乾燥過程における皮膜形成剤の構造形成

○矢杉 奈々弥[1)], 竹植 希[2)], 中川 雄太[2)],大森 隆司[2)], 佐藤 裕輔[3)],青島 秀幸[3)],
猿渡 欣幸[3)], 杉崎 裕一[1)], 山下 裕司[1)]
[1]神奈川大学, [2]株式会社マツモト交商, [3]大阪有機化学工業株式会社

Formation of Film Structure of Film-Forming Agents

○Nanami Yasugi[1)], Nozomi Takeue[2)], Yuta Nakagawa[2)],Takashi Ohmori[2)],
Yusuke Sato[3)], Hideyuki Aoshima[3)], Yoshiyuki Saruwatari[3)],
Yuichi Sugizaki[1)], Yuji Yamashita[1)]
[1] Kanagawa University, [2] Matsumoto Trading Co., Ltd.,
[3]Osaka Organic Chemical Industry Ltd.

1. 緒言

ファンデーション、リップカラーに求められる機能として、化粧持続性が挙げられる。一般的に化粧持続性を向上させるために皮膜形成剤が配合される。皮膜形成剤の中でもトリメチルシロキシケイ酸が汎用されているが、化粧持続性の向上にはまだ検討の余地がある。本研究では、既存皮膜形成剤のさらなる機能向上に向けた、次世代の皮膜形成剤開発に向けた基礎知見を得るため、既存の皮膜剤における特性を評価した。性状の異なる複数の皮膜剤を比較し、膜の柔軟性や持続性を左右する支配要因を明確にすることを目的とした。

2. 方法

皮膜形成剤として、トリメチルシロキシケイ酸（CA-1）および、トリメチルシロキシケイ酸とポリプロピルシルセスキオキサンの混合物（CA-2）を用いた。揮発性油剤にはイソドデカン($isoC_{12}$)、2-プロパノール($isoC_3OH$)、ジメチルスルホキシド(DMSO)を使用し、各試料を一定の濃度に調整した。この溶液をアプリケーター（マルチアプリケーター バータイプ、6 & 10 mils、BYK）で基板(シリコンウェハ、ガラス、など)上に塗布し、約 60 °C の恒温槽にて 4 日間乾燥させた。得られた膜の表面形状はデジタルマイクロスコープ(VHX-X1, KEYENCE)および原子間力顕微鏡(AFM Nano View 1000、FSM Precision）にて評価した。また、乾燥にともなう皮膜形成過程の物性変化を再現するため、高濃度の CA-1（または CA-2）溶液を調整し、レオメーター（PHYSICA MCR302e、cone-plate、Φ = 25 mm, angle = 2°、Anton Paar）を用いて粘弾性測定を行った。

3. 結果・考察

3-1. 皮膜形成における油剤の影響

各種油剤に CA-1 または CA-2 を混合し、アプリケーターで薄膜（Si 基板）を調整した。皮膜形成剤濃度は 30 %に固定した。マイクロスコープによる乾燥後の皮膜状態の観察結果を Fig-.1 に示す。$isoC_{12}$ および $isoC_3OH$ には溶解したが、DMSO には不溶であった。成膜後の状態を比較すると、$isoC_{12}$ よりも蒸気圧の高い $isoC_3OH$ を用いた場合に、CA-1 ではより顕著なクラッキングが確認され、CA-2 の皮膜ではクラッキングは認められず、均一な外観を維持していた。一方、不溶であった DMSO を用いた系では、皮膜剤が均一に

広がらず、固形物として不規則に残留していた。

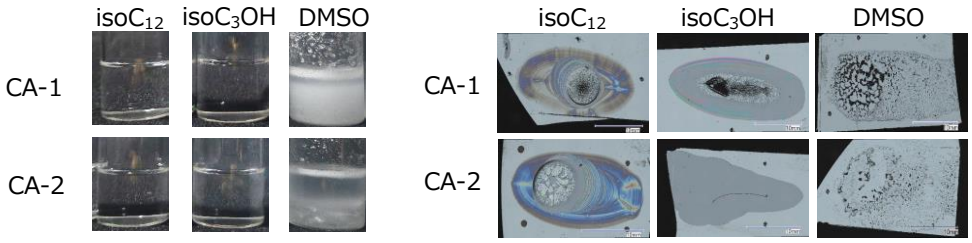


Fig. 1 CA-1 および CA-2 の溶解状態（左）と乾燥後の皮膜形態（右）
各溶媒中の皮膜剤濃度：30%、使用溶媒：$isoC_{12}$, $isoC_3OH$, DMSO

3-2. AFM 観察

$isoC_{12}$ を溶媒として形成した CA-1 および CA-2 の皮膜 AFM 画像を Fig.-2 に示す。なお、皮膜剤濃度は 1.5 wt%および 30 wt%の 2 条件で比較した。画像解析の結果、CA-1 では凝集に起因する特有の凹凸構造が確認された。一方、高濃度域では、高分子鎖間の相互作用が支配的になり、局所的な凝集が抑制されたと考えられる。また、CA-2 は低濃度領域においても凝集が認められなかった。これらの結果から両者の高分子鎖の絡み合いやネットワーク形成挙動には明確な差異があることが示唆された。

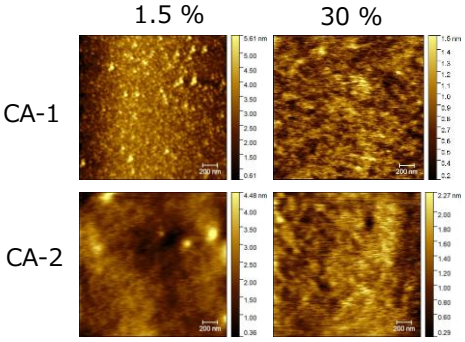


Fig.-2 CA-1(上)および CA-2（下）の AFM2D 像
数値は系中の皮膜剤濃度[wt%]を示す

3.3 皮膜形成剤溶液の粘弾性評価

乾燥過程の構造変化を再現するため、皮膜剤濃度 60～85 wt%の試料を用いて流動特性を評価した。各濃度におけるフローカーブを測定したところ、CA-1 は 75 wt%、CA-2 は 80 wt%以上で非ニュートン流体挙動を示した。得られたゼロ剪断粘度(η_0)[mPa / s]を皮膜形成剤濃度に対してプロットした図を Fig.-3 に示す。両試料とも、皮膜形成剤が析出する濃度までη_0は指数関数的に増加し、その増加率は CA-1＞CA-2 であった。指数近似式より得られたη_0の増加率（指数）は CA-1 で 0.54 、CA-2 で 0.35 となった。

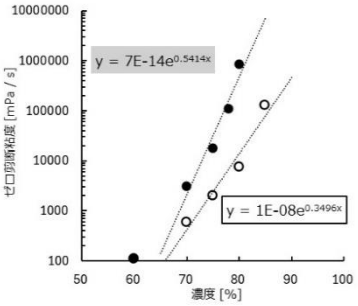


Fig.-3 CA-1 / $isoC_{12}$ 溶液（●）と CA-2 / $isoC_{12}$ 溶液（○）におけるゼロ剪断粘度 [mPa / s] の濃度依存性

これは CA-1 が高密度の架橋点を形成していることを示唆している。一方、CA-2 では高濃度域でも粘度上昇が緩やかであり、これは CA-2 に含まれるポリプロピルシルセスキオキサンがトリメチルシロキシケイ酸の架橋形成または分子配列を阻害しているためと考えられる。

本発表では、AFM により各種皮膜形成剤のネットワーク構造を評価しラスティング効果との関係を議論する。