  $[\eta]$  の逆数を  $C^*$  とした。

## 2-3 界面張力測定

界面張力測定は Wilhelmy plate 法を用いた<sup>7)</sup>。Wilhelmy plate 法とはウィルヘルミー板と呼ばれる金属板を試料溶液に浸し、界面張力（表面張力）によって板が引きずり込まれる力を測定する方法である（Fig.2）。連続的に界面張力（表面張力）を計り続けられるというメリットがある。

釣り合いは式（4）のように表わされる。

$$P + B = Mg + L \gamma \cos \theta \quad (4)$$

P：張力、B：浮力、Mg：重力、 $\gamma$ ：プレート、L：周囲長

テフロン製のトラフに HPMC 水溶液 50ml (0.1、0.05、0.01、0.005、0.001、0.0005、0.0001、0 g/100ml) を注ぎ入れ、水面が落ち着いたら金属板を HPMC 水溶液表面に接触させて測定を開始し、その後パラフィンオイル 50ml をゆっくり注ぎ入れて界面張力の測定を行った。界面張力が一定になるまで 10 分おきに値を記録し、値が前の値（10 分前） $\pm 0.01$  以内を 3 回連続するまで測定した。測定温度は 25°C で行った。

## 2-4 エマルションの調製方法

HPMC 濃度は、高分子の絡み合いの始まる  $C^*$  以下で調製した。50ml 遠沈管に高分子溶液（0.1、0.05、0.01、0.005 g/100ml）を 15ml 入れ、そこに油 10ml を加え、回転数 8000rpm で 30 分間攪拌してエマルションを調製した。攪拌は 25°C に保った空気恒温槽内で行った。



## 2-5 乳化相中の油の体積分率 $\phi$ と油の乳化率

攪拌後のエマルションについて、全体積中におけるパラフィンオイルの占める体積分率  $\phi$  を第一部と同じ方法で求めた。体積は遠沈管の外側から乳化相の高さをものさしで測定し、遠沈管の内径の 2 乗と円周率をかけて体積を求めた。静置後に乳化相の上にしみ出てきた油はパスツールピペットで採取しその質量より体積を求めた。

攪拌後のエマルションについて、攪拌前のパラフィンオイル 8.5g がどれだけ乳化されたかを示す乳化率を式 (5) のように定義した。乳化相上部にしみ出したパラフィンオイルをパスツールで抜き取り、その質量を評量した。

$$\text{乳化率} = \frac{8.5\text{g} - (\text{しみ出したパラフィンオイルの質量})}{8.5\text{g}} \quad (5)$$

## 2-6 エマルションの粒径測定

粒径測定にはメイジテクノ株式会社製光学顕微鏡 MX-4000 を用いた。攪拌し終わった乳化相の中層からエマルションをパスツールピペットで少量取り、2 穴式スライドガラスに数滴垂らし、その上からカバーガラスを被せて測定を行った。観察には対物レンズ 4、10、40 倍を用いた。

粒径の経時変化を見るために乳化直後、10 分後、20 分後、30 分後、40 分後、50 分後、1 時間後、2 時間後、3 時間後、4 時間後、5 時間後、6 時間後、12 時間後、1 日後、3 日後と静置時間を変えたエマルションをそれぞれ観察した。エマルション粒径は第一部と同様に Z 平均粒径  $D_z$  を用いた。

## 2-7 濁度測定

濁度測定にはフォーマルアクション社製のタービスキャン MA-2000 を用いて透過光強度 (T)、後方散乱光強度 (BS) を測定し、経時変化である  $\Delta T$  および  $\Delta BS$  を測定した<sup>8)</sup>。透過光はほとんど観察されなかったため、後方散乱光の結果のみを用いた。乳化液は攪拌直後にロートを使ってタービスキャン用セルの底から 6 cm の高さになるように移し入れ、セルに移し替えてからの測定開始時を 0 時間後として測定を行った。

濁度測定の結果より、エマルションのクリーミング速度を求めた。クリーミングによる水相 / 乳化相の境界面変化量  $\Delta High$  を縦軸、測定開始点からの経過時間  $\Delta Time$  を横軸としてプロットし、プロットの傾きから初期勾配 (0-1 分後) をクリーミング速度と定義して求めた。

## 2-7 レオロジー測定

レオロジー測定には HAAKE 社製の CCD カメラと光学顕微鏡を搭載したレオメーター (Rheoscope 1) を使用しており、コーンプレートは CP35-1 (コーン径:35mm、コーン角:1°) を用いた。Fig.3 にレオスコープの概略図を示す。調製後 3 日間静置して乳化相と水相を分離させ、その後乳化相中層からパスツールピペットで取り出したものをサンプルとして測定した。測定中は、蒸発の影響を極力減らすために milli-Q 水を含ませた濾紙をプレート周囲に設置した。測定はすべて 25°C で行った。再現性を確かめるため各サンプルにつき 2 回以上測定を行った。コーンプレートと接触面の Gap は 0.1mm で行った。

**【 定常流粘性測定 】**

せん断速度:1.0~1000s<sup>-1</sup>の範囲で測定。

乳化して3日以上経ったエマルジョンを乳化相と分散媒に分液し、分散媒を測定に用いた。

**【 応力-歪み測定 】**

応力: 0.1~100 Pa、測定時間:300 s

300秒間で0.1~100Paの範囲の応力制御によって測定。

**【 線形領域測定 】**

周波数:1Hz、歪み:0.01~50 %

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。

**【 周波数依存測定 】**

歪み:1 %、角周波数:0.1~100 rad / s

歪みの値を1%に固定し(線形領域)、角周波数 $\omega$ を0.1-100rad / sの範囲で変化させて角周波数依存性を測定。

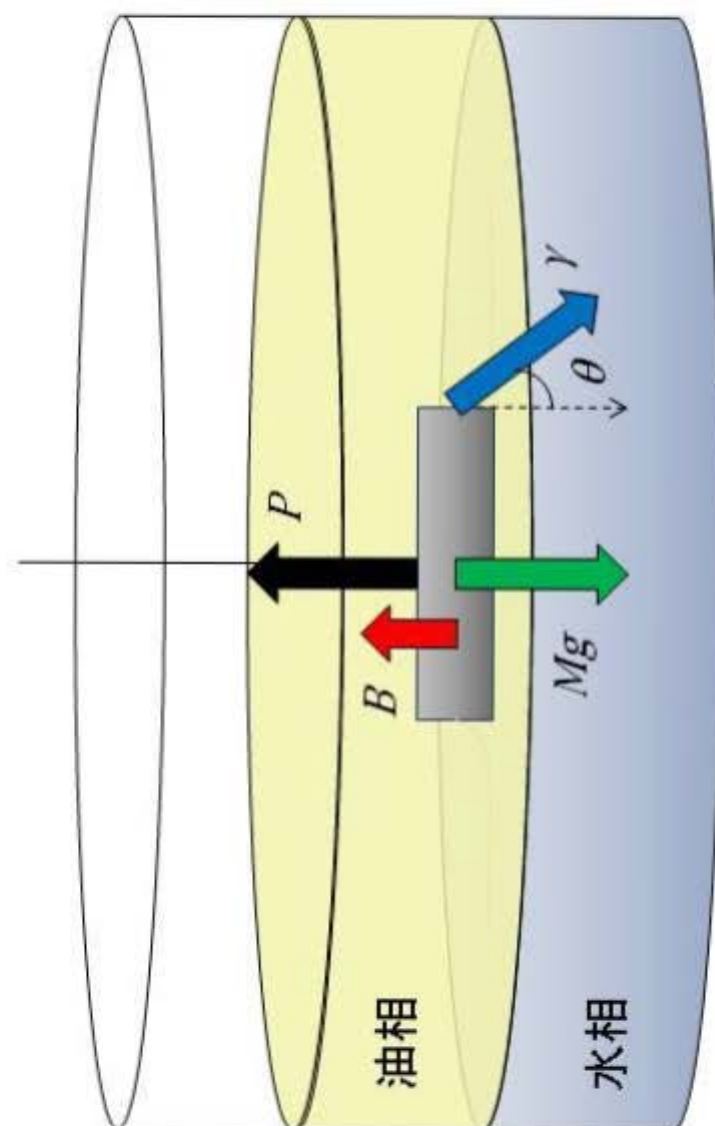


Fig.2 Wilhelmy plate法の仕組み

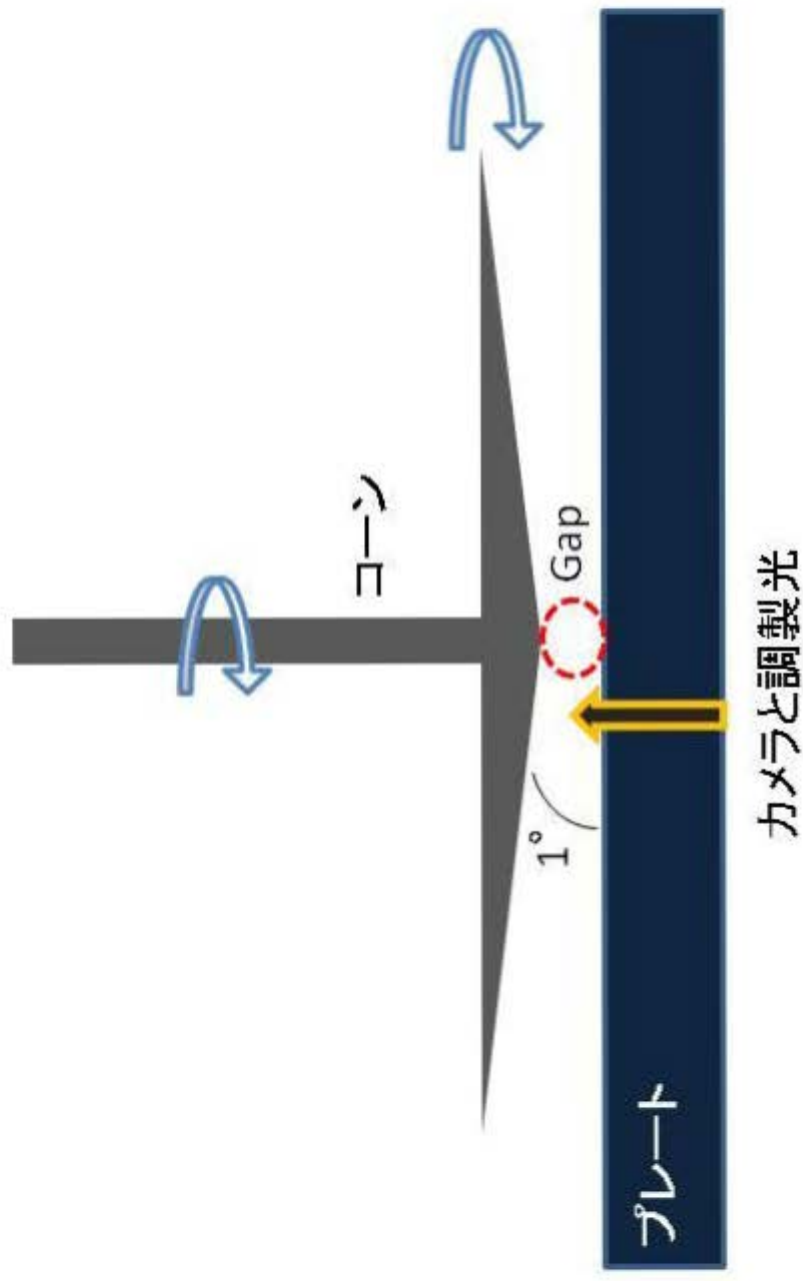


Fig.3 レオスコープを横から見た概略図

## 第3章 考察と結果

### 3-1 HPMC の分子量および $C^*$ の測定結果

粘度測定結果を Table 1 に示し、Table 1 より濃度  $C$  に対する  $\eta_{sp}/C$  と  $(\ln \eta_{rel})/C$  をプロットしたものを Fig.4 に示す。Fig.4 より、それぞれの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値は 9.72 となった。すなわち、極限粘度  $[\eta] = 9.72$  と見積もられ、また、Mark-Houwink-Sakurada の式より分子量  $M_w = 88.29 \times 10^4$  g/mol、 $C^* = 0.10$  g / 100ml であった。よって、HPMC 濃度 0.1g/100ml 以上の場合、バルク中で高分子の絡み合いが起こる。以降、 $C^*$  を基準に高分子濃度を決定した。

### 3-2 界面張力測定結果

動的界面張力測定の結果を Fig.5-1~5-8 に示す。また、各濃度における平衡界面張力値のプロットを Fig.6 に示す。高濃度ほど界面張力の下がり方が急激であった。これは、高濃度溶液中には界面付近に存在する高分子量が多く、より早く界面に吸着するためである。HPMC 濃度 0.005 g / 100ml よりも高い濃度範囲では、測定直後すぐに平衡界面張力に達した。

### 3-3 エマルションの粒径測定及び観察結果

乳化直後、1 時間後、1 日後、3 日後のエマルションの目視観察画像を Fig.7-1 示す。目視観察では、乳化してから時間が経つにつれてエマルションのクリーミングがおこり、

水相と乳化相に分離した。HPMC 濃度が低いほどクリーミング速度は速かった。クリーミング速度については 3-5 章で説明する。

HPMC 濃度 0.1、0.05、0.01、0.005 g/100ml で乳化した時のエマルジョンの光学顕微鏡画像を Fig.7-2~ 7-5 に示し、粒径の分布を Fig.7-6~7-9 に示す。また、乳化直後、1 時間後、1 日後、3 日後のエマルジョン粒径結果を Table 3 に示す。

顕微鏡画像からはエマルジョンが密に詰まっている様子が見られ、調製から 3 日後の画像では隣接するエマルジョンに押されて変形した形のエマルジョンが観察された。このようなエマルジョンの変形に関する研究<sup>(9)(10)</sup>もあるが、今回の場合、部分的に見られただけなので、この変形したエマルジョンについては考察していない。

HPMC 濃度が低いと粒径は大きくなる傾向があった。特に、HPMC 濃度 0.005g / 100ml で乳化したエマルジョンの粒径は時間が経つと最も増加していた。HPMC でシリコンオイルを乳化した系では 7 日間静置しても粒径に変化はほとんどなかったと報告されている<sup>(6)</sup>。そこで、HPMC 濃度 0.01g / 100ml と 0.005g / 100ml において乳化してから 1 時間後までの液滴サイズ  $d^2$  の変化を調べた。その結果を Fig.7-10 と 7-11 に示す。Fig.7-10 と 7-11 より HPMC 濃度 0.01g / 100ml で乳化したエマルジョンは時間と共にゆっくりと大きくなっていった。一方、HPMC 濃度 0.005g / 100ml で乳化したエマルジョンに関しては測定開始から 10 分で液滴サイズが急激に大きくなっていった。HPMC 濃度の異なるこの 2 種類のエマルジョンは、界面張力に大きな差は見みられない。二つの違いを知るために高分子のオイルへの吸着の様子を調べる必要があるが、HPMC の吸着量は求める事ができなかった。

HPMC 濃度 0.005 g / 100ml で調製されたエマルジョンは、測定時にカバーガラスを乗せると同時に隣り合う液滴同士が崩壊して一つの液滴になってしまい、非常に大きなエマルジョンとして見えるものもあった。明らかに崩壊によって大きくなったと思われる

るエマルションは粒径測定の際には除いている。また、今回調製したエマルションは、希釈法によりすべて O/W エマルションであるとわかった。

Table 3 各 HPMC 濃度における乳化直後、1 時間後、1 日後、3 日後の粒径測定結果

HPMC 濃度 (g/100ml)	乳化直後( $\mu$ m)	1 時間後( $\mu$ m)	1 日後( $\mu$ m)	3 日後( $\mu$ m)
0.1	94.71	102.47	104.35	104.02
0.05	95.18	105.45	114.49	118.80
0.01	109.01	115.56	128.25	127.89
0.005	111.57	167.90	171.94	184.59

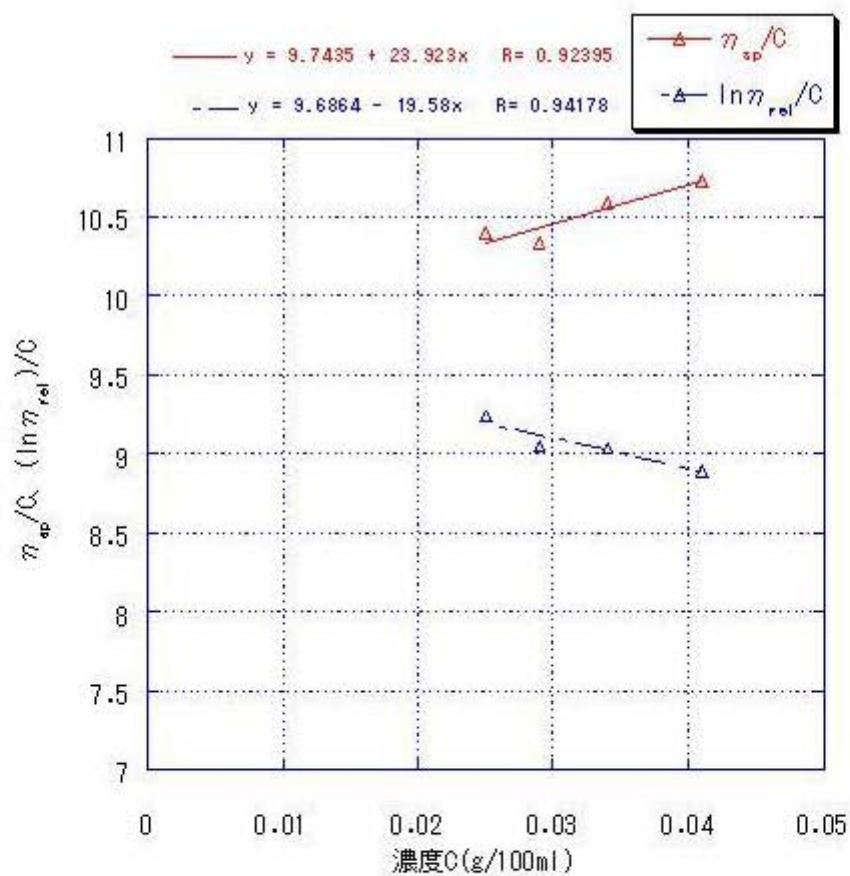
### 3-4 乳化相中の油の体積分率 $\phi$

Table.4 に乳化直後、1 時間後、1 日後、3 日後の各乳化相中に含まれる油の体積分率  $\phi$  および乳化率の値を示す。HPMC 濃度 0.1 g / 100ml で乳化した直後はエマルション上に濃厚な気泡が発生しており乳化相との境界が判断できないために  $\phi$  を出すのは不可能であった。HPMC 濃度 0.1g / 100ml と 0.05 g / 100ml で調製されたエマルションに関しては 3 日後の  $\phi$  値が 0.74 であった。真球がランダムに最密充填した時の  $\phi$  値は 0.635 であるが、このエマルションの場合の  $\phi=0.74$  はこの値よりも大きく、これは真球が六方最密充填構造で空間を占めた時の体積分率値  $\phi=0.74$  と同じである。よって、HPMC 濃度 0.1g / 100ml と 0.05 g / 100ml で調製されたエマルションは六方最密のように充填していると考えられる。しかし、光学顕微鏡画像では、エマルションは六方最密充填というよりランダム最密充填しているようにも見えた。HPMC 濃度が減ると  $\phi$



Table 1 HPMCの粘度測定結果

HPMC濃度 (g/100ml)	分散媒 のみ	0.025	0.029	0.034	0.041
平均流下 時間(S)	153.69	194.13	200.33	208.56	220.63
$\eta_{rel}=t/t_0$	1	1.26	1.30	1.36	1.44
$\eta_{sp}=t/t_0-1$	0	0.26	0.30	0.36	0.44
$\eta_{sp}/C$	—	10.4	10.34	10.59	10.73
$\ln\eta_{rel}/C$	—	9.24	9.05	9.04	8.89

Fig.4 HPMCの濃度Cに対する $\eta_{sp}/C$ と $(\ln\eta_{rel})/C$ の関係

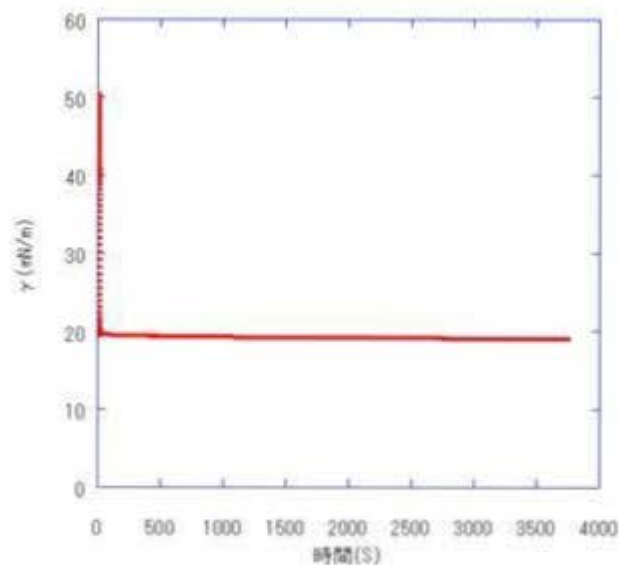


Fig. 5-1 HPMC濃度0.1 mol/100mlの動的界面張力

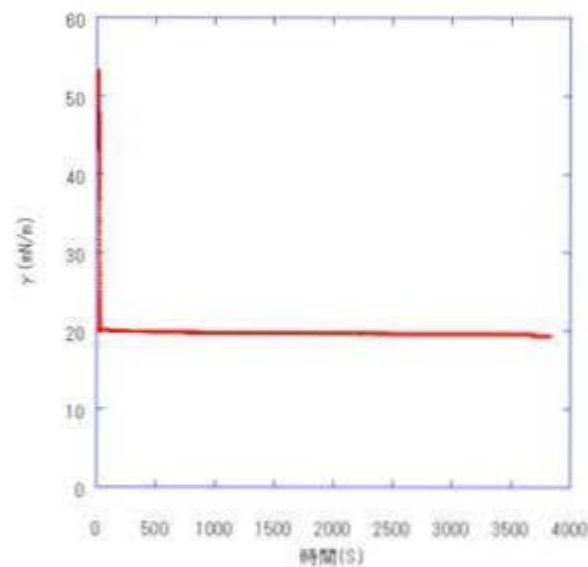


Fig. 5-2 HPMC濃度0.05 mol/100mlの動的界面張力

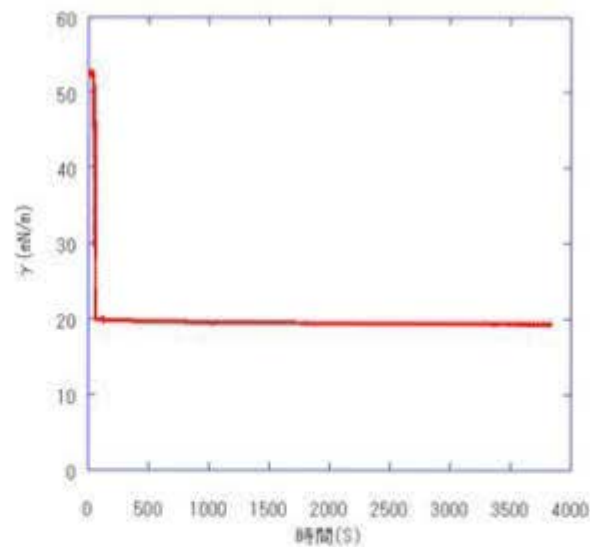


Fig. 5-3 HPMC濃度0.01 mol/100mlの動的界面張力

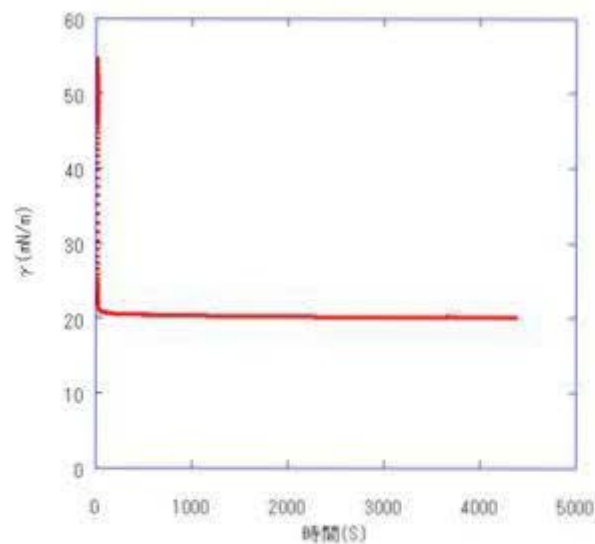
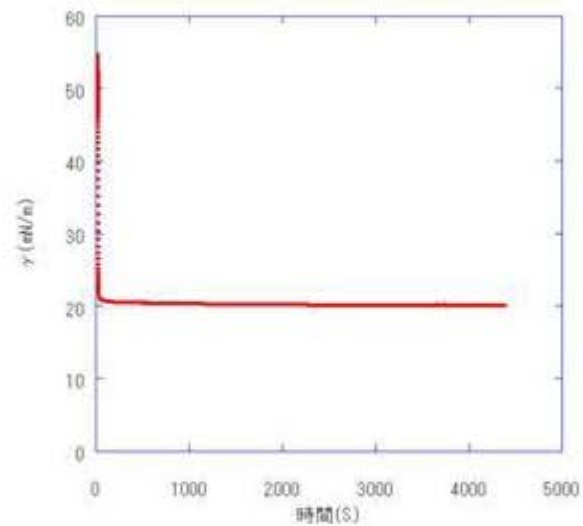


Fig.5-4 HPMC濃度0.005 mol/100mlの動的界面張力



ig.5-5 HPMC濃度0.001 mol/100mlの動的界面張力

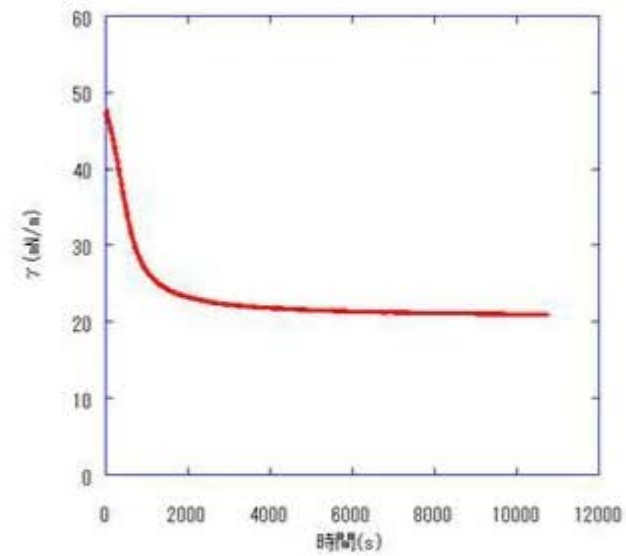


Fig. 5-6 HPMC濃度0.0005 mol/100mlの動的界面張:

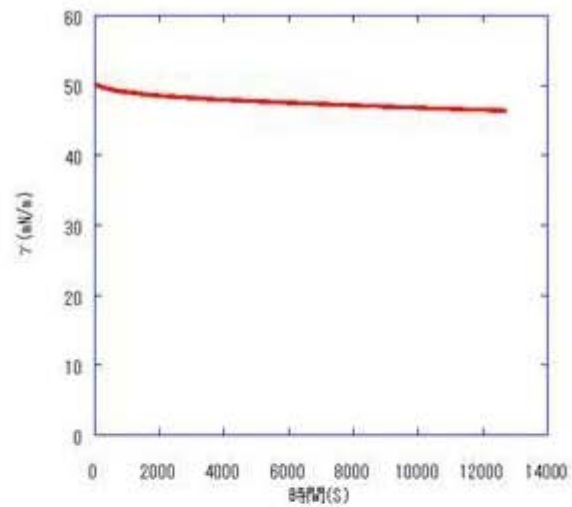


Fig. 5-7 HPMC濃度0.0001mol/100mlの動的界面張力

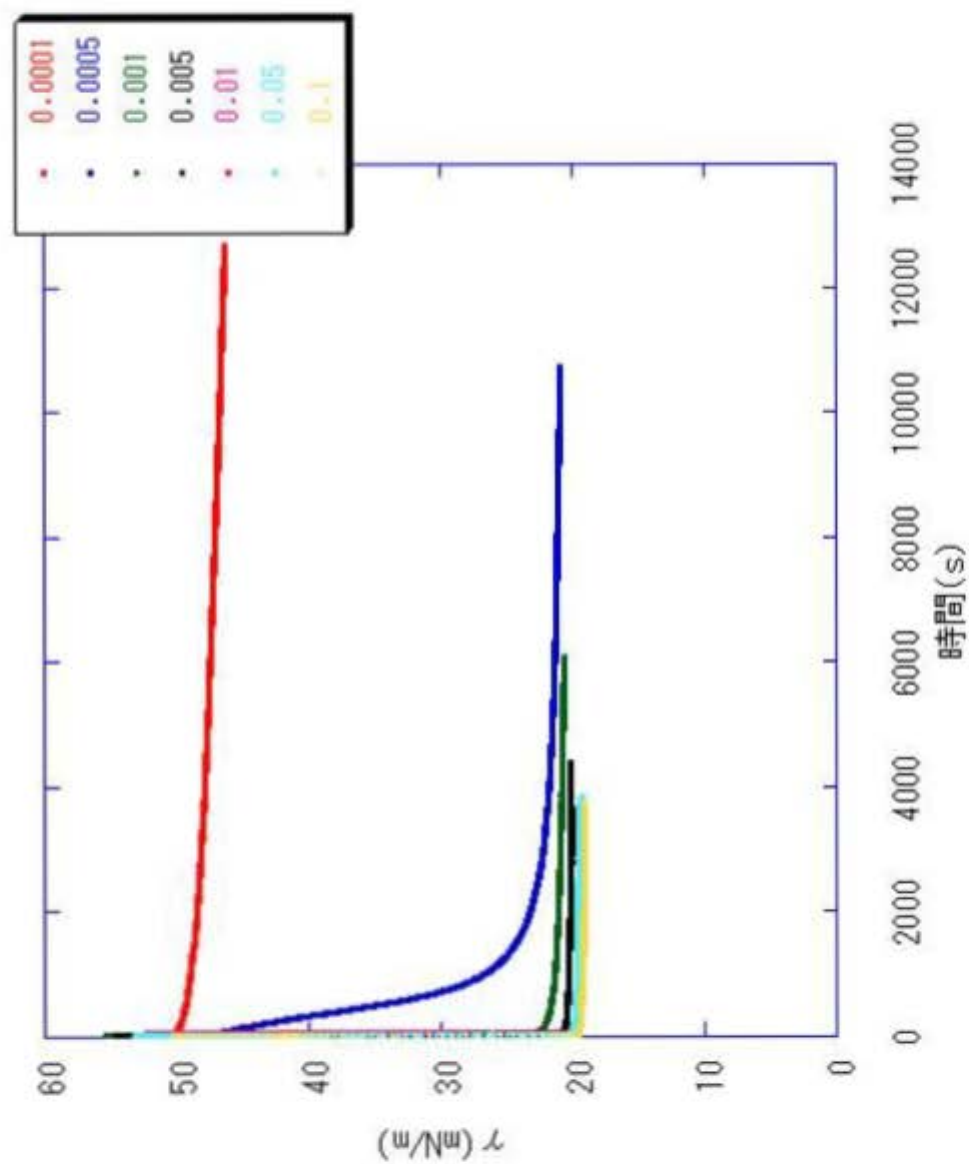


Fig. 5-8 各濃度における動的界面張力のまとめ

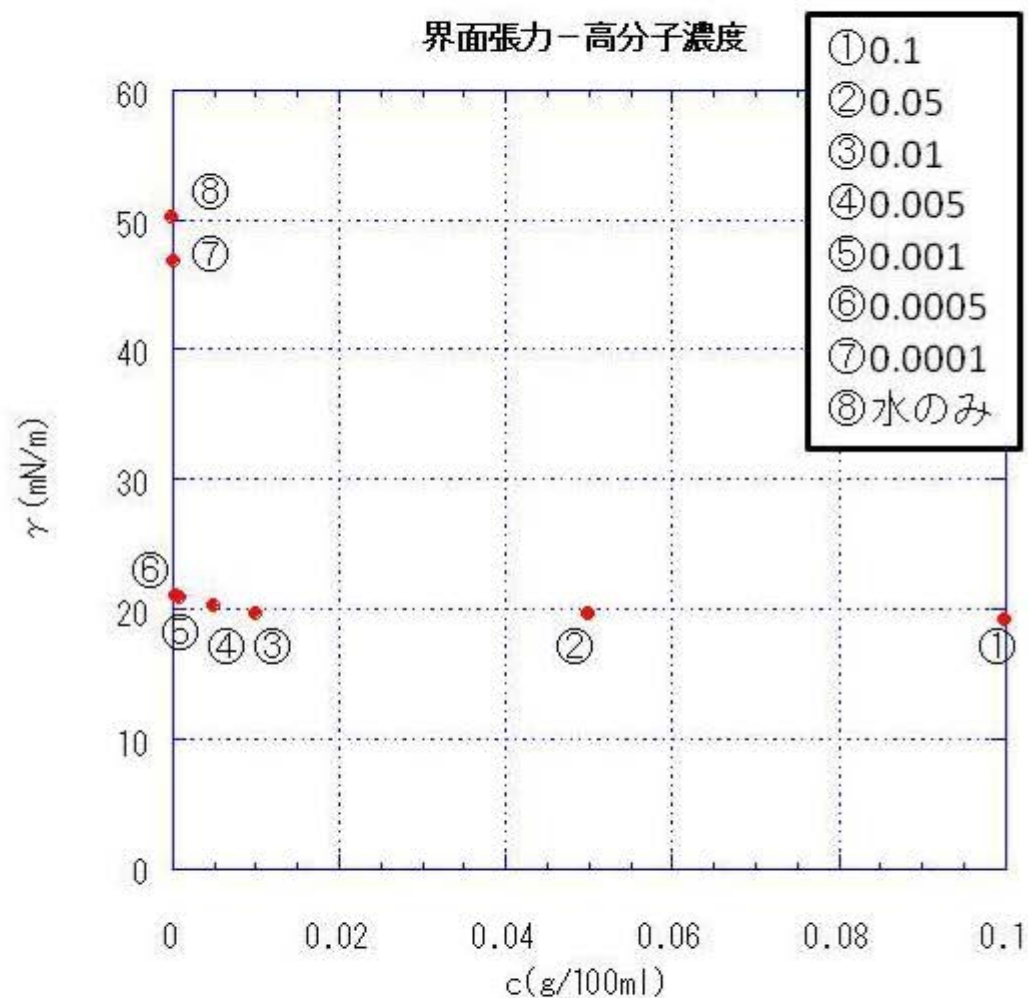


Table 2 HPMC濃度とその界面張力値

HPMC濃度 (g/100ml)	界面張力 $\gamma$ (mN/m)
0.1	19.126
0.05	19.601
0.01	19.657
0.005	20.199
0.001	20.872
0.0005	21.066
0.0001	46.800
0	50.234

Fig. 6 界面張力－HPMC濃度関係



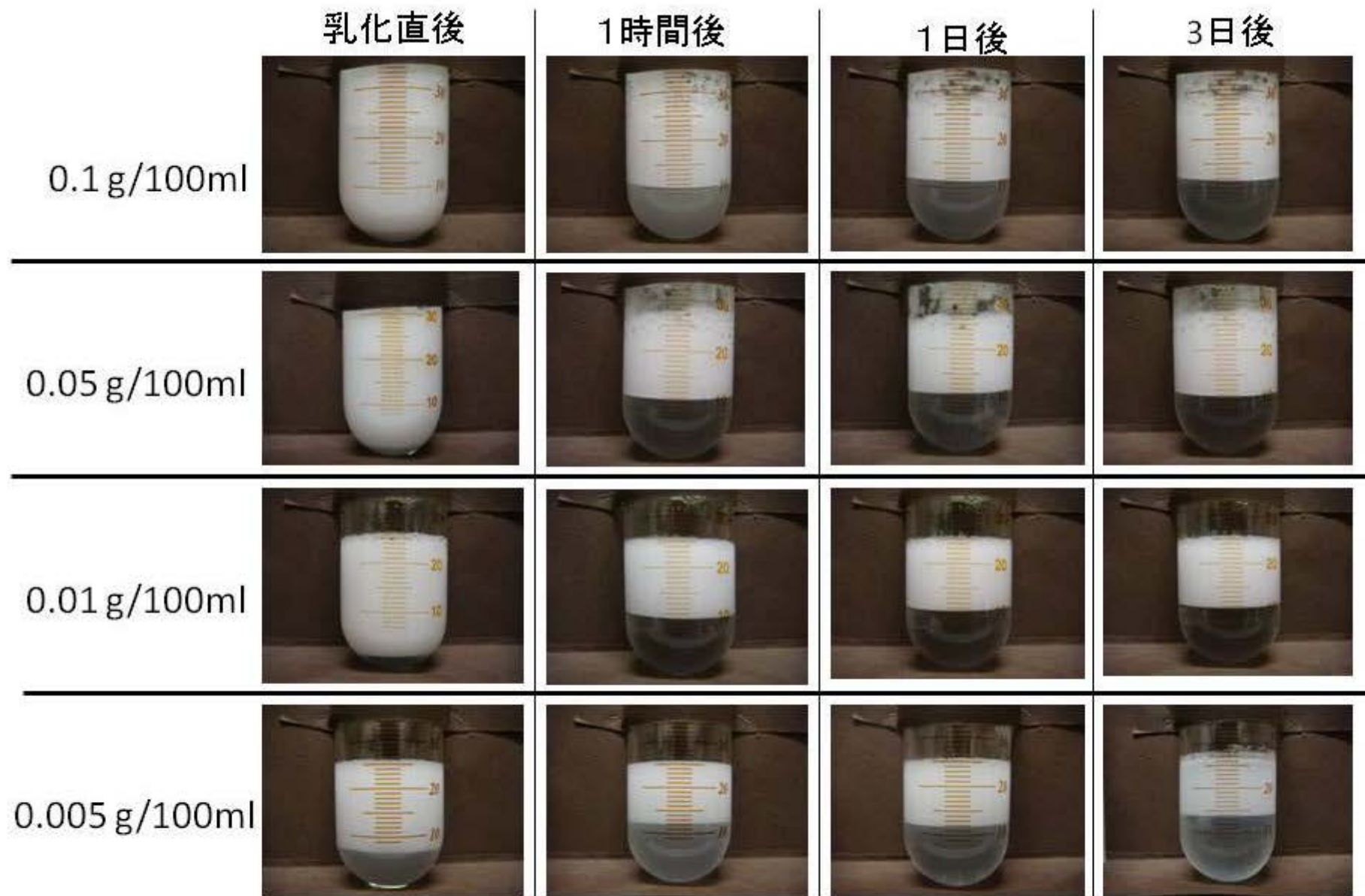
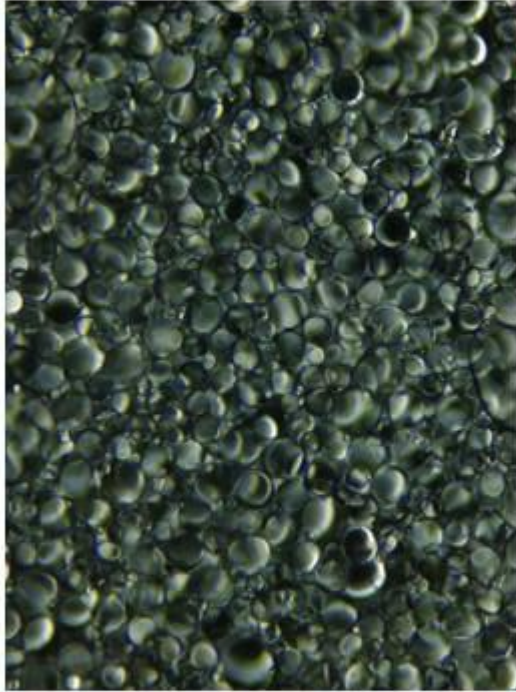


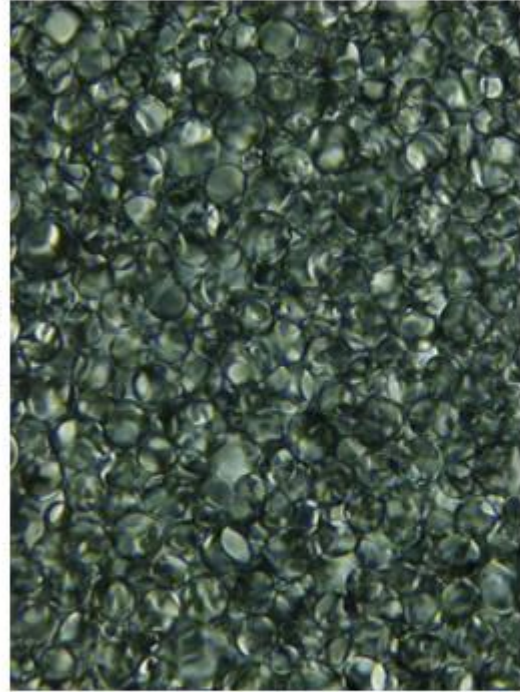
Fig.7-1 高分子濃度0.1、0.05、0.01、0.005 g/100mlで乳化したエマルションの  
 乳化直後、1時間後、1日後、3日後の目視観察画像

乳化直後



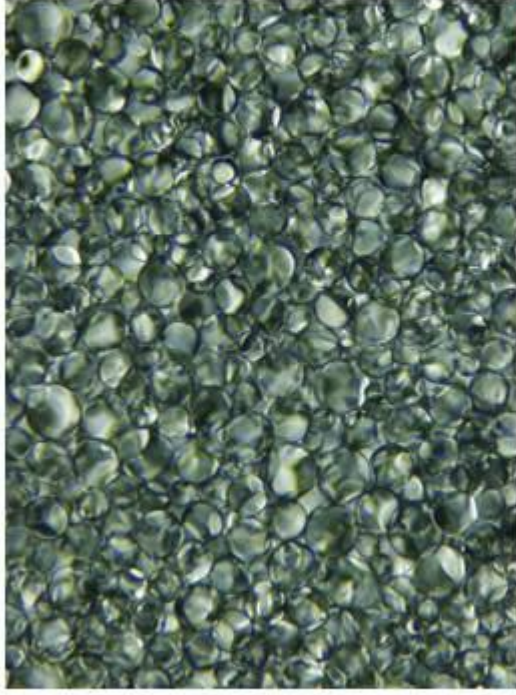
100μm

1日後



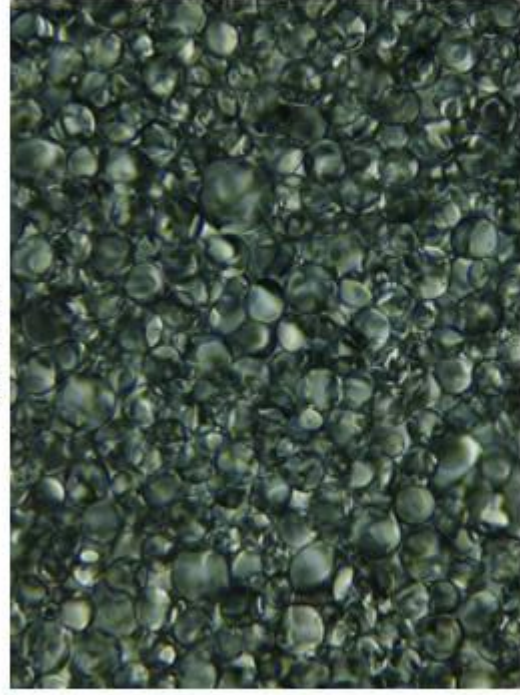
100μm

1時間後



100μm

3日後

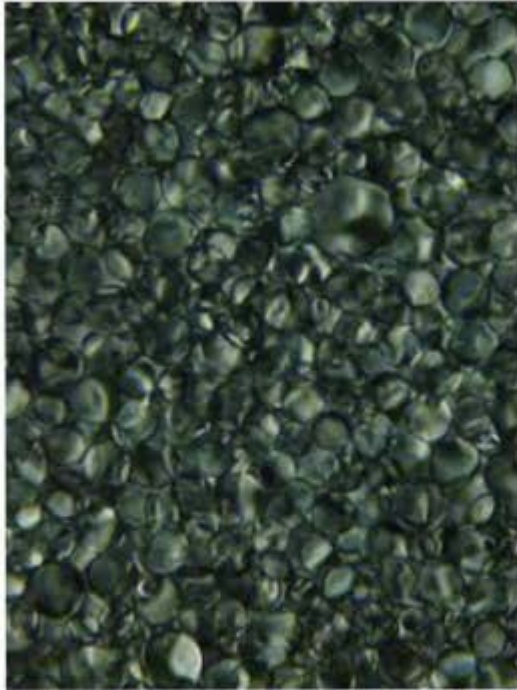


100μm

Fig.7-2 HPMC濃度0.1 g/100mlで乳化したエマルションの光学顕微鏡画像

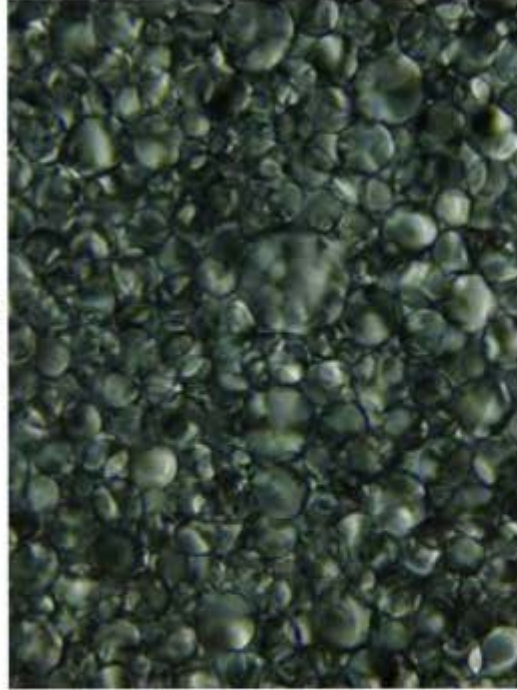


乳化直後



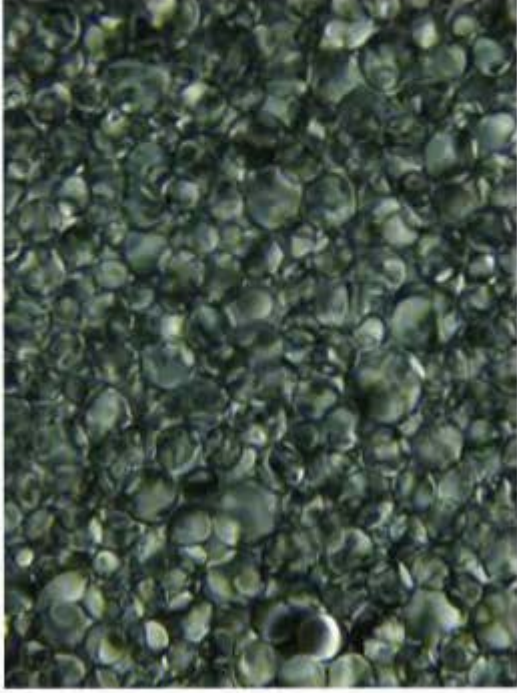
100μm

1日後



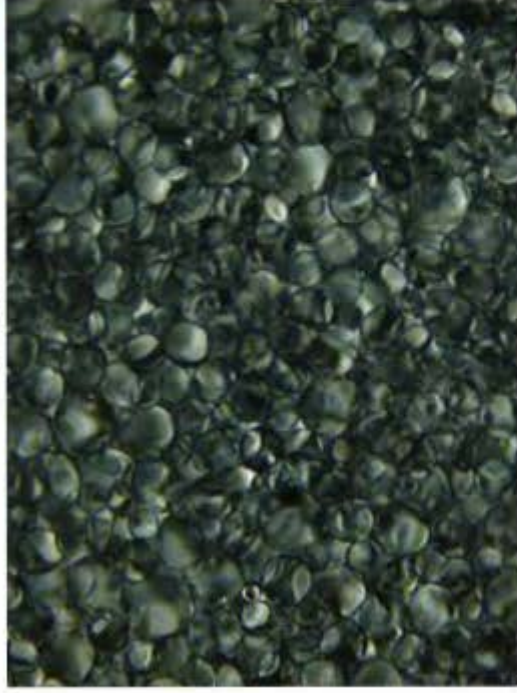
100μm

1時間後



100μm

3日後

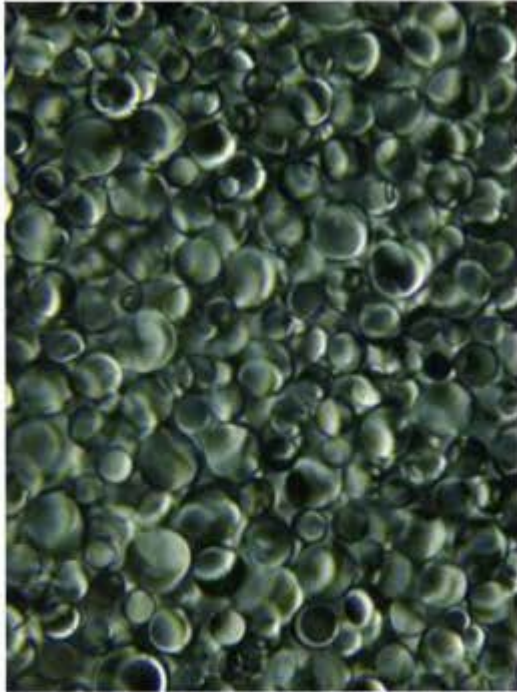


100μm

Fig.7-3 HPMC濃度0.05g/100mlで乳化したエマルジョンの光学顕微鏡画像

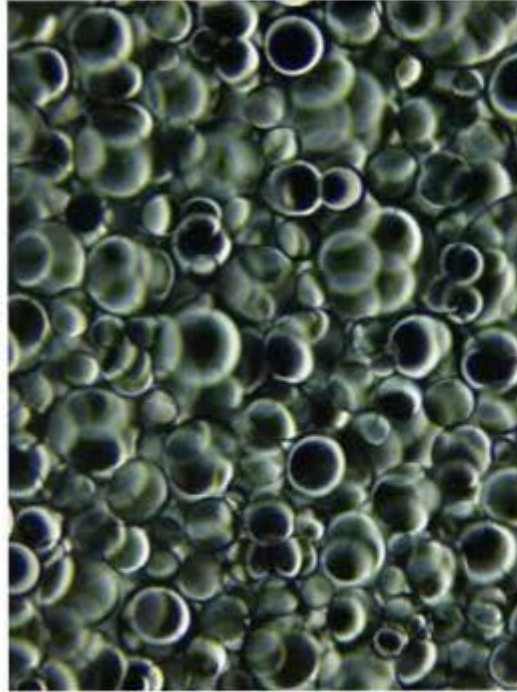


乳化直後



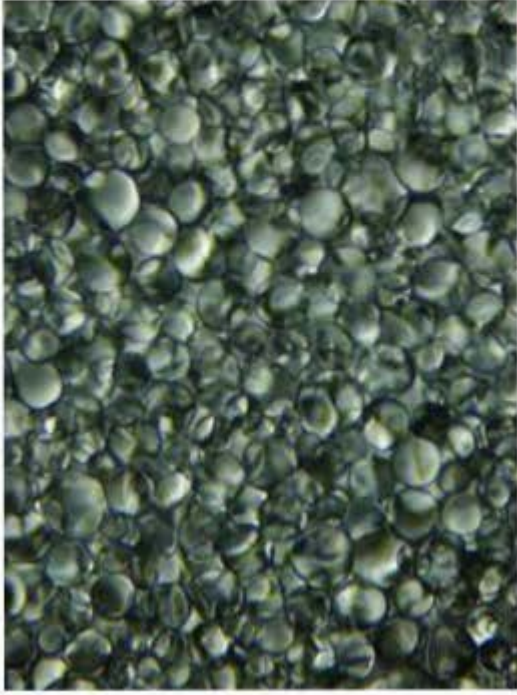
100μm

1日後



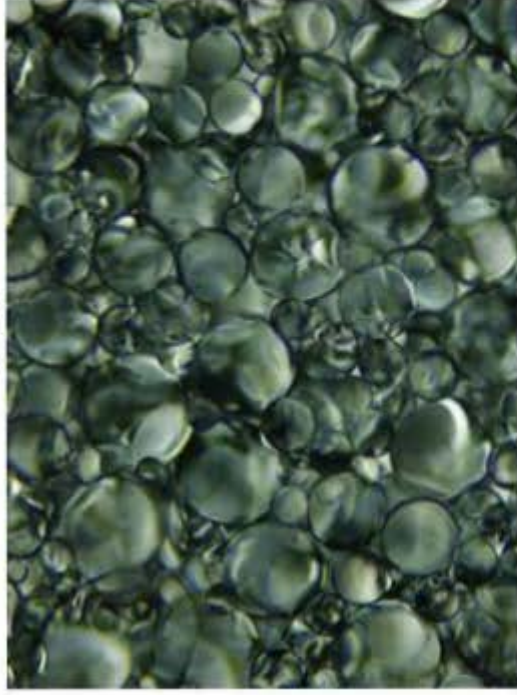
100μm

1時間後



100μm

3日後

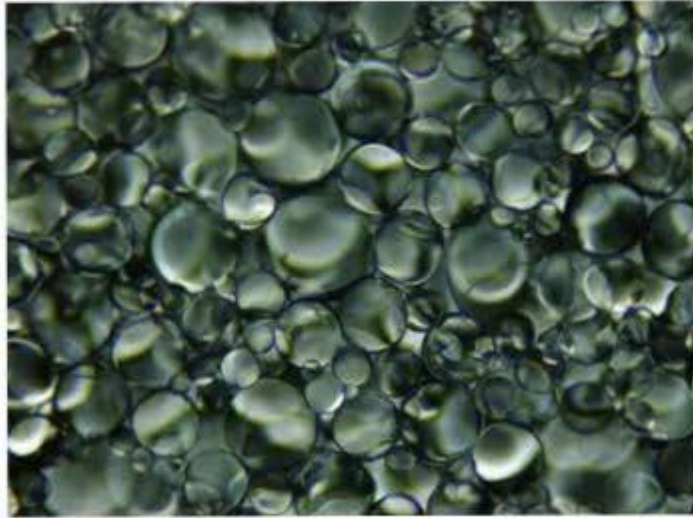


100μm

Fig.7-4 HPMC濃度0.01g/100mlで乳化したエマルジョンの光学顕微鏡画像

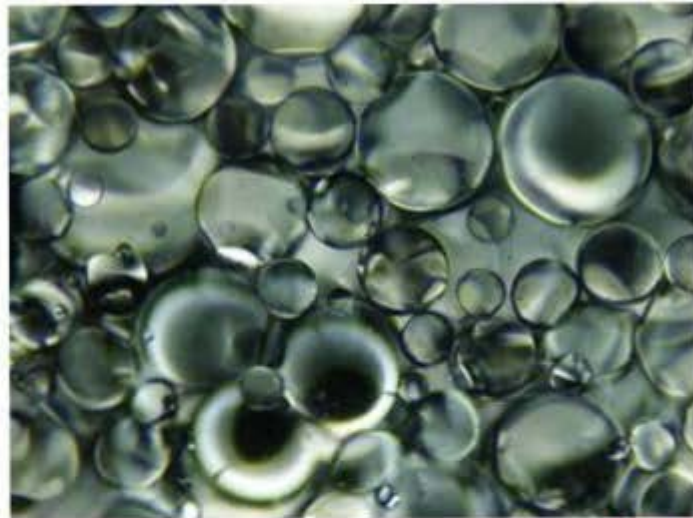


乳化直後



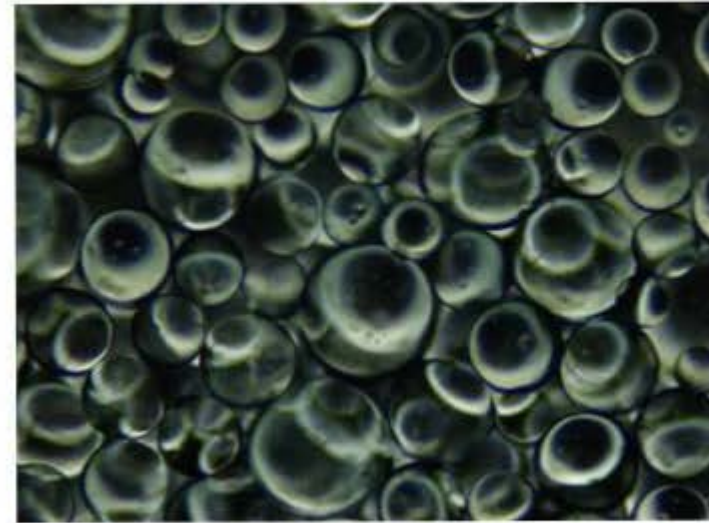
1日後

100μm



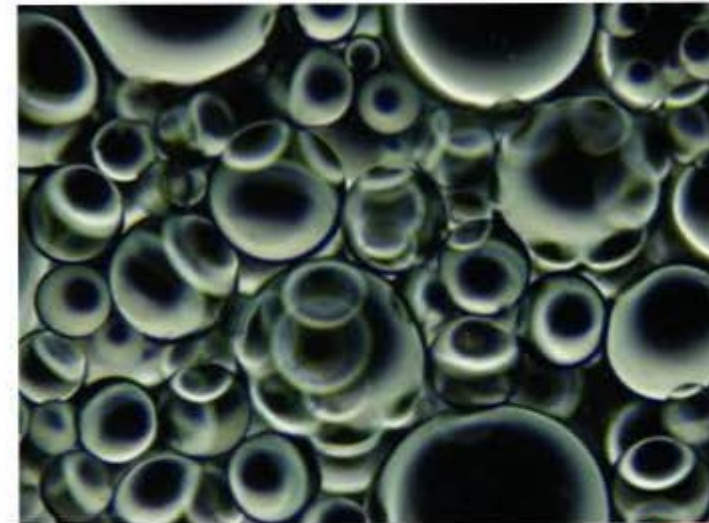
100μm

1時間後



3日後

100μm



100μm

Fig.7-5 HPMC濃度0.005g/100mlで乳化したエマルションの光学顕微鏡画像

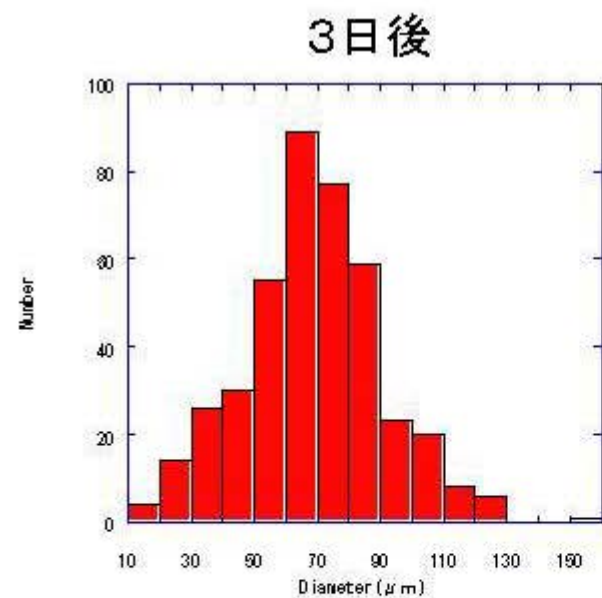
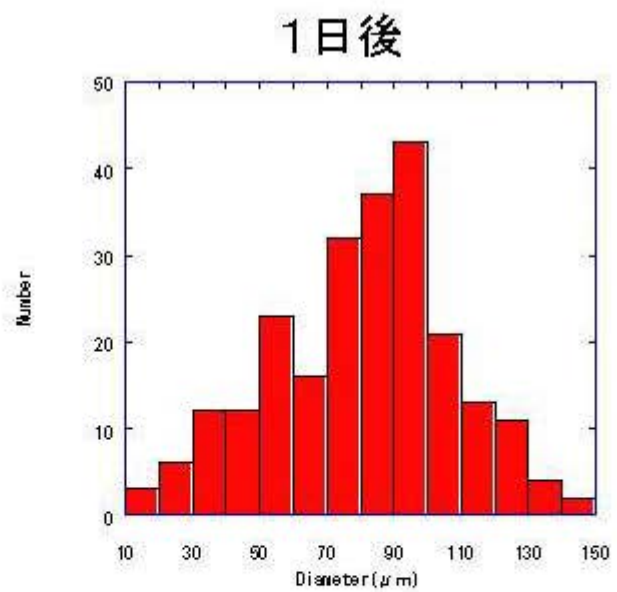
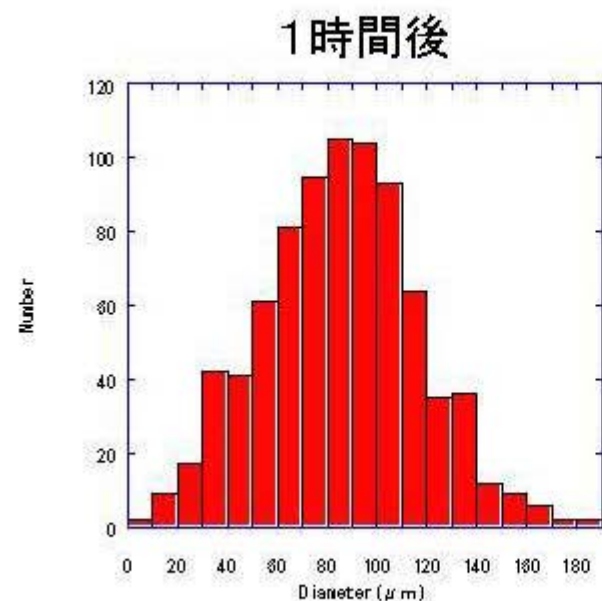
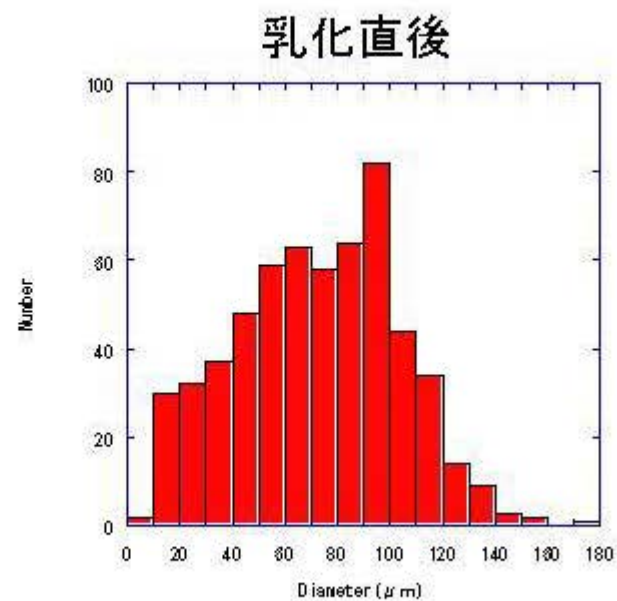


Fig.7-6 HPMC濃度0.1 g/100mlで乳化したエマルションの粒径分布

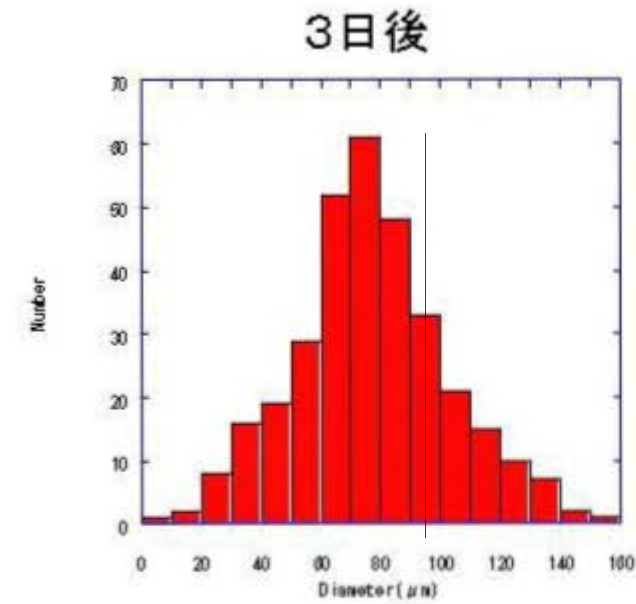
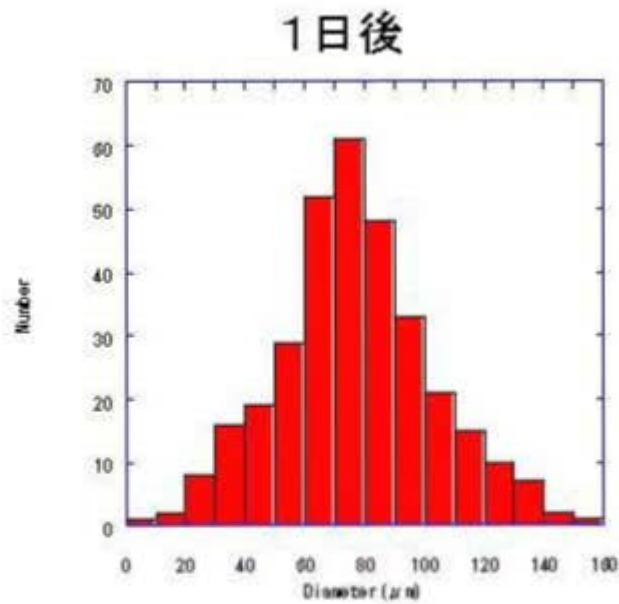
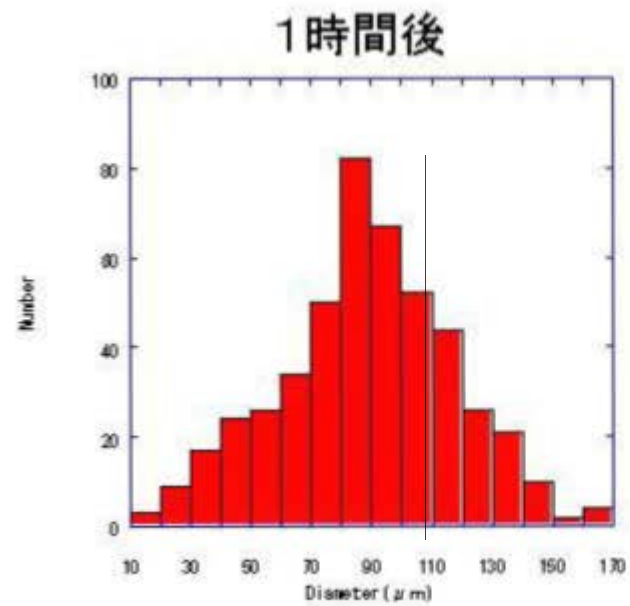
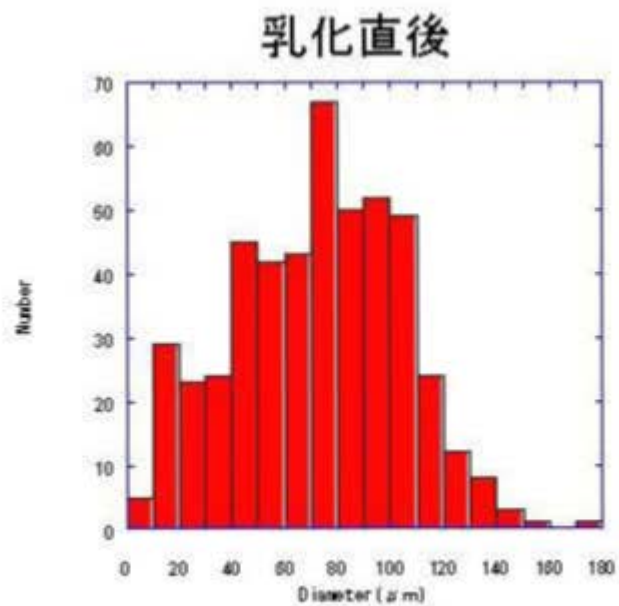


Fig.7-7 HPMC濃度0.05g/100mlで乳化したエマルションの粒径分布



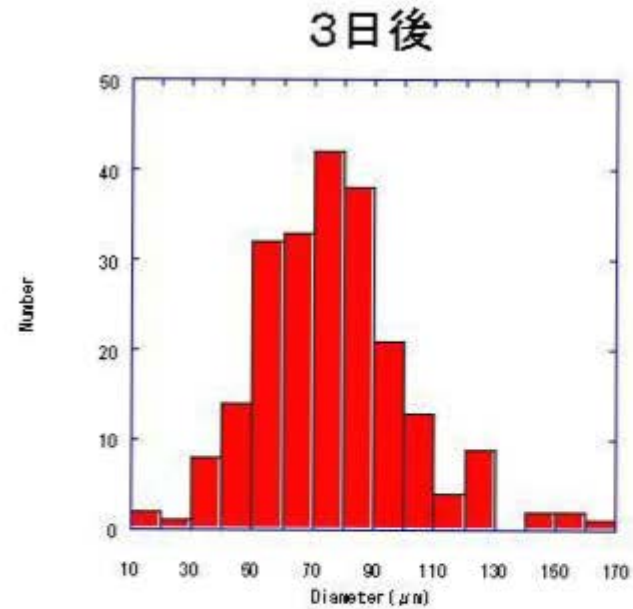
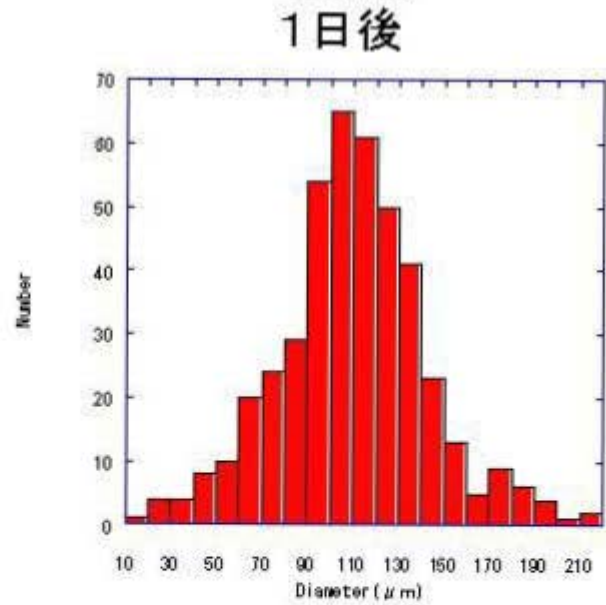
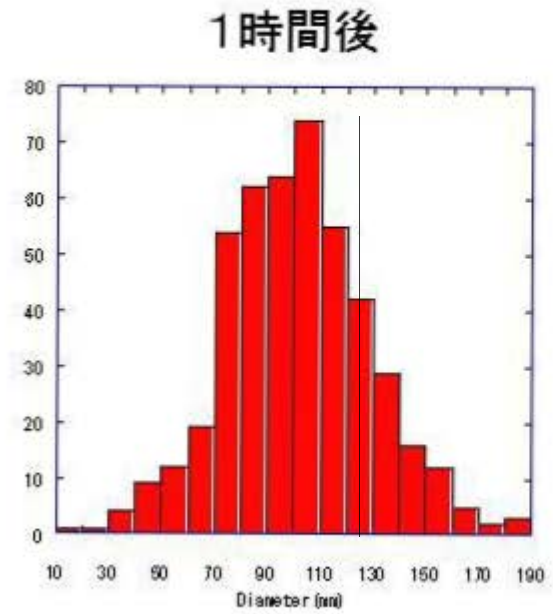
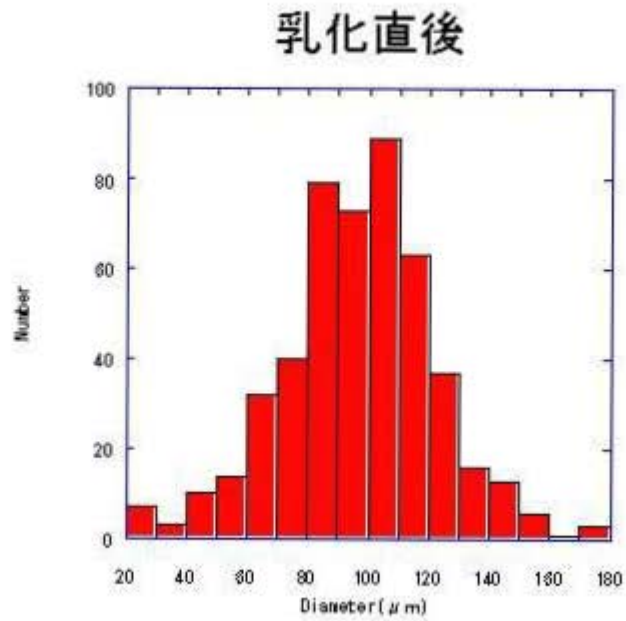


Fig.7-8 HPMC濃度0.01g/100mlで乳化したエマルションの粒径分布

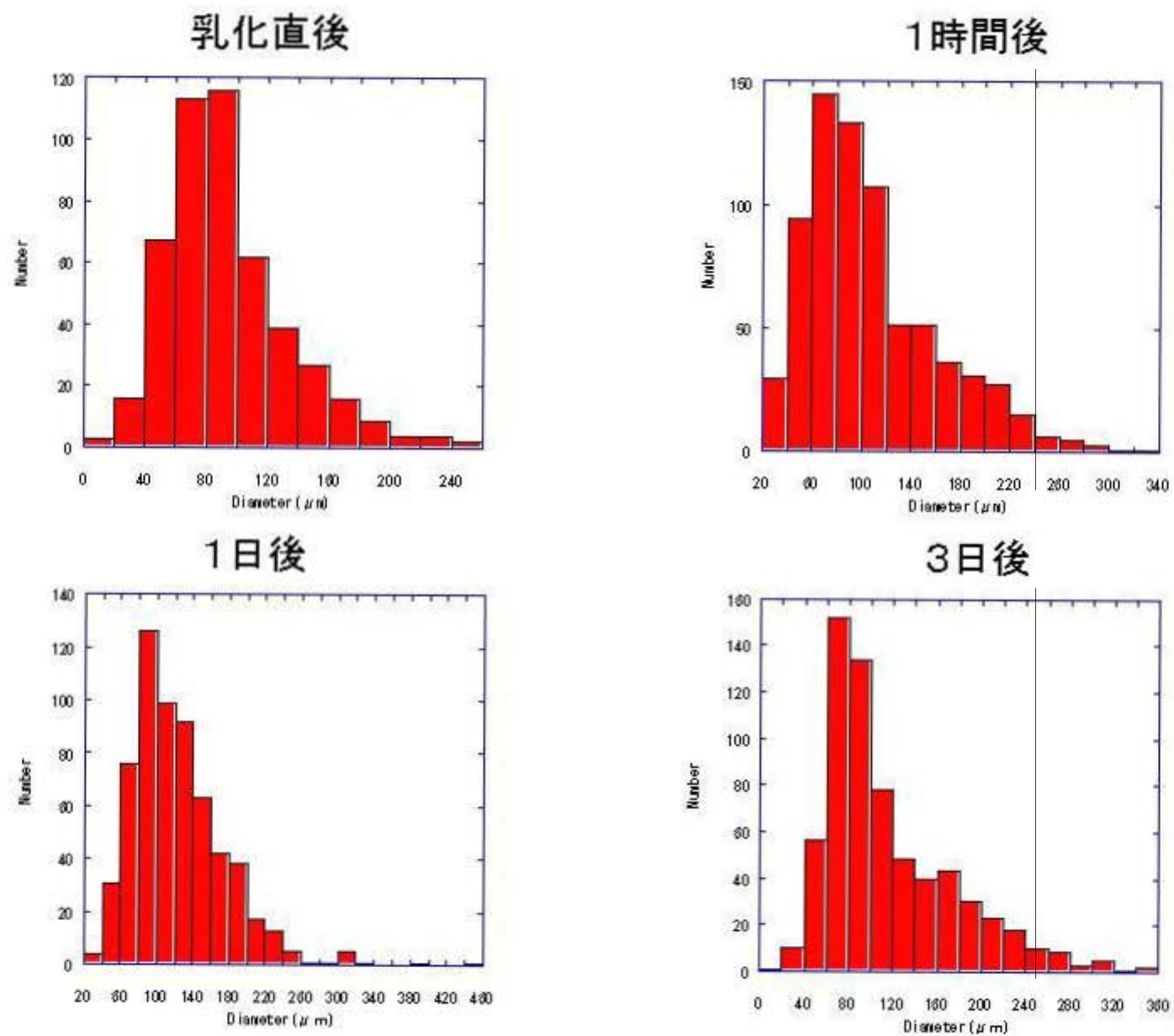


Fig.7-9 HPMC濃度0.005g/100mlで乳化したエマルジョンの粒径分布

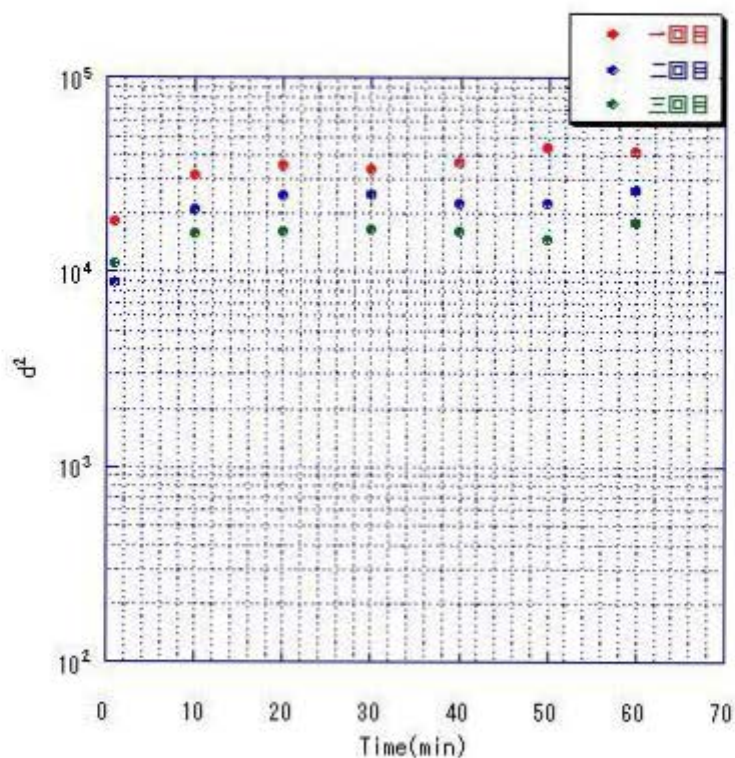


Fig.7-10 HPMC濃度0.005g/100mlで乳化したエマルション $d^2$ の1時間の変化

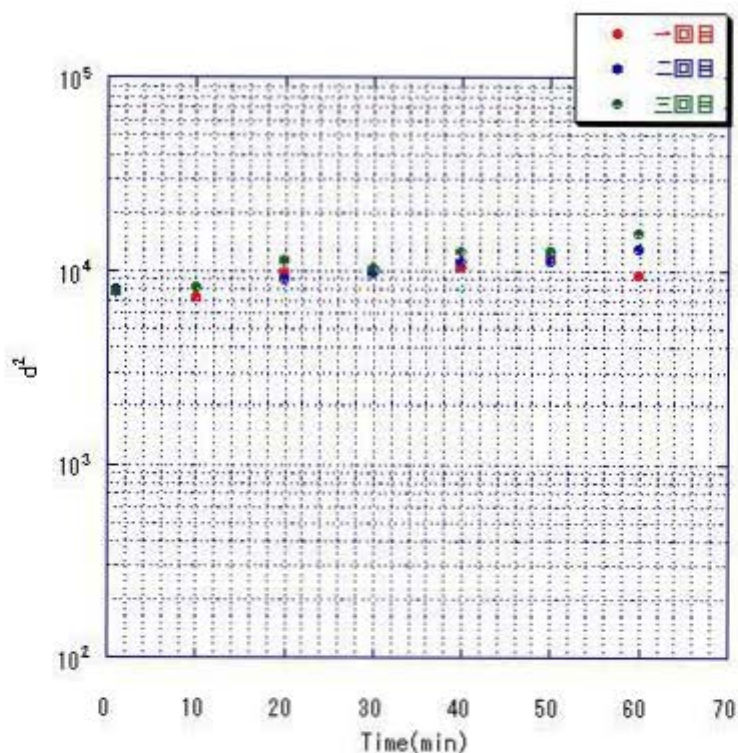


Fig.7-11 HPMC濃度0.01g/100mlで乳化したエマルション $d^2$ の1時間の変化

値が低くなるのは、乳化相上部に油がしみ出すためである。HPMC 濃度の低いエマルションの方がクリーミングによる合一への影響が大きいと考えられる。

Table 4 各 HPMC 濃度における乳化相中の油の体積分率  $\phi$

HPMC 濃度 (g/100ml)	乳化直後		1 時間後		1 日後		3 日後	
	$\phi$	$\phi_{oil}$	$\phi$	$\phi_{oil}$	$\phi$	$\phi_{oil}$	$\phi$	$\phi_{oil}$
0.1		1.0	0.72	1.0	0.74	1.0	0.74	1.0
0.05	0.45	1.0	0.72	1.0	0.74	1.0	0.74	1.0
0.01	0.43	1.0	0.71	1.0	0.73	0.99	0.73	0.98
0.005	0.56	1.0	0.71	1.0	0.72	0.97	0.72	0.96

### 3-5 濁度測定によるクリーミング挙動

濁度測定によってエマルションのクリーミング挙動を観察した。後方散乱光強度は、粒子濃度と粒径の比の平方根に依存する<sup>(8)</sup>。つまり、液滴濃度が高く液滴径が小さいほど後方散乱光強度は大きくなる。3日間連続で行った測定結果（左図）と測定開始1時間の測定結果（右図）を Fig.8-1~8-8 に示す。

濃度の違う全てのエマルションにおいて、0分後の散乱光強度/BS値はセルのどの高さでも一定であったが、時間が経つにつれてクリーミングにより形成した乳化相（約30~60mm）と水相（約10~30mm）の散乱光強度に差が現れた。そして1時間後には全てのエマルションにおいてクリーミングが完了していた。HPMC濃度の違いによってクリーミングスピードも違っており、濃度が濃いほど一定速度でゆっくりとクリーミングしていた。



クリーミング速度を求めるためにエマルションの移動距離 $\Delta H$ と測定開始からの経過時間 $\Delta T$ の関係のグラフFig.9に示す。Fig.9の初期勾配から求めたクリーミング速度をTable 5に示す。

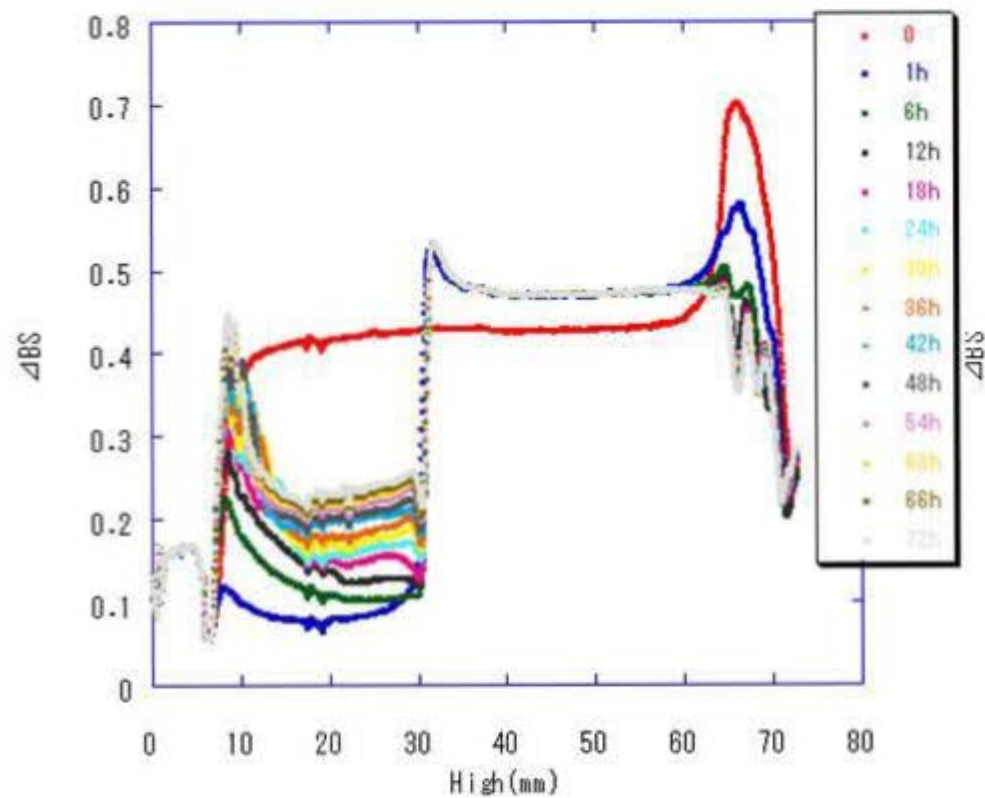
クリーミング速度は低いHPMC濃度で調製したエマルションの方が早かった。これはエマルションの粒径に依存しており、その関係はStokesの式(6)で与えられる。

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

$r$  : 液滴半径、 $\rho_2$  : 分散媒密度、 $\rho_1$  : 連続相密度、 $\eta$  : 連続相の見かけ粘度

Stokes の式より求めたクリーミング速度  $U_{\text{Stokes}}$  を Table 6 に示す。ここで、計算に用いた  $\eta$  の値は定常流粘性測定 ( Fig.10 ) より、せん断速度  $\gamma$  を 0 に外挿した時の値を採用した。そのそれぞれの値は、0.1 g / 100ml :  $1.5 \times 10^{-3}$  Pa · s、 0.05 g / 100ml :  $1.1 \times 10^{-3}$  Pa · s、 0.01 g / 100ml :  $0.9 \times 10^{-3}$  Pa · s、 0.005 g / 100ml :  $0.9 \times 10^{-3}$  Pa · s であった。また、Table 5 と Table 6 より求めた相対速度  $U_{\text{BS}} / U_{\text{stokes}}$  を Table 7 に示す。希釈して体積分率  $\phi$  を変化させた場合、 $\phi$  と相対速度に依存関係があることが分かっている<sup>(11)</sup>。今回の系では濃度変化に対して  $\phi$  の値がほぼ同じであることから、クリーミング速度の  $\phi$  による影響は考えられず、粒径の大きさにのみに大きく影響されていることがわかる。

また、濁度測定より求めたクリーミング速度を Stokes の式に入れて粒径を求めた結果を Table 8 に示す。



g.8-1 HPMC濃度0.1 g/100mlで乳化したエマルション  
 における濁度変化 (72時間測定)

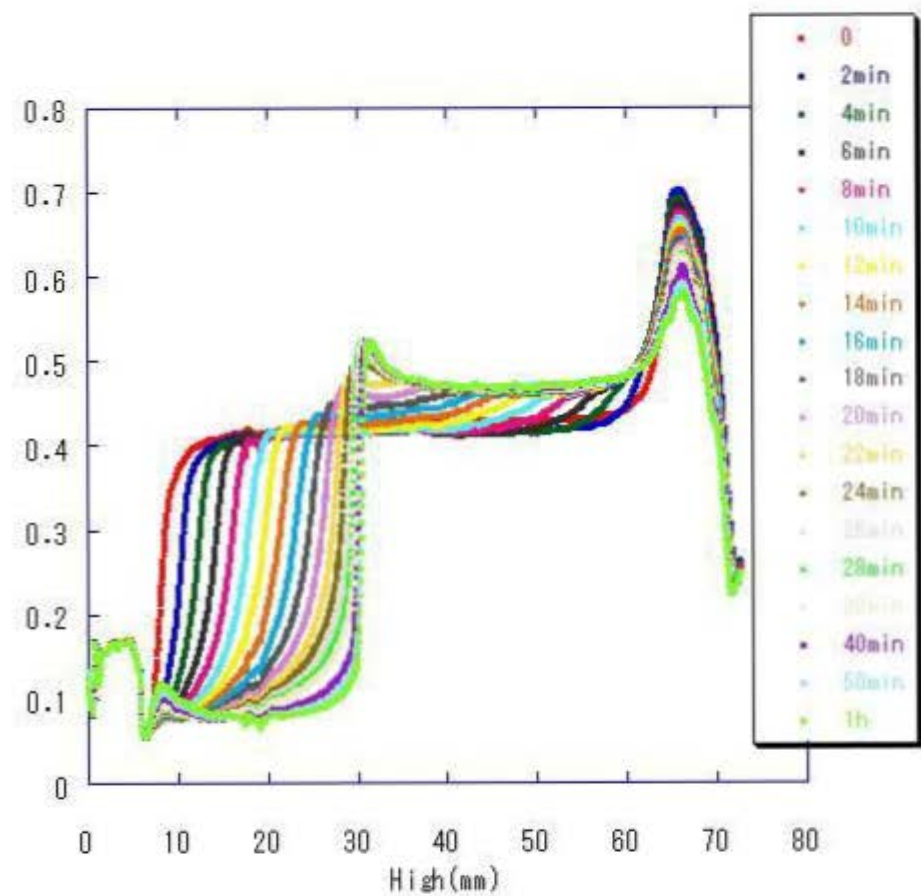
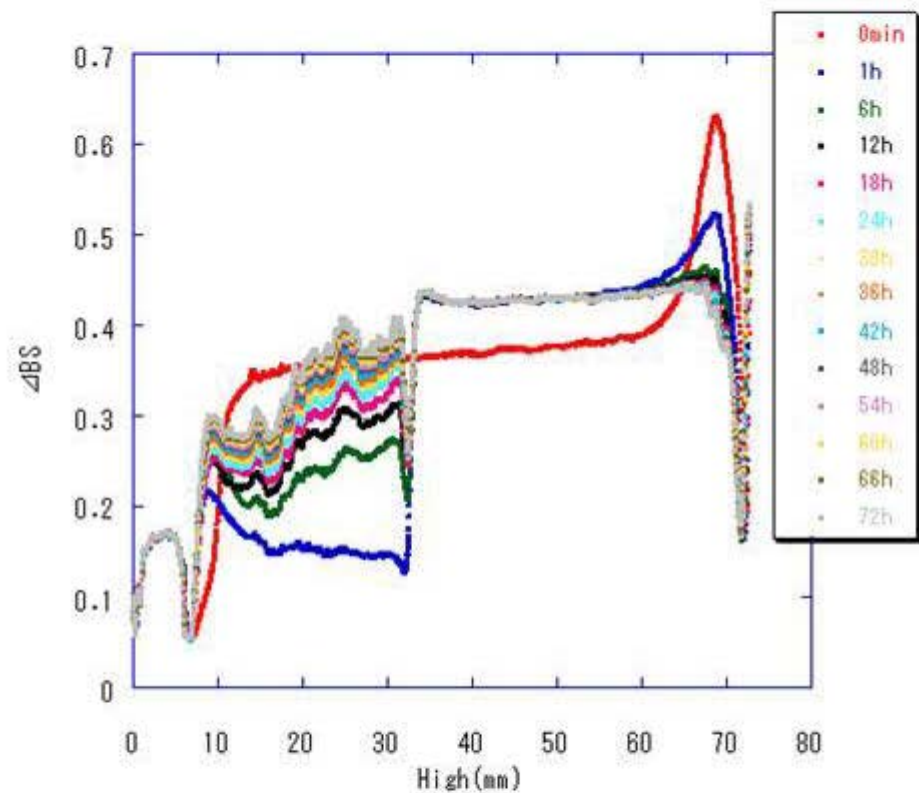


Fig.8-2 HPMC濃度0.1 g/100mlで乳化したエマルション  
 における濁度変化 (1時間測定)



g.8-3 HPMC濃度0.05 g/100mlで乳化したエマルションにおける濁度変化 (72時間測定)

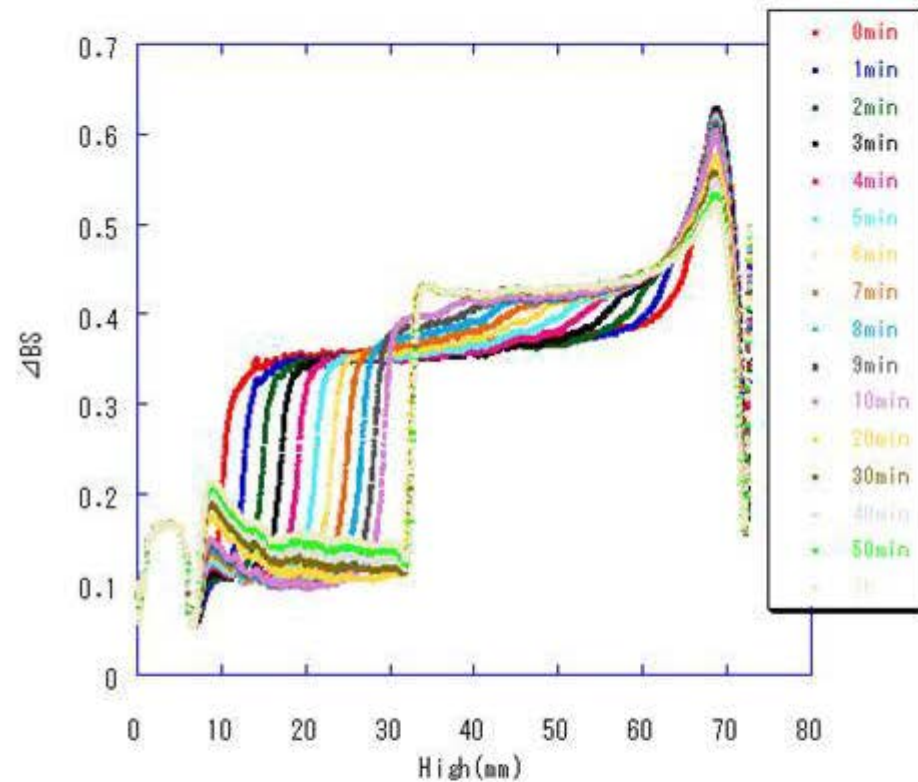
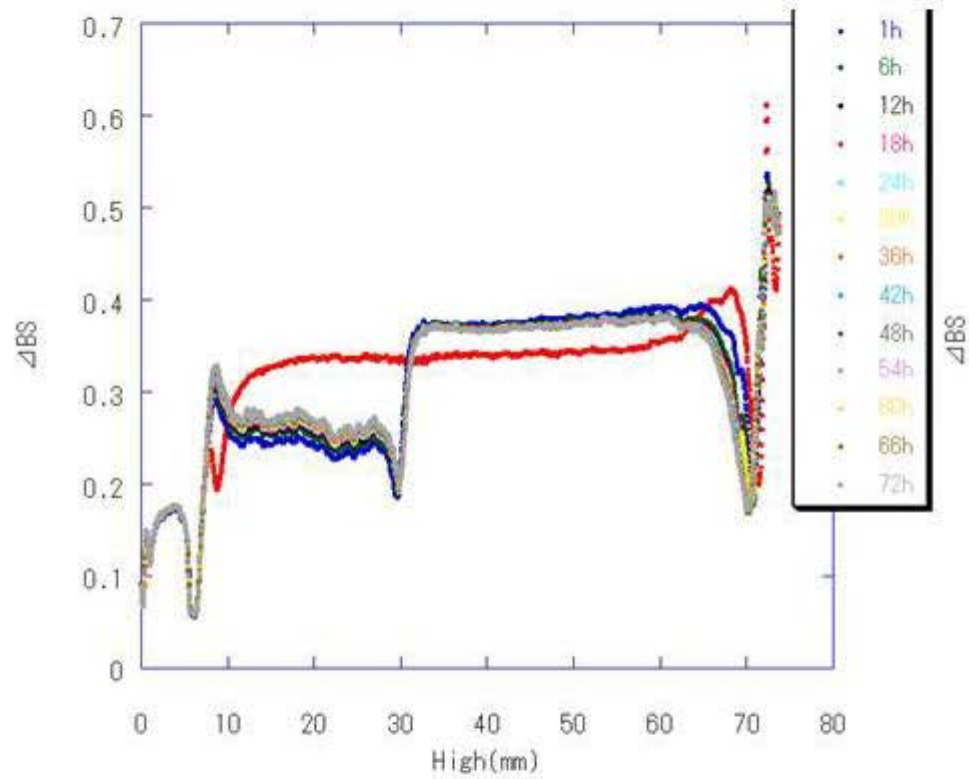


Fig.8-4 HPMC濃度0.05 g/100mlで乳化したエマルションにおける濁度変化 (1時間測定)



g.8-5 HPMC濃度0.01 g/100mlで乳化したエマルション  
 における濁度変化 (72時間測定)

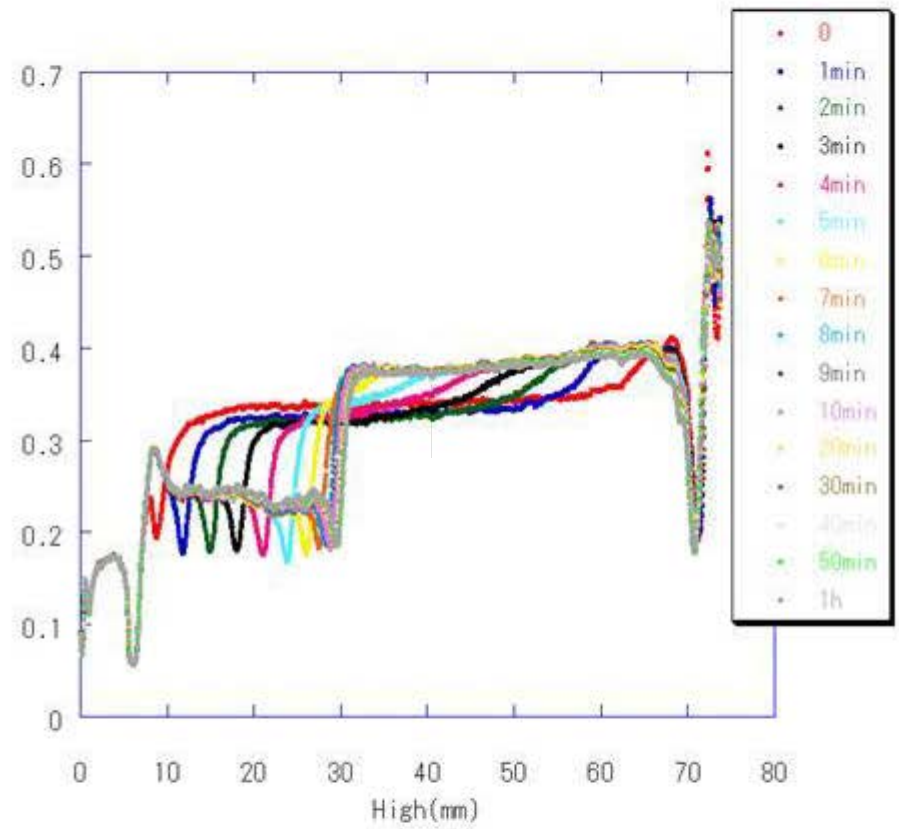
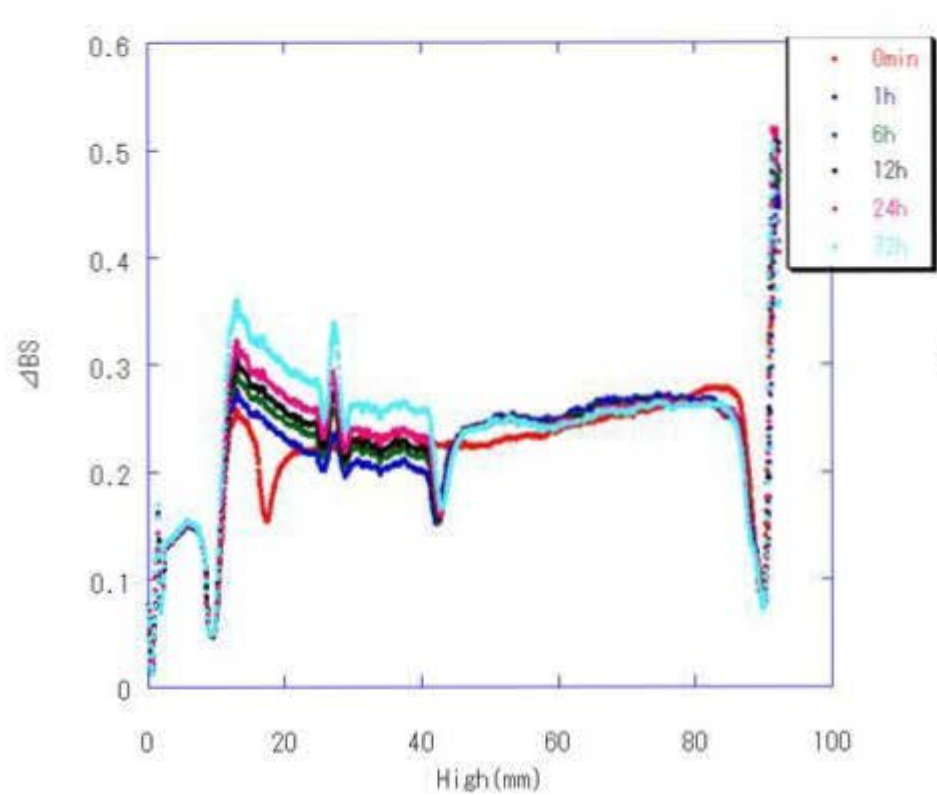


Fig.8-6 HPMC濃度0.01 g/100mlで乳化したエマルション  
 における濁度変化 (1時間測定)



8-7 HPMC濃度0.005 g/100mlで乳化したエマルション  
における濁度変化 (72時間測定)

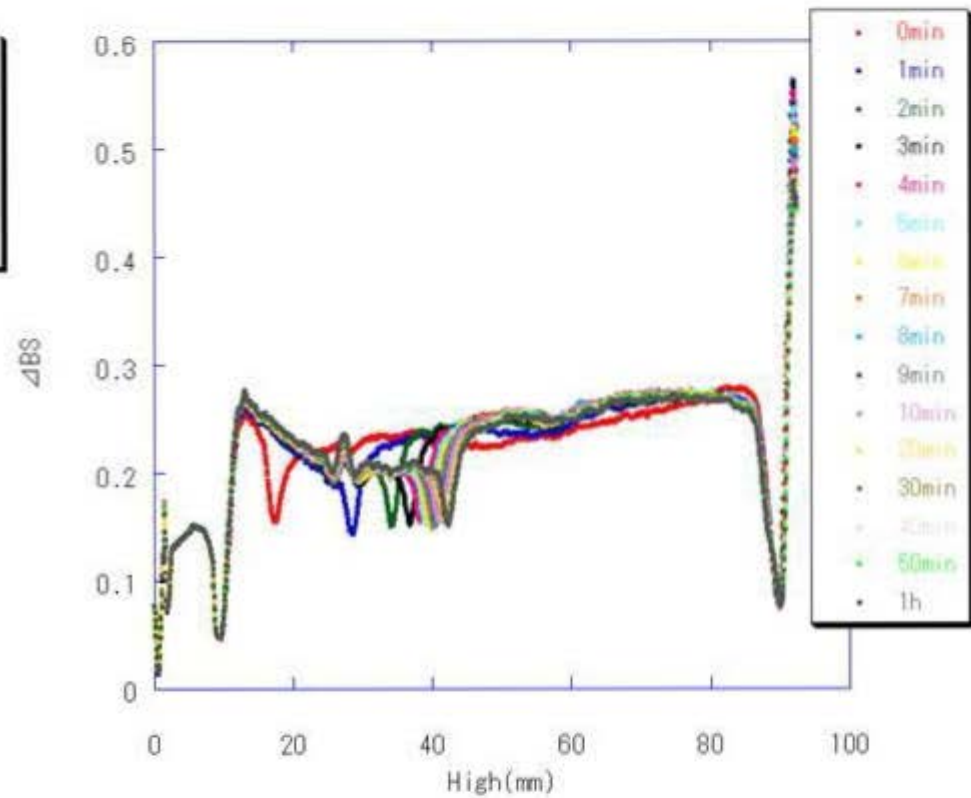


Fig.8-8 HPMC濃度0.005 g/100mlで乳化したエマルシ  
における濁度変化 (1時間測定)



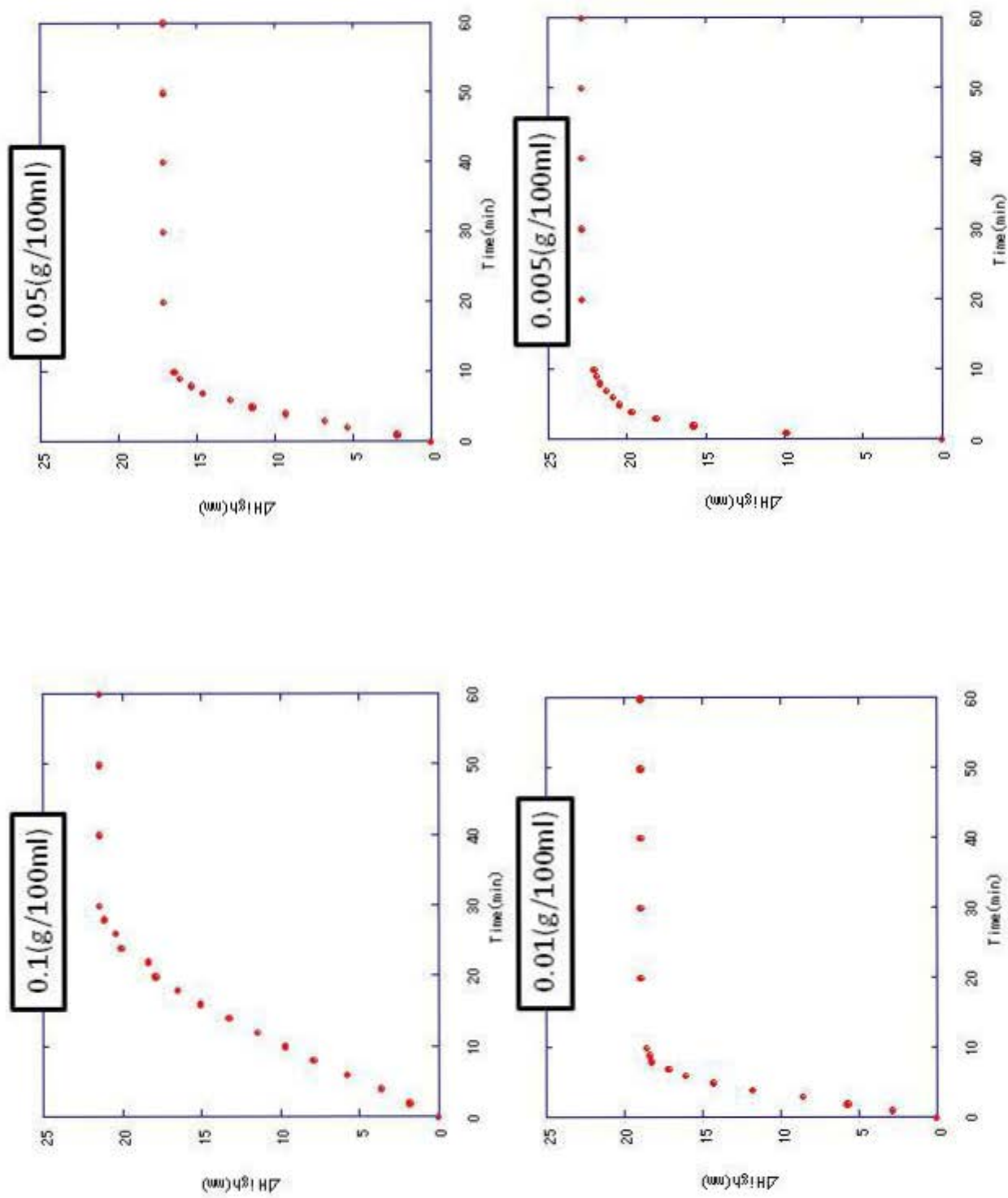


Fig.9 エマルジョンの移動距離  $\Delta H$  と測定開始からの時間  $\Delta T$  の関係

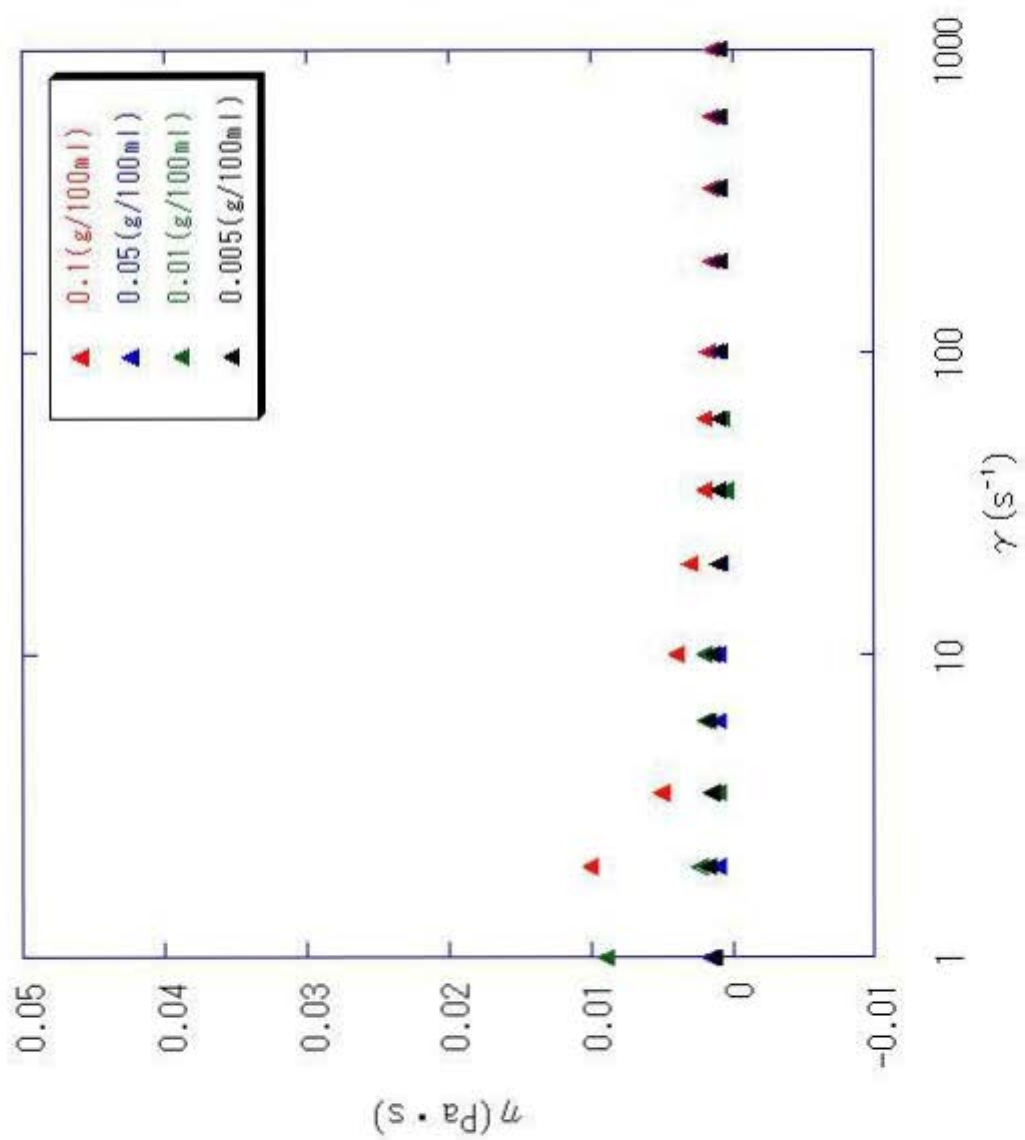


Fig.10 せん断速度1-1000 $\text{s}^{-1}$ の範囲での各濃度における見かけ粘度 $\eta$

Table 5 HPMC濃度とエマルションのクリーミング速度

HPMC濃度(g/ 100ml)	クリーミング速度(mm/h)
0.1	58
0.05	129
0.01	177
0.005	472

Table 6 HPMC濃度とクリーミング速度の関係

HPMC濃度 (g/ 100ml)	乳化直後 (mm/h)	1時間後 (mm/h)	1日後 (mm/h)	3日後 (mm/h)
0.1	1758	2058	2135	2121
0.05	2421	2973	3504	3772
0.01	3883	4362	5374	5344
0.005	4067	9215	9657	11132

Table 7 HPMC濃度と $U_{BS}/U_{stokes}$ の関係

HPMC濃度 (g/ 100ml)	乳化直後 ( $\times 10^{-3}$ )	1時間後 ( $\times 10^{-3}$ )	1日後 ( $\times 10^{-3}$ )	3日後 ( $\times 10^{-3}$ )
0.1	33	28	27	27
0.05	53	43	37	34
0.01	46	41	33	33
0.005	116	51	49	42



Table 8 HPMC 濃度と Stokes の式より求めた粒径の関係

HPMC 濃度(g/100ml)	Stokes の式より求めた粒径 ( $\mu$ m )
0.1	61.96
0.05	79.09
0.01	83.80
0.005	136.84

顕微鏡で測定した一時間後の粒径 ( Table 3 ) と比較してみると、Stokes の式により求めた粒径のほうが  $30 \mu$  m ほど高かった。この理由として、Stokes の式は一つの液滴が分散媒中をクリーミングする際の実速度を求める式であり、粒子間に働く流体力学的相互作用の影響や多分散であることの影響などを考慮する必要がある<sup>(11)(12)</sup>。

### 3-6 レオロジー測定結果

全てのレオロジー測定において、再現性を確かめるために測定は一回ごとにサンプルを入れ替え 2 回以上行った。Fig.11-1 は各 HPMC 濃度 ( 左上: 0.1、右上: 0.05、左下: 0.01、右下: 0.005 g/100ml ) におけるレオロジーをコーンとプレートの Gap ( 間隙 ) を 0.024mm に固定して測定した結果である。再現性がとれるまで測定を繰り返したが 5 回以上行っても値のばらつきが大きく、再現性を得るのが困難であった。そこで、Gap を 0.024、0.052、0.075、0.01、0.025、0.05、0.075、0.1、0.2 mm と変えて、それぞれの HPMC 濃度におけるレオロジーの Gap 依存性を調べた。Gap は徐々に大きくしていき、応力値がその後の Gap に対してほぼ一定となり、なおかつ再現性が得られた場合を Gap に依存していない状態として、その後の測定に用いた。

Fig.11-2～11-5にGapを変えた時のそれぞれのHPMC濃度におけるレオロジー挙動の違いと測定開始直前の顕微鏡下でのエマルション画像（左写真）を示す。0.1 g/100 ml（Fig.11-2）はGap0.05mm以上のときに比較的良い再現性が得られた。よって以後の測定はGap0.05mmで行った。0.05g/100 ml（Fig.11-3）はGap0.075mm以上で再現性が得られた。よって以降の測定はGap0.075mmで行った。0.01 g/100 ml（Fig.11-4）はGap0.1mm以上のときに良い再現性が得られた。よって以後の測定はGap0.1mmで行った。0.005 g/100 ml（Fig.9-5）はGap0.125mm以上のときに比較的良い再現性が得られた。よって以後の測定はGap0.125mmで行った。以上のように、低濃度で乳化したエマルションほどGapを大きくすることで再現性が得られ、これはエマルション粒径の大きさに依存している。いずれの濃度においても粒径より小さなGapで再現性のあるレオロジーデータが得られることが分かった。

Fig.11-6～11-9に応力-歪み測定の結果とエマルション画像、Fig.11-10にそれらの再現性を平均した時の濃度依存のグラフを示す。全ての濃度において、歪みが50%を超えたあたりに降伏応力が見られ、測定開始時から降伏応力点までは顕微鏡画像に変化が見られないが、降伏応力点を過ぎたあたりからエマルションが流れている様子が見られた。

Fig.11-11～11-14に線形領域測定の結果とFig.11-15にそれらの再現性を平均した時のグラフを示す。また、Fig.11-16～11-19に周波数依存測定の結果とFig.9-20にそれらの再現性を平均した時の濃度依存のグラフを示す。G'とG''はそれぞれ貯蔵弾性率と損失弾性率であり、調製から3日後のエマルションはすべてG'値がG''値よりも大きくなっている事から固体的粘弾性挙動を示す事がわかる。G'とG''は角周波数にほとんど依存していない。

MasonとBibette<sup>(13)</sup>らは、オイルの有効体積分率 $\phi_{\text{eff}}$ を考慮してG'を $\phi_{\text{eff}}$ の関数として表わした。単分散エマルションに対してランダムな最密充填の体積分率から $\phi_c =$

0.635 とおいて、式 (6) の関係を導いた。ここで  $\sigma$  は界面張力、 $D_p$  は粒径である。 $\Phi_{\text{eff}}$  値は式 (7) で求められる<sup>(3)</sup>。

$$G' \sim \phi_{\text{eff}} (\phi_{\text{eff}} - \phi_c) 2\sigma / D_p \quad (6)$$

$$\phi_{\text{eff}} = \phi (1 + 3h / D_p) \quad (7)$$

ここで  $h$  は液滴の吸着層の厚さで、高分子の分子量によると考えられている。今回のサンプルは全て同じ平均分子量のものを使用しているため分子量による影響は存在しせず、 $G'$  値はラプラス圧によって制御されており、界面張力と粒径に支配されていると考えられる。しかし、界面張力はほぼ同じ値 (Table 2) であったため、 $G'$  の大きさは粒径の大きさのみに依存していることがわかる。

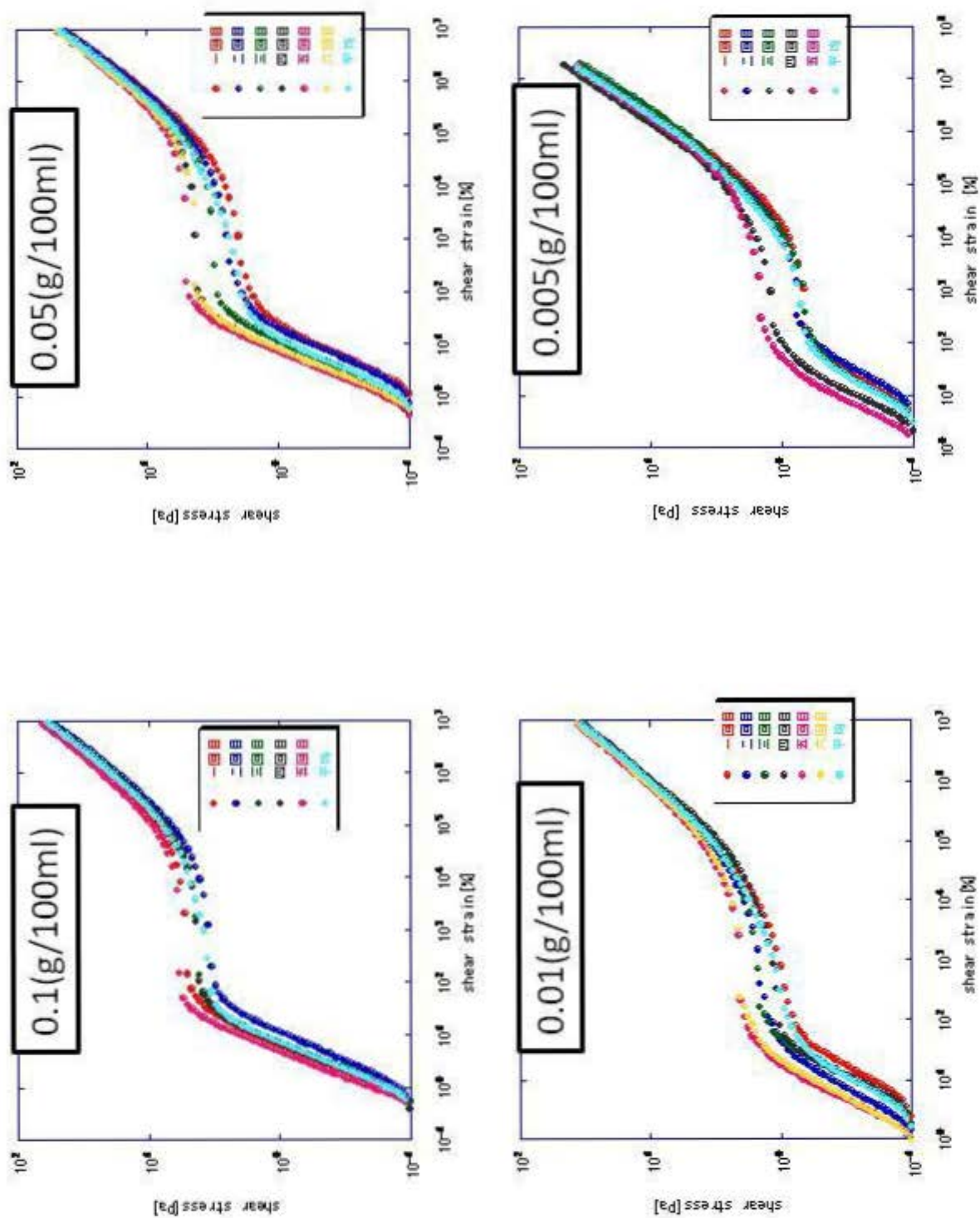


Fig.11-1 コーンプレートのGapが0.024mmの時の応力-歪み測定の結果

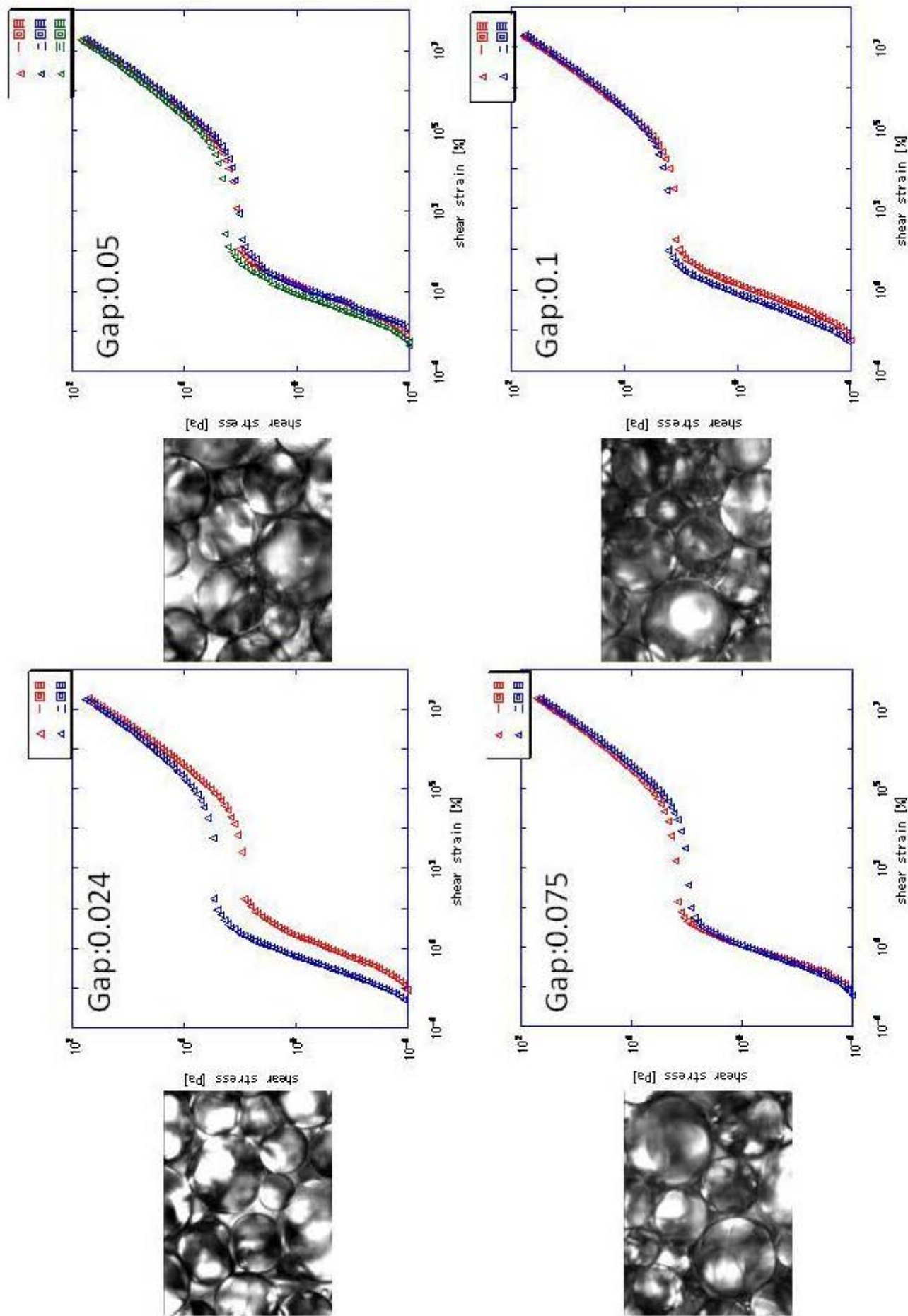


Fig.11-2 HPMC濃度0.1g/100mlで乳化したエマルジョンの応力-歪み測定におけるGap依存性

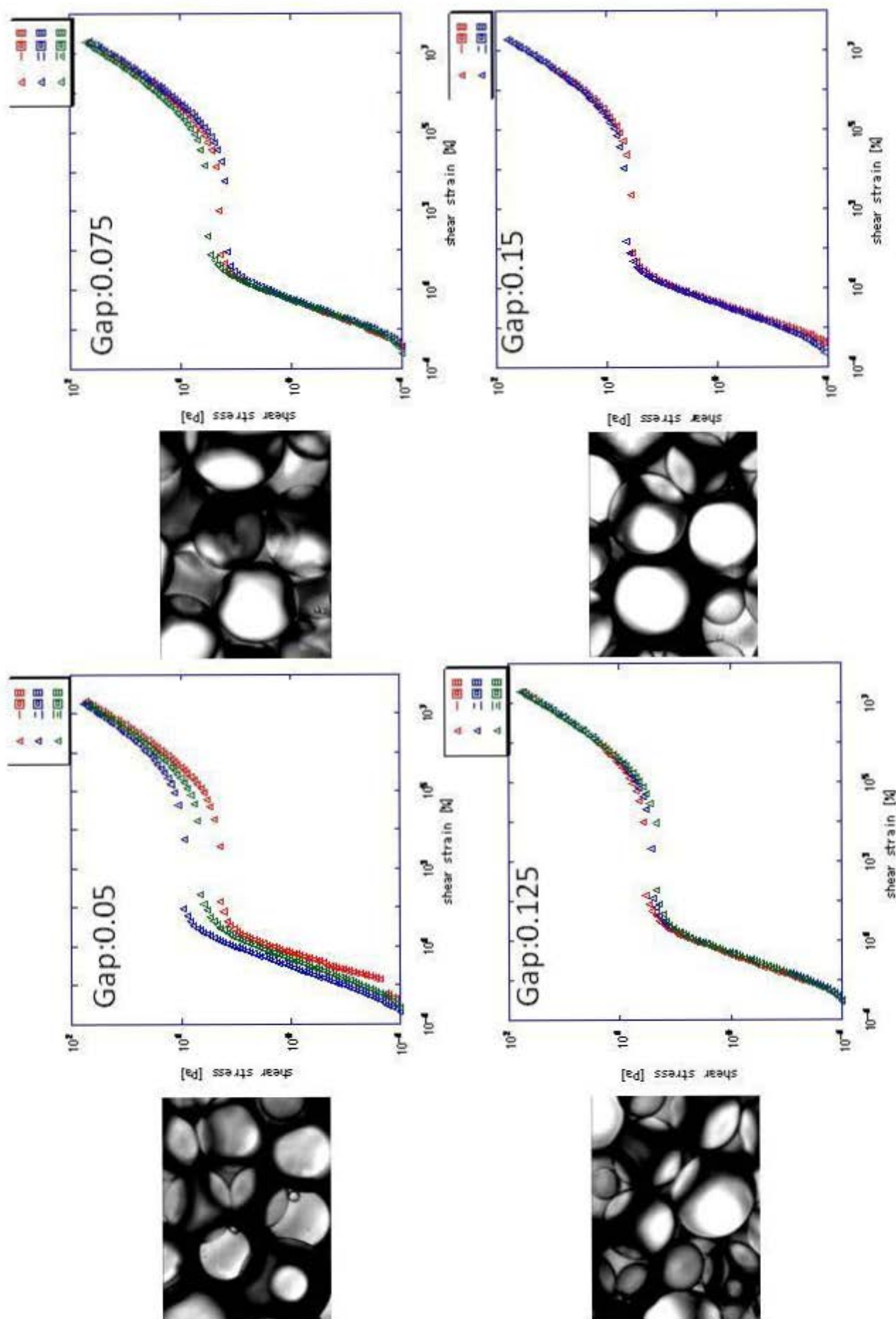


Fig.11-3 HPMC濃度0.05g/100mlで乳化したエマルジョンの応力-歪み測定におけるGap依存性



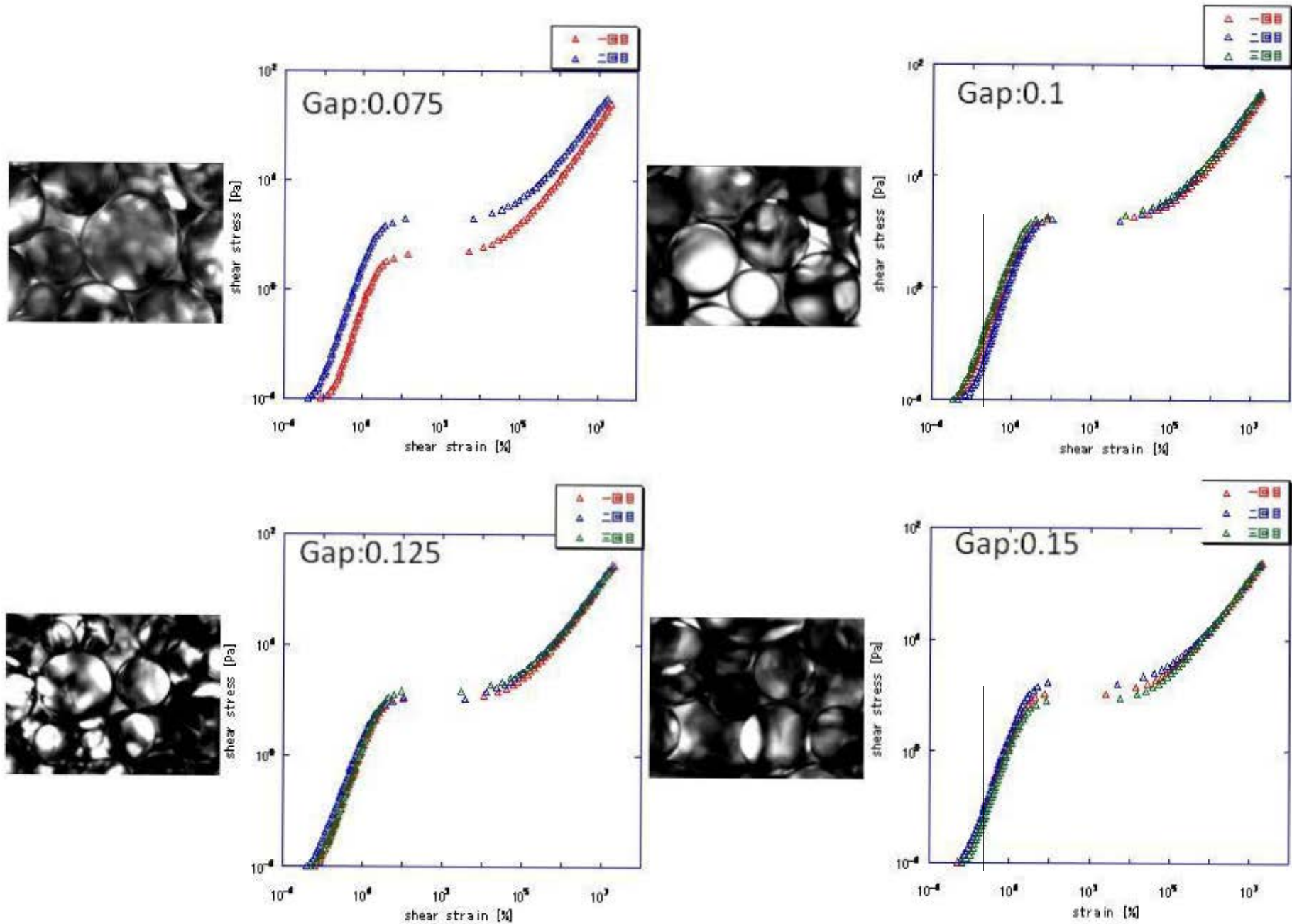


Fig.11-4 HPMC濃度0.01g/100mlで乳化したエマルションの応力-歪み測定におけるGap依存性

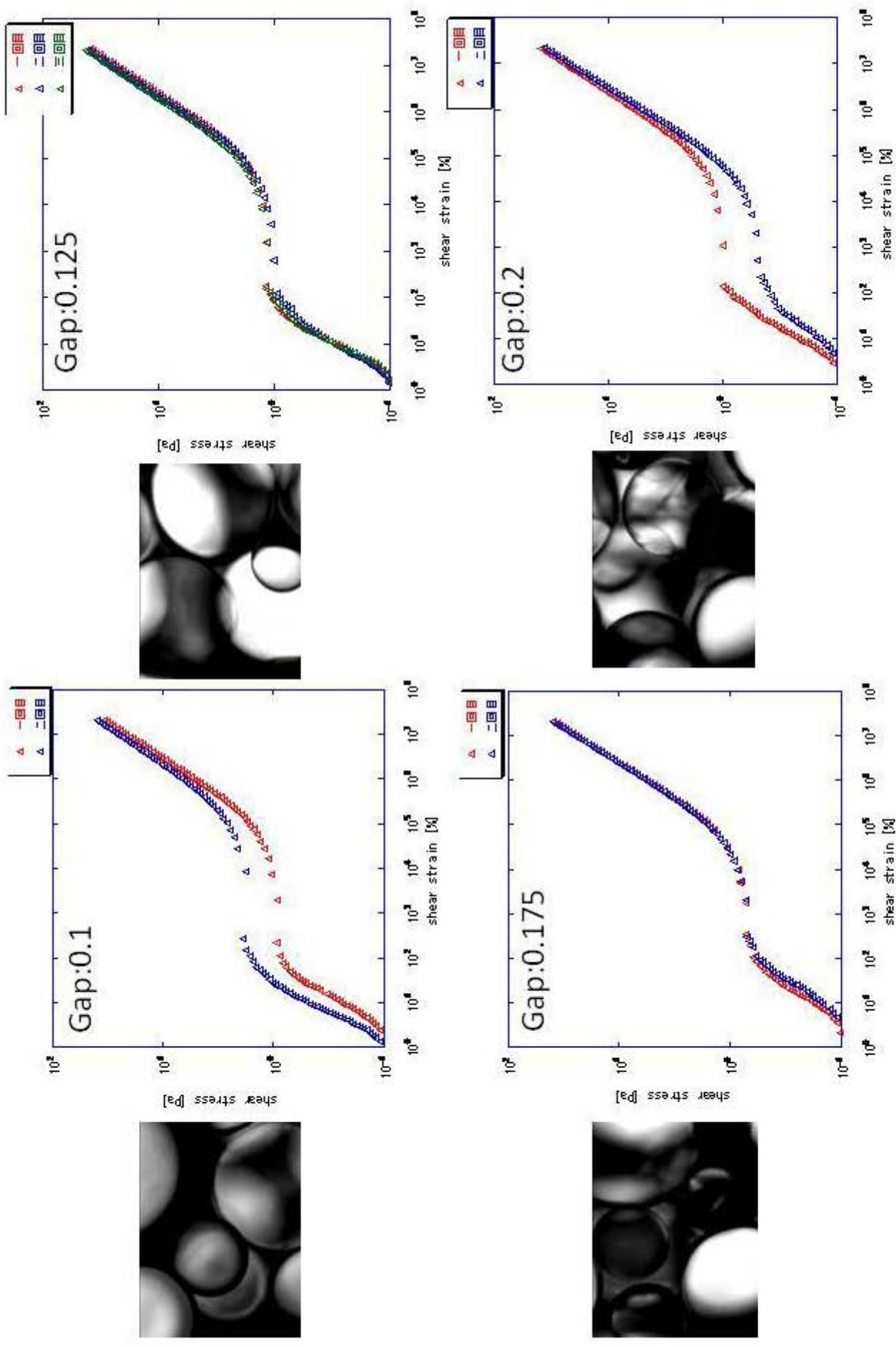


Fig.11-5 HPMC濃度0.005g/100mlで乳化したエマルションの応力-歪み測定  
におけるGap依存性



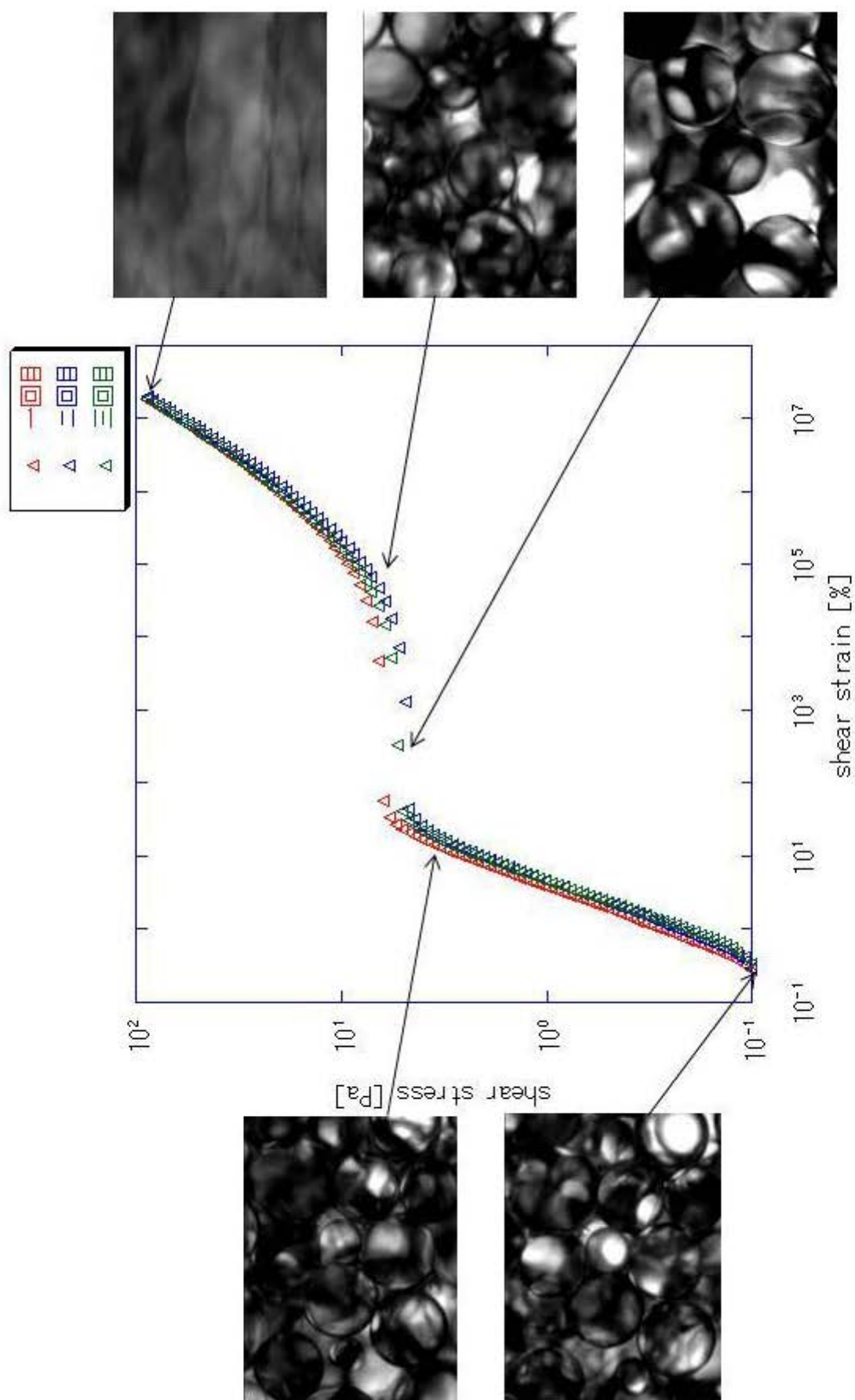


Fig.11-6 HPMC濃度0.1 g/100mlで乳化したエマルションにおける応力—歪みの関係

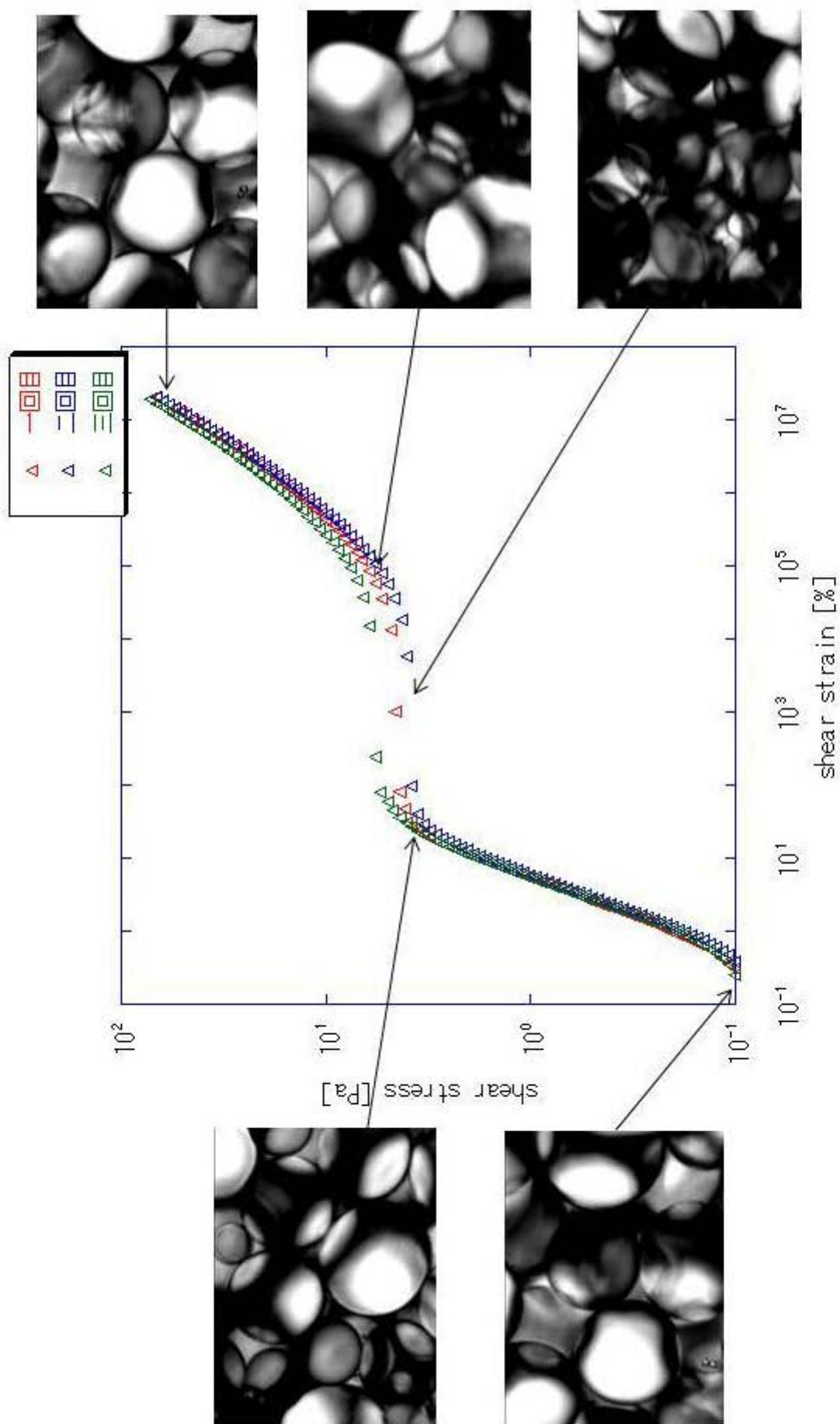


Fig.11-7 HPMC濃度0.05 g/100mlで乳化したエマルションにおける応力-歪みの関係

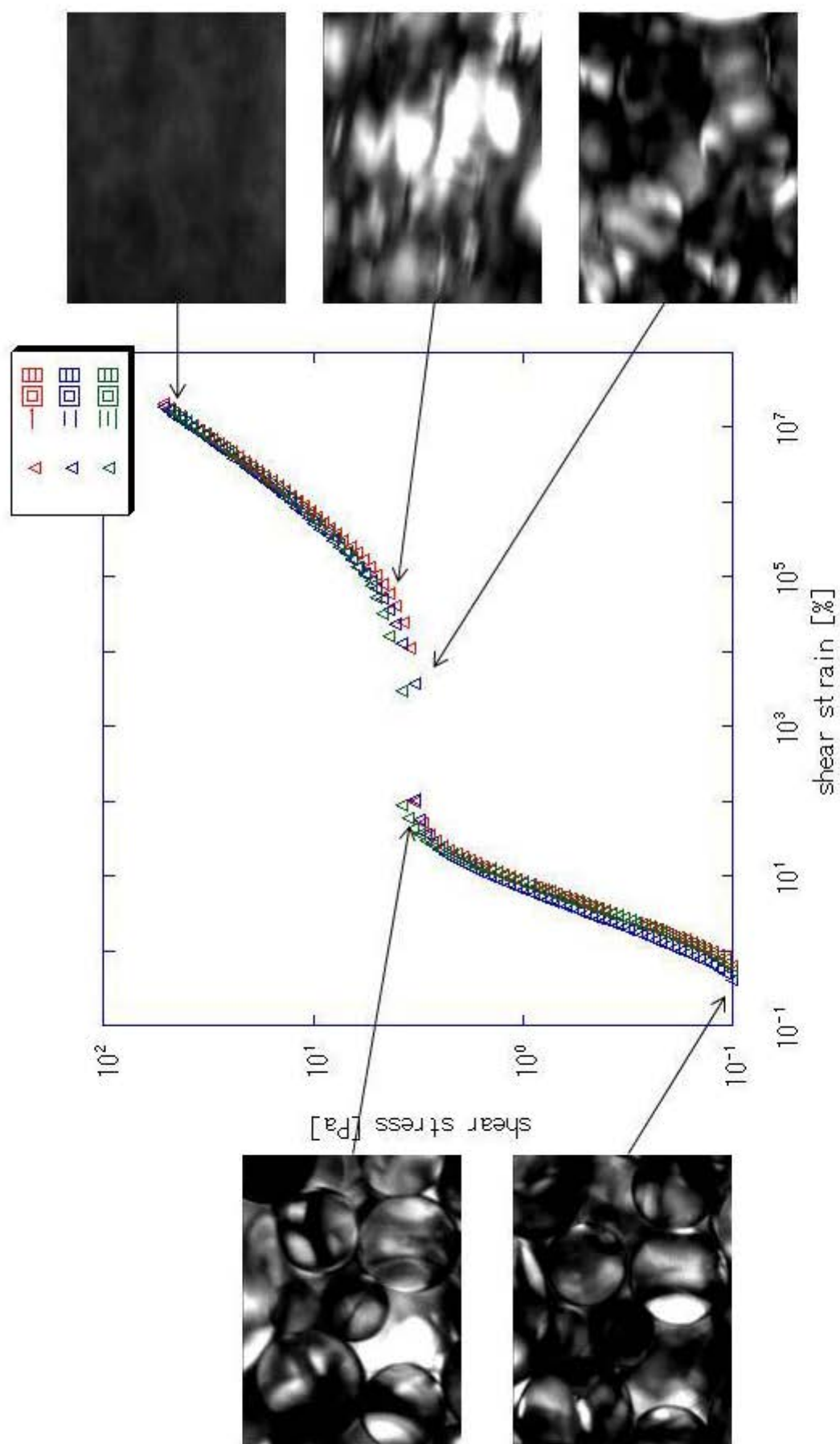


Fig.11-8 HPMC濃度0.01 g/100mlで乳化したエマルションにおける応力-歪みの関係

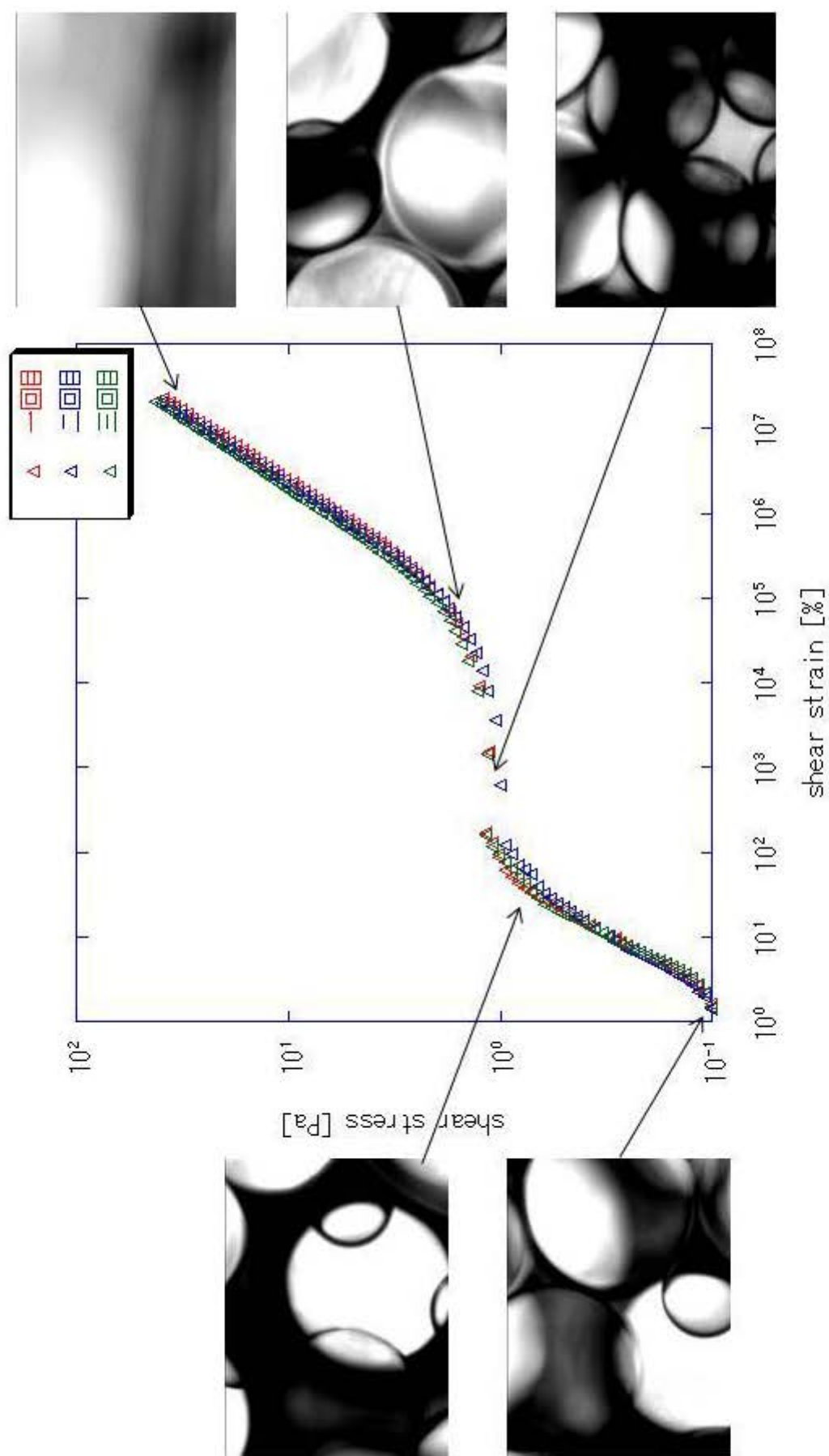


Fig.11-9 HPMC濃度0.005 g/100mlで乳化したエマルションにおける応力—歪みの関係

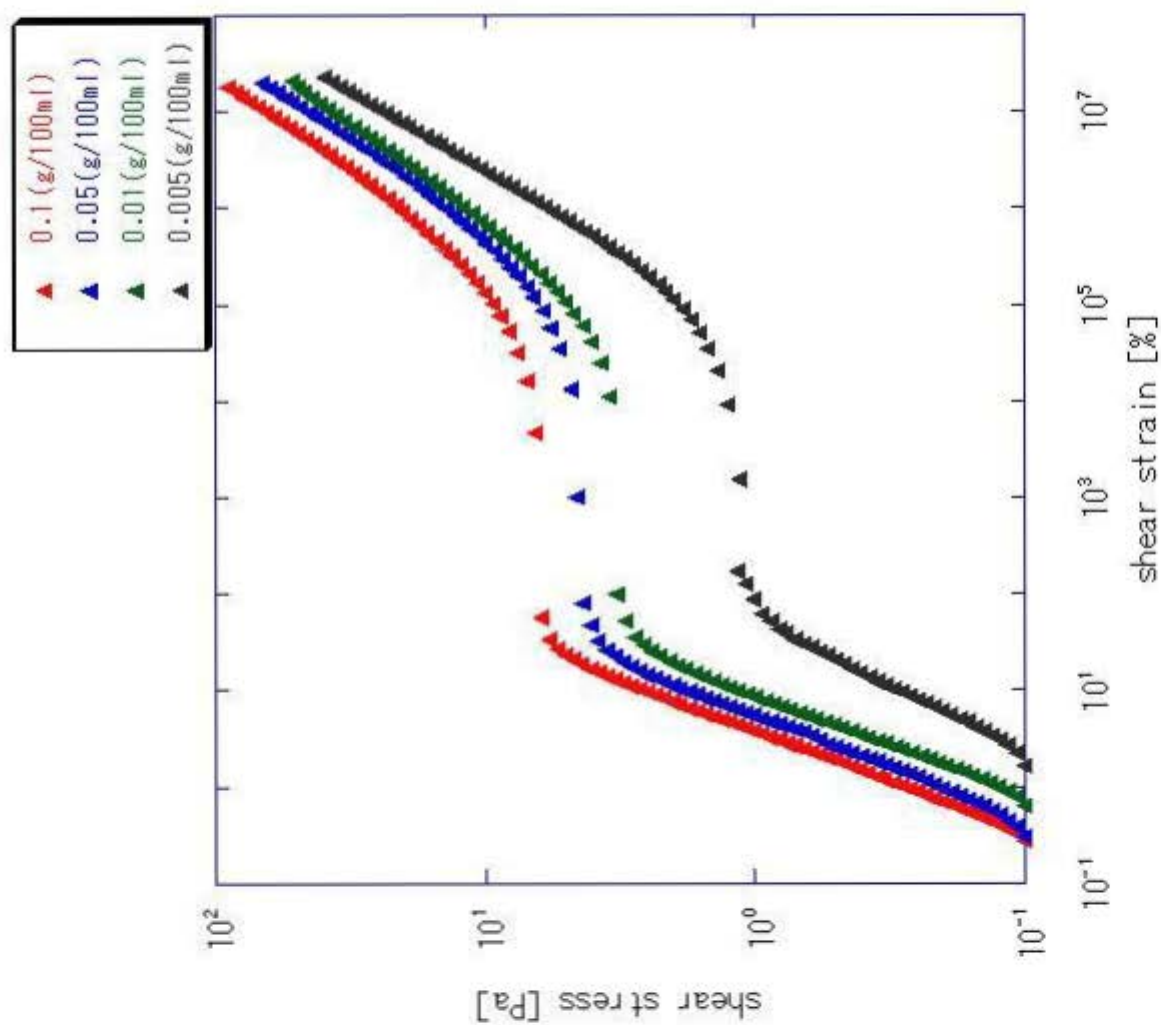


Fig.11-10 各HPMC濃度で乳化したエマルションにおける応力-歪みの関係



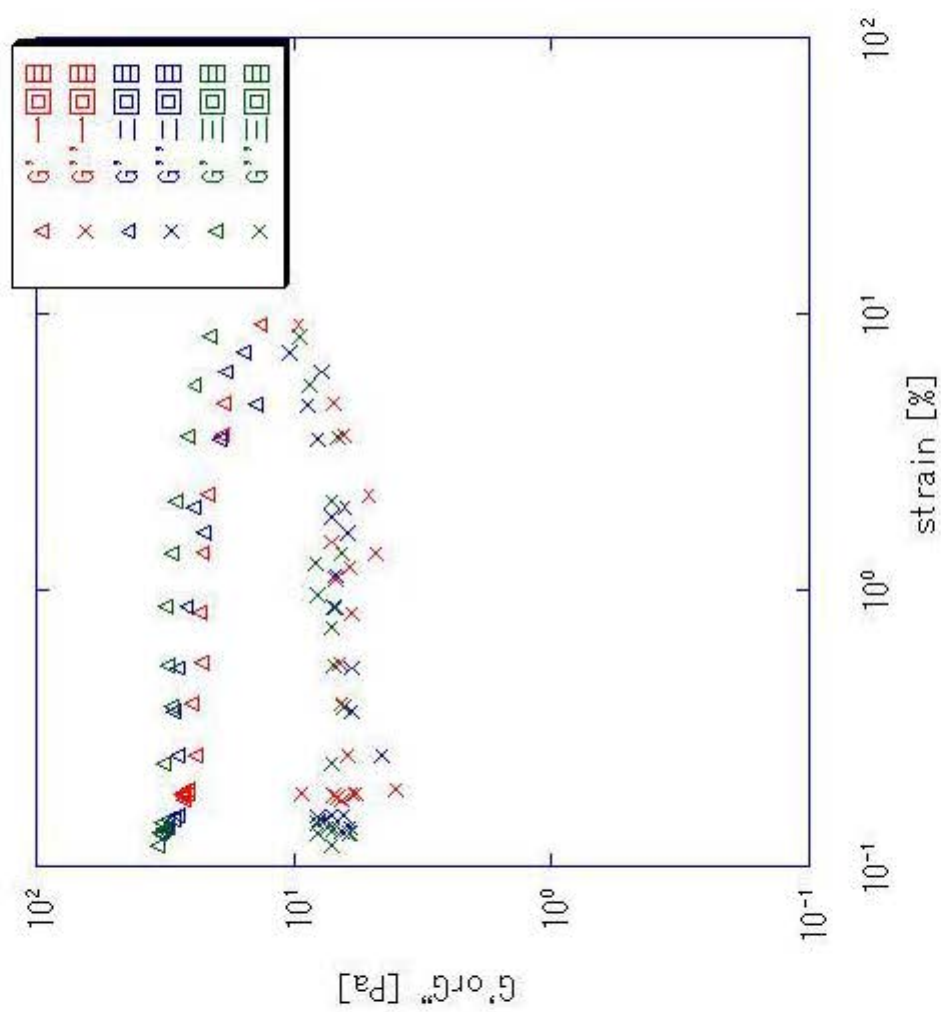


Fig.11-11 HPMC濃度0.1 g/100mlで乳化したエマルションにおける $G'$ と $G''$ の歪み依存性

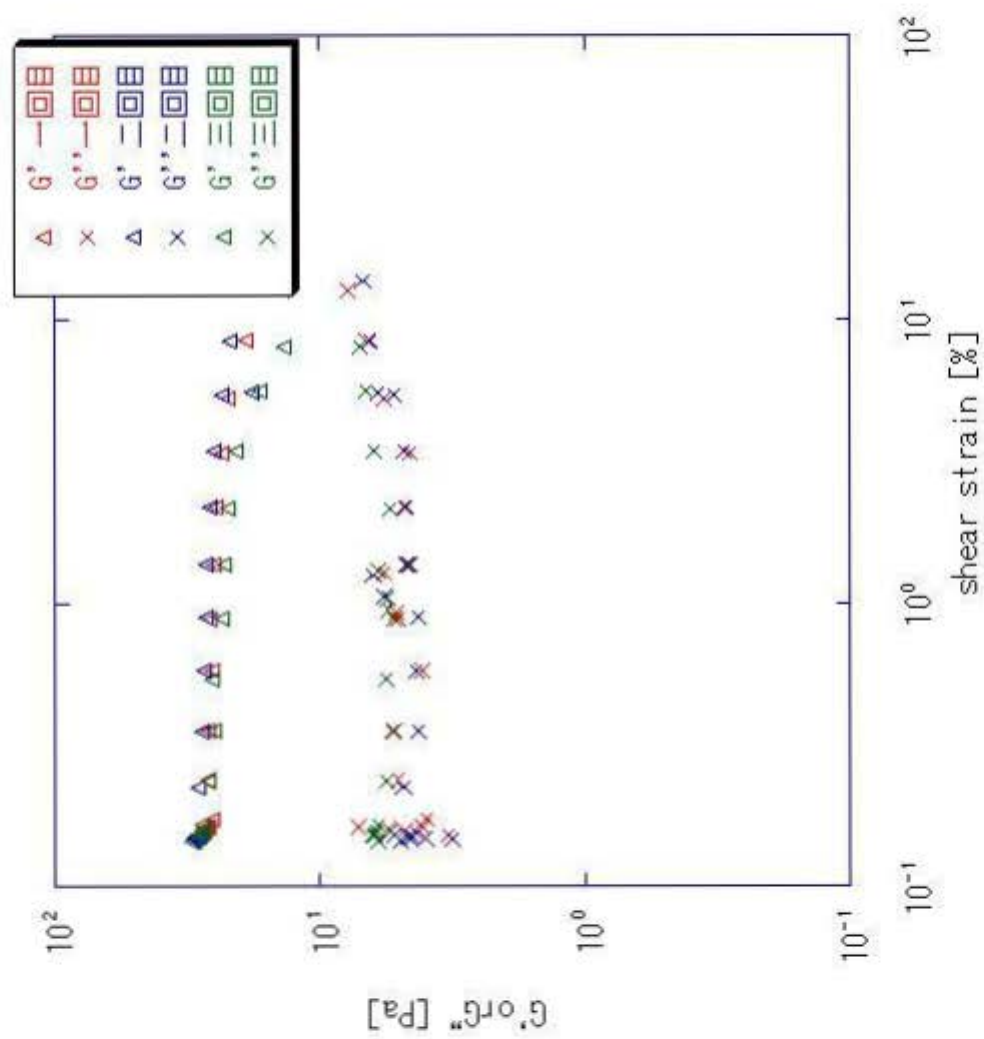


Fig.11-12 HPMC濃度0.05 g/100mlで乳化したエマルションにおける $G'$ と $G''$ の歪み依存性



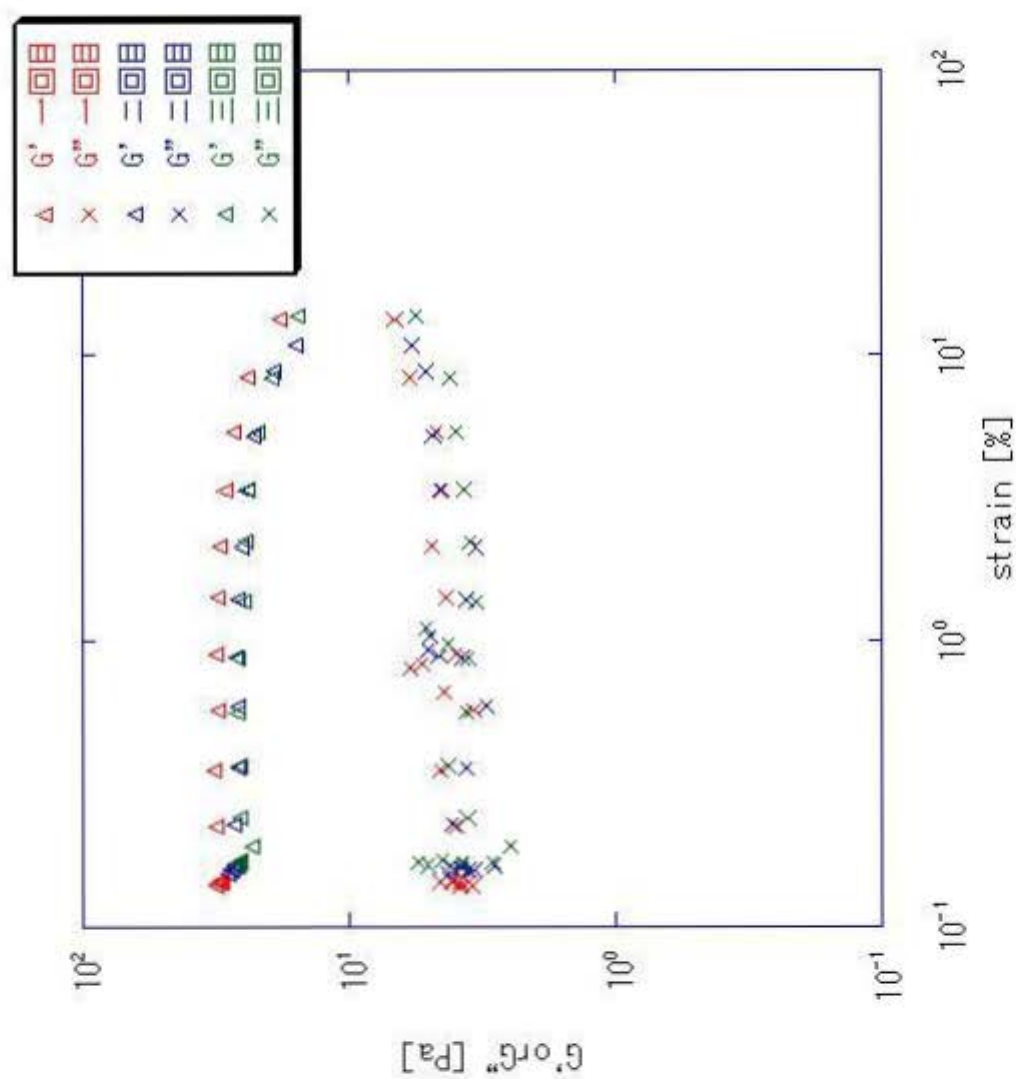


Fig.11-13 HPMC濃度0.01 g/100mlで乳化したエマルションにおける $G'$ と $G''$ の歪み依存性

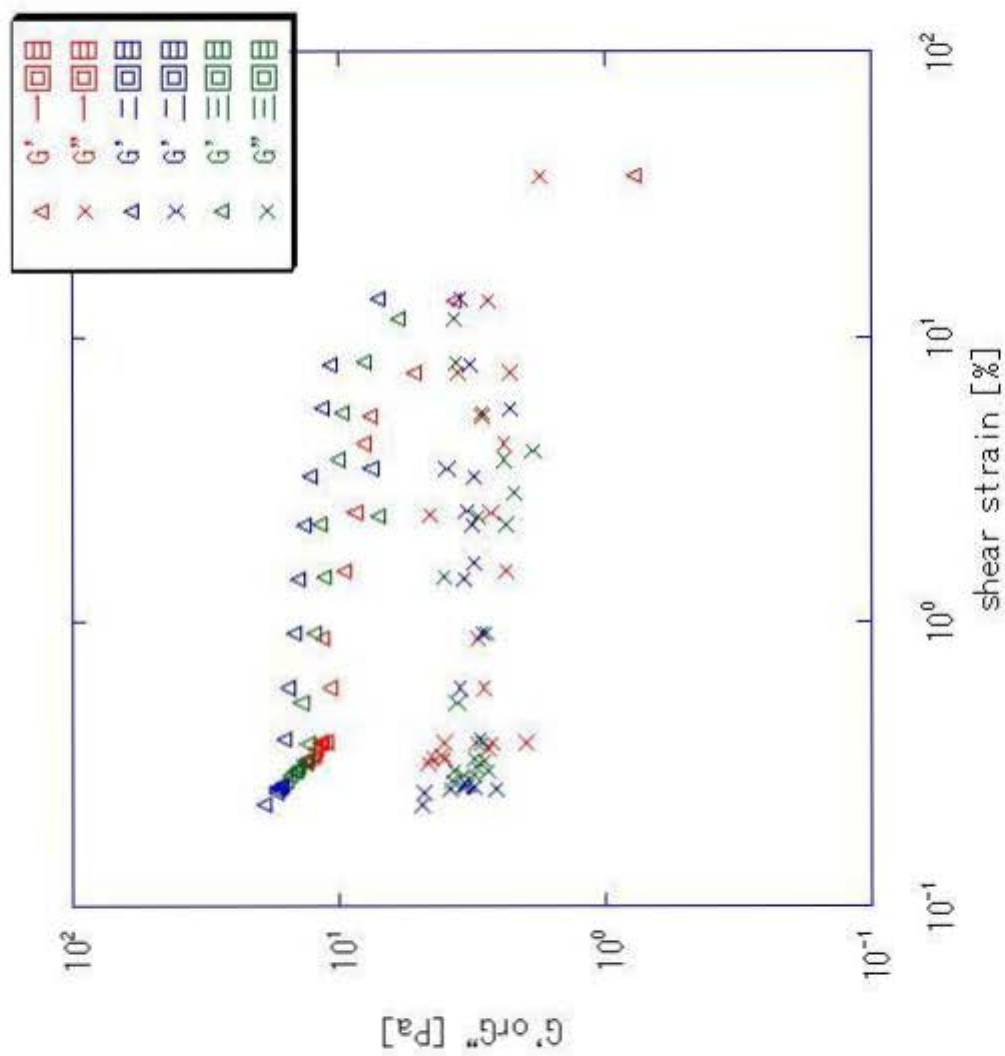


Fig.11-14 HPMC濃度0.005 g/100mlで乳化したエマルションにおける $G'$ と $G''$ の歪み依存性

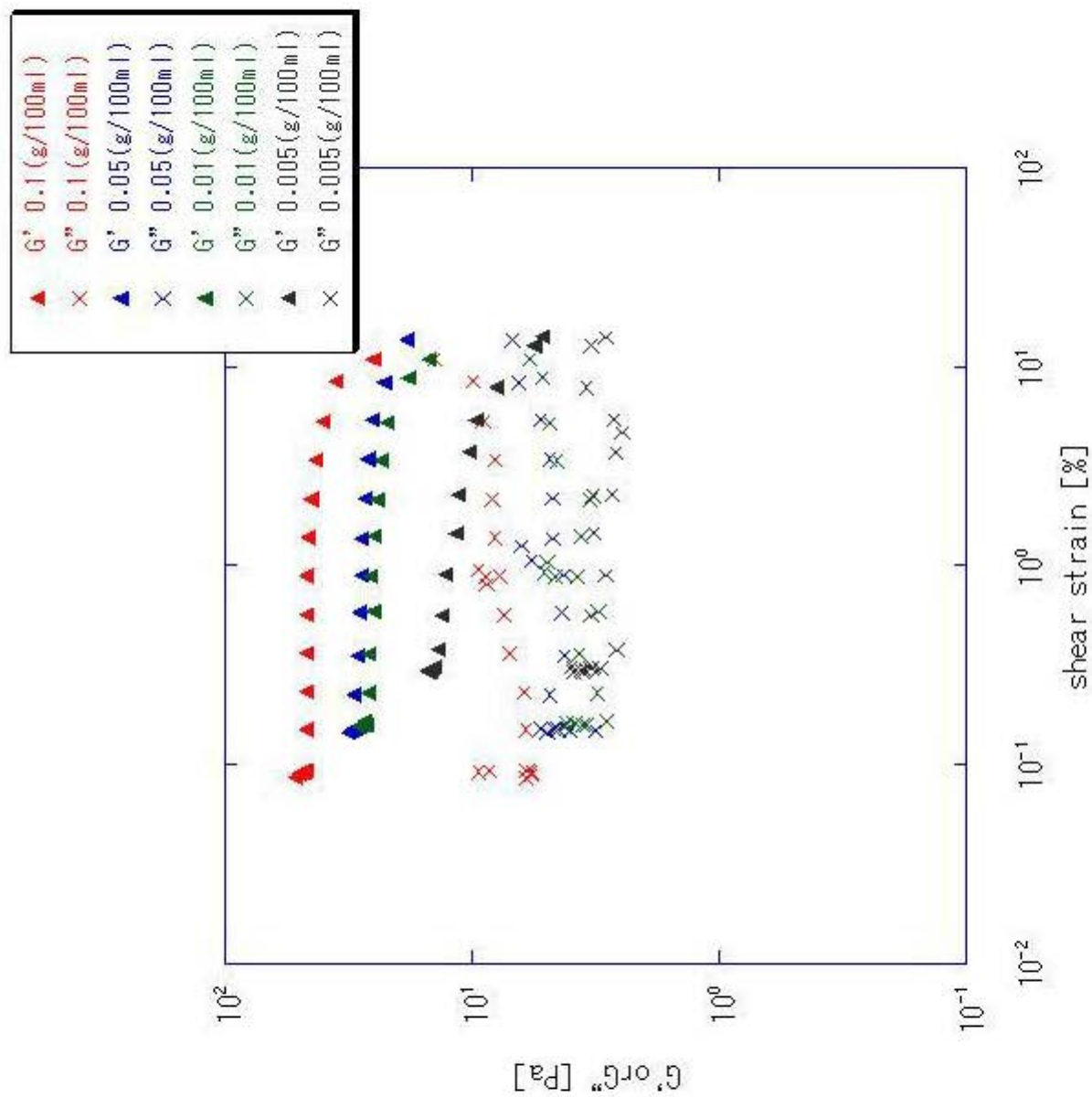


Fig.11-15 各HPMC濃度で乳化したエマルジョンにおける $G'$ と $G''$ の歪み依存性

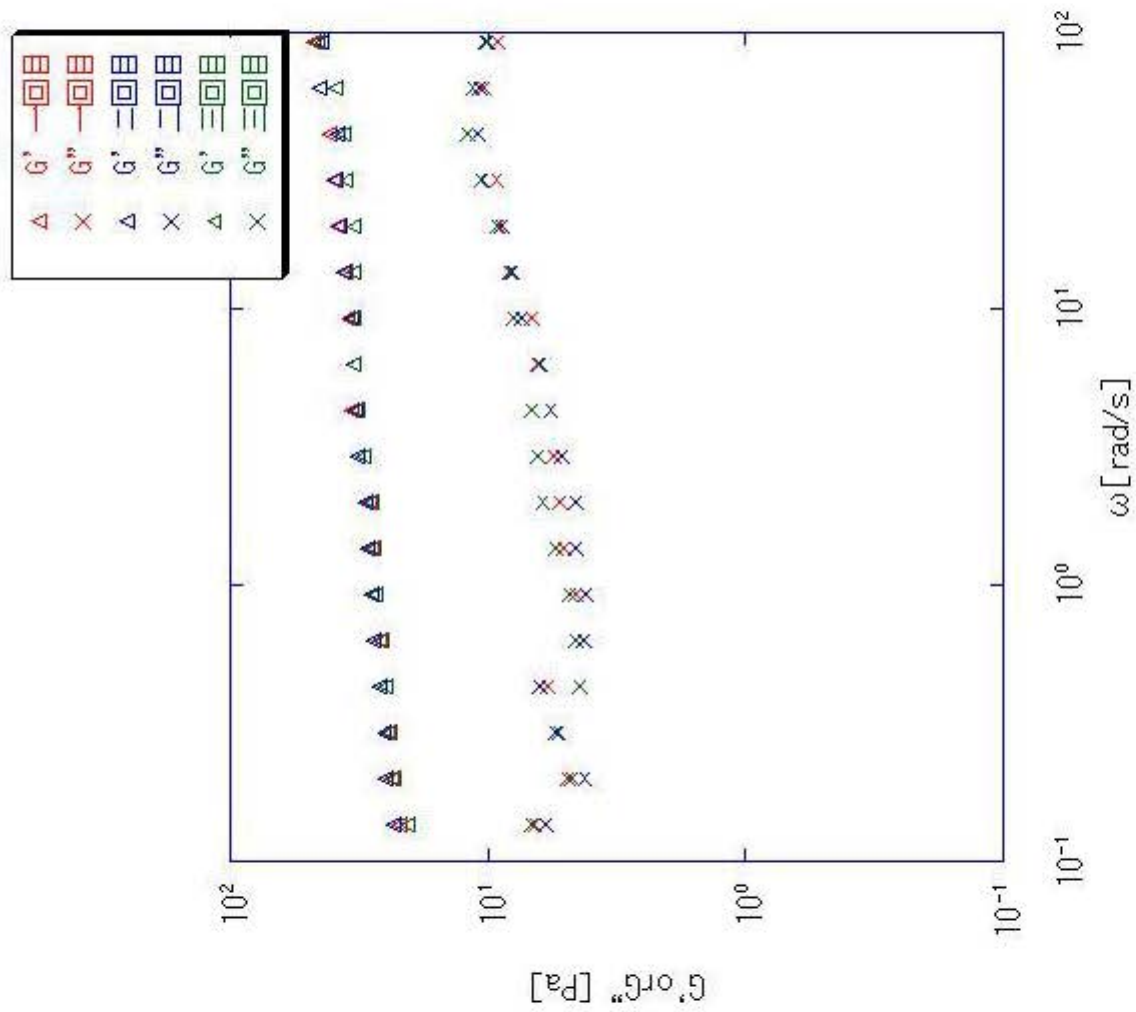


Fig.11-16 HPMC濃度0.1 g/100mlで乳化したエマルションにおけるG'とG''の周波数依存性

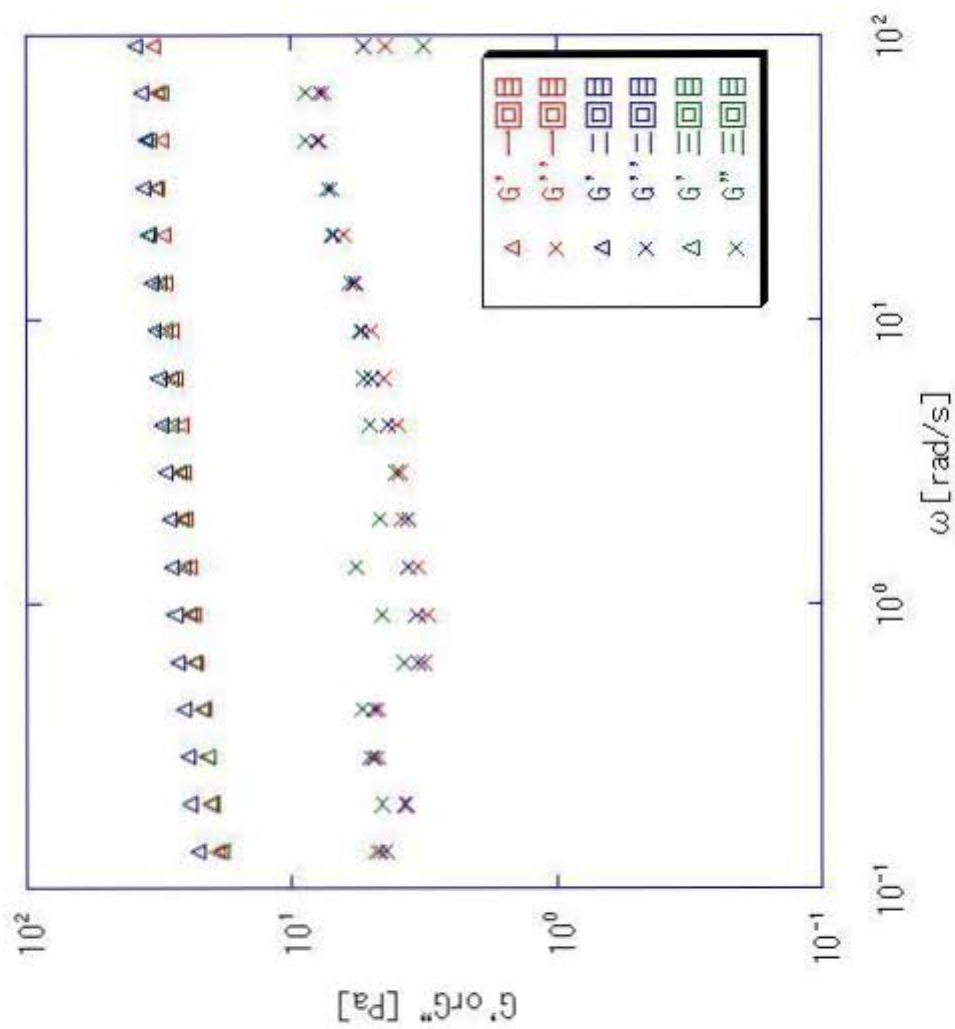


Fig.11-17 HPMC濃度0.05 g/100mlで乳化したエマルションにおける $G'$ と $G''$ の周波数依存性

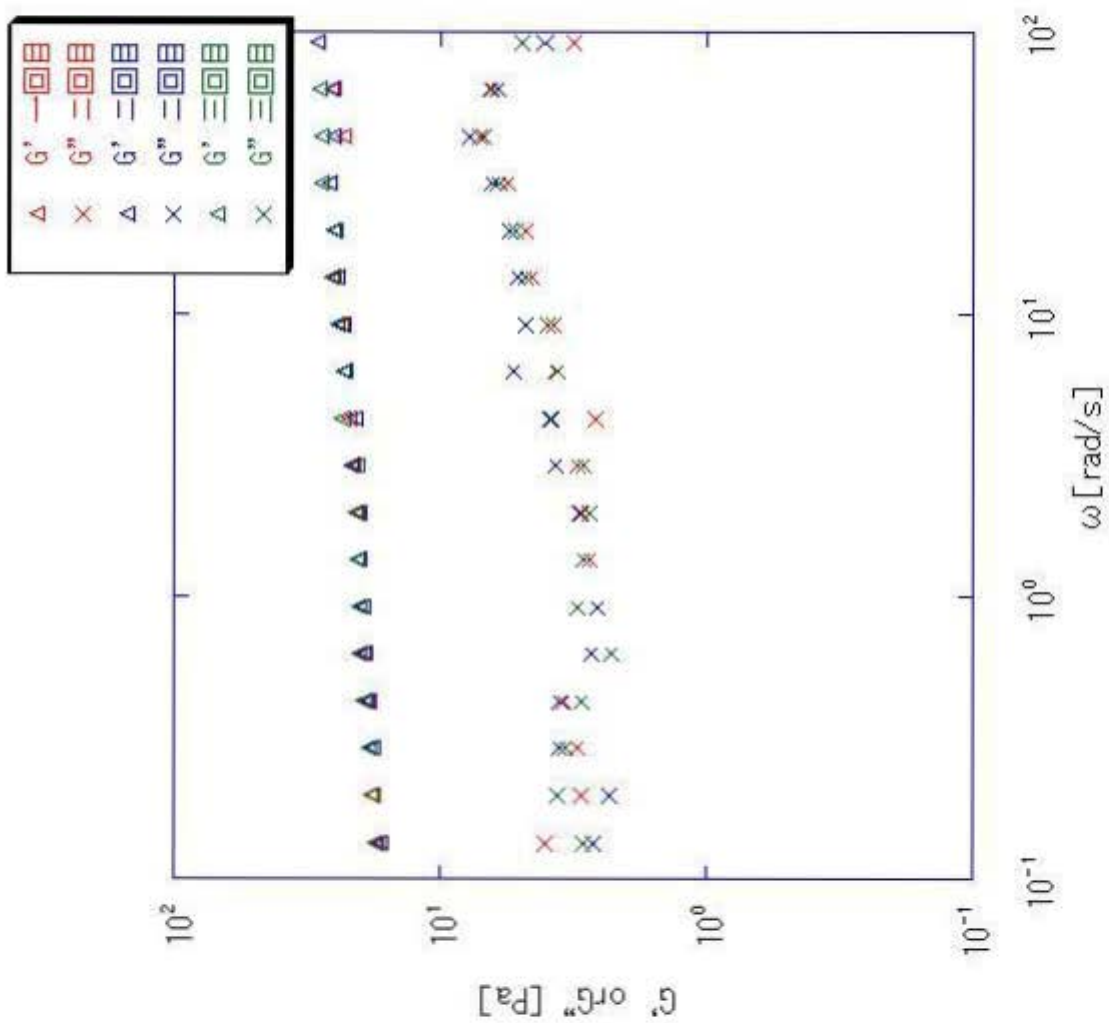


Fig.11-18 HPMC濃度0.01 g/100mlで乳化したエマルションにおける $G'$ と $G''$ の周波数依存性

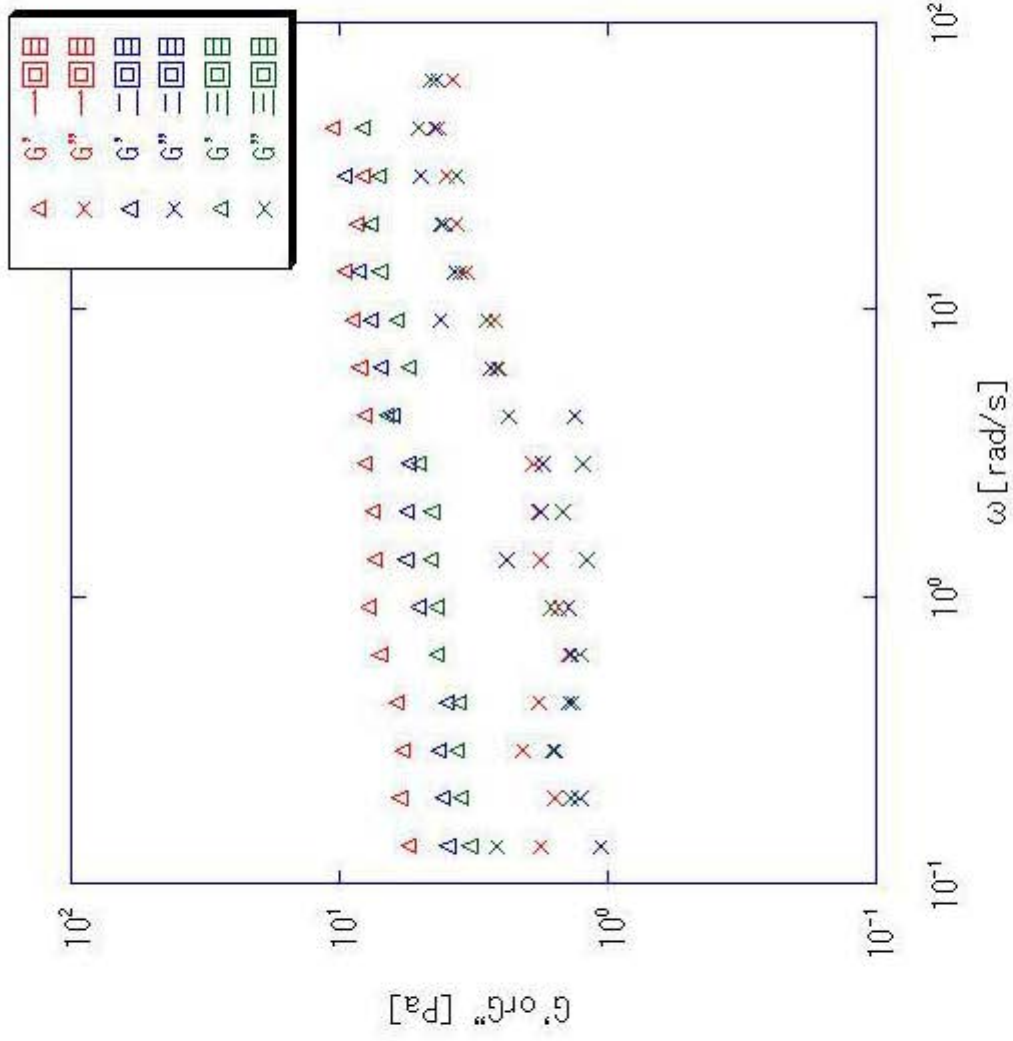


Fig.11-19 HPMC濃度0.005 g/100mlで乳化したエマルジョンにおける $G'$ と $G''$ の周波数依存性



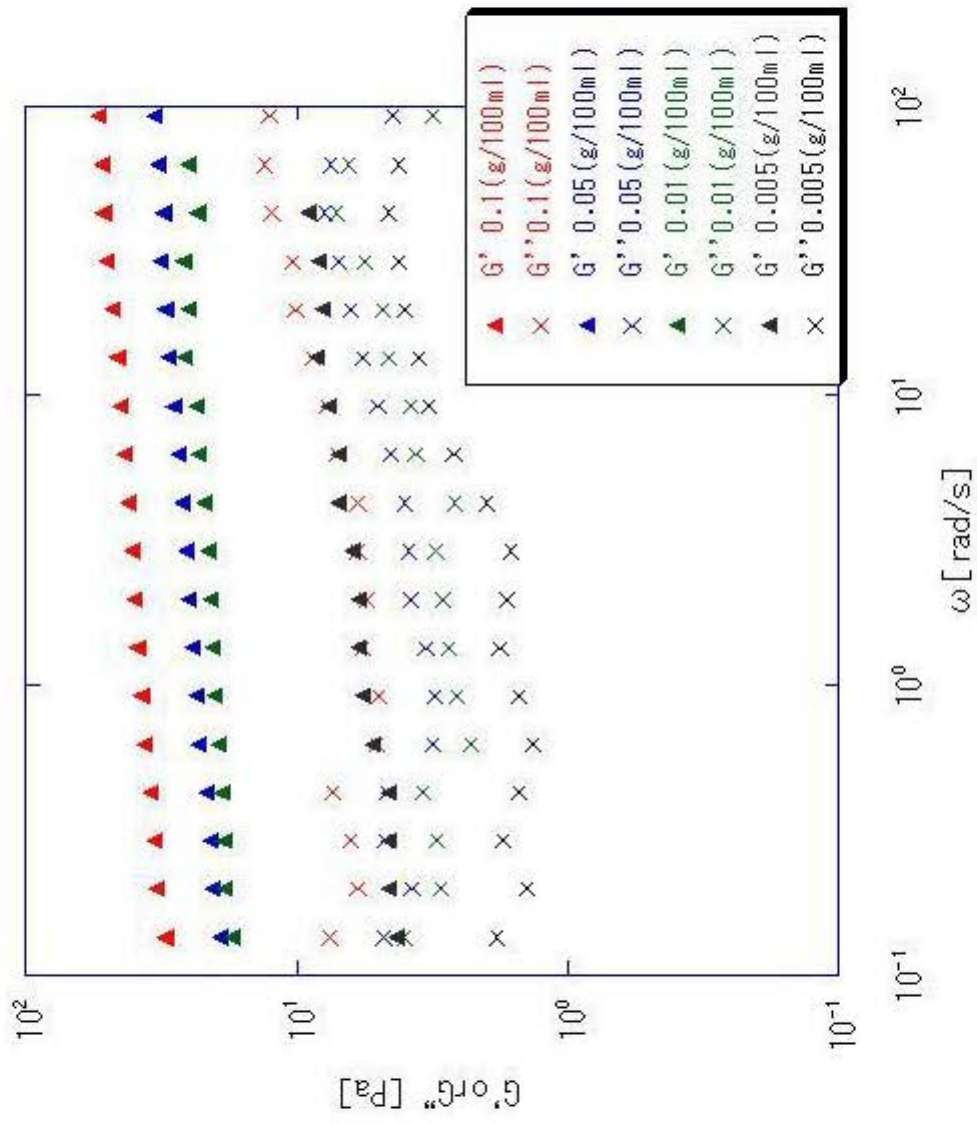


Fig.11-20 各HPMC濃度で乳化したエマルションにおける $G'$ と $G''$ の周波数依存性

## 第4章 総括

- HPMC を用いて乳化したエマルションは O/W 型エマルションであった。0.1、0.05、0.01、0.005g / 100ml の濃度範囲で、平衡界面張力に差はほとんど無く、濃度が減少するほどエマルション粒径は大きくなった。
- エマルション粒径は時間が経つほど大きくなった。これは HPMC でシリコーンオイルを乳化した場合には確認されなかった。0.005g / 100ml で乳化したエマルションは他の濃度で乳化した時と比べ、乳化直後から 1 時間後にかけて急激に粒径が大きくなっていった。そこで、経時変化をより細かく測定したところ、乳化から 10 分後にかけてより急激に粒径が変わっており、ごく短時間においてエマルション同士の合一が盛んにおこっていると考えられる。
- 乳化に使われた油の体積分率  $\phi$  は、濃度を変えても 0.7 以上の高い値であり、六方最密充填構造に近い値であった。0.01 g / 100ml と 0.005g / 100ml で乳化した場合には、時間が経つにつれてエマルションの上に油の浸み出しがみられた。
- 濁度測定によりクリーミングの挙動を定量的な評価を行った。HPMC 濃度が低いとエマルションのクリーミング速度が速く、エマルションの平均粒径が大きいほど乳化相全体のクリーミング速度が速くなった。クリーミング速度と粒径の関係は Stokes の式から説明できるが、多分散であることや粒子間相互作用を考慮する必要がある。
- レオロジー測定において、異なる粒径に対し一定の Gap で測定したところ再現性が得られなかった。そこで、粒径と Gap の関係を調べたところ、再現性を得るにはエマルション粒径が大きい場合には Gap も大きくする必要があると分かった。
- すべての HPMC 濃度において固体的な粘弾性挙動 ( $G'$ ) を示したので、ラプラス圧で  $G'$  の値を評価したところ、 $G'$  の HPMC 濃度依存性を定性的に説明する事ができた。また、HPMC 濃度が低いほど降伏応力は低かった。

## 参考文献

- (1) Kawaguchi, M; Naka, R; Imai,M; Kato,T; *Langumuir* 11, 4323-4327(1995)
- (2) 杉田規章, 平成 18 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) 荒木夕加里, 平成 18 年度 三重大学大学院修士論文
- (6) Kato, T; Tokuya, T; Takahashi, A. *Kobunshi Ronbunshu* 1982 39 293.
- (7) 金子知央, 平成 20 年度 三重大学大学院修士論文
- (8) O, Mengual,; G , Meeunier,; I , Cayre,; K , Puech,; P , Snabre, *Colloids Surf. A* 1999, 152 (1999) 111
- (9) Y, Saiki,; R,G,Horn,; C,A,Prestidge, *Colliod Surf.A* .299 (2007) 65-72
- (10) Y, Saiki,; R,G,Horn,; C,A,Prestidge, *Colliod Interface Science* .320 (2008) 569-674

( 11 ) R, Chanamai,; D, J, McClements, *J. Colloid Interface Sci.* 225 (2000) 214

( 12 ) R, Chanamai,; D, J, McClements, *Colloid Surf.* 172 (2000) 79.

( 13 ) T, G, Mason,; J, Bitette,; D,A,Weitz, *J. Colloid Interface Sci.* 179 (1996) 439

## 謝辞

本研究を進めるにあたり、御指導、御助言をしていただきました川口正美教授に厚く御礼申しあげます。研究指導以外の場においても厳しいお言葉をいただく場面がありましたが、それらはすべて自身の成長の糧であり、社会に出てからも大切にしなければならぬものだと感じております。そして、学生の立場に立って御指導、御助言、スポーツを通じてのコミュニケーションをとっていただきました鳥飼直也准教授、野村伸志助教に厚くお礼申しあげるとともに、日常の研究活動をより円滑なものにするために御尽力していただいた山本みどり技官に厚くお礼申しあげます。また、研究室に配属された当初から共同研究という形で御助言、御指導、サンプル提供をしていただきご協力いただいたミルボン株式会社の皆さま、特に、三重大学まで毎度足をお運びいただいた卯津江賢様に厚くお礼申しあげます。共同研究という他の学生よりも特別な経験をさせていただくことに大変感謝しております。

研究生生活において、様々な御助言、御協力をしていただいた先輩方や、楽しい思い出を作ってくれた後輩方に大変感謝しております。みなさんとの昼休みスポーツは最高に良いものでした。そして、3年間ともに研究生生活を過ごし、支え合ってきた同期には特別な気持ちがあります。研究室に配属されたばかりのときは、なかなかうまく話す事ができませんでした。しかし、楽しい事や辛い事を互いに共有する事で、何の隔たりも感じる事なく協調して物事を進められるようになりました。本当に充実した学生生活を送らせてくれてありがとうございました。

最後になりましたが、三重大学にきて6年間、遠い名古屋の地から金銭面や健康面で学生生活を支えてくれた家族に深く感謝いたします。これを持ちまして、この修士論文を締めさせていただきます。皆様ありがとうございました。

(7)