

異なる NaCl 濃度で凝集させたサスペンション  
によって安定化された Pickering エマルション  
のキャラクタリゼーション

Characterization of Pickering emulsions stabilized by  
suspensions flocculated at different NaCl concentrations

平成26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

夫馬猛志

# 目次

第1章 序論	1
1-1 背景及び本研究の目的	1
1-2 参考文献	4
第2章 NaCl 添加により凝集したコロイダルシリカ粒子によって安定化された Pickering エマルションの界面特性とレオロジー特性	7
2-1 緒言	7
2-2 実験	9
2-2-1 試料	9
2-2-2 Pickering エマルションの調製	9
2-2-3 動的光散乱による粒度分布測定	10
2-2-4 光学顕微鏡観察	10
2-2-5 乳化剤の吸着量	10
2-2-6 レオロジー測定	11
2-3 結果と考察	12
2-3-1 シリカサスペンションのキャラクタリゼーション	12
2-3-2 エマルションの目視観察	13
2-3-3 エマルションの光学顕微鏡観察	15
2-3-4 乳化剤の吸着量	18
2-3-5 エマルションのレオロジー特性	19
2-4 結言	24
2-5 参考文献	25
第3章 NaCl を添加した PS ラテックスによって安定化されたエマルションの液滴の肥大 化挙動と液滴表面に吸着した PS ラテックスの凝集構造の直接観察	28
3-1 緒言	28
3-2 実験	30
3-2-1 試料	30
3-2-2 PS ラテックスのサスペンションのゼータ電位測定及び粒径分布測定	30
3-2-3 Pickering エマルションの調製	31
3-2-4 エマルションの液滴の光学顕微鏡観察	31
3-2-5 共焦点レーザー走査型顕微鏡 (confocal laser scanning microscope; CLSM) による液滴の観察	31
3-3 結果と考察	32
3-3-1 NaCl を添加した PS ラテックスのサスペンションのキャラクタリゼー ション	32

3-3-2	エマルションの目視観察	.....	34
3-3-3	エマルションの光学顕微鏡観察	.....	34
3-3-4	液滴の CLSM 観察	.....	39
3-4	結言	.....	46
3-5	参考文献	.....	47
<b>第4章</b>	<b>総括</b>	.....	<b>50</b>
	研究業績	.....	53
	謝辞	.....	54

# 第1章 序論

## 1-1 背景及び本研究の目的

水と油のように互いに混ざり合わない液体同士を一方の液体に微粒子状に分散させたものをエマルジョンといい、通常両者を混合して攪拌しても、その多くは静置すれば二相に相分離してしまう。それは、液滴になると界面積が増大し、界面張力と界面積の積が大きくなり、界面自由エネルギーが増加するために熱力学的に不安定となるからである。しかしながら、自然界には、相分離することなく安定なエマルジョンとしてミルクや天然ゴムラテックスなど数多く存在している。たとえばミルクは水に脂肪が分散したエマルジョンで、タンパク質（カゼイン）が両者の界面に吸着することで界面張力を下げ安定化している。このように安定なエマルジョンを人工的に調製するためには、界面活性を示す物質が乳化剤として用いられ、界面張力を下げる役目を果たしている。乳化剤の吸着によるエマルジョンの安定化メカニズムの基礎が明らかになるにつれ、食品や化粧品、塗料、農薬、医薬品など工業的に多くの分野で応用されるようになった。

低分子界面活性剤を用いたエマルジョンは、臨界ミセル濃度（cmc）をはるかに下回る濃度では、界面張力に由来したラプラス圧に制御されたオストワルド熟成<sup>1-3)</sup>と、液滴間の衝突によって会合し、合一<sup>4-7)</sup>によって液滴が成長するので、液滴径の経時変化に注目して、エマルジョンの不安定化について、数多くの議論がなされている。一方で、cmc以上の濃度においては、界面活性剤が液滴表面に吸着し表面を密に覆い、界面活性剤分子間で会合体を形成することで保護膜として働き安定化することが報告されている<sup>8)</sup>。

高分子を用いることで増粘性を高め、低分子では実現が難しかった新たな性質を付与することが期待できる。我々も、電荷をもたないセルロース誘導体であるヒドロキシプロピルメチルセルロース（HPMC）を用いて調製された水にシリコンオイルが液滴状に分散したエマルジョンにおいて、液滴表面に形成された HPMC の吸着層が、HPMC 間の立体

的な反発の効果により保護コロイドとして働くことで、液滴が安定化されることを示した<sup>9, 10)</sup>。また、高分子を乳化剤として用いる場合には、絡み合い濃度 ( $C^*$ ) をもとに考えられ、 $C^*$ 以上の濃度になると、高分子間の絡み合いによる三次元ネットワーク構造の形成に依るエマルションの安定化が検討された<sup>4, 11, 12)</sup>。

一世紀以上前に、Pickering<sup>13)</sup> が固体粒子によって安定化されたエマルションを提唱して以来、Pickering エマルションと呼ばれ、界面活性剤を用いないエマルションとして注目を集め、数多くの研究がある<sup>14-20)</sup>。液滴と連続相との界面に吸着した粒子は高い脱着エネルギーのために粒子の脱着がほとんど起きず、長期的な安定性を得ることができる。近年、Binks 等<sup>21)</sup> は、界面活性剤で乳化されたエマルションが、界面活性剤の水と油への親和性の程度を表す親水親油バランス (HLB 値) をもとにエマルションの型が決定されるように、シリカ表面の親水/疎水度に基づく界面でのシリカの接触角で Pickering エマルションの型を制御できることを系統的に明らかにした。Pickering エマルションの安定性に影響する分散質、乳化剤、分散質と分散媒の容積比率などに着目し、Pickering エマルションに関する多くの基盤研究が行われた<sup>22-24)</sup>。本研究室では、ポリマーを予め吸着させたフュームドシリカ<sup>25, 26)</sup>や低分子界面活性剤を予め吸着させたフュームド  $TiO_2$ <sup>27)</sup> を用いて Pickering エマルションを調製した。それらのエマルションは、分散質と連続相の密度差によってクリーミングするが、液滴表面への乳化剤の吸着量が増加するほど凝集した粒子が三次元ネットワーク構造を形成し、効果的に液滴を安定化していることが分かった。その Pickering エマルションのレオロジー測定から、界面活性剤や高分子のみによって調製されたエマルションよりも高い降伏値と臨界ひずみを示した。このように、固体粒子の凝集構造が Pickering エマルションの安定性に関わる一つの重要な因子であることは確かなことであるが、固体粒子の凝集構造を変化させ、系統的に評価した研究はほとんど行われていない。

そこで、本研究では、第2章では親水性のコロイダルシリカ粒子を、第3章では PS ラテックスを用い、水中に静電的に安定化しているそれぞれの粒子に NaCl を添加することで粒

子の凝集構造を制御したサスペンションを用いて Pickering エマルションを調製した。

水中で電荷を帯びている固体粒子の周りには電気二重層が形成され、その粒子に、対イオンをもつ無機塩を添加すると、粒子表面の電荷が遮蔽され電気二重層が圧縮されることで、電気二重層に由来したエネルギー障壁は小さくなり、そのエネルギー障壁を乗り越えることで粒子の凝集が促進される。粒子が急速に凝集する濃度として定義される臨界凝集濃度 (cfc) 以下の塩濃度では、電気二重層に由来した反応律速凝集 (RLA) によって粒子がゆっくりと凝集するために緻密な凝集構造を形成し、cfc 以上の NaCl 濃度では、拡散律速凝集 (DLA) によって粒子が速く凝集するために疎な凝集構造を形成することが知られている<sup>28)</sup>。このように凝集構造を制御した固体粒子を用いて Pickering エマルションを調製し、その Pickering エマルションの界面特性やレオロジー特性を評価することによって、固体粒子の凝集構造の違いが Pickering エマルションの物性に如何に影響するのかを理解できるはずである。

また、連続相と液滴との界面への固体粒子の吸着量を明らかにすることは非常に重要であると考えられるが、ほとんど明らかにされていない。そのため、本研究では、固体粒子の吸着量を考慮しながら Pickering エマルションの安定性の経時変化についても議論する。

## 1 - 2 参考文献

- [1] P. Taylor Ostwald ripening in emulsions. *Colloids Surf. A: Phys. Eng. Aspects* 99 (1995) 175–185.
- [2] P. Taylor Ostwald ripening in emulsions: estimation of solution thermodynamics of the disperse phase. *Adv. in Colloid and Interface Sci.* 106 (2003) 261–285.
- [3] A. Kabalnov, Thermodynamic and theoretical aspects of emulsions and their stability. *Curr. Opin. in Colloids Interface Sci.* 3 (1998) 270–275.
- [4] B. P. Binks, 1998, In *Modern Aspects of Emulsion Science*; edited by B. P. Binks; Cambridge, UK: Hull University Press; pp. 1–74.
- [5] F. L. Calderson, P. Poulin, Progress in understanding emulsion metastability and surface forces. *Curr. Opin. in Colloids Interface Sci.* 4 (1999) 223–230.
- [6] I. Capek, Degradation of kinetically–stable o/w emulsions. *Adv. in Colloid and Interface Sci.* 107 (2004) 125–155.
- [7] T. Futamura, M. Kawaguchi, Characterization of paraffin oil emulsions stabilized by hydroxypropyl methylcellulose. *J. Colloid Interface Sci.* 367 (2012) 55–60.
- [8] R. Chanamai, N. Herrmann, D. J. McClements, Probing Flocc Structure by Ultrasonic Spectroscopy, Viscometry, and Creaming Measurements. *Langmuir* 16 (2000) 5884–5891.
- [9] K. Hayakawa, M. Kawaguchi, T. Kato, Protective Colloidal Effects of Hydroxypropyl Methyl Cellulose on the Stability of Silicone Oil Emulsions. *Langmuir* 13 (1997) 6069–6073.
- [10] K. Yonekura, K. Hayakawa, M. Kawaguchi, T. Kato, Preparation of Stable Silicone Oil Emulsions in the Presence of Hydroxypropyl Methyl Cellulose. *Langmuir* 14 (1998) 3145–3148.
- [11] M. Kawaguchi, K. Kubota, Rheo–Optical Properties of Silicone Oil Emulsions in the Presence of Polymer Emulsifiers. *Langmuir* 20 (2004) 1126–1129.
- [12] K. Ozawa, S. Nomura, M. Kawaguchi, Rheological properties of silicone oil emulsions

stabilized by poly(N-isopropyl acryl amide)s. *Colloids Surf. A: Phys. Eng. Aspects* 311 (2007) 154–160

[13] S. U. Pickering, CXCVI. –Emulsions. *J. Chem. Soc.* 91 (1907) 2001–2021.

[14] H. Nciri, M. B. Zayani, M. Stambouli, N. K. Ariguib, M. T. Ayadi, V. Rosilio, J. L. Grossiord, Influence of clay addition on the properties of olive oil in water emulsions, *Applied Clay Sci.* 43 (2009) 383-391.

[15] X. Qiao, J. Zhou, B. P. Binks, X. Gong, K. Sun, Magnetorheological behavior of Pickering emulsions stabilized by surface–modified Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanopartiles, *Colloids Surf. A: Phys. Eng. Aspects* 412 (2012) 20-28.

[16] E. Vignati, R. Piazza, T. P. Lockhart, Pickering Emulsions: Interfacial Tension, Colloidal Layer Morphology, Trapped–Particle Motion, *Langmuir* 19 (2003) 6650-6656.

[17] L. G. Torres, R. Itarbe, M. J. Snowden, B. Z. Chowdhry, S. A. Leharne, Preparation of o/w emulsions stabilized by solid particles and their characterization by oscillatory rheology, *Colloids Surf. A: Phys. Eng. Aspects* 302 (2007) 439-448.

[18] T. N. Hunter, R. J. Pugh, G. V. Franks, G. J. Jameson, The role of particles in stabilising forms and emulsions, *Adv. in Colloid Interface Sci.* 137 (2008) 57-81.

[19] N. Saleh, T. Sarbu, K. Sirk, G. V. Lowry, K. Matyjaszewski, R. D. Tilton, Oil–in–Water Emulsions Stabilized by Highly Charged Polyelectrolyte-Grafted Silica Nanoparticles, *Langmuir* 21 (2005) 9873-9878.

[20] E. S. Read, S. Fujii, J. I. Amalvy, D. P. Randall, S. P. Armes, Effect of Varying the Oil Phase on the Behavior of pH–Responsive Latex-Based Emulsifiers: Demulsification versus Transitional Phase Inversion, *Langmuir* 20 (2004) 7422-7429.

[21] B. P. Binks, T. S. Horozov, 2006, In *Colloidal Particles at Liquid Interfaces*, edited by B.P. Binks, and T.S. Horozov; Cambridge, UK: Cambridge University Press.



- [22] B. P. Binks, Particles as surfactants—similarities and differences. *Curr. Opin. in Colloids Interface Sci.* 7 (2002) 21–41.
- [23] T. N. Hunter, R. J. Pugh, G. V. Franks, G. Jameson, The role of particles in stabilising forms and emulsions. *J. Colloid Interface Sci.* 137 (2008) 57–81.
- [24] B. P. Binks, J. A. Rodrigues, W. J. Frith, Synergistic Interaction in Emulsions Stabilized by a Mixture of Silica Nanoparticles and Cationic Surfactant. *Langmuir* 23 (2007) 3626–3636.
- [25] N. Sugita, S. Nomura, M. Kawaguchi Rheological and interfacial properties of silicone oil emulsions prepared by polymer pre-adsorbed onto silica particles. *Colloids Surf. A: Phys. Eng. Aspects* 328 (2008) 114–122.
- [26] C. Morishita, M. Kawaguchi Rheological and interfacial properties of Pickering emulsions prepared by fumed silica suspensions pre-adsorbed poly(N-isopropylacrylamide). *Colloids Surf. A: Phys. Eng. Aspects* 335 (2009) 138–143.
- [27] A. Kawazoe, M. Kawaguchi, Characterization of silicone oil emulsions stabilized by TiO<sub>2</sub> suspensions pre-adsorbed SDS. *Colloids Surf. A: Phys. Eng. Aspects* 392 (2011) 283–287.
- [28] H. Stechemesser, B. Dobias, 2005, *Coagulation and Flocculation Second Edition*, edited by H. Stechemesser, B. Dobias, Surfactant science series 126, CRC Press.

## 第2章 NaCl 添加により凝集したコロイダルシリカ粒子によって安定化された Pickering エマルションの界面特性とレオロジー特性

### 2-1 緒言

シリカには、フュームドシリカ<sup>1)</sup>、沈降法シリカ<sup>2)</sup>、Stober 法シリカ<sup>3)</sup>、Ludox コロイダルシリカ<sup>3)</sup> などがある。その表面に反応性の高いシラノール基を多く持つので表面及び界面制御のキーテクノロジーの進歩にともない注目を集め、シリカを用いた Pickering エマルションも数多く報告されている<sup>4-6)</sup>。

我々の研究室では、高分子を吸着させたフュームドシリカ<sup>7,8)</sup> や低分子界面活性剤を吸着させた TiO<sub>2</sub><sup>9)</sup> を用いた Pickering エマルションにおいて、粒子の凝集構造の存在が乳化作用に果たす役割は確認されたが、フュームドシリカ粒子は気相合成のためにある程度凝集した状態で存在し、高分子吸着によってさらに凝集構造が変化するために詳細な議論をすることは難しい。例えば、単一粒子として分散しているコロイダルシリカを用いれば、塩の添加量によってシリカの凝集構造が容易に制御できるので、凝集構造の制御されたシリカ粒子で Pickering エマルションを調製すれば凝集構造に注目した更なる議論ができるはずである。

塩添加によって粒子の凝集構造を制御したシリカサスペンションを用いて調製した Pickering エマルション<sup>10-13)</sup> はいくつか検討された。cfc 付近の塩濃度において、エマルションの安定性、界面特性、レオロジー応答が報告されているけれども<sup>1, 2, 14, 15)</sup>、その多くは乳化直後のエマルションに対する評価で、クリーミングが終わり平衡状態にあるエマルションに対して評価したものは少ない。更に、cfc 前後での凝集構造の違いに注目しながらエマルションの液滴径、乳化剤の吸着量、レオロジー応答の測定を通じて、塩濃度の関数として系統的に Pickering エマルションの安定性を評価したものはほとんどない。

そこで、本研究では、水に分散した親水性コロイダルシリカに NaCl を添加し、シリカ粒

子の凝集構造を制御したサスペンションを用いてアジピン酸ジイソプロピルを乳化させた Pickering エマルションの安定性について、シリカ粒子の凝集構造が及ぼす効果を系統的に評価した。シリカの cfc は、サスペンションの動的光散乱から得られる粒径測定によって決定した。また、得られたエマルションの液滴径及び乳化相に占める液滴の体積分率の経時変化と、十分にクリーミングし平衡状態に達したエマルションのシリカの吸着量及び応力一ひずみ曲線を測定したので報告する。

## 2-2 実験

### 2-2-1 試料

親水性のコロイダルシリカのサスペンション (Snowtex 20) は日産化学工業 (Japan) から提供された。サスペンション中の粒子濃度は 20.6 wt% で、NaOH の添加により pH は 10.6 に調整されている。

アジピン酸ジイソプロピル (>98 %) は東京化成 (Japan) から購入し、精製することなしにそのまま用いた。その密度は  $0.97 \text{ g/cm}^3$  である。

Millipore (U. S. A.) の四連式純水製造システムを用いて精製された超純水とナカライテスク (Japan) から購入した NaOH (>96 %) を用いて、NaOH 水溶液を調製し、NaCl の溶媒や Snowtex 20 の分散媒として使用した。その pH は、Snowtex 20 と同じ 10.6 に調整し、メトラー・トレド (Japan) のセブンマルチ (pH/ion モジュール装着) を用いて値を確認した。また、この pH の値は、ナカライテスクから提供された NaCl (>99.5 %) を添加することによって特に変化はなく、シリカの等電点よりはるかに高かった。

### 2-2-2 Pickering エマルションの調製

シリカサスペンションは、容量 50 mL、内径 35 mm、高さ 115 mm のガラス製丸底遠沈管に Snowtex 20 と NaCl 水溶液と分散媒を入れ、全量 20 mL 中にシリカの重量が 0.15 g (シリカ濃度 0.74 wt%) となるように調製した。そして、500 rpm で一日、東京理化器械 (Japan) の振とう機 (CM1000) を用いて振とうした。NaCl 濃度は 0.000–0.500 M までの範囲で調整した。

上述のシリカサスペンションの中に 10 mL のアジピン酸ジイソプロピルを添加して、攪拌シャフト (IKA; S-25 N-18 G) を装着したヤマト (Japan) のウルトラディスペルサーを用いて、25°C、8000 rpm、30 min の条件で攪拌することで Pickering エマルションを得た。このシャフトのせん断速度は、シャフトの直径と攪拌速度から約  $1500 \text{ s}^{-1}$  と求められた。調製

後のエマルションは 25°C の空気恒温槽の中に置き経過観察した。

### 2-2-3 動的光散乱による粒度分布測定

シリカ粒子の粒径は、大塚電子 (Japan) の粒径アナライザー (FPAR-1000) を用い、動的光散乱 (DLS) 測定から求めた。レーザー波長は 658 nm で 25°C の条件下で行われた。NaCl を添加したシリカサスペンションは、測定のために内径 2.2 cm、高さ 6.0 cm の円柱型ガラスセル中に入れ、得られた散乱データは光子相関スペクトルとして表し、キュムラント法を用いてシリカの平均粒径を求めた。シリカ粒子径の粒子濃度依存性は、0.10~20 wt% の範囲で調べ、一方、エマルションの調製に用いたシリカ粒子濃度 (0.74 wt%) における粒子径は、調製からの攪拌時間依存性を二週間にわたって調べた。

### 2-2-4 光学顕微鏡観察

得られたエマルションの経過観察として、メイジテクノ (Japan) の光学顕微鏡 (MX-4000) を用いて、エマルション相の液滴観察を行った。エマルション相の中央から一部を採取し、スライドガラスの中央の 0.5 mm の深さの窪みに入れ、カバーガラスで覆うことでサンプルを調製した。

### 2-2-5 乳化剤の吸着量

乳化剤のオイル液滴への吸着量として、調製から二週間後のエマルション相中の水とアジピン酸ジイソプロピルとの界面に、NaCl の添加により凝集したシリカ粒子がどれだけ吸着しているのかを定量した。まず、調製直後のエマルションを 50 mL の分液ロートに移し、25°C の空気恒温槽の中に二週間静置した。次に、クリーミングにより相分離した連続相を分液し、連続相中のシリカをハンドシェイクによって再分散させた後、連続相を 5 mL 採取した。シリカに吸着していない NaCl を取り除くために、全量 10 mL、内径 11 mm、高さ 100 mm

のポリプロピレン製丸底遠沈管に入れ、22000 rpm、20 minで遠心分離し、上澄みを取り除き、水を加えて再分散させた。cfc以下の一部のNaCl濃度で凝集したシリカは沈降しなかったため、水で希釈してpHを下げ、小分けして22000 rpm、20 minで遠心分離して沈降させた。以上の遠心分離と再分散の洗浄サイクルを繰り返し行った。未吸着の塩を取り除くことができたかどうか調べるために、導電率モジュールを装着したセブンマルチ（メトラー・トレード）を用いて導電率測定を行った。測定された導電率が水に近い値になるまで、遠心分離と再分散の洗浄のサイクルは繰り返した。そこで得られた未吸着の塩の洗浄除去後のシリカサスペンションを秤量瓶に入れ、水分を取り除くために、加熱乾燥後シリカの重量が恒量になるまで真空乾燥し、連続相中に含まれるシリカの濃度を求めた。オイル液滴へのシリカの吸着量は、初めに仕込んだシリカの量から、求めた連続相中のシリカの量を差し引くことで得た。

#### 2-2-6 レオロジー測定

調製二週間後のエマルション相の応力-ひずみ曲線は、コーンプレート（コーン径：35 mm, コーン角：1°）を装着したHaake（Germany）の Rheoscope 1を用いて測定した。この装置の特徴は、サンプル台下部の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。応力-ひずみ曲線は応力0.1～150 Paの範囲で得た。その測定は少なくとも二回繰り返し、その実験的誤差は10%以内であった。測定を通して、せん断によるサンプルのスリップは観察されなかった。

## 2-3 結果と考察

### 2-3-1 シリカサスペンションのキャラクタリゼーション

攪拌一日後のシリカサスペンションに対して、シリカ粒子の平均粒径の粒子濃度依存性を調べたところ、1.0 wt%まで粒子濃度に寄らず一定で、約11 nmであった。1.0 wt%以上では、粒子間の強い相関のために粒子濃度の増加とともに粒子径は徐々に増加した。既にOkazakiとKawaguchiは、NaClを添加した同じコロイダルシリカのサスペンションにおいて、同様の結果を報告している<sup>16)</sup>。

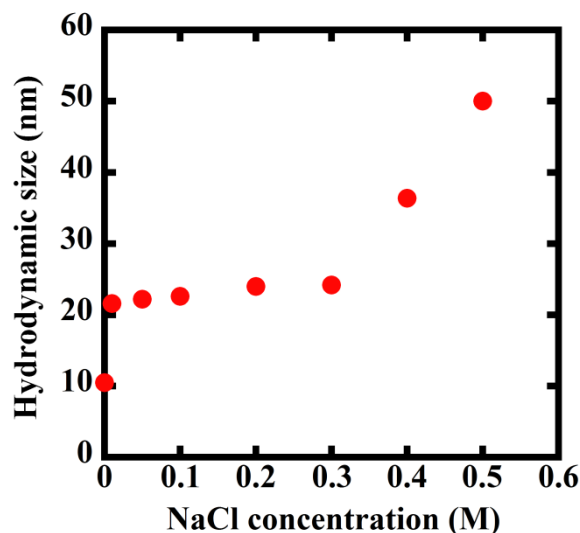


Figure. 1 Hydrodynamic size of silica nanoparticles determined by DLS in the presence of different NaCl concentrations.

Figure. 1に、エマルション調製時に用いたシリカ粒子濃度の0.74 wt%におけるシリカサスペンションの平均粒径のNaCl濃度依存性を示す。平均粒径は、0.300 MのNaCl濃度まで粒子の凝集により徐々に増加し、その濃度を越えると急激に大きくなる。さらに、異なるNaCl濃度におけるシリカの平均粒径の変化を攪拌時間の関数として追跡したところ、0.200 M以下のNaCl濃度における平均粒径は、二週間経過してもほとんど変化せず、約20 nmであることが分かった。しかしながら、0.300 M以上になると、粒子径は攪拌時間に伴って増加し、

三日を越えると、凝集体の沈降が部分的に観察された。シリカの平均粒径のこのようなNaCl濃度依存性は、粒子表面の電荷の遮蔽による電気二重層の減少と結び付けられ、コロイダルシリカ (Snowtex 20) のcfcは、0.300 Mあたりであると決定した。このcfcは、高濃度のシリカサスペンションが、NaCl添加によってゾルからゲルへ相転移を起こす濃度とほぼ同じであった<sup>16)</sup>。

### 2-3-2 エマルションの目視観察

Snowtex 20サスペンションによって調製されたエマルションは、アジピン酸ジイソプロピルではなく水で希釈できたことから、水にオイルが分散したO/W型エマルションに分類された。それらのエマルションは、水よりアジピン酸ジイソプロピルの密度が低いため、時間経過と共に連続相である水がエマルション相の下部に相分離した。一方、アジピン酸ジイソプロピルはエマルション相の上部にほとんど分離しなかった。エマルション相の体積はクリーミングにより減少したために、エマルション相中に占めるアジピン酸ジイソプロピルの体積割合と定義される $\phi$ の大きさは、Figure. 2に示すように時間の経過に伴い増加する。調製一週間後以降の $\phi$ の値が一定値をとることから、クリーミングが完了したと判断した。NaCl濃度が高くなるにつれて、 $\phi$ の増加の割合は低い。また、Figure. 3には、調製二週間後における $\phi$ のNaCl濃度依存性を示す。 $\phi$ はNaCl濃度が増加するにつれて減少するが、その値は0.7より大きく、球状粒子がランダム最密充填したときの $\phi$  (0.635) よりもはるかに高い。これらの $\phi$ の変化は、以下に述べるオイル液滴の光学顕微鏡画像や液滴表面へのシリカ粒子の吸着量を踏まえて解釈する必要がある。



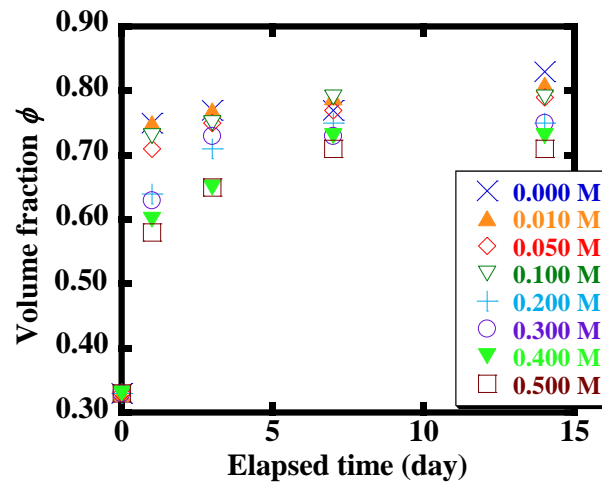


Figure. 2 Oil volume fraction  $\phi$  in the emulsified phase as a function of time elapsed after preparation in the presence of different NaCl concentrations.

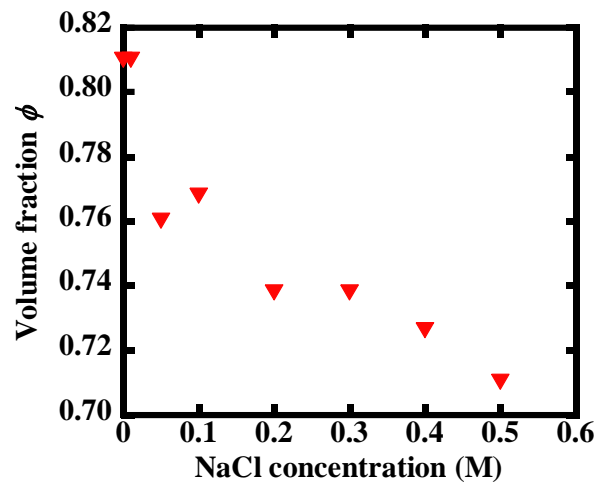


Figure. 3 Volume fraction  $\phi$  of oil in the emulsified phase as a function of NaCl for Pickering emulsion stabilized by flocculated silica.

### 2-3-3 エマルションの光学顕微鏡観察

Figure 4 a, b, c, d, e, f に、0.000, 0.010, 0.100, 0.200, 0.300, 0.500 MのNaCl濃度の調製二週間後のエマルションにおける液滴の光学顕微鏡画像を示す。液滴の大きさは多分散で、密に充填しているために液滴の形が球状から明らかに逸脱している。しかしながら、cfc以上では液滴の変形は観察されない。

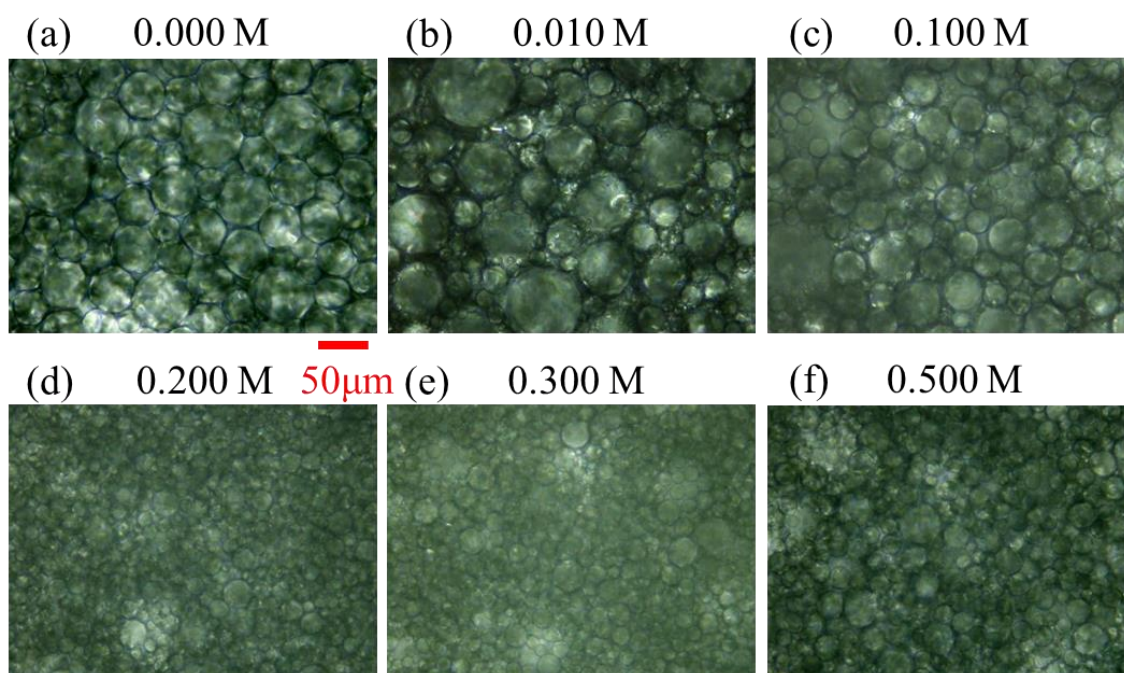


Figure. 4 Optical microscopic images of emulsions two weeks after preparation stabilized by silica suspensions in the presence of different NaCl concentrations of (a) 0.000, (b) 0.010, (c) 0.100, (d) 0.200, (e) 0.300, (f) 0.500 M.

これらの光学画像の500個以上の液滴からザウター平均液滴径 ( $D_z$ ) とその標準偏差に基づく変動係数 (C.V.) を算出した。Figure. 5には、各NaCl濃度におけるエマルションの調製から二週間にわたる $D_z$ の値の経時変化を示す。NaCl濃度がcfcを除くほとんどのエマルションの $D_z$ は、時間の経過とともに徐々に増加している。アジピン酸ジイソプロピルは水にほとんど溶けないことから、液滴径の増加はオストワルド熟成<sup>17-19)</sup>よりむしろ合一<sup>20-22)</sup>によ

るものであると思われる。また、Figure. 5から明らかなように、NaClの存在下では、調製一週間後以降のDzの値は、定常値に達している。この液滴径の経時変化は、エマルション相中のオイルの体積分率 $\phi$ の経時変化に対応している。Van Aken等<sup>23)</sup>は、液滴間に固体粒子の高次構造が形成されると液滴の合一やクリーミングを防ぐことができることを報告した。したがって、ここで得られた $\phi$ と液滴径の変化は、クリーミングにより液滴同士が密になることで、液滴間にシリカ粒子の三次元ネットワーク構造の形成が促進された可能性を示唆している。

Figure. 6に調製直後と二週間後のDzの値のNaCl濃度依存性を示す。調製直後から調製二週間後までの液滴径の変化の割合は、cfc以上よりcfc以下の方が大きく、これはRLAよりDLAによって凝集したシリカサスペンションを用いた方がより効果的に液滴の合一を防ぐことができることを示唆している。つまり、DLAによって形成される疎な凝集構造の方が液滴間にシリカの三次元ネットワーク構造を容易につくりやすいためかもしれない。

二週間後のDzはcfcまでNaCl濃度が増加するほど減少し、cfcを超えるとNaCl濃度の増加に伴い徐々に大きくなるのが分かる。この液滴径の減少は、NaCl濃度の増加と共にシリカ粒子のゼータ電位の低下に伴い粒子表面がより疎水的になるので<sup>24)</sup>、凝集したシリカの吸着したアジピン酸ジイソプロピルと連続相との界面張力が減少するためである。一方、cfc以上のNaClで凝集したシリカのゼータ電位は減少するのに液滴径が増加するのは、動的光散乱測定の結果から、粗く大きな凝集体を形成することと関連していると考えられる。また、調製二週間後のエマルションにおけるDzのC.V.は、0.200 M以下のNaCl濃度で約50%を超え、NaCl濃度が低いほど大きな値となった。しかしながら、cfc以上になると、合一により液滴径が大きくなるにも関わらず、C.V.は約35%で一定で液滴の変形も観察されなかったことは、液滴間に強固なシリカの三次元ネットワーク構造が形成されるためであろう。

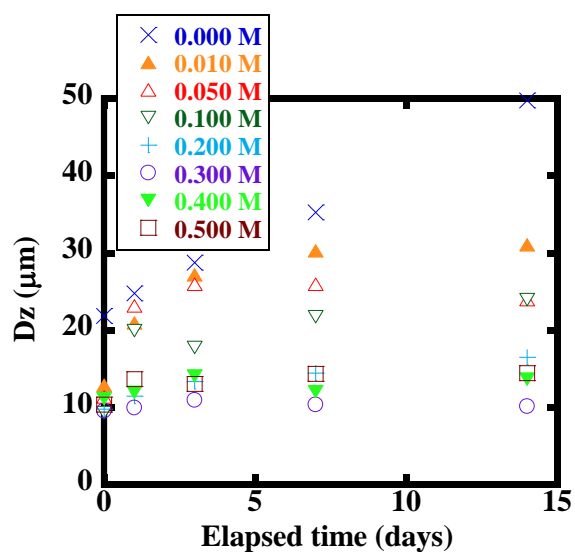


Figure. 5 Averaged droplet sizes ( $D_z$ ) of the Pickering emulsions at different NaCl concentrations as a function of emulsion age.

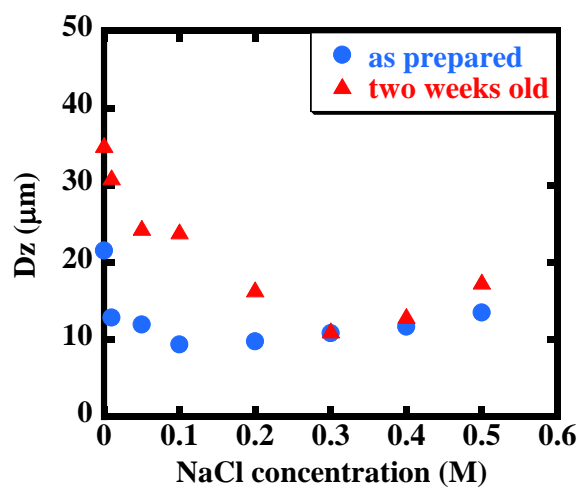


Figure. 6 Averaged droplet sizes ( $D_z$ ) just (blue circle) and two weeks (red triangle) after preparation for the Pickering emulsions in the presence of different NaCl concentrations.

#### 2-3-4 乳化剤の吸着量

調製二週間後のエマルションについて、アジピン酸ジイソプロピルの液滴の質量あたりのシリカの吸着量および、オイル液滴表面積当たりの吸着量とNaCl濃度との関係をFigure. 7に示す。質量あたりのシリカの吸着量はNaCl濃度に依らず一定である。一方、液滴表面積当たりのシリカの吸着量は液滴径の変化に対応している。他の系と比較すると、ここで得られた質量あたりのシリカの吸着量は、ポリマーを予め吸着させたシリカによって安定化されたエマルション<sup>7,8)</sup>の場合と比べて低い。つまり、ポリマーを吸着させたシリカで安定化されたエマルションに比べ、本研究のエマルションの液滴径の方が小さいので界面積が大きく、液滴表面を占めるシリカの割合はかなり低くなるはずである。それにも関わらず、アジピン酸ジイソプロピルを完全に乳化できたことは、凝集を制御することで液滴がより効果的に安定化されていることを示唆している。

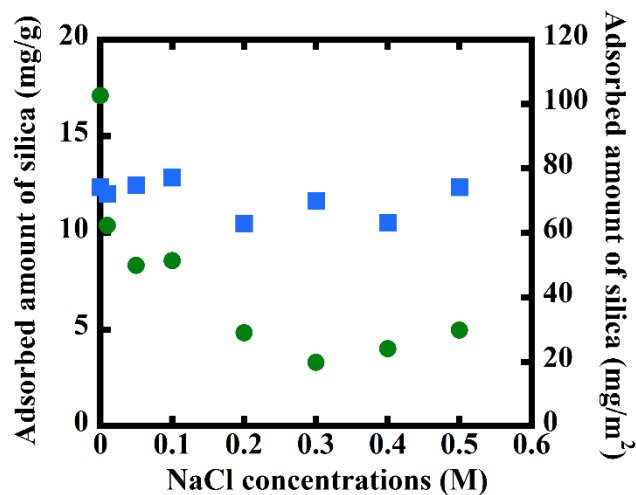


Figure. 7 Adsorbed amount of silica per gram of oil (blue square) and per unit surface area of oil droplets (green circle) for the emulsions prepared at different NaCl concentrations.

### 2-3-5 エマルションのレオロジー特性

Figure. 8に異なるNaCl濃度で凝集したシリカで調製された二週間後のエマルションのS-S曲線を示す。0.100 MのNaClを添加したシリカを用いたエマルションについては、各せん断ひずみで得られた液滴の光学画像をS-S曲線と共に示す。0.010 M以下のNaClを添加したシリカを用いたエマルションでは、エマルションのせん断応力はせん断ひずみの増加とともに徐々に増加し、液体的粘弾性特性を示す。これは、NaClの添加によってシリカの表面電荷の遮蔽は促進されるが、残存する電荷による静電的反発が大きいため、液滴間にシリカのネットワーク構造が形成されないことに依ると考えられる。さらに、cfc以下のNaClを添加したシリカで調製したエマルションでは、NaCl濃度が増加するにつれて非連続なS-S曲線となるのは、液滴間にシリカの凝集構造の形成が徐々に促進されるためと考えられる。一方で、0.300 M以上のNaCl濃度で凝集したシリカで調製したエマルションのS-S曲線は、約0.5%以下のせん断ひずみとせん断応力がおおよそ正比例し、フック弾性の挙動を示す。しかしながら、そのせん断ひずみを越えると、S-S曲線の傾きは1.0より小さくなる。せん断ひずみに対するせん断応力の正比例するプロットの終点におけるせん断応力は降伏応力に相当する。また、降伏応力が得られるせん断ひずみを、ここでは臨界ひずみとする。

Figure. 9に、降伏応力と臨界ひずみのNaCl濃度に対するプロットを示す。どちらの値もNaCl濃度の増加と共に大きくなるのが分かる。このような降伏応力の塩濃度依存性は、部分的に疎水化されたシリカ粒子にNaClを添加することで得られた凝集物によって安定化されたエマルションにおいても観察され<sup>14, 15)</sup>、その降伏応力は $\phi = 0.5$ の場合10 Pa以下であった。この研究で得られた10 Paを超える降伏応力は、高い体積分率 ( $\phi = 0.7$ ) に関連しているかもしれない。また、NaCl濃度の増加とともに降伏応力と臨界ひずみが共に大きくなるのは、NaCl濃度の増加とともに三次元ネットワーク構造を構成するシリカの吸着量が増加していることにも関連していると考えられる。

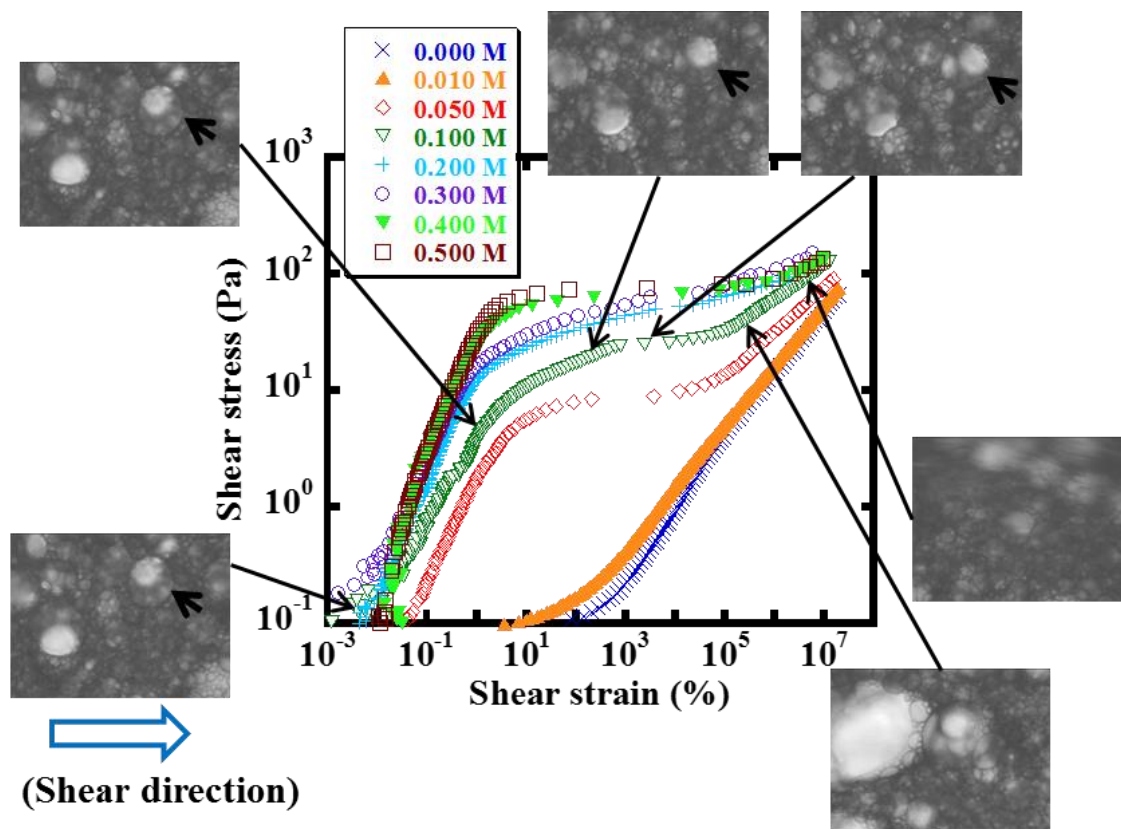


Figure. 8 S-S sweep curves for the emulsions prepared by silica suspensions in the presence of different NaCl concentrations, together with the optical microscopic images of the emulsions stabilized by silica suspension in the presence of 0.100 M NaCl at given strains. A blue open arrow shows the shear direction and a black arrow in the images indicates the same droplet.

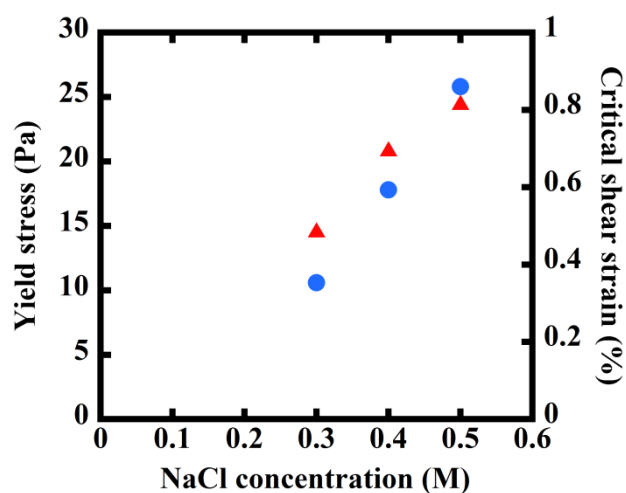


Figure. 9 Yield stress (blue circle) and critical shear strain (red triangle) obtained from S-S sweep curve for the Pickering emulsion stabilized by silica suspension as a function of NaCl concentration.

0.100 MのNaClで凝集したシリカで調製されたエマルションのS-S曲線は、一つ目の臨界ひずみよりもはるかに大きいせん断ひずみにもう一つの変曲点を示す。一般に、S-S曲線で観察される変曲点は、ひずみによって物質の中に形成されている構造の一部が崩壊する点として考えられている。このエマルションのS-S曲線測定中に観察される光学画像に注目すると、ひずみによる液滴の流れは臨界ひずみ以下とそのひずみをはるかに越えるひずみ約10%まで起らず、その後、ひずみの増加に伴い液滴は徐々に流れ出し二つ目の変曲点を越えると液滴の流動は速くなったが、せん断ひずみが $8.1 \times 10^5\%$ を超えると液滴の流動が非常に速くなり、CCDカメラで焦点を合わせることができなかった。一方、cfc以上で凝集したシリカで調製されたエマルションの液滴は、臨界ひずみを越えるとすぐに流動しはじめ、せん断ひずみの増加とともに流動が速くなり、この流動の様子はcfc以下のエマルションの流動挙動とは明らかに異なる。また、ポリマーを予め吸着したフェームドシリカ<sup>7, 8, 25)</sup>や、SDSを予め吸着したTiO<sub>2</sub>粒子<sup>9)</sup>を用いて調製したそれぞれのエマルションにおいては、本研究におけるcfc以上で凝集したシリカで調製されたエマルションの流動挙動と同様に、臨界ひずみを越えるとすぐに液滴は流動し、せん断ひずみが約 $10^4\%$ を超えるとCCDカメラで液滴を捉えられないことが分かっている。cfc以下のエマルションの液滴の流動挙動は、シリカ粒子の緻密な三次元ネットワーク構造に深く関連しているかもしれない。つまり、臨界ひずみを超えると、ひずみの増加とともにその三次元ネットワーク構造の部分的崩壊を徐々に引き起こすことが原因かもしれない。

0.100 MのNaCl濃度で凝集したシリカで調製したエマルションにおいて、二つ目の変曲点を越えるせん断ひずみ ( $3.0 \times 10^4 \sim 5.0 \times 10^5\%$ ) での液滴の光学画像を、CCDカメラでとらえることができた。Figure. 10に、その光学画像の一部をせん断ひずみと共に示す。せん断ひずみが $4.1 \times 10^4\%$ まで増加すると、液滴はせん断方向に徐々に流動する。しかしながら、その後 $5.0 \times 10^4\%$ までに液滴の流動は止まり、わずかにせん断方向と逆方向に流動が起こる。そして、 $5.0 \times 10^4\%$ を超えると再びせん断方向に流動し始め、 $7.6 \times 10^4\%$ から $8.8 \times 10^4\%$ までの



間で、その流動は止まり、それから逆方向の流動を起こす。液滴の流動が止まる挙動は、 $1.1 \times 10^5\%$ から $1.3 \times 10^5\%$ 、 $1.5 \times 10^5\%$ から $1.6 \times 10^5\%$ 、 $1.8 \times 10^5\%$ から $2.0 \times 10^5\%$ 、 $2.2 \times 10^5\%$ から $2.4 \times 10^5\%$ 、 $2.7 \times 10^5\%$ から $2.8 \times 10^5\%$ 、 $3.0 \times 10^5\%$ から $3.3 \times 10^5\%$ のせん断ひずみの範囲でも観察された。このようなレオロジー挙動は、せん断誘起の不安定性と呼ばれるシアバンディング<sup>26,27)</sup>であると考えられる。シアバンディングは、せん断流動下での分散系の微細な構造変化に由来し、せん断応力が変化しないせん断ひずみの範囲、つまりプラトー領域において観察される現象ある。シアバンディングと見なされる同様の流動挙動は、0.200 MのNaCl濃度のエマルションにおいても観察された。しかしながら、cfcを超える濃度で凝集したシリカで調製されたエマルションのプラトー領域は、そのようなシアバンディングと見なせる挙動は観察されなかった。つまり、ここで観察された液滴の流動挙動は、せん断流動下での液滴間に形成されたシリカ粒子の凝集構造の変化に強く関連していることを示唆している。

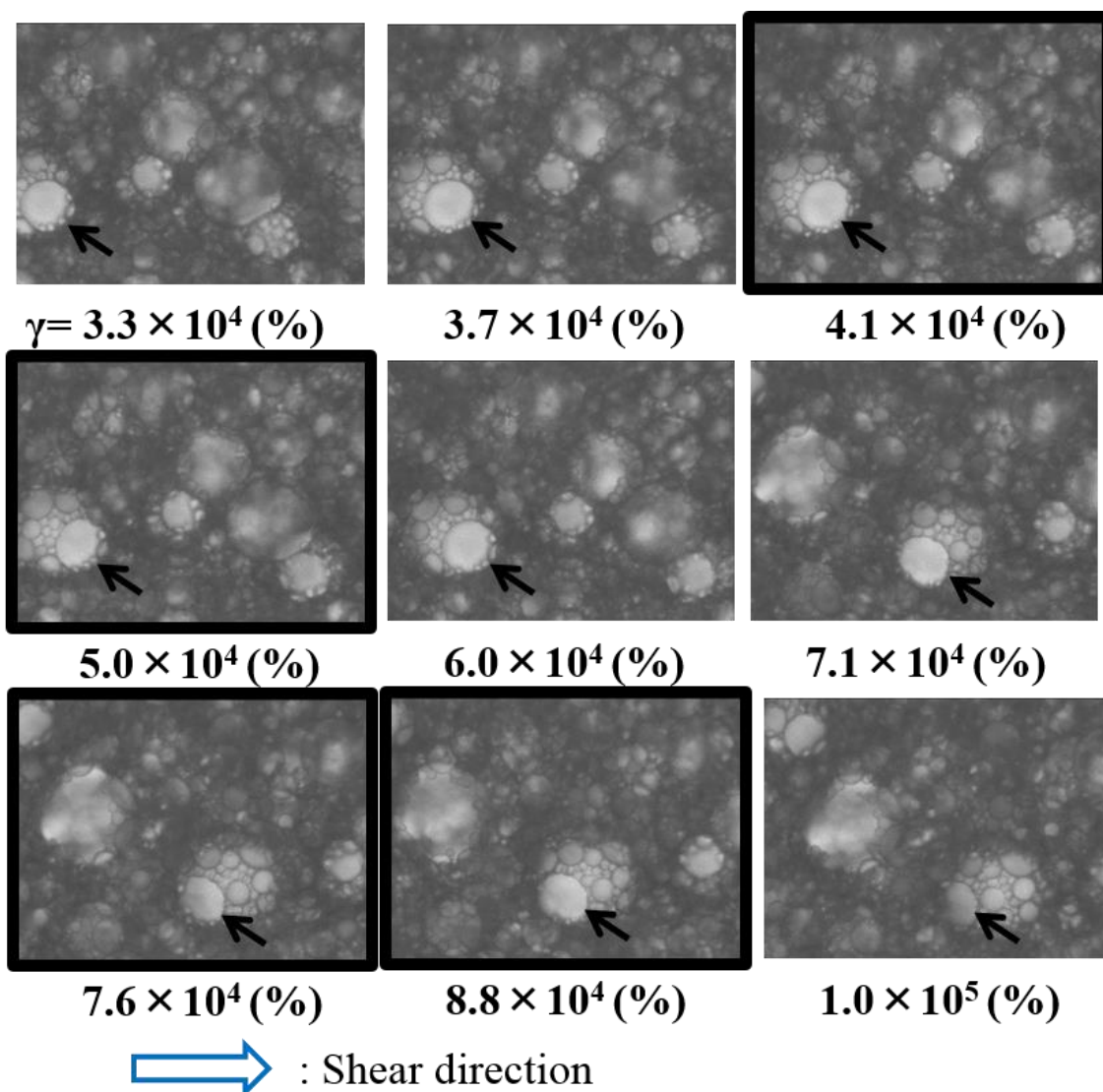


Figure. 10 Optical microscopic images of droplets in the emulsion prepared in the presence of 0.100 M NaCl under given shear ranges from about  $3.3 \times 10^4$  to  $1.1 \times 10^5\%$  for the S-S sweep curve. A blue open arrow shows the shear direction and a black arrow in the respective images indicates the same droplet. No flow of the droplets occurs in some black-framed images.

## 2-4 結言

O/W型のPickeringエマルションは、アジピン酸ジイソプロピルとNaClを添加して粒子の凝集構造を制御したコロイダルシリカサスペンションを用いて調製された。cfc以外のNaCl濃度で凝集したシリカで調製されたエマルションにおける液滴径は、時間経過とともに合一のために大きくなった。エマルションの調製から二週間までの液滴径の増加割合のNaCl濃度依存性は、cfc以下のNaCl濃度では大きく減少し、cfcを超えるとわずかに増加した。また、液滴表面積当たりのシリカの吸着量は、液滴径を反映しcfcで最も低かった。これは、cfc以下の濃度で凝集したシリカで調製されたエマルションよりcfc以上のエマルションの方が、シリカ粒子のより疎な凝集構造によって効果的に安定化されているからである。さらに、cfc以上のNaCl濃度で凝集したシリカで調製したエマルションは降伏点を示し、その降伏応力及び臨界ひずみは、共にNaCl濃度が高いほど大きくなったことから、NaCl濃度が増加するほど、液滴間に強固なシリカの三次元ネットワーク構造の形成が促進されると考えられる。また、cfc以下の0.100及び0.200 MのNaCl濃度のエマルションにおける応力-ひずみ曲線のプラトー領域で、オイル液滴の流動がせん断流動下で繰り返し止まるような挙動が観察された。その挙動は、シアバンディングと呼ばれるようなせん断誘起の不安定性と考えられる。

## 2 - 5 参考文献

- [1] B. P. Binks, S. O. Lumsdom, Stability of oil-in-water emulsions stabilized by silica particles, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 1 (1999) 3007-3016
- [2] B. P. Binks, C. B. Whitby, Nanoparticle silica-stabilized oil-in-water emulsions: improving emulsion stability, *Colloids Surf. A: Phys. Eng. Aspects* 253 (2005) 105-115
- [3] W. J. Frith, R. Pichot, M. Kirkland, B. Wolf, Formation, Stability, and Rheology of Particle Stabilized Emulsions: Influence of Multivalent Cations, *Ind. Eng. Chem. Res.* 47 (2008) 6434-6444
- [4] J. Frelichowska, M. A. Bolzinger, Y. Chevalier, Pickering emulsions with bare silica, *Colloids Surf. A: Phys. Eng. Aspects* 343 (2009) 70-74.
- [5] E. Vignati, R. Piazza, T. P. Lockhart, Pickering emulsions: interfacial tension, colloidal layer morphology, and trapped-particle-motion, *Langmuir* 19 (2003) 6650-6656.
- [6] S. Arditty, C. P. Whitby, B. P. Binks, V. Schmitt, F. L. Calderson, Some general features of limited coalescence in solid-stabilized emulsions, *Eur. Phys. J. E* 11 (2003) 273-281.
- [7] N. Sugita, S. Nomura, M. Kawaguchi Rheological and interfacial properties of silicone oil emulsions prepared by polymer pre-adsorbed onto silica particles. *Colloids Surf. A: Phys. Eng. Aspects* 328 (2008) 114-122.
- [8] C. Morishita, M. Kawaguchi Rheological and interfacial properties of Pickering emulsions prepared by fumed silica suspensions pre-adsorbed poly(N-isopropylacrylamide). *Colloids Surf. A: Phys. Eng. Aspects* 335 (2009) 138-143.
- [9] A. Kawazoe, M. Kawaguchi, Characterization of silicone oil emulsions stabilized by TiO<sub>2</sub> suspensions pre-adsorbed SDS. *Colloids Surf. A: Phys. Eng. Aspects* 392 (2011) 283-287.
- [10] T. B. J. Blijdenstein, W. P. G. Hendriks, E. van der Linden, T. van Vliet, G. A. van Aken, Control of Strength and Stability of Emulsion Gels by a Combination of Long- and Short-Range

Interactions, *Langmuir* 19 (2003) 6657-6663.

[11] J. A. Juárez, C. P. Whitby, Oil-in-water Pickering emulsion destabilisation at low particle concentrations, *J. Colloid Interface Sci.* 368 (2012) 319-325

[12] S. Simovic, C. A. Prestidge, Adsorption of Hydrophobic Silica Nanoparticles at the PDMS Droplet-Water Interface, *Langmuir* 19 (2003) 8364-8370

[13] V. J. Zhang, L. Li, J. Wang, H. Sun, J. Xu, D. Sun, Double Inversion of Emulsions Induced by Salt Concentration, *Langmuir* 28 (2012) 6769-6775

[14] T. S. Horozov, B. P. Binks, T. Gottschalk-Gaudig, Effect of electrolyte in silicone oil-in-water emulsions stabilised by fumed silica particles, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 9 (2007) 6398-6404

[15] C. P. Whitby, F. E. Fischer, D. Fornasiero, J. Ralston, Shear-induced coalescence of oil-in-water Pickering emulsions, *Colloid interface Sci.* 361 (2011) 170-177

[16] K. Okazaki, M. Kawaguchi, Influence of Monovalent Electrolytes on Rheological Properties of Gelled Colloidal Silica Suspensions, *Dispersion Sci. Tech.* 29 (2008) 77-82

[17] P. Taylor, Ostwald ripening in emulsions. *Colloids Surf. A: Phys. Eng. Aspects* 99 (1995) 175-185.

[18] P. Taylor, Ostwald ripening in emulsions: estimation of solution thermodynamics of the disperse phase. *Adv. in Colloid and Interface Sci.* 106 (2003) 261-285.

[19] A. Kabalnov, Thermodynamic and theoretical aspects of emulsions and their stability. *Curr. Opin. in Colloids Interface Sci.* 3 (1998) 270-275.

[20] B. P. Binks, 1998, In *Modern Aspects of Emulsion Science*; edited by B. P. Binks; Cambridge, UK: Hull University Press; pp. 1-74.

[21] F. L. Calderson, P. Poulin, Progress in understanding emulsion metastability and surface forces. *Curr. Opin. in Colloids Interface Sci.* 4 (1999) 223-230.

[22] I. Capek, Degradation of kinetically-stable o/w emulsions. *Adv. in Colloid and Interface Sci.*

107 (2004) 125–155.

[23] T. B. J. Blijddenstein, W. P. G. Hendriks, E. van der Linden, T. van Vliet, G. A. van Aken, Control of Strength and Stability of Emulsion Gels by a Combination of Long– and Short–Range Interactions. *Langmuir* 19 (2003) 6657–6663

[24] B. P. Binks, R. Murakami, S. P. Arms, S. Fujii, A. Schmid, pH-Responsive Aqueous Foams Stabilized by Ionizable Latex Particles. *Langmuir* 23 (2007) 8691-8694

[25] T. Suzuki, C. Morishita, M. Kawaguchi, Effects of Surface Properties on Rheological and Interfacial Properties of Pickering Emulsions Prepared by Fumed Silica Suspensions Pre-Adsorbed Poly(N-Isopropylacrylamide), *Dispersion Sci. Tech.* 31 (2010) 1479-1488

[26] G. Ovarlez, S. Rodts, X. Chateau, P. Coussot, Phenomenology and physical origin of shear localization and shear banding in complex fluids, *Rheo. Acta.* 48 (2009) 831-844

[27] H. Murase, T. Kume, T. Hashimoto, Time Evolution of Structures under Shear–Induced Phase Separation and Crystallization in Semidilute Solution of Ultrahigh Molecular Weight Polyethylene, *Macromolecules* 38 (2005) 8719-8728

## 第3章 NaClを添加したPSラテックスを用いたエマルションの液滴の肥大化挙動と液滴表面に吸着したPSラテックスの凝集構造の直接観察

### 3-1 緒言

Pickering エマルションの液滴を安定化させるには、さまざまな粒子の凝集構造やメカニズムが考えられている。つまり、液滴の安定化には、粒子の二層膜か単層膜、液滴表面での粒子の連続的な二次元のネットワーク構造、液滴表面での粒子のドメイン構造、さらには、液滴間での粒子の連続的な三次元ネットワーク構造がそれぞれ寄与している<sup>1)</sup>。従って、安定化メカニズムを明らかにするために、エマルションの経時変化を捉えることと液滴間に吸着した固体粒子の凝集構造を明らかにすることは極めて重要である。

最近、技術精度の進歩によって、凍結した Pickering エマルションの走査型電子顕微鏡 (cryoSEM) による観察や、予め染料を加えたエマルションの共焦点レーザー走査型顕微鏡 (CLSM) による観察などから、液滴の断層図や三次元画像を得ることができるようになり<sup>2-6)</sup>、液滴間の粒子の凝集構造が明らかになりつつある。中でも、CLSM 観察は、十分なコントラストを得ることができれば、凍結の必要はなく、そのままの状態を観察できるメリットがある。Dai 等<sup>7)</sup> は、官能基を変えた PS ラテックスを用いた Pickering エマルションの CLSM 観察から、液滴表面の粒子がブラウン運動している様子と、粒子の吸着のダイナミクスを捉えることに成功した。また、Mohraz 等<sup>8)</sup> は、高濃度のエマルションにおいて、隣り合う液滴同士が接する部分で粒子の単層膜が形成されていることを明らかにした。このように、液滴表面に吸着した粒子を直接観察することは、エマルションの安定化のメカニズムを明らかにすることにつながるはずである。

第2章では、NaCl の添加によって凝集したコロイダルシリカを用いて調製した O/W エマルションにおいて、cfc で単位液滴表面積当たりのシリカの吸着量が最も少ないにもかか

わらず液滴径が最も小さいのは、DLA に由来した粒子の疎な凝集構造によって効果的に液滴が安定化されているからであると明らかにした。また、cfc を境として Pickering エマルションのレオロジー特性が大きく異なることから、cfc 前後での凝集メカニズムに由来した凝集構造の違いと強く関連しているとも示唆された。しかしながら、シリカの粒子径は小さかったので、凝集構造を直接観察することはできなかった。

また、単一粒子である球状の PS ラテックスを乳化剤として用いた研究はいくつかあるが<sup>7, 9, 10</sup>、Pickering エマルションの安定性に対して、系統的に cfc 前後での粒子の凝集構造の違いに注目しながら、液滴径の経時変化を評価した研究は数少ない。

そこで、本研究では、NaCl を添加することで凝集構造を制御した PS ラテックスサスペンションと側鎖のメチル基の一部をアミン基に置換したシリコーンオイルを用いて Pickering エマルションを調製し、その液滴の光学画像から液滴径の経時変化を追い、定常状態に至ったエマルションに対して、液滴表面 に吸着した PS ラテックスを CLSM で直接観察し、その凝集構造を定量的に評価したので報告する。



## 3-2 実験

### 3-2-1 試料

Uniform Latex particles (PS ラテックスのサスペンション) を Seradyn (U.S.A.) から購入した。その粒子濃度、粒子径、屈折率は、それぞれ 10.0 wt%、0.431  $\mu\text{m}$ 、1.59 である。

PS ラテックスの表面はサルフェート基を有し、負に帯電している。

また、側鎖のメチル基の一部がアミン基に置換されたシリコンオイル (amine-シリコンオイル) は信越化学工業 (Japan) から提供された。アミン基当量は 8800 g/mol で、比重は 0.95、動粘度は 90  $\text{mm}^2/\text{s}$ 、屈折率は 1.40 である。このオイルは、水に不溶である。

NaCl (>99.5%) はナカライテスク (Japan) から購入したものをそのまま用いた。また、Millipore (U. S. A.) の四連式純水製造システムを用いて精製された超純水を PS ラテックスのサスペンションの希釈媒として使用した。

### 3-2-2 PS ラテックスのサスペンションのゼータ電位測定及び粒径分布測定

PS ラテックスのサスペンションは Uniform Latex particles と NaCl 水溶液を混ぜ、目的の濃度に調製し、東京理化工機 (Japan) の振とう機 (CM1000) を用いて、500 rpm で一日振とうすることで PS ラテックスの凝集構造を制御した。それらの凝集した PS ラテックスの粒子径及び粒径分布を見積もるために、633 nm のレーザー波長で動的光散乱 (dynamic light scattering; DLS) 測定は、大塚電子 (Japan) の ELSZ-1000 を用い、25°C で行った。DLS のサンプルは、PS ラテックス濃度を 0.10 wt% に調製し、角型セルに入れた。得られた結果は、Marquardt 法により解析された。一方、PS ラテックスのゼータ電位を見積もるために、電気泳動光散乱 (electrophoretic light scattering; ELS) の測定を行った。装置には、大塚電子の ELSZ を用いて、上記の PS ラテックスのサスペンションを約 0.002 wt% に希釈調製し、専用の標準セルユニットに入れて、レーザー波長 633 nm、25°C で測定した。

### 3-2-3 Pickering エマルションの調製

PS ラテックスのサスペンションは、PS ラテックスを 1.0 wt%、NaCl を 0.000–0.250 M で全量が 20 mL となるように、容量 50 mL、内径 35 mm、高さ 115 mm のガラス製丸底遠沈管に調製し、東京理化学器械の振とう機 (CM1000) を用いて、500 rpm で一日振とうした。

Pickering エマルションは、20 mL の PS ラテックスのサスペンションに 10 mL の amine-シリコーンオイルを入れ、IKA (Germany) の S-25 N-18 G の攪拌用シャフト を装着したヤマト (Japan) のウルトラディスペーサーを用いて、8000 rpm で 30 分攪拌することによって調製し、攪拌中の温度は、空気恒温槽やサンプル容器周りの水浴により 25°C に維持した。得られたエマルションは、調製後、25°C の空気恒温槽中に静置保管された。

### 3-2-4 エマルションの液滴の光学顕微鏡観察

エマルションの液滴の大きさやその分布を調べるために、エマルション相の一部をスライドガラスの中央にある 0.5 mm の深さをもつ窪みに入れ、カバーガラスで覆うことでサンプルを調製し、メイジテクノ (Japan) の光学顕微鏡 (MX-4000) を用いて液滴を観察した。

### 3-2-5 共焦点レーザー走査型顕微鏡 (confocal laser scanning microscope; CLSM) による液滴の観察

液滴に吸着した PS ラテックスの凝集構造を明らかにするために、エマルションの液滴の CLSM 観察は、Olympus (Japan) の Fluoview FV1000 を用いた。観察には、633 nm のヘリウム-ネオンレーザーを用いた。分解能を改善するために、油浸用オイルの屈折率が 1.40 である油浸対物レンズを用いた。CLSM 画像は、0.25  $\mu\text{m}$  毎にサンプルステージをあ

げながらスキャンすることで得られるスライス画像を重ね合わせることで得られた。ここでは、油浸用オイルの屈折率が amine-シリコンオイルや NaCl 水溶液の屈折率とほとんど同じ値だったために、蛍光用フィルターを外した検出器でエマルジョンからの反射光を検出することで、PS ラテックスのコントラストの良い CLSM 像が、染色剤を用いなくても得られた。

### 3-3 結果と考察

#### 3-3-1 NaCl を添加した PS ラテックスのサスペンションのキャラクタリゼーション

0.000–0.225 M の NaCl を添加した PS ラテックスは、攪拌後一日経過しても均一に分散していた。0.250 M 以上の NaCl を添加した PS ラテックスの一部は沈降した。0.000–0.225 M の NaCl を添加した PS ラテックスのサスペンションにおける DLS による粒径測定の結果を Table. 1 に示す。NaCl 濃度が 0.200 M 以上では凝集体が観察された。NaCl を添加した PS ラテックスのサスペンションのゼータ電位測定の結果を Figure. 1 に示す。NaCl 濃度が増加するほど PS ラテックスの表面電荷が遮蔽されるためにゼータ電位は小さくなる。NaCl が 0.100–0.175 M の NaCl 濃度のプロットをもとにゼロ濃度に外挿したところ、PS ラテックスの表面電荷は約 -40 mV と得られた。0.050 M 以下のゼータ電位が外挿直線から大きく逸脱しているのは、PS ラテックスの電荷が非常に高いために電気二重層が厚くなり、キャピラリー内で電気二重層が変形するための緩和効果によるものである。さらに、0.200 M の NaCl 濃度を越えると、外挿直線から逸脱している。一般的に、塩添加によって表面電荷が遮蔽される場合、塩濃度の増加とともにゼータ電位は小さくなり、cfc に至るとゼータ電位が塩濃度に依存しなくなることが知られている<sup>11)</sup>。また、DLS 測定において 0.200 M 以上の NaCl 濃度で PS ラテックスの凝集体が観察されていることも踏まえ、急速に凝集が促進される濃度として定義される cfc は、0.200 M と決定した。0.200 M の NaCl を添加した PS ラテックスのゼータ電位は約 -20 mV で、このゼータ電位の値は、cfc

の塩濃度で調製した他の固体粒子のゼータ電位よりも小さい<sup>22-24)</sup>。

Table 1. Hydrodynamic size of PS latexes as a function of NaCl concentration.

NaCl concentration (M)	Particle size (nm)
0.000	428
0.010	426
0.050	442
0.100	461
0.125	500
0.150	518
0.175	500
0.200	496
0.250	769
	66800

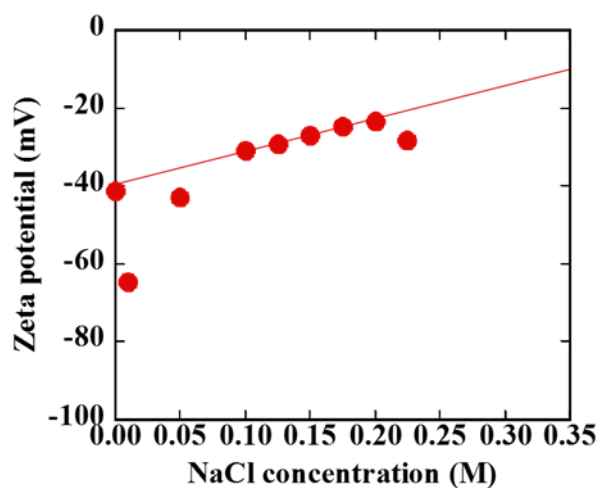


Figure. 1 Zeta potential of PS latexes as a function of NaCl concentration. The zeta potential data points at NaCl concentrations covered from 0.100 to 0.175 M were used for the extrapolation of the zeta potential to the zero NaCl concentration.

### 3-3-2 エマルションの目視観察

得られたエマルションが水ではなく amine-シリコーンオイルで希釈できることから、エマルションの型は、amine-シリコーンオイルに水が分散した W/O 型である。PS ラテックスを含まない水と amine-シリコーンオイルとを攪拌し調製したエマルションの型は W/O 型で、その液滴径は時間経過とともに徐々に増加し、水と amine-シリコーンオイルに完全に相分離した。さらに、塩添加していない PS ラテックスのサスペンションと amine-シリコーンオイルとで調製されたエマルションは、二週間経過すると容器の底部に水の一部が相分離したが、NaCl を添加した PS ラテックスによってほとんどの水が乳化でき、調製後二週間経過しても相分離は一切観察されず、乳化相中の水の体積分率は約 0.67 で、単分散の球状剛体球がランダムに充填した場合の体積分率 0.635 より大きかった。この高い体積分率は、液滴の変形や液滴径分布の大きさに関連すると予想される。

### 3-3-3 エマルションの光学顕微鏡観察

Figure. 2-a, b, c, d に、0.000, 0.010, 0.050, 0.200 M の NaCl 濃度を添加した PS ラテックスで調製されたエマルションの液滴の経過時間の変化に伴う光学顕微鏡画像を示す。NaCl 濃度に依らず、調製直後のエマルションの液滴の光学画像は、不明瞭であるが、時間経過と共に液滴径が大きくなるために液滴は鮮明に映っている。また、その不明瞭な像を示した 0.010 M の NaCl 濃度における調製直後と 69 h 後、0.200 M における調製直後と 42 h 後のエマルションについて、それぞれ amine-シリコーンオイルで希釈した液滴画像とその拡大図 ( $\times 16$ ) を Figure. 3 に示す。拡大図から明らかなように、 $10 \mu\text{m}$  以下の水の液滴が分散していることが分かる。

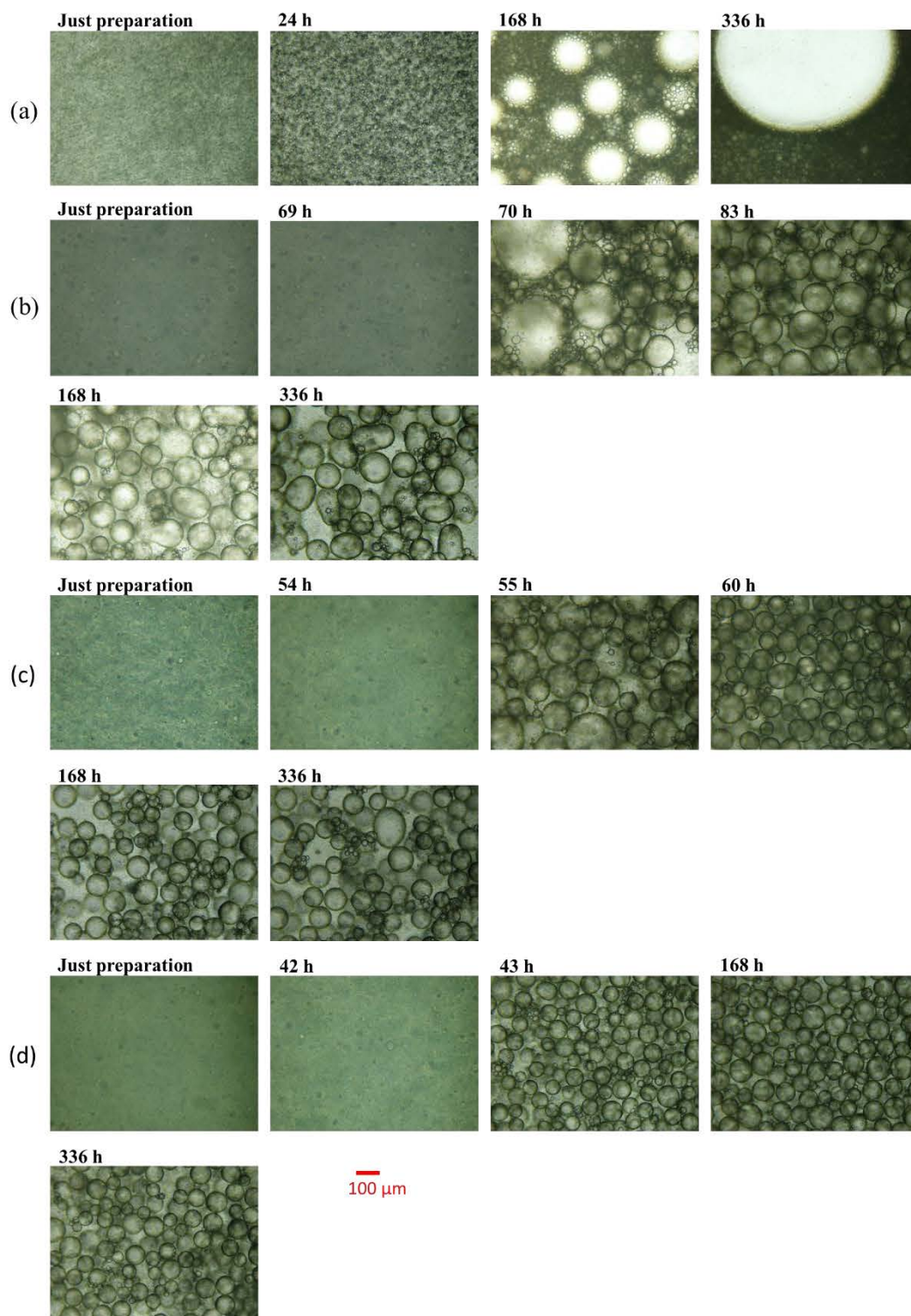


Figure. 2 Optical microscopic images as a function of elapsed time post preparation for the emulsions stabilized by PS latex suspensions in the presence of molar NaCl concentrations of (a) 0.000, (b) 0.010, (c) 0.050, (d) 0.200.

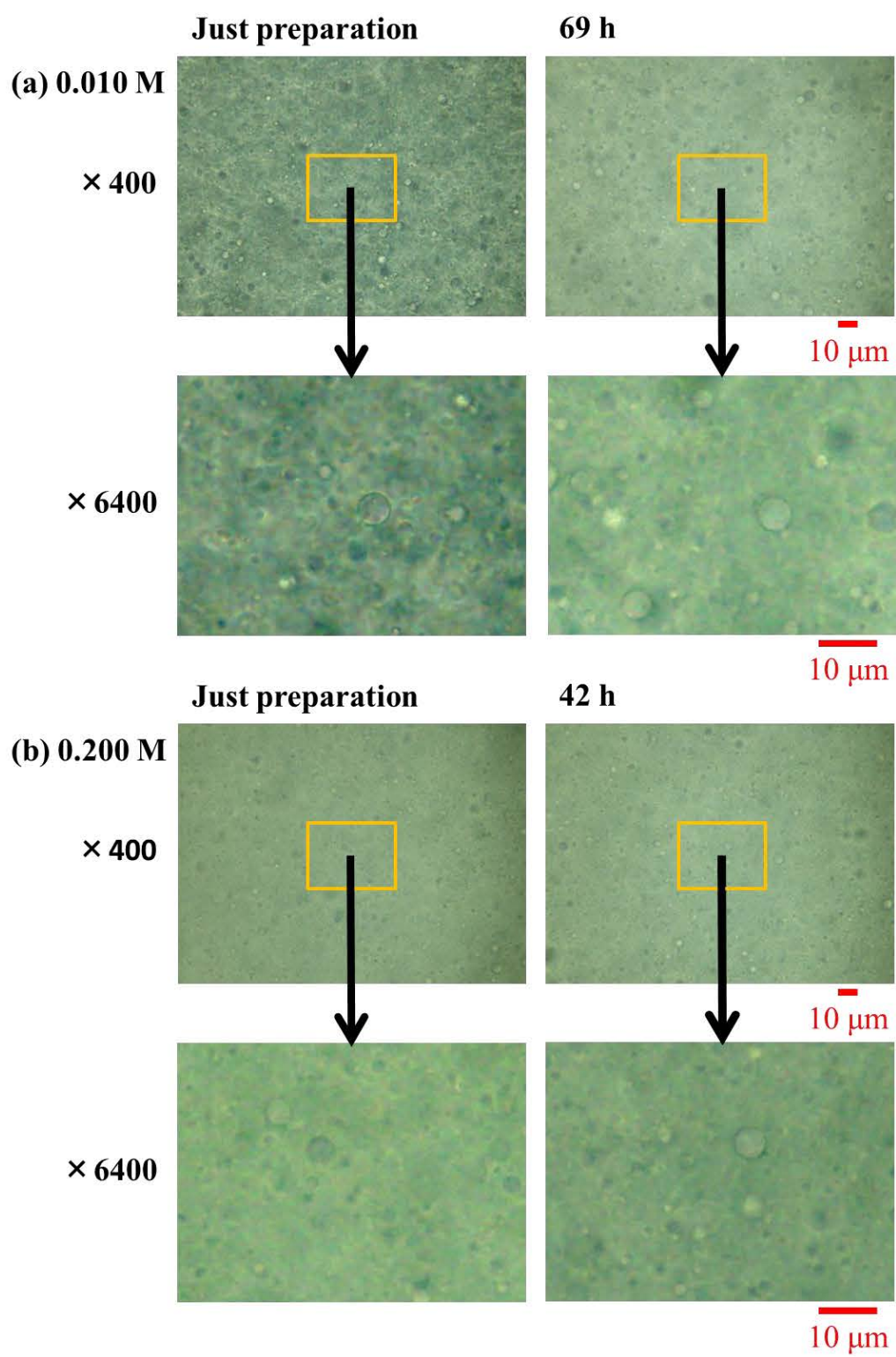


Figure. 3 The optical images for droplets in emulsified phase at the NaCl concentrations of (a) 0.010 and (b) 0.200 M and those enlarged in the square part in the above the corresponding images.

異なる NaCl 濃度を添加した PS ラテックスで調製されたエマルシヨンの液滴画像から 500 個の液滴のザウター平均液滴径  $D_z$  を算出し、その  $D_z$  の経時変化を Figure. 4 に示す。NaCl を添加していない PS ラテックスのサスペンションを用いた Pickering エマルシヨンは、時間とともに液滴径が大きくなり、水とオイルへの相分離が促進している。一方、0.010 M の NaCl を添加した PS ラテックスで調製されたエマルシヨンにおいて、調製直後から 69 h まで Figure. 3 から明らかなように 10  $\mu\text{m}$  以下の液滴が分散しているが、70 h 後に  $D_z$  は 180  $\mu\text{m}$ 、 $D_z$  の変動係数 (C.V.) は 85% に至る。その後、 $D_z$  は 130  $\mu\text{m}$ 、 $D_z$  の C.V. は 75% まで徐々に小さくなり、83 h 以降に  $D_z$  は変化せず定常状態に至る。また、調製 70 h のエマルシヨンの光学画像で観察された非常に大きな液滴径をもつ液滴は、調製 83 h のエマルシヨンの光学画像には観察されなかったが、 $D_z$  の定常状態に至った際に、約 5 mg 以下のわずかな水がエマルシヨン相の底に沈降していた。さらに、0.050 M の NaCl を添加した PS ラテックスで調製されたエマルシヨンにおいても、調製から 55 h 後になると  $D_z$  は 130  $\mu\text{m}$ 、 $D_z$  の C.V. は 77% を示すが、60 h までに  $D_z$  は 110  $\mu\text{m}$ 、 $D_z$  の C.V. は 65% まで減少し、その後の  $D_z$  の変化は観察されず定常状態に至り、一部の水がエマルシヨン相の底に相分離した。一方、cfc 以上の NaCl を添加した PS ラテックスで調製したエマルシヨンは、より早い時間に、 $D_z$  は 90  $\mu\text{m}$ 、 $D_z$  の C.V. は約 55% に至り、その後の  $D_z$  は一定となったが、水液滴の沈降は観察されなかった。調製二週間後のエマルシヨンの  $D_z$  と  $D_z$  の C.V. を Table. 2 に示す。

液滴径の急速な増加は、液滴の肥大化挙動として知られる過渡現象の一つである。液滴の肥大化した後の液滴径は、NaCl 濃度の増加と共に小さくなった。この液滴径の変化は、オイルと水との界面への PS ラテックスの吸着が促進するために、界面張力が減少したことに由来すると考えられる。また、cfc 以下の NaCl を添加した PS ラテックスで調製されたエマルシヨンの液滴に、肥大化した後に液滴同士が合一途中で止まったような歪んだ形も観察された。



0.010 M の NaCl を添加した PS ラテックスで調製されたエマルションの液滴径が 69 h から 70 h の間で飛躍的に大きくなっていることから、液滴の肥大化時間を 70 h と定義する。こうして求めた液滴の肥大化時間を NaCl 濃度の関数として Figure. 5 に示す。肥大化時間は、0.100 M に至るまで NaCl 濃度が高くなると共に短くなり、0.100 M 以上の NaCl 濃度での肥大化時間はほとんど変わらない。それらの詳細の議論は、エマルションの液滴を CLSM で観察した結果を踏まえて次節で述べる。

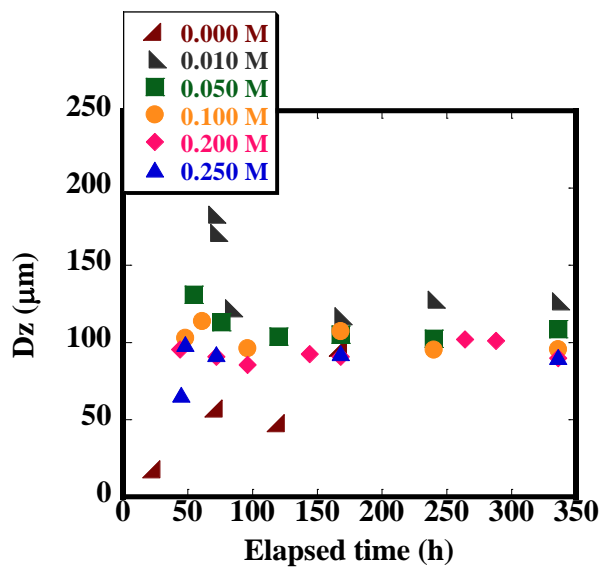


Figure. 4 Droplet sizes ( $D_z$ ) as a function of time elapsed since preparation for the emulsions stabilized by PS latex suspensions in the presence of molar NaCl concentrations of 0.000 - 0.250.

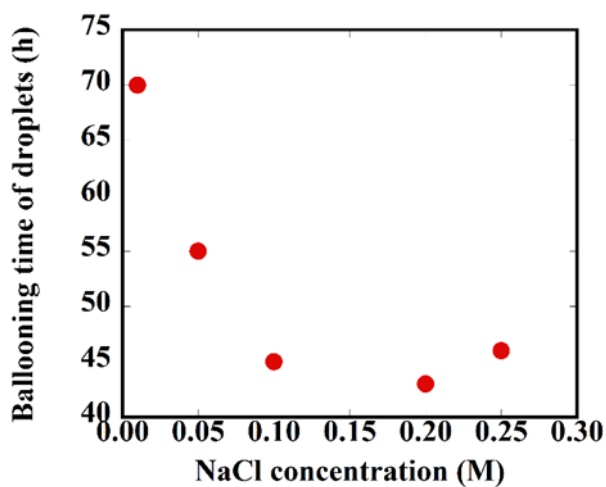


Figure. 5 Plots of the ballooning time as a function of NaCl concentration.

### 3-3-4 液滴の CLSM 観察

0.000, 0.010, 0.200 M の NaCl 濃度を添加した PS ラテックスで調製されたエマルションの液滴の断面を捉えた CLSM 画像を、調製からの経過時間の関数として Figure. 6 に示す。それらの画像から、PS ラテックスは、液滴である水内部ではなく連続相であるシリコーンオイルに分散していることが分かる。PS ラテックスのサスペンションとアミン基を有しない元々のシリコーンオイルとを攪拌し調製したエマルションは、調製直後に水とシリコーンオイルに完全に相分離し、PS ラテックスは水中に残ったままだった。つまり、水に分散している PS ラテックスを amine-シリコーンオイルと共に高速攪拌すると、PS ラテックスは、より親和性の高い amine-シリコーンオイルの方に移動し分散したと考えられる。

NaCl を添加していない PS ラテックスで調製したエマルションの場合、液滴径が増加すると、PS ラテックスは連続相中に分散したままで、液滴表面への吸着は観察されなかった。一方、0.010 M の NaCl 濃度を添加した PS ラテックスで調製したエマルションの場合、72 h 後における肥大化後の CLSM 画像から、PS ラテックスは液滴表面に規則的に配列して吸着することが分かる。ところが、肥大化前の 60 h における画像では、PS ラテックスはランダムに分布している。つまり、液滴の肥大化後に初めて、PS ラテックスは液滴表面に吸着することが分かる。そのような変化は、他の NaCl 濃度でも観察された。それゆえ、PS ラテックスの吸着によって液滴の肥大化が促進したことを示唆している。

エマルションの液滴径が増加する場合、オストワルド熟成<sup>12-14)</sup> と合一<sup>15-18)</sup> の二つのメカニズムが考えられている。非常に長い時間の定常状態を経てから PS ラテックスの吸着により短い時間での液滴の肥大化が観察されていることと、肥大化後に液滴が合一したような歪な形の液滴が観察されていること、水が amine-シリコーンオイルに溶けないことから、塩添加した PS ラテックスで調製したエマルションの肥大化挙動は、オストワルド熟成よりむしろ合一による液滴の成長であると考えられる。

Figure. 5 に示すように、その肥大化時間は、*cfc* 以下より *cfc* 以上の NaCl を添加した PS ラテックスを用いたエマルションの方が早かった。我々は、この *cfc* を境とした違いは、連続相に存在する PS ラテックスの凝集構造の違いによる拡散速度の減少に関連性があると考えている。それを明らかにするためには、粒子の吸着の時間的ダイナミクスを粒子の凝集に注目しながら、界面張力測定や CLSM 観察などによって明らかにする必要がある。

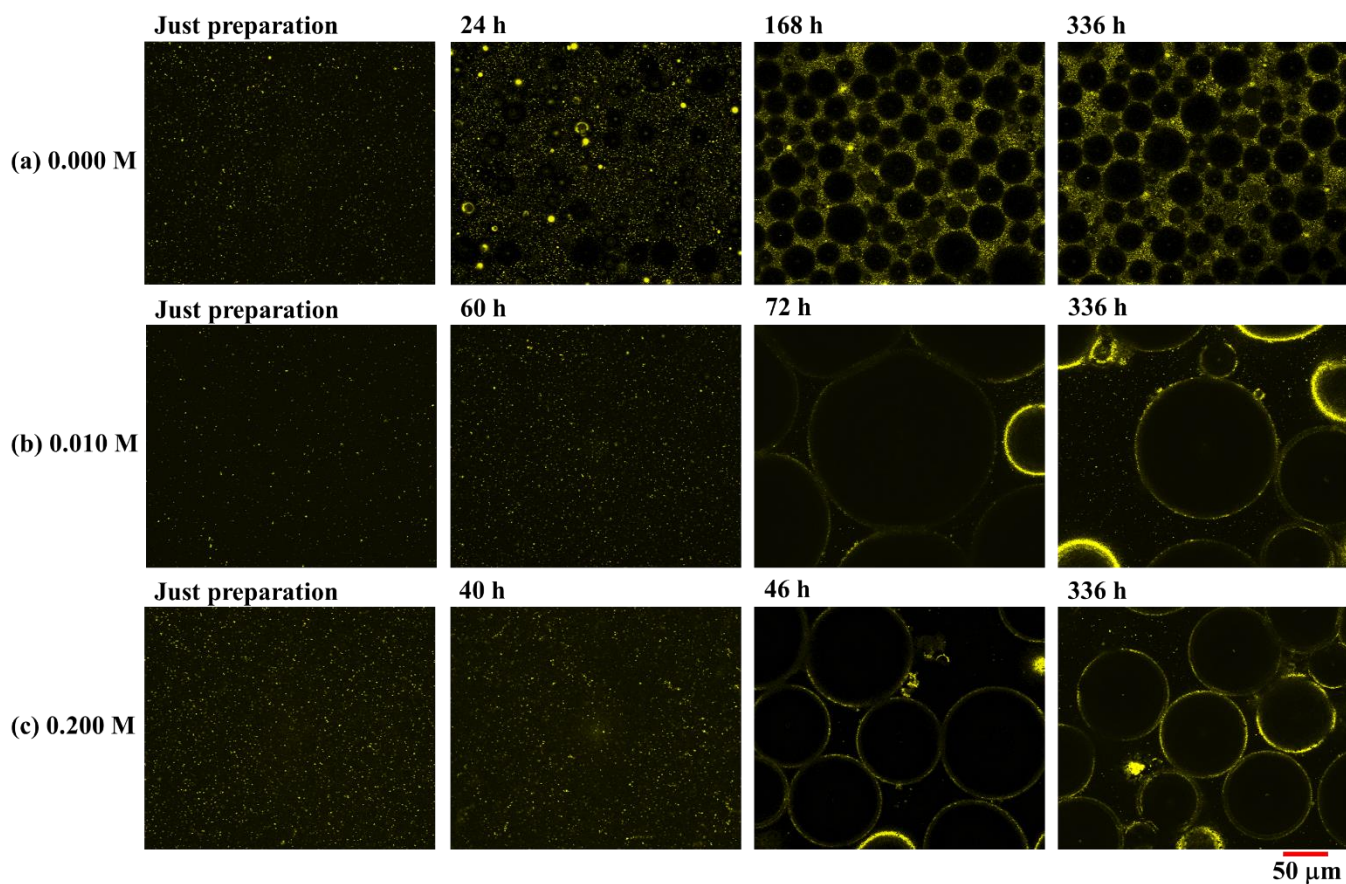


Figure. 6 CLSM images of droplet as a function of time elapsed since preparation for the Pickering emulsions in the presence of (a) 0.000, (b) 0.010, and (c) 0.200 M NaCl.

NaCl を添加した PS ラテックスで調製したエマルションは、PS ラテックスの吸着によって液滴径の増加に伴う不安定な状態に達した後に二相分離するのではなく、定常状態の液滴径に至り高い安定性を示すことが明らかになった。このエマルションの安定化の要因として、液滴間に粒子の三次元ネットワーク構造の形成の促進<sup>25, 26)</sup> が考えられる。そこで、

0.010、0.050、0.100、0.200、0.250 M の NaCl を添加した PS ラテックスで調製されたエマルションの液滴径が定常状態に十分に達した 336 h 後の液滴の CLSM 画像を Figure. 7 に示す。NaCl 濃度に依らず、それらのエマルションは、オイルによって容易に希釈ができることと、液滴が単独で安定化していることから、液滴間に PS ラテックス粒子の連続的な三次元ネットワーク構造を形成することによって安定化しているわけではないと考えられる。従って、液滴の安定化メカニズムを明らかにするには、以下に述べるように液滴間の凝集した粒子をより詳細に観察する必要がある。

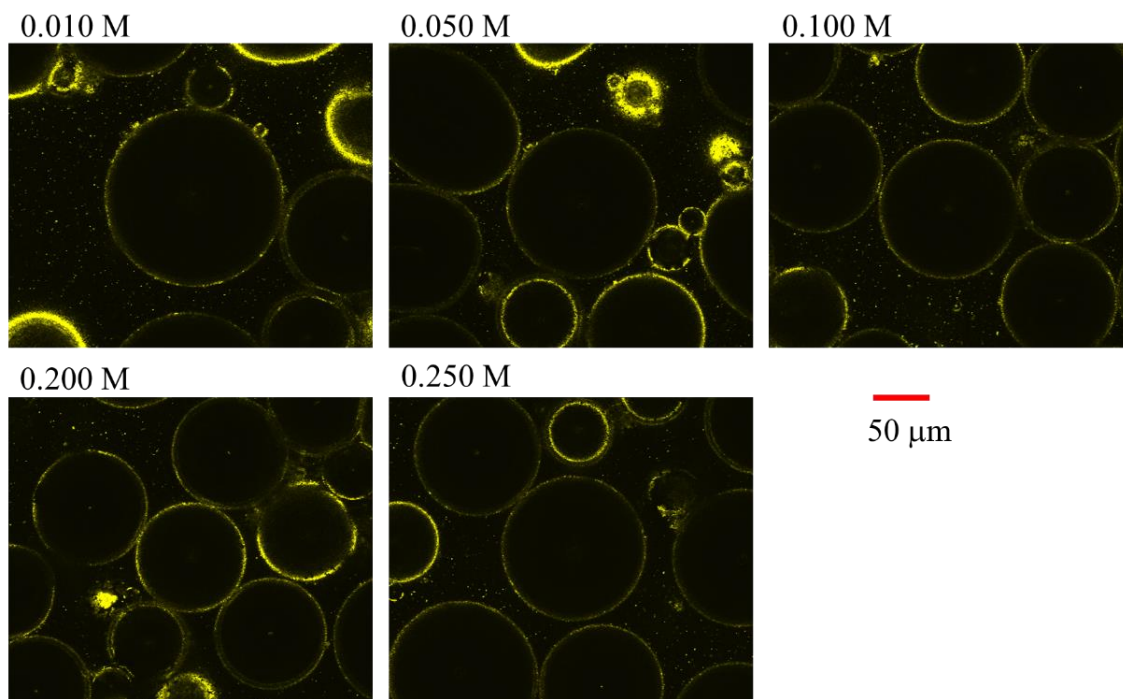


Figure. 7 CLSM images for droplets of the Pickering emulsions in the presence of NaCl concentration of (a) 0.010, (b) 0.050, (c) 0.100, (d) 0.200, and (e) 0.250 M for 336 h post preparation.

Figure. 7 の CLSM 画像の中央に存在する液滴に対して、スライス画像を重ね合わせることで得られた液滴表面に吸着した PS ラテックスの凝集構造を Figure. 8 に示す。塩を添加したサスペンションの系<sup>11)</sup>でよく知られるように、cfc 以下の NaCl を添加した PS ラテ

ックスで調製したエマルションは NaCl 濃度に関わらず、密に充填した凝集構造を、*cfc* 以上の場合は疎な凝集構造をそれぞれ液滴表面上に形成することが分かる。また、*cfc* 以下の NaCl を添加した PS ラテックスで安定化されたエマルションの液滴表面には明瞭なニュートンリングが観察され、液滴は球であることを意味する。一方、*cfc* を超える NaCl を添加した PS ラテックスを用いたエマルションの液滴表面のニュートンリングは、大きく歪んでいることから、粗い凝集構造を形成することと関連していると示唆される。それらの凝集構造を定量化するために、Figure. 9 に示すように、液滴表面の粒子の凝集構造に対して、画像処理ソフトウェアである ImageJ を用いて二値化画像を得た。二値化画像は、液滴表面に PS ラテックスの単粒子膜が形成されていることと、平面画像であることを仮定して画像解析を行った。画像解析として、ボックスカウント法によりフラクタル次元<sup>27)</sup>を求め、また、液滴表面を PS ラテックスが占める割合として表面被覆率を得た。これらのフラクタル次元や表面被覆率は、 $D_z$  と  $D_z$  の C.V.の値と共に、Table. 2 にまとめてある。*cfc* 以下の NaCl を添加した PS ラテックスで調製したエマルションは、表面被覆率が約 90%に至り、NaCl 濃度によらず一定であった。その値は、平面で剛体球が最密充填した際の充填率 91% とほとんど同じである。さらに、フラクタル次元は約 1.97 で、PS ラテックス粒子は、非常に密な凝集構造をとっていることを意味する。一方、*cfc* を超える NaCl を添加した PS ラテックスを用いたエマルションの表面被覆率とフラクタル次元は共に小さくなり、Figure. 8 で示したより疎な凝集構造を反映している。*cfc* 以下と比べ、*cfc* 以上の NaCl を添加した PS ラテックスを用いたエマルションは、液滴径が小さいことと、液滴表面における PS ラテックスの表面被覆率が低いことから、PS ラテックスの疎な凝集構造によってより効果的に安定化していると言える。Asao と Kawaguchi<sup>28)</sup>は、NaCl を添加し凝集構造を制御した単粒子膜の表面面積弾性率の周波数依存性を調査したところ、*cfc* 以下より *cfc* 以上の NaCl を添加した単粒子膜の方が、より固体的な粘弾性挙動を示すことを報告した。したがって、*cfc* 以下より *cfc* 以上の NaCl を添加した PS ラテックスを用いたエマルションの方が、液滴

表面により強固な PS ラテックスの吸着膜を形成するために高い安定性を示したと言える。

水液滴の単位質量あたりの PS ラテックスの吸着量 ( $Ad$ ) は、次式 (1) を用いて求めた。

$$Ad = \left( C \cdot A \cdot \frac{V_{PS}}{S_{PS}} \cdot \rho_{PS} \right) / (V_{Droplet} \cdot \rho_{water}) \quad (1)$$

$C$ は PS ラテックスの表面被覆率、 $A$ は  $Dz$  から求めた液滴 1 つ当たりの表面積、 $V_{PS}$ は PS ラテックス一つ当たりの体積、 $S_{PS}$ は水と amine-シリコンオイルとの界面における PS ラテックスの接触角が  $90^\circ$ と仮定したときの PS ラテックス一つ当たりの断面積、 $\rho_{PS}$ は PS ラテックスの密度、 $V_{Droplet}$ は  $Dz$  から求めた液滴一つあたりの体積、 $\rho_{water}$ は水の密度である。

こうして求められた PS ラテックスの吸着量を、Table. 2 に示す。cfc 以下の NaCl を添加した PS ラテックスを用いたエマルションにおける PS ラテックスの吸着量は、NaCl 濃度の増加と共に増加している。一方、cfc 以上の NaCl を添加した PS ラテックスを用いたエマルションにおける PS ラテックスの吸着量は、NaCl にほとんど依存しないことが分かる。それらの吸着量は、ポリマー吸着シリカや NaCl を添加したコロイダルシリカの三次元のネットワークによって安定化されたエマルションに比べて低い。また、 $Ad$ の値から、仕込み量の約 7 割の PS ラテックスが吸着し、連続相に残っている PS ラテックス粒子の数が少ないため、液滴間に連続的な PS ラテックスの凝集構造の形成が Figure. 7 で観察されなかったことも納得がいく。

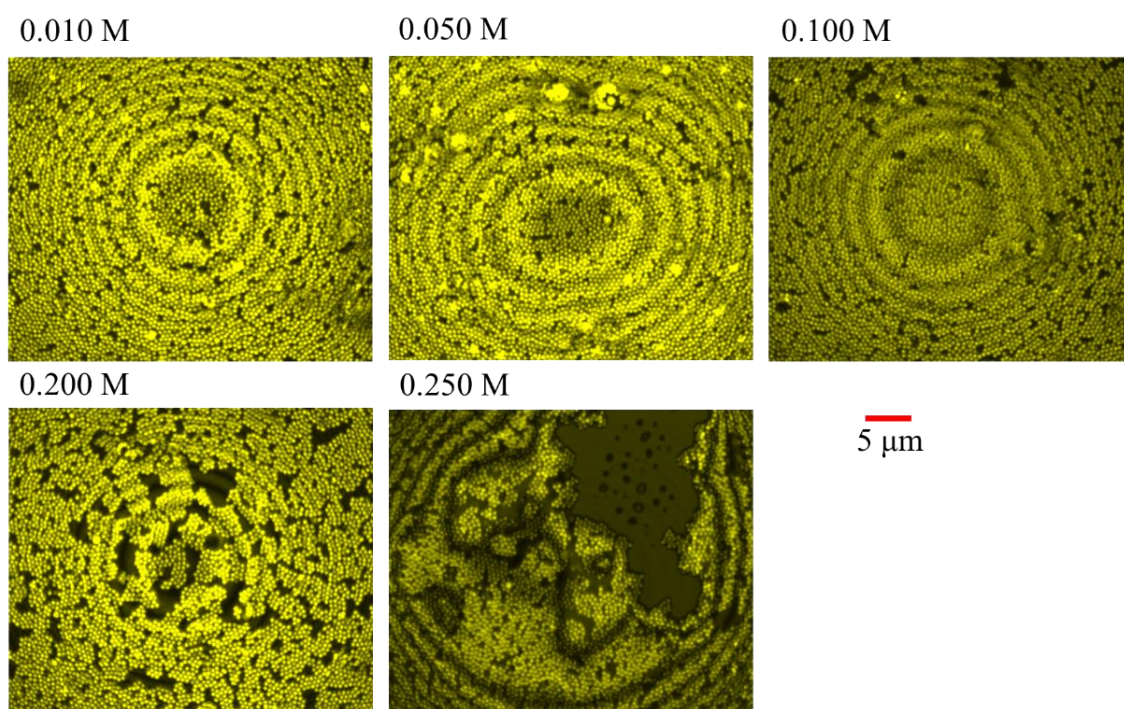


Figure. 8 CLSM images as the enlarged views of droplet surfaces for the Pickering emulsions in the presence of NaCl concentration of (a) 0.010, (b) 0.050, (c) 0.100, (d) 0.200, and (e) 0.250 M for 336 h post preparation.

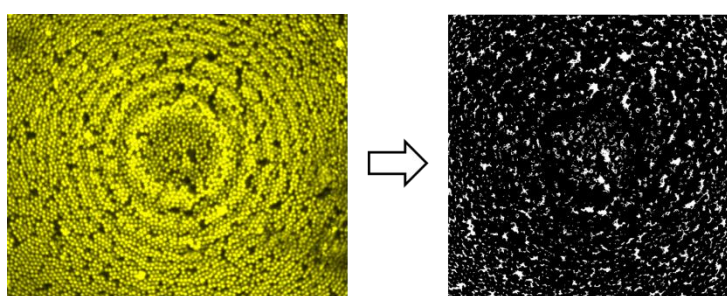


Figure. 9 Binary image (right) obtained from CLSM image (left) of droplet surface for the emulsion in the presence of 0.010 M NaCl concentration.

Table. 2 Characteristics of droplets for the Pickering emulsions in the presence of NaCl concentration of 0.010–0.250 M for 336 h post preparation; as Fractal dimension of PS latexes measured by box count methods, surface coverage of PS latexes on droplets, and amounts of adsorbed PS latexes were calculated from CLSM images of droplets in Figure 8.

NaCl concentration (M)	Dz ( $\mu\text{m}$ )	C.V. (%)	Droplet surface coverage (%)	Ad (mg/g)	Fractal dimension
0.010	127	72	85	6.0	1.96
0.050	109	64	85	7.0	1.95
0.100	96	58	88	8.2	1.96
0.200	90	57	73	7.3	1.92
0.250	91	52	70	7.0	1.85



### 3-4 結言

W/O 型の Pickering エマルションは、amine-シリコーンオイルと NaCl を添加した PS ラテックスのサスペンションを用いて調製された。エマルションの CLSM 画像によると、水に分散している PS ラテックスは、amine-シリコーンオイルと攪拌することで、まずは amine-シリコーンオイル中に移動し分散することが分かった。NaCl を添加した PS ラテックスで調製したエマルションの液滴径は、二日後に急速に増加し、その後、定常値に至った。そのような液滴の肥大化挙動は、液滴への PS ラテックスの吸着によって引き起こされた。さらに、cfc 以下の NaCl 濃度を添加した PS ラテックスで調製したエマルションは、いくつかの液滴が合わさったような歪な形の液滴が観察された。また、水は amine-シリコーンオイルに不溶である。それゆえ、液滴の肥大化挙動は、オストワルド熟成ではなく合一のメカニズムに基づいていると考えられる。さらに、液滴の肥大化する時間は、NaCl 濃度が高くなるにつれて早くなったが、0.1M 以上の NaCl を添加した PS ラテックスを用いたエマルションの場合は、ほとんど変わらなかった。また、NaCl を添加した PS ラテックスによって安定化されたエマルションの肥大化後の液滴表面の CLSM 画像から、cfc 以下の NaCl を添加した PS ラテックスは、RLA に基づき液滴周りに密な凝集構造を形成し、cfc 以上の NaCl を添加した PS ラテックスは、DLA に基づき、疎な凝集構造を形成することが分かった。cfc 以下と比べて cfc 以上の NaCl で凝集した PS ラテックスで安定化されたエマルションの方が、液滴径が小さく、液滴表面での PS ラテックスの被覆率が低いために、疎な凝集構造によって効果的に乳化されていると考えられる。

### 3 - 5 参考文献

- [1] B. P. Binks, T. S. Horozov, 2006, In *Colloidal Particles at Liquid Interfaces*, edited by B.P. Binks, and T.S. Horozov; Cambridge, UK: Cambridge University Press.
- [2] R. J. Mikula, V. A. Munoz, Characterization of emulsions and suspensions in the petroleum industry using cryo-SEM and CLSM. *Colloids Surf. A: Phys. Eng. Aspects* 174 (2000) 23-36.
- [3] E. S. Read, S. Fujii, J. I. Amalvy, D. P. Randall, S. P. Armes, Effect of Varying the Oil Phase on the Behavior of pH-Responsive Latex-Based Emulsifiers: Demulsification versus Transitional Phase Inversion. *Langmuir* 20 (2004) 7422-7429.
- [4] W. J. Frith, R. Pichot, M. Kirkland, B. Wolf, Formation, Stability, and Rheology of Particle Stabilized Emulsions: Influence of Multivalent Cations, *Ind. Eng. Chem. Res.* 47 (2008) 6434-6444.
- [5] M. Destribats, V. Lapeyre, E. Sellier, F. Leal-Calderon, V. Schmitt, V. Ravaine, Water-in-Oil Emulsions Stabilized by Water-Dispersible Poly(N-isopropylacrylamide) Microgels: Understanding Anti-Finkle Behavior. *Langmuir* 27 (2011) 14096-14107.
- [6] J. A. Juárez, C. P. Whitby, Oil-in-water Pickering emulsion destabilisation at low particle concentrations, *J. Colloid Interface Sci.* 368 (2012) 319-325.
- [7] L. L. Dai, S. Tarimala, C.-Y. Wu, S. Guttula, J. Wu, The Structure and Dynamics of Microparticles at Pickering Emulsion. *Scanning* 30 (2008) 87-95.
- [8] M. N. Lee, H. K. Chan, A. Mohraz, Characteristics of Pickering Emulsion Gels Formed by Droplet Bridging. *Langmuir* 28 (2012) 3085-3091.
- [9] B. P. Binks, S. O. Lumsdon, Pickering Emulsions Stabilized by Monodisperse Latex Particles: Effects of Particle Size. *Langmuir* 17 (2001) 4540-4547.
- [10] E. S. Read, S. Fujii, J. I. Amalvy, D. P. Randall, Armes, S. P. Effect of Varying the

Oil Phase on the Behavior of Varying the Oil Phase on the Behavior of pH-Responsive Latex-Based Emulsifiers: Demulsification versus Transitional Phase Inversion. *Langmuir* 20 (2004) 7422–7429.

[11] H. Stechemesser, B. Dobias, 2005, *Coagulation and Flocculation Second Edition*, edited by H. Stechemesser, B. Dobias, Surfactant science series 126, CRC Press.

[12] P. Taylor Ostwald ripening in emulsions. *Colloids Surf. A: Phys. Eng. Aspects* 99 (1995) 175–185.

[13] P. Taylor Ostwald ripening in emulsions: estimation of solution thermodynamics of the disperse phase. *Adv. in Colloid and Interface Sci.* 106 (2003) 261–285.

[14] A. Kabalnov, Thermodynamic and theoretical aspects of emulsions and their stability. *Curr. Opin. in Colloids Interface Sci.* 3 (1998) 270–275.

[15] B. P. Binks, 1998, In *Modern Aspects of Emulsion Science*; edited by B. P. Binks; Cambridge, UK: Hull University Press; pp. 1–74.

[16] F. L. Calderon, P. Poulin, Progress in understanding emulsion metastability and surface forces. *Curr. Opin. in Colloids Interface Sci.* 4 (1999) 223–230.

[17] I. Capek, Degradation of kinetically-stable o/w emulsions. *Adv. in Colloid and Interface Sci.* 107 (2004) 125–155.

[18] T. Futamura, M. Kawaguchi, Characterization of paraffin oil emulsions stabilized by hydroxypropyl methylcellulose. *J. Colloid Interface Sci.* 367 (2012) 55–60.

[19] R. Wiley, LIMITED COALESCENCE OF OIL DROPLETS IN COARSE OIL-IN-WATER EMULSIONS. *J. Colloid Interface Sci.* 9 (1954) 427–437.

[20] S. Arditty, C. P. Whitby, B. P. Binks, V. Schmitt, F. L. Calderon, Some general features of limited coalescence in solid-stabilized emulsions. *Eur. Phys. J. E* 11 (2003) 273–281.

- [21] T. Nallamilli, E. Mani, M. G. Basavaraj, A Model for the Prediction of Droplet Size in Pickering Emulsions Stabilized by Oppositely Charged Particles. *Langmuir* 30 (2014) 9336–9345.
- [22] C. L. Jiang, J. M. Séquaris, H. Vereecken, E. Klumpp, Effects of inorganic and organic and organic anions on the stability of illite and quartz soil colloids in Na<sup>-</sup>, Ca<sup>-</sup> and mixed Na–Ca systems. *Colloids Surf. A: Phys. Eng. Aspects* 415 (2012) 134–141.
- [23] K. M. Buettner, C. I. Rinciog, S. E. Mylon, Aggregation kinetics of cerium oxide nanoparticles in monovalent and divalent electrolytes. *Colloids Surf. A: Phys. Eng. Aspects* 366 (2010) 74–79.
- [24] H. J. Keh, T. H. Hsieh, Electrophoresis of a colloidal sphere in a spherical cavity with arbitrary zeta potential distributions and arbitrary double– layer thickness. *Langmuir* 24 (2008) 390–398.
- [25] T. B. J. Blijddenstein, W. P. G. Hendriks, E. van der Linden, T. van Vliet, G. A. van Aken, Control of Strength and Stability of Emulsion Gels by a Combination of Long– and Short–Range Interactions. *Langmuir* 19 (2003) 6657–6663
- [26] A. Kawazoe, M. Kawaguchi, Characterization of silicone oil emulsions stabilized by TiO<sub>2</sub> suspensions pre–adsorbed SDS. *Colloids Surf. A: Phys. Eng. Aspects* 392 (2011) 283–287.
- [27] J. Stankiewicz, Two-dimensional aggregation of polystyrene latex particles. *Phys. Rev. E* 47 (1993) 2663–2669.
- [28] H. Asao, M. Kawaguchi, Interfacial properties of core-shell polystyrene latex particle-monolayers spread at interfaces between air and aqueous NaCl solutions. 4<sup>th</sup> International Colloids Conference, Surface Design and Engineering, 15-18 June 2014, Madrid, Spain.

## 第4章 総括

本研究では、異なる濃度の塩を添加することで凝集構造を制御した固体粒子を用いて調製した Pickering エマルションの安定性について、固体粒子の凝集構造の違いの及ぼす影響をより深く理解することを目的とする。

第2章では、単一粒子として分散している親水性コロイダルシリカに異なる濃度のNaClを加えて、その凝集構造を制御して、Pickeringエマルションを調製し、そのキャラクターゼーションを検討した。一般に、 $c_{fc}$ 以下の塩濃度では、固体粒子はRLAに基づいて徐々に凝集を起こすために緻密な凝集構造を形成し、一方、 $c_{fc}$ 以上では、DLAに基づいて固体粒子は衝突と同時に急速に凝集を起こし、粗い凝集構造を形成することが知られている。0.300 M以上のNaClを添加したシリカサスペンションについて、DLS測定によって求めたシリカの平均粒子径が、NaCl濃度の増加と共に著しく増加したので、 $c_{fc}$ は0.300 Mと決定した。そこで、 $c_{fc}$ 前後のNaCl濃度に焦点を当て、NaCl濃度を変化させ、異なる凝集構造をもつシリカサスペンションをアジピン酸ジイソプロピルと乳化したPickeringエマルションを調製した。

得られたエマルションは、NaCl濃度に関係なくオイルを完全に乳化し、クリーミングにより時間経過と共に連続相である水は相分離した。 $c_{fc}$ 以外のNaClを添加したシリカで調製したエマルションの液滴径は、時間の経過と共に合一のために徐々に大きくなったが、エマルションの調製一週間以降の液滴径はほとんど変わらず、その液滴径のNaCl濃度に対する変化は乳化相中に占めるオイルの体積分率の変化と対応していた。エマルションの調製から二週間までの液滴径の増加の割合は、 $c_{fc}$ までNaCl濃度が増加するほど大きく減少し、 $c_{fc}$ を超えるとその割合はわずかに増加した。また、液滴表面積当たりのシリカの吸着量は、 $c_{fc}$ 以下より $c_{fc}$ 以上のNaClを添加したシリカで調製したエマルションの方が少ない。以上のことより、 $c_{fc}$ 以下のRLAによる緻密な凝集構造よりも、 $c_{fc}$ 以上のDLAに基づく疎な凝集構造の方が、液滴は効果的に安定化されていると言える。さらに、 $c_{fc}$ 以上のNaClを添加したシリカで調製したエマルションの降伏応力及び臨界ひずみは、NaCl濃度が高くなるほど大

きくなった。cfc以上では、NaCl濃度が増加するほど液滴表面積当たりのシリカの吸着量が増加していることを踏まえると、NaCl濃度の増加と共に、より液滴間にシリカの三次元ネットワーク構造の形成が促されていると考えられる。一方、cfc以下の0.100及び0.200 MのNaClで凝集したシリカで調製したエマルションの応力-ひずみ曲線のプラトー領域で、オイル液滴の流動がせん断流動下で繰り返し止まるような挙動が観察された。その挙動は、いわゆるシアバンディングと呼ばれるせん断誘起の不安定性を表すものと考えられる。cfc以上の濃度になると流動曲線は大きく異なり、シアバンディングも示さなかったことから、レオロジー挙動は、液滴間に形成されるシリカの凝集構造に強く依存していると考えられる。

第3章においては、amine-シリコーンオイルとNaClを添加したPSラテックスのサスペンションから調製されたPickeringエマルションについて、キャラクタリゼーションを行った。NaClを添加したPSラテックスのサスペンションのDLS測定から求めた平均粒径値と、ELS測定から求めたゼータ電位のNaCl濃度依存性から、cfcは0.200 Mであると決定した。特に、cfc前後のNaCl濃度のPSラテックスで調製したエマルションについて、液滴表面に吸着したPSラテックスの凝集構造をCLSMで直接観察し定量化した。PSラテックスと周りとの屈折率の差が大きいため、染色剤を用いず反射光を検出することでPSラテックスの配置を液滴の断層図として得ることができた。

NaCl添加により凝集したPSラテックスを用いて調製したエマルションの液滴径は、調製直後からほとんど変化なく、二日目以降に急に増加し、その数時間後には変化がなく定常状態に至った。このように液滴径の増大する過渡現象は、液滴の肥大化挙動である。エマルションの液滴のCLSM観察によると、水に分散したPSラテックスは、エマルション調製時の攪拌によって、amine-シリコーンオイル中にほとんど移動した。NaClを添加したPSラテックスで調製したエマルションの液滴の肥大化前後で、PSラテックスによって液滴表面が覆われていたので、液滴の肥大化挙動は、PSラテックスの吸着によって引き起こされた

と考えられる。液滴の肥大化が起きる時間は、NaCl 濃度が大きくなるにつれて短くなり 0.100 M 以上で定常値に至った。また、液滴の肥大化後のエマルションにおける液滴表面の CLSM 画像によると、PS ラテックスの凝集メカニズムの違いによって、cfc 以下の NaCl 濃度では PS ラテックスの密な凝集構造が、cfc 以上では疎な凝集構造が形成されることによって安定化されていることを確認した。NaCl で凝集したシリカが液滴間にネットワーク構造を形成することで安定化されたエマルションに比べて、オイル液滴の質量あたりの吸着量は少ない。さらに、PS ラテックスの仕込み量の約 7 割が吸着し、液滴間に連続的な構造を形成しなかったが、その高い吸着量が水の完全乳化が実現したと言える。また、cfc 以下より cfc 以上の NaCl で凝集した PS ラテックスによって安定化されたエマルションの方が、液滴径や PS ラテックスの被覆率は小さいけれども、DLA による PS ラテックスの疎な凝集構造の方が、液滴を効果的に安定化していると考えられる。

## 研究業績

### 関連論文

[1] T. Fuma, M. Kawaguchi, Rheological responses of Pickering emulsions prepared using colloidal hydrophilic silica particles in the presence of NaCl. *Colloids Surf. A: Phys. Eng. Aspects* 465 (2015) 168–174

[2] T. Fuma, M. Kawaguchi, Ballooning behavior of droplet sizes in Pickering emulsions prepared by flocculated PS latexes. *Journal of Dispersion Science and Technology* (accepted).

### その他

[1] 夫馬猛志、川口正美、「PS ラテックスで調製した Pickering エマルションの合一」第 61 回高分子年次大会、予稿集 p. 980、2012/5/31

[2] 夫馬猛志、川口正美、「PS ラテックスで調製した Pickering エマルションの安定性」第 62 回高分子年次大会、予稿集 p. 737、2012/5/29

[3] 夫馬猛志、川口正美、「異なる凝集構造をもつ PS ラテックスで調製した Pickering エマルションの液滴表面の CLSM 観察」第 64 回コロイドおよび界面化学討論会、予稿集 p. 980、2013/9/19

[4] Takeshi Fuma, Masami Kawaguchi, “Ballooning behavior of droplets in Pickering emulsions prepared by flocculated PS latexes” 4<sup>th</sup> International Colloids Conference, Surface Design and Engineering, 16 June 2014, Madrid, Spain.



## 謝辞

本研究を進めるにあたり、川口正美教授のもと、貴重なご指導、ご助言を賜りましたことを深く感謝申し上げます。その適切な指導により幾度かの岐路や困難に向き合うことができました。その一つ一つが私にとってかけがえのない経験です。また、鳥飼直也准教授、野村伸志助教、山本みどり技官から、貴重なご指導、ご助言を賜りましたことを深く感謝いたします。多くの方の意見を頂けたことは、研究の進展に大いに役立ちました。そして、CLSMを用いるにあたり三重大学医学部の小川覚技官のもと丁寧なご指導を賜りましたことを深く感謝いたします。三重大学大学院後期課程の3年間を支えていただいた両親と有機素材化学研究室のメンバーに深く感謝申し上げます。