

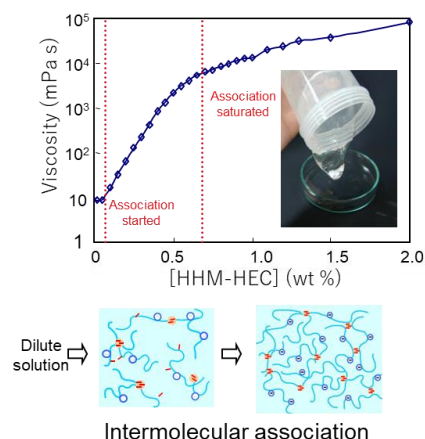
Accounts of Materials & Surface Research

Emulsion formulations using amphiphilic polymer

Eri Akiyama*

Kao Corporation R&D Skin Care Products Research
2-1-3, Bunka, Sumida-ku, Tokyo 131-8501
Akiyama.eri@kao.com

Thickening properties and emulsification mechanisms of an amphiphilic water-soluble polysaccharide HHM-HEC (hydrophobically-hydrophilically modified hydroxyethylcellulose) were investigated. HHM-HEC has thickening effect in water through the association of hydrophobic moieties and stabilizes O/W type emulsions by the associative thickening mechanism. The hydrophobic/hydrophilic substitution degrees of HHM-HEC play an important role on association behavior. Hydrophobic moieties accelerate formation of hydrophobic microdomains. Hydrophilic moieties cause expansion of polysaccharide main chains by electrostatic repulsion which inhibits the aggregation of hydrophobic moieties and results in weak association. The association state of HHM-HEC in water is important for formation and stability of the emulsions. Long-term stable emulsions were obtained above the concentration that the association of HHM-HEC is saturated in continuous phase. In addition, when lipophilic surfactant was added to the emulsion, oil particle size decreased by the interfacial tension decrease and the emulsion was thickened by the association between lipophilic surfactants and hydrophobic moieties of HHM-HEC. In this case, long-term stable emulsions were obtained at a slightly lower concentration than HHM-HEC association was saturated. It became possible to achieve the stable emulsions by controlling the association structure in the continuous phase.



Keyword: water-soluble polymer, amphiphilic, O/W type emulsion

Brief Personal History of Author

Eri Akiyama is currently the senior researcher in R&D Skin Care Products Research in Kao Corporation. She obtained Master's degree in Applied Chemistry at Graduate School of Science and Engineering, Tokyo Institute of Technology in 1996. She joined Kao Corporation in 1996 as a researcher. Following a Senior Researcher from 2013. She received Ph. D. in Biological Science at Graduate School of Science, Hokkaido University in 2013. She is an expert of emulsification using polymers and launched cosmetic products. From 2004 to 2008 and from 2013 to 2018, she was a research scientist in Tokyo Medical and Dentist University and Kyoto University. She won awards including Young Engineer Award of the Division of Colloid and Surface Chemistry, The Chemical Society of Japan for the research of emulsification mechanism using water soluble amphiphilic polymer.



両親媒性高分子を用いたエマルジョン製剤

秋山 恵里

花王株式会社 スキンケア研究所

1. はじめに

ようやく日本で SDGs(Sustainable Development Goals (持続可能な開発目標))や ESG (環境 (Environment)・社会 (Social)・ガバナンス (Governance))投資の考え方が浸透するようになり、研究開発分野においてもそれぞれがテーマを振り返り、SDGsや ESG を踏まえて再構築するようになった。初めのうちは漠然と言葉だけが添えられていたが、徐々にフィジカルに落とし込まれている。

日用品に広く利用されているエマルジョン技術は油脂産業であるため、質と量の両面から環境親和性を高める検討が必要とされる。エマルジョン技術は本来容易に混ざり合わない水と油を界面活性剤を用いて混合することにより、水溶性成分または油脂成分のみでは到達できない機能性を与えるものである。エマルジョンの長所を生かしつつ、石油化学原料や合成界面活性剤を生分解性の天然原料に置き換え、使用量削減を目指す取り組みが重要となる。

これまでに、界面活性剤を極力減らし、多糖類の増粘ポリマーやゲルを安定化剤として用いる水系エマルジョン製剤 (oil-in-water type:O/W型エマルジョン)の研究を行ってきた。組成の大半が水であり、ポリマーそのものの環境負荷が小さく、少量の使用でエマルジョンを安定化できる機能を持つことが特徴である[1-3]。また、連続相 (水相)の増粘によって物理的に分散相 (油相)の沈降・凝集を抑制する安定化機構であるため、使用する油の種類が限定されないという利点もある。エマルジョン分野で環境負荷を減らせる手法の一つと考えられる。

本稿では、ポリマーを用いた水系エマルジョン製剤の研究例として、サンスクリーン剤、乳液、クリーム、リキッドファンデーション等のエマルシ

ョン製品に実用された水溶性両親媒多糖誘導体 HHM-HEC (Hydrophobically - hydrophilically modified hydroxyethylcellulose)の増粘機構とエマルジョン安定化機構について紹介する。

2. HHM-HEC の増粘挙動

水溶性ポリマーは分子量、濃度、主鎖の化学構造、側鎖の化学構造、架橋の有無などにより、水中で絡み合いや粒子分散体などの異なった構造を形成する。

水溶性両親媒多糖誘導体 HHM-HEC は主鎖のヒドロキシエチルセルロース(HEC)に疎水基としてステアシル基、親水基としてスルホン酸塩基を導入したものである (Fig.1)[4]。会合性の電解質ポリマーであり、分子量が 1.7×10^6 と非常に大きいところが特徴である。疎水基と親水基の導入率は任意に変更することができる。Table 2 に本研究で使用した異なる疎水化度/親水化度を持つ 4 種類の HHM-HEC サンプルを示す [5]。

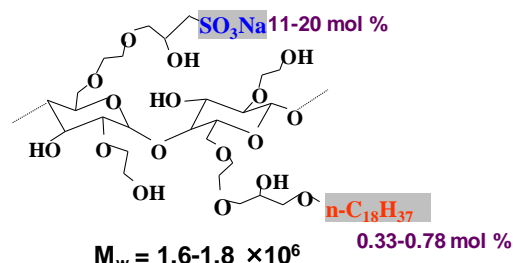


Figure 1. Structure of HHM-HEC

Table 1. HEC-HEC used in this work.

Sample name	Mw	Alkyl chain Moieties (mol %)	Sulfonic acid salt moieties (mol %)
HHM-HEC (A)	1.71×10^6	0.33	20
(B)	1.73×10^6	0.48	22
(C)	1.76×10^6	0.78	24
(D)	1.62×10^6	0.64	11

HHM-HEC は希薄領域では水中に単分子溶解しているが、濃度を上昇させるとアルキル基が疎水性相互作用により会合し、分子間架橋が形成されて急激に増粘する。アルキル基の会合数が飽和した段階で、粘度上昇は緩やかになる (Fig.2) [4].

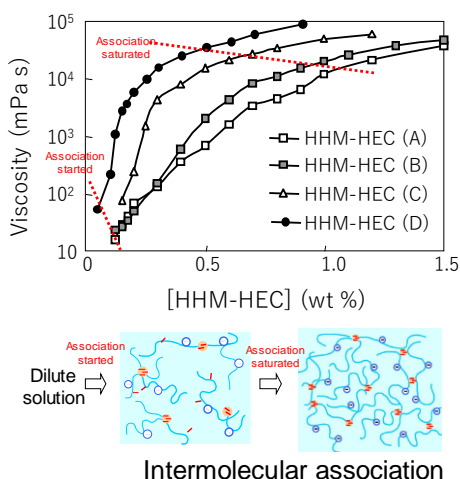


Figure 2. Thickening property of HHM-HEC

異なる疎水化度 (アルキル基導入率) / 親水化度 (スルホン酸塩基導入率) の HHM-HEC について、濃度を変化させて水中での構造を観察したところ、アルキル基の導入率が高いほど低濃度で会合点の形成開始と飽和が起こり、スルホン酸塩基の導入率が高いと会合が抑制された。疎水基や親水基の導入率と会合点 (疎水場) の関係については、ピレンの蛍光プローブを用いた蛍光強度の測定 [5] と NMR によるアルキル基の運動性測定によって確認した。スルホン酸塩基は水中で解離してアニオンとなり水和

が起こり、静電反発によって HEC 主鎖が伸長する。HEC 主鎖の水和と伸長はアルキル基の会合を抑えるように働いたと考えられる。会合点のアルキル基の数が飽和する濃度よりも低い濃度の HHM-HEC 水溶液の場合、外部塩 (NaCl) を添加すると静電反発が遮蔽されて HEC 主鎖が縮退し、それと同時にアルキル基の会合が促進されるが、アルキル基の会合数が飽和している濃度の HHM-HEC 水溶液の場合は HEC 主鎖の縮退のみが起こる (Fig.3) [5].

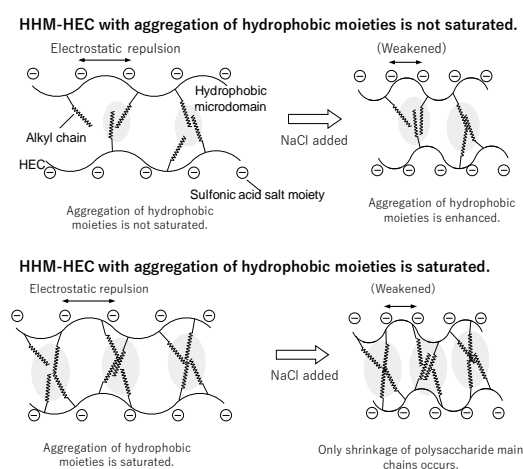


Figure 3. Schematic drawings of HHM-HEC association state assessed by salt

HHM-HEC 水溶液の構造はレオロジー物性に現れる。希薄領域でアルキル基の会合が無い場合は絡み合いの粘性流体であり、アルキル基の会合により分子間架橋が起こると粘弾性体の水溶液となる。さらに会合が促進すると弾性体傾向が強くなり、会合数が飽和すると粒子分散型の高粘弾性体になると考えられる。この会合点は物理架橋点であるため、変形の外力に対して履歴があり、降伏値を持ち、高せん断を与えるとずり軟化現象がみられた [6].

分子構造 (疎水化度 / 親水化度) と濃度を最適化することにより水溶液の構造とレオロジー物性をコントロールすることが可能であるという特徴がある。

3. HHM-HEC の乳化能

多くの水溶性ポリマーの表面張力低下能は低いため、低分子の界面活性剤のように界面自由エネルギーを低下させて O/W 型エマルションを形成することはできないが、濃度を最適化して絡み合いや架橋構造を持つ水溶液を調製し、機械的に油成分を分散させることにより O/W 型エマルションを形成することができる。しかしながら実用に十分値する安定性能を得ることは容易ではない。高粘度の水溶液でエマルションを調製すれば機械せん断力が不十分となり微細なエマルションは得られず、経時で油滴が合一する。低粘度の水溶液では十分な攪拌が与えられてエマルション粒子径は小さくなるが、粘度が低いため経時でエマルション滴の浮上、沈降などのクリーミングが生じる。

異なる疎水化度／親水化度の HHM-HEC を用いてエマルションを形成したところ、特定の濃度および構造で長期安定な O/W 型エマルションが得られた。そこで HHM-HEC の乳化能について解析した。

HHM-HEC 水溶液と油(スクワラン)の界面張力曲線を Fig.4 に示す。乳化物を形成する濃度(>0.1wt%)において、疎水基と親水基を持たない HEC と比べてその値はほぼ変わらず、疎水基と親水基の導入率が異なる HHM-HEC の場合でもほぼ同じ値であった[5]。分子構造中に疎水基

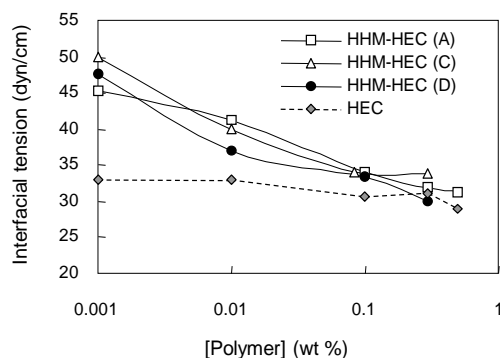


Figure 4. Polymer solution/squalene interfacial tensions as a function of polymer concentration

があるにも関わらず、表面自由エネルギーの低下に寄与しなかった。

HHM-HEC は水への溶解とともに即座に疎水基が会合点を形成して増粘するのに対し、油水界面への配向は著しく低いことは特徴的である。現時点では明らかになっていないが、疎水基がステアリル鎖であり結晶性の高さに由来すると推測される。

HHM-HEC は界面安定化機構を持たないが、エマルションの長期安定化能を持つ理由として、連続相となる水溶液中での会合構造が考えられる。Fig.5 に各 HHM-HEC サンプル(A)-(D)を疎水化度(横軸)／親水化度(縦軸)でマッピングし、それぞれのサンプル用いて形成したエマルションの安定性コメントを記載する。長期安定なエマルションが得られた HHM-HEC (C)(D)は、水中でアルキル基の会合が飽和する構造を取っていた(Fig.2) [5]。

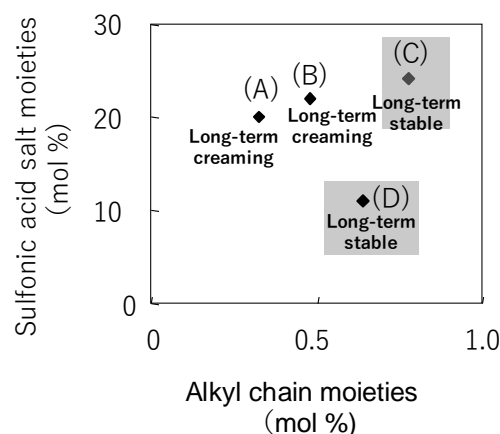


Figure 5. States of HHM-HEC/water /squalene (20.0 wt%) emulsions. HHM-HEC concentration in water is 0.63 wt %.

物理会合増粘由来の高せん断でのずり軟化という性質により、エマルション調製時の攪拌で液粘性が下がりエマルション粒子が微細化され、長期保存時は高粘弾性の3次元架橋構造によりエマルションのクリーミング抑制が達成されたと考えられる。

HHM-HEC を用いた O/W 型エマルションは多分散であり、そのエマルション径は数十マイクロン程度と大きく、調製時の機械攪拌力が高いほど径は小さくなった。特定の油性分に限られず O/W 型エマルションが得られ、そのエマルションのレオロジー挙動は水溶液のレオロジーと非常に類似しており (Fig.6)、油剤の体積比率が同じならば油剤の種類によらずほぼ同等であった [6, 7]。クリーミングに対する安定化能は非常に高く、比重の高い油剤や無機顔料などの内相成分も分散保持することが可能であった [8-10]。

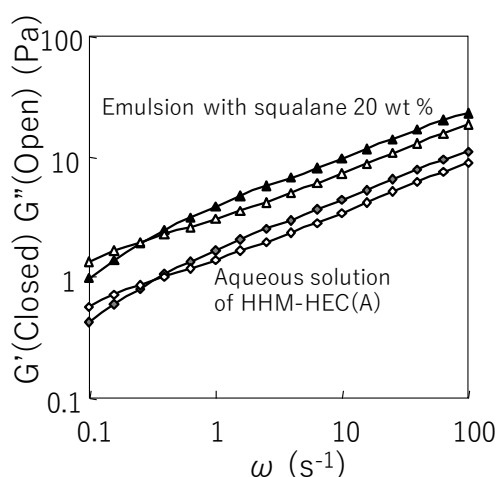


Figure 6. The storage modulus, G' , and loss modulus, G'' , of an aqueous solution and emulsion of HHM-HEC. HHM-HEC concentration in water is 0.63 wt%

HHM-HEC 以外にも、疎水基会合性の水溶性ポリマーである HMPAA や HMHEC も同様の乳化メカニズムと考えられる [11]。

4. 親油性界面活性剤 GE-IS との組み合わせによる乳化性向上

両親媒性ポリマーが用いられる以前は、水中で絡み合いを示すポリマーや化学架橋を持つポリマーと親水性界面活性剤を組み合わせ、分散媒のレオロジーコントロールによる物理的な安定化と界面張力低下による分散相の安定化の 2 つの機構で O/W 型エマルションを作っ

ていた [12]。疎水基会合性のポリマー水溶液に親水性界面活性剤を添加すると、親水性界面活性剤が会合点の疎水基に作用して会合点の解離が起こり、エマルションの安定化にとって重要な物理架橋が失われてしまう [13]。疎水基会合性のポリマーは親水性界面活性剤を用いずに長期安定な O/W 型エマルションを得ることができるが、親水性界面活性剤と共存することができないという実情がある。

ところが HHM-HEC をはじめとした疎水基会合性ポリマー水溶液に少量の親油性界面活性剤を添加した油相を乳化分散させると W/O 型エマルション (water-in-oil type) に転相することなくエマルション径が数マイクロンの O/W 型エマルションが得られることが見出された。親油性界面活性剤は通常 W/O 型エマルションを形成するため、非常に特徴的な現象であった [9]。

親油性界面活性剤のイソステアシルグリセリルエーテル (GE-IS: HLB 2.5) が HHM-HEC 水溶液/スクワランの界面張力に与える影響を Fig.7 に示す。明らかな界面張力の低下がみられたが、水/スクワランや HEC 水溶液/スクワランの場合も同様であり、界面張力低下は GE-IS のみに由来していて、HHM-HEC のアルキル基は寄与していなかった [9]。

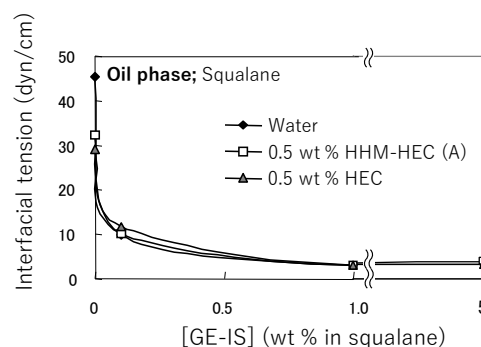


Figure 7. Interfacial tensions at the aqueous solution of polymer/squalane as a function of GE-IS

異なる疎水化度／親水化度の HHM-HEC (A)-(D) を様々な濃度で用い、親油性界面活性剤 GE-IS を添加して O/W 型エマルジョン (HHM-HEC／水／スクワラン／GE-IS) を調製した。それぞれのサンプルの状態をマップ上に示す(Fig.8)。

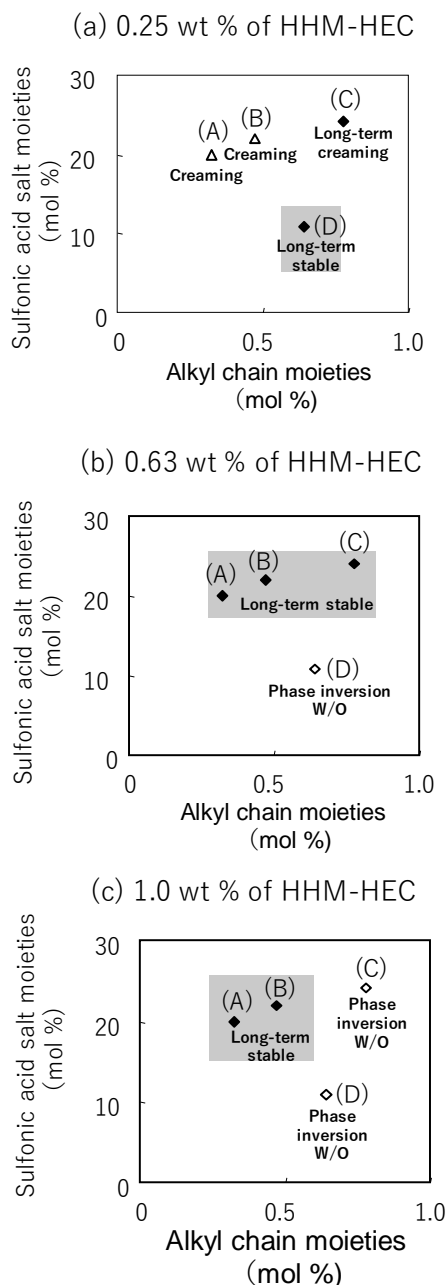


Figure 8. States of HHM-HEC / water / squalene (19.5 wt%) / GE-IS (0.5 wt %) emulsions. (a) 0.25 wt %, (b) 0.63 wt % and (c) 1.0 wt % of HHM-HEC in water

親油性界面活性剤を用いない場合と異なり、水中で HHM-HEC のアルキル基の会合が飽和するよりも少し低い濃度の HHM-HEC 水溶液において長期安定なエマルジョンが得られ、アルキル基の会合が飽和するより高い濃度の HHM-HEC 水溶液を用いた場合は W/O 型エマルジョンに転相した[5]。

GE-IS とスクワランを HHM-HEC 水溶液に添加して得た O/W 型エマルジョンの粘弾性は、スクワランのみを乳化した場合と比べて明らかに増加することから(Fig.9) [7]、GE-IS と HHM-HEC の会合構造が形成されたと推測される。

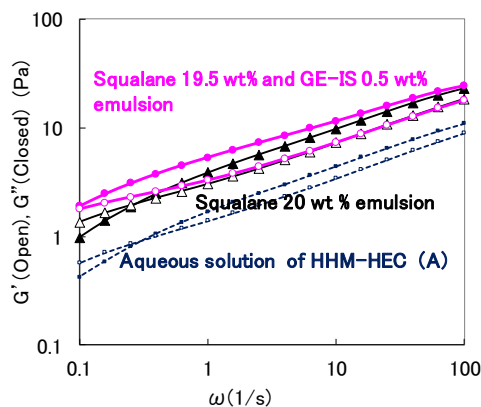


Figure 9. The storage modulus, G' , and loss modulus, G'' , of an aqueous solution and emulsions of HHM-HEC. HHM-HEC concentration in water is 0.63 wt%

親油性界面活性剤が無い場合、アルキル基の会合が飽和していない濃度の HHM-HEC 水溶液はエマルジョン滴の保持に不十分であったが、親油性界面活性剤を添加すると粘弾性が増加してエマルジョンのクリーミングが抑えられたと考えられる。一方、HHM-HEC のアルキル基の会合が飽和した高粘弾性水溶液はエマルジョン滴の保持には優れるが、粒子分散体の構造となるため親油性界面活性剤により W/O 型エマルジョンに転相したと考えられる。

水溶液中のポリマー構造を見極めることで長期安定な O/W 型エマルションが得られる条件が明確化され、今後の製剤開発への指針となった。

HHM-HEC の油水界面への配向は低いが、親油性界面活性剤が共存すると増粘した点、HHM-HEC の疎水基の会合が飽和すると水溶液が粒子分散体の構造となる点については今後レオロジーを用いて解明したいと思う。

5. おわりに

両親媒性ポリマーを用いたエマルション技術は、ハンドリングや解析の難しさといった点はあるが、産業で発揮される長所を十分に持っていることと確信している。学問的な分野としても、発展途上であるが、各々の解析結果の蓄積により解明が進み、系統化された知見が得られることを願っている。さらなる機能性ポリマーの開発と、エマルション技術の発展により、多くの人に有用であり、安全かつ環境負荷の少ない製剤を達成し、社会貢献できたらと思う。

6. 謝辞

本稿は著者が花王株式会社 化粧品研究所～メイクアップ研究所在籍中を通して、東京医科歯科大学生体材料工学研究所、京都大学大学院工学研究科高分子専攻との共同研究、北海道大学電子科学研究所での博士論文指導を経て得られた研究内容をまとめたものである。

商品開発が本業の傍ら、メカニズム解析のための研究にサンプルを提供下さり、研究の継続を気長に見守り、外部研究の機会を与えて下さった花王株式会社の方々、民間企業研究員に高分子化学と界面科学について基礎からのご指導と議論を下さった大学の方々に、深く感謝の意を表します。

参考文献

1) J. E. Glass, *Water-Soluble Polymers: Beauty with Performance, Advances in Chemistry Series 213, Washington, D.C., American*

Chemical Society, 1986.

- 2) J. E. Glass, *Polymers in Aqueous Media, Advances in Chemistry Series, vol. 223, Washington, D.C., American Chemical Society, 1989*
- 3) R. Y. Lochhead, *Water-Soluble Polymers, Cosmetics & Toiletries, 1992, 107, 131-156.*
- 4) T. Ihara, T. Nishioka, H. Kamitani, T. Kitsuki, *Chem. Lett. 2004, 33, 1094*
- 5) E. Akiyama, T. Yamamoto, Y. Yago, H. Hotta, T. Ihara, T. Kitsuki, *J. Colloid. Interface Sci., 2007, 311, 438*
- 6) E. Akiyama, A. Kashimoto, K. Fukuda, T. Suzuki, T. Kitsuki, *J. Colloid. Interface Sci., 2005, 282, 448-457*
- 7) E. Akiyama, A. Kashimoto, H. Hotta, T. Kitsuki, *J. Colloid. Interface Sci., 2006, 300, 141*
- 8) T. Ihara et al., *Fragrance Journal, 2007, 7, 31-39*
- 9) E. Akiyama, A. Kashimoto, H. Hotta, T. Kitsuki, *IFSCC Magazine, 2006, 9, 313*
- 10) E. Akiyama, Y. Yago, K. Fukuda, *IFSCC Magazine, 2014, 3, 23*
- 11) R. Y. Lochhead, C. J. Rulison, *Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects, 1994, 88, 27.*
- 12) P. Taylor P, *Colloid Polym. Sci., 1996, 274, 1061*
- 13) B. Johnsonn, B. Lindman, K. Holmberg, B. Kroneberg, *Surfactant and Polymers in Aqueous Solution, John Wiley & Sons, England, 1998*