

2000年度 総合理学研究所 共同研究報告書

1. テーマ

Q. 水の科学と高周波分光

2. 共同研究者

代表者 杉谷嘉則

共同研究者 武井尊也

3. 研究の概要

A) 高周波分光法によるエマルションの安定性評価

本来混ざり合うことのない二相において、一方の微粒子を他方の連続相中に分散させた系をエマルションと言う。エマルションは、医療、食品、化粧品分野等々、多種多様な分野に応用されており、その重要性に関しては広く知られているところである。中でもエマルションは、熱力学的に不安定であり、系はいずれ油と水の二相に分離してしまう。従ってエマルションの安定性について研究することは、その実用的応用範囲から大変重要であると考えられる。本研究では、O/W(Oil in Water)型エマルションを調製し、高周波分光法によりエマルションの安定性について検討を行った。

実験 Polyoxyethylene(20)Sorbitan mono-Stearate と、Sorbitan mono-Stearate の1:1混合物を界面活性剤として用いた。流動パラフィン 5g に対し界面活性剤を 1~20wt.%加えたものを油相とした。この油相および超純水 44.5g を 70°Cに加熱し、油相を攪拌しながら超純水を徐々に加えた。その後機械式ミキサーで攪拌しながら 30 分間超音波加振(45KHz、100W)を行い、O/W(Oil in Water)型エマルションを調製した。試料を恒温槽で 35°Cに保ち、測定周波数範囲 400~850MHz のもとで高周波分光測定を行った。

結果・考察 Fig.1に調製直後の O/W 型エマルションの界面活性剤添加量を変化させた高周波分光スペクトルを示す。これより、超純水では 480MHz 付近に共振周波数が観測されるが、エマルションでは界面活性剤添加量 2wt.%のものを除き 520MHz 付近に観測される事が分かった。2wt.%のものは、調製後短時間のうちに水相と油相とに分離してしまうことから、安定なエマルションが形成されていないものと思われる。Fig.2に界面活性剤の添加量を変えたエマルションの経過時間に対する共振周波数変化を示す。これより、観測される共振周波数は、界面活性剤添加量 2wt.%のものも含めて、520MHz 付近から経過日数とともに高周波側にシフトして行くことが分かる。そのシフト量は界面活性剤添加量が少ないものほど大きくなっており、界面活性剤の添加量によってエマルションの安定性が異なることを示している。これは、調製直後のエマルションは、2wt.%を除き連続相である水の

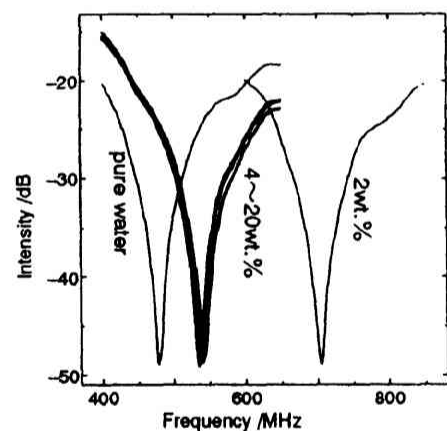


Fig.1 調製直後のエマルションの高周波分光スペクトル

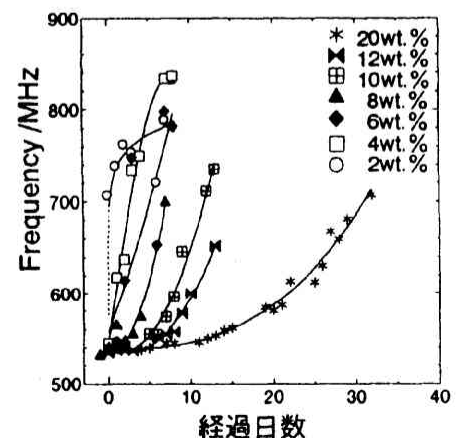


Fig.2 経過時間に対する共振周波数変化

進行し、連続相の構造が徐々に破壊され、その結果として共振周波数が高周波側にシフトしたと考えられる。界面活性剤添加量によるシフト量の差は、添加量の多いものほど初期に生成されるエマルションの粒径が小さく、油相が連続相の構造を破壊する粒径に成長するまでの期間が長くなったためと考えられる。

B) ポリエチレンオキシド中に束縛された水の濃度、温度等による状態変化

ポリエチレンオキシド (PEO) は水溶性であるが、種々の有機溶媒にも溶解するポリエーテルであり、工業的用途の多い高分子である。PEO の親水性はほとんどエーテル酸素上に存在する 2 つの lone pair に依存し、直接の水和はエチレンオキシド (EO) 1 ユニット当たり 2 分子の水付加で充足される。PEO に水を添加した時の水分子の束縛状態は、EO:H₂O=1:2 前後で大きく変化するものと考えられる。そこで本研究では、PEO 中の水分率を変化させ高周波分光測定を行い、PEO 中に束縛された水の状態変化について検討した。

実験 試料として用いた PEO は分子量 20000 である。PEO の EO1 ユニットに対して純水を 1.0~100 の割合で混合した。混合後 60°C の恒温槽中に一週間放置し、水との混合を十分に行い測定試料とした。測定には循環式恒温槽を用いて 45°C に試料温度を保ちながら、0~2000MHz の周波数範囲で高周波分光測定を行った。

結果・考察 Fig.3 に分子量 20000 の水分率 1.0~100 の高周波分光スペクトルを示す。こより水分率が大きくなるにつれて周波数ピークは低周波側に、吸収強度は強くなっていく事が分かる。Fig.4 に、EO のモル分率による、吸収ピークの共振周波数および吸収強度変化を示す。EO モル分率の増加により、周波数は高周波側へ、吸収強度は弱くなる傾向が見られた。また周波数および強度変化の特徴から、図に示すように Phase.1~4 に区分できると考えられる (以下 Phase n=P.n, n=1~4)。各 Phase での各測定値変化の傾向を表 1 に示した。以下に各 Phase での水分子束縛状態について述べる。(a)P.1 では水は水同士の会合はほとんど生成せず、EO に強く束縛された状態となっている。(b)P.2 では、水は EO に束縛されつつも水同士で水素結合をしてクラスターを形成し始めている。(c)P.3 では PEO による水の束縛よりも水分子同士の会合生成が主に行われ、自由水に近い水の割合が徐々に増加していく。(d)P.4 になると、水添加による束縛状態変化がほとんど起こらず、自由水に近い状態となる。これらは NMR 測定結果からも示唆される。

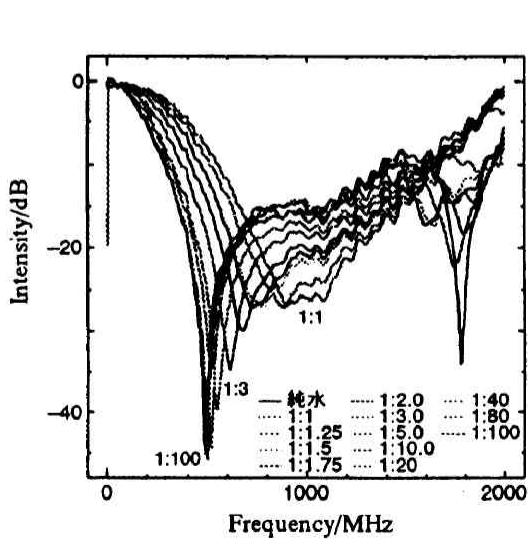


Fig.3 PEO の高周波分光スペクトル (分子量 20000)

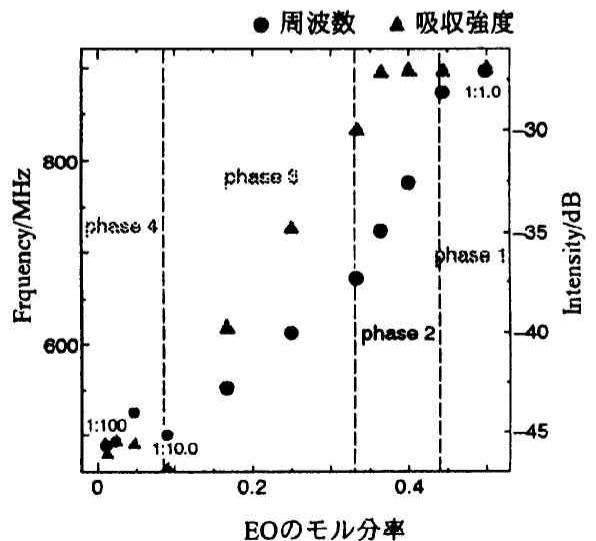


Fig.4 水分率によるピーク位置の変化 (分子量 20000)