長鎖ゲルベアルコールより合成した新しい
カチオン界面活性剤の水への溶解挙動とヘ
アコンディショナーへの応用

矢作和行 星野直子 広田 一

Solution Behavior of New Cationic Surfactants
Synthesized by Using Long-chain Guerbet Al-
cohols in Water and Their Application to Hair
Conditioners

Kazuyuki Yahagi, Naoko Hoshino, and Hajime Hirota

The solution behavior of new cationic surfactants, quaternary ammonium salts synthesized by using long-chain Guerbet alcohols, in water was investigated by a polarizing microscopic technique, differential scanning calorimetry, and electric conductivity measurements. These surfactants show the gel-liquid crystalline phase transition to be lower than 0°C and form lamellar liquid crystal even in cold water and at low concentrations of surfactants. The sorption of cationic surfactants from aqueous solutions onto hair was determined as a function of temperature. The effect of adsorbed cationic surfactants on the critical surface tension and kinetic frictional coefficients of hair surface have been investigated. These surface characteristics of hair treated with quaternary ammonium compounds derived from Guerbet alcohol found to be dramatically improved and this results can be explained by high ability of sorption onto hair. Hair rinses and conditioners having excellent ease of combing or brushing for wet and dry hair can be formulated by the application of those cationic surfactants.

1. 緒 言

カチオン活性剤は、毛髪に柔軟性、平滑性、帯電防止性を付与することを目的として、ヘアリンスやヘアコンディショナーに使用されている。種々のタイプのカチオン活性剤が知られているが、炭素数が16から22の間の直鎖状モノまたはジ長鎖アルキル基を有する第4級アンモニウム塩が、毛髪化粧品において最も広く使用されている¹⁾。ヘアリンスやコンディショナーの性能は、カチオン活性剤が毛髪に吸着し²⁾、水ですすいだ後でも毛髪上に残存^{3),4)} するために発現する。直鎖状のカチオン活性剤は、アルキル鎖長の長いもののほど柔軟性、平滑性の効

果が高いことが報告されているが^{5),6)}、その理由については不明な点が多い。

一般に、直鎖アルキル基を有する界面活性剤は、アルキル鎖長が長くなるにつれてゲル-液晶転移温度またはクラフト点が高くなる^{7)~9)}ため、界面活性剤の水への溶解性は低くなる。従って、通常の使用条件では、これらの界面活性剤はゲル相（水和固体）として水に分散しているため、本来の性能を十分に発揮していないものと考えられる。カチオン活性剤の溶存状態と毛髪への吸着挙動は、それらが毛髪の表面物性を変える剤であるという実用上の観点から特に興味深い。しかも、美容上、毛髪を機械的なダメージから守るために、毛髪のマネージャビリティや wet および dry 時のくし通り性にすぐれた毛髪化粧料の開発が望まれている。

本研究では、炭素数が16から28のゲルベアルコールを用いて新しいタイプのカチオン活性剤を合成し、それら

花王㈱東京第1研究所：〒131 東京都墨田区文花2—1—3

Tokyo Research Laboratories, Kao Corporation:
2-1-3 Bunka, Sumida-ku, Tokyo 131, Japan

の水への溶解挙動を調べた。また、それらのカチオン活性剤水溶液で毛髪を処理した場合の毛髪への吸着性、毛髪表面特性の変化を、従来の直鎖タイプのカチオン活性剤と比較検討した。その結果、我々は、長鎖ゲルベアルコールより合成した新しいカチオン活性剤は、低温/低濃度から液晶を形成し、毛髪への吸着量が多いことを見出し、それらをヘアリンスやコンディショナーに応用することの有意性と重要性を議論する。

2. 実験

2.1 試料

新しいカチオン活性剤は、次のようにして合成した。

すなわち、それぞれ相当する長鎖ゲルベアルコールとジメチルアミンを、触媒存在下で H_2 ガスを流しながら反応させ第3級アミンを合成した。得られた第3級アミンは減圧蒸留により精製した後、水-イソプロパノール混合溶媒中で炭酸ナトリウム存在下、メチルクロライドと反応させ、目的の第4級アンモニウム塩を得た。反応

生成物は、アセトンより再結晶を行い精製した。長鎖ゲルベアルコールは、ガーベット反応¹⁰⁾により合成し蒸留により精製して用いた。ジステアリルジメチルアンモニウムクロライドは Sherex Chemical Company, Inc., ペーニルトリメチルアンモニウムクロライドは Hoechst AG より、ステアリルトリメチルアンモニウムクロライドは東京化成 Ltd. より購入したものを、アセトンより再結晶を行い精製した。セチルアルコールとプロピレングリコールは東京化成 Ltd. の試薬グレードを用いた。

Table-1 に用いたカチオン活性剤の略号を示した。

2.2 会合体形成濃度の測定

カチオン活性剤水溶液の単分散飽和濃度（臨界ミセル濃度、CMC）は、水不溶性の色素、Yellow OB、の可溶化から求めた¹¹⁾。活性剤水溶液と少量の固体 Yellow OB を含む密封されたテストチューブを、30°C で48時間振とうした。Yellow OB の可溶化量は、447nm での吸光度測定により決定した。CMC は、活性剤濃度の増加にともなう可溶化量のいちじるしい変化から求めることが出来る。

2.3 相転移温度および電気伝導度の測定

活性剤サンプルのクラフト点またはゲル-液晶転移温度 (T_c) は、示差走査熱量測定から求めた。示差走査熱量測定 (DSC) は、セイコー電子工業株式会社、Type SSC-580 DSC-10 装置で行なった。サンプル溶液（～60 μl ）を銀製のセルに密封し、1.0°C/min の割合で加熱した。電気伝導度は、東亜電波社製 Model CM-6A 型 Conductivity Meter を用いて、0.5°C/min の割合で昇温しながら測定した。サンプル濃度は、2.0wt% で行なった。

Table-1 Cationic Surfactants Used in This Work and Their Abbreviations

Surfactant name	Molecular structure	Abbreviation
2-hexyldodecyltrimethylammonium chloride	$\text{C}_8\text{H}_{17}\text{CHCH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_3\text{Cl}$ C_6H_{13}	g-C16TAC
2-octyldodecyltrimethylammonium chloride	$\text{C}_{10}\text{H}_{21}\text{CHCH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_3\text{Cl}$ C_8H_{17}	g-C20TAC
2-decyltetradecyltrimethylammonium chloride	$\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{CHCH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_3\text{Cl}$ $\text{C}_{10}\text{H}_{21}$	g-C24TAC
2-dodecylhexadecyltrimethylammonium chloride	$\text{C}_{14}\text{H}_{29}\text{CHCH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_3\text{Cl}$ $\text{C}_{12}\text{H}_{25}$	g-C28TAC
stearyltrimethylammonium chloride	$\text{n-C}_{18}\text{H}_{37}\text{N}(\text{CH}_3)_3\text{Cl}$	n-C18TAC
behenyltrimethylammonium chloride	$\text{n-C}_{22}\text{H}_{45}\text{N}(\text{CH}_3)_3\text{Cl}$	n-C22TAC
distearyldimethylammonium chloride	$(\text{n-C}_{18}\text{H}_{37})_2\text{N}(\text{CH}_3)_2\text{Cl}$	2n-C18DAC

2.4 相図の作成

所定の組成のアンプルを作成し、恒温槽中で観察した。高濃度の組成のものは一度高温にして混合してから観察した。液晶は、偏光板を用いて検出し、場合によりホットステージ付きの偏光顕微鏡で観察した。

2.5 毛髪への吸着量測定

毛髪は、日本人女性の健常毛（非化学処理毛）をシャンプーで洗浄し、十分流水ですすいだ後、エタノールで24時間抽出し、イオン交換水で十分洗ってから風乾した。これを長さ約10cm、重さ0.50gの毛束にして用いた。カチオン活性剤の吸着処理は、0.50gの毛髪をイオン交換水中に浸せきし、水で膨潤させた後、余分な水をふきとり恒温槽中の所定温度のカチオン活性剤2.0wt%溶液20g中に10分間浸せきする。浸せき後、余分な溶液をふきとり同温度のイオン交換水300ml中ではげしく振とうさせながら5秒間すすぎ処理を行なった。このすすぎ処理を、3回くり返し行なった後、十分風乾した。毛髪に吸着したカチオン活性剤は、クロロホルム20mlを溶媒として5分間超音波処理を行い抽出した。抽出液を、新しいクロロホルムにおきかえて抽出操作を合計3回行なった。エバポレーターで60mlの抽出液からクロロホルムを除去した後、1ないし2mlのクロロホルムを加えてカチオン活性剤を溶解した。カチオン活性剤の量は、Orange II との反応により定量した^{12),13)}。

2.6 毛髪の臨界面張力

それぞれの毛髪サンプルの臨界面張力(γ_c)は、Wetting force 測定¹⁴⁾により求めた。平均直径約60 μ mの毛髪を約1500本束ね、長さ3cm、直径4mmの上下をしっかりと固定した毛束を作成し測定に用いた。浸せき液は、水-ブタノール混合溶液を用い、混合比を変えて浸せき液の表面張力(γ_L)をコントロールした。但し、毛束間に浸透した液体の荷重と、毛束の浮力の補正を行なった。前進接触角(θ_a)のcosineと、後退接触角(θ_r)のcosineの差、($\cos \theta_r - \cos \theta_a$)、を $1/\sqrt{\gamma_L}$ に対してプロット¹⁵⁾し、($\cos \theta_r - \cos \theta_a$)がゼロになる点から γ_c を計算した。

2.7 動摩擦係数測定

毛髪の動摩擦係数は、日本レオロジー機器株式会社 NRF-II 型摩擦係数計を用いて測定した¹⁶⁾。ナイロン製のプーリーにかけた一本の毛髪の両端に、0.465gの重りをかけて、プーリーを5rpmで回転させて測定を行なった。各試験液について、毛髪10本以上測定し平均値を求めた。

2.8 ブロープロセスにおけるブラッシング力の測定

日本人女性の健常毛20g(長さ約28cm)を束ね、シ

ャンプーで洗浄した後、モデルコンディショナー2.0gを塗布した。流水で30秒間すすいだ後、タオルドライを行なった。ブラシ付きのドライヤーを用いて、ブローしながらブラッシングを行ない、毛束にかかる力、ブラッシング力、を測定した^{17),18)}。ブラッシングは、毎分30ストロークで行ない、タオルドライからドライまでを6分間で行なった。

モデルコンディショナーの組成を以下に示す。

カチオン活性剤	2.0wt%
セチルアルコール	3.0wt%
プロピレングリコール	2.0wt%
イオン交換水	93.0wt%

70°Cに加熱した水に、同温度に加熱したカチオン活性剤、セチルアルコールおよびプロピレングリコールの混合溶液を攪拌しながら徐々に加えた。攪拌しながら室温まで冷却して、モデルコンディショナーを調製した。

3. 結果と考察

3.1 カチオン活性剤の水への溶解挙動

Fig.-1 に長鎖ゲルベアルコール誘導4級塩の会合体形成濃度(CMC)と、長鎖アルキル基の炭素数の関係をプロットした。直鎖モノアルキルまたはジアルキル4級

Fig.-1 The relationship between the saturation concentration (CMC) and hydrocarbon chain length of surfactants at 30°C. The data was obtained from the solubilization (●, ▲, ■) and reference 19 (○, △).

アンモニウム塩のデータ¹⁹⁾も同時に示した。一般に、イオン性界面活性剤のアルキル鎖長と、CMC のログリズムの間には、次の関係式が知られている²⁾。

$$\log \text{CMC} = A - BN \quad \dots\dots\dots (1)$$

ここで、Nはアルキル基の炭素数（ジアルキル型の場合

は2本の和)、A、Bは活性剤によって決まる定数を示す。

Fig. -2 Typical DSC curves of cationic surfactant-water system. The sample of the 2.0 wt% surfactant solution ($\sim 60\mu\text{l}$) was sealed in a silver cell and heated at the rate of $1.0^\circ\text{C}/\text{min}$. The endothermal peaks around 0°C correspond to the melting of ice.

Fig. -3 Changes in the specific conductivity of cationic surfactant aqueous solution with temperature. The concentration of sample solutions was kept constant at 2.0 wt%.

Fig. -4 Schematic models of dialkyldimethylammonium chloride in water for the hydrated solid (gel) phase (I) and liquid crystalline phase (II). The open circles represent the polar head groups, the closed circles the counterions, and the wiggly lines the long alkyl chains.

(1)式に従って、界面活性剤の CMC はアルキル鎖長が増すにつれていちぢるしく減少している。Fig.-1 においてモノアルキル型、ジアルキル型、ゲルベアルキル型は、それぞれ互いに平行な直線上にあり、アルキル基の構造による影響は、同族列に関する定数と考えられる A 項に現れている。

ゲルベアルキル型は、その分子構造においてモノアルキル型とジアルキル型の中間の形状をしていることから、CMC のアルキル鎖長依存性において、両者の中間の挙動を示しているものと考えられる。

Fig.-2 に代表的な試料の DSC カーブを示した。直鎖状のカチオン活性剤の場合、 -20°C から昇温していくと、 0°C で氷の融解による吸熱ピークが現れ、 0°C 以上でアルキル鎖の融解に基づく吸熱ピークが観察され、これがゲル—液晶(ミセル溶液)転移、 T_c に相当する。一方、ゲルベアルキル型の場合は、 -20°C から 90°C の温度範囲では氷の融解による吸熱ピーク以外は観測されない。

Fig.-3 に電気伝導度の温度変化を示した。g-C₂₈TAC の系は、温度の上昇にともなって電気伝導度は単調に増加している。2n-C₁₈DAC の系は、 T_c 付近で伝導度の急激な増加が見られる。この結果から、 T_c を境にアルキル基の融解と同時に親水基の融解が起こっているものと考えられる (Fig.-4)。

2n-C₁₈DAC—水、g-C₂₈TAC—水系の相図をそれぞれ Fig.-5, Fig.-6 に示した。2n-C₁₈DAC の系では、 T_c が室温より高くなっているが、g-C₂₈TAC の系では、広い界面活性剤の濃度範囲にわたって 0°C から液晶を形成していることがわかる。Table-Ⅱ に各種カチオン活性剤水溶液の溶解挙動をまとめた。アルキル基の炭素数が多いカチオン活性剤においては、非常に低濃度で液晶(ゲル)相が形成される。一方、アルキル基が直鎖状のカチオン活性剤は、アルキル基の炭素数が多くなるにつれて T_c が高くなり、ゲルベアルキル型の場合はいずれも T_c が 0°C 以下である。この T_c の異常な挙動は、分岐アルキル基によって活性剤分子の結晶性が低下したためと考えられる。

3.2 カチオン活性剤の毛髪への吸着

カチオン活性剤の毛髪への吸着における温度依存性を Fig.-7 に示した。いずれの活性剤に対しても、吸着量は温度とともに増加している。n-C₂₂TAC および 2n-C₁₈DAC の系では、系の T_c を境に吸着量は急激に増加している。カチオン活性剤の毛髪への吸着現象は、主にイオンの相互作用と疎水的な相互作用によると考えられて

Fig.-5 Phase diagram of the 2n-C₁₈DAC-water system. T_c represents the transition temperature between hydrated solid (gel) and liquid crystalline phases.

Fig.-6 Phase diagram of g-C₂₈TAC-water system.

いる^{2)~4)}。Fig.-7 の結果は、液晶状態の方がゲル状態に比べて毛髪とのイオンの相互作用が、カチオン活性剤の対イオンの解離状態が変化することにより、より強くなることを示唆している。一方、温度とともに g-C₂₈TAC の吸着量が増加するのは、主に毛髪中へのカチオン活性剤の浸透によるものと思われる。

Table-II Solution Behaviors of Various Cationic Surfactants in Water

surfactant	CMC (mol/l)	T _c (°C)	appearance of 2.0 wt% solution at 25°C
g-C ₁₆ TAC	6.3×10^{-3}	< 0	micellar solution
g-C ₂₀ TAC	3.5×10^{-4}	< 0	liquid crystal (lamellar)
g-C ₂₄ TAC	3.2×10^{-5}	< 0	liquid crystal (lamellar)
g-C ₂₈ TAC	3.3×10^{-6}	< 0	liquid crystal (lamellar)
n-C ₁₈ TAC	2.4×10^{-4}	18	micellar solution
n-C ₂₂ TAC	2.5×10^{-5}	47	hydrated solid (gel)
2n-C ₁₈ DAC	2.5×10^{-6}	45	hydrated solid (gel)

Fig.-7 Effect of temperature on the sorption of cationic surfactants by normal hairs. The Concentration of sample solutions was kept constant at 2.0 wt% and the immersion time at 10min.

毛髪にカチオン活性剤を有効に吸着させるためには、T_c以上の温度で処理することが重要である。実際に、0°Cから液晶を形成しているg-C₂₈TAC系では、40°C以下の温度範囲において他のカチオン活性剤の約2倍の吸着量が得られる。従って、g-C₂₈TACは、ヘアリンスやコンディショナーの通常の使用温度において毛髪への吸着性が高いことから、毛髪表面特性を大きく改善することが期待される。

3.3 カチオン活性剤水溶液で処理した毛髪の表面物性

Wetting force測定より、きれいな健康毛の臨界表面張力(γ_c)の値は、約31 dyn/cmとなった。この値は、

損傷のないきれいな羊毛繊維の値、30.1dyn/cm²⁰⁾と比較してほぼ妥当なものと思われる。また、ブリーチ処理によって化学的にダメージした毛髪の γ_c の値は、損傷のない毛髪の値より高くなることが報告されている²¹⁾。実際に、3回ブリーチ処理を行なった毛髪について同様に測定した結果、 γ_c の値は約34dyn/cmが得られ、ブリーチ処理した毛髪表面は明らかに親水性の方に变化する。

次に、カチオン活性剤水溶液で処理した毛髪の γ_c を求めた(Fig.-8)。 γ_c の値は、カチオン活性剤が毛髪上に吸着することによって低下することがわかる。しかも、カチオン活性剤の種類に大きく依存し、n-C₁₈TAC < 2n-C₁₈DAC, n-C₂₂TAC < g-C₂₈TACの順で γ_c の値は大きく低下している。この結果から、毛髪へのカチオン活性剤の吸着量が多いほど γ_c の値は低くなり、吸着量がモル数で同程度の場合には、モノアルキルタイプよ

Fig.-8 Effect of sorbed cationic surfactants on the critical surface tension of hair. The values of γ_c was estimated from the wetting force measurement. The normal and bleached hair were washed out with methanol and dried before measurement.

Fig.-9 Effect of sorbed cationic surfactants on the kinetic frictional coefficient of wet and dry hair fibers.

りもジアルキルタイプの方が、毛髪表面をより密にアルキル鎖でおおうことが出来るため、 r_c の値は低くなっていると考えられる。

カチオン活性剤で処理した毛髪繊維の Wet と Dry 時の動摩擦係数、 μ_k 、を Fig.-9 に示す。ブリーチ処理毛は、非常に高い μ_k の値を示している。カチオン活性剤で処理した健全毛は、いずれもきれいな健全毛の μ_k よりも低い値を示す。特に、g-C₂₈TAC は低い μ_k の値を示しており、毛髪表面特性を変えるのに有用な活性剤である。

Fig.-10 に、 r_c と μ_k の関係をプロットした。Wet 毛および Dry 毛いずれの場合も r_c が低くなるほど μ_k が減少していることがわかる。Vinylidene chloride-acrylonitrile copolymer のうすいフィルム上での、いくつかの脂肪族潤滑剤の挙動と潤滑されたポリマー表面の性質について、Owensは研究している²³⁾。彼は、潤滑されたポリマーフィルムの摩擦係数と、そのぬれによる臨界表面張力の間に相関があることを示した。それによると、ポリマー表面が完全に潤滑剤でおおわれる時には、低接着性で低摩擦係数の低エネルギー表面が形成される。カチオン活性剤で処理した毛髪表面の場合にも、 μ_k を低下させる効果は、活性剤の毛髪への吸着量によって同様に説明される。

3.4 新しいカチオン活性剤のヘアコンディショナーへの応用

Fig.-11 にモデルコンディショナーで処理した後の毛

Fig.-10 Plots of kinetic frictional coefficient vs critical surface tension for wet (●) and dry (▲) hairs: a, clean bleached hair; b, clean normal hair; c, n-C₁₈TAC; d, n-C₂₃TAC; e, 2n-C₁₈DAC; and f, g-C₂₈TAC.

束のブラシ通り性を示した。図には、Wet (左側) から Dry (右側) までの乾燥過程 (ブロープロセス) を連続的に示してあり、ブロープロセスにおいて、ブラシ通り力は乾燥直前の時 (毛束の水分量~30%) に最高の値を記録していることがわかる。クシ・ブラシ通り性は、多くのヘアケア製品の性能を判断する上で、ひとつの重要なファクターである。しかも、ブラッシングやコーミン

Fig.-11 Changes in brushing force of hair tufts as a function of blowing time with hair drier. The tufts of hair were washed with ordinary shampoo and rinsed with warm water and then treated with model conditioners formulated with (a)g-C₂₈TAC, (b)n-C₁₈TAC, and (c)2n-C₁₈DAC. The condition of hair tufts gradually changes from wet (the left-hand side of figure) to dry (the right-hand side) with the passage of blowing time.

グからのメカニカルなダメージの程度は、ブラッシングやコーミングを行なっている間に髪にかかる力に直接比例する。今回新しく開発された長鎖ゲルベアルコール誘導4級塩(g-C₂₈TAC)を配合したモデルコンディショナーは、従来のカチオン活性剤と大きく異なり、WetからDryまで低いブラシ通り力を維持することが可能であり、その結果、ブラッシングやくし通しによる機械的なダメージから毛髪を守る効果が非常に高いことを示唆している。

4. 総括

我々は、幸運にも長鎖ゲルベアルコールから新しいタ

イプのカチオン活性剤を開発し、これらのカチオン活性剤は、非常に優れた性能を有するヘアリンスやコンディショナーに応用が可能であることを見出した。

文 献

- 1) Quack, J.M., Quaternary ammonium compounds in cosmetics, *Cosmetics & Toiletries*, 91(2), 35-52 (1976). Gerstein, T., An introduction to quaternary ammonium compounds, *Cosmetics & Toiletries*, 94(11), 32-41 (1979).
- 2) Scott, G.V., Robbins, C.R., and Barnhurst, J.D., Sorption of quaternary ammonium surfactants by human hair, *J. Soc. Cosmetic Chemists*, 20, 135-152 (1969).
- 3) Tokiwa, F., Hayashi, S., and Okumura, T., Hair and surfactants, in "Biology and disease of the hair", pp 631-640, 1976, University of Tokyo Press, Tokyo.
- 4) Finkelstein, P. and Laden, K., The mechanism of Conditioning of hair with alkyl quaternary ammonium compounds, *Applied Polymer Symposium*, 18, 673-680 (1971).
- 5) Evans, W.P., Cationic fabric softeners, *Chemistry and Industry*, 5(7), 893-903 (1969).
- 6) Harusawa, F., Kato, T., and Tanaka, M., The sorption of surfactants by human hair and textile fibers and kinetic frictional coefficient of human hair, *J. Soc. Cosmet. Chem. Japan*, 15(3), 225-232 (1981).
- 7) Shinoda, K., Nakagawa, T., Tamamushi, B., and Isemura, T., "Colloidal Surfactants", pp 7-9, 1963, Academic Press, New York.
- 8) Kunieda, H., and Shinoda, K., Krafft points, critical micelle concentration, surface tension, and solubilizing power of aqueous solutions of fluorinated surfactants, *J. Phys. Chem.*, 80(22), 2468-2470 (1976).
- 9) Suzuki, T. and Takei, H., Solution behavior and association structures of long-chain mono-alkyl phosphates, *J. Chemical Society of Japan*, No.5, 633-640 (1986).
- 10) Buehler, C.A. and Pearson, D.E., "Survey of Organic Syntheses", vol. 1, pp 240, 1970, John Wiley & Sons, Inc., New York.

- 11) Tsujii, K., Saito, N., and Takeuchi, T., Viscoelastic and some colloid chemical properties of partially neutralized alkenylsuccinates in dilute aqueous solutions, *J. Colloid Interface Sci.*, **99**, 553-560 (1984).
- 12) Few, A.V. and Ottewill, R.H., A spectrophotometric method for the determination of cationic detergents, *J. Colloid Sci.*, **11**, 34-38 (1956).
- 13) Kawase, J., Automated determination of cationic surfactants by flow injection analysis based on ion-pair extraction, *Anal. Chem.*, **52**, 2124-2127 (1980).
- 14) Miller, B. and Young, R., Methodology for studying the wettability of filaments, *Textile Res. J.*, **45**, 359-365 (1975).
Penn, L.S. and Miller, B., A study of the primary cause of contact angle hysteresis on some polymeric solids, *J. Colloid Interface Sci.*, **78**, 238-240 (1980).
- 15) Good, B.J. and Girifalco, L.A., A theory for estimation of surface and interfacial energies. III, *J. Am. Chem. Soc.*, **64**, 561-565 (1960).
- 16) Ohno, K., Measurement of coefficient of friction of hair, *Fragrance journal Japan*, **10**(3), 85-87 (1982).
- Horiuchi, T., Kashiwa, Y., and Ohno, K., A new apparatus for the continuous recording of friction coefficient measurement of human hair, *J. Soc. Cosmet. Chem. Japan*, **14**(1), 62-65 (1980).
- 17) Okumura, T., Ishida, A., Sasaki, T., and Hayashi, S., Hair and brushing, *J. Soc. Cosmet. Chem. Japan*, **11**(2), 5-11 (1977).
- 18) Garcia, M.L. and Diak, J., Combability measurements on human hair, *J. Soc. Cosmet. Chem.*, **27**, 379-398 (1976).
- 19) Kunieda, H. and Shinoda, K., Solution behavior of dialkyldimethylammonium chloride in water, *J. Phys. Chem.*, **82**, 1710-1714 (1978).
- 20) Nakamura, Y., Kamada, K., and Kondo, T., Hydrodynamic determination of critical surface tension of fibers, *Sen-i Gakkaishi Japan*, **26**, 263-271 (1970).
- 21) Alter, H. and Cook, H., The effect of adsorbed water on the critical surface tension of hair, *J. Colloid Interface Sci.*, **29**, 439-443 (1969).
- 22) Owens, D.K., Friction of polymer films. I. Lubrication, *J. Appl. Polym. Sci.*, **8**, 1465-1475 (1964).

(平成1年7月21日受理)