

課題番号:2006A0124

課題名:化粧品用増粘剤の構造と使用感触との相関性に関する研究

実験責任者:岡 隆史

(株)資生堂 マテリアルサイエンス研究センター

使用ビームライン:BL40B2

実験結果

【利用目的及び利用成果の概要】

近年当社において、逆相ミセル中という制限された空間内で重合された水膨潤性マイクロゲル(マイクロアクアボール:以下MAと略す)を開発し、化粧品用増粘剤として各種応用研究を行っている。このMAの準希薄～濃厚分散液中での膨潤挙動およびゲルの内部微細構造に関する情報を得るために、小角 X 線散乱(SAXS)測定を行った。サブミクロンサイズの微細構造に関する知見は、使用感触との相関を考察する上で重要な情報と考えられる。本報告では、高輝度放射光施設 SPring-8 における SAXS 測定により化粧品配合濃度における測定データが取得できたので、その散乱プロファイル解析し、微細構造に与える MA 濃度、架橋率、重合手法の影響について得られた知見を報告する。

【材料および方法】

MA は当社で合成されたサンプルを用いた。重合法および分子特性については既報の文献を参照されたい^{1, 2)}。3mM-NaCl 水溶液に MA を各種濃度に調製した分散液を測定に供した。SAXS 測定セルは内径 2mm の石英キャピラリーにサンプルを充填し、照射時間 2~5 分で室温測定を行った。散乱強度は IP でモニターし、散乱プロファイルは MA 分散液から溶媒の散乱強度を差し引いて円環平均を算出し作成した。

【結果および考察】

①散乱プロファイルの MA 濃度依存性

1mol%架橋の MA 分散液(2.3, および 5wt%)の散乱プロファイルを Figure 1 に示す。散乱強度 $I(q)$ は濃度依存的に上昇し、濃度によりその形状も変化が見られた。特に 5wt% と他の濃度で形状が大きく異なることから、ドラスティックな構造変化が起きていることが示唆された。この濃度がレオロジー測定結果より得られた粘度上昇が頭打ちとなる濃度と一致することから、MA の充填状態の違いが反映されたものと推察された。5wt% サンプルに顕著であるが、 $q=1\text{nm}^{-1}$ 付近に特徴的なピークが見られた。このピークに着目し、Pedersen らのコア-コロナ粒子に対するモデル³⁾を適用してカーブフィッティングを試みた。この結果からも MA の濃度上昇に伴いほぼ球形を保ちながらコア-コロナのサイズが等方的に小さくなっている傾向が見られた。このモデルより求められたコア-コロナのサイズは数 nm ~ 数 10nm 程度であったが、FF-TEM 観察結果からは見かけの MA 粒子径は数 10nm ~ 100nm 程度であった。従って、上述のコア-コロナ粒子は MA 粒子全体を観察しているのではなく、MA 粒子内に存在する重合時に形成された更に小さな濃度勾配をもつマイクロゲルドメインを観察していると考えた。また、高 q 側の散乱プロファイルを、フラクタル次元を取り入れた Ornstein-Zernike 型関数⁴⁾でフィッティングすることにより、高分子の絡み合いに起因すると思われる相関長 ξ を見出した。この高分子の絡み合いは、MA 粒子表面に自由末端鎖が存在し、それが濃度上昇による MA 粒子のパッキングに伴い絡み合っていると考えられた。また、 ξ は MA 濃度依存的に 2.4nm から 0.9nm に低下した。この結果から MA 濃度の上昇に伴い MA 粒子が収縮脱膨潤するとともに MA 粒子表面の自由末端鎖の絡み合い由来の ξ (相関長) が短くなる現象を反映していると考えた。

②散乱プロファイルの架橋率依存性

架橋率 0, 0.1, および 1mol% に変化させ逆相ミセル中で合成した MA の 5wt% 分散液の散乱プロファイルを Figure 2 に示す。架橋率によらずピーク位置は変化しないが、低 q 側への散乱強度の立ち上がり

位置が架橋率の上昇に伴い高 q 側にシフトしていることが分かった。これは架橋による不均一性の増大が反映したものと推察された。

③バルク重合サンプルとの比較

モノマー総濃度を 5wt% で固定し、架橋率 0, 0.1, および 1mol% に変化させバルク重合により合成した 5wt% ゲルの散乱プロファイルを図 3 に示す。②と同様に、ピーク位置は架橋率によらず、低 q 側への散乱強度の立ち上がり位置は、架橋率の上昇に伴い高 q 側にシフトしている。この $q=1\text{nm}^{-1}$ 付近のピークは逆相重合およびバルク重合のサンプルにおいてもみられたことから、重合時に形成されたミクロゲルドメイン構造由来であることが示唆された。

【結論】

今回の測定により、MA の微細構造、特に化粧品製剤に配合される程度の濃度における MA 粒子のパッキング状態や、MA 粒子表面の状態が明らかとなった。化粧品の使用感触に対しては、MA 粒子表面の自由末端鎖の力学特性が大きく影響することが予想される。現在、MA を含む各種増粘剤のレオロジー特性と使用感触(官能評価)との相関性を検証しているが、これらの特性と SAXS 測定による「構造上の」特徴との相関を考察することで、より精度の高い化粧品原料の設計に繋がると期待できる。

【参考文献】

- 1) I. Kaneda et al., *J. Colloid Interface Sci.*, **275**, 450 (2004)
- 2) I. Kaneda et al., *Colloid Sur. A*, **270/271**, 163 (2005)
- 3) J. Bang et al., *J. Chem. Phys.*, **121**, 11489 (2004)
- 4) M. Shibayama et al., *Polymer*, **33**, 2883 (1992)

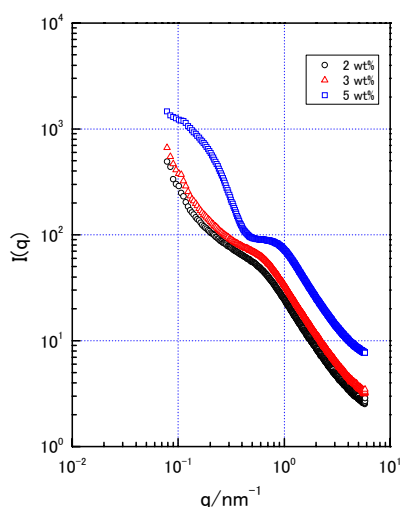


Figure 1. SAXS profiles of MA aq. suspension in various concentrations.

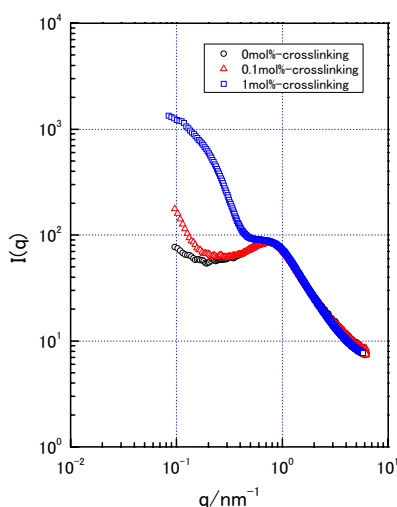


Figure 2. SAXS profiles of MA with various crosslinking ratios on 5wt% aq. suspension.

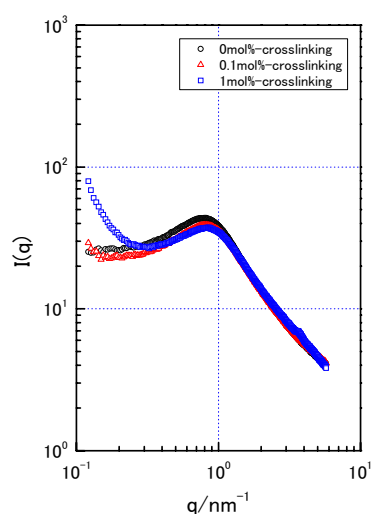


Figure 3. SAXS profiles of 5wt% gel prepared by bulk polymerization with various crosslinking ratios.