

メラニン系構造色を基盤とする化粧品開発に向けた技術基盤構築

千葉大学大学院工学研究院

桑 折 道 済

Melanin plays a vital role in structural coloration in nature. Recently, we have focused on using polydopamine, a melanin-like polymer, to produce structural color materials. The purpose of this study was to develop melanin-based structural color materials for cosmetic applications. Using artificial melanin particles, we developed crack-free structural color materials, simple synthesis of structural color films, and techniques for obtaining uniform structural color films over large areas. A water/ethanol mixture was used as a particle dispersant to relax internal stresses in the particles that cause cracking. We found that the addition of non-volatile ionic liquids is effective in maintaining particle-particle interactions after solvent drying. We have also established a simple method for producing flexible structural color films by hot-pressing freeze-dried particle aggregations of melanin particles coated on the surface with a polymer with a low glass transition temperature. Furthermore, a large-area, uniform structural color film composed of melanin particles was created by utilizing a dip-coating method. These resulting structural color materials may be useful for use in nail polish and cosmetic seals. Since polydopamine is a material that mimics melanin, which exists in the body in both composition and structure, it is considered to be highly biocompatible and is expected to be developed in a variety of fields, including cosmetics.

1. 緒 言

光の波長程度の微細構造に光が当たると、干渉、回折、散乱などにより構造色が発現する。構造色は、従来の顔料系インクにはない、独特の光沢感と質感を有することから、化粧品開発においてもその需要は高い。最もよく使われているものは、雲母(マイカ)を粉砕した微細な粒子表面に二酸化チタンをコーティングして反射特性を付与した雲母粒子である。優れた材料である一方で、雲母は魚の鱗のような平板型粒子であるため、平板方面での反射のみが構造色に寄与することから異方性が高く、粒子サイズが小さくなると構造色を示さず、発色が薄い、という課題がある。

構造色は、生物の発色においてもしばしば見ることができる。例えば、目玉模様の入った青藍色の孔雀の鮮やかな羽毛の発色は、構造色として知られる¹⁾。通常、構造色が発現するサブミクロンサイズ(数百nm程度)の微細構造に光が当たると、光は様々な方向に散乱するため、色は白っぽく見える。孔雀の羽毛の構造色がはっきりとした色として見えるのは、微細構造を構築している素材に起因する。孔雀の羽毛内部では、ロッド状のメラニン顆粒が集積して微細構造が形成されている。メラニンは黒い材料であり光を吸収する²⁾。また、ヒトの髪の毛の黒の成分としても知られている。そのため、羽毛内部のメラニンが規則正

しい微細構造を構築するとともに、散乱光を適切に吸収し、鮮やかな構造発色を実現している。孔雀の発色のみならず、構造色の代表例としてよく知られるモルフォ蝶や玉虫の発色など、自然界での鮮やかな構造発色においては、しばしばメラニンが重要な役割を担っている。視認性の高い構造発色にはメラニンの存在が重要であるといえる。

我々はこれまでに、人工高分子のポリドーパミン(PDA)を成分とする人工メラニン粒子を独自に開発し、人工メラニン粒子の集積による高輝度な構造発色を初めて実現した³⁾。また、粒子の精密合成・集積構造の制御によるフルカラー化にも成功し、従来の顔料系インクでは成し得ない、光沢のあるインク状色材を開発した⁴⁻¹⁰⁾。真球状の人工メラニン粒子を集積する本系では、どの面から見ても構造色が得られる。粒子を集積して作成する従来の構造色材料は、光の散乱により乳白色で淡い発色になる。一方、人工メラニン粒子は、単分散な粒子による構造発色と、黒色による散乱光吸収を同時に達成することで、単一材料で高い視認性の構造発色が可能で、かつ粒子設計により構造色の光沢度や角度依存性を制御できる大きな特徴がある。しかし、分野共通の課題として、粒子分散溶液を乾燥して得られる構造色材料にひび割れ(クラック)が生じやすい、また、簡便かつ大面積での材料作成が困難である、という問題がある。

そこで本研究では、メラニン系構造色材料の化粧品用途への展開を目指し、クラックを抑制する技術と、大面積で均一な構造色を発現する技術を確認し、人工メラニン粒子を用いる鮮やかな構造色コーティングを達成することを目的とした。クラック生成の原因となる粒子に生じる内部応力の緩和のため、粒子分散媒に水/エタノール混合溶媒を用いた。溶媒乾燥後の粒子間相互作用の保持には不揮発性



Technological development of melanin-based structural color materials for cosmetic applications

Michinari Kohri

Graduate School of Engineering, Chiba University

のイオン液体の添加を試みた。また、乾燥状態の粒子集積体の熱プレスによる簡便な構造色フィルム作製ならびに、移流集積法を利用する大面積な構造色フィルム作成法の開発もあわせて検討した。

2. 方 法

2. 1. メラニン粒子からなるクラックフリーな構造色材料の作製

我々の既報にならない、ソープフリー乳化重合で作製したポリスチレン (PSt) 粒子の表面にPDAを被覆したPSt@PDA粒子を作製した⁴⁾。分散媒として水、または水/エタノール混合溶媒を用い、PSt@PDA粒子分散液に、イオン液体 2-hydroxy-3-methacryloyloxypropyltrimethylammonium bis (trifluoromethanesulfonyl) imide (IL) を任意の濃度で添加し、ペレット材料を作製した。ペレット材料のクラックの評価は光学顕微鏡観察、粒子配列の規則性の評価は走査型電子顕微鏡 (SEM) 観察およびSEM像のフーリエ変換により行った。粒子間相互作用の調査は、粒子分散液の粘度測定により行った。

2. 2. メラニン粒子からなる簡便な構造色フィルムの作製

酸化セリウム (CeO_2) 粒子をコア粒子として用いた¹¹⁾。原子移動ラジカル重合 (ATRP) 開始基を導入したドーパミン誘導体を合成し、コア粒子に被覆することによって、粒子表面に ATRP 開始基を有する CeO_2 @PDA コア-シェル粒子を作製した。表面開始 (SI)-ATRP によってポリヒドロキシアクリル酸エチル (PHEA) 層を粒子表面に構築し、 CeO_2 @PDA@PHEA コア-シェル-ヘアリー粒子を作製した。凍結乾燥後の粒子を 50°C 、 5MPa の条件で熱プレスすることで、構造色フィルムを作製した。得られた材料の評価は、透過型電子顕微鏡 (TEM) 観察、SEM 観察、圧縮試験機、および顕微反射測定により行った。

2. 3. メラニン粒子からなる大面積な構造色フィルムの作製

PSt@PDA 粒子の水分散液を容器に入れ、分散液の表面を 5mL のシリコンオイルで覆った。ここに PET 基板を入れ、ディップコーティング装置を用いて成膜速度 $0.3\mu\text{m s}^{-1}$ で引き上げることで、基板上に構造色フィルムを得た。

3. 結 果

3. 1. クラックフリーなメラニン系構造色材料の作製

PSt@PDA 粒子水分散液に、任意の濃度の IL を添加して作製したペレット材料を光学顕微鏡で観察した。IL 無添加の材料表面では多数のクラックが観察されたが、IL $0.3\text{wt}\%$ 以上の濃度で作製した材料においては、クラックフリーな表面が観察された (図 1a)。一方で、粒子の水への分散性は IL 濃度の増加とともに低下し、分散液中で凝集体を形成する様子が観察された。乾燥後のペレット材料の SEM 画像からも、IL $0.3\text{wt}\%$ 以上の材料ではアモルファスな粒子配列構造がみられ、構造発色に特有の角度依存性は消失していた (図 1b)。任意の濃度の IL 水溶液および IL を含む粒子水分散液の粘度測定を行ったところ、IL 水溶液では IL の濃度による粘度の変化はみられなかった。一方、粒子存在下においては IL $0.3\text{wt}\%$ 以上の条件で粘度の増大が確認され、粒子間相互作用の向上が示唆された¹²⁾。クラックフリーとコロイド結晶構造の両立を実現するうえで、分散液中での IL 濃度が非常に重要であることが分かった。そこで、分散媒の表面張力を制御し、粒子に働く内部応力を抑制することで、少量の IL 添加でのクラックフリー化を目指した。分散媒として水/エタノールの混合溶媒を採用し、IL の添加量および水とエタノールの混合比を変更したペレット材料を作製した。作製した材料を光学顕微鏡で観察すると、IL $0.1\text{wt}\%$ 、かつエタノール分率が 70 および $80\text{ vol}\%$ の条件でクラックフリー化を達成した (図 2a)。特に、エタノール分率 $70\text{ vol}\%$ の際は、コロイ

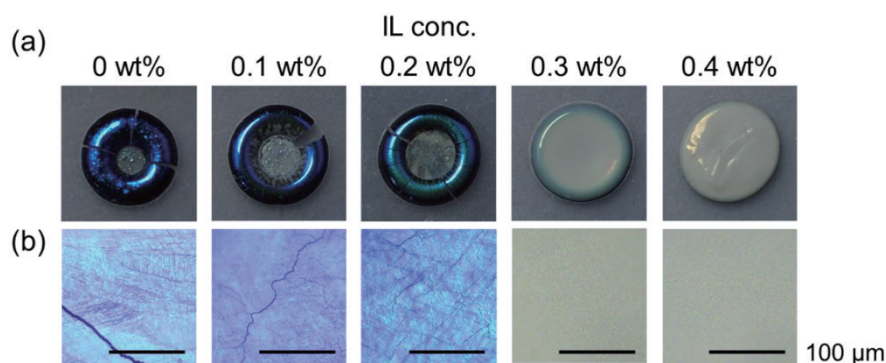


図 1 任意の濃度の IL を添加して作製したペレット材料の (a) 写真と (b) 光学顕微鏡による観察画像

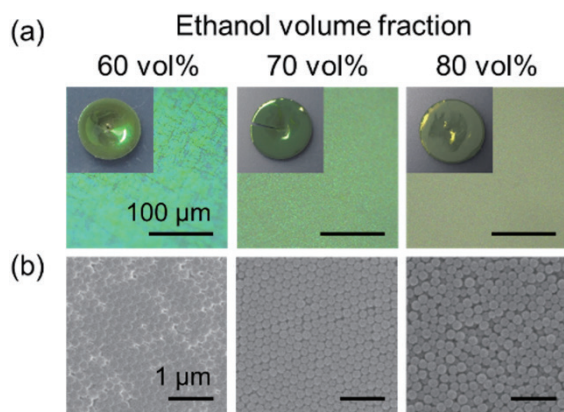


図2 IL 0.1wt%を加えた水／エタノール混合溶媒から作成したペレットサンプルの(a)写真と光学顕微鏡画像、ならびに(b)SEM画像

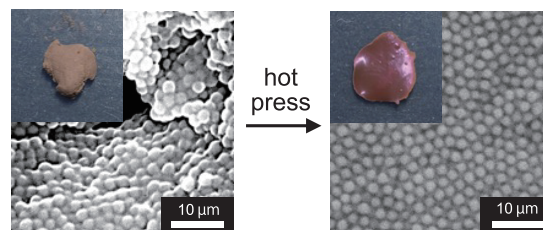


図3 ホットプレス前後のサンプルの写真とサンプル表面のSEM画像

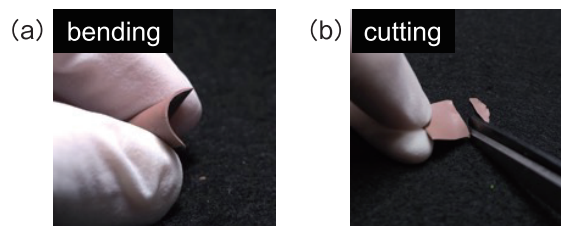


図4 (a) 折り曲げや(b)加工が可能なフレキシブルで堅牢性の高い構造色フィルム

3.2. 簡便なメラニン系構造色フィルムの作製

TEM観察から、反応進行に伴い粒径が増加し、約2nmのPDAシェル層と約16nmのPHEAヘアリー層の形成をそれぞれ確認した。得られた $\text{CeO}_2\text{@PDA@PHEA}$ 粒子の凍結乾燥体を50℃、5MPaの条件でプレスすることによって構造色フィルムを得た。プレス前の乾燥体は構造色を示さずメラニン粒子由来の茶色であったのに対し、プレス後は赤色のフィルムが得られた(図3)。フィルムの反射測定から、赤色に構造色に相当する約750nmにピークが観察された。フィルム表面のSEM観察から粒子が規則的に配列し、PHEA層が粒子間の空隙を埋めている様子が確認された(図3)。熱プレスによって粒子表面のPHEAヘアリー層(ガラス転移温度:15℃)が流動化し、粒子間空隙を埋めることで粒子の集積構造が固定化され、構造色フィルムが形成された。得られたフィルムは自立的でフレキシブルで加工性があり、圧縮試験による評価からも高い堅牢性を示した(図4)¹⁴⁾。

3.3. 大面積なメラニン系構造色材料の作製

ディップコーティング法により得られたフィルムの写真を図5に示す。PETシート基板に10cm×10cmの比較的大面積で、均一な緑色の構造色フィルムの形成が観察された。PETシートの性質に由来する柔軟なフィルムが得られ、今回用いた手法は様々な基板に適用可能であることから、用途に合わせた性質を有する構造色フィルムの作製への展開が期待される。

4. 考 察

PSt粒子ならびに CeO_2 粒子をそれぞれコア材とするメ

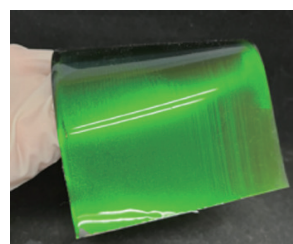


図5 大面積で均一な発色の構造色フィルム

ラニン粒子を作成した。粒子集積材料の作成時に使用する粒子分散媒の組成と添加物を最適化することで、クラックフリーな表面構造を有し、かつ観測角度により異なる色調が観測される虹色構造色を発現する構造色材料の作製に成功した。また、メラニン粒子表面に、ガラス転移温度の低い高分子層を付与することで、熱プレス法による簡便な構造色フィルム開発を行った。さらに、ディップコーティング法を適応することで、高品質かつ大面積での構造色フィルムの作成に成功した。これらの材料は、マニキュアや貼るコスメとしての利用が想定される。素材として活用したポリドーパミンは、生体内に存在するメラニンを成分／構造ともに模倣した材料であることから生体適合性も高いと考えられ、今後、化粧品をはじめとする多様な分野での応用展開が期待される。

謝 辞

本研究の遂行にあたり、多大なるご支援をいただきました公益財団法人コーセーコスメトロジー研究財団に感謝申し上げます。

(引用文献)

- 1) Yoshioka, S.; Kinoshita, S. Effect of Macroscopic Structure in Iridescent Color of the Peacock Feathers. *Forma* **2002**, *17*, 169–181.
- 2) Zi, J.; Yu, X. D.; Li, Y. Z.; Hu, X. H.; Xu, C.; Wang, X. J.; Liu, X. H.; Fu, R. T. Coloration Strategies in Peacock Feathers. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **2003**, *100*, 12576–12578.
- 3) Kohri, M.; Nannichi, Y.; Taniguchi, T.; Kishikawa, K. Biomimetic Non-Iridescent Structural Color Materials from Polydopamine Black Particles that Mimic Melanin Granules. *J. Mater. Chem. C* **2015**, *3*, 720–724.
- 4) Kawamura, A.; Kohri, M.; Morimoto, G.; Nannichi, Y.; Taniguchi, T.; Kishikawa, K. Full-Color Biomimetic Photonic Materials with Iridescent and Non-Iridescent Structural Colors. *Sci. Rep.* **2016**, *6*, 33984.
- 5) Kawamura, A.; Kohri, M.; Yoshioka, S.; Taniguchi, T.; Kishikawa, K. Structural Color Tuning: Mixing Melanin-Like Particles with Different Diameters to Create Neutral Colors. *Langmuir* **2017**, *33*, 3824–3830.
- 6) Iwasaki, T.; Tamai, Y.; Yamamoto, M.; Taniguchi, T.; Kishikawa, K.; Kohri, M. Melanin Precursor Influence on Structural Colors from Artificial Melanin Particles: PolyDOPA, Polydopamine, and Polynorepinephrine. *Langmuir* **2018**, *34*, 11814–11821.
- 7) Kohri, M.; Yanagimoto, K.; Kawamura, A.; Hamada, K.; Imai, Y.; Watanabe, T.; Ono, T.; Taniguchi, T.; Kishikawa, K. Polydopamine-Based 3D Colloidal Photonic Materials: Structural Color Balls and Fibers from Melanin-Like Particles with Polydopamine Shell Layers. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2018**, *10*, 7640–7648.
- 8) Kohri, M.; Tamai, Y.; Kawamura, A.; Jido, K.; Yamamoto, M.; Taniguchi, T.; Kishikawa, K.; Fujii, S.; Teramoto, N.; Ishii, H.; Nagao, D. Ellipsoidal Artificial Melanin Particles as Building Blocks for Biomimetic Structural Coloration. *Langmuir* **2019**, *35*, 5574–5580.
- 9) Okoshi, T.; Iwasaki, T.; Takahashi, S.; Iwasaki, Y.; Kishikawa, K.; Kohri, M. Control of Structural Coloration by Natural Sunlight Irradiation on a Melanin Precursor Polymer Inspired by Skin Tanning. *Biomacromolecules* **2021**, *22*, 1730–1738.
- 10) Takahashi, S.; Kishikawa, K.; Kohri, M. External Stimulus Control of Structural Color Visibility Using Colloidal Particles Covered with a Catecholic Polymer Shell Layer. *Polym. J.* **2022**, *54*, 1039–1043.
- 11) Iwasaki, T.; Harada, S.; Okoshi, T.; Moriya, M.; Kojima, T.; Kishikawa, K.; Kohri, M. Effect of the Polydopamine Composite Method on Structural Coloration: Comparison of Binary and Unary Assembly of Colloidal Particles. *Langmuir* **2020**, *36*, 11880–11887.
- 12) Li, H. L.; Marlow, F. Solvent Effects in Colloidal Crystal Deposition. *Chem. Mater.* **2006**, *18*, 1803–1810.
- 13) Urase, M.; Kishikawa, K.; Fudouzi, H.; Kohri, N. Crack-Free Structural Color Materials Prepared without Disrupting the Particle Arrangement by Controlling the Internal Stress Relaxation and Interactions of the Melanin Particles. Submitted.
- 14) Yoshioka, D.; Kishikawa, K.; Kohri, M. A Flexible and Robust Structural Color Film Obtained by Assembly of Surface-Modified Melanin Particles. *Nanomaterials* **2022**, *12*, 3338.