



# ヘルスケア産業支援室 (SUSCARE<sup>®</sup>) における物性評価の紹介

東京都立産業技術研究センター 機能化学材料技術部 バイオ技術グループ  
奥 優／利根川 朝人／月精 智子

## 1. はじめに

近年の化粧品開発においては、科学技術の進化や消費者ニーズの多様性を背景に、感覚的な良さやブランドイメージだけではなく、科学的根拠に基づいた製品開発が求められており、それを支える化粧品の物性評価の重要性が高まっている。東京都立産業技術研究センター(都産技研)のヘルスケア産業支援室(SUSCARE<sup>®</sup>)においても、これまでに多くの化粧品関連企業が依頼試験や機器利用などのサービスを利用することにより、製剤の機能性や有効性を裏付ける顕微鏡観察や物理的・化学的な測定、使用感の数値化などのデータを取得し、顧客への訴求を目的とした販促活動などに活用いただいている。最近では、化粧品などの水分を多く含む試料でも本来の構造を損なわずに観察できるクライオ加工技術を用いた電子顕微鏡観察が目目され、大企業を中心に利用が加速している。また、人間の主観的な感覚(しっとり、さっぱりなど)を物理量に対応させて客観的に数値化する評価手法についても需要が増加している。

本稿では、SUSCARE<sup>®</sup>における物性評価の一例として、クライオ走査電子顕微鏡(クライオSEM)による日焼け止め乳液の観察、及び質感の異なる乳液のレオメーター測定について紹介する。

## 2. クライオSEMの紹介と日焼け止め乳液の観察事例

クライオSEMは、事前に凍結固定した試料を冷却試料台上にのせ、低温を維持したまま観察する手法である。化粧品を含む含水試料の観察には、通常、化学固定や脱水・乾燥の処理が必要であったが、クライオSEMでは水分を保持したまま、試料の形態を保って観察することができる。またしばしば観察において生じる電子線損傷を低減する効果があり、生物試料のほか、ポリマーなどの観察においても有用である。

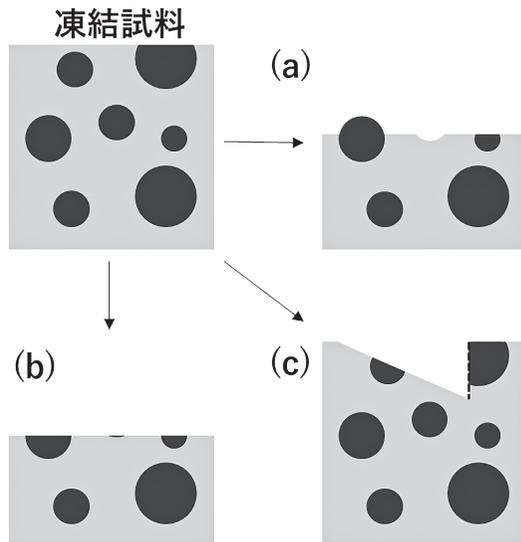
クライオSEMを行う装置の特徴として、冷却試料台、試料室内の水蒸気を吸着する冷却トラップ、及び凍結切断や金属コーティングを行う試料前処理室が付属していることが挙げられる。都産技研で保有しているクライオSEMの外観写真を



■ 図1 クライオSEM装置外観

図1に示すが、右下にある小さなボックスが試料前処理室である。試料台、冷却トラップ及び試料前処理室は液体窒素により冷却され、真空度にもよるが、観察時の水分の損失は少量に抑えられている。逆に試料温度の制御により、試料表面から水を昇華させ、除去することもできる。

エマルションのような試料の内部構造を観察する場合、凍結後、何らかの方法で試料内部を露出させる必要がある。観察面の作製方法には、凍結切断や凍結切削、クライオ環境下での集束イオンビーム（クライオFIB）加工などが挙げられる（図2）。凍結切断（図2a）は、凍結試料に鋭利でないナイフを押し当てたり、2個の容器に挟んだ状態から1つを急に取り除いたりして行われる。脆性の違いから、内部構造の表面（エマルションでは界面）に断面が生じることが多い。操作は比較的簡便であるが、切断時の温度によって断面の状況が異なってくるので注意が必要である。凍結切削（図2b）はクライオマイクロトームなどを用い、鋭利な刃で平滑な面を得る方法である（都産技研では実施していないので、詳細は省略する）。クライオFIB加工（図2c）は、FIB加工装置を要し、

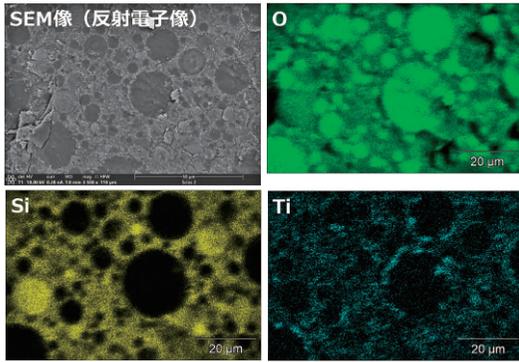


■ 図2 クライオSEM観察における観察面の作製

(a) 凍結切断、(b) 凍結切削、(c) クライオFIB

観察範囲は数 $\mu\text{m}$ 程度に限定されるものの、指定の位置で平滑な断面を得ることができる。方法によって異なる観察面が得られるので、試料や目的に合わせて加工方法を選択している。

クライオSEMによる化粧品の物性評価への応用例として、日焼け止め乳液（シリコンオイル含む）の観察事例を紹介する。少量の試料をスラッシュ窒素に浸漬凍結し、 $-140^{\circ}\text{C}$ に冷却した試料前処理室内で切断及び金属コーティングを行った後、 $-140^{\circ}\text{C}$ の冷却ステージ上で観察した。また付属のエネルギー分散型X線分析装置（EDS）により元素分析を行った。図3に反射電子像及びO、Si、Tiの元素マップを示す。これら観察像から、測定サンプルはw/oエマルションであり、紫外線散乱剤である酸化チタンは油相（Si）中に分散していると推測された。観察時の注意点として、常に良好な凍結試料が得られるとは限らないこと、保管が難しいため原則その場限りの観察となることなどある。しかしながら、クライオSEM観察は、液体を含んだ状態で内部構造を可視化できる利点が大きく、製剤評価においては有用な手法の1つであるといえる。

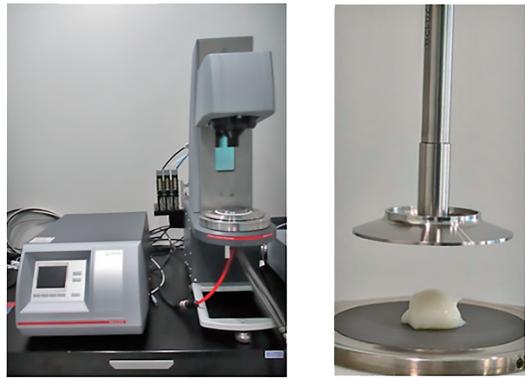


■ 図3 日焼け止め乳液の凍結断面の反射電子像、及び元素マップ(O、Si、Ti)

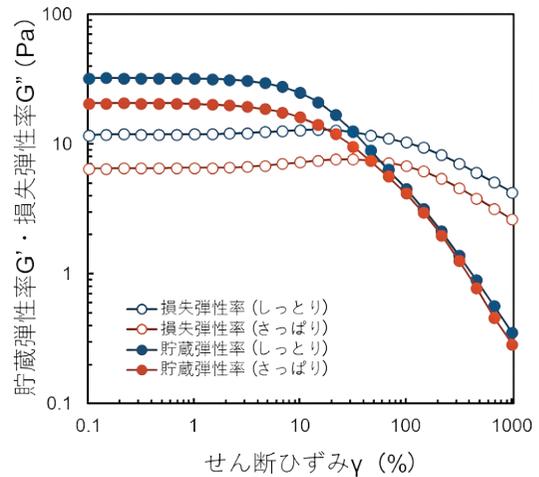
### 3. レオメーターの紹介と質感の異なる乳液の測定事例

化粧品は「さっぱり」や「しっとり」など消費者の好みに合わせたバリエーションが展開されており、それらの質感を数値的に比較するには物性の測定が有効である。都産技研ではレオメーターを所有しており、物質の流動性や変形のしやすさ(レオロジー特性)を測定することで、化粧品の使用感や安定性の評価に利用している(図4)。特に都産技研では、各種サンプルサイズに合わせた治具、温度変化測定における乾燥を防止する測定セル、トライボロジー用のアタッチメントなどの用意があり、幅広いサンプルの測定が可能である。

化粧品のレオロジー測定事例として、質感の異なる「さっぱりタイプ」と「しっとりタイプ」の乳液について、動的粘弾性測定を行ったので紹介する(図5)。動的粘弾性測定とは、材料に対して周期的な力を加え、そのときの変形のしかたを測定することにより、物質のやわらかさや弾力(粘弾性)を推定する方法である。この測定により、物質の持つ弾性的性質(貯蔵弾性率、 $G'$ )及び粘性的性質(損失弾性率、 $G''$ )を算出することができる。測定した結果、変形量(せん断ひずみ)に対する $G'$ 、 $G''$ を図5に示すが、両サンプルとも変形量が小さい範囲において、 $G'$ と $G''$ が一定になる領域(線形領域)が確認された。線形領域に

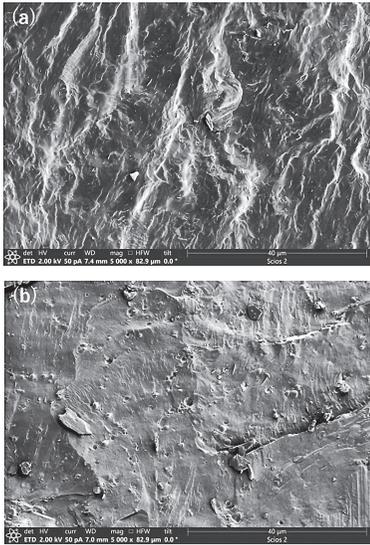


■ 図4 レオメーター装置外観(左)とサンプルをセットした様子(右)  
上部の治具でサンプルを押し付けながら回転させて測定する



■ 図5 乳液の貯蔵弾性率及び損失弾性率におけるひずみ依存性の測定結果  
 $\gamma=0.1-1000\%$ 、 $\omega=10\text{rad/s}$ 、PP50プレート、 $\text{gap}=1\text{mm}$ 、 $25^\circ\text{C}$

における $G'$ は、しっとりタイプが約30Pa、さっぱりタイプが約20Paであり、前者の方が高い弾性を示した。線形領域の粘弾性は製剤の内部構造に起因するとされ、しっとりタイプはより強固な構造を有すると考えられる<sup>1)</sup>。また変形量を大きくしていくと $G'$ と $G''$ が同じ値になる。この点は流動点と呼ばれ、内部構造が壊れ製剤が液体のように流動を始める点である。それぞれの流動点は、しっとりタイプではひずみ30%程度であり、さっぱりタイプでは46%程度であった。これらの結果から、しっとりタイプは指が触れた瞬間など変形



■図6 ▼乳液2種の凍結断面の二次電子像  
(a)乳液(さっぱりタイプ)、(b)乳液(しっとりタイプ)

が生じる前においては高い物性値を示すが、より少ない変形で崩れる性質であることが示唆される。ただし、得られた物性値と化粧品の使用感との関連付けには慎重さが求められ、内部構造の違いは本測定で得たマクロな物性から推定できるが、乳化粒子などの具体的な構造の把握には他の分析装置との併用が必要となる。つまり、レオメーターによる動的粘弾性測定は、製剤の使用感を数値化することに有効であり、他の分析手法と組み合わせることで、使用感と内部構造との関係性について理解を得るものである。

なお、レオロジー測定を行ったタイプ別の乳液2種に対し、前述したクライオSEM観察を行った(図6)。しっとりタイプの乳液では、断面に数 $\mu\text{m}$ 程度の大きさの球状の構造が観察された。一方、さっぱりタイプの乳液では、断面に同様の構造は見られなかった。このような構造の違いをレオメーター測定結果と合わせて評価することにより、より多面的な製剤評価が可能となる。

#### 4. おわりに

SUSCARE<sup>®</sup>では、今回紹介したクライオSEM

■表1 SUSCARE<sup>®</sup>で物性評価に利用できる主な装置

	装置・設備名称	依頼試験	機器利用
顕微鏡観察	光学顕微鏡 (デジタルマイクロスコープ)	○	○
	卓上型走査電子顕微鏡 (分析機能付き)		○
	共焦点レーザー蛍光顕微鏡	○	○
	クライオ走査電子顕微鏡 (分析機能付き)	○	
物性値の測定	イメージング質量顕微鏡	○	
	動的粘弾性測定装置	○	○
	小角広角X線散乱装置	○	
	サンスクリーンアナライザー		○
	ナノ粒子径分布-ゼータ電子測定装置	○	○
	粒子径分布測定装置	○	○
	自動接触角計		○
フーリエ変換赤外分光光度計		○	
	紫外可視近赤外分光光度計		○

やレオメーター、あるいは本号の特集で紹介したイメージング質量顕微鏡以外にも、化粧品の物性評価に活用できる各種装置を多数取り揃えている(表1)。各種装置の技術セミナーや講習会も実施しているので、ぜひご活用いただきたい。ヘアケア化粧品の評価に使用される毛髪試験については、12月号で紹介する予定である。また、都産技研全体では、幅広い分野に対応した技術支援を実施しており、化粧品開発にも活用できる装置も多数存在する。例えば、散乱光の空間分布測定では、表面状態に応じた見た目の色や変化を数値で観察することが可能であり、口紅のマット感や光沢感について評価できる<sup>2)</sup>。また、摩擦試験機による測定では、“なめらかさ”や“やわらかさ”といった触り心地を摩擦パラメータにより定量評価できる<sup>3)</sup>。まずは、SUSCARE<sup>®</sup>もしくは都産技研のHPをご覧ください、お問い合わせフォームや技術相談受付フォームからメールでお問い合わせいただきたい。

#### 【参考文献】

- 1) Nakagawa Y., *Nihon Reoroji Gakkaishi (J Soc Rheol Jpn)*, 41, 189 (2013) .
- 2) <https://www.iri-tokyo.jp/tiri-news/gijutsu-2024-11-02/>
- 3) <https://www.iri-tokyo.jp/tiri-news/kenkyu-2024-01-01/>