

第1節 [11] 高分子マイクロゲル

はじめに

高分子マイクロゲルとはミクロン～サブミクロンサイズの高分子が架橋された微小なゲル粒子であり、塗料、薬品、化粧品および生活用品などに広く応用されている。本稿では筆者らがこれまで研究を進めてきた高分子マイクロゲルについて概説する。

1. コアーコロナ型マイクロゲル

高分子マイクロゲルは不均一重合系を利用して合成される。例えば末端に重合性基をもつポリオキシエチレンは適当な溶媒を選択することで均一な溶液からサイズの揃ったコアーコロナ型のマイクロゲルを重合することができる¹⁾。我々はこの技術を応用してコアーコロナ型マイクロゲルの合成を試みた。分子量約4000のポリオキシエチレンの片末端にメタクリレートが結合した重合性乳化剤を水-エタノール混合溶媒(80/20体積比)にメタクリレートと重合開始剤を溶解させ、これを加熱すると系は白濁したマイクロゲル分散液となった。この重合反応は一種の分散重合法である。片末端にメタクリレートが結合したポリオキシエチレンに共存するメタクリレートが重合してゆくとポリメタクリレート鎖が一定のサイズになった時点でポリメタクリレート鎖をコアとしたミセルを形成する。配合するメタクリレートの量を調整することでコアのサイズは調整可能であり、こうして重合されたポリマー粒子を電子顕微鏡観察するとコアシェルの形態をとっていることが確認された。我々はこのコア部に架橋性のモノマーを共重合することで膨潤-収縮するマイクロゲル粒子とすることに成功した²⁾。このコアーコロナ型マイクロゲル水分散液に水混和性あるいは非混和性の有機溶媒を添加することでマイクロゲル粒子は溶媒の種類あるいはコア部の架橋密度に応じてその体積が数倍に膨潤することを確認した。特に水に混和しないベンゼンを混合することでマイクロゲルが大きく膨潤したことから環境中の有機溶媒の分離などに応用可能であると考えられる。

2. 逆相マイクロエマルジョン系による水膨潤性マイクロゲル

化粧品には古くからマイクロゲルが増粘剤として活用されている。ポリアクリル酸のマイクロゲルは、極めて増粘効果が高く、かつその使用感触も良好であるために様々な化粧品に配合されてきている³⁾。しかしながら、ポリアクリル酸から成るマイクロゲルは弱アルカリ領域でしか大き

く増粘しないという欠点があった。そのために弱酸性の化粧品処方を透明でフレッシュな使用感のジェル基剤にすることは困難であるとされてきた。そこで我々はスルホン酸残基を含むアクリルアミド-2-メチル-1-プロパンスルホン酸 (AMPS) モノマーを用いた新規マイクロゲルの開発を行った^{4,5)}。化粧品の使用感を良好にするためには架橋密度およびマイクロゲル粒子サイズを最適に調整することが求められる。また AMPS は水以外の溶媒にはほとんど溶解しないために大量製造するためには何らかの工夫が必要であった。我々は化粧品の乳化技術の一つである転相乳化法をヒントに非イオン界面活性剤の逆相乳化系をマイクロゲル重合系として用いることを考案した。非イオン界面活性剤は曇点を持ち、これを配合した乳化系はその組成を調整することで所望の温度で転相する。転相温度付近では界面張力が極小になり、乳化粒子はマイクロエマルションになる。我々はこの転相温度を熱ラジカル重合温度付近に設定した重合系を設計し、W/O マイクロエマルションの内水相内でマイクロゲルを合成することに成功した。このような重合系で合成されたマイクロゲルは膨潤状態でのサイズが直系 50nm 程度でそのサイズも揃っていた。図 1 にフリーズフラクチャー電顕観察で得られた像を示す。

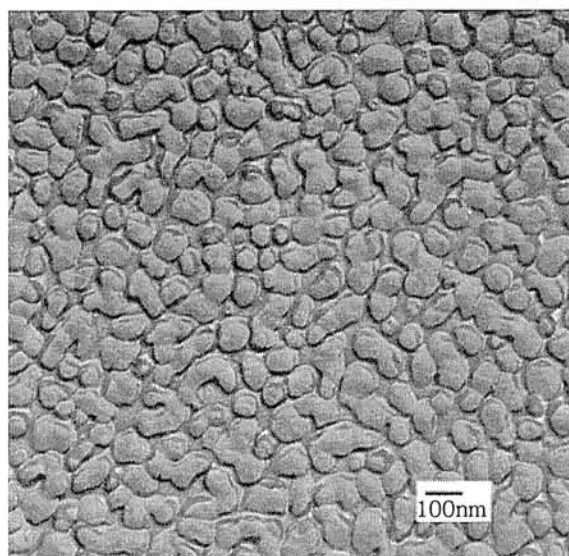


図 1 水膨潤性マイクロゲルのフリーズフラクチャー透過電子顕微鏡観察像

またこのマイクロゲルの架橋密度が極めて低いために、皮膚上に塗布したさいにもマイクロゲル粒子の存在は感知できない滑らかな使用感を持つ。化粧品は皮膚上に塗布された後に溶媒である水が揮発し、皮膚上で濃縮される。すなわち濃厚溶液が皮膚上に残存することになるのである。一般的な線状高分子の増粘剤の場合は、この濃縮により強いべたつき感が発現してしまうという問題点があったが、ダングリグ鎖が少ない化学架橋されたマイクロゲルはこの問題を回避できる。図 2 にこのマイクロゲル水分散液を基盤上で乾燥させた後の AFM 観察像を示すが球状の凸凹がはっきりと見て取れる。

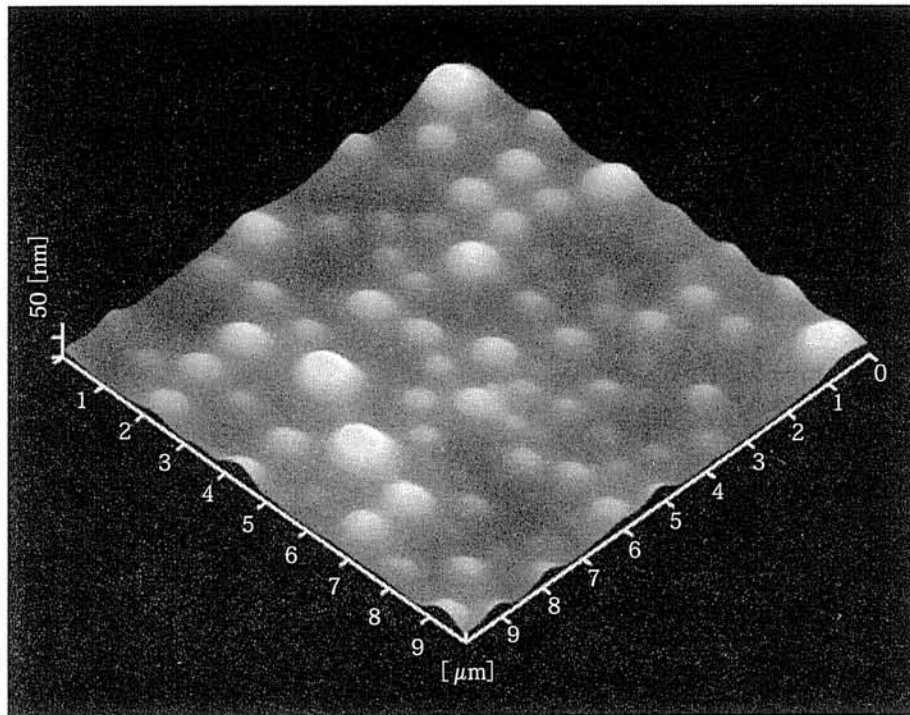


図2 水膨潤性マイクロゲルを室温で自然乾燥させた状態の AFM 観察像

この観察結果から、水分が揮発したのちもマイクロゲルがまだ水分を保持しており、球状の形態を保った状態で皮膚上に残存している可能性が示唆され、このことがこのマイクロゲルの独特な使用感触を発現していると考えられる。また AMPS と両親媒性のジメチルアクリルアミドを共重合させることでエチルアルコールに対しても大きな膨潤能をもたせることに成功した。このマイクロゲルの開発により例えば従来は透明ジェル基剤にすることが困難であったサンタン化粧品などを透明基剤にすることに成功した。また高アルコール（エタノール）配合系も透明ジェル基剤にすることが可能になったために化粧品開発の幅を大きく広げることが可能になった。

3. 寒天を利用したマイクロゲル

高分子マイクロゲルは合成高分子のみならず、天然高分子を活用して調製することも可能である。寒天は食品の増粘・ゲル化剤として古くから応用されている天然高分子である。寒天はテングサ科やオゴノリ科などの紅藻の細胞壁成分を熱水抽出し乾燥した多糖類である。寒天の構成単位は D-ガラクトースと 3,6-アンヒドロ-L-ガラクトースを繰り返し単位とする中性多糖であるアガロースとアガロースに硫酸エステルやピルビン酸、メトキシルなどの残基を含むアガロペクチンよりなる。アガロースは高温では水に溶解し、その溶液を冷却すると 2 重らせん構造を形成し、この二重らせん構造が架橋することでゲルを形成する⁶⁾。すなわち寒天は加熱冷却という物理的刺激によりゾルゲル変換する物理架橋ゲルということが出来る。寒天熱水溶液のゲル化温度は

寒天の種類や濃度にも依存するがおおむね 30-50℃程度である。一方でいったん形成したゲルは 90℃近くまで加熱しなければ融解しない（熱的ヒステリシス）。したがって寒天ゲルは比較的温和な条件でゲル化が可能であり、かつ熱的に安定なゲル化剤でありさまざまな分野での応用が考えられる。筆者らは食品用原料として汎用されている寒天の化粧品への配合を試み、寒天をマイクロゲル化することにより、カプセルとしての応用⁷⁾や、増粘剤⁸⁾としての応用を検討し、実用化を進めてきた。

3.1 物理的な破碎によるマイクロゲルの調製

近年幅広いゼリー強度の寒天が開発され、さまざまな食品に応用されている。我々は低ゼリー強度寒天を機械的に破碎してペースト状にしたものを化粧品用増粘剤として応用することに成功した⁸⁾。この技術でのキーポイントはいかに離水を防ぐかということである。寒天は高温で溶解していた多糖分子が低温で不溶化する際に三次元的網目構造を物理的に構築してゲルを形成していると考えられている。この三次元的網目構造は熱力学的には平衡状態にあるわけではなく、長い時間スケールで見れば沈殿（相分離）がどんどん進行していると考えても良い⁹⁾。したがって離水は避けられない問題である。化粧品に配合する場合は外観上の問題からこの離水を最小限にとどめる必要がある。我々は寒天をゲル化させる際に異種多糖類を添加すること。また冷却速度および破碎工程を制御することで寒天ゲルからの離水を低減させることに成功した。寒天マイクロゲル分散体もまた高分子鎖の絡み合いに起因するヌルヌル感を感じさせないさっぱりとした使用感を発揮し、塩濃度の高い系も増粘が可能である増粘基剤として各種化粧品に活用されている。

3.2 W/O 乳化系による寒天マイクロゲル

最近ではカロリー過剰摂取による肥満が問題になっており、さまざまな低カロリー食品を市中で見かける。寒天は低カロリー食品であり、寒天ゲルを油脂に代替することができれば新しい低カロリー食品の開発につながると期待できる。最近我々は逆相乳化系を利用した寒天マイクロゲルに関する研究¹⁰⁾を進めてきたので、その研究の一部を紹介する。

3.2.1 W/O 型寒天マイクロゲル分散体の調製

食品のテクスチャー（食感）はその食品のおいしさを左右する重要な特性のひとつである。寒天ゲルを機械的に破碎した寒天マイクロゲルの粒子径は数 10 マイクロメートルになってしまう。口中で粒子として認識されるサイズは 10 マイクロメートルとも言われているが、もし粒子感を感じさせないようにしてマイクロゲルを食品に配合する場合はマイクロゲルのサイズを数ミクロン以下にする必要がある。またサイズのみならずその形状も食感に影響を及ぼすことが考えられる。

我々はシヨ糖脂肪酸エステルにより高内相エマルジョンを比較的安定に調製できることに着目して、シヨ糖脂肪酸エステルを乳化剤として寒天熱水溶液を内相とする W/O 型エマルジョンを調製し、これを冷却することで内水相（寒天熱水溶液）をゲル化し、いわゆる油中ゲル型分散物を調製することを試みた。

寒天の熱水溶液をシヨ糖脂肪酸エステルを溶解し 80℃ に加熱した流動パラフィンに添加し、ホモミキサーを用いて系の温度を 80℃ に保ちながら 10 分間攪拌混合した。得られた W/O エマルジョンを攪拌しながら冷却することで内相の寒天をゲル化させマイクロゲル分散液を得た。

得られた寒天マイクロゲルの分散体の内相比を決定するためにマイクロゲル分散体の密度をピクノメーターで 25℃ で測定し、(1) 式より内相（マイクロゲル相）の体積分率を決定した。

$$\rho_{em} = \phi \rho_{mg} + (1 - \phi) \rho_{oil} \quad (1)$$

ここで ρ_{em} はマイクロゲル分散体の密度、 ϕ はマイクロゲルの体積分率、 ρ_{mg} は寒天ゲルの密度、および ρ_{oil} は流動パラフィンの密度である。更に体積分率の異なるマイクロゲル分散体を得るために調製された寒天マイクロゲル分散体を、高速遠心分離機を用いて濃縮した。遠心分離により寒天マイクロゲルは遠心チューブの底に沈殿するので分離された流動パラフィンを取り除いて濃縮サンプルとした。図 3 に濃縮サンプルの外観を示す。

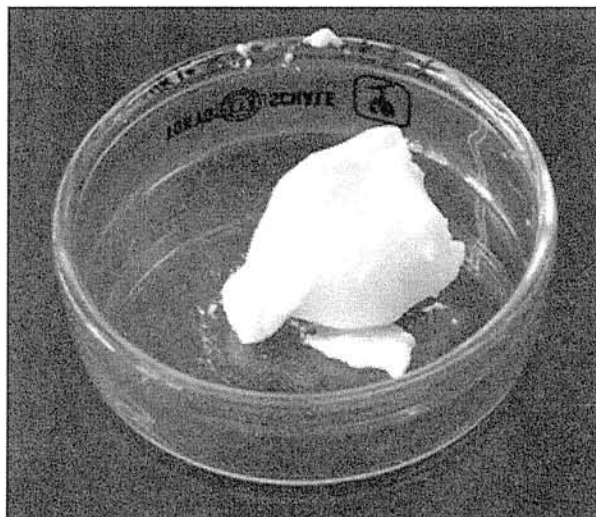


図 3 W/O 型寒天マイクロゲル（体積分率は約 0.7 程度）

この濃縮サンプルの密度は (2) 式より求めた。

$$\phi_x = \frac{\phi \frac{1}{\rho_{em}} w_0}{\left[\left(1 - \phi \frac{1}{\rho_{em}} w_0 - \frac{1}{\rho_{oil}} w_1 \right) \right] + \phi \frac{1}{\rho_{em}} w_0} \quad (2)$$

ここで w_0 および w_1 はそれぞれ遠心分離前のマイクロゲル分散体の質量および遠心分離後に取り

除いた上清の流動パラフィンの質量である。このようにして得られた濃縮サンプルに所定の流動パラフィンを添加して再分散することで種々の体積分率のマイクロゲル分散体を調製した。寒天マイクロゲルは遠心分離—再分散という操作を経ても球状の形態を保持していることは光学顕微鏡観察により確認された (図 4)。

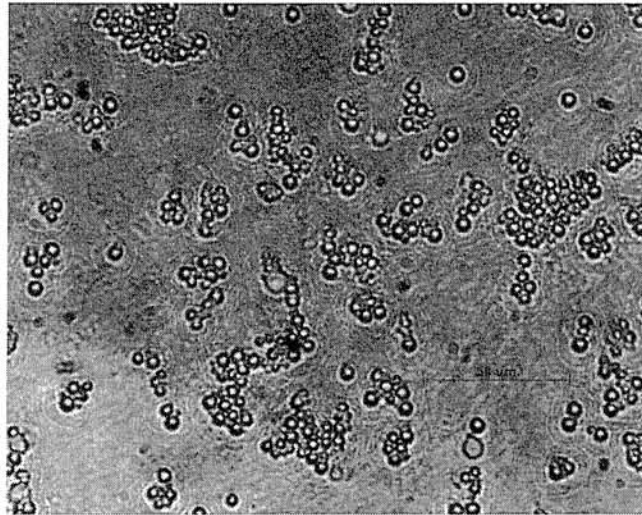


図 4 W/O 型寒天マイクロゲルを遠心分離後デカンに再分散した状態の光学顕微鏡観察像

3.2.2 寒天マイクロゲルのレオロジー特性

密にパッキングしたコロイド分散体ではズリ弾性率が観察されるが、そのズリ弾性率は体積分率に強く依存し、(3) のように記述できる。

$$G_0 \propto K\phi^2 \left(\frac{\phi_m}{\phi_m - \phi} \right) \quad (3)$$

ここで G_0 は平衡ズリ弾性率、 ϕ はマイクロゲルの体積分率、および ϕ_m はランダム充填時の体積分率である。 K はプレファクターで分散体の相対粘度を含む。体積分率の異なるサンプルの動的弾性率の歪依存性を測定し、歪をゼロに外挿した貯蔵弾性率の値を G_0 として決定し、その値を用いて (3) 式の ϕ_m を未知パラメータとしてフィッティングを行った。また動的弾性率の歪依存性のデータより $\tan\delta = 1$ となるズリ応力および歪を決定し、これらの値を密にパッキングしたマイクロゲル集合体の構造が流動を開始する臨界点とした。内相の寒天マイクロゲルに含まれる寒天濃度が異なる、すなわちマイクロゲルの硬さの異なるサンプルについて調べたところ以下のことが明らかになった。すなわち、 G_0 および ϕ_m はマイクロゲルの硬さにはほとんど依存しないが、密に充填したマイクロゲル分散体がズリ変形により崩壊する臨界値には違いが見られた。すなわちマイクロゲル粒子の弾性率が高い方 (寒天濃度の高い方) が小さな歪および小さなズリ応力で崩壊した。この結果はこのマイクロゲル分散体を食品として応用する際に、粒子自体の硬さを調整することで

その食感を調製可能であることを示している。

高内相マイクロゲル分散体の流動特性はマイクロゲル粒子同士の摩擦抵抗に大きく依存することが考えられる。そこでマイクロゲル粒子の表面（連続相である油相との界面）に吸着する乳化剤の違いによる流動特性の変化を調べた。異なった乳化剤，すなわちショ糖エルカ酸エステルとショ糖ステアリン酸エステルで調製された $\phi = 0.5$ の寒天マイクロゲルに一定のせん断変形を加えたときのズリ応力を測定した。この測定より得られたズリ応力およびズリ歪のデータから応力-歪曲線を描いてみると上に凸の歪軟化を示す。この歪軟化の程度を定量化できれば，密に充填したマイクロゲル分散体（図3のような状態のもの）が口中でどのように崩壊するかという食感の一つの指標になるのではないかと考えた。歪軟化の定量化は，フック式を歪まわりで2次まで展開した(4)式を用いて行った。

$$\sigma = P_1\gamma + P_2\gamma^2 \quad (4)$$

ここで σ はズリ応力， γ はズリ歪，および P_i は係数である。一次の係数はズリ弾性率に相当する値であり二次の係数は負の値であれば歪軟化を，また正の値であれば歪硬化の程度を示すパラメータになる。ショ糖エルカ酸エステルを添加したサンプルではショ糖ステアリン酸エステルを添加したサンプルに比べて P_2 の値の絶対値は8割程度にとどまった。これはショ糖エルカ酸エステルを配合したサンプルの方が歪軟化の度合いが小さいことを示している。逆にいえばショ糖ステアリン酸エステルを配合した方がすばやく歪軟化を起こす，すなわち「脆い」ということが言えそうである。この違いは，エルカ酸は不飽和脂肪酸であるのに対してステアリン酸は飽和脂肪酸であり常温での界面での吸着状態が異なっているためではないかと予想している。

3.3 食感とレオロジー特性

W/O型寒天マイクロゲル分散体は $\phi = 0.5$ 以上の高内相であっても連続相が油分であるために口に含んだ瞬間の食感は油である。寒天マイクロゲル粒子の硬さや配合する乳化剤の種類によりレオロジー特性が変化することを定量的に調べたが，このようなレオロジー特性の変化が食感の変化に結びつく可能性は高い。すでに食用油を使ったサンプルの調製も可能であることは確認されている。さまざまな食用油を原料としてマイクロゲル分散体を調製し，そのレオロジー特性と食感の相関についての研究は，新しい低カロリー食品開発の基礎研究としてのみならず，食感と力学的特性の相関に関する研究としても興味深い。

おわりに

合成高分子から天然高分子によるマイクロゲルについて我々のこれまでの研究について概説してきた。特にもっとも最近の研究成果である W/O型寒天マイクロゲルについては少し詳しく解説し

た。ゲル自体が非常に興味深いソフトマターであるが、それをコロイドサイズにしたマイクロゲルは更にその応用の可能性が広くなると考えられる。本稿では化粧品および食品分野での応用例あるいは応用の可能性にしか触れなかったが、医薬品や環境関連の様々な分野での活用が期待できると思っている。

文 献

- 1) C. Wu, *Macromolecules* **27**, 7099 (1994)
- 2) I. Kaneda and B. Vincent, *J. Colloid Int. Sci.*, **274**, 49 (2004)
- 3) J. V. Gruber, *Principles of Polymer Science and Technology in Cosmetics and Personal Care*, E. D. Goddard and J. V. Gruber (Eds), Dekker, New York, (1999) 217
- 4) I. Kaneda, A. Sogabe, and H. Nakajima, *J. Colloid Int. Sci.*, **275**, 450 (2004)
- 5) I. Kaneda and A. Sogabe, *Colloids and Surfaces A*, **270/271**, 164 (2005)
- 6) V. J. Morris, *Functional Properties of Food Macromolecules*, S. E. Hill, D. A. Ledward, J. R. Mitchell (Eds), Aspen Publishers (1998) 148
- 7) K. Miyazawa, I. Yajima, I. Kaneda, T. Yanaki, *J. Cosmet. Sci.* **51**, 239 (2000)
- 8) I. Kaneda and T. Yanaki, *Nihon Reoroji Gakkaishi*, **30**, 89 (2002)
- 9) T. Morita, T. Narita, M. Tokita, *FFI J.*, **213**, 452 (2008)
- 10) E. Suzawa and I. Kaneda, *J. Biorheology*, **24**, 70 (2010)