

# フルオロアルコールの吸着特性を活かした新規解乳化剤の開発

広島大学大学院 先進理工系科学研究科

松原 弘樹\*

## 1. はじめに

近年、界面活性剤の代わりに微粒子で液滴表面を被覆した乳化系（ピッカリングエマルジョン）が、コロイド科学分野で精力的に研究されている。ピッカリングエマルジョンは、金属酸化物やシリカ、ラテックス等の代表的な無機、高分子微粒子に加え、粘土鉱物、蛋白質、固体脂、食品粉末等、様々な粒子で容易に調製できることから、食品、化粧品、医薬品への応用も大変盛んである。

粒子の液液界面吸着の駆動力は、吸着粒子がこれらの界面を置き換えることにより界面張力（界面エネルギー）が減少することにある。微粒子の吸着膜（粒子膜）は液滴の合一を力学的に抑制するため、ピッカリングエマルジョンは界面活性剤を乳化剤とする一般的なエマルジョンに比べ極めて高い経時安定性を有する<sup>1)</sup>。しかしながら、ピッカリングエマルジョンの高い安定性は、①内包物の徐放、②ピッカリングエマルジョンを含有する廃油、廃水の処理、その低コスト化、資源再利用など、解乳化を基盤とする応用、及び、技術の構築という面では大きなデメリットともなっていた。

上記の問題の主たる原因は、ピッカリングエマルジョンの乳化安定性の機構が従来のエマルジョンとは根本的に異なるため、無機塩の添加や温度変化、HLB（界面活性剤の親水性 - 親油性バランス）の調整等、これまで用いられてきた種々の解乳化法が転用できないことにある。したがって、ピッカリングエマルジョンの汎用的な解乳化法の確立は、その応用上の期待もさることながら、「界面に吸着した微粒子の物性制御はどのような方法で成し遂げられるか」という当該分野において学術的に克服すべき重要な課題の1つでもあった。

## 2. フルオロアルコールの吸着特性

ピッカリングエマルジョンを解乳化するためには、乳化粒子に吸着した微粒子を自発的に液液界面から脱着させる工夫が必要である。温度応答性高分子等で粒子を化学修飾し、外部刺激（温度）で粒子の濡れ性を変化させて解乳化を促進する方法が現在の主流であるが<sup>2)</sup>、この戦略には化学修飾を施した粒子にしか適用できないという問題があり、したがってこの方法は上記①の問題の解決には有効であるものの、様々な経路で混入したピッカリングエマルジョンを粒子の種類に依らずに解乳化する必要がある②の課題の解決法にはならない。そこで本研究では、乳化粒子の表面で粒子と界面活性剤が交換（競争）吸着することによって粒子を界面から脱着させ、ピッカリングエマルジョンを自発的に解乳化できる解乳化剤について検討を行った。

粒子の吸着膜（粒子膜）と界面活性剤の吸着膜が交換するためには、(1) 粒子膜よりも吸着膜の界面張力が低い、すなわち、液液界面に吸着して界面のエネルギーを低下させる効果が高く、(2) 吸着膜の被覆率が十分に大きいという2つの条件を満たす必要がある。(1)の条件を満たす界面活性剤は、ポリオキシエチレン型の非イオン界面活性剤などを使えば比較的容易に達成できるが、通常、ほとんどの界面活性剤の吸着膜は2次元液体（膨張膜）の状態であり、その界面被覆率は50%程度であることが知られている。この場合、界面活性剤に被覆されていない空間を補う形で粒子も界面に共存できるため、粒子の界面からの脱着は部分的にしか起こらない。

今回、解乳化剤としての性能評価を行ったフルオロデカノール（正式名称：1H,1H,2H,2H-パーフルオロデカノール）は、室温付近で2次元固体膜（凝縮膜）を形成することが知られており<sup>3)</sup>、一般的な界面活性剤とは異なりそれ自身には乳化能がないため、粒子を界面から脱着させた後に界面活性剤による再乳化が起こらず、スムーズな解乳化が期待できる。フッ素加工したフライパンや車両のフロントガラスのフッ素コーティング等の例でも分かる通り、炭化フッ素系化合物は一般に低界面張力（低界面エネルギー）を示し、条件(1)に関しても比較的容易に達成できると考えられる。

### 3. シリカ粒子で安定化されたピッカリングエマルションへのフルオロデカノール添加効果

図1左図の黄色の曲線は、ドデカン（油相を構成する溶媒）と純水の界面張力を示している。シリカ粒子を水相に分散させると界面張力は図中の緑の曲線となり、シリカ粒子がドデカン-水界面に吸着して、界面張力が低下していることが分かる。この条件でドデカンとシリカ分散液を試験管に同量加え超音波処理を行うと、安定な油中水滴型（0W）ピッカリングエマルションを調製することができる。

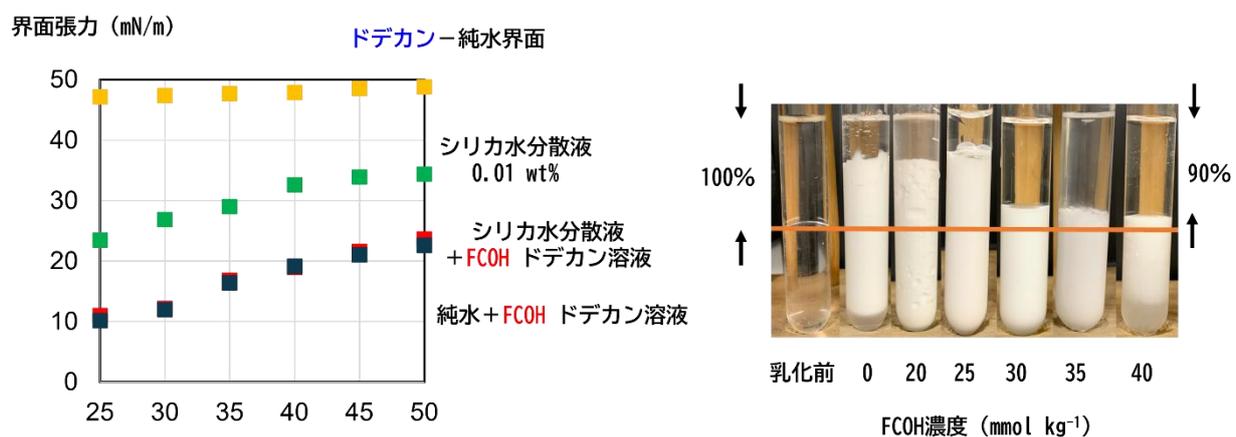


図1. 油水界面張力の測定結果（左）とフルオロデカノールの添加による解乳化の様子（右）

同じ図中の青の曲線はフルオロデカノール（図ではFCOHと表記）のドデカン溶液と純水、赤の曲線はフルオロデカノールのドデカン溶液とシリカ分散液の界面張力を表す。この測定結果から、フルオロデカノールを添加した場合は、シリカ粒子の有無に関わらず界面張力が一致することが分かり、フルオロデカノールの凝縮膜形成によって油水界面からシリカ粒子が排斥されることが分かる。

図1右には、フルオロデカノール濃度を変えながら調整後 30℃で 24 時間静置し、ピッカリングエマルジョンからドデカンがどの程度溶出したかを目視観察した結果を示した。図に示したように、油相に 30 mmol kg<sup>-1</sup>程度フルオロデカノールを添加すると、乳化前の油相の体積を 100%としておよそ 90%に当たるドデカンが溶出していることが分かる。このことから調製時に油滴の表面にシリカ粒子が一時的に吸着し、過渡的に安定化されたピッカリングエマルジョンは、時間の経過とともにシリカ粒子とフルオロデカノールが置換されて不安定化し自発解乳化したと考えられる。

#### 4. カーボンブラック安定化ピッカリングエマルジョンの場合

「はじめに」で述べた通り、実用的な解乳化剤としてフルオロデカノールが機能するためには、ピッカリングエマルジョンを粒子の種類に依らずに解乳化できることが必要である。そこで次に、ピッカリングエマルジョンの研究、あるいは応用において、シリカと並んで使用頻度が高いカーボンブラック（炭素粉末）についても同様の実験を行った。

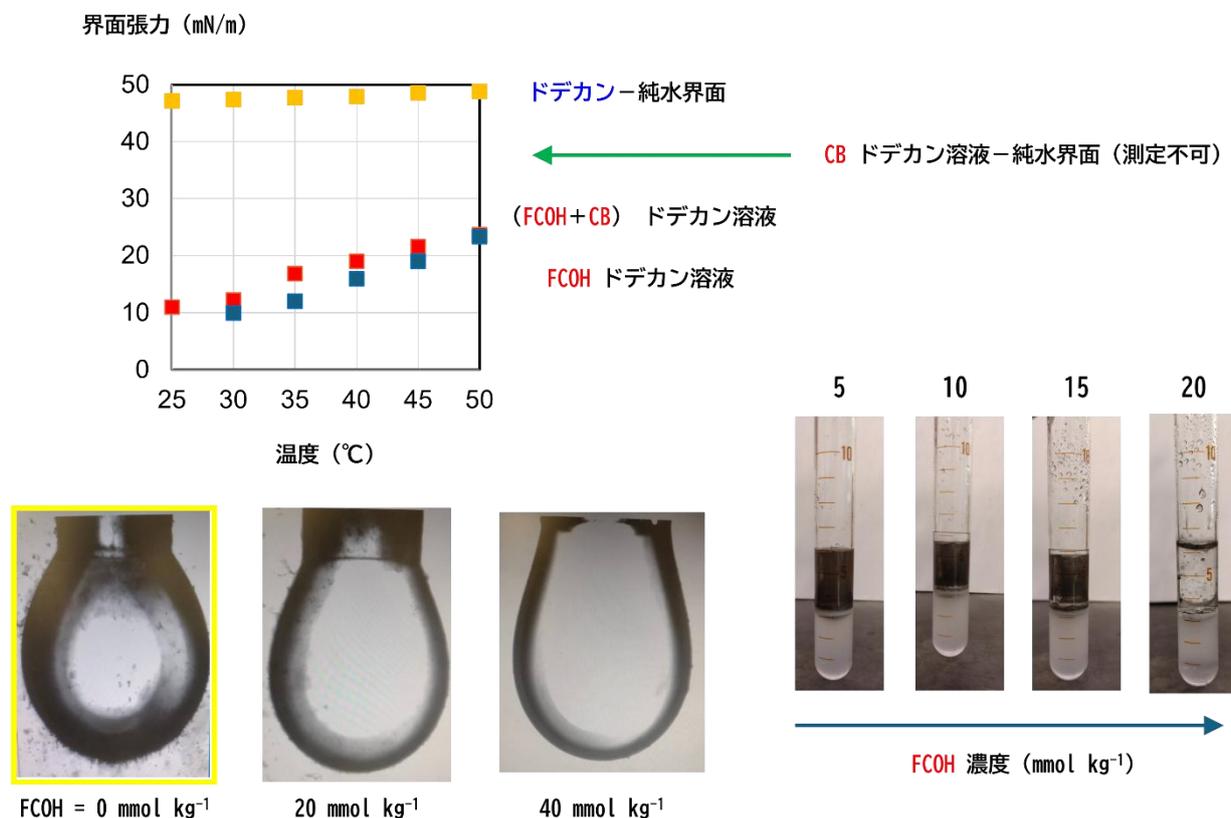


図2. 油水界面張力の測定結果（上）と、カーボンブラックを分散したドデカン中での水滴の様子（左下）、および、フルオロデカノールの添加による解乳化の様子（右下）

カーボンブラックは先に述べたシリカ粒子とは異なり、油相（ドデカン相）に分散し、水中油滴型（WO）エマルジョンを形成する。図2左下の写真に示したように、フルオロデカノール濃度が小さい条件では、カーボンブラックの凝集体が油水界面に吸着してしまうため、図2上図でCB ドデカン溶液-純水界面と表記した界面張力は測定することができなかった。しかしながら、ドデカン中の FCOH 濃度を増加させるとカーボンブラックの液滴表面への吸着が徐々

に抑制されるようになり、油相に  $20 \text{ mmol kg}^{-1}$  FCOH を添加すると、界面張力の測定が可能となった（図 2 上の赤プロット）。この条件では、シリカ粒子の実験と同様、FCOH ドデカン溶液と純水との界面張力（青）と、ほぼ同じ界面張力が得られることから、カーボンブラックが油水界面から排斥されることが予想される。実際に、図 2 右下に示した写真でも、ドデカン中の FCOH 濃度が低い場合は、油相中でカーボンブラックに被覆された W0 エマルションが形成されるため上相が黒く、 $20 \text{ mmol kg}^{-1}$  FCOH を添加すると、ピッカリングエマルションが解乳化して上相が透明になることが分かる。

## 5. まとめ

本研究では、粒子の種類に依らずにピッカリングエマルションを自発解乳化できる新規解乳化剤の有力な候補としてフルオロカーボンアルコールに注目して研究を行った。シリカ粒子は水相に分散して OW エマルションを形成し、カーボンブラックは油相に分散して W0 エマルションを作るといふ、乳化型の違いにもかかわらず、今回検証したフルオロデカノールは適切な濃度を加えれば、どちらのエマルションも自発的に解乳化が可能であることが初めて示された。

解乳化の駆動力はフルオロデカノールが油水界面で 2 次元固体膜（凝縮膜）を形成し、粒子の吸着膜よりも低い界面エネルギーになることであると考察されるが、以前に研究した陽イオン界面活性剤の凝縮膜形成にともなうピッカリングエマルションの解乳化の研究<sup>4)</sup>とは異なり、室温領域での解乳化が可能であることや、解乳化量が大きい点で、フルオロアルコールは優れた解乳化能をもつことが明らかとなった。

現在は、酸化チタンを含む他の微粒子での研究を進めつつ、これに並行して、微粒子が混合した状態で、OW エマルションと W0 エマルションを同時に解乳化できるか等、発展的な研究を継続している。

## 謝辞

本研究を遂行するにあたり、（公財）天野工業技術研究所から多大なご支援を頂きました。ここに記して謝意を示します。

## 参考文献

- 1) Binks B.P. Lumsdon S.O., Influence of particle wettability on the type and stability of surfactant-free emulsions, *Langmuir*, 26 (2000) 8622-8631.
- 2) Harman C.L.G., Patel M.A., Guldin S., Davies G.L., Recent developments in Pickering emulsions for biomedical applications, *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.*, 49 (2020) 1-15.
- 3) Takiue T., Matsuo T., Ikeda N., Motomura K., Aratono M., Thermodynamic Study on Phase Transition in Adsorbed Film of Fluoroalkanol at the Hexane/Water Interface. 4. Phase Transition in the Adsorbed Film of Alkanol and Fluoroalkanol Mixture, *J. Phys. Chem. B*, 102 (1998) 4906-4911.
- 4) Shishida K., Matsubara H., Demulsification of silica stabilized Pickering emulsions using surface freezing transition of CTAC adsorbed films at the tetradecane-water interface. *J. Oleo Sci.*, 72 (2024) 1083-1089.