Feature Article

Internal Structure and Rheological Properties of Cosmetic and Toiletry Products

Yoshifumi YAMAGATA

*Behavioral Science Research Institute, Lion Corporation,
7-2-1 Hirai, Edogawa-ku, Tokyo 132-0035, Japan*

It is very important for product engineers in the field of cosmetics and toiletry industry to guarantee consumers to keep the constant quality and feeling of the products during the home use. This study aims at establishing technology for property control of toiletry products containing a long-chain alcohol and surfactants. Internal structure of cosmetic and toiletry products such as a self-assembly comprising cetyltrimethylammonium chloride (C16CA), cetyl alcohol (C16OH) and water was examined by electron microscopy et al. Rheological behaviors of the self-assembly were also observed to clarify the internal structure change during aging. It was confirmed that the self-assembly prepared at higher temperature involves multilamellar vesicles dispersed in continuous phase and also that semi translucent lamella was formed when self-assembly was prepared at room temperature. Phase transition of self-assembly from multilamellar vesicles to lamellae was confirmed on aging. Shear flow tests described showed that self-assembly is shear thinning with a hysteresis at higher shear rate and the maximum apparent viscosity made a steep and linear increase in a few days after preparation, followed by a gradual increase on further aging. Based on the creep test, a mechanical model for self-assembly was presented by 6 elements. The dependence of dynamic modulus (G') and loss modulus (G'') on frequency (ω) was obtained. The Cole-Cole plots were combination of 2 arcs, indicating coexistence of 2 different relaxation mechanisms. They are attributed to the formation of the networks of vesicles and of lamellae. The change in the relaxation mechanisms also corresponds to the phase transition in self-assembly. In conclusion, this study unveiled the internal structure of the self-assembly comprising surfactants as a main component and showed its close relation with rheological behaviors.

Key Words: Cetyl alcohol / Cetyltrimethylammonium chloride / Cole-Cole plot / Self-assembly / cohesive energy

化粧品用基剤の内部構造とレオロジー

山縣 義文

(原稿受理：2013年2月22日)

1. はじめに

香粧品や化粧品は皮膚や毛髪に直接塗布するため、生理学的作用や安全性を十分に考慮しなければならないことは、製品開発を行う上で当然のことである。

また、製品を使用する生活者の視点に立てば、人が五感で感じる使用感や触感などの感性工学的な要素も重要である。なぜならば、製品の使用感を制御できれば、それを使用する生活者の気持ちまでも変えることのできる効果・効能とは異なった付加価値に繋がるからである。通常、生活者は製品の有用性を評価する際、外観や触感、におい、色調、味、使用性などを簡単な官能評価によって判断したり、自分の嗜好やイメージに合っているかどうかで評価する。例えば、

クリームや泡状化粧料などの「のび」や「こし」¹⁻⁵⁾、シャンプー時やリンス後の毛髪の風合い⁶⁻⁸⁾などの人間の感覚的な判断が該当する。

一方、製造・品質管理の視点から見ると、製造ロットごとに規格内の外観や粘度を得ることや、これらの性状、物性値を一定期間維持することが重要な課題となってくる。しかしながら、熱力学的に不安定なO/Wエマルションのように、同一原料を使用しても、製造時の温度や攪拌条件によって微妙に粘度が異なったり、時間経過とともに粘度変化することが多い。

これまで感性にもとづく官能評価や品質管理のための物性制御を客観的に評価するため、多くの物理化学的手法が提案されてきた。その中で、1960年代にレオロジー的なアプローチを用いた化粧品の使用感に関する研究がSherman⁹⁾やBarry¹⁰⁾らによって盛んに行われた。その後、1990年代後半から再び脚光を浴び、研究報告例が増加している。この背景には、測定機器の革新、すなわち、トルク制御技術・分

解能が格段に向上したこと、およびコンピューターによる複雑、かつ大量のデータ処理が容易になり、誰でも簡単に測定や解析ができるようになったためである。また製品の品質の向上とともに、より生活者が使用感の重要性を認識してきたことなども挙げられる。

著者ら¹¹⁻¹⁷⁾も応力制御型レオメーターを用いて、化粧品や化粧品用基剤のレオロジー挙動に関する研究を実施してきた。これは基剤のレオロジー挙動と内部構造との関係を定量的に把握し、最終的には製品の製造時から生活者が使い切るまでの期間、安定した品質を確保する物性制御技術に役立てるためである。

本稿では化粧品や化粧品の基剤として利用されるカチオン界面活性剤/高級アルコール/水系の分子集合体を題材に、時間経過に伴う内部構造の相転移とレオロジー挙動との関係を中心に述べる。

2. カチオン界面活性剤/高級アルコール/水系分子集合体の内部構造

モノアルキル型カチオン界面活性剤は高級アルコールと特定の比率で混合すると、水中で α 型の高級アルコールの結晶構造に近い六方晶形の配列をとって秩序化して系の粘度が増大する。¹⁸⁾この増粘挙動は、カチオン界面活性剤や高級アルコールのアルキル鎖長やモル比によって大きく変化するが、たとえ同一の成分・組成であっても、調製する温度を変化させると諸物性が顕著に変化する。例えば、Table Iに示すように、アルキル鎖長が16同士のモノアルキル型カチオン界面活性剤(C16CA)と高級アルコール(C16OH)を1/3のモル比でゲル液晶相転移温度(T_c)より高温で調製すると、乳白色の粘稠なクリームが生成する。これをCryo-SEMで観察すると、数 μm 程度のマルチラメラベシクル粒子が数珠状に繋がった状態が観察される。一方、室温付近で混合すると、外観色はやや透けた薄灰色のゲルが生成する。同じくCryo-SEMで観察すると、今度は層状のラメラ構造が観察される。¹⁴⁾

構造内部に捕捉されている水分量は、熱重量測定(T_g)の結果から、高温調製品が30%と室温調製品に比べて少ない。言い換えると、系中の自由水が多いことを意味している。ま

た、ゲル液晶相転移温度も捕捉水分量の影響を受けて、捕捉水分量の少ない高温調製品のほうが2℃程度高い値を示した。

マルチラメラベシクルの粒子を有する高温調製品は、短時間で見れば安定であるが、長時間経過するとベシクル粒子内の水分量が徐々に増加し、球状を維持できなくなって、最終的には開放的なラメラ構造へと相転移することもわかっている。^{13,16)}

以降、カチオン界面活性剤と高級アルコールのモル比を1/2に固定し、 T_g 以上の高温で調製した試料の相転移に伴うレオロジー挙動を述べる。なおレオロジー測定はすべて室温で実施した。

3. カチオン界面活性剤/高級アルコール/水系分子集合体の流動特性¹¹⁾

製品開発者が行うレオロジー測定のうち、最も簡便で汎用される方法は流動特性である。これは剪断速度(剪断応力)を連続的に上昇、下降させたときの剪断応力(剪断速度)の過渡応答を観測する方法である。

Fig. 1に高温調製品(C16CA/C16OH=1/2)を室温に30日保管し、剪断応力制御モードで測定した流動曲線を示す。Fig. 1(a)、およびFig. 1(b)はそれぞれ、剪断応力 σ -剪断速度 dy/dt 曲線、見掛けの粘度 η_a -剪断速度 dy/dt 曲線である。両曲線とも剪断応力を上昇→下降させると、上昇曲線と下降曲線間に差のあるヒステシスループが生じ、上昇曲線

Fig. 1. Flow curves of the self-assembly after storage for 30 days.

(a) shear stress σ vs. shear rate dy/dt ,

(b) apparent viscosity η_a vs. shear rate dy/dt .

Table I. Physicochemical properties of the self-assembly.

C16CA/C16OH=1/3		
Preparation temperature	Prepared at 75°C	Prepared at room temperature
Appearance	Creamy white	Semitranslucent
Electromicrograph for assembly
	Multilamellar vesicle	Lamellae
Texture of immediately after preparation	Viscous liquid	Gel
Melting point (°C)	69	67
Interlamellar water content (wt%)	30	46

中の剪断応力によって変形，または破壊された系の構造は，下降曲線中に復元しないことがわかる。

また Fig. 1(a) の上昇曲線において，勾配がゼロに近い平坦な領域が出現しており，これは系の流動が始まる降伏領域に相当する。一方，Fig. 1(b) をみると，降伏領域以下の低剪断速度領域では， dy/dt の増加とともに η_a も増加するといった shear thickening 様の挙動が見られる。しかしながら，降伏領域以下で shear thickening 様の流動が生じるとは考えにくく，またこの領域での応力 σ - ひずみ γ 曲線 (Fig. 2) の勾配が 1 の比例関係にあることから，流動が生じているというよりも弾性的な変形が起きていると考えたほうがよい。

すなわち，低剪断応力領域では弾性的な変形が生じ，応力が増加して変形が耐え切れなくなり，降伏領域を経由して流動が生じるものと思われる。

また Fig. 1(b) の上昇曲線から求めた粘度の極大値 $\eta_{\max}$ の経時変化を見ると，試料調製後 1-3 日までは顕著に増加し，それ以降は緩慢な増加に転じている (Fig. 3)。この粘度変化は系の内部構造のマクロな経時変化と対応しており，試料調製後 1-3 日までの粘度増加はベシクル粒子の凝集による網目構造形成によるもので，それ以降の緩慢な粘度増加は閉じた構造から開放的なラメラ構造への相転移に対応していると思われる。

Fig. 2. Relationship between shear stress σ and strain γ of the self-assembly after storage for 30 days.

Fig. 3. Change in the maximum apparent viscosity $\eta_{\max}$ with storage time.

4. カチオン界面活性剤 / 高級アルコール / 水系分子集合体の定常流動¹⁹⁾

定常流動測定は，一定の剪断速度（剪断応力）に対する応答の時間変化を観測する方法であり，分散系では流動中に系の構造変化が生じ，レオロジー特性が変化する 경우가多い。多くの場合，この種の構造変化は分散粒子の分散や凝集状態の変化と関連している。

Fig. 4 に高温調製品 (C16CA/C16OH=1/2) を室温に 30 日保管したときの剪断応力制御モードで測定した定常流動曲線を示す。剪断応力 σ が 1Pa の場合，測定開始直後に見掛けの粘度 η_a が増加し，その後はほぼ一定値に達する。 σ が 30Pa, 50Pa の場合には，いったん η_a は低下し一定値に達する。100 秒以降の η_a が一定値を示す領域では，剪断応力印加による系の内部構造破壊と分散粒子の再凝集による構造形成が釣り合っ見掛け上平衡（定常）状態といえる。

平衡状態における応答のデータから平衡流動曲線を求めると，Fig. 5 のようにプロットでき，式 (1) の Cross の式²⁰⁾に比較的適合する。

$$\sigma = \eta_{\infty} \cdot D + \frac{(\eta_0 - \eta_{\infty}) \cdot D}{(1 + \alpha D^m)} \quad (1)$$

ここで η_{∞} , η_0 はそれぞれ高剪断，低剪断速度領域での粘度，

Fig. 4. Constant shear stress test of the self-assembly after storage for 30 days.

Fig. 5. Example of the applicability of the Cross equation of the self-assembly after storage for 30 days.

Dは剪断速度, α , および m は定数である.

式 (1) を粘度式に変換すると,

$$\eta = \eta_{\infty} + \frac{(\eta_0 - \eta_{\infty})}{(1 + \alpha D^m)} \quad (2)$$

と表され, 剪断応力制御のほか, 剪断速度制御, および下記のクリープ測定で算出したニュートン粘性率 (η_0) を, 剪断速度に対してプロットすると, Fig. 6 に示すように, 広範囲の剪断速度領域での粘度挙動を把握することができる. 室温 30 日保管品の場合, $\eta_{\infty} = 1.935 \times 10^{-1} \text{Pa}\cdot\text{s}$, $\eta_0 = 2.275 \times 10^5 \text{Pa}\cdot\text{s}$ ($r = 0.992$) となり, 平衡状態における高剪断, および低剪断速度領域での粘度が推定できる.

5. カチオン界面活性剤/高級アルコール/水系分子集合体のクリープ測定¹²⁾

クリープ測定は, 試料に一定の応力 σ を印加したとき試料のひずみ (変位) γ を測定するもので, Fig. 7 に高温調製品 (C16CA/C16OH=1/2, 室温保管 30 日) の測定結果を図示した. 試料に応力 σ を 5 ~ 15 Pa の範囲で加えると, γ はいずれも瞬時に増大し, その後直線的に増加する. 印加した応力が大きいほど長時間側での直線の勾配が大きい.

一般にクリープ曲線から解析される力学モデルは, 弾性要素を表すスプリングと粘性要素を表すダッシュポットが並列結合 (Voigt モデル) し, これが多数直列結合したモデルで表される. このモデルは式 (3) 表せる.

$$\gamma(t) = \sigma \sum_{i=1}^n \frac{1}{G_i} (1 - e^{-t/\tau_i}) \quad (3)$$

ここで $\gamma(t)$ は時間 t における試料のひずみ, σ は印加した応力, G_i および τ_i は, それぞれ i 番目の Voigt モデルの弾性率, 遅延時間 ($= \eta_i/G_i$, η_i は i 番目の Voigt モデルの粘性率) を表している. また遅延時間 τ がゼロ, および無限大近傍では, それぞれダッシュポットとスプリングが退化したモデルになるため, これらの極限状態を加味すると式 (3) は式 (4) のように表記できる.

Fig. 6. Constant flow curves of the self-assembly after storage for 30 days.

$$\gamma(t) = \frac{\sigma}{G_0} + \sigma \sum_{i=1}^n \frac{1}{G_i} (1 - e^{-t/\tau_i}) + \frac{\sigma}{\eta_0} t \quad (4)$$

式中の G_0 は瞬間弾性率 (残留弾性率), η_0 はニュートン粘性率 (残留粘度) を表している.

式 (4) で表されるモデル中の Voigt モデル数は理論的には無限大であるが, Inokuchi²¹⁾ の方法に準拠し, 逐次残差法により Voigt モデルの各要素を算出した. その結果, 基剤の力学モデルは Fig. 8 に示すように, 1 組の Maxwell モデルと 2 組の Voigt モデルが直列した 6 要素モデルで十分に表すことができた.

次に経時に対するこれらのモデル要素の変化を Fig. 9, および Fig. 10 に示す. 瞬間弾性率 G_0 , およびニュートン粘性率 η_0 は調整直後から 1 ~ 3 日まで比較的急激に増加し, その後はほぼ一定値を示した. また長時間側に遅延時間を有する Voigt モデル要素 (G_1 , η_1) も同様の変化を示した. 一方, 短時間側に遅延時間を有する Voigt モデル要素 (G_2 , η_2) は, 調整後 1 ~ 3 日まではほとんど変化しないが, それ以降増加するといった異なった挙動を示した.

これらのモデル要素の経時変化も流動特性から求めた粘度の極大値 $\eta_{\max}$ と同様に, ベシクル粒子の凝集による網目構造形成と, ラメラ構造への相転移に対応しているものと推察できる. すなわち, 瞬間弾性率 G_0 , ニュートン粘性率 η_0 , お

Fig. 7. Creep curves of the self-assembly after storage for 30 days.

Fig. 8. Mechanical model for the self-assembly.

よび長時間側に遅延時間を有する Voigt モデル要素 (G_1 , η_1) は、ベシクル粒子による凝集構造形成を、一方、短時間側に遅延時間を有する Voigt モデル要素 (G_2 , η_2) はベシクル粒子のラメラ構造への相転移に関連していると考えられる。

6. カチオン界面活性剤 / 高級アルコール / 水系分子集合体の動的粘弾性

6.1 動的粘弾性のひずみ依存性

Fig. 11 は周波数 ω を 6.28rad/sec に固定し応力 σ を印加したときの高温調製品 (C16CA/C16OH=1/2) の動的弾性率 G' (Fig. 11(a)) と損失弾性率 G'' (Fig. 11(b)) のひずみ γ 依存性の測定結果である。調製 2 時間後の試料の場合では、 γ が 1 % までは G' は約 $1.2 \times 10^3 \text{ Pa}$ と γ に依存しない線形領域である。 γ が 1 % を越えると G' が急激に低下し非線形となった。これは応力 σ の増加に伴って内部構造の流動が生じたためと考えられる。一方、 G'' の値は 10 % 付近で約 20Pa の極大値を示すことから、この近傍でゲルからゾルへ転移したものと推測される。また、 G' および G'' は時間とともに増加する傾向を示すため、調製品の内部構造の形成が進行していると推察される。

Fig. 11(a) において G' が線形から非線形領域に移行する地点のひずみを臨界ひずみ γ_c とし、式 (5) から凝集エネルギー E_c を算出した。^{22,23)}

Fig. 9. Change in the elastic moduli of the self-assembly with storage time.

Fig. 10. Change in the viscosity of the self-assembly with storage time.

Fig. 11. Plots of G' and G'' against strain.

$$E_c = \int_0^{\gamma_c} \sigma d\gamma \quad (5)$$

ここで σ は試料に加えた応力を意味する。凝集エネルギー E_c の経時変化を Fig. 12 に示した。試料調製後 2 時間 0.026 J/m^3 であった E_c の値はその後急激に増加した後、1 日以降は緩慢な増加傾向に転じ 30 日後には 0.25 J/m^3 に達した。

この曲線は Fig. 3 に示した $\eta_{\max}$ の経時変化と類似しており、基剤中のマルチメラベシクル粒子の凝集に伴う構造形成は、調製後 1 日前後までに急速に発達し、その後は長期間に渡って緩やかに構造形成が進行する相転移に起因するものと考えられる。

6.2 動的粘弾性の周波数依存性^{13,16)}

高温調製品の G' 、および G'' の周波数 ω 依存性を Fig. 13 に示す。 G' は弾性的な性質を、 G'' は粘性的な性質を表すが、測定周波数領域では $G' > G''$ を示し、調製品は弾性的な性質が強いと言える。また G' は周波数に対して比較的単調に増加するのに対し、 G'' は ω に対して 2 つの極大を示した。

また、 G' 、および G'' の経時変化をみると、 ω に対する依存性は保管期間に関係なく同じ傾向を示しているが、すべ

Fig. 12. Change in cohesive energy E_c with storage time.

Fig. 13. Plots of G' (a) and G'' (b) against frequency.

ての測定周波数領域において時間とともに増加し、歪依存性の測定結果と同様に構造形成の進行が確認できた。

6.3 Cole-Cole プロット^{13,16)}

Fig. 13 のデータをもとに、Cole-Cole プロットした結果を Fig. 14 に示す。すべての試料は、中心が $G'(\omega)$ 軸より下側にずれた 2 つの円弧で表された。単一の Maxwell 緩和を示す臭化セチルトリメチルアンモニウム (CTAB)/ サリチル酸ナトリウム (NaSal) 系のゲル²⁴⁾ は、円弧の中心が $G'(\omega)$ 軸上に存在する。これは緩和時間に分布のない単一時間を有するためである。一方、今回測定した基剤は円弧の中心が $G'(\omega)$ 軸より下側にずれた 2 つの円弧で表されることから、緩和時間に分布のある 2 つの Maxwell 様要素からなる緩和機構が存在すると考えられる。

G'' の極大値における周波数 $\omega_{\max}$ から式 (6) に従って低周波数（長時間）側、および高周波数（短時間）側の緩和時間を算出した。

$$\tau = \frac{1}{\omega_{\max}} \quad (6)$$

高周波数側、および低周波数側の緩和時間をそれぞれ τ_H 、 τ_L とし、その経時変化を Fig. 15 に示す。高周波数（短時間）側の緩和時間 τ_H は数秒のオーダーであるのに対し、低周波数（長時間）側の緩和時間 τ_L は 200 ~ 600 秒であった。 τ_H はすべての測定時間において τ_L よりも小さいことから、高周波数（短時間）側の緩和に関連した構造は、弾性的な性質が強いと思われる。さらに τ_H はわずかに減少傾向にあり、弾性的な性質が時間とともに増大している。反対に τ_L は微増する傾向にあり、粘性的な性質が増大している。

一般に粘弾性液体の緩和に分布がある場合、 p 番目の緩和モードにおける緩和時間を τ_p 、緩和強度を G_p とすると、 G' 、および G'' は下式で表される²⁵⁾。

$$G'(\omega) = \sum_p \frac{G_p \omega^2 \tau_p^2}{1 + \omega^2 \tau_p^2} \quad (7)$$

$$G''(\omega) = \sum_p \frac{G_p \omega \tau_p}{1 + \omega^2 \tau_p^2} \quad (8)$$

また全緩和強度 $I = \Sigma G_p$ は G' 、あるいは G'' のいずれか一方から

$$I = [G'(\omega)]_{\omega=0}^{\omega=\infty} = \frac{2}{\pi} \int_{-\infty}^{\infty} G''(\omega) d \ln \omega \quad (9)$$

のように求められる。さらに $\omega \rightarrow 0$, ∞ のとき, G'' は 0 になることから, Cole-Cole プロットの半円と G' 軸上の交点の最大値と最小値の差は全緩和強度 I に相当する。

調製品の高周波数側, および低周波数側の全緩和強度をそれぞれ I_H , I_L とし, 強度比 (I_H / I_L) の経時変化を Fig. 16 に示した。調製直後は 0.5 付近で一定値を示すが, 経時 1 日以降は増加傾向に転じる。調製品の内部構造が時間とともに, マルチラメラベシクル粒子から層状のラメラ構造へと相転移する機構を考慮すると, 緩和強度 I_H , および I_L はそれぞれ, ラメラ構造とマルチラメラベシクル粒子の凝集構造の緩和に対応していると結論づけられる。

Fig. 14. Cole-Cole plots of the self-assembly.

Fig. 15. Change in relaxation time with storage time.

Fig. 16. Change in relaxation strength ratio I_H/I_L with storage time.

7. まとめ

カチオン界面活性剤 / 高級アルコール / 水系の化粧品基剤の内部構造とレオロジー挙動に関して、著者らの研究成果を中心に報告した。上述の通り、化粧品基剤は調製温度や長期保管により、外観や粘度などの物性が変化する。一定の品質を長期間維持することは、製造直後から生活者が使い切るまでの期間、同じ使用感触を提供することに繋がり、重要な研究課題のひとつと捉えることができる。界面活性剤の自己組織化による秩序構造は、分子レベルで見ると同じとみなすこともできるが、マクロ的には閉じた球状ベシクルや開放的なラメラ構造と形態学的には異なった構造を形成し、時間に伴った相転移も生じる。このマクロ的な変化や相違はレオロジー挙動にも影響する。換言すると、レオロジー挙動を精査すれば、ある程度内部構造の変化を間接的に捉えることが可能と思われる。

著者らの研究は、化粧品基剤の時間に対する物性の変化を、形態学的な観察とレオロジー挙動の関係から明らかにしたが、今後はいかにして製造直後の状態を長期間安定に維持できるか、また最終的には生活者が所望する使用感や感性を数値化して、自在に操ることのできる技術の確立が必要と考える。そういう意味では、いまだサイコロロジーの研究は終着点には達しておらず、研究課題は残積されたままであり、今後は化粧品や化粧品の研究に携わる若手研究員の活躍に期待したい。

REFERENCES

- 1) Morita M, Morita K, Hoshiya H, Takada J, Sakon K, Suzuki K, *J Soc Cosmet Chem Japan*, **24**(2), 91 (1990).
- 2) Yamagata Y, Kiyomiya A, Oguma M, *J Soc Cosmet Chem Japan*, **26**(3), 183 (1992).
- 3) Boyd JV, *J Soc Cosmet Chem*, **27**, 247 (1976).
- 4) Suzuki K, Watanabe T, *J Texture Studies*, **2**, 431 (1971).
- 5) Nakajima N, *Fragrance Journal*, **37**(12), 58 (2009).
- 6) Miyazawa K, *J Soc Cosmet Chem Japan*, **29**(2), 95 (1995).
- 7) Suzuki Y, Yahagi K, *J Soc Cosmet Chem Japan*, **27**(1), 11 (1993).
- 8) Fukuchi Y, Okoshi M, Murotani I, *J Soc Cosmet Chem*, **40**, 251 (1989).
- 9) Sherman P, *J Soc Cosmet Chem*, **17**, 439 (1966).
- 10) Barry BW, Saunders GM, *J Colloid Int Sci*, **34**(2), 300 (1970).
- 11) Yamagata Y, Senna M, *Colloids and Surfaces A*, **132**, 251-256 (1998).
- 12) Yamagata Y, Senna M, *Colloids and Surfaces A*, **133**, 245-251 (1998).
- 13) Yamagata Y, Senna M, *Langmuir*, **15**(13), 4388 (1999).
- 14) Yamagata Y, Senna M, *Langmuir*, **15**(22), 7461 (1999).
- 15) Yamagata Y, Senna M, *Langmuir*, **16**(15), 6136 (2000).
- 16) Yamagata Y, Senna M, *Nihon Reoroji Gakkaishi*, **27**(3), 155 (1999).
- 17) Yamagata Y, Senna M, *Nihon Reoroji Gakkaishi*, **28**(2), 73 (2000).
- 18) Yamaguchi M, Noda A, *Nihon Kagaku Kaishi*, **1632** (1987).
- 19) Yamagata Y, *Hyomen*, **37**(6), 339 (1999).
- 20) Cross MM, *J Colloid Sci*, **20**, 417 (1965).
- 21) Inokuchi K, *Bull Chem Soc Japan*, **28**, 453 (1955).
- 22) Ramsay JDF, *J Colloid Interface Sci*, **109**(2), 441 (1986).
- 23) Sohm R, Tadros TF, *J Colloid Interface Sci*, **132**(1), 62 (1989).
- 24) Shikata T, Hirata H, Kotaka T, *Langmuir*, **3**, 1081 (1987).
- 25) The Society of Rheology, Japan ed., “*Koza-Reoroji (Lecture on Rheology)*”, Chap.2, Kobunshikankokai (1992) (in Japanese).