

界面活性粒子を利用した多重エマルジョンおよびマイクロカプセルの開発

山形大学大学院理工学研究科

野々村 美宗

Some researchers have focused on the adsorption of solid particles at fluid-fluid interfaces and prepared emulsions called "Pickering emulsions." However, while several reports exist on simple spherical emulsions, few reports are available on the formation of more complex structures. Firstly, we show that holes on particle surfaces are a key factor in establishing the variety and complexity of mesoscale structures. Microbowls, which are hollow particles with holes on their surfaces, form multiple emulsions (water-in-oil-in-water and oil-in-water-in-oil emulsions) by simply mixing them with water and oil. Furthermore, stable potato-like emulsions are also obtained, although nonspherical emulsions are usually unstable because of their larger interfacial energies. Secondly, we observed the drying processes of Pickering emulsions and found that some wrinkles were formed on the droplet surfaces. The formulation made of Pickering w/o emulsions is desirable to achieve uniform distribution of ingredients on a wide area after drying. These findings are useful in designing the building blocks of complex supracolloidal systems for pharmaceutical, food, and cosmetic products.

1. 緒言

固体粒子が水と油/空気の界面に吸着し、ピッカリングエマルジョン/フォームと呼ばれるエマルジョンや泡を安定化する場合がある¹⁻⁵⁾。粒子は水と油の両方に濡れ性を有するとき界面活性を示し、自己組織化構造を構築する。この粒子表面に凸凹が存在すると、粒子のふるまいが劇的に変化することが予想されている⁶⁻⁸⁾。そこで我々は、粒子表面に細孔の存在するお椀型異方性粒子(以後、BSP)に着目し、この粒子を水/油相と混合したときの状態を観察した。その結果、水相と油相が多層構造を構築した多相エマルジョンが生成したり、固体粒子の添加法によって相状態が変化するヒステリシスが現れることを見出した⁹⁾。また、ピッカリングエマルジョンを乾燥させることによって変わった形状のエマルジョンが得られることを見出した¹⁰⁾。油相中に水滴が分散したW/O型ピッカリングエマルジョンを乾燥させると、エマルジョン滴の表面に多数の陥没が発生し、梅干し状エマルジョンが得られた。この現象はBSPだけでなく、疎水化シリカ、疎水化マイカ、シリコーン樹脂など様々な固体粒子によって安定化されたエマルジョンについて観察された。これらの知見はピッカリングエマルジョンを医薬品、食品、化粧品の製剤に応用する上で有用である。

2. 実験

お椀型シリコーン樹脂粒子 (Fig.1、竹本油脂、平均粒径2.5 μ m) を分散させた *n*-ドデカンに水を加え、ボルテックスミキサーで10分間混合した。混合物の総量は10gとした。水相にはRose Bengalを添加し、赤く着色した。混合物の状態は、光学顕微鏡観察と蛍光顕微鏡観察、電気伝導度測定によって同定した。固体粒子/油相/水三成分系において、固体粒子に球状シリコーン樹脂粒子を用いたものや、油相にドデカノール、ジメチルポリシロキサン(DMS)、パーフルオロポリエーテル(PFPE)を用いたものも観察した。お椀型粒子を水に分散させたものに *n*-ドデカンを添加した系についても状態を系統的に観察した。本文においてBSP、水、*n*-ドデカンは、各々S、W、Oを用いて示す。また、 α = 固体粒子 / (固体粒子 + 油相)、 β = 水 / (固体粒子 + 油相 + 水) とする。

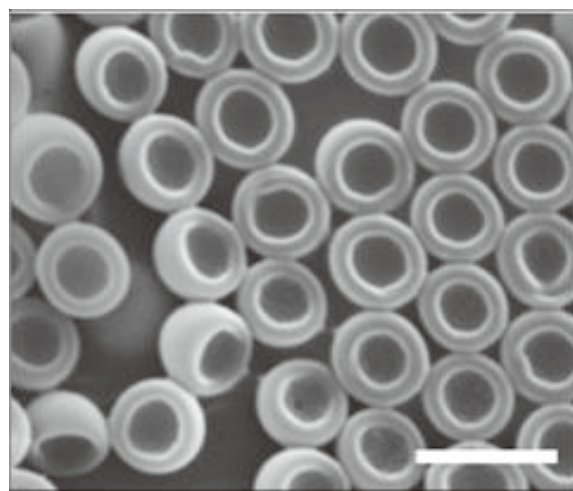
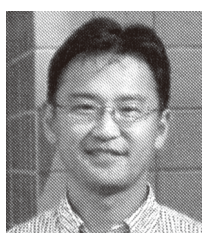


Fig. 1 Scanning electron microscopic image of bowl-shaped particles. Scale bar = 5 μ m.



Multiple emulsions and capsules stabilized by surface-active particles

Yoshimune Nonomura

Graduate School of Science and Engineering,
Yamagata University

3. 結果

3.1 お椀型粒子によって安定化されたエマルションの相挙動

Fig. 2にBSP / *n*-ドデカン / 水 三成分系の状態図を示す。BSPによって安定化された4種類のエマルションが観察された。

(i) W/O型エマルション:

$0.05 \leq \beta \leq 0.3$ の時は、油相中に水滴が分散したW/O型エマルションが観察された。この系では油相が連続相のため、混合物は導電性を示さなかった。エマルション滴の表面にはBSPが吸着していた。また、球型の液滴だけでなく、楕円型の液滴も混在していた (Fig.3a)。

(ii) O/W型エマルション:

$0.5 \leq \beta \leq 0.95$ の時、水相中に油滴が分散したO/W型エマルションが生成した。このときは連続相が水相であるため、導電性が示された。エマルションの液滴はほとんど全て球状だった (Fig.3b)。

(iii) 多相エマルション:

W/O型エマルション領域とO/W型エマルション領域の間では、O/W型エマルションの油滴中に水が分散したW/O/W型エマルションやW/O型エマルションの水滴中に油が分散したO/W/O型エマルションが生成した (Fig. 3cd)。これら多相エマルションの2重の界面はどちらもBSPで覆われていた。

3.2 固体粒子の形状及び油相の影響

球状シリコン粒子を用いた場合はW/O型エマルシヨ

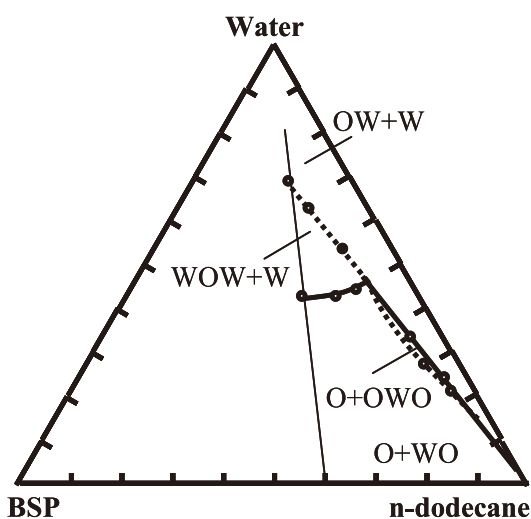


Fig. 2 Mixed state diagram of BSP/water/*n*-dodecane ternary systems. The notations O+W+O, OW+W, O+OWO, WOW+W indicate two phase regions consisting of an emulsion phase and an excess oil (or water) phase, while the notation O+W+O+W indicates three phase region consisting of an emulsion phase and oil and water phases.

ンは観察されたものの、多相エマルションやO/W型エマルションは生成しなかった。一方で、油相組成は相挙動に大きな影響を及ぼした。Fig.4に $\alpha=0.3$, $\beta=0-0.8$ の時のBSP/油層/水三成分系の状態図を示す。W/O型エマルシ

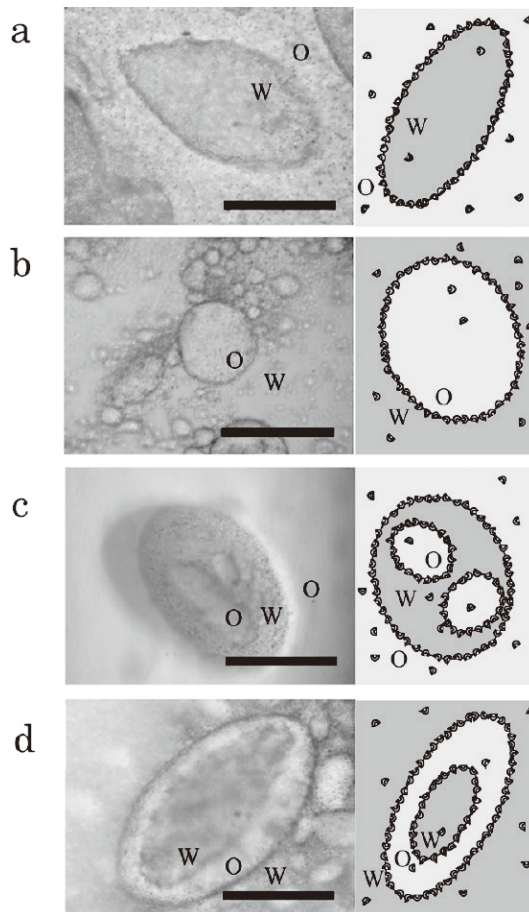


Fig. 3 Optical microscopic images of microbowls/water/*n*-dodecane ternary systems: (a)W/O emulsion state, (b) O/W emulsion state, (c) O/W/O emulsion state, and (d) W/O/W emulsion state. Prior to emulsification, rhodamine B was added to the water phase. Scale bar is 100 μ m.

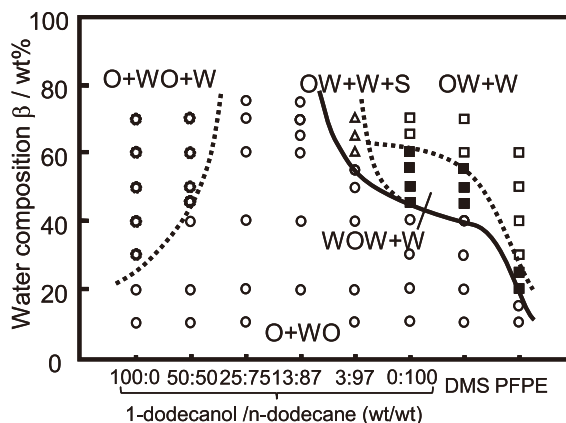


Fig. 4 Mixed state diagram of BSP/water/some oils, i.e., *n*-dodecane, 1-dodecanol, dimethylpolysiloxane (DMS), perfluoropolyether (PFPE), and their mixtures ternary systems when $\alpha=0.3$.

オンからO/W型エマルジョンへの相転移や、W/O/W型エマルジョンの形成はPFPEやシリコン油、*n*-ドデカンなどの極性の低い油を含む系で観察された。これに対し、ドデカノールやほとんどのドデカノール/ドデカン混合系ではO/W型エマルジョンのみが生成した。

3.3 エマルジョン調製方法の影響

BSPを油相に分散させてから水相を加えた場合は上記で示したW/O型エマルジョンからO/Wエマルジョンへの相転移や多重エマルジョンの形成が確認されたのに対し、水相に分散させてから油相を添加した場合はO/W型エマルジョンのみが観察され、相転移現象はみられなかった。

3.4 エマルジョンの乾燥過程で生成する異形エマルジョン

BSPで安定化されたエマルジョンは密閉されたガラス容器中に保存した時、1カ月以上その状態を維持していた。しかし、約5mgのエマルジョンをスライドガラスに薄く塗布すると、わずかの時間の間で変化が現れた。すなわち、塗布後数分で、エマルジョン滴の表面には窪みが発生した。この窪みは徐々に成長し、コーヒー豆状のエマルジョン滴となった (Fig.5)。さらに約数十分後にはエマルジョン滴が突然消失し、滴のあった場所には水相中に添加した着色剤と予想される赤色の模様が残った。球状シリコン樹脂粒子、疎水化シリカ及び疎水化マイカによって安定化されたエマルジョンでもBSPの場合と同じように液滴表面における複数の窪みの発生と突然の液滴の消失が観察された。

ノニオン性界面活性剤イソステアリルグリセリルエーテルによって安定化されたW/O型エマルジョンの乾燥過程はPickeringエマルジョンの場合とは全く異なった。スライドガラス上に塗布した直後は約26 μ mだった球状の液滴は、その形態を維持しながら徐々に収縮していった。この時、液滴の表面に窪みは発生しなかった。乾燥に伴う粒径の減少は速くなり、水相の赤色は次第に濃くなった。

4. 考察

本研究によってBSPと水と油を混合するだけで多相エマルジョンが生成することが確認された。一般に多相エ

マルジョンの調製には、二段階乳化法が用いられる。この時、親水性の活性剤と親油性の活性剤の二種類が存在することが多相エマルジョンを安定化するには必要である。すなわち、BSP/水/*n*-ドデカン三成分系は1種類の界面活性物質しか含まないにもかかわらず、多相エマルジョンが生成したことは極めて珍しい、アブノーマルな現象であると言える。我々はこの多相エマルジョン生成は、お椀型粒子の細孔を持つ特殊な粒子形状によって引き起こされると考えた。すなわち、細孔を満たす液体が粒子の濡れ性をドラステックに変える。固体粒子の細孔が水相によって満たされた時は親水的となり、油相によって満たされた時は親油的となる。このように、お椀型粒子が親水的な界面活性剤と親油的な界面活性剤の役割を同時に担うことができたため、多相エマルジョンが生成することが可能になった。細孔中への水相及び油相の取り込みは共焦点蛍光顕微鏡によって確認した。

さらに、「刷り込み現象」のメカニズムについても考察する。この現象においても粒子上の細孔の存在が重要である。固体粒子を初めに油相に添加した時は細孔内は油によって満たされており、固体粒子は親油的である。一方で、固体粒子を初めに水相に添加した時は細孔内は水によって満たされているため、粒子は親水的であることが予想される。このように固体粒子の濡れ性が異なるためにその相挙動にも違いが生じたものと考えられる。

ピッカリングエマルジョンは、その乾燥過程において液滴の表面が陥没し、異形エマルジョンとなることが明らかになった。一般的な界面活性剤によって安定化されたエマルジョン系では、媒質中でミセルを形成した界面活性剤は、単分子状態に溶解し、液液界面に吸着する。これらの三つの状態は平衡関係にあるため、乾燥によってエマルジョン滴の表面積が小さくなると過剰な界面活性分子は界面から脱離してミセルを形成する。一方、ピッカリングエマルジョンの場合も媒質中に分散した状態と液液界面に吸着した状態は平衡関係にあるが、固体粒子は大きいため、吸脱着の速度は遅く、粒子の界面への吸着プロセスは実質的には不可逆であるといわれている。そのため、乾燥によってエマルジョン滴の表面積が小さくなくても過剰な固体粒子は界面から脱離せず、液液界面の面積を維持するために界

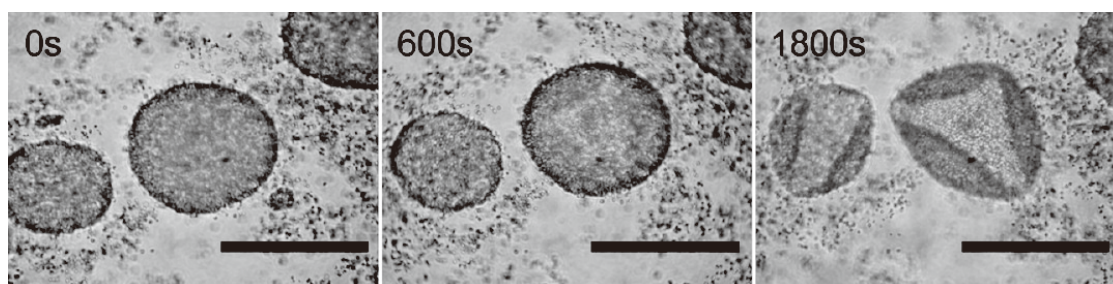


Fig. 5 Optical microscope images of BSP/water/*n*-dodecane (8:20:72, wt/wt/wt). Scale bar is 100 μ m.

面を押し曲げ、窪みが形成されるものと考えられる。

5. 総括

われわれは、お椀型粒子が多相エマルションや非球形エマルションの生成など一般的な乳化系では見られない珍しい現象を引き起こすことを見出した。これらの相挙動は異方性粒子の特異な形態に起因することが示された。さらに、ピッカリングエマルションの内相を寒天ゲルなどで固化することによってカプセルを調製することにも成功している¹¹⁾。本研究で見出された知見により、粒子の形状がその組織構造に及ぼす影響が明らかになり、新しい粒子設計の指針となることが期待される。

(文献)

- 1) 野々村美宗, 固体粒子の自己組織化, オレオサイエンス, **9**, 505-510, 2009.
- 2) Nonomura Y, Sugawara T, Kashimoto, A et al.: Self-assembly of surface-active powder at the interfaces of selective liquids 1: Multiple Structural Polymorphism, *Langmuir* **18**, 10163-10167, 2002.
- 3) Nonomura Y, Fukuda K, Komura S et al.: Self-assembly of surface-active powder at the interfaces of selective liquids 2: Behavior of the organic crystalline powder, *Langmuir* **19**, 10152-10156, 2003.
- 4) Nonomura Y, Kobayashi N: Phase inversion of the Pickering emulsions stabilized by plate-shaped clay particles, *J. Colloid Interface Sci.* **330**, 463-466, 2009.
- 5) Nonomura Y, Ikeda T, Sugimoto M et al.: Phase inversion of Pickering foam and dry water stabilized by microbowls, *Chem. Lett.* **40**, 136-137, 2011.
- 6) Nonomura Y, Komura S, Tsujii K: Surface-active particles with microstructured surfaces, *Langmuir* **21**, 9409-9411, 2005.
- 7) Nonomura Y, Komura S, Tsujii K: Adsorption of microstructured particles at liquid-liquid interfaces, *J. Phys. Chem. B* **110**, 13124-13129, 2006.
- 8) Nonomura Y, Komura S: Surface-active particles with extremely rough surfaces, *J. Colloid Interface Sci.* **317**, 501-506, 2008.
- 9) Nonomura Y, Kobayashi N, Nakagawa N: Multiple Pickering emulsions stabilized by microbowls, *Langmuir* **27**, 4457-4562, 2011.
- 10) Nakagawa N, Nonomura Y.: Drying process of emulsions stabilized by solid particles, *Chem. Lett.* **40**, 818-819, 2011.
- 11) Hikima T, Nonomura Y: Pickering emulsions and capsules stabilized by wool powder particles, *J. Oleo Sci.* **60**, 351-354, 2011.