

# 学位論文

長鎖アルキルアミドアミン乳酸塩／高級アルコール／水  
混合系が形成する  $\alpha$  ゲル構造の解明と制御

2021 年 3 月

齋藤 隆儀

## 本論文の目次

<b>1. 序論</b>	
1.1. 界面活性剤とは	1
1.2. 界面活性剤の分類	2
1.3. 界面活性剤が形成する分子集合体	3
1.4. $\alpha$ ゲルとは	4
1.5. ヘアコンディショナーとは	6
1.6. 本論文の目的	7
1.7. 本論文の構成	8
1.8. 参考文献	10
<b>2. <u>長鎖アルキルアミドアミン乳酸塩／高級アルコール／水混合系が形成する</u></b>	
	<u>ゲル構造の解明</u>
2.1. 緒言	12
2.2. 実験方法	14
2.2.1. 試薬	
2.2.2. 調製方法	
2.2.3. 偏光顕微鏡観察	
2.2.4. 示差走査熱量 (DSC) 測定	
2.2.5. 小角 X 線散乱 (SAXS) / 広角 X 線散乱(WAXS)測定	
2.2.6. 粘度測定	
2.3. 結果と考察	16
2.3.1. 目視観察結果	
2.3.2. 偏光顕微鏡観察結果	
2.3.3. DSC 測定結果	
2.3.4. SAXS/WAXS 測定結果	
2.3.5. 粘度測定結果	
2.4. 結言	30
2.5. 参考文献	32
<b>3. <u><math>\alpha</math> ゲル水希釈系の粘度挙動を支配する因子の解明と制御</u></b>	
3.1. 緒言	34
3.2. 実験方法	36

## 本論文の目次

3.2.1.	試薬	
3.2.2.	調製方法	
3.2.3.	共焦点レーザー顕微鏡 (CLSM) 観察	
3.2.4.	粒度分布測定	
3.2.5.	示差走査熱量 (DSC) 測定	
3.2.6.	せん断速度変化にともなう粘度測定	
3.3.	結果と考察	38
3.3.1.	塗布時の使用性能評価結果	
3.3.2.	粘度測定結果	
3.3.3.	共焦点レーザー顕微鏡観察結果	
3.3.4.	粒度分布測定結果	
3.3.5.	$\alpha$ ゲルドメインサイズを決定する因子の解明	
3.3.6.	調製方法による $\alpha$ ゲルドメインサイズの制御	
3.4.	結言	58
3.5.	今後の展望	59
3.6.	参考文献	61
4.	<u>長鎖アルキルアミドアミン乳酸塩／高級アルコール／水混合系が形成する</u>	
	<u><math>\alpha</math> ゲルの熱力学的安定性</u>	
4.1.	緒言	63
4.2.	実験方法	65
4.2.1.	試薬	
4.2.2.	調製方法	
4.2.3.	粒度分布測定	
4.2.4.	示差走査熱量 (DSC) 測定	
4.2.5.	せん断速度変化にともなう粘度測定	
4.2.6.	SAXS／WAXS 測定	
4.3.	結果と考察	66
4.3.1.	アニーリング処理回数の検討	
4.3.2.	DSC 測定結果	
4.3.3.	SAXS／WAXS 測定結果	
4.3.4.	粘度測定結果	

## 本論文の目次

4.3.5. 水 5 倍希釈後における $\alpha$ ゲルの挙動	
4.4. 結言-----	78
4.5. 参考文献-----	79
5. <u>総括</u> -----	80

### 研究業績

### 謝辞

## 第一章 序論

### 1.1. 界面活性剤とは

Fig. 1-1 に示すように一分子内に水に馴染みやすい親水基と、水に馴染まず油に馴染みやすい親油基[疎水基]をもつ物質は両親媒性物質と呼ばれる。

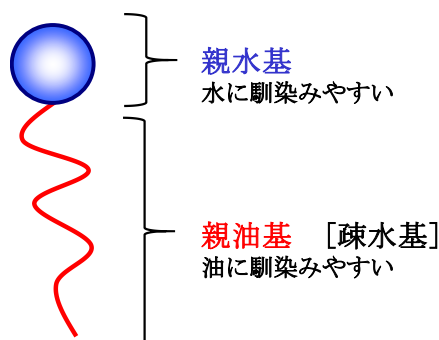


Fig. 1-1 両親媒性分子のイメージ図

両親媒性物質の中でも、表面または界面に吸着して、少量の添加でそれらの性質を著しく変化させる特徴をもつ物質が界面活性剤である<sup>1,2)</sup>。界面の性質を変化させる代表的な例として、水の表面自由エネルギー（表面張力）の低下があげられる。水溶液中に添加された界面活性剤は、以下に示すような挙動をとることにより表面張力を低下させていることが知られている（Fig. 1-2）<sup>1)</sup>。

- ① 界面活性剤が表面に優先的に吸着することで、表面張力が低下する
- ② 表面過剰量が濃度に依存せずに一定になる（黄色点）
- ③ バルク中のモノマー濃度の上昇に伴うバルクのケミカルポテンシャルの上昇が、表面張力の低下を促進させる。
- ④ モノマー溶解が飽和に達した後、分子集合体であるミセルを形成し始める(水色点)。ミセルを形成し始める濃度を臨界ミセル濃度(cmc)、cmc における表面張力のことを最低到達表面張力 ( $\gamma_{cmc}$ ) と呼ぶ。
- ⑤ cmc 以上の領域で界面活性剤濃度を高めていくと、増えたモノマーはすべてミセルを形成する。ミセルは微小な相分離状態と捉えることができ、ミセルはバルクに影響を与えず、モノマー濃度も一定に保たれるため、表面張力は一定となる。

このように界面活性剤は、気/液界面や固/液界面、液/液界面などに吸着することで、隣り合う混ざり合わない2つの相間の自由エネルギーを低下させる。即ち、2つの相を馴染

# 第一章 序論

みやすくすることで、起泡や粒子分散、油の乳化など様々な機能を発現する。衣料用洗剤や柔軟剤、シャンプー、ヘアコンディショナーなどのトイレタリー分野では、このような機能を活用した製品が数多く存在し、界面活性剤は我々の日常生活において極めて重要な役割を担っていると言える。

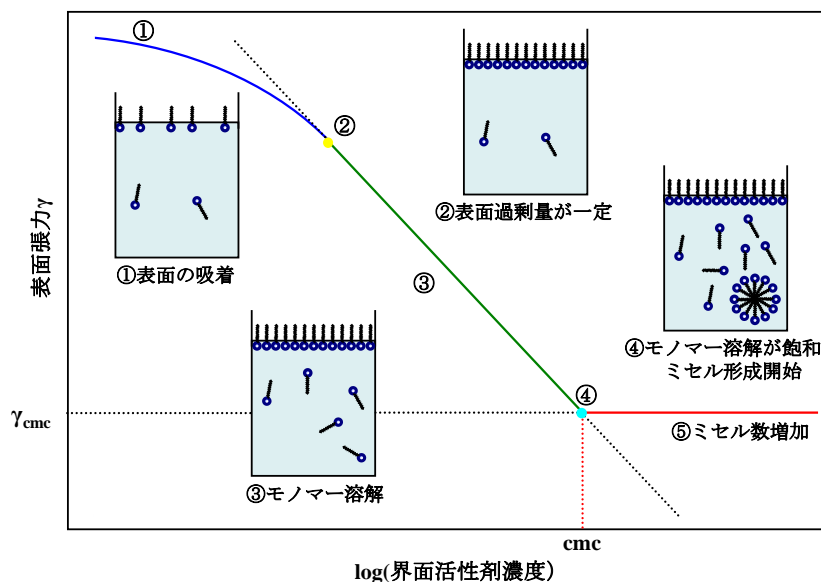


Fig. 1-2 界面活性剤による表面張力低下機構

## 1.2. 界面活性剤の分類

界面活性剤の種類は非常に多く、その分類は主に親水基の性質によって分けられている。親水基の部分が一対で構成されており、水中で一対解離するものをイオン性界面活性剤、極性を有する有機構造で構成され解離しないものを非イオン性界面活性剤と呼び、さらにイオン性界面活性剤はアニオン界面活性剤、カチオン界面活性剤、そして両性界面活性剤に分類される<sup>3)</sup>。

ここで、トイレタリー業界における各種界面活性剤の応用について記す。アニオン界面活性剤は、最も古くから使われてきた界面活性剤であり、現在においても界面活性剤生産量の過半を占めている。幅広い分野に応用されているが、その代表的なものとして、衣料用洗剤やシャンプー、ボディソープといった洗剤の主剤として用いられている。カチオン界面活性剤は、殺菌性・吸着性が高いといった特徴がある。その殺菌性を利用した殺菌剤や吸着性を利用したヘアコンディショナーや柔軟剤製品に応用されている。両性界面活性剤はアルカリ性ではアニオン性、酸性ではカチオン性を示し、主に増泡目的でアニオン界面活性剤の補助界面活性剤として用いられる。非イオン性界面活性剤は洗浄性向上などの目的でアニオン界面活性剤の補助界面活性剤として用いられる。

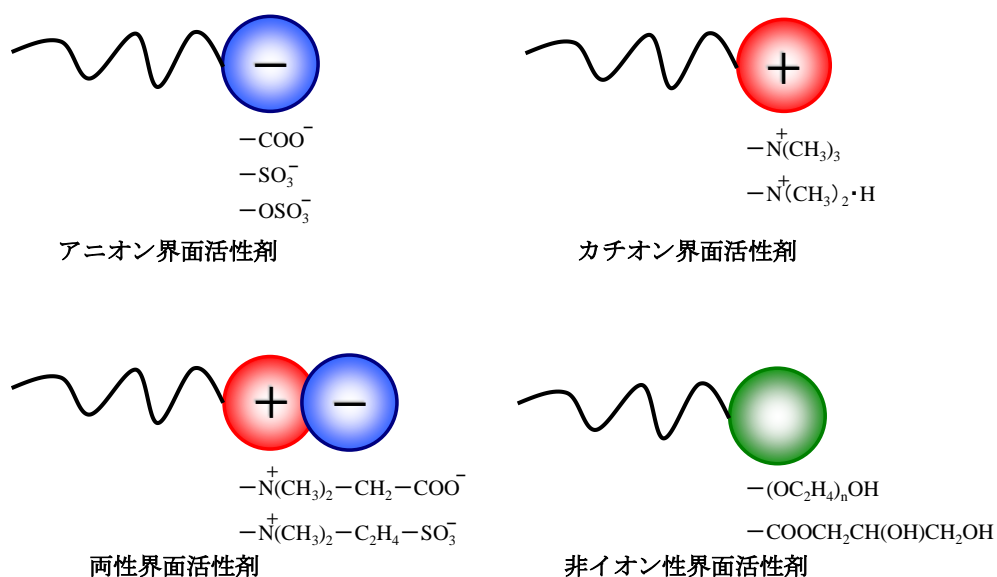


Fig. 1-3 親水基の違いによる界面活性剤の分類

### 1.3. 界面活性剤が形成する分子集合体

Fig. 1-1 で記したように一般的な界面活性剤水溶液では、cmc 以上の濃度で分子集合体であるミセルが形成される。そして、界面活性剤濃度が増加するとバルク水相の割合が減少し、自己組織体が水相を取り込んだリオトロピック液晶が形成する。界面活性剤の親水基と疎水基のバランスや濃度に応じて Fig. 1-4 に示すようなヘキサゴナル液晶やラメラ液晶などの様々な液晶相を形成する。これらの自己組織体はそれぞれ特徴的な物理的特性を有し、トイレタリー製品ではそれを利用して、使い心地の制御や製品の安定性の確保を行っている例も多い。このことから、工業的視点からも界面活性剤の組織構造は極めて重要な研究対象となっている。

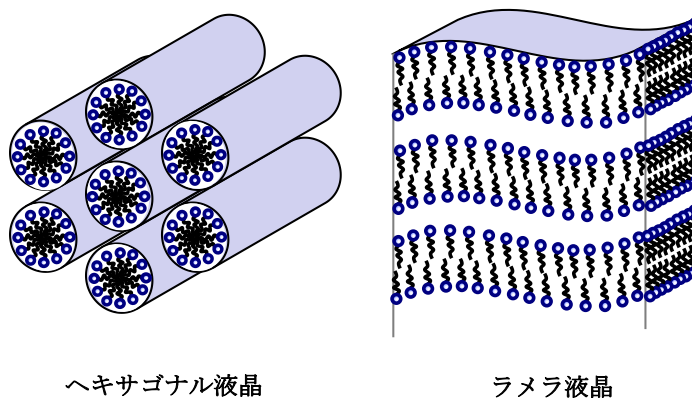


Fig. 1-4 界面活性剤が形成する代表的な液晶相

1.4.  $\alpha$ ゲルとは

Fig. 1-5 に平衡系における界面活性剤の代表的な温度 vs 濃度相図を示す<sup>4)</sup>。

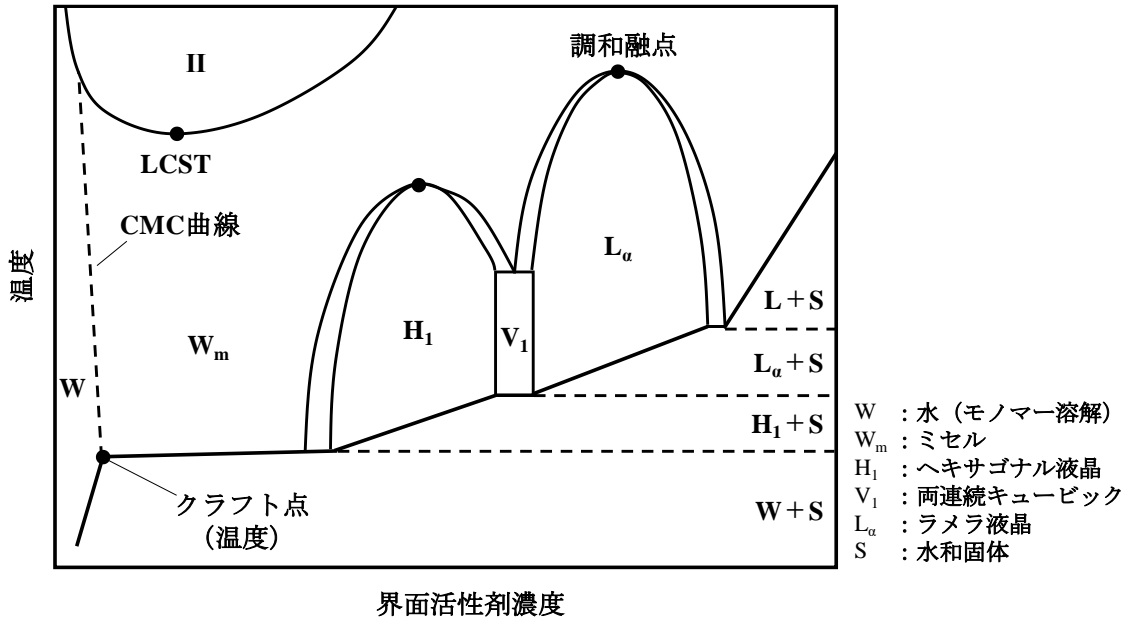


Fig. 1-5 代表的な界面活性剤の温度 vs 濃度相図

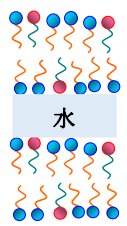
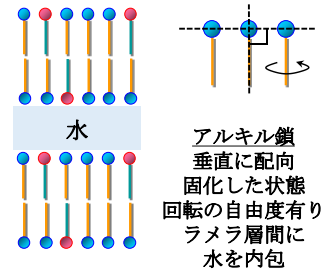
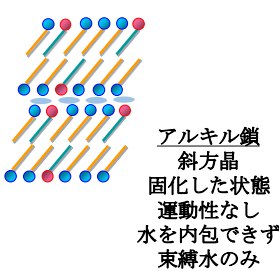
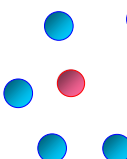
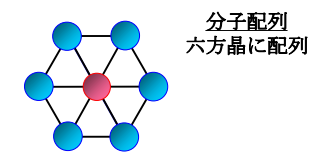
界面活性剤の水和物が溶解することで、水への溶解性が著しく向上する温度（クラフト点）以上では、ミセル相やヘキサゴナル液晶、ラメラ液晶などの分子集合体を形成する。一方で、クラフト点よりも低い温度にすると、界面活性剤が結晶として析出した水和固体（ $\gamma$ 結晶）と水の二相に分離する。 $\alpha$ ゲルは、クラフト点以上からクラフト点よりも低い温度に変化させた時に、 $\gamma$ 結晶が形成していく過程で見られる準安定状態であると考えられてきた。つまり、熱力学的に準安定相である $\alpha$ ゲルは、時間経過にともない、いずれは $\gamma$ 結晶に転移するというのが一般的な見解である。Table1-1 にラメラ液晶、 $\alpha$ ゲル、 $\gamma$ 結晶の構造上の違いを記す。 $\alpha$ ゲルはラメラ液晶と同様にラメラ構造（層状構造）をとっているが、アルキル鎖の状態とその分子配列に違いがある。ラメラ液晶はアルキル鎖が溶融した状態であるため、その運動性は高い状態にある。そのため、分子配列は規則性を持たず、その高い運動性により水を内包することが可能になる。一方で、 $\alpha$ ゲルや $\gamma$ 結晶はアルキル鎖が固化した状態である。しかし $\gamma$ 結晶とは異なり、 $\alpha$ ゲルはラメラ層の面に対して分子が垂直に配向した状態をとることで、分子間距離は一定となる最密充填構造（六方晶）に配列している。また、結晶化し分子の運動性を完全に失っている $\gamma$ 結晶は束縛水以外の水をすべて排出してしまうが、 $\alpha$ ゲルは分子の回転の自由度を保持することで、液晶と同様にラメラ層間に水を抱え込むこ



第一章  
序論

とを可能にしている<sup>5-13</sup>)。つまり、ラメラ液晶は界面活性剤水溶液であるが、 $\alpha$ ゲルは固体相、 $\gamma$ 結晶相は水を抱え込めないが、 $\alpha$ ゲル相は多量の水を抱え込むことができるといったように形状は似ていてもその特性は一線を画す。つまり、 $\alpha$ ゲルの二分子膜は結晶のような硬い膜を持っているにも関わらず、液晶のようにラメラ層間に多量の水を抱え込むことができる大変興味深い構造体であると言える。

Table 1-1 ラメラ液晶、 $\alpha$ ゲル、 $\gamma$ 結晶の違い

	>クラフト点 ラメラ液晶	<クラフト点 $\alpha$ ゲル	<クラフト点 $\gamma$ 結晶 (水和結晶)
熱力学的 安定性	安定相 [平衡]	準安定相 [非平衡]	安定相 [平衡]
構造	 <p>水</p> <p>アルキル鎖 溶解した状態 運動性あり</p> <p>ラメラ層間に 水を内包</p>	 <p>水</p> <p>アルキル鎖 垂直に配向 固化した状態 回転の自由度有り</p> <p>ラメラ層間に 水を内包</p>	 <p>アルキル鎖 斜方晶 固化した状態 運動性なし</p> <p>水を内包できず 束縛水のみ</p>
	 <p>分子配列 運動性が 高いため 規則的配列なし</p>	 <p>分子配列 六方晶に配列</p>	

多量の水を抱え込む $\alpha$ ゲルは、少量の基剤で高粘度化するため製剤化しやすく、その使用感はべたつかず、滑らかな瑞々しい感触を付与することから、スキนครリームやヘアコンディショナー製剤など化粧品分野に古くから応用されている。

先に述べたように、 $\alpha$ ゲルは熱力学的に準安定状態であるため、いずれ $\gamma$ 結晶に転移するというのが一般的な見解である。しかしながら、2018年に田中らはモノヘキサデシルリン酸アルギニン塩/水系において、自発的に $\alpha$ ゲルが形成することを報告したことから、熱力学的に安定な $\alpha$ ゲルも存在することが明らかになっている<sup>14</sup>)。このことから近年、 $\alpha$ ゲルの構造や物性、およびその定義を学術的観点から見直す機運が高まっている。

### 1.5. ヘアコンディショナーとは

ヘアコンディショナーとはシャンプー後に絡んでしまった毛髪を滑らかに仕上げるためのヘアケア製品である。ヘアコンディショナーの一般的な使用法は、シャンプーが濯がれた後の濡れた毛髪に塗布され、髪全体に馴染ませた後、温水で濯がれる。

Fig. 1-6 に代表的なヘアコンディショナーの主な成分と調製方法を記す<sup>11-12)</sup>。傷んだ毛髪の表面にはスルホ基が多く存在することから、ヘアコンディショナーには静電引力により効率よく吸着・残留させるためにカチオン界面活性剤が用いられている<sup>15)</sup>。また、カチオン界面活性剤/高級アルコール/水混合系が形成する  $\alpha$  ゲル構造は、塗布時に滑らかな感触を付与することができる。ヘアコンディショナーの代表的な調製方法として、1~3 wt% のカチオン界面活性剤と 3~8 wt% の高級アルコールを 60~90 °C で熔融混合したものを油相とし、50~80 °C に温めた水相に添加し乳化した後、冷却していくことでクリーム状の製剤が得られる。使用感の向上のためにシリコンやエステル油などの油剤も添加されるが、ヘアコンディショナーの基本構造はカチオン界面活性剤/高級アルコール/水混合系が形成する  $\alpha$  ゲルである。

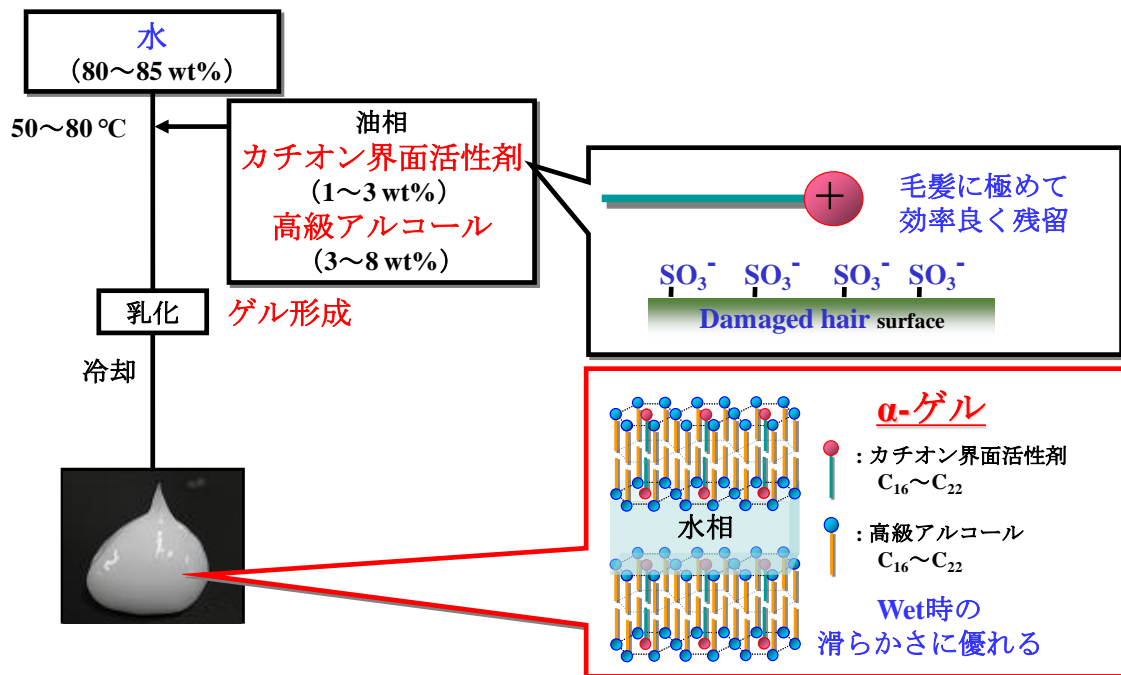


Fig. 1-6 ヘアコンディショナーの主成分と調製方法の一例

## 1.6. 本論文の目的

先に述べたように、 $\alpha$ ゲルの構造・物性、およびその定義を見直す機運が高まっていることから、本研究においてはヘアコンディショナー製品に応用されているカチオン界面活性剤／高級アルコール／水混合系が形成する  $\alpha$  ゲル構造の学術的知見を獲得することを1つの目的にしている。さらに本研究では、ヘアコンディショナー製剤における2つの課題に着目した。1つ目はカチオン界面活性剤の環境への影響である。カチオン界面活性剤は先に記したように優れた殺菌性及び吸着性能を持つのが特徴であるが、この性質を有することで、ヘアコンディショナーが使用され、排水された先に生息する水棲生物にまで影響を及ぼす懸念がある。ヘアコンディショナーに用いることができるカチオン界面活性剤の中で、水棲生物に対する毒性が最も低いカチオン界面活性剤は長鎖アルキルアミドアミン *N*-[3-(Dimethylamino)propyl] docosanamide (以後 APA-22, Fig.1-7) を乳酸で中和した APA-22 乳酸塩であることが報告されている<sup>16)</sup>。つまり、APA-22 乳酸塩を用いることで環境調和型ヘアコンディショナーの実現が期待される。しかし、この基剤は他のカチオン界面活性剤に比べて、ヘアコンディショナーに用いられた実績が非常に少なく、この基剤が形成する  $\alpha$  ゲル構造に関する学術的知見はほとんど得られていない。2つ目の課題は、ヘアコンディショナーの使用感や製品の保存安定性と  $\alpha$  ゲルの構造や物性との関係について十分に明らかになっていない点である。ヘアコンディショナーの製品開発において、その製品の使用感を制御することや、経時変化に対して安定な製剤を設計することは極めて重要になる。それらと深く関わっているのが  $\alpha$  ゲル構造であることは経験的には理解されているが、使用感・保存安定性と  $\alpha$  ゲルの構造や物性の関係を理解するための学術的知見は十分に得られていない。以上2つの課題を背景に、本研究では環境調和型カチオン界面活性剤 APA-22 乳酸塩／高級アルコール／水混合系が形成するゲル構造の理解、およびそのゲル構造や物性とヘアコンディショナーとしての使用感・保存安定性との相関を明らかにすることを2つ目の目的にしている。本検討で得られる知見は、環境調和型ヘアコンディショナーの開発や今後の  $\alpha$  ゲル製剤の更なる発展に役立つ知見となることが期待される。

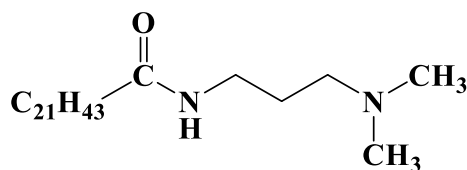


Fig. 1-7 *N*-[3-(Dimethylamino)propyl]docosanamide (APA-22)

## 1.7. 本論文の構成

本論文は全 5 章で構成されている。

第一章序論では本論文の背景や目的について記した。

第二章では、APA-22 乳酸塩を用いて調製されるゲル構造の知見を得るために、APA-22 乳酸塩／高級アルコール／水混合系が形成するゲル構造を解析した結果について記した。高級アルコールには、ヘアコンディショナー製品に汎用的に用いられている 1-オクタデカノール (C18OH) を用いた。水の濃度を 90 wt%、APA-22 乳酸塩と C18OH の総量を 10 wt%に固定し、APA-22 乳酸塩 : C18OH の混合モル比を変化させた 8 種類のゲルサンプルの構造解析を行った。目視観察、偏光顕微鏡観察、示差走査熱量 (DSC) 測定および小角 X 線散乱 (SAXS) / 広角 X 線散乱 (WAXS) 測定の結果、混合モル比 1 : 3~1 : 5 において  $\alpha$  ゲル構造の形成が確認された。この  $\alpha$  ゲル構造を詳細に解析した結果、 $\alpha$  ゲル構造中のラメラ層間に取り込まれず、 $\alpha$  ゲル構造外にも水 (外水相) が存在していることが確認された。以上の結果から、本系で形成が確認された  $\alpha$  ゲルは、 $\alpha$  ゲル相と水相の 2 相領域であることが明らかになり、 $\alpha$  ゲル相が形成する三次元ネットワークの間に外水相が存在することで見かけ上、均一相領域のように見えるクリーム状のゲルを形成していることが確認された。以後、この状態を  $\alpha$  ゲルとして記載する。

第三章ではヘアコンディショナーの塗布時の使用感と  $\alpha$  ゲルの構造や物性の関係を明らかにするために、 $\alpha$  ゲル水希釈系の粘度挙動を支配する因子の解明とその制御方法について検討した結果を記した。 $\alpha$  ゲルの形成が確認された 1 : 3~1 : 5 のサンプルにおいて、ヘアコンディショナーとしての使用感を比較した結果、ヘアコンディショナーを毛髪に塗布しているときの感触は、C18OH の配合量が少なくなるほど、「こってりとした重い感触」になることが確認された。この使用感の違いが  $\alpha$  ゲル構造内のどのような構造・物性に依存しているのかを明らかにするために、更なるゲル構造の解析を実施した。ヘアコンディショナーは毛髪が濡れた状態で使用されるため、塗布時における  $\alpha$  ゲルは水で希釈されていることになる。そこで、 $\alpha$  ゲルを水で 5 倍に希釈した後の溶液挙動を確認した結果、C18OH の混合割合が少なくなるほど、水希釈後の粘度は高くなり、使用感との高い相関性が認められた。この粘度挙動の違いを詳細に解析した結果、 $\alpha$  ゲルドメインのサイズが大きく形状が歪なほど、水希釈後の粘度が高くなることが認められたことから、塗布時の使用感を支配する因子は  $\alpha$  ゲル水希釈後の粘度であり、 $\alpha$  ゲル構造内の  $\alpha$  ゲルドメインサイズ・形状がその粘度を決定づけていることが明らかになった。 $\alpha$  ゲルドメインの形成機構を詳細に解析・議論してきた結果、 $\alpha$  ゲルドメインの形成過程は油脂の結晶成長として捉えられることを明らかにした。その  $\alpha$  ゲルドメインサイズは  $\alpha$  ゲル調製時の冷却速度と攪拌力を調整することによっても制御

## 第一章 序論

可能であることも併せて見出した。また、混合モル比を変化させた時の希釈粘度の変化および  $\alpha$  ゲルドメインサイズの変化の挙動は、他のカチオン界面活性剤を用いて調製された  $\alpha$  ゲルに関しても同様の傾向が確認されたことから、本章で得られた知見は、他の系で調製される  $\alpha$  ゲルの形成と構造、物性を理解するために活用することが可能な学術的知見になることが期待される。

第四章では製剤の熱力学的安定性を理解するために、アニーリング処理後のゲル構造を解析した結果について論じた。先に述べたように  $\alpha$  ゲルは準安定相であり、いずれは熱力学的安定相である  $\gamma$  結晶に転移すると言われている。そのため、ヘアコンディショナーの製品開発において製品の保存安定性を理解することは極めて重要になることから、 $\alpha$  ゲルの熱力学的安定性の理解に努めた。 $\alpha$  ゲルは数年間安定に存在するものも多く、この知見を得るためには多大な時間を要するといった課題がある。そこで、特定の温度範囲において降温と昇温を繰り返すことで、準安定相を安定相に加速的に転移させるアニーリング処理に着目した。混合モル比 1:3~1:5 で調製される  $\alpha$  ゲルは、アニーリング後も  $\alpha$  ゲル相の存在が確認されたことから、熱力学的に安定な  $\alpha$  ゲル相の存在を示唆する大変興味深い結果が得られた。また、アニーリング後も外水相の存在が確認されたことから、本系で用いた  $\alpha$  ゲルは、 $\alpha$  ゲル相+水相の二相領域が熱力学的に安定な相状態であることが確認された。さらに、アニーリング処理後の  $\alpha$  ゲルドメインは大きく成長していたことから、 $\alpha$  ゲルドメインが大きい状態のほうが熱力学的には安定であることが示唆された。また、他のカチオン界面活性剤/高級アルコール/水系においても安定な  $\alpha$  ゲル相の形成が示唆されたことから、安定な  $\alpha$  ゲル相の形成要件に関して論じた。

第五章では第二章から第四章までの結果を踏まえ、ヘアコンディショナーの使用感や安定性の観点も含めて、APA-22 乳酸塩/C18OH/水混合系が形成する  $\alpha$  ゲル構造の解明結果とその制御方法について、本論文の総括として論じた。

### 1. 8. 参考文献

- 1) ミルトン J. ローゼン, “界面活性剤と界面現象”, フレグランスジャーナル社(1995)
- 2) (社) 日本油化学会編, “界面と界面活性剤－基礎から応用まで－”, (社) 日本油化学会 (2005)
- 3) 界面活性剤評価・試験法編集委員会 “界面活性剤評価・試験法”, (社) 日本油化学会 (2002)
- 4) (社) 日本油化学会編, “油化学便覧 脂質・界面活性剤”, 丸善(2001)
- 5) Krog, N.; Kare, L. Phase Behavior and Rheological Properties of Aqueous Systems of Industrial Distilled Monoglycerides. *Chem. Phys. Lipids* **2**, 129-143 (1968)
- 6) Fukushima, S.; Yamaguchi, M. A Phase Diagram of the Cetostearyl Alcohol-Polyethoxyoleylether-Water Ternary Systems. *Yakugaku Zasshi* **101**, 1010-1015 (1981) .
- 7) Yamaguchi, M.; Noda, A. A Formation of the Complexes in the Ternary System Composed of 1-Hexadecanol, Octadecyltrimethylammonium Chloride and Water. *J. Chem. Soc. Jpn.* **1989**, 1632-1638 (1987)
- 8) Yamaguchi, M.; Noda, A. A Structures of the Associates Formed in the Ternary System Composed of 1-Hexadecanol, Octadecyltrimethylammonium Chloride and Water. *J. Chem. Soc. Jpn.* **1989**, 26-32 (1989)
- 9) Cassin, G.; Costa, C.D.; Duynhoven. J.P.M.V.; Agterof, W.G.M. Investigation of the Gel to Coagel Phase Transition in Monoglyceride – Water Systems. *Langmuir* **14**, 5757-5763 (1998) .
- 10) Duynhoven, J.P.M.V.; Broekmann, I.; Sein, A.; Kempen, G.M.P.V. Goudappel, G.J.W.; Veeman, W.S.; Microstructural Investigation of Monoglyceride – Water Coagel Systems by NMR and CryoSEM. *J. Colloid Interface Sci.* **285**, 703-710 (2005) .
- 11) Iwata, T.; Aramaki, K. Effect of the Behenyl Trimethyl Ammonium Counterion on the Lamellar Gel Property. *IFSCC Magazine* **4**, 249-254 (2013)
- 12) Iwata, T. Overview of Lamellar Gel Network. *Acc. Mater. Surf. Res.* **1**, 99-129 (2016)
- 13) Tanaka, K.; Hirai, Y; Suzuki T.; Akamatsu, M.; Sakai, K.; Sakai, H. Characterizing Water Behavior in  $\alpha$ -Gel ( $\alpha$ -Type Hydrated Crystal) Formed from Monohehexadecyl Phosphate and L-Arginine. *J. Oleo Sci.* **68**, 225-231 (2019)
- 14) Tanaka, K.; Hirai, Y; Suzuki T.; Sakai, K.; Sakai, H. Phase Diagram of Monohehexadecyl Phosphate Neutralized by L-Arginine  $\alpha$ -Gel Formation Ability. *J. Oleo Sci.* **67**, 851-857 (2018)
- 15) Harusawa, F.; Kato, T.; Tanaka, M. The Sorption of Surfactants by Human Hair and Textile Fibers and the Kinetic Frictional Coefficient of Human Hair. *J. Soc. Cosmet. Chem.* **15**, 225-232 (1981)

第一章  
序論

- 16) Yamane, T.; Toyo, T.; Inoue, K.; Sakai, T.; Kaneko, Y.; Nishiyama, N. Aquatic Toxicity and Biodegradability of Advanced Cationic Surfactant APA-22 Compatible with the Aquatic Environment. *J. Oleo Sci.* **57**, 529-538 (2008)

## 第二章 長鎖アルキルアミドアミン乳酸塩／高級アルコール／水混合系 が形成するゲル構造の解明

### 2.1. 緒言

ヘアコンディショナーは、シャンプー後の毛髪の絡みを取り除き滑らかに仕上げるものであり、傷んだ毛髪ほどシャンプー後の絡まりが多くなることから、傷んだ毛髪に対して効果のあるヘアコンディショナーが求められる。ヘアカラーやパーマなどの化学処理によって傷んだ毛髪の表面はスルホ基が露出し負に帯電していることから、ヘアコンディショナーにはこの毛髪表面に効率よく吸着し、滑らかな感触を付与するカチオン界面活性剤が配合されている<sup>1,2)</sup>。ヘアコンディショナーに用いられている代表的なカチオン界面活性剤として、Octadecyl-*N,N,N*-trimethylammonium saltやDocosyl-*N,N,N*-trimethylammonium saltなどのアルキル四級アンモニウム塩が世界的に用いられている。また、これらカチオン界面活性剤と高級アルコール、水を混合して形成される $\alpha$ ゲルについてもすでに報告されている<sup>3-6)</sup>。これらカチオン界面活性剤は優れた吸着性能を持つのが特徴であるが、ヘアコンディショナーが使用され、排水された先に生息する水棲生物にまで影響を及ぼすことが懸念としてあげられる。2008年に山根らは、ヘアコンディショナーに用いられるカチオン界面活性剤の中でも、長鎖アルキルアミドアミンである*N*-[3-(Dimethylamino)propyl]docosanamide (以後APA-22) 乳酸塩は、優れた生分解性と最も低い水棲生物毒性を示すことを報告した<sup>7)</sup>。このことから、APA-22乳酸塩を用いることで環境調和型のヘアコンディショナーの実現が期待されている。APA-22乳酸塩に関する報告として、2010年にMinguetらはAPA-22中和酸塩を用いて調製されるヘアコンディショナーの使用感について報告している<sup>8)</sup>。また、2009年に坂井らはAPA-22塩酸塩の特異的な希薄系水溶液物性に関して報告した<sup>9)</sup>。しかしながら、APA-22乳酸塩と高級アルコール、水を混合して形成される $\alpha$ ゲル構造に関する報告は未だなされていない。第一章で記したように、 $\alpha$ ゲルはヘアコンディショナーの基本構造であり、ヘアコンディショナーの使用感や製剤の保存安定性に大きな影響を与えることが経験的に理解されている。このことから、環境適合性に優れるAPA-22乳酸塩を用いたAPA-22乳酸塩／高級アルコール／水混合系が形成するゲル構造を理解することは、今後のAPA-22を用いた環境適合型ヘアコンディショナーの開発に有用な情報になることが期待される。また、特異的な水溶液物性を示すAPA-22が形成するゲル構造特性について解析することは、学術的視点からも大変興味深い。



## 第二章 長鎖アルキルアミドアミン乳酸塩／高級アルコール／水混合系 が形成するゲル構造の解明

以上のことから、本研究では APA-22 乳酸塩／高級アルコール／水混合系が形成するゲル構造の詳細な解析を行った。一般的なヘアコンディショナーに配合される基剤の観点から、高級アルコールとして 1-オクタデデカノールを選択した。山口らが、オクタデシルトリメチルアンモニウムクロリド／1-ヘキサデカノール／水混合系においてカチオン界面活性剤と高級アルコールの混合割合が  $\alpha$  ゲルの形成に影響することを報告している<sup>3,4)</sup>ことから、本章では APA-22 乳酸塩と C18OH の混合モル比がゲル構造に及ぼす影響について議論する。

第二章  
長鎖アルキルアミドアミン乳酸塩／高級アルコール／水混合系  
が形成するゲル構造の解明

## 2.2. 実験方法

### 2.2.1. 試薬

APA-22 は Kao Chemicals Europe S.L. から提供される“AMIDET® APA-22”（純度 97%以上）をそのまま用いた。高級アルコールとして 1-Octadecanol（以後 C18OH）は花王（株）から提供される KALCOL 8098（純度 98%以上）を用いた。APA-22 の中和酸として用いた L-乳酸（以後“乳酸”）は FUJIFILM Wako Chemical 社のもの（純度 85-92%）を用いた。水はイオン交換水（以後“水”）を用いた。

### 2.2.2. 調製方法

APA-22 乳酸塩／C18OH／水混合系から形成されるゲルサンプルは以下の手順に従って調製された。

ガラス容器に APA-22 と C18OH を既定の混合モル比になるように加え、85 °C で加温した後、スパチュラを用いて攪拌することで均一な透明液体を得た (A)。ビーカーに APA-22 と等モルで中和するのに必要な量の乳酸と水を混合した乳酸水溶液を加え、62 °C に加温した (B)。プロペラ攪拌棒を用いて 250 rpm で攪拌されている (B) に (A) を徐々に加え、そのまま 10 分間攪拌を続けた。その後、室温で放冷しながら、室温になるまで攪拌を続けた。得られたゲル化物は真空ポンプを用いて脱泡された後、30 °C で 2 週間保存されたものをゲルサンプルとして評価した。APA-22 乳酸塩と C18OH の総濃度を 10 wt%、水の濃度を 90 wt% に固定し、APA-22 乳酸塩と C18OH の混合モル比が 1 : 1, 1 : 2, 1 : 3, 1 : 4, 1 : 5, 1 : 6, 1 : 7, 1 : 8 になる計 8 種類のゲルサンプルを調製した。

### 2.2.3. 偏光顕微鏡観察

調製されたゲルサンプルは偏光顕微鏡を用いて 5 °C および 30 °C の条件下で観察された。偏光顕微鏡には Keyence 社製の VHX-6000 を用いた。

### 2.2.4. 示差走査熱量(DSC)測定

DSC 測定は、Hitachi 社製の DSC7000X を用いて実施された。サンプルパンには銀セルを用いて、昇温速度 0.5 °C/min、5–85 °C の温度範囲で実施した。

### 2.2.5. 小角 X 線散乱 (SAXS) & 広角 X 線散乱 (WAXS) 測定

SAXS&WAXS 測定には、AntonPaar 社製の SAXSees mc<sup>2</sup> が用いられた。装置は、Cu-K $\alpha$  X 線を使用して 40 kV および 50 mA で操作され、測定は X 線照射 1 時間、測定温度 5 °C、

第二章  
長鎖アルキルアミドアミン乳酸塩／高級アルコール／水混合系  
が形成するゲル構造の解明

30 °C、そして 85 °C の各温度で実施した。また、散乱ベクトル  $q$  の値から以下の式を用いて面間隔  $d$  を算出した<sup>3,4)</sup>。

$$d = 2\pi / q \quad (2 - 1)$$

#### 2.2.6. 粘度測定

粘度測定は、AntonPaar 社製の MCR 301 を用いて実施された。CP-50 プレートを用いて、サンプルを装置にセットし、30 °C で 3 分間静置させた後、せん断速度を 0.001 s<sup>-1</sup> から 1000 s<sup>-1</sup> まで変化させていった時の粘度を測定した。

## 2.3. 結果と考察

### 2.3.1. 目視観察結果

ゲル構造解析を進めていくにあたり、調製されたゲルサンプルの目視による観察を行った。今回得られたゲルサンプルはすべて乳白色のゲル化物であり、サンプルの厚みによって見え方が異なるため、Fig. 2-1 に示すように 500  $\mu\text{m}$  の厚みを持つ金属リングとカバーガラスを用いて、サンプルを封入したものを上から観察した。その観察結果を Fig. 2-2 に示す。

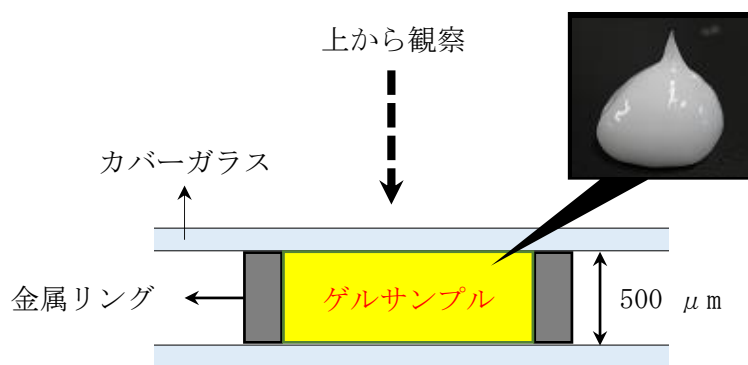


Fig. 2-1 ゲルサンプルの目視観察方法

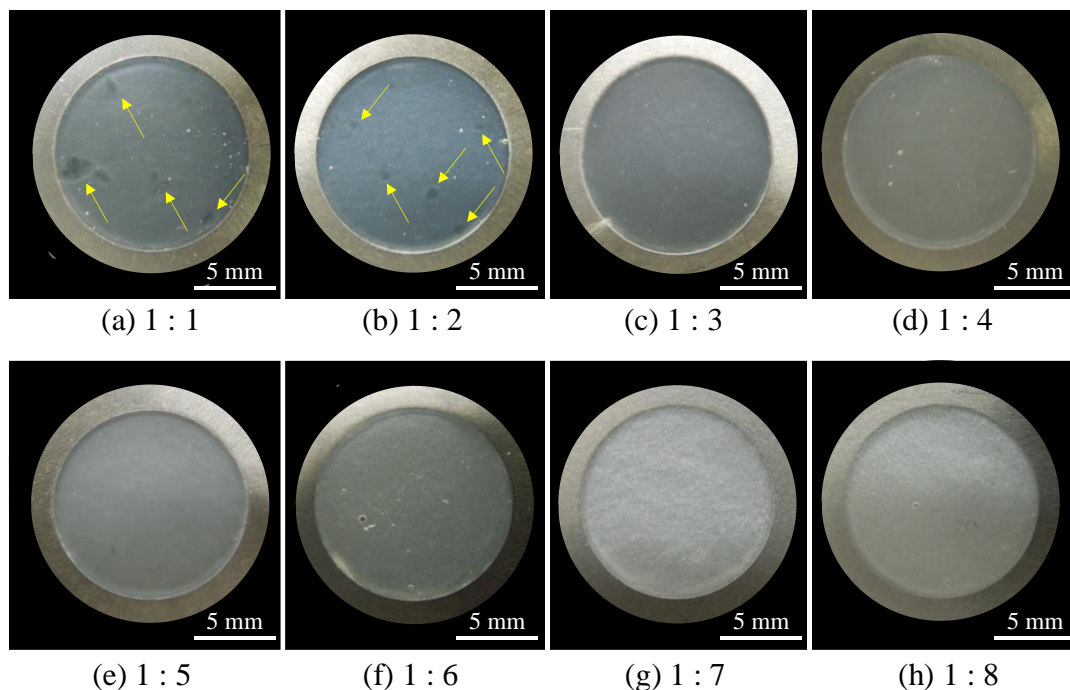


Fig. 2-2 APA-22 乳酸塩 : C18OH の各混合モル比で調製されたゲルサンプルの目視観察結果

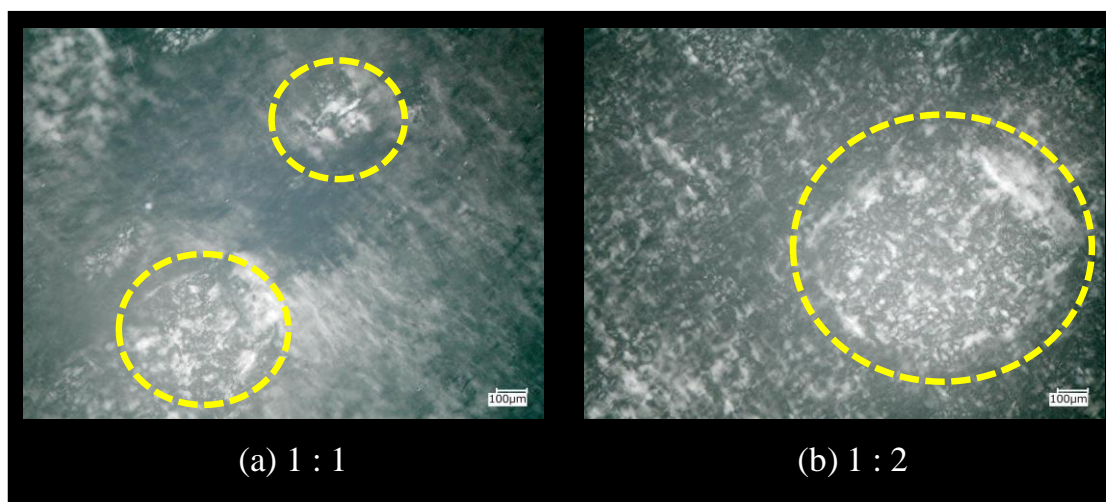
目視観察の結果から、APA-22 乳酸塩と C18OH の混合モル比が 1 : 3~1 : 8 で調製された

第二章  
長鎖アルキルアミドアミン乳酸塩／高級アルコール／水混合系  
が形成するゲル構造の解明

ゲルサンプルは、均一な乳白色のゲルを形成していることが確認された。モル比 1:3~1:8 で見られる乳白色の部分以外は脱泡しきれなかった気泡を示している。一方で、混合モル比 1:1、1:2 で調製されたゲルサンプルでは、同様の乳白色ゲルに加えて、Fig. 2-2 中の黄色矢印部分に示されるような半透明状のゲルの存在も確認された。これは、混合モル比 1:1~1:2 では異なる組成もしくは異なる構造を有する 2 種類以上のゲルが混在していることを示している。

### 2.3.2. 偏光顕微鏡観察結果

界面活性剤が形成する分子集合体の中でも分子分極率が異方性を持ち、分子集合体の対称性が低いラメラ構造やヘキサゴナル構造などは複屈折性を示すことから、偏光を照射し、偏光特性を輝度の変化として観察できる偏光顕微鏡を用いてその構造体の存在を確認することが可能である。調製されたゲルサンプル構造体を推測することを目的に、偏光顕微鏡観察を行った結果を Fig. 2-3 に示す。いずれの混合モル比においても偏光性を示したから、偏光性を示す規則的な構造体を形成していることが確認された。混合モル比 1:1 と 1:2 においては、黄色点線枠内に示されるように異なる偏光性を示す部分の存在が確認されたことから、異なる組成もしくは異なる構造を有するゲルが混在していることが確認され、これは目視観察の結果とよい一致を示した。また、1:3~1:5 の組成においては層状ラメラ構造で観察される偏光像に類似したことから、層状ラメラ構造の形成が示唆された<sup>7-9)</sup>。一方で、1:6~1:8 の組成では、層状ラメラ構造に起因するような偏光像に加えて、球状のラメラ構造に起因するような球晶状の構造体と結晶物に起因するような針状の構造体を含むことが確認された<sup>6-7)</sup>。これらのことから 1:6~1:8 の組成においては、2 種類以上の構造体が混在していることが示唆された。



第二章  
長鎖アルキルアミドアミン乳酸塩／高級アルコール／水混合系  
が形成するゲル構造の解明

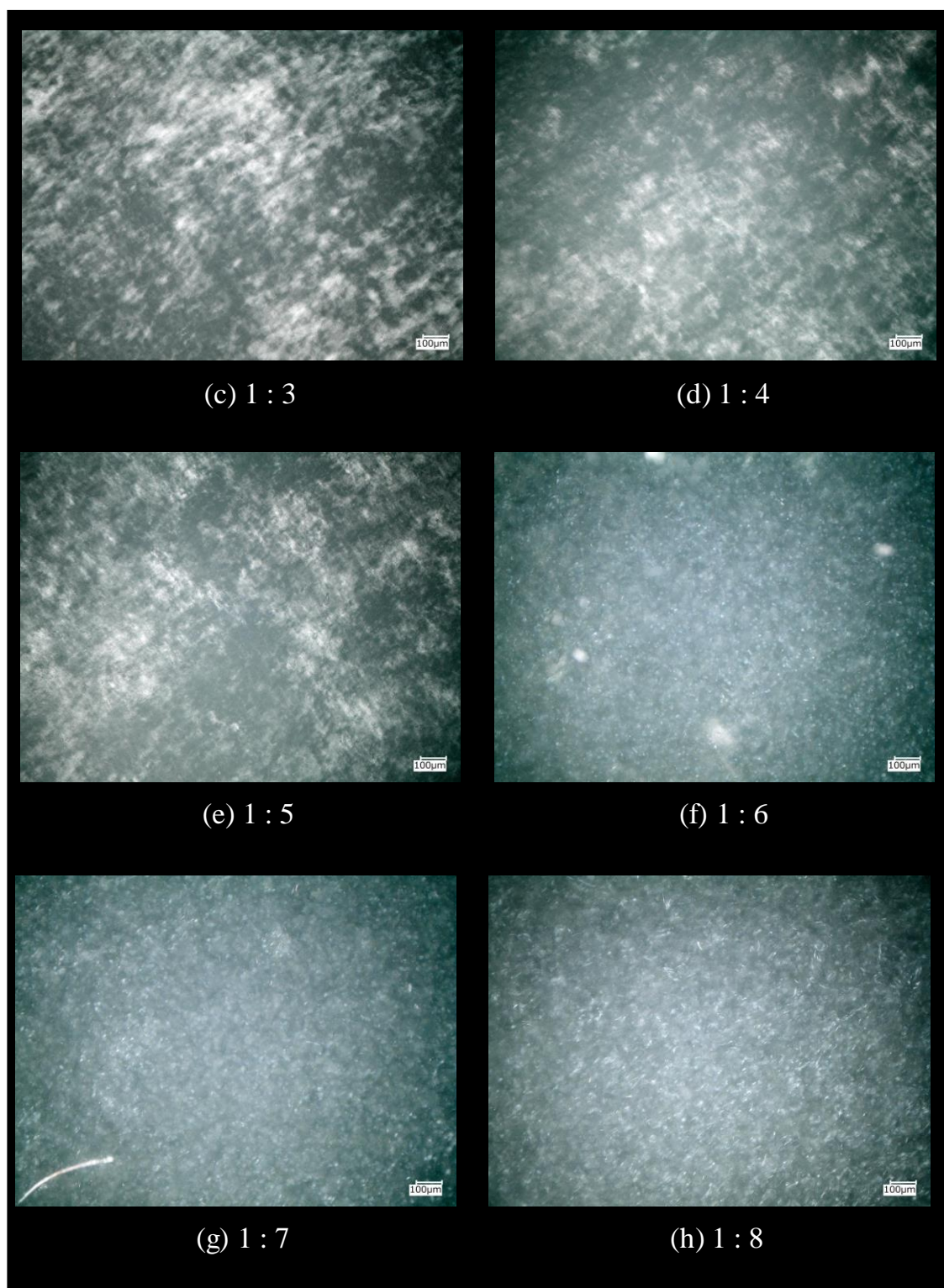
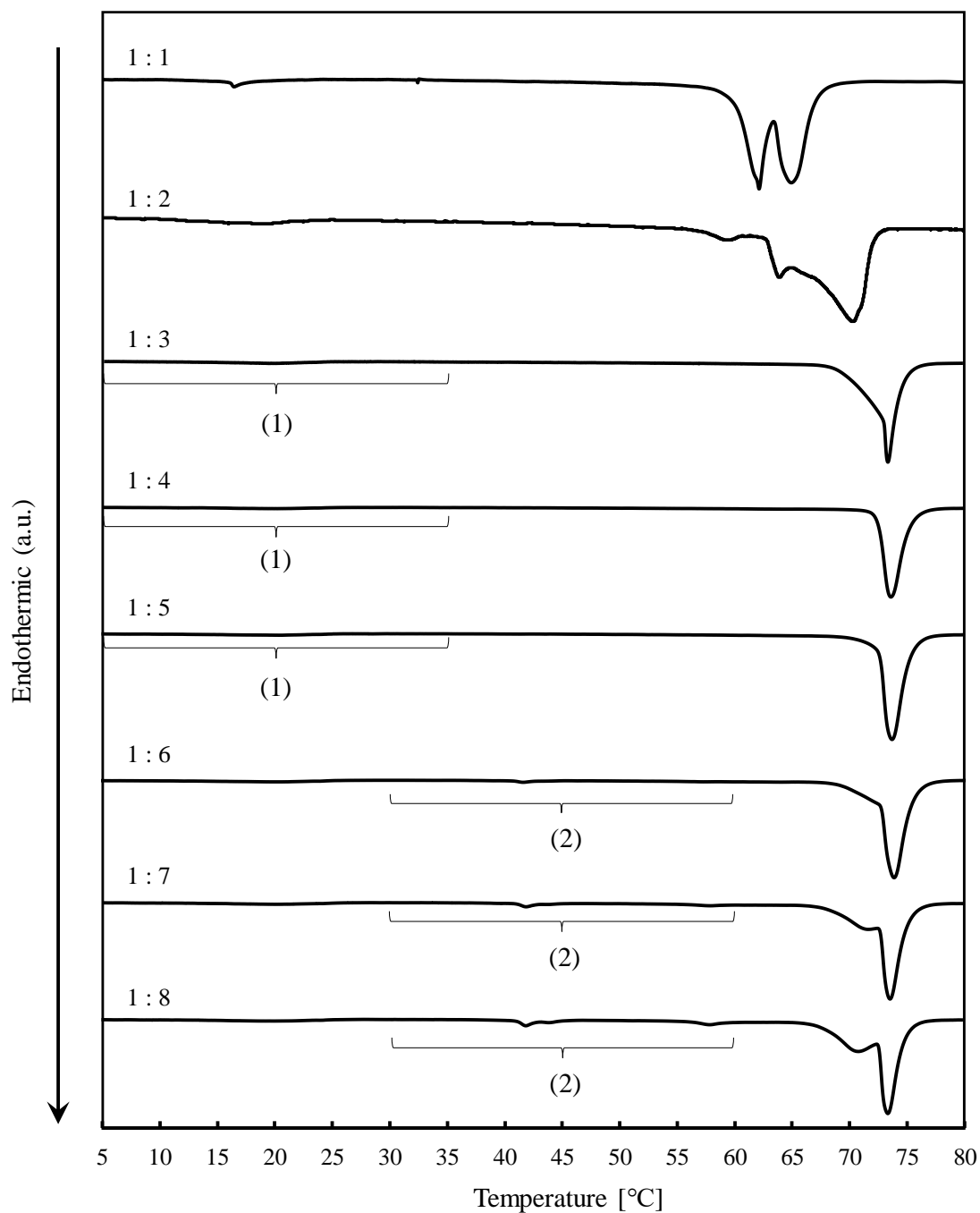


Fig. 2-3 APA-22 乳酸塩 : C18OH の各混合モル比で調製されたゲルサンプルの偏光顕微鏡観察結果

第二章  
長鎖アルキルアミドアミン乳酸塩／高級アルコール／水混合系  
が形成するゲル構造の解明

2.3.3. DSC 測定結果

目視観察結果および偏光顕微鏡観察の結果から、混合モル 1:1~1:2、1:6~1:8 の組成では2種類以上の異なる構造体を形成していることが示唆されたことから、その構造体の特定および 1:3~1:5 の組成で形成される構造体を特定するために DSC 測定を実施した。各混合モル比で調製されたゲルサンプルの DSC 測定結果を Fig. 2-4 に示す。



第二章  
 長鎖アルキルアミドアミン乳酸塩／高級アルコール／水混合系  
 が形成するゲル構造の解明

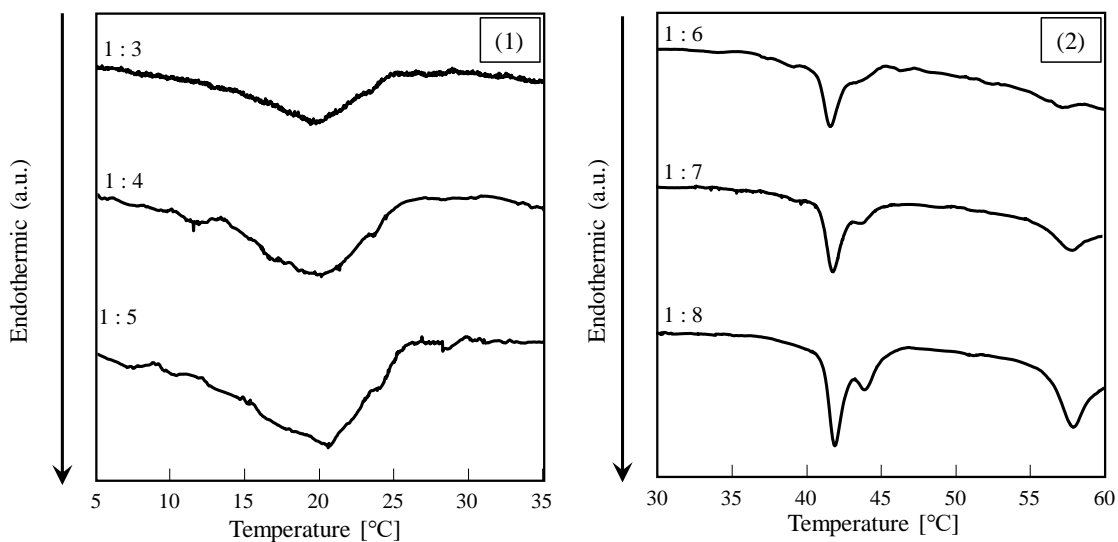


Fig. 2-4 APA-22 乳酸塩 : C18OH の各混合モル比で調製されたゲルサンプルの DSC 測定結果

いずれの混合モル比においても、60～75 °Cの間に明確な吸熱ピークが観察された。これまでの  $\alpha$  ゲル研究の知見から<sup>3-6,11-14</sup>、この吸熱ピークは Fig. 2-5 に示すように、アルキル鎖が溶融し運動性を有する液晶相への転移温度（ゲル-液晶相転移温度）にあたると思われる。この温度はアルキル鎖の融点として捉えることができることから、この温度を以後“ $T_m$ ”として表記する。

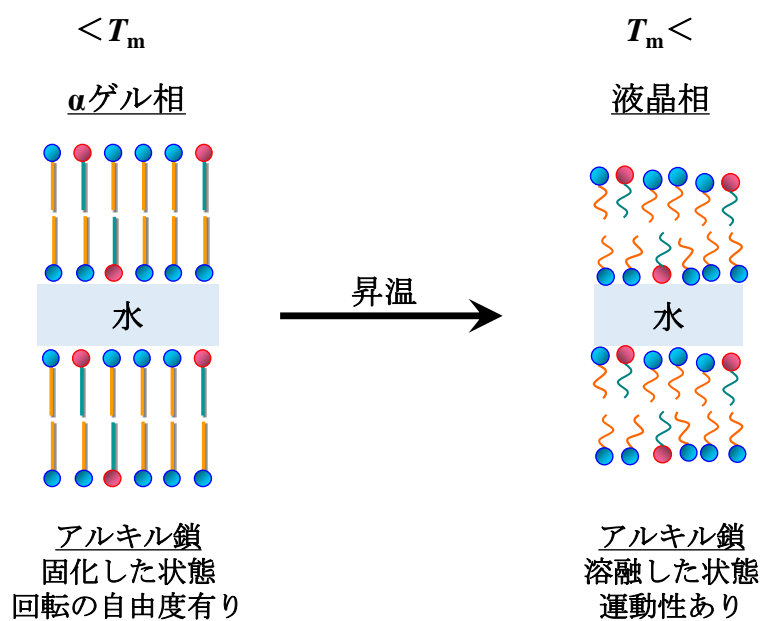


Fig. 2-5 ゲル-液晶相転移温度

1 : 6～1 : 8 の組成では 74 °C 付近の吸熱ピークの他に、42 °C 付近と 58 °C 付近に小さな吸



第二章  
長鎖アルキルアミドアミン乳酸塩／高級アルコール／水混合系  
が形成するゲル構造の解明

熱ピークが確認された。過去の福島らの検討により、C18OH／水二成分系において、43 °C 付近に  $\beta$  ゲルもしくは  $\gamma$  結晶相から  $\alpha$  ゲル相への転移と、58 °C 付近に  $\alpha$  ゲル相から液晶相への転移が存在することがすでに報告されている<sup>12)</sup>。これらのピーク位置と今回のサンプルで得られたピーク位置が一致することから、混合モル比 1 : 6 ~ 1 : 8 の組成では C18OH が分離していることが確認された。このことから、混合モル比 1 : 6 ~ 1 : 8 の偏光顕微鏡観察結果で得られた球晶もしくは針状の結晶化物のように見えたものは C18OH の水和結晶であることが強く示唆された。続いて、混合モル比 1 : 1 と 1 : 2 のサンプルに関しては、1 : 6 ~ 1 : 8 で見られたような C18OH の分離に起因する 43 °C 付近と 58 °C 付近の吸熱ピークは確認されなかったが、ゲル液晶相転移温度に相当するピークが分離していることが確認された。混合されている物質は水のほかに、APA-22 乳酸塩と C18OH のみになることから、このピークの分離は APA-22 乳酸塩／C18OH／水混合系の組成比に偏りが生じ、組成比の異なるゲルが形成している結果であると推察している (Fig. 2-6)。これは、目視観察や偏光顕微鏡観察により確認された 2 種類以上のゲルの存在と内容的に一致している。

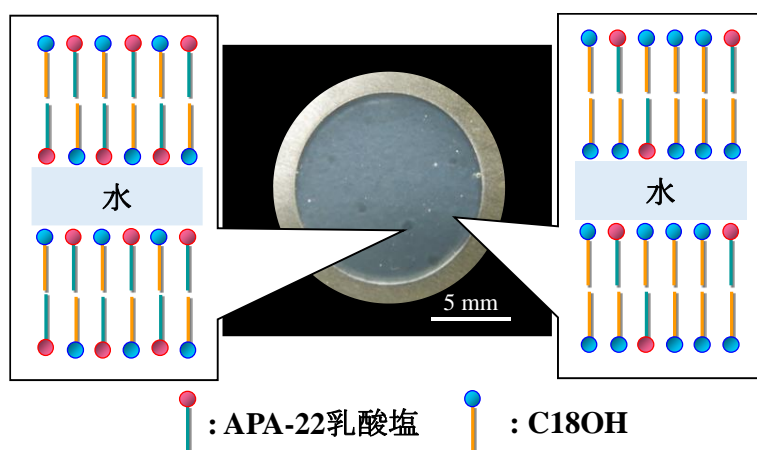


Fig. 2-6 モル比 1 : 2 のゲル分離のイメージ図

続いて、混合モル比 1 : 3 ~ 1 : 5 のサンプルでは 74 °C 付近の吸熱ピークの分離や C18OH の分離は見られなかったことから、均一なゲルを形成していることが確認された。ただし、20 °C 付近に非常に小さい吸熱ピークが確認されたが、このピークは 2.3.4 で示す SAXS & WAXS 測定結果から、 $\beta$  ゲルから  $\alpha$  ゲルへの転移であることが確認されている。以後、混合モル比 1 : 3 ~ 1 : 5 のゲルに着目した詳細なゲル構造解析結果について議論していく。

#### 2.3.4. SAXS/WAXS 測定結果

DSC 測定の結果から、均一なゲル構造であることが確認された混合モル比 1:3、1:4、1:5 のサンプルについて SAXS & WAXS 測定を行った。その結果を Fig. 2-7 に示す。

SAXS 測定の結果、いずれの混合モル比においても、ラメラ構造に特徴的な散乱ベクトル  $q$  の比率が 1:2:3 の繰り返しピークが観察された。また WAXS 測定の結果、広角側において  $q = 15 \sim 16 \text{ nm}^{-1}$  付近にシャープなピークが一本確認された。これは、ラメラ二分子膜を形成している APA-22 乳酸塩と C18OH が六方晶に配列した構造を有していること示している。以上の結果から、混合モル比 1:3、1:4、1:5 のサンプルは  $\alpha$  ゲル構造を形成していることが確認された。

ラメラ層間の繰り返し距離である  $d$  値は、小角側で観察された 1:2:3 の繰り返しピークにおける First peak の  $q$  値と式 (2-1) から算出される。この  $d$  値から以下の式を用いて、ラメラ層間に閉じ込められた水の割合 ( $W_{inside}$ ) とラメラ層間以外に存在する水の割合 ( $W_{outside}$ ) を算出することができる<sup>12)</sup>。

$$d_{max} [\text{nm}] = \frac{\sqrt{3} \times 10^{24}}{a^2 C N_A} \quad (2-2)$$

$$W_{inside} [\%] = \frac{d}{d_{max}} \times 100 \quad (2-3)$$

$$W_{outside} [\%] = 100 - W_{inside} \quad (2-4)$$

$d_{max}$  は理論的にラメラ層間に水がすべて含まれた場合の距離、 $d$  は SAXS 測定と式 (2-1) より得られる実際のラメラ層間距離、 $a$  は WAXS 測定の広角側で観察されたシャープなピークの  $q$  値と式 (2-1) から算出される六方晶の (100) 面にあたる面間距離にあたる。 $C$  は  $\alpha$  ゲルを形成している水以外の物質の総モル濃度 (本系においては、APA-22 乳酸塩と C18OH の総モル濃度がこれにあたる)、 $N_A$  はアボガドロ数を表している (Fig. 2-8)。SAXS&WAXS 測定より得られた  $q$  値と式 (2-1) ~ (2-4) より算出された結果を以下の Table 2-1 に示す。

第二章  
長鎖アルキルアミドアミン乳酸塩／高級アルコール／水混合系  
が形成するゲル構造の解明

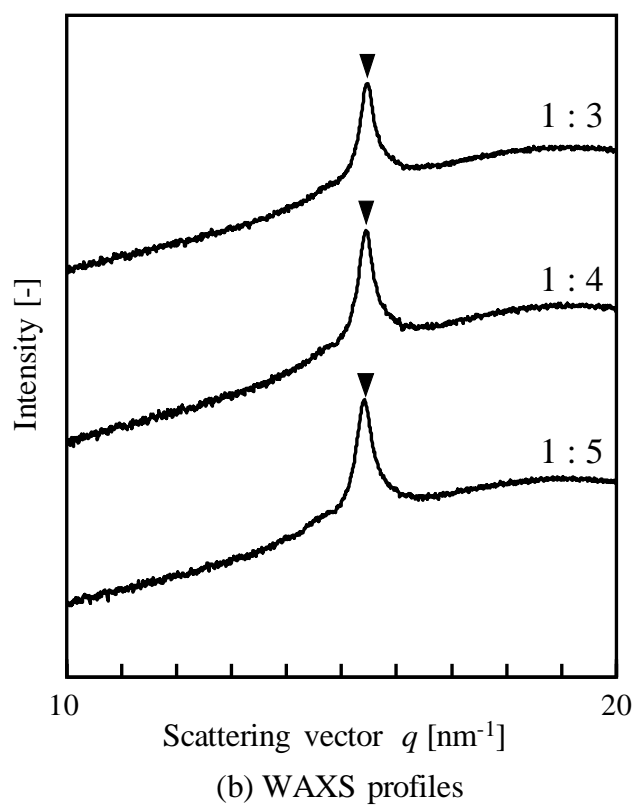
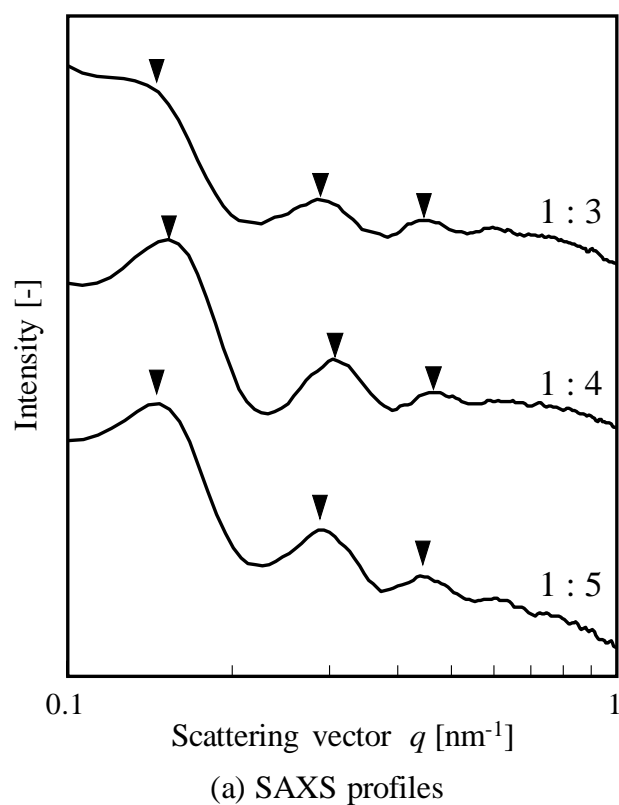


Fig. 2-7 APA-22 乳酸塩 : C18OH 各混合モル比で調製されたゲルサンプルの (a) SAXS 測定結果および(b) WAXS 測定結果

第二章  
 長鎖アルキルアミドアミン乳酸塩／高級アルコール／水混合系  
 が形成するゲル構造の解明

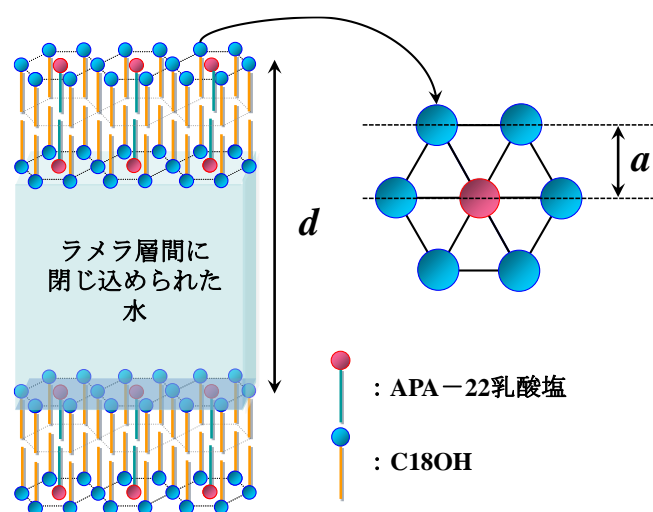


Fig. 2-8  $\alpha$ ゲル構造の  $d$  値 と  $a$  値

Table 2-1  $W_{inside}$  と  $W_{outside}$  の算出結果

	1 : 3	1 : 4	1 : 5
$d$	43 nm	41 nm	43 nm
$a$	0.41 nm	0.41 nm	0.41 nm
$W_{inside}$	76 %	75 %	80 %
$W_{outside}$	24 %	25 %	20 %

その結果、いずれの混合比においても、配合された 90 wt%の水を 100 %とした時の 75～80%の水がラメラ層間に取り込まれている一方で、20～25 %の水が  $\alpha$ ゲル構造外に排出された外水相として存在していることが確認された。つまり、水 90 wt%、APA-22 乳酸塩 + C18OH = 10 wt%、APA-22 乳酸塩 : C18OH の混合モル比が 1 : 3～1 : 5 で調製されたゲルは、 $\alpha$ ゲル相と水相の 2相共存領域である。このことから、本系で調製されたゲルは Fig. 2-9 に示すように  $\alpha$ ゲル相が形成するネットワークの間にも水相が閉じ込められた構造体を形成することにより、見かけ上 1相領域のように見えていたと考えられる。本論文では、このような  $\alpha$ ゲル相と水相の 2相共存領域のサンプルを“ $\alpha$ ゲル”として取り扱うことにする。

第二章  
 長鎖アルキルアミドアミン乳酸塩／高級アルコール／水混合系  
 が形成するゲル構造の解明

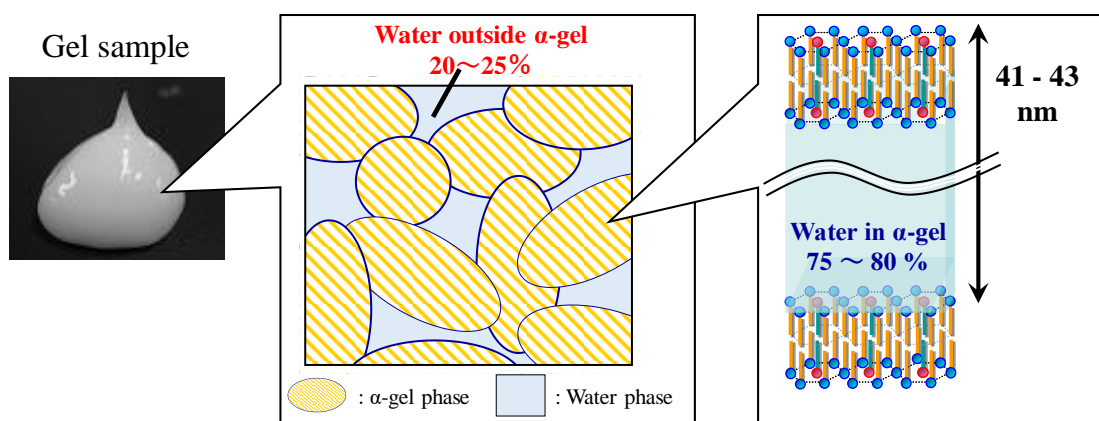
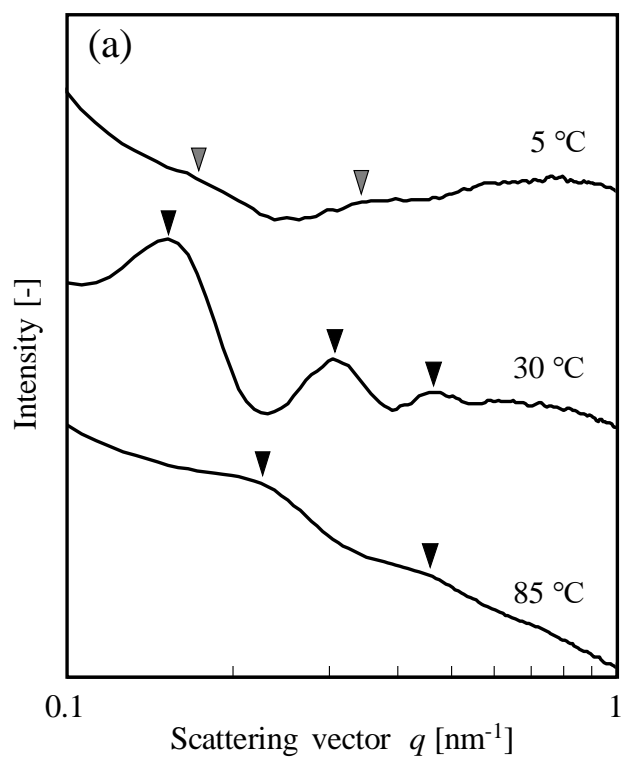


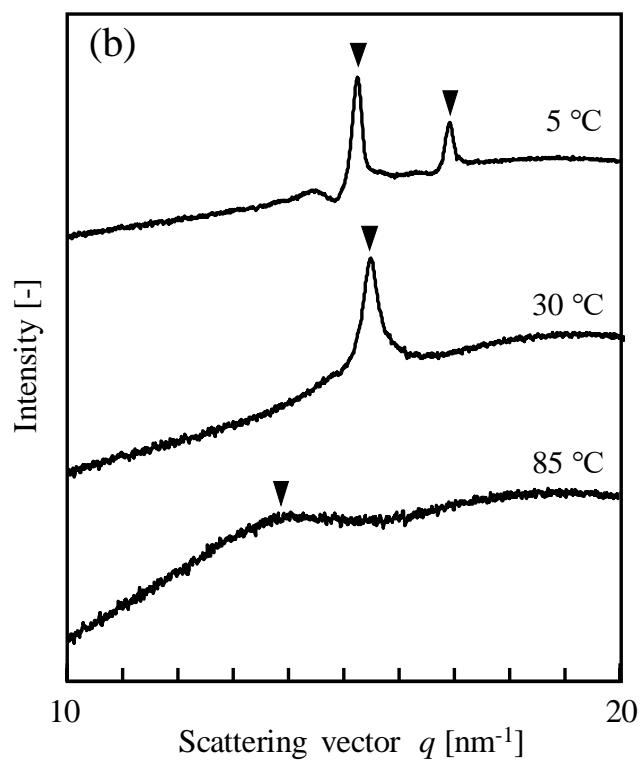
Fig. 2-9 混合モル比 1 : 3 ~ 1 : 5 で調製されたゲルのイメージ図

続いて、DSC 測定において 20 °C 付近と 74 °C 付近に観察された吸熱ピークを帰属するために、5 °C と 85 °C における混合モル比 1 : 4 のサンプルの SAXS & WAXS 測定を実施した。結果を Fig. 2-10 に示す。85 °C における SAXS 測定の結果、散乱ベクトル  $q$  の比が 1 : 2 の繰り返しピークが観察されたことからラメラ構造を維持していることが確認された。しかし、First peak の位置は広角側にシフトし、そこから算出されるラメラ層間距離を表す  $d$  値は 27 nm と短くなっていることから、ラメラ層間に抱え込める水の割合が減少していると言える。一方で、広角領域においては、 $\alpha$  ゲルに特徴的な鋭いピークが消失し、液晶相に特徴的なブロードなピークが観察されたことから、85 °C ではラメラ液晶相を形成していることが明らかになった。以上のことから、DSC 測定で観察された 74 °C 付近の吸熱ピークは  $\alpha$  ゲルの融点にあたるゲル-液晶相転移温度であることが確認された。続いて 5 °C における SAXS 測定の結果、ラメラ構造に起因する繰り返しピークがブロード化し、ほぼ消失してしまっているように見える。一方で、広角領域において 2 本の鋭いピークが確認された。この広角領域における鋭い 2 本のピークは、 $\beta$  ゲルに特徴的な回折パターンであることが知られている<sup>12-14)</sup>。 $\alpha$  ゲルは面間距離が一定の六方晶型をとることで鋭い 1 本のピークが観察されるが、 $\beta$  ゲルは六方晶が少し潰れた分子配列をとることで、面間距離は 2 種類存在し、広角領域で 2 本の鋭いピークが現れる (Fig. 2-11)。しかし、 $\beta$  ゲルも  $\alpha$  ゲルと同様にラメラ構造を形成していることが一般的ではあるため、小角領域でラメラ構造が崩壊しているように見えていることには疑問が残る。そこで、ラメラ構造の崩壊を確認する目的で、5 °C 条件下における偏光顕微鏡観察を行った。結果を Fig. 2-12 に示す。

第二章  
長鎖アルキルアミドアミン乳酸塩／高級アルコール／水混合系  
が形成するゲル構造の解明



(a) SAXS profiles



(b) WAXS profiles

Fig. 2-10 混合モル比 1 : 4 で調製されたゲルサンプルの各温度における SAXS&WAXS 測定結果

第二章  
 長鎖アルキルアミドアミン乳酸塩／高級アルコール／水混合系  
 が形成するゲル構造の解明

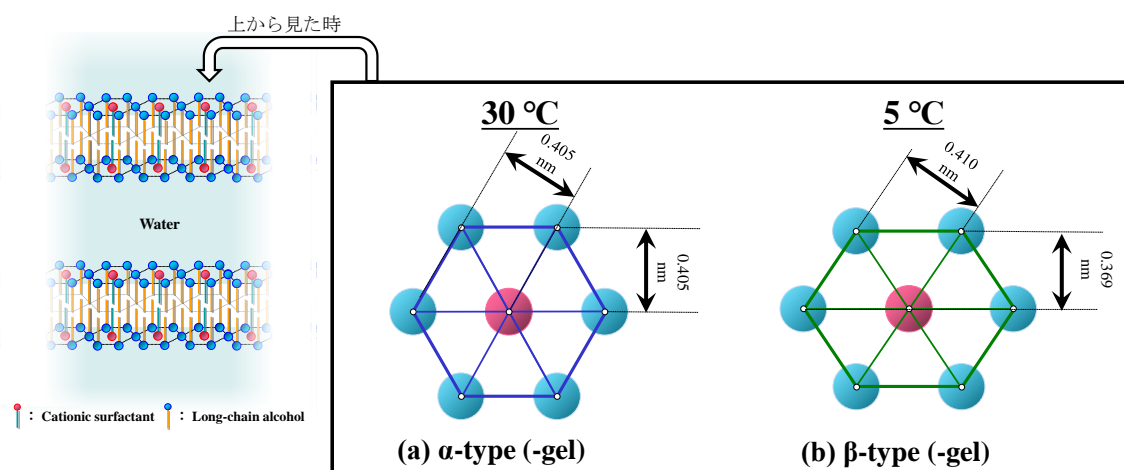


Fig. 2-11 α型 (α-ゲル) とβ型 (βゲル) のモデル構造図

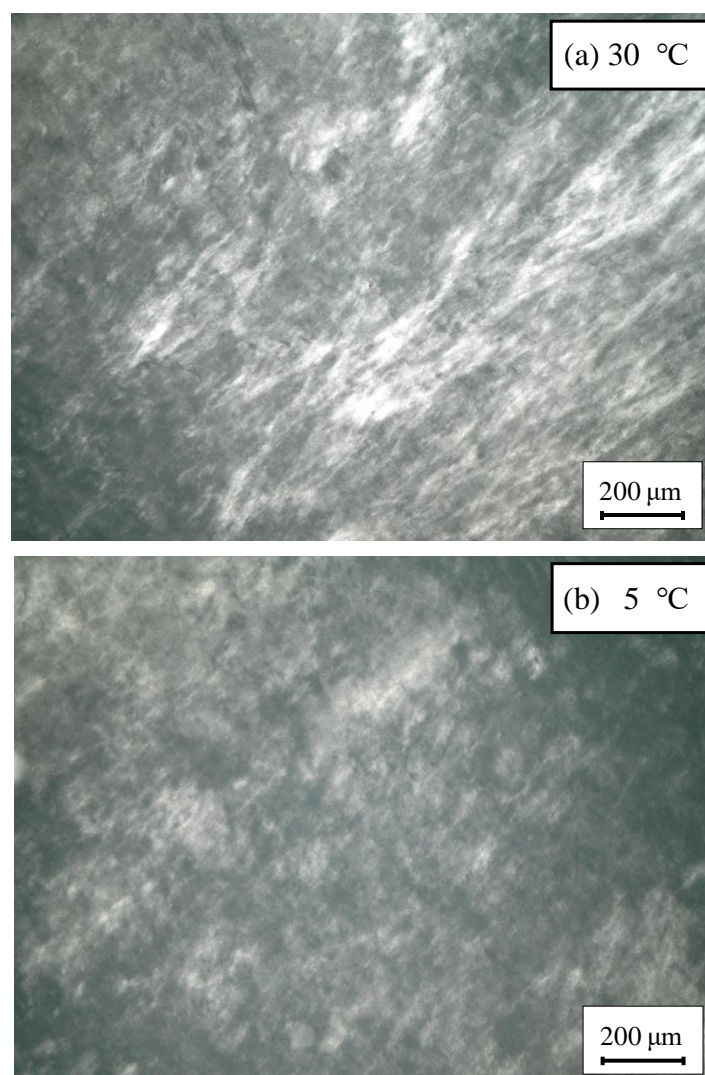


Fig. 2-12 混合モル比 1 : 4 における各温度での偏光顕微鏡観察結果

第二章  
長鎖アルキルアミドアミン乳酸塩／高級アルコール／水混合系  
が形成するゲル構造の解明

偏光顕微鏡観察の結果、5℃においても偏光性が確認され、その偏光像も30℃と類似したものであったことから、5℃においても層状のラメラ構造が維持されていることが確認された<sup>7-8,15)</sup>。ここでラメラ構造を形成しているにも関わらず、SAXS プロファイル中にラメラ構造に起因する繰り返しピークが見えなかった原因について以下のように考察する。今回の測定はαゲルを形成している30℃で保存されたサンプルを装置にセットし、装置内で5℃に冷却した後の状態を測定した。つまり、α型からβ型に転移した後の状態を測定したことになる。ここで、α型からβ型に転移することで、膜の再編成が生じることが予想される。膜の再編成による膜の揺らぎや歪により、αゲルの状態と比較してラメラ層間の距離のばらつき・分布が広くなることで、SAXS 測定におけるラメラ構造に起因する繰り返しピークがブロード化、ピークが消失したように見えていたと考えられる。以上の結果から、DSC 測定で観察された20℃付近に見られた僅かな吸熱ピークはβゲルからαゲルへの転移点であることが明らかになった。5℃におけるSAXS 測定から得られた僅かなピークから算出されるβゲルのラメラ層間距離は35nmであった。

以上の結果から、温度変化にともなう相変化をTable 2-2にまとめる。

Table 2-2 混合モル比1:4で調製されたゲルサンプルの温度変化に伴うゲル構造変化

	$T < 20\text{ }^{\circ}\text{C}$	$20\text{ }^{\circ}\text{C} < T < 73\text{ }^{\circ}\text{C}$	$73\text{ }^{\circ}\text{C} < T$
ゲル構造	βゲル	αゲル	ラメラ液晶
ラメラ層間距離	35 nm	41 nm	27 nm

それぞれのゲル構造の中でもαゲルのラメラ層間距離が最も長いことから、αゲルは最も水を抱え込むことを可能にする構造体であることが示唆された。最も水を抱えこむことができるαゲルにおいても外水相は存在していたことから、βゲルおよびラメラ液晶においても外水相は存在していると言える。このことから、相状態はそれぞれ“βゲル相+水相”、“αゲル相+水相”、そして“ラメラ液晶相+水相”である。以後このような状態を本論文上では“βゲル”、“αゲル”、“ラメラ液晶”として表記する。



### 2.3.5. 粘度測定結果

30 °Cにおいて  $\alpha$  ゲル構造を形成していることが確認された混合モル比 1 : 3、1 : 4、1 : 5 のサンプルのせん断速度を変化させた時の粘度を測定した結果を Fig. 2-13 に示す。

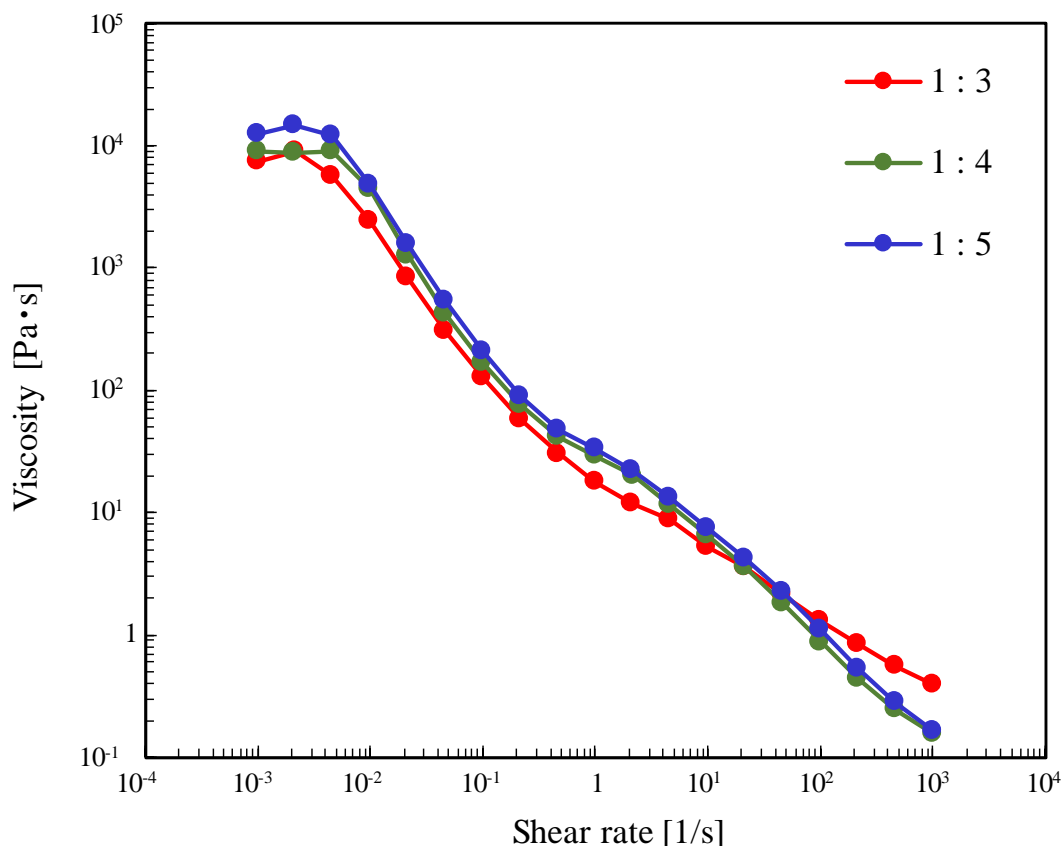


Fig. 2-13 各混合モル比で調製された  $\alpha$  ゲルサンプルの 30°Cにおけるせん断速度変化にもなる粘度変化

いずれのサンプルにおいても、せん断速度変化にともない粘度が低下していく Shear Thinning 性を示す非ニュートン流体であることが確認された。これはせん断速度の変化に応じて、 $\alpha$  ゲルの三次元ネットワーク構造が変化することを示している。また、混合モル比の違いによる粘度に顕著な違いは見られなかった。 $\alpha$  ゲルの粘度を決定づける一つの因子として、ラメラ層間に閉じ込められている水の量があげられる<sup>16)</sup>。SAXS 測定結果からいずれの混合モル比においても抱え込んでいる水分量はほぼ同じであったことから、粘度にも顕著な違いが見られなかったと考えられる。一方で、せん断速度を変化させた時の粘度挙動にわずかな違いが観察された。混合モル比 1 : 3 と 1 : 5 を比較すると、低せん断 (0.005 s<sup>-1</sup>) 時に

第二章  
長鎖アルキルアミドアミン乳酸塩／高級アルコール／水混合系  
が形成するゲル構造の解明

は混合モル比 1:3 よりも 1:5 のサンプルのほうが高い粘度を示している一方で、高せん断 (1000 s<sup>-1</sup>) 時には混合モル比 1:3 のサンプルのほうが高い値を示した。これはゲル構造内のネットワーク構造もしくは  $\alpha$  ゲルドメイン構造の違いにより、せん断にともなう粘度変化に違いが表れたと推察している。この点に関しては、第 3 章および第 4 章に示す結果とともに議論する。

## 2.4. 結言

本章では、環境調和型カチオン界面活性剤 APA-22 乳酸塩を用いたゲル構造の特徴を理解するために、ヘアコンディショナーの基本骨格となる APA-22 乳酸塩／C18OH／水混合系が形成するゲル構造の解析結果について論じた。

水の濃度を 90 wt% に固定し、APA-22 乳酸塩 : C18OH の混合モル比を変化させた時のゲル構造を解析した。その結果を以下の Table 2-3 にまとめる。

Table 2-3 ゲル構造解析結果のまとめ

APA-22乳酸塩 : C18OH 混合モル比		1:1 ~ 1:2	1:3	1:4	1:5	1:6 ~ 1:8
相		ゲル 分離	$\alpha$ ゲル相+水相 [αゲル]			C18OH 分離
偏光顕微鏡 観察		-	層状ラメラ			-
DSC 測定結果	$\beta$ ゲル/ $\alpha$ ゲル 転移温度	-	19.8 °C	20.1 °C	20.5 °C	-
	ゲル/液晶 相転移温度	-	73.6 °C	73.8 °C	73.7 °C	-
SAXS & WAXS 測定結果	<i>d</i>	-	43 nm	41 nm	43 nm	-
	<i>a</i>	-	0.41 nm	0.41 nm	0.41 nm	-
	<i>W<sub>inside</sub></i>	-	76 %	75 %	80 %	-
	<i>W<sub>outside</sub></i>	-	24 %	25 %	20 %	-
粘度 測定結果	粘度挙動	-	Shear thinning	Shear thinning	Shear thinning	-
	低せん断時の粘度 [0.005 s <sup>-1</sup> ]	-	5600 Pa · s	9100 Pa · s	12000 Pa · s	-
	高せん断時の粘度 [1000 s <sup>-1</sup> ]	-	0.39 Pa · s	0.15 Pa · s	0.17 Pa · s	-

## 第二章 長鎖アルキルアミドアミン乳酸塩／高級アルコール／水混合系 が形成するゲル構造の解明

その結果、混合モル比 1 : 1 ~ 1 : 2 の組成ではゲルが分離、1 : 6 ~ 1 : 8 の組成では C18OH が分離していることが確認された。一方で、混合モル比 1 : 3 ~ 1 : 5 の組成では均一なゲルの形成が確認され、 $\alpha$  ゲル構造の存在が確認された。この  $\alpha$  ゲルは 20°C 付近に  $\beta$  ゲル /  $\alpha$  ゲル転移点と 74 °C 付近にゲル / 液晶相転移点を持つことが、DSC 測定および SAXS・WAXS 測定より明らかになった。また、SAXS・WAXS 測定よりラメラ層間には取り込まれず、 $\alpha$  ゲルドメインの外に存在する水（外水相）が総水量の 20 % 程度存在していることが確認された。つまり、本系で調製された  $\alpha$  ゲルは、 $\alpha$  ゲル相と水相の 2 相領域であり、 $\alpha$  ゲルネットワークの間に外水相が存在することで、見かけ上均一に見えるクリーム状のゲルを形成していることが明らかになった。最後にその粘度挙動を確認した結果、混合モル比 1 : 3 ~ 1 : 5 のいずれの場合においても Shear Thinning 性を示すことが確認され、混合モル比の違いによる粘度の値には顕著な違いは見られなかった。しかし、せん断速度の変化にともなう粘度挙動に僅かではあるが違いが確認された。混合モル比 1 : 3 と 1 : 5 を比較すると低せん断時には混合モル比 1 : 3 よりも 1 : 5 のほうが高い粘度を示している一方で、高せん断時には混合モル比 1 : 3 のほうが高い値を示した。 $\alpha$  ゲルの粘度挙動はヘアコンディショナー製品の使用感や安定性に大きな影響を及ぼすことが経験的に理解されていることから、第三章・第四章では混合モル比 1 : 3 ~ 1 : 5 で調製される  $\alpha$  ゲルの粘度挙動に着目した検討結果について報告している。

以上の結果から、本章の目的であるヘアコンディショナーの基本構造である APA-22 乳酸塩 / C18OH / 水混合系が形成するゲル構造に関する知見が得られたと言える。

## 2.5. 参考論文

- 1) 井上滋登, 毛髪最表面の構造と物性－ダメージによる変化と改質技術－, *表面科学* **32**, 287-293 (2011)
- 2) Harusawa, F.; Kato, T.; Tanaka, M. The Sorption of Surfactants by Human Hair and Textile Fibers and the Kinetic Frictional Coefficient of Human Hair. *J. Soc. Cosmet. Chem.* **15**, 225-232 (1981)
- 3) Yamaguchi, M.; Noda, A. A Formation of the Complexes in the Ternary System Composed of 1-Hexadecanol, Octadecyltrimethylammonium Chloride and Water. *J. Chem. Soc. Jpn.* **1989**, 1632-1638 (1987)
- 4) Yamaguchi, M.; Noda, A. A Structures of the Associates Formed in the Ternary System Composed of 1-Hexadecanol, Octadecyltrimethylammonium Chloride and Water. *J. Chem. Soc. Jpn.* **1989**, 26-32 (1989)
- 5) Nakarapanich, J.; Bameesangpet, T.; Suksamranchit, S.; Sirivat, A.; Jamieson, A.M.; Rheological Properties and Structures of Cationic Surfactants and Fatty Alcohol Emulsions: Effect of Surfactant Chain Length and Concentration, *Col. Polym. Sci.*, **279**, 671-677 (2001)
- 6) Iwata, T., Aramaki, K., Effect of the Behenyl Trimethyl Ammonium Counterion on the Lamellar Gel Property, *IFSCC Magazine*, **16**, 249-254 (2013)
- 7) Yamane, T.; Toyo, T.; Inoue, K.; Sakai, T.; Kaneko, Y.; Nishiyama, N. Aquatic Toxicity and Biodegradability of Advanced Cationic Surfactant APA-22 Compatible with the Aquatic Environment. *J. Oleo Sci.* **57**, 529-538 (2008)
- 8) Minguet, M.; Subirats, N.; Castan, P.; Sakai, T. Behenamidopropyl Dimethylamine: Unique Behaviour in Solution and in Hair Care Formulations. *International J. Cosmetic Sci.* **32**, 246-257 (2010)
- 9) Sakai, T.; Inoue, K.; Yamane, M.; Toyo, T.; Nishiyama, N.; Kaneko, Y. The Excellent Water-Solubility of *N*-[3-(dimethyl-amino)propyl]docosanamide Chloride: The Most Eco-friendly Cationic Hair Conditioning Agent. *J. Oleo Sci.* **57**, 521-527 (2008)
- 10) Cassin, G.; Costa, C.D.; Duynhoven. J.P.M.V.; Agterof, W.G.M. Investigation of the Gel to Coagel Phase Transition in Monoglyceride – Water Systems. *Langmuir* **14**, 5757-5763 (1998) .
- 11) Kudla, P.; Sokolowski, T.; Blumich, B.; Wittern, K. Phase Behavior of Liquid-Crystalline Emulsion Systems. *J. Col. Interf. Sci.* **349**, 554-559 (2010)
- 12) Iwata, T. Overview of Lamellar Gel Network. *Acc. Mater. Surf. Res.* **1**, (3) 99-129 (2016)
- 13) Fukushima, S.; Yamaguchi, M.; Harusawa, F. Effect of cetostearyl alcohol on stabilization of oil-in-water emulsion. *J. Colloid Interface Sci.* **59**, 159-165 (1977)

第二章  
長鎖アルキルアミドアミン乳酸塩／高級アルコール／水混合系  
が形成するゲル構造の解明

- 14) Ueno, S.; Takahashi, H. Phase transition and crystallization of lipids. *Netsu Sokutei* **41**, 104-112 (2014)
- 15) Tanaka, K.; Hirai, Y; Suzuki T.; Akamatsu, M.; Sakai, K.; Sakai, H. Characterizing Water Behavior in  $\alpha$ -Gel ( $\alpha$ -Type Hydrated Crystal) Formed from Monohexadecyl Phosphate and L-Arginine. *J. Oleo Sci.* **68**, 225-231 (2019)
- 16) Sugahara, T.; Takamatsu, Y.; Akamatsu, M.; Sakai, K.; Sakai, H. Formation of  $\alpha$ -gel ( $\alpha$ -form hydrated crystal) by oleic acid based gemini surfactant. *Colloids Surf. A* **583**, 123944 (2019)

### 第三章 α ゲル水希系系の粘度挙動を支配する因子の解明と制御

#### 3.1. 緒言

ヘアコンディショナーの製品開発において、製品コンセプトや提供価値にあわせてその使用性能を制御することは極めて重要になる。ヘアコンディショナーの使用性能の制御は各使用場面で求められ、その代表的な使用工程を Fig. 3-1 に示す。まずシャンプー後に絡んだ毛髪に対して、ヘアコンディショナーを塗布し毛髪全体に馴染ませる工程（①塗布）、毛髪に過剰に付着しているヘアコンディショナーをある程度洗い流す工程（②濯ぎ）、タオルやドライヤーを用いて濡れた毛髪を乾かす工程（③乾燥）を経て、最終的な毛髪の仕上がり（④仕上がり）を消費者は得ることになる。このようにヘアコンディショナーの製品性能の制御は最終的な毛髪の仕上がりだけではなく、塗布～乾燥中における使用感も制御する必要がある。

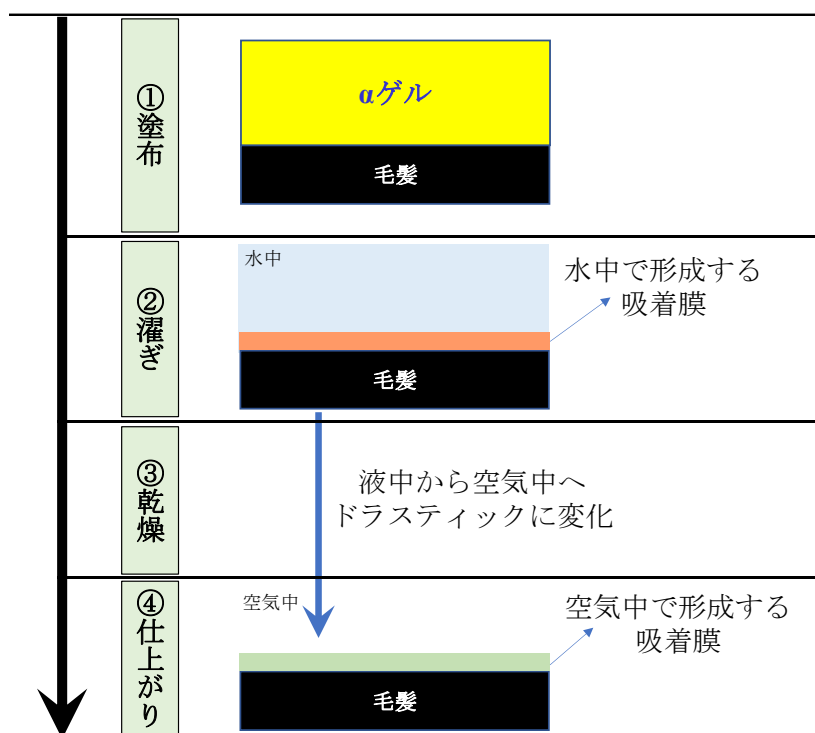


Fig. 3-1 ヘアコンディショナーの使用場面から仕上がりまでの代表的な使用工程

各場面での使用感と仕上がり性能を決定づける因子の一つとして、ヘアコンディショナー

### 第三章

#### $\alpha$ ゲル水希系の粘度挙動を支配する因子の解明と制御

の基本骨格にあたる  $\alpha$  ゲル構造があげられ、特に塗布時には  $\alpha$  ゲルが毛髪表面に付着している状態を触れていることになるため、塗布時の使用感と  $\alpha$  ゲル構造は密接に関係していることが経験上理解されている。そのため、ヘアコンディショナーの主成分であるカチオン界面活性剤／高級アルコール／水混合系が形成する  $\alpha$  ゲル構造の研究がいくつか報告されている。山口らは、1-ヘキサデカノール／オクタデシルトリメチルアンモニウムクロリド／水三成分系において水相と油相を混合する乳化温度の違いによりその  $\alpha$  ゲルドメインの構造が変化することを報告している<sup>1-3)</sup>。また、山懸らはカチオン界面活性剤／高級アルコールが形成する分子集合体の構造に関してレオロジーの観点から解析した結果について報告している<sup>4-6)</sup>。しかし、塗布時の使用感と  $\alpha$  ゲル構造の関係について明確に言及した報告はほとんど見られず、十分な知見は得られていないのが現状である。そこで本章では、APA-22 乳酸塩／C18OH／水混合系が形成する  $\alpha$  ゲル構造において、ヘアコンディショナーの使用感を支配する因子の解明と制御を目指した検討結果について報告する。本章で得られた知見は、ヘアコンディショナー製品の更なる発展や APA-22 を用いた環境調和型ヘアコンディショナーの開発に役立つことが期待される。

## 3.2. 実験方法

### 3.2.1. 試薬

APA-22、C18OH、乳酸およびイオン交換水に関しては、2.2.1. に示したものと同一のものを用いた。共焦点レーザー顕微鏡観察測定用に用いた蛍光色素 1,1'-Dioctadecyl-3,3',3' - tetramethylindocarbocyanine perchlorate (DiI)は、シグマアルドリッチ社から購入したものをそのまま用いた。

### 3.2.2 調製方法

#### (1) α ゲルサンプルの調製方法

2.2.1. に示した調製方法によりサンプルを調製した。また、共焦点レーザー顕微鏡用の蛍光色素 DiI を含むゲルサンプルの調製は、APA-22 と C18OH を混合して熔融させる段階で 0.02 wt% の DiI を添加し、それ以降は 2.2.1 に示されたのと同様の調製方法により調製した。APA-22 乳酸塩と C18OH の混合モル比に関しては、1:3、1:3.5、1:4、1:5 の計 4 種類のゲルサンプルを調製した。

#### (2) α ゲルサンプルの希釈方法

各希釈倍率における α ゲル希釈サンプルは以下のように調製した。5 g のゲルサンプルに既定の希釈倍率になるように用意されたイオン交換水を攪拌棒を用いて攪拌しながら徐々に加えた。水で希釈されたサンプルは、真空ポンプを用いて脱泡され、30 °C で 1 時間静置したものを希釈ゲルサンプルとして用いた。また、粒度分布測定の際は、5 倍希釈サンプルを測定直前にイオン交換水でさらに 100 倍に希釈したものをを用いた (Total 500 倍希釈)。

### 3.2.3 共焦点レーザー顕微鏡 (CLSM) 観察

CLSM 観察は Leica 社製の DM IRE2 を用いて、30 °C で実施された。励起波長 549 nm、蛍光波長 565 nm を用いて実施した。

### 3.2.4. 粒度分布測定

粒度分布測定は、HORIBA 社製の LA-950V2 を用いて実施された。分散質である脂質膜の屈折率を 1.50、分散媒である水の屈折率を 1.33 として測定を実施した。



### 第三章

#### α ゲル水希系の粘度挙動を支配する因子の解明と制御

##### 3.2.5. 示差走査熱量 (DSC) 測定

DSC 測定は 2.2.4. に示した方法と同様の方法で実施した。

##### 3.2.6. せん断速度変化にともなう粘度測定

粘度測定は 2.2.6. に示した方法と同様の方法で実施した。

### 3.3. 結果と考察

#### 3.3.1 塗布時の使用性能評価結果

APA-22 乳酸塩：C18OH 各混合モル比で調製された αゲルサンプルをヘアコンディショナーとして用いた際の塗布時の使用性能評価を実施した。評価には毛髪トレスを用いて、塗布時の「リッチ・濃厚感」「滑らかさ」「指通りの良さ」を評価した。評価方法は、混合モル比 1：4 を基準の 3 点とした時に以下の 5 段階で評価、5 名のパネラーの合計点を使用感の評価結果とした。その評価結果を Fig. 3-2 に示す。

1 点：基準より悪い 2 点：基準よりやや悪い 3 点：基準と同等 4 点：基準よりやや良い 5 点：基準より良い

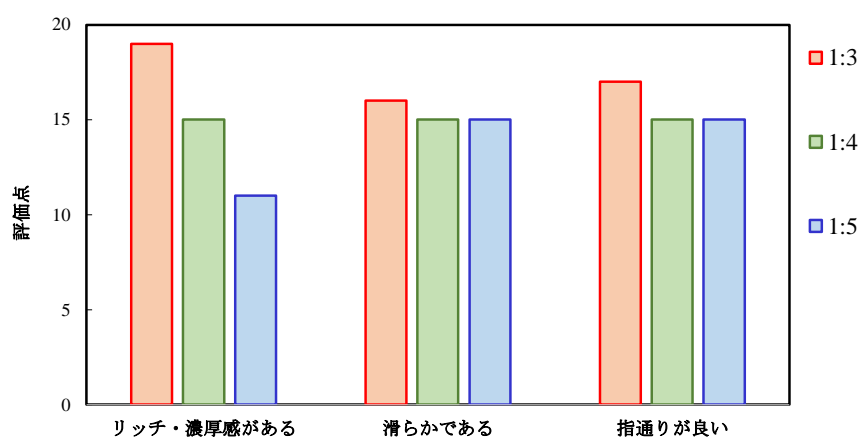


Fig. 3-2 塗布時の使用感評価結果

C18OH の混合モル比が低いモル比 1：3 における使用感は「リッチで濃厚、こったりとした重い」感触であったのに対して、C18OH の混合割合が 1：4、1：5 と増えていくにともないその使用感は「あっさりとした軽い」感触へと変化していくことが確認された。このように混合モル比の違いにより、塗布時の使用感には顕著な違いが認められた。

第二章の Table 2-3 に各混合モル比におけるゲル構造の詳細結果のまとめを示したが、混合モル比 1：3～1：5 で調製された αゲルにはせん断速度の変化に伴う粘度にわずかな違いが認められたものの、第二章で用いたゲル構造解析方法からでは、使用感の変化と相関が認められるような顕著な物性変化は認められなかった。

混合モル比の変化に伴う使用感の変化の原因を解明するため、ヘアコンディショナーの使用場面について考える。ヘアコンディショナーの使用場面に着目すると、ヘアコンディショナーは、シャンプーを濯いだ後の濡れた毛髪に塗布される。つまり、塗布時のヘアコンディショナーは、水で希釈された状態であり、その状態を消費者が使用感として感じ取っていることになる。これまでの αゲルに関する研究事例の多くは、調製された αゲルそのものの解析であり、αゲルを水で希釈した後の挙動を理解することは学術的視点から見ても大変

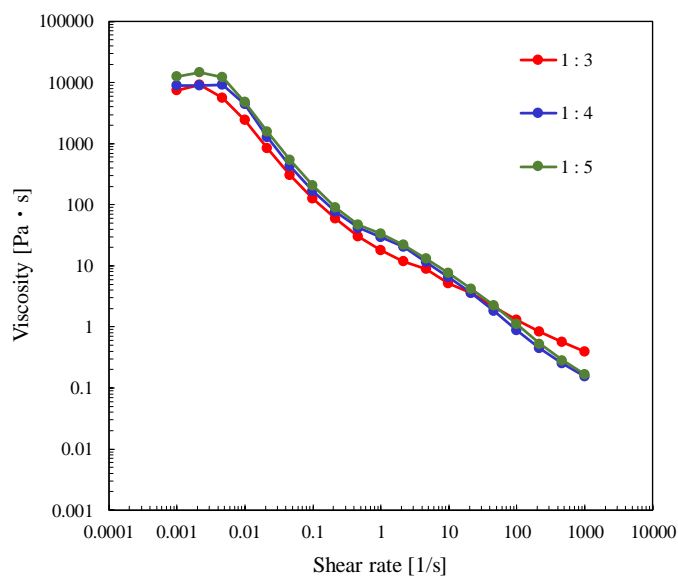
### 第三章

#### $\alpha$ ゲル水希系の粘度挙動を支配する因子の解明と制御

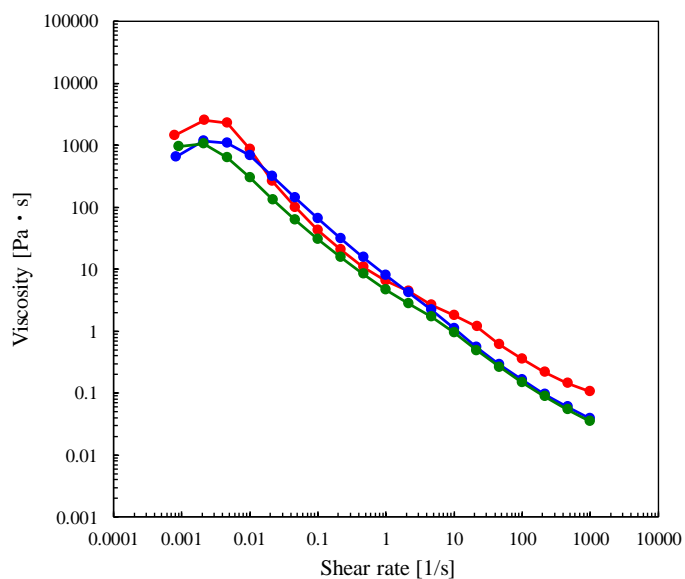
興味深い。以上のことから、本章では  $\alpha$  ゲル水希系系の挙動に着目し、更なる  $\alpha$  ゲルの解明と制御に取り組んだ結果について報告する。

#### 3.3.2 粘度測定結果

混合モル比 1:3、1:4、1:5 で調製した  $\alpha$  ゲルサンプルの水希釈前、水 2 倍希釈、5 倍希釈、10 倍希釈後の粘度測定結果を Fig. 3-3 に示す。いずれの混合比、希釈倍率においても乳白色のサンプルが得られた。



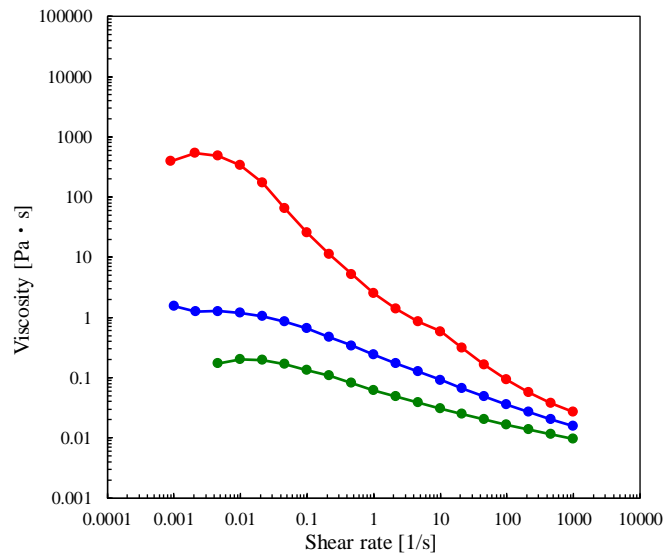
(a) 希釈前



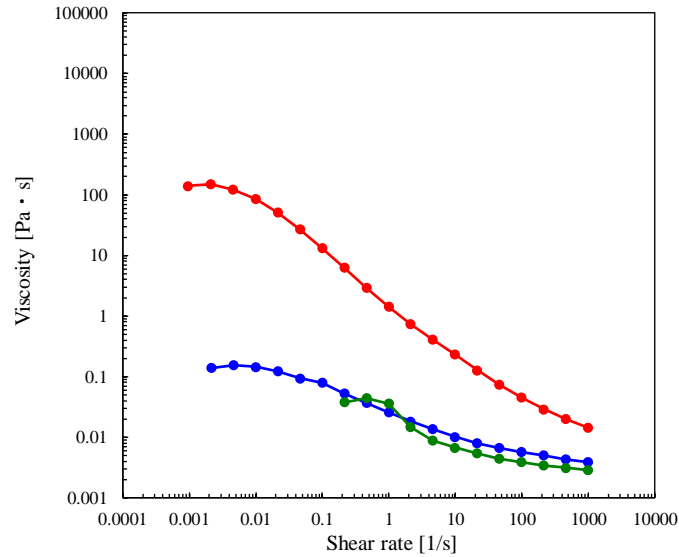
(b) 2倍希釈後

### 第三章

#### α ゲル水希系の粘度挙動を支配する因子の解明と制御



(c) 5倍希釈後



(d) 10倍希釈後

Fig. 3-3 各希釈倍率におけるせん断速度変化に伴う粘度変化

いずれの混合モル比においても水の希釈倍率が高くなることで粘度が低下していく挙動が確認された。これは希釈で使用した水が外水相として存在することで、外水相の割合が高まったためと考えられる。一方で、各希釈倍率において混合モル比の異なる $\alpha$ ゲルの粘度挙動を比較すると、希釈前の状態では、混合モル比の違いによる粘度値の顕著な違いは認められなかったのに対して、希釈倍率が2倍、5倍、10倍と高くなるにつれて、混合モル比の違いによる顕著な粘度変化が観察された。5倍希釈や10倍希釈においては、混合モル比1:5、1:4、1:3といったようにC18OHの混合割合が小さくなるほど希釈時の粘度は高くなる傾向が確認された。一般的に、ヘアコンディショナーが使用されているときの希釈率は5~20

### 第三章

#### α ゲル水希系の粘度挙動を支配する因子の解明と制御

倍になると言われていることから、この違いはヘアコンディショナーの使用性能に影響を及ぼすことが予想される。先に記したように、各混合割合で調製された α ゲルにおける塗布時の使用感は、希釈粘度が低い混合モル比 1:5 よりも希釈粘度が高い混合モル比 1:3 のほうがこったりとした重い使用感を与えることが確認されていることから、希釈時の粘度の高さと塗布時のこったりとした重い使用感は相関があることが示唆された。希釈時の粘度が高いことで塗布時の使用感がこったりとした重い感触になる理由について、Fig. 3-4 のように考えている。塗布時の使用場面において、水で希釈されたヘアコンディショナーは毛髪と手の間に存在することになるが、その状態が高粘性である場合、流動性が低くなるため毛髪の上にとどまりやすくなり厚みのある状態で存在することが可能になる。そして厚みのある高粘性の状態の α ゲル希釈液を手で触れることでこったりとした重い感じを感触として捉えていると考えられる。一方で、希釈後の粘度が低くなると、毛髪の上にとどまりにくくなるため厚みが薄くなり、それを手で触れることであっさりとした軽い使用感になったと推察される。

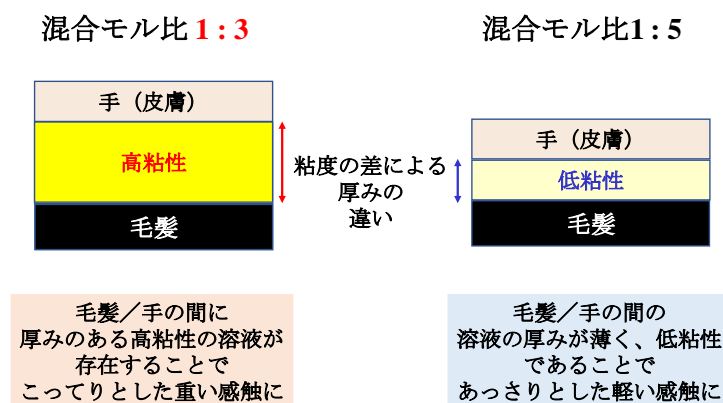


Fig. 3-4 希釈後の粘度と塗布時の使用感の関係についての考察

粘度に影響を与える重要な因子の1つは、α ゲル構造の骨格となっているラメラ層間に取り込まれている水の量（内水相）とその外に存在する水（外水相）との割合である<sup>7)</sup>。しかし、第二章で報告した通りその割合に大きな違い見られなかったことから、この概念では水希釈後の粘度挙動を解釈できず、今回の現象を理解することは困難である。そこで、希釈後の粘度は α ゲルドメインのサイズや形状に影響している可能性について考える。山口と野田は、オクタデシルトリメチルアンモニウムクロリド、1-ヘキサデカノール、および水の系での混合温度によって、α ゲルドメインの形状とサイズが影響を受け、その粘度が異なることを報告している<sup>2)</sup>。混合温度がゲル液晶相転移温度よりも低い場合、球状 α ゲルドメイン

### 第三章

#### $\alpha$ ゲル水希系の粘度挙動を支配する因子の解明と制御

は平坦な  $\alpha$  ゲルドメインに変化したという内容である。さらに、川端らは、共焦点レーザー顕微鏡による直接観察により、ポリオキシエチレン型非イオン性界面活性剤のエチレンオキシドユニット長にドメイン形状が依存することを報告した。この論文では、エチレンオキシドのユニット長が 6 から 7 に増加すると、 $\alpha$  ゲルドメインの構造が「ネットワーク」から「球状小胞」に変化し、粘度が低下することを報告している<sup>8-10</sup>。このように  $\alpha$  ゲルドメインのサイズや形状が本検討で確認された粘度挙動に大きく影響していると考え、その  $\alpha$  ゲルドメインの直接観察を行った。

3.3.3. 共焦点レーザー顕微鏡観察結果

ヘアコンディショナーの使用時の希釈倍率が 5~20 倍であるという観点と、混合モル比変化に伴う粘度挙動の明らかな変化が観察されているという観点から、5 倍希釈時の粘度挙動に着目した溶液構造解析を進めていくことにした。5 倍希釈後における α ゲル構造を形成している APA-22 乳酸塩と C18OH の総濃度は 2 wt% と希薄な状態になるため、偏光顕微鏡による観察では偏光強度が弱く、観察が困難であった。また、α ゲルドメインのサイズは数 μm ~ 数百 μm であることが予想されるため、数百 nm 以下の構造観察に適している凍結割断 SEM や TEM においても観察は困難であると考えられる。そこで本検討では、川端らが用いた方法を参考にして、予め蛍光色素を構造内に取り込んだ α ゲルを調製し、共焦点レーザー顕微鏡観察を行うことで、α ゲルドメインの選択的な観察を行った (Fig. 3-5) <sup>8-10</sup>。希釈前と 5 倍希釈後における CLSM 観察結果を Fig. 3-6 に示す。

蛍光色素：1,1'-Dioctadecyl-3,3,3',3'-tetramethylindocarbocyanine perchlorate (DiI)

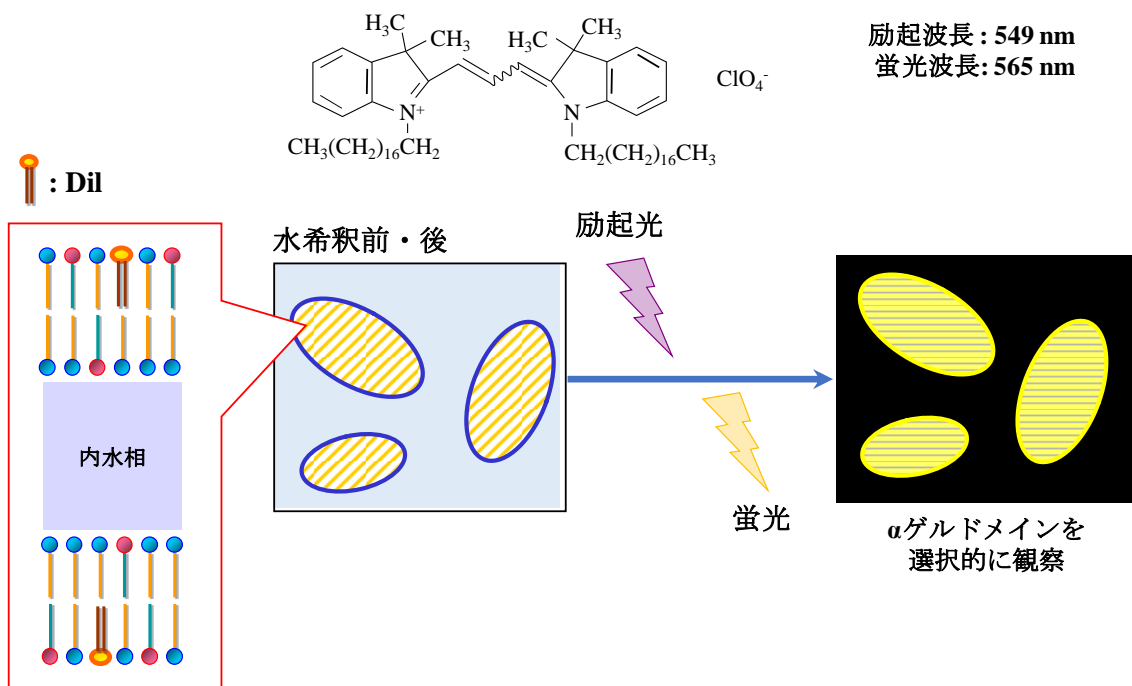
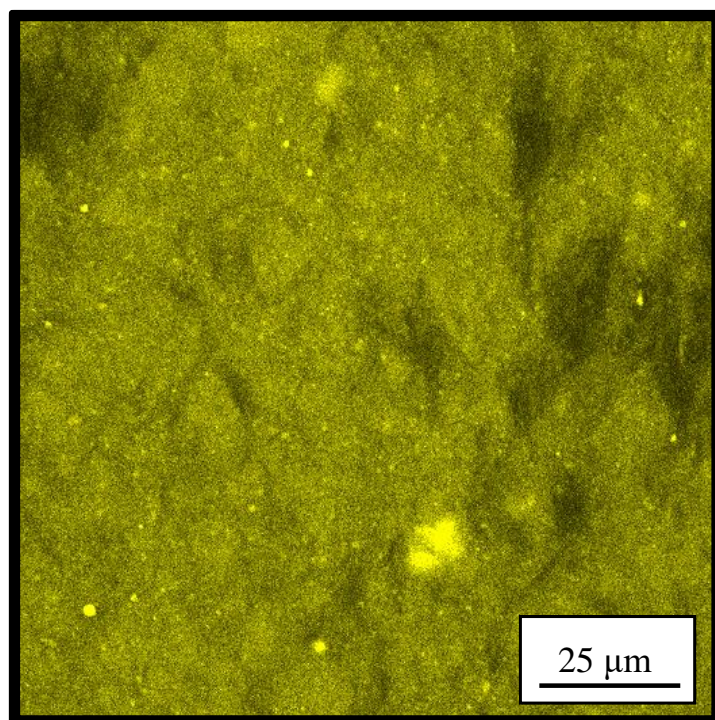


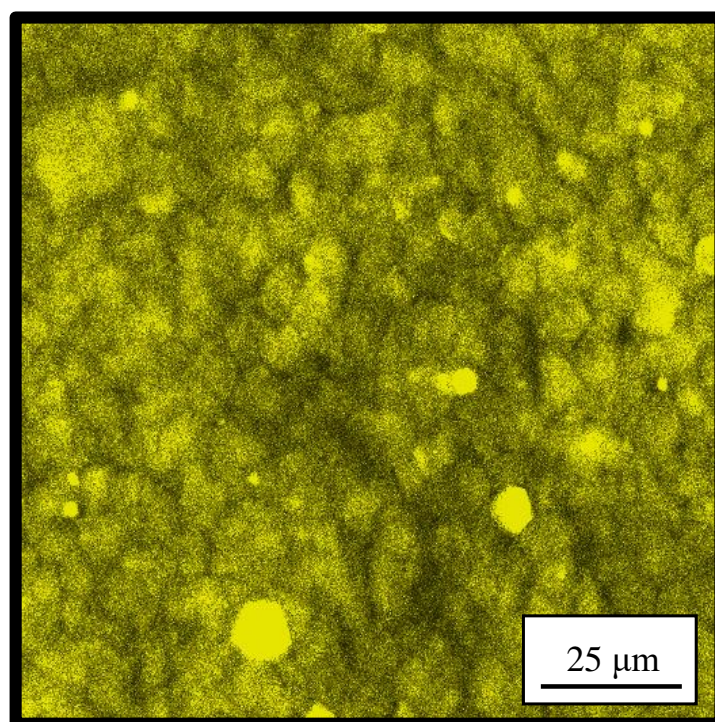
Fig. 3-5 共焦点レーザー顕微鏡を用いた α ゲルドメインの直接観察方法

第三章

α ゲル水希系の粘度挙動を支配する因子の解明と制御



(a-1) 1 : 3

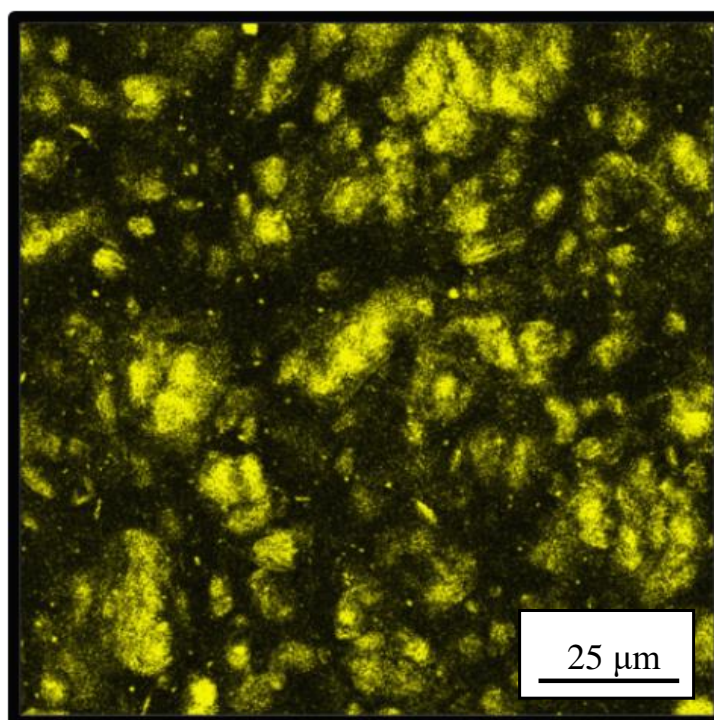


(a-2) 1 : 5

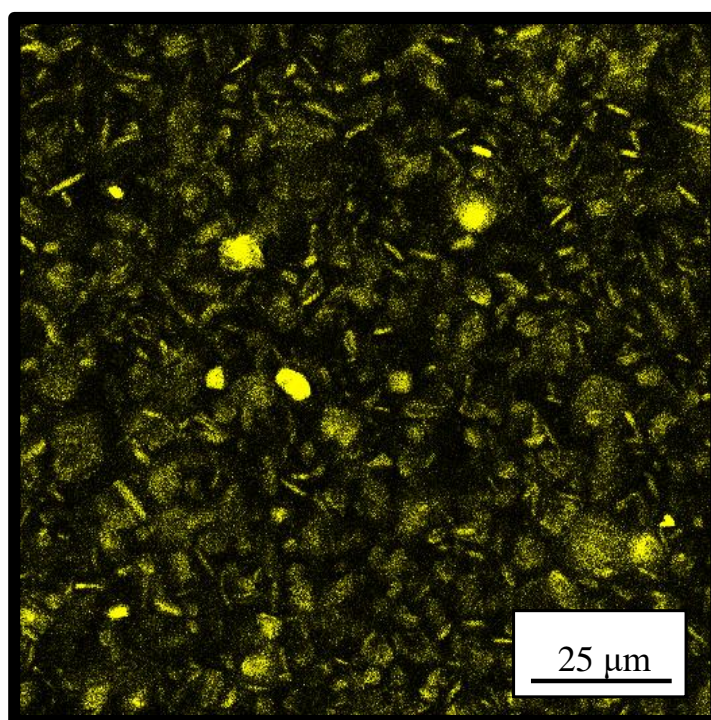


### 第三章

#### α ゲル水希系の粘度挙動を支配する因子の解明と制御



(b-1) 1 : 3



(b-2) 1 : 5

Fig. 3-6 各混合モル比における CLSM 観察結果 (a)水希釈前 (b)水 5 倍希釈後  
混合モル比 1:3 と 1:5 に関しては、第二章で記した通り C18OH の分離などは見られず、

### 第三章

#### α ゲル水希系の粘度挙動を支配する因子の解明と制御

α ゲル相と外水相の 2 相領域であることが確認されている。まず、黄色く光っている部分が蛍光色素 DiI を二分子膜内に取り込んだ α ゲル相を、暗い部分が DiI を含まない外水相部分を示している。希釈前の状態では α ゲルドメインのサイズや形状を明確に認識することは困難であった。これは第二章で記したように外水相部分が 20~25 %程度と少なく、大部分が α ゲル相であるためである。ただしそのような状態であっても、モル比 1 : 5 では比較的小さいドメインが集合しているような像が得られたのに対して、1 : 3 では α ゲルドメインが一面に広がった像に見えることから、混合モル比 1 : 3 では α ゲルドメインのサイズが大きいたことが示唆された。一方で、希釈後における混合モル比 1 : 5 では数 μm~10 数 μm 程度の α ゲルドメインが分散しているのに対して、混合モル比 1 : 3 では 10 μm~30 μm 程度の比較的大きい α ゲルドメインが観察された。またその形状に関して、モル比 1 : 3 では歪な形状をとっているのに対して、1 : 5 では球晶もしくは板状・針状のドメイン形状であることが確認された。第二章で記したように混合モル比 1 : 3~1 : 5 の間には、内水相・外水相の割合や粘度、ゲル/液晶相転移温度などに顕著な違いが認められなかったが、CLSM 観察の結果、混合モル比の違いにより、α ゲル内の α ゲルドメインサイズや形状に違いがあることが明らかになった。

#### 3.3.4. 粒度分布測定結果

3.3.3. で得られた結果を定量的に議論するために、水希釈後における α ゲルドメインのサイズを粒度分布測定装置を用いて評価した。ただし、5 倍希釈の溶液では濁度が高く、光散乱による評価が困難であったため、測定直前に更に水で 100 倍希釈し、軽く分散させたものを測定に用いた。追加の 100 倍希釈時にはほとんど機械力をかけていないことと、分散直後に測定していることから、α ゲルドメインのサイズ変化は起きていないという仮定に基づいて、以下議論する。また、本測定においては混合モル比 1 : 3.5 のサンプルに関しても併せて測定を行った。混合モル比 1 : 3.5 においても α ゲル構造を形成していることを確認している。

粒度分布測定結果を Fig. 3-7 に示す。その結果、CLSM 観察結果で得られた結果と同様に、混合モル比 1 : 5、1 : 4、1 : 3.5、1 : 3 のように C18OH の混合割合が減少するに伴い α ゲルドメインのサイズはより大きくなっていく挙動が確認された。つまり、APA-22 乳酸塩 : C18OH の混合モル比を制御することで α ゲルドメインサイズを制御可能であると言える。

第三章  
 $\alpha$  ゲル水希系の粘度挙動を支配する因子の解明と制御

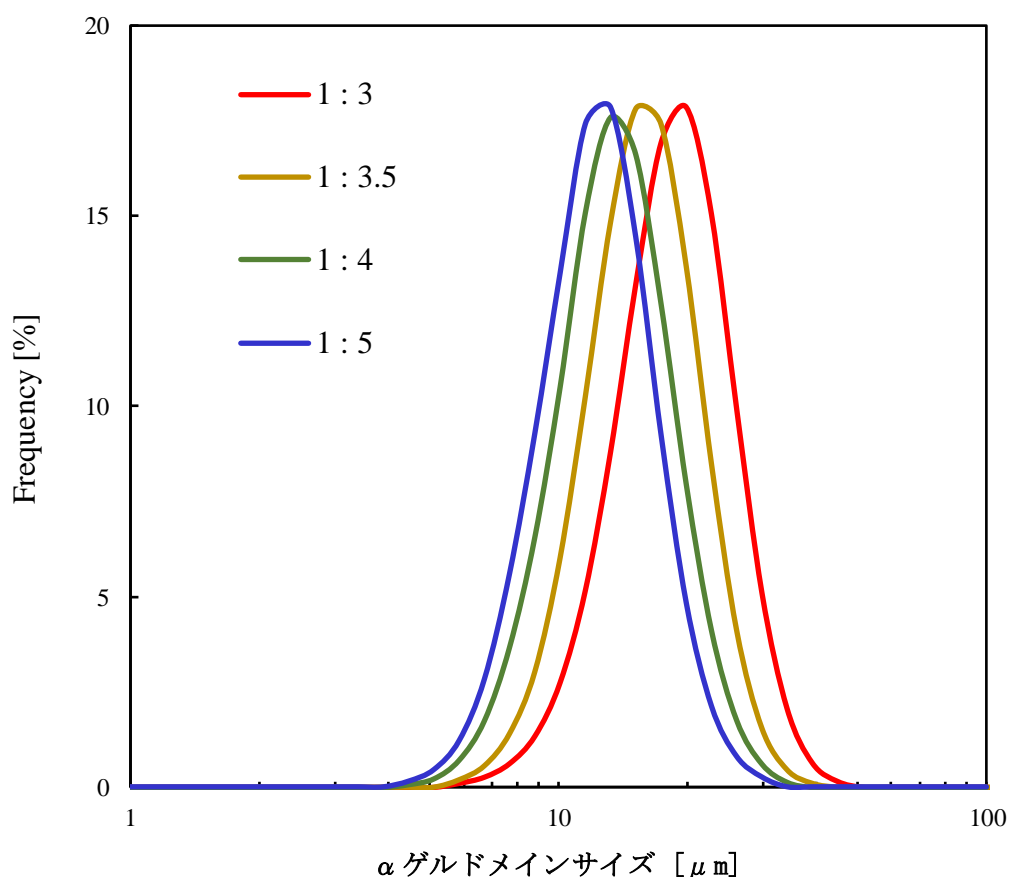


Fig. 3-7 各混合モル比で調製された $\alpha$ ゲルの5倍希釈→100倍希釈後における粒度分布測定結果

3.3.1. ~3.3.4. で得られた塗布時の使用感の評価結果、希釈時の粘度測定結果、CLSM 観察結果、および $\alpha$ ゲルドメインの粒度分布測定結果をここで一度まとめる。塗布時の使用感と $\alpha$ ゲル製剤の水希釈後の粘度には高い相関が認められ、水希釈後の粘度が高いものほど塗布時の使用感はこってりとした重い感触になる。この希釈時の粘度は $\alpha$ ゲルドメインのサイズや形状によって決定づけられることが強く示唆された。 $\alpha$ ゲルドメインのサイズが大きく、歪な形状をもつ $\alpha$ ゲルほど水希釈後の粘度が高くなる。 $\alpha$ ゲルドメインのサイズは APA-22 乳酸と C18OH の混合モル比を調整することにより制御可能であり、混合モル比 1 : 3 の時に最も大きな $\alpha$ ゲルドメインを形成することが確認された。

### 3.3.5. $\alpha$ ゲルドメインサイズを決定する因子の解明

ここでは、混合モル比の違いにより $\alpha$ ゲルドメインサイズが変化した場合について議論する。今回用いられた $\alpha$ ゲルの調製方法 (Fig. 3-8) は、溶融した APA-22 と C18OH を水相

### 第三章

#### αゲル水希系の粘度挙動を支配する因子の解明と制御

中に添加し乳化後、冷却することによりアルキル鎖が固化したαゲルを得ている。つまり、この調製過程は、液体から固体への結晶成長として捉えることができる。

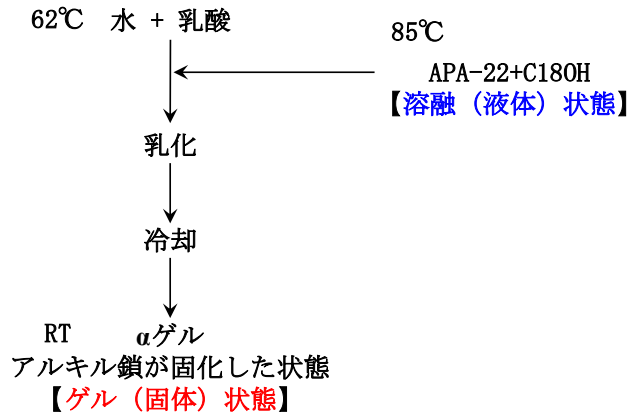


Fig. 3-8 αゲルの調製方法

液体から固体への状態変化にともなう結晶成長の研究は油脂の分野で盛んに行われ、液体から固体に変化する際にドメインサイズを決定づける極めて重要な因子が、核形成に必要な活性化エネルギー $E_a$  (Fig. 3-9) であると言われている<sup>12,13</sup>。 $E_a$ は液体から固体に変化する際の核を形成するのに必要な活性化エネルギーを表しており、 $E_a$ が大きいほど核の形成が抑制され、形成する核の数は減少する。つまり、核の形成が抑制されることで結晶成長が優先となり、ドメインサイズは大きくなることを意味する。 $E_a$ は式(3-1)のように表されることが知られている<sup>12,13</sup>。

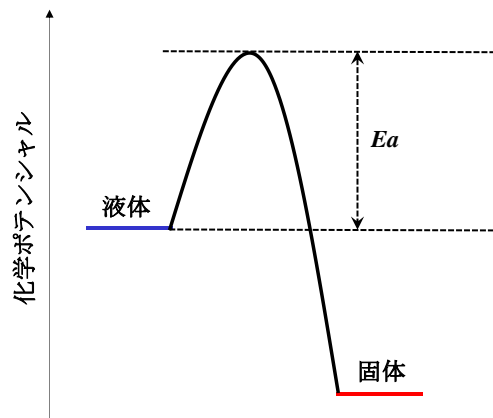


Fig. 3-9 核形成にともなう活性化エネルギー $E_a$

$$E_a = K\gamma^3 / \Delta\mu^2 \quad (3-1)$$

$K$ は定数、 $\gamma$ は液体/固体間の界面エネルギー（界面張力）、 $\Delta\mu$ は過冷却液体状態のケミ

### 第三章

#### α ゲル水希系の粘度挙動を支配する因子の解明と制御

カルポテンシャル ( $\mu_L$ ) と結晶状態のケミカルポテンシャル ( $\mu_s$ ) との差を意味している。ここで、 $E_a$ を決定している因子として  $\gamma$  と  $\Delta\mu$  の値があげられる。まず  $\gamma$  について、形成した  $\alpha$  ゲルと APA-22 乳酸塩/C18OH 混合の熔融状態の液体との界面エネルギー、または  $\alpha$  ゲルと水の界面エネルギーを意味している。一般的に界面エネルギーの変化は分子のパッキング性に依存することが知られているが、第二章で記したように、混合モル比の違いによって  $\alpha$  ゲルを構成している分子のパッキング性(WAXS 測定の広角で得られる分子間距離)は変化が見られなかったことから、 $\gamma$  は混合モル比に依存せず一定であると仮定する。続いて、もう一つの因子である  $\Delta\mu$  に着目すると、 $\Delta\mu$  が小さいほど過冷却状態が短くなり、核の数が減少、ドメインサイズが大きくなることを意味する。また式 (3-2) から  $\Delta\mu$  が小さいほど  $E_a$  が大きくなることを表し、ドメインサイズが大きくなることを意味する。 $\Delta\mu$  は下記の式から算出される<sup>6,7)</sup>。

$$\Delta\mu = \mu_L - \mu_s = \Delta H (T_m - T_f) / T_m \quad (3-2)$$

$\Delta H$  は 1 モル当たりの融解エンタルピー、 $T_m$  は  $\alpha$  ゲルの融点にあたるゲル/液晶相転移温度、 $T_f$  は  $\alpha$  ゲルの凝固点を示している。 $\Delta H$ 、 $T_m$ 、 $T_f$  を得るために DSC 測定を実施した。結果を Fig. 3-10 に示す。5 °C から 80 °C への昇温過程において観察されるゲル/液晶相転移点の吸熱ピークから  $\Delta H$  と  $T_m$  を、80 °C から 5 °C の降温過程で得られる発熱ピークから  $T_f$  をそれぞれ求めた。 $\Delta H$  は  $\alpha$  ゲル構造を形成している APA-22 乳酸塩と C18OH、そしてラメラ層間に閉じ込められている水を含めた平均分子量から算出した。また、本系で用いている  $\alpha$  ゲルは複数の成分から形成されているため、降温過程では凝固点にあたる発熱ピークがブロード化、もしくは割れてしまっているが、最も強い発熱点を凝固点  $T_f$  として扱った。DSC 測定より得られた  $\Delta H$ 、 $T_m$ 、 $T_f$  ならびに式 (3-2) より算出された  $\Delta\mu$  の値を Table 3-1 に示す。

第三章  
αゲル水希系の粘度挙動を支配する因子の解明と制御

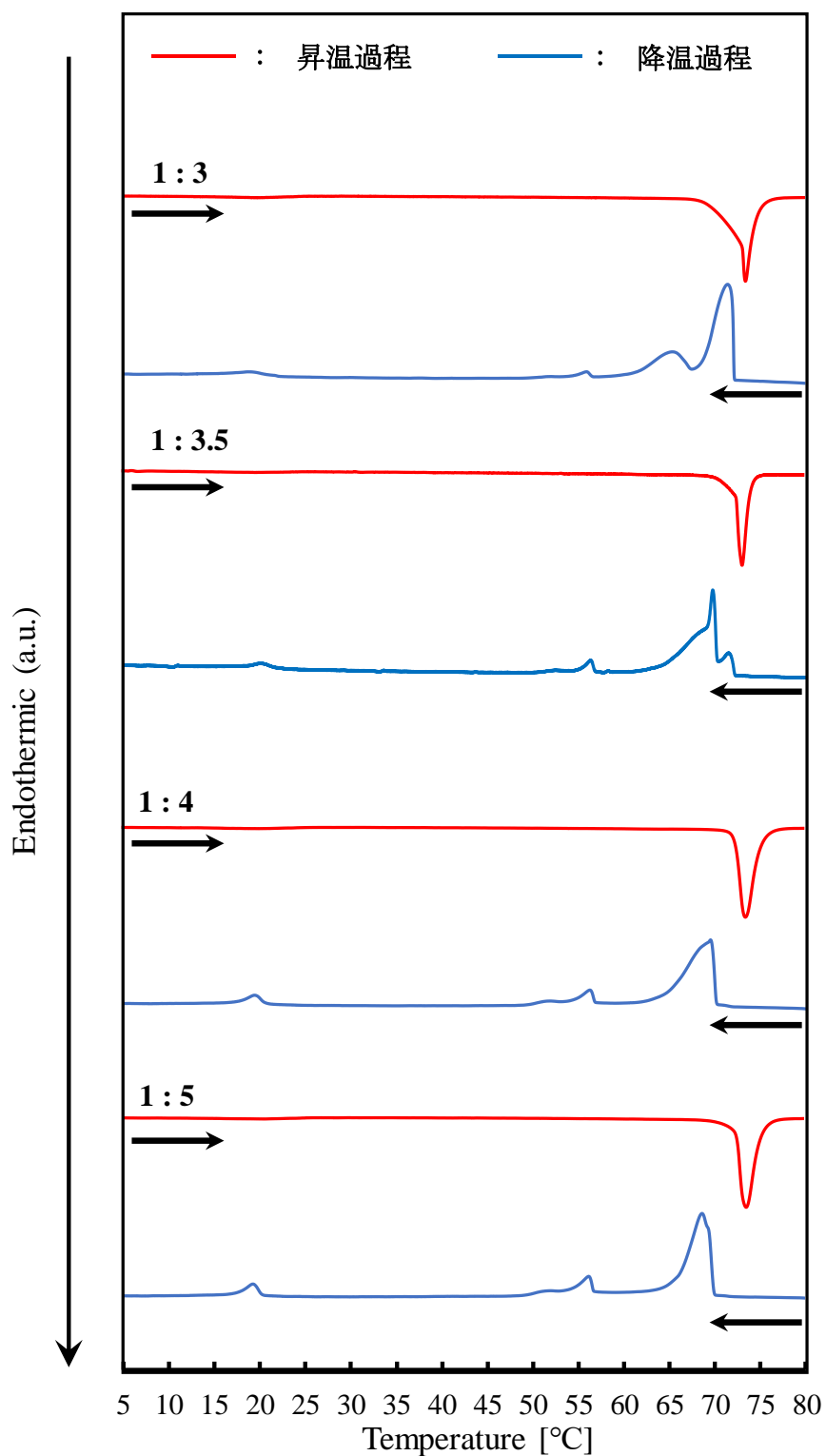


Fig. 3-10 各混合モル比で調製されたαゲルの昇温・降温過程におけるDSC測定結果

第三章  
α ゲル水希系の粘度挙動を支配する因子の解明と制御

Table 3-1 各混合モル比における  $\Delta H$ ,  $T_m$ ,  $T_f$ ,  $\Delta\mu$  算出結果

APA-22 乳酸塩 : C18OH 混合モル比		1 : 3	1 : 3.5	1 : 4	1 : 5
$\Delta H$	[J/mol]	266	245	272	268
$T_m$	[K]	346.7	346.5	346.9	347.0
$T_f$	[K]	344.9	343.2	342.8	342.1
$\Delta\mu$	[J/mol]	1.4	2.3	3.2	3.8

$\Delta\mu$  が正の値を示したことから、 $\mu_s$  よりも  $\mu_L$  のほうが高いエネルギー状態にあると言える。つまり、過冷却状態よりも  $\alpha$  ゲルのほうが熱力学的に安定であることを意味する。また、C18OH の混合割合が小さくなるほど  $\Delta\mu$  の値は小さくなっていくことが確認された。これは、C18OH の割合が小さくなるほど、 $E_a$  の値が大きくなり、核形成が抑制され結晶成長が優先になることで、 $\alpha$  ゲルドメインサイズが大きくなることを意味している。これは粒度分布測定から得られた混合モル比を変化させた時の  $\alpha$  ゲルドメインサイズ変化の傾向と良い一致を示したことから、 $\alpha$  ゲルドメインの成長は油脂の結晶成長理論として理解できることが強く示唆された。ここで、C18OH の混合割合が小さくなるに伴い  $\Delta\mu$  が小さくなる理由について次のように考察する。各混合モル比における  $\Delta\mu$  の値を比較すると、混合モル比 1 : 3 の時に  $\Delta\mu$  は最も小さい値を示した。これは、 $\mu_L$  と  $\mu_s$  のエネルギー差が小さくても結晶化が進むことを意味していることから、混合モル比 1 : 3 の時に最も  $\alpha$  ゲルを形成しやすい状態にあると言える。これまでのカチオン界面活性剤／高級アルコール／水混合系の報告において、混合モル比 1 : 3 の時に過剰の高級アルコールが存在しなく、理想的な  $\alpha$  ゲルの構造体の配置をとれることがすでに報告されている<sup>14-16)</sup>。つまり、本系においても混合モル比 1 : 3 が理想的な配置であると仮定した場合、混合モル比 1 : 3 よりも C18OH の割合が増えていくことは理想的な  $\alpha$  ゲルからすると不純物が含まれていくことを意味する。そのため、結晶化するためには  $\mu_L$  と  $\mu_s$  のエネルギー差がより大きい状態にならなければならない。つまりこれは過冷却状態の温度範囲が広い、もしくは時間が長くなっていることを意味している。過冷却状態の温度範囲が広いもしくは時間が長くなるほど、核の形成が促進される

### 第三章

#### αゲル水希系の粘度挙動を支配する因子の解明と制御

ため、αゲルドメインのサイズは小さくなる。以上の理由により、理想的なαゲルを形成すると言われている混合モル比 1:3 で最もαゲルドメインは大きくなり、C18OH の混合割合が増えるにともない、αゲルドメインサイズは小さくなっていったと考えられる。

続いて、 $\Delta\mu$  と αゲルドメインサイズ、希釈粘度と αゲルドメインサイズの関係性を明確化するために、Fig. 3-11 にこれらの関係をまとめる。希釈時の粘度はせん断速度  $0.005 \text{ s}^{-1}$  時の粘度値、αゲルドメインサイズは粒度分布測定結果から得られた平均粒径を用いた。

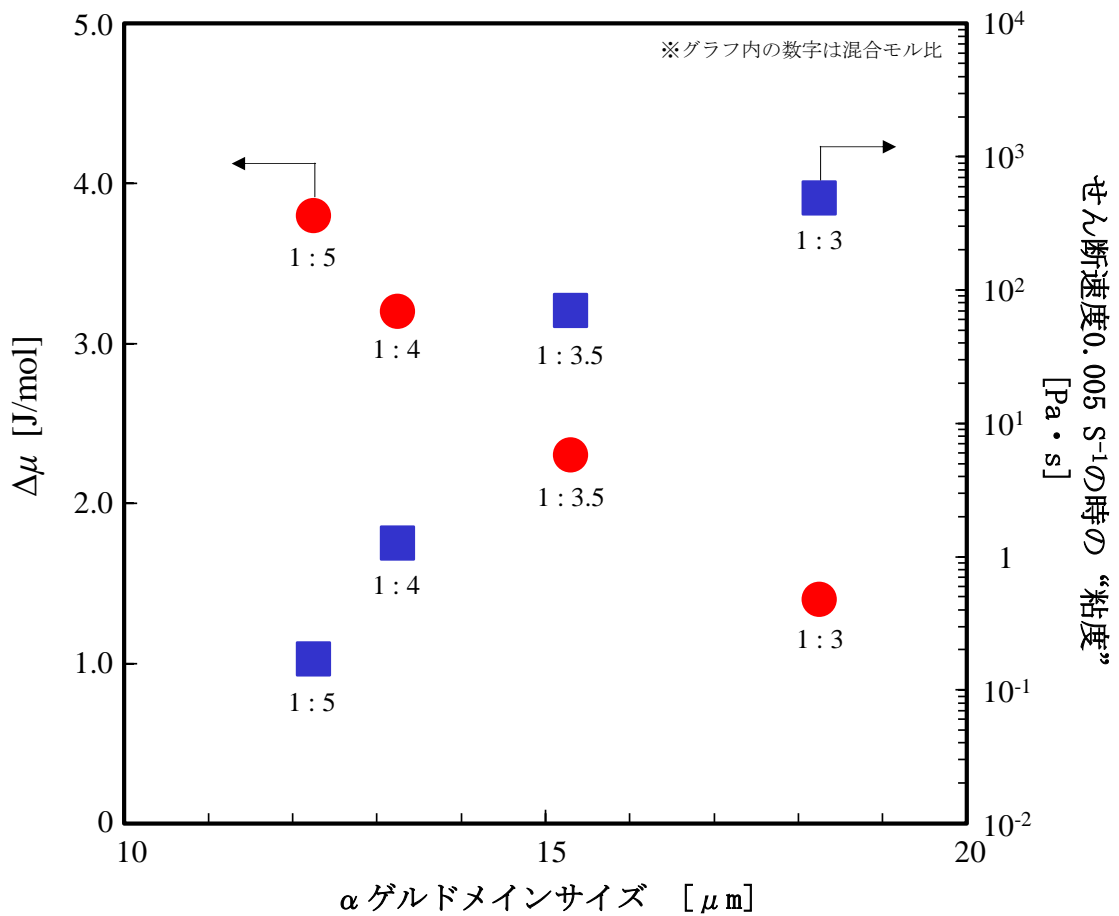


Fig. 3-11  $\Delta\mu$  vs αゲルドメインサイズの関係と  
希釈時の粘度 vs αゲルドメインサイズの関係

C18OH の混合割合の減少に伴って、 $\Delta\mu$  が減少し、αゲルドメインサイズが増加した。また、希釈時のαゲルサンプルの粘度は、αゲルドメインサイズの増加に伴って増加すること



### 第三章

#### $\alpha$ ゲル水希系の粘度挙動を支配する因子の解明と制御

が確認された。以上の結果から、 $\Delta\mu$  と  $\alpha$  ゲルドメインサイズ、そして  $\alpha$  ゲルドメインサイズと希釈時の粘度には相関性が認められ、油脂の結晶成長の概念を  $\alpha$  ゲルドメインの成長に適用できることを強く示唆する結果であると言える。

ここで、 $\alpha$  ゲルドメインサイズ・形状と希釈粘度との間に相関がある理由について、以下のように考察する。先に述べたように、ラメラ二分子膜の外側に存在する過剰な水の量が増えると、粘度が低下することが報告された<sup>7)</sup>。しかし、本検討で扱った APA-22 乳酸塩/C18OH/水混合系においては、APA-22 乳酸塩と C18OH の混合モル比を変化させても外水相の割合に顕著な違いが見られなかったにも関わらず、希釈粘度に大きな違いが観察されたことから、この粘度変化を理解する上では他の因子がより重要になっていると考えられる。山懸らは、 $\alpha$  ゲルの形態が粘度に大きな影響を与えることを報告している。ラメラネットワーク構造は、マルチラメラベシクル構造よりも高い粘度をもたらした<sup>8-11)</sup>。このことから、以下のような仮説を持っている。希釈によってドメイン間距離が大きくなり、 $\alpha$  ゲルドメイン同士の三次元ネットワークは崩壊し、 $\alpha$  ゲルドメインが外水相中に分散している状態になる。 $\alpha$  ゲルドメインが大きくなると、形状が歪で不均一になりやすくなるため、 $\alpha$  ゲルドメイン間で大きな摩擦が生じると考えられる。つまり、水希釈後の  $\alpha$  ゲルドメインのサイズが大きくなることで、ドメインの形状は歪となり、 $\alpha$  ゲルドメイン間の摩擦が大きくなったことで、高い粘性を示したと考えられる。

#### 3.3.6. 調製方法による $\alpha$ ゲルドメインサイズの制御

$\alpha$  ゲル内のドメインサイズは油脂の結晶成長理論とよい一致を示したことから、組成によるドメインサイズの制御だけではなく、調製方法にも依存して  $\alpha$  ゲルドメインサイズの制御が可能になることが予想される。そこで、 $\alpha$  ゲルの調製方法の違いが  $\alpha$  ゲルドメインサイズに及ぼす影響について検討を行った。

調製方法の中でも 62 °C で乳化した後の“冷却過程”に着目し、冷却速度と攪拌速度の2つの因子の影響を検討した。冷却過程における温度履歴を Fig. 3-12 に示す。これまでの室温放冷による「通常の冷却速度」に対して、ゆっくりと冷却していく「徐冷」のプロセスによりゲルサンプルを調製した。2つ目の攪拌速度に関しては、通常の冷却時の攪拌速度は 250 rpm であったのに対して、50 rpm の速度でゆっくり攪拌して調製されたゲルサンプルを用意した。APA-22、乳酸、水、C18OH の濃度は、混合モル比 1:4 のゲルサンプルと同一になるように調整した。

### 第三章

#### $\alpha$ ゲル水希系の粘度挙動を支配する因子の解明と制御

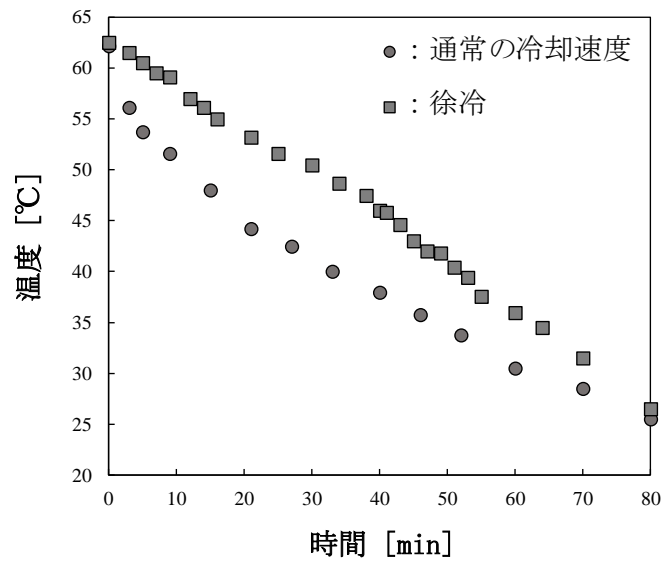


Fig. 3-12  $\alpha$  ゲル調製時の冷却過程における温度履歴

水希釈時の  $\alpha$  ゲルドメインサイズの粒度分布結果を Fig. 3-13 に示す。

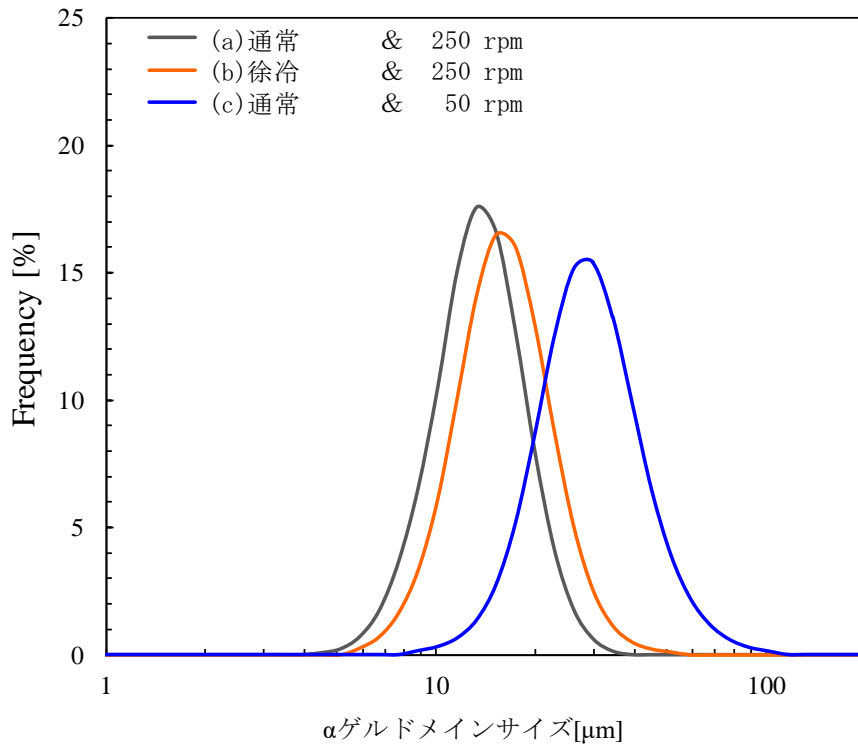


Fig. 3-13 冷却速度・攪拌速度を変えて調製された  $\alpha$  ゲルドメインの粒度分布測定結果

その結果、同一組成であるにも関わらず、冷却速度を遅くすることで、 $\alpha$  ゲルドメインのサイズが大きくなることが確認された。Campos らは無水乳脂肪とラードの混合系において急速な冷却による結晶化は小さな結晶子を多数生成し、遅い冷却による結晶化は少数の大

### 第三章

#### α ゲル水希系の粘度挙動を支配する因子の解明と制御

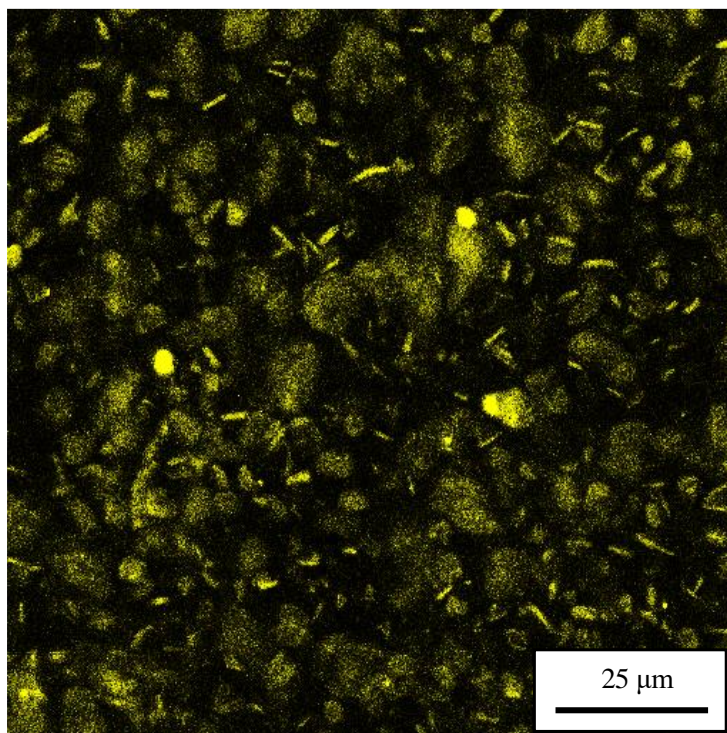
きな結晶子を生成したと報告している<sup>13)</sup>。本系で得られた結果もこの傾向とよい一致を示した。これは冷却速度を遅くすることで、核の形成が抑制され、結晶成長が促進された結果であると考えられる。続いて、冷却時の機械力を低減させることによっても α ゲルドメインサイズが大きくなることが確認された。α ゲルドメインサイズが大きくなっていることは、Fig. 3-14 に示すように CLSM 観察結果からも確認された。Kaufmann らは、乳脂肪と菜種油の混合物中の脂肪結晶のサイズは、冷却プロセス中のせん断速度の低下とともに増加したと報告している<sup>14)</sup>。本系で得られた結果はこの傾向と良い一致を示し、冷却時の攪拌力が弱くなることで、形成した α ゲルドメインの破壊を抑制した結果であると考えられる。以上の結果からも、α ゲルドメインの形成は油脂の結晶化の傾向とよい一致を示し、α ゲルドメインの形成は油脂の結晶成長理論として捉えることができると言える。

続いて、水希釈後の粘度挙動に関しても確認した結果を Fig. 3-15 に示す。調製時の冷却速度を遅くする、または攪拌速度を遅くすることにより水希釈時の粘度は高くなることが確認された。これは先ほどの α ゲルドメインサイズが大きくなっていることに起因している。

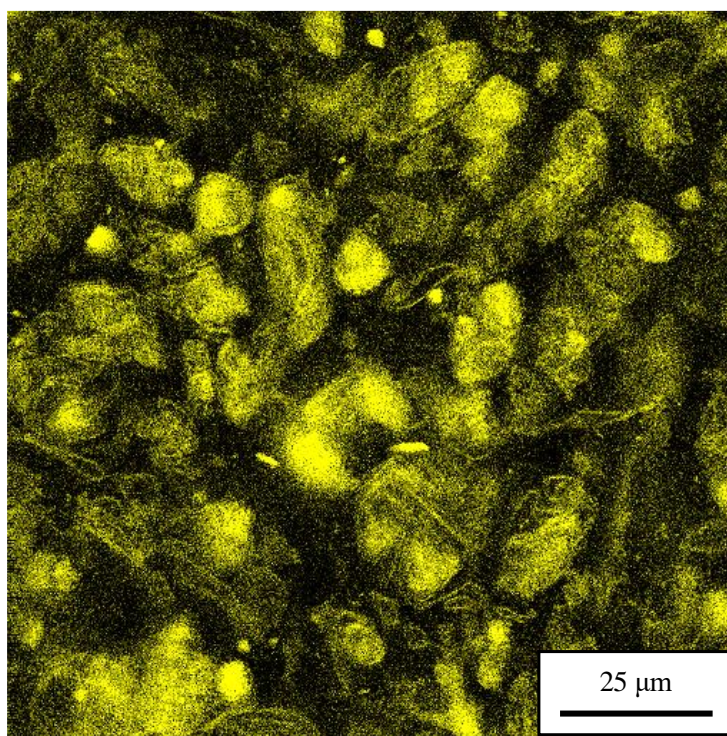
以上の結果から、α ゲルドメインサイズは α ゲルを形成する組成だけではなく、製造プロセスによっても制御可能であることが明らかになった。そして、その挙動は油脂の結晶成長過程と良い一致を示したことから、α ゲルドメインの形成は油脂の結晶成長として理解することができる。

第三章

α ゲル水希系の粘度挙動を支配する因子の解明と制御



(a) 250 rpm



(b) 50 rpm

Fig. 3-14 水 5 倍希釈系における CLSM 観察結果

### 第三章

#### α ゲル水希系の粘度挙動を支配する因子の解明と制御

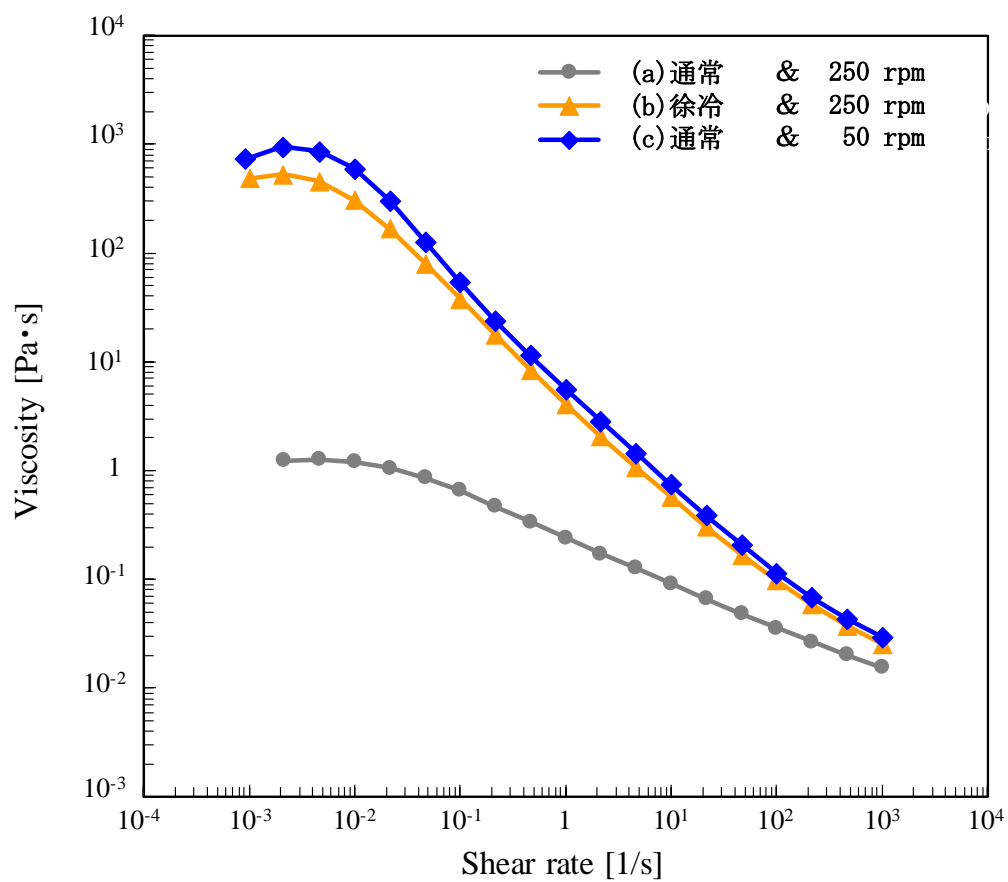


Fig. 3-15 水 5 倍希釈後の粘度挙動

### 3.4. 結言

ヘアコンディショナーの製品開発において、製品コンセプトや提供価値にあわせてヘアコンディショナーの使用性能を制御することは極めて重要になる。α ゲルの構造や物性は使用感を決定づける重要な因子の一つであることが経験上理解されているが、使用感と α ゲルの関係を言及した報告は数少なく、学術的知見は十分に得られていない。そこで、本章では APA-22 乳酸塩/C18OH/水混合系が形成する α ゲル構造と塗布時の使用感の関係を学術的視点から理解することを目指し、α ゲル水希系における挙動の解明と制御に取り組んだ結果について報告した。

第二章で得られた APA-22 乳酸塩 : C18OH の混合モル比 1 : 3~1 : 5 で形成される α ゲルのヘアコンディショナーとしての使用感を確認した結果、ヘアコンディショナーを毛髪に塗布しているときの感触は、C18OH の配合量が少なくなるほど、「こったりとした重い感触」になることが確認され、混合モル比の違いにより塗布時の使用感に顕著な差が確認された。第二章で用いたゲル解析手法から得られた結果からは、せん断速度変化に伴う粘度挙動に僅かな違いは確認されたものの、塗布時の使用感との十分な相関は認められなかった。ヘアコンディショナーの使用場面について考えると、ヘアコンディショナーは毛髪が濡れた状態で使用されるため、その使用場面では α ゲルが水で希釈されることに着目し、α ゲル水希釈後における挙動の解析を行った。

α ゲルを水で 5 倍希釈した後の溶液挙動を確認した結果、C18OH の混合割合が少なくなるほど、水希釈後の粘度は高くなり、使用感との強い相関が認められた。この粘度挙動を理解するために水希釈後の溶液構造を CLSM 観察と粒度分布測定により解析した結果、α ゲルドメインのサイズが大きく形状が歪なほど、水希釈後の粘度が高くなることが明らかになった。つまり、塗布時の使用感を支配する因子は α ゲル水希釈後の粘度であり、α ゲル構造内のドメインサイズと形状がその粘度を決定づけている。また、α ゲルドメインの形成機構を詳細に解析・議論すると、α ゲルドメインの形成過程は油脂の結晶成長として捉えられることを明らかにした。C18OH の混合割合が少なくなるほど、核の形成が抑制され結晶成長が促進されることで、大きい α ゲルドメインを形成するようになる。最後に α ゲル調製時の冷却速度と攪拌速度が α ゲルドメインサイズに及ぼす影響を確認した結果、冷却速度を遅くする、もしくは攪拌速度を遅くすることにより、α ゲルドメインは大きく成長し、水希釈後に高粘度化することが確認された。つまり、α ゲルドメインサイズは APA-22 乳酸塩と C18OH の混合割合などの組成の調整だけではなく、α ゲル調製時の冷却速度や攪拌速度を調整することによっても制御可能であることも併せて見出した。

以上の結果より、ヘアコンディショナーの塗布時の使用感を支配する α ゲルの物性は水

### 第三章

#### αゲル水希系の粘度挙動を支配する因子の解明と制御

希釈時の粘度であり、それを決定づけるのが α ゲル構造内のドメインサイズと形状であることが明らかになった。αゲルドメインの形成過程は油脂の結晶成長理論およびその傾向とよい一致を示した。その制御方法は APA-22 乳酸塩 : C18OH の混合モル比の調整、および冷却時の冷却度と攪拌力の調整により制御可能であることを見出した。これらの結果は、ヘアコンディショナーの製品開発における使用感の制御に貢献できる知見になることを期待する。また、本章で記した APA-22 乳酸塩 : C18OH の混合モル比の違いによる水希釈後の粘度挙動の変化、それを支配する αゲルドメインサイズ・形状についての傾向は、ヘアコンディショナーに良く用いられている他のカチオン界面活性剤系でも同様の傾向が確認されていることから、本系で得られた知見は他の αゲルの形成や物性を理解するために応用可能な汎用的な学術的知見であることが期待される。

#### 3.5. 今後の展望

本章ではヘアコンディショナーの塗布時の使用感を支配する αゲルの構造と物性を明らかにした。一方で、ヘアコンディショナーの濯ぎ以降の使用感は αゲルが表面に吸着した後の吸着膜の性質が関わっていることが経験的に理解されていることから、今後 αゲルが表面に形成する吸着膜の解析を進めていく必要がある。最後に、その内容に関してすでに得られた成果を紹介する。

αゲルが表面に付着し、吸着膜を形成していく動的過程を理解するために水晶振動子マイクログラフ (QCM-D) を用いて解析を行った。その結果を Fig. 3-16 に示す。

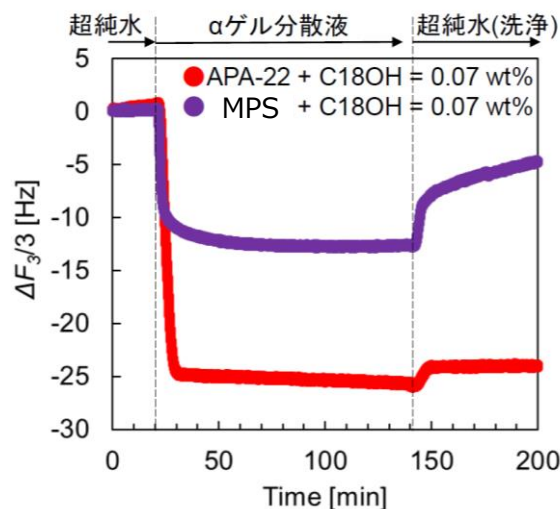


Fig. 3-16 QCM-D 測定結果

混合モル比 1:3 で調製された αゲルを APA-22 乳酸塩と C18OH の総重量が 0.07 wt% になるように水で希釈したサンプルの QCM-D 測定を実施した。比較のため APA-22 よりもアルキ

### 第三章

#### α ゲル水希系の粘度挙動を支配する因子の解明と制御

ル鎖の炭素数が4つ少ない Dimethylaminopropyl octadecanamide (MPS) 乳酸塩を用いて調製された α ゲルに関しても同様に測定した。測定は水を流した後、コンディショナーの塗布を想定して α ゲル分散液を流し、その後濯ぎを想定して再び水を流した時の付着挙動を確認した。その結果、α ゲル分散液は表面に素早く付着していくことが確認された。さらにすすぎ工程において、MPS 系では吸着量が低下していくことから吸着膜が剥離していくことが確認されたが、APA-22 系では吸着膜が剥離しにくいことが確認された。またエリプソメトリと QCM-D の解析結果から、この吸着膜は APA-22 乳酸塩/C18OH が形成する二分子膜に相当することが強く示唆されている。このことから、APA-22 乳酸塩/C18OH/水混合系が形成する α ゲルは表面に付着し、二分子膜を形成、その二分子膜は濯ぎ耐久性に優れることが示唆された。続いて、この二分子膜の動摩擦特性を確認した結果を Fig. 3-17 に示す。

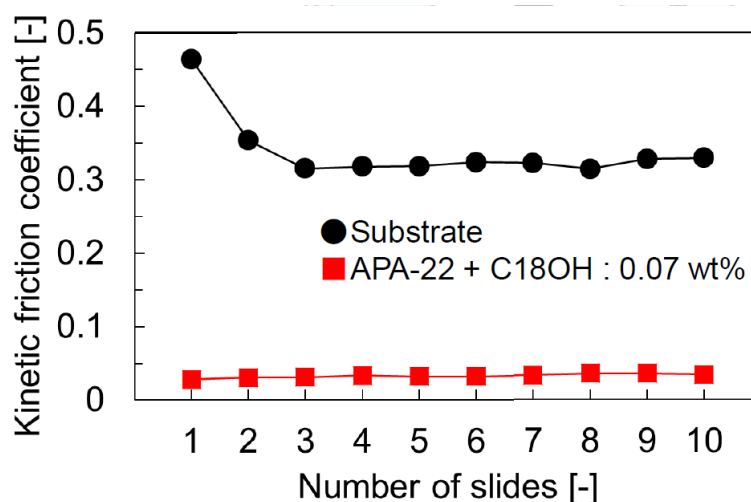


Fig. 3-17 動摩擦測定結果

その結果、APA-22/C18OH が形成する二分子膜は基板の表面の摩擦を著しく低下させることが確認された。また、繰り返しの摩擦試験にも関わらず、その摩擦特性が変化しないことから、擦りによって膜は剥離しないことが確認された。つまり、擦り耐久性にすぐれる二分子膜であることが示唆された。以上の結果から、APA-22/C18OH は表面に低摩擦の二分子膜を形成し、これは濯ぎ耐久性・擦り耐久性に優れることが確認された。α ゲルはこのような吸着膜を形成することで、毛髪に指を通しながら濯いでもヘアコンディショナー特有の滑らかさの持続を感じていると推察している。

以上のように、α ゲルの付着挙動およびその吸着膜挙動を詳細に解析していくことで、ヘアコンディショナーの濯ぎ以降の使用感を支配する因子が明らかになることが期待される。



### 3.6. 参考文献

- 1) Yamaguchi, M.; Noda, A. A Formation of the Complexes in the Ternary System Composed of 1-Hexadecanol, Octadecyltrimethylammonium Chloride and Water. *J. Chem. Soc. Jpn.* **1989**, 1632-1638 (1987)
- 2) Yamaguchi, M.; Noda, A. A Structures of the Associates Formed in the Ternary System Composed of 1-Hexadecanol, Octadecyltrimethylammonium Chloride and Water. *J. Chem. Soc. Jpn.* **1989**, 26-32 (1989)
- 3) Yamagata, Y.; Senna, M. Change in the Two-Step Flow Behavior on Aging the Ternary Mixture Comprising Monoalkyl Cationic Surfactant, Long-Chain Alcohol and Water I. Viscous Flow Preceded by Incipient Elastic Deformation. *Colloids Surf. A* **132**, 251-256 (1998)
- 4) Yamagata, Y.; Senna, M. An Electron Spin Resonance Study on the Phase Transition of the Molecular Assembly Comprising Cetyltrimethylammonium Chloride/Cetyl Alcohol/Water. *Langmuir* **16**, 6136-6140 (2000)
- 5) Yamagata, Y.; Senna, M. Change in Viscoelastic Behaviors due to Phase Transition of the Assembly Comprising Cetyltrimethylammonium Chloride/Cetyl Alcohol/Water. *Langmuir* **15**, 4388-4291(1999)
- 6) Yamagata, Y.; Senna, M.; Effects of Temperature on the Development of the Internal Structure of the Cetyltrimethylammonium Chloride/Cetyl Alcohol/Water System. *Langmuir* **15**, 7361-7463 (1999)
- 7) Sakai, K.; Ohno, K.; Nomura, K.; Endo, T.; Sakamoto, K.; Sakai, H.; Abe, M.  $\alpha$ -Gel Formation by Amino Acid-Based Gemini Surfactants, *Langmuir* **30**, 7654-7659 (2014)
- 8) Kawabata, Y.; Shinoda, T.; Kato, T. Vesicle Growth and Deformation in a Surfactant Solution below the Krafft Temperature. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **13**, 3484-3490 (2011)
- 9) Kawabata, Y.; Yashima, H.; Kato, T. 3D Structure of Lamellar Domains in a Surfactant Solution below the Krafft Temperature. *J. Phys. Chem. B* **116**, 1593-1597 (2012)
- 10) Nagai, Y.; Kawabata, Y.; Kato, T.; Microscopic Investigation on Morphologies of Bilayer Gel Structure in the Mixed Polyoxyethylene-Type Nonionic Surfactant Systems. *J. Phys. Chem. B* **116**, 12558-12566 (2012)
- 11) Himawan, C.; Starov, V.M.; Stapley, A.G.F. Thermodynamic and Kinetic Aspects of Fat Crystallization. *Adv. Colloid Interface Sci.* **122**, 3-33 (2006)
- 12) Sato, K.; Bayés-García, L.; Calvet, T.; Àngel Cuevas-Diarte, M.; Ueno, S. External Factors Affecting Polymorphic Crystallization of Lipids. *Eur. J. Lipid Sci. Technol.* **115**, 1224-1238 (2013)

### 第三章

#### α ゲル水希系の粘度挙動を支配する因子の解明と制御

- 13) Campos, R.; Narine, S.S.; Marangoni, A.G. Effect of Cooling Rate on the Structure and Mechanical Properties of Milk Fat and Lard. *Food Research International* **35**, 971-981 (2002)
- 14) Kaufmann, N.; Graef, V.; Dewettinck, K.; Wiking, L. Shear-induced Crystal Structure Formation in Milk Fat and Blends with Rapeseed Oil. *Food Biophysics* **7**, 308-316 (2012)

## 第四章 長鎖アルキルアミドアミン乳酸塩／高級アルコール／水混合系 が形成する $\alpha$ ゲルの熱力学的安定性

### 4.1. 緒言

$\alpha$  ゲル相は熱力学的に準安定相であり、いずれ安定相である  $\gamma$  結晶相に転移すると言われている<sup>1,2)</sup>。そのため、 $\alpha$  ゲルを基本構造とするヘアコンディショナー製品は、時間経過とともに分離や増粘、それに伴う使用性能の変化などの懸念があげられるため、製品開発の現場では、製品を保存した時の外観や粘度、使用性能の経時変化を確認する安定性評価が実施されている。その保存期間は数カ月から年単位といった多大な時間を必要とする。このことから、 $\alpha$  ゲル相の経時変化にともなう熱力学的安定相への転移を学術的に理解することは、製剤開発における安定性を予測するために重要な知見になる。

$\alpha$  ゲル相は準安定相であることが一般的ではあるが、当研究室において熱力学的に安定な  $\alpha$  ゲル相が存在することを報告している。田中らは、ヘキサデシルリン酸アルギニン塩／水二成分系において、自発的に形成する  $\alpha$  ゲル相の存在を確認した<sup>3)</sup>。この研究は工業的分野から見ても大変興味深く、長期間保存したとしても変化しない  $\alpha$  ゲル製剤の実現がみえてくる。形成過程が複雑な  $\alpha$  ゲルを理解するためには、より多くの事例を蓄積していく必要があるが、 $\alpha$  ゲルの安定性を言及した知見は数少ない。

そこで、本研究で着目している APA-22 乳酸塩／C18OH／水混合系で形成される  $\alpha$  ゲルの熱力学的安定性の知見の獲得を目指すことにした。この知見は、APA-22 を用いた環境調和型ヘアコンディショナーの開発や熱力学的に安定な  $\alpha$  ゲル製剤の開発に繋がることが期待される。

調製された  $\alpha$  ゲルの熱力学的安定性を理解するためには、数年もしくはそれ以上の保存経過を確認していく必要があり、研究を進めていくには極めて非現実的である。そこで、本研究では熱処理による熱力学的安定性の予測に着目した。児玉らは、低温・昇温を繰り返すことにより、熱力学的に準安定相である  $\alpha$  ゲル相を安定相である結晶相に転移させることが可能になることを報告している<sup>4)</sup>。これを本系の  $\alpha$  ゲルに応用した場合の詳細について、Fig. 4-1 を用いて説明する。本論文で記した  $\alpha$  ゲルは溶融したケミカルポテンシャルの高い状態を冷却していくことで、室温で準安定相である  $\alpha$  ゲル相と水相から形成されている。これは、ケミカルポテンシャルが最も低くなる安定な  $\gamma$  結晶に比べれば、エネルギーが高い状態になる。 $\alpha$ - $\beta$  の転移点、水の凝固点を通過する形で降温・昇温を繰り返すことで、この  $\alpha$

第四章  
 長鎖アルキルアミドアミン乳酸塩／高級アルコール／水混合系  
 が形成する  $\alpha$  ゲルの熱力学的安定性

ゲル相の内部エネルギーを開放することが可能になり、最安定状態の  $\gamma$  結晶への転移が期待される。この方法を本系ではアニーリング処理として記載する。チョコレートなどの食品分野においては、同様の方法をテンパリングと表現されることもある。

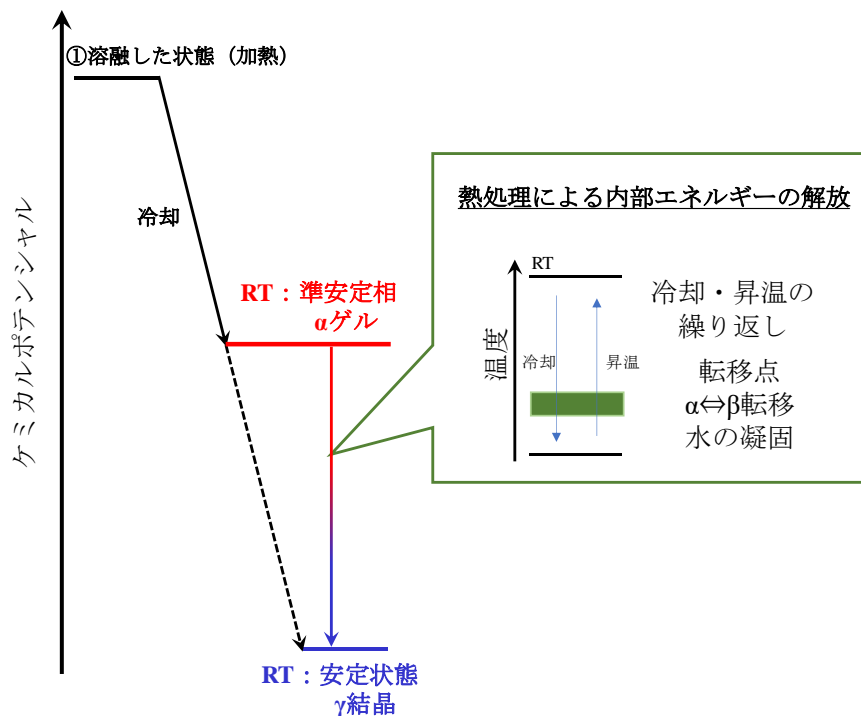


Fig. 4-1 アニーリング処理による効果のイメージ図

以上より、本章ではアニーリング処理による  $\alpha$  ゲル構造の熱力学的安定性について報告する。

第四章  
長鎖アルキルアミドアミン乳酸塩／高級アルコール／水混合系  
が形成する  $\alpha$  ゲルの熱力学的安定性

## 4.2. 実験方法

### 4.2.1. 試薬

APA-22, C18OH, 乳酸, そして水に関しては、2.2.1. に示したものと同一ものを用いた。

### 4.2.2. 調製方法

#### (1) $\alpha$ -ゲルサンプルの調製方法

2.2.2. に示した調製方法によりサンプルを調製した。APA-22 乳酸塩と C18OH の混合モル比に関しては、1:3、1:4、1:5 になる計 3 種類のゲルサンプルが調製された。

#### (2) アニーリング処理

(1)で調製されたサンプルを Espec 社の SH-262 を用いてアニーリング処理した。アニーリングは下記の温度ステップに従って行われた

① 0.32 °C/min の降温速度で、35 °C から -35 °C まで冷却した

② -35 °C で 12 時間静置した

③ 1.1 °C/min の昇温速度で -35 °C から 35 °C まで加温した

④ 35 °C で 6 時間静置した。

①～④の温度プログラムを 3 回、5 回、そして 30 回繰り返された。

#### (3) $\alpha$ -ゲルサンプルの希釈方法

水 5 倍希釈における  $\alpha$  ゲル希釈サンプルは 3.2.2. に示した方法に従って調製した。

### 4.2.3. 粒度分布測定

粒度分布測定は、3.2.4. に示した方法と同様の方法で実施した。

### 4.2.4. 示差走査熱量 (DSC) 測定

DSC 測定は 2.2.4. に示した方法と同様の方法で実施した。

### 4.2.5. せん断速度変化にともなう粘度測定

粘度測定は 2.2.6. に示した方法と同様の方法で実施した。

### 4.2.6. SAXS/WAXS 測定

SAXS/WAXS 測定は 2.2.5. に示した方法と同様の方法で実施した。

### 4.3. 結果と考察

#### 4.3.1. アニール処理回数の検討

十分なアニール処理を実施するため、予備検討としてアニール処理回数の影響を確認した。混合モル比 1 : 5 の  $\alpha$  ゲルサンプルにおいて、アニール処理前、3 回処理後、5 回処理後のそれぞれのサンプルにおける DSC 測定結果を Fig. 4-2 に示す。

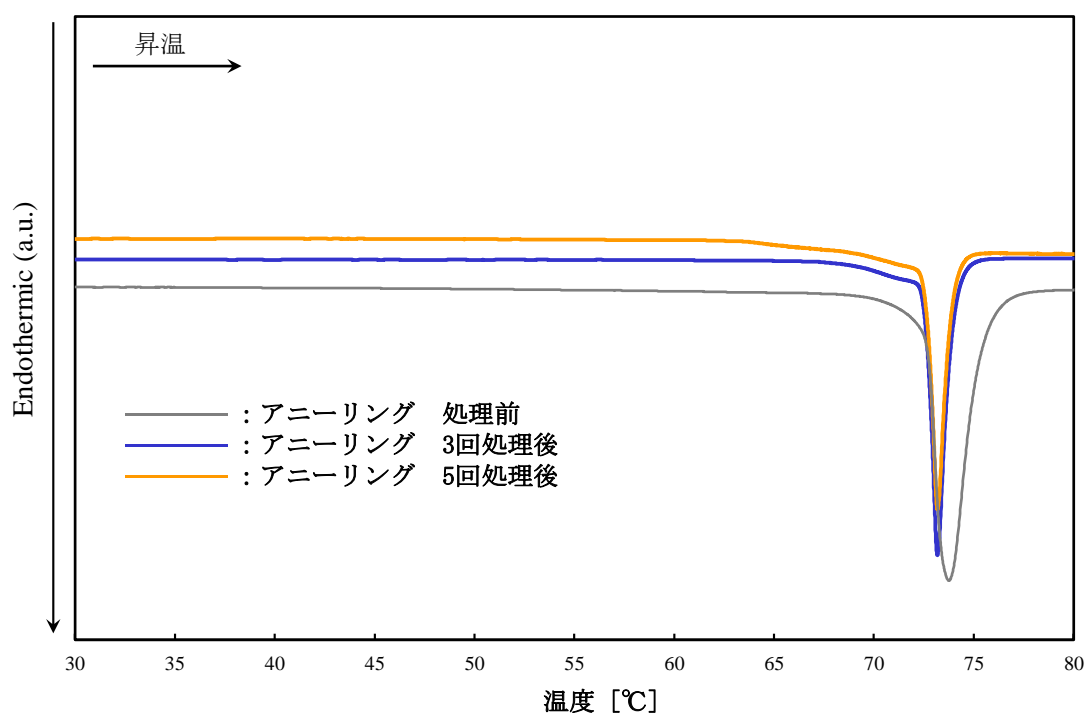


Fig. 4-2 混合モル 1 : 5 のサンプルにおけるアニール処理前・後の DSC 測定結果

アニール処理前・後を比較すると、アニール処理によりゲル／液晶相転移温度 ( $T_m$ ) が低温側にシフトし、ピーク形状もシャープになることが確認された。つまりアニール処理によりゲル構造に僅かな変化があることが示唆された。一方で、アニール処理 3 回処理と 5 回処理を比較すると、ピーク位置およびその形状に違いが見られなかったことから、3 回のアニールで熱力学的最安定相に達すると判断した。また以後の結果は、十分な最安定相とすることを優先し、5 回のアニール処理を行ったサンプルを使用した。

### 4.3.2. DSC 測定結果

各混合モル比で調製された  $\alpha$  ゲルのアニーリング 5 回処理前・後の DSC 測定結果を Fig. 4-3 に示す。また、ゲル／液晶相転移温度についても Table 4-1 にまとめる。

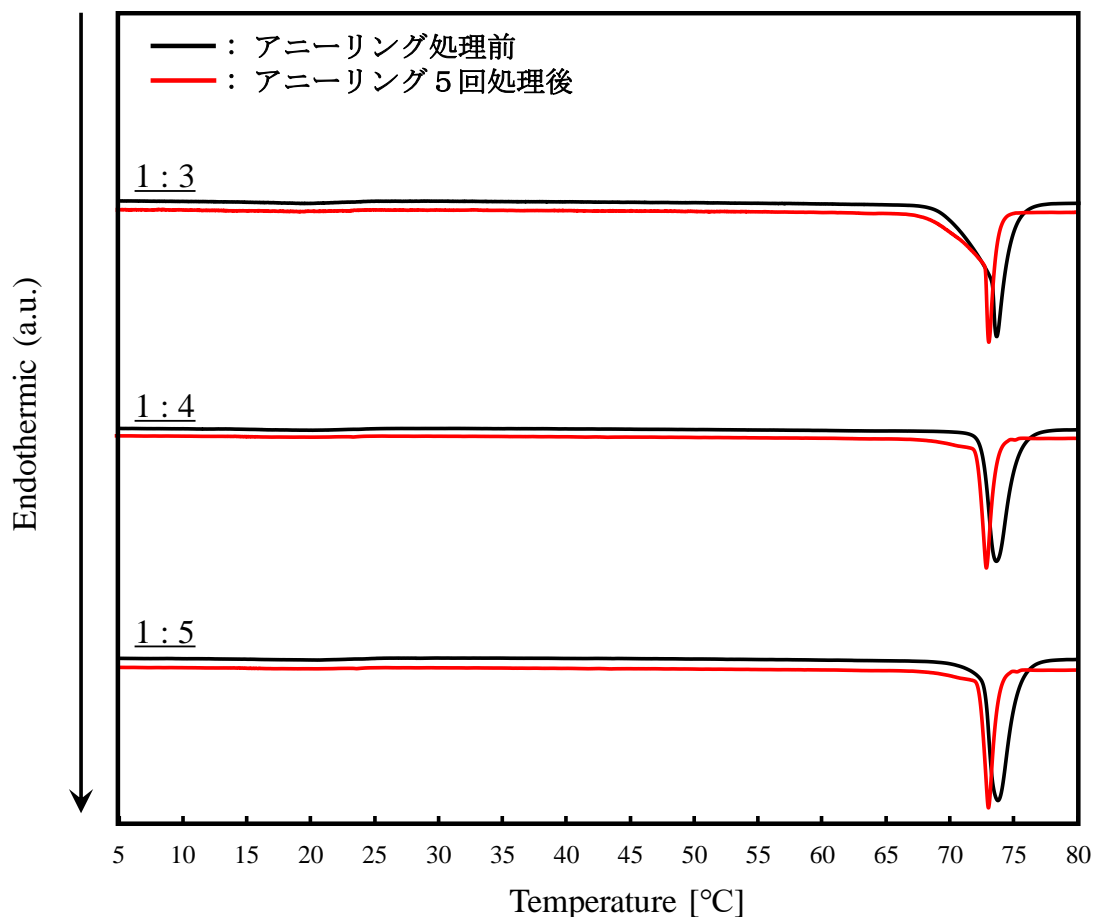


Fig. 4-3 アニーリング処理前・後における DSC 測定結果

Table 4-1 アニーリング前後におけるゲル液晶相転移温度

APA-22 乳酸塩 : C <sub>18</sub> OH		1 : 3	1 : 4	1 : 5	
アニーリング	処理前	$T_m$ [°C]	73.5	73.7	73.8
	5回処理後	$T_m$ [°C]	73.0	73.0	73.0

いずれの混合モル比においても、アニーリング処理後に C18OH などの分離は認められず、

第四章  
長鎖アルキルアミドアミン乳酸塩／高級アルコール／水混合系  
が形成する  $\alpha$  ゲルの熱力学的安定性

73 °Cにアルキル鎖の融点（このゲルが  $\alpha$  ゲルの場合はゲル／液晶相転移点）と考えられる明確な吸熱ピークが確認された。このことから、アニーリング処理後も APA-22 乳酸塩／C18OH／水混合系は1種類の構造体を形成していることが示唆された。また、アニーリング処理により低温側にシフトすることが確認された。また、アニーリング前ではC18OHの混合割合が小さくなるほど  $T_m$ は低い値を示していたのに対して、アニーリング5回処理後の吸熱ピークの温度は、混合モル比の違いによる変化は認められず、いずれも 73.0 °Cで一致した。

### 4.3.3. SAXS/WAXS 測定結果

アニーリング処理前・後における SAXS/WAXS 測定結果を Fig. 4-4 に示す。

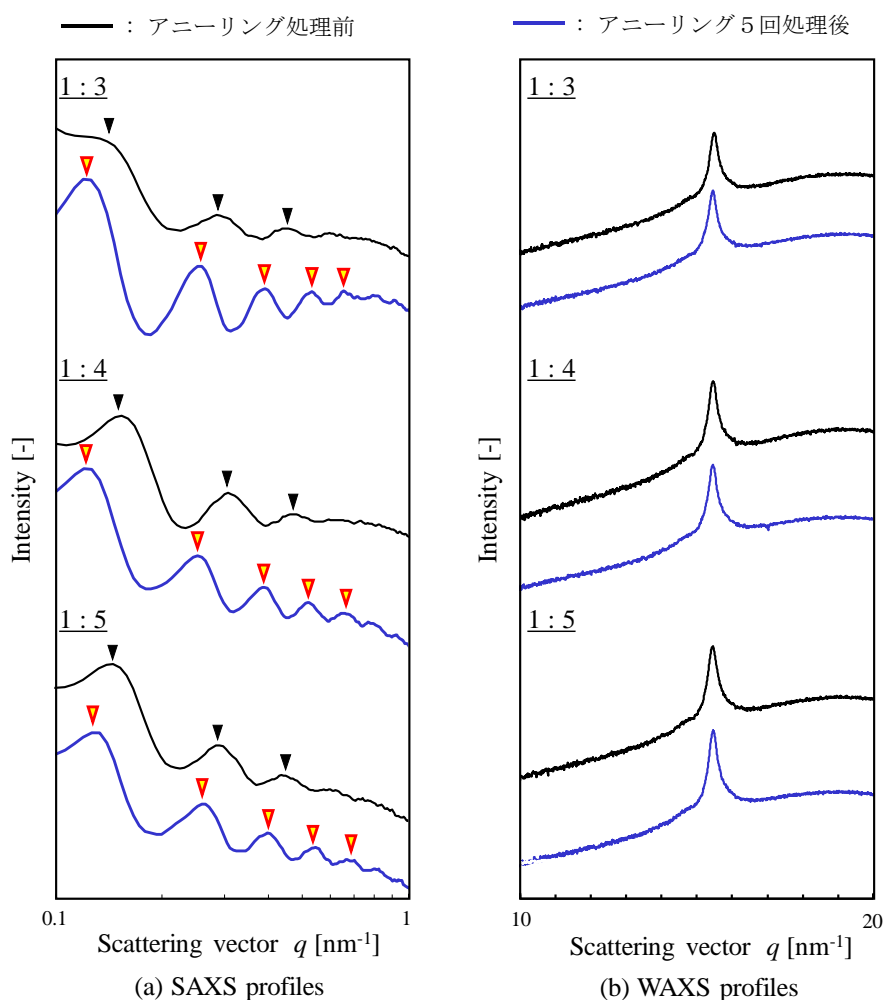


Fig. 4-4 アニーリング前・後における SAXS/WAXS 測定結果



#### 第四章 長鎖アルキルアミドアミン乳酸塩／高級アルコール／水混合系 が形成する $\alpha$ ゲルの熱力学的安定性

SAXS 測定結果から、アニーリング処理後もラメラ構造に起因する 1 : 2 : 3 : 4 : 5 の繰り返しピークが確認されたことから、アニーリング後もラメラ構造を維持していることが確認された。またアニーリング前・後の繰り返しピークを比較すると、アニーリング前はラメラ構造に起因する繰り返しピークが 1 : 2 : 3 の 3 次ピークまで観察されていたのに対して、アニーリング 5 回処理後は 1 : 2 : 3 : 4 : 5 の 5 次ピークまで観察された。これは、アニーリング処理によりラメラ層の規則性が高められたことを意味しており、一定間隔のラメラ層間距離を取りやすくなっていることに起因している、もしくはラメラ層間の向きが揃っていることに起因していると考えられる。さらに、繰り返しピークの FirstPeak の位置に着目すると、アニーリング処理後には小角側にシフトしていることが確認された。これはアニーリング処理によって、ラメラ層間の距離が広がっている、つまりより多くの水を抱え込んだラメラ構造に変化していることを意味している。続いて WAXS 測定結果に着目すると、アニーリング前と同様にアニーリング後も  $\alpha$  ゲル構造に特徴的な単一のピークを示したことから、アニーリング後も  $\alpha$  型の分子配列をとっていることが確認された。以上の結果より、 $\alpha$  ゲル相は水を排水しアルキル鎖が斜方晶にパッキングした  $\gamma$  結晶相に転移するといった一般的な挙動は認められず、アニーリング処理後も  $\alpha$  ゲル構造を維持していることが確認された。つまり、APA-22 乳酸塩／C18OH／水混合系は熱力学的に安定な  $\alpha$  ゲル相を形成していることが示唆された。確認のため、混合モル比 1 : 4 においてアニーリング 30 回繰り返したサンプルのゲル構造を確認した結果、ピーク位置及びその形状は 5 回処理後のものと一致したことから、熱力学的に安定な  $\alpha$  ゲル相の形成が強く示唆された (Fig. 4-5)。

続いて、SAXS/WAXS 測定結果と第二章で記した式 (2-1) ~ (2-4) から算出された  $d$  と  $a$ 、そしてそこから算出されるラメラ層間内に存在する水の割合  $W_{\text{inside}}$  とラメラ層間が外に存在する水の割合を示す  $W_{\text{outside}}$  の算出結果を Table 4-2 にまとめる。アニーリング処理によりラメラ層間に抱え込める水の割合が増加していることが確認された。これはラメラ層間の規則性が向上したことでより多くの水を抱え込めるようになったためであると考えている。ただし、外水相は 11~14%程度存在していることから、この組成においては  $\alpha$  ゲル相+水相の二相領域が本組成における熱力学的最安定相であるといえる。また、混合モル比の違いによる差は見られず、いずれの混合モル比においても同様の  $\alpha$  ゲル構造を形成していることが確認された。これは DSC 測定結果から得られた結果とも一致する。

第四章  
 長鎖アルキルアミドアミン乳酸塩／高級アルコール／水混合系  
 が形成する  $\alpha$  ゲルの熱力学的安定性

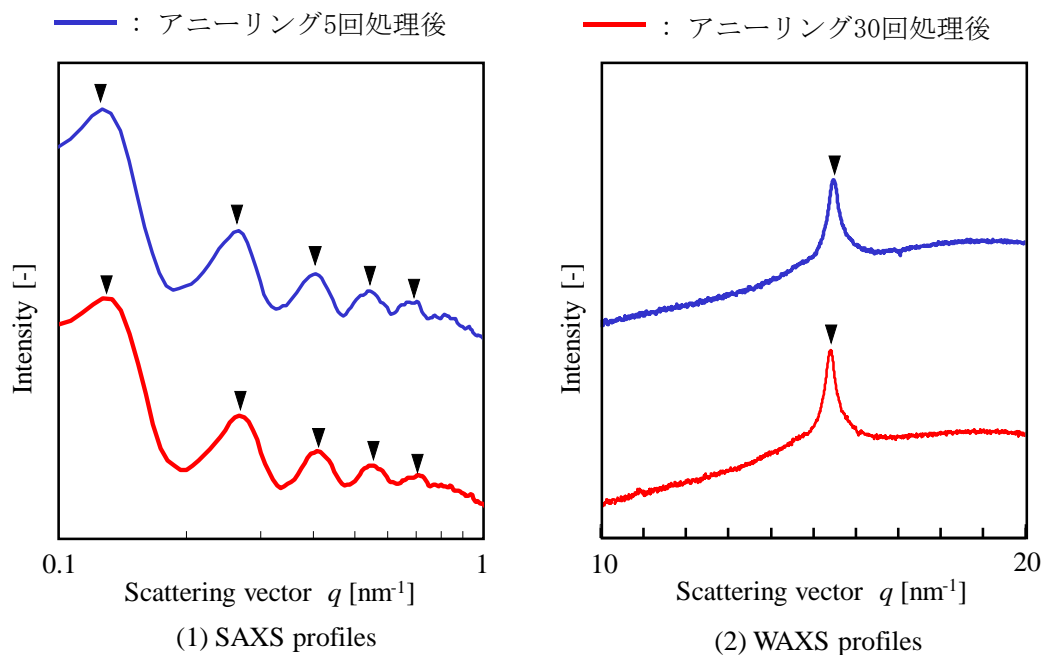


Fig. 4-5 混合モル比 1 : 4 のサンプルにおけるアニールンク 5 回処理後および 3 0 回処理後の SAXS/WAXS 測定結果

Table 4-2 アニールンク処理前・後の  $d$ 、 $a$ 、 $W_{inside}$ 、 $W_{outside}$

APA-22乳酸塩 : C18OH 混合モル比	1 : 3	1 : 4	1 : 5
$d$ アニールンク前	43 nm	41 nm	43 nm
$d$ アニールンク 5 回処理後	50 nm	50 nm	47 nm
$a$ アニールンク前	0.41 nm	0.41 nm	0.41 nm
$a$ アニールンク 5 回処理後	0.41 nm	0.41 nm	0.41 nm
$W_{inside}$ アニールンク前	76 %	75 %	80 %
$W_{inside}$ アニールンク 5 回処理後	86 %	89 %	86 %
$W_{outside}$ アニールンク前	24 %	25 %	20 %
$W_{outside}$ アニールンク 5 回処理後	14 %	11 %	14 %

#### 第四章 長鎖アルキルアミドアミン乳酸塩／高級アルコール／水混合系 が形成する $\alpha$ ゲルの熱力学的安定性

以上の結果から、APA-22 乳酸塩／C18OH／水混合系が形成する  $\alpha$  ゲルの熱力学的安定性について整理し、議論する。第二章で記したように本論文で扱う  $\alpha$  ゲルは  $\alpha$  ゲル相と水相の二相領域であり、 $\alpha$  ゲルネットワークの間に外水相が存在することで一相領域のように見えていることを記した。一般的な  $\alpha$  ゲル相の解釈からは、この  $\alpha$  ゲル相が多量の水を保持することができない  $\gamma$  結晶相に転移することで、水相と  $\gamma$  結晶相に分離すると予想していたが、アニーリング処理の結果、本論文で調製された  $\alpha$  ゲル相は熱力学的に非常に安定であるため、 $\gamma$  結晶相には転移せずに見かけ上一相領域のように見える  $\alpha$  ゲル相＋水相の二相領域を維持することが確認された。ここで、APA-22 乳酸塩／C18OH／水が形成する  $\alpha$  ゲル相が熱力学的に最安定相であるかを確認することを目的に、先に記した田中らの論文を参考に下記のような検討を実施した<sup>3)</sup>。

混合モル比 1:3 になるように APA-22 乳酸塩／C18OH を 90 °C で加熱混合し、冷却することで得られる固形物を凍結乾燥し、下記の Fig. 4-6 に示すような結晶物を得た。



Fig. 4-6 混合モル比 1:3 における APA-22 乳酸塩／C18OH 混合物の凍結乾燥後の状態

これに熱および攪拌などの機械力を与えずに水のみを添加し、室温で 6 時間静置した結果、Fig. 4-7 に示すように自発的に水を抱え込んだゲル化物に転移することが確認された。この時の組成は、これまで検討してきた  $\alpha$  ゲル組成と同じである APA-22 乳酸塩と C18OH の総量が 10 wt%、水 90 wt% になるように調整した。

続いて、水添加前の結晶物と水添加後の構造体を確認する目的で SAXS/WAXS 測定を実施した結果を Fig. 4-7 に示す。その結果、水添加前は広角側で複数のピークが確認されたことから、結晶体の存在が示唆されていたのに対して、水添加後は  $\alpha$  ゲル構造に特徴的なシャープなピーク 1 本に転移したこと、そして小角側ではラメラ構造に起因する繰り返しピークが確認されたことから、水を加えるだけで結晶体から  $\alpha$  ゲル相へと自発的に転移する様子が観察された。以上の結果は、本系で扱う APA-22 乳酸塩／C18OH／水混合系の特定の混合モル比において、自発的な  $\alpha$  ゲル相の形成を強く示唆する。

第四章  
 長鎖アルキルアミドアミン乳酸塩／高級アルコール／水混合系  
 が形成する  $\alpha$  ゲルの熱力学的安定性

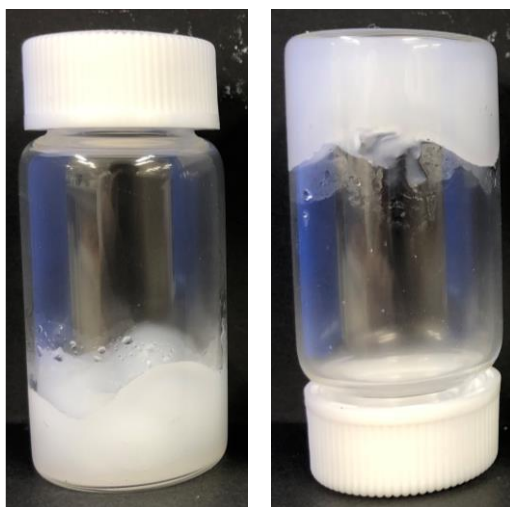


Fig. 4-7 混合モル比 1:3 における APA-22 乳酸塩／C18OH 混合物の凍結乾燥後の状態に水を加えて 6 時間静置させた後の目視観察結果  
 [APA-22 乳酸塩 + C18OH = 10 wt%、水 = 90 wt%]

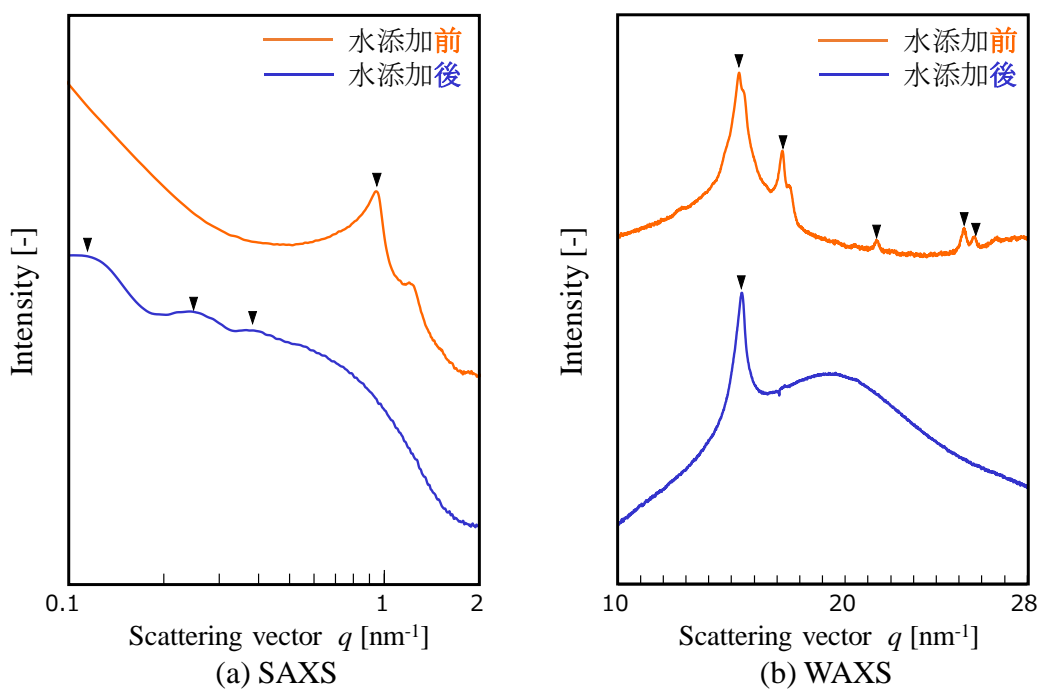
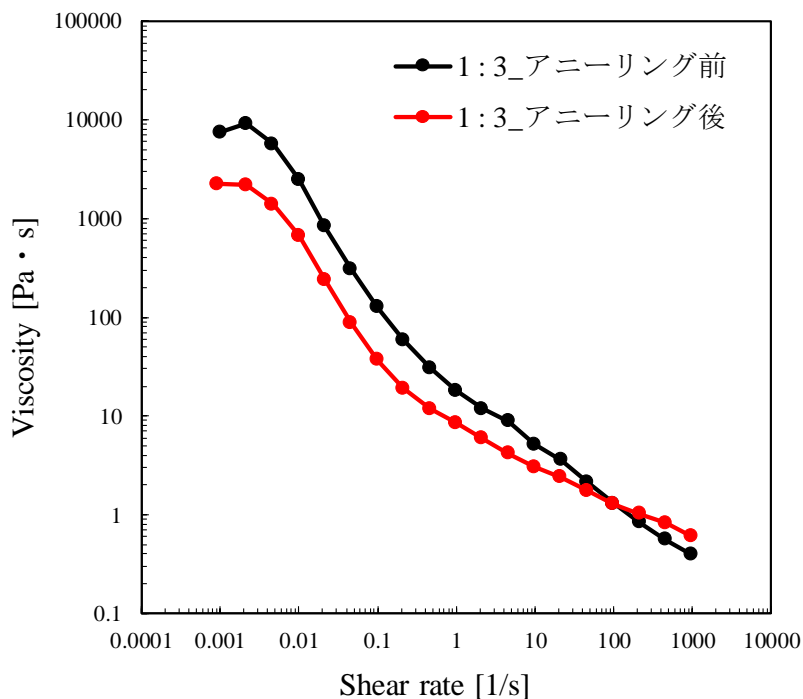


Fig. 4-8 混合モル比 1:3 における APA-22 乳酸塩／C18OH 混合物の水添加前・後における (a)SAXS、(b)WAXS 測定結果

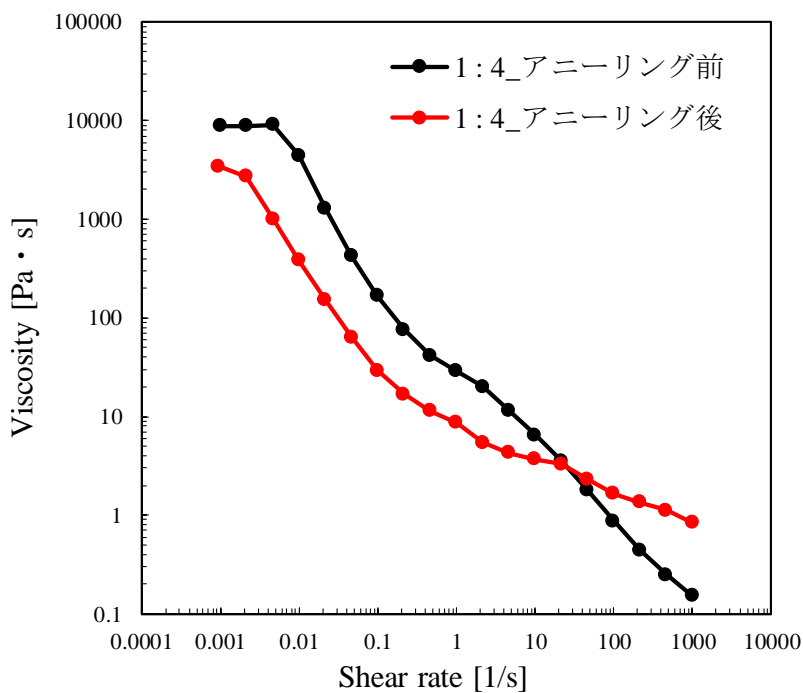
第四章  
長鎖アルキルアミドアミン乳酸塩／高級アルコール／水混合系  
が形成する  $\alpha$  ゲルの熱力学的安定性

4.3.4. 粘度測定結果

アニーリング処理前・後におけるせん断速度変化にともなう粘度変化の結果を Fig. 4-9 に示す。

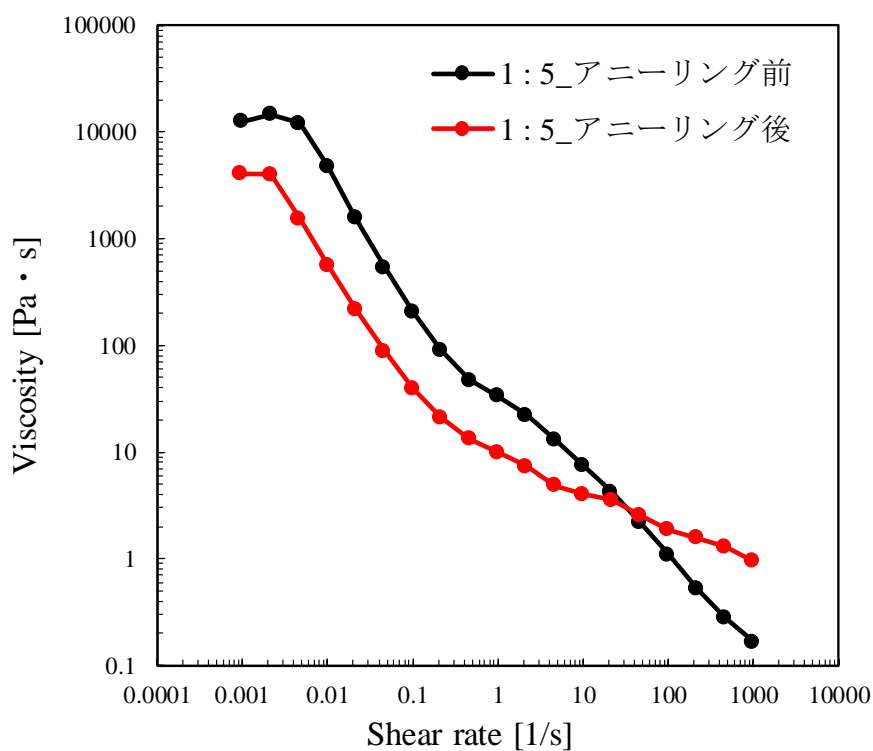


(a) モル比1:3 アニーリング前・後

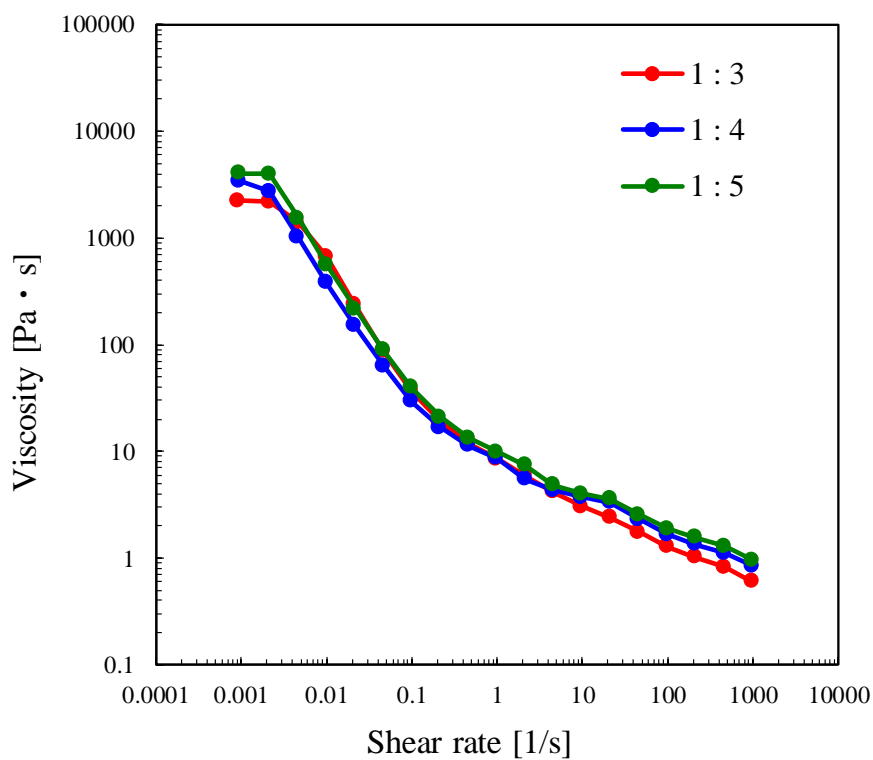


(b) モル比1:4 アニーリング前・後

第四章  
 長鎖アルキルアミドアミン乳酸塩／高級アルコール／水混合系  
 が形成する  $\alpha$  ゲルの熱力学的安定性



(c) モル比1:5 アニーリング前・後



(d) 各混合モル比のアニーリング後

Fig. 4-9 アニーリング前・後における粘度挙動

## 第四章 長鎖アルキルアミドアミン乳酸塩／高級アルコール／水混合系 が形成する $\alpha$ ゲルの熱力学的安定性

各混合モル比においてアニーリング前後の粘度挙動を比較した結果、アニーリング処理により粘度挙動に顕著な変化が起こることが確認された。せん断速度が  $10 \text{ s}^{-1}$  以下の低せん断領域では、アニーリング処理後の  $\alpha$  ゲルのほうが低い粘度を示したのに対して、 $100 \text{ s}^{-1}$  以上の高せん断領域では、アニーリング処理後のほうが高い粘度を示すことが確認された。これは第二章で示した混合モル比 1:3 と 1:5 のサンプルにおける粘度挙動の差に類似している。これは  $\alpha$  ゲル内のネットワーク構造と  $\alpha$  ゲルドメインの変化によるものと考えられ、せん断速度が小さい場合には  $\alpha$  ゲルドメイン同士の架橋が粘度を決定づけているが、せん断速度が大きい場合には  $\alpha$  ゲルドメイン同士の架橋が崩壊し  $\alpha$  ゲルドメインサイズや形状が支配的になると予想される。そのことから、アニーリング処理により  $\alpha$  ゲルドメイン同士の架橋が少なくなる一方で、 $\alpha$  ゲルドメインが大きくなっていることが示唆された。この結果は、この後に示す水希釈系における  $\alpha$  ゲルドメインサイズの結果と良い一致を示した。また、アニーリング処理後における各混合モル比の粘度挙動を比較した結果、第二章で記したせん断速度の変化に伴う粘度挙動の違いは見られず、同じ粘度挙動をとることが確認された。このことから、アニーリング処理後は同一の  $\alpha$  ゲル構造を形成していることが示唆され、これは DSC 測定および SAXS/WAXS 測定から得られた結果ともよい一致を示した。

### 4.3.5. 水 5 倍希釈後における $\alpha$ ゲルの挙動

第三章で議論したのと同様に、水 5 希釈後における粘度挙動の結果を Fig. 4-10 に示す。粘度測定の結果、いずれの混合モル比においても水希釈後の粘度が高い値を示すことが確認された。第三章で示したように、 $\alpha$  ゲル水希釈後の粘度挙動は  $\alpha$  ゲル構造内のドメインサイズに依存することがすでに明らかになっていることから、アニーリング処理により  $\alpha$  ゲルドメインサイズが大きくなっていることが示唆された。実際にアニーリング処理後の  $\alpha$  ゲルドメインの粒度分布を測定した結果、いずれの混合モル比においてもアニーリング処理することで  $\alpha$  ゲルドメインが大きくなっていることが確認された (Fig. 4-11)。これは、アニーリング処理されることにより  $\alpha$  ゲルドメイン同士が融合した結果であると考えられる。つまり、 $\alpha$  ゲルドメインサイズが大きい状態のほうが熱力学的に安定な状態であることが示唆された。

アニーリング処理により  $\alpha$  ゲルドメイン同士が融合することで、 $\alpha$  ゲルドメイン同士の架橋の数が少なくなることが予想される。これにより、粘度挙動において、アニーリング処理により低せん断時の粘度は低下し、高せん断時の粘度は増加したと考えられる。また、 $\alpha$  ゲルドメイン同士の融合によるラメラ構造の再配列により、ラメラ構造の規則性が向上した、もしくはドメイン同士の融合によるラメラ層間の向きが揃った結果として、SAXS 測定でラメラ

第四章  
 長鎖アルキルアミドアミン乳酸塩／高級アルコール／水混合系  
 が形成する  $\alpha$  ゲルの熱力学的安定性

構造に起因する繰り返しピークが5次ピークまで観察されたと考えられる。

このように、時間経過とともに  $\alpha$  ゲルドメイン同士は融合し、大きな  $\alpha$  ゲルドメインを形成するようになり、ラメラ構造の規則性が高まっていくことが強く示唆された。また、アニーリング処理後の  $\alpha$  ゲルドメインサイズは混合モル比に関わらず、ほぼ同程度の  $\alpha$  ゲルドメインサイズであることも併せて確認された。第三章で  $\alpha$  ゲルドメインの形成過程に重要な因子となる  $\Delta\mu$  を議論していた際に、C18OHの混合割合が少ないモル比1:3の方が  $\alpha$  ゲルを形成しやすいことを述べた。つまり混合モル比1:3のサンプルでは  $\alpha$  ゲルを形成しやすいため、 $\alpha$  ゲルドメインが大きく比較的安定な  $\alpha$  ゲルを形成していたと推察される。このことから、混合モル比を調整して  $\alpha$  ゲルドメインサイズを調整することは、調製時に  $\alpha$  ゲルドメインが小さい不安定な  $\alpha$  ゲルを形成するか、もしくは  $\alpha$  ゲルドメインが大きい比較的安定な  $\alpha$  ゲル体形成するかを制御していると言い換えることができる。そのため、いずれの混合比においても熱力学的に安定な状態に変化していく結果として、 $\alpha$  ゲルドメインが大きい同様の  $\alpha$  ゲルになると言い換えることができる。

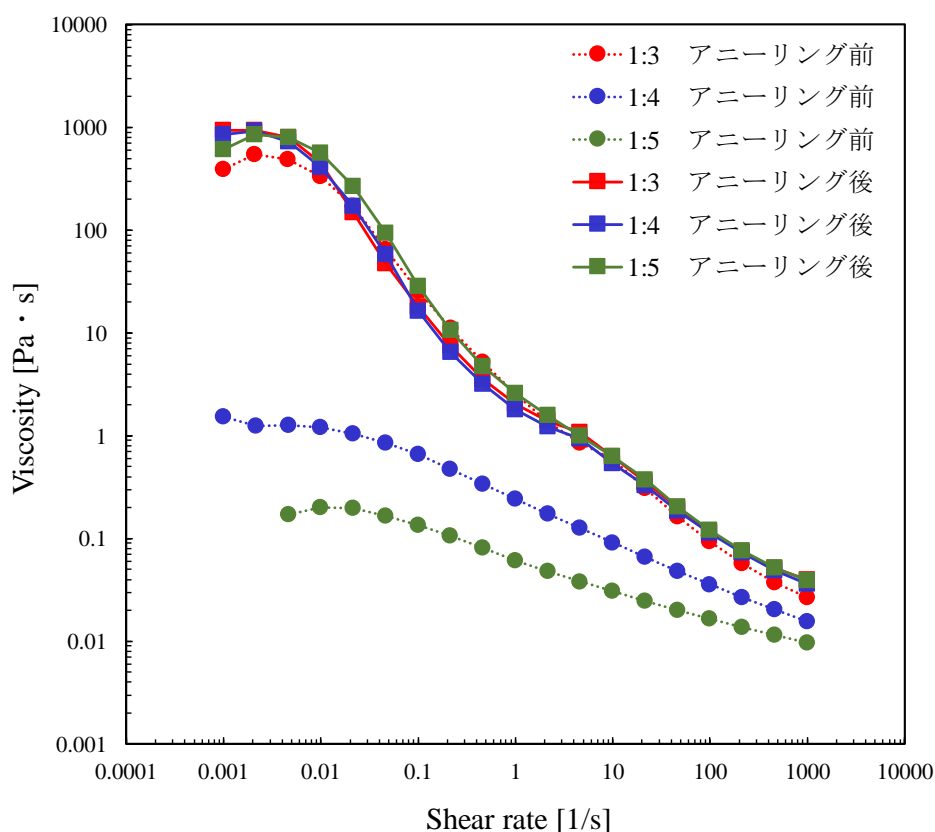


Fig. 4-6 水5倍希釈後におけるせん断速度変化にともなう粘度挙動



第四章  
長鎖アルキルアミドアミン乳酸塩／高級アルコール／水混合系  
が形成する  $\alpha$  ゲルの熱力学的安定性

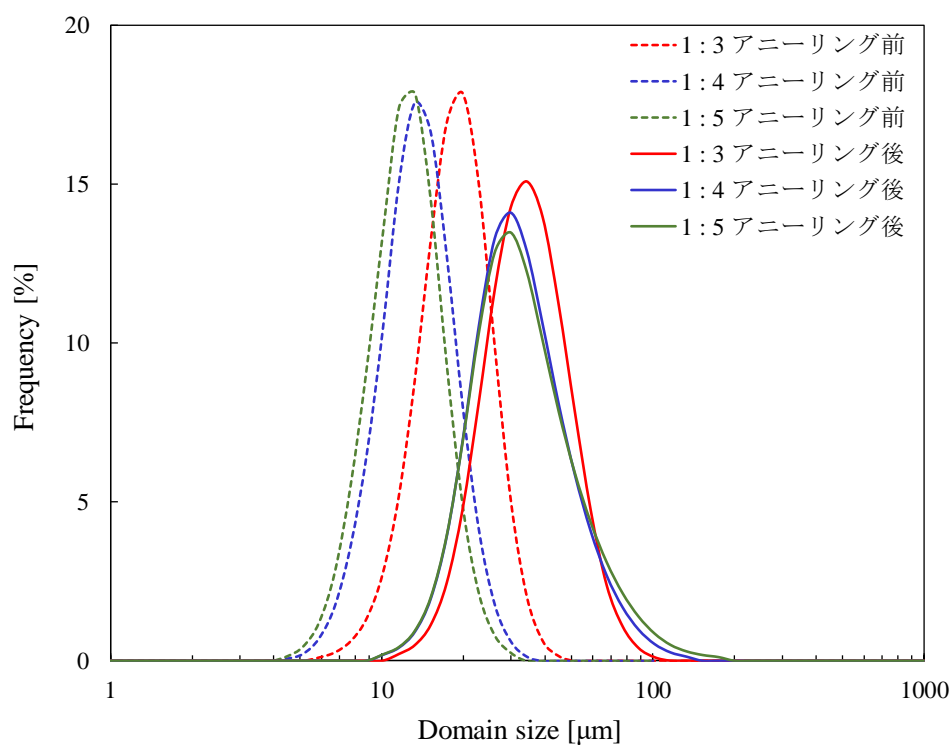


Fig. 4-7 水希釈後における  $\alpha$  ゲルドメインの粒度分布測定結果

第四章  
長鎖アルキルアミドアミン乳酸塩／高級アルコール／水混合系  
が形成する  $\alpha$  ゲルの熱力学的安定性

**4.4. 結言**

$\alpha$  ゲルは熱力学的に準安定相であるため、安定相である  $\gamma$  結晶にいずれ転移すると言われている。そのためへアコンディショナーの製剤開発において、 $\alpha$  ゲル構造の熱力学的安定性を理解することは極めて重要になると言える。そこで、本章では、APA-22 乳酸塩／C18OH／水混合系が形成する  $\alpha$  ゲルの熱力学的安定性を議論した。

熱力学的安定性を議論する方法として、アニーリング処理を用いて検討した。アニーリング処理後のゲル構造を解析した結果、APA-22 乳酸塩／C18OH／水混合系が形成する  $\alpha$  ゲルは、アニーリング処理後も  $\alpha$  ゲル構造を維持していることから、熱力学的に安定な  $\alpha$  ゲル相を形成し、 $\alpha$  ゲル相＋水相の二相領域が熱力学的に最安定相であることが強く示唆された。また、アニーリングによりラメラ構造の規則性が向上し、 $\alpha$  ゲルドメインは大きく成長したことから、 $\alpha$  ゲルは時間経過とともに  $\alpha$  ゲルドメイン同士の融合が起き、ラメラ構造の配列の規則性が向上することが明らかになった。また、凍結乾燥を用いて得られる結晶物を用いて、自発的な  $\alpha$  ゲル相の形成に関しては、他のカチオン界面活性剤である Octadecyltrimethylammonium chloride /C18OH/水混合系においても同様の傾向が得られた。このことから、本系で得られた知見は他の  $\alpha$  ゲルの形成や物性を理解するために応用可能な汎用的な学術的知見であることが期待され、工業的な分野から見ても  $\alpha$  ゲル製剤の保存安定性を理解するために重要な知見になることが期待される。

第四章  
長鎖アルキルアミドアミン乳酸塩／高級アルコール／水混合系  
が形成する  $\alpha$  ゲルの熱力学的安定性

4.5. 参考論文

- 1) Cassin, G.; Costa, C.D.; Duynhove, J.P.M.V.; Agterof, W.G.M. Investigation of the Gel to Coagel Phase Transition in Monoglyceride – Water Systems. *Langmuir* **14**, 5757-5763(1998)
- 2) Duynhoven, J.P.M.V.; Broekmann, I.; Sein, A.; Kempen, G.M.P.V. Goudappel, G.J.W.; Veeman, W.S.; Microstructural Investigation of Monoglyceride – Water Coagel Systems by NMR and CryoSEM. *J. Colloid Interface Sci.* **285**, 703-710 (2005)
- 3) Tanaka, K.; Hirai, Y.; Suzuki, T.; Sakai, K.; Sakai, H. Phase Diagram of Monoheaxadecyl Phosphate Neutralized by L-Arginine:  $\alpha$ -Gel Formation Ability. *J. Oleo Sci.* **67**, 851-857 (2018)
- 4) Kodama, M.; Kunitake, T.; Seki, S. Thermal Characterization of the Mode of Phase Transition in the Dioctadecyldimethylammonium Bromide-Water System in Relation to the Stability of Its Gel Phase. *J. Phys. Chem.* **94**, 1550-1554 (1990)

## 第五章 総括

本論文では、環境適合性に優れるカチオン界面活性剤である長鎖アルキルアミドアミン *N*-[3-(Dimethylamino)propyl] docosanamide (APA-22) を用いて調製される  $\alpha$  ゲル構造の知見獲得、およびヘアコンディショナー製品の使用感・保存安定性と  $\alpha$  ゲル構造の相関を学術的な視点から明らかにすることを目的に、APA-22 乳酸塩/1-オクタデカノール (C18OH) / 水混合系が形成する  $\alpha$  ゲル構造の解析結果について論じた。

第一章では、一般的な界面活性剤の特徴について記したのち、 $\alpha$  ゲルの構造に関する過去の知見を整理した。また、前述したヘアコンディショナーに関する2つの課題を論じた後に、本学位論文の着想に至った経緯と意義を述べた。

第二章では、APA-22 乳酸塩を用いて調製されるゲル構造の知見を得るために、APA-22 乳酸塩/高級アルコール/水混合系が形成するゲル構造を解析した結果について記した。APA-22 の中和塩を用いて調製されるゲル構造の知見を得るために、ヘアコンディショナーの基本組成である APA-22 乳酸塩/高級アルコール/水混合系が形成するゲル構造の解析を行った。高級アルコールとして、ヘアコンディショナーに汎用的に用いられている 1-オクタデカノール (C18OH) を用いた。水の濃度を 90 wt% に固定し、APA-22 乳酸塩:C18OH の混合モル比を変化させた時のゲル構造を解析した。その結果、モル比 1:3~1:5 で  $\alpha$  ゲル構造の形成が確認された。また、この  $\alpha$  ゲル構造は 20 °C 以下では  $\beta$  ゲルに、74°C 以上ではラメラ液晶に転移することも確認された。更に、小角・広角 X 線散乱 (SAXS/WAXS) 測定によりゲル構造を詳細に解析した結果、ラメラ層間には取り込まれず、 $\alpha$  ゲルの外に存在する水 (外水相) が総水量の 20 % 程度存在していることが確認された。つまり、本系で調製された  $\alpha$  ゲルは、 $\alpha$  ゲル相と水相の 2 相状態であり、 $\alpha$  ゲルネットワークの間に外水相が存在することで、均一相に見えるクリーム状のゲルを形成していることが明らかとなった。以後、このような状態を  $\alpha$  ゲルとして記載する。

第三章では、ヘアコンディショナーの塗布時の使用感と  $\alpha$  ゲル構造の関係を明らかにするために、 $\alpha$  ゲル水希釈系の粘度挙動を支配する因子の解明とその制御方法について検討した結果を記した。第二章でモル比 1:3~1:5 で  $\alpha$  ゲルを形成していることが確認されたが、

## 第五章 総括

SAXS/WAXS 測定からモル比 1 : 3、1 : 4、ならびに 1 : 5 で形成されるゲル構造に顕著な違いは認められなかった。しかし、これらゲル状サンプルのヘアコンディショナーとしての使用感を比較した結果、ヘアコンディショナーを毛髪に塗布しているときの感触は、C18OH の配合量が少なくなるほど、「こったりとした重い感触」になることが確認された。この使用感の違いが  $\alpha$  ゲルの構造や物性に起因していることを明らかにする目的で、ゲル構造の解析をさらに進めた。ヘアコンディショナーの使用場面について考えると、ヘアコンディショナーは毛髪が濡れた状態で使用されるため、その使用場面では  $\alpha$  ゲルが水で希釈されていることになる。そこで、水を用いて  $\alpha$  ゲルを 5 倍に希釈した状態での粘度を評価した。その結果、C18OH の混合割合が少なくなるほど水希釈後の粘度は高くなり、C18OH の混合割合が少なくなるほど「こったりとした重い感触」になるといった使用感との相関性が認められた。この粘度挙動の違いに関して、脂溶性の蛍光色素を用いた共焦点レーザー顕微鏡観察と粒度分布測定から解析した。その結果、 $\alpha$  ゲルドメインのサイズが大きく、またその形状が歪になるほど、水で希釈後の粘度は高くなることが明らかになった。つまり、塗布時の使用感を支配する因子は  $\alpha$  ゲルを水で希釈した後の粘度であり、 $\alpha$  ゲルのドメインサイズと形状がその粘度を決定づけていることになる。熱分析の結果に基づき  $\alpha$  ゲルドメインの形成機構を考察したところ、C18OH の混合割合が少なくなるほど、結晶成長が促進されていることを意味しており、油脂の結晶成長理論が適応可能であることを明らかにした。 $\alpha$  ゲルドメインサイズを変化させる方法として、先に述べた混合モル比を変化させる方法の他に、 $\alpha$  ゲル調製時の冷却速度と攪拌速度を変化させることによっても、 $\alpha$  ゲルのドメインサイズを制御可能であった。すなわち、調製時の冷却速度を遅くすること、あるいは冷却時の攪拌力を弱くすることによって  $\alpha$  ゲルのドメインサイズは大きくなることが確認された。これらの結果は、 $\alpha$  ゲルドメイン形成機構が油脂の結晶成長理論として解釈できることを裏付けている。

第四章では、製剤の熱力学的安定性を理解するために、アニーリング処理後のゲル構造解析した結果について論じた。先に述べたように  $\alpha$  ゲルは準安定相であり、いずれは熱力学的な安定相である水を排した水和固体 ( $\gamma$  結晶) に転移すると言われている。そのためヘアコンディショナーの製品開発において、 $\alpha$  ゲルの熱力学的安定性を理解することは極めて重要になる。そこで本研究においても、 $\alpha$  ゲルの熱力学的な安定性を検証した。 $\alpha$  ゲルの安定性は数年間に及ぶこともあるため、熱力学的な安定相を見出すのに多大な時間を要する。そこで本研究では、設定される温度間で降温と昇温を繰り返すアニーリング処理を行うことで、準

## 第五章 総括

安定相から安定相への加速的な転移を試みた。その結果、本系で使用したサンプルはアニーリング処理を 30 回も繰り返した後においても  $\alpha$  ゲル構造を維持していた。つまり、一般的な  $\alpha$  ゲル相とは異なり、本系の  $\alpha$  ゲル相は熱力学的安定相になっている可能性が示唆された。また、アニーリング処理により  $\alpha$  ゲルのドメインは大きく成長していったことから、 $\alpha$  ゲルのドメインサイズが大きくなることで熱力学的には安定になることが示唆された。

本学位論文で記した学術的な知見が、APA-22 を用いた環境調和型ヘアコンディショナーの開発や今後の  $\alpha$  ゲル製剤の更なる発展に貢献することを期待する。

## 研究業績

### 主論文を構成する論文

- 1)  $\alpha$ -Form Hydrated Crystal ( $\alpha$ -Gel) Prepared by Eco-friendly Cationic Surfactant  
Takanori Saito, Rina Ishii, Masaaki Akamatsu, Takaya Sakai, Kenichi Sakai, and Hideki Sakai,  
Journal of Oleo Science, Vol.69, Issue 11, 1403-1409 (2020)
- 2) Effects of Domain Size on Viscosity of  $\alpha$ -Gel ( $\alpha$ -Form Hydrated Crystal) Prepared from Eco-friendly Cationic Surfactant  
Takanori Saito, Rina Ishii, Masaaki Akamatsu, Takaya Sakai, Kenichi Sakai, and Hideki Sakai,  
Journal of Oleo Science, Vol.69, Issue 12, 1561-1567 (2020)

### 参考論文

- 1) Phytosterol Ethoxylates in Room-Temperature Ionic Liquids: Excellent Interfacial Properties and Gel Formation  
Hideki Sakai, Takanori Saitoh, Takeshi Endo, Koji Tsuchiya, Kenichi Sakai, and Masahiko Abe,  
Langmuir, Vol.25, Issue 5, 2601-2603 (2009)
- 2) Nonionic Surfactant Mixtures in an Imidazolium-Type Room-Temperature Ionic Liquid  
Hideki Sakai, Takanori Saitoh, Takeshi Misono, Koji Tsuchiya, Kenichi Sakai, Masahiko Abe,  
Journal of Oleo Science, Vol. 60, Issue 11, 563-567 (2011)
- 3) Phase Behavior of Phytosterol Ethoxylates in an Imidazolium-Type Room-Temperature Ionic Liquid  
Hideki Sakai, Takanori Saitoh, Takeshi Misono, Koji Tsuchiya, Kenichi Sakai, Masahiko Abe,  
Journal of Oleo Science, Vol. 61, Issue 3, 563-567 (2011)

学会・シンポジウム・セミナー発表

- 1) 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)  
「ヘアコンディショナー製剤における  $\alpha$  ゲル構造の解明と制御」  
○齋藤隆儀・鐵真希男・森岡智紀・立澤修・新井賢二 口頭発表
  
- 2) 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 「 $\alpha$  ゲルを考える会」 (2018 年 5 月 18 日, 東京)  
「ヘアコンディショナー製剤における  $\alpha$  ゲル構造の解明と制御」  
○齋藤隆儀 口頭発表
  
- 3) 「 $\alpha$  ゲルの基本的理解と化粧品製剤化技術-スキンケア・美白・ヘアケア化粧品への応用を中心に」のセミナー (2019 年 10 月 2 日, 東京)  
「 $\alpha$  ゲル調製とヘアコンディショナー製剤への応用—さらなる使用感向上へ」  
○齋藤隆儀 口頭発表
  
- 4) コロイドおよび界面化学討論会 第 70 回記念国際会議 -OKINAWA COLLOIDS 2019- (2019 年 11 月 3 日～8 日, 沖縄)  
「 $\alpha$  -Form Hydrated Crystal ( $\alpha$  -Gel) Prepared by Ecofriendly Cationic Surfactant」  
○Takanori Saitoh, Rina Ishii, Masaaki Akamatsu, Takaya Sakai, Kenichi Sakai, and Hideki Sakai 口頭発表
  
- 5) 日本油化学会第 58 回年会 (2019 年 9 月 24 日～26 日)  
「アルキルアミドアミンにより調製した  $\alpha$  ゲル分散液中での吸着挙動」  
○石井里奈・齋藤隆儀・赤松允顕・酒井健一・酒井秀樹 ポスター発表
  
- 6) コロイドおよび界面化学討論会 第 70 回記念国際会議 -OKINAWA COLLOIDS 2019- (2019 年 10 月 2 日, 東京)  
「Physical Properties of Adsorption Films of  $\alpha$  -Gel Dispersion Prepared by Ecofriendly Cationic Surfactant」  
○Rina Ishii, Takanori Saitoh, Masaaki Akamatsu, Kenichi Sakai, Hideki Sakai  
ポスター発表



7) 日本油化学会第 59 回年会 (2020 年 11 月 2 日～7 日)

「アルキルアミドアミンにより調製した  $\alpha$  ゲル分散体の吸脱着挙動：アルキル鎖長依存性」○石井里奈・齋藤隆儀・赤松允顕・酒井健一・酒井秀樹 口頭発表

## 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、東京理科大学工学部先端化学科 酒井秀樹教授、酒井健一准教授、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石井里奈氏、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工学部先端化学科 有光晃二教授、近藤 剛史准教授、東京理科大学工学部応用生物科学科 倉持幸司教授、東京理科大学工学部機械工学科 野口昭治教授に深く感謝いたします。

本研究を遂行するにあたり、非常に有益なご意見・アドバイスを賜りました東京理科大学理学部第一部化学科 由井宏治教授、由井研究室の皆様にも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花王株式会社 長谷部佳宏社長、久保英明常務執行役員、三村拓氏、寺崎博之氏、香春武史博士、坂井隆也博士、花王株式会社の皆様にも深く感謝致します。

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。

2021年3月

齋藤 隆儀