

山下 裕司*1 / 伊藤 聡子*2 / 坂西 裕一*2 / 樋口 智則*2

1. はじめに

界面活性剤はその機能性から、トイレットリー分野をはじめ化粧品・医薬品・食品など幅広い分野で利用されており、数多くの生活資材にも含まれている。洗剤や石鹼に代表される「洗浄機能」、相互に溶解しない物質を均一に混合する「乳化・分散機能」、難溶性物質を溶媒中に溶解する「可溶化機能」、界面の性質を劇的に変化する「吸着機能」が、界面活性剤の基本的な役割である。一方、それぞれの界面活性剤の機能は単純ではなく、界面活性剤の分子構造や濃度によって著しく変化する。その理由は界面活性剤が溶液中で自己組織体を形成するためであり、すなわち自己組織体の構造それぞれに特徴がある。

界面活性剤の自己組織体として、ミセルと液晶（正確にはリオトロピック液晶）が代表的なものとして挙げられる。液晶には、不連続型・両連続型キュービック液晶、ヘキサゴナル液晶、ラメラ液晶がある。そのほかに、ラメラ液晶と同様な2分子膜構造の自己組織体として、スポンジ相、水和固体相（ α ゲル）、リポソーム（またはベシクル）、バイセルが挙げられ、いずれの自己組織体もすでに多くの化粧品製剤に利用されている。調製が困難であったスポンジ相も近年では研究が散見され、洗浄料への応用が進められている¹⁻³⁾。これら自己組織

体の活用は化粧品の品質にかかわっており、液晶乳化やD相乳化のような安定性に寄与するケースや、リポソームに代表されるキャリアとしての機能（有用性）への応用が特に際立っている。

本稿で取り上げる“逆紐状ミセル”は、油中で形成される逆ミセルが一軸方向に伸長した形態を有する。これは水中で形成される紐状ミセルと同様に著しく溶液を増粘することが可能であり、化粧品の使用感に係る自己組織体である。水中の紐状ミセルに比べ、逆紐状ミセルの研究例は希少であり、それゆえ逆紐状ミセルの形成条件や理論は十分に解明されていない。そのような中、我々は化粧品原料として使用可能なポリグリセリン脂肪酸エステル（PGFE）系で逆紐状ミセルの形成を発見し、その構造制御や応用研究を進めている。本稿では、これまでの紐状ミセルに関する基本的な理論とレオロジー特性を振り返り、PGFE系逆紐状ミセルの基礎研究成果と逆紐状ミセルを用いた新規乳化法について報告する。

2. 紐状ミセルの臨界充填パラメーターと構造解析

2.1. 臨界充填パラメーター

臨界充填パラメーター（Critical Packing Parameter: CPP）は、界面活性剤分子構造と自己組織体構造を関連付けるパラメーターである（式1）。

$$CPP = \frac{v}{a \cdot l} \quad (1)$$

v と l はそれぞれ界面活性剤親油基の体積と長さ、 a は親水基の有効断面積である。CPPはHLB（親水性－親油性バランス）値と相関するが、CPPは実験的な数値を用いて計算されるため、溶媒和や分子構造（分岐や不飽和）を反映したより正確なパラメーターと言える。例えば、界面活性剤／水2成分系の相挙動はHLB値で十分に説明できないが、界面活性剤濃度増加（溶媒和量の減少）に伴う自己組織体構造の変化はCPPを用いて説明できる。これまでのCPPに関する研究から、 $CPP < 1/3$ ではミセル、 $1/3 \sim 1/2$ では棒状構造（ヘキサゴナル液晶）、 $1/2 \sim 1$ ではベシクル、 ~ 1 では層状構造（ラメラ液晶）、 $1 < CPP$ では界面活性剤親水基を内側に配向した逆型の自己組織体が割り当てられている。この説明からわかるように、逆型自己組織体に関しては厳密にCPPが規定されていない。近年では、CPPに油の効果を取り入れたモデル（Effective Critical Packing Parameter :ECPP）が提案されており、逆型自己組織体親油基領域への油の浸透による補正項を加えた数式で表現されている（式2）⁴⁾。

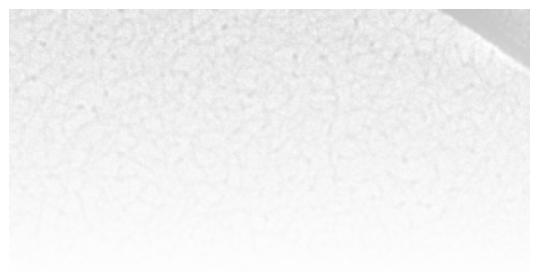
$$ECPP = \frac{v + bv_o}{(a + ba_o) \cdot l} \quad (2)$$

v_o と a_o はそれぞれバリエイド層中の油の体積

も同様に、前述のとおりCPPが数値化されていないが、式1中の親水基断面積変化などに伴うCPP変化から定性的に議論されている⁵⁾。

2.2. 紐状ミセルの構造解析

紐状ミセルの構造解析にはレオロジーや小角X線散乱（SAXS）、小角中性子散乱（SANS）、透過型電子顕微鏡（TEM）が用いられる。いずれも紐状ミセルの形成を証明する手法であるが、図1に示すようなTEM観察が最も決定的な構造同定法である。しかしながら、真空中での観察が必要であること、凍結処理などにより虚像が観察される場合があること、がTEM観察の問題であり、特に油中で形成される逆型自己組織体に関してはTEM観察が困難である。TEMとは対照的に、SAXSやレオロジーについては測定条件のハードルが低く、水系、油系にかかわらず様々な自己組織体の構造解析に用いられる。それゆえ、逆紐状ミセルの構造解析はSAXSとレオロジーが中心的



これ以降の閲覧を希望の場合は、本誌をご購読ください。