Award Lecture Article

New Progress of Rheology in Industrial Field, Contribution to Development and Enlightenment in Psychorheology

Yoshiyuki NABATA[†]

We have tried to measure purely mechanical sensory feelings of cosmetics with using commercial rheometers. To obtain mechanical parameters relating to the score of sensory feeling, we have to measure under the same condition during the evaluation of sensory feeling, that is, the movement of finger and the structure of cosmetics. Sensory feelings of made-up skin can also be measured using stress-controlled rotational rheometers if we fix a measuring part of human body without stress.

Understanding the rheological properties of cosmetic emulsions is helpful to design a new product with a desired sensory feeling. Emulsions with high dispersoid concentration have yield point, but high concentration linear polymer solution dose not. This was qualitatively explained with the difference in mobility at the contact point between dispersoids.

Key Words: Rheology / Psychorheology / Sensory feeling / Cosmetics / Emulsion

レオロジーの産業分野への新展開, 特にサイコロロジー分野の開拓と啓蒙に関する功績

名畑 嘉之[†]

(原稿受理: 2021 年 9 月 12 日)

1. はじめに

35 年間の花王株式会社に在職中、前半途中の 5 年間程度を除き、レオロジー手法を使って研究業務を行った。レオロジーとの付き合いは入社配属の 1 週間後から突然に始まった。「新規購入するレオメータを使って仕事を。ただし、遊ぶな。」が新人の私に課せられた漠然としたテーマであった。「仕事を」は研究開発への貢献と理解できたが、「遊ぶな」については意味がわからないままに仕事を始めた。今振り返ると、「遊ぶな」については「学問のための研究ではなくて、商品開発に役立つ研究を」という意味であったようだ。レオロジーについては素人で、レオロジーに関する市販書籍や文献を読みながらの取り組みであった。救いであったのは、学生時代に誘電緩和を使って固体高分子の分子運動を計測していたこともあり、動的粘弾性データを活用することについての障壁は低かった。

入社直後から前半の仕事は、乾式複写機におけるトナーの定着機構の理解、硬質ウレタンの硬化過程計測法の構築、磁気記録テープ用支持体フィルムが満たすべき物性の把握と改良など、高分子レオロジーの範疇で扱えるものであった。ただ、驚いたのは「レオメータで仕事を」という話であったにもかかわらず、レオロジーの言葉が全く通じずとまどった。得られた結果の説明に際し、相手が理解できるように説明す

ることが常に求められたが、この状況はずっと続いた。

在籍後半は情報事業からの撤退による社内失業状態から始まった。いくつかのテーマを試行錯誤した結果、レオメータは自由に使える環境があったことより、レオロジー手法を使って商品開発支援を行うことにした。所属グループ内の化粧品関連支援の仕事をしていたメンバーからの誘いがあり、化粧品開発の支援から始めた。化粧品開発メンバーとの仕事上の付き合いが始まり、自社および他社商品の性能評価、処方や製造条件違いが製品性能に及ぼす影響の把握、等のテーマがありそうと感じていた。そんな中で、固形ファンデーションや棒状口紅の開発メンバーから、「化粧品の使用感触は官能評価であるため、評価者の育成に時間がかかることと、体調の影響も受け易い。使用感触を物性で定量的に評価できないか？」という相談があった。使用感触は化粧品の受け入れ性や継続使用性を左右する重要な商品性能であることより、レオロジーによる化粧品感触評価の可能性から検討することにした。今思えば、サイコロロジーとの取り組みはここから始まった。最もレオメータ計測に向かない剤型の化粧品から開始したが、これら剤型で結果を出せたことにより^{1,2)}、他のレオロジーで計測し易い剤型での検討は比較的楽であった³⁾。性状が似たワックスサンプルでのレオロジー計測の経験があったことより、棒状口紅から検討を開始した。棒状口紅と固形ファンデーションの感触をどのように測定するかを試行する中で、レオメータを使って感触計測を行うために必要な考え方を獲得することができた。

[†] E-mail: ynabata@feel.ocn.ne.jp

後述するように、力学的な感触のレオメータを用いた計測は、感触認知時の状況を再現した計測を工夫すれば目的とする結果が得られる。化粧品開発のためには、保存安定性等の他の性能も満たしつつ、どのようにしたら欲しい感触を実現できるかも求められる。そのためには感触を発現している力学特性が何で、どのような製剤構造にすればそうなるのかの知見の蓄積も必要となる。2008年の12月に「サイコロロジー研究会を始めないか」というお誘いをいただいた。「感性視点での商品設計」という話題が取り上げられ始めた頃であったが、お声がかかったのは、2003年の討論会で「口紅の使用感とレオロジー」と題した発表を行ったことに端を発していると思っている。この発表を行ったのは、口紅の感触をある方法（シャーレ法¹⁾）で練った状態の口紅サンプルのレオロジー特性から評価できたが、本法の妥当性を世の中に問うてみたかった為である。私としては、レオロジーによる化粧品開発支援という仕事の一つがサイコロロジーであったが、それ以上に化粧品レオロジーの理解が重要であると考えていた。そのため、「サイコロロジー（含む、化粧品のレオロジー）であれが引きうけます」とお答えしたところ、自由にやったら良いという返事をいただいた。また、レオロジーを使った商品開発支援を続ける中で、物理や数学が苦手な方々にとっては、レオロジーへの入門は難しいと感じていた。研究会では興味を抱いていただけるようなサイコロロジーのテーマの講演に加え、レオロジーの易しい入門講座も盛り込んだ。以下、レオロジーによる化粧品開発支援として、レオメータを使い感触計測を試みた例を簡単に、化粧品レオロジーのための基礎データの獲得を試みた例について、定性的な議論ではあるが、この場を借り紹介させていただく。

2. レオロジーによる化粧品開発支援

2.1 化粧品感触のレオロジー計測（サイコロロジー）

先に記したように、化粧品感触のレオロジー計測の最初は、固形ファンデーション（以下、FD）と棒状口紅（以下、口紅）で、ほぼ同時期に相談があった。粉体成型体であるFDについては、成型固体であるため、力を加えるとボロボロと崩れる。第一印象で、FDのレオロジー計測は直ぐには無理と判断した。口紅については、固体だが、脆く、指で触ると融ける物であった。ワックスや低分子量ポリマーのような物と見なせば、レオメータセル中で溶融固化させればレオロジー計測は可能と考え、口紅の感触計測から試みた。しかしながら、この方法では感触を計測するには不十分な結果しか得られなかった。これは、感触評価時の口紅の状態を計測していないため、今思えば、当然の結果であった。

化粧品感触のレオメータ計測に取り組んだ際、最初に考えたことは、「本当に化粧品の感触をレオロジー計測できるか？」である。自分自身が化粧品を肌に塗布して感触認知をどのように行っているかを考えてみた。化粧品容器から化粧品塊を指先に取り、肌上に塗り広げてみた。指を動かし塗り広げるに従い化粧品塊は変形し、変形に応じて応力を発生する。指先の動きから化粧品塊の変形や変形速度を、指先や肌が化粧品塊から受ける力を触覚等で感じ、変形または変形速度と発生する力との関係を知り、それを「塗布感が軽いか重い」といった感触ワードとして表現しているようである。この感触の認知動作は、見方を変えれば、指先を使ったレオ

ロジー測定やトライボロジー測定そのものと見なせる。つまり、純粋に力学起源の感触であればレオロジー測定やトライボロジー測定により、相関性を示す力学パラメータが得られると期待できる。ここで、トライボロジー測定となるのは、指先表面と化粧肌表面間の滑りが支配になる場合である。法線方向の力と位置制御もできる回転型レオメータを使えば、力学起源の感触をレオロジー測定やトライボロジー測定により計測できるはずである。

化粧品の力学起源の感触を計測するためには、1) 感触ワードの内容を知る、2) 感触認知時の化粧品の状態を知ることが必要である。1) については、その意味するところが、直感的にわからない感触ワードもある。どのような動作のときに認知される感触かを聞き取り、測定方法を決定する必要がある。2) については、感触認知時に化粧品がどのような状態にあるかを観察・推測し、それを測定セル中で再現しなくてはならない。化粧品の塗布動作に伴い、口紅では固体状態が崩れスラリー状態へと¹⁾、FDでは粉体成型物が崩れて塗膜状態へと変化する²⁾。乳化物などでは、塗布に伴い揮発成分の揮発に伴う組成変化により乳化状態が壊れたりする³⁾。対象とする感触がどのような状態で認知される感触かということを考えて計測を行わないと目的とする結果は得られない。

感触ワードの中にはどのような感触であるかをイメージし難いものがあるが、レオメータ計測によりその内容がわかる場合がある。その一つに、塗布初期に感じる“こく感”がある³⁾。ヒントになったのは“さらっと感”で、こちらは塗布時に指先等を感じる抵抗感が小さいというイメージである。官能評価の“こく感がある”スコアと“さらっと感がある”スコア間には強い負の相関性があったことより、“こく感”についても塗布時の抵抗感が関係した感触であると予想した。塗布初期の指先等が受ける抵抗感を知るには、サンプルの静置時の構造が壊れて流動を始める部分を計測できる動的粘弾性のひずみ依存性測定が向く。クリームについて得られた結果をFig. 1に示す。Fig. 1上図は動的粘弾性のひずみ依存性より求めた見かけ貯蔵弾性率 G'_{app} を応力を横軸にしてプロットしたもので、応力印加（塗布の進行）に伴い指先等を感じる抵抗感（ G'_{app} 値）がどのように変化するかを示している。ここで貯蔵弾性率をみかけと記したのは、非線形ひずみ域までの結果をプロットしているためである。この図より、線形ひずみ域と G'_{app} が急激に低下した直後の部分の G'_{app} 曲線を直線でそれぞれ近似し、それらの交点の応力値を求め、 G'_{app} が急激に低下するときの応力値 σ_d とした。Fig. 1下図は、この応力値 σ_d と“こく感 (richness)”スコアとの関係を示す。“こく感”スコアは60名の一般消費者の方々の官能評価結果である。6品の市販クリーム商品をお使いいただき、「このクリームは“こくがありますか”」という質問をし、「そう思う」、「ややそう思う」、「どちらともいえない」、「あまりそう思わない」、「そう思わない」の5段階での回答をお願いした。「そう思う」と「ややそう思う」の回答数の和が全回答中に占める割合を百分率で示し、この値を“こく感”スコアとした。図からわかるように、 σ_d 値が高い方が“こく感”が強かった。なお、クリームLがこの相関性から外れたのは、このクリームのみが線形ひずみ域の挙動が液体的であった為と考えた。“こく感”とは塗布動作時に指先等が受ける抵抗感が急激に低下するときの応力値と関係する感触であることがわかった。

化粧品製剤のレオロジー特性より感触スコアと相関性を示すレオロジーパラメータが得られるケースが多いが、乳液の“べたつきのなさ”については製剤の測定のみでは無理であった³⁾。乳液の研究開発技術者 10~13 名が市販乳液 14 品の“べたつきのなさ”を、標準品を 0 として -4~+4 の 9 段階で評価（プラス値が大きいほど感触良好）した系について検討した結果を紹介する。塗布時および塗布後の“べたつきのなさ”スコア間に正の強い相関があったことより、乳液の構造は塗布中から変化しているのではと考えた。塗布に伴い製剤の空気や肌との接触面積が増えることと、肌温度が 30℃ を超えていることより、水等の揮発成分の濃度低下が大きく、製剤の乳化構造は変化し易いと考えた。そこで、製剤をシャーレに入れて室温大気下で乾燥させたところ、乾燥により結晶が析出するもの、ペースト状になるもの、餅状になるものがあった。乾燥物の性状と感触やレオロジー特性との関係を調べたところ、“べたつきのなさ”に優れるものは乾燥により結晶が析出するもので、その中では角周波数 1 s^{-1} での $\tan\delta$ 値が低い方が“べたつきのなさ”に優れた。Fig. 2 に塗布後の“べたつきのなさ”の例を示すが、乾燥物がグリース状や餅状になるものについては、ズリ速度 1000 s^{-1} での第 1 法線応力差 NI が小さい方が“べたつきのなさ”に優れた。

塗布時の感触については、化粧品製剤やその乾燥物のレオロジー特性より感触と相関性を示す力学パラメータを見出すことができる。しかし化粧肌の感触については、化粧を施すことにより肌の状態が変化することもあり、化粧肌そのものの力学特性を計測しなければならない。市販のレオメータはヒト肌を計測するのに必要な基本性能は有するため、何とか肌の計測を行えないかを考え続けた。ヒト肌のレオロジー計

測を実現するには、1) レオメータの測定セル部より大きなサンプルを計測できる、2) 肌の深さ方向の位置と押し付け力を制御できる、3) 測定時にヒトにおよぼす負荷が少ない、という条件を満たす必要がある。法線方向の位置と力の制御もできる応力制御式の回転型レオメータを使い、モーターに繋がったシャフトに測定セルを付けて測定部位に当てる形にすれば、1) と 2) の条件は満たすことが可能である。3) については、測定部位を上腕内側とし、腕を負荷の少ない状態で固定し、測定時間を 30 秒前後までに抑えれば満たすことが可能ではという考えに至り、実際に計測を試みた⁴⁾。

Fig. 3 に前腕内側部に 3 種の市販化粧水を塗布した前後の塗布部位の硬さの変化を測定した結果を示す。測定は動的粘弾性測定モードで行い、測定周波数 2 Hz、振動角度は 0.8 度（線形ひずみ内）とした。プローブは滑り止め加工を施した直径 8 mm のアルミニウム製円板で、測定部位への押し付け力は 1 N とした。各測定に際しては、最初に押し付け力 1 N への制御（5 秒間）、続いて、押し付け力を 1 N に制御した状態で、計 10 点（測定間隔は 3 秒）の動的粘弾性測定を実施した。測定部位の硬さの指標としてはトルク値を選び、各測定時における後半の 5 点の平均値を計測値とした。測定は化粧水塗布前および塗布後の各経過時間で行った。なお、各測定間では、測定プローブは測定部位から離し、化粧水の乾燥を妨げないようにした。化粧水塗布前および塗布後の各経過時間での検出トルク値について、両トルク間の差分を塗布前のトルク値で割り、トルク変化率とした。

図からわかるように、どの化粧水も塗布により肌が柔らかくなるが、その後の挙動は化粧水ごとで異なった。化粧水 A では、直後から、時間の経過とともに肌が硬くなっていった。

Fig. 1 Upper panel: Apparent storage modulus G'_{app} vs. stress plots for cream samples. Lower panel: Stress σ_d at abrupt decrease of G'_{app} vs. richness (“koku” in Japanese) score plots for cream samples.

Fig. 2 First normal stress difference NI vs. non-sticky feeling score plots.

Fig. 3 Rate of torque change vs. time plots after application of lotion.

化粧水 B では数分後には塗布前の硬さに戻った。一方、化粧水 C では塗布後 10 分程度は柔らかい状態が続いた。これらの挙動は官能評価と一致したが、このような差が生じる原因については不明で、今後の課題である。

2.2 化粧品レオロジーの把握へ向け

化粧品には溶液（化粧水、等）、乳化物（乳液、クリーム、等）、乳化分散物（リキッドファンデーション、等）、溶融固化物（口紅、等）、および粉体成型物（固形ファンデーション）などさまざまな剤型がある。乳化物は液滴が分散した物なので、化粧品の剤型としては分散物が圧倒的に多いことになる。分散物のレオロジー特性の理解は高分子溶液のように進んでおらず、化粧品のレオロジーを知るには、まずは、分散物のレオロジー特性を知る必要がある。分散物では液滴や固体粒子が連続相中に分散しているが、高分子溶液を高分子糸まり（一本の高分子鎖が球状に広がって溶媒に溶けている状態）が分散しているものと考えれば、高分子溶液も分散物と見なせる。分散質の性質の違いがレオロジー特性に反映されるはずなので、高分子溶液のレオロジー⁵⁾と比較することで分散物のレオロジーを理解し易いと考えた。

濃度の異なる高分子溶液（ポリアクリル酸ナトリウム、分子量：141 万–188 万）と水中油型（O/W）乳化物（油剤はスクワラン、活性剤濃度は 2.5 %）について、十分静置した状態での複素弾性率 G^* の角周波数 ω 依存性を Fig. 4-1 に、粘性率 η のずり速度依存性（最初にずり速度を上げながら測定した up 過程、続いて速度を下げながら測定した down 過程の結果）を Fig. 4-2 にそれぞれ示す。図中の数字は分散質の濃度（mass%）である。Fig. 4-1 の G^* の角周波数依存性において、低濃度サンプルの挙動は似ている。両サンプルとも

に最も濃度が低いサンプルでは粘性項（損失弾性率 G'' ）のみが観測され、濃度の増加に伴い弾性項（貯蔵弾性率 G' ）も観測されるようになる。 G' と G'' 値ともに、角周波数の低下に伴い直線的に減少し（ $G' < G''$ ）、この濃度域ではサンプルは流動できることを示す。高濃度域になると挙動は異なり、高分子溶液では G' と G'' 値ともに低角周波数域に向けて小さくなるが、ある角周波数値を境に、高角周波数域では $G' > G''$ で、低角周波数域では $G' < G''$ となる。一方、液滴分散物では G' 値の角周波数依存性は小さくなり、全角周波数域で $G' > G''$ となる。

η のずり速度依存性（Fig. 4-2）において、両サンプルともに up 過程と down 過程の η 値の一致は良く、ずり速度の履歴に依存していない。これは定常流動状態では一定の η 値であることを示している。分散質の濃度依存性については、当然ではあるが、 G^* の角周波数依存性と同様な傾向が見える。低濃度域では、表面張力の影響で上手く計測できていないが、両サンプルともに一定の η 値をとる。濃度が少し上がってくると、低ずり速度域では一定の η 値を（表面張力の影響で上手く計測し難いが）、高ずり速度域では速度の増加とともに η 値が低下するずり軟化現象を示す。高濃度域では、高分子溶液については低ずり速度域では一定の η 値を、高ずり速度域ではずり軟化現象を示すが、ずり軟化現象を示し始めるずり速度は低下し、ずり軟化の程度も大きくなる。一方、液滴分散物では、全ずり速度域でずり軟化現象が観測される。

Fig. 4 の高分子溶液と乳化物の挙動の違いは、次のように考えれば定性的に説明できると考える。分散質濃度の増加に伴い、分散質同士は接触しだし凝集体が形成され、ある程度以上の濃度では凝集体が系全体に広がった網目構造が形成され、さらに濃度が上がれば分散質が系全体を占めるようにな

Fig. 4-1 Storage modulus G' and loss modulus G'' vs. angular frequency plots for polymer solution samples (upper panel) and emulsion samples (lower panel).

Fig. 4-2 Viscosity η vs. shear rate plots for polymer solution samples (upper panel) and emulsion samples (lower panel).

る。レオロジー特性に影響するのは、分散質それ自体と分散質接触部の運動性であろう。高分子の場合には高分子鎖の熱運動により分散質の変形が可能であるのに対し、十分な機械力をかけて調製された液滴形状が球形の乳化物では通常のレオロジー測定のみずみやみずみ速度下では分散質は変形しないようである（報告されているようなずみ速度に比例した法線応力の増加⁶⁾を観測したことがない）。分散質の接触部の運動性については、高分子の場合には接触部は高分子鎖の幾何学的な絡み合いにより形成されている。そのため、高分子鎖の鎖方向のレプテーション運動により絡み合い点（接触部）の解消（マクロな流動）が可能である。分散質が液滴の場合は、液滴表面部での接触であり、運動性としては接触面内方向での滑りは許されると考えられる。

分散質が離散的に分布する低濃度域では、連続相の流動性が支配するために G^* の角周波数依存性では角周波数の低下に伴い直線的に減少する G'' 項のみが、 η のずり速度依存性では一定の η 値が観測される。分散質濃度が上がってくると、高分子では分散質の変形や配向に伴う粘弾性応答が観測されるようになるが、分散媒が流動性を支配するので、 G' と G'' とともに角周波数の低下に伴い直線的に低下する ($G' < G''$)。液滴分散物では凝集体が形成され始め、接触部での滑りに起因する粘弾性応答が観測されるようになるが、分散媒が流動を支配するので G' と G'' とともに角周波数の低下に伴い直線的に低下する ($G' < G''$)。さらに濃度が上がり、凝集体が系全体に広がってくると、サンプルの流動性は広がった凝集体に支配されるようになる。高分子溶液の場合には凝集体の接触部は高分子鎖の絡み合いでできているので、分子鎖方向に沿った鎖のレプテーション運動により絡み合いが解消でき（マクロに流動でき）、この時間スケール（緩和時間 τ , $\tau = 1/\omega$ ）が流動性を支配することになる。Fig. 4-1 で G' 曲線と G'' 曲線が交差する点がこの緩和時間と関係しており、これより高い角周波数域では絡み合い点が架橋点として働くので $G' > G''$ となり、低い角周波数域では架橋点が解消されるので $G' < G''$ となりマクロな流動が生じる。分散質が液滴の場合、凝集体のサイズが小さく、動ける空間がある間はこの滑りは生じ易いが、凝集体が系全体に広がるようになると動ける空間がなくなり、周りの凝集体との協動的な動きが必要になり、滑り運動の速度の低下と滑り距離の減少が生じてくる。液滴の充填が十分進んだ状態になると、滑りの速度はさらに遅くなり、Fig. 4-1 のように低角周波数側へ向かっての粘性項の増加傾向が観測されるようになる。Fig. 5 に、Fig. 4-2 の up 過程測定時の応力-ひずみの関係を示す。液滴が十分に充填された状態のサンプルでは、線形ひずみ域の応力-ひずみの関係が傾き 1 の直線となり、これらサンプルが固体状態であることがわかる。液滴が十分に充填された乳化物はマクロには流動できず、流動させるには共同運動を生じさせるに必要な応力（降伏応力）以上の応力を印加する必要がある。先に記した“こく感”感触を出すには、サンプルに降伏応力を持たすのが有効で、乳化物の内相の充填率を高める処方設計が求められることになる。

乳化物のレオロジー特性を把握する際に、一点、注意が必要である。界面活性剤を用いて乳化物を調製するが、使用する界面活性剤が多いと、液滴を安定化させている界面活性剤の液滴/連続相界面に形成される配列構造に加えて、余剰界面活性剤から成る会合体が連続相中に形成される。液滴が分

散している構造と考えている乳化物のレオロジー特性に余剰界面活性剤が形成した会合体のレオロジー特性が重なって観測されることになる。水とスクワランから成る調製原料（スクワラン濃度は 80 mass%）500 g に対して、配合する界面活性剤の量を変えて（1 g と 20 g）調製したモデル O/W 乳化物の G^* の角周波数依存性を Fig. 6 に示す。界面活性剤を 20 g 配合したサンプルでは低角周波数域へ向かっての損失正接 $\tan\delta$ 値の増加に加え、 0.3 s^{-1} 付近に極大を示す緩和モードも見られる。一方、界面活性剤を 1 g と極端に減らしたサンプルでは、この緩和モードは全くなく ($\tan\delta$ 曲線の極小値が 10^{-3} オーダーまで低下)、低角周波数側へ向かっての $\tan\delta$ 値の増加が見られるのみである。界面活性剤は水中で会合体を形成するが、水との界面で活性剤分子が平面状に並ぶものが乳化には適することより、活性剤を 20 g 配合したサンプル

Fig. 5 Stress vs. strain plots for emulsion samples.

Fig. 6 Storage modulus G' , loss modulus G'' (top panel) and loss tangent $\tan\delta$ (lower panel) vs. angular frequency plots for emulsion samples with different amount of surfactant.

の 0.3 s^{-1} 付近に見られる緩和は連続相中に形成された層状構造体の分子運動に起因するものと推定している。なお、Fig. 4 で示した乳化物についても、界面活性剤の使用量を抑え、連続相中の会合体の形成を減らしたものである。

固体分散物のレオロジー特性の例を示さなかったが、 η のずり速度依存性の高ずり速度域でずり硬化現象⁷⁾が見られる点がある場合を除けば、おおむね、液滴分散物と類似の挙動を示す。固体が配合された乳化分散型の化粧品では、高ずり速度域で若干のずり硬化現象がみられるものがある。レオロジー特性から化粧品の構造を推定する際、分散質濃度が高いものでは、Fig. 4 に見られる挙動の差に加え、Cox-Merz プロット⁵⁾を行うと溶液との区別がし易い。Fig. 7 に Fig. 4 のサンプルについての結果を示す。高分子溶液では複素粘性率 $|\eta^*|$ 値と η 値の一致が良いが、乳化物では $|\eta^*| > \eta$ となり、両剤型の違いを区別し易い。分散物で $|\eta^*| > \eta$ となるのは、静置時に形成されていた凝集体の架橋構造 ($|\eta^*|$ 値に反映) が定常流動下では壊れる (η 値に反映) たためと推察している。

一般的に、分散質濃度が低い製剤では、溶液と分散物をレオロジー的に区別するのは難しい。しかしながら、分散質濃度が低い化粧品の場合、感触制御と保存安定性の向上のために、何らかの増粘剤が配合される。増粘剤として高分子が配合されることが多いが、秋山ら⁸⁾の報告のように、配合された増粘剤が単なる高分子なのか、微架橋ゲルなのか、高分子の幾何学的な絡み合いとは異なる物理架橋点が存在するのか等を、レオロジー的に判断することが可能である。 η のずり速度依存性が全ずり速度域でずり軟化であったり、Cox-Merz プロットで $\eta < |\eta^*|$ であれば微架橋ゲルが配合されていることがわかる。また、 η のずり速度依存性において down 過程の η 値が up 過程の η 値より小さい場合には、静置時に

Fig. 7 Cox-Merz plots for polymer solution samples (upper panel) and emulsion samples (lower panel).

高分子の幾何学的な絡み合いとは異なる物理架橋点が存在していることが示唆される。さらには、乳化物の安定性の違いをサンプルの降伏値の有無と関係づけて理解することもできる。

化粧品では α ゲルの共存により系が増粘されている場合がある。形成されている α ゲルが同心球状なのか、板状なのかをレオロジー的に区別することが可能である。ステアリン酸ジメチルアミノプロピルアミドと直鎖ステアリルアルコールとから α ゲルが得られるが、使用する直鎖アルコールの一部を分岐アルコール (イソステアリルアルコール) に置き換えると、得られる α ゲルの構造を変えることができる。イソステアリルアルコール比率 (全アルコール配合量中に占める分岐アルコール量の割合) が 0 の場合にはほぼ板状の α ゲルサンプルが、0.4 ではほぼ同心球状の α ゲルから成るサンプルを調製できる (Fig. 8 の直交ニコル下での光学顕微鏡像を参照)。Fig. 9 に両サンプルについて得た G^* の角周波数依存性を、Fig. 10 に G^* の昇温過程での温度依存性を示す。Fig. 9 の結果より、同心球状の α ゲルに富むサンプルでは、低角周波数域へ向かっての $\tan\delta$ 値の増加が見られるのに対して、板状の α ゲルに富むサンプルでは低角周波数域へ向かっての $\tan\delta$ 値の増加に加えて角周波数 0.3 s^{-1} 付近に別の緩和モードがみられる。低角周波数域へ向かっての $\tan\delta$ 値の増加は α ゲル粒子間の滑りに、 0.3 s^{-1} 付近の緩和は板状の α ゲル内部の分子運動に関係する緩和と推定している⁹⁾。Fig. 10 の結果より 26°C 付近に転移点 (β 相 $\rightarrow$ α 相) に起因するレオロジーパラメータの不連続点が、 36°C 付近に Fig. 9 の 0.3 s^{-1} に見られる緩和モードが見られる。 β 相から α 相への転移点は α ゲルの形状の違いに関係なく観測されるが、 G^* の温度依存性測定では板状に富む α ゲルサンプルでのみこの転移に起因する挙動が観測される。また、 G^* の角周波数依存性測定においても 0.3 s^{-1} 付近の緩和は板状 α ゲルに富むサンプルにおいてのみ観測される。これらの観測傾向を活用すれば、 α ゲルの形状が同心球状なのか板状なのかを判断できることになる。

上記に記した結果は α ゲルのモデルサンプルについての結果であるが、板状の α ゲルが共存する乳化物でも同様な挙動が観測でき、液滴に加えて板状の α ゲルも存在していることを知るができる。また、Fig. 6 で示したように、余剰界面活性剤が形成する会合体の共存をレオロジー的に判断できることも多い。 G^* の角周波数依存性や G^* の温度依存性測定を行うことにより相転移や緩和モードの有無を知ることができ、これらの情報が構造推定を行う際に大いに役立つ。ただし、界面活性剤が形成する会合体そのものについての基礎的なレオロジーデータの蓄積は別途必要である。

Fig. 8 Cross-polarized optical microscope for samples with different iso-stearylalcohol ratio of 0 (left panel) and 0.4 (right panel).

Fig. 9 Storage modulus G' , loss modulus G'' (upper) and loss tangent $\tan \delta$ (lower) vs. angular frequency plots for samples with different iso-stearylalcohol ratio.

3. おわりに

レオロジーによる化粧品開発支援の一つとして化粧品感触のレオメータを用いた計測（サイコロロジー計測）を行った。力学起源の感触であれば，感触認知時の化粧剤の状態を測定セル中で再現し，認知時の動作を模した計測モードでのレオロジー測定やトライボロジー測定を行うことにより計測できた。塗布後の化粧肌の感触については化粧剤の計測では無理で，化粧肌での計測を試みた。法線方向の位置と力の制御も可能な，応力制御式の回転型レオメータを用いて化粧肌の計測を行った。測定プローブを化粧肌へ当て易いことより，上腕内側部を測定対象に選び，負荷の少ない上腕部の固定法を工夫し，計測時間を短くすることにより，化粧肌での計測もできそうな結果を得た。

化粧品のレオロジーを知るための一歩として，乳化物のレオロジー特性の把握を高分子溶液のそれと比較する形で行った。高分子溶液についても高分子糸まりが分散した系と見なし，分散質および分散質接触部での運動性の違いから，乳化物のレオロジー特性を定性的に把握した。両系のレオロジー特性に大きな差が生じるのは分散質接触部の運動性の違いにある。高分子溶液では接触部が高分子鎖の幾何学的な絡み合いであるために，高分子鎖に沿った鎖のレプテーション運動により絡み合い点（接触部）の解消が生じる。この状態は，分散質が密に詰まった高濃度域でも変わらず，高分子溶液では速度は遅くはなるが常にマクロに流動できる（低ずり速度域で一定の η 値を示す）。乳化物では分散質（液滴）の接触部が接触点で，接触面内方向での滑りのみが許される運動と考えられる。液滴が集まってできた凝集体が系全体に広がる

Fig. 10 Storage modulus G' (upper panel) and loss tangent $\tan \delta$ (lower panel) vs. temperature plots for samples with different iso-stearylalcohol ratio.

ようになると動ける空間がなくなり，周りの凝集体との協同的な動きが必要になり，滑り運動の速度の低下と滑り距離の減少が生じてくる。液滴の充填が十分進んだ状態になると，乳化物はマクロには流動できなくなる（固体状態になる）。マクロに流動させるには液滴の協働運動を生じさせるに必要な応力（降伏応力）以上の応力を印加する必要がある。

化粧品開発へのレオロジーの応用可能性は大きく，基礎データを蓄積しつつ，若い方々が新たな応用を試みられることを期待しております。

謝 辞

この度は，功績賞という荣誉ある賞をいただき，身に余る光栄と感謝しております。選考にご尽力いただきました関係各位に感謝申し上げます。サイコロロジー研究会については，私一人では無理で，立ち上げの勧めと自由な進め方をお許しいただきました上田隆宣会長（故人），運営にご協力いただきましたコアメンバーの方々，ならびに会場をご提供いただきました皆様のご支援の賜物です。最後に，共同研究者としてお付き合いいただいた花王株式会社の研究員の皆様に心より感謝致します。

REFERENCES

- 1) Nabata Y, Suzuki K, Yoshida K, Namiki N, Shibata M, *Nihon Reorogi Gakkaishi (J Soc Rheol Jpn)*, **35**, 79 (2007).
- 2) Nabata Y, *Hyomen*, **46**, 37 (2008).
- 3) Nabata Y, “*Keshouhin no Reorogi*”, pp. 66–102 (2015),

- Yoneda Publishing, Tokyo (in Japanese).
- 4) Nabata Y, *FRAGRANCE JOURNAL*, **46**, 34 (2018).
- 5) Osaki K, “*Reoroji no Sekai*”, pp. 81–97 (2012), Morikita Publishing, Tokyo (in Japanese).
- 6) Takahashi Y, Kurashina N, Noda I, Doi M, *J Rheol*, **38**, 699 (1994).
- 7) Larson RG, “*The Structure and Rheology of Complex Fluids*”, Chap. 6 (1999), Oxford University Press.
- 8) Akiyama E, Nabata Y, Yago Y, *Nihon Reoroji Gakkaishi (J Soc Rheol Jpn)*, **49**, 261 (2021).
- 9) Osaki K, “*Reoroji no Sekai*”, p. 135 (2012), Morikita Publishing, Tokyo (in Japanese).