

氏名	海津一宏
学位の種類	博士（工学）
学位記番号	乙 第 245 号
学位授与の日付	2018 年 3 月 20 日
学位授与の要件	信州大学学位規程第 5 条第 2 項該当
学位論文題目	両親媒性物質の自己集合体の相挙動と エマルションの生成安定化に関する研究
論文審査委員	主査 準教授 酒井 俊郎 教授 奥村 幸久 準教授 岡田 友彦 準教授 伊藤 冬樹 教授 酒井 秀樹（東京理科大学）

## 論 文 内 容 の 要 旨

界面活性剤などの両親媒性物質の自己集合体、及び両親媒性物質の自己集合体を応用して調製されるエマルションは、医薬、スキンケア、ヘアケア、洗剤、コーティング、インク等のさまざまな工業上の分野に応用されている。これらの製品の工業化においては、有用性や機能だけでなく、使用性や品質（長期安定性）等を両立し、工業スケールでの安定生産や環境汚染についても配慮が必要である。そのためには、製品の核となる両親媒性物質の自己集合体やエマルションの物性を、望ましい物性に制御し、より有効に両親媒性物質を利用する必要がある。

学術的、工学的な観点から、両親媒性物質の自己集合体やエマルションの物性を制御するためには、両親媒性物質の組成を変更するだけでなく、両親媒性物質の自己集合体やエマルションに対して、溶媒／溶質効果を応用することが有用であり、共存する溶媒／溶質がどのような影響を与えるか把握することが重要である。そして、両親媒性物質の自己集合体を応用して調製されるエマルションの物性を制御するためには、溶媒／溶質の共存により、乳化経路上の両親媒性物質の自己集合体の相挙動を制御することが手段として有用であり、その土台となる乳化経路上の両親媒性物質の自己集合体のエマルションの物性に対する影響を把握する事が重要である。

そこで、本研究では、両親媒性物質の自己集合体の物性や両親媒性物質の自己集合体を応用して調製されるエマルションの物性を制御する鍵となる、両親媒性物質の自己集合体やエマルションの物性に対する低極性から高極性までの溶媒／溶質効果、及びエマルション系において溶媒／溶質効果を応用するための土台となる、乳化経路上の多様な相挙動がエマルションの物性に与える影響について、系統的に把握することを目的とした。系統的な研究がなされている PEO-PPO-PEO ブロックコポリマー系、及び超音波を用いた乳化剤フリーエマルション系の研究の一環として、以下の研究に取り組んだ。

(1) PEO-PPO-PEO ブロックコポリマー系において、最もシンプルな両親媒性物質の自己集合体であるミセルの構造に対する、高極性のグルコース、グリセリンの高濃度系における溶媒／溶質効果

PEO-PPO-PEO ブロックコポリマー系における低極性から高極性の溶媒／溶質効果の研究において不足している、親水性が高いグリセリンやグルコースについての高濃度添加系（>20wt%）の知見を補完するため、PEO-PPO-PEO ブロックコポリマーのミセルに対するグルコース、グリセリンの溶媒／溶質効果を検討した。

光散乱測定、粘度測定、中性子散乱測定から、グルコース、グリセリンの添加によりミセル形成が促進され、グルコース、グリセリンの濃度が比較的高い場合

（40wt%以上）、40–55°Cにかけてミセルの形状変化が起こり、特にグルコースにつ

いてはその形状が球状から葉巻型橢円状（副半径は一定で主半径がその2-5倍拡張）へ変化することを明らかにした。

- (2) 最も多様な両親媒性物質の自己集合体を有するPEO-PPO-PEOブロックコポリマー系において、乳化経路上の平衡状態の相挙動がエマルションの物性に及ぼす効果  
溶媒／溶質効果を応用するための土台となる知見として、従来の相挙動が限られた低分子界面活性剤系ではなく、多様な相挙動を有するPEO-PPO-PEOブロックコポリマー－水－*p*-キシレン系において、エマルションの物性に与える、生成過程の両親媒性物質の自己集合体の影響について検討した。

最も多様な相挙動を有する系においても、均一で粒子径が小さいO/W型エマルションは、乳化過程においてO/ラメラ型のゲル構造が形成される、或いはラメラ液晶相を経由する場合に調製できることを明らかにした。

- (3) 超音波を用いた乳化剤フリーのO/W型エマルションの安定性に及ぼす溶媒／溶質（ホルムアミド、エタノール、グリセリン、尿素、塩化ナトリウム）の効果  
溶媒／溶質がエマルションの物性に与える影響は無視できないものがあるにもかかわらず、直接的にエマルションに対するこれらの溶媒／溶質効果を研究した例、すなわち界面活性剤を用いない系で研究例はほとんどないため、乳化剤フリーのO/W型エマルションの安定性に及ぼす溶媒／溶質を検討した。

超音波を用いた乳化剤フリーO/W型エマルション系において、塩化ナトリウム、ホルムアミドは乳化安定性を低下させ、尿素、グリセリンはほとんど影響を与えず、エタノールは乳化安定性を向上させることを明らかにした。

以上の本研究の検討と過去の知見から、PEO-PPO-PEOブロックコポリマー系のミセルや高次構造体（ラメラ液晶など）に対する低極性から高極性の溶媒／溶質の添加効果、及び乳化剤フリーO/W型エマルションの安定性に及ぼす溶媒／溶質効果について系統的な知見を得ることが出来たと考える。また、エマルション系において溶媒／溶質効果を応用するための土台となる知見として、POE-POP-POEブロックコポリマーの自己集合体を経由して調製されるO/W型エマルションの生成について、最も多様な相挙動を有する系においてラメラ構造の関与の重要性を明らかにした。

本研究の知見は、工業的に製品の核となる両親媒性物質の自己集合体、及び両媒性物質の自己集合体を応用して調製されるエマルションの物性を望ましい物性に制御する一つの指標及び具体例として有用であると考える。