

学位論文の審査結果の要旨

本論文申請者の大川洋君は生命機能・ファイバー工学専攻、ファイバー機能工学講座に所属しており2年間の経過後の早期修了に該当する。発表論文目録および添付された別刷から、レフェリー制のある学術雑誌に6報が掲載されており、すべて筆頭著者であった。これは生命機能・ファイバー工学専攻、ファイバー機能工学講座の学位審査基準の早期修了めやすである「3年未満で論文審査を申請する場合は、テーマに関連した原著論文が4編以上印刷または受理されていることを標準とする。その中で3編以上が筆頭著者であること」を満足している。

ホスホリルコリン(PC)基は、生体膜の主成分であるリン脂質の極性基であり、良好な生体適合性を発現する官能基である。一方、ジェミニ型化合物は、同一分子内に複数の親水基と疎水基を有する「多鎖多親水基型化合物」の総称であり、従来の一鎖一親水基型化合物にはない、高い界面活性能や自己会合性能を示す傾向にある。多様な構造のジェミニ型化合物の合成について報告される中、親水基としてPC類似基を有するジアルキル型のジェミニ型化合物の合成と基礎物性が報告された。同化合物は、ジェミニ型化合物とPC基の優れた特性を併せ持つ化合物であることが期待されたことから、ジェミニ型化合物の主要な目的用途の一つである、化粧品原料としての有効性を検討した。

1. 化合物の合成とスクリーニング評価

上記ジェミニ型化合物はジアルキル型であるため、両末端のアルキル鎖長に依存して化粧品原料としての有効性や安全性が変化することが予測された。そこでアルキル鎖長を適宜変更した23種類のジェミニ型化合物を合成し、化粧品原料としての有効性と安全性からスクリーニング評価を行った。その結果、2-(Dimethyldocosylammonio) ethyl octadecyl ethyl phosphate(DOEP)が化粧品原料としての優れた特性と安全性を具備した化合物であることを明らかにした。

2. 基礎物性評価

DOEPは自己会合性により水中で直径100nm程度のマルチラメラベシクルを、固体上では数~数十nmの平滑な皮膜を形成することが明らかとなった。DOEPは水に対しては殆ど溶解性を示さない疎水性化合物であるが、多価アルコールや脂肪酸類には容易に溶解し、ある種の多価アルコールにはゲル化能を発現した。

3. 皮膚に対するケア効果

DOEPの水分散液を皮膚に塗布したところ、皮膚バリア性能の亢進により保湿性が向上した。DOEPは自己会合により水中でマルチラメラベシクルを形成し固体表面で被膜を形成する。このことから、同化合物を皮膚に塗布した場合には、皮膚表面にラメラ構造に類似した自己会合性被膜を形成し、細胞間脂質の機能を代替することで、皮膚にバリア性を付与していると推測した。また、三次元培養皮膚を用いた検討により、DOEPは化粧品製剤に含まれる有効成分の経皮吸収を促進することが分かった。その効果は有効成分の親疎水性を問わず発現していたが、親水性化合物に対してより効果的であった。

4. 毛髪に対するケア効果

毛髪の表面はF層と呼ばれる脂質層に被覆されており、ダメージを受けた毛髪はF層より脂質が流出し親水化することで、きしみやごわつきといった不快な感触が発現する。ダメージ毛髪に対するDOEPのケア効果を評価し、滑り性(動摩擦係数)、ハリ・コシ感(曲げ抵抗性・回復性)、保湿性の改善が明らかになった。また、DOEP処理前後で毛髪の接触角を比較したところ、DOEP処理前のダメージ毛が 32° 、処理後の毛髪が 93° であり、DOEP処理により毛髪表面が高度に疎水化されていた。このことから、DOEPの各種ヘアケア効果は、毛髪表面に疎水性被膜を形成することで、F層の機能を補完しているためであると推測された。また、DOEPの毛髪に対するケア効果の増幅を目的として、毛髪吸着性向上の方法を検討した。カチオン性化

化合物との複合化したところ、毛髪吸着量は約 5 倍に向上しており、各種ケア効果の増幅が確認できた。さらに、ベタイン型化合物が等電点よりも酸性領域では正に帯電する性質に着目し、DOEP の毛髪吸着性と pH の相関についても検証した結果、等電点である pH=4.2 以下では DOEP が正に帯電し、優れた毛髪吸着性を示すこと、吸着量の向上に伴い、滑り性改善効果が有意に上昇することが分かった。

申請者は PC 類似基を有するジェミニ型化合物の中でも、特に香粧品原料として有用な化合物を特定し、皮膚と毛髪のそれぞれに対するケア効果を明らかにした。さらに、基礎物性評価の結果からそれぞれの作用機構を検証した。本研究により疎水性ジェミニ型化合物のケア素材として有用性を示すことができた。

公表主要論文名

●Hiroshi Okawa, Kenji Hanabusa, Masahiro Suzuki, Hiroki Fukui
Efficacies of a novel gemini compound “2-(Dimethyldocosylammonio)ethyl octadecyl ethyl phosphate” as a cosmetic ingredient
International Journal of Research in Cosmetic Science 第 3 巻 (2 号) 19 頁～24 頁
(2013 年 9 月発行に掲載).

●大川 洋, 英 謙二, 鈴木 正浩, 福井 洋樹
双性イオンジェミニ型化合物のイオン特性を活用した毛髪吸着性とケア効果の向上
表面科学会誌第 35 巻 (1 号) 56 頁～57 頁(2014 年 1 月発行に掲載).

●大川 洋, 英 謙二, 鈴木 正浩, 関根 愛美, 福井 洋樹
カチオン性化合物との複合化による「2-(Dimethyldocosylammonio)ethyl Octadecyl Ethyl Phosphate」の毛髪吸着性能とケア効果の向上
日本香粧品学会誌第 38 巻 (1 号) 9 頁～14 頁 (2014 年 3 月発行に掲載).

●Hiroshi Okawa, Kenji Hanabusa, Masahiro Suzuki, Hiroki Fukui, Shunsuke Sakurai
Novel gemini compounds bearing an amide group show water solubility and useful functions as cosmetic ingredients
International Journal of Research in Cosmetic Science 第 4 巻 (1 号) 1 頁～6 頁
(2014 年 4 月発行に掲載)

●大川 洋, 英 謙二, 鈴木 正浩, 福井 洋樹
ホスホリルコリン類似基を有するジェミニ型化合物「2-(Dimethyldocosylammonio)ethyl octadecyl ethyl phosphate」の基本特性と香粧品原料としての有用性
日本化粧品技術者会誌第 48 巻 (2 号) 90～96 頁 (2014 年 6 月発行に掲載).

●大川 洋, 英 謙二, 鈴木 正浩, 福井 洋樹
自己会合性を有するジェミニ型化合物「2-(Dimethyldocosylammonio)ethyl octadecyl ethyl phosphate」の経皮吸収促進効果
日本化粧品技術者会誌第 48 巻 (2 号) 104～108 頁 (2014 年 6 月発行に掲載).