

機能性シャンプーにおける粘度調整剤がおよぼすミセル構造の変化

Micellar Structural Changes Induced by Adding Propylene Glycol Derivatives as a Viscosity Tuning Material

西村 智貴^a, 藤井 翔太^a, 櫻井 和朗^a, 荒木 秀文^b, 片山 美佳^b, 黒川 賢志^b, 田中 啓太^b
Tomoki Nishimura^a, Shota Fujii^a, Kazuo Sakurai^a, Hidefumi Araki^b, Mika Katayama^b,
Kenji Kurokawa^b, Keita Tanaka^b

^a北九州市立大学, ^b(株)資生堂

^aKitakyushu Univ., ^bShiseido co., Ltd.

シャンプーの主な成分であるアニオン性界面活性剤：ラウリルエーテル硫酸ナトリウム (LES) の水溶液に、鎖長の異なるポリプロピレングリコール (PPG) を様々な濃度で添加した際の、LES が形成するミセルの会合挙動およびその温度依存性について評価を行った。添加する PPG の鎖長や濃度により、ミセルの会合挙動が異なることが分かった。

キーワード： シャンプー、ミセル、ポリプロピレングリコール

背景と研究目的：

現在市販されているシャンプーの主な成分は、アニオン性界面活性剤：ラウリルエーテル硫酸ナトリウム (LES)、両性界面活性剤：ヤシ脂肪酸アミドプロピルベタイン (AMPB)、NaCl、水からなる。このうち界面活性剤である LES と AMPB はアニオン性ミセルを形成しており、その形状や分散・凝集状態は、シャンプーの洗浄力や使用感などに大きな影響を及ぼす。さらに NaCl のような塩の濃度は、イオン性ミセルの形状決定に大きな影響を及ぼし、高塩濃度になるにつれて球状ミセルから細長い紐状ミセルへと変化していくことが知られている。ミセルの形状はシャンプーのレオロジー特性を決定するため、組成と形状の関係を理解することは、シャンプーの開発にとって非常に重要であるといえる。さらにシャンプーは一般的にプロピレングリコール誘導体等からなる粘度調整剤を添加することで、粘度の温度依存性をコントロールしている。しかしながら、この粘度調整剤がどのような相互作用でミセルに作用しているかは不明である。

散乱測定を用いたプロピレングリコール誘導体の添加によるミセル構造の変化と、そのレオロジー特性の変化とをあわせて検討することにより、シャンプーの組成と得られる品質との相関を分析することができる。使用感覚とミセル構造の相関を明らかにすることができれば、構造の観点からシャンプーの品質をコントロールすることが可能になり、経験に頼らない合理的な製品開発をすることができるのではないかと考えた。本研究では、シャンプーの主成分である LES、AMPB、NaCl、水からなる系において、プロピレングリコール誘導体添加によるミセル構造の変化について検討を行い、最終的にはシャンプーの品質との相関を得ることが目的である。

実験：

試料は LES 水溶液に、PPG2 または PPG69 をさまざまな濃度で混合して調製した。このとき LES は 33.3wt% になるように調製し、測定前にすべての試料を 20 倍希釈して測定を行った。測定では温度制御可能なリンカムを用いて、温度変化による構造の変化を検討した。またスクロースを用いたコントラスト調製法を検討した。

結果および考察：

Fig.1 に LES 単体の測定結果を示した。この結果から、温度が下がるにつれて低角側にミセルの会合に由来する立ち上がりを確認することができた。次に、PPG2、69 単体の測定結果を Fig.2、3 に示した。この結果から、PPG 単体ではいずれの温度条件においても、全体的に散乱強度が上昇するだけで、大きな変化は見られなかった。

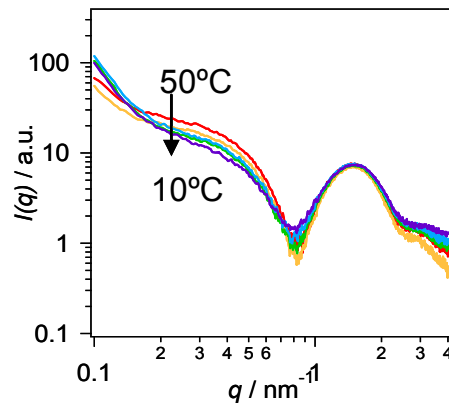


Fig.1 Temperature dependence of the small-angle X-ray scattering profile in LES.

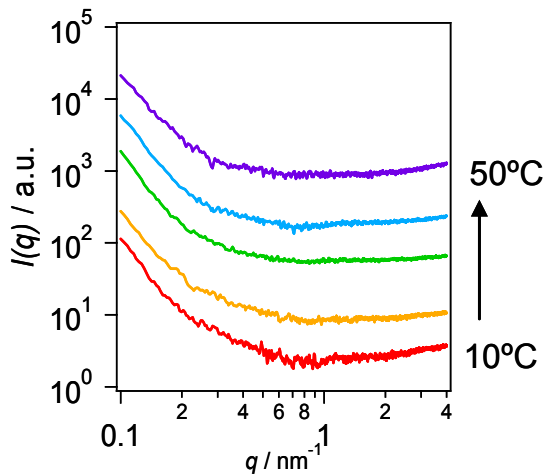


Fig.2 Temperature dependence of the small-angle X-ray scattering profile in 3 wt% of PPG2

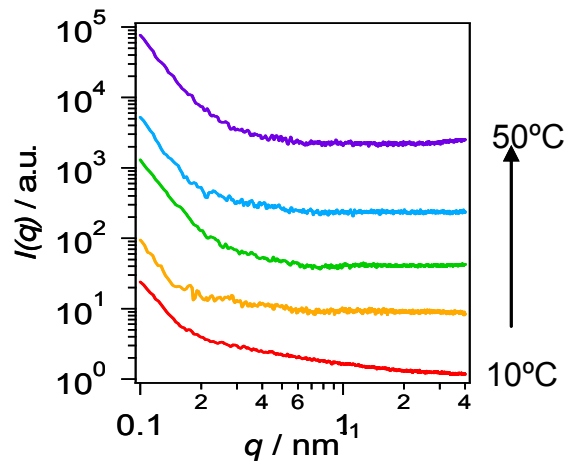


Fig.3 Temperature dependence of the small-angle X-ray scattering profile in 3 wt% of PPG69

次に、LES 水溶液に PPG2、または PPG69 を添加したときの測定結果を Fig.4~7 に示した。Fig.4、5 から PPG2 を添加した際は、40°C 以上でミセルの会合に由来する低角側の立ち上がりを確認することができた。また Fig.6、7 から PPG69-0.5wt% においては、PPG2 配合時と同様に、温度上昇に伴う会合挙動が見られたが、1.0wt% ではそのような挙動は確認されなかった。これは PPG69 の曇点が高くなることから、PPG69 は温度上昇に伴って脱水和し、ミセルのシェル部へ取り込まれ、これによりミセル間の静電反発が緩和され会合したものと考えられる。また PPG69 の濃度が高いときは、低温時からミセルのシェル部に存在しているために、温度上昇に伴う会合挙動が見られなかったものと考えられる。

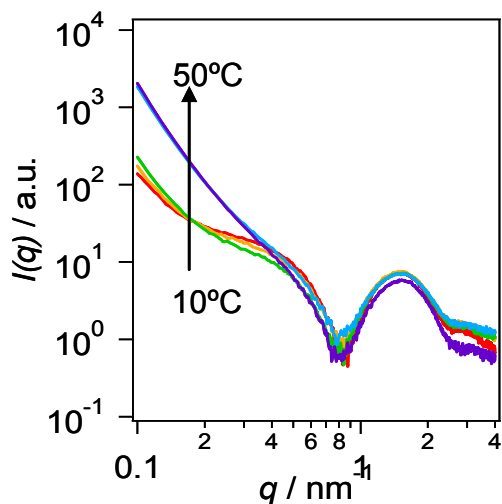


Fig.4 Temperature dependence of the small-angle X-ray scattering profile in LES with 0.5 wt% of PPG2

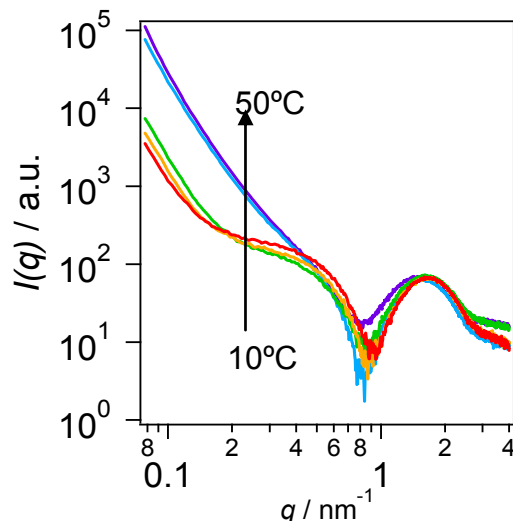


Fig.5 Temperature dependence of the small-angle X-ray scattering profile in LES with 3 wt% of PPG2

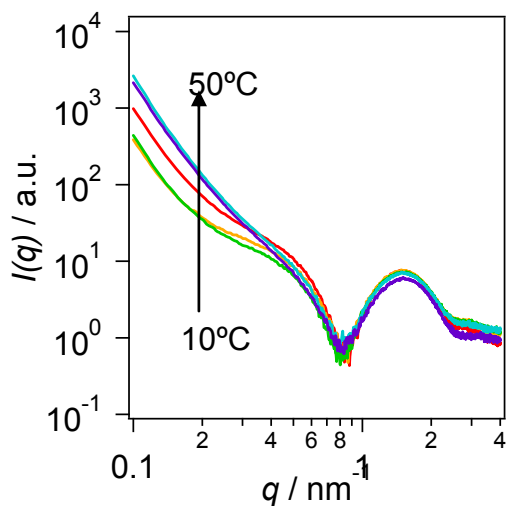


Fig.6 Temperature dependence of the small-angle X-ray scattering profile in LES with 0.5 wt% of PPG69

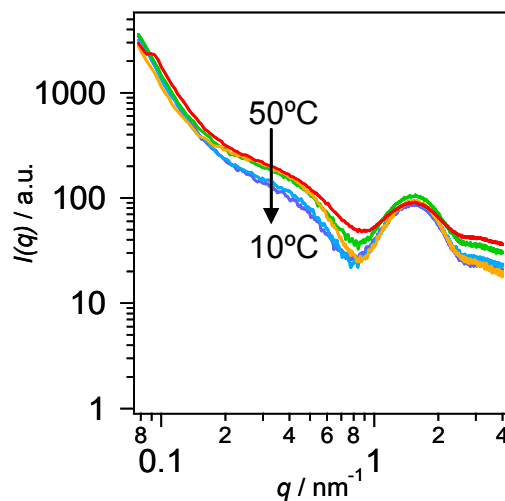


Fig.7 Temperature dependence of the small-angle X-ray scattering profile in LES with 1 wt% of PPG69

今回、スクロースを用いたコントラスト調整法を行ったが、溶媒の電子密度とともに LES が形成するミセルのシェル部分の電子密度も上昇してしまったため、密度差をつけることができず、本手法を用いた評価をすることができなかった。

今後の課題：

今後は、コントラスト調整剤として PEG または Histo Denz を用いて、LES が形成するミセルのシェル部分の電子密度と溶媒の電子密度を等しくし、PPG2、69 の存在位置を明らかにしていく予定である。