

(化粧品・食品のレオロジー)

金田 勇

酪農学園大学 農食環境学群 食と健康学類
069-8550 北海道江別市文京台緑町 582
教授 博士 (農学) .
ソフトマター (食品) のレオロジー
E-mail: kaneda-i@rakuno.ac.jp
研究室 URL

1. はじめに

化粧品や食品の「感触」はその製品の機能性のみならず嗜好性にも大きな影響を及ぼす重要な物性パラメータである。ヒトの触感は極めて鋭敏なものであり、微妙な差異を弁別できる。このような鋭敏な感覚があるがゆえにこれらの製品を設計するには精密な力学物性のコントロールが求められる。化粧品の使用感触については、大きく2つの観点で考察される。すなわち **primary feeling** と **secondary feeling** である¹⁾。前者は化粧品を塗り伸ばせる瞬間の感触を指し、製剤が流動を開始する際の臨界応力 (降伏応力) に評価されることが多い。一方で後者は塗り伸ばされ薄膜状になった製剤の摩擦係数に深く関連すると言われてい²⁾。食品においても同様な考え方が可能であり、**primary feeling** は「歯ごたえ」や「口当たり」といった口腔内に食品が入った直後の物理的特性を、また **secondary feeling** は「なめらかさ」「のど越し」といった口腔内～嚥下直前の感触にあたるであろう。食品は一般的に口腔内で咀嚼により細分化され、唾液と混合されることで「食塊 (bolus)」という状態になる。この食塊は密に充填した固体コロイド分散体と考えることができるので、食品に関する **secondary feeling** を研究するには濃厚コロイド系のレオロジーの知識あるいは研究手法が重要である。最近ではこの食塊のトライボロジーに関する研究も盛んに行われており

2. ヒトの動作速度に同期する物理ゲル

冒頭に述べたとおり化粧品の使用感触はその使用状況に応じて刻々と変化する。中でも **Primary feeling** はその製品の「第一印象」とも言える特性であり、重要な特性である。Yoshida ら³⁾は分子量 10000

程度のポリエチレンオキサ이드(PEO)の両末端をウレタン結合により C24 の高級アルコールで封鎖した C24HEUR (Hydrophobically modified ethoxylated urethane)を化粧品用増粘剤として開発した。両末端疎水化高分子は水中においてフラワーミセルを形成し、臨界濃度以上でフラワーミセルが連結して架橋点を形成する。図1に HEUR が形成するネットワーク構造の概念図を示す。(図1) このネットワーク構造

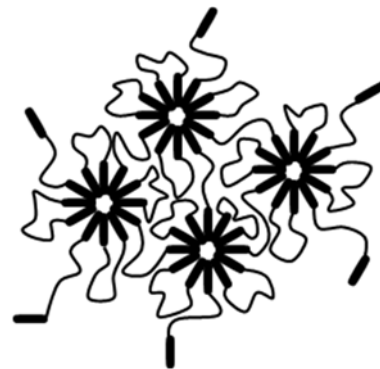


図1 HEURが形成する一時的ネットワーク構造の概念図

は疎水性相互作用による弱い結合であるために高分子鎖の熱運動により常に生成・消滅を繰り返していると考えられる。HEUR 水溶液の最も特徴的なレオロジー特性は、その力学スペ

クトルがマックスウエル型力学モデルで記述できるということである。図2に C24HEUR 水溶液の動的弾性率の周波数分散の例を示すが、ここで注目すべきことはその最長緩和時間がおおよそ 1 s のオーダーであるということである。この緩和時間すなわち緩和速度は人間の心拍数あるいは動作速度と同程度であるということに注意しておく。

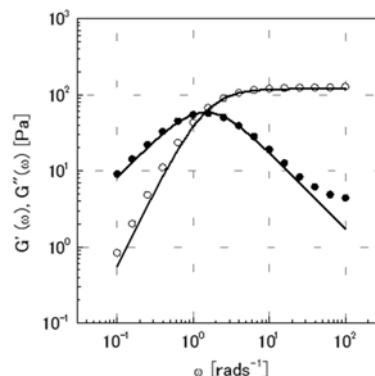


図2 C24HEUR 1.5wt% 水溶液の動的弾性率の周波数依存性 ○は貯蔵弾性率、●は損失弾性率、実線は Maxwellモデルでのフィッティング結果を示す。

一方で、「化粧品を塗り伸ばす」行為を考えた場

合、人間が感じ取る感触と関連が深いレオロジー特性は必ず变形下での応力成長挙動であると考えられる。もし通常の高分子溶液とは異なる応力成長挙動が観察されれば、そのレオロジー特性は化粧品の使用感触に大きなインパクトを与えることが期待される。

Tanaka⁴⁾らはこのテレケリック型高分子が形成する物理架橋ゲルの緩和時間および平衡弾性率を決定する一時的網目構造理論 (Transient Network Theory) を提唱している。この理論によればブリッジ鎖の解離確率とブリッジ鎖の末端にかかる張力はカップルするとされている。Koga⁵⁾らはこの理論に基づき時間ゼロでステップ状にせん断変形を加えると言うスタートアップせん断流下での応力成長過程で異常な応力アップターンが発生することを理論的に予想した。我々はこの理論予想を実験的に検証すべく C24HEUR を用いて一連の研究を進めたところ^{6,7)}、図3に示すような応力アップターンが確認された。この応力アップターンは $Wi = \tau \dot{\gamma} > 1$ のズリ速度で発生する。この実験結果は人間の動作速度とほど同程度の変形速度で応力アップターンが発生するというを意味している。化粧品を皮膚の上へのせ、それを塗り伸ばす時にはスタートアップせん断流を加えていると考えられ、C24HEUR を配合した化粧品は通常の高分子絡み合いを利用した製品とは全く異なる使用感触を発現していると考えられる。

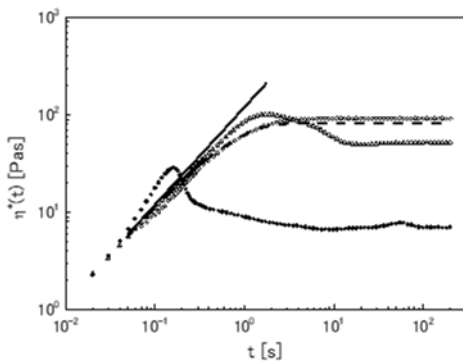


図3 C24HEUR 1.5wt%の粘度成長曲線 ○、△ および●はそれぞれズリ速度が $Wi = 0.1, 1,$ および 10 の結果を示す。

3. 低脂肪マヨネーズは旨いか？

マヨネーズはコロイド科学の観点から見ると極めて「変った」水中油型エマルジョン（水相に油相が分散したタイプのエマルジョン：O/W エマルジョン）である。通常 O/W 型エマルジョンの内油相比はせいぜい 0.4-0.5 程度が上限であるが、マヨネーズのレシピを見ると「油 カップ 1 酢 大さじ 1 卵黄 1

個」とあるように圧倒的に油相比が高い。このようなエマルジョンを安定に調製するのは極めて難しいが、卵黄の多様な機能性によりそれを実現している。油相の比率が高いということはとりもなおさずカロリーも高いということになり、最近では油相比率を低下させた「マヨネーズ様ドレッシング」が開発されている。我々は通常のマヨネーズと「カロリー75%オフ」と謳った低カロリーマヨネーズの流動特性を詳細に調べ官能評価結果との対応を調べた⁸⁾。マヨネーズの特徴的なレオロジー特性として、その大きな降伏応力が挙げられる。チューブから押し出したマヨネーズは自重で流動しないのはこの降伏応力のためである。そしてこの降伏応力は内油相の液滴（油滴）がお互いに密に充填することにより発生する。一般的に濃厚なコロイド分散液は擬塑性流動を示す。すなわち一定の応力が付加されない限りは弾性体のように変形するのみで流動は生じないが、ある閾値を超えると流動する。この域値が降伏応力である。流動挙動も単純なニュートン流動ではなく見かけ粘度が変形速度に依存する非ニュートン流動を呈する。マヨネーズのカロリーを半減させるには配合する油の量を半減させるしかないが、油相が低下すると必然的に油滴は「密に充填した」状態ではなくなり、容易に流動するエマルジョンになってしまう。このような油相を半減させたエマルジョンにいわゆる「ボディー」を付与するには連続相である水相（この場合は酢）を増粘する等のレシピ上の工夫が必要になる。

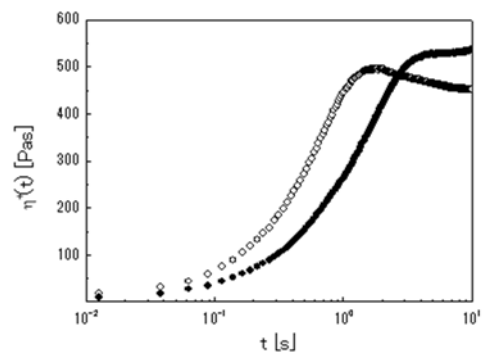


図4 通常マヨネーズ (FM) と低脂肪マヨネーズ (QM) の粘度成長曲線 ○はFM ●はQM の結果を示す。

通常のマヨネーズと低脂肪マヨネーズの定常流粘度を比較するとサンプル間の差異は小さく、定常流動している状態では低脂肪マヨネーズは通常マヨネーズの流動特性を上手く模倣しているように見られる。しかしながら官能評価をすると両者の間に明らかな違いが

見出された。特に「口当たり」については大きな差が認められた。前述のようにマヨネーズは乳化粒子が変形しながら密にパッキングしたエマルションであり、低脂肪マヨネーズは連続相を増粘したエマルションである。両者の力学的特性の違いは流動開始時の特性にあるのではないかと仮定の下に粘度成長曲線の解析を試みた。図4に通常マヨネーズ (FM) と低脂肪マヨネーズ(QM)の粘度成長曲線の一例を示すが、FMではコロイドジャミングに起因すると予想される応力(粘度) アップターンが観察された。上述の官能評価による「口当たり」の差異はこの粘度成長挙動の違いが一因ではないかと考えている。

このようなレオロジー特性データと官能評価との相関についての研究は食品の食感あるいは化粧品の使用感を改良する際のレシピ構築の重要な情報として利用することが出来ると期待されている。

4. チョコレートを流す

チョコレートの原料はカカオ豆である。カカオ豆から抽出したココアバターと油脂以外の固形分であるカカオニブ (カカオマス) に砂糖を混ぜて製造される。古くはチョコレートは液状の「飲料」であったが、産業革命の頃の英国で工場労働者が手軽にカロリー補給できるように現在のような「固形」のチョコレートが発明された。チョコレートの主成分は実は砂糖の結晶であり、砂糖の結晶をココアバターの結晶で固めたものがいわゆるチョコレートである。美味しいチョコレートは口の中でサッと溶けるが、これは融点が 31℃ 付近の V 型結晶が優勢になるように油脂結晶の形成状態を巧みにコントロールしているからなのである。チョコレートを製造する工程では必ずチョコレートは溶融した状態を経て成形され、最終製品になる。チョコレート自体のみならずチョコレートでデコレーションされた製品 (チョコレート菓子の類) の製造において溶融状態のチョコレートの流動特性を厳密にコントロールすることは極めて重要な課題である。チョコレートはココアバターの中に砂糖およびカカオマスが高濃度で分散した濃厚コロイド分散体なので基本的にその流動挙動はシアニングを呈する。例えばビスケットにチョコレートをコーティングする際にはタレを抑制するために低ずり速度領域の粘度を高くする必要があり、細い管状の形態にフィリングする際には粘度を低下させるなどの工夫が必要である。溶融チョコレートの流動特性は経験的に乳化剤を添加することで調整できることが分かっている。チョコレートに添加される乳化剤はレシチンやポリグリセリン脂肪酸エステルなどであるが、この添加する乳化剤の種類によって溶融チョコレートの流動特性は大きく変化する。例

えばレシチンを添加すると低ずり速度領域の粘度が上昇する (見かけの降伏応力が上昇する) し、ポリグリセリン脂肪酸エステルを添加すると低ずり速度領域の粘度は低下するが、若干シアシックニングを起こすことが知られている。これらの乳化剤添加による流動特性の変化のメカニズムは完全には解明されていない。チョコレートのような複雑な系、しかも分散質が高濃度のコロイド系の流動特性の解析は極めて困難であるので、我々はモデルチョコレート系を構築してその流動挙動の解析を試みた。すなわちチョコレートの分散体である不規則な形状の砂糖やカカオマスを球状のシリカ微粒子に置換し、その流動特性を濃厚コロイド系の流動挙動を記述する半経験式である Krieger-Dougherty 式で解析することを試みた⁹⁾。

$$\eta_r = \left(1 - \frac{\phi}{\phi_m}\right)^{-k\phi_m} \quad (1)$$

ここで η_r は相対粘度、 ϕ はシリカ微粒子の体積分率、 ϕ_m は最密充填時の体積分率、 k はアインシュタインファクターで分散体の形状に関する情報を含む。

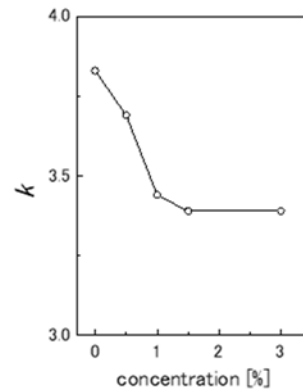


図5 モデルチョコレート系で評価したアインシュタイン係数 k に対するシヨ糖脂肪酸エステル添加効果。

シリカ微粒子の体積分率を変化させたサンプルの粘度を測定し、その測定データを(1)式にフィッティングすることで k を決定し、シヨ糖脂肪酸エステルの添加効果を評価した。図5に k に対するシヨ糖脂肪酸エステル添加濃度の影響の結果を示す。現象論的にはシヨ糖脂肪酸エステルの添加により、溶融モデルチョコレートの見かけの粘度は低下するが、この際の k の変化からシリカ微粒子の分散性が向上していることが明らかになった。この結果より、乳化剤は分散媒であるココアバターの流動特性にはほとんど影響を及ぼさない

が主たる分散質である砂糖微粒子の表面に吸着することにより流動挙動を変化させると考えられた。

5.展望

化粧品や食品といったヒトの体に直接触れることで使用する製品のレオロジー特性を定量的に評価するという課題は今後も製品開発の現場では重要な課題であることは間違いない。しかしながら「肌の上での伸びが良い」「口当たりがなめらか」「のど越しが良い」といった官能評価基準に相当するレオロジー特性は何か?ということについてはまだまだ明確になっていない点も多く今後の検討課題であろう。この問題は化粧品や食品のみならず例えば人工皮膚などの人体を模倣したソフトマテリアル開発においても同様に向き合わなければならない課題であろう。食品に関して言えば、近年、一般的に経験的な知識や手技によって作られる「美味しい食品」がなぜ美味しいのかを分子論的・物理学的に解明しようと言う学問 **molecular & physical gastronomy** (分子&物理美食学) という分野がひそかに注目を集めている。この分野でもレオロジーは強力な研究手段となっている。

文献

1. Bekker M, Webber GV, Louw NR, *Int. J Cosmetic Sci.*, **35**, 354 (2013)
2. Stokes JR, Boehm MW, Baier SK., *Curr. Opinion Colloid Interface Sci.* **18**, 349 (2013)
3. Yoshida K. et al., *IFSCC magazine*, **10**, 1 (2007)
4. Tanaka F. and Koga T., *Macromoleules*, **39**, 5913 (2006)
5. Koga T, Tanaka F, Kaneda I., *Prog. Colloid Polym Sci.*, **136**, 39 (2009)
6. Kaneda I, Koga T., Tanaka F., *Prog. Colloid Polym Sci.*, **136**, 31 (2009)
7. Kaneda I, Koga T., Tanaka F., *Rheol Acta* **51**, 89 (2012)
8. Kaneda I, Takahashi S., *Food Sci. Tech. Res.* **17**, 381 (2011)
9. Kaneda I, Miyazawa H, Ito M., *J Rakuno Gakuen Univ.* **39**, 1 (2014)

Rheology in the human-material interface (Rheology on cosmetics and foods)

Author's name: Isamu Kaneda

PhD

Affiliation: Department of Food Science and Wellness, College of Agriculture, Food, and Environment Science, Rakuno Gakuen University

Job Title: Professor

E-mail: kaneda-iprakuno.ac.jp

URL:

Abstract: Physical property of foods and cosmetics is one of the most important characteristics that determines their commodity value. In this chapter, 3 topics on these fields are overviewed. C24HEUR makes a transient network structure, and it shows typical Maxwell-body like behavior. Moreover, quite interestingly its relaxation speed is as same order as human motion. We have revealed that the network shows unusual mechanical response under deformation that exceeds its relaxation speed. We expected that such unusual exhibit a unique usage feeling when the polymer is applied in cosmetics. Mayonnaise is an amazing o/w emulsion. Recently, a low-fat mayonnaise has been developed for good health. Although the steady state viscosity of such a low-fat mayonnaise seems similar to an ordinary mayonnaise, we have found out differences in a non-linear rheological properties between these mayonnaises. Finally, the effect of edible emulsifier on the molten chocolate flow properties is reviewed. We developed a novel model chocolate system that is employed spherical silica particles instead of sugar crystal. It has been revealed that the emulsifier improved dispersibility of the silica particle in the model chocolate system.

Keywords: food, cosmetics, rheology, usage feeling, texture