

第1章 ピッカリング乳化の概要と最近の動向

柴田雅史*

1 ピッカリング乳化の概要

ピッカリング乳化は固体微粒子がオイルと水の界面に吸着し、界面活性剤の代替としてエマルジョンを安定化させる現象である。この現象は、1907年にS. U. Pickeringによって初めて報告され、それにちなんで命名された¹⁾。

ピッカリング乳化では固体微粒子が界面に強く吸着していることから、油滴の合一が防止され、経時安定性に優れたエマルジョンが得られやすい。また熱や剪断力など外的刺激に対しても、優れた安定性を示すことが多い。

さらに、従来型の乳化剤である界面活性剤には、環境負荷や人体への安全性に懸念のある物質も含まれている場合も多いのに対して、ピッカリング乳化で用いられる固体微粒子は、シリカ、金属酸化物、粘土鉱物、天然有機物など生分解性や毒性の問題を回避できる物質がほとんどであり、環境や人体に対する負荷のより少ない乳化手法になりうる²⁾。そのため、特にこれらが重視される食品、化粧品、医薬品などの分野で広く応用されている。

ピッカリング乳化の機構は以下のように説明されている。水と油の混合系に固体微粒子を分散させた場合、二つの液体に対する固体微粒子の濡れ性が適当なときに微粒子は液液界面に吸着する。図1は球状の固体粒子が水と油の界面に吸着したときの模式図である。この吸着エネルギーFは式(1)で示される。

$$F = \pi R^2 \gamma_{wo} (1 - \cos \theta)^2 \quad (1)$$

R：固体微粒子の粒径， γ_{wo} ：油水界面の界面張力， θ ：接触角

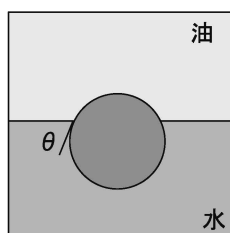


図1 油水界面での微粒子粉体の状態

* Masashi SHIBATA 東京工科大学 応用生物学部 教授

固体微粒子が水と油に対してまったく同じ親和性をもつとき、 θ は 90° 、すなわち F が最大になる。また、水と油の界面に吸着した固体微粒子の間には相互作用（双極子間相互作用や毛細管力）が働くため、界面に存在する微粒子は会合し配列する。このような条件をもつ固体微粒子を用いれば、これらに攪拌力を加えると安定な乳液ができる^{3,4)}。

ピッカリング乳化は、分子ではなく固体微粒子が界面に会合して存在するという独自のメカニズムにより、従来の分子型界面活性剤を用いる乳化特性を示す⁵⁾。図2は固体微粒子としてメソポーラスシリカを、オイルとしてシリコーンオイル（ポリジメチルシロキサン）を用いた場合の乳化滴である。

シリコーンオイルを油相として O/W 型エマルションを得るためには、分子内に親水基とシリコーンオイル類似構造の部位（シリコーン鎖など）の両方を持つ界面活性剤を用いるのが一般的である。しかしながら、固体微粒子の場合は必ずしもシリコーンオイルと類似構造の部位を有する必要はなく、シリコーンオイルと水との濡れ性のバランスが整えば乳化剤として働くことが可能である。

また、固体微粒子が界面で会合した強固な界面膜の存在により、乳化滴の合一も起こりにくい。図2の顕微鏡像では乳化滴同士が接しているが、これらは合一することではなく、かるく振盪をすると乳化滴は再分散をして均一な乳液に戻すことができる。

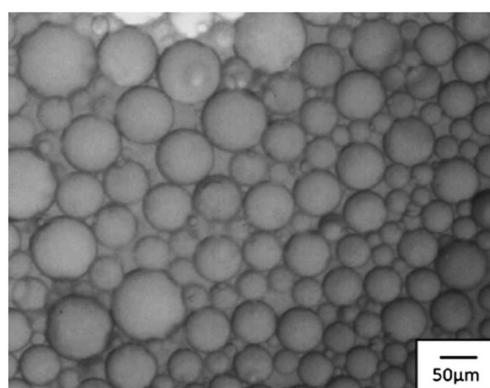


図2 シリコーンオイルを用いた O/W 型エマルション（乳化剤はメソポーラスシリカ）

2 ピッカリング乳化の乳化機構と性能を決める因子

このようにピッカリング乳化においては、微粒子を構成する成分の違いだけでなく、その粒径や表面特性によってエマルジョンの安定性や特性が大きく変化する⁶⁾。

ピッカリング乳化では、固体微粒子が液滴の界面に吸着することで、界面活性剤と同等の役割を果たし、液体間の界面張力を低下させるとともに、液滴の合体を防ぐ物理的バリアを形成す

る。固体粒子が界面に吸着し安定化するためには、粒子の親水性と疎水性のバランス（分子型界面活性剤の HLB に相当）が重要である。粒子の親疎水性バランスに応じて界面に部分的に浸漬し、油相と水相の間に物理的なバリアが形成される⁷⁾。

一方、粒子表面の親水性が高すぎたり、疎水性が強すぎたりすると、界面への吸着が不十分となり、乳化性能が著しく悪化する。図3はその模式図である。

次の章で、粉体をこのような最適な親疎水性バランスに調整するための技術をいくつか紹介する。

ピッカリング乳化のもう一つの重要な要素は、粒子のサイズである。粒子が小さいほど界面に多く吸着しやすく、そのため安定なエマルジョンが形成される傾向がある。しかしながら、粒子がブラウン運動の影響を受けるほど小さくなると、逆に界面から脱離しやすくなる場合もある⁸⁾。

粒子の濃度も乳化安定性に影響を与える。一般的な傾向として粒子の濃度が高いほど、油水面を覆いやすくなるので、液滴の合体は起こりにくくなる。ただし、濃度が高くなりすぎて、水相（連続相）内で粒子が近接しすぎると、凝集が起こって乳化性能が低下する場合もある²⁾。

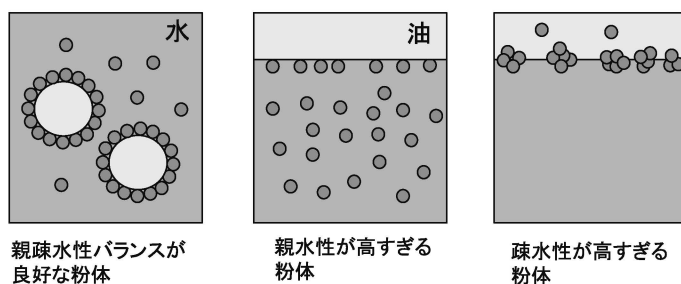


図3 粒子表面の親疎水性バランスと乳化性能の関係

3 ピッカリング乳化で活用されている粉体とその機能

ピッカリング乳化においては、固体微粒子粒子が液滴の界面に吸着することが必要条件である。そのような粉体があるような性質をもつのかは、いくつかの総説などに体系的にまとめられている^{2, 6, 9)}。

本稿では、ピッカリング粉体の乳化性能と付加機能面に特化して紹介をする。

3.1 無機微粒子のピッカリング乳化剤としての活用と高機能化

最も一般的に使用される粉体の一つがシリカ (SiO_2) である。シリカは、安全性が高く、環境負荷も低く、しかも多様なものが安価に市販されている。シリカ表面は乳化に適するように親疎水性バランスを調整しやすく、また表面を疎水化処理することも容易である^{2, 10)}。

たとえば、シリカ粒子を用いることで、炭化水素オイルや油脂に比べて乳化可能な界面活性剤

種が少ないシリコンオイルの O/W 型エマルションを調製することができる¹¹⁾。

シリカと同様に、酸化鉄 (Fe_2O_3) や酸化チタン (TiO_2) などの金属酸化物もピッカリング乳化剤としてよく用いられている。

ピッカリング乳化では、粒子表面の性質、特に親疎水性バランスが重要であるので、粉体の成分を変化させなくても、表面処理によってその乳化性能を変えることが可能である。たとえば、鉄酸化物 (Fe_3O_4) 微粒子は、何も処理されていない状態では、非極性油（ドデカン）は乳化可能であるが、ブチル酪酸エステルのような極性油の乳化は難しい。安定したエマルションを作るためには、 Fe_3O_4 微粒子をカルボン酸 (RCOOH) やシランカップリング剤 ($\text{RSi}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$) で表面修飾し、その粒子を疎水化して最適な表面状態にする必要がある¹²⁾。シリカや金属酸化物は、表面の OH 基の存在により、このような疎水化表面処理を比較的容易に行うことができ、それによって最適な表面親疎水性バランスに調整可能である。

良好なピッカリングエマルションとは、水相と油相が分離せずに、長期間乳化状態を保持できることが基本であるが、一方で、エマルションの高機能化として、外部刺激によって微粒子粉体の親疎水性バランスが変化し、乳化破壊を起きて水と油が 2 層分離を起こすという性質の付与が挙げられる。

このようなエマルションでは、油滴中に機能性物質を閉じ込めておき（カプセル化）、外部刺激による乳化破壊とともって機能性物質を放出させることができる。さらに、乳化破壊とエマルションの再構築を可逆的に起こすことができれば、スイッチング機能を付与することができる。このような性能を付与するためには、粉体の表面処理を工夫したり、添加物を用いたりする必要がある。

たとえばポリマー（PMAA）で被覆したシリカ微粒子は、酸性条件下ではトルエンと W/O 型エマルションを作るが、中性または塩基性条件にすると微粒子が水中によく分散し、エマルションが分解される。そして酸性に戻すと再び乳化能を持つようになる。このエマルション形成と分解サイクルを繰り返し行うことができ、液性応答型エマルションと呼ばれる¹³⁾。

微粒子シリカを用いたエマルションに両性界面活性剤と併用することでも、pH の変動によっ

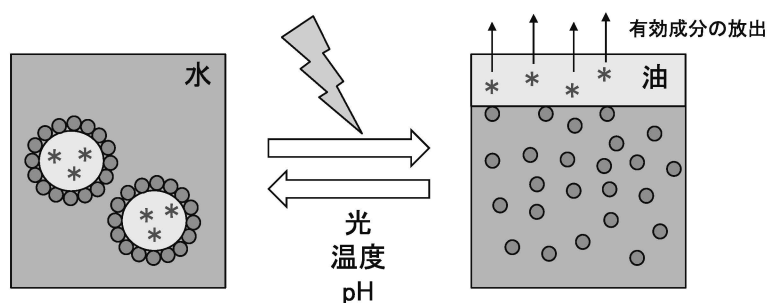


図4 乳化破壊と再構築をおこすエマルションのイメージ