

 茨城県 <small>IBARAKI Prefectural Government</small>	MLF Experimental Report	提出日(Date of Report) 2020年6月2日
課題番号(Project No.) 2019AM0005 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 実験責任者名(Name of principal investigator) 藤田 博也 所属(Affiliation) 日油株式会社 油化学研究所		装置責任者(Name of responsible person) 石垣 徹 装置名(Name of Instrument : BL No.) BL20 iMATERIA 実施日(Date of Experiment) 2019年4月27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>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有用であることを明らかにした。また、この優れた泡弾力が「泡末を形成する泡膜」および「構成要素である界面活性剤」の特異的な挙動に由来することを確認するため、泡末を測定対象とした中性子小角散乱(SANS)測定を行ってきた(課題番号：2017BM0005、2018AM0002)。この中においては濃度を 100 mmol/L 重水溶液に固定して測定を行い、上記界面活性剤が他品種と比較してより薄い泡膜でも安定して存在でき、このために泡の寿命が長いことを確認した。本測定においてはより低濃度条件で測定を行い、挙動の変化を追跡した。</p>
2. 試料及び実験方法 Sample(s), chemical compositions and experimental procedure
2.1 試料 (sample(s)) <ul style="list-style-type: none"> ・<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 34 mmol/L (pH 12~13) <ul style="list-style-type: none"> 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 34 mmol/L (pH 12~13) <ul style="list-style-type: none"> ③使用溶媒 = 重水 100% ④使用溶媒 = 重水 9% + 水 91% 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.

前々回のトライアルユース(課題番号:2017BM0005)では測定環境の最適化を行ったほか、*N*-ラウロイル-*N*-(2-ヒドロキシエチル)- β -アラニン Na 重水溶液 100 mmol/L(溶媒中の重水比率=100%)の測定を行い、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ミセルが存在すること、また起泡後に測定する泡の高さで泡膜の挙動が変化することを確認した。このとき、ミセルのピークは波数 $q = 1(\text{\AA}^{-1})$ の位置に表れた。

続いて前回の測定(課題番号:2018AM0002)で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たほか、新たに比較対象として *N*-ラウロイル-*N*-メチル- β -アラニン Na 重水溶液 100 mmol/L(溶媒中の重水比率=100%)、および同濃度の各種界面活性剤溶液について溶媒の組成を変更したもの(重水比率=9%、水比率=91%)をそれぞれ用意し、測定を行った。当測定においてはまず、各サンプル別の挙動変化が特に顕著となる中性子照射範囲が起泡容器底面から 140 mm の位置であることを確認。また当位置の測定結果について、溶媒の組成を変更したもの(重水比率=9%、水比率=91%、重水と水由来のピークが打ち消しあい消失する組成)においては、系内の有効分濃度が低すぎるために溶媒中のプロトン由来のピークに埋もれ、データとしての妥当性が低くなる傾向を確認した。特に重水 100% 品同士を比較したところ、波数 $q = 0.008 \sim 0.03(\text{\AA}^{-1})$ の領域で起泡後 5 分以降に泡膜厚さ(約 30 nm)を示す屈曲が現れ、*N*-ラウロイル-*N*-(2-ヒドロキシエチル)- β -アラニン Na 重水溶液は当ピークがより安定して存在することを確認した。当結果は、水酸基を有する *N*-ラウロイル-*N*-(2-ヒドロキシエチル)- β -アラニン Na の泡膜が数十 nm の厚さまで薄くなった(薄化)状態でも維持される泡膜強度において形成される一方で、水酸基の無い構造では泡膜が同等まで薄くなる前に割れてしまうことを示唆している。

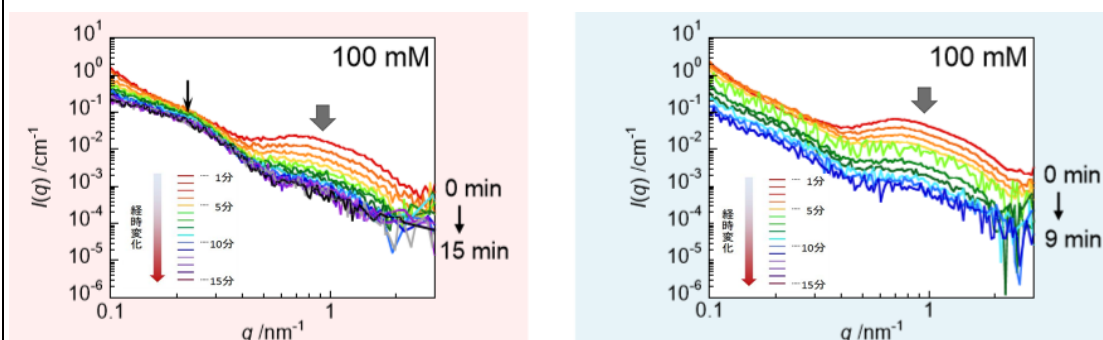


図 1. 各界面活性剤 100 mM 溶液の、起泡後 1~15 分における中性子散乱プロファイル

(左側: *N*-ラウロイル-*N*-(2-ヒドロキシエチル)- β -アラニン Na、右側: *N*-ラウロイル-*N*-メチル- β -アラニン Na)

※図中左側の細矢印は泡膜厚さを示す屈曲位置、太矢印はミセルのピークを示す。

これまで測定対象としてきた各種界面活性剤 100 mM 液よりも低濃度のサンプル(34 mM)を用いた今回の測定(課題番号:2019AM0005)においては、泡膜中のミセルの挙動、および泡膜の薄化に関する挙動で新たな知見を得ることができた。

まず泡膜中のミセルに着目すると、トライアルユース(2017BM0005)時より 100mM のサンプルで観測されてきた波数 $q = 1(\text{\AA}^{-1})$ におけるミセルのピークは、34 mM で測定するといずれの活性剤種においても消失、または著しく減少することがわかった。

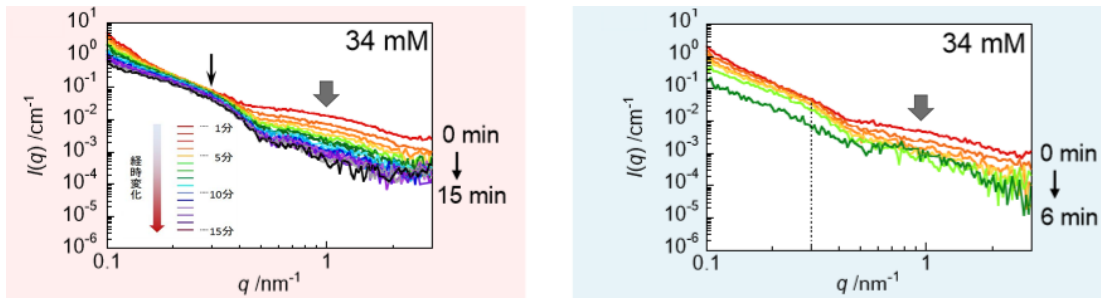


図 2. 各界面活性剤 34 mM 溶液の、起泡後 1~15 分における中性子散乱プロファイル
 (左側: *N*-ラウロイル-*N*-(2-ヒドロキシエチル)- β -アラニン Na、右側: *N*-ラウロイル-*N*-メチル- β -アラニン Na)
 ※図中左側の細矢印は泡膜厚さを示す屈曲位置、太矢印はミセルのピークを示す。

続いて泡膜の薄化について着目すると、34 mM の溶液で測定した際も水酸基を有する *N*-ラウロイル-*N*-(2-ヒドロキシエチル)- β -アラニン Na では起泡後 10 分前後で薄化した泡膜を示す屈曲が現れる一方で、水酸基の無い *N*-ラウロイル-*N*-メチル- β -アラニン Na ではやはり屈曲が現れず、また図 1 右側に示す 100 mM での測定時よりもさらに 3 分早く散乱プロファイルが乱れ、早く破泡してしまう傾向が見られた。

以上の結果より、過去の検討よりも希薄条件で測定した本検討において、水酸基を有する *N*-ラウロイル-*N*-(2-ヒドロキシエチル)- β -アラニン Na の高い泡膜特性が希薄条件においても示されることを確認した。

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。この挙動は希薄した条件でも同様に示され、通常泡安定性が低下する当条件においても水酸基含有品では泡安定性の低下が確認されなかったことから、希薄条件においては他品種との泡安定性の差がより大きく表れることを確認した。

以下は、MLFで内部資料として使用します。(日本語で記載)

The following sheet is for internal use only. Please describe in Japanese.

○実験成果の効果(学術的価値、産業応用上の意義、社会的意義、教育的意義等)を記述下さい。

Please describe merits of the experiment (scientific merits, industrial application merits, social merits, educational merits, etc.).

界面活性剤水溶液に関する中性子小核散乱は前例が少ない。今回の解析では界面活性剤品種別の挙動変化がより希薄な条件でも追跡できることを確認した。当結果は泡膜の特性に繋がる構造上の要因を示す内容であり、今後も化粧品業界をはじめ、界面化学に関連する業界に新たな知見を与える可能性が高い。

○論文等による成果発表の予定(Publication of results)

a) 発表形式 ^(*1) Publication style ^(*1)	b) 発表先(誌名、講演先) ^(*2) Publication/Meeting information ^(*2) (Name of journal/book or meeting)	c) 投稿/発表時期 ^(*3) Date of paper submission or presentation ^(*3)
口頭発表	日本油化学会第 58 回年会 (口頭発表 1 件)	2019 年 9 月 24 日

【記入要領】(Instructions)

(*1) 原著論文、総説、プロシーディングス、単行本、特許、招待講演(国際会議)、その他口頭発表等、具体的な発表方法を示して下さい。

Please describe planned publication and/or presentation style; *ex.* refereed journal, review article, conference proceedings, book, patent, invited talk, oral presentation *etc.*

(*2) 成果を発表する誌名、講演先を示して下さい。

Please describe the name of journal or book you are planning to submit, or name of meeting you will make a presentation.

(*3) およその発表予定時期を示して下さい。(3月以内、6月以内、1年以内、2年以内、2年以上先、等)

Please describe the estimated date of paper submission or presentation; *ex.* within 3 months, within 6 months, within 1 year, within 2 years, beyond 2 years, *etc.*

○成果になる予定が立たない場合の理由と今後の計画を記述してください。

In case you can not publish your results, please describe reasons and future plan.

(例:「論文になる十分な結果が得られなかった」、「複数回の実験が必要で次回の課題終了後に発表予定」、等)