



シャンプーに使われる界面活性剤

• LES、AMPBは典型的なシャンプーの成分

$$\text{RO}-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_2-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{S}}-\text{ONa}$$

R=C₁₂, C₁₄

アニオン性界面活性剤
LES : ラウリルエーテル硫酸ナトリウム


$$\text{R}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{NH}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-\overset{\text{CH}_3}{\underset{\text{CH}_3}{\text{N}^+}}-\text{CH}_2\text{COO}^-$$

R=C₁₂~C₂₀

両性界面活性剤
AMPB : ヤシ脂肪酸アミドプロピルベタイン

※LESとAMPBの混合比(重量)は5 : 3とし、この組成の活性剤濃度をC_D
(資生堂より提供)


粘度のC_Dや塩濃度依存性は実用的に重要



夏に長期放置

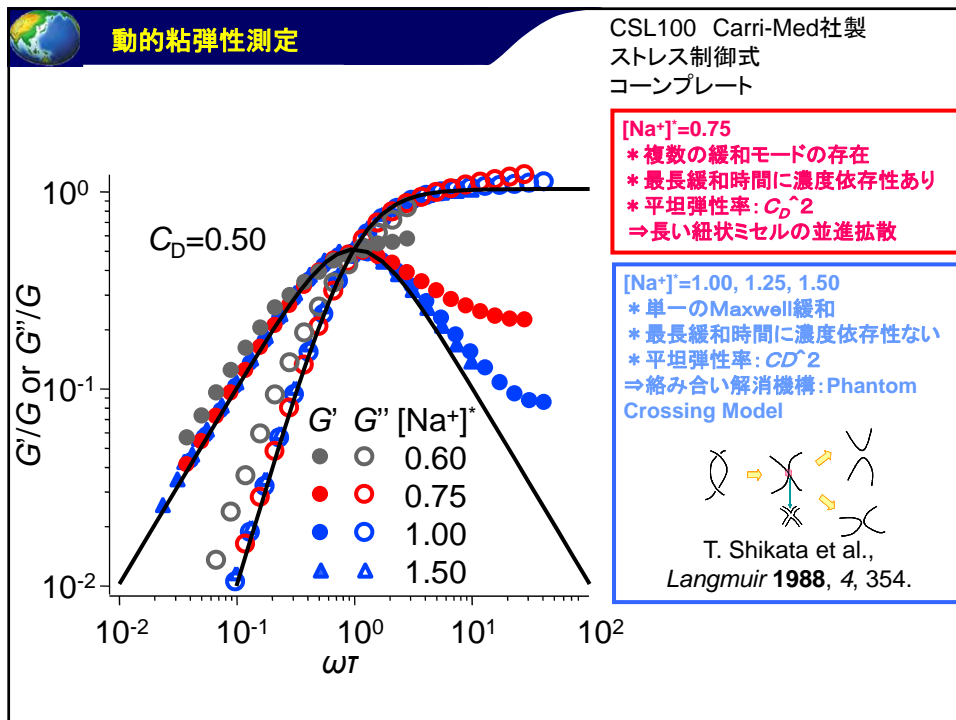
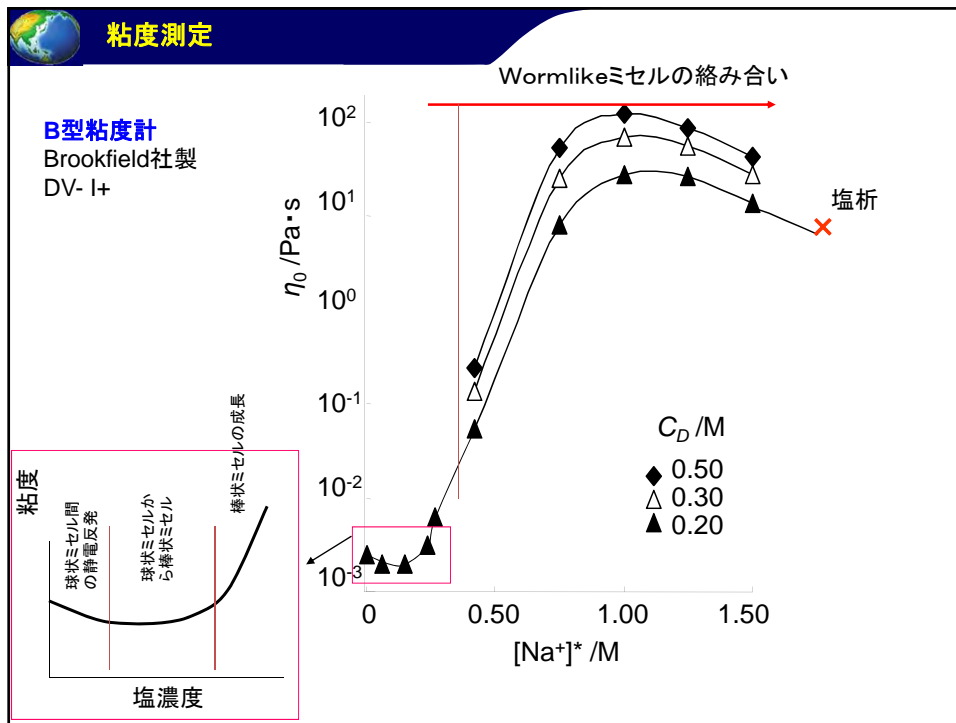
水の蒸発により
高塩濃度、高脂質濃度化

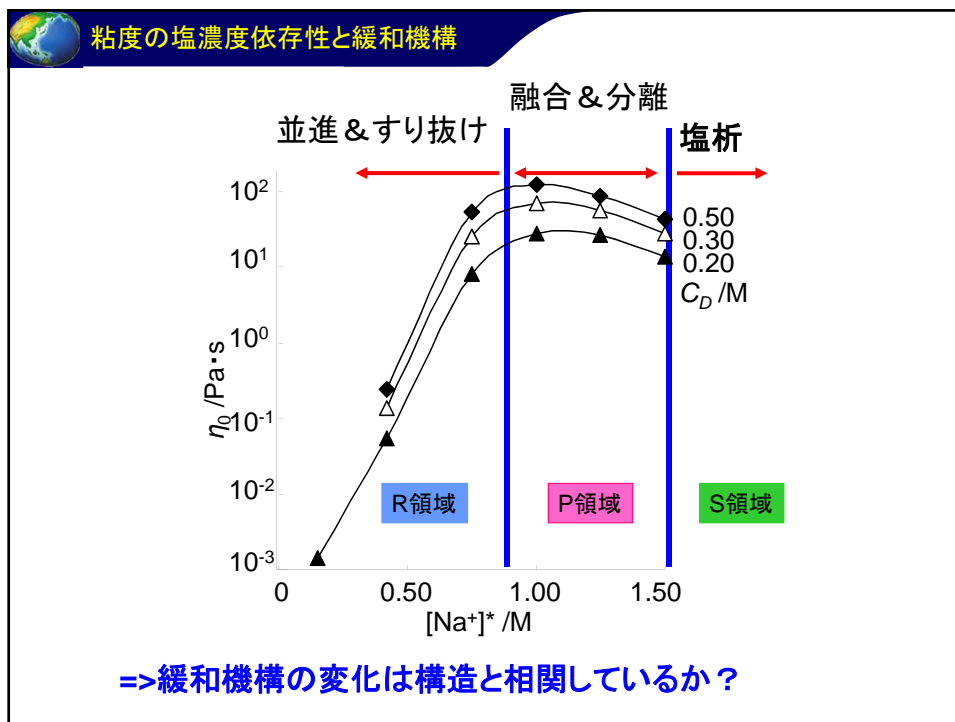
$$\eta \propto I^{5\sim 8} C^{2\sim 4}$$

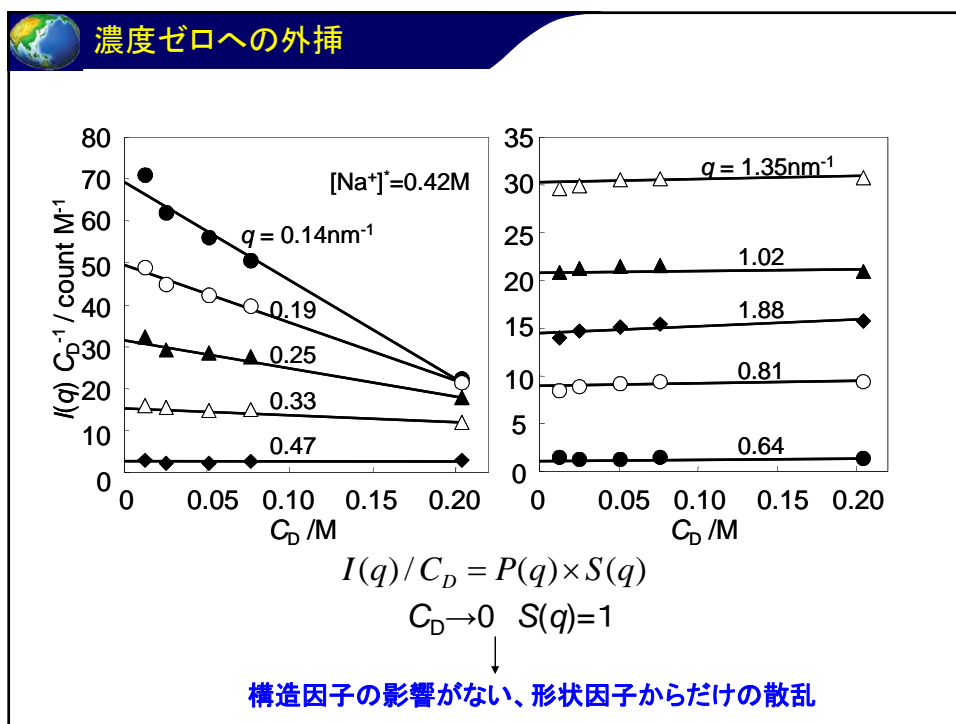
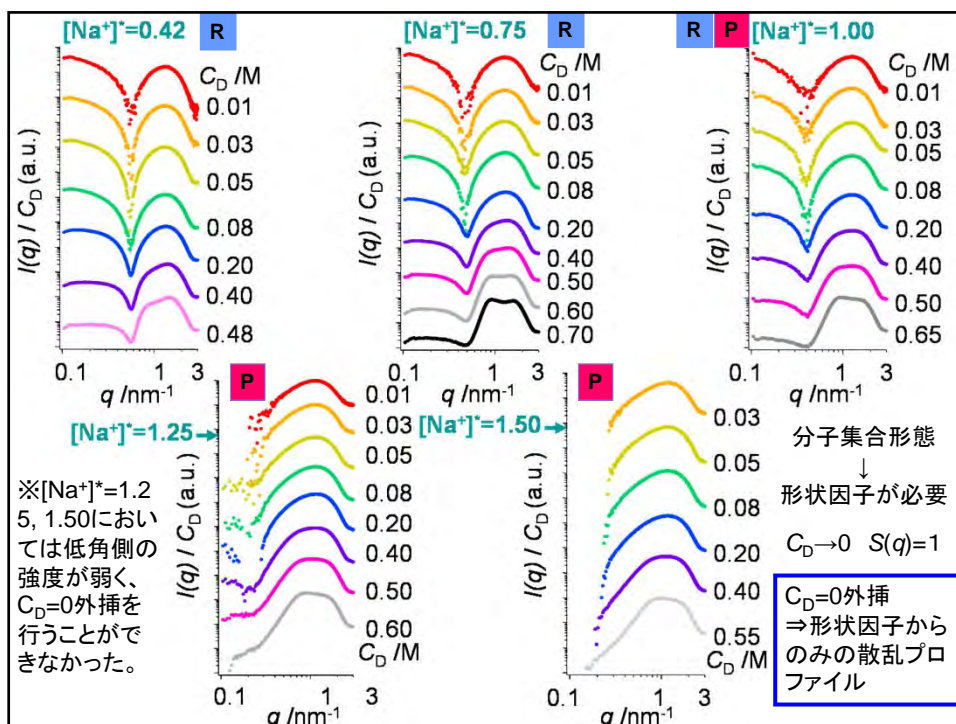


ダマの発生

ポンプの管の中で詰る







2層シリンダーの形状因子

$$I(q) \propto \frac{1}{q} \left\{ V_s (\rho_{solv} - \rho_{sell}) \frac{J_1(qR_s)}{qR_s} + V_c (\rho_{sell} - \rho_{co}) \frac{J_1(qR_c)}{qR_c} \right\}^2$$

$$q \ll 1 \quad \frac{J_1(qR_s)}{qR_s} \rightarrow \frac{1}{2}$$

if $V_s (\rho_{solv} - \rho_{sell}) = -V_c (\rho_{sell} - \rho_{co})$, $I(q)q \rightarrow 0$

Vs: 外殻の体積、Vc: 内殻の体積
 ρ_{solv}: 溶媒の電子密度、ρ_{sell}: 外殻の電子密度、ρ_{co}: 内殻の電子密度、

形状因子からの散乱プロファイルと理論曲線との比較

$ra = R_c / R_s$ ※ミセルの径にはガウス分布を考慮

$$I[q, r] = \frac{1}{q} \left(V_s * \frac{BesselJ[1, q * (R_s + r)]}{q * (R_s + r)} + V_c * \frac{BesselJ[1, q * (R_c + ra * r)]}{q * (R_c + ra * r)} \right)^2$$

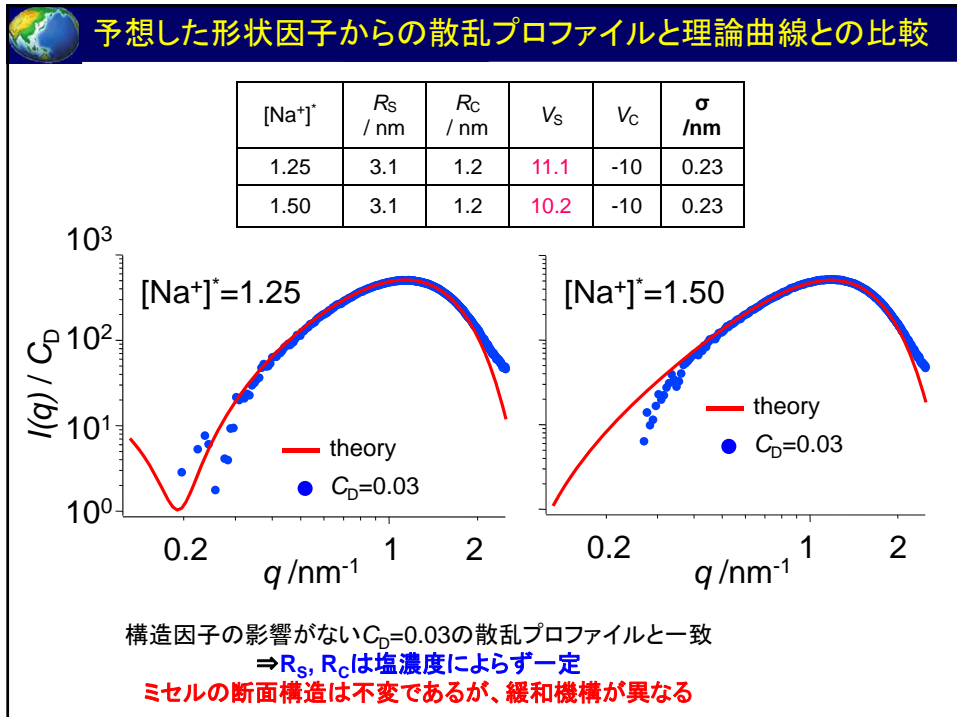
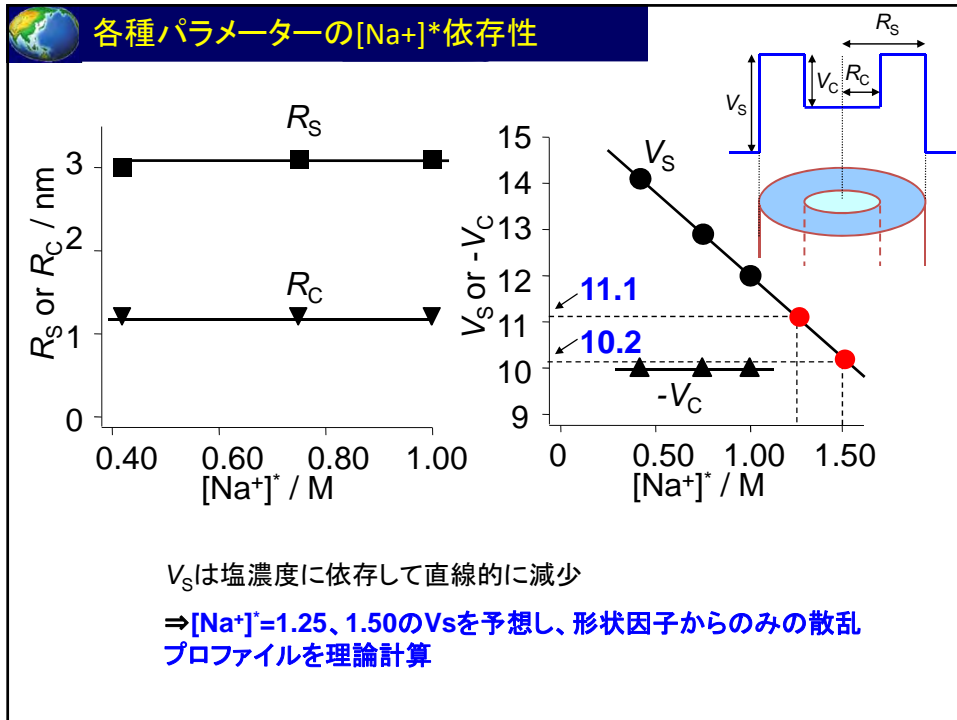
$$normalize = \int_{-\infty}^{\infty} Exp \left[-\frac{rx^2}{2 * \sigma^2} \right] dx$$

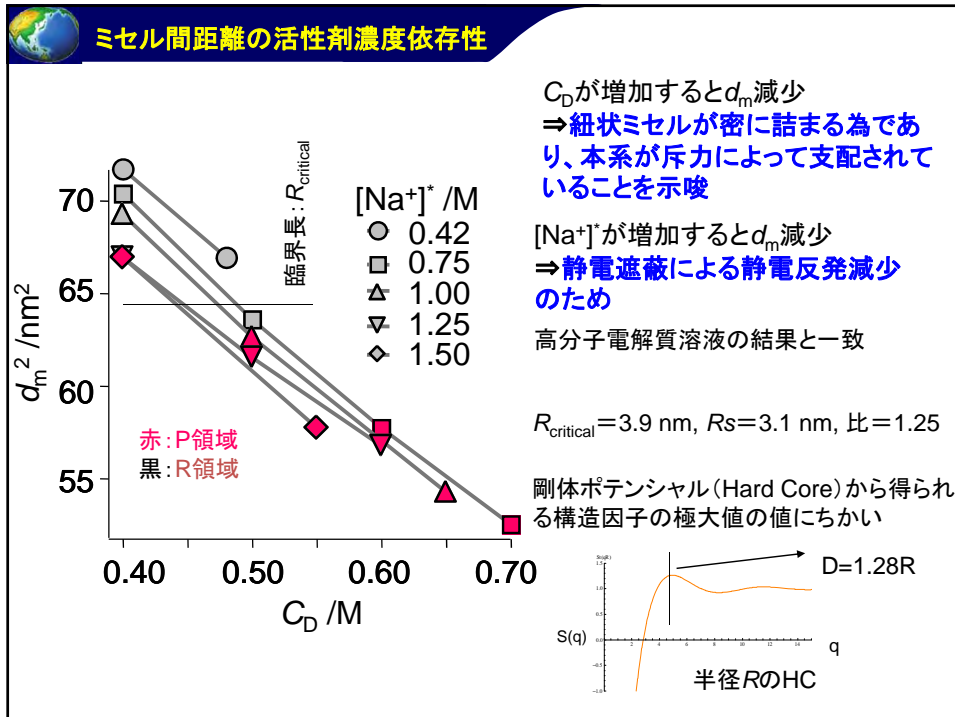
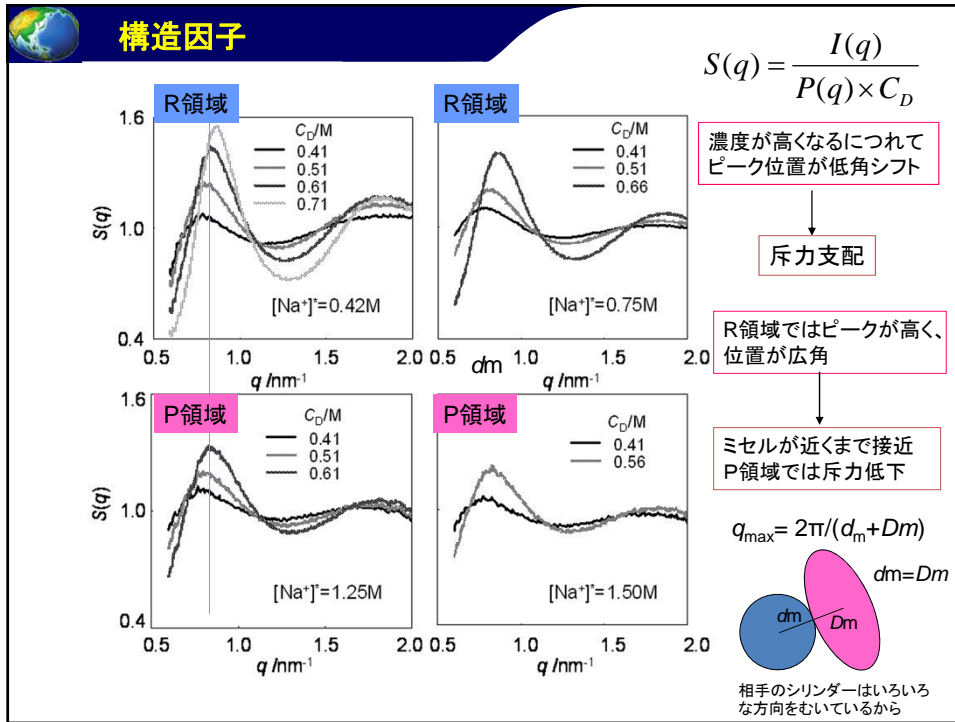
$$I[q] = \int_{-\infty}^{\infty} I(q, r) Exp \left[-\frac{r^2}{2 * \sigma^2} \right] dr / normalize$$

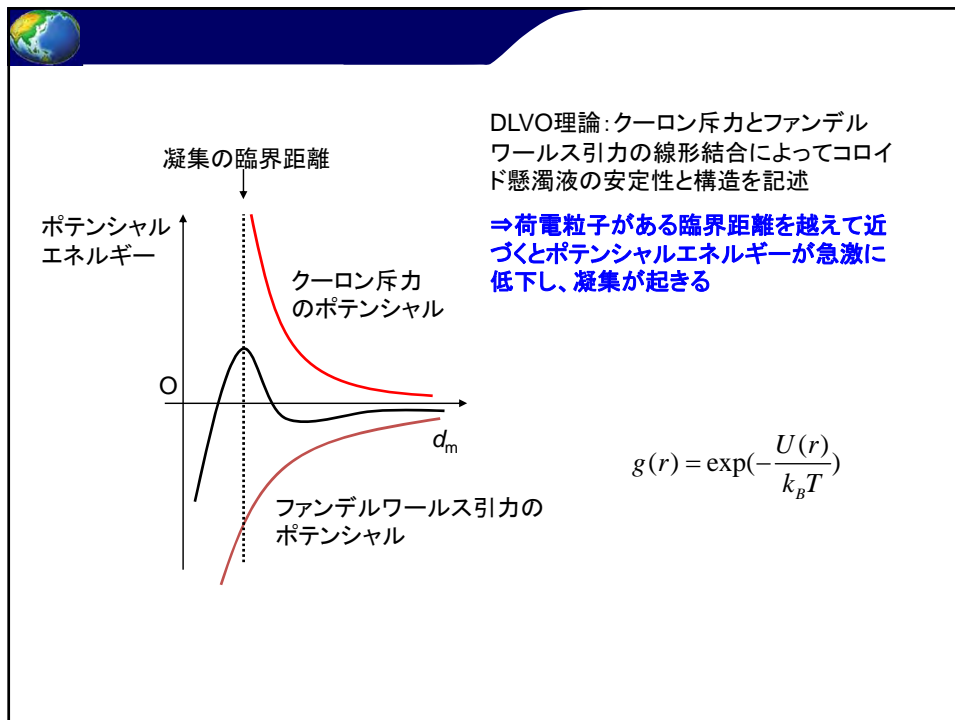
— R_sに+0.2、他は固定
 — R_cに+0.2、他は固定

[Na ⁺] [*]	R _s / nm	R _c / nm	V _s	V _c	σ / nm
0.42	3.0	1.2	14.1	-10	0.23
0.75	3.1	1.2	12.9	-10	0.23
1.0	3.1	1.2	12.0	-10	0.23

●R_s、R_cは活性剤分子の大きさから妥当: 10分子
 ●R_s、R_cの精度は±0.1nm以下






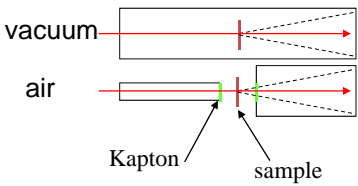


まとめ: その1

- 測定した塩濃度の範囲では対イオン凝集が十分に起きていて、ミセルの断面構造は塩濃度に依存しない。
- 塩濃度が高くなると、ひも状ミセルの絡み合いの緩和機構が、“並進&すり抜け”から“融合&分離”に変わる。
- 緩和機構が変化する領域では、ミセル間距離がミセルの直径の1.25倍程度になっている。



 Vacuum chamber and cells

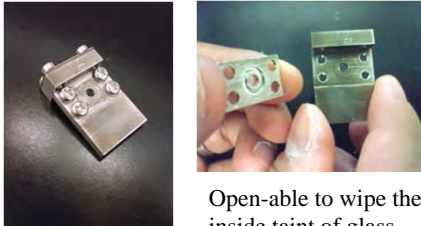


vacuum

air

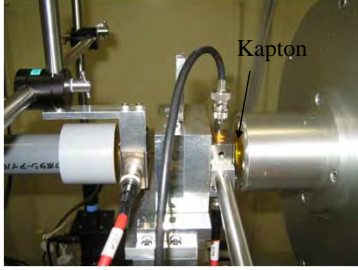
Kapton

sample



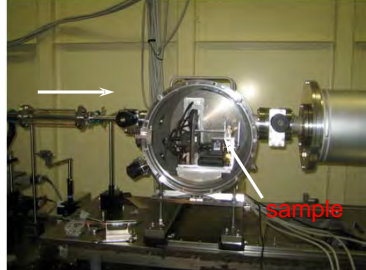
Open-able to wipe the inside taint of glass.

Conventional set-up



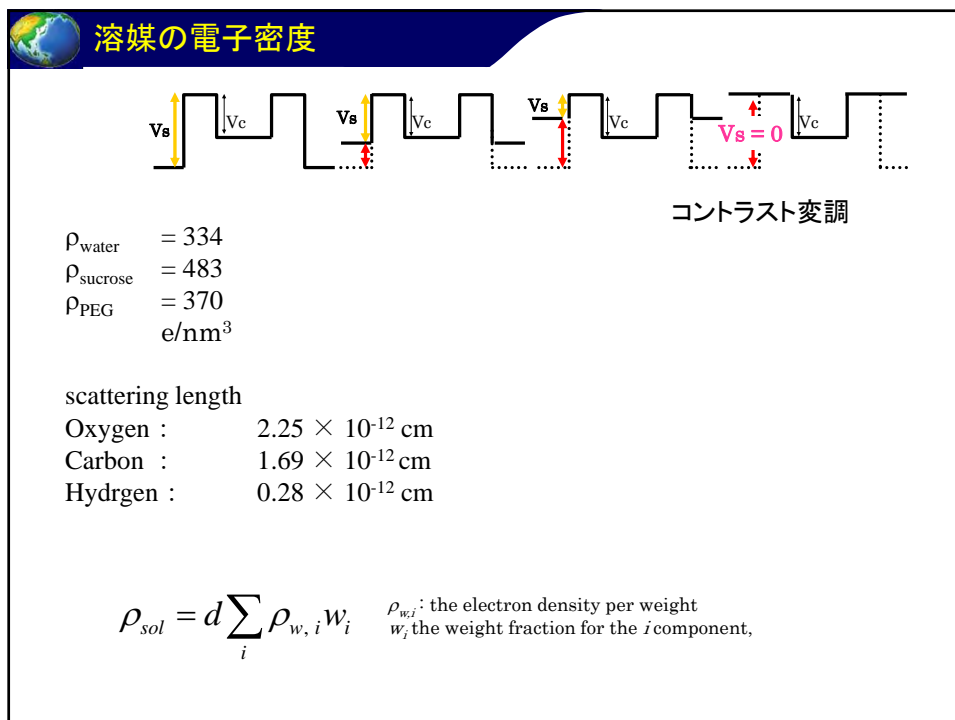
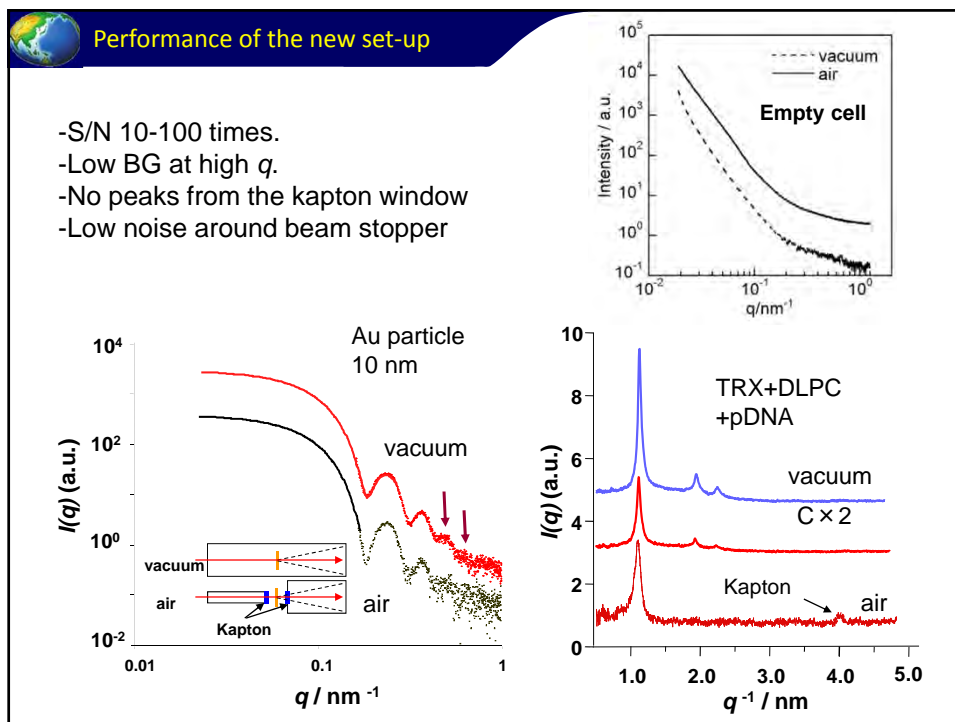
Kapton

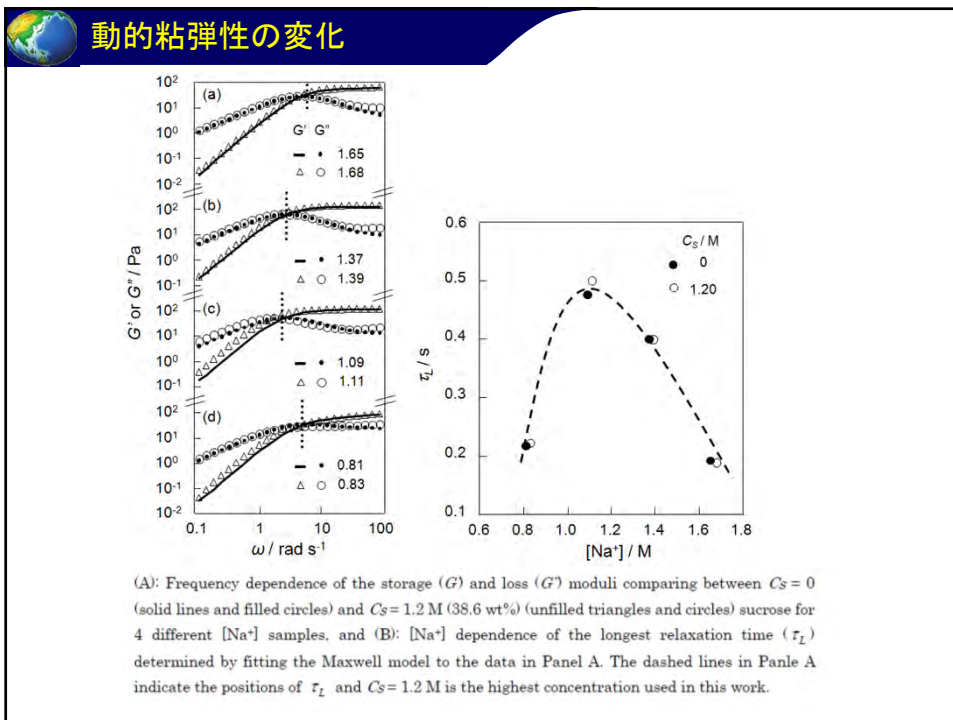
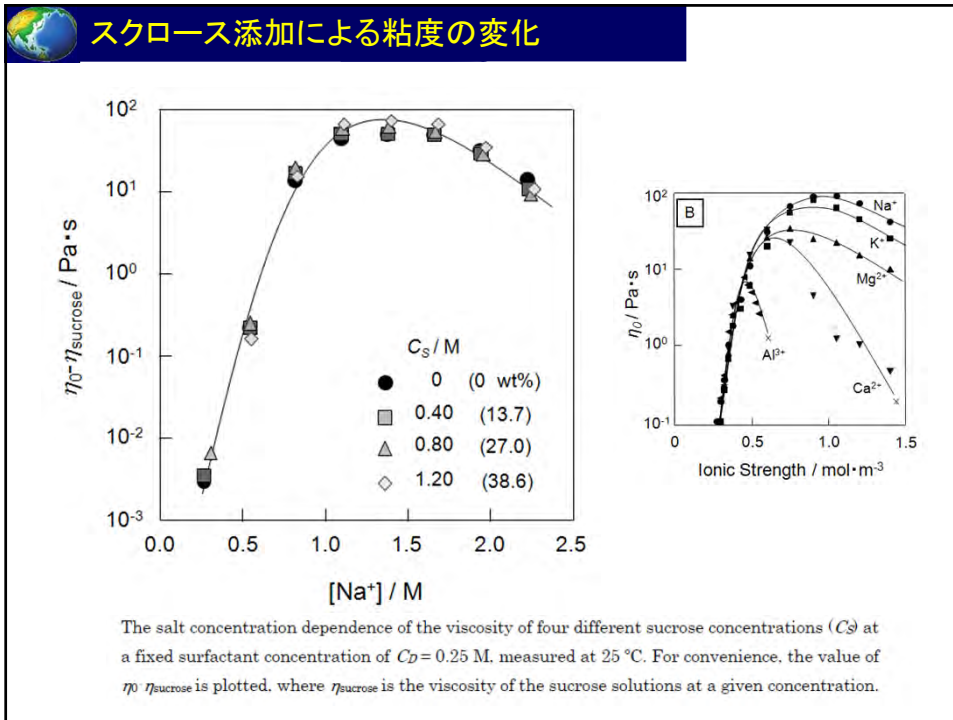
Vacuum chamber

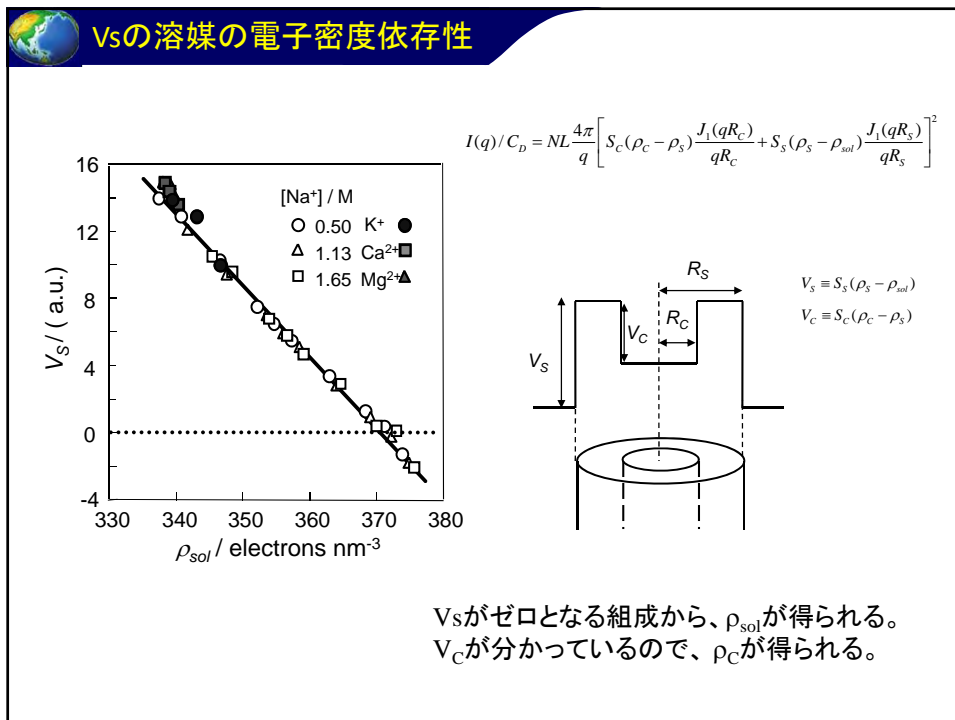
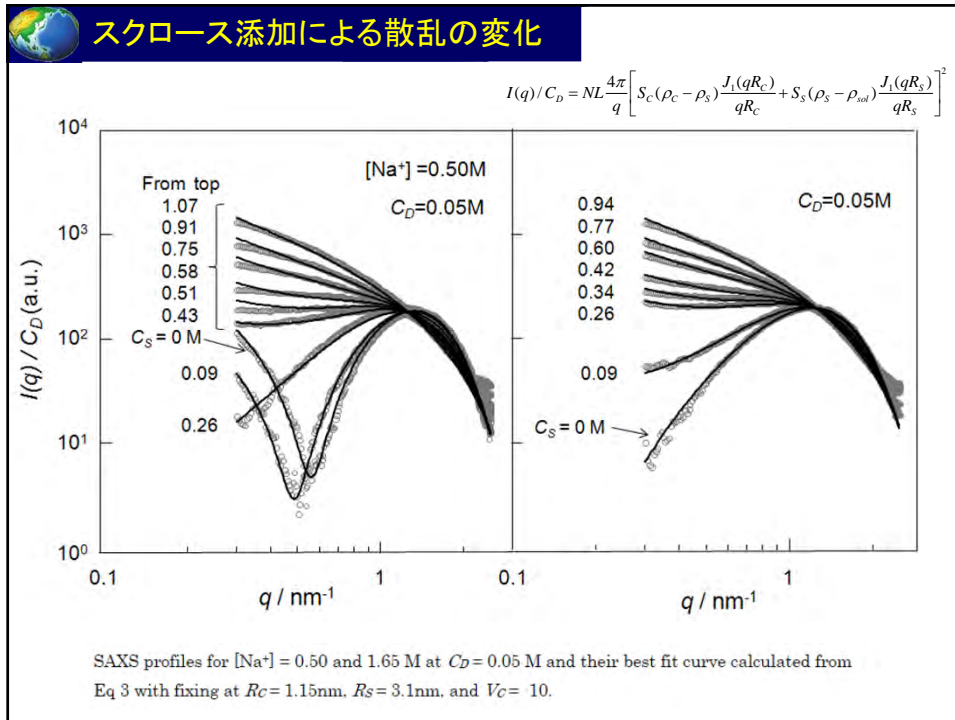


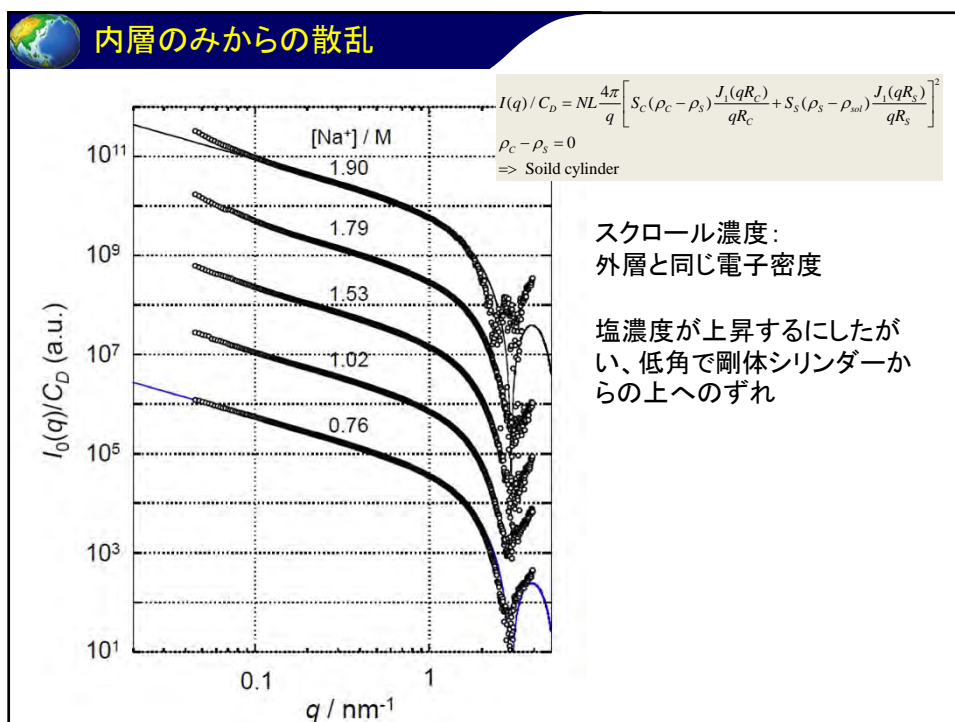
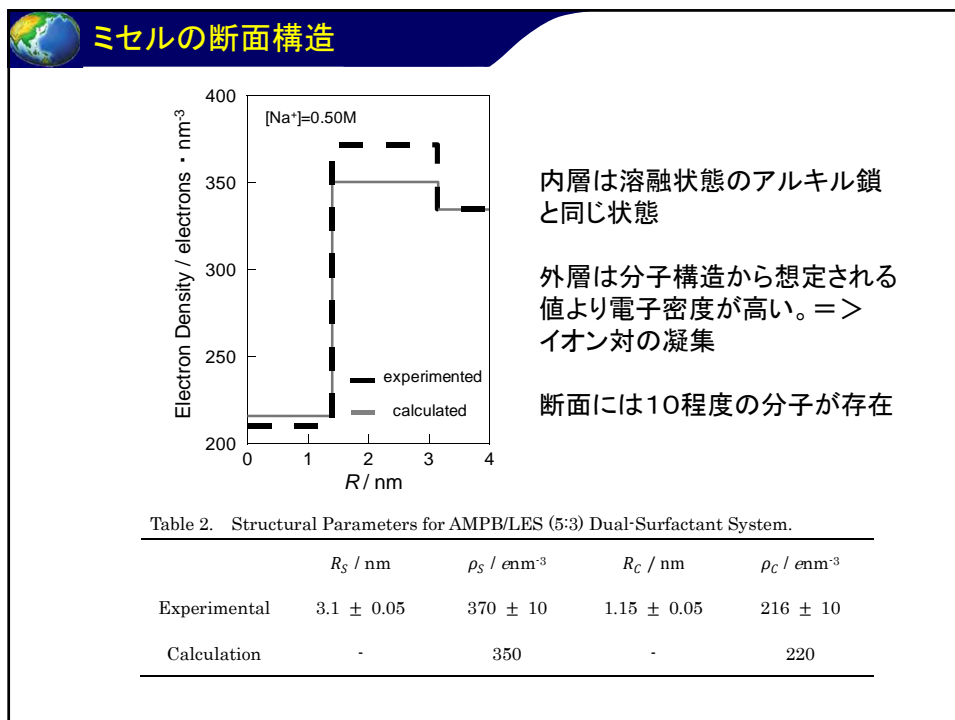
sample

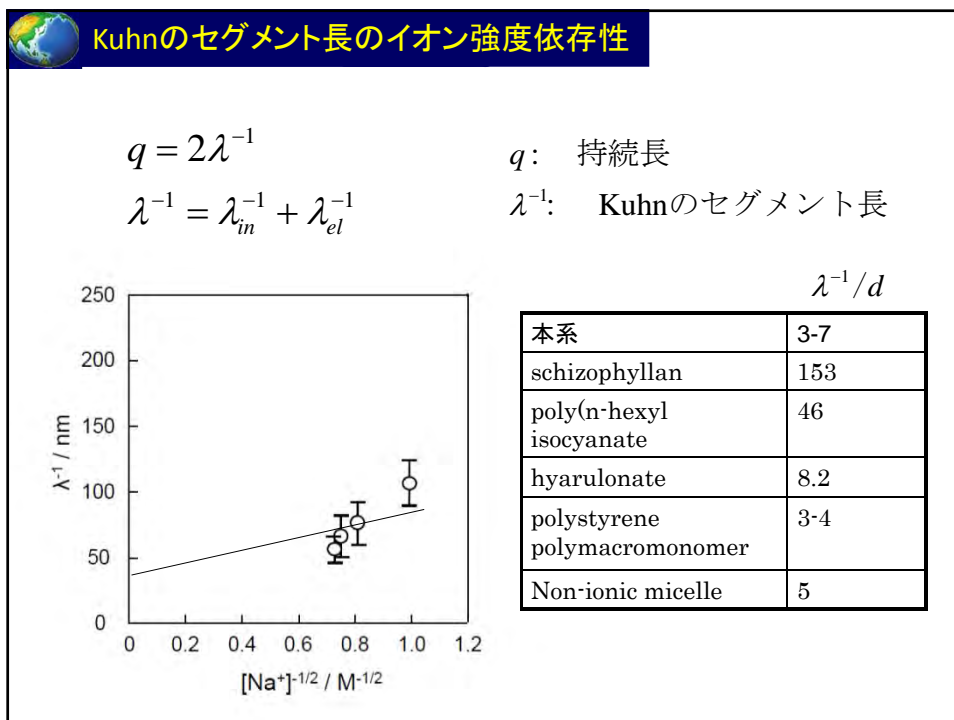
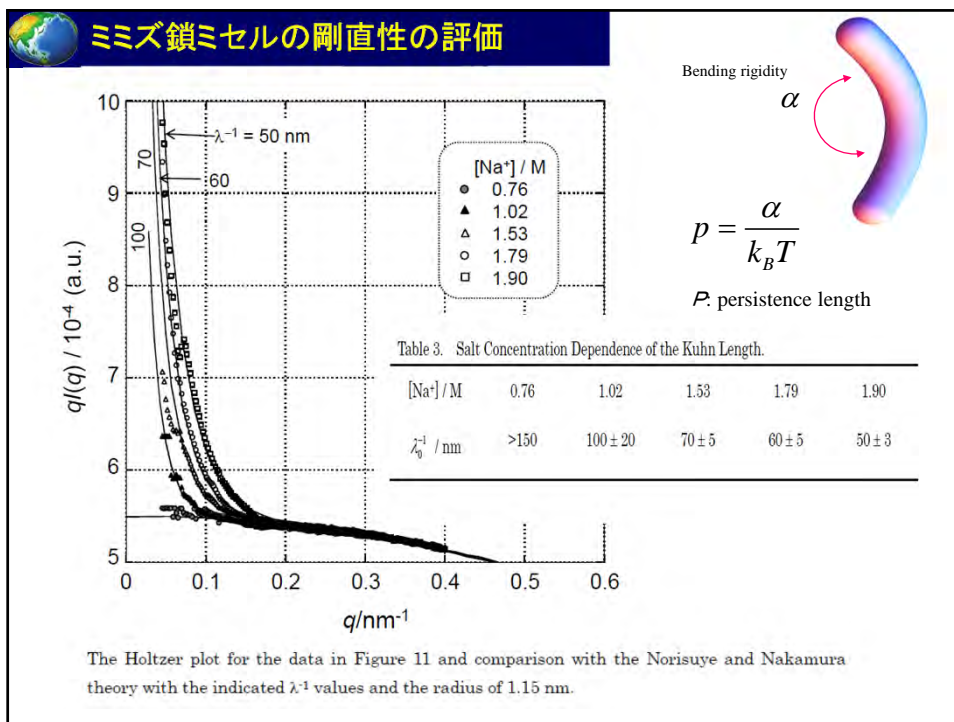
Collaborated with Dr. Masunaga in SP8







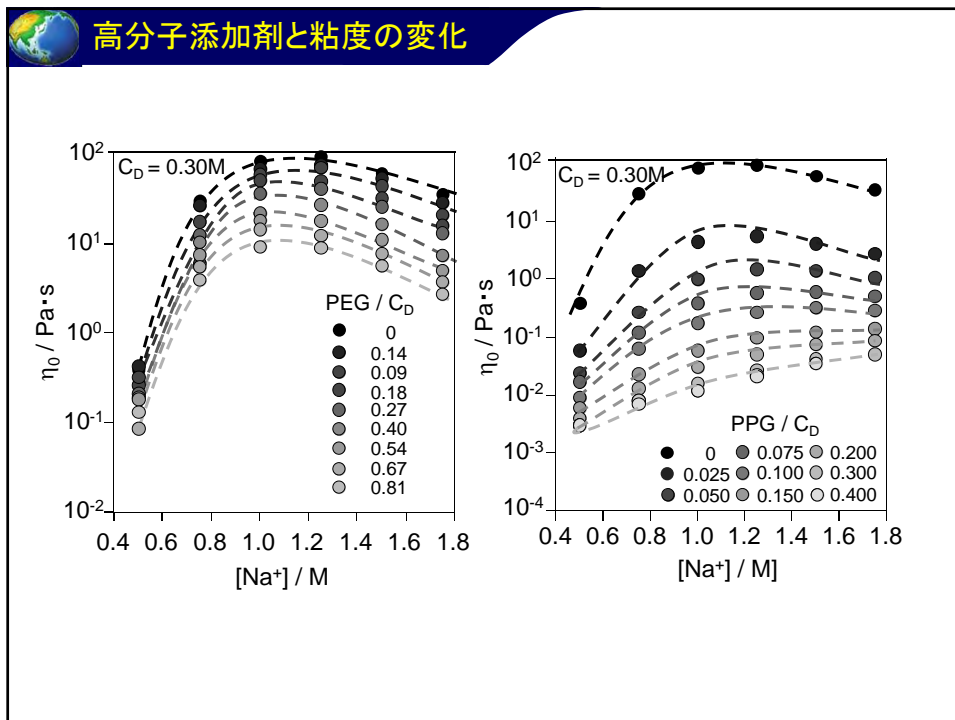
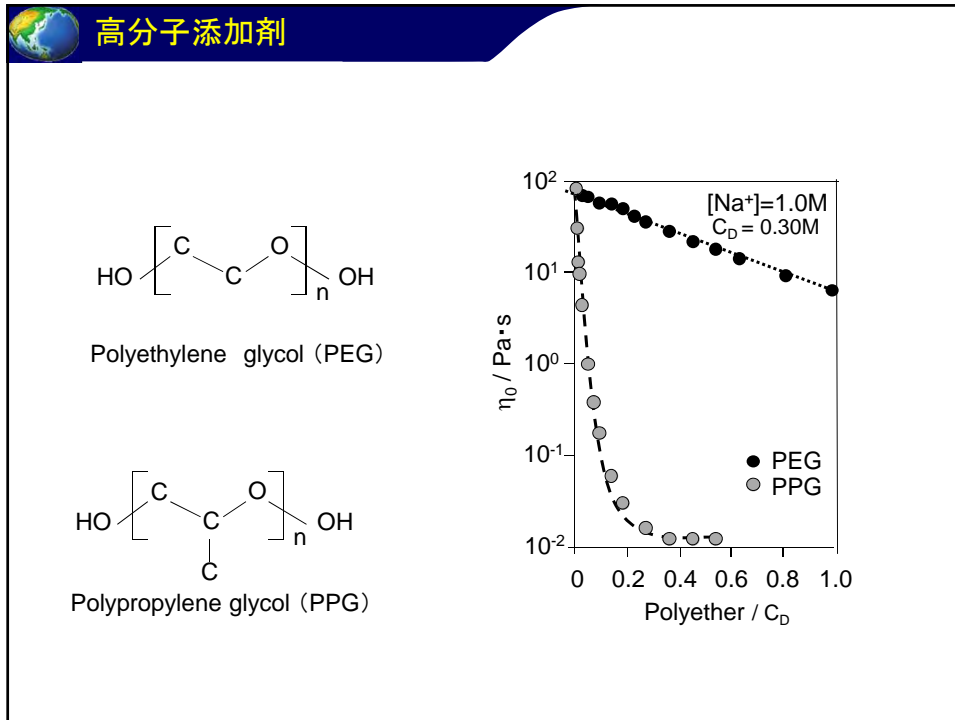


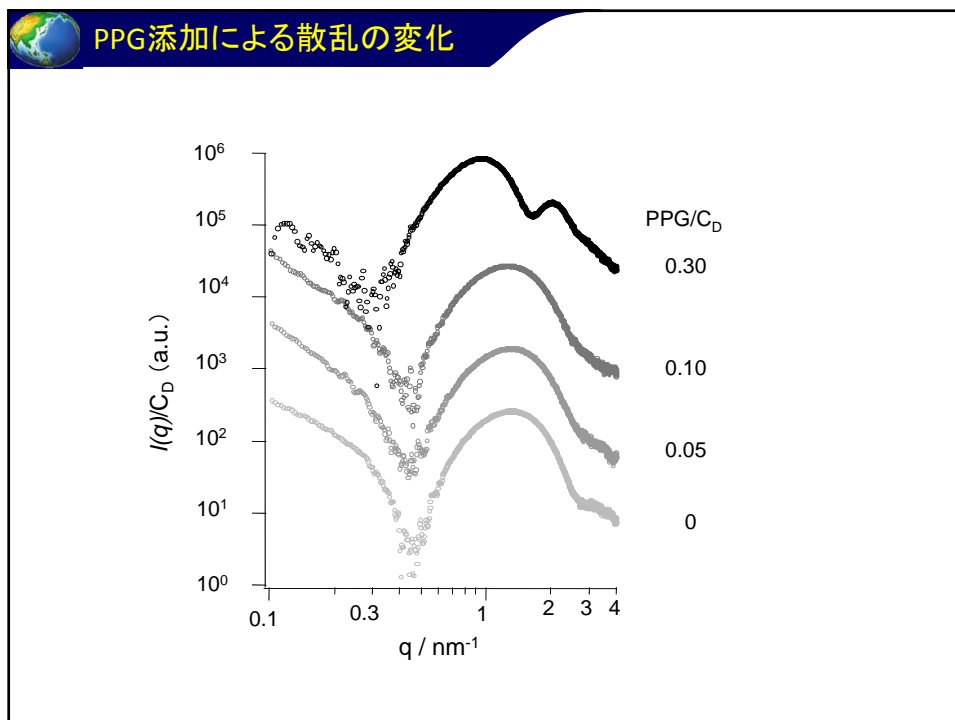
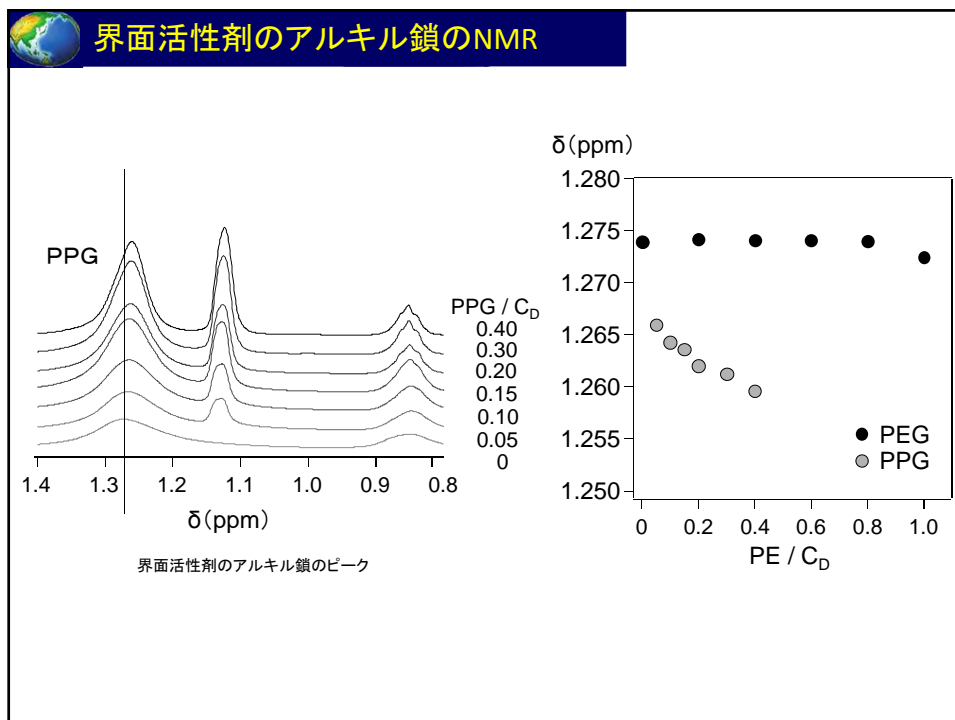


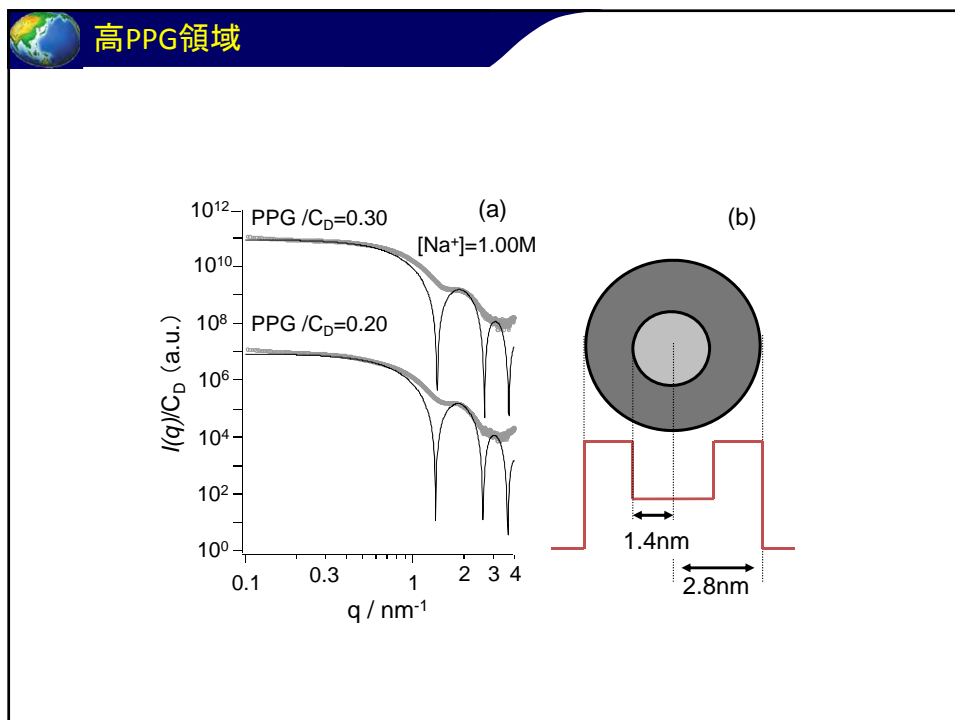
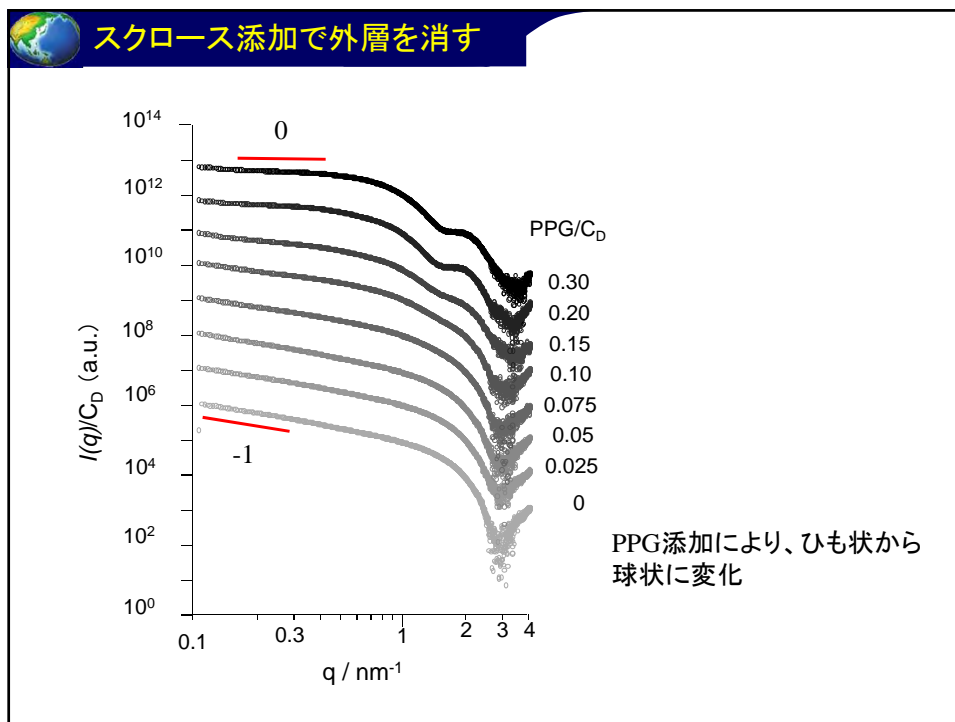
まとめ: その2

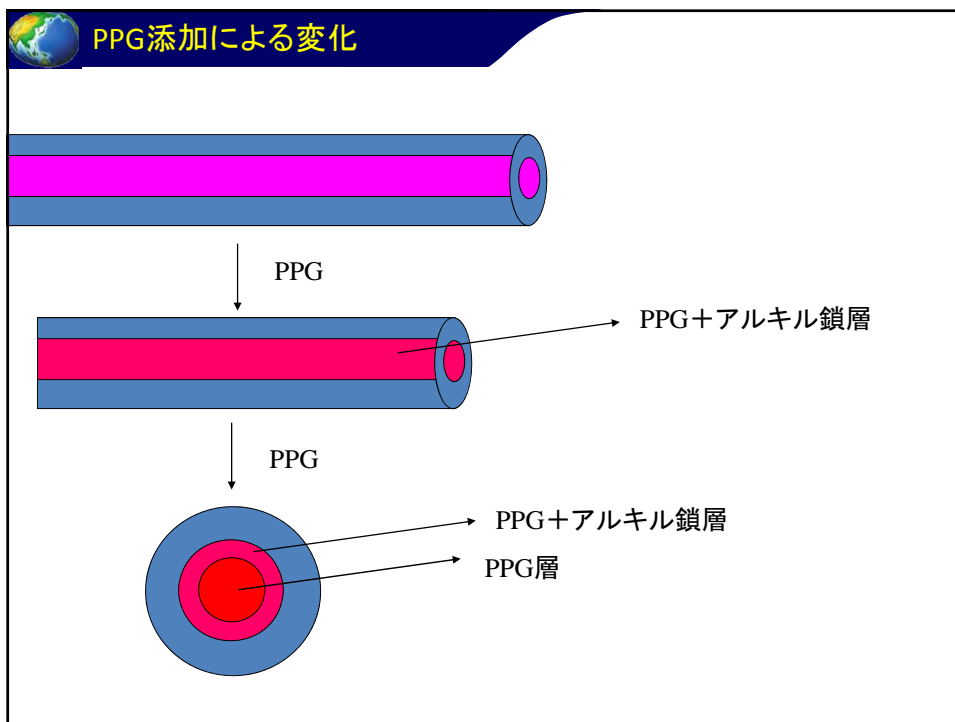
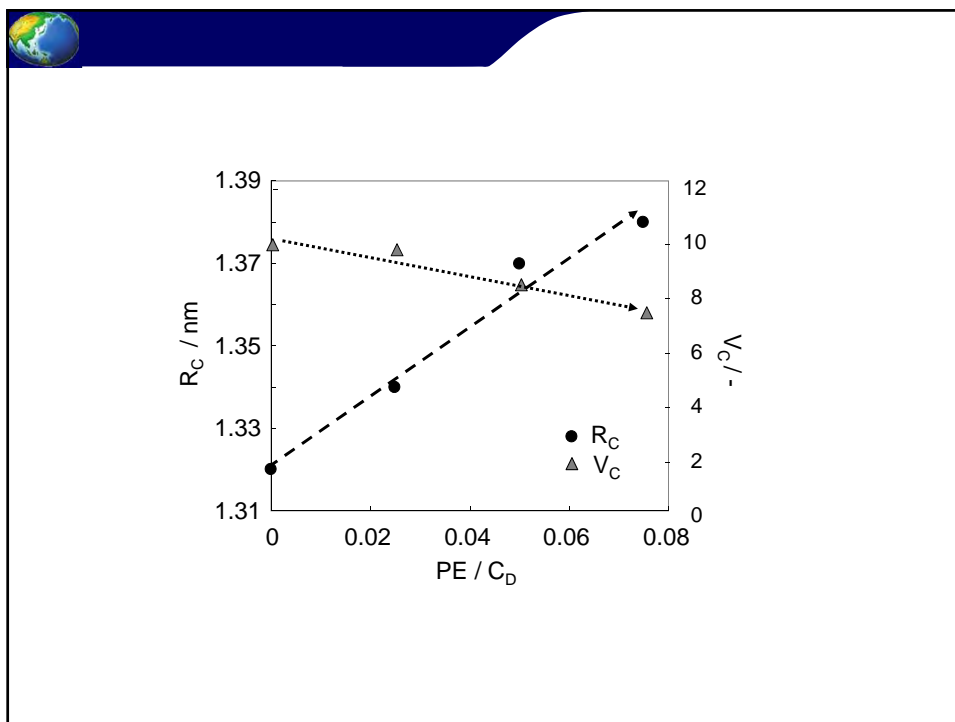
- 溶媒にスクロースを添加してもミセルの巨視的な性質、断面構造は変化しない。
- 溶媒と外層の電子密度を一致させることで、内層のみからの散乱を得る事ができた。また、外層と内層の電子密度の絶対値を決めることができた。
- 外層を消去することにより、低角での散乱強度の q 依存性を正確に評価可能となった。得られたデータは q が大きなところでは剛体シリンダーで記述できたが、 q が小さいところでは屈曲性のためにそれより上にずれた。
- 則末中村の理論と実験データは完全に一致し、それより、塩濃度の関数として持続長を得た。
- 塩濃度を無限大に外挿して得た、固有の持続長は非イオン性の界面活性剤で報告されている値に近い。











まとめ: その3

- 界面活性剤にPPGを添加すると、PPGはひも状ミセルの内層に取り込まれ、ミセルの長さを短くする。
- PPGの添加量を増していくと、PPG単独の層が内層の内側に形成される。この時には、ミセルの形状は球状となる。



論文

Flexibility and Cross-Sectional Structure of an Anionic Dual-Surfactant Wormlike Micelle Explored with Small-Angle X-Ray Scattering Coupled with Contrast Variation Technique.

Journal of Physical Chemistry B, 113 (30), 10222–10229 (2009)

Salt-Concentration Dependence of the Structure and Form Factors for the Wormlike-Micelle Made from LES/AMPB Dual-Surfactant in Aqueous Solution.

J. Applied Crystallography, 40, 264–268 (2007)



謝辞

共同研究と界面活性剤ご提供 資生堂(株)



 Spring-8 第3世代大型放射光



兵庫県

Third Generation Synchrotron Facilities		
ESRF	6 GeV	France
ALS	1.9 GeV	USA
APS	7 GeV	USA
BESSY II	1.7 GeV	Germany
ELFTRA	2.0 GeV	Italy
Spring-8	8 GeV	Japan
MAX II	1.5 GeV	Sweden
SLS	2.4 GeV	Switzerland
PLS	2 GeV	Korea
SRRC	1.4 GeV	Taiwan
SSRL	3 GeV	USA
CLS	2.9 GeV	Canada
Soleil	2.5 GeV	France
Diamond	3 GeV	UK

Facilities Under Construction		
Australian Light Source	3 GeV	Australia

