

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 Modifier

藤井 翔太^a, 櫻井 和朗^a, 荒木 秀文^b, 黒川 賢志^b
Shota Fujii^a, Kazuo Sakurai^a, Hidefumi Araki^b, Kenji Kurokawa^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。その結果、ミセルの会合挙動がPPG種により異なる理由のひとつとして、ミセルへの作用部位がPPG種により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。

今回の測定目的：

前回の実験では、LESが形成するミセルに、PPG2またはPPG69を加えて温度を変化させると、温度上昇に伴いミセル同士の会合が促進される結果が得られた。これはPPGがミセルのシェル部に何らかの作用を及ぼしているためであると考えられた。そこで今回の測定の目的は、コントラスト調整剤を用いて、ミセルのシェル部と溶媒の電子密度をほぼ等しくして、ミセルのシェル部に由来する情報を消失させ、PPG2またはPPG69に由来する情報のみを取得することで、それぞれがミセルのどの部位に作用しているかを明らかにすることである。

試料および実験：

試料はいずれも LES 33.3 wt%一定、PPG2 または PPG69 は様々な配合量となるように混合して調製した。また全ての測定は、事前に調製した試料を、溶媒（水）にて 20 倍希釈した試料を用いている。

試料を入れたセルを温度制御が可能なステージに固定し、温度変化による会合挙動の変化を観察した。またコントラスト調整剤として、図 1 に示す HistoDenz を用いた。本コントラスト調整剤は、生物系の散乱測定や生体内での X 線造影剤として用いられていることから、イナートな性質を有すると考えられる。その構造とそれを用いた時の電子密度変化のシミュレーションを図 2 に示す。

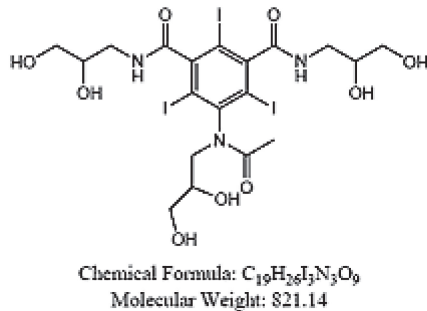


図 1. HistoDenz の構造

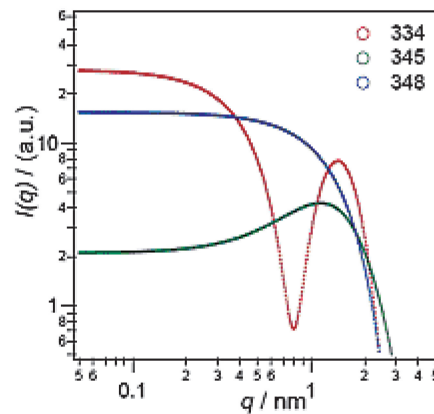


図 2. HistoDenz の添加による電子密度変化のシミュレーション結果

結果および考察：

図 3 に LES 水溶液に様々な濃度の HistoDenz を添加した結果を示した。また、図 4 に LES 単体と LES に HistoDenz を 20 wt% 添加した散乱プロファイルとその Fitting の結果を示した。これらの結果から HistoDenz を添加することにより、溶媒の電子密度が増加し、LES が形成するミセルのシェル部に由来する情報が消失することを確認した。

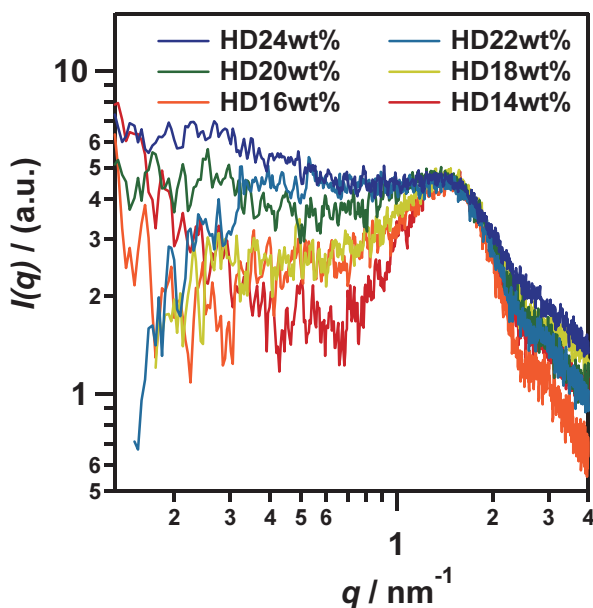


図 3. HistoDenz 添加による LES 水溶液の電子密度変化

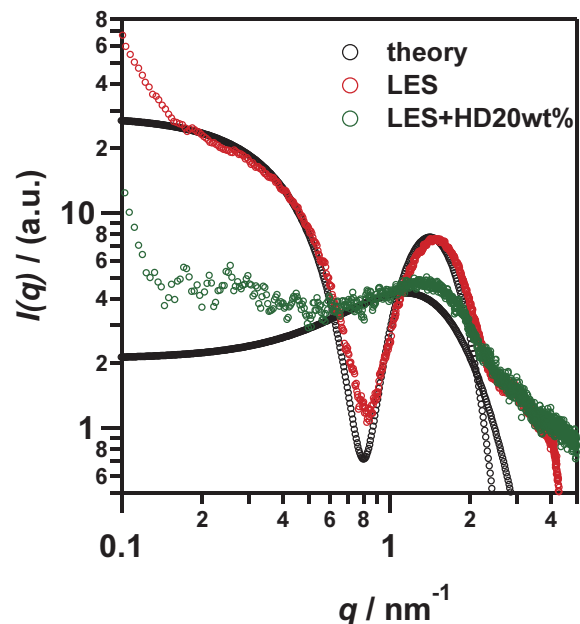


図 4. 電子密度に及ぼす HistoDenz 添加効果および理論との比較

次に図 5 に LES(33.3 wt%)/PPG2(0.5 wt%)/HistoDenz(20 wt%)水溶液について、温度変化に対する測定結果を示した。また図 6 に同様の条件で LES(33.3 wt%)/PPG69(0.5 wt%)/HistoDenz(20 wt%)水溶液についての結果を示した。これらの結果から、PPG2 を添加した系では、散乱プロファイルに大きな変化が見られなかったのに対し、PPG69 を添加した系では、温度上昇に伴ってシェル部分の電子密度の低下が観察された。これは温度上昇に伴い、シェル部に存在する水分子が PPG69 分子に交換されたためであると考えられる。これらの結果から、高温条件下において、PPG2 はミセルのシェル部と溶媒のいずれにも存在しているのに対して、PPG69 ではシェル部にのみに存在しているものと考えられる。

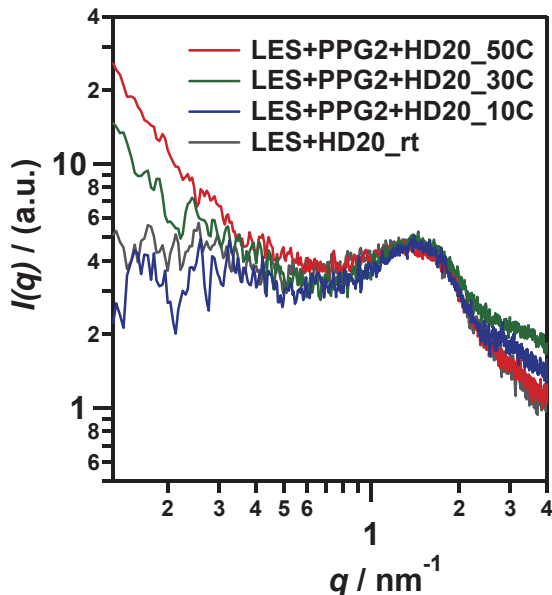


図 5. LES/PPG2/HistoDenz 系における温度変化の影響

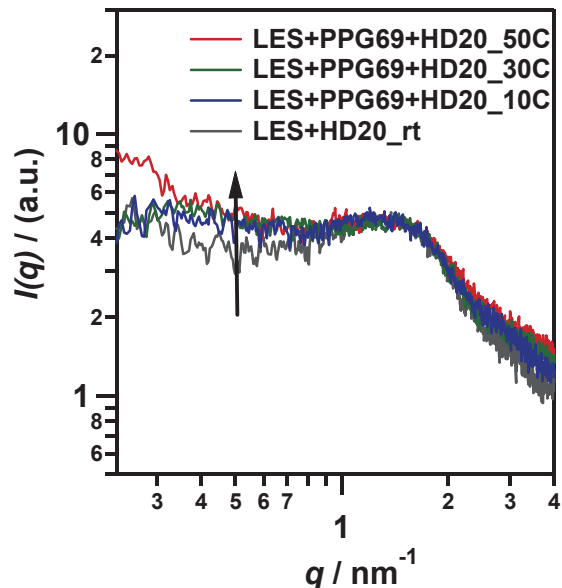


図 6. LES/PPG69/HistoDenz 系における温度変化の影響

今後の課題：

今回の測定により、高温条件化における各 PPG の作用の違いが明らかになったが、PPG 種がシャンプー基剤の物性に大きく影響を及ぼすのは低温条件下であることがわかっているため、低温時における PPG の作用メカニズムについて明らかにしたいと考えている。また今回新しく HistoDenz を用いて電子密度をコントロールする手法を採用したが、HistoDenz が X 線を吸収するため S/N が非常に低くなってしまうことがわかったために、今後は積算回数を増やす必要があると考えている。