

両親媒性分子集合体を利用した化粧品の開発とその特性

花王（株）ケアビューティ研究所 岩井秀隆

1. はじめに





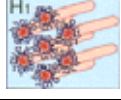





代表的な両親媒性分子である界面活性剤の洗浄能・乳化能は、化粧品にとって最も重要な基本性能である。従って、化粧品開発においては、肌への安全性、製品安定性、十分な洗浄能・乳化能を満たす界面活性剤の設計・選択が優先されて検討されてきている。

両親媒性分子のもうひとつの特徴に、溶媒中濃度や親疎水バランスによって様々な会合構造（液晶・ゲル）を形成することがある。化粧品分野においても、それぞれの会合体が持つ特性を活かした製剤開発が数多く行われてきた。本演目では、液晶・ゲルなどの界面活性剤分子集合体を利用した高機能化粧品への応用事例を紹介する。

2. 界面活性剤のつくる会合体

界面活性剤のような分子内に親水基と疎水基を有する両親媒性分子は、疎水性相互作用によって分子集合体を形成し、通常の溶液と異なった自己組織性の挙動を示す。界面活性剤のつくる会合体を濃度変化という観点から整理すると表1のようになる。はじめ単分子溶解した界面活性剤はcmc以上になると、数十～数百分子が集まった会合体であるミセルを形成する。さらに濃度を高めていくと、会合数が増えて棒状ミセルや液晶が形成される。液晶は分子の無限会合体であり、会合体が規則的な構造を形成している。濃度がさらに高まると、もはや水に溶けていると言うよりも、界面活性剤中に水が溶けた水和状態となっている。

表1 界面活性剤が形成する会合体

水連続相		油連続相		光学顕微鏡像(偏向下)
ミセル希薄溶液 棒状ミセル溶液		逆ミセル希薄溶液 棒状逆ミセル溶液		
不連続型 ディスコンティニウス キュービック相		不連続型 ディスコンティニウス 逆キュービック相		
ヘキサゴナル相		逆ヘキサゴナル相		 ヘキサゴナル 逆ヘキサゴナル
連続型 バイコンティニウス キュービック相		連続型 バイコンティニウス キュービック相		
ラメラ相				

液晶は結晶と液体の間ともいえる状態で、固体の特徴である分子配列の規則性を残しながら、液体の特性である流動性を保っている。熱をかけて液晶となるサーモトロピック液晶が広く知られている。一方、両親媒性分子が作る液晶は、水を加えることによって得られるもので、リोटロピック液晶と呼ばれる。リोटロピック液晶の構造は、表1中に示すように、ヘキサゴナル、ラメラ、逆ヘキサゴナルがよく観察される。これらの液晶は光学異方性という特異的な光学特性を示し、偏光顕微鏡で観察するとそれぞれの液晶構造に特有の組織像が見られるため、これらにより液晶構造の種類をある程度推定することができる。また、光学異方性を示さない液晶も存在し、不連続型キュービック液晶、両連続型キュービック液晶として分類されている。

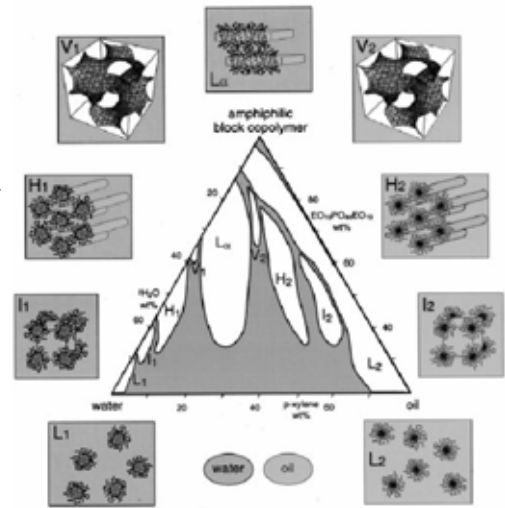


図1 3成分系での液晶構造

また、水、油、界面活性剤 3 成分系においても、特定の組成比により、表1と同じような液晶構造を形成する(図1) 1)。特に油の存在により液晶の界面活性剤膜の曲率が影響を受けるため 2)、会合構造は油/水組成比率により様々な会合体に変化している。

また、水、油、界面活性剤 3 成分系においても、特定の組成比により、表1と同じような液晶構造を形成する(図1) 1)。特に油の存在により液晶の界面活性剤膜の曲率が影響を受けるため 2)、会合構造は油/水組成比率により様々な会合体に変化している。

生体膜や皮膚の細胞間脂質層はリोटロピック液晶であり、乳化やスキンケア化粧品、さらにはクレンジング化粧料などに応用されている 3)。

3. 自己乳化型液晶メイク落とし

ファンデーションやメイクアップ化粧料は洗顔時には「汚れ」として扱われる。特に「化粧くずれしにくいファンデーション」や「色移りしにくい口紅」など高持続性の化粧料は“強固な汚れ”であり、通常の洗顔料のように界面活性剤の乳化力を利用した洗浄法では完全な除去は難しい。こうした強固な油性汚れを肌を痛めずに取り除くことを目的に、洗い流し性を考慮した油性ジェル状のクレンジング料が開発され普及した 4)。これは、透明あるいは半透明の油性ジェルで、直接肌に適用してマッサージすることにより油性汚れを溶解・分散し、洗い流しによりそれを皮膚から完全に除去する。組成上の特徴は、界面活性剤と多価アルコール(ポリオール)との組み合わせにより生成する高次会合体の液晶、D相(界面活性剤相)を用いていることである。

液晶型クレンジング剤に適した界面活性剤の性質としては、高次会合構造を形成しやすく、かつ洗い流した後、皮膚に残留しにくいことが重要である。多鎖型あるいは分岐タイプの疎水鎖を持つポリ(オキシエチレン)アルキルエーテル型の界面活性剤がこの目的に適している。図2は界面活性剤(POE(20)オクチルドデシルエーテル(EOD-20))/油/

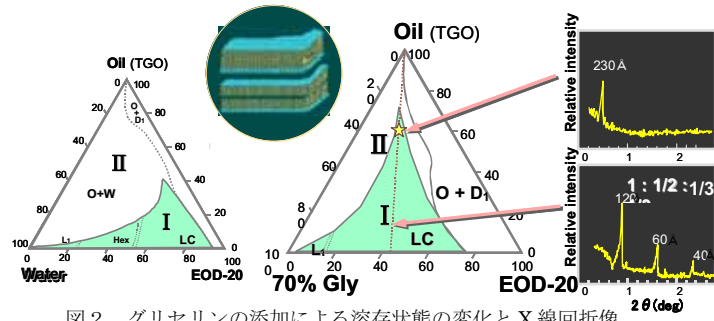


図2 グリセリンの添加による溶存状態の変化とX線回折像

水からなる系の溶存状態に及ぼすグリセリンの添加効果を示したものである。水の一部をグリセリンに置換していくと、油/水相互溶解曲線が左側へ移動し、界面活性剤がより低濃度で液晶が形成されてくる。図2 ☆印の組成では、多量の油を保持したラメラ液晶ジェルが生成する。この高含油液晶系をクレンジング料として用いると、皮膚上において汚れが素早く溶かし出されると同時に、使用時に系の粘性が著しく低下してマッサージ性が向上するという特徴がある。そして水による洗い流し時には、汚れ取り込んだ微細な乳化粒子が形成され、皮膚から容易に洗浄・除去される。

4. 自己組織性脂質を用いたマルチラメラ型エマルションの生成

健康で美しい肌においては、両親媒性脂質であるセラミドなどの細胞間脂質が層状の分子集合体を形成して、皮膚の保湿やバリア機能の発現に寄与している⁵⁾。スキンケア製品の基本とも言える保湿化粧品には、セラミドやそれを模した両親媒性脂質が応用されている。

自己組織性を有する極性脂質（両親媒性脂質）を主成分とするエマルションを調製すると、外観は通常のエマルションと同様であるが、個々の乳化粒子がマルチラメラ構造をもつエマルションが得られる（図3）⁶⁾。細胞間脂質機能が低下した乾燥荒れ肌にマルチラメラエマルションを適用すると、角質層の水分量が健常肌と同等まで改善される。このことは、マルチラメラエマルションの油相が角質層中へ浸透して角質細胞間を満たし、かつ水を結合水として保持するという機構が考えられている。

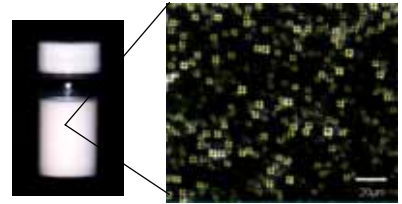


図3 マルチラメラエマルションの外観と偏光像

5. 逆ヘキサゴナル液晶を用いた高含水 W/O エマルション

逆ヘキサゴナル液晶は疎水性が強く、液晶中に一定量の水を取り込み保持するが、水の割合が多くなると液晶と水が2層に分離する。長鎖アルキルグリセリルエーテル（GE）のような逆ヘキサゴナル液晶を形成しやすい界面活性剤と少量の非極性油を用いると、一般的な W/O エマルションと異なり、水分量が95%以上の安定な高内相比エマルションが生成する⁷⁾。

逆ヘキサゴナル液晶を用いた乳化で特徴的なのは、油剤の少ないときに安定なエマルジョンが得られることである。これは連続相に液晶が維持されるか否かということで、図4①のように油が少ないときは連続相が液晶となっているが、②のように油が多くなるGEと連続相は油となるため、エマルジョンは合

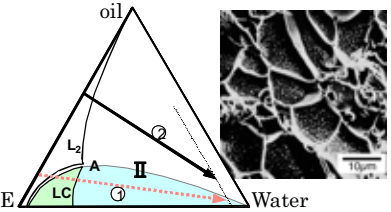


図4 W/O 液晶乳化による高含水エマルジョン

一により不安定となる。液晶乳化による高含水のW/Oエマルジョンは、W/O特有の撥水性を示しながらさっぱりとした使用感を有するため、UVケア化粧料などのベースとして用いられている。

6. 油性ゲルを応用した高持続ファンデーション

ファンデーションは顔全体に適用されるため、皮膚へのフィット感、汗などで化粧くずれしない持続性が要求される。従って、汗で流れず、しかも油性感を感じさせない高含水のW/O乳化系や顔料に若干の油剤を加えて圧縮成型したプレスパウダー（パウダーファンデーション）、カバー力の優れた油性ゲルベースのファンデーションが主流になっている。このうち、高含水のW/O乳化系には、上述の逆ヘキサゴナル液晶による液晶乳化系や粘土鉱物と界面活性剤との複合体による乳化が用いられている⁸⁾。

乳化とは異なり、界面活性剤の高次構造体が液体油を保持して強固なゲルを形成することが報告されており、ゲル状のファンデーションに応用されている。ジヘキサデシルリン酸(DP-16)は、油中、広範囲の濃度領域でAlのような多価金属を核とする円筒状の会合体を形成し(図5a)、このシリンダーが逆ヘキサゴナル状に配列し、その間に油を保持させる⁹⁾。円筒内部ではリン酸基とアルミニウムイオンが配位結合をし、無限会合体を形成している。添加する油が70%を超えるとヘキサゴナル構造は崩れ、円筒がバラバラになった上、ネットワーク状に絡まった繊維状の構造体を骨格とするゲルが形成される(図5b)。このゲルのレオロジー特性を、固体脂/液体油からなる通常の油性ベースと比較すると、降伏値は同程度であるにもかかわらず、高ずり速度下でずり応力が低い、すなわち、のびの良いという特性を有していた。

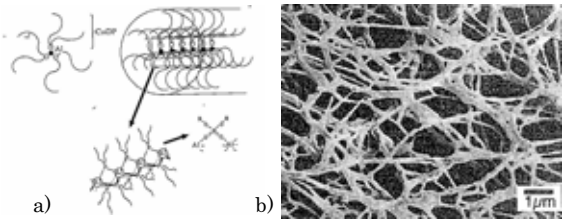


図5 多価金属を核とするDP-16会合体とゲルのTEM像

- 1) P.Alexandros, U.Olsson, B.Lindman, Langmuir, 14, 2627 (1998)
- 2) N.Kanai, H.Kunieda, J. Soc. Cosmet. Chem. Jpn., 35(2), 107 (2001)
- 3) 鈴木敏幸、液晶、2, 194 (1998)
- 4) T.Suzuki, M.Nakamura, H.Sumida, A.Shigeta, J. Soc. Cosmet. Chem. Jpn., 43, 21 (1992)

- 5) P.Elias, *J. Invest. Dermatol.*, 80, 44 (1983)
- 6) 鈴木敏幸、芋川玄爾、川俣章、*日化*、1107 (1993)
- 7) 鈴木裕二、塘久夫、*油化学*、**36**、588 (1987)
- 8) 山口道広、熊野可丸、戸辺信治、*油化学*、40、491 (1991)
- 9) J. Fukasawa, H. Tsutsumi, A. Ishida, *Int. J. Cosmet. Sci.*, **11**, 153 (1989)