

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 6 月 20 日現在

機関番号：82706

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2013～2015

課題番号：25410103

研究課題名(和文) 超臨界水の特性を利用したボトムアップのナノ乳化手法

研究課題名(英文) Bottom-up Formation of Nanoemulsions by Using Supercritical Water

研究代表者

出口 茂 (DEGUCHI, Shigeru)

国立研究開発法人海洋研究開発機構・海洋生命理工学研究開発センター・研究開発センター長

研究者番号：40344296

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,900,000円

研究成果の概要(和文)：1)ドデカンの超臨界水溶液を急激に相分離させることで、1-10体積%のドデカンを超微細油滴として含むナノエマルジョンを調製することに成功した。2)従来のトップダウン乳化とは大きく異なり、MAGIQで得られた油滴の大きさが乳化剤の種類に強く依存することを見出した。さらに乳化剤の疎水性が高いほど油滴のサイズが小さくなる傾向を見出した。3)ヘキサデカンのナノエマルジョンを融点以下で保存すると、ヘキサデカンが水中で異方性を持って結晶成長する新奇な現象を見出した。4)株式会社AKICOと共同でナノエマルジョン製造装置を共同開発し、2016年4月より販売を開始した。

研究成果の概要(英文)：1) Nanoemulsions containing ultra-fine droplets of 1-10 vol% dodecane were successfully obtained by inducing phase separation of homogeneous solutions of dodecane in supercritical water. 2) Unlike conventional top-down emulsification processes, the size of oil droplets that were generated by MAGIQ depended very much on the type of emulsifiers used. Moreover, smaller droplets were obtained when hydrophobic emulsifiers were used. 3) Anisotropic growth of hexadecane droplets to rod- or disc-shaped particles were found when its nanoemulsions were stored at temperatures below its freezing point. 4) A commercial instrument for manufacturing nanoemulsions by MAGIQ has been developed with AKICO Corporation.

研究分野：コロイド・界面化学

キーワード：ナノエマルジョン ボトムアップ 自己組織化 超臨界水 熱水噴出孔

1. 研究開始当初の背景

水と油は互いに混ざり合わない物質の典型例である。しかしながら、一方を微細な液滴として他方に分散した乳化物(エマルジョン)を調製する技術は、食品、化粧品、インク、医薬品など広範な産業分野で大変重要な基盤技術である。通常の乳化物の調製はトップダウン方式であり、水/油/乳化剤の混合物に繰り返し剪断を加えることで、粗大液滴を微細化して調製される(図1上)。しかしながら、液滴サイズの減少につれて加えたエネルギーが熱として散逸するようになり、微細化効率は著しく低下する。

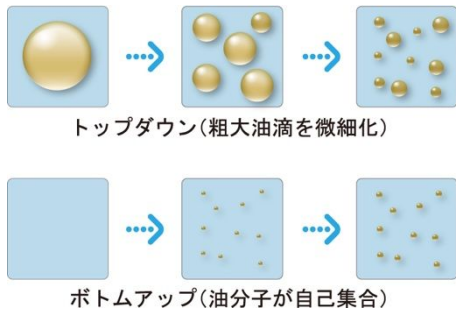


図1 . トップダウン(上)とボトムアップ(下)による微細油滴の生成

エマルジョンはまた、ボトムアップ方式でも調製できる(図1下)。例えば水と2,6-ルチジンの混合物は34.1 に下限臨界温度(LCST)を有し、低温では均一混合、高温では二相分離する。水/ルチジンの均一溶液を加熱して相分離を誘起すると、核形成/成長によってルチジン(組成によっては水)の液滴が生成するが、その際に乳化剤を添加しておく、エマルジョンが得られることが報告されている。しかしながら同様の温度に依存した相挙動を示す系は限られており、水/炭化水素の混合物など、一般的に乳化の対象とされる実験系には適用できない。

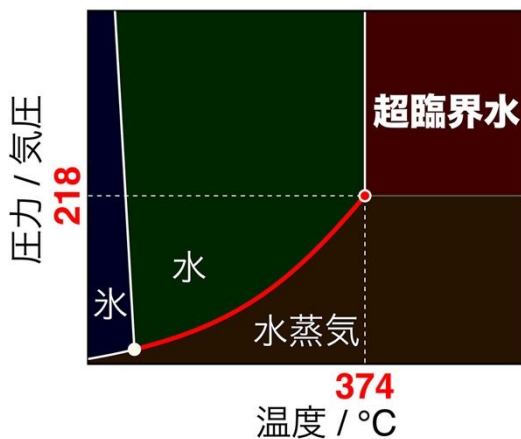


図2 . 水の状態図

そこで申請者らは高温・高圧の超臨界状態($T_c = 374^\circ\text{C}$ 、 $P_c = 22.1 \text{ MPa}$)で水が様々な炭化水素と任意の割合で相溶することに着目し、高温・高圧下でのドデカン/水混合物を急冷し、

急激に相分離させることによってドデカン^①を微細な油滴として水中に析出させることを着想した。流通型装置を流用して予備的な検討を行ったところ、ドデカン^①を平均直径61 nmの超微細油滴として水に分散したナノエマルジョンを10秒以内という極めて短い時間で調製できることを見出し、本研究課題のコンセプトを実証した。

2. 研究の目的

申請者らがMAGIQ (eMulsification from hydrothermal homogeneous solution Induced by Quenching)と名付けた、超臨界水の特異な性質を利用したボトムアップの全く新しいナノ乳化手法を確立するとともに、微粒子合成などMAGIQの発展的応用を追求することを目的として、主として汎用性の検証、油滴形成メカニズムの解明に焦点を絞って研究を進めた。

3. 研究の方法

MAGIQによる乳化は、全て流通型の装置を用いて行った(図3)。トップダウンによるエマルジョン調製には、新規に購入した高圧ホモジナイザーを使用した。油にはドデカンとヘキサデカンを、また乳化剤には4種の非イオン性界面活性剤(Brij 97、Brij 98、Tween 20、Tween 80)をそれぞれ使用した。得られたエマルジョン中の油滴サイズは動的光散乱法により評価した。

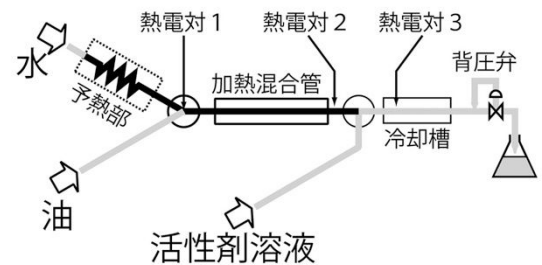


図3 . 実験に用いた流通型装置の概略図

4. 研究成果

(1) MAGIQの汎用性の検証

本研究開始までは、1体積%のドデカンをBrij 97を乳化剤に用いて乳化する系に絞って実験を行ってきた。しかしながら超臨界水とドデカンが任意の割合で相溶するという相挙動を利用したMAGIQによる乳化は、原理的には任意の体積分率のドデカンを乳化できると考えられる。

そこでドデカンの体積分率を変化させて乳化を行った。水とドデカンの混合温度などの乳化条件は、1体積%ドデカンを乳化した際に最も小さな油滴が得られた条件に固定した。0.5、2、10体積%のドデカンを乳化したところ、いずれの場合でもナノエマルジョンが得られた。得られた油滴サイズはBrij 97の濃度に依存し、最小油滴サイズを与えるBrij

97 濃度はドデカン量とともに増加することがわかった。これらの結果をまとめた論文は、*Angewandte Chemie International Edition* 誌に掲載された。論文は高く評価され、掲載時にはジャーナルからプレスリリースが出されるとともに、熱水噴出孔の写真が掲載号の裏表紙に採択された。また海洋研究開発機構からもプレスリリースを行なった。その結果、日刊工業新聞、日経産業新聞、および国内外のオンラインメディアに関連記事が掲載された。



図4 . MAGIQ 論文掲載号の裏表紙

(2) 油滴形成メカニズムの解明

トップダウンの乳化では、乳化剤には油水界面の界面張力を低下させ粗大油滴の微細化を促進する、油滴を安定化する、という2つの役割がある。一方、油滴形成が相分離によって進行するボトムアップのMAGIQでは、乳化剤の役割は後者のみである。トップダウンとボトムダウンの乳化における乳化剤の役割の差をより明確にするために、MAGIQと高圧ホモジナイザーによって、Brij 97、Brij 98、Tween 20、Tween 80の4種の乳化剤を用いて1体積%のドデカンをナノ乳化した。トップダウン乳化では、乳化剤の種類によらず直径120 nm程度のナノ油滴が得られたのに対し、MAGIQで得られた油滴の大きさは、用いる乳化剤の種類に強く依存して60 nmから180 nmの間で変化した。さらにMAGIQで得られた油滴のサイズと乳化剤のHLBとの間に相関関係が存在し、乳化剤のHLBが小さい(疎水性が高い)ほど生成する油滴のサイズは小さかった。相分離直後に生成した油滴の表面に、乳化剤分子が吸着して安定化に至ることを示唆する結果だと考えられる。

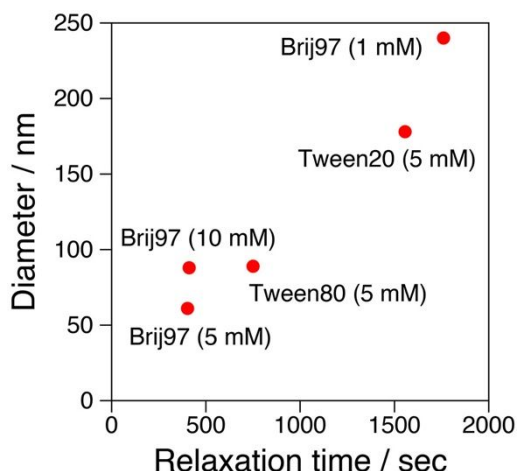


図5 . 乳化剤のHLBと油滴サイズの相関

(3) ヘキサデカンの異方性結晶成長

ヘキサデカンのナノエマルジョンをヘキサデカンの融点(18)以下で保存した際に、ヘキサデカンが水中で異方性を持って結晶成長するという新奇な現象を見出した。炭化水素の結晶化過程では、分子の長軸周りの回転の自由度が凍結していない回転相と呼ばれる準安定相が過渡的に現れることが知られている。通常、回転相の寿命は数分程度であるが、ナノエマルジョン化したヘキサデカンでは、X線回折実験によって回転相が1か月以上にわたって安定に存在していることがわかった。ナノサイズの油滴では、界面効果による結晶成長の阻害が極めて顕著になるものと推察される。

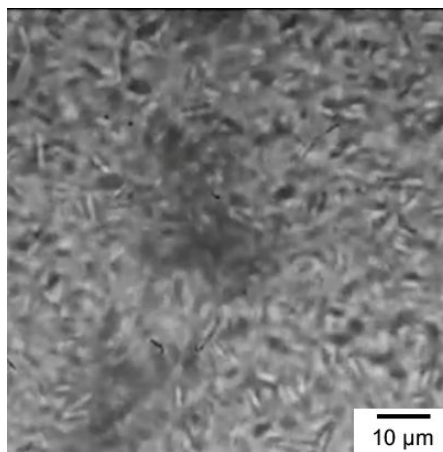


図6 . C₁₆ナノエマルジョンを4 で10日間保存することで形成された異方性粒子を含む水分散液の光学顕微鏡像。

(4) 乳化装置の開発

産業界へのMAGIQ技術の普及を目的に、株式会社AKICOと共同でナノエマルジョン製造装置の共同開発を行った。高温・高圧機器に関する特別な専門知識がなくても超臨界水を安全に取り扱える装置の開発を完了し、2016年4月より販売を開始した。



図7．株式会社 AKICO と共同開発したナノエマルジョン製造装置「SFW-E40S」。

5．主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

〔雑誌論文〕(計9件)

1. 木下圭剛、出口 茂、深海熱水噴出孔にヒントを得たボトムアップのナノ乳化プロセス、ケミカルエンジニアリング、査読無、61, 34-39 (2015)
2. 出口 茂、超臨界水中でのコロイド科学、オレオサイエンス、査読無、16, 81-88 (2015)
3. 木下圭剛、出口 茂、ナノエマルジョンの短時間での効率的作成手法の実際、Cosmetic Stage、査読無、9, 54-58 (2015)
4. 木下圭剛、出口 茂、超臨界水が示す特異な性質を利用した“魔法”のナノ乳化技術、色材協会誌、査読無、88, 21-24 (2015)
5. 出口 茂、椿 玲未、木下圭剛、海洋・深海生命圏での生存戦略に着目した機能性材料の開発、工業材料、査読無、63, 60-63 (2015)
6. 出口 茂、オカッパリ深海研究、豊田研究報告、査読無、67, 127-130 (2014)
7. Shigeru Deguchi, Nao Ifuku, Bottom-up Formation of Dodecane-in-Water Nanoemulsions from Hydrothermal Homogeneous Solutions, Angewandte Chemie International Edition, 査読有, 52, 6409-6412 (2013). doi:10.1002/anie.201301403
8. 出口 茂、超臨界水を利用した魔法のナノ乳化プロセス、Cosme Tech Japan, 査読無, 3, 26-31 (2013)
9. 出口 茂、フランクザッパはコロイドカイメン化学の夢を見るか?、Colloid and

Interface Communication, 査読無, 38, 47-48 (2013)

10. 出口 茂、極限環境にインスピレーションを得たナノ乳化プロセス、月刊ファインケミカル, 査読無, 42, 10-16 (2013)

〔学会発表〕(計30件)

1. Keigo Kinoshita, Shigeru Deguchi, Deep-Sea Inspired Process for Bottom-up Production of Nanoemulsions, Formula VIII, 2016年7月6日, Barcelona (Spain)
2. Keigo Kinoshita, Shigeru Deguchi, Bottom-up Formation of Nanoemulsions under Conditions Mimicking Deep-Sea Hydrothermal Vents, 21st International Symposium on Surfactants in Solution, 2016年6月6日, Jinan (China)
3. Keigo Kinoshita, Shigeru Deguchi, Bottom-up Formation of Nanoemulsions from Hydrothermal Homogeneous Solutions of Oil in Water, EMN Meeting on Droplets 2016, 2016年5月10日, San Sebastian (Spain)
4. Shigeru Deguchi, Pressure-Dependent Structural Change of 2D Colloidal Array in Supercritical Ethanol, 3rd International Mini-Symposium on Surface Forces, 2016年1月25日, 東北大学(宮城県仙台市)
5. Keigo Kinoshita, Youhei Kawabata, Daiki Ishiwata, Atsuki Kajimura, Yukishige Kondo, Tadashi Kato, Shigeru Deguchi, Anisotropic Growth of Hexadecane Nanodroplets to Crystalline Rod-Shape Particles, 第25回日本MRS年次大会, 2015年12月8日, 横浜市開港記念会館(神奈川県横浜市)
6. Keigo Kinoshita, Shigeru Deguchi, MAGIQ: Novel Bottom-up Process for Making Nanoemulsions, 6th Asian Conference on Colloid and Interface Science, 2015年11月25日, アルカス佐世保(長崎県佐世保市)
7. Keigo Kinoshita, Shigeru Deguchi, Bottom-up Emulsification under Conditions Mimicking Deep-Sea Hydrothermal Vents, Western Pacific Colloid Meeting 2015, 2015年11月18日, Siem Reap (Cambodia)
8. Keigo Kinoshita, Youhei Kawabata, Daiki Ishiwata, Atsuki Kajimura, Yukishige Kondo, Tadashi Kaot, Shigeru Deguchi, Anisotropic Growth of Nano-Sized Hexadecane Crystals in Water, Western Pacific Colloid Meeting 2015, 2015年11月18日, Siem Reap (Cambodia)
9. Shigeru Deguchi, Soft Materials under Extreme Conditions Mimicking Deep-Sea Hydrothermal Vents, 4th Nagoya Biomimetics International Symposium, 2015年10月30日, WINC Aichi (愛知

- 県名古屋市)
10. 出口 茂、熱水噴出孔を模擬した化学反応場でのソフトマテリアルの生成、第56回中海海底工学フォーラム、2015年10月16日、東京大学大気海洋研究所(千葉県柏市)
 11. 梶村淳紀、木下圭剛、川端庸平、近藤行成、加藤 直、出口 茂、ナノエマルジョン中のヘキサデカンが示す異方性結晶成長、第5回CSJ化学フェスタ、2015年10月14日、タワーホール船堀(東京都江戸川区)
 12. Shigeru Deguchi, Self-Assembly in the Extreme Environments Deep below the Waves, iCeMS International Symposium Hierarchical Dynamics in Soft Materials and Biological Matter, 2015年9月24日、京都大学(京都府京都市)
 13. 木下圭剛、本郷一秋、小林隆三、出口 茂、MAGIQを利用した流通型ナノ乳化装置の開発、2015年9月12日、鹿児島大学(鹿児島県鹿児島市)
 14. 木下圭剛、石渡大貴、梶村淳紀、川端庸平、加藤 直、近藤行成、出口 茂、ナノ空間に閉じこめたヘキサデカンが示す異方性結晶成長、第66回コロイドおよび界面化学討論会、2015年9月12日、鹿児島大学(鹿児島県鹿児島市)
 15. Keigo Kinoshita, Shigeru Deguchi, Bottom-up Process for Making Nanoemulsions by Using Supercritical Water, International Conference of Colloids and Interface Science, 2015年7月24日、Taipei (Taiwan)
 16. 出口 茂、MAGIQ 乳化 油ノ超臨界水均一溶液の相分離を利用したボトムアップのナノ乳化、第61回日本油化学会界面化学部会秋季セミナー、2014年11月4日、花王株式会社品川研修所(東京都港区)
 17. 木下圭剛、石渡大貴、伊福菜穂、近藤行成、出口 茂、超臨界水を用いたボトムアップのナノ乳化技術とトップダウン法との比較、2014年色材研究発表会、2014年10月23日、名古屋市工業研究所(愛知県名古屋市)
 18. 石渡大貴、木下圭剛、伊福菜穂、近藤行成、出口 茂、MAGIQ 乳化：超臨界水を用いたボトムアップのナノ乳化とトップダウン法との比較、第4回CSJ化学フェスタ、2014年10月16日、タワーホール船堀(東京都江戸川区)
 19. 出口 茂、オカッパリで挑む深海研究～極限環境生物圏にインスパイアードされたソフトマテリアルの創生～、関西大学先端科学技術推進機構講演会、2014年10月3日、関西大学(大阪府吹田市)
 20. 木下圭剛、石渡大貴、伊福菜穂、近藤行成、出口 茂、MAGIQ 乳化と高圧乳化：ナノ乳化におけるボトムアップ手法と
- トップダウン手法の比較、第65回コロイドおよび界面化学討論会、2014年9月5日、東京理科大学(東京都新宿区)
21. 出口 茂、深海の極限環境にヒントを得たボトムアップのナノ乳化手法、2014年油化学若手の会サマースクール、2014年7月30日、あいち健康プラザ(愛知県知多郡)
 22. Keigo Kinoshita, Daiki Ishiwata, Nao Ifuku, Shigeru Deguchi, Nanoemulsion Formation via Bottom-up Approach Using Supercritical Water, NIMS Conference 2014, 2014年7月2日、つくば国際会議場(茨城県つくば市)
 23. Shigeru Deguchi, Nao Ifuku, Keigo Kinoshita, MAGIQ Process: Bottom-up Formation of Nano-Sized Oil Droplets in Water, 20th International Symposium on Surfactants in Solution, 2014年6月23日、Coimbra (Portugal)
 24. 出口 茂、深海の極限環境に着想を得たボトムアップのナノ乳化技術、日本化粧品技術社会第265回学術講演会、2014年3月11日、学士会館(東京都千代田区)
 25. 出口 茂、高温・高圧環境下での水の特性を利用したボトムアップのナノ乳化手法、第14回コスメティックサイエンスシンポジウム、2014年2月28日、太陽化学本社(東京都港区)
 26. 出口 茂、陸っぱり深海研究、第6回豊田理研談話会、2014年1月16日、豊田理化学研究所(愛知県長久手市)
 27. 出口 茂、熱水噴出孔の物理化学、首都大第226回化学コロキウム、2013年11月22日、首都大学東京(東京都八王子市)
 28. 出口 茂、超臨界水の特性を利用したボトムアップのナノ乳化プロセス、第64回コロイドおよび界面化学討論会、2013年9月18日、名古屋工業大学(愛知県名古屋市)
 29. Shigeru Deguchi, Bottom-up Process for Making Nanoemulsions Inspired by Extreme Environments in the Deep Sea, International Conference on "Aqua Incognita" – The Florentine Debate, 2013年7月15日、Florence (Italy)
 30. Shigeru Deguchi, Bottom-up Nanoemulsification of Hydrocarbons in Water from Hydrothermal Homogeneous Solutions, 87th ACS 2013 Colloid & Surface Symposium, 2013年6月25日、Riverside (USA)
- 〔図書〕(計3件)
1. 出口 茂、講談社、光散乱法の基礎と応用、2014、336
 2. Shigeru Deguchi, Sada-atsu Mukai, Springer, Near-Critical and Supercritical

Water and Their Applications for Biorefineries, 2014, 474

3. Shigeru Deguchi, Keigo Kinoshita, Takaaki Kubota, Connor Court Publishing, Aqua Incognita: Why Ice Float on Water and Gallileo 400 Years on, 2014, 497

〔その他〕

深海底から噴き出す熱水にヒントを得てナノテクノロジーを開発

http://www.jamstec.go.jp/j/about/press_release/20130514_2/

深海の極限環境にヒントを得た乳化装置の共同開発に着手～MAGIQ 技術の普及に期待～

http://www.jamstec.go.jp/j/about/press_release/20150603/

深海の極限環境にヒントを得たナノ乳化装置の販売を開始

http://www.jamstec.go.jp/j/about/press_release/20160119/

6．研究組織

(1)研究代表者

出口 茂 (DEGUCHI, Shigeru)

国立研究開発法人海洋研究開発機構・海洋生命理工学研究開発センター・研究開発センター長

研究者番号：40344296

(2)研究分担者

木下 圭剛 (KINOSHITA, Keigo)

国立研究開発法人海洋研究開発機構・海洋生命理工学研究開発センター・ポストドクトラル研究員

研究者番号：20710073