

デキストリン脂肪酸エステルをゲル化剤として用いた化粧品の開発 Development of Cosmetics Using Dextrin Fatty Acid Esters as a Gelling Agent

坂 貞徳, 小泉 佑果
Sadanori Ban, Yuka Koizumi

日本メナード化粧品(株)総合研究所
Research Laboratories, Nippon Menard Cosmetic Co., Ltd.

デキストリン脂肪酸エステルを用いたオルガノゲルの構造を明らかにし、温度や油剤の種類とゲル構造との関連から化粧品開発における新たな指針を得ることを目的としている。パルミチン酸デキストリンのオルガノゲルの小角・極小角 X 線散乱実験を行い、オルガノゲル中の構造体の形状・サイズを評価した。パルミチン酸デキストリンの濃度や温度によって散乱プロファイルが異なることがわかった。高 q 側($q = 0.01\text{--}0.6$)のプロファイルの q のべき乗依存性を見てみると、ゲルの温度が高くなるにつれて指数の絶対値が減少した。これはパルミチン酸デキストリンが形成するラメラ構造の形状の変化を示唆しているものと思われる。一方、室温に戻したゲルは昇温前と異なるプロファイルとなり、このゲルは構造形成に時間がかかることもわかった。

キーワード： デキストリン脂肪酸エステル、オルガノゲル、SAXS、USAXS

背景と研究目的：

デキストリン脂肪酸エステル(千葉製粉社製：レオパールシリーズ、図 1)は高分子のオルガノゲル化剤として、クリーム、口紅などの油性化粧料に幅広く用いられている。化粧品には低分子から高分子、非極性油から極性油あるいは液状油から固形油など幅広い種類の油剤が用いられる。しかしながら、デキストリン脂肪酸エステルのゲル化メカニズムやオルガノゲルの構造とレオロジーとの関連性については明らかでなく、化粧品の処方設計は経験に頼る部分が多い。

本課題では、デキストリン脂肪酸エステルを用いたオルガノゲルの構造を明らかにするとともに、温度や油剤の種類とゲル構造との関連から化粧品開発における新たな指針を得ることを目的としている。我々は、これまでの研究[1]及び SPring-8 利用研究課題 2011B1864, 2012A1363 において、パルミチン酸デキストリン/流動パラフィンを用いたオルガノゲル(またはゾル)がラメラ構造を有することを見出した。また、SAXS(small-angle X-ray scattering)、USAXS(ultra small-angle X-ray scattering)の散乱プロファイルと TEM(transmission electron microscope)による観察(図 2)から数十～数百 nm の球状またはディスク状と考えられる構造体の存在を確認している。しかしながら、ラメラ構造とオルガノゲル(またはゾル)のレオロジーとの関連は不明確であり、ゲル化メカニズムの解明には至っていない。そこで本課題では、油剤の組成比、温度を変えてデキストリン脂肪酸エステルのオルガノゲルの小角・極小角 X 線散乱実験を行い、オルガノゲル中の構造体の形状・サイズを評価した。

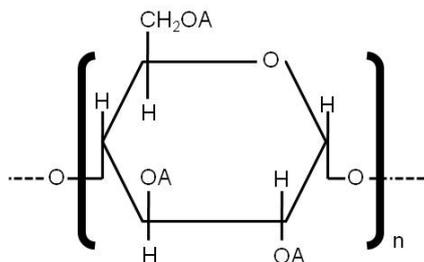


図 1. デキストリン脂肪酸エステルの構造式
A: $C_{15}H_{31}CO-$ or $H-$ 、n: 重合度(20~30)、
アルキル基数: 1.5~2

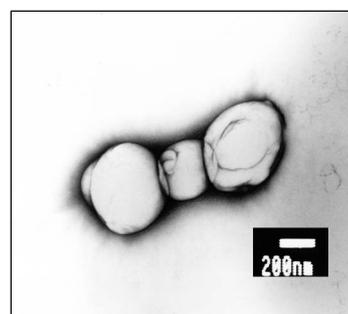


図 2. オルガノゲルの TEM 画像
パルミチン酸デキストリン 10 wt%/流動
パラフィン 90 wt%、ネガティブ染色(酢酸
ウラニル)

実験：

試料は、化粧品グレードであるパルミチン酸デキストリン(千葉製粉社製レオパール KL2)、流動パラフィン(Witco 社製 Carnation)をそのまま使用した。流動パラフィンにパルミチン酸デキストリンを加熱溶解させた後、そのまま放置して冷却してゲル化させ、試料として実験に供した。試料は室温において1%ではゾル、10%、20%ではゲル状態であった。試料を窓面がガラス製であるサンプルホルダに挟み込み、熱電対を備えた温度制御装置に取り付けて実験を行った。室温(約 27°C)から 80°C まで 10°C ステップで加熱して測定を行った。

実験は SPring-8 の偏向電磁石を光源とするビームライン BL19B2 の小角 X 線散乱装置を用いて行った。USAXS(q レンジ $0.005\text{--}0.2\text{ nm}^{-1}$)では、入射 X 線はエネルギーをモノクロメータで 18 keV に単色化し、ビーム形状をモノクロメータの上流のスリット(開口 $0.1\times 0.1\text{ mm}^2$)によって成形して用いた。検出器は 2 次元ピクセル検出器 PILATUS 2M(検出面サイズ $253.7\times 288.8\text{ mm}^2$ 、ピクセルサイズ $172\times 172\text{ }\mu\text{m}^2$)を用いモノクロメータから 74 m 下流の位置(第 3 実験ハッチ内)に設置した。試料は検出器からカメラ長約 42 m 上流の位置(第 2 実験ハッチ内)に設置した。カメラ長はコラーゲンの回折パターン(構造周期 64 nm)を用いて較正した。モノクロメータから試料までの間には上流からのバックグラウンド散乱抑制用のガードスリットとして 3 台のスリット(モノクロメータから下流に約 4 m(光学ハッチ内)の位置に開口 $0.25\times 0.25\text{ mm}^2$ 、約 9 m(第 1 実験ハッチ内)に開口 $0.3\times 0.3\text{ mm}^2$ 、約 30 m(第 2 実験ハッチ)に開口 $1.2\times 1.2\text{ mm}^2$)を設置し、さらに試料直前に $0.8\text{ mm}\phi$ のアパーチャを設置した。ビームサイズは検出器位置で約 $0.7\text{ mm}\phi$ であった。ダイレクトビームストッパーは $3\text{ mm}\phi$ のカップ状のものを検出器の上流側約 5 m の位置(第 3 ハッチ内最上流側)に設置した。上流から試料までの X 線入射パス、試料から検出器までの透過 X 線と散乱 X 線のパスには真空パスを設置した。露光時間は 300 s とした。

SAXS(q レンジ $0.06\text{--}3\text{ nm}^{-1}$)では、入射 X 線はエネルギーをモノクロメータで 18 keV に単色化した 0.7 mm (垂直) $\times 5\text{ mm}$ (水平)のサイズのビームを、モノクロメータ下流の 2 つの X 線ミラー(第一ミラー：子午線湾曲ミラー、第 2 ミラー：サジタルシリンドラミラー、ミラー角 2 mrad)を用いてミラーから約 67 m 下流の検出器位置(第 3 実験ハッチ内)に集光して用いた。検出器は 2 次元ピクセル検出器 PILATUS 2M(検出面サイズ $253.7\times 288.8\text{ mm}^2$ 、ピクセルサイズ $172\times 172\text{ }\mu\text{m}^2$)を使用した。ビームサイズは集光したビームをさらに検出器から約 5 m 上流の位置(第 3 実験ハッチ内)に設置した開口サイズ $0.4\times 0.4\text{ mm}^2$ のスリットで成形して、試料に照射した。試料の直前には上流からのバックグラウンド散乱抑制用のガードスリットとして $1\text{ mm}\phi$ のアパーチャを設置した。試料は検出器からカメラ長約 3 m 上流の位置(第 2 実験ハッチ内)に設置した。カメラ長はコラーゲンの回折パターン(構造周期：64 nm)を用いて較正した。ビームサイズは検出器位置で約 $0.3\text{ mm}\phi$ であった。上流から試料までの X 線入射パス、試料から検出器までの透過 X 線と散乱 X 線のパスには真空パスを設置した。ダイレクトビームストッパーは $3\text{ mm}\phi$ のカップ状のものを検出器直前の真空パスの中に設置した。露光時間は 10 s とした。

レオロジーは Physica MCR301(Anton Paar 社製)でコンプレート($\phi 25\text{ mm}$ 、角度 1°)を用いて測定した。

結果および考察：

1~20 wt%パルミチン酸デキストリンのオルガノゲルについて室温(27°C)での USAXS と SAXS を重ねた散乱プロファイルを図 3 に示す。 $q = 1.45\text{ nm}^{-1}$ にある回折ピークはパルミチン酸デキストリンのラメラ構造を示すピークで、面間隔が 4.3 nm である。室温でゲル状態である二つの試料では 10 wt% では $q = 0.2\text{ nm}^{-1}$ 付近に、20 wt% では $q = 0.03\text{ nm}^{-1}$ 付近に散乱体同士の空間相関の存在を示唆すると思われる屈曲点が存在する。一方、室温でゾル状態である 1 wt% では屈曲点は認められない。これはパルミチン酸デキストリンの濃度の上昇に伴い、散乱体の密度が増し、系全体が流動性を失うことを反映していると考えられる。

次に、オルガノゲルは温度によってゾル・ゲル変化を示すことを確認していることから(図 4)、10 wt% パルミチン酸デキストリンの流動パラフィンゲルの温度を室温(27°C)から、43°C、52°C、62°C、70°C まで加温しさらに室温にもどしたものをそれぞれ測定した。その結果を図 5 に示す。

また、30°C では $q = 0.2\text{ nm}^{-1}$ 付近に散乱体同士の空間相関の存在を示唆すると思われる屈曲点が存在するのに対し、70°C ではこの屈曲点が消滅しているように思われる。さらに高 q 側のプロファイルの q のべき乗依存性を見てみると、27°C では-2.3 乗に比例しているのに対し、43°C では-2.1 乗、52°C では-1.8 乗、62°C では-1.7 乗、70°C では-1.5 乗に比例しており、指数の絶対値が減少している。この指数は散乱体の形状のフラクタル次元を反映しており、ともに平面を意味する-2 乗に近いことを考え

るとパルミチン酸デキストリンが形成するラメラ構造の形状の変化を示唆しているものと思われる。一方、温度を室温に戻すと試料はゲルに戻るが、散乱プロファイル、粘度はともに昇温前とは異なることから、このオルガノゲルは構造形成が完了するまでに時間がかかることもわかった。

また、ラメラ構造を示す回折ピークは、温度が高くなるにつれてピーク位置が高 q 側へシフトしてピーク強度が弱まった(図 6)。DSC 測定の結果より、オルガノゲルが 52°C 付近にブロードな転移のピークをもつことから、これはパルミチン酸デキストリン中の炭化水素鎖の融解によるものと考えられる。

以上の結果より、流動パラフィン/パルミチン酸デキストリンのオルガノゲルにおいて、パルミチン酸デキストリンはラメラ構造を有する散乱体を形成し、その濃度や温度によって凝集状態やその形状が変化することがわかった。

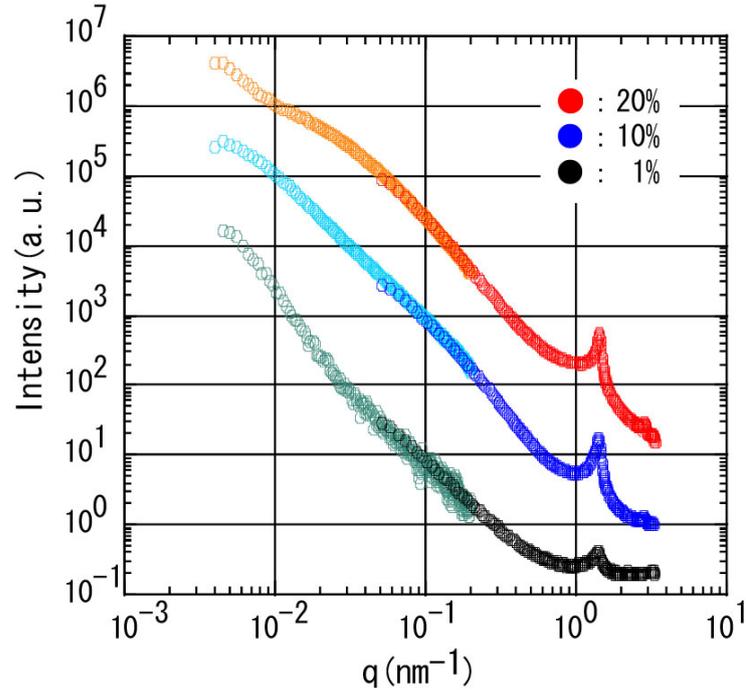


図 3. オルガノゲルの USAXS および SAXS プロファイルの 2 次元画像データを方位角方向に円環積分した 1 次元プロファイル(パルミチン酸デキストリン/流動パラフィン、室温)

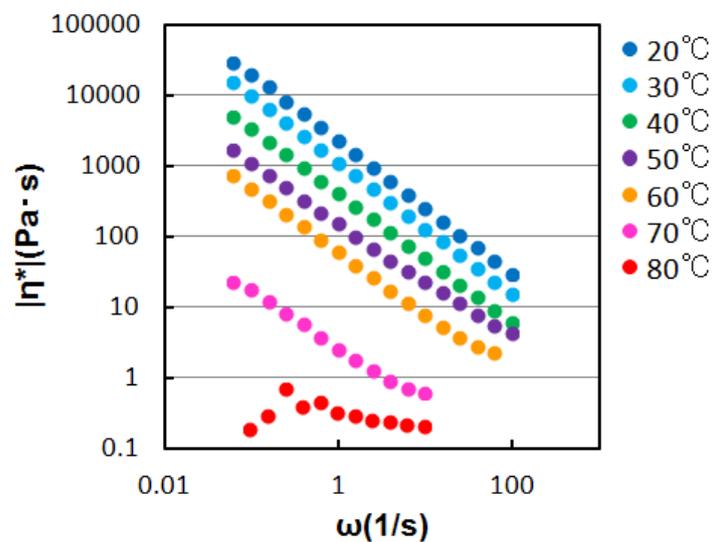


図 4. オルガノゲルの粘度の温度変化
パルミチン酸デキストリン 10 wt%/流動パラフィン 90 wt%

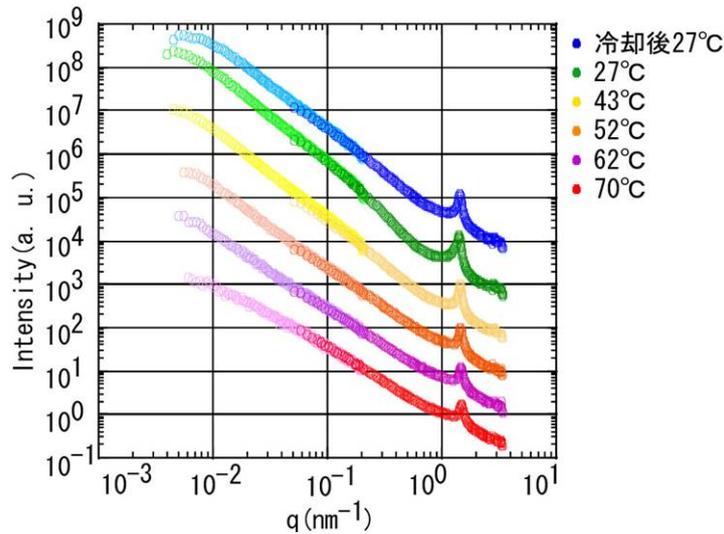


図 5. 10 wt%パルミチン酸デキストリンの流動パラフィンゲルの USAXS および SAXS プロファイルの 2 次元画像データを方位角方向に円環積分した 1 次元プロファイルの温度依存性

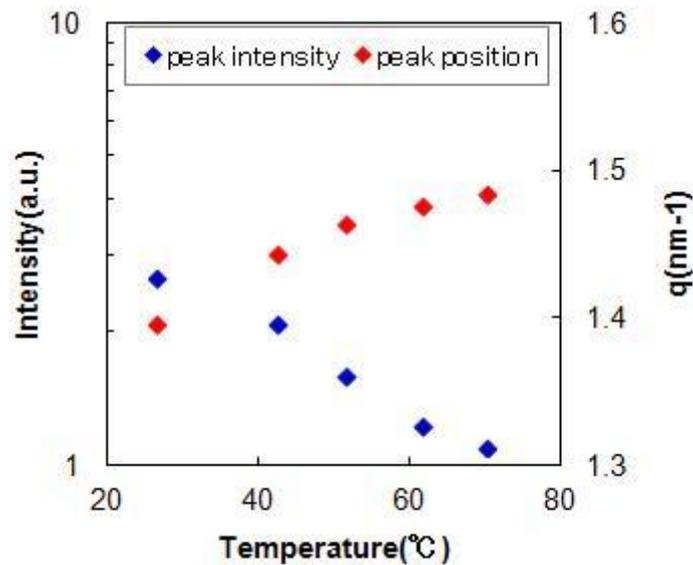


図 6. 10 wt%パルミチン酸デキストリンの流動パラフィンゲルの回折ピークのピーク強度及びピーク位置の温度依存性

今後の課題：

本課題においては、油剤の組成比や温度によってオルガノゲルの構造が異なることが明らかとなった。今後は、デキストリン脂肪酸エステルと様々な油剤によって形成するラメラ構造の形状を評価する必要がある。炭化水素やエステル油、油脂等の油剤の種類とオルガノゲルの構造の関係を明らかにすることによって、デキストリン脂肪酸エステルを用いた化粧品製剤の開発において処方設計の指針を得ることができる。例えば、製剤の安定性を配合される油剤の組成から予測することや、オルガノゲルの構造とレオロジーとの関連性から、製剤のテクスチャーを設計することなどに役立つと思われる。

参考文献：

[1] Y. Koizumi et al., *IACIS2012 Abstracts*, S5P17-06.