雲母系粉体を用いた化粧品用スラリーのダイラタント流動解析

Analysis of Dilatant Behavior of Cosmetic Slurries Formed by Mica Powders

長谷川 修嗣^{a*}, 那須 昭夫^a, 綿野 哲^b

Shuji Hasegawa, Akio Nasu, Satoru Watano

Received 18 March 2013; Accepted 2 May 2013

Dilatant behavior of slurries formed by cosmetic powders was analyzed by the rheological analysis. The slurry formed by sericite shows dilatant flow at large strain range. In case of sericite slurry, the storage modulus was larger than the loss modulus even when the strain of one hundred percent was added. Flowability depending on the thickness of synthetic micas tended to show dilatant behavior.

The reason why the cosmetic slurries showed dilatant behavior was considered that the affinity between these powders in a solution was weaker than the one between ordinal mica powders. The weak affinity of sericite and synthetic micas brought viscoelastic characters. Consequently, it was considered that they could not be easily molded. To get rid of the difficulty in molding, surface treatment of powder were found to be effective. When the surface of sericite was thickly coated by silicone, reduction of the dilatancy was the most significant.

Keywords: Sericite, Rheological analysis, Dilatant flow, Viscoelastic character, Silicone coating

1. 緒 言

ファンデーションやアイシャドーなどの粉末固型化粧料の充填成型方法は、乾式と湿式の2種類に大別される。そのうち湿式成型は、油分と混合した粉末を、揮発性溶媒に分散したスラリーとして容器に充填し、その後溶媒を吸引除去しながら加圧成型する方法である¹⁾。この成型方法で得られた化粧料は、独特の使用性や質感を有するため、広く用いられている。しかしながら、用いる粉末の種類によっては、溶媒と粉末との混練時やスラリーの加圧充填時にスラリーの粘度が

急激に上昇するダイラタント的流動挙動が出現し、成型の妨げとなっていた。ダイラタント流動には、幾つかのメカニズムがあることが知られているが^{2, 3)}、湿式成型法で見られる現象がどのメカニズムに当てはまるかは不明である。そのため、粉末特性を十分に吟味する必要があるものの、これまでその調製は個々の経験や知識に委ねられていたのが現状である。

本報では、これまで経験的および定性的にのみ得られていた粉末固型化粧料用スラリーのダイラタント挙動を定量的に解析することを目的とし、レオロジー測定を用いて流動特性を評価した。さらに、用いる粉末形状が流動挙動に及ぼす影響について検討するとともに、このダイラタント流動を解消するための方法について検討を加えたので報告する。

2. 実 験

2. 1 粉体試料

実験には、粉末として化粧品用体質顔料で汎用されている雲母粘土鉱物のマイカ（白雲母）、セリサイト（絹雲母）の2種類を用いた。Table 1に代表的な物

a (株)資生堂リサーチセンター
(〒224-8558 神奈川県横浜市都筑区早渕2-2-1)
Shiseido Co., Ltd. Research Center
(2-2-1, Hayabuchi, Tsuzuki-ku, Yokohama, Kanagawa
224-8558, Japan)

b 大阪府立大学大学院 工学研究科 物質・化学系専攻 化学工学分野
(〒599-8531 大阪府堺市中区学園町1-1)
Department of Chemical Engineering, Osaka Prefecture
University
(1-1, Gakuen-cho, Naka-ku, Sakai, Osaka 599-8531, Japan)

* 責任著者連絡先 shuji.hasegawa@to.shiseido.co.jp

Table 1 Characteristics of powders

	Mica (Yamaguchi Mica Co.,Ltd.)	Sericite (Sanshin Mining Ind.Co.,Ltd.)
Structural formula	$\text{KAl}_2(\text{Si}_3\text{Al})\text{O}_{10}(\text{OH})_2$	$\text{KAl}_2(\text{Si}_3\text{Al})\text{O}_{10}(\text{OH})_2$
Shape	plate	plate
Median diameter [μm]	18.5	10
Thickness [μm]	0.23	0.5
Aspect ratio [—]	80	20

性を示した。マイカ、セリサイトの粉末組成はどちらも $\text{KAl}_2(\text{Si}_3\text{Al})\text{O}_{10}(\text{OH})_2$ であり、鱗片状の珪酸塩鉱物の層状体であるが、セリサイトの方が粒子径は小さく、厚みがあることからアスペクト比が小さいことを特徴としている。なお、これまでの知見から、マイカ系を主体とする粉末化粧料用スラリーは湿式成型可能であるが、セリサイト系は成型が困難な場合が多く、成型性が悪いことが経験的に分かっている。

2. 2 試料調製と実験方法

スラリーは、まず粉末 88mass% と化粧品用混合油分 12mass% を攪拌混合機（三井鉱山株式会社製；FM10C/I-H）にて混合してバルクを作成した。化粧品油分には、汎用されている α -オレフィンオリゴマー、ジメチルポリシロキサン、トリエチルヘキサノイン、セスキソルビタン酸ソルビタンにて構成される混合油分を用いた。得られた混合粉末を卓上型ニーダーを用いて、アルコール溶媒と 50rpm, 30min の操作条件にて混練してスラリーを調製した。この時に添加したアルコール溶媒は、混合バルク 100mass% に対して 30~50mass% を外添し、特に記載のない場合、レオロジー測定には外添基準で 30mass% のアルコールを添加して調製したスラリーを用いた。また、湿式成型には卓上油圧プレス機をアスピレーターとともに用いた。

得られたスラリーのレオロジー測定には歪み制御式レオメーター（TA Instruments 社製；ARES17）を用いた。測定ローターには直径 25mm の平行円板を使用し、揮発性アルコール溶媒を使用していることから揮発防止カバーを装着して、測定温度 25℃ にて速やかに測定を行った。

調製したスラリーのレオロジー挙動を把握するため動的弾性率 G' および損失係数 $\tan \delta$ の歪み依存性を評価した。さらにこれらの物性を詳細に理解するため、スラリーに対してステップ状に歪みを与えて G' および $\tan \delta$ から弾性特性を評価した。なお、測定周波数は全て 1Hz とした。ステップ状に与えた歪みは、初めに 0.1% 歪みで 30s, 次いで 10~100% 歪みで 60s

Fig. 1 Strain dependence of G' for 30 mass% alcohol slurries formed by powders mixed with oil

保持し、そして再び 0.1% 歪みで 90s の設定で測定を行った。歪みをステップ的に変化させる設定は、充填、加圧、静置というスラリーを用いた湿式充填成型の実プロセスを想定したものである。

3. 結果および考察

3. 1 マイカ系およびセリサイト系スラリーの歪み依存性

Fig. 1 にマイカおよびセリサイトから調製したスラリーに関する動的弾性率 G' の歪み依存性を示す。マイカ系スラリーは、歪みの増加に伴い G' は低くなり凝集性が低下した。一方、セリサイト系スラリーは、マイカと同様に歪みが増加するに従い G' は低下するものの、歪み 50% 程度付近から G' の値が上昇しており、ダイラタント的流動が確認された。また、マイカに比べてセリサイトの方が同じ歪みでの G' の絶対値が低く、粒子間の凝集性が低いことから、セリサイト系は、粉末の凝集性が弱まり系全体にコロイド化学的引力が働きにくくなったためダイラタント性が出現したと考えられた²⁾。

次に、この挙動を詳細に理解するために、スラリーに対しステップ状に歪みを与えた時の弾性特性を評価して求めた G' を Fig. 2 に、 $\tan \delta$ を Fig. 3 にそれぞれ示した。Fig. 2 より、マイカ系スラリーは、0.1% 歪

Fig. 2 Step strain response of G' 30 mass% alcohol slurries formed by powders mixed with oil

Fig. 3 Step strain response of $\tan \delta$ obtained from 30 mass% alcohol slurries formed by powders mixed with oil

み下では高弾性を示し、その後100%の大きな歪みがかかると急激に G' は低下、その後再び歪みを0.1%に戻すと G' は当初と同じレベルまで弾性を回復する結果となった。一方、セリサイト系スラリーでは、比較的大きな100%歪みを与えた後、0.1%歪みに戻してもその G' は低いままで、弾性回復が見られなかった。このことから、セリサイト系スラリーはマイカ系スラリーに比べて、一度大きな歪みを加えると元の状態に戻らないことが確認できた。さらに Fig. 3 より、マイカ系スラリーは、歪み0.1%では G' の値が大きいため $\tan \delta$ は極めて小さいが、歪みを100%に増大させる G' の値は一挙に低下するため $\tan \delta$ は大きくなり1を超える。その後再び歪みを0.1%に戻すと、スラリーの弾性は初期値に回復するため、 $\tan \delta$ も1以上から徐々に低下する。マイカ系スラリーは、0.1%歪みのような比較的小さい歪みに対しては $\tan \delta < 1$ となることから弾性的に、一方で100%歪みのような大きな歪みに対しては $\tan \delta > 1$ となり粘性的な挙動をそれぞ

Fig. 4 Strain dependence of G' for various alcohol contents

れ示した。すなわち、加える歪みの大きさに応じてスラリーの弾性が変化することが分かった。それに対して、セリサイト系スラリーは、歪みを100%に上げて $\tan \delta$ は1より小さな値を示し、歪みの大きさに依らず常に $\tan \delta < 1$ となることから、スラリーはこの歪み範囲においては弾性が支配的であることがわかる。充填成型時にスラリーに大きな歪みがかかると仮定すると、セリサイト系スラリーは歪みに対する応答が小さく弾性が維持され则认为られる。このことからセリサイト系スラリーを容器に加圧充填する際、スラリー自体が弾性的な挙動をするため容器内への広がりが悪くなり、また比較的粗な状態で容器内へ充填されるため、最終的に得られる成型物を落下させた場合には割れ易いなどの問題が生じると考察した。

3. 2 溶媒濃度が流動挙動へ及ぼす影響

レオロジー的手法によりダイラタント挙動を定量的に示したセリサイト系スラリーについて、アルコール溶媒濃度に対する G' の歪み依存性を調べ、その結果を Fig. 4 に示した。アルコール溶媒濃度が増加するほど G' の値は低く、凝集性が低下した。また、添加アルコール溶媒濃度が30~40 mass%で見られたダイラタント挙動は50 mass%になると消失した。これはアルコール溶媒濃度が高いほど粒子間引力の極端な低下が起こるためダイラタント性が消失すると推察しているが、粉体濃度が相対的に減少したことも影響すると思われる。

3. 3 粉末形状が流動挙動へ及ぼす影響

ここでは、粉末形状がスラリーの流動挙動に及ぼす影響を検討した。粉末には比較的多くのバリエーションが揃う合成マイカ（トピー工業製合成フッ素金雲母）を数種類用意して、その粒子径、厚み、アスペクト比を Table 2 に示した。

Table 2 Synthetic mica powders for cosmetic use

Type		Synthetic mica (TOPY Industries Ltd.)			
		A	B	C	D
Median diameter	[μm]	7	20.5	10.3	11.8
Thickness	[μm]	0.1~0.2	0.2~0.3	0.3~0.4	0.5~0.6
Aspect ratio	[—]	35~70	70~90	30~40	20~23

Fig. 5 Strain dependence of G' for 30 mass% alcohol slurries formed by synthetic mica powders mixed oil

合成マイカ A~D の各粉末に対して作成したバルクに、アルコール溶媒を 30 mass% 添加して調製したスラリーの動的弾性率 G' の歪み依存性を **Fig. 5** に示した。A, B から構成されたスラリーは、歪みの増加に伴い G' は低くなり、凝集性が低下した。一方、C, D を用いたスラリーは、歪みが増加するに伴い、A, B と同様に G' が低下するものの、歪み 20~50% 付近から G' が上昇しており、セリサイト系スラリーと同様なダイラタント挙動が確認された。薄い粉末である A, B に比べて、厚い粉末である C, D の G' は低く、スラリー自体の凝集性が低いことから、この C, D の系は、歪みの増加に伴い粉末の凝集性が弱まり、系全体にファンデルワールス力等のコロイド化学的引力が働きにくくなったため、ダイラタント性が出現したと考えられた²⁾。つまり、スラリーを構成する粉末形状の厚みの違いにより凝集性に違いが生じ、流動挙動に影響したためであることが示唆された。

これまでの結果から、マイカおよびセリサイトからなるアルコールスラリーで発生するダイラタント現象について考察を加えた。マイカ系スラリーは、マイカの凝集性が強いと系全体に粒子間力が作用することによりダイラタント性は発現しにくくなる。一方、セリサイト系スラリーでは、凝集性が弱く、系全体に粒子間力が働きにくいことからダイラタント性は出現し

Fig. 6 Strain dependence of G' for 30 mass% alcohol slurries formed by powders mixed with oil

やすくなると考察した。また、セリサイト系スラリーで確認されたダイラタント性もアルコール溶媒濃度が高まると、凝集性が極端に弱くなり、系全体の粒子間力はほぼ消失してダイラタント性は出現しなくなったと推察している。その際、構成する粒子形状の厚さの違いが、粒子間の凝集性に影響を与えていることも示唆された。

3. 4 表面改質によるスラリーの流動改善

化粧品用スラリーに生じるダイラタント的挙動を解消することを目的に、粉末の凝集性に着目して、セリサイト表面を改質した粉末を用いてスラリーを調製した。粉末の表面改質には化粧品用素材として汎用性の高い 3 種類のシリコーン処理を用いた。表面改質 E は、最も汎用性の高いシリコーン処理であり、改質剤としてメチルヒドロジェンポリシロキサンを用い、加熱混合により粉体表面に焼き付けている⁴⁾。表面改質 F は、テトラヒドロテトラメチルシクロテトラシロキサンを気相法により粉末表面に蒸着させた後、テトラデセンを付加反応させて粉末表面にシリコーン超薄膜を均一処理したものであり⁵⁾、表面改質 G は、メチルヒドロジェンポリシロキサン、テトラデセンを高密度かつ均一に付加した処理⁶⁾ である。

Fig. 6 にセリサイト系スラリーの動的弾性率 G' に関する表面改質の影響を示した。一般的なシリコーン処理を用いた E の場合、未処理セリサイトと同様のダ

イラタント挙動を示したが、気相法により表面改質したシリコン薄膜処理粉末F、さらにはシリコン高密度被覆処理Gのような均一な被膜を形成する改質法を用いると、粉末の凝集性低下とともに、ダイラタント性も一挙に低下した。この結果から、粉末の凝集性がスラリーのダイラタント性に大きく影響することが示唆され、粉末に表面改質を行うことで、スラリーのダイラタント性を低減できる可能性が示された。

4. 結 言

粉末固型化粧料の充填成型プロセスにおいて、これまで経験的および定性的にのみ得られていたダイラタントの挙動を定量的に解析することを目的とし、レオロジー測定を用いて流動特性を評価した。また、そのダイラタント流動の解消するための手法に関し、粉体

の表面改質の視点から検討を行い、以下の知見を得た。

- (1) セリサイト系スラリーのダイラタント的な流動特性を、歪み制御式レオメーターを用いたレオロジー解析により定量的に明らかにした。また、この特性は粉体の凝集性に起因していることが示唆された。
- (2) スラリーとしては、溶媒濃度を高めること、厚みの薄い粉末を用いることが、ダイラタント流動を防ぐ有効な手法であった。
- (3) セリサイトの表面を均一な膜で覆うことにより、ダイラタント流動を低減できるという知見が得られ、粉体の表面特性の影響も示唆された。

References

- 1) Ogasawara, H., Y. Hatakeyama and M. Ishiguro: "Method for loading cosmetic material into hollow space", Japan Patent 1556592 (1990)
- 2) Otsubo, Y.: "Flow Behavior of Concentrated Suspensions", *NIHON REOROJI GAKKAISHI*, **22**, 75-79 (1994)
- 3) Kamibayashi, M., H. Ogura and Y. Otsubo: "Shear-thickening flow of nanoparticle suspensions flocculated by polymer bridging", *J. Colloid Interface Sci.*, **321**, 294-301 (2008)
- 4) Kanemaru, T., K. Jouichi and K. Ohno: "Silicone-treated powder, process of production thereof and composition containing the same", Japan Patent 4950378 (2012)
- 5) Fukui, H., T. Ogawa, M. Nakano, M. Yamaguchi and Y. Kanda: "Formation of Polymethylsiloxane Network on Metal Oxides by Chemical Vapor Deposition of 1, 3, 5, 7- Tetramethyl cyclotetrasiloxane", proceedings of the Third International Conference on Composite Interface (ICCI-III) held on May 21-24, 1990 in Cleveland, Ohio, USA, Elsevier Science Publishing Co., Inc., pp. 469-478, New York (1990)
- 6) Kanemaru, T.: "Application of extender pigments modified with alkyl chains for oil-free foundations", 4th Scientific Conference of the Asian Societies of Cosmetic Scientists, p. 163, Bali, Indonesia (1999)