

小角・広角散乱法によるラメラゲル安定化 O/W エマルション中の油滴界面構造

(信州大繊維¹, クラシエ(株)²)

○佐藤高彰¹、日置毬乃²、中川泰治²

【緒言】エマルションとは、2種類以上の非相溶の液体からなる混合系であり、通常は、一方の液相が他方の連続相中にマイクロメートルサイズの液滴として分散している。ハウスホールド製品や化粧品等に広く応用される水中油型(o/w)エマルションの安定化技術に、非平衡ラメラゲルによる油滴界面の改質が知られる[1,2]。一鎖型界面活性剤と高級アルコール(副活性剤)の混合によって形成されるラメラゲルが用いられることが多い。ラメラゲルの構造物性には多くの既往研究があるが、膜間相互作用を定量的に説明した例は限定的である。Suzukiらは、流動パラフィン/水/非イオン性界面活性剤/高級アルコールからなる o/w エマルション中に形成されたラメラゲルネットワーク中で、ブラウン運動が凍結した油滴の凝集構造を見出した[1]。しかし、長年の研究にも関わらず、乳化によってラメラゲル膜構造や膜間相互作用が、どのように変調されるのかについては、ほとんど理解されていなかった。

【試料調製と測定】セチルトリメチルアンモニウムクロリド(CTAC)、ヘキサデカノール(hd)、水を成分とするラメラゲル分散液、極性油 (トリ(カプリル酸/カプリン酸)グリセリル)及び非極性油 (流動パラフィン)をラメラゲル乳化した o/w エマルションを調製した。全活性剤(CTAC+hd)中の hd モル分率 X_{hd} を 0.50, 0.67, 0.75, 0.80, 0.83 (CTAC:hd モル比 1:1, 1:2, 1:3, 1:4, 1:5)になるよう膜組成を変化させた。小角・広角 X 線散乱(SWAXS)測定には、SAXSess camera (Anton Paar)を用い、 $0.06 \leq q/\text{nm}^{-1} \leq 28$ の散乱ベクトル(q)領域での絶対散乱強度 $I(q)$ 測定を得た。構造因子 $S(q)$ モデルに柔軟膜間の相互作用を記述する改良 Caillé モデルを適用し、一般化間接逆フーリエ変換(GIFT)法[3]を用いた構造解析を行った。

【結果と考察】CTAC/hd ラメラゲルの $I(q)$ に現れた干渉ピークは、 X_{hd} の増大に伴い、小角シフトしながらブロード化し、高次ピークはより速く減衰するように変化し、膜表面電荷密度の減少により膜の波打揺らぎが顕著になることを示唆する。膜の波打揺らぎによる無秩序性の指標である Caillé パラメータ η の実験値と理論値の比較から、電気二重層斥力[4]が支配的な領域から、膜の立体障害によるエントロピー斥力(Helfrich 相互作用[5])が支配的な領域へのクロスオーバーが観測された。ラメラゲル乳化すると、極性油・非極性油を問わず、 $S(q)$ の振幅が増大した(Fig.1)。これは、膜積層の長距離秩序化を意味し、オイルフリーラメラゲル系において hd 比率の減少が与える効果と似ている。乳化による膜間相互作用の変調は、油相に hd が優先的に溶解し、膜の表面電荷が増大することを示している。また、非極性油を乳化した場合のみ、散乱曲線上に、Teubner-Strey (TS) 型の散乱寄与[6]の出現が観測された(Fig.1b)。この事実は、極性油を乳化した系では、油滴周囲に直接ラメラゲルネットワークが形成されるのに対し、非極性の油滴界面に両連続マイクロエマルション型のドメイン構造が形成されることが示唆された。FE-TEM で観察された界面構造の差異は、SAXS 解析の描像を強く支持している。この現象は、De Gennes の曲率弾性・エントロピー競合理論[7]によって説明できる。非極性油の膜内浸透により膜の曲率弾性が低下すると、曲げ弾性自由エネルギーの損失をエントロピー利得が上回り、屈曲界面が形成される。当日は、ラメラゲル中での水の異常な低誘電性と膜界面近傍での誘電不活性水層(厚み<1nm) [8]の形成についても議論する予定である。(詳細は[9]参照)

[1] T. Suzuki, et al., *J. Dispersion Sci. Tech.* **5**, 119-141 (1984). [2] G. Colafemmina, et al., *Colloids Surf. A* **597** 124821 (2020). [3] T. Fröhlich et al., *J. Appl. Crystallogr.* **37**, 703 (2004). [4] J.N. Israelachvili, 3rd ed. *Intermolecular and surface forces*, Academic press, 2011. [5] W. Helfrich, *Z. Naturforsch.* **33**, 305-315 (1978). [6] M. Teubner, R. Strey, *J. Chem. Phys.* **87**, 3195-3200 (1987). [7] P.G. De Gennes, C. Taupin, *J. Phys. Chem.* **86**, 2294-2304 (1982). [8] L. Fumagalli, et al., *Science* **360**, 1339-1342 (2018). [9] M. Hioki et al., *J. Colloid. Interf. Sci.* **651**, 829 (2023).

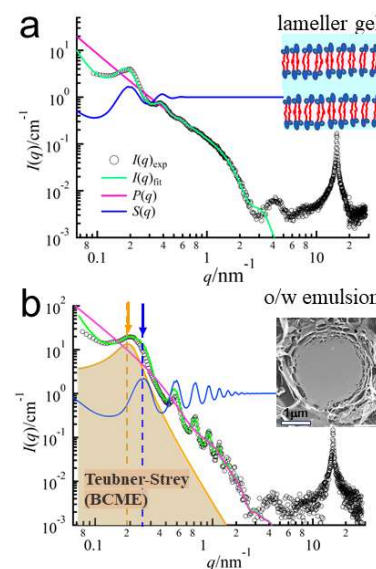


Fig.1 SWAXS intensities, $I(q)$, of (a) the CTAC/hd lamellar gel and (b) the o/w emulsion incorporating nonpolar oil at $X_{hd} = 0.75$.

Oil droplet interface structure in lamellar gel-stabilized oil-in-water (o/w) emulsions by means of small- and wide-angle X-ray scattering, Takaaki SATO¹, Marino HIOKI², and Yasuharu NAKAGAWA², Department of Chemistry and Materials, Faculty of Textile Science and Technology, ¹Shinshu University, 3-15-1 Tokida, Ueda 386-8567, Japan, ²Kracie, Ltd., 134 Goudo-cho, Hodogaya-Ku, Yokohama-City, Kanagawa 240-0005, JapanTel: 0268-21-5586, E-mail: takaakis@shinshu-u.ac.jp