J. Soc. Cosmet. Chem. Jpn.
報 文
28(3) 278 - 287 (1994)

ヘアリンスのゲル構造と性能に及ぼす油成分の影響

川上喜美夫, 倉野晃司, 北川嘉三
牛乳石鹸共進社株式会社 総合研究所†

Effect of Oil Components on the Gel Structure and the Performance of Hair Rinse

Kimio Kawakami, Kohji Kurano and Yoshizou Kitagawa
Research Laboratories, Cow Brand Soap Co. Ltd.†

Effect of various oil components, added to a model hair rinse composed of octadecyltrimethylammonium chloride (OTAC), 1-hexadecanol ($C_{16}OH$) and water, was studied in terms of influence on the gel structure by using cone and plate viscometer, differential scanning calorimetry and polarizing microscopy. Oil components with lower polarity (hydrocarbon, ester oil, etc.) caused decrease of the structural viscosity of the rinse and slight change of the DSC curve. However, oil components with higher polarity (fatty alcohol, etc.) showed opposite phenomena. Exceptionally, silicone oil (SI) did not change both the structural viscosity and the DSC curve. By all of these results, the gel structure of the hair rinse was found to vary by addition of oil components.

Effect of oil components on the performance of the hair rinse was evaluated in terms of the adsorption onto hair and the luster of hair. With regards to the total adsorbed amount onto hair, the oil components which did not change the DSC curve showed higher value than the oil components which changed the curve. On the other hand, silicone oil exhibited excellent effect on both hair adsorption and luster. In this study, it was suggested that the effect of oil components on the gel structure correlates with performance of the hair rinse. It was also found that the timing of oil components addition (standard method, post-addition method) has a significant effect on both the gel structure and the performance of the hair rinse.

1. 緒 言

第四級アンモニウム塩型のカチオン活性剤は、毛髪に柔軟性、平滑性、帯電防止性を付与する目的でヘアリンスなどに配合されている¹⁾。しかしながら、カチオン活性剤だけでは十分な効果が得られないことから、従来から高級アルコールや油成分を配合して毛髪への効能の向上が計られてき

た。そして、これまでの研究において高級アルコールの配合効果について検討が行われ、カチオン活性剤水溶液に高級アルコールを配合するとカチオン活性剤—高級アルコール—水の三成分の会合体が生成し、連続相中に三次元的なゲル構造を形成すると言われている^{2)~8)}。

しかし、このようなカチオン活性剤—高級アルコール—水の三成分系に油成分を配合したときに、どのようにゲル構造および性能が変化するかについて、詳細な検討はなされていない。そこ

† 〒536 大阪市城東区今福西 2-4-7; 2-4-7, Imafukunishi, Joto-ku, Osaka-shi, 536 Japan

Table-1 The material names used in this work and their abbreviations.

Material names		Abbreviations	Polarity
Cationic surfactant	Octadecyl trimethylammonium chloride	OTAC	<div>Low</div> <div>↑</div> <div>↓</div> <div>High</div>
Higher fatty alcohol	Cetyl alcohol	C ₁₆ OH	
Oil components	Liquid paraffin	L P	
(Liquid oils)	Isopropyl myristate	IPM	
	Glyceryl tri-isooctanate	TIO	
	Oleyl alcohol	O-alc	<div>Low</div> <div>↑</div> <div>↓</div> <div>High</div>
	Metyl polysiloxane, 50cs	S I	
(Solid fats)	Paraffin wax	P W	
	Cetyl palmitate	C P	
	Glyceryl monostearate	GMS	

で、本実験ではカチオン活性剤—高級アルコール—水からなるモデルリンスに油成分を添加したときのゲル構造および性能におよぼす影響を検討した。

2. 実 験

2.1 試料

カチオン活性剤はオクタデシルトリメチルアンモニウムクロリド (OTAC) 東京化成試薬を用い、高級アルコールはセチルアルコール (C₁₆OH) 東京化成試薬を用いた。油成分は **Table-1** に用いた油成分の名称、略号と極性の高低を示す。尚、油成分はすべて市販品グレードを用いた。

2.2 サンプル調製

サンプルは **Table-2** に示す配合により調製した。水と OTAC を 80°C に加温し、あらかじめ 80°C に加温した C₁₆OH と油成分を攪拌しながら添加し乳化した。80°C で 30 分間攪拌した後、約 1 時間で 25°C まで冷却した。調製したサンプルは 25°C で 7 日間放置後、各測定を行った。

Table-2 Composition of samples

OTAC	2wt%
C ₁₆ OH	3wt%
Oil component	0 or 1wt%
Water	94—95wt%

2.3 測定

2.3.1 レオロジー特性

レオロジー特性は corn-and-plate 型粘度計 (東京計器㈱製、E 型粘度計) を用いて、ずり速度を 0→384s⁻¹ に上昇、384s⁻¹→0 に下降させた時のずり応力の変化を 25°C で測定した。見かけの粘度は最高ずり速度におけるずり応力から求め、見かけの降伏値は上昇曲線の屈曲点から求めた。

2.3.2 熱的特性

サンプルの熱的性質は示差走査熱量計 (SEIKO 電子㈱製 DSC-120) を用いて測定した。サンプルを銀製のセルに密封し、0°C から 100°C 付近まで 2°C/min の昇温速度で測定した。

2.3.3 光学顕微鏡および電子顕微鏡による観察

サンプルの光学異方性は偏光フィルターを装着した光学顕微鏡（OLYMPUS 製 BH-2）により観察した。サンプル中のゲルの状態はフリーズレプリカ法を用いた透過型電子顕微鏡（JEOL JF D-1200EXII）により観察した。

2.3.4 毛髪への吸着量

十分にエタノールで抽出処理した毛髪を長さ10cm、重さ10gの毛束にして用いた。この毛髪を蒸留水中に浸せきし膨張させた後、余分な水をふき取り、サンプルを塗布して10分間放置した。その後、その毛髪を300mlの蒸留水中で振とうさせながら、10秒間すすぎ処理を行った。このすすぎ処理を2回繰り返した後、十分乾燥した。この処理した毛髪をクロロホルム50mlを溶媒として10分間超音波にかけ抽出した。2回抽出した後、溶媒をとばし残渣の重量を測定し、毛髪への全吸着量とした。残渣中のカチオン活性剤の量はオレンジⅡ—クロロホルム法⁹⁾により測定した。

2.3.5 毛髪につや

毛髪につやの評価はゴニオフォトメーター（村上色彩研究所製 GP-1R）を用い25°C、RH65

%の恒温恒湿の条件で行った¹⁰⁾。毛髪は集合体として毛束の状態で用いた。光の入射角は60°とし入射光の向きを毛軸の方向と一致させた後、受光角を変角させて最大正反射強度と法線方向の拡散反射強度を求めた。毛髪につや感はパラメーターとしてL値により評価し、L値は次式により求めた。

$$L \text{ 値} = \frac{\text{鏡面反射強度 (最大ピーク値)}}{\text{拡散反射強度 (法線方向のピーク値)}}$$

3. 結果及び考察

3.1 レオロジー特性

OTAC—C₁₆OH—水 から成るモデルリンスに油成分を添加した時の流動曲線の変化を Fig.-1 に示す。

LP, IPM を添加したサンプルは、添加しないサンプル（Blank）に比べて上昇曲線、下降曲線ともずり応力が著しく低下した。一方、O-alc を添加したサンプルはほとんど低下しなかった。

また、この流動曲線の最高のずり速度における応力より粘度を、上昇曲線の屈曲点より降伏値を求めた。

次に、種々の油成分を添加した時の各サンプル

Fig.-1 Changes in the flow curves by addition of oil components.

Table-3 Changes in viscosities and yield values by addition of oil components.

Added oil components	Viscosity (cps)	Yield value ($\times 10^3$ dyn/cm ²)
without oil components (Blank)	249	54
LP	61	5
IPM	101	15
TIO	131	19
O-alc	232	56
SI	240	54
PW	23	2
CP	75	8
GMS	151	25

の粘度および降伏値を **Table-3** に示す。

LP, PW, IPM のような極性の低い油成分を添加した場合、サンプルの粘度と降伏値は大きく低下したが、O-alc のような極性の高い油成分を添加した場合はほとんど低下しなかった。また、SI は粘度および降伏値ともほとんど低下しなかった。

このように、モデルリンスに油成分を添加することによりサンプルの粘性が変化するのはいりんのゲル構造が変化したものと考えられる。

3.2 熱的性質

OTAC, C₁₆OH と水から成るモデルリンスに種々の油成分を添加したサンプルの熱的性質をDSCを用いて測定した結果を **Fig.-2** に示す。

DSC 曲線における1本の吸熱ピークはゲル→液晶転移によるもので、この転移はOTAC, C₁₆OH と水から成る会合体の疎水基の溶解に基づくものと考えられる¹¹⁾。O-alc のような比較的極性の高い油成分を添加した場合、DSC ピークはシフトし、ブロードになった。一方、LP のような極性の低い油成分を添加した場合、DSC ピークはほとんど変化しなかった。また、PW, CP のような極性の低い固脂を添加した場合、DSC 曲

A : without oil components (Blank) F : SI
B : addition of LP G : PW
C : IPM H : CP
D : TIO I : GMS
E : O-alc

Fig.-2 Changes in DSC curves by addition of oil components.

線は転移ピーク以外に系から分離したPW, CP の結晶の融点にもとづくピーク (40~50°C 付近) を示した。一方、GMS のような極性の高い固脂を添加した場合、このピークは現れなかった。

これより、極性の高い油成分は会合体の中に入り込み、会合体の疎水基の結合状態に変化を与える。それに対して、極性の低い油成分は会合体の中に入り込むことができないものと考えられる。また例外として、SI はDSC 曲線を変化させず、会合体の中に入らないものと考えられる。

3.3 顕微鏡観察

油成分を添加したサンプルの異方性を偏光フィルターを装着した光学顕微鏡により観察した。その偏光顕微鏡写真と外観を **Fig.-3** に示す。

油成分を添加しないサンプル (Blank) と O-alc, GMS のような極性の高い油成分を添加したサンプルは外観が半透明であり、偏光顕微鏡像がマルチラメラペシクルの存在を示す Maltese

Systems	Polarizing microphotograph	Appearance
without oil components (Blank) and addition of O-alc, GMS		translucent
addition of LP, IPM		milky turbid
addition of S I		translucent

Fig.-3 Changes in the polarizing microphotographs ($\times 100$) and appearances by addition of oil components.

cross を示した。それに対して、LP, IPM のような極性の低い油成分を添加したサンプルは外観が白濁であり、偏光顕微鏡像がほとんど異方性を示さなかった。また、S I を添加したサンプルは外観が半透明であり、偏光顕微鏡像が Maltese cross を示した。

次に、油成分を添加しないサンプル (Blank) と LP を添加したサンプルの透過型電子顕微鏡写

真を Fig.-4 に示す。

油成分を添加しないサンプル (Blank) では、OTAC, $C_{16}OH$ と水から成る マルチラメラベシクルの会合体とそのベシクル間に会合体の架橋が観察された¹²⁾。それに対して、LP を添加したサンプルでは、LP の油滴がベシクル間に存在し、ベシクル間の架橋が減少した。

以上の結果より、極性の低い油成分は、OTAC,

Fig.-4 Transmission electron microphotographs ($\times 5000$)

$C_{16}OH$ と水から成る会合体の中に入らずにエマルジョン粒子として存在する。この油滴がベシクル間の架橋の形成を妨害し、構造粘性を低下させるものと考えられる。それに対して、極性の高い油成分は、会合体の中に入り、会合体の一部として存在するため構造粘性をあまり変化させないものと考えられる。また、例外的に S I は乳化されず、リンスのゲル構造中に大きな油滴として分散するため、ゲル構造にほとんど影響をおよぼさないものと考えられる。

3.4 性能に及ぼす影響

次に、OTAC- $C_{16}OH$ -水から成るモデルリンスに油成分を添加した時に、サンプルの性能がどのように変化するかについて検討した。

毛髪をサンプルで処理した時の毛髪への全吸着量とカチオン活性剤の吸着量を測定した結果を Fig.-5, Fig.-6 に示す。

全吸着量において (Fig.-5), IPM, O-alc を添加したサンプルは、油成分を添加しないサンプル

(Blank) と同じであった。それに対して、LP, TIO, SI, PW, CP, GMS を添加したサンプルは、油成分を添加しないサンプルより高い値を示し、特に S I を添加したサンプルは最も高い値を示した。また、カチオン活性剤の吸着量においては (Fig.-6), 油成分を添加しないサンプル (Blank) が、すべてのサンプルの中で最も高い値を示し、次に O-alc を添加したサンプルが高い値を示した。カチオン活性剤の吸着量の結果は全吸着量の結果と反対の傾向を示した。これより、油成分の存在がカチオン活性剤の吸着を阻害しているものと考えられる。

次に、毛髪をサンプルで処理した時の、毛髪をつやの変化を Fig.-7 に示す。

油成分を添加したすべてのサンプルは、油成分を添加しないサンプル (Blank) より L 値が高く、毛髪をつやを改善した。その改善の度合いは S I を添加したサンプルが最も高く、次に LP, TIO が高くなった。この結果は、全吸着量の結

Fig. 5 Changes in the total adsorbed amount on hair after treated with rinse.

Fig. 6 Changes in the adsorbed amount of cationic surfactant.

Fig. 7 Changes in luster of hair after treated with rinse.

果と同じ順序となり、毛髪への吸着量が多いサンプルほど毛髪のつやを向上させた。また、PW、CPのような固脂は毛髪のつやがほとんど上がらなかった。

以上の結果より、各性能においてSIを添加したサンプルが最も良く、次にLP、TIOを添加し

たサンプルが良かった。これは、会合体の中に入らない油成分が油滴として存在し、毛髪に直接作用するためと考えられる。

3.5 油成分の添加方法の影響

各性能においてSIを添加したサンプルが最も良かったが、他の油成分でも、ゲル—液晶転移温度以下で添加することにより、油滴として分散し、SIと同じように優れた効果を発揮するのではないかと考えた。そこで、油成分の添加方法を変えることにより、リンスのゲル構造と性能がどのように影響を受けるかについて検討した。油成分の添加方法の違いを示す概略図を Fig. 8 に示す。

(A) 標準法は、通常の方法で油成分を 80°C の油相に混合し、この油相を水相に添加し乳化する。

(B) 後添加法は、冷却過程のリンスに 30°C で油成分を添加し分散する（転移温度以下で添加する）。

油成分の添加方法を変えた場合のサンプルのレオロジー特性と外観におよぼす変化を Table-4 に示す。

Table-4 より、粘度、降伏値、外観において

Fig.-8 The difference of oil components adding method.

Table-4 Effect of oil components adding method on the viscosities, yield values and appearance.

Added oil components	Method of addition	Viscosities (cps)	Yield values ($\times 10\text{dyn/cm}^2$)	Appearance
Blank	—	249	54	translucent
LP	standard	61	5	milky turbid
	post-add.	245	51	translucent
IPM	standard	101	15	milky turbid
	post-add.	242	50	translucent
O-alc	standard	232	56	translucent
	post-add.	248	53	translucent

LP, IPM を添加したサンプルは、添加方法の違いにより（標準法と後添加法）大きな違いが見られた。後添加法で LP, IPM を添加したサンプルは、標準法で添加したサンプルに比べて粘度、降伏値が大きくなり、油成分を添加しないサンプル（Blank）とほぼ同じ値となった。これは、油成分の添加方法の違いにより、リンスのゲル構造が

変化することを示す。すなわち、標準法ではリンスのゲル構造が変化するが、後添加法では変化しないものと考えられる。また、O-alc を添加したサンプルでは、添加方法によりレオロジー特性と外観に大きな違いは見られなかった。

次に、熱的性質におよぼす油成分の添加方法の影響を Fig.-9 に示す。

- A : without oil components (Blank)
 B : addition of LP (standard method)
 C : LP (post-addition)
 D : addition of IPM (standard method)
 E : IPM (post-addition)
 F : addition of O-alc (standard method)
 G : O-alc (post-addition)

Fig.-9 Effect of oil components adding method on DSC curves.

DSC 曲線において、後添加法で LP, IPM, O-alc を添加したサンプルは、油成分を添加しないサンプル (Blank) とほとんど違いはなく、油成分が OTAC, $C_{16}OH$ と水から成る会合体の中に入らないものと考えられる。それに対して、標準法で IPM, O-alc を添加したサンプルは、添加しないサンプルと大きな違いが見られた。

これらの結果より、後添加法で添加した場合、S I と同じように LP, IPM, O-alc が乳化されず、リンスのゲル構造中に大きな油滴として分散されるため、レオロジー特性、DSC 曲線に変化を与えないものと考えられる。

次に、油成分の添加方法を変えた場合のリンスの性能におよぼす影響を検討した。

毛髪への吸着量におよぼす油成分の添加方法の影響を Fig.-10 に、そして、毛髪につやにおよぼす油成分の添加方法の影響を Fig.-11 に示す。

Fig.-10 Effect of oil components adding method on the total adsorbed amount on hair.

Fig.-11 Effect of oil components adding method on the luster of hair.

毛髪への吸着量において、後添加法によって調製したすべてのサンプルは、標準法によって調製したサンプルより高い値を示した。

毛髪につやにおいても同様に、後添加法で調製したサンプルの L 値は、すべて標準法で調製したサンプルより高い値を示した。

これらの結果から、油成分を添加する方法の違いによって、ゲル構造中での油成分の状態に変化が生じ、リンスの性能が影響を受けるものと思われる。標準法で添加した場合に十分な効果を持たない油成分でさえ、後添加法で添加することにより優れた効果を発揮することが解った。これは、転移温度以下で油成分を添加すること(後添加法)により、油成分をS Iと同じようにリンスのゲル構造中に大きな油滴として分散し、油成分を毛髪に直接作用することができるためと考えられる。

4. 総 括

添加した油成分の種類や油成分の添加方法の違いがヘアリンスのゲル構造や性能に大きな影響をおよぼすことが解った。ヘアリンスに油成分を添加した場合に、リンスのゲル構造中に大きな油滴として分散するような油成分の種類や添加方法を用いることにより、優れた性能をもつヘアリンスを製造することが可能であると思われる。

文 献

- 1) J. M. Quack, *Cosmet. & Toil.*, **91**(2), 35 (1979)
- 2) S. Friberg, *Kolloid Z. & Z. Polym.*, **244**, 333 (1971)
- 3) S. Friberg, P. O. Jansson, E. Cederberg, *J. Colloid Interface Sci.*, **55**, 614 (1974)
- 4) S. Fukushima, M. Yamaguchi, F. Harusawa, *ibid.*, **59**, 159 (1977)
- 5) A. Noda, M. Yamaguchi, Y. Machida, S. Fukushima, *J. Soc. Cosmet. Chem. Jpn.*, **20**, 103 (1986)
- 6) M. Yamaguchi, A. Noda, *Nikkashi*, **1987** (9), 1632
- 7) M. Yamaguchi, A. Noda, *ibid.*, **1989** (1), 26
- 8) L. Marszall, J. W. Valkenberg, *J. Am. Oil. Chem. Soc.*, **59**, 84 (1986)
- 9) A. V. Few, R. H. Ottewill, *J. Coll. Science*, **11**, 34 (1956)
- 10) F. Wakui, Z. Shinjo, T. Ikeuchi, N. Uchino, *J. Soc. Cosmet. Chem. Jpn.*, **21**, 84 (1987)
- 11) M. Kodama, S. Seki, *J. Colloid Interface Sci.*, **117**, 485 (1987)
- 12) M. Yamaguchi, K. Yoshida, M. Tanaka, S. Fukushima, *J. Electron Microsc.*, **31**, 249 (1982)

(1994年3月2日受理)