

博士学位論文

超薄分子膜の自己組織化構造を利用した毛髪表面
モデルの構築とヘアコンディショニング剤の
吸着特性に関する研究

平成 26 年 3 月

宇都宮大学大学院工学研究科

博士後期課程 システム創成工学専攻

景山 元裕

目次

第1章 緒論

第1節 研究の背景

1-1	はじめに	1
1-2	頭髪用化粧品	3
1-2-1	シャンプー	4
1-2-2	ヘアコンディショナー (リンス)	5
1-2-3	シリコーン	6
1-3	毛髪の構造	8
1-3-1	毛髪構造の概要	8
1-3-2	キューティクル (毛小皮)	8
1-3-3	コルテックス (毛皮質)	9
1-3-4	メデュラ	10
1-3-5	毛髪の化学組成	10
1-3-6	ケラチンを構成するアミノ酸	11
1-3-7	α -ケラチンの構造	12
1-3-8	毛髪におけるケラチン	13
1-3-9	損傷による毛髪の化学的变化	14

第2節 単分子吸着膜に関するこれまでの研究

2-1	吸着現象	16
2-1-1	吸着の定義と現象	16
2-1-2	吸着相互作用	17
2-1-3	液相吸着	18
2-2	単分子膜	21
2-2-1	展開単分子膜	21
2-2-2	π -A 等温線	21
2-2-3	Langmuir-Blodgett (LB) 膜	24
2-2-4	自己組織化 (SA) 膜	24

参考文献	26
------	----

第2章 装置概要

2-1	Langmuir 水槽	29
2-1-1	バリア駆動系	30
2-1-2	圧力制御系	30
2-1-3	温度制御系	31
2-2	接触角計	32
2-3	X線光電子分光法 (XPS)	35
2-3-1	XPS の概要および原理	35
2-3-2	XPS による状態分析	35
2-3-3	XPS による深さ方向分析	36
2-4	フーリエ変換赤外分光光度計 (FT-IR)	37
2-4-1	赤外光吸収	37
2-4-2	装置原理	37
2-5	走査型電子顕微鏡 (SEM)	38
2-5-1	SEM の概要および原理	38
2-5-2	加速電圧	39
2-6	エネルギー分散型 X 線分光法	39
2-6-1	EDX の概要および原理	39
2-7	原子力間顕微鏡 (AFM)	40
2-7-1	AFM の原理	40
2-7-2	カンチレバー	40
2-7-3	変位測定系	41
2-7-4	てこの先端に働くベクトル成分とてこの変位	41
2-7-5	接触状態で働く垂直抗力と摩擦力	42
2-7-6	タッピングモードにおいて短針に働く力	43
2-7-7	コンタクトモード AFM	44
2-7-8	摩擦力顕微鏡 (FFM) と横振動摩擦力顕微鏡 (LM-FFM)	45
2-8	AFM を用いた摩擦特性の評価	46
2-8-1	摩擦係数	46
2-8-2	荷重の設定	46
2-8-3	フリクショナルカーブ	47
2-8-4	フリクショナルカーブから摩擦力を求める方法	48

参考文献	50
------	----

第3章 毛髪モデル基板の作製

第1節 毛髪表面の状態観察	51
1-1 緒言	51
1-2 実験方法	52
1-2-1 SEM、EDX を用いた毛髪表面の観察	52
1-2-2 毛髪表面の XPS 測定	52
1-2-3 AFM 測定による毛髪表面の観察	53
1-2-4 FT-IR 測定による毛髪表面の損傷状態評価	53
1-2-5 接触角測定による毛髪表面の損傷状態評価	54
1-3 結果と考察	55
1-3-1 SEM、EDX を用いた毛髪表面の観察	55
1-3-2 XPS を用いた毛髪表面の評価	60
1-3-3 AFM を用いた毛髪表面の観察	63
1-3-4 FT-IR、接触角測定による毛髪表面の損傷状態評価	68
1-4 結言	69
第2節 シリコン基板を用いた毛髪モデルの作製	70
2-1 緒言	70
2-2 実験方法	70
2-2-1 単一表面から成る自己組織化単分子膜の作製	70
2-2-2 表面自由エネルギーの測定	71
2-2-3 酸化物表面の作製	72
2-2-4 表面-COOH 基板の作製	73
2-2-5 共吸着法による相分離表面の作製	73
2-2-6 フォトリソグラフィを用いた多成分相分離表面の作製	76
2-3 結果と考察	
2-3-1 単一官能基による基板への単分子膜作製	78
2-3-2 各基板の表面自由エネルギー測定	81
2-3-3 酸化物表面の作製	82
2-3-4 -COOH 表面の作製	88
2-3-5 共吸着法により作製した相分離表面の評価	89
2-3-6 フォトリソグラフィを用いた多成分相分離表面の作製	94
2-4 結言	97
参考文献	98

第4章 ヘアコンディショニング成分の吸着挙動解析

第1節 モデル表面における界面活性剤の吸着挙動観察	99
1-1 緒言	99
1-2 実験方法	99
1-2-1 モデル表面における吸着特性の把握	99
1-3 結果と考察	101
1-3-1 単一官能基表面における界面活性剤の吸着挙動の把握	101
1-3-2 2成分相分離膜における界面活性剤の吸着挙動の把握	104
1-3-3 多成分相分離膜における界面活性剤の選択的吸着性	109
1-4 結言	115
第2節 モデル表面におけるシリコーンエマルションの吸着挙動解析	116
2-1 緒言	116
2-2 実験方法	116
2-2-1 アミノ変性シリコーンエマルションの吸着挙動解析	116
2-2-2 ジメチルシリコーンエマルションの吸着挙動解析	119
2-2-3 吸着状態の観察	120
2-3 結果と考察	120
2-3-1 アミノ変性シリコーンエマルションの吸着挙動解析	120
2-3-2 ジメチルシリコーンエマルションの吸着挙動解析	143
2-4 結言	147
参考文献	148

第5章 改良モデル表面の作製とヘアコンディショニング成分の吸着挙動解析

1-1 緒言	149
1-2 実験方法	149
1-2-1 改良マイクロ相分離表面の作製	149
1-2-2 ジメチルシリコーンエマルションの吸着挙動解析	151
1-3 結果と考察	151
1-3-1 改良マイクロ相分離表面の作製	151
1-3-2 改良マイクロ相分離表面上での吸着構造の AFM 観察	157
1-3-3 界面自由エネルギーの算出と吸着構造の考察	165
1-4 結言	171
参考文献	171

第6章 総括

総括

172

謝辞

174

第1章 緒論

第1節 研究の背景

1-1 はじめに

生体において、高度に組織化された分子集合体は温和な条件下で化学反応を進行させ、情報やエネルギーの伝達、変換を円滑に進める役割を果たしている。生体を微視的に見ればマイクロ不均一の系であり、その界面上に複雑に発達した分子配列構造が、生態系の複雑な営みを支える分子組織体の構築に重要な役割を果たしている。その機能が生み出す選択性、効率性は、最先端のエレクトロニクス技術でも模倣できず、今もって興味の対象であり続けている。

このような高度な機能を人工的に付与するためには、分子の一次、二次、高次構造を制御する方法を確立し、それらの構造と物性との関係を明らかにする必要がある。機能性有機分子や、生体関連物質を用いたバイオエレクトロニクス分野等における有機超薄膜に関する研究¹⁾はその流れに連なる重要な分野である。

有機超薄膜の究極の姿として、Langmuir-Blodgett film (LB膜)がある。LB膜は水面上に配列された不溶性単分子膜を、一層ずつ固体表面上に移行させ、累積することで形成される。LB膜は、分子レベルでの膜厚、配列、配向を自在に制御できる特徴を有し、高度な秩序構造から成る人工的な有機超分子である。これらの膜構造と作製法はデバイスの機能を設計する上で極めて魅力的であり、1970年頃のH. Kuhnらによる直鎖脂肪酸の金属塩や有機色素の累積膜についての分子の配向性と機能に関する先駆的な報告²⁻⁵⁾を契機に、絶縁性⁶⁾、導電性超薄膜^{7,8)}、レジスト^{9,10)}、非線形光学材料¹¹⁾、光メモリ材料¹²⁾などのエレクトロニクス分野への応用等を見据えた分子構造組織体の構築技術として研究が盛んになった¹⁾。

また、1980年にSagivは、表面水酸基を有する固体表面上において、trialchoxy-groupまたはtrichlorosilyl-groupと、long-chain alkyl-groupを分子内に持つ化合物が、後者の疎水性相互作用によって高度な配向性を自発的に形成する単分子膜を見出した¹³⁾。この形成過程は、生体中における分子集合体の形成と同様に、分子間相互作用が働くことから、自己組織化(Self-assembly)と定義された。その後、Allaraが金基板表面でalkanethiolの形成する自己組織化膜(Self-assembled monolayer)を見出したこと¹⁴⁾により、導電性基板への配向性制御の点からも活発な研究が展開されるようになった¹⁵⁾。

このような単分子膜に関する研究は、界面における分子の挙動、即ち吸着現象と分子

構造や分子集合体との関係を解き明かすものであり、エレクトロニクス業界のみに留まらず、生体との親和性に課題を持つ再生医療等の先端医療業界や、洗浄や吸着等の界面化学現象が重要な要素技術となるトイレタリー業界においても、多くの価値ある知見を与えている。

吸着現象は、有史以来、人類の生活に広く利用されており、一例としては繊維の染色、革のなめし、飲食物の脱色等に用いられてきた。現代でも、我々の生活の隅々にまで浸透しており、衣類や食器の洗浄剤、毛髪や衣類の帯電防止剤やコンディショニング剤、空気清浄機や浄水器等、生活を快適にするために吸着現象を利用した製品が数多く産み出されている。また、産業界においてもガスや液体の選択的分離、ゼオライトや活性炭等の吸着剤、固体触媒を利用した化学反応装置等、数多くの実用例がある。今後、ナノテクノロジー技術への活用を視野に、様々な吸着現象を巨視的なレベルからだけでなく、原子、分子のオーダーで理解し、制御することが重大な課題となっている。

トイレタリー業界において、これらの課題に該当する事象を当てはめると、毛髪や皮膚といった生体、衣類などの繊維、あるいは浴槽、窓などの硬表面に対して、洗浄による汚れの除去や、補修等に必要な機能性成分の付与を効率的に行う技術の開発がある。これらは快適な暮らしを実現するために重要であるが、その際、対象となる固体表面の物性を知り、それらに合わせて最適な、物理的及び化学的な吸脱着手段を選定する必要がある。しかしながら、特に毛髪、皮膚などの生体表面では、加齢や生活習慣の変化に伴って表面の物性が著しく変化するため、機能性成分の吸脱着挙動にも影響を与えることが予想される。

毛髪については古くからその構造等に関する研究が行われてきたが、最表層に脂肪酸が存在し、毛髪蛋白質とエステル或いはチオエステル結合を形成していることが明らかとなったのは、近年になってからである¹⁶⁾。現在では、特に女性のヘアケア行動が多様化し、それに伴う毛髪の損傷が問題視されていることから、構造や化学的变化に対するより詳細な理解が急務となっている。また、ヘアコンディショナー、トリートメント等の洗髪用化粧品の効用に対しても、毛髪の保護、補修等の多機能化が要求されているが、その機能を大きく左右する毛髪表面上でのヘアケア成分の吸着に関する研究は十分に進んでいない。そのような中、効果的な吸脱着を行うためには、従来のように吸脱着の「量」に着目するだけでは不十分であり、吸脱着の「質」を解析する技術が必要である。走査

型プローブ顕微鏡 (SPM) や二次イオン質量分析法 (SIMS) などによる観察法の発達¹⁷⁻¹⁹⁾により、吸脱着の様子をナノオーダーの分子レベルで捉えることが可能になったが、実際の毛髪を解析対象にした場合、毛髪自体の大きな曲率、ミクロンオーダーの複雑な凹凸形状や、人による個体差が大きいこと等から、簡便で実用的な吸脱着挙動の評価は難しかった。

そこで本研究では、分子レベルで平滑なシリコンウェハを基板とし、それを膜厚がナノレベルの単分子膜で被覆する「毛髪表面モデル」を作製することとした。膜を形成させる物質は、シリコン基板の表面と化学結合を生じる有機シラン化合物とし、毛髪表面に存在する複数の官能基を選択し、Langmuir-Blodgett 法(LB 法)と自己組織化法(SA 法)の2種類の単分子膜作製法を用いてミクロ相分離表面を形成させた²⁰⁻²³⁾。作製したモデルはナノオーダーで平滑であることから、形状による課題を解決し、かつ膜構造の変化を詳細に観察可能なツールとなることが期待できる。

また、モデル表面の有用性を検証するため、実際にヘアコンディショニング成分を洗髪に模した方法で吸着させ、洗浄した際の吸着状態を分子レベルで観察した。吸着状態観察に用いた成分は、アルギニン骨格を分子内に持つグアニジン型界面活性剤であり、従来から知られる四級アンモニウム塩型界面活性剤と比較して顕著な高吸着性や高保水力を示す^{24,25)}。また、毛髪に滑沢性を付与し、ダメージ補修実感を与える目的で広く用いられているジメチルシリコーン、アミノ変性シリコーンについても検討を行った。

1-2 頭髪用化粧品²⁶⁾

頭髪用(洗髪用)化粧品は頭皮、頭髪に付着した汚れを除去し、頭皮、頭髪を清潔に保つために使用するものであり、シャンプーやヘアコンディショナー等がある。洗浄の機構には、汚れの種類、洗浄剤の性質、洗髪時の温度や物理的な力などが関係する。汚れには頭皮上に分泌される皮脂、汗の老廃物、過剰な角質片(フケ)、埃などの外部からの付着物、頭髪用化粧品の残留物などがある。これらの汚れを除去するために一般に陰イオン性、両性及び非イオン性の界面活性剤がシャンプー用洗浄剤として配合されている。界面活性剤は、汚れとそれが付着している被洗浄表面(頭皮、頭髪)の間に浸透して汚れの付着力を弱め、その結果、汚れは物理的な力により容易に表面から水中に脱離する。その際に界面活性剤が吸着することで汚れは細かくなり、水中に安定に分散す

る。さらに汚れに吸着した界面活性剤が再吸着を防止する効果を持つ。洗浄後は、ヘアコンディショナーを使用することで、配合されている界面活性剤と油分が毛髪に吸着し、損傷部位の保護や風合いの改善がなされる。

1-2-1 シャンプー

シャンプーは頭皮および頭髪の汚れを落とし、フケや痒みを抑え、頭皮、頭髪を清潔に美しく保つために用いる洗髪用化粧品である。そのためには、汚れは十分落とすが頭皮、頭髪に必要な皮脂は取り過ぎない、適度な洗浄力が必要である。その他、主目的である洗浄機能に加えて、風合いの改善、ツヤ、スタイリング等、様々な付加機能を持った商品があり、種類も多岐に渡っている。シャンプーとして備えなければならない性質には以下のような項目がある。

- 1) 適度な洗浄性を有すること。
- 2) クリーミィで豊かな持続性のある泡がたつこと。
- 3) 洗髪中の摩擦による損傷から毛髪を保護すること。
- 4) 洗髪後の毛髪に自然なツヤと適度な柔軟性を与えること。
- 5) 頭皮・頭髪および眼に対する安全性が高いこと。

シャンプーの主成分

シャンプーの主洗浄剤として広く用いられているのがアニオン界面活性剤である。一般的には、ポリオキシエチレンアルキルエーテル硫酸エステル塩(AES)、アルキル硫酸エステル塩(AS)等が用いられている。通常、アルキル基はC₁₀~C₁₄のものが用いられる。これらは中性で、洗浄力に優れており、硬水に安定であり、かつ起泡力にも優れている。中でも、AESは肌への刺激性が低く、低温領域でも良好な溶解性を示す。

その他、アミノ酸系界面活性剤が用いられる場合も多く、これらはAESやASと比較して泡質がやや軽く、刺激性が低い。アシルグルタミン酸塩、アシルメチルタウリン塩等が代表的である。

また、アニオン活性剤をラウロイルアミドプロピルベタイン等の両性界面活性剤と組み合わせることにより、活性剤水溶液は増粘する作用を持つ。それにより、安定な起泡力およびクリーミィな泡質が得られる。また、ノニオン界面活性剤を添加することで、洗浄助剤、増粘、低温での凍結・固化を防止する等の効果が発現する。

カチオン化セルロース、カチオン化グアガム等のカチオン性高分子は、シャンプー液を希釈した時に、アニオン性界面活性剤とゲル状の複合体塩を形成し、析出する。これらが毛髪に付着することで、洗髪中およびすすぎ時の指通りが滑らかになり、毛髪損傷防止効果を示す。その他、油分として流動パラフィン、高級アルコール、エステル油、シリコーン油等が用いられ、毛髪の風合い向上やダメージ補修実感を付与する。また、グリセリン等の保湿剤、増粘剤として的高分子、香料、その他、粘度調整剤、乳濁剤、色素、さらに安定化剤として金属イオン封鎖剤、紫外線吸収剤、防腐剤、pH調整剤等が配合される。

1-2-2 ヘアコンディショナー（リンス）

ヘアコンディショナーは、シャンプーでの洗髪後に使用し、滑らかさを付与する等、毛髪の表面状態を整えるために用いる。中には、さらに機能を高めたものとしてヘアトリートメント、あるいはヘアパックと呼ばれる化粧料もある。

毛髪表面へのカチオン界面活性剤と油分の吸着、および親水基部分における水和層の形成によってヘアコンディショナーは次のような機能を発現する。

- 1) 毛髪の表面をなめらかにし、くし通りをよくする。
- 2) 静電気を防止する。
- 3) 毛髪の表面を保護する。
- 4) 毛髪を柔軟にし、自然な光沢を与える。

ヘアコンディショナーの主成分

主成分であるカチオン界面活性剤の中で代表的なものは、アルキルトリメチルアンモニウム塩である。アルキル基は通常、 $C_{16} \sim C_{22}$ のものが用いられる。その他、二鎖型のジアルキルジメチルアンモニウム塩も使われている。また、親水部位に特徴的な構造を持ち、高い吸着性や保水性を示す活性剤も存在し、代表的な例としてアルキルアミドグアニジン塩がある。

カチオン界面活性剤は毛髪に吸着することで毛髪表面の摩擦係数を低下させるが、その効果はアルキル鎖長が長いほど大きい。吸着時には親水基を毛髪の方に向けて静電的に吸着し親油基が外側に配向するため、親油基で覆われた毛髪表面が滑らかになると考えられる。

カチオン界面活性剤と高級アルコールと水を混合するとラメラ型層状構造のゲルを形成する。このゲルを水で希釈すると転相が起こり、水溶液中に微細な油滴が分散した乳化物状のヘアコンディショナーが得られる。

油分としては、炭化水素、高級アルコール、エステル類、シリコーン油等が用いられる。特にシリコーン油は毛髪になめらかさを付与する効果が高い。保湿剤としては、グリセリン、ソルビット等が用いられる。また、アミノ酸、加水分解蛋白質、有機酸、植物エキス等の毛髪補修効果を訴求する各種成分や、増粘剤および風合い改質剤として的高分子、その他、香料、粘度調整剤、乳濁剤、色素、さらに安定化剤として、ノニオン界面活性剤、ポリオール類、紫外線吸収剤、防腐剤、pH調整剤等が配合される。

1-2-3 シリコーン²⁷⁻²⁹⁾

シリコーンは、ケイ素と酸素が交互に結合したシロキサン結合 (Si-O-Si) を主鎖骨格とし、そのケイ素上に有機基を結合した構造を持つ (Fig.1-1)。炭素-炭素結合を骨格とする有機ポリマーと比較して特異な性質を示し、耐熱性、耐寒性、耐候性、電気特性、撥水性、離型性等の多彩な特性を有している。

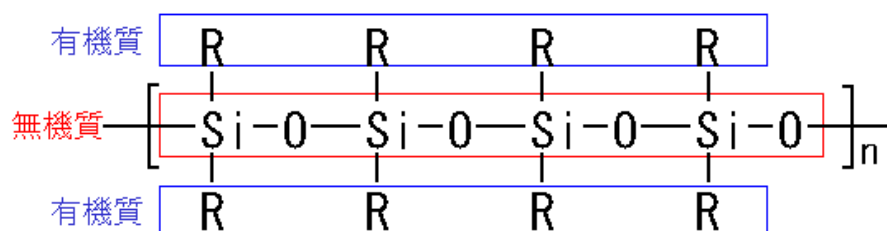


Fig.1-1 シリコーンの基本構造

結合エネルギー

ジメチルシリコーン (Fig.1-1参照、Rが全てメチル基である構造) の主鎖であるSi-Oの結合エネルギーは444 kJ/molであり、一般的な有機ポリマーの主鎖であるC-C結合エネルギー (356 kJ/mol)、C-O結合エネルギー (339 kJ/mol) と比較して大きい。また、Si原子の電気陰性度 (1.8) はO原子 (3.5) よりも小さいため、Si-O結合は、Siがプラス、Oがマイナスに分極しており、約50%のイオン結合性を有する。こうしたシロキサン結合の特徴がシリコーンの特異な性質の要因となっているが、一方でイオン結合性を示すことか

ら、酸、塩基等に対して弱いことを意味している。

結合距離と結合角

シロキサン結合の距離は1.64 Åであり、C-C結合の距離1.54 Åより長い。結合角は140° とポリエチレンの109° より大きい。またSi-O結合の回転エネルギーは0.8 kJ/mol以下であり、C-C結合の11.31 kJ/molより非常に小さく、動きやすい構造である。このためにシリコーンポリマー間の間隔は大きく、占有空間は非常に大きなものとなっている。

らせん構造

ジメチルシリコーン鎖の分子構造は、Si-O結合が六個で1回転するらせん構造であることが知られている。表面のほとんどが疎水性のメチル基で覆われており、表面エネルギーは低いため、分子間力が小さい。シリコーンの消泡性、離型性、撥水性、圧縮率が大きい、気体透過性が大きい、耐寒性が良い、温度依存性が小さい等の特異的な性質は、この基本構造に由来する。

化粧品用シリコーン

シリコーンは、多くの毛髪用、皮膚用化粧品類に主に油剤として配合され、以下のような特徴を示す。

- ①低刺激性であり、安全性が高い
- ②無味・無臭・無色でマスクングが不溶
- ③耐水性、耐油性に優れ、汗、皮脂で崩れない
- ④表面張力が低く、酸素透過性が高い
- ⑤べたつきが少ない、軽い等、感触が良い
- ⑥分子構造の自由度が大きく、高機能化が可能

ジメチルシリコーン以外にも、主鎖、側鎖に様々な官能基を導入した変性シリコーンも多く用いられ、油剤以外にも、乳化剤、被膜剤、ゲル化剤、粉体処理剤等、様々な応用されている。

頭髪用化粧品に含まれるシリコーン

シリコーンは多くの頭髪用化粧品（シャンプー、ヘアコンディショナー、トリートメント、スタイリング等）に配合され、仕上がり時の指通りやツヤ感等を付与する油剤として用いられる。分子量の違いにより、低粘度から高粘度、ガム状まで様々な種類が使い分けされている。また、損傷して親水性になった毛髪表面に吸着しやすい、アミノ変

性シリコーン等の変性シリコーンも多く利用されている。

1-3 毛髪構造^{16,30-35)}

1-3-1 毛髪構造の概要

毛髪はケラチン質から成る繊維であり、個人差はあるが、直径は約50-120 μm 、頭部に約10万本存在しており、成長速度は1ヶ月あたり約1 cmである。形状は、真円ではなく楕円形をしており、張力や湿度によりその物理的特性値の変化が大きく、ケラチン蛋白質の死んだ単細胞からなっているため、損傷に対する自己修復機能が無い。毛髪の割横断面を大別すると、毛幹は外側から中心に向かって、キューティクル (cuticle, 毛小皮)、コルテックス (cortex, 毛皮質)、メデュラ (medulla, 毛髄) の三層から形成される³⁰⁾。

1-3-2 キューティクル (毛小皮)

毛髪を構成する外側の部位で、根本から毛先に向かってウロコ状に重なり、内側のコルテックスを取り巻く形で保護している。色素のない透明な細胞から成り、1枚は、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。キューティクルの毛髪に占める割合は、10~15%である。硬質のケラチン蛋白質から成り、硬い反面もろく、摩擦に弱いため、無理なブラッシング等によって傷ついたり剥がれやすくなったりする。

キューティクルは多層構造から成り、外側から順に、outer β -layer (F-layer)、エピキューティクル、A-layer、エキソキューティクル、エンドキューティクル、inner β -layerと呼ばれる。隣接したキューティクル間には、細胞膜複合体(cell membrane complex, CMC)と呼ばれる二つの単位細胞が融合したものが存在する³¹⁾。

F-layer (Outer β -layer, inner β -layer)

キューティクルの最表面を被覆するこの層について、詳細がわかってきたのは近年になってからである。1985年に毛髪蛋白質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ことをLeederが明らかにし、Evanceにより分岐脂肪酸の18-Methyeicosanoic acid (18-MEA) が主成分であることが明らかにされた。Wardは、F-layerの厚さは約0.9 nmでありC₂₁とC₂₀脂肪酸の折り返し構造を報告しているが、Negri

は、C₂₁脂肪酸は直立構造であるとしており、詳細は不明な点が多い。

エピキューティクル

エピキューティクルは厚さ約10 nmであり、シスチンの含有量が多い。角質や蛋白質に作用する薬品への耐性が最も強い層であるが、硬くてもろいため物理的な作用には弱い。

A-layer

A-layerはシスチンが豊富な非晶質ケラチンであり、蛋白溶解作用を持つ薬品への耐性は強いが、シスチン結合を切断するような薬品には弱い。また、シスチンを約35%含み架橋構造を形成しているため、硬く弾力性がある。

エキソキューティクル

エキソキューティクルはキューティクルの中央部に位置し、シスチンが多く含まれている軟質のケラチン層で、薬品の作用を受けやすい。

エンドキューティクル

エンドキューティクルはシスチン含有量に乏しく(3~6%)、二塩基酸、二酸塩基のアミノ酸を多く含む。ケラチン侵食性の薬品には強いが、蛋白侵食性の薬品には弱い。

細胞膜複合体 (CMC)

CMCは、キューティクル同士の間や、コルテックス内細胞間の接着に寄与する。コルテックス内部の水分や蛋白質が溶出したり、逆に外部からの水分ならびにパーマ剤やヘアカラー剤などの薬液が、毛髪内部のコルテックスに浸透し、作用する通り道になっていると考えられている。

1-3-3 コルテックス (毛皮質)

キューティクルの内側にあり、ケラチン質の皮質細胞(cortical cell)が、毛髪の長さ方向に比較的規則正しくならんだ細胞の集団で、毛髪の85~90%を占める。皮質細胞は長さ約100 μm、直径約1~6 μmで、毛髪の色を決定する顆粒状のメラニン色素を含む。毛髪の曲げ加重、引張り強度等の、物理化学的あるいは力学的な性質を左右する重要な部位である。皮質細胞は、直径が約0.1~0.4 μmの紡錘形をしたマクロフィブリル(macro fibril)と呼ばれる繊維状成分が多数集まって構成されており、マクロフィブリル同士の間隔を埋めている物質が細胞間充物質(intermacrofibrillar material : マトリックス)であり、SS架橋が多く球状で疎水的と考えられている。

1-3-4 メデュラ

毛髪の中心部にあり、空洞となった蜂の巣状の細胞が軸方向に並んでおり、メラニン色素を含んでいる。毛髪全体の数%に過ぎず、全く存在しない場合もあるが、通常は毛軸に沿って連続的、または不連続に存在する。太い毛髪ほどメデュラが存在するものが多く、生毛や赤ちゃんの毛髪には無い。毛髪繊維の化学的および機械的性質には、ほとんど寄与しないとされている。

1-3-5 毛髪の化学組成³²⁻³⁵⁾

一般に蛋白質は約20種類のアミノ酸から構成されている。毛髪中には種々の蛋白質が存在するが、構成に関わる主な蛋白質はケラチンと呼ばれ、約18種類のアミノ酸からできている。

ケラチンは、機械的耐久性が大きく化学反応しにくい蛋白質で、脊椎動物には必ず含まれている。角質皮膚の外皮層では細胞蛋白の85%を占め、それに関係する毛、角、爪、羽毛などの主成分であり、構造蛋白質（生体の構造を形成、維持する蛋白質）に含まれる。また、ケラチンは細胞内に留まる蛋白質であり、毛髪や角質層中では、死細胞の中に詰まった状態で存在している。ケラチンの一番の特徴は、他の蛋白質に比べてシスチンの含有量が14~18%と多いことである(Table 1-1)。ただし、アミノ酸組成は、人種や性別等によって異なる他、パーマ、カラーリング、洗髪等の行動に伴って一部のケラチンが毛髪から溶出するため、処理履歴によっても変化する。

通常、ケラチンの主骨格は、アミノ酸同士のペプチド結合により形成される。これに側鎖間の、①シスチン結合、②水素結合、③塩結合、④疎水結合などが加わり、3次元構造が決定される。ケラチンのペプチド鎖は、螺旋状の α -ヘリックスと呼ばれる構造をとり、その意味でこの構造のケラチンを α -ケラチン(繊維)と呼んでいる。

1-3-6 ケラチンを構成するアミノ酸

ケラチンを構成するアミノ酸の組成³²⁾を Table 1-1 に示した。ケラチンは 18 種類のアミノ酸から成っている。毛髪ケラチンの場合、塩基性アミノ酸のヒスチジン、リジン、アルギニンの比率が 1:3:10 であるが、これは毛髪に特有である。さらに、最も特徴的なのが、シスチンの割合が他の蛋白質と比較して多いことである。シスチンは、システイン二分子がジスルフィド結合によって結合した構造である(Fig.1-2)。シスチンの含有量が多いために、ケラチンは水を始めとする多くの中性溶媒に不溶である他、蛋白質分解酵素の作用も受けにくい性質を持っている。シスチンの含有量はケラチンの種類によって異なり、それによって構造や性質も異なる。毛髪ケラチンと表皮ケラチンを比較すると、シスチン含有量は毛髪の方が多いたことがわかる。シスチン含有量が比較的多いケラチンは硬ケラチンと呼ばれ、硬く弾性に富む性質があり、シスチン含有量が比較的少ないケラチンを軟ケラチンと呼ぶ。毛髪は硬ケラチン、角質層は軟ケラチンに分類される。ケラチンの一次構造（アミノ酸の配列順序）の詳細は、未だよく解っていない。分子量は 47,000 g/mol 程度である。

Table 1-1 ケラチンのアミノ酸組成

アミノ酸	毛髪 (%)	表皮 (%)
グリシン	8.8	6.3
アラニン	3.7	-
バリン	4.4	4.4
ロイシン	8.5	8.7
イソロイシン	2.0	7.1
フェニルアラニン	2.5	2.9
プロリン	3.4	3.4
セリン	7.1	17.3
スレオニン	6.7	3.6
チロシン	2.9	3.6
アスパラギン酸	7.4	7.8
グルタミン酸	13.8	12.9
アルギニン	8.9	9.2
リジン	2.4	5.4
ヒスチジン	0.8	1.3
トリプトファン	0.7	1.2
シスチン	14.9	3.3
メチオニン	0.9	1.9

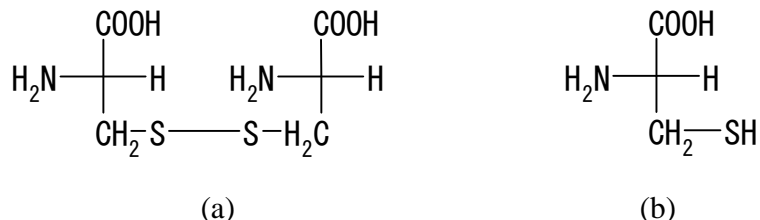


Fig.1-2 (a) シスチンと(b) システインの構造式

1-3-7 α -ケラチンの構造

ケラチンは α -ケラチンと β -ケラチンに分けられ、哺乳類には α -ケラチンが多く含まれるが、トリや爬虫類では β -ケラチンが多い。本研究で扱う α -ケラチンについて詳述する。

α -ケラチンの二次構造は、ポリペプチド鎖がらせんを巻いた α -ヘリックス構造に類似している。但し、 α -ヘリックスのピッチは5.4 Åであるのに対し、 α -ケラチンは5.1 Åである。 α -ケラチンは2-4本程度が集まり多重コイルを形成する³³⁾が(Fig.1-3)、これはケラチンのアミノ酸配列に拠る。 α -ケラチンの中心部310残基の部分には、7残基の繰り返し様構造a-b-c-d-e-f-gがあり、aとdには非極性アミノ酸が多い。 α -ヘリックスは3.6残基で1巻きなので、これらの非極性アミノ酸はFig.1-3のように同じ側に並ぶ。この非極性残基の列が、疎水性相互作用により α -ヘリックス同士を軸方向に沿って会合させるので、互いに絡まり多重コイル構造が形成される。

α -ケラチンにはシステインが多く、これが隣接ポリペプチド同士を架橋することで二分子会合したシスチンになり、不溶性で伸びない α -ケラチンの特徴を示す。一般に、ケラチンが含むシステインの量により、シスチン含有量が多い硬ケラチンか、シスチン含有量が少ない軟ケラチンに分けられる。毛、爪、角等は前者であり、皮膚等の後者と比較して、ジスルフィド結合が強固なために柔軟性に乏しい。

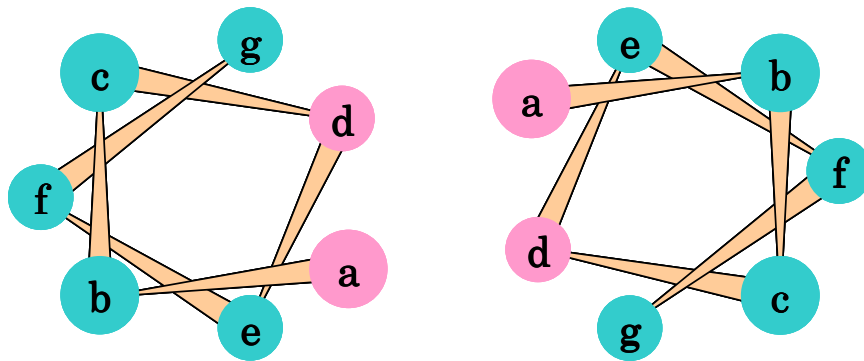


Fig.1-3 2本のポリペプチド鎖を軸方向から見た模式図
b,c,e,f,g が極性アミノ酸残基、a,d が非極性アミノ酸残基

1-3-8 毛髪におけるケラチン

毛髪は、キューティクル、コルテックス、メデュラの三層から構成されている。何れも大部分はケラチンであり、その他、メラニン色素、脂質、水分、微量元素から成る。

毛髪を構成するケラチンは2種類あり、シスチンの割合が比較的少ない繊維状ケラチンと、比較的多い無定形ケラチンがある。繊維状ケラチンは、 α -ケラチンから成る多重コイル構造がさらに何本も会合し、マクロフィブリル、ミクロフィブリルと呼ばれる束を形成している。毛髪が弾力性を示すのは、多重コイルが引っ張られると伸びた形になるが、張力がなくなると元のコンフォメーションに戻るためである。パーマ処理は、繊維状ケラチンのジスルフィド結合をメルカプタンで切断し、柔らかくした毛髪をウェーブさせて再酸化し新たなコンフォメーションで固定する技術のことである。

一方、無定形ケラチンはシスチンの割合が多く、一本のポリペプチド、またはいくつかのポリペプチド同士で多数のジスルフィド結合を形成するため、無定形な構造である。通常は、毛髪の表面側に多く存在しているが、繊維状ケラチンの束同士の間にも充填されている場合もある。

ケラチンは、ペプチド結合による主鎖の連結に加えて、システインの側鎖-SH基同士のシスチン結合(-S-S-)で架橋されることによって、物理化学的な強度が増大する。システインとシスチンは、お互いに還元体と酸化体の関係にある(Fig. 1-4)。毛包中の角化過程で、システインからシスチンへの酸化反応が進み、角化が終了し頭皮から毛幹が突き出す段階では、システイン残基(-SH)の個数は、シスチン結合(-S-S-)の10分の1にまで減少している。

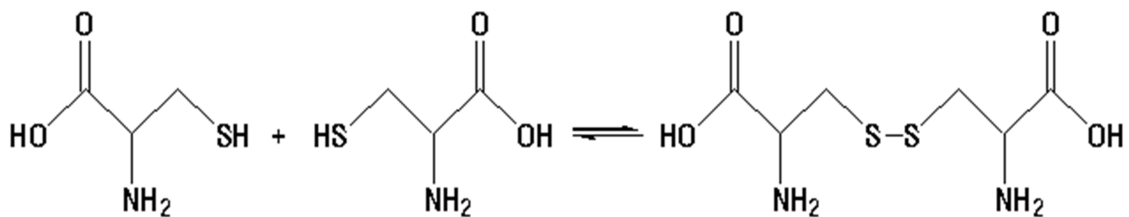


Fig.1-4 シスチンからシステインへの反応式

1-3-9 損傷による毛髪の化学的変化

毛髪の毛先と根元の部位を比較すると、毛先は根元より、システインおよびシスチン含量が少なく、システイン酸が多いことが確認されている。これは、長期に渡るダメージにより酸化が進行したことを示唆している。

カラーリング、パーマ等の化学処理の他にも、ブラッシング時の機械力、スタイリング時の熱、太陽光に含まれる紫外線等、様々なダメージ要因が存在する。これらは単独の損傷因子としても作用するが、多くの場合、複合的に影響し合って深刻なダメージとなる。

カラーリングによるダメージ

カラーリングの主流となっている永久染毛剤は、アルカリ下での酸化反応処理によるブリーチング工程と、毛髪内部に浸透させた染料を重合させて発色させる工程からなる。アルカリ下での酸化反応により、キューティクル最表層のF-layerと蛋白層の共有結合が切断され、毛髪表面は親水化する¹⁶⁾。さらに、キューティクルは親水的で柔らかいエンドキューティクルから剥離し、内部のコルテックスに空隙が発生する。その結果、光の散乱によるツヤの低下、メラニンや染料の流出による褪色が生じる。また、毛髪に残留した薬剤中に含まれる過酸化水素等の過酸化物により、毛髪中の蛋白質等が徐々に分解され、ハリコシ感の低下や枝毛の発生が促進される²⁶⁾。その他、コルテックスの変化に伴う最大伸長率の増加³¹⁾や、引張り疲労耐性が低下する報告³⁴⁾もあり、枝毛・切れ毛になりやすいと考えられる。

パーマによるダメージ

パーマ処理は、コルテックスを構成する蛋白質のシステイン結合をアルカリ処理で切断し、ロッド等で髪を曲げた状態にした後、酸性処理により切断されたシステイン結合をねじれた状態で再び結合させる処理である。この時、CMC由来の脂肪酸やコレステロールの減少³⁶⁾、システイン結合の切断に伴うシステイン酸の増加³⁷⁾、蛋白質溶出量の増加と水膨潤性の増大³⁸⁾、さらにマイクロフィブリルの結晶性低下が起こり³⁹⁾、その結果、キューティクルの剥離や破断強度の低下が生じ、枝毛が増加する³⁸⁾。

ブラッシングによるダメージ

ブラッシング処理では、ブラシと毛髪表面の接触により摩擦が発生し、毛髪表面のキューティクルがリフトアップすることが報告されている⁴⁰⁾。また、ブラッシング回数

増加とともに枝毛の発生数も増加する。この現象は、パーマをかけた毛髪のブラッシングでより顕著である³⁸⁾。また、濡れた髪にブラッシングをすることにより、キューティクルの剥離量が増大する⁴¹⁾。

熱によるダメージ

通常、ドライヤーでは最高で約100℃まで、ヘアアイロンやコテでは約200℃の高温に曝される。これらの温度領域では毛髪蛋白質の架橋点であるS-S結合が開裂し、永久架橋と呼ばれる構造へ変性する。そのため、自由な髪型の形成が阻害され、パーマがかかりにくくなる等、スタイリングがしにくい髪になる^{42,43)}。さらに高温領域になると、140℃では毛髪から炭酸、メタン、硫化水素等の気体が発生し、237℃ではコルテックス層に含まれ結晶構造を有するマイクロフィブリルの変性点がある^{44,45)}。

紫外線によるダメージ

紫外線によるキューティクルの変化としては、長さ約40 cmの毛髪に照射した場合、先端部位のキューティクルの厚みが未照射の場合と比較して、約1/10まで薄化する⁴⁶⁾。また、日光を照射された毛髪は、構造や構成成分が変化することが知られており、表面近傍のエンドキューティクルで多孔化が進行し、キューティクルの剥離に繋がる。さらに毛髪内部では、CMCやメラニン等の消失⁴⁷⁾や、コルテックスの多孔化が進行し、枝毛・切れ毛の発生に繋がる。構成成分が変化する例としては、シスチン結合が減少し、それに伴いシステイン酸量が増加する⁴⁸⁾。

複合的ダメージ

各種のダメージ要因が毛髪に与える影響について述べてきたが、実際には1つの要因のみでダメージが進むのではなく、種々の要因が複合的に影響し、大きなダメージとなって蓄積されている。例えば、日光（紫外線）とカラーリングやパーマを行った毛髪は、多孔化した部位にアルカリ剤が作用して内部構成成分の溶出が加速される⁴⁸⁾他、エンドキューティクル部位に大きな損傷が生じる⁴⁹⁾。また、カラーリングとパーマを5回繰り返して処理した毛髪を水膨潤させた状態で走査型電子顕微鏡により観察したところ、多数の凹凸が確認され、メラニンや蛋白質などの成分が溶出した跡が見られた⁵⁰⁾。

第2節 単分子吸着膜に関するこれまでの研究

2-1 吸着現象⁵¹⁻⁵³⁾

吸着現象は、科学、技術、産業に深く関わる重要な現象である。その中で、付加価値の高い材料や用途の開発のためには、吸着質表面の状態、吸着剤と吸着質との間の相互作用、吸着の機構などを、表面の形態、表面および吸着分子の構造、吸着の熱力学などの色々な角度と手段から把握する必要がある。本節では、成書⁵¹⁻⁵³⁾を参考に、吸着現象の理論的基礎について簡潔にまとめる。

2-1-1 吸着の定義と現象

物質が相の界面と内部とでその濃度または密度を異にして平衡にある場合に、その濃度の片寄りを吸着と言う。通常、特に界面での濃度が高くなる場合を言う。吸着が起こる相界面には、固相-気相、固相-液相、固相-固相、液相-気相、液相-液相がある。ここで、吸着現象が起こる界面と表面の違いについてであるが、各界面のうち、気相-液相、気相-固相について、液体の表面、固体の表面と呼び、表面は界面の特定の状況を示す。

固体や液体の内部の原子や分子は、互いに三次元方向から原子間、分子間引力を受けて、引力のバランスは釣り合っている。一方、表面の原子や分子は表面の外側からの引力が働かないために、相の内側へ向かって引き込む引力を受けることになり、表面を縮めようとする力が発生するために、表面は内部より高いエネルギー状態にある(Fig.1-5)。この力 (F) を表面張力と呼び、熱力学の立場からは表面自由エネルギーと呼ぶ。吸着により固体や液体の表面エネルギーを低下させて系を安定化させることができる物質は、その表面に吸着する傾向があり、その作用を利用することで表面を改質することができる。

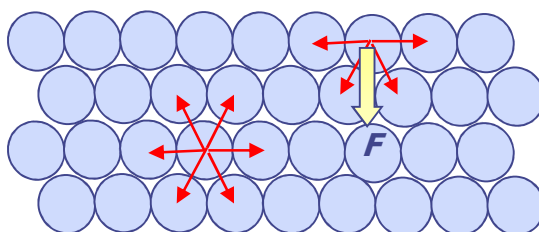


Fig.1-5 表面の原子、分子に働く力 (F は合力)

2-1-2 吸着相互作用

吸着現象は、吸着剤と吸着質の間のエネルギー的な相互作用によるものであることを先述した。吸着相互作用は、様々な性質を持った吸着剤、吸着質の組合せで決まるが、主な相互作用について以下に述べる。

van der Waals 力

以下に記載する三つの相互作用を総称して、van der Waals 力と呼ぶ。

- ・ London 分散力相互作用 (Dispersion force interaction)

吸着剤表面にある原子と吸着質分子、あるいは吸着質分子同士が互いに接近した時に、一方の分子あるいは表面の原子を構成する原子核と軌道電子の相対的振動の揺らぎにより瞬時的に電気分極が起き、それが相対する原子に電気分極を誘起し、その分極同士の間におよそ 10^4 J/mol 程度の弱い電氣的相互作用力が生じる。

- ・ 双極子相互作用 (Dipole-dipole interaction)

表面で電気陰性度（電子の親和性）の違う原子が化学結合している時、電気陰性度の大きい核の方に電子分布が片寄る。片寄った電荷量を $\pm e$ 、その間の距離を r とすれば、結合原子の間に電気双極子モーメント (electric dipole moment) : $\mu = e \cdot r$ を生じる。このような表面原子の組が持つ双極子または有極性表面官能基の持つ双極子モーメントは、 r^3 に比例する分散力と同じ程度の弱い相互作用で双極子を持つ分子を吸着する。また吸着分子あるいは表面のどちらか一方に双極子モーメントがあると、接近した相手に電気モーメントを誘起し、弱い相互作用を持つ。

- ・ 電気四重極相互作用 (Electric quadrupole interaction)

表面の隣り合った原子のグループの間に、4極の電荷分布の片寄りが Fig.1-6 のようにできた場合には、その電位の等高線分布は鞍のような形になり、電気四重極モーメントを持つ⁵¹⁾。吸着分子がこれと同様な四重極モーメントを持つ場合には、四重極を持つ表面サイトに接近すると四重極同士が作用し吸着する。

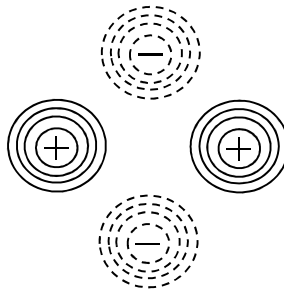


Fig.1-6 表面四重極モーメントのモデル

静電引力

吸着質がイオンの場合、界面の荷電点と吸着イオンとの間に静電引力が作用する。また、固体の誘電率が大きい場合は、イオンが接近した時、固体表面に反対符号の荷電が生じ、静電引力によりイオンは界面に引き付けられる。

水素結合力

固体表面には水素原子を持つ極性官能基が存在することが多い。表面官能基の酸素、窒素、フッ素等の原子は非結合電子対を有し、これらが吸着分子の極性官能基の水素原子と水素結合を形成する。

疎水性相互作用

これまで述べた吸着相互作用は、界面原子と吸着分子との間に直接働く引力である。しかし、疎水性相互作用は、水からの吸着時にのみ見られる作用である。水中の疎水性分子は、水との接触面積を下げるために自身で会合することや、界面へ押し出されることで吸着が起こる。疎水基周辺の水分子は特殊な構造で存在している。疎水基が水から追い出されるように界面に吸着することで、疎水基周辺の水分子が構造を解かれ、水の自由度が増大し系全体のエントロピーが増大することにより安定化効果が大きくなる。

2-1-3 液相吸着

本研究では、液中に溶解した吸着質の吸着剤に対する液相吸着も扱う。液相吸着は、吸着剤、吸着質、溶媒の3成分系の事象であり、系の取り扱いが複雑になる。即ち液相吸着では、吸着剤-吸着質間の相互作用の他に、吸着剤-溶媒間相互作用および吸着質-溶媒、吸着質-吸着質、溶媒-溶媒などの分子間相互作用も考慮する必要がある。

吸着剤－吸着質間には、van der Waals 力、静電引力、水素結合、イオン交換、電荷移動等の相互作用が働き、吸着が起こる。吸着質が無極性分子の場合は、van der Waals 力が主因子になる。

吸着質－溶媒間相互作用は、吸着質の溶媒への溶解性と大きく関係しており、両者間の親和力が大きい場合には、吸着質分子は溶液中で安定に存在し、溶解度は高くなる。吸着が起こるには、吸着相互作用エネルギーが吸着質－溶媒の相互作用エネルギー（親和力、溶媒和）よりも大きくならなければならない。吸着質－溶媒の相互作用エネルギーが強いほど吸着力は弱くなる。一方、溶媒分子も吸着剤－溶媒間の親和力により吸着剤に吸着する。この吸着は吸着質分子の吸着と競合するため、吸着質－溶媒間の親和力、吸着剤－溶媒間の親和力が強くなるほど吸着質の吸着力は低下する。

この相互作用エネルギーをさらに厳密に定義すると、液相吸着においては、Fig.1-7 の (b) から (e) の各親和エネルギー E が重要となる⁵¹⁾。これらのエネルギーは、添字 i, j, s をそれぞれ溶媒分子表面、吸着質(溶質)分子表面、吸着剤表面、また X, Y をバルク溶液相中および表面吸着相中の分子数とした場合、各状態のエネルギーを以下のように表すことができる。

$$(b) \quad -XE_{ji}$$

$$(c) \quad -YE_{ii} - E_{is}$$

$$(d) \quad YE_{ji} + E_{js}$$

$$(e) \quad XE_{ii}$$

これらより、正味の吸着エネルギー E_T^A は、式 1-1 のように表すことができる。

$$E_T^A = E_{js} - E_{is} - [(X - Y)E_{ji} - (X - Y)E_{ii}] \quad (\text{式 1-1})$$

McGuire と Shuffet らは、溶質/溶媒間相互作用が最も重要と考え、この式の括弧のついた項を E_{ji}' (吸着質と溶媒との親和エネルギー) のみで表している。この場合、正味の吸着エネルギーは、式 1-2 で表すことができる。

$$E_T^A = E_{js}^A - E_{is}^A - E_{ji}' \quad (\text{式 1-2})$$

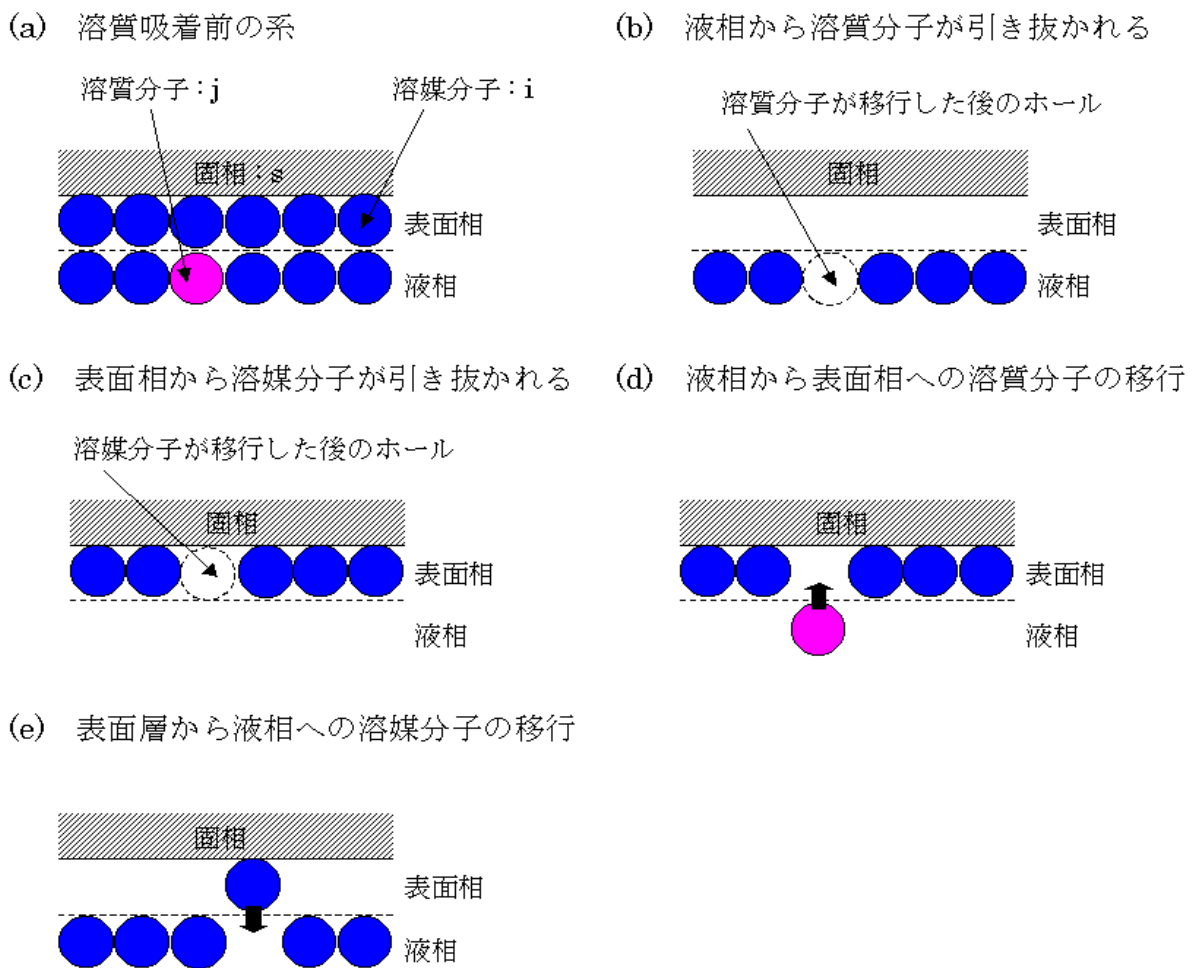


Fig.1-7 液相吸着の素過程のエネルギー的説明

液相吸着では、他にも様々な相互作用を考慮する必要がある。代表的なものは、溶媒中での吸着質分子同士の会合現象があり、例えば、界面活性剤分子はある濃度以上になると会合してミセルを形成するため、単分子の吸着挙動と併せてミセルのそれも考慮する必要がある。また溶媒分子同士が会合する場合もある。

単分子吸着している吸着質分子にさらにもう1層の吸着質分子が吸着する、2層吸着という現象がある。例えば、極性吸着剤表面にイオン性界面活性剤が吸着する場合、第1層目はまず界面活性剤分子の親水基が吸着剤表面に吸着し、疎水基は水相の方に向けている。第2層目の吸着はこの疎水基にさらにもう1分子の界面活性剤の疎水基が疎水性相互作用により結合し、他端の親水基は水相の方に向けて安定する。

2-2 単分子膜^{54,55)}

2-2-1 展開単分子膜

水に不溶の両親媒性構造物質を揮発性の有機溶媒に溶解させ、これを清浄な水面に展開することによって形成される単分子膜を、展開単分子膜または Langmuir 膜とよぶ。

展開単分子膜の形成過程を Fig.1-8 に示す。両親媒性物質を揮発性の有機溶媒に溶解し、水面に展開した直後は、有機溶媒中において両親媒性分子は配向規則性を持たない。溶媒の蒸発に伴い両親媒性分子は、その親水部位を水面側に、疎水部位を大気側に配向し、自発的に二次元方向に並んだ単分子膜を形成する。ただ、全ての両親媒性物質が単分子膜形成能を持つわけではない。単分子膜の形成には、両親媒性物質と水との接着エネルギーが両親媒性分子自体の凝集エネルギーより大きい必要がある。つまり、①両親媒性分子の親水基の水に対する親和性、②疎水基同士の van der Waals 力の強さ、のバランスが必要である。①が強すぎると水中に溶解するし、②が強すぎると疎水基間の引力相互作用が強くなり三次元構造を形成する。

展開単分子膜は両親媒性分子の存在状態の1つとして、あるいは理想的二次元系として、純粹理学的な研究の対象になっているだけではなく、細胞膜を形成する脂質二分子膜のモデルとして、生物化学的興味からの研究も多い。

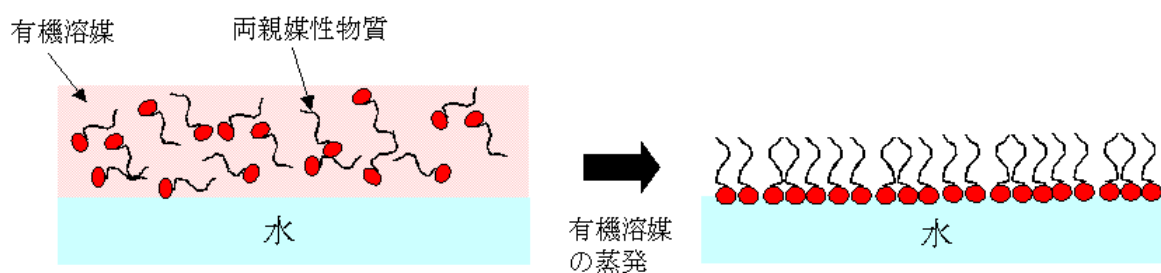


Fig.1-8 展開単分子膜の形成過程

2-2-2 $\pi-A$ 等温線

展開単分子膜において、展開溶液中の両親媒性物質の濃度、展開した量および展開水面の面積を正確に知ることによって、両親媒性物質 1 分子が占有する面積を求められる。温度を一定にして、この分子占有面積と二次元の圧力の関係を表したのが表面圧-分子占有面積 ($\pi-A$) 等温線であり、展開単分子膜の最も基本的な物性として測定される。ここで

の「表面圧」は、清浄な水面の表面張力と単分子膜に覆われた水面の表面張力の差になる。

表面圧 π (mN/m)、純水の表面張力 γ_0 (mN/m)、単分子膜の表面張力 γ (mN/m) とすると、式 1-3 のようになる。

$$\pi = \gamma_0 - \gamma \quad (\text{式 1-3})$$

水面に展開された膜は、バリアと称する角棒で圧縮することで占有面積を可変できる。膜を形成する両親媒性物質の分子占有面積が小さくなるほど、単分子膜に覆われた水面の表面張力は下がるため、清浄な水面の表面張力との差が大きくなり表面圧は高くなる。

π - A 等温線は、分子間力、分子の大きさ、親水基と下層水（または水溶液）との相互作用の強さ等を反映する⁵⁴⁾。Fig.1-9 に代表的な π - A 等温線を示す。

気体膜は、分子間の凝集力に比べて静電的な反発が強く、分子がバラバラな運動をする単分子膜であり、比較的 π が低く A が大きい π - A 等温線を示す。三次元における理想気体の状態方程式 $PV = RT$ に対応して、

$$\pi A = kT \quad (\text{式 1-4})$$

が近似的に成り立つ。ここで k はボルツマン定数である。

凝縮膜は、分子間の凝集力（van der Waals 力）が強く、分子が膜中で密に集合し固体のように振舞う単分子膜であり、鎖長の長い直鎖飽和脂肪酸単分子膜等でみられる。ある面積まで圧縮されると急激に表面圧が上昇する。

膨張膜は、 A が大きい時に分子が水面に対して横になっており、圧縮すると分子が立ってくるが、立体障害などのため凝縮膜の場合のような強い分子間力は示さず、分子が密に詰まらない単分子膜である。凝縮膜よりも広がった π - A 等温線を示す。膜内の状態は流動性を示し液状であるため、液体膨張膜ともよばれる。

一種類の分子から成る単分子膜の π - A 等温線に、以上の三種またはその内の二種、さ

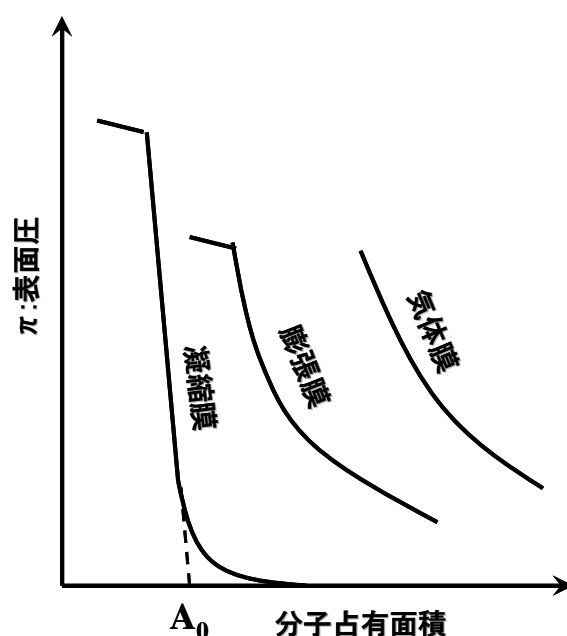


Fig.1-9 三種の典型的な π - A 等温線

らに中間の状態が現れることもある。

次に π -A 等温線を測定するための Langmuir 水槽について説明する。Fig. 1-10 に本研究で用いた Langmuir 水槽の概略図を示す。単分子膜の圧縮や拡張に用いるバリアはテフロン製である。コンピューターから送られるパルス数やその他のデータを、パルスモーターのドライバーを通すことによって、モーターをある方向に回転させ、ボールねじとナット系を通してバリアを駆動する。

表面圧の検出には、Wilhelmy 型表面圧力計が用いられる。水面に吊り下げた親水性の板にかかる垂直方向の力を検出するが、この板には、重力と吊り板周辺にかかる水の表面張力が下向きに作用し、板の水中に沈んだ部分にかかる浮力と、上から吊り下げている張力が上向きに作用して平衡している。単分子膜の表面圧が増加すると、水の表面張力が減少するため吊り板は浮き上がる。つり板をさげている板バネの変位を、光変位センサーを用いて検出することで表面圧に換算している。

この Langmuir 水槽では、水槽下部にとりつけた大量のペルチェ素子からなるサーモモジュールを用いて水面温度を制御している。サーモモジュールは全て直列に電源に連結しており、コンピューターがサーモモジュールに流す直流電流の向きと大きさを制御し、水面温度を変化させる。また、水面温度の検出には、白金抵抗線センサーを用い、温度変化をコンピューターでモニターすることができる。

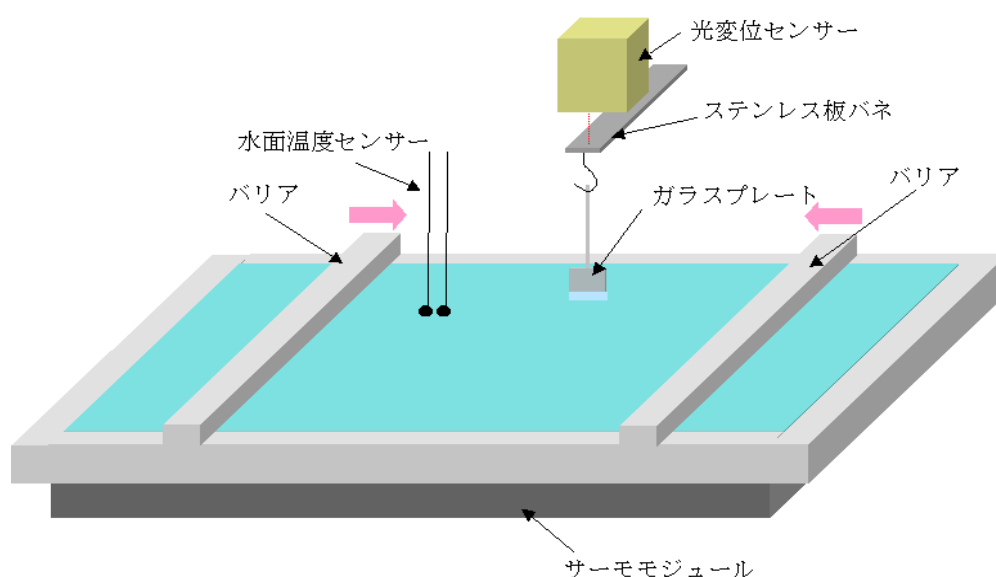


Fig.1-10 Langmuir 水槽の概略図

2-2-3 Langmuir—Blodgett (LB) 膜

展開単分子膜をナノレベルで平滑な基板に移行・累積した分子組織膜を、最初に研究した I. Langmuir と K. Blodgett の名を冠して Langmuir-Blodgett 膜 (LB 膜) と呼ぶ。LB 膜の作製法は、Langmuir 水槽上に作製された単分子膜に対して、基板を垂直に上下させる垂直累積法 (LB 法) の他に、累積基板を水平に保ち、上方から単分子膜に接するように付着させる水平付着法がある。また、水面の膜構造を変化させずに一層だけ基板に移行させるスクーピングアップ法がある。この方法では親水性の基板を予め水面直下に水平に置いておき、水面上に展開した単分子膜に対して基板を水平に保ったまま上昇させて移行させる。本研究では、この方法を用いてシリコン基板の表面に展開単分子膜を移行した(Fig. 1-11)。

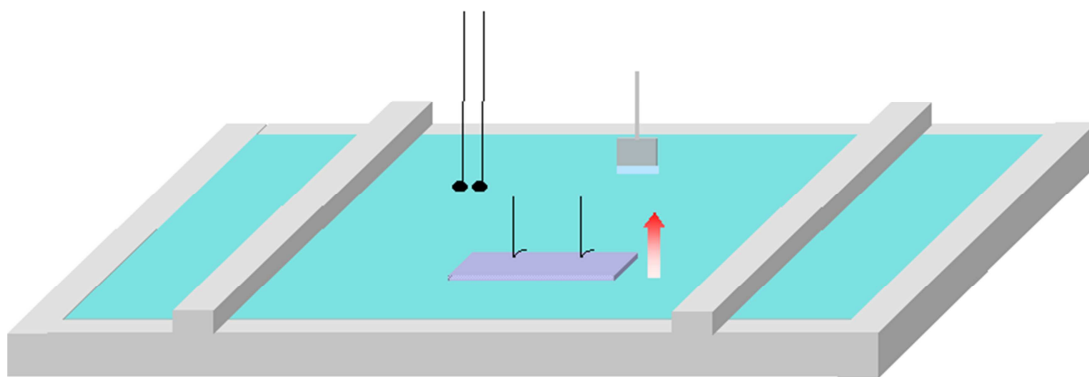


Fig.1-11 Langmuir 水槽を用いた LB 膜の作製図 (概略図)

2-2-4 自己組織化 (SA) 膜

膜物質が溶解している有機溶媒中に固体基板を浸漬させた時に、膜物質が固体基板上に自発的に化学吸着して形成する単分子膜を、自己組織化単分子膜 (Self-Assembled Monolayer, SA 膜) と呼ぶ。例えば、長鎖化合物の末端に-SH や-NH₂基を有する化合物は、溶液中から金の表面に自発的に SA 膜を形成する。また長鎖長のアルキルクロロシランやアルキルアルコキシシラン化合物は、シリコン基板やガラスのような表面水酸基を有する固体基板上 SA 膜を形成する。ここでシラン化合物は、水酸基と化学結合を形成するため(Fig.1-12)、固体基板上に物理的な力で吸着している LB 膜と比較すると、化学的・力学的な耐性が高い。一方で、分子の配列の秩序性は、一般的に LB 膜の方が高い。

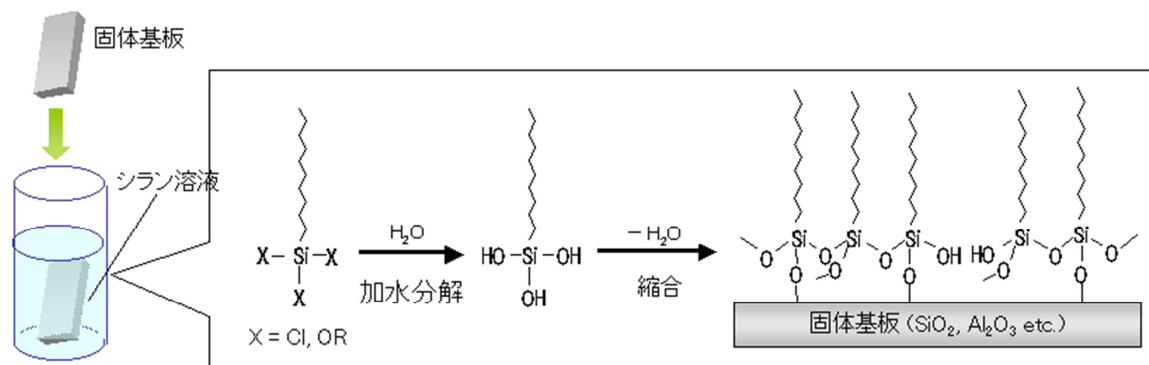


Fig.1-12 シラン化合物の自己組織化膜

参考文献

- 1) 讚井浩平, *表面*, **29**,744 (1991)
- 2) Schoeler, U, Tews, K. H., Kuhn, H., *J. Chem*, **61**, 5009 (1974)
- 3) Kuhn, H., Mobium, D., Bucher, H., *Techniques in Chemistry*, ed. Weissbergen, A., Rossiter, Wiley, B.W., 577 (1973)
- 4) Mann, B., Kuhn, H., *J. Appl Phys.*, **42**, 4398 (1971)
- 5) Sugi, M., Nembach, K., Mobius, D., Kuhn, H., *Solid State Commun.*, **13**, 603 (1973)
- 6) Roberts, G. G., : *Proc. Int'l Conf. INOF S81*, ed, Schultz, M., Pensl, G., Springer, 56 (1981)
- 7) R-Teixier, A., Vandevyver, M., Barraud, A., *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **120**, 319 (1985)
- 8) Nakamura, T., Takei, F., Tanaka, M., Matsumoto, M., Sekiguchi, T., Manda, F., Kawabata, Y., Saito, G., *Chem. Lett.*, **323**, 709 (1986)
- 9) Barraud, A., Rosilio, C., R-Teixier, A., *Solid State Technology*, **22**, 120 (1979)
- 10) Fariss, G., Lando, J. B., Rickert, S., *Thin Solid Films*, **99**, 305 (1983)
- 11) Kajzar, F., Messier, J., Zyss, J., Ledoux, I., *Opt. Commun.*, **45**, 133 (1983)
- 12) Sugi, M., Saito, M., Fukui, T., Iizima, S., *Thin Solid Films*, **129**, 15 (1985)
- 13) Sagiv, J., *J. Am. Chem. Soc.*, **102**, 92 (1980)
- 14) Nuzzo, R. G., Allara, D. L., *J. Am. Chem. Soc.*, **105**, 4481 (1983)
- 15) 近藤敏啓, 魚崎浩平, *化学と工業*, **7**, 842 (1999)
- 16) 西田勇一, 細川稔, 伊藤武利, 青野恵, *Fragrance J.*, **8**, 33 (2002)
- 17) Blach, J., Loughlin, W., Watson, G., Myhra, S., *Int. J. Cosmetic Science*, **23**, 165 (2001)
- 18) Dupres, V., Camesano, T., Langevin, D., Checco, A., Guenoun, P., *J. Colloid and Interface Science*, **269**, 329 (2004)
- 19) Groenewold, G. S., Gresham, G. L., Gianotto, A. K., *J.Trace and Microprobe Techniques*, **18**, 107 (2000)
- 20) Nuzzo, R. G., Allara, D. L., *J. Am. Chem. Soc.*, **105**, 4481 (1983)
- 21) Iimura, K. Nakajima, N. Kato, T. *Thin Solid Films*, **379**, 230 (2000).
- 22) Iimura, K., Ito, K., Kato, T., *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **322**, 117 (1998)
- 23) Iimura, K., Shiraku, T., Kato, T., *Langmuir*, **18**, 10183 (2002)
- 24) 三田村讓嗣, 鈴木直樹, 大沼克典, 清宮章, 三宅深雪, 中村恒彰, *Journal of Society Cosmetic Chemists Japan*, **30**, 84 (1996)
- 25) Miyake, M., Nishikawa, T., Abe, M., *Journal of Oleo Science*, **59**, 101 (2010)

- 26) 光井武夫, 「新化粧品学」, 南山堂, 417(1993)
- 27) 小野義昭, 「シリコーン 広がる応用分野と技術動向」, 化学工業日報, 4(2003)
- 28) Rochow, E.G., 「ケイ素とシリコーン」, シュプリンガー・フェアラーク東京, 87 (1990)
- 29) 鈴木正人, 「機能性化粧品 II」, シーエムシー, 141(1996)
- 30) 日本パーマネントウェーブ液工業組合編, 「SCIENCE of WAVE パーマネントウェーブとヘアケアの科学」, 新美容出版, 61 (1994)
- 31) Swift, J. A., Smith, J. R., *J. Microscopy*, **204**, 203(2001)
- 32) 日本パーマネントウェーブ液工業組合編, 「SCIENCE of WAVE パーマネントウェーブとヘアケアの科学」, 新美容出版, 51 (1994)
- 33) Voet, D., Voet, J.G., 「ヴォート 生化学 (上)」 (第2版), 東京化学同人, 130(2002)
- 34) Tanabe, T., Okitsu, N., Yamauchi, K., *Mater. Sci. Eng. :C*, **24**, 441 (2004)
- 35) 味の素株式会社HP 「アミノ酸大百科, シリーズ"アミノ酸" No.13」, 伊能正浩,
<http://www.ajinomoto.co.jp/amino/aminosan/senmon/pdf/ajiconews13.pdf>
- 36) 西村桂一, *日本化粧品科学会誌*, **13**, 134 (1989)
- 37) Robbins, C. R., *J. Soc. Cosmet. Chem.*, **20**, 555 (1969)
- 38) 新井道子, *J. Soc. Cosmet. Chem. Jpn.*, **29**, 125 (1995)
- 39) Nishikawa, N., *Polym.*, **39**, 3835 (1998)
- 40) Kaplin, I. J., *Cosm. & Toil.*, **97**, 22 (1982)
- 41) Kelly, S. E., *J. Soc. Cosmet. Chem.*, **33**, 203 (1982)
- 42) Robbins, C. R., *Chemical and Physical Behavior of Human Hair 3rd ed.*, 106 (1994)
- 43) Asquith, R. S., *Biochim Biophys Acta*, **244**, 547 (1971)
- 44) Launer, H. F., *Appl. Polym. Sympo.*, **18**, 277 (1971)
- 45) 細川稔, *J. Soc. Cosmet. Chem. Jpn.*, **31**, 167 (1997)
- 46) Ruetsch, S. B., *J. Cosmet. Sci.*, **51**, 103 (2000)
- 47) Dubief, C., *Cosm. & Toil*, **107**, 95, (1992)
- 48) Carr, C. M., *J. Soc. Dyers Colour.*, **109**, 21, (1993)
- 49) 川副智行, *毛髪科学*, **100**, 21 (2007)
- 50) Tomita, Y., Ishikawa, M., Takigami, S., *Trans Mater Res Soc Jpn*, **33**, 865, (2008)
- 51) 近藤精一, 石川達雄, 安部郁夫, 「吸着の科学」, 丸善, 17(1991)

- 52) 竹内節, 「吸着の化学」(第2版), 産業図書, 31 (1996)
- 53) 日本化学会編, 「現代界面コロイド化学の基礎—講義と測定マニュアル」(第2版), 丸善, 17 (2002)
- 54) 鈴木四朗, 近藤保, 「入門コロイドと界面の科学」(第4版), 三共出版, 99 (1998)
- 55) 北原文雄, 「界面・コロイド化学の基礎」, 講談社サイエンティフィック, (1999)

第 2 章 装置概要

2-1 Langmuir 水槽¹⁾

本研究で用いた毛髪モデル基板の作製には、Langmuir 水槽と呼ばれる浅い水槽を使用した (Fig. 1-10 参照)。この装置は、単分子膜を展開し圧縮するための Langmuir 水槽、表面圧を検出する Willhelmy 型表面圧測定装置、下層水の温度を電子的に制御するサーモモジュール、水面温度を測定する白金抵抗線温度計、および全てのモジュールを制御し、かつ測定された表面圧、分子占有面積、水温等のデータを取り込むコンピュータからなる。Langmuir 水槽に必要な要件は以下の通りである。

- (1) 水槽の内面は、単分子膜を展開するための下層水を汚染しない物質を用いること
- (2) 酸やアルカリ、膜展開用の有機溶媒、その他多くの化学物質に不活性であること
- (3) 下層水を水槽の縁より少し盛り上げるために、水槽の縁は撥水性であること
- (4) 洗浄しやすいこと
- (5) 下層水温度の制御がしやすいこと

本研究で用いた Langmuir 水槽は、(1)~(4)の要件を満たすために、内部をテフロンシートで覆い、水槽の縁と膜を圧縮する際に使用するバリアには、テフロン製の角材を用いた。また、(5)を満たすために、熱伝導性の良い銅板を底板に用いた。水槽の断面図を Fig.2-1 に示した。また、膜の累積の際に基板を沈めるため水槽の中心付近に深い窪みを設けている。

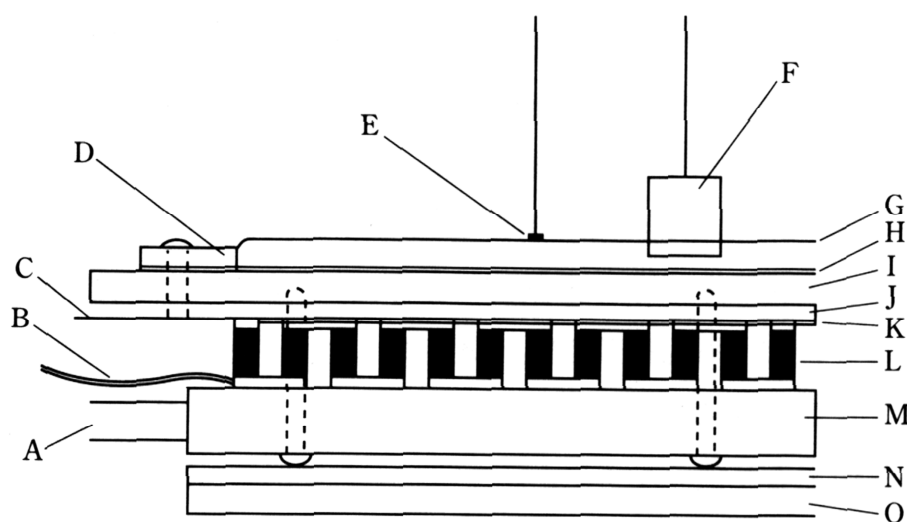


Fig. 2-1 本研究で用いた Langmuir 水槽の断面図

A, B, M, L: 熱モジュール, C, E: Pt ワイヤ製温度センサー, D: PTFE 外縁,
F: Willhelmy 型表面圧力計 (ガラスプレート), G: 水面, H: テフロンシート,
I: 銅板ベースプレート(6 mm 厚), J: 銅製薄板(3 mm 厚)

2-1-1 バリア駆動系

単分子膜の圧縮、拡張は、水槽に渡した2本のテフロン製のバリアを左右対称に移動させることで制御する。機械的な駆動はバリア部分と固体基板の上下動だけであり、この部分の振動を極力抑えることで、水面上の単分子膜に与える影響を最小限にする。バリアを滑らかに動かすために、水槽のテフロン製枠とバリアとの間には多少の隙間が必要となるが、この隙間からの膜物質の漏れを防ぐために、バリアには柔軟なテフロンシート製のスカートが取り付けられている。

バリアは、5 mm/pitch のボールネジを、特定の周波数で共振する恐れのない5相パルスモータで回転させることにより左右に移動する。このパルスモータは500パルスで一回転するが、マイクロステップドライバにより回転角を最大1/256まで分割できるため、バリアの最小移動単位は 4×10^{-5} mm となり、振動が無く、連続的に滑らかに移動できる。パルスモータの回転速度は、等ひずみ速度を実現するためにコンピュータによって制御される。

2-1-2 圧力制御系

表面圧力は、Wilhelmy型表面圧力計を用いて、水面に吊り下げた親水性のパイレックスガラスにかかる垂直方向の力の変化を検出することで測定する(Fig.2-2)。この板には、重力と、吊り板周辺にかかる水の表面張力が下向きに作用し、板の水中に沈んだ部分にかかる浮力と、上から吊り下げている張力が上向きに作用して平衡している。

板を吊り下げている張力を f 、吊り板の水平断面積を s 、水面下に沈んでいる高さを h 、吊り板の質量を m 、断面の周囲の長さを l 、水の密度を ρ 、重力加速度を g 、水の表面張力を γ とすると、式 2-1 が成り立つ。

$$f + s h \rho g = m g + l \gamma \quad (\text{式 2-1})$$

この時、吊り板の水に対する接触角は 0° としている。

単分子膜の表面圧が増加すると、水の表面張力が減少するため吊り板は浮き上がる。この浮上した距離を z とすると、 s が一定であれば、 z と表面張力変化 $-\pi$ は、式 2-2 で表される直線関係になる。

$$\pi = -\frac{\rho s g}{2l} z \quad (\text{式 2-2})$$

表面張力が変化した場合でも、吊り板が浮き上がらないように f を変化させれば、その変化量 Δf と表面張力変化 $-\pi$ との間にも同様に直線関係が成り立つ (式 2-3)。

$$\pi = -\left(\frac{1}{2l}\right)\Delta f \quad (\text{式 2-3})$$

吊り板の浮き上がる距離、あるいは張力変化を、適当な重量のおもりを用いて検定することで表面圧に換算できる。表面圧の変化を正確に測定するために、電圧に変換して検出することとした。つり板を板バネに下げ、その変位を光変位センサーを用いて検出している。変位センサーの出力電圧は A/D 変換してコンピュータに取り込んだ。

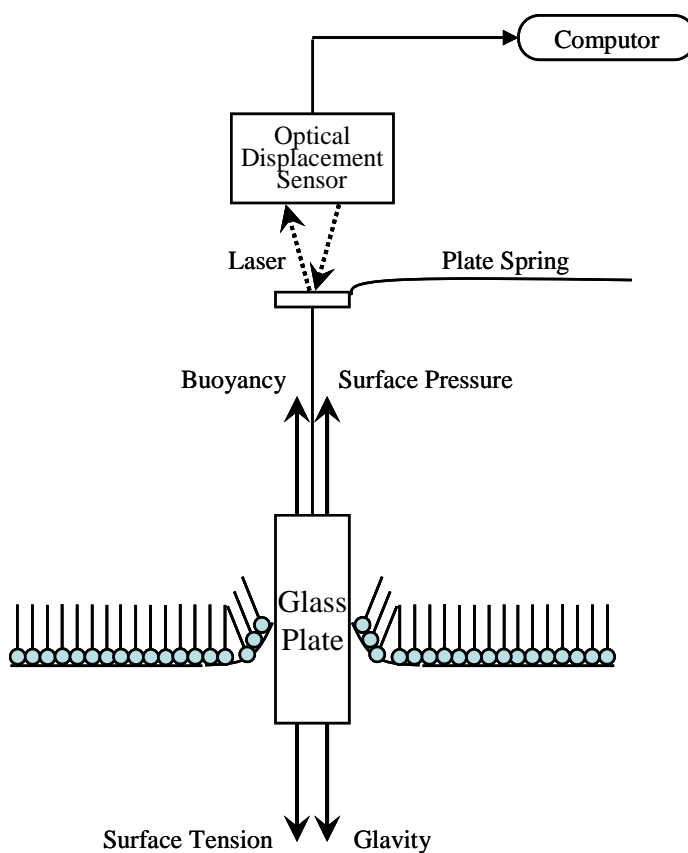


Fig. 2-2 表面圧測定の概略図

2-1-3 温度制御系

本研究では、大量の Peltier 素子を用いて純電子的温度制御を行っている。水槽の基板は銅板であり、この裏面に均熱のための銅板を介して Peltier 素子の集合体であるサーモモジュールが固定されている。銅基板にはテフロンシートが水槽に接着され、その上にテフロン製の枠がネジ留めされている。

サーモモジュールは全て直列に電源に連結されており、コンピューターがサーモモ

ジュールに流す直流電流の向きと大きさを制御し、水面温度を変化させる。Peltier 素子の利点は、電流の向きを変化させ、加熱も冷却も自在にできることである。実験に用いた水槽は、最大毎分 10°Cでの水面温度変化が可能である。

水面温度を正確に検出するためには、熱容量が小さいセンサーを水面に接するように設置する。本研究では、ガラスまたはアルミナに封じられた微小白金抵抗線センサー（直径 400 μm 、長さ 3 mm）と、先端がニッケルメッキの小さな銅板になった表面温度検出型白金抵抗線センサーを使用した。これらのセンサーは温度変化を電圧として出力する機器に繋いで使用した。

2-2 接触角計

接触角計は固-液界面の濡れ性を評価するのに用いられる。液滴試料を固体試料に接触させた時に液滴が形成する角度が接触角である (Fig. 2-3)。また、接触角の比較から固体の表面自由エネルギー（表面張力）を解析することが可能である。その他、撥水性、親水性、接着・濡れ性、洗浄・改質等、様々な評価が行われている。

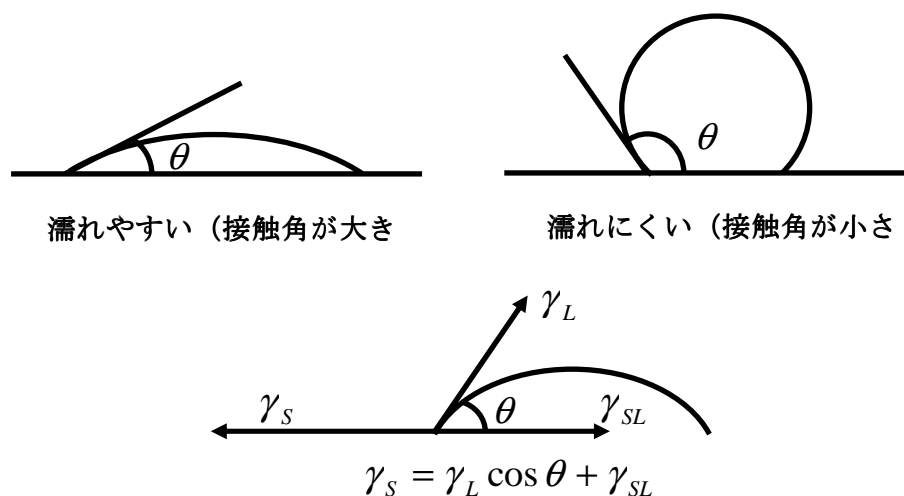


Fig. 2-3 接触角と Young の式との関係

固体の表面自由エネルギーの求め方

固体の表面自由エネルギー（表面張力）を直接測定することは、液体の場合とは異なり、困難である。固体の表面自由エネルギーが求められれば、ぬれ、吸着、接着などの現象を定量的に論じることができる。本研究では、以下の理論に基づき、表面自由エネルギー成分について考察した²⁾。

固体の表面張力 γ が、式2-4のように表せると仮定する。

$$\gamma = \gamma^d + \gamma^p + \gamma^h + \gamma^m + \dots \quad (\text{式2-4})$$

肩記号 d はファンデルワールス力、 p は双極子間力、 h は水素結合力、 m は金属結合力である。これらの分子間相互作用が異なった場合に引力が働かないと仮定すると、物質A、Bの界面で界面張力 γ_{AB} は、式2-5で表される。

$$\gamma_{AB} = \gamma_{AB}^d + \gamma_{AB}^p + \gamma_{AB}^h + \gamma_{AB}^m \cdots \cdots \quad (\text{式2-5})$$

一方、接着仕事 W_{AB} は、式2-6で表される。

$$W_{AB} = W_{AB}^d + W_{AB}^p + W_{AB}^h + W_{AB}^m \cdots \cdots \quad (\text{式2-6})$$

Fowkesは、飽和炭化水素液体Hと水銀Mの系の界面、表面張力の関係について次のように考察した。

飽和炭化水素の表面張力は分散力のみと考えられ、式2-7で表される。

$$\gamma_H = \gamma_H^d \quad (\text{式2-7})$$

一方、水銀の分子間力は分散力と金属結合力からなり、式2-8で表される。

$$\gamma_M = \gamma_M^d + \gamma_M^m \quad (\text{式2-8})$$

飽和炭化水素Hと水銀Mの間に働く接着仕事 W_{HM} は、界面において分散力しか作用しないことから、式2-9で表される。

$$W_{HM} = W_{HM}^d \quad (\text{式2-9})$$

飽和炭化水素の分子間力 F_H 、水銀の分子間力 F_M を力の成分で表す（式2-10, 2-11）。

$$F_H = F_H^d \quad (\text{式2-10})$$

$$F_M = F_M^d + F_M^m \quad (\text{式2-11})$$

この時、これらの界面に働く力 F_{HM} は分散力成分だけである。 F_{HM} は、Berthelotの幾何平均法則を用いて、式2-12で表される。

$$F_{HM} = (F_H^d \cdot F_M^d)^{1/2} \quad (\text{式2-12})$$

界面張力 γ_{HM} は、 γ_H と γ_M の和よりも、この相互作用の分だけ小さくなるので、式2-13で表される。

$$\begin{aligned} \gamma_{HM} &= [(\gamma_H - \gamma_H^d \gamma_M^d)^{1/2}] + [(\gamma_M - \gamma_H^d \gamma_M^d)^{1/2}] \\ &= \gamma_H + \gamma_M - 2(\gamma_H^d \gamma_M^d)^{1/2} \end{aligned} \quad (\text{式2-13})$$

有機物の表面張力は、三種の成分 γ^d 、 γ^p 、 γ^h の和として表すことができ、物質1と2の表面張力は、式2-14, 2-15で表される。

$$\gamma_1 = \gamma_1^d + \gamma_1^p + \gamma_1^h \quad (\text{式2-14})$$

$$\gamma_2 = \gamma_2^d + \gamma_2^p + \gamma_2^h \quad (\text{式2-15})$$

これらの物質の界面においては界面張力 γ_{12} は、式2-16で表される(拡張Fowkesの式)。

$$\gamma_{12} = \gamma_1 + \gamma_2 - 2(\gamma_1^d \gamma_2^d)^{1/2} - 2(\gamma_1^p \gamma_2^p)^{1/2} - 2(\gamma_1^h \gamma_2^h)^{1/2} \quad (\text{式2-16})$$

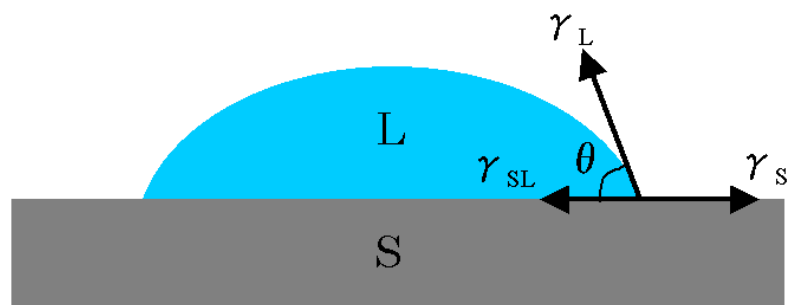


Fig.2-4 液体形成における表面張力の平衡モデル

ある固体Sの表面に対して、表面張力が既知 (γ^d 、 γ^p 、 γ^h の値もすべて既知) である液体Lが接触角 θ で平衡状態にあるとする (Fig.2-4)。その時、Young-Laplaceの式と呼ばれる平衡式が成り立つ (式2-17)。

$$\gamma_L \cos\theta = \gamma_s - \gamma_{sL} \quad (\text{式2-17})$$

これを式2-16に代入すると、

$$\gamma_s - \gamma_L \cos\theta = \gamma_s + \gamma_L - 2(\gamma_s^d \gamma_L^d)^{1/2} - 2(\gamma_s^p \gamma_L^p)^{1/2} - 2(\gamma_s^h \gamma_L^h)^{1/2}$$

すなわち、

$$\gamma_L(1 - \cos\theta) = 2(\gamma_s^d \gamma_L^d)^{1/2} + 2(\gamma_s^p \gamma_L^p)^{1/2} + 2(\gamma_s^h \gamma_L^h)^{1/2} \quad (\text{式2-18})$$

となる。

ここで、表面自由エネルギーが未知な固体表面に対し、表面張力が既知 (γ^d 、 γ^p 、 γ^h の値もすべて既知) である液体で接触角を測定し、式2-17に値を入れていくと、三つの未知数 γ_s^d 、 γ_s^p 、 γ_s^h に対する方程式ができる。つまり、ある固体表面に対して表面

張力が既知な液体3種で接触角を測定すれば、三つの未知数 γ_s^d 、 γ_s^p 、 γ_s^h に対しての一次方程式が3式できるので、連立方程式によりこの3つの未知数を算出することができる。固体の表面自由エネルギーは、 γ_s^d 、 γ_s^p 、 γ_s^h の三つの和であるので、この方法から、表面自由エネルギーを算出できる。

2-3 X線光電子分光法(X-ray Photoelectron Spectroscopy : XPS) ³⁾

X線光電子分光法(XPS)は、X線によって放出される電子の運動エネルギーを精密測定して物質内の電子状態を分析する手法である。ESCA (Electron Spectroscopy for Chemical Analysis)とも呼ばれ、真空技術の進歩により精度を飛躍的に向上させ、表面分析法として様々な分野で利用されている。

2-3-1 XPSの概要および原理

単色光を物質に照射した時に、光電効果により放出される光電子の運動エネルギーを測定することで、電子の束縛エネルギーを知り、元素の同定と化学状態の推定を行う。プローブにX線源が用いられる分光法をX線光電子分光法と呼ぶ。発生した光電子の運動エネルギー E_{Kin} は、 $h\nu$ を入射したX線のエネルギー、 E_b を放出した電子の試料中における束縛エネルギー、 ϕ を仕事関数とした時、次式で表される。

$$E_{Kin}^V = h\nu - E_b - \phi \quad (\text{式 2-19})$$

ここで電子の運動エネルギーはフェルミレベルから測定すると物質間の比較がしやすいので、式 2-20 で表される。

$$E_{Kin} = h\nu - E_b \quad (\text{式 2-20})$$

観測される電子のエネルギー分布には、内殻や価電子帯の情報が含まれ、上式から $h\nu$ の値が一定であれば結合エネルギー E_b が求められる。各軌道電子の結合エネルギーは元素種で異なるため、 E_{Kin} の値から元素が同定できる。また、同一元素の同一軌道の結合エネルギー値は、原子の周りの状態・環境により変化する。この変化量(化学シフト)を測定することにより、元素の状態分析が可能である。

2-3-2 XPSによる状態分析 ⁴⁾

光電子スペクトルは、原子とその周囲の局所的な電子状態を反映しており、これを利用して表面に存在する元素の化学状態を判別できることは、XPSの最も重要な魅力

力的な特徴である。元素の化学結合状態の変化は、スペクトル上での内殻準位やオージェ電子ピークの化学シフト、サテライトピークの形成、あるいは価電子帯スペクトルの変化として現れる。

二つの異なる状態間の内殻準位の結合エネルギー差である化学シフト ΔE_B は、基底状態における一電子軌道エネルギーの差 $\Delta \epsilon$ と、光電子放出に伴う緩和エネルギーの差 ΔE_R 、の和で表される (式 2-21)。

$$\Delta E_B = -\Delta \epsilon - \Delta E_R \quad (\text{式 2-21})$$

一電子軌道エネルギーの変化は、静電ポテンシャルモデルにより定性的に理解することができる。このモデルでは、内殻軌道のエネルギーが注目している原子の核の正電荷による引力作用と、他の全ての電位の負電荷による反発作用、および周囲の原子のつくる静電ポテンシャルのバランスによりエネルギー変化が決まる。

内殻軌道のエネルギー変化を、式 2-22 で表す。

$$-\Delta \epsilon = k \Delta q + \Delta V \quad (\text{式 2-22})$$

ここで、 q は電子の価電荷、 k は内殻準位の軌道電子との相互作用係数で、右辺第 1 項は軌道エネルギーの差価電荷 (価数) の差に比例することを示している。内殻準位の主量子数が価電子帯を形成する準位のそれより小さい場合は、 k の内殻準位依存性は小さく、 q を古典的に平均半径 r_v の球面に分布した電荷として取り扱うことができる。この場合、電荷ポテンシャルは球内のどの点においても等しく q/r_v となる。従って、化学シフトの大きさは、内殻軌道が異なってもあまり変わらず、電荷の差が同じであればイオン半径が小さい電子ほど大きくなる。 V はマードルングポテンシャルと呼ばれ、周囲の原子の荷電価が注目している原子の位置に及ぼす静電ポテンシャルの総和である。二つの状態間で光電子放出により生じた内殻正孔を遮蔽する程度が異なると、緩和エネルギーの差 ΔE_R も内殻準位の化学シフトに寄与する。

このように、物質の価電子状態および光電子放出に対するその応答の違いが内殻準位の結合エネルギーに反映される。

2-3-3 XPS による深さ方向分析(Depth profile)⁵⁾

試料表面から内部への元素濃度分布を調べることを、深さ方向分析 (depth profile) と呼ぶ。その方法は、イオンスパッタリング法に代表される試料破壊を伴うものと、

角度分解法に代表される非破壊のものがある。

本研究で行ったイオンスパッタリング法は、装置に搭載されている Ar イオン銃から発生させた加速イオン Ar⁺で試料表面をエッチングし、分析箇所を試料内部の面を深さ方向に順次露出させながら表面の XPS スペクトルを測定する方法である。一般に 0.5-5 keV のアルゴンイオン Ar⁺を用い、イオンスパッタリングと XPS スペクトル測定を交互に行う。

2-4 フーリエ変換赤外分光光度計 (FT-IR)

2-4-1 赤外光吸収⁶⁾

量子力学の観点から、分子には電子の動き、分子振動、分子全体の回転運動に基づくエネルギー準位がある。X 線からマイクロ波に至る様々な振動数の電磁波を分子に照射すると、ある条件下で分子はこれらの電磁波を吸収する。吸収される電磁波のフォトンのエネルギーは、分子のあるエネルギー準位と別のエネルギー準位との間のエネルギー差に等しい。赤外吸収は、主として分子振動および結晶の格子振動のエネルギー準位間の遷移によって起こる。

分子の振動は、本来分子全体で起こるものだが、実際はある特定の原子団に振動が局在することが知られており、これをグループ振動または特性振動という。この振動数は原子団に固有であり、周囲の状況に影響されることが少ない。従って、グループ振動に基づく特徴的な赤外吸収帯によって原子団が同定できる。

2-4-2 装置原理

赤外分光法は、赤外光を試料に入射し、透過光、反射光あるいは散乱光を分光し、それぞれの透過、反射、あるいは拡散反射スペクトルから、試料の化学結合、イオン結晶の格子運動等の情報を得る手法である。

FT-IR では、干渉計に入射した赤外光をフーリエ変換により分光する。マイケルソン干渉計(Fig. 2-5)は、半透鏡と 2 枚の平面鏡で構成され、2 枚の平面鏡のうち 1 枚には光軸に平行移動する機構が備えられている。半透鏡は入射した光の一部を透過し、残りを反射して光を 2 つに分割する役割を持った光学素子である。光源から出た光は適当な光学系で平行光束とされ、干渉計に導かれる。干渉計に入射した光束は、まず半透鏡で 2 つの光束に分割され、平面鏡で反射されて半透鏡に戻り、合一される。光束は、位相が同じになると強め合い、位相が異なると弱め合うという干渉現象を引き

起こす。そこで、干渉計内の移動鏡を動かすことにより、光路差による位相差が生まれて光束の強弱を作り出す。干渉計を経た光束は、焦点を結び集光され試料に照射され、検出器に照射される。ここで、移動鏡の移動距離に対する光の強弱を検出したものが干渉波である。この光信号は、検出器でデジタル信号に変換され、これをフーリエ変換すると、波数に対する強度分布、すなわち赤外スペクトルが得られる。

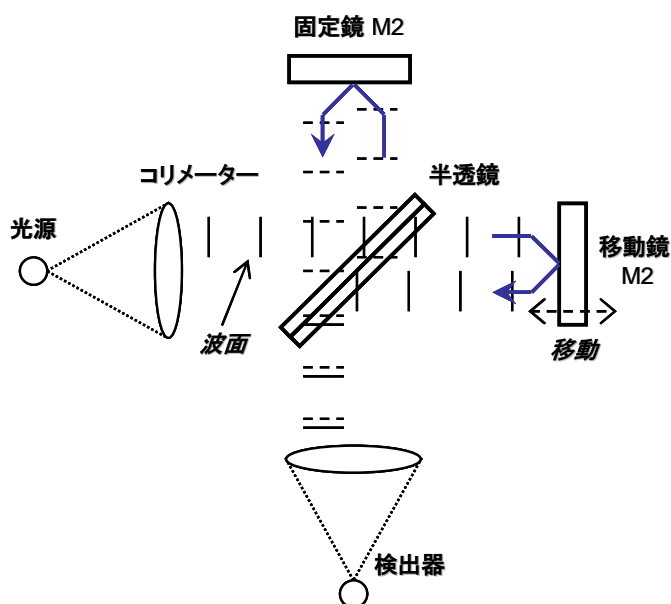


Fig. 2-5 Michelson 干渉計の概略図

2-5 走査型電子顕微鏡 (SEM:Scanning Electron Microscope) ⁷⁾

2-5-1 SEM の概要および原理

走査型電子顕微鏡 (SEM) は、試料表面を電子線で走査した時に放出される二次電子に代表される信号を検出して、画像を形成し解析を行う装置である。二次電子の放出は試料表面の凹凸に依存するため、二次電子像を観察することによって試料表面の形状情報が得られる。

基本構成は、電子光学、試料ステージ、信号検出器、画像表示・記録、操作、真空排気の各系に大別できる。電子光学系は、電子線を発生させる電子銃、その他の電子線を細い電子プローブにするための収束・対物レンズ、電子プローブの断面を真円にするための非点補正装置、電子プローブを試料上で走査するための操作コイルからなる。試料ステージは、試料を保持し観察時に移動を行う機能を持つ。検出器系は、試料から放出される様々な信号を電気信号に変換し画像表示・記録系などを制御する。真空系は電子光学系、試料ステージ、検出器を含む鏡筒部を真空系に維持する。

本研究で用いた電子銃は、タングステン等と比較して分解能が良い電界放射電子銃を用いている。極めて鋭い先端を持つ陰極と陽極間に高電圧を印加すると、電極間に作られた強電界により陰極先端部から電子が放出（電界放射）され、電子銃に利用できる。電解放射電子銃は、エミッタと呼ばれる陰極と二段の陽極からなる。引出電極は所定の電子流を得るための陽極であり、加速電圧は放出電流に所定のエネルギーを与えるための陽極である。エミッタ先端の曲率半径は、通常は数 100 nm だが実質的な光源の大きさは 5 nm 程度と考えられている。

2-5-2 加速電圧

二次電子には入射電子によって励起されたものと、反射電子が真空中へ再放出する時に反射電子によって励起されたものがある。前者は電子プローブ照射位置への表面構造に依存した情報を示すが、後者は試料内部の情報を示す。従って、試料表面の微細構造のみを観察するには入射電子で励起された二次電子を正確に検出する必要がある。そこで、SEM の加速電圧を下げて入射電子のエネルギーを下げ、入射電子の試料内での拡散領域を小さくする。一般的に、加速電圧を数 kV まで下げると試料の微細構造が鮮明に観察でき、さらに加速電圧 1 kV 前後では絶縁物の観察が可能になる。一方、加速電圧を高くすると試料内部の情報が含まれてくるため、表面の微細構造は観察しにくくなるものの、電子プローブ径は小さくなるため、高倍率でシャープな像が得られる。

2-6 エネルギー分散型 X 線分光法

(EDX : Energy Dispersive X-ray Spectroscopy)⁸⁾

2-6-1 EDX の概要および原理

エネルギー分散型 X 線分光法(EDX)は、SEM を用いた元素分析法であり、電子線が試料上の特定部位に入射した時に放出される特性 X 線から元素を同定する手法である。電子プローブが試料に入射すると、電子の入射点の試料表面近傍の数 μm^2 程度の領域から連続 X 線と特性 X 線が放出される。放出される X 線の領域は、電子プローブの直径、加速電圧、試料の性質等で決まる。

連続 X 線は、入射電子が原子内電場により減速された時のエネルギーが放出されたものである。また、入射電子が原子核の周りの電子軌道内の電子と衝突してその電子

を軌道から追い出し、高いエネルギー準位にある外殻の電子が落ち込んだ時に放出されるエネルギーに相当した波長の X 線が特性 X 線である。これは元素特有のエネルギーと波長を持つため、元素分析に利用できる。

2-7 原子間力顕微鏡 (atomic force microscope : AFM)⁹⁾

2-7-1 AFM の原理

光子、電子、イオン等のプローブ粒子を光学または電子レンズ等で絞り込み、試料面 (x-y 面) に照射しながら平行に走査すると、一部のプローブ粒子は局所情報を担って脱出する (モニター粒子)。このモニター粒子を手掛かりに試料の表面状態を観察する顕微鏡を、走査型プローブ顕微鏡 (Scanning Probe Microscope : SPM) と呼ぶ。これらは、ピエゾ素子によって可能となった x、y、z 方向への微小な距離の駆動を利用して、微小なプローブ先端と試料間の距離に極めて敏感な物理量 (例、トンネル電流) を検出し、その強度分布を x-y 面に描写した像を与える。現在までに、トンネル電流以外に、原子間力、磁気力、静電気力、摩擦力などが顕微鏡像として観察されている。

AFM は、走査型トンネル顕微鏡 (STM) に次いで発明された。AFM では STM におけるトンネル電流の代わりに、試料 - プローブ間に働く原子間力を検出し、プローブを表面に沿って走査することで表面の画像を得ている。表面 - プローブ間の力が距離変化に伴い急激に変化するため、STM 同様、原子レベルの空間分解能を持つ。さらに、AFM では近接する 2 つの物質間には常に力が作用するため、導電性試料のみが対象となる STM と異なり、試料に制限がなく様々な分野で原子レベルでの構造評価が可能である。

AFM 測定では、板バネ状のカンチレバーに取り付けられた曲率半径の小さな先端を持つプローブが用いられる。プローブが試料に近づくと、試料 - プローブ間に働く力でカンチレバーが曲がるので、この曲がり測定することにより微弱な局所的力 ($\sim 10^{-10}$ N) を検出する。試料 - プローブ間の距離の制御 (z 方向) と二次元情報を x-y 面に描写するために、ピエゾ素子を用いて、試料を三方向に駆動するような機構が設けられている。

2-7-2 カンチレバー

カンチレバーは、AFM の分解能や感度を定めるキーデバイスであり、一般に Si_3N_4

や Si 製の薄膜カンチレバーが用いられている。長方形断面の薄膜状レバーの弾性定数 k は、レバーの幅、厚さ、長さをそれぞれ a 、 b 、 l とし、ヤング率を E とすれば、式 2-23 で表される。

$$k = \frac{Eab^3}{4l^3} \quad (\text{式 2-23})$$

一方、カンチレバーのもう 1 つの重要なパラメータである、最低次の共振角周波数 ω は、レバーの密度を ρ とすると、式 2-24 で表される

$$\omega = A \sqrt{\frac{G}{\rho}} \cdot \frac{b}{l^2} \quad (\text{式 2-24})$$

ここで、 $A = 0.162$ 、 G は曲げ弾性率である。

2-7-3 変位測定系

カンチレバーの微小変位を測定する変位測定系は、0.1 nm 以下の分解能を必要とする。最も一般的に用いられている測定系は、光てこ法によるものである (Fig. 2-6)。光てこ法は、レーザー光をこの背面から斜めに入射し、てこの変位によるレーザー光の反射角の変化を光ダイオードに入射する光の相対強度の変化として検出する。装置構成が比較的簡単であり、レンズや光ダイオードとてこの距離が広く取れること、四分割ダイオードを用いることで水平方向の力によるてこの振れも検出できること等の理由から、本研究で用いた SPA400-AFM (セイコーインスツルメンツ社製) を始め、多くの装置で使用される。

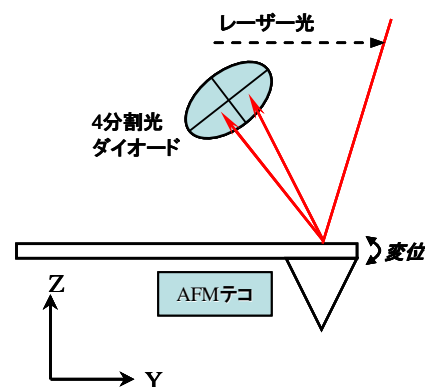


Fig. 2-6 AFM カンチレバーの微小変位を測定する光てこ法の概要

2-7-4 てこの先端に働く力ベクトル成分とてこの変位⁹⁾

てこの変形は、てこ先端の突起に働く力によるが、一般に F はベクトル量であり、力の各成分 (F_x 、 F_y 、 F_z) と、てこの垂直変位や撓みや捻れなどの変化との相関を考えることが重要である。Fig. 2-7 に示したように、

(a)垂直方向の成分 F_z では、てこの突起背面は垂直変位と撓みを起こす。

(b)てこの長方向の成分 F_y では、てこの突起背面は垂直変位を起こさず撓みのみを起こす。

(c)てこの長方向と直交する成分 F_x では、てこの突起表面は捻れのみを起こす。

従って、光干渉方式の出力は、垂直方向の成分 F_z のみに比例し、 V (垂直) = aF_z となる。ここで、 a は、てこに働く検出感度を示す定数であり、実験的に校正が必要な量である。

2-7-5 接触状態で働く垂直抗力と摩擦力⁹⁾

接触状態での斥力測定では、Fig. 2-8 に示すように垂直抗力 N と摩擦力 f が働く。垂直抗力は斜面に垂直（垂線方向）に働き、摩擦力はてこの走査方向と逆向きに働くので、通常の斜面では垂直抗力も摩擦力も三次元の成分を持つ。従って、 $N = (N_x, N_y, N_z)$ 、 $F = (N_x, N_y, N_z)$ なので、てこ（カンチレバー）先端の突起に働く力 F の三次元成分は、それぞれ $F_x = N_x + f_x$ 、 $F_y = N_y + f_y$ 、 $F_z = N_z + f_z$ となり、垂直抗力も摩擦力も三次元的に寄与する。凹凸の絶対値が大きいマクロな試料の測定では、垂直抗力の Z 成分が相対的に大きくなるので、

$$V(\text{垂直変位}) = aF_z \approx aN_z$$

$$V(\text{撓み}) = bF_z + cF_y \approx bN_z$$

$$V(\text{捻れ}) = dF_x \approx df_x$$

となる傾向がある。

他方、走査範囲が狭く原子的に平らな試料のミクロな測定では、 $N_y = N_x = f_z \approx 0$ となるので、

$$V(\text{垂直変位}) = aF_z \approx aN_z$$

$$V(\text{撓み}) = bF_z + cF_y \approx bN_z + cf_y$$

$$V(\text{捻れ}) = dF_x \approx df_x$$

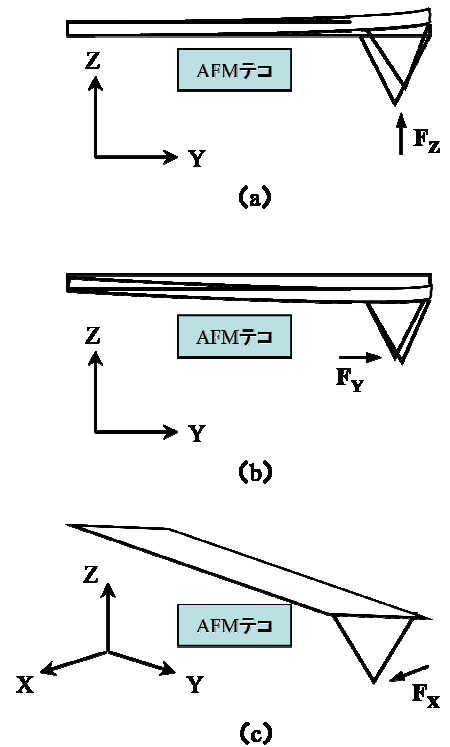


Fig. 2-7 AFM てこ先端に働く力のベクトル

(a)Z-方向, (b) Y-方向, (c)X-方向

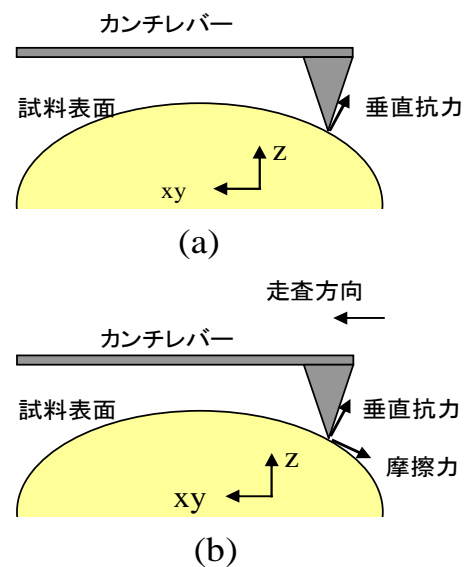


Fig.2-8 AFM てこ先端に働く摩擦力: (a) 垂直抗力, (b) 摩擦力

となる。ここで、 a , b , c , d は、てこに働く検出感度を示す定数であり、実験的に校正が必要な量である。特に、垂直抗力の N_z の AFM 像出力は、荷重の設定点からの微小凹凸変化 δz を測定するので、垂直方向のばね定数 k_z を用いて $N_z = k_z \delta z$ となり、荷重に関わらず原子的平坦面では非常に小さい。

2-7-6 タッピングモードにおいてプローブに働く力

Fig. 2-9 にプローブに働く力の概要を示した。

液体膜によるダンピング

液体膜によるダンピング現象は振動するプローブに固有の現象であり、コンタクトモード AFM のプローブはこの現象を生じない。そのため、この最初の境界は、タッピングモード AFM で使用するプローブだけが会うものである。振動するプローブが試料表面から $10 \mu\text{m}$ 以内に近づくと、ダンピング効果のある空気膜が発生する。この時、プローブが下向きに動作する毎にプローブと試料の間の空気が圧縮され、逆にプローブが上向きに反動する毎に部分的な真空状態が発生する。このポンプ効果によってプローブの振動は僅かに減衰されるため、実際には表面に接触していないのに、接触したように扱われる危険があるため、注意を要する。

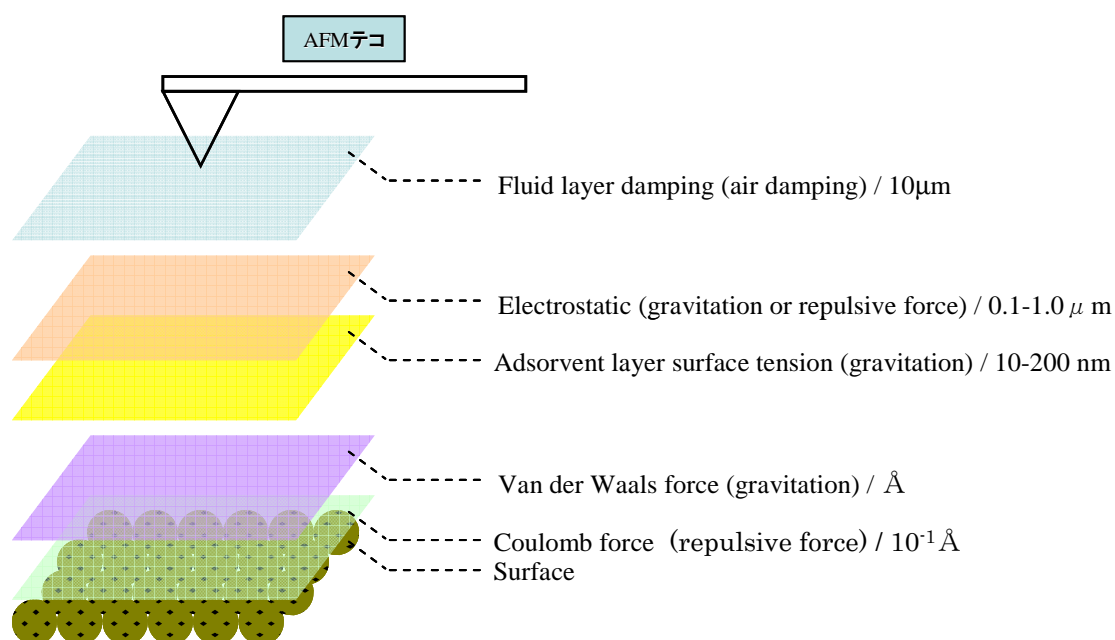


Fig. 2-9 AFM プローブとサンプル表面の間に働く相互作用の概略図.

静電気力

次に出会う境界は、 $0.1\sim 1.0\ \mu\text{m}$ の距離で始まる静電気力ゾーンである。静電気力は、物質によって引力にも反発力にもなり、大きさも異なる。一般に、電導性が低い物質は静電気力特性が強い。プローブと試料間の静電相互作用は、画像作成を阻害する場があり、陽イオン発生源によって電荷を中和する必要がある。

吸着層の表面張力

表面張力は、表面に濃い水蒸気が存在することから発生する。これは、プローブを非常に強い力で試料に向かって引き寄せるため、試料によっては凹みが形成する場合もある。この引力を弱めるには、プローブの振動により水分層の影響からプローブを解放することができるタッピングモード AFM を使用する他、プローブと試料の両方を液体に完全に浸漬する液中モードでの測定が有効である。

ファンデルワールス力

表面からの距離が \AA レベルでは、プローブと試料の間にファンデルワールス力による弱い引力が生じる。SPM ではこの引力を検出して、プローブと試料の非接触相互作用をモニタリングしている。

クーロン力

プローブと試料の距離がさらに接近し、それぞれの原子が相手のクーロン力に出会う時に物質は「接触した」と見なされる。プローブと試料の両方の原子が持つ電子は互いに反発し合って侵入を抑制するが、さらに圧力を加えると、物質の機械的破壊に繋がる。

2-7-7 コンタクトモードAFM

コンタクトモードでは、プローブを試料表面に微小な力で接触させ、カンチレバーのたわみ量が一定になるようにプローブ-試料間の距離を制御しながら走査する。この測定ではFig. 2-8に示したように、試料面に垂直に働く垂直抗力と、カンチレバーの走査方向と逆方向に働く摩擦力がカンチレバー先端に働く⁹⁾。よって、表面の高さ情報を示す形状像だけでなく、表面の摩擦力の変化を示す摩擦像も同時に得られる。ただし、プローブが試料と接触しているため、柔らかい試料では破損の危険がある。

2-7-8 摩擦力顕微鏡 (Friction Force Microscope : FFM) と

横振動摩擦力顕微鏡 (Lateral Force Modulation- FFM : LM-FFM)

これらは、コンタクトモード動作中に試料の表面形状と摩擦力の分布を同時に観察する方法であり、測定原理をFig. 2-10に示した。

FFM測定(Fig. 2-10(a))は、プローブ先端を試料表面に接触させた状態で横方向（カンチレバーがねじれる方向）に走査し、カンチレバーのねじれ変位（FFM信号）を4分割フォトディテクタで検出している。試料表面の摩擦力が大きいほどカンチレバーのねじれ変位は大きくなるため、ねじれ変位の大きさの分布を画像化することにより、試料表面の摩擦力の大きい部分と小さい部分の分布像(FFM像)が得られる。

LM-FFM測定(Fig. 2-10(b))は、カンチレバーを横方向に走査しながら試料を走査方向と同じ方向に一定の周波数で横振動させ、このときのカンチレバーのねじれ方向の振幅振動を4分割フォトディテクタで検出している。試料表面の摩擦力が大きいほどねじれ方向の振幅振動は大きくなり、このねじれ振幅の大きさの分布を画像化することによりLM-FFM像を得ることができる。

LM-FFMモードはFFMモードと比較して表面の凹凸による摩擦への影響が軽減されるという利点がある。

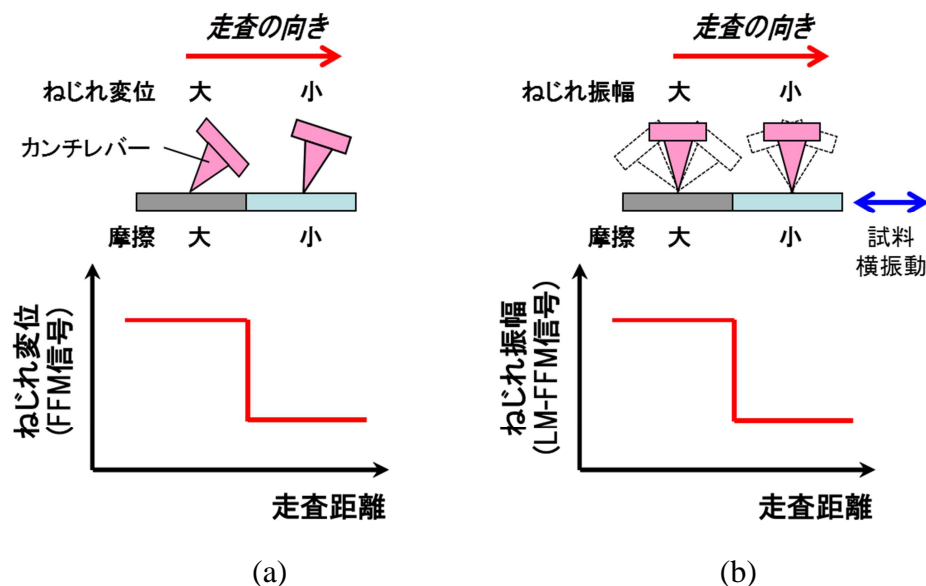


Fig.2-10 摩擦力顕微鏡の測定原理 (a) FFMモードと(b) LM-FFMモード

2-8 AFMを用いた摩擦特性の評価^{9,10)}

一般に、AFMで得られる試料表面の摩擦像からは、一つの画像内での摩擦力の大小の分布を知ることができるが、異なる試料間での比較や、変位量の絶対値を求めることができず、摩擦力の絶対値がわからない。本研究では、一定の荷重をかけた際の表面の摩擦力から摩擦係数を求めることによって、異なる試料間の比較を可能にする定量的な摩擦特性の評価法を設定した。

2-8-1 摩擦係数

高分子のような粘弾性体以外では、摩擦力を F 、垂直荷重を N とした場合には、摩擦におけるCoulombの第一法則が成立する（式2-25）。

$$F = \mu N \quad (\mu: \text{摩擦係数}) \quad (\text{式2-25})$$

本研究では、2-8-4に述べる方法によって、捩れ変位の電圧信号を力の単位に換算した値と荷重のプロットにおける変化の割合を摩擦係数として算出した。

2-8-2 荷重の設定

プローブにかかる垂直荷重を設定する際にはフォースカーブを測定する必要がある。一般的に、AFMのフォースカーブはFig. 2-11で表せる^{9,10)}。プローブと試料を近づけた際に、カンチレバーのバネ定数とカンチレバーの撓み変位を乗じて算出したレバーの撓み量が、あるオフセット値を超えた場合に接触したと判断される。その接触点のカンチレバーまたは試料を高さ方向に駆動しているピエゾ変位座標の原点となり、そこでのオフセット力 F_0 は、フォースカーブ測定により正確に知ることができる。

摩擦現象を考える際に、荷重は最も重要なパラメータだが、次の二通りの考え方がある。

$$\text{荷重 (A)} = \text{設定力} + F_0$$

$$\text{荷重 (B)} = \text{設定力} + F_0 + \text{吸着力}$$

この違いは、プローブと試料間に働く吸着力の有無である。実際には吸着力も荷重として振舞うので、荷重 (B) がより正確に近いと考えられるが、吸着力は測定雰囲気中の水分に依存する制御できないパラメータである。そのため、本検討では荷重 (A) を採用した。ただし、吸着力を無視しているために荷重の絶対値としては正しくない

ことから、荷重、摩擦力の絶対値については議論せず、摩擦係数の試料間変化のみを議論することとした。

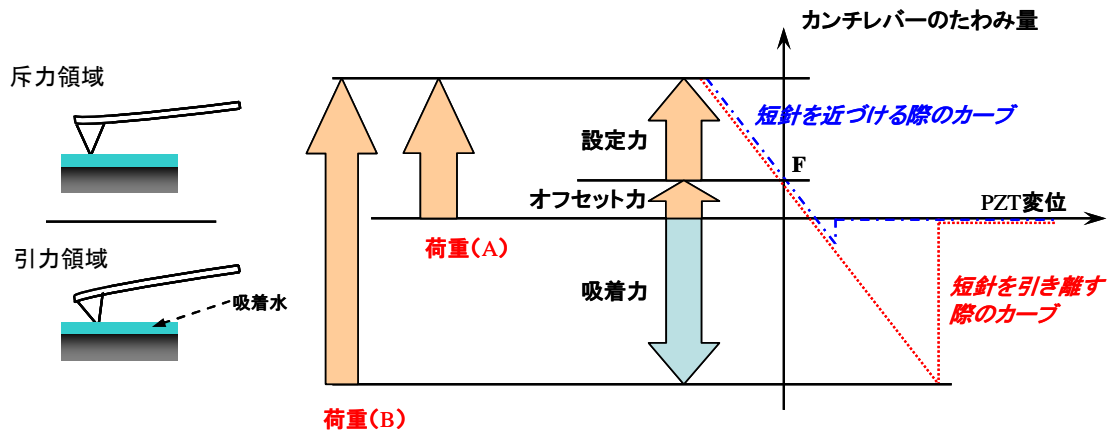


Fig.2-11 フォースカーブのモデル図

2-8-3 フリクショナルカーブ

摩擦力を得るために必要なパラメータであるフリクショナルカーブは、試料表面をスキャンした際のカンチレバーの捩れ変位の変化をプロットしたものである。Fig. 2-12にフリクショナルカーブのモデルを示す¹⁰⁾。右向き（赤矢印方向）にカンチレバーを走査させた場合は、プローブと試料表面の摩擦によりプローブは右に捩れ、左向き（青矢印方向）の場合はその関係が逆になる。

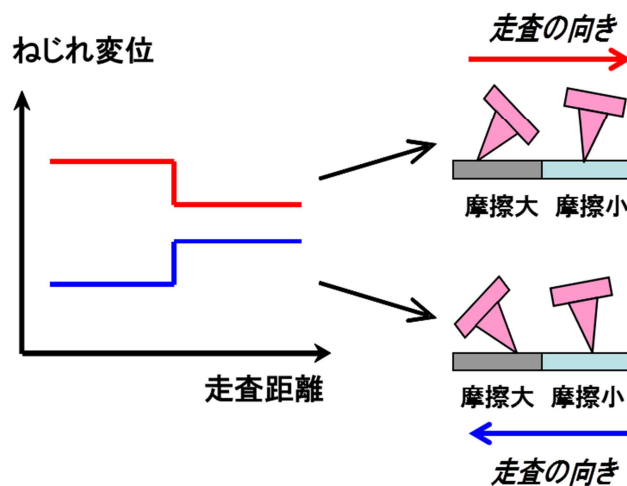


Fig.2-12 フリクショナルカーブのモデル図

また、測定ライン上に摩擦特性の異なる部分がある場合は、その差が捩れ変位にも現れる。つまり、カンチレバーの捩れは、摩擦が大きい表面では大きく、摩擦が小さい

場合は小さくなる。また、荷重を大きくするほど摩擦力は大きくなる。試料間での摩擦特性の差を定量的に比較するには、このフリクショナルカーブを測定し、往復の振れ変位から変位の原点を測定する必要がある。

2-8-4 フリクショナルカーブから摩擦力を求める方法

カンチレバーの寸法や撓みバネ定数、振れバネ定数、装置上の撓み変位、振れ変位の感度等から、振れ変位の電圧信号を力の単位に換算した値を算出し、その値と荷重のプロットにおける変化の割合を摩擦係数とする方法が提案されている¹⁰⁾。本研究ではこの方法を採用して試料表面の摩擦特性を評価することにした。

カンチレバーの形状、測定時の変位量がFig.2-13のような場合を考える。微小変位 ΔX を生じた場合のカンチレバー角度の変化 θ を撓みと振れで表すと、

$$\text{撓み変位角度} : \theta_{DIF} = \Delta X(\text{nm}) \times 10^{-9} / L(\mu\text{m}) \times 10^{-6} = (\Delta X / L) \times 10^{-3} \quad (\text{式2-26})$$

$$\text{振れ変位角度} : \theta_{FFM} = \Delta X(\text{nm}) \times 10^{-9} / d(\mu\text{m}) \times 10^{-6} = (\Delta X / d) \times 10^{-3} \quad (\text{式2-27})$$

となる。撓み感度 S_{DIF} (mV/nm)は、 $\Delta X = 1$ nmの撓み変位に対する検出器の垂直方向の信号であり、撓み検出の電気系ゲインを G_{DIF} 、光学系由来の補正定数を K とすると、

$$S_{DIF} = K \cdot G_{DIF} \cdot \theta_{DIF} = K \cdot G_{DIF} / L \times 10^{-3} (\text{mV/nm}) \quad (\text{式2-28})$$

となる。同様に振れ変位 S_{FFM} (mV/nm)は、 $\Delta X = 1$ nmの撓み変位に対する検出器の水平方向の信号であり、振れ検出の電気系ゲインを G_{FFM} 、光学系は振れと共通であるから補正定数を K とすると、

$$S_{DIF} = K \cdot G_{DIF} \cdot \theta_{DIF} = K \cdot G_{DIF} / L \times 10^{-3} (\text{mV/nm}) \quad (\text{式2-29})$$

となる。式2-28, 2-29、および S_{DIF} (mV/nm)が測定可能であることから、

$$S_{FFM} = (G_{FFM} / G_{DIF}) \cdot (L / d) \cdot S_{DIF} (\text{mV/nm}) \quad (\text{式2-30})$$

微小変位 ΔX で生じた場合のフリクショナルカーブの電圧値 FFM (mV)はねじれ感度 S_{FFM} より、

$$FFM(\text{mV}) = S_{FFM} (\text{mV/nm}) \times \Delta X \quad (\text{nm : 微小変位}) \quad (\text{式2-31})$$

となる。一方、摩擦力 F_t (nN)は、ねじれのばね定数を C_t (N/m)とすると、フックの法則により、式2-32のようになる。

$$F_t (\text{nN}) = C_t (\text{nN/nm}) \times \Delta X \quad (\text{式2-32})$$

式2-30~32より

$$F_t \text{ (nN)} = C_t \text{ (nN/nm)} \times (G_{DIF}/G_{FFM}) \times (d/L) / S_{DIF} \times FFM \text{ (mV)}$$

ここで、 (G_{FFM}/G_{DIF}) は装置に依存した定数であり、 $G_{DIF} = 2$ 、 $G_{FFM} = 5$ から、

$$F_t \text{ (nN)} = C_t \text{ (nN/nm)} \times 0.4 \times (d/L) \times FFM \text{ (mV)} / S_{DIF} \text{ (mV/nm)} \quad (\text{式2-33})$$

となる。カンチレバーの d 、 L 、 C_t (nN/nm)は既知、 S_{DIF} (mV/nm)は装置で実測するので、 FFM (mV)から力の単位(nN)への換算が可能になる。この変換された値を荷重に対してプロットして得られる直線の傾きを摩擦係数とする。

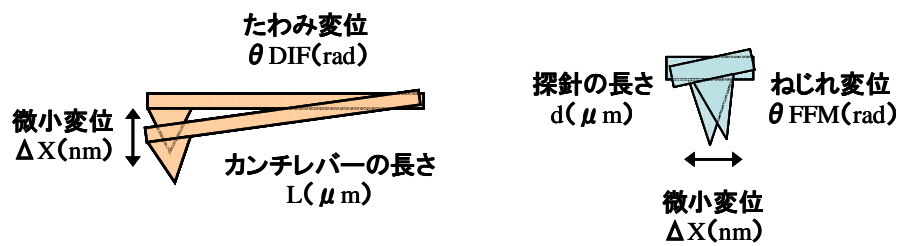


Fig.2-13 カンチレバー形状と変位置量

参考文献

- 1) 日本化学会編,「コロイド科学IV コロイド科学実験法」,東京科学同人, p.371 (1996)
- 2) 石井淑夫,小石眞澄,角田光雄,「ぬれ技術ハンドブック -基礎・測定評価・データ-」,テクノシステム, pp.31-34 (2005)
- 3) 日本表面科学会編,「X線光電子分光法」,丸善, p.5 (1998)
- 4) 日本表面科学会編,「X線光電子分光法」,丸善, p.129 (1998)
- 5) 日本表面科学会編,「X線光電子分光法」,丸善, p.179 (1998)
- 6) 田中誠之,寺前紀夫,「赤外分光法 (機器分析実技シリーズ)」,共立出版, 26(1993)
- 7) 上田良二,近角聡信,蓮沼宏,石黒浩三,熊谷寛夫,三宅静雄,「実験物理学講座 23」,共立出版, p.327 (2000)
- 8) 上田良二,近角聡信,蓮沼宏,石黒浩三,熊谷寛夫,三宅静雄,「実験物理学講座 23」,共立出版, p.380 (2000)
- 9) 森田清三,「はじめてのナノプローブ技術」,工業調査会, p. 62 (2001)
- 10) セイコーインスツルメンツ株式会社科学機器事業部,「Application Brief フリクショナルカーブによる定量的摩擦特性評価 I」,SPI, **37**, 8 (2001)

第3章

毛髪モデル基板の作製

第1節 毛髪表面の状態観察

1-1. 緒言

これまでに、様々な研究によって毛髪の構造に関する知見が数多く得られているが、それは主に生科学的視点に基づいている。本研究では、毛髪の表面特性について、形状的・化学的に分子オーダーでどのような微細な変化が生じているのかを表現する。併せて、ヘアケア剤に用いられる種々のコンディショニング剤で処理を行った際の吸着状態に関する知見を得られる毛髪表面モデルの作製を試みる。その際に、モデルに反映する必要がある毛髪表面の特性を明確にするために、各種の表面分析装置を用いて毛髪最表面の物性を正確に把握することとした。得られた物性の情報を基に、これまでの研究により蓄積されたナノオーダーでの精緻な微細構造を実現するための表面改質技術と、両親媒性物質である界面活性剤、高分子であるシリコン類の物性や吸着構造、配向を、表面分析技術を用いて評価することで、毛髪最表面の状態を反映させたモデル化を実現できると考えた。

モデルの設計指針としては、ナノオーダーで平滑な表面を持つシリコン基板を担体とし、その表面を実際の毛髪表面上に存在する官能基を持つ単分子膜で被覆することとした。この単分子膜は数 nm の膜厚を有し、安定した構造を保持する。毛髪表面に存在する官能基は、健康な毛髪では F-layer 層と呼ばれる末端分岐鎖を持つ脂肪酸 18-MEA の層で覆われており、疎水的な性質を持つ。しかしながら、カラーリングやパーマといった化学的処理、あるいはブラッシングなどの力学的刺激によってダメージを受けると、F-layer 層は剥離し、複数の官能基が露出する。そのため、モデル化に際しても、同一表面に複数の官能基を存在させる必要がある。本課題の解決に際しては、膜物質の物性の相違を利用した相分離表面の作製技術¹⁻⁴⁾を用いることとした。官能基の導入は、先端に任意の官能基を持つアルキル鎖を含む有機シラン化合物を用いて、各成分について位置選択性を持たせた形での配置が可能である。ここで、有機シラン化合物は加水分解縮合により化合物間でシロキサンネットワークを形成し、非常に強固な自己組織化単分子膜を形成する。その後、表面にシラノール基を持つシリコン基板を用い、水面上に展開した単分子膜を転写することで均一かつ強固な LB 膜を得ることが可能である。

1-2 実験方法

1-2-1 SEM、EDX を用いた毛髪表面の観察

SEM は電子線を入射した際に発生する二次電子を主に検出し、試料の形状を把握することができる。また、EDX では同時に発生する特性 X 線に注目することで元素の定性・定量分析をすることが可能である。

毛髪試料は有機物であるため、電子線照射時に生じる可能性のある帯電、熱ダメージ、コンタミネーション等を防ぐために、オスミウム・プラズマコーターを用いてオスミウムコートを行った。この被膜はアモルファスであるため、SEM の分解能に影響しない。

実験条件

測定装置は、電界放射型走査型電子顕微鏡 HITACHI S-4500（日立製作所製）を用いた。試料は健常毛、損傷毛、キューティクル剥離毛を用意した。損傷毛は化学的改質として、パーマとブリーチ処理を各 2 回実施したものである。測定には皮脂などの影響を排除するため、各試料の根元から約 10 cm の部分を用いた。

測定条件

試料	:	健常毛、損傷毛、キューティクル剥離毛
加速電圧	:	15.0 kV
電子線入射角度	:	90.0°
X 線取出し角度	:	30.0°
プローブ電流	:	0.20 A
定量補正法	:	スタンダードレス ZAF 法
ピーク分離法	:	オーバーラップファクタ法
測定時間	:	100 s

1-2-2 毛髪表面の XPS 測定

光電子の脱出深さの限界から、深さ分解能が 10 nm 以内とされる XPS は EDX 以上に最表面の組成分析に適した分析装置である。加えて、表面に存在する各元素の化学状態に関する情報を得られるため、本装置を用いて毛髪表面の化学組成を検討した。

実験条件

測定装置は、ESCA5600 分光計(Physical Electronics 社製)を用いた。試料は、長さ約 20 cm の毛髪を約 10 本束ねて毛束を作成し、両端を導電性両面テープで基板に固定した。毛髪はダメージを受けた場合に自己修復機能を持たないため、今回の検討では、毛髪の根元部分と毛先部分を比較観察することで、化学的改質による損傷を評価した。

測定条件

試料 : 長さ約 20 cm の健全毛、損傷毛の根元・毛先部分

X線源 : 単色化 AlK α (14 kV)

出力 : 150 W

Take-off-angle : 45°

1-2-3 AFM 測定による毛髪表面の観察

タッピングモード AFM (以後、ダイナミックフォースモード(DFM)に記載を統一)測定では、形状像の測定時に、正弦波状の入力信号によって探針を支えるカンチレバーが振動する。この時、表面性状が軟らかく粘着性のある部位では、硬い部位と比較して振動の周期に遅れが生じる。この入力信号と出力信号の位相差を視覚化したものが位相像であり、形状に変化の無い部分でも表面性状の異なる部分を検知できる。

実験条件

測定装置は、SPA400(セイコーインスツルメンツ(株)製)を用いた。試料として健全毛、損傷毛、キューティクル剥離毛を用意し、各試料は両端を両面テープで基板上に固定した。

測定条件

試料 : 長さ約 20 cm の健全毛、損傷毛。
根元から 1 cm、10 cm、毛先から 1 cm の部位

測定モード : DFM

探針 : Si 製

ばね定数 : 20 mN/m

1-2-4 FT-IR 測定による毛髪表面の損傷状態評価

本研究では、毛髪表面に赤外光を入射した際の反射光を分光して得られる拡散反射

スペクトルから、化学結合の情報を得ることとした。損傷した毛髪に存在する特有の官能基として-CONH、-S=O を選定し、毛髪の部位、ダメージ履歴の違いによる存在量の変化を確認する。

実験条件

測定装置は、Spectrum Spotlight 300 FT-IR system (PERKIN ELMER 製) を用いた。試料として、健常毛、カラーダメージ毛 (ブリーチ処理毛) を用意した。これらの毛髪を、3% LES 水溶液中に 30 秒間浸漬させた後に超純水で洗浄した処理を 2 回繰り返した後、CHCl₃ 中に 30 秒間浸漬させた後に乾燥したものを試料とした。各試料は両端を両面テープで基板上に固定し、赤外光照射を行った。

測定条件

試料：健常毛、カラーダメージ毛 (ブリーチ処理毛)

本数：1 本

測定波数：-CONH 基 1,650 cm⁻¹、-SO₃H 基 1,042 cm⁻¹

1-2-5 接触角測定による毛髪表面の損傷状態評価

本検討では、1 本の毛髪を測定する方法として、後退接触角測定法を用い、毛髪の部位、ダメージ履歴の違いによって、損傷による毛髪の表面物性の変化を確認する。

実験条件

試料として、健常毛、カラーダメージ毛 (ブリーチ処理毛) を用意した。これらの毛髪を、3% LES 水溶液中に 30 秒間浸漬させた後に超純水で洗浄した処理を 2 回繰り返した後、CHCl₃ 中に 30 秒間浸漬させた後に乾燥したものを試料とした。2 cm 角のクォーツ製セルに超純水を満たし、試料を水中に浸した後垂直に引上げ、VH-6300 (キーエンス製) の顕微鏡を用いて観察を実施し、Win ROOF Professional Ver 3.60 (三谷商事製) を用いて画像解析処理を行い、接触角を算出した。毛髪 1 本について 6 点測定し、平均値を算出した。

測定条件

試料：健常毛、カラーダメージ毛 (ブリーチ処理毛)

本数：1 本

1-3 結果と考察

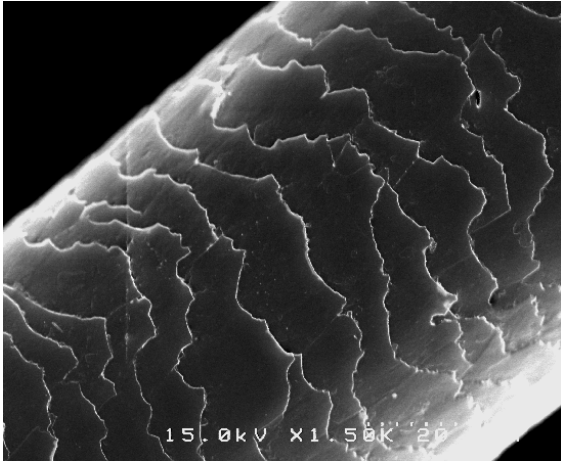
1-3-1 SEM、EDX を用いた毛髪表面の観察

各試料の SEM 像を Fig. 3-1a に示した。健全毛で根元から 10 cm の部位を測定した試料は、約 10 ヶ月分の外部環境からの影響を受けており、キューティクルの形状は完全な扇形ではない。また、損傷毛ではリフトアップした部分が多数観察された。さらに、キューティクル剥離毛では、コルテックス層を構成するマクロフィブリルの束が観察されており、毛髪内部の情報を示している。

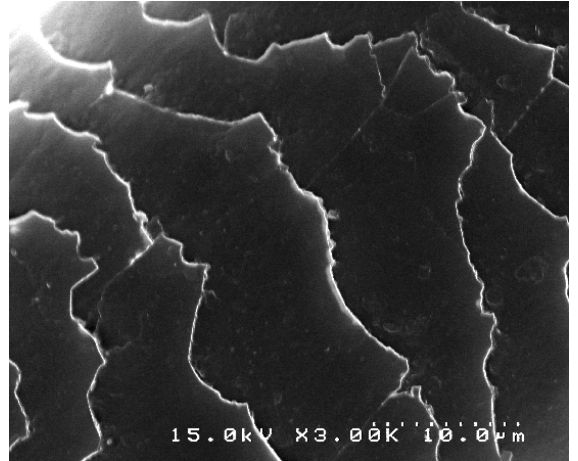
Fig. 3-1b~d に、各毛髪の EDX 測定による面分析の結果を示した。損傷による元素分布の変化に関する情報が得られ、損傷状態を解析する手掛かりとなる。測定結果から、毛髪の構成元素はほぼ C、N、O、S で占められている。元素の分布に濃淡があるように見えるが、各元素のコントラストが同様の様相を示すことから、元素の分布によるものではなく、帯電や試料の形状等の影響と考えられる。得られた各元素の原子数濃度を基に、C の存在量によって規格化した原子百分率では、各元素の存在比に変化が見られた (Table 3-1)。健全毛と損傷毛を比較した場合、各元素の存在比は大きく変わらず、損傷毛において S がやや増加した程度であった。これは、損傷時に消失するキューティクル最表面の長鎖分岐脂肪酸 (F-layer) の減少に伴う C の減少と下層ケラチンに含まれる S が検出されたためと考えられる。また、キューティクル剥離毛において相対的な C の増加が見られた。キューティクル剥離毛では、分子量が高いポリペプチド鎖が形成するヘリックス構造を持つ内部のコルテックス層の状態を反映している。今回の検討からは、C の比率が増加する原因は特定できなかったが、S の比率低下に関しては、コルテックスはキューティクルと比較してシスチンの比率が少ないことが一因と考えられる。

Table 3-1 EDX 測定によるヒト毛髪に含まれる各元素の比率

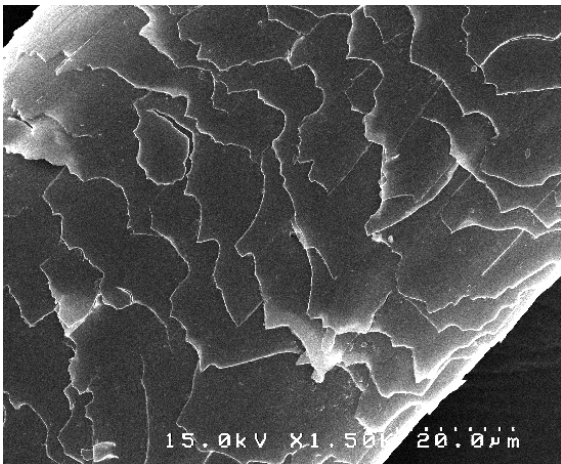
	N/C	O/C	S/C
健全毛	0.0776	0.0312	0.0013
損傷毛	0.0745	0.0325	0.0032
キューティクル剥離毛	0.0492	0.0147	0.0005



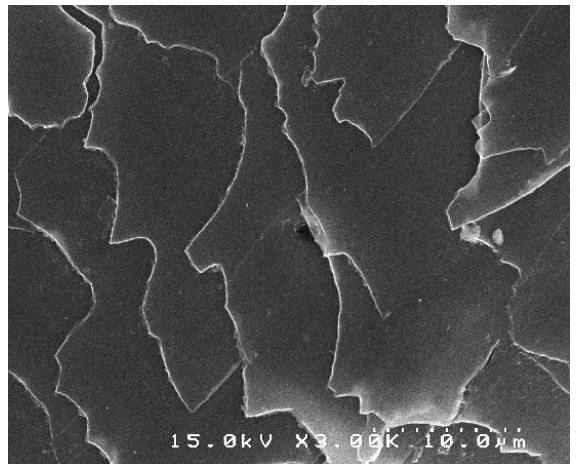
健全毛



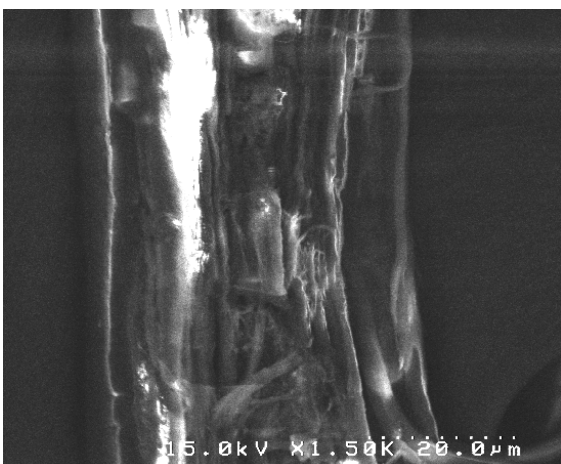
健全毛(左図中央を拡大)



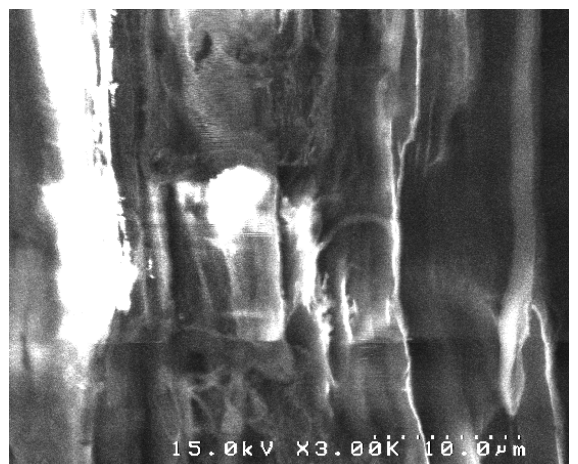
損傷毛



損傷毛(左図中央を拡大)

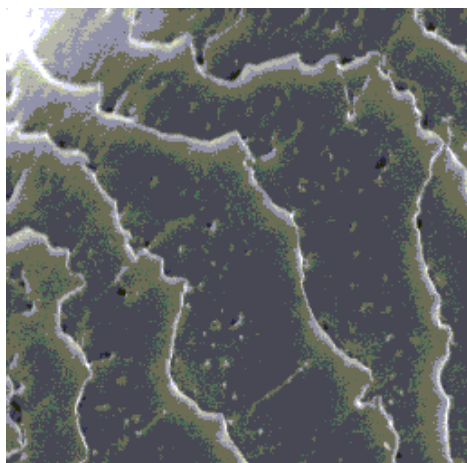


キューティクル剥離毛

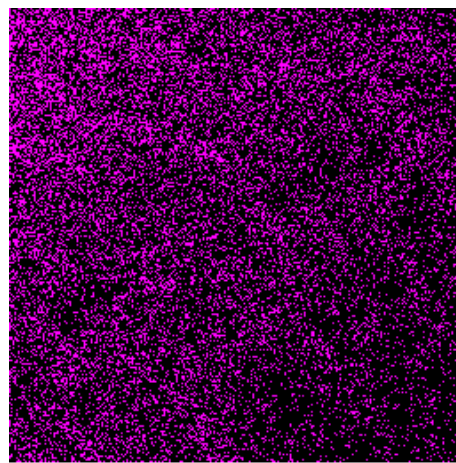


キューティクル剥離毛(左図中央を拡大)

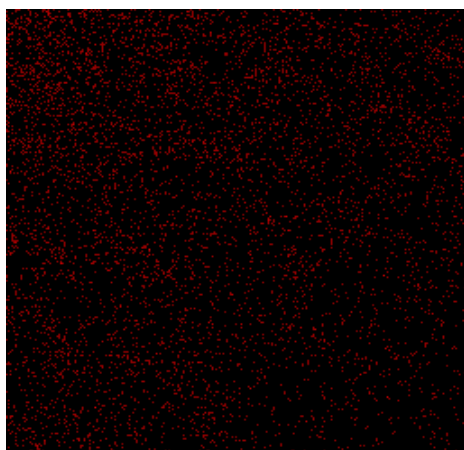
Fig. 3-1a ヒト毛髪の SEM 測定画像



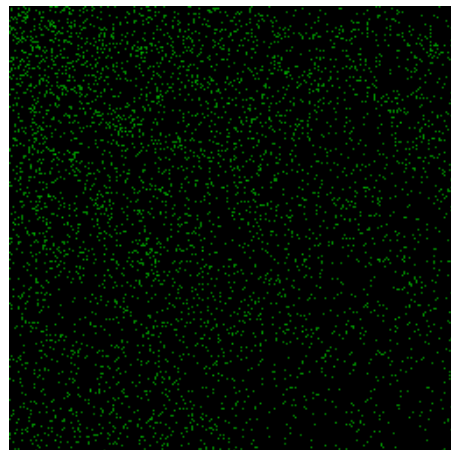
SEM 像



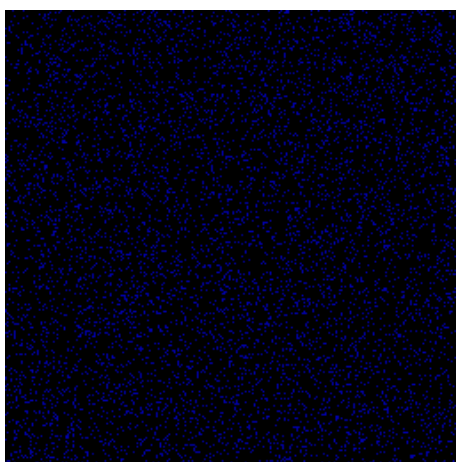
C 成分の面分布図



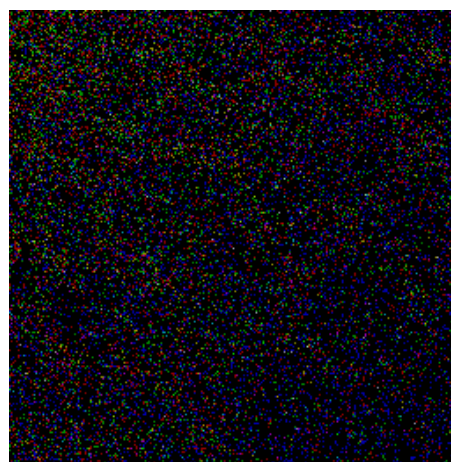
N 成分の面分布図



O 成分の面分布図

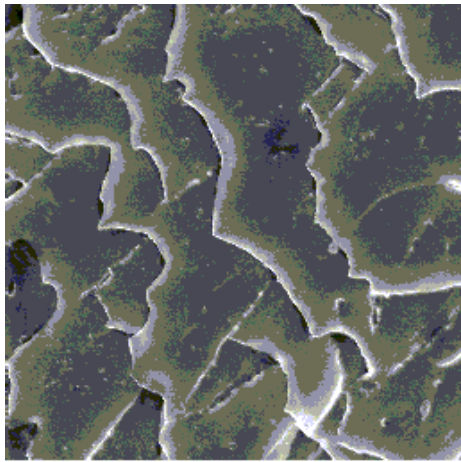


S 成分の面分布図

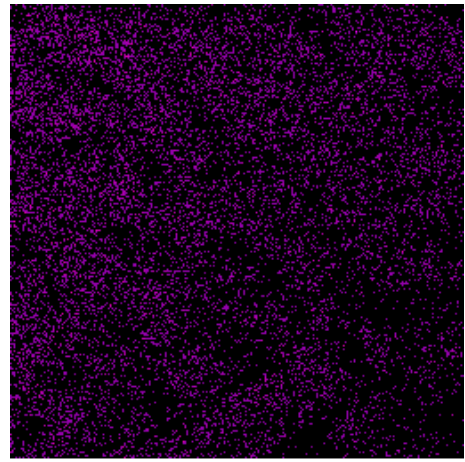


N, O, S 成分の面分布図

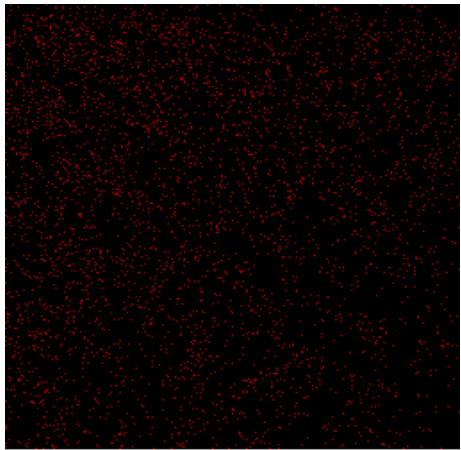
Fig. 3-1b ヒト健常毛髪 の SEM 画像および EDX による元素分布



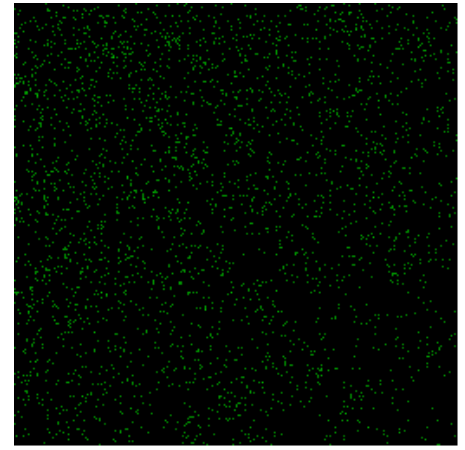
SEM 像



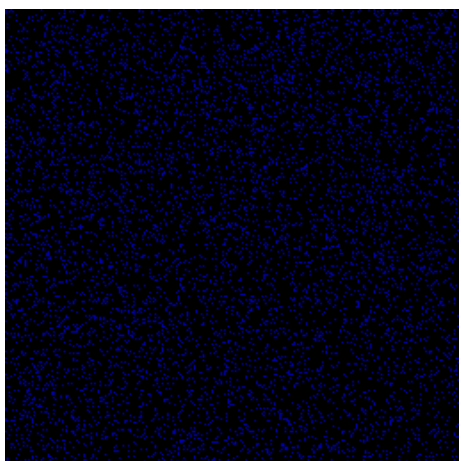
C 成分の面分布図



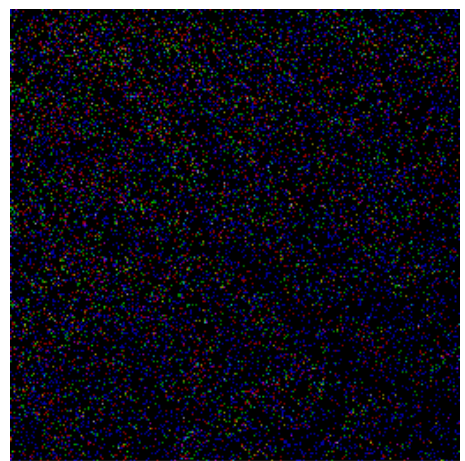
N 成分の面分布図



O 成分の面分布図

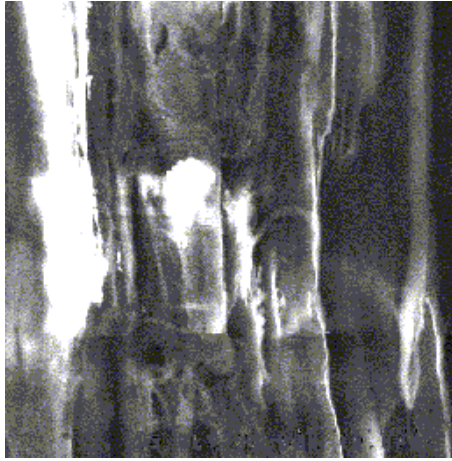


S 成分の面分布図

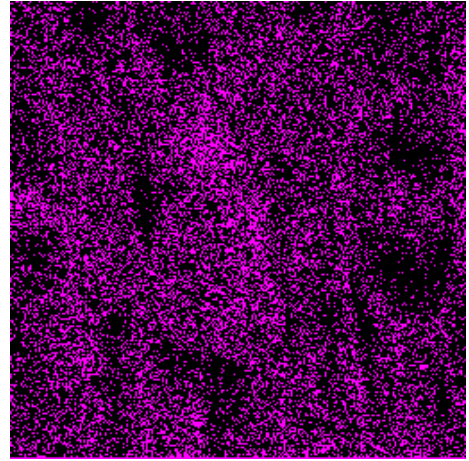


N, O, S 成分の面分布図

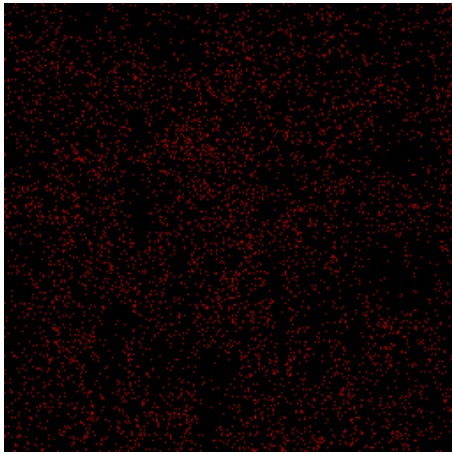
Fig. 3-1c ヒト損傷毛髪 の SEM 画像および EDX による元素分布



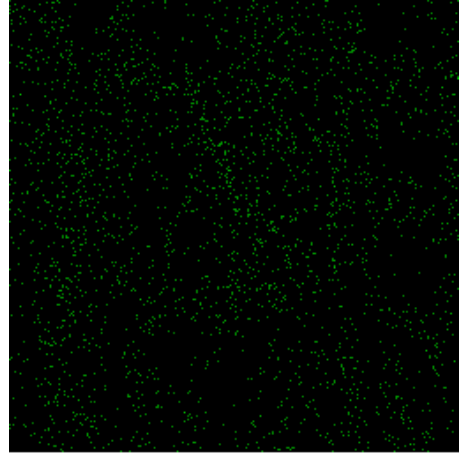
SEM 像



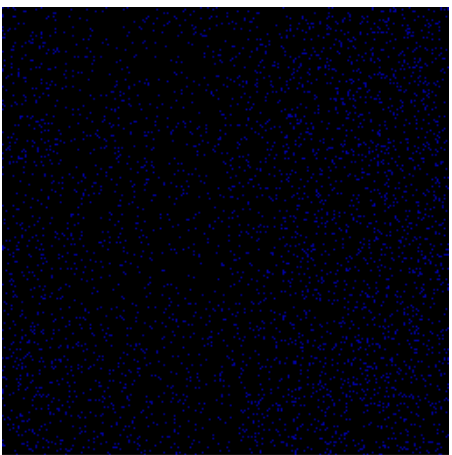
C 成分の面分布図



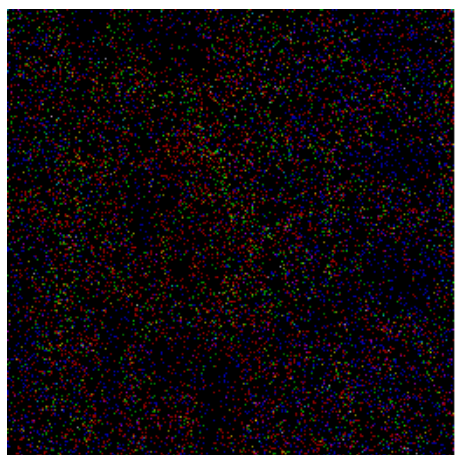
N 成分の面分布図



O 成分の面分布図



S 成分の面分布図



N, O, S 成分の面分布図

Fig. 3-1d ヒトキューティクル剥離毛髪 SEM 画像および EDX による元素分布

1-3-2 XPS を用いた毛髪表面の評価

Fig. 3-2a に、XPS 測定による各毛髪試料のワイドスペクトルを示した。主要構成元素である C、N、O、S の存在を示す、C1s (284.6eV)、N1s (398.1eV)、O1s (531.0eV)、S2p (164.0eV) の元素ピークが確認された。最も多く存在する C のピークで規格化を行ったところ、損傷によって構成元素の種類に大きな変化は無いが、特に N1s ピークが損傷の進行に伴い増大したことが確認された。その他には、C1s、S2p ピークに変化が見られた。C1s ピークでは C-O (286.2eV) 成分の増加に伴うピークシフトと、カルボキシル基の生成に伴う COO (288.9eV) 成分由来のピーク増大が見られた(Fig. 3-2b)。また、S2p ピークではシスチン由来と考えられる低エネルギー側のピークが、損傷の進行に伴って高エネルギー側へシフトする様子が確認され、酸化状態への変化が示唆された(Fig. 3-2c)。これらの結果から、毛髪表面の損傷に伴い、ケラチンタンパクのペプチド結合が解離して、一対である-NH₂と-COOH の増加が生じると共に、炭化水素鎖部分の酸化やシスチン由来のジスルフィドの解離、酸化が生じることが考えられる。

これらの結果から、損傷によって毛髪表面上に存在する官能基として、まず炭化水素鎖に由来する CH₃、CH₂ とその酸化物である C-OH、C=O、さらにペプチド結合由来である CONH₂ とその酸化物である NH₂、COOH、シスチン由来の-SS-とその酸化物である SO₃H 等が存在すると考えられる。

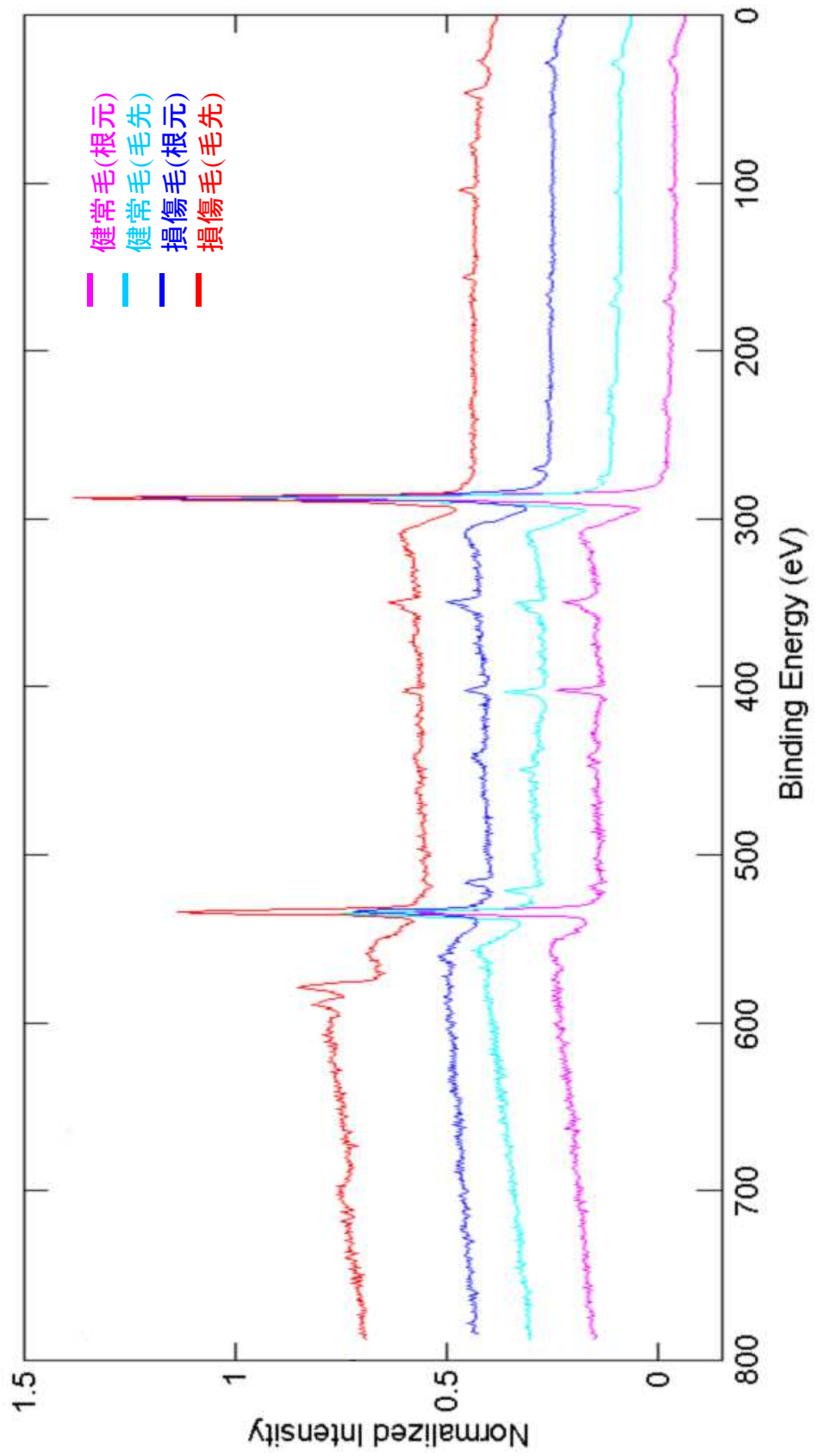


Fig. 3-2a ヒト毛髪(XPS)測定結果

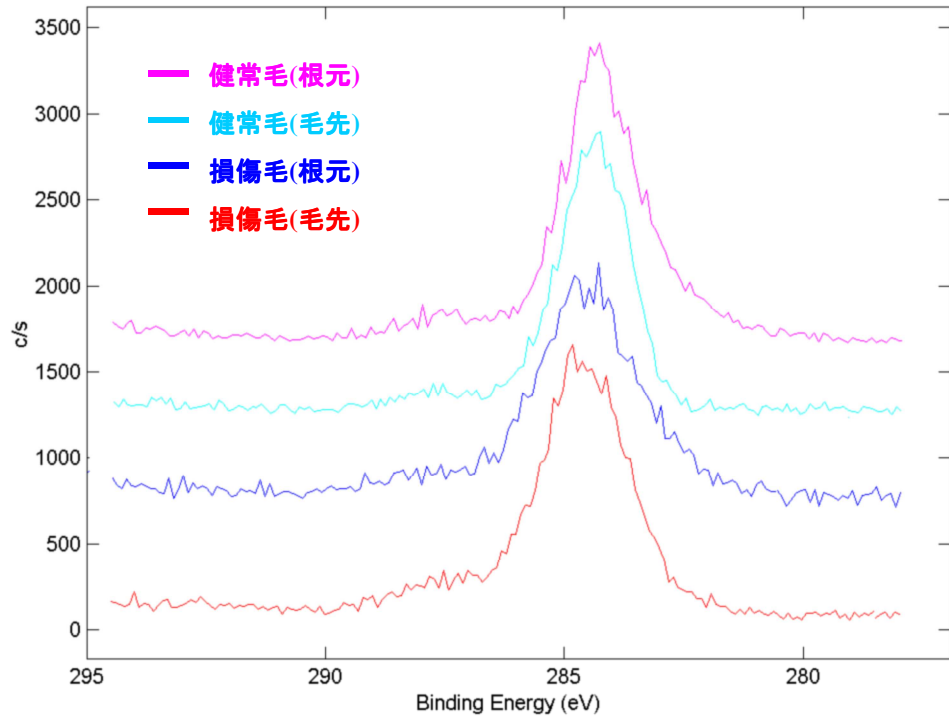


Fig. 3-2b ヒト毛髪 の XPS C1s ピークスペクトル

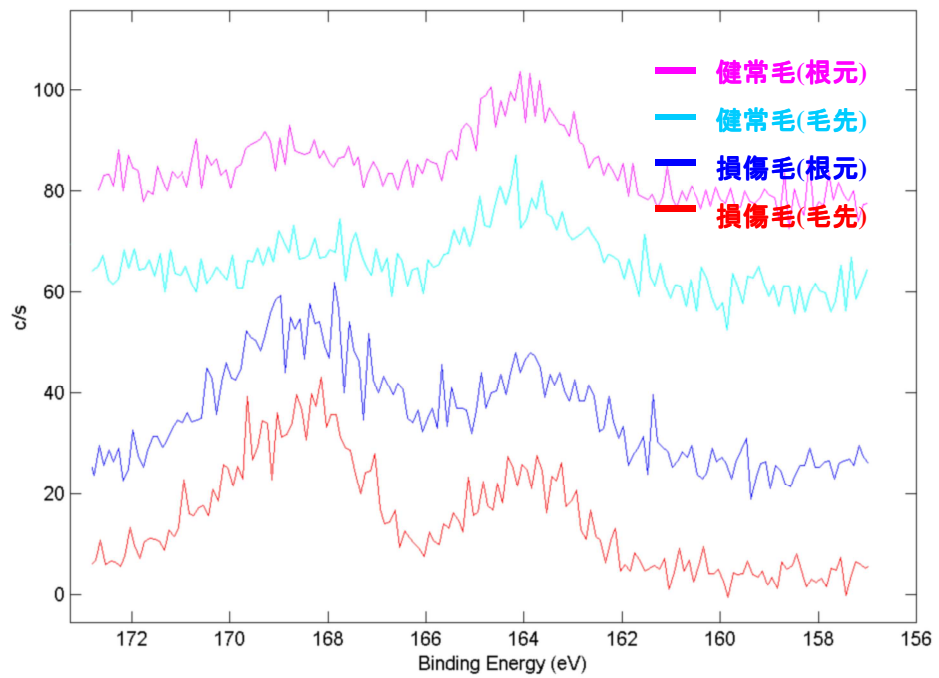


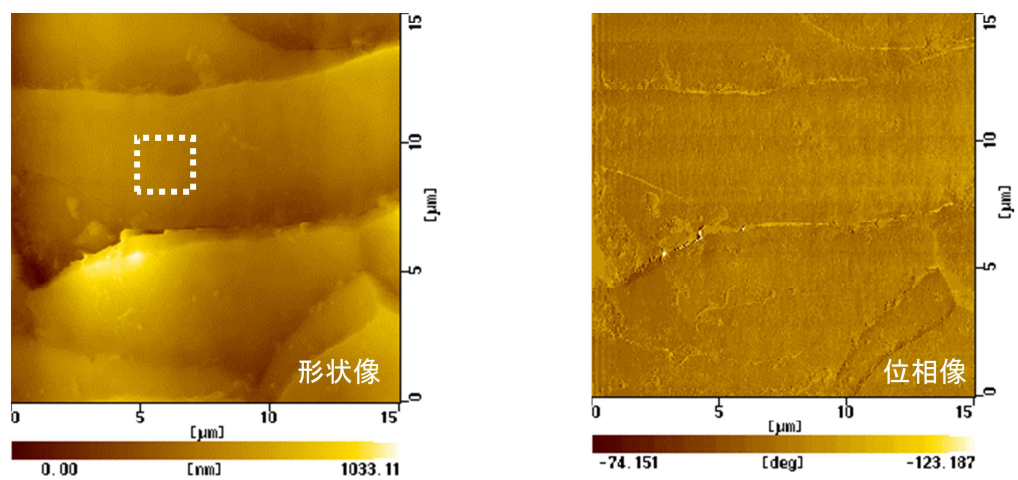
Fig. 3-2c ヒト毛髪 の XPS S2p ピークスペクトル

1-3-3 AFM を用いた毛髪表面の観察

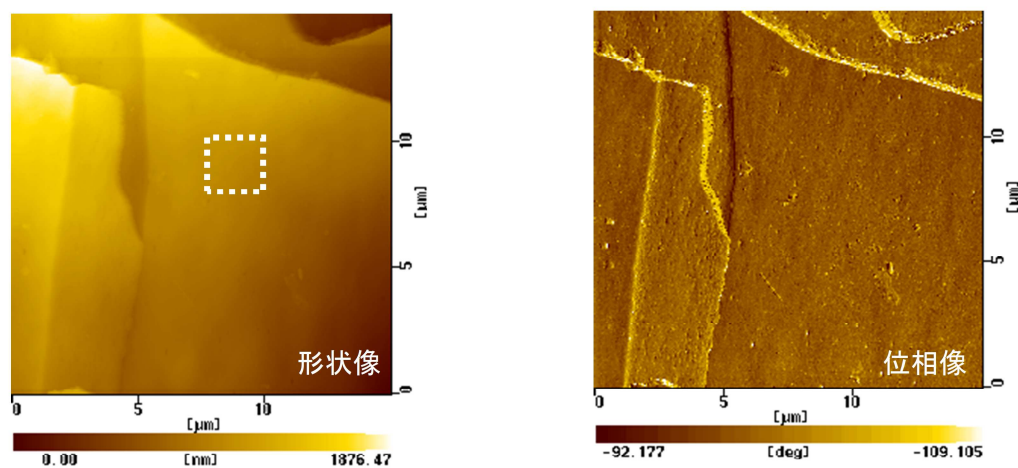
Fig. 3-3a に健全毛の AFM 像を、そして形状像に示される点線部分を走査した断面像を Fig. 3-3b に、同様に損傷毛の AFM 像を Fig. 3-3c、d に示した。毛根付近に存在する皮脂等の付着物を避け、比較的清浄な部位を観察すると、健全毛の中央付近は平坦であり、所々に 10 nm 程度の窪みが観察された。一方、損傷毛では、形状像では区別できなかったが位相像では損傷による表面の変化が観察された。この事から、損傷時には F-layer の剥離のような、形状観察では確認できない分子レベルの変化が生じていることが示唆された。一方、毛先では、損傷が激しい部分はコルテックス層の露出が確認され、走査データに一部欠落が見られた。表面形状を平均面粗さで数値化したところ(Table 3-2)、毛先では、形状と平均面粗さは試料による違いが大きく、個人差が大きい。一方、中央部は個人差の影響が少なく、毛髪表面モデルはこの部位の特性を反映させて作製することが望ましいと判断した。

Table 3-2 平均面粗さによるヒト毛髪の表面形状評価

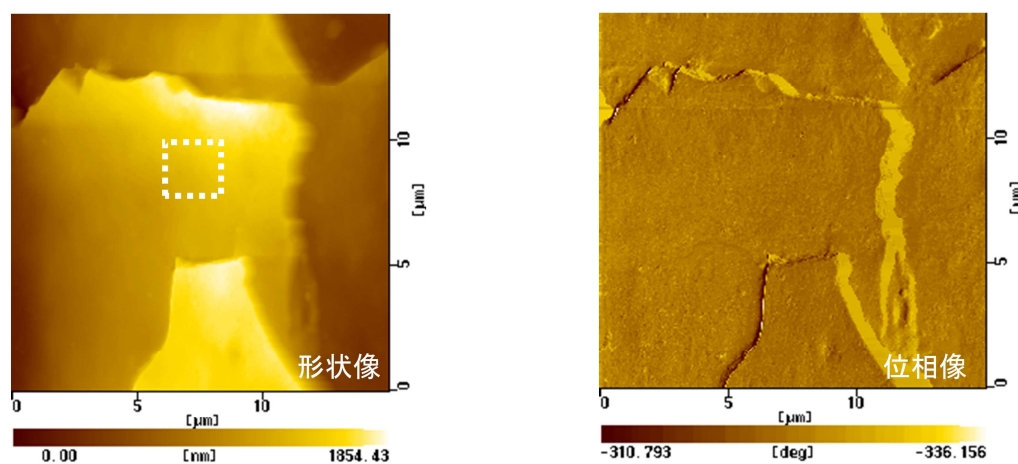
平均面粗さ(Ra)	根元	中央	毛先
健全毛のRa (nm)	5.5	3.6	7.8
損傷毛のRa (nm)	6.4	4.3	9.6



健全毛根元部分

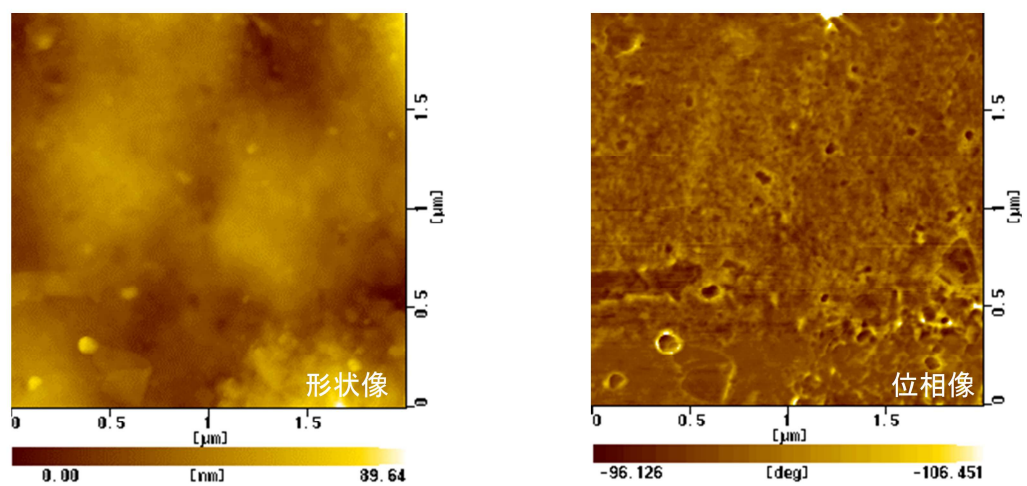


健全毛中央部分

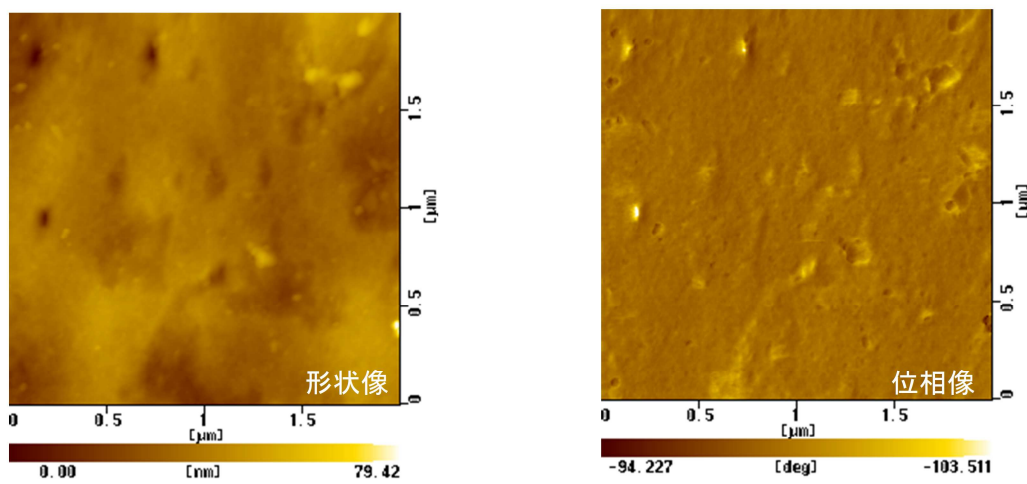


健全毛毛先部分

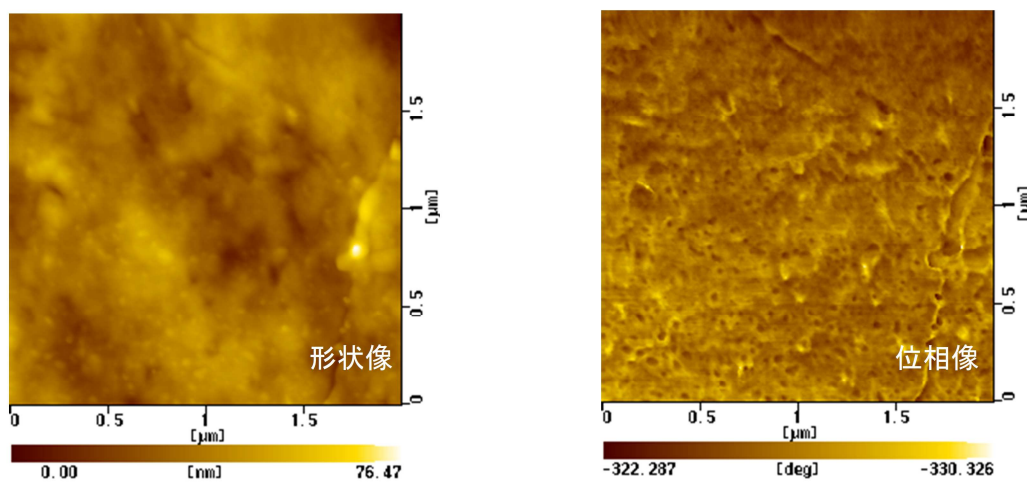
Fig.3-3a ヒト健全毛髪表面の AFM 画像 ($15 \times 15 \mu\text{m}^2$)



健全毛根元部分

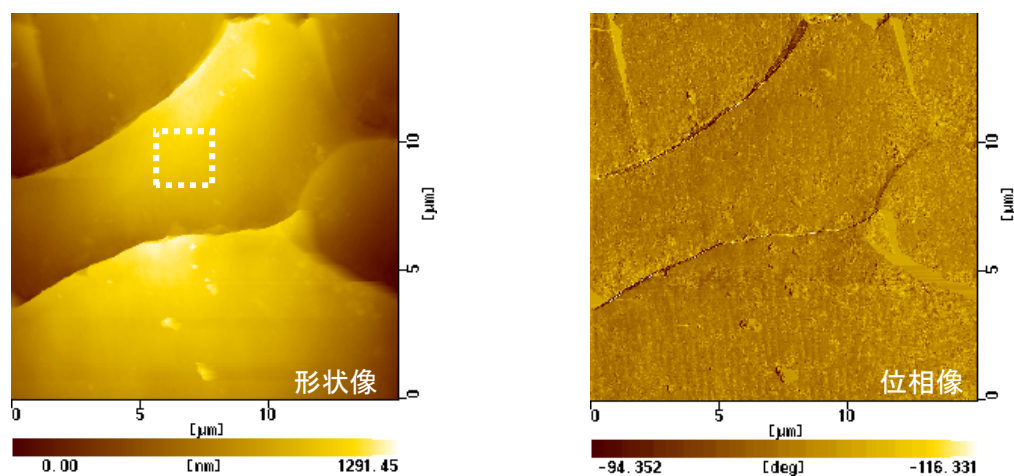


健全毛中央部分

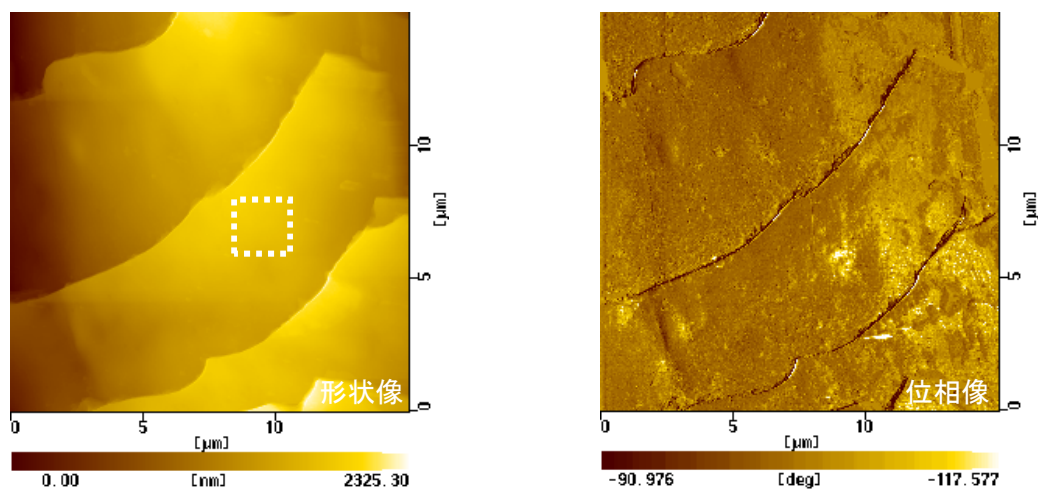


健全毛毛先部分

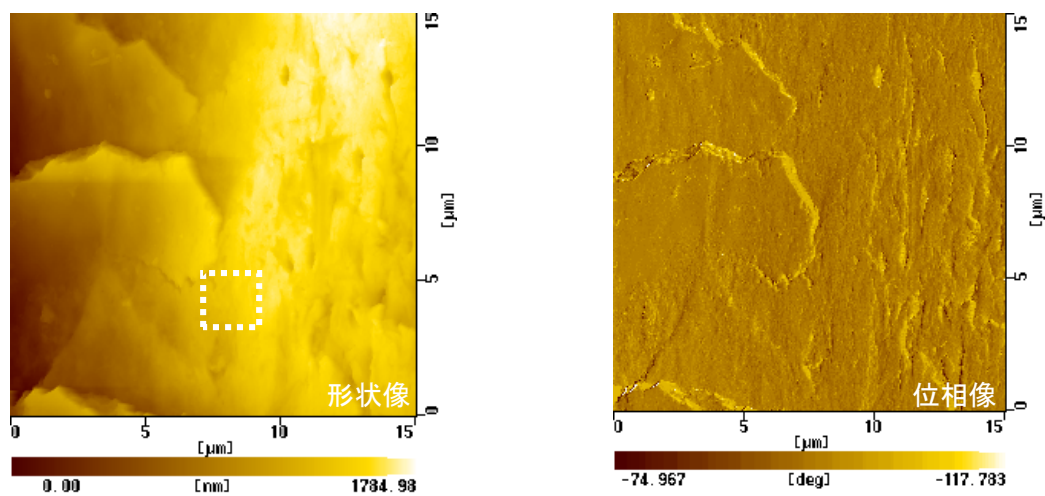
Fig. 3-3b ヒト健全毛髪表面の AFM 画像 ($2 \times 2 \mu\text{m}^2$)



損傷毛根元部分

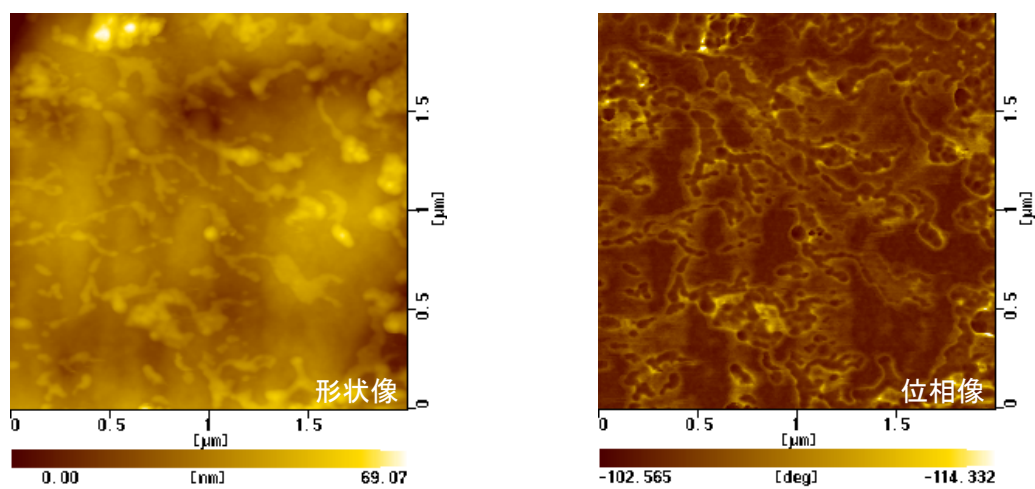


損傷毛中央部分

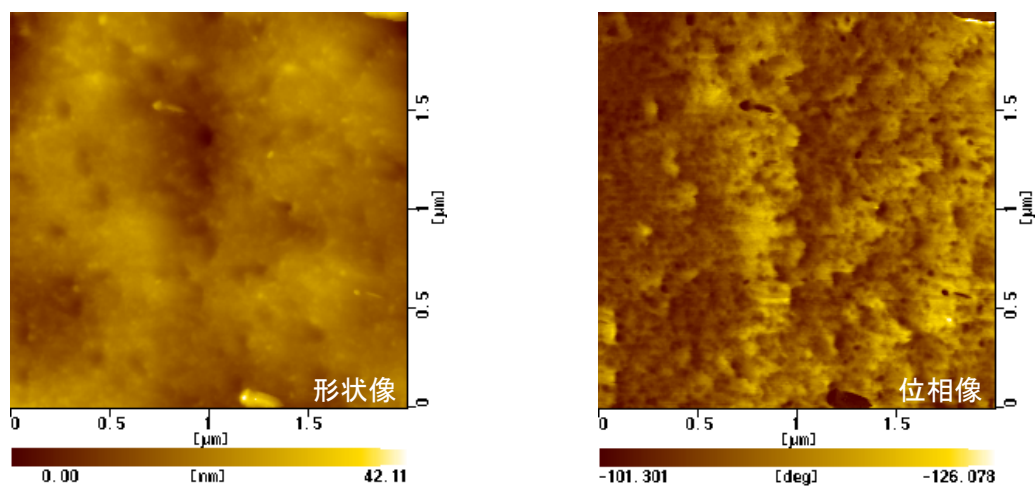


損傷毛毛先部分

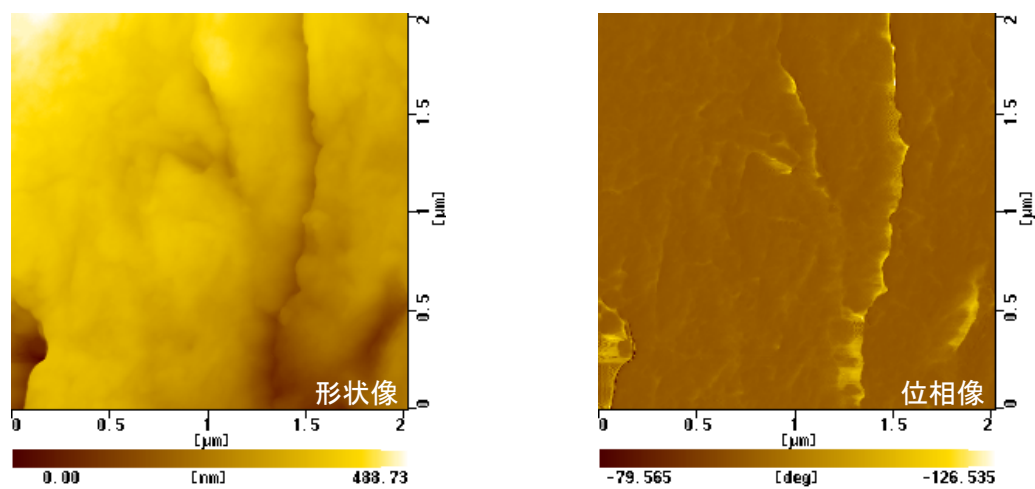
Fig. 3-3c ヒト損傷毛髪表面の AFM 画像 ($15 \times 15 \mu\text{m}^2$)



損傷毛根元部分



損傷毛中央部分



損傷毛毛先部分

Fig. 3-3d ヒト損傷毛髪表面の AFM 画像 ($2 \times 2 \mu\text{m}^2$)

1-3-4 FT-IR、接触角測定による毛髪表面の損傷状態評価

Fig.3-4 に、健全毛およびカラーダメージ毛の FT-IR の測定結果を示した。CONH のピークは、健全毛、カラーダメージ毛のいずれも、毛先側で増加している。一方、S=O のピークは、カラーダメージ毛のみで増加しており、健全毛では殆ど見られなかった。この結果から、CONH は日常生活で生じたダメージを反映しているのに対し、S=O はカラーダメージに特有の変化と考えられる。

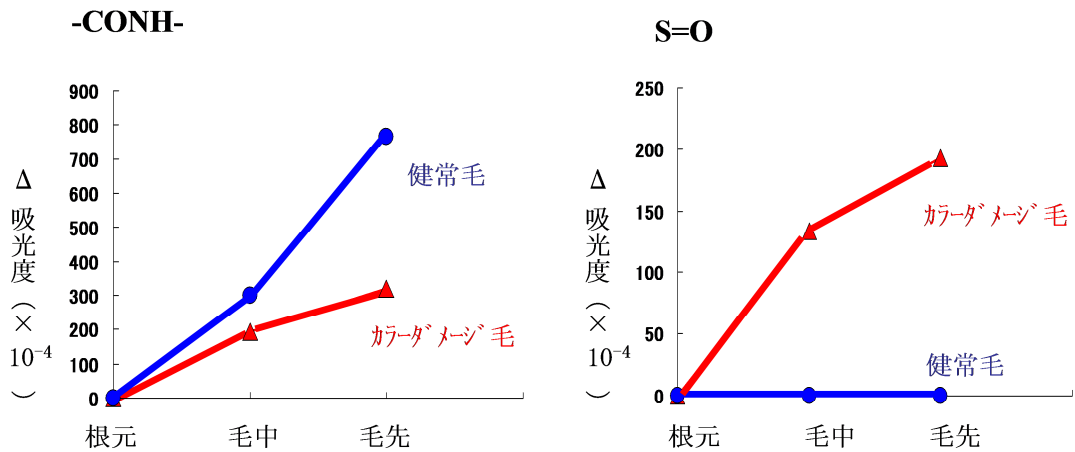


Fig.3-4 毛髪表面に存在する官能基の赤外顕微鏡分析

Fig. 3-5 に、健全毛およびカラーダメージ毛の後退接触角の測定結果を示した。健康毛では、毛先側で接触角が低下しており、日常生活で生じるダメージによる親水化が進行している。一方、カラーダメージ毛では、未処理の根元付近では接触角が高いが、処理された部位では接触角が著しく低下し、特異的に親水化が起こっている。

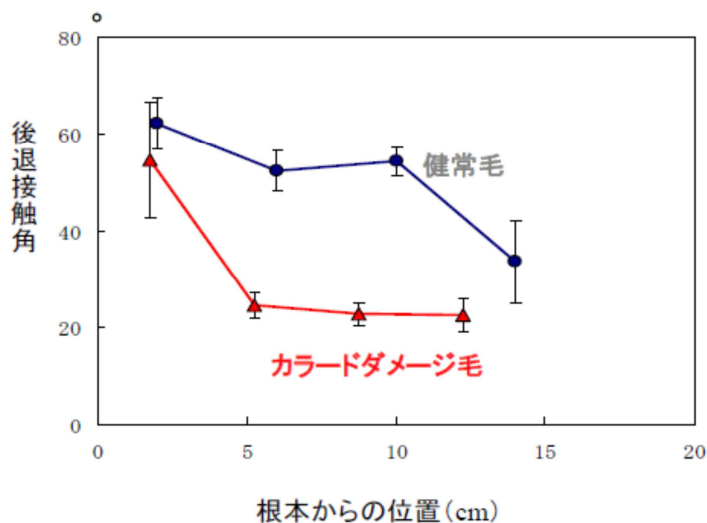


Fig.3-5 健康毛およびカラーダメージ毛の部位別後退接触角

これらの結果から、ダメージによる毛髪表面の変化を表面官能基の観点から考察することとした。毛髪表面の親水化は F-Layer の剥離に伴うものであり、キューティクル表面のエステル、チオエステル結合が解離してアンテイツ型の C21 アルキル部位が消失し、-SH 基や-OH 基が生成すると考えられ、さらにダメージが進行することでエピキューティクルが露出し、タンパク質が露出すると考えられる⁵⁾。キューティクル中に存在する量が多く、三次元構造を決定するシスチン(-S-S-)に注目したところ、カラーリングに用いられる過酸化水素により、シスチンは酸化されシステイン酸に変化(-SS- → -SO₃H)する (Fig.3-6)。同様にパーマやオゾンの影響でも-S-S-結合は解離し、システイン酸が生成する⁶⁾。

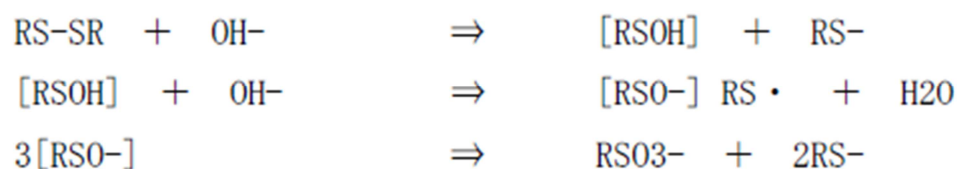


Fig.3-6 カラーリングによるシスチンの化学変化

1-4 結言

毛髪表面の分析手法として、汎用的に用いられてきた SEM に加えて、簡便かつ試料損傷の無い AFM を用いることで、表面の凹凸形状を正確に把握することが可能となった。また、位相像と形状像における平均面粗さによって毛髪の損傷状態を評価することが可能となった。毛髪表面の化学状態を EDX、XPS によって測定した結果、表面は C、O、N、S を主要構成物としており、損傷が促進すると、ペプチド結合の解離による COOH や NH₂、そしてその酸化物である CONH₂が増加し、キューティクルに多量に含まれるシスチン由来の-SS-は酸化物である SO₃H に変化することが示唆された。これらの結果から、多様なダメージに特有な、毛髪に存在する官能基を明らかにした。特に、カラーリングダメージでは、F-Layer の剥離に伴って毛髪表面が親水化し、システイン酸が増加することが示された。親水化に伴いバリア機能が低下し、洗髪時に内部成分が溶出する等の弊害も起こっている他、シリコーンの吸着量が減少する等、ヘアコンディショニング成分の吸着挙動が大きく変化することもわかってきている。これまでの技術では解決できない、カラーダメージに対応した効果の高い補修法が求められており、吸着挙動を正確に把握する必要性が高くなっている。

第2節 シリコン基板を用いた毛髪モデルの作製

2-1 緒言

ヘアコンディショニング成分の吸着挙動は、十分に考察されておらず、コンディショニング成分を最大限効率的に吸着させる技術や、日常生活で生じる多様なダメージに対応する技術の確立には至っていない。これらの課題を解決するために、損傷した毛髪の物性的特徴を反映させたモデルを構築し、そのモデルを用いてコンディショニング基剤の吸着挙動を解明することとした。

モデルの作製にあたり、得られた毛髪表面の分析情報に沿った表面を構築することが望ましいが、物質の吸着現象を議論する際には、被吸着物を単純化して不確定要素を取り除くことが重要になるため、反映させる情報の取捨選択が重要となってくる。毛髪の構造の中で、ヘアコンディショニング成分である、界面活性剤、高分子の吸着挙動を詳細に把握するためには、曲率を持ちキューティクル等による不均一な凹凸形状がネックになる。本検討では、表面構造を分子レベルで観察できることを目標とし、分子レベルで平滑な構造を持つシリコン基板をマトリックスに用いることとした。

前節で、カラーリングを始めとする多様なダメージに特有な官能基を、実毛髪の実験結果を基に選定した。それらを含めた種々の官能基を持つ化合物をシリコン基板の表面に数 nm の膜厚を持つ単分子膜で被覆することとした。さらに、膜物質の物性の相違を利用して相分離表面も作製できるため、基板上に複数の成分を位置選択的に配置することが可能である。膜物質としてはシリコン基板の酸化膜表面と化学結合を生じる有機シラン化合物を用い、様々なパターン化方法を検討することとした。末端に $-CH_3$ 、 $-NH_2$ 、 $-CONH_2$ 、 $-SH$ 、 $-S=S-$ 部位を有する有機シラン化合物は市販されているのでそれらを用いることにした。また、 $-COOH$ 、 $-SO_3H$ はダメージ毛に特有の重要な官能基であるが、それらの官能基を持つ有機シラン化合物が市販されていないため、別途調製法を検討した。

2-2 実験方法

2-2-1 単一表面から成る自己組織化単分子膜の作製

Table 3-3 に示した各種シラン化合物のトルエン溶液 (2×10^{-3} M) 中に、RCA 洗浄後デシケータ中で自然乾燥したシリコン基板を浸漬した。浸漬時間は、ODTCS は 1

時間、APTES と UPTES は 2 時間、MPTMS は 24 時間、BTEPD は 6 時間とした。何れも、途中で一度基板を取り出し、エタノール、トルエンが満たしてあるそれぞれのビーカー内で基板表面を綿棒で軽く擦って堆積した重合物を除去した後、再度シラン化合物溶液に浸漬した。浸漬終了後に基板を取り出した際も同様に綿棒でこすり洗いし、トルエンで十分に濯いで、デシケーター内で自然乾燥させた。

Table 3-3 基板作製に用いたシラン化合物

膜物質	略称	構造式	製造会社	純度
n-octadecyltrichlorosilane	ODTCS	$\text{H}_3\text{C}-(\text{CH}_2)_{17}\text{SiCl}_3$	メルク	96%
3-aminopropyltriethoxysilane	APTES	$\text{H}_2\text{N}-(\text{CH}_2)_3-\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$	Aldrich	99%
3-mercaptopropyltrimethoxysilane	MPTMS	$\text{HS}-(\text{CH}_2)_3-\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$	関東化学	95%
3-ureidopropyltriethoxysilane	UPTES	$\text{H}_2\text{NCONH}-(\text{CH}_2)_3-\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$	GELEST	50% in methanol
bis[3-(triethoxysilyl)propyl]-disulfide	BTEPD	$\begin{array}{c} \text{S}-(\text{CH}_2)_3-\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3 \\ \\ \text{S}-(\text{CH}_2)_3-\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3 \end{array}$	GELEST	90%

2-2-2 表面自由エネルギーの測定

2-2-1 で記した方法に従ってシリコン基板上に作製した自己組織化単分子膜について、表面自由エネルギーを測定した。表面自由エネルギーは、拡張フォーケスの式（第 2 章 2-2 参照）を用いて算出した。拡張フォーケスの式では、表面張力とその成分の内訳（分散力成分、極性力成分、水素結合成分）が既知である三種の液体で、試料表面の接触角を測定し、単分子膜試料の表面自由エネルギーを算出した。Table 3-4 に、検滴液とその表面張力を示した⁷⁾。接触角計は、KRUSS 社製 G2 を用いた。各試料に対して 5 点測定した平均値を用い、接触角の決定には Height Width 法を用いた。

Table 3-4 表面エネルギー測定に用いた検滴液とその表面張力⁷⁾

検滴液	製造会社	純度	γ_{L}^d /mNm ⁻¹	γ_{L}^p /mNm ⁻¹	γ_{L}^h /mNm ⁻¹	γ_L /mNm ⁻¹
ヨウ化メチレン	関東化学	99%	46.8	4.0	0	50.8
グリセリン	関東化学	99.5%	37.4	0.2	25.8	63.4
超純水			29.1	1.3	42.4	72.8

2-2-3 酸化物表面の作製

毛髪の損傷を表すファクターとして、毛髪を構成するアミノ酸のシスチンが示す化学的な変化は重要であり、特にカラーリング処理後の毛髪で生じる-SO₃H 基の生成などが顕著な事例である。ペプチド結合が解離した際に生ずる-COOH 基と合わせて、損傷毛髪のモデル化に必須の官能基と考え、酸化物表面の調製法を検討した。表面修飾した基板上の官能基に酸化処理を行うこととし、実際に毛髪が酸化物を形成する過程、中でも紫外線に着眼して検討を行った。ここでは、UPTES、BTEPD の 0.1 mM 溶液（溶媒：トルエン：四塩化炭素= 4 : 1 vol）中に、RCA 洗浄後真空乾燥したシリコン基板を 8 時間浸漬して作製した自己組織化単分子膜を用いた。

太陽光と同様の波長域(UV-A, UV-B 領域)を有するブラックライトを用い、窒素雰囲気中、酸素雰囲気中で末端-SH 基板に紫外線照射を行った。ブラックライトは 380 nm での照射強度が 0.05 mW/cm²・sec に設定し、24 時間照射した後に XPS 測定を行った。

また、UV-C 領域に対応する手法として、低圧水銀ランプを線源として水銀の共鳴線である 185 nm、254 nm の紫外線照射を行った。本法は、185 nm の紫外線によってオゾンが生成するため UV/オゾン法と呼ばれ、固体表面の改質および異物の分解洗浄を目的に工業的に広く用いられる手法である。ただし、S の酸化反応と同時に炭化水素鎖の酸化反応も進行すると考えられる。UV 照射で水素は引き抜かれ、酸素分子の付加によってペルオキシドが生成する。さらに進行すると炭化水素鎖が解離し、-OH、-C=O、-COOH 基が生成する。従って、末端 SH 基の酸化反応進行と、炭化水素鎖の酸

化反応抑制を両立する条件を見出す必要がある。測定条件を下記に記した。

実験条件

試料 : 末端-SH 表面, 末端-SS-表面

装置 : UV オゾンクリーナー

(NL-UV253 : 日本レーザー電子製, 水銀ランプ 4.5 W×3, 185 nm・254 nm)

照射条件 : 酸素雰囲気中で 0, 15, 30 sec, 1, 2, 3, 5, 10 min 照射

表面分析 : XPS 測定 単色 Al 線源 出力 150 W 加速電圧 14 kV アパーチャー 4
Take of Angle =45° (通常測定)

接触角 : 超純水に対する接触角測定、hight-width 法にて計測

2-2-4 表面-COOH 基板の作製⁵⁾

2-2-3 に示した、-SH、-SS-基を持つ官能基の酸化により-COOH 基を生成する方法では、末端部位のみで反応が進まないため、酸化部位が均一に形成しない。一般に、炭素間の二重結合は酸素、オゾンによってアルデヒドを経由し、カルボン酸へと酸化される。そこで、末端基に反応性の高い二重結合を有するシラン化合物の 7-octenyltrichlorosilane (GELEST) で作製したビニル基板を用いて同様の検討を行った。

2-2-5 共吸着法による相分離表面の作製

毛髪モデルとしての活用を考慮した場合、健全部位と損傷部位を同一表面上に存在させることで、吸着挙動の明確な比較が可能になり、詳細かつ多様な評価法となる。そのため、シリコン基板上に 2 種以上の官能基を導入した、相分離構造を持つ不溶性混合単分子膜の作製を検討した。

凝縮相に長鎖アルキルシラン化合物、膨張層に全フッ素化脂肪酸を用いて作製した混合膜は、2-3-5 に後述するように、 π -A 等温線測定から完全相分離構造であることが示唆されている。この時、長鎖アルキルシラン化合物は化学吸着であるため、強固に基板に固定されているが、フッ素化脂肪酸は物理吸着のために洗浄によって容易に除去され、シリコン基板表面を露出させる。この表面に末端官能基を持つシラン化合物を修飾することで、同一平面上に 2 成分が共存した相分離表面を形成する(Fig. 3-7)。本論文では、LB 法と自己組織化法を組合せたこの表面改質手法を共吸着法と呼ぶこ

とにする。

使用した膜物質を Table 3-5 に示した。LB 膜調製槽内に塩酸で pH 2 に調整した超純水を満たし 20°C に制御した後、シリコン基板を水面に対して平行に浸漬させた。テフロン製の容器に ODTES と FA をモル比 1 : 1 で混合した溶液（溶媒：CHCl₃、濃度：2.5 × 10⁻³ M）を入れ、超音波処理を 5 秒間行い、均一混合した。この溶液を展開用シリンジで水面上に目的の分子占有面積になるように展開した。有機溶媒を完全に蒸発させるために 30 分間放置した後、10 %/min の等歪速度で圧縮した。表面圧が 25 mN/m まで上がったところで圧縮をやめ、直ちに上昇速度 1 mm/min で基板を引き上げ、単分子膜を移行した。調製後の基板はデシケーター内で 1 日以上乾燥させた。

FA 単分子膜部位を基板から除去するために、乾燥後の基板をエタノールを満たした清浄な秤量瓶に入れ、15 分間の超音波洗浄を 3 回繰り返した。取り出した基板をエタノールが満たしてあるビーカー中に入れ、綿棒で表面を軽く擦って洗浄した。その後、同様の操作をトルエン溶液中でも行った。

最後に、FA 除去後に露出した基板表面に、第二成分のシラン化合物を用いて、自己組織化法により単分子膜を形成した。清浄な秤量瓶に APTES 溶液（溶媒：トルエン、濃度：2 mM）を満たし、その中に基板を浸漬した。室温で 1 時間浸漬させた後、基板を取り出し、エタノール、トルエンを満たしたそれぞれのビーカー内で綿棒を使って軽く擦り洗いし、再び APTES 溶液中に浸漬した。1 時間後に基板を取り出し、エタノール、トルエンを満たしたそれぞれのビーカー内で綿棒を使って軽く擦り洗いし、トルエンで十分に濯いだ後、デシケーター内で乾燥した。

Table 3-5 ミクロ相分離表面の作製に用いたシラン化合物

膜物質名称	略称	構造式	製造会社	純度
perfluoro-2,5,8-trimethyl-3,6,9-trioxadodecanoic acid	FA	$\begin{array}{c} \text{CF}_3 \quad \quad \text{CF}_3 \\ \quad \quad \quad \\ \text{F}-\text{CF}(\text{CF}_2\text{O})_3-\text{CF}-\text{COOH} \end{array}$	PCR	97%
n-octadecyltriethoxysilane	ODTES	$\begin{array}{c} \text{OC}_2\text{H}_5 \\ \\ \text{H}_3\text{C}-\text{[CH}_2\text{]}_{17}-\text{Si}-\text{OC}_2\text{H}_5 \\ \\ \text{OC}_2\text{H}_5 \end{array}$	Lancaster	94%
3-Aminopropyltriethoxysilane	APTES	$\begin{array}{c} \text{OC}_2\text{H}_5 \\ \\ \text{H}_2\text{N}-\text{[CH}_2\text{]}_3-\text{Si}-\text{OC}_2\text{H}_5 \\ \\ \text{OC}_2\text{H}_5 \end{array}$	Aldrich	99%

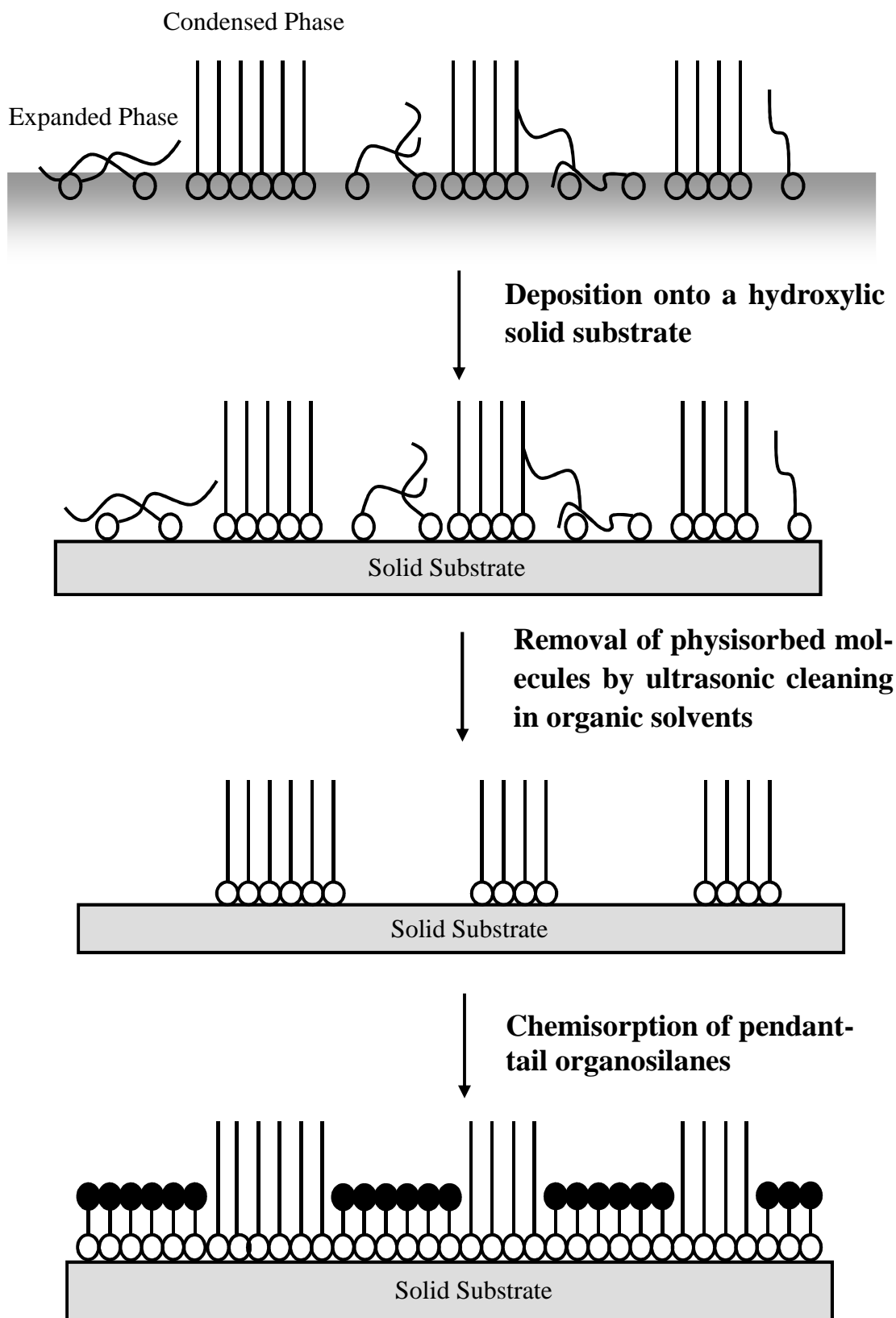


Fig. 3-7 LB法と自己組織化法を組合せた共吸着法による相分離表面の調製法（概略図）

2-2-6 フォトリソグラフィを用いた多成分相分離表面の作製⁸⁾

共吸着法は、凝縮膜の利用により、高品質の末端-CH₃表面が得られる利点がある。LB 膜の形成には疎水間相互作用を示すアルキル基の鎖長が必要であり、疎水／親水の相分離表面は得られるが、複数の親水基同士の調製は不可能である。そこで、親水基同士の相分離表面を形成させる方法として、フォトリソグラフ法の活用を検討した。

実験方法

残留物の付着を防止するために、湿式エッチング法ではなくドライエッチング法を採用すると共に、レジスト剤は用いずにハードマスクを採用した。用いたハードマスクは約 30×100 μm の格子パターンを有する Ni、Co 合金製 (Fig. 3-8) で、XPS を用いて Ar イオンによって露光部分を直接スパッタリングしパターン転写を行った。

まず、第一成分で修飾された基板の上にハードマスクを直接載せ、隙間がないように固定したものを XPS の試料室に導入し、Ar イオンスパッタリングを行った。膜物質由来の C1s ピークが消失するまでスパッタリングを行い、残留物を完全に除去した。第一成分が除去された面に第二成分を自己組織的に吸着させ、これらの操作を繰り返すことで多成分相分離表面を構築した。以下に実験条件を記し、操作フローを Fig. 3-9 に示した。

実験条件

膜物質：

- ・親水基／親水基／親水基

上述の親水基を有するシラン化合物を、第 1、第 2、第 3 成分に選択。

- ・疎水基／親水基／親水基

共吸着法による CH₃/OH 表面を作製した後、上述の親水基を有するシラン化合物を第 2、第 3 成分に選択。

溶媒：Toluene / Carbon tetrachloride = 4 / 1

溶液濃度：1.0×10⁻⁴ M

反応温度：室温 (約 20°C)

反応時間：8 時間

スパッタリング

線源：Ar イオン，出力：2 kV，照射面積：7×7 mm，照射時間：3 min

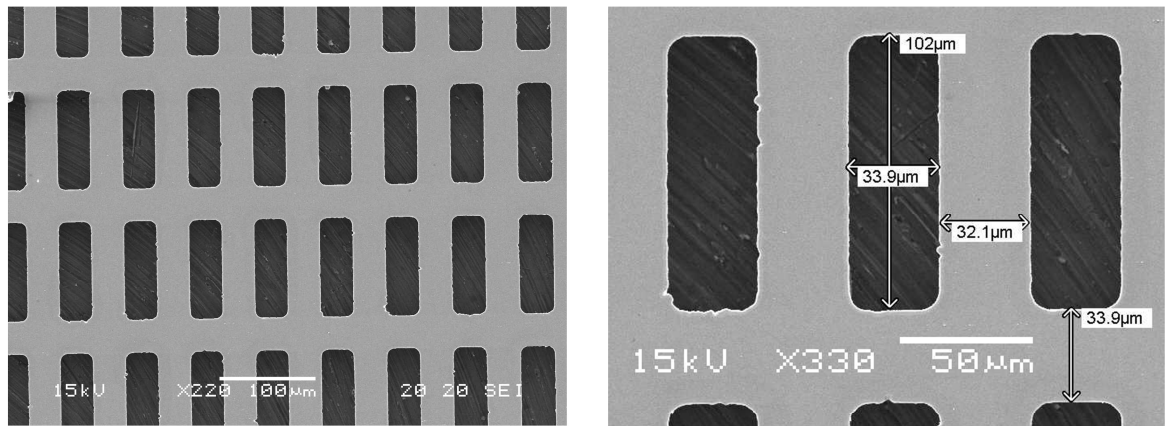


Fig.3-8 本検討に用いたフォトマスクのSEM画像

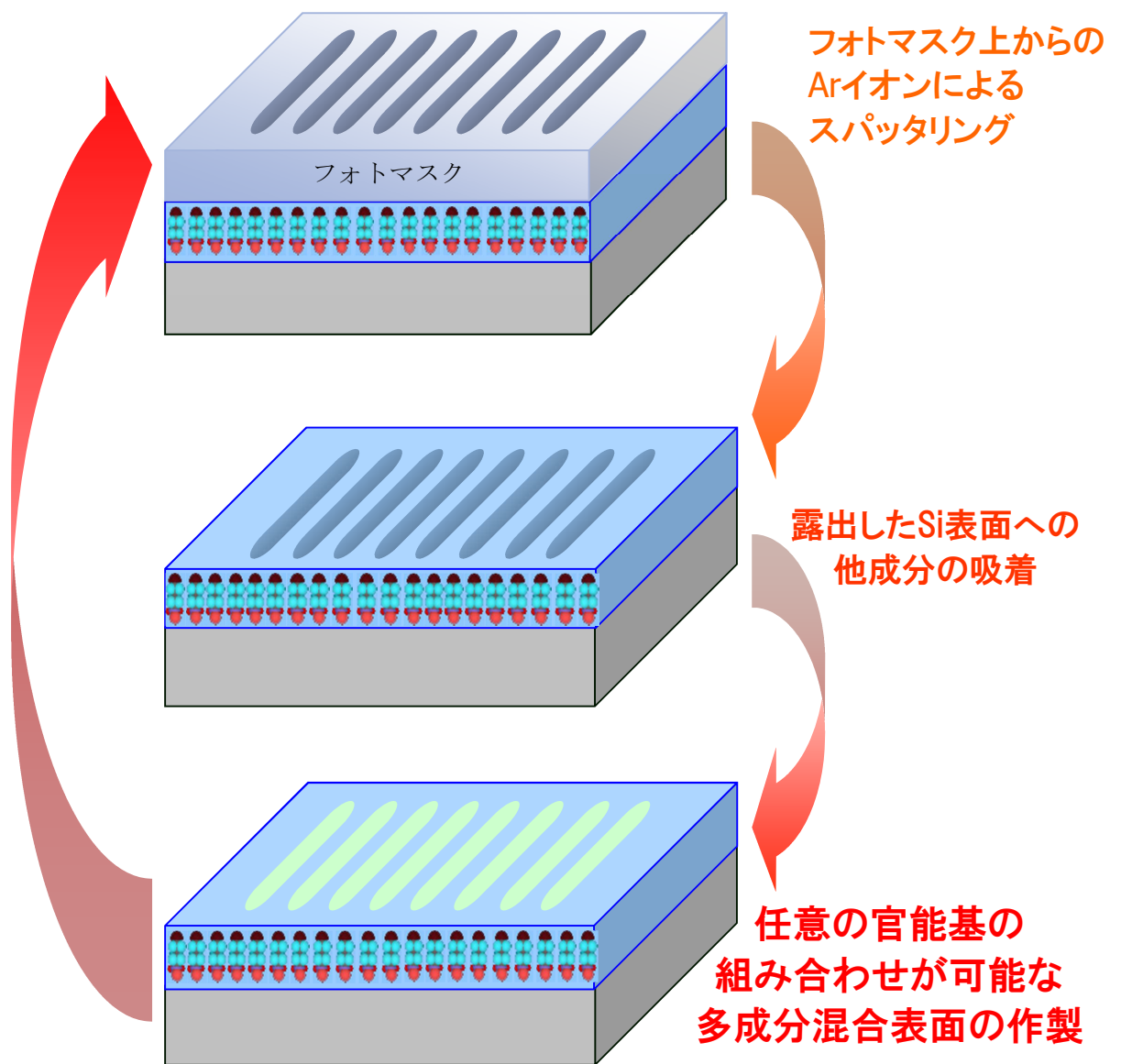


Fig. 3-9 フォトリソグラフィ法による層分離表面の形成法概略図

2-3 結果と考察

2-3-1 単一官能基による基板への単分子膜作製

各試料の XPS 測定によるワイドスペクトルを Fig. 3-10 に示した。全試料からシリコン基板に由来する Si2p (103.3 eV)ピークと O1s (531.0 eV)ピークが検出され、且つ各々の試料の炭化水素鎖部と末端基に由来する C1s (284.6 eV)、N1s (398.1 eV)、O1s (531.0 eV)、S2p (164.0 eV)の元素ピークが確認されたことから、基板上に膜物質が存在することを確認した。この膜物質は、有機溶媒による超音波洗浄後も除去されなかったことから、化学吸着によって強固に結合していると考えられる。また、各々の試料の AFM 測定では、シラン化合物由来の高分子状の付着物も少なく、概ね平滑な膜構造と思われる表面が観察された。例として、Fig. 3-11 に末端 NH₂ 表面の AFM 像を示した。

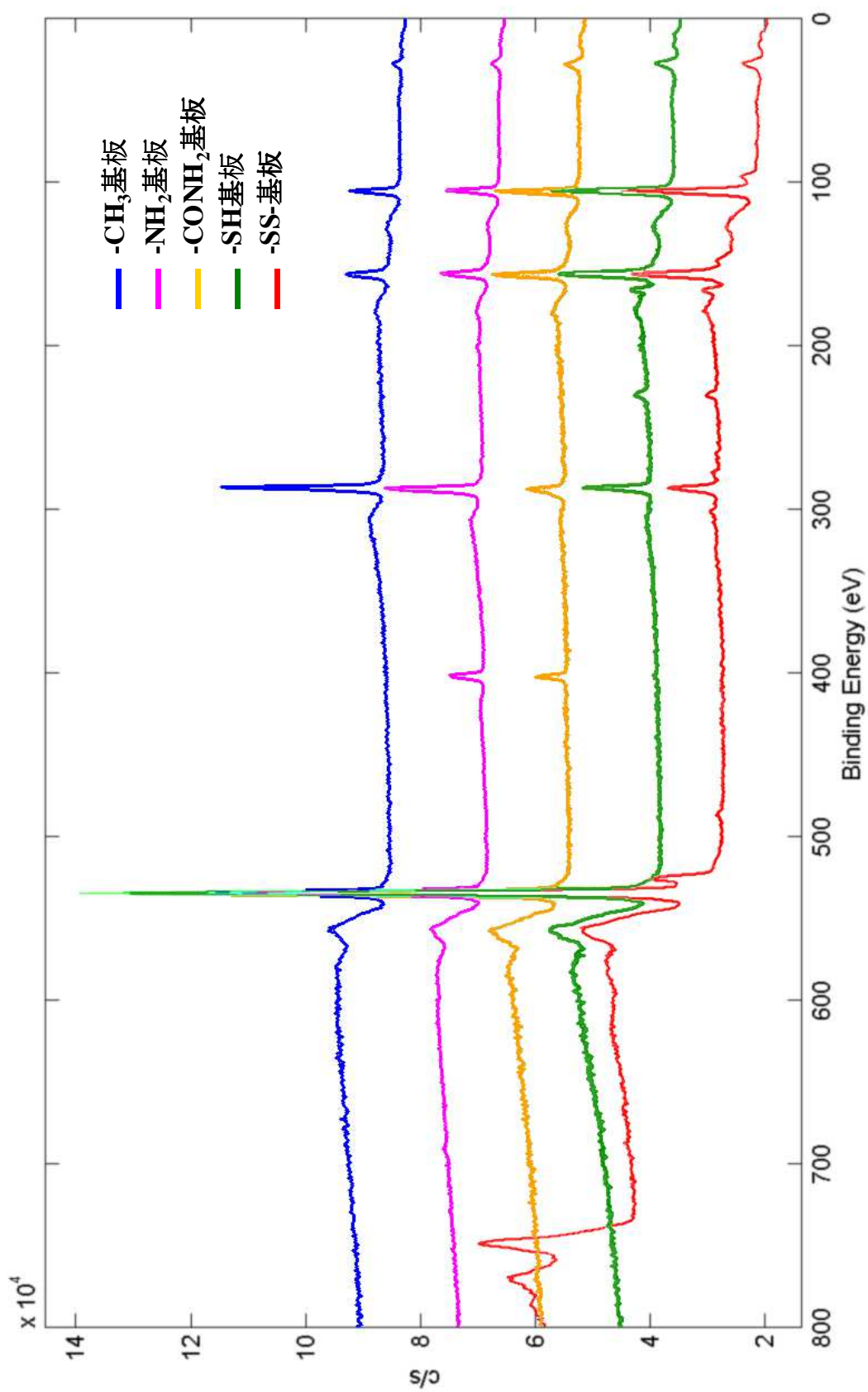
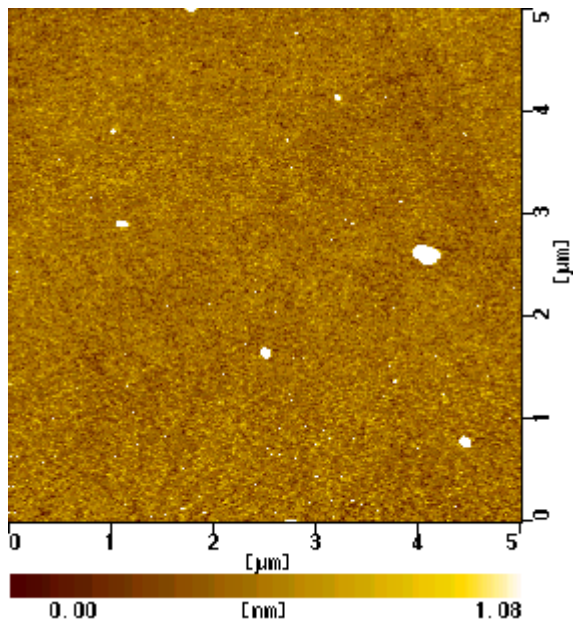
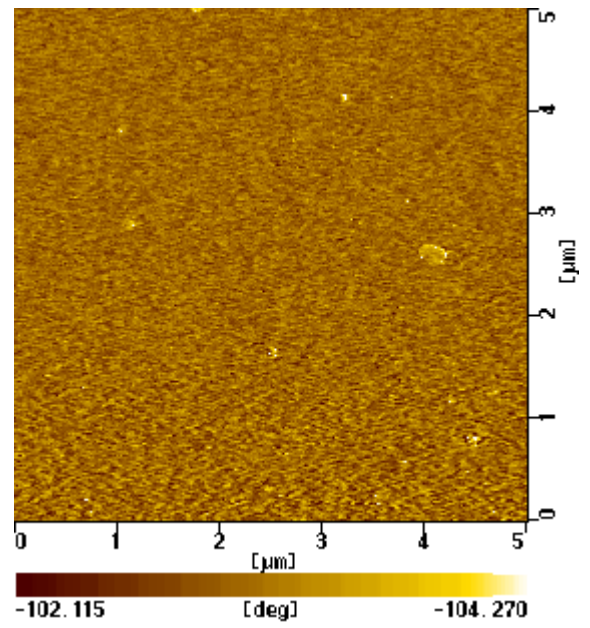


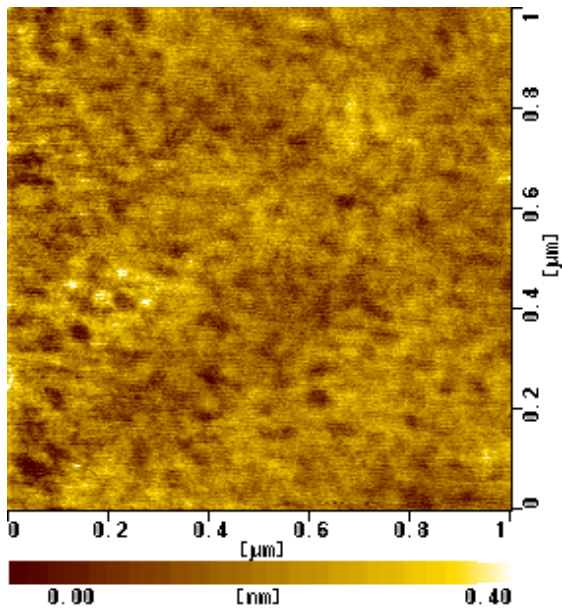
Fig. 3-10 表面改質処理を行ったシリコン基板の XPS 測定結果



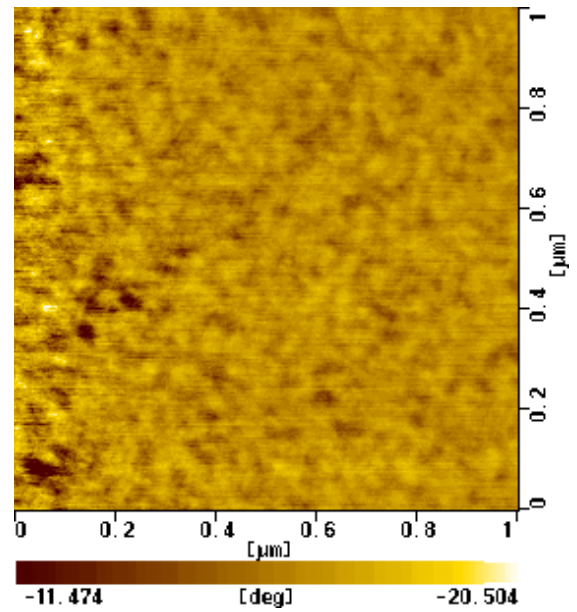
末端 NH₂ 表面 形状像(5 μm²)



末端 NH₂ 表面 位相像(5 μm²)



末端 NH₂ 表面 形状像(1 μm²)



末端 NH₂ 表面 位相像(1 μm²)

Fig.3-11 表面改質処理を行ったシリコン基板の AFM 形状像

2-3-2 各基板の表面自由エネルギー測定

Table 3-6 に、シリコン基板上の自己組織化膜表面における表面自由エネルギー γ_s と、水に対する接触角の実測値を示した。これらの単分子膜の最表面には、ODTCS を用いた場合はメチル基 (-CH₃)、BTEPD ではジスルフィド基 (-S-S-)、MPTMS ではメルカプト基(-SH)、APTES ではアミノ基(-NH₂)、UPTES ではウレイド基(-CONH₂)、MPTMSox ではスルホン酸基 (-SO₃H)、シリコン基板表面では水酸基 (-OH) が存在する。

最も表面自由エネルギー γ_s が低い表面は ODTCS 単分子膜であったが、その内訳は γ_{sd} 成分 (分散力成分) のみであり、 γ_{sp} (極性力成分) と γ_{sh} (水素結合成分) は共に 0 mNm⁻¹ であった。ODTCS の末端官能基であるメチル基および炭化水素鎖は極性を持たず、水素結合を形成する原子を持たない。また、ODTCS は他の分子と比較して炭化水素の鎖長が長いため、シリコン基板の表面物性が表面自由エネルギーに影響を与えにくいと予想される。

BTEPD、MPTMS の末端基であるジスルフィド基とメルカプト基は低極性であるが、 γ_{sp} は 0 mNm⁻¹ ではない。これらの炭化水素鎖は炭素数 3 であり、ODTCS と比較して短いことからシリコン基板の表面物性の影響を受けやすいと考えられる。ここで、シリコン基板表面は極性官能基である水酸基を有している。また、ジスルフィド基とメルカプト基は、水素結合を形成する S 原子を有していることから、BTEPD、MPTMS 膜表面には、ODTCS 膜表面には存在しない水素結合成分が存在する。ジスルフィド基とメルカプト基を比較すると、メルカプト基は S と H 原子の両方で水素結合が形成できるため、MPTMS 膜の方が BTEPD 膜よりも水素結合成分が多いと考えられる。APTES、UPTES は末端官能基に極性基であるアミノ基を持っており、水素結合を形成する O と N 原子を有していることから、比較的 γ_{sp} 、 γ_{sh} の値が大きいことを説明できる。また UPTES は、 π 結合を持ったケトン基も存在することから、さらに極性効果が大きくなると考えられる。

MPTMSox 膜と、被覆膜を持たないシリコン基板表面は、高い表面自由エネルギー γ_s を示した。これらは、水素結合成分 γ_{sh} が他の単分子膜よりも高いことが特徴である。何れも最表面に水酸基が露出しているが、水酸基/水、アミノ基/水の水素結合エネルギーはそれぞれ 8~34、6~38 kJ/mol であることから、水酸基がアミノ基と比較して水素結合力が高いとは言えず、官能基の違いから説明することはできない。

MPTMS_{ox} 単分子膜とシリコン基板表面は、それぞれ UV/O₃ 処理、RCA 処理によって水酸基を増加させている。基板表面の極性官能基は水素結合エネルギーの増加に大きく影響する因子であり、これらの表面が他の単分子膜表面と比較して水素結合力が大きくなる原因と推定できるが、正確には官能基の表面密度を定量する必要がある。

各表面の表面自由エネルギーの値と水に対する接触角の値を比較すると、表面自由エネルギーが大きい表面ほど水に対する接触角は小さくなり、水に対して濡れやすい表面であることが分かる。

Table 3-6 自己組織化単分子膜の表面自由エネルギーと水に対する接触角

膜物質 または 基板	最表面 官能基	γ_s^d / mN m ⁻¹	γ_s^p / mN m ⁻¹	γ_s^h / mN m ⁻¹	γ_s / mN m ⁻¹	水に対す る接触角 / deg
ODTCS	-CH ₃	23.2	0	0	23.2	109.3
BTEPD	-SS-	31.4	20.4	3.9	55.7	70.9
MPTES	-SH	24.0	33.7	13.2	70.9	56.1
APTES	-NH ₂	25.3	43.6	14.9	83.8	50.0
UPTES	-NHCONH ₂	18.0	55.0	15.0	88.0	56.4
Si 基板	Si-OH	20.7	50.1	31.1	101.0	26.7
MPTMS _{ox}	-SO ₃ H	16.7	64.6	36.5	117.8	20.2

2-3-3 酸化物表面の作製

UV-A,B 波長領域での紫外線照射

まず、太陽光と同様の波長域(UV-A、B 領域)を有するブラックライトを用い、窒素雰囲気中、酸素雰囲気中で末端-SH 基板に紫外線照射を行った。その結果、C1s ピークには大きな変化が見られなかったものの、164 eV 付近の S2p ピークが、UV 照射後に 168 eV 付近へと高エネルギー側にシフトすることが観察された。UV 照射以前のピークは-SH 基を持つ *n*-オクタデカンチオールと位置が等しく、酸化物生成に伴うピーク位置は S の酸化官能基を有するドデシル硫酸ナトリウムと一致した。更に、このピーク位置は、実毛髪損傷に伴う変化と一致するものであった。また、接触角は、酸素雰囲気中での処理後では 50° に減少し、親水化が進行した。以上の結果から、本操

作は紫外線照射による毛髪損傷過程を再現し得ると考えられる。

また、窒素雰囲気中と比較して酸素雰囲気中の処理で酸化ピークの増加量が高いことから、酸化反応時に酸素と接触する機会が多いほど、反応が進行すると考えられる。

UV-C 波長領域での紫外線照射^{9,10)}

大気中で 0~10 分間の紫外線を照射した試料について、XPS 測定を行った際の C/Si、O/Si、S/Si の変化を Fig. 3-12 に、S2p ピークの変化を Fig. 3-13 に示した。照射時間 10 分以内では、C、O、S とともに大きな変化は見られなかった。1 分以内の変化を詳細に見た場合、S2p ピークでは 164 eV 付近に位置する-SH 由来のピークが消失し、169 eV 付近にある S の酸化物由来のピークのみが得られた。このピーク位置はブラックライト処理時の変化と同様であった。このことから、-SH 基の酸化が進行し、主として-SO₃H 基が占める表面が得られたと考えられる。また、接触角は照射時間 1 分以内で大幅に減少し、高い表面エネルギーを示した(Fig. 3-14)。

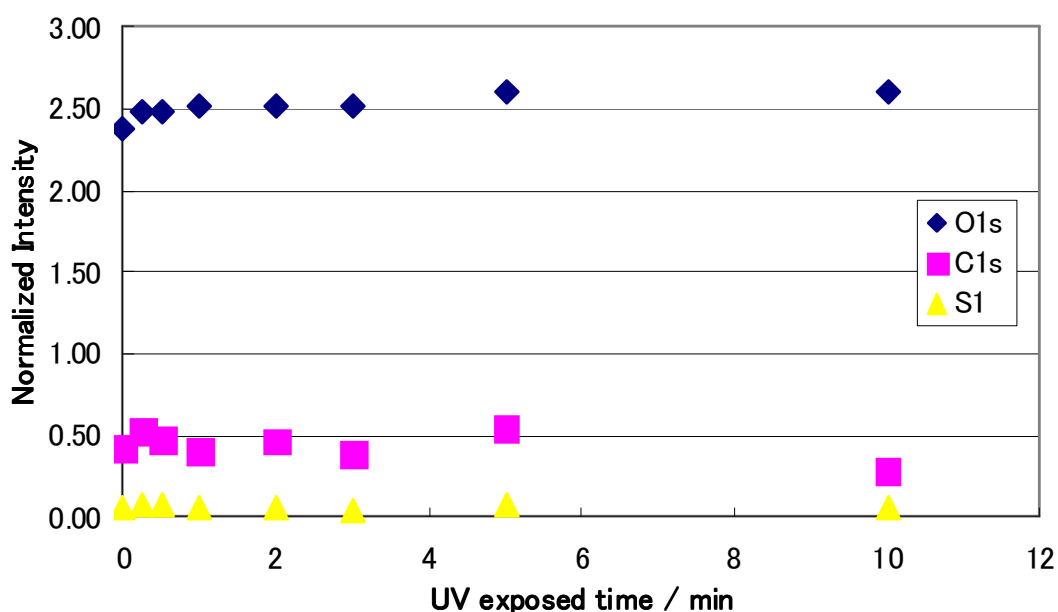


Fig.3-12 大気中で紫外線を照射した末端-SH 改質シリコン基板表面の XPS 測定による元素比率変化

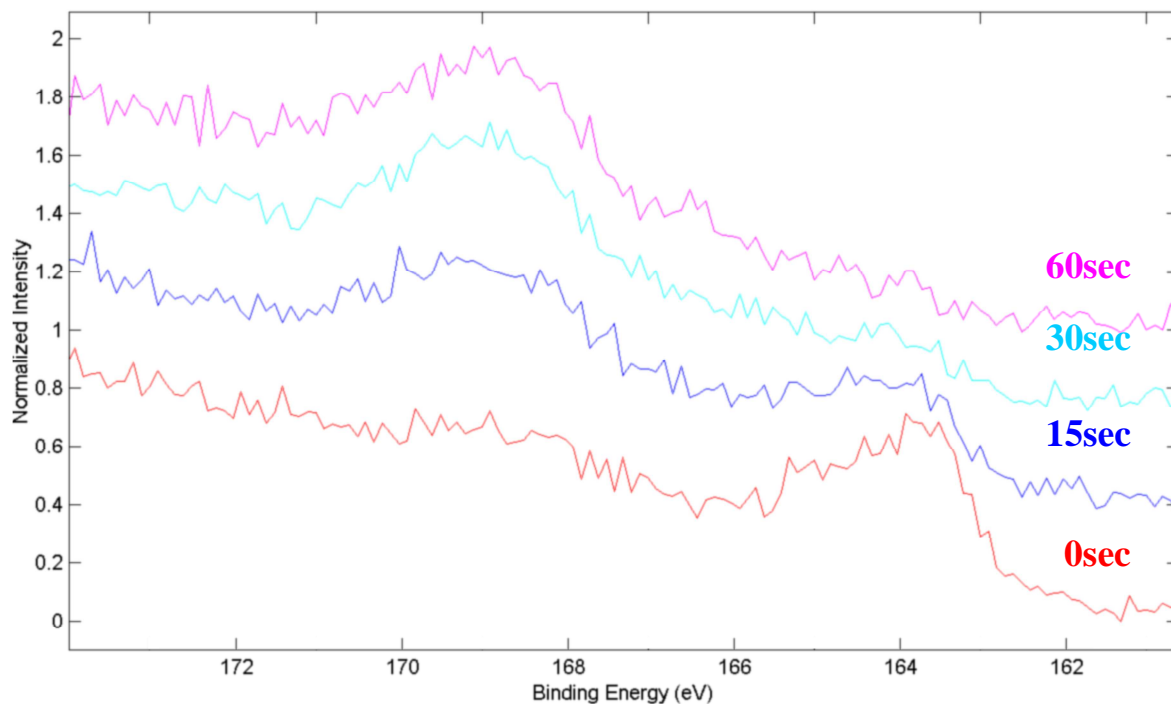


Fig. 3-13 大気中で紫外線を照射した末端-SH 改質シリコン基板表面の XPS 測定による S2p ピークの経時変化

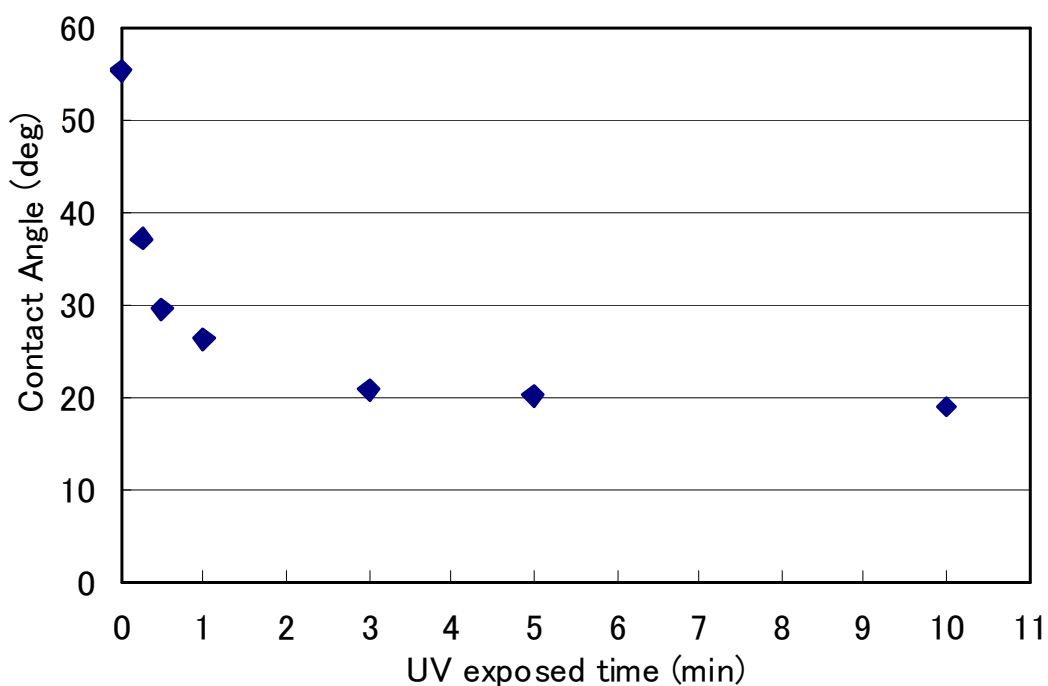


Fig. 3-14 大気中で紫外線を照射した末端-SH 改質シリコン基板表面の接触角の経時変化

また、炭化水素鎖部分の酸化を確認するために C1s ピークに注目した。Fig. 3-15 に示したように、C-H (284.6 eV)、C-S (285.5 eV)、C-O (286.2 eV)、C=O (287.4 eV)、COO (288.9 eV) に由来する成分で C1s のピーク分離を行い、基板由来の Si の面積を基準として各ピーク面積を規格化し、照射前の C1s/Si2p 総量を 1 とした場合の各成分の相対量を比較した(Fig. 3-16)。C-S、C-H 結合の相対量が 1 分までに大きく減少しているのは、基板表面に存在した高分子状の膜物質が除去されたと考えられる。その後、1-5 分まで C-S 結合の相対量がほぼ一定であることから、その下層に存在する炭化水素鎖は急速に解離しないと考えられる。よって、この時間帯の C-H 結合の減少は炭化水素鎖の酸化に由来しており、酸化量は紫外線照射時間に伴って増加している。一方、末端部位の解離によって生成する COO 成分の増加が 2 分以降に確認されており、照射時間 10 分では C-H 結合、Cox(total)成分が顕著に減少している。この結果から、膜物質の酸化分解が示唆されており、照射時間は短いことが望ましい。以上から、-SO₃H 表面の作製には、S の酸化が充分進行し、かつ炭素鎖部分の損傷が少ない照射時間 1 分に設定した。

-SS-基板についても同様の酸化処理を行った。原子百分率による比較では(Fig. 3-17)、-SH 基板よりも明確に、酸化による酸素ピークの増加と損傷による炭素ピークの減少が確認された。ただし C1s ピークのピーク分離(Fig. 3-18)からは、照射時間 10 分でも C-S、C-H 結合の減少が少なく、膜物質の分解は-SH 基板よりも遅いと考えられる。一方、S2p ピークの動向は-SH 基板と同様であり、照射時間 1 分で全ての S が酸化したと思われる。

以上の結果から、何れの末端官能基を持つ基板においても、UV 照射時間 1 分にて酸化表面が作製できることが確認された。

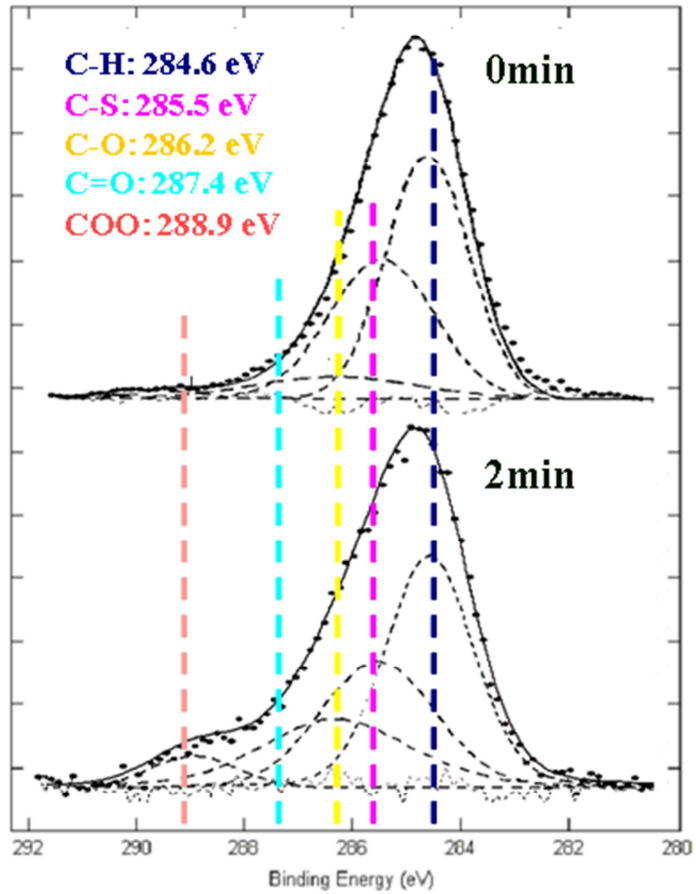


Fig. 3-15 大気中で紫外線を照射した末端-SH 改質シリコン基板表面の XPS 測定による各官能基ピークの経時変化

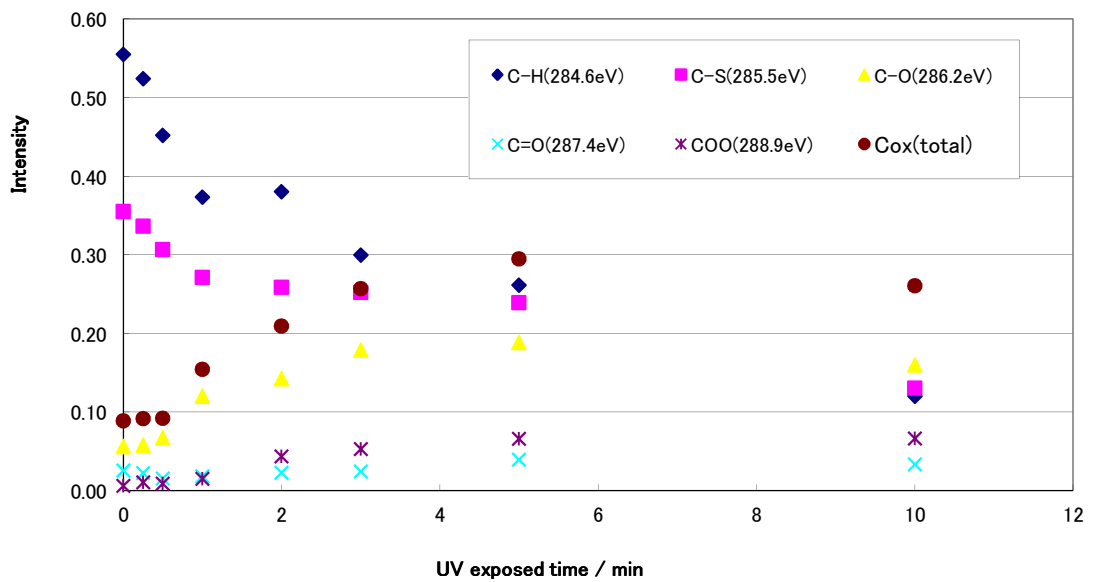


Fig. 3-16 大気中で紫外線を照射した末端-SH 改質シリコン基板表面の XPS 測定による酸化状態の経時変化

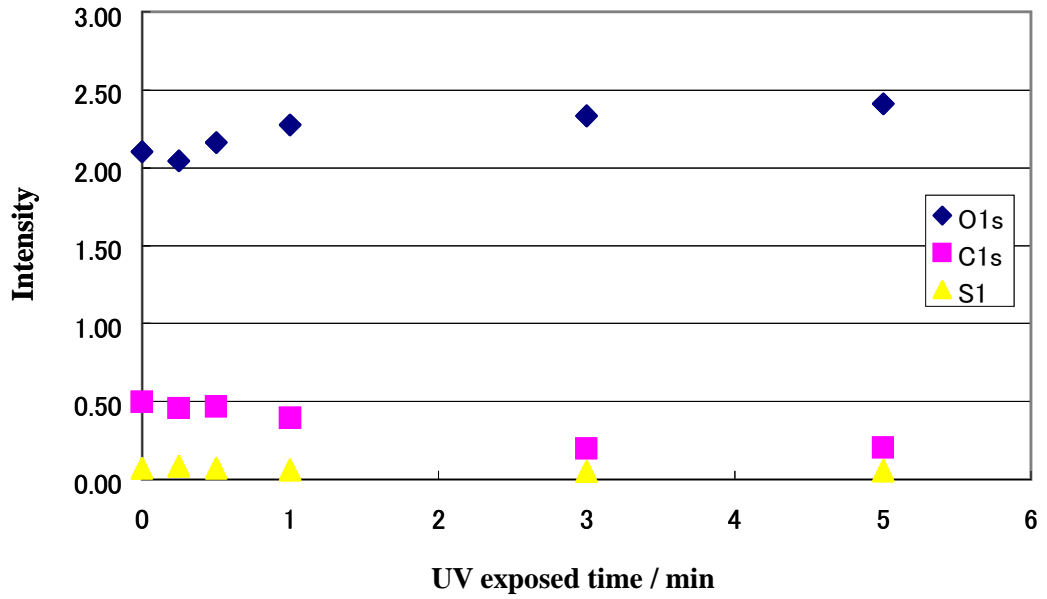


Fig. 3-17 大気中で紫外線を照射した-SS-改質シリコン基板表面の XPS 測定による各元素比率の経時変化

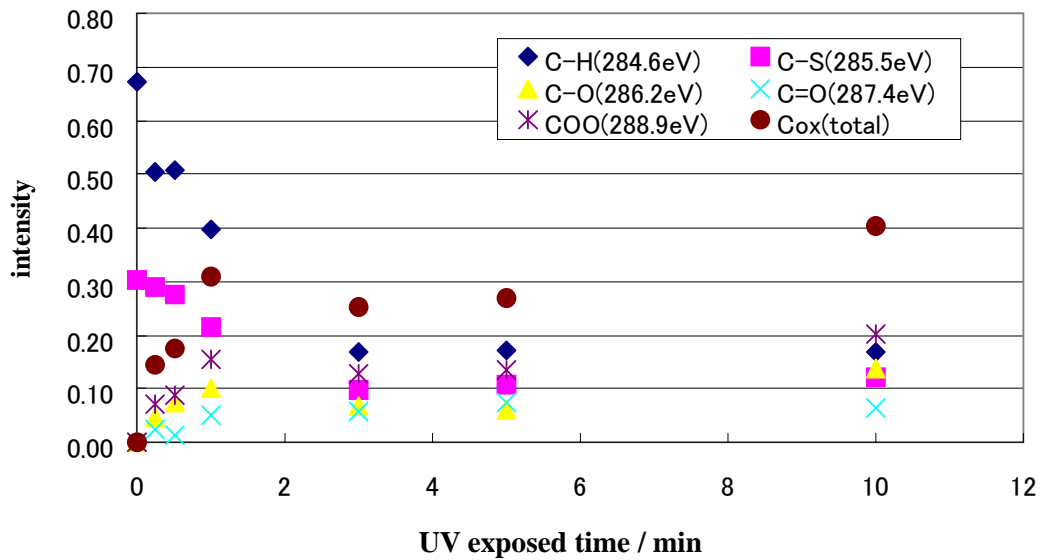


Fig. 3-18 大気中で紫外線を照射した-SS-改質シリコン基板表面の XPS 測定による酸化状態の経時変化

2-3-4 -COOH 表面の作製

原子百分率の変化(Fig. 3-19)と C1s ピークによる酸化状態の変化(Fig. 3-20)の結果から、照射時間 1 分までに急激な C の減少が確認された。これは、二重結合部位の酸化によってアルデヒドが生成すると共に、末端の C が分解・除去されたためと考えられる。さらに、15~30 秒の間で C=O 結合の相対量が極大になったことから、30 秒までに末端ビニル基が酸化された一方で、30 秒以降では末端アルデヒド基が増加する以上に、カルボン酸への酸化が進行したためにアルデヒドが減少したと考えられる。一方、1~3 分までは C-H 結合の減少が少ないが、原子百分率からは酸素の増加が見られることから、炭化水素鎖の分解は生じていないが、炭化水素鎖の酸化反応は飽和へと向かっている状態となる。5 分照射では C-H 結合の減少が顕著になることから、これ以降は膜物質の分解が進行する。よって第一段階の C-H 結合の減少が終了する 2 分程度であれば、膜物質を損傷させずに -COOH 表面を形成させることができると判断した。

一連の検討から、-SO₃H 表面、-COOH 表面の作製が可能になり、即ち毛髪表面をモデル化するために必要な官能基を用意できたことになる。

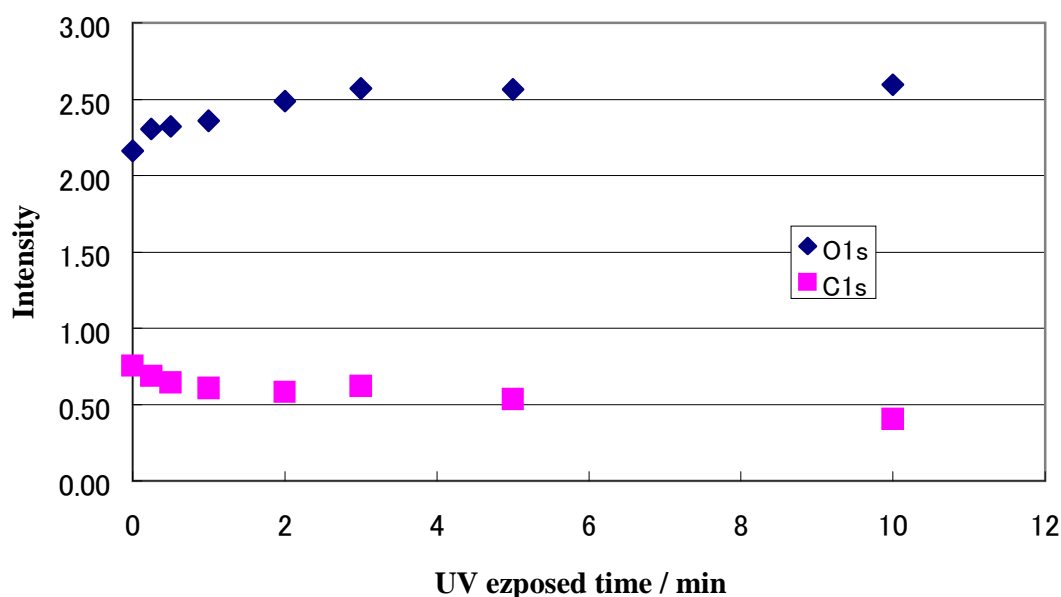


Fig. 3-19 大気中で紫外線を照射した末端ビニル改質シリコン基板表面の XPS 測定による各元素比率の経時変化

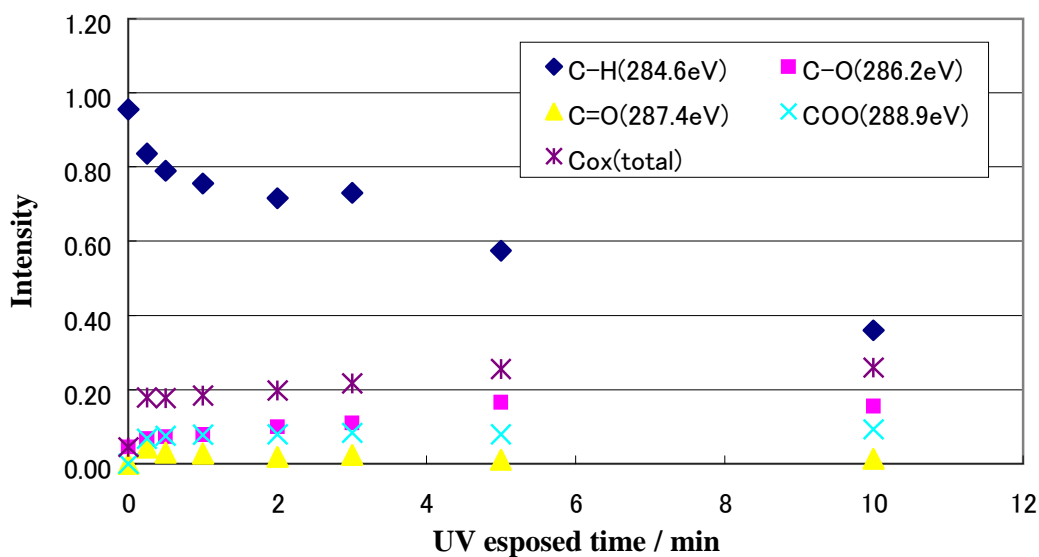


Fig. 3-20 大気中で紫外線を照射した末端ビニル改質シリコン基板表面の XPS 測定による酸化状態の経時変化

2-3-5 共吸着法により作製した相分離表面の評価

π -A 等温線測定

塩酸で pH 2 に調整した超純水上に展開した、様々な混合比の ODTES/FA 混合展開単分子膜の π -A 等温線を Fig. 3-21 に示した。

ODTES : FA = 1 : 0 (モル比) では、圧縮に伴い急激に表面圧が高くなる、凝縮膜としての特徴を示す曲線となった。pH 2 という強い酸性条件下では、ODTES 分子のエトキシ基が加水分解して水酸基を形成し、隣接する分子間でシロキサン結合が形成されること、および炭素数 18 の炭化水素鎖が凝集力によって、ODTES は凝縮膜を形成する。一方、中性条件下では、ODTES のエトキシ基の加水分解が起こりにくいため、膨張膜が形成されるものと考えられる。

一方、ODTES : FA = 0 : 1 の π -A 等温線は、膨張膜の特徴を示すことが確認された。これは、FA の疎水部である全フッ素化ポリエーテル鎖が、凝集力が弱く非常にかさ高い構造であることに起因する。

混合展開単分子膜における FA の割合の増加と共に、表面圧が立ち上がる平均分子占有面積も増加する傾向が見られる。Fig. 3-22 に、ODTES/FA 混合展開単分子膜の混合比-分子占有面積図を示した。この図は、表面圧一定における混合展開単分子膜の平均分子占有面積を混合比に対してプロットしたもので、2 成分の分子間相互作用に関する知見を与える。ODTES/FA 混合展開単分子膜では、プロットはほぼ直線上であり、完全相分離または理想混合と考えられる。後述する AFM 像の結果も併せると、完全相分離していることがわかった。

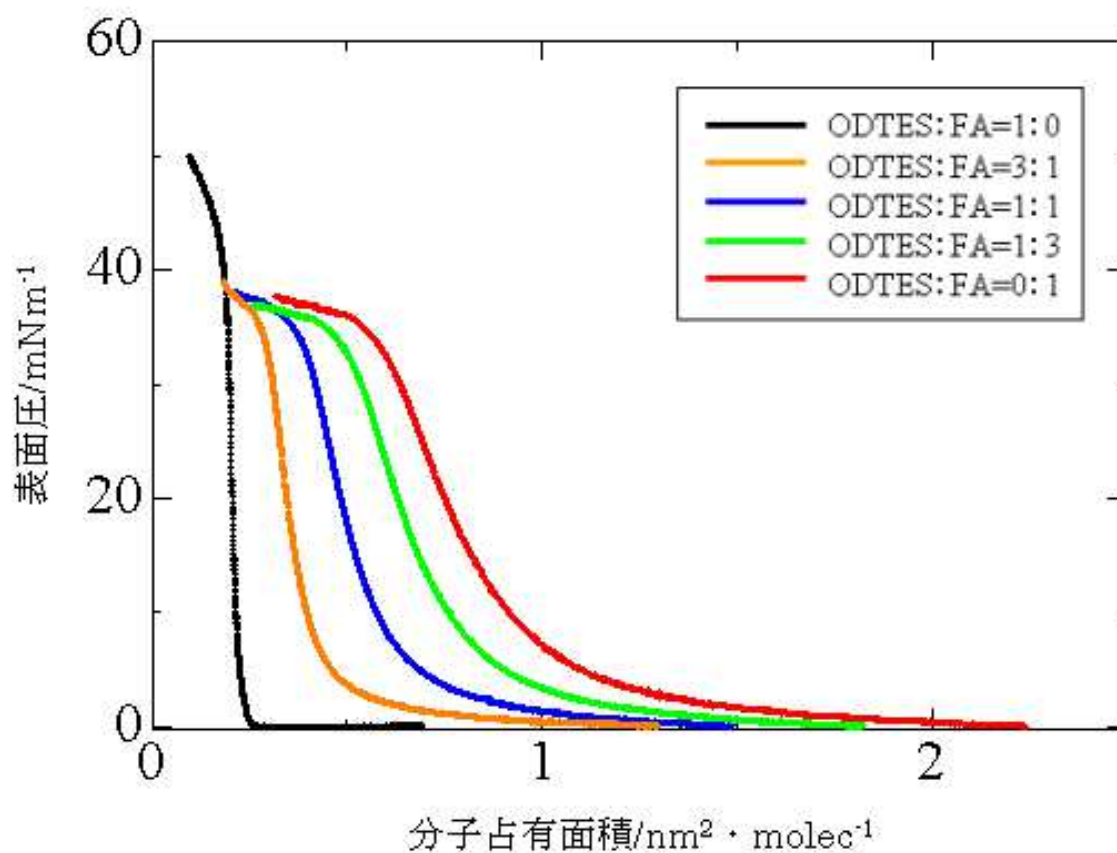


Fig.3-21 ODTES/FA 混合展開単分子膜の π -A 等温線
下層水：超純水（HCl で pH 2 に調整），20°C

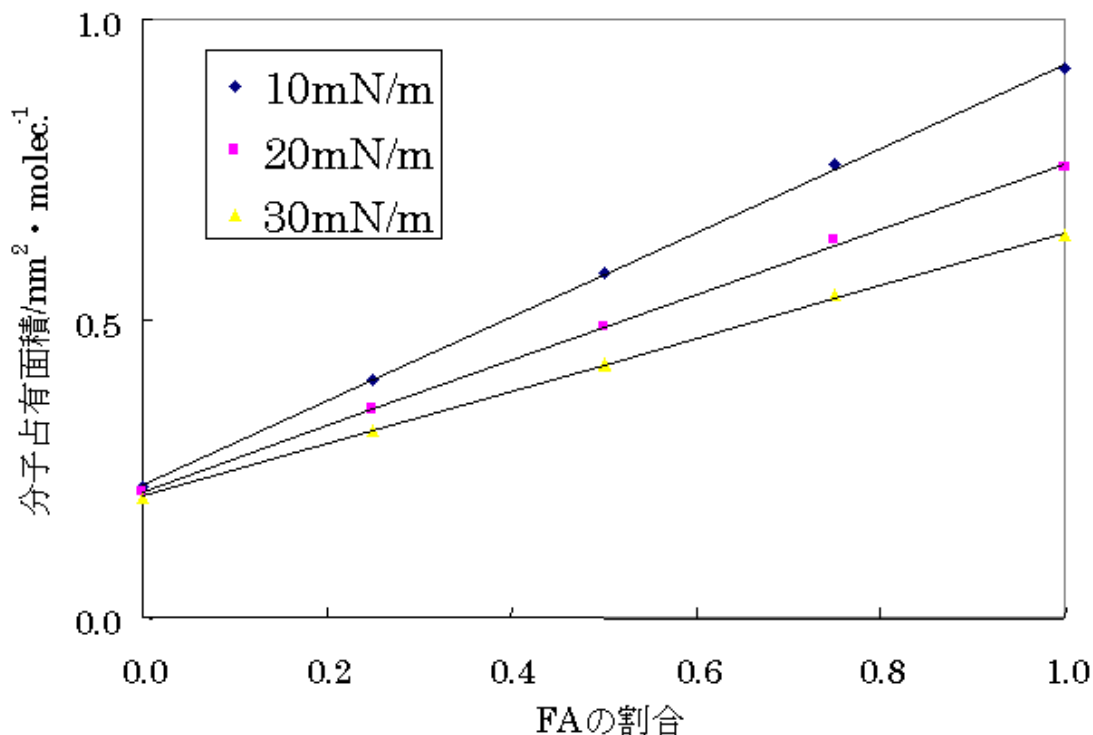


Fig.3-22 ODTES/FA 混合展開単分子膜の混合比 - 分子占有面積図

AFM 測定

ODTES/FA 混合展開単分子膜をシリコン基板上に移行し、AFM 観察を行った。Fig. 3-23 と Fig. 3-24 に、マイクロ相分離表面作成過程における各段階、すなわち FA 除去前 (ODTES/FA)、FA 除去後 (ODTES/SiOH)、APTES 吸着後 (ODTES/APTES) の各表面を、それぞれ LM-FFM モードと DFM モードを用いて観察した AFM 像と、形状像における赤いラインでの断面図を示した。ここで、LM-FFM モードでは形状像と摩擦像、DFM モードでは形状像と位相像が得られる。まず、何れの試料においても、海島の相分離構造が確認できた。この結果と前述した πA 等温線の結果を総合すると、ODTES/FA 混合展開単分子膜は完全相分離していると考えられる。

LM-FFM モードと DFM モードで得られる形状像から、FA 除去前の表面における海領域と島領域の高低差は約 1.5~2.0 nm であったが、FA の除去によって高低差は約 2.0~2.5 nm と高くなった。この結果から、FA 単分子膜の膜厚は 0.5 nm 程度と推測

された。また、APTES 吸着後の海領域と島領域の高低差は、吸着前よりも低く約 1.0~1.2 nm であった。このことから APTES 単分子膜が海領域に形成されているものと考えられた。

LM-FFM モードで得られる摩擦像では、何れの表面でも、ODTES から成る島領域の摩擦力が海領域と比較して低いことが確認された。ODTES は炭素数 18 の炭化水素鎖を持ち、海領域の FA や APTES 膜と比較して高密度の凝縮固体膜を形成していることから、島領域は海領域と比較して疎水性であると予想できる。これは、島領域のより少ない表面吸着水を導き、摩擦力が島領域でより低くなる原因と考えられる。

DFM モードで得られる位相像は、表面の吸着性や粘弾性の分布を画像化したものである。何れの表面でも、ODTES 領域から成る島領域が海領域と比較して暗いコントラストで示され、位相の遅れが小さいことが確認された。これも島領域と海領域の疎水性度、膜密度の差が原因と考えられる。

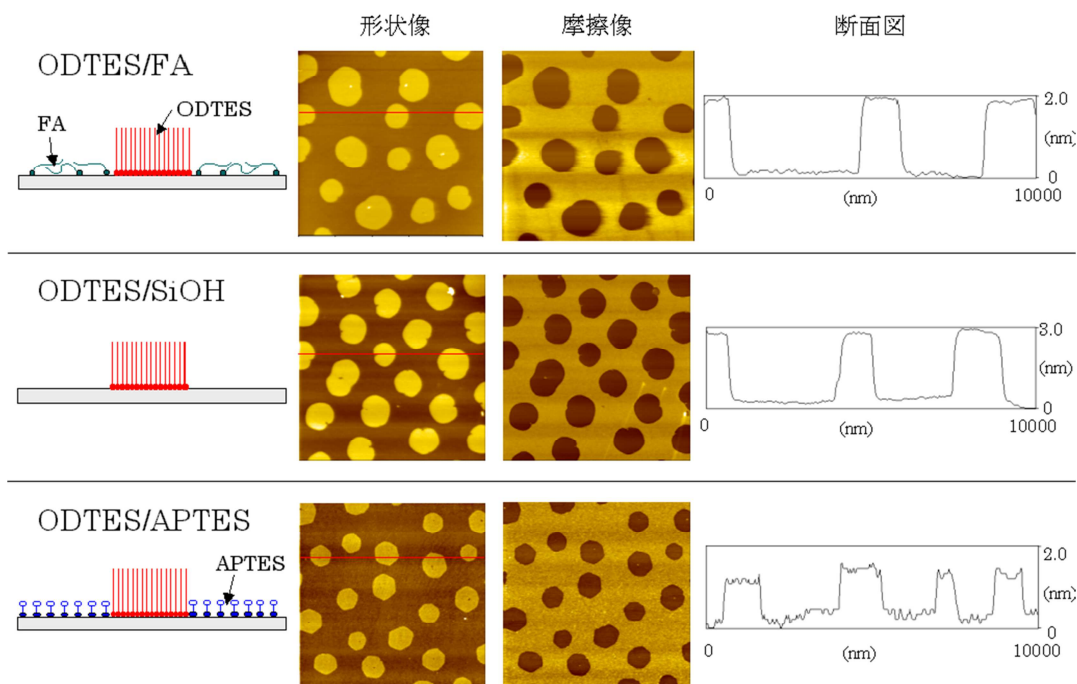


Fig.3-23 ミクロ相分離表面の LM-FFM モードでの AFM 観察像
(イメージサイズはすべて $10 \times 10 \mu\text{m}^2$)

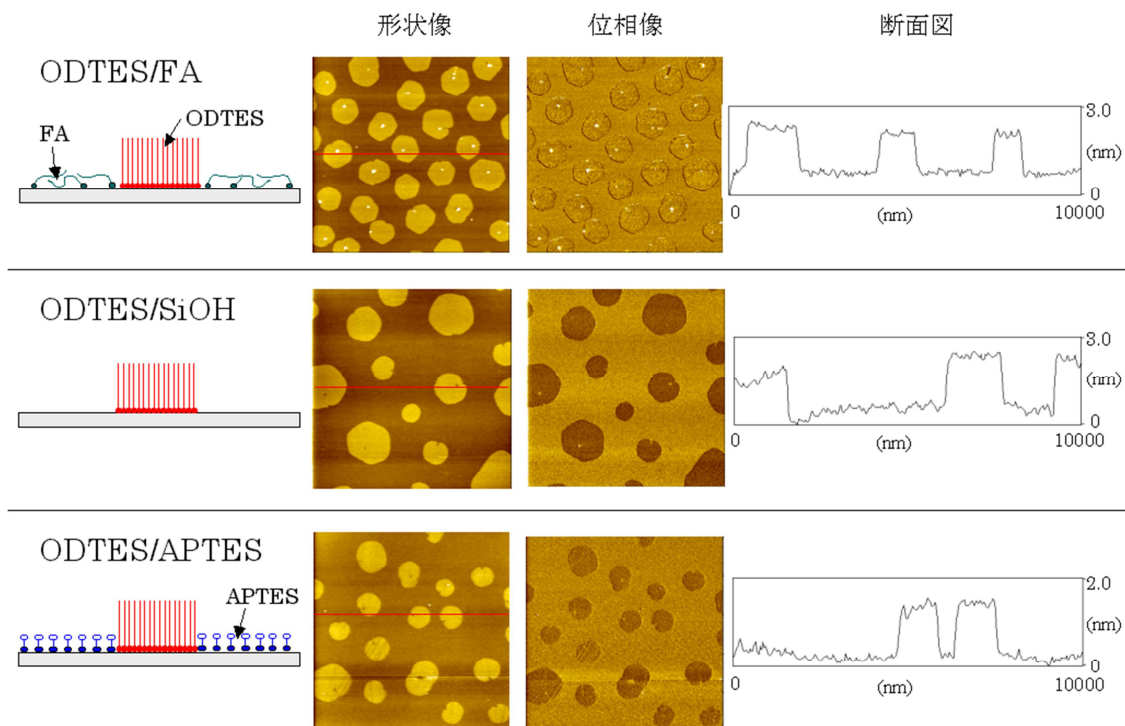


Fig.3-24 ミクロ相分離表面の DFM モードでの AFM 観察像
(イメージサイズはすべて $10 \times 10 \mu\text{m}^2$)

XPS 測定

Fig. 3-25 に、FA 除去前 (ODTES/FA)、FA 除去後 (ODTES/SiOH)、APTES 吸着後 (ODTES/APTES) の各表面の XPS ワイドスペクトルを示した。三つのスペクトルに共通するピークは、531.0 eV 付近の O1s ピーク、284.5 eV 付近の C1s ピーク、154.0 eV 付近の Si2s ピーク、101.2 eV 付近の Si2p ピークである。Si2s、Si2p、O1s ピークはシリコン基板表面に由来し、また C1s ピークは ODTES 単分子膜に由来する。三つのスペクトルに共通するピークの外に、ODTES/FA 基板では F1s ピーク (684.9 eV 付近) があり、FA の存在が確認できる。F1s ピークは、ODTES/Si 基板、ODTES/APTES 表面においては確認されず、FA が除去されたことがわかる。ODTES/APTES 表面では、398.1 eV 付近に N1s ピークがあり、APTES の存在が確認できる。

上記の結果から、各ミクロ相分離表面において、あるべき元素のみが存在することを確認した。AFM の結果も総合することで、ミクロ相分離表面が設計通りに作製されていることを確認した。

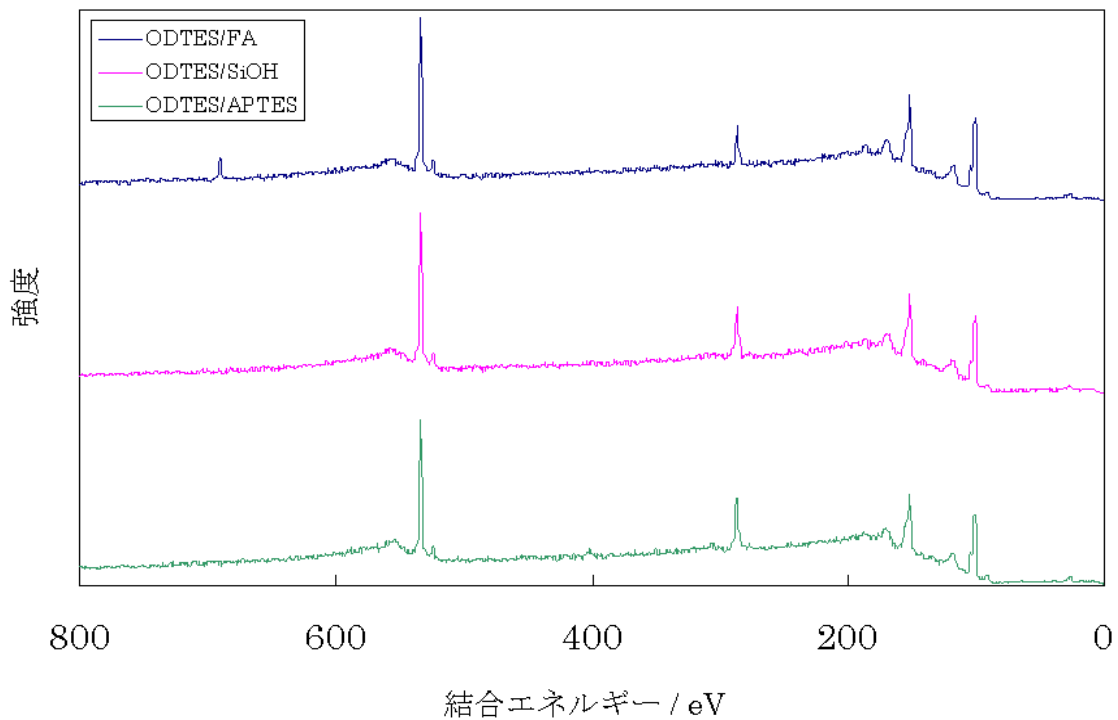


Fig.3-25 ミクロ相分離表面の XPS 測定スペクトル

2-3-6 フトリソグラフィを用いた多成分相分離表面の作製⁸⁾

一例として、表面-SH 基板をスパッタした際の AFM 像 (DFM モード、Si 製探針(バネ定数 20 N/m)) を Fig. 3-26 に示す。リソグラフィに用いたフォトマスクの格子と同様の形状がパターンニングされ、スパッタリングによって吸着膜が除去されたことを表す高低差が観察された。さらに、上記の条件で照射時間を 5 分にしても高低差の変化は見られなかった。ここで、高低差は何れの試料でも約 0.4 - 0.6 nm であった。露出した表面は、位相像から暗いコントラストを示し、相対的に弾性的な表面を示したことから、有機物から成る膜物質がほぼ除去されたと考えられた。

次に、同様の表面-SH 基板試料の新生面を-NH₂ 表面に改質するために、APTES 溶液に浸漬した試料について AFM 像を Fig. 3-27 に示した。改質部分の面積が微小なために、重合物の完全除去は難しいが、新たな膜物質の吸着に伴う-SH 表面のスパッタ面との高低差に変化が見られ、第一成分とほぼ変わらない高さまで膜物質が吸着したことを確認した。位相像が相対的に明るいコントラストを示したことから、表面が改質されたと判断した。

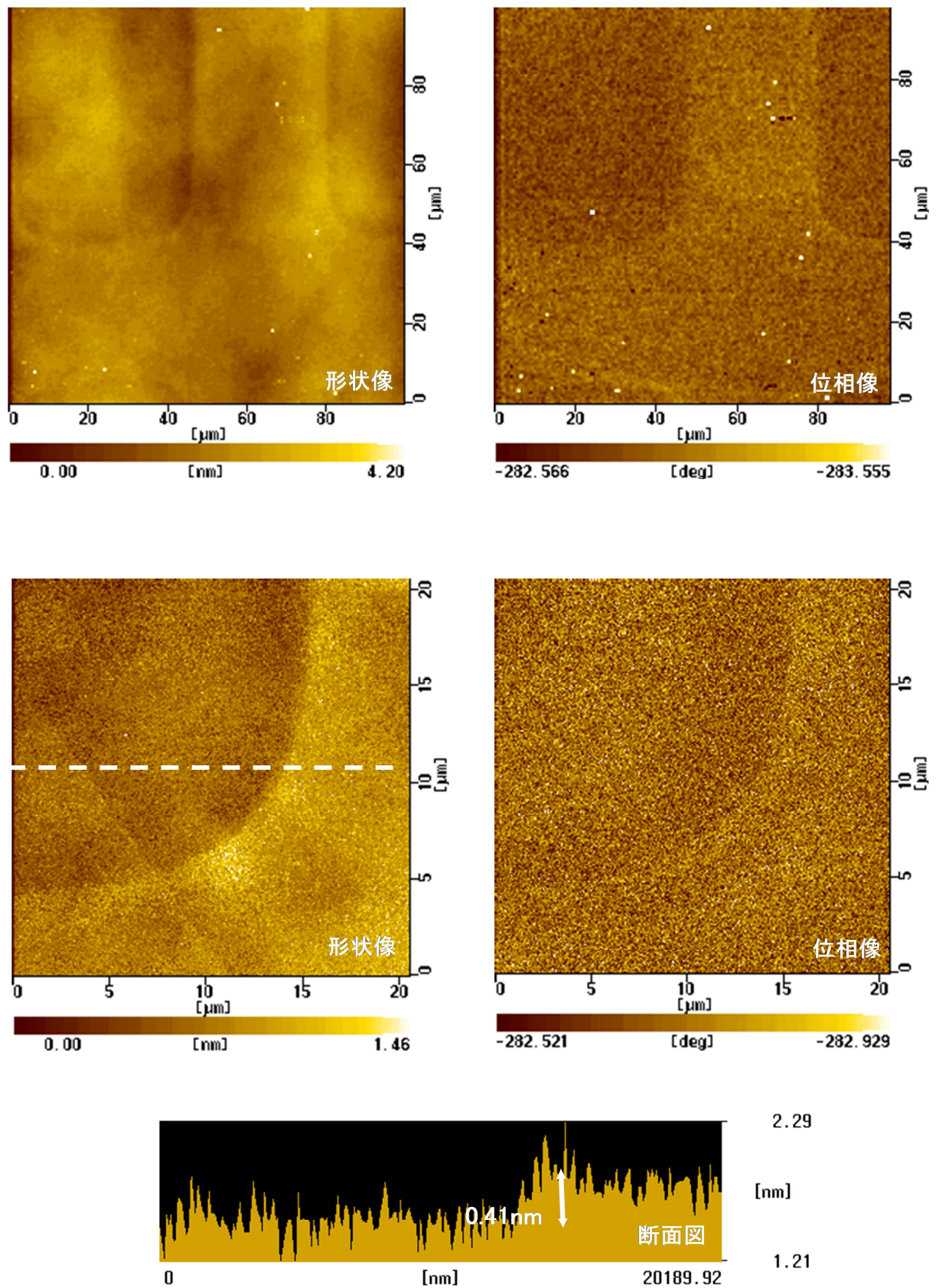


Fig. 3-26 SH/OH ミクロ相分離表面の AFM 観察像

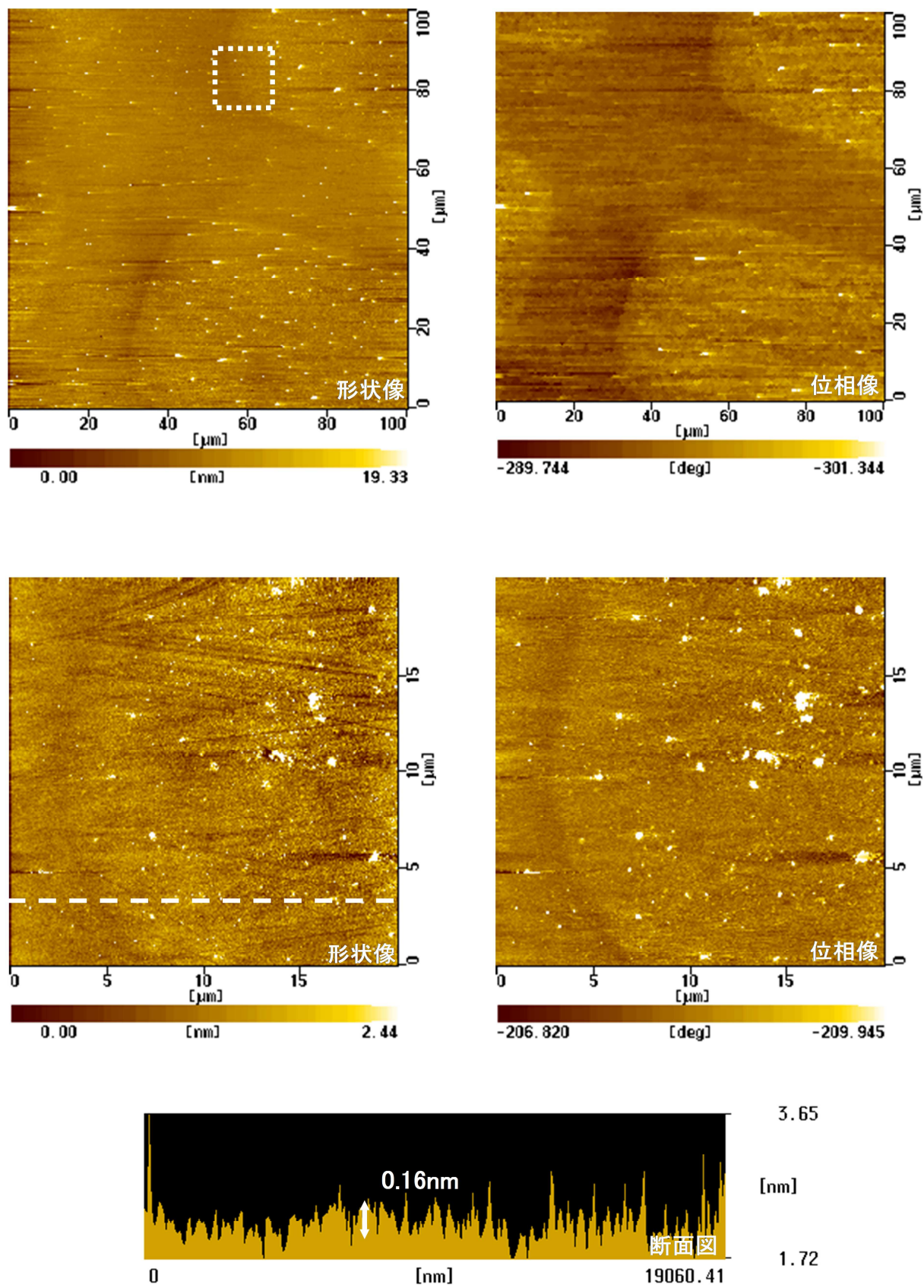


Fig. 3-27 SH/NH₂ ミクロ相分離表面の AFM 観察像

2-4 結言

界面活性剤の吸着状態をナノレベルで詳細に分析するにあたり、障害となる毛髪表面に存在する不定形な形状の影響を除去するため、毛髪表面に存在する官能基を分子内に持つ単分子膜を、ナノレベルで平滑なシリコン基板上に自己組織的に導入することで毛髪表面の再現を試みた。膜物質としてシリコン基板表面の酸化膜と強固に化学結合するシランカップリング剤を用いることで、毛髪表面に存在する各種官能基(CH_3 、 NH_2 、 CONH_2 、 SH 、 SS)を固定化することが可能となった。更に、試薬として入手不可能であった COOH 、 SO_3H という酸化表面を表す官能基は、自己組織化膜の二次的な改質である UV オゾン法によって作製すること、および毛髪表面に存在する主要な官能基を基板上に導入してモデルを調製することが可能となった。

毛髪表面を再現するためには、毛髪上に存在する上記の官能基成分を組み合わせた混合系を構築すればよいが、ヘアコンディショニング成分とこれらの官能基との相互作用を検討できるように、各官能基が位置選択的に配置されるパターン化技術を検討した。そして、高品質な疎水表面を構築することの可能な LB 法による相分離単分子膜を利用し、自己組織化法と組み合わせることで疎水／親水表面を選択的に構築することが可能となった。更に、拡張性を広げるために、フォトリソグラフィ法を用いて任意の多成分系相分離表面の作製を試み、複数の親水系のみから成る 3 成分系相分離表面を得ることができた。これらの検討結果から、健常および損傷状態を再現した毛髪表面モデルを得ることができた。

参考文献

- 1) Nuzzo, R. G., Allara, D. L., *J. Am. Chem. Soc.*, **105**, 4481(1983).
- 2) Iimura, K., Nakajima, N., Kato, T., *Thin Solid Films*, **379**, 230 (2000).
- 3) Iimura, K., Ito, K., Kato, T., *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **322**, 117 (1998).
- 4) Iimura, K., Shiraku, T., Kato, T., *Langmuir*, **18**, 10183 (2002).
- 5) Swifts, J. A., Smith, J. R., *J. Microscopy*, **204**, 203 (2001).
- 6) Robbins, C. R., *Chemical and Physical Behavior of Human Hair*, Springer-Verlag New York, Inc, p.80 (2002).
- 7) 石井淑夫, 小石眞澄, 角田光雄, 「ぬれ技術ハンドブック -基礎・測定評価・データ-」, テクノシステム, p.33 (2005).
- 8) 田辺功, 竹花洋一, 法元盛久, 「フォトマスク技術のはなし」, 工業調査会, p. 9 (1996).
- 9) 広中清一郎, トライボロジスト, **43**, 829 (1998).
- 10) 広中清一郎, *Fragrance J.*, **28**, 53 (2000).

第4章

ヘアコンディショニング成分の吸着挙動解析

第1節 モデル表面における界面活性剤の吸着挙動観察

1-1 緒言

前章の検討にて作製した毛髪表面モデル基板を用いて、ヘアケア剤に配合されているコンディショニング成分の吸着状態を解析することで、モデルとしての妥当性を検証した。モデルのコンセプトは、分子オーダーで平滑であり、毛髪表面に存在する複数の官能基が相分離状態で導入された位置選択性を持つ表面であるため、コンディショニング成分である界面活性剤や高分子、およびそれらの集合体の吸着状態に関して、その形状や構造から吸着物質の配向性や特異的な相互作用の有無を議論できると予測している。このモデルから得られる微視的な吸着特性については、吸着物質の化学構造と併せて議論ができるため、ある機能を発現する分子および集合体に必要な構造、官能基の特定が期待できる。最終的には、物質の化学構造を制御することによって、吸着の際に発現する機能を任意に操作することが目標となる。

まずは、今回の検討で用いる吸着物質の一般的な吸着特性を把握しつつ、その吸着状態における特異点を明らかにする。特に、このモデルの特徴である表面官能基に依存した吸着特性について、詳細に検討することとした。

1-2 実験方法

1-2-1 モデル表面における吸着特性の把握

単一官能基表面を用いて検討し、吸着状態に関して有用な情報を与える分析装置の特定を行った。吸着物質として、実際の毛髪表面に対して高い吸着性を示し、毛髪への保水性を発現するグアニジン型界面活性剤と高級アルコールの会合性ゲルから成るヘアコンディショナーモデル組成を用い、洗髪時に起こる吸着挙動を考察することとした。

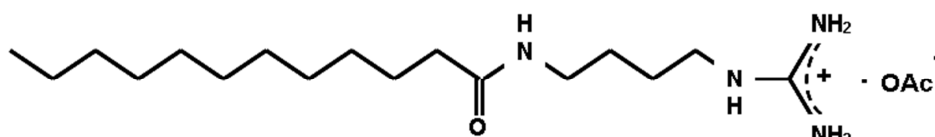
実験条件：

コンディショナーの調製

以下に構造式を示したグアニジン型界面活性剤とセトステアリアルアルコール

の所定量を500 mlビーカーに入れ、湯浴中で70-80°Cに加温し均一溶解させた。テフロンアンカーを用いて150 rpmで攪拌しながら、超純水25 gを静かに加えて5分間攪拌し、液晶形成を行った。その後、超純水50 gを加えて転相させた後、200 rpmで5分間攪拌する。残り全量の超純水を加えて150 rpmに攪拌速度を戻した後、40°Cまで徐々に冷却した。このようにして、250 mlのモデルコンディショナーを調製した。エマルション溶液におけるグアニジン型界面活性剤とセトステアリルアルコールのモル混合比は1 : 9とし、それらの全濃度は 3.6×10^{-2} Mとした。

○グアニジン型界面活性剤 (C12A4G) (分子量=372.55)



○セトステアリルアルコール (A) (平均分子量=256.47)



モデル基板への吸着と洗浄実験

前章で記したように、自己組織化法により表面修飾したモデル基板をモデルコンディショナーに2時間浸漬した。その後、超純水100 ml中に10秒間浸漬して引き上げる行程（これを1回の洗浄と定義する）を1、3、5、7、10回繰り返して、自然乾燥させた。

機器分析評価

AFM 測定

測定装置 : SPA400/SPI3800N (セイコーインスツルメンツ社製)

測定モード : DFM

探針 : Si 製

ばね定数 : 20 N/m

1-3 結果と考察

1-3-1 単一官能基表面における界面活性剤の吸着挙動の把握

Fig. 4-1a に示したように、AFM 測定によって、洗浄前の膜物質の吸着状態は、階段状の高次な膜構造を形成することが観察された。これは何れの基板上でも観察され、膜物質間の相互作用が支配的なバルク状態での一般的な形状である。この構造は、洗浄によって Fig. 4-1b、c に示されたような顆粒状の構造や、一定の膜厚を有する膜構造に変化した。顆粒状の構造については秩序性を見出せなかったが、平板上領域の厚みには規則性がみられたことから、層状構造を取って吸着しているものを考えられる。また、位相像では膜領域が基板の親水性部位と比較してやや暗いことから、炭化水素鎖を大気側に向けて表面が疎水性になっていると考えられる。これらの吸着構造を詳細に検討するため、2成分相分離膜モデルを用いて吸着構造を評価した。

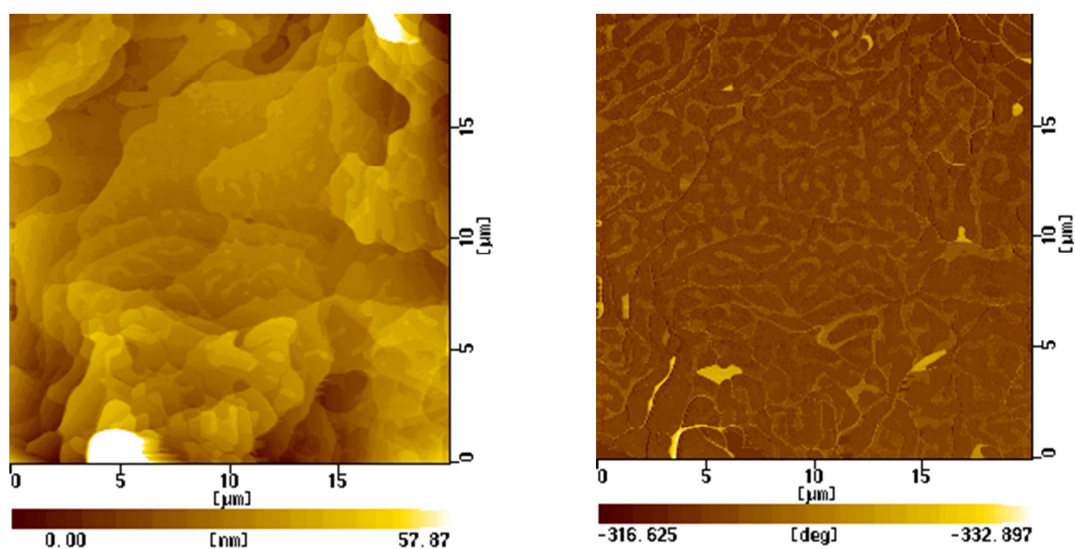


Fig. 4-1a CH₃ 表面上に形成された C12A4G 膜の AFM 形状像（未洗浄）

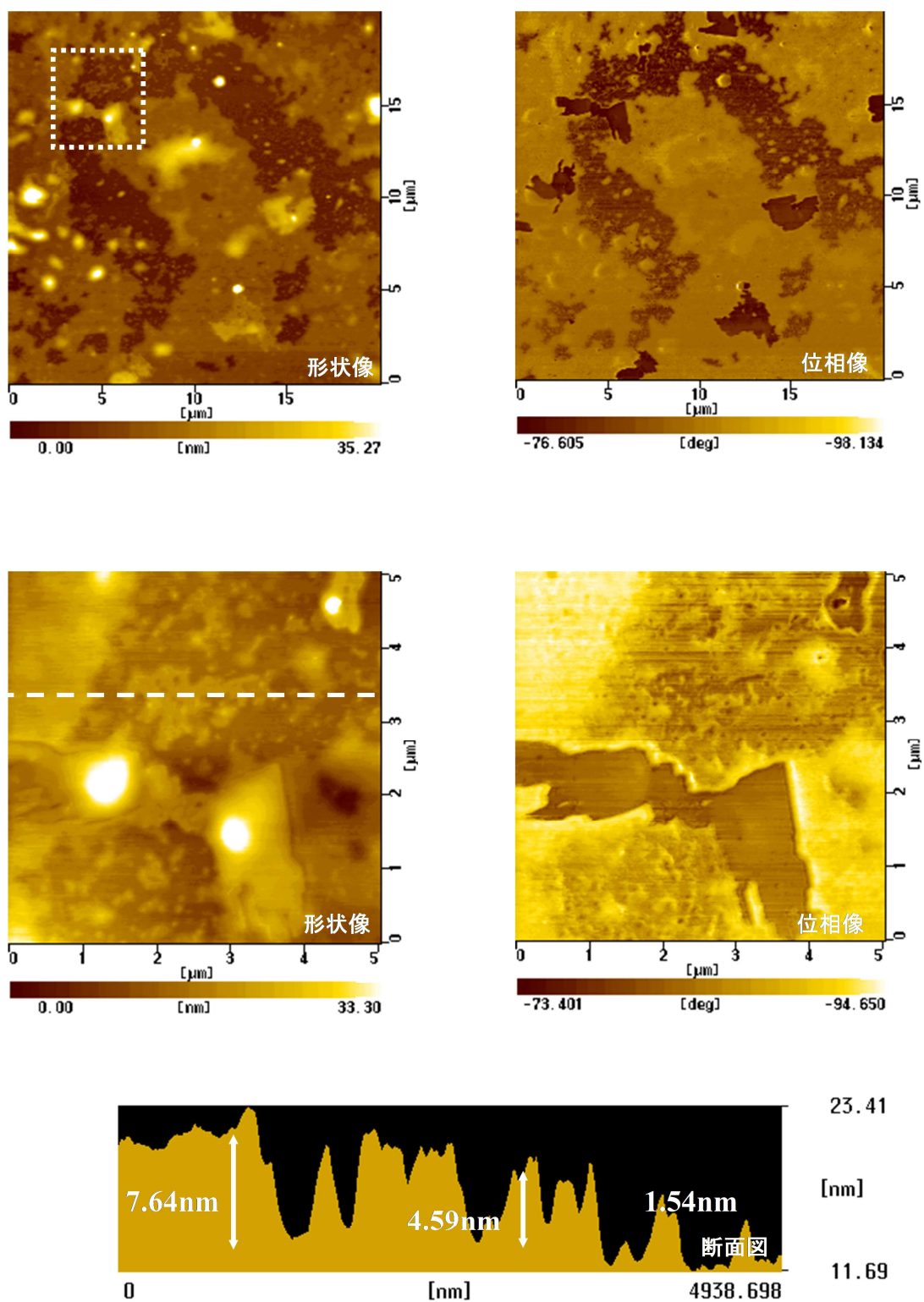


Fig. 4-1b CH₃ 表面上に形成された C12A4G 膜の AFM 観察像 (洗浄後)

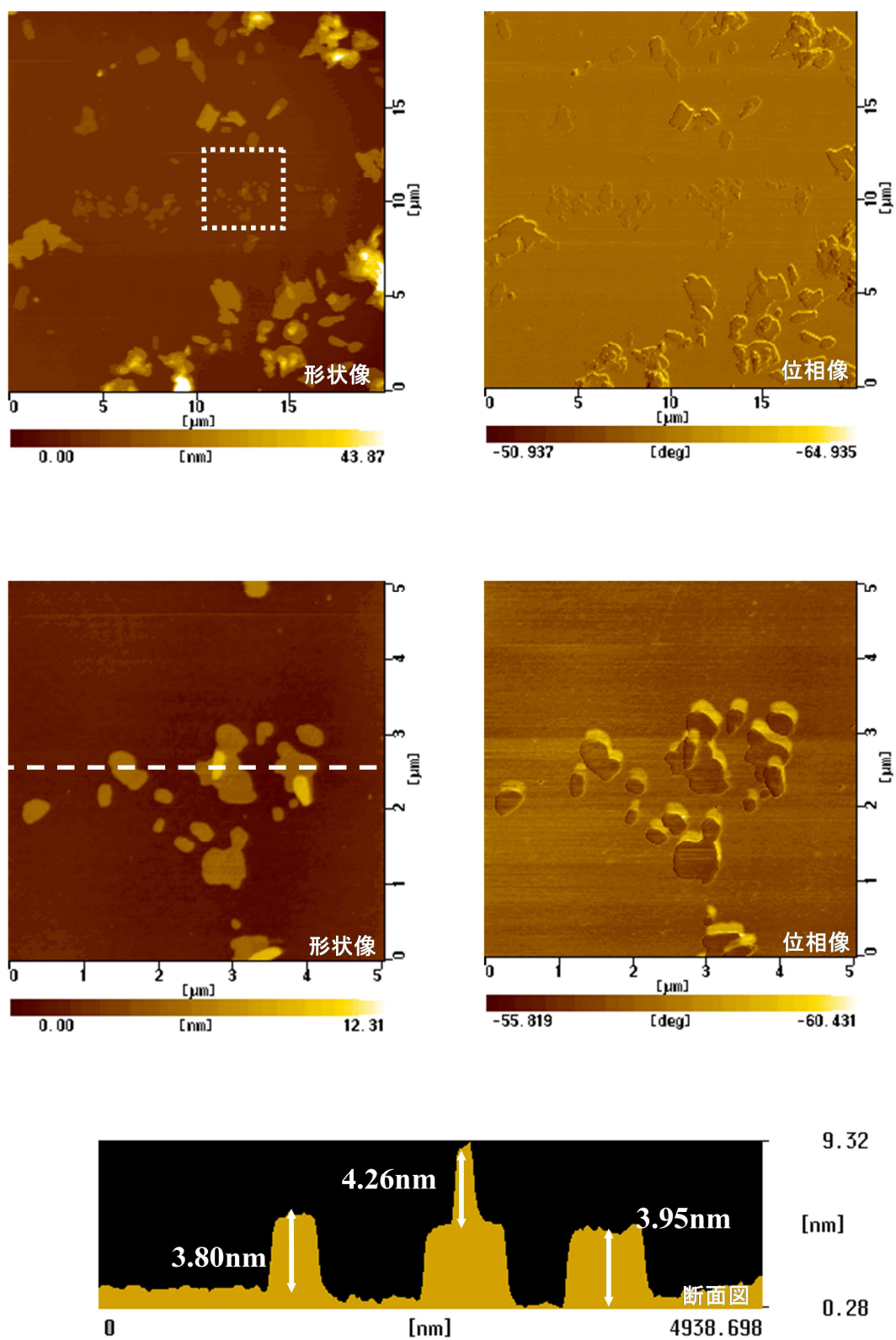


Fig. 4-1c OH 表面上に形成された C12A4G 膜の AFM 観察像 (洗浄後)

1-3-2 2成分相分離膜における界面活性剤の吸着挙動の把握

Fig. 4-2 a~f に、 CH_3/NH_2 表面上における 0、3、5、7、10、20 回洗浄の膜表面の AFM 像を示した。洗浄回数 0 回では、単成分基板と同様に基板の構造に依存しない不定形な吸着構造が観察され、実際の毛髪表面上に塗布したコンディショニング物質の吸着状態を反映したものと考えられる。3 回洗浄では、基板上の疎水性ドメインの部分を避けて C12A4G が吸着している様子が見られた。

5 回洗浄後には、もともとの毛髪モデル表面における疎水性ドメイン領域とその周囲の親水性領域のいずれに対しても、C12A4G が 1～数層吸着したと考えられる平坦な構造が観察された。しかし、膜表面の粘弾性の情報を与える位相像では明暗のコントラストが見られることから、各領域では、C12A4G の配向または吸着状態が異なると考えられる。また、同じ周囲相領域に吸着した C12A4G 膜でも、位相像にコントラストが確認される。これら異なる構造の存在は 7 回洗浄時にも観察されている。吸着膜において、毛髪モデル表面のドメイン部分と位相像の明るさがほとんど同じ領域では C12A4G は密に充填され、疎水鎖を最表面に向けて吸着していると考えられる。一方、位相像でより明るく観察されている領域では、C12A4G はルーズな状態または親水基を表面側に向けた配向をしている可能性がある。

10 回洗浄後の表面に対するイメージからは、周囲相領域に、明らかに C12A4G 吸着膜が存在することがわかる。ただし、位相像で暗く観察される領域が多くなったことから、7 回洗浄の場合より、密に充填されている吸着膜状態または疎水的な官能基を表面に向けて配向している領域が増えているものと推測される。その後は洗浄を重ねても吸着膜の脱着の進行はそれほど進まず、20 回程度洗浄後でも、10 回洗浄の場合に比べて吸着量は減少したように思われるが、吸着膜の残存が確認できることから、膜物質と親水基表面は強く相互作用しているものと考えられる。同様の吸着挙動や膜構造は、何れの基板でも観察され、顕著な特異性は見られなかった。

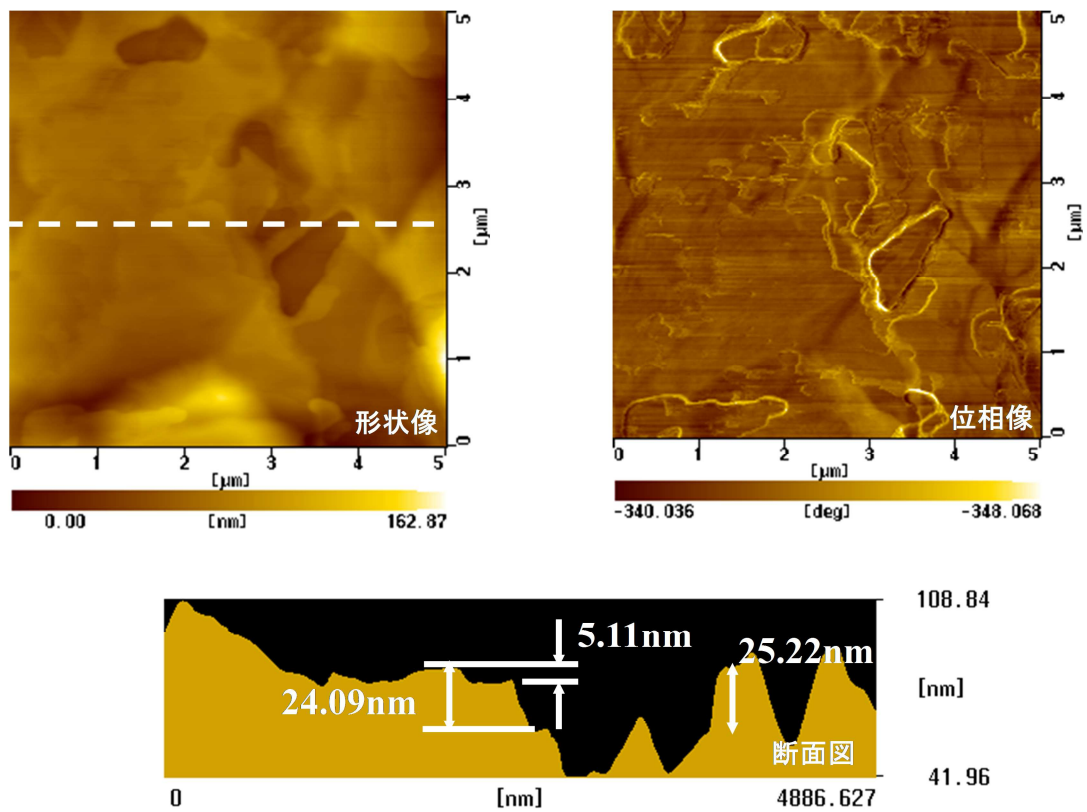


Fig. 4-2a CH_3/NH_2 表面上に形成された C12A4G 膜の AFM 観察像 (未洗浄)

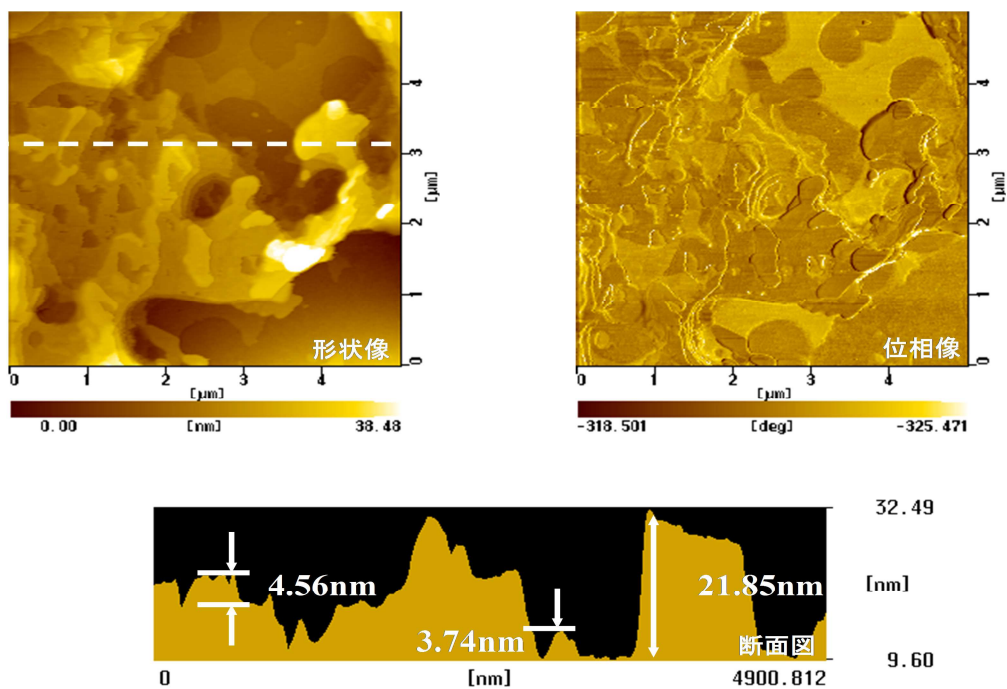


Fig. 4-2b CH_3/NH_2 表面上に形成された C12A4G 膜の AFM 観察像 (3 回洗浄後)

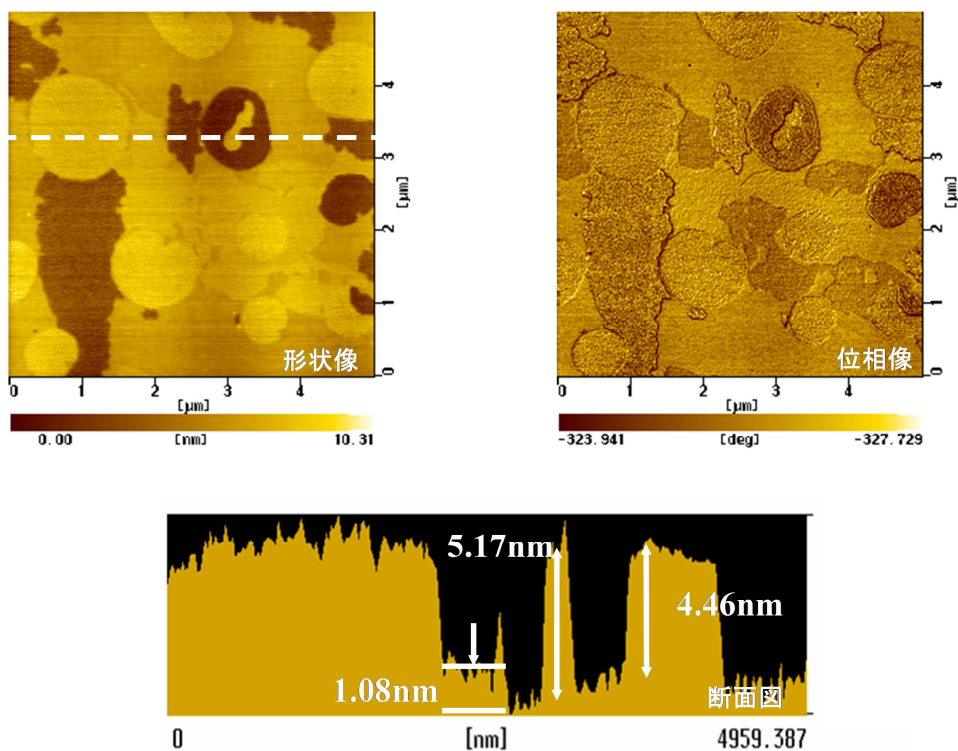


Fig. 4-2c CH₃/NH₂ 表面上に形成された C12A4G 膜の AFM 観察像 (5 回洗浄後)

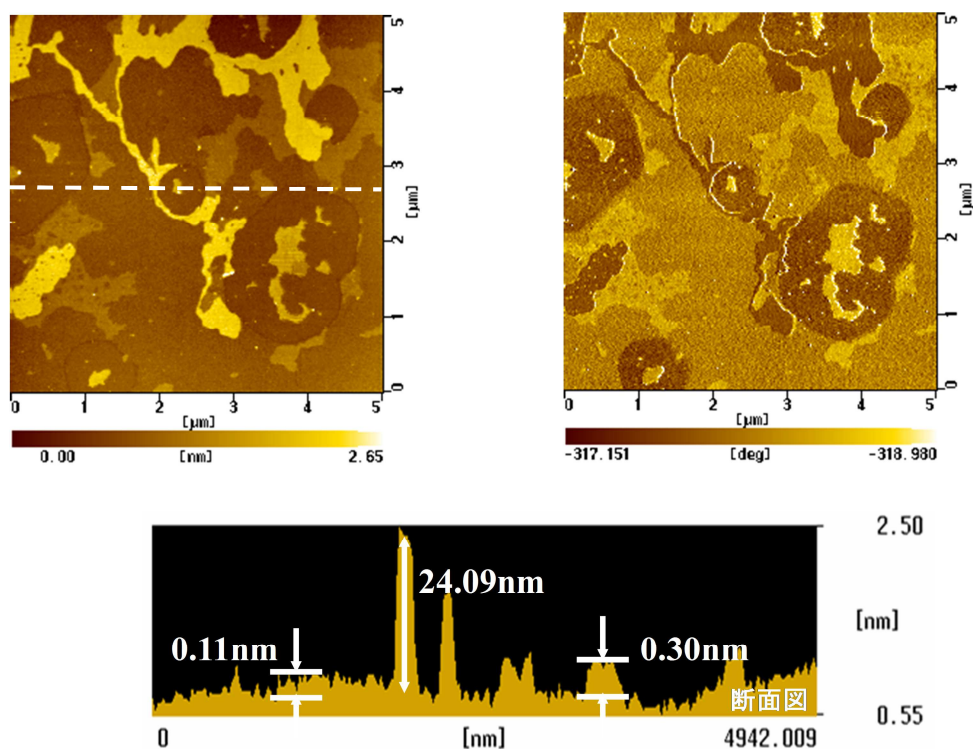


Fig. 4-2d CH₃/NH₂ 表面上に形成された C12A4G 膜の AFM 観察像 (7 回洗浄後)

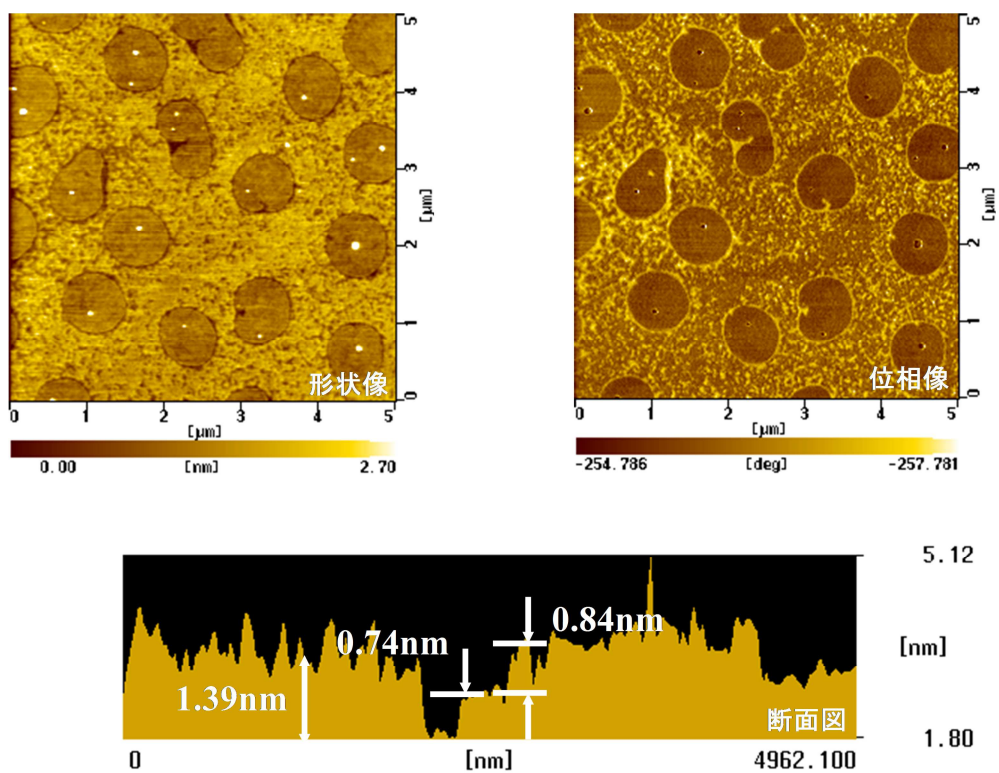


Fig. 4-2e CH_3/NH_2 表面上に形成された C12A4G 膜の AFM 観察像 (10 回洗浄後)

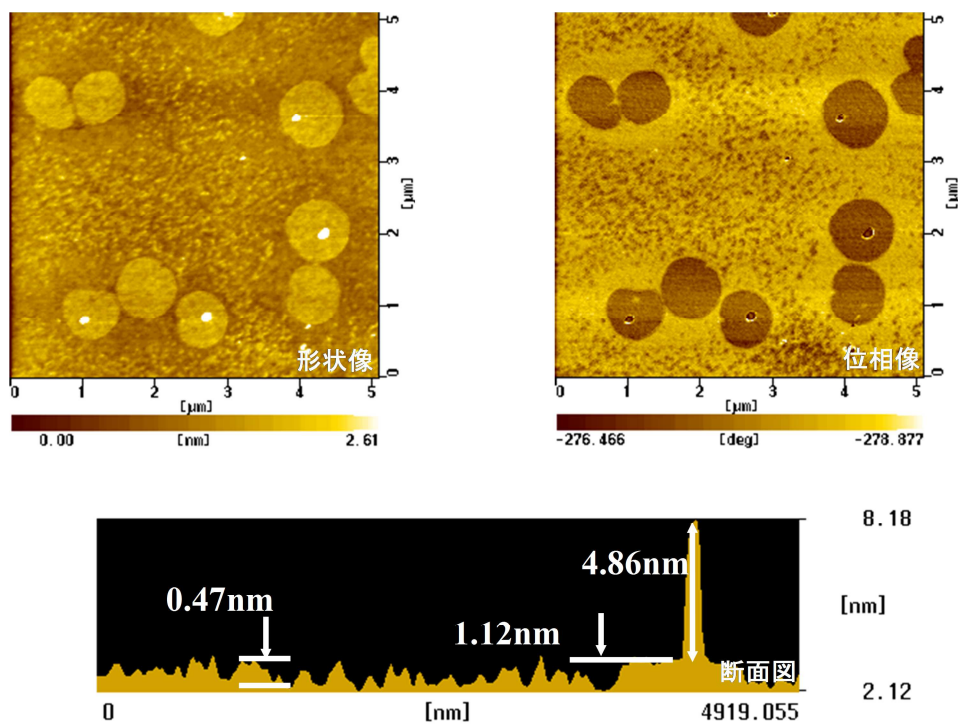


Fig. 4-2f CH_3/NH_2 表面上に形成された C12A4G 膜の AFM 観察像 (20 回洗浄後)

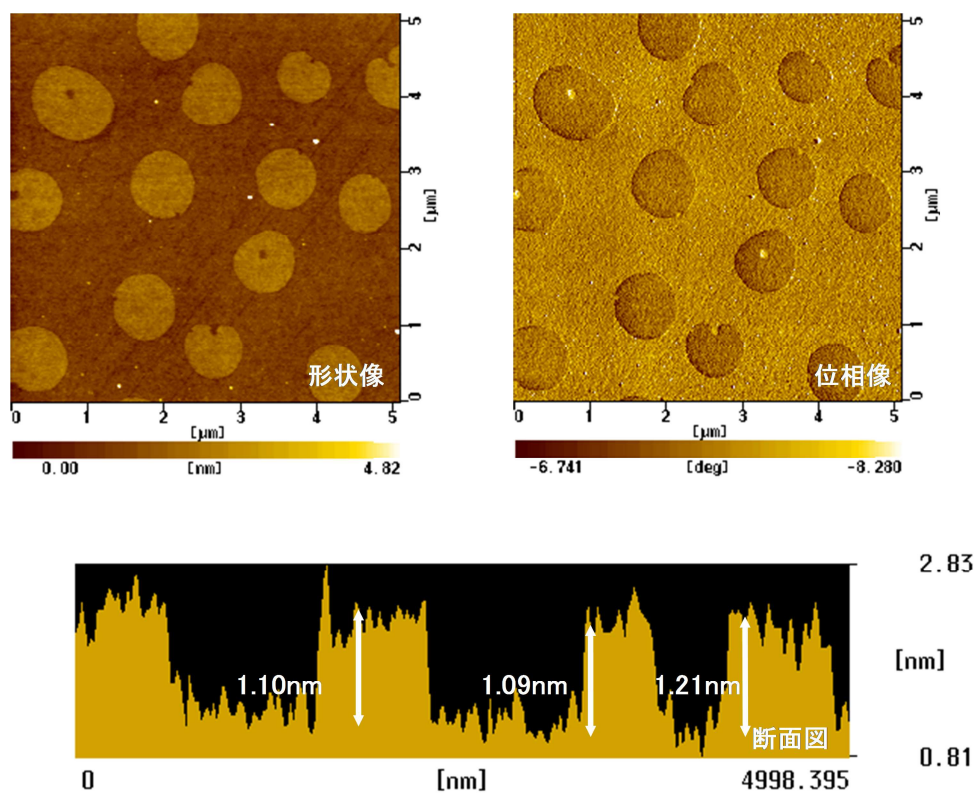


Fig. 4-2g ODTES / NH₂ 相分離表面の AFM 観察像

1-3-3 多成分相分離膜における界面活性剤の選択的吸着性

CH₃/SH 基板をスパッタ後、NH₂成分を吸着させた三成分系基板の上に C12A4G を吸着させた未洗浄の試料について、AFM 観察を行った結果を Fig. 4-3a に示した。単成分、二成分系と同様に、基板の構造に影響されない無秩序な層状構造が観察された。また、7回洗浄後では、明らかな位置選択性を示した(Fig. 4-3b)。各成分表面上に吸着している膜物質の被覆率を吸着力の強さと仮定した場合、CH₃ 表面上には膜物質がほぼ存在しておらず膜物質との相互作用は最も低いと考えられる。また、表面の3割程度が被覆されていない SH 表面と比較して、表面のほぼ全てが被覆された NH₂ 表面の方が相互作用は強いと考えられる。この結果から、各成分、特に異なる親水基部位に対する吸着力の相違について可視化が可能になった。

同様に、Fig. 4-3c に CH₃/SS 基板をスパッタリング処理した後、SH 成分を吸着させた基板に対する C12A4G の吸着状態を示した。その結果、膜物質が第三成分の SH 表面に選択的に吸着している様子が断面図の高低差から確認され、吸着物の位相像のコントラストが暗いことから、疎水表面で被覆されたことを確認した。また、第二成分の SS 表面上にも吸着物は存在するが、ドメインとの高低差が見られない表面が多いため、膜物質との相互作用は弱いと考えられる。この時、吸着した膜物質の位相像が明るいことから、SS 表面上で膜物質は親水基を表面側に配向している可能性もある。

CH₃/SH 基板をスパッタリング処理した後、CONH₂成分を吸着させた基板に対する C12A4G の吸着状態を Fig. 4-3d に示した。膜物質は SH 表面には吸着せず、CONH₂表面に選択的に吸着したことから、吸着力は SH < CONH₂ と考えられる。

次に、SH 表面に NH₂、CONH₂ の順で吸着させた親水基表面基板に対する C12A4G の吸着状態を Fig. 4-3e に示した。膜物質は NH₂、CONH₂ 表面上に選択的に吸着し、NH 表面上と比較して CONH₂ 表面上に密に吸着したことから、膜物質との相互作用は SH < NH₂ < CONH₂ の順に強いことが示唆された。

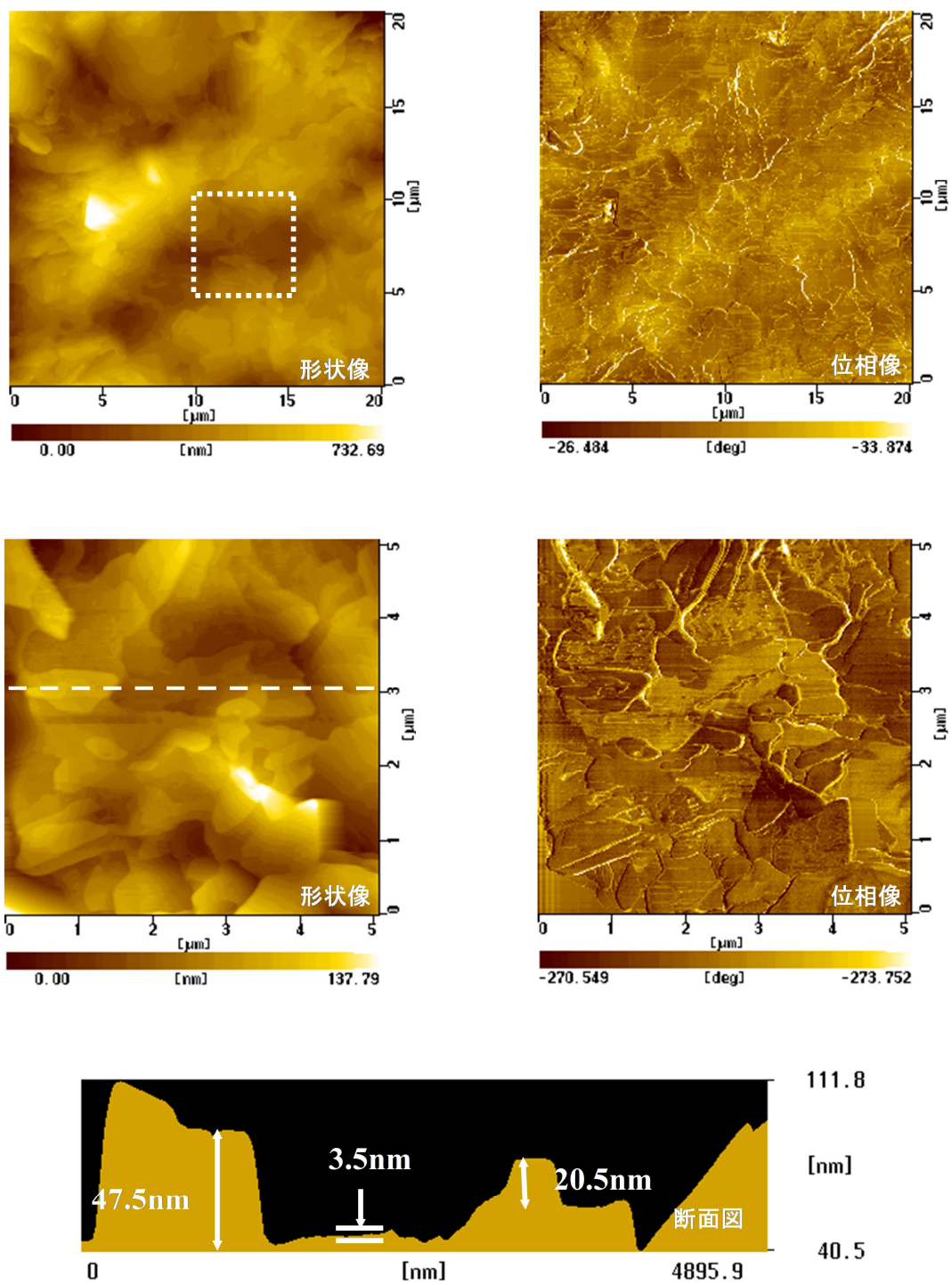


Fig. 4-3a CH₃/SH/NH₂表面上に形成されたC12A4G膜のAFM観察像(未洗浄)

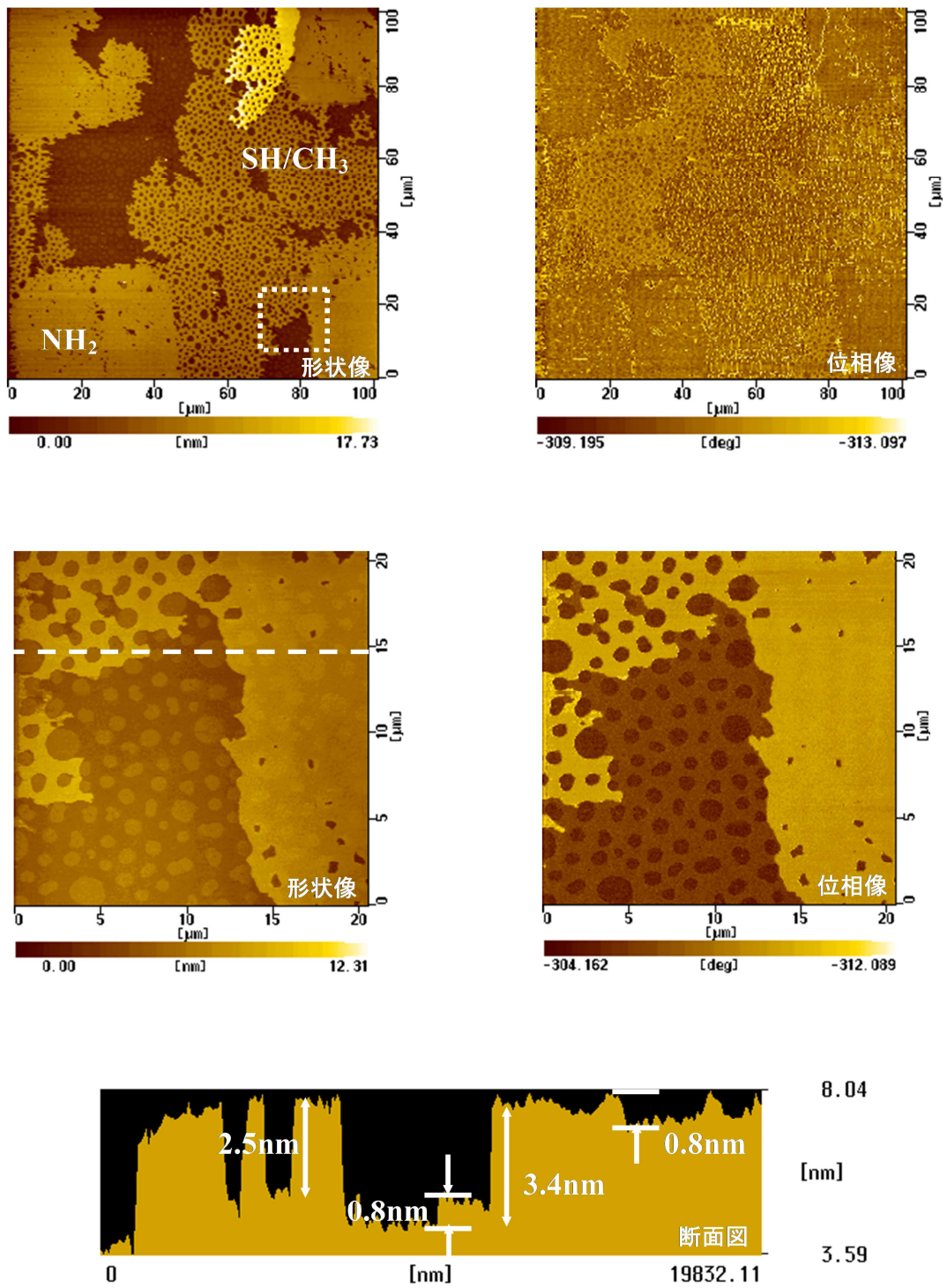


Fig. 4-3b $\text{CH}_3/\text{SH}/\text{NH}_2$ 表面上に形成された C12A4G 膜の AFM 観察像 (7 回洗浄後)

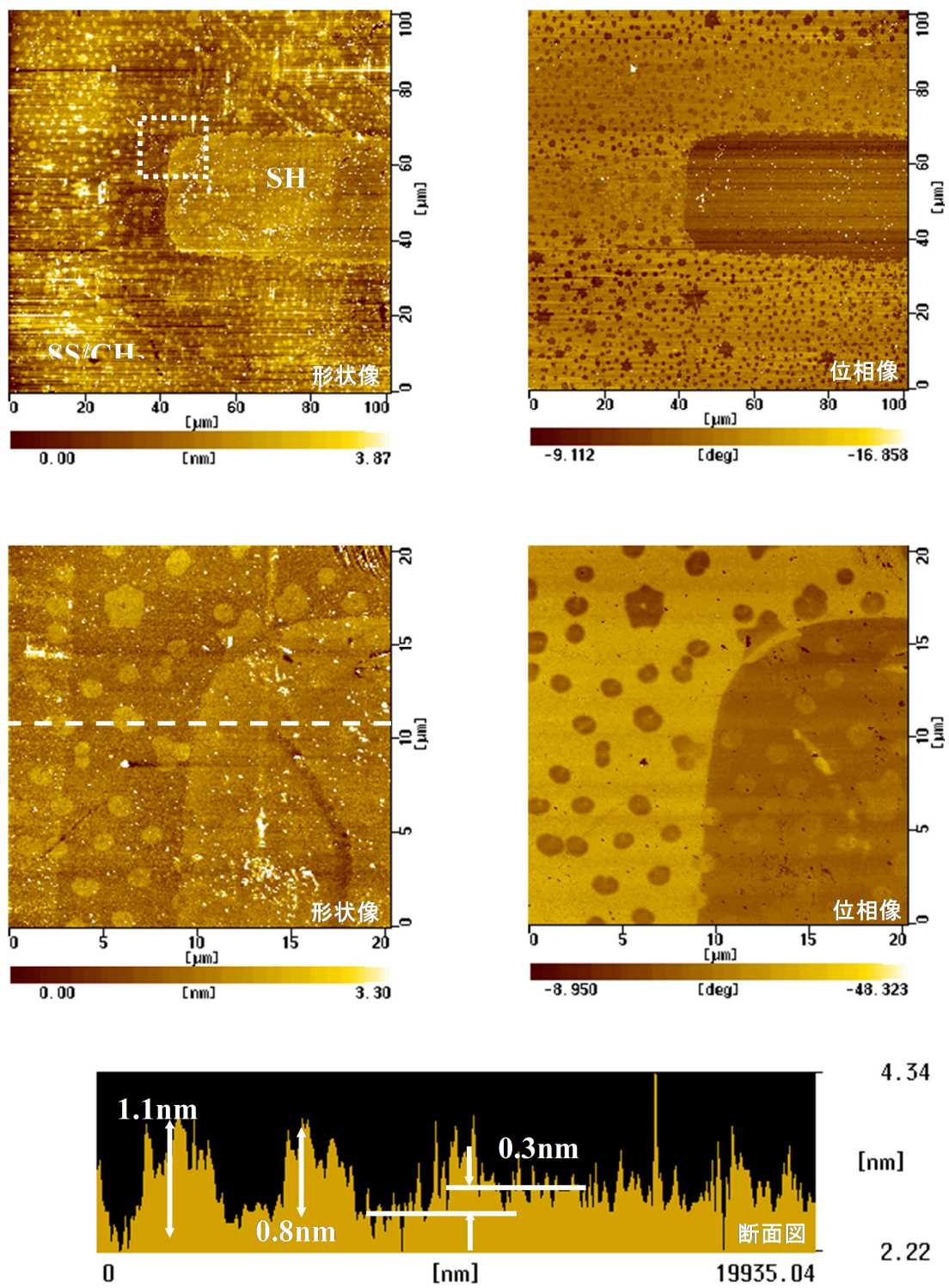


Fig. 4-3c CH₃/SS/SH 表面上に形成された C12A4G 膜の AFM 観察像 (7 回洗浄後)

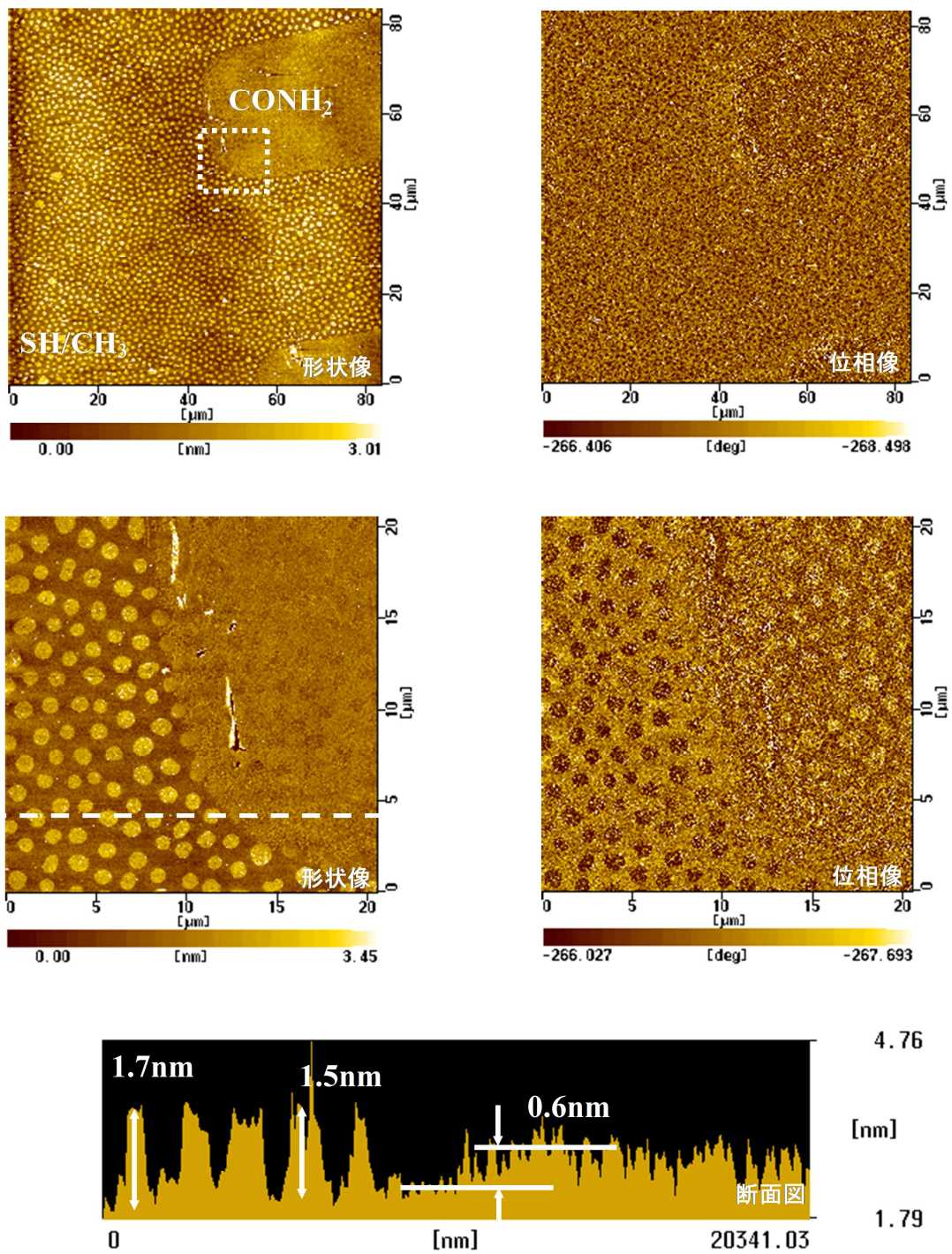


Fig. 4-3d $\text{CH}_3/\text{SH}/\text{CONH}_2$ 表面上に形成された C12A4G 膜の AFM 観察像 (7 回洗浄後)

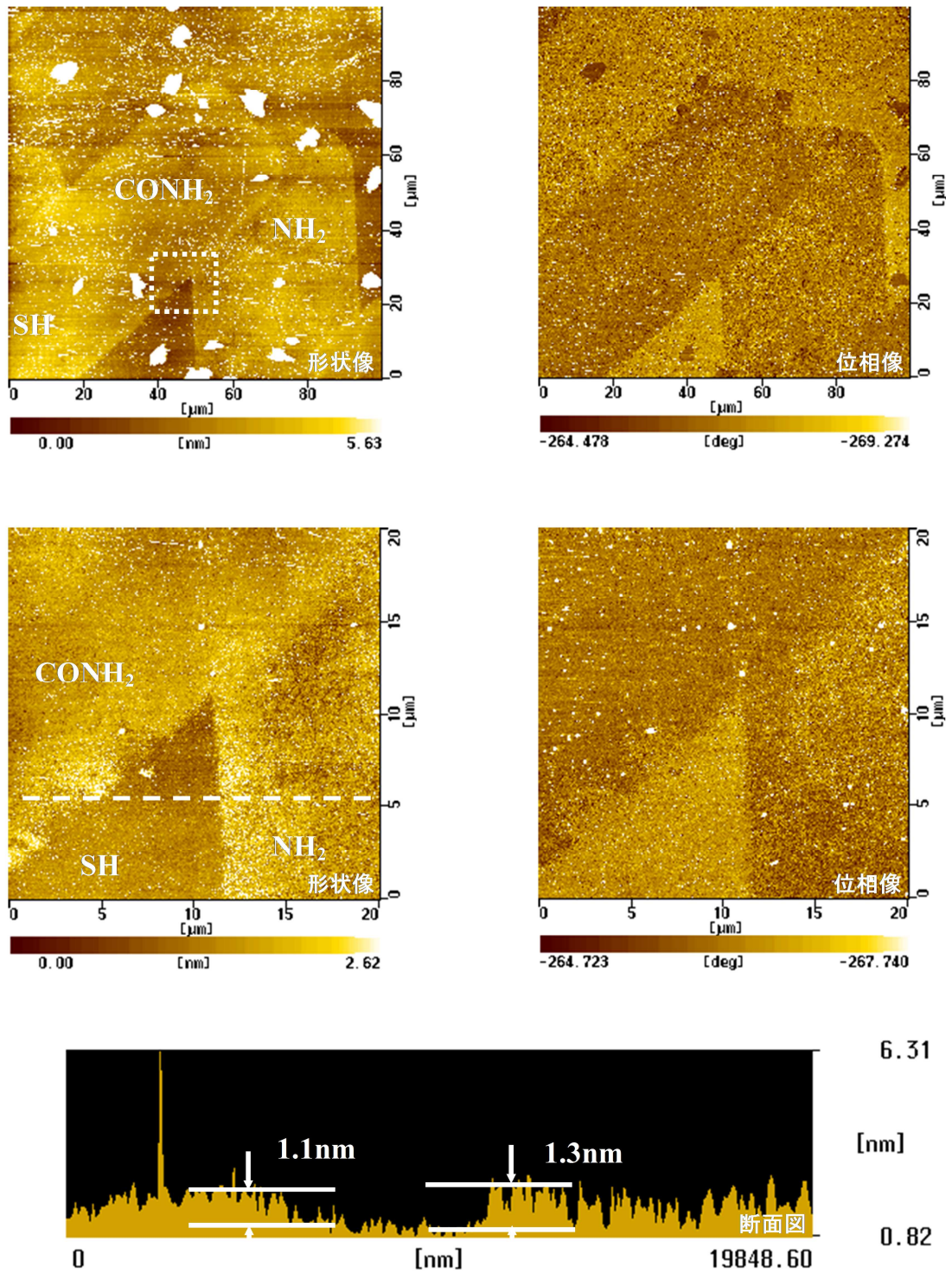


Fig. 4-3e SH / NH₂ / CONH₂ 表面上に形成された C12A4G 膜の AFM 観察像 (7 回洗浄後)

一連の結果から、膜物質との相互作用の強さは $\text{CH}_3 < \text{SS} < \text{SH} < \text{NH}_2 < \text{CONH}_2$ であり、Table 3-6 に示した水に対する接触角の大きさの順とほぼ合致する結果となった。このことから、高い表面自由エネルギーを持つ表面を安定化させる作用が、吸着挙動を支配する大きな因子であることが示唆された。

1-4 結言

単一官能基表面上における吸着膜について、AFM 観察の結果から、未洗浄の状態ではバルク状に吸着した膜物質は、洗浄後は基板のドメイン構造に依存しない、階段状の高次な膜構造を形成した。共吸着法で形成された 2 成分相分離膜基板を用いた系では、洗浄後に膜物質が疎水性ドメインの部分を避けて吸着しており、疎水表面上では膜物質が剥離しやすいという選択的吸着性を示した。また、表面上に数層の膜が積層した場合、膜厚が 0.5 nm 以内ではほぼ変わらない 2 種の構造がある様子が観察された。

10 回洗浄後の基板では、C12A4G の単分子膜が基板の親水基部位を覆った構造が観察された。洗浄を重ねても剥離は進まず、20 回洗浄後まで吸着量の減少が見られないほど、膜物質と親水基部位との相互作用は強固であった。

また、多成分相分離表面基板の結果からは、吸着の選択性が確認された。各成分表面上への膜物質の被覆率を吸着力の強さと定義して検討を行った結果、膜物質との相互作用の強さは $\text{CH}_3 < \text{SS} < \text{SH} < \text{NH}_2 < \text{CONH}_2$ となった。この順位は、水に対する接触角の低さ、即ち親水性が高く、表面自由エネルギーの高い順と等しい。従って、高い表面自由エネルギーを持つ表面を安定化させる作用が、吸着挙動を支配する大きな因子であることが示唆された。

以上の結果から、このモデル基板を活用することで、界面活性剤と各種官能基との吸着力の相違を可視化することが可能となった。

第2節 モデル表面におけるシリコーンエマルジョンの吸着挙動解析

2-1 緒言

コンディショニング成分として広く用いられているシリコーン化合物についても、モデル基板による吸着挙動検討を行った。毛髪用化粧品に広く配合されているシリコーン類は、高分子であり低い表面張力を持つ。そのため、毛髪表面上に薄く広がることにより表面の滑らかさを生み出すと考えられている。

2-2 実験方法

2-2-1 アミノ変性シリコーンエマルジョンの吸着挙動解析

シリコーンエマルジョンの吸着実験手順の簡略図を Fig. 4-4 に示した。

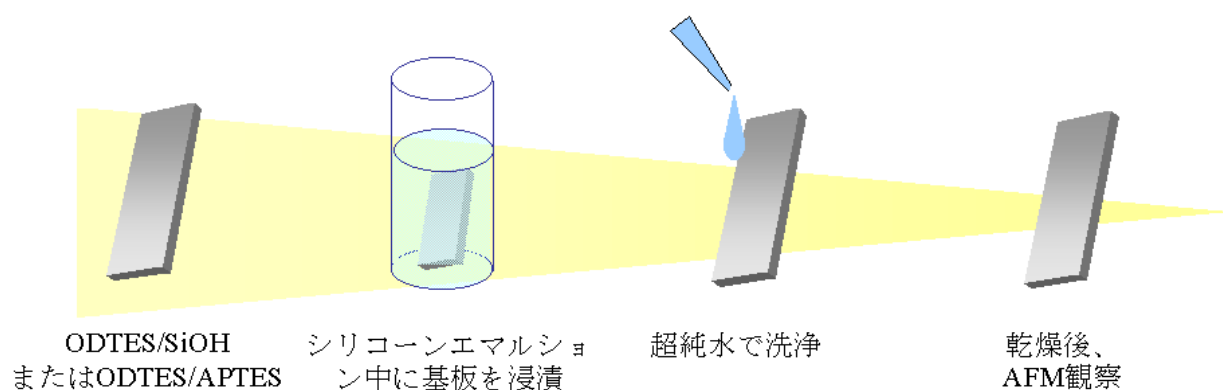


Fig. 4-4 アミノ変性シリコーンエマルジョンの吸着実験の流れ

使用したアミノ変性シリコーンエマルジョン（外原基登録：アミノエチルアミノプロピルシロキサン・ジメチルシロキサン共重合体、東レ・ダウコーニング社製、商品名：SM8704C）は、アミノエチルアミノプロピルシロキサンとジメチルシロキサンのランダム共重合体であり、乳化剤としてポリオキシエチレンラウリルエーテルを含む（Table 4-2）。本検討では、超純水で希釈してシリコーン分を 5 wt% にして用いた。

Table 4-1 アミノ変性シリコーンエマルジョンの成分と含有量

成分	含有量/%
アミノエチルアミノプロピルシロキサン・ジメチルシロキサン共重合体 $\text{HO} - \left[\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{Si} - \text{O} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array} \right]_m - \left[\begin{array}{c} \text{OH} \\ \\ \text{Si} - \text{O} \\ \\ (\text{CH}_2)_3 \\ \\ \text{NH} - (\text{CH}_2)_2 - \text{NH}_2 \end{array} \right]_n - \text{H}$	40.0
ポリオキシエチレンラウリルエーテル $\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{CH}_2\text{CH}_2(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_{25}\text{-OH}$	0.5
精製水	59.5

調製した 5 wt% アミノ変性シリコーンエマルジョン溶液 20 mL 中に、二成分系マイクロ相分離基板を 1 時間浸漬させた。基板は Fig. 4-5 に示したように、FA 部位を除去して海側の領域にシリコン基板が露出している ODTES/SiOH 基板と、海側の領域に APTES の自己組織化単分子膜がある ODTES/APTES 基板の二種を用いた。浸漬後、基板をエマルジョン中から取り出し、直ちにピペットを用いて所定量の水を基板に流した（これを洗浄と呼ぶ）。洗浄後の基板は、デシケーター内で一晩放置した後、AFM 測定を行った。

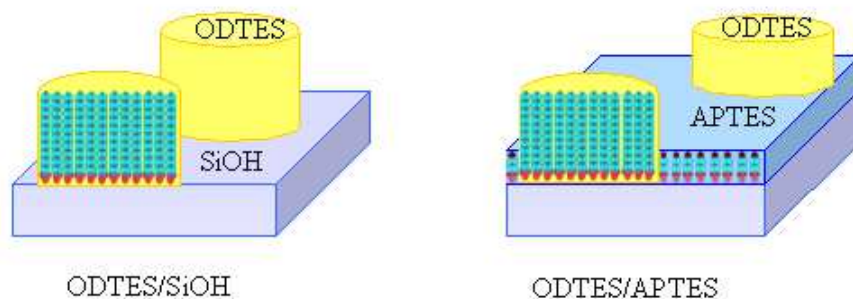


Fig.4-5 ミクロ相分離表面の模式図

AFM-FFM を用いた表面摩擦特性の定量的比較

シリコーンは毛髪用化粧品に広く配合されており、毛髪表面上に薄く広がり、表面の滑らかさを生み出すと考えられている。そのため、アミノ変性シリコーンエマルジョンに浸漬した後のマイクロ相分離表面基板の表面摩擦特性を評価し、シリコーンの吸着と摩擦特性の関係について検討することとした。

AFM における FFM 摩擦測定では、探針で試料表面を走査した際のカンチレバーのねじれ変位量を四分割フォトディテクターで検出している。摩擦像は、探針を片道走査した際に電圧信号で得られる変位量の違いの分布を画像化したものであり、摩擦力の分布を知ることができる。しかし、摩擦像からだけでは一般的な力の単位で示される摩擦力の絶対値が分からず、異なる試料間での摩擦特性を比較できない。試料間の比較を可能にするために、フリクショナルカーブを用いてカンチレバーの変位量を正確に算出し、力の単位で示される摩擦力を算出し、荷重の関数としてプロットすることで摩擦係数を算出した。

2-2-2 ジメチルシリコーンエマルジョンの吸着挙動解析

実験手順の簡略図を Fig. 4-6 に示した。

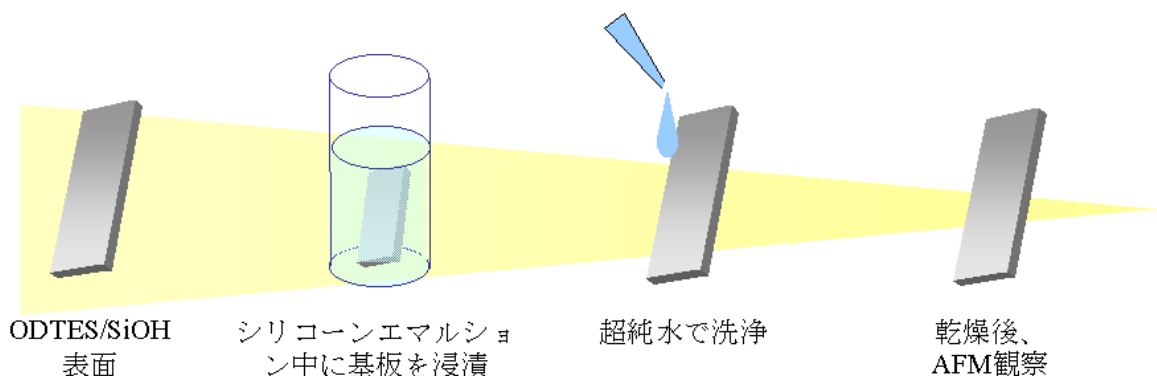


Fig. 4-6 ジメチルシリコーンエマルジョンの吸着実験の流れ

検討に用いたジメチルシリコーンエマルジョン（一方社油脂工業㈱社製、商品名：DMS60）の成分と配合割合を Table 4-3 に示した。組成中にシリコーンとしてジメチルポリシロキサン、乳化剤としてポリオキシエチレンラウリルエーテルを含む。本検討では、シリコーン分が 5 wt% になるように超純水で希釈して用いた。

Table 4-2 ジメチルシリコーンエマルジョンの成分と含有量

成分	含有量/%
ジメチルシリコーン $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \quad \quad \text{CH}_3 \quad \quad \text{CH}_3 \\ \quad \quad \quad \quad \\ \text{H}_3\text{C}-\text{Si}-\text{O}-\left[\text{Si}-\text{O} \right]_n-\text{Si}-\text{CH}_3 \\ \quad \quad \quad \quad \\ \text{CH}_3 \quad \quad \text{CH}_3 \quad \quad \text{CH}_3 \end{array}$	60.0
ポリオキシエチレンラウリルエーテル $\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{CH}_2\text{CH}_2(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_{25}\text{-OH}$	4.5
精製水	35.5

調製した 5 wt% アミノ変性シリコーンエマルジョン溶液 20 mL 中に、二成分系マイクロ相分離基板を 1 時間浸漬させた。基板は Fig. 4-5 に示したように、海側の領域に APTES の自己組織化単分子膜がある ODTES/APTES 基板を用いた。浸漬後、基板をエマルジョン中から取り出し、直ちにピペットを用いて所定量の水を基板に流して洗浄した。洗浄後の基板は、デシケーター内で一晩放置した後、AFM 測定を行った。

2-2-3 吸着状態の観察

AFM 観察

測定装置は、SPA400（セイコーインスツルメンツ(株)製）を用い、LM-FFMモードにおいて表面形状、摩擦像の観察を行った。

測定条件

たわみばね定数：	0.38 N/m
ねじれバネ定数：	241.7 N/m
探針：	Si ₃ N ₄ 製、曲率半径 20 nm
走査荷重（形状像、摩擦像）：	20 nN
摩擦係数測定：	0～100 nN

接触角測定

測定装置は、接触角計 G2（KRUSS 社製）を用い、超純水に対する接触角を測定した。一つの表面に対して 5 点測定し、平均値を採用した。接触角の決定には Height Width 法を用いた。

2-3 結果と考察

2-3-1 アミノ変性シリコーンエマルションの吸着挙動解析

AFM を用いた表面形状観察

アミノ変性シリコーンエマルションに浸漬し、1、5、10、30、100 mL の超純水で洗浄、乾燥した後のマイクロ相分離表面基板（ODTES/SiOH、ODTES/APTES）を AFM で測定した形状像と摩擦像、断面図を Fig. 4-7a~e と Fig. 4-8a~e に示した。また、これらの形状像について、洗浄水量の順に並べたものを Fig. 4-9 に示した。

ODTES/SiOH 表面では、洗浄水 1 mL の時に粒子状の構造物が選択的に親水性の海領域に吸着していることが確認された。海領域で比較すると、粒子状構造

物の高さは約 2~13 nm であった。また、粒子状構造物が存在しない海領域と島領域の高低差は約 1.0 nm であり、エマルジョン浸漬前の高低差(約 2.0~2.5 nm)よりも低い。洗浄水 5 mL 以上の時には、粒子状構造物はほとんど確認されなかった。しかし、島領域と海領域の高低差は洗浄水 5、10、30 mL で約 1.3~1.5 nm であり、同様にエマルジョン浸漬前の基板における高低差よりも低い。洗浄水 100 mL の時には、高低差は約 2.0 nm で浸漬前と同等であった。従って、洗浄水 1~30 mL の条件下では、海領域に約 1.0 nm の薄膜が吸着することが示唆された。

ODTES/APTES 表面において、洗浄水 1 mL の時に粒子状や不定形の構造物が海領域に選択的に吸着していることが確認された。海領域で比較すると、粒子状構造物の高さは約 0.3~2.7 nm であった。また、それらの構造物が存在しない海領域は、島領域よりも約 0.3 nm 高いことから、粒子状構造物が存在しない海領域にも、吸着膜が存在していることが示唆される。洗浄水 5 mL の場合、粒子状や不定形の構造物が海領域に選択的に吸着している。海領域上で比較すると粒子状構造物の高さは約 1.3~1.6 nm であった。しかし、構造物が存在しない海領域は、島領域よりも約 1.3 nm 低くなった。浸漬前の高低差は約 1.0~1.2 nm であったことから、海領域に吸着膜は存在しないと考えられる。洗浄水 10~100 mL では海領域の構造物も無くなり、海領域と島領域の高低差は吸着前とほぼ等しいことから、吸着膜は除去されたと考えられる。

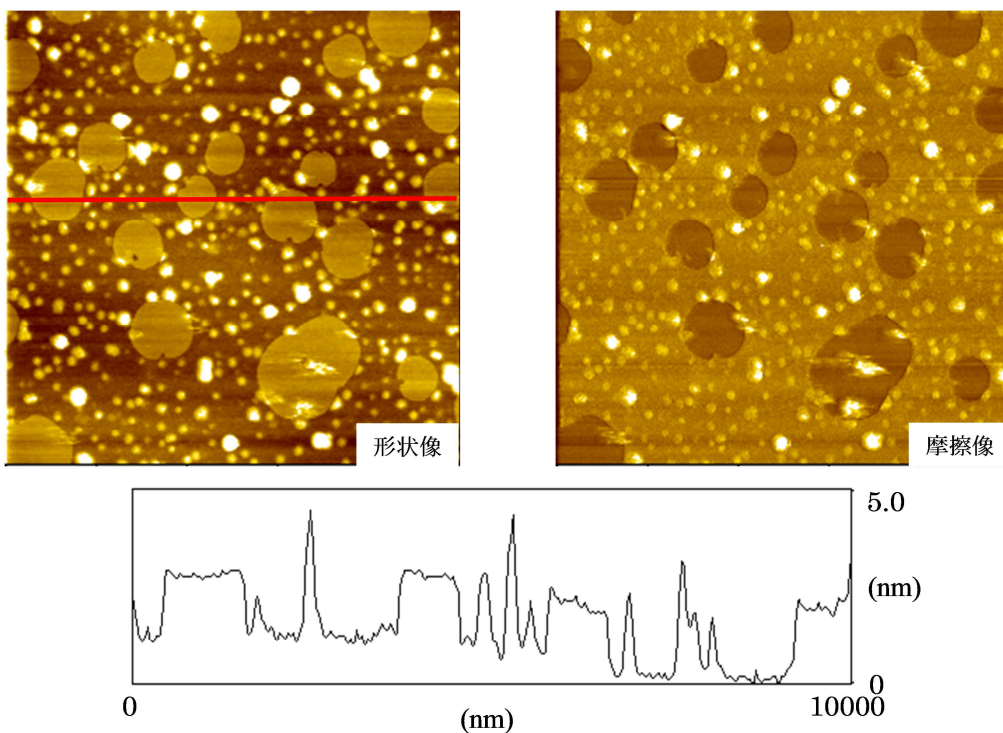


Fig. 4-7a ODTES / SiOH 表面上に吸着したアミノ変性シリコーンの AFM 観察像 (洗浄水 1 mL, $10 \times 10 \mu\text{m}^2$)

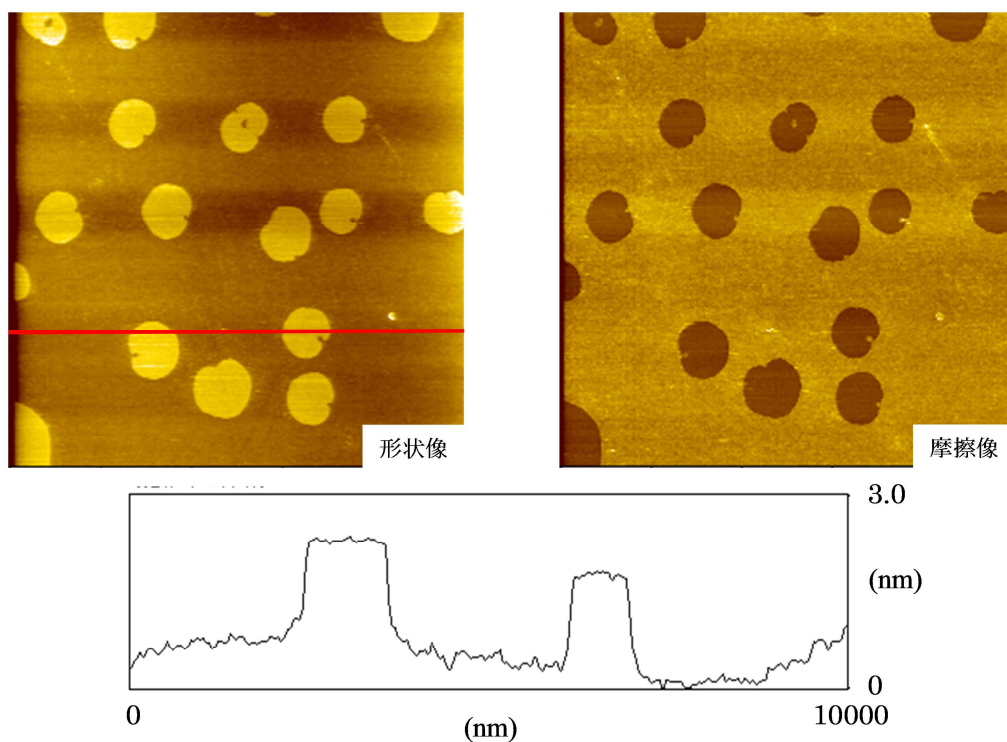


Fig. 4-7b ODTES / SiOH 表面上に吸着したアミノ変性シリコーンの AFM 観察像 (洗浄水 5 mL, $10 \times 10 \mu\text{m}^2$)

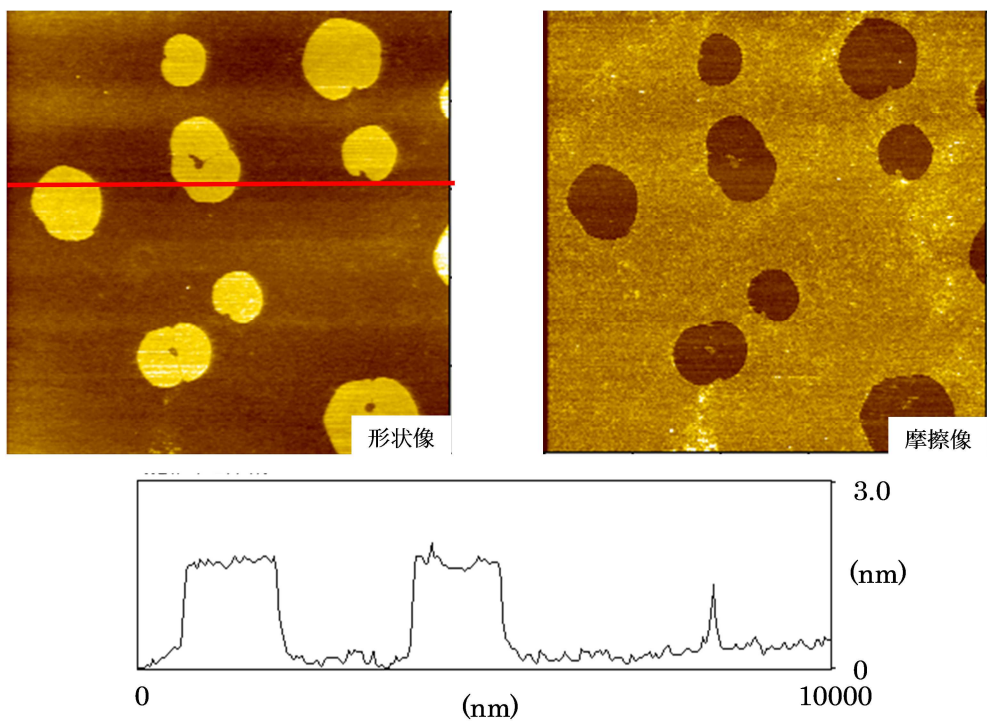


Fig. 4-7c ODTES / SiOH 表面上に吸着したアミノ変性シリコーンの AFM 観察像 (洗浄水 10 mL, $10 \times 10 \mu\text{m}^2$)

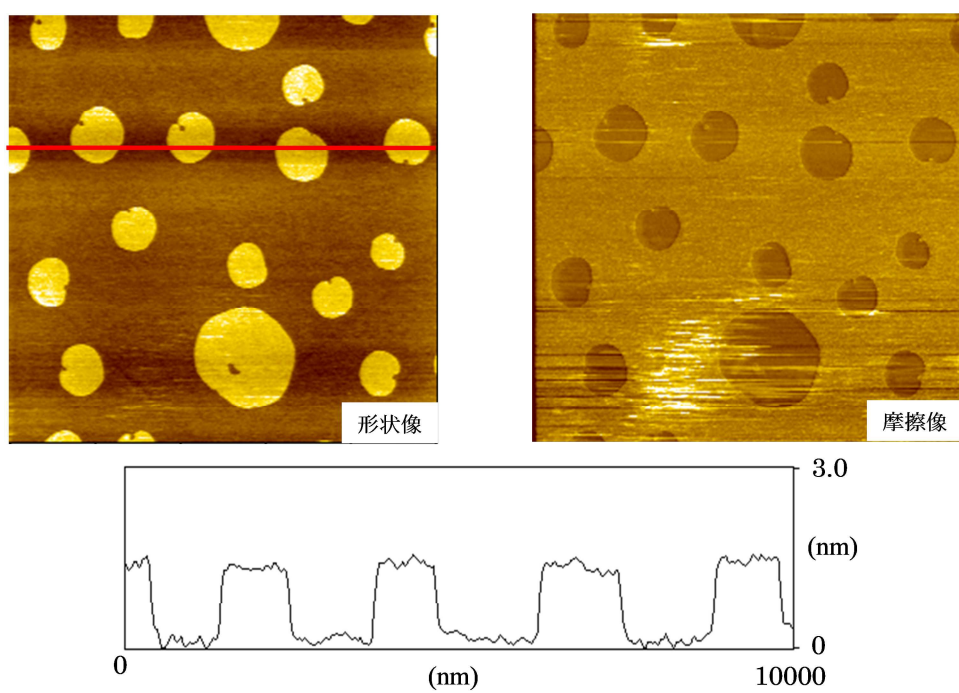


Fig. 4-7d ODTES / SiOH 表面上に吸着したアミノ変性シリコーンの AFM 観察像 (洗浄水 30 mL, $10 \times 10 \mu\text{m}^2$)

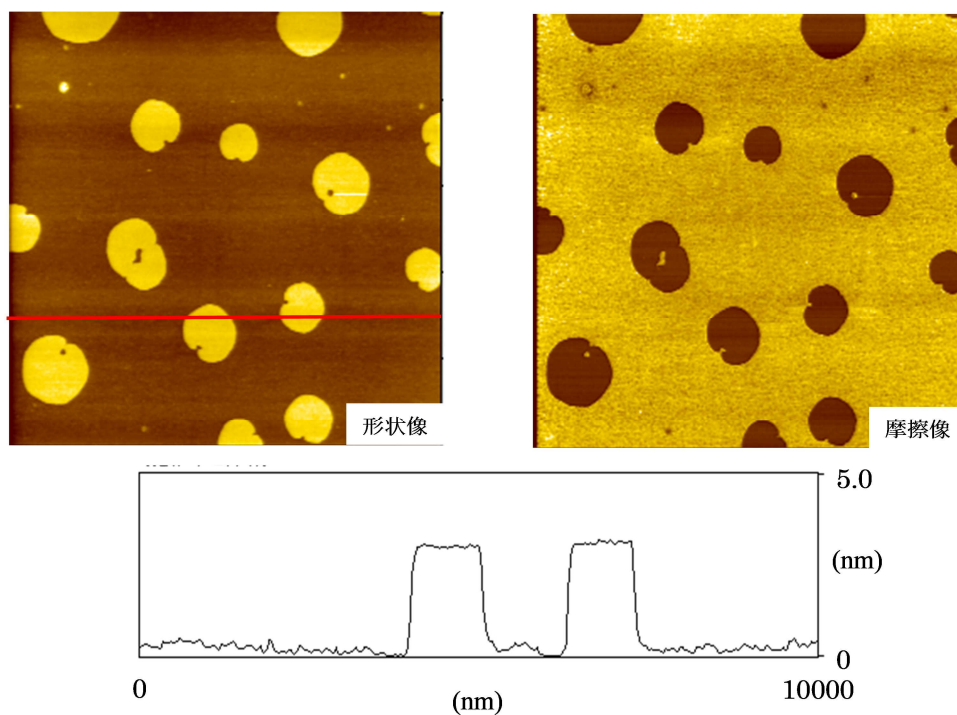


Fig. 4-7e ODTES / SiOH 表面上に吸着したアミノ変性シリコーンの AFM 観察像 (洗浄水 100 mL, $10 \times 10 \mu\text{m}^2$)

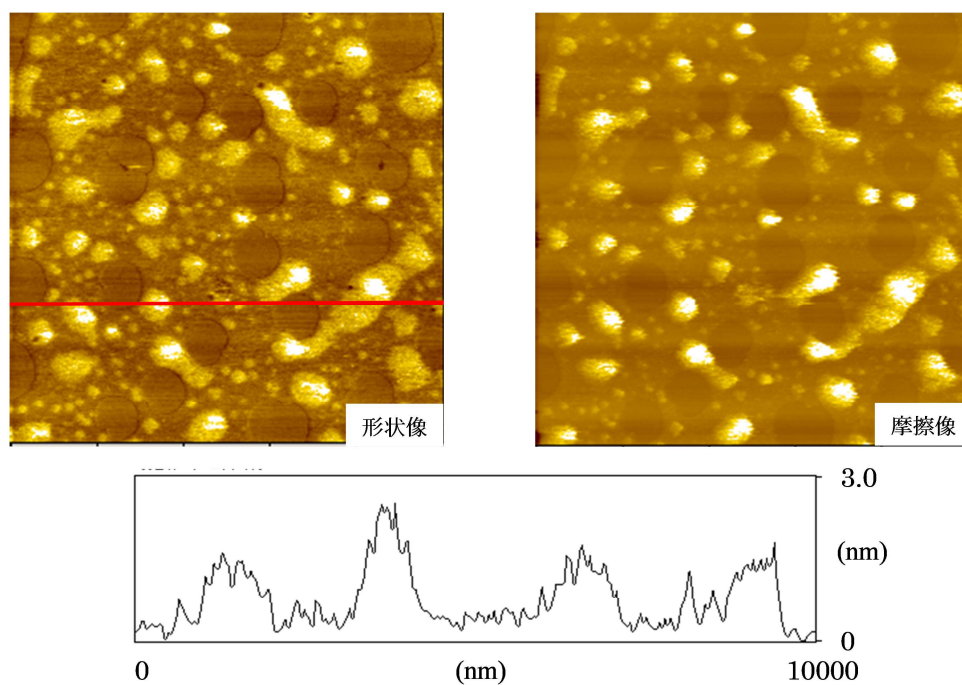


Fig. 4-8a ODTES / APTES 表面上に吸着したアミノ変性シリコーンの AFM 観察像 (洗浄水 1 mL, $10 \times 10 \mu\text{m}^2$)

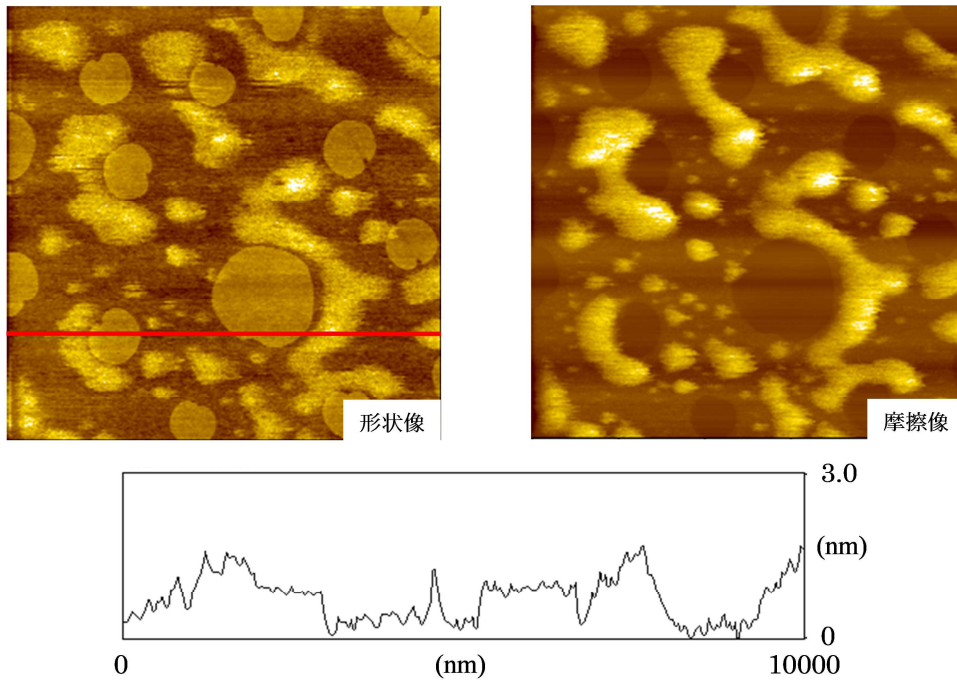


Fig. 4-8b ODTES / APTES 表面上に吸着したアミノ変性シリコーンの AFM観察像 (洗浄水5 mL, $10 \times 10 \mu\text{m}^2$)

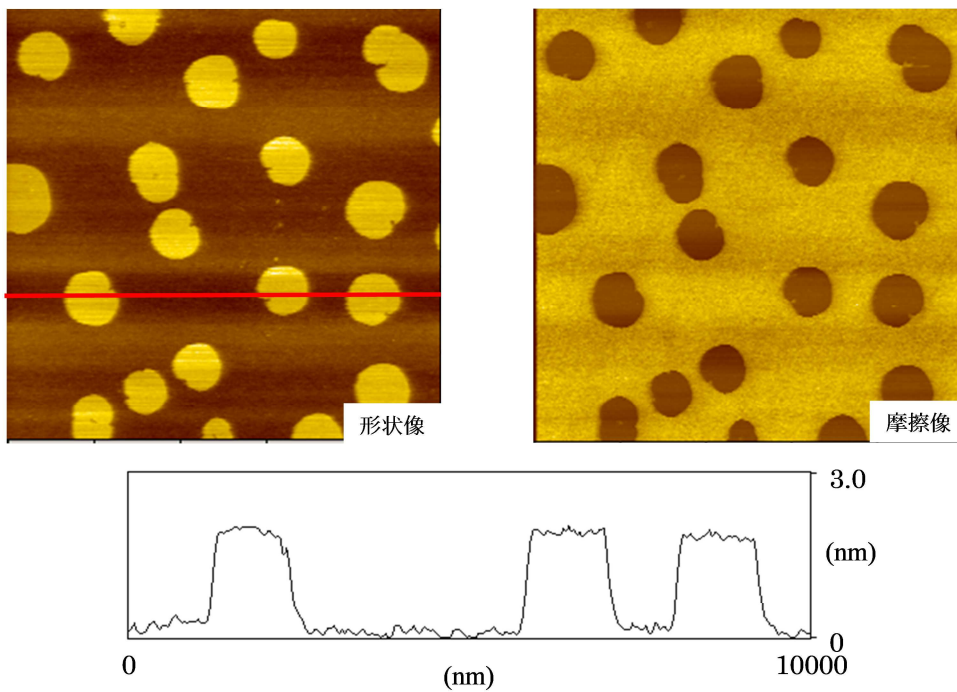


Fig. 4-8c ODTES / APTES 表面上に吸着したアミノ変性シリコーンの AFM観察像 (洗浄水10 mL, $10 \times 10 \mu\text{m}^2$)

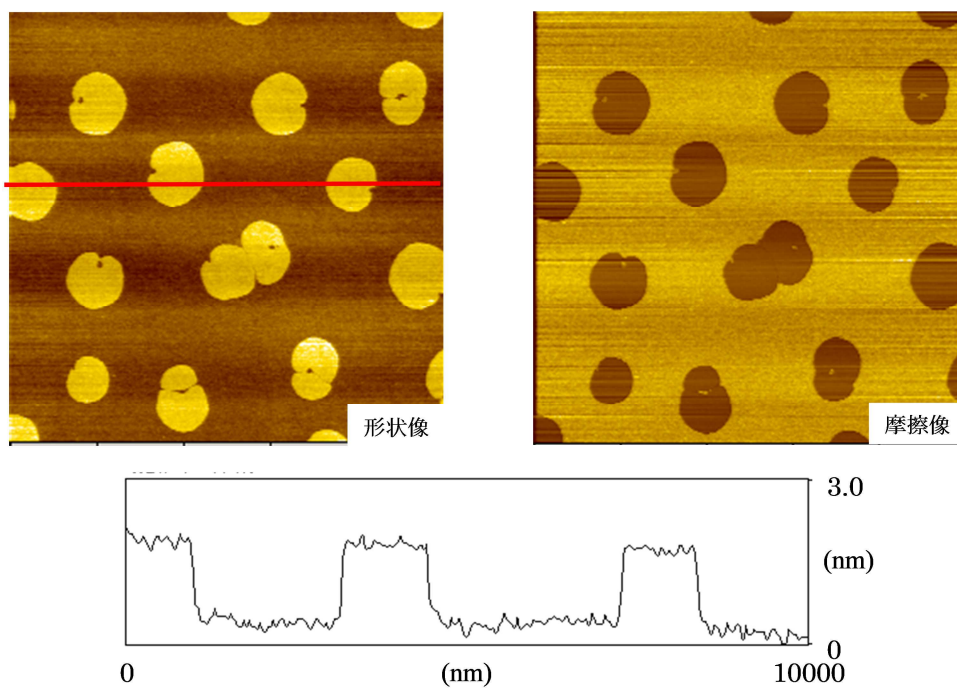


Fig.4-8d ODTES / APTES 表面上に吸着したアミノ変性シリコーンの AFM観察像 (洗浄水30 mL, $10 \times 10 \mu\text{m}^2$)

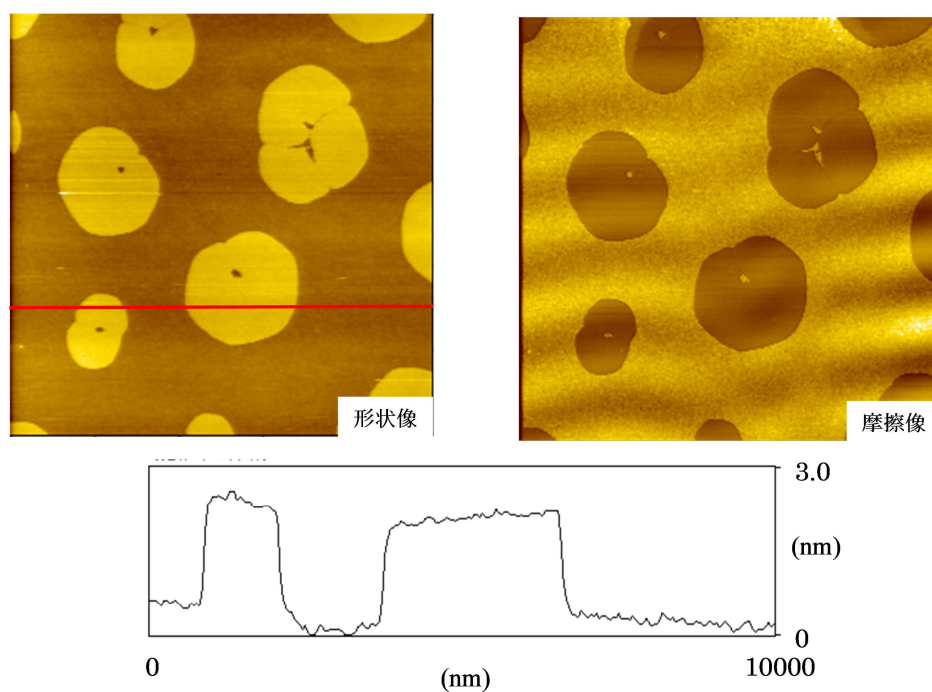


Fig.4-8e ODTES / APTES 表面上に吸着したアミノ変性シリコーンの AFM観察像 (洗浄水100 mL, $10 \times 10 \mu\text{m}^2$)

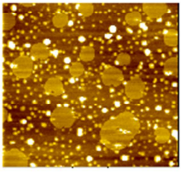
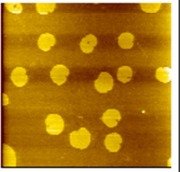
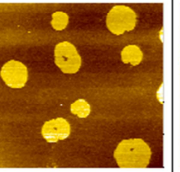
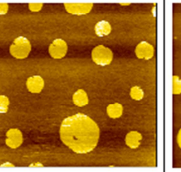
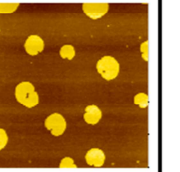
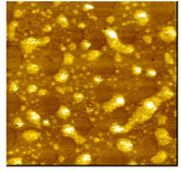
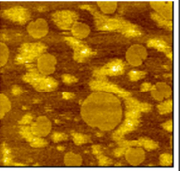
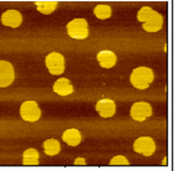
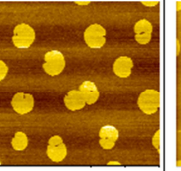
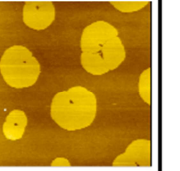
	洗浄量 1ml	洗浄量 5ml	洗浄量 10ml	洗浄量 30ml	洗浄量 100ml
ODTES/ SiOH					
ODTES/ APTES					

Fig4-9. 洗浄量に依存した表面形態の変化 (AFM 形状像, 全て $10 \times 10 \mu\text{m}^2$)

AFM-FFM を用いた表面摩擦特性の定量的比較

アミノ変性シリコーンエマルジョンに浸漬した後のマイクロ相分離表面の LM-FFM 摩擦像 (Fig. 4-7、8) では、アミノ変性シリコーンエマルジョン溶液に浸漬させ、洗浄、乾燥した後の ODTES/SiOH、ODTES/APTES 基板の表面は、全ての条件において海領域の方が摩擦が大きく、これは浸漬前と一致した。また、洗浄初期段階で見られた粒子状や不定形の構造物は、海領域の表面よりも常に高い摩擦力を示した。

このような摩擦力の違いを試料間で定量的に比較すること目的として、第 2 章で述べた FFM モードを用いた方法による摩擦係数を見積もった。例として、未処理 ODTES/SiOH 基板の FFM 摩擦力を、垂直荷重の関数としてプロットした結果を Fig.4-10 に示した。ODTES 領域と SiOH 領域の何れも相関係数 $R=0.98$ 以上であり、摩擦力は荷重に対して一次関数的に変化したことから、摩擦係数 μ はこの直線の傾きとした。2 種のマイクロ相分離表面基板での平均値を取った ODTES 領域では摩擦係数 $\mu=0.035\pm 0.008$ であり、SiOH 領域は $\mu=0.255\pm 0.013$ であった。この摩擦係数の大小関係は、表面自由エネルギーのそれと同じである。これは、摩擦係数が表面自由エネルギーや基板表面の水に対する親和性に大きく影響を受けることを示し、表面自由エネルギーや親水性が大きくなるほど、摩擦力が高くなることを示唆している。

アミノ変性シリコーンエマルジョンに浸漬する前後の ODTES/SiOH 基板の表面摩擦係数の変化を Fig.4-11 に示した。ここで、SiOH 領域の摩擦係数は粒子状構造物を含まない部位の測定結果である。洗浄水 1、5、10 mL の時には、SiOH 領域の摩擦係数は、浸漬する前の約 1/3 まで大きく減少した。形状像から、この条件では、SiOH 領域にアミノ変性シリコーンの薄膜が吸着していることが示唆されており、これが摩擦係数を低下させたと考えられる。洗浄水 30 mL の時に

は、摩擦力と荷重プロットの相関係数が非常に低くなったため、SiOH 領域の摩擦係数は算出できなかった。これは、高荷重で表面を走査することで膜が破壊されたためと考えられる。洗浄水 100 mL の時には、SiOH 領域の摩擦係数は浸漬前より若干低く、吸着膜の大部分が除去されたと考えられる。

ODTES 領域の摩擦係数は、洗浄水 1 mL の時には浸漬前より若干低い。ここで、SiOH 領域で見られた摩擦係数低下と同じように、吸着膜の存在によって ODTES 領域の摩擦係数が低下した可能性もあるが、低下した幅が非常に小さい。また、他の洗浄水の量では、摩擦係数は浸漬前とほぼ同じであったことから、アミノ変性シリコーンの吸着は起こりにくいものと推察される。

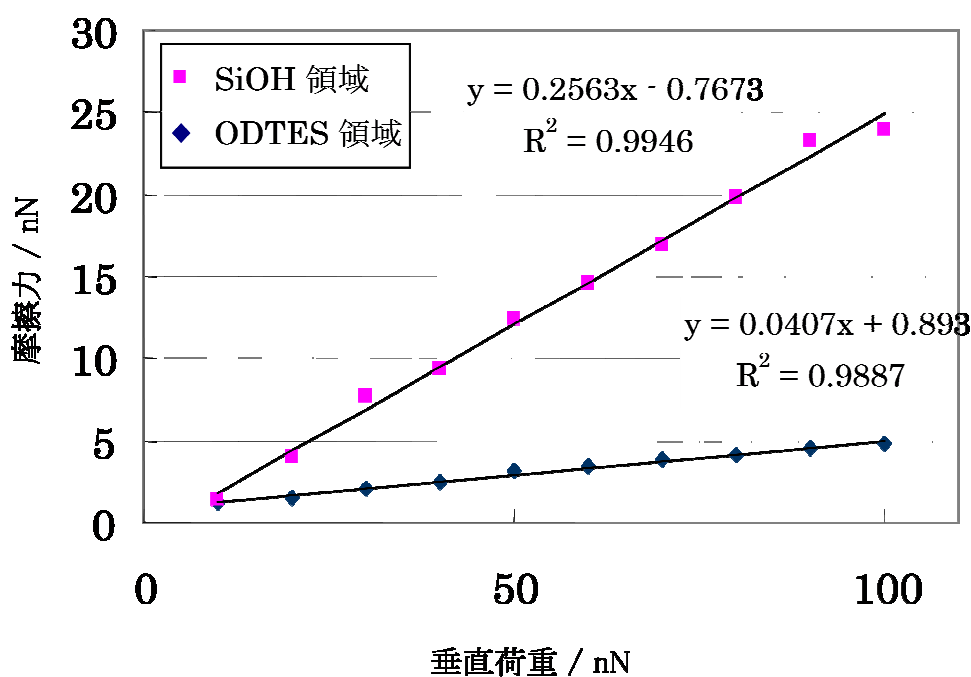


Fig. 4-10 アミノ変性シリコーンエマルジョン浸漬前の ODTES/SiOH 表面の摩擦係数

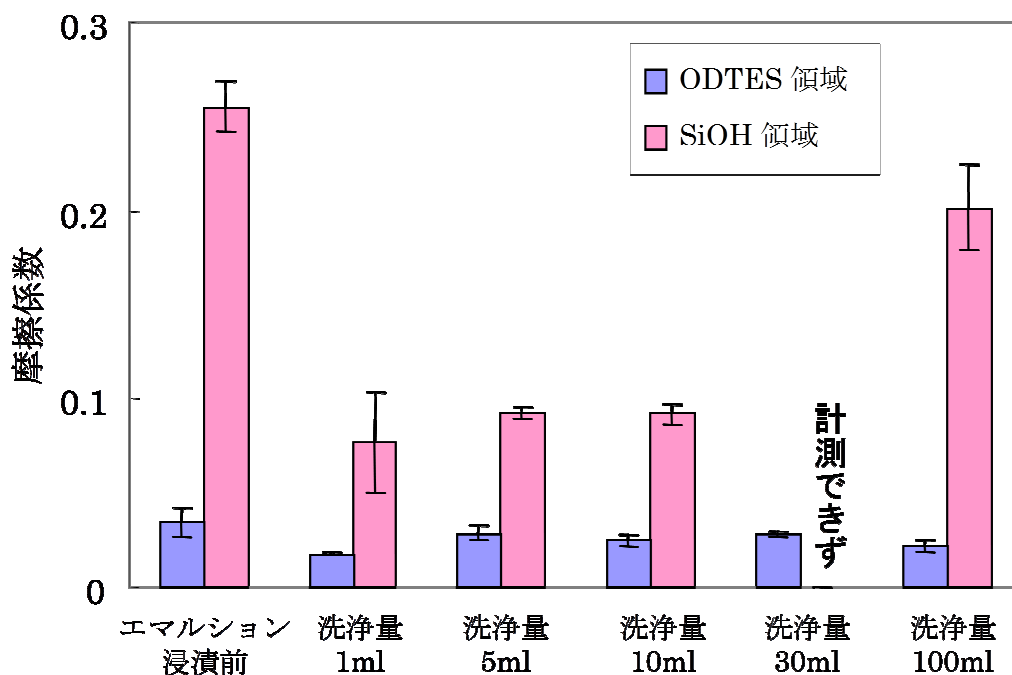


Fig. 4-11 ODTES/SiOH 表面の摩擦係数変化

Fig. 4-12 に、エマルジョンを浸漬した前後の ODTES/APTES 基板の表面摩擦係数の変化を示した。APTES 領域の摩擦係数は、粒子状や不定形の構造物を除いた領域の測定から算出した。洗浄水 1 mL の時は、APTES 領域の摩擦係数は浸漬前の約 1/2 に減少した。ここで、形状像から APTES 領域に約 1.3 nm の薄膜が吸着していることが示唆され、これが摩擦係数を低下させたと考えられる。洗浄水 5 mL の時には、摩擦係数が浸漬前とほぼ同じになった。洗浄水 10、50、100 mL の場合でも、浸漬前と比較して摩擦係数の減少は見られなかった。これは、SiOH 領域で、洗浄水が 30 mL になるまで摩擦係数が低下した現象と異なる。洗浄量 1 mL では APTES 領域に吸着膜が存在するが、洗浄水 5 mL 以上では吸着膜は除去されたと考えられ、形状像から得られる海-島領域の高低差の結果とも一致する。一方、ODTES 領域については、ODTES/SiOH 基板と同様に、浸漬前後の摩擦係数の変化がほとんどないことから、Si-OH 領域に対するようなアミノ変性シリコーンの吸着は起こっていないものと思われる。

以上の検討結果に基づいた吸着膜構造の模式図を、Fig. 4-13 に示した。

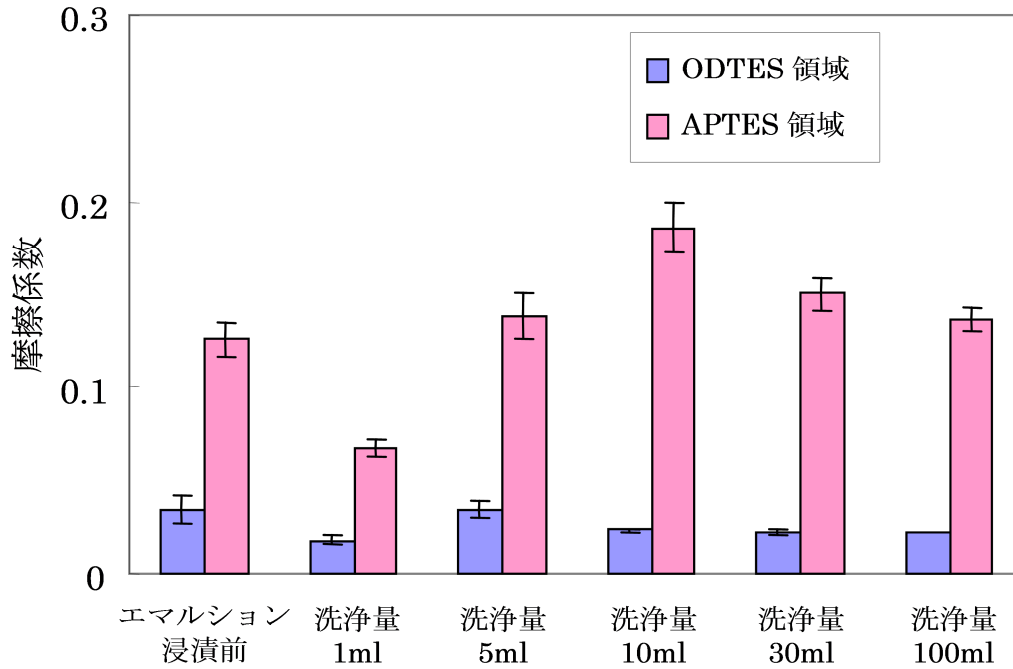


Fig. 4-12 ODTES/APTES 表面の摩擦係数変化

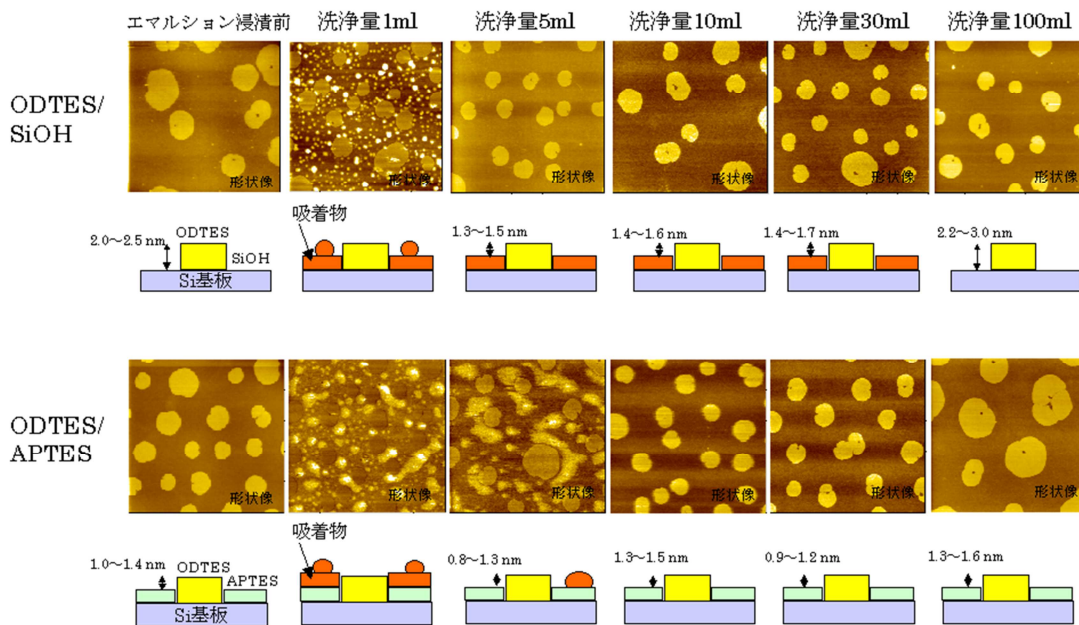


Fig. 4-13 洗浄量に依存した表面形態の変化 (AFM形状像, 全て10×10 μm²)

界面活性剤の吸着

以上の結果から、マイクロ相分離表面（ODTES/SiOH、ODTES/APTES 基板）をアミノ変性シリコーンエマルジョン中に浸漬させると、洗浄、乾燥後に親水性部位（SiOH 領域、APTES 領域）に薄膜が吸着し、摩擦係数が大きく低下することがわかった。吸着膜を構成する成分は、アミノ変性シリコーンと乳化剤である非イオン界面活性剤（ポリオキシエチレンラウリルエーテル）から成ると考えられるが、単独もしくは複合物かはわからない。この吸着膜の構成成分を知るために、非イオン界面活性剤のみで調製した溶液中にマイクロ相分離表面基板を浸漬させ、評価を行った。

濃度を同一にした非イオン界面活性剤（ポリオキシエチレンラウリルエーテル）の水溶液中に基板を浸漬した後、1 mL の超純水で洗浄した ODTES/SiOH、ODTES/APTES 表面の形状像と摩擦像、断面図を Fig.4-14 と 15 に示した。何れの基板でも、界面活性剤溶液中に浸漬する前後の高低差は同じであり、吸着膜は確認できなかった。また、基板表面の摩擦係数の変化を Fig.4-16 と 17 に示した。洗浄水 1 mL の条件では、何れの表面でも、界面活性剤溶液に浸漬した前後で、摩擦係数の大きな減少は見られなかった。これは、アミノ変性シリコーンエマルジョン溶液に浸漬した前後で海領域の摩擦係数が大きく減少した結果と異なる。従って、アミノ変性シリコーンエマルジョン溶液に浸漬した後に、海領域で摩擦係数が著しく減少し、吸着膜が形成したことは、アミノ変性シリコーンの影響であることが示唆された。

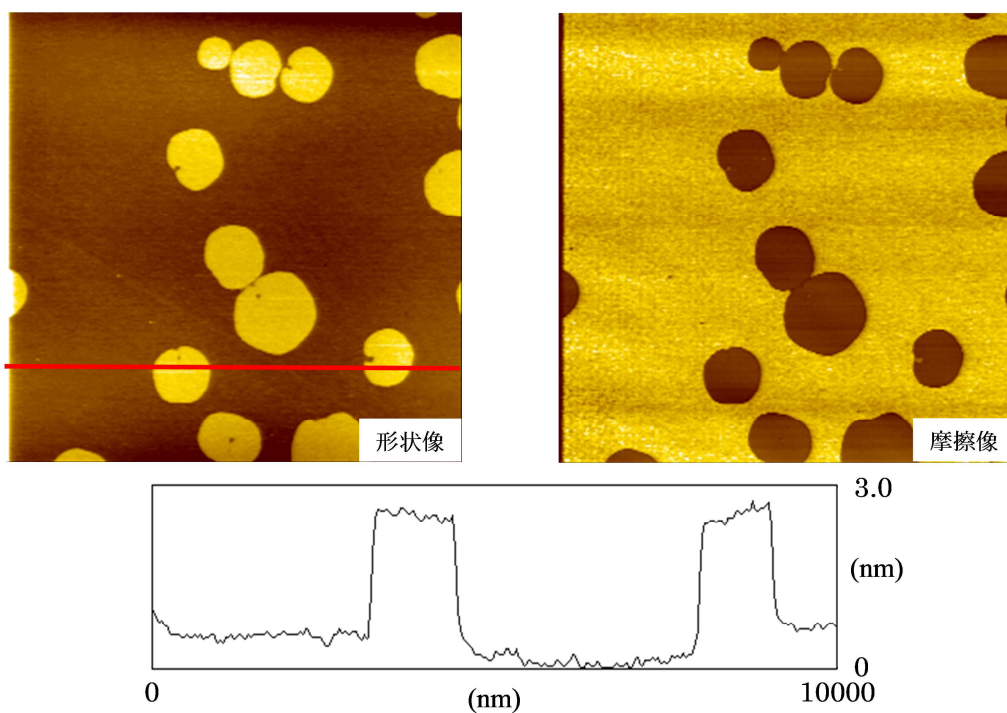


Fig. 4-14 ODTES / SiOH 表面上に吸着した非イオン界面活性剤の AFM観察像 (洗浄水1 mL, $10 \times 10 \mu\text{m}^2$)

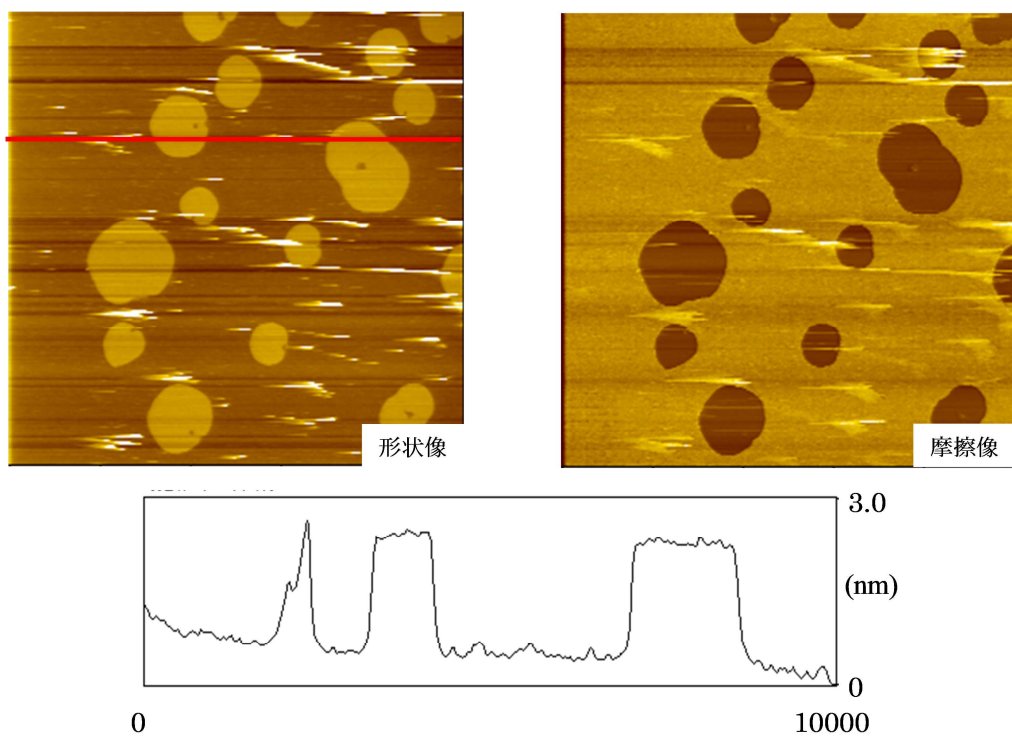


Fig. 4-15 ODTES / APTES 表面上に吸着した非イオン界面活性剤の AFM観察像 (洗浄水1 mL, $10 \times 10 \mu\text{m}^2$)

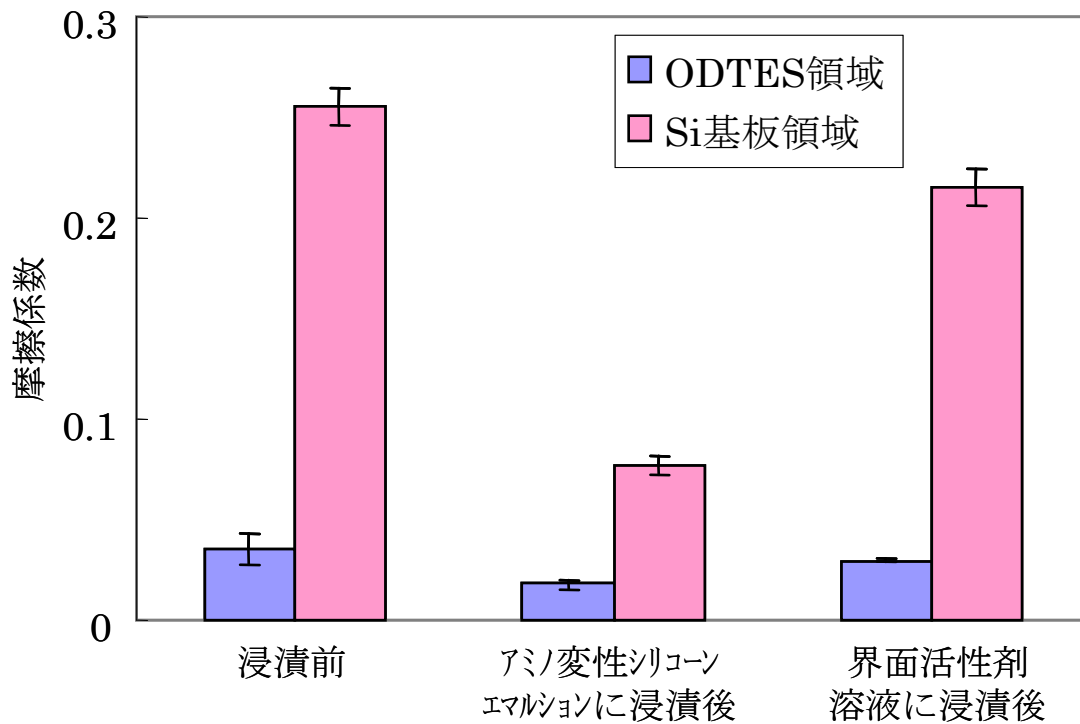


Fig. 4-16 ODTES/SiOH表面の摩擦係数変化 (洗浄水1 mL)

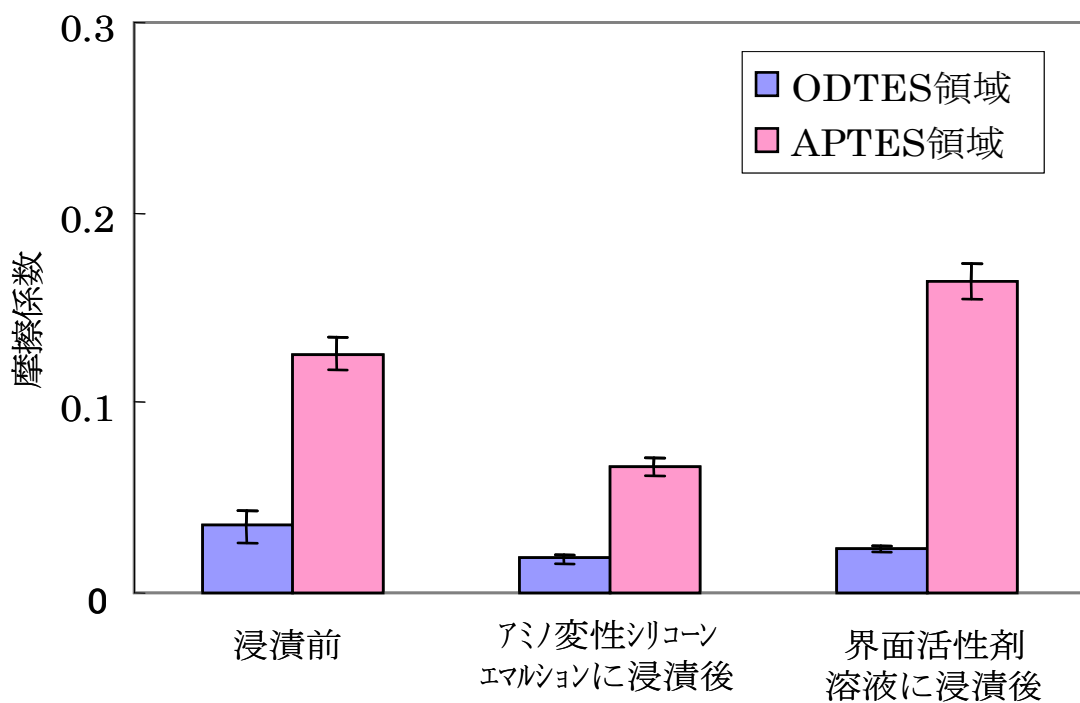


Fig. 4-17 ODTES/APTES表面の摩擦係数変化 (洗浄水1 mL)

溶液の pH が吸着に与える影響

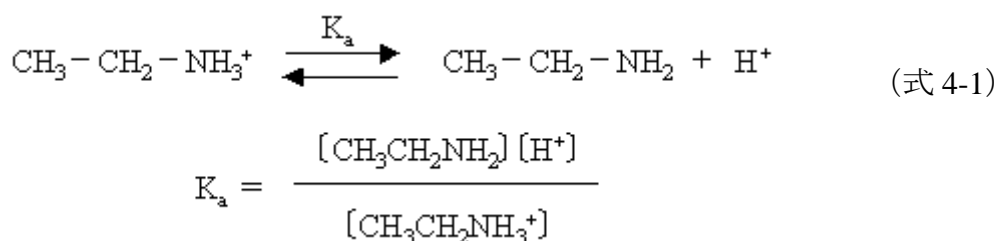
以上の結果から、アミノ変性シリコーンエマルジョン溶液に浸漬させたマイクロ相分離表面では、主にアミノ変性シリコーンが海領域に吸着膜を形成することが確認された。吸着のドライビングフォースは、主に静電相互作用や水素結合相互作用等が考えられるが、本研究では、アミノ変性シリコーンエマルジョン溶液の pH を変化させた場合の吸着挙動の変化を観察することで、静電相互作用の影響について検討した。

UV/オゾン洗浄された Si(100)基板（最表面は SiOH）および *n*-(6-aminohexyl)-aminopropyltrimethoxysilane ($\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_6\text{NH}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$, AHAPS) 表面について、pH に依存したと電位の変化が報告されている¹⁾。それによると、SiOH 表面の等電点は約 pH 2、AHAPS 表面は約 pH 7.5 であった。アミノ変性シリコーンエマルジョン溶液の pH は約 7.0 であるため、浸漬実験の系では、SiOH 表面はマイナスに、APTES 表面はプラスに帯電していると考えられる。

Fig. 4-18 と 19 に、pH 12.0 に調整したシリコーンエマルジョン中に浸漬させた後の ODTES/SiOH、ODTES/APTES 基板表面について、AFM 測定から得られた形状像、摩擦像、断面図を示した。何れも海-島領域の高低差は浸漬前とほぼ変化がない。Fig.4-20 と 21 には、アミノ変性シリコーンエマルジョン溶液の pH を変えた時の ODTES/SiOH、ODTES/APTES 基板表面の摩擦係数の変化を示した。この時、洗浄水は 5 mL に統一した。ODTES/SiOH 基板において、SiOH 領域の摩擦係数は、pH 7.0 のエマルジョン溶液に浸漬した後は浸漬前より大きく減少したが、pH 12.0 では浸漬前と変化は見られなかった。海-島領域の高低差変化の結果も合わせると、pH 7.0 では SiOH 領域に吸着膜が存在するが、pH 12.0 では吸着膜は形成されないことが示唆された。一方、ODTES/APTES 基板は、何れの pH でも浸漬前後で摩擦係数は変わらず、吸着膜は形成されていない。

以上の結果から、アミノ変性シリコンと基板表面との間に働く静電相互作用が吸着に与える影響について考察した。pH の変化によって基板表面と吸着する剤の電荷が変化するが、Fig.4-22 に、pH7.0 と 12.0 における水中での SiOH および APTES 表面、アミノ変性シリコン分子のアミノ基について、予想される電荷状態の模式図を示した。上述のと電位の値は、用いた基板製品や洗浄法の違いおよび AHPAS と APTES の違いはあるにせよ、同じシリコンウエハとアミノ基末端の有機シラン処理表面であることから、本実験においても、SiOH および APTES 表面は、pH 7.0 ではそれぞれマイナスとプラスに帯電し、pH 12.0 では何れもマイナスに帯電していることは確実と考えられる。また、pH 7.0 の溶液中における APTES 表面の電荷は、等電点が溶液の pH と近いため、ゼロもしくはマイナスになると考えられるが、SiOH 表面よりも強くマイナスに帯電する可能性は低い。

アミノ変性シリコンは、pH 7.0 の溶液中において SiOH 領域に吸着膜を形成したが、pH12.0 では形成しなかった。SiOH 表面は何れの pH でもマイナスに帯電するので、pH による吸着性の変化はアミノ変性シリコン分子の電荷の変化に由来する。アミノ変性シリコン分子は、アミノ基と水酸基を極性基として持つが、アミノ基とほぼ同じ構造のエチルアミンの電離平衡式と酸解離定数 K_a は、式 4-1 のようになる。



また、式 4-1 の両辺に log をとり、変形すると、式 4-2 のようになる。

$$\text{pH} = \text{pK}_a + \log \frac{[\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NH}_2]}{[\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NH}_3^+]} \quad (\text{式 4-2})$$

これより、 $\text{pK}_a > \text{pH}$ の場合は、 $[\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NH}_2] < [\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NH}_3^+]$ となり、プラスに帯電するアミノ基の比率が増加する。一方で、 $\text{pK}_a < \text{pH}$ の場合は $[\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NH}_2] > [\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NH}_3^+]$ となり、プラスに帯電するアミノ基の比率が減少する。エチルアミンの酸解離定数 pK_a は 10.68 ²⁾ であることから、溶液の pH が 10.68 以下ではプラスに帯電しているアミノ基の比率が多く、 pH 10.68 以上ではその比率が減少する。アミノ変性シリコーンの水酸基の pK_a データはないが、分子構造からは SiOH 表面と類似であると考えられるため、 pH 7.0、12.0 の何れもマイナスに帯電していると考えられる。

各 pH の溶液中における静電相互作用の影響について述べる。 pH 7.0 においては、マイナスに帯電する SiOH 表面と、プラスに帯電するアミノ変性シリコーンのアミノ基との間には静電的な引力が働く。一方、プラスに帯電する APTES 表面とプラスに帯電するアミノ変性シリコーンのアミノ基の間には、静電的な反発力が働く。これが、両表面に対するアミノ変性シリコーンの吸着力の違いになっていると考えられる。

一方、 pH 12.0 においては、 SiOH 表面、APTES 表面ともにマイナスに帯電しており、ほぼ中性のアミノ変性シリコーンのアミノ基との間に強い静電的な引力、斥力が働かない。これが、 pH 12.0 においてアミノ変性シリコーンが両表面に対し強い相互作用が働かない理由と考えられる。

このように、アミノ変性シリコーンの吸着においては、静電相互作用が大きく影響を与えることが示唆された。

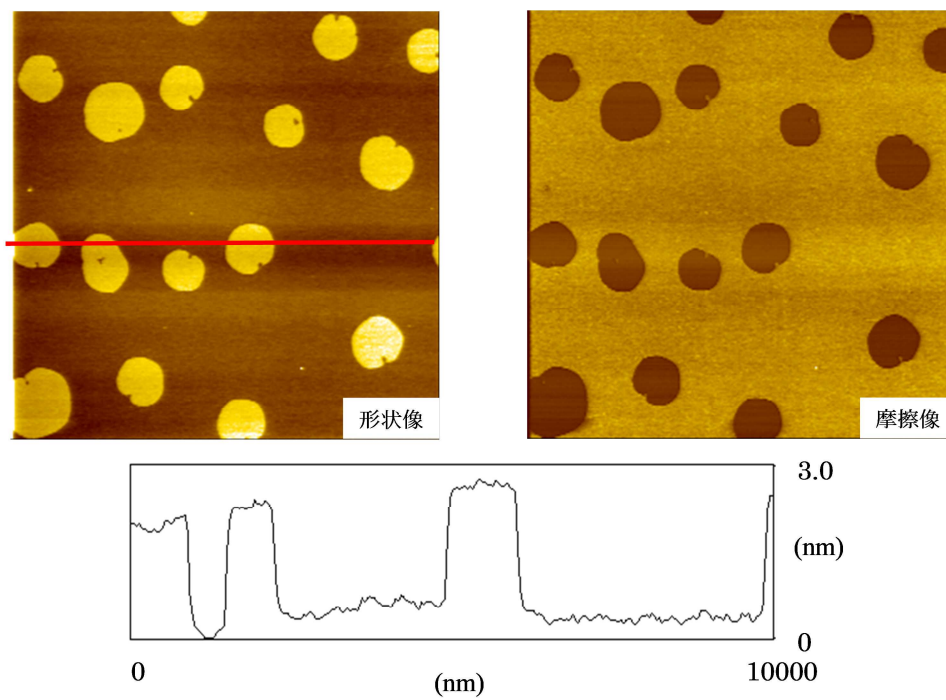


Fig. 4-18 ODTES / SiOH 表面上に吸着したアミノ変性シリコンの AFM 観察像
(浸漬溶液の pH12.0, 洗浄水 5 mL, $10 \times 10 \mu\text{m}^2$)

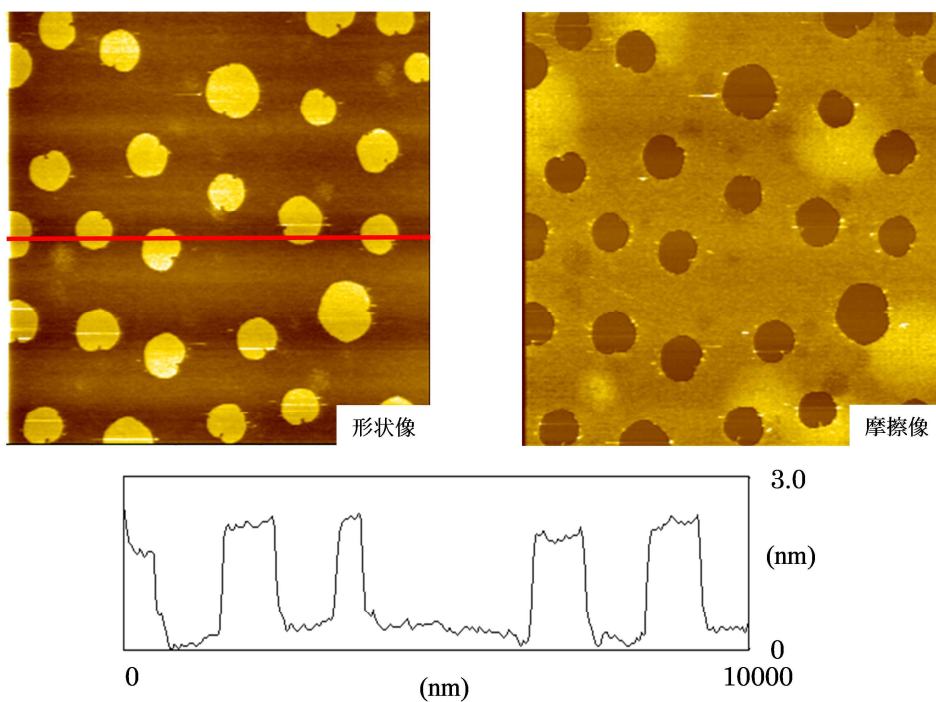


Fig. 4-19 ODTES / APTES 表面上に吸着したアミノ変性シリコンの AFM 観察像
(浸漬溶液の pH12.0, 洗浄水 5 mL, $10 \times 10 \mu\text{m}^2$)

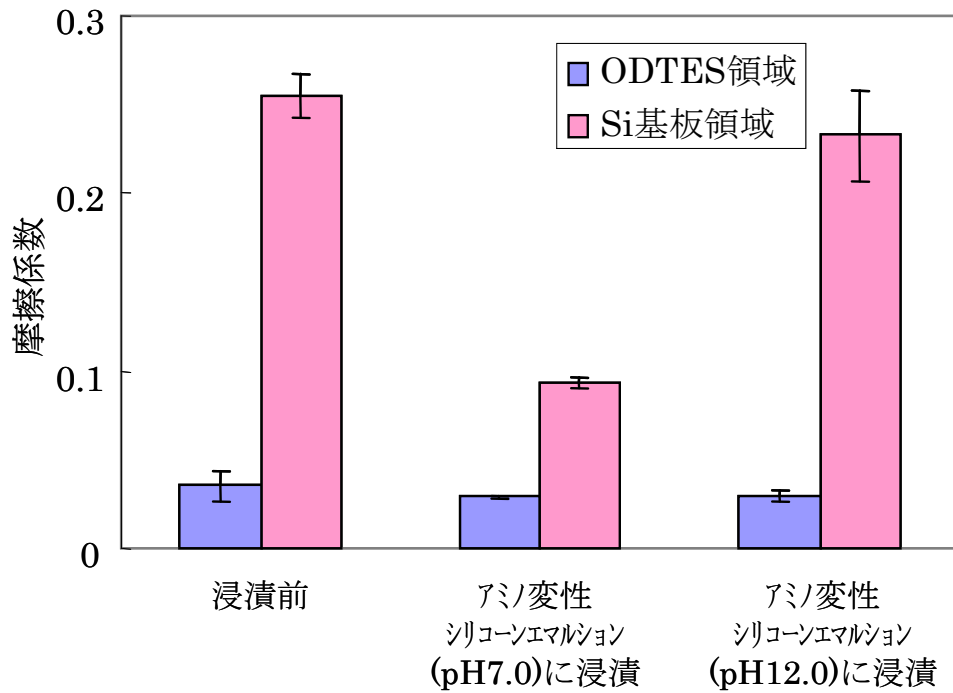


Fig. 4-20 ODTES/SiOH表面の摩擦係数変化 (洗浄水5 mL)

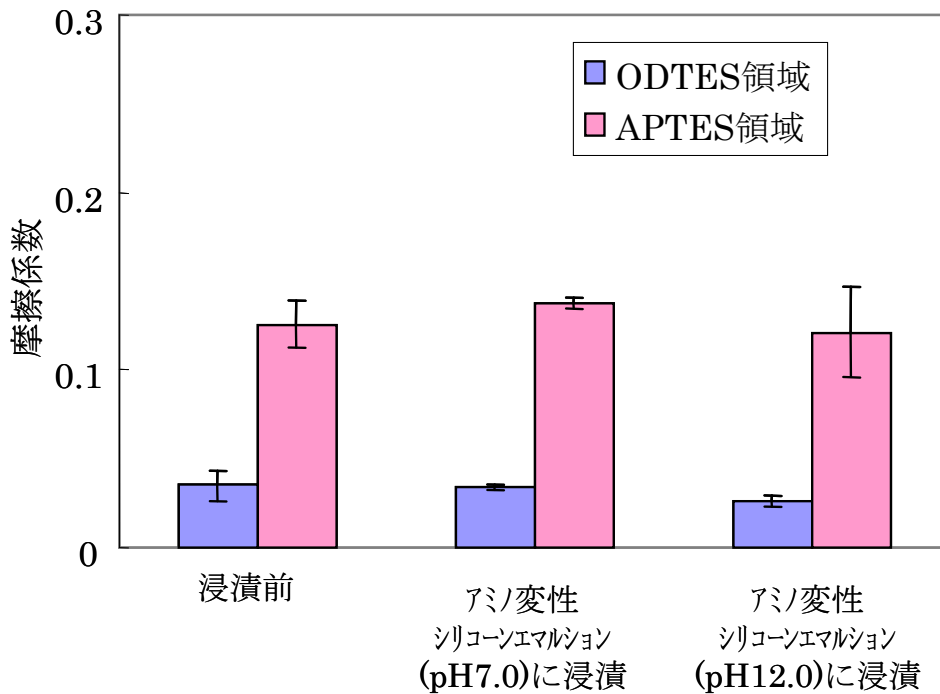


Fig. 4-21 ODTES/APTES表面の摩擦係数変化 (洗浄水5 mL)

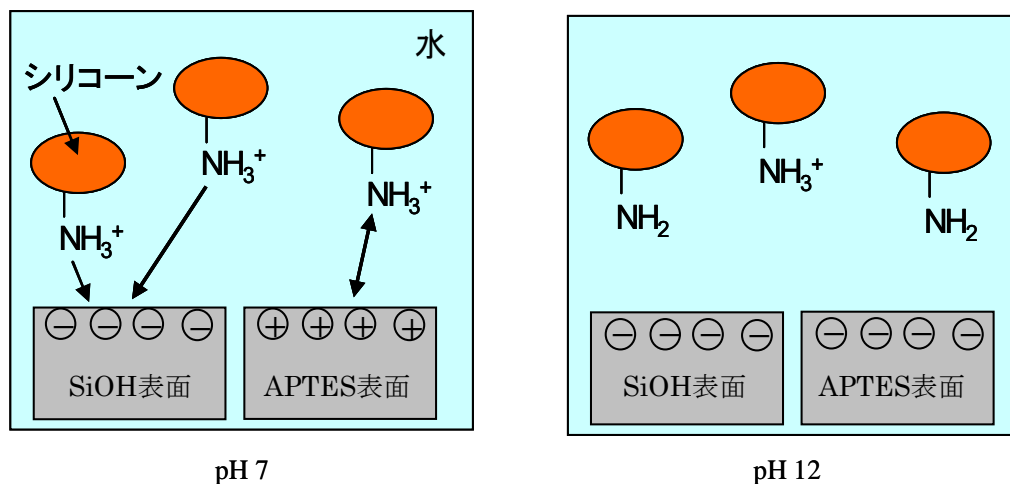


Fig. 4-22 各pH溶液中での基板表面およびアミノ変性シリコン分子中のアミノ基の電荷（模式図）

接触角測定

アミノ変性シリコンが吸着した後の基板表面の変化を評価するために、SiOHおよびAPTES表面上での超純水に対する接触角を測定した。本検討では、マイクロ相分離表面基板ではなく単一成分の基板を用いた。SiOH表面はRCA洗浄を行ったシリコン基板を用い、APTES表面はシリコン基板上に自己組織化法によってAPTES単分子膜を形成させて調製した。Fig. 4-25と26に、アミノ変性シリコン浸漬前と、浸漬後に1、5、10、30、100 mLの超純水で洗浄した基板表面について、接触角の変化を示した。SiOH表面では、浸漬後は浸漬前と比較して接触角が大きく増加した。洗浄水1~30 mLで接触角は80~100°を示し、表面が親水性から疎水性へと変化した。AFMでの形状像、摩擦特性の評価から、アミノ変性シリコンエマルジョン溶液に浸漬した後のSiOH表面において、1 nm以下のアミノ変性シリコン薄膜が吸着していることが明らかになった。よって、親水性から疎水性への表面物性の変化は、アミノ変性シリコンの吸着膜によるものと示唆された。また、洗浄水100 mLの場合、接触角はエマルシヨ

ン溶液の浸漬前より高いが、洗浄水量が少ない系と比較して低い。この時、アミノ変性シリコーンの吸着膜は除去されており、接触角は大幅に向上しないと考えられる。

APTES 表面では、AFM 測定の結果から吸着膜が存在している洗浄水 1 mL の時に、接触角は約 100° を示したが、吸着膜が存在しない洗浄水 5 mL 以上では、エマルジョン浸漬前の接触角とほぼ同じであった。

このように、AFM 測定から考察したアミノ変性シリコーン吸着膜の有無と接触角は相関しており、特に親水性表面上で形成されるアミノ変性シリコーンの吸着膜は、基板表面の物性を大きく変えることができることが明らかとなった。

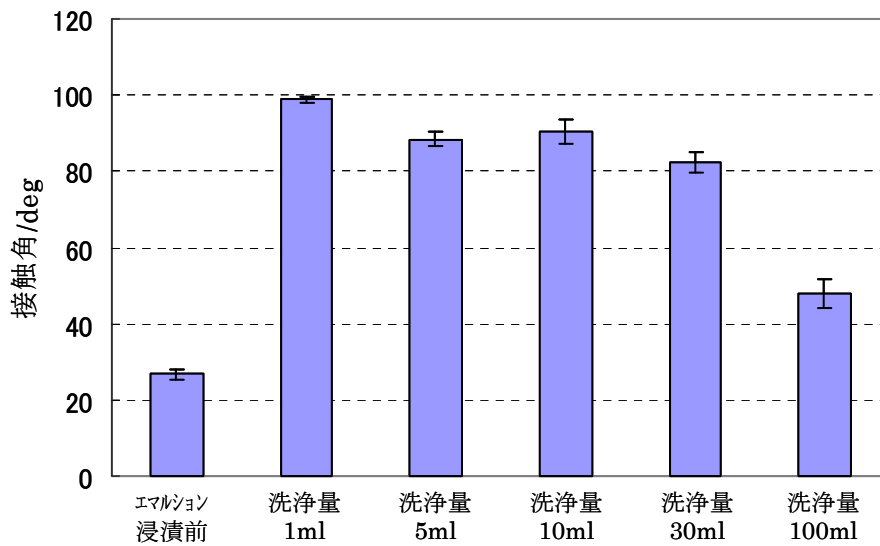


Fig. 4-23 アミノ変性シリコーンエマルジョン溶液浸漬・洗浄処理後の SiOH表面の超純水に対する接触角の変化

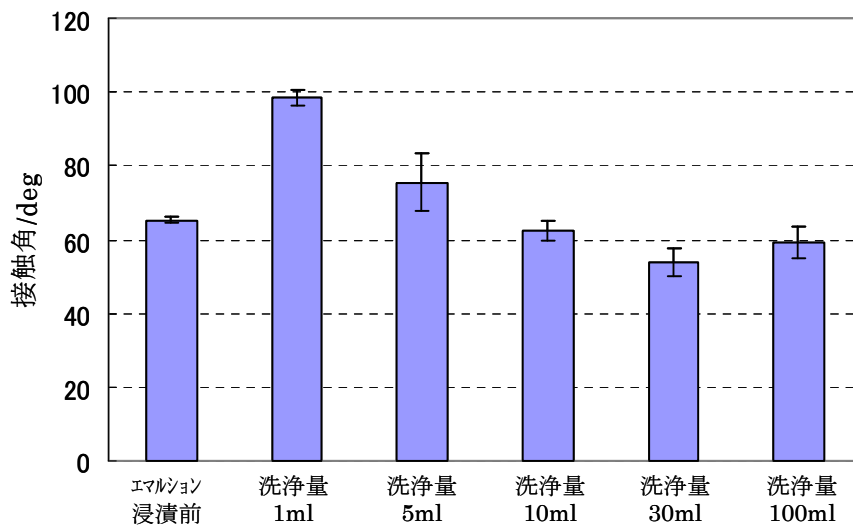


Fig. 4-24 アミノ変性シリコーンエマルジョン溶液浸漬・洗浄処理後の APTES表面の超純水に対する接触角の変化

2-3-2 ジメチルシリコーンエマルションの吸着挙動解析

AFM を用いた表面形状観察

ジメチルシリコーンエマルション溶液に浸漬させ、1、5、10、50 mL の超純水で洗浄、乾燥した後のマイクロ相分離表面基板 (ODTES/SiOH) の AFM 測定から得られた形状像と摩擦像、断面図を Fig. 4-25a~d に示した。またこれらの形状像について、洗浄水量の順に並べたものを Fig.4-26 に示した。ODTES/SiOH 基板では、洗浄水 1、5 mL の場合、島領域と海領域の高低差がエマルション浸漬前と逆転したことから、SiOH 領域 (海領域) に吸着膜が選択的に存在していることが分かる。海領域と島領域の高低差は洗浄水 1 mL では約 8~10 nm、洗浄水 5 mL では約 6~8 nm であった。洗浄水 10 mL では、島領域と海領域の高低差はエマルション浸漬前と同様だが、海領域には粒子状の構造物が見られる。ここで、洗浄量 1、5 mL の場合に見られた海領域の吸着膜はほぼ除去されたと見られるが、粒子状構造物を除いた海領域と島領域の高低差は約 0.5~1.8 nm と、エマルション浸漬前よりも若干低いため、海領域に薄膜が残っている可能性もある。洗浄水 50 mL の場合は、洗浄水 10 mL で見られた海領域の粒子状構造物は除去され、海領域と島領域の高低差も 2.0 nm 程度まで回復した。以上の結果から、マイクロ相分離表面をジメチルシリコーンエマルション溶液に浸漬後、洗浄初期段階では、親水性領域に選択的に吸着膜が形成され、洗浄水量の増加に従い、吸着物が膜状から粒子状構造へと変化し、最終的にはほぼ完全に除去されたと考えられる (Fig.4-26)。

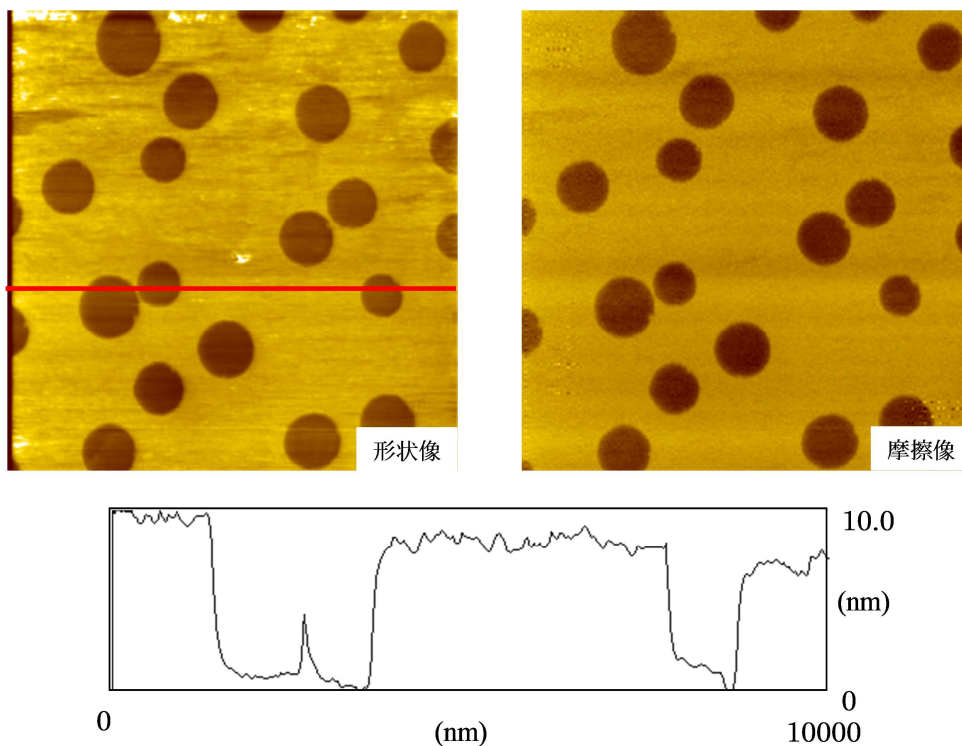


Fig. 4-25a ODTES / SiOH 表面上に吸着したジメチルシリコーンの AFM 観察像 (洗浄水 1 mL, $10 \times 10 \mu\text{m}^2$)

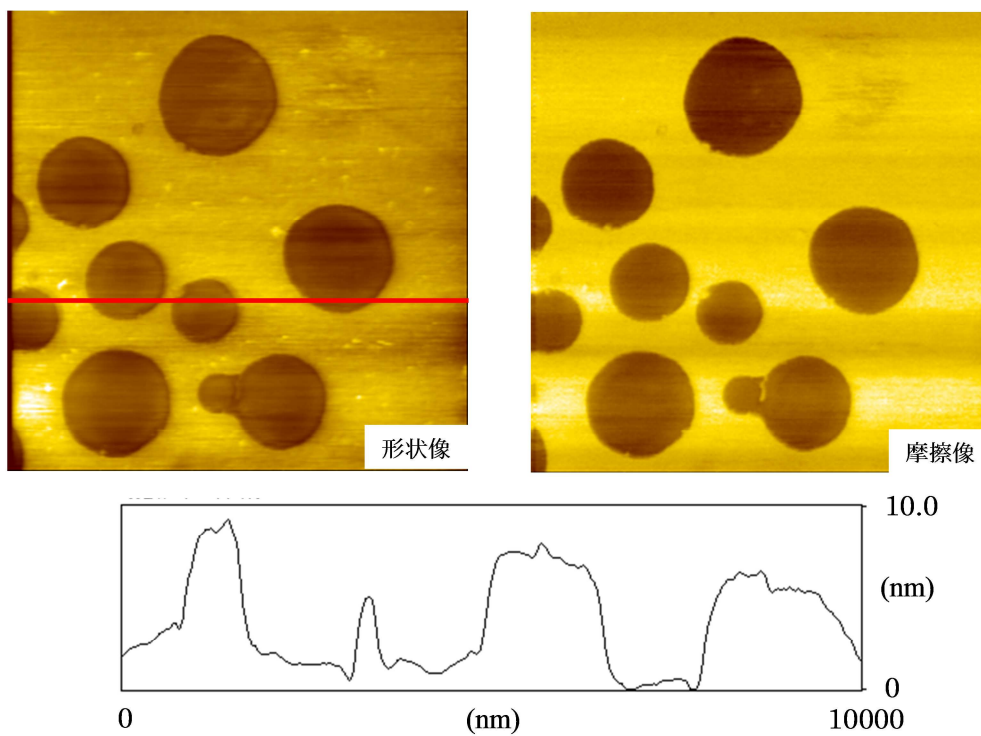


Fig. 4-25b ODTES / SiOH 表面上に吸着したジメチルシリコーンの AFM 観察像 (洗浄水 5 mL, $10 \times 10 \mu\text{m}^2$)

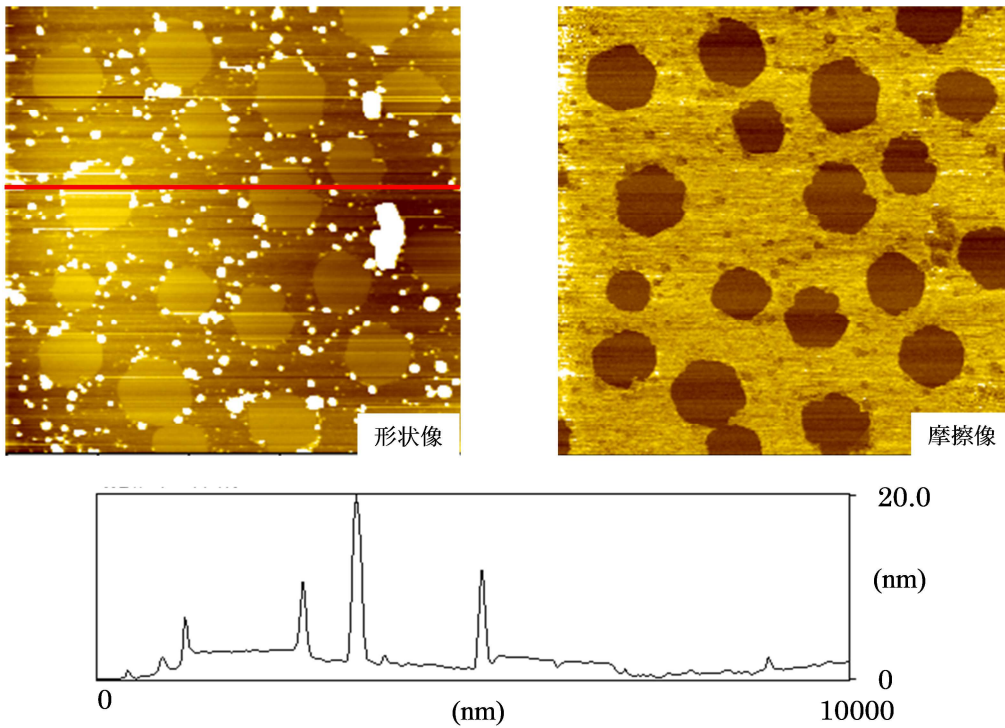


Fig. 4-25c ODTES / SiOH 表面上に吸着したジメチルシリコーンの AFM 観察像 (洗浄水 10 mL, $10 \times 10 \mu\text{m}^2$)

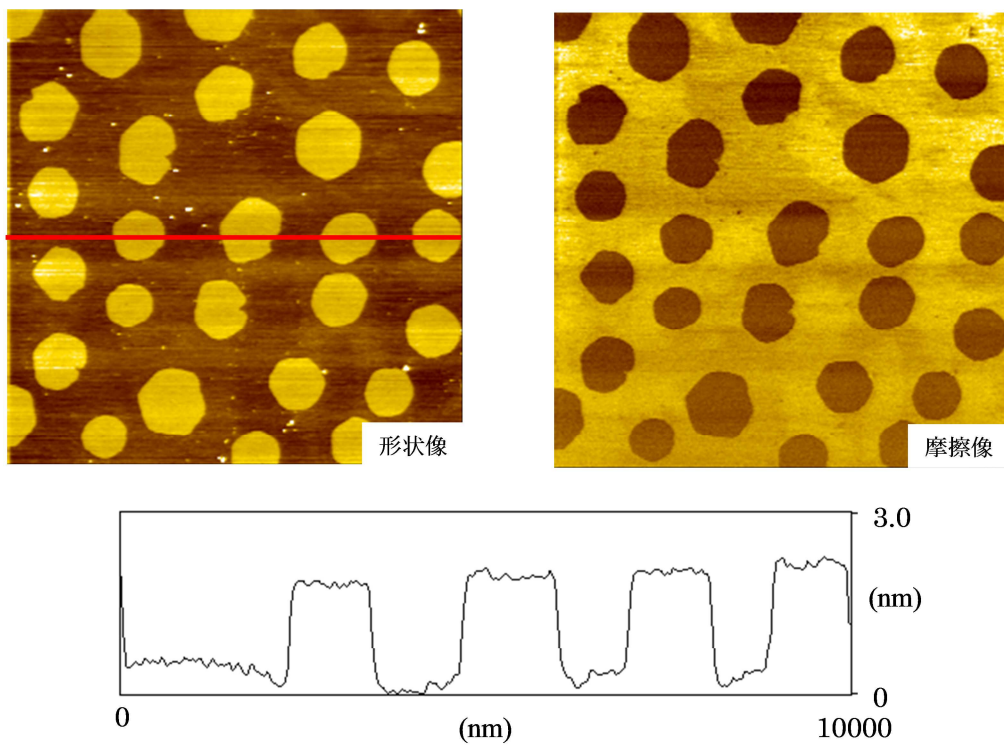


Fig. 4-25d ODTES / SiOH 表面上に吸着したジメチルシリコーンの AFM 観察像 (洗浄水 50 mL, $10 \times 10 \mu\text{m}^2$)

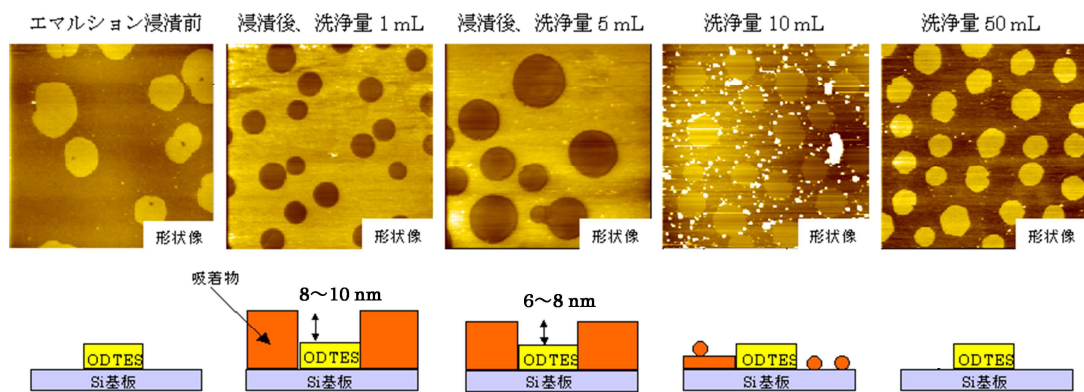


Fig. 4-26 ODTES/SiOH表面上のジメチルシリコン吸着膜の構造変化
(AFM形状像, $10 \times 10 \mu\text{m}^2$)

2-4 結言

マイクロ相分離表面基板上で、アミノ変性シリコーンは SiOH、APTES 表面等の親水性表面上に粒子状および膜状に選択的に吸着し、その吸着膜は表面の摩擦係数を低下させることが明らかとなった。これは、アミノ変性シリコーンの吸着膜が形成されることで疎水的に改質され、表面自由エネルギーが低くなったためと考えられる。また、アミノ変性シリコーン膜の吸着力は、SiOH 表面上の方が APTES 表面上よりも大きい。これは、APTES 表面と比較して、SiOH 表面とアミノ変性シリコーンのアミノ基との間に静電相互作用が強く働くためと考えられる。

一方、ジメチルシリコーンの吸着に関しては、疎水性領域を形成する ODTES 単分子膜の密度変化、すなわち表面自由エネルギーの変化によって、マイクロ相分離表面におけるジメチルシリコーンの吸着現象が大きく変化することがわかった。疎水性領域の表面自由エネルギーが比較的低いマイクロ相分離表面では、洗浄後に親水性領域に吸着膜が多く残る「選択的吸着」がみられたが、疎水性領域の表面自由エネルギーが比較的高い場合は、両領域にほぼ同じ量の吸着膜が残っており「選択的吸着」はみられなかった。これは、両表面上でのジメチルシリコーン吸着膜の吸着膜構造、吸着力の違い、乳化剤として含まれる界面活性剤などが複雑に影響している。

実際の毛髪では、損傷毛表面よりも健全毛表面に多くのジメチルシリコーンが吸着し、今回の結果と異なる。そのため、毛髪表面上に存在する分岐脂肪酸 F-layer の表面自由エネルギーは、炭化水素鎖が最密に詰まった状態よりも高いと考えられる。この違いは、脂肪酸鎖の分岐、直線の構造の違いに寄るものと考えられる。従って、疎水部位を改質することで、毛髪表面をより正確に反映させたモデル基板を作製することにした。

参考文献

- 1) Hayashi K., Hozumi A., Saito N., Sugiura H., Takai O., *Surf. Sci.*, **532-535**, 1072-1078 (1998).
- 2) 日本分析化学会編, 「分析化学便覧」(第5版), 丸善, 646 (2001).

第5章

改良モデル表面の作製と ヘアコンディショニング成分の吸着挙動解析

1-1 緒言

ジメチルシリコーンエマルジョンの吸着実験では、先述した方法で作製したマイクロ相分離表面基板に加えて、これに改良を加えた基板（「改良基板」と記載）でも実験を行った。改良基板は、ODTES 単分子膜の密度を変化させることにより、ODTES 領域の表面自由エネルギーをより大きくした。

今回の毛髪モデル表面が、実際の毛髪表面と異なる点として、疎水性領域の密度がある。毛髪モデル表面の疎水性領域は ODTES 単分子膜から成り、シラノール基が二次元方向に架橋しており非常に密な凝縮膜を形成している。実際の毛髪表面上に存在する F-layer はアルキル基末端部位に分岐鎖を持つため、直鎖炭化水素から成る ODTES よりも嵩高く、低い密度で配列しているものと推測できる。そのため、表面自由エネルギーも異なり、シリコーンの吸着に影響を与えた可能性がある。そこで、毛髪モデル表面における疎水性領域の膜密度を低減させ、表面自由エネルギーを様々なに変化させた改良マイクロ相分離表面を作製し、吸着挙動の変化を検討することとした。

1-2 実験方法

1-2-1 改良マイクロ相分離表面の作製

これまで調製したマイクロ相分離表面では、水面上に単分子膜を作成する際に、凝縮相成分である ODTES と膨張相成分である FA の混合溶液を展開した後、基板と化学結合を形成しない FA 成分のみを除去し、二成分パターンニング表面を作成した (Fig. 5-1(a))。改良基板は、凝縮相成分として ODTES のみではなく長鎖脂肪酸 C_n (n は炭素数) を加え、ODTES/ C_n /FA の 3 成分から成る単分子膜を形成させた。 C_n は、混合膜中では ODTES と共に島状のドメインを水面上に形成すると予想される。また、 C_n は ODTES とは異なり、シリコン基板表面と化学結合を形成しないので、基板上に単分子膜を移行後、エタノール中で超音波洗浄することで FA と共に基板から除去される。島状ドメインの中で ODTES と C_n が均一に分散した状態で存在していたとすると、 C_n の除去により、密度が小さく疎な ODTES ドメインが形成する (Fig. 5-1(b))。

本検討で用いた長鎖脂肪酸 C_n を Table 5-1 に示した。

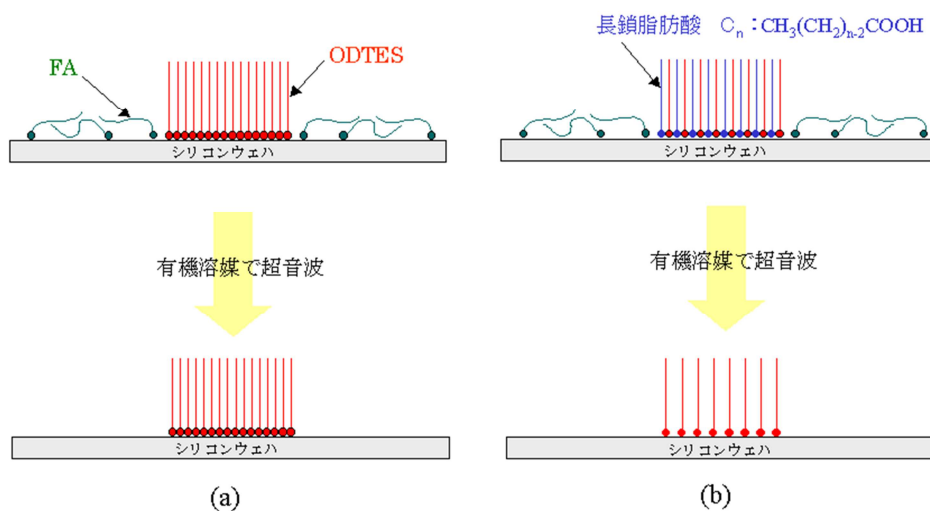


Fig. 5-1 改良マイクロ相分離基板の作製
 (a) 改良前マイクロ相分離表面、(b) 改良後マイクロ相分離表面

Table 5-1 改良マイクロ相分離基板の作製に用いた膜物質

膜物質名称	略称	構造式	製造会社	純度
ミリスチン酸	C14	$CH_3(CH_2)_{12}COOH$	SIGMA	99%
パルミチン酸	C16	$CH_3(CH_2)_{14}COOH$	SIGMA	99%
ステアリン酸	C18	$CH_3(CH_2)_{16}COOH$	SIGMA	99%
アラキジン酸	C20	$CH_3(CH_2)_{18}COOH$	SIGMA	99%

1-2-2 ジメチルシリコーンエマルションの吸着挙動解析

実験手順の簡略図を Fig. 5-2 に示す。

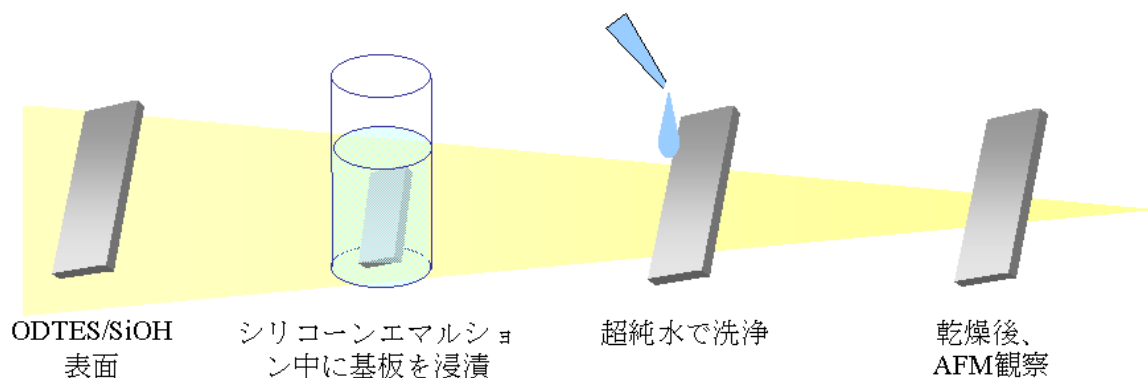


Fig. 5-2 ジメチルシリコーンエマルションの吸着実験の流れ

検討に用いたジメチルシリコーンエマルションは、第4章 2-2-2 で用いた試料と同じである（一方社油脂工業(株)製、商品名：DMS60）。

島状の疎水領域を改質し、海領域に APTES の自己組織化単分子膜がある、改良 ODTES/APTES 基板を用いた。超純水で希釈して調製した 5 wt%ジメチルシリコーンエマルション溶液 10 mL 中に、二成分系マイクロ相分離基板を浸漬させた。浸漬後、エマルション中から基板を取り出し、直ちにピペットを用いて所定量の水を基板に流して洗浄した。洗浄後の基板は、デシケーター内で一晩放置した後、AFM 観察を行った。

1-3 結果と考察

1-3-1 改良マイクロ相分離表面の作製

Fig. 5-3 に、水面上に展開された ODTES/C_n (n：炭素数、n = 14、16、18、20) / FA の 3 成分混合膜をスクレーピングアップ法でシリコン基板表面に移行した表面（上段）と、その後にエタノールで C_n と FA を除去した基板表面（下段）の AFM 像を示した。ここで、凝縮相成分 (ODTES、C_n)：膨張相成分 (FA) = 1：1、ODTES：C_n = 1：1（全てモル比）である。ここで、円形ドメインが C_n と ODTES の混合相、その周囲が FA 相である。C_n と FA の除去前は、脂肪酸の炭化水素鎖長の違いによる疎

水性領域の表面形状に目立った変化はみられない。しかし、Cn と FA の除去後は、以下のような変化がみられた。

脂肪酸が C18、C20 の場合、Cn と FA の除去後、疎水性ドメインの中心部が周辺部より低いことが確認された。これは、ODTES と脂肪酸それぞれの水面上での分子間凝集力が異なり、2 成分がドメイン中で均一に混合しなかったためと考えられる。脂肪酸除去後にドメインの中心部が低いことから、ODTES と比較して脂肪酸の水面上での分子間凝集力が強いことが推察できる。水面上での分子間凝集力はファンデルワールス力に依存するので、この場合は膜分子の炭化水素鎖の長さが大きく影響すると考えられる。ODTES は C18 の炭化水素鎖を持つので、凝集力が単純に炭化水素鎖長のみ依存するならば、C20 は ODTES よりも凝縮力が強いが、C18 と ODTES は同じ強さの凝縮力を持つことになる。C18、C20 の両者の結果を説明できないため、Cn と ODTES 分子の炭化水素鎖長だけではなく、両者の親水基の違い（ODTES の親水基は $-\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_3$ が加水分解により $-\text{Si}(\text{OH})_3$ またはそれらが重合したシロキサンとなっている）が分子間凝集力に影響していると考えられる。

Fig. 5-3 より、脂肪酸が C16 と C14 では、ODTES と Cn が疎水性ドメイン内で均一に分散しており、凝集力はほぼ等しいと考えられる。疎水性領域の表面自由エネルギーの違いに依存したジメチルシリコーンの吸着変化を捉える場合、この疎水性領域表面の均一性が重要である。そこで、改良マイクロ相分離表面に適切な長鎖脂肪酸は C16 または C14 と判断し、以後の検討では C16 を用いた。

水面上に展開された ODTES / C16 / FA の 3 成分混合膜（凝縮相成分 (ODTES、C16) : 膨張相成分 (FA) = 1 : 1 (モル比)、ODTES : C16 = 1 : 1 (モル比)) を LB 法でシリコン基板表面に移行後の膜表面の AFM 像を Fig. 5-4 に、有機溶媒中での超音波処理により基板と化学結合を形成していない C16 と FA を除去した基板表面の AFM 像を Fig. 5-5 に示した。C16 と FA を除去する前後の海領域と島領域の高低差を比較すると、除去後は除去前と比較して高低差が小さくなっており、島領域の高さが低くなったことを示している。この島領域の高さの減少は、ODTES の密度が小さくなったこ

とによって ODTES 分子一つの占める面積が大きくなり、Fig. 5-6 に示したようにコンフォメーションが変化したと考えられる。

次に、凝縮相成分における長鎖脂肪酸の比率をさらに増加させた改良マイクロ相分離表面を作製した。水面上に展開された、ODTES / C16 / FA の 3 成分混合膜（凝縮相成分（ODTES、C16）：膨張相成分（FA）=1：1（モル比）、ODTES：C16=1：2（モル比））を LB 法でシリコン基板表面に移行後の AFM 像を Fig. 5-7 に、有機溶媒での洗浄処理後の表面の AFM 像を Fig. 5-8 に示した。この場合も同様に、C16 と FA の除去前と比較して除去後の島領域の高さが低くなると共に、凝縮相成分における C16 の割合が大きくなるほど、島領域の高さがより低くなった。C16 が増加することで、ODTES の分子占有面積が増加し、コンフォメーションの変化がより大きくなったと考えられる。

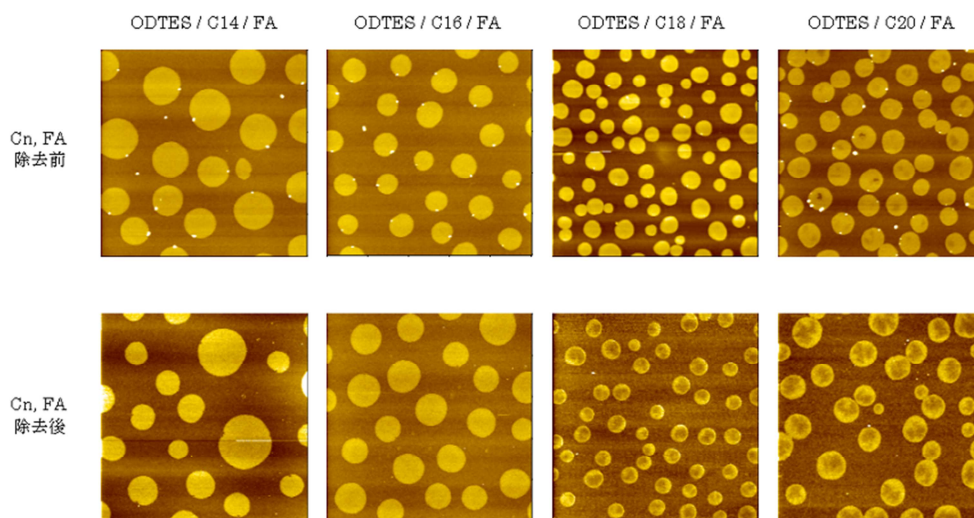


Fig. 5-3 3成分混合LB膜のAFM形状像 ($10 \times 10 \mu\text{m}^2$)

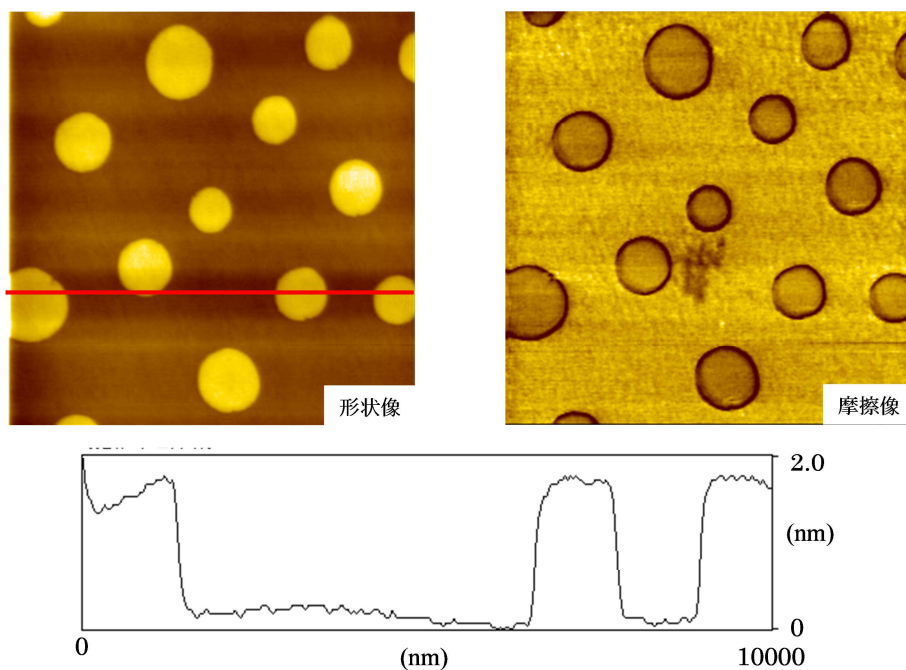


Fig. 5-4 改良マイクロ相分離表面のAFM観察像 ($10 \times 10 \mu\text{m}^2$)
 ODTES : C16=1 : 1, 凝縮相成分(ODTES, C16) : 膨張相成分(FA)=1 : 1,
 CnとFAを除去前

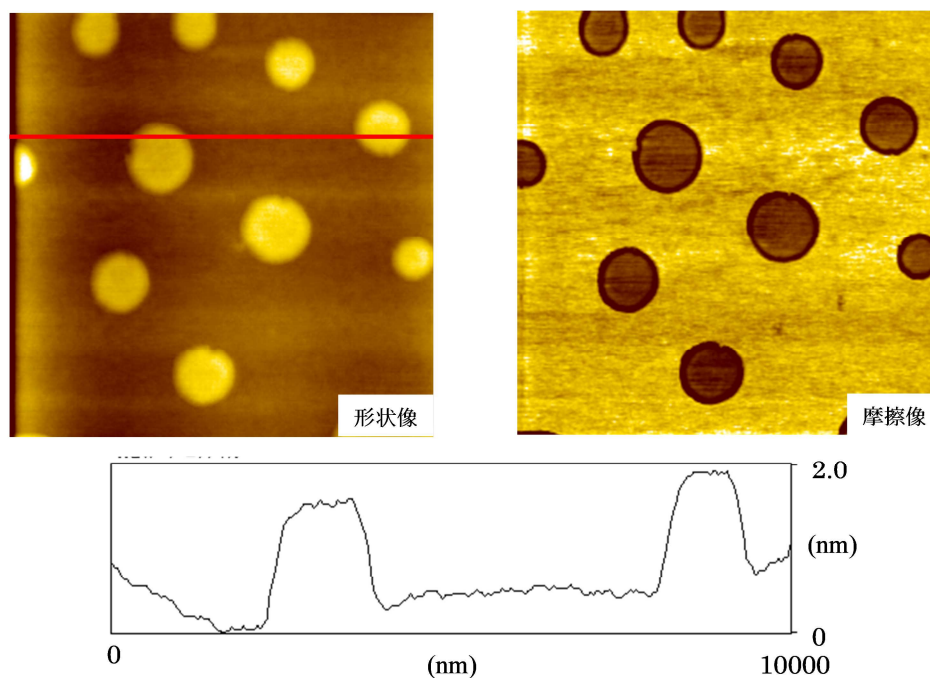


Fig. 5-5 改良マイクロ相分離表面のAFM観察像 ($10 \times 10 \mu\text{m}^2$)
 ODTES : C16=1 : 1, 凝縮相成分(ODTES, C16) : 膨張相成分(FA)=1 : 1,
 CnとFAを除去後

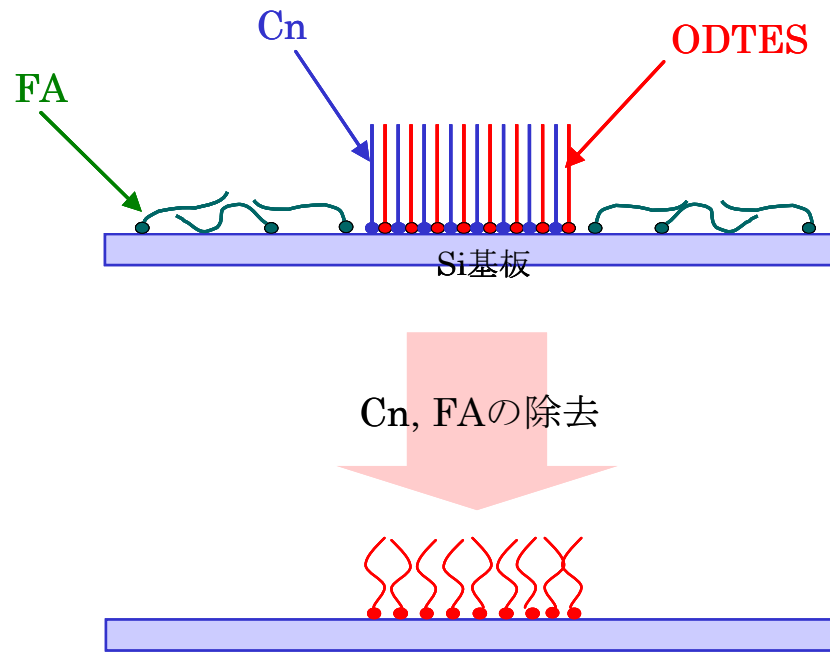


Fig. 5-6 改良マイクロ相分離表面におけるCn, FA除去前後の変化 (模式図)

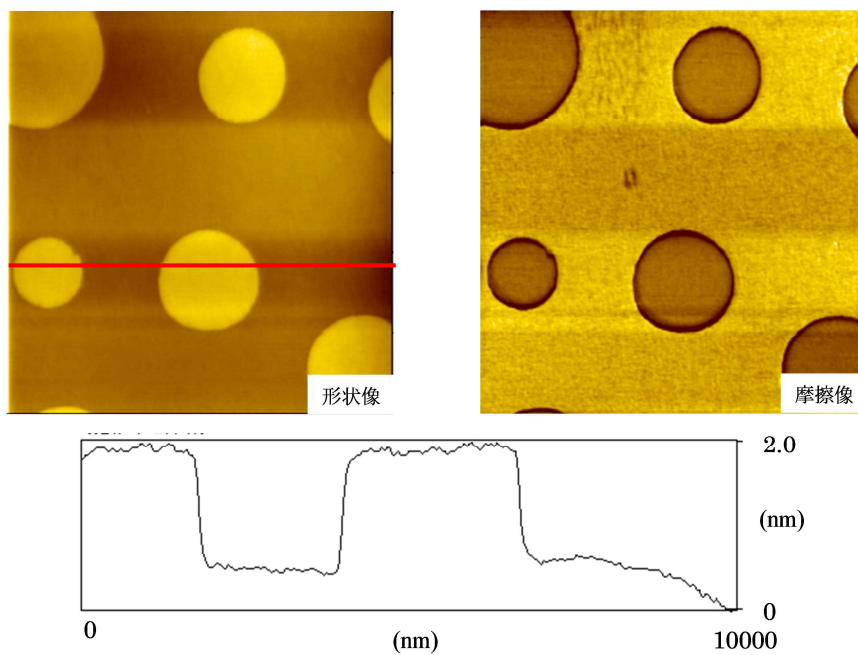


Fig. 5-7 改良マイクロ相分離表面のAFM観察像 ($10 \times 10 \mu\text{m}^2$)
 ODTES : C16=1 : 2, 凝縮相成分(ODTES, C16) : 膨張相成分(FA)=1 : 1,
 CnとFAを除去前

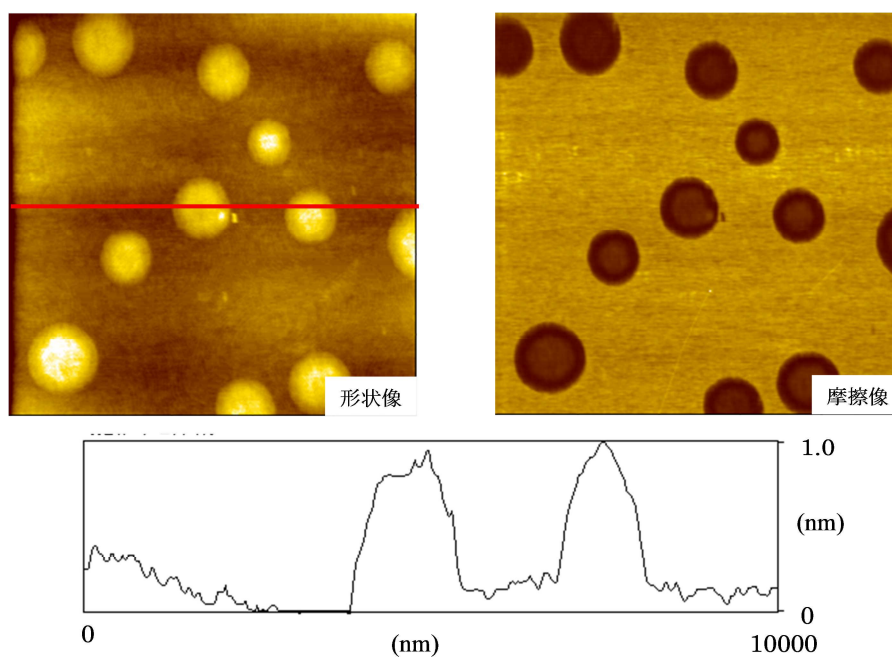


Fig. 5-8 改良マイクロ相分離表面のAFM観察像 ($10 \times 10 \mu\text{m}^2$)
 ODTES : C16=1 : 2, 凝縮相成分(ODTES, C16) : 膨張相成分(FA)=1 : 1,
 CnとFAを除去後

1-3-2 改良マイクロ相分離表面上での吸着構造の AFM 観察

ジメチルシリコーンエマルジョンに浸漬、1、5、10、50 mL の水で洗浄、乾燥後の改良マイクロ相分離表面 (ODTES : C16 = 1 : 1) の AFM 像を Fig. 5-9a~d に示した。また、洗浄水量の少ない順に並べた形状像を、Fig. 5-10 に示した。洗浄水量の増加による吸着構造の変化は、改良前の ODTES : C16 = 1 : 0 のマイクロ相分離基板と同様の変化であった。つまり、洗浄初期段階では親水性領域に選択的に吸着膜が形成され、洗浄水量の増加に伴って吸着膜の膜厚が小さくなり、膜状から粒子状構造へと変化し、最終的にはほぼ完全に除去された (Fig. 5-10)。

次に、ODTES 領域の密度をさらに低くした改良マイクロ相分離表面 (ODTES C16 = 1 : 2) を用いて、ジメチルシリコーンエマルジョンに浸漬、1、5、10、50 mL の水で洗浄、乾燥後の改良マイクロ相分離表面 (ODTES : C16 = 1 : 1) の AFM 像を Fig. 5-11a~d に示した。また、形状像を洗浄水量の少ない順に並べたものを Fig. 5-12 に示した。ここで、吸着構造の変化は、ODTES : C16 = 1 : 0、1 : 1 のマイクロ相分離表面と異なる結果であった。ODTES : C16 = 1 : 0、1 : 1 では、洗浄の初期段階で、親水性領域上への選択的な吸着が見られたのに対し、ODTES : C16 = 1 : 2 では、何れの洗浄段階でも親水性領域上への選択的な吸着が見られなかった。さらに、海-島領域の高低差が浸漬前と比較してほとんど変化がないことから吸着物は存在しないと思われた。しかし、洗浄水 1 mL の時、AFM の探針に強い荷重をかけて走査を繰り返したところ、Fig. 5-13 の中心部に見られるような穴が形成された。同様の現象は、洗浄水 5 mL でも確認された。穴の深さは最大で約 4 nm あることから、探針によって表面の吸着膜が削られたと考えられる。この結果から、親水性、疎水性の両方の領域に吸着膜が存在すると考えられる (Fig. 5-13)。洗浄水 10 mL 以上のイメージでは、小さな粒状の構造体が見られることから、ジメチルシリコーンは吸着しているものと思われるが、その量は少ないと推察される。

以上の結果から、マイクロ相分離表面における ODTES 領域の膜密度に依存してジメチルシリコーンの吸着構造が大きく変化することが分かった。洗浄の初期段階におい

て、ODTES 領域の膜密度が高い (ODTES : C16 = 1 : 0、1 : 1) 場合は、マイクロ相分離表面上でジメチルシリコンエマルションは親水性領域に選択的に吸着するのに対し、膜密度が低い (ODTES : C16 = 1 : 2) 場合は、親水性、疎水性の両方の領域に吸着膜を形成することが明らかになった。

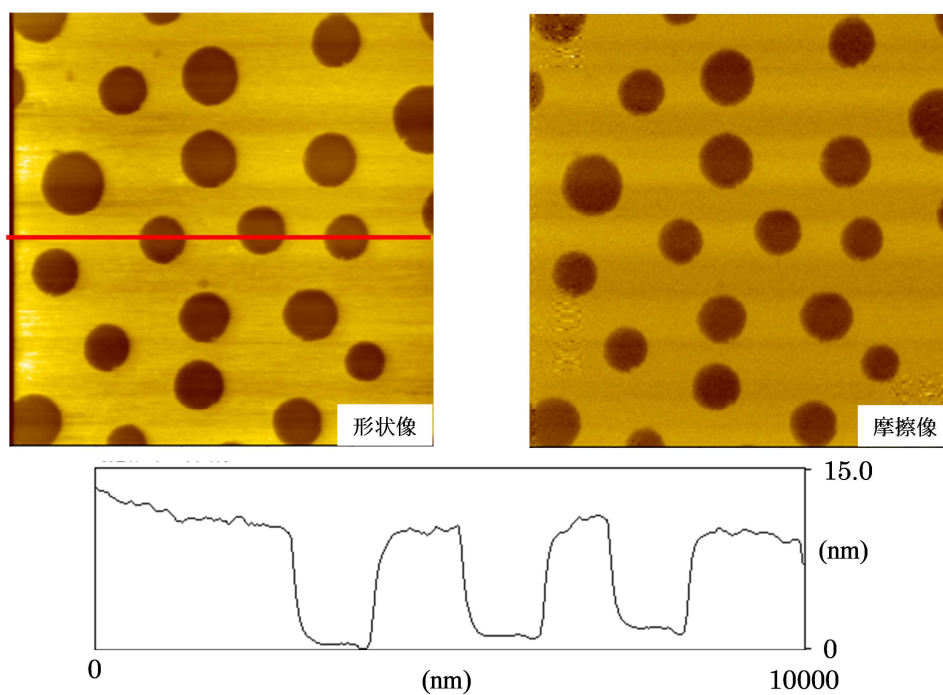


Fig. 5-9a “改良” ODTES / SiOH 表面上に吸着したジメチルシリコーンの AFM観察像 (ODTES:C16=1:1, 洗浄水1 mL, サイズ10×10 μm^2)

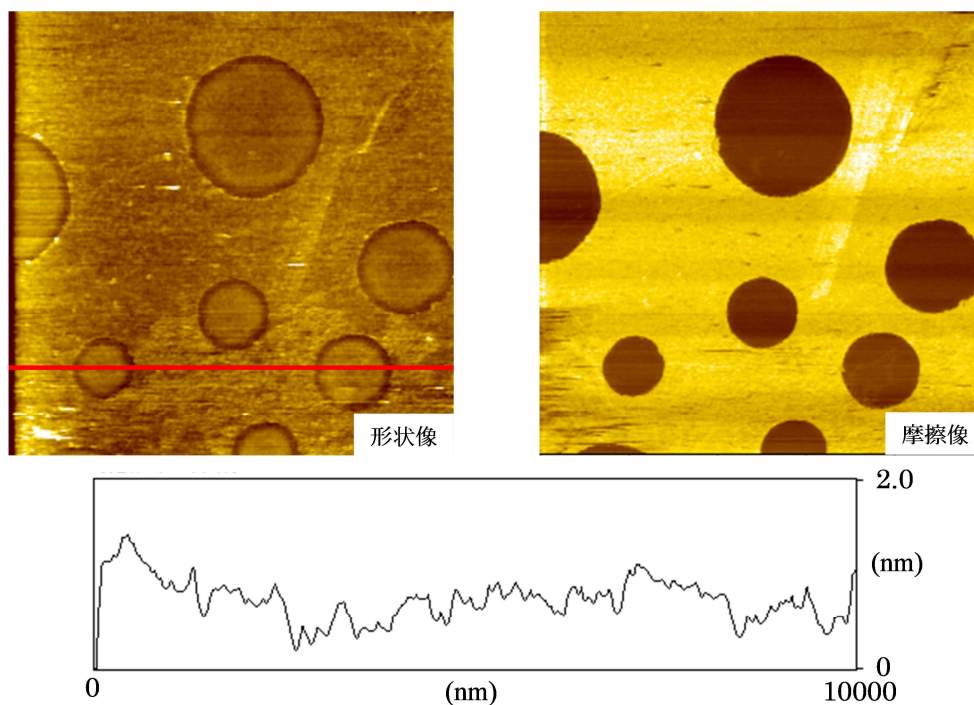


Fig. 5-9b “改良” ODTES / SiOH 表面上に吸着したジメチルシリコーンの AFM観察像 (ODTES:C16=1:1, 洗浄水5 mL, サイズ10×10 μm^2)

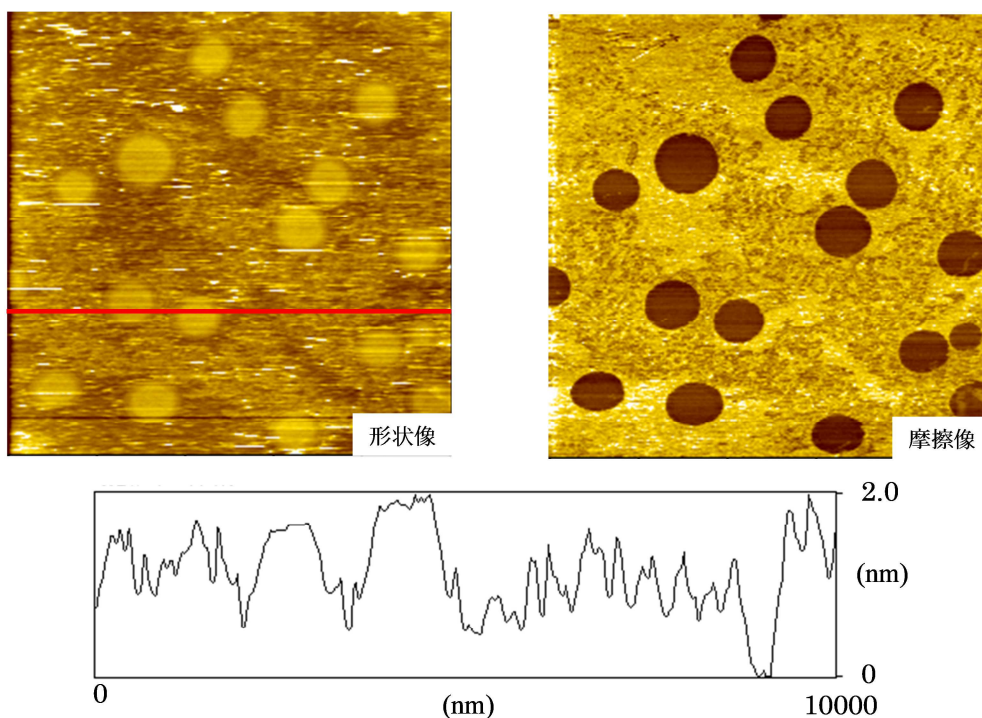


Fig. 5-9c “改良” ODTES / SiOH 表面上に吸着したジメチルシリコーンの AFM観察像 (ODTES:C16=1:1, 洗浄水10 mL, サイズ10×10 μm²)

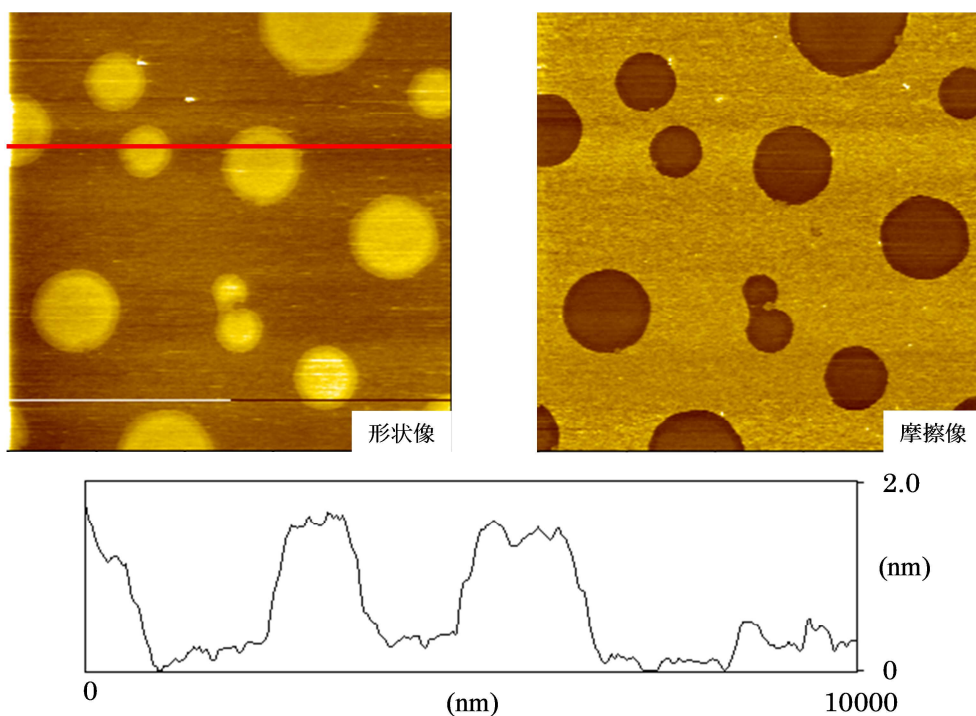


Fig. 5-9d “改良” ODTES / SiOH 表面上に吸着したジメチルシリコーンの AFM観察像 (ODTES:C16=1:1, 洗浄水50 mL, サイズ10×10 μm²)

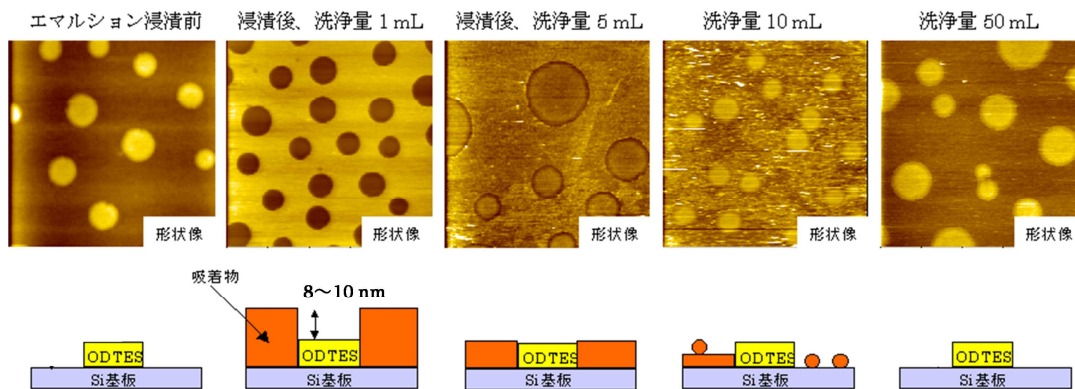


Fig. 5-10 ジメチルシリコーンエマルジョンに浸漬した改良マイクロ相分離表面 (ODTES : C16=1 : 1) 上に存在する吸着膜の構造変化 (AFM形状像 : $10 \times 10 \mu\text{m}^2$)

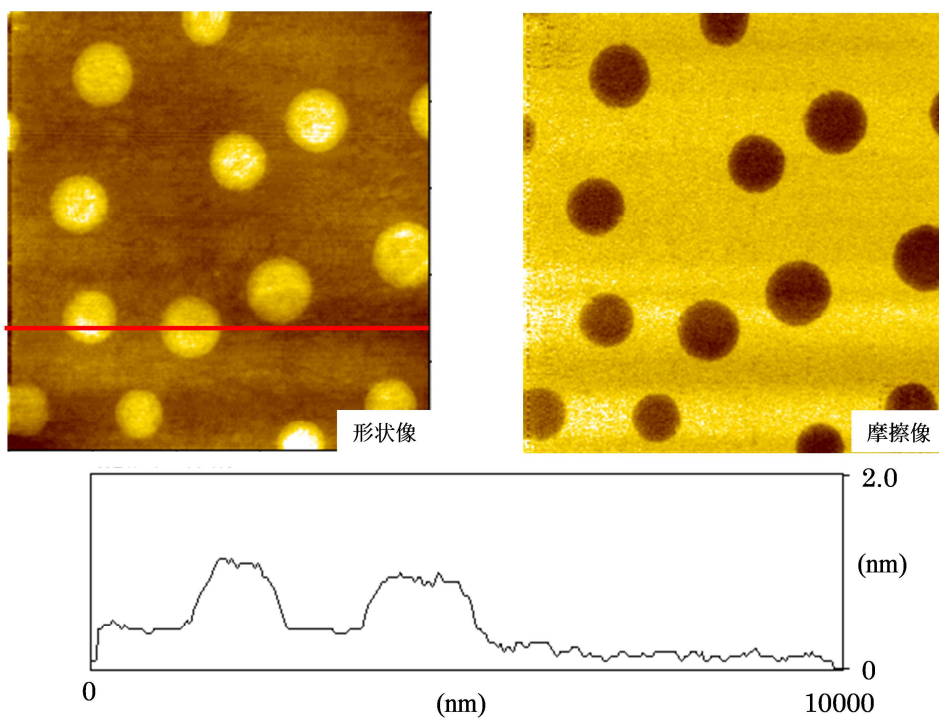


Fig. 5-11a “改良” ODTES / SiOH 表面上に吸着したジメチルシリコーンの AFM観察像 (ODTES:C16=1:2, 洗浄水1 mL, サイズ10×10 μm^2)

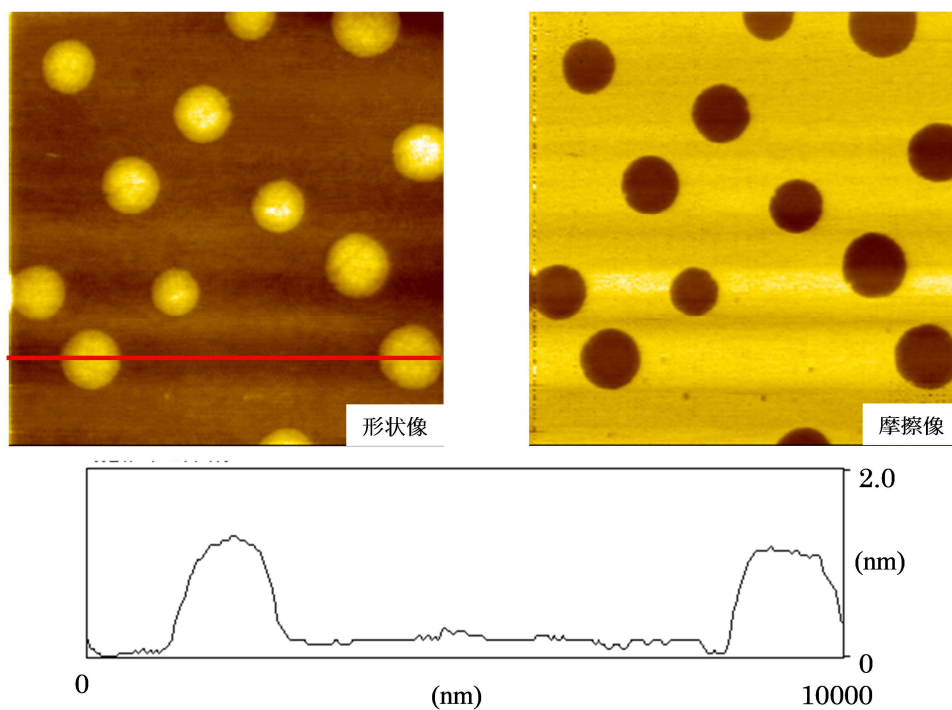


Fig. 5-11b “改良” ODTES / SiOH 表面上に吸着したジメチルシリコーンの AFM観察像 (ODTES : C16=1 : 2, 洗浄水5 mL, サイズ10×10 μm^2)

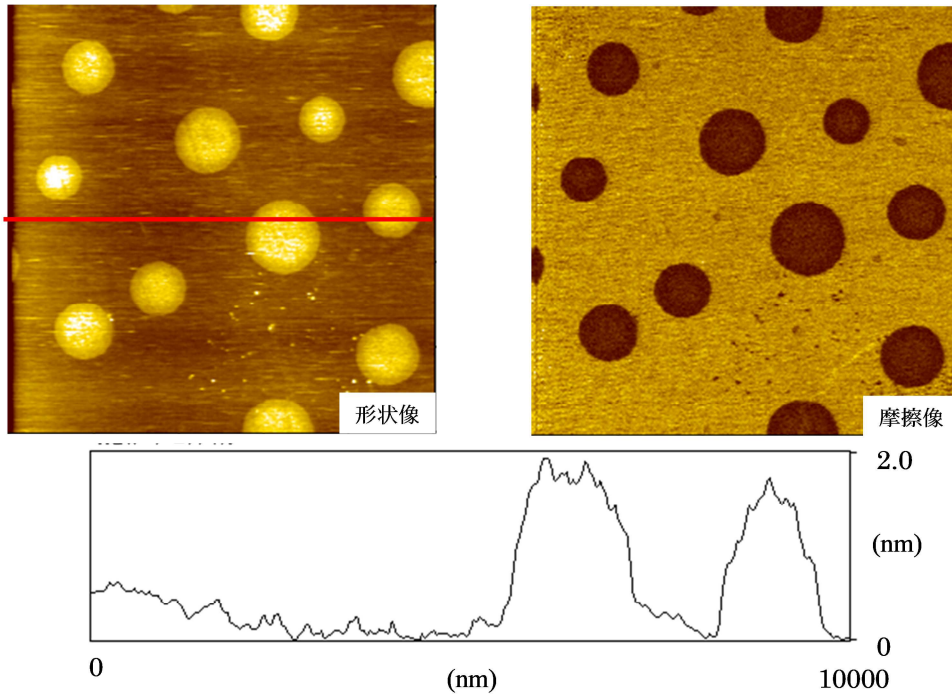


Fig. 5-11c “改良” ODTES / SiOH 表面上に吸着したジメチルシリコーンの AFM観察像 (ODTES : C16=1 : 2, 洗浄水10 mL, サイズ10×10 μm²)

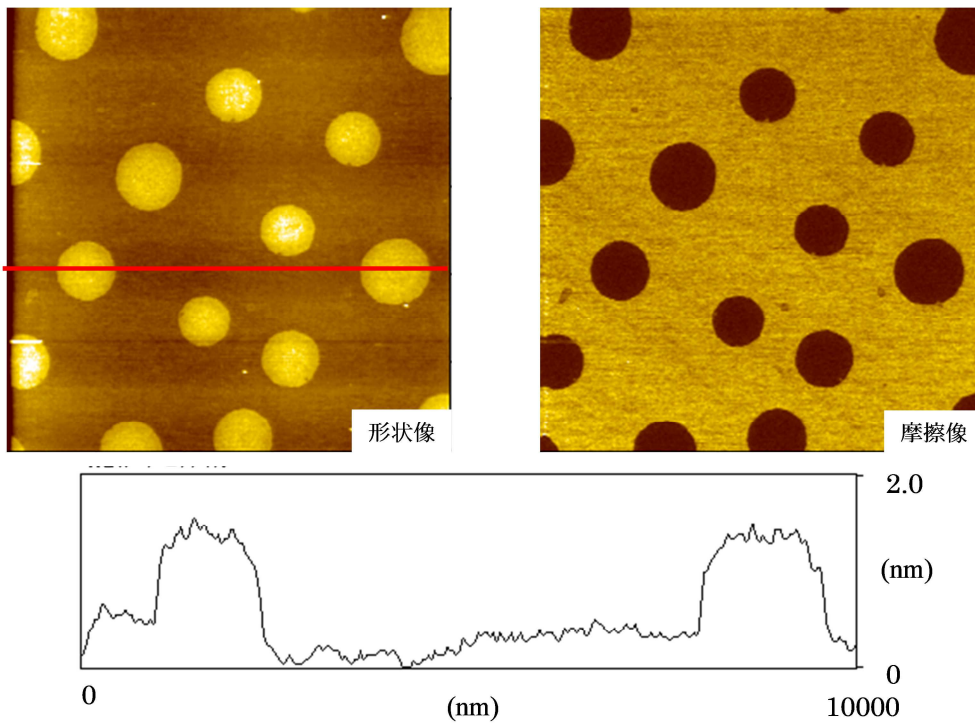


Fig. 5-11d “改良” ODTES / SiOH 表面上に吸着したジメチルシリコーンの AFM観察像 (ODTES : C16=1 : 2, 洗浄水50 mL, サイズ10×10 μm²)

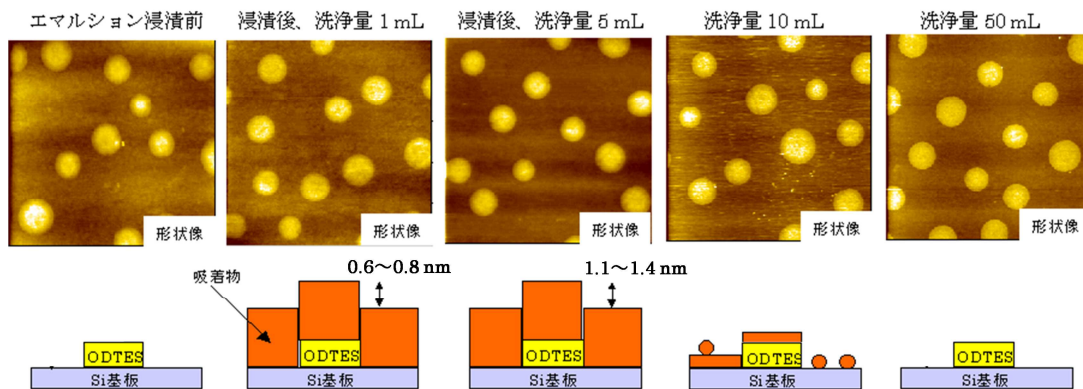


Fig. 5-12 ジメチルシリコーンエマルジョンに浸漬した改良マイクロ相分離表面 (ODTES : C16=1 : 2) 上の吸着膜の構造変化 (AFM形状像 : $10 \times 10 \mu\text{m}^2$)

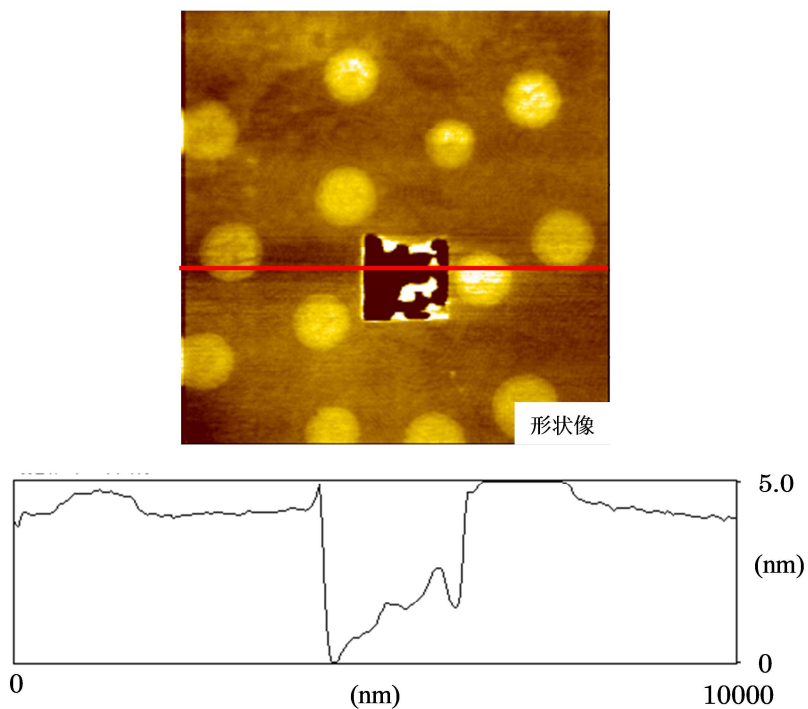


Fig. 5-13 “改良” ODTES / SiOH 表面上に存在するジメチルシリコーン吸着膜のエッチング処理後の AFM 形状像 (ODTES : C16=1 : 2, 洗浄水50 mL, サイズ $10 \times 10 \mu\text{m}^2$)

1-3-3 界面自由エネルギーの算出と吸着構造の考察

マイクロ相分離表面における ODTES 領域の膜密度に依存してジメチルシリコーンエマルションの吸着構造が大きく変化する原因を考えるために、この系における界面自由エネルギーを算出した。

吸着物 (L) と固体表面 (S) の間の界面自由エネルギーを γ_{SL} とした場合、固体表面 (S) に吸着物 (L) が吸着している場合、両者を引き離すのに必要なエネルギーを W_{SL} とすると、引き離れた直後の両者の表面自由エネルギーの和 $\gamma_S + \gamma_L$ から W_{SL} だけ安定化して両者の表面が接している (式 5-1)。

$$\gamma_{SL} = \gamma_S + \gamma_L - W_{SL} \quad (\text{式 5-1})$$

一方、拡張 Fowkes の理論では、 W_{SL} を式 5-2 のように定義している。

$$W_{SL} = 2(\gamma_S^d \gamma_L^d)^{1/2} + 2(\gamma_S^p \gamma_L^p)^{1/2} + 2(\gamma_S^h \gamma_L^h)^{1/2} \quad (\text{式 5-2})$$

ここで、 d : 分散力項、 p : 極性項、 h : 水素結合項である。

よって、界面自由エネルギー γ_{SL} は、式 5-3 で表される。

$$\gamma_{SL} = \gamma_S + \gamma_L - 2(\gamma_S^d \gamma_L^d)^{1/2} - 2(\gamma_S^p \gamma_L^p)^{1/2} - 2(\gamma_S^h \gamma_L^h)^{1/2} \quad (\text{式 5-3})$$

式 5-3 を用いて、マイクロ相分離表面へのジメチルシリコーンエマルションの吸着系において考えられる様々な種類の界面自由エネルギー γ_{SL} を算出した。各固体および液体の表面張力の値を Table 5-2¹⁾に、算出した界面自由エネルギー γ_{SL} の結果を Table 5-3 に示した。これらを基に、マイクロ相分離表面をジメチルシリコーンエマルション溶液中に浸漬させた時の熱力学的な安定状態について検討した。

Table 5-2 界面自由エネルギーの計算に用いた液体または固体表面の表面張力

液体または固体	$\gamma_L^d (\gamma_S^d)$ /mNm ⁻¹	$\gamma_L^p (\gamma_S^p)$ /mNm ⁻¹	$\gamma_L^h (\gamma_S^h)$ /mNm ⁻¹	$\gamma_L (\gamma_S)$ /mNm ⁻¹
ポリジメチルシロキサン ¹⁾	18.1	1.8	0	19.9
水 ¹⁾	29.1	1.3	42.4	72.8
ODTES表面 (実測値)	23.2	0	0	23.2
SiOH表面 (実測値)	20.7	50.1	31.1	101.0

Table 5-3 様々な界面での自由エネルギー (計算値)

	界面自由エネルギー (mJm ²)
ジメチルシリコーン / ODTES 表面	2.1
ジメチルシリコーン / SiOH 表面	63.2
ジメチルシリコーン / 水	43.7
水 / ODTES 表面	44.0
水 / SiOH 表面	36.0

まず、ODTES 表面に注目すると、ODTES/ジメチルシリコーン、ODTES/水の界面自由エネルギーはそれぞれ 2.1、44.0 mJm^{-2} であり、前者が明らかに低いことから、ODTES 表面には水よりジメチルシリコーンが吸着する傾向が高い。次に、SiOH 表面に注目したところ、SiOH/ジメチルシリコーンと SiOH/水の界面自由エネルギーはそれぞれ 63.2、36.0 mJm^{-2} であり、SiOH 表面にはジメチルシリコーンよりも水が吸着する方がより安定であった。

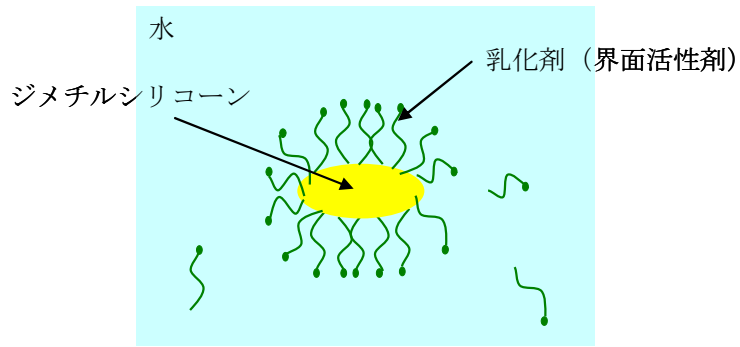
また、ジメチルシリコーンエマルジョンに含まれる乳化剤（非イオン界面活性剤）を考慮する必要がある。ジメチルシリコーンエマルジョンは、乳化剤によって水中に分散して安定化されている (Fig. 5-14(a))。実験結果より、ジメチルシリコーンエマルジョンに浸漬、洗浄、乾燥後の SiOH 表面上には、洗浄初期段階で吸着膜が存在することから、エマルジョン中でも SiOH 表面上にシリコーンまたは乳化剤から成る吸着膜が形成されていることを表す。第 4 章 2-3-1 で述べたように、非イオン界面活性剤のみの溶液を用いた系では吸着膜を確認できなかったため、吸着膜成分はジメチルシリコーンのみ、或いはジメチルシリコーンと非イオン界面活性剤の複合物と考えられる。エマルジョン中における SiOH 表面上の吸着膜の状態は Fig. 5-14(b)のように予想できる。SiOH 表面上にジメチルシリコーンが直接吸着することは、界面自由エネルギーの差が大きいため起こりにくいことから、非イオン界面活性剤を介してジメチルシリコーンが吸着したと考えられる。

また、ODTES 表面上では、ODTES 領域の膜密度が低い場合に吸着膜が形成された。これも同様に、ODTES 表面上にジメチルシリコーンのみ、もしくはジメチルシリコーンと界面活性剤から成る吸着膜が形成されたことを示す。エマルジョン中での ODTES 表面上の吸着膜の状態は、界面自由エネルギーから見た場合、ジメチルシリコーンが直接 ODTES 表面上に吸着したと考えられる (Fig. 5-14(c))。

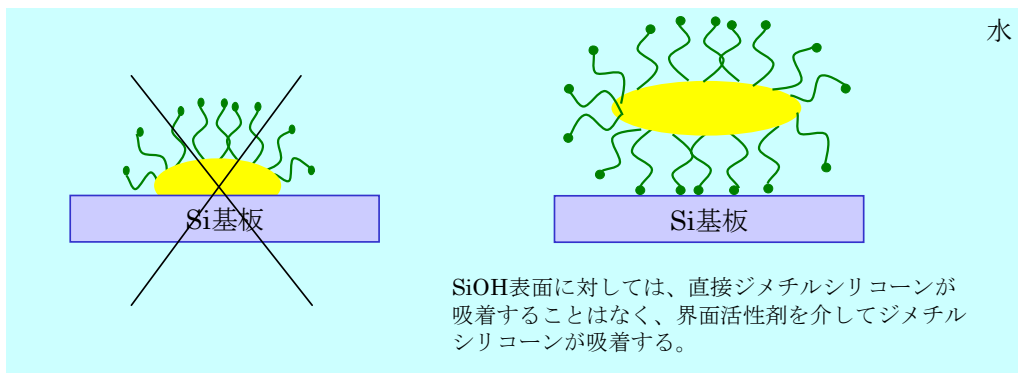
次に、ミクロ相分離表面における疎水性領域の表面エネルギーに依存してジメチルシリコーンエマルジョンの吸着構造が大きく変化する原因を考察した。ODTES 領域の単分子膜密度の違いにより、ジメチルシリコーンエマルジョンの溶液中での吸着構

造と、洗浄後の吸着構造の予想図を Fig. 5-15 に示した。界面自由エネルギーの値から、ジメチルシリコーンエマルジョン中では、ジメチルシリコーンは、親水性表面に対しては非イオン界面活性剤を介した形で、疎水性表面に対しては直接吸着すると考察した。実験結果より、ODTES 表面の表面自由エネルギーが低い場合、洗浄により ODTES 表面上のジメチルシリコーンはほぼ除去されている。一方、ODTES 表面の表面自由エネルギーが高い場合、洗浄後も吸着膜の選択的な除去は見られず、親水/疎水のいずれの領域にも吸着膜が存在した。これは、ODTES 表面—ジメチルシリコーン間の吸着力と、界面活性剤—ジメチルシリコーン間の吸着力の差が原因であると考えられる。ODTES 表面の表面自由エネルギーが低い場合、ODTES 表面—ジメチルシリコーン間の吸着力が界面活性剤—ジメチルシリコーン間の吸着力より弱いため、洗浄によって ODTES 表面上のジメチルシリコーンがより多く脱離し、SiOH 領域上の吸着膜が多く残ったと考えられる。一方、ODTES 表面の表面自由エネルギーが高い場合は、ODTES 表面—ジメチルシリコーン間の吸着力と、界面活性剤—ジメチルシリコーン間の吸着力に差がないため、洗浄後に吸着膜が選択的に除去されなかったと考えられる。

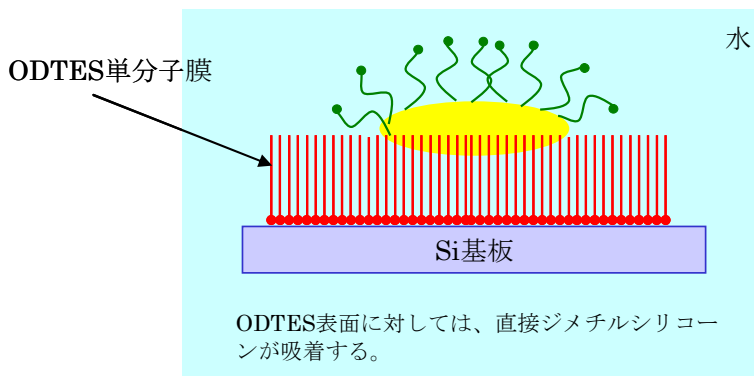
この吸着力の差は、ODTES 表面と、SiOH 表面上に非イオン界面活性剤が形成する吸着膜の最表面との表面自由エネルギーの差から生じている。改良前のマイクロ相分離表面の ODTES 領域は、界面活性剤が SiOH 表面上につくる吸着膜表面よりも表面自由エネルギーが低かったが、ODTES の密度を低くすることで表面自由エネルギーが界面活性剤の吸着膜と同程度になり、ジメチルシリコーンエマルジョンの吸着に変化を与えたと思われる。ここで、界面活性剤が関与した吸着膜の表面自由エネルギーは実測できないが、界面活性剤が SiOH 表面上に形成する吸着膜の表面自由エネルギーは、LB 法で作製された ODTES 単分子膜領域の表面自由エネルギーと比較して高いことから、上記の考察は妥当であると判断した。



(a) ジメチルシリコーンエマルジョン

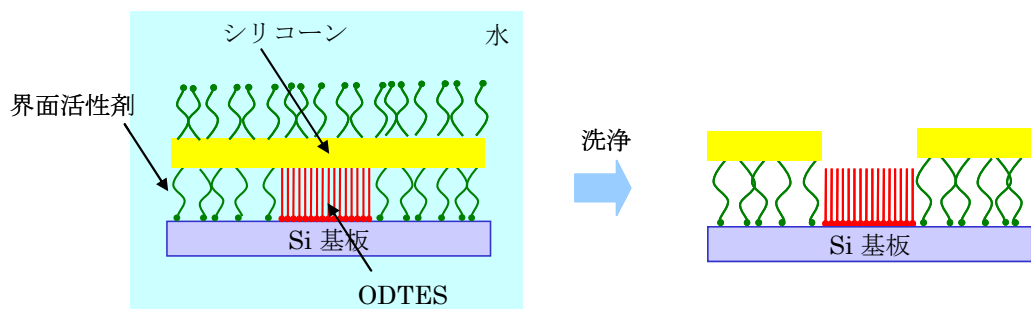


(b) メチルシリコーンエマルジョン中でのSiOH表面に対して考えられる吸着膜構造

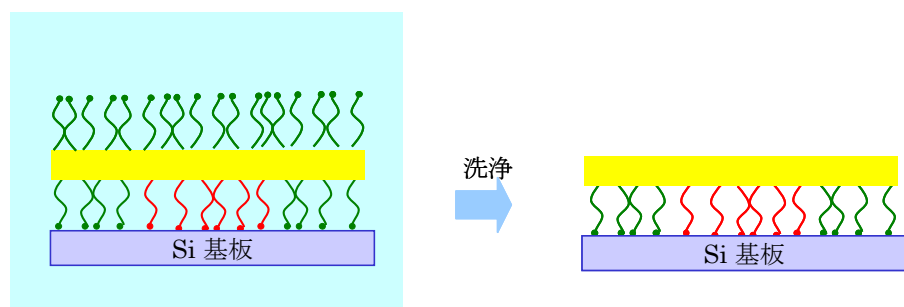


(c) ジメチルシリコーンエマルジョン中でのODTES表面に対して考えられる吸着膜構造

Fig. 5-14 ジメチルシリコーンエマルジョンの吸着構造 (模式図)



(a) ODTES表面の表面自由エネルギーが比較的低いマイクロ相分離表面の場合



(b) ODTES表面の表面自由エネルギーが比較的高いマイクロ相分離表面の場合

Fig.5-15 洗浄による吸着膜構造の変化

1-4 結言

疎水性領域を形成する ODTES 単分子膜の密度変化、すなわち表面自由エネルギーの変化によって、マイクロ相分離表面におけるジメチルシリコーンの吸着現象が大きく変化することがわかった。疎水性領域の表面自由エネルギーが低い表面では、洗浄、乾燥後に親水性領域に吸着膜が多く残る選択性が見られたが、疎水性領域の表面自由エネルギーが高い場合は、両領域にほぼ同じ量の吸着膜が残っており選択性は見られなかった。吸着挙動の制御には、基板表面とジメチルシリコーンの親和性が重要な因子となっているが、乳化剤として含まれる非イオン界面活性剤も関与しており、さらに詳細な検討が必要である。

実毛髪では、損傷毛表面よりも健全毛表面により多くのジメチルシリコーン吸着膜が残ることがわかっている。毛髪表面上に存在する分岐脂肪酸から成る F-layer は、炭化水素鎖がルーズな構造を取っており、直鎖炭化水素と比較して表面自由エネルギーも高いと考えられる。本検討では、ジメチルシリコーンエマルションは、ODTES : C16=1 : 0、1 : 1 の時には吸着せず、ODTES : C16=1 : 2 になると吸着量が向上した。従って、C16 を増加させることで表面自由エネルギーを高くし、実毛髪の吸着挙動を再現することに成功した。この結果から、F-layer の表面自由エネルギーは、ODTES : C16=1 : 1 の場合よりも高い状態にある可能性が示唆された。

本検討では、マイクロ相分離表面を用いて、疎水性領域の表面自由エネルギー変化に依存したジメチルシリコーンの吸着挙動を始めて明らかにしたが、これは実毛髪を用いた実験では確認できない結果であった。

参考文献

- 1) 石井淑夫, 小石眞澄, 角田光雄 編, 「ぬれ技術ハンドブック -基礎・測定評価・データ-」, テクノシステム, pp.33 (2005)

第6章

総括

総括

ヘアケア剤のコンディショニング成分は、毛髪に吸着することで様々な感触や機能を付与するが、これらの吸脱着挙動や吸着物の構造等については理解が十分でなく、それらを分子レベルで評価する手法の開発が急務であった。

また、カラーリングの普及に代表されるヘアケア行動の変化に伴い、生活者の毛髪は損傷している。この時、毛髪最表層を覆う F-Layer と呼ばれる疎水膜が剥離するが、それに伴ってコンディショニング成分の吸着挙動が大きく変わることがわかってきた。そこで、損傷毛髪の特徴を分子レベルで模倣したモデルを調製し、コンディショニング成分の吸着メカニズムを解明することとした。吸着剤表面の性質に依存した吸着現象の違いを検討する研究はこれまでに多数あるが、ほとんどは単一の性質を持つ表面を吸着剤として用いている。これらの研究では、表面性質の異なるそれぞれの吸着剤に吸着質を吸着させ、それぞれから得られた情報を比較している。この場合、相対的な比較はできるものの、同一の実験条件で厳密に比較することはできず、繊細な吸着現象を議論するには厳密な実験条件の制御が必要であった。

本研究では、この問題点を解消するために、マイクロ相分離表面を吸着剤として用い、吸着現象の解明を行った。マイクロ相分離表面は、1つの表面内に2種の化学的、物理的性質の異なる表面領域を持つので、1つの吸着剤（マイクロ相分離表面）を用いた吸着実験結果から、性質が異なる2種の吸着剤表面に対しての情報を同時に得られた。この2つの情報は、全く同じ吸着条件下での情報なので、上記のような問題は起こらず、吸着剤表面の性質に依存した吸着現象の違いを比較することができた。また、このマイクロ相分離表面は、 μm レベルで2種の表面領域が分布しているため、AFM のような高い面分解能を持つ分析装置を用いることで、分子レベルでの比較が可能となった。

本研究で吸着質として選択された、界面活性剤やシリコーン（アミノ変性シリコーン、ジメチルシリコーン）は、詳細な吸着現象が解明されておらず、その解明は様々な分野で期待されている。界面活性剤の吸着挙動解析では、構造的な吸着膜の

形成が確認され、損傷部位への選択的な吸着が確認された。また、シリコーンの吸着挙動解析では、吸着剤の表面エネルギーに依存した吸着膜構造、特性の違い、吸着の相互作用、吸着による表面性質の変化、エマルション中に含まれる界面活性剤の影響などが明らかとなった。これらの知見から、損傷部位がコンディショニング成分によって修復されるメカニズムが明らかになった。マイクロ相分離表面上で明らかとなったコンディショニング成分の吸着現象を、実際の毛髪表面上で見られる現象と比較することによって、これまで分からなかった深い知見を得ることができ、効果的な修復法の提案に繋げることができ、今後の製品開発にも有用な情報となると考える。また、このような、マイクロ相分離表面を用いるという吸着現象の解明法は、毛髪や肌のみならず、様々な生体表面上での物質の吸着現象の解明にも応用できる。

今後の課題として、AFM の液中観察法を取り入れ、水溶液中でのコンディショニング成分の吸脱着挙動把握まで進めることで、実際の洗髪行動時の再現が可能になる。これまで習慣的に行われてきたダメージケアの手法が飛躍的に進歩して美しい髪を実現できる他、スキンケアにも応用できる等、多くの可能性が期待できる。

謝 辞

本研究は、開始から足掛け 10 年にも渡り、ようやくこのような形で纏めることができました。多大なるご指導をいただきました、宇都宮大学工学系研究科、加藤 貞二 名誉教授、飯村 兼一 准教授、本博士論文の審査をしていただいた加藤 紀弘 教授、鈴木 昇 教授、江川 千佳司 教授、大庭 亨 准教授に深く感謝いたします。また、共同研究者である、小林 龍 君、八木橋 敬 君、八尋 有希 さん、軽部 園実 さん、湯澤 倫好 さんらのお力無くしては進みませんでした。

また、所属するライオン株式会社の理解ある姿勢にも助けられました。ビューティケア研究所（当時）の杉山 圭吉 様、高田 康二 様、太垣 成実 様、西田 勇一 様、柏井 利之 様、野村 雅子 様、藤平 健一郎 様、機能素材研究所（当時）の岡野 知道 様、戸堀 悦雄 様を始め、関係する全ての社員の皆様に深く感謝し、御礼を申し上げます。

最後になりましたが、いつも後押しをしてくれた、最大の理解者である妻の晶子に感謝を捧げます。

2014 年 3 月 吉日

景山 元裕