

気/水界面の界面活性剤による吸着単分子膜の  
X線面内回折測定技術の開発  
Development of X-ray In-plane Diffraction Technique for Adsorbed  
Monolayers of Surfactant at the Air/Water Interface

飯村 兼一<sup>a</sup>, 廣沢 一郎<sup>b</sup>, 坂 貞徳<sup>c</sup>, 小泉 佑果<sup>c</sup>, 山下 真由<sup>c</sup>, 佐野 則道<sup>d</sup>,  
赤羽 千佳<sup>a</sup>, 川岸 明菜<sup>a</sup>, 東 秀平<sup>a</sup>, 山本 葵果<sup>a</sup>, 和知 由里子<sup>a</sup>  
Ken-ichi Iimura<sup>a</sup>, Ichiro Hirosawa<sup>b</sup>, Sadanori Ban<sup>c</sup>, Yuka Koizumi<sup>c</sup>, Mayu Yamashita<sup>c</sup>, Norimichi Sano<sup>d</sup>,  
Chika Akabane<sup>a</sup>, Akina Kawagishi<sup>a</sup>, Shuhei Higashi<sup>a</sup>, Aika Yamamoto<sup>a</sup>, Yuriko Wachi<sup>a</sup>

<sup>a</sup> 宇都宮大学, <sup>b</sup>(財)高輝度光科学研究センター, <sup>c</sup>日本メナード化粧品(株),  
<sup>d</sup>P&G イノベーション合同会社

<sup>a</sup> Utsunomiya Univ., <sup>b</sup> JASRI, <sup>c</sup> Nippon Menard Cosmetic Co., Ltd.,  
<sup>d</sup> P&G Innovation Godo Kaisha

界面活性剤によってその水溶液表面に形成される吸着単分子膜を対象とした微小角入射 X 線回折 (Grazing-incidence X-ray Diffraction : GIXD) 測定のための装置・技術の開発を目的として行った。本研究で構築した装置系により、水面上単分子膜に対する GIXD 測定が可能であることを確認するとともに、幾つかの界面活性剤の吸着単分子膜に対して適用し膜構造を評価した。

キーワード：化粧品, 界面活性剤, 単分子膜

#### 背景と研究目的：

化粧品, 食品, 医薬品などの産業分野においては, 水分と油分が基材として重要な成分であり, それらの可溶化や分散状態の安定化をはじめとした様々な目的のために, 性質や機能の異なる多様な界面活性剤が用いられている。界面活性剤による機能発現は, 製品性能に繋がる重要な現象であり, 本質的には界面活性剤の会合体構造に関係している。したがって, その構造を正確に捉え, 物性や機能との相関を明らかにすることは, 界面活性剤を用いる産業分野においては極めて重要である。

界面活性剤が, その水溶液表面に吸着することによって形成する吸着単分子膜は, 界面活性剤の基本的な存在状態の一つであり, その膜の分子レベルでの構造解析は, 複雑な製品系での現象を理解する上で有用な多くの情報を与えるものと期待される。しかし吸着単分子膜は, 水表面という多くの分析機器にとって扱いにくい場に存在する, たった一分子厚の膜であることから, その構造解析は困難である。一方, 微小角入射 X 線回折 (Grazing-incidence X-ray Diffraction : GIXD) は, 気/液界面の単分子膜における分子の配列や配向などを, 極めて高い精度で評価することが可能である。GIXD はこれまで, 水に不溶な両親媒性分子を水面上に展開することで形成される展開単分子膜を主な測定対象として用いられてきたが, 界面活性剤による吸着単分子膜にも適用できる。そこで本研究では, 界面活性剤による気/液界面の吸着単分子膜の GIXD 測定のための装置・技術の開発を目的として行った。

#### 実験：

GIXD の測定は, BL46XU に設置された多軸回折装置に, 水面上単分子膜を形成させるためのトラフを設置して行った。この実験を行うにあたり試料液面への X 線入射角を制御するための機構を新たに構築した。今回構築した入射系は光の打ち下ろしに用いるミラーの位置及び角度調整と入射光の整形と強度調整を行うものであり, 図 1 に示すように四象限スリット, イオンチェンバー, ミラー, シャッター, アッテネータの順に配置した。ミラーには表面の平坦性に優れ回折装置調整用の標準試料に用いているものと同じ 4 インチ Ge 単結晶 (厚さ 3 mm) を使用し, ミラーの高さ, 水平方向位置, 及び角度 (光の振り下げ角度) を制御するステージに下向きに取り付けた。アッテネータの下流側に配置した手差しスリットで入射光の形状を成形した上で試料直前

にコリメータを設置してバックグラウンドの低減を図った。

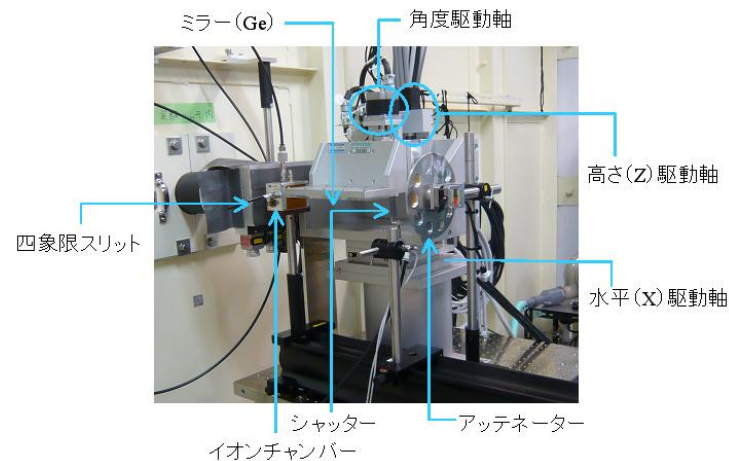


図 1. 入射系の機器配置

トラフを BL46XU に設置された多軸回折装置の試料ステージに設置し、回折 X 線はソーラスリットを経てシンチレーションカウンターで検出した。更に、バックグラウンドの低減と信号強度減衰防止のため上流の手差しスリットからコリメータまでの間、トラフからソーラスリットまでの間に真空パスを設置するとともに、ソーラスリット内も真空引きをおこなった。入射 X 線のエネルギーは 10 keV とした。

測定に先立って X 線入射角の校正と全反射臨界角の推定を以下の手順で行った。多軸回折装置の試料ステージ上に直径 10 cm のシャーレに水を満たして試料とした。試料（水）からの反射光は試料位置より約 1350 mm 下流に設置したイオンチャンバーと X 線 CCD カメラ、及び多軸回折装置のシンチレーションカウンターを用いて測定した。試料を上下させることにより X 線 CCD カメラで入射光及び水面からの反射光を検出し、CCD カメラを保持した Z ステージの位置の差から読み取った入射光と反射光の距離  $L(\text{mm})$  より入射角  $\theta_i$  を

$$\theta_i = 0.5 \arctan(L/1350)$$

より導出した。図 2 はイオンチャンバーで測定された反射光強度の入射角依存性である。入射角が  $0.075^\circ$  よりも浅い領域では液面上での入射 X 線の footprint が試料径よりも大きいため、反射光強度は入射角に対して単調に増加している。入射角  $0.075^\circ$  から  $0.120^\circ$  の反射光強度がほぼ一定の領域が完全部分浴の全反射域と考えられる。また、入射角  $0.14^\circ$  は反射光強度が著しく低下していることは 10 keV での水の全反射臨界角が  $0.123^\circ$  と計算されることと符合している。

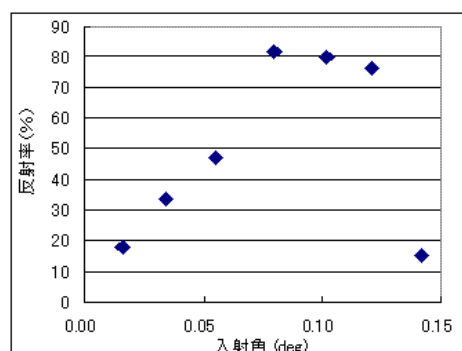


図 2. 入射角と水面からの反射光強度の関係

GIXD 測定では液面への入射角を全反射条件である  $0.095^\circ$  とした。トラフはテフロン製であり、Wilhelmy 型の表面圧力計を備えている。温度は恒温水をトラフ底面下部に循環させることで制御し、気/水界面の温度は白金測温抵抗体により検出した。トラフを含む試料セルの設置と光学系調整の後、ゴニオ軸回転に伴う水面のゆれの影響や散乱光によるバックグラウンドなどを低減するために、測定装置系および測定法に改良を加えつつ測定を進めた。

図 3 に、水面上のベヘン酸展開単分子膜に対して得られた GIXD パターンを示す。ベヘン酸は、結晶性の高い二次元の凝集構造を形成することが知られていることから、今回の測定では、装置性能および測定方法の評価のための試料として用いた。図において、点は実測値であり、実線はそれらをローレンツ関数でフィットした結果である。ここでは、2本のピークが観測されている。これらのピーク位置は、ベヘン酸単分子膜に対し報告されている二次元分子結晶相から予想されるピーク値と一致していることから、本実験で構築したシステムによる気/液界面の GIXD 測定が正しく行われていることが確認できる。また、今回の測定では面外方向のスキャンは行っていないが、今後、二次元ピクセル検出器などを使用することで、より詳細な情報も得られるようになるものと期待される。

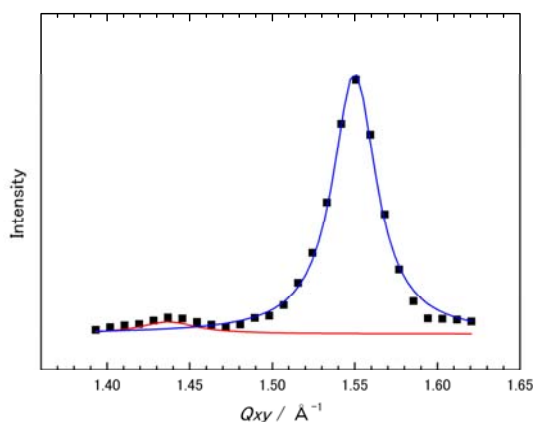


図 3. 水面上のベヘン酸単分子膜の GIXD パターン。

界面活性剤の水溶液表面の GIXD 測定は、トラフに溶液を注いでからの表面張力の時間変化をモニターし、吸着平衡に達した膜に対して行った。図 4 に例を示す。この試料の場合、二次元分子結晶相に由来する回折ピークが通常出現する角度範囲にはピークは認められなかったが、興味深いことに、低角に弱いながらも明瞭なピークが出現した (図中矢印)。このピークは、同試料では再現性よく観測され、同じ設定で測定した他試料では現れなかったことから、迷光等によるものではなく、この試料に由来するものである。また、後日、同界面活性剤の水溶液表面をブリューースター角顕微鏡で観察したところ、微小な集合体が水面を覆って存在することが確認された。

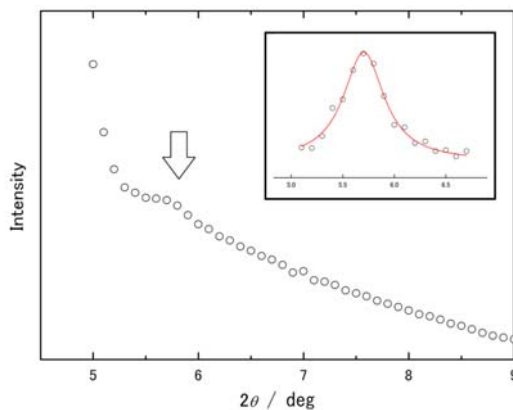


図 4. 界面活性剤水溶液表面に対する GIXD 測定結果の例。挿入図は、ベースライン補正後のカーブフィット解析結果。

これらのことから、観測されたピークは、界面活性剤が比較的緩やかにパッキングして形成された分子集合体に由来するものと推定される。またこのピークは、異なる pH 条件では見られなかったことから、水溶液の pH に依存した界面活性剤の会合状態の変化を理解する上で有用な知見である。

#### 今後の課題：

今回の結果より、本測定システムによる水面上単分子膜の GIXD 測定が可能であることが確認されたことから、基本的な測定法および技術は構築されたと言える。今後は、二次元検出器の導入を進めるとともに、測定時間の短縮化や試料セルの改良などにより、界面活性剤濃度や水面温度を連続的に変化させつつデータ取得を可能にするような測定システムの構築を目指して検討を進めてゆきたい。これらにより、界面活性剤が気/水界面で形成する組織化構造について系統的な情報を得ることが可能になり、得られた構造情報と物性や機能を結びつけて商品開発へフィードバックされるような研究が展開されるようになるものと期待される。