

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 可溶化性能の相関性の解明

Study On Structure Of Micelles Formed By Polyglycerol Based Surfactants And Solubilization Performance Of Surfactants

山下 凌^a, 村島 健司^a, 野々部 瑛^a, 設楽 大希^a, 豊島 亮祐^a, 秋葉 勇^b, 中野 雅樹^b
Ryo Yamashita^a, Kenji Murashima^a, Hikaru Nonobe^a, Hiroki Shidara^a, Ryosuke Toyoshima^a,
Isamu Akiba^b, Masaki Nakano^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 (PGFE) 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 PGFE の開発が望まれる。

本研究では可溶化剤に着目し、汎用かつ高性能な PEG 系両親媒性化合物と PGFE について、SAXS を用いた構造解析によって会合状態を比較した。その結果、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、真球かつ、透明に見える範囲で直径が大きいミセルを形成する両親媒性化合物を選択することで可溶化性能が高まると推測された。

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変えることで、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、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、十分な検討がまだなされていない。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つながり、サステナブルなニーズに貢献できると考えられる。

そこで本課題では、設計の異なるポリグリセリン脂肪酸エステルであるラウリン酸デカグリセリルとラウリン酸ペンタデカグリセリル、PEG 鎖を持つ両親媒性化合物であり、汎用の可溶化剤として知られる PEG-60 水添ひまし油について、形成する会合体構造を小角 X 線散乱実験によって明らかにすることとした。そして、別途確認する実際の可溶化性能との相関関係を把握することで、ポリグリセリン脂肪酸エステルの分子設計と会合体構造、会合体構造と可溶化性能の相互関係について明らかにすることを目的とした。

実験：

両親媒性化合物としては、モノラウリン酸ペンタデカグリセリル (15G1L)、モノラウリン酸デ

カグリセリル (10G1L)、PEG-60 水添ひまし油を用いた。これらを水に溶解し、ミセル溶液を調製した。ミセル溶液を光路長 2.0 mm の石英キャピラリーセルに詰め、X 線回折の測定試料とした。小角・広角 X 線回折測定は、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 (ベヘン酸銀で校正) 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. 波数ベクトルの絶対値 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、回折プロファイルを得た。

結果および考察：

両親媒性化合物の濃度を 5wt% に固定し、PEG-60 水添ひまし油、15G1L、10G1L について、酢酸ベンジルの最大可溶量を評価した。その結果、最大可溶量は PEG-60 水添ひまし油で 1.2wt%、15G1L で 0.7wt%、10G1L で 0.2wt% となった。この 3 種類の中では PEG-60 水添ひまし油の可溶性性能が最も高いことが確認された。一方、10G1L は PEG-60 水添ひまし油や 15G1L とは異なり、ほとんど油を可溶化できないことが確認された。

PEG-60 水添ひまし油、15G1L、10G1L が水中で形成するミセルについて調べるため、水溶液を SAXS にて測定し、近似曲線を作成するカーブフィッティングにより評価した。水溶液の濃度は粒子間の干渉を考慮し、0.5wt% とした。近似曲線は既報 [1] を参考に算出した。以下、詳細を記す。真球、棒状、ベシクル散乱体のコア-シェル型のいずれかのモデル式、ミセルの大きさ、疎水基の大きさ、疎水部と親水部の電子密度を代入し、近似曲線を作成した。 $I(q)$ は形状因子 $P(q)$ と構造因子 $S(q)$ の積に比例する。真球の散乱体におけるコア-シェル型モデルの $P(q)$ は式 (1) のように表される。

Core-shell sphere

$$P(q) = \left[V_s(\rho_s - \rho_c) \frac{\sin(qR_s) - qR_s \cos(qR_s)}{(qR_s)^3} + V_c(\rho_c - \rho_0) \frac{\sin(qR_c) - qR_c \cos(qR_c)}{(qR_c)^3} \right]^2 \quad \cdots(1)$$

{

V_s : Volume of total micelle、 V_c : Volume of core、 ρ_s : Electron density of shell
 ρ_s : Electron density of core、 ρ_0 : Electron density of solvent
 R_s : Radius of micelle、 R_c : Radius of core

}

また、 $S(q)$ は粒子間干渉に起因する項である。希薄溶液では $S(q)$ が 1 に収束するが、粒子の濃度が高い場合や凝集している場合は粒子間干渉が生じ、 q の小さい領域の $S(q)$ が低下するため、 $I(q)$ も低下する。今回は、 q の小さい領域における $I(q)$ の落ち込みが見られなかったため、粒子間干渉が生じていないと判断し、 $S(q) = 1$ とした。

なお、散乱体の大きさには分布があるため、分布関数も考慮して解析する必要がある。多分散系における平均の散乱強度 $\langle I(q) \rangle$ は式 (2) より計算する。

$$\langle I(q) \rangle = \int_0^\infty I(q, R) D(R) dR \quad \cdots(2)$$

$(R$: Radius of scatterer)

$D(R)$ は粒径分布を表す関数であり、今回は式 (3) で表すシュルツ分布を用いた。

$$D(R) = \frac{1}{\Gamma(z+1)} \left(\frac{z+1}{R_0} \right)^{z+1} \exp[-(z+1)R/R_0] \quad \cdots(3)$$

$(R_0$: Average of radius of scatter, Γ : Gamma function)

z は標準偏差の逆数に対応する値であり、値が大きいと分布が狭く、小さいと分布が大きいことを意味する。 z の値を変化させてフィッティングすることで粒径分布を評価できる。

図 1 に PEG-60 水添ひまし油、15G1L、10G1L 水溶液の SAXS プロファイルと近似曲線を示した。また、近似曲線のモデル、回転半径 (Radius of gyration: R_g)、疎水基の大きさ (R_c) およびミセルの半径 (R_s)、親水基 (core)、疎水基 (shell) および溶媒 (solvent) の電子密度を表 1 に示した。

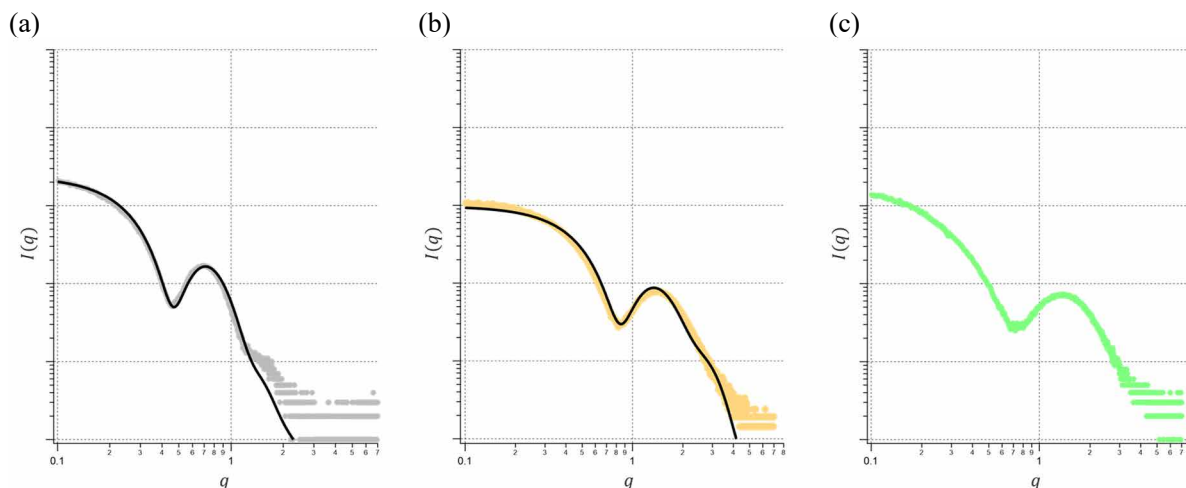


図 1 SAXS プロファイルと近似曲線
(a) PEG-60 水添ひまし油 (b) 15G1L (c) 10G1L

表 1 フィッティングパラメーター一覧

Solubilizer	Model of curve fitting	R_g [nm]	R_c [nm]	R_s [nm]	Electron density [e/nm^3]			z
					Core	Shell	Solvent	
PEG-60 水添ひまし油	Core-shell sphere	8.1	2.50	7.90	283	342	333	48
15G1L	Core-shell sphere	3.8	1.10	4.25	250	340	333	35
10G1L	—	—	—	—	—	—	—	—

図 1 および表 1 に示したように、PEG-60 水添ひまし油は Core-shell sphere モデルの近似曲線と回折プロファイルがよく一致し、親水基が 5.40 nm、親油基が 2.50 nm と推定された。また、15G1L も Core-shell sphere モデルの近似曲線と回折プロファイルがよく一致し、親水基が 3.15 nm、親油基が 1.10 nm と推定された。一方、10G1L は真球構造、棒状構造、ベシクル構造でカーブフィッティングを試したものの、形状の推定が困難であった。特に真球と仮定した場合については、親水基と疎水基の大きさや電子密度を広い範囲で代入し、フィッティングを試みたが、適切な解を見つけることができなかった。そのため、10G1L が形成するミセルは真球ではないと判断した。

以上より、15G1L と PEG-60 水添ひまし油はいずれも形状が真球と同じであるが、15G1L は PEG-60 水添ひまし油に比べ、ミセルサイズが小さいと推定される。一方、10G1L は形状が真球ではなく、15G1L や PEG-60 水添ひまし油とは全く異なるミセルを形成することが推定された。

以下、可溶化性能と SAXS 測定の結果を照らし合わせて考察する。可溶化性能に優れる PEG-60 水添ひまし油ならびに 15G1L が形成するミセルが真球と推定されるのに対し、可溶化性能が著しく低かった 10G1L は真球とは異なるミセルを形成すると考えられる。冒頭で述べたように、水に対する油剤の可溶化は両親媒性化合物が形成するミセル内に油剤が取り込まれることで透明に見える現象を指す。可溶化の用途においては、可溶化液が透明である必要があるため、ミセルは油剤を取り込んだ上で、可視光の光路に影響しない程度に小さい状態であることが望ましい。可溶化性能が高い両親媒性化合物が形成するミセルは真球と推定されたことから、真球のミセルは油剤を取り込み、かつ小さい状態で存在するのに有利であると予想される。また、15G1L は PEG-60 水添ひまし油に比べ、可溶化できる酢酸ベンジル濃度が低く、ミセルサイズが小さいと推定された。当然、ミセルが小さいと取り込める油剤の量は減少する。但し、ミセルが大きすぎると可溶化液は透明にならない。一般に、可溶化状態はミセルの直径が約 15 nm 以下のサイズとされる [2]。今回、PEG-60 水添ひまし油は直径 15.8 nm、15G1L は直径 8.5 nm と推定された。つまり、いずれも可溶化状態と呼べる程度の値であり、かつ PEG-60 水添ひまし油の方がミセルが

大きい。したがって、より多くの油剤を可溶化するためには、形成するミセルが真球かつ、透明に見える範囲で直径が大きいミセルを形成する両親媒性化合物を選択する必要があると推測される。

本課題により、ポリグリセリン脂肪酸エステルについても、親水基であるポリグリセリンの重合度を適切に選択することで真球のミセルを形成し、油性成分を可溶化できる結果が示された。

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、真球かつ、透明に見える範囲で直径が大きなミセルを形成する両親媒性化合物を選択することで多くの油剤を可溶化できると推測された。しかし、本課題の結果だけでは分子設計と可溶化能向上の機序を説明するに至っていない。今後、ポリグリセリン脂肪酸エステルが油剤を取り込んだ際のミセルの構造、会合状態の変化を調べることで明らかにしていけると推測される。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] 橋本竹治, X線・光・中性子散乱の原理と応用, 講談社, 2017, 102-142.
- [2] 酒井秀樹, 化学と教育, **69** 巻, 4 号, 162-165, (2021).