

粒子分散液の塗布乾燥過程における 塗布膜中の粒子挙動の理解

株式会社資生堂 みらい開発研究所 長谷川 克行

1. はじめに

メーキャップ化粧品の重要な機能の1つは色ムラを隠すことや毛穴などの凹凸をカバーするといったような肌を美しく見せる視覚的な効果であり、こういった光学的な効果は主に粉末成分が担っているといつてよい。そのため、様々な種類のパウダーが開発されてきた^{1~5)}。また最近の研究では、肌表面における粉末の微視的分布状態が肌の巨視的外観に及ぼす影響も検討されている^{6) 7)}。勝山らは毛穴付近の粉末の付着状態の違いによって毛穴の目立ちやすさが異なることを観察とシミュレーションによって示した。しかしながら、各化粧品成分と塗布面における粒子付着状態との関係については、いまだ明確にはなっていない。ファンデーションバルクを肌に塗布する過程で粉末粒子の状態がどのように変化し最終的な塗布状態を形成していくのかを予測するのはパウダリーファンデーション及びリキッドファンデーションのどちらであっても難しい。特にリキッドファンデーションは揮発成分を多量に含むためより複雑である。というのは、ファンデーションを塗布するという行為は主に肌上に塗り広げる塗布と乾燥の2つの過程からなる。塗布過程ではファンデーションは薄膜化され強いせん断力が加えられ、乾燥過程では揮発成分の蒸発による組成変化や液面の下降による濡

れ状態の変化によって粒子間の相互作用は逐次変化していく。そのため、バルクの粒子分散状態が乾燥後の塗布膜中で必ずしも維持されない。こういった理由から、ファンデーションの製剤組成から最終的な塗布膜における粒子状態を予測することは困難であった。しかし、塗布乾燥過程における構造形成メカニズムを深く理解することで、望ましい粒子状態を得るために重要な要素を決定することが可能となるはずである。

リキッドファンデーションの乾燥過程は、揮発性溶媒中の粒子分散液を基板上に堆積・乾燥させて膜を形成するものと想定できる。この湿式成膜プロセスは、印刷、エレクトロニクス、食品など様々な分野で用いられる基礎的な産業技術である。特にプリンタブルエレクトロニクス分野では、ウェットプロセスによるナノ粒子の複雑なパターンニングや微細構造が近年研究されている^{8) 9)}。しかし構造形成の動的挙動を実験的に解明することは困難であり、膜形成・乾燥のメカニズム解明は課題となっている。藤田らは、乾燥過程におけるコロイドナノ粒子の三次元構造形成シミュレータを開発し、ナノ粒子の時間的運動を可視化するとともに構造評価を可能とした^{10) 11)}。

本研究では、乾燥過程における粒子構造形成の解明を目的として、塗膜層内における各粒子の挙動を実験的に観察し、数値シミュレーションを

行った。その後、シミュレーション結果を参考に隠蔽力の強い塗布膜を形成する分散液組成を設計し、検証した。

2. 実験

2.1. 実験材料

観察試料には、粉末1種と揮発性油1種の混合物を使用した。粉末として平均粒径約 $5\mu\text{m}$ のポリジメチルシロキサン (PDMS; モメンティブ・パフォーマンス・マテリアルズ・ジャパン合同会社、東京) とポリメチルメタクリレート (PMMA; 東洋紡株式会社、大阪) の2つを使用した。揮発性油については、乾燥速度と表面張力が異なる4種類の油を選定した。低分子量ジメチルシリコーン (旭化成ワッカーシリコーン株式会社、東京) 及びイソドデカン (丸善石油化学株式会社、東京) を高揮発速度油として使用し、シクロペンタシロキサン (モメンティブ) とイソヘキサデカン (富士フイルム和光純薬株式会社、大阪) を低揮発速度油として使用した。粉末と油を重量比1:4でホモジナイザー (PT-MR 2000、KINEMATICA、ルツェルン、スイス) にて混合した。

2.2. 観察方法

塗布膜乾燥過程の観察では、顕微鏡対物レンズの焦点深度以上の初期厚みの塗布膜の時間変化を追跡するために、全焦点顕微鏡システム (Focuscope FV-100C、フォトリオン、東京) を透過型顕微鏡

り対物レンズを垂直方向に $40\mu\text{m}$ 振動させた。

2.3. 数値シミュレーション

スラリー中の粒子計算シミュレーションには、藤田ら^{10) 11)}が開発したブラウン運動モデルに基づくシミュレーションプログラム (SNAP-L) を用いた。SNAP-Lの計算モデルを以下に示す。スラリー中を移動する粒子は、他の粒子、基板、溶媒から様々な力を受けている。 i 番目粒子の並進運動は以下で表される:

$$m_i \frac{\partial v_i}{\partial t} = F_i^{co} + F_i^{ca} + F_i^e + F_i^{vdw} - \xi v_i + R_i \quad \dots\dots\dots (1)$$

ここで、 m は粒子の質量、 t は時間、 v は並進速度ベクトル、 R はブラウン運動によるランダム力ベクトル、 ξ は粒子のストークス抵抗係数、 F^{co} は接触力ベクトル、 F^{ca} は毛管力、 F^e は静電力ベクトル、 F^{vdw} はファンデルワールス力ベクトルである。 i 番目粒子の回転運動は角運動量保存則に従い、以下のように表される。

$$I_i \frac{\partial \omega_i}{\partial t} = T_i^{co} \quad \dots\dots\dots (2)$$

ここで、 I は粒子の慣性モーメント、 ω は角速度ベクトル、 T^{co} は接触トルクベクトルである。二粒子間の接触力とトルクは一般的に用いられる離散要素法 (DEM) に基づいてモデル化される。静電気力とファンデルワールス力はDLVO理論に従う¹²⁾。毛管力は横方向の毛管力と垂直方向の

これ以降の閲覧を希望の場合は、本誌をご購読ください。