

博士論文

アニオン性-非イオン混合界面活性剤系において
形成されるひも状ミセル水溶液への
香料の可溶化による粘弾性特性への影響

Influence of Perfume Solubilization on Rheological Properties of
Aqueous Wormlike Micellar Solution Formed
in Anionic-Nonionic Surfactant Systems

国立大学法人 横浜国立大学大学院
環境情報学府

鎌田 美穂
Miho Kamada

2018年6月

目次

概要	1
第1章 序論	3
1.1 ミセルへの油の可溶化と臨界充填パラメーター	3
1.2 ひも状ミセルの特性と形成条件	9
1.3 油の可溶化がひも状ミセルの粘性挙動に与える影響	14
1.4 本研究の意義	19
1.5 参考文献	22
第2章 実験	24
2.1 レオロジー	24
2.1.1 粘度(粘性率)と流動特性	24
2.1.2 微小変形下における粘弾性	27
(a)弾性体	27
(b)粘性体	28
(c)静的粘弾性	29
(d)動的粘弾性	30
2.1.3 粘弾性測定装置および原理	32
2.2 参考文献	34
第3章 アニオン性-非イオン混合界面活性剤系におけるひも状ミセル水溶液 のレオロジー特性に対する香料の可溶化効果	35
3.1 緒言	35
3.2 実験	36
3.2.1 試料	36
3.2.2 サンプル調製	37
3.2.3 レオロジー測定	37
3.3 結果	37
3.3.1 香料可溶化の粘性挙動への影響	37
3.3.2 水/SDS/C ₁₂ EO ₃ /香料(油)系の動的粘弾性	40
3.4 考察	43
3.4.1 ひも状ミセルゲルのネットワーク構造	43
3.4.2 ひも状ミセルの香料の可溶化挙動	47

3.5	結論	50
3.6	参考文献	51
第4章 バイオ原料由来の界面活性剤系におけるひも状ミセルの形成と香料		
	の可溶化による粘弾性挙動への影響	53
4.1	緒言	53
4.2	実験	54
4.2.1	試料	54
4.2.2	サンプル調製	55
4.2.3	レオロジー測定	55
4.3	結果と考察	56
4.3.1	3wt%NaCl 水溶液/SDSS/5-DS または 2-DS 系の静的粘弾性挙動	56
4.3.2	3wt%NaCl 水溶液/SDSS/5-DS または 2-DS 系の動的粘弾性挙動	58
4.3.3	ひも状ミセルゲルのネットワーク構造	61
4.3.4	3wt%NaCl 水溶液/SDSS/5-DS 系の香料可溶化による静的粘弾性挙動への影響	64
4.3.5	3wt%NaCl 水溶液/SDSS/5-DS 系の香料可溶化による動的粘弾性挙動への影響	66
4.3.6	石油由来 SDS 系とバイオ原料由来 SDSS 系の香料可溶化効果の比較	68
4.4	結論	70
4.5	参考文献	71
第5章 総括		
		76
謝辞		
		78
公表論文および学会発表など		
		79
略歴		
		82

概要

ひも状ミセルは、広い産業分野で応用実績がある。粘度調節、洗浄性や泡沫安定化などの利点のためボディウォッシュなどの洗浄剤や化粧品に、また Drag Reduction 効果による流体輸送のエネルギー損失低減化や土木工事現場におけるセメントのレオロジー制御剤などが例としてあげられる。ボディウォッシュなどの洗浄製品は、香料による商品価値の付与および差別化が近年注目されている。しかし、添加する香料（油溶性物質）の種類によって粘度変化が著しく起こり、品質安定性や製品価値低減などの問題があった。

さらに昨今、洗浄製品のグリーン対応として、ISO16128 で定義される自然由来成分の高配合と持続可能で環境に配慮した原料を用いていることが求められている。一般的に洗浄製品に主として用いられる界面活性剤は、石油由来のアニオン性界面活性剤であり、それらのひも状ミセル溶液を用いた洗浄製品においては環境への負荷が否めない現状である。

そこで本研究では、アニオン-非イオン混合活性剤系のひも状ミセルのレオロジー特性に対する香料の可溶化効果を調べ、さらに環境負荷の低減となるバイオ原料由来の界面活性剤を用いてひも状ミセルの形成を試み、その香料可溶化による粘弾性挙動への影響を調べた。

まず、香料の分子構造に着目し、ひも状ミセル水溶液の増粘挙動に及ぼす香料の可溶化効果を調べた。界面活性剤として親水性界面活性剤であるドデシル硫酸ナトリウム (SDS) と疎水性界面活性剤であるトリ(オキシエチレン)モノドデシルエーテル ($C_{12}EO_3$) を用いた。SDS は起泡性に優れるアニオン性界面活性剤であり、 $C_{12}EO_3$ は SDS と組み合わせることで高粘度のひも状ミセル水溶液が得られる非イオン性界面活性剤である。香料（油）には分子量がほぼ等しく、分子構造の異なる高極性と低極性のものを用いた。高極性香料では、リニアな構造の 1-デカノールはミセルのパリセード層へ、環状構造のゲラニオールなどはコア部へ可溶化される傾向であった。一方、低極性香料ではリニアな構造のデカンがコア部へ、環状で二重結合が多いほどパリセード層へ可溶化される傾向であることがわかった。極性や分子構造の異なる香料の可溶化位置の違いによる粘弾性への影響を明らかにした。

さらに、バイオ原料由来であるイソソルバイド骨格のアニオン性界面活性剤である 5-O-ドデシルイソソルバイド硫酸ナトリウム (SDSS) とイソソルバイド

骨格の2種類の非イオン性で疎水性の界面活性剤 2-*O*-ドデシルイソソルバイド (2-DS) または、5-*O*-ドデシルイソソルバイド (5-DS) の混合系にてひも状ミセル形成を試みた。2-DS 系と 5-DS 系いずれもひも状ミセルの形成が示唆される結果であった。5-DS 系のほうが 2-DS 系より広範囲の疎水性界面活性剤の混合組成比 (X) において粘度が高かったが、最大ゼロ剪断粘度 (η_0^{\max}) が得られた X はほぼ同じであった。SDSS/5-DS 系の香料可溶化の影響を確認すべく、9-デセン-1-オールと *p*-シメンを添加して粘弾性測定を行った。石油由来の SDS/C₁₂EO₃ 系の結果と比較したところ、リニアな構造の 9-デセン-1-オールは、どちらの系もミセルのパリセード層へ可溶化の傾向であり、環状構造の *p*-シメンでは、SDS/C₁₂EO₃ 系はパリセード層へ、SDSS/5-DS 系はコア部へ可溶化傾向であり異なることがわかった。*p*-シメンの可溶化位置がコア部のため SDSS/5-DS 系では、粘度低下が起こったと考えられる。SDSS/5-DS 系では、イソソルバイド骨格の構造が立体障害となり環状構造の *p*-シメンのパリセード層への可溶化を阻害したのではないかと示唆された。

本研究は、微量に添加する香料の種類の違いによる粘度制御と環境対応型界面活性剤の利用による洗浄剤の研究開発を進めるうえで重要な知見となると考える。

第1章 序章

1.1 ミセルへの油の可溶化と臨界充填パラメーター

界面活性剤は分子中に親媒性基（溶媒になじみ易い部分）と疎媒性基（溶媒になじみにくい部分）の両方を有する物質であり、溶媒が水の場合それぞれを親水基および疎水基（親油基）と称する。界面活性剤はその親水基の種類によってイオン性と非イオン性（ノニオン）に別けられ、前者はさらにアニオン、カチオン、および両性に分類される【1】。

界面活性剤の特性は基本要素である親水基と疎水基に由来し、それぞれの構造とバランスによって応用上重要な界面活性剤としての特性が決まる。この親水性と疎水性のバランスを示性値として表したのが親水性-疎水性バランス（Hydrophilic-Lipophilic Balance : HLB）であり、1940年代に Griffin によって提案された。HLB は値が大きいほど親水性が強い界面活性剤（親水性界面活性剤）であることを示し、界面活性剤の特有の指標として活用されている【1,2】。

溶液中で界面活性剤の親水基は水と接することを、一方疎水基は水から離れることを好んで自己集合し、分子集合体を形成する。臨界ミセル濃度（cmc）以上の界面活性剤濃度の水溶液中では、疎水基を内側に、親水基を外側に向けたミセルを形成する。界面活性剤濃度が増すとミセルの形状が球状から棒状に変化したり、ミセルの数密度が増大し、ナノオーダーで規則的に分子集合体が配列したりオトロピック液晶を形成する。それらの構造は、界面活性剤濃度および界面活性剤の分子構造によって決まる。ここで、界面活性剤の分子構造と分子集合体の集合構造を関連づける最も有力な指針が臨界充填パラメーター（critical packing parameter : CPP）である。分子集合体中での疎水基の占有容積 V_L 、分子集合体中の疎水基の長さを l 、疎水基と親水基との界面における有効断面積を a_s とすると CPP は(1)式のようにして求められる【2】。

$$CPP = \frac{V_L}{a_s l} \quad (1)$$

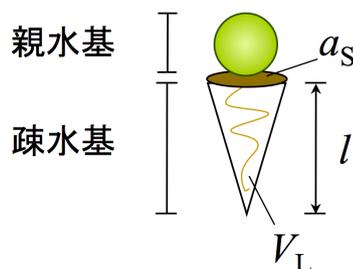


Fig.1-1 Critical packing parameter.

CPP は分子集合体の形状を表すパラメーターであり、 $CPP < 1$ ならば親水基が外側、 $CPP > 1$ ならば内側を向いていることを示す。ミセル溶液では通常まず球状ミセル ($CPP=1/3$) が形成される。その後、界面活性剤濃度の増加に応じて CPP が低下し、ミセルは棒やひも状 ($CPP:1/3\sim 1/2$) に成長し、さらに界面活性剤濃度が増加するとバルク水相の減少により分子集合体が水相を取り込んだりオトロピック液晶を生成する。CPP の変化に伴う分子集合体構造の変化を Fig.1-2 に示す。分子集合体の形状は CPP で決まるが、疎水基部分の相互作用を無視しているために逆型の会合体については曖昧にしか記述できない。実際には分子集合体の構造は界面活性剤膜の曲率は親水基間の相互作用、疎水基間の相互作用および、界面張力の 3 者によって決定されるため HLB を用いて考察する方が良いと言える【1,2】。

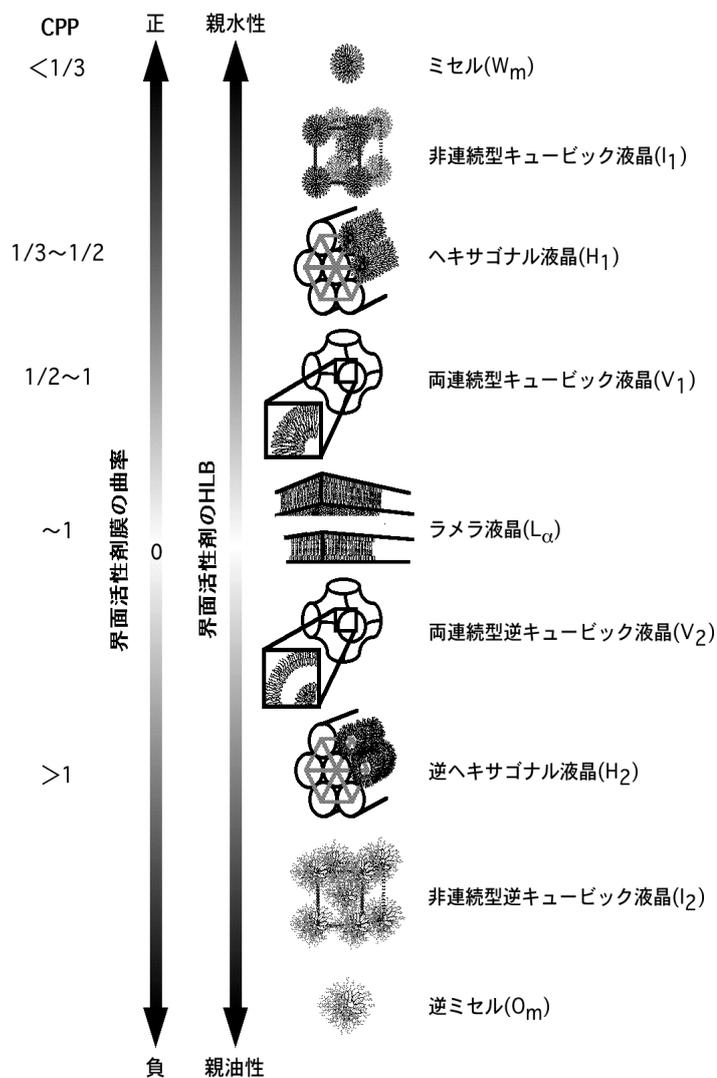


Fig.1-2 CPP and the type of molecular assembly

可溶化とは、溶媒中（水または油）に溶解しない不溶性物質（油または水）が、可溶化作用のある界面活性剤を加えることにより、そのミセルなどの会合体中に溶解し、安定に存在する現象を可溶化という。また、不溶性物質が溶解された系を可溶化物といい、特に多量に可溶化されたものをマイクロエマルションという。不溶性物質は、界面活性剤分子集合体中に取り込まれるので、可溶化現象が起きるには界面活性剤が分子集合体を形成していることが重要となる。Fig.1-3 に被可溶化物質の溶解度と界面活性剤濃度の関係を示す。

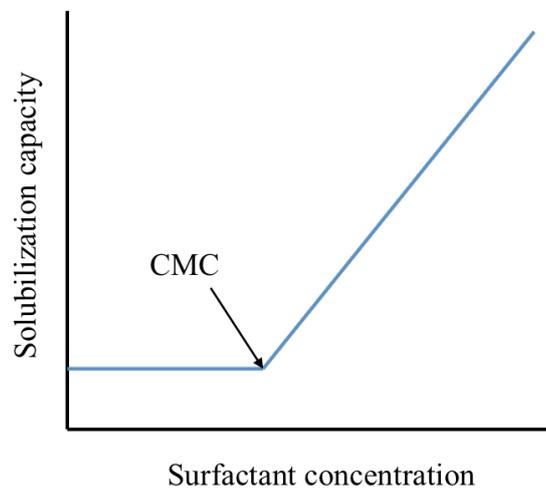


Fig.1-3 Solubilization capacity and surfactant concentration.

溶解度は界面活性剤がミセルを構成する臨界ミセル濃度（critical micelle concentration : CMC）まではほぼ一定であるが CMC を超えると界面活性剤濃度とともに増加する。可溶化状態は熱力学的に安定な 1 液相となる。可溶化できるかどうかは溶媒、被可溶化物質、界面活性剤の組み合わせや温度、圧力などに依存しており、この点が乳化と異なる。乳化とは互いに混ざり合わない水と被可溶化物の一方を微粒子として他の液体中に分散させることをいい、熱力学的に不安定な乳化物は時間が経つと 2 相以上に分離してしまう。

水/界面活性剤系に油を加えると油分子は界面活性剤の疎水基間（パリセード層）と分子集合体のコア部に可溶化される（Fig.1-4）。このときパリセード層に可溶化されることを“penetration”、分子集合体のコア部に可溶化することを“swelling”という【3】。

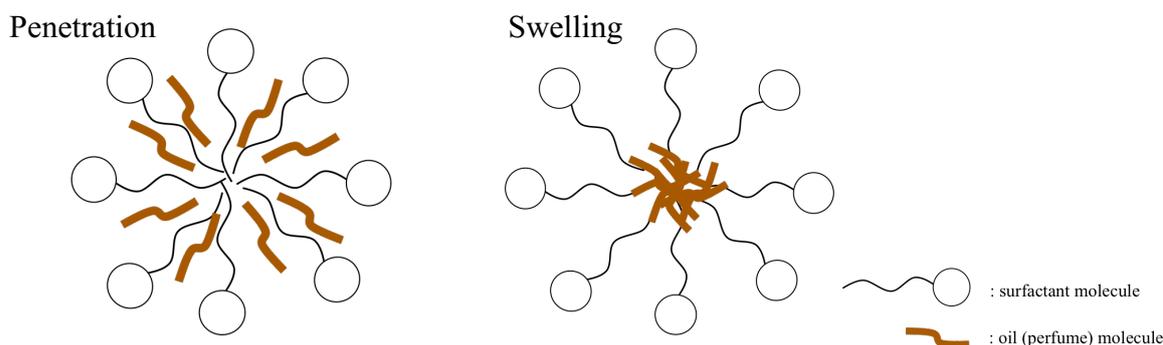


Fig.1-4 Schematic model of positions of oil solubilized in molecular assembly.

油の可溶化位置は油の分子構造によって異なり、分子量が小さいものや極性があるもの、芳香族などはパリセード層に多く可溶化する傾向にある。逆に分子量の大きい油や無極性の油はコア部に可溶化する傾向にある【3-8】。分子集合体に油が可溶化されると他の構造へ相転移するが、その変化は油の可溶化部位の違いにより異なる。全ての油がパリセード層に可溶化され、ミセルコア部には可溶化されないとした状態を”complete penetration”とする。このとき、ミセル疎水部が押し広げられることで a_s は一定になる。そして分子集合体の曲率は増加する。それぞれの場合の、ヘキサゴナル液晶における模式図を Fig.1-5 に示す【3】。

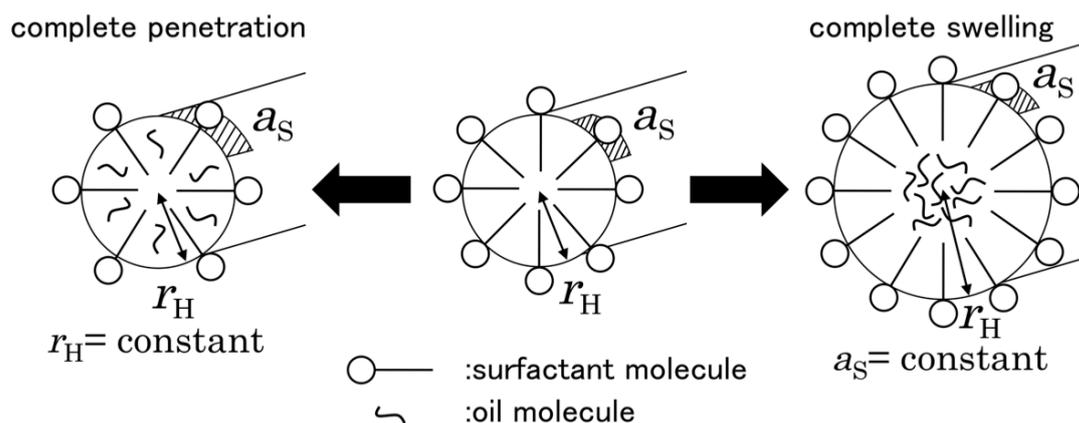


Fig.1-5 Schematic representation of complete penetration and swelling of oil.

ミセルに油を可溶化した場合、単に界面活性剤分子のパラメーターを用いた本来の CPP に代わり、次の (2) 式にて示す、界面活性剤および可溶化される油の分子パラメーターを用いた有効臨界充填パラメーター(effective critical packing parameter)を用いる【9】。

$$P = \frac{v_s + bv_o}{(a_s + ba_o)l_s} \quad (2)$$

v_o はパリセード層中の油の体積、 a_o は油の分子占有面積、 b は界面における界面活性剤分子に対する油分子の数、 a_s は界面活性剤の分子占有面積、そして、 l_s は界面活性剤の疎水部の長さで、 v_s は疎水部の体積である。油の可溶化によって、式(2)の bv_o と ba_o はどちらも増加する。式(2)は、油可溶化の分子構造に与える影響を理解するのに有用である。

ポリ(オキシエチレン)型非イオン界面活性剤は、温度上昇により親水基が脱水和するので、曇点と呼ばれる温度で相分離する。この相分離は、ミセル合数が急激に増加し、ミセル間の反発力が減少するために起きる。そしてその結果、非常に大きな粒子が形成されるので水溶液は濁って見える。系に油を可溶化させると曇点は変化し、油の可溶化位置によってその変化の傾向は異なる。油がミセルのコア部に可溶化されるとミセルは膨潤し、表面積が最小となる球状の形を好む。その結果、界面活性剤1分子あたりの水和量は減り、曇点は低くなる。Fig.1-6に $C_{12}EO_8$ 水溶液に種々の油を可溶化させた際の曇点を示す【7】。長い炭化水素油が可溶化されるほど曇点は高くなっており、これらは、ミセルのコア部に可溶化されやすいといえる。一方で、1-ドデカノールや *m*-xylene、ラウロイルサルコシンイソプロピルエステル (SLIP) を可溶化させると曇点は低下しており、これらはパリセード層に可溶化される傾向にあるといえる。

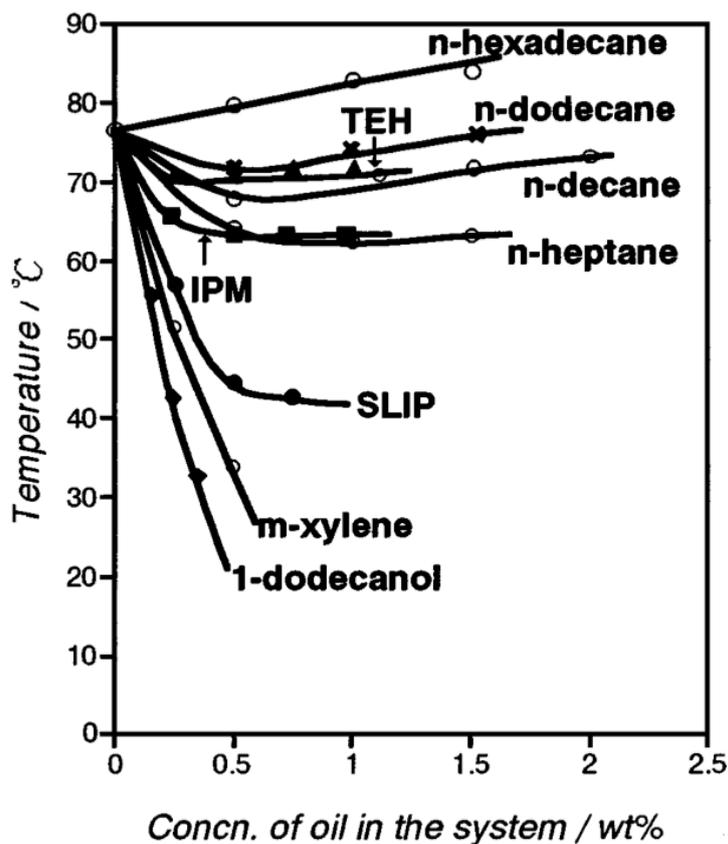


Fig.1-6 The change in cloud temperature of aqueous solution of $C_{12}EO_8$ (2wt%) upon addition of oil.

Fig.1-7 に水/ショ糖モノラウリン酸エステル (L-1695) /香料系において、香料として *d*-リモネンとリナロールを用いた場合の 25°C における相挙動を示す【6】。界面活性剤-水軸上ではミセル水溶液 (W_m) 相、ヘキサゴナル液晶 (H_1) 相が形成されている。ここに極性の低い *d*-リモネンを添加すると H_1 相からより大きな正の曲率を有するキュービック (I_1) 相やラメラ液晶 (L_α) 相に相転移している。一方、水酸基を持ち極性が比較的高いリナロールを用いると曲率が 0 の L_α 相や曲率が負である逆ミセル (O_m) 相へ転移している。*d*-リモネンのような極性の低い香料はコア部に可溶化されるが、リナロールのような極性の高い香料はパリセード層へ多く可溶化されるため、曲率を変化させる方向が逆になる。

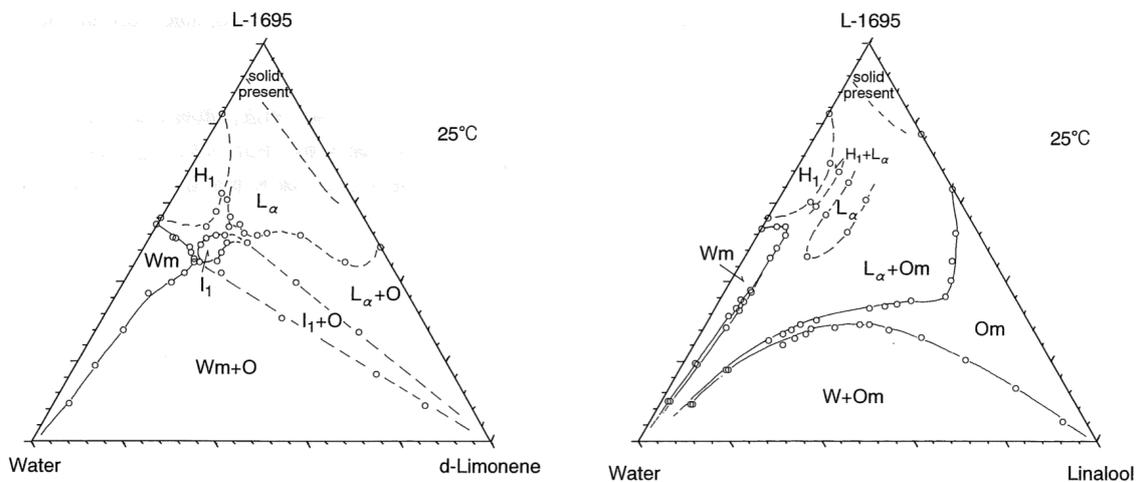


Fig.1-7 Phase diagram of (a) the water /L-1695 /*d*-limonene system and (b) the water /L-1695 /linalool system at 25°C.

1.2 ひも状ミセルの特性と形成条件

球状ミセル水溶液の粘性率は水のそれと比較して大差なく、アインシュタインの粘度式により予想されるミセル体積分率に比例して増大する程度である。しかし、棒状ミセル、あるいはミセルの会合数が飛躍的に増大し、高分子鎖のように振る舞うひも状ミセル（みみず様ミセル）になるとその溶液の粘性率は水のそれに対して1000万倍にまで達する場合がある。また、同時に溶液はニュートン性を失い、粘弾性体となる。高分子とは異なり、低分子の物理結合による自己集合体であるひも状ミセルでは機械力、熱、光などのエネルギーによる鎖の破壊に対して自己修復能力がある。

1980年代以降、ヘキサデシルトリメチルアンモニウムイオン（CTA⁺）やヘキサデシルピリジニウムイオン（CPy⁺）などを含むカチオン界面活性剤にBr⁻、Cl⁻、ClO₃⁻、CH₃COO⁻、サリチル酸イオン（Sal⁻）などの対イオンをもつ電解質を加えた系（親水性イオン性界面活性剤／電解質系）において、ひも状ミセルに関する研究が多く行なわれてきた【10-16】。

しかし、近年になり親水性界面活性剤と疎水性（補助）界面活性剤を組み合わせた系（界面活性剤混合系）でもひも状ミセルが形成されることが明らかになった【17-33】。それによりカチオン性界面活性剤系のみならず、アニオン性、非イオン界面活性剤系においてもひも状ミセルの形成が可能になり、各種化粧品・トイレタリー基剤などへの応用展開の可能性が大きく広がってきている。界面活性剤混合系におけるひも状ミセルの例としてはドデシル硫酸ナトリウム（SDS）／アルカノイル-N-メチルエタノールアミド（NMEA-n）系【17】、ジェ

ミニ型アニオン性界面活性剤／ポリ(オキシエチレン)アルキルエーテル(C_mEO_n)系【18】、ショ糖脂肪酸エステル／ C_mEO_n 系【19】、ポリ(オキシエチレン)コレステロールエーテル($ChEO_n$)／ C_mEO_n 系【20】、 $ChEO_n/NMEA-n$ 系【21】、SDS／ドデシルトリアルキルアンモニウムブロミド(DTAAB)系【22】などがある。また、ショ糖脂肪酸エステル【34】やフッ化炭素型界面活性剤【35】などによる単一系でもひも状ミセルが形成されることがわかっている。Table 1-1 にひも状ミセルが形成される界面活性剤混合系を示す。

Table 1-1 Worm-like micelle in mixed surfactants system.

Hydrophilic surfactant	Hydrophobic surfactant
Hexadecyltrimethylammonium bromide (CTAB)	C_mEO_n ^[23]
	NMEA-n ^[24]
Dodecyltrimethylammonium bromide (DTAB)	C_mEO_n ^[23]
	NMEA-n ^[24]
Sodium dodecyl sulfate (SDS)	C_mEO_n ^[25]
	NMEA-n ^[17]
Sodium dodecyl tri(oxyethylene) sulfate (SDES)	Monolaurin (ML) ^[26]
Alkyl ethoxylate sulfate (AES)	C_mEO_n ^[27]
Sodium dodecyl sulfate (SDS)	DTAAB ^[22]
CTAB	Cocoyl glutamate salts ^[28]
Sucrose hexadecanoate ($C_{16}SE$)	ML ^[29]
	Monohydroxy alcohol ($C_nH_{2n+1}OH$) ^[30]
Poly(oxyethylene) cholesteryl ether ($ChEO_m$)	C_nEO_m ^[20]
	NMEA-n ^[21]
Poly(oxyethylene) sorbitan monooleate (Tween-80)	C_nEO_m ^[31]
	ML ^[32]
fluorinated surfactants (perfluoroalkyl sulfonamide ethoxylate; $C_8F_{17}EO_{20}$)	$C_8F_{17}EO_{10}$ ^[33]

ひも状ミセルの形成に関してはミセルの曲率や CPP、HLB によって説明ができるが、親水性イオン性界面活性剤に電解質を加えた場合と、親水性界面活性剤

と疎水性界面活性剤を組み合わせた場合では原理が異なる。前者は、電解質添加によってミセル表面の電荷密度が減少する。このことにより、帯電した界面活性剤親水基間の反発力が弱まる（CPP 中の有効断面積 a_s が減少する）ためミセルの曲率の小さなひも状ミセルが形成される。一方、後者は球状のミセルを形成している親水性界面活性剤の疎水基間（パリセード層）に疎水性界面活性剤が入り込むことで曲率が減少し、ひも状ミセルが形成される（Fig.1-8）。

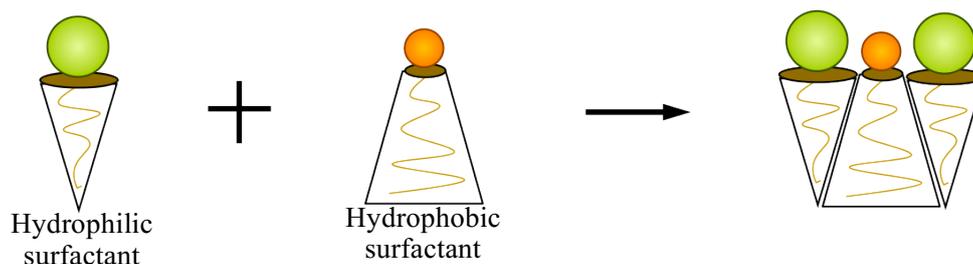


Fig.1-8 Worm-like micelle formation in mixed surfactants system.

Fig.1-9 に水/SDS/ $C_{12}EO_n$ 系における相挙動を示す【25】。W_mはミセル水溶液相、H₁はヘキサゴナル液晶相、L_αはラメラ液晶相を、またミセル水溶液相における影部分は高粘弾性のひも状ミセルが形成された領域である。水/SDS系ではミセルが形成されるが、 $C_{12}EO_n$ が加わることで、ミセルの曲率が小さくなり、ひも状ミセルやヘキサゴナル液晶、ラメラ液晶が形成される。3つの相挙動を比較すると、 $C_{12}EO_n$ の親水基部の違いによりそれぞれの相の領域が変化し、特に水/SDS/ $C_{12}EO_3$ 系において高粘弾性のひも状ミセル水溶液が得られることがわかる。ひも状ミセル水溶液の領域はヘキサゴナル液晶相領域の先端付近から広がっているが、他の系でも同様の傾向が見られることが報告されている【23,24】。

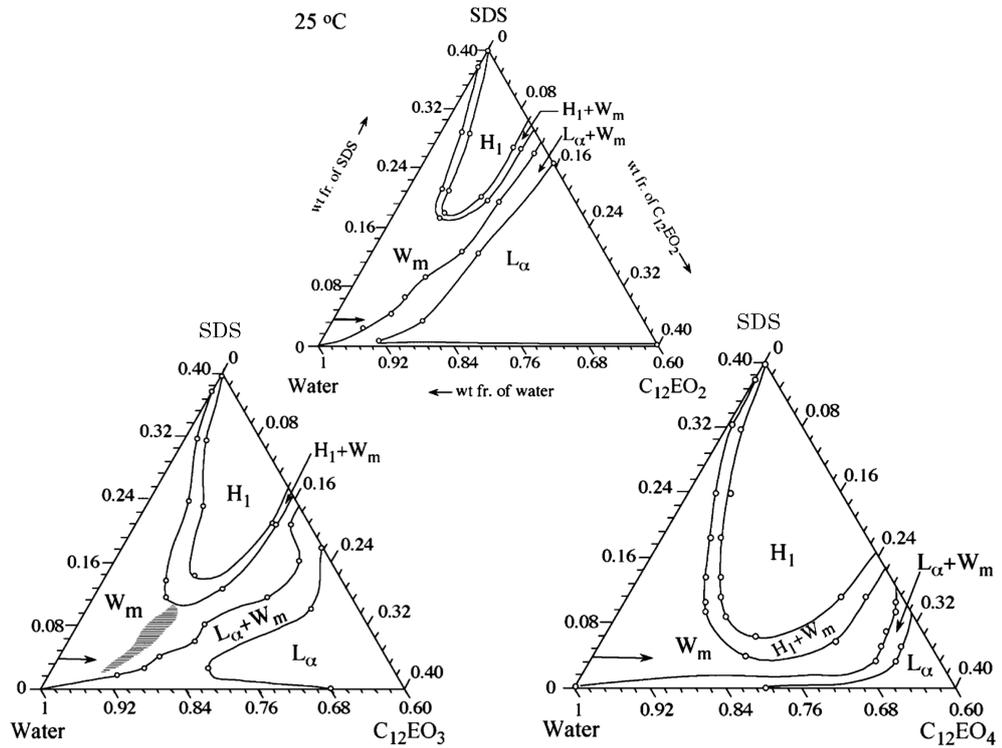


Fig.1-9 Phase diagrams of water/SDS/C₁₂EO_n systems at 25°C. W_m is the micellar phase and H₁ and L_α are the hexagonal and lamellar liquid crystalline phases.

水/SDS/C₁₂EO_n系において SDS 水溶液の濃度を 4.3wt%に固定し、そこに C₁₂EO_n 添加した際の増粘挙動を Fig.1-10 に示す【25】。横軸が疎水性界面活性剤である C₁₂EO_n のモル分率、縦軸がゼロ剪断粘度である。C₁₂EO_n の親水基である EO 鎖長が短いほど、少量の C₁₂EO_n で増粘がみられる。これは EO 鎖長が短いほど疎水性が強く、CPP が大きいと推測できる。

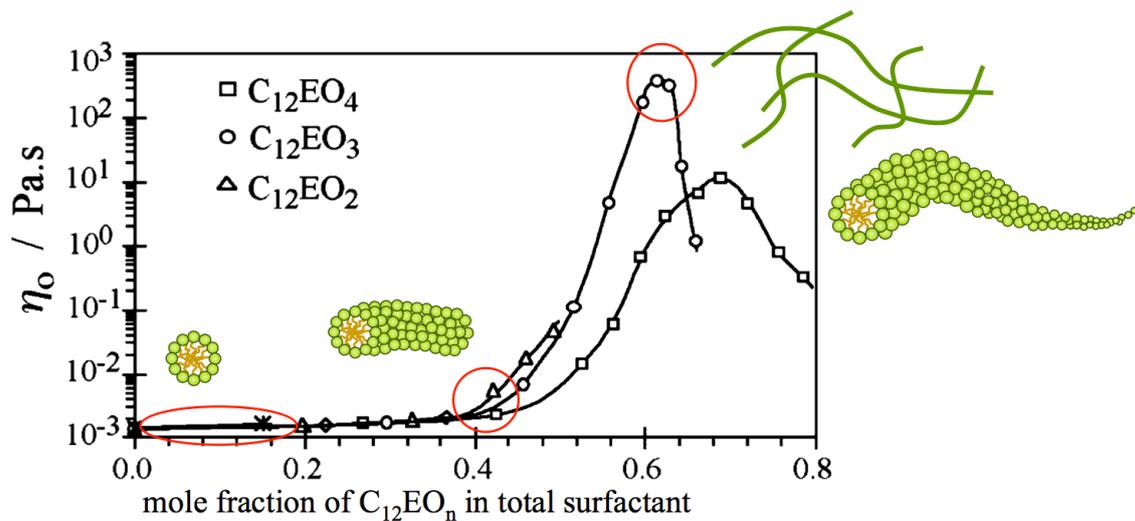


Fig.1-10 Variation of zero-shear viscosity (η_0) as a function of the mole fraction of $C_{12}EO_n$ in total surfactant for water/SDS/ $C_{12}EO_n$ systems.

球状ミセルが分散している SDS 水溶液に $C_{12}EO_n$ が加わると曲率の小さな棒状ミセルが形成される。さらに $C_{12}EO_n$ 添加量が増加すると、棒状ミセルは互いに連結し、ミセルの末端部分を減らすことによって系全体の曲率を小さくする。その結果、長いひも状ミセルが形成され、ネットワーク構造によって粘度が非常に大きくなる。しかし、 $C_{12}EO_n$ をさらに添加すると、粘度は極大値を迎え、その後低下する。これは長く伸びたひも状ミセルが分岐・融合するためと考えられる。ミセルの分岐・融合が生じると、融合した部分がミセルのシリンダー部に沿ってスライドするためミセルの運動性が増し、粘度が低下する。これらの現象は棒状ミセルのようにシリンダー部の両端についた **end-cap** と呼ばれる半球状のミセルによって説明ができる。(Fig.1-11)

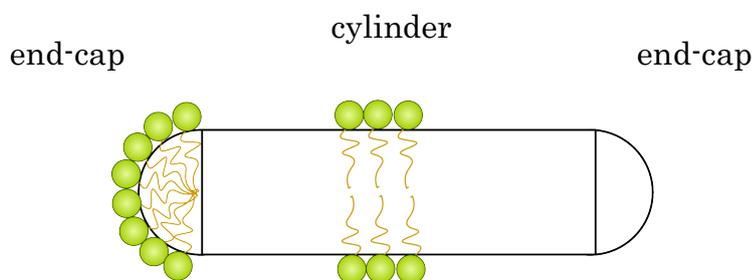


Fig.1-11 Schematic model of a rod-like micelle and end-cap.

end-cap はシリンダー部よりも曲率が大きいいため過剰な自由エネルギーをもって
いる。この過剰な自由エネルギーは end-cap エネルギーと呼ばれ、ミセルを 1 次
元的に成長させる駆動力となっている。つまり、過剰なエネルギーを持つ end-cap
の数を減らすために、ミセルはより長いミセルを形成しようとする。しかしミ
セルが長くなる程、曲率が小さくなるため、end-cap エネルギーは大きくなる。
そのため、ある程度ミセルが長くなると、次はミセルの分岐・融合により曲率
が負になる部分を形成し、エネルギーを最小限に抑えようとすると考えられる
【19】。

1.3 油の可溶化がひも状ミセルの粘性挙動に与える影響

ひも状ミセル水溶液に油を可溶化させると水溶液の粘度は変化し、さらに可
溶化させる油の分子量によって差異が現れる。Fig.1-12 に水/ショ糖脂肪酸エス
テル (C₁₆SE) /モノラウリン (ML) 系におけるひも状ミセル水溶液に油を可溶
化させた時のゼロ剪断粘度 η_0 の変化を示す【29】。油にはデカン、ドデカン、ト
リグリセリドが使用されており、分子量はそれぞれ 142.28、170.33、470.68 g/mol と
なっている。デカンを添加すると、添加量が 0.6wt%までは η_0 はほとんど変化し
ないが、それ以上になると低下する。これは油がひも状ミセルのコア部に可溶
化され、形状が球状もしくは棒状に転移したためと考えられる。また、可溶化さ
せる油の種類で比較すると、分子量が大きい、つまりアルキル鎖長が長い油ほど影
響が顕著になっており、より多くの油がミセルのコア部に可溶化されたと推測
できる。

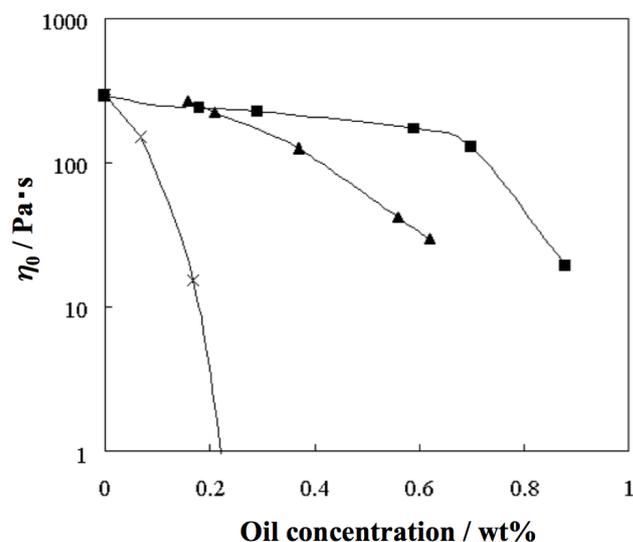


Fig.1-12 Effect of oils on the zero-shear viscosity η_0 of water/ $C_{16}SE/ML$ systems at $30^\circ C$. The weight fraction of ML is fixed at 0.1. The total surfactant/water ratio is 1/9. (■) Decane; (▲) dodecane; (×) triglyceride.

界面活性剤分子集合体に油を可溶化させると相挙動に変化が現れ、その傾向は油の可溶化位置に依存することは既に述べた。ひも状ミセルも内部に油を可溶化させることができるが、油の可溶化位置によって水溶液の増粘挙動に違いが現れる。Fig.1-13 は水/ $C_{16}SE/ML$ 系におけるひも状ミセル水溶液のゼロ剪断粘度に対する油の影響を現している【29】。油無添加系と比較すると、デカンの添加により η_0 が全体的に低下することがわかる。これは脂肪族であるデカンが分子集合体のコア部に溶ける傾向にあり、曲率が増加することに由来する。この変化は球状の小さいミセルの形成を好むため、ひも状ミセル同士の絡み合いが減少する。一方、*p*-キシレンを添加した場合は、 ML なしでも増粘がみられ、ゼロ剪断粘度のピークは ML の割合が少ない方へシフトするが、 η_0 の最大値は減少しない。これは芳香族である *p*-キシレンはパリセード層に可溶化される傾向にあり、曲率の減少により、ミセルの一次元的な成長が促進されるためである。このように、油の種類によって油の可溶化位置は異なり、ミセルの曲率の変化から増粘挙動に差異が現れる。

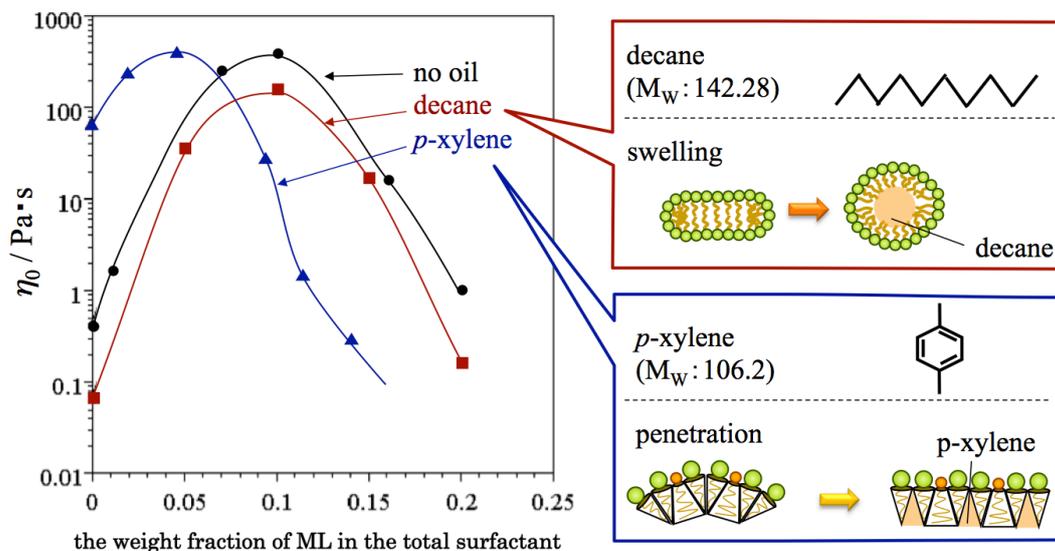


Fig.1-13 Effect of oil on the zero-shear viscosity η_0 in water/ $C_{16}SE/ML$ + oil system at 30°C and schematic model of oil solubilization. The water concentration is 90 wt% (10 wt% total surfactant). (●) No oil, (■) 0.5 wt% added decane, (▲) 0.5 wt% added *p*-xylene.

Fig.1-14 は水/ $C_{16}SE/ML$ 系におけるデカンの可溶化限界【29】を表しており、全界面活性剤における ML の重量分率 W_1 が 0.15 近傍においてミセルに対する油の可溶化量は最大となる。デカンの可溶化量が最大となるときに粘度も最大になる訳ではないことが Fig1-13 との比較から明らかである。 W_1 が 0.1 以降において、粘度は減少傾向にあり、つまり、油は分岐したひも状ミセルに対して多く可溶化されていると言える。

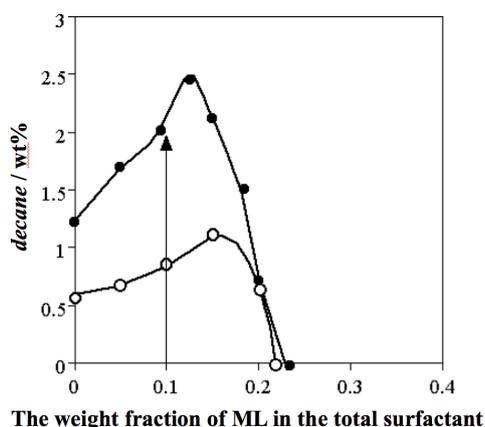


Fig.1-14 Decane solubilization limit in water/ $C_{16}SE/ML$ system. ●: 90 wt% water; ○: 95 wt% water.

分子集合体に油が可溶化されると分子占有面積 a_s およびミセル半径 r_H に変化が現れることはすでに述べたが、小角 X 線散乱測定 (small angle X-ray scattering : SAXS) によりその変化量を求めることができる。Table 1-2 に水/C₁₆SE/ML 系に油を加えた時の a_s および r_H の値を示す。ヘキサゴナル液晶 (H₁) 相に ML を添加すると、 a_s は減少している。この減少により界面活性剤が低濃度でもミセルの成長が起きるようになる。また、H₁ にデカンを可溶化された場合は、 r_L は増加したが、 a_s は変化しなかった。一方、*p*-キシレンの場合は、 r_L の増加が少なく、 a_s は増加した。また、*p*-キシレンの濃度が高くなると H₁ 相から曲率の小さなラメラ液晶 (L_α) 相への相転移が生じた。これらの結果から、Fig.1-13 におけるデカンおよび *p*-キシレンはそれぞれひも状ミセルのコア部およびパリセード層に可溶化していると裏付けることができる。

Table 1-2 Structural parameters (at 30°C) of H₁ phase for different sample in water/C₁₆SE/ML/ oil systems.

Sample	Phase	d (nm)	r_L, d_L (nm)	a (nm ²)
$W_1 = 0$	H ₁	5.44	1.88	0.52
$W_1 = 0.1$	H ₁	5.55	1.90	0.50
$W_1 = 0.1, 1.5\% \text{ decane}$	H ₁	5.73	2.01	0.50
$W_1 = 0.1, 1.5\% \text{ } p\text{-xylene}$	H ₁	5.62	1.97	0.51
$W_1 = 0.1, 6\% \text{ decane}$	H ₁	6.35	2.37	0.52
$W_1 = 0.1, 6\% \text{ } p\text{-xylene}$	L _α	5.38	1.01	0.60

Note. The water concentration is fixed at 40%.

Fig.1-15 に水/ポリ (オキシエチレン) コレステロールエーテル (ChEO₁₀) / トリ (オキシエチレン) モノドデシルエーテル (C₁₂EO₃) 系におけるひも状ミセル水溶液にエステル油 (R₁-COO-R₂) を可溶化させた時のゼロ剪断粘度 η_0 の変化を示す【36】。エステル油は可溶化されると脂肪酸鎖 (R₁) がミセルのコア部、アルキル鎖 (R₂) がパリセード層に位置すると考えられる。そのため、エステル油は脂肪酸鎖 (R₁) が長い、またはアルキル鎖 (R₂) が短いほどパリセード層に可溶化されるようになり、疎水性界面活性剤である C₁₂EO₃ が少なくてもひも状ミセル形成による水溶液の増粘がみられる。

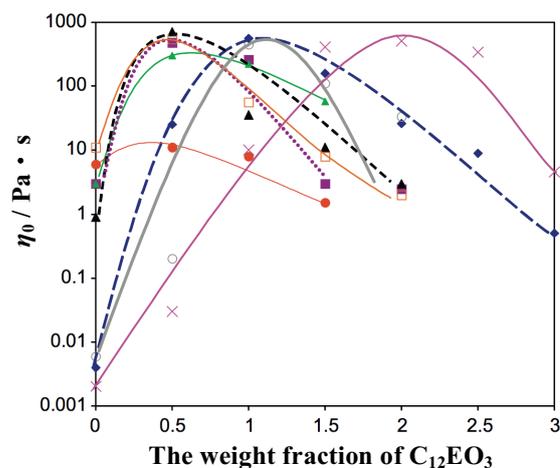


Fig.1-15 Zero-shear viscosity of 10wt% ChEO₁₀ solutions as a function of C₁₂EO₃ concentration, with no oil (×) and 1wt% of the following oils: EB₂₄ (◆), EC₂₈ (●), ECO₂₆ (▲), ME₁₇ (▲), MC₁₈ (□), BB₄₄ (○) and 2wt% EB₂₄ (■).

Table 1-3 Chemical structure of the alkyl ester oils and their molecular weight (M_w). The subscript represents the number of carbon atoms in the alkyl and the fatty acid chain of the oil, respectively.

Oil	Chemical structure	M_w (g mol ⁻¹)
Ethyl butyrate (EB ₂₄)	<chem>CCCC(=O)OCC</chem>	116
Ethyl caproate (ECO ₂₆)	<chem>CCCCCC(=O)OCC</chem>	144
Ethyl caprylate (EC ₂₈)	<chem>CCCCC(=O)OCC</chem>	172
Methyl enanthate (ME ₁₇)	<chem>CCCCCC(=O)OC</chem>	144
Methyl caprylate (MC ₁₈)	<chem>CCCCC(=O)OC</chem>	158
Butyl butyrate (BB ₄₄)	<chem>CCCC(=O)OCCCC</chem>	144

1.4 本研究の意義

臨界ミセル濃度 (cmc) 以上の界面活性剤濃度の水溶液中では、界面活性剤濃度が増すとミセル形状が、球状から棒状へと変化し、さらには会合数が飛躍的に増大して高分子鎖のように振る舞うひも状ミセルが形成されることがある。ひも状ミセルは、粘弾性体であるが、高分子と異なり低分子の物理結合による自己集合体であるため、機械力、熱や光などのエネルギーによる破壊に対して自己修復力がある。このようなひも状ミセルの、産業分野での応用としては、ボディウォッシュなどの洗浄剤や化粧品における粘度調節や泡沫安定化、DR 効果による流体輸送のエネルギー損失低減化や土木工事現場におけるセメントのレオロジー制御剤などの例があげられる。近年、ボディウォッシュなどの洗浄製品は、香料による製品価値の付与および差別化が注目されている。しかし、ひも状ミセルに香料が可溶化されると水溶液の粘度に著しく変化が起こり、香料によっては可溶化されずに分離するという品質安定性や製品価値低減などの問題があった。

さらに昨今、洗浄製品のグリーン対応として、ISO16128 で定義される自然由来成分の高配合と持続可能で環境に配慮した原料を用いていることが求められている。一般的にボディウォッシュなどの洗浄製品に主として用いられる界面活性剤は、石油由来のアニオン性界面活性剤であり、それらのひも状ミセル溶液を用いた洗浄製品においては環境への負荷が否めない現状である。

そこで本研究では、まず香料の分子構造に着目し、ひも状ミセル水溶液の増粘挙動に及ぼす香料の可溶化効果を調べた。界面活性剤として親水性界面活性剤であるドデシル硫酸ナトリウム (SDS) と疎水性界面活性剤であるトリ(オキシエチレン)モノドデシルエーテル ($C_{12}EO_3$) を用いた。SDS は起泡性に優れるアニオン性界面活性剤であり、 $C_{12}EO_3$ は SDS と組み合わせることで高粘度のひも状ミセル水溶液が得られる非イオン性界面活性剤である。香料 (油) には分子量がほぼ等しく、分子構造の異なる高極性と低極性なものを用いた。

次に、環境低負荷の観点から、バイオ原料由来であるイソソルバイド骨格のアニオン性界面活性剤である 5-O-ドデシルイソソルバイド硫酸ナトリウム (SDSS) と同様にイソソルバイド骨格の2種類の非イオン性で疎水性の界面活性剤 2-O-ドデシルイソソルバイド (2-DS) または、5-O-ドデシルイソソルバイド (5-DS) の混合系にてひも状ミセル形成を試み、得られたひも状ミセルの香料可溶化による粘弾性特性への影響を調べることを目的とした。

本論文のフローチャートを次ページに示す。

アニオン性-非イオン混合界面活性剤系において
形成されるひも状ミセル水溶液への
香料の可溶化による粘弾性特性への影響

第1章 序論

第2章 実験

第3章

アニオン性-非イオン混合界面活性剤系におけるひも状ミセル水溶液の
レオロジー特性に対する香料の可溶化効果

第4章

バイオ原料由来の界面活性剤系におけるひも状ミセルの形成と
香料の可溶化による粘弾性挙動への影響

第5章 総括

1.5 参考文献

- 【1】(社)日本化学会, 第3版 現代界面コロイド化学の基礎 原理・応用・測定ソリューション, 丸善(株), p39-52,112,113 (2009)
- 【2】「界面と界面活性剤」編集委員会, 改訂第2版 界面と界面活性剤-基礎から応用まで-, (社)日本油化学会, p90-105 (2009)
- 【3】H. Kunieda, K. Ozawa, K-L. Huang, *J. Phys. Chem.*, **102**, 831-838 (1998)
- 【4】T. Iwanaga, M. Suzuki, H. Kunieda, *Langmuir*, **14**, 5775-5781 (1998)
- 【5】N. Kanei, Y. Tamura, H. Kunieda, *J. Colloid Interface Sci.*, **218**, 13-22 (1998)
- 【6】兼井典子, 國枝博信, 油化学, **49**, 957-966 (2000)
- 【7】H. Kunieda, M. Horii, M. Koyama, K. Sakamoto, *J. Colloid Interface Sci.*, **236**, 78-84 (2001)
- 【8】M.M. Alam, K. Aramaki, *Langmuir*, **24**, 12253-12259 (2008)
- 【9】V. Tchakalova, F. Testard, K. Wong, A. Parker, D. Benczedi, T. Zemb, *Colloids Surf A*, **331**, 31-39 (2008)
- 【10】H. Rehage, H. Hoffmann, *J. Phys. Chem.*, **92**, 4712-4719 (1988)
- 【11】F. Kern, P. Lemarechal, S.J. Candau, M.E. Cates, *Langmuir*, **8**, 437-440 (1992)
- 【12】T.M. Clausen, P.K. Vinson, J.R. Minter, H.T. Davis, Y. Talmon, W.G. Miller, *J. Phys. Chem.*, **96**, 474-484 (1992)
- 【13】A. Khatory, F. Kern, F. Lequeux, J. Appell, G. Porte, N. Morie, A. Ott, W. Urbach, *Langmuir*, **9**, 933-939 (1993)
- 【14】A. Khatory, F. Lequeux, F. Kern, S.J. Candau, *Langmuir*, **9**, 1456-1464 (1993)
- 【15】J.F. Berret, J. Appell, G. Porte, *Langmuir*, **9**, 2851-2854 (1993)
- 【16】Z. Lin, J.J. Cai, L.E. Scriven, H.T. Davis, *J. Phys. Chem.*, **98**, 5984-5993 (1994)
- 【17】C. Rodriguez, D.P. Acharya, K. Hattori, T. Sakai, H. Kunieda, *Langmuir*, **19**, 8692-8696 (2003)
- 【18】D.P. Acharya, H. Kunieda, Y. Shiba, K. Aratani, *J. Phys. Chem. B*, **108**, 1790-1797 (2004)
- 【19】A. Maestro, D.P. Acharya, H. Furukawa, J.M. Gutierrez, M.A. Lopez-Quintela, M. Ishitobi, H. Kunieda, *J. Phys. Chem. B*, **108**, 14009-14016 (2004)
- 【20】D.P. Acharya, H. Kunieda, *J. Phys. Chem. B*, **107**, 10168-10175 (2003)
- 【21】D.P. Acharya, Md.K. Hossain, Jin-Feng, T. Sakai, H. Kunieda, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **6**, 1627-1631 (2004)

- 【22】 H. Yin, Y. Lin, J. Huang, *J. Colloid Interface Sci.*, **338**, 177-183 (2009)
- 【23】 C. Rodriguez, D.P. Acharya, A. Maestro, K. Hattori, K. Aramaki, H. Kunieda, *Chem. Eng. Jpn.*, **37**, 622-629 (2004)
- 【24】 D.P. Acharya, K. Hattori, T. Sakai, H. Kunieda, *Langmuir*, **19**, 9173-9178 (2003)
- 【25】 D.P. Acharya, T. Sato, M. Kaneko, Y. Singh, H. Kunieda, *J. Phys. Chem. B*, **110**, 754-760 (2006)
- 【26】 S.C. Sharma, R.G. Shrestha, L.K. Shrestha, K. Aramaki, *Colloid Polym. Sci.*, **286**, 1613-1619 (2008)
- 【27】 D.P. Acharya, D. Varade, K. Aramaki, *J. Colloid Interface Sci.*, **315**, 330-336 (2007)
- 【28】 K. Aramaki, S. Iemoto, N. Ikeda, K. Saito, *J. Oleo Sci.*, **59**, 203-212 (2010)
- 【29】 C. Rodriguez-Abreu, K. Aramaki, Y. Tanaka, M.A. Lopez-Quintela, M. Ishitobi, H. Kunieda, *J. Colloid Interface Sci.*, **291**, 560-569 (2005)
- 【30】 K. Aramaki, S. Hoshida, S. Arima, *Colloid Surf. A*, **366**, 58-62 (2010)
- 【31】 D. Varade, K. Ushiyama, L.K. Shrestha, K. Aramaki, *J. Colloid Interface Sci.*, **312**, 489-497 (2007)
- 【32】 S.C. Sharma, K. Tsuchiya, K. Sakai, H. Sakai, M. Abe, *Colloid Surf. A*, **335**, 23-27 (2009)
- 【33】 S.C. Sharma, C. Rodriguez-Abreu, L.K. Shrestha, K. Aramaki, *J. Colloid Interface Sci.*, **314**, 223-229 (2007)
- 【34】 C. Ishizuka, T. Ahmed, S. Arima, K. Aramaki, *J. Colloid Interface Sci.*, **339**, 511-516 (2009)
- 【35】 D.P. Acharya, S.C. Sharma, C. Rodriguez-Abreu, K. Aramaki, *J. Phys. Chem. B*, (2006)
- 【36】 H. Afifi, G. Karlsson, R.K. Heenan, C.A. Dreiss, *J. Colloid Interface Sci.*, **378**, 125-134 (2012)

第2章 実験

2.1 レオロジー

「物質の変形と流動」に関する科学がレオロジー (Rheology) である。変形とはものに力をかけて起こる現象であり、流動は力をかけ続けると変形を無限に続けるということであるため、変形は流動の一部である。さらには、変形の連続のためには時間が大きく関係している。レオロジー研究は、分子論的レオロジーと現象論的レオロジーの両面から粘度や弾性率をはじめとする力学物性を扱う。前者は、代表的なものとして高分子レオロジーが挙げられ、レオロジー挙動から中身を知ろうとするものであり、後者は、試料に関係なく共通するレオロジー挙動によって現象を解釈していこうとするものである。したがってレオロジーは、プラスチックの成形加工や高分子材料の力学特性、塗料の塗りやすさ、化粧品の塗り心地、食品のテクスチャーなど多くの産業分野において、試料の内部と構造や状態を知る手段として、また特性の数値化や品質評価などに用いられている。

2.1.1 粘度 (粘性率) と流動特性【1】

Fig.2-1 に示すように、面積 $S[\text{m}^2]$ の 2 枚の水平な板間の距離が $L[\text{m}]$ であり、流体 (fluid、液体と気体を合わせた概念) が満たされている場合、上の板に対して、右方向に $F[\text{N}]$ の力を加えて速度 $V[\text{m/s}]$ で動かすと、通常の流体では板表面でのスリップがないため、上の板に接している流体は静止している。十分に時間が経過後は、板間の流体内で図に示すような直線的な速度分布ができる。この時、単位板面積当たりの力 F/S をずり応力 (または剪断応力 shear stress) という。粘度 (viscosity, 粘性率) $\mu[\text{Pa}\cdot\text{s}]$ は、ずり応力とずり速度 V/L から以下のように定義される。このような定義の“粘度”は、“Steady shear viscosity”であり、後述の微小変形下で測定される「粘性率」とは異なる概念である。

$$F/S = \mu (V/L) \quad (1)$$

(1) 式から、同じ力を加えた際に流動しにくい流体ほど、粘度は大きくなる。ずり応力 F/S に関係なく μ の値が一定の流体をニュートン流体 (Newtonian fluid) という。ハチミツや水飴、グリセリン水溶液などはニュートン流動を示す。

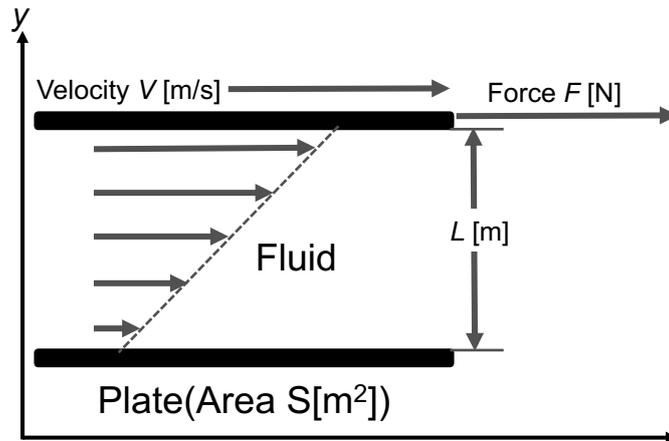


Fig.2-1 The definition of Viscosity (Steady shear viscosity) μ .

ずり速度とずり応力との関係（流動特性曲線）をとると、ニュートン流体は原点を通る直線となり、傾きは粘度 μ となる（Fig.2-2）。一方で、濃厚な溶液やコロイド溶液などは、ずり応力 F/S の大きさによって (1) 式で定義 μ の値が異なるが、そのような流体を非ニュートン流体（non-Newtonian fluid）という。非ニュートン流体には、Fig.2-2 に示すようないろいろなタイプがある。ニュートン流体はずり応力が 0 以上で流動するが、流体の中には小さいずり応力では流動せず、特定のずり応力 τ_0 以上で流動を開始するものがある。これは、小さい応力では固体的な性質を示し、ある応力以上で流動することを意味しており、そのような流動を塑性（plastic）流動、ずり応力 τ_0 を降伏応力（yield stress）という。塑性流体の例として、バター、塗料やペースト状の歯磨き粉などが挙げられる。塑性流動のうち流動特性曲線が直線のことをビンガム（Bingham）流動という。Fig.2-2 に示すように降伏値をもたず、上に凸の流動性を示す流体を擬塑性（pseudo-plastic）流体といい、ボールペンのインキ、濃縮ジュースやデンプン糊などが例として挙げられる。降伏値をもたず、擬塑性と逆にずり応力の増加とともにみかけの粘度が増加する流体をダイラタンシー（dilatancy）流体といい、生でんぷんの濃厚サスペンションや生クリームなどがそうである。

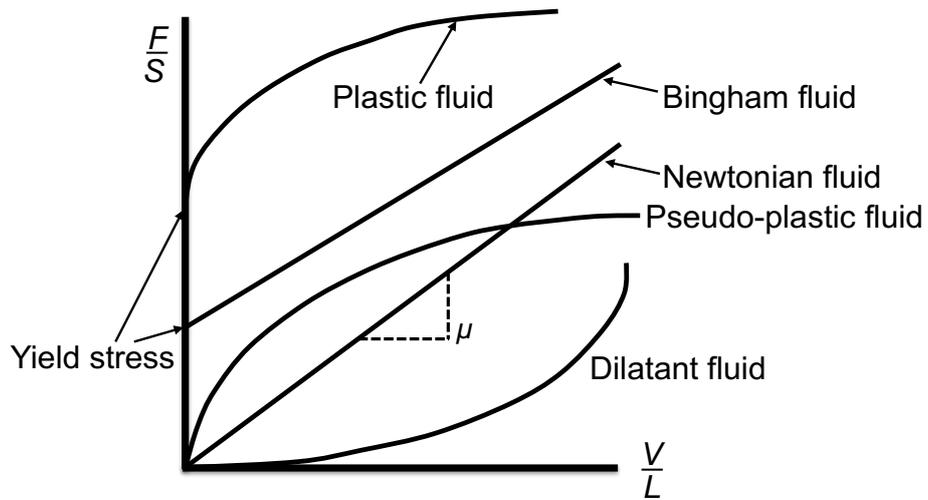


Fig.2-2 Several flow patterns.

粘度 μ をずり速度に対してプロットすると、ニュートン流体に関しては、Fig.2-3 示すようにプロットが水平な直線になるが、(ビンガム流体含む) 塑性流体、擬塑性流体に関しては、(1) 式から $\mu (= (F/S) / (V/L))$ 値はずり速度の増加とともに低下する。この現象をずり流動化 (shear thinning) という。

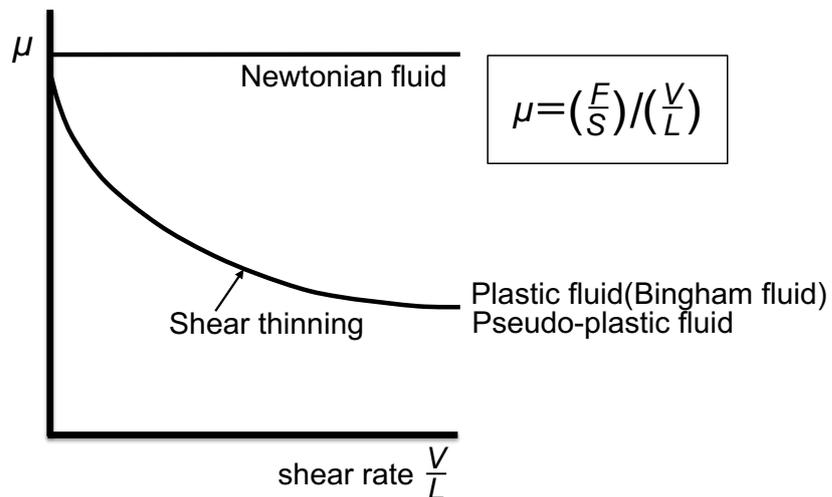


Fig.2-3 The concept of shear thinning for Non-Newtonian fluids.

2.1.2 微小変形下における粘弾性【2,3】

レオロジーでは、応力 (stress) とひずみ (strain) が比例する線形領域において理論的な取り扱いが可能であり、通常は線形性が成立する微小変形下での測定値の議論が行われる。本項では、線形レオロジーの基礎である粘弾性の概念について記述する。

(a)弾性体

Fig.2-4 に、小変形下で、静的な (応力またはひずみが一定) 測定を行う際の弾性および粘性の概念を示す。

弾性 (elasticity) とは、物体に外力を与えると変形 (ひずみ) を生じるが、外力を取り除くと元に戻る性質である。応力 (stress, 単位面積あたりにかかる力) とひずみ (strain, 変形前の単位長さあたりの変形量) に線形性が成り立つ小変形領域における比例定数が弾性率 (the modulus of elasticity) である。弾性率には引っ張りまたは圧縮変形に関するヤング率 (Young's modulus) とずり変形に関するずり弾性率 (shear modulus) とがある。ここでは、粘性と対比するためにずり弾性率に関して説明する。

ずり弾性率 (shear modulus) あるいは剛性率 (rigidity) $G[\text{Pa}]$ は、Fig.2-4 上左に示すように直方体の弾性率のずり変形に関する弾性率で、ずり応力 $\tau [\text{Pa}]$ とずりひずみ γ を用いて以下のように定義される。

$$\tau = G \gamma \quad (2)$$

変形量 d の代わりにひずみ $\gamma (=d/L)$ を考えるのは、同一の力を加えた際の d は初期長さ L に比例するためであり、力 F の代わりにずり応力 $\tau (=F/S)$ を考えるのは、同一ひずみの変形をさせるには単位面積あたりの力を一定にする必要があるためである。このように、ひずみ γ と応力 τ を用いて定義することにより、弾性率 G は、“真の物性” (大きさや形状に依存せず、その物質の性質を反映する物理量) となる。(2)式からずり弾性率の大きな弾性体ほど同一の応力に対して変形しにくい。

弾性は、物体に外力を与えると変形を生じ、外力を取り除くと元に戻る性質なので、Fig.2-4 上中央に示すように「バネ」によってモデル化される。また、Fig.2-4 に示すように、弾性体に t_1 から t_2 の間、一定の応力かけると、その間だけ一定のひずみを生じる。一定応力をかけてひずみの変化 (変形) を測定する

方法をクリープという。応力とひずみに時間遅れが全くない物質は、完全弾性体である。

(b)粘性体

Fig.2-4 下左に示すように、一定のずり応力 $\tau (=F/S)[Pa]$ をかけた時に、変形量 $d[m]$ が時間的に変化する、つまり“流動する”性質をもつのが粘性体である。変形量の時間微分 \dot{d} は速度 V に等しいので、ずり速度 V/L は以下のようにひずみ γ の時間微分 $\dot{\gamma}$ と一致する。

$$\frac{V}{L} = \frac{\dot{d}}{L} = \left(\frac{\dot{d}}{L}\right) = \dot{\gamma} \quad (3)$$

よって、レオロジーでは、ずり速度を $\dot{\gamma}$ とし、 $\dot{\gamma}$ とずり応力 τ から小変形下における静的な粘性率 η が以下のように定義される。

$$\tau = \eta \dot{\gamma} \quad (4)$$

この粘性率 η も“真の物性”【4】である。

Fig.2-1 と Fig.2-4、式 (1) と (4) を比較すると、本項で説明した粘性率と 2.1.1 で説明した粘度（流動粘度）とは形式上同じである。しかし、本項の粘性率はあくまで小変形下で実測される物性値であるため、2つの値が等しい保証はできない。例えば、寒天ゲルや豆腐などの半固体は、流動粘度は測定できないが、微小変形下での測定によって粘性率は求めることができる。

粘性体は、一定応力に対して変形しつづける液体のような性質を有するので、Fig.2-4 下中央に示すような「ダッシュポット」でモデル化される。粘性体は、Fig.2-4 下右に示すように、時間 t_1 から t_2 の間一定のずり応力を与えると一定速度で流動し、ずりひずみが一定速度で増加する。そして、応力が 0 に戻ったあともひずみが残る。このように、応力とひずみ（変形）との間に「時間遅れ」があるのが粘性体の特徴である。つまり、物体に応力を加えた場合、瞬間的な変形量説明する物性値が弾性率、変形しつづける部分を説明する物性値が粘性である。

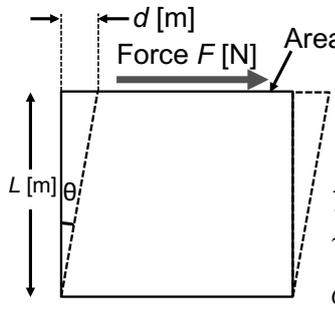
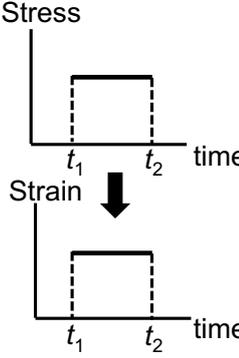
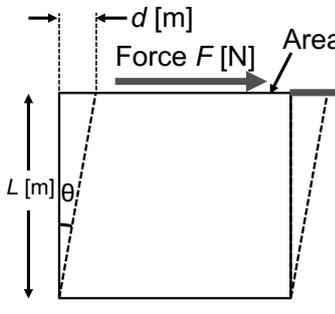
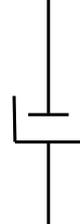
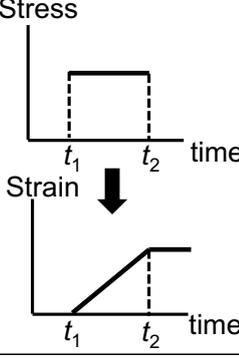
	Definition	Model	Stress and Strain
Elasticity	 <p> $\frac{F}{S} = \tau$ Shear stress [Pa] $\frac{d}{L} = \gamma (= \tan \theta)$ Shear strain $\tau = G\gamma$ G Shear modulus [Pa] </p>	Spring 	
Viscosity	 <p> $\frac{F}{S} = \tau$ Shear stress [Pa] $\dot{\gamma} = \frac{d}{L} = \frac{V}{L}$ [s⁻¹] $\tau = \eta \dot{\gamma}$ η Viscosity [Pa·s] </p>	Dash pot 	

Fig.2-4 Elasticity and viscosity under small deformation.

(c) 静的粘弾性

液体は粘性を有し、固体は弾性を有するのが一般的だが、食品や化粧品などの中には、ゲルなどの半固体のような粘性と弾性両方の性質を有するものが多くあり、こうした性質を粘弾性（viscoelasticity）という。

粘弾性体は、弾性体のような瞬間変形と粘性体の“流動性”を併せもった物体である。その力学的な変形挙動は、バネとダッシュポットの組み合わせでモデル化される。最も簡単な粘弾性体のモデルが、バネとダッシュポットが並列につながったフォークト（Voigt）モデルと、直列につながったマックスウェル（Maxwell）モデルである【2,3】。Fig.2-5に、一定応力をフォークトモデルで記述される粘弾性体に与えた場合のひずみ変化（クリープ曲線）を示す（この曲線は、微分方程式を解くことによって得られる）。

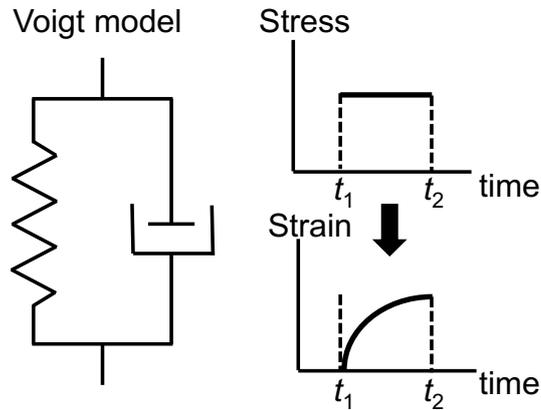


Fig.2-5 Strain curve of simple viscoelastic body (Voigt model) under constant stress.

(d) 動的粘弾性

静的な粘弾性は、一定の応力下におけるひずみの変化（クリープ試験）、あるいは一定ひずみにおける応力変化（応力緩和試験）から求められる力学物性である。それに対して、Fig.2-6 に示すように、物体に角周波数 ω [s⁻¹] の正弦的な応力（ひずみを正弦的に与える方法もある）を与えて検出されるひずみの応答から求められる粘弾性が動的粘弾性（dynamic viscoelasticity）である。多くの場合、角周波数 ω を変化させた場合の粘弾性挙動を解析する。物質の力学的特性（変形及び流動の程度）は「観測時間」に大きな影響を受ける。物理的に観測時間は $\sim 1/\omega$ ($1/\omega$ の程度) [s] と考えられるので、動的粘弾性測定は観測時間を変化させて、物体の変形および流動の度合いを測定する方法と解釈することができる。

Fig.2-6 に示すように、弾性体の場合、静的な場合と同様に（Fig.2-5 参照）応力とひずみに位相遅れがない（ $\delta = 0$ ）が、物体が粘性的な性質をもつと応力に対してひずみが位相 δ だけ遅れる。とくに、粘性体の場合には $\delta = \pi/2$ (90°) となる。この位相遅れ δ と応力とひずみの振幅から、動的な弾性率 G' と粘性率 η' が求められる。初等力学の知見で、弾性率 G' [Pa] を貯蔵弾性率（storage modulus）とよび、後述の損失弾性率と区別する。

動的粘弾性測定から求められるパラメーターは、この G' と動的粘性率 η' [Pa·s] の2つと考えるとよいが、物質の内部構造や状態に関する情報を得る場合、いくつかのパラメーターを定義して用いる。損失弾性率 (loss modulus) G'' [Pa] は、角周波数 ω と動的粘性率 η' とから

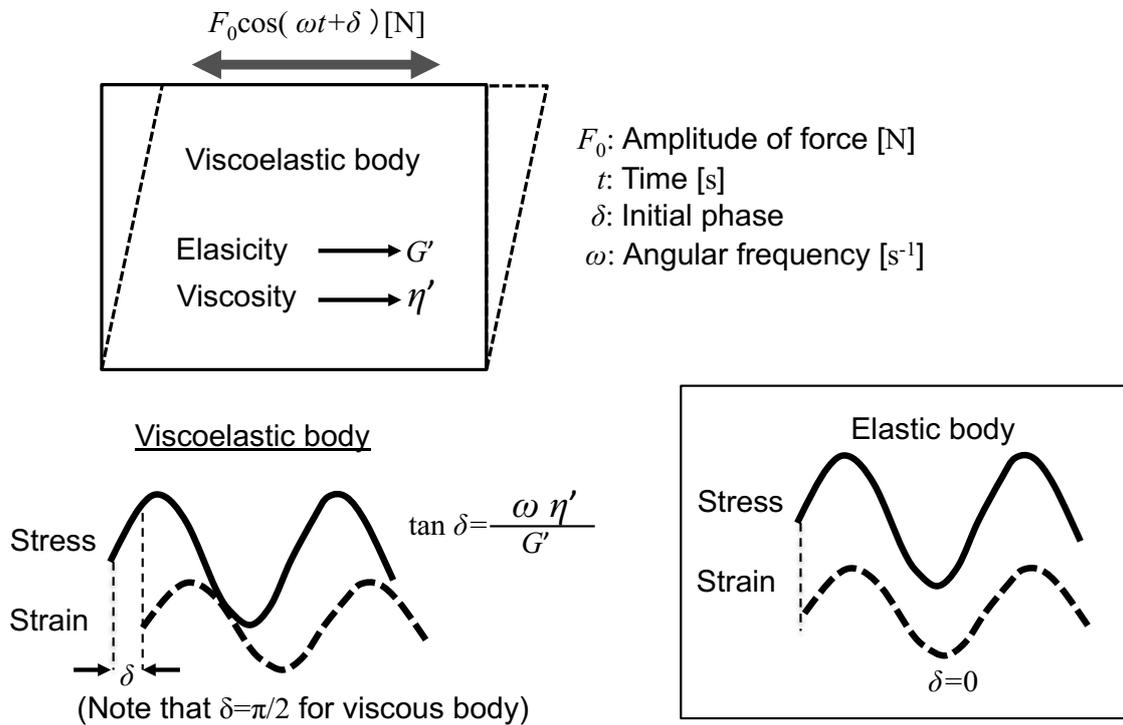


Fig.2-6 Dynamic viscoelastic measurement.

$$G'' = \omega \eta' \tag{5}$$

のように表される。“損失”弾性率という名称は、 G'' が粘性挙動を反映しており、粘性流体中の運動により力学的エネルギーが失われることからきている。動的粘弾性の挙動を解析する際、複素平面で考えたほうが便利なので、以下のように複素弾性率 (complex modulus) G^* [Pa]を定義する。

$$G^* = G' + iG'' \tag{6}$$

ここで i は虚数単位 (imaginary unit) である。粘性に関しては複素粘性率 (complex viscosity, これを動的粘性率という場合もある) η^* [Pa·s]を以下のように定義する。

$$\eta^* = G^*/(i\omega) \tag{7}$$

式(5)、(6)、(7)から、

$$\eta^* = \eta' - i \eta'' \quad (8)$$

となる。ここで、 η'' [Pa·s]は

$$\eta'' = G'' / \omega \quad (9)$$

で定義されるパラメーターであり、「複素粘性率の虚部」と呼ばれる。また、パラメーター δ と G' 、 G'' との間には以下の関係がある。

$$\tan \delta = G'' / G' \quad (10)$$

この $\tan \delta$ を損失正接 (loss tangent) という。式(10)から、弾性的性質が強い($G' > G''$)物体ほど $\tan \delta$ が小さい。

2.1.3 粘弾性測定装置および原理

粘弾性測定装置の研究は、1970年頃までにだいたい完成し、その後は汎用的なものが精密化されかつ取り扱いが便利になる以外には、特殊なタイプの装置が目的に応じて散発的に制作されている状況である。

線形領域の粘弾性関数を求めるには、試料に微小なずりひずみを加えて、発生する応力を測定すればよい。緩和時間が比較的長く、応力が比較的大きい場合、すなわち高分子の熔融体や濃厚溶液では、試料を保持する装置壁を適当に動かして二つの壁の隙間の試料を変形し、壁に作用する力を測定することによって応力を求めることができるため、実際にひずみと応力を測定することが可能である。この型の装置は、定常流での測定や非線形領域の粘弾性測定にも用いられ、一般的にレオメーターと呼ばれる。

物質が顕著な粘弾性を示しても、ひも状ミセルなど変形させると形状を保てず流動するので、通常回転型レオメーターを用いる。したがって、変形様式は剪断流動か、剪断変形に限られる。測定には、冶具として用いる共軸の円筒(a)クエット、円錐と円盤(b)コーンプレート、あるいは2枚の平行な円板(c)パラレルプレートが用いられる。冶具の間に試料を満たし、(a)では外筒、(b)、(c)では下側または上側の円板を回転させる事により変形を与え、試料に発生する応力をトルクとして検出する。

粘弾性関数を求めるには、回転角 W およびトルク M から剪断歪み g と剪断応力 s を算出すれば良い。

$$\sigma = \Omega / K_1 \quad (11)$$

$$\gamma = \Omega / K_2 \quad (12)$$

剪断弾性率 G は、

$$G = \sigma / \gamma \quad (13)$$

で求められる。試料に剪断流動を加えた場合は、 W を一定角速度、 g を剪断速度と読み替えれば、 G の代わりに剪断粘度が(13)式より得られる。それぞれの治具における装置定数 K_1, K_2 および特徴をTable 2-1にまとめる。

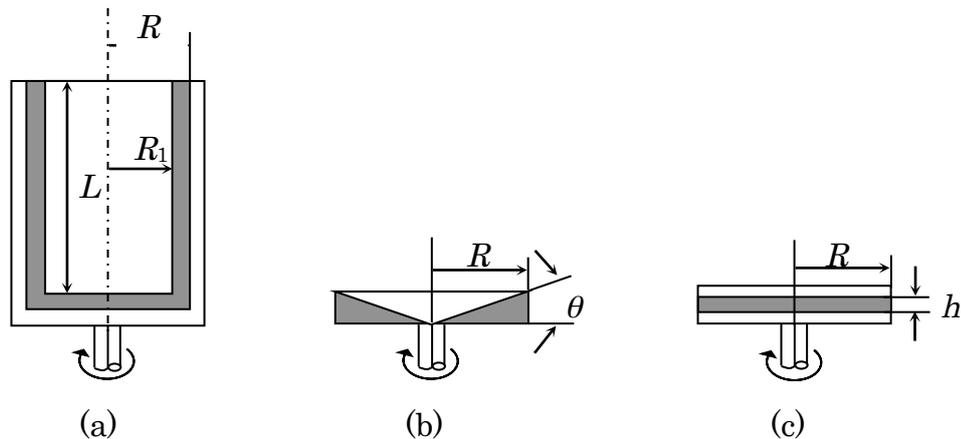


Fig.2-7 Schematic diagram of rheometers for viscoelastic liquids 【5】

Table 2-1 The form factor and the feature of rheometers for viscoelastic liquids【5,6】

レオメーター	(a)クエット ^{*1}	(b)コーンプレート	(c)パラレルプレート ^{*2}
K_1	$2pR_1^2L$	$2pR^3/3$	$pR^3/2$
K_2	$(R_2^2 - R_1^2)/2R_2^2$	q	h/R
特徴	応力検知力が大きい 低粘度試料に適する	剪断速度が均一 中粘度試料に適する 少量で測定可能	試料を充填しやすい 高粘度試料に適する 硬化過程などに有効

*1 円筒壁上($r=R_1$)での応力とひずみ

*2 円板縁($r=R$)での応力とひずみ

2.2 参考文献

- 【1】熊谷 仁, 熊谷 日登美, 日本食品工学会誌, 10, 3, 137-148(2009)
- 【2】川端 晶子, “食品物性学-レオロジーとテクスチャー”, 建帛社 (1989)
- 【3】熊谷 仁, 熊谷 日登美, “食品物性 “, 4 章 “食品学 I” 加藤 保子, 中山勉 編集, 南江堂 (2007)
- 【4】H. Kumagai, H. Kumagai, T. Hagiwara; “Physical Properties of Foods and Effect of Water on Them I Physical Properties and Water in Food Engineering” (in Japanese), Japan J. Food Eng., **9**, 79-89(2008).
- 【5】日本化学会, 第 5 版 実験科学講座 26-高分子化学-, 丸善 (株) , p365(2005)
- 【6】(社)日本化学会, 第 3 版 現代界面コロイド化学の基礎 原理・応用・測定ソリューション, 丸善 (株) , p252-254(2009)

第3章 アニオン性-非イオン混合界面活性剤系におけるひも状ミセル水溶液のレオロジー特性に対する香料の可溶化効果

3.1 緒言

界面活性剤の水溶液中で、ミセルは、疎水性の界面活性剤で調整することにより、一次元的に成長して、ひも状ミセルと呼ばれる、長く柔軟性ある分子集合体が形成されることがよく知られている。ひも状ミセルの絡み合いによって、その溶液は、高い粘弾性特性を示す。高分子と異なり、ひも状ミセルは、剪断力によって切断されても再形成される。それゆえ、ひも状ミセルは、流体輸送の抵抗軽減剤として利用することができる。

ひも状ミセルの形成は、イオン性界面活性剤に電解質を添加した系【1-4】や、親水性界面活性剤と疎水性界面活性剤、またはアニオン性界面活性剤とカチオン性界面活性剤をそれぞれ組み合わせた系【5-9】で報告されている。最近では、いくつかのアニオン性界面活性剤と非イオン界面活性剤の系に補助界面活性剤として非イオン界面活性剤を添加することでひも状ミセルが形成されることが報告された【10-17】。そのような界面活性剤混合系は良好な洗浄性や優れた気泡性を示す。特に気泡性は、増粘のより泡沫の排液を阻害するため、ひも状ミセル形成と関連がある。それゆえ、界面活性剤混合系のひも状ミセルを操作することは、家庭用やパーソナルケア製品の処方設計する上で大変重要である。

親水性界面活性剤系のミセル溶液の粘度は、親油性界面活性剤を添加することによって徐々に増加し、ある一定の混合組成より上では、ひも状ミセル形成により、急な粘度増加となる。さらに親油性の組成が増加するとともに、粘度は最大に達して、相分離する組成ではミセルの枝分かれ構造によって粘度は減少する【18】。そのような、ひも状ミセル溶液の粘性挙動は、微量な油の可溶化によって大いに影響を受ける。Rodrigues らは【19】、親水性—親油性界面活性剤の混合組成に対する粘度曲線は、可溶化された油の分子構造に影響を受けて変化することを報告した。線形のアルカンの場合、最大粘度が得られる混合組成であるが、粘度の最大値は減少した。一方で、芳香族炭化水素の可溶化では、粘度の最大値はほとんど変わらないが、粘度の最大値が得られる界面活性剤の混合分率が変わる。上記の粘性挙動の違いは、ミセルの可溶化位置の違いに依存する。ほとんどの家庭用やパーソナルケア製品は、一般的に水に不溶でミセル中に可溶化される香料を含んでいる。それゆえ、本論文では、ひも状ミセル

溶液の粘性挙動における、異なる化学構造を持つ様々な香料分子の添加の影響を研究した。

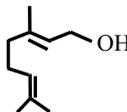
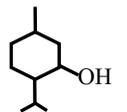
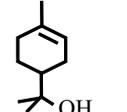
3.2 実験

3.2.1 試料

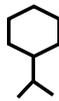
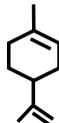
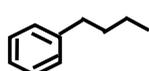
均質なトリオキシエチレンドデシルエーテル ($C_{12}EO_3$) は、日光ケミカル (日本) から購入した。ドデシル硫酸ナトリウム (SDS 99%) は、Sigma-Aldrich (USA) から購入した。 α -ターピネオール (>95%)、*p*-シメン (>95%)、9-デセン-1-オール (>95%)、1-デカノール (>97%)、ヘキサヒドロクメン (>99%) および、ブチルベンゼン (>99%) は、東京化成工業 (日本) から、*l*-メントール (>98%)、ゲラニオール (99%)、*d*-リモネン (>95%) および、デカン (99%) は関東化学 (日本) のものを使用した。すべての試料は、再精製することなく使用した。サンプル作製には、イオン交換水を使用した。

Table 3-1

Chemical Structures and Molecular Weights of Perfume Compounds and Oils.

Chemical structure	Perfume compounds / Oils	Molecular weight [g/mol]
(a) High polarity perfumes and oils		
	1-decanol	158.3
	9-decen-1-ol	156.3
	geraniol	154.3
	<i>l</i> -menthol	156.3
	α -terpineol	154.3

(b) Low polarity perfumes and oils

	decane	142.3
	hexahydrocumene	126.2
	<i>d</i> -limonene	136.2
	<i>p</i> -cymene	134.2
	butylbenzene	134.2

3.2.2 サンプル調製

水の濃度は、90wt%（界面活性剤総量は、10wt%）に固定した。香料（油）はそれぞれ界面活性剤水溶液に0.5wt%添加した。ネジロ試験管に、所定量の成分をいれて密封し、均質化した後、測定までに少なくとも24時間、25°C恒温水槽に静置した。

3.2.3 レオロジー測定

レオロジー測定は、角度1°のコーンプレートジオメトリーを用いて、レオメーターAR-G2（TAインスツルメント、USA）で行った。サンプルの粘度によって、直径60mmと40mmの2種のジオメトリーをそれぞれ使用した。プレート温度は、ペルチェ装置で25°Cに調整した。

3.3 結果

3.3.1 香料可溶化の粘性挙動への影響

SDS は親水性の界面活性剤で、水中で球状ミセルを形成し、溶液粘度はそれ程高くはない。Acharya ら【14】は、SDS 水溶液に疎水性の非イオン界面活性剤である C₁₂EO₃ を混合することで粘度が増加することを報告した。水/SDS/C₁₂EO₃ 系の溶液粘度は、C₁₂EO₃ の比率が小さい時は、徐々に増加するが、

ある比率以上ではひも状ミセルの絡み合いのため急激に増加する。しかしながら溶液粘度は、疎水性界面活性剤の組成比率がさらに増加すると、相分離する組成に達する前に、枝分かれ構造のミセル形成によって減少する。

本研究では、界面活性剤濃度を一定の 10wt%にした前述の水/SDS/C₁₂EO₃系に、0.5wt%の香料や油を可溶化した。香料や油は SDS-C₁₂EO₃ のミセルに完全に可溶化した。25°Cで異なる界面活性剤混合比率にて、系に香料や油を添加した時の、静的粘弾性測定を行った。Fig.3-1(a)は、ゲラニオールを添加した系の結果である。粘度は、低い剪断速度側ではほとんど一定であるが、 $X=0.5$ 以上では、ある剪断速度以上で粘度は減少した。ここで X は、SDS と C₁₂EO₃ の総界面活性剤中の C₁₂EO₃ のモル分率を示す。シアニングのような挙動は、特徴的にひも状ミセル溶液で観察される。粘度低下が起こる剪断速度は、 $X=0.50$ から 0.60 まで低い剪断速度側へシフトし、 $X=0.62$ 以上では高い剪断速度側へシフトした。同様な挙動は、*d*-リモネン系(Fig.3-1(b))や他の香料や油を添加した系、また油無添加の系でも観察される【14】。

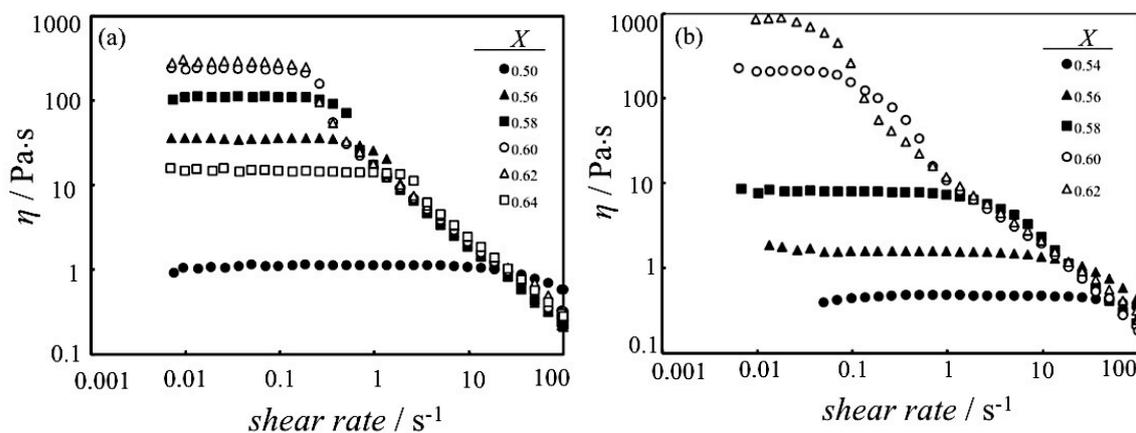


Fig.3-1 Plot of viscosity for micellar solutions of the (a) water/SDS/C₁₂EO₃/geraniol and (b) water/SDS/C₁₂EO₃/*d*-limonene systems at 25°C against shear rate at various mole fraction of C₁₂EO₃ in total surfactants (X) is shown.

Fig.3-2に、高極性の香料および油 (Table 3-1(a) 参照) 系のゼロ剪断粘度(η_0)と X の関係を示す。油無添加の系は、C₁₂EO₃の比率の増加に伴って粘度も上がり、1000Pa·sあたりで粘度が最大に達したあとは、急激に粘度は下がる。粘度が最大となるまでの粘度の増加は、一次元的なミセルの成長によるものであり、粘度は最大となる組成付近では、ひも状ミセルが形成される。最大粘度を示した後、 X が大きい領域での急激な粘度低下は、ひも状ミセルの融合による分岐構造体へ

の移行によると考えられる。ひも状ミセルの輪郭に沿ってミセルの融合部分の運動性が増すため、溶液の粘度が低下すると考えられる【18】。最大ゼロ剪断粘度は、1-デカノール \approx 9-デセン-1-オール $<$ ゲラニオール \approx *l*-メントール $<$ α -ターピネオールの順に X が小さいほうにシフトした。これは、高極性油が界面活性剤のパリセード層に可溶化されて、ミセルの曲率が小さくなったことを示している。すなわち、界面活性剤のパリセード層へ可溶化傾向が高い油は、ミセルの曲率を正ではないほうへ変える。結果として粘度曲線は、 X が小さいほうへシフトする。すべての高極性油は、一価のアルコールであるが、界面活性剤のパリセード層への可溶化傾向は、疎水部の構造に依存する。兼井ら【20】もまた、非イオン界面活性剤を用いた液晶において、似たような発見を報告した。彼らは、分岐の疎水鎖をもつゲラニオールと比較して直鎖アルコールである、シス-3-ヘキセノールは、より高い可溶化傾向であることを見つけた。たとえ高極性の香料や油分子がヒドロキシ基を含むとしても、ミセルの疎水部のコアに可溶化されやすくなる。

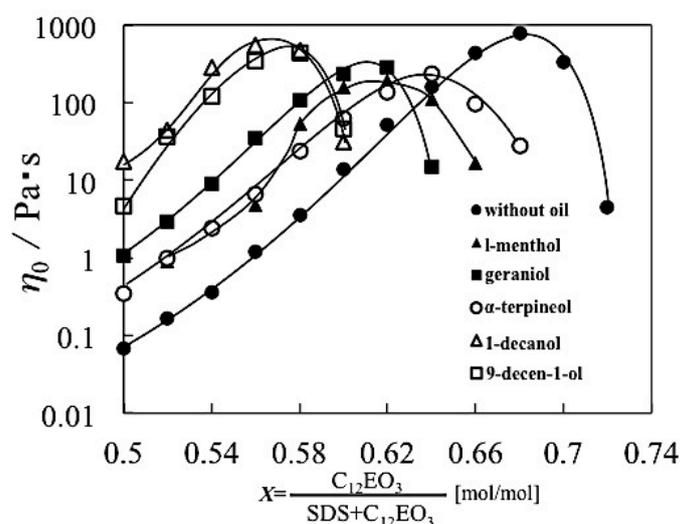


Fig.3-2 Effect of high-polarity oils on the zero-shear viscosity η_0 as a function of X in the water/SDS/ $C_{12}EO_3$ /high-polarity perfume (oil) systems at 25°C. Data for without oil (filled circles), *l*-menthol (filled triangles), geraniol (filled squares), α -terpineol (open circles), 1-decanol (open triangles) and 9-decen-1-ol (open squares) are indicated.

Fig.3-3に、低極性油系 (Table 3-1 (b) 参照) の粘度曲線を示す。すべての系で、 X の増加に伴って粘度は増加したが、最大値をとることなく曲線は途切れた。文献【19】から推測されるように、デカン、ミセルのコア部へ可溶化されるため、棒状-球状ミセル転移が起こり、広範囲の X において粘度が減少した【21-24】。しかし、他の低極性油系の粘性挙動は、高極性油系と似ており、かなり特殊である。たとえば、 d -リモネン系の粘度は、 $X=0.58$ までは徐々に増加するが、 $X=0.58$ より上では急激に増加した。 d -リモネン系の粘度最大値は、低極性にかかわらず、油無添加系と同等のおよそ $1000\text{Pa}\cdot\text{s}$ である。同様な挙動はヘキサヒドロクメン、 p -サイメン、ブチルベンゼン系でもみられ、急激な粘度増加であるが、ブチルベンゼン、 p -サイメン、 d -リモネン、そしてヘキサヒドロクメンの順に、 X が小さい領域で起こる。このことは、界面活性剤のパリセード層への可溶化傾向が、ブチルベンゼンが一番大きく、ヘキサヒドロクメンが一番小さいことを示している。

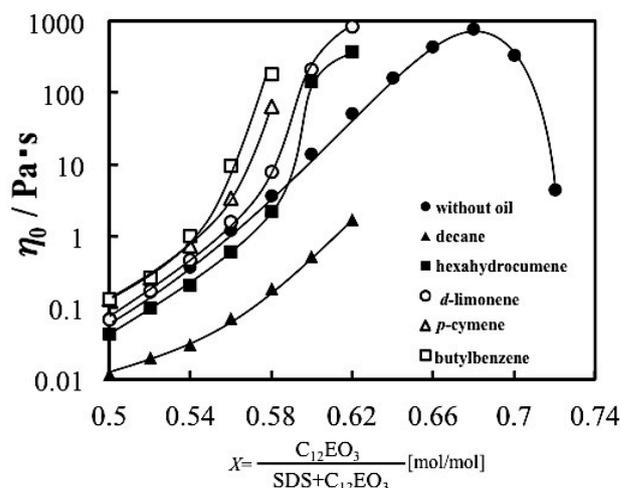


Fig.3-3 Effect of low-polarity oils on the zero-shear viscosity η_0 as a function of X in the water/SDS/ $C_{12}EO_3$ /low-polarity perfume (oil) systems at 25°C . Data for without oil (filled circles), decane (filled triangles), hexahydrocumene (filled squares), d -limonene (open circles), p -cymene (open triangles) and butylbenzene (open squares) are indicated.

3.3.2 水/SDS/ $C_{12}EO_3$ /香料(油)系の動的粘弾性

粘度が最大となった付近の粘弾性サンプルに関して、動的粘弾性測定を行った。Fig.3-4に水/SDS/ $C_{12}EO_3$ /ゲラニオール系の動的粘弾性測定結果を示す。

横軸は周波数 ω 、縦軸は物質の固体的性質を示す貯蔵弾性率 G' および物質の液体的性質を示す損失弾性率 G'' である。 $X=0.60, 0.62, 0.64$ では、低周波数側では損失弾性率 G'' の方が貯蔵弾性率 G' より大きく液体的な性質を示し、高周波数側では G' の方が G'' よりも大きくなり固体的な性質を示した。これは、典型的なひも状ミセルの粘弾性挙動である。Maxwellタイプのミセル溶液の粘弾性特性は、ひも状ミセルの絡み合いによる一時的なネットワーク形成と関係がある。単一の緩和時間 τ_R を持つMaxwellモデルの粘弾性流体の G' と G'' は、 ω の関数である次の式(1)(2)に従う。

$$G' = \frac{\omega^2 \tau_R^2}{1 + \omega^2 \tau_R^2} G_0 \quad (1)$$

$$G'' = \frac{\omega \tau_R}{1 + \omega^2 \tau_R^2} G_0 \quad (2)$$

剪断弾性率 G_0 は、 G' が高周波数側で一定値をとったときの値である。また、 τ_R は、次式で表される。

$$\tau_R = 1/\omega_c \quad (3)$$

τ_R は、 G' と G'' が交差する振動数 ω_c (Fig.3-4と5の矢印) を用いて次式で表される。低周波数側では G' 、 G'' ともにMaxwellモデルに従い、高周波数側でのMaxwellモデルからの逸脱は、一般的にRouseモデルのような早い緩和モデルに変化したためと考えられる【25】。 $X=0.60$ と 0.62 の系は、 $X=0.64$ の系と比較して、 ω_c がより低周波数側に現れる。このことは、ミセルの成長に起因するサンプルの粘弾性特性の増加を示している。

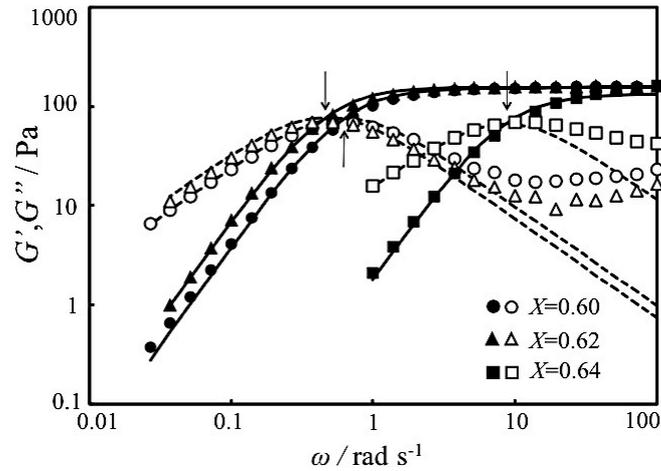


Fig.3-4 Variation of storage modulus, G' (filled symbols), loss modulus, G'' (open symbols) as a function of oscillatory shear frequency (ω) in the water/SDS/ $C_{12}EO_3$ /geraniol system at 25°C. Circles, triangles and squares indicate $X=0.60$, 0.62 and 0.64, respectively. Lines show the Maxwell equations.

Fig.3-5 に、水/SDS/ $C_{12}EO_3$ /*d*-リモネン系の、 ω に対する G' と G'' の代表的な値を示す。粘弾性挙動は、ゲラニオール系と似ている。すなわち、低周波数側では G'' の方が G' より大きく液体的な性質を示し、高周波数側では G' の方が G'' よりも大きく、固体的な性質を示した。また、 $X=0.60$ と 0.62 の系は、Maxwell モデルに従っており、ひも状ミセルの形成が示唆される

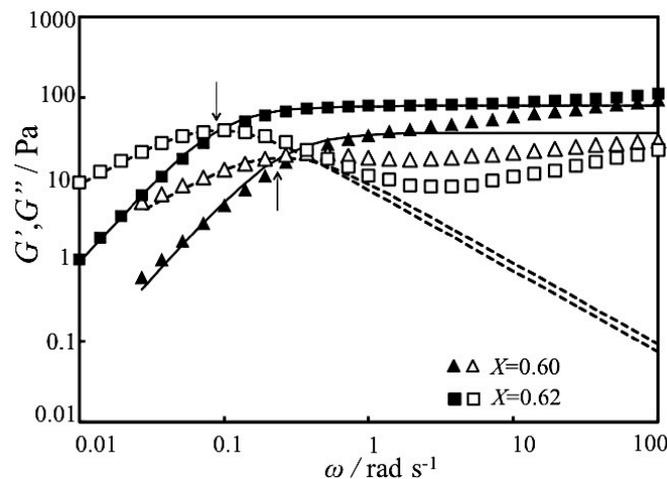


Fig.3-5 Variation of storage modulus, G' (filled symbols), loss modulus, G'' (open symbols) as a function of oscillatory shear frequency (ω) in the

water/SDS/C₁₂EO₃/*d*-limonene system at 25°C. Triangles and squares indicate $X=0.60$ and 0.62, respectively. Lines show the Maxwell equations.

複素粘性率は、次式で表される。

$$|\eta^*| = \frac{(G'^2 + G''^2)^{1/2}}{\omega} \quad (4)$$

剪断粘度(η)と複素粘性率($|\eta^*|$)を比較した結果を Fig.3-6 に示す。多くの高分子溶液は Cox-Merz 則に従い、 $|\eta^*|$ は η と一致する【26】。しかしながら、Fig.3-6 において、 η の値は、高い剪断速度側で常に $|\eta^*|$ より小さく、ひも状ミセル溶液の粘弾性挙動は高分子溶液の挙動とは異なることが示唆される。本研究においてこのことは、定常流測定の高い剪断速度下で、shear-induced band 構造により起こったと考えられる。

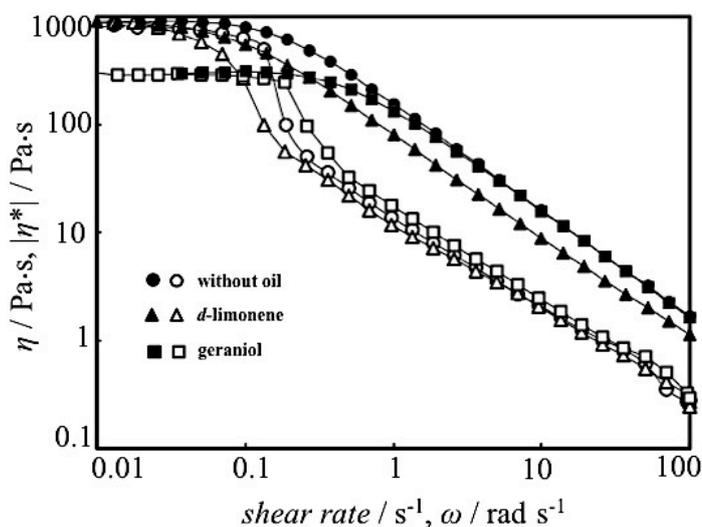


Fig.3-6 Shear rate dependence of the steady state viscosity, η (open symbols) and the absolute value of the complex viscosity, $|\eta^*|$ (filled symbols) of the water/SDS/C₁₂EO₃ system at $X=0.68$ (circles) and the water/SDS/C₁₂EO₃/oil systems at $X=0.62$. Triangles are *d*-limonene and squares are geraniol.

3.4 考察

3.4.1 ひも状ミセルゲルのネットワーク構造

剪断弾性率 G_0 および緩和時間 τ_R は Maxwell モデルのパラメーターである。 X に対する G_0 の値を Fig.3-7 と 8 にプロットした。

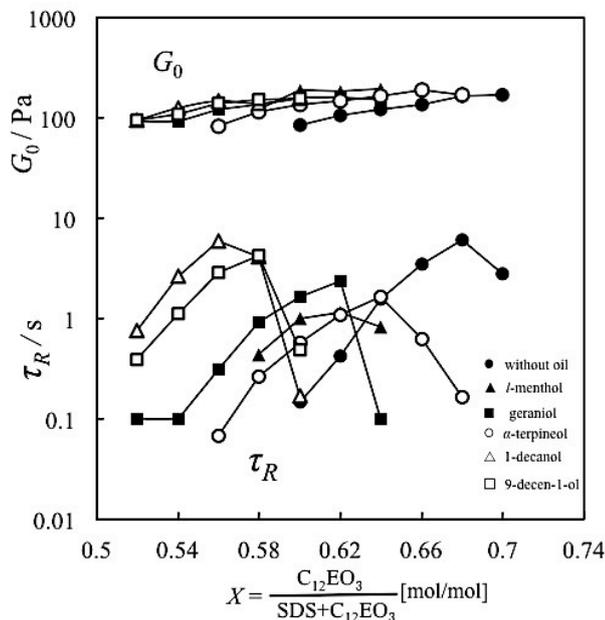


Fig.3-7 Variation of plateau modulus (G_0) and relaxation time (τ_R) as a function of X for the water/SDS/ $C_{12}EO_3$ system (filled circles) and the water/SDS/ $C_{12}EO_3$ /high-polarity perfume (oil) systems, filled triangles are *l*-menthol, filled squares are geraniol, open circles are α -terpineol, open triangles are 1-decanol and open squares are 9-decen-1-ol.

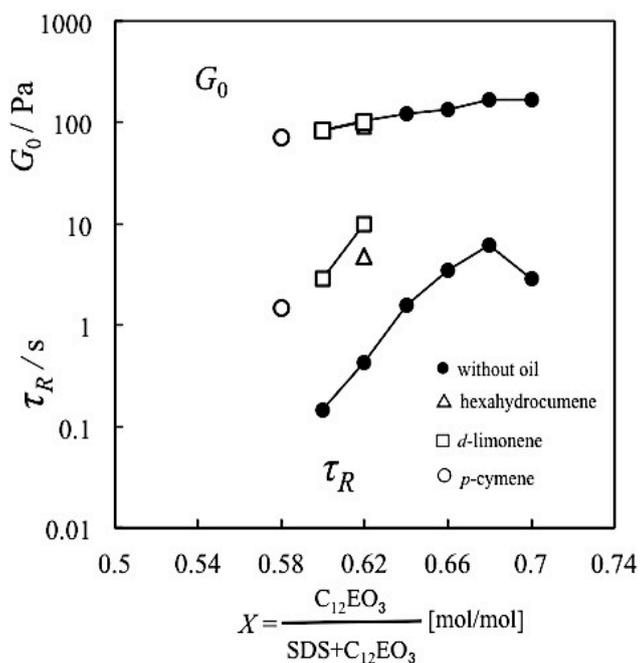


Fig.3-8 Variation of plateau modulus (G_0) and relaxation time (τ_R) as a function of X for

the water/SDS/C₁₂EO₃ system (filled circles) and the water/SDS/C₁₂EO₃/low-polarity perfume (oil) systems, open triangles are hexahydrocumene, open squares are *d*-limonene and open circles are *p*-cymene.

G_0 は、次式のとおり、流体力学的な相関性がある長さ ξ （一般的にミセルネットワークのメッシュサイズと同じ）と関連がある【28】。

$$G_0 \approx k_B T \xi^{-3} \quad (5)$$

X の増加に伴う G_0 の連続的な増加は、ひも状ミセルのネットワークの密度の増加と一致する。メッシュサイズ、 ξ は、式（5）より概算される。

X に対する τ_R の値をFig.3-7と8にプロットした。緩和時間 τ_R は、レプテーションによる緩和時間 τ_{rep} とひも状ミセルの切断-結合過程の時間 τ_B を用いて、 $\tau_B \ll \tau_{rep}$ の場合に以下の式（6）で表される【28】。

$$\tau_R \sim (\tau_B \tau_{rep})^{1/2} \quad (6)$$

マックスウェル的ふるまいは一般的に、 τ_B が τ_{rep} より短い時に観察される。また、 τ_{rep} はミセルの長さ L と界面活性剤の体積分率 ϕ と以下のような関係がある【29】。

$$\tau_{rep} \sim \bar{L}^3 \phi^{3/2} \quad (7)$$

\bar{L} はミセルの長さ、 ϕ は界面活性剤の体積分率である。よって式（6）と（7）において ϕ を一定とすると、 τ_R は、 \bar{L} が伸長することで増大する。Fig.3-7より、すべての系において τ_R は、はじめに X の増加に伴うミセルの一次元的な成長から増加して、その後、最大値をとった後減少する。 τ_R 曲線のピークは、香料およびオイルの可溶化によって X が小さいほうへシフトする。シフトする順列は、シフトが大きい順に、1-デカノール \approx 9-デセン-1-オール $<$ ゲラニオール \approx l-メントール $<$ α -ターピネオールとなる。これは、高極性油の可溶化による粘度曲線のピークシフトの順列と同じである。

Fig.3-7中のひとつの系、例えばゲラニオール系の系に着目すると、 G_0 は、 τ_R が増加して最大となった後、 X の増加に伴い減少するにもかかわらず、増加し続ける。 G_0 の増加は、ミセルネットワークのメッシュサイズが X の増加に伴い、小さくなっていることを示唆する(式(5)参照)。これは、最大粘度が得られる組成($X=0.62$)以上であっても、ネットワークの型は異なるが、ネットワーク形成が継続されていることを意味する。一方で、 τ_R の最大値は、 \bar{L} の平均の最大値と関係がある。式(6)より τ_R は、 $\tau_B \ll \tau_{rep}$ の場合において $\tau_{rep}^{1/2}$ に比例し、 τ_{rep} は、両親媒物質の体積分率がほぼ一定である場合、 \bar{L}^3 に比例する(式(7)参照)。それゆえ、 τ_R の増加は、 \bar{L} の増加に起因する。一方で、 τ_R 減少の状態に関しては、ディスク状ミセルの形成や分岐したミセルの形成によるものかもしれない。ディスク状のミセル形成は、文献【14】で示すように、 X の増加に伴い、ラメラ液晶形成の可能性があることから、推察される。分岐したミセルの形成に関してもまた、いくつかの系【30】においてCryo-TEMにより観察されているため可能性があると考ええる。ディスク状および分岐したミセル形成は、混合した両親媒物質による自発的曲率の減少の結果である。また、分岐ミセルの分岐ポイントは、ミセルのエンドキャップが他の棒状ミセルのシリンダー一部と融合することによって形成される。より多くの親油性界面活性剤の添加によって、エンドキャップは、過剰な自由エネルギーを持つことから、エンドキャップの数を減らしてエネルギーを最小限に抑えようとする。このエンドキャップエネルギーの増加は、ミセルが分岐する駆動力となる。また、界面活性剤分子は化学的な結合をしていないため、たとえば、融合した場所が、もう一方のひも状ミセルのシリンダー一部に沿ってスリップすることから起こる、さらなる緩和モードのために、 τ_R は小さくなったと考えられる【31】。本系の τ_R の減少は、 X が大きくなると親油性の補助界面活性剤量は増量するため、すなわち、ミセル表面の曲率は小さくなるため、ミセルの長さが短くなったり、壊れたりすることに代わって、ミセルの棒状-球状転移やミセルの分岐が起こっていると考えられるほうが合理的である。重要な知見は、界面活性剤の混合分率に対するネットワーク構造の変化が、油無添加系でも観察されているのと同じようにすべての高極性香料および油添加系で起こったことである。このことは、香料や油の可溶化により、界面活性剤層の曲率が変わることを示している。言い換えれば、ひも状ミセルのネットワークを保ちつつ、香料や油の分子構造によってひも状ミセル溶液の粘性を細かく操作することができることが示唆される。Table 3-2に、

Fig.3-2と7からそれぞれ得られた高極性の香料および油系の最大ゼロ剪断粘度 η_0^{\max} と最大緩和時間 τ_R^{\max} を示す。これは、前述のとおり、最大粘度が最大緩和時間に依存することを示している。

Table 3-2 Maximum zero-shear viscosity, η_0^{\max} and maximum relaxation time, τ_R^{\max} for high-polarity perfumes and oils.

Perfumes and oils	X	$\eta_0^{\max} / \text{Pa}\cdot\text{s}$	τ_R^{\max} / s
without oil	0.68	774	6.1
<i>l</i> -menthol	0.62	193	1.2
geraniol	0.62	283	2.3
α -terpineol	0.64	236	1.6
1-decanol	0.56	547	6.0
9-decen-1-ol	0.58	440	4.2

一方、Fig.3-8の低極性油系では、高極性の香料やオイル系と比較して、高粘性のサンプルが狭い組成範囲で形成されたため、動的粘弾性測定の結果からマックスウェルモデルにフィットして得られた G_0 と τ_R は、わずかなサンプルであった。*d*-リモネン系の G_0 と τ_R は2点しかデータは得られていないが、高極性油系で観察された傾向と同様であると考えられる。すなわち、ミセルが長くなり、メッシュサイズは小さくなる。

3.4.2 ひも状ミセルの香料の可溶化挙動

Fig.3-2に示すように、高極性の香料および油の可溶化により、最大ゼロ剪断粘度は、 X が小さいほうへ、またはより親水性の組成側へシフトした。高極性の香料や油の分子は水酸基を持ち、それゆえ、パリセード層に可溶化される傾向があり、ミセル中で疎水性の補助界面活性剤のようにふるまう。

臨界充填パラメーターは、界面活性剤の自己集合構造を理解するための有用な手段である。単に界面活性剤分子のパラメーター用いた本来の臨界充填パラメーターに代わり、私たちは、次式にて示す、界面活性剤および可溶化される

香料（または油）の分子パラメーターを用いた有効な臨界充填パラメーターを用いる【32】。

$$P = \frac{v_s + bv_o}{(a_s + ba_o)l_s} \quad (8)$$

v_o はパリセード層中の油の体積、 a_o は油の分子占有面積、 b は界面における界面活性剤分子に対する油分子の数、 a_s は界面活性剤の分子占有面積、そして、 l_s は界面活性剤の疎水部の長さで、 v_s は疎水部の体積である。香料または油の可溶化によって、式（8）の bv_o と ba_o はどちらも増加する。しかしながら、小さな両親媒性の体積値より占有面積値の寄与がより小さいため、親水性の組成側へ粘度の最大値がシフトすることから、 P 値は大きくなると考えられる。

式（8）は、高極性香料および油系の粘性挙動における種々の影響を理解するのに有用である。最大粘度のシフトに関して、分岐や環状構造の分子は、影響が少ないのに対して、直鎖の分子（1-デカノールと9-デセン-1-オール）は、最も広範囲の影響を示した。これは、香料系の P 値のより小さな変化から、直鎖の分子より界面領域への香料分子の可溶化が少ないことを示唆している。界面活性剤の炭化水素鎖の流動性は、深いコア部に比べ界面領域近くで低いため【33】、バルキーな分子は、界面領域から排除される傾向にある。それゆえ、ゲラニオールや l -メントールは、 α -ターピネオールより浸透しやすい。

粘弾性挙動において可溶化する分子構造の影響は、低極性香料および油系がより顕著にあらわれている。直鎖状のアルカンは、ミセルのコア部に可溶化されることが知られており、そのようなアルカンの少量の可溶化によって、ひも状ミセル溶液の粘度を広範囲に減少させる【19】。本系(Fig.3-3)では、デカン可溶化系は、 $X=0.62$ 以上で相転移のため粘度曲線が最大値を示す前に途絶えるが、油無添加系と比較して広範囲に粘度を減少させた。しかしながら、分子の極性が低い場合でも、環状の分子構造を持つブチルベンゼンや他の香料は、そのような粘度の減少は起こらず、パリセード層への高い可溶化傾向をした。

転相温度【34】の実験から得られる直鎖状ではないアルカン類の、等価アルカンカーボン番号（EACN）は、油の浸透度のスケールである。 d -リモネンと p -

サイメンの EACN 値は、それぞれ 2.0 と -0.4 であると報告されている【34】。デカンのアルカンカーボン番号 (ACN) 10 とあわせて考察すると、EACN 値と CAN 値は、今回の結果によく一致する。すなわち、*d*-リモネンと *p*-サイメンはパリセード層によく可溶化されるが、デカンには可溶化されにくい。式 (9) に屈折率と比誘電率の関係を示す。

$$\bar{\varepsilon} = n^2 \quad (\mu \approx 1) \quad (9)$$

$\bar{\varepsilon}$ は比電誘率、 n は屈折率、 μ は比透磁率である。水などの均質で等方的な媒質の μ は光学波長域において 1 に近い。その際、式 (9) より比電誘率は、屈折率の 2 乗に等しくなる。Table 3-3 は、香料およびオイルの可溶化により粘度曲線が X の小さい方へシフトした順に、屈折率を示した表である。水酸基を持つ高極性グループでは、一部変則的ではあるが屈折率が小さい順となった。パリセード層への可溶化傾向は、極性の大きさより分子構造の寄与のほうが大きいと示唆された。一方で水酸基を持たない低極性グループでは、逆に屈折率が大きい順であった。極性基はもたないが、式 (9) より誘電率が高い順、つまり極性が高い順にパリセード層に可溶化傾向であった。

Table 3-3 Refractive index for the perfumes and oils of lower X -shift order.

High polarity	1-decanol	9-decen-1-ol	geraniol	<i>l</i> -menthol	α -terpineol
n_D^{20}	1.437	1.447	1.474	1.460	1.515
Low polarity	butylbenzene	<i>p</i> -cymene	<i>d</i> -limonene	hexahydrocumene	decane
n_D^{20}	1.492	1.490	1.473	1.441	1.411

本研究の以上の結果から、少量の香料の添加によるひも状ミセル溶液の粘弾性挙動において、ミセルの油の可溶化位置を決定するために、分子構造が重要であることが示唆される。

3.5 結論

本研究では、ひも状ミセル形成によりマックスウェルタイプの粘弾性挙動を示し、また界面活性剤の混合比率に対して最大粘度を示す、水/SDS/C₁₂EO₃系の粘弾性挙動における少量の香料および油の可溶化の影響を調べた。界面活性剤の混合組成に対する粘度曲線は、臨界充填パラメーターや等価アルカンカーボン番号 (EACN) から考察すると香料や油の可溶化位置の違いに依存してシフトする。高極性の香料や油 (9-デセン-1-オール、1-デカノール、*l*-メントール、ゲラニオール、 α -ターピネオール) の添加によって、これらの油の可溶化挙動は、高い極性基を持つことから、界面活性剤のパリセード層へ高い浸透性がある。興味深い知見は、パリセード層への可溶化は、分岐や環状の分子構造によって妨げられ、それにより、ある一定の組成で、高い粘性のひも状ミセル溶液に急激な粘性変化を引き起こす。低極性の香料や油の可溶化挙動の違いは、より多様に現れた。直鎖のアルカンは、非浸透の挙動を示し、粘性ピークの組成を変えることなく、大きな粘性低下を起こした。一方で、環状の分子構造の香料や油は、高い浸透性の挙動を示した。また、高い浸透性の分子の粘度曲線は、二重結合によっても異なった。この研究を通して、少量の香料の可溶化は、高粘性のひも状ミセルに大きな影響を及ぼし、香料の分子構造の影響を受けやすいことがわかった。そして、ひも状ミセルや種々の香料を含むパーソナルケアや化粧品製品の処方において重要な見識を得た。

3.6 参考文献

- [1] Rehage H, Hoffmann H (1988) *J Phys Chem* 92:4712
- [2] Candau SJ, Hirsch E, Zana R, Adam M (1988) *J Colloid Interface Sci* 122:430
- [3] Shikata T, Hirata H, Kotaka T (1988) *Langmuir* 4:354
- [4] Raghavan SR, Kaler EW (2001) *Langmuir* 17:300
- [5] Bergstrom M, Pedersen JS (1999) *Langmuir* 15:2250
- [6] Raghavan SR, Fritz G, Kaler EW (2002) *Langmuir* 18:3797
- [7] Schubert BA, Kaler EW, Wagner NJ (2003) *Langmuir* 19:4079
- [8] Shrestha RG, Shrestha LK, Aramaki K (2007) *J Colloid Interface Sci* 311:276-284
- [9] Varade D, Rodriguez C, Delgado JG, Aramaki K (2007) *Colloid Polym Sci* 285:1741-1747
- [10] Rodriguez C, Acharya DP, Hattori K, Sakai T, Kunieda H (2003) *Langmuir* 19:8692-8696
- [11] Acharya DP, Kunieda H (2003) *J Phys Chem B* 107:10168-10175
- [12] Acharya DP, Hossain MK, Feng J, Sakai T, Kunieda H (2004) *Phys Chem Chem Phys* 6:1627-1631
- [13] Naito N, Acharya DP, Tanimura J, Kunieda H (2004) *J Oleo Sci* 53:599
- [14] Acharya DP, Sato T, Kaneko M, Singh Y, Kunieda H (2006) *J Phys Chem B* 110:754-760
- [15] Acharya DP, Varade D, Aramaki K (2007) *J Colloid Interface Sci* 315:330
- [16] Varade D, Ushiyama K, Shrestha LK, Aramaki K (2007) *J Colloid Interface Sci* 312:489-497
- [17] Sharma SC, Rodriguez C, Shrestha LK, Aramaki K (2007) *J Colloid Interface Sci* 314:223-229
- [18] May S, Bohbot Y, Ben-Shaul A (1997) *J Phys Chem B* 101:8648-8657
- [19] Rodriguez C, Aramaki K, Tanaka Y, Lopez-Quintela MA, Ishitobi M, Kunieda H (2005) *J Colloid Interface Sci* 291:560
- [20] Kanei N, Tamura Y, Kunieda H (1999) *J Colloid Interface Sci* 218:13-22
- [21] Aramaki K, Kunieda H (1999) *Colloid Polym Sci* 277:34-40
- [22] Hoffman H, Ulbricht W (1989) *J Colloid Interface Sci* 129:388-405
- [23] Ekwall P, Mandell L, Fontell K (1969) *Mol Cryst Liq Cryst* 8:157-213
- [24] Svensson B, Olsson U, Alexandridis P (2000) *Langmuir* 16:6839-6846
- [25] Granek R, Cates ME (1992) *J Chem Phys* 96:4758

- [26] Cox WP, Merz EH (1958) *J Polym Sci* 28:619
- [27] Lerouge S, Decruppe JP (2000) *Langmuir* 16:6464-6474
- [28] Cates ME, Candau SJ (1990) *J Phys Condensed Matter* 2:6869
- [29] Doi M, Edwards SF (1986) *The Theory of Polymer Dynamics*, Claredon Press, Oxford
- [30] Oda R, Bourdieu L, Schmutz M (1997) *J Phys Chem B* 101:5913
- [31] Magid LJ (1998) *J Phys Chem B* 102:4064
- [32] Tchakalova V, Testard F, Wong K, Parker A, Benczedi D, Zemb T (2008) *Colloids Surf A* 331: 31-39
- [33] Lafleur M, Cullis PR, Bloom M *Eur Biophys J.* (1990) 19:55-62
- [34] Bouton F, Durand M, Nardello-Rataj V, Borosy AP, Quellet C, Aubry JM (2010) *Langmuir* 26:7962–7970

第4章 バイオ原料由来の界面活性剤を用いたひも状ミセルの形成

4.1 緒言

古くから現在に至るまで、界面活性剤は非常に多くの産業分野で用いられており、工業用途のみならず、食品、洗浄剤や化粧品などの消費材などにも汎用され、人々の生活全般に深く関連したものとなっている。しかし、それらの多くは（コストや利便性などから）石油由来原料から合成されたものであり、環境への負荷は否めない現状があり、再生可能原料活用の重要性が高まっている。再生可能原料として、脂肪（グリセリン+脂肪酸）、糖類、アミノ酸などがあり、それらを用いた界面活性剤としてはショ糖脂肪酸エステル、グリセリン脂肪酸エステル、アシルアミノ酸エステルなどが挙げられ、表界面物性や分子集合体形成が報告されている【1-12】。

昨今では、トウモロコシなどから得られるソルビトールを基に合成されるイソソルバイドが、種々の産業用途へ向けた構成基本成分として注目されている。イソソルバイドは、その誘導体を含め、バイオエンジニアリングプラスチックの原料や、洗浄剤、塗料などとして有用であり、今後、産業面でさらなる活用拡大が期待されている原料のひとつである【13-15】。Aubryら【16-18】はイソソルバイド系界面活性剤を合成し、アニオン性界面活性剤である Sodium 2-*O*-dodecyl isosorbide sulfate と Sodium 5-*O*-dodecyl isosorbide sulfate の臨界ミセル濃度（cmc）、クラフト点や泡立ち特性に関して調べた【19】。また、非イオン性界面活性剤である 5-*O*-dodecyl-2-*O*-triethyleneglycol isosorbide の相挙動やリオトロピック液晶形成についても調べた【20】。さらに、位置異性体である 2-*O*-monoalkylisosorbide と 5-*O*-monoalkylisosorbide に関して、水-シクロヘキサンを用いて分配係数の温度依存性などを調べ、ethylene glycol monobutyl ether や diethylene glycol monobutyl ether と比較した研究が報告されている【21】。しかしこれらの研究は、すべて単一成分のイソソルバイド系界面活性剤に関する研究である。一般的に界面活性剤は単独より混合系において表面張力低下、乳化や可溶化能などの、機能が上がることで知られている【22】。したがって、イソソルバイド系でも界面活性剤混合系に関して調べることは意義がある。

界面活性剤混合系における分子集合体構造に関する特徴的な現象に、ひも状ミセル形成がある。親水性と疎水性の界面活性剤を組み合わせによって、球状

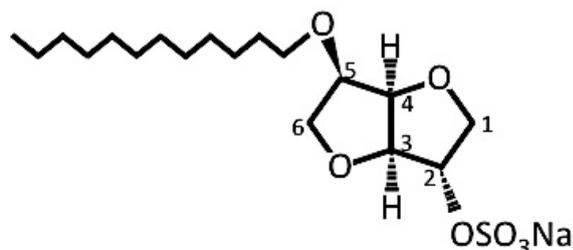
ミセルが一次元的に成長して高分子鎖のように振る舞うひも状ミセルとなる。その溶液の粘性率は、水のそれに対して1000万倍にまで達する場合があります、粘弾性体となる。このような特性のひも状ミセルは、日用品のシャンプーやボディソープ、台所用洗剤などに応用されており、洗浄性や泡沫安定性向上などの機能を発揮する。これまで報告されているひも状ミセル形成系は、石油由来の界面活性剤混合系などが多い【23-33】。したがって、肌への刺激性や環境への低負荷の観点などから、バイオ原料由来の界面活性剤を用いた、ひも状ミセルの処方が求められている。ショ糖脂肪酸エステル【34、35】、アシルアミノ酸エステル【36-38】、コレステロール誘導体【39-43】や、レシチン【44】を用いたひも状ミセルの形成は、報告されている。イソソルバイド系界面活性剤においても、ひも状ミセル形成に利用することは意義がある。本研究では、Sodium 5-*O*-dodecylisoborbide sulfate (SDSS) と、位置異性体となる2種類の非イオン性で疎水性の界面活性剤2-*O*-dodecylisoborbide (2-DS) または、5-*O*-dodecylisoborbide (5-DS) の混合系で、ひも状ミセル形成を試み、その形成条件と粘弾性特性に関して調べた。また、ひも状ミセルの形成が確認されたSDSSシステムに香料を添加して、香料可溶化による粘弾性挙動への影響についても調べ、第3章の石油由来であるSDSシステムの香料可溶化の結果と比較を行った。

4.2 実験

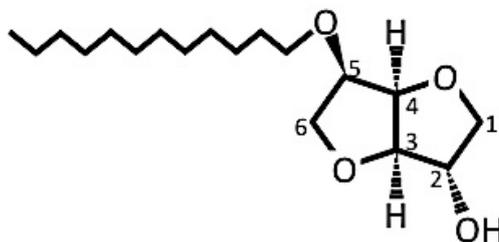
4.2.1 試料

SDSS、5-DSと2-DSは、参考文献【19】に記載される手順によって合成された。塩化ナトリウム (NaCl、純度99.5%以上) は純正化学(株)から、*p*-シメン (>95%)、9-デセン-1-オール (>95%) は、東京化成工業(日本)から購入し、そのまま使用した。水はイオン交換水(ミリポアフィルター濾過)を用いた。

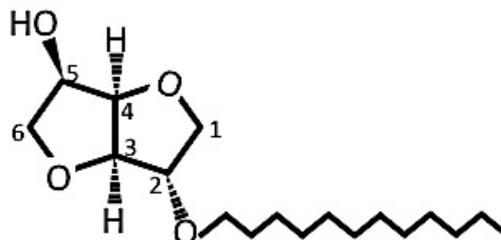
Sodium 5-*O*-dodecyl isoborbide sulfate
(SDSS)



5-*O*-dodecyl isosorbide
(5-DS)



2-*O*-dodecyl isosorbide
(2-DS)



9-decen-1-ol



p-cymene



Fig.4-1 Chemical structures of SDSS, 5-DS, 2-DS, 9-decen-1-ol and *p*-cymene.

4.2.2 サンプル調製

3wt% NaCl水溶液の濃度は、95wt%（界面活性剤総量は、5wt%）に固定した。界面活性剤総量に対する5-DS または 2-DSの重量分率を X とし、種々の X でサンプル調製した。香料の添加検討では、*p*-シメン、9-デセン-1-オールおよび*p*-シメン：9-デセン-1-オールを1:1で調整したものを各0.25wt%添加してサンプル調製した。ネジロ試験管に、所定量の成分をいれて密封し、均質化した後、測定までに少なくとも24時間、25°C恒温水槽に静置した。

4.2.3 レオロジー測定

レオロジー測定は、角度1°のコンプレートジオメトリーを用いて、レオメーターAR-G2 (TAインスツルメント、USA) で行った。サンプルの粘度によって、

直径60mmと40mmの2種のジオメトリーをそれぞれ使用した。プレート温度は、ペルチェ装置で25°Cに調整した。

4.3 結果と考察

4.3.1 3wt%NaCl水溶液/SDSS/5-DSまたは2-DS系の静的粘弾性挙動

水/SDSS/5-DSまたは2-DS系の静的粘弾性測定を行った。5-DSおよび2-DS系どちらも $X=0.1-0.4$ のサンプルにおいて、最大粘度は約 $0.1 \text{ Pa}\cdot\text{s}$ であった。これは、ひも状ミセルが形成されなかったことを示す。イオン性界面活性剤の親水部間の強い反発力により、SDSSの臨界充填パラメーターが小さく、広範囲でミセルの一次元的な成長が阻害された。それゆえ、反発力を減少させるためにNaClを添加した。Fig.4-2 (a)に3wt%NaCl水溶液 / SDSS / 5-DS系の25°Cにおいて、SDSSの一部を5-DSに置き換えていったときの全界面活性剤中の5-DSの重量分率を X としたときの、 X の増加に伴う静的粘弾性挙動の変化の結果を示す。粘度は、SDSSのみの結果である $X = 0$ 、および $X = 0.10$ では、高い剪断速度において、粘度は、ほぼ一定の値を示した。 $X = 0.15$ 以上では、低い剪断速度においてほぼ一定であるが、高い剪断速度で粘度が低下した。このようなずり流動化は、典型的なひも状ミセル水溶液の挙動である【45】。粘度低下が起こる剪断速度は、 $X = 0.15$ から 0.18 で、低い剪断速度側へシフトし、 $X = 0.20$ 以上では高い剪断速度側へシフトした。

次に、Fig.4-2 (b) に3wt%NaCl水溶液 / SDSS / 2-DS系の25°Cにおいて、SDSSの一部を2-DSに置き換えていったときの全界面活性剤中の2-DSの重量分率を X としたときの、 X の増加に伴う静的粘弾性挙動の変化の結果を示す。粘度は、 $X = 0.10$ では、高い剪断速度において、粘度は、ほぼ一定の値を示した。 $X = 0.15$ 以上では、低い剪断速度においてほぼ一定であるが、高い剪断速度で粘度が低下した。粘度低下が起こる剪断速度は、 $X = 0.15$ から 0.20 で、低い剪断速度側へシフトし、 $X = 0.22$ 以上では高い剪断速度側へシフトした。

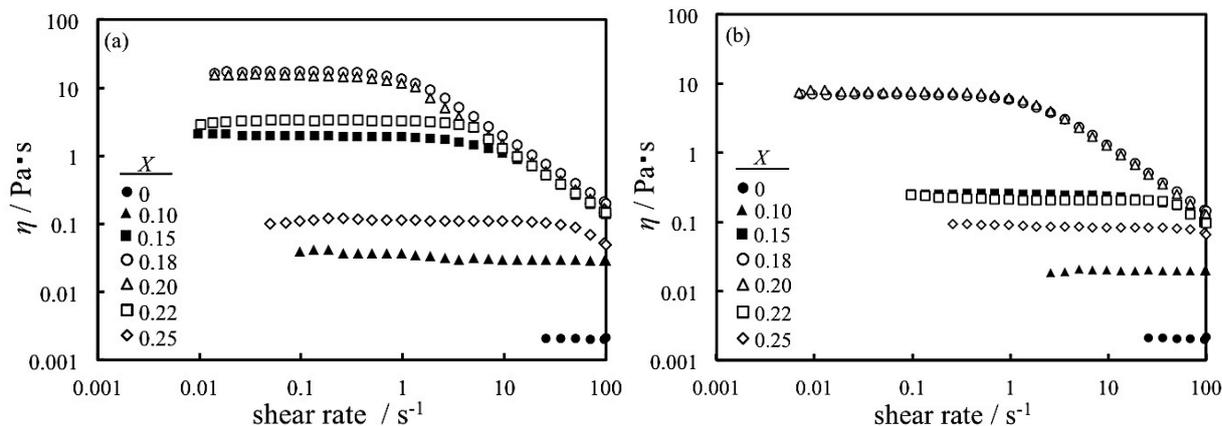


Fig.4-2 Plot of viscosity of the micellar solutions of the (a) 3wt%NaCl aq./SDSS/5-DS and (b) 3wt%NaCl aq./SDSS/2-DS systems at 25°C against shear rate at various weight fractions of 5-DS or 2-DS in the total surfactant (X).

Fig.4-3に、5-DSと2-DS系のゼロ剪断粘度(η_0)と X の関係を示す。5-DSと2-DS系どちらも、 X が小さいところでは、 X の増加に伴って粘度も上がった。粘度が最大に達したあとは、 X の増加に伴って粘度は下がった。 X が小さい領域に見られる X の増加に伴う粘度増加は、ミセルの一次元的な成長によるものであると考える。粘度が最大となる付近ではひも状ミセルの形成が示唆される。また粘度が最大となった後、 X が大きい領域での粘度低下は、ひも状ミセルの融合と、それによる分岐構造体への移行によると考えられる。ひも状ミセルが絡み合うことに比べて、ミセルの分岐構造体は、形状にそって動きやすいため粘度が低下したと考えられる【45,46】。

また、5-DSと2-DS系どちらも、ほぼ同じ X で最大ゼロ剪断粘度(η_0^{\max})が得られた。5-DS系の η_0^{\max} は、2-DS系よりも高かった。さらには、5-DS系は2-DS系と比べて、広範囲の X で高粘性を示した。

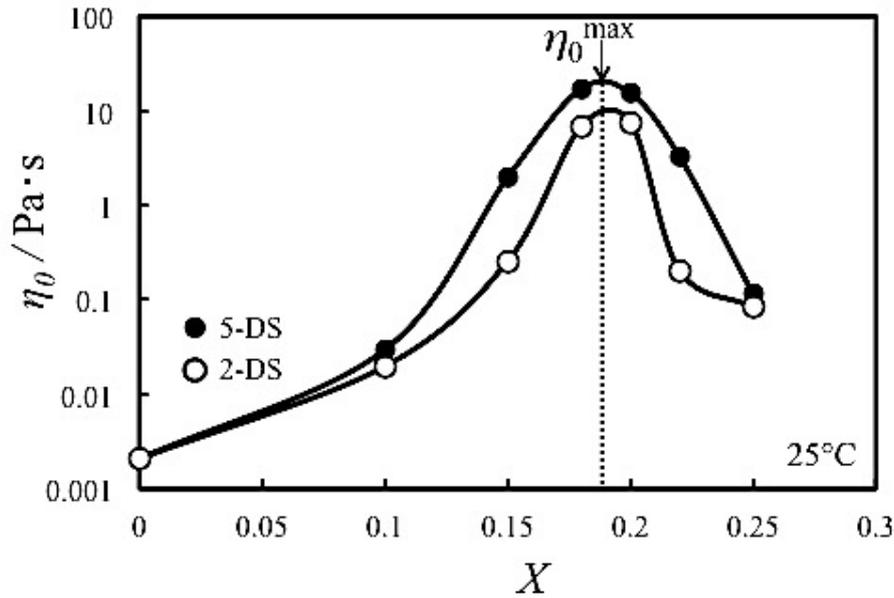


Fig.4-3 Variation of zero-shear viscosity (η_0) as a function of the weight fraction of 5-DS or 2-DS in the total surfactant, X , for the 3wt%NaCl aq./SDSS/5-DS and 2-DS systems at 25°C. Data for 5-DS (filled circles) and 2-DS (open circles) are indicated.

4.3.2 3wt%NaCl水溶液/SDSS/5-DSまたは2-DS系の動的粘弾性挙動

粘度が最大となった付近の粘弾性サンプルに関して、動的粘弾性測定を行った。Fig.4-4(a)に3wt%NaCl水溶液/SDSS/5-DS系の動的粘弾性測定結果を示す。横軸は周波数 ω 、縦軸は貯蔵弾性 G' および損失弾性率 G'' である。 $X = 0.15, 0.18, 0.20$ では、低周波数側では損失弾性率 G'' の方が貯蔵弾性率 G' より大きく液体的な性質を示し、高周波数側では G' の方が G'' よりも大きくなり固体的な性質を示した。これは、典型的なひも状ミセルの粘弾性挙動である。Maxwellタイプのミセル溶液の粘弾性特性は、ひも状ミセルの絡み合いによる一時的なネットワーク形成と関係がある。多くのひも状ミセル溶液は、単一の剪断弾性率 G_0 および単一の緩和時間 τ_R を持つMaxwellモデルに従うことが知られている。Maxwellモデルは、貯蔵弾性率 G' と損失弾性率 G'' は以下の式(1) (2)によって示される【47】。

$$G' = \frac{\omega^2 \tau_R^2}{1 + \omega^2 \tau_R^2} G_0 \quad (1)$$

$$G'' = \frac{\omega\tau_R}{1 + \omega^2\tau_R^2} G_0 \quad (2)$$

G_0 は、 G' が高周波数側で一定値をとったときの値である。また、 τ_R は、 G' と G'' が交差する振動数 ω_c (Fig.4-4(a)と(b)の矢印) を用いて次式で表される。

$$\tau_R = 1/\omega_c \quad (3)$$

$X=0.18, 0.20$ の系はいずれも低周波数側では G' 、 G'' ともにMaxwellモデルに従った。しかし、高周波数側では G'' は極小値を取った後、振動数とともに再び増加し、Maxwellモデルから逸脱した。高周波数側でのMaxwellモデルからの逸脱は高分子鎖との類似性から高周波数側ではRouseモデルに、緩和機構が変化したためと考えられる【46,48】。 $X=0.15$ の系は、低周波数側では G' 、 G'' ともにMaxwellモデルに従ったが、高周波数側では G' 、 G'' ともにMaxwellモデルから逸脱した。

Fig.4-4(b)に3wt%NaCl水溶液/SDSS/2-DS系の動的粘弾性測定結果を示す。 $X=0.18, 0.20$ の系では、低周波数側で G'' の方が G' より大きく液体的な性質を示し、高周波数側では G' の方が G'' よりも大きく固体的な性質を示す、5-DS系と同様の粘弾性挙動であった。 $X=0.18, 0.20$ の系もまた、いずれもMaxwellモデルに従い、ひも状ミセルの形成が示唆された。 $X=0.15$ の系は、今回の測定範囲では液体的な性質($G' < G''$)を示しMaxwellモデルに従わなかった。

$X=0.20$ のときの3wt%NaCl水溶液/SDSS/5-DSおよび2-DS系の G' / G''_{\max} に対する G'' / G''_{\max} のCole-Coleプロット【49】を、Fig.4-5に示す。 $G' / G''_{\max} = 1$ を中心とした半円に沿うことによってMaxwellモデル (Maxwell material) であることが特徴付けられる。 $X=0.20$ のときの5-DS系と2-DS系を比較すると5-DS系のほうが半円に沿い、Maxwellモデルのふるまいに近いといえる。

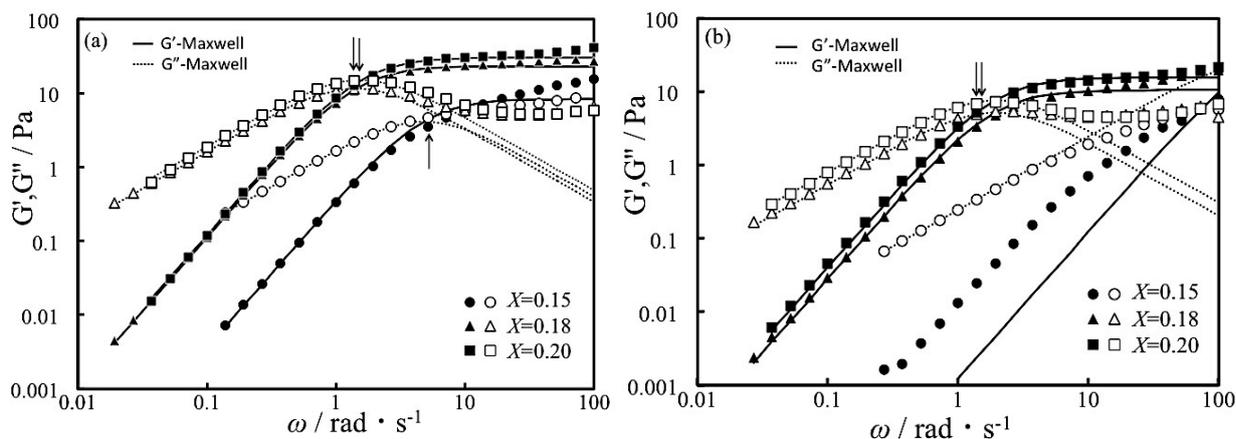


Fig.4-4 Variation of storage modulus, G' (filled symbols) and loss modulus, G'' (open symbols) as a function of oscillatory shear frequency (ω) in the (a) 3wt%NaCl aq./SDSS/5-DS and (b) 3wt%NaCl aq./SDSS/2-DS systems at 25°C. Circles, triangles, and squares indicate $X=0.15$, 0.18, and 0.20, respectively. Lines show the Maxwell model.

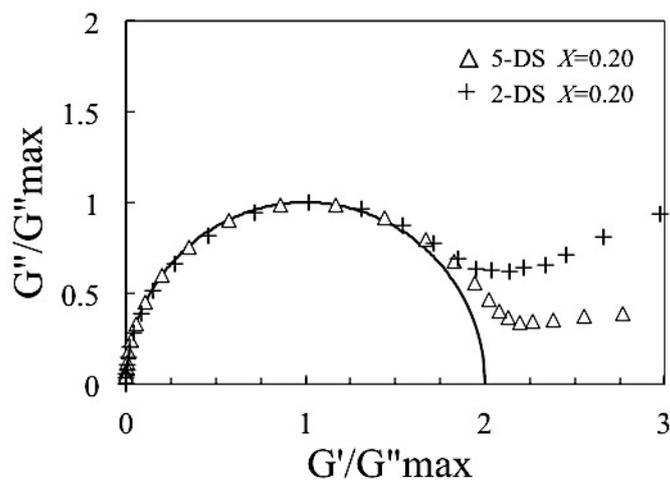


Fig.4-5 Normalized Cole-Cole plot for the 3wt%NaCl aq./SDSS/5-DS or 2-DS systems at $X=0.20$.

Fig.4-6に剪断粘度(η)と複素粘度(η^*)を比較した結果を示す。複素粘性率は以下の式(4)によって示される。

$$|\eta^*| = \frac{(G'^2 + G''^2)^{1/2}}{\omega} \quad (4)$$

多くの高分子溶液は $|\eta^*|$ が η と一致する Cox-Merz 則に従う【50】。しかしながら 5-DS 系は、低い剪断速度（低周波数）から高い剪断速度（高周波数）側まで $|\eta^*|$ と η は一致しなかったため、高分子溶液と異なることがわかった。高周波数側における Cox-Merz 則からの逸脱は、分岐構造体の存在、または高分子溶液の場合と比較して、構造体のより早い崩壊と再接続に起因していると考えられる【51】。一方で、2-DS 系は広い剪断速度（周波数）範囲で $|\eta^*|$ が η と一致した。

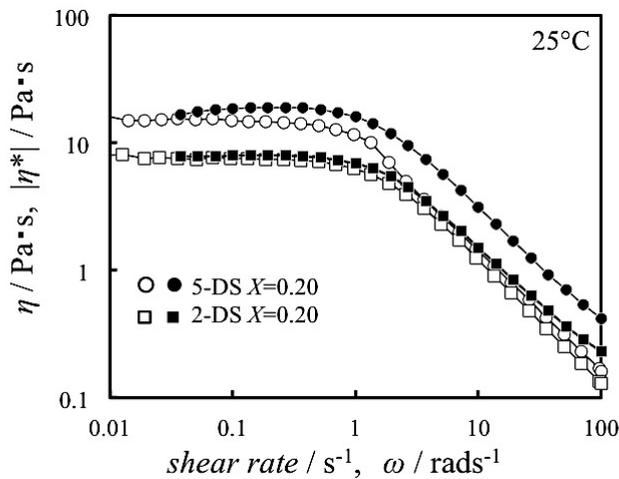


Fig.4-6 Shear rate dependence of the steady state viscosity, η (open symbols), and the absolute value of the complex viscosity, $|\eta^*|$ (filled symbols), of the 3wt%NaCl aq./SDSS/5-DS or 2-DS systems at $X=0.20$.

4.3.3 ひも状ミセルゲルのネットワーク構造

剪断弾性率 G_0 および緩和時間 τ_r は Maxwell モデルのパラメーターである。 X に対する G_0 および τ_r の値を Fig.4-7 にプロットした。 X の増加に伴って 5-DS 系の G_0 は増加した。剪断弾性率 G_0 は、次式に示すように流体力学的相関長 ξ （ミセルネットワークのメッシュサイズに相当する）と関係がある【52】。

$$G_0 \approx k_B T \xi^{-3} \quad (5)$$

式(5)より $X=0.20$ のときの ξ を概算した結果、5-DS系は47nm、2-DS系は58nmであった。

緩和時間 τ_R は、 $\tau_B \ll \tau_{rep}$ 【52】 のときにレプテーションによる緩和時間 τ_{rep} とひも状ミセルの切断-結合過程の時間 τ_b を用いて以下の式 (6) で表される。

$$\tau_R \sim (\tau_B \tau_{rep})^{1/2} \quad (6)$$

マックスウェルのふるまいは一般的に、 τ_B が τ_{rep} より短い時に観察される。また、 τ_{rep} はミセルの長さ \bar{L} と界面活性剤の体積分率 ϕ と以下のような関係がある 【53】。

$$\tau_{rep} \sim \bar{L}^3 \phi^{3/2} \quad (7)$$

式(6) と(7)において ϕ を一定とすると、 τ_R は、 \bar{L} が伸長することで増大する。2-DS系の τ_R は、 $X=0.18$ と 0.20 で、わずかに高くなっている。これは、ひも状ミセルが短くなったことを示している。ひも状ミセルが短くなることは、エンドキャップの密度の高さによると考えられ、Fig.4-8に示すようにSDSS/2-DS系の界面において、2-DSのより大きな親水部によるものと示唆される。したがって、2-DS系では、低い η_0 が観察された。界面活性剤の親水部の大きさの増加や、立体障害の増加による粘度の減少は、文献【54, 55】でも報告されている。また、 $X=0.20$ （それぞれ最大粘度以上）において、2-DS系の粘度減少のもうひとつの理由は、分岐したミセルの異なる密度である【56】。2-DS系で分岐した構造の密度が高い場合、粘度はミセル融合部の運動性によって別の緩和モードとなり、粘度は低下すると考えられる【45, 46】。

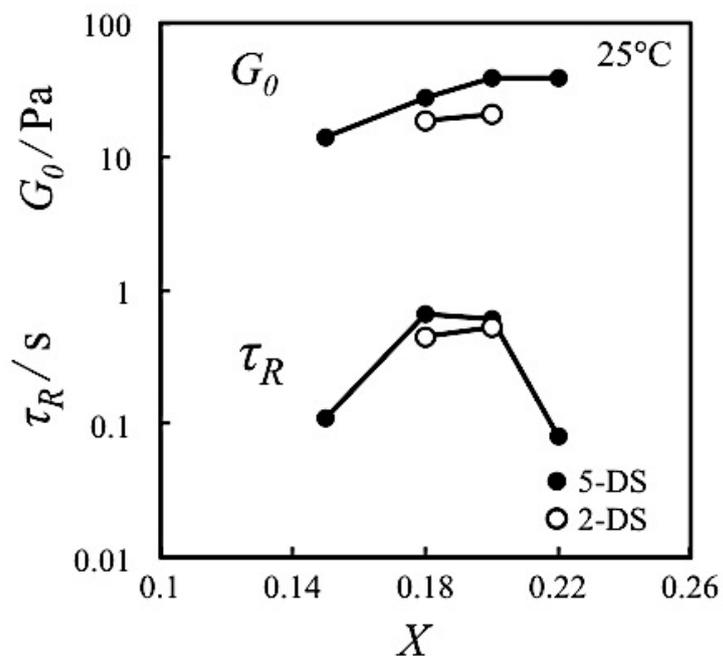


Fig.4-7 Variation of plateau modulus (G_0) and relaxation time (τ_R) as a function of X for the 3wt%NaCl aq./SDSS/5-DS and 2-DS systems at 25°C. Data for 5-DS (filled circles) and 2-DS (open circles) are indicated.

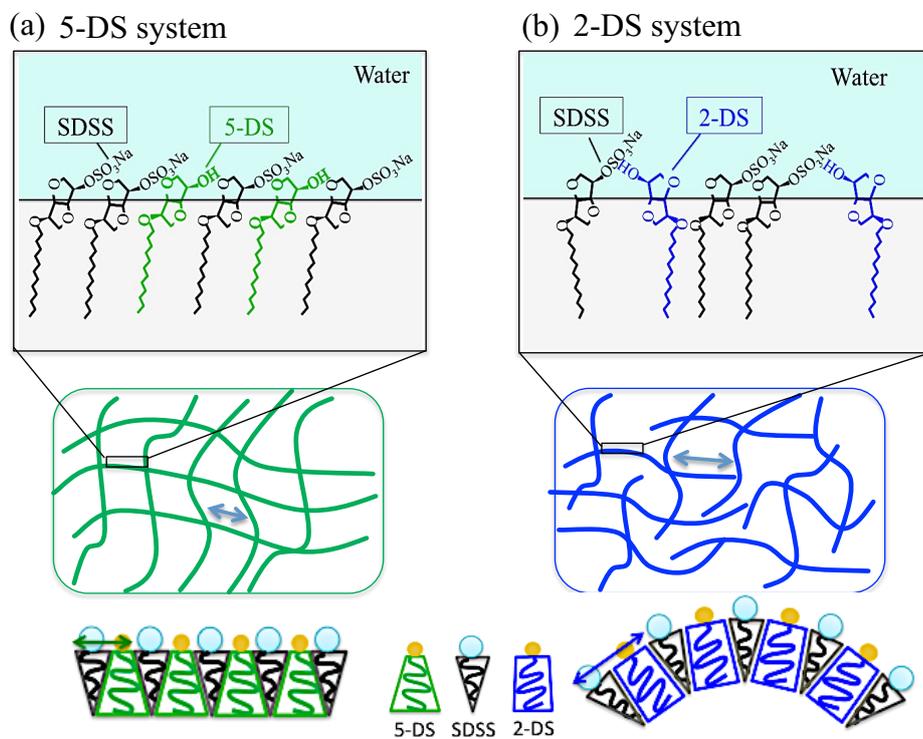
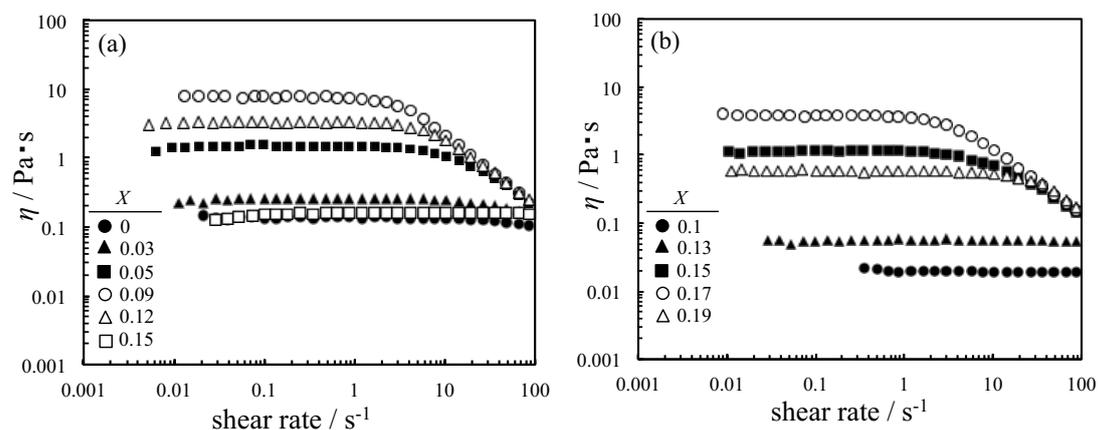


Fig.4-8 Schematic illustration of molecular packing state and micelle network structure in (a) 5-DS system and (b) 2-DS system.

4.3.4 3wt%NaCl 水溶液/SDSS/5-DS 系の香料可溶化による静的粘弾性挙動への影響

前述でひも状ミセルの形成が確認された3wt%NaCl水溶液 / SDSS / 5-DS系に、0.25wt%の香料を可溶化した。香料は9-デセン-1-オールと*p*-シメンを用いた。また検討には、9-デセン-1-オールと*p*-シメン を1:1で調整したものも用いた。香料はSDSS-5-DSのミセルに完全に可溶化した。25°Cで、異なる界面活性剤混合比率にて、系に香料を添加した時の、静的粘弾性測定を行った。Fig.4-9(a)は、9-デセン-1-オールを添加した系の結果である。X=0、0.03、0.05では、低い剪断速度側から高い剪断速度側においてほぼ一定の値を示した。X=0.09、0.12では、低い剪断速度側においてほぼ一定であるが、高い剪断速度で粘度が低下した。粘度低下が起こる剪断速度は、X=0.09で最も低い剪断速度側へシフトし、X=0.12で高い剪断速度側へシフトした。同様な挙動は、*p*-シメン系(Fig.4-9(b))や9-デセン-1-オール:*p*-シメン 1:1を添加した系(Fig.4-9(c))でも観察された。



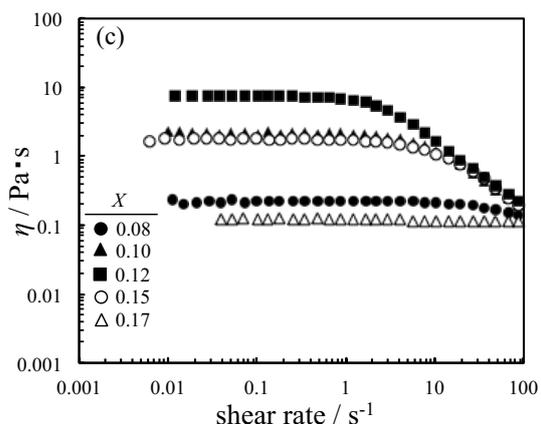


Fig.4-9 Plot of viscosity for micellar solutions of the (a) 3wt%NaCl aq./SDSS/5-DS/9-decen-1-ol systems, (b) 3wt%NaCl aq./SDSS/5-DS/ *p*-cymene systems and (c) 3wt%NaCl aq./SDSS/5-DS/9-decen-1-ol: *p*-cymene 1:1 systems at 25°C against shear rate at various weight fractions of 5-DS in the total surfactant (X).

Fig.4-10 に、3wt%NaCl 水溶液 / SDSS / 5-DS/香料系のゼロ剪断粘度(η_0)と X の関係を示す。油無添加の系は、5-DS の比率の増加に伴って粘度も上がり、粘度が最大に達したあとは、急激に粘度は下がる。粘度は最大となる組成付近では、ひも状ミセルが形成される。最大ゼロ剪断粘度は、9-デセン-1-オール<9-デセン-1-オール: *p*-シメン 1:1< *p*-シメンの順に X が小さいほうにシフトした。また、*p*-シメン添加系は、広範囲の X において粘度が減少した。

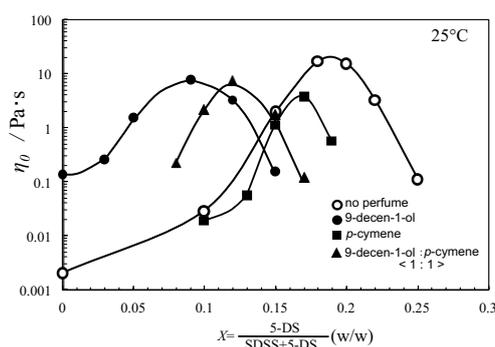


Fig.4-10 Effect of perfumes on the zero-shear viscosity η_0 as a function of X in the 3wt%NaCl aq./SDSS/5-DS/perfume systems at 25°C. Data for without perfume (open circles), 9-decen-1-ol (filled circles), *p*-cymene (filled squares) and 9-decen-1-ol: *p*-cymene 1:1 (filled triangles) are indicated.

4.3.5 3wt%NaCl水溶液/SDSS/5-DS系の香料可溶化による動的粘弾性挙動への影響

粘度が最大となった付近の粘弾性サンプルに関して、動的粘弾性測定を行った結果をFig.4-11に示す。測定したいずれの系の X においても、低周波側では G'' の方が G' より大きく液体的な性質を示し、高周波数側では G' の方が G'' より大きくなり固体的な性質を示す、典型的なひも状ミセルの粘弾性挙動であった。Maxwellモデルに従ったのは、9-デセン-1-オール系では、 $X=0.09$ 、 0.12 、9-デセン-1-オール: p -シメン 1:1系では、 $X=0.12$ であった。 P -シメン系は、ひも状ミセルの形状ではあるが、十分にからむほどの長さに成長していないため、Maxwellモデルに従っていないと考えられる。このことは、緩和時間の分布を直感的に見ることができるCole-Coleプロット(Fig.4-12)でも確認された。また、9-デセン-1-オール系の $X=0.09$ と 0.12 では、 $X=0.09$ がよりMaxwellモデルのふるまいに近いことがわかった。

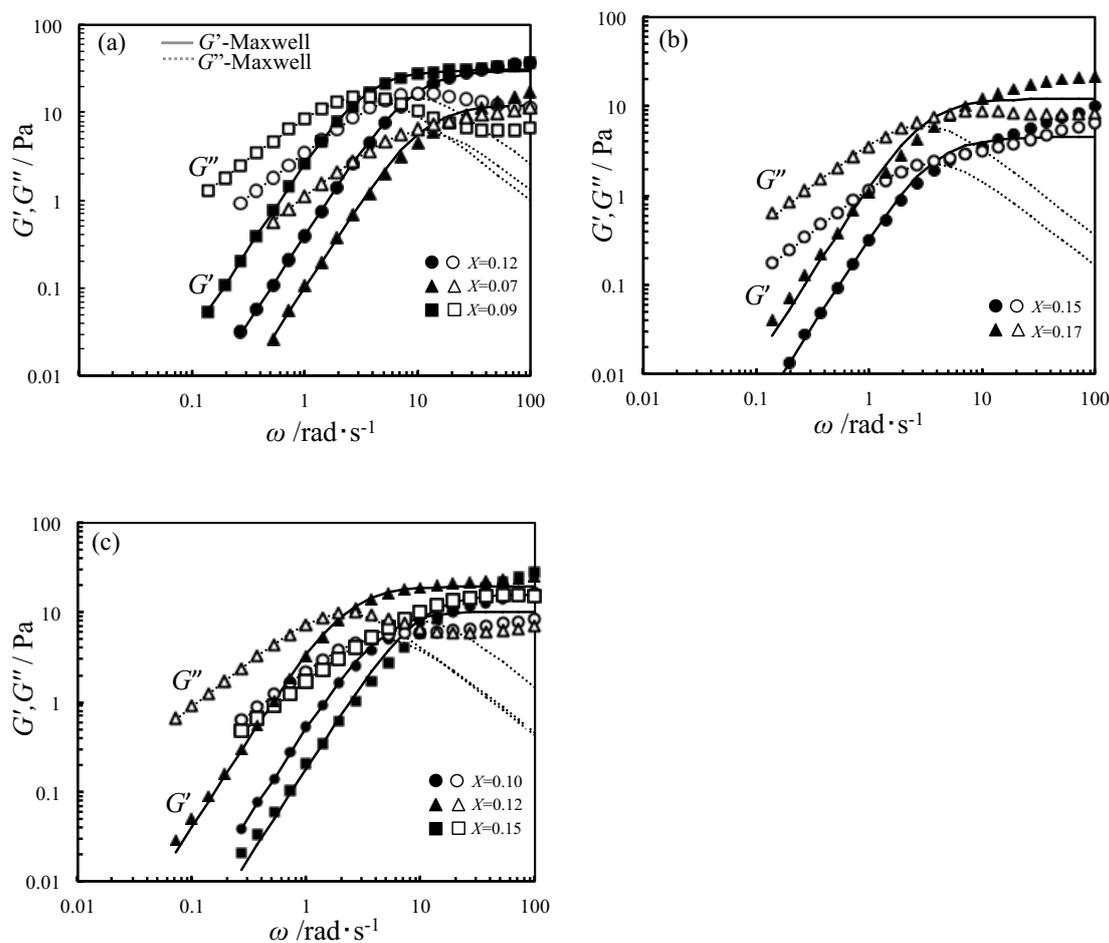


Fig.4-11 Variation of storage modulus, G' (filled symbols), loss modulus, G'' (open symbols) as a function of oscillatory shear frequency (ω) in the (a) 3wt%NaCl aq./SDSS/5-DS/9-decen-1-ol systems, (b) 3wt%NaCl aq./SDSS/5-DS/ *p*-cymene systems and (c) 3wt%NaCl aq./SDSS/5-DS/9-decen-1-ol: *p*-cymene 1:1 systems at 25°C. Lines show the Maxwell equations.

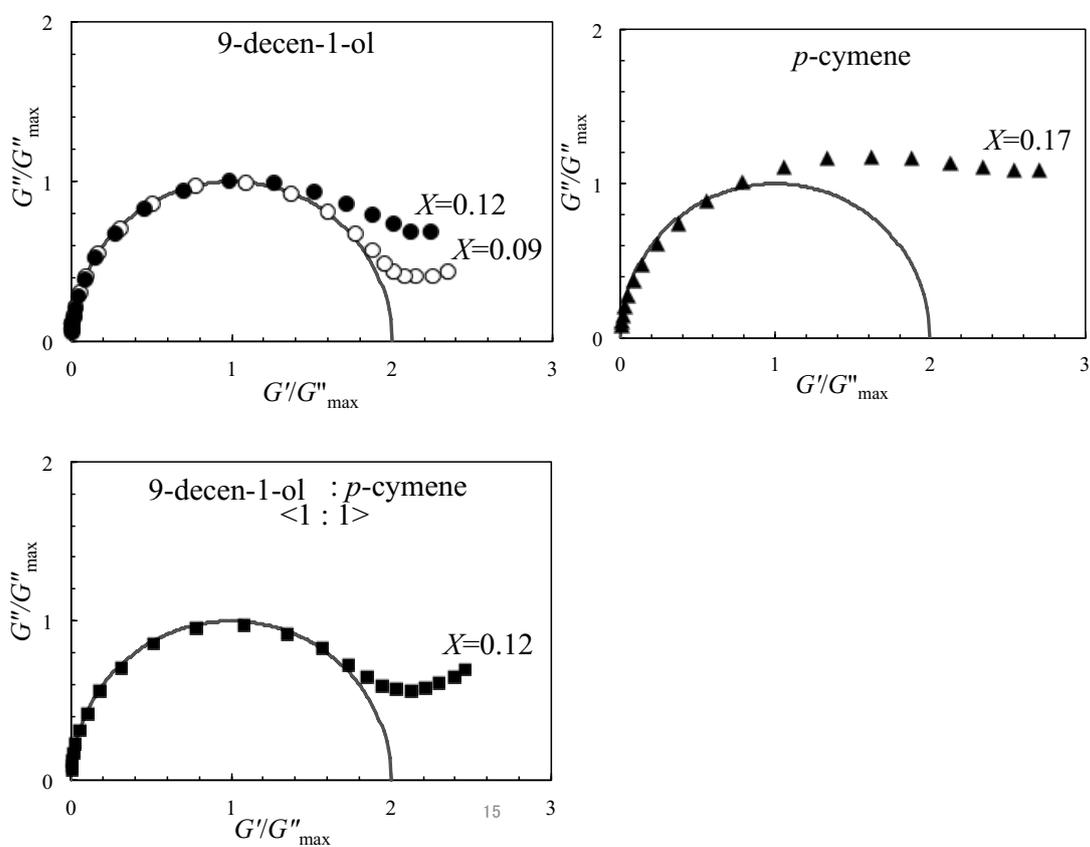


Fig.4-12 Normalized Cole-Cole plot for the 3wt%NaCl aq./SDSS/5-DS/perfume systems.

4.3.6 石油由来 SDS 系とバイオ原料由来 SDSS 系の香料可溶化効果の比較

3章で調べた石油由来 SDS 系の香料可溶化による粘弾性への影響と本章のバイオ原料由来 SDSS 系の香料可溶化の影響を比較した結果を Fig.4-13 に示す。リニアな構造の 9-デセン-1-オールを可溶化した場合は、香料無添加と比較して SDS 系、SDSS 系ともに粘度曲線は X が小さいほうへ大きくシフトしており、ミセルのパリセード層へ可溶化傾向であると考えられる。一方で環状構造の p -シメンは、SDS 系では粘度曲線は X が小さいほうへシフトしておりパリセード層へ可溶化していると推測されるが、SDSS 系では、広範囲の X にて粘度低下が起こっており、ミセルコアへ可溶化される傾向であると考えられる。SDSS- p -シメン系の粘度低下の理由としては、Fig.4-14 に示すようにイソソルバイド骨格が立体障害となりバルキーな分子である p -シメンは、界面領域から排除されミセルコアへ可溶化される傾向であると示唆される。

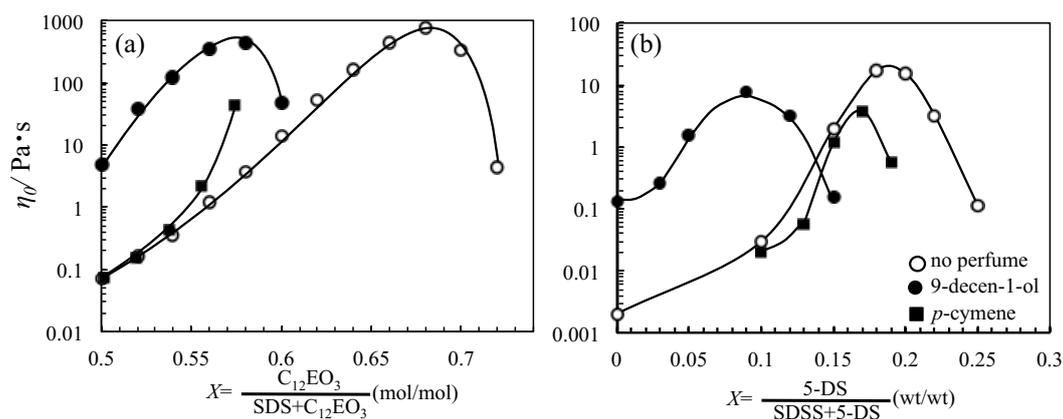


Fig.4-13 Comparison of perfume solubilization effect of the (a) water/SDS/ $C_{12}EO_3$ /perfume systems and the (b) 3wt%NaCl aq./SDSS/5-DS/perfume systems on the zero-shear viscosity η_0 as a function of X at 25°C. Data for without perfume (open circles), 9-decen-1-ol (filled circles) and p -cymene (filled squares) are indicated.

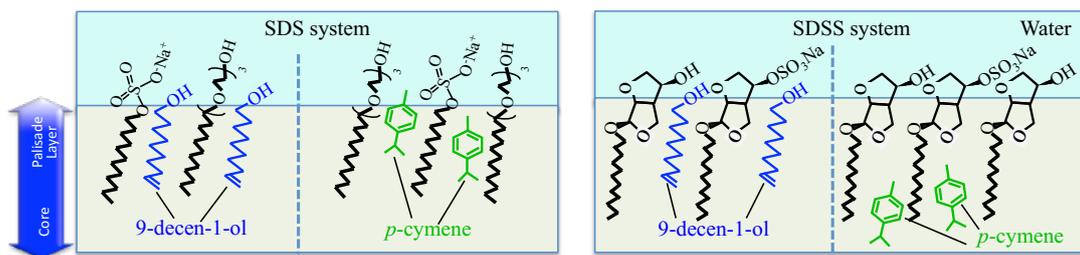


Fig.4-14 Comparison schematic illustration of molecular packing state in the (a) water/SDS/ $C_{12}EO_3$ /perfume systems and the (b) 3wt%NaCl aq./SDSS/5-DS/perfume systems.

4.4 結論

持続可能で環境に配慮したバイオ原料由来の界面活性剤の活用は、重要である。イソソルバイドは、様々な産業分野において幅広い応用が期待されるバイオ原料由来の素材である。そのため、本章では、イソソルバイド界面活性剤の混合系、すなわち3wt%NaCl 水溶液/SDSS/5-DS系および3wt%NaCl 水溶液/SDSS/2-DS系のひも状ミセル形成について検討した。3wt%NaCl 水溶液/SDSS/5-DSおよび2-DS系は、ある特定の X 値で、ひも状ミセル形成によりマックスウェルモデルの粘弾性挙動をとり、最大粘度を示した。最大ゼロ剪断粘度 η_0^{\max} は、5-DSおよび2-DS系いずれも、ほぼ同じ $X=0.18$ から 0.20 で観察された。しかし、 η_0^{\max} は2-DS系より5-DS系のほうが高かった。2-DS系のメッシュサイズ(58nm)は、5-DS系のメッシュサイズ(47 nm)より大きかった。2-DS系は、5-DS系と比較してより短いひも状ミセルの形成が示唆される。そのため、5-DS系の η_0^{\max} がより高く観察された。バイオ原料由来のイソソルバイド骨格の界面活性剤系でも香料成分の添加により粘度をコントロールできる可能性を見出し、石油由来のSDS系との比較では香料の可溶化効果が一部異なることがわかった。イソソルバイド系界面活性剤によって形成されたひも状ミセルの粘弾性挙動をより深く理解することは、それらを用いた洗浄剤や石油増進回収、DR効果による流体輸送などにおいても有意であり、学術面だけでなく産業上においても意義があると考えられる。

4.5 参考文献

- [1] M. A. Pes, K. Aramaki, N. Nakamura, H. Kunieda, Temperature-insensitive microemulsions in a sucrose monoalkanoate system, *J Colloid Interface Sci.* 178 (1996) 666–672.
- [2] K. Aramaki, H. Kunieda, M. Ishitobi, T. Tagawa, Effect of Added Salt on Three-Phase Behavior in a Sucrose Monoalkanoate System, *Langmuir* 13 (1997) 2266.
- [3] K. Aramaki, Md. H. Kabir, N. Nakamura, H. Kunieda, M. Ishitobi, Formation of cubic-phase microemulsions in sucrose alkanolate systems, *Colloids Surf. A* 183 (2001) 371–379.
- [4] C. Rodriguez, K. Aramaki, Y. Tanaka, M.A. Lopez –Quintela, M. Ishitobi, H. Kunieda, Wormlike micelles and microemulsions in aqueous mixtures of sucrose esters and nonionic cosurfactant, *J. Colloid Interface Sci.* 291 (2005) 560–569.
- [5] C. Ishizuka, T. Ahmed, S. Arima, K. Aramaki, Viscosity boosting effect of added ionic surfactant in nonionic wormlike micellar aqueous solutions, *J. Colloid Interface Sci.* 339 (2009) 511–516.
- [6] K. Aramaki, S. Iemoto, N. Ikeda, K. Saito, Composition-insensitive highly viscous wormlike micellar solutions formed in anionic and cationic surfactant systems, *J. Oleo Sci.* 59 (2010) 203–212.
- [7] L. K. Shrestha, M. Yamamoto, S. Arima, K. Aramaki, Charge-free reverse wormlike micelles in nonaqueous media, *Langmuir* 27 (2011) 2340–2348.
- [8] M. M. Alam, S. Iemoto, K. Aramaki, E. Oshimura, Self assembly and rheology of emulsions-mimicking food emulsion rheology, *Food Structure I* (2014) 137–144.
- [9] K. Aramaki, J. Yamada, Y. Tsukijima, T. Maehara, D. Aburano, Y. Sakanishi, K. Kitao, Formation of Bilayer Membrane and Niosomes by Double-Tailed Polyglyceryl-Type Nonionic Surfactant, *Langmuir* 31 (2015) 10664–10671.
- [10] C. Curschellas, J. Kohlbrecher, T. Geue, P. Fischer, B. Schmitt, M. Rouvet, E. J. Windhab, H. J. Limbach, Foams stabilized by multilamellar polyglycerol ester self-assemblies, *Langmuir* 29 (2013) 38–49.
- [11] N. Duerr-Auster, R. Gunde, E. J. Windhab, Structure and Mechanical properties of a Polyglycerol Ester at the Air-Water Surface, *Langmuir* 24 (2008) 12282–12289.
- [12] L. K. Shrestha, M. Dulle, O. Glatter, K. Aramaki, Structure of polyglycerol oleic acid ester nonionic surfactant reverse micelles in decane: Growth control by headgroup size, *Langmuir* 26 (2010) 7015–7024.

- [13] M. Durand, Y. Zhu, V. Molinier, T. Feron, J. –M. Aubry, Solubilizing and Hydrotropic Properties of Isosorbide Monoalkyl- and Dimethyl-Ethers, *J. Surfact Deterg.* 12 (2009) 371–378.
- [14] M. Durand, V. Molinier, T. Feron, J. –M. Aubry, Isosorbide mono- and di-alkyl ethers, a new class of sustainable coalescents for water-borne paints, *Prog. Org. Coat.* 69 (2010) 344–351.
- [15] F. Fenouillot, A. Rousseau, G. Colomines, R. Saint-Loup, J. –P. Pascault, Polymers from renewable 1,4:3,6-dianhydrohexitols (isosorbide, isomannide and isoidide): A review, *Prog. Polym. Sci.* 35 (2010) 578–622.
- [16] Y. Zhu, M. Durand, V. Molinier, J. –M. Aubry, Isosorbide as a novel polar head derived from renewable resources. Application to the design of short-chain amphiphiles with hydrotropic properties, *Green Chem.* 10 (2008) 532–540.
- [17] J. Lai, S. Bigot, M. Sauthier, V. Molinier, I. Suisse, Y. Castanet, J. –M. Aubry, A. Mortreux, Telomerisation of 1,3-Butadiene with 1,4:3,6-Dianhydrohexitols: An Atom-Economic and Selective Synthesis of Amphiphilic Monoethers from Agro-Based Diols, *ChemSusChem*, 4 (2011) 1104–1111.
- [18] C. Berini, A. Lavergne, V. Molinier, F. Capet, E. Deniau and J. –M. Aubry, Iodoetherification of Isosorbide-Derived Glycols: Access to a Variety of *O*-Alkyl or *O*-Aryl Isosorbide Derivatives, *Eur. J. Org. Chem.* (2013) 1937–1949.
- [19] A. Lavergne, Y. Zhu, A. Pizzino, V. Molinier, J. –M. Aubry, Synthesis and foaming properties of new anionic surfactants based on a renewable building block: Sodium dodecyl isosorbide sulfates, *J. Colloid Interface Sci.* 360 (2011) 645–653.
- [20] A. Lavergne, Y. Zhu, V. Molinier, J. –M. Aubry, Aqueous phase behavior of isosorbide-based non-ionic surfactants, *Colloids Surf. A* 404 (2012) 56–62.
- [21] Y. Zhu, V. Molinier, M. Durand, A. Lavergne, J. –M. Aubry, Amphiphilic Properties of Hydrotropes Derived from Isosorbide: *Endo/Exo* Isomeric Effects and Temperature Dependence, *Langmuir* 25 (2009) 13419–13425.
- [22] K. Holmberg, B. Jönsson, B. Kronberg, B. Lindman, *Surfactants and Polymers in Aqueous Solution*. -2nd ed., John Wiley & Sons Ltd, Chichester, 2003, 134–138.
- [23] C. Rodriguez, D.P. Acharya, K. Hattori, T. Sakai, H. Kunieda, Phase and Rheological Behavior of Surfactant/Novel Alkanolamide/Water Systems, *Langmuir* 19 (2003) 8692–8696.
- [24] N. Germann, A. K. Gurnon, L. Zhou, L. P. Cook, A. N. Beris, N. J. Wagner,

Validation of constitutive modeling of shear banding, threadlike wormlike micellar fluids, *J. Rheol.* 60 (2016) 983.

[25] S. C. Sharma, R. G. Shrestha, D. Varade, K. Aramaki, Rheological Behavior of Gemini-Type Surfactant/Alkanolamide/Water Systems, *Colloid Surf. A* 305 (2007) 83–88.

[26] V. Croce, T. Cosgrove, C. A. Dreiss, Impacting the Length of Wormlike Micelles Using Mixed Surfactant Systems, *Langmuir* 20 (2004) 7984–7990.

[27] P. Guo, R. Guo, Ionic Liquid Induced Transition from Wormlike to Rod or Spherical Micelles in Mixed Nonionic Surfactant Systems, *J. Chem. Eng. Data* 55 (2010) 3590–3597.

[28] V. Croce, T. Cosgrove, C. A. Dreiss, Mixed Spherical and Wormlike Micelles: A Contrast-Matching Study by Small-Angle Neutron Scattering, *Langmuir* 20 (2004) 9978–9982.

[29] M. Kamada, S. Shimizu, K. Aramaki, Manipulation of the viscosity behavior of wormlike micellar gels by changing the molecular structure of added perfumes, *Colloids Surf. A* 458 (2014) 110–116.

[30] M. Maswal, A. A. Dar, Mixed micelles of sodium cholate and Brij30: Their rheological behaviour and capability towards solubilization and stabilization of rifampicin, *Colloids Surf. A* 436 (2013) 704–713.

[31] G.C. da Silva, W.A. de Moraes, A.A. Dantas Neto, T.N.C. Dantas, J.L.C. Fonseca, The relationship between rheology and dynamic light scattering for a xylene/water/ButOH/C₁₂E₉ microemulsion, *Colloids Surf. A* 397 (2012) 42–47.

[32] P. A. FitzGerald, K. Chatjaroenporn, G. G. Warr, Structure and composition of mixed micelles of polymerized and monomeric surfactants, *J. Colloid Interface Sci.* 449 (2015) 377–382.

[33] A. Bhadani, R. G. Shrestha, S. Koura, T. Endo, K. Sakai, M. Abe, H. Sakai, Self-aggregation properties of new ester-based gemini surfactants and their rheological behavior in the presence of cosurfactant-monolaurin, *Colloids Surf. A* 461 (2014) 258–266.

[34] K. Aramaki, S. Hoshida, S. Arima, Formation of wormlike micelles with natural-sourced ingredients (sucrose fatty acid ester and fatty acid) and a viscosity-boosting effect induced by fatty acid soap, *Colloids Surf. A* 396 (2012) 278–282.

- [35] K. Aramaki, S. Hoshida, S. Arima, Effect of carbon chain length of cosurfactant on the rheological properties of nonionic wormlike micellar solutions formed by a sugar surfactant and monohydroxy alcohols, *Colloids Surf. A* 366 (2010) 58–62.
- [36] R. G. Shrestha, L. K. Shrestha, K. Aramaki, Wormlike Micelles in Mixed Amino Acid-Based Anionic/Nonionic Surfactant Systems, *J. Colloid Interface Sci.* 322 (2008) 596–604.
- [37] R. G. Shrestha, K. Tobita, K. Aramaki, Rheological behavior of viscoelastic wormlike micelles in mixed N-dodecyl glutamic acid/poly(oxyethylene) hexadecyl ether systems in presence of salts, *Colloids Surf. A* 332 (2009) 103–111.
- [38] R. G. Shrestha, C. Rodriguez, K. Aramaki, Wormlike micelles in mixed amino acid surfactant/nonionic surfactant aqueous systems and the effect of added electrolytes, *J. Oleo Sci.* 58 (2009) 243–254.
- [39] D.P. Acharya, Md.K. Hossain, Jin-Feng, T. Sakai, H. Kunieda, Phase and rheological behaviour of viscoelastic wormlike micellar solutions formed in mixed nonionic surfactant systems, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 6 (2004) 1627.
- [40] H. Afifi, G. Karlsson, R. K. Heenan, C. A. Dreiss, Solubilization of Oils or Addition of Monoglycerides Drives the Formation of Wormlike Micelles with an Elliptical Cross-Section in Cholesterol-Based Surfactants: A Study by Rheology, SANS, and Cryo-TEM, *Langmuir* 27 (2011) 7480–7492.
- [41] R. G. Shrestha, L. Abezgauz, D. Danino, K. Sakai, H. Sakai, M. Abe, Structure and Dynamics of Poly(oxyethylene) Cholesteryl Ether Wormlike Micelles: Rheometry, SAXS, and Cryo-TEM Studies, *Langmuir* 27 (2011) 12877–12883.
- [42] C. Moitzi, N. Freiberger, O. Glatter, Viscoelastic Wormlike Micellar Solutions Made from Nonionic Surfactants: Structural Investigations by SANS and DLS, *J. Phys. Chem. B* 109 (2005) 16161–16168.
- [43] H. Afifi, G. Karlsson, R. K. Heenan, C. A. Dreiss, Structural transitions in cholesterol-based wormlike micelles induced by encapsulating alkyl ester oils with varying architecture, *J. Colloid Interface Sci.* 378 (2012) 125–134.
- [44] U. Olsson, J. Börjesson, R. Angelico, A. Ceglie, G. Palazzo, Slow dynamics of wormlike micelles, *Soft Matter*, 6 (2010) 1769–1777
- [45] D. P. Acharya, T. Sato, M. Kaneko, Y. Singh, H. Kunieda, Effect of Added Poly(oxyethylene)dodecyl Ether on the Phase and Rheological Behavior of Wormlike Micelles in Aqueous SDS Solutions, *J. Phys. Chem. B* 110 (2006) 754–760.

- [46] A. Maestro, D. P. Acharya, H. Furukawa, J. M. Gutierrez, M. A. Lopez-Quintela, M. Ishitobi, H. Kunieda, Formation and Disruption of Viscoelastic Wormlike Micellar Networks in the Mixed Surfactant Systems of Sucrose Alkanoate and Polyoxyethylene Alkyl Ether, *J. Phys. Chem. B* 108 (2004) 14009–14016.
- [47] R. G. Larson, *The Structure and Rheology of Complex Fluid*, Oxford University Press: New York (1999) Chapter 12.
- [48] P. E. Rouse, A Theory of the Linear Viscoelastic Properties of Dilute Solutions of Coiling Polymers, *J. Chem. Phys.* 21 (1953) 1272.
- [49] P. A. Hassan, S. J. Candau, F. Kern, C. Manohar, Rheology of wormlike micelles with varying hydrophobicity of the counterion, *Langmuir* 14 (1998) 6025–6029.
- [50] W. P. Cox, E. H. Merz, Correlation of dynamic and steady flow viscosities, *J. Polym. Sci.* 28 (1958) 619.
- [51] L. J. Magid, The Surfactant-Polyelectrolyte Analogy, *J. Phys. Chem. B* 102 (1998) 4064–4074.
- [52] M. E. Cates, S. J. Candau, Statics and dynamics of worm-like surfactant micelles, *J. Phys.; Condens. Matter* 2 (1990) 6869.
- [53] M. Doi, S. F. Edwards, *The Theory of Polymer Dynamics*, Clarendon Press, Oxford, 1986.
- [54] Y. Feng, Y. Han, Effect of counterion size on wormlike micelles formed by a C22-tailed anionic surfactant, *J. Mol. Liq.* 218 (2016) 508–514.
- [55] H. Fan, Y. Yan, Z. Li, Y. Xu, L. Jiang, L. Xu, B. Zhang, J. Huang, General rules for the scaling behavior of linear wormlike micelles formed in cationic surfactant systems, *J. Colloid Interface Sci.* 348 (2010) 491–497.
- [56] R. Angelico, S. Amin, M. Monduzzi, S. Murgia, U. Olsson, G. Palazzo, Impact of branching on the viscoelasticity of wormlike reverse micelles, *Soft Matter*, 8 (2012) 10941–10949.

第5章 総括

本論文では「アニオン性-非イオン混合界面活性剤系において形成されるひも状ミセル水溶液への香料の可溶化による粘弾性特性への影響」と題して、石油由来およびバイオ原料由来界面活性剤のアニオン性-非イオン混合界面活性剤系におけるひも状ミセルの形成と香料可溶化による粘弾性特性への影響を調べることを目的とした。以下に各章で検討した内容を総括する。

第1章「序論」では、ひも状ミセルの特性や形成条件とともに、油の可溶化がひも状ミセルの粘弾性挙動に与える影響などから、ひも状ミセルの応用である洗浄剤において油溶性物質である香料の可溶化による粘弾性への影響についての課題を述べた。また、グリーン対応など洗浄剤を取り巻く社会的背景なども説明し、本論文の学術的および産業的意義と目的について記載した。

第2章「実験」では、レオロジーに関して、粘弾性測定装置およびその原理とあわせて説明を行った。

第3章「アニオン性-非イオン混合界面活性剤系におけるひも状ミセル水溶液のレオロジー特性に対する香料の可溶化効果」では、香料の分子構造に着目し、ひも状ミセル水溶液の増粘挙動に及ぼす香料の可溶化効果を調べた。界面活性剤として親水性界面活性剤であるドデシル硫酸ナトリウム (SDS) と疎水性界面活性剤であるトリ(オキシエチレン)モノドデシルエーテル ($C_{12}EO_3$) を用いた。SDS は起泡性に優れるアニオン性界面活性剤であり、 $C_{12}EO_3$ は SDS と組み合わせることで高粘度のひも状ミセル水溶液が得られる非イオン性界面活性剤である。香料 (油) には分子量がほぼ等しく、分子構造の異なる高極性と低極性のものを用いた。高極性香料では、リニアな構造の 1-デカノールはミセルのパリセード層へ、環状構造のゲラニオールなどはコア部へ可溶化される傾向であった。一方、低極性香料ではリニアな構造のデカンがコア部へ、環状で二重結合が多いほどパリセード層へ可溶化される傾向であることがわかった。極性や分子構造の異なる香料の可溶化位置の違いによるひも状ミセルの粘弾性への影響を明らかにした。本知見は、洗浄剤において課題であったメントールやリモネンなどの香料添加による粘度への影響を理解するのに有意であった。

第4章「バイオ原料由来の界面活性剤系におけるひも状ミセルの形成と香料の可溶化による粘弾性挙動への影響」では、バイオ原料由来であるイソソルバイド骨格のアニオン性界面活性剤である 5-*O*-ドデシルイソソルバイド硫酸ナトリウム (SDSS) とイソソルバイド骨格の2種類の非イオン性で疎水性の界面活性剤 2-*O*-ドデシルイソソルバイド (2-DS) または、5-*O*-ドデシルイソソルバイド (5-DS) の混合系にてひも状ミセル形成を試みた。2-DS 系と 5-DS 系いずれもひも状ミセルの形成が示唆される結果であった。5-DS 系のほうが 2-DS 系より広範囲の疎水性界面活性剤の混合組成比 (X) において粘度が高かったが、最大ゼロ剪断粘度 (η_0^{\max}) が得られた X はほぼ同じであった。SDSS/5-DS 系の香料可溶化の影響を確認すべく、9-デセン-1-オールと *p*-シメンを添加して粘弾性測定を行った。石油由来の SDS/C₁₂EO₃ 系の結果と比較したところ、リニアな構造の 9-デセン-1-オールは、どちらの系もミセルのパリセード層へ可溶化の傾向であり、環状構造の *p*-シメンでは、SDS/C₁₂EO₃ 系はパリセード層へ、SDSS/5-DS 系はコア部へ可溶化傾向であり異なることがわかった。*p*-シメンの可溶化位置がコア部のため SDSS/5-DS 系では、粘度低下が起こったと考えられる。SDSS/5-DS 系では、イソソルバイド骨格の構造が立体障害となり環状構造の *p*-シメンのパリセード層への可溶化を阻害したのではないかと示唆された。

本論文では以上述べたように、アニオン性-非イオン混合界面活性剤系において形成されるひも状ミセル水溶液への香料の可溶化による粘弾性特性への影響について論じたものである。

微量に添加する香料の種類の違いによる粘度制御の可能性と、環境対応型界面活性剤の利用により、洗浄剤の研究開発を進めるうえで重要な知見となったと考える。

謝辞

本論文の執筆にあたり、長年にわたり指導教員として御指導頂きました横浜国立大学大学院環境情報研究院、荒牧賢治准教授に厚く感謝致します。

論文審査にあたり、懇切な御指導、御助言を頂きました同研究院、鈴木淳史教授、跡部真人教授、飯島志行准教授、伊藤暁彦准教授に深く感謝致します。

本研究において用いた、バイオ原料由来の界面活性剤の合成に関してご協力頂いたフランス リール大学、Christel Pierlot 准教授、Valerie Molinier 博士、Jean-Marie Aubry 教授に深く感謝いたします。

2013 年度横浜国立大学国際学術交流奨励事業および 2014, 2016 年度環境情報研究院共同研究推進プログラムの共同研究プロジェクト課題 C の助成にて遂行できましたこと感謝いたします。

本研究の遂行に関し様々な機会を与えて頂いた元クラシエホームプロダクツ株式会社ビューティケア研究所所長 新井清一氏に厚く感謝致します。

多くの有益な議論をして下さった横浜国立大学大学院環境情報研究院 荒牧研究室の皆様へ深く感謝致します。

2018年6月

筆者

公表論文および学会発表など

本論文を構成する論文

- (1) M. Kamada, S. Shimizu and K. Aramaki, “Manipulation of the Viscosity Behavior of Wormlike Micellar Gels by Changing the Molecular Structure of Added Perfumes”, *Colloids Surf. A* 458 (2014) 110–116
- (2) M. Kamada, C. Pierlot, V. Molinier, J-M. Aubry and K. Aramaki, “Rheological properties of wormlike micellar gels formed by novel bio-based isosorbide surfactants”, *Colloids Surf. A* 536 (2018) 82-87

参考論文

- (1) M. Kamada, S. Tsuji, L.K. Han, S. Fujiwara, Y. Nakagawa , K. Takahashi, Y. Takase , T. Iwanaga, “Development of Make-up Removers Consisting of a Bicontinuous Microemulsion”, *J. Soc. Cosmet. Chem. Jpn*, 46, 2(2012)
- (2) M. Kamada, T. Iwanaga, K. Aramaki, “Gel-Microemulsions with Polyoxyethylene-type Surfactant Mixture and Their Application as Make-up Remover”, *IFSCC MAGAZINE*, 16, 4, (2013) 241-247
- (3) K. Aramaki, K. Tawa, L.K. Shrestha, T. Iwanaga, M. Kamada, “Formation and Cleansing Performance of Bicontinuous Microemulsions in Water/Poly (oxyethylene) Alkyl Ether/Ester-Type Oil Systems”, *J. Oleo Sci.* 62, (10) 803-808(2013)

学会発表（口頭）

- (1) 鎌田 美穂、Christel Pierlot、Valérie Molinier、Jean-Marie Aubry、荒牧 賢治、
「バイオ原料由来の界面活性剤を用いたひも状ミセルの形成」、第 67 回コロイドおよび界面化学討論会、旭川（2016）
- (2) 鎌田 美穂、Christel Pierlot、Valérie Molinier、Jean-Marie Aubry、荒牧 賢治、
「バイオ原料由来界面活性剤ひも状ミセルゲルへの香料可溶化の影響」、第 56 回日本油化学会年会、東京（2017）

- (3) 鎌田 美穂、辻 さやか、韓 立坤、藤原 信太郎、高橋 宏輝、高瀬 嘉彦、岩永 哲朗、「バイコンティニュアス型マイクロエマルジョンを利用したメイク落とし製剤の開発」、第64回 SCCJ 日本化粧品技術者会研究討論会、大阪 (2009)
- (4) 鎌田 美穂、辻 さやか、韓 立坤、藤原 信太郎、高橋 宏輝、高瀬 嘉彦、岩永 哲朗、「マイクロエマルジョンを利用したメイク落とし製剤の開発」、第62回コロイド界面化学討論会、岡山 (2009)
- (5) 井伊 毬乃、鎌田 美穂、岩永 哲朗、大高 泰靖、平尾 哲二、山下 裕司、「ミセル構造変化から捉えるクレンジング機能の熱力学的考察」、第81回 SCCJ 日本化粧品技術者会研究討論会、東京 (2016)

学会発表 (ポスター)

- (1) 鎌田 美穂、清水 創一郎、荒牧 賢治、「Effect of Added 1-Menthol and Cis-3-hexen-1-ol on Rheological Properties of Anionic-Nonionic Wormlike Micellar Solutions」、World Congress on Oleo Science 2012、佐世保 (2012)
- (2) 鎌田 美穂、清水 創一郎、荒牧 賢治、「Manipulation of Viscosity Behavior of Wormlike micellar Gel by Added Perfume Molecular Structure」、Formula VII、Mulhouse (2013)
- (3) 鎌田 美穂、Christel Pierlot、Valérie Molinier、Jean-Marie Aubry、荒牧 賢治、「Effect of Added Isomeric Endo and Exo on Rheological Properties of Sodium Dodecyl Isosorbide Sulfates Solutions」、29th Conference of the European Colloid and Interface Society、Bordeaux (2015)
- (4) 鎌田 美穂、清水 創一郎、荒牧 賢治、「Choice of Perfume-Importance for Viscosity Manipulation of Personal Care Products」、23th The International Federation of Societies of Cosmetic Chemists Conference、Zurich (2015)
- (5) 鎌田 美穂、清水 創一郎、荒牧 賢治、「界面活性剤水溶液のレオロジー特性に対する香料の可溶化効果」、23th The International Federation of Societies of Cosmetic Chemists Conference Zurich・国内報告会、東京 (2015)
- (6) 鎌田 美穂、Christel Pierlot、Valérie Molinier、Jean-Marie Aubry、荒牧 賢治、「Effect of Isomeric Form Surfactant on Rheological Properties of Wormlike

- Micellar Solutions Formulated with Novel Bio-Based Isosorbide Surfactants」、Formula VIII、Barcelona (2016)
- (7) 鎌田 美穂、Christel Pierlot、Valérie Molinier、Jean-Marie Aubry、荒牧 賢治、「Perfume Solubilization Effect on Rheological Properties of Wormlike Micellar Gel in Bio-based Isosorbide Surfactants Systems」、31th Conference of the European Colloid and Interface Society、Madrid (2017)
 - (8) 鎌田 美穂、中川 泰治、岩永 哲朗、「A Clear Lamellar Gel Formation with a Large Amount of Solubilization of Water」、25th Conference of the European Colloid and Interface Society、Berlin (2011)
 - (9) 鎌田 美穂、中川 泰治、岩永 哲朗、荒牧 賢治、「Gel-Microemulsions with Large Water Solubilization and Application for Make-up Remover」、International Association of Colloid and Interface Scientists、仙台 (2012)
 - (10) 鎌田 美穂、安田 恵美、中川 泰治、岩永 哲朗、「Development of Make-up Remover with Lamellar Liquid Crystals, Achieving Both a Good Cleansing Performance and High Viscosity Enough for Massage」、26th The International Federation of Societies of Cosmetic Chemists Congress、Buenos Aires (2010)
 - (11) 鎌田 美穂、安田 恵美、中川 泰治、岩永 哲朗、「界面活性剤会合体の構造粘性を利用したメイク落としジェルの開発」、26th The International Federation of Societies of Cosmetic Chemists Congress Buenos Aires・国内報告会、東京 (2010)
 - (12) 井伊 毬乃、鎌田 美穂、岩永 哲朗、大高 泰靖、平尾 哲二、山下 裕司、「可溶化量を規定する非イオン界面活性剤の新規物性値」、第56回日本油化学会年会、東京 (2017)
 - (13) Christel Pierlot、Jesùs Fermin Ontiveros、鎌田 美穂、荒牧 賢治、「Hydrophilic Lipophilic Behavior (PIT-Slope) and Rheological properties of Biobased Dodecyl Isosorbide Surfactants」、2th The Asian Conference on Oleo Science、東京 (2017)

略歴

氏名： 鎌田 美穂

生年月日： 1971年1月29日

学歴： 1989年3月 長崎県立長崎南高等学校卒業
1989年4月 広島大学生物生産学部入学
1993年3月 広島大学生物生産学部卒業（農学士）

職歴： 1993年4月 （株）ノエビア 中央研究所 入社
1997年12月 （株）ノエビア 中央研究所 退社
2004年10月 カネボウホームプロダクツ（株）
ビューティケア研究所 入社
(2007年 クラシエホームプロダクツ（株）へ社名変更)

現在に至る

受賞歴： Formula VII Poster award (2013)