

Novel Attempt for Quantitative Sensory Evaluation of Cosmetics using the Nutting Parameters

Ayano NAKAMURA*, Atsushi SOGABE*, Akiko MACHIDA**, and Isamu KANEDA***

*SHISEIDO RESEARCH CENTER

2-2-1 Hayabuchi, Tsuzuki-ku, Yokohama-shi, Kanagawa, 224-8558, Japan

**SHISEIDO CO., LTD. Beauty Solution Development Center

3-9-1 Nishigotanda, Shinagawa-ku, Tokyo, 141-0031, Japan

***Department of Food Science, Faculty of Dairy Science, Rakuno Gakuen University

582 Bunkyo-dai Midorimachi, Ebetsu, Hokkaido, 069-8501, Japan

Texture of the cosmetic products is an important factor for the consumer satisfaction. It is considered that the texture is originated from various physical properties. However, since the phenomena are very complicated, to appropriate quantification is difficult. Our attempt is to quantify the texture of the initial touch of the cosmetics by studying the rheological properties. Flow properties of cosmetic lotions, containing various kinds of aqueous thickeners, were studied by creep measurement, and parameters α , β , and ϕ , were calculated from their rheological data based on the Nutting equation, which is an empirical equation. As another approach, sensory evaluation test of the cosmetic samples was carried out by human panels. There were some correlations among the time dependency parameter α and some sensory evaluation points, assessed by human panels. Simple linear regression analysis revealed that the evaluation scores of slimy feeling, sticky feeling, refresh feeling, and penetrating feeling of the cosmetic lotions were converted to numerical data by the parameter α . This quantification method for the texture of cosmetic products will be a useful tool for efficient development of cosmetic formulations. It is possible to estimate the texture of the products by studying the rheological value α .

Key Words: Cosmetic products / Nutting parameter / Texture / Sensory evaluation test / Aqueous thickener

Nutting パラメーターを応用した化粧品の使用感触定量化の新しい試み

中村 綾野*, 曾我部 敦*, 町田 明子**, 金田 勇***

(原稿受理: 2009年7月13日)

1. 緒 言

化粧品は、水、油分、活性剤、粉末、保湿剤、香料、薬剤など様々な成分を配合した複雑な組成物である。化粧品、特に乳化系処方において増粘剤が果たす役割は、連続相を増粘して乳化安定性を高めること、分散安定性を高めること、塗布しやすくすること、などが挙げられる。すなわち、適当な増粘剤を配合することで、「みずみずしさ」「さっぱりさ」、および「しっとりさ」などの化粧品の使用感触を調整することができる。

水溶性高分子はその分子容の大きさから良好な増粘効果を示す。ローカストビーンガムなどの天然高分子やヒドロキシエチルセルロースなどの半合成高分子、キサントガムなどの微生物産生高分子は古くから増粘剤として使用さ

れてきた。これらは高分子の絡み合いにより増粘効果が得られるが、その絡み合いの特性ゆえ、「べたべた」あるいは「ぬるぬる」など化粧品に不適な使用感触になりやすい。部分的に架橋したポリアクリル酸であるカルボキシビニルポリマーは高分子鎖の絡み合いが少なく、「さっぱり」した良好な使用感触を示し汎用されている。しかし近年、更なる使用感触の向上や機能アップを目的に様々なアプローチが行われており、例えば多糖類（寒天）を用いたマイクロゲルの化粧品への応用^{1,2,3)}や、新たな合成高分子増粘剤であるマイクロゲルの研究開発も行われている^{4,5,6,7)}。

従来、特徴的な増粘剤の配合やその組み合わせにより、求められる使用感触の実現を目指してきた。しかし目的を実現するためのプロセスは試作・官能評価の繰り返しに頼っており、使用感触を客観的に評価することは難しかった。そこで我々は、化粧品の塗布プロセスを反映すると考えられる物性評価、例えば流動特性や粘弾性特性などから得られる物理量を変数として用い、官能評価結果を定量的に表現することを試みた。官能評価結果を再現性よく測定可能で、かつ客観的な物性値で定量化できれば、製剤開発の効率化、

* 資生堂リサーチセンター 〒224-8558 横浜市都筑区早渕 2-2-1

** (株)資生堂ビューティソリューション開発センター

〒141-0031 東京都品川区西五反田 3-9-1

*** 酪農学園大学 酪農学部 食品科学科 〒069-8501 江別市文京台緑町 582

さらには求められる感触を実現する増粘剤の配合条件を提案可能なシステムの構築につなげることができる。

レオロジー手法を用いた水系化粧品基剤の使用感触評価については、降伏応力値および見かけ粘度値の応用⁸⁾や、Herschel-Bulkley式^{9,10)}を用いた解析の応用¹¹⁾などのアプローチが行われている。これらは基剤のくずれ方や流れ方の指標であり、みずみずしさの感触評価に適した手法であると考えられる。

本研究ではさらに詳細な使用感触評価を行うため、化粧品の塗布プロセスのうち塗り始めの感触に注目し、クリープ測定から基剤のかたさの指標となるパラメーターを見積もることを試みた。クリープ測定結果を粘弾性体のかたさを評価する経験式である Nutting の式^{10,12,13,14)}を用いて解析し、得られたパラメーターと、一般消費者による使用テストから得られる使用感触スコアの相関について検証した。

2. 実 験

2.1 試料

部分架橋ポリアクリル酸 (3V Sigma), (ジメチルアクリルアミド/アクリロイルジメチルタウリン Na) クロスポリマー (東邦化学), 寒天 (伊那食品工業), およびサクシノグリカン (ローディア日華) はメーカーより入手した原料をそのまま用いた。ポリアクリルアミドは、混合物で供給される原料 (Seppic) を、等量のヘキササン (和光純薬工業 試薬特級) を添加した後、10 倍量のエタノール (和光純薬工業 試薬特級) 中に攪拌しながら添加し、減圧乾燥により溶媒を取り除くことでポリマーのみを回収し使用した。

2.2 モデル美容液の調整

検討に用いたモデル美容液の処方 Table I に示す。保湿剤を 12%, 流動油分としてジメチルポリシロキサンを 2% 配合し、見かけ粘度が同程度になるように各種水溶性増粘剤を配合した製剤を調製した。寒天は、90 °C にて水に溶解し静置冷却により固化させた後、ホモジナイザーにより破碎することでマイクロゲル化して用いた。¹⁾ 粘度測定は VH 型粘度計 (ビスメトロン VS-H1, 芝浦システム社製) を用い、ローター No.6 を選択し、ずり速度毎分 10 回転で 30 °C において測定した。

Table I. Formulae of model essences.

Ingredient	wt%					
	U	S	P	Q	T	R
Ethanol	3	←	←	←	←	←
Glycerin	6	←	←	←	←	←
Butylen glycol	5	←	←	←	←	←
(Polyoxyethylen/Polyoxypropylene) dimethyl ether	1	←	←	←	←	←
Carboxyvinylpolymer	0.2	-	-	-	-	-
Dimethylacrylamide/Sodium Acryloyldimethyltaurate Crosspolymer	-	0.7	-	-	-	-
Polyacrylamide	-	-	0.7	-	-	-
Agar	-	-	-	1.2	0.96	-
Succinoglycan	-	-	-	-	0.24	1.2
Acrylates/C10-30 Alkyl Acrylate Crosspolymer	0.03	←	←	←	←	←
Potassium Hydroxide	0.76	0.1	←	←	←	←
Dimethylpolysiloxane	2	←	←	←	←	←
Trisodium EDTA	0.02	←	←	←	←	←
Phenoxyethanol	0.35	←	←	←	←	←
Water	to100	←	←	←	←	←

2.3 レオロジー測定

ストレス制御型レオメーター (MCR300, Paar Physica 社製) を用い、クリープ測定を行った。測定治具は 50 mm, 2° のコンタイプを用いた。印加応力は 30 秒間での最大ひずみが 5% 未満になる範囲で 0.5 Pa 毎に 5 水準とした。全ての測定は 25 °C で行い 3 回以上繰り返した。

2.4 データ解析

クリープ測定で得られた一定応力下でのひずみ成長曲線を Nutting の式 (1)¹²⁾ を用いて解析した。

$$\varphi = \sigma^\beta \gamma^{-1} t^\alpha \quad (1)$$

ここで φ はサンプルの総合的なかたさ、 σ は応力、 γ はひずみ、 t は時間を示す。具体的には、クリープ測定におけるそれぞれの印加応力について、 $t=1$ s から $t=10$ s までのひずみ成長曲線の、両対数プロットの傾きを最小二乗法で決定し α を求めた。次いで印加応力と $t=10$ s におけるひずみの両対数プロットの傾きを最小二乗法で決定し β を、切片より φ を決定した。Nutting の式において、例えば $\beta=1$, $\alpha=0$ の場合、 $\sigma = \varphi \gamma$ となりフックの純弾性体の式となる。ここで φ は弾性率を示す。一方 $\beta=1$, $\alpha=1$ の場合、 $\sigma = \varphi \frac{\gamma}{t}$ となりニュートンの純粘性体の式となり、この場合 φ は粘性率を示す。 φ は粘弾性的なかたさを、 α は変形の時間依存性を、 β は変形の応力依存性を表すパラメーターである。

2.5 一般消費者による使用テスト

各種水溶性増粘剤を配合した美容液 6 品について、20 代および 30 代の一般女性各 50 名 (さっぱり好き, しっとり好き各 25 名) を対象とした使用テストを実施した。1 人につき 3 品の美容液をそれぞれ 3 日間、自宅で朝晩洗顔後の肌に手で使用してもらい、塗布中 ~ 塗布後における美容液の使用感触として重要な 33 評価項目に対し、5 段階評価のアンケートを行った。

3. 結果および考察

3.1 Nutting の式によるクリープ測定結果の解析

各モデル美容液の Nutting の式による解析結果を Table II に示す。いずれのサンプルも見かけ粘度は同程度であるが、

α 値および φ 値が増粘剤種によって大きく異なることが分かった。 α は変形の時間依存性を表すパラメーターであり、寒天マイクロゲルやカルボキシビニルポリマーなど経験的にみずみずしい感触である増粘剤配合製剤で小さく、サクシノグリカンのように経験的にぬるぬるする感触である増粘剤配合製剤で大きい傾向であった。 β は変形の応力依存性を表すパラメーターであり、寒天マイクロゲルを配合したサンプルでやや大きな値を示したが、その他は大きな差がなくいずれも 1 に近似できると考えられた。不定形なマイクロゲルが充填し増粘効果を出す寒天マイクロゲル配合製剤では、応力による流動挙動が複雑であるため、 β 値が 1 から外れる結果になったと考えられる。 α および β 双方の影響を表す φ 値は、応力依存性の大きい寒天マイクロゲル配合製剤で特に大きかった。

3.2 Nutting Parameter と使用テスト結果の相関

各官能評価項目の評価スコアと、各 Nutting パラメーターの相関を検証した結果、 α について複数の項目で高い相関が得られた。一方、 β および φ と使用感触項目に相関は得られなかった。 α 値との相関係数が 0.8 以上の官能評価項目は 4 項目抽出された。

Fig. 1 に「美容液のぬるつき」スコアと α の相関を、線形単回帰分析により解析した結果を示す。なお、本評価項目は逆転項目として評価した。両者は非常に高い相関を示し ($R^2=0.91$)、レオメーターにより測定可能な物理パラメーターである α を用いて、「美容液のぬるつき」の評価スコアを『 $6.6 \times \alpha - 4.2$ ($p=0.0029$: 回帰係数は有意)』の式で定量化す

Table II. Nutting Parameters of model essences.

Code	Apparent viscosity / $\text{mPa} \cdot \text{s}^{\text{a)}$	α	β	φ
U	15,400	0.054	0.99	1.17
S	13,000	0.104	1.21	1.77
P	12,500	0.126	1.10	1.37
Q	14,000	0.064	1.95	7.79
T	11,500	0.146	1.29	1.42
R	12,000	0.243	0.948	0.506

a) The values of the viscosity for the samples were measured using VH type viscometer according to the experimental section in the text.

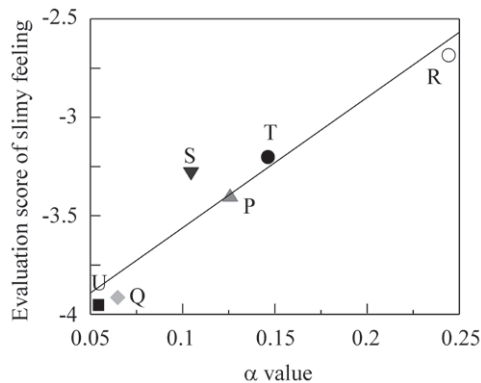


Fig. 1. Correlation between Nutting Parameter α and the evaluation score of slimy feeling through simple linear regression analysis.

ることができた。ここでスコアは α に対して正の相関であることから、変形の時間依存性を表すパラメーターである α が大きい程、消費者は「ぬるつき」を感じるようになった。以下、「さっぱりさ」「肌へのしみこみ」、および「べたつき」に対する同様の解析結果を示す。

Fig. 2 に「肌のさっぱりさ」スコアと α の相関を、線形単回帰分析により解析した結果を示す。両者は高い相関を示し ($R^2=0.80$)、 α を用いて「肌のさっぱりさ」の評価スコアを『 $-3.9 \times \alpha + 3.8$ ($p=0.0167$: 回帰係数は有意)』の式で定量化することができた。ここでスコアは α に対して、「ぬるつき」と逆の負の相関であり、 α が小さい程消費者は「さっぱりさ」を感じるようになった。また、スコアの α に対する依存性は、「ぬるつき」におけるそれより小さいことが分かり、 α は「さっぱりさ」より「ぬるつき」を精度良く定量化可能と言える。

Fig. 3 に「美容液の肌へのしみこみ」スコアと α の相関を、線形単回帰分析により解析した結果を示す。両者は非常に高い相関を示し ($R^2=0.86$)、 α を用いて「肌へのしみこみ」の評価スコアを『 $-7.1 \times \alpha + 3.7$ ($p=0.0077$: 回帰係数は有意)』の式で定量化することができた。ここでスコアは α に対し「さっぱりさ」と同様に負の相関であり、 α が小さい程

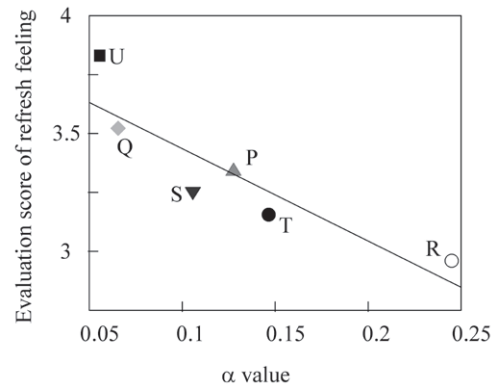


Fig. 2. Correlation between Nutting Parameter α and the evaluation score of refresh feeling through simple linear regression analysis.

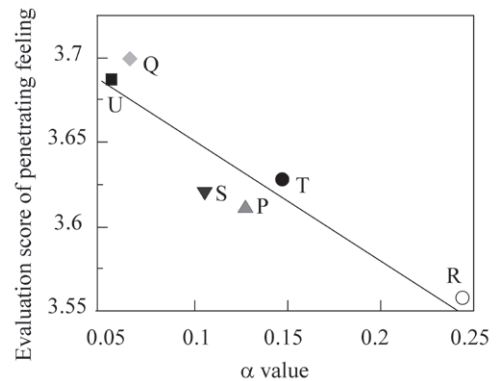


Fig. 3. Correlation between Nutting Parameter α and the evaluation score of penetrating feeling through simple linear regression analysis

消費者は「肌へのしみこみ」を感じる事が分かった。また、スコアの α に対する依存性は非常に高く、「ぬるつき」におけるそれと同程度であり、消費者は「肌へのしみこみ」を、「ぬるつき」と対象の使用感触として捕らえている可能性がある。

Fig. 4 に「肌のべたつき」スコアと α の相関を、線形単回帰分析により解析した結果を示す。両者は高い相関を示し ($R^2=0.83$)、 α を用いて「肌のべたつき」の評価スコアを『 $4.3 \times \alpha + 1.9$ ($p=0.011$: 回帰係数は有意)』の式で定量化することができた。ここでスコアは α に対して正の相関であり、 α が大きい程消費者は「べたつき」を感じる事が分かった。「ぬるつき」および「べたつき」は α に対し正の相関であり、化粧品の使用「ぬるつき」を感じる場合、使用後に「べたつき」を感じる可能性が高いと考えられる。以上述べたように官能評価スコアを、レオメーターで測定可能な物理的パラメーターを用いて定量的に記述することに成功した。

美容液の使用感触にとって、「べたつき」「さっぱり」、および「ぬるつき」などは基本的な官能評価項目であり、非常に重要な項目と考えられ、これまで担当者が官能評価によって主観的に行っていた順位付けを、客観的な物性値を用いて定量化し数値で順位付けできるため、処方開発における指針として応用が可能であり、開発の効率化に有効な手段であると言える。また、「肌へのしみこみ」は美容液の嗜好に大きな影響を与える評価項目であり、この傾向について α を用い定量化が可能となったことは非常に有用である。

本研究で物性測定として選択したクリープ測定は、美容液基剤の流動初期の物性測定である。この測定結果から得られるパラメーター α と「ぬるつき」の相関が高いことは、測定している物性値がその感触をダイレクトに表していると予想されイメージしやすい。一方、「べたつき」「さっぱりさ」、および「肌へのしみこみ」の感触と α の相関が高いことは、消費者がぬるぬる感からこれらの感触を連想し実際に感じていると考えられ、各サンプルのシェアニング性を「さっぱりさ」や「肌へのしみこみ」と捕らえていると言える。肌上ですぐに水のような感触になる、シニング性の高い寒天マイクロゲルやカルボキシビニルポリマーはさっぱりさやしみこみの評価が高く、いつまでも肌上でぬるぬるするサクシノグリカン、この評価が低いという結果とよく合致している。

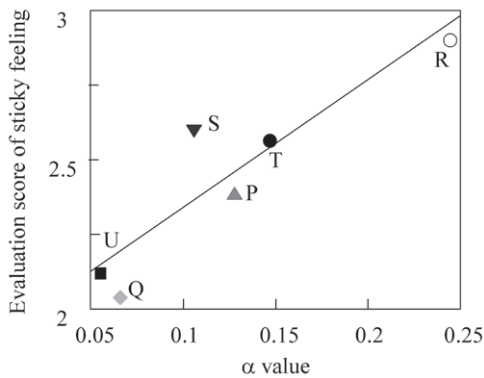


Fig. 4. Correlation between Nutting Parameter α and the evaluation score of sticky feeling through simple linear regression analysis.

3.3 Nutting パラメーター α の物理的な意味に関する考察

α は変形の時間依存性のパラメーターである。クリープ測定結果は Fig. 5 で示される弾性成分 (G_0, G_1) と粘性成分 (η_0, η_1) で構成されるマクスウエルモデルとフォークトモデルを直列で記述した四要素モデルでフィッティングでき、クリープコンプライアンスは以下の式 (2) で記述できる。

$$J(t) = J_0 + J_m(1 - e^{-t/\lambda}) + t/\eta_0 \quad (2)$$

ここで、 $J_0 = 1/G_0$ 、 $J_m = 1/G_1$ 、および $\lambda = \eta_1/G_1$ である。 $\beta \div 1$ と近似すると、 $J(t)$ において J_0 は、時間依存性の無い瞬間的な弾性成分であるため、 α には寄与しない。一方フォークト成分の遅延時間 $\lambda = \eta_1/G_1$ は α と関連するパラメーターであるが、クリープコンプライアンスは定常値にならないことから、これのみで α を記述することはできず、粘性成分 η_0 の寄与があると考えられる。本研究で評価したモデル美容液では、 α は遅延弾性と粘性成分 η_0 を合わせた部分の時間依存性を表すパラメーターであると考えられる。t の取り方により、 η_0 の寄与が異なってくるため、フォークト成分を増やしたモデルでフィッティングを行えば、平均遅延時間と α に相関が得られる可能性があり、今後検証が必要である。 α の物理的意味については、さらなる検証が必要ではあるものの、現象論的にこのパラメーターは化粧品の塗り始めの感触と強い相関があり、化粧品の処方設計の上で有用なレオロジーパラメーターとして活用可能であると考えられる。

4. 結 論

5 種類の増粘剤を用いたモデル美容液を用いてクリープ測定を行い、Nutting の式により解析することで得られるパラメーターと、官能評価による使用感触の評価スコアとの相関を、線形単回帰分析により解析した。Nutting パラメーターのうち変形の時間依存性を示すパラメーターである α と、美容液の基本的な使用感触である「ぬるつき」「べたつき」「さっぱりさ」、および美容液の嗜好を左右する使用感触である「肌へのしみこみ」の各評価スコアについて、高い相関が得られた。使用感触を物性値により定量的に評価可能となったことは、今後の基剤開発にとって非常に有用な知見であると言える。

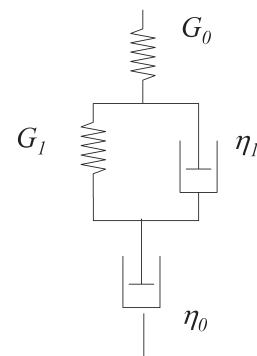


Fig. 5. A mechanical model with Maxwell and Voigt models.

REFERENCES

- 1) Miyazawa K, Kaneda I, Yanaki T, Japanese Patent 3531734.
- 2) Miyazawa K, Kaneda I, Yanaki T, Japanese Patent 3531735.
- 3) Kaneda I, *Kobunshi*, **55(7)**, 509 (2006).
- 4) Kaneda I, Sogabe A, Nakajima H, *J. Colloid Interface Sci.*, **275**, 450 (2004).
- 5) Kaneda I, Sogabe A, Nakajima H, *J. Soc. Cosmet. Chem. Japan*, **39(4)**, 282 (2005).
- 6) Kaneda I, Sogabe A, *J. Colloid and Surfaces*, **270-271**, 163 (2005).
- 7) Kaneda I, *Nihon Reoroji Gakkaishi*, **34(2)**, 77 (2002).
- 8) Wittern KP, Brummer R, *Study in Surface and Catalysis*, **123**, 1031 (2001).
- 9) Herschel WH, Bulkley R, *Kolloid-Z*, **39**, 291 (1962).
- 10) Scott Blair GW, “*Elementary Rheology*”, Academic Press, London, pp53 (1969).
- 11) Kaneda I, Yanaki T, *Nihon Reoroji Gakkaishi*, **30(2)**, 89 (2002).
- 12) Nutting PG, *J. Franklin Inst.* **191**, 679 (1921).
- 13) Scott Blair GW, Coppen FMV, *J. Soc. Chem. Ind. Chemistry & Industry*, **60**, 447 (1941).
- 14) Scott Blair GW, *J. Texture Stud*, **1**, 431 (1970).

