

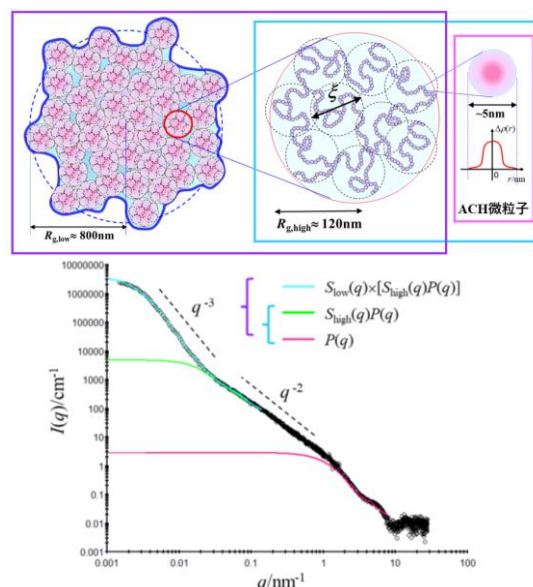
# 超小角/小角/広角 X 線散乱法による機能性粒子が形成する 超分子フラクタルネットワークのゲル構造解析

(<sup>1</sup>ライオン株式会社・<sup>2</sup>信州大繊維) ○正岡幸子<sup>1</sup>、佐藤高彰<sup>2</sup>、森垣篤典<sup>3</sup>

**【緒言】**塩化アルミニウムなどのアルミニウム塩は収斂作用や制酸効果を示し、形態的には加水分解による正荷電錯体の形成や pH 変化に伴いゲルを形成する。このような物理化学的特徴から、制汗剤や水処理剤、化粧品など幅広い分野で使用されている。その中でも、特にクロロヒドロキシアルミニウム (ACH) は制汗剤の機能性成分として広く使用されており、低 pH のとき ACH は水系溶媒に溶解しているが、皮膚に薄く塗り広げると乾燥してフィルム状の薄膜を形成し、多量の発汗による pH 上昇に伴い、皮膚上の ACH がゲル化することで制汗効果を発現する。従って、制汗効果の向上にはゲル化 pH を低下させ、広い pH 範囲で制汗機能を有するゲルを形成させることが重要である。我々はこれまで、硫酸 Na の添加によりゲル化 pH が低下することを見出し、ACH 単独系より高い制汗効果を達成している[1]。しかし、ACH 単独系ですら、ゲル形成機構には未解明な点が多く、無機塩等の添加剤がゲルネットワーク構造に与える影響はよく分かっていない。そこで、小角・広角 X 線散乱法(SWAXS)、ポイント光学系 SAXS、超小角 X 線散乱法(USAXS)を併用し、約 10 桁に及ぶ散乱強度と 4 桁を超える空間スケールを網羅した構造解析を行うことで、ACH ゲルの静的構造の解明と硫酸 Na の添加効果について詳細に調べた。

**【実験】**ACH 10wt%水溶液に硫酸 Na を 0~1.2%添加し、NaOH を加えて、pH を 6 に調整後、遠心分離によりゲルと上清に分離した。ゲル試料に対して SWAXS 測定( $0.06 \leq q/\text{nm}^{-1} \leq 28$ , AntonPaar, SAXSess mc<sup>2</sup>)及び、より小角領域での SAXS 測定( $0.03 \leq q/\text{nm}^{-1} \leq 2.1$ , 同 SAXSpoint 5.0)に加え、硫酸 Na 0.8~1.2%を添加した試料に対しては、さらに  $q$  領域を拡張し、USAXS 測定( $0.0015 \leq q/\text{nm}^{-1} \leq 0.095$ , 同機器; Bonse-Hart 光学系)を行った。

**【結果・考察】**ACH 単独系におけるゲル試料の前方散乱強度は、ベキ乗則(散乱強度  $I(q) \propto q^{-d_f}$ )に従って両対数プロット上で直線的に増大しており、フラクタル構造の形成が明らかとなった。Fig.1 に硫酸 Na 添加系での  $I(q)$  を示す。硫酸 Na 添加により、 $0.03 < q/\text{nm}^{-1} < 1$  の  $I(q)$  は劇的に増大し、フラクタル構造を有するゲルネットワークの空間的な広がりが増大することが分かった。また、 $q < 0.03 \text{ nm}^{-1}$  において、硫酸 Na 0.6%以下の試料の散乱曲線はプラトーとなったが、硫酸 Na 0.8%以上の試料では、傾きの変化を伴いながらベキ乗則に従い  $I(q)$  が増大しており、ACH ゲルは 2 つの階層構造を有することが明らかとなった。階層構造由来の  $I(q)$  を記述する方法として、各階層のサイズおよび打ち切りフラクタル構造関数の和で近似するギニエ・ベキ乗則統一法[2]が知られるが、本研究では、より定量的かつ理論的に厳密な解析法として、フラクタル構造[3]を記述する構造因子  $S(q)$  を階層構造に対応させて 2 つ仮定し、一般化逆フーリエ変換法(GIFT 法)[4]を拡張した GIFT 法を用いた。得られた二体間距離分布関数  $p(r)$  及び電子密度プロファイル  $\Delta\rho(r)$ 、広角側の  $S(q)$  から、ACH ゲルは、内部に密度揺らぎを有する直径約 5-6 nm の ACH 微粒子がフラクタル次元  $d_f \approx 1.8$  で連結し、相関長さ  $\xi \approx 75 \text{ nm}$ 、慣性半径  $R_g = \xi\sqrt{d_f(d_f+1)/2} \approx 120 \text{ nm}$  のフラクタルネットワークを基礎とすること、さらに小角側の  $S(q)$  の特徴から、それらのドメインが 3 次元的に密に凝集した表面粗さのある  $1.6 \mu\text{m}$  程度の高次構造を形成することが示唆された(Fig.1)。



**Fig.1** The absolute USAXS+SAXS+WAXS intensity,  $I(q)$ , of the ACH gel containing 1.0wt%  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ .

[1] T. Sano et al., *J. Soc. Chem. Jpn.*, **55**, 1 (2021). [2] Beaucage et al., *J. Non-Crystal. Solids*, **172-174**, 797 (1994). [3] J. Teixeira, *J. Appl. Cryst.*, **21**, 781, (1988). [4] J. Brunner-Popela and O. Glatter, *J. Appl. Cryst.*, **30**, 431 (1997).

Gel Structure Analysis of Supramolecular Fractal Networks Comprising Functional Particles by Combined USAXS/SAXS/WAXS Experiments, Sachiko MASAOKA<sup>1</sup>, Takaaki SATO<sup>2</sup>, and Atsunori MORIGAKI<sup>1</sup>: <sup>1</sup>LION Corporation, <sup>2</sup>Shinshu University, 7-2-1 Hirai, Edogawa-ku, Tokyo, 132-0035, Japan, Tel: 080-2248-0795, Fax: 03-3616-5376, E-mail: sach-t@lion.co.jp