

化粧品分野での CNFの乳化応用

久保田 紋代 / 後居 洋介

研究本部 研究カンパニー部 レオクリスタ開発グループ

木粉などから容易に抽出できる植物繊維=セルロースは、人間にとって身近で安定した素材である。

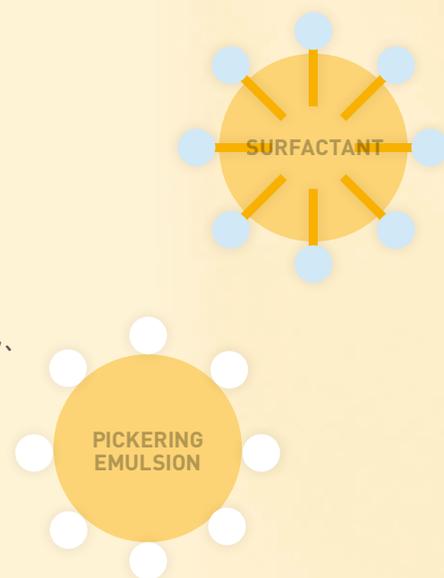
そのセルロースの新たな活用法として

注目されているのがセルロースナノファイバー (CNF)だ。

CNFは高い粘性と透明性を示す一方、

膜を形成して乳化する性質(ピッカリングエマルジョン)も持っている。

本稿では、CNFの乳化機能についてさまざまなアプローチで検証し、化粧品分野での応用可能性について探っていく。



はじめに

天然資源の枯渇が問題視される中、植物の主要構成成分の一つで、地球上に最も多く存在するバイオマス資源であるセルロースが注目されている。その年間生産量は1,000億トン以上と言われ、人類は古くからこのセルロースをさまざまな形で利用している¹⁾。

現代ではセルロース誘導体が食品、医薬品、化粧品などに利用されており、今後もセルロースはその形態を変化させながら用途を拡大していくことは間違いない。つまり、セルロースはわれわれ人類にとって非常に身近かつ安定利

用可能な材料であり、持続可能な社会を実現するために、なくてはならない存在だと言える。

そんなセルロースの新たな利用方法として、近年、セルロースナノファイバー (CNF)が注目されている。CNFは植物の細胞壁から取り出したセルロース繊維を物理的に細かくすることで得られ、環境負荷が少ないうえに、さまざまな機能を有することから「夢の新素材」とも言われている。

化粧品に应用する場合、CNFは高い粘性と透明性を示すため、レオロジーコントロール剤として利用されることが多い。しかしCNFは増粘効果以外にも、

乳化、微粒子分散、皮膜形成といった機能を有する。CNFのさらなる化粧品用途への展開を図るべく、その機能の一つである乳化機能に着目した。CNFは油滴表面に吸着することで安定な油滴を形成する「ピッカリングエマルジョン(界面活性剤を用いない乳化)」を形成することが知られている²⁾。CNFは系の界面自由エネルギーが大きい方が油滴に吸着しやすく、O/W型エマルジョン(水中油型エマルジョン)を形成しやすいことは知られている³⁾が、さまざまな成分が混在する化粧品処方においてはまだ不明な点が多い。

そこで本研究では、水相への添加成

分とCNFの乳化能との関係性を調査し、CNFの乳化可能域を探索した。

添加剤の種類と量の影響

水溶性添加剤としてエタノール、1,2-プロパンジオール、1,3-ブチレングリコール、グリセリンをそれぞれ所定濃度になるよう水に溶解し、添加剤水溶液を調製した。得られた添加剤水溶液とスクワランの間の界面張力を動的界面張力計により測定した。

水相に2wt% CNF水分散液と各水溶性添加剤を所定濃度になるよう配合し、水溶性添加剤配合0.2wt% CNF水

分散液を得た。得られた分散液20mlにスクワラン5mlを加え、超音波ホモジナイザー(出力40Hz)を用いて1分間超音波処理を行った。得られた乳化物を試験管に移し、目視で乳化相の有無を観察し、乳化の可否を判定した。また、乳化物の油滴径についてレーザー回折式粒度分布計で測定した。

各種の添加剤を加えた水相に対するスクワランの界面張力を測定した結果、いずれの添加剤においても配合量が多いほど油水間の界面張力は低下した^{図1}。その程度はエタノールがもっとも高く、グリセリンがもっとも低かった。炭素数が多く、水酸基が少ない構造の

添加剤の方が低濃度で界面張力を低下させると推察される。

先に述べた添加剤濃度とそのときの水相に対するスクワランの界面張力の関係において、CNFによるスクワランの乳化の可否を^{図2}に示す。また、界面張力の変化にともなう油滴径の変化を^{図3}に示す。^{図2}より、油水間の界面張力が50mN/m未満になるとCNFによる乳化が困難になった。^{図3}より、油水間の界面張力が50mN/m以上の系においては、油滴径が数 μ m~数十 μ m程度の安定なエマルジョンが形成された。油水間の界面張力が低下するにつれ乳化物の油滴径は増大する傾向にあり、

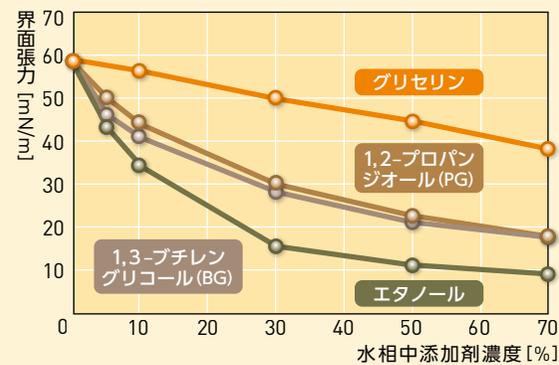


図1 水相中の各種添加剤の濃度の界面張力への影響
・油相：スクワラン

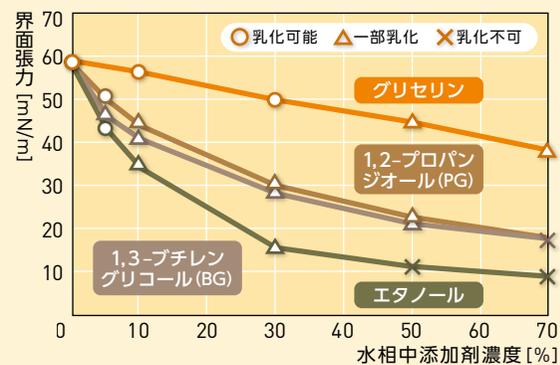


図2 水相中添加剂濃度がO/W型エマルジョンの界面張力および乳化の可否に及ぼす影響
スクワラン / 0.2wt%CNF水分散液 = 20 / 80 (w/v)

油滴径は界面張力が50mN/m未満になると100μmまで著しく増大した。

図4にCNFによるピッカリングエマルジョン形成の模式図を示す。この時、油滴へのCNFの吸着について、一度油滴に吸着した固体粒子を液滴界面から引き離すために必要な脱離エネルギーEは式①のように表される⁴⁾。

$$E = \pi R^2 \gamma_{ow} (1 - \cos \theta)^2 \dots \text{式①}$$

その式において、Rは固体ナノ粒子の半径、つまり本検討ではCNFの半径、θは三相接触角、γ_{ow}は油水間の界面張力を示す。

ピッカリングエマルジョンを形成する上で、脱離エネルギーが大きい方が、CNFが油滴から脱離しにくい。つまり

油滴に安定に吸着し、エマルジョンを形成しやすい。それを踏まえたうえで式①を見ると、脱離エネルギーは界面張力に比例することが分かる。つまり、添加剤による油水間の界面張力の低下にともない、脱離エネルギーが低下したことで、CNFが油滴に吸着しにくくなったと考えられる。その結果、単独であれば乳化可能なスクワランも、添加剤の配合により乳化困難になったと考えられる。

添加剤の配合順序の影響

2wt% CNF水分散液を純水で希釈し、1,2-プロパンジオール(PG)添加に

よりCNF濃度が0.2wt%になるよう、CNF水分散液を調製した。得られた希釈液を18ml量り取り、そこへスクワランを6ml投入し、超音波ホモジナイザー(出力40Hz)を用いて1分間超音波処理を行うことで乳化物を得た。得られた乳化物をスターラーで攪拌しながら、水溶性添加剤としてPGを水相への配合濃度が10%となるように、10分間かけて2mlゆっくりと滴下投入した。得られた乳化液を試験管に移し、1週間室温で静置した後、乳化相の有無から乳化の可否を目視評価した。また、乳化物の油滴径についてはレーザー回折式粒度分布計で測定した。

添加剤の配合順序を変更した場合

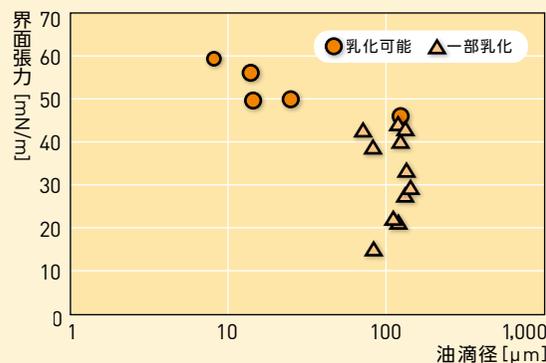


図3 O/W型エマルジョンにおける界面張力と油滴径の関係
スクワラン / 0.2wt%CNF水分散液 = 20 / 80 (w/v)

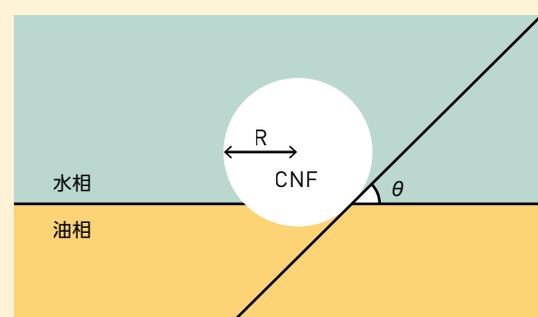


図4 O/W型エマルジョン中の油滴表面でのCNFの吸着挙動

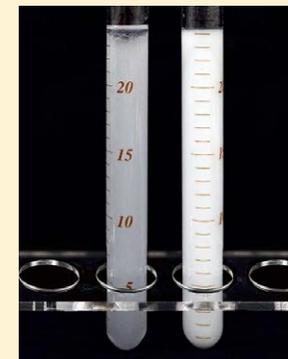


図5 O/W型エマルジョンの外観
PG添加後に乳化(左)、PG添加前に乳化(右)
スクワラン / 0.2wt%CNF水分散液 = 20 / 80 (w/v)

の乳化物の外観を図5に示す。添加剤が先に配合されたCNF分散液で乳化させた場合、レーザー回折式粒度分布計で測定した油滴径(D50値)が156μmと大きく、エマルジョンが一部崩壊した。乳化物を調製した後に添加剤を配合した場合には、油滴径は53μmと、添加剤が先に配合されたCNF分散液で乳化させた場合より小さくなり、エマルジョンの崩壊は観察されなかった⁶⁾。さらに、添加剤を後から配合した乳化物を室温で1カ月静置観察したが、エマルジョンの崩壊などは生じず、安定な乳化状態を維持していた。

本検討において、後から添加剤を

配合した方は、先に添加剤を配合した方に比べて、エマルジョン形成時に添加剤を含まないことで油水間の界面張力が高い。つまり脱離エネルギーの高い状態でエマルジョンが形成される。そのため、油滴にCNFが安定して吸着している状態を作り出せる。ピッカリングエマルジョンの形成において、固体粒子が油滴に吸着する挙動は不可逆であると言われていることから、エマルジョン形成後、添加剤を配合することで界面張力が低下しても、CNFは既に油滴に吸着しているため、乳化状態を保持できたと考えられる⁵⁾。

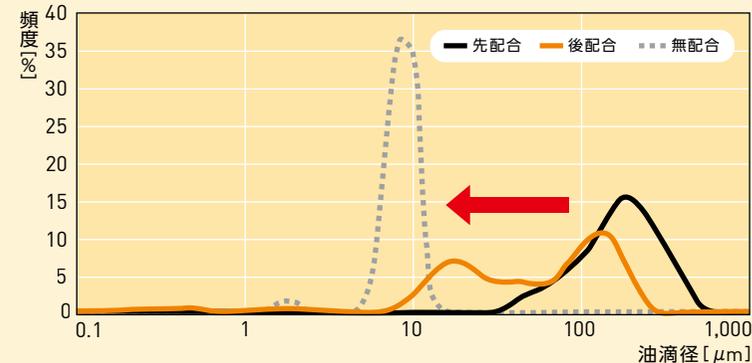


図6 O/W型エマルジョンの粒度分布へのPG添加の影響
スクワラン / 0.2wt%CNF水分散液 = 20 / 80 (w/v)



久保田 紋代
研究本部
研究カンパニー部
レオクリスタ開発グループ



後居 洋介
研究本部
研究カンパニー部
レオクリスタ開発グループ長

おわりに

本研究の結果、油水間の界面張力を低下させる成分を添加した場合には、CNFの乳化能が低下することがわかった。しかしながら、化粧品処方において、添加剤を全く配合しないことは困難である。その場合、添加剤の配合順序を変更することで乳化の改善が図れることが示唆された。今回の結果は、CNFを用いた新たな製剤の開発の礎となると考えている。今後は、さらなる化粧品への応用技術確立のため、化粧品におけるCNFの特性を明らかにし、新感覚の製剤開発を進めていく。

参考文献

- 1) 磯貝 明(編集)、セルロースの科学、朝倉書店、2003、p.1-11.
- 2) 後居洋介、FRAGRANCE JOURNAL、47(11)、16-21(2019)
- 3) Y. Goi, S. Fujisawa, T. Saito, K. Yamane, K. Kuroda, A. Isogai, Langmuir, 35, 10920-10926(2019)
- 4) B. P. Binks, S. O. Lumsdon, Langmuir, 16, 8622-8631(2000)
- 5) S. Arditty, C. P. Whitby, B. P. Binks, V. Schmitt, F. L. Calderon, Eur. Phys. J. E, 11, 273-281(2003)