

カルボキシデシルトリシロキサンを含む $\alpha$ 型水和結晶相の発見とその物理化学的特性宇山 允人<sup>\*,†</sup><sup>\*</sup>資生堂グローバルイノベーションセンター 神奈川県横浜市西区高島1-2-11 (〒220-0011)<sup>†</sup>Corresponding Author, E-mail: makoto.uyama@shiseido.com

(2019年12月5日受付, 2020年1月17日受理)

## 要 旨

$\alpha$ 型水和結晶相とは界面活性剤や脂質が形成する水和結晶相の一つである。化粧品の分野ではとくにoil-in-water (O/W) 型エマルジョンの水相に粘度を付与し、系全体をゲル状に安定化させる目的で汎用され、 $\alpha$ ゲルとも呼ばれている。本研究では、新たにシリコーン系界面活性剤であるカルボキシデシルトリシロキサン (CDTS) を合成し、CDTS / ポリオキシエチレン (5モル) グリセリルモノステアレート (GMS-5) / 高級アルコール / 水からなる新規 $\alpha$ 型水和結晶相の検討を行った。得られたサンプルの物理化学的特性は小角広角X線散乱 (SWAXS), 示差走査熱量測定 (DSC), diffusion-ordered NMR spectroscopy (DOSY) により評価した。その結果、CDTS, GMS-5, 高級アルコールすべての分子が一つの水和結晶相の中に組み込まれていることを明らかにした。

キーワード:  $\alpha$ 型水和結晶,  $\alpha$ ゲル, カルボキシ変性シリコーン系界面活性剤, SWAXS, DSC, DOSY

## 1. はじめに

エマルジョンはoil-in-water type (O/W型) とwater-in-oil type (W/O型) とが存在し、化粧品、食品、医薬品、塗料、農業、燃料など数多くの工業分野で広く利用されている。乳化粒子の浮上 (あるいは沈降) にともなうエマルジョンの不安定化は、Stokesの式 (式 (1) 参照) によって説明できる。

$$v = \frac{g(\rho - \rho_0)}{18\eta} d^2 \dots \dots \dots (1)$$

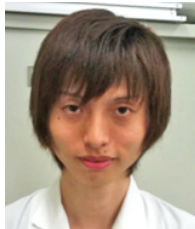
このとき、 $v$ : 沈降速度,  $g$ : 重力加速度,  $\rho$ : 分散相の密度,  $\rho_0$ : 連続相の密度,  $d$ : 粒子の直径,  $\eta$ : 連続相の粘度, である。式 (1) から、①乳化粒子径を小さくすること、②連続相の粘度を高くすること、③分散相と連続相の密度差を最小限にすること、がエマルジョンの長期安定性を保つうえで重要であることがわかる。このうち②連続相の粘度を高くするために、O/W型エマルジョン製剤に対して化粧品業界では広く $\alpha$ 型水和結晶相を用いてきた。

脂肪族アルコールや脂肪酸、トリグリセライドの水和結晶相として大きく分けて $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ 型が存在することが知られている<sup>1-5)</sup>。このうち脂肪族アルコールは化粧品において、増粘、

使用感触の両方の観点から汎用されており、その物理化学的な性質については古くから研究されてきた。田隅等の報告によると低温で安定な結晶形は脂肪族アルコールの炭素数に依存し、奇数の場合は $\beta$ 型、偶数の場合は $\gamma$ 型あるいは $\beta + \gamma$ 型をとり、 $\beta$ 型あるいは $\gamma$ 型の融点以上では $\alpha$ 型をとる<sup>6)</sup>。また福島等は、脂肪族アルコールにある種のノニオン系界面活性剤を添加することで共融混合物が形成され、 $\beta$ - $\alpha$ あるいは $\gamma$ - $\alpha$ 転移点が低温側にシフトし、結果として $\alpha$ 型水和結晶相の領域が広がることを報告した<sup>7)</sup>。 $\alpha$ 型水和結晶の長周期構造は二分子膜構造をしており、副格子構造は六方晶を形成している。水分子はこの二分子膜の面間に可溶化される。そして適切な親水性界面活性剤を選択することで面間が広がり、より多くの水分子を面間に取り込むことができる。化粧品分野において、 $\alpha$ 型水和結晶相のうち、面間に多くの水分子を取り込み、系全体をゲル状に増粘させたものを“ $\alpha$ ゲル ( $\alpha$ -gel)”と呼ぶことがある。この系全体には油滴を含んだエマルジョンの場合と、油滴を含まない場合両方が含まれる。また使用感触は用いる界面活性剤と高級アルコールの組み合わせによって大きく異なる。そのため安定性と使用感触の両方の観点から現在に至るまで種々界面活性剤と脂肪族アルコールが形成する $\alpha$ 型水和結晶相に関する研究が盛んに報告されてきた<sup>8-10)</sup>。しかしながら筆者が知る限り、これまで用いられてきた界面活性剤はすべて炭化水素系であった。そこで新たにカルボキシ変性シリコーン系界面活性剤 (CDTS) をデザインし、新規 $\alpha$ 型水和結晶相の構築を目指した<sup>11)</sup>。

## 2. 実験結果および考察

Fig. 1に今回新たにデザインし、合成したシリコーン系界面活性剤であるCDTSの化学構造を示す。CDTSはウンデシル酸とトリシロキサンが化学結合した構造を有しているのが特徴で



【氏名】 うやま まこと  
 【現職】 資生堂 研究員  
 【趣味】 レーシングカート  
 【経歴】 2009年京都大学大学院創薬科学専攻修士課程修了。2014年東京工業大学大学院化学系博士課程修了。2009年より現職。博士 (理学)。専門: 界面化学, 分析化学。

【図表について】 電子ジャーナルサイト「J-STAGE」ではカラーでご覧いただけます。https://www.jstage.jst.go.jp/browse/shikizai-char/ja/