

コロイダルシリカで調製した  
Pickering エマルションのレオロジー  
に及ぼす粒子間凝集の影響



第 23 年度修士論文

三重大学大学院 工学研究科  
博士前期課程 分子素材工学専攻  
有機素材化学研究室

夫馬 猛志

## 目次

第 1 章 緒言	1
第 2 章 実験	3
2-1 試料	3
2-1-1 乳化剤	3
2-1-2 分散媒	3
2-1-3 オイル	3
2-2 サスペンションの調製	4
2-3 DLS 測定	4
2-4 エマルションの調製	5
2-5 エマルションの経過観察	5
2-5-1 エマルションの体積分率	6



2-5-2 エマルションの平均液滴径	7
2-6 乳化剤の吸着量	7
2-7 レオロジー	8
第3章 結果と考察	10
3-1 DLS 測定	10
3-1-1 シリカの粒径値の粒子濃度依存性	10
3-1-2 シリカ凝集体の粒径測定	10
3-1-3 粒径値の時間依存性	12
3-2 エマルションの経過観察	12
3-2-1 エマルションの光学顕微鏡観察	16
3-2-2 エマルション相中に占めるオイルの体積分率	17
3-3 シリカの吸着量	26

3-4 レオロジー測定	26
3-4-1 動的粘弾性測定	26
3-4-2 降伏応力測定	27
第4章 総括	34
参考文献	36
謝辞	39

## 第1章 緒言

エマルションとは、非相溶性の2種類の液体の一方が他方の液体にコロイド分散した系のことをいい、食品、化粧品、医薬品など、さまざまな分野で注目されている。エマルションは、界面エネルギーの増加のために熱力学的に不安定である。そのため界面活性剤などの乳化剤を加えて、界面エネルギーを下げることで安定化する必要がある。特に乳化剤に固体粒子を用いたエマルションは **Pickering** エマルションと呼ばれ、1907年に **Pickering** が硫酸銅(II)を乳化剤に用いて O/W エマルションを調製したことを初めとする。[1] その後、**Finkle** 等[2] によって、**Pickering** の安定性において粒子のぬれ性が大きく依存していることや、O/W や W/O などのエマルションの型と接触角との間に重要な関係があることが提唱された。そして、近年、**Pickering** エマルションは、非常に高い安定性が得られることから注目され、多くの研究が行われている。例えば、**Binks** 等は、乳化剤としてシリカを用い、仕込み量やその表面修飾率の違い、塩添加による電荷遮蔽により、転相が起きることを示した。[3, 4] 他にも、共焦点レーザー顕微鏡や **cryoSEM** を用いたエマルションの液滴界面の直接観察や界面レオロジーなど、さまざまな方面から系統的なアプローチがなされている。[5, 6] 本研究室でも **Sugita** 等[7]や **Morisita** 等[8] が高分子をプレ吸着させたフュームドシリカを乳化剤に用いたエマルションのレオロジー的性質を明らかにした。そして、シリカへのポリマーのプレ吸着によるシリカの凝集の促進が、水/油界面へのシリカの吸着量を増加させ、粒子のぬれ性の向上によって、**Pickering** エマルションのより高い安定性を導いている。

そこで、固体粒子の凝集構造に着目して **Pickering** エマルションを調製した研究は少なく、あまり理解が得られていないため、本研究では、固体粒子の凝集構造の違いがエマルションの物性にどのように影響するのか明らかにするために、コロイダルシリカのサスペ

ンションへ 0.01 から 0.5M の NaCl を添加することでシリカの凝集構造を変化させ、そのシリカを乳化剤に用いてアジピン酸ジイソプロピル(AD)を高速攪拌機により乳化し、得られたエマルションを液滴径、シリカの吸着量、動的粘弾性測定、降伏応力測定から評価したので報告する。

## 第2章 実験

### 2-1 試料

#### 2-1-1 乳化剤

乳化剤には、日産化学から提供された Snowtex 20 を使用した。Snowtex 20 は 10 ～ 20 nm のコロイダルシリカが水に分散したサスペンションで、シリカ濃度は 20.6 wt% である。シリカの凝集を防ぐために NaOH を加えて pH は 10.6 に調整されている。精製を行わずに使用した。

#### 2-1-2 分散媒

分散媒には、Snowtex 20 と同じ pH (10.6) に調整した NaOH 水溶液を用いた。調製の際、水は、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 連式純水製造システムに通して得られた脱イオン水を用いた。

#### 2-1-3 オイル

オイルには、アジピン酸ジイソプロピル (Tokyo chemical Co.) を用いた。密度は  $0.97 \text{ g/cm}^3$  である。Fig. 1 に構造式を示した。

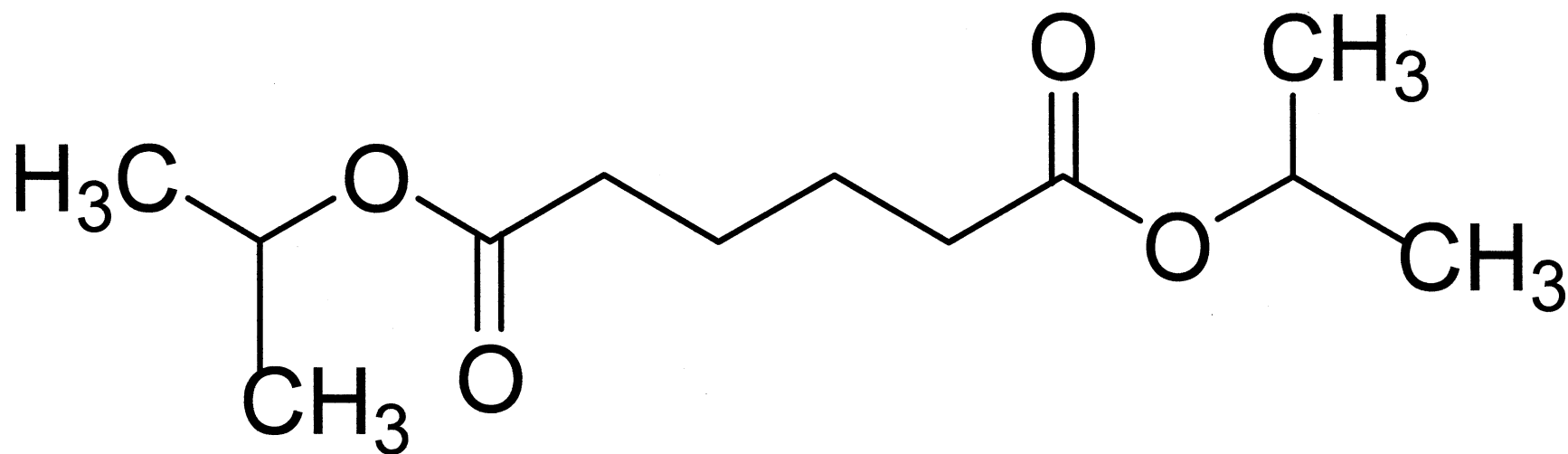


Fig. 1 アジピン酸ジイソプロピルの構造式

## 2-2 サスペンションの調製

シリカ 0.15 g、NaCl 濃度が 0, 0.01, 0.05, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5 M となるように、50 mL の遠沈管にシリカサスペンションを 20 mL 調製し、キュートミキサーを用いて 500 rpm で 24 時間振とうさせた。

## 2-3 DLS 測定

2-2 で調製されたシリカサスペンションにおいて、異なる NaCl 濃度におけるシリカの凝集構造の平均の流体力学的粒径を評価するために DLS 測定を行った。また、粒子径の粒子濃度依存性及び 2 週間の間の時間依存性を測定した。装置は大塚電子株式会社製の粒径アナライザー FPAR-1000 で濃厚系プローブ及び希薄系プローブを取り付け使用した。光源レーザー波長は 658 nm である。測定は、振とう後すぐに行った。以下に、動的散乱法の原理を示す。

懸濁溶液や溶液中に分散した微粒子は、通常ブラウン運動しており、その動きは大きな粒子ほど遅く、小さな粒子になるほど速くなる。そこで、この原理を利用して、ブラウン運動をしている粒子にレーザー光を照射すると、粒子からの散乱光はそれぞれの粒径に対応した揺らぎが出る。この揺らぎを光子相関法を用いて解析することで自己相関関数が求められ、この自己相関関数にマグカット法解析を用いることで粒径や粒径分布を測定することができる。また、演算には分散媒の温度、粘度、屈折率が必要で、測定前に NaOH と 0 ~ 0.5 M の NaCl 濃度ごとに屈折率と粘度を補正した。

## 2-4 エマルションの調製

2-2 で調製されたシリカサスペンションにアジピン酸ジイソプロピル 10 mL を加え、高速回転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）とシャフト S25N-18G（IKA ジャパン株式会社製）を装着し 8000 rpm で 30 分間攪拌することで Pickering エマルションを得た。攪拌は、全て  $25 \pm 0.1$  °C 内の空気恒温槽内で遠沈管を 25 °C の水に浸しながら行った。

## 2-5 エマルションの経過観察

2-4 で調製されたエマルションは、25 °C の恒温槽内に静置して保管した。エマルションの経過観察として、エマルションの平均液滴径及び体積分率を測定した。また、経過観察は、クリーミングによる体積分率の変化が十分に完了したと考えられる 2 週間行った。

### 2-5-1 エマルションの平均液滴径

調製されたエマルションを光学顕微鏡（オリンパス社製）で観察した。観察用のサンプルは、エマルション相の中央からパスツールで採取し、窪み付スライドガラスに滴下しカバーガラスで挟むことで作成した。

得られた光学顕微鏡画像から 500 個の液滴の液滴径を計測し、式(1)を用いて Sauter 平均粒径  $D_z$  として平均液滴径を得た。



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

$n_i$ : 液滴の個数  $D_i$ : 液滴径

## 2-5-2 エマルションの体積分率

エマルション相の体積に含まれるオイルの体積の割合として式(2)を用いて体積分率を得た。

$$\text{体積分率} = \frac{\text{乳化に使われたオイルの体積}}{\text{エマルション相の体積}} \quad (2)$$

## 2-6 乳化剤の吸着量

異なる NaCl 濃度において調製されたエマルションをすぐに分液ロートに移し、2 週間 25℃の恒温槽内に静置しクリーミングが完了した後、下相の水相を抜き取った。その水相に含まれるシリカの量を絶乾法により求め、乳化に使用されたシリカの量を算出した。

## 2-7 レオロジー

異なる塩濃度で調製されたエマルションにおいて、Rheoscope1 を用いてレオロジー測定を行った。Fig. 2 に Rheoscope1 の概略図を示した。Rheoscope1 は回転式のレオロジー測定装置で、その特徴は、サンプル台下部に設置された CCD カメラによってせん断流動下の定点観察ができることである。測定治具は直径 35 mm コーンプレート (C35 / 1-Ti) でコーン角  $1^\circ$  のものを用い、Gap : 0.052 mm、温度  $25 \pm 0.1^\circ\text{C}$  で測定を行った。また、測定中の分散媒の蒸発を防ぐために、水で濡らした濾紙を貼り付けたソルベントトラップを装着し水雰囲気下にした。

測定は、動的粘弾性測定と降伏応力測定を行った。動的粘弾性測定では、ひずみ 0.01 ~ 100%、周波数 1 Hz の条件で行った。一方、降伏応力測定では、応力 0.1 ~ 150 Pa、時間 350 s の条件で行った。

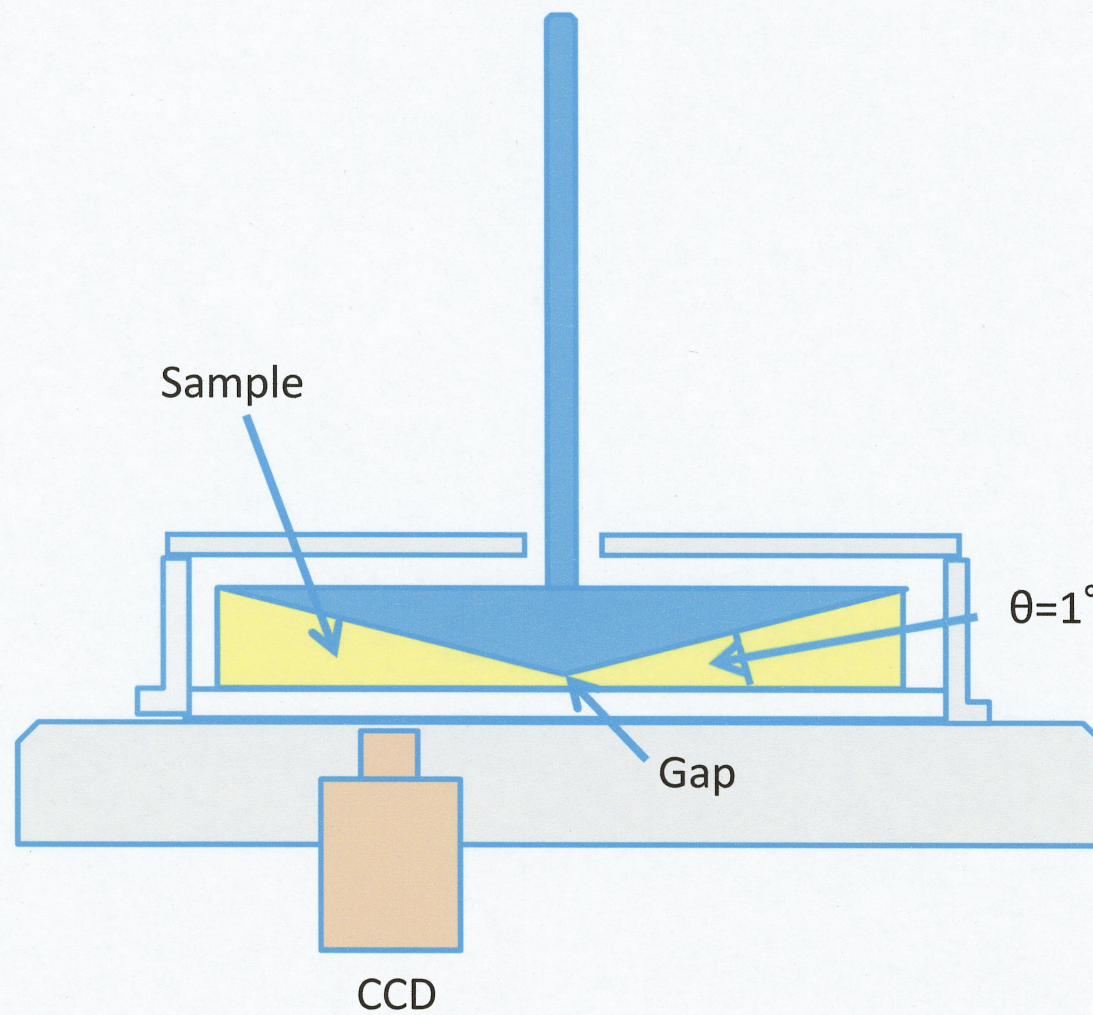


Fig. 2 Rheoscope1 概略図

## 第3章 結果と考察

### 3-1 DLS 測定

#### 3-1-1 シリカの粒径値の粒子濃度依存性

Fig. 3 に希薄系プローブにおけるシリカの粒径値の粒子濃度依存性を示す。粒子濃度が 1 wt%を超えるとシリカの粒径値が増加した。今回、エマルションの調製に用いた全てのサスペンションのシリカ濃度は約 0.7 wt%で濃度依存がないシリカ濃度であることを確認した。また、濃厚系プローブを用いた場合、1 wt%以下の粒子濃度において十分な散乱強度が得られず測定できなかった。

#### 3-1-2 シリカ凝集体の粒径測定

Fig. 4 に異なる NaCl 濃度におけるシリカ凝集体の粒径値を示す。シリカの粒径は、NaCl を添加すると大きくなったことからシリカ粒子間に凝集が起きている。シリカ表面にはシラノール基が塩基性条件下では負に帯電しており、いわゆる電気二重層が形成されている。そこに NaCl を添加すると電荷が遮蔽され電気二重層が薄くなり凝集が起こる。そして、0.3 M のところで急激に粒径が大きくなっている。それは、電荷遮蔽により電気二重層によるエネルギー障壁がなくなるとファンデルワールス力に由来した引力により急激に凝集が起こることに依る。その急速に凝集が始まる濃度を臨界凝集濃度(critical flocculation concentrations : cfc)とすると、その濃度は 0.3 M であると決定



した。一方、式(3)及び式(4)に示す Schulz-Hardy の式を用いて cfc を算出した。[9]

$$Cc = 8.0 \times 10^{-22} \frac{\gamma^4}{A^2 \nu^6} [\text{mmol/L}] \quad (3)$$

$$\gamma = \tanh \left( \frac{\nu e \psi_0}{4kT} \right) \quad (4)$$

A : Hamaker 定数

$\nu$  : 塩の価数

T : 絶対温度

k : ボルツマン定数

e : 電気素量

$\psi_0$  : ゼータ電位

そこで、シリカの Hamaker 定数  $A=6.5 \times 10^{-21} (\text{J})$  で、シリカのゼータ電位は非常に大きいので  $\gamma=1$  と仮定すると、cfc の計算値は 0.2 M である。今回得られた実験値はその計算値より大きくなっている。その理由は、シリカサスペンションの pH が高く調整してあり、静電的に安定化されているためであると考えられる。一般に、電解質濃度が高いほどシリカ粒子表面の多くの負電荷を打ち消すため粒子同士の凝集は速くなり、NaCl 濃度が十分に高くなると、粒子は衝突と同時に凝集が起き、これを拡散律速凝集 (DLA) と呼ぶ。DLA の速度は非常に速いため形成される構造は粗くなる。逆に、電解質濃度が低いほど負電荷は打ち消されにくく、粒子の静電的反発力は非常に大きい斥力であるため、粒子の凝集は遅くなりどれだけ静電的反発力を抑えられるかによって決まる。このような凝集を反応律速凝集 (RLA) と呼び、DLA と比べてゆっくり進行し、粒子は密に充填される。

### 3-1-3 粒径値の時間依存性

Fig. 5 に異なる NaCl 濃度で凝集したシリカの粒径値の時間依存性を示す。cfc である 0.3 M 以下は 2 週間のうちに徐々に粒径が大きくなっている。しかし、cfc 以上では急激に大きくなっている。また、0.5 M において 4 日目以降の粒径値が約 250 nm で一定となるのは、シリカサスペンションの調製の時に 500 rpm で振とうしているために、分散安定化され、それ以上凝集しなかったと考えられる。一方、調製された全てのサスペンションは、振とう後に静置観察した時、1 日以上の間、シリカの沈降は見られなかった。

### 3-2 エマルションの経過観察

調製されたエマルション全てが水に分散し希釈できることから、連続相が水の O/W 型のエマルションである。また、ほぼ 100%のオイルを乳化した。経過観察の結果、およそ 2 週間で十分にクリーミングが完了したと考えられ、その期間にオイルの相分離は観察されなかった。オイルと水の密度が非常に近いためにクリーミングは非常に遅く、また NaCl を添加すると、クリーミングはさらに遅くなった。

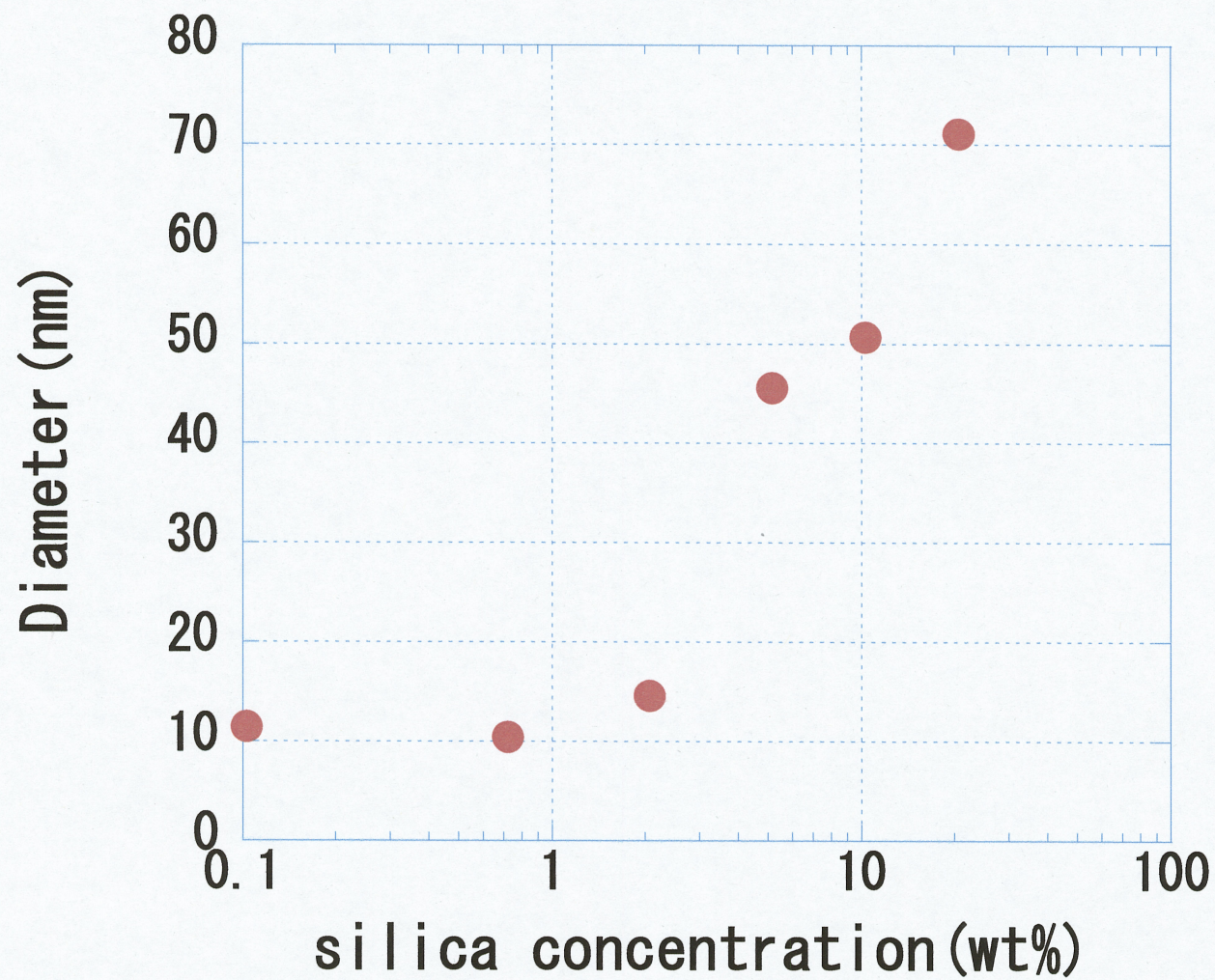


Fig. 3 粒子径の粒子濃度依存性



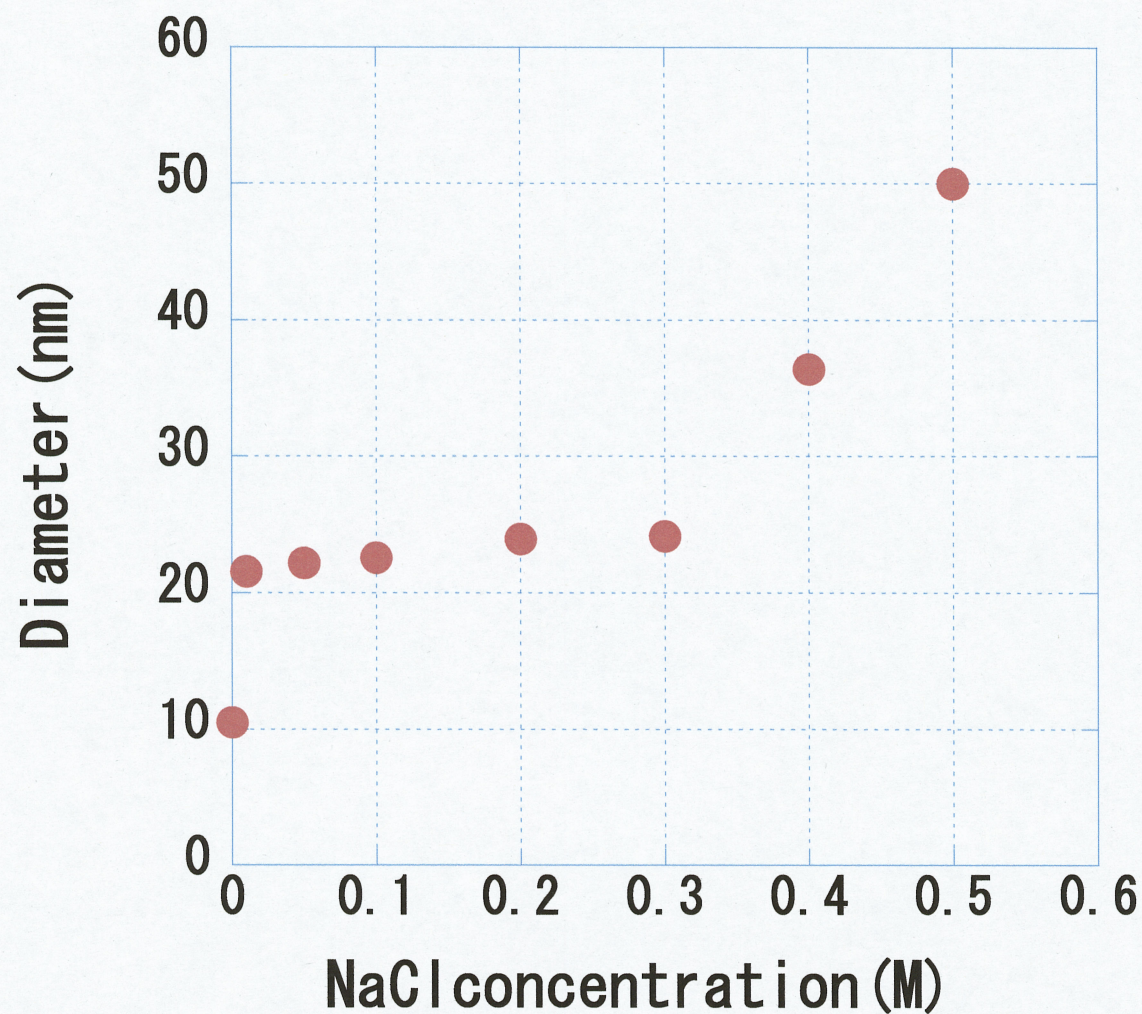


Fig. 4 異なるNaCl濃度で調製されたサスペンションにおけるDLS測定より得られた流体力学的粒子径



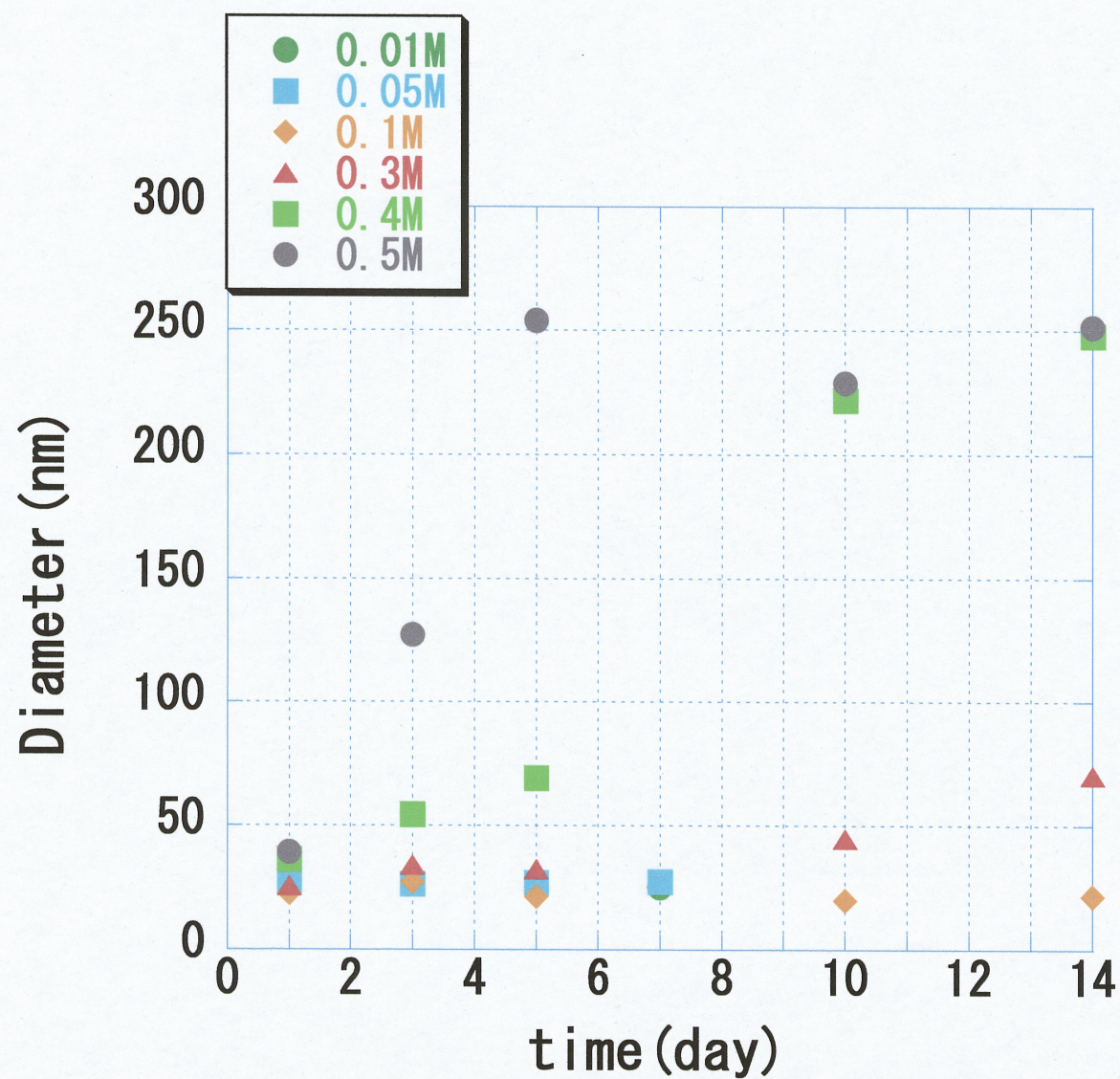


Fig. 5 異なるNaCl濃度で調製したサスペンションにおける粒子径の時間依存性

### 3-2-1 エマルションの光学顕微鏡観察

Fig. 6 には、エマルション調製 2 週間後の液滴の顕微鏡画像を示す。これらから、NaCl 濃度が高くなるにつれて液滴が小さくなっていることが観察された。また、0.1 M 以下の液滴は歪な形に変形し非常に密につまっていることが分かった。次に、Fig. 7 にエマルション調製直後と 2 週間後の液滴径のヒストグラムを示す。直後と 2 週間後を比べると、0 M では、液滴径のピークポジションが右にシフトし、合一により液滴径が全体的に大きくなっている。しかし、NaCl を加えた系ではどの濃度もピークポジションが経過時間に関係なくほとんど変わらない。0 ~ 0.2 M では、ピークより大きな液滴の数が減っていることから、大きな液滴が中心に合一を引き起こしていると考えられる。さらに、0.5 M ではピークより小さな液滴が減少している。また 0.3 M 及び 0.4 M では直後と 2 週間後のヒストグラムの変化がほとんど見られなかった。以上より、NaCl 添加によって明らかに合一のメカニズムに相違点が見られた。一方、界面活性剤で乳化したエマルションは、界面張力由来のラプラス圧によって合一が制御される。液滴のラプラス圧はヤング・ラプラスの式より、式(5)と表され、

$$\Delta P = \frac{2\sigma}{R} \quad (5)$$

$\Delta P$  : ラプラス圧、 $\sigma$  : 界面張力、 $R$  : 液滴径

液滴径が小さいほどラプラス圧は大きい。合一は、ラプラス圧の差が引き起こし、大きい液滴が小さい液滴を取り込むことで起こる。しかし、今回調製した Pickering エマルションは、ラプラス圧に制御されるような合一のメカニズムでは説明できない挙動であ

る。Picking エマルションの合一のメカニズムは興味深いものであるが、本研究では、液滴径の経時変化が十分に終えてないため説明することができない。

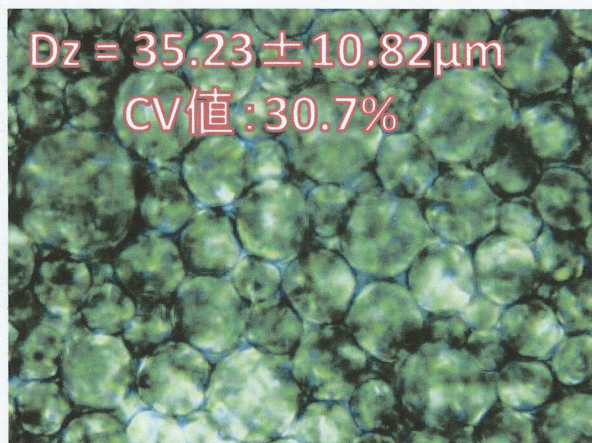
Fig. 8 にはエマルションの直後と 2 週間後の平均液滴径を示す。エマルションの調製直後と 2 週間後の液滴径を比べると大きくなっていることから合一が起きていると考えられる。しかし、cfc である 0.3 M では液滴径が大きくなっていないことから合一は起きておらず、また、cfc を超えると再び大きくなっていることから、0.3 M で最も安定なエマルションができていると言える。また、相対標準偏差である CV 値に注目すると、0.01 M~0.1 M の NaCl 濃度では、50%を超え非常に多分散になっていた。直後では比較的単分散であったことから合一が原因で多分散になったと考えられる。

### 3-2-2 エマルション相中に占めるオイルの体積分率

Fig. 9 にはエマルション相中に占めるオイルの体積分率を示している。0 ~ 0.1 M の NaCl 濃度における体積分率は、球体が六方最密充填した際の体積分率である 0.74 よりも非常に大きい値であった。それは、目視観察で見られたように、エマルションが変形していることや、多分散であることが原因であると考えられる。また、NaCl 濃度が高くなるほど体積分率が低くなったのは、エマルションの変形が抑えられ、単分散に近づいたことで密に詰まらなかったと考えられる。

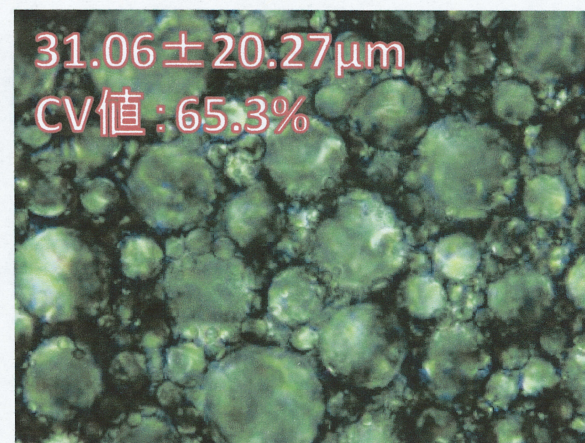


$D_z = \text{平均粒径} \pm \text{標準偏差}$     CV値 : 相対標準偏差

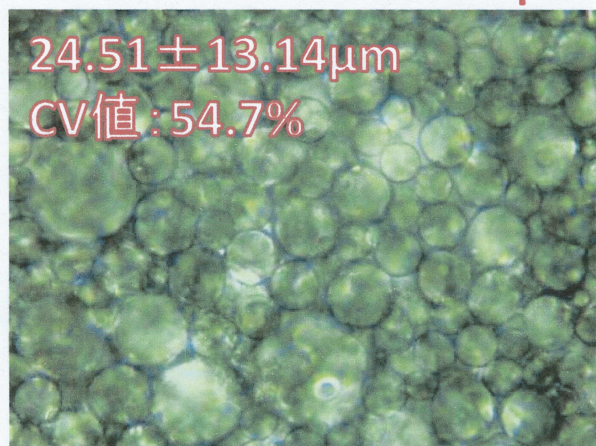


0M

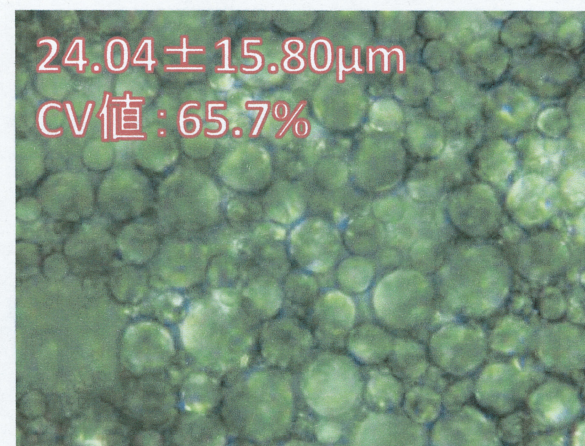
50 μm



0.01M



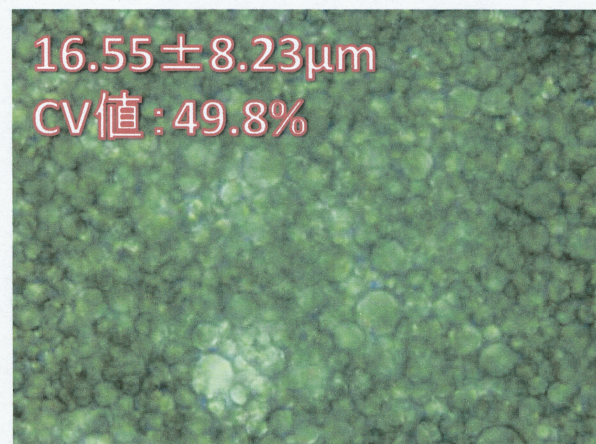
0.05M



0.1M

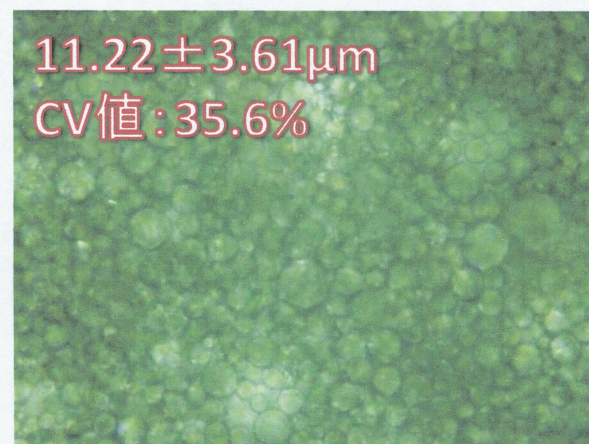
Fig. 6-a 異なるNaCl濃度において調製されたエマルションの調製2週間後の光学顕微鏡画像とサウザー平均粒径



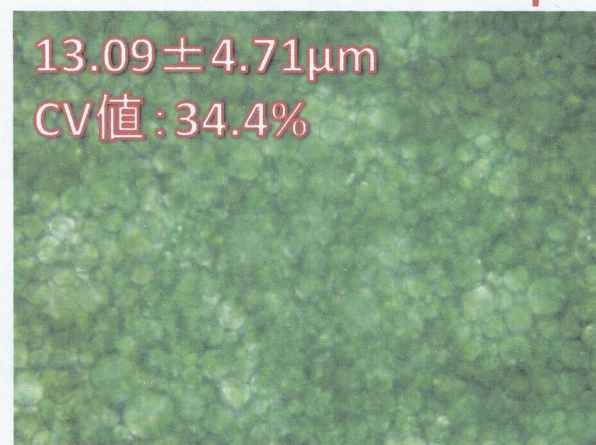


0.2M

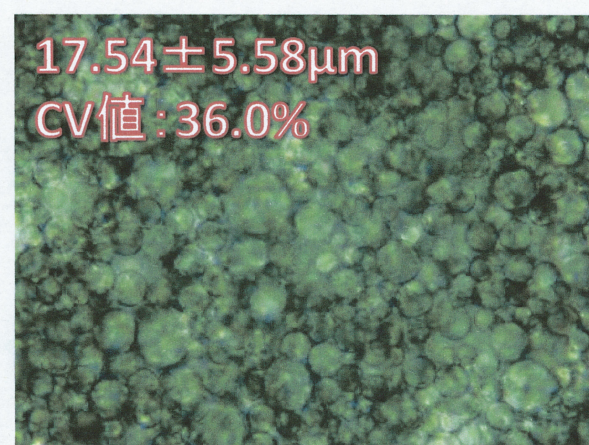
50 μm



0.3M



0.4M

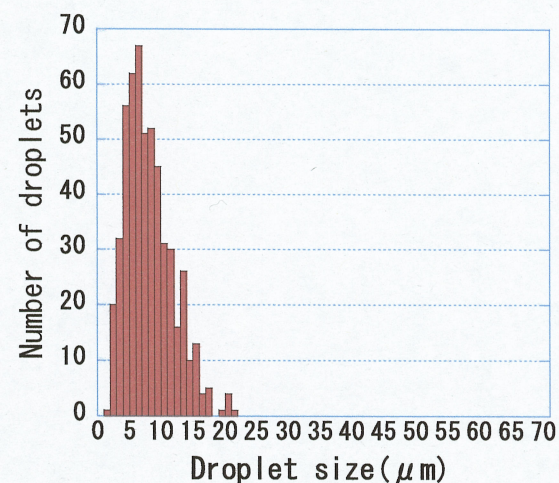
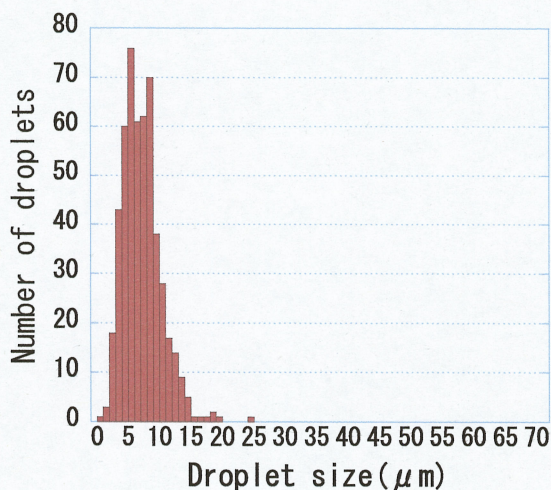
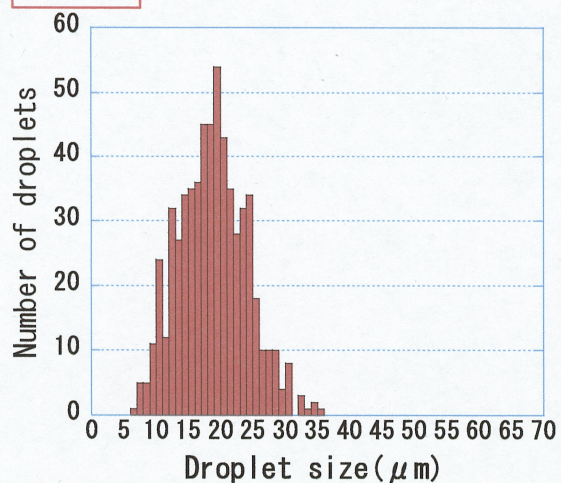


0.5M

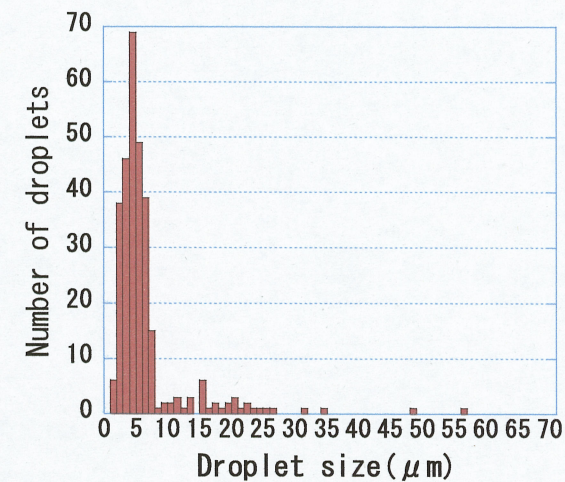
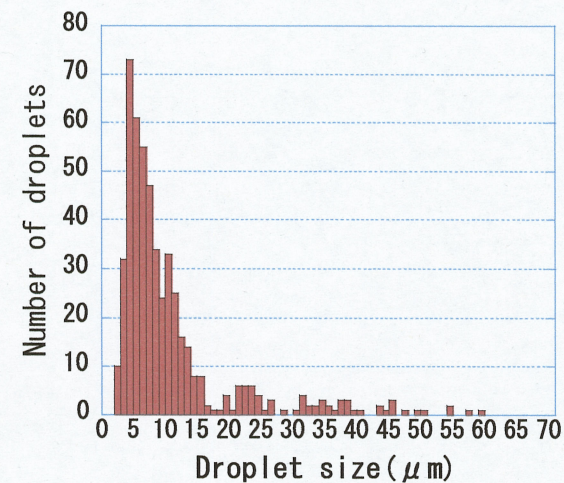
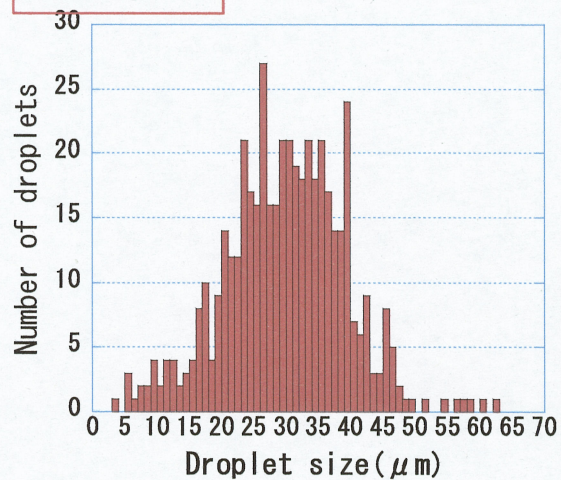
Fig. 6-b 異なるNaCl濃度において調製されたエマルションの調製2週間後の光学顕微鏡画像とサウザー平均粒径



直後



2週間後



0M

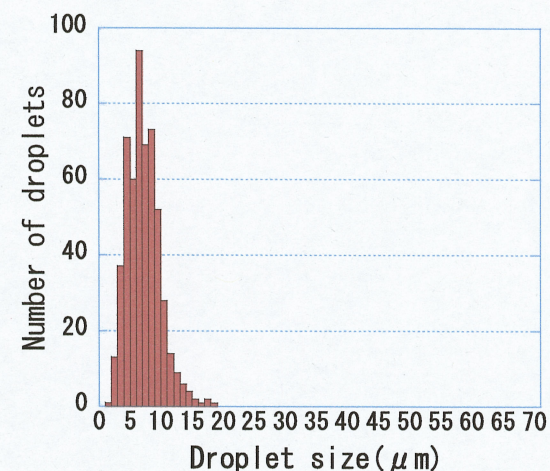
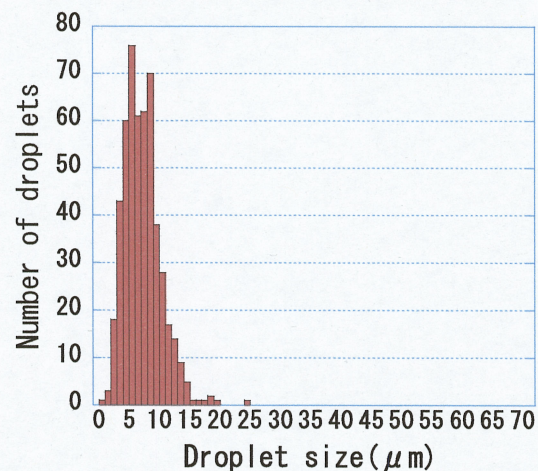
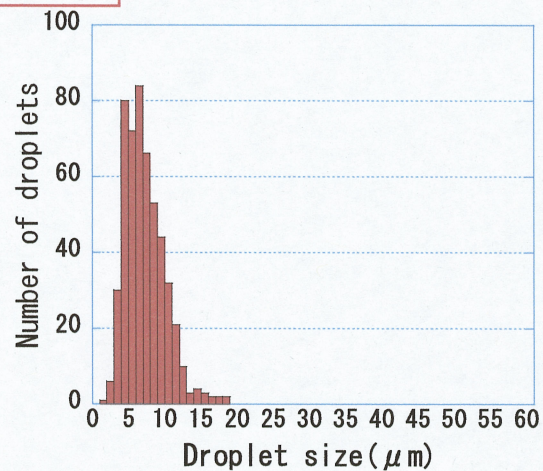
0.01M

0.05M

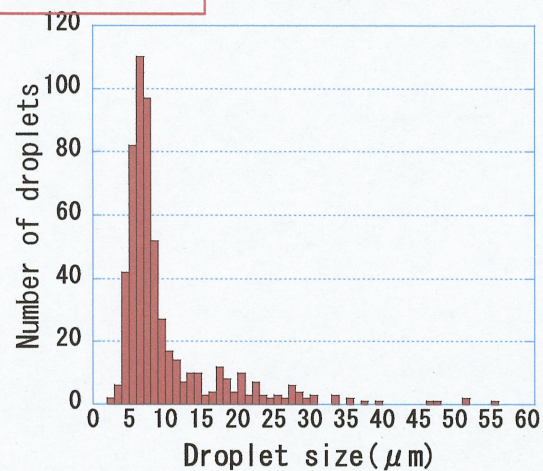
Fig. 7-a エマルション調製直後と2週間後の液滴径のヒストグラム



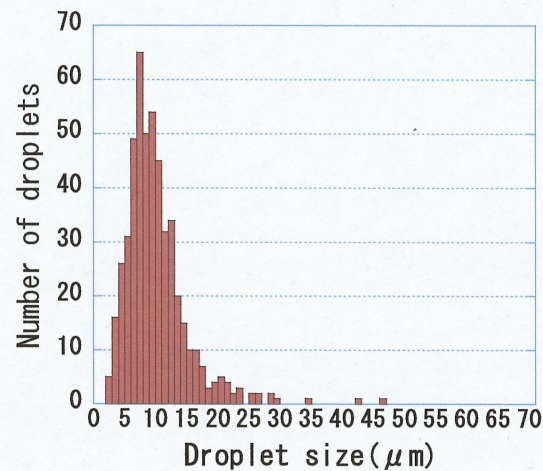
直後



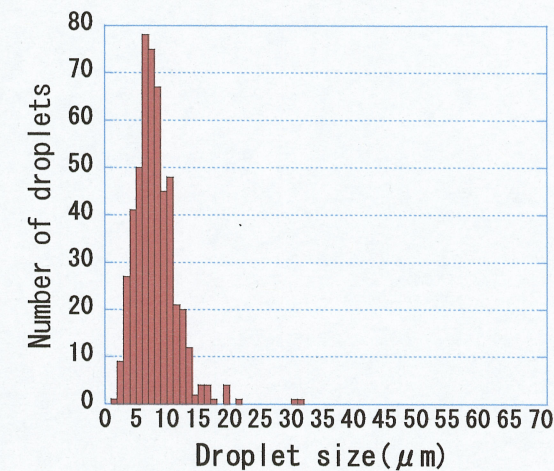
2週間後



0.1M



0.2M

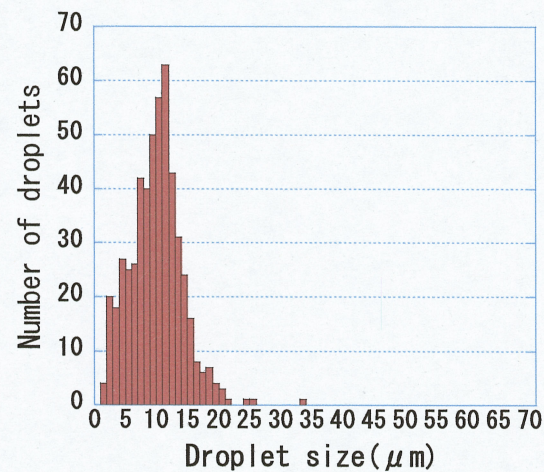
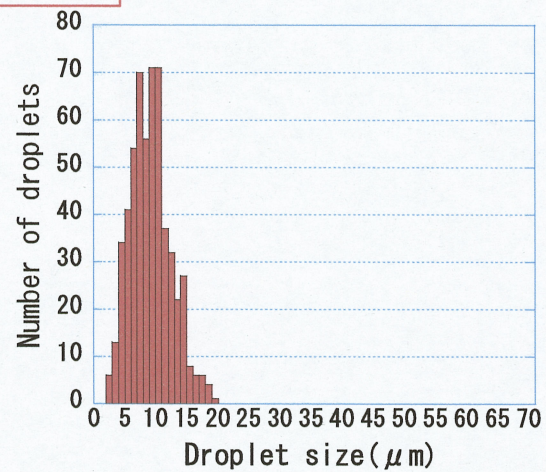


0.3M

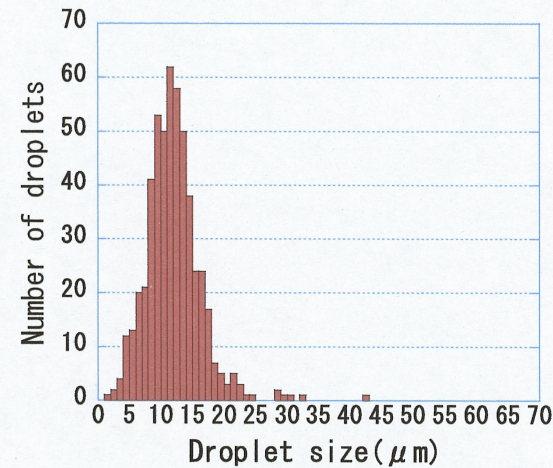
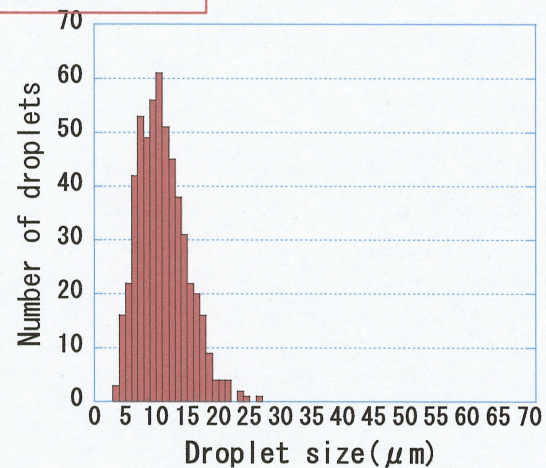
Fig. 7-b エマルション調製直後と2週間後の液滴径のヒストグラム



直後



2週間後



0.4M

0.5M

Fig. 7-c エマルション調製直後と2週間後の液滴径のヒストグラム



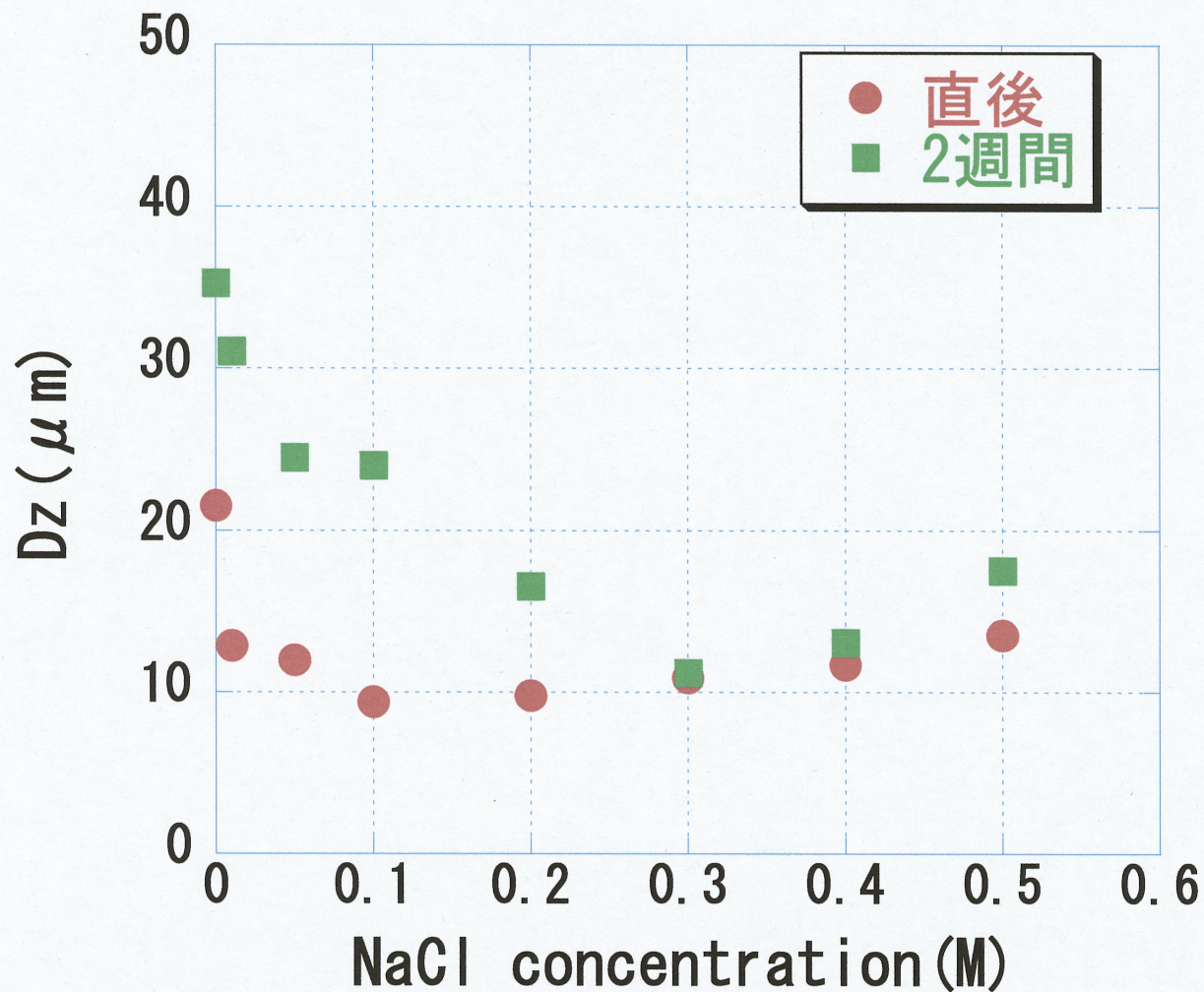


Fig. 8 異なるNaCl濃度におけるエマルションの調製直後と二週間後の液滴径



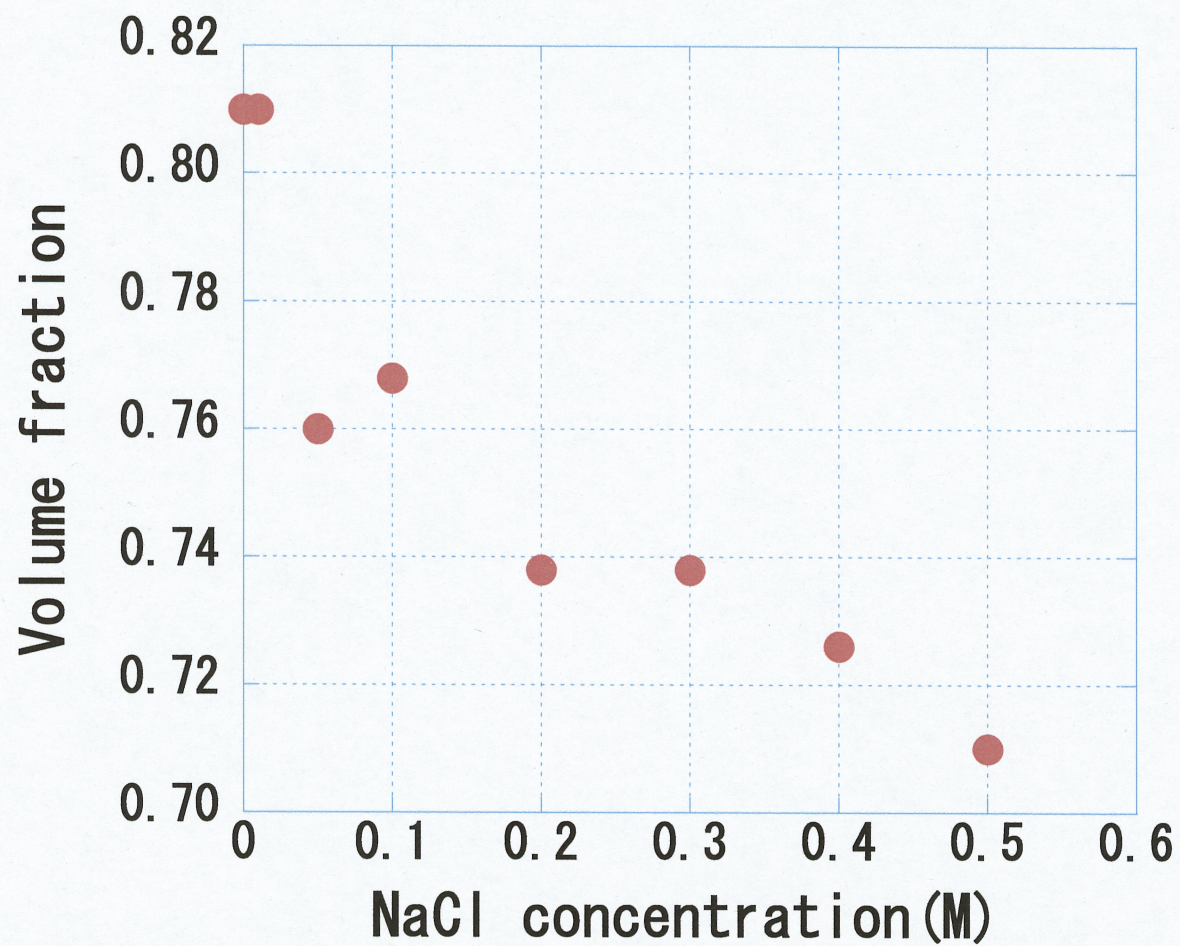


Fig. 9 異なるNaCl濃度におけるエマルション相中に占めるオイルの体積分率



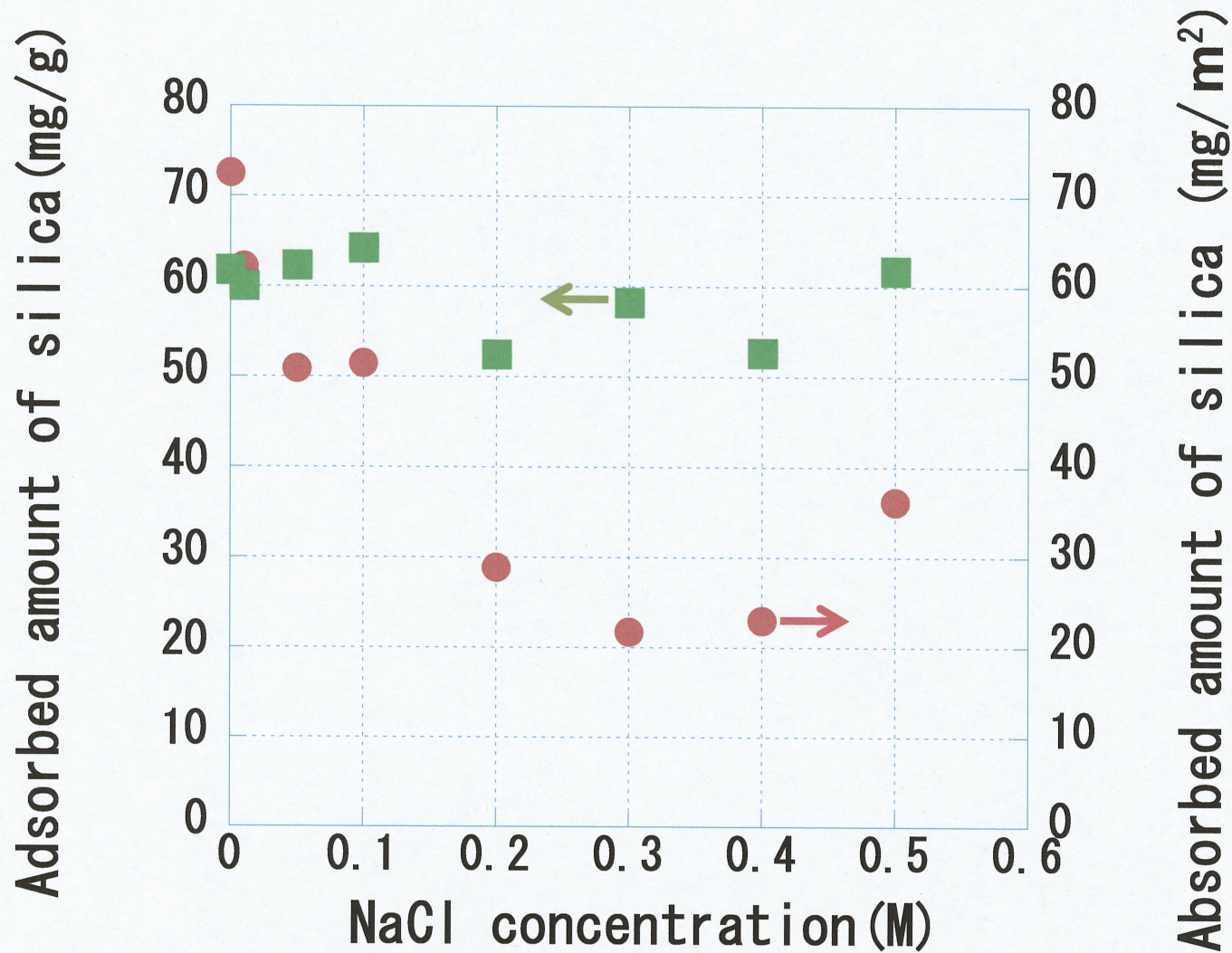


Fig. 10 オイル液滴に吸着したシリカの量  
(緑印:シリカの吸着量、赤印:単位面積当たりのシリカの吸着量)

### 3-3 オイルへのシリカの吸着量

Fig. 10 にはエマルション調製 2 週間後のオイルに吸着したシリカの吸着量を示す。NaCl 濃度に関係なく、最初に仕込んだシリカの量のおおよそ 8 割が吸着していた。しかし、Fig. 8 で示したように、2 週間後の液滴径は 0.3 M の時に最小となるので、つまり、単位オイル体積当たりの液滴の表面積が最も大きいために、液滴の単位表面積当たりの吸着量は、cfc である 0.3 M のときに最小値をとった。よって、cfc で最も少ないシリカの吸着量で安定化されていると考えられ、凝集構造の違いが乳化効率に影響を及ぼす可能性を示唆している。一方、オイルへのシリカの吸着量から、液滴表面のシリカの被覆率は、シリカの大きさを 10 nm、シリカが液滴表面に接触角  $90^\circ$  で吸着していると仮定すると、液滴の表面積に対して、吸着したシリカの断面積の和が占める割合として得た。cfc におけるシリカの被覆率は、約 1.4 で、シリカが液滴表面に多層吸着している可能性を示唆している。

### 3-4 レオロジー測定

#### 3-4-1 動的粘弾性測定

Fig. 11 に動的粘弾性測定の結果として、ひずみに対して貯蔵弾性率である  $G'$  と損失弾性率である  $G''$  を示す。エマルションは 0 M 及び 0.01 M において  $G'$  より  $G''$  の方が大きいことから液体的粘弾性を示したが、0.05 M 以上になると  $G''$  より  $G'$  の方が大きくなり固体的粘弾性へと変化した。また、 $G'$  は cfc である 0.3 M のところで最大値を示した。その  $G'$  の値は 8000 Pa に至り、界面活性剤や高分子を用いたエマルションと比べて一



桁以上大きい値である。[10, 11]

岡崎等[12]の研究によると、同じ Snowtex 20 を用い、NaCl などの電解質を添加した粒子濃度の高いサスペンションの系において、粒子濃度の増加や電解質濃度の増加がネットワーク構造の構築によるゲル化を促し、低い電解質濃度では、ゆっくり凝集するために、ネットワークの網の細かい密な構造をとり、より強固になることを明らかにした。また、 $G'$ は、電解質濃度の増加とともに上昇し、極大値をとって、それ以上で減少したことから、電解質濃度が非常に高くなると RLA から DLA へと変わり、凝集構造が粗くなったために  $G'$ が低下したと示している。その挙動は、本研究において  $G'$ が cfc で最大値をとった挙動と傾向が似ている。粒子濃度が大きく違うため一概に比較することができないが、cfc 前後での  $G'$ の減少と関係していると考えられる。

一方、線形領域のひずみの大きさに注目すると、cfc である 0.3 M の方が 0.4 及び 0.5 M よりも短い。また  $G''$ において、ストレインオーバーシュートが観察された。この現象はエマルションやサスペンションなど多くのコロイド分散系で観察されており、構造誘起を示している。そして、NaCl 濃度が高くなるほどストレインオーバーシュートが顕著に表れている。

### 3-4-2 降伏応力測定

Fig. 12 に降伏応力測定の結果として応力 - ひずみ曲線を示す。NaCl 濃度が 0.05 M 以上になると応力とひずみは傾き 1 の比例関係を取りフック弾性を示した。そして、フック弾性から逸脱し始める応力として定義される降伏値は、NaCl 濃度が高くなるほど大きくなった。その時、降伏値に至った時のひずみを臨界ひずみとすると、その値は cfc の時に最小値となった。動的粘弾性測定の結果と比べると、 $G'$ の線形領域から逸脱

し始めるひずみの大きさと臨界ひずみの大きさの大小関係は一致している。また、0.1～0.3 M の時、降伏値とは別に高いひずみにおいて 2 度目の変曲点が観察された。

CCD カメラによるせん断流動下での観察結果から、0.05 M 以上の濃度のエマルションの液滴は、低せん断において流動しなかった。cfc を超えた 0.4, 0.5 M では降伏値に至るとすぐに流動したが、cfc 以下では、臨界ひずみより 10 %程大きいひずみで液滴は非常にゆっくりと流動し始めた。また、0.1～0.3 M では 2 度目の変曲点を超えると流動が急に速くなり、流動が止まる挙動が繰り返し観察され、構造誘起していると考えられる。そして、非常に高いひずみを与えていることとエマルションの体積分率が非常に高いことから、その構造誘起はダイラタント流動を示唆している。

以上より、cfc より大きい NaCl 濃度では、液滴間のシリカ粒子の凝集が  $G'$  の値を支えていると考えられる。さらに cfc 以下では、連続相にフリーなシリカ同士の凝集によるネットワーク構造が液滴間に形成されているかもしれない。よって、cfc の  $G'$  は、液滴間のシリカ粒子の凝集と合わせて連続相に形成されたシリカのネットワーク構造が支えていると考えられ、そのことが、cfc における  $G'$  が最大値を示すことと関係していると考えられる。Fig. 13 に cfc と cfc 以上における液滴間に形成されるシリカの凝集構造の模式図を示す。連続相にネットワーク構造が形成されていることを示唆する理由として、1) DLS 測定から、シリカ粒子は cfc を超えると急激に凝集しているが、cfc 以下では、2 週間の間に徐々に凝集していること、2) エマルションのクリーミング過程に注目すると、Fig. 14 に示すように、cfc より大きい 0.4, 0.5 M は、クリーミングにより相分離した下相の水相が透明でシリカが分散していないため、液滴間の連続相にもシリカが分散していないと考えられるが、cfc 以下では、下相の水相が白濁しシリカが分散しているために連続相にもフリーなシリカが残っていると考えられること、3) cfc 以下では降伏値を超えても液滴が直ぐに動かず、その後、ゆっくり流動し、2 度目の変曲点を過ぎると急に流動が速くなること、以上 3 つが挙げられる。つまり、降伏値を過

ぎると連続相に形成されたシリカのネットワーク構造が徐々に崩壊し、2度目の変曲点で液滴間のシリカの凝集が崩壊すると考えられる。さらに2度目の変曲点を越えると液滴の変形が観察されたことも液滴間のシリカの凝集の崩壊を示唆している。一方、cfc以上のNaCl濃度では、降伏値を過ぎると直ぐに流動し始めることから、液滴間のシリカの凝集の崩壊を示唆しており、連続相にシリカのネットワーク構造は形成されていないと考えられる。



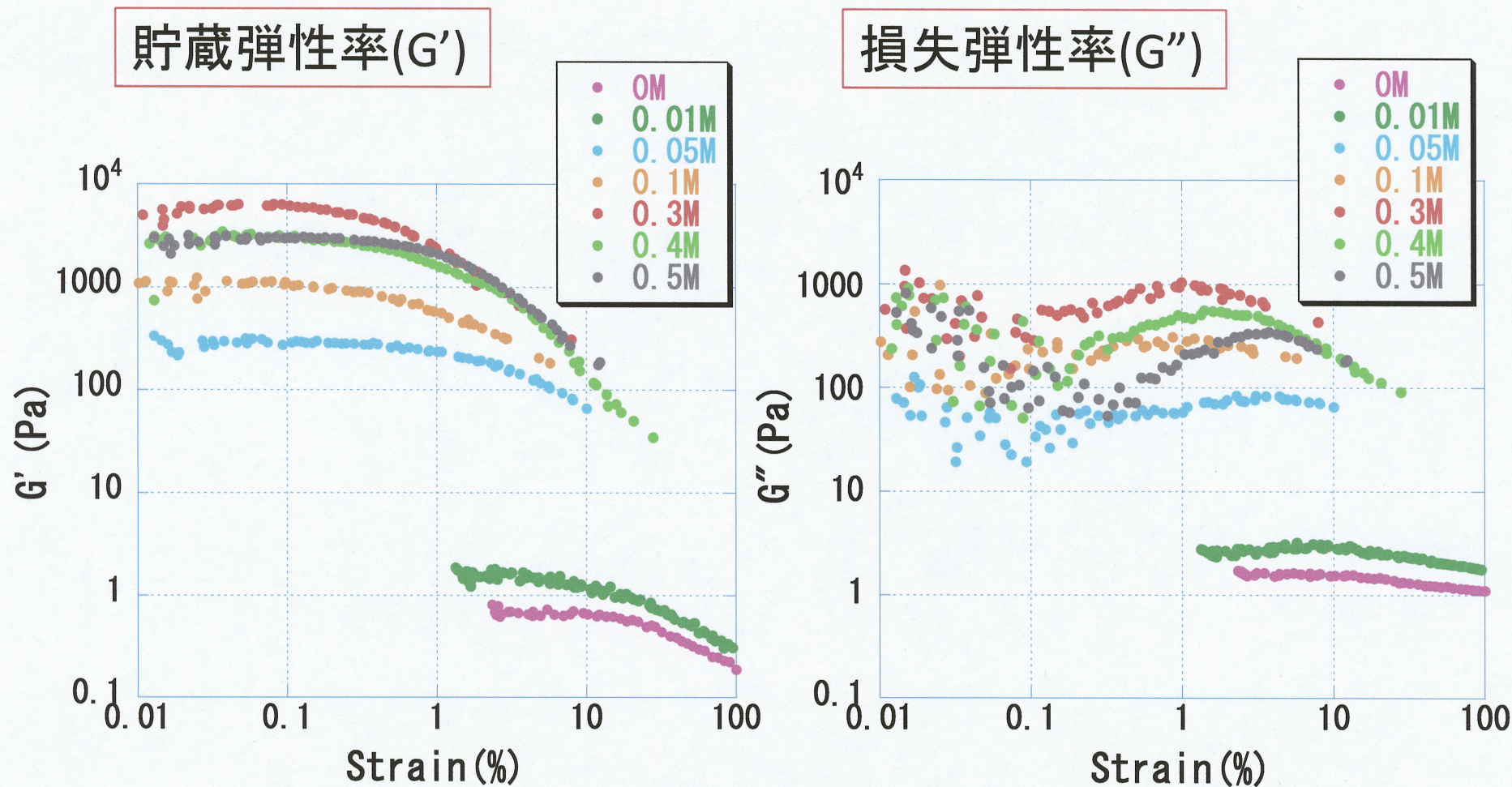


Fig. 11 動的粘弾性測定における $G'$ 及び $G''$ のひずみ依存性



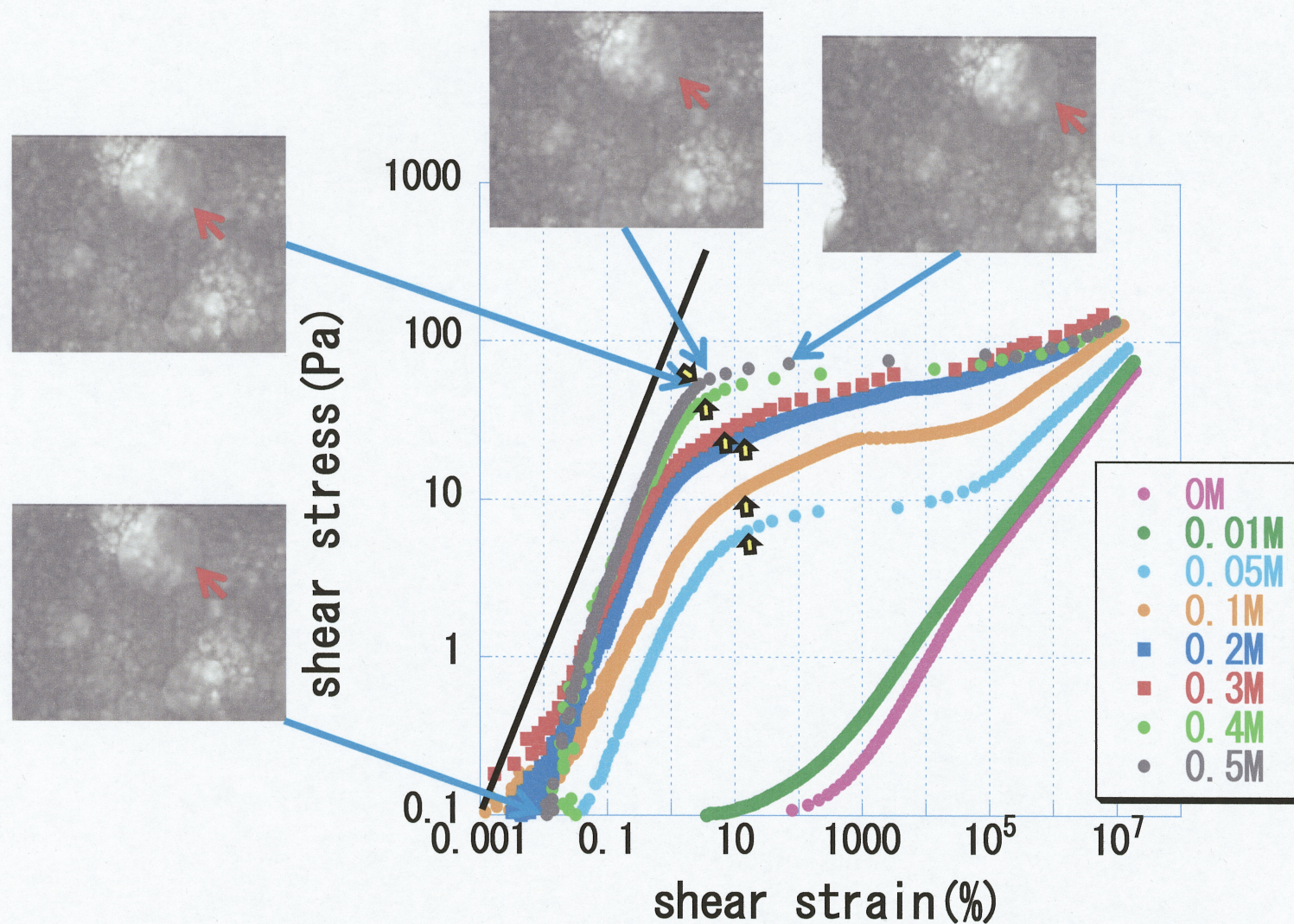


Fig. 12 異なるNaCl濃度で調製されたエマルションにおける応力-ひずみ曲線とCCDカメラによる同時観察の結果。矢印(↑)はオイルの液滴の流動が開始するひずみを示す。



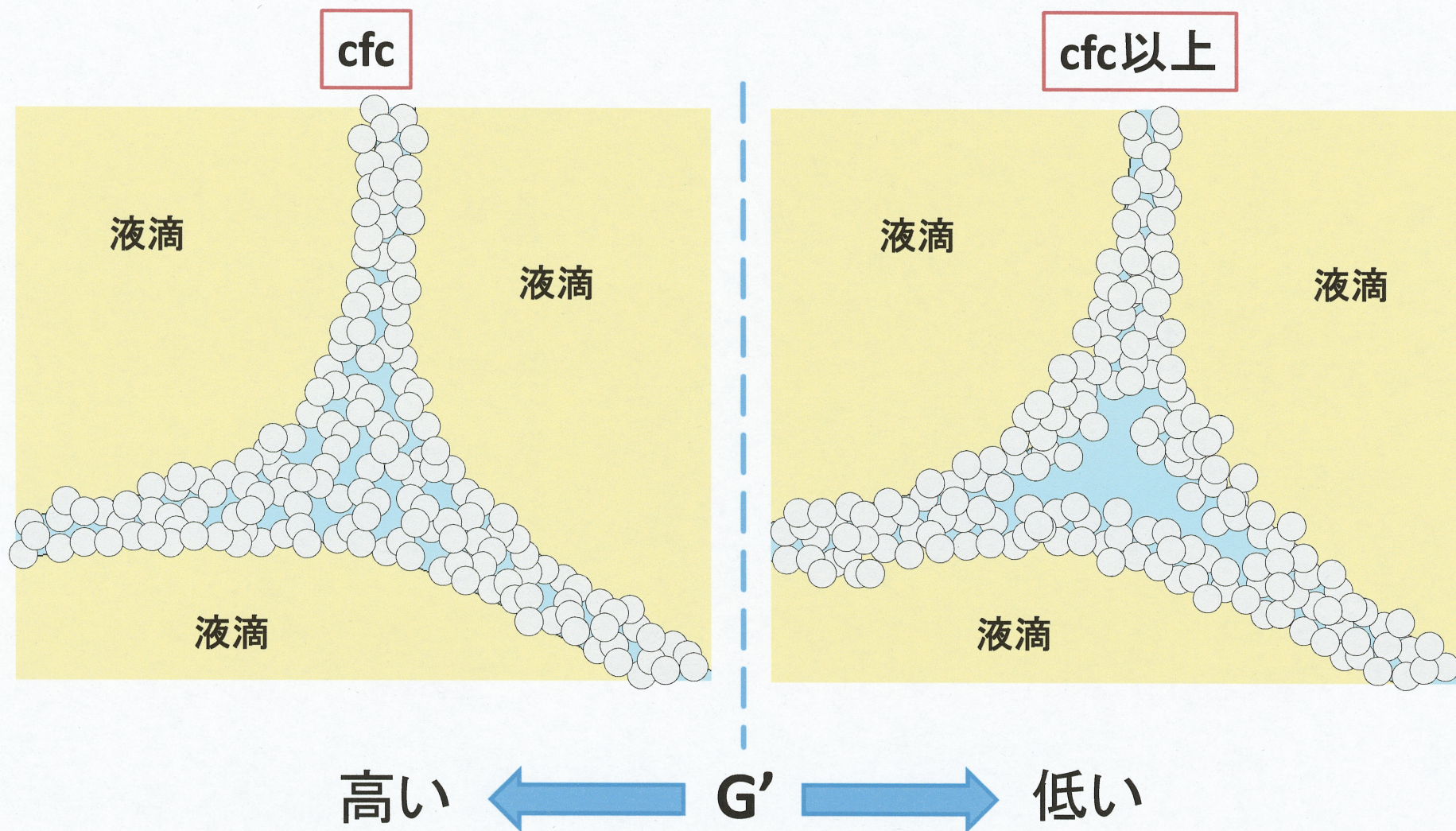
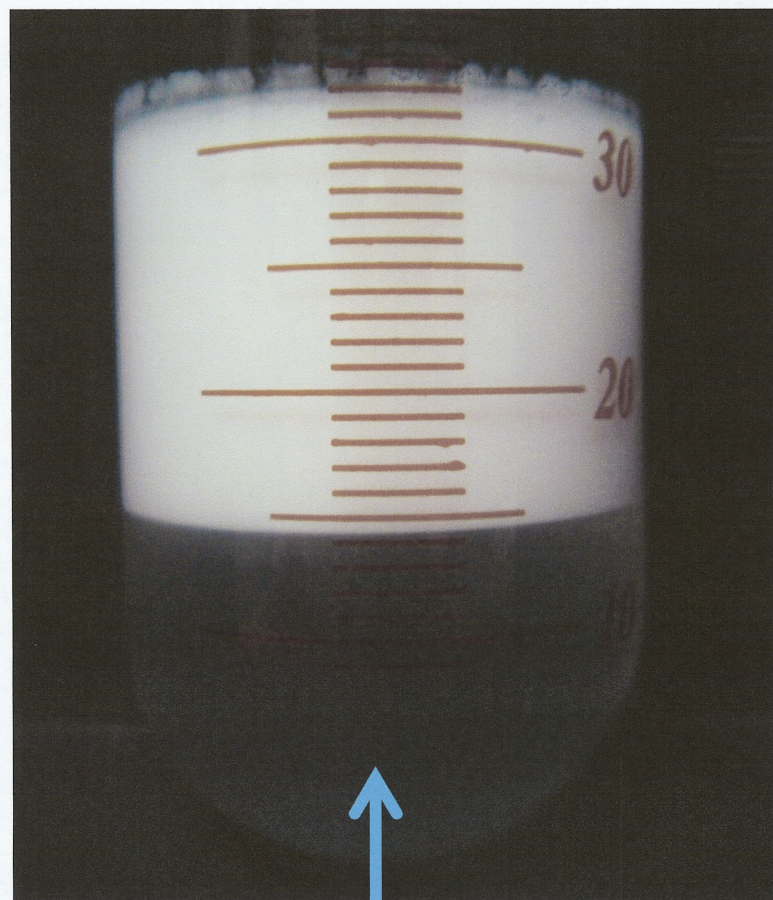


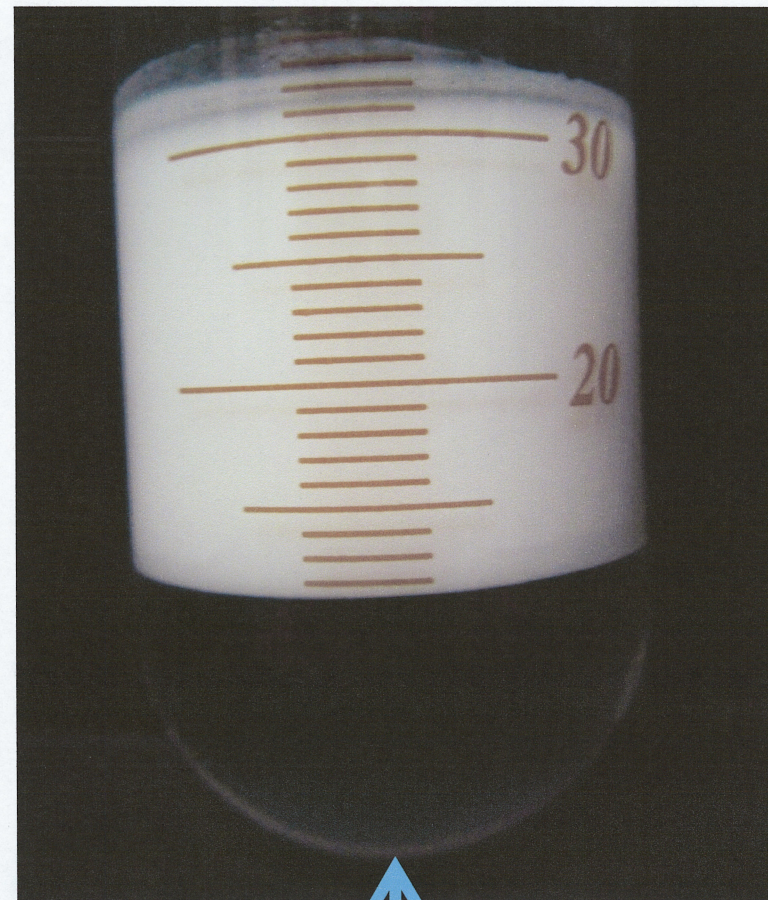
Fig. 13 液滴間に形成されるシリカの凝集構造の模式図





0.3M

シリカが分散している



0.5M

シリカが沈降している

Fig. 14 0.3 M及び0.5 Mの調製 1 日後のエマルションの目視観察



## 第4章 総括

- ・調製された全てのエマルションはオイルが水に分散した O/W エマルションで、ほぼ 100% のオイルを乳化した。

- ・液滴径は NaCl を加えると小さくなった。また、エマルションの経過観察において、ほとんどのエマルションで液滴径が大きくなり合一が起こっていた。しかし、cfc で調製されたエマルションは、液滴径がほとんど変わらず、合一が起きていなかった。それ故に、cfc で最も安定であると言える。

- ・応力 - ひずみ曲線の測定の結果より、NaCl 濃度が増加するにつれて降伏値が大きくなることが分かった。また、その臨界ひずみは、0.3 M の時に最小値を示した。0.1 ~ 0.3 M では、降伏値と別に 2 度目の変曲点が観察された。レオロジーと液滴の同時観察から、0.4, 0.5 M の NaCl 濃度の液滴は、降伏値に至ると直ぐに流動したが、それ以下の NaCl 濃度の液滴は、降伏値に至っても直ぐに流動しないことが観察された。以上より、2 度目の変曲点は、エマルション相中の連続相にシリカのネットワーク構造が存在していることを示唆している。よって、降伏値に至ると網目構造がゆっくりと崩壊し始め、2 度目の変曲点を越えると流動が急に速くなることから、液滴間の凝集が崩壊したと考えられる。

- ・動的粘弾性測定において、0.05 M 以上で  $G'$  が  $G''$  より大きくなり固体的粘弾性を示した。さらに  $G'$  は cfc の 0.3 M で最大値をとった。その  $G'$  の値は 8000 Pa に至り、界面活性剤や高分子を用いたエマルションと比べて非常に大きい値であった。また、 $G''$  において、ストレインオーバーシュートが観察された。 $G'$  に注目すると、cfc 以上の 0.4, 0.5

M の NaCl 濃度では、液滴間のシリカ粒子の凝集が  $G'$  の値を支えていると考えられる。

一方、cfc 以下では、連続相にフリーなシリカ同士の凝集によるネットワーク構造が液滴間に形成されているため、cfc の  $G'$  の値は、液滴間のシリカ粒子の凝集と合わせて連続相に形成されたシリカのネットワーク構造が支えていると考えられ、そのことが、cfc における  $G'$  が最大値を示すことと関係していると言える。

## 参考文献

- [1] Pickering, S. U. *J. Chem. Soc.* 91, 2001 - 2021, 1907.
- [2] P. Finkle, H. D. Draper, and J. H. Hildebrand, "THE THEORY OF EMULSIFICATION" *Journal of American Chemical Society*, 45; 2780 - 2788, 1923
- [3] Binks, B. P. "Particles as surfactants- similarities and differences" *Current Opinion in Colloid and Interface Science*, 7, 21-41, 2002
- [4] Aveyard R., Binks. B. P., Clint J. H., "Emulsions stabilized solely by colloidal particles" *Adv. Colloid Interface Society*, 100-102, 503-546, 2003
- [5] Sowmitri tarimala, Srinivas R. Ranabothu, Jeremy P. Vernetti, and Lenore L. Dai, "Mobility and In Situ Aggregation of Charged Microparticles at Oil-Water Interfaces" *Langmuir* 2004, 20, 5171-5173
- [6] B. P. Binks\* and S. O. Lumsdon," Pickering Emulsions Stabilized by Monodisperse Latex Particles: Effects of Particle Size" *Langmuir* 2001,17,4540-4547
- [7] Sugita, N., Nomura, S., and Kawaguchi, M., "Rheological and interfacial properties of silicone oil emulsions prepared by polymer pre-adsorbed onto silica particles" *Colloids and Surfaces A*, 328; 114-122, 2008

[8] Morishita, C. and Kawaguchi, M., “Rheological and interfacial properties of Pickering emulsions prepared by fumed silica suspensions pre-adsorbed poly(N-isopropylacrylamide)” *Colloids and Surfaces A*, 335: 138-143, 2009

[9] 北原文雄、分散・凝集の解明とその応用技術、テクノシステム

[10] 早川和久、平成 10 年度、三重大学大学院博士論文

[11] 荒木夕加里、平成 18 年度、三重大学大学院博士論文

[12] Ken Okazaki and Masami Kawaguchi, “Influence of Monovalent Electrolytes on Rheological Properties of Gelled Colloidal Silica Suspensions” *J. Dispersion Science and Technology*, 29: 77-82, 2008

(1) 杉田規章、平成 18 年度、三重大学大学院博士論文

(2) 鈴木智之、平成 22 年度、三重大学大学院博士論文

(3) Akihiro Kawazoe, Masami Kawaguchi (2011) *Colloids and Surfaces A*, 392: 283-287

(4) Timothy N. Hunter, Robert J. Pugh, George V. Franks, Graeme J. Jameson (2008) *Advances in Colloid and Interface Science* 137, 57-81

- (5) Emanuele Vignati and Roberto Piazza *Langmuir* **2003**, *19*, 6650-6656



## 謝辞

本研究を進めるにあたり、多大なるご助言、ご指導いただきました川口正美教授、鳥飼直哉准教授、野村伸志助教、技術職員の山本みどりさんに厚く御礼申し上げます。

特に川口教授には、直接ご指導いただき厚く御礼申し上げます。のびのびと研究をやらせていただいたことで、研究の楽しさや厳しさを学び、研究への熱意が芽生え、打ち込むことができました。そして、ドクターへの進学に当たり、サポートしていただきありがとうございます。

また、研究及び研究室生活を共に送った先輩方やドクター、M2、M1、4年生の方々には大変お世話になりました。ありがとうございます。研究室生活の中で、お互いに支えあい、楽しさや辛さを分かち合える仲間がいたことは、とても支えになりました。そして、同期の岡田さん、加藤君、ゾエ氏、としおさん、フィーバー、ずーしまさん、ハリさんはみんな個性豊かで、面白おかしく、とても楽しい研究生活を送ることができ感謝しています。みんなは、一足先に、それぞれ社会に出て働き、僕はドクターに進学することになりましたが、みんなの健闘を祈っています。いつかみんなで集まれるといいですね。また、ドクター進学後、残る研究室のメンバーには迷惑かけると思いますがよろしくをお願いします。

最後に、研究室メンバー、家族、友人に感謝の意を述べて修士論文をとさせていただきました。