

超臨界水の特性を利用したボトムアップのナノ乳化プロセス

(¹ 海洋機構、² 横浜市大) ○出口 茂^{1,2}・伊福菜穂^{1,2}・木下圭剛¹

通常の乳化はトップダウンであり、外力によって油滴を繰り返し微細化することによって乳化物を得る。しかしながら油滴サイズの減少と共にラプラス圧が増大するため、トップダウンのプロセスでナノメートルサイズにまで油滴を微細化するのは極めて困難である。一方、ナノ粒子の合成は、粒子を構成する原子あるいは分子を粒子へと組上げていくボトムアップの手法が主流である。ナノサイズの液滴の生成においても、ボトムアップ手法が有利であるのは明白であるが、そのためには水と油の均一混合溶液を調製する必要がある。我々は、気/液臨界点 ($T_c = 374^\circ\text{C}$ 、 $P_c = 22.1 \text{ MPa}$) 近傍の高温・高压下では、様々な炭化水素と水が任意の割合で完全に相溶する¹⁾ことに着目し、炭化水素と超臨界水の均一溶液を急冷することで、ボトムアップでナノサイズの油滴を生成する全く新しい乳化方法 (MAGIQ 乳化、Monodisperse nAnodroplet Generation In Quenched hydrothermal solution) を確立した²⁾。

実験は全て独自に開発した流通型の装置を用いて行った。本装置では油と水を高温・高压下で均一混合した後、乳化剤を含んだ冷水と混合すると共に冷却コイルを併用して急冷し、相分離を誘起する。相分離過程で、油分子がボトムアップで自己会合し、油滴が形成される。全ての実験は 25 MPa の一定圧力の下で行った。

1体積%のドデカンに 5 mM の Brij 97 を乳化剤として水に乳化する実験では、最適実験条件において、ドデカンが平均直径 61 nm の比較的サイズの揃った微小油滴として分散したナノエマルションが 10 秒以内という短時間で生成した (Fig. 1)。ドデカンと水を 373°C 以上で混合した

ときにのみ、ナノエマルションが生成したことから、両者の均一溶液を冷却することがナノ油滴の形成に重要であることがわかった。その際のドデカンの熱分解は 1% 以下に抑えられていた。また生成した油滴のサイズは、冷却速度に強く依存した。

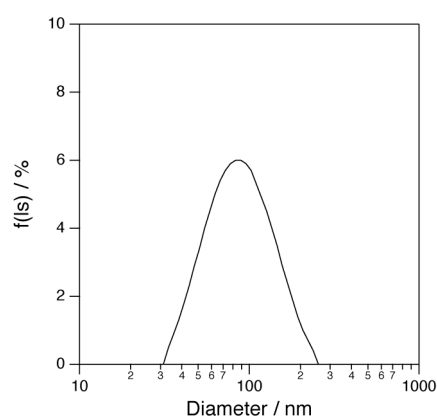


Fig. 1. Size distribution of droplets of dodecane in water obtained by MAGIQ.

【参考文献】1) E. Brunner, *J. Chem. Thermodyn.*, **22**, 335-353 (1990). 2) S. Deguchi, N. Ifuku, *Angew. Chem. Int. Ed.* **52**, 6409-6412 (2013).

Bottom-Up Preparation of O/W Nanoemulsions Using Supercritical Water

S. DEGUCHI, N. IFUKU, K. KINOSHITA (JAMSTEC, shigeru.deguchi@jamstec.go.jp)

Water at high temperatures and high pressures near the gas/liquid critical point ($T_c = 374^\circ\text{C}$, $P_c = 22.1 \text{ MPa}$) freely mixes with various oils. We found that nano-sized oil droplets were formed in a bottom-up manner by phase separation of homogeneous solutions of oil in supercritical water. Dodecane and water were mixed at high temperature and high pressure. The solution was then mixed with water containing a nonionic surfactant (Brij 97) and quenched to room temperature, during which phase separation was induced and dodecane droplets were formed in a bottom-up manner. At the optimal experimental condition, a highly translucent oil-in-water nanoemulsion containing ultrafine dodecane droplets whose diameter was 61 nm by dynamic light scattering was obtained in 10 seconds.