

**科学研究費助成事業 研究成果報告書**

平成 27 年 5 月 7 日現在

機関番号：32660

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2012～2014

課題番号：24750195

研究課題名(和文)ポリイオンコンプレックス型機能性界面制御剤による低環境負荷な乳化物の調製

研究課題名(英文)Emulsification by Polyion Complex-Type Active Interfacial Modifier

研究代表者

酒井 健一 (SAKAI, Kenichi)

東京理科大学・理工学部・講師

研究者番号：20453813

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,000,000円

研究成果の概要(和文)：機能性界面制御剤(AIM)とは「共存する二相にそれぞれ親和性を有するがいずれの相にも実質的に分子溶解することなく、形成された二相の界面に独立した第三相として局在できる両親媒性物質」と定義している。本研究課題では、ポリイオンコンプレックス(高分子電解質複合体)をAIMとして活用し、乳化物の調製を行ったと同時に、AIM乳化系の分散安定性に関する統一的な理論構築を図った。その結果、AIMによる乳化ではクリーミング(浮遊・沈降)や凝集による不安定化は受けても、液滴間の合一は起こりにくいという統一的な知見を得ることができた。

研究成果の概要(英文)：Active interfacial modifier (AIM) is a general concept regarding amphiphilic materials. In emulsion systems, AIM is intrinsically insoluble in both continuous and dispersed liquid phases, but possesses moieties that are attracted to each of these immiscible liquid phases. Hence, AIM practically stays just at the interface and stabilizes the emulsion systems without a loss of materials. In this research project, polyion complex was employed as AIM and oil-in-water type emulsions were prepared on the basis of the AIM concept. The experimental results obtained in this project indicated that the AIM-stabilized emulsions experienced destabilization through creaming or flocculation rather than coalescence because of the presence of the independent AIM phase or layer around emulsion droplets.

研究分野：コロイド・界面化学

キーワード：界面物性 乳化 両親媒性物質 高分子電解質

## 1. 研究開始当初の背景

(1) 互いに混ざり合わない二つの相が接すると、そこには界面が生じる。界面科学に関する究極の研究目標は、あらゆる界面の性質を任意に制御することである。液体が関与する界面の性質は両親媒性物質（界面活性剤）の存在により変化させられるが、通常、界面活性剤は分子溶解する溶液（連続）相と界面吸着相とに分配されるがゆえに、界面状態の制御に直接関与できる分子数はその添加量に比べて減少する。低炭素化社会の実現という観点からすると、添加量に対する有効量の低減は大いなる課題である。すなわち、界面の性質を最大限有効に制御するためには、添加された両親媒性物質は互いに混ざり合わない二相の界面に局在することが望まれる。

(2) このような観点から研究代表者は、機能性界面制御剤（Active Interfacial Modifier; AIM）と称する新たな物質概念を提唱するに至った。AIM は共存する二相にそれぞれ親和性を有するが、いずれの相にも実質的に分子溶解することはないという点で、いわゆる「界面活性剤」とはその概念を区別している。AIM に期待される機能は、形成された二相の界面に独立した第三相として存在し、二相を隔てる界面エネルギーを実質的にゼロレベルまで低下させることである。

(3) 研究代表者は以前、ある特殊な両親媒性ハイブリッド高分子材料が AIM としての機能を発揮し、微弱な攪拌下でも分散安定性に優れた油中水滴（Water-in-Oil, W/O）型の乳化物を広範な組成領域で調製できること、およびその乳化物はたとえ水の含有率が 30 重量%程度にまで増加しても、低粘度なニュートン流動性を保てることなどを報告している（Langmuir 2010, 26, 5349-5354）。強攪拌、加熱、加圧などの付加的なエネルギーなくとも安定な乳化物を得られるという点で、以上の知見は革新的であった。

(4) 以上のように、AIM は連続相中に分配されることなく界面の安定化にのみ寄与することを最大の特長としている。本研究課題の最終的な目標は、省エネルギー、省資源といった社会的要求に適う乳化物を AIM と称する物質概念のもとに調製することである。そのためには、AIM として機能する物質の多様性を拡張していくと同時にその汎用性を高めていく必要性があった。

## 2. 研究の目的

(1) AIM と名付けた物質概念の下で、界面の性質を任意に制御できるポリイオンコンプレックス（反対電荷を有する高分子電解質の

複合体, PIC) を見出す。PIC を構成する高分子電解質のイオン化度や混合比を適切に設定すれば、静電的に中和されて非極性化（疎水化）された部位とイオン化されたまま水溶液中に残り親水性を示す部位を PIC の中に共存させることが可能である。

(2) 系に添加された PIC を浪費させることなく、望まれる界面制御を最大効率（必要最少量）で実現できる乳化条件を見出す。

(3) AIM として機能する物質を PIC に限定されることなく大局的に探索することで AIM と称する物質概念の普及を図り、本研究の将来的な発展に対する基盤を形成する。

## 3. 研究の方法

(1) 研究目的(1)に対応する取り組みとして、以下の3系を見出した。これら3系について、それぞれの基礎物性を評価した。

キトサン（陽イオン性高分子電解質）とポリアクリル酸（陰イオン性高分子電解質, PAA）による複合体

ゼラチン（両性高分子電解質）とポリスチレンスルホン酸ナトリウム（陰イオン性高分子電解質, PSSNa）による複合体

PAA と低分子量アルキルアミンの複合体

(2) 研究目的(2)に対応する取り組みとして、前項で見出した PIC を活用し乳化物を調製した。また、その諸物性を評価することで、調製された乳化物の物理化学的な性質を特徴づけた。

(3) 研究目的(3)に対応する取り組みとして、両性のジェミニ（双子）型両親媒性物質を AIM として活用し、乳化物の調製を行った。またその諸物性を評価し、AIM 乳化系の分散安定性に関する統一的な理論構築を図った。

## 4. 研究成果

(1) キトサン-PAA の複合体による乳化

キトサンと PAA を混合すると、その組成比や総濃度、両高分子電解質の分子量、さらには水溶液の pH 等の条件により様々な性状の PIC が形成された。安定な乳化物を得るためには PIC が微粒子状に分散していることが必要と考え、上記条件の最適化を図った。

キトサンと PAA からなる PIC を乳化剤として活用し、乳化物を調製した。その結果、オレイン酸を油剤として用いると、比較的

散安定性に優れる水中油滴 (Oil-in-Water, O/W) 型の乳化物を得られることがわかった。なお、キトサン水溶液、PAA 水溶液、および油 (オレイン酸) の混合順序も調製される乳化物の分散安定性に影響した。

キトサンと PAA の双方に蛍光プローブを化学修飾し、共焦点レーザー顕微鏡法によりこれら高分子電解質の可視化を行った。その結果、系中で調製された PIC が油滴 (オレイン酸) の周囲をカプセルのように覆っている様子が観察された。すなわち、キトサンと PAA で構成された PIC は油と水の界面に局在し、乳化系の安定化に寄与していることが示唆された。

#### (2) ゼラチン-PSSNa の複合体による乳化

ゼラチンと PSSNa は液中でマイクロカプセルを調製する際の殻物質としてしばしば利用されているが (複合コアセルベーション法)、本研究では乳化という観点から系統的な検討を実施した。

ゼラチンは両性の高分子電解質であり、中性から塩基性の水溶液中では負に帯電している。この状態で PSSNa が添加されても PIC (あるいは複合コアセルベート) は形成されないが、液性を酸性に変化させることで PIC が形成されるようになる。本研究では、ゼラチン水溶液に油 (例えばドデカン) と PSSNa 水溶液を添加後、pH を 4 まで低下させる (プローブ型超音波ホモジナイザーによる攪拌を実施した) ことで、比較的安定な O/W 型の乳化物を得ることができた。

ドデカンを油剤として用いた場合、油量および高分子電解質の濃度が増すほど乳化物の粘度が増加し、分散安定性は向上した。しかし、両高分子電解質に蛍光プローブを化学修飾し、それらの乳化物中における存在位置を確認すると、高分子電解質の濃度が増すと連続相 (水) 中にもこれら高分子が溶解していくことが示唆された。すなわち、ここで得られた PIC が AIM として機能するためには、高分子電解質の濃度を高めすぎないことが重要であることがわかった。

油種の違いが乳化物の分散安定性に及ぼす効果も検討した。その結果、飽和炭化水素油やシリコン油のような非極性油については安定な乳化物を得ることができたが、直鎖アルコール油や脂肪酸油のような極性油については油滴の合一やそれに伴うクリーミングが顕著におこった。ここで得られた PIC は極性油にいくらかの溶解性を示すことから、界面膜の強度を高めて耐合一性を付与することが、油滴の分散安定性向上に資することが示唆された。

#### (3) PAA-低分子量アルキルアミンの複合体による乳化

PIC による乳化は、市販されている汎用性の高い材料を用い、しかも簡便な操作で乳化物を得られるという利点がある一方、その HLB (親水親油性バランス) を精密に制御することは難しい。そこで、PAA に低分子量のアルキルアミンを複合化させることで、その両立を図った。

PAA とアルキルアミンはメタノール中で混合し複合化させた。その後、プローブ型超音波ホモジナイザーで攪拌しながら油 (例えばドデカン) を混合することで、油滴が水・メタノールの混合溶媒中に分散した乳化物を得ることができた。

アルキルアミンの複合化量を最適化したサンプルについて、調製された乳化物の分散安定性を評価した。その結果、超音波ホモジナイザーで攪拌しているときの温度が分散安定性を決める重要な因子となっていることがわかった。具体的には、攪拌時におこる系内温度の自然上昇を適度に抑制することで分散安定性は向上した。複合体の連続相 (水・メタノール混合溶媒) に対する溶解性の変化に起因した結果であると考えられる。

調製された液滴の表面状態を透過型電子顕微鏡 (凍結切断レプリカ法、FF-TEM) により評価した。その結果、液滴の表面に 10 nm 程度の微細な凹凸が観察され、複合体が油滴の表面に析出していることが示唆された。以上のように本系では、複合体が油滴の表面で析出し強固な界面膜を形成することで、耐合一性の高い乳化系を構築していることがわかった。

#### (4) 両性のジェミニ型両親媒性物質による乳化

ホスホリルコリン類似基を有する両性のジェミニ型両親媒性物質 (18P-2-18N と称する) は、水や多くの油剤に実質的に不溶性であることから、AIM として機能することを期待しその乳化能を検討した。(1)~(3)の材料と異なり、この物質は低分子量化合物であり、AIM 乳化に関する統一的な概念を構築する上で系の単純化を図った。

18P-2-18N による O/W 型の乳化物は、あらかじめ 18P-2-18N を水中に分散させ、そこに油 (例えばヘキサデカン) を加えてプローブ型超音波ホモジナイザーにより攪拌することで得た。攪拌時の温度を 80 に設定すると比較的安定な乳化物を得られた一方、低温 (25 ) で攪拌しても安定な乳化物を得ることはできなかった。

18P-2-18N の油（ヘキサデカン）/水界面張力を測定した。その結果、25℃では18P-2-18N の濃度に依らず界面張力の低下は認められなかったのに対し、80℃では濃度依存的に界面張力は低下した。示差走査熱量測定の結果、18P-2-18N のゲル-液晶相転移温度は約 57℃であり、25℃ではゲル状態、80℃では液晶状態になっていることがわかった。

得られた液滴の表面状態を FF-TEM で観察したところ、微細な凹凸の存在が確認された。つまり、18P-2-18N は微細な凝集体からなる界面膜を形成し、油滴間の合一を妨げていることが示唆された。液晶状態（80℃）の 18P-2-18N は通常の界面活性剤と同様の機構で油/水界面に吸着する。この後の降温（25℃）により 18P-2-18N は界面でゲル化、結果的にいわゆる粉体乳化（ピッカリング乳化）と類似な機構で乳化系の安定化を達成していると考えられる。

#### (5) 総括

以上、(1)~(4)の研究成果をまとめると、AIM による乳化ではクリーミング（浮遊・沈降）や凝集による不安定化は起こっても、液滴間の合一はおこりにくいという統一的な結論を得ることができた。これは分散相と分散媒の双方に親和性を有する一方で、それらに実質的に分子溶解することはないという AIM の特質に基づくものであり、油/水界面に局在された AIM 相が強固な界面膜を形成することに起因する。また、(2)の系では乳化時の pH、(3)と(4)の系では乳化時および保存時の温度が分散安定性を決定づける因子となることがわかった。すなわち、AIM として着目した材料の特性を把握し、それを適切に活用することで効率的な乳化を達成できる。

#### (6) 今後の展望

系に存在する物質が、その求められる機能を過不足なく最大限の効率で発揮している最も典型的かつスマートな複合体は我々生命体である。一例をあげると、生体膜とはリン脂質をはじめとする両親媒性物質が自己集合したラメラ状二分子膜であり、外界と生命組織体とを区別する重要な界面科学的機能を担っている。この例に限った話ではなく、省資源、省エネルギーといった現代社会で強く求められている要求を、生命体は適切な機能性物質を効率的に利用することで解決している。AIM とは、生命体あるいは自然界がすでに確立しているこのような優れたシステムを一般生活環境の中に幅広く反映させることを目標とした物質概念であり、そのような系の探索は今後も継続的に行われることが期待される。

また、今回実施した研究の範囲では、省エネルギー（つまり低撹拌力）での乳化は必ずしも達成できなかった。最適な系の探索と並行して、低エネルギー乳化が今後の課題に設定されると思われる。

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計1件)

酒井健一・福島麻子・三園武士・遠藤健司・坂本一民・酒井秀樹・阿部正彦, Emulsification by Phosphorylcholine-type Gemini Amphiphile as Active Interfacial Modifier, Chemistry Letters, 44, 2015, 247-249. (査読有)  
DOI: 10.1246/cl.141021

〔学会発表〕(計17件)

酒井健一・遠藤健司・坂本一民・酒井秀樹・阿部正彦, Emulsification by Active Interfacial Modifier, 20th International Symposium on Surfactants in Solution (SIS 2014), 2014年6月22日~27日, コインブラ(ポルトガル)

酒井健一, 機能性界面制御剤による乳化: これまでにわかってきたことと今後の方向性, 第14回千葉科学大学コスメティックサイエンスシンポジウム, 2014年2月28日, 太陽化学(株)東京本社(東京都港区)

酒井健一, 機能性界面制御剤という物質概念のもとでの乳化物調製, 第44回中部化学関係学協会支部連合秋季大会, 2013年11月2日~3日, 静岡大学浜松キャンパス(静岡県浜松市)

酒井健一・上野摩耶・高松雄一朗・遠藤健司・酒井秀樹・坂本一民・阿部正彦, Emulsification of Chitosan-Poly(Acrylic Acid) Polyion Complex as Active Interfacial Modifier, 87th ACS Colloid & Surface Science Symposium, 2013年6月23日~26日, リバーサイド(アメリカ合衆国)

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

酒井 健一 (SAKAI, Kenichi)  
東京理科大学・理工学部・講師  
研究者番号: 20453813