W/Oエマルションの相変化の光音響的手法による評価

阿部一浩*, 小林達朗**, 佐藤正寿*, 吉原佐知雄**, 佐藤栄一**

The Characterization of Phase Change of W/O Emulsion by Photoacoustic Technique

Kazuhiro ABE*, Tatsuro KOBAYASHI**, Masahisa SATO*,
Sachio YOSHIHARA** and Eiichi SATO**

Key Words : W/O Emulsion, Photoacoustic Technique, Phase Change

1. 緒 言

W/Oエマルションは、近年化粧品や孔版印刷などに利用されるようになり、その工業的重要性は増している。

しかしながら一般にエマルション構造は熱力学的に不安定であるため経時により相変化するのは避けられない¹⁾。これまで種々の加速試験などが考案され、信頼性試験が行われているが、その相変化の解析法は十分に確立されていない。一方、光音響分光法 (PAS) は断続した光を試料に照射した際、吸収する熱によって発生する音波を検出する分光法であり、*in situ* 観測に適した手法の一つである²⁾。

そこで本研究では、W/Oエマルションの評価に光音響的手法を適用することにより、その相変化の *in situ* な検討を試みた。

2. 実験方法

2.1 試料の調製

W/Oエマルションの油相として流動パラフィン (関東化学㈱, 1級), 水相として0.01mol/L塩化ナトリウム水溶液, 0.1mol/L水酸化ナトリウム水溶液を用い、界面活性剤にはソルビタンセスキオレエートを用いた。流動パラフィン (20mL) と界面活性剤 (2.0mL) をビーカーに分取し、かく拌機 (新東科学㈱, TYPE-1200) でかく拌しながら水相 (30mL) をビュレットを用いて徐々に油相 (20mL) に滴下し調製した。かく拌は300~1000rpmに制御しながら水相を滴下し始めてから30分間行い、調製温度は30℃一定とした。

2.2 PASの測定

図1に実験装置の概略図を示す。光音響セルにはアクリル樹脂製のセルを用いた。光源にはアルゴンイオンレーザー (Ion Laser Technology, 5490A) を用い、ライトチョッパー (NF Electronic Instruments, 5584) により変調周波数125Hzに断続した光をシールドボックス中の試料に照射した。円筒型の圧電素子 (Tokin, NPN N-21) で検出したPAシグナルはロックインア

* 宇都宮大学 大学院 (〒321 栃木県宇都宮市石井町2753)
Graduate School, Utsunomiya Univ. (2753, Ishii-machi,
Utsunomiya-shi, Tochigi 321)

** 宇都宮大学 工学部 (〒321 栃木県宇都宮市石井町2753)
Fac. of Eng., Utsunomiya Univ. (2753, Ishii-machi,
Utsunomiya-shi, Tochigi 321)

Fig. 1 Schematic illustration of photoacoustic cell (a) and schematic diagram of the experimental set up (b).

Fig. 2 Dependence of PA signal on rotation speed for W/O emulsion.

ンプ (NF Electronic Instruments, 5610B) に入力し, X-Yレコーダー (横河電機株, 3023) でその強度を記録した。測定は試料調製終了10分後から開始し, 測定温度は30℃一定とした。

3. 結果及び考察

図2に水相に塩化ナトリウム水溶液を用いたエマルションのPAシグナル強度に対する乳化回転数の影響を示す。水相比率は60%一定とした。PAシグナル強度は乳化回転数1000rpmの時の値を1として規格化した。乳化回転数が小さくなるにつれてPAシグナル強度が大きくなっていることが分かる。これは乳化回転数が小さくなると液滴粒径が大きくなり, 光の散乱よりも吸収の方が支配的になり, またエマルションの光の反射率も減少するためであると考えられる。しかし, これらのエマルションは非常に安定であり経時変化の観測はできなかった。

そこで水相に水酸化ナトリウム水溶液を用いたところエマルションは非常に不安定になり経時変化を観測することができた。図3に水相に水酸化ナトリウム水溶液を用いたエマルションにおいて乳化回転数を変化させた際のPAシグナル強度の経時変化を示す。PAシグナル強度は最初の値を1として規格化した。1000, 600, 400 rpmの乳化回転数で調製した試料はそれぞれA, B, C付近においてPAシグナル強度の増加を示す。これは, 水滴の合一が進行し水滴の粒径が大きくなったためであると考えられる。また, PAシグナルの立ち上がりが二段階になっているが, これはエマルションの二相分離が

Fig. 3 Time-dependence of PA signal for W/O emulsions.

一度に進むのではなく二段階で進行することを示していると考えられる。また, 乳化回転数が小さくなるほどPAシグナルの立ち上がりが遅れていることが分かる。一般にエマルションは液滴粒径が小さくなるほど安定であると言われているが, この系に関しては逆になっている。これは, 水相に用いた水酸化ナトリウム水溶液が油相と水相の界面に存在する界面活性剤に作用し, 液滴の合一を促進するために界面面積の大きい方すなわち乳化回転数が大きい試料の方が不安定になっていると考えられる。また, 1000, 600, 400rpmの乳化回転数で調製した試料のPAシグナルがそれぞれピークD, E, Fを経て減少するのはD, E, F付近においてそれぞれのエマルションに二相分離が起こりレーザの透過率が増加し, 光の吸収が減少するためであると考えられる。

4. 結 論

W/O エマルションの評価に光音響分光法 (PAS) を適用することにより, エマルションの液滴の合一から二相分離までの過程の *in situ* 観測が可能であることが分かった。

(1993-9-9 受理)

文 献

- 1) 北原文雄, 古澤邦夫; 分散・乳化系の化学, p.235 (工学図書, 1979)
- 2) 入江晃士, 小林美紀, 三浦育子, 吉原佐知雄, 佐藤栄一; 表面技術, 43, 158 (1992)