

## 化粧品基剤が形成する微細構造および角層構造に与える影響 に関する研究

### Studies on Fine Structure made from Cosmetic Base and Its Effect on Structure of Stratum Corneum

國澤 直美, 岡 隆史, 岡本 亨  
Naomi Kunizawa, Takashi Oka, Toru Okamoto

資生堂リサーチセンター  
SHISEIDO RESEARCH CENTER

化粧品には特徴的な分子構造を有する基剤があり、皮膚や毛髪に適用した際の化粧品の効果にも影響を及ぼしている。これまでも化粧品成分が角層構造に及ぼす影響に関しては多く検討されているが、基剤の微細な分子構造が角層構造に及ぼす影響やそのメカニズムについてはほとんど知見がない。そこで、化粧品基剤を角層に適用した際の角層構造の変化を測定した結果、基剤の違いにより、異なる構造変化を観察することができた。

**キーワード：** 角層、化粧品基剤、高分子、エタノール、角層細胞、角層細胞間脂質

#### 背景と研究目的：

化粧品には用途に応じて様々な基剤が用いられており、 $\alpha$  ゲルやラメラ液晶など特徴的な分子構造体を有する基剤もある。これらの分子構造体は、基剤の安定性に寄与すると同時に、皮膚や毛髪に適用した際の化粧品の効果にも影響を及ぼしている。従って、近年では化粧品原料や基剤、或いは皮膚や毛髪について、ナノオーダーにおける構造解析に関する研究が盛んに行われている。最近、我々の研究グループでは、「化粧品基剤」とそれらを皮膚に適用した際に最初に接触する「角層」に着目し、化粧品基剤が角層構造に与える影響に関して各種測定手法を用いて研究してきた。これまでに検討した熱分析または ESR による測定結果から、化粧品で用いられる特定の成分の適用により角層構造が変化することを確認したが、これらの成分を配合した化粧品基剤中で形成する分子構造体が角層構造に及ぼす影響については検討できなかった。そこで、SPring-8 における高輝度 X 線散乱測定により化粧品基剤がつくる微細構造とこれらを適用した際の角層構造の変化に関する知見を得て、化粧品基剤の皮膚に対する作用メカニズムの詳細を考察した。これまでに、化粧料に用いられる代表的な成分が角層に及ぼす影響については、いくつかの研究が報告されているが、化粧品基剤がつくる微細構造体が角層構造に与える影響に関する報告例は無く、新しい試みである。

#### 実験：

化粧品基剤を角層に適用する前、適用直後からの角層構造の経時変化を観察した。具体的には、X 線回折実験には波長 0.08 nm (15 keV)、カメラ長 500 mm、300 mm×300 mm のイメージングプレートを用いた。角層は角層細胞とその周りを取り巻く細胞間脂質からなり、小角領域では細胞からの散乱と格子定数  $d$  が約 13 nm の脂質のラメラ構造の回折ピークが得られる。広角領域では角層細胞の主成分であるケラチン( $d=0.25-0.50$  nm)のブロードな散乱上に脂質の充填構造六方晶( $d=0.42$  nm)の回折ピークが得られる。角層試料は上下を開放したセルに詰めて、各種化粧品基剤を適用し、角層に化粧品基剤が浸透・乾燥していく経時変化を 3 分毎に 30 分後まで連続的に計測した。

#### 結果および考察：

Fig. 1 に水を適用した角層の X 線回折データを示す((a) : 小角領域、(b) : 広角領域)。各グラフは横軸に  $S(\text{nm}^{-1})(S=1/d)$ 、縦軸に X 線強度を表示し、経時で変化する X 線回折データを赤色から青色にグラデーションで色分けして重ねて表示した。水を適用した場合、小角領域では経時で散乱強度が増加し、広角領域では水を適用直後に  $S=3.2 \text{ nm}^{-1}$  付近をピークとする散乱が増え、経時でそのピークが減少した。水は  $S=3.57 \text{ nm}^{-1}$  にピークを持つ散乱を生じるが、角層に吸収されている水は  $S=3.2 \text{ nm}^{-1}$  付

近くに散乱を生じることから、水と角層との相互作用を反映している可能性もある。また、小角領域で増加する散乱は大きな構造体の変化を反映しているとする、角層細胞の大きさの変化によると考えられる。

Fig. 2 に特定の高分子を配合した基剤を適用したデータを示す。高分子を配合した基剤では小角領域にはほとんど変化がなく、角層細胞の大きさの変化は少ないと考えられる。広角領域では、 $S = 3.2 \text{ nm}^{-1}$  付近の散乱が水よりも遅く、水分の蒸発が遅いことが良く分かる。

さらに、エタノールを配合した基剤では小角領域では水との差はあまりなかったが、広角領域では  $S = 3.2 \text{ nm}^{-1}$  付近の散乱の減少が早く、水の減少が早いことを示唆している。

これまでの検討では、基剤のみの構造解析や、大量の溶剤を適用して溶剤を吸収していく過程・溶剤を十分吸収させた角層が乾燥していく過程をそれぞれ計測していた[1-4]。今回は、基剤を適用してから吸収・乾燥が生じる過程をそのまま計測することに挑戦した。その結果、吸収が遅い基剤や乾燥が速い基剤によって、小角領域・広角領域での挙動が異なることが分かり、化粧品を肌に塗布した時の状況を再現する実験として、非常に重要な知見を得ることができた。また、今回の検討だけではそれぞれの構造体を特定することはできないが、作用させる基剤の違いにより変化する角層の構造体が異なるという重要な結果を得ることができた。

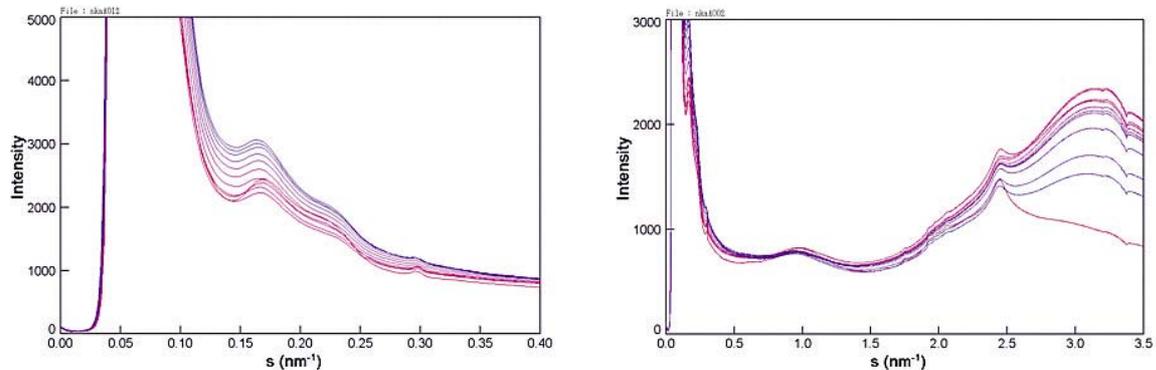


Fig. 1 The X-ray diffraction patterns of stratum corneum samples treated with water during absorption and evaporation of water. The small angle (a) and the wide angle (b) diffraction patterns. The change in 0-to-30 minutes is shown by red-to-blue.

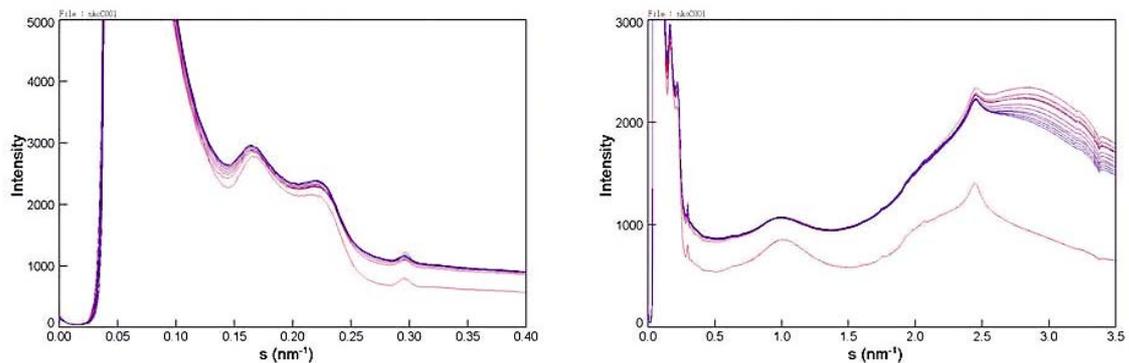


Fig. 2 The X-ray diffraction patterns of stratum corneum samples treated with cosmetic base contained a polymer during absorption and evaporation of water. The small angle (a) and the wide angle (b) diffraction patterns. The change in 0-to-30 minutes is shown by red-to-blue.

**今後の課題：**

今回は、角層に適用しやすい溶液系の基剤を用いたが、今後はより基剤が特徴的な微細構造を持つ粘度の高い基剤での適用方法を考案し、微細構造が角層構造に与える影響についてより詳細な検討を行う必要がある。また、それぞれの構造体の変化と基剤の作用メカニズムについてより詳しい検討を行いたい。

**参考文献：**

- [1] 高山幸三、平成 20 年度 SPring-8 重点産業利用課題成果報告書 (2008A1784)
- [2] 高山幸三、平成 20 年度 SPring-8 重点産業利用課題成果報告書 (2008B1855)
- [3] 國澤直美、平成 20 年度 SPring-8 重点産業利用課題成果報告書 (2008B1945)
- [4] 高山幸三、平成 21 年度 SPring-8 重点産業利用課題成果報告書 (2009A1787)