

毛髪表面モデル／水界面のコンディショナー吸着膜構造に対する 長鎖アルコールの効果

Effect of Long-chain Alcohols on Adsorbed Film Structures of Conditioner Integrants at the Interface of Hair-surface Model / Water

飯村 兼一^a, 廣沢 一郎^b, 柳沢 文佳^a, 志村 僚^a,
廣島 利江^c, 柏井 利之^c, 大石 泉^c, 青野 恵^c
Ken-ichi Iimura^a, Ichiro Hirose^b, Ayaka Yanagisawa^a, Tsukasa Shimura^a,
Rie Hirohata^c, Toshiyuki Kashiwai^c, Izumi Oishi^c, Megumi Aono^c

^a宇都宮大学, ^b(公財)高輝度光科学研究センター, ^cライオン(株)
^aUtsunomiya Univ., ^bJASRI, ^cLion Corporation

毛髪コンディショナー成分(界面活性剤)の水溶液に浸漬したシリコンウエハと水溶液の界面に形成される吸着膜構造の成分組成や洗浄程度に依存した変化について、X線反射率法(XR)により検討した。毛髪コンディショナー成分としては、塩化ベヘニルトリメチルアンモニウム(C22TAC)、ベヘニルアルコール(C22OH)、およびステアリアルアルコール(C18OH)を用い、C22TAC水溶液と、C22TACにそれぞれの長鎖アルコールを含有した会合体溶液から形成される膜構造の違いに着目した。C22OHの添加は、吸着膜厚の増加と安定性の向上に寄与することが示唆された。

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

背景と研究目的：

毛髪コンディショナー成分の分子構造や組成などに依存した吸着膜構造の変化を分子レベルで明らかにすることは、コンディショナーの機能発現機構の解明や製品開発のための重要な知見を与えるものと期待される。しかし、実際の毛髪表面に対する吸着膜構造について、特に水に濡れた状態での水／毛髪界面における吸着膜構造について、直接的に分子レベルで解析することは容易ではない。そこで筆者らは、毛髪表面に存在する官能基をペンダント基として有する有機シラン化合物によって修飾されたシリコンウエハ表面を毛髪表面モデルとして用い、毛髪コンディショナー水溶液との界面に形成される吸着膜構造について種々の手法により検討を進めてきた。本研究では、毛髪コンディショナーの主成分として、カチオン性界面活性剤である塩化ベヘニルトリメチルアンモニウム(C22TAC)を、また添加剤としてベヘニルアルコール(C22OH)とステアリアルアルコール(C18OH)を選択し、C22TAC水溶液とC22TACと長鎖アルコールの会合体溶液から形成される吸着膜の構造および特性の変化について、XR測定によって明らかにすることを目的とした。

実験：

測定は、BL19B2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を固定し、その試料セル底部にウレイドプロピルトリエトキシシラン(UPTES)による化学吸着単分子膜で被覆したシリコンウエハをセットした。試料セルに毛髪コンディショナー水溶液を注いで数分間静置した後、セル上部に、注水および排水のためのチューブをそれぞれ設置し、マイクロチューブポンプを用いて流速約9 mL/minでセル内からの水溶液の排出とセル内への超純水の注入を同時に行うことで洗浄処理を行った。検出器にはNaIシンチレーションカウンタを用い、試料上流側スリット幅(垂直×水平方向)0.20×7.00 mmの条件で、シリコンウエハ／水界面に対する反射率測定を行った。微小角入射X線回折(GIXD)測定は、入射角0.04°とし、シンチレーションカウンタの上流側にソーラーズスリット(水平分解能0.16°)を設置して、ソーラーズスリットと検出器を2θ軸でスキャンすることにより行った。

結果および考察：

図1に、UPTES処理シリコンウエハ／水界面(a)、および毛髪コンディショナー成分の水溶液と

の界面(b)~(g)に対して測定された XR 曲線を示す。コンディショナー成分水溶液を用いた場合には、幾つかの洗浄時間で測定を行ったが、ここでは1分および10分間洗浄後に測定された XR 曲線のみを示した。また、(a)、(b)、(d)の曲線に対しては、現時点で得られているフィッティング解析曲線も重ねて示した。

UPTES 処理シリコンウエハ/水界面に対する XR 曲線には目立った振動構造は認められないものの、未処理シリコンウエハ/水界面に対するそれとはわずかに異なっており、そのフィッティング解析からは、ウレイド基を外側に向けた厚さ約 8 Å の吸着単分子膜層の存在が示唆された。一方、コンディショナー成分水溶液に接触させた試料の XR プロファイルには、コンディショナー成分分子の吸着膜の形成によるものと考えられる明瞭な振動構造が現れている。1分洗浄後の試料に対する XR 曲線のフリンジ位置を比べると、C22TAC/C22OH 水溶液を用いた場合に最も低 Q 値にフリンジが現れており、C22TAC 水溶液と C22TAC/C18OH 水溶液を用いた場合のフリンジはほぼ同じ Q 値にある。XR 曲線におけるこれらの違いは、C22OH をコンディショナー成分として加えることによって、C22TAC 単独膜よりも厚い吸着膜が形成されるようになるが、炭化水素鎖長の短い C18OH を C22TAC と混合した系では吸着膜厚の増加効果は見られない、ということを示唆している。

洗浄時間1分の C22TAC 吸着膜と C22TAC/C22OH 吸着膜の XR 曲線に対するフィッティング解析によって得られた電子密度プロファイルを図 2 に示す。C22TAC 吸着膜に関しては、平坦な二分子膜を仮定した解析(図 2(a))によって、図 1(b)に示した程度の一貫性でフィッティングが可能であった。一方、C22TAC/C22OH 吸着膜に対しては、平坦な二分子膜の上にアイランド状に二分子膜が存在するモデル(図 2(b))によって、図 1(d)のフィッティング曲線が得られている。これらの結果から、C22OH 添加による膜厚の増加は、アイランド層の形成によるものであると考えている。なお、C22TAC/C18OH 吸着膜に対しては、その XR 曲線に、析出物粒子からの回折によると思われるピーク(図 1(f)三角印)が現れていることから、これを考慮したフィッティング解析について現在検討中である。

C22TAC 吸着膜の 10 分洗浄後試料に対する XR 曲線における振幅は、1分洗浄後試料と比べて減少している。これは洗浄処理により吸着分子の脱着が進行していることによるものと解釈できる。一方、C22TAC/C22OH や C22TAC/C18OH の 10 分洗浄後試料に対する XR 曲線においては、フリンジ位置が高 Q 値側へシフトしたものの明瞭な振動構造が維持されていることから、吸着膜は安定に存在しているものと考えられる。

今後の課題：

今回の測定からは、長鎖アルコールの添加効果として、吸着膜厚の増加と膜構造の安定性向上を示唆する結果が得られた。今後はその効果に着目しつつ、実験パラメータを系統的に変化させた条件で膜構造の変化を詳細に検討してゆきたいと考えている。また、今回の実験では GIXD 測定も実施したが、明瞭な回折ピークは確認できなかった。現在までのフィッティング解析によって示唆されている炭化水素鎖層の電子密度から判断すると、吸着膜中で炭化水素鎖はかなり密に充填されているものと推察される。したがって、GIXD ピークが検出されなかった理由は、バックグランド散乱を十分に抑えることができなかったことによる可能性が高い。今後はバックグランド散乱を抑えるための測定技術や試料セルの改良についても検討を進めてゆきたい。

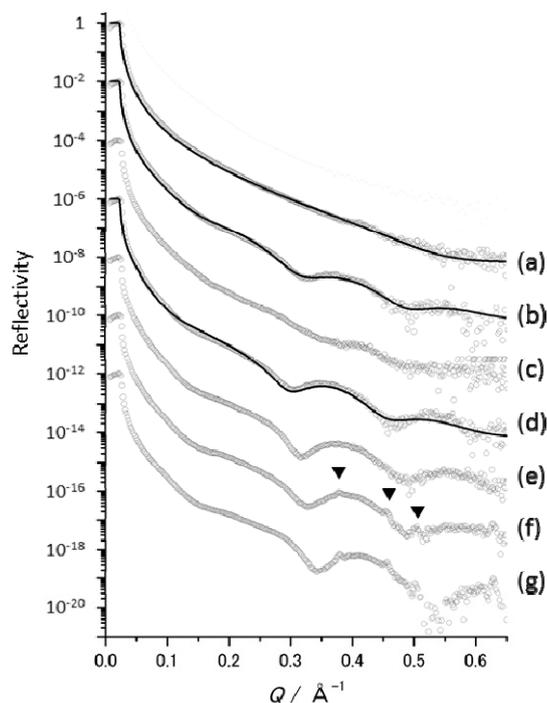


図 1. 固/水界面に対する X 線反射率曲線 : (a)UPTES 処理シリコンウエハ, C22TAC 吸着膜 洗浄処理 (b)1 分, (c)10 分, C22TAC/C22OH 吸着膜 (d)1 分, (e)10 分, C22TAC/C18OH 吸着膜 (f)1 分, (g)10 分. (a), (b), (d)の実線は, フィッティング解析曲線. なお, 各 XR 曲線は見やすくするために, 10^{-2} ずつずらして表示してある.

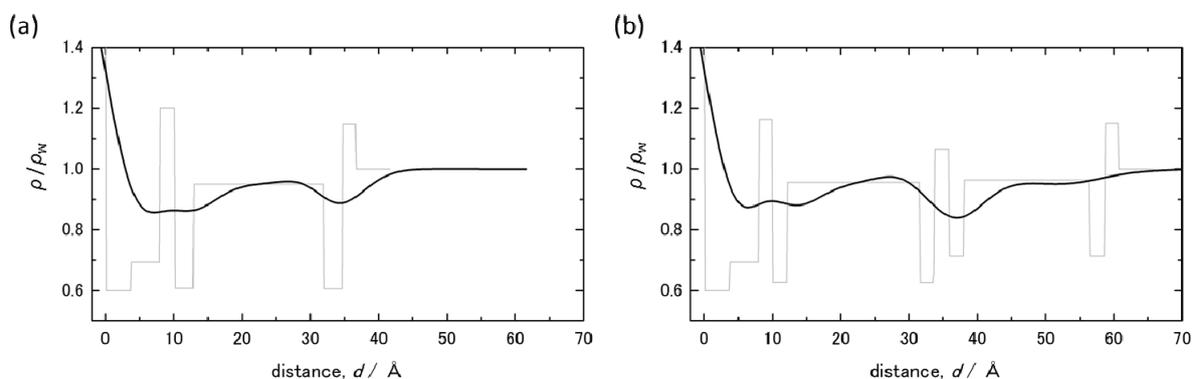


図 2. (a)C22TAC および(b)C22TAC/C22OH 吸着膜(1 分間洗浄後)の XR 曲線に対するフィッティング解析により得られた電子密度プロファイル. 縦軸は水の電子密度($\rho_w = 0.334 \text{ \AA}^{-3}$)に対する相対値で示してある. 灰色線は仮定した層を明確に示すために, 界面のラフネスをゼロとして描いている. $d = 0$ がシリコンウエハ酸化膜/UPTES の炭化水素鎖相の界面で, そこから正の側に吸着膜が存在する. (a)の電子密度プロファイルでは, $d = 0$ から次の順で層が存在するとした : UPTES の炭化水素鎖層/ウレイド基層/C22TAC の Cl^- を含む水の層/コンディショナー成分吸着膜の親水基層/疎水鎖層/親水基層/ Cl^- を含む水の層. (b)では, (a)と同じ順で層が積層した二分子膜上に, 更に二分子膜がアイランド状に存在するとした.