

## 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 II Development of Cosmetics Using Dextrin Fatty Acid Esters as a Gelling Agent II

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。油剤の種類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( $q = 0.01 \sim 0.6$ )のプロファイルのqのべき乗依存性を見てみると、溶媒の分子量が小さくなるとパルミチン酸デキストリンの構造はより平板状へと変化し、それにつれてラメラ構造もゆるぐように思われる。さらに、溶媒の分子量が低く、極性が高くなるとパルミチン酸デキストリンが持つ構造体は、平板状かつ柔らかな構造であることが予想される。

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品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、油剤の種類や組成比、温度を変えてデキストリン脂肪酸エステルの油性ゲルの極小角X線散乱実験を行い、油性ゲル中の構造体の形状・サイズを評価する。本課題の実施によって、デキストリン脂肪酸エステルを用いた油性ゲルの構造メカニズムが明らかにするとともに、ゲル構造と温度・レオロジー・油剤の種類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, 2012B1474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。

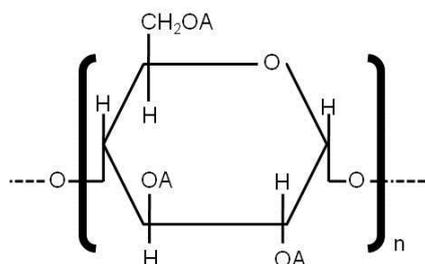


図1. デキストリン脂肪酸エステルの構造式  
A : C<sub>15</sub>H<sub>31</sub>CO- or H-, n : 重合度(20~30)、アルキル基数 : 1.5~2

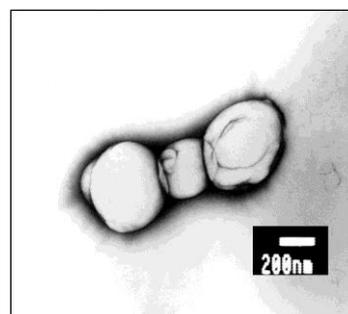


図2. オルガノゲルのTEM画像  
パルミチン酸デキストリン10wt%/流動パラフィン90wt%、ネガティブ染色(酢酸ウラニル)

また、SAXS(small angle X-ray scattering)、USAXS(ultra small angle X-ray scattering)の散乱プロフ

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、油剤の種類や組成比、温度を変えてデキストリン脂肪酸エステルオルガノゲルの小角・極小角 X 線散乱実験を行い、各種油剤でのオルガノゲル中の構造体の形状・サイズを評価した。

#### 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(レオパール KL：千葉製粉社製)、ヘキサン(C6)、オクタン(C8)、デカン(C10)、トルエン(和光薬品工業社製)、スクワラン(SQ:岸本特殊肝油工業所社製)、イソノナン酸イソトリデシル(INIT：高級アルコール工業社製)をそのまま使用した。各種油剤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 線装置を用いて行った。USAXS 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 0.1×0.1 mm)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 PILATUS2M(検出面サイズ 253.7×288.8 mm、ピクセルサイズ 172×172 μm)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)を用いて校正した。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)：開口 0.25×0.25 mm、約 9 m(第 1 実験ハッチ内)：開口 0.3×0.3 mm、約 30 m(第 2 実験ハッチ)：開口 1.2×1.2 mm)を設置し、さらに試料直前に 0.8 mmφ 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 mmφ であった。ダイレクトビームストッパーは 3 mmφ 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。測定 q レンジは  $q = 0.005 - 0.2 \text{ nm}^{-1}$ 、露光時間は 300 s でそれぞれ行った。

nSAXS 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)×5 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：サジタルシリンダーミラー、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 PILATUS2M(検出面サイズ 253.7×288.8 mm、ピクセルサイズ 172×172 μm)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 0.4×0.4 mm 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 mmφ 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)を用いて校正した。ビームサイズは検出器位置で約 0.3 mmφ 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 mmφ 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。測定 q レンジは n-SAXS： $q = 0.06 - 3 \text{ nm}^{-1}$ 、露光時間は 10 s でそれぞれ行った。

#### 結果および考察：

各種油剤の 10wt%パルミチン酸デキストリンのオイルゲルについて室温(27°C)での USAXS と SAXS を重ねた散乱プロファイルを図 1 に示す。 $q = 1.43 - 1.45 \text{ (nm}^{-1})$  付近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 4.3-4.4 nm である。溶媒の炭化水素の分子量が大きくなるとラメラ構造の面間隔が大きくなり、一次の回折ピークの強度も大きくなることが分かる。トルエンは炭化水素に比べるとさらに面間隔が小さくなり(4.32 nm)、一次の回折ピークの強度も小さくなることもわかった。 $q = 0.02 \text{ nm}^{-1}$  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。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、SQ では-2.3 乗に比例しているのに対し、C10 では-2.2 乗、C8 では-2.1 乗、C6 では-2.0 乗に比例しており、乗数が減少している。この乗数は散乱体の形状のフラクタル次元を反映しており、ともに平面の 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。さらに、トルエンは-2.0 乗を下回り、溶媒である SQ や流動パラフィンでのオイルがゾルにある 80°C 付近よりも低くなることも分かった。溶媒の分子量が小さくなるとパルミチン酸デキストリンの構造はより平板状へと変化し、それにつれてラメラ構造もゆるんでくるように思われる。一方、炭素数が 30 の炭化水素である SQ と炭素数が 22 のエステル油である INIT の 30 および 60°C での USAXS と SAXS を重ねた散乱プロファイルを図 2 に示す。 $q=1.43(\text{nm}^{-1})$  付近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 4.4 nm で 2 つの油剤での差異は見られなかった。30°C での高  $q$  側のプロファイルの  $q$  のべき乗依存性では、図 1 の炭化水素の分子量による変化と比べると差異はない。しかし、60°C での高  $q$  側のプロファイルの  $q$  のべき乗依存性では急激に変化する。以上のことから、溶媒の分子量が低く、極性が高くなるとパルミチン酸デキストリンが持つ構造体は、平板状かつ柔らかな構造であることが予想される。

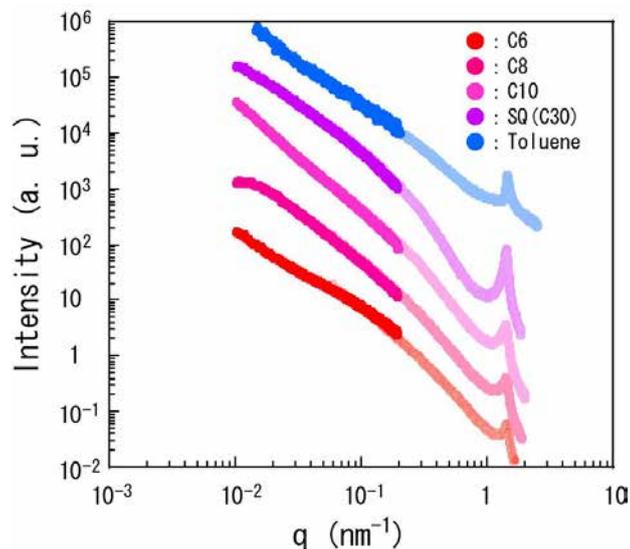


図 3. 10wt%パルミチン酸デキストリンの各種オイルゲルの USAXS および SAXS プロファイルの次元画像データを方位角方向に円環積分した 1 次元プロファイル(27°C).

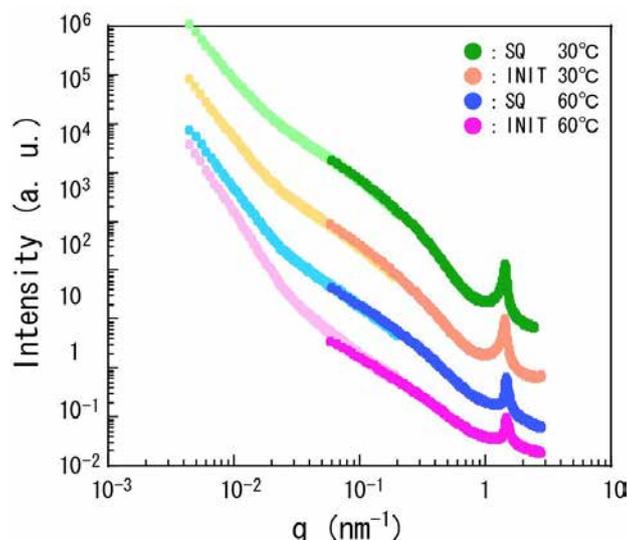


図 4. SQ および INIT の 30°C および 60°C の 10wt%パルミチン酸デキストリンオイルゲルの USAXS および SAXS プロファイルの 2 次元画像データを方位角方向に円環積分した 1 次元プロファイル

**今後の課題：**

本課題においては、油剤の種類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、炭化水素やエステル油、油脂等の油剤の混合系での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.
- [2] 英謙二、白井汪芳、高分子論文集, 52(12), 773 (1995).
- [3] 英謙二、白井汪芳、高分子加工, 45(1), 21 (1996).