

### 第3節 べたつき感

はじめに

化粧品の使用感触はその製品の機能性（例えば「たれ落ちない」など）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。本節では「べたつき感」をどのように評価するかという課題について述べる。そもそも「べたつき感」とはいったいどのような使用感触なのだろうか？「べたつき感」に関連する官能評価の用語としては「ぬるつき感」あるいは「こく感」などという使用感触も存在する。これらの感触はおそらくは系のコンシステンシー（流れにくさ）に関連するであろうことは容易に推察できる。しかしながら化粧品開発の現場では単に定常流粘度を測定しただけではこれらの使用感触を定量化することは難しいことは経験的に理解されていると思われる。

化粧品の特徴として製剤を皮膚上あるいは頭髪上に塗布した後に洗い流さない限りは、不揮発成分は皮膚上あるいは頭髪上に残留する。従って化粧品の使用感触は塗布直後、すなわち容器内にある状態と皮膚上あるいは頭髪上で水等の揮発性成分が蒸発した濃縮された状態とを考える必要がある。本節では問題を二つの状況に整理して考察をしてゆく。すなわち製剤の状態とそれが濃縮された状態とに分けて議論を進めて行く。

#### 1. 溶液状態での考察

化粧品の原料の中で「べたつき感」に強く関連する原料は高分子原料であると思われる。高分子とは線状の巨大分子であり、溶液中で大きな体積を占めるために溶液の粘度を大きく上昇させる。化粧品においては、高分子は増粘剤として応用されている。ここでは高分子溶液の基本的な性質を解説し、化粧品製剤が皮膚上に塗布される際にこの高分子原料がどのような振る舞いをするのかを考察する。

##### 1.1 高分子の絡み合い

高分子は原子が線状に結合して鎖状になった巨大分子である。化粧品原料として応用される高分子はほとんどが水溶性高分子であり、合成高分子としてはポリエチレングリコールやポリアクリル酸等であり、天然高分子としてはセルロース誘導体やゼランサンガムやヒアルロン酸のような微生物由来のもの、またローカストビーンガムやタマリンドガムのような植物種子抽出物や寒天やカラギーナンあるいはアルギン酸のような海藻抽出物など様々な高分子が用いられている。ここでは化学的構造の違いを一旦無視して高分子の基本的な特性を考えてみる。

高分子の最も特徴的な性質は分子の屈曲性である。多くの高分子は構成単位（モノマー）間に強い相互作用が無く分子鎖は屈曲性で溶液中では様々な形態をとり、平均的には丸まった糸まり状（ランダムコイル）である。高分子濃度が極めて低い希薄溶液中では高分子の鎖はそれぞれが孤立していると考えてよい。孤立した高分子は上述のように平均的には糸まり状であると仮定すれば高分子溶液の粘度は剛体球の分散体の粘度を示すアインシュタインの式で表すことが出来る。

$$\eta_r = 1 + 2.5\phi \quad (1)$$

ここで $\eta_r$ は相対粘度、 $\phi$ は溶質（高分子）の体積分率である。このような希薄溶液では高分子が鎖状の巨大分子であるが故の特徴は発揮されない。それでは「べたつき感」と高分子の関連はどうなっているのかということを考えてみよう。高分子溶液中の溶質濃度がある閾値を超えると高分子はもはや「剛体球」として振る舞わず、鎖状の巨大分子は図1に示すような絡み合いを生じる。この高分子の絡み合いが「べたつき感」に関連している可能性がある。それではまず高分子が絡み合いを生じる閾値（臨界濃度）はどの程度なのかということを考えてみよう。

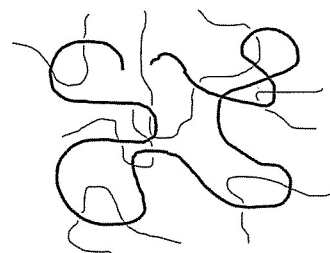


図1 高分子の絡み合い（概念図）

高分子を溶媒に溶解し、その濃度を上昇させてゆくとやがて高分子鎖同士が接触を始める濃度に到達する。この濃度を重なり合い濃度 (overlap concentration) と呼び  $c^*$  と表す。重なり合い濃度は高分子によって異なる値をとる。一般的に分子量が大きいあるいは屈曲性が低いなど高分子鎖一本が溶液中で占める体積が大きな高分子ほど重なり合い濃度は低い。高分子鎖が溶液中で占める体積は固有粘度 (intrinsic viscosity:  $[\eta]$ ) というパラメータで表すことが出来る。高分子溶液の相対粘度を  $\eta_r$  とすると高分子による相対粘度の増分である比粘度 ( $\eta_{sp}$ ) は式 (2) で表される。

$$\eta_{sp} = \eta_r - 1 \quad (2)$$

単位濃度あたりの比粘度という還元粘度 ( $\eta_{red}$ ) は式 (3) で表される。

$$\eta_{red} = \frac{\eta_{sp}}{c} \quad (3)$$

還元粘度の次元を見てみるとこれは濃度の逆数であることに注意する (“粘度” という名称であるがもはや粘度としての次元を持たない)。固有粘度はこの還元粘度を濃度  $\rightarrow 0$  に外そうした極限值である。

$$[\eta] = \lim_{c \rightarrow 0} \frac{\eta_{sp}}{c} \quad (4)$$

濃度  $\rightarrow 0$  に外捜するという事は「分子 1 個」に限りなく近づけるということであり、従って固有粘度とは高分子一個の体積を表すパラメータということになる。固有粘度の値は高分子の分子量や高分子の屈曲性さらには溶媒によっても変化する。

固有粘度という高分子の分子一個の体積に関連するパラメータを用いて重なり合い濃度を推定することが出来る。高分子の重なり合い濃度と固有粘度との関係は、

$$c^* \equiv \frac{1}{[\eta]} \quad (5)$$

と表すことが出来る。ではここで具体的な例を引いて化粧品に応用されている高分子の重なり合い濃度を見積もってみよう。あるザンサンガム (Sigma 社製の試薬グレード) の 5 mM NaCl 水溶液中での固有粘度の値が 75 dL/g であるとの報告がある<sup>1)</sup>。このザンサンガムの重なり合い濃度は式 (5) を用いて計算すると 0.013 g/dL ということになる。溶液の比重を 1 とすれば重量濃度で 0.013% ということになる。化粧品原料としてザンサンガムの分子量また処方中の配合量は様々であるがおおよその目安としてはこの程度以上の濃度でザンサンガムが水溶液中に溶解していればザンサンガムはその分子鎖が絡み合いを生じていると予想できる。例えばモデル乳液処方のレオロジー特性と使用感触の相関を調べた Nakamura らの報告<sup>2)</sup> では油分を 2% 含む乳液処方にザンサンガムと類似の多糖類であるサクシノグリカン を 0.2% 程度配合しており、その処方の見掛け粘度は 10,000 mPas 程度である。このモデル乳液処方ではサクシノグリカンは確実に高分子鎖の絡み合いを生じていると考えてよいであろう。

それは高分子鎖が絡み合うとどのようなレオロジー的な特性が発現するのか？まず第一には図 1 に示したような高分子鎖の絡み合いにより一時的なネットワーク構造が形成され粘弾性を示すことが挙げられる。弾性的性質はマクロには曳糸性のような現象を引き起こす。例えばこの曳糸性が「べたつき感」に強く関連することが予想されるが、化粧品に配合される程度の濃度の溶液でべたつき感を誘起するほどの緩和強度が発現するかは疑わしい。とくに線形領域でのレオロジー特性値と「べたつき感」との相関についてはほとんど研究報告が無いのが現状である。

## 1.2 非線形領域でのレオロジー特性と「べたつき感」

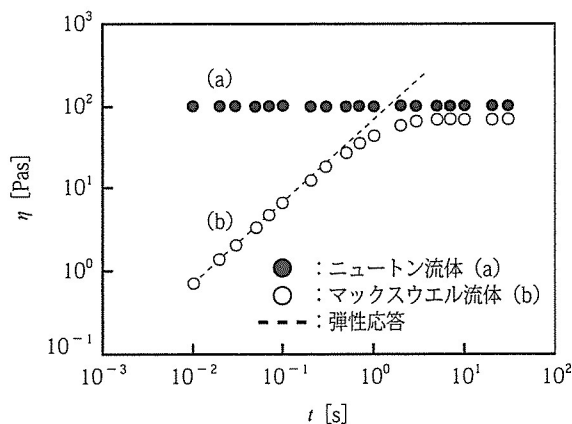
化粧品の使用感触を考える際にはその使用状況を念頭においてレオロジー特性評価系を工夫する必要がある。上述のとおり重なり合い濃度を上回る高分子が配合された化粧品製剤は粘弾性を示す可能性があるが、その弾性成分を評価する方法として例えば線形領域での動的弾性率の周波数分散を測定してもその結果を直接使用感触と結びつけることは難

しいことは容易に想像できる。Nakamura ら<sup>2)</sup> はモデル乳液系に一定応力を印加した際の歪の時間発展を解析しいくつかのパラメータを得て官能評価との相関について考察しているが、ある種のパラメータは「塗り始めのべたつき感」に関連があることを明らかにしている。ここでいう「塗り始め」とは変形を開始した初期の極めて短い時間帯をいう。この報告から例えば降伏応力は「塗り始めのべたつき感」との相関が期待されるが、例えばそれほど見掛け粘度の高くない乳液系の降伏応力を正確に測定することは極めて難しい。そこで着目すべきパラメータとして粘度成長挙動が挙げられる。これは一定ズリ速度の変形をステップ状に印加した際の粘度（ずり応力）変化を観察する測定である。図2に粘度成長曲線を模式的に示す。サンプルがもしニュートン流体であれば、一定ズリ速度で変形を開始すれば遅滞なく粘度（応力）は一定値に立ちあがるが（図2(a)）、粘弾性流体であれば弾性成分に由来する粘度成長の遅延が観察される（図2(b)）。もしサンプルがマックスウエルモデル（図3）で記述できるような粘弾性流体であれば、粘度成長曲線は式(6)のように表すことが出来る。

$$\eta^+(t) = \eta_0 \left( 1 - \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) \right) \quad (6)$$

ここで  $\tau$  は最長緩和時間である。図2(b)の  $t=0$  に近い部分での曲線の勾配はマックスウエルモデルの弾性成分の応答に対応しており式(7)に一致する（図2(b)の点線）。

$$\eta^+(t) = G_0 t \quad \text{但し } t < \tau \quad (7)$$



(a) ニュートン流体, (b) 非ニュートン (マックスウエル)

図2 粘度成長曲線 (概念図)

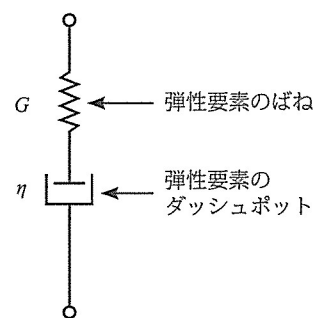


図3 マックスウエルモデル

ここで  $G_0$  はマックスウエルモデルの弾性成分の弾性率である。定常流粘度は式(6)左辺のプリファクターでありズリ流動を開始して一定時間経過した後の定常値を指している。翻って化粧品を塗布する際の状況を想像すると一定量の化粧料を肌に乗せて指あるいは手のひらで塗り伸ばすという行為のなかでその摩擦抵抗が定常値になったところで使用感を判断するとは考えにくい。もちろん、そのような定常状態になった状況での摩擦抵抗もある側面では重要であると思われるが、「塗り伸ばし」の始まる極めて短い時間帯の力学特性の変化をヒトは敏感に感じ取っている可能性があると考えられる。実際に Nakamura ら<sup>2)</sup> の研究ではそのような「塗り伸ばし」の際の力学特性が使用感と相関が高いことを示しているということはすでに述べた通りである。

このような粘度成長曲線における定常流に至る過渡的流動の応力成長にはいくつかの特徴的な現象が知られている、高分子濃厚溶液では定常値に達する直前に応力（粘度）値が極大を経て定常値に漸近するストレスオーバーシュートと呼ばれる現象が観察される。また最近筆者らは両末端疎水化高分子が形成する一時的ネットワーク構造の粘度成長曲線を調べたところ、応力の異常なアップターンという現象を観察した<sup>3)</sup>。この現象は一時的ネットワークを形成する物理的な架橋点の寿命と弾性有効鎖の鎖自体の力学特性との兼ね合いにより発生することが理論的に予想されており<sup>4)</sup>、そ

れを実験的に検証した。この両末端疎水化高分子は筆者らが化粧品用増粘剤として開発した増粘剤<sup>5)</sup>であるが、線状の高分子の増粘剤とは異なる使用感触を發揮するものである。ストレスオーバーシュートや応力のアップターンといった過渡的に観察される異常な粘度成長挙動は化粧品の塗り伸ばし開始時の使用感触に何らかの影響を及ぼしている可能性があるのではないかと筆者は考えている<sup>6)</sup>。実際の化粧料は高分子原料のみならず多種類の原料を含む極めて複雑な系であり、配合原料とマクロな物性との関連づけはほとんど不可能と言わざるを得ない。しかしながら今後はこのような非線形レオロジー測定を活用して様々な使用感触の製品の過渡的流動における応力挙動を詳細に追跡して整理するという研究は「べたつき感」を定量化するという目的に近づくきっかけになるのではないかと期待している。

## 2. 皮膚上での濃縮された状況

べたつき感、すなわち stickiness はむしろ溶液状態というよりは固体表面での粘着性等からの類推から化粧品を塗布した後に感じる感触が直感的に理解しやすい。しかしながら化粧品を皮膚上に塗布した後の物性を実際に測定し評価したという報告はほとんど見られないと思われる。まず現象論的には塗布した化粧料から揮発性成分が揮発した後の塗膜の摩擦係数あるいは粘着性といった物性値を測定すればよいと考えられる。摩擦係数は主に機械工学の分野の研究課題であり測定法については様々な方法がある。例えば球体-平板直線運動によるバウデン・レーベン法、ピン-平板周回運動によるピン・ディスク法、円筒-演習周回運動による二円筒式摩擦試験法等である。この摩擦様式に加えて対象とする材料自体の力学特性や潤滑下か非潤滑下かという摩擦条件も関連する極めて複雑な物性である。一方で粘着性については主に粘着剤や接着剤の特性評価項目として重要視されている特性値で対象としては粘着テープ、塗料、印刷機用トナー、アスファルトなどの表面粘性に関する物性である。具体的な測定パラメータとしては剥離力(粘着力)、タック性(粘着性)、保持力などでありこれらの測定方法については JIS Z0237 に規定されている。それでは皮膚上の摩擦係数や粘着性を実測することは可能なのだろうか?まず摩擦係数については皮膚と何の間の摩擦か?という根本的な問題がある。化粧料を塗布した皮膚は、例えば軸受けのように定常的に摩擦が生じるわけではないので摩擦係数を測定できたとしても「べたつき感」との相関が高いとは考えにくい。一方で粘着性は試験方法によってはある程度「べたつき感」との相関が得られる可能性があるかと期待できる。皮膚の粘着性を上述のような試験法を参考に測定するとして、化粧料が塗布され揮発性成分が蒸発した後の「濃縮された」化粧品塗膜がどのような状況になっているかということを考えてみよう。

### 2.1 皮膚上で高濃度に濃縮された高分子

高分子溶液を塗膜にしてその溶媒を揮発させれば最終的に膜を形成する。例えば塗料を例に考えてみると顔料の分散体にバインダーとなる高分子が溶解しており、溶剤が揮発することにより顔料を巻き込んだ塗膜を形成する。生乾きの塗料の塗膜が「べたべたする」というのは直感的にも理解できる。我々は高分子溶液が濃縮されることでべたつきが增強するのであればそれを回避するために線状高分子ではない増粘剤を用いればよいとの仮定の元にマイクロゲルに着目して様々な化粧料用増粘剤を開発してきた<sup>6-9)</sup>。その中でもポリアクリルアミド系ポリマーを緩やかに架橋した膨潤度の極めて高いマイクロゲルが皮膚上で水分が揮発した後にどのような状況になっているかということを調べた研究例を紹介する。我々は非イオン界面活性剤による逆相乳化重合系で膨潤状態において直径数 10 ナノメートルの球状のマイクロゲルを合成することに成功した<sup>8-9)</sup>。図 4 にマイクロゲル粒子が密に充填している状態の概念図を示す。このマイクロゲルは緩やかに架橋されているために固有粘度から推定した重なり合い濃度以上でも絡み合うダンゲリング鎖がほとんどないために、このマイクロゲルを配合した化粧料は「べたつき感」が少ないと評価された。さらに皮膚上でのマイクロゲルの状況を再現するために平滑な基盤上にマイクロゲル分散液を展開し、それを室温、相対湿度 50% で 20 時間乾燥させた後に AFM で形態を観察した<sup>10)</sup>。図 5 に観察例を示す。我々はマイクロゲルからはほとんどの水分が揮発し平坦な塗膜が形成していると予想していたが、実際には図 4 のようなマイクロゲル粒子がドーム状になっている様子が観察された。マイクロゲル粒子の水中での流体力学的サイズは動的散乱測定により概ね 50 nm 程度と見積もられており、この AFM 画像で観察されたドーム状の突起はマイクロゲル粒子そのものであると考えられる。この形態観察の結果から言えることは、

このマイクロゲルは室温で20時間放置した後でもかなりの量の水を抱えているということである。そしてもし、皮膚上でもこのような形態をとっているとすればその摩擦係数などはかなり低いのではないかと予想される。このマイクロゲルを配合した化粧料の塗布後の「あと残り感」あるいは「べたつき感」に関する具体的なデータは持ち合わせていないが、線状高分子タイプの増粘剤による化粧料とは大きく異なるものであることは想像できる。化粧料は一般的に様々な種類の製剤を「重ね塗り」ということを想定しなければならない。例えば基礎化粧料の上からメイクアップ化粧料を塗布する等である。従って化粧料の増粘剤は製剤の状態、すなわち溶液状態での物性のみならず皮膚上でどのような形態で残留しているかということも考慮に入れて考える必要がありそうである。ここで紹介したAFMなどを用いた形態観察（タッピングモードでは簡単な力学物性も測定可能である）、更には上述の機械工学分野あるいは塗料・接着剤分野における摩擦係数あるいは粘着性評価系を応用した表面の力学物性に関するパラメータを取得することで「べたつき感」に関連する客観的な特性値を得られると考えられる。

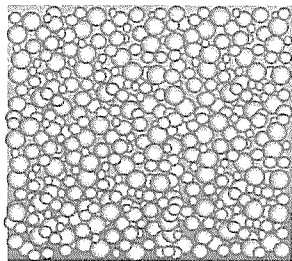


図4 ミクロゲル分散液（概念図）

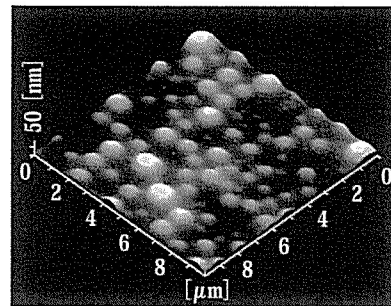


図5 水膨潤型マイクロゲルを乾燥させた塗膜のAFM観察像

※ カラーの図は巻頭ページを参照

## 2.2 グリセリンの問題

グリセリンは図6のような構造をもつ多価アルコールの一種である。グリセリンは極めて高い保水能を持つために古くから化粧品原料として利用されてきている。グリセリンの保湿効果は疑いのないところであるが、問題となるのが「べたつき感」である。それではグリセリン水溶液の粘度は実際にどの程度なのだろうか？図7にグリセリン/水二成分系の粘度を示す。対照としてエチルアルコール/水二成分系のデータも同時に示している。グラフのX軸はグリセリンあるいはエタノールの重量濃度である。グリセリンあるいはエタノール10%の部分に注目すると意外なことにエタノール水溶液の方が若干ではあるがグリセリン水溶液よりも粘度が高いことが見て取れる。これはアルコールと水の構造化が原因とされている。グリセリン自体はその粘度は $10^3$  mPa・s 近く水と比較すると高粘性流体であるが、水による希釈で急激にその粘度が減少する。グリセリン10%（化粧品に配合されるであろう濃度）では約1 mPa・s であり水とほとんど変わらない。10%程度の濃度のグリセリン水溶液を皮膚に塗布すればやがて「べたつき感」を感じるであろう。この原因はグリセリン水溶液が皮膚上に塗布されて濃縮される過程で劇的に粘度が上昇するためであると想像が出来る。すなわち化粧料が皮膚上で「濃縮される」過程を考慮してべたつき感を考察する必要があるという一つの証拠であると考えられる。

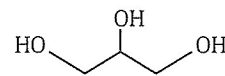


図6 グリセリンの化学構造式

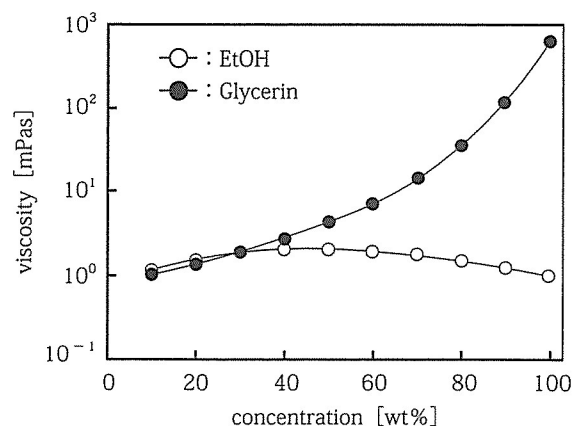


図7 グリセリン/水 (●) およびエタノール/水 (○) 二成分系の粘度挙動

おわりに

筆者は化粧品「べたつき感」のスタンダードな評価法というものを浅学のために具体的に示すことはできないが、筆者と共同研究者によるいくつかの研究成果から考えうることを述べてきた。直感的には「製剤の粘度（レオロジー）」ということが思い浮かぶが、レオロジー特性値の中でどのようなパラメータに注目すべきか、ということには注意を要する必要がある。少なくとも線形領域のレオロジー特性からは得るものは少ないのではないかというのが筆者の考えである。また後半に述べた「皮膚上でどうなっているか？」という問題は今後さらに注目されるべき課題であると考えられる。

#### 文 献

- 1) J. Higiro, T. J. Herald, S. Alavi, S. Beam, *Food Res. Int.*, 40, 435 (2007)
- 2) A. Nakamura, A. Sogabe, A. Machida, I. Kaneda, *Nihon Reoroji Gakkaishi*, 37, (5), 247 (2009)
- 3) I. Kaneda, T. Koga, F. Tanaka, *Prog. Colloid Polym Sci*, 136, 31 (2009)
- 4) T. Koga, F. Tanaka, I. Kaneda, F.M. Winnik, *Langmuir* 25, (15), 8626 (2009)
- 5) K. Yoshida, A. Nakamura, Y. Nakajima, T. Fukuhara, H. Inoue, I. Kaneda, *IFSCC magazine*, 10, 2 (2007)
- 6) 金田 勇, *Fragrance Journal*, 3, 29 (2012)
- 7) I. Kaneda, T. Yanaki, *Nihon Reoroji Gakkaishi*, 30, (2), 89 (2002)
- 8) I. Kaneda, A. Sogabe, H. Nakajima, *J Colloid Interface Sci*, 275, 450 (2004)
- 9) I. Kaneda, A. Sogabe, *Colloids and Surfaces A*, 270-271, 163 (2005)
- 10) 金田 勇, 「ゲル化剤・増粘剤の特性と利用技術【便覧】」, (株)技術情報協会, (2011), p. 86