

ステアリン酸系オルガノゲルを油成分とする

O/W 型エマルションの形成

日大生産工(院) ○山井崇裕 日大生産工 佐藤敏幸・日秋俊彦
筑波大生命環境系 市川創作・國府田悦男

1. 緒言

高級脂肪酸は、加熱により様々な有機溶媒に溶解するが、その溶液を冷却すると脂肪酸分子が自己組織化(結晶化)して、三次元的な網目状構造を形成する¹⁾。そのため、脂肪酸分子を含む溶液はゲル状になる。このような物質は低分子ゲル化剤と呼ばれ、低分子ゲル化剤と有機溶媒系からなるゲルを低分子オルガノゲルという²⁾。その中でも、12-ヒドロキシステアリン酸(HSA)は、様々な有機溶媒に少量添加(1 wt%程度)することでゲルを形成することが知られている³⁾。これは、廃油固化剤、増粘剤、化粧品など多岐にわたって利用されており、工業的にも重要な物質である。さらに、ジステアリン酸グリセロール(DSG)は、中性脂肪の上昇を抑制する効果などが期待されており、また、可食性であることから食品添加物やシャンプーなどに利用されている。最近の研究では、市川ら⁴⁾によりゲル化することがわかった。HSA および DSG をマイクロ化することにより、吸着量の増加やドラックデリバリーシステムの応用などさらに幅広く応用することが期待される。しかし、これらの報告例はない。

一方、O/W 型エマルションは、化粧品・食品・医薬品・ペイント工業などで広く使用されており、乳化滴のサイズや分布の制御のみならず、その形成機構や物理化学的性質の解明を目的とした検討も含め、古くから膨大な基礎的・応用技術的研究が行われている。

そこで、本研究では、HSA および DSG をゲル化剤として用い、シクロヘキサン(Ch)を有機溶媒とするオルガノゲル前駆体(ゾル)をドデシル硫酸ナトリウム(SDS)存在下で乳化して形成させた O/W 型エマルションの乳化滴をゲル化させることを試みた。

2. 実験方法

まず、それぞれのゲル化剤(HSA, DSG)のゲル化濃度の影響について調べた。所定濃度のゲル化剤をリービッヒ冷却管を付けたナス型フラスコに入れ、水浴中80℃で加熱溶解させ、バイアル瓶に移し室温になるまで放置した。ゲ

ル化の確認は、傾斜させることで液面の状態を目視により判断した。

次に、エマルションの調製を行った。ゾルは、所定濃度のゲル化剤とChを、リービッヒ冷却管を付けたナス型フラスコに入れ、水浴中80℃で加熱して調製した。その後、ゾルを80℃に保温したSDS水溶液(100 g)に投入し、ホモジナイザーを用いて20000 rpmで攪拌して乳化した。得られたエマルションは、室温に達するまで放置した後、試料瓶に移して室温保存した。光学・偏光顕微鏡観察は、Leica DM750型を用いて行った。SEM観察には日立Miniscope TM-10000型を用いた。一方、小角X線散乱(SAXS)・広角X線散乱(WAXS)実験は、KEKの放射光研究施設beam line 10Cと6A(BL10C and 6A)にて実施した。

3. 結果および考察

HSA/Ch系オルガノゲルは、1 wt%程度でゲル化が起こった。これは、Chも含めた様々な有機溶媒を用いて行われた研究³⁾があり、その結果と同じであった。DSG/Ch系オルガノゲルでは、30 wt%以上でゲル化することが分かった。ゲル化濃度以上に調製したゾルを同じ温度の3 wt% SDS水溶液に投げ攪拌を行い、O/W型エマルションの調製を行った。DSG系O/W型エマルションの結果を図1に示す。

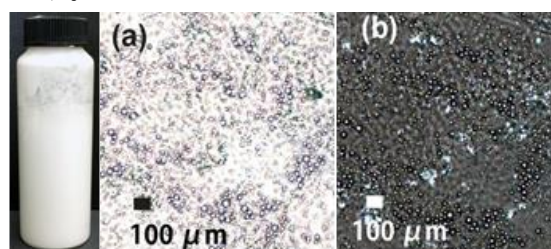


図1 DSG系O/W型エマルションの外観および光学(a)、偏光(b)顕微鏡写真 (DSG=40wt%(in Ch), SDS=0.3/100mL 水, O-ゾル/W 比=10/100 (g/g))

外観から安定な白色溶液のエマルションが得られた。光学顕微鏡観察により、乳化滴の

Formation of O/W-type Emulsions with the Oil Phase of Organogels Based on Stearic Acid Derivatives

Takahiro YAMAI, Toshiyuki SATO, Toshihiko HIAKI, Sosuke ICHIKAWA and Etsuo KOKUFUTA

サイズは数～数十 μm であるが、通常の O/W エマルションと同様に、液滴合一が見られた。一方、直交ニコルで偏光顕微鏡観察を行うと、白色干渉色を持つ球状粒子が認められ、乳化滴が結晶性であることが分かる。次に、エマルションを凍結乾燥に供し、水と Ch を除去したエアロゲルを SEM 観察した。その結果を図 2 に示す。

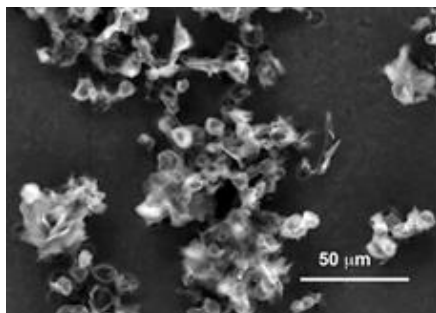


図 2 DSF 系 O/W エマルションのエアロゲルの SEM 画像

図 2 より、りん片状の結晶からなる粒子が観察された。一方で、エマルションをそのまま用いた“in situ 法”で X 線回折を試みると、明確な回折リングが認められ、SAXS および WAXS プロファイルが得られた。その結果から、乳化滴の結晶多形が明らかになった。

次に、HSA 系 O/W 型エマルションの結果を図 3 に示す。

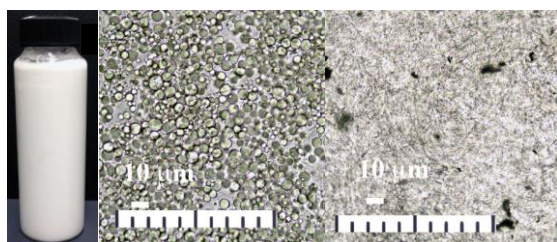


図 3 HSA 系 O/W 型エマルションの外観および光学顕微鏡写真
(左：乳化直後、右：1 時間後)
(HSA=5wt%(in Ch), SDS=0.3/100mL 水,
O-ゾル/W 比= 10/100 (g/g))

外観は、系全体が懸濁しているがエマルション全体の流動性を消失させたゲル状態になった。顕微鏡の観察から乳化直後でも合一した粒径 $5\sim 10\mu\text{m}$ の粒子が多数みられ、1 時間を経過すると系全体に繊維が生成しゲル化することがわかった。この繊維の生成は、オルガノゲル液滴が合一して、複数の液滴内の HSA 分子が繊維状の自己組織体を形成するため、エマルション全体がゲル化したと考えられる。

次に、界面活性剤で用いている SDS の量を二倍にし、HSA 系 O/W 型エマルションの調製を行った。その結果を図 4 に示す。

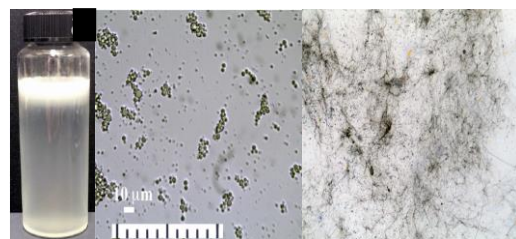


図 4 HSA 系 O/W 型エマルションの外観および光学顕微鏡写真
(左：24 時間後、右：4 か月後)
(HSA=5wt%(in Ch), SDS=0.6/100mL 水,
O-ゾル/W 比= 1/100 (g/g))

この結果より、合成当初は安定なエマルションだったが時間経過により合一が起こり、フィブリル化が形成した。SDS は疎水性のドデシル基とマイナスイオンを生じる $-\text{SO}_3\text{Na}$ 基を有し、その濃度が増加するとエマルション液滴の表面には多数の SDS が吸着して、表面積当りのマイナスイオン量が増加するために合一が起こり難くなり、乳化過程で HSA 繊維の形成が抑制されると思われる。

従って、HSA 系では、ゲル化剤濃度、SDS 濃度及び O/W 混合比の選び方によっては、安定な乳化滴が形成する場合と、乳化滴合一によりフィブリルが形成しエマルション全体がゲル化する現象が認められた。

謝辞

本研究で使用した放射光データは、高エネルギー加速器研究機構物質構造科学研究所放射光研究施設 BL-9C および BL-6A ステーションにおいて、実験課題番号 2010G114 および 2010G656 の実験の一環として測定が行われたことを付記し、ここに感謝いたします。

参考文献

- 1) P. Mimma et al., Structuring of edible oils by alternatives to crystalline fat, *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.*, **12**, (2007) 221-231.
- 2) P. Terech and R. Weiss, Low Molecular Mass Gelators of Organic Liquids and the Properties of Their Gels, *Chem Rev*, **97**, (1997) 3133-3160.
- 3) P. Terech, V. Rodriguez, J.D. Barnes, G.B. McKenna, Organogels and Aerogels of Racemic and Chiral 12-Hydroxyoctadecanoic Acid, *Langmuir*, **10**, (1994) 3406-3418.
- 4) (a) 新井, 本間, 佐藤, 市川, オルガノゲルを利用した温度応答性キャリア開発のための基礎的検討, 日本食品工学会第 14 回(2013 年度)年次大会発表要旨集, 3-1P-31.
(b) 中森, 國府田, 市川, ジアシルグリセロールをゲル化剤としたオルガノゲルの作製と特性評価, 分離技術会年会 2016 発表要旨集, S8-P7.