

 茨城県 <small>IBARAKI Prefectural Government</small>	MLF Experimental Report	提出日(Date of Report)
課題番号(Project No.)	2018AM0002	2018年9月28日
実験課題名(Title of experiment)	界面活性剤の泡膜における分子配向状態の検証	装置責任者(Name of responsible person)
実験責任者名(Name of principal investigator)	藤田 博也	石垣 徹
所属(Affiliation)	日油株式会社 油化学研究所	装置名(Name of Instrument : BL No.)
		BL20 iMATERIA
		実施日(Date of Experiment)
		2018年4月19日

実験目的、試料、実験方法、利用の結果得られた主なデータ、考察、及び結論を記述して下さい。

実験結果などの内容をわかりやすくするため、適宜図表添付して下さい。

Please report experimental aim, samples, experimental method, results, discussion and conclusions. Please add figures and tables for better explanation.

1. 実験目的(Objectives of experiment)
<p>化粧品原料、特に毛髪洗浄剤、身体洗浄剤に界面活性剤を配合する目的として、使用感(泡の弾力性、起泡性など)の向上が挙げられる。これまで申請者らは、アミノ酸系界面活性剤の一つである <i>N</i>-アシル-<i>N</i>-(2-ヒドロキシエチル)-β-アラニン塩について、界面化学的な基礎物性や毛髪洗浄剤組成物としての研究を行い、他のアミノ酸系界面活性剤に比べて泡に弾力があり、毛髪洗浄剤や身体洗浄剤に対して有用であることを明らかにした。しかし、この泡の弾力がどのような機構により生じるものか、詳細は解明されていない。そこで中性子小角散乱(SANS)の測定により、泡の物性に影響している「泡沫中に含まれる界面活性剤分子の挙動」を解析することとした。本測定では、起泡後に中性子を照射する泡高さを適宜変更した際、またアミノ酸系界面活性剤分子の構造が異なる際の、泡膜の挙動変化を確認した。</p>
2. 試料及び実験方法
Sample(s), chemical compositions and experimental procedure
2.1 試料 (sample(s))
<p> ・<i>N</i>-ラウロイル-<i>N</i>-(2-ヒドロキシエチル)-β-アラニン Na 溶液 100 mmol/L (pH 12~13) ①使用溶媒 = 重水 100% ②使用溶媒 = 重水 9% + 水 91% ・<i>N</i>-ラウロイル-<i>N</i>-メチル-β-アラニン Na 溶液 100 mmol/L (pH 12~13) ③使用溶媒 = 重水 100% ④使用溶媒 = 重水 9% + 水 91% </p>
2.2 実験方法(Experimental procedure)
<p>試料セル(W 70 mm×D 30 mm×H 250 mm)に各種界面活性剤水溶液 30 mL を注ぎ、電動エアポンプで一定流速(1500 mL/min)の空気を流して起泡した。泡が試料セルの高さ 250 mm の位置まで到達した時点で起泡を止め、種々の泡高さで中性子(ビーム出力:500 kW)を 30 分間照射し測定を行った。</p>

3. 実験結果及び考察（実験がうまくいかなかった場合、その理由を記述してください。）

Experimental results and discussion. If you failed to conduct experiment as planned, please describe reasons.

前回のトライアルユースでは測定環境の最適化を行ったほか、2.1 項に示す試料のうちサンプル①の測定を行った。その結果、泡膜内部に界面活性剤水溶液のバルク液相と同サイズのみセルが存在すること、起泡後に測定する泡の高さで泡膜の挙動も変化することを確認した。

今回は、中性子の照射位置(泡高さ)をトライアルユース時よりも幅広く設定し測定したほか、新たに2.1 項に示す②～④のサンプルについても測定を行った。なおサンプル①、③の溶媒は全て重水であり、これらのサンプルからは溶媒、溶質を合わせた溶液の挙動を解析可能となる。またサンプル②、④の溶媒は重水と水を一定の比率(9:91)で混合したものであり、コントラスト変調により溶媒ピークを0に近似することで、溶質のみの解析が可能となる。

・サンプル①、③の比較

<泡安定性>

起泡後1分毎の散乱プロファイルと比較したところ、いずれのサンプルにおいても経時による散乱強度の減少を確認した。また起泡後に中性子を照射する高さを変えて測定したところ、特に起泡容器底面から 140 mm の高さで測定した際にサンプル別の挙動変化が顕著となった。図 1 に当条件における測定結果を示す。

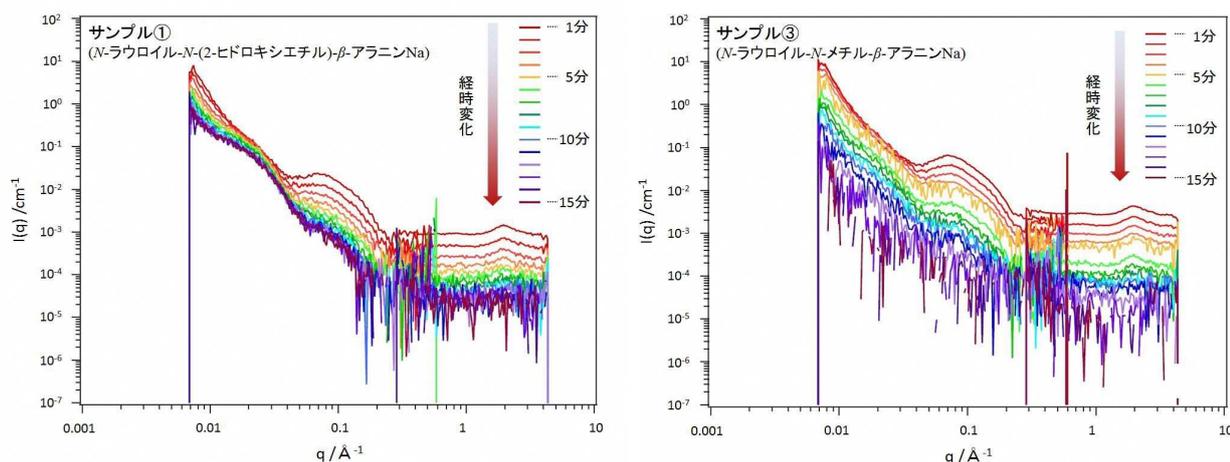


図 1. 高さ 140 mm におけるサンプル①、③の、起泡後 1～15 分の中性子散乱プロファイル

サンプル①では測定開始から散乱プロファイル形状を維持したまま強度が減少した一方で、サンプル③では 5 分経過時を境にプロファイル形状が崩れ始めたほか、より著しい散乱強度の減少を示した。この結果から、サンプル③では起泡 5 分後で破泡を生じるため泡の形状が保たれないこと、また泡安定性はサンプル① > サンプル③であることを確認した。サンプル①とサンプル③の差異は「界面活性剤分子の親水基における水酸基の有無」のみであるため、サンプル①における泡安定性の向上は、水酸基が関与した分子間相互作用によるものと考えられる。

<泡を形成する分子集合体の構造>

図 1 において、波数 q (横軸、散乱ベクトルの大きさを示す) が $0.3 (\text{\AA}^{-1})$ 以下の領域は構造由来のプロファイルが観測される「干渉性散乱」を示し、 0.3 以上の領域は系に含まれる水素数で散乱強度が変化する「非干渉性散乱」を示している。今回、各サンプルにおける分子集合体の構造を比較するため、干渉性散乱の領域に着目した。

波数 $q = 0.04 \sim 0.3 (\text{\AA}^{-1})$ にはサンプル①、③のいずれにおいてもピークが観測されており、当ピークは膜厚 9.0 nm の構造体を示すものである。当ピークに関して、9.0 nm のサイズが球状ミセルのサイズと同等であること、測定サンプルの濃度(100 mmol/L)で当化合物は球状ミセルを形成すること、また測定サンプル起泡前の液相を測定した際も当ピークは観測されたことから、当ピークは泡膜の水層に存在する球状ミセルを示すと考えられる。なお、当ピークはいずれの泡高さにおいても確認された。

波数 $q = 0.008 \sim 0.03 (\text{\AA}^{-1})$ の領域ではサンプル①の起泡後 5 分前後から屈曲を生じ、新たなピークが観測された。当ピークは膜厚 30 nm の構造体を示しており、サイズの相関から泡膜の厚さを示すと考えられる。一般に、泡は経時で泡膜内部に含まれる水分が排出されて薄化し、やがて破泡することが知られている。膜厚 30 nm のピークは起泡後 5 分で観測され始めたこと、また起泡後 15 分においても観測されることから、サンプル①では起泡後 5 分で泡膜の薄化により膜厚が 30 nm となり、以降は膜厚が安定して維持されると考えられる。サンプル③に関しては起泡後 5 分においても明確なピークは確認されなかったが、起泡後 10 分経過時に膜厚 30 nm、90 nm の微弱なピークが観測された。このうち 30 nm のピークは残存した泡の膜厚を示し、90 nm のピークは、より高い位置に存在する泡が破泡して生じた排水が浸透し、膜厚が増加した部分の膜サイズを示すと考えられる。

・サンプル②、④の測定結果

サンプル②に関して、起泡容器底面から 140 mm の高さで測定した際の結果を図 2 に示す。

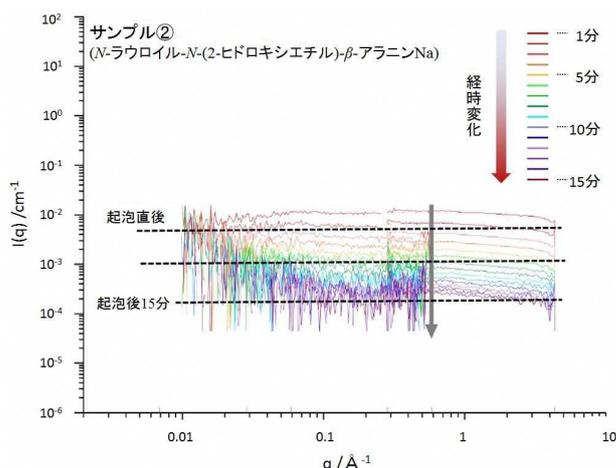


図 2. 高さ 140 mm におけるサンプル②の、起泡後 1～15 分の中性子散乱プロファイル

サンプル②、④は先述の通り、溶質のみの観測を目的に測定したものである。しかし今回の条件では、系に含まれる水素数に依存する非干渉性散乱が強く、希薄なサンプル中に含まれる溶質のピークが埋もれたことから、溶質の観測ができないことを確認した。

4. 結論(Conclusions)

水酸基を有するアミノ酸系界面活性剤について、同様の構造で水酸基を持たない構造よりも泡安定性が高いこと、またこの際の泡膜の挙動が異なることを確認した。このとき、泡膜は 30 nm まで薄化した後、安定して存在し続けることが示唆された。