

パール光沢を呈する α ゲルの形成条件と
発現機構に関する研究

2021年9月

三重大学大学院 工学研究科

博士後期課程 材料科学専攻

中野 章典

目次

第 1 章	序論	
1. 1	本研究の背景	1
1. 2	本研究の目的	5
1. 3	本論文の構成	5
1. 4	参考文献	7
第 2 章	界面活性剤によるパール光沢の形成条件の検討	
2. 1	緒言	9
2. 2	実験方法	9
2. 2. 1	試料	
2. 2. 2	調製方法	
2. 2. 3	相図作成	
2. 3	結果と考察	10
2. 3. 1	相図上のパール光沢領域	
2. 3. 2	界面活性剤の HLB 値の影響	
2. 3. 3	高級アルコールのアルキル鎖長の影響	
2. 4	結言	14
2. 5	参考文献	15
第 3 章	会合体構造に対する濃度および組成の影響	
3. 1	緒言	16
3. 2	実験方法	16

3. 2. 1	試料	
3. 2. 2	小角 X 線散乱、広角 X 線散乱測定	
3. 3	結果と考察	21
3. 3. 1	濃度の影響	
3. 3. 2	組成の影響	
3. 4	結言	37
3. 5	参考文献	38
第 4 章	新規パール光沢技術の構造解析と機能性評価	
4. 1	緒言	40
4. 2	実験方法	40
4. 2. 1	試料	
4. 2. 2	小角 X 線散乱、広角 X 線散乱測定	
4. 2. 3	保湿性試験	
4. 2. 4	水分保持機能試験	
4. 3	結果と考察	41
4. 3. 1	会合体構造の温度依存性	
4. 3. 2	熱履歴の影響	
4. 3. 3	水相中のブタンジオールの影響	
4. 3. 4	in vitro 保湿機能評価	
4. 4	結言	54
4. 5	参考文献	55
第 5 章	総括	56

研究業績

謝辭

第1章

序論

1. 1 本研究の背景

一分子中に親水部と疎水部をもつ分子は両親媒性分子と呼ばれている。界面活性剤は両親媒性物質の中でも、少量の添加量で界面の物性を大きく変化させる物質の総称である。言い換えると、界面張力（または表面張力）を低下させる物質である¹⁾。

界面活性剤は水に溶解すると、単分子分散、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 図 1-1 に示す。

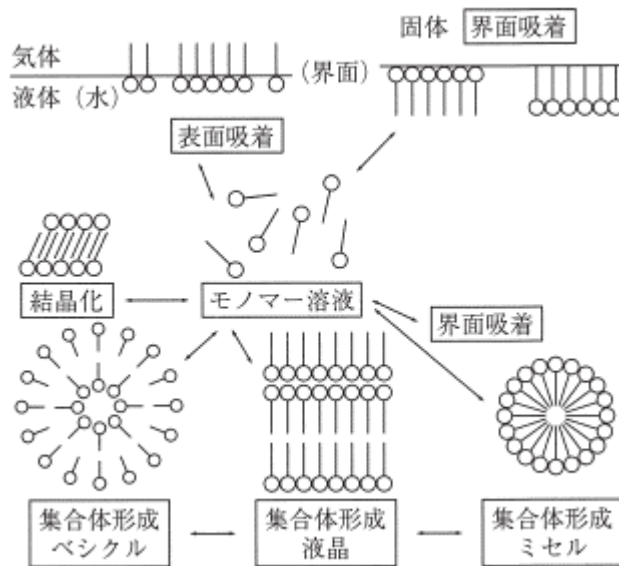


図 1-1 界面活性剤の水中での挙動²⁾

界面活性剤は低濃度では単分子分散し、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できるだけ水から離れようとするため、水の表面では空気の方へ移行しようとして気-液界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に、疎水基を内側に向けてミセルを形成する。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。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紐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。図 1-2 に界面活性剤が形成する会合体の形状を示す。

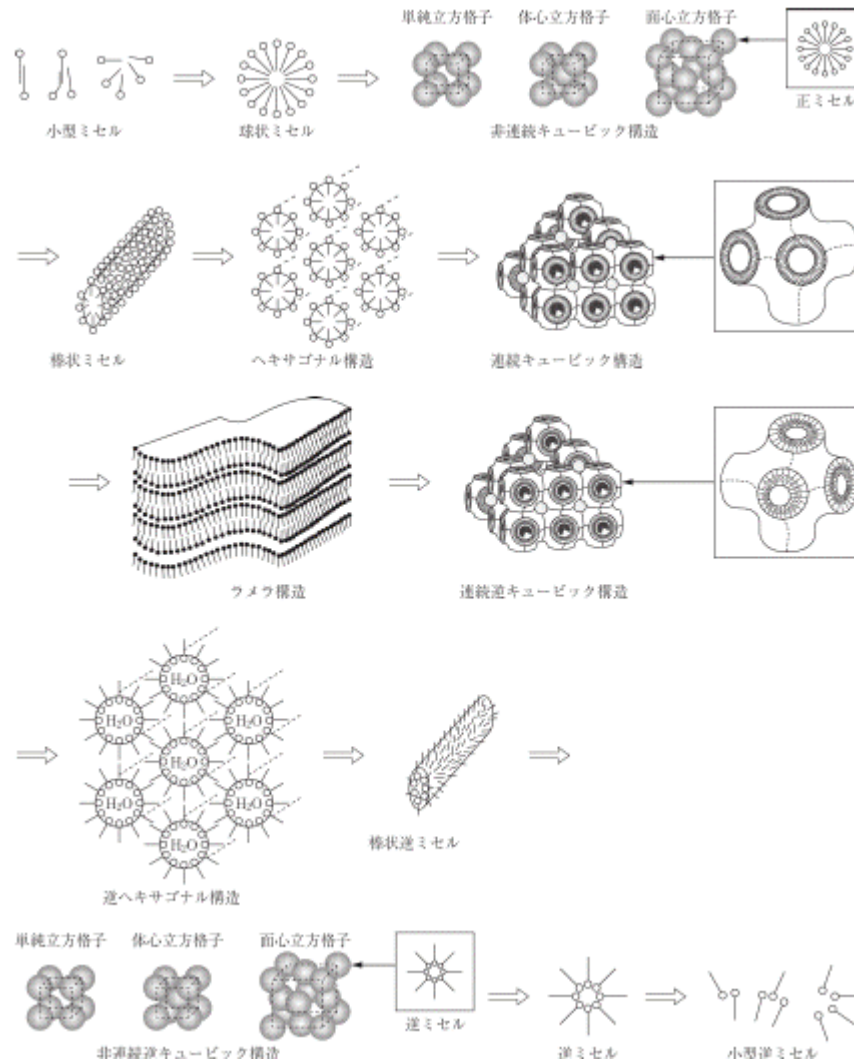


図 1-2 界面活性剤の自己組織体の形状変化 ²⁾

α ゲルまたは α 型水和結晶と呼ばれる分子集合体は、界面活性剤の形成する高次会合体の一つで、図 1-3 に示すような構造で、ラメラ構造のような層状構造をもちながら、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。

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長軸を中心とする回転の自由度があるとされている。このようなラメラ液晶と α ゲルの違いは、広角 X 線散乱測定において判別できる。 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散乱ベクトル q の値にして 15 nm^{-1} (X 線の波長が 0.154 nm のとき、散乱角 2θ が約 22° に相当) 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。一方、ラメラ液晶はアルキル鎖に流動性があるため q が 14 nm^{-1} (X 線の波長が 0.154 nm のとき、 2θ が約 20° に相当) 付近にブロードな

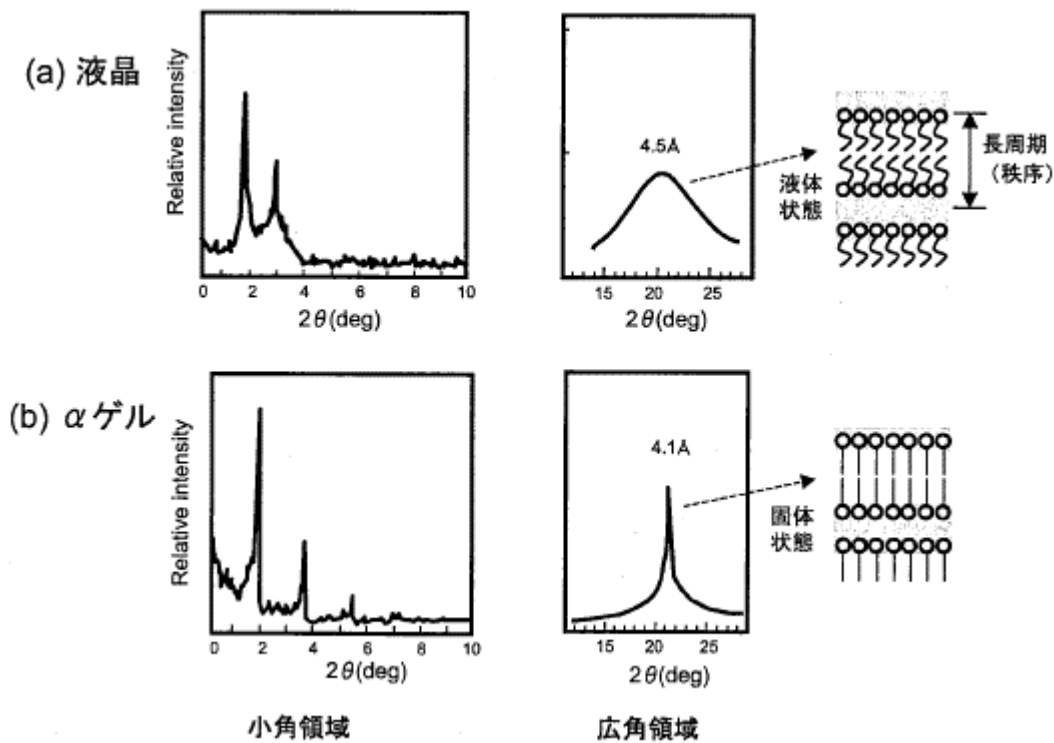


図 1-3 液晶および α ゲルの X 線回折パターン ³⁾

ピーク（ハロー）が見られる。

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⁴⁾はよく知られている。また、福島⁵⁾ら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。例えば、Nagahara⁶⁾ら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Akatsuka⁷⁾らは、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/多価アルコール/水の四成分混合系で α ゲル構造を構築し、それらの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、Watanabe⁸⁾ら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、核磁気共鳴(NMR)法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。

最近の研究例としては、織田⁹⁾らが擬似スフィンゴシン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. 2 本研究の目的

パール光沢技術は化粧品の美観、高級感を高める技術として重要な製剤技術である。現在、化粧品に用いられているパール光沢技術は、薄板状の雲母を酸化チタンでコーティングしたパール顔料¹⁰⁻¹²⁾や、脂肪酸グリコールエステルがパール化剤¹³⁾として用いられており、これらの板状粒子が光を多重反射することでパール光沢を呈することが知られている。パール顔料は主にメイクアップ製品に使われているが、比重が重いため粘性の低い化粧品へ配合した場合に沈降してしまうため、用途は固形製剤や半固形製剤に限定的であった。一方、パール化剤は陰イオン性界面活性剤や両性界面活性剤を主成分とする製剤に配合されて、晶析によりパール光沢を形成するため、用途は洗浄剤に限定的であった。そこで、我々は従来困難であった低粘度のスキンケア製剤に使えるパール光沢技術を開発することを第一の目的とし、界面活性剤の高次会合体の組成を検討した。また、従来のパール光沢技術が外観的な機能に特化した技術であったのに対し、本研究では外観的価値に機能的価値を付加したパール光沢技術を開発することを目的とし、保湿機能の評価を行った。さらに、開発した新規パール光沢の発現メカニズムを理解することを目的とし、水溶液中に形成される会合体構造を小角および広角 X 線散乱 (SAXS および WAXS) 法により同定した。

1. 3 本論文の構成

本論文はパール光沢を形成する α ゲルに関する研究成果をまとめたものであり、第1章の序論及び第5章の総括に加え、三つの章を含む、全五章で構成される。第2章では非イオン界面活性剤の形成する高次会合体のパール光沢形成条件について、第3章では相図上の組成と濃度による会合体構造への影響を SAXS および WAXS 法を用いて解析した。第4章では新規パール光沢技術の構造解析と機能性評価を試みた。

第2章では非イオン界面活性剤／高級アルコール／多価アルコール／水の形成するパール光沢溶液の形成条件について、非イオン性界面活性剤、高級アルコールの組成について検討した。その結果、擬似三成分相図上でパール光沢は非イオン性界面活性剤と高級アルコールが低濃度の領域において見出された。また、非イオン性界面活性剤のポリオキシエチレン (POE) ・ポリオキシプロピレン (POP) アルキルエーテルの構造における HLB (Hydrophilic-Lipophilic Balance) 値とパール光沢について、及び高級アルコールのアルキル鎖長とパール光沢の関係について検討を行った。

第3章では、第2章で作成した相図上のパール光沢領域における会合体構造に対する水溶液濃度と界面活性剤／高級アルコール混合物の組成の影響について、SAXS および WAXS 法により詳細な検討を行った。

第4章では POE(20) ・ POP(4)ヘキサデシルエーテルと 1-ヘキサデカノールの混合水溶液が示すパール光沢の発現メカニズムを理解するために、水溶液中に形成される会合体構造を小角および広角 X 線散乱法により同定するとともに、調製プロセスを模擬した高温からの冷却による水溶液中の構造形成の過程をその場観測した。また、本技術を応用したモデル化粧水について機能性評価を行った。

第5章では総括として、本論文の研究成果のまとめと、今後の課題及び技術展望について述べた。

1. 4 参考文献

- 1) 田中佳祐, 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, 東京理科大学大学院博士論文 (2018).
- 2) 新化粧品ハンドブック, 日光ケミカルズ株式会社
- 3) 最新・化粧品の機能創製・素材開発・応用技術, 技術教育出版社
- 4) S. Fukushima, M. Yamaguchi, F. Harusawa, Effect of cetostearyl alcohol on stabilization of oil-in-water emulsion: II. Relation between crystal foam of the alcohol and stability of the emulsion, *J. Colloid Interface Sci.* **59**, 159-165 (1977).
- 5) 福島正二, 山口道広, セトステアリルアルコール-ポリエトキシオレイルエーテル-水三分系の相図, *薬学雑誌* **101**, 1010-1015 (1981).
- 6) Y. Nagahara, Y. Nishida, M. Isoda, Y. Yamagata, N. Nishikawa, K. Takada, Structure and Performance of Cationic Assembly Dispersed in Amphoteric Surfactants Solution as a Shampoo for Hair Damaged by Coloring, *J. Oleo Sci.* **56**, 289-295 (2007).
- 7) H. Akatsuka, M. Yamamoto, Y. Ohara, Y. Otsubo, Effect of polyols on the shear-induced structure and rheological properties of behenyl trimethyl ammonium chloride/1-octadecanol/water ternary systems, *Colloids Surf A*, **326**, 169-174 (2008).
- 8) K. Watanabe, H. Inoue, T. Teshigawara, T. Kimura, α -Gel Prepared in Sodium Methyl Stearoyl Taurate/Behenyl Alcohol/Water System-Characterization of Structural Changes with Water Concentration, *J. Oleo Sci.*, **61**, 29-34 (2012).
- 9) 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, 擬似セラミドから成る高含水 α -ゲルが肌上に形成する擬似細胞間脂質膜, *日本化粧品技術者会誌* **46**, 25-32 (2012).
- 10) 鈴木福二, チタン被覆マイカの調製と応用例, *J. Soc. Inorg. Mater. Jpn.* **11**, 377-383 (2004).
- 11) F. Suzuki, K. Hashimoto, K. Yamaguchi, Y. Murui, Y. Toda, Preparation and Optical

Properties of Titanium Dioxide Iridescent Pigment Based on Black Titanium Oxynitride,
J. Jpn. Soc. Colour Mater. 79, 526-534 (2006).

12) F. Suzuki, Y. Murui, M. Adachi, K. Hashimoto, Y. Toda, Preparation of Interference Colors and High Luster Pearlescent Pigments Provided by Thin Film Laminations with Different Refractive Index, J. Jpn. Soc. Colour Mater. 81, 429-436 (2008).

13) 小野崎孝夫, 田川正人, 山田三樹男, 長塚正明, 田端勇仁, グリコールエステル型パール
光沢剤－基本成分の考察－, 日本化粧品技術者会誌 15, 38-44 (1981).

第2章

界面活性剤によるパール光沢の形成条件の検討

2. 1 緒言

パール光沢技術は化粧品の美観、高級感を高める技術として重要な製剤技術である。現在、化粧品に用いられているパール光沢技術は、薄板状の雲母を酸化チタンでコーティングしたパール顔料¹⁻³⁾や、脂肪酸グリコールエステルがパール化剤⁴⁾として用いられており、これらの板状粒子が光を多重反射することでパール光沢を呈することが知られている。パール顔料は主にメイクアップ製品に使われているが、比重が重いため粘性の低い化粧品へ配合した場合、沈降してしまうため、用途は固形製剤や半固形製剤に限定的であった。一方、パール化剤は陰イオン界面活性剤や両性界面活性剤を主成分とする製剤に配合されて、晶析によりパール光沢を形成するため、用途は洗浄剤に限定的であった。従来のパール組成物では化粧水のような低粘度スキンケア製剤に安定配合することが困難であったため、我々は低粘度のスキンケア製剤に使えるパール光沢技術を開発することを目的に処方検討を行った。また、従来のパール光沢技術が外観的な機能に特化した技術であったのに対し、本研究では外観的価値に機能的価値を付加したパール光沢技術を開発することを目的とした。

本研究では界面活性剤として非イオン性のポリオキシエチレン (POE) (20)・ポリオキシプロピレン (POP) (4)ヘキサデシルエーテル $\text{H}(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_{20}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2)_4\text{O}(\text{CH}_2)_{15}\text{CH}_3$ と高級アルコールとして1-ヘキサデカノール $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{15}\text{OH}$ を配合した水溶液においてパール光沢を呈することを見出したので、これを試料として組成面からパール光沢の形成範囲を検討した。

2. 2 実験方法

2. 2. 1 試料

非イオン界面活性剤、高級アルコール、1,3-ブタンジオールは、化粧品原料として市販され

ている製品を精製せずにそのまま使用した。水はイオン交換水を用いた。

2. 2. 2 調製方法

非イオン界面活性剤、高級アルコール、1,3-ブタンジオールを 80°Cで溶解し、攪拌しながら予め 80°Cに加熱した水を加えて 1 分間攪拌した。その後、35°Cになるまで攪拌しながら冷却した。

2. 2. 3 相図作成

サンプルは 25°C恒温槽に保管し、目視及び偏光顕微鏡観察により性状を観察した。偏光顕微鏡観察は、システム偏光顕微鏡 BX-53（オリンパス株式会社）を用いて、200 倍の倍率で行った。

2. 3 結果と考察

2. 3. 1 相図上のパール光沢領域

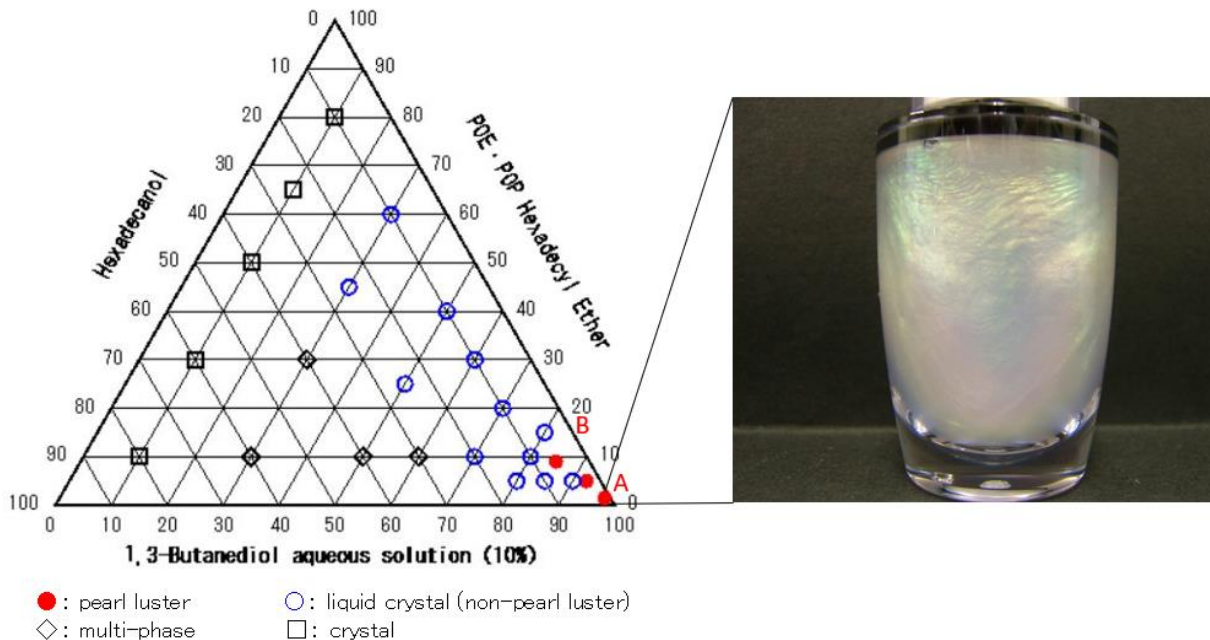


図 2-1 擬似三成分相図上のパール光沢領域

25°Cにおける POE(20)・POP(4)ヘキサデシルエーテル、1-ヘキサデカノール、1,3-ブタ

ンジオール／水の擬似三成分相図を示す（図 2-1）。パール光沢領域は光学異方性を示す領域の一部であり、界面活性剤および高級アルコールが低濃度の領域に見られた。いずれも偏光顕微鏡下では、濃度の違いに依らず、スジ状の会合体が観察された（図 2-2）。

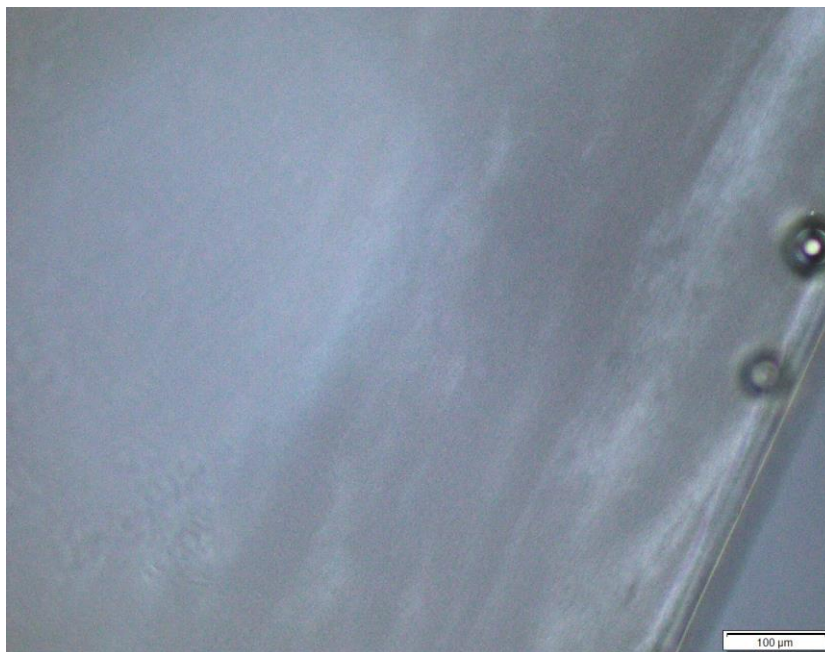


図 2-2 観察されたスジ状の会合体の偏光顕微鏡写真の例（写真中のスケールバーは 100 μm）

2. 3. 2 界面活性剤の HLB 値の影響

HLB (Hydrophilic-Lipophilic Balance) 値⁵⁾は、界面活性剤の水と油への親和性の程度を表す指標で、0 から 20 までの値をとり、0 に近いほど親油性が高く 20 に近いほど親水性が高いことを示す。高級アルコールとして 1-ヘキサデカノール 1wt%を用いて、界面活性剤として HLB 値が異なる POE・POP アルキルエーテル型の非イオン性界面活性剤 1.5wt%を用いて、水相量 97.5wt%の水溶液（1,3-ブタンジオール 10wt%水溶液）を調製した。POE・POP アルキルエーテル型の非イオン性界面活性剤には、POE(12)・POP(6)テトラデシルエーテル (HLB 8.5)、POE(1)・POP(4)ヘキサデシルエーテル (HLB 9.5)、POE(10)・POP(4)ヘキサデシルエーテル (HLB 10.5)、POE(20)・POP(6)デシルテトラデシルエーテル (HLB 11.0)、POE(20)・POP(8)ヘキサデシルエーテル (HLB 12.5)、POE(20)・POP(4)ヘキサデシルエー

テル (HLB 16.5) を用いた。なお、非イオン性界面活性剤の表記中における POE および POP に付された括弧内の数字は、POE および POP 構造単位それぞれの分子中での繰り返し数を示す。

その結果、HLB 値が 10 以上の POE・POP アルキルエーテルについてパール光沢の形成が確認された。

2. 3. 3 高級アルコールのアルキル鎖長の影響

非イオン界面活性剤として POE(20)・POP(4)ヘキサデシルエーテル 1.5wt%を用いて、アルキル鎖長が C12 から C22 の高級アルコール 1wt%を用いて、水相量 97.5wt%の水溶液 (1,3-ブタンジオール 10wt%水溶液) を調製した。高級アルコールには、1-ドデカノール (C12)、1-テトラデカノール (C14)、1-ヘキサデカノール (C16)、1-オクタデカノール (C18)、1-イコサノール (C20)、1-ドコサノール (C22) を用いた。

その結果、室温において C12 から C18 の高級アルコールの組合せでパール光沢の形成が確認された (図 2-3)。しかしながら、C12 の 1-ドデカノールではパール光沢が薄かったことから、最適バランスは C14 の 1-テトラデカノールから C18 の 1-オクタデカノールの範囲と推察される。



1-ドデカノール (C12)



1-テトラデカノール (C14)



1-ヘキサデカノール (C16)



1-オクタデカノール (C18)



1-イコサノール (C20)



1-ドコサノール (C22)

図 2-3 アルキル鎖長が異なる高級アルコールを用いて調製された試料水溶液の外観

2. 4 結言

本章では POE(20)・POP(4)ヘキサデシルエーテルと 1-ヘキサデカノールを配合した水溶液が形成するパール光沢について、相図を用いて形成範囲を検討した。その結果、POE(20)・POP(4)ヘキサデシルエーテルと 1-ヘキサデカノールが低濃度の領域でパール光沢を呈することが明らかになった。

高級アルコールとして 1-ヘキサデカノールを用いて、非イオン界面活性剤として HLB 値の異なる POE・POP アルキルエーテルを用いて、試料水溶液を調製した。その結果、HLB 値が 10 以上の POE・POP アルキルエーテルについてパール光沢の形成が確認された。

非イオン界面活性剤として POE(20)・POP(4)ヘキサデシルエーテルを用いて、アルキル鎖長が C12 から C22 の高級アルコールを用いて、試料水溶液を調製した。その結果、室温において C12 から C18 の高級アルコールの組合せでパール光沢の形成が確認され、中でも C14 から C18 が最適範囲であることが示唆された。

2. 5 参考文献

- 1) 鈴木福二, チタン被覆マイカの調製と応用例, *J. Soc. Inorg. Mater., Jpn.* 11, 377-383 (2004).
- 2) F. Suzuki, K. Hashimoto, K. Yamaguchi, Y. Murui, Y. Toda, Preparation and Optical Properties of Titanium Dioxide Iridescent Pigment Based on Black Titanium Oxynitride, *J. Jpn. Soc. Colour Mater.* 79, 526-534 (2006).
- 3) F. Suzuki, Y. Murui, M. Adachi, K. Hashimoto, Y. Toda, Preparation of Interference Colors and High Luster Pearlescent Pigments Provided by Thin Film Laminations with Different Refractive Index, *J. Jpn. Soc. Colour Mater.* 81, 429-436 (2008).
- 4) 小野崎孝夫, 田川正人, 山田三樹男, 長塚正明, 田端勇仁, グリコールエステル型パール光沢剤－基本成分の考察－, *日本化粧品技術者会誌* 15, 38-44 (1981).
- 5) J. C. Berg, *An Introduction to Interfaces & Colloids: The Bridge to Nanoscience*, World Scientific Publishing Co. Pte. Ltd. (2010).

第3章

会合体構造に対する濃度と組成の影響

3. 1 緒言

第2章では、ポリオキシエチレン (POE) (20)・ポリオキシプロピレン (POP) (4)ヘキサデシルエーテルと 1-ヘキサデカノールを配合した水溶液について、相図を利用してパール光沢が発現する組成を検討し、比較的低い界面活性剤濃度において水溶液がパール光沢を示すことが明らかにされた。本章では、この界面活性剤と高級アルコールが水溶液中で形成する会合体の構造に対する水溶液の濃度および、界面活性剤と高級アルコールの混合組成の影響について、試料水溶液に対して小角 X 線散乱 (SAXS) および広角 X 線散乱 (WAXS) の同時測定を行うことにより調べた。

3. 2 実験方法

3. 2. 1 試料

POE(20)・POP(4)ヘキサデシルエーテルと 1-ヘキサデカノールの重量比を 3:2 および 1:1 にそれぞれ固定して、それら混合物の濃度を 2.5wt%から 20wt%までの範囲で変えて試料水溶液を調製し、会合体構造への水溶液濃度の影響を調べるための試料とした。また、界面活性剤と高級アルコールの混合組成の影響を調べるために、水溶液濃度をそれぞれ 15wt%、17.5wt%、20wt%に固定して、界面活性剤と高級アルコールの重量比を 5:10 から 12:3 までの範囲で変えて、試料水溶液を調製した。これら調製した試料の相図上における組成を図 3-1 に模式的に示す。実際の試料の調製手順については、2. 2. 2に記載した方法に従った。

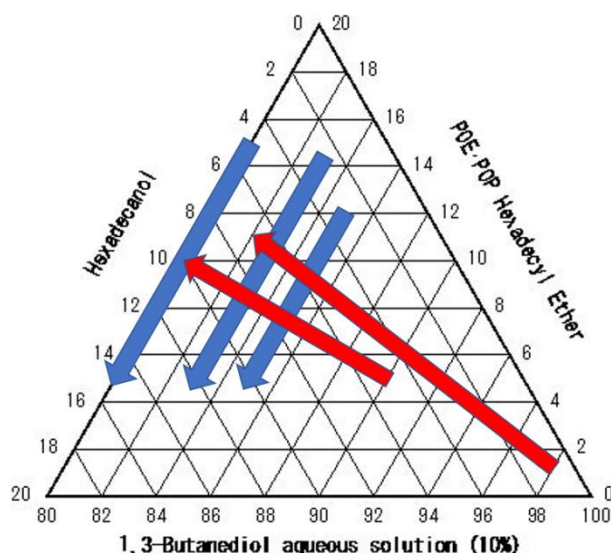


図 3-1 相図上に示された調製試料の組成（濃度依存性：赤色矢印、組成依存性：青色矢印）

3. 2. 2 小角 X 線散乱、広角 X 線散乱測定^{1,2)}

小角 X 線散乱（Small-Angle X-ray Scattering; SAXS）法は、入射ビームに対して散乱角が数度程度のごく小角領域に試料中の構造を反映して散乱された X 線の強度の角度分布を観測することにより、1–数百 nm の大きさの構造を非破壊で調べられ、高分子、コロイド、液晶、脂質などのソフトマター、超臨界流体、合金、溶液中のタンパク質、界面活性剤などが形成する会合体、毛髪など、広範な物質・材料の構造解析に利用される。一方、より広い角度領域で散乱 X 線を観測する広角 X 線散乱（Wide-Angle X-ray Scattering; WAXS）法は、さらに微小なスケールの結晶構造などの解析に利用される。いずれも、散乱プロセスにおいて、試料と X 線との間にエネルギーのやり取りがない X 線の弾性散乱を観測することで、試料の静的な構造情報が得られる。電磁波である X 線は、試料を構成する各元素が有する電子との相互作用によって散乱するため、原子番号が大きい、すなわち電子数が多い元素ほど X 線に対する散乱能が高い。また、X 線は物質の透過性が高いために、バルク試料に対して非破壊での測定が可能で、キャピラリーに注入された液体試料や窓材を必要とする高温、高圧などの特殊な試料環境との組み合わせが比較的容易で、様々な試料環境により誘起される相転移

などに伴う試料の構造変化をその場かつ時分割で観測することができる。顕微鏡法で観察される局所的な構造と比べて、X線散乱法では広い空間における平均的な構造情報が得られることも測定法としての特徴の一つにあげられる。

一般に、電子密度分布 $\rho(\mathbf{r})$ を有する試料からのX線の散乱振幅 $F(\mathbf{q})$ は、位相差 $\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}$ を考慮した各散乱波の足し合わせとして、

$$F(\mathbf{q}) = \int_V \rho(\mathbf{r}) \exp(-i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (3.1)$$

で与えられる。ここで、 \mathbf{q} は散乱ベクトルで、その大きさはX線の波長 λ と散乱角 2θ により、

$$q = (4\pi/\lambda)\sin\theta \quad (3.2)$$

と定義される。実際に観測されるX線の単位体積 V あたりの散乱強度 $I(\mathbf{q})$ は、(3.1)式の $F(\mathbf{q})$ を用いて、

$$I(\mathbf{q}) = (1/V)F(\mathbf{q})F^*(\mathbf{q}) \quad (3.3)$$

で与えられる。

X線の散乱強度 $I(\mathbf{q})$ は、一般に、散乱体の形状因子 $F(\mathbf{q})$ (form factor) と構造因子 $S(\mathbf{q})$ (structure factor) の積に比例するとして、

$$I(\mathbf{q}) \propto F(\mathbf{q})S(\mathbf{q}) \quad (3.4)$$

と表される。 $F(\mathbf{q})$ には散乱体個々のサイズや形状に関する情報、もう一方の $S(\mathbf{q})$ には散乱体同士の位置の相関についての情報が反映される。試料の $F(\mathbf{q})$ は、試料中の散乱体同士の相関

が無視できる希薄溶液に対する測定から得られ、このとき式(3.4)中の $S(q)$ は 1 として $I(q)$ には $P(q)$ のみが反映される。球状、シリンダー状など典型的な形状の散乱体に対しては $P(q)$ が求められている。半径 R の球状粒子に対しては、

$$P(q) = 9\{\sin(qR) - (qR)\cos(qR)\}^2 / (qR)^6 \quad (3.5)$$

と与えられ、この $P(q)$ 曲線は連続的にブロードな極大を示し、それらの位置から球状粒子の R を求めることができる。シリンダーもしくはディスク状の粒子に対しては、

$$P(q) = \int_0^{\pi/2} \left[\frac{2J_1(qR\sin\alpha)}{qR\sin\alpha} \frac{\sin(qH\cos\alpha)}{qH\cos\alpha} \right]^2 \sin\alpha \, d\alpha \quad (3.6)$$

で、 $J_1(x)$ は一次の Bessel 関数、 R および $2H$ はそれぞれシリンダーの半径および高さ、 α はシリンダーの配向角を表す。また、二分子膜^{3,5)}に対しては、

$$P(q) = (4/q^2)[\rho_w \sin\{q(\delta_w/2 + \delta_e)\} + \rho_h \sin\{q(\delta_h/2)\}]^2 \quad (3.7)$$

で与えられる。ここで、 ρ_w および ρ_h はそれぞれ親水層に対する水および疎水層の電子密度差、 δ_e および δ_h はそれぞれ親水層および疎水層の厚みを表す。一方、 $S(q)$ は、散乱体同士が規則的に配列する場合、複数のシャープな高次ピークで構成される。界面活性剤の会合体が形成する典型的な規則構造として、二分子膜が積層したラメラ構造の場合には、高次ピークの q 位置が、一次ピークに対して、

$$q_1 : q_2 : q_3 : q_4 : \cdots : q_n = 1 : 2 : 3 : 4 : \cdots : n \quad (3.8)$$

の関係を満たし、また六方晶配列したシリンダー構造の場合には

$$q_1 : q_2 : q_3 : q_4 : \dots : q_n = 1 : \sqrt{3} : 2 : \sqrt{7} : \dots \quad (3.9)$$

の q 位置に高次ピークが見られる。 $S(q)$ が示す高次ピークの相対的な q 位置を求めることにより、会合体が示す規則構造を同定することができる。

SAXS および WAXS 測定は、大型放射光施設 SPring-8 (兵庫県佐用郡佐用町) の BL40B2⁶⁾にて、波長 λ が 0.15 nm の X 線を用いて実施した。図 3-2 に、BL40B2 の装置の試料周りの写真を示す。SAXS 測定の検出器には Pilatus-2M を用いて約 2.3 m、WAXS 測定にはフラットパネル検出器を用いて約 10 cm のカメラ長で測定を行なった。検出器のカメラ長は、それぞれ標準試料として、ベヘン酸銀の(001)面 (面間隔 5.838 nm) および酸化セリウム CeO₂の(111)面 (面間隔 0.3124 nm) からの回折ピークの位置により正確に校正した。直径 2 mm の石英キャピラリーを用いて、キャピラリー中に試料水溶液を注入後、25°Cで測定してから、80°Cまで昇温、そこから温度を 80°Cから 25°Cに降下させる過程で SAXS・WAXS の同時その場測定を行なった。ただし、界面活性剤の組成が低い試料水溶液の幾つかはゲル化したことによりキャピラリー中への注入ができなかったため、ワッシャーを利用して 2 枚のカプトンシートの間挟み測定試料とした。温度制御には、インステック社の HCS302-mK2000 システムを使用し、それぞれ所定の温度に到達してから試料の状態が安定するまで 10 分保持してから測定を行なった (80°C、60°C、50°C、40°C、25°C)。

観測された二次元散乱パターンは、昇温前の 25°C においてはキャピラリーへの注入時に試料にかかるせん断によって異方性を示したのに対して、80°C まで昇温すると異方性は消え、温度を下げても等方的な散乱パターンは維持された。また、Pilatus-2M はモジュール間に不感領域があり、その不感領域のデータ補完のために同一の試料に対して検出器を縦横に少しづつずらして三回測定を行うことでデータを補正した。図 3-3 に、検出器の不感領域を補完する前後の典型的な二次元散乱パターンを示す。これら得られた補正後の二次元散乱パターンが等方性を示したことから、円環平均することで、散乱強度 $I(q)$ を散乱ベクトル q に対するプロファイルに変換して解析を行った。

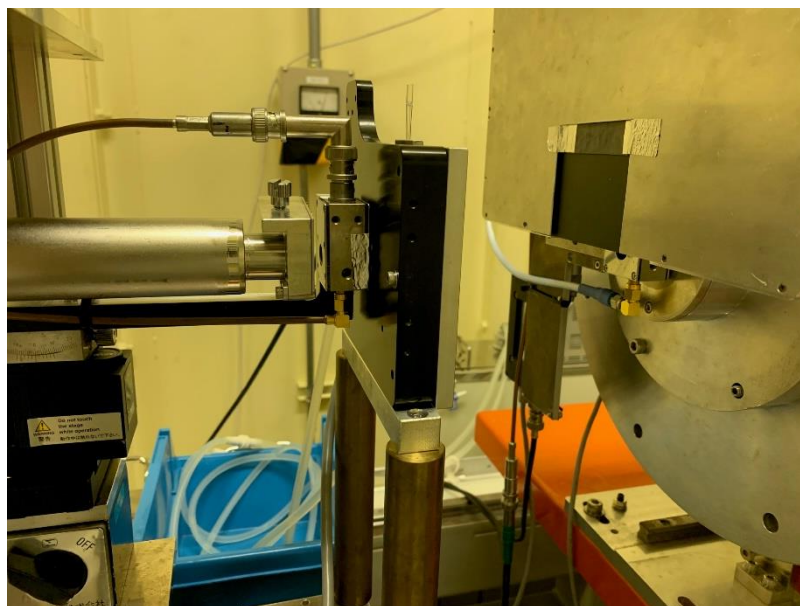


図 3-2 SAXS および WAXS 測定装置 (BL40B2、SPring-8) の試料周りの外観
(X 線は、写真の左から右に向かい照射)

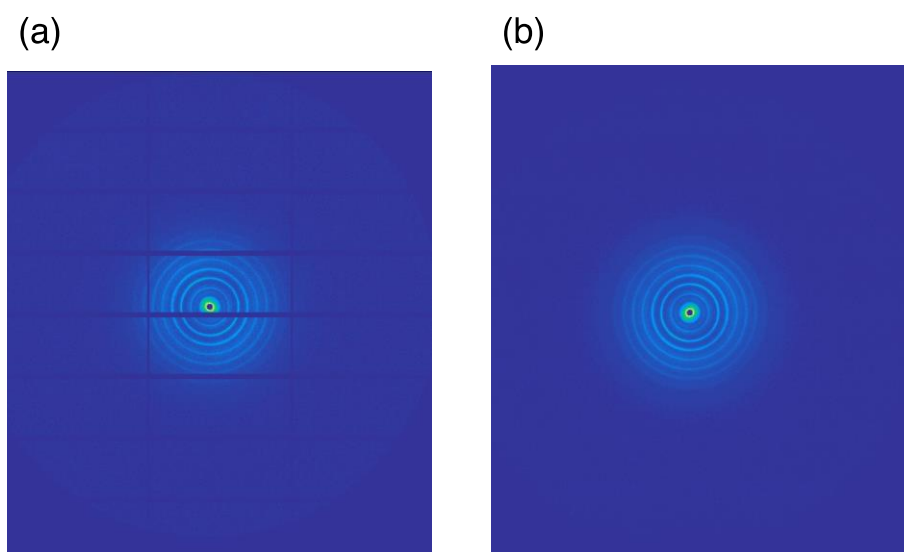


図 3-3 検出器の不感領域の (a) 補正前と (b) 補正後の SAXS 二次元パターン

3. 3 結果と考察

3. 3. 1 濃度の影響

図 3-4(a)および(b)それぞれに、界面活性剤と高級アルコールの重量比 3 : 2 混合物の濃度

が低い 2.5wt%の水溶液に対して、異なる温度で得られた SAXS および WAXS プロファイル
を散乱ベクトル q の関数として示す。SAXS プロファイル中には、いずれの温度においても、
観測した q の範囲に、会合体の規則配列を示唆するシャープな高次の回折ピークは見られず、
40°C 以下では q が 0.9 nm^{-1} の位置にブロードなピークが、50°C 以上ではこのピークが減衰
した代わりに q が 0.2 nm^{-1} の位置にブロードなピークが観測された。一方、WAXS プロファ
イルには、40°C 以下では q が 15 nm^{-1} の位置に強度は低い α ゲル特有の回折ピーク^{7,8)}が
観測されたのに対して、アルキル鎖の融点より高い 50°C 以上ではこのピークは消失した。こ
の回折ピークの q 位置よりブラッグの回折条件 $2\pi/q$ を満たすとして見積もられた約 0.42 nm
の値は、二分子膜内で界面活性剤と高級アルコールのアルキル鎖が結晶化し六方晶に充填し
たアルキル鎖間の距離（格子定数）に相当する。これらのことから、アルキル鎖の融点より
低い温度では界面活性剤と高級アルコールのアルキル鎖の結晶化によって堅い二分子膜が形
成されたのに対して、明確な考察は現段階では難しいが、アルキル鎖がメルトして液晶状態
になり散乱体の数が増えたことにより、融点より高い温度で SAXS プロファイル中にブロー
ドなピークが見られたと考えられる。

また、図 3-5(a)および(b)それぞれに、界面活性剤と高級アルコールの重量比は前述の試料
と同じ 3:2 だが、濃度が高い 17.5wt%の水溶液に対して、異なる温度で測定された SAXS お
よび WAXS プロファイルを示す。40°C 以下では、SAXS プロファイル中に複数のシャープ
な回折ピークが、また WAXS プロファイル中にも q が 15 nm^{-1} の位置に α ゲル特有の回折ピ
ークが明確に観測された。60°C 以上の温度では、SAXS のシャープな高次ピークおよび WAXS
の回折ピークともに消失した代わりに、SAXS プロファイル中には q が 0.22 nm^{-1} 付近と、強
度はかなり低い q が 0.1 nm^{-1} 付近にブロードなピークが見られた。昇温前の 25°C におけ
る SAXS プロファイルでは、 q が 0.4 nm^{-1} より低い領域に見られるピークは、昇温後と比べ
てかなりブロードであった。これは試料を調製してからの時間の経過によって二分子膜間に
水が浸透し構造の規則性が失われたためと考えられ、この試料をアルキル鎖の融点以上で加
熱してから 25°C まで冷却すると、規則構造の形成を反映するピークがシャープでかつ強度

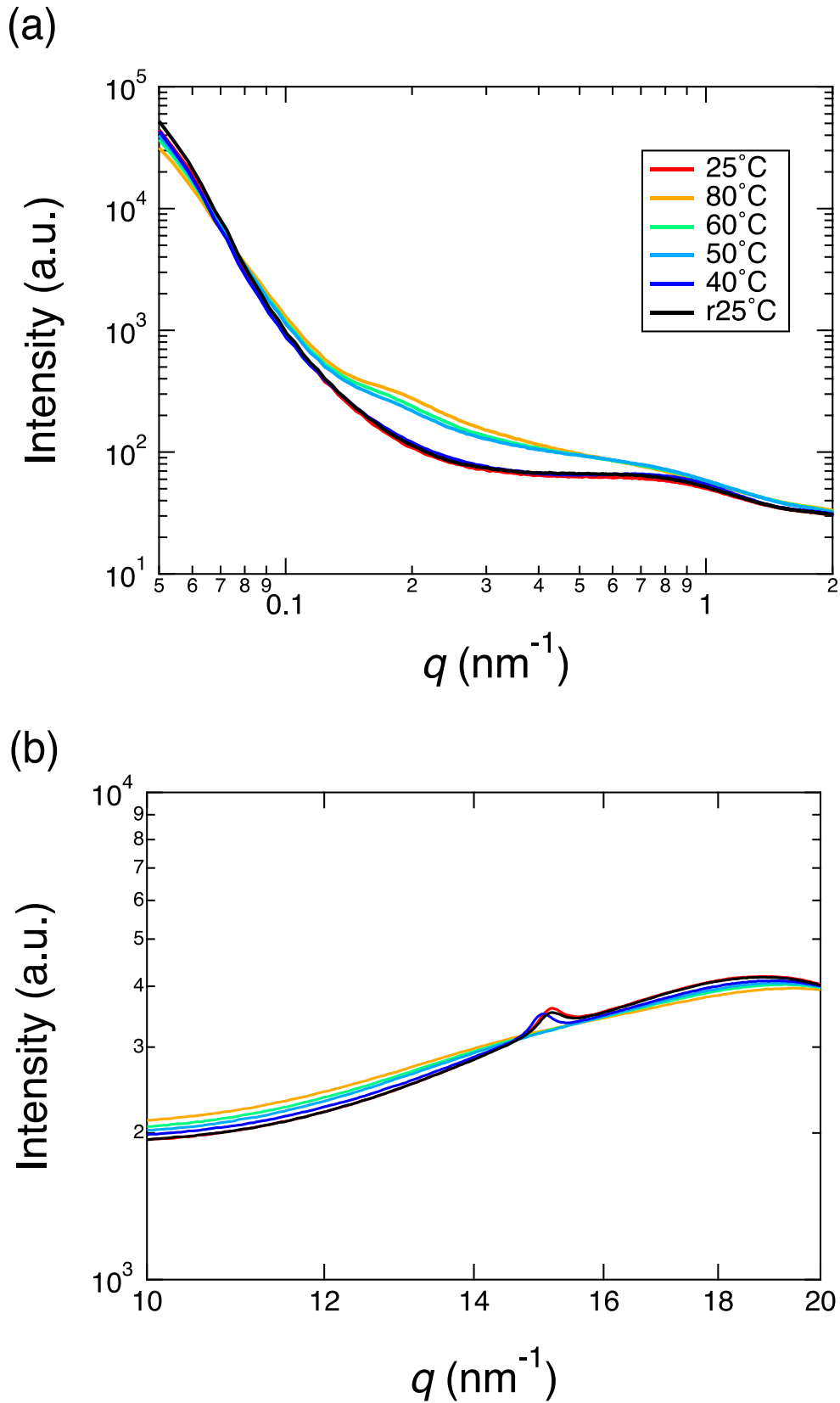


図 3-4 界面活性剤と高級アルコールの重量比 3:2 混合物の 2.5wt%水溶液に対して異なる温度で得られた (a) SAXS および (b) WAXS プロファイル

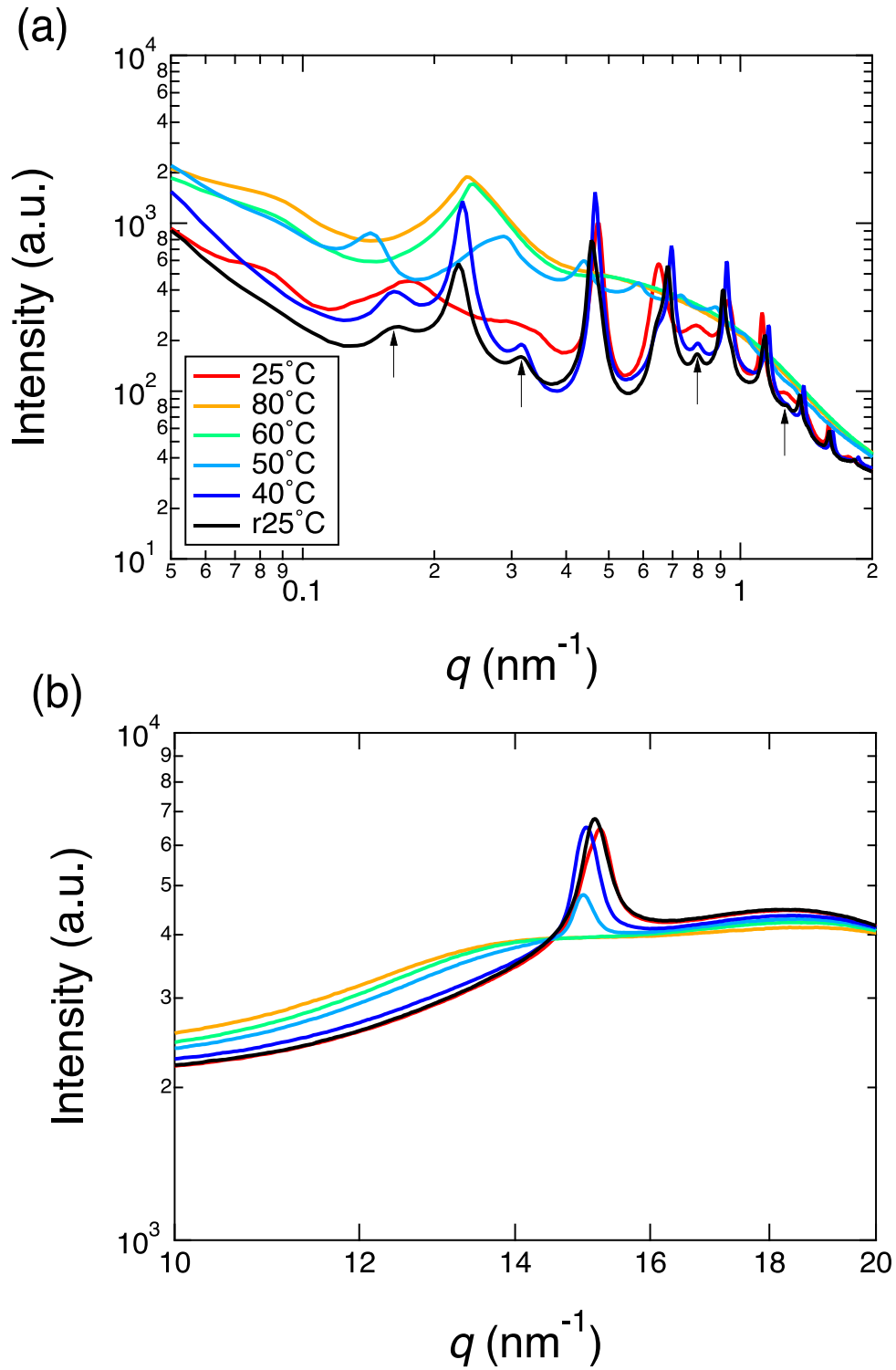


図 3-5 界面活性剤と高級アルコールの重量比 3:2 混合物の 17.5wt%水溶液に対して異なる温度で得られた (a) SAXS および (b) WAXS プロファイル

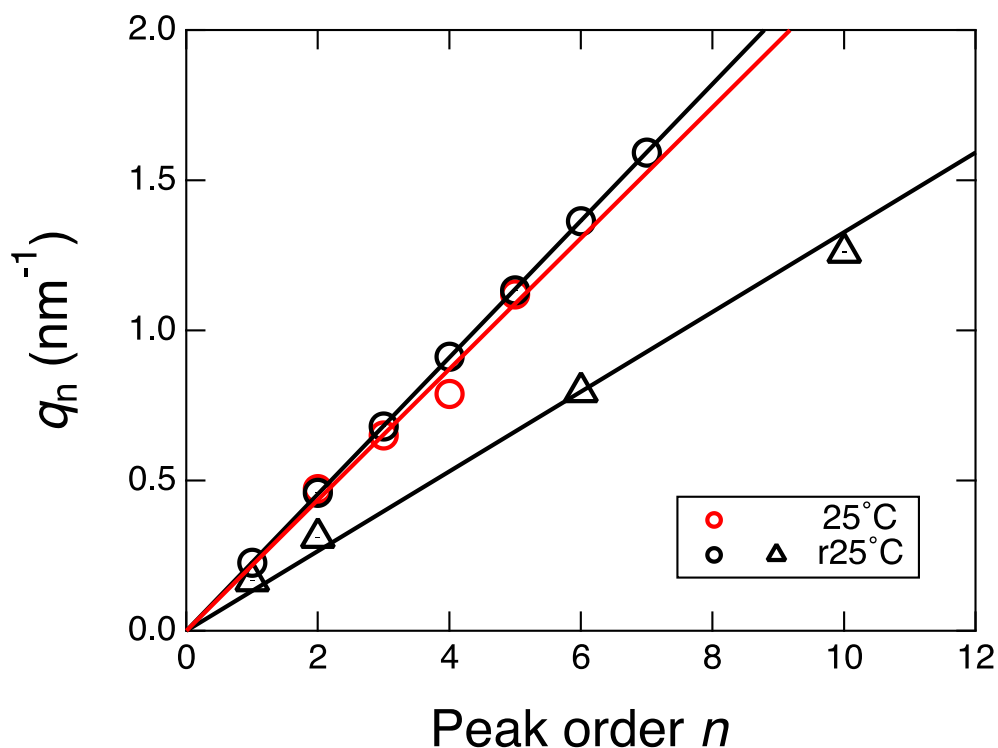


図 3-6 図 3-5 の試料について、昇温前後の 25°C において観測された SAXS プロファイル中の高次ピークの位置 q_n と次数 n の関係

も高くなった。昇温前後の 25°C において SAXS プロファイル中で識別できる複数の高次ピークの q 位置を、対応するピークの次数に対して図 3-6 にプロットした。アルキル鎖の融点以上で加熱することで、観測される高次ピークの数が増加したことにより構造の規則性が上がったことが示唆された。昇温前後いずれでも、ピークの q 位置は次数に対して線形性を示した、すなわち高次ピークの q 位置が一次ピークの整数倍であったことから、二分子膜が規則的に積層して構成されたラメラ構造の形成が示唆された。二分子膜の間隔 d は、ピークの次数 n と各ピークの位置 q_n を用いて Bragg の回折条件より、

$$d = 2\pi(n/q_n) \quad (3.10)$$

と表される。式(3.10)中の (n/q_n) は、図 3-6 に示された q_n と n の直線関係の傾きの逆数として

見積もられた。昇温前の 25°C では d が 28.8 nm であったのに対して、昇温後では 27.6 nm と若干低い値を示した。一方、昇温後の SAXS プロファイル中には、前述のメインのピーク群に加えて、強度は低いが見つかのサブピーク (図 3-5(a)中の矢印の位置) が観測された。メインピークとの重なりにより全てではないが、 q 位置を読み取れたピークについて図 3-6 に n に対してプロットしたところ (図中の△)、線形性が見出されたことから、これらサブピーク群はラメラ構造に由来すると同定された。この直線の傾きより d は 47.3 nm と見積もられ、繰り返し周期が異なる二種類のラメラ構造が共存していることが示唆された。本研究のような非イオン性界面活性剤/高級アルコールの混合物とは異なるが、カチオン性/アニオン性界面活性剤の混合物⁹⁾や、市販の異なる鎖長 (C10-C13) の混合物である線状アルキルベンゼン硫酸塩¹⁰⁾の水溶液について、組成が異なるラメラ構造の共存状態が報告されている。また、昇温前およびアルキル鎖の融点以上の温度で SAXS プロファイル中に見られる q が 0.1 nm^{-1} 付近のブロードなピークの由来は現時点では明確になっていないが、Demé ら^{11,12)}は二分子膜の揺らぎの波長サイズを反映すると解釈した。

界面活性剤と高級アルコールの重量比が 3:2 の混合物で、異なる濃度の水溶液に対して昇温前の 25°C における SAXS および WAXS プロファイルをそれぞれ図 3-7(a)および(b)に比較する。2.5wt%水溶液では濃度が低いために SAXS プロファイル中に会合体の規則配列に由来するシャープな高次ピークは見られず、濃度が 10wt%から 15wt%までの水溶液では単一周期の複数の高次ピークが見られ、観測された複数の高次ピークの q 位置が一次ピークの整数倍であったことから二分子膜を構成単位とするラメラ構造の形成が示唆された。また、濃度がもっとも高い 17.5wt%では、ブロードなピークとシャープなピークの二種類が混在する複雑なプロファイルを示した。すべての試料に対して SAXS プロファイル中に見られたピークの q 位置からラメラ構造の繰り返し周期 d を見積もり、試料水溶液の濃度の関数として図 3-8 に示す。界面活性剤と高級アルコールの組成に依らず、水溶液中で形成される会合体の d は、それらの濃度 c の増加に伴い減少した。また、各組成の水溶液の濃度が高くなると、異なる周期を有する層構造が共存する傾向にあることが判った。このような層構造の d は理論

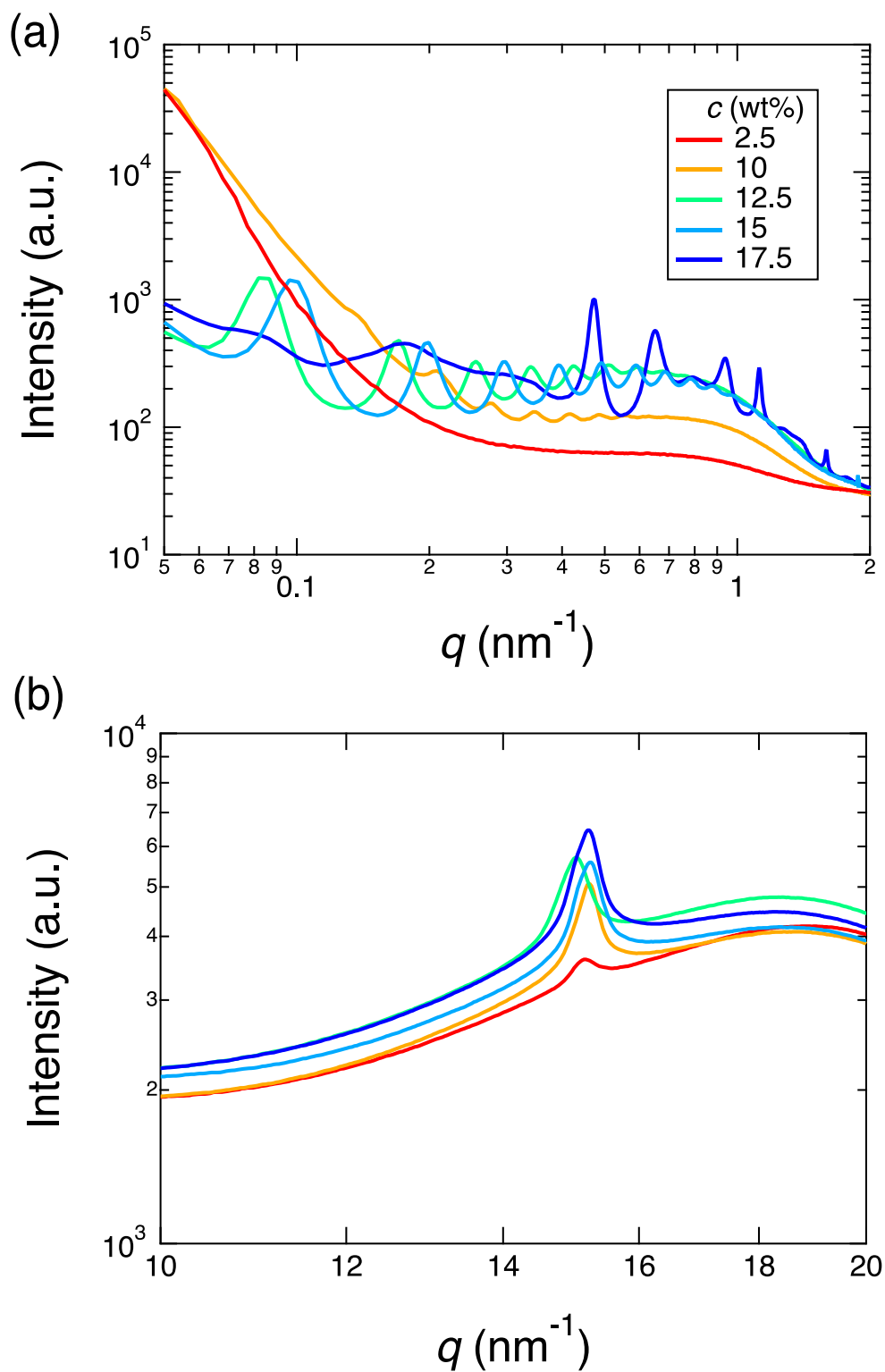


図 3-7 昇温前の 25°C における界面活性剤と高級アルコールの重量比 3:2 混合物の異なる濃度の水溶液から得られた (a) SAXS および (b) WAXS プロファイル

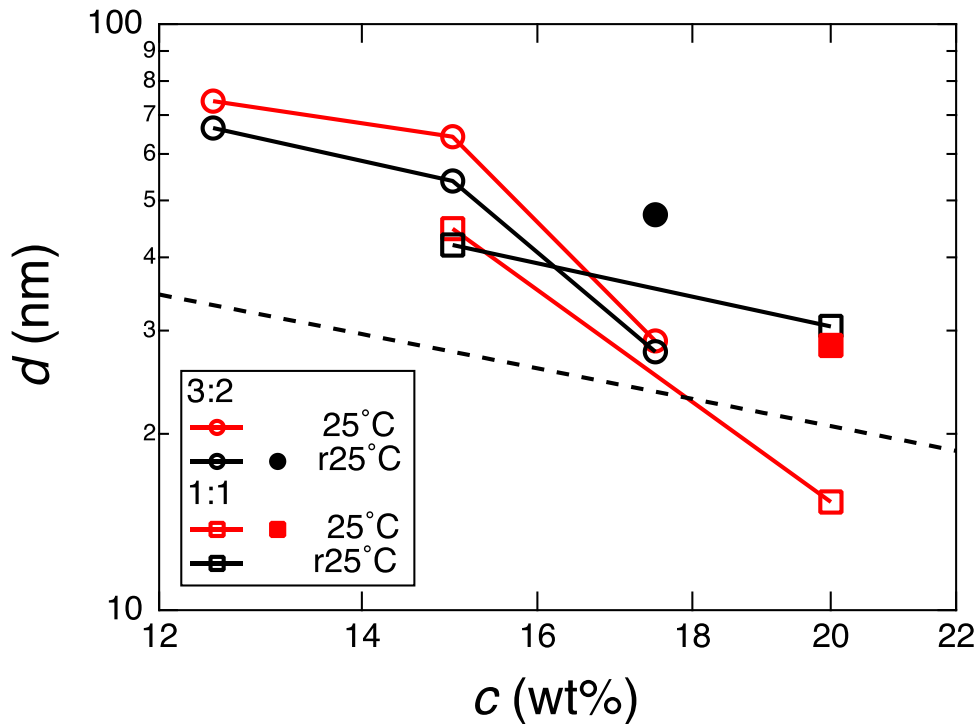


図 3-8 異なる組成の界面活性剤／高級アルコールの水溶液が示すラメラ構造の繰り返し周期 d の濃度 c 依存性

的に以下のように表される^{4,7,13)}。

$$d = 2l(\phi_w \rho_w + \phi_s \rho_s) / \phi_s \rho_s \quad (3.11)$$

ここで、 ϕ_w および ϕ_s はそれぞれ水および界面活性剤／高級アルコール混合物の体積分率、 ρ_w および ρ_s はそれぞれ水および界面活性剤／高級アルコール混合物の密度を表す。本研究で用いた界面活性剤の親水基の単分子層厚み l が正確に見積もれないことから、図 3-8 には、実験値とともに、定性的な比較のために、式(3.11)が予測する d の濃度 c に対する依存性を破線で示した。これからも、濃度 c が増加するのに伴い d は減少することが判る。

3. 3. 2 組成の影響

図 3-9(a)および(b)それぞれに、濃度が 15wt%で比較的高く、界面活性剤と高級アルコールの重量比が 5:10(界面活性剤の重量分率 0.33)の水溶液に対して得られた SAXS および WAXS プロファイルを示す。水溶液の濃度が高いために、アルキル鎖の融点より低い 50°C 以下の温度では、WAXS プロファイル中に α ゲルに特有のアルキル鎖のパッキングに由来する回折ピークが見られたが、界面活性剤の組成が低いために会合体の規則性が低く SAXS プロファイル中には長周期構造に由来する高次ピークは殆ど観測されなかった。この逆に、濃度は同じだが、界面活性剤の組成が高い、界面活性剤と高級アルコールの重量比が 12:3(界面活性剤の重量分率 0.80)の水溶液に対して得られた SAXS および WAXS プロファイル(図 3-10(a)および(b))では、WAXS プロファイル中に α ゲルに特有の回折ピークとともに、SAXS プロファイル中にはピーク数は少ないが長周期構造に由来する高次ピークが観測された。アルキル鎖の融点より高い 60°C 以上においても、WAXS プロファイル中の回折ピークは消失したが、SAXS プロファイル中の長周期構造に由来するシャープなピークは観測された。昇温前後の 25°C において SAXS プロファイル中に観測された高次ピークの q 位置を、対応する次数 n に対して図 3-11 にプロットした。その結果、昇温前後に関わらず、 q_n と次数 n が直線関係を示したことから、いずれも二分子膜で構成されたラメラ構造を形成していることが判った。直線の傾きより、どちらもラメラ構造の繰り返し周期 d は 14.3 nm と見積もられ、昇温による影響を受けないことが明らかになった。

図 3-12(a)および(b)に、濃度は 15wt%で同じだが、界面活性剤と高級アルコールの重量比(界面活性剤の重量分率)が異なる混合物の水溶液に対して、昇温前の 25°C で観測された SAXS および WAXS プロファイルをそれぞれ比較する。重量比が 7:8(界面活性剤の重量分率 0.47)より界面活性剤の組成が低い場合には、WAXS プロファイル中に α ゲル由来の回折ピークがしっかり見えているが、SAXS プロファイル中には周期構造を示唆するシャープなピークは観測されなかった。一方、それより界面活性剤の組成が高くなると、SAXS プロファイル中に周期構造に由来するシャープなピークが観測されるようになり、重量比が 7.5:7.5

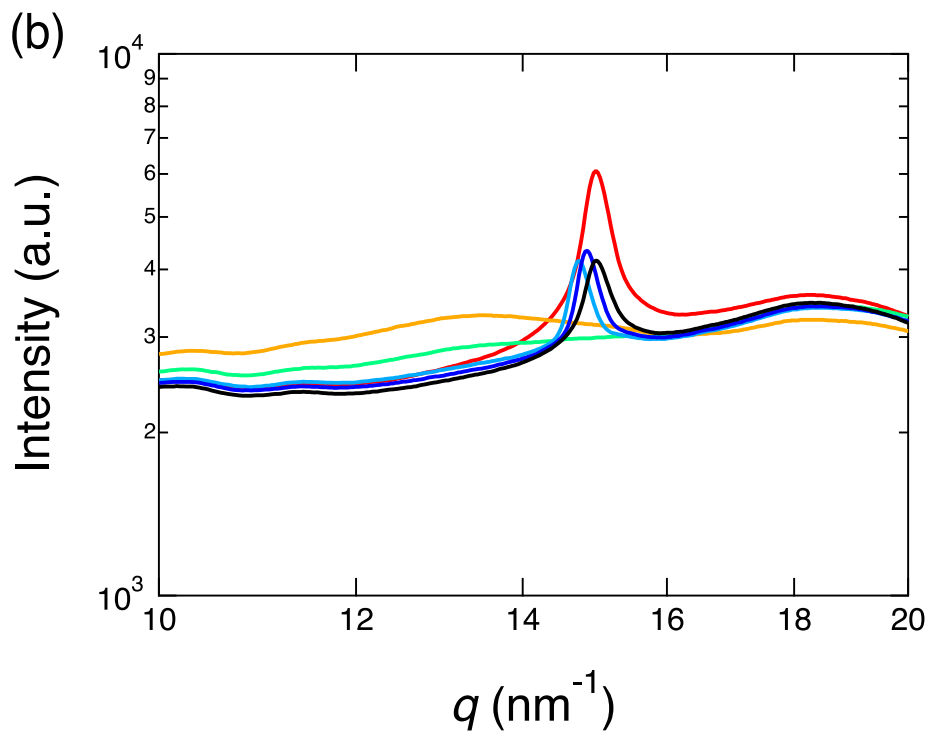
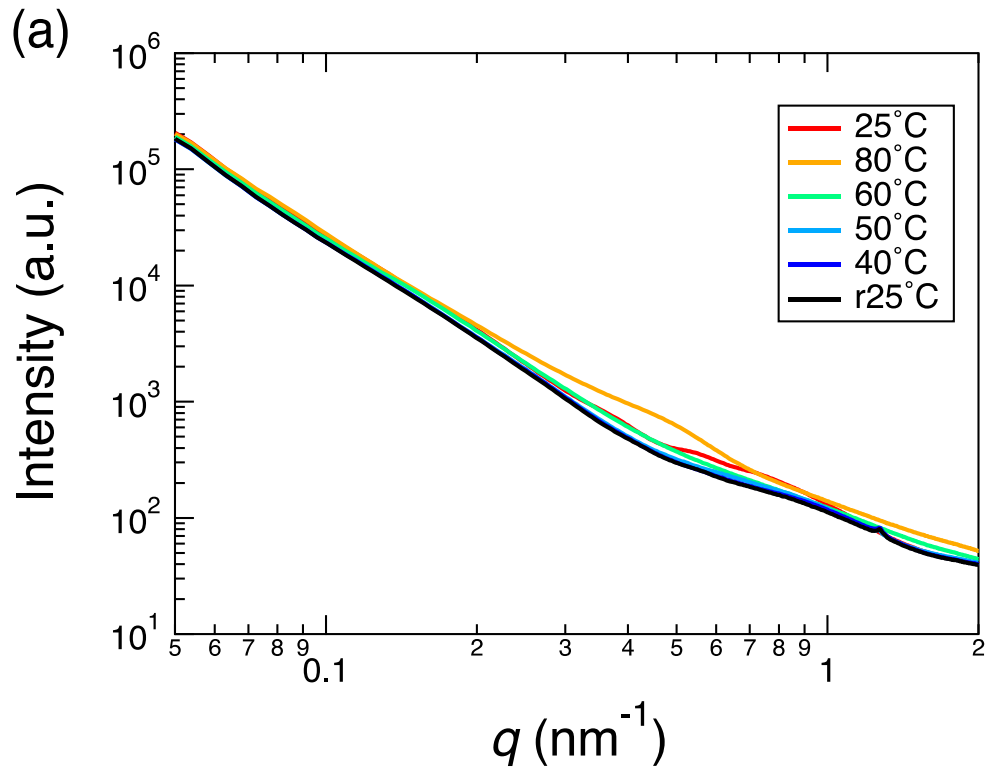


図 3-9 界面活性剤と高級アルコールの重量比 5:10(界面活性剤の重量分率 0.33) 混合物の 15wt%水溶液に対して異なる温度で得られた (a) SAXS および (b) WAXS プロファイル

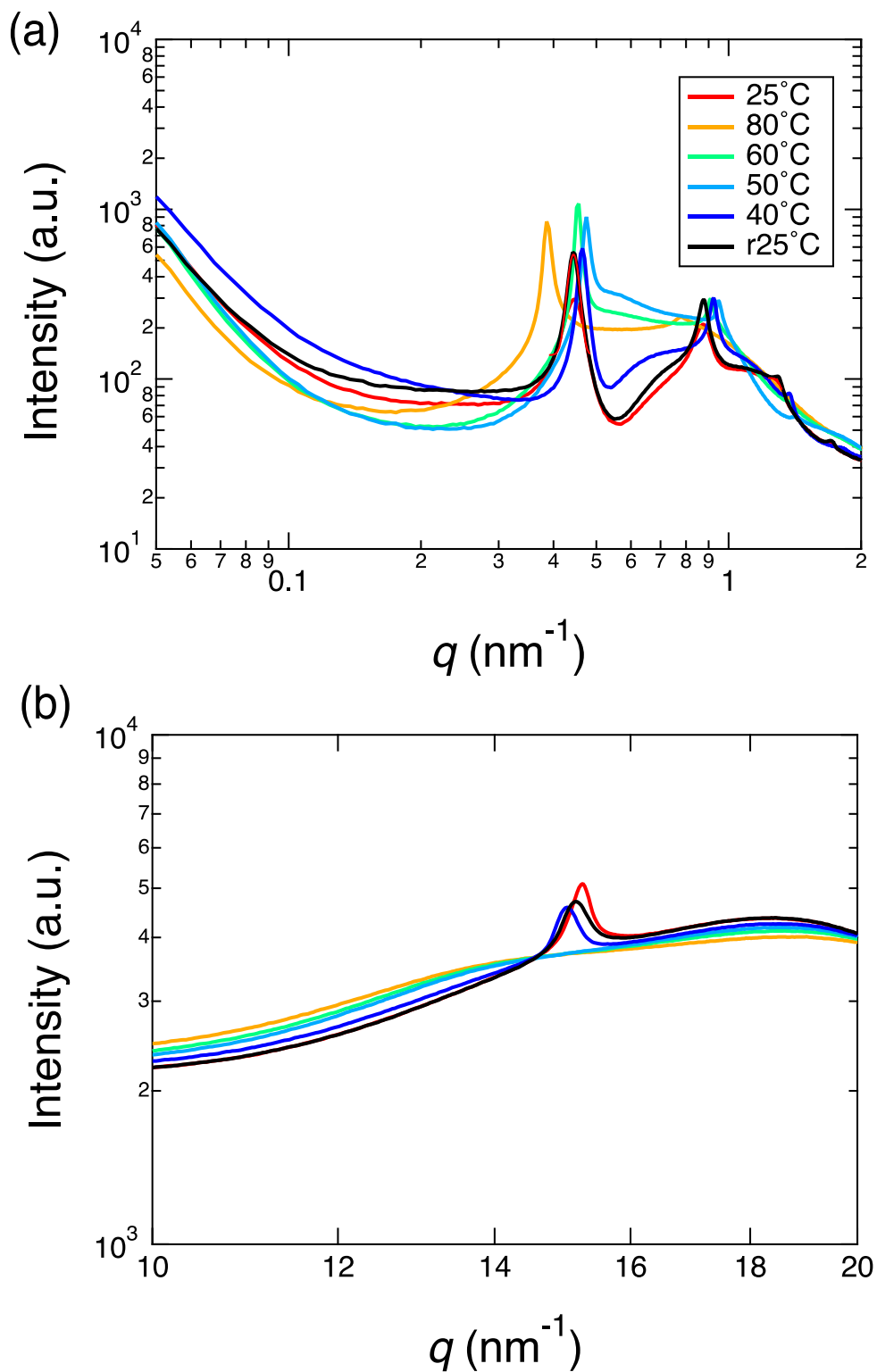


図 3-10 界面活性剤と高級アルコールの重量比 12:3 (界面活性剤の重量分率 0.80) 混合物の 15wt%水溶液に対し異なる温度で得られた (a) SAXS および (b) WAXS プロファイル

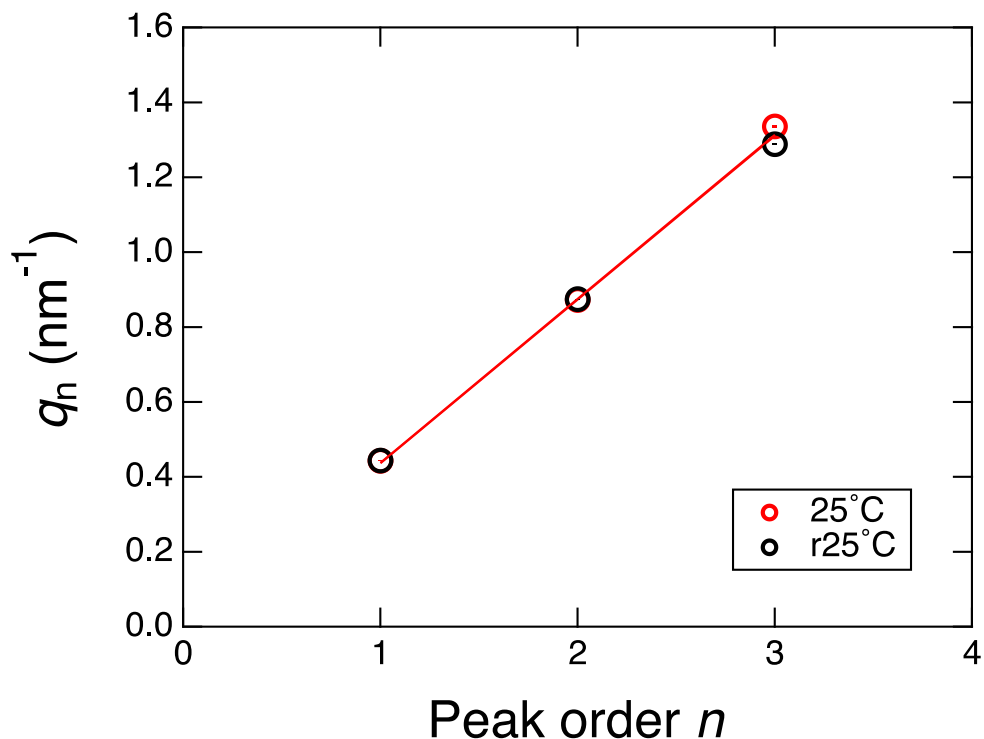


図 3-11 図 3-10 の試料について、昇温前後の 25°C において観測された SAXS

プロファイル中の高次ピークの位置 q_n と次数 n の関係

(界面活性剤の重量分率 0.50) および 9:6 (界面活性剤の重量分率 0.60) の場合には非常に低い q 領域から多数のピークが観測されたのに対して、界面活性剤の組成がさらに高い場合にはシャープなピークは観測されたもののピーク数は少なく限られることが判った。一方、WAXS プロファイル中には、すべての組成の試料水溶液について、 α ゲル由来の回折ピークが観測された。

これら SAXS プロファイル中に観測されたピーク位置より見積もった昇温前後の 25°C におけるラメラ構造の繰り返し周期 d を、重量比 (重量分率) を混合物中の界面活性剤のモル分率に換算して、図 3-13 にプロットした。濃度が 15wt% の場合には、昇温前の 25°C では界面活性剤のモル分率が 0.30 (重量比 10:5) で d は極大 (74.3 nm) を示し、昇温後は同程度のモル分率で極大を示すが d の値は低かった。濃度が 17.5wt% では、昇温前後に関わらず d はモル分率が約 0.18 (重量比 9:8.5) で極大を示し、3. 3. 1 で示されたように濃度が高く

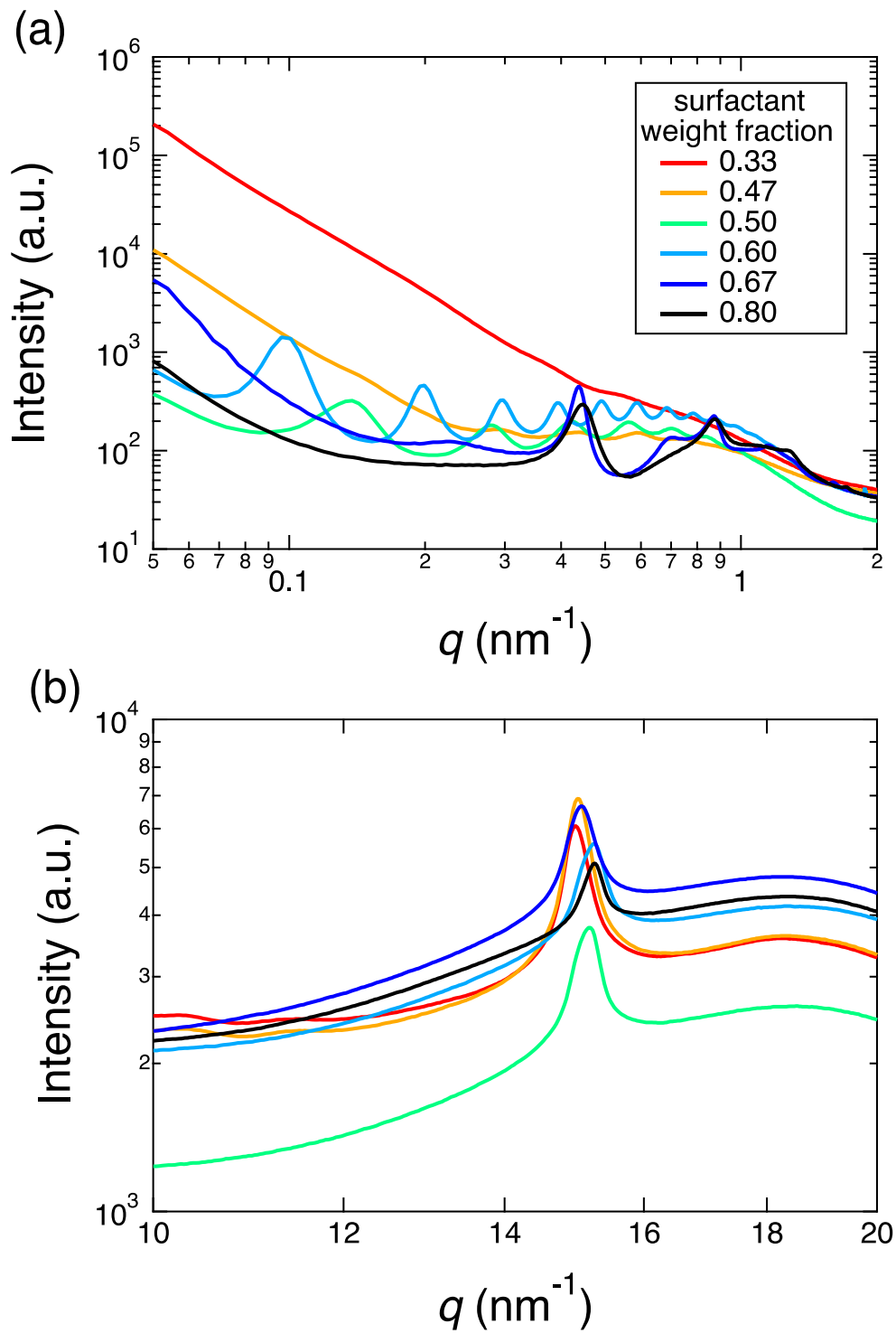


図 3-12 昇温前の 25°C における界面活性剤と高級アルコールの異なる組成の混合物の 15wt%水溶液から得られた (a) SAXS および (b) WAXS プロファイル

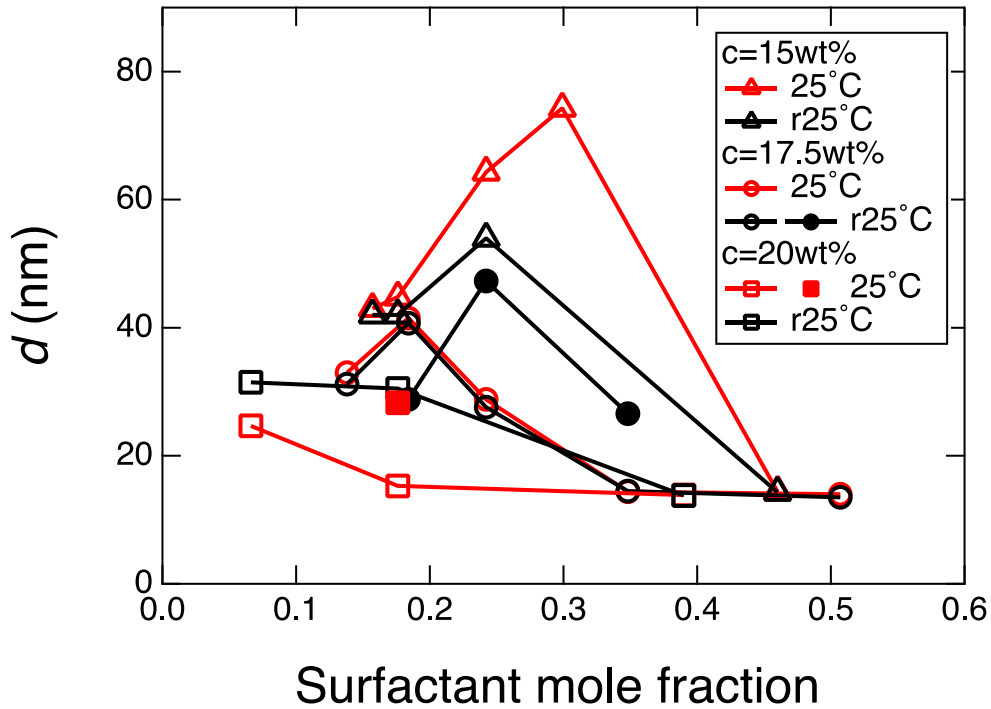


図 3-13 濃度が異なる水溶液に対し昇温前後の 25°C におけるラメラ構造の d 値の界面活性剤のモル分率依存性

なったことで d 値は低い値を示した。また、昇温後はラメラ構造に由来するサブピークが観測され、見積もられた d 値 (図中の●) の極大はメインピークより界面活性剤のモル分率が高い約 0.24 (重量比 10.5:7) にシフトした。さらに濃度が高い 20wt% の場合には、 d 値は界面活性剤のモル分率に対して単調に減少した。界面活性剤のモル分率が約 0.30 および約 0.24 で d 値が極大を示したことから、界面活性剤と高級アルコールのモル比ではおよそ 1:2 もしくは 1:3 付近で、それぞれのアルキル鎖のパッキングが最適であることが示唆された。Nagai ら¹²⁾は、非イオン性界面活性剤として親水基 POE 鎖の長さが異なる C₁₆E₆ と C₁₆E₇ の混合物について、Krafft 温度以下で形成されるラメラ構造の繰り返し周期 d が C₁₆E₇ のモル分率が約 0.8 付近で極大を示すことを報告した。界面活性剤と高級アルコールそれぞれのアルキル鎖の六方配列パッキングの様子を図 3-14 に図示する。界面活性剤の親水基 POE(20) の大きさは、水溶液中のポリエチレンオキシド鎖の拡がり (回転半径 R_g) の分子量 M_w 依存性¹⁴⁾

$$R_g = 0.0215M_w^{0.583} \quad (\text{nm}) \quad (3.12)$$

から、 $2R_g$ として約 1.8 nm と見積もられる。POP(4)の影響は正確には判らないが、界面活性剤の親水基 POE(20)が疎水基のアルキル鎖の断面サイズと比べて大きいために、界面活性剤と高級アルコールのモル比が 1:2 もしくは 1:3 付近の組成で、互いのアルキル鎖のパッキングが最適になると考えられる。最適なアルキル鎖のパッキングにより二分子膜が安定化するために、二分子膜間に保持可能な水の量が多くラメラ構造の繰り返し周期 d が極大を示したと考えられる。しかし、最適組成より界面活性剤が少ないと規則性の高い会合体は形成されにくく、逆に多いと膜面内でのアルキル鎖の安定なパッキングができないために繰り返し周期の異なるラメラ構造が共存したと考えられる。

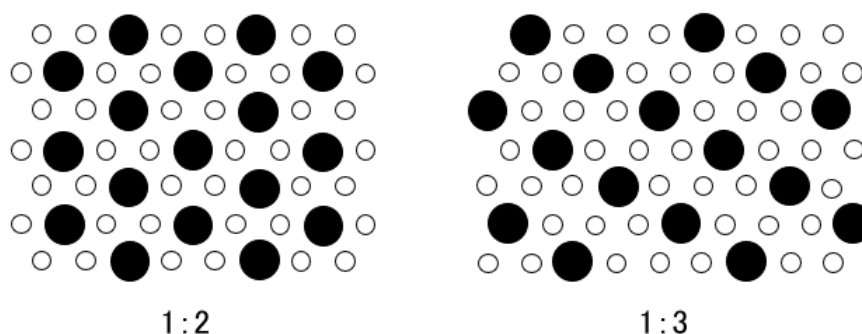


図 3-14 モル比 1:2 および 1:3 を考慮した界面活性剤（黒）と高級アルコール（白）それぞれのアルキル鎖の六方配列パッキングのモデル

図 3-15 に、濃度が低い領域の擬似三成分相図上に、界面活性剤と高級アルコールの最適混合組成（モル比およそ 1:2 および 1:3）を示す。最適混合組成の水溶液は、パール光沢を示した。界面活性剤の組成が 0.242（モル比 1:3）より低い場合には、水溶液はパール光沢を示さず、またゲル化がしばしば見られた。界面活性剤の組成が 0.299（モル比 1:2）より高い場合には、水溶液はパール光沢を示すものの、ラメラ構造の d 値は最適組成の水溶液よりも低く、

アルキル鎖の融点よりも高い 80°C においても SAXS プロファイル中に見られたシャープなピークが維持される傾向にあった。

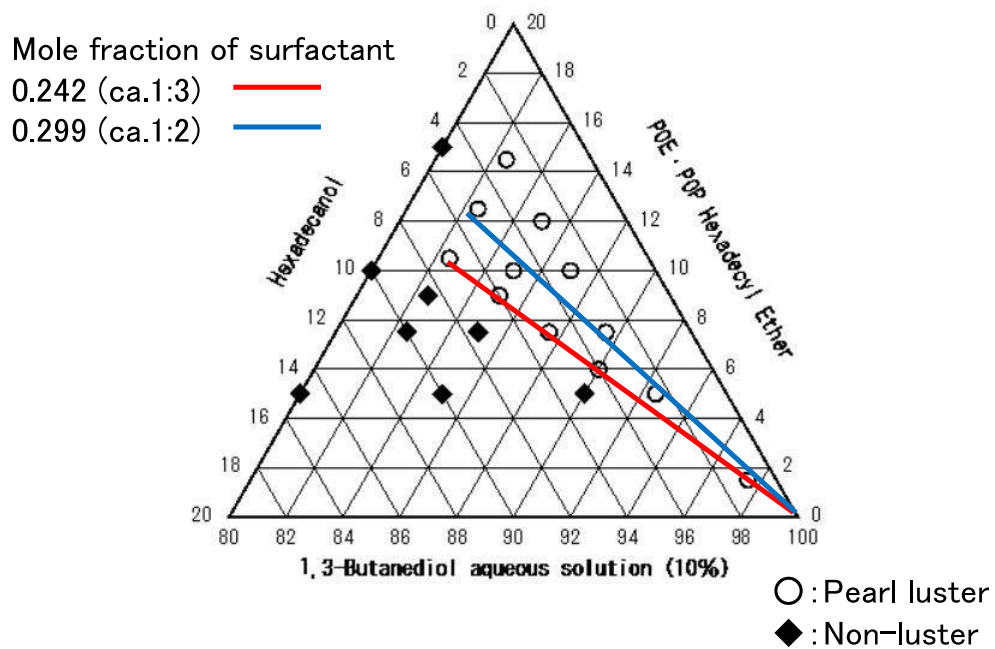


図 3-15 濃度が低い領域における擬似三成分相図上における界面活性剤と高級アルコールの最適混合組成

3. 4 結言

非イオン性界面活性剤／高級アルコールの水溶液が形成する会合体の構造を SAXS および WAXS の同時測定により調べ、水溶液の濃度および界面活性剤の混合組成に依らず、いずれの水溶液もアルキル鎖の融点より低い温度において二分子膜を構成単位とする会合体として α ゲルを形成していることが判った。

水溶液の濃度が高くなると二分子膜に規則的な相関が生じ、SAXS で観測されたシャープな高次ピークの q 位置より見積もった二分子膜の繰り返し周期は濃度の増加とともに低い値を示した。一方、混合組成に対しては、界面活性剤と高級アルコールのモル比が 1:2 もしくは 1:3 付近の組成で、アルキル鎖の六方晶配列が最適となり二分子膜が安定化するために、二分子膜の繰り返し周期、すなわち二分子膜間に保持される水の量が多く、極大を示した。

3. 5 参考文献

- 1) P. Lindner, T. Zemb, Eds., *Neutrons, X-rays and Light: scattering Methods Applied to Soft Condensed Matter*, Elsevier B.V. (2002).
- 2) O. Glatter, *Scattering Methods and their Application in Colloid and Interface Science*, Elsevier Inc. (2018).
- 3) F. Nallet, R. Laversanne, D. Roux, Modelling X-ray or neutron scattering spectra of lyotropic lamellar phases: interplay between form and structure factors, *J. Phys. II Fr.* 3, 487-502 (1993).
- 4) K. Minewaki, T. Kato, H. Yoshida, M. Imai, K. Ito, Small-Angle X-ray Scattering from the Lamellar Phase Formed in a Nonionic Surfactant (C16E7)-Water System. Analysis of Peak Position and Line Shape, *Langmuir* 17, 1864-1871 (2001).
- 5) Y. Kawabata, A. Matsuno, T. Shinoda, T. Kato, Formation Process of Bilayer Gel Structure in a Nonionic Surfactant Solution, *J. Phys. Chem. B* 113, 5686-5689 (2009).
- 6) K. Inoue, T. Oka, K. Miura, N. Yagi, Present Status of BL40B2 and BL40XU at SPring-8 (Beamlines for Small Angle X-ray Scattering), *AIP Conf. Proc.* 705, 336-339 (2004).
- 7) K. Watanabe, H. Inoue, T. Teshigawara, T. Kimura, α -Gel Prepared in Sodium Stearoyl Taurate/Behenyl Alcohol/Water System-Characterization of Structural Changes with Water Concentration, *J. Oleo Sci.* 61, 29-34 (2012).
- 8) T. Suzuki, Liquid Crystal and α -gel-Based emulsion and Soft Gel Formulations. *Acc. Mater. Surf. Res.* 2, 21-40 (2017).
- 9) B. F. B. Silva, E. F. Marques, U. Olsson, R. Pons, Headgroup Effects on the Unusual Lamellar-Lamellar Coexistence and Vesicle-to-Micelle Transition of Salt-Free Cationic Amphiphiles, *Langmuir* 26, 3058-3066 (2010).
- 10) C. Richards, G. J. T. Tiddy, S. Casey, Lateral Phase Separation Gives Multiple Lamellar Phases in a "Binary" Surfactant/Water System: The Phase Behavior of Sodium

Alkyl Benzene Sulfonate/Water Mixtures, *Langmuir* 23, 467-474 (2007).

11) B. Demé, M. Dubois, T. Gulik-Krzywicki, T. Zemb, Giant Collective Fluctuations of Charged Membranes at the Lamellar-to-Vesicle Unbinding Transition. 1. Characterization of a New Lipid Morphology by SANS, SAXS, and Electron Microscopy, *Langmuir* 18, 997-1004 (2002).

12) B. Demé, M. Dubois, T. Zemb, Giant Collective Fluctuations of Charged Membranes at the Lamellar-to-Vesicle Unbinding Transition. 2. Equation of State in the Absence of Salt, *Langmuir* 18, 1005-1013 (2002).

13) Y. Nagai, Y. Kawabata, T. Kato, Microscopic Investigation on Morphologies of Bilayer Gel Structure in the Mixed Polyoxyethylene-Type Nonionic Surfactant Systems, *J. Phys. Chem. B* 116, 12558-12566 (2012).

14) K. Devanand, J. C. Selser, Asymptotic Behavior and Long-Range Interactions in Aqueous Solutions of Poly(ethylene oxide), *Macromolecules* 24, 5943-5947 (1991).

第4章

新規パール光沢技術の構造解析と機能性評価

4. 1 緒言

第3章ではポリオキシエチレン (POE) (20)・ポリオキシプロピレン (POP) (4)ヘキサデシルエーテル/1-ヘキサデカノール/1,3-ブタンジオール水溶液系での擬似三成分相図上でパール光沢を形成する領域について、小角 X 線散乱、広角 X 線散乱法によって詳細に検討した。その結果、パール光沢領域では α ゲルを形成していることが明らかになった。

そこで本章では香粧品の実製剤濃度に近い組成サンプルと、同組成比で高濃度であるサンプルを用いて構造解析を行った。また、本知見をもとにモデル化粧水を処方し、機能性の検討を行った。

4. 2 実験方法

4. 2. 1 試料

POE(20)・POP(4)ヘキサデシルエーテルと 1-ヘキサデカノールの混合物 (重量比 1.5: 1) の濃度が 2.5wt%及び 15wt%になるように水溶液を調製した。いずれも偏光顕微鏡下では、濃度の違いに関わらず、スジ状の構造物が観察された (図 4-1)。

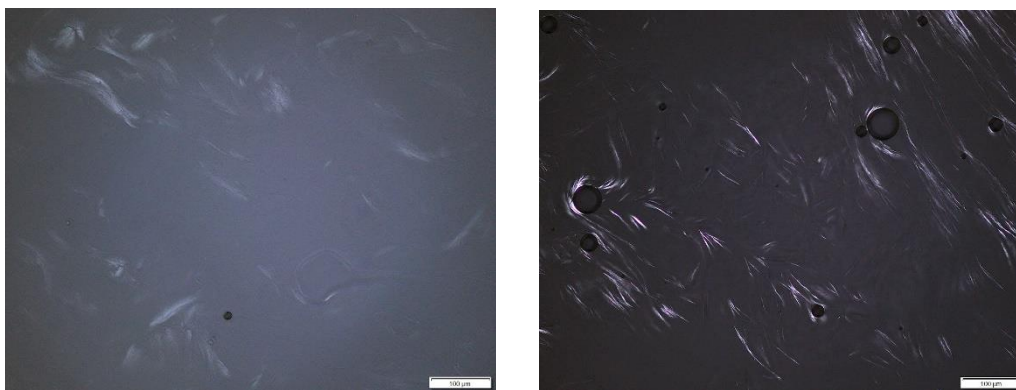


図 4-1 界面活性剤と高級アルコールの重量比 1.5:1 混合物の (左) 2.5wt%および (右) 15wt%水溶液の偏光顕微鏡写真 (写真中のスケールバーは 100 μ m)

4. 2. 2 小角 X 線散乱、広角 X 線散乱測定

SAXS、WAXS 測定は 3. 2. 2 に記載した方法で行った。

4. 2. 3 保湿性試験

ヒト上腕内側部に試料を 50 μ L 塗布した。塗布直後、10 分後、30 分後、60 分後の皮膚の水分量を表皮角層水分量測定装置 Skicon-200 を用いて測定した (n=10)。

試験は被験部位を十分に洗浄後、室温 21°C、湿度 45% の条件下で 20 分間馴化させた後、皮膚測定を行った。測定値の有意差検定には、t 検定を用いた。

4. 2. 4 水分保持機能試験

試料を 20 mg 塗布したメンブランフィルター (Cellulose Acetate, 直径 16 mm、ポアサイズ 3 μ m) で、15 mL の水を入れた容器 (30 mL) の口を覆い、低湿度環境下 (湿度 29%、温度 22°C) で容器内の水の重量変化を 48 時間後に測定した (n=5)。水分蒸散抑制率は組成物無塗布品の水分喪失量から塗布品の水分喪失量を差し引いたものを、無塗布品の水分喪失量で除した 100 分率で表した。測定値の有意差検定には、t 検定を用いた。

4. 3 結果と考察

4. 3. 1 会合体構造の温度依存性

POE(20)・POP(4)ヘキサデシルエーテルおよび 1-ヘキサデカノールの濃度が低い 2.5wt% 水溶液 (図 2-1 中の A 点) を異なる温度で観測した SAXS および WAXS プロファイルそれぞれを散乱ベクトル q の関数として図 4-2(a)および(b)に示した。SAXS には、長周期構造に由来するシャープな高次ピークは見られず、ブロードなピークが観測された。しかし、このブロードなピークは温度に依存して変化し、80°C で q が約 0.16 nm^{-1} 付近に観測されたピークは温度の低下とともに弱くなり、その代わりに 60°C 以下になると q が約 0.8 nm^{-1} の位置にピークが現れ徐々に強くなった。一方、WAXS に、温度が 40°C 以下で、 q が 15 nm^{-1} 付近に

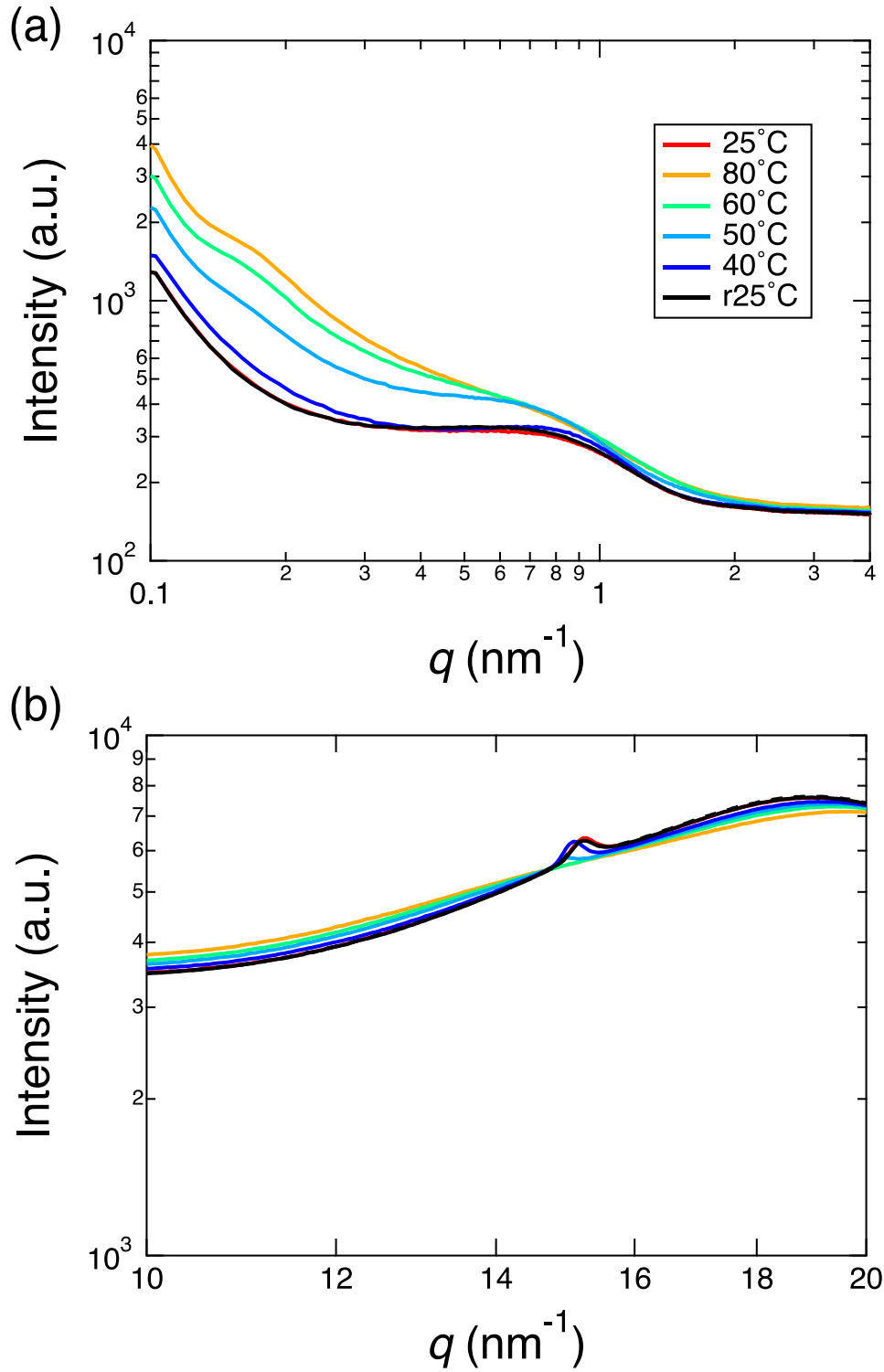


図 4-2 2.5wt%水溶液の異なる温度における(a)SAXS および(b)WAXS プロファイル

強度は低いですが回折ピークが観測されたことから、界面活性剤および高級アルコールのアルキル鎖が六方晶を成す α ゲル^{1,2)}に由来する会合体の形成が示唆された。

高濃度の15wt%混合試料水溶液(図2-1中のB点)のSAXSおよびWAXSプロファイルを図4-3(a)および(b)に示した。40°C以下ではSAXSプロファイル中に長周期構造の存在を示唆する複数のシャープなピークが観測され、それら高次ピークの q 位置が一次ピークの整数倍であったことから、二分子膜から成るラメラ構造の形成が示唆された。ピークの q 位置より25°Cにおける二分子膜の間隔は約52 nmと見積もられ、多くの水が膜間に保持されていることがわかった。一方、WAXSにおいては、低濃度の試料水溶液で観測されたピークと同じ q が15 nm⁻¹付近に明確な鋭い回折ピークが40°C以下で観測されたことから、 α ゲルに由来する会合体の形成が示唆された。温度を80°Cまで昇温すると、25°Cで見られたWAXSの回折ピークは消失し、SAXSではラメラ構造に起因する複数の鋭いピークの代わりに q が0.21 nm⁻¹の位置にブロードなピークが見られた。また、強度は非常に低いですが q が0.08 nm⁻¹付近にもブロードなピークが観測された。温度を下げると50°Cまではこの状態が維持されたが、40°CでWAXSに α ゲルに由来する回折ピークの出現とともに、SAXSでは長周期構造の形成を示唆する複数のシャープなピークが誘起された。これら複数のピークの q 位置と次数(整数) n の関係性を図4-4に示した。高濃度の混合試料水溶液で観測された長周期構造に由来するピークの q 位置と次数の直線性より膜間隔 d を求め、温度に対して図4-5にプロットした。また、WAXS中に40°C以下で見られた回折ピークから見積もったアルキル鎖間の距離 a についても同じ図中に示した。SAXSから求められた構造サイズ d は、40°Cから50°Cの温度変化に対して約55 nmから30 nmに劇的に減少した。また温度が上昇すると熱膨張により d および a はわずかに大きくなる傾向にあった。

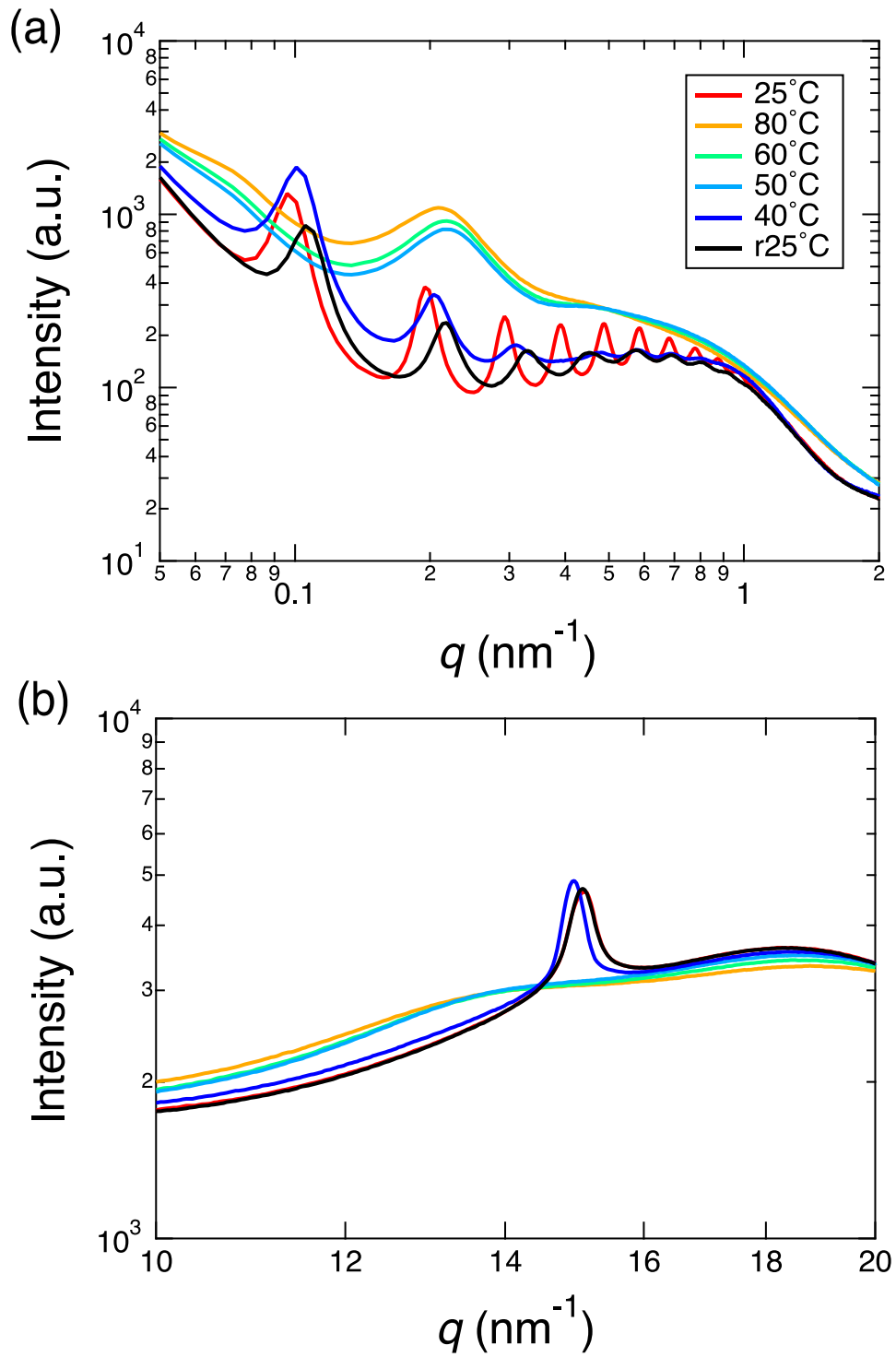


図 4-3 15wt%水溶液の異なる温度における(a)SAXS および(b)WAXS プロファイル

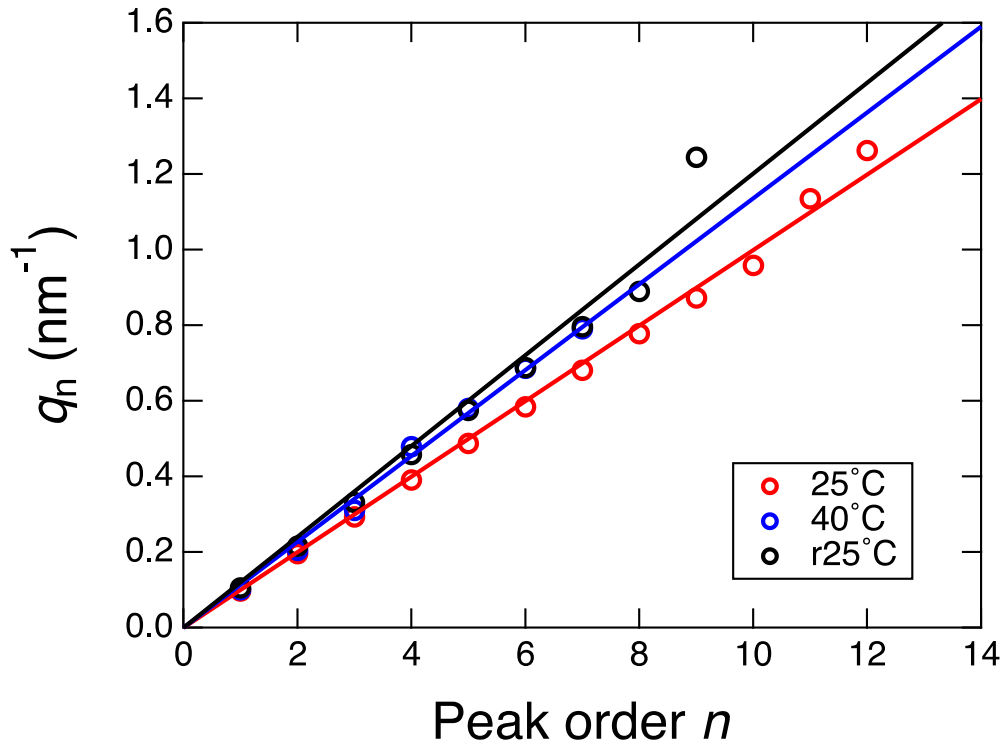


図 4-4 図 4-3 の試料について、異なる温度における SAXS プロファイル中の高次ピークの位置 q_n と次数 n の関係

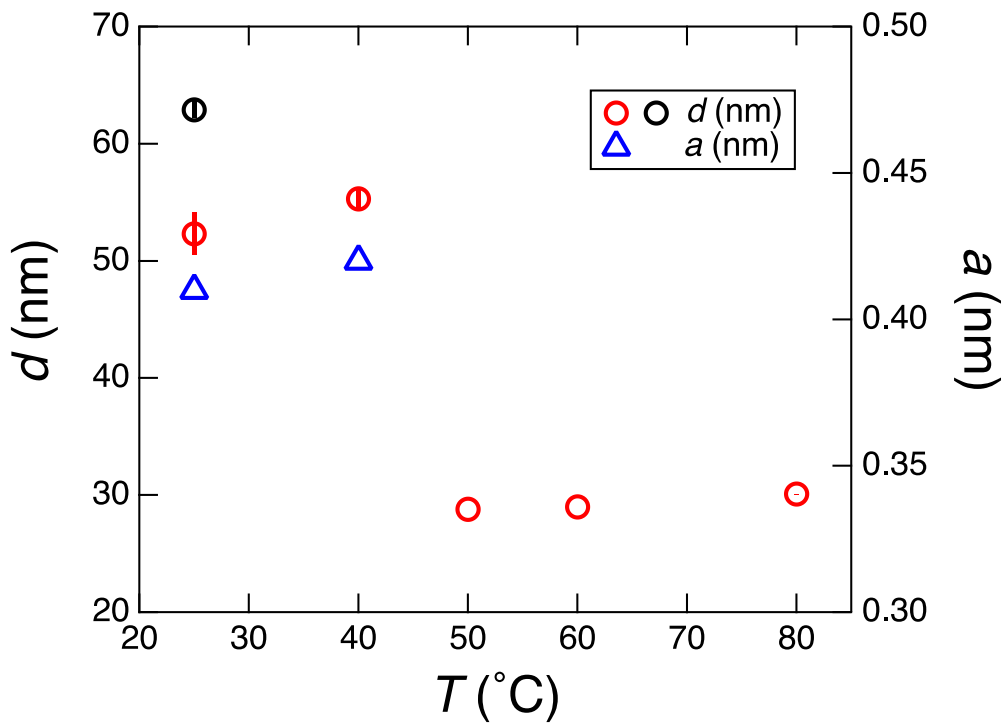


図 4-5 ラメラ構造の面間隔 d およびアルキル鎖間の距離 a の温度変化

α ゲルの形成は、種々の界面活性剤と高級アルコールの水溶液で報告されている¹⁻³⁾。
Watanabeら²⁾は、調製された試料水溶液の濃度の下限を10wt%として、アニオン性のステアロイルメチルタウリンナトリウムとベヘニルアルコールの水溶液で調製された α ゲルの構造に対する濃度依存性を調べた。本研究のように2.5wt%もの低い濃度において α ゲルの形成に由来する回折ピークがWAXSで観測されたことは、これまで報告がない。低濃度の水溶液ではSAXSに長周期構造に由来するピークが観測されなかったことから、二分子膜構造の d が非常に大きいために本研究でのSAXS測定の q 範囲(d が120 nmの一次ピークまで観測可能)よりもピーク位置がさらに低い q 側にあるか、あるいは濃度が低いために二分子膜間の空間的な相関がほとんどなくピークとして観測できなかったと考えられる。さらにはアルキル鎖の凝集力により二分子膜の積層方向ではなく面内方向にパール光沢を生じる光の波長程度の大きさの分散体が形成されたことも考えられる。

また、 α ゲルに対して、温度の影響を調べた報告は限られているが、最近、Sugaharaら⁴⁾は新規に合成したアニオン性ジェミニ型界面活性剤と高級アルコールの水溶液で形成された α ゲルについて、 d の温度依存性をSAXSにより評価し、高温でのアルキル鎖が融解したラメラ液晶相から40°C以下への冷却による α ゲル相への転移に伴い d が急激に減少することを報告した。この結果は、二分子膜の柔軟性が液晶状態と比べて α ゲル相中で低下することにより、二分子膜構造の膨潤が抑制されたためと説明された。しかし、本研究で用いた非イオン性のPOE(20)・POP(4)セチルエーテルと高級アルコールの水溶液で形成された α ゲルは、アルキル鎖が融解する50°C以上で二分子膜構造の秩序性が低下するとともに、Sugaharaらのアニオン性ジェミニ型界面活性剤の結果⁴⁾とは逆に、 d の値は高温において劇的に減少した。POE水溶液の相図は下限臨界相溶温度(LCST)を有し、LCSTよりも高い温度で相分離することが知られている⁵⁾。またPOE鎖(非イオン性界面活性剤の親水部)に水素結合により水和した水分子が温度の上昇により脱水和することが超高周波誘電緩和測定により報告された⁶⁾。したがって、温度が高くなり水分子が脱水和すると、POE鎖の疎水性が高まり、二分子膜間から水が追い出された結果、 d 値が減少したと考えられる。

POE(20)・POP(4)ヘキサデシルエーテルと 1-ヘキサデカノールから成るパール光沢水溶液は、SAXS、WAXS 測定の結果より、 α ゲルに由来する二分子膜構造を有する分散体であることが示唆された。図 4-6 に、この二分子膜構造を有する分散体の構造モデルを示す。

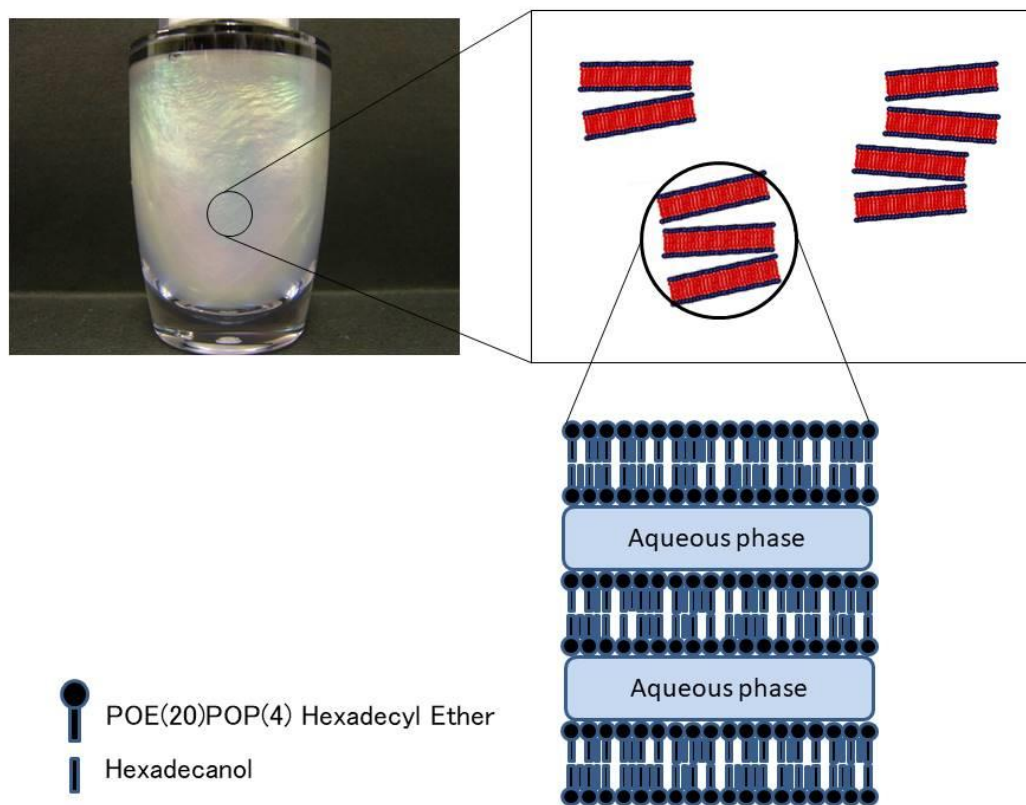


図 4-6 パール光沢水溶液の構造モデル

真珠の輝きは、屈折率の異なる炭酸カルシウム層とコンキオリンタンパク層が形成する積層構造に入射した光が、各面で規則的に反射され、これらの反射光の干渉によって光沢が発現するためである。これに対してパール化剤では、板状の粒子が溶液中に分散することで、板状粒子による光の多重反射や干渉現象を利用して真珠のような深みのある光沢感を付与している。

α ゲルは界面活性剤と高級アルコールが二分子膜の積層構造を形成し、親水基間に水を可溶化して面間隔が広がった構造である。 α ゲルによるパール光沢は、界面活性剤と高級アルコールによる二分子膜と可溶化された水相の、屈折率が異なる積層構造に入射した光が、各

面で規則的に反射され、これらの反射光の干渉によって光沢が発現していると考えられる。また、これらの α ゲルが層状に並び、各粒子面で光の多重反射を起こすことでパール光沢を示すと考えられる。

図 2-1 に示すように、パール光沢形成は α ゲル形成領域中の希薄領域で観察された。したがって、パール光沢水溶液の α ゲルは連続構造を形成しておらず、分散状態にあると考えられる (図 4-6)。

4. 3. 2 熱履歴の影響

試料水溶液の調製方法として、組成は同じだが、熱履歴が異なる場合の会合体の構造に対する影響を調べた。履歴 1 の試料は 2. 2. 2 の手順に従って 80°C から攪拌しながら室温までの冷却の熱サイクルを 1 回だけ経て調製されたのに対して、履歴 2 の試料は履歴 1 と同じ熱サイクルを攪拌なしで 3 回繰り返す、履歴 3 の試料については履歴 1 と同じ熱サイクルを攪拌しながら 3 回繰り返して調製した。図 4-7(a)および(b)に、熱履歴が異なる試料について、昇温前の 25°C において得られた SAXS および WAXS プロファイルを示す。いずれの SAXS プロファイルにも会合体が示す規則性に由来して複数のシャープなピークが見られたが、履歴 3 の試料がもっともピークがシャープで、かつ低い q 領域に見られたのに対して、熱サイクルを 3 回経ていても攪拌しなかった履歴 2 の試料はピークが q が高い領域にシフトした。通常の履歴 1 の試料については、履歴 2 と履歴 3 の試料の両方の特徴が SAXS プロファイル中に見られた。一方、WAXS プロファイル中には、いずれも α ゲルに起因する回折ピークが観測されたが、履歴 2 の攪拌なしで熱サイクルを繰り返した試料の回折ピークの位置は他の履歴の試料と比べて q が低い、すなわちアルキル鎖間の距離は大きかった。

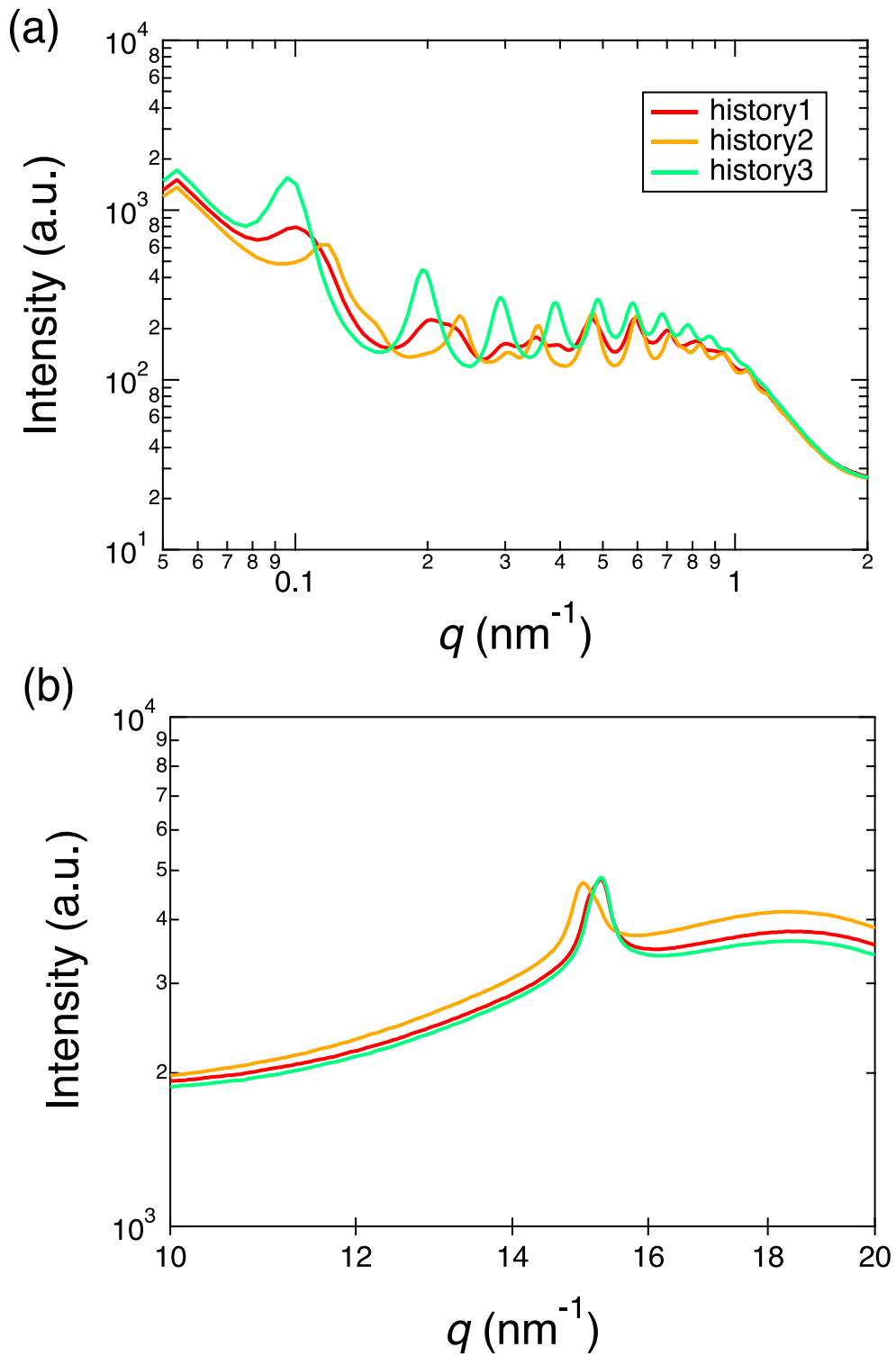


図 4-7 熱履歴が異なる界面活性剤／高級アルコール水溶液の昇温前の 25°C における(a)SAXS および(b)WAXS プロファイルの違い

4. 3. 3 水相中のブタンジオールの影響

水相中の 1,3-ブタンジオール (BG) の組成が会合体の構造に及ぼす影響を調べた。図 4-8(a)および(b)それぞれに、水相中の BG 組成が異なる界面活性剤／高級アルコール水溶液の昇温前の 25°C における SAXS および WAXS プロファイルを示す。いずれの WAXS プロファイルにも、約 15 nm^{-1} の q 位置に、 α ゲルに起因する回折ピークが明確に見られた。一方、いずれの SAXS プロファイル中にも、溶液の濃度が高いために、規則性が高い会合構造の形成により複数のシャープな高次ピークが見られた。水相が純粋な水の場合には、BG が混合された水相と比べて、高次ピークが高 q 側にシフトした。それに対して、BG 組成が 5wt% から 20wt% では、BG 組成に依らず、高次ピークはほぼ同じ q 位置に見られたが、BG 組成がもっとも高い 40wt% の系では、界面活性剤の組成が高い場合のように、高い q 位置にピークが見られた。

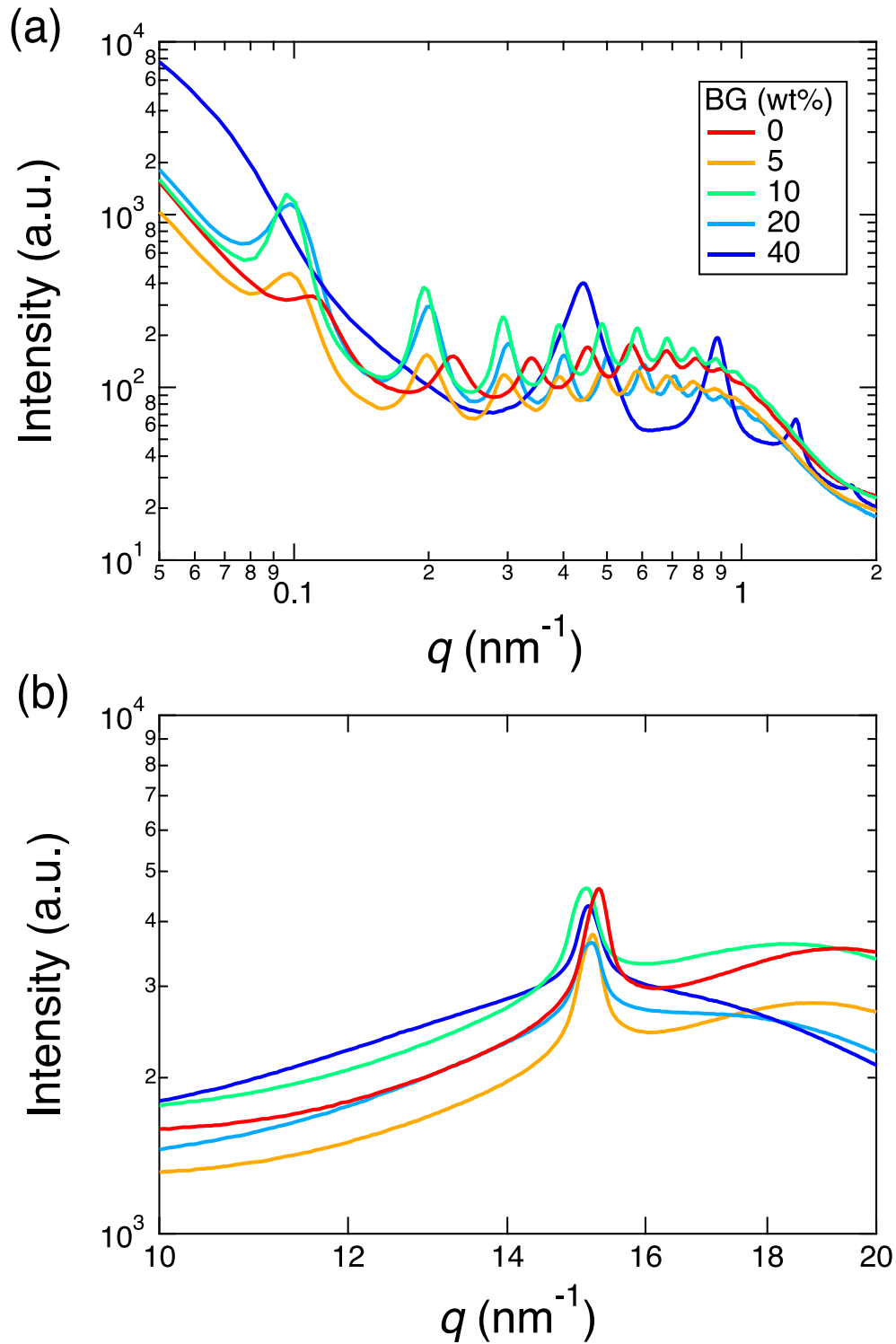


図 4-8 水相中のブタンジオール (BG) 組成が異なる界面活性剤/高級アルコール水溶液の昇温前の 25°C における(a)SAXS および(b)WAXS プロファイル

4. 3. 4 in vitro 保湿機能評価

表 1 にパール光沢技術を応用したパール光沢化粧水の組成を示す。パール光沢化粧水を肌に塗布した場合の肌水分量を表皮角層水分量測定装置により測定した (図 4-9)。パール光沢化粧水はパール光沢成分を含まない対照品に比べて角層水分量が高く、長時間にわたって保湿力が持続する傾向が見られた。

表 1 パール光沢化粧水のモデル処方

成分名	パール光沢ローション	ブランクローション
	配合量 (wt%)	
POE(20)・POP(4)ヘキサデシルエーテル	1.5	
1-ヘキサデカノール	1	
1,3-ブタンジオール	10	10
1,2,3-プロパントリオール	5	5
4-ヒドロキシ安息香酸メチル	0.2	0.2
水	to 100	

また、パール光沢化粧水を塗布したメンブランフィルターで水を入れた容器の口を覆い、低湿度環境下で容器内の水の重量の経時変化を測定した。パール光沢成分を含まない比較例では水分蒸散抑制は見られないが、パール光沢ローションでは顕著な水分蒸散抑制効果が確認された (図 4-10)。すなわち、本技術のパール光沢を有する化粧料は審美性に優れるとともに、 α ゲル構造により保持される束縛水の存在は保湿効果に寄与することが示唆され、化粧品として有用性が高いことが示された。

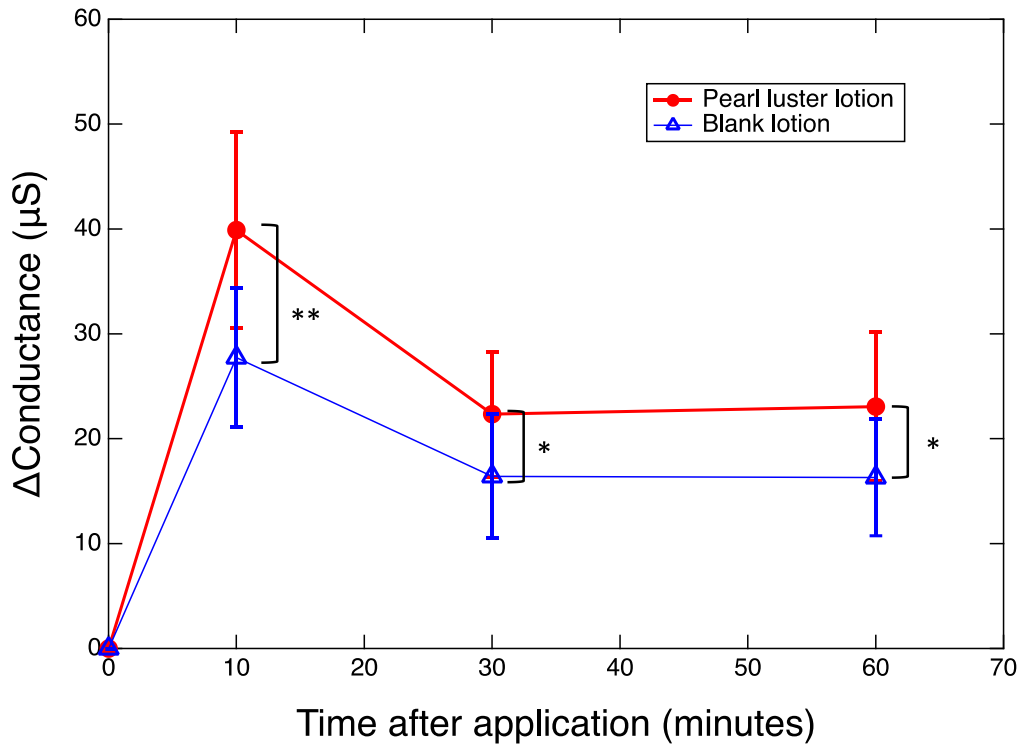


図 4-9 パール光沢化粧水の水分保持機能 (平均値±S.D. (n=10), **p<0.01, *p<0.05)

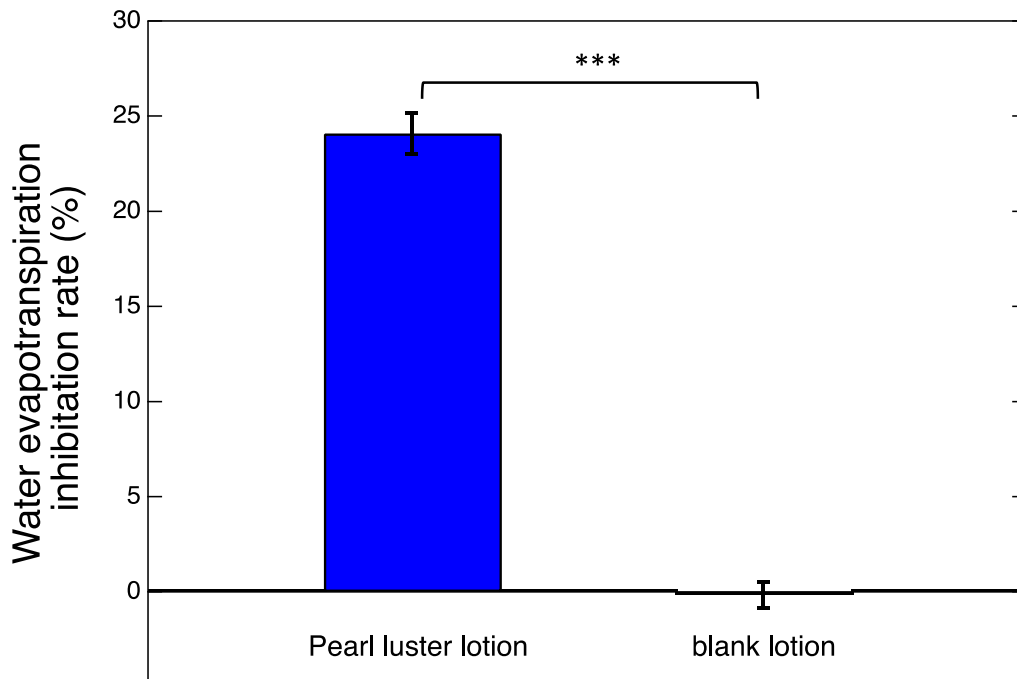


図 4-10 パール光沢化粧水のバリア機能 (平均値±S.D. (n=5), ***p<0.001)

4. 4 結言

界面活性剤として POE(20)・POP(4)ヘキサデシルエーテルを用いて、高級アルコールとして 1-ヘキサデカノールを配合すると、低濃度の水溶液において発現する新規なパール光沢の発現メカニズムを明らかにするために、大型放射光施設 (SPring-8) にて温度を変えながら SAXS と WAXS の同時その場測定を行った結果、 α ゲル形成が、高級アルコールを含む希薄な界面活性剤水溶液の外観のパール光沢に関与していることが示唆された。

また、本技術のパール光沢を有する化粧料は外観的な美しさに優れるだけでなく、保湿機能にも優れ、化粧品として有用性が高いことが示された。

4. 5 参考文献

- 1) K. Watanabe, H. Inoue, T. Teshigawara, T. Kimura, α -Gel Prepared in Sodium Methyl Stearoyl Taurate/Behenyl Alcohol/Water System-Characterization of Structural Changes with Water Concentration, *J. Oleo Sci.* 61, 29-34 (2012).
- 2) T. Suzuki, Liquid Crystal and α -gel-Based emulsion and Soft Gel Formulations. *Acc. Mater. Surf. Res.* 2, 21-40 (2017).
- 3) T. Iwata, Overview of Lamellar Gel Network, *Acc. Mater. Surf. Res.* 1, 99-129 (2016).
- 4) T. Sugahara, M. Akamatsu, H. Iwase, Y. Takamatsu, K. Sakai, H. Sakai, Structural Change of an α -Gel (α -Form Hydrated Crystal) Induced by Temperature and Shear Flow in an Oleic Acid Based Gemini Surfactant System, *Langmuir* 36, 46954701 (2020).
- 5) S. Saeki, N. Kuwahara, M. Nakata, M. Kaneko, Upper and lower critical solution temperature in poly(ethylene glycol) solutions, *Polymer* 17, 685-689 (1976).
- 6) T. Shikata, M. Okuzono, N. Sugimoto, Temperature-Dependent Hydration/Dehydration Behavior of Poly(ethylene oxide) in Aqueous Solution, *Macromolecules* 46, 1956-1961 (2013).

第5章

総括

本研究では、化粧品的美観や高級感を高める技術の一つであるパール化について、新規なパール光沢技術を開発し、その構造と機能性について検討した。

第2章では、ポリオキシエチレン (POE) (20)・ポリオキシプロピレン (POP) (4)ヘキサデシルエーテルと 1-ヘキサデカノールを配合した水溶液が形成するパール光沢について、相図を用いて形成範囲を検討した。その結果、POE(20)・POP(4)ヘキサデシルエーテルと 1-ヘキサデカノールが 17.5wt%以下の低濃度の領域でパール光沢を呈することを見出した。

高級アルコールとして 1-ヘキサデカノールを用いて、非イオン界面活性剤として HLB 値の異なる POE・POP アルキルエーテルを用いて、試料水溶液を調製した。その結果、HLB 値 10 以上の POE・POP アルキルエーテルについてパール光沢の形成が確認された。

非イオン界面活性剤として POE(20)・POP(4)ヘキサデシルエーテルを用いて、アルキル鎖長が C12 から C22 の高級アルコールを用いて、試料水溶液を調製した。その結果、室温において C12 から C18 の高級アルコールの組合せでパール光沢の形成が確認され、中でも C14 から C18 が最適範囲であることが示唆された。

第3章では、界面活性剤と高級アルコールの混合水溶液が形成する会合体構造に対する水溶液濃度および界面活性剤の混合組成の影響を、小角 X 線散乱および広角 X 線散乱 (SAXS および WAXS) の同時測定により調べ、水溶液の濃度および界面活性剤の混合組成に依らず、いずれの界面活性剤水溶液もアルキル鎖の融点より低い温度において二分子膜を構成単位とする会合体として α ゲルを形成していることが判った。

水溶液の濃度が高くなると、二分子膜が規則的に配列し、二分子膜の繰り返し周期は低い値を示した。一方、界面活性剤と高級アルコールの混合組成に対しては、モル比で 1:2 もしくは 1:3 付近の組成で、アルキル鎖の六方晶配列が最適で安定するために、二分子膜の繰り返し周期、すなわち二分子膜間に保持される水の量が極大を示した。

第4章では、界面活性剤として POE(20)・POP(4)ヘキサデシルエーテルを用いて、高級アルコールとして 1-ヘキサデカノールを配合すると、低濃度の水溶液においてが発現する新規なパール光沢の発現メカニズムを明らかにするために、温度を変えながら SAXS と WAXS の同時その場測定を行った結果、 α ゲル形成が、高級アルコールを含む希薄な界面活性剤水溶液の外観のパール光沢に関与していることが示唆された。また、本技術のパール光沢を有する化粧料は外観的な美しさに優れるだけでなく、保湿機能にも優れ、化粧品として有用性が高いことが示された。

本研究で開発した α ゲル構造をもつ新規パール光沢は、従来パール化が困難であった低粘度の化粧水にもパール光沢を付与することができ、実用においても製剤化の範囲を広げることが可能にした。さらに、従来のパール光沢技術が外観的な機能に特化した技術であったのに対し、 α ゲル構造に由来する保湿能を付加したパール光沢技術を開発することができた。一方で、未だ不明確な部分として、パール光沢の構造に関して推察の域を出ていない。また、低濃度のパール光沢水溶液と希薄な水溶性高分子の併用により構造色を呈する現象も確認されていることから、更なる深化が期待される。

研究業績

本論文を構成する主論文

1. 新規パール光沢技術の開発

中野章典、辻延秀、野呂哲也、前山薫、牧昌利、鳥飼直也

日本化粧品技術者会誌、掲載予定（令和3年9月）

2. Simultaneous Small- and Wide-Angle X-ray Scattering Investigation on Iridescent

Pseudo-Ternary Aqueous Solution of a Nonionic Surfactant with a Higher Alcohol

Akinori Nakano and Naoya Torikai

In preparation.

参考論文

1. Development of a Novel Technique Formulating “Pearl” Luster

Akinori NAKANO, Nobuhide TSUJI, Tetsuya NORO, Kaoru MAEYAMA, Masatoshi

MAKI, and Naoya TORIKAI

The 31th IFSCC international congress proceedings, 2020, 2363-2369.

著書

1. 1. 2節 コスメティクス原料の物性制御 (pp. 6-11)

4. 6節 剤型制御で夢の発色 (pp. 76-79)

中野章典

「コスメティクスの化学」、日本化学会 編・岡本 暉公彦・前山 薫編著（共立出版）2019

年

学会発表

1. International Conference on Colloid & Surface Science (Okinawa Colloids2019) (2019年11月3日～8日、沖縄)

“Structural Analysis on Iridescent Aqueous Surfactant Solution with a Higher Alcohol by Small- and Wide-Angle X-Ray Scattering”

Akinori Nakano, and Naoya Torikai

2. The 31st IFSCC International Congress 2020 Yokohama (2020年10月23日～31日、Online)

Development of a Novel Technique Formulating “Pearl” Luster

Akinori NAKANO, Nobuhide TSUJI, Tetsuya NORO, Kaoru MAEYAMA, Masatoshi MAKI, and Naoya TORIKAI

謝辞

本研究の実施と論文をまとめるにあたり、格別なるご指導ご鞭撻を賜りました、三重大学大学院 分子素材工学専攻 鳥飼直也教授に深く感謝いたします。藤井義久准教授、藤田由紀子技術職員に御礼申し上げます。さらに大学院生として SPring-8 での実験にご協力くださいました山岡賢司氏に御礼申し上げます。

放射光実験は、SPring-8 の BL40B2 を利用して行われました（一般研究課題 課題番号 2018A1460、2019A1595、2020A1581）。また、BL40B2 における SAXS 測定で技術支援していただきました高輝度光科学研究センターの太田昇研究員に感謝申し上げます。BL40B2 で実施した本格的な測定のために、予備的な放射光による小角散乱実験の検討を物質構造科学研究所放射光科学研究施設の BL6A（課題番号 2017G172、2018G138）にて実施させていただきました。

本論文の審査に際し、貴重なご教示賜りました本学 工学研究科 分子素材工学専攻 北川敏一教授、八尾浩史教授に感謝申し上げます。

本研究の機会とご支援を賜りました御木本製薬株式会社 田中利尚社長、岡本暉公彦前社長、前山薫取締役、牧昌利取締役に感謝申し上げます。

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 9 月

中野 章典