

F-T-011

化粧品におけるゼータ電位・粒子径分布測定および分散安定性評価の相乗的アプローチによる処方最適化例

1. はじめに

化粧品の処方設計者は、原料サプライヤーの変更による製品品質への影響、成分の代替に伴う処方の不安定化リスク、新成分の導入の必要性など、日々様々な課題に直面しています。このような課題を解決し、顧客と処方設計者の最終製品に対する期待に応えるには、包括的に物性評価する最先端技術の活用が不可欠です。MICROTRACは、幅広い物性評価技術とツールを提供し、処方設計者が事実に基づいた迅速な意思決定を行えるよう、製品開発プロセスを支援します。本稿では、ゼータ電位、粒子径、分散安定性の3つの評価を組み合わせる日焼け止め処方を最適化したケーススタディを紹介します。

2. 原理

本稿では以下3種の測定装置を用います。

1. STABINO ZETA は流動電位を測定します。試料セル内でピストンが上下に振動することで、すべり面を境に粒子と溶媒とが相対的に動きます。この際、すべり面の外側にある溶媒中のイオンは液体と共に動き、流れ方向に電位差を生じさせます（流動電位）。試料セルに備わっている2つの電極で流動電位を測定します。流動電位とゼータ電位は以下の関係にあります（ k : 定数, v : 流速, η : 粘度, ϵ : 誘電率, ζ : ゼータ電位）。また STABINO ZETA はポンプを備えており、滴定により、サンプルの等電点 (IEP: Isoelectric point) を迅速に決定できます。

$$\text{流動電位 } SP = \frac{(k \times v \times \epsilon \times \zeta)}{\eta}$$

2. NANOTRAC FLEX は動的光散乱法 (Dynamic light scattering method、DLS 法) に基づき粒子径分布を測定します。粒子からの散乱光を高速フーリエ変換により周波数分布に変換して独自のアルゴリズム（下式を参照）により粒子径分布を求めます。また散乱光を検出するプローブ機構を外部に取出したことにより、あらゆる容器にプローブを挿入して測定が可能です。

$$P(\omega) = i_0 \langle i_s \rangle \frac{2\omega_0}{\omega^2 + (\omega_0)^2}, \quad \omega_0 = \frac{1}{r} \frac{8\pi k T}{3\lambda^2 \eta} \sin^2(\theta/2)$$

3. TURBISCAN は静的多重光散乱法 (Static multi light scattering method、SMLS 法) に基づいています。サンプルに光（波長 880 nm）を照射し、後方散乱光および透過光を2つの検出器 (BS: 後方散乱, T: 透過) で受光します。両光の信号を得ることで、より広い濃度範囲での測定が可能となります。測定を適切な頻度で繰り返すことで、物理的安定性をモニタリングすることが可能です。後方散乱光は、光子が様々な粒子（または液滴）によって何度も散乱されます（多重散乱）。連続相 (n_p) および分散相 (n_d) の屈折率が既知である場合、Mic の光散乱理論から、信号強度 (BS) および粒子径 (d) と濃度 (ϕ) とは以下の関係にあります。

$$\phi = f(BS, d, n_p, n_f)$$

[STABINO ZETA の詳細情報](#)

[NANOTRAC FLEX の詳細情報](#)

[TURBISCAN の詳細情報](#)

3. 実験

紫外線散乱剤を配合した日焼け止め処方の検討を以下3つの Step で行います。

- Step 1. ゼータ電位と粒子径分布の測定に基づく紫外線散乱剤の選定
 Step 2. 紫外線散乱剤の粒子物性に及ぼす表面修飾の影響の評価
 Step 3. 日焼け止め処方の分散安定性の比較評価

4. 結果

Step 1

紫外線散乱剤 TiO₂ (酸化チタン)、ZnO (酸化亜鉛)、CePO₄ (リン酸セリウム) それぞれの水分散液のゼータ電位 (表 1) と粒子径分布 (図 1) を測定しました。通常、ゼータ電位の絶対値が ±30mV 以上であれば安定した分散液であると考えられます。CePO₄ はゼータ電位が -8.8mV であり水中で凝集しやすいことを示唆しています。これは粒子径分布からも見てとれ、CePO₄ の粒子径分布は 100nm 付近および 800nm 付近を頂点とする二峰性分布であることから、凝集していることが分かります。一方、ZnO については、粒子径分布では CePO₄ のような二峰性を示してはいませんが、ゼータ電位が -18.8mV と低値であり、凝集しやすい

と考えられます。TiO₂についてはゼータ電位が-50.5mV、粒子径分布は最もシャープで安定しています。これらの結果から、今回の処方検討では分散安定性の最も良い TiO₂を紫外線散乱剤として用います。

表 1. 紫外線散乱剤のゼータ電位

Particle	Zeta Potential (mV)
TiO ₂	-50,5
ZnO	-18,8
CePO ₄	-8,8

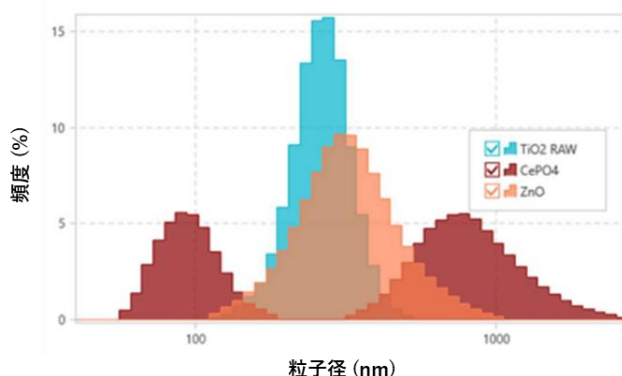
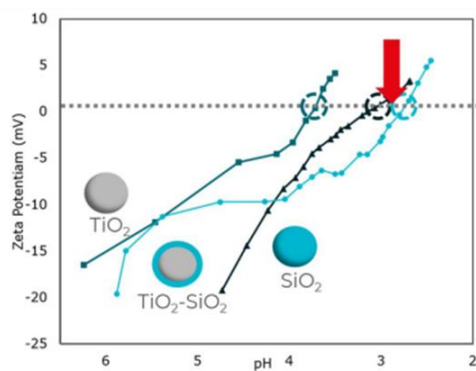
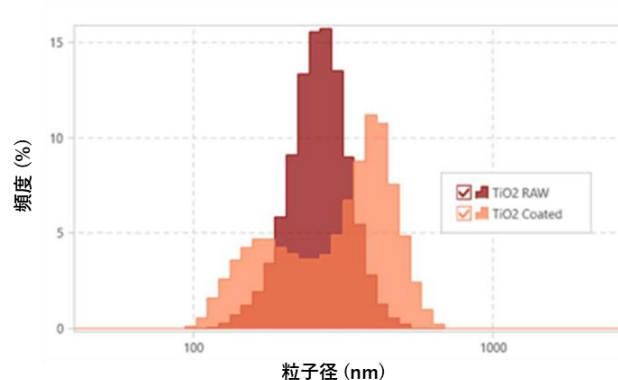


図 1. 紫外線散乱剤の粒子径分布

Step 2

TiO₂ は高い光触媒活性を持ちそのままでは配合物を劣化させる可能性があります。通常、粒子表面を化学的に修飾することで解決が図られます。今回は TiO₂ の表面を SiO₂ (シリカ) 粒子で修飾し、各粒子の IEP (等電点) を評価しました (図 2)。グラフからわかるように、修飾粒子の IEP は SiO₂ の IEP に近いため、TiO₂ 粒子が SiO₂ で十分に覆われていると推測されます。また、修飾により IEP が低下しており、一般的な化粧品品の pH 領域である中性～弱酸性付近の pH 変化に対する分散安定性の向上が期待されます。粒子径分布の測定結果 (図 3) から、修飾により粒子径が増大したことがわかります。この粒子径の増大を含めて、表面修飾が処方の安定性に及ぼす影響について次の Step 3 で検討を行いました。

図 2. TiO₂ 粒子 (SiO₂ による表面修飾の有無) 及び SiO₂ 粒子の等電点測定結果図 3. TiO₂ 粒子 (SiO₂ による表面修飾の有無) の粒子径分布

Step 3

調製した日焼け止めの TURBISCAN による測定結果を図 4 に示します。グラフは散乱光の測定結果を、下の絵はサンプルセルを模擬したものになります。縦軸に後方散乱光の変化 (測定開始から各測定時間における散乱光の変位量 [%]) を、横軸にサンプルセルの高さを取り、経時変化を色 (青から赤の曲線) で示しています (プロファイル曲線)。プロファイル曲線から、サンプルの分散状態の変化を読み取ることができます。両方の日焼け止めにおいて BS が経時的に増加しました。これはサンプル中の粒子の凝集が示唆されます。SiO₂ 修飾 TiO₂ 粒子配合処方、TiO₂ 粒子配合処方に比べ BS 変化が小さいことから、凝集が抑制されたと考えられます。図 5 は測定終了時の両サンプルの外観写真です。今回の測定は 68 時間行いました。目視観察では両サンプルの変化の違いを認識することは困難ですが、TURBISCAN を用いることでこの僅かな変化を捉えることが可能です。

サンプル間の分散安定性は、TURBISCAN Stability Index (TSI) を用いることで比較評価することが可能です。TSI は TURBISCAN で検出されたすべての変化 (凝集、沈降、クリーミング、合一など) を総和した独自の指標です。TSI が高いほど、サンプルの安定性が低いことを示します。TSI を使うことにより、サンプルの分散安定性の良否判断や、各サンプル間の比較を容易に行えます。

す。図6は両サンプルのTSIを示しています。「A」は25℃および54℃におけるTiO₂粒子配合日焼け止め、「B」は同じ温度条件におけるSiO₂修飾TiO₂粒子配合日焼け止めを表しています。同じ温度条件の比較でBはAよりも安定した処方であることがわかりました。

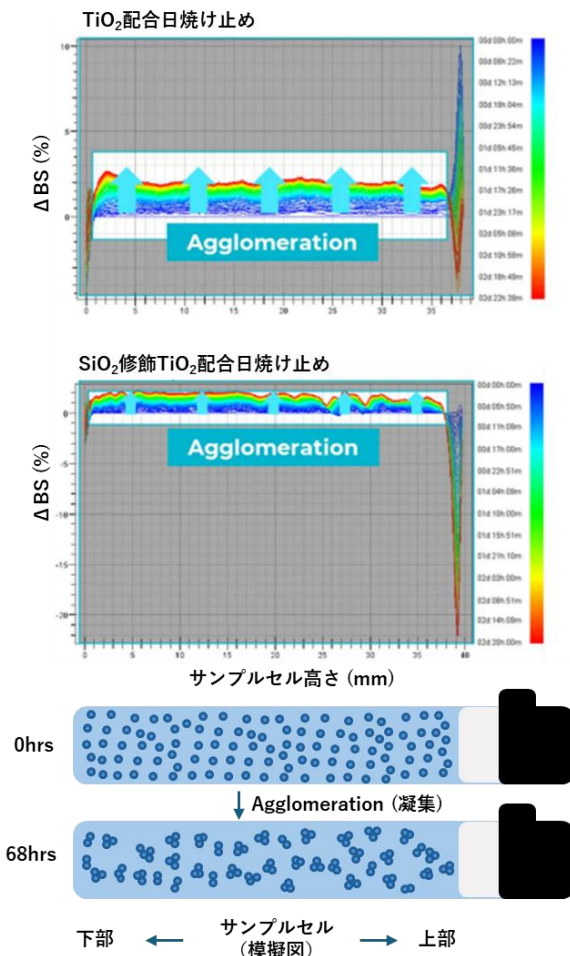


図4. 日焼け止め処方のTURBISCAN測定結果とサンプルセル模式図



図5. 日焼け止め処方サンプルの外観写真
左：TiO₂配合
右：SiO₂修飾TiO₂配合

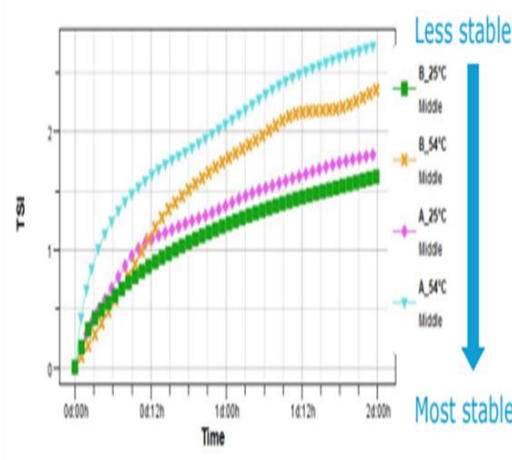


図6. 日焼け止め処方のTSI

5. まとめ

紫外線散乱剤の STABINO ZETA によるゼータ電位、NANOTRAC FLEX による粒子径分布の測定結果に基づき、TiO₂が最も分散性および分散安定性が高いと判断し、最適な原料として選定しました。TiO₂粒子 (SiO₂表面修飾の有無) および SiO₂粒子のIEP測定結果からは、TiO₂粒子の表面修飾が十分に行われていること、表面修飾により pH 変化に対する分散安定性が向上していることがわかりました。TURBISCAN による日焼け止めの測定結果からは、TiO₂の表面修飾が処方の分散安定性を向上することがわかりました。目視観察では認識が困難なレベルの僅かな変化でさえ、数日程度の測定時間で迅速に捉えることができました。STABINO ZETA(ゼータ電位・IEP)、NANOTRAC FLEX(粒子径分布)および TURBISCAN(分散安定性)の3つの装置を用いた評価は、日焼け止め等の化粧品の処方最適化に有用であることが示されました。

2025/8/13
文責：塚田 雄亮

STABINO ZETA



NANOTRAC FLEX



TURBISCANシリーズ

