資 料

色材, 77 [1], 23-25 (2004)

粉体により安定化されたエマルションの化粧品への応用

野々村美宗*

1. はじめに

粉体が液液界面に吸着し、エマルションを安定化する場合がある。この現象は1907年にPickeringによって初めて見いだされ、最近Binksらの系統的な研究を機に再び注目されている^{1,2)}。これまでに疎水化シリカ、粘土鉱物、酸化鉄、カーボンブラック、ポリマーラテックスなど多くの粉体について報告がなされた。従来、界面活性物質としては、一分子中に親水部と疎水部を有するいわゆる界面活性剤や両親媒性ポリマーばかりが研究されてきた。しかし、上記のようなごく一般的な粉体も界面活性を示し、安定なエマルションを形成することは興味深い。

一方、産業界では粉体により安定化されたエマルションは古くから利用されてきた。メイクアップ化粧品や塗料に含まれる顔料が乳化安定性に影響を与えることは古くから知られている³⁾。バター、マーガリン、ホイップクリームなどの食品の安定化には脂肪酸結晶の界面への吸着が不可欠といわれているし、アイスクリームに含まれる気泡が微細な氷の粒によって安定化されているとの説もある⁴⁾。

筆者はメイクアップ化粧料の商品開発研究にかかわる中でこの現象に着目し、界面活性を有する粉体(界面活性粉体)はエマルションばかりではなく、ネットワークやボール状造粒物などさまざまな構造を構築することを見いだした⁵⁾。この自己組織化現象は粉体と界面を形成する2種の液体の間の濡れ性、粉体の大きさおよび形状に依存した^{5,6)}。

このように、粉体によるエマルションの安定化は、多くの研究者が注目する学術的なトピックスであるばかりでなく、古くから知らず知らずのうちに産業界で利用されてきた伝統的な技術の一つであるといえよう。本稿では、粉体の界面への吸着とエマルション形成の機構について簡単に説明した後、化粧品やマイクロカプセルへの応用例を具体的に紹介する。

2. 粉体によるエマルションの安定化

ある物質が界面に存在する時の方がバルク中に存在する時より系の界面自由エネルギーが低くなる時、その物質は界面に吸着し、界面活性を示す。いわゆる界面活性剤は一分子内に疎水的な

部分と親水的な部分を含むため、界面に強く吸着し、界面自由エネルギーを効果的に低下させる⁷⁾。しかし、一般的な粉体でも適当な表面特性を有すれば界面活性を示す場合がある。Levineらは一つの球状粒子が界面に吸着したときの吸着エネルギー E は式(1)であらわせることを示した(図-1)⁸⁾。

$$E = \pi R \Gamma_{AB} (1 \pm \cos \theta)^2 \dots \dots \dots (1)$$

ここで、 R は粉体の粒径、 Γ_{AB} は液体A・液体B間の界面張力、 θ は粉体表面と液液界面間のなす接触角である。粉体と液体Aの親和性が液体Bとの親和性より高い時は θ は 90° 以下となり、粉体と液体Aの接触面積は液体Bとの接触面積より大きくなる。そのため、液体A-中-液体B型のエマルションが得られる。一方、粉体と液体Bの親和性が液体Aとの親和性より高い時は θ は 90° 以上となり、粉体と液体Bの接触面積は液体Aとの接触面積より大きくなる。そのため、液体B-中-液体A型のエマルションが得られる。この現象は、いわゆる界面活性剤によって安定化されたエマルションにおいて、親水的な界面活性剤は水-中-油型エマルション(O/W型エマルション)を、疎水的な界面活性剤は油-中-水型エマルション(W/O型エマルション)を形成することに対応している。このように、粉体によりエマルションが安定化されるためには、粉体と界面を構成する液体の親和性が

図-1 粉体Pによって安定化された液体A-中-液体B型エマルションの模式図

〔氏名〕 ののむら よしむね
〔現職〕 花王(株)スキンケア研究所研究員
〔趣味〕 山登り
〔経歴〕 平成8年慶應義塾大学大学院理工学研究科博士課程修了。
同年より現職。工学博士。

平成 15.10.20 受理

Development of Cosmetics with Solid-Stabilized Emulsions
Yoshimune NONOMURA

*花王株式会社スキンケア研究所

東京都墨田区文花 2-1-3 (〒131-8501)

適度であることがもっとも重要である。粉体/液体間の親和性が粉体の界面吸着に及ぼす影響については Binks らの理論検討を参考にされたい⁹⁻¹¹⁾。

筆者らは、界面活性粉体はエマルションばかりではなくネットワークやボール状造粒物など様々な形態をとることを報告した^{5,6)} (図-2, 3)。界面活性粉体 (フッ素処理シリコン樹脂粉体)/フッ素油 (パーフルオロポリエーテル, PFPE)/シリコン油 (ジメチルポリシロキサン, DMS) 混合物は DMS 組成が適当な場合のみ PFPE-中-DMS 型のエマルションを形成した (図-2 II, 図-3(b))。DMS が少ない時はネットワークが (図-2 I, 図-3(a)), 多い時は DMS と PFPE が分離し, エマルション化失敗が観察された (図-2 III, 図-3(c))。また, 界面活性粉体の

組成が多い時はボール状造粒物が観察された (図-2 V, 図-3(d))。これらの結果は, エマルション状態が界面活性粉体の形成する多様な自己組織化構造の一つに過ぎないことを示している。

3. 化粧品への応用

W/O 型エマルションは化粧効果の持続性や微生物抵抗性に優れている。しかし, 安定な製剤を得ることが困難であった。繁田らは, 表面を疎水化処理した粉体を適量添加することにより, シリコン油を主基材とする安定な W/O 型エマルションが得られることを見いだした¹²⁾。このエマルションは安定性に優れるばかりでなく, ペとつきのないなめらかな感触を示した。シリコンが皮膚上に均一な薄膜を形成するためである。また, ゲルス-バルラクらは界面活性粉体と両親媒性高分子を合わせて添加すると, いわゆる界面活性剤を用いずに安定な乳化型化粧料を調製できることを示した^{13,14)}。さらに, 筆者らはフッ素処理シリコン樹脂粉体によって安定なフッ素油-中-シリコン油乳化型化粧料が得られることを見いだした^{15,16)}。この化粧料は撥水撥油性のフッ素油を含むばかりでなく, いわゆる界面活性剤を含まないためきわめて高い化粧効果の持続性を示した。これらの研究の結果から, いわゆる界面活性剤を用いることなく (または少量の界面活性剤を用いることによって), 安定かつ使用時の感触に優れた液状化粧料の配合が可能になった。

一方, 粉体の界面吸着現象を利用することによって初めて可能になった剤型も知られている。数年前, Aussillous らは水性液滴の表面を疎水性粉体で被覆すると, 柔らかい固体のように振舞う液滴「液体ビー玉」が得られることを報告した¹⁷⁾。それと同時期にこの「液体ビー玉」を化粧料に応用した例が報告された¹⁸⁾。江川らは疎水性粉体と水を適当な条件で混合すると粉体中に水が分散した高含水パウダーが得られることを見いだした。パウダー中の水は球状で撥水性粉体が水滴表面に吸着していた。この新剤型を利用して使用性と使用感に優れた美白パウダーが開発されている。

粉体によってエマルションの外観を華やかにする試みもなされている。久保らは魚鱗箔が液液界面に吸着したエマルションの液滴はパール状の光沢を有することを見だし, 「パールローション」と名付けた¹⁹⁾。このエマルションは粒径が数 cm の時も安定であった。エマルションの粒径は魚鱗箔と油相の組成により制御することができた。また, 油相と水相の比重を調節することにより安定性を向上することができた。この剤型を用いてローションや美容液が開発されている。

4. 機能性マイクロカプセルへの展開

近年, 粉体により安定化されたエマルションをテンプレートとしてマイクロカプセルを調製する試みが報告されている。永山らはラテックス粒子が界面に吸着したエマルションを調製し, 結合剤によって粒子同志を連結した後, 媒質を除去すると中空粒子またはボール状造粒物が得られることを見いだした^{20,21)}。この方法を用いて調製したマイクロカプセルは, 粒径および形態がきちんと制御されていた。この方法は水-中-油型エマルションにも油-中-水型エマルションにも適用できた²²⁾。

図-2 界面活性粉体 (フッ素処理シリコン樹脂粉体)/フッ素油 (PFPE)/シリコン油 (DMS) 混合物の状態図。I: ネットワーク状態, II: エマルション状態, III: エマルション化失敗, IV: 粉体状態, V: 造粒状態, VI: $O + F_s + F$, VII: $O_{F,S}$ 。図中, P は粉体, F はフッ素油, O はシリコン油を示す。文献5)より引用。

図-3 界面活性粉体 (フッ素処理シリコン樹脂粉体)/フッ素油 (PFPE)/シリコン油 (DMS) 混合物の光学顕微鏡写真。(a) ネットワーク状態 (I), (b) エマルション状態 (II), (c) エマルション化失敗 (III), (d) 造粒状態 (V)。文献5)より引用。

Weitz らは, シェルの内相と外相が同じ媒質で満たされたカプセルを調製し, 「コロイドゾーム」と名付けた²³⁾。彼らは結合材を用いて固定化したカプセルを内相と同じ媒質中に投入することによってこのカプセルを得た。このカプセルを構成する粉体の間には一定の大きさの隙間があり, カプセル内外の物質の出入りが可能であることから, ドラックデリバリーシステムへの応用などが期待される。

メイクアップ化粧品には, 鮮やかな色調やより自然な仕上がりを得るために粉体を多層膜でコートした顔料が用いられている^{24,25)}。上記の方法は, 粒径や形態の制御されたマイクロカプセルを調製できることから, 今後の色材への応用展開が期待される。

5. まとめ

粉体の液液界面への吸着とエマルジョンの安定化について, 化粧品への応用例を交えて概説した。この現象は古くから知られており, 一部の産業への応用もなされてきたが, その物理的・化学的特性についての研究は始まったばかりといってよい。筆者らは, このエマルジョンを界面活性を有する粉体の自己組織化構造のひとつと捕らえることを提案してきた^{5,6)}。また, Weitz らはエマルジョン表面における粉体の配列を詳細に検討し, この現象をエマルジョン表面で起こった粉体の2次元結晶化と捕らえるユニークな研究を報告している²⁶⁾。また, カーボンナノチューブなどの機能材料を用いてこのエマルジョンを調製し, 新しい界面・構造特性を付与する試みや²⁷⁾, 粉体によって安定化された泡も報告されている²⁸⁾。これらの試みが色材開発の分野に新しい世界をもたらすことを期待する。

文 献

1) S. U. Pickering : *J. Chem. Soc.*, **9**, 2001 (1907).

- 2) B. P. Binks : *Curr. Opinion Coll. Int. Sci.*, **7**, 21 (2002).
- 3) 池田鉄作 : “化粧品学”, 南山堂 (1957).
- 4) E. Dickinson : “食品コロイド入門”, 幸書房 (1998).
- 5) Y. Nonomura, T. Sugawara, A. Kashimoto, K. Fukuda, H. Hotta, K. Tsujii : *Langmuir*, **18**, 10163 (2002).
- 6) Y. Nonomura, K. Fukuda, S. Komura, K. Tsujii : *Langmuir*, **19**, 10152 (2003).
- 7) J. N. イスラエルアチヴィリ : “分子間力と表面力 第2版”, 朝倉書店 (1996).
- 8) S. Levine, B. D. Bowen, S. J. Paetridge : *Colloids Surf.*, **38**, 325 (1989).
- 9) B. P. Binks, S. O. Lumsdon : *Langmuir*, **16**, 8622 (2000).
- 10) B. P. Binks, P. D. I. Fletcher : *Langmuir*, **17**, 4708 (2001).
- 11) B. P. Binks, J. H. Clint : *Langmuir*, **18**, 1270 (2002).
- 12) 特開昭 63-250311.
- 13) 特表 2002-522362.
- 14) 特表 2002-522363.
- 15) 特開 2003-81756.
- 16) 特開 2003-82220.
- 17) P. Aussillous, D. Quere : *Nature*, **411**, 924 (2001).
- 18) 特開平 10-265367.
- 19) S. Kubo, I. Hirano, J. Yamada : *IFSCC VIIIth International Congress A8* (1974).
- 20) O. D. Velev, K. Furusawa, K. Nagayama : *Langmuir*, **12**, 2374 (1996).
- 21) O. D. Velev, K. Furusawa, K. Nagayama : *Langmuir*, **12**, 2385 (1996).
- 22) O. D. Velev, K. Nagayama : *Langmuir*, **13**, 1856 (1997).
- 23) A. D. Dinsmore, M. F. Hsu, M. G. Nikolaides, M. Marquez, A. R. Bausch, D. A. Weitz : *Science*, **298**, 1006 (2002).
- 24) 榎本明生 : フレグランスジャーナル, **31**, 11 (2003).
- 25) 小川克基 : フレグランスジャーナル, **31**, 17 (2003).
- 26) A. R. Bausch, M. J. Bowick, A. Cassiuto, A. D. Dinsmore, M. F. Hsu, D. R. Nelson, M. G. Nikolaides, A. Travesset, D. A. Weitz : *Science*, **299**, 1716 (2003).
- 27) H. Wang, E. K. Hobbie : *Langmuir*, **19**, 3091 (2003).
- 28) Z. Du, M. P. Bilbao-Montoya, B. P. Binks, E. Dickinson, R. Ettelaie, B. S. Marray : *Langmuir*, **19**, 3106 (2003).