リン脂質共重合体の特性と応用 (第1報)

城井 忠洋^{*1}・島田 邦男^{*1}・村田 敬重^{*1}
石原 一彦^{*2}・中林 宣男^{*3}

^{*1}日本油脂株式会社 筑波研究所 (〒300-2635 茨城県つくば市東光台 5-10)

^{*2}東京大学大学院材料科学専攻 (〒113-8656 東京都文京区本郷 7-3-1)

^{*3}東京医科歯科大学医用器材研究所 (〒101-0062 東京都千代田区神田駿河台 2-3-10)

Characterization of Phospholipid Copolymer and its Application. I

Tadahiro KII^{*1}, Kunio SHIMADA^{*1}, Yoshishige MURATA^{*1},
Kazuhiko ISHIHARA^{*2}, and Nobuo NAKABAYASHI^{*3}

^{*1}NOF Corporation Tsukuba Research Laboratory
(5-10, Tokodai, Tsukuba, Ibaraki-ken 300-2635)

^{*2}Biomaterials, Department of Materials Science, University of Tokyo
(7-3-1, Hongou, Bunkyo-ku, Tokyo 113-8656)

^{*3}Institute for Medical and Dental Engineering, Tokyo Medical and Dental University
(2-3-10, Kandasurugadai, Chiyoda-ku, Tokyo 101-0062)

Abstract : The authors have synthesized the amphiphilic polymer, poly[2-methacryloyloxyethyl phosphorylcholine(MPC)-co-butylmethacrylate (BMA)], and its unique properties were clarified in comparison with commercial moisturizing agents. In skin care studies, measurement of water holding capacity showed 0.2 wt% of the poly (MPC-co-BMA) to hold water equally or more than sodium hyaluronate. Using poly (MPC-co-BMA) lotion, 1.0 wt% of the poly(MPC-co-BMA) prevented *trans* epidermal water loss for at least 7 days. Increase in visco-elasticity using 1.0 wt% of the poly (MPC-co-BMA) was the same as that by sodium hyaluronate, and equal or greater than that of glycerol. Stratum corneum cells were significantly removed from elbow by tape stripping before treatment, in contrast to 1.0 wt% poly (MPC-co-BMA) containing cream for 14 days. Poly (MPC-co-BMA) showed decreased surface electric resistance on using 1.0 wt% of poly (MPC-co-BMA). Treatment of hair with poly (MPC-co-BMA) made it smooth and increased its strength and water content. This compound protects hair and skin from damage, rather than having curing effect.

Key words : poly(MPC-co-BMA), skin-care, hair-care, water-holding capacity, *trans* epidermal water loss

1 緒 言

角層の機能は健康で美しい肌を保つ上で非常に有用である。その中で特に重要な機能は水分の保持と水分の蒸散防止(角層のバリア機能)である。皮膚が老化するとその機能が低下し、乾燥を生じ、さらに皺の形成を助長する。角層のこれらの機能は機序的には天然保湿因子(アミノ酸)と角質細胞間脂質に依存していることから、基礎化粧品として角層の機能を高めるために要求される項目として、以下に示すようなことが挙げられる。

連絡者：島田邦男

(1) 吸・保湿性を有し、角層に水分を補給する。(2) 細胞間脂質のラメラ構造の形成促進と安定化を図り、ラメラ層間の水分量を増やす。(3) 角層の表面で水分含有膜を作り水分保持を助ける。

また、同様に毛髪も破断強度や損傷は、毛髪に含有する水分量に大きく依存している。従って、水分を供給することは、毛髪保護に非常に重要である。保湿剤として一般的なものに、グリセリン、ピロリドンカルボン酸塩(PCA ナトリウム)、ヒアルロン酸ナトリウム(HA)、合成セラミド等が挙げられるが、単一の成分で上記の全ての機能を満たすものはない。リン脂質は生体膜構成成分

であり、高い吸保湿性及び角層の水分の蒸散防止機能を有することから、上記の全ての条件を満たす化粧品原料として様々なものが応用、開発されている^{1),2)}。石原、中林らはリン脂質極性基を高分子の側鎖に導入した化合物—2-methacryloyloxyethyl phosphorylcholine (MPC) 共重合体—の生体適合性に着目してバイオマテリアルとしての可能性を検討³⁾している。我々は、生体膜に存在するリン脂質と類似した構造を持つ MPC と疎水性モノマーを共重合して得られるポリマーについて、化粧品原料としての応用を試みている。

本報告では、共重合性等の観点から疎水性モノマーに butyl methacrylate(BMA) を選択し MPC とモル比 8:2 の組成で共重合体 [以下 poly(MPC-co-BMA) と略す] を合成し、諸物性について検討を行ったので以下に述べる。

2 実験

2.1 poly(MPC-co-BMA) の合成

MPC 及び poly(MPC-co-BMA) の合成は石原、中林らの方法³⁾に従った。Fig. 1 に poly(MPC-co-BMA) の化学構造式を示す。poly(MPC-co-BMA) の重量平均分子量は、東ソー(株)製の GPC システム {カラム TSKgel(G3000PW_{x1}+G6000PW_{x1})、カラム温度 45℃、示差屈折率 (RI) 検出器} を用い、標準ポリエチレングリコールによる検量線から決定した。

2.2 poly(MPC-co-BMA) の基本的特性

2.2.1 poly(MPC-co-BMA) の吸・保湿性試験

吸・保湿性の評価は以下のようにして行った。試料を底面積一定の容器中に注入し、48 時間室温にて減圧乾燥し、乾燥重量を測定した。その後、24℃、相対湿度 (R.H.) 50% 条件下で 50 時間保持し、それぞれの試料重量の経時変化を測定した。吸湿量が一定になったら、24℃、相対湿度 (R.H.) 30% 条件下で 50 時間保持し、同様の測定を行った。尚、吸・保湿率は、以下に示す式を用いて算出した。

吸湿率 (%) = [(測定時の試料重量 - 乾燥重量) / 乾燥重量] × 100

保湿率 (%) = [1 - (吸湿重量 - 測定時の試料重量) / (吸湿重量 - 乾燥重量)] × 100

試料には、poly(MPC-co-BMA) 水溶液、および一

Fig. 1 Structure of Poly(MPC-co-BMA).

般的に保湿剤として使用されているグリセリン及び PCA ナトリウム水溶液を用いた。

2.2.2 poly(MPC-co-BMA) の帯電防止効果

帯電防止効果は、疎水性基板上に塗布した試料膜の表面漏洩抵抗測定を行うことにより評価した。すなわち、疎水性基板としてポリエチレンテレフタレート (PET) フィルムを用い、1.0 wt% poly(MPC-co-BMA) 水溶液に浸漬し、24 時間、60℃で減圧乾燥したもの (処理フィルム) を試料として用いた。また、比較対照として未処理の PET フィルム (未処理フィルム) を用いた。測定は、試料を測定条件下 [23℃、相対湿度 (R.H.) 54 %] で 3 時間放置した後、デジタル超絶縁計 (DSM-8103, 東亜電波工業(株)社製) を用いて JIS K6911 に準拠した方法に基づき、印加電圧 100 V 下で行った。

2.2.3 資化性の評価

poly(MPC-co-BMA) の資化性を評価するために、poly(MPC-co-BMA) の資化性試験⁴⁾を行った。試験に使用した菌株は *Pseudomonas aeruginosa* ATCC 2027 および *Escherichia coli* ATCC 8739 である。前培養を行った培養液の一部を、poly(MPC-co-BMA) を唯一の炭素源とした培地に添加 (濃度 1.0 wt%) し、比較対照として無添加の培地を用いた。6 日間、30℃で培養を行い増殖した菌数を測定した。使用培地組成は、リン酸二水素カリウム (0.5 g)、硫酸マグネシウム七水和物 (0.3 g)、塩化カルシウム (0.3 g)、塩化ナトリウム (0.3 g)、硫酸アンモニウム (3.0 g)、poly(MPC-co-BMA) (1%) であり、全量を 1 リットルとしてリン酸二水素カリウムで pH 6.5 に調整した。

2.3 人肌による保湿性試験

2.3.1 poly(MPC-co-BMA) 塗布による皮膚の水分量評価

poly (MPC-co-BMA) をスキンケア化粧品に配合した場合における人肌の保湿性を評価するために、実際に皮膚に poly(MPC-co-BMA) を配合した溶液を塗布し、経時的に生体角層水負荷試験⁵⁾を行うことにより検討を行った。皮膚の水分量は、3.5 MHz 高周波電気伝導度測定装置 (SKICON 200, IBS 社製) を用いて測定した。試料として、0.2 wt% の poly(MPC-co-BMA) を含む 50 wt% 1,3-ブタンジオール水溶液 {0.2 wt% poly(MPC-co-BMA) BG} を、比較対照として 0.2 wt% の HA を含む 50 wt% 1,3-ブタンジオール水溶液 (0.2 wt% HABG) を用いた。試料塗布は左前腕内側に行い、試験は 21.0 ± 0.8℃、相対湿度 (R.H.) 51.6 ± 8.9% 条件下で、塗布 50 分経過後、その後塗布部位を水洗した直後、水洗後 2 時間経過後の 3 回行った。尚、結果は相対比とし、試料塗布前の水分量を 1 とした。

2.3.2 poly(MPC-co-BMA) 塗布による皮膚の水蒸散量試験

Table 1 The Formulation of Poly(MPC-co-BMA) Lotion and Base Lotion for Evaluation of *Trans* Epidermal Water Loss.

	Base Lotion (wt%)	Poly(MPC-co-BMA) Lotion (wt%)
Poly(MPC-co-BMA)	—	1.00
Glycerol	0.50	0.50
Propylene Glycol	5.00	5.00
Ethanol	5.00	5.00
POE(30)POP(6)2-Decyl Tetradecyl Ether	0.50	0.50
Methyl Paraben	0.20	0.20
Citric Acid	0.03	0.03
Sodium Citrate	0.70	0.70
Water	88.07	87.07
Total	100.0	100.0

保湿剤としての理想的な効能は、長期的に使用した場合に、時間の経過とともに角層の水分の蒸散防止機能が改善され、その結果、皮膚自身の水分保持能が向上することである。そこで、この効果を検討する目的で、poly(MPC-co-BMA) を配合した化粧水[poly(MPC-co-BMA) 配合化粧水] と poly(MPC-co-BMA) を配合していない化粧水（ベース化粧水）を調製し、これらを一定期間人肌に塗布することにより、皮膚の水分蒸散量 (TEWL) の経時変化を測定した。

Table 1 に、本測定に用いた化粧水の組成を示す。化粧水塗布は、前腕内側に毎日朝と夜 2 回行った。皮膚の水分蒸散量測定は、TEWAMETER(Tewameter TM-210, COURAGE+KHAZAKA Electronic GmbH 社製) を用い、試料塗布開始から 1 日後と 7 日後に行った。尚、結果は相対比とし、ベース化粧水塗布部位の皮膚の水分蒸散量を 1 とした。

2・3・3 poly(MPC-co-BMA) 塗布による皮脂量の影響

poly(MPC-co-BMA) 塗布による、皮脂量の影響を評価するために皮膚油分計 (Sebumeter SM 810 PC, COURAGE+KHAZAKA Electronic GmbH 社製) を使用して、皮脂量を測定した。測定は、試料塗布前の皮脂量を測定後、試料を塗布し自然に乾燥させ、20 分後に再度測定を行った。結果は、試料塗布前の皮脂量を 1 とし、試料塗布後の皮脂量を相対比で表した。試料には、1.0 wt% poly(MPC-co-BMA) 水溶液、1.0 wt% グリセリン水溶液、1.0 wt% PCA ナトリウム水溶液および水を用いた。

2・3・4 poly(MPC-co-BMA) 塗布による皮膚の柔軟性

皮膚の水分量が多いと、皮膚の柔軟性が向上し、皮膚に張りを与えることが知られている⁶⁾。そこで、この効果を検討するために、poly (MPC-co-BMA) 水溶液と

Table 2 The Formulation of Poly(MPC-co-BMA) Cream to Evaluate Improvement of Stratum Corneum of an Elbow.

	Poly(MPC-co-BMA) Cream (wt%)
Poly(MPC-co-BMA)	1.0
Stearic Acid	8.1
Cetanol	3.8
Propylene Glycol Monostearate	3.4
Isopropyl Myristate	6.7
3-Methyl-4-isopropyl Phenol	0.1
n-Propyl Paraben	0.05
Glycerol	28.7
Potassium Hydroxide	0.8
Propylene Glycol	9.6
Methyl Paraben	0.05
Ethanol	0.8
dl-Camphor	0.25
Water	36.65
Total	100.0

他の保湿剤を含む水溶液を皮膚に塗布し、皮膚柔軟性の経時変化を測定した。試料として、1.0 wt% の poly (MPC-co-BMA) 水溶液を、比較対照として、1.0 wt % の HA 水溶液、グリセリン水溶液を用いた。試料塗布は前腕内側に行った。皮膚柔軟性測定は CUTOMETER(Cutometer SEM 474, COURAGE+KHAZAKA Electronic GmbH 社製) を用い、松田らと同様の方法⁶⁾に基づき 24℃、相対湿度 (R.H.) 30% 条件下で試料塗布前、塗布後 1 時間後に行った。尚、結果は相対比とし、試料塗布前の皮膚柔軟性を 1 とした。

2・3・5 皮表の剥離度への影響

Table 2 に示した組成のクリームを調製し、被験者の肘、手の甲、前腕内側の 3 ヶ所に朝夕の 1 日 2 回、2 週間連続で塗布し、角層の剝離具合を光学顕微鏡により観察した。角層の剝離は、市販のテープで剝離を行い、マイヤーヘマトキシリン・エオシン染色を行い、観察は光学顕微鏡 (オリンパス BH-2) により行った⁷⁾。

2・4 毛髪に対する影響

2・4・1 毛髪による保湿性

毛髪の保湿性を評価するために、示差走査熱量 (DSC) 測定による poly(MPC-co-BMA) を塗布した毛髪の水分量測定を行った。毛髪は女性の健全毛を用い、1.0 wt% poly(MPC-co-BMA) 水溶液に浸漬後、恒温恒湿室 [24℃, 相対湿度 (R.H.) 30%] で 1 昼夜放置したもの (処理毛) を試料とした。また、比較対照として、水に浸漬後、恒温恒湿室で 1 昼夜放置したもの (未処理毛) を用いた。DSC 測定は、示差走査熱量計 (DSC 210, SEIKO (株) 製) を用い、毛髪 5~10 mg をアルミニウム試料容器に入れ、昇温速度 10℃/min 下で -50℃~250℃の範囲を走査することにより行った。得られた DSC チャートの水の蒸発に起因する吸熱ピークから、水の蒸発熱量を求め、以下に示す式を用いてそれぞれの毛髪の水分量を算出した。尚、水の蒸発潜熱は 100℃の値 (2259 J/g) を用いた。

毛髪の水分量 (wt%) = {水の蒸発熱量 (J) / 試料重量 (g)} / {1 g あたりの水の蒸発潜熱 (J/g)} × 100

2・4・2 毛髪の表面状態

未処理毛髪と poly (MPC-co-BMA) で処理した毛髪の走査型電子顕微鏡 (SEM) 観察を行い、毛髪の表面状態を比較、評価した。試料として、毛髪を 1.0 wt% poly (MPC-co-BMA) 水溶液に浸漬後、一昼夜室温にて減圧乾燥を行ったもの (処理毛) を用いた。また、比較対照として、水に浸漬後、同様に乾燥を行ったもの (未処理毛) を用いた。SEM 観察は、それぞれの毛髪を結節することにより負荷をかけた状態で行った。

2・4・3 毛髪の破断強度

損傷した毛髪の強度が回復するかを評価するために、パーマ処理した毛髪とこれに poly(MPC-co-BMA) 処理を行った毛髪について引張試験を行った。試料として、パーマ処理を行った毛髪を 1 昼夜恒温恒湿室 [24℃, 相対湿度 (R.H.) 30%] で乾燥させた後、1.0 wt% poly(MPC-co-BMA) 水溶液に浸漬し、1 昼夜恒温恒湿室で乾燥させたもの (処理毛) を用いた。また、比較対照として、パーマ処理のみを行ったもの (未処理毛) を用いた。引張試験は、レオメーター (RHEONER RE 3305, 山電 (株) 製) を用い、毛髪長が 4 cm となるように毛髪を固定し、引張速度 0.5 mm/s で毛髪を引っ張り、毛髪が破断するときの荷重を読み取るにより行った。また、毛髪の断面積により破断荷重が変化する

ことを考慮し、これを平均化するために、それぞれの毛髪について 50 本ずつ測定を行った。

2・4・4 毛髪のすべり感測定

毛髪のすべり感すなわちなめらかさを評価するために、poly(MPC-co-BMA) 処理毛と、未処理毛の動摩擦係数を測定することにより評価した。毛髪は、0.1 wt% poly(MPC-co-BMA) 水溶液に浸漬し、風乾後測定を行った。測定は、毛髪をスライドガラス上に 1 mm 間隔で 20 本、キューティクルが一定方向に並ぶようにし、摩擦感テスター (KES-SE-DC, カトーテック (株) 製) を使用して行った。

2・4・5 剛体振り子型物性試験器による毛髪の表面状態および保水量の評価

剛体振り子型物性試験器 RPT-3000 (株式会社エー・アンド・ディ製) を使用して poly(MPC-co-BMA) 処理をした毛髪および未処理の毛髪の対数減衰率を測定した。毛髪の保水力の測定は以下の方法に従い行った。温度を 25℃で一定にし、試料毛髪を装置にセットし、15 分間対数減衰率を測定した後に試料毛髪に 1.0 wt% poly(MPC-co-BMA) 水溶液または水を注水し、その 5 分後に吸水する。吸水後すみやかに対数減衰率を測定した。測定は、吸水後から 70 分間続行した。また、毛髪の表面状態の測定は以下の方法に従い測定した。あらかじめ、1.0 wt% poly(MPC-co-BMA) 水溶液に浸漬し乾燥した 1.0 wt% poly(MPC-co-BMA) 処理毛髪と未処理毛髪を装置にセットし、25℃から 40℃まで 1℃/min で昇温した際の対数減衰率を測定した。

3 結果および考察

3・1 poly(MPC-co-BMA) の基本特性

3・1・1 poly(MPC-co-BMA) の吸・保湿性

Fig. 2 にそれぞれの物質における吸湿率の結果を示

Fig. 2 The Efficacy of Moisture Absorption. Glycerol (△), sodium pyrrolidonecarboxylate (□), and poly (MPC-co-BMA) (○) were compared. The condition was a temperature of 24℃ and relative humidity of 50%. The operation period was 48h.

す。この結果から、poly(MPC-co-BMA)の吸湿性はグリセリンと比較して低くなったが、保湿性はグリセリン、PCA ナトリウムと比較して高くなり、poly(MPC-co-BMA)は、保湿剤の機能として要求される低湿度下での水分保持能が高いことが明らかとなった。

黒田らは、MPC ホモポリマーのキャスト膜の表面解析を行い、poly(MPC)は、外界湿度に応じて分子配向を変化させ、低湿度下では、親水基を膜の内部に向けて、水分保持に有利な分子配向に変化する⁸⁾ということを示している。poly(MPC-co-BMA)も同様に、湿度の変化により分子の再配列が起こり、低湿度下ではpoly(MPC-co-BMA)のリン脂質極性基部分が水分を保持したままフィルム内部に潜在化したために、低湿度環境においての、水分保持能が高くなったと考えられる。

3・1・2 poly(MPC-co-BMA)の帯電防止効果

表面漏洩抵抗の測定の結果、未処理フィルムでは $2.4 \times 10^{14} \Omega/\text{cm}^2$ の絶縁体領域の表面抵抗値を示したのに対し、処理フィルムは、 $4.5 \times 10^9 \Omega/\text{cm}^2$ に減少した。これは、poly(MPC-co-BMA)が空気中の水分を吸収することにより、導電性が向上したためと考えられる。一般的に、高分子材料において表面抵抗が $10^9 \Omega/\text{cm}^2$ 以下であれば、帯電による障害がほとんどなくなることが知られている⁹⁾。poly(MPC-co-BMA)を毛髪にコートする事によって毛髪の静電気発生を防止できることがわかった。

3・1・3 資 性

Fig. 3に各種細菌のpoly(MPC-co-BMA)中での増殖曲線を示す。Fig. 3から明らかなように、細菌の増殖曲線は水の場合と同等であった。この結果から、増殖した細菌はpoly(MPC-co-BMA)を資化して増殖したのではないということが出来る。このことから、poly

(MPC-co-BMA)は化粧品試験菌株である緑膿菌や大腸菌に資化されないことがわかった。

3・1・4 poly(MPC-co-BMA)の基本特性について

このように、poly(MPC-co-BMA)は、保湿性および吸湿性を有し、さらに帯電防止機能があることがわ

Fig. 3 The Assimilable Test of Poly (MPC-co-BMA) (□) by (A) *Pseudomonas aeruginosa* and (B) *Escherichia coli* in Comparison with the Control (○).

Fig. 4 The Relative Ratio of Water Holding Capacity.

The 0.2 wt% poly(MPC-co-BMA) solution was tested at $21.0^\circ\text{C} \pm 0.8^\circ\text{C}$ and $51.6\% \pm 8.9\%$ of relative humidity, at 50 min after treatment (▨), after washing (▤), and 2h after washing (□) in comparison with the 0.2 wt% sodium hyaluronate solution. The water holding capacity was expressed as a relative value of the water content before treatment. Values are means $\pm$ SD.

かった。また緑膿菌等により資化されないことから、poly(MPC-co-BMA)が、化粧品原料として有用であるかどうかを評価するために皮膚及び毛髪に対しての評価を行った。

3・2 人肌に対する影響

3・2・1 poly(MPC-co-BMA) 塗布による皮膚の水分量

Fig. 4に0.2 wt% poly(MPC-co-BMA) BG及び0.2 wt% HABGの生体角層水負荷試験結果を示す。0.2 wt% poly(MPC-co-BMA) BGでは、0.2 wt% HABGと比較して塗布後、水洗後両方において水分保持能が同等以上であることが明らかとなった。これは、poly(MPC-co-BMA)が分子中に疎水部分を有することにより皮膚に吸着し、かつ、リン脂質の存在により含水膜を作るため、その含水膜が洗浄後も存在するものと考えられる。このことより、poly(MPC-co-BMA)を配合した化粧品は、HAを配合したものと比較して同等以上の保湿性を有することがわかった。

3・2・2 poly(MPC-co-BMA) 塗布による皮膚の水分蒸散量

poly(MPC-co-BMA) 配合化粧水塗布部位の水分蒸散量は試料塗布1日目が0.953、7日目が0.914であった。poly(MPC-co-BMA) 配合化粧水を塗布した部位では、ベース化粧水を塗布した部位と比較して皮膚の水分蒸散量が経時的に減少する傾向が認められた。角層の機能には、天然保湿因子(NMF)であるアミノ酸・尿素・有機酸塩等による水分含有膜を作り水分保持をする機能、細胞間脂質のラメラ層からの水分蒸散を防ぐと言うバリアー機能の二つがあることが知られている。黒田らはMPCホモポリマーが細胞間脂質のラメラ構造に対して安定化作用があることを報告⁸⁾している。

poly(MPC-co-BMA)は、NMFと同様の、水分保持機能および水分蒸散機能を有していると言える。これは、皮膚に長期的にpoly(MPC-co-BMA)を塗布することにより、皮膚表面の水分量が高い状態で保持されたこと、及びMPCホモポリマーと同様にpoly(MPC-co-BMA)が細胞間脂質のラメラ構造の安定化に寄与し、角層の機能が改善されたためであると考えられる。

3・2・3 poly(MPC-co-BMA) 塗布による皮膚の柔軟性

Fig. 5にそれぞれの水溶液塗布1時間後における皮膚柔軟性測定結果を示す。poly(MPC-co-BMA)水溶液を塗布した部位では、グリセリン水溶液を塗布した部位およびHAを塗布した部位と比較して同等以上の皮膚の柔軟性を示した。これは、poly(MPC-co-BMA)の保湿力が高く、かつ、皮膚表面上で含水膜を作るため、低湿度下においても皮膚表面の水分量が高い状態で保持されたものと考えられる。

3・2・4 poly(MPC-co-BMA) 塗布による皮脂量の影響

Fig. 6に、試料塗布後の額部の皮脂量を塗布前の皮脂量を1とした場合の相対比で示す。人の肌の理想的なエモリエント剤は皮脂そのものである。皮脂膜は人の皮膚表面を薄膜で覆い、乾燥を防ぐとともに柔軟性、弾力性を与える役目をしている。しかし、一方で皮脂量が多すぎる場合には、化粧くずれ等の問題を生じることがある。グリセリンや、PCA ナトリウム、水を塗布した場合と比較してpoly(MPC-co-BMA)を塗布することにより、皮脂量は塗布前に比べ、小さくなった。poly(MPC-co-BMA)は、皮膚水分の蒸散量および柔軟性の評価から、高い水分量保持能力を示すことが分かり、かつ化粧崩れの原因となる皮脂量を減少する働きがある

Fig. 5 The Visco-elasticity After Treatment (one hour).

The visco-elasticity was measured one hour after treatment with 1.0 wt% poly(MPC-co-BMA), sodium hyaluronate and Glycerol at 24°C and 30% R.H.. The result was expressed as a relative value to the visco-elasticity before treatment.

Fig. 6 Quantity of Sebum After Treatment with Poly (MPC-co-BMA) and Other Moisturizing Agents.

Quantity of sebum was analyzed before and 20 min after treatment. The result was expressed as a relative ratio to that of before treatment.

Values are means $\pm$ SD.

ことが認められた。

3・2・5 皮表の剥離度に対する影響

Fig. 7 に、剥離角質層の観察結果を示す。処方クリームを適用していない下腕内側部の剥離角質層は個々に分散していたが、肘頭部より得られた剥離角質層は重層化しており、一塊りの大きさが $200 \sim 500 \mu\text{m}$ のものが多く認められた。人の肘の皮膚は、関節部分と重なっているため、他の前腕内側等の関節部分を含まない皮膚に比較すると角層も厚く、健康な皮膚の人であっても荒れている状態であるといわれている。処方クリームを塗布した角質層への影響は肘頭部で顕著な改善が認められ、重層剥離された角層が減少し、その大きさも減少していた。この傾向は重層剥離のほとんど認められなかった下腕内側部でもほぼ同様の結果が得られた。これらのことより、poly(MPC-co-BMA) 配合クリームを塗布することにより角質層自体に何らかの質的な変化を与え、その効果は荒れた肌に対してより効果があることが認められた。

以上のことから、poly(MPC-co-BMA) は、保湿性を有していることがわかった。また、角層に対する影響として重層剥離を減少させることがわかった。このことから、poly(MPC-co-BMA) を配合した化粧品を塗布することによって、乾燥肌等の特に荒れた肌に対して、保湿性を与え角層の機能を改善する事が示された。poly(MPC-co-BMA) は、皮膚に対する化粧品として有用であると考えられる。

3・3 毛髪に対する影響

3・3・1 毛髪による保湿性

poly(MPC-co-BMA) 処理毛及び未処理毛の水分量はそれぞれ、14.5 wt%, 11.0 wt% であった。これより、

Fig. 7 The Improvement of Stratum Corneum of an Elbow with Poly(MPC-co-BMA).

- (A) Significant amounts of accumulated stratum corneum cells were removed from elbow by tape stripping before applying 1.0 wt% poly(MPC-co-BMA) containing cream.
- (B) A little and single phase of stratum corneum cells were removed from elbows after applying 1.0 wt% poly(MPC-co-BMA) containing cream for 14 days.

処理毛の水分量は未処理毛と比較して約 3.0 wt% 高い値を示し、毛髪に poly(MPC-co-BMA) を塗布することにより毛髪の保湿性が向上することが明らかとなった。これは、毛髪表面に poly(MPC-co-BMA) が被膜を形成し、poly(MPC-co-BMA) の吸保湿性の項目で述べたように低湿度下で poly(MPC-co-BMA) の親水部分が水分を保持したまま被膜内部に潜在化するためと考えられる。

3.3.2 毛髪の表面状態

Fig. 8 に処理毛及び未処理毛の SEM 観察像を示す。SEM 観察像において、未処理毛では、結節による負荷のためにキューティクル表面が荒れているが、処理毛では、その荒れが抑えられている。毛髪の損傷を抑えるコーティング剤として使用する場合に重要となるのは、毛髪に対する吸着力および皮膜形成能が高いことである。poly(MPC-co-BMA) はコーティング剤に要求される上記の機能を満たしていることが示唆された。

3.3.3 毛髪の破断強度

poly(MPC-co-BMA) 処理毛の破断荷重は 155.94 kgf であったのに対し未処理毛の破断荷重は 150.14 kgf であった。poly(MPC-co-BMA) 処理毛は、未処理毛と比較して破断荷重が大きくなり、poly(MPC-co-BMA) 処理を行うことにより毛髪の強度が回復する結果となった。この結果から、poly(MPC-co-BMA) が外から被膜を形成し、水分を供給することにより、毛髪表面を修復していることが示唆された。

3.3.4 毛髪のすべり感

摩擦感テスター KES-SE-DC で測定した摩擦係数 μ の 20 mm 間の平均値を MIU (平均摩擦係数) とするが、MIU は 0.1 wt% poly(MPC-co-BMA) 水溶液処理毛が 0.302、未処理毛が 0.328 であった。また、測定 20 mm 間の MIU の変動の度合いを MMD (平均摩擦係数の変動) とすると、MMD は 0.1 wt% poly(MPC-co-BMA) 水溶液処理毛が 0.0058、未処理毛が 0.0082 で

あった。

人が物体表面をこする際に感じるすべりやすさ、すべりにくさは MIU と相関がとれ MIU の値が大きくなるほどすべりにくくなる。また、なめらかさ、ざらつき感は MMD と相関がとれ MMD の値が大きくなるほどざらつき感が強くなる。0.1 wt% poly(MPC-co-BMA) 水溶液処理毛と未処理毛の MIU および MMD は、どちらも未処理毛の値の方が大きかった。これは、毛髪表面の SEM 観察でも明らかのように 0.1 wt% poly(MPC-co-BMA) 水溶液で処理する事により、毛髪表面の荒れを抑えたために、毛髪表面がなめらかになったためであると考えられる。

3.3.5 剛体振り子型物性試験器による毛髪の表面状態および保水量の評価

Fig. 9 に 1.0 wt% poly(MPC-co-BMA) 処理毛髪および未処理毛髪の測定温度を一定 (25℃) にした際の経時による対数減衰率の変化を示す。また、Fig. 10 に測定温度を 25℃ から 40℃ まで変化させた場合の対数減衰率を示す。剛体振り子型物性試験器での対数減衰率の増減は被測定試料の表面状態および粘度に対応しており、対数減衰率が大きいということは、被測定試料の粘度が大きい、表面状態がよりなめらかな状態であるといえる。

Fig. 9 において、測定開始から 15 分間は毛髪が乾燥状態における対数減衰率を表している。注水直後は、毛髪に水分が補給されるため対数減衰率が大きくなり、測定を続けていくと徐々に対数減衰率は減少していく。乾燥状態の対数減衰率と注水後の対数減衰率の差は、保水効果に対応しており、この差が大きく、また長いほど保水効果が持続するといえる。1.0 wt% poly(MPC-co-BMA) を添加した毛髪は、水のみを添加した毛髪と比較すると添加直後から対数減衰率は大きくなりその差も長く持続している。これは言い換えると 1.0 wt% poly(MPC-co-BMA) を添加した毛髪はより大きな保水力

Fig. 8 The Protective Efficacy of Poly(MPC-co-BMA) on Hair Fiber.

- (A) The hair fiber was dipped in water, dried, and was observed by SEM.
- (B) The hair fiber was dipped in poly(MPC-co-BMA), dried, and was observed. Damaged cuticle surface was seen in (A), while smoothed surface was shown in (B).

Fig. 9 Logarithmic Decrement of Hair (A) without Treatment, and (B) Treated with Poly (MPC-co-BMA).

Fig. 10 Effect of Temperature on Logarithmic Decrement of Hair with (◆) and without (●) Treatment. Temperature was raised from 25°C to 40°C by the rate 1°C/min.

を有することになったといえる。

また, Fig. 10 では, 1.0 wt% poly(MPC-co-BMA) 処理を行った毛髪は, 25°C の測定開始時点では対数減衰率が未処理毛に比較して 2 倍程度大きい。温度が高くなるに従って 1.0 wt% poly(MPC-co-BMA) 処理毛と, 未処理毛の対数減衰率が徐々に同じ値になってきているが, これは未処理毛の方は, 温度の上昇に従い毛髪中の水分が失われていきキューティクルが立ち上がった状態となり, 結果として測定装置との接点が小さくなってきたため対数減衰率の増加がみられたものであると考えら

れる。反対に, 1.0 wt% poly(MPC-co-BMA) 処理毛は, 測定開始時には保水力が大きいため毛髪がなめらかになっており徐々に水分が失われてゆき結果として, 対数減衰率がほぼ同一値になったものと考えられる。

以上のことから, poly(MPC-co-BMA) は, 毛髪に対しても保湿性を与え, 表面をなめらかにし毛髪の保護効果を有することが示され, 毛髪への化粧品としても有用であることが明らかとなった。

4 総 括

MPC と疎水性モノマーの共重合体は以下に示すような特徴を有することが明らかとなった。

(1) 『吸・保湿性を有し角層に水分を補給する。』『細胞間脂質のラメラ構造の形成促進と安定化を図り, ラメラ層間の水分量を増やす。』『角層の表面で水分含有膜を作り水分保持を助ける。』という条件を満たす角質機能改善材として作用する。

(2) 優れた保湿性を有することにより, 皮膚および毛髪に対する帯電防止剤として作用する。

(3) 分子中に疎水部分が存在することにより皮膚及び毛髪に対する吸着能が向上し, コーティング剤として作用する。

また, poly(MPC-co-BMA) は, 水溶性に優れていることから皮膚及び毛髪化粧品の種々の剤型に対して容易に配合が可能である。以上の結果から, poly(MPC-co-BMA) は皮膚及び毛髪に優しいフォーミュレーションの可能性を拡げることが期待される。

謝 辞

本研究を遂行するにあたり, 数々のご指導とご助言を賜りました大分大学工学部応用化学科滝田祐作教授に深い感謝の意を表します。

(受付: 1998 年 10 月 14 日, 受理: 1999 年 2 月 26 日)

文 献

- 1) 佐々木一郎, 鈴木 正, *Fragrance J.*, 6, 22 (1992).
- 2) 釈 政雄, 黒田秀夫, 大場 愛, 大倉さゆり, 石原一彦, 中林宣男, *J. Soc. Cosmet. Chem. Jap.*, 30, 273 (1996).
- 3) 石原一彦, 上田智子, 中林宣男, *Polymer J.*, 22, 355 (1990).
- 4) 和地陽二, *J. Soc. Cosmet. Chem. Jap.*, 10, 57 (1976).
- 5) 田上八郎, 日皮協ジャーナル, 21, 67 (1988).
- 6) 松田秀則, 中田 悟, *Fragrance J.*, 7, 55 (1991).
- 7) 石井正子, 川島忠興, 大畑 智, 山本一哉, 日小皮会誌, 8, 12 (1989).
- 8) 黒田秀夫, 釈 政雄, 大場 愛, *Fragrance J.*, 12, 12 (1996).
- 9) 高分子学会編, “高分子工学講座 13 高分子材料の工学的性質(I)” 地人書館 (1969) p. 107.

[報文] リン脂質共重合体の特性と応用 (第1報)

城井 忠洋^{*1}・島田 邦男^{*1}・村田 敬重^{*1}・石原 一彦^{*2}・中林 宣男^{*3}

^{*1} 日本油脂株式会社 筑波研究所 (〒300-2635 茨城県つくば市東光台 5-10)

^{*2} 東京大学大学院材料科学専攻 (〒113-8656 東京都文京区本郷 7-3-1)

^{*3} 東京医科歯科大学医用器材研究所 (〒101-0062 東京都千代田区神田駿河台 2-3-10)

我々は、両親媒性高分子である、poly [2-methacryloyloxyethyl phosphorylcholine (MPC)-co-butyl methacrylate (BMA)] を合成し、様々な特性について既存の保湿剤と比較しながら検討を行った。スキンケアの分野は次のような評価を行った。水分保持能の評価では、0.2% poly (MPC-co-BMA) はヒアルロン酸ナトリウムと同等以上の水分保持能力を有していることが明らかとなった。経皮蒸分蒸散量の評価においては、1.0% poly (MPC-co-BMA) 配合のローションを使用することによって、1週間後には経皮水分蒸散量の減少が認められた。皮膚柔軟性の評価では、ヒアルロン酸ナトリウムと同等の柔軟性およびグリセリンと同等以上の柔軟性を持つことが分かった。テープストリッピングによる角層剥離試験では、1.0% poly (MPC-co-BMA) 含有クリームを14日間塗布することにより、肘頭部の角層において重層剥離が認められなくなった。同時に poly (MPC-co-BMA) は、帯電防止効果を示した。さらに、poly (MPC-co-BMA) を毛髪に塗布することによって、毛髪をなめらかにして保水力を増加させることが分かった。

(連絡者：島田邦男) Vol. 48, No. 6, 577 (1999)

[報文] 界面活性物質の親水基の疎油性の重要性とその測定

福田 守伸^{*1}・篠田 耕三^{*2}

^{*1} 花王株式会社化粧品研究所^{*3} (〒131-8501 東京都墨田区文花 2-1-3)

^{*2} Physical Chemistry 1, Chemical Center, Lund University, Sweden
(〒248-0013 鎌倉市材木座 1-11-18)

^{*3} 現在の所属：花王株式会社スキンケア研究所

能率のよい界面活性剤は、疎水性が強く(=水への単分散飽和溶解度が小さく)、なおかつ疎油性が強い(=油への単分散飽和溶解度が小さい)界面活性剤である。その疎水性には親油基鎖長が、また疎油性には親水基の長さや構造が大きく寄与している。疎油性、即ち、水共存下での両親媒性物質の炭化水素への単分散飽和濃度は、両親媒性物質の重要な特性の1つである。その測定方法は、界面活性剤の溶存状態により異なり、特に単分散飽和濃度の小さい(疎油性が大きい)界面活性剤については液を濃縮して測定するなどの工夫が必要である。

ここでは、水酸基を有する両親媒性物質のもつ特徴的な物性を、オキシエチレン型非イオン界面活性剤の性質と対比した。オキシエチレン型非イオン界面活性剤の疎油性は、オキシエチレン基1つ増すごとに約2.5分の1増大する。一方、-CH(OH)-基は、オキシエチレン基4.6個相当の疎油性を有した。また、親水部の-O-(エーテル)が、-COO- (エステル)になることで疎油性は5倍増大した。疎油性が同程度の、ヘキサオキシエチレンモノドデシルエーテルと、モノグリセリル α -モノドデシルエーテルでは、前者が水溶性であるのに対し、後者は、油溶性である。水酸基が、親水基としても疎油基としても強力なうえにコンパクトであることが、疎油性が強かつ油溶性であるという性質につながっている。これらポリオール型界面活性剤は、芳香族炭化水素を含む系や油中の使用に効果を発揮するものと考えられ、糖脂質やポリグリセリル型の界面活性剤は、その疎油性の強さと温度の影響を受けにくい点において、実用面への応用の可能性が非常に大きいことが示唆される。

(連絡者：福田守伸) Vol. 48, No. 6, 587 (1999)