

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 6 月 2 日現在

機関番号：15301

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2013～2015

課題番号：25420802

研究課題名(和文) 対イオンのScreening効果を利用した油水界面の安定化

研究課題名(英文) Stabilization of oil-water interface by screening effect with counterion

研究代表者

押谷 潤 (Oshitani, Jun)

岡山大学・自然科学研究科・准教授

研究者番号：70314656

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 4,000,000円

研究成果の概要(和文)：まず界面活性剤濃度を変化させ、種々の塩添加を行い対イオンのScreening効果とエマルションの安定性の関係を検討し、特に塩の種類により違いが見られる興味深い結果が得られた。一方、現在、産業界でのニーズが高まっているSurfactant-freeエマルションの安定性に対するpHの影響を検討し、対イオンとなるH<sup>+</sup>の量が多い酸性域ではゼータ電位の絶対値の低下に伴い相分離が顕著となることが明らかとなった。これらの結果は、対イオンによるScreening効果というよりミクロな現象がエマルションの安定性に大きく影響を及ぼすことを示しており、得られた成果は工学的に有用であると考えられる。

研究成果の概要(英文)：Stabilization of oil-water interface by screening effect with counterion was investigated in this study. The stabilization was evaluated using O/W emulsion by changing the surfactant concentration with addition of various salts. It was found that the stabilization is dependent on the kind of counterion; the hydration of the counterion relates to the stability. The stability of surfactant-free O/W emulsion was also evaluated based on the screening effect with proton by changing pH. Stable emulsion is formed at high pH without using the surfactant, but phase separation is remarkable at low pH. The low stability at low pH is caused by the fact that large amount of proton enhances the screening effect, which results in that the surface charge is reduced and electrostatic repulsion between the oil droplets is also reduced. The microscopic effect on the stability of emulsion was clarified by this research. These results will contribute to manufacturing of colloidal products.

研究分野：コロイド化学工学

キーワード：Screening効果

### 1. 研究開始当初の背景

油滴を水中に分散させた O/W エマルションや水滴を油中に分散させた W/O エマルションは、我々の生活において、食品、化粧品、医薬品などとして利用されている。エマルションを製造する際、単に水と油を混ぜ合わせるだけでは、水と油が上下相に相分離するため、それを避けるために製造時に界面活性剤が加えられる。

界面活性剤は、油と水の界面に存在することで界面張力を小さくし、その結果、安定した油水界面が形成され、相分離することなくエマルションが製造される。この界面活性剤の働きは、界面張力という油水界面のマクロな物性と関連するが、よりミクロな観点での界面活性剤の働きは十分に解明されていないのが現状である。

### 2. 研究の目的

以上の背景のもと筆者は、対イオンの Screening 効果に注目した。図 1 に示すように、油水界面において界面活性剤は親水基を水側に、疎水基を油側に向けて存在する。親水基は電荷を持つために互いに静電的に反発しあい、このままでは安定した油水界面が形成されないために、親水基とは反対の電荷を持つ対イオンがその静電反発を抑えることで (対イオンの Screening 効果) 油水界面が安定化されるのではないかと筆者は考えた。一見、当たり前のように思われる考え方であるが、既往の油水界面に関する研究を調査したところ、この考え方を実験的に証明した例は見られなかった。そこで本研究では、一般的な界面活性剤 (ラウリル硫酸ナトリウム) (以下、SDS と呼ぶ) を含むエマルションを対象に SDS 濃度を変化させ種々の塩添加を行い対イオンの Screening 効果とエマルションの安定性の関係を検討すると共に、現在、産業界でのニーズが高まっている界面活性剤無添加 (Surfactant-free) のエマルションにおいて pH を変化させプロトン ( $H^+$ ) を対イオンとして同様の検討を行った。

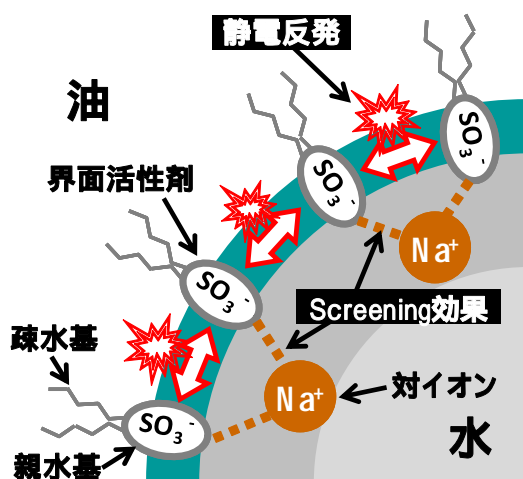


図 1 油水界面における対イオンの Screening 効果

### 3. 研究の方法

#### (1) エマルションの安定性への界面活性剤濃度と塩添加の影響

SDS 濃度が 0.01、0.1、0.2、0.3、0.4、0.5、1mM の水溶液を用意し、さらに塩として LiCl、NaCl、KCl、RbCl、CsCl を 100mM となるように添加した。なお、塩無添加の SDS 水溶液も比較対象として用意した。これらの水溶液に油としてオレイン酸メチルを 0.1vol% 加え、ポルテックスミキサーで 30 秒間振動を加え予備乳化を行った。その後、超音波ホモジナイザーで 3 分間本乳化を行った。

乳化後、7 日間放置したエマルションを対象に以下の測定を行った。まず、オレイン酸メチルの吸光度を用いて、加えたオレイン酸メチルのうち相分離せずにエマルションとして存在する割合 (以下、乳化率と呼ぶ) を求めた。また、ゼータ電位の測定および DLS によるサイズ分布測定も併せて行った。

#### (2) Surfactant-free エマルションの安定性への pH の影響

超純水に HClaq と NaOHaq を加え、pH 3 ~ 10 となるように調製した。ここで、各 pH の溶液には NaCl も加え、総カチオン濃度 ( $=[H^+]+[Na^+]$ ) と総アニオン濃度 ( $=[OH^-]+[Cl^-]$ ) がそれぞれ 0.001M となるように調製した。これらの溶液を 50ml サンプル瓶に 40ml 加え、そこにオレイン酸を 0.01M (0.3vol%) となるように加え、手振りとポルテックスミキサーによる予備攪拌の後、超音波ホモジナイザー (130W) を用いて 3 分間攪拌し、surfactant-free O/W エマルションを調製した。その後、7 日間放置した後に中程度の高さのエマルションを取り出し、DLS によるサイズ分布の測定、吸光度による乳化率の測定、ゼータ電位の測定を行なった。

### 4. 研究成果

#### (1) エマルションの安定性への界面活性剤濃度と塩添加の影響

塩無添加を含む各塩添加における SDS 濃度に対する乳化率を図 2 に示す。塩無添加では SDS 濃度によらず乳化率は一定であった。また、塩添加を行うと低濃度域の SDS 濃度 0.1mM 以下では乳化率が低くエマルションの不安定化が起こった。一方、高濃度域の SDS の濃度 0.2mM 以上では、図 3 に示すようにわずかではあるが塩添加によって塩無添加より乳化率が大きくエマルションが安定であることが明らかとなった。

この結果は、SDS 低濃度域では油滴表面に吸着する界面活性剤量が少ないため、塩を添加するとカチオンが界面活性剤に引きつけられて Screening 効果が強くなり、油滴界面では乖離した界面活性剤が存在しなくなり、静電反発によるエマルションの安定化が怒らず不安定化したと考えられる。一方、SDS 高濃度域では界面活性剤が十分に界面に吸着しているおり、油滴の表面を覆っている。

高濃度域でも界面活性剤にカチオンは吸着するが、界面は界面活性剤で覆われており、非常に密な状態である。密な界面にカチオンが吸着すると油滴表面の界面活性剤の負電荷がカチオンにより引きつけられることで、塩無添加の時と比べ、油滴表面の界面活性剤どうしの負電荷による反発が抑えられ、より密に界面に界面活性剤を吸着させることができるため、塩無添加の場合よりもわずかではあるがエマルションが安定に存在できたのではないかと考えられる。

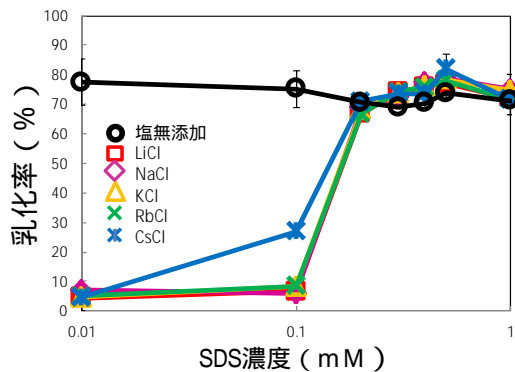


図2 SDS濃度(0.01~1.0mM)と乳化率の関係

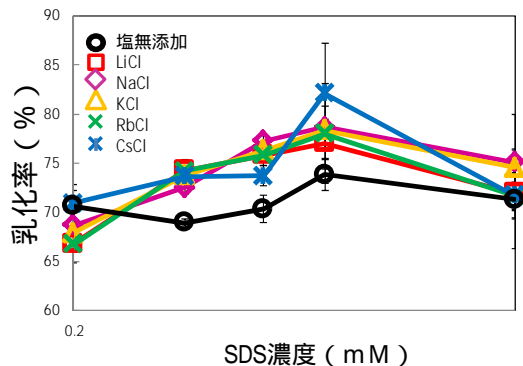


図3 SDS濃度(0.2~1.0mM)と乳化率の関係

ゼータ電位の結果を図4に示す。SDS濃度増加に伴いゼータ電位の絶対値が増加した。なお、SDS濃度0.01mMの電位が0.1mMより大きいのが、この結果は、SDS濃度が0.1mM以下と低濃度域での塩添加では乳化率が低く油滴がなく、ゼータ電位が正確に測定できていないためだと考えられる。また、0.2mM以上では、全ての塩で塩無添加に比べて電位が大きくなった。この結果は、上述のように界面活性剤同士の静電反発緩和により界面において界面活性剤が密になる効果のためと考えられる。

サイズ分布測定結果を図5に示す。SDS高濃度域では、塩添加・無添加に関わらず単分散であり安定なエマルションが形成された。一方、塩添加で調製したエマルションでは、全ての塩でSDS高濃度域ではサイズ分布は1ピークで安定であった。しかし、SDS低濃度域で塩を添加したものは多分散で不安定なエマルションが確認された。白紙のグラフについては、エマルションができていなかった

ため測定できなかった。定量的に比較を行うために散乱強度分布の積算値10%径( $D_{10}$ )による比較を行った。結果を図6に示す。塩無添加では油滴の大きさは変わっておらず、油滴が小さいまま安定に保持された。一方、SDS濃度が0.1mMでは大サイズ化していた。これは前述の通りSDS低濃度による不安定化が起こって油滴が大サイズ化し、相分離が起こったと考えられる。また、SDSの低濃度域での塩添加では、水相中に油滴はほとんど存在しておらず、相分離しており、0.1mMと0.01mMでの油滴粒径の測定が難しく、SDS濃度0.01mMで小サイズに見えるLiCl、NaClでも油滴がほとんどないものを測ったために出た結果ではないかと考えた。

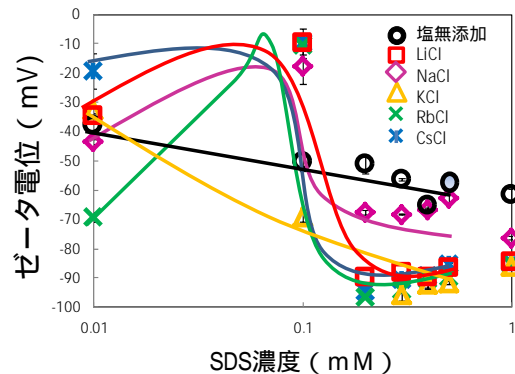


図4 SDS濃度とゼータ電位の関係

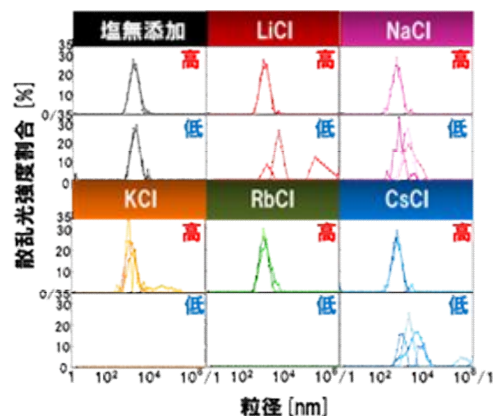


図5 サイズ分布結果

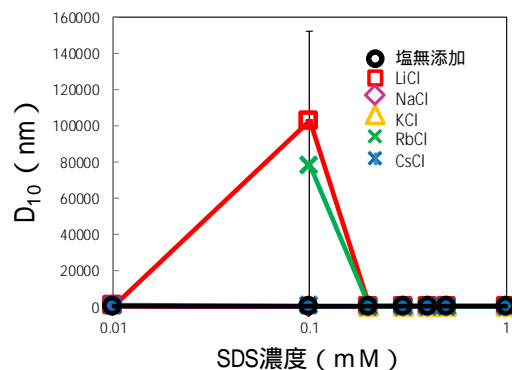


図6 SDS濃度と $D_{10}$ の関係

次に SDS 高濃度域での塩添加による影響を見るために SDS 高濃度域 (0.2mM ~ 1mM) の  $D_{10}$  の結果を図 7 に示す。SDS 高濃度域のどの濃度においても、塩添加した方が油滴の粒径は小さくなるという結果になった。これは、上述の通り油滴に吸着した界面活性剤同士の静電反発を緩和し、より密に界面活性剤が吸着できるようになったため、より安定になり結果として粒径が小さいまま保持されたと考えられる。また、塩の種類による影響では粒径の大きさは  $Li^+ > Na^+ > K^+ > Rb^+ > Cs^+$  となった。この結果は、一価のカチオンの水和半径の大小関係と非常に似ている。一価のカチオンの水和半径を表 1 に示す。油滴のようなコロイド粒子間の相互作用には、図 8 に示すように水和が影響を及ぼすと考えられる。これは、油滴界面の界面活性剤に引きつけられているカチオンは水和しており、この水和の構造が油滴同士の衝突により壊れることを防ぐためにこの油滴どうしには斥力が働く。この水和相互作用は、油滴にカチオンが吸着することで効果を発揮するため、水和の弱いイオンの方がこの相互作用により受ける安定化の効果は大きい。そのため、一番水和の弱い  $Cs^+$  が水和相互作用から受ける影響が大きくなり斥力が他のイオンと比べ大きいと粒径が小さくなったと考えられる。

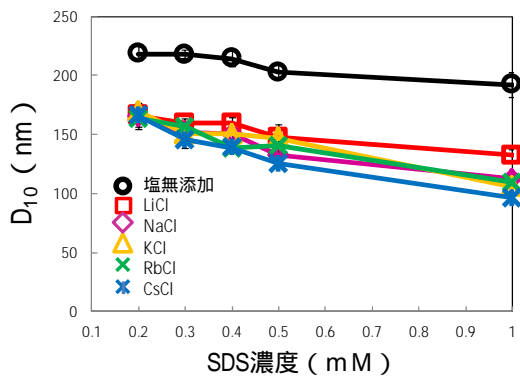


図 7 SDS 濃度と  $D_{10}$  の関係

表 1 一価のカチオンの水和半径

カチオンの種類	$Li^+$	$Na^+$	$K^+$	$Rb^+$	$Cs^+$
水和半径 (nm)	0.239	0.184	0.125	0.118	0.119

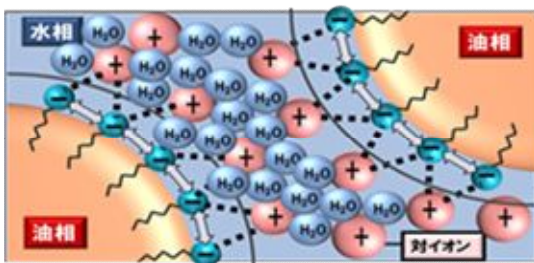


図 8 SDS 濃度と  $D_{10}$  の関係

## (2) Surfactant-free エマルションの安定性への pH の影響

図 9 に、各 pH でのサイズ分布を示す。pH 3 ~ 9 ではピークが 1 つであるが、pH 10 では 2 つのピークが見られる興味深い結果となり、図 10 に示すように、pH 3 ~ 9 での  $D_{50}$  は約 650nm で一定であった。なお、pH 10 では小サイズピークの値が約 300nm、大サイズピークの値が約 4 $\mu$ m であった。図 11 に、各 pH での乳化率とゼータ電位を示す。pH 10 では乳化率が約 90% と大きな値であるが、pH 6 ~ 9 では乳化率が約 75% でほぼ一定、pH 3 ~ 6 では pH の低下とともに乳化率は減少し、pH 3 では約 50% となり、アルカリ性から酸性になるにつれて相分離量が増加する結果となった。ゼータ電位を見ると、pH 10 では約 -90mV と非常に大きな絶対値で、pH 6 ~ 9 では約 -70mV でほぼ一定、pH 3 ~ 6 では pH の低下とともにゼータ電位の絶対値は減少し、pH 3 では約 -15mV と非常に小さい値となった。

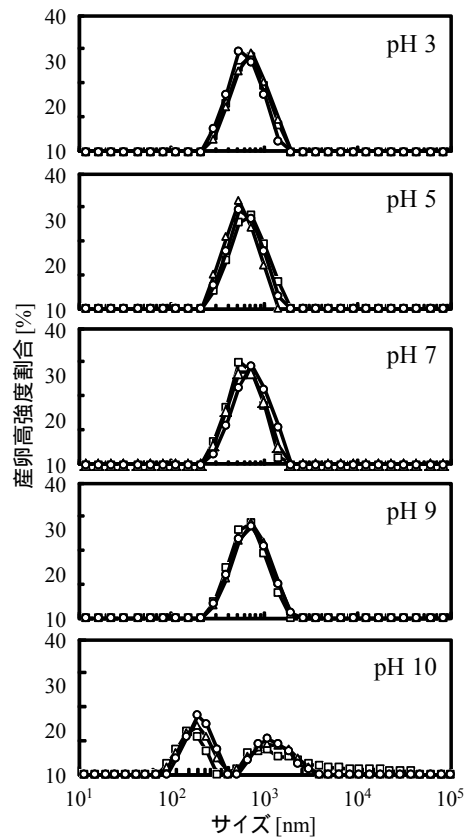


図 9 各 pH でのエマルションのサイズ分布

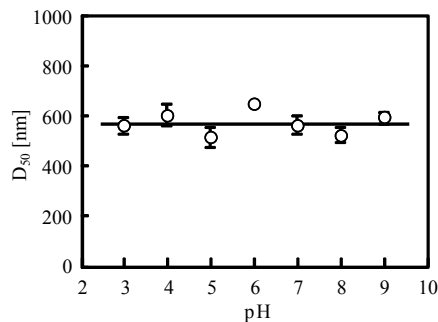


図 10 pH と  $D_{50}$  の関係

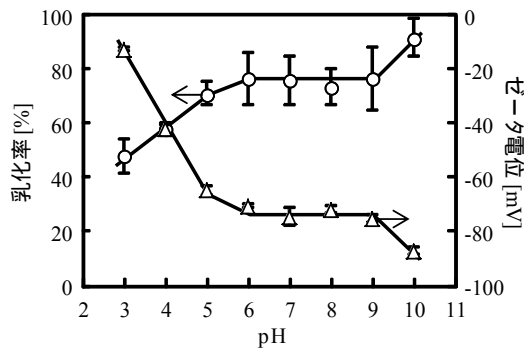


図 1 1 pH と乳化率およびゼータ電位の関係

以下では、油滴の分散状態への pH の影響について考察する。まず、ゼータ電位が負の値となった要因としては、油滴表面でオレイン酸分子の-COOH 基から  $H^+$  が解離して  $-COO^-$  となっていることと、水中の  $OH^-$  が油滴表面に特異吸着していることなどが考えられる。pH 3~6 で pH の低下と共に乳化率が減少したのは、酸性側では  $H^+$  が増加するためにゼータ電位の絶対値が減少し、油滴同士の静電反発が和らいだためであると考えられる。続いて、pH 10 で乳化率が約 90% と大きな値となった理由については、図 9 の結果を基に以下のように考えられる。まず、pH 3~9 では、数百 nm の油滴が衝突・合一して大きくなり上へ移動するため相分離が起こり、サイズ分布には合一後のサイズが現れない。一方、pH 10 では、同様に油滴の衝突・合一が起こるが、ゼータ電位の絶対値が大きいため図 9 で大サイズピークとして示されているように上へ移動するほどの大きさではないために相分離が起こりにくかったと考えられる。

以上のように、まず界面活性剤濃度を変化させ、種々の塩添加を行い対イオンの Screening 効果とエマルションの安定性の関係を検討し、特に塩の種類により違いが見られる興味深い結果が得られた。一方、現在、産業界でのニーズが高まっている Surfactant-free エマルションの安定性に対する pH の影響を検討し、対イオンとなる  $H^+$  の量が多い酸性域ではゼータ電位の絶対値の低下に伴い相分離が顕著となることが明らかとなった。これらの結果は、対イオンによる Screening 効果というよりミクロな現象がエマルションの安定性に大きく影響を及ぼすことを示しており、得られた成果は工学的に有用であると考えられる。

## 5 . 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計 2 件)

Yuta Akizuki, Mikio Yoshida, Naoyuki Ishida, Toshiyuki Oshiki, Jun Oshitani, pH Effect on Properties of Surfactant-Free O/W Emulsion Prepared with Oleic Acid, Chemistry Letters, 査読有, Vol.43, 2014,

〔学会発表〕(計 3 件)

藤本直秀, 吉田幹生, 後藤邦彰, 押谷潤, Surfactant-free O/W エマルションの安定性と油種の関係, 2014 年度 粉体工学会 秋期研究発表会, 2014.11.25, 東京

河野俊亮, 秋月雄太, 吉田幹生, 後藤邦彰, 押谷潤, Surfactant-free O/W エマルションの安定性に及ぼす塩添加の影響, 化学工学会 第 46 回 秋季大会, 2014.9.19, 福岡

藤本直秀, 吉田幹生, 押谷潤, 岡徹, 界面活性剤無添加 O/W エマルションの分散状態と生成直後からの静置時間の関係, 化学工学会 第 45 回 秋季大会, 2013.9.17, 岡山

## 6 . 研究組織

(1)研究代表者

押谷 潤 (OSHITANI, Jun)

岡山大学・大学院自然科学研究科・准教授  
研究者番号：70314656