

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 3
**Study On Structure Of Micelles Formed By Polyglycerol Based Surfactants
And Solubilization Performance Of Surfactants. 3.**

野々部 瑛^a, 村島 健司^a, 高島 岬^a, 松生 大輝^a, 設楽 大希^a, 覚道 紀子^a, 秋葉 勇^b
Hikaru Nonobe^a, Kenji Murashima^a, Misaki Takashima^a, Daiki Matsuike^a, Hiroki Shidara^a,
Noriko Kakudo^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) および PEG-60 水添ヒマシ油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、油剤が同じでも、15G1L と PEG-60 水添ヒマシ油では油剤濃度によるミセル構造の変化の様相が異なることが明らかとなった。

キーワード： ミセル、可溶化、ポリグリセリン脂肪酸エステル、SAXS、WAXS

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高分子や界面活性剤などの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、サステナブル志向により石油由来化合物が忌避されており、植物由来の両親媒性化合物に注目が集まっている。

ポリグリセリンと長鎖脂肪酸のエステル化によって合成されるポリグリセリン脂肪酸エステル (PGFE) は、植物から得られる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。また、PGFE は重合度や脂肪酸の長さ、エステル化度 (疎水基の導入率) などの分子設計により、親水性、親油性など、様々な物性を比較的容易に調節することが可能である。更には、生体親和性が高いことから、化粧品等への活用が大いに期待できる。

我々は、高親水性の PGFE であるラウリン酸ペンタデカグリセリル (15G1L) を開発し、従来の PGFE と比較して可溶化性能が格段に向上し、PEG 系両親媒性化合物に匹敵することを見出した。特に、15G1L は被可溶化物質となる油剤の中でも、香料や極性油剤に対する可溶化性能に優れていた。この特性の発現機序を明らかにするために、15G1L を用いた可溶化液について、油剤成分の種類、濃度を変じた際の会合状態の変化を定性的に解析したところ、15G1L が親水部近傍やパリセード層に局在する香料および極性油剤の可溶化に有利に作用するとの推察に至った (SPring-8 研究課題 2023A1157)。したがって、油剤を取り込んだ際の 15G1L の会合状態をより詳細に解析することで、可溶化の性能と会合状態、分子特性を関連づけ、その知見を活用することで PGFE の可溶化性能を任意に制御可能な技術を構築できると考えている。

そこで本課題では、15G1L および、PEG 系両親媒性化合物として汎用の PEG-60 水添ヒマシ油を可溶化剤に用い、油性成分の種類、油性成分の濃度を変じた可溶化液について、X 線散乱実験により散乱プロファイルを取得した。X 線散乱プロファイルにおいて、Core-shell 構造由来のピーク位置によるミセルのサイズ変動、および凝集塊の形成を定性的に評価することで、会合状態の変化を明らかにした。そして、別途確認する実際の可溶化性能と照らし合わせ、15G1L と PEG-60 水添ヒマシ油の可溶化液中の会合状態および可溶化性能の違いを考察した。

実験：

15G1L もしくは PEG-60 水添ヒマシ油と油剤を混合し、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、流動パラフィン #70 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 4 m (ベヘン酸銀で校正) とした。検出器には Pilatus 3S 2M (SAXS) および Eiger2 S 500K (WAXS) を使い、露光時間を 180 秒 (SAXS)、120 秒 (WAXS) とした。得られた 2 次元像を円環平均して散乱曲線 $I(q)$ 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いた後、SAXS と WAXS のデータを結合し、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 および PEG-60 水添ヒマシ油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、流動パラフィン #70 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、流動パラフィン #70 の IOB は 0 である。界面活性剤の濃度を 5wt% に固定し、界面活性剤/油剤/水の三成分系で可溶化を調製した。その結果、15G1L を用いた場合、各油剤の最大可溶化濃度は酢酸ベンジルで 0.7wt%、パルミチン酸エチルヘキシルで 0.7wt%、流動パラフィン #70 で 0.4wt% となった。また、PEG-60 水添ヒマシ油を用いた場合、酢酸ベンジルで 1.2wt%、パルミチン酸エチルヘキシルで 0.5wt%、流動パラフィン #70 で 0.4wt% となった。15G1L はいずれの油剤でも、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。これに対し、PEG-60 水添ヒマシ油はパルミチン酸エチルヘキシルを用いた場合、濃度上昇に伴う透過率の低下が緩やかであった。酢酸ベンジルと流動パラフィン #70 では、15G1L と同様の推移を示した。以上より、15G1L、PEG-60 水添ヒマシ油はいずれも非極性油剤に比べ、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、油剤濃度を変えた場合の可溶化液の散乱を確認した。図 1 および図 2 に 15G1L、PEG-60 水添ヒマシ油の可溶化液の X 線散乱プロファイルを示した。図 1 (A) に示したように、油剤を酢酸ベンジルとした場合、15G1L では、 $0.8 \text{ nm}^{-1} < q < 2 \text{ nm}^{-1}$ に Core-shell 構造由来と推察される散乱ピークが認められた。油剤濃度によらず Core-shell 構造由来のピークの様相が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、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。一方、図 1 (B) より、PEG-60 水添ヒマシ油では、 $0.3 \text{ nm}^{-1} < q < 2 \text{ nm}^{-1}$ に Core-shell 構造由来と推察される散乱ピークが認められ、油剤濃度の上昇に伴ってピークが低角側にシフトした。PEG-60 水添ヒマシ油については、15G1L に認められた凝集塊由来の傾きは認められなかった。PEG-60 水添ヒマシ油は 15G1L に比べ、Core-shell 構造由来のピークの q が小さいことから、より大きな構造を形成していることが分かる。したがって、PEG-60 水添ヒマシ油の可溶化液の透過率が低下したのは、油剤を取り込んだことで、PEG-60 水添ヒマシ油が形成するミセルが大きくなったことが要因と考えられる。また、図 2 (A) に示したように、流動パラフィン #70 を用いた場合、15G1L 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。PEG-60 水添ヒマシ油も、図 2 (B) に示したように、油剤濃度の上昇に伴い、Core-shell 構造由来のピークが低角側にシフトした。0.5wt% 以上では、凝集塊に由来する傾きが認められ、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。

以下では、ミセルにおける各油剤の局在位置を推定し、15G1L と PEG-60 水添ヒマシ油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、流動パラフィン #70 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推定した。なお、パルミチン酸エチルヘキシルはパリセード層に局在されると推定した。また、過去の検討により、15G1L や PEG-60 水添ヒマシ油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]。高極性油剤を取り込む際には親水基が関わることから、15G1L と PEG-60 水添ヒマシ油が高極性油剤に対して優れた可溶性性能を示したと考える。より親水性基の大きい PEG-60 水添ヒマシ油は、15G1L に比べて高極性油の可溶性性能が高かったと考察した。

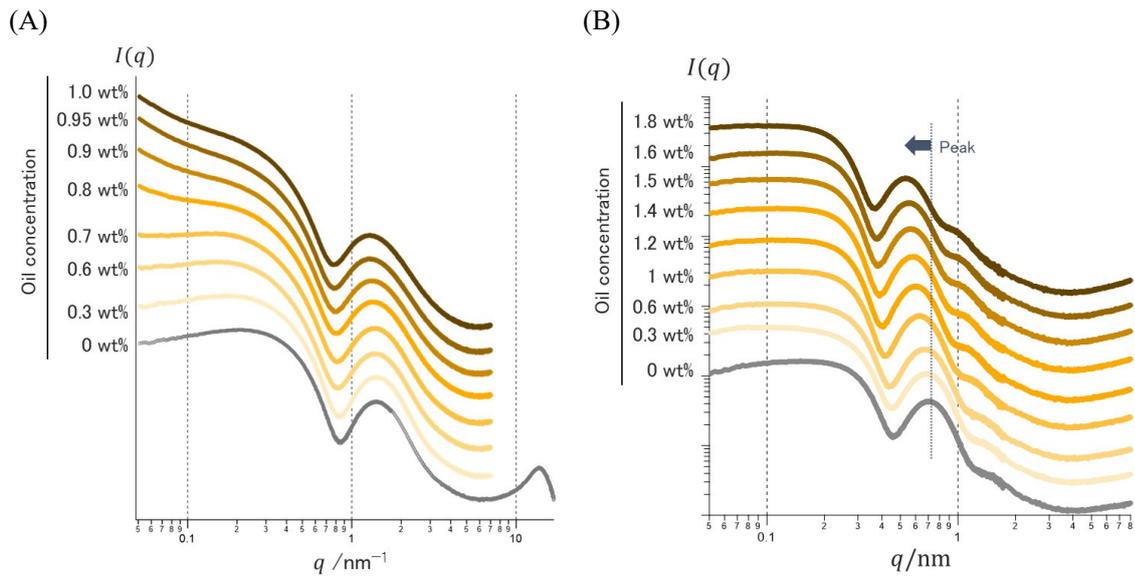


図1 酢酸ベンジル可溶化液の SAXS プロファイル
(A) 15G1L (B) PEG-60 水添ヒマシ油

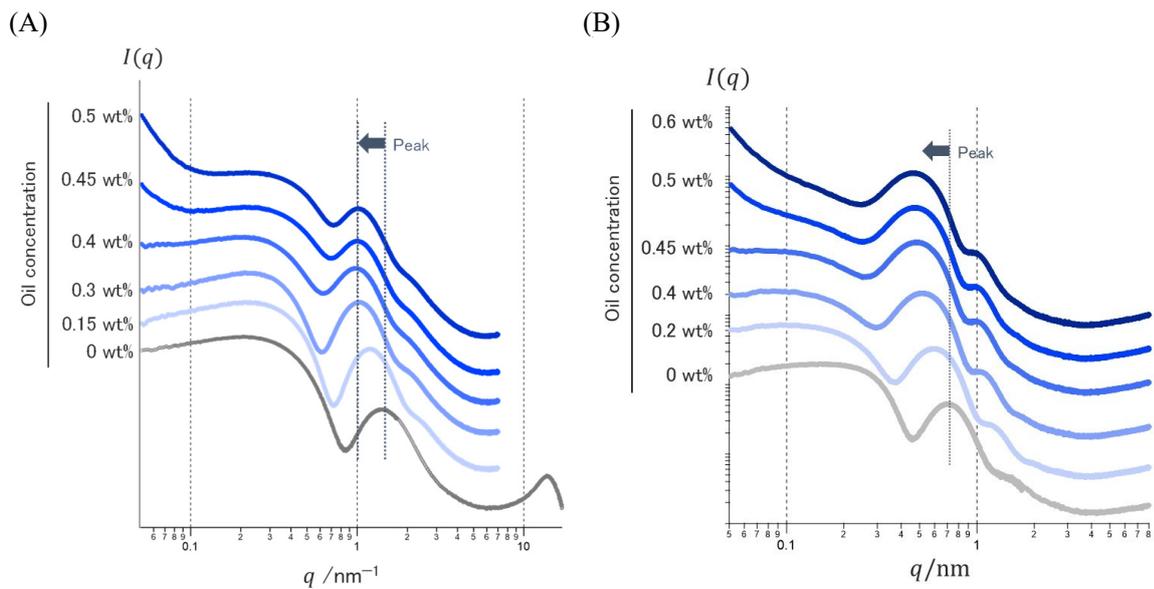


図2 流動パラフィン #70 可溶化液の SAXS プロファイル
(A) 15G1L (B) PEG-60 水添ヒマシ油

これより、分子設計において、高極性油剤の可溶化には大きな親水性基の導入が効果的であることが分かった。一方で、非極性油に対しては、親水性基が大きくても可溶化性能に大きな差は認められず、ミセル同士の二次凝集を防ぐ手法を考える必要がある。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る必要があり、ポリグリセリン脂肪酸エステルはその設計を自由に変更できる点から、高性能な可溶化剤として展開できると期待される。今回取得したデータは、分子設計の観点だけでなく、PEG 系可溶化剤からの代替においても、有用と成り得る。

今後の課題：

本課題では可溶化性能とミセル構造、分子設計には相関があることが示唆され、15G1L や PEG-60 水添ヒマシ油は親水部の大きいミセルを形成することで、親水基近傍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、推測の域を出ず、各油剤の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(4), 162, (2021).