パウダーエマルションおよびパウダーフォームの安定化要因の解明

甲南大学理工学部機能分子化学科

村上良

Colloidal particles can be irreversibly adsorbed at fluid interfaces, such as oil-water and air-water interfaces. The particle adsorption leads to stabilization of dispersed systems of two immiscible fluids and particle-stabilized, that is, Pickering-type emulsions and foams can be prepared. These materials show some unique properties as a result of adsorption of the particles at the fluid interface. One of the striking phenomena is that liquid drops can be dispersed in air with the liquid-air surfaces coated by liquid-repellent particles. When the liquid is water, a water-in-air material, named dry water, is produced by aerating water in the presence of extremely hydrophobic silica particles. The dry water is a free-flowing powder which can contain significant quantities of water as micron-sized drops. A powdered oil-in-water (o/w) emulsion, that is, oil-in-water-in-air (o/w/a) material is a dispersed system in which the continuous phase of a particle-stabilized o/w emulsion is dispersed in air by encapsulating the water globules with hydrophobic particles. During their preparation, oil droplets in water globules are forced to move due to high-shear mixing, leading to creaming of the oil droplets and possible wetting of the oil droplets on the hydrophobic particles which induces destabilization. In order to prepare powdered o/w emulsions efficiently, the extent of creaming of the oil droplets has to be suppressed. We describe how to achieve this by mixing two oils of different density and prepare powdered o/w emulsions from oil mixtures exhibiting a decreasing density difference with water. As the extent of creaming is reduced, enhanced stabilization of the powdered emulsions occurs. By applying the strategy used to stabilize the powdered o/w emulsions, a powdered aqueous foam, that is, air-in-water-in-air (a/w/a) material can be prepared.

1. 緒 言

ナノ・マイクロサイズの微粒子は、界面活性剤と同様に 油/水や空気/水界面などの流体界面に吸着し、エマルシ ョンや泡などの分散系の安定化剤として働くことが知られ ている1-3)。微粒子で安定化された分散系において重要な 因子は、微粒子の流体界面に対する濡れ性である。例えば、 油と水を乳化する際に、比較的親水的な微粒子を乳化剤と して用いた場合、oil-in-water (o/w) エマルションが形成 され、比較的疎水的な微粒子を用いた場合はwater-in-oil (w/o) エマルションが形成されることが知られている (Fig.1上段)¹⁻⁴⁾。一方、微粒子の存在下で水を空気と撹 拌混合する際においても、比較的親水的な微粒子が用いら れた場合は、air-in-water (a/w) 型の分散系(すなわち泡) が、比較的疎水的な微粒子が用いられた場合は、water-inair (w/a)型の分散系が形成されることも示されている (Fig.1下段)²⁻⁵⁾。w/a分散系はドライウォーターに代表 され、流動性の高い粉体として振る舞うが (Fig.2a)、多 量の水を数 µmから数百 µmの水滴として含む分散系であ る (Fig.2b)。さらに、液体が油の場合でも同様の原理が 成り立つことが示されている⁶⁾。

Studies on stabilization mechanisms of powdered emulsions and foams

Ryo Murakami

Department of Chemistry of Functional Molecules, Faculty of Science and Engineering, Konan University 純水中に有用物質を溶解させることにより、ドライウォ ーターを化粧品や医薬品において使用することが可能であ る⁷⁾。しかし、油溶性の有用物質を溶解させるためには、 ドライウォーター中に疎水的な場を構築する必要がある。 一方、水相を連続相とするo/wエマルションを疎水的な 微粒子の存在下で空気と撹拌混合を行った場合に、oil-inwater-in-air (o/w/a)型の分散系が形成されることが期待



Figure 1 Dispersed systems prepared from fluid mixtures and colloidal particles. For oil-water mixtures (upper), emulsion drops of oil in water or water in oil are stabilized with hydrophilic or hydrophobic particles respectively. For air-water mixtures (lower), air-in-water foams or water-in-air powders can be likewise stabilized, as demonstrated here. The particle wettability is described by the contact angle θ the particle makes with the interface, measured through water. Reprinted from Ref. 4.



Figure 2 (a) Digital photograph of dry water. (b) Optical micrograph of dry water. Reprinted from Ref. 4.



Figure 3 Preparation of oil-in-water-in-air materials. An oil-in-water emulsion stabilized by partially hydrophobic particles (blue) can be aerated by mixing with very hydrophobic particles (red). Oil-in-water-in-air materials consist of oil drops dispersed in water globules themselves dispersed in air, with very hydrophobic particles adsorbing at the air-water surfaces. Excess particles that are not adsorbed retain their powdery nature. Reprinted from Ref. 8.

される。Fig.3にo/w/a分散系の作製プロトコールを示す。 o/w/a分散系の作製における問題点として、撹拌時に生じ る遠心力によりo/wエマルション液滴中の油滴間の合一 および油滴とエマルション滴の表面(空気/水表面)との 合一が生じる可能性が挙げられる。したがって、エマルシ ョン液滴中の油滴の移動を抑制することが、o/w/a分散系 の安定化における決定的因子であることが予想される。遠 心力場(g)での水相中での油滴の移動速度(v)は、Stokes の式、 $v = d^2 \Delta p g/(18\eta)$ で見積もることが可能である。こ こで、 $d, \eta, \Delta p$ は、それぞれ油滴の直径、水相の粘度、 油と水の密度差を表す。我々は、gおよびdの減少、また η の増加に伴うvの減少により、o/w/a分散系がより効果 的に安定化されることを示した⁸⁾。o/w/a分散系は、10~ 20 μ mの油滴を含む疎水性微粒子に覆われた数百 μ mの水 滴から成るが、流動性の高い粉体として振る舞うためパウ ダーエマルションと呼んでいる。

本研究では、o/w/a分散系の安定化における決定的な因 子が、作製時における油滴の移動の抑制であることを実証 するために、未検討の因子である油と水の密度差 Δρ のo/ w/a分散系の安定化に及ぼす効果について検討を行う。Δρ を調節するために、相溶性があるが密度の異なる 2 種類の 油を混合し、エマルションおよびo/w/a分散系を作製する。さ らに、air-in-water-in-air (a/w/a)分散系(パウダーフォ ーム)の安定化に対して同様の研究を行うことにより、エ マルションや泡の粉体化についての基礎原理の一般性を検 討することを本研究の目的とする。

2. 実 験

2.1 試薬

微粒子として、3種類の疎水性の異なる WACKER 社の

ヒュームドシリカ (HDK N20シリカおよびHDK H18シ リカ (Wacker 社より購入)、37% SiOH シリカ (Wacker 社 試供品))を使用した。HDK N20の一次粒子直径は約 20nmであるが、一次粒子が凝集し、融着した数百nmの 凝集物がこの微粒子としての最小単位である。比表面積は 約200m²g⁻¹である。HDK N20は、微粒子表面のSiOH基 に由来して水に容易に分散することから、非常に親水的な シリカ粒子である。HDK N20をアルキルシランで疎水処 理を行ったヒュームドシリカが、HDK H18である。疎水 化されていない製造されたままのシリカ粒子の単位表面積 当たりの表面SiOH基の数を基準として、疎水化されたシ リカ粒子に残存している単位表面積当たりの表面SiOH基 の数の比は、% SiOHとして表される。HDK N20は100% SiOHを示すヒュームシリカ粒子であり、HDK H18は約 25% SiOHを示すヒュームシリカ粒子である。HDK H18 シリカは、o/wエマルション滴をカプセル化するために用 いられた。HDK N20は、a/w/a分散系を作製する際に、 前駆体の泡に加えられ、水相の粘度を増加させるために用 いられた。37% SiOHシリカは、アルキルシランでHDK N20の表面の疎水化処理が行われた適度に疎水的なヒュー ムドシリカ粒子であり、油と水を乳化し、o/wエマルショ ンの安定化を行う際に用いられた。

密度が異なるが相溶性のある油として、n-ドデカン、 100 cst のシリコーンオイルを用いた。n-ドデカンは、塩基 性アルミナが充填されたカラムに二回通されることにより 精製された。シリコーンオイルは精製せずそのまま用いた。 Fig. 4 に振動管式密度計により測定されたn-ドデカンとシ リコーンオイルの混合油の密度と純水の密度の差($\Delta \rho$)を、 シリコーンオイルの体積分率の関数として示す。シリコーン オイルの体積分率の増加に伴い、 $\Delta \rho$ の値は、0.248g cm⁻³ (純粋なn-ドデカン)から0.033g cm⁻³ (純粋なシリコーン オイル)に減少する。

2.2 実験方法

2.2.1 o/w/a分散系の作製

16mLのガラスバイアル瓶に、粒子濃度が1wt%である 37% SiOHシリカ粒子水分散液を5mL加えた。さらに、 様々な混合比のドデカンとシリコーンオイルの混合油を5 mLを加え、全体積を10mLとした。この混合物を、ホモ ジナイザー(ULTRA-TRRAX T25 digital, IKA社)を用い て24000rpmで2分間の撹拌を行うことによりo/wエマル ションを調製した。10mLのo/wエマルションに純水を 15mL加え、全量を25mLにした。この希釈されたo/wエ マルションを撹拌装置(Labo Milser LM-PLUS, 大阪ケミ カル社)のガラス容器に入れた。さらに疎水的なヒューム ドシリカ(HDK H18)を3.0g加えた後、6000rpmの撹拌 速度で撹拌・曝気を15秒間行った。



Figure 4 Density difference between water and oil mixtures $(\Delta \rho)$ as a function of volume percent of silicone oil in mixtures with dodecane measured at 25°C. Reprinted from Ref. 10.

2.2.2 a/w/a分散系の作製

撹拌装置 (ワーリングJ-SPEC ブレンダー 7010 BUJ タイ マー,大阪ケミカル社)の容積に対しての水の体積分率が 60%になるように水を加え、疎水的なヒュームドシリカ(HDK H18)を0.408g加えた。その後、撹拌速度22500 rpmで3 分間連続で撹拌混合を行うと、catastrophic転相に基づき 泡が形成された。泡を300 mLのプラスチック製ボトルに 入れた後、親水的なヒュームドシリカ(HDK N20)を水と 粒子の総量に対して0~8 wt%となるように加え、水相の 粘度を調節した。泡を親水的な粒子の量を考慮した上で 25 mL測り取り、撹拌装置(Labo Milser LM-PLUS,大阪 ケミカル社)のガラス容器に入れ、疎水的なヒュームドシ リカ(HDK H18)を3.0g加えた後、撹拌速度6000 rpmで 撹拌・曝気を15秒間行った。

2.2.3 o/w/a分散系およびa/w/a分散系のキャラクタリ ゼーション

撹拌・曝気により調製された試料をスライドガラスに載 せ、油(*n*-ドデカン)を加え、光学顕微鏡(BX51,オリン パス社)より観察した。o/w/a分散系およびa/w/a分散系 に油を加えた場合、連続相が空気から油に置き換えられる ことが予想される。したがって、油の添加により、o/w/a 分散系が形成される場合は、oil-in-water-in-oil (o/w/o)型 のマルチプルエマルションが形成され、a/w/a分散系が形 成される場合は、air-in-water-in-oil (a/w/o)型のマルチ プルエマルションが形成されることが期待される。この手 法により、もとの分散系の構造を推定した。また、光学顕 微鏡による観察に基づき、平均油滴直径や平均水滴直径な らびに変動係数(C.V. / %)を求めた。o/w/a分散系に対 しては、粉体の流動性の尺度となる安息角を測定した。

3. 結果および考察

3.1 密度差調節によるo/w/a分散系の安定化

光学顕微鏡写真から求められたο/wエマルションの油 滴径とその変動係数の値をFig.5に示す。Δρを調節し、 エマルションを作製した場合、形成されるo/wエマルシ ョンの油滴径に差が生じないことが確認された。o/wエマ ルションの油滴径が Δρ に依存しないことは、シリコーン オイルとドデカンの表面張力が同程度であるために、乳化 剤である 37% SiOH シリカ粒子が油/水界面で成す接触角 が、両方の油について同程度であるために生じることが予 想される。実際、油相の中に置かれた疎水化されたガラス 上に静置された水滴が成す接触角は、油がドデカンおよび シリコーンオイルの場合、ほぼ等しいことが示されている⁹⁾。

o/wエマルションのクリーミングの程度を目視観察によ り求めた。完全にクリーミングしたときの水層の溶出量を 基準とし、その基準値に比べ50%および80%の水層の溶 出が起こるために要する時間を算出した(Fig.6)。Δρの 減少に伴い、同程度のクリーミングが生じるための時間は 増加する。Stokesの式から予想されるように、Δρの減少 に伴いo/wエマルション中の油滴の移動速度が減少する ことが、この現象の原因と考えられる。

混合油を用いて作製されたo/wエマルションを、疎水 的な粒子の存在下で撹拌・曝気を行った。すべての Δρ の 値に対して、ドライウォーターと同様な粉体状の物質が形 成された。この粉末状の物質を油 (*n*-ドデカン) に分散さ せると、数百 μm 程度の水滴中に数+μm 程度の油滴が観 察されたことから、これらの粉末状物質はo/w/a分散系 (パウダーエマルション) であると示唆された (Fig. 7)。 Fig. 7 に示される光学顕微鏡写真は、 $\Delta \rho$ の減少に伴い、 o/w/a分散系内の水滴中の油滴の数が増加する傾向を示し ている。この光学顕微鏡写真から油滴径および変動係数を 測定した (Fig. 8)。 $\Delta \rho$ の減少に伴い、o/w/a分散系の油 滴径がもとのo/wエマルションの油滴径に近づくことか ら、 $\Delta \rho$ の減少に伴いo/w/a分散系がより効果的に安定化 されることが示唆される。

o/w/a分散系を漏斗から落下させ、安息角を測定した。 安息角を測定する際に用いた写真をFig. 9aおよびbに示 す。これらの写真から測定された安息角は、 $\Delta \rho$ の減少に 伴い減少した (Fig.9c)。 $\Delta \rho$ の減少に伴い、油滴の移動速 度が減少し、o/w/a分散系中の疎水的な粒子と油滴の接触 が抑制されることが示唆される。

以上の油滴径と安息角の測定結果から、Δρの減少に伴い、油滴の移動速度が減少し、o/w/a分散系内の油滴間および油滴と水滴表面の合一が抑制されることが示唆された。 したがって、本研究と先行研究⁸⁾により、撹拌速度および 油滴の直径の減少、水相の粘度の増加、油と水の密度差の 減少に伴うエマルション液滴中の油滴(分散相)の移動の 抑制が、o/w/a分散系の安定化における決定的因子である ことが明らかにされた。

3.2 泡の粉体化(a/w/a分散系)と基礎原理の一般性 についての検討

泡はo/wエマルションと同様に水相が連続相であるの で、疎水性微粒子の存在下で泡を空気と撹拌混合を行う場 合、a/w/a分散系が得られることが期待される。しかし、 空気と水の密度差は非常に大きい ($\Delta \rho = 0.997 \text{ g cm}^{-3}$)。 そのため、撹拌時の遠心力場で気泡は油滴と比べて高速で

80

50 40 oil droplet diameter / µm 40 30 þ 30 C V./% 20 20 10 10 0 0 0.2 0 0.1 0.3 $\Delta \rho / \text{g cm}^{-3}$

Figure 5 Dependence of average diameter (filled points) and average C.V. (open points) for oil droplets in o/w emulsions on $\Delta \rho$. Reprinted from Ref. 10.



Figure 6 Time required for 50% (diamonds) and 80% (triangles) of creaming relative to maximum creaming for o/w emulsions versus $\Delta \rho$. Reprinted from Ref. 10.



Figure 7 Optical micrographs of powdered o/w emulsions prepared using oil mixtures of different density. (a) Powdered o/w emulsion as is with $\Delta \rho = 0.033 \text{ g cm}^{-3}$. (b) – (f) Powdered o/w emulsions dispersed in dodecane for $\Delta \rho =$ (b) 0.248, (c) 0.194, (d) 0.143, (e) 0.089 and (f) 0.033 g cm⁻³. Scale bar refers to 500 μ m on each. Reprinted from Ref. 10.



Figure 8 Dependence of average diameter (filled points) and average C.V. (open points) for oil droplets in water globules in powdered o/w emulsions on $\Delta \rho$. The dotted line represents the average oil droplet diameter in precursor o/w emulsions. Reprinted from Ref. 10.



Figure 9 Digital photographs of powdered o/w emulsions prepared using o/w emulsions with $\Delta \rho = (a) 0.248$ and (b) 0.033 g cm⁻³, which were piled on a cylindrical base showing different angles of repose. Diameter of cylindrical base is 45 mm. (c) Angle of repose of powdered emulsions as a function of $\Delta \rho$. The dotted line shows the angle of repose for dry water (no oil). Reprinted from Ref. 10.



Figure 10 Optical micrographs of a/w/a materials prepared using aqueous foams with different water phase viscosity: $W_{100\% \text{ SiOH}}$ / wt% = (a) 0, (b) 8.0. Scale bar refers to 500 μ m on each.

移動し、気泡間での合一ならびに疎水性微粒子で覆われた 水滴(泡)表面と合一を起こし、気泡が消失することが予 想される。本研究では、泡を作製後、空気/水表面に対し て非吸着性の非常に親水的なシリカ粒子(HDK N20シリ カ)を添加することにより水相の粘度を増加させ、撹拌中 の気泡の移動速度の抑制することによりa/w/a分散系の 安定化を試みた。

泡に親水的なシリカ粒子(HDK N20)を加え、疎水的な

シリカ粒子(HDK H18)とともに撹拌・曝気したところ、 ドライウォーターと同様な粉体状の物質が形成された。こ の粉末状の物質を油(ドデカン)に分散させると数百 µm 程度の水滴中に数十 µm 程度の気泡と思われる物体が観察 されたことから、これらの粉末状物質はa/w/a分散系(パ ウダーフォーム)であることが示唆された(Fig. 10)。また、 水相の粘度の増加(水相に添加するHDK N20シリカの濃 度 W_{100% SiOH}の増加)に伴い、a/w/a分散系内の水滴中の気 泡の量は増加した。したがって、a/w/a分散系においても 水滴中の分散相(気泡)の移動速度の抑制が、安定化の決 定的因子であることが示唆され、基礎原理の一般性が示さ れた。

謝辞

公益財団法人コスメトロジー研究振興財団のご援助により、本研究の一部の内容が、アメリカ化学会の学会誌に掲載されました(引用文献10)。ご援助いただきましたことを心より感謝いたします。

(引用文献)

- B. P. Binks, T. S. Horozov, in *Colloidal Particles at Liquid Interfaces*, Eds: B. P. Binks, T. S. Horozov, Cambridge University Press, Cambridge, U.K. 2006, Ch. 1.
- 2) 村上 良: 微粒子による空気-液体分散系の安定化, オ レオサイエンス 10, 9-14 (2010).
- 3)村上良:ドライリキッド/リキッドマーブルの形成挙動, 微粒子安定化エマルションおよびフォーム(野々村美宗 監修),情報機構(2012).
- 4) Binks, B. P., Murakami, R.: "Phase inversion of particle-stabilized materials from foams to dry water, *Nature Materials* 11, 865-869, 2006.

- 5) Binks, B. P., Duncumb, B., Murakami, R.: Effects of pH and salt concentration on materials derived from air-water-silica particles, *Langmuir* 23, 9143-9146, 2007.
- 6) Murakami, R., Bismarck, A.: Particle-stabilized materials: dry oils and (polymerized) non-aqueous foams. *Advanced Functional Materials* 20, 732-737, 2010.
- 石十嵐啓二,相良圭祐,江川淳一郎:W/P構造を有するパウダー製剤の開発とその有用性, *粧技誌*, 42, 313-318, 2008.
- Murakami, R., Moriyama, H., Yamamoto, M. Binks,
 B. P., Rocher, A.: Particlestabilization of oil-in-water-inair materials: powdered emulsions, *Advanced Materials*, 24, 767-771, 2012.
- 9) Binks, B. P., Lumsdon, S. O.,: Effects of oil type and aqueous phase composition on oil-water mixtures containing particles of intermediate hydrophobicity, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2, 2959-2967, 2000.
- Murakami, R., Moriyama, H., Noguchi, T., Yamamoto, M. Binks, B. P.: Effects of the density difference between water and oil on stabilization of powdered oilin-water emulsions, *Langmuir*, 30, 496-500, 2014