

平成 21 年 4 月 3 日現在

研究種目：若手研究 (B)  
 研究期間：2006～2008  
 課題番号：18780094  
 研究課題名 (和文) ひも状ミセルを利用したエマルションゲルの創製とレオロジー特性の制御  
 研究課題名 (英文) Formulation and Rheology Control of Emulsion-Gel Stabilized by Wormlike Micelles  
 研究代表者  
 荒牧 賢治 ( ARAMAKI KENJI )  
 横浜国立大学・大学院環境情報研究院・准教授  
 研究者番号：80313469

研究成果の概要： アニオン性界面活性剤SDS、カチオン性界面活性剤CTAB、ポリオキシエチレン型非イオン界面活性剤のミセル水溶液に親油性の非イオン界面活性剤 $C_{12}EO_3$ やモノグリセリドを添加することにより、ミセル構造が球状から棒状に変化し、最終的に高分子鎖のように1次元方向に伸びたひも状ミセルを形成することを明らかにした。その結果、溶液の粘性、弾性が急激に増加し、この増粘水溶液にオリーブ油や流動パラフィンなどの油を分散させることで増粘したエマルションゲルが得られた。

交付額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2006年度	1,000,000	0	1,000,000
2007年度	1,200,000	0	1,200,000
2008年度	1,200,000	360,000	1,560,000
年度			
年度			
総計	3,400,000	360,000	3,760,000

研究分野：農学

科研費の分科・細目：農芸化学・食品科学

キーワード：ひも状ミセル、エマルションゲル、分子集合体、レオロジー、可溶化、状態図、ヘキサゴナル相、リオトロピック液晶

## 1. 研究開始当初の背景

加工食品においては多くの乳化食品が用いられている。また形態安定性や食感の向上のためにゲル化させた乳化食品も多い。これらエマルションゲルはたんぱく質の凝固作用を利用したものと増粘多糖類などのゲル化剤を用いることによって主に製造されている。一方、乳化食品には乳化を安定化させるために乳化剤が添加されているが、乳化剤は脂肪酸鎖である親油基同士が疎水性相互作用によって自己集合することによって通常は水中で球状あるいは球状に近い形状の

ミセルを形成する。しかし、乳化剤の親水基間の反発力を適度に制御することで1次元方向に長く伸びたひも状ミセル (Worm-like ミセル) を形成させることができる。ひも状ミセルが形成されるとその水溶液は高分子ゲルのような粘弾性挙動を示すが、そこにトリグリセリド油や炭化水素などの油脂、油剤を分散させることで高粘性・ゲル状のエマルションゲルを得ることができるのではないかと、というのが本研究の着想である。

通常、食品をゲル化させる際にはたんぱく質の凝固作用や増粘多糖類などのゲル化剤を

用いる手法が一般的である。本研究においてはもともと乳化食品には不可欠である乳化剤を単に水と油脂を乳化させる機能だけにとどまらず、乳化剤自体の自己組織体ネットワーク構造を利用して、乳化食品全体をゲル化させようとするものである。これにより、ゲル化剤の添加を要せず、ゲル状乳化食品の製造が可能となる。さらに増粘多糖類などの高分子でネットワークを形成する場合に比べて、乳化剤自己組織体ネットワークを利用する場合はそのネットワーク構造の崩壊・再構築が容易におこるため通常のゲル化剤によるゲル状乳化食品と異なるテクスチャーをもつものを作り出すことができる可能性がある。

## 2. 研究の目的

本研究においてはひも状ミセル水溶液中にトリグリセリド油を分散させることで高粘性・ゲル状のエマルジョンゲルを得、水溶液中のミセルナノ構造を制御することでエマルジョンゲルの粘弾性特性の自在制御を可能にすることを目的とする。

## 3. 研究の方法

所定の組成の試薬をアンプルに注入し、高温で攪拌してサンプルを作成した。サンプルを冷却し、恒温槽内で徐々に温度を上昇させて融解温度を測定した。次に、25°Cの恒温槽に24時間以上静置し、平衡状態に達したサンプルを粘弾性測定装置 AR-G2 を用いて動的・静的粘弾性測定を行なった。

## 4. 研究成果

(1) 水/ChEO<sub>15</sub>/ML 系におけるひも状ミセルの形成

25°Cにおいて、水/ChEO<sub>15</sub>/ML 系の相挙動は以下ようになった。

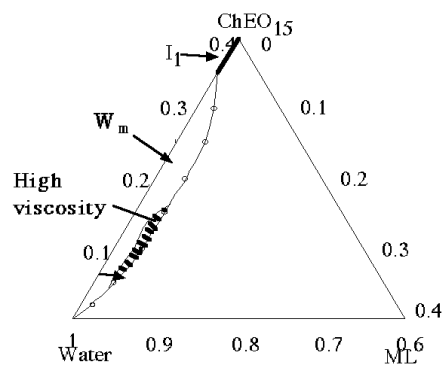


図1 水/ChEO<sub>15</sub>/ML 系の状態図

ここで W<sub>m</sub> はミセル溶液、I<sub>1</sub> は非連続キュービック液晶を表す。図中の斜線部分は高粘弾性が確認された場所である。水/ChEO<sub>15</sub> 系においては ChEO<sub>15</sub>35%において非連続キュービッ

ク相が確認されたが、ミセル溶液中に高粘弾性の溶液は確認されなかった。ChEO<sub>15</sub>濃度5%~18%程度において ML を数%加えると高粘弾性のミセル溶液となった。これは親油性の強い ML を加えることにより親水基の反発力が小さくなり、ひも状ミセルが形成されたために連続相の粘弾性が増したと考えられる。

ChEO<sub>15</sub>濃度を0.06Mに固定した水溶液にMLを加えた時の静的粘弾性測定を行った。このとき X=0 あるいは小さい時にはニュートン流体であったが、X=0.48 付近より剪断速度を大きくすると粘度が下がる準粘性流体へと変化した。X に対するゼロ剪断粘度の変化を図2に示す。これによると、X=0.4 付近より急激に粘度が上昇し始めた。この付近よりひも状ミセルが形成されたものと考えられる。また、X=0.55 までは初期値の40000倍程度粘度が上昇したが、それをピークに粘度は減少した。これは、溶液が液晶を形成したために粘度が落ちたと考えられる。

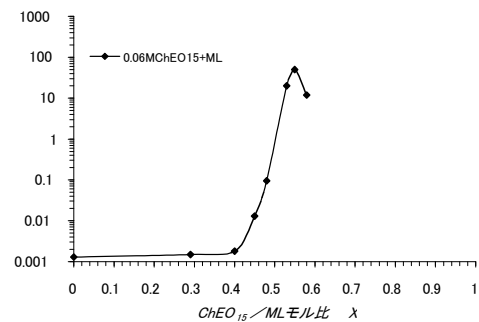


図2 ゼロ剪断粘度

(2) 水/ChEO<sub>15</sub>/ML 系へのオリーブ油添加によるエマルジョン化

水/ChEO<sub>15</sub>/ML 系において、急激に粘度が上昇した X=0.53, 0.55, 0.58 において、オリーブ油を連続相の重量比 10%添加して攪拌した。このエマルジョン中のエマルジョン粒子粒径分布を図3に示す。

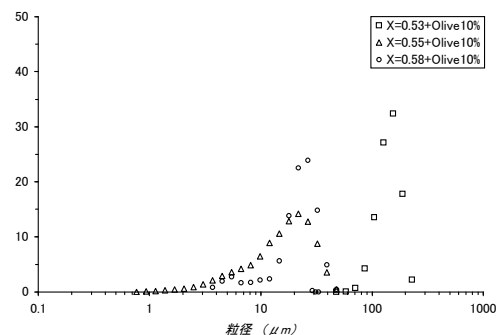


図3 オリーブ油によるエマルジョン中の粒径分布

ここで X=0.53 にオリーブオイルを添加した

溶液は、粒径が大きく分布していたが、

X=0.55, 0.58 の溶液は粒径を小さく保った。

このときの静的粘弾性測定図を図4に示す。X=0.55, 0.58 ではエマルジョン形成前の粘度を保ったが、X=0.53においては粘度が約1/10ほど減少した。これは、X=0.53において、ひも状ミセルが十分な長さに達していなかったために、オリーブオイルの添加比率が大きく、粘度が落ちたと考えられる。このため、分散されたオリーブオイル分子の凝集、合一が早まり、粒径が大きくなったのだと考えられる。

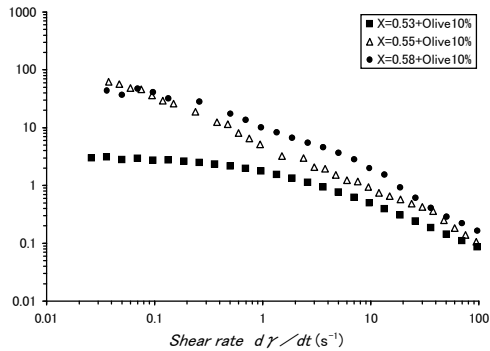
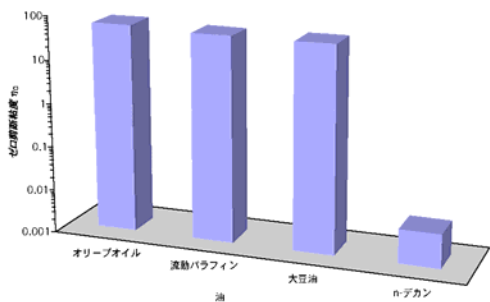


図4 オリーブ油によるエマルジョンの粘度

### (3) 各種油剤によるエマルジョン化

流動パラフィン、大豆油、n-デカンを用い、オリーブ油の場合と同様にエマルジョン化させ、その粘度を比較した(図5)。オリーブ油、流動パラフィン、大豆油によるエマルジョン高粘度を保ち、エマルジョンを安定に保った。しかし、n-デカンの場合は粘度が急激に低下し、エマルジョンを安定に保てなかった。



## 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 16 件)

- ① S. C. Sharma, L. K. Shrestha, K. Aramaki, Rheological Behavior of Viscoelastic Wormlike Micelles in Mixed Sodium Dodecyl Trioxyethylene Sulfate/Monolaurin

Aqueous System, *Colloid Polym. Sci.*, 286, 1613-1619 (2008) 査読有

- ② M. Alam, K. Aramaki, Hexagonal Phase Based Gel-Emulsion (O/H1 Gel-Emulsion): Formation and Rheology, *Langmuir*, 24, 12253-12259 (2008) 査読有

- ③ L. K. Shrestha, R. G. Shrestha, S. C. Sharma, K. Aramaki, Stabilization of Nonaqueous Foam With Lamellar Liquid Crystal Particles in Diglycerol Monolaurate/Olive Oil System, *J. Colloid Interface Sci.*, 328, 172-179 (2008) 査読有

- ④ T. Ahmed, K. Aramaki, Wormlike Micelles in Poly(oxyethylene) Surfactant Solution: Growth Control Through Hydrophilic-Group Size Variation, *J. Colloid Interface Sci.*, 327, 180-185 (2008) 査読有

- ⑤ L. K. Shrestha, Y. Matsumoto, K. Ihara, K. Aramaki, Dynamic Surface Tension and Surface Dilatational Elasticity Properties of Mixed Surfactant/Protein Systems, *J. Oleo Sci.*, 57, 485-494 (2008) 査読有

- ⑥ M. Alam, D. Varade, K. Aramaki, Solubilization of Triglycerides in Liquid Crystals of Nonionic Surfactant, *J. Colloid Interface Sci.*, 325, 243-249 (2008) 査読有

- ⑦ R. G. Shrestha, L. K. Shrestha, K. Aramaki, Wormlike Micelles in Mixed Amino Acid-Based Anionic/Nonionic Surfactant Systems, *J. Colloid Interface Sci.*, 322, 596-604 (2008) 査読有

- ⑧ D. Varade, K. Aramaki, C. Stubenrauch, Phase Diagrams of Water-Alkyltrimethylammonium Bromide Systems, *Colloid Surf. A*, 315, 205-209 (2008) 査読有

- ⑨ C. Rodriguez-Abreu, L.K. Shrestha, D. Varade, K. Aramaki, A. Maestro, M. A. Lopez-Quintela, C. Solans, Formation and Properties of Reverse Micellar Cubic Liquid Crystals and Derived Emulsions, *Langmuir*, 23, 11007-11014 (2007) 査読有

- ⑩ L. K. Shrestha, S. C. Sharma, T. Sato, O. Glatter, K. Aramaki, Small-Angle X-ray Scattering (SAXS) Study on Nonionic

- Fluorinated Micelles in Aqueous System, *J. Colloid Interface Sci.*, 316, 815-824 (2007) 査読有
- ⑪ D. Varade, S. C. Sharma, K. Aramaki, Viscoelastic Behavior of Surfactants Worm-like Micellar Solution in the Presence of Alkanolamide, *J. Colloid Interface Sci.*, 313, 680-685 (2007) 査読有
- ⑫ D. Varade, C. Rodriguez-Abreu, J. G. Delgado, K. Aramaki, Viscoelasticity and Mass Transfer in Phenol-CTAB Aqueous Systems, *Colloid Polym. Sci.*, 285, 1741-1747 (2007) 査読有
- ⑬ D. Varade, C. Rodriguez-Abreu, L. K. Shrestha, K. Aramaki, Worm-Like Micelles in Mixed Surfactant Systems: Effect of Cosolvents, *J. Phys. Chem. B*, 111, 10438-10447 (2007) 査読有
- ⑭ D. P. Acharya, D. Varade, K. Aramaki, Effect of Temperature on the Rheology of Wormlike Micelles in Mixed Surfactant System, *J. Colloid Interface Sci.*, 315, 330-336 (2007) 査読有
- ⑮ L.K. Shrestha, T. Sato, K. Aramaki, Phase Behavior and Self-Organized Structures of Diglycerol Monolaurate in Different Nonpolar Organic Solvents, *Langmuir*, 23, 6606-6613 (2007) 査読有
- ⑯ S. C. Sharma, C. Rodriguez Abreu, L. K. Shrestha, K. Aramaki, Short Haired Wormlike Micelles in Mixed Nonionic Fluorocarbon Surfactants, *J. Colloid Interface Sci.*, 314, 223-229 (2007) 査読有

[学会発表] (計 14 件)

- ① A. M. Mydul Glycerol Effects on the Rheology of Hexagonal Phase and Related Gel Emulsions, 日本化学会第 89 春季年会, 2008. 3、日本大学理工学部船橋キャンパス、千葉
- ② A. Toufiq, Control of micellar growth and temperature sensitivity of rheological properties of wormlike micelles of poly(oxyethylene) surfactant systems, 日本化学会第 89 回春季年会, 2008. 3、日本大学理工学部船橋キャンパス、千葉
- ③ 石塚千華、非イオン界面活性剤系のひも状ミセル水溶液へのイオン性界面活性剤の添加による増粘効果、日本化学会第 89 回春季年会, 2008. 3、日本大学理工学

- 部船橋キャンパス、千葉
- ④ 星田志穂、Formation of wormlike micelles in aqueous solutions of sucrose fatty acid ester by adding alcohols or fatty acids, 8<sup>th</sup> Japan-Korea Symposium, 2008.11.5, 京王プラザホテル、札幌
- ⑤ 山本観会、ショ糖パルミチン酸エステル系におけるひも状ミセル水溶液の電気粘性効果による増粘効果、第 47 回日本油化学会年会, 2008. 9. 17、日本大学、駿河台
- ⑥ 星田志穂、水/ショ糖脂肪酸エステル/1価アルコール系におけるひも状ミセル水溶液の増粘挙動に対するアルコール炭素鎖長の効果、第 47 回日本油化学会年会, 2008. 9. 17、日本大学、駿河台
- ⑦ 家本涼香、アミノ酸型界面活性剤水溶液における形成組成範囲の広いひも状ミセル水溶液の形成、第 47 回日本油化学会年会, 2008. 9. 17、日本大学、駿河台
- ⑧ 星田志穂、ショ糖脂肪酸エステル水溶液へのアルコールおよび脂肪酸の添加によるひも状ミセル形成、第 47 回日本油化学会年会, 2008. 9. 17、日本大学、駿河台
- ⑨ 山本観会、ショ糖パルミチン酸エステル系における形成温度範囲が広いひも状ミセル水溶液のレオロジー特性、第 47 回日本油化学会年会, 2008. 9. 17、日本大学、駿河台
- ⑩ K. Aramaki, Gel Emulsions with Structured Continuous Phase, Chemical Congress 2008, 2008, 5, 23, カトマンドゥ、ネパール
- ⑪ D. Varade, Viscoelasticity and mass transfer in phenol-CTAB aqueous systems, 第 60 回コロイド及び界面化学討論会, 2007. 9. 20、信州大学、松本
- ⑫ 池田直哲、ココイルグルタミン酸-アルカノールアミン塩と補助界面活性剤混合水溶液系におけるひも状ミセルの形成、第 60 回コロイド及び界面化学討論会, 2007. 9. 20、信州大学、松本
- ⑬ 安藤裕美、水/ショ糖脂肪酸エステル/SDS/補助界面活性剤系のひも状ミセル水溶液のレオロジー特性、第 60 回コロイド及び界面化学討論会, 2007. 9. 20、信州大学、松本
- ⑭ 山本観会、水/ショ糖パルミチン酸エステル/親水性非イオン界面活性剤/親油性非イオン界面活性剤系のひも状ミセル水溶液のクラフト点とレオロジー、第 46 回日本油化学会年会, 2007. 9. 8、京都工芸繊維大学、京都

6. 研究組織

(1) 研究代表者

荒牧 賢治 (ARAMAKI KENJI )  
横浜国立大学・大学院環境情報研究院・准  
教授  
研究者番号：80313469

(2) 研究分担者

なし

(3) 連携研究者

なし

