

セルロースナノファイバー CNFの化粧品への応用 ピッカリングエマルジョン形成、 微粒子分散および安定化のメカニズム

後居 洋介 | レオクリスタ開発グループ

SDGsの発効などに見られるように、持続可能な社会の構築は企業が戦略の中心に据えて実現すべき開発目標のひとつであると言える¹⁾。化粧品業界においても、植物由来などの天然原料に対するニーズは年々高まって

いる。そのような状況の中、注目されているバイオマテリアルのひとつとして、セルロースナノファイバー (CNF)²⁾が挙げられる。このCNFの乳化・分散機能のメカニズムと、化粧品への応用例を紹介する。

水系添加剤としてのCNFの開発

TEMPO酸化法によって調製されるCNFはその繊維の表面に高密度にカルボキシ基を有しており、また繊維幅が約3nmと非常に細く、なおかつ均一であり、そして高いアスペクト比を有していることが特徴である^{3),4)}。

第一工業製薬では、このTEMPO酸化CNF水分散液を

水系添加剤レオクリスタ[®]として製品化し、製造販売している^{図1}。なお、本稿では以降、TEMPO酸化CNFを単にCNFと記載する。CNFは水中において、一定の濃度以上で相互作用によりネットワーク構造を形成して、ユニークなレオロジー特性を発現する^{5),6)}。CNFのネットワーク構造はせん断力によって容易に破壊されるが、せん断力を加え

るのをやめるとネットワーク構造が再構築される。このネットワーク構造の破壊と再構築により、粘度が可逆的に変化する^{図2a}。この特徴を生かすことで、「スプレー可能でタレないゲル」といったユニークな剤型を創製することが可能である^{図2b}。そのほかにも、化粧品用途で汎用的に用いられる増粘剤であるカルボキシビニルポリマー (カルボマー)と

混合すると粘度が相乗的に高くなるため、併用することでカルボマーの感触を損なうことなく耐塩性を付与できるなどの特徴を有する^{図3}。

CNFの乳化機能

前述の通り、増粘効果などのレオロジーコントロール剤としての応用が中心であったCNFだが、近年乳化機能を有することが明らかとなった。ここでそのメカニズムなどについて述べる。

CNFによるエマルジョン形成のメカニズム

油相として*n*-ヘキサデカン、水相として0.2% CNF水分散液を用いて、油相/水相=20/80 (v/v)の割合で混合し、ホモミキサーで攪拌することで、水中油(O/W)型エマルジョンを調製できる^{図4a}。調製したエマルジョン中のCNFを蛍光染色して共焦点レーザー顕

微鏡で観察すると、水相においてCNFに起因する強い蛍光発色が見られた^{図4b}。このエマルジョンを水で4倍希釈したところ、水相の蛍光発色強度は弱まっているにも関わらず、水と油の界面、つまり油滴の表面には希釈前と同様の強い蛍光発色が見られた^{図4c}。これは、CNFが油滴表面に吸着して局在しており、希釈後も安定に吸着状態を保っていることを示している。このことから、CNFが油滴表面に吸着して界面膜を形成し、油滴を安定化することでエマルジョンが形成されていると考えられる。つまり、固体であるCNFが油滴に吸着することで形成されるエマルジョン、いわゆるピッカリングエマルジョン⁷⁾の調製が可能である。このピッカリングエマルジョンの形成においては、油滴径が小さく水と油の間の界面積Aが大きいほど多くのCNFが油滴に吸着し、そして被乳化油の水に対

する界面張力 γ_{ow} が高いほど、より多くのCNFが油滴表面に吸着し、安定なエマルジョンが得られた。水と油の間の界面自由エネルギーGは下式のように界面張力と界面積の積として表される。つまりCNFは系の界面自由エネルギーが高いほど油滴表面に吸着しやすく、それは系全体を熱力学的に安定化させるためであると推察される⁸⁾。

$$(式) G = \gamma_{ow} \times A$$

CNFによるエマルジョンの安定化

前述のように、一定以上の濃度においてCNFはネットワーク構造を形成する。このネットワーク構造を形成する最低濃度は臨界相互作用濃度 c^* として表される⁵⁾。本稿で取り扱っているCNFの c^* は約0.15%程度であった。 c^* 以上の濃度のCNF水分散液を用いてエマルジョンを調製した場合、エマルジョンを室温で1週間以上静

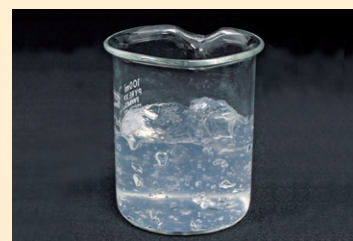


図1 CNF固形分濃度2%

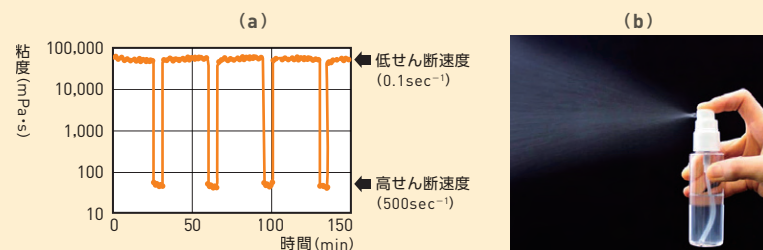
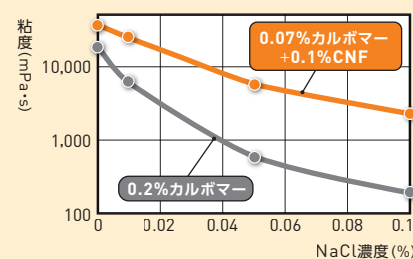
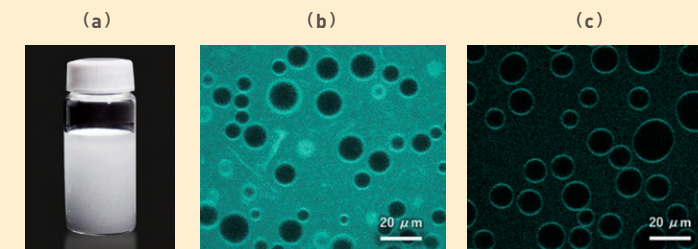


図2 (a) せん断速度による粘度変化と「スプレー可能でタレないゲル」
(b) CNF濃度0.2%
(c) CNF濃度0.5%



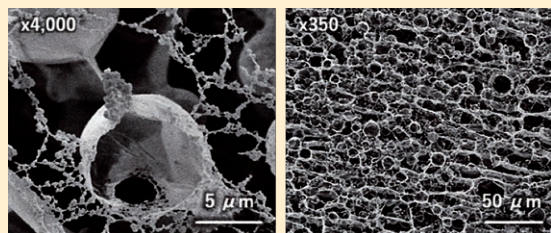
粘度測定条件: BM型粘度計 6 rpm, 3 min, 25°C

図3 カルボマーの耐塩性向上



n-ヘキサデカン/0.2% CNF水分散液。(c)は4倍希釈物

図4 ピッカリングエマルジョンと観察画像



シクロヘキサン/0.2% CNF水分散液によるピッカリングエマルジョン

図5 クライオSEM観察画像

置しておいてもクリーミング(水と油の密度差によって油滴が上部に集まる現象)は生じなかった。これは、CNFのネットワーク構造が油滴の移動を物理的に抑制しているためであると考えられる。

▼ エマルジョンの形態観察

シクロヘキサンと0.2% CNF水分散液を混合し、O/W型エマルジョンを調製した。これを凍結した後、切断面をクライオSEMにより観察した。-80℃にて水とシクロヘキサンを昇華により除去した後のクライオSEM観察画像を図5に示す。真球状にCNFが膜を形成している様子、すなわち油滴の表面にCNFが吸着して局在している様子が観察された。また、油滴表面に吸着していない残りのCNFは水相でネットワーク構造を形成していた。これらの結果は、CNFが油滴に吸着してピッカリングエマルジョンを形成していること、そして形成された油滴は残りのCNFが形成

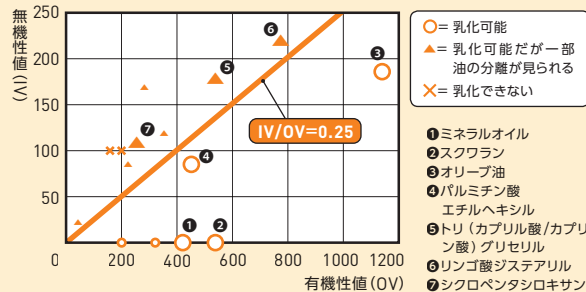


図6 有機概念図によるCNFでの乳化の可否の推測

したネットワーク構造によって物理的に安定化していることを明らかに示している。

▼ 乳化可能な油の構造からの推測

前述のように、水に対する界面張力が高い油ほどCNFが吸着しやすく、安定なピッカリングエマルジョンを形成しやすい。そして乳化のしやすさ/しにくさは、有機概念図を用いることで油の構造からある程度推測することが可能である。有機概念図は有機化合物の構造から炭素数に基づく有機性値(OV)と、置換基の性質、傾向に基づく無機性値(IV)を算出し、二次元グラフ上にプロットする手法である⁹⁾。この手法に基づいて種々の油を有機概念図上にプロットしたところ、IV/OVの値が0.25以下の油はCNFによる乳化が可能であり、それ以上の油は乳化ができない、もしくは一部油の分離が見られることが明らかとなった図6。

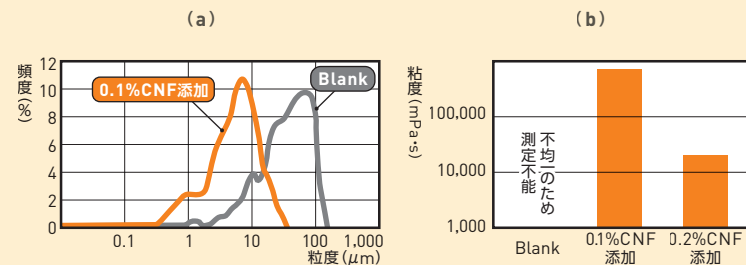
ただし、乳化の可否はほかの配合原料や攪拌条件などによっても影響されるため、有機概念図による判定はあくまで目安として捉えるべきである。

CNFの分散機能

乳化だけでなく、CNFは分散機能も有する。本項では、CNFの分散機能についてそのメカニズムなどととみに述べる。

▼ CNFによる分散性向上とそのメカニズム

CNF水分散液中に疎水性の微粒子を加え、攪拌することでCNFが微粒子表面に吸着する。CNFが吸着することで微粒子の表面が親水性となり、水中での濡れ性を向上させることができる。これにより、水中での疎水性微粒子の分散性が向上し、平均粒子径が小さくなった図7a。さらに、CNFが吸着して濡れ性が向上することで、微粒子間の摩



(a) 酸化チタン濃度1.25%、ホモディスパー1,600rpmで180min攪拌
(b) 酸化チタン濃度20%、ホモディスパー1,600rpmで10min攪拌
粘度測定条件:レオメーター0.1sec⁻¹, 3min, 25℃

図7 CNF添加による撥水加工酸化チタンの粒度分布変化とスラリー粘度変化

擦や相互作用を抑制でき、スラリーの粘度を低下できる図7b。

▼ CNFによる微粒子の沈降抑制

「CNFによるエマルジョンの安定化」で述べたようなCNFのネットワーク構造による油滴のクリーミング抑制効果と同様に、c*以上の濃度においてはさまざまな微粒子の沈降を抑制できる図8表1。CNF濃度がc*以下の場合には水中でネットワーク構造が形成されないために沈降抑制効果は得られないが、微粒子間にCNFが存在することでハードケーキの生成が抑制でき、沈降した微粒子の再分散が容易となる。

表1 微粒子の性状とCNFの分散剤としての効果

微粒子の表面性状	例	吸着	分散性向上	沈降抑制
疎水性	撥水加工酸化チタン 撥水加工酸化亜鉛 カーボンブラックなど	する	する	する
親水性(正荷電)	酸化チタン、酸化亜鉛など	する	条件により異なる	する
親水性(負荷電)	シリカなど	しない	しない	する

おわりに

第一工業製薬では、このようなCNFの特徴を生かした化粧品分野での開発をさらに加速する予定である。また、さらなる特徴の探索や各機能の向上検討なども視野に入れて研究開発を推進していく。

謝辞

本研究の遂行にあたり、さまざまなご助言を頂きました東京大学大学院農学生命科学研究科の磯貝明特別教授、齋藤継之准教授、藤澤秀次助教、またクライオSEM観察でご助力頂いた森林総

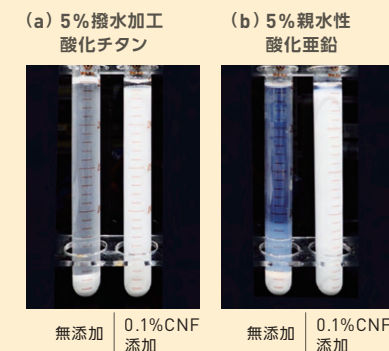


図8 CNF添加による沈降抑制

合研究所黒田克史博士、山根健一博士、レオロジー測定に関してご助言頂いた森林総合研究所田仲玲奈博士、そしてサンプル提供ならびに研究へのご助言を頂いた岩瀬コスファ株式会社様にご場をお借りして厚く御礼申し上げます。ありがとうございました。



後居 洋介
第一工業製薬株式会社
研究本部 ライフサイエンス統括部
レオクスタ開発グループ 専門課長

参考文献

- 1) 有本健男, 化学と工業, 71, 923~924 (2018)
- 2) 矢野浩之, 生存圏研究, 14, 1~7 (2018)
- 3) T. Saito et al., Biomacromolecules, 7, 1687-1691 (2006)
- 4) A. Isogai, T. Saito, H. Fukuzumi, Nanoscale, 3, 71-85 (2011)
- 5) R. Tanaka et al., Cellulose, 21, 1581-1589 (2014)
- 6) 後居洋介, Fragrance Journal, 44 (3), 54~57 (2016)
- 7) S. U. Pickering, Journal of the Chemical Society, 91, 2001-2020 (1907)
- 8) Y. Goi et al., Langmuir, 35, 10920-10926 (2019)
- 9) 甲田善生, 有機概念図—基礎と応用—, 三共出版株式会社, p. 1~31 (1984)