油/水界面で形成する液晶を利用した O/W 型液晶エマルション —乳化法と乳化粒子の毛髪への付着性—

中間 康成・塩島 義浩・春澤 文則

(株)資生堂 基盤技術研究所 (〒223-0057 横浜市港北区新羽町 1050)

O/W Type Emulsion using Liquid Crystal formed at Oil/Water Interface —Emulsification Method and Adhesion of the Emulsion Droplets to Hair—

Yasunari NAKAMA, Yoshiharu SIOJIMA, and Fuminori HARUSAWA

Shiseido Basic Research Laboratories (1050, Nippa-cho, Kohoku-ku, Yokohama-shi 223-0057)

Abstract : A new emulsification method was established using liquid crystals formed at Oil/Water interface and adhesion of the emulsion droplets to hair was noted. In this method, a dispersed phase (Oil phase) containing Oleic Acid (OA) is added to water containing N-Lauryl-N, N-dimethyl-Betain (LB) with stirring. Liquid crystals comprised of water, oil and a complex formed by statistic bonding between OA in oil and LB in water were produced at the Oil/Water interface. Each emulsion droplet was surrounded by a liquid crystal. A gel-like emulsion prepared by this method showed greater adhesion to hair compared to LB. Fluorescence spectrum and adhesion data indicated emulsion droplets surrounded by liquid crystals to be more hydrophobic and have affinity not only toward each other but hair as well.

Key words : emulsification method, liquid crystal, Oil/Water interface, adhesion, hair

1 緒 言

界面活性剤は、その濃度あるいは温度によってミセル、ベシクル、液晶等水溶液中で様々な分子集合体を形成する。特に液晶は、界面活性剤の HLB あるいは親水基・疎水基の立体的バランスによっていくつかの異なる構造を形成する。また、界面活性剤と水と油の混合系においても液晶が形成され、このような液晶は、化粧品分野の主に乳化系へ次の 2 つの用途で利用されている。一つは、界面活性剤/水/油 3 成分系の相平衡図を利用してエマルションを効率よく調製する過程で利用する例¹⁾、もう一つは、油滴・水滴の回りに液晶を付着させることによって、エマルションの安定性、レオロジー特性、水分・油分の保持機能が変化することを利用して製品系に応用した例²⁾である。液晶は一般的に硬いことから、実製造上では多価アルコールを併用し、系の界面張力を低下させエマルションの調製を行っている^{3),4)}。しかしながら、多価アルコールの化粧品への配合は、使用性の観点から好ましくない場合がある。一方、水溶性の界面活性剤を水に、親油性の両親媒性物質を油に溶解させて乳化すると、エマルションの合一に対する安定性が著しく改善されることが知られている⁵⁾。そこで、我々は、油

連絡者：中間康成

溶性の活性物質と水溶性の活性物質間との相互作用を利用し、油/水界面で液晶等の分子集合体を形成させれば、多価アルコールを併用することなく効率の良い乳化が行えるのではないかと考え、それらの混合系について検討を行ってきた。その結果、両性界面活性剤と高級脂肪酸が水溶液中で強い相互作用を示し、イミダゾリニウム型両性界面活性剤/オレイン酸/水混合系では多量の水の存在下においても液晶の存在する系を見出した⁶⁾。

ここでは、ラウリルジメチルアミノ酢酸ベタイン/オレイン酸/水混合系で生成する液晶を利用した O/W 型液晶エマルション及び調製した O/W 型液晶ゲルエマルションの毛髪への付着性について述べる。

2 実 験

2・1 試 料

2・1・1 両性界面活性剤

ラウリルジメチルアミノ酢酸ベタイン (N-Lauryl-N, N-dimethyl- α -Betaine : LB) は、日本油脂製の市販品 (アノン BL-SF) を凍結乾燥した後用いた。

2・1・2 高級脂肪酸

オレイン酸 (Oleic Acid : OA) は、市販である日本油脂製のエクストラオレイン 99 (純度 99%) をそのまま用いた。

2.1.3 油

ジメチルポリシロキサン 20 cps (Dimethyl-Polysiloxane : DP) は信越化学製の市販品を、流動パラフィン (Liquid Paraffin : LP) は日本石油製のそれをそのまま用いた。

2.1.4 蛍光物質

ピレンは、和光純薬工業(株)の試薬特級品 (純度 98 %) をそのまま用いた。

2.2 実験方法

2.2.1 相平衡図の作成

各組成の混合試料 3~4 g をネジロ試験管に入れ、90~100℃で約 10 日間系が均一平衡になるまで加熱攪拌した試料について、偏光顕微鏡、X 線回折等により観察を行い相平衡図を作成した。

2.2.2 ゲルエマルションの調製

LB を溶解した水相に、攪拌下 (4000~5000 r.p.m.) で OA を溶解した油相を添加し、常温で調製した。

2.2.3 ゲルエマルションの物性評価

調製したゲルエマルションの物性は、コーンプレート型粘度計((株)B.E.E.)を用い粘度、流動曲線から評価した。

2.2.4 毛髪への付着実験

脱脂済毛髪 0.3 g にその半量のゲルエマルションを塗布し、40℃の温水 100 ml で 7 回浸せき振とうした後風乾し試料とした。毛髪に付着した油分は、n-ヘキサンにより抽出し (20 ml×2 回)、ガスクロマトグラフィー (Shimadzu GC-15 A) により定量した。条件を Table 1 に示す。定量に際しては、ジメチルポリシロキサンが分子量分布を持つため、実際には 1 ピークではなく約 26 本のピークが検出される。そのため、付着量は 240~270 °C に現れる 4 本のピークを基に定量を行い、全ピーク面積比より換算して求めた。

2.2.5 蛍光スペクトル測定

5 ml の界面活性剤水溶液に対して一定量のピレン (2.0×10^{-6} M) を添加した試料を、分光蛍光光度計 FP-770 F (日本分光エンジニアリング(株)製) により 25℃で測定した。尚、ピレンの励起波長は 335 nm とし、測定波長は 375 nm と 386 nm とした。

3 結果及び考察

3.1 液晶形成

LB/OA/水 3 成分系の相平衡図を Fig. 1 に示す。水

Fig. 1 Phase diagram for OA/LB/water ternary system at 25°C.

L₁ : Water phase (Micellar solution)

E : Hexagonal liquid crystalline phase

I : Isotropic liquid crystalline phase

D : Lamella liquid crystalline phase

F : Reversed Hexagonal liquid crystalline phase

-LB 軸に注目すると、LB は約 50% まではミセル溶解しているが、それ以上ではヘキサゴナル型液晶となり、LB 濃度の増加に伴い、ヘキサゴナル型液晶→等方性液晶→ラメラ型液晶の一相領域が確認された。さらに、この系に OA を加えると、LB の低濃度領域では OA が LB に可溶化された一液相が存在し、一方高濃度領域では、OA 量の増加とともに、ヘキサゴナル型液晶→等方性液晶→ラメラ型液晶→逆ヘキサゴナル型液晶と液晶の形態変化が観察された。破線で示したモル比 (OA/LB) 約 0.15~0.9 及び 1.5~3 の領域内では、それぞれラメラ型液晶及び逆ヘキサゴナル型液晶が水と分離共存した。

3.2 ラメラ型液晶に与える LP の影響

ラメラ型液晶に与える LP の影響を調べるため、Fig. 1 の点線で示した水-モル比 (OA/LB) 0.8 軸に LP を加えた擬似三成分系の相平衡図を作成した。結果を Fig. 2 に示す。ラメラ型液晶相 (D)、液晶と油の二相 (D+O) 及び液晶と水と油の三相領域 (D+W+O) の存在することがわかる。水-油軸近傍には二相領域が存在するはずであるが、それと三相領域との境界線は求めている。液晶と油の二相と三相の境界線が直線にならず湾曲しているのは、おそらく OA が LP にかなり溶解するためであると考えられる。ラメラ液晶相の領域は非常に狭く、油が構造内に保持されずそのために二相領域が広がっていることがわかる。ラメラ液晶は、界面活性剤の親水基と親油基がうまくバランスされた際生成し、油が溶解する場合その親油部に保持される。本系では、ラメラ液晶を構成する OA の一部が LP に溶解するためラメラ構造内のバランスが崩れ、LP がラメラ液

Table 1 Condition of Gas Chromatography

Column	DiasolidZT(0.5 m×4 mm. d.)
Temp. (°C)	200~340 (10°C/min)
Inj. Volume (μl)	10

Fig. 2 Pseudo-ternary phase diagram of SAA (OA/LB=0.8)/O(LP)/water system at 25°C.

晶の親油部にほとんど保持されなかったと考えられる。液晶に対する水の飽和溶解度曲線の内側の三相領域では、次項に示す調製法により O/W 型エマルジョンが容易に調製でき、その系を直行ニコール下の偏光顕微鏡で観察した結果、マルタの十字が観察された (Fig. 3)。

この系から偏光を取り除くとマルタの十字が観察された位置に球状の粒子が存在した。この系が液晶-水-油の三相領域であることから球状粒子は油滴であり、従って油滴の界面にラメラ液晶の存在することが予想された。本系で得られた O/W エマルジョンは、経時での乳化粒子の変化がなく、合一に対して安定であった。

3.3 O/W 型液晶エマルジョンの調製法

液晶に対する水の飽和溶解度曲線の内側にある P 点の調製法を考えてみる (Fig. 4)。平衡相図を利用した場合、P 点と頂点 LP を結んだ延長線と平衡図の底辺との交点である A 点を出発組成とし、攪拌下で LP を添加していけば目的のエマルジョンが得られるはずであ

Fig. 3 Photomicrograph under polarized light of a liquid crystal emulsion using OA and LB.

る。しかしながら、実際には目的のエマルジョンは得ることができず油浮きを生じた。これは、出発点である A 点の組成が流動性のない液晶の分散液であるため、乳化剤として作用する液晶が油/水界面に効率よく配向できなかったためであると考えられる。このように液晶が強く油を保持できない場合、一般的には多価アルコールを共存させる場合が多い^{3),4)}。これに対して本系の場合、液晶を形成する成分の性質をうまく利用することで多価アルコールを共存させることなく、液晶エマルジョンを調製することができる。すなわち、P 点の組成を LP 及び OA の油相と、LB 水溶液の水相に分けて、LB のミセル水溶液に油相を添加すれば、乳化過程で液晶が形成されるので容易に O/W 型液晶エマルジョンを調製することができる。

3.4 液晶ゲルエマルジョン

この調製法により調製した O/W 型エマルジョンの内相比の増加に対する粘度変化を測定した結果を Fig. 5 に示す。内相比 70% あたりから粘度の急激な上昇が見

Fig. 4 Preparation method of O/W type liquid crystal emulsion.

Fig. 5 Relationship between viscosity (cp.) and amount of LP (wt.%) in O/W type emulsions.

られる。油滴を剛球と考え、それが最密充填した場合の内相量は約72%であることから、これ以上の内相量では乳化粒子が球状ではなく変形していると考えられる。事実、内相比が90 wt%のゲルエマルション内の油滴は、一つ一つが六角形に変形して詰まっていることが観察されている⁷⁾。この粘度の高い系の流動曲線を測定した結果、降伏値を持った塑性流動であり加速曲線と減衰曲線が一致しないヒステリシスループを持つことから、この系はチクソトロピー性を示すゲルエマルションであり、Fig. 4中の点線にその領域を示してある。

3・4・1 微細エマルションの調製

ゲルエマルションは、内相比が高く乳化粒子が非常に微細になっているため、水で稀釈した場合微細なエマルションの得られることが知られている³⁾。本系で得られたゲルエマルションを水で稀釈し、その粒度分布を測定した結果これまでに報告されている系と同様にサブミクロン粒子を得ることができた(平均粒子径 $0.86\mu\text{m}$)。また、油をシリコン油、極性油の場合でもLP系と同様な方法でゲルエマルションが調製でき、それらも水で稀釈するとサブミクロン粒子の得られることがわかった(Fig. 6)。

3・4・2 毛髪への作用効果

毛髪に光沢を与え、櫛通りをよくする目的で油がシャンプー・リンスに配合されている。油量とともにその効果は増すため、多くの油を毛髪に吸着させる基剤が求められている。油としてはシリコンが多く配合されていることから、ここではシリコンを油として調製したゲルエマルションの毛髪への作用について調べてみた。ゲルエマルションは、非イオン界面活性剤、イオン性界面活性剤いずれにおいても調製することができる。従って、本系の両性界面活性剤のみでもゲルエマルションを調製できる。油としてDPを用いた本系と両性界面活性剤のみで調製したゲルエマルション(Table 2)の毛髪への作用効果について油の付着性の観点から比較してみた。

Fig. 7は、両系のシリコン油系ゲルエマルションを毛髪に塗布し、水で洗い流した後の毛髪に残留した油量を測定した結果である。OA無配合の系の付着量は、毛髪1gあたり約10mgであったが、本系ではその10倍の約100mgという高い付着量を示し、有意差をもって本系の方が毛髪に多量の油分が付着していることがわかった。毛髪の比表面積はおおよそ $1\text{m}^2/\text{g}$ 、DPの比重が0.95であることから、毛髪に付着したDPの厚さが計算可能である。計算の結果、OA無配合の系では厚さ約 $105\text{\AA}$ であるのに対して、本系では厚さ約 $1050\text{\AA}$ ものDPが付着していることになる。ここで、ゲルエマルションの毛髪への付着状態を考えてみる。ゲルエマルションでは乳化粒子は、最密充填以上であるため毛髪あ

Table 2 Composition of Gel-like emulsions

	Prepared by LB (wt.%)	Prepared by LB and OA (wt.%)
LB	4	4
OA	—	1.5
DP	86	84.5
water	10	10

Fig. 6 Droplet size distribution of O/W type emulsions containing various oils prepared by liquid crystalline emulsification.
A : Dimethyl-polysiloxane B : Cetyl-2-ethylhexanate

Fig. 7 Amount of adhesion of MP to hair
 A : gel-like emulsions prepared by LB
 B : gel-like emulsions prepared by LB and OA
 () shows average droplet sizes of emulsion.

るいは乳化粒子同士との接点が非常に大きくなっている。両系の乳化粒子の大きさは同じであるため付着の状態は全く同じと考えて良い。この後温水ですぐと毛髪への油の付着量が本系の方が多くなったことから、乳化粒子同士及び乳化粒子と毛髪との相互作用の違いが油分の付着量の違いと密接に関わっていると考えられる。すなわち、乳化粒子の界面膜を形成する乳化剤の極性の違いによることが予想される。そこで、両系の乳化粒子表面の極性を可溶性ミセル系においてプローブとしてピレンを用い蛍光スペクトル測定により調べた。蛍光プロ

Fig. 8 I_1/I_3 ratio plotted against increasing concentration of OA.
 Concentration of LB is 10 mM in all samples.

ブであるピレンは、335 nm の励起光により 5 つの蛍光スペクトルをもち、スペクトルの 1 番目と 3 番目の蛍光強度比 (I_1/I_3) はピレンが存在する周囲の極性を反映する。ミセルとピレンが共存した場合、ピレンはミセルのパリセード層に存在することがわかっている⁸⁾。Fig. 8 は、LB 10 mM に OA を添加した場合の I_1/I_3 を測定した結果である。OA の添加量とともに I_1/I_3 は減少し、LB/OA 系は、LB 系よりも親油的になっていることがわかる。この結果から、本系で調製したゲルエマルションは、乳化粒子の油/水界面において、親油的な液晶が形成されているため乳化粒子同士及び乳化粒子と毛髪との相互作用が強くなる結果、すすいでも容易に油が脱着せずより多くの油を毛髪に付着させたものと推論された。

4 総括

ゲル液晶エマルションの調製プロセスを概念図として Fig. 9 にまとめた。Fig. 9 の底面 (OA, LB, Water) は、Fig. 1 の相平衡図を、垂直断面 (LP, OA/LB=0.8, Water) は Fig. 4 を示す。ミセル溶液である C 点に、予め処方量の OA を溶解した B 点の組成をもつ LP 溶液を、CP に沿って攪拌しながら添加することによって、その過程で油/水界面に液晶が効率よく形成され、目的のゲル液晶エマルションを多価アルコールを共存させることなく容易に調製できた。この方法によって調整したゲル液晶エマルションは、微細エマルションの調製に利用できる有用な基剤であり、また毛髪に油を多量に付着させることのできる基剤として応用範囲の広い系であった。

Fig. 9 Procedure of O/W type liquid crystal gel-like emulsion.

(受付: 1997 年 10 月 3 日, 受理: 1998 年 3 月 12 日)

文 献

- 1) 鷺谷広道, 竹ノ内正紀, 油化学, 36, 38 (1981).
 - 2) 鈴木敏幸, 芋川玄爾, 川俣 章, 日本化学会誌, 10, 1107 (1993).
 - 3) 鷺谷広道, 服部孝男, 鍋田一男, 永井昌義, 日本化学会誌, 10, 1399 (1983).
 - 4) T. Suzuki, H. Takei, S. Yamazaki, *J. Colloid Interface Sci.*, 129, 491 (1989).
 - 5) P.H. Elworthy, A.T. Florence, J. A. Rogers, *J. Colloid Interface Sci.*, 35, 34 (1971).
 - 6) Y. Nakama, Y. Shiojima, Y. Takesita, M. Yamaguchi, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 74, 803 (1997).
 - 7) 森田正道, 片田順規, 油化学, 40, 58 (1991).
 - 8) P. Lianos, R. Zana, *J. Colloid Interface Sci.*, 84, 100 (1981).
-

[報文] 2 種類のチトクローム P-450 モデルの比較 活性点近傍の立体障害の影響

大勝靖一・渡部大樹・早川雅治

工学院大学工学部応用化学科 (〒163-8677 新宿区西新宿 1-24-2)

2 種類の鉄ポルフィリン錯体をチトクローム P-450 モデルとして合成し、その機能と構造の関係を考察した。1 つはアミノ酸残基を、特定の立体配座のメソ-フェニル基のオルト位に有するテトラフェニルポルフィリン型錯体であり、他はペプチド鎖をメソ位に直接有するエチオポルフィリン型錯体であった。前者の錯体の $\alpha\beta\alpha\beta$ 又は $\alpha\alpha\beta\beta$ -アトロプ異性体錯体を、チトクローム P-450 のモデル反応 (スチレンのエポキシ化) に使用したところ、生成物スチレンオキシドの対掌体過剰率はアミノ酸残基のかさ高さが高い場合に大きくなったが、そのターンオーバー数は低くなる傾向を示した。一方後者のモデルは対掌体過剰率とターンオーバー数の両方を同時に向上させることができた。これらの結果は、チトクローム P-450 の活性中心におけるタンパク質の構造がその作用に重要であることを示唆した。

(連絡者: 大勝靖一) Vol. 47, No. 6, 577 (1998)

[報文] 油/水界面で形成する液晶を利用した O/W 型液晶エマルション — 乳化法と乳化粒子の毛髪への付着性 —

中間 康成・塩島 義浩・春澤 文則

(株)資生堂 基盤技術研究所 (〒223-0057 横浜市港北区新羽町 1050)

油/水界面で形成する液晶を用いた新しい O/W 型液晶エマルションの乳化法とそれにより調整したエマルション粒子の毛髪への付着性について報告した。その方法は、ラウリルジメチルアミノ酢酸ベタイン (LB) 水溶液に、攪拌下でオレイン酸 (OA) を溶解した油相を添加してエマルションを調整する方法である。すなわち、OA と LB の静電的結合によって油/水界面で、OA, LB, 油, 水の 4 成分からなる液晶が効率よく生成し、乳化粒子の回りを液晶が取り囲んだ液晶エマルションが調整できる。この方法によって調整した O/W 型液晶ゲルエマルションは、水で稀釈すると微細なエマルションとなり、さらにその毛髪に対する付着性を調べた結果、LB を乳化剤としたそれに比べより多くの油を毛髪に付着させた。これは、蛍光スペクトル測定から、乳化粒子の油/水界面において、親油的な液晶が形成されているため乳化粒子同士及び乳化粒子と毛髪との相互作用が強くなる結果、すすいでも容易に油が脱着せずより多くの油を毛髪に付着させたものと推論された。

(連絡者: 中間康成) Vol. 47, No. 6, 585 (1998)