

2B11

和周波発生分光による毛髪モデル界面、およびカチオン性界面活性剤吸着状態の解析
(産総研) ○宮前孝行

Surfactant adsorbed human hair model interfaces probed by sum-frequency generation spectroscopy

(AIST) Takayuki Miyamae

【序】ヘアケア製品として日常使用されるコンディショナーの主要成分は、カチオン性界面活性剤と高級アルコールで形成されるカチオン性会合体であり、これらは洗髪時に毛髪表面に吸着し、カラーリングやパーマメントなどの化学処理やブラッシングなどによる毛髪表面のダメージ部分を補修し、乾燥時における毛髪の滑らかさや指通り、櫛通りの向上を目的として配合されている。このカチオン性会合体がどのように毛髪のダメージ部位に吸着しているのかを分子レベルで明らかにするために平面基板上に構築した毛髪モデル表面[1]を用いて和周波発生(SFG)分光によりその場計測を行った。毛髪表面モデル基板としては、ダメージを受けた毛髪表面に多く見られるアミド基やスルホン基を有するシランカップリング剤を石英基板に固定化したものをダメージ毛髪モデルとして用い[1]、大気中での乾燥状態、コンディショナー希釈液浸漬時、すすぎ後の基板を超純水に浸漬時、さらに乾燥後のそれぞれについて SFG 分光測定を行い、吸着状態の検討を行った。組成を変えたコンディショナーの希釈液、さらにアニオン性ポリマーを添加したコンディショナー希釈液を用いた場合のそれぞれについて、毛髪ダメージモデル表面へのカチオン性界面活性剤の吸着挙動の違いについて報告する。

【実験】SFGの測定はピコ秒モードロックNd:YAGレーザーを光源とし、AgGaS₂上でLBO結晶からのOPO/OPGとYAGの基本波の差周波により波長可変の赤外光(4000 cm⁻¹–1000 cm⁻¹)を取り出し、これと532nmの可視光を表面法線方向からそれぞれ50°と70°で入射し、発生した和周波をフィルターと分光器を通した後、光電子増倍管により検出した。水溶液との接触界面のSFG測定は、図1に示すように毛髪モデル無水石英基板を、水溶液を満たしたセルにのせて基板越しに界面の測定を行った。

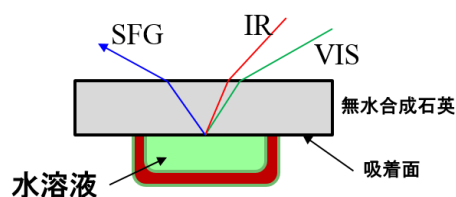


図 1 毛髪モデル表面への界面活性剤吸着状態観察のための試料配置

【結果と考察】毛髪表面はキューティクル(cuticle, 毛小皮)と呼ばれ、色素のない透明な細胞から成り、厚さ約 0.5~1.0 μm、長さ約 50 μm で、健康な毛髪では 6~8 枚が密着して重なり合っている。キューティクルの最外部は outer β-layer (F-layer) と呼ばれ、epicuticle 呼ばれる蛋白質層とエステル結合あるいはチオエステル結合した脂肪酸が毛髪最表面を被覆している。コンディショナー成分の違いによるカチオン性会合体の吸着状態の違いを検証するために、ダメージ毛髪のモデル表面として末端にアミド基を有する 3-ureidopropyltriethoxysilane (UPTES)膜に対して、(1) 1-octadecanol (C₁₈H₃₇OH)を含むコンディショナー希釈液浸漬時、(2) 1-octadecanol と 1-docosanol (C₂₂H₄₅OH)を含むコンディショナー希釈液浸漬時、および(3) (2)にアニオン性ポリマー(hydroxyethyl acrylamide, acrylic acid 共重合体)を混合したコンディショナー希釈液それぞれに浸漬した際の希釈液浸漬中、超純水中、乾燥後の SFG スペクトルを示す。C₁₈H₃₇OH のみを含む希釈液

浸漬時には SFG スペクトルの強度が弱くなり、メチル基は顕著には見られず、洗浄後に超純水に浸漬しても大きな変化は見られない。乾燥後はメチル基由来の 2880 cm^{-1} と 2945 cm^{-1} のピークが見られていることから、希釈液と超純水浸漬時にはカチオン性会合体はランダム配向に近い状態で吸着しており、乾燥後の表面にはゆるく配向したカチオン性会合体が吸着していることがわかる。一方、高級アルコール 2 種類を含む希釈液にこの基板を浸漬しながら測定すると、 $\text{C}_{18}\text{H}_{37}\text{OH}$ のみを含む希釈液では顕著には現れなかった、 2880 cm^{-1} と 2945 cm^{-1} のカチオン性会合体に由来するメチル末端のピークが明瞭に現れてくる。超純水で洗浄することでこのメチル基のピークは弱くなるが、乾燥後はメチル基由来のピークが顕著に強く見られていることから、高級アルコール 2 種類を含む希釈液に浸漬するとカチオン性会合体がよく配向してアミド化表面に密に吸着していることがわかる。

さらにアニオン性ポリマーを混合したコンディショナー希釈液の場合、希釈液浸漬時の SFG スペクトルはアニオン性ポリマーを含まないものと大差はないが、洗浄後に超純水に浸漬しながら測定した SFG スペクトル(図 2(c)青)の強度は希釈液浸漬時(図 2(c)赤)に比べほとんど減少しておらず、洗浄しても吸着初期の膜構造を保持していることがわかる。これらの結果から、①高級アルコール 2 種類を含む希釈液のほうが、1 種類だけの希釈液に比べてカチオン性会合体がアミド表面に対して安定な膜を形成して吸着している。②アニオン性ポリマーが入ることで、このポリマーがアミド末端を持つ表面に優先的に吸着し、その上にカチオン性会合体が吸着することにより洗浄しても膜構造が崩れず安定して吸着膜を形成し、乾燥後もその構造を保持している、ということが明らかとなった。

当日は同じくダメージ毛髪表面に存在するスルホン酸基を有する表面に対してのカチオン性会合体の吸着状態についても合わせて報告する予定である。

[謝辞] 本研究は、ライオン株式会社機能科学研究所並びにライオン株式会社ビューティケア研究所との共同研究の成果です。

[参考文献]

[1] 大石泉, 第 64 回コロイドおよび界面化学討論会 (2013 年 9 月 18 日).

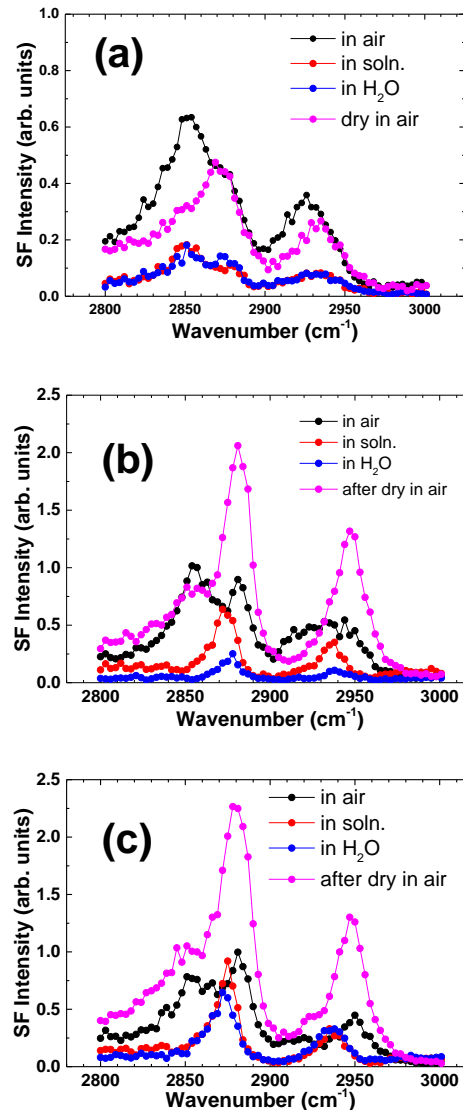


図 2 (a) $\text{C}_{18}\text{H}_{37}\text{OH}$ を含む希釈液浸漬時、(b) 2 種類のアルコールを含む希釈液浸漬時、および(c) (b)にアニオン性ポリマーを混合した希釈液に浸漬した際の希釈液浸漬中、超純水中、乾燥後の SFG スペクトル