ポリグリセリン脂肪酸エステルの水-油系での相挙動と キュービック相で安定化された乳化ゲル生成

國枝 博信^{*1}・荒牧 賢治^{*2}・西村 貴幸^{*1}・石飛 雅彦^{*3}

* 1 横浜国立大学大学院工学研究科人工環境システム学専攻 (〒240-8501 神奈川県横浜市保土ヶ谷区常盤台 79-5)

* 2 横浜国立大学工学部物質工学科 (〒240-8501 神奈川県横浜市保土ヶ谷区常盤台 79-5)

* 3 三菱化学株式会社横浜総合研究所機能化学研究所 (〒227-8502 神奈川県横浜市青葉区鴨志田町 1000)

Phase Behavior of Polyglycerin Fatty Acid Ester in a Water-Oil System and Formulations of Gel-Emulsions Stabilized by the Cubic Phase

Hironobu KUNIEDA^{*1}, Kenji ARAMAKI^{*2}, Takayuki NISHIMURA^{*1}
and Masahiko ISHITOBI^{*3}

* 1 Division of Artificial Environment and Systems, Graduate School of Engineering, Yokohama National University
(Tokiwadai 79-5, Hodogaya-ku, Yokohama-shi, Kanagawa-ken 240-8501)

* 2 Division of Material Science and Chemical Engineering, Faculty of Engineering, Yokohama National University
(Tokiwadai 79-5, Hodogaya-ku, Yokohama-shi, Kanagawa-ken 240-8501)

* 3 Specialty Chemicals Laboratory, Yokohama Research Center, Mitsubishi Chemical Corporation
(Kamoshida-cho 1000, Aoba-ku, Yokohama-shi, Kanagawa-ken 227-8502)

Abstract : Examination was made of the phase behavior of polyglycerin fatty acid esters in a water-oil system and aggregate structure by phase study and small angle X-ray scattering (SAXS). Polyglycerin laurate (10 G*0.7 L and 20 G*1 L) were used, 10 G* and 20 G* indicating the average polymerization degree of polyglyceryl chain as 10 and 20, respectively. Neither 10 G*0.7 L nor 20 G*1 L formed a cubic phase in water at 25°C but did so with the addition of a trace amount of decane. The cubic phase was found to be a discontinuous micellar cubic phase (I_1) with a face or body centered cubic lattice by SAXS. Micelles in I_1 were not completely spherical. The thermal stability of I_1 was improved with increase in the solubilization of decane. Maximum solubilization of m-xylene and squalane in I_1 was studied and greater solubilization of m-xylene and less solubilization of squalane compared to decane were noted. An excess oil phase was found to coexist with I_1 beyond the solubilization limit of I_1 and the oil phase could be dispersed in I_1 as emulsion droplets. The highly viscous and stable gel emulsion with oil content of 80% could be formulated.

Key words : polyglycerin fatty acid ester, phase behavior, cubic phase, gel emulsion, small angle x-ray scattering

1 緒 言

ポリグリセリン脂肪酸エステルは親水基であるポリグリセリン鎖の重合度、結合脂肪酸数・種類を変化させることにより、親水性-親油性バランス (HLB) を様々にコントロールすることができる非イオン界面活性剤である。また耐酸性、耐塩性、耐加水分解性に比較的に優れ

ているだけでなく、食品添加物として認可されており、安全性が高いことから食品・化粧品用の乳化・可溶化・改質剤として広く用いられている。しかし、実際に用いられているポリグリセリン脂肪酸エステルはエステル化度、ポリグリセリン鎖の鎖長分布等の異なる種々の誘導体の混合物であり、また、未反応のポリグリセリンを多量に含んでいるため、その溶液の基礎的な研究は極めて少ない¹⁾。鷺谷ら²⁾は重合度の低い、極めて高純度のポリグリセリンアルキルエーテルを用いて、その水-油へ

連絡者：國枝博信

の相挙動を研究し、通常のポリオキシエチレン型非イオン界面活性剤と比較して可溶化力が極めて大きいことを見いだしている。また、グリセリン基1個がオキシエチレン基3個分の親水性に相当すると報告している。しかし、よく用いられる重合度の大きいものについては、市販品を用いた研究はあるが、これらには通常、多量の未反応ポリエーテルが含まれており、これが相挙動及び自己組織体形成に大きく影響することが既に指摘されている^{3), 4)}。

乳化の安定性を高めるためには界面エネルギーを下げ、細かい乳化滴を生成したり、乳化滴の合一速度を遅くする必要がある。前者の熱力学的手法は界面活性性能の高い界面活性剤の選択が重要になるが、実用的には合一速度を遅くすることが安定な乳化を得る必須条件である。合一を防ぐには分散滴に電荷を持たせ静電的反発力を増すこと、高分子などで乳化滴を覆って立体的反発力を増すこと、また溶媒の粘性を高めて合一及び凝集の頻度因子を下げるなどが行われている。近年、化粧品用クリームの安定化に高粘性でかつ、構造が熱エネルギーに対して安定であるリオトロピック液晶の利用が試みられている。ラメラ液晶によるO/W型乳化⁵⁾、逆ヘキサゴナル液晶によるW/O型乳化の安定化⁶⁾等が報告されているが、本研究室で最近、キュービック相(discontinuous micellar cubic phase, I_1 相)を利用した、90%以上の油含有率を持つO/W型高内相比乳化(HIPRE)の調製を報告した⁷⁾。この I_1 相は球状ミセルもしくは球形に近いミセルが面心立方あるいは体心立方格子に充填した光学的に等方性の高粘度液晶である。 I_1 相により安定化された乳化(cubic-phase based emulsion)の特徴の第一は I_1 相は他の液晶相と比較して非常に高粘性であるため、得られる乳化物も非常に高粘性であること、また第二に I_1 相中の界面活性剤の濃度が高いため、その屈折率は比較的高く、油の屈折率と同程度にでき、透明な乳化物が得られることである。さらに界面活性剤の親水性がある程度強ければ、界面活性剤のHLBの微妙な制御が必要ないことも特徴としてあげられる。

通常、 I_1 相は非常に親水性の強い界面活性剤系においてのみ形成される。例えばポリオキシエチレンアルキルエーテル系の場合、エチレンオキシドの重合度が8以上のドデシルエーテル、ヘキサデシルエーテル⁸⁾、10以上のオレイルエーテル⁹⁾など、また非イオンのショ糖オクタノ酸エステル及びデカン酸エステル¹⁰⁾、イオン性のDTAC (Dodecyltrimethylammonium chloride)¹¹⁾等である。ゆえに長鎖のポリグリセリン脂肪酸エステル系においても I_1 相の形成が期待できる。

本論文では精製された鎖長分布の狭い長鎖のポリグリセリン脂肪酸エステルの水+油中での溶解挙動を調べ、

形成された I_1 相によって安定化した乳化ゲルを生成させることができたので報告する。

2 実 験

2.1 試薬

阪本薬品工業社製のポリグリセリン #500, #750 (水酸基価により求めた平均重合度はそれぞれ5.9, 10.9)を疑似移動床型クロマト分離装置¹²⁾ (三菱化学エンジニアリング(株)製, カラム: 2450 ml×4本, 使用樹脂: ポリスチレン-ジビニルベンゼンゲルを母体とする強酸性カチオン交換樹脂 UBK-530 (三菱化学製, Na^+ 型, 平均粒径 230-240 μm , 交換容量 1.6 meq/ml)を用いて溶離水を脱塩水, カラム温度を 60°C, 流速 60 ml/minとして分画し, 高重合度側の成分として, 平均重合度 10.65, 21.3の分布の狭いポリグリセリンを得た。Fig. 1に分画前後のそれぞれのクロマトグラムを示す。クロマトグラム中の数字はポリグリセリンの重合度を表す。

これらの分布の狭いポリグリセリンと日本油脂(株)製のラウリン酸(純度 99%)に、10%水酸化ナトリウム水溶液を水酸化ナトリウムの全量に対する割合が 0.0025 wt% になるように加え、窒素気流下、常圧で 240°C, 2.5時間反応させた後、260°Cに昇温して、さらに4時間反応させてエステル化させた。収率は仕込みのポリグリセリンで反応したポリグリセリンを除いて100倍したものとしてTable 1にまとめた。多量の未反応ポリグリセリンの除去を次の方法により行った。イソブチルアルコール(IBA)へ反応生成物を溶解させ、15% Na_2SO_4 水溶液との混合液を70°Cで30分間攪拌し、水相側に未反応ポリグリセリン、油相側にポリグリセリンエステルを抽出した。油相を分離し、そこへ、さらに、15% Na_2SO_4 水溶液 700 mlを加え、同様の操作をした。分離した油相から、IBAをエバポレーターにより留去し、粗ポリグリセリン脂肪酸エステルを得た。また残存 Na_2SO_4 を除くためにエタノール溶液から再結晶させた。以上の操作をもって最終的に未反応ポリグリセリン含有量が約2%のポリグリセリンラウリン酸エステルを得た。得られたポリグリセリンラウリン酸エステルをTable 1に示す。平均結合脂肪酸数は仕込みラウリン酸モル数を反応ポリグリセリンモル数で除して求めた。名称の10 G*, 20 G*はおよそのポリグリセリンの平均重合度を示し、0.7 L, 1 Lはラウリン酸のポリグリセリンに対する仕込のモル比を表わす。

n-デカン、スクアラン、m-キシレンは東京化成工業株式会社の特級品を用いた。水はイオン交換水を蒸留して用いた。

2.2 相平衡図の作製

所定の試薬をアンブルチューブに入れ、熔封した。攪拌混合し、恒温相中では静置し、平衡状態を観察した。へ

Fig. 1 Chromatograms of Polyglycerines. (a) and (c) are for commercial grade products. (b) and (d) are for polyglycerines with relatively narrow distribution of polymerization degree which is separated at the dotted line in (a) and (c) by pseudo-moving bed chromatography. Numbers in the chromatograms indicate the polymerization degree of polyglycerine.

Table 1 Polyglycerine Fatty Acid Esters

Product Name	10G*0.7L	20G*1L
Yield (%)	31.4	53.1
Unreacted Polyglyceryl Residue after Purification(%)	2.04	2.10
Average Number of Fatty Acid per Polyglyceryl Chain	2.23	1.88
Average Polymerization Degree of Polyglyceryl Chain	10.65	21.3

キサゴナル液晶は直行ニコル下での観察、偏光顕微鏡、小角X線散乱 (SAXS) により確認した。キュービック相は著しい高粘性及び光学的等方性、SAXSにより確認した。

2・3 SAXS 測定

回転対陰極X線回折装置 (リガク製 RINT-2500, CuK α , 18 kW) により行った。試料をポリエチレンテレフタレートフィルムで包むマイラーシール法を用いた。液晶の構造は散乱強度ピークから得られる面間隔の比から同定した。ヘキサゴナル液晶、面心立方格子または体心立方格子のキュービック液晶に対応する面間隔比はそれぞれ $1:1/\sqrt{3}:1/2$, $1:1/\sqrt{2}:1/\sqrt{3}$ である。

2・4 界面活性剤のモル体積

10 G*0.7 L およびその親水基であるポリグリセリン (平均重合度 10.65, 10 G*) のメタノール及びエタノール溶液の密度を Anton Paar 社製デジタル密度計 DMA 40 で 25°C において測定した。溶液の濃度と密度の逆数をプロットし、溶媒 0% に補外し、それぞれの物質の液体状態の密度とした⁹⁾。10 G*0.7 L, 10 G* の密度はそれぞれ 1.20, 1.34 g $\cdot$ cm $^{-3}$ と得られた。また Table 1 の値から平均の分子量を求めるとそれぞれ, 1215, 807 g $\cdot$ mol $^{-1}$ となり、密度と分子量よりモル体積はそれぞれ 1.01×10^3 , 6.02×10^2 cm 3 $\cdot$ mol $^{-1}$ と求まる。10 G*0.7 L の場合、ポリグリセリン鎖 1 本当りの平均エステル化度

(結合脂肪酸数)は2.23であるので疎水鎖 (0.7 L) のモル体積は $(1.01 \times 10^3 - 6.02 \times 10^2) / 2.23 = 183 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ となる。

3 結果と考察

3-1 水/ポリグリセリンラウリルエステル/デカン系の相挙動

Fig. 2 に 25°C における 10 G*0.7 L (20 G*1 L) / 水/デカン 3 成分系の相平衡図を示す。

水-10 G*0.7 L 軸, すなわち, 2 成分系においては界面活性剤濃度 70 wt% 付近までミセル水溶液相 (W_m) が存在し, それより高濃度側にヘキサゴナル液晶 (H_1) が形成される。この 2 成分系においては出現する液晶は

Fig. 2 (a) Phase Diagram in Water/10 G*0.7 L/Decane System at 25°C. W_m , H_1 , I_1 , O_m and O indicate an aqueous micellar phase, a hexagonal liquid crystalline phase, a discrete micellar cubic phase, a reverse micellar phase and an excess oil phase, respectively.

Fig. 2 (b) Phase Diagram in Water/20 G*1 L/Decane Systems at 25°C. Phase notations are same as Fig. 2(a).

H_1 相のみであり, 25°C より低温でも光学的に等方性であり, 高粘性のキュービック相は観測されなかった。水-20 G*1 L 軸では界面活性剤濃度 60 wt% 付近で, 20°C 以下ではキュービック相が形成されたが, 25°C では全濃度領域に渡って等方性水溶液であった。つまり両系において, 水-界面活性剤 2 成分系で 25°C ではキュービック相は存在しない。

しかし, 少量のデカンが可溶化されると, 両系とも I_1 相が形成される。つまり, 油の可溶化によりキュービック相の形成が著しく促進されることが分かる。キュービック相は大きく分けて, 4 種類が知られている。すなわち, ミセルが立方晶に充填した discontinuous micellar cubic 相 (I_1), 水も界面活性剤集合体も連続した構造を持ち, 界面活性剤分子層の曲率がやや正である normal bicontinuous cubic 相 (V_1), V_1 と同様の構造であるが, 界面活性剤分子層の曲率がやや負である reverse bicontinuous cubic 相 (V_2) および, 球状の逆ミセルが立方晶に充填した discontinuous reverse micellar cubic 相 (I_2) である。ここで界面活性剤分子層の曲率は水に対して凸の場合を正, 凹の場合を負とする。それぞれのキュービック相はさらに, 構造の微妙な相違により, サブグループに分けられる。このうち, I_1 相は相平衡図上の W_m 相と H_1 相との間, V_1 相は H_1 相と L_α 相との間に存在することが知られている。また, V_2 相は L_α 相と逆ヘキサゴナル液晶 (H_2) 相との間, I_2 相は H_2 相と逆ミセル油溶液相との間に存在することも知られている。ただし, I_2 相は両親媒性高分子¹³⁾, 糖系¹⁴⁾・シリコン系の界面活性剤¹⁵⁾の一部などで形成されることが知られているのみで, 一般の合成界面活性剤系ではあまり形成されない。Fig. 2a のキュービック相は H_1 と W_m の間に形成されていることから, ミセルが立方晶に充填した I_1 相であると考えられる。このように, 水-界面活性剤 2 成分系ではキュービック相が存在せず, 油添加により形成される例はポリオキシエチレン型の非イオン界面活性剤系でも知られている¹⁶⁾。

油をより加えるといずれの系も過剰の油相が相分離する。従って, 各相と油相の tie line は全てデカン頂点へ向かっている。 I_1 相と I_1+O との境界を目視で求めるのは困難である。それは I_1 相と過剰の油相の屈折率差が小さいため, 油相がわずかに分離する状態では 1 相と誤認するからである。 I_1 相に油を可溶化すると Fig. 3 に示すように, SAXS 測定から得られる面間隔が増大する。これは油が可溶化されることにより, ミセルが大きくなり, 会合数が増加するため, ミセルの数が減少するからである。可溶化限界に達すると面間隔は一定になる。この SAXS 測定により, Fig. 2 の I_1 相の可溶化限界を決定した。

Fig. 3 The Change in Interlayer Spacing, d , of I_1 Phase as a Function of Decane Content at 25°C in Water/10 G*0.7 L/Decane (filled circle) and Water/20 G*1 L/Decane (open circle) Systems.

3.2 SAXS 測定

I_1 相を SAXS により測定して得られるスペクトルの例を Fig. 4 に示す。

散乱ピーク (Fig. 4 の矢印) から得られる面間隔比が $1:1/\sqrt{2}:1/\sqrt{3}$ となっており、ミセルが面心立方格子または体心立方格子に配列した I_1 相であることが確認できる。

水/界面活性剤比を 1/1 に固定して n-デカン, m-キシレン, スクアランを添加していった場合の d 値を SAXS により測定し, その結果を Fig. 5a に示す。

Fig. 3 の場合と同様に可溶化限界を超えると d 値が一定になる。球状ミセルが立方晶に配列した幾何学的なモデルを考えると, ミセルの疎水部の半径 r_t , 親水性-疎

Fig. 4 A typical SAXS Spectrum of I_1 Phase at 25°C in the Water/10 G*0.7 L/Squalane System. The composition is water/10 G*0.7 L/squalane = 45/45/10 (weight ratio).

水性界面における疎水鎖 1 本当りの有効断面積 a_s は次のように表せる。

$$r_t = d \cdot \left(\frac{3}{4\pi} \frac{(\phi_L + \phi_o)}{n_c} \right)^{1/3} \cdot C \quad (1)$$

$$a_s = \frac{3 v_L \phi_L + \phi_o}{r_t \phi_L} \quad (2)$$

ここで ϕ_L , ϕ_o はそれぞれ界面活性剤疎水部, 油の系中の体積分率, n_c は単位立方格子中の球状ミセルの個数であり, 面心立方格子, 体心立方格子の場合それぞれ 4, 2 である。C は定数で面心立方格子, 体心立方格子の場合それぞれ $\sqrt{3}$, $\sqrt{2}$ である。得られた d 値より面心立方, 体心立方格子それぞれの r_t , a_s を求めた結果を Figs. 5b, c にプロットした。 r_t はすべての油について油の添加量とともに増加し, ミセルが油の可溶化により大きくなっていることを示す。また a_s はデカン, スクアランの添加によってはあまり変化しないが, m-キシレンの場合は大きく増加している。これは m-キシレンがミセルのパリセード層 (柵層) へ可溶化される傾向が強いこと¹⁶⁾を反映している。

液体状態の炭化水素鎖の有効断面積は約 0.22 nm^2 ¹⁷⁾ であるので前述の 10 G*0.7 L の疎水鎖 1 本のモル体積 ($183 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$) から疎水鎖の伸びきり鎖長を概算すると約 1.4 nm となる。Fig. 5b の r_t は油の最も少ない時であっても約 2.2 nm であり, 疎水鎖の伸びきり鎖長よりもかなり長くなっている。これは球状ミセルが配列したモデルで計算したためであり, 他の親水性の強いポリオキシエチレン型界面活性剤系^{18), 19)}と同様に軸比が 1 を越える, 非対称なミセルが配列していることを示唆している。

3.3 油添加効果

10 G*0.7 L の 50% 水溶液にデカンを加えたときの相挙動を Fig. 6 に示す。

ここでも少量のデカンの添加により I_1 が形成されることが確認できる。 I_1 相の熱安定性は可溶化量の増加とともに急激に増している。ポリオキシエチレン型界面活性剤 ($\text{C}_{12}\text{EO}_{25}$) 系においても同様の熱安定性の増加が観察されている⁷⁾が, 油の可溶化により球状ミセルの軸比が 1 に近くなり, 結果としてミセルの立方格子へのパッキングが完全になるためと予想されている。このような棒状ミセルから球状ミセルへの油の可溶化による転移はミセル水溶液中においても報告されている²⁰⁾。この棒状ミセル (H_1 相) から球状ミセル (I_1 相) への転移はミセル表面積を増加させないで疎水部の体積が増加するために起こると考えられる。 I_1 相にさらにデカンを添加すると可溶化限界を超える (I_1+O)。

I_1 相の融解温度に対するポリグリセリン鎖長の影響を調べるために Fig. 7 に示すようにポリグリセリンエステル-油比を固定して水の濃度を変えた相図を作成した。

Fig. 5 (a) The Change in the Interlayer Spacing, d , as a Function of Weight Fraction of Oil in the Water/10 G*0.7 L/Oil Systems.

Fig. 5 (b) The Change in the Radius of Micelles in I_1 Phase, r_l , as a Function of Weight Fraction of Oil in the Water/10 G*0.7 L/Oil Systems. Higher and lower values in the same system are calculated from body-centered cubic (bcc) and face-centered cubic (fcc) model, respectively.

10 G*0.7 L系より 20 G*1 L系において I_1 相の最高融点が高くなっており、油を添加しない場合²¹⁾と同じ傾向である。

3・4 キュービック液晶の融点に対する油の種類の効果

Fig. 8は 50% 10 G*0.7 L水溶液へ種々の油を添加したときの I_1 相の融解温度の変化を調べたものである。

m-キシレンを用いた場合が融解温度が最も高く、スクアランの場合が最も低くなっている。Fig. 5aの d 値の変化に示すように、この系のデカンを添加した場合の 25°Cにおける可溶化限界は系に対する油の濃度が約 2.7%である。また同様にスクアランを添加した場合は可溶化限界は少なく、m-キシレンを添加した場合はか

Fig. 5 (c) The Change in the Effective Cross Sectional Area per Surfactant Lipophilic Chain at the Interface, a_s , as a Function of Weight Fraction of Oil in the Water/10 G*0.7 L/Oil Systems. Higher and lower values in the same system are calculated from face-centered cubic (fcc) and body-centered cubic (bcc) model, respectively.

Fig. 6 The Effect of Added Decane on the Phase Behavior in Water/10 G*0.7 L System. The water/10 G*0.7 L ratio is 1/1. $I_1 + O$, $W_m + O$ indicate the two phase of I_1 and excess oil, W_m and excess oil, respectively.

なり多くなっている。Fig. 8に示すように油を可溶化することにより I_1 相の融解温度は上昇し、その程度は可溶化量が増えると増加しているので、最大可溶化量の大小が I_1 相の最高融解温度の高低に関係していると考えられる。また、一般に分子量の小さい油は親水性-親油性界面近傍 (パリセード層) に多く可溶化され、分子量の大きな油は自己組織体内部により多く可溶化され、ここで用いた油に関してはm-キシレン、デカン、スクアランの順にパリセード層への可溶化が多い¹⁶⁾。Fig. 5cの a_s の変化からも本系においても上記の傾向があるこ

Fig. 7 (a) The Phase Diagram in the Water/10 G*0.7 L/Decane System as a Function of Weight Fraction of Water in the System. The surfactant/decane ratio is kept at 19/2.

Fig. 7 (b) The Phase Diagram in the Water/20 G*1 L/Decane System as a Function of Weight Fraction of Water in the System. The surfactant/decane ratio is kept at 19/2.

とは明らかである。このパリセード層への可溶化量が大きいほど会合体の界面活性剤膜をより負の曲率の方向へ変化させる¹⁶⁾。故により大きなミセル、つまり、より多いミセルへの可溶化が m-キシレンを用いた場合に可能になっていると考えられる。

3.5 キュービック液晶を連続相とした乳化ゲル

Fig. 2b に示すように I_1 相中への可溶化量は少なく、過剰の油相が分離する 2 相になる。この 2 相領域のサンプルを I_1 相の融解温度 (約 80°C, Fig. 6 参照) 以上に行くと可溶化ミセル水溶液相 (W_m) と油相の 2 相になり、攪拌により水中油滴分散 (O/W) 型の乳化を得ることができる。この乳化を再び常温へ急冷すると I_1 相中に油滴を分散させることができる。この乳化は I_1 相

Fig. 8 The Change in Melting Temperature of I_1 Phase in Water/10 G*0.7 L/Oil Systems. The water/surfactant ratio is kept 1/1.

Fig. 9 A photograph of Cubic-phase Based Emulsion Formed in the Water/10 G*0.7 L/Decane System. The composition is water/10 G*0.7 L/decane = 1/1/8 (weight ratio). Note the transparency of the gel.

が連続相となっているため、非常に高粘性、安定である。また I_1 相の屈折率は比較的高く⁷⁾、界面活性剤濃度を調節することによりデカンと屈折率を等しくすることができ、Fig. 9 (水/20 G*1 L/デカン=1/1/8) のような透明な乳化ゲルも得ることができる。

これを顕微鏡観察すると Fig. 10 のようにミクロンオーダーの油滴が最密充填率を越えて多角形になって充填していることが分かり、いわゆる乳化ゲル²²⁾になっていることが分かる。

4 総 括

ポリグリセリンの平均重合度が 10, 20 のラウリン酸エステル (10 G*0.7 L, 20 G*1 L) は両方とも水の中ではキュービック相を形成しないが、わずかなデカン、m-キシレン、スクアランの添加によりキュービック相が形成されることが分かった。このキュービック相を

Fig. 10 A microscopic Photograph of the Cubic-phase Based Emulsion Observed by Differential Interference Contrast Microscope. The bar is 50 μm . To increase the contrast, a trace amount of water-soluble dye is incorporated in the sample. The composition of sample is same as that used for Fig. 9.

SAXSにより解析したところ、球状ミセルが面心あるいは体心立方格子に配列した discontinuous キュービック相 (I_1) であることがわかった。また、幾何学的なミセルの充填モデルから計算されたミセル半径から充填されたミセルは完全な球形ではないことが示唆された。また同様に計算された界面活性剤親油基の界面における占有面積から m -キシレン、デカン、スクアランの順にパリセード層への可溶化が減少することが示唆された。 I_1 への油の可溶化量が増すこと、油のパリセード層への可溶化が増すこと、また、長鎖のポリグリセリン鎖のものをを用いることにより I_1 の融解温度は上昇することが分かった。 I_1 へのデカンの可溶化限界を超えると I_1 が過剰の油相と共存する 2 相になる。このとき、温度を I_1 の融解温度以上に上げ、十分に攪拌した後、冷却すると I_1 相中に油を分散させることが可能であり、油の割合が 80% に達する極めて高粘性かつ安定なゲルを形成することに成功した。このゲルはミクロンオーダーの油滴が最密充填率を越えて詰まっている、いわゆる乳化ゲルであることが分かった。

(受付：2000 年 1 月 11 日，受理：2000 年 2 月 16 日)

文 献

- 1) W. Hemker, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **58**, 114 (1981).
- 2) H. Sagitani, Y. Hayashi, M. Ochiai, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **66**, 146 (1989).
- 3) T. Iwanaga, M. Suzuki, H. Kunieda, *Langmuir*, **14**, 5775 (1998).
- 4) 金 峰, 荒牧賢治, 柳原孝次, 國枝博信, 日本油化学会誌, **47**, 1233 (1998).
- 5) 中間康成, 塩島義浩, 春澤文則, 日本油化学会誌, **47**, 585 (1998).
- 6) 中間康成, 塩島義浩, 春澤文則, 日本油化学会誌, **47**, 1331 (1998).
- 7) C. Rodriguez, K. Shigeta, H. Kunieda, *J. Colloid Interface Sci.*, **223**, 197 (2000).
- 8) D.J. Mitchell, G.J.T. Tiddy, L. Waring, T. Bostock, M.P. McDonald, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1*, **79**, 975 (1983).
- 9) H. Kunieda, K. Shigeta, K. Ozawa, M. Suzuki, *J. Phys. Chem. B*, **101**, 7952 (1997).
- 10) 兼井典子, 今栄東洋子, 鬼原 薫, 田川 徹, 國枝博信, 日本油化学会誌, **45**, 849 (1996).
- 11) R.R. Balmbra, J.S. Clunie, J.F. Goodman, *Nature*, **222**, 1159 (1969).
- 12) 佐藤康平, 化学装置, 3 月号, 56 (1996).
- 13) P. Alexandridis, U. Olsson, B. Lindman, *Langmuir*, **12**, 1419 (1996).
- 14) H. Minamikawa, M. Hato, *Langmuir*, **14**, 4503 (1998).
- 15) 堀井真紀子, 國枝博信, 原島朝雄, 第 38 回油化学討論会講演要旨集 (名古屋市), p.108 (1999).
- 16) H. Kunieda, K. Ozawa, K.-L. Huang, *J. Phys. Chem. B*, **102**, 831 (1998).
- 17) A.W. Adamson, *Physical Chemistry of Surfaces*, 5th ed., Wiley, New York (1990) p.133.
- 18) D. Danino, Y. Talmon, R. Zana, *J. Colloid Interface Sci.*, **186**, 170 (1997).
- 19) B. Håkansson, P. Hansson, O. Regev, O. Söderman, *Langmuir*, **14**, 5730 (1998).
- 20) H. Hoffmann, W. Ulbricht, *J. Colloid Interface Sci.*, **129**, 388 (1989).
- 21) M. Ishitobi, H. Kunieda, *Colloid Polym. Sci.*, submitted., "Effect of Distribution of Hydrophilic Chain on the Phase Behavior of Polyglycerol Fatty Acid Ester in Water".
- 22) H. Kunieda, D.F. Evans, C. Solans, M. Yoshida, *Colloid Surf.*, **47**, 35 (1990).

[報文] より高度の不飽和脂肪酸メチルエステル由来の ペルオキシラジカルはミセル中心から界面へ 移動してミセル水溶液中での高度不飽和脂質の 酸化反応性を低下させる

矢津 一正^{*1}・山本 順寛^{*2}・二木 鋭雄^{*2}
三木 啓司^{*1}・請川 孝治^{*1}

^{*1} 資源環境技術総合研究所 (〒305-8569 茨城県つくば市小野川 16-3)

^{*2} 東京大学先端科学技術センター (〒153-8904 東京都目黒区駒場 4-6-1)

高度不飽和脂肪酸であるドコサヘキサエン酸, エイコサペンタエン酸, アラキドン酸, α -リノレン酸, γ -リノレン酸およびリノール酸の各メチルエステル (PUFA) の 37℃における空気酸化を, クロロベンゼン均一溶液中および Triton X-100 ミセル水溶液中で行った。PUFA の酸化による基質減少速度は, 均一系溶液中では不飽和度の増加にともない増加したが, ミセル中では逆に減少した。酸素吸収量と基質減少量の比が不飽和度の増加にともない 1 から 3.4 まで増加したことから, ドコサヘキサエン酸メチルやエイコサペンタエン酸メチルなどのより高度の不飽和脂肪酸メチルエステル由来のペルオキシラジカルは, リノール酸メチル由来のペルオキシラジカルに比べより極性が強いと考えられる。ミセル水溶液中でのリノール酸メチルと他の PUFA の 1 : 1 混合基質の酸化で, PUFA とリノール酸メチルの酸化速度の比は不飽和度の増加にともない増加するのにも関わらず, 基質減少速度の和は逆に減少したことから, より高度の不飽和脂肪酸メチルエステル由来のペルオキシラジカルは連鎖反応の進行にほとんど関与しないことが示唆された。ミセル中心に存在することのわかっているブチルヒドロキソトルエンの PUFA の酸化に伴う減少速度は, 不飽和度の増加にともない減少した。以上のデータは, より高度不飽和脂肪酸メチルエステル由来のペルオキシラジカルはミセル中心から界面へ移動し, これにより連鎖停止反応が促進され, また連鎖成長反応が抑制されるため高度不飽和脂肪酸の酸化速度が減少するという考えを支持する。

(連絡者: 山本順寛) Vol.49, No.6, 611 (2000)

[報文] ポリグリセリン脂肪酸エステルの水-油系での相挙動 とキュービック相で安定化された乳化ゲル生成

國枝 博信^{*1}・荒牧 賢治^{*2}・西村 貴幸^{*1}・石飛 雅彦^{*3}

^{*1} 横浜国立大学大学院工学研究科人工環境システム学専攻

(〒240-8501 神奈川県横浜市保土ヶ谷区常盤台 79-5)

^{*2} 横浜国立大学工学部物質工学科 (〒240-8501 神奈川県横浜市保土ヶ谷区常盤台 79-5)

^{*3} 三菱化学株式会社横浜総合研究所機能化学研究所 (〒227-8502 神奈川県横浜市青葉区鴨志田町 1000)

未反応ポリグリセリンを除いたポリグリセリン脂肪酸エステルの水-油中での相挙動を調べ, 自己組織体構造を小角 X 線散乱法 (SAXS) により調べた。ポリグリセリンの平均重合度が 10, 20 のラウリン酸エステル (10G*0.7L, 20G*1L) を合成して用いた。10G*0.7L, 20G*1L は両方とも 25℃において水の中ではキュービック相を形成しないが, わずかなデカンの添加によりキュービック相が形成されることが分かった。このキュービック相を SAXS により解析したところ, 球状ミセルが面心あるいは体心立方格子に配列した discontinuous キュービック相 (I₁) であることがわかり, 充填しているミセルは完全に球状ではないことが示唆された。デカンの可溶化量の増加とともに I₁ の熱安定性は良くなる。m-キシレン, スクアランの I₁ への可溶化量を調べた結果, 前者はデカンより多く, 後者はデカンより少ない。I₁ へのデカンの可溶化限界を超えると I₁ が過剰の油相と共存する 2 相になる。このとき, I₁ 相中に油を乳化滴として分散させることが可能であり, 油の割合が 80% に達する極めて高粘性かつ安定な乳化ゲルを形成することに成功した。

(連絡者: 國枝博信) Vol.49, No.6, 617 (2000)