

Studies on Interfacial Properties of Cationic Surfactant/Fatty Alcohol/Oil/Water Emulsion

岡本, 亨

<https://doi.org/10.15017/1654651>

出版情報：九州大学, 2015, 博士（理学）, 課程博士
バージョン：
権利関係：全文ファイル公表済

氏 名	岡本 亨			
論 文 名	Studies on Interfacial Properties of Cationic Surfactant/Fatty Alcohol/Oil/Water Emulsion (カチオン界面活性剤/脂肪族アルコール/油/水系エマルションの界面物性)			
論文調査委員	主 査	九州大学	教授	荒殿 誠
	副 査	九州大学	准教授	松原弘樹
	副 査	九州大学	教授	瀧上隆智
	副 査	福岡女子大学	教授	池田宜弘

論 文 審 査 の 結 果 の 要 旨

乳化は互いに溶解しない二つもしくはそれ以上の種類の液相の一つを微小な液滴にして、他の液相中に分散した系と定義され化粧品や食品などで活用されている。エマルションは熱力学的に不安定な系であるため、安定なエマルションを得るために様々な開発が行われ、液晶や α -ゲルのような会合体を活用した安定なエマルションが提案されている。これらは会合体がエマルションの界面を強固にし、安定性が向上したとされているが、界面の構造や物性の検証は行われていなかった。

本研究は、安定性に優れ幅広く使用されている α -ゲルを活用した O/W エマルションの界面物性を明らかにすることを目的とした。 α -ゲルは親水性界面活性剤と脂肪族アルコールが水中で形成するラメラ状の会合体で、アルキル鎖が六方晶配列をとることから α -ゲルと呼ばれている。 α -ゲルを形成する組合せから塩化ステアリルトリメチルアンモニウム (STAC) /ステアリルアルコール (C18OH)/水系を選び、これに油分を加えた O/W エマルションについて界面物性の解明を試みた。 α -ゲルエマルションは 80°C程度で乳化し、その後室温まで急冷して作られる。急冷過程で様々な成分が分離、析出するため界面は不均一な状態になりやすい。さらに過剰な乳化剤 (STAC、C18OH) がバルク中で α -ゲルとして共存するため、界面膜の情報を取り出すことは困難である。そこで、エマルションを微細化し界面積を拡張することでバルク中の α -ゲルを構成する成分のすべてを界面に吸着させ、界面膜の情報のみを抽出することを考えた。 α -ゲルはその構成成分単体と異なる温度で明確な相転移を示すことから、相転移挙動を熱測定から検証することができる。本論文では、① α -ゲルを用いた O/W エマルションの生成プロセスとエマルション全体の構造を物性の異なる二種の油分の実験から研究し、②その結果を踏まえて、界面膜の物性と構造を明らかにした。

油としてジメチルポリシロキサン (DMS) および流動パラフィン (LP) を配合し、粒子サイズを変えた (61.4nm~713.7nm) エマルションを調製し示差走査熱量測定 (DSC) を行った。乳化粒子の微細化に伴い、 α -ゲルの相転移ピークは縮小し、低温側に新たな相転移ピークが観察された。これは、乳化粒子の微細化による乳化粒子の界面積の増大に対応し、新たに生じた低温側のピークは STAC と C18OH からなる吸着膜の相転移ピークと考察された。低温側のピークは DMS 系に比較して LP 系は約 10°C 低く STAC と C18OH のアルキル鎖と油との相互作用が示唆された。C18OH の油相への分配に着目して、乳化時の状態を調べたところ LP 系は配合した C18OH のほとんどが

油相に溶解し、一方 DMS 系は C18 OH と STAC が会合体を形成して水相中に分散していた。すなわち、LP 系は乳化時には水相側から STAC、油相側から C18OH が吸着し界面膜を形成し、DMS 系は STAC、C18OH が水相側から乳化粒子界面に吸着し界面膜を形成していると考えられた。冷却により DMS 系は水相に分散した会合体が α -ゲルの分散体として、LP 系はエマルション粒子から外側に向けて α -ゲルが生成すると考察され、これらの相違は TEM 観察の結果からも支持された。 α -ゲルは STAC に対する C18OH のモル比 3 までは C18OH の組成とともに転移温度は上昇、3 以降は一定となり、過剰となった C18OH の転移ピークが出現する。DMS 系では界面膜の転移温度と STAC と C18OH の組成の関係はこれと定性的に一致していた。

②の研究は、この結果を受けて界面膜への影響が小さい DMS 系を用い界面積と相転移挙動の関係を定量的に調べし、分子占有面積から界面膜の状態を議論した。DSC 昇温速度を遅く ($0.5^{\circ}\text{C}/\text{min}$) してピークを分離し、粒子サイズの異なるエマルションにおけるそれぞれの相転移エンタルピーを得た。また、動的光散乱で得られる粒子径分布から 100g のエマルション中に含まれるエマルション粒子の総界面積を求めた。界面膜と α -ゲルの相転移エンタルピーと総界面積の関係と、相転移温度とエマルションの粒子径の関係から、界面膜のピークは総界面積とともに直線的に増大、 α -ゲルのピークは減少し、エマルションの微細化により拡張された界面に α -ゲル成分が吸着するという仮説が検証された。また、界面膜は α -ゲルが共存する条件では一定の転移温度 (70°C) を持ち、粒子サイズの微細化により α -ゲルが消失した以降は粒子サイズとともに転移温度は低下した。この結果から界面膜は α -ゲルが共存する時は吸着平衡にあり界面膜は飽和しているが、 α -ゲルが消失した後、界面積の拡張とともに吸着量は低下することが確認された。二分子膜が積層した α -ゲルの特徴的な相転移挙動が単分子吸着膜でも見出された点は新たな知見である。

アルキル鎖の六方晶配列は広角 X 線散乱実験で 0.41nm の単一のピークとして特定することができる。ここで水中の α -ゲルが消失した微細エマルション系においても、 α -ゲル中のアルキル鎖の配列に相当するピークが見られ、界面膜でも α -ゲルと同様の分子間相互作用の強い会合体が形成されていることが示唆された。STAC と C18OH のすべてが単分子吸着した時の界面積をアルキル鎖の間隔から計算すると 100g のエマルション中に $130\text{m}^2/100\text{g}$ となり、 α -ゲルが消失した時の微細エマルションの総界面積 300m^2 の $1/2$ 以下であった。従って、 α -ゲルの相転移温度以上で飽和吸着となった界面膜が冷却によって収縮してドメインを形成するモデルが考えられた。以上の結果より、 α -ゲルを用いたエマルションにおいて、① α -ゲル成分とほぼ同一組成の単分子吸着膜を形成し、② その吸着膜は明確な相転移温度もち、③ 水相中の α -ゲルが消失した条件において界面膜はドメインを形成していると考えられた。

以上のように、本研究では、エマルション粒子の超微細化によってバルク中での α -ゲルを消失させてエマルション系の界面膜のみの物性と構造を抽出することに成功し、しかもその界面膜の相転移とドメイン形成を明らかにした。これは新規かつ重要な界面物理化学的研究である。

よって、本研究者は博士（理学）の学位を受ける資格があるものと認める。

