

氏名（本籍）      <sup>た</sup> <sup>なか</sup> <sup>けい</sup> <sup>すけ</sup> 田 中 佳 祐（埼玉県）  
学位の種類      博士（工学）  
学位記番号      甲第1011号  
学位授与の日付      2019年3月19日  
学位授与の要件      学位規則第4条第1項該当  
学位論文題目      ヘキサデシルリン酸アルギニン塩が形成する  
                          $\alpha$ ゲルの構造・物性評価

論文審査委員      （主査）教授 酒井 秀樹  
                         教授 有光 晃二      教授 郡司 天博  
                         教授 田口 速男      教授 鈴木 知道

## 論文内容の要旨

界面活性剤とは一分子中に水になじむ親水基と、油になじむ親油基(疎水基)を有する化学物質であり、少量の添加で界面の物性を大きく変化させることができる。界面活性剤は低濃度では分子溶解するが、濃度が上昇し、臨界ミセル濃度(Critical Micelle Concentration ; cmc)を超えると会合体(ミセル)を形成するようになる。この会合体は、油性物質の可溶化や、それを鋳型としたナノ粒子の調製などに応用されている。ミセルは界面活性剤の濃度上昇に伴いその構造を変化させ、例えば球状ミセルから棒状ミセルやひも状ミセルへ変化する。さらに界面活性剤の濃度が高くなると、ヘキサゴナル液晶、ラメラ液晶、キュービック液晶などにその構造を変化させる。

界面活性剤が形成する会合体には $\alpha$ ゲルまたは $\alpha$ 型水和結晶と呼ばれるものが存在する。この分子集合体は長軸方向にはアルキル鎖がラメラ状に配列し、短軸方向にはそれらアルキル鎖が六方晶に配列した構造を有している。 $\alpha$ ゲルに関する研究は、1980年に初めて報告されて以来、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、 $\alpha$ 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。

$\alpha$ 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が、時間経過とともに構造内に保持した水を放出し、水和結晶に相転移する。鈴木らはヘキサデシルリン酸アルギニン塩と水の混合系で、長期間安定に存在できる $\alpha$ ゲルが形成可能で

あることを報告しているが、その詳細な物性や安定化機構は明らかとなっていない。アルキルリン酸エステルは皮膚に対して刺激性の低い界面活性剤として、古くから化粧品分野において広く知られた物質である。ヘキサデシルリン酸アルギニン塩はヘキサデシルリン酸エステルの L-アルギニンによる中和塩であり、これによる  $\alpha$  ゲルの形成機構を解明することは学術的にも産業的にも興味深い。

そこで本論文では、まず①ヘキサデシルリン酸アルギニン塩(C16MP·Arg)/水系の二成分温度-濃度相図を作成し、C16MP·Arg の  $\alpha$  ゲル形成能を評価した(第二章)。続いて、②C16MP·Arg/水系の形成する  $\alpha$  ゲル系内に含まれる水の挙動を解析した(第三章)。さらに、化粧品分野で汎用されている高級アルコールを添加した際の挙動を解明するため、③C16MP·Arg/高級アルコール/水の三成分で形成される  $\alpha$  ゲルの構造と物性を評価した(第四章)。

#### ① ヘキサデシルリン酸アルギニン塩/水系の二成分相図 · $\alpha$ ゲルの形成

ヘキサデシルリン酸エステル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、中和に用いる塩基種の違いによって、ヘキサデシルリン酸エステルの水溶液物性がどのように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/水二成分混合物を調製した。C16MP と各中和剤はモル比 1:1 で混合した。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。しかし、水量 95 wt% で各サンプルを室温下で観察すると、C16MP-K では水和結晶が析出したのに対し、C16MP·Arg ではゲル状態を維持していた。このサンプルを小角・広角 X 線散乱(SWAXS)測定で解析したところ、 $\alpha$  ゲルになっていることが示された。 $\alpha$  ゲルが実用温度範囲において、界面活性剤と水の混合系で形成される例は特異的である。

そこで、C16MP·Arg/水混合系をより詳細に検討するため、C16MP·Arg と水を任意の濃度で混合し、温度-濃度相図を作成した。その結果、C16MP·Arg/水系では幅広い温度-濃度領域で安定な  $\alpha$  ゲルを形成することが明らかとなった。また、水量 10 wt%~90 wt% においては  $\alpha$  ゲル相(25℃)からラメラ液晶(水量が少ないとき)あるいはヘキサゴナル液晶(水量が多いとき)に 50℃付近から転移することも分かった。

C16MP·Arg 粉末と水を 25℃で共存させ、一定時間静置すると、その混合物は自発的に膨潤し、ゲル状になることを見出した。このゲルを SWAXS 測定により解析すると、 $\alpha$  ゲルを形成していることがわかった。つまり、C16MP·Arg はゲル-液晶相転移温度以下の

25℃において、熱力学的に安定な  $\alpha$  ゲルが形成可能であることが示唆された。

## ② ヘキサデシルリン酸アルギニン塩/水が形成する $\alpha$ ゲル系内に含まれる水の挙動

C16MP·Arg/水系の形成する  $\alpha$  ゲルは、非常に広範囲な温度・濃度領域で  $\alpha$  ゲルを形成することが明らかとなった。一般的なアニオン性界面活性剤は、クラフト温度以上に加熱しそれを冷却すると、経時的に水を放出してコアゲル(水和固体)に転移するのに対し、C16MP·Arg は長期間の静置下でも水を放出しなかった。つまり、従来のアニオン性界面活性剤に比べて C16MP·Arg は水を保持する能力が高く、系内の水はそ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  $\alpha$  ゲル系内の水の運動性について、SWAXS、フーリエ変換赤外吸収スペクトル(FT-IR)、DSC、パルスプロトン核磁気共鳴法( $^1\text{H-NMR}$ )の各測定を用いて検討した。

SWAXS 測定により、水量が多くなるにつれて長軸方向のくり返し構造長( $d$ -spacing)は増大することがわかった。また FT-IR 測定で O-H 伸縮振動の吸収ピークを解析したところ、水量が多くなるにつれて、高波数側へ徐々にシフトした。さらに、DSC 測定から 0℃ 付近の水の融解エンタルピーを解析したところ、水量が多くなるにつれて、吸熱ピークが大きくなった。DSC 測定において、水量 20 wt%以下では吸熱ピークが検出されなくなった。以上の結果より、水量依存的に  $\alpha$  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、 $^1\text{H-NMR}$  測定によりスピン・スピン緩和時間( $T_2$ )を解析した。その結果、C16MP·Arg/水系の形成する  $\alpha$  ゲル系内のプロトンの運動性は、温度および水量依存的に 3 種類に分類できることが示唆された。最も小さい  $T_2$  を持つプロトンは主に、C16MP·Arg のアルキル鎖由来で、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%かつ -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上昇および水量増加に伴い、その運動性が増加した。これら運動性の変化は、水量が増えるにつれて、 $\alpha$  ゲルのラメラ二分子膜間に存在する水、および  $\alpha$  ゲルドメイン( $\alpha$  ゲル分散体)の隙間に存在する水が増加したためと考えられる。

## ③ 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 $\alpha$ ゲルの構造・物性評価

高級アルコールは香粧品分野で汎用されている物質である。 $\alpha$  ゲルに関する過去の研究においても、高級アルコールを添加することで、 $\alpha$  ゲルの安定性が高まったとする例も多い。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  $\alpha$  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  $\alpha$  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  $\alpha$  ゲルドメインと C16MP-Arg/C16OH/水の三成分で形成する  $\alpha$  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  $\alpha$  ゲルは、ラメラ面間隔が極大値となり、かつレオロジー測定における貯蔵弾性率は極小値をとった。

以上のように、本研究では C16MP-Arg/水系の  $\alpha$  ゲル形成能、そこに含まれる水の挙動解析、さらには第三成分として高級アルコールを混合した際の挙動変化を検討してきた。本研究で用いた C16MP は Arg を用いて中和することにより、幅広い温度・濃度領域において安定な  $\alpha$  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  $\alpha$  ゲルは熱力学的に安定であることも示唆された。 $\alpha$  ゲルに含まれる水は、水量依存的にその挙動を変化させており、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。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  $\alpha$  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。

$\alpha$  ゲルは様々な産業において汎用されている基剤である。本研究を通じて得られた知見は、学術的のみならず産業的な観点でも有益になるものであり、 $\alpha$  ゲルの形成機構と物性に関する理解の一助になることが期待される。

## 論文審査の結果の要旨

界面活性剤は様々な構造を有する分子集合体を形成するが、その中には  $\alpha$  ゲルと呼ばれるものが存在する。この分子集合体は、長軸方向にはアルキル鎖がラメラ状に配列し、短軸方向にはそれらアルキル鎖が六方晶に配列した構造を有している。 $\alpha$  ゲルに関する研究は、これまで主に化粧品分野で実用的な観点から進められてきたが、 $\alpha$  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。最近、ヘキサデシルリン酸アルギニン塩 (C16MP-Arg) と水の混合系で、長期安定性に優れる  $\alpha$  ゲルが形成可能であることが報告されているが、その形成機構、安定化機構については明らかにされていない。そこで本論文では、C16MP-Arg/水系の二成分温度・濃度相図を作成し、C16MP-Arg の  $\alpha$  ゲル形成能を評価するとともに、 $\alpha$  ゲル系内に含まれる水の挙動解析等を行い、その形成機構

について明らかにすることを目的とした。

第一章では、界面活性剤による分子集合体形成に及ぼす分子構造の影響、 $\alpha$ ゲルの特徴、ならびに $\alpha$ ゲルに関するこれまでの研究事例について概説した。

第二章では、「ヘキサデシルリン酸アルギニン塩/水系の二成分相図 - $\alpha$ ゲルの形成」と題して、C16MP-Arg と水からなる二成分系の相挙動を詳細に検討した。C16MP に対して、中和剤として無機塩である水酸化カリウム(KOH)と有機塩であるアルギニン(Arg)を用い、C16MP/水二成分混合物を調製した結果、C16MP-K では水和結晶が析出したのに対し、C16MP-Arg ではゲル状態を維持していた。このサンプルを小角・広角 X 線散乱(SWAXS)測定で解析したところ、 $\alpha$ ゲルの形成を確認した。

そこで、C16MP-Arg と水を任意の濃度で混合し、温度-濃度相図を作成した。その結果、C16MP-Arg/水系では幅広い温度-濃度領域で安定な $\alpha$ ゲルを形成することが明らかとなった。さらに、C16MP-Arg 粉末と水を 25°C で共存させ、一定時間静置すると、その混合物は自発的に膨潤し、 $\alpha$ ゲルを形成することがわかった。つまり、C16MP-Arg はゲル-液晶相転移温度以下の 25°C において、熱力学的に安定な $\alpha$ ゲルが形成可能であることが示唆された。

第三章では、「ヘキサデシルリン酸アルギニン塩/水が形成する $\alpha$ ゲル系内に含まれる水の挙動」と題して、C16MP-Arg 系で形成する $\alpha$ ゲル系内に存在する水の物性評価を行った。

SWAXS 測定により、 $\alpha$ ゲル中の水量が多くなるにつれて、長軸方向のくり返し構造長は増大することがわかった。また、DSC 測定から 0°C 付近の水の融解エンタルピーを解析したところ、水量 20 wt% 以下では吸熱ピークが検出されなくなった。以上の結果より、水量依存的に $\alpha$ 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。

さらに、水分子の運動性を評価するために、 $^1\text{H-NMR}$  測定によりスピン-スピン緩和時間( $T_2$ )を解析した。その結果、 $\alpha$ ゲル系内のプロトンの運動性は、温度および水量依存的に 3 種類に分類できることがわかった。最も小さい  $T_2$  を持つプロトンは、主に C16MP-Arg のアルキル鎖由来であり、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、低温においては、C16MP-Arg 親水基近傍の結合水として振る舞うが、このプロトンも温度上昇および水量増加に伴い、その運動性が増加した。これら運動性の変化は、水量が増えるにつれて、 $\alpha$ ゲルのラメラ二分子膜間に存在する水、および $\alpha$ ゲルドメインの隙間に存在する水が増加したためと考察した。

第四章では、「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 $\alpha$ ゲルの構造・物性評価」と題して、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 $\alpha$ ゲルの構造と物性を評価した。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 $\alpha$ ゲルを構築することが明らかとなった。混合モル比が 1:1 のときに形成された $\alpha$ ゲルは、ラメラ面間隔が極大値となり、かつレオロジー測定における貯蔵弾

性率は極小値をとることを明らかにした。

以上のように、本論文では C16MP-Arg/水系の  $\alpha$  ゲル形成能、そこに含まれる水の挙動解析、さらには第三成分として高級アルコールを混合した際の挙動変化が検討された。 $\alpha$  ゲルは様々な産業において汎用されている基剤であることから、本研究を通じて得られた知見は、学術的のみならず産業的な観点でも有益になるものであり、 $\alpha$  ゲルの形成機構と物性に関する理解の一助になることが期待される。よって、本論文は、博士（工学）の学位論文として十分に価値のあるものと認める。