

ナノエマルジョン油滴中でのアルカンの異方的な結晶成長 Inhomogeneous crystallization of alkane in a nano emulsion oil droplet

川端庸平^{1,*}, 三好樹¹, 岡田賢², 出口茂², 加藤直¹

¹ 首都大学東京, 〒192-0375 東京都八王子市南大沢 1-1

² 海洋研究開発機構, 〒237-0061 神奈川県横須賀市 2-15

Youhei Kawabata^{1,*}, Itsuki Miyoshi¹, Satoshi Okada², Shigeru Deguchi², and Tadashi Kato¹

¹ Tokyo Metropolitan Univ., 1-1 Minami-oosawa, Hachioji, 192-0397, Japan

² Japan Agency for Marine-Earth Science and Technology, 2-15 Natsushima, Yokosuka, 237-0061, Japan

1 はじめに

水と油をエマルジョン（乳化物）として混合する技術は、食品、医薬品、化粧品などの広範な産業分野で応用されている。エマルジョンの応用で重要な点は、エマルジョン粒径と安定性（均一性）である。

出口らのグループは、水の超臨界状態での炭化水素との相溶性に注目し、超臨界水と炭化水素の均一溶液を急冷し、平均 100 nm 以下の微細な油滴（ナノエマルジョン）を形成する新しい乳化手法

（MAGIQ, Monodisperse nAnodroplet Generation In Quenched hydrothermal solution）を確立している[1]。

出口らのグループはさらに、この MAGIQ の乳化手法を一般化するべく乳化物質適用範囲の拡大を目指し、様々な物質での試験を行ってきた過程において、ヘキサデカンを乳化物質とした場合に、ヘキサデカンの融点以下 4°C で保存すると、ヘキサデカンが異方性をもって結晶成長し、板状の粒子を形成する現象を見出した。これまでの広角 X 線散乱実験（WAXS）の結果から、ヘキサデカンの準安定相である回転相の存在を示唆する結果を得ており、油滴の微細化によって油水界面近傍に局在する回転相が安定化し、大変形に関わったものと考えている。

そこで本研究では、エマルジョン油滴サイズがヘキサデカンの準安定回転相の形成に与える効果を明らかにすることを目的とし、サイズの異なるエマルジョンの冷却下での WAXS 測定を行った。

2 実験

1 vol% のヘキサデカンをお油滴とし、非イオン性界面活性剤（Brij97）5 mM の濃度となるように MAGIQ によって油滴粒径 95 nm ~ 1.2 μm の試料を作成した。これらの試料は予め 4°C で 3 ヶ月保存し、厚さ 1 mm の銅板に試料セルに詰めカプトンで挟んで温調ステージ（TS62, Instec 社製）に固定して 4°C において WAXS 測定した。WAXS 測定はビームライン 6A で行った。

3 結果および考察

図 1 はエマルジョン試料の各粒径毎の WAXS プロファイルである。各試料ともヘキサデカンの結晶相

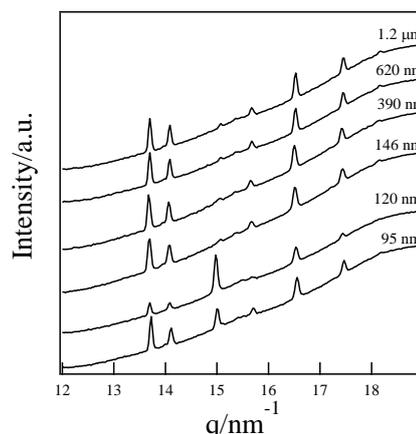


図 1 : 各粒径のエマルジョンサンプルの WAXS プロファイル。

由来のピークが明瞭に現れた。波数 $q=14 \text{ nm}^{-1}$ 近傍の 2 つのピーク、 $16.5, 17.5 \text{ nm}^{-1}$ のピークはヘキサデカン結晶相に特徴的なピークであるが、 15 nm^{-1} のピークは粒径 95, 120 nm の試料のみに現れ、146 nm ~ 1.2 μm の試料では極端にピーク強度が弱く明確なピークとして現れていない。篠原らによると、 $q=15 \text{ nm}^{-1}$ のピークはヘキサデカン回転相由来のピークであり、エマルジョン油滴の油水界面で回転相が安定化した結果であると報告している [2]。従って、この結果は粒径の小さな油滴中ではヘキサデカンの結晶相と共存し、少なくとも冷却から 3 ヶ月間は回転相が安定化して存在し得ることを示すものである。この回転相の安定化は油水界面の曲率によるものであると推察している。粒径の小さなエマルジョンでは油水界面の曲率が大きく、界面活性剤疎水基に沿って配向するヘキサデカン分子は平行に並ぶことが困難である。従って、粒径が小さい油滴中では大きな界面曲率によってヘキサデカンの結晶化が抑えられたものと考えている。

参考文献

- [1] S. Deguchi, N. Ifuku, *Angew. Chem. Int. Ed.* 52, 6409-6412 (2013).
[2] Y. Shinohara et al., *Phys. Rev. Lett.* 94, 097801 (2005).

* youheik@tmu.ac.jp