

化粧くずれの低減を目的とした 新規な非水素結合性有機ゲル化剤の開発

山口大学大学院創成科学研究科

岡 本 浩 明

Novel organic gelators without hydrogen-bonding functional groups were developed and investigated for application to cosmetic materials. It was found that these organic gelators form fluorous solvent gels with an addition amount of less than 5%. The fluorous gels are physical gels that undergo a sol-gel transition, thermo-reversibly, and the transition temperature changes from 120°C to room temperature depending on the amount of the organic gelator. From the dynamic viscoelasticity measurements of the fluorous solvent gels, it was found that the gels exhibited a relatively liquid property while exhibiting a high viscosity.

1. 緒 言

化粧くずれは、汗や皮脂といった生体からの分泌物による化粧膜の濡れや、雨や埃などの付着や衣服に接触し、すれるなどの物理的摩擦により生じるとされている。外観上の化粧くずれは、あぶらが浮いてくる、肌がてかる、色がくすむといった現象とされており、特に、「てかり」に化粧くずれを感じる人が多いとされている。このような化粧くずれは、てかりと関係が深い皮脂がもっとも問題視されており、皮脂の分泌により化粧膜がくずれないため考えられている。この化粧膜が皮膚から分泌される皮脂(脂成分)となじまなければ、化粧くずれは起こらないため、最近では、フッ素化合物による処理が期待されている。ところが、はつ油性の高いフッ素化合物は、耐皮脂性に優れるものの、肌への親和性が低く、密着性に乏しいといった欠点も指摘されている。すなわち、これらのフッ素化合物の肌への親和性と密着性を高めるためには、フッ素化合物をゲル化することによる粘度上昇が効果的であると考えられる。ところが、はつ油性の高いフッ素化合物をゲル化する化合物(有機ゲル化剤)はほとんど知られていない上に、形成したゲルの物性に関する研究例はほとんどない。さらに、有機ゲル化剤が細胞に取り込まれるリスクを考慮して、水素結合性の官能基を分子内に含まない構造とすることで、親水性を低減した分子構造が必要と考えた。

そこで本研究では、フッ素化合物、特に、高度にフッ素化されたフルオラス溶媒を微量の添加量でゲル化可能な有機ゲル化剤の開発する。すでに、先行研究において、アル

コール性溶媒や炭化水素系溶媒のみならず、低分子量の有機化合物では、ゲル化が困難とされてきた高誘電率有機溶媒やイオン液体や高誘電率有機溶媒などの多様な有機溶媒を達成している。この有機ゲル化剤から構築したゲルは、加熱・冷却により、ゾル(液体)・ゲル(擬固体)に変化する物理ゲル(図1)である¹⁻⁹⁾。本研究課題ではこれらの先行研究において開発した有機ゲル化剤を礎に、フルオラス溶媒のゲル化を達成するべく、水素結合性の官能基を含まない「非水素結合性」の有機ゲル化剤を開発し、形成したゲルの熱物性を解析した。その上で、化粧品として使い心地を考慮し、構築したフルオラス溶媒ゲルのレオロジー特性の解明を試みた。

本研究を達成するために、図2に示すようなエステル基の配向方向とペルフルオロアルキル鎖長の異なり、水素結合性の官能基を含まない化合物1-nおよび化合物2-nを分子設計した上で、本研究課題を遂行することとした。

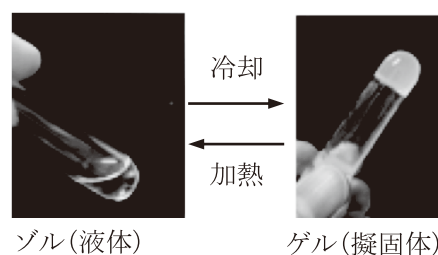


図1 物理ゲル(熱可逆的ゲル)

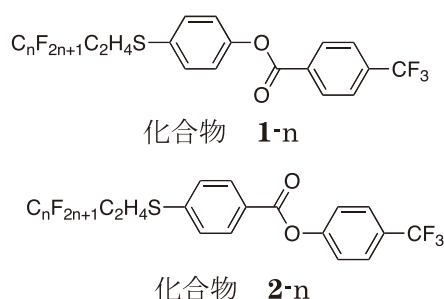


図2 有機ゲル化剤(化合物1-nおよび化合物2-n)の分子構造



Development of new non-hydrogen-bonding organic gelators for reducing makeup deterioration

Hiroaki Okamoto

Graduate School of Sciences and Technology for Innovation, Yamaguchi University

2. 方法

2.1. 有機ゲル化剤の合成方法

下記に示す合成経路(スキーム1)に従い、化合物 **1-n** および化合物 **2-n** ($n=4$ または 6) を合成した。化合物の分子構造の同定は ^1H NMR および IR スペクトルなどを用いて行い、物性測定には純度が99.9%以上の物質を用いた。

2.2. フルオラス溶媒ゲルの熱物性の測定方法

ゲル化の確認は目視により、室温でゲル化するために必要な最小添加量を最低ゲル化濃度とし、形成したゲルを加熱してゾルになる温度をゾル-ゲル転移温度とした。フルオラス溶媒としては、揮発性が小さく、加熱による重量変化が小さいDEMNUMTM (ダイキン) および Krytox[®] (デュポン) を用いた(図3)。

2.3. フルオラス溶媒ゲルのレオロジー特性の測定方法

フルオラス溶媒ゲルのレオロジー特性は、Rheosol

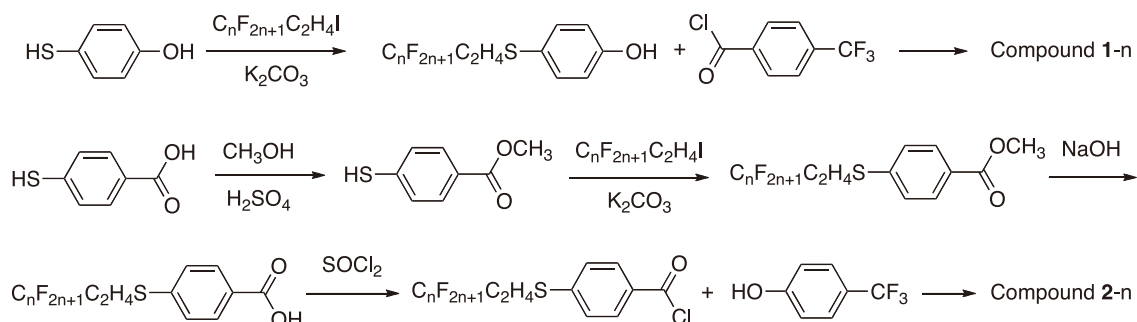
G1000 (株式会社 UBM) (図4) を用い、定常流粘性測定では、コーンプレートを用い、プレートギャップは0.05mm、剪断速度依存モード、剪断速度は、 $0.01 \sim 143\text{s}^{-1}$ の範囲で測定した。一方、動的粘弾性測定では、平行プレートを用い、プレートギャップは1mm、周波数依存モード、周波数は0.01 ~ 10Hzの範囲で測定した。

3. 結果と考察

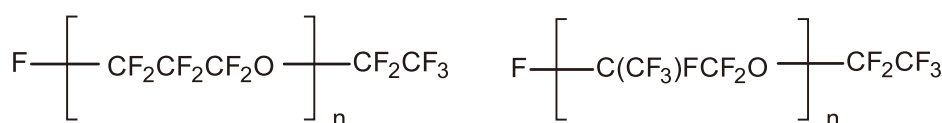
3.1. 化合物 **1-n** および化合物 **2-n** の最低ゲル化濃度とゾル-ゲル転移温度

化合物 **1-n** および化合物 **2-n** の最低ゲル化濃度を表1にまとめた。最低ゲル化濃度とは室温でゲルの状態を維持できる最低のゲル化濃度のことを示し、カッコ内の値が小さいほど、少ない添加量でゲル化できることを示す。したがって、値が小さいほど、高性能な有機ゲル化剤と言える。

化合物 **1-n** はペルフルオロアルキル鎖長の伸長に伴い、最低ゲル化濃度が低下したことから、ペルフルオロアルキル鎖長がゲル化に及ぼす効果が大きいことがわかった。一



スキーム1 有機ゲル化剤(化合物 **1-n** および **2-n**)の合成スキーム



DEMNUMTM

Krytox[®]

図3 DEMNUMTM および Krytox[®] の構造

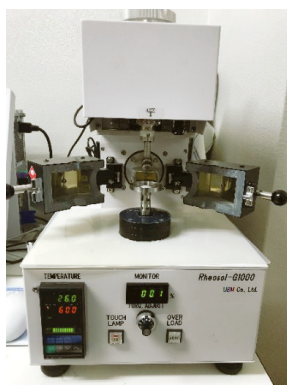


図4 レオメーター (左、G1000) と測定用プレート (右)

表1 化合物 **1-n** および化合物 **2-n** の最低ゲル化濃度 (wt%)

Fluorous solvents	Compounds			
	1-4	1-6	2-4	2-6
Krytox [®]	G (0.4)	G (0.1)	P (5.0)	G (0.7)
DEMNUM TM	G (0.3)	G (0.1)	P (5.0)	G (0.6)

G and P indicate gel and precipitate states, respectively. Parentheses indicate critical gel concentration (wt%).

方、化合物 2-n では、ペルフルオロブチル基を持つ化合物 2-4 では沈殿が生じるものの、ペルフルオロヘキシル基を持つ化合物 2-6 ではゲルを形成することがわかった。

3. 2. フルオラス溶媒ゲルのゾル-ゲル転移温度

フルオラス溶媒として Krytox[®] を用いた場合のゾル-ゲル転移温度を化合物 1-n および 2-6 の濃度に対してプロットした結果を図 5 に示す。化合物 1-4、2-6 はゾル-ゲル転移温度は低く、3wt% 程度の濃度では 30℃～50℃ 程度であった。一方、化合物 1-6 はゾル-ゲル転移温度が比較的高く、3wt% 以上の濃度では 100℃ 以上のゾル-ゲル転移温度となった。

同様に、フルオラス溶媒として、DEMNUM[™] を用いた場合のゾル-ゲル転移温度を図 6 にまとめた。その結果、フルオラス溶媒として、Krytox[®] を用いた場合と同様に、化合物 1-4、2-6 はゾル-ゲル転移温度は低く、3wt% 程度の濃度では 30℃～50℃ 程度であり、化合物 1-6 はゾル-ゲル転移温度が比較的高く、3wt% 以上の濃度では 100℃ 以上のゾル-ゲル転移温度となることがわかった。これらの結果から、化合物の添加量の増加に伴い、ゾル-ゲル

転移温度は上昇し、化合物の分子構造に依存したゾル-ゲル転移温度を示すことがわかった。さらに、ペルフルオロアルキル基の炭素鎖長の伸長によりゾル-ゲル転移温度は上昇する傾向にあり、有機ゲル化剤の分子内のエステル基の配向方向の違いがゾル-ゲル転移温度に大きな影響を与えることがわかった。

一方、フルオラス溶媒の分子構造、すなわちペルフルオロアルキル鎖の分岐の有無はゾル-ゲル転移温度には、大きな影響を及ぼさないことがわかった。このことは、はつ油性の高いフッ素化合物においても同様の傾向を示すと考えられ、化粧品への応用に向けた基礎物性を示した結果と言える。

3. 3. フルオラス溶媒ゲルのレオロジー特性

上記の結果を踏まえ、構築したフルオラス溶媒ゲルのレオロジー特性を測定した。図 7 に DEMNUM[™] の定常流粘度測定の結果を示す。低速領域での粘度は数 Pa·s 程度の粘度であり、高速領域では粘度が低下していることがわかる。再び剪断速度を低速領域へ戻すことで、概ね粘度が回復していることがわかる。

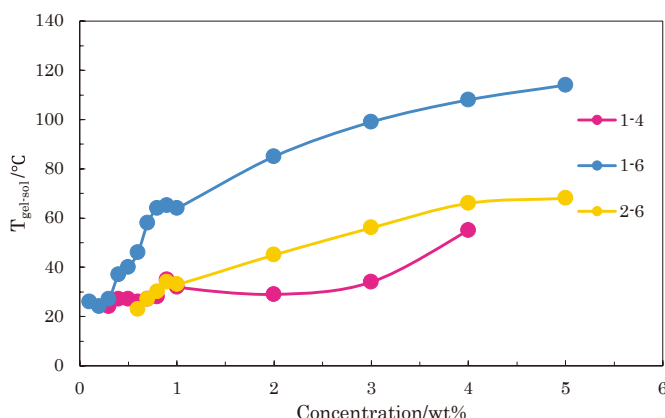


図 5 化合物 1-n と化合物 2-6 のゾル-ゲル転移温度
(フルオラス溶媒: Krytox[®])

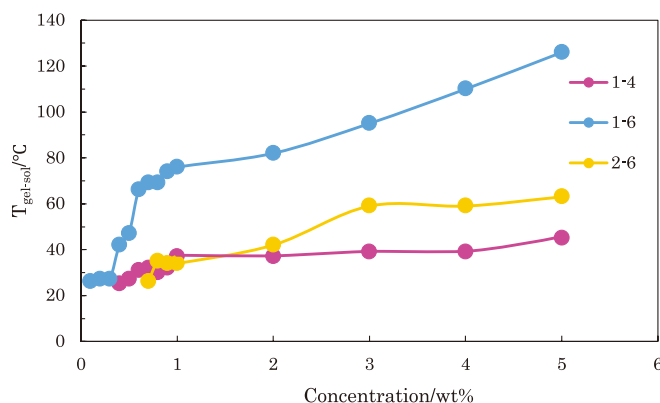


図 6 化合物 1-n と化合物 2-6 のゾル-ゲル転移温度
(フルオラス溶媒: DEMNUM[™])

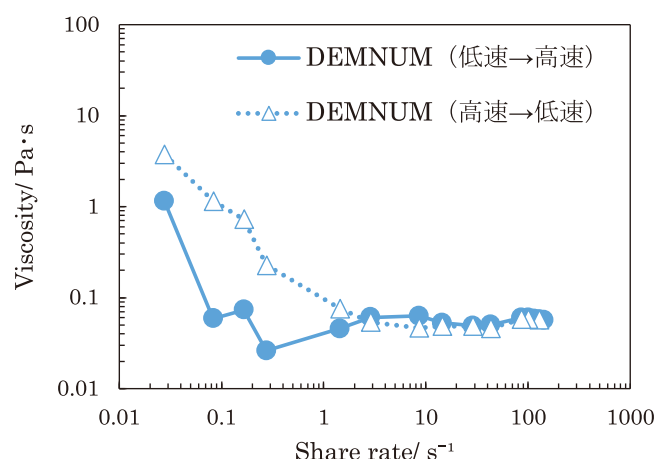


図 7 DEMNUM[™] の定常流粘度測定の結果

このような粘度特性を示すDEMNUMTMに化合物 1-n および化合物 2-6 を 5wt% 程度を添加した DEMNUMTM ゲルの定常流粘度測定の結果を図 8～図 10 に示す。

ゾル→ゲル転移温度が比較的低い化合物 1-4 や 2-6 においては、低い剪断速度領域では粘度上昇が見られたものの、高い剪断速度の領域においては、フルオラス溶媒と同程度の粘度を示すことがわかった。高い剪断速度領域から低速の剪断速度領域と変化した場合、粘度低下が観測された。このような定常流粘度測定におけるヒステリシス特性は、化合物 1-6 から形成した DEMNUMTM ゲルにおいても観測されるが、剪断速度の低速領域から高速領域の全領域において、化合物 1-4 や化合物 2-6 よりも二桁程度高い粘度を示すことがわかった。

さらに化合物 1-6 が低濃度 (3wt%) の DEMNUMTM ゲルにおいても、全体の粘度は低下するものの、図 11 に示すようにヒステリシス損が小さいように思われる。これらの結果は、剪断応力によりフルオラス溶媒ゲルの構造が崩れる

ものの、応力を取り除くことにより、粘度が回復することからゲル構造が再構築していることが示唆されている。

さらに、動的粘弾性測定からフルオラス溶媒ゲルの粘性要素と弾性要素を測定した。動的粘弾性測定は、上記の定常流粘性測定と異なり、物質に与える応力およびそれに伴うひずみが正弦波である。本実験ではフルオラス溶媒ゲルに振動を与え、応力とひずみの位相のピーク値と時間軸上における位相差との関係から物体の粘性要素と弾性要素を測定した。

図 12 および図 13 に、化合物 1-4 および化合物 1-6 の濃度が 3wt% における DEMNUMTM ゲルの動的粘弾性の測定結果を示した。貯蔵弾性率 (G') が弾性要素を表し、損失弾性率 (G'') が粘性要素を示す。 $G' > G''$ のとき、試料は固体的であり、 $G' < G''$ のとき、試料は液体的であることを示す。

図 12 に示すように、化合物 1-4 の DEMNUMTM ゲルは低周波数側から 1.2Hz 程度までは $G' > G''$ となることから、低周波数のとき固体的な性質が優勢なゲルと言える。一方、

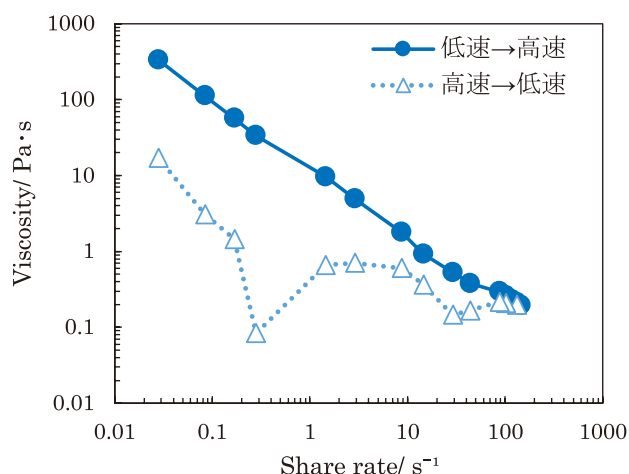


図 8 DEMNUMTM ゲルの定常流粘度測定
化合物 1-4 の濃度：5wt%

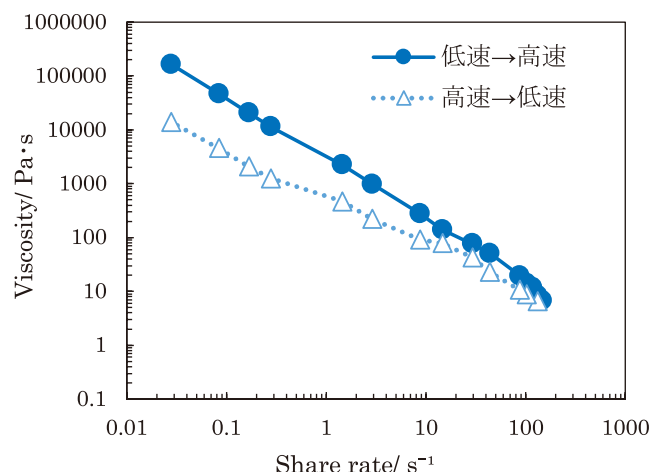


図 9 DEMNUMTM ゲルの定常流粘度測定
化合物 1-6 の濃度：5wt%

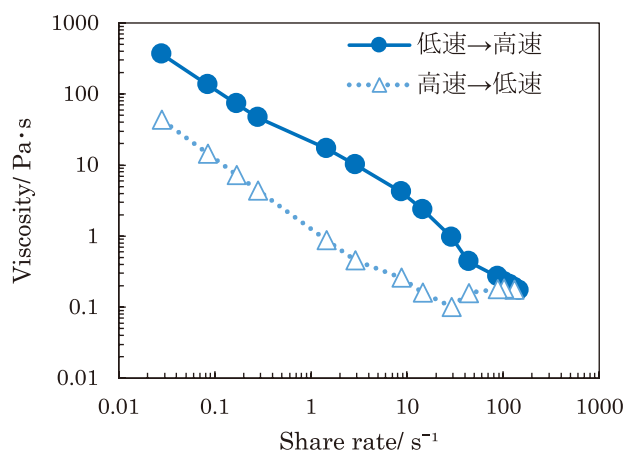


図 10 DEMNUMTM ゲルの定常流粘度測定
化合物 2-6 の濃度：5wt%

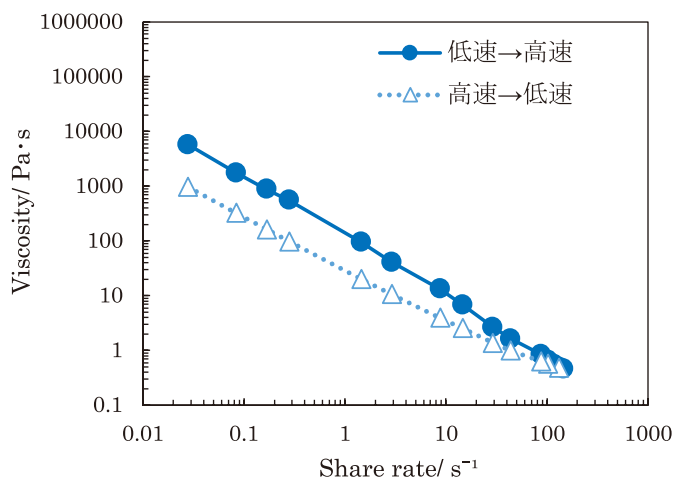


図 11 DEMNUMTM ゲルの定常流粘度測定
化合物 1-6 の濃度：3wt%

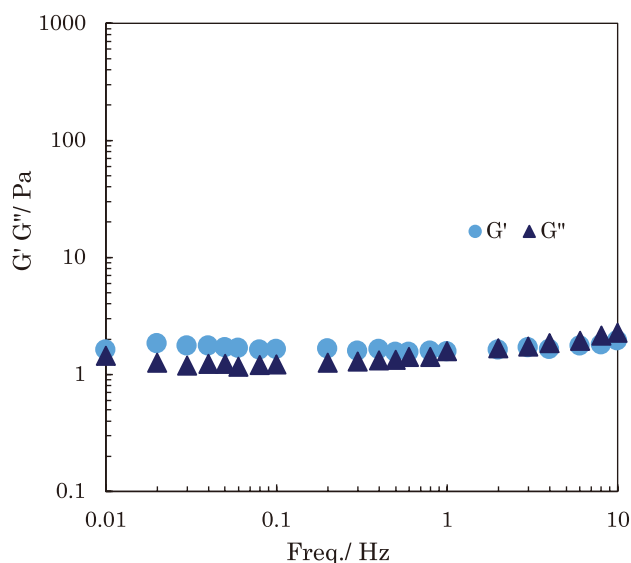


図 12 化合物 1-4 の動的粘弾性

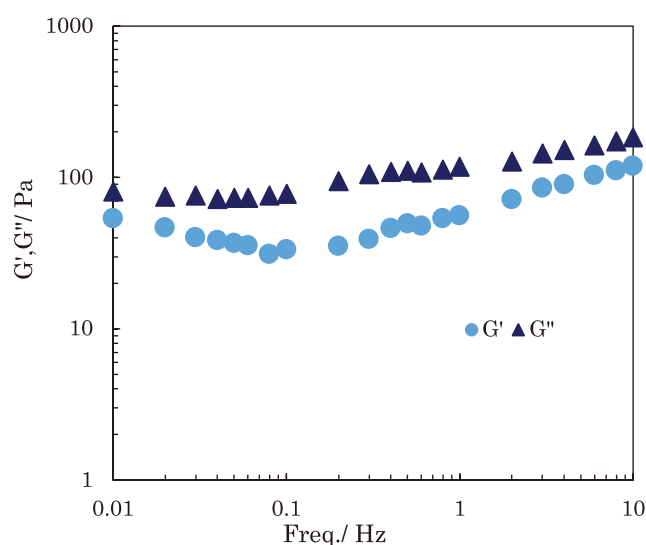


図 13 化合物 1-6 の動的粘弾性

1.2 Hz 以上の高周波数のとき $G' < G''$ であることから、液体的な性質が優勢なゲルとなることがわかった。一方、化合物 1-6 の DEMNUMTM ゲルの場合には、図 13 に示すように全測定周波数 (0.01 Hz ~ 10 Hz) において $G' < G''$ であることから液体的な性質が優勢なゲルであることがわかった。さらに、化合物 1-6 の DEMNUMTM ゲルが G' 、 G'' の値が、化合物 1-4 の DEMNUMTM ゲルよりも全体的に大きいことから、複素弾性率 (G^*) が大きいといえる。すなわち化合物 1-6 の方が化合物 1-4 より、同量を変形させる場合に大きな力が必要なゲルを形成することがわかった。

4. 総括

- ①本研究により、フルオラス溶媒をゲル化する低分子量の有機化合物 (有機ゲル化剤) を開発することができた。これらの化合物は、従来の有機ゲル化剤の分子構造とは異なり、分子内に水素結合性の官能基を含むことなく、両親媒性の化合物でもない、全く新しい分子設計に基づいた化合物である。これらの有機ゲル化剤は、極めて微量の添加量でフルオラス溶媒をゲル化することがわかった。
- ②本研究により開発した有機ゲル化剤から形成したフルオラス溶媒ゲルは、有機ゲル化剤の分子構造や添加量によりゾル-ゲル転移温度を制御できることがわかった。その一方で、フルオラス溶媒の分子構造に対するゾル-ゲル転移温度の変化量は小さいことがわかった。
- ③有機ゲル化剤を数%程度添加することで、フルオラス溶媒の粘度を $10^2 \sim 10^4$ 倍程度も上昇することが可能であることがわかった。さらに、動的粘弾性測定からは、比較的液体的な性質が優勢なフルオラス溶媒ゲルであることがわかった。

謝辞

ここで紹介した研究は当研究室の学生諸氏の協力による成果であり、学生各位に心よりお礼を申し上げます。また、本研究課題を遂行するにあたり、公益財団法人コーセーコスメトロジー研究財団のご支援を頂きましたことに深くお礼を申し上げます。

(引用文献)

- 1) H. Okamoto, EKISHO, **24**, 112-120 (2020).
- 2) 岡本浩明、森田由紀、特願 2020-37205.
- 3) B. Cao, C. Shen, Y. Xu, Q. Zhou, Y. Morita, H. Okamoto, and Q. Xiao, J. Fluorine Chem., **226**, 109348-109354 (2019).
- 4) B. Cao, C. Shen, R. Wang, H. Ding, R. Yang, H. Okamoto, and Q. Xiao, Chem. Lett., **48**, 312-314 (2019).
- 5) A. Ohashi, N. Uematsu, N. Tsukiyama, Y. Morita and H. Okamoto, Chem. Lett., **47**, 810-813 (2018).
- 6) T. Yoshida, A. Ohashi, Y. Morita and H. Okamoto, Mol. Cryst. Liq. Cryst., **647**, 299-306 (2017).
- 7) B. Cao, Y. Kaneshige, Y. Matsue, Y. Morita and H. Okamoto, New J. Chem., **40**, 4884-4887 (2016).
- 8) B. Cao, S. Hayashida, Y. Morita, and H. Okamoto, Mol. Cryst. Liq. Cryst., **632**, 49 (2016).
- 9) 森田由紀、岡本浩明、イオン液体のゲル化とイオン液体ゲルの特性、低分子ゲルの開発と応用、シーエムシー出版、2016 年、pp. 132-139.