

Thickening Properties and Emulsification Mechanisms of Water-Soluble Amphiphilic Polysaccharides

(水溶性両親媒多糖の増粘特性と乳化機構)

学位論文内容の要旨

O/W 型 (水中油型) 乳化物は化粧品、トイレタリー製品に応用され、そのみずみずしい塗布感触が特徴的である。しかしながら一般的な O/W 型乳化物は分散安定化のために多量の親水性界面活性剤を含むため、塗布の乾き際にべたついた感触を示し、さらに塗布皮膜の耐水性が弱いことが欠点である。それらの欠点を克服するために、親水性界面活性剤量の低減もしくは親水性界面活性剤を含まない O/W 型乳化物の開発が望まれていた。

また、従来 O/W 型乳化物の分散安定化剤として、水溶性高分子が用いられている。その安定化機構は分散粒子への高分子吸着による保護コロイド効果、または水溶性高分子の増粘、ゲル化作用による連続相 (水相) の増粘効果によるものである。アクリル酸系ポリマー、多糖類などの水溶性高分子が分散安定化剤として知られており、これらを O/W 型乳化物に使用することで親水性界面活性剤の配合量を低減することが可能となったが、その効果はまだ不十分であった。

そこで本研究では水溶性両親媒高分子 HHM-HEC (Hydrophobically - hydrophilically modified hydroxyethylcellulose ; C18 アルキル基およびスルホン酸ナトリウム基を導入したヒドロキシエチルセルロース) に着目し、その増粘特性と乳化能について解析した。HHM-HEC は水中でアルキル基の会合により三次元ネットワーク構造を形成し、際立った増粘を示すため、高い乳化安定化能が期待される。HHM-HEC の増粘特性と乳化機構の考察を行い、耐水性 O/W 型乳化物への応用を行った。

実験手法としては、HHM-HEC 水溶液、HHM-HEC を用いた各種乳化物 (順相乳化法により調整) について、粘度測定、表面・界面張力測定、蛍光測定、レオロジー測定、乳化物の安定性の観察、乳化粒子径測定、塗布膜の接触角測定を行った。

これらの実験結果と考察は以下のようにまとめられる。

(1) HHM-HEC の増粘特性と乳化機構

まず、HHM-HEC ($M_w = 1.71 \times 10^6$ 、アルキル基の導入率 0.33 mol %、スルホン酸塩の導入率 20 mol %) を用い、増粘特性と乳化機構を解析した。HHM-HEC は、濃度の上昇とともに水溶液を増粘させ、0.6 wt % 以上で高い降伏値を持つチキソトロピックかつ弾性的なゲルを与えた。この HHM-HEC の弾性ゲルは炭化水素、シリコーン、フッ素系の油剤を、界面活性剤を用いずに O/W 型に乳化分散することができた。また、アルキル鎖

を持たない HEC 誘導体を同様に用いた場合には、安定な乳化物は得られなかった。HHM-HEC 水溶液の表面張力は 57 dyn/cm (HHM-HEC 0.5 wt %) であり、界面張力低下作用による乳化能は低いことが確認された。一方、HHM-HEC 乳化物の乳化粒子径は機械攪拌回転数に依存しており、そのレオロジー挙動は HHM-HEC 水溶液のレオロジー特性をそのまま反映していることから、ネットワーク構造中に乳化粒子を物理的に保持する乳化機構を持つと考えられた。

(2) HHM-HEC と親油性界面活性剤からなる O/W 型乳化物の乳化機構

次に、HHM-HEC 乳化物の乳化粒子径は約 $20\mu\text{m}$ と大きいため、微細化を試みた。その結果、乳化物を調整する際、油相に HLB が 5 以下の親油性界面活性剤を添加して乳化を行うと、転相せずに O/W 型を保ったまま乳化粒子径が微細化されることが見出された。HEC の場合は、同様の現象はみられなかった。親油性界面活性剤が O/W 型乳化物を形成するという非常に特徴的な系であり、油剤と界面活性剤の種類によらないことから、連続相中の HHM-HEC の会合構造が大きく寄与していると考えられた。一方、親水性界面活性剤を用いた場合は親水性界面活性剤が連続相に溶解し、HHM-HEC のアルキル鎖の会合が解離するため減粘が起こり、安定な O/W 型乳化物が得られなかった。界面張力測定の結果、親油性界面活性剤の添加によって、油剤と HHM-HEC 水溶液との界面張力は約一桁低下したことより、この微細化は親油性界面活性剤による油／水界面の界面張力低下と HHM-HEC のネットワーク構造による乳化滴保持からなることが明らかになった。

(3) HHM-HEC の疎水基・親水基の導入率が増粘挙動と乳化特性に与える影響

さらに、疎水基、親水基の導入率が異なる 6 種類の HHM-HEC について増粘挙動を解析した。HHM-HEC 水溶液の粘度測定とピレンの蛍光強度比 I_1/I_3 測定の結果より、HHM-HEC の水溶液中での疎水場形成は疎水基／親水基の導入比率によることがわかった。アルキル基の導入率が高いほど会合による疎水場形成は促進され、また一方、スルホン酸基の導入率が高くなるとその電荷反発によって主鎖が伸張し、アルキル基の会合が抑えられることが明らかになった。次に同じ 6 種類の HHM-HEC について、O/W 型乳化物を調整したところ、安定な O/W 型乳化物が得られる HHM-HEC の濃度、疎水基／親水基の導入率は特定の範囲にあることがわかり、連続相中における適度なネットワーク構造がこの乳化系を形成する上で重要であると推測された。安定な乳化物を得ることができる HHM-HEC 水溶液の粘度は一定の範囲内にあり、それより低粘度では乳化物のクリーミング、高粘度では油相の分離もしくは W/O 型への転相が起こった。以上より、HHM-HEC は連続相の増粘効果によって油剤を乳化していることが明らかになり、乳化に好ましい HHM-HEC のネットワーク構造は①乳化粒子の保持能があり、②乳化粒子を取り込むことができる緩みを持つと考察された。

(4) 耐水性 O/W 型製剤への応用

HHM-HEC は耐塩性を示し、乳化物中に疎水化処理無機化合物粉体を分散させることが可能であるとわかった。HHM-HEC／親油性界面活性剤／疎水化処理粉体からなる O/W 型乳化物はみずみずしい塗布感触を示し、かつ親水性界面活性剤を含まないため、その塗布膜は高い耐水性を示した。

本研究により、両親媒性高分子の会合挙動は疎水基だけでなく親水基にも依存すること、また、連続相における構造が乳化能、安定化能に大きく寄与することを明らかにした。

学位論文審査の要旨

主 査 教 授 辻 井 薫

副 査 教 授 川 端 和 重

副 査 教 授 龔 險 萍

学 位 論 文 題 名

Thickening Properties and Emulsification Mechanisms of Water-Soluble Amphiphilic Polysaccharides

(水溶性両親媒多糖の増粘特性と乳化機構)

近年、水溶性高分子を用いた水中油型乳化に関する研究開発が盛んに行われている。しかしそれらの多くは、水への親和性が高い親水性界面活性剤を併用する系であり、それによって得られる乳化物の塗布膜は耐水性能が劣るという欠点があったため、実用化には不十分であった。より耐水性の高い水中油型乳化技術に関して、今後の発展が待たれている状況にある。

本論文は、このような状況にある水中油型乳化技術について、新規の水溶性両親媒高分子 HHM-HEC (Hydrophobically · hydrophilically modified hydroxyethylcellulose ; C₁₈ アルキル基およびスルホン酸ナトリウム基を導入したヒドロキシエチルセルロース)と水への親和性が低い親油性界面活性剤との組み合わせを用い、新しい耐水性乳化技術を開発し、その乳化機構を解明したものである。この研究によって得られた知見は、高分子乳化技術分野において有用なものであり、且つ化粧品としての実用化にも成効した。

本論文で用いた新規水溶性両親媒多糖 HHM-HEC は、水中でアルキル基の会合により三次元ネットワーク構造を形成し、際立った増粘性を示すため、従来の水溶性高分子と比較して高い乳化安定化能が期待される。まず、増粘特性と乳化機構の解析を行い、続いて親油性界面活性剤との併用によって実用化を行った。

実験手法としては、HHM-HEC 水溶液、HHM-HEC を用いた各種乳化物について、粘度、表面・界面張力、蛍光、レオロジーの測定、乳化物の安定性観察、乳化粒子径測定、塗布膜の接触角測定を行った。これらの実験結果から、以下の様に考察できる。

(1) HHM-HEC の増粘特性と乳化機構

HHM-HEC ($M_w = 1.71 \times 10^6$ 、アルキル基の導入率 0.33 mol %、スルホン酸塩の導入率 20 mol %) は、濃度の上昇とともに自己会合して水溶液を増粘させ、0.6 wt % 以上で高い降伏値を持つチキントロピックかつ弾性的なゲルを与えた。この HHM-HEC の弾性物理ゲルは炭化水素、シリコーン、フッ素系の油剤を、界面活性剤を用いずに水中油型 (O/W 型) に乳化分散することができた。HHM-HEC 水溶液の表面張力は 57 dyn/cm

(HHM-HEC 0.5 wt %)であり、界面張力低下作用が低いことが確認されたことから、弾性ゲル中に乳化粒子を物理的に保持する乳化機構を持つと考えられた。

(2) HHM-HEC と親油性界面活性剤との組み合わせによる乳化性向上

HHM-HEC 乳化物の乳化粒子径は約 $20\mu\text{m}$ であり、実用レベルには大きすぎるため、微細化検討を行った。その結果、油相に親油性界面活性剤を添加して乳化を行うと、乳化粒子が微細化されて O/W 型乳化物が得られることが見出された。一般的に親油性界面活性剤は油中水型(W/O 型)乳化物を形成するため、この系は非常に特徴的であり、HHM-HEC の会合構造が大きく寄与していると考えられた。界面張力測定の結果、親油性界面活性剤の添加によって、油剤と HHM-HEC 水溶液との界面張力は約一桁低下したため、この微細化は親油性界面活性剤による油／水界面の界面張力低下と HHM-HEC の弾性物理ゲル構造による乳化滴保持からなると考察された。

さらに、安定乳化に好ましい HHM-HEC の会合構造を知るために、疎水基、親水基の導入率が異なる 6 種類の HHM-HEC について増粘挙動と乳化能を解析した。HHM-HEC の水溶液中での会合は疎水基／親水基の導入比率によることがわかり、アルキル基の導入率が高いほど会合は促進され、また一方、スルホン酸塩基の導入率が高くなるとその電荷反発によって主鎖が伸張し、会合が抑えられることが明らかになった。また、安定な O/W 型乳化物が得られる HHM-HEC の濃度は、疎水基／親水基の導入比率によって異なっていたが、それらの水溶液粘度は疎水基、親水基の導入比率によらず一定の範囲内であった。以上の結果より、HHM-HEC は連続相の増粘効果によって油剤を乳化していることが明らかになった。

(3) 耐水性 O/W 型製剤への応用

HHM-HEC と親油性界面活性剤からなる O/W 型乳化物は親水性界面活性剤を含まないため、その塗布膜は耐水性を示した。この乳化系を用いて耐水性水中油型化粧料の実用化が達成された。

以上を纏めると、著者は、新規な両親媒性高分子 HHM-HEC と親油性界面活性剤を組み合わせることにより、微細で安定な O/W 乳化物の開発に成功し、その乳化機構を明らかにし、更にその化粧品への応用まで統一的に研究したものであり、界面化学・高分子科学への貢献が大きい。また、著者が得た上記の研究成果は、既に 4 報の論文となって報告されている。論文はいずれも世界の一流雑誌に発表されたものであり、申請者が筆頭著者である。また特許出願も 6 件を数え、学会発表も、国際会議 1 回を含む 4 回に及ぶ。よって著者は、北海道大学博士（理学）の学位を授与される資格あるものと認める。