

Accounts of Materials & Surface Research

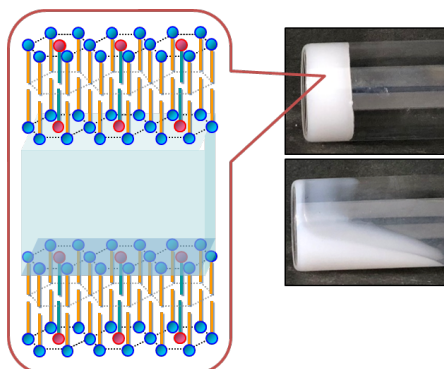
Recent Advances in α -Gel Researches: Characterizing Water Behavior and Rheology in α -Gel Systems

Kenichi Sakai *

Department of Pure and Applied Chemistry, Faculty of Science and Technology,
Tokyo University of Science
2641 Yamazaki, Noda, Chiba 278-8510, JAPAN
k-sakai@rs.tus.ac.jp

The molecular assembly called “ α -gel” or “ α -form hydrated crystal” is a type of lamellar gel. This molecular assembly is prepared from binary mixtures of surfactant (amphiphile) and water, or ternary mixtures of surfactant, long-chain alcohol, and water. The α -gel is formed below its gel-liquid crystal phase transition temperature, and hence the motion of their alkyl chains forming the lamellar bilayers is restricted. Additionally, the alkyl chains are hexagonally packed within the lamellar bilayers. The α -gel is widely used in personal care products, such as shampoos, hair conditioners, and skincare creams owing to its ability in holding a large amount of water and its highly viscoelastic nature.

In this review, the following two topics are presented based on recent research findings: (i) the characterization of water in α -gel systems, and (ii) the rheology of α -gel. One of the key conclusions is that the rheology of α -gel is affected by the amount of excess water, domain morphology (shape and size), and domain-to-domain interactions. This knowledge will be useful in tuning the performance of α -gel in various applications.



Keyword: α -Gel, α -Form Hydrated Crystal, Rheology, Water, Domain

Kenichi Sakai is an associate professor at Department of Pure and Applied Chemistry, Faculty of Science and Technology, Tokyo University of Science. He got his Ph.D. degree in 2004 at TUS under the supervision of Prof. Kunio Esumi. Then he worked with Prof. Simon Biggs at University of Leeds (UK) as a postdoctoral research fellow. He joined the research group of Prof. Masahiko Abe and Prof. Hideki Sakai at TUS from 2007. His research interest lies in colloid and interface science, particularly, surfactant chemistry, formulation of emulsion and α -gel, and adsorption characteristics at solid/liquid interfaces. He published more than 180 original research papers and got several awards including The Young Scientist Award (Division of Colloid and Surface Chemistry, The Chemical Society of Japan, 2015) and The Advances Award for young scientists (The Japan Oil Chemists' Society, 2012).



α ゲルに関する研究展開: 水の挙動とレオロジー特性

酒井健一

東京理科大学 理工学部 先端化学科

1. はじめに

界面活性剤(あるいは、より広義に両親媒性物質)が形成する分子集合体の一つに、いわゆる“ α ゲル”がある。 α ゲルは、界面活性剤、長鎖アルコール(高級アルコール)、ならびに水がキーマテリアルズとなって調製される場合が多く、乳化系と同様、非平衡あるいは準安定な状態と言われてきた。 α ゲルは白色、高粘性、高保水性といった特徴を有し、シャンプー、コンディショナー、あるいはハンドクリーム等、パーソナルケア用品の基剤となっている¹⁾。ネットワーク構造の形成と崩壊を外的要因により操ることが可能という点で、 α ゲルを“物理ゲル”の一種ととらえることもできるが、 α ゲルのネットワーク構造は高分子鎖による架橋ではなく、コロイド次元のドメイン間相互作用によって構築されている。

ところで、 α ゲルに関する研究は、実践的な観点から取り組まれてきた経緯があり、“ α ゲル”という言葉が統一的な理解のもとで使用されているとは言い難い。本誌には以前、 α ゲルに注目したいくつかの解説記事が掲載されている^{2,3)}。岩田俊之氏²⁾はその記事の中で、 α ゲルを以下のように定義している。

- 「ラメラゲルネットワーク内の二重膜の最小単位構造」であり、かつ、
- 「(ラメラゲル相を形成する二分子膜の中で)界面活性剤と長鎖アルコールが六方晶(ヘキサゴナル状)に配列」した状態

ラメラゲル相はラメラ液晶相と同様、二分子膜が水の層を挟んで等間隔に配列した状態であるが、二分子膜を構成しているアルキル鎖の運動性が回転の自由度を残して制限された状態になっている^{2,3)}。一方、ラメラ液晶相はゲル液晶相転移点よりも高い温度で形成するため、二分子膜を構成しているアルキル鎖は熔融状態、つまり、運動性の高い状態にある。

岩田氏による定義とやや異なり、渡辺啓氏⁴⁾と

宇山允人氏⁵⁾は上記の二分子膜積層構造を“ α 型水和結晶”と定義し、二分子膜間に取り込まれなかった水(過剰水)も抱え込んで増粘した状態(つまり、ラメラゲルネットワーク)を“ α ゲル”と呼んでいる。本稿では以下、二分子膜を構成している界面活性剤や長鎖アルコールの配列性を議論する場合に“ α 型水和結晶”の表現を用いる。

α 型水和結晶の構造は小角広角 X 線散乱(SWAXS)の測定により同定できる³⁾。すなわち、以下の条件を満たした場合に、 α 型水和結晶の形成が示唆される。 α 型水和結晶の典型的な構造を Figure 1 に示す。

- 小角領域に散乱ベクトルの値にして 1:2:3...の繰り返しピークが出現すること
→ アルキル鎖がラメラ状に配列していることを示唆
- 広角領域の散乱ベクトル 15 nm^{-1} 付近に 1 本の鋭いピークが出現すること
→ 二分子膜を構成しているアルキル鎖が六方晶に配列していることを示唆

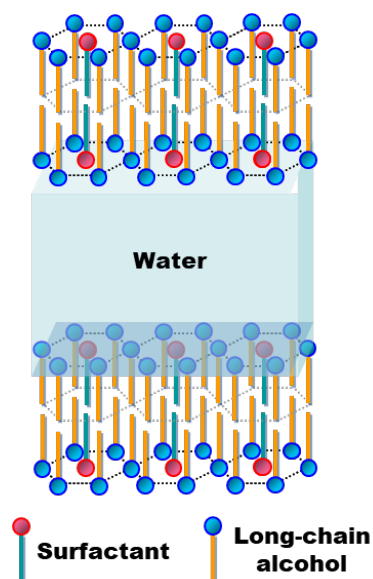


Figure 1. Typical structure of “ α -form hydrated crystal” formed by surfactant, long-chain alcohol, and water.

筆者は 2014 年に、ジェミニ型界面活性剤による α ゲルの調製結果^{6,7)}を報告して以来、 α ゲルの内部構造や性質(例えば、粘度や分散安定性)を規定する因子に興味をもってきた。岩田氏²⁾や鈴木敏幸氏³⁾による解説がすでにあることもふまえて、本稿では以下、最近の研究により得られた知見を紹介する。

2. α ゲルを構成している水の性質

本稿の冒頭で述べたように、 α ゲルは界面活性剤、長鎖アルコール、ならびに水を混合して調製するのが一般的である。しかし、ヘキサデシルリン酸をアルギニンで中和した塩(C16P-Arg)は長鎖アルコールを添加しなくても、幅広い温度・濃度領域で α ゲルを調製できるユニークな物質である⁸⁾。ヘキサデシルリン酸のカリウム塩(C16P-K)の場合には、極めて限定された温度・濃度領域でしか α ゲルを形成できず、25 °Cにおいてはコアゲル相が生じる⁹⁾ことを考慮すると、Arg(対イオン)のかさ高さがアルキル鎖の結晶化を適度に抑制していると考えられる。SWAXS の測定結果に一般化逆フーリエ変換法を適応した解析により、C16P-Arg のアルキル鎖は二分子膜構造ではなく、それらが相互貫入した指組み構造を成していることが最近、示唆された¹⁰⁾。

α ゲルの性質と内部構造の関係性について、このユニークな系を対象に検討した¹¹⁾。 α 型水和結晶の d -spacing(二分子膜と水層をセットにしたときの単位厚さ)と水の濃度の関係を Figure 2 に示す。水の濃度が高くなるにつれて、 d -spacing の値は大きくなった。つまり、二分子膜間に水をより多く抱え込んでいることになる。しかし、水の濃度が極めて高くなると、予測値(系中に存在するすべての水が二分子膜間に取り込まれたことを仮定した場合の d -spacing)よりも実測値は小さくなった。これらの結果は、二分子膜間に取り込まれなかった水(過剰水)が系内に共存していることを意味する。これら過剰水は α 型水和結晶が構築するドメインの間に存在していると考えられる(Figure 3)。

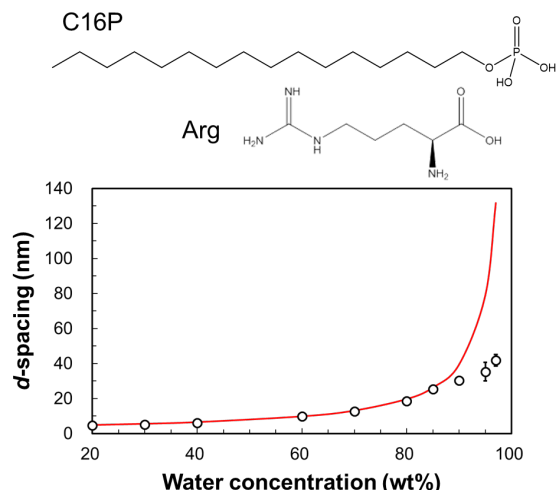


Figure 2. Lamellar d -spacing measured at different water concentrations in the C16P-Arg system. The red curve shown in this figure represents the d -spacing values estimated under the assumption that all of the water added to the system was incorporated into lamellar bilayers. This figure was reproduced from Ref. 11 with copyright permission from Japan Oil Chemists' Society.

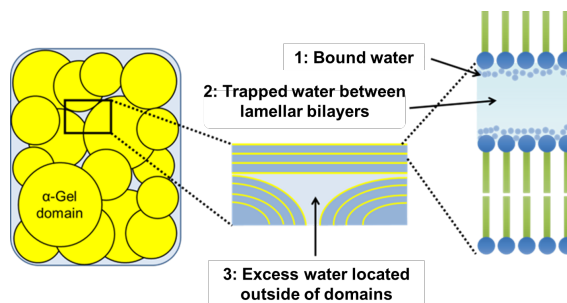


Figure 3. Schematic illustration for locations of water molecules in α -gel systems. This figure was reproduced from Ref. 11 with copyright permission from Japan Oil Chemists' Society.

¹H-NMR分光法でスピンスピン緩和時間(横緩和時間, T_2)を測定すると、分子(厳密にはプロトン)の運動性に関する情報を得ることができる。運動性の低いプロトンは小さな T_2 値となり、運動性の高いプロトンは大きな T_2 値となる。また、文献 11 での測定については、D₂O ではなく H₂O を用いていたため、C16P-Arg 由来のプロトンと水由来のプロトンを区別できない点にも注意が必要である。

水の濃度を 20, 40, 90 wt%にしたときの T_2 値およびその存在百分率を Figure 4 に示す¹¹⁾。水の濃度が高くなるほど、 T_2 値の最も大きな成分(つまり、運動性の高い成分)の存在百分率は大きくなった。詳細は割愛するが、20 wt%では C16P-Arg の親水部や対イオンに結合した水由来のプロトンがこの成分に寄与している。水の濃度が高くなるにつれて、二分子膜間に取り込まれた水、および過剰水の量がそれぞれ増加し、系全体の運動性を高めたと考えられる。なお、参考値にはなるものの、水の濃度が 90 wt%における T_2 値は $7600 \mu\text{s} = 7.6 \text{ ms}$ (T_2 値の最も大きな成分)と見積もられており、完全な自由水が示す T_2 値 ($2470 \sim 2480 \text{ ms}$)^{12,13)} よりもきわめて小さくなった。すなわち、たとえ過剰水が有意な量で存在していても、ラメラゲルネットワーク(ドメインが形成するネットワーク)の中でその運動性はかなり制限されていることになる。

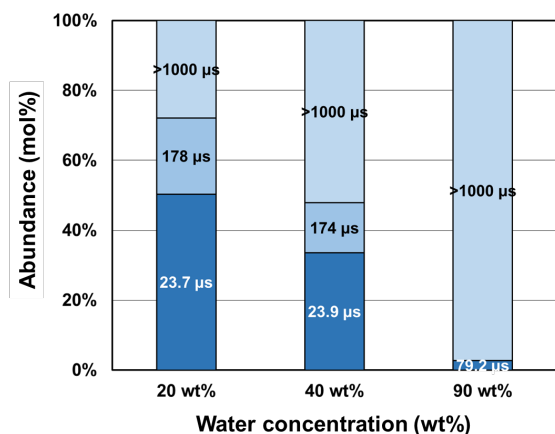


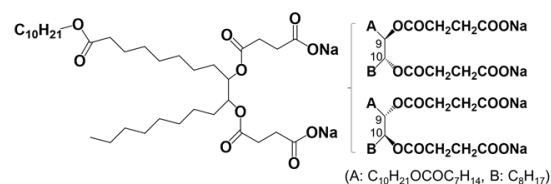
Figure 4. T_2 abundance and each T_2 value estimated at 25 °C in the C16P-Arg system. The concentration of water was varied at 20, 40, and 90 wt%. This figure was reproduced from Ref. 11 with copyright permission from Japan Oil Chemists' Society.

3. α ゲルのレオロジーに影響する因子

3.1 過剰水量(濃度)

オレイン酸系ジェミニ型界面活性剤^{14, 15)}を長鎖アルコールと混合しても α ゲルを調製できる¹⁶⁾。水の濃度を 90 wt%に固定し、界面活性剤と長鎖アルコール(1-テトラデカノール, C14OH)

の物質質量比を変化させたときの d -spacing を Figure 5 に示す。長鎖アルコールの比率が高くなるほど、 d -spacing の値は大きくなった。同様な結果は、大豆レシチンを用いた系¹⁷⁾でも報告されている。長鎖アルコールの比率が高くなるほど、二分子膜の表面から対イオンが離れやすくなり、二分子膜間の静電斥力が増加(あるいは、浸透圧が上昇)したと考えられる¹⁶⁾。



Gemini surfactant (*anti*-CC-9,9-EsH10-Na)

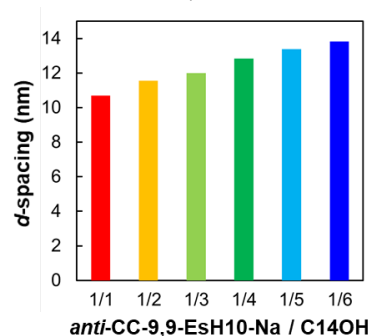


Figure 5. Lamellar d -spacing measured at different mole ratios (gemini surfactant / C14OH) at a given water concentration = 90 wt%. This figure was reproduced from Ref. 16 with copyright permission from Elsevier.

d -spacing の増加は二分子膜間に取り込まれる水量の増加を意味するため、系に添加された水量が一定の条件下では、過剰水量の低下につながる。その結果、系内におけるドメインの充填率が高まり、粘度は高くなることが予測される。Figure 5 と同一の条件下で調製したサンプルの粘度を Figure 6 に示す¹⁶⁾。長鎖アルコールの比率が 1/2 から 1/4 の範囲で高くなると増粘した一方、1/4 から 1/6 の範囲では逆に減粘した。つまり、系の粘度は過剰水の量だけでは予測できないことになる。

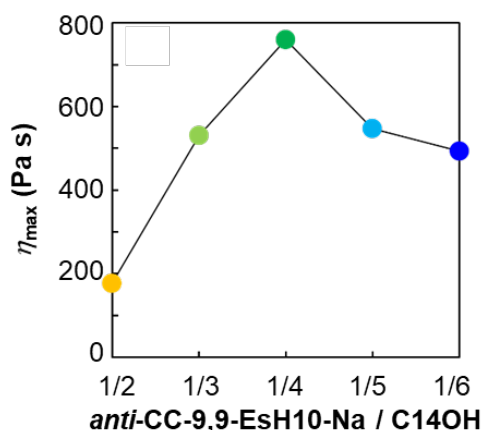


Figure 6. Maximum viscosity (η_{max}) measured at different mole ratios (gemini surfactant / C14OH) at a given water concentration = 90 wt%. Shear thinning was observed in the shear rate range ($0.0001 - 100 \text{ s}^{-1}$), and the maximum viscosity measured at low shear rates was plotted in this figure. This figure was reproduced from Ref. 16 with copyright permission from Elsevier.

α ゲルはクリーム状のパーソナルケア用品として利用されており、調製時および使用時(例えば、クリームを肌に塗布するプロセス)のいずれにおいても、“ずり”がかかった状態になる。そのため、ドメインの内部構造(α 型水和結晶の構造)が“ずり”を加えた状態でどのように変化しているのか検証した。レオロジーと小角中性子散乱の同時測定(Rheo-SANS)の結果、ずり速度の高い条件下でもラメラ状の二分子膜構造を維持し、 d -spacingの値はずり速度に依らず一定であることを見出した¹⁸⁾。つまり、“ずり”がかかっている状態でも、二分子膜間に取り込まれている水と過剰水の量は変化せず、ドメインが形成したネットワーク構造の崩壊により、ずり流動化(shear-thinning)していると考えられる。

3. 2 ドメインの形状とサイズ

ドメインの形状が変化すると、系の粘度に影響する。例えば、ネットワーク構造を形成しているときの方がオニオン構造を形成しているときに比べて、系の粘度は高くなる^{17, 19-22)}。文献16の系についても、光学顕微鏡でドメインの構造を観察したところ(Figure 7)、長鎖アルコールの比率が高くなるにつれて、ファイバー状(ラメラネッ

トワーク構造の形成を示唆)からオニオン状ないしラメラベシクル状に形状が変化していた¹⁶⁾。以上より、Figure 6でみられた粘度の変化は、過剰水量の減少に伴う増粘とドメインの形状変化に伴う減粘に起因していると考えられる。

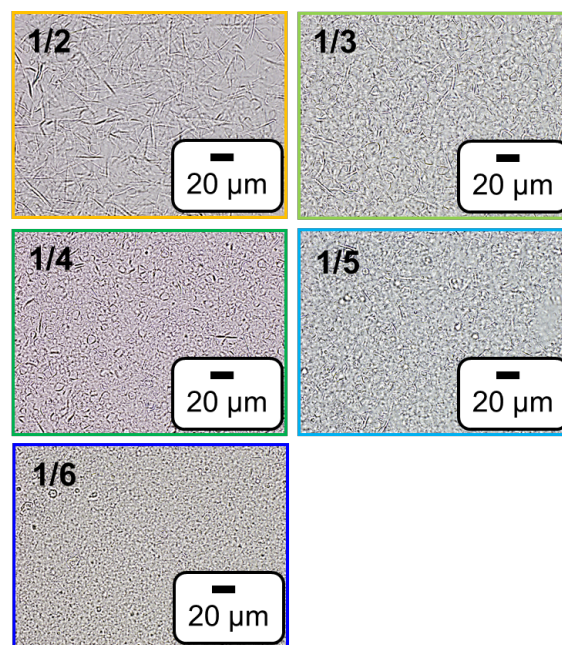


Figure 7. Optical microscope images of domains at different mole ratios (gemini surfactant / C14OH) at a given water concentration = 90 wt%. This figure was reproduced from Ref. 16 with copyright permission from Elsevier.

α ゲルの粘度には、ドメインのサイズも影響する。三級アミンを親水部として有する両親媒性物質の乳酸塩は、長鎖アルコール(1-オクタデカノール, C18OH)と混合されることで、 α ゲルを調製できる²³⁾。これらの物質質量比を変化させることで、ドメインのサイズと希釈粘度の関係を調べた²⁴⁾。結果をFigure 8に示す。ドメインのサイズが大きくなるほど(長鎖アルコールの比率が低くなることに対応)、希釈後の粘度は高くなった。 α ゲル調製時の攪拌速度を低下させる、あるいは攪拌後の冷却速度を低下させることによってもドメインのサイズは大きくなるが、調製された α ゲルの希釈粘度は同様に高くなった²⁴⁾。

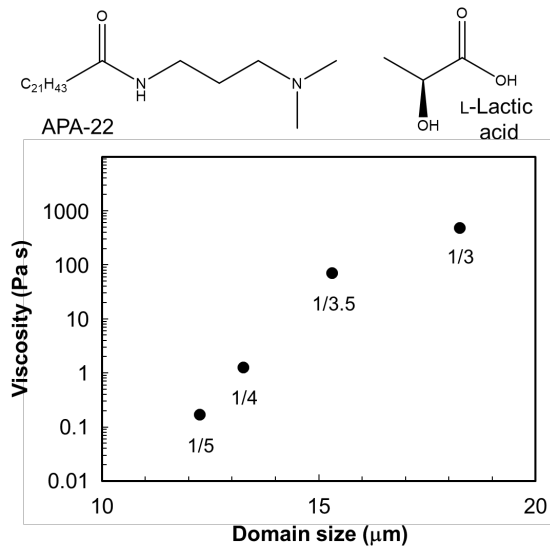


Figure 8. Viscosity measured for samples having different domain sizes. These samples were prepared from mixtures of *N*-[3-(dimethylamino)propyl]docosanamide (APA-22) L-lactic acid salt, C18OH, and water at different mole ratios = APA-22 L-lactic acid salt / C18OH. The concentration of water for the original sample was fixed at 90 wt%, and the viscosity was measured after 5-fold dilution by water at a given shear rate = 0.005 s^{-1} . This figure was reproduced from Ref. 24 with copyright permission from Japan Oil Chemists' Society.

3. 3 ドメイン間相互作用

アミノ酸系界面活性剤 (*N*-ドデカノイルグルタミン酸二ナトリウム, C12Glu-2Na) と長鎖アルコール (1-ヘキサデカノール, C16OH) で調製した α ゲルの目視観察結果と粘度を Figure 9 に示す²⁵⁾。これらの実験は, 所定濃度の塩化ナトリウムを添加した条件下で行った。塩濃度が高くなっていくと, 200 mmol dm^{-3} までの領域では減粘した一方, この濃度を過ぎると増粘に転じた。

これらサンプルの特徴的な挙動は, 粘度の回復性にもあった。ずり速度を ① $1 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ → ② $1 \times 10^3 \text{ s}^{-1}$ → ③ $1 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ と段階的に変化させたときの粘度と回復率 (定常値①に対する定常値③の百分率) を Figures 10, 11 に示す²⁵⁾。塩濃度が高くなるほど, 回復率は低下した。

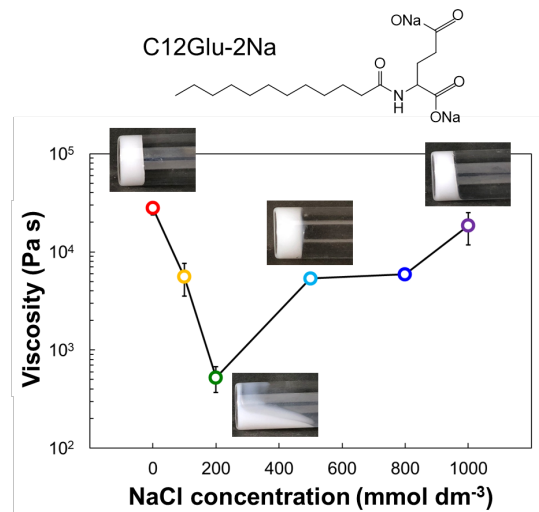


Figure 9. Viscosity measured for mixtures of C12Glu-2Na, C16OH, and water in the presence of sodium chloride. The viscosity data were obtained at a given shear rate = $1 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$. The concentration of water was fixed at 90 wt% under a given mole ratio C12Glu-2Na / C16OH = 1/3. Visual appearance is also shown in this figure. This figure was reproduced from Ref. 25*.

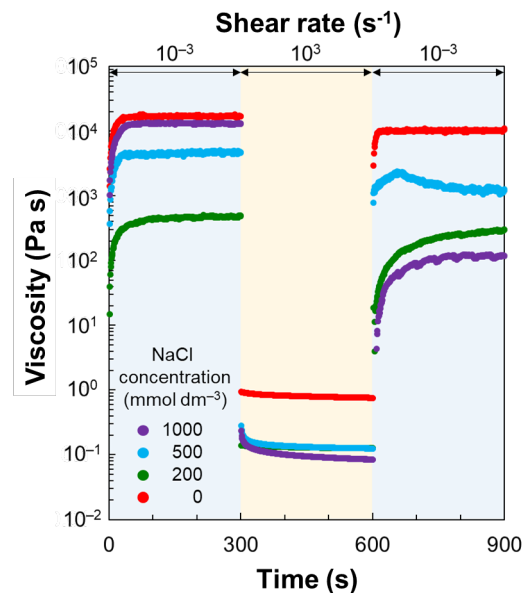


Figure 10. Stepwise viscosities for the mixtures of C12Glu-2Na, C16OH, and water, measured at different concentrations of sodium chloride. This figure was reproduced from Ref. 25*.

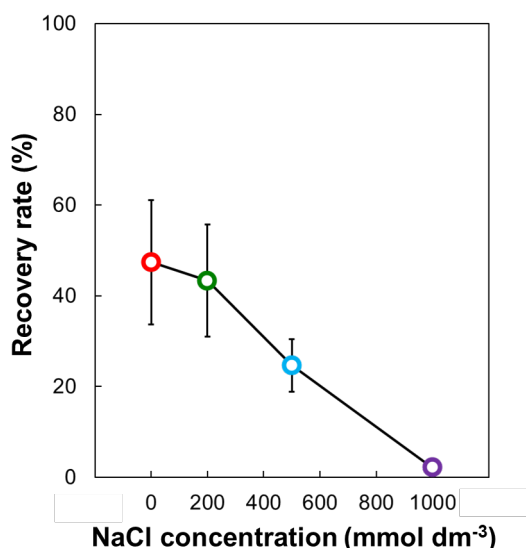


Figure 11. Recovery rates based on the viscosity data shown in Figure 10. This figure was reproduced from Ref. 25*.

これらの実験結果および動的粘弾性測定に基づく凝集エネルギー（ドメイン間ネットワーク構造が転移し始めるのに必要なエネルギー）²⁶⁾の算出結果から、Figure 12 に示すドメイン間相互作用を提案した²⁵⁾。Figure 12a の場合、塩濃度が高くなるほど、ドメイン間に作用する静電斥力は抑制される。また、このときにドメインの脱水も生じ得る。これらの結果、凝集エネルギーが増大、すなわち、ドメイン間での凝集が促進される。一方、Figure 12b の場合、塩濃度の増加に伴い、マルチラメラベシクル（ドメイン）の数が増加する。このとき、ベシクルのサイズは変わらないものの、膜の枚数が少なくなり、ベシクルの内部に過剰水が多く取り込まれるようになる²⁷⁾。その結果、ドメイン間の距離が短くなり、凝集が促進される。これらいずれの場合においても、塩濃度が高くなると、“ずり”に対するネットワーク構造の耐性が高くなるが、ひとたび“ずり”流動化してしまうと、ネットワーク構造の回復が遅延する。Figure 9 で見られた増粘挙動はこれらドメイン間相互作用に起因すると考えられる。一方、低い塩濃度領域で見られた減粘挙動は、 d spacing の縮小に伴う過剰水量の増加に起因し、これがドメイン間相互作用の変化よりも優勢になったと考えられる。

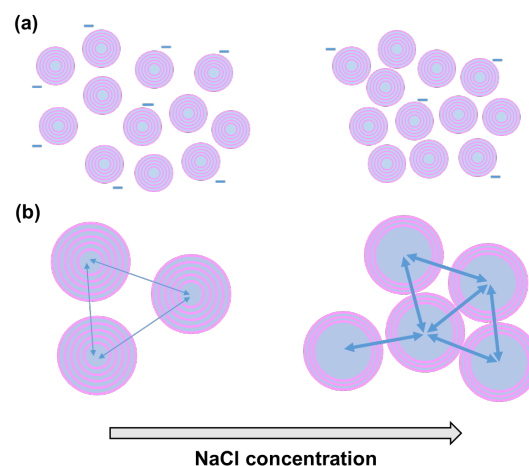


Figure 12. Schematic illustration for the domain-to-domain interactions. This figure was reproduced from Ref. 25*.

4. おわりに

本稿では、 α ゲルの巨視的な性質（粘度や分散安定性）に影響する諸因子について、最近の研究成果を中心に紹介してきた。本稿の冒頭で述べたように、 α ゲルは非平衡あるいは準安定な状態とされてきた。しかし、本稿で紹介してきた研究の中で、界面活性剤（両親媒性物質）と水を混合するだけでも、 α ゲルが自発的に形成される系を見出している⁸⁾。また、 α ゲルを調製後、そのサンプルに熱処理を繰り返すことで、ドメインのサイズが大きくなる系も見出している²⁴⁾。これらの実験事実は、 α ゲルの中には平衡状態とみなすことができる系も存在することを暗示している。さらに、ドメインのサイズが異なると、固体/溶液界面に対する吸着性が変化することも見出しており²⁸⁾、その機構を解明するための取り組みも現在、進めている。

α ゲルに関する研究は、化粧品分野をはじめとする企業所属者による実践的な取り組みが先行しており、学術レベルでの理解には至っていない。今後も α ゲルに関する知見を産学で共有し、構造の解析や形成機構の解明がさらに深化することを期待する。

5. 謝辞

本稿で紹介した研究成果は、酒井秀樹教授、赤松允顕助教、ならびに多くの共同研究者のご協力とご尽力のもとで得られました。卒業生と修了生も含む共同研究者の皆様に厚くお礼申し上げます。

参考文献

- 1) 福島正二, 山口道広, *薬学雑誌*, **1981**, *101*, 1010-1015.
- 2) T. Iwata, *Acc. Mater. Surf. Res.*, **2016**, *1*, 99-129.
- 3) T. Suzuki, *Acc. Mater. Surf. Res.*, **2017**, *2*, 21-40.
- 4) 渡辺啓, *オレオサイエンス*, **2016**, *16*, 321-326.
- 5) 宇山允人, *色材*, **2020**, *93*, 70-72.
- 6) K. Sakai, K. Ohno, K. Nomura, T. Endo, K. Sakamoto, H. Sakai, M. Abe, *Langmuir*, **2014**, *30*, 7654-7659.
- 7) 酒井健一, *オレオサイエンス*, **2016**, *16*, 327-330.
- 8) K. Tanaka, Y. Hirai, T. Suzuki, K. Sakai, H. Sakai, *J. Oleo Sci.*, **2018**, *67*, 851-857.
- 9) T. Suzuki, H. Takei, *J. Chem. Soc. Jpn.*, **1986**, *5*, 633-640.
- 10) 佐藤高彰, 松岡みなも, 田中佳祐, 小倉卓, *第72回コロイドおよび界面化学討論会講演要旨*, **2021**, 1B06.
- 11) K. Tanaka, Y. Hirai, T. Suzuki, M. Akamatsu, K. Sakai, H. Sakai, *J. Oleo Sci.*, **2019**, *68*, 225-231.
- 12) A. Goldstein, A. G. Marangoni, K. Seetharaman, *Food Biophys.*, **2012**, *7*, 227-235.
- 13) C. N. Barros, E. P. G. Arêas, E. N. Figueiredo, J. A. G. Arêas, *Colloids Surf. B*, **2006**, *48*, 119-127.
- 14) 酒井健一, *オレオサイエンス*, **2012**, *12*, 627-633.
- 15) T. Sugahara, K. Sakai, H. Sakai, *Acc. Mater. Surf. Res.*, **2018**, *3*, 179-189.
- 16) T. Sugahara, Y. Takamatsu, M. Akamatsu, K. Sakai, H. Sakai, *Colloids Surf. A*, **2019**, *583*, 123944.
- 17) Y. Nakagawa, H. Nakazawa, S. Kato, *J. Colloid Interface Sci.*, **2012**, *376*, 146-152.
- 18) T. Sugahara, M. Akamatsu, H. Iwase, Y. Takamatsu, K. Sakai, H. Sakai, *Langmuir*, **2020**, *36*, 4695-4701.
- 19) Y. Yamagata, M. Senna, *Colloids Surf. A*, **1998**, *132*, 251-256.
- 20) Y. Yamagata, M. Senna, *Langmuir*, **1999**, *15*, 4388-4391.
- 21) Y. Yamagata, M. Senna, *Langmuir*, **1999**, *15*, 7461-7463.
- 22) Y. Yamagata, M. Senna, *Langmuir*, **2000**, *16*, 6136-6140.
- 23) T. Saito, R. Ishii, M. Akamatsu, T. Sakai, K. Sakai, H. Sakai, *J. Oleo Sci.*, **2020**, *69*, 1403-1409.
- 24) T. Saito, R. Ishii, M. Akamatsu, T. Sakai, K. Sakai, H. Sakai, *J. Oleo Sci.*, **2020**, *69*, 1561-1567.
- 25) K. Ichihara, T. Sugahara, M. Akamatsu, K. Sakai, H. Sakai, *Langmuir*, **2021**, *37*, 7032-7038.
- 26) J. D. F. Ramsay, *J. Colloid Interface Sci.*, **1986**, *109*, 441-447.
- 27) K. Yanase, M. Obikane, T. Ogura, R. Buchner, A. Igarashi, T. Sato, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2018**, *20*, 26621-26633.
- 28) K. Sakai, R. Ishii, T. Saito, M. Akamatsu, T. Sakai, H. Sakai, *J. Oleo Sci.*, **2021**, *70*, 1247-1252.

Notes

* Figures 9, 10, 11, and 12 were reproduced from reference 25. Further excerpt permissions related to the material should be directed to the American Chemical Society.

<https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acs.langmuir.1c00626>