

固／水界面における毛髪コンディショナー吸着膜の構造解析のための  
微小角入射 X 線回折測定システムの開発  
Development of Grazing Incidence X-ray Diffractometry System for Precise  
Evaluation of Adsorbed Film Structure of Hair-Conditioner Surfactants at  
Solid/Water Interface

飯村 兼一<sup>a</sup>, 廣沢 一郎<sup>b</sup>, 大石 泉<sup>c</sup>, 赤羽 千佳<sup>a</sup>, 尾形 葵<sup>a</sup>, 高橋 雄也<sup>a</sup>, 保坂 弦矢<sup>a</sup>  
Ken-ichi Iimura<sup>a</sup>, Ichiro Hirose<sup>b</sup>, Izumi Oishi<sup>c</sup>,  
Chika Akabane<sup>a</sup>, Aoi Ogata<sup>a</sup>, Yuya Takahashi<sup>a</sup>, Genya Hosaka<sup>a</sup>

<sup>a</sup>宇都宮大学, <sup>b</sup>(公財)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

固／水界面に対する微小角入射 X 線回折(GIXD)測定システムを構築し, 同装置を用いて界面活性剤による吸着膜構造を評価した. 固体基板としては, 毛髪表面に存在する官能基を疎水鎖末端に持つ有機シラン化合物で表面修飾したシリコンウエハを用いた. 本研究で用いた界面活性剤は, 固／水界面で緻密に充填された分子結晶状態で吸着膜を形成しており, その分子充填構造は, 超純水によるすすぎ洗いによっても, 今回の洗浄量の範囲内(76~504 mL)では, 安定に維持されることを明らかにした. 本システムでは, 検出器として PILATUS を用いているために, 原理的には, 面内外の回折光の同時測定が可能である.

キーワード: 固／液界面, 微小角入射 X 線回折法, 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成分が毛髪表面に形成する吸着膜の構造を分子レベルで明らかにすることは, 製品開発のための基礎的知見を与えるという点で極めて重要である. しかし, 実際の毛髪では, 数分子長の厚さの吸着膜の構造を評価することは容易ではなく, その評価技術の確立が切望されている. これまで著者らは, BL46XU に固／水界面 X 線反射率(XR)測定システムを構築し, 毛髪表面に存在する官能基を固体表面に化学的に固定化した毛髪表面モデル基板を用いて, コンディショナー成分の吸着特性や吸着膜構造について検討を進めてきた. しかし XR 法は, 層状構造体の各層の厚さや電子密度, 界面ラフネスを定量的に評価することを得意とする優れた手法であるものの, 膜面内構造については, 得られた面外情報から推察せざるを得ない. 一方, 分子結晶状態にある膜の分子配列や配向などの分子充填構造を直接的かつ定量的に評価するための手法として, 微小角入射 X 線回折(GIXD)法がある. それらの XR 法と GIXD 法を相補的に併用することにより, より正確で詳細な界面構造に関する考察が可能になる. そこで本研究は, 固／液界面に対する GIXD 測定システムの開発を開発するとともに, そのシステムを用いた界面活性剤吸着膜の構造評価を行うことを目的として実施した.

#### 実験:

X 線反射率および GIXD 測定は, BL46XU の多軸回折計に自作の試料セルを設置して行った. 入射 X 線のエネルギーは 20 keV とした. 入射光の垂直方向の幅は開口 0.02 mm の手差しスリットにより, 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 とすることにより成形した. はじめに, 試料セル底面にシリコンウエハ基板を置き, 検出器として NaI シンチレーションカウンタを用い, 試料下流側スリット幅(垂直×水平方向)0.50×0.50 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(図 1). この結果から, GIXD 測定における入射角を 0.04°と決定した. 毛髪表面モデル基板としては, 毛髪表面に存在する官能基を疎水鎖末端に持つ有機シラン化合物で化学修飾したシリコンウエハを用いた. この毛髪表面モデル基板を試料セル底面に置き, セル内に界面活性剤の水溶液を注いで一旦吸着膜を形成させた後, マイクロチュ

ープポンプを用いてセル内の水溶液を超純水によって置換した(流速 25.2 mL/min). GIXD 測定は、一定時間の洗浄処理後、毛髪表面モデル基板/水界面に残る吸着膜に対して行った。GIXD 測定の際の入射角は、実験ハッチ内の上流部のミラー角度を固定し、試料を傾けることで設定した。また、下流側スリット幅は 50×10 mm とした。検出器としては二次元ピクセル検出器 PILATUS を用い、その上流側にソーラーズリット(水平分解能 0.18°)を設置した。ソーラーズリットと検出器を 2θ スキャンすることにより回折光の面内外成分を同時測定した。

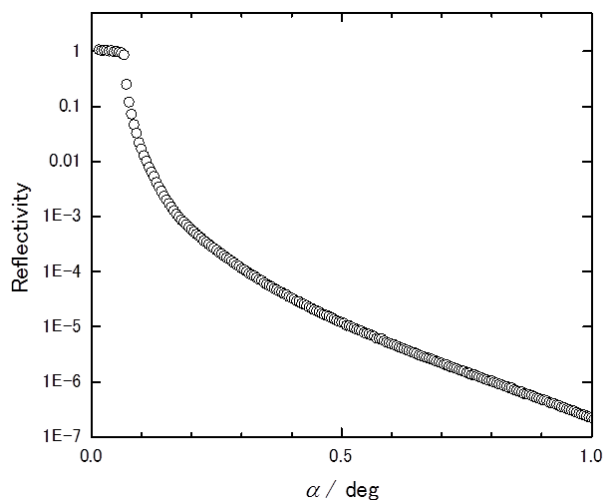


図 1. シリコンウエハ/水界面に対する X 線反射率プロファイル。

**結果および考察：**

図 2 には、ウレイド基を最表面に持つ毛髪表面モデル基板に対し、カチオン性界面活性剤を含む界面活性剤の水溶液を接触させ、超純水置換を 3 分行った後に測定した GIXD 等高線図を示す。青矢印で示した位置に回折ピークが現れていることが確認できる。この回折ピークは、毛髪表面モデル基板のみに対して測定を行った場合には見られなかったことから、固/水界面に吸着した界面活性剤分子膜によるものである。また、このピークの出現は、吸着膜中で界面活性剤が分子



図 2. 毛髪表面モデル基板/水界面の界面活性剤による吸着膜の GIXD 等高線図。

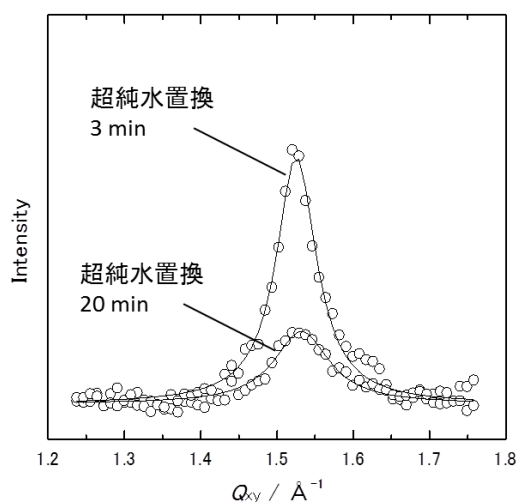


図 3. 毛髪表面モデル基板/水界面の界面活性剤吸着膜に対する GIXD プロファイル。

結晶状態にあることを示している。図2の等高線プロファイルから、 $Q_z \sim 0 \text{ \AA}^{-1}$ で切り出した回折プロファイルを図3に示す。ここでは、超純水置換を3分間行った場合の結果に加えて、20分間置換後のデータも示している。図3から、超純水置換時間の増加によって回折ピーク強度は減少しているが、ピーク位置はほぼ同じ( $Q_{xy} \sim 1.53 \text{ \AA}^{-1}$ )であることがわかる。すなわち、吸着膜の一部が洗浄によって固/水界面から脱着しても、残存する膜中の分子はその充填構造をほぼ変えることなく吸着していることになる。

以前に同じ界面活性剤-毛髪モデル表面の組み合わせに対して行われたXR測定からは、界面活性剤は固/水界面の固体側で均一な二分子膜を形成し、その水側では二分子膜のアイランドが分散して吸着しており、電子密度から推察すると、いずれの二分子膜内でも炭化水素鎖は密に充填された凝縮状態にあることが示された。また、超純水で洗浄すると、二分子膜構造を保持したままで、アイランド状の二分子膜が優先的に除去されることが示唆された。今回のGIXD測定から得られた吸着膜構造および脱着挙動に関する知見は、XR測定による上記の推察を支持するものである。

同様な測定を、界面活性剤水溶液に含まれる成分や毛髪モデル表面の官能基を変えた条件で行い、それらの違いによる吸着膜構造について検討した。また、測定の過程で、試料の高さや水平合わせからGIXD測定までをほぼオートマチックに行う測定プログラムを作成し、必要に応じて改良を加え、固/液界面のGIXD測定が容易に行えるシステムを構築した。

#### 今後の課題：

本研究では、固体/水界面でのGIXD測定を可能とするシステムを構築した。また、当該装置を用い、毛髪モデル表面の官能基や水洗浄量を系統的に変えた条件で毛髪コンディショナー成分の吸着膜に対するGIXD測定を行い、分子充填構造の変化について検討した。今回のビームタイムにおけるGIXD測定システムの開発により、BL46XUでは、固/液界面に対するXRとGIXDの両方の測定が可能になったことになる。ただし、今回の測定では、分子鎖の傾きによる $Q_z > 0 \text{ \AA}^{-1}$ のピークの出現は確認できなかった。これは、もともと数分子層の有機薄膜からの回折光なのでその強度が弱いことに加えて、水による散乱や基板であるシリコンウエハに由来する強い回折ピーク等によるバックグラウンドを十分に抑えることができなかつたためであると考えられる。今後は、それらの影響の低減を目指して、試料系および測定系に改良を加えてゆくとともに、同システムを用いて、固/液界面の吸着膜構造について面内外方向から複合的に評価し、将来的な製品開発に繋がるような基礎データを継続的に蓄積してゆきたいと考えている。