ステアリン酸系オルガノゲルを油成分とする

O/W型エマルションの形成

日大生産工(院) 〇山井崇裕 日大生産工 佐藤敏幸・日秋俊彦 筑波大生命環境系 市川創作・國府田悦男

1. 緒言

O/W型エマルションは、化粧品・食品・医 薬品・ペイント工業などで広く使用されてお り,乳化滴のサイズや分布の制御のみならず, その形成機構や物理化学的性質の解明を目的 とした検討も含め、古くから膨大な基礎的・ 応用技術的研究が行われている。オルガノゲ ル(organo-gels)に関しては、現在の"分子レベ ルの定義 1)"が成される以前から,上述の分野 も含めた広範囲の利用がある。しかしながら、 ゲルの固体相網目が、ある種の低分子物質の 自己組織化から形成されることに注目が集ま り, "Low Molecular Mass Gelators²⁾"の概念が 確立し始めると、研究の進展が急速に加速し た。本研究は、これら両分野の境界領域に目 的を置く基礎研究であり,後述する通り,我々 が取り扱う系に関しては、全く研究例がない ことは、詳細な文献検索(computer literature search)によって確認している。

具体的には、本研究で実験対象とする系は、 ジステアリルグリセロール(DSG)および 12-ヒドロキシステアリン酸(HSA)を低分子ゲル 化剤として用い、シクロヘキサン(Ch)を有機 流体(有機溶媒)とするオルガノゲル前駆体(ゾ ル)を SDS 存在下で乳化して形成させたエマ ルションの乳化滴をゲル化させた物質である。 乳化滴の検討は,通常のエマルション研究で は、光学顕微鏡や光散乱粒子分布計測等で行 うが、本研究の特徴は乳化滴を構成するオル ガノゲルの結晶形体を高エネルギー加速器研 究機構(KEK)のシンクロトロン X 線を用いて 解析することにある。即ち、多形 (polymorphism)を形成する DSG やHSA を選択 した理由は、シンクロトロンX線散乱が使用 可能であることを考慮したもので、結晶性油 成分を対象とするエマルション研究に対する 新たな手法の確立も重要な目的の一つである。

2. 実験方法

ゾルは、所定濃度のゲル化剤とChを、リー ビッヒ冷却管を付けたナス型フラスコに入れ、 水浴中80 ℃で加熱して調製した。その後、ゾ ルを80 ℃に保温したSDS水溶液(100 g)に投入 し、ホモジナイザーを用いて20000 rpmで撹拌 して乳化した。得られたエマルションは、室温 に達するまで放置した後、試料瓶に移して室温 保存した。光学・偏光顕微鏡観察は、Leica DM750型を用いて行った。SEM観察には日立 Miniscope TM-10000型を用いた。一方、小角X 線散乱(SAXS)・広角X線散乱(WAXS)実験は、 KEKの放射光研究施設beam line 10Cと6A (BL10C and 6A)にて実施した。

3. 結果および考察

HSA 系オルガノゲルに関しては, Ch も含 めた様々な有機溶媒を用いて行われた研究が ある。その結果,1 wt %程度でゲル化が起こ ると報告されている 3。これに関しては,我々 の実験でも、同じ結果が得られている。しか しながら, DSG を含むジアシルグリセロール 系オルガノゲルに関しては、市川らの研究発 表 4があるのみである。ただし、両ゲル化剤 ともに、そのゾルを乳化しエマルションを形 成させた例は無い。そこで、ここでは、DSG 系を中心に,我々の結果を述べる。まず, DSG/Ch 系のゾル(80°C)を用いてゲル化濃度 の影響を調べると, 30 wt%以上では1時間以 内にゲル化することが分かった。このゾルを 同じ温度の3 wt % SDS 水溶液に投じ撹拌す ると、安定なエマルションが得られた(図-1)。 光学顕微鏡観察により、乳化滴のサイズは数 ~数十µmであるが,通常の O/W エマルシ ョンと同様に,液滴合一(droplet coalescence) が見られた(図-2a)。一方,直交ニコルで偏光 顕微鏡観察を行うと,白色干渉色を持つ球状 粒子が認められ、乳化滴が結晶性であること が分かる(図-2b)。次に、エマルションを凍結 乾燥に供し、水と Ch を除去したエアロゲル を SEM 観察した。その結果、りん片状の結 晶からなる粒子が観察される(図-3)。一方で, エマルションをそのまま用いた"in situ 法"で X線回折を試みると、図-4に示す通り、明確 な回折リングが認められ, SAXS および WAXS プロファイル(図-5)が得られた。その 結果,乳化滴はβ'型 1,2-DSG とβ1型及びβ2 型 1,3-DSG の結晶多形であることが分かる。

Formation of O/W-type Emulsions with the Oil Phase of Organogels Based on Stearic Acid Derivatives

Takahiro YAMAI, Toshiyuki SATO, Toshihiko HIAKI, Sosuke ICHIKAWA and Etsuo KOKUFUTA 具体的には,原料とした DSG は,アシル基 転移平衡下にある 1,2- β '型(斜方晶)と 1,3- β 1 型(三斜晶)および β '型のアシル鎖がより傾斜 したと考えられる亜種からなる結晶多形であ るが,ゲル化する過程で $\beta_1 \rightarrow \beta_2$ 転移が起こり β_2 の生成が見られた。これらの転移機構に付 いては,"DSG isomer の自己組織化"を,結晶 科学的に捉えて,核形成・成長・物質移動の 動力学の立場から,分子レベルでの詳細な議 論を行っている。

以上, DSG 系の概要を述べたが, HSA 系 では, ゲル化剤濃度, SDS 濃度及び O/W 混 合比の選び方によっては, 安定な乳化滴が形 成する場合と, 乳化滴合一によりフィブリル が形成しエマルション全体がゲル化する興味 ある現象が認められた。この系に対しても, 上述の実験手法が適応可能で, HSA の自己組 織化を分子レベルで議論出来る。



図1 O/W型エマルションの外観 (DSG=40wt%(in Ch), SDS=0.3/100mL 水, O-ゾル/W比=10/100 (g/g))



図 2 DSG 系 O/W エマルションの光学(a)及 び偏光(b)顕微鏡写真



図 3 DSG 系 O/W エマルションのエアロゲル の SEM 画像



図4 シンクロトンX線回折画像



図5 SAXS および WAXS プロファイル

謝辞

本研究で使用した放射光データは、高エネ ルギー加速器研究機構物質構造科学研究所放 射光研究施設 BL-9C および BL-6A ステーシ ョンにおいて、実験課題番号 2010G114 およ び 2010G656 の実験の一環として得られたも のである。

参考文献

- 1) IUPAC Recommendations 2011, Slomkowski S, *et. al.*, Pure Appl Chem, 83, (2011) 2229-2259.
- 2) Terech P, Weiss RG, Chem Rev, 97, (1997) 3133-3159.
- 3) Terech P, Rodriguez,tsg V, Barnes JD, McKenna GB, Langmuir, 10, (1994) 3406-3418.
- 4) (a) 新井,本間,佐藤,市川,日本食品工 学会第 14 回(2013 年度)年次大会発表要 旨集,3-1P-31.
 - (b) 中森, 國府田, 市川, 分離技術会年会 2016 発表要旨集, S8-P7(投稿準備中).