

ポリグリセリンを主骨格にもつ界面活性剤の会合体構造と
可溶化性能の相関説明 2
**Study On Structure Of Micelles Formed By Polyglycerol Based Surfactants
And Solubilization Performance Of Surfactants. 2.**

山下 凌^a, 村島 健司^a, 野々部 瑛^a, 高島 岬^a, 松生 大輝^a, 設楽 大希^a, 秋葉 勇^b
Ryo Yamashita^a, Kenji Murashima^a, Hikaru Nonobe^a, Misaki Takashima^a, Daiki Matsuike^a,
Hiroki Shidara^a, Isamu Akiba^b

^a 阪本薬品工業(株), ^b 北九州市立大学

^a Sakamoto Yakuhin Kogyo Co., Ltd., ^b The University of Kitakyushu

ポリグリセリン脂肪酸エステルは植物由来の油脂を原料とした両親媒性化合物であり、サステナブルな素材である。石油由来原料からの脱却が望まれる現代においては、様々な用途に対応するポリグリセリン脂肪酸エステルの開発が望まれる。

本研究では可溶化剤に着目し、ラウリン酸ペンタデカグリセリル (15G1L) の可溶化液について、SAXS を用いた構造解析により、油剤成分の種類、濃度を変じた際の会合状態の変化を評価した。その結果、油剤成分の極性により会合状態が異なることを把握した。加えて、可溶化性能とミセル構造には相関があることが示唆され、15G1L は親水部の占める領域が大きなミセルを形成することで、親水基近傍やパリセード層に局在する油剤の可溶化に有利に作用すると推測された。

キーワード： ミセル、SAXS、可溶化、ポリグリセリン脂肪酸エステル

背景と研究目的：

化粧品分野では、エモリエント成分や香料など、油性の有効成分を水中に可溶化 (透明に分散) させる目的で両親媒性化合物が可溶化剤として広く用いられている。この両親媒性化合物には、親水基としてポリエチレングリコール (PEG) 鎖を持つ石油由来の両親媒性化合物が汎用されている。しかし近年、環境保全への意識が高まり、持続可能な開発や環境汚染に繋がるマイクロプラスチックの使用制限等が求められていることから、石油由来化合物は忌避されており、植物由来の原料から得られる両親媒性化合物に注目が集まっている。

ポリグリセリン脂肪酸エステルは、植物由来の油脂を原料とした両親媒性化合物であり、サステナブルな素材である。ポリグリセリンの重合度や脂肪酸の長さ、エステル化度といった分子設計を变じることで親水性から親油性まで幅広く多種多様な物性を比較的容易に調節することができる。これより、持続可能な社会を目指す現代において、化粧品や食品用途での活用が期待される。ポリグリセリン脂肪酸エステルは可溶化剤や乳化剤としての歴史は古いものの、その分子設計とミセルの構造および可溶化性能に関する体系的な報告は殆どなく、十分な検討が未だなされていない。そのため、ポリグリセリン脂肪酸エステルと PEG 鎖をもつ両親媒性化合物について、それらのミセルの構造と可溶化性能の関係について検討し、将来的に分子設計—会合状態—可溶化性能の相関を解明することが、様々な用途に対応するポリグリセリン脂肪酸エステルの開発にとって極めて重要な課題である。これを実現することにより、両親媒性化合物を石油由来から植物由来へ変換するのみならず新規用途開拓にも繋がり、サステナブルなニーズに貢献できると考えられる。

そこで今回、油剤を可溶化した際のポリグリセリン脂肪酸エステルの振舞を明らかにすることとした。本検討では、可溶化剤にラウリン酸ペンタデカグリセリル (15G1L) を用いた可溶化液について、油剤成分の種類ならびに濃度を変じ、会合状態の変化を小角 X 線散乱実験によって調査した。そして、別途確認する実際の可溶化性能と照らし合わせることで、可溶化液中での会合状態と可溶化性能の相互関係を明らかにすることを目的とした。

実験：

15G1L と油剤を混合し、水を添加することで可溶化液を調製した。油剤には、酢酸ベンジル、パルミチン酸エチルヘキシル、もしくはミネラルオイルを用いた。可溶化液を光路長 2.0 mm の石英キャピラリーセルに詰め、X 線散乱の測定試料とした。小角・広角 X 線散乱測定は、Spring-8 のビームライン BL40B2 において実施し、X 線のエネルギーは 12 keV (波長 1 Å)、カメラ長は 1 m および 4 m (ベヘン酸銀で較正) とした。検出器には Pilatus 3S 2M を使い、露光時間を 180 秒とした。得られた 2 次元像を円環平均して散乱強度 $I(q)$ vs. 散乱強度の絶対値 q の SAXS 曲線を得た。石英キャピラリーセルと水に由来する散乱をバックグラウンドとして除き、散乱プロファイルを得た。

結果および考察：

極性の異なる油剤に対する 15G1L の可溶化性能の違いを評価した。油剤には、酢酸ベンジル、パルミチン酸エチルヘキシル、ミネラルオイルを用いた。なお、極性の指標として、日本エマルジョン(株)の有機概念図を参考に IOB (Inorganic-Organic Balance) を求めた。IOB の値より、極性は酢酸ベンジル > パルミチン酸エチルヘキシル > 流動パラフィン#70 の順で高く、ミネラルオイルの IOB は 0 である。15G1L/油剤/水の三成分系可溶化液において、各油剤の最大可溶化濃度は酢酸ベンジルおよびパルミチン酸エチルヘキシルで 0.7 wt%、ミネラルオイルで 0.3 wt% となった。また、いずれの油剤においても、最大可溶化濃度から更に濃度を上昇させたところ、特定の濃度以上で急激に透過率が低下する傾向が認められた。以上より、15G1L は非極性油剤に比べ、極性油剤に対する可溶化性能が高いことが示された。

次に、油剤の極性による会合状態の違いを定性的に把握するべく、可溶化液の油剤濃度を変えた場合の SAXS プロファイルを確認した。図 1 に各油剤を用いた際の 15G1L 可溶化液の SAXS プロファイルを示した。いずれのプロファイルにおいても、 $0.8 \text{ nm}^{-1} < q < 2 \text{ nm}^{-1}$ に Core-shell 構造由来と推察される散乱ピークが認められた。

油剤に酢酸ベンジルを用いた場合、油剤濃度によらず Core-shell 構造由来のピークの様相は変化しなかったことから、油剤濃度によってミセルのサイズは変化しないと推察される。また、油剤濃度が 0.8 wt% 以上では、 $q < 0.2 \text{ nm}^{-1}$ にて曲線の傾きが負になった。これは、ミセルが凝集塊を形成し、ナノスケールよりもサイズが大きい凝集塊由来の散乱が、ミセル由来の散乱に足し合わされることで生じたと推察した。凝集塊と想定されるプロファイルが認められた油剤濃度は、可溶化液の透過率が急激に低下した濃度と概ね一致していた。パルミチン酸エチルヘキシルでは、油剤濃度が 0 wt% から 0.3 wt% になると、Core-shell 構造由来のピークが低角側にシフトし、0.3 wt% 以上では様相が変化しなかった。また、油剤濃度が 0.75 wt% 以上では、凝集塊と想定されるプロファイルが認められ、可溶化液の透過率が急激に低下した濃度と概ね一致した。流動パラフィン#70 では、油剤濃度が 0 wt% から 0.3 wt% になると、Core-shell 構造由来のピークが低角側にシフトし、0.3 wt% 以上では様相が変化しなかった。また、油剤濃度が 0.45 wt% 以上では、凝集塊と想定されるプロファイルが認められ、可溶化液の透過率が急激に低下した濃度と概ね一致した。これらの結果と可溶化での現象を照らし合わせたい。まず、酢酸ベンジルを可溶化すると、油剤濃度の上昇に伴い、ミセルのサイズは変化しないものの、最大可溶化濃度を超えると凝集塊が生じることにより透過率が低下する。パルミチン酸エチルヘキシルは、僅かにでも可溶化することでミセルのサイズが大きくなるが、油剤濃度の上昇に伴うサイズの変化はなく、凝集塊が生じることにより透過率が低下する。ミネラルオイルでは、油剤濃度の上昇とともにミセルのサイズが大きくなり、更に、最大可溶化濃度を超えると凝集塊も生じるため、透過率が低下することが推測された。

以下では、ミセルにおける各油剤の局在位置を推定し、15G1L の可溶化性能に差異が生じた要因を考察する。一般的に、非極性油剤はミセルコアに局在し、極性油剤は極性基を界面活性剤の親水基に、疎水基をミセル内部に向け、界面活性剤の分子間であるパリセード層に局在する。特に、低分子で高極性の香料は、界面活性剤の親水基近傍に局在すると言われている [1]。本検討により推測された各油剤の会合挙動は、酢酸ベンジルが親水基近傍、パルミチン酸エチルヘキシルはパリセード層、ミネラルオイルがミセルコアに局在していると仮定しても矛盾しないことから、各油剤はこれらの位置に局在していると判断した。また、過去の検討により、15G1L は親水基の占める領域が大きいミセルを形成すると推定している [2022B1511]。極性油剤を取り込む際

には親水基が関わることから、15G1L が極性油剤に対して優れた可溶性を示すと考察した。

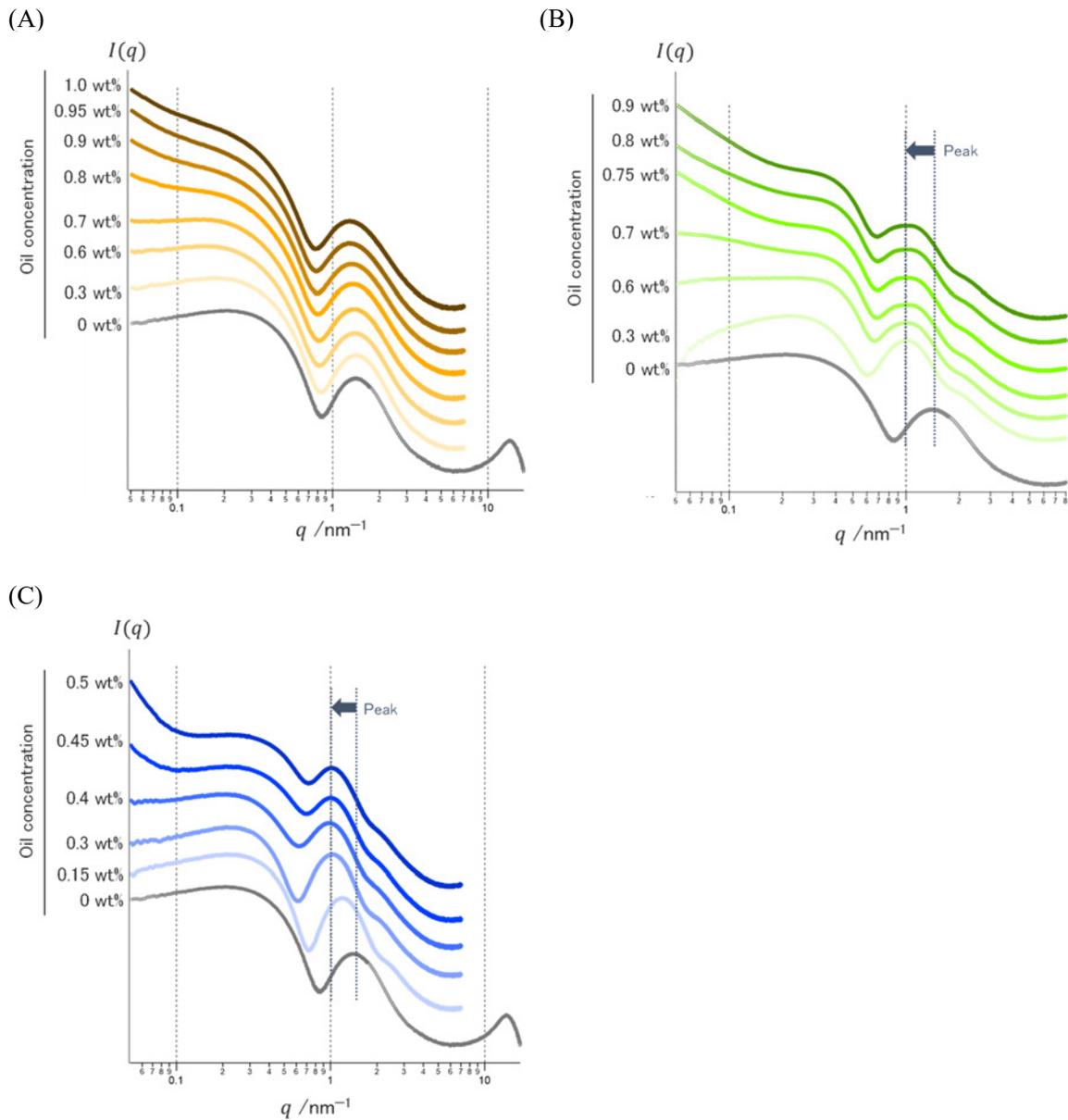


図1 各油剤に対する15G1L可溶化液のSAXSプロファイル
(A) 酢酸ベンジル (B) パルミチン酸エチルヘキシル (C) ミネラルオイル

以上より、可溶化したい油剤によって分子構造を適切に設計すれば、ポリグリセリン脂肪酸エステルは高性能な可溶化剤として展開できると考えられる。これは、PEG系可溶化剤からの代替においても、有用なデータと成り得る。

今後の課題：

本課題では可溶化性能とミセル構造には相関があることが示唆され、15G1Lは疎水部よりも親水部の方が大きいミセルを形成することで、親水基近傍やパリセード層に局在する油剤の可溶化に有利に作用すると推測された。しかし、本検討の結果だけでは各油剤のミセル中における局在位置を明確にできていない。今後、油剤濃度を変じた際の可溶化液におけるミセルのサイズやCore-shellの電子密度の変化を定量的に把握することで、油剤の局在位置を明らかにできると推測

される。更に、種々の分子構造を有するポリグリセリン脂肪酸エステルについて、それらのミセルの構造と可溶化性能を系統的に把握し、分子設計—会合状態—可溶化性能の相関を解明することが、様々な用途に対応するポリグリセリン脂肪酸エステルの開発に極めて重要な課題であると考えている。

参考文献：

- [1] 酒井秀樹, 化学と教育, **69** 卷, 4 号, 162–165, (2021).