

非線形粘弾性解析によるクリームの塗り心地評価への応用

武田 理香、津留崎 恭一(化学技術部材料化学グループ)
鈴木 皓介(横浜国立大学大学院)、小林 廉(横浜国立大学)

1. はじめに

化粧品クリームには様々な感触があり、その塗り心地評価はパネリストによる官能試験が主となる。しかし、官能試験では、結果の表現の曖昧さやパネリストの嗜好の違いが結果に影響することから、客観的かつ定量的な物性試験による評価が求められている。クリームの感触は、エマルションの構造などが関与し、塗布時の歪により初期構造が変形・崩壊することで変化する¹⁾。

定量的な評価方法のひとつに、動的粘弾性測定がある。歪走査測定においては、微小歪の範囲内であれば線形粘弾性 (LVE) 指標 G' は歪に依らず一定となるが、その範囲を超えると一定とはならない非線形粘弾性 (NLVE) が現れる。一般に NLVE 領域がエマルションの構造変化を表すとされている^{2,3)}。図1にクリームの歪依存性結果を示す。最大歪 γ_0 が30%あたりから G' は低下しているが、領域を断定することは難しい。

我々はこれまで、ゴム材料を対象に歪 γ ・歪速度 $\dot{\gamma}$ ・応力 σ の3次元リサージュ曲線 (3D-Lis) の形状を数値化することで NLVE 特性を評価してきた^{4,9)}。本研究では、この NLVE 指標を用い、化粧品クリームの塗り心地評価への応用を検討する。

2. 解析方法

解析方法として、3D-Lis の等時間間隔の3点を局所部分の円弧とみなし、曲率 κ を求める。 κ は曲率半径 ρ の逆数で表される。時刻 $t=0$ で点Oにあるとし、時刻 t での位置ベクトルを \mathbf{r} 、弧長を s とする。 \mathbf{r} において、接線方向の単位ベクトルを \mathbf{e}_1 とする ($\mathbf{e}_1 \cdot \mathbf{e}_1 = 1$)。 \mathbf{e}_1 は s で微分することで得られる (図2)。

$$\mathbf{e}_1 = \frac{d\mathbf{r}}{ds} \quad (1)$$

\mathbf{e}_1 をさらに s で微分した $\mathbf{e}_1' \equiv d\mathbf{e}_1/ds$ は、 \mathbf{e}_1 と直角方向にある。

$$\frac{d}{ds}(\mathbf{e}_1 \cdot \mathbf{e}_1) = 2 \frac{d\mathbf{e}_1}{ds} \cdot \mathbf{e}_1 = 2\mathbf{e}_1' \cdot \mathbf{e}_1 = 0 \quad (2)$$

\mathbf{e}_1' 方向の単位ベクトルを主法線ベクトル \mathbf{e}_2 とし、 \mathbf{e}_1' の大きさを κ で表す。

$$\mathbf{e}_1' = \kappa \mathbf{e}_2 \equiv \boldsymbol{\kappa} \quad (3)$$

(1)と(3)より、 $\boldsymbol{\kappa}$ は位置ベクトルの二階微分で与えられる。

\mathbf{e}_1 と \mathbf{e}_2 に対する直角方向の単位ベクトル \mathbf{e}_3 とする。この様に設定した \mathbf{e}_1 、 \mathbf{e}_2 、 \mathbf{e}_3 をフレネの標識と呼び、公式から κ を求めることができる。 τ は振率と呼ばれ、曲線が平面上にあるときは0となる。

$$\begin{pmatrix} \mathbf{e}_1' \\ \mathbf{e}_2' \\ \mathbf{e}_3' \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 & \kappa & 0 \\ -\kappa & 0 & \tau \\ 0 & -\tau & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \mathbf{e}_1 \\ \mathbf{e}_2 \\ \mathbf{e}_3 \end{pmatrix} \quad (4)$$

規格化した3D-Lisのパラメータ (γ , $\dot{\gamma}$, σ) は以下のように表示できる。

$$\mathbf{r}(t) = (\sin \omega t \quad \cos \omega t \quad \sigma(t)) \quad (5)$$

(1)、(4)、(5)より、 $\kappa = |d^2\mathbf{r}/ds^2|$ が得られる。

曲率ベクトル $\boldsymbol{\kappa}$ の時間変化の公式は次のようになる。

$$\boldsymbol{\kappa} = \dot{\mathbf{e}}_1 / \dot{s} = \left(-\dot{\omega} \sin \omega t - \frac{\omega \ddot{\omega}}{\omega^2 + \dot{\omega}^2} \cos \omega t \quad -\dot{\omega} \cos \omega t + \frac{\omega \ddot{\omega}}{\omega^2 + \dot{\omega}^2} \sin \omega t \quad \ddot{\sigma} - \frac{\dot{\sigma}^2}{\omega^2 + \dot{\omega}^2} \right) / (\omega^2 + \dot{\omega}^2) \quad (6)$$

曲率 κ は $\boldsymbol{\kappa}$ の絶対値で与えられる。

$$\kappa = |\boldsymbol{\kappa}| = \sqrt{\omega^2 + \frac{\dot{\omega}^2}{\omega^2 + \dot{\omega}^2}} \frac{\omega}{(\omega^2 + \dot{\omega}^2)} = \sqrt{\omega^2 + \left(\frac{d\dot{\omega}}{ds}\right)^2} \frac{\omega}{\dot{s}^2} \quad (7)$$

(7)はLVE、NLVEに関わらず成り立つ公式である。

また、円とみなした3D-Lisが平面であれば外角の総和 Θ は 2π となるが、ゆがむと 2π 以上になる幾何学定理を用いる⁸⁾。 Θ は、3D-Lis全体のゆがみ具合の評価に有効である。

$$\Theta = \oint_{3D-Lis} \kappa ds = \oint_{3D-Lis} \sqrt{\omega^2 + \frac{\dot{\omega}^2}{\omega^2 + \dot{\omega}^2}} \frac{\omega}{(\omega^2 + \dot{\omega}^2)^{3/2}} dt \quad (8)$$

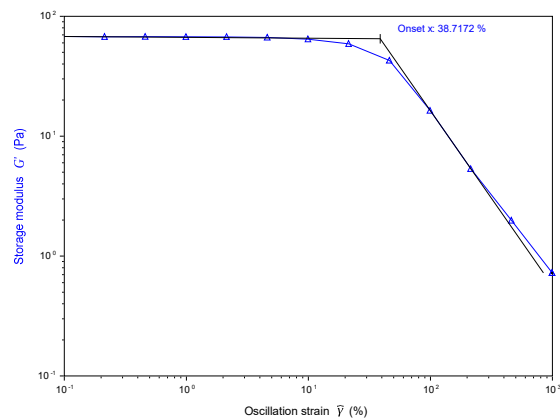


図1 G' の γ_0 依存性

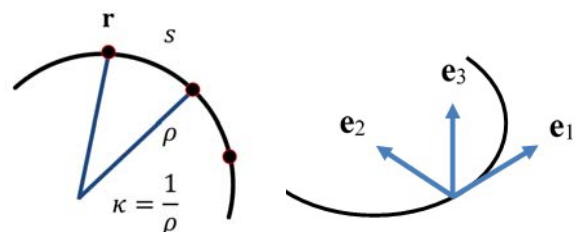


図2 κ の定義

3. 実験

試料には、株式会社コーサーから提供頂いた化粧品クリームを用いた。データ取得には、振り振動型の動的粘弾性測定装置 (TA Instruments 社製 ARES-G2) を使用した。測定条件として、振動数は 1 Hz、最大歪 γ_0 は 10 % から 100 %までは 10 %刻み、100 %から 1000 %までは 100 %刻みで走査した。各 γ_0 において、 γ が 1 周する間に σ を等時間間隔で 512 点測定した。温度は室温とした。

4. 結果

まず、図 3 に 3D-Lis 全体のゆがみ度合いを表す Θ (●) と、 G' (▲) の γ_0 依存性を示す。 Θ は、 $\gamma_0=30\%$ までは 6.28 ($\approx 2\pi$) となり、LVE であることが分かる。

その後、 Θ は $\gamma_0=40\%$ から $\gamma_0=100\%$ まで急激に増加する。 $\gamma_0=200\%$ 以降の Θ は、緩やかに増加している。このように、NLVE の始まりや 2 段階の振舞いを Θ によって明確に示すことが出来る。

一方、 G' は $\gamma_0=30\%$ 辺りから単調に減少するが、明確な NLVE の開始や、 Θ でみられたような段階的な NLVE 変化を読み取ることは難しい。

次に、3D-Lis の形状を詳細に把握するため κ の 1 周期分布を図 4 に示す。紫矢印は γ が最大の時間 (0.25 s と 0.75 s)、緑矢印は γ が 0 の時間 (0.5 s) となる。

図 5 に $\gamma_0=30\%$ から $\gamma_0=100\%$ における κ の時間変化を示す。 $\gamma_0=30\%$ は、左右対称の山・谷がみられ、視覚によっても LVE であることが確認できる。 $\gamma_0=40\%$ 以降になるとピーク位置が右 (0.3 s と 0.8 s 付近) にシフトし始め、シフトしたピークとは別に左 (0.1 s と 0.6 s 付近) も κ が増大し ($\gamma_0=80\%$)、ダブルピークとなる ($\gamma_0=100\%$)。

図 6 に $\gamma_0=200\%$ から $\gamma_0=1000\%$ における κ の時間変化を示す。 $\gamma_0=200\%$ 以降ではダブルピークが徐々にフラットになっていくが、その形状変化は緩やかである。

このように κ を追うことでも、段階的に変化する NLVE の振舞いを詳細に把握することが出来る。

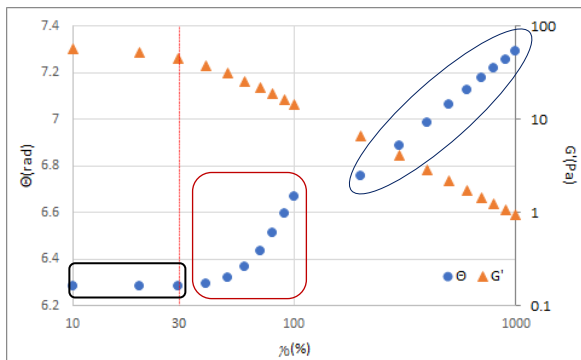


図 3 Θ と G' の γ_0 依存性

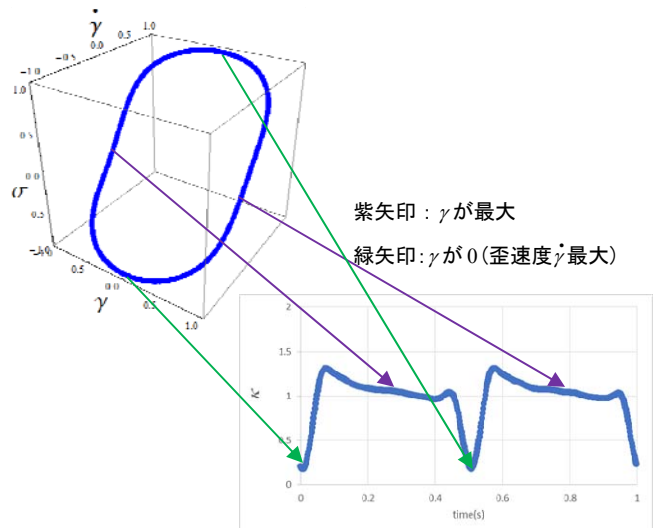


図 4 クリームの 3D-Lis (左上) と κ の 1 周期分布 (右下)

$\gamma_0=1000\%$

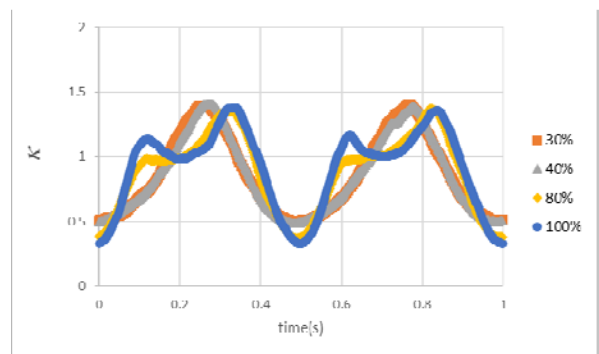


図 5 κ 時間変化 ($\gamma_0=30\%$ 、40%、80%、100%)

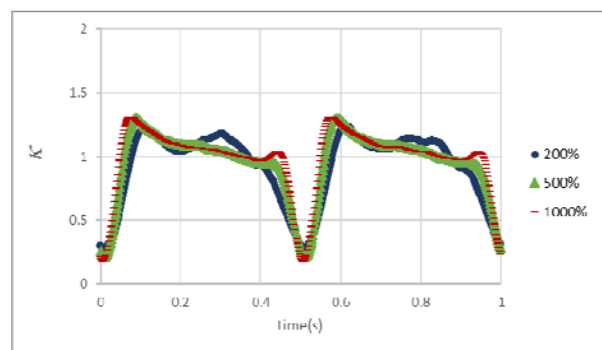


図 6 κ 時間変化 ($\gamma_0=200\%$ 、500%、1000%)

5. 考察とまとめ

NLVE 指標を用いてクリームの感触評価への応用を試みた。 Θ の γ_0 依存性については、NLVEが2段階に変化することが分かった。また、 κ の時間変化を調べたところ、1周期の振舞い（ピーク形状）が γ_0 により大きく異なることが分かった。

κ の時間による形状変化（図5と図6）からクリームの構造について以下のように考察する。クリームは、大きな γ_0 を与えることで初期構造から変形し、崩壊することで感触が変わるといわれている。図7に歪による構造変化のイメージ図を示す。 κ 形状変化の1段階目では、初期構造からの変形を、2段階目では構造の崩壊を捉えていると想像する。

今後、初期構造がどの程度の歪まで保たれているかを確認する必要がある。具体的には、 $\gamma_0=100\%$ と 1000% で測定したサンプルに対してそれよりも低歪で再度測定し、 κ の時間による形状変化が元に戻るかを確認する。これにより、構造の変形が可逆的か否か判断することができる。

κ は官能評価と結びつけることで塗り心地の指標となり得る。さらに、製品設計や品質管理の応用も期待できると考える。このため、塗り心地の異なるクリームの比較評価や温度を変えたときの評価についても研究を進めている。

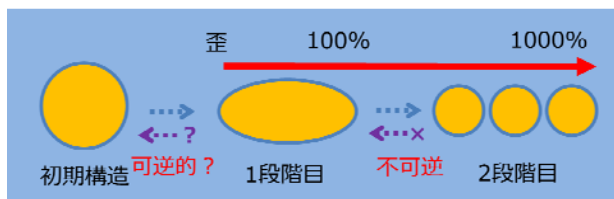


図7 歪による構造変化のイメージ図

謝辞

本研究を進めるにあたり、株式会社コーセーから化粧品クリームのサンプルをご提供いただき、同社 末松 健氏からは貴重なご助言を賜りました。深謝の意を表します。

【参考文献】

1. 岡本亨、日本化粧品技術者会誌、44(3),199 (2010)
2. 山縣、仙名、日本レオロジー学会誌、27,155 (1999)
3. 中川泰治、日本レオロジー学会誌、41,189 (2013)
4. 武田、西村、津留崎、神奈川県産業技術センター研究報告、No.21, 1 (2015) .
5. 武田、本多、津留崎、神奈川県産業技術センター研究報告、No.22, 18 (2016) .
6. 武田、本多、津留崎、神奈川県産業技術センター研究報告、No.23, 9 (2017) .
7. 武田、柴田、津留崎、KISTEC研究報告、2019.
8. 武田、津留崎、KISTEC研究報告、2020.
9. 津留崎、武田、高分子学会誌、Vol.70,No.5,238-239 (2021)

【外部発表】 口頭発表 2件、 論文等発表 1件