

セルロースナノファイバーによる地域産業の活性化

— 化粧品への利用 —

工芸科 石橋佳奈 山下里恵 前田研司 上野千恵

Development of utilization technology of cellulose nanofiber for revitalization of regional industry

— Use for cosmetics —

Kana ISHIBASHI, Rie YAMASHITA, Kenji MAEDA and Chie UENO

Cellulose nanofibers (CNFs), which have a width of several to a few dozen nanometers, are a biomass material obtained from plant fibers such as wood pulp. CNFs are a new material attracting widespread interest, because they are light, with to one-fifth the weight of steel, and possess strength five times to that of steel. In addition, CNFs have various features such as water retention, gas barrier and thickening properties, emulsion stability, and thixotropic nature. These properties are beneficial in developing cosmetics. We prepared various CNF-added skin lotions to evaluate their moisture retention and feeling in use.

The evaluation testing revealed the following:

- (1) Skin lotion samples containing a small amount of CNF and one with a small amount of sodium hyaluronate were applied to a person's skin separately, and after 60 minutes, the moisture value of the skin were about the same for both cases.
- (2) For a skin lotion where carboxymethylated CNF (CM-CNF) was added, the amount of water evaporated during a time interval of 55 minutes starting at five minutes after applying the lotion was less than that of other skin lotions where CNFs were added.
- (3) TEMPO-oxidized CNF indicated higher viscosity than xanthan gum and guar gum did. Also, TEMPO-oxidized CNF and CM-CNF both had high thixotropy.

These results suggest that adding CNFs to a skin lotion improves its moisture retention and feeling in use. In addition, as different types and concentrations of CNFs provide different effects, selecting various CNF types and concentrations may aid in developing various cosmetics.

Keywords : CNF, cosmetics

キーワード：セルロースナノファイバー、化粧品

1 はじめに

静岡県は、平成29年度の化粧品生産金額が1,689億円¹⁾と、全国3位であり、トップクラスとなっている。OEM生産やPB製品の開発を手掛ける中小企業をはじめとして、製造販売業者数も増加傾向にあり、化粧品産業の一大集積地となっている。

他方、セルロースナノファイバー（CNF；Cellulose Nano Fiber）は、木材などの植物繊維から得られるバイオマス素材で、幅が数nm～数十nm程度の繊維状物質であり、鋼鉄の1/5の軽さでありながら同じ程度（300～400MPa）の強度を有し、またガラスの約50分

の1の低膨張率という特性から様々な分野への応用が期待されている²⁾。またCNFは、保水性や保湿性が高いという報告もある³⁾。他にもチキソトロピー性、乳化安定性のほか、セルロースナノファイバーフィルムは、ガスバリア性を示すなど化粧品開発にとって有利な特長がある⁴⁻⁶⁾。

そこで、高付加価値な化粧品開発を行うため、化粧品の訴求項目である肌の潤いを保つこと（保湿性）や塗り心地（使用感）の向上を目的とし、CNFの添加効果について研究を行った。本研究では、CNFの保湿性の指標となるCNFの水分保持性についてヒト試験に

【報告】

より評価した。使用感については、CNFの粘度測定により評価した。

2 方法

2.1 CNFによる水分保持性評価方法

(1) 対象者、試薬、使用機器、測定条件及び方法

ア 対象者

20代から50代の女性16名にて行った。施行前に、本研究の説明を試験参加者の方々に行い、同意を得た。また本実験は、一般社団法人人間生活工学研究センターの倫理審査による承認（H29-2-1e）を得て実施した。

イ 試薬

CNF添加化粧水の調製に用いた基本成分と添加物、および使用したCNFの種類を表1に示す。

表1 使用した基本成分と添加物

基本成分	機能
精製水	基材
グリセリン	保湿剤
PEG-30水添ひまし油	界面活性剤
添加物	
機械的解繊CNF	保湿剤
TEMPO酸化CNF	
CM化CNF	
ヒアルロン酸原液 (ヒアルロン酸Na1%配合)	保湿剤

また、以下の手順で試料の化粧水を調製した。表2に示す濃度になるように化粧水成分を配合し、ホモジナイザー（IKA製：T18 digital）を用いて、回転数6000rpmで30分間撹拌した。なお、CNFとの比較対象として、一般的に化粧水に添加されているヒアルロン酸Naを用いた。以後、化粧水の名称として、対照となる添加物なしの化粧水、機械的解繊CNF、TEMPO酸化CNF、カルボキシメチル化CNF添加化粧水、及びヒアルロン酸Na添加化粧水をそれぞれCont.、M-CNF、

T-CNF、CM-CNF、およびHAと示すこととする。

ウ 使用機器

皮膚表面の水分測定には、水分計（インテグラル製：CM825MP）を使用した。

エ 測定条件

20℃、65%R.H.に保った恒温恒湿室内で測定を行った。

オ 方法

試験参加者は、測定室内で15分間馴化時間を過ごしてから測定を行った。この15分間で、皮膚の清浄、測定範囲の書き込み、化粧水塗布前の水分値を測定した。消毒用エタノールを前腕部に塗布し、清浄した。消毒用エタノールは、無水エタノール（健栄製薬㈱製）を精製水で希釈し、80%にしたものを使用した。測定範囲は、前腕部に3cm×3cmの正方形を眉ペンで書き込んだ。書き込んだ正方形は、後に試薬塗布及び測定を行う目安位置とした。

化粧水を一定量（1ml）コットンに浸み込ませ、前腕部の所定の測定範囲の1ヶ所に軽く塗布した。化粧水塗布1分後から、5、10、15、30、60分経過時における皮膚表面の水分値を測定した。測定方法は水分計のプローブを、基材を塗布した測定範囲において、正方形の角4つと中央1つの5点分を当て、5点分の水分値を測り、値を記録した。この方法で全ての化粧水を塗布し、水分値の比較を行った。

2.2 CNFの粘性評価方法

(1) 試薬、使用機器及び方法

ア 試薬

TEMPO酸化CNF、カルボキシメチル化CNFを用いた。また、一般的に化粧品に使われている増粘剤である天然多糖類のグアーガム、キサンタンガムもCNFとの比較対象として用いた。

濃度は0.8 wt%になるように配合し、ホモジナイザー（IKA製：T18 digital）を用いて十分に撹拌した。

イ 使用機器

粘度計（レオシス社製：Merlin VR）を使用した。

表2 化粧水成分の配合濃度

化粧水中の各成分濃度					単位：wt%
サンプル名	グリセリン	PEG-30水添ひまし油	CNF	ヒアルロン酸Na	
Cont.	6	1	—	—	
M-CNF	6	1	0.05、0.1、0.15、0.2	—	
T-CNF	6	1	0.05、0.1、0.15、0.2	—	
CM化CNF	6	1	0.05、0.1、0.15、0.2	—	
HA	6	1	—	0.05、0.1、0.15、0.2	

ウ 方法

粘度測定には、コーンプレートを用いた。プレートに各試料を滴下し、測定温度を25℃に設定し、スピンドルの回転数1～230rpmで測定した。チキソトロピー性については次式によりthixotropy index (TI値)を算出し、評価した。

$$TI = \eta_a / \eta_b$$

η_a は20rpm時の粘度であり、 η_b は200rpm時の粘度を用いて算出した。

3 結果および考察

3.1 CNFによる水分保持性

Cont.、M-CNF、T-CNF、CM-CNF、及びHA全ての化粧水において、塗布60分後の水分値は、化粧水塗布前の水分値より高い値を示しており、水分が保持されていることが確認された。更に、化粧水塗布60分後の水分値を指標として、CNFを添加することでCont.より高い水分値を示すか比較を行った。表3に塗布60分後、Cont.より高い水分値を示した人数の割合を示す。CNFを0.05及び、0.1wt%添加することで、6～7割の人がCont.より水分値が高くなる傾向が見られた。0.15wt%からは、CM-CNFを除き、Cont.より水分値が高くなる人数の割合が低くなった。つまり、CNFは少量の添加において効果があることが分かった。

表3 塗布60分後、Cont. の水分値より高い値を示した人数の割合

試料	添加量			
	0.05 wt%	0.1 wt%	0.15 wt%	0.2 wt%
M-CNF	63	69	56	50
T-CNF	69	56	31	50
CM-CNF	63	63	81	38
HA	75	69	44	44

水分値の比較を行うため、図1に添加物の濃度0.05wt%、塗布60分後の水分値を示す。CNFの添加は、HAとほぼ同等の水分値を示した。図2に添加物の濃度0.1wt%、塗布60分後の水分値を示す。M-CNF、T-CNF、CM-CNFにおいて、0.1wt%添加することで、0.05wt%添加するより高い水分値を示したが、HAの水分値より低かった。

時間が経った後でも高い水分値を示すためには、水分が出ていくのを抑制するのが重要な点となる。前腕部に化粧水を塗布し1分後から5分後、前腕部に多く残っている試料が急激に蒸発する。塗布5分後から塗布60分後にかけては、穏やかに蒸散していき水分値は

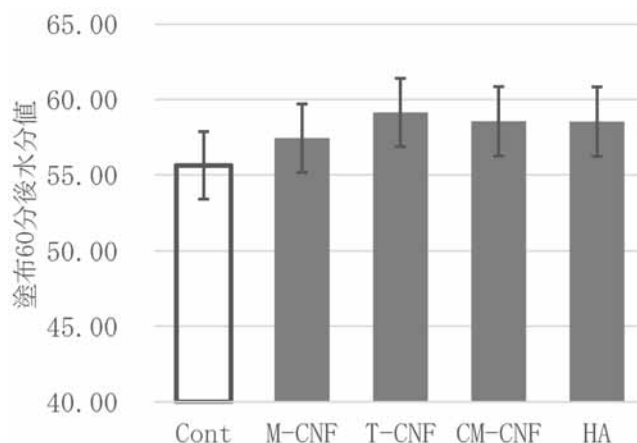


図1 添加濃度0.05wt%化粧水塗布60分後の水分値

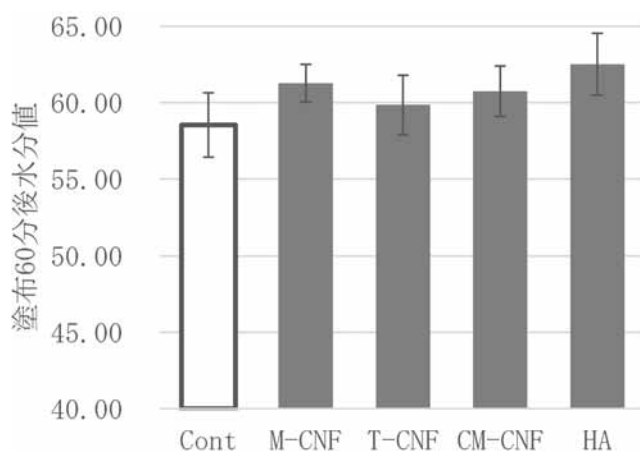


図2 添加濃度0.1wt%化粧水塗布60分後の水分値

少しずつ下がっていく。つまり、化粧水を塗布することで、急激な蒸発と緩やかな蒸散が起きるが、蒸発や蒸散を抑えることが保湿に繋がる。そこで、添加物濃度0.05wt%の時、塗布5分後の水分値、及び塗布5分後から塗布60分後の蒸発量を水分値の差で表したもの(以下、 Δ 水分値)を図3、及び図4に示す。塗布5分後の水分値は、CNFを添加することで、Cont.より水分値が高いことが分かった。 Δ 水分値では、Cont.より値が低かった。このことから、急激に蒸発が起きた際も、徐々に蒸発が起きた際もCNFを添加することで水分が保持されることが分かった。また、CM-CNFについては、 Δ 水分値が特に低い傾向にあった。

保湿剤は作用のメカニズムから、エモリエントとヒューメクトantの2つに大別される。エモリエント剤は、水分を保持する能力は低い、閉塞性に優れ、皮膚からの水分蒸散を抑制することで角層水分量を高めるものである。ヒューメクトant剤は、それ自体に水分を補足する作用があり、閉塞性は弱い⁷⁻⁸⁾。グリセリンは後者として働くが、CNFは、三次元ネットワークによる被膜性や、構造に—OH基や—COONaを有しているため水

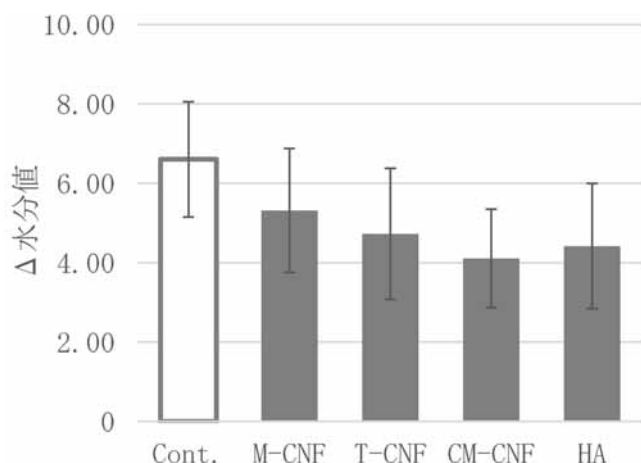


図3 添加濃度0.05wt%化粧水、塗布5分後の水分値

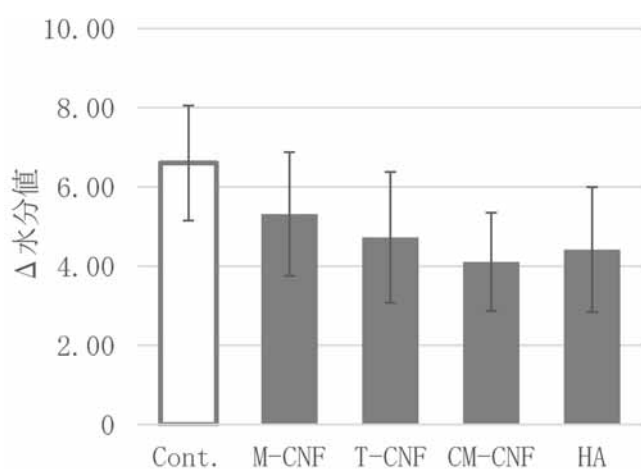


図4 添加濃度0.05wt%化粧水、塗布5分後から塗布60分後の水分を引いた値

との親和性が高いため、両方として働いている可能性が考えられる。そのため、本結果はグリセリンによる水分の補足とCNFによる被膜性と水分の補足によって水分保持性が現れたのだと考えられる。

3.2 CNFの粘性評価

CNF及び比較対象であるキサンタンガム、グアーガムの粘度測定を行った。その結果を図5に示す。TEMPO酸化CNF 0.8wt%は、比較対象より増粘性が高く、CM化CNF 0.8wt%は、増粘性が高いと言われているグアーガムと同等の粘度を示した。また、チキントロピー性については、TI値を指標とし評価した。結果を表4に示す。TEMPO酸化CNF、CM化CNFは共に比較対象より高い値を示した。このことから、CNFを高い流動性を付与する天然由来の増粘剤として化粧品に展開することが可能だと考えられた。

4 まとめ

高付加価値な化粧品開発を行うため、CNFの添加によって保湿性や使用感の向上を目指した。保湿性の

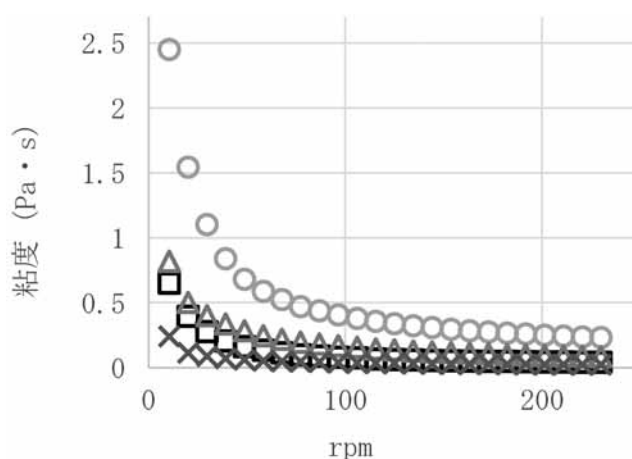


図5 CNF及び増粘剤の粘度

○TEMPO酸化CNF □CM化CNF △グアーガム
×キサンタンガム

表4 CNF及び増粘剤のTI値

種類	TI値
TEMPO酸化CNF	6.17
CM化CNF	8.80
グアーガム	5.34
キサンタンガム	4.56

評価には、CNFの水分保持性を指標とし、ヒト試験により評価した。使用感は、CNFの粘度を測定し、増粘性とチキントロピー性により評価した。

その結果、以下のことが明らかになった。

(1) CNFを0.05wt%～0.1wt%添加する事で、6～7割の試験参加者で水分値が上がる傾向が見られた。また、CNFを少量添加することで化粧水塗布60分後の水分値は、ヒアルロン酸Naとほぼ同等な値を示した。

(2) CM-CNFは、試料塗布5分後から試料塗布60分後にかけて蒸発した水分量が、他のCNFに比べて低いことが分かった。

(3) TEMPO酸化CNFは、キサンタンガム、グアーガムより増粘性が高いことが分かった。また、チキントロピー性に関しては、TEMPO酸化CNF、CM化CNF共に高いチキントロピー性を示した。

以上により、CNFの添加によって保湿性や使用感が向上できることが示唆された。また、CNFの種類や濃度によって効果が異なり、種類や濃度条件を選択することで様々な化粧品開発が期待できる。

参考文献

1) 経済産業省「生産動態統計年報化学工業統計編」

- (平成30年7月公表).
- 2) 矢野浩之: セルロースナノファイバーとその利用. 日本ゴム協会誌, 85 (12), 376-381 (2012).
 - 3) 小瀬亮太, 松下明裕, 岡山隆之: 浸透圧を利用したセルロースナノファイバー分散水の濃縮. 繊維学会論文誌 (JFST), 73 (12), 368-372 (2017).
 - 4) 後居洋介: 化粧品原料としてのセルロースシングルナノファイバーの研究. 第一工業製薬社報拓人, No577, 11-14 (2016夏).
 - 5) Fukuzumi H. Saito T. Iwata T. Kumamoto, Y. and Isogai A.: Transparent and high gas barrier films of cellulose nanofibers prepared by TEMPO-mediated oxidation. Biomacromolecules, 10 (1), 162-165 (2009).
 - 6) セルロース学会編: 期待のセルロース編, 「セルロースのおもしろ科学とびつくり活用」, 第二刷 (講談社, 東京) セルロース学会 編集, pp134-152
 - 7) 沼上克子, 田上八朗: 卵殻・膜末水溶液入り化粧水の角層保湿能におよぼす影響について. 皮膚, 41 (3) 387-390 (1999).
 - 8) 平尾哲二: 〈教育セミナー〉シワのサイエンス〜成因から改善アプローチまで〜皮膚の保湿メカニズム. 日本化粧品学会誌, 37 (2) 95-100 (2013).