

ヘキサデシルリン酸アルギニン塩が形成する

α ゲルの構造・物性評価

2019年3月

田中 佳祐

本論文の目次

1. 序論

1.1. 両親媒性物質が形成する会合体-----	1
1.2. 液晶とは-----	4
1.3. α ゲルとは-----	7
1.4. 界面活性剤と水の相互作用-----	10
1.5. 生体内でのラメラ構造と α ゲルの関係-----	11
1.6. 本論文の目的-----	12
1.7. 本論文の構成-----	13
1.8. 参考文献-----	15

2. ヘキサデシルリン酸アルギニン塩/水の二成分相図 - α ゲルの形成-

2.1. 緒言-----	18
2.2. 実験方法-----	19
2.2.1. 試薬	
2.2.2. 調製方法	
2.2.3. 示差走査熱量(DSC)測定	
2.2.4. 水溶液安定性評価	
2.2.5. 小角広角 X 線散乱(SWAXS)測定	
2.3. 結果と考察-----	21
2.3.1. DSC によるクラフト点測定	
2.3.2. C16MP の塩基違いによる水溶液外観変化と自己膨潤性	
2.3.3. SWAXS 測定による C16MP-Arg 水溶液の構造評価	
2.3.4. 各水量におけるサンプル外観観察	
2.3.5. C16MP-Arg 水溶液の構造評価(SWAXS, DSC)	
2.3.6. C16MP-Arg 水溶液のクラフト点以上での構造評価	
2.3.7. C16MP-Arg/水の二成分温度-濃度相図	
2.3.8. C16MP-Arg/水の自己膨潤ゲルの構造評価	
2.4. 結言-----	39
2.5. 参考文献-----	40

本論文の目次

3. <u>ヘキサデシルリン酸アルギニン塩/水で形成される α ゲル系内に含まれる水の挙動</u>	
3.1. 緒言-----	41
実験方法-----	41
3.1.1. 試薬	
3.1.2. 調製方法	
3.1.3. DSC 測定	
3.1.4. SWAXS 測定	
3.1.5. フーリエ変換赤外吸収スペクトル(FT-IR)測定	
3.1.6. パルスプロトン核磁気共鳴法($^1\text{H-NMR}$)によるプロトン横緩和時間 T_2 の測定	
3.2. 結果と考察-----	43
3.2.1. 水量依存的なラメラ面間隔の変化	
3.2.2. FT-IR 測定による水の存在状態予測	
3.2.3. DSC 測定による水の存在状態予測	
3.2.4. $^1\text{H-NMR}$ を用いたプロトンの横緩和時間測定による水の運動性評価	
3.3. 結言-----	64
3.4. 参考文献-----	65
4. <u>ヘキサデシルリン酸アルギニン塩/高級アルコール/水が形成する α ゲルの構造・物性評価</u>	
4.1. 緒言-----	66
4.2. 実験方法-----	66
4.2.1. 試薬	
4.2.2. 調製方法	
4.2.3. DSC 測定	
4.2.4. SWAXS 測定	
4.2.5. 動的粘弾性測定	
4.3. 結果と考察-----	68
4.3.1. C16MP-Arg/C16OH の混合比率変化における外観変化	
4.3.2. C16MP-Arg/C16OH の混合比変化における SWAXS 測定	
4.3.3. C16MP-Arg/C16OH の混合比変化における DSC 測定	
4.3.4. C16MP-Arg/C16OH の混合比変化における動的粘弾性測定	

本論文の目次

4.4. 結言	78
4.5. 参考文献	79
5. 総括	80

研究業績

謝辞

第一章 序論

1.1. 両親媒性物質が形成する会合体

一分子中に親水部と疎水部を持つ分子は両親媒性分子と呼ばれる。界面活性剤は両親媒性物質の中でも、少量の添加で界面の物性を大きく変化させる物質の総称である。端的に表現すれば、界面張力(または表面張力)を低下させる物質である¹⁻⁹⁾。その疎水部は主として炭化水素(アルキル)鎖であり、親水部はイオン性・非イオン性の二種類が存在する。さらにイオン性はその電気的性質に関連し、陰イオン性、陽イオン性、両性に分類される。

界面活性剤は水に溶解すると、単分子分散、吸着(表面吸着や界面吸着)、結晶化、会合体形成(ミセル及び液晶)などの挙動を示す。このような変化を Fig. 1-1 に示す。

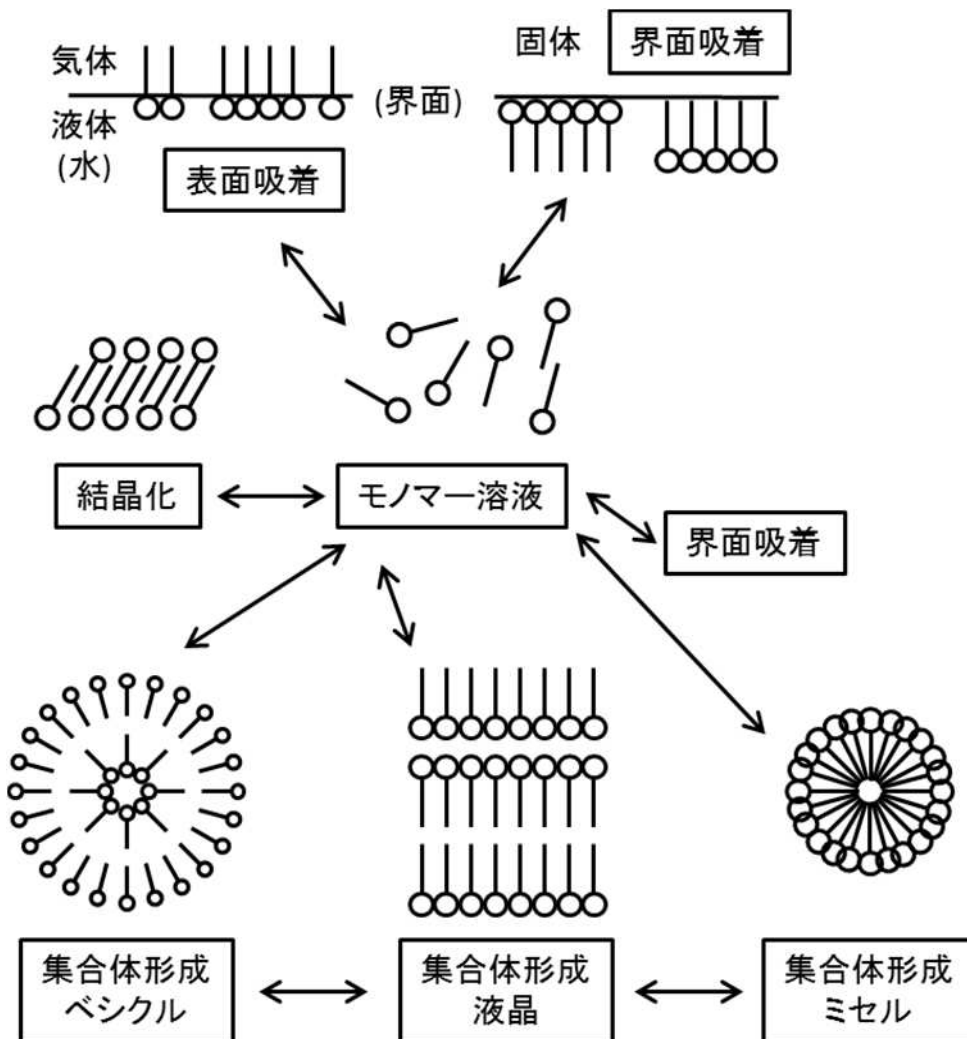


Fig. 1-1 Surfactant assemblies in water.¹⁾

第一章 序論

界面活性剤は低濃度では単分散し、濃度が上昇するにつれ会合体を形成する、または結晶化などによる分離現象が起きる。界面活性剤の疎水基は出来るだけ水から離れようとするため、水の表面では空気のほうへ移行しようと気-液表面に優先的に吸着する。そして気-液界面の吸着が飽和に達すると、水中で親水基を外側、疎水基を内側に向けてミセルと呼ばれる会合体を形成する^{3, 10-12)}。この急激に性質の変化が起こる濃度を臨界ミセル濃度 (critical micelle concentration : cmc) という³⁻⁴⁾。界面活性剤分子は cmc 以上でミセルのような会合体を形成し、濃度上昇に伴いその構造を変化させていく。cmc 付近では球状ミセルが多く、濃度が高くなると棒状やひも状へその構造を変化させる。さらに高濃度ではヘキサゴナル液晶、ラメラ液晶、キュービック液晶と呼ばれる液晶にその構造を変化させる。Fig. 1-2 に界面活性剤が形成する会合体の形状をまとめて示す¹³⁻¹⁴⁾。

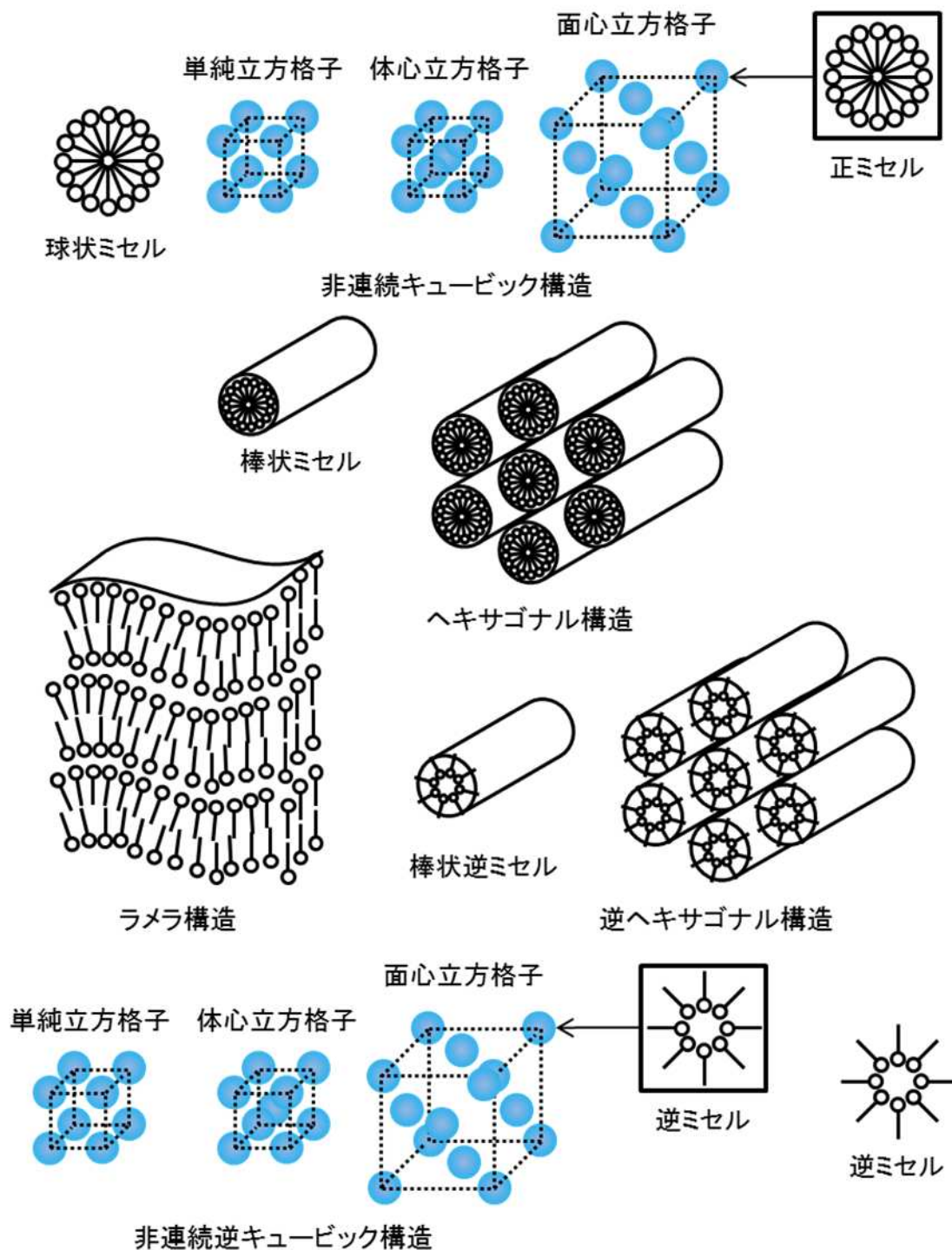


Fig. 1-2 Self-assembling structures of surfactant

会合体の形状や大きさを測定する方法としては光散乱、中性子散乱、X線散乱、ゲルろ過、超遠心分離、蒸気圧、浸透圧、粘度、流動複屈折、偏光顕微鏡などがある。

1.2. 液晶とは

液晶とは固体と液体の中間の状態である(Fig. 1-3)。一般に固体(結晶)に熱を加えていくと、分子の運動が活発になり、次第に分子配列の規則性が崩れてくるが、界面活性剤などの特定の分子では、完全に規則性が失われ液体になる前に部分的な分子配列の規則性を残したまま流動性のある状態、つまり液晶が得られるのである。このように熱を加えることで液晶になるものをサーモトロピック液晶といい、テレビのディスプレイなどに应用されている。これに対して両親媒性分子が作る液晶は、水を加えることにより得られるもので、リオトロピック液晶と呼ばれ、これらが化粧品に多く用いられている^{15, 16)}。

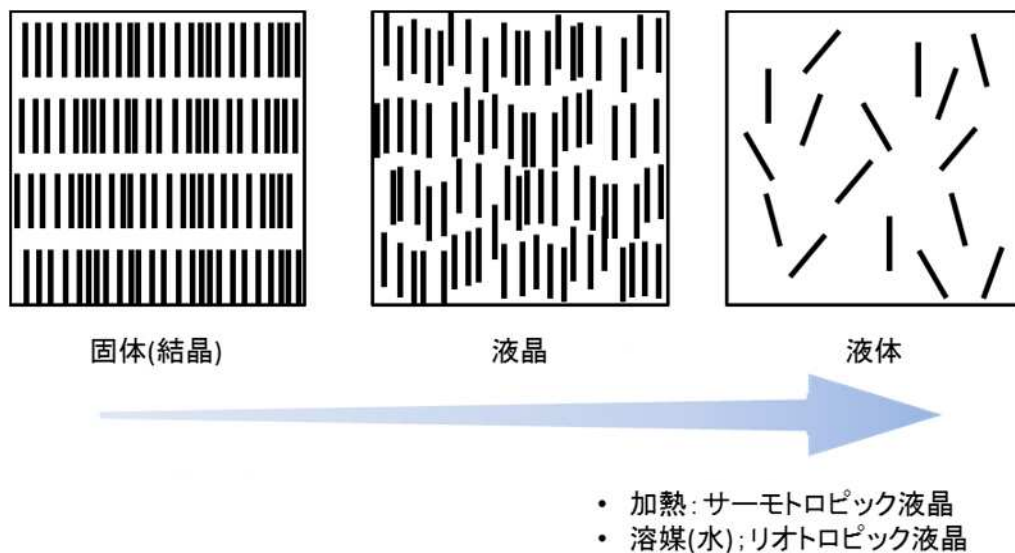


Fig. 1-3 State of liquid crystal¹⁷⁾

両親媒性分子が形成するリオトロピック液晶には様々な種類があり、円筒状の会合体が六方晶系を構成しているヘキサゴナル、両親媒性分子の二分子膜と水が交互に配列したラメラ、疎水差を外側に向けた逆ヘキサゴナルがよく観察される。化粧品においては乳液やクリームなどのエマルションの生成や保湿化粧品、更にはクレンジング化粧品などに应用されている¹⁸⁻²¹⁾。

両親媒性分子が自己組織性を持つことは先に述べたが、この自己組織性は生体膜や皮膚の細胞間脂質をはじめとし生体でみられる非常に重要な界面現象である。しかし、一つの両親媒性分子からすべての会合体が形成されるわけではない。分子の構造とそれに基づく性質により、一部の会合体だけが形成されるのである。水に溶解しやすい親水性の分子では親水基を外側に向けたミセルやヘキサゴナル液晶が形成されやすく、板状の会合体であ

第一章
序論

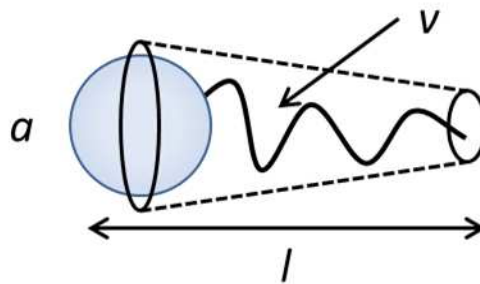
るラメラ液晶は比較的高濃度の水溶液で形成される。一方、親油性の分子では低濃度においてもミセル形成がなく、ラメラが玉ねぎのように同心円状に閉じた液晶分散系が得られる。このように、比較的親油性の高い分子では、濃度が増すにつれ、ラメラ液晶、さらには疎水基を外側に向けた逆ヘキサゴナル液晶が形成されることもある²²⁻²⁶⁾。

これら液晶の形成には臨界充填パラメータ(CPP ; Critical Packing Parameter)が大きく寄与しており、CPP の値によって形成する液晶を概ね予想できるとされている。CPP の誘導の概念を Fig. 1-4 に、それらから予想される液晶構造との関係を Fig. 1-5 にそれぞれ示す²⁷⁻²⁸⁾。

臨界充填パラメータ

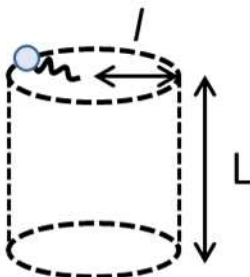
$$CPP = \frac{v}{al}$$

a : アルキル鎖の頭部体積
 l : アルキル鎖の長さ
 v : アルキル基の体積



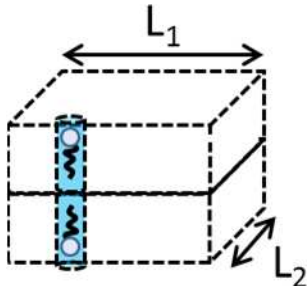
球状ミセル

N 個の分子からなる球状ミセルの場合、
ミセルの半径 l に等しいとすると
ミセルの表面積が Na に等しいことより: $4\pi l^2 = Na$ (1)
ミセルの体積が Nv に等しいことより: $4\pi l^3/3 = Nv$ (2)
(1), (2)より $v/l^2 = 1/3$
この条件より a が大きいと、より球形になりやすいから
→ 球状ミセルの条件は、 $\frac{v}{al} \leq 1/3$



棒状ミセル

円柱側面の面積が Na に等しい: $2\pi lL = Na$
円柱(棒)の体積が Nv に等しい: $\pi l^2 L = Nv$
(3), (4)より $\frac{v}{al} = 1/2$
→ 円柱(棒)ミセルの条件は、 $1/3 < \frac{v}{al} \leq 1/2$



板状ミセル

面積: $L_1 L_2 = Na$
体積: $L_1 L_2 l = Nv$
(5), (6)より $\frac{v}{al} = 1$
→ 円柱(棒)ミセルの条件は、 $1/2 < \frac{v}{al} \leq 1$

Fig. 1-4 Concept of CPP²⁷⁻²⁸⁾

第一章
序論

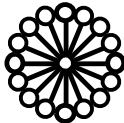
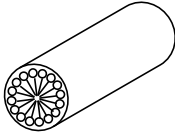
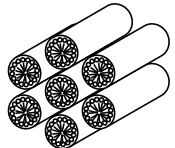
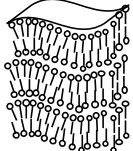
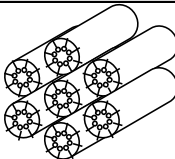
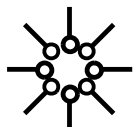
	溶存状態	充填パラメーター	会合構造	構造	
親水性 ↑ ↓ 親油性	ミセル溶解	$\frac{v}{al} < 1/3$		球状	
		$1/3 < \frac{v}{al} < 1/2$		棒状	
	液晶	$1/3 < \frac{v}{al} < 1/2$			ヘキサゴナル
					キュービック
		$\frac{v}{al} = 1$		ラメラ	
		$1 < \frac{v}{al}$			逆ヘキサゴナル
					キュービック
	逆ミセル	$1 < \frac{v}{al}$		球状	

Fig. 1-5 Relationship between CPP and Self-assembling structures²⁷⁻²⁸⁾

CPP 値が 1 の時は両親媒性分子の会合体は曲率を持たず、平板状の会合体(ラメラ)となる。CPP が 1 以下になると、親水基を外側に凸な曲率の会合体となる。CPP が 1/2 ~ 1/3 の範囲にあるときは棒状(円筒状)、1/3 以下では球状の会合体となる。また、1 以上では疎水基を外側に向けた逆型の会合体が形成される。CPP を用いることで会合構造を数値により推定できるが、会合体は温度や濃度の変化、溶媒の極性に強く影響され形成する会合体を変化させることがあるため、即座にどのような形状のミセルが形成されるかを予測することは困難である。

一般に、濃度の増加とともに会合体は、ミセル溶液→ヘキサゴナル液晶→(キュービック

液晶)→ラメラ液晶→(キュービック液晶)→逆ヘキサゴナル液晶へと変化(相転移)する傾向にある。しかしある一つの両親媒性の分子は、すべての液晶構造を形成するのではなく、その親水性と疎水性のバランスにより出現する液晶相が異なる。

1.3. αゲルとは

αゲルまたはα型水和結晶と呼ばれる分子集合体は、αゲルとは Fig. 1-6 に示すような構造で、ラメラ構造のような層状構造を持ちながらも、疎水基であるアルキル基の運動性が乏しく、各分子が互いに同距離を保っている。しかしながら、その構造内に多量の水を含むことができ、水中でβ結晶やγ結晶のように析出しない^{29)~33)}。

αゲルとラメラ液晶は構造的にはほぼ同じであるが、分子の運動性という観点から明確に区別できる。具体的には、副格子の有無である。ラメラ液晶は、アルキル鎖は液体状態であり、二分子膜を構成している分子は膜平面上を自由に運動できる。一方で、αゲルはアルキル鎖に流動性はなく、各炭素はオールトランス、ジグザグ状³⁴⁻³⁶⁾に配位している。加えて上述のように膜の水平方向には副格子としてアルキル鎖が六方晶に配列している。しかしながら完全に運動が停止しているわけではなく、分子の長軸方向には高級アルコールのように回転の自由度があるとされている^{22, 35, 37-38)}。このようなラメラ液晶とαゲルの違いは、広角 X 線散乱(WAXS)測定において判定できる。αゲルはアルキル鎖間が等間隔に、すなわち六方晶に配列しているため鋭い単一のピークが q 値にして 15 nm^{-1} 付近に見られる。これは六方晶に配列している分子間の距離が約 0.42 nm であることを表している^{22, 39-42)}。一方、ラメラ液晶はアルキル鎖に流動性があるため 14 nm^{-1} 付近にブロードなピーク(ハロー)が見られる⁴³⁾。

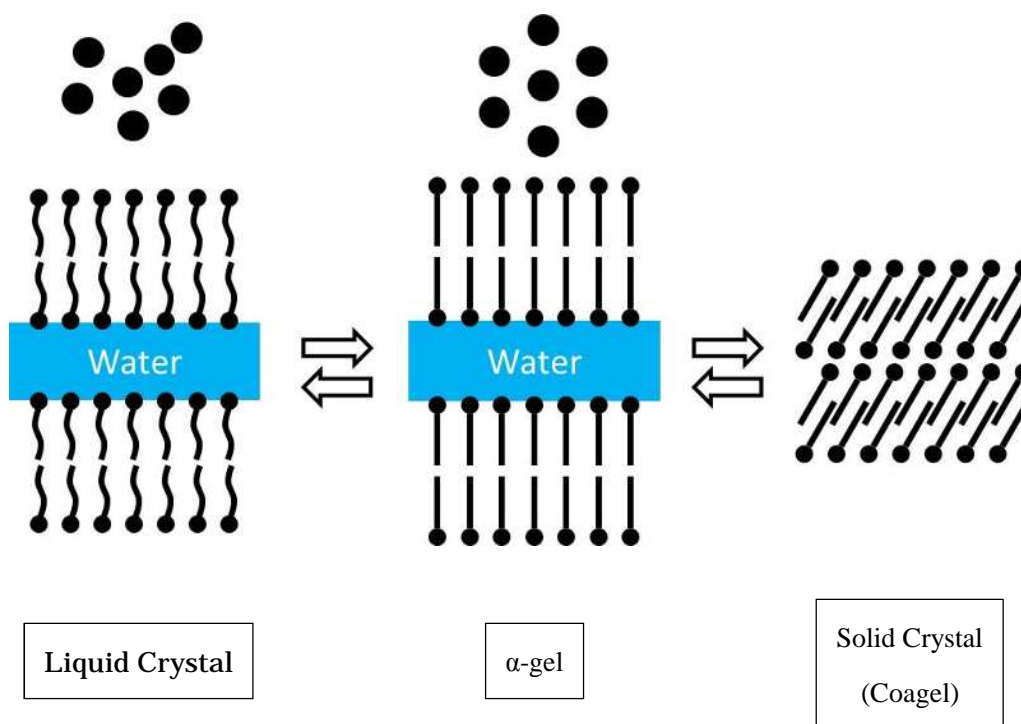


Fig. 1-6 Structure of α -gel

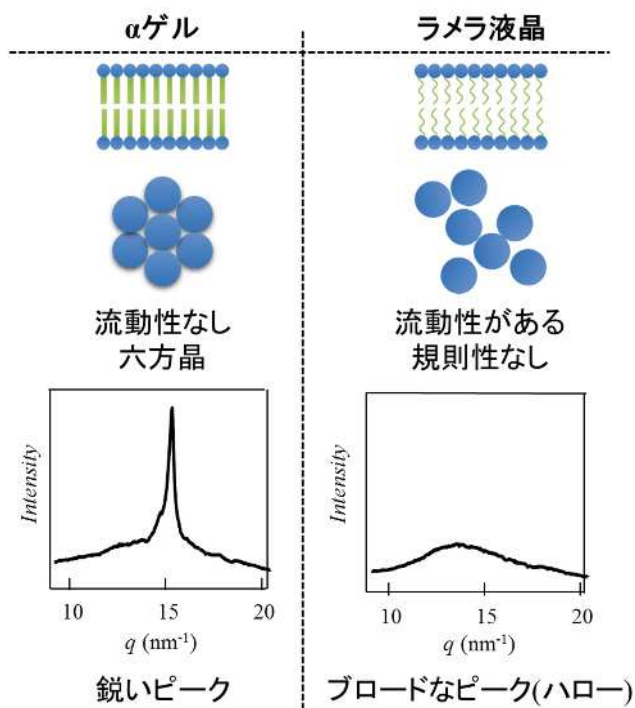


Fig. 1-7 Differences of α -gel and lamellar liquid crystal

第一章 序論

1980年に福島ら⁴⁴⁾が報告したことを皮切りに、 α ゲルに関する研究は主に化粧品分野で実用的な観点から進められてきた。しかし近年、 α ゲルの構造や物性を学術的観点から見直す機運が高まっている。

α ゲルは界面活性剤、高級アルコール、水の三成分混合系で調製される場合が多い。また、 α ゲルは熱力学的に不安定とされ、時間経過と共に構造内に保持されていた水を放出し、水和結晶(コアゲル)に相転移する。

化粧品製剤中での α ゲルは、レオロジー調整剤として保存安定性に大きく寄与しており、伸びがよくべたつきの少ない感触を付与できる。1-ヘキサデカノールと1-オクタデカノールを3:2の比率で混合すると、 α ゲルの形成領域が大きく広がることはよく知られている⁴⁵⁾。また、福島ら³¹⁾は非イオン性界面活性剤/高級アルコール(油)/水の三成分混合系における乳化膜の構造を解析した。その結果、乳化時に高温で融解していた高級アルコールが温度の低下とともに徐々に乳化膜(多くの水を含んだラメラ膜)として界面に析出し、それらが三次元ネットワーク構造を構築することで増粘する機構を示している。

イオン性界面活性剤と高級アルコールの組み合わせによる α ゲルの形成については多くの研究例がある。たとえば、Nagaharaら⁴⁶⁾は陽イオン性界面活性剤/高級アルコール/水の三成分混合系および陽イオン性界面活性剤/両性界面活性剤/高級アルコール/水の四成分混合系で生成する自己組織体について報告している。またAkatsukaら⁴⁷⁾は、ヘアケア製剤への応用を見据え、陽イオン性界面活性剤/高級アルコール/水の三成分混合系および陽イオン性界面活性剤/高級アルコール/ポリオール/水の四成分混合系で α ゲル構造を構築し、それら製剤の安定性やレオロジー挙動について報告している。さらに、Watanabeら³⁹⁾は陰イオン性界面活性剤/高級アルコール/水の三成分混合系で α ゲルを調製し、 α ゲル中に含まれる水の動きについて、NMRで求めた自己拡散係数の値から論じている。これらすべての報告において、イオン性界面活性剤:高級アルコール=1:3のモル比付近で最も安定な α ゲルが形成されていることは興味深い。

比較的最近の研究例としては、織田ら⁴⁸⁾が疑似スフィンゴシン(セラミド類似化合物)を少量添加することにより、安定性が高く、しかも高含水の α ゲルが形成できることを明らかにしている。この高含水 α ゲルは透明性にも優れており、スキンケア処方への応用が期待されている。

1.4. 界面活性剤と水の相互作用

界面活性剤は親水基と疎水基があることで分子集合体を形成する。この時親水基の水和状態は集合体の形状に影響することが明らかとなっている⁴⁹⁾。そのため、界面活性剤の親水基表面と水の相互作用については様々な手法を用いて研究がなされている。

今野⁵⁰⁾はシクロヘキサン中に形成した1,2-ビス(2-エチルヘキシルカルボニル)-1-エタンスルホン酸ナトリウムの逆ミセル系において、可溶化された水の状態を、近赤外吸収スペクトルを利用して調べた。その結果、逆ミセルコア部には三種類の水が存在していることを指摘した。具体的には、親水基に結合した水(水和した水)、親水基に水和した水と水素結合している水、バルクの水と類似の水である。水和水については結合水、束縛水など様々な呼称が使われている。結合水は、水和することにより親水基に束縛され、通常の純水と比べて運動性が著しく制限されている水と考えられている。そのため、この水は低温でも凍らない^{51, 52)}。結合水は、たとえば親水基の電荷と相互作用して束縛されているため、この数は、どれくらいの距離にまでその電荷の影響が及ぶかに依存すると考えられる。これについては一般にデバイ長さが指標となりうる²⁷⁾。たとえば塩化ナトリウムのような1:1型の電解質の1 mol/L水溶液のデバイ長さは0.3 nm程度である。しかしHishidaら⁵³⁾の報告によれば、マルチラメラベシクルを形成しているリン脂質一分子あたりの水和数は、テラヘルツ時間領域分光法から28個と算出されている。これは、ベシクル形成濃度であれば親水基表面から1 nm近くまで水和の効果が及んでいることを示しており、デバイ長さのような従来の解釈とは合わない。このように多くの研究がなされている一方で、水のふるまいについては未だ完全な解明には至っていないのが現状である。

α ゲルにおいてはラメラ構造を有するため、ラメラ層内には結合水と水和に関与していない水分子とが存在すると予想される。さらに、 α ゲルには、自由水(バルク水、過剰水)と呼ばれる水が存在することが分かっている⁵⁴⁾。これは、特に水量の多い組成において見られる水である。水量が多いとき α ゲルは系中でドメインとして存在し、ドメイン間にはラメラ層間に取り込まれていない水(自由水)が存在すると考えられている。自由水が存在する組成は、厳密には α ゲル単一相ではなく「 α ゲル+水」の二相と言える。従ってドメイン間に存在することで目視では確認できない自由水も、平衡的には α ゲル相から分離されるべき水と考えられるが、正確にはわかっていない。Watanabeら³⁹⁾は超遠心分離とパルス磁場勾配スピンエコーを用いた核磁気共鳴分光法(PGSE-NMR または PFG-NMR)で α ゲル中に存在する過剰水(自由水)と層間水の運動性を調べた。その結果、これら二つには運動性に大きな違いが見られることを見出した。自由水は α ゲルのレオロジー挙動にも関与している^{55, 56)}と考えられるため、化粧品としての応用を考えた際にこれを詳細に検

討することは大切になってくる。

1.5. 生体内でのラメラ構造と α ゲルの関係

人間の体のうち、重量にして約60%は水が占めると言われている⁵⁷⁾。ホメオスタシスによりこの水分量が一定に保たれているのは、ヒトの表皮に水分蒸散を防ぐ機能があるためである。これは、表皮の最外層を構成している角層のはたらきによる。角層は、角質細胞と角質細胞間に存在する脂質ラメラ層によって構成されている⁵⁸⁾。両者の関係はレンガとセメント、あるいはレンガとモルタルのような関係と言われており⁵⁹⁾、角質細胞同士を細胞間脂質ラメラ層によってつなぎ合わせている。ラメラ層とはウエハースのような層構造のことを指し、細胞間脂質の場合、脂質層-水層-脂質層-水層...と脂質と水が積み重なった構造をとっている。この脂質層の主成分は細胞間脂質と呼ばれるセラミドや脂肪酸、コレステロールなどであり³⁾、このような構造から体外への水分の蒸散を防ぐ役割がある^{60, 61)}。ラメラ構造があることで生体内の水分が保たれているため、ラメラ構造は生体内において重要な役割を担っていると言える。

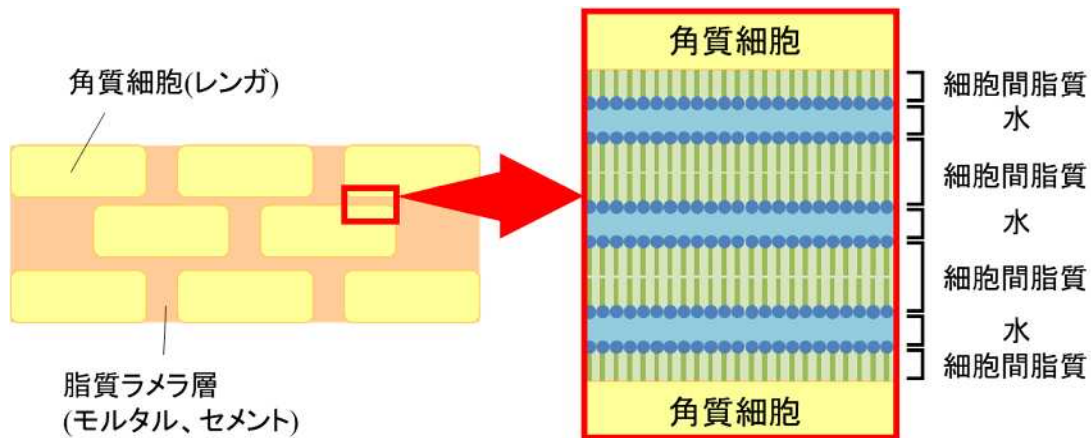


Fig. 1-8 Structure of intercellular lipid

1.6. 本研究の目的

α ゲルは上述の通り、様々な界面活性剤や素材の組み合わせにより数多くの研究例が報告されているが、限られた温度領域や高級アルコールなどの素材の組み合わせで調製されることが多く、その形成機構は明らかとなっていない。しかしながら食品や化粧品といった産業分野においては製剤の安定性や実使用時の感触に大きな影響を与えることが知られており、古くから幅広く用いられている技術である。しかしながら、その詳細な形成機構は明らかとなっておらず、形成機構の解明は大きな意義を持つ。本研究においては用いる素材として化粧品分野で応用可能な素材を可能な限り用いた。近年、化粧品分野に限らず産業界では環境配慮や安全性の観点から、全くの新規物質は受け入れられなくなっている現状がある。

そこで本研究では古くから化粧品分野で多く用いられる界面活性剤であるアルキルリン酸エステルを高純度化したモノアルキルリン酸エステルを用いて、 α ゲルが安定に形成できる組み合わせ、およびその形成領域を明らかにすることを第一の目的とした。それにより、熱力学的に安定な α ゲルを形成可能なモノヘキサデシルリン酸アルギニン塩/水系を見出した。その安定化機構を形成した α ゲル系内に含まれる水が重要な役割を果たしていると考え、系内に含まれる水に注目して解明することとした。

さらには化粧品分野での実際の応用を考慮し、高級アルコールとの混合系についても検討を行った。混合比率を変更した際に形成する α ゲルの構造特性について詳細に検討し、実産業界においても有用な知見を得ることを目的とした。

1.7. 本論文の構成

本論文は古くから皮膚に対してマイルドな界面活性剤として知られるアルキルリン酸エステル型界面活性剤を用いて、中和塩との組み合わせによる自己組織化能や得られた水溶液の構造・物性を評価することを目的とした。

本論文は「ヘキサデシルリン酸アルギニン塩が形成する α ゲルの構造・物性評価」と題し、第一章 序論、第二章 ヘキサデシルリン酸アルギニン塩/水の二成分相図 - α ゲル形成能力、第三章 ヘキサデシルリン酸アルギニン塩が形成する α ゲル系内に含まれる水の挙動、第四章 ヘキサデシルリン酸アルギニン塩/高級アルコール/水が形成する α ゲルの構造・物性評価、第五章 総括によって構成されている。

第二章では、アルキルリン酸エステル型界面活性剤としてモノヘキサデシルリン酸(C16MP)を選択し、無機塩である水酸化カリウム(KOH)、塩基性アミノ酸であるL-アルギニン(Arg)をそれぞれ中和剤として用い、その水溶液物性、水中で形成する会合体の物性評価を詳細に行った。モノヘキサデシルリン酸はそれ自体では水への溶解性をほとんど示さず、塩基で中和することでアニオン性界面活性剤としての機能を発揮する。そこで中和に用いる塩基によって、どのように水溶液物性が変化するか検討した。結果として、Argで中和したアニオン性界面活性剤であるC16MP-Argが水中でクラフト温度以下においても会合体形成能を有し、その会合体は α ゲルと呼ばれる特殊な構造であることが分かった。

α ゲルは多くの水を抱え込んだ水和固体であり、化粧品分野を中心にエマルションの安定化や良好な感触を付与する技術として幅広く用いられている。

そこでC16MP-Arg/水系の形成する α ゲルの温度-濃度相図を作成し、C16MP-Argの α ゲル形成能を検討した。その結果、C16MP-Arg/水系が形成する α ゲルは幅広い温度、および濃度範囲において安定な α ゲルを形成することが明らかとなった。また25℃で α ゲルを形成する濃度範囲においては、DSC測定により50℃付近に相転移温度を持つことが分かり、相転移温度以上でのSWAXS測定により液晶相へ転移していることが明らかとなった。形成する液晶は水量により異なり、水量が多い場合はヘキサゴナル液晶、多い場合はラメラ液晶に転移していた。さらには相転移温度以下の25℃において、C16MP-Arg粉末と水を共存させ、一定時間静置すると、自発的に膨潤しゲル状溶液となることを見出した。つまりC16MP-Argは相転移温度以下の25℃において、 α ゲルが熱力学的安定な構造であることが分かった。

第二章での検討でC16MP-Arg/水系の形成する α ゲルは、温度、濃度共に非常に広範囲において α ゲルを形成することが明らかとなった。これは従来のアニオン性界面活性剤と異なり、クラフト温度以下でも α ゲル内に保持した水を放出していないためであると考え

第一章 序論

られる。そこで第三章では C16MP-Arg/水系で形成された α ゲル内の水の運動性について詳細に検討した。様々な測定法を組み合わせることで詳細に検討したところ、C16MP-Arg/水系の形成する α ゲル内には、運動性の異なる数種類の水が存在していることが分かった。特に $^1\text{H-NMR}$ によるプロトンの横緩和時間(T_2)測定によって、C16MP-Arg/水系の水量依存的に運動性の異なるプロトンが三種類存在し、その存在比は水量および温度依存的に変化していることが明らかとなった。

第四章においては実際の応用を考慮し、高級アルコールとの混合系、特に 1-ヘキサデカノール(C16OH)を混合した際の混合比依存的な物性変化について詳細に検討した。その結果、形成する α ゲルは C16MP-Arg と C16OH の混合比に応じて物性を変化させ、混合比 1:1 を境に大きく物性が変化していることを見出した。

第五章では第二章から第四章までの結果を踏まえ、C16MP-Arg/水系の形成する α ゲルの構造・物性について本論文の総括として述べた。

1.8. 参考文献

- 1) 松村良平, *油化学*, 34, 67 (1985)
- 2) 松村良平, *油化学*, 34, 137 (1985)
- 3) 田中満, *油化学*, 34, 206 (1985)
- 4) 田中満, *油化学*, 34, 296 (1985)
- 5) 黒岩茂隆, *油化学*, 34, 479 (1985)
- 6) 荻野圭三, *油化学*, 34, 568 (1985)
- 7) 北原文雄, *油化学*, 34, 638 (1985)
- 8) 青木幸一郎, *油化学*, 34, 718 (1985)
- 9) 青木幸一郎, *油化学*, 34, 891(1985)
- 10) C. Tanford, *The Hydrophobic Effect : Formation of Micelles and Biological Membranes*, Wiley Interscience (1973)
- 11) F. Franks, *Water -A Comprehensive Treatise-*, vol.4, Chap.1, Plenum Press (1975)
- 12) A. Ben-naim, *Hydrophobic Interactions*, Plenum Press (1980)
- 13) A. Kitahara, *J. Phys. Chem.*, 69, 2788 (1965)
- 14) 阿部正彦, *第7回現代コロイド・界面化学基礎講座*, 59 (1991)
- 15) 鈴木敏幸, *表面*, 37, 67 (1999)
- 16) 妹尾学, 辻井薫, *界面活性剤の科学と応用*, 大日本図書 (1995)
- 17) 日本化粧品技術者会編, *化粧品事典*, 丸善出版 (2003)
- 18) P. T. Inglefield, K. A. Lindblom, A. M. Gottlieb, *Biochim. Biophys. Acta*, 419, 196 (1976)
- 19) H. Iwai, J. Fukasawa, T. Suzuki, *Int. J. Cosmet. Sci.*, 20, 87 (1998)
- 20) T. Suzuki, M. Nakamura, H. Sumida, A. Shigeta, *J. Soc. Cosmet. Chem.*, 43, 21 (1992)
- 21) 鷺谷広道, 池田由美子, 大郷保治, *油化学*, 33, 156 (1984)
- 22) S. Hassn, E. Rowe, G. J. T. Tiddy, *Chap.21 Surfactant Liquid Crystals, in Handbook of Applied Surface and Colloid Chem.*, John Wiley & Sons Ltd, 465 (2002)
- 23) S. T. Hyde, *Chap.16 Identification of Lyotropic Liquid Crystalline Mesophases, in Handbook of Applied Surface and Colloid Chem., vol.2*, John Wiley & Sons Ltd, 299 (2002)
- 24) B. Jonsson, B. Lindman, K. Holmberg, B. Kronberg, *Chap.3 Surfactant and*

第一章
序論

- Polymers in Aqueous Solution, in Handbook of Applied Surface and Colloid Chem.*,
John Wiley & Sons Ltd, (1998)
- 25) K. Fontell, *Colloid and Polymer Sci.*, 268, 264 (1990)
- 26) 羽藤正勝, *表面*, 34, 663, (1996)
- 27) J. N. Israelachvili, *Intermolecular and Surface Forces, with Application to Colloidal and Biological Systems*, Academic Press, 247 (1985)
- 28) J. N. Israelachvili, D. J. Mitchell, B. Ninham, *J. Chem. Soc. Faraday Trans, 2*, 72, 1525 (1976)
- 29) N. Krog, L. Kare, *Chem. Phys. Lipids*, 2, 129 (1968)
- 30) 鈴木敏幸, 武居ひろ子, *日本化学会誌*, 5, 633 (1986)
- 31) 福島正二, 山口道広, *薬学雑誌*, 101, 1010 (1981)
- 32) 山口道広, 野田章, *日本化学会誌*, 9, 1632 (1987)
- 33) 山口道広, 野田章, *日本化学会誌*, 1, 26 (1989)
- 34) M. Kodama, S. Seki, *Adv. Colloid Interface Sci.*, 35, 1 (1991)
- 35) T. Kawai, J. Umemura, T. Takenaka, M. Kodama, S. Seki, *J. Colloid Interface Sci.*, 103, 56 (1985)
- 36) T. Kawai, J. Umemura, T. Takenaka, M. Kodama, Y. Ogawa, S. Seki, *Langmuir*, 2, 739 (1986)
- 37) K. Larsson, *Food Emulsions*, 1976.
- 38) D. G. Cameron, H. L. Casal, E. F. Gudgin, H. H. Mantsch, *Biochim. Biophys. Acta*, 596, 463 (1980)
- 39) K. Watanabe, H. Inoue, T. Teshigawara, T. Kimura, *J. Oleo Sci.*, 61, 29 (2012)
- 40) M. Uyama, K. Ikuta, T. Teshigawara, K. Watanabe, R. Miyahara, *J. Oleo Sci.*, 62, 9 (2013)
- 41) F.C. Wang, A. G. Marangoni, *RSC Adv.*, 5, 93108 (2015)
- 42) A. Goldstein, A. G. Marangoni, K. Seetharaman, *Food Biophys.*, 7, 227 (2012)
- 43) T. Suzuki, H. Takei, S. Yamazaki, *J. Colloid Interface Sci.*, 129, 491 (1989)
- 44) 福島正二, 山口道広, *油化学*, 29, 933 (1980)
- 45) S. Fukushima, M. Yamaguchi, F. Harusawa, *J. Colloid Interface Sci.*, 59, 159 (1977)
- 46) Y. Nagahara, Y. Nishida, M. Isoda, Y. Yamagata, N. Nishikawa, K. Takada, *J. Oleo. Sci.* 56, 289 (2007).
- 47) H. Akatsuka, M. Yamamoto, Y. Ohara, Y. Otsubo, *Colloids Surf. A*, 326, 169 (2008).

第一章 序論

- 48) 織田政紀, 内山雅晋, 花本智子, 山下修, 内藤智, 竹内勝彦, 片山靖, 田邊久輝, 福田啓一, 岡田譲二, *日本化粧品技術者会誌*, 46, 25 (2012).
- 49) 逸見優太; 菱田真史; 山村泰久; 齋藤一弥. 第 67 回コロイドおよび界面化学討論会講演要旨集, 536 (2016)
- 50) 今野紀二郎, *日本油化学会誌*, 46, 373 (1997)
- 51) I. D. Kuntz, G. D. L. Brassfield, G.V. Purcell, *Science*. 1969, 163 (3873), 1329 (1969)
- 52) I. D. Kuntz, *J. Am. Chem. Soc.* 516, 514 (1971)
- 53) M. Hishida, K. Tanaka, *Phys. Rev. Lett.* 106, 158102 (2011)
- 54) T. Iwata, *Acc. Mater. Surf. Res.* 3, 30 (2016)
- 55) T. Iwata, K. Aramaki, *IFSCC Mag.* 16, 249 (2013)
- 56) 齋藤隆儀, 鐵真希男, 森岡智紀, 森田康治, 2016 年材料技術研究協会討論会, 37 (2016)
- 57) 太田猛彦, 住明正, 池淵周一, 田淵俊雄, 眞柄泰基, 松尾友矩, 大塚柳太郎, *水の事典*, (2004)
- 58) 阿部正彦, 鈴木敏幸, 福井寛, *最新・化粧品の機能創製・素材開発・応用技術* (2007)
- 59) 八田一郎, 太田昇, 八木直人, *放射光*, 21, 297 (2208)
- 60) P. M. Elias, *Arch. Dermatol. Res.*, 270, 95 (1981)
- 61) M. A. Lampe, A. L. Burlingame, J. Whitney, M. L. Williams, B. E. Brown, E. Roitman, P. M. Elias, *J. Lipid Res.*, 24, 120 (1983)

第二章
ヘキサデシルリン酸アルギニン塩/水の二成分相図
- α ゲルの形成-

第二章
ヘキサデシルリン酸アルギニン塩/水の二成分相図
- α ゲルの形成-

2.1. 緒言

アルキルリン酸エステルは古くからマイルドな界面活性剤として広く知られているが、従来はモノエステル、ジエステル、トリエステルの混合物であり、モノ体特有の性質が打ち消されていた。また、一般的にイオン性界面活性剤は、クラフト温度以下では水中に高濃度溶解しないため、水溶液中で液晶やゲルなどの高次構造を取りにくい。そのため、実用の温度範囲(室温付近)において、液晶などの自己組織体の利用が困難である。しかしながら、イオン性基を持つリン脂質は水中でラメラ液晶などの高次自己組織体を、容易に形成することがよく知られている¹⁾。また化粧品開発の中でラメラなどの液晶構造は、保湿性に優れることなどから多くの研究がなされている²⁾⁻⁴⁾。液晶は熱力学的に安定な系であることも化粧品に応用しやすい一因である。液晶以外の高次構造体では α ゲルがヘアケア製剤の中で用いられているが、これらはイオン性界面活性剤と脂質との混合体⁵⁾⁻⁶⁾であり、かつ熱力学に非平衡系であるため安定性に乏しく脂質などの結晶が析出する傾向にある。その不安定な性質のため、積極的に研究されておらず、界面活性剤単独で α ゲルが得られるという報告はまだない。

そこで本研究ではモノアルキル純度を高めた直鎖型モノアルキルリン酸エステル、特に炭素数 16 のヘキサデシルリン酸を用いて、その水溶液物性や水中での会合挙動について詳細に検討した。特に L-アルギニン(Arg)を用いて中和した際は α ゲルという特殊な構造を形成することが分かった。そこでヘキサデシルリン酸アルギニン塩(C16MP-Arg)/水の二成分における温度-濃度相図を作成し、どの範囲で α ゲルを形成しうるか検討することとした。

第二章
ヘキサデシルリン酸アルギニン塩/水の二成分相図
-α ゲルの形成-

2.2. 実験方法

2.2.1. 試薬

ヘキサデシルリン酸(以下、C16MP)は(株)コスモステクニカルセンターで合成したものを
を用いた。モノヘキサデシル純度は電位差滴定により、90%以上であることを確認した。
中和剤として水酸化カリウム(国産化学(株)製、純度 85.0 %、以下、KOH)、L-アルギニン(純
正化学(株)製、医薬部外品規格品、以下、Arg)をそれぞれ用い、水はイオン交換水を用いた。
C16MP および Arg の化学構造を Fig. 2-1 に示す。

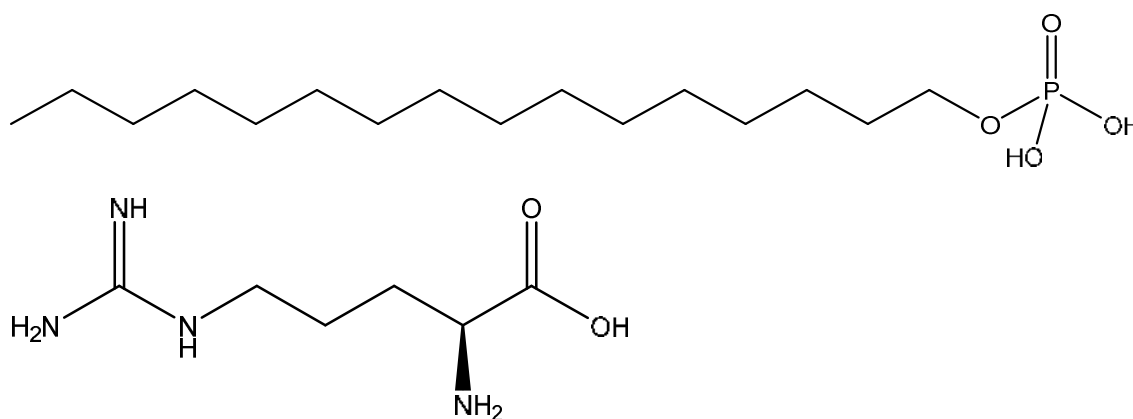


Fig.2-1 Chemical structure of C16MP and Arg

2.2.2. 調製方法

ガラス容器に C16MP と Arg をモル比 1:1 の中和塩となるように加え、種々の重量比で
水と混合したのちに 80 (C16MP の融点以上の温度)で 1 時間湯浴した。総重量は 1 g、3 g、
あるいは 5 g で調製した。C16MP の融解を確認後、攪拌した。攪拌方法は、塩の濃度が
20 wt%以下の場合にはボルテックスミキサー、それ以上の場合にはスパチュラによって行った。
攪拌はいずれの方法においても 3 分以上行った。ボルテックスミキサーで攪拌した場合、
攪拌中は放冷されていくため 1 分の攪拌ごとに 30 分の湯浴をし、攪拌中は高温が保たれ
るようにした。スパチュラで攪拌した場合、バイアルが解放されている間は水が蒸発して
いくので、予めバイアル全体の質量を秤っておき、攪拌後蒸発分の水量を求めて補填した。
次にサンプルを脱泡するために、それぞれの方法により攪拌後 80 で 1 時間加熱し 2000
rpm で遠心分離する操作を 3 回行った。その後 25 で一週間静置した。

中和済みのサンプルについては、C16MP に対して 1 当量の中和剤 KOH 及び Arg をイ
オン交換水/エタノール(シグマアルドリッチ(株)製、99.5 %)混合液中に溶解し、そこへ
C16MP を攪拌しながら徐々に加えることで C16MP を中和した。その後、それらの溶液

第二章
ヘキサデシルリン酸アルギニン塩/水の二成分相図
- α ゲルの形成-

を溶媒除去、凍結乾燥を行うことにより中和サンプル C16MP-K 及び C16MP-Arg の粉末を得た。

2.2.3. 示差走査熱量(DSC)測定

C16MP-K 及び C16MP-Arg を各濃度でイオン交換水に混合し、加熱溶解後、室温まで冷却した。それらを 0 ~ 100 の範囲で昇 DSC 測定を行った。

2.2.4. 水溶液安定性評価

C16MP-K 及び C16MP-Arg の水量 95 wt%水溶液を加熱溶解後、室温まで冷却し、水溶液を調製した。それらを室温で静置し、結晶析出の有無を目視で評価した。

次に C16MP-K 及び C16MP-Arg の粉末を水量 99 wt%の濃度になるよう秤量し、イオン交換水をゆっくりと注いだ。これらのサンプルは加熱や混合をせずに 2 日間、室温で静置し粉末の溶解状態、膨潤状態を目視で観察した。

2.2.5. 小角広角 X 線散乱(SWAXS)測定

種々の濃度で C16MP-Arg をイオン交換水に加熱溶解後、室温まで放冷して調製した C16MP-Arg 水溶液を用いて、25 にて SWAXS 測定を行った。水量 10 wt% ~ 90 wt% の範囲においては SAXSess camera (Anton-Paar 社製)と PW3830 X-ray generator (PANalytical 社製)を用いて測定した。水量 97 wt%では NANO-Viewer (Rigaku 社製)と PILATUS 100K (Dectric Inc 社製)を用いて測定した。

2.3. 結果と考察

2.3.1. DSC によるクラフト点測定

各測定試料の DSC 測定の結果を Fig. 2-2 に示す。C16MP-K 及び C16MP-Arg の双方において 50 ~ 60 °C 付近に吸熱ピークが確認された。つまり、すべての測定試料において通常のアニオン性界面活性剤と同じく、クラフト温度を持ち、クラフト温度以下では結晶析出、クラフト温度以上ではミセルまたは液晶形成などの現象が起こることが示唆された。

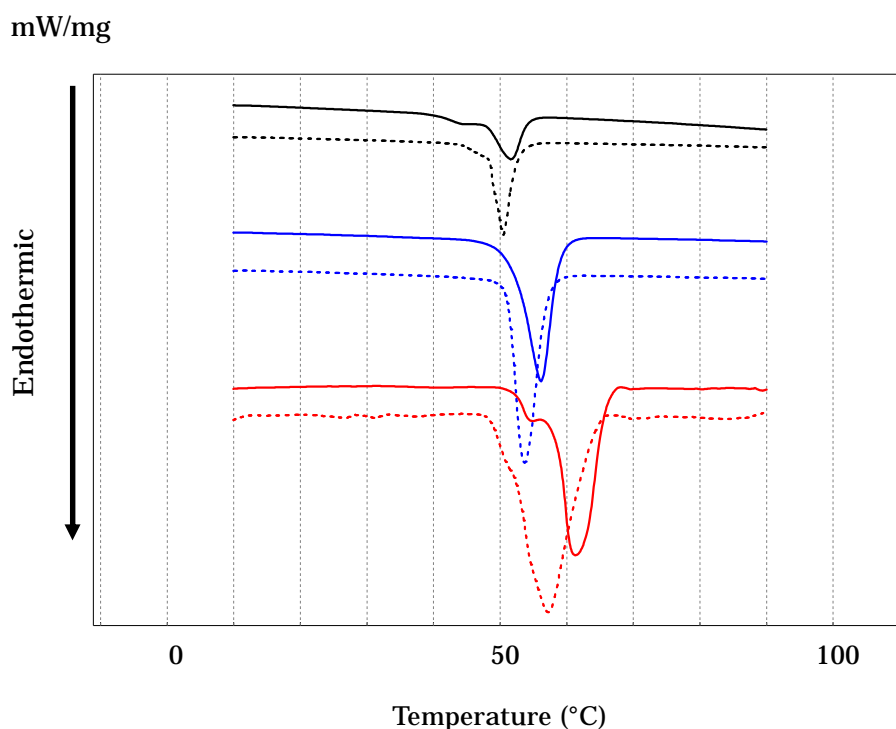


Fig. 2-2 DSC results of C16MPs

C16MP-Arg 水量 80 wt%

C16MP-K 水量 80 wt%

C16MP-Arg 水量 50 wt%

C16MP-K 水量 50 wt%

C16MP-Arg 水量 20 wt%

C16MP-K 水量 20 wt%

【測定条件】

装置：島津製作所製 DSC-60

昇温速度：5 °C/min

第二章
ヘキサデシルリン酸アルギニン塩/水の二成分相図
-α ゲルの形成-

2.3.2. C16MP の塩基種違いによる水溶液外観変化と自己膨潤性

次に C16MP-K 及び C16MP-Arg の水量 95 wt%の水溶液を調製した。それらを室温で3か月静置した結果を Fig. 2-3 に示す。Fig. 2-3 から分かるように、C16MP-K 水溶液は底部に結晶析出が確認された。その一方、C16MP-Arg は結晶を析出せず、ゲル構造を保持していることが分かった。つまり、中和剤によって水溶液の挙動に大きな差異が見られることを確認した。Fig. 2-2 から分かるように、C16MP-K 及び C16MP-Arg の水溶液はクラフト温度が 50 ~ 60 付近であるので、今回観察した室温付近ではクラフト温度以下である。通常のイオン性界面活性剤はクラフト温度以下では水への溶解性に乏しく、コアゲル(水和結晶)として析出するのが一般的であり、C16MP-K の観察結果はこれに準ずる結果となっている。しかし、C16MP-Arg はクラフト温度以下でもゲル構造を保っていることが分かる。この結果から、C16MP-Arg は C16MP-K よりも水中で形成する会合体が、構造安定性に優れていることが分かった。この挙動は通常のイオン性界面活性剤には見られない非常に特異な現象である。

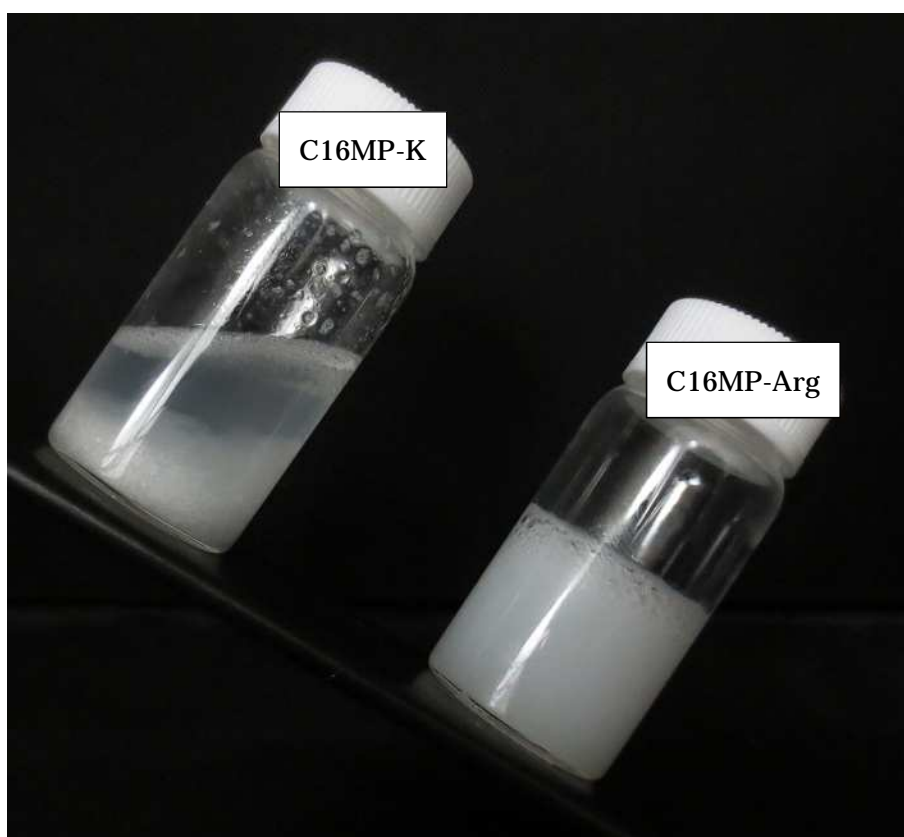


Fig. 2-3 Visual observation results for the samples prepared at the water concentration of 95 wt% after 3 months at room temperature

第二章
ヘキサデシルリン酸アルギニン塩/水の二成分相図
- α ゲルの形成-

続いて、熱力学的安定性を簡便に評価するため、C16MP-K 粉末と C16MP-Arg 粉末それぞれについて、水への自己溶解挙動について検討した。加熱や攪拌をせずに水と各粉末を水量 99 wt%となるよう接触させ、室温で 2 日間静置後の目視観察結果を Fig. 2-4 に示す。この観察から C16MP-K は水と接触させただけでは、自己溶解せず、結晶のままであることが分かる。一方、C16MP-Arg は自発的に水中へ溶解し、ゲル構造を形成している様子が観察できる。つまり、この現象からは C16MP-Arg が水中に形成するゲル構造が熱力学的に安定であることが示唆された。

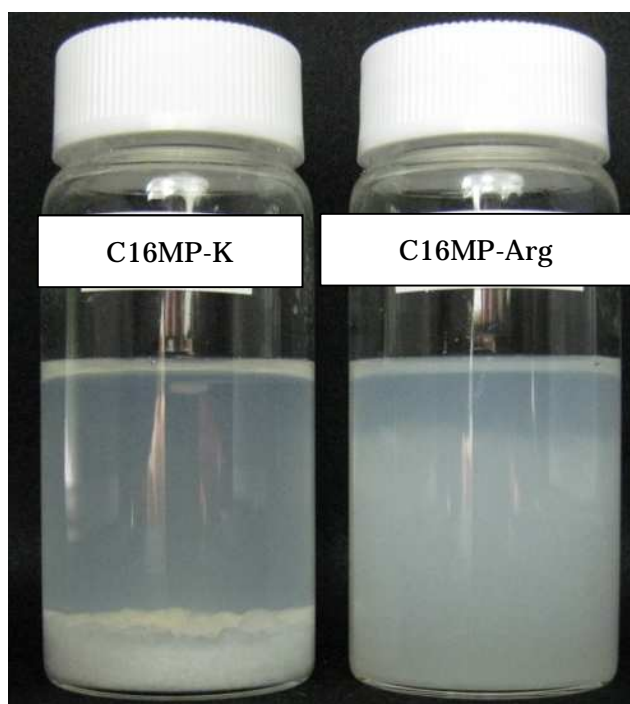


Fig. 2-4 Swelling behavior of C16MPs
after two days standing at room temperature

第二章
ヘキサデシルリン酸アルギニン塩/水の二成分相図
- α ゲルの形成-

2.3.3. SWAXS 測定による C16MP-Arg 水溶液の構造評価

これまでの検討で C16MP-Arg が、クラフト温度以下でも水中で熱力学的に安定な自己組織体を構築することが示唆された。この特異な構造を詳細に検討するため、様々な濃度に調製した C16MP-Arg 水溶液について SWAXS 測定を行った結果を Fig. 2-5 に、さらに低濃度で測定したものを Fig. 2-6 にそれぞれ示す。

Fig. 2-5 より、全ての濃度において小角側に、その q 値の比が 1 : 2 : 3 の繰り返しピーク、更に広角側では $q = 15 \text{ nm}^{-1}$ 付近に 1 本のピークが得られた。小角側の繰り返しピークはラメラ構造のような層状構造を示している。一方、広角側 $q = 15 \text{ nm}^{-1}$ 付近の 1 本のピークは、全てのサンプルでほぼ同じ位置であり、これは C16MP-Arg 分子同士の距離がどこも同じ距離に保たれていることを示している。さらに Fig. 2-6 より、水量 97 wt% という低濃度領域においても高濃度領域と同様のピークが得られた。すなわち、C16MP-Arg が水溶液中で低濃度領域から高濃度領域まで幅広く“ α ゲル”構造を構築していることを示唆している。 α ゲルとは序論 Fig. 1-6 に示すような構造である。 α ゲルはその構造内に多量の水を含むことができ、水中で β 結晶や γ 結晶のように析出しない。通常のイオン性界面活性剤では、上述のようにクラフト温度以下では、水中に溶解しにくい。しかし、C16MP-Arg は自発的に α ゲルを構築していることが分かった。

第二章
ヘキサデシルリン酸アルギニン塩/水の二成分相図
-αゲルの形成-

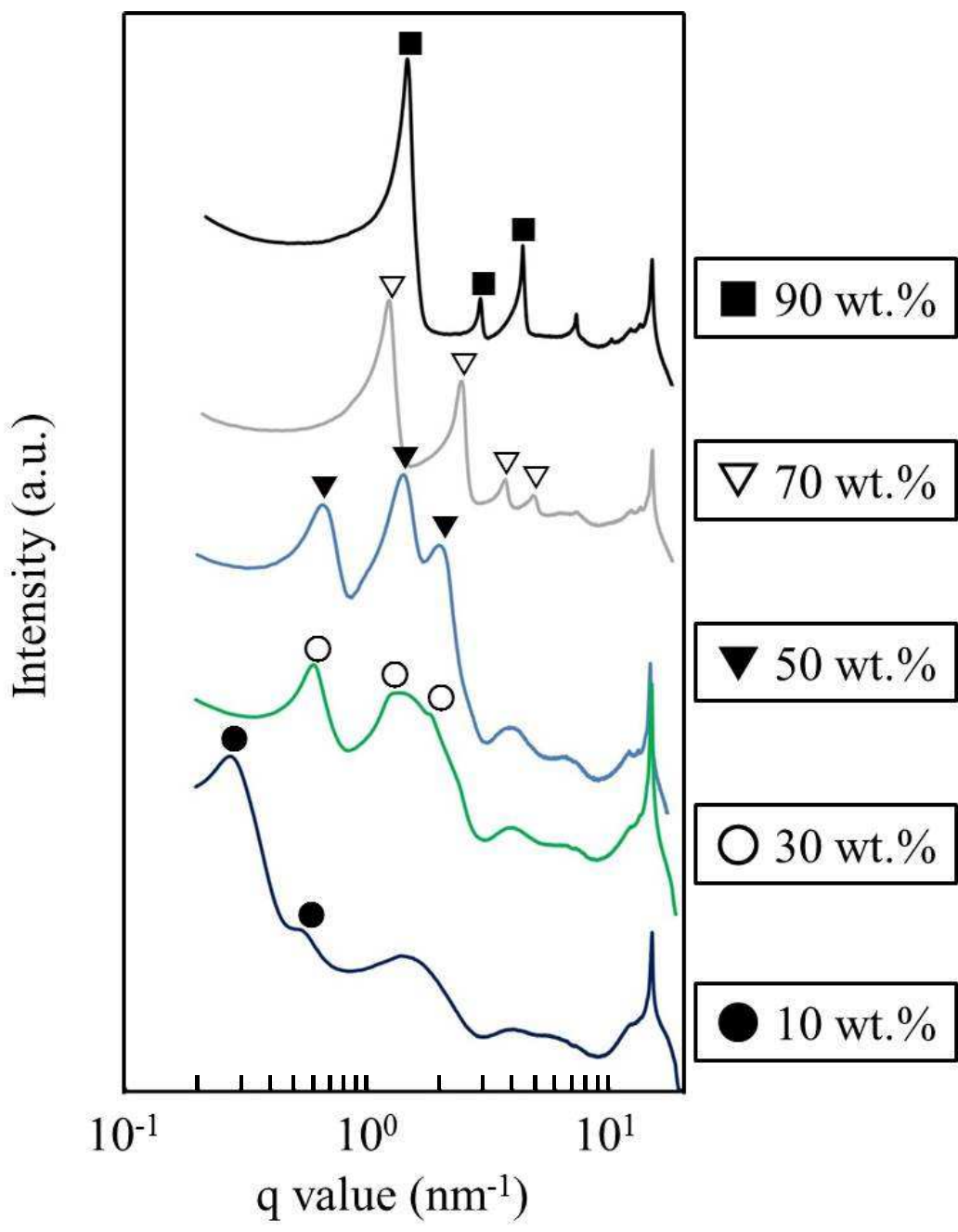


Fig. 2-5 SWAXS measurement results of C16MP-Arg aqueous samples

第二章
ヘキサデシルリン酸アルギニン塩/水の二成分相図
- α ゲルの形成-

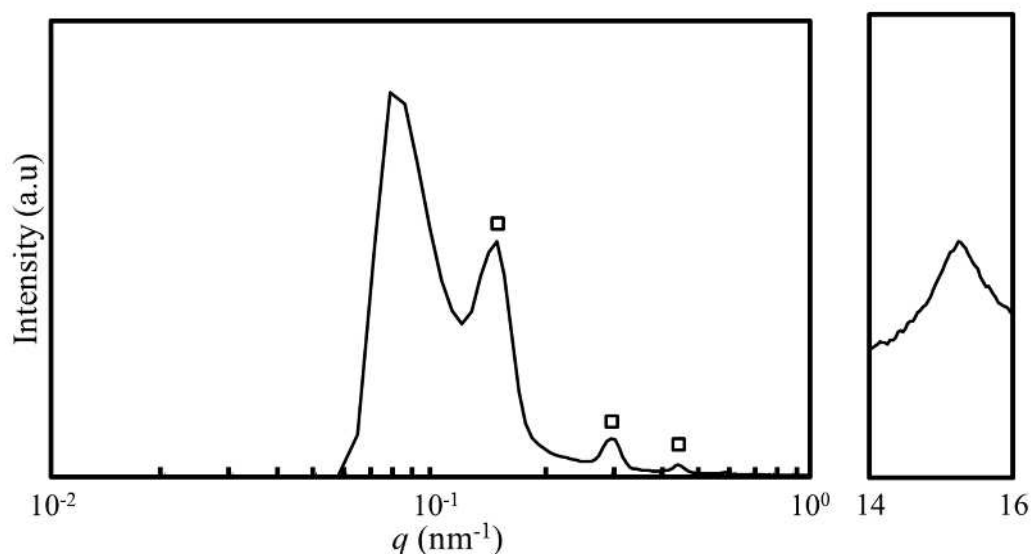


Fig. 2-6 SWAXS measurement result of 3 wt.% solution.

SWAXS 測定結果では、小角側において C16MP-Arg の濃度によって異なった位置にピークが現れている。これは C16MP-Arg の濃度によってラメラ構造の相間距離が異なっていることに起因している。

Arg で中和した C16MP は安定に α ゲルを構築するのに対し、KOH で中和した場合は水和結晶となり析出した。これは Arg が KOH と比較して分子量が大きく、親水基近傍の体積が大きくなるためと考えられる。 α ゲルを安定化するにはアルキル基の回転運動を妨げない距離を保つことが重要であり、C16MP-Arg は大きな中和塩である Arg とリン酸基の組み合わせが必要であった。リン酸基ではなくカルボン酸であるパルミチン酸を Arg で中和し時も水和結晶を析出したことから、Arg だけではなくリン酸基も α ゲルの安定化に大きく寄与していると考えられる。

第二章
ヘキサデシルリン酸アルギニン塩/水の二成分相図
-αゲルの形成-

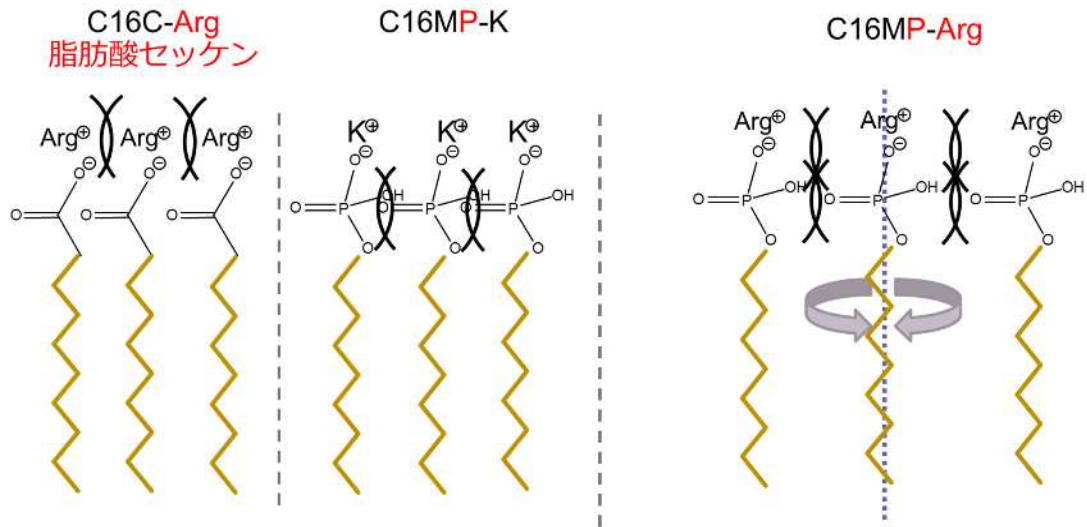


Fig. 2-7 Volume repulsion effect of C16MP and Arg

ここまでの検討で C16MP-Arg がクラフト温度以下でも水中で熱力学的に安定な α ゲル構造を形成することが明らかとなった。しかし、C16MP-K では異なった結果が得られていることから、Arg がこの構造形成に大きな役割を果たしていると考えられる。Fig. 2-8 に Arg のイオン化状態を pKa と共に示す。Table 2-1 には水量依存的な C16MP-Arg/水系の pH 変化をまとめる。

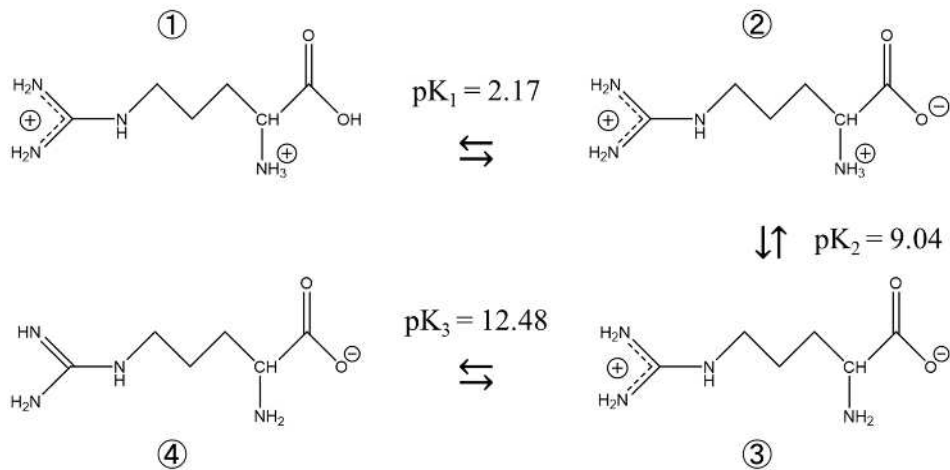


Fig. 2-8 Structure of L-Arginine in water.

Table 2-1. pH of each C16MP-Arg/water sample.

水量 (wt%)	97	90	60	20
pH	7.87	7.73	6.94	5.56

第二章
ヘキサデシルリン酸アルギニン塩/水の二成分相図
- α ゲルの形成-

C16MP-Arg/水系の pH は、水量依存的に 5.5~7.9 の範囲であり Fig. 2-7 で示した のイオン化状態である。

Arg は水中で強いイオン性を示すグアニジル基を持ち、ここがリン酸基の中和に関わっていると考えられる。一方で、Arg はグアニジル基と反対側に弱いイオン性を示す双性イオンを有している。この部分が水中で相互作用し、 α ゲル構造の安定化に寄与していると考えられる。つまり、これらの相互作用により親水基同士の接近が妨げられ、親水基間の水を放出することなく保持できるため、構造が安定化する。C16MP-K ではこのような双性イオンによる相互作用が得られないため、水中で結晶が析出してしまふと考えられる。

つまり C16MP-Arg は水と共存した際に、グアニジル基をリン酸基に隣接させながら、水相側にアミノ基とカルボキシル基を向けた状態で配列していると考えられる (Fig. 2-8)。この時、解離した Arg が存在しており、隣接する分子間でカルボキシル基とアミノ基の静電相互作用が働くことで α ゲルが安定化したものと考えられる。

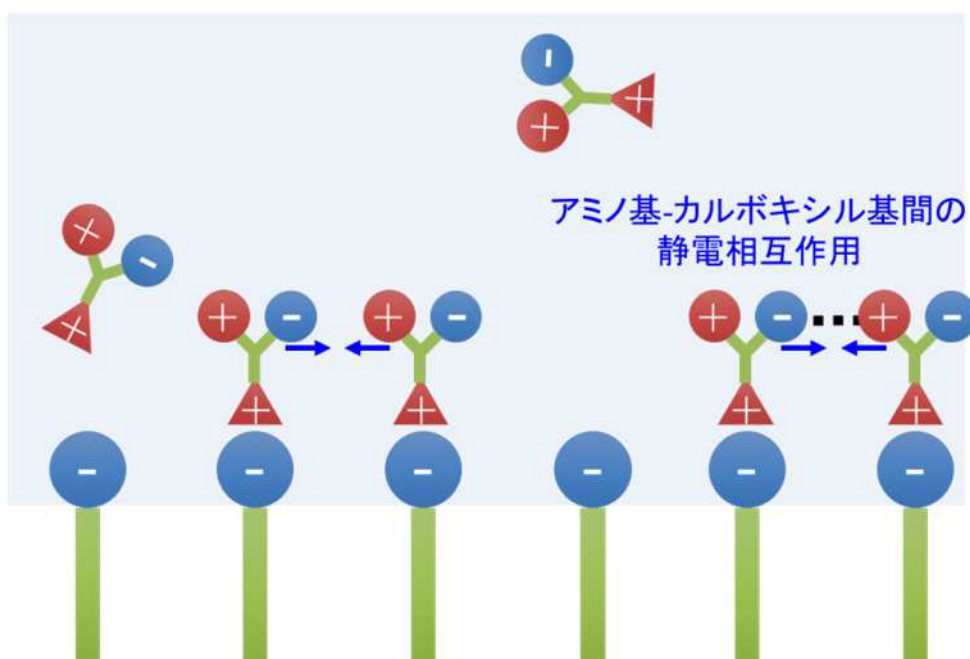


Fig. 2-9 Structure of C16MP-Arg/water α gel membrane.

第二章
ヘキサデシルリン酸アルギニン塩/水の二成分相図
- α ゲルの形成-

2.3.4. 各水量におけるサンプル外観観察

C16MP-Arg/水系は α ゲルという特徴的な会合体を形成することが明らかになった。そこで C16MP-Arg/水系の二成分相図を作成し、 α ゲル形成能力を検討した。

まず水量を変化させた際の外観を Fig. 2-9 に示す。これらのサンプルは 25 °C において一週間保管したものをを用いた。

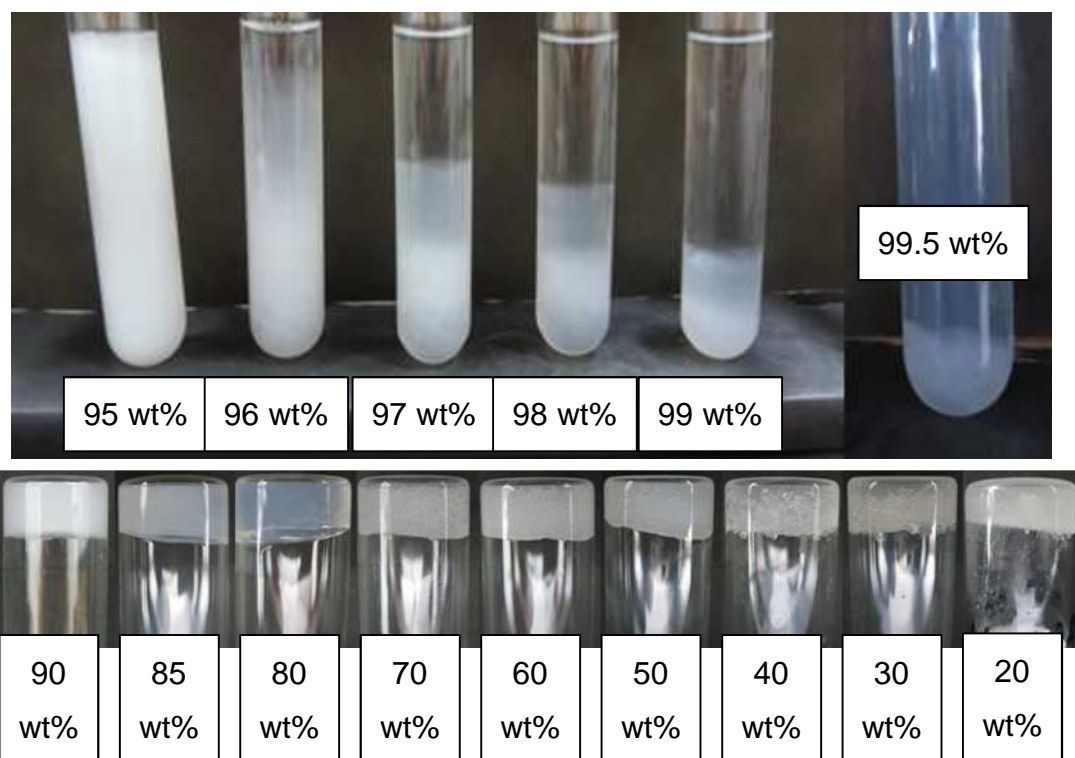


Fig. 2-9 Visual appearance of the C16MP-Arg + water samples. The wt% shown in this figure indicates the water concentration of each sample.

Fig. 2-9 で明らかなように水量 90 wt%以下のサンプルではすべての濃度においてゲル化が確認された。一方で、水量 95 wt%以上ではゲル状の白濁相と等方性的水相(L₁)に分離した。この分離したゲル状の白濁相は偏光顕微鏡を用いて観察しても結晶を析出しておらず、一年以上、コアゲルへの転移は起きなかった。つまりこの分離したゲル状の白濁相は、長期間安定であることが分かった。さらに水量 90 wt%以上のサンプルは加温することにより等方性液体になることが分かった。この加温し得られた等方性液体は 90 ~ 95 wt%の範囲において流動複屈折が確認され、高温でも完全に単分子溶解しておらず会合体を形成していることが分かった。

第二章
ヘキサデシルリン酸アルギニン塩/水の二成分相図
- α ゲルの形成-

2.3.5. C16MP-Arg/水系が形成する会合体の構造評価(SWAXS, DSC)

得られたゲル状白濁相およびゲル化した溶液を評価するため、SWAXS 測定を行った。さまざまな濃度において得られたデータの代表的な SWAXS 測定結果を Fig. 2-10 に示す。

すべての測定結果において小角領域にいくつかの繰り返しピークが確認された。それらの q 値はファーストピークを基準に 1:2:3 の位置に現れており、水量が多い場合においても、ラメラのような層状構造を形成していることが示唆された。

また広角領域においては、 $q = 15 \text{ nm}^{-1}$ に鋭い一本のピークがいずれの濃度においても確認された。この鋭い一本のピークは C16MP-Arg のアルキル基が六方晶に充填していることを示している⁷⁻¹¹⁾。またこのピークは濃度変化によらずほぼ一定の位置に現れている。つまり六方晶に充填したアルキル基は水量によって変化せず、C16MP-Arg 分子同士はほぼ同じ距離を保っていることが分かった。この広角領域のピークから算出される短軸方向の面間距離はおおよそ 0.42 nm であり、従来報告されている α ゲル系の面間距離とよく一致している^{7, 12-15)}。

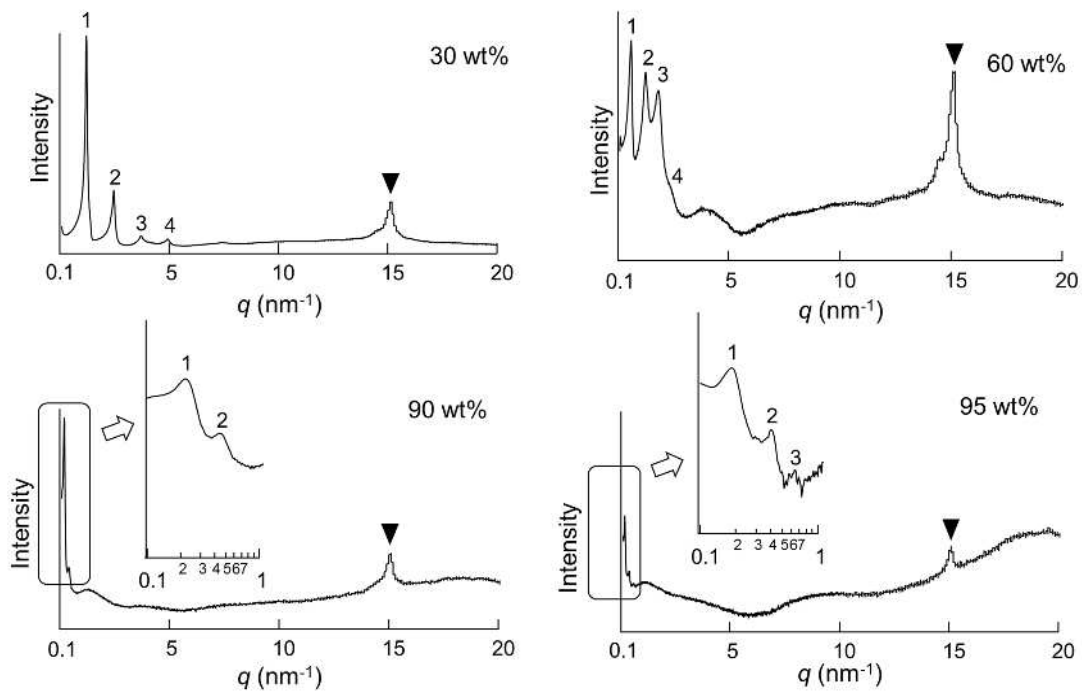


Fig. 2-10 SWAXS patterns of the C16MP-Arg + water system at various water concentrations (25°C).

第二章
ヘキサデシルリン酸アルギニン塩/水の二成分相図
- α ゲルの形成-

これらの結果により、Fig. 2-9 で見られるゲル状の白濁相はすべての濃度において“ α ゲル”を形成していることが明らかとなった。C16MP-Arg はアニオン性界面活性剤であり、一般的なアニオン性界面活性剤はクラフト温度を有する。一般的なアニオン性界面活性剤はその臨界充填パラメーターが比較的小さく、球状ミセルや水和固体であるコアゲルを形成しやすいと言われている。しかしながら C16MP-Arg は幅広い濃度範囲において α ゲルを形成していることから、アニオン性界面活性剤としては珍しい素材であると言える。

Fig. 2-10のSWAXS測定で得られた小角領域のファーストピークより算出される長軸方向の面間距離を算出した。水量と長軸方向の面間距離をプロットしたものを Fig. 2-11 に示す。

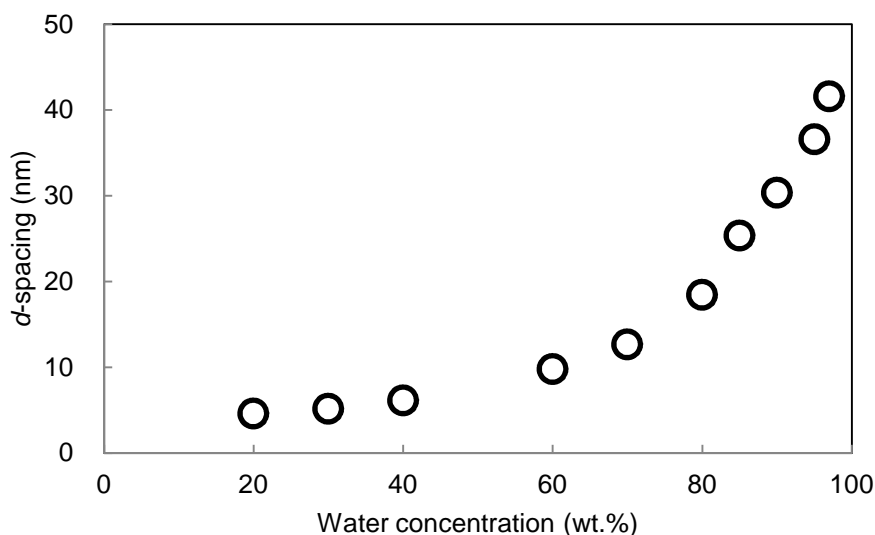


Fig. 2-11 Long-range d -spacing values as a function of water concentration.

水量が多くなるにつれ、長軸方向の面間距離も大きくなっていることがわかる。 α ゲルの構造を考慮して Fig. 2-11 を考察すると、疎水基であるアルキル基部分には水が浸入しないため、C16MP-Arg 二分子膜中の水相が大きく広がって長軸方向の面間距離が増大していると考えられる。

次に C16MP-Arg/水系 α ゲルの代表的な DSC 測定結果を Fig. 2-12 に示す。これらのサンプルにおいて 50 ~ 60 付近に相転移温度と考えられる吸熱ピークが確認された。またこの吸熱ピークは水量が多くなるにつれ、徐々に低温側へシフトした。これは渡辺ら⁷⁾の報告と同様の傾向である。

第二章
ヘキサデシルリン酸アルギニン塩/水の二成分相図
- α ゲルの形成-

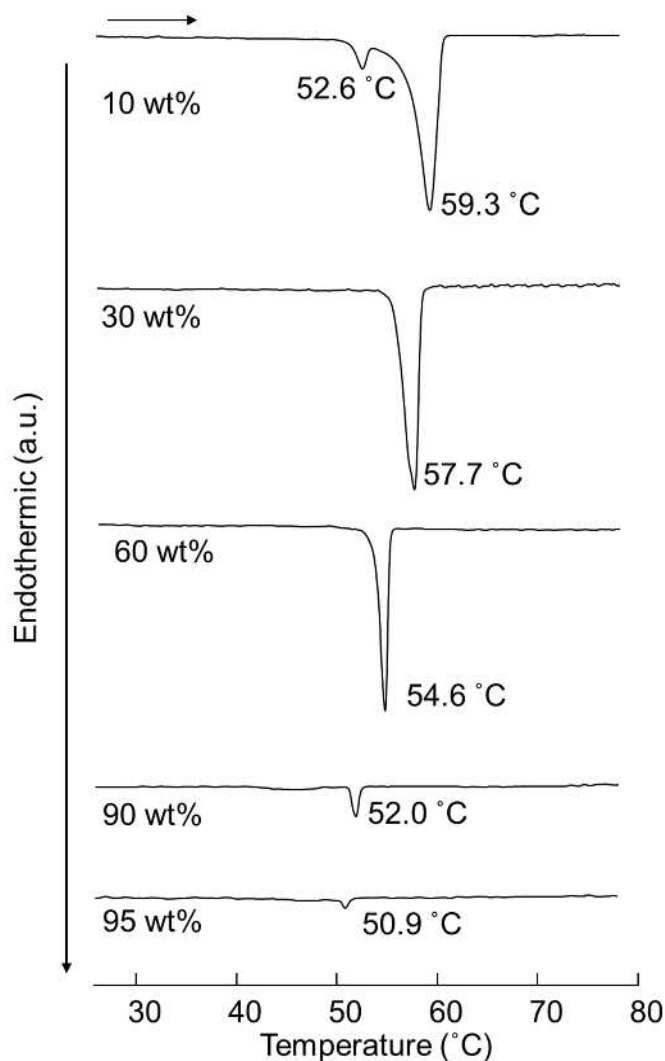


Fig. 2-12 DSC results obtained at various water concentrations.

【測定条件】

装置：リガク製 DSC8230

昇温速度：1 /min

Table 2-2 に各水量におけるピーク温度をまとめた。水量 25 wt%以下のサンプルにおいて、メインピークよりも低温側に小さな吸熱ピークが確認された。水量 20 wt%のサンプルについて、57 (2つの吸熱ピークが検出された中間の温度)にて SWAXS 測定をした結果を Fig. 2-13 に示す。Fig. 2-13 の小角領域に複数のピークが確認でき、それらの q 値は 1:2:3 に帰属できる。これらのくり返し構造は 2 パターンに分かれた。つまり、水量 20 wt%のサンプルは 57 において面間距離の異なった二種類の α ゲルが共存していることが分

第二章
ヘキサデシルリン酸アルギニン塩/水の二成分相図
-α ゲルの形成-

かった。

Table 2-2 Phase transition temperatures as a function of water concentration.

Water concentration (wt%)	Phase transition temperature (°C)	
10	52.6	59.3
20	51.5	58.2
25	50.9	57.9
30		57.7
35		57.0
40		56.2
50		55.2
60		54.6
70		53.7
80		53.8
85		52.7
90		52.0
95		50.9

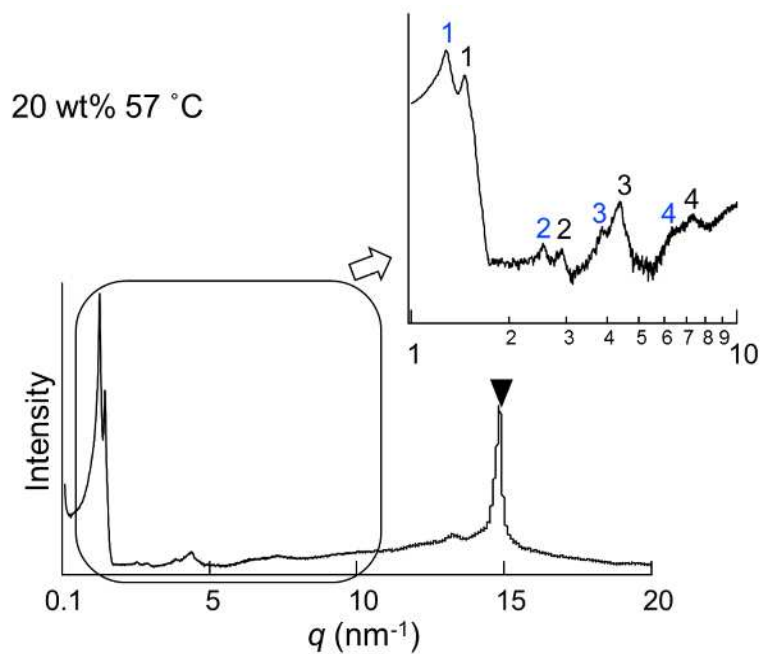


Fig. 2-13 SWAXS pattern of the C16MP-Arg + water system at the water concentration of 20 wt% at 57 °C

第二章
ヘキサデシルリン酸アルギニン塩/水の二成分相図
- α ゲルの形成-

2.3.6. C16MP-Arg/水系のクラフト温度以上での構造評価

相転移温度以上での C16MP-Arg/水系の会合状態を検討するため、相転移温度以上である 65 °C において SWAXS 測定を行った。結果を Fig. 2-14 に示す。ここでは水量 30 wt% と 60 wt% の二つの濃度で得られた結果について示している。水量 47 wt% 以下では、Fig. 2-14 の水量 30 wt% のサンプルのように、小角領域で得られたピークの q 値は 1:2:3 となり、広角領域においては $q = 13 \text{ nm}^{-1}$ 付近にブロードなピークが観測された。水量 58 wt% 以上では、Fig. 3-6 の水量 60 wt% のサンプルのように、小角領域で得られるピークの q 値は 1: $\sqrt{3}$:2 に帰属されるピークが確認された。また水量 30 wt% のサンプルと同様に $q = 13 \text{ nm}^{-1}$ にブロードなピークが観測された。広角領域に現れるピークがブロード化したことにより、C16MP-Arg/水で形成された α ゲルは温度を上昇させるとともに疎水基であるアルキル部分が溶融し、液晶相へ転移していることが分かった¹⁶⁾。そのとき、小角領域で得られたピークより、水量 47 wt% 以下ではラメラ液晶に、水量 58 wt% 以上ではヘキサゴナル液晶に転移していることが分かった。水量 48 ~ 57 wt% の間では、Fig. 2-15 に示す水量 50 wt% の 65 °C における SWAXS 測定結果から二種類の液晶が共存していると考えられる。

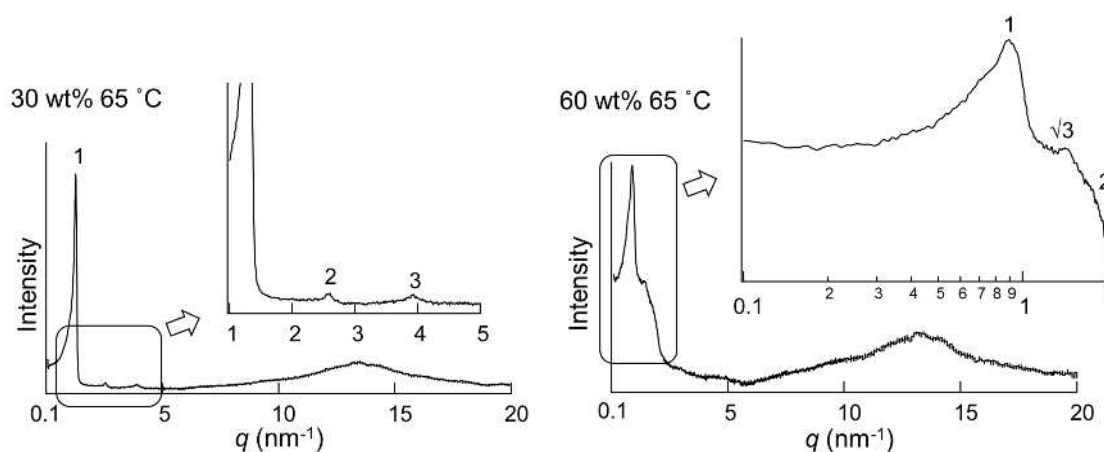


Fig. 2-14 SWAXS patterns of the C16MP-Arg + water system at various water concentrations (65 °C).

第二章
ヘキサデシルリン酸アルギニン塩/水の二成分相図
-αゲルの形成-

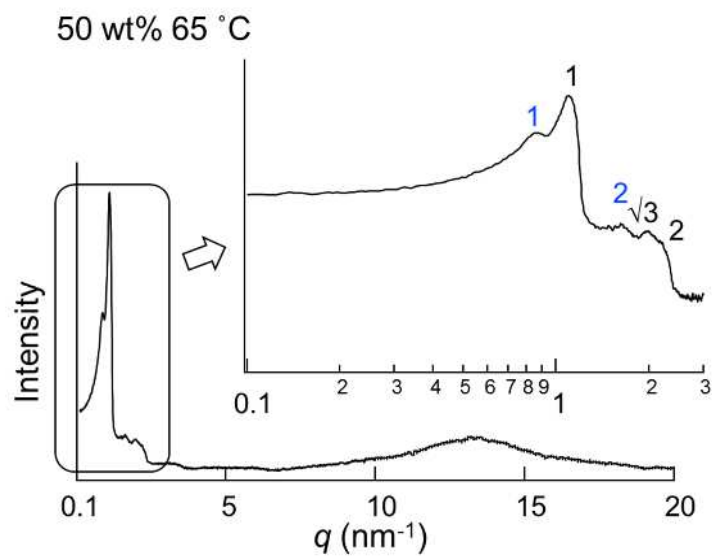


Fig. 2-15 SWAXS pattern of the C16MP-Arg + water system at the water concentration of 50 wt% at 65 °C

第二章
 ヘキサデシルリン酸アルギニン塩/水の二成分相図
 - α ゲルの形成-

2.3.7. C16MP-Arg/水系の二成分温度-濃度相図

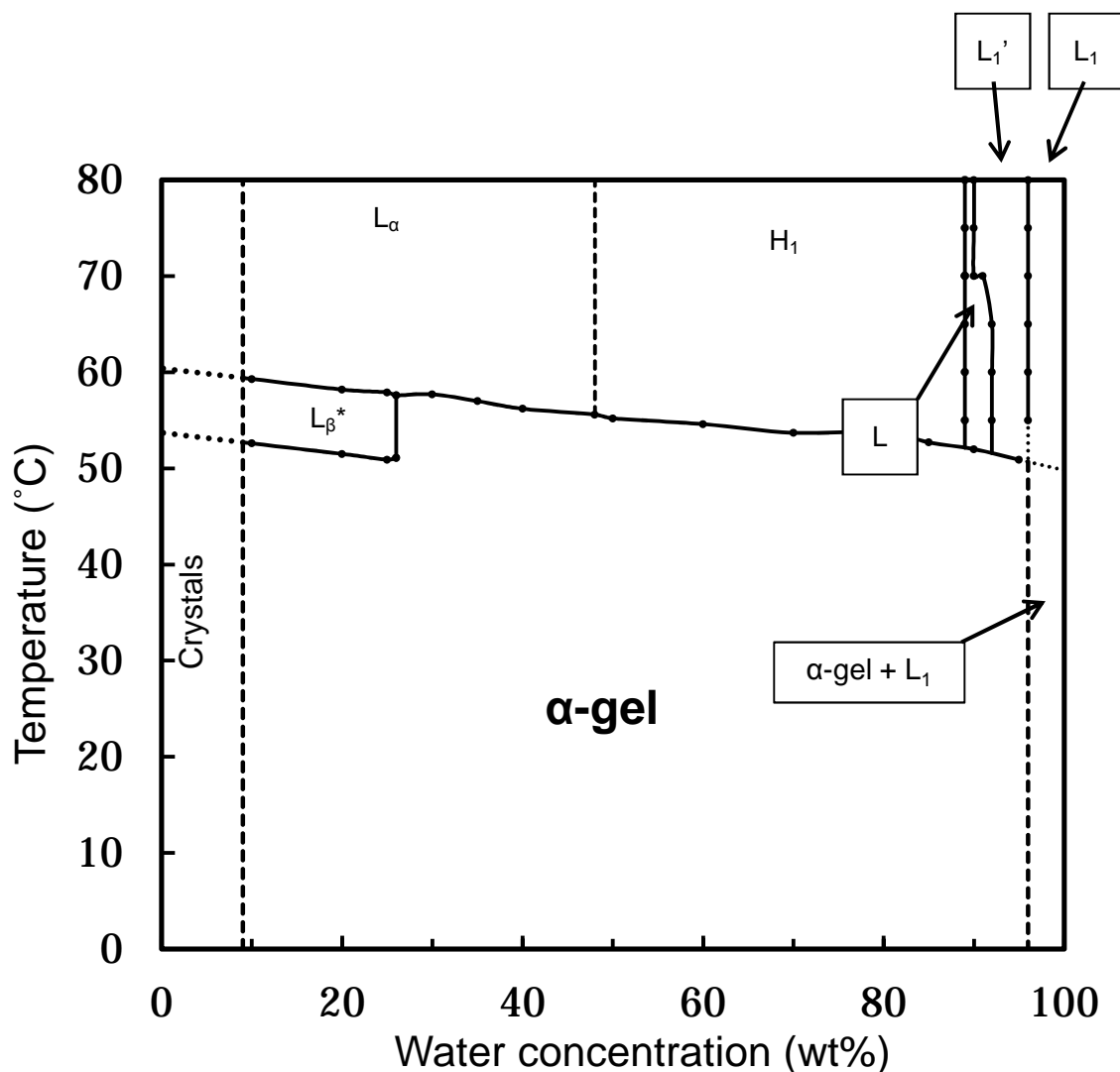


Fig. 2-16 Phase diagram of the C16MP-Arg + water system: isotropy solution (L_1) phase, isotropic solution phase with flow-birefringence (L_1'), anisotropic solution (L), hexagonal liquid crystal (H_1) phase, lamellar liquid crystal (L_α) phase, and α -gel with 2 types of d -spacing (L_{β^*}).

これまでの DSC および SWAXS、外観観察の結果より C16MP-Arg/水系の温度-濃度相図を作成した。Fig. 2-16 に詳細を示す。C16MP-Arg は幅広い濃度および温度範囲において水と α ゲル構造を形成することが分かった。C16MP-Arg はアニオン性界面活性剤であるが、今回検討した温度範囲において水和固体であるコアゲルへの相転移は確認されず、

第二章
ヘキサデシルリン酸アルギニン塩/水の二成分相図
- α ゲルの形成-

非常に興味深い挙動であった。これは C16MP-Arg が水中において曲率の大きな球状ミセルのような会合体よりも、曲率の小さいラメラ状の構造を取りやすいことを意味しており、この傾向は高温においても同様であった。つまり幅広い温度および濃度範囲において安定な α ゲルを形成するには、今回の C16MP-Arg のように親水基と疎水基の体積バランスが大きく関係していると考えられる。比較的大きな親水基である Arg が疎水基であるアルキル鎖の凝集を緩和し、C16MP-Arg の結晶化を抑制していることが安定な α ゲル構築に関与していると考えられる。

2.3.8. C16MP-Arg/水の自己膨潤ゲルの構造評価

最後に C16MP-Arg/水系で得られる α ゲルの熱力学的な安定性を議論するため、C16MP-Arg 固体粉末に水を添加し、25 °C で 2 週間静置後の状態を評価した。水量は 90 wt% で固定した。2 週間後の外観を Fig. 2-17 に示す。

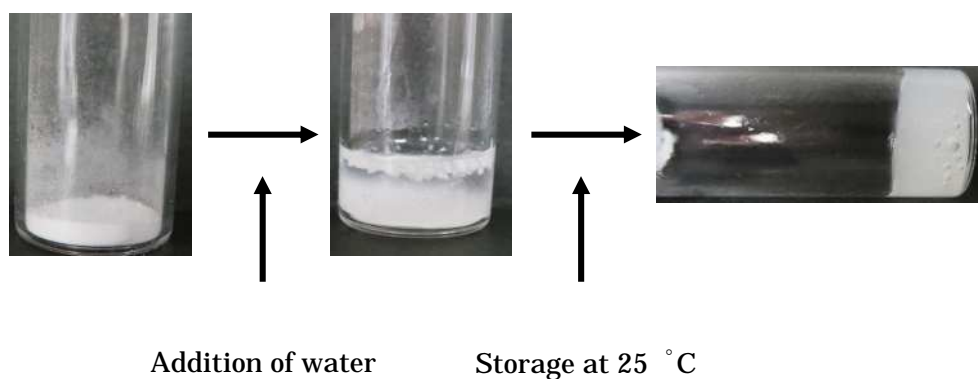


Fig. 2-17 Spontaneous swelling behavior of the C16MP-Arg + water sample.

2 週間静置後で C16MP-Arg 固体粉末は加熱や攪拌をしなくても自発的に膨潤しゲル状溶液となった。そこでこの自己膨潤したゲル状溶液を SWAXS と DSC により評価した。それぞれの結果を Fig. 2-18、2-19 に示す。

第二章
ヘキサデシルリン酸アルギニン塩/水の二成分相図
- α ゲルの形成-

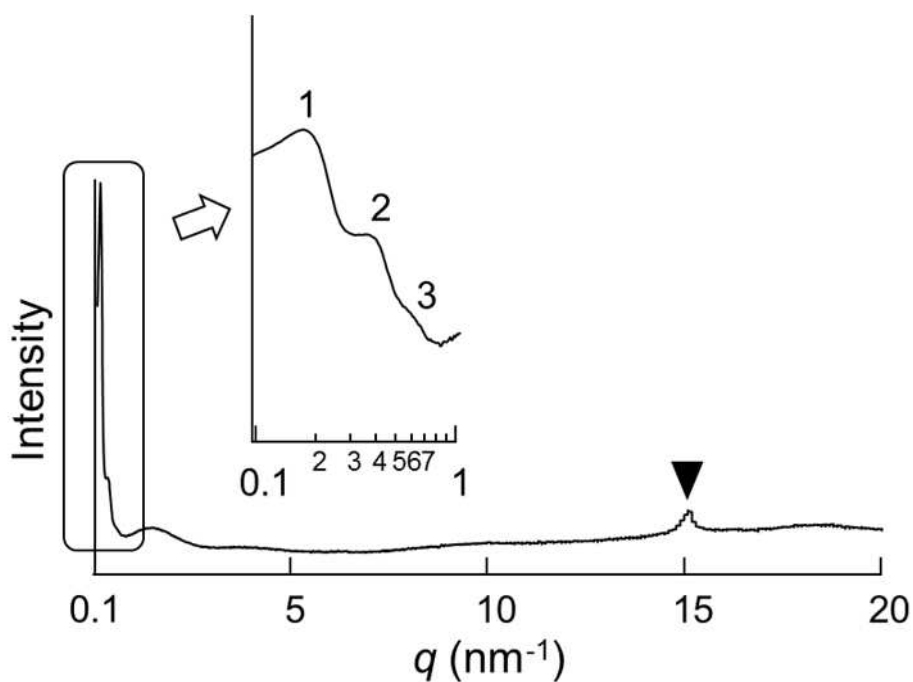


Fig. 2-18 SWAXS pattern of the spontaneously formed α -gel sample.

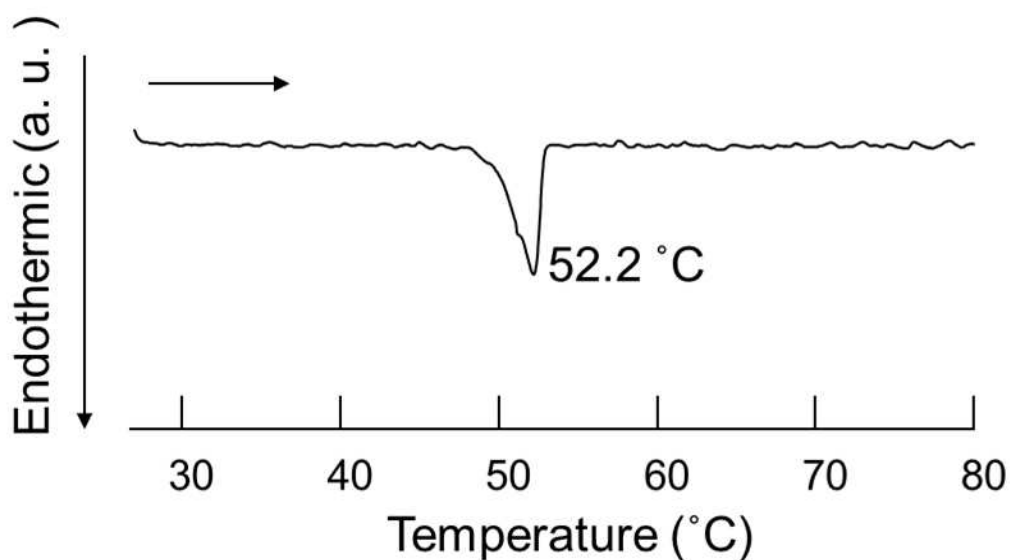


Fig. 2-19 DSC result of the spontaneously formed α -gel sample.

これらの結果は C16MP-Arg が水によって自発的に膨潤し、 α ゲルを形成していることを表しており、特に Fig. 2-19 の DSC 測定結果は、Fig. 2-12 で示した水量 90 wt%の結果と同様である。つまり C16MP-Arg/水で形成される α ゲルは外部から仕事を与えることなく自発的に形成することから、熱力学的に安定であることが示された。

第二章
ヘキサデシルリン酸アルギニン塩/水の二成分相図
- α ゲルの形成-

2.4. 結言

本章では直鎖型モノヘキサデシルリン酸の水溶液挙動について詳細に検討した。その結果、アルギニン中和塩である C16MP-Arg が従来のイオン性界面活性剤には見られない特徴的な挙動、つまり水中で自発的に熱力学的安定な α ゲル構造を構築しうることが明らかになった。

C16MP-Arg/水系の温度-濃度相図を作成したところ、C16MP-Arg は任意の濃度で水と混合することができ、幅広い温度および濃度範囲において α ゲル構造を形成することが明らかとなった。また相転移温度以下である 25℃ において自発的に水を吸収し膨潤することも合わせて明らかとなり、25℃ において熱力学的に安定であることも示された。

C16MP-Arg はアニオン性界面活性剤であるにもかかわらず、水和固体であるコアゲルへの転移を少なくとも一年以上起こさず、他のアニオン性界面活性剤と比較して特徴的な挙動を示すことが分かった。これは比較的大きな親水基である Arg が疎水基であるアルキル基の凝集を緩和し、結晶化を抑制していることが大きな要因であると考えられる。

第二章
ヘキサデシルリン酸アルギニン塩/水の二成分相図
-αゲルの形成-

2.5. 参考文献

- 1) D. Chapman, R.M. Williams, B.D. Ladbroke, *Chem. Phys. Lipids*, 1, 445-475 (1967)
- 2) S. Fukushima, M. Yamaguchi, F. Harusawa, *J. Colloid Interface Sci.* 59, 159-165 (1977)
- 3) H.I. Leidreiter, B. Gruning, D. Kaseborn, *Int. J. Cosmet. Sci.* 19, 239-253 (1997)
- 4) H.M. Ribeiro, J.A. Morais, G.M. Eccleston, *Int. J. Cosmet. Sci.* 26, 47-59 (2004)
- 5) T. Suzuki, H. Takei, *J. Chem. Soc. of Jpn.* 5, 633-640 (1986)
- 6) M. Yamaguchi, A. Noda, *J. Chem. Soc. of Jpn.* 5, 1632-1638 (1987)
- 7) K. Watanabe, H. Inoue, T. Teshigawara, T. Kimura, *J. Oleo Sci.* 61, 29-34 (2012)
- 8) S. Hassan, W. Rowe, G. Z.J. T. Tiddy, *Handbook of Applied Surface and Colloid*; 465–508 (2001).
- 9) M. Uyama, K. Ikuta, T. Teshigawara, K. Watanabe, R. Miyahara, R. *J. Oleo Sci.* 62, 9–16 (2013).
- 10) F. C. Wang, A. G. Marangoni, *RSC Adv.* 5, 93108–93116 (2015).
- 11) A. Goldstein, A. G. Marangoni, K. Seetharaman, *Food Biophys.* 7, 227–235 (2012).
- 12) S. Fukushima, M. Yamaguchi, *Yakugaku* 101, 1010-1015 (1981).
- 13) M. Yamaguchi, A. Noda, *J. Chem. Soc. Jpn.* 1989, 1632-1638 (1989).
- 14) M. Yamaguchi, A. Noda, *J. Chem. Soc. Jpn.* 1989, 26-32 (1989).
- 15) M. Orita, O. Yamashita, A. Naitou, K. Takeuchi, Y. Katayama, H. Tanabe, K. Fukuda, J. Okada, *J. Soc. Cosmet. Chem. Jpn.* 46, 25-32 (2012).
- 16) T. Suzuki, H. Tsutsumi, A. Ishida, *J. Chem. Soc. Jpn.* 3, 337-344 (1983).

第三章

ヘキサデシルリン酸アルギニン塩/水で形成される
 α ゲル系内に含まれる水の挙動

3.1. 緒言

第二章ではヘキサデシルリン酸アルギニン塩(C16MP-Arg)/水系での温度-濃度相図を作成し、温度、濃度共に非常に広範囲において α ゲルを形成することが明らかとなった¹⁾。従来のアニオン性界面活性剤は一度クラフト温度以上に加熱し、冷却すると経時的に水を放出して水和固体であるコアゲルに転移するのに対し²⁾、C16MP-Arg は長期間において水を放出していないことが分かった。つまり、従来のアニオン性界面活性剤と水を保持する能力が大きく異なり、水の運動性が制限されていると予想できる^{3,4)}。

Watanabe らはステアロイルメチルタウリン Na/ベヘニルアルコール/水の三成分で形成する α ゲル中には二種類の運動性の異なる水が存在することを超遠心分離とパルス磁場勾配スピンエコーを用いた核磁気共鳴分光法(PGSE-NMR または PFG-NMR)を用いることで明らかとしている。彼らはこの二種類の水について α ゲル二分子膜に保持された”slow water”と α ゲル構造外に存在する”fast water”と呼んだ²⁾。この検討から、水分子が周囲から何らかの相互作用を受けて運動性を変化させていることが示された。Yasunaga らの報告では水溶性高分子中に含まれる水分子は、水溶性高分子から大きく影響を受け、その振る舞いが変化していることを FT-IR の測定などにより議論している⁵⁾。

そこで本章では、C16MP-Arg/水系で形成された α ゲル内の水の運動性について詳細に検討することとした。

3.2. 実験方法

3.2.1. 試薬

C16MP、Arg は 2.2.1.に記載したものと同一のものを用いた。

3.2.2. 調製方法

サンプルの調製は 2.2.2.に記載したものと同様の方法で調製した。SWAXS、DSC、FT-IR 測定用には 1 g、¹H-NMR 測定用には 4 g で調製した。

3.2.3. DSC 測定

DSC 測定には DSC8230(リガク製)を用いた。測定試料をアルミニウム製のサンプルパンに充填し、基準物質としてはアルミナ粉末を用いた。1 /min の昇温速度で-50 ~ 25 まで測定した。

3.2.4. SWAXS 測定

SWAXS 測定には SAXSess camera (Anton Paar 製)と PW3830 封入ガラス管球 X 線発生源 (PANalytical 製)を用い、Cu-K α 線 ($\lambda = 0.154$ nm)、電圧 40 kV、電流 50 mA で測定した。測定時間は 20 分に固定した。

3.2.5. フーリエ変換赤外吸収スペクトル(FT-IR)測定

FT-IR 測定には FT/IR-100(JEOL 製)を用いて全反射測定(ATR)法によって行った。ATR 測定用 ZnSe セルを用いて入射角 45°で測定した。

3.2.6. パルスプロトン核磁気共鳴法($^1\text{H-NMR}$)によるプロトン横緩和時間 T_2 の測定

パルスプロトン核磁気共鳴法($^1\text{H-NMR}$)によるプロトン横緩和時間 T_2 の測定は JNM-MU25(JEOL 製)を用いた。共鳴周波数 25 MHz で-30 、 25 、 65 にて、パルス角 90 、 2 μs 、繰り返し時間 8 s、積算回数 4 回で測定した。 T_2 は時間毎における磁場の減衰のべき乗で表現される。今回は主に Solid-echo 法を用いて測定した。得られた減衰関数(Free induction decay : FID)を下記の Equation 1 を用いてフィッティングした⁶⁻¹⁰。

$$M(t) = \sum M_i(0) \exp\left(-\left(\frac{t}{T_{2,i}}\right)^{w_i}\right) \quad (1)$$

ここで t は時間、 M は磁化強度、 w_i は成分 i のべき乗、 $M_i(0)$ は解析後の成分 i から得られる存在比、 $T_{2,i}$ は成分 i の横緩和時間である。

3.3. 結果と考察

3.3.1. 水量依存的なラメラ面間隔の変化

Fig. 2-11 では α ゲルの SWAXS 測定のファーストピークより算出された長軸方向の面間距離 d を水量依存的に示した。Fig. 3-1 では Equation 2 に基づく計算値と Fig. 2-11 で示した結果をまとめて示す。Equation 2 で表現されている計算値は各水量においてすべての水が α ゲルのラメラ層間に保持された状況を仮定した値である²⁾。

$$d = 2l \frac{(1 - C)\rho_w + C\rho_s}{C\rho_s} \quad (2)$$

ここで C は C16MP-Arg の重量分率、 l は C16MP-Arg の分子長、 ρ_w は水の密度、 ρ_s は C16MP の密度である。今回、これらの値は $l = 2.000 \text{ nm}$, $\rho_w = 1.000 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$, and $\rho_s = 1.013 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ とした。

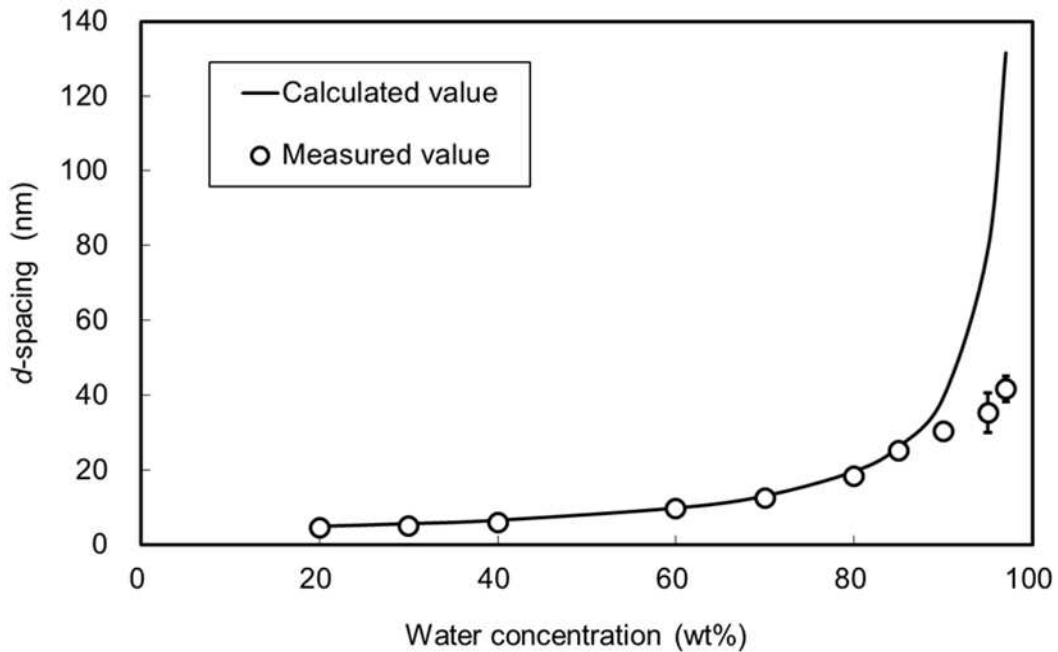


Fig. 3-1 Water concentration dependence of long-range d -spacing values of the C16MP-Arg/water α -gel system.

Fig. 3-1 より長軸方向の面間距離 d は水量が増えるにしたがって増大しており、これは第二章にも述べたが従来の α ゲルの報告と同様の挙動である^{1,2)}。ここで水量 80 wt% 以上

第三章

ヘキサデシルリン酸アルギニン塩/水で形成される α ゲル系内に含まれる水の挙動

からは実測値と計算値に差異が生じている。これは C16MP-Arg/水系が形成する α ゲルのラメラ層間にすべての水を保持できていないことを表している。第二章に示した Fig. 2-9 では水量 80 wt%においても外観からは明らかな水の分離は見られなかった¹⁾。つまり、すべての水がラメラ層間に保持できてないということを考慮すると、分離した水は α ゲルドメイン同士の間隙に保持されているものと考えられる。また、Fig. 3-1 からは水量 80 wt% 以下では、すべての水が C16MP-Arg/水系の形成する α ゲルのラメラ層間に保持されていることも示唆された。

3.3.2. FT-IR 測定による水の存在状態予測

水量によって水の存在状態が異なることが予想されたため、次に FT-IR の ATR 法を用いて O-H 伸縮振動の変化について検討した。各水量で調製した C16MP-Arg/水系 α ゲルで得られた FT-IR 測定結果を Fig. 3-2 に、O-H 伸縮振動のピークトップの変化を Fig. 3-3 にそれぞれ示す。

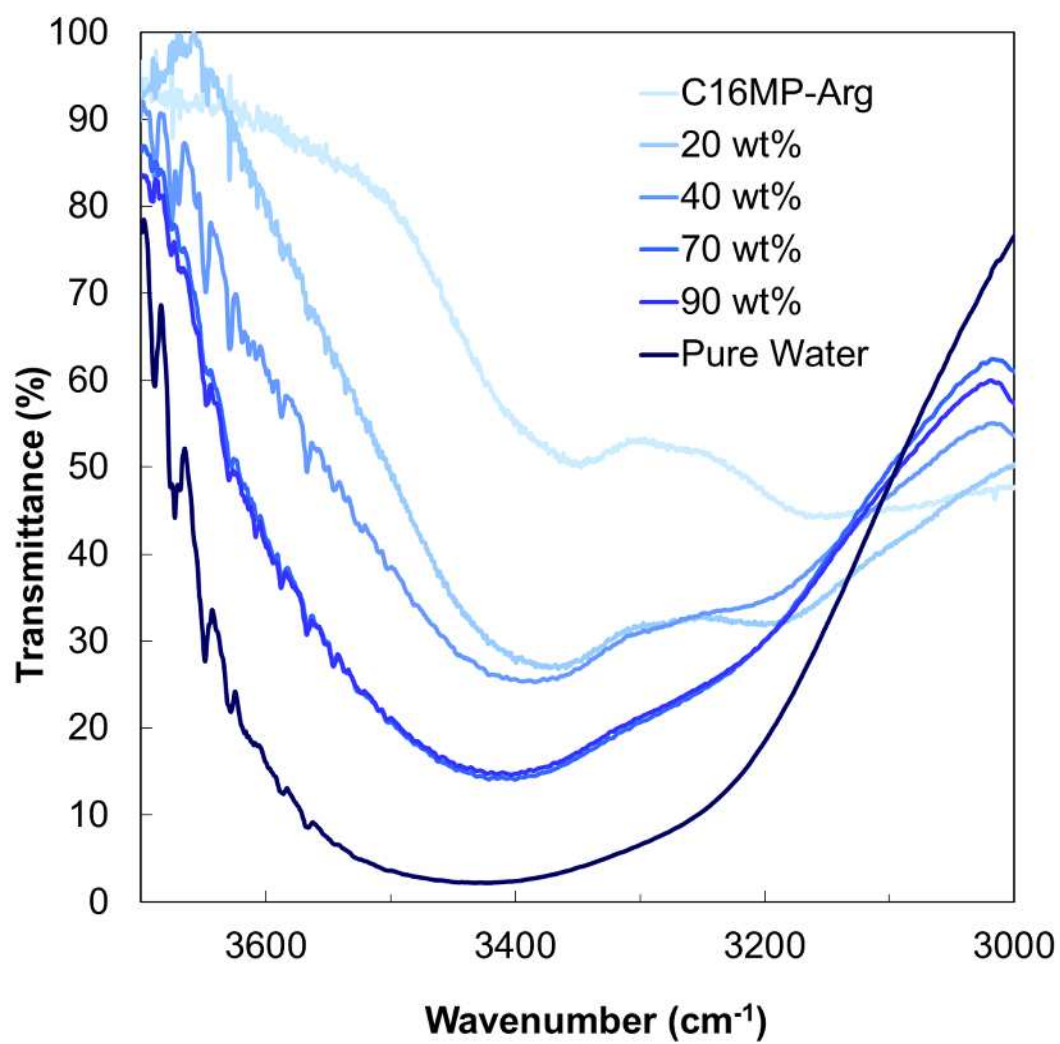


Fig. 3-2 FT-IR spectra measured at different water concentrations.

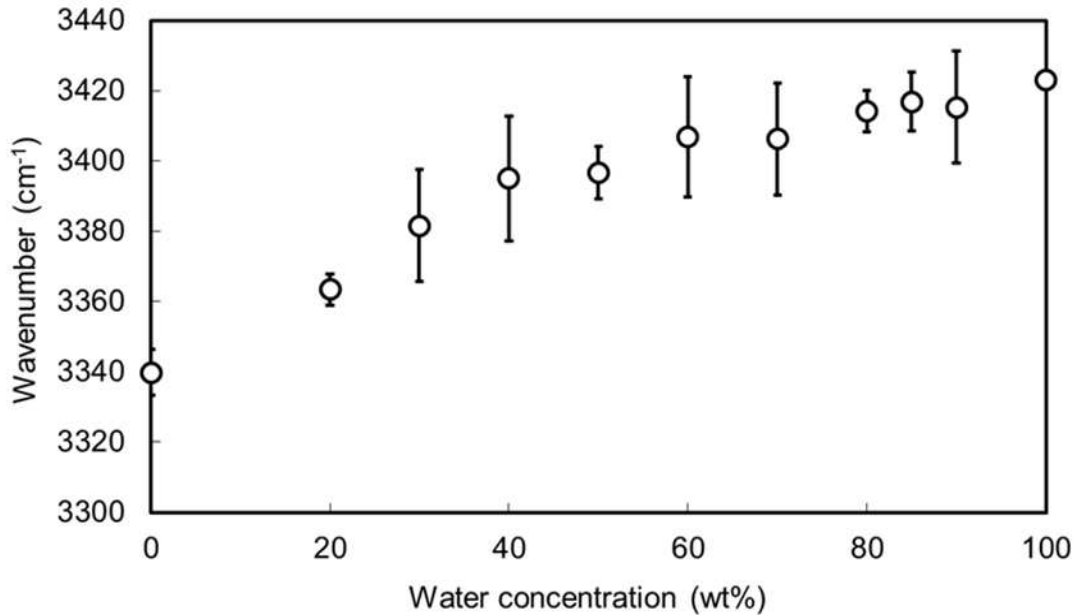


Fig. 3-3 O-H stretching vibration values as a function of water concentration.

Fig. 3-2 のように水量依存的に O-H 伸縮振動のピークは変化しており、そのピークトップ位置は Fig. 3-3 のように水量が増えるにしたがって高波数側へ徐々にシフトした。上述の通り、水量 80 wt% 以下ではすべての水が α ゲルのラメラ層間に保持されていることが SWAXS 測定の結果から明らかとなっている。森田らの報告では O-H 伸縮振動は、O-H 基と周囲の分子との相互作用によって変化することを生体適合性高分子と水の実験から示している¹¹⁾。この報告に基づくと、O-H 伸縮振動の変化は異なった環境におかれた水分子の運動性に関係していると考えられ、周囲との相互作用が増加するにつれて O-H 伸縮振動のピークは低波数側へシフトする。したがって、本系においても水由来の O-H 伸縮振動は水量が減少するにつれて、C16MP-Arg との相互作用が強まり低波数側へシフトしている。FT-IR 測定より、C16MP-Arg/水系で形成される α ゲル内の水分子は水分子同士での相互作用だけでなく C16MP-Arg 分子の親水基部分とも相互作用していることが示された。一方、水量 80 wt% 以上では、水分子同士の相互作用が支配的になっていると考えられる。そのため、O-H 伸縮振動のピークが純水の O-H 伸縮振動の値に近くなっている。以上を踏まえると、C16MP-Arg/水系が形成する α ゲル内に異なった相互作用を持つ水が数種類存在することが明らかとなった。

3.3.3. DSC 測定による水の存在状態予測

次にこの α ゲルに関する熱挙動を DSC により評価した。各水量で調製したサンプルを -50 で 2 時間保存し、その後 DSC 測定に供した。得られたピークから 0 付近の融解エンタルピー ΔH ($\text{J}\cdot\text{g}^{-1}$) を決定した。各水量で得られた代表的な DSC チャートを Fig. 3-4 に示す。Fig. 3-4 に示したピークから 0 付近の ΔH を算出した。結果をまとめて Fig. 3-5 に示す。

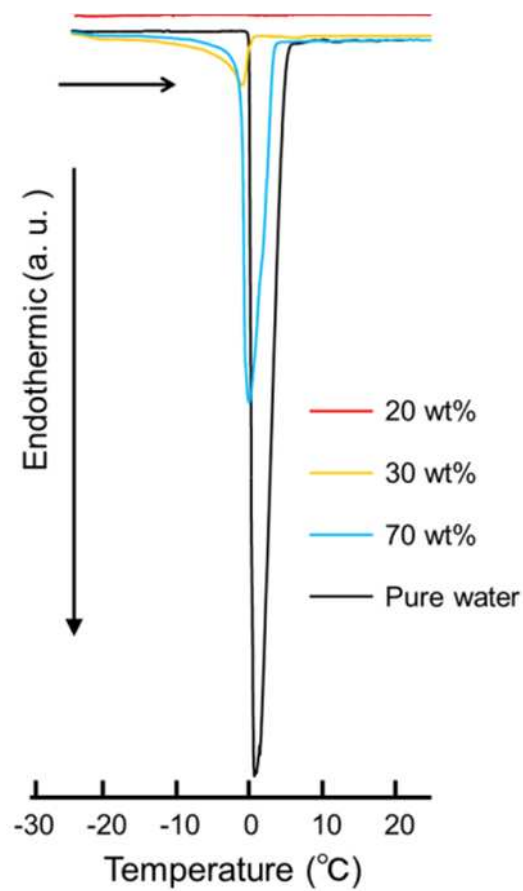


Fig. 3-4 DSC results obtained at various water concentrations.

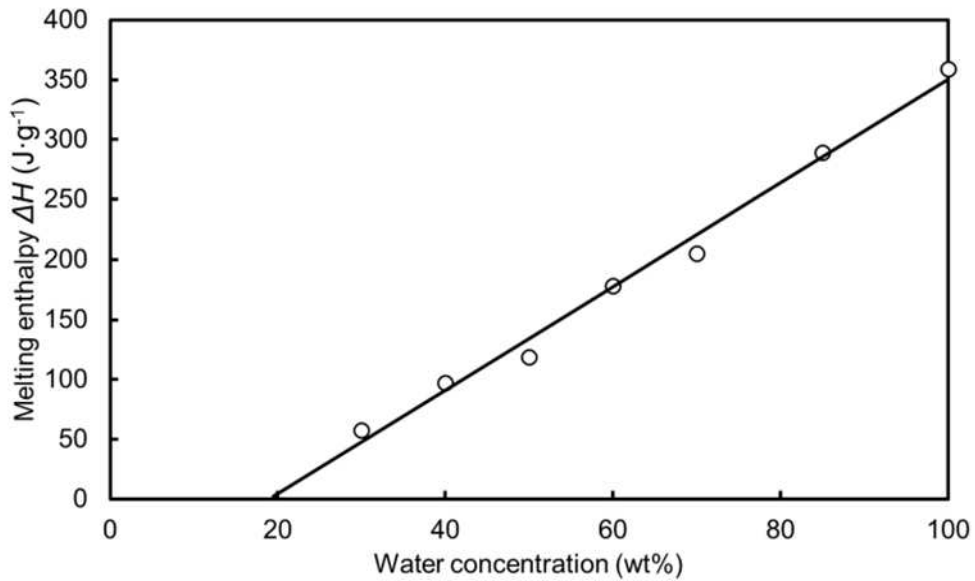


Fig. 3-5 Melting enthalpy ΔH of the C16MP-Arg/water system at various water concentrations.

ΔH は水量依存的に変化しており、水量が多くなるほど ΔH も増加した。水量 20 wt%以下では 0 付近にピークが見られず ΔH が算出されなかった。これは 20 wt%の水がすべてラメラ層間に保持されており、0 以下においても凍結しない水であることを示している。換言すると、20 wt%以下の濃度において、水は C16MP-Arg の親水基近傍に“結合水”または“不凍水”として存在していると考えられる^{12, 13)}。さらに、水量 20 wt%以上での ΔH は直線的に変化した。この結果は C16MP-Arg の親水基に結合している水量は一定で、どの濃度においても一定の結合水が存在していることを示唆している。

3.3.4. $^1\text{H-NMR}$ を用いたプロトンの横緩和時間測定による水の運動性評価

さらに詳細に α ゲル系内に含まれる水の挙動について検討するため、スピン-スピン横緩和時間 (T_2) を $^1\text{H-NMR}$ を用いて測定した。測定した水量と温度の条件を Table 3-1 に示す。C16MP-Arg のプロトンについて詳細に検討するため、Table 3-1 の条件で重水 (D_2O) を用いて調製した α ゲルについても測定した。

Table 3-1 $^1\text{H-NMR}$ experimental conditions.

水量		90 wt%	40 wt%	20 wt%
測定温度	-30			○
	25	○	○	○
	65			○

Table 3-1 の各条件によって得られた FID カーブの結果と Equation 1 によりフィッティングした結果を合わせて Fig. 3-6 にまとめる。このとき Equation 1 の w_i は後述の成分 1 は 2.0、成分 2 は 1.0、成分 3 は水量 90 wt% のときは 1.5、水量 40 wt% と 20 wt% には 1.0 をそれぞれ用いた。

この Equation 1 から算出されるそれぞれの緩和時間 T_2 は、 T_2 の異なる成分の存在比を表している。もし得られた FID が時間に対して直線的に減少すれば、柔らかい成分が一成成分であると近似される。Fig. 3-6 に示したように、今回の減衰曲線は直線的には減少しなかった。さらに得られた FID より算出された T_2 はそれぞれのサンプルについて有意に異なることから、数種類の運動性の異なるプロトンが α ゲルの中に共存していることが分かった。

第三章

ヘキサデシルリン酸アルギニン塩/水で形成される α ゲル系内に含まれる水の挙動

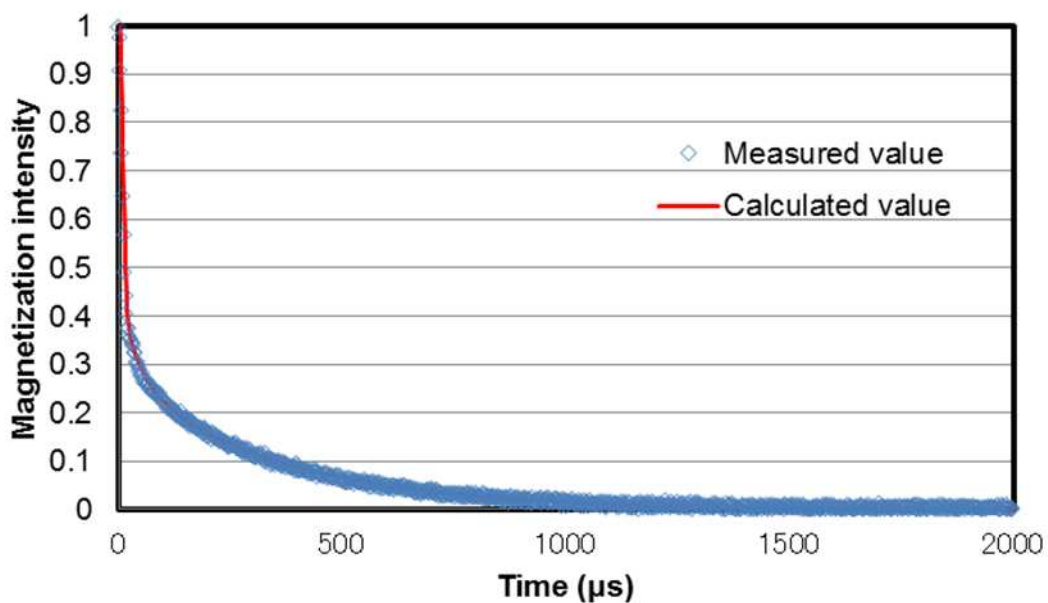


Fig. 3-6 (a) The decay curve of the magnetization measured at the water concentration of 20 wt% at $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$.

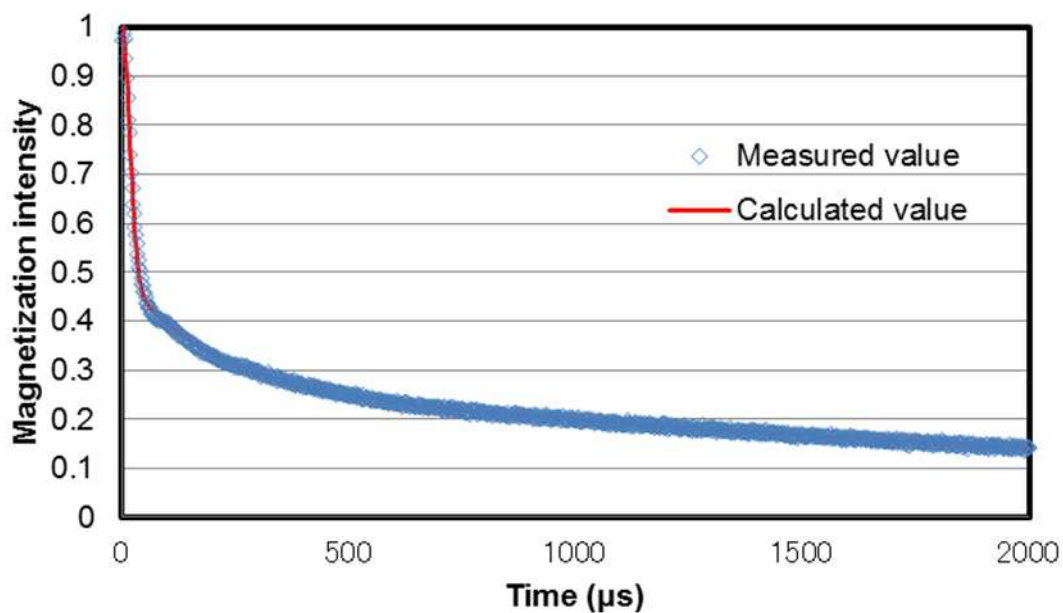


Fig. 3-6 (b) The decay curve of the magnetization measured at the water concentration of 20 wt% at $25\text{ }^{\circ}\text{C}$.

第三章

ヘキサデシルリン酸アルギニン塩/水で形成される α ゲル系内に含まれる水の挙動

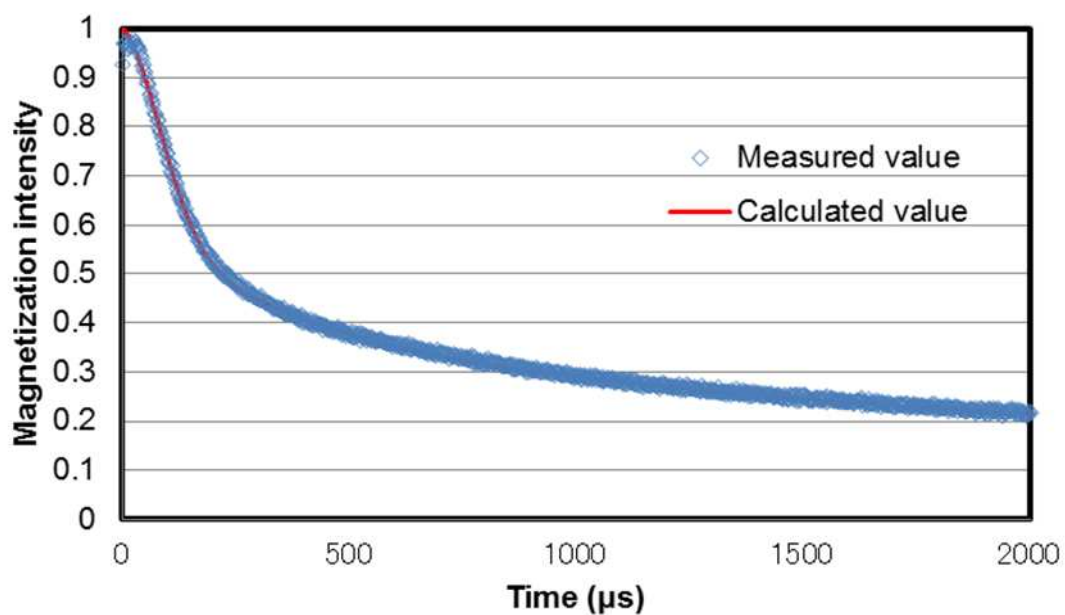


Fig. 3-6 (c) The decay curve of the magnetization measured at the water concentration of 20 wt% at 65 °C.

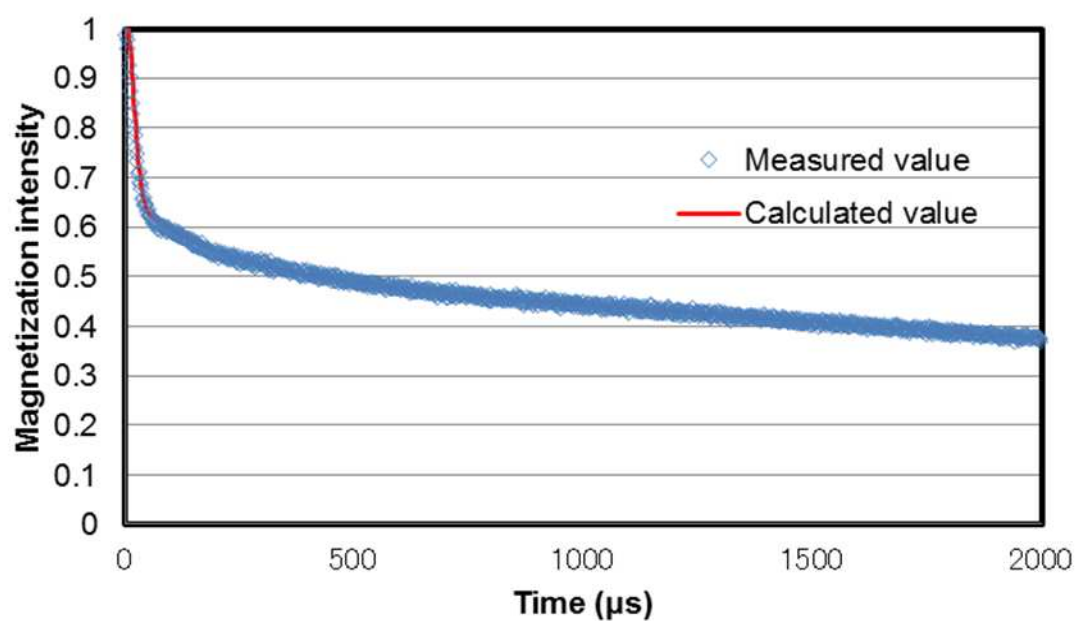


Fig. 3-6 (d) The decay curve of the magnetization measured at the water concentration of 40 wt% at 25 °C.

第三章

ヘキサデシルリン酸アルギニン塩/水で形成される α ゲル系内に含まれる水の挙動

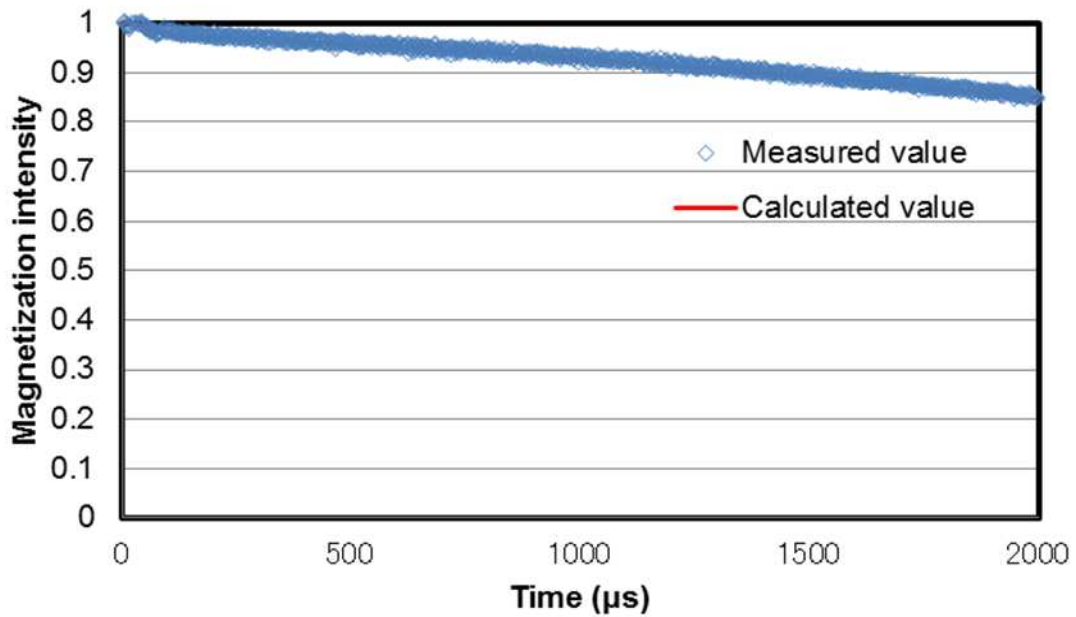


Fig. 3-6 (e) The decay curve of the magnetization measured at the water concentration of 90 wt% at 25 °C.

Fig. 3-6 で示した FID より、Equation 1 によって算出された各成分の T_2 を Table 3-2 にまとめる。

Table 3-2 T_2 values calculated by Equation 1 in the C16MP-Arg/water α -gel system.

水量		90 wt%		40 wt%		20 wt%	
		緩和時間	存在比 (%)	緩和時間	存在比 (%)	緩和時間	存在比 (%)
-30	成分1					11.0 μ s	55.2
	成分2					41.6 μ s	17.3
	成分3					351 μ s	27.5
25	成分1	79.2 μ s	2.7	23.9 μ s	33.6	23.7 μ s	50.4
	成分2	-	0.0	174 μ s	14.3	178 μ s	21.8
	成分3	7564 μ s	97.3	6119 μ s	52.2	2920 μ s	27.9
65	成分1					120 μ s	35.1
	成分2					319 μ s	28.7
	成分3					3731 μ s	36.2

なお、本測定法で得られる T_2 は 1000 μ s 以上では信頼性の低い値(参考値)となるので、Table 3-2 中では 示した。

第三章

ヘキサデシルリン酸アルギニン塩/水で形成される α ゲル系内に含まれる水の挙動

水量 20 wt%において、各成分の T_2 値と存在百分率を温度依存性に着目してまとめた結果を Fig. 3-7 に示す。

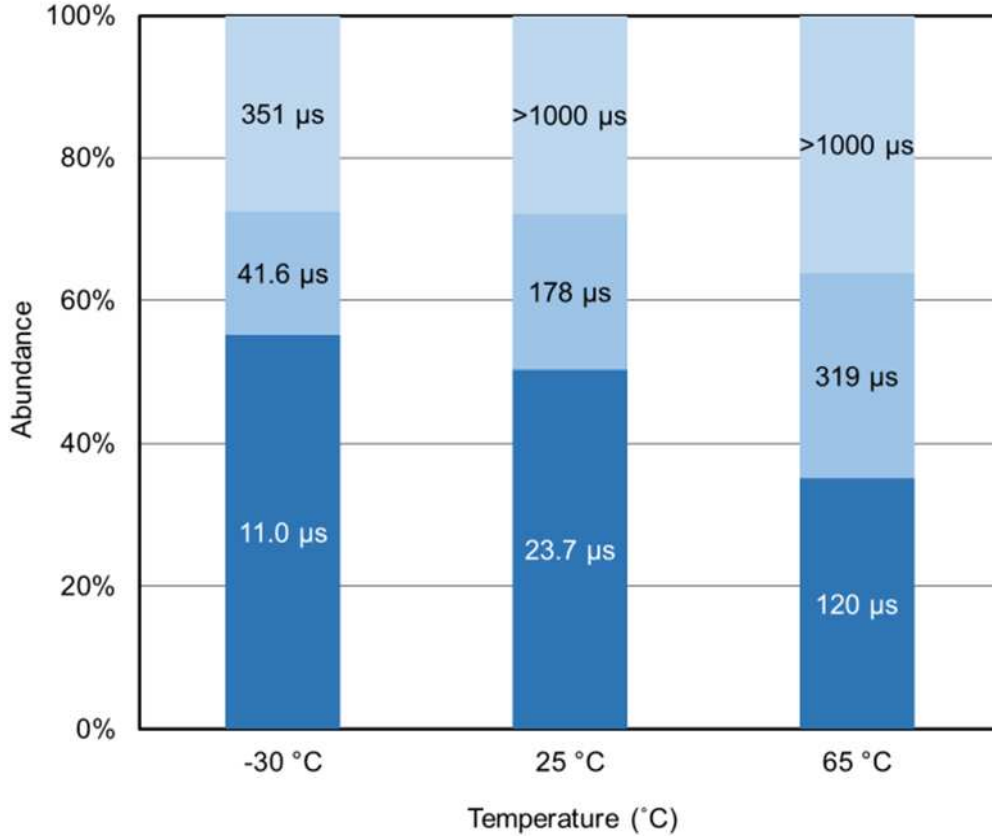


Fig. 3-7 A abundance and T_2 values for each component at the water concentration of 20 wt%.

Fig. 3-7 より、運動性の異なるプロトンが三成分存在することが分かった。一つ目は、すべての温度において最も低い T_2 を持つ成分である。ここで注意しなければならないことは、本測定法において、プロトンのシグナルを水由来なのか C16MP-Arg 由来なのか区別できないことである。そのため算出された存在比は、系全体から得られたすべてのプロトンの合計値となっている。

ここで-11 で凍結した水由来のプロトンは約 $14 \mu\text{s}^{14)}$ の T_2 を持つとの報告があり、さらにガラス転移点以下におけるポリエチレン由来のプロトンは約 $9 \mu\text{s}^{15)}$ であるとの報告がある。これらの報告を考慮すると、-30 で最も低い T_2 として観測された $11.0 \mu\text{s}$ の成分は、凍結した水由来のプロトンと C16MP-Arg のアルキル基由来のプロトンが混在した値であると考えられる。しかし、下記の理由より、主にアルキル基由来であることが推察さ

第三章

ヘキサデシルリン酸アルギニン塩/水で形成される α ゲル系内に含まれる水の挙動

れる。まず、水量 20 wt%においては、DSC 測定(Fig. 3-4)により 0 付近に吸熱ピークが出現していないことが明らかとなっており、凍結した水は存在していないと考えられる。また、この水量での C16MP-Arg のアルキル基由来のプロトンの存在比は約 52 mol%であり、この値は-30 で測定した T_2 の最も低い成分の存在比とよく一致する。

-30 から 25 に温度が上昇すると最も低い T_2 の値が 11.0 μs から 23.7 μs に増加した。界面活性剤のアルキル基に関する T_2 としては、トリオキシエチレンヘキサデシルエーテル(C₁₆EO₃)と D₂O で形成した L_B 相のアルキル基の T_2 は 30 \pm 3 μs ¹⁶⁾であるとの報告と塩化ヘキサデシルトリメチルアンモニウムと水で形成されたそれは 30.5 \pm 1 μs ¹⁷⁾であるとの報告がある。さらにはガラス転移点以上のポリエチレンの T_2 は 15 ~ 30 μs ¹⁵⁾である。本測定で得られた 23.7 μs はこれらの報告と近い値を示していることから、この値は主に C16MP-Arg のアルキル基由来のプロトンであることが推察された。さらに 65 に温度を上昇させると、最も小さな T_2 の値は 120 μs まで増加した。この変化は温度上昇による相変化を反映していると考えられる。水量 20 wt%では、第三章で示したように 65 では α ゲルからラメラ液晶に転移している。存在比の減少は温度上昇に伴い液晶相への転移が起きたため、また、C16MP-Arg の親水基に近いアルキル基のプロトンの運動性が増加したためと考えられる。これらのプロトンが中程度の T_2 に徐々に移行したことにより、存在比が低下したと考えられる。

次に各温度において、最も高い T_2 の値を示した成分について考える。-30 では T_2 の値が 351 μs でその存在比は 28 mol%であった。水量 20 wt%における水由来のプロトンのモル百分率は 22 mol%である。この値は存在比 28 mol%と近い値を示しており、最も高い T_2 を示した成分は主に水由来のプロトンであると考えられる。DSC の結果より、水量 20 wt%では 0 付近に吸熱ピークが観測されていないことから、この水分子は C16MP-Arg の親水基近傍に“結合水”として存在していると考えられる。

温度上昇に伴い、最も高い T_2 を示した成分の T_2 値と存在比が増加した。ここで再度注意が必要なのは T_2 値が 1000 μs 以上であるので、その値自体の信頼性は低いということである。そのため、Fig. 3-7 では >1000 μs と記載してある。しかしながら Table 3-2 に示したように、25 においては約 2900 μs 、65 においては約 3700 μs であった。この値は報告されている相互作用を受けていない純水の値、2479 ms¹⁸⁾や 2471 ms¹⁹⁾と比較して明らかに小さい。つまりこの結果は、高温状態においても水量 20 wt%の α ゲル中に含まれる水分子は自由に運動しているわけではなく、その運動性が大きく制限されていることを示している。温度上昇に伴い、C16MP-Arg の親水基近傍のプロトンが運動性を増したため、その存在比が増加したと考えられる。

第三章

ヘキサデシルリン酸アルギニン塩/水で形成される α ゲル系内に含まれる水の挙動

最後に各温度において、中程度の T_2 の値を示した成分について考える。この成分も他の成分と同様、温度上昇によって、その T_2 値が増加しており運動性が増していることが分かった。しかしこの成分については温度上昇に伴い、徐々に C16MP-Arg のアルキル基由来のプロトンと親水基近傍のプロトンの関与が変化していると考えられるため、確実な議論は難しい。少なくとも-30 の中程度の T_2 成分については C16MP-Arg の親水基近傍、特に Arg 由来のプロトンが関与していると予想される。

続いて Fig. 3-8 に 25 における水量依存的な T_2 の変化について示す。

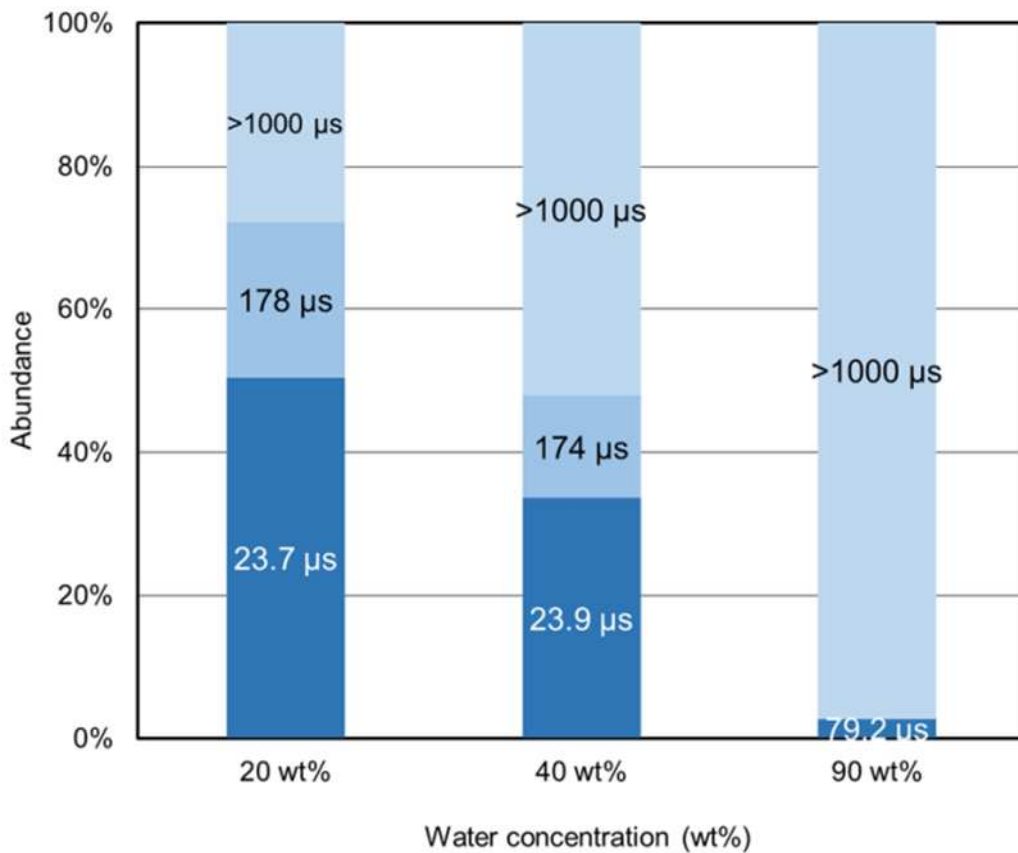


Fig. 3-8 T_2 abundance and each T_2 value at 25 °C as a function of water concentration.

最も高い T_2 を持つ成分の存在比が水量依存的に変化した。最も高い T_2 を持つ成分は主に水分子由来のプロトンの運動性を反映しているためこれを示唆する結果である。水量 90 wt% においては、この成分の存在比がほぼすべてを占めており、このときだけ FID カーブも 3 成分ではなく 2 成分にフィッティングされた。しかしながら、水量 90 wt% のサンプルにおいても明らかな水の分離は見られておらず、得られた α ゲルも高い粘性を示してい

第三章

ヘキサデシルリン酸アルギニン塩/水で形成される α ゲル系内に含まれる水の挙動

ることが、第三章で明らかとなっている。この時、ラメラ層間に保持されていない水は C16MP-Arg/水の α ゲルドメインの隙間に保持されていると考えられる。この時の T_2 は約 7600 μs となっており、先に述べた自由な水の運動性と比較すると、運動性を制限されていることになる。

続いて、水由来のプロトンとアルキル基由来のプロトンを区別するため、重水を用いて水量 90 wt%、40 wt%、20 wt% で α ゲルを調製した。これらサンプルを用いて同様に T_2 測定を行った。得られた FID カーブの結果と Equation 1 によりフィッティングした結果を合わせて Fig. 3-9 に示す。

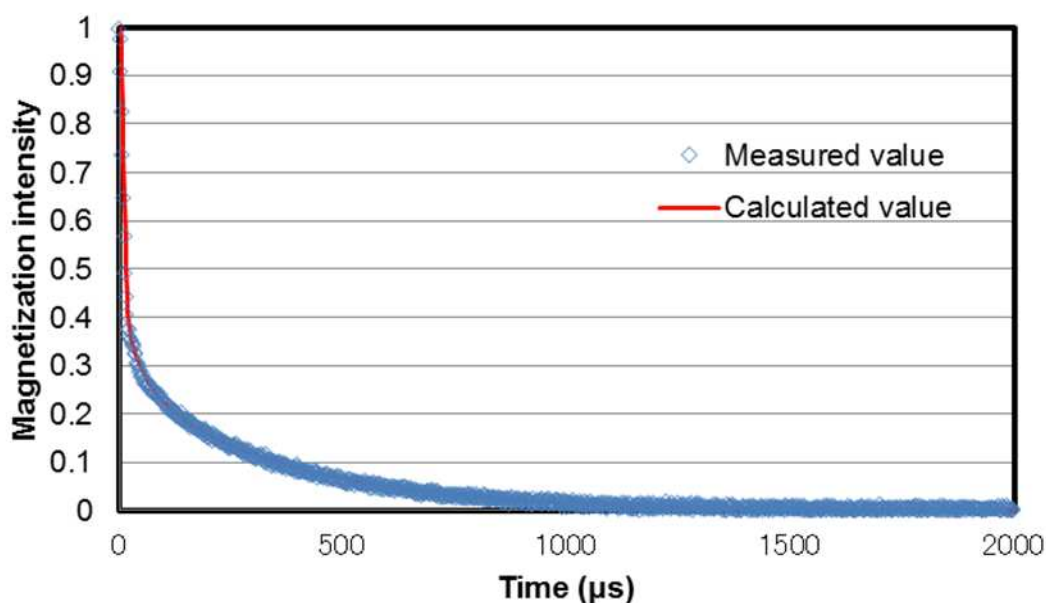


Fig. 3-9 (a) The decay curve of the magnetization measured at the D_2O concentration of 20 wt% at -30°C .

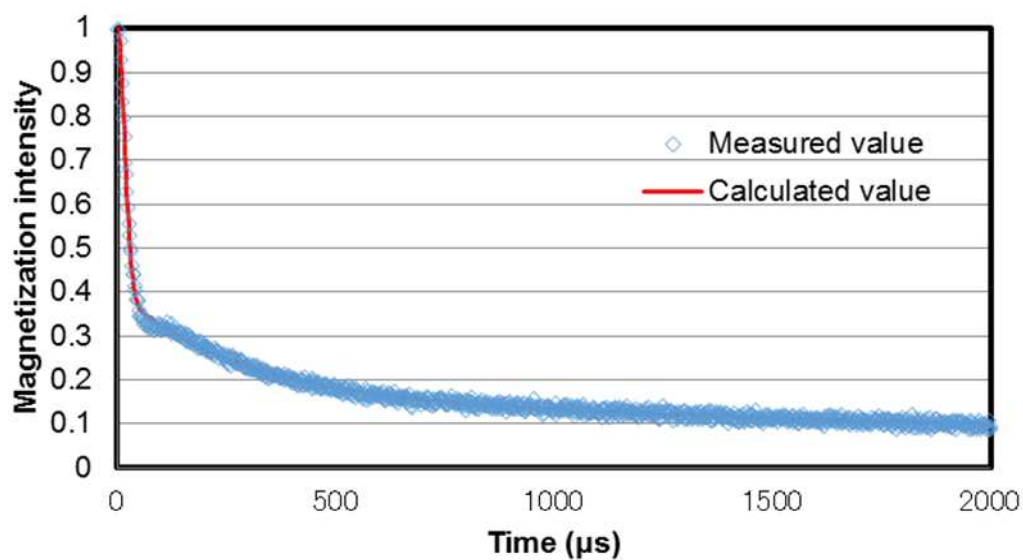


Fig. 3-9 (b) The decay curve of the magnetization measured at the D_2O concentration of 20 wt% at 25 °C.

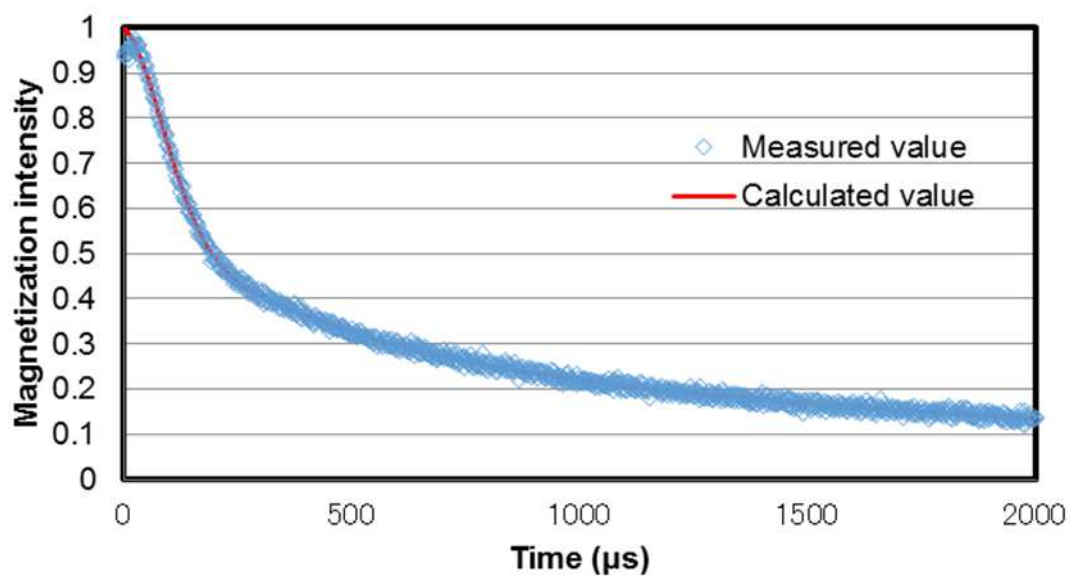


Fig. 3-9 (c) The decay curve of the magnetization measured at the D_2O concentration of 20 wt% at 65 °C.

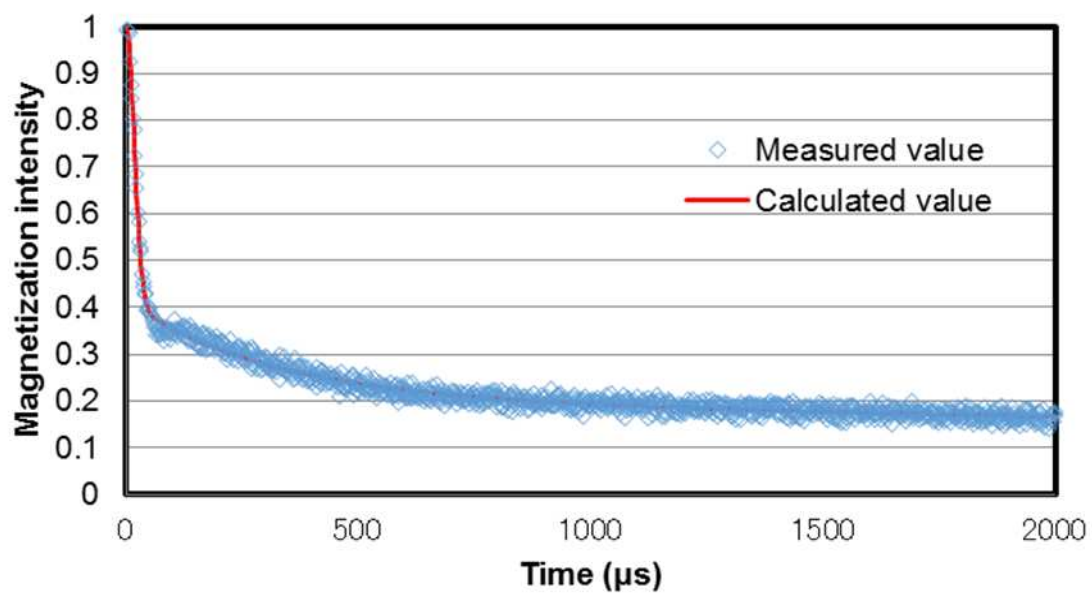


Fig. 3-9 (d) The decay curve of the magnetization measured at the D₂O concentration of 40 wt% at 25 °C.

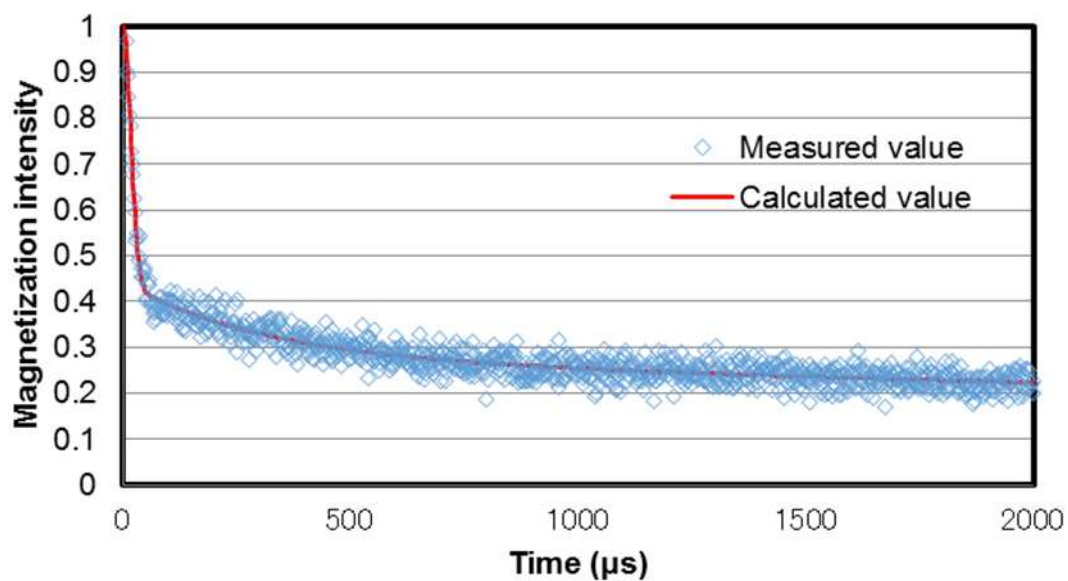


Fig. 3-9 (e) The decay curve of the magnetization measured at the D₂O concentration of 90 wt% at 25 °C.

第三章

ヘキサデシルリン酸アルギニン塩/水で形成される α ゲル系内に含まれる水の挙動

Fig. 3-9 で示した FID より、Equation 1 によって算出された各成分の T_2 を Table 3-3 にまとめる。

Table 3-3 T_2 values calculated by Equation 1 in the C16MP-Arg/D₂O α -gel system

水量		90 wt%		40 wt%		20 wt%	
		緩和時間	存在比 (%)	緩和時間	存在比 (%)	緩和時間	存在比 (%)
-30	成分1					10.9 μ s	88.7
	成分2					65.3 μ s	10.2
	成分3					6465 μ s	1.0
25	成分1	23.5 μ s	55.8	23.8 μ s	58.6	23.4 μ s	59.9
	成分2	309 μ s	16.8	311 μ s	20.8	266 μ s	23.5
	成分3	9620 μ s	27.4	9344 μ s	20.6	3763 μ s	16.7
65	成分1					126 μ s	39.3
	成分2					411 μ s	33.4
	成分3					2765 μ s	27.3

本測定法で得られる T_2 は Table 3-2 と同様に、1000 μ s 以上では信頼性の低い値(参考値)となるので、Table 3-3 においても で示した。

第三章

ヘキサデシルリン酸アルギニン塩/水で形成される α ゲル系内に含まれる水の挙動

水量 20 wt%において、温度依存性をまとめた結果を Fig. 3-10 に示す。

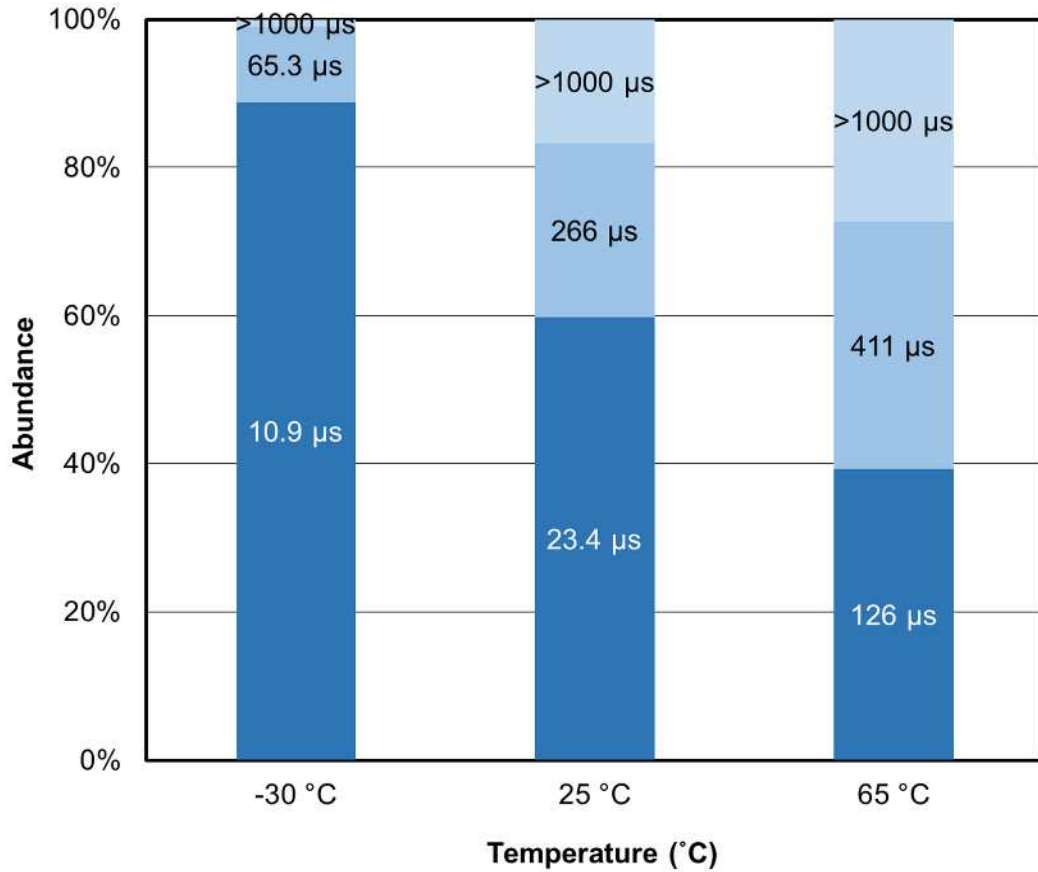


Fig. 3-10 T_2 abundance and each T_2 value at the D_2O concentration of 20 wt%

溶媒に重水を用いたことで、測定された T_2 の値は C16MP-Arg のアルキル基由来または対イオンである Arg 由来である。まず -30 では、Fig. 3-7 と比較して最も小さな T_2 成分の存在比が大きくなっていることがわかる。H₂O で調製し測定した Fig. 3-7 は水量 20 wt% においては結合水状態として比較的運動性の高い T_2 値を持つ成分として観測された。しかし重水の場合は、最も小さな T_2 成分がアルキル基由来の成分と考えられる。この時の T_2 値は 10.9 μs であり、C16MP-Arg のアルキル基はほぼ凍結した状態であると言える。化学構造を考慮すると、C16MP-Arg の C16MP の持つアルキル基のプロトンと Arg のプロトンは、それぞれ約 72 mol% と約 28 mol% と算出される。-30 では重水は凍結していないものの Arg の溶解性が著しく低下していると考えられ、Arg の一部も最も低い T_2 値を持つ成分として観測されたと考えられる。

Fig. 3-10 においては、重水量が一定であるので、 α ゲル系内に存在する C16MP と Arg

第三章

ヘキサデシルリン酸アルギニン塩/水で形成される α ゲル系内に含まれる水の挙動

の存在比は一定となるはずである。しかし、温度を変化させることで運動性の異なる成分の存在比が変化していることから、C16MP-Arg の運動性も温度依存的に変化していることが分かった。温度上昇と共に C16MP-Arg の持つアルキル基の運動性が上昇し、 $10.9 \mu\text{s} \rightarrow 23.4 \mu\text{s} \rightarrow 126 \mu\text{s}$ と変化した。この値の変化は Fig. 3-7 とほぼ同様の値である。これは先にも述べたように、 -30 で凍結した状態から、 25 においては狭い範囲で運動をするような状態になり、 65 においてはラメラ液晶へ転移したと考えられる。重水を用いた測定では、水由来のプロトンは観測されない。それにもかかわらず温度上昇とともにもっとも運動性の高い T_2 成分の割合が増加し、 T_2 値としても参考値ではあるが $3000 \mu\text{s}$ 程度の値を示した。つまり本系においては温度上昇に伴い、対イオンである Arg だけでなく親水基近傍のアルキル基も同時に運動性を増しており、中程度の運動性を持つ成分、または最も高い運動性を持つプロトンとして存在していることが示唆された。

第三章

ヘキサデシルリン酸アルギニン塩/水で形成される α ゲル系内に含まれる水の挙動

次に 25 における水量依存的な T_2 の変化について Fig. 3-11 にまとめて示す。

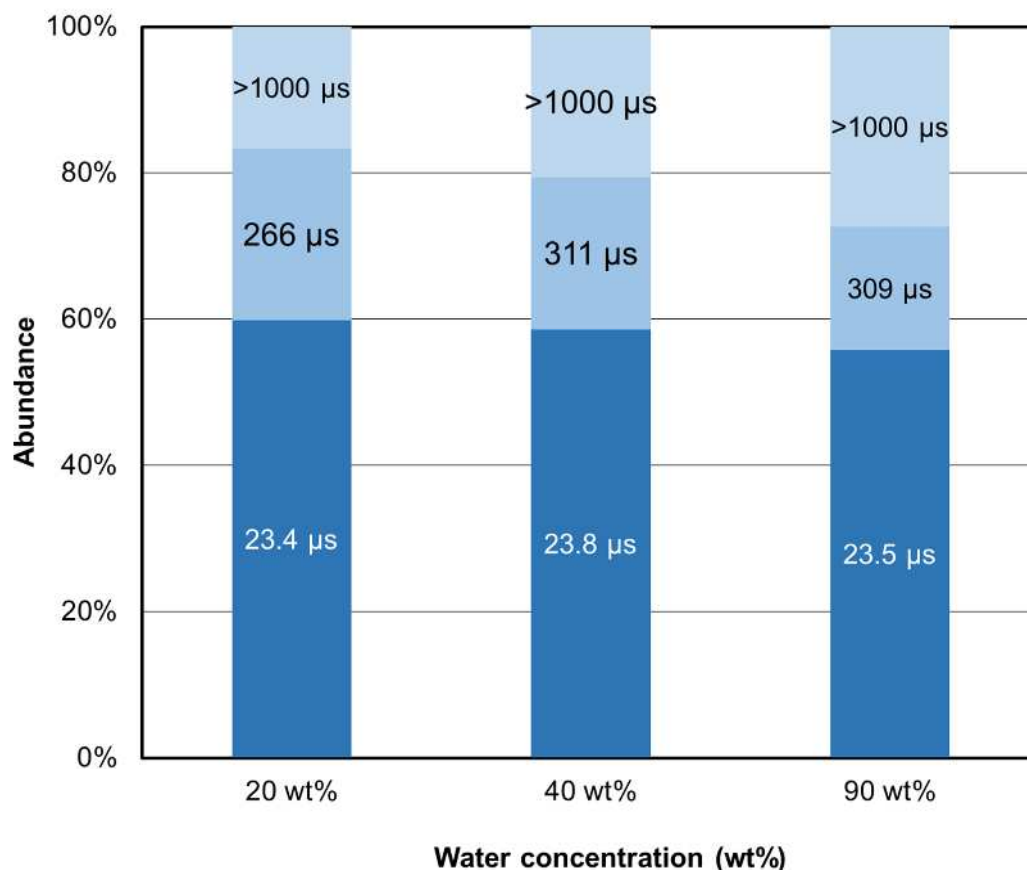


Fig. 3-11 T_2 abundance and each T_2 value at 25 °C as a function of D₂O concentration.

Fig. 3-11 では、重水量によらずほぼ一定の T_2 値と存在比を示した。Fig. 3-8 と比較すると、C16MP-Arg は 25 において、水量に依存せず常に一定の運動性を示していることになる。各濃度で得られた最も低い T_2 値は 23~24 μ s であり、C16MP-Arg のアルキル基が狭い範囲で運動している状態であると考えられる。中程度の T_2 値はほぼ一定であり、存在比は水量が増加すると減少している。水量が増えるにつれて Arg の水中への溶解性が増し、最も高い T_2 を持つ成分に移行したためと考えられる。

第三章

ヘキサデシルリン酸アルギニン塩/水で形成される α ゲル系内に含まれる水の挙動

これまでの SWAXS、FT-IR、DSC、 $^1\text{H-NMR}$ の議論より、C16MP-Arg/水の形成する α ゲル内に含まれる水は、大きく分けて三種類存在していることが分かった。

まず一つ目は結合水である。この成分は C16MP-Arg の親水基近傍から強く影響されており、それによって運動性が制限され、三種類に分別された成分の中で最も低い T_2 を示した。この結合水は 0 以下においても凍結しない状態であることもわかった。

二つ目は C16MP-Arg/水系が形成する α ゲルのラメラ層間に保持されている水である。この成分は結合水とは区別されており、水量が多くなるにつれ、この成分の存在比も大きくなった。これは α ゲルの面間距離の増加とも関係している。

三つ目の成分は α ゲル系外に放出され、ラメラ層間に保持されていない水である。しかしこの成分の示した T_2 は自由な水と比較すると明らかに小さな値と示した。つまり α ゲル系外に水が放出されていても、その運動性は制限されている状態であった。これは Fig. 3-9 に示すように、 α ゲルドメインの隙間に保持されている水であると考えられ、それによって運動性が制限されていると考えられる。

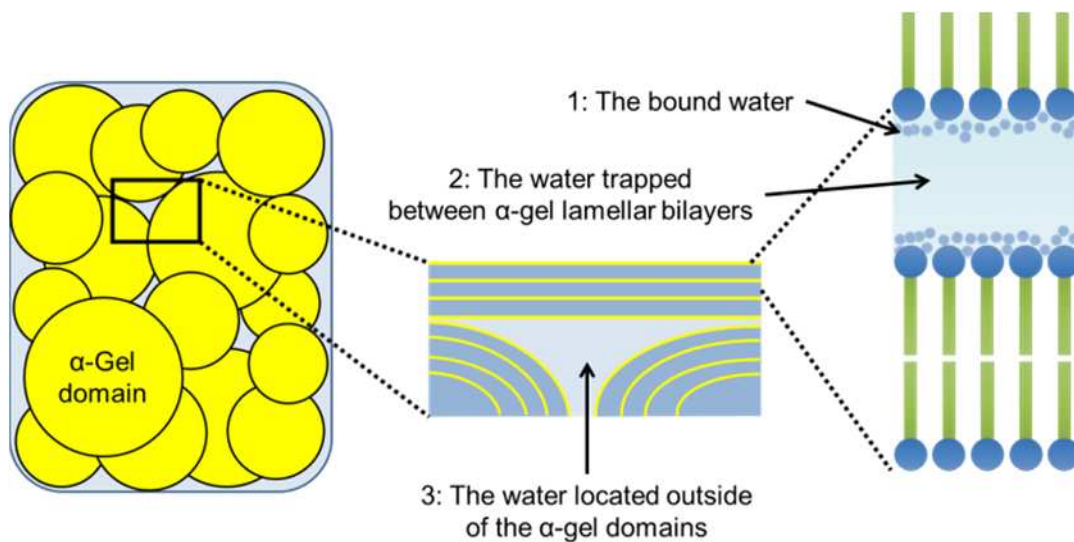


Fig. 3-9 Three kinds of water mobility in the C16MP-Arg/water α -gel system.

3.4. 結言

本章では C16MP-Arg/水系の形成する α ゲル内に存在する水の挙動について SWAXS、FT-IR、DSC、 $^1\text{H-NMR}$ を用いて評価した。水量が増加するにつれて、 α ゲルのラメラ層間の面間距離も増加し、二分子膜間に取り込まれる水量も多くなった。同時に O-H 伸縮振動のピークも高波数側にシフトした。さらに 0 付近の吸熱ピークは水量の減少に伴い小さくなり、水量 20 wt% 以下ではピークが消失した。以上の結果から、 α ゲル内に存在する水の性質が、その水量によって挙動を変化させていることが示された。 $^1\text{H-NMR}$ による T_2 測定の結果からは、プロトンの挙動がおおよそ三種類に分けることができた。最も低い T_2 を示す成分は主に C16MP-Arg のアルキル基由来であると考えることができ、その運動性は温度上昇に伴い、増加した。次に、最も高い T_2 を示した成分は水由来のプロトンと考えられる。その水は -30、水量 20 wt% においては結合水として C16MP-Arg の親水基近傍に位置しており、先に述べたようにこの成分も温度が上昇するにつれ、その運動性は増加した。水量が変化することによって α ゲルドメインの隙間に存在する水と α ゲルのラメラ層間に保持される水の存在比が変化することで、プロトンの運動性は大きく変化することが明らかとなった。

3.5. 【参考文献】

- 1) K. Tanaka, Y. Hirai, T. Suzuki, K. Sakai, H. Sakai, *J. Oleo. Sci.*, 67, 851 (2018)
- 2) K. Watanabe, H. Inoue, T. Teshigawara, T. Kimura, *J. Oleo. Sci.*, 61, 29(2012)
- 3) G. Cassin, C. D. Costa, J. P. M. V. Duynhoven, W. G. M. Agterof, *Langmuir*, 14, 5757 (1998)
- 4) J. P. M. V. Duynhoven, I. Broekmann, A. Sein, G. M. P. V. Kempen, G. J. W. Goudappel, W. S. Veeman, *J. Colloid Interface Sci.*, 285, 703 (2005)
- 5) H. Yasunaga, I. Ando, *Polymer Gels and Networks*, 1, 83 (1993).
- 6) J. G. Powles, J. H. Strange, *Proc. Phys. Soc.*, 82, 6 (2002)
- 7) H. Y. Carr, E. M. Purcell, *Phys. Rev.*, 94, 630 (1954)
- 8) S. Meiboom, D. Gill, *Rev. Sci. Instrum.*, 29, 688 (1958)
- 9) K. Numata, H. Kurokawa, S. Kawaguchi, S. Sekine, Y. Nakazawa, A. Asano, *Polym. Test.*, 49, 147 (2016)
- 10) J. Hayashi, K. Norinaga, N. Kudo, T. Chiba, *Energy and Fuels*, 15, 903 (2001)
- 11) S. Morita, M. Tanaka, Y. Ozaki, *Langmuir*, 23, 3750 (2007)
- 12) I. D. Kuntz, T. S. Brassfield, G. D. Law, G. V. Purcell, *Science*, 63, 1329 (1969)
- 13) I. D. Kuntz, *J. Am. Chem. Soc.*, 93, 514 (1971)
- 14) R. Okada, S. Matsukawa, T. Watanabe, *J. Mol. Struct.*, 603, 473 (2002)
- 15) D. W. McCall, D. C. Dourlass, *Polymer (Guildf.)*, 4, 433 (1963)
- 16) C. D. Adam, J. A. Durrant, M. R. Lowry and G. J. T. Tiddy, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1*, 80, 789 (1984)
- 17) E. S. Blackmore, G. J. T. Tiddy, *Liq. Cryst.*, 8, 131 (1990)
- 18) A. Goldstein, A. G. Marangoni, K. Seetharaman, *Food Biophys.*, 7, 227 (2012)
- 19) C. N. Barros, E. P. G. Arêas, E. N. Figueiredo, J. A. G. Arêas, *Colloids Surf. B*, 48, 119 (2006)

第四章

ヘキサデシルリン酸アルギニン塩/高級アルコール/水が 形成する α ゲルの構造・物性評価

4.1. 緒言

第三章では、C16MP-Arg/水系が形成する α ゲル内に含まれる水の挙動について述べた。界面活性剤が単独で水と α ゲルを形成し、長期安定性を有する例は非常に稀である。さらには今回用いた C16MP-Arg はアニオン性界面活性剤であるにもかかわらず、クラフト温度以下において α ゲルのような会合体を安定に形成することは非常に興味深く、水の運動性が関係していることが明らかとなった。

一方で、化粧品製剤中での α ゲルは、レオロジー調整剤として保存安定性に大きく寄与しており、伸びがよくべたつきの少ない感触を付与できるとして香粧品分野では古くから用いられている。第一章でも述べたが、これまでの α ゲル研究は界面活性剤と高級アルコールを用いた例が多かった。

このような先行研究も鑑み、本章でも C16MP-Arg の香粧品用途への応用を見込み、高級アルコールを混合した際の α ゲル形成能、さらには得られた α ゲルの構造とレオロジー特性について評価した。

4.2. 実験方法

4.2.1. 試薬

C16MP、Arg は 2.2.1.に記載したものと同一のものを用いた。高級アルコールとしては、高級アルコールとしては 1-テトラデカノール(C14OH ;和光純薬工業 >97.0%)、1-ヘキサデカノール(C16OH ; 和光純薬工業 純度 >95.0%)、1-オクタデカノール(C18OH ; 東京化成工業 >98.0%)を用いた。

4.2.2. 調製方法

C16MP、Arg、ならびに高級アルコールを種々の濃度になるよう秤量した。ここで、C16MP と Arg の混合モル比は常に 1:1 とした。これらを水と混合し、80 °C で 1 時間加熱後、融解攪拌した。水量は 85 wt%に固定した。80 °C でさらに 1 時間湯煎後、遠心分離機 H-11NB(コクサン製)を用いて 2000 rpm で遠心攪拌、1 時間冷凍する操作を 3 回繰り返した。最後に、もう一度、加熱と遠心攪拌したのちに、25 °C で 1 週間静置した。

第四章

ヘキサデシルリン酸アルギニン塩/高級アルコール/水が形成する α ゲルの構造・物性評価

4.2.3. DSC 測定

DSC 測定には DSC8230(リガク製)を用いた。アルミニウム製のサンプルパンに測定試料を充填し、基準物質としてはアルミナ粉末を用いた。1 °C/min の昇温速度で 0~80 °C まで測定した。

4.2.4. SWAXS 測定

SWAXS 測定には SAXSess camera(Anton Paar 製)と PW3830 封入ガラス管球 X 線発生源(PANalytical 製)を用い、Cu-K α 線($\lambda = 0.154$ nm)、電圧 40 kV、電流 50 mA で測定した。

4.2.5. 動的粘弾性測定

動的粘弾性測定は、AR-G2 レオメーター(TA インストルメント製)を用いた。またジオメトリーには、直径 4 cm のコーンプレートタイプ(コーン角 2° 0' 4")のものを使用した。測定温度は 25 °C、周波数は 1 Hz で、0.01 ~ 1000 Pa の振幅応力を付加した時の粘弾性関数を評価した。

第四章

ヘキサデシルリン酸アルギニン塩/高級アルコール/水が形成する α ゲルの構造・物性評価

4.3. 結果と考察

4.3.1. C16MP-Arg/C16OH の混合比率変化における外観変化

炭素鎖長が同じである C16MP-Arg、C16OH、水の三成分を混合したサンプルの外観を Fig. 4-1 に示す。得られたサンプルはすべてゲル状で、試験管を倒置しても流動性が無いほど、高粘性であった。これらすべてのサンプルにおいて、水の分離は見られなかった。また、C16OH の混合比率が大きくなるほど、サンプルの外観は半透明から白色へと変化していった。



Fig. 4-1 Visual appearance of C16MP-Arg/C16OH/water samples.

The numbers shown in this figure indicate the mixed mole ratio = C16MP-Arg:C16OH of each sample.

4.3.2. C16MP-Arg/C16OH の混合比変化における SWAXS 測定

これらゲル状サンプルの SWAXS 測定を行った。代表的な結果を Fig. 4-2 に示す。

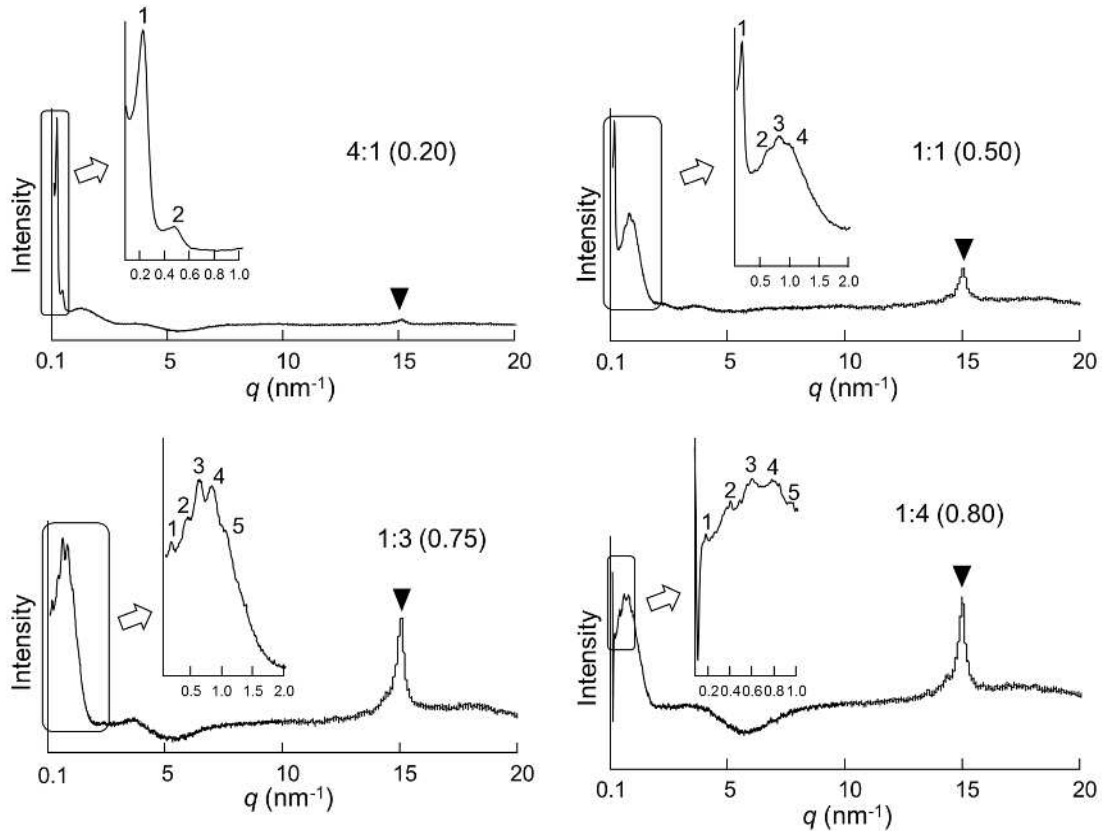


Fig. 4-2 SWAXS patterns of the C16MP-Arg/C16OH/water mixed system at various mole ratios. The numbers shown in the brackets indicate the mole fraction of C16OH in each sample.

すべてのサンプルにおいて、小角領域に散乱ベクトル q 値が 1:2:3 となる繰り返しピークを検出できたことから、ラメラ構造の形成が示唆された¹⁾。さらには広角領域の $q = 15 \text{ nm}^{-1}$ には、鋭い一本のピーク(Fig. 4-2▼)を検出した。このピークは、アルキル鎖が六方晶に配列していることを示している。以上の結果より、C16MP-Arg/C16OH/水の三成分系で形成された白色ゲルは、 α ゲル構造を成していることが示された¹⁻⁴⁾。

小角領域で検出されたファーストピークの q 値から、 $d = 2\pi/q$ の関係式を用いて、長軸方向の面間隔 d を算出した。その結果を C16OH のモル分率に対してプロットした(Fig. 4-3)。面間隔 d は C16OH のモル分率に依存して変化し、混合モル比 1 : 1(C16OH のモル分率 0.5)のときに最大値となった。C16MP-Arg の分子長は常に一定であるため、面間隔 d の変化はラメラ層間に取り込まれた水量の変化を反映している。

第四章

ヘキサデシルリン酸アルギニン塩/高級アルコール/水が形成する α ゲルの構造・物性評価

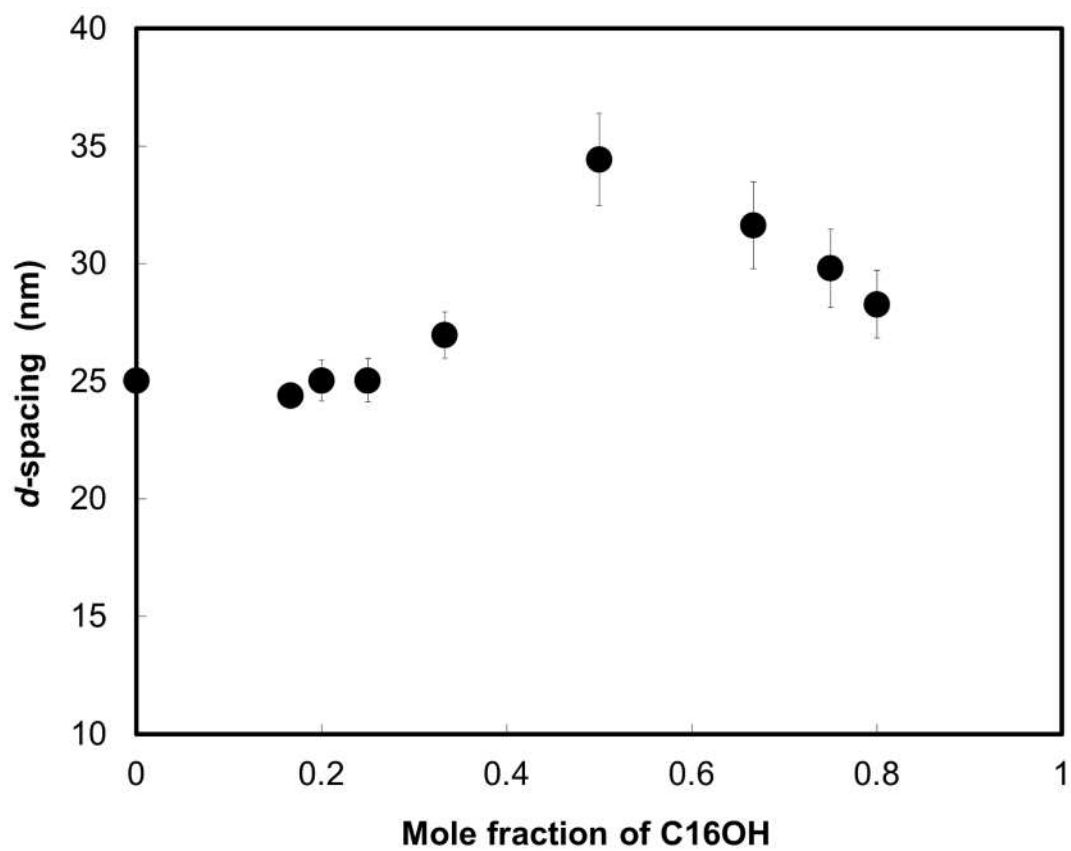


Fig. 4-3 *d*-Spacing of the C16MP-Arg/C16OH/water mixed system as a function of C16OH mole fraction.

4.3.2. C16MP-Arg/C16OH の混合比変化における DSC 測定

各組成で調製したサンプルの DSC 測定結果を Fig. 4-4 に示す。

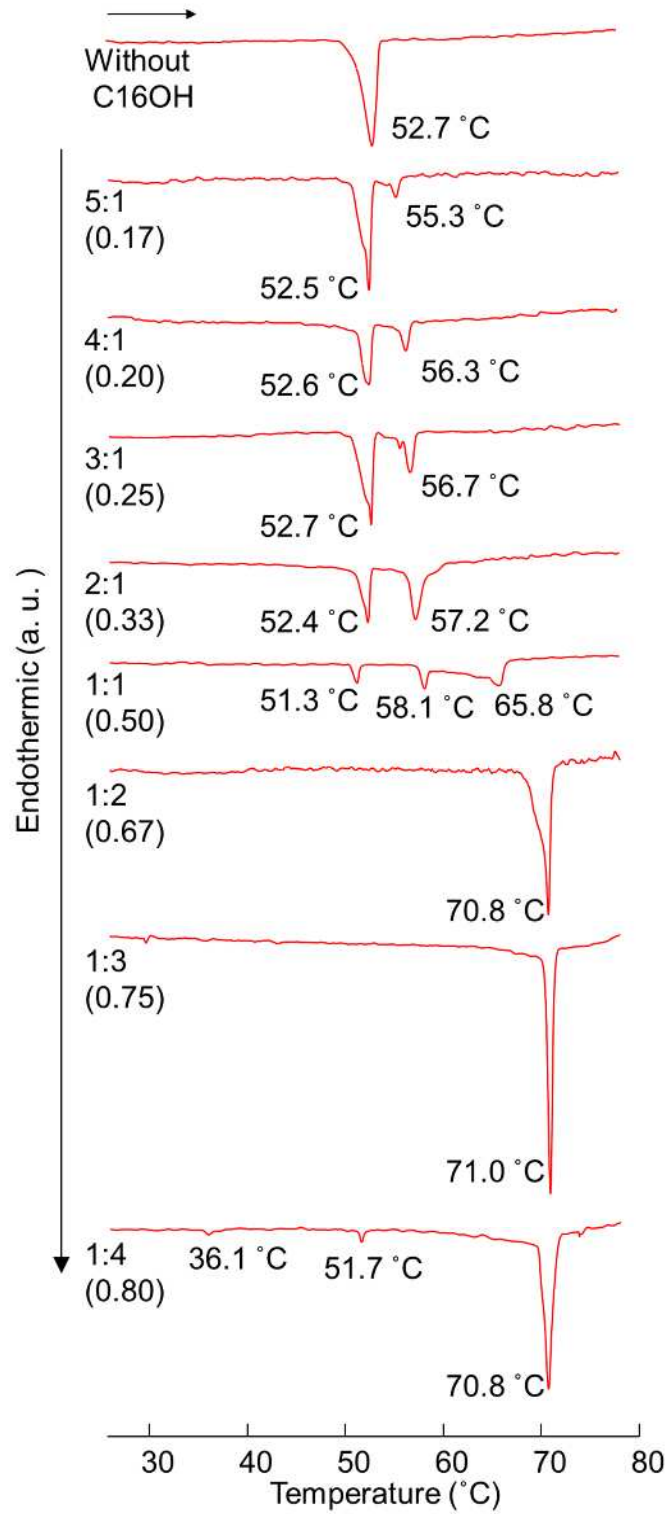


Fig. 4-4 DSC results obtained at various mole ratios. The numbers shown in the brackets indicate the mole fraction of C16OH in each sample.

第四章

ヘキサデシルリン酸アルギニン塩/高級アルコール/水が形成する α ゲルの構造・物性評価

C16MP-Arg 単独系(C16OH 無添加系)では、52.7 °C に単一の吸熱ピークが検出された。このピークは C16MP-Arg のゲル(α ゲル) - 液晶相転移を示している⁵⁾。このピークは、C16OH の添加比率が増すにつれて強度を低下させ、C16MP-Arg:C16OH=1:2(C16OH のモル分率 0.67)で完全に消失した。また、C16OH の添加比率が増すと、高温側に新たな吸熱ピークが出現するようになった。このピークは C16OH の添加比率が増すほど高温側へシフトしていき、C16MP-Arg:C16OH=1:2(C16OH のモル分率 0.67)以上の組成になると、約 71 °C で落ち着いた。この挙動は、一般的な界面活性剤/高級アルコール/水系で形成される α ゲルの挙動と類似である^{1, 6)}。つまり、C16OH を添加することで検出されるようになった吸熱ピークは、C16MP-Arg/C16OH/水の三成分系が形成する α ゲルの融解を示唆している。

DSC の結果を C16OH の添加比率に沿って考察する。C16OH が少ない比率で添加されると、C16MP-Arg/C16OH/水の三成分で α ゲルを構築しているドメインと、C16MP-Arg/水の二成分で α ゲルを構築しているドメインに系内で分離していると考えられる。C16OH の添加比率が増加していくと、C16OH が取り込まれているドメイン(前者)の融点は高温側にシフトした。そして、C16MP-Arg/C16OH = 1:1(C16OH のモル分率 0.50)の組成において、65.8 °C に吸熱ピークが出現した。すなわち、この組成では、C16MP-Arg/水の二成分からなる α ゲル、C16MP-Arg が支配的な三成分系 α ゲル、ならびに C16OH が支配的な三成分系 α ゲルが共存していると考えられる。C16OH の添加比率がさらに増すと、C16OH が支配的な三成分系 α ゲルが増加し、高温側のピークが相対的に大きく検出されるようになった。C16OH の添加比率が多くなりすぎると(C16OH のモル分率 0.80)、C16OH が α ゲルの構造内に取り込まれなくなり、結晶として析出するようになったと考えられる。ここで、36.1 °C のピークは C16OH の β 結晶あるいは γ 結晶から α 結晶への転移、51.7 °C のピークは C16OH の α 結晶の融点である⁷⁾。

水量 85 wt%ではすべての水を α ゲルの構造内に取り込めず、 α ゲルが分散体となって水中に存在している⁷⁾。つまり、 α ゲル分散体の周囲に余剰な水が存在した状態である。DSC の結果より、C16OH を混合することで数種類の α ゲルが系内に共存していることが示唆されたが、これらは二分子膜の中で共存し、 α ゲルの分散体を構築していると考えられる。その結果、SWAXS の測定結果において、複数種の繰り返しパターンは検出されず、一種の繰り返しパターンのみが見出されたと考えられる。

4.3.4. C16MP-Arg/C16OH の混合比変化における動的粘弾性測定

続いて、調製された α ゲルの動的粘弾性挙動を評価した。貯蔵弾性率 G' の平均値とその降伏応力を C16OH のモル分率に対してプロットした。結果を Fig. 4-5 に示す。

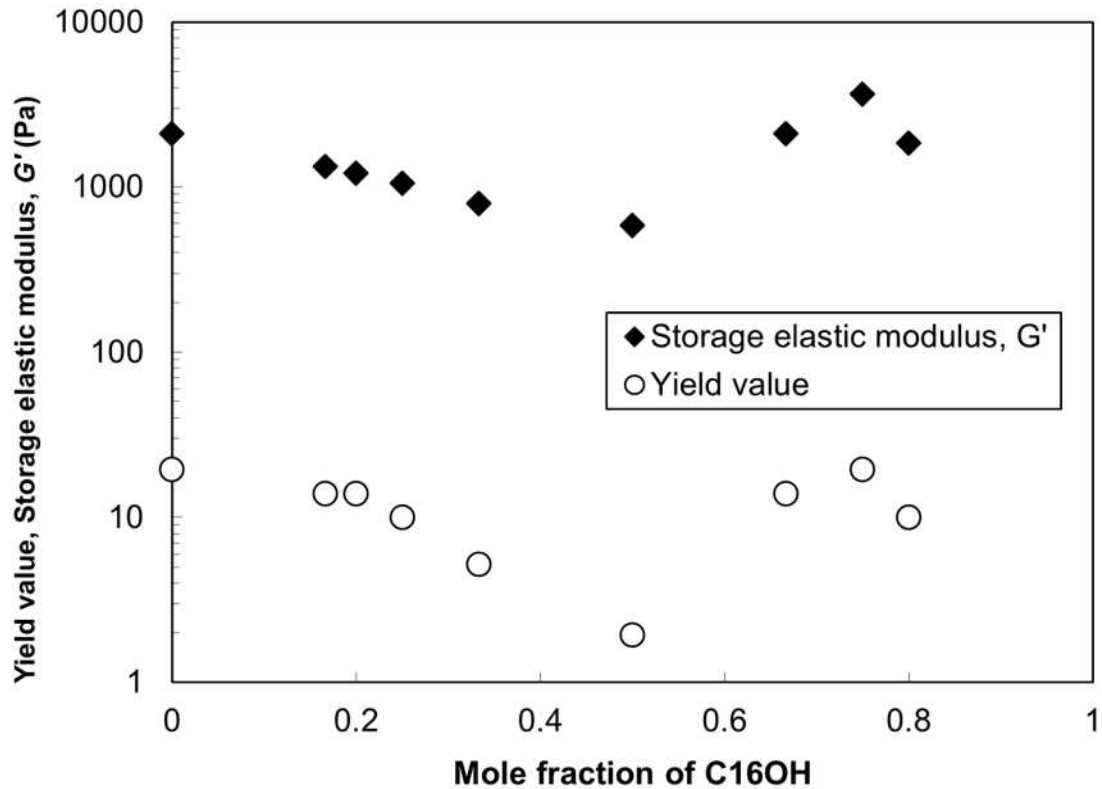


Fig. 4-5 Storage elastic modulus G' and yield value of the C16MP-Arg/C16OH/water mixed system.

C16OH のモル分率が 0.5 になると、貯蔵弾性率 G' と降伏応力がともに極小値をとった。つまり、C16OH のモル分率が 0.5 になると、“柔らかく脆い” α ゲルを形成していることになる。このモル分率においては、最も多くの吸熱ピークが検出されており (Fig. 4-4)、複数種の α ゲルが最も顕著に共存した状態である。その結果、二分子膜の構造が最も不安定化し、応力に対する安定性が低下したと考えられる。

Fig. 4-3 で得られたラメラ面間隔 d と Fig. 4-5 の貯蔵弾性率 G' (および降伏応力) は逆相関している。換言すると、ラメラ面間隔 d が大きくなると、脆い α ゲルが形成された。ラメラ面間隔 d が大きくなると、 α ゲルの二分子膜間に取り込まれる水量は増加する。その結果、 α ゲルのドメイン外部に放出される「過剰水」の量は減少するため、系全体としての貯蔵弾性率 G' は大きくなると予想される。しかし、今回得られたデータは、この考察と

第四章

ヘキサデシルリン酸アルギニン塩/高級アルコール/水が形成する α ゲルの構造・物性評価

は逆になった。ゆえにラメラ層間に多量の水を保持した α ゲルはずり応力に対するひずみが大きくなり、小さなずり応力でもラメラ層間に保持されていた層間水が放出され、構造が崩壊したと考えられる (Fig. 4-6)。

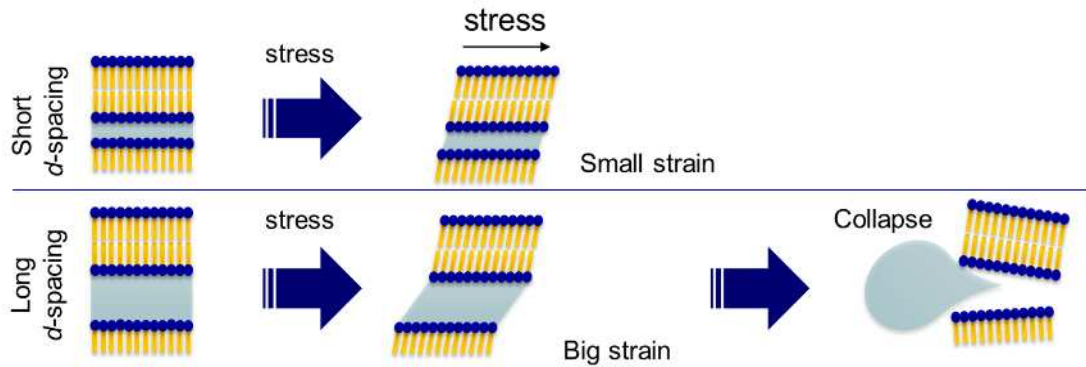


Fig. 4-6 Schematic representation of collapse of α -gel structure, induced by shear stress.

4.3.5. 混合する高級アルコールの鎖長変化による α ゲルの物性評価

C16MP-Arg と高級アルコールの混合モル比を 1:3 で固定し、水量 85 wt% でサンプルを調製した。高級アルコールは C14OH と C18OH をそれぞれ用いた。25 にて一週間静置したサンプルの外観を Fig. 4-7 に示す。



Fig. 4-7 Visual appearance of C16MP-Arg/fatty alcohol/water samples.

The numbers shown in this figure indicate the mixed mole ratio = C16MP-Arg:fatty alcohol of each sample. Water concentration was set at 85 wt%.

両サンプルとも白色の高粘性なゲルを形成しており、試験管を倒置しても流動しなかった。

第四章

ヘキサデシルリン酸アルギニン塩/高級アルコール/水が形成する α ゲルの構造・物性評価

このサンプルについて SWAXS を測定した結果を Fig. 4-8 に示す。

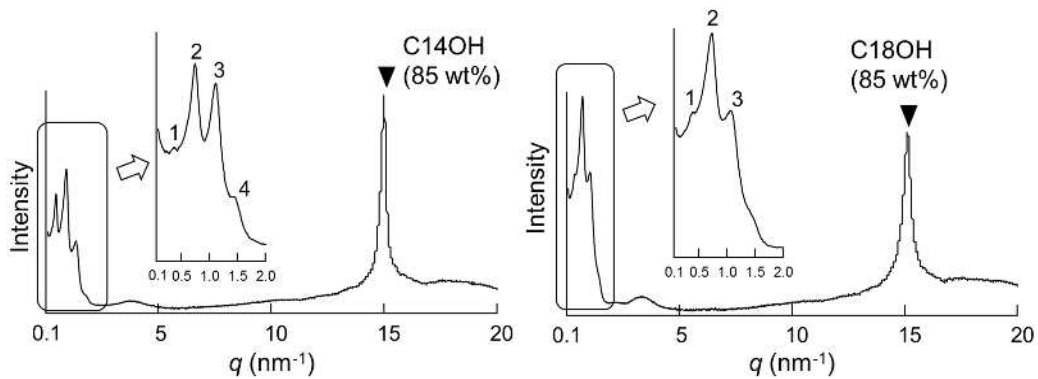


Fig. 4-8 SWAXS patterns of the C16MP-Arg/fatty alcohol/water mixed system.

高級アルコールの炭素鎖長を変化させても、小角領域には q 値の比が 1:2...の繰り返しピークが見られたことから、ラメラ構造の形成が示された。また、広角領域には 15 nm⁻¹ 付近に単一のピーク(▼)が見られたことから、両サンプル共に α ゲルを形成していることが分かった¹⁻⁴⁾。この挙動は C16OH を用いたときと同様の挙動であった。

次に、Fig. 4-2 と Fig. 4-8 の結果から、小角側のファーストピークを用いて面間隔 d を算出した。結果をまとめて Fig. 4-9 に示す。

第四章

ヘキサデシルリン酸アルギニン塩/高級アルコール/水が形成する α ゲルの構造・物性評価

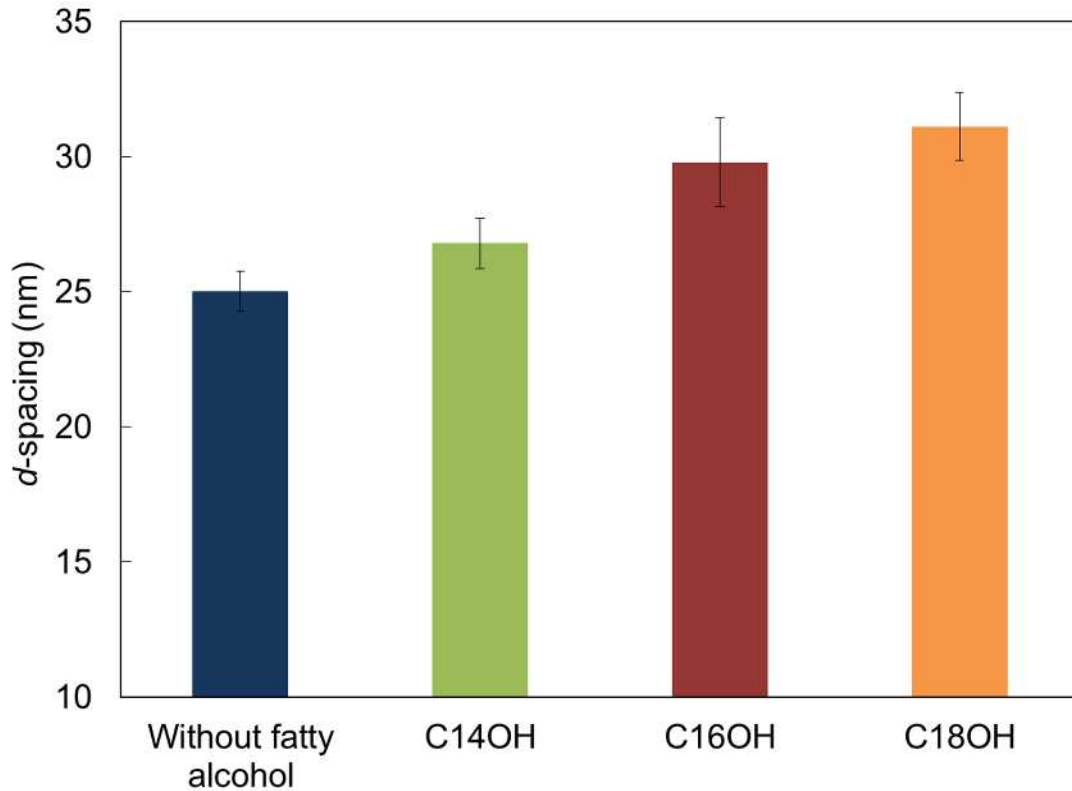


Fig. 4-9 d -Spacing of the C16MP-Arg/fatty alcohol/water mixed systems as a function of alkyl chain length at the water concentration of 85 wt%.

高級アルコールのアルキル鎖が長くなるほど、形成された α ゲルの面間隔 d は大きくなることが分かった。炭素数が 2 つ違うアルキル鎖は 0.25 nm ほど違う。すなわち、二分子膜を形成している α ゲルでは 0.5 nm ほど違うことになる。しかし、面間隔 d はこうした炭素数の増大で伸長する以上に変化が大きくなっており、二分子膜間の水量が増大したことを示唆している。上述の通り、高級アルコールを混合することで二分子膜が剛直になることで層間水が増えていく現象は、Fig. 4-3 の面間隔算出結果と Fig. 4-5 のレオロジー挙動の逆相関により明らかとなっている。炭素数が多い C18OH ではアルキル基同士のファンデルワールス引力が大きいために、二分子膜の剛直性が C16OH や C14OH よりも増しており、平坦な α ゲルを形成していると考えられる。二分子膜が剛直になるので水中で曲率を保ちにくくなり、結果的に二分子膜間に多くの水が保持されたと考えられる。

第四章

ヘキサデシルリン酸アルギニン塩/高級アルコール/水が形成する α ゲルの構造・物性評価

最後に DSC 測定の結果を Fig. 4-10 に示す。

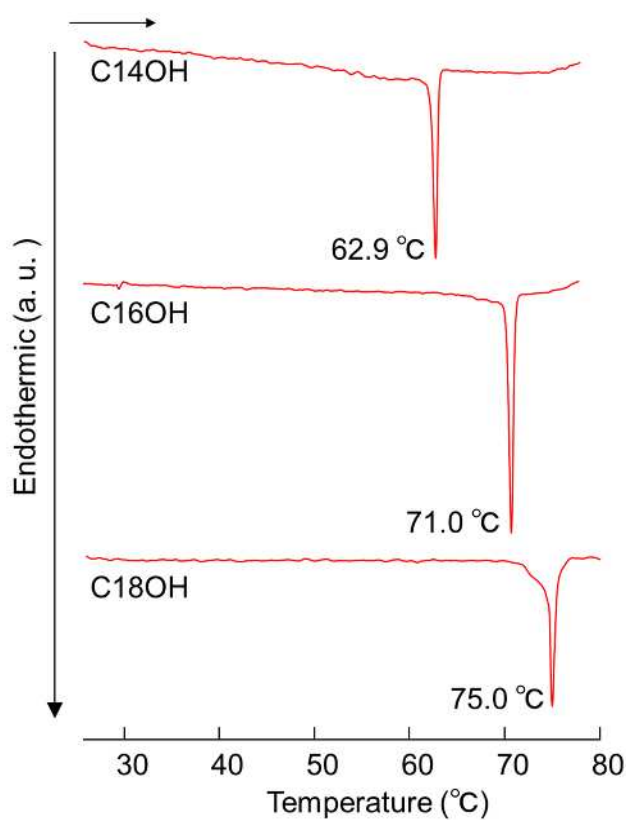


Fig. 4-10 DSC results obtained at various fatty alcohol mixed samples.

全てのサンプルで、 α ゲルの融解に由来する一本の吸熱ピークが観測された。混合モル比 1:3 においては炭素数の増減にかかわらず、単一の α ゲルを形成していることが分かった。またその融解温度は、高級アルコールのアルキル鎖が長くなるほど高くなった。これは、アルキル鎖間のファンデルワールス引力が強まったためと考えられ、Fig. 4-9 の結果と相関している。

4.4. 結言

本研究では、C16MP-Arg、高級アルコール、および水の三成分混合系が形成する α ゲルの構造と性質を検証した。C16MP-Arg と C16OH の混合モル比が 5:1 から 1:3 の組成において(水量 85 wt%)、 α ゲルを形成することがわかった。ここで形成された α ゲルは、C16OH のモル分率に依存して構造を変化させ、C16MP-Arg/水の二成分で形成する α ゲルと C16MP-Arg/C16OH/水の三成分で形成する α ゲルが系内に共存していることが示唆された。C16MP-Arg と C16OH の混合モル比が 1:1 のときに、ラメラ面間隔 d は極大値をとり、その α ゲルは“柔らかく脆い”状態になることもわかった。この混合モル比においては、上記のような複数種の α ゲルが二分子膜を形成した結果、応力に対する安定性が低下したと考えられる。

炭素数の違う高級アルコールを混合した際には鎖長依存的に面間隔が増大し、形成する α ゲルの融解温度も上昇した。これは炭素鎖長の違いによってファンデルワールス力が変化し、二分子膜の剛直性を変化させているためと考えられる。

第四章

ヘキサデシルリン酸アルギニン塩/高級アルコール/水が形成する α ゲルの構造・物性評価

4.5. 参考文献

- 1) K. Watanabe, H. Inoue, T. Teshigawara, T. Kimura, *J. Oleo Sci.*, 61, 29 (2012).
- 2) M. Uyama, K. Ikuta, T. Teshigawara, K. Watanabe, R. Miyahara, *J. Oleo Sci.*, 62, 9 (2013).
- 3) F. C. Wang, A. G. Marangoni, *RSC Adv.*, 5, 93108 (2015).
- 4) Goldstein, A. G. Marangoni, K. Seetharaman, *Food Biophys.*, 7, 227 (2012).
- 5) K. Tanaka, Y. Hirai, T. Suzuki, K. Sakai, H. Sakai, *J. Oleo. Sci.*, 67, 851 (2018).
- 6) 山口道広, 野田章, *日本化学会誌*, 9, 1632 (1987).
- 7) 福島正二, “セチルアルコールの物理化学”, フレグランスジャーナル社 (1992)

第五章 総括

本論文は「ヘキサデシルリン酸アルギニン塩が形成する α ゲルの構造・物性評価」と題して、モノアルキル純度を 90%以上まで高めたモノヘキサデシルリン酸(C16MP)を用いて、中和塩による会合体の変化や水溶液物性など基礎的な界面活性剤としての性質を検討した。特に L-アルギニン(Arg)で中和した際に“ α ゲル”と呼ばれる特異な会合体を安定に形成することを見出したため、この構造や物性について詳細に検討した。

以下に研究成果を述べる

第二章「ヘキサデシルリン酸アルギニン塩/水の二成分相図」では、今回の主となる物質 C16MP の基礎的な物性について検討した。C16MP はそれ自体では水への溶解性をほとんど示さず、塩基で中和することでアニオン性界面活性剤としての機能を発揮する。そこで中和に用いる塩基によって、どのように水溶液物性が変化するか検討した。

中和剤として無機塩である水酸化カリウム(KOH)と有機塩である Arg を用い、水量 20 wt%、50 wt%、80 wt%の C16MP 塩水溶液を調製した。C16MP と各中和剤はモル比 1:1 で中和した。調製したサンプルの示差走査熱量(DSC)測定を行ったところ、すべてのサンプルにおいて 50~60 付近に吸熱ピークを観測した。これはアニオン性界面活性剤の持つクラフト温度であると考えられた。しかしながら、それぞれの中和塩の水量 95 wt%の水溶液を観察すると、C16MP-K では水和結晶を析出するのに対し C16MP-Arg ではクラフト温度以下の室温保存においても水和結晶を析出せず、ゲル状を保持していた。そこでこの特異な挙動を解明するため、小角-広角 X 線散乱(SWAXS)測定で解析したところ、C16MP-Arg/水の水溶液は α ゲルと呼ばれる会合体を形成していることが明らかとなった。

C16MP-Arg の水溶液物性をより詳細に検討するため、任意の濃度で C16MP-Arg 水溶液を調製し、それらを用いて温度-濃度相図を作成した。DSC や SWAXS で調製した溶液の物性を評価したところ、C16MP-Arg/水系が形成する α ゲルは幅広い温度、および濃度範囲において安定な α ゲルを形成することが明らかとなった。また 25 で α ゲルを形成する濃度範囲においては、DSC 測定により 50 付近に相転移温度を持つことが分かり、相転移温度以上での SWAXS 測定により液晶相へ転移していることが明らかとなった。形成する液晶は水量により異なり、水量が多い場合はヘキサゴナル液晶、少ない場合はラメラ液晶に転移していた。

最後に相転移温度以下の 25 において、C16MP-Arg 粉末と水を共存させ、一定時間静置すると、自発的に膨潤しゲル状となることを見出した。このゲル状サンプルを DSC や SWAXS を用いて解析すると、 α ゲルを形成していることが分かった。つまり C16MP-Arg は相転移温度以下の 25 において、 α ゲルが熱力学的安定な構造であることが分かった。

第五章 総括

第三章「ヘキサデシルリン酸アルギニン塩/水で形成される α ゲル系内に含まれる水の挙動」では、C16MP-Arg/水系の形成する α ゲルは、温度、濃度共に非常に広範囲において α ゲルを形成することの要因が、 α ゲル中に含まれる水の挙動に関係していることを見出した。従来のアニオン性界面活性剤は一度クラフト温度以上に加熱し、冷却すると経時的に水を放出して水和固体であるコアゲルに転移するのに対し、C16MP-Arg は長期間において水を放出していないことが分かった。つまり、従来のアニオン性界面活性剤と水を保持する能力が大きく異なり、水の運動性が制限されていると予想した。そこで本章では、C16MP-Arg/水系で形成された α ゲル内の水の運動性について SWAXS、FT-IR、DSC、 $^1\text{H-NMR}$ を用いて詳細に検討した。

SWAXS 測定により、水量が多くなるにつれて長軸方向のラメラ二分子膜(d -spacing)は拡大した。同時に FT-IR 測定による O-H 伸縮振動のピークは、高波数側へ徐々にシフトした。さらには、DSC 測定による 0 付近の水の融解エンタルピーは水量が少なくなるにつれ、吸熱ピークが小さくなり、水量 20 wt%以下では検出されなかった。以上の結果より、水量依存的に α ゲル内に含まれる水の性質が変化していることを見出した。

水の運動性の違いを明らかにするために $^1\text{H-NMR}$ を用いたスピン-スピン緩和時間(T_2)を測定した結果、C16MP-Arg/水系の形成する α ゲル内のプロトンは温度または水量依存的に、大きく分けて 3 種類存在することが明らかとなった。最も小さい T_2 を持つプロトンは、主に C16MP-Arg の疎水基であるアルキル基由来で、温度上昇に伴い、その運動性は増加した。最も大きな T_2 を持つプロトンは主に水由来のプロトンであると考えられ、水量 20 wt%の -30 においては C16MP-Arg 親水基近傍の結合水として振る舞い、このプロトンも温度および水量の上昇に伴い、その運動性が増加した。これらの運動性の変化は、水量が増えるにつれて C16MP-Arg/水系の形成する α ゲルのラメラ二分子膜に存在する水、 α ゲルドメインの隙間に存在する水が増加していることを示していた。

第四章「モノヘキサデシルリン酸アルギニン塩/高級アルコール/水が形成する α ゲルの構造・物性評価」では、化粧品分野で多く用いられている高級アルコールとの混合系について検討した。 α ゲルの過去の研究例においても界面活性剤/高級アルコール/水系で調製した α ゲルは安定性が高いといった例も多い。そこで本章では実際の工業用途への応用を考慮して C16MP-Arg/高級アルコール(1-ヘキサデカノール C16OH)/水の三成分混合系で形成される α ゲルの構造と物性を、目視観察、SWAXS 測定、DSC 測定、ならびに動的粘弾性測定により評価した。目視観察と SWAXS 測定の結果より、C16MP-Arg と C16OH の混合モル比が 5:1 ~ 1:3 の範囲において、C16OH が取り込まれた α ゲルを構築することが明らかとなった。このとき、C16OH の混合モル比率に応じて、C16MP-Arg/水の二成分で形成する α ゲルドメインと C16MP-Arg/C16OH/水の三成分で形成する α ゲルドメインが共存していることが DSC の測定結果より示唆された。混合モル比が 1:1 のときに形成された α ゲルは、ラメラ面間隔が極大値となり、かつ貯蔵弾性率は極小値をとった。

第五章 総括

以上述べてきたように本研究では安定な α ゲルを得るための界面活性剤と中和剤の探索、および安定な α ゲルに含まれる水の挙動、さらには第三成分を混合した際の挙動変化を詳細に検討してきた。本研究で用いたC16MPは水中でArgにより中和することで、幅広い温度-濃度範囲において安定な α ゲルを形成しうることを見出した。またC16MP-Arg/水系の形成する α ゲルは熱力学的に安定であることも示唆されており、従来の α ゲルを大幅に上回る安定性を持つことが明らかとなった。 α ゲル内に含まれる水は、水量や温度によってプロトンの運動性が大きく異なることが明らかとなった。香粧品分野への応用を見据え、高級アルコールを混合したC16MP-Arg/C16OH/水の三成分で形成される α ゲルはC16OHの混合比率により、ラメラ面間隔を変化せると同時に、レオロジー挙動を変化させる結果であった。

α ゲルはすでに様々な産業において使用されている。これらの検討結果はいまだ解明されていない α ゲルの安定化に関する有益な情報を得ることができただけでなく、界面活性剤分子と水のみでも安定な α ゲルを得ることができることも示すことができた。本研究を通じて得られた知見は、学術面に対しても工業利用に対しても有益な情報であり、幅広い分野で応用される技術であると確信する。

研究業績

本論文を構成する主論文

- 1. Phase Diagram of Monohexadecyl Phosphate Neutralized by L-Arginine: -Gel Formation Ability**
(モノヘキサデシルリン酸アルギニン塩/水系の相図： ゲル形成能)
Keisuke Tanaka, Yuki Hirai, Toshiyuki Suzuki, Kenichi Sakai and Hideki Sakai
Journal of Oleo Science, Volume 67, issue 7, 851-857 (2018年7月)
- 2. 高純度モノヘキサデシルリン酸アルギニン塩/高級アルコール/水の三成分系が形成する ゲルの調製とその物性評価**
田中佳祐、平井湧基、鈴木敏幸、赤松允顕、酒井健一、酒井秀樹
材料技術, Volume 36, No.1, 1-7 (2018)
- 3. Characterization Water Behavior in -gel (-Type Hydrated Crystal) Formed by Monohexadecyl Phosphate with L-Arginine**
(モノヘキサデシルリン酸アルギニン塩が形成する ゲルに含まれる水の挙動)
Keisuke Tanaka, Yuki Hirai, Toshiyuki Suzuki, Masaaki Akamatsu, Kenichi Sakai and Hideki Sakai
Journal of Oleo Science, 掲載決定

参考論文

1. **直鎖型モノアルキルリン酸エステルの特異な会合挙動と化粧品への応用**
田中佳祐、鎌戸伸一郎、李金華、橋本悟、鈴木敏幸
日本化粧品技術者会誌, Volume 49, No.1, 16-21 (2015 年 3 月)

学会発表、外部講演

日本油化学会第 54 回年会 (2015 年 9 月 8 日～10 日, 愛知)

「アルキルリン酸アルギニン塩を用いた α ゲルの調製及びその構造評価」

平井湧基・田中佳祐・山口俊介・鈴木敏幸・橋本悟・遠藤健司・酒井健一・酒井秀樹

ポスター発表：**ポスター賞受賞**

第 66 回コロイドおよび界面化学討論会 (2015 年 9 月 10 日～12 日, 鹿児島)

「高純度モノセチルリン酸の α ゲル形成に与える中和塩の影響」

田中佳祐・平井湧基・三園武士・酒井健一・酒井秀樹・山口俊介・鈴木敏幸・橋本悟

口頭発表：**若手口頭講演賞受賞**

第 5 回 CSJ 化学フェスタ (2015 年 10 月 13 日～15 日, 東京)

「アルキルリン酸アルギニン塩を用いた α ゲルの調製及びその構造評価」

平井湧基・田中佳祐・山口俊介・鈴木敏幸・橋本悟・遠藤健司・酒井健一・酒井秀樹

ポスター発表

6th Asian Conference on Colloid and Interface Science (2015 年 11 月 24 日～27 日, 長崎)

“ α -Gel Formation by Arginine Cetylphosphate”

Yuki Hirai, Keisuke Tanaka, Shunsuke Yamaguchi, Toshiyuki Suzuki, Satoru Hashimoto, Kenichi Sakai, Hideki Sakai, Poster presentation

日本油化学会第 55 回年会 (2016 年 9 月 7 日～9 日, 奈良)

「セチルリン酸アルギニン塩が形成する α ゲルの形成機構」

平井湧基・田中佳祐・山口俊介・鈴木敏幸・橋本悟・酒井健一・酒井秀樹

口頭発表

2016 年度色材研究発表会 (2016 年 10 月 13 日～14 日, 大阪)

セチルリン酸アルギニン塩が形成する α ゲルの性質に及ぼす高級アルコールの添加効果

平井湧基・田中佳祐・山口俊介・鈴木敏幸・橋本悟・酒井健一・酒井秀樹

口頭発表：**優秀講演賞**

研究業績

第6回CSJ化学フェスタ (2016年11月14日~16日, 東京)

「セチルリン酸アルギニン塩による α ゲルの形成」

平井湧基・田中佳祐・山口俊介・鈴木敏幸・橋本悟・酒井健一・酒井秀樹

ポスター発表

2016年度材料技術研究協会討論会 (2016年12月2日~3日, 千葉)

「セチルリン酸アルギニン塩が形成する α ゲルの物性評価およびその形成機構解明」

平井湧基・田中佳祐・山口俊介・鈴木敏幸・橋本悟・酒井健一・酒井秀樹

口頭発表：口頭講演賞奨励賞

91st ACS Colloid & Surface Science Symposium(2017年7月9日~12日, NY)

alpha-gel properties of highly purified mono hexadecyl phosphate arginine/fatty alcohol/water system

K.Tanaka, Oral presentation

第68回コロイドおよび界面化学討論会 (2017年9月6日~8日, 神戸)

「セチルリン酸アルギニン塩が形成する α ゲル中の水の動き」

田中佳祐・平井湧基・酒井健一・酒井秀樹・鈴木敏幸

口頭発表

千葉科学大学コスメティックシンポジウム： α ゲルを考える会(2015年4月24日)

「高純度モノアルキルリン酸塩の会合挙動」

田中佳祐

千葉科学大学・東京理科大学界面科学研究部門合同シンポジウム： α ゲルについて考える会(2018年5月18日)

「高純度モノアルキルリン酸が形成する α ゲル」

田中佳祐

謝辞

謝辞

本研究を遂行するにあたり、興味深い研究テーマを与えていただき、熱心な御指導御鞭撻賜りました、東京理科大学理工学研究科 酒井秀樹教授、酒井健一講師、赤松允顕助教に深く感謝いたします。

さらに学部生、大学院生としてたくさんの実験にご協力いただき、多くの新しい知見を見出してくださいました平井湧基氏、青木優香氏、その他酒井・酒井研究室の皆様にも心より御礼申し上げます。

本論文の審査に際し、非常に有益な御指導御鞭撻賜りました東京理科大学理工学部先端化学科 有光晃二教授、郡司天博教授、東京理科大学理工学部応用生物科学科 田口速男教授、東京理科大学理工学部経営工学科 鈴木知道教授に深く感謝いたします。

学生時代から今まで大変お世話になり、常に気にかけてくださり多くの励ましのお言葉をいただきました東京理科大学総合研究院 阿部正彦教授に心より御礼申し上げます。

また本研究を自由に進めさせていただき、たくさんの御意見や御支援を賜りましたニッコールグループ株式会社コスモステクニカルセンター 関根憲社長、橋本悟副社長、鈴木敏幸執行役員にも深く感謝いたします。

様々な学会や討論会において、発表をお許しいただき、多くの経験をさせていただいたことにおきましても重ねて御礼申し上げます。

最後に精神面、体力面において支えてくれた家族に感謝申し上げます。

2019年3月

田中 佳祐