

固/水界面における毛髪コンディショナー吸着膜構造解析のための  
X線反射率測定システムの構築  
Fabrication of X-ray Reflectometry System for Structural Evaluation of  
Adsorbed Films of Hair Conditioners at Solid/Water Interface

飯村 兼一<sup>a</sup>, 廣沢 一郎<sup>b</sup>, 細川 稔<sup>c</sup>, 大石 泉<sup>c</sup>,  
赤羽 千佳<sup>a</sup>, 大吉 茜<sup>a</sup>, 尾形 葵<sup>a</sup>  
Ken-ichi Iimura<sup>a</sup>, Ichiro Hirose<sup>b</sup>, Minoru Hosokawa<sup>c</sup>, Izumi Ohishi<sup>c</sup>,  
Chika Akabane<sup>a</sup>, Akane Ohyoshi<sup>a</sup>, Aoi Ogata<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> ライオン(株)  
<sup>a</sup> Utsunomiya Univ., <sup>b</sup> JASRI, <sup>c</sup> Lion Corporation

毛髪コンディショナー成分(界面活性剤およびアニオン性高分子)の水溶液に浸漬した固体基板(シリコンウエハ)と水溶液の界面に形成される吸着膜を対象としたX線反射率(XR)測定システムを構築した。固体表面は、疎水鎖末端に異なる官能基を持つ有機シラン化合物により処理して用いた。固体基板の最表面官能基とコンディショナー成分の組み合わせを系統的に変えてXR測定を行い、それらの条件に依存した吸着膜構造を評価した。また、界面活性剤とアニオン性高分子が、ウレイド基末端表面に共吸着して形成した分子膜に対しては、微小角入射X線回折(GIXD)測定も試み、界面活性剤がその吸着膜中で分子結晶状態にあることを明らかにした。

キーワード： 固/水界面, X線反射率, 界面活性剤, 毛髪コンディショナー, 吸着膜

#### 背景と研究目的：

毛髪コンディショナーは、毛髪表面に吸着し機能を発現する。したがって、その吸着膜の構造を分子レベルで理解することは、製品開発のための重要な基礎的知見を与えることになる。しかし、実際の毛髪表面における吸着膜を対象として分子レベルの構造解析を行うことは、毛髪表面の曲率や分子膜に比べてはるかに大きい凹凸などのために容易ではない。そこで筆者らはこれまで、毛髪表面に存在する官能基をシリコンウエハ基板表面に化学的に固定した毛髪モデル表面を用いて、コンディショナー成分の吸着特性や構造について原子間力顕微鏡や赤外分光法によって検討を進めてきた。一方、界面構造の優れた解析法としてXR法がある。その測定からは、界面に平行に存在する層の電子密度と厚さ、界面のラフネス、およびそれらの情報をもとに、層の面内構造に関する知見を得ることができる。XR法は最近まで水によるX線の強い吸収のために、固/水界面に対しては用いられてこなかったが、2005年にMillerらにより、高エネルギーのシンクロトロン放射光(米国APS)を用いることで、固/水界面のリン脂質二分子膜に対するXR測定が可能であることが報告された[1]。筆者らも、2010BにBL46XUにおいて、固/液界面のXR測定法の開発および性能評価実験を行い、良好なXRプロファイルを得ることに成功した(2010B1846)。本研究では、その測定装置を、界面活性剤の吸着膜に対する連続的な測定が可能なXR測定システムとして発展させるとともに、毛髪コンディショナー成分の化学種や組成と毛髪モデル表面の官能基を系統的に変化させた際の吸着膜構造の違いを明らかにすることを目的として行った。

#### 実験：

測定は、BL46XUに設置された多軸回折装置を用いて行った。入射X線のエネルギーは20 keVとした。多軸回折装置のステージに試料セル(内容積9.0 mL)を取り付け、シリコンウエハをセル底部に水平にセットした。試料セルの骨格部分はアルミ製で、X線の透過面にはカプトンフィルムを用いた。また、セル上部に、注水および排水用のチューブを接続し、セル内部の溶液をマイクロチューブポンプを用いて連続的に置換できる機構とした。また、試料の傾き補正(水平出し)や高さ調整が自動でなされるようプログラムしたマクロを構築し、誰でも容易に試料交換が

ら測定開始までの操作が行える測定システムとした。試料への入射光の垂直方向の幅は開口 0.02 mm の手差しスリットおよび水平方向の幅は最上流にある自動四象限スリットの開口を 0.50 mm とすることにより形成した。入射光強度は、手差しスリット下流に設置したイオンチャンバーによって計測した。また、X 線照射による試料ダメージを低減するために、イオンチャンバーの下流にアッテネータとシャッターを配置した。試料から下流側に、受光スリットとガードスリットを置き、最下流の NaI シンチレーションカウンターにより反射光強度を検出した。また、ガードスリットの上流にアッテネータを設置し、シンチレーションカウンターに入る X 線強度を最適化した。XR 測定の際には、空気散乱による信号強度の低下とバックグラウンド増加を抑制するため、シャッター-試料間、試料-受光スリット間および受光スリット-ガードスリット間に真空パスを挿入した。また、GIXD 測定の場合には、受光スリット-ガードスリット間にソーラスリット（水平分解能  $0.18^\circ$ ）を挿入して用いた。なお、X 線照射による試料の変質を低減させるために反射率測定 ( $\theta$ -2 $\theta$  走査) と同時に試料の水平（散乱面の法線方向）移動を検討したが、移動に伴う試料高さの変化や振動の影響を排除することができず今回は実施を見送った。

### 結果および考察：

図 1 に、ウレイドプロピルトリエトキシシラン(UPTES)により単分子膜被覆されたシリコンウエハと超純水の界面に対する XR 曲線(Ureido group), 界面活性剤 CDB の水溶液に UPTES 処理シリコンウエハを接触させたのち、超純水を流速 8.6 mL/min で 5 分流した後に測定した CDB 吸着膜の XR 曲線(CDB), および、CDB 水溶液の代わりに、CDB とアニオン性高分子の混合水溶液(CDB + Polymer)またはアニオン性高分子のみ(Polymer)を用いて、同様に測定を行った XR 曲線を示す。また、ボックスモデルを用いたカーブフィッティング解析によって得られた XR 曲線（実線）も重ねて示した。UPTES 単分子膜処理シリコンウエハ試料の XR 曲線のベストフィットパラメータは、シリコンウエハの Si 層の電子密度が  $0.71 \text{ \AA}^{-3}$ 、自然酸化層( $\text{SiO}_2$ )および UPTES 単分子膜における疎水鎖と末端ウレイド基の電子密度と膜厚が、それぞれ  $0.65 \text{ \AA}^{-3}$  と  $10.1 \text{ \AA}$ 、 $0.22 \text{ \AA}^{-3}$  と  $3.8 \text{ \AA}$ 、 $0.29 \text{ \AA}^{-3}$  と  $3.0 \text{ \AA}$  であり、2010B 期(2010B1846)の測定結果から見積もられた値とほぼ同じであったことから、吸着膜の XR データ解析はこれらの値を固定して行った。

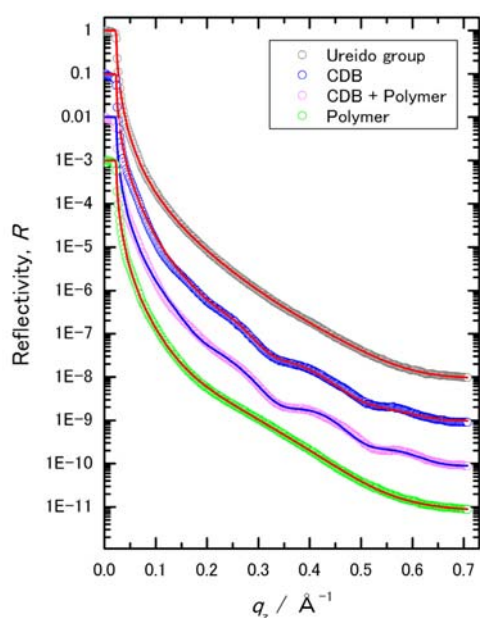


図 1 ウレイド基を最表面官能基とする単分子膜で被覆されたシリコンウエハと水の界面に対する X 線反射率曲線。白抜き丸シンボルのプロットが実測値、実線がカーブフィッティング解析曲線。Ureido group：末端ウレイド基を持つ化学吸着単分子膜で被覆されたシリコンウエハを、超純水で満たした試料セル中に設置し測定された XR 曲線。CDB, CDB + Polymer, Polymer：ウレイド基最表面基板を設置した試料セルに、界面活性剤 CDB の水溶液(CDB), または CDB とアニオン性高分子の混合水溶液(CDB + Polymer), アニオン性高分子のみ(Polymer)の水溶液を流し、超純水で 5 分間置換した後に測定された XR 曲線。各 XR 曲線は、見やすくするために、反射率を  $10^{-1}$  ずつずらしてプロットした。

図 2 に、図 1 の CDB および CDB + polymer 測定から得られた電子密度プロファイル（上図）と膜構造の模式図（下図）を示した。CDB 水溶液を UPTES 表面に接触させた場合（図 2(a)）には、界面に二分子膜のみが形成されているとただけでは、XR 曲線をうまく再現することができず、二分子膜と水の間、島状構造体が分散して存在している構造を仮定することによって、図 1 の CDB に示したフィッティング結果を得た。この島状構造体は水中に存在するので、それを構成している界面活性剤分子は親水基を外側（水側）に向けた配向を取っているものと考えられ

るが、それを完全な二分子膜として、即ち、基板面外方向に親水基層-疎水基層-親水基層に分割されるとしてフィッティング解析することは困難であった。これは、島状構造体の間には水が入り込んだ領域が存在するので、その層の平均の電子密度が水の電子密度にかなり近い値を取るためであると考えられ、実際に一層として解析した電子密度プロファイル（図2(a)上図）からもその仮定が支持されている。更に、この島状構造体の存在は、CDB 処理基板の水中原子間力顕微鏡観察において、上面がフラットなドメイン領域が観察されていることとも矛盾がない。また、基板側の二分子膜に注目すると、炭化水素部分の電子密度は、最密充填された炭化水素鎖に対して報告されている電子密度[2]よりかなり低い。これは、炭化水素鎖層が、比較的流動的な液体状態にあるか（図2(a)下図）、あるいは、水が挿入された領域との共存状態にあることを示唆している。

CDB + Polymer 処理試料に対する XR データ（図1, CDB + Polymer）に対しても、その解析では、最表面に島状構造体の存在を仮定する必要があった（図2(b)）。更に、ウレイド基と二分子膜の間および二分子膜と島状構造体の間に、高い電子密度のアニオン性高分子層を導入することによって、実測データをよく再現することがわかった。なお、このポリマー層の高い電子密度は、UPTES 処理基板にポリマーのみを吸着させた場合の XR データ（図1, Polymer）の解析によって見積もられた電子密度が  $0.4 \text{ \AA}^{-3}$  であったことから、妥当な値であると考えられる。基板側の二分子膜における炭化水素鎖の電子密度は、CDB のみの水溶液から形成された二分子膜の場合とは対照的に、水の電子密度の約 0.98 倍という高い値となった。この値は、水面上の脂肪酸展開単分子膜における最密充填した炭化水素鎖相に対して報告されている値と同じであることから、二分子膜中の炭化水素鎖はかなりの高密度でパッキングされていることになる。しかしながら、XR 解析によって得られた二分子膜層の厚さは、CDB の分子構造から予想される分子長を単純に 2 倍した値よりも薄い。これらのことを総合的に考慮すると、CDB + Polymer 水溶液から形成される基板側の吸着二分子膜において、炭化水素鎖は、インターディジットした、いわゆる指くみ構造を取

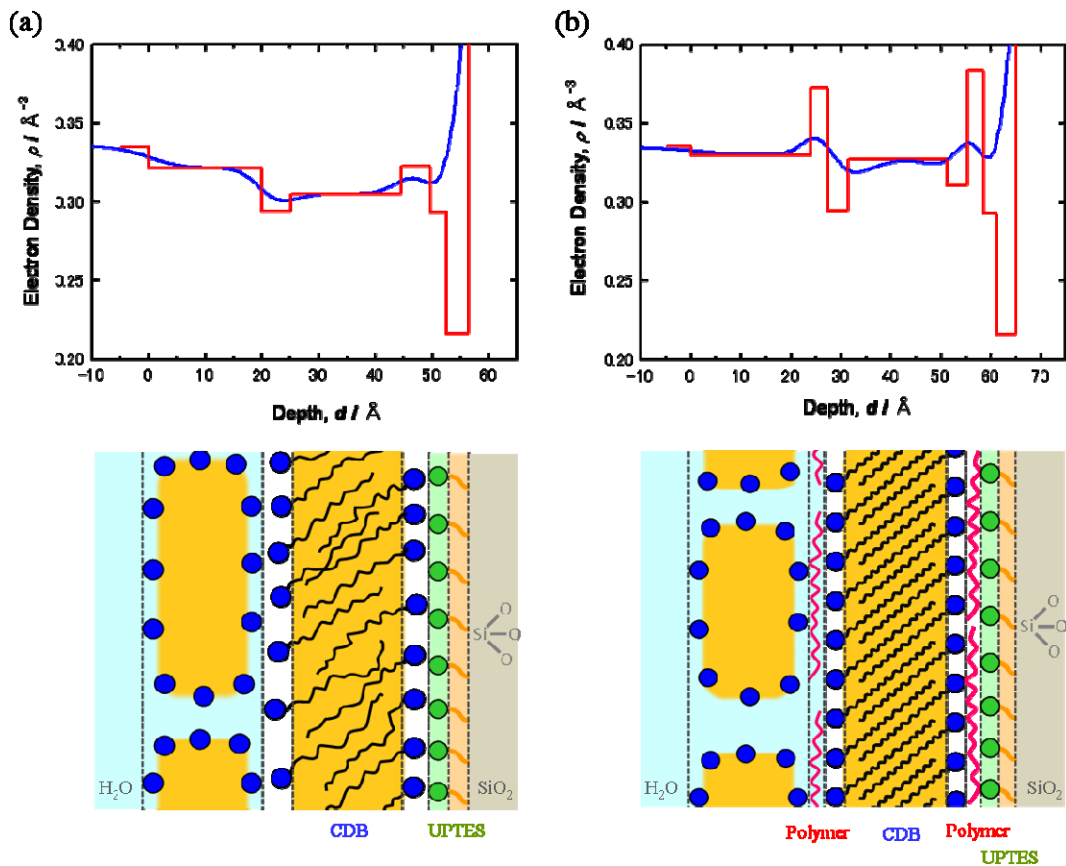


図2（上図）(a) CDB および (b) CDB + Polymer の XR 曲線のカーブフィッティング解析により得られた電子密度プロファイル（青色線）。また、層構造を容易に識別できるように、層界面のラフネスをゼロとした場合の電子密度プロファイル（赤色線）も示した。（下図）電子密度プロファイルをもとに描いた吸着膜構造の模式図。

って密に充填され、かつ膜面に対して傾いた配向状態で存在しているものと考えられる。また、超純水による洗浄時間をより長くした場合について測定を行ったところ、CDB および CDB + Polymer のどちらについても、基板側の二分子膜は5分洗浄時の構造からあまり大きく変わらないが、その上に存在する島状構造体は比較的速やかに洗浄・除去されることが示唆された。

CDB + Polymer 水溶液から形成された吸着膜については、上述のように、分子が非常に密に充填された二分子膜構造の形成が期待されたことから、GIXD 測定も試みた。測定された GIXD プロファイル (図 3) には、 $Q_{xy} = 1.53 \text{ \AA}^{-1}$  に、明瞭に回折ピークが観測される。このピークの出現は、吸着膜の中で、界面活性剤の炭化水素鎖が、基板側から水側に長軸を配向させた分子結晶状態にあることを示している。また、この  $Q_{xy}$  値から算出される  $d$ -spacing は  $4.11 \text{ \AA}$  となり、最密充填された炭化水素鎖相に対して報告されている値[2]とほぼ同じである。これらの結果は、XR 解析から示唆された二分子膜における炭化水素鎖の凝集構造を支持するものである。

上記以外にも、スルホ基やメチル基を最表面官能基とする単分子膜で被覆されたシリコンウエハに対し、CDB や CDB + Polymer の水溶液を接触させ、超純水による洗浄量の関数として連続的に XR 測定を行った。スルホ基表面に対しては、CDB + polymer 水溶液に接触させた場合にも、スルホ基と二分子膜層の間に高電子密度層を導入しない構造モデルによって良好なフィッティングが可能であったことから、その界面にポリマー層は存在しないものと考えられる。また、メチル基末端表面に対しては、二分子膜の形成を示唆する解析結果は得られず、希薄な吸着層しか存在しないことが示唆された。

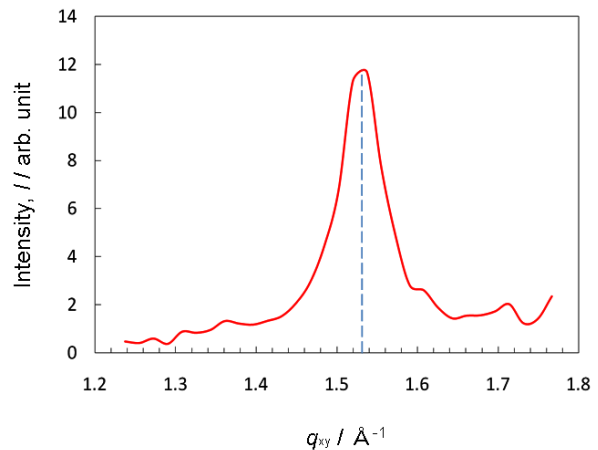


図 3 末端ウレイド基を持つ化学吸着単分子膜で被覆されたシリコンウエハと水の界面に吸着した CDB 膜に対する GIXD プロファイル。CDB とアニオン性高分子の混合水溶液(CDB + Polymer)を試料セルに流し、超純水で5分間置換・洗浄した後に測定された。

#### 今後の課題：

本研究では、異なる表面官能基を持つ固体と水の界面における毛髪コンディショナー成分の吸着膜構造を XR 法により評価した。CDB は、ウレイド基表面に、アニオン性高分子層を介して吸着し、炭化水素鎖をインターディジットさせた二分子膜を形成していることが示唆された。一方、同じウレイド基表面であっても、界面活性剤の水溶液から吸着した分子膜では、炭化水素鎖の凝縮相形成は確認されなかった。スルホ基末端表面に対しては、アニオン性高分子を含む水溶液を用いた場合でも、高分子を含まない吸着層の形成が示唆された。また、ウレイド基表面およびスルホ基表面のいずれに対しても、固体基板に吸着した二分子膜とその外側の水相との間に、島状構造体が存在するものと考えられる。また、疎水性のメチル基表面に対する多層膜の形成は今回の測定結果からは認められなかった。

固/水界面における界面活性剤の吸着膜構造は、界面の機能発現に係わる重要な評価対象である。本研究では、2010B 期に構築した測定装置系を、容易な操作によって連続的なルーチン測定が可能な測定システムとして発展させたとともに、GIXD も測定可能であることを示した。今後は、測定時間の短縮化や GIXD による面外回折情報の取得を可能とする検出系の導入などの改良を進め、種々の界面活性剤の固/水界面における吸着膜構造を評価し、商品開発の設計指針を与えるような研究を推進して行きたい。

#### 参考文献

- [1] D. C. McDermott, J. McCarney, R. K. Thomas, A. R. Rennie, *J. Colloid Interface Sci.* **162**, 304-310 (1994).
- [2] K. Kjejar, J. Als-Nielsen, C. A. Helm, P. Tippman-Krayer, H. Höhwald, *J. Phys. Chem.*, **93**, 3200-3206 (1989).