

# カチオン性高分子の部分的疎水化と 化粧品原料微粒子の油中分散安定化剤への応用

横浜国立大学大学院環境情報研究院

飯島 志行

Series of polyethyleneimine (PEI)-fatty acid complex has attempted to be prepared in isopropyl myristate (IPM) using stearic acid, oleic acid and isostearic acid for their application as a dispersant for TiO<sub>2</sub>/IPM suspensions. While it was not possible to fabricate PEI-stearic acid complex those were soluble in IPM, PEI complex with oleic acid and isostearic acid has successfully dissolved in IPM when the content of fatty acids were larger than 40 mol% and 80 mol%, respectively, based on the number of ethyleneimine monomer units. FT-IR analysis of PEI-OA and PEI-ISA dissolved in IPM showed that the hydrogen bonded COOH groups originally found in the spectra of free fatty acid has disappeared and new peaks those attributes to carboxylates has generated, which confirms the complex formation between carboxyl group of fatty acid and amine group of PEI. PEI-OA and PEI-ISA, which fatty acid complex ratio was 80 mol% based on EI unit content, was used for further investigation as a dispersant for TiO<sub>2</sub>/IPM suspensions. It was interestingly found that while PEI-ISA effectively adsorbed on TiO<sub>2</sub> fine particles in IPM and reached to a saturated adsorption condition when the additive content was 2.4 mg/m<sup>2</sup>, the adsorbed content of PEI-OA has kept increasing as increasing their additive content under the tested condition (~3.0 mg/m<sup>2</sup>) which suggests multi-layer adsorption. In spite of different adsorption structures, the sedimentation test of TiO<sub>2</sub>/IPM diluted suspension showed that the addition of PEI-OA and PEI-ISA can improve their dispersion stability when additive content was larger than 2.4 mg/m<sup>2</sup> while the suspension without and less complex addition formed sedimentation rapidly due to aggregate formation. It was also found that the dispersion improvement by PEI-OA and PEI-ISA can achieved under dense suspension; the suspension kept flowing for 15 vol% and 20 vol% suspension with 2.4 mg/m<sup>2</sup> addition of PEI-ISA and PEI-OA, respectively, while non-treated TiO<sub>2</sub>/IPM suspension rapidly solidified at 15 vol%. It was revealed that the dispersant design through the complex formation between PEI and fatty acid is applicable to IPM solvent system and the destined complex efficiently improved the stability of TiO<sub>2</sub>/IPM suspensions.

## 1. はじめに

サンスクリーンや口紅などをはじめとした化粧品剤の開発において、紫外線散乱や色彩調整などの機能付与を目的として酸化チタン、酸化亜鉛や酸化鉄などを例とした各種無機微粒子の濃厚系油中分散体が多用されている。最終製品使用時の透明感、密着感、すべり感などの質感の制御を実現するにあたっては、各原料微粒子の油中での分散制御が大きな鍵であり、原料微粒子種や溶媒に応じた様々な分散安定化剤が配合されている。無機微粒子の油中分散安定化を実現するための分散安定化剤の設計は、化粧品剤の開発分野に限らず国内外において古くから検討されており、これまでにアクリル酸-メタクリル酸アルキル共重合体、グリセリン・ポリグリセリンやポリエチレングリコールの脂肪酸エステルおよびそれらの誘導体など、多岐にわたる化合物が開発・利用されてきた<sup>1-4)</sup>。それぞれについて、分散安定化剤の分子量や親水基/疎水基比などが粒子に対する吸着特性や分散安定化状態に多大に影響を及ぼすこと

が報告されており、所望の微粒子材質/分散媒の組合せにおいて所望の分散特性を実現するためには、取り扱っている系に適合する分散剤構造を専門性の高い高分子合成化学のアプローチでいくつか設計したうえで、その中から経験的に選択されてきたのが現状である<sup>5)</sup>。そのため、無機微粒子の各種分散媒中における分散安定性を効率的にチューニングにするにあたって、さまざまな分散系に適用できてかつ、簡便に分散剤構造を設計できる新しい設計手法が求められている。

これらの課題を解決するべく、筆者らはこれまでに非水系溶媒中(トルエン)で各種分子量のカチオン性分散剤(ポリエチレンイミン(PEI)とオレイン酸(OA)を混合し、超音波処理と攪拌処理を施すことによって得られる会合体が、窒化ケイ素、酸化イットリウム、酸化アルミニウムなど性状の異なる微粒子に効果的に吸着可能であり、トルエン中における分散安定性を劇的に改善できることを報告している<sup>6)</sup>。また、本プロセスが各種分子量のPEIに適用可能であることも見出ししており、PEIとオレイン酸の会合体の分子量によって微粒子間に作用する立体障害斥力および濃厚系トルエンスラリーの流動特性が制御できることも報告した。本会合体の形成プロセスは簡便でありながら様々な分子量のPEIと様々な有機鎖を有する脂肪酸の組み合わせに拡張できることが想定され、無機微粒子の油中分散安定性の制御に有効であることが期待されるが、会合する脂肪酸種や対象とする溶媒種が、会合体の形成状態と微粒子の



Partial hydrophobication of cationic polymers and applications toward stabilizer of cosmetic raw powders in oil

Motoyuki Iijima

Graduate School of Environment and Information Sciences, Yokohama National University

分散安定性に与える影響は明らかになっていないのが現状である。本研究では、酸化チタン微粒子/ミリスチン酸イソプロピル (IPM) 濃厚系スラリーを対象とし、脂肪酸種が IPM 中における PEI との会合体形成状態に与える影響、得られた会合体の酸化チタン微粒子表面に対する吸着性、および IPM 中における分散安定性に与える影響を明らかにする。

## 2. 実験

### 2.1. IPM 中における PEI-脂肪酸会合体の調製と評価

ポリエチレンイミン (PEI、和光純薬工業、分子量 1800) 0.125g と異なる有機鎖を持つ脂肪酸としてオレイン酸 (OA、和光純薬工業)、ステアリン酸 (SA、東京化成工業)、またはイソステアリン酸 (ISA、東京化成工業) をミリスチン酸イソプロピル (IPM、東京化成工業) 中に加えたうえで、25℃で10分間の超音波処理を施すことにより PEI-脂肪酸会合体を調製した。脂肪酸の添加量は、PEI を構成するエチレンイミン (EI) モノマーユニット数に対して 30 ~ 100 mol % となるよう、Table 1 に示す通りに添加した。各 PEI-脂肪酸会合体の IPM 中における溶解性を目視観察、会合状態を FTIR-ATR により評価した。

### 2.2. PEI-脂肪酸会合体を分散安定化剤として用いた TiO<sub>2</sub>/IPM サスペンション調製と評価

脂肪酸の添加比率が EI モノマーユニットに対して 80 mol % の PEI-脂肪酸会合体を、Table 1 に従って IPM 中で調製し、分散安定化剤として利用した。TiO<sub>2</sub> 微粒子 (テイカ、MT-500B、比表面積 (BET 法) 38.9 m<sup>2</sup>/g) 1.0 g に対して粒子濃度が 5 wt%、PEI-脂肪酸会合体の添加量がサスペンション内の粒子総表面積に対して 0 ~ 3.0 mg/m<sup>2</sup> となるように IPM と PEI-脂肪酸会合体を混合し、超音波処理 (1min.) および 24h. の攪拌を施すことで TiO<sub>2</sub>/IPM サスペンションを調製した。得られたサスペンションを IPM で 4 倍希釈した溶液 10mL をメスシリンダーに移し、静置した際の粒子沈降挙動から TiO<sub>2</sub> 微粒子の分散安定性を評価した。

また、サスペンションを遠心分離 (10 min, 3300 rpm) して得られる上澄み溶液についてエタノールで 3 倍希釈した後の導電率を測定し、予め求めておいた各会合体濃度と PEI-脂肪酸会合体/トルエン/エタノール混合溶液の

Table 1 Reagent contact for producing PEI-fatty acid complex in IPM

Fatty acid ratio [mol %]	30	40	70	80	100
Fatty acid [g]	0.24	0.32	0.57	0.66	0.82
IPM [g]	4.63	4.54	4.30	4.21	4.05

導電率の関係を示す検量線から溶媒に残存する未吸着の PEI-脂肪酸会合体量および粒子表面に吸着した PEI-脂肪酸会合体量を見積もった。

さらに、TiO<sub>2</sub>/IPM 濃厚系サスペンションの分散安定化に与える PEI-脂肪酸会合体の添加効果を明らかにするため、2.4 mg/m<sup>2</sup> となるように PEI-脂肪酸会合体を溶解した IPM 溶液に 5 ~ 20 vol % となるように TiO<sub>2</sub> 微粒子を加え、1min. 間の遊星混合 (2000 rpm) および 24h. の振盪処理を施すことで得られる TiO<sub>2</sub>/IPM サスペンションの流動特性をレオメーターで評価した。流動特性の評価直前には、再度サスペンションに 1min. 間の遊星混合を施し、ずり速度を 300 s<sup>-1</sup> に上下する過程でのせん断応力を測定した。

## 3. 結果および考察

### 3.1. 各種脂肪酸を用いた IPM 中における PEI-脂肪酸会合体の調製

Fig. 1 には、脂肪酸としてステアリン酸、オレイン酸およびイソステアリン酸を用い、IPM 中で PEI と様々な添加比条件で混合することにより会合体の調製を検討した様子を示す。はじめに、PEI 自体は親水性のカチオン性高分子であるため、単体では IPM には溶解せず、IPM 層と PEI 層が分離した状態で存在した。PEI を構成する EI ユニットに対して様々な添加比のステアリン酸を混合した条件では、Fig. 1 (a) に観察されるように、すべての条件で系が白濁し、IPM に溶解した状態で会合体が得られないことが明らかとなった。IPM 中におけるステアリン鎖間の分子

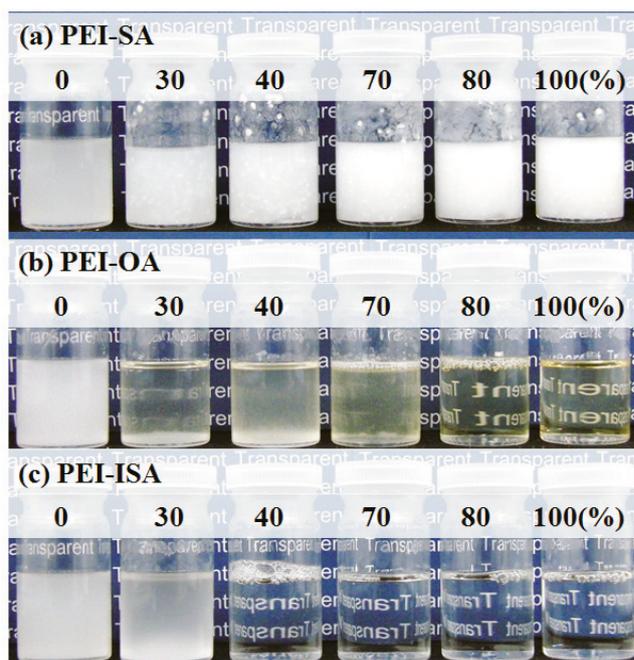


Fig. 1 各種脂肪酸を用いて調製した PEI-脂肪酸会合体の IPM に対する溶解性 (図中の数値は EI モノマーユニットに対する脂肪酸のモル比)

間力が強く、会合体が十分に溶解できなかったものと推察している。一方、脂肪酸としてオレイン酸を用いた系 (Fig. 1 (b)) では、EIユニットに対するオレイン酸の添加比が増大するにつれて溶液が透明化し、80 mol %以上のオレイン酸を加えた条件ではPEIが溶解していることが確認された。オレイン酸がPEIと会合することでPEIが疎水化され、会合体としてIPM中に溶解しているものと考えられる。また、脂肪酸をイソステアリン酸とした系では、イソステアリン酸の添加量が40 mol %以上で混合溶液が透明化し、オレイン酸添加系を同様に会合体としてIPM中に溶解していることが観察された (Fig. 1 (c))。分岐構造に伴うイソステアリン酸鎖の1分子あたりの占有面積が大きいことからPEIが効果的に疎水化され、オレイン酸と比べてより少ない添加比で会合体として溶解できたものと推察される。

Fig. 1でPEIと脂肪酸の混合溶液が透明化した条件において、PEI-脂肪酸の会合状態をFTIR-ATRによって評価した結果をFig. 2に示す。Fig. 2 (a)は、オレイン酸、PEI、IPMおよびPEI-OA会合体のFTIRスペクトルを示しており、オレイン酸からは水素結合した-COOHの伸縮振動 ( $1710\text{ cm}^{-1}$ )、C-O-Hの変角振動 ( $1418\text{ cm}^{-1}$ )ならびに $\text{CH}_2$ のはさみ変角振動 ( $1462\text{ cm}^{-1}$ )に帰属する吸収<sup>7-9)</sup>、PEIからはN-H変角運動 ( $1600\text{ cm}^{-1}$ ) および $\text{CH}_2$ はさみ変角運動 ( $1462\text{ cm}^{-1}$ )に帰属する吸収<sup>10)</sup>が認められた。一方、IPM中におけるPEI-OA会合体のスペクトルでは、水素結合した-COOH型の伸縮振動 ( $1710\text{ cm}^{-1}$ )の吸収は消失し、IPMに由来する吸収に加えて、カルボン酸塩 ( $-\text{COO}^-$ )型の逆対称 ( $1407\text{ cm}^{-1}$ ) および対称伸縮振動 ( $1543\text{ cm}^{-1}$ )に帰属される吸収が認められた<sup>8)</sup>。これは、オレイン酸のCOOH基が会合体中では $-\text{COO}^-$ 塩として存在していることを示しており、カチオン性高分子であるPEIのアミノ基との塩として会合していることが示唆された。Fig. 2 (b)には、イソステアリン酸を用いたPEI会合体のFTIRスペクトルを

示す。脂肪酸としてオレイン酸を用いた場合と全く同様の傾向が観察され、イソステアリン酸単体からは水素結合した-COOHの伸縮振動 ( $1710\text{ cm}^{-1}$ ) とC-O-Hの変角振動 ( $1418\text{ cm}^{-1}$ ) が認められた一方で、PEI-ISA会合体からはIPMに由来する吸収に加えて、カルボン酸塩 ( $-\text{COO}^-$ )型の逆対称 ( $1407\text{ cm}^{-1}$ ) および対称伸縮振動 ( $1543\text{ cm}^{-1}$ ) に帰属される吸収認められた。また、ISAの添加比を増大させていくと再び水素結合型の(塩を形成していない) -COOH基に由来する吸収が再度認められる様子も観察され、ISAの添加比がEIモノマーユニットに対して100 mol %の条件では会合体生成に寄与しない過剰量のISAが存在していることも明らかとなった。

### 3. 2. IPM中におけるPEI-OAおよびPEI-ISAの $\text{TiO}_2$ 微粒子に対する吸着

Fig. 1およびFig. 2によりIPM中に可溶であることが明らかになったPEI-OAおよびPEI-ISAについて、 $\text{TiO}_2$ 微粒子に対する吸着特性を評価した結果をFig. 3に示す。PEIに対する脂肪酸の添加比率は、IPMに可溶でありかつ未会合の脂肪酸が生成しない条件として、EIユニットに対して80 mol %とした。PEI-ISAについては、その添加量が少ない条件ではほぼすべての添加したPEI-ISAが $\text{TiO}_2$ 微粒子の表面に吸着しており、 $2.4\text{ mg/m}^2$ の添加条件で飽和吸着状態に至った。これは、既報<sup>6)</sup>で報告したトルエン中における窒化ケイ素微粒子に対するPEI-OAの吸着挙動と類似した傾向である。一方、IPM中でPEI-OAを $\text{TiO}_2$ 微粒子上に吸着する系ではこれらと挙動が大きく異なっており、PEI-OAの添加量増大に伴って吸着量も増大し続け、多層吸着する挙動が観察された。本現象の具体的なメカニズムは現時点で十分に解明できていないが、Fig. 1に示した脂肪酸会合度を変えたPEI-OAとPEI-ISAのIPMに対する溶解試験結果より、PEI-OAのIPMに対す

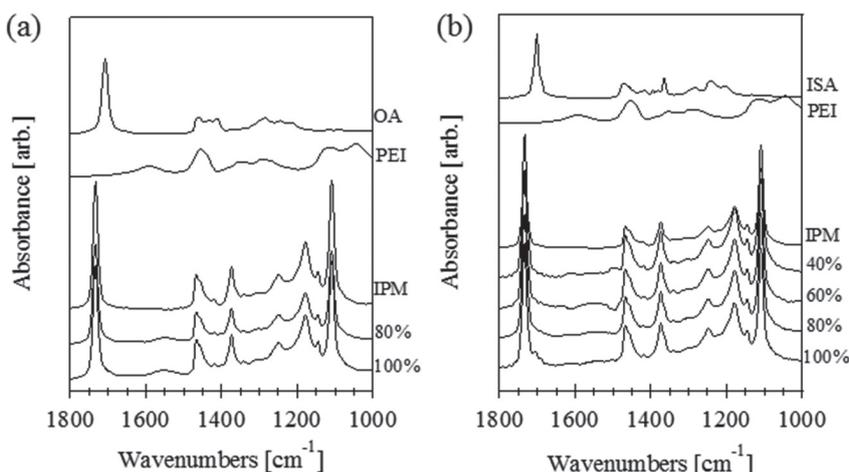


Fig. 2 IPMに溶解した (a) PEI-OA および (b) PEI-ISA のFTIR スペクトル

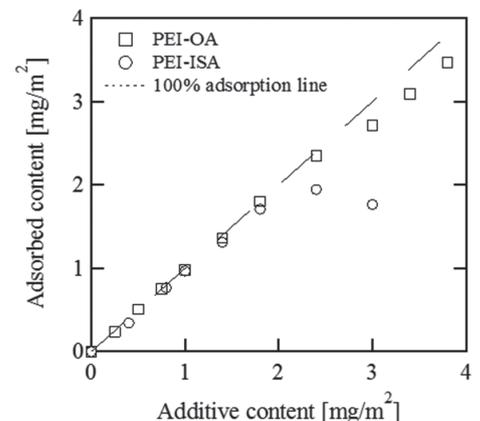


Fig. 3 PEI-OA および PEI-ISA のIPM中における $\text{TiO}_2$ 微粒子に対する吸着挙動 (EIモノマーユニット数に対する脂肪酸添加比は80 mol%)

る溶解性が相対的に劣ることが示されており、PEI-OAはIPM中で溶解状態にあるより粒子表面上に吸着した方が安定であることが推察される。

### 3. 3. PEI-OAおよびPEI-ISAを用いたTiO<sub>2</sub>/IPMサスペンションの分散安定化

Fig. 4にはPEI-OAおよびPEI-ISAのIPM中における微粒子分散安定化剤としての応用性を確認するため、様々な添加量で会合体を加えたTiO<sub>2</sub>/IPMサスペンションの沈降挙動を示す。PEI-OAおよびPEI-ISAのいずれの場合においても、会合体未添加の条件および会合体の添加量が少ない条件でTiO<sub>2</sub>微粒子の沈降が促進し、凝集状態にあることが観察された。会合体の添加量をより増大させるにつれてTiO<sub>2</sub>微粒子の沈降速度はしだいに低下し、PEI-ISAでは特に飽和吸着状態(2.4 mg/m<sup>2</sup>)に至る添加量以上

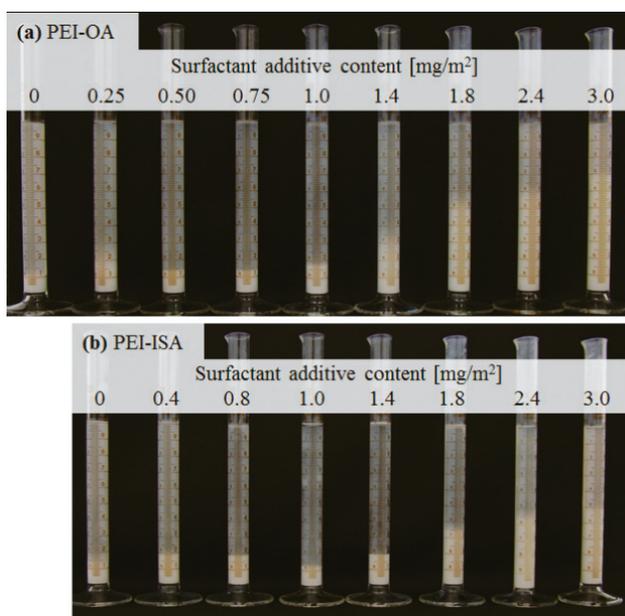


Fig. 4 (a)PEI-OA および(b)PEI-ISA を添加したTiO<sub>2</sub>/IPM サスペンションの沈降挙動

で効果的にTiO<sub>2</sub>微粒子が分散化した様子が観察された。PEI-OAについては、2.4 mg/m<sup>2</sup>以上の添加条件では添加量の増大に伴って分散安定性が改善する傾向が観察された。PEI-OA、PEI-ISAいずれを添加した場合においても、TiO<sub>2</sub>微粒子表面に会合体が吸着することによって粒子は疎水化され、IPMとの親和性向上と立体障害斥力の付与によって分散安定性が改善したものと考えられる。また、PEI-OAについては添加量の増大に伴って多層に吸着していることが示唆されており (Fig. 3)、添加量の大きい条件下ではより大きな立体障害斥力が発現し、分散安定性が向上したものと考えられる。

Fig. 5およびFig. 6には会合体の添加が濃厚系TiO<sub>2</sub>/IPMサスペンションの流動特性に与える影響を評価した結果を示す。Fig. 5は会合体を添加していないTiO<sub>2</sub>/IPMサスペンションの概観事例であるが、粒子濃度が15 vol%以上になると凝集体の生成に伴ってサスペンションが固化の様子が観察された。一方、Fig. 6にはPEI-OAまたはPEI-ISAを2.4 mg/m<sup>2</sup>の条件で添加したTiO<sub>2</sub>/IPMサスペンションの流動曲線を示す。PEI-ISAを添加した系では粒子濃度が15 vol%まで向上させてもサスペンションは流動性を有しており、会合体未添加系と比べて分散安定性の改善が認められた。ただ、低いせん断速度領域においてせん断速度の上昇過程と下降過程間において測定されたせん断

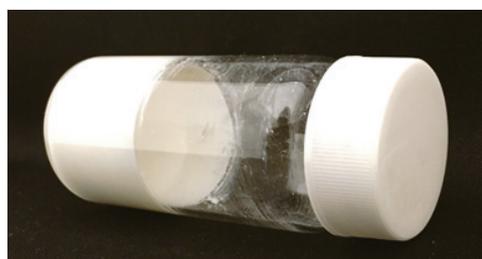


Fig. 5 TiO<sub>2</sub>/IPM サスペンションの概観 (会合体未添加、15 vol%)

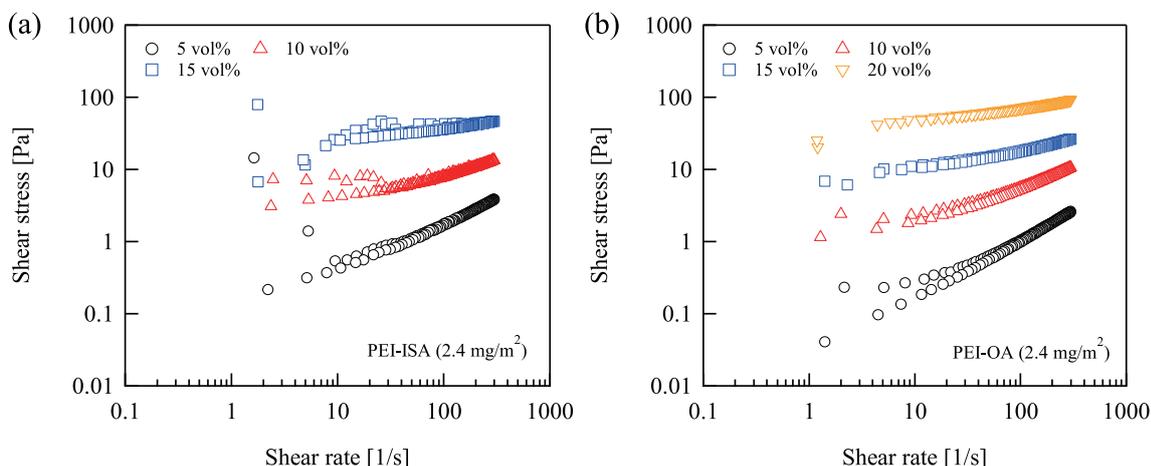


Fig. 6 (a)PEI-ISA および(b) PEI-OA を 2.4 mg/m<sup>2</sup> 添加した濃厚系 TiO<sub>2</sub>/IPM サスペンションの流動曲線

応力の値が異なる様子も読み取れ、依然弱い凝集体がサスペンション中に存在していることも示唆された。PEI-OAを添加した系では、TiO<sub>2</sub>微粒子の濃度を20 vol %まで上昇させてもサスペンションの流動性が認められ、PEI-ISAの系で発現した顕著な流動曲線のヒステリシスな挙動は認められなかった。各粒子濃度におけるTiO<sub>2</sub>/IPMサスペンションの粘度もPEI-OAを添加した系の方が低いことも観察されており、PEI-OAがIPM中でより効果的にTiO<sub>2</sub>微粒子を分散安定化できることが明らかとなった。

#### 4. 総括

IPM中においてステアリン酸、オレイン酸、イソステアリン酸を用いたPEIとの会合体形成を試みたところ、オレイン酸とイソステアリン酸を用いた系においてIPMに可溶性PEI-脂肪酸会合体が調製できることが明らかとなった。PEI-脂肪酸会合体を可溶化するために必要なエチレンジミンモノマーユニット数に対する脂肪酸添加比は、オレイン酸では80 mol%以上、イソステアリン酸では40 mol%以上であった。得られたPEI-脂肪酸会合体の分散安定化剤としての適応可能性を確認するため、80 mol%の条件でオレイン酸とイソステアリン酸を加えて調製したPEI-脂肪酸会合体のIPM中におけるTiO<sub>2</sub>微粒子上への吸着特性を評価したところ、両者ともに効果的に吸着することが明らかになったが、PEI-ISAの系では添加量の増大に伴って2.4 mg/m<sup>2</sup>の添加条件で飽和吸着状態に至った一方で、PEI-OAについては多層吸着する傾向が観察された。PEI-ISA、PEI-OAともに2.4 mg/m<sup>2</sup>以上の添加条件でTiO<sub>2</sub>微粒子のIPM中における分散安定性が改善し、特に濃厚系サスペンションにおいては会合体未添加系でサスペンションが凝集固化した一方で、PEI-ISAでは15 vol%、PEI-OAでは20 vol%でも高い流動性を保ったサスペンションが得られることが明らかとなった。IPMを溶媒とした系においても、PEI-脂肪酸会合体の調製が可能であり、微粒子の分散安定性の制御に有効であることが確認された。

#### (引用文献)

- 1) Chaari K, Bouaziz J, Bouzouita K, J. Colloid and Interface Sci. 285, 469-475, 2005
- 2) Thwala JM, Goodwin JW, Mills PD, Dispersion

- properties of silica particles in nonaqueous media with a non-ionic surfactant, dodecyl hexaethylene glycol monoether, C12E6, Colloids and Surfaces A, 31, 162-174, 2008
- 3) Asaro F, Benedetti A, Savko N, Pellizer G.; Inverse nonionic microemulsion studied by means of 1H, 13C and PGSTE NMR during silica nanoparticle synthesis, Langmuir, 25, 3224-3231, 2009
- 4) Palla BJ, Shah DO.; Stabilization of high ionic strength slurries using surfactant mixtures: Molecular factors that determine optimal stability, J. Colloid Interface Sci., 256, 143-152, 2002
- 5) Zhang W, Du Z, Chang CH, Wang G.; Preparation and properties of comb-like surfactants containing poly(ethylene oxide) methyl ester grafts, J. Colloid and Interface Sci. 337, 563-568, 2015
- 6) Iijima M, Okamura N, Tatami J.; Polyethyleneimine-oleic acid complex as a polymeric dispersant for Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> and Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-based multicomponent nonaqueous slurries, Ind. Eng. Chem. Res., 54, 12847-12854, 2015
- 7) Tandon P, Raudenkolb S, Neubert RHH, Rettig W, Wartewig S.; X-ray diffraction and spectroscopic studies of oleic acid-sodium oleate, Chem. Phys. Lipids, 109, 37-45, 2001
- 8) De Palma R, Peeters S, Van Bael MJ, Van den Rul H, Bonroy K, Laureyn W, Mullens J, Borghs G, Maes G.; Silane ligand exchange to make hydrophobic superparamagnetic nanoparticles water-dispersible. Chem. Mater., 19, 1821-1831, 2007
- 9) Kadamne JV, Jain VP, Saleh M, Proctor A.; Measurement of conjugated linoleic acid (CLA) in CLA-rich soy oil by attenuated total reflectance-fourier transform infrared spectroscopy (ATR-FTIR), J. Agric. Food Chem., 57, 10483-10488, 2009
- 10) Iijima, M.; Yamazaki, M.; Nomura, Y.; Kamiya, H. Effect of structure of cationic dispersants on stability of carbon black nanoparticles and further processability through layer-by-layer surface modification. Chem. Eng. Sci., 85, 30-37, 2013