

界面活性物質の界面特性を表す新規指標の構築

Novel Indexation to Express Interfacial Properties of Surface Active Materials

山下 裕司・坂本 一民

Yuji YAMASHITA and Kazutami SAKAMOTO

界面活性剤の基本性質を表す親水性-親油性バランス(HLB)理論はポリオキシエチレン系界面活性剤で確立された有用な指標であるが、その他の界面活性剤の性質を表すには不十分のためその応用が進まない一因となっている。近年では、化粧品やトイレタリー製品において使用目的に応じた材料の選択が求められており、“高い安全性”や“低刺激性”などをキーワードに天然由来の原料が処方設計に必要な不可欠となっている。それゆえ、あらゆる界面活性剤の親水性-親油性もしくはその代替となる概念の構築は基礎研究として有意義であり、さらに工業的にも化合物の普及に繋がると期待される。本報では、HLB理論の問題点を明確にし、新しい概念を構築するための取り組みについて紹介する。

1. はじめに

数十年来、多数のポリオキシエチレン (POE) 系界面活性剤に関する研究が報告されており、融点、水や油への溶解度などの基本物性をはじめ、曇点や可溶性、液晶形成、さらに乳化のような実用面に関わる物性が界面活性剤の親水性-親油性バランス (HLB) で体系化され、この「HLB理論」の確立がPOE系界面活性剤の実用への展開に寄与しているものと考えられる。HLB値とは、水や油のような溶媒に対する界面活性剤の親和性を示す指標であり、高HLB値の界面活性剤ほど水溶媒との親和性が高くなる。具体的なHLB値の実用例として、ある油剤を乳化するために必要なPOE系界面活性剤の種類や分量の概算への活用が挙げられる。また、界面活性剤のHLBは曇点や転相温度 (PIT) に対して良い相関性があり、乳化技術に多大な貢献をしている。しかしながら、POE以外の親水基をもつ界面活性剤にHLB理論を当てはめた場合、Griffinの式から算出されたHLB値が界面科学的物性値の指標として適さないことがし

ばしば見られる。これはGriffinのHLB算出式はPOE系界面活性剤を使用した実験によって得られた経験式である為、このHLB理論が他種の界面活性剤に適用し難いのは必然であり、分子レベルでのPOE鎖と水分子との特異な相互作用様式 (コンフォメーション依存の水和) が関与していることから理解される。また、HLBという経験的アプローチは、電解質の種類や濃度、温度、など自己組織化に影響を与える要因について考慮されておらず、これまでの研究成果が導出したHLB理論の存在が、逆に、POE系以外の界面活性剤の普及に弊害になっているとも言える。

このような背景のもと、本研究では種々の界面活性剤の親水性-親油性の指標となる新規概念を構築することを目指す。具体的には、界面活性剤の種類によってはHLB理論に従わない原因を究明し、さらにHLB理論に新しい因子を組み込むことでより汎用性と信頼性の高い親水性-疎水性パラメーターを提案することを目的とする。さらに、特定の界面活性剤に限定した界面科学的性質を指標化するだけでなく、あらゆる界面活性剤に適用可能な概念を構築することで利便性を向上し、産業界で真に必要なとされている界面活性剤の普及に貢献できることが期待される。

2. HLBの算出式

半世紀以上にわたり、種々のHLB算出式が提案されてお

連絡先：山下裕司 yyamashita@cis.ac.jp

千葉科学大学薬学部生命薬科学科

Department of Pharmaceutical and Life Sciences, Faculty of Pharmacy, Chiba Institute of Science

(2012年9月28日受付, 2012年12月12日受理)

り、その1つのGriffinにより提案された方法¹では、乳化挙動を基に分子中の親水部と親油部（疎水部）間のバランスを示す0～40の間の数字が乳化剤に割り当てられている。特定の非イオン界面活性剤のHLB値については、それらの化学構造から計算することが可能であり、例えば、ポリオキシエチレンアルキルエーテル（CnEOm）のHLB値は分子中のエチレンオキシド鎖の重量分率を用いて計算される。

$$HLB = 20 \times \frac{\text{Ethylene Oxide (重量\%)}}{5}$$

前述のとおり、この数値は乳化経験から得られたものであり、産業的に非常に有用な数値として汎用されている。一方で、Griffinは多価アルコールの脂肪酸エステルについてもHLB値の算出式を導出しており²、次式で表される。

$$HLB = 20 \times \left(1 - \frac{S}{A}\right)$$

Sはエステルのケン化価、Aはエステル中の脂肪酸の酸価である。この式を用いて計算したHLB値においては、しばしば予想に反する溶液物性が得られることがあり、化粧品処方開発においてもトラブルの原因となっている。その代表例として、ポリグリセリン脂肪酸エステルが挙げられるが、その溶液物性は同等のHLBを有するCnEOmと比較して著しく異なってしまう。

Daviesは様々な官能基に基数を定め、以下の式を用いてHLB値の算出法を提案した³。

$$HLB = 7 + \sum (\text{親水基の基数}) + \sum (\text{疎水基の基数})$$

この式は、解離基を持つイオン性界面活性剤についてもHLB値を計算することが可能であるので適用範囲は広いが、実際にそのHLB値と溶液物性の相関は高くない。

3. HLB理論の実際

近年の化粧品業界の動向に従えば、汎用のPOE系界面活性剤からナチュラル系界面活性剤への置き換えが進むように見えるが、現実的には未だにPOE系界面活性剤が実用面で優位にある。すなわち、POE系以外の界面活性剤にはそのものの性質を正確に表す指標（POE系界面活性剤というHLB）がなく、強いてHLB理論に当てはめると所望の物性値や溶液状態を得ることは困難である。過去に筆者が従事したポリグリセリン脂肪酸エステル水溶液系の研究において、特定の親水性-疎水性比領域でのみ曇点現象が見られるが、POE系界面活性剤水溶液とはその挙動が明らかに異なることに驚嘆した記憶がある⁴。さらに、國枝や鷲谷の研究グループの報告^{5,6}から、ポリグリセリン系界面活性剤/水/油3成分系で温度変化に伴い転相することが明らかにされており、ポリグリセリン系界面活性剤の親水性-親油性が温度依存的に変化することが示唆されている。これはポリグリセリン系界面活性剤にもHLBと類似の概念が存在し得ることを意味している。しかしながら、曇点や転相など非イオン界面活性剤に特有の現象において、

POE系界面活性剤の特性との乖離は大きく、従来のHLB理論で種々の界面活性剤の性質を表すことは困難である。つまり、HLB理論とはごく限られた範囲で適用できる概念と言え、特に化学種の異なる親水基や親油基を有する界面活性剤を比較する場合にHLB理論はパラドックス的の要因を含んでいる。

上記内容を表した概念図を図1に示す。横軸にある界面活性剤のHLB値、縦軸にその物性値（曇点、転相、相状態など）を表す。図中の比例直線はPOE系界面活性剤での関係を表しており、HLB値が定まればほぼ正確に物性値を予測することが可能である。一方で、その他の界面活性剤においては一定のHLB値においても物性値に“分布”が存在し、すなわち算出したHLB値から物性値を推測することは困難である。逆に所望の物性値を求めたい場合、POE系界面活性剤では1種類の界面活性剤（図中HLB = X）が選択されるが、他の界面活性剤では複数の選択肢が生じてしまうことになる（HLB = A or B or …）。ここでは概念的な説明を行ったが、実際の処方開発の現場においても“HLB依存”が適切な判断を損なう状態にある。

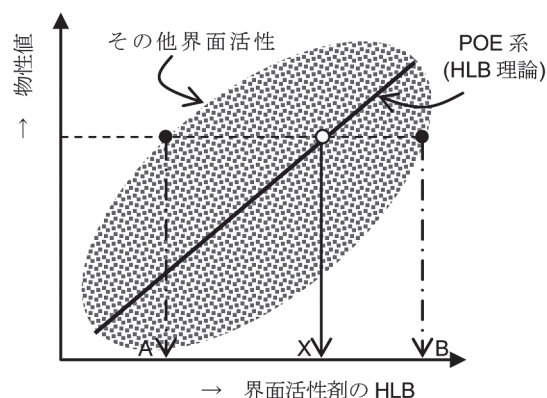


図1. 界面活性剤HLB値と物性値の相関図。直線はPOE系界面活性剤の場合を表し、楕円状の領域はその他の界面活性剤を用いた場合の関係を表す。

4. 親水性と親油性の評価

界面活性剤は分子中に親水基と親油基を有し、相反する官能基が共有結合により連結された構造から成る。つまり、単一の評価法でそれぞれの官能基を適切に評価することは不可能と考えられる。これまでに、逆相クロマトグラフィーを用いた界面活性剤の極性⁷⁻⁹や親水性・親油性¹⁰に関する研究が多数行われてきたが、化合物にかなりの制限が見られ、実用的な指標化には至っていなかった。一方で、筆者らは薄層クロマトグラフィー（TLC）を用いた新規手法を提案し、イオン性界面活性剤と非イオン界面活性剤において体系的な評価法を創出した¹¹。さらに、原理的に等価な高速液体クロマトグラフィー（HPLC）とTLCに

において両者の整合性を示している。その後、SolansらによってTLCを用いたPOE系界面活性剤での研究が行われ、このTLC評価法がPOE系界面活性剤のHLB計算値と一致することが示された¹²。

これらの研究例をベースに、理論的にTLC法の発展を試みる。本研究での創意工夫は、TLCの固定相に極性の異なる順相と逆相を用いた点であり、1つの界面活性剤に対して2つの固定相から得られるRf値を測定し、界面活性剤固有のCapacity constant (k) を算出する。図2と下式にそれぞれ評価系の模式図と算出式を示す。

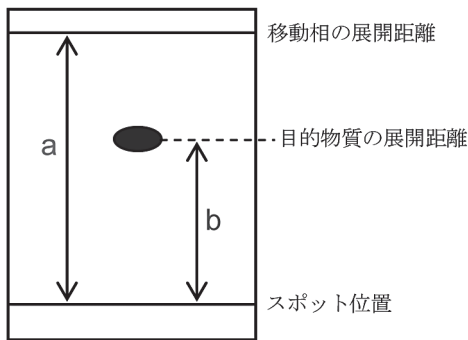


図2. 展開したTLCプレートからのRf値測定法

$$k = \frac{1}{R_f} - 1 \quad (R_f = b/a)$$

このように、順相と逆相でそれぞれk値を求め、それらの比 (k_N/k_R 、 k_N は順相のk値、 k_R は逆相のk値) を「親水性-親油性の相関因子」とする。さらに、固定相および移動相の選定と組合せを工夫することによって、界面活性剤中の各官能基が寄与する移動相への分配と、固定相との相互作用を包括した数値で表す。移動相に用いる展開溶媒を任意に選択することによって、溶媒和の効果も明らかにされる。最終的に、この数値を界面活性剤の性質を表すパラメーター「複合的界面活性剤特性 (Integrated Surfactant Potency: ISP)」とし、以下の式を導出する予定である。

$$ISP = f\left(\frac{k_N}{k_R}\right)$$

この関係は有機概念図を用いたHLB算出方法¹³と類似するが、本研究の手法では物質そのものを実験的に解析することが可能である。

5. アミノ酸系界面活性剤のTLC評価

本試験法の有用性を評価するため、アミノ酸系界面活性剤を用いて k_N/k_R と一般的なHLB算出法 (Davies理論) の相関について検証した。アミノ酸系界面活性剤としてラウロイルアミノ酸を用い、親水基部位に表1に示す種々のアミノ酸を選定した。ここでは展開溶媒にメタノール (MeOH) /水 (H₂O) =80/20を用い、室温で測定した。表に示すように、アミノ酸の種類により親水性が変化し、結果的に界面活性剤のHLB値は異なる。すなわち、同族の

化学種 (アミノ酸系界面活性剤) において親水性-親油性の性質はDaviesの理論で表現することが可能である。図3にHLB値に対する k_N/k_R のプロットを示しており、HLB値とともに k_N/k_R 値も増加する傾向にある。その相関係数は0.69であり、比較的良好な相関が見られた。展開溶媒や固定相の詳細な評価系は未検討であり、またイオン性解離基に関わる環境因子を考慮していないにも関わらず、図3のような相関が得られたことは本評価系の有用性を示唆しているものと思われる。

表1. 各種ラウロイルアミノ酸のHLB値

Amino Group	Abbr.	HLB (Davies)
Glycine	L-Gly	12.5
Alanine	L-Ala	11.7
Valine	L-Val	10.6
Leucine	L-Leu	10
Isoleucine	L-Ile	10
Phenylalanine	L-Phe	8.7
Tryptophan	L-Trp	9.6
Serine	L-Ser	15
Proline	L-Pro	10.6
Aspartic acid	L-Asp	15.6
Glutamic acid	L-Glu	14.7

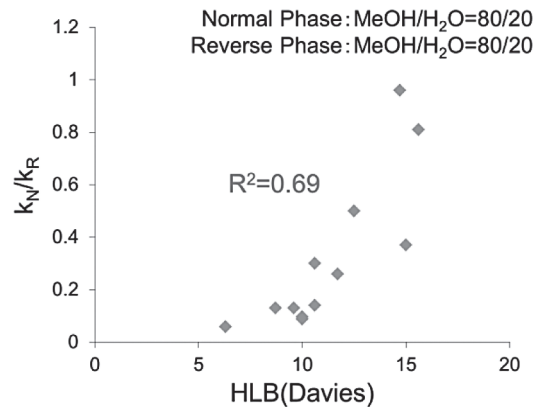


図3. Davies式より求めたHLB値と k_N/k_R の関係。順相、逆相ともに展開溶媒はメタノール/水=80/20。

6. おわりに

本報では、HLB理論の代替となる新しい概念の構築を目的に、新規の評価系を紹介し、アミノ酸系界面活性剤を用いて初期段階での結果を示した。これまでに見てこされてきたHLB値と物性値、さらに乳化のような実用面での乖離を解消すべく実験系の構築に着手し、斬新かつ有用な指標「複合的界面活性剤特性 (ISP)」を提案した。現在は、本手法の更なる発展した手法を検討しており、展開溶媒や固定相、また展開時の条件を含む詳細な研究を進めている。さらに、物性値との関係を明らかにするために、今後

は臨界ミセル濃度や曇点、液晶構造などの界面活性剤の親水性-疎水性バランスが反映される物性値の測定を行う。そして、あらゆる界面活性剤を本手法で指標化することにより、将来化粧品のみならず、多くの産業分野において本来必要とされる界面活性剤が適切な形で使用されることが期待される。

引用文献

1. W.C. Griffin, *J. Soc. Cosmet. Chem.* **1**, 311 (1949)
2. W.C. Griffin, *J. Soc. Cosmet. Chem.* **5**, 249 (1954)
3. P. Becher, *J. Disper. Sci. Technol.* **5**, 81 (1984)
4. H. Kunieda *et al.*, *J. Colloid Interface Sci.* **245**(2), 365 (2002)
5. H. Kunieda *et al.*, *J. Oleo Sci.* **51**(6), 379 (2002)
6. T. Joseph Lin, 鷺谷廣道, “10章 ナチュラル系乳化剤への期待：化粧品の乳化処方と製造上のトラブル解決” フレグランスジャーナル出版, pp.211-218 (2010)
7. V.M. Nace, *et al.*, *J. Am. Oil Chem. Soc.* **72**, 89 (1995)
8. G. Trapani, *et al.*, *Int. J. Pharm.* **116**(1), 95 (1995)
9. M. Plaza, *et al.*, *Colloids Surf. A* **137**, 287 (1998)
10. L. Hahn, *et al.*, *Tenside Surfactants Deterg.* **26**(3), 192 (1989)
11. K. Sakamoto, *Society of Cosmetic Chemists, Annual Scientific Meeting*, Dec. 4-5, 1986
12. C. Solans, *et al.*, *Colloid and Surfaces A; Physicochem. and Eng. Asp.* **189**, 85 (2002)
13. 鈴木洋, “界面と界面活性物質 (第3章)” 産業図書, pp.37-39 (1952)