

エマルションの粘度特性に及ぼす液滴径の影響

清水 正高*¹

Effect of Droplet Size on Viscosity Properties of Emulsions

Masataka SHIMIZU

様々なエマルション製品の品質管理において粘度は非常に重要なファクターとなる。この粘度に対する影響因子を解明するため過去に多くの研究が行われてきたが、いずれも多分散エマルションをモデルにしており、液滴径の影響が調べられた例はほとんどない。そこで本研究では、膜乳化法で液滴径がコントロールされた単分散 O/W および W/O エマルションを生成し、それらをモデルに液滴径の効果、分散性と凝集性の影響などを調べた。その結果、体積割合が低い領域では液滴も剛体球と類似の振る舞いをする事、エマルションは明確な擬塑性流動を示し、液滴径が小さくなるに従って非ニュートン粘性係数が増加し、粘性指数は減少する傾向を示すなど多くの知見が得られた。

キーワード：粘度，エマルション，膜乳化，非ニュートン流体，擬塑性流体

1 はじめに

液液分散系エマルションは非ニュートン流体であり、それが移動する速度、すなわち剪断速度によって粘度は変化する^{1,2)}。このため非ニュートン流体の粘度測定とは、ある剪断速度における「見かけ粘度」を知ることである。

エマルションの形態は、食品、化粧品、ペイント、医薬品、農薬、化成品など幅広い分野の様々な商品に見られる。このため製品の品質管理や生産工程管理などの面から多くの研究が行われてきた。見かけ粘度および剪断速度との関係などに影響を及ぼす因子としては、液滴である分散相の粘度、分散媒である連続相の粘度、両相粘度比、液滴の体積割合、温度、分散相と連続相の界面張力、界面の性質を支配する電気二重層厚みやゼータ電位、界面吸着物質相互の作用、塩類その他の添加物や夾雑物の影響などが知られている。

ところがこうした研究ではいずれも多分散エマルションが測定サンプルとして使用されており、液滴径のコントロールが困難であるため、液滴径の効果は無視されてきた。しかし、最近、膜乳

法^{3,4)}によって液滴径が調整された単分散エマルションが生成されるようになると、実は液滴径によって粘度特性が変化することが明らかになってきた。特に、全く同じ処方でありながらマイクロオーダーの液滴で構成されるエマルションとナノ液滴のエマルションでは性状が極端に異なると言われている。

そこで本報では、従来の研究において欠けていた液滴径の影響を明らかにするため、直接乳化法により単分散状エマルションを調製し、その粘度特性、液滴の分散性と凝集性、さらに液滴径や分散相体積割合の影響などを調べた。ただし今回は、手始めとして液滴径がマイクロオーダーのエマルションのみで測定を実施した。

2 実験方法

2-1 供試単分散 O/W エマルション

図1の直接乳化装置を利用し、分散油相に灯油 kerosene (和光純薬工業株)、界面活性剤にドデシル硫酸ナトリウム sodium dodecyl sulfate SDS (和光純薬工業株)を用い、細孔径 $0.52\mu\text{m}$ の多孔質ガラス膜 (SPG テクノ株)を分散素子に油滴径 $1.70\mu\text{m}$ 、分散油相濃度C. 57.4 vol%の

*1 材料開発部

単分散 O/W エマルションを調製した。

一般に、エマルションを生成するために投与された界面活性剤は、界面に吸着配向して液滴の合一を阻止する役割を果たす。さらに界面では吸脱着の分子運動が繰り返され、吸着量（界面過剰量） Γ_{SDS} と連続相の溶解濃度（平衡濃度） C_{SDS} には、図2に示すように動的な平衡関係が成立している。投与量は $\Gamma_{SDS} + C_{SDS} \cdot V_w$ であり、液滴の体積比が高い場合には吸着配向する総量 Γ_{SDS} が多くなるため、相対的に C_{SDS} は低下する。

SDS の不足は O/W エマルション油滴の合一につながり、過剰量は油滴の凝集をもたらす。一度強く凝集した油滴は希釈しても容易に再分散しない傾向がある。一方、SDS は10 mmol/l 前後の濃度において最も良好な分散性が得られる。そこで本実験では、単分散 O/W エマルションの連続水相に溶解している SDS 平衡濃度 C_{SDS} を調製開始

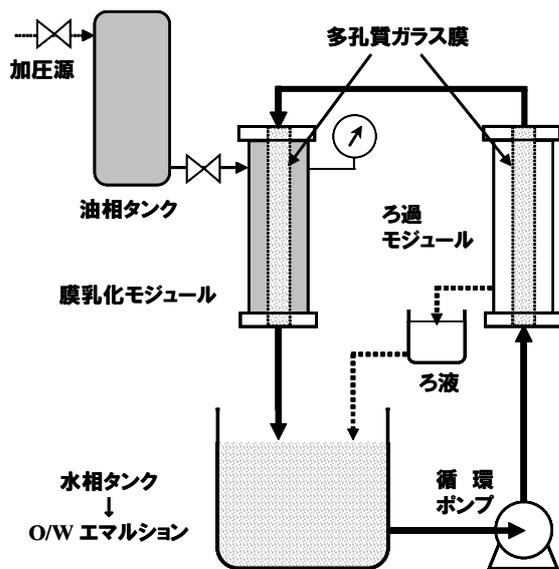


図1 ろ過モジュールを付属した直接乳化装置
連続水相量 V_w

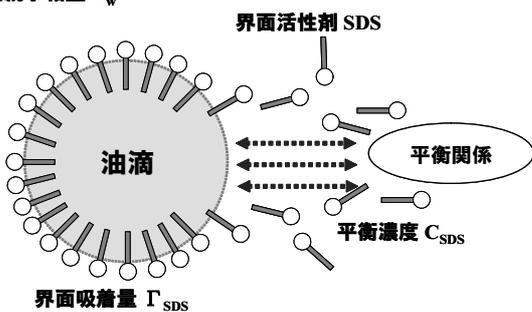


図2 O/W エマルションと界面活性剤吸脱着の概念図

から終了にいたるまでほぼ 10 mmol/l に保持した。すなわち、図1に示す直接乳化装置に膜分離モジュールを装着し、ろ液に含まれる C_{SDS} を絶えず全有機炭素測定装置（島津製作所株，2000型）でモニタリングしながら油水界面への吸着によって不足したSDSを適宜補充した。

ここで得られた $C_o = 57.4 \text{ vol}\%$ の O/W エマルションは、必要に応じて $C_{SDS} = 10 \text{ mmol/l}$ の SDS 水溶液により希釈し、粘度測定に供した。

2-2 供試単分散 W/O エマルション

分散水相に食塩 NaCl 水溶液、連続油相に灯油と油性界面活性剤のテトラグリセリン縮合リシノレイン酸エステル tetra-glycerin condensated ricinolate TGCR（阪本薬品工業株，CR-310）を 2 wt% 濃度で用い、平均水滴径 D_w が 3.95 ~ 8.78 μm の範囲にある 4 種類の単分散 W/O エマルションを調製した。レーザー回折散乱式粒度分布計（島津製作所株，SALD-2000）で測定した水滴径分布を図3に示す。分散水相の濃度 C_w は 70 vol% である。

本研究において油性界面活性剤に TGCR を選択したのは、この油性界面活性剤が W/O エマルションの水滴を比較的分散させる性質を有することによる。一方、 D_w が数 μm と大きく、TGCR の平衡濃度 C_{TGCR} は先の O/W エマルションほど変動しないことが予想されたため、TGCR の補充は行わなかった。

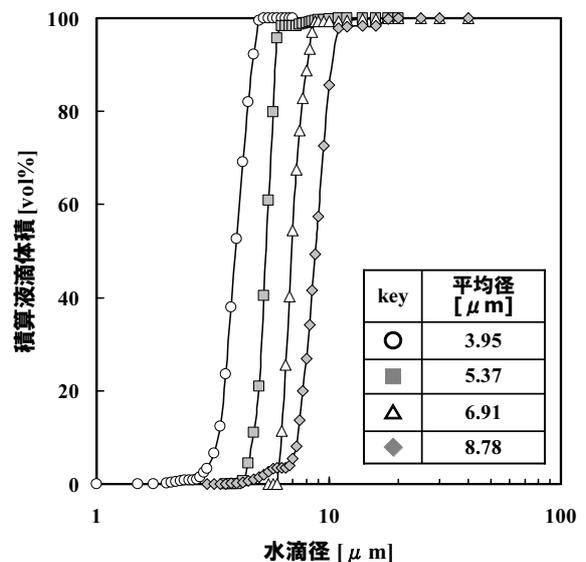


図3 単分散 W/O エマルションの積算水滴径分布

得られた $C_w = 70 \text{ vol\%}$ の W/O エマルションは、必要に応じて $C_{\text{TGCR}} = 2 \text{ wt\%}$ の油相で希釈し、粘度測定に供した。

2-3 粘度の測定

エマルションの粘度はB型回転粘度計(東機産業株, DVL-B型)を用いて測定した。試料容器は恒温水槽に浸漬し、エマルションの液温を30に設定した。

ある剪断応力 $S[\text{N/m}^2 = \text{Pa}]$ が作用した場合に流体が移動する速度、すなわち剪断速度 $dv/dx = \gamma [\text{s}^{-1}]$ との係数 $\eta [\text{Pa}\cdot\text{s}]$ が粘度である。

$$S = \eta (dv/dx) = \eta \gamma \quad (1)$$

B型回転粘度計は図4に示す共軸円筒回転に基づいて粘度 η を計測することができる。(1)式を回転運動に変換することにより、

$$\eta = T / (4\pi\omega H) (1/R_b^2 - 1/R_c^2) \quad (2)$$

ここで、 T は角速度 ω で回転する内筒に作用するトルク、 H は内筒の液接触高さ、 R_b と R_c は内筒と外筒の半径である。

剪断応力 S と剪断速度 γ が比例関係にある(1)式の流体はニュートン流体であり、単分子液体や溶液がこれに相当する。すなわち、粘度は剪断速度から独立している。ところが、エマルションや固液分散懸濁液(サスペンション)などの粘度は剪断速度によって変化する非ニュートン流体である。非ニュートン流体の中には降伏値を有する塑性流

動、あるいは時間に依存して変化するチクソトロピーを示すものも存在するが、本報では擬塑性的に流動する一般的なエマルションの粘度特性について議論する。

非ニュートン流体の擬塑性流動は、経験的に次式のべき乗則によって表現されることが多い。

$$S = \eta_a (dv/dx) = \eta_a \gamma \quad (3)$$

$$= \mu (dv/dx)^n = \mu \gamma^n$$

見かけの粘度 η_a は剪断速度 γ によって変化する。これは非ニュートン粘性係数 μ と非ニュートン粘性指数 n に書き換えることができ、 μ と n を求めることによって擬塑性流動の構造粘性を調べることが可能となる。構造粘性は分散液滴や粒子同士の接触による抵抗によって引き起こされ、剪断速度が大きい条件では抵抗が小さくなると考えられている。

3 結果

3-1 単分散 O/W エマルションの粘度特性

油滴平均径 D_o が $1.70 \mu\text{m}$ 、分散油相濃度(油滴体積割合) C_o が $0 \sim 57.4 \text{ vol\%}$ の範囲にある 2-1 単分散 O/W エマルションの見かけ粘度 η_a と C_o の関係を、 $\gamma = 71.6 \text{ s}^{-1}$ を例に図5に示す。

分子運動論から理論的に導かれたアインシュタインの粘性式(4)とは $C_o \sim 10 \text{ vol\%}$ まで一致し、油

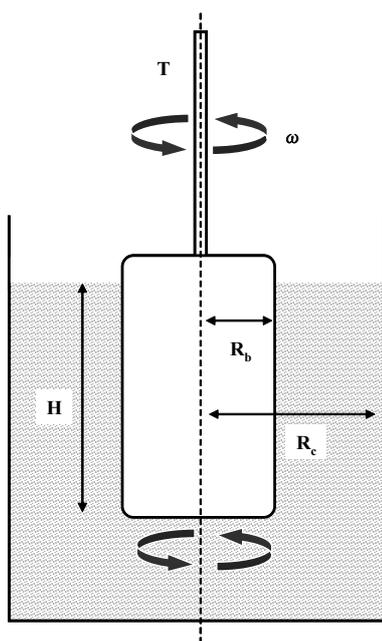


図4 共軸円筒回転粘度測定

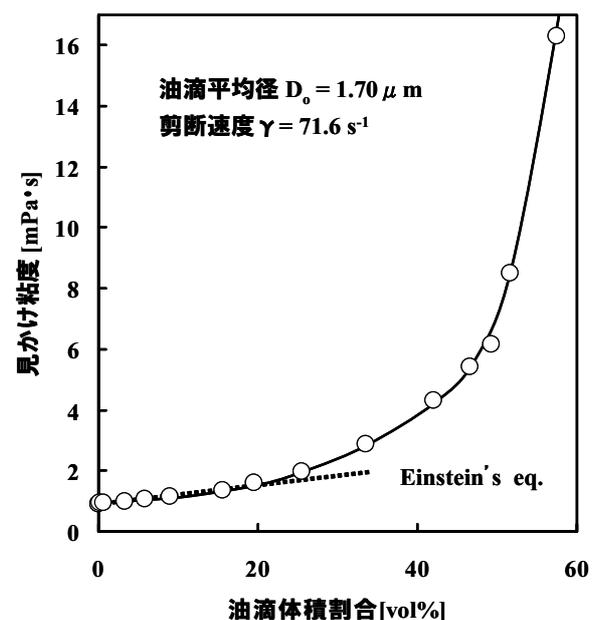


図5 単分散 O/W エマルションの見かけ粘度と油滴体積割合の関係

滴体積割合が小さい場合には液滴も剛体球と類似の振る舞いをすると推測された。

$$\eta = \eta_0(1 + 2.5\phi) \quad (4)$$

η_0 は連続相の粘度、 ϕ は分散相粒子（剛体球）の体積比である。

C_o が 10 vol% を超えると指数関数的に見かけ粘度 η_a は上昇し、擬塑性流動の特徴を示した。さらに剪断速度 γ との関係の詳細に調べた結果を図 6 に示す。

(3)式から η_a と γ の関係は次式のようになる。

$$\eta_a = \mu \gamma^{n-1} \quad (5)$$

(5)式の両対数は $\log \eta_a = \log \mu + (n-1)\log \gamma$ であり、 $\log \eta_a$ と $\log \gamma$ は図 6 のような直線関係となった。O/W エマルションが非ニュートン流体の擬塑性流動を示すことが明白となった。以上は、単分散状の油滴がほぼ分散状態を保持している時に得られる結果である。

3-2 液滴凝集の影響

上記の単分散 O/W エマルションに SDS を追加し、 C_{SDS} を 40 mmol/l にまで増加した場合は、油滴が凝集して η_a が著しく上昇した。均一な大きさの油滴が様に分散した状態のエマルション ($C_{SDS} = 10$ mmol/l) の光学顕微鏡写真を図 7 (A) に、また、この油滴が凝集してフロックを形成しているエマルション ($C_{SDS} = 40$ mmol/l) の顕微鏡

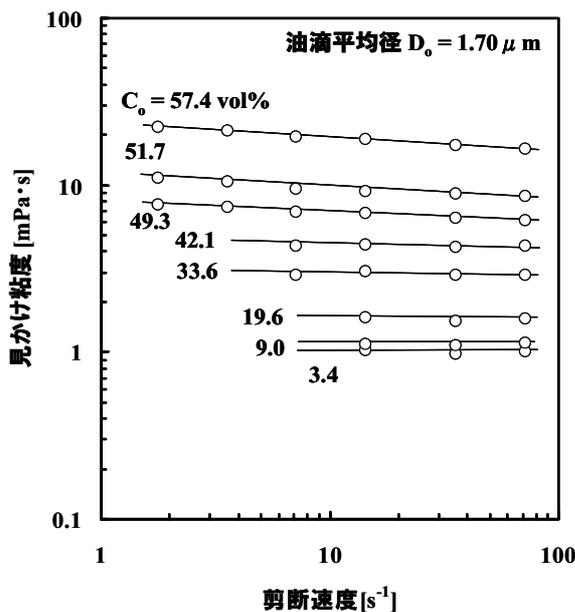


図 6 単分散 O/W エマルションの見かけ粘度と剪断速度の関係

写真を図 7 (B) に示す。さらに両エマルションの粘度特性を比較して図 8 に示す。

界面活性剤 SDS の臨界ミセル濃度に近い $C_{SDS} = 10$ mmol/l では、SDS が吸着配向した油滴界面の静電的反発によって油滴間に距離が生じる。それゆえ図 7 (A) のように油滴が分散し、油滴間の干渉、すなわち構造粘性が起こりにくくなったと考えられる。その結果、 η_a が低く、 γ の影響も受けなかった。一方、SDS を過剰に加えた場合、余剰の SDS によって形成された多くのミセルが油滴間を架橋して図 7 (B) のように油滴の凝集を引き起こしたと推測される。この凝集力が流動の抵抗因子として加わり、高い η_a と γ の影響をもたらした。両エマルション間には、 η_a にして 1 ~ 3 桁の差が生じた。

図 8 における η_a を外挿した場合、200 ~ 500 s^{-1} 付近で両エマルションの直線は交差する。すなわち、凝集した B エマルションを 200 ~ 500 s^{-1} の非常に大きな剪断速度 γ が作用する流動条件に置いたならば、B の凝集状態が解消され、分散した A エマルションと同じ η_a になると予想される。

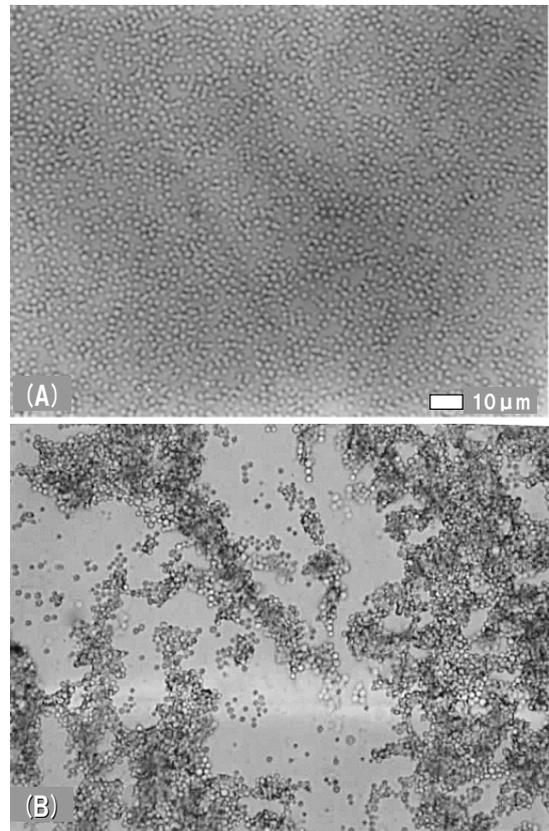


図 7 分散エマルション(A)とそれを凝集させたエマルション(B)の光学顕微鏡写真

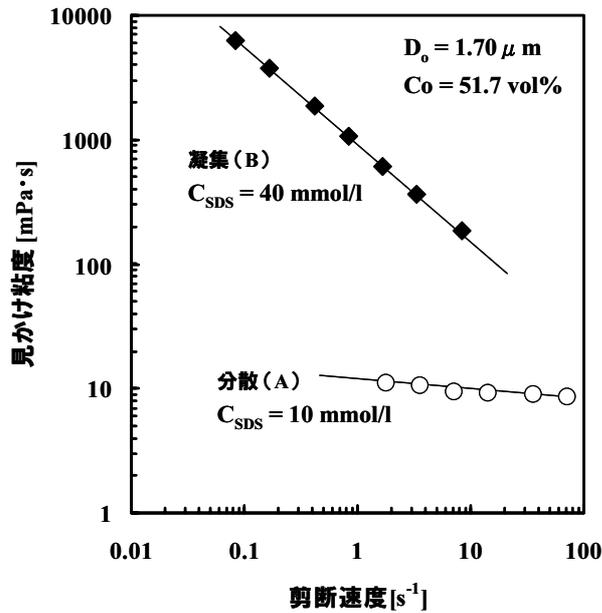


図8 凝集エマルションと分散エマルションの粘度特性比較

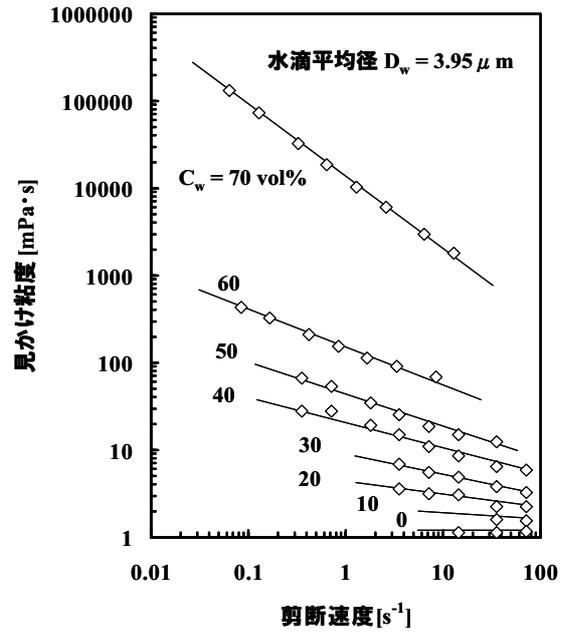


図9 W/O エマルションの見かけ粘度と剪断速度の関係

3-3 単分散 W/O エマルションの粘度特性

水滴が分散した W/O エマルションの見かけ粘度 η_a に及ぼす水滴径 D_w の影響を調べた。水滴平均径 $D_w = 3.95 \mu\text{m}$ の単分散 W/O エマルションを例に η_a と γ の関係を図9に示す。 $\log \eta_a$ と $\log \gamma$ は直線関係となり、図6の O/W エマルションと同様に非ニュートン流体の擬塑性流動を示すことが明白となった。

水滴径 D_w が 3.95, 5.37, 6.91 および 8.78 μm である4種類の W/O エマルションは、図9のようにすべて指数則によって粘度特性を表現できた。そこで $\log \eta_a$ と $\log \gamma$ の傾きから非ニュートン粘性係数 μ と非ニュートン粘性指数 n を最小二乗法で求めた。 μ と n の水滴体積割合 (分散水相濃度) C_w に対する関係に及ぼす D_w の影響を図10に示す。

非ニュートン粘性係数 μ は粘度と同義語であり、 C_w が高くなるに従って指数関数的に上昇した。一方、非ニュートン粘性指数 n は減少し、 $C_w \sim 70 \text{ vol}\%$ 前後から急速に低下し、外挿すると 73~74 vol% で0に収束した。均一球状粒子の最密充填率が約 74 vol% であることから、これ以上の濃度では水滴が変形して塑性流動に移行することが示唆されていると考えられる。

一方、本報の目的である水滴径 D_w の効果は顕

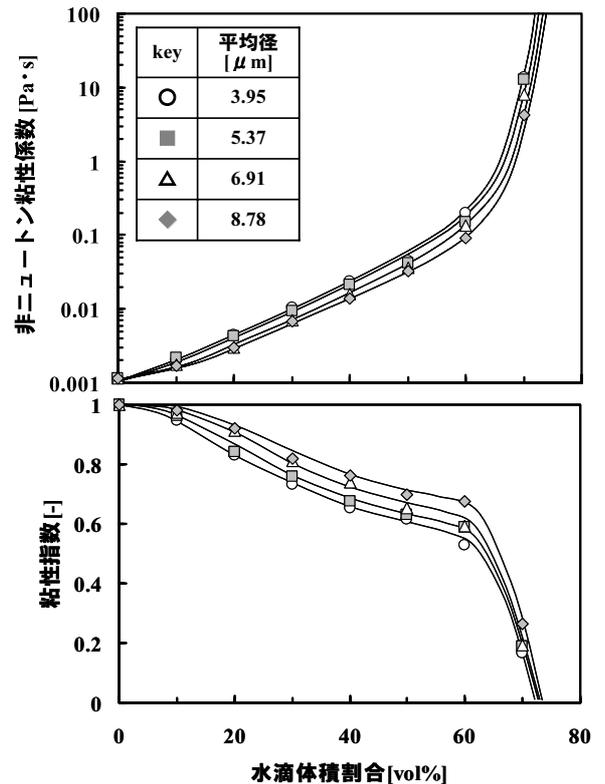


図10 W/O エマルションの粘度特性に及ぼす水滴径の影響

著でなかった。確かに D_w が小さい場合には μ が大きくなり、 n は小さくなる傾向を示し、単位体積当りに存在する液滴接触点の密度で説明できる

と考えられた。接触点密度の増加は流動抵抗を導き、構造粘性の発現に結びつく。しかし、より明確な D_w の影響を知るためには、本報のようにミクロン領域のわずかに異なる液滴径のエマルションで比較するのではなく、大きく桁が異なる液滴径のエマルションを用いて厳密な測定を行うことが望ましい。

4 まとめ

直接乳化法によって生成した単分散 O/W エマルションと W/O エマルションの粘度特性を調べた結果、次のようなことが明らかになった。

灯油/SDS/水系であり、油滴平均径が 1.70 μm の単分散 O/W エマルションでは、油滴体積割合が 10 vol% 付近までアインシュタインの式に一致し、液滴も剛体球と類似の振る舞いをする と推測された。

一次の液滴が単分散であっても、それが凝集したエマルションは見かけ粘度が著しく増加した。この凝集力が流動の抵抗因子として高い見

かけ粘度をもたらした。分散エマルションと凝集エマルション間には、見かけ粘度にして 1 ~ 3 桁の差が生じた。

NaCl 水溶液/TGCR/灯油系であり、水滴平均系がミクロン領域の単分散 W/O エマルションは、擬塑性流動を示した。粘度特性を調べた結果、水滴径が小さくなると、粒子接触点の増加により非ニュートン粘性係数が増加し、粘性指数は減少する傾向を示した。

均一球状粒子の最密充填率に相当する水滴体積割合 74 vol% を境に擬塑性流動から塑性流動に移行することが示唆された。

5 参考文献

- 1) 松本幸雄, 表面, 20, 87(1982)
- 2) 川崎, *NEW FOOD INDUSTRY*, 22, 1 (1980)
- 3) 中島忠夫, 清水正高, 化学工学論文集, 19, 984 (1993)
- 4) 清水正高, 中島忠夫, 久木崎雅人, 化学工学論文集, 28, 310 (2002)