

高い近赤外遮蔽性と生体適合性を有する

化粧品用酸化亜鉛顔料の開発

良知 健（機械・材料技術部 ナノ材料グループ）

廣芝 伸哉（大阪工業大学）

1. はじめに

太陽光に含まれる紫外線が肌の炎症や黒化をもたらすことは一般によく知られている。また紫外線を繰り返し浴びることにより、シワやシミといった肌の光老化が生じる他、将来的に皮膚がんにつながることもある。このような作用を持つ紫外線から肌を守るため、紫外線を遮蔽する機能を持つ紫外線防止化粧品が販売されている。さらに近年は紫外線だけでなく、肌のより深層まで到達する近赤外線も光老化の原因となることが指摘されるようになり、近赤外線遮蔽性を付与した紫外線防止化粧品も見られるようになってきたり。

著者らはこれまで、化粧品への適用が可能で市販品よりも高い近赤外遮蔽性を示す材料の開発を目指し、液相合成法により酸化亜鉛粒子の作製に取り組んできた。そして前報では、pH や反応時間、作製原料が粒子の形状及び粒径へ与える影響について報告した²⁾。濃度を低くすることでサブミクロン径の球状粒子が得られたが、一方で収量が少なく、近赤外反射率を評価することができなかった。そこで本研究では、原料となる溶液の濃度をやや高くするとともに混合条件を検討することで、あらためてサブミクロン径の球状粒子の作製を試みた。更に生体適合性の付与を目的として、粒子表面を蚕の絹糸（シルク）の主成分で繊維状のタンパク質であるフィブリンでコーティングすることを検討した。

2. 実験方法

硝酸亜鉛六水和物水溶液（150 ml、0.05 M）と水酸化ナトリウム水溶液（150 ml、0.05 M）を下記(a)-(c)の3条件で混合し、70℃の恒温水槽で4時間反応させた後、沈殿物を乾燥させて酸化亜鉛粒子を得た³⁻⁶⁾。

(a) 硝酸亜鉛六水和物水溶液を恒温水槽で液温が安定するまで保持した後、水酸化ナトリウム水溶液をゆっくり滴下

(b) 2つの水溶液を予め混合してから恒温水槽に投入

(c) (b)と同様の混合条件とし、液の蒸発による濃度変化を防ぐためにパラフィルムを使用

次に得られた酸化亜鉛粒子に、フィブリンコーティングを行った。まず、IPA（2-プロパノール）と純水9:1の混合溶液を溶媒として用い、3-アミノプロピルトリメトキシシランを0.1 Mとなるように調整した⁷⁾。そこに酸化亜鉛粒子を入れ、4時間攪拌した。酸化亜鉛粒子表面に物理吸着している有機分子を除去するためIPAで洗浄し、その後純水に置換してからフィブリン水溶液を添加した。60時間静置した後、IPAを添加して物理吸着したフィブリンを除去し、沈殿物を自然乾燥してフィブリンコート酸化亜鉛粒子を得た。

得られた粒子の粒径および形状は走査電子顕微鏡

(SEM) [日本電子、JSM-IT200LA] で評価した。また、紫外可視分光光度計[島津製作所、SolidSpec3700i]により

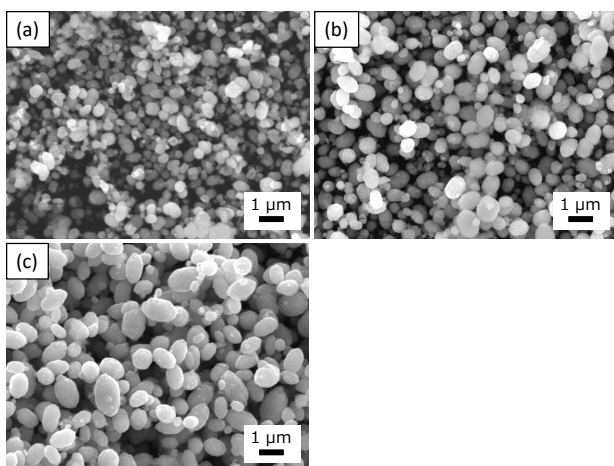


図1 酸化亜鉛粒子のSEM像

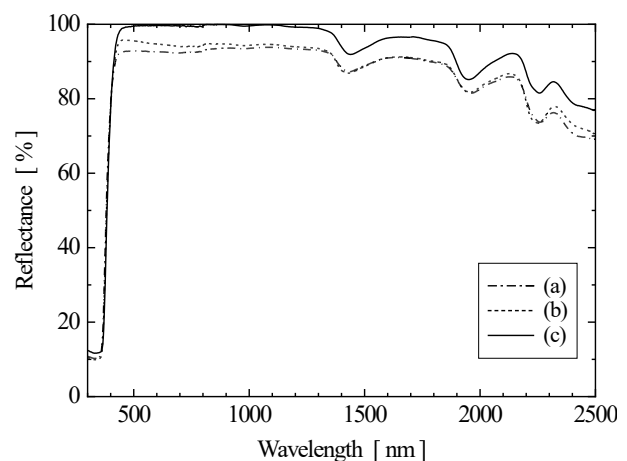


図2 酸化亜鉛粒子の拡散反射スペクトル

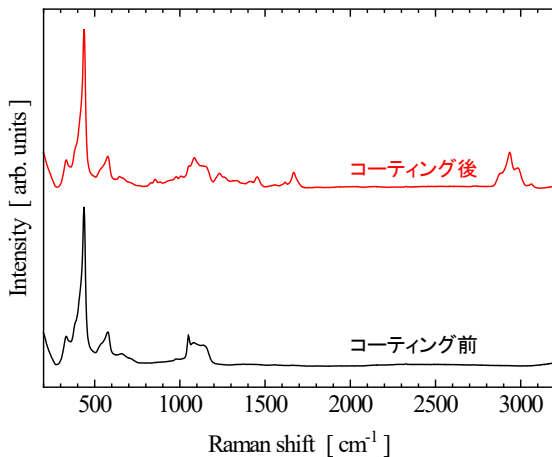


図3 粒子(c)のフィブロインコート前後におけるラマンスペクトル

拡散反射スペクトルを測定した。フィブロインコート酸化亜鉛粒子については、顕微レーザーラマン分光装置[堀場製作所、XploRA Plus]を用い、粒子表面におけるフィブロインの存在を確認した。

3. 結果および考察

液相合成により得られた、フィブロインコーティング前の酸化亜鉛粒子のSEM像を図1に示す。粒子(a) - (c)はいずれも1ミクロン前後のほぼ球状の粒子で、作製条件により大きさが異なっていることがわかる。次にこれらの粒子の拡散反射スペクトルを図2に示す。近赤外領域(780-2500 nm)において粒子(c)の反射率が最も高く概ね80%以上の反射率を示している。そこで粒子(c)についてフィブロインコーティングを行った。フィブロインコーティング処理後の粒子(c)のラマンスペクトルを図3に示す。また比較としてコーティング前のラマンスペクトルも同図に載せてある。コーティング後の粒子では酸化亜鉛のピークに加え、フィブロインのピーク⁸⁾が複数確認でき、粒子の表面にフィブロインが存在していることがわかる。図4に粒子(c)のフィブロインコート後の拡散反射スペクトルを示す。コーティングにより広い波長領域で反射率の低下が見られるものの、フィブロインコーティング後も近赤外領域における反射率は概ね70%以上であり、高い近赤外反射率を維持していることがわかる。

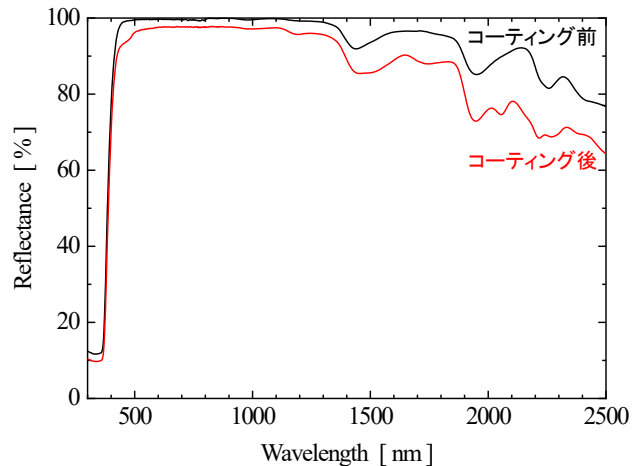


図4 粒子(c)のフィブロインコート前後における拡散反射スペクトル

4. まとめ

高い近赤外遮蔽性と生体適合性を有する化粧品用顔料の開発を目指し、液相合成法により酸化亜鉛粒子の表面をシルクフィブロインで被覆した粒子の作製を試みた。その結果、フィブロインをコートした酸化亜鉛粒子において、近赤外領域で概ね70%以上の反射率を示す粒子が得られた。

【参考文献】

1. https://www.sunstar.com/wp-content/uploads/2018/02/180214_2.pdf, サンスター株式会社他 (2018).
2. 良知健, 小野洋介, 廣芝伸哉, KISTEC 研究報告, 10 (2021).
3. N. Uekawa et al., Phys. Chem Chem. Phys., **6**, 442 (2004).
4. N. Uekawa et al., Matter. Lett., **64**, 1729 (2007).
5. H Quang et al., J. Phys. D: Appl. Phys., **44**, 125104 (2011).
6. J. Zhang et al., Chem. Master., **14**, 4172 (2002).
7. 尾形健一, 小池一步, 平田泰之, 佐々誠彦, 井上正崇, 矢野満明, 材料, **55** 159 (2006).
8. M. Zhao et al., Int. J. Mol. Sci., **22**, 4136 (2021).