

スルホコハク酸型界面活性剤によるぬれ現象と
固液界面における吸着膜構造の相関

宇都宮大学大学院 地域創生科学研究科

先端融合科学専攻

オプティクスバイオデザインプログラム

217101M 岡村諭

目次

1. 序論

1.1. 研究の背景	2
1.2. ぬれ現象	4
1.3. 社会における界面活性剤の利用	5
1.4. 本研究の目的	5
1.5. 本論文の構成	6
1.6. 参考文献	8

2. 実験

2.1. 緒言	11
2.2. スルホコハク酸型界面活性剤の合成	11
2.2.1. dihexyl sulfosuccinate sodium salt (Hex) の合成	11
2.2.2. dioctyl sulfosuccinate sodium salt (Oct) の合成	12
2.3. 自己組織化単分子膜の調製	12
2.3.1. 自己組織化単分子膜	12
2.3.2. 金薄膜上の自己組織化単分子膜の調製	12
2.3.3. シリコン基板上の自己組織化単分子膜の調製	13
2.4. 界面エネルギーの測定の概要	14
2.4.1. 表面張力	14
2.4.2. 気/液界面エネルギーの測定	14
2.4.3. 液/液界面エネルギーの測定	15
2.5. 接触角測定	16
2.6. フーリエ変換赤外分光測定	17
2.6.1. 赤外線	17
2.6.2. 全反射法	17
2.7. 中性子反射率測定	19
2.7.1. 中性子	19
2.7.2. 中性子反射率測定の原理	19
2.8. 参考文献	22

3. スルホコハク酸型界面活性剤水溶液と疎水性物質間の界面エネルギーの評価と油滴の分離挙動

3-1. 緒言	25
---------	----

3.2. 実験	27
3.2.1. 界面活性剤	27
3.2.2. 疎水性物質	27
3.2.3. 実験に用いた装置	27
3.3. 界面活性剤水溶液の気/液界面物性	28
3.4. 界面活性剤水溶液とトリオレインとの界面物性	32
3.5. C18SAM-Au 上の接触角測定	35
3.6. 界面活性剤水溶液と C18SAM-Au 間の固/液界面エネルギーの導出	37
3.7. C18SAM-Au からのトリオレインの分離挙動	40
3.8. 界面エネルギーとトリオレイン中での水滴のぬれ挙動	44
3.9. 結論	45
3.10. 参考文献	46
4. 疎水性固体-水溶液界面におけるスルホコハク酸型界面活性剤の吸着状態の評価	
4.1. 緒言	50
4.2. 実験	51
4.2.1. 使用試薬および疎水化表面の調製	51
4.2.2. 接触角の測定	51
4.2.3. 固液界面エネルギーの算出	51
4.2.4. フーリエ変換赤外分光測定	52
4.2.5. 中性子反射率測定	53
4.3. C18SAM-Si 上の接触角の測定	55
4.4. C18SAM-Si と水溶液の界面エネルギーの導出	56
4.5. 固/液界面に対する FTIR-ATR の測定	57
4.6. 中性子反射率の測定	63
4.6.1. シリコンウェハ上の自己組織化単分子膜の形成の確認	63
4.6.2. AOT の吸着膜の測定	64
4.6.3. AOT の吸着膜構造の解析	66
4.6.4. SDS との比較	68
4.7. 吸着膜構造の模式図	70
4.8. 結論	71
4.9. 参考文献	72
5. 総括	
5.1. 総括	75
謝辞	77

第 1 章

序論

1.1. 研究の背景

石鹼に含まれる脂肪酸塩などに代表される界面活性剤と呼ばれる化合物は、一つの分子内に親水性の部位と疎水性の部位が化学的に結合されている。この分子構造によって、両親媒性と呼ばれる親水的な溶媒と疎水的な溶媒の両方に対して親和性を発揮する性質を有する。この両親媒性の性質は界面活性剤の働きに非常に重要である。

水やメタノールなどの親水性の溶媒中に界面活性剤が存在する時は、疎水性の部位が熱力学的に不安定になり、疎水性相互作用によって分子内会合や分子間会合が促進される。ヘキサンのような疎水性の溶媒中でも同様に、親水性の部位が自己集合を起こす。界面活性剤が含まれる溶液の系中に、気体や固体などの他の相との界面が存在する時には、同様に熱力学的に安定になるように、界面活性剤は界面に吸着する。この時、界面活性剤は界面の物性を変化させることができる。例えばエネルギーの安定化に伴う表面張力の低下や泡膜の安定性、分散、ぬれなどの界面現象を引き起こすことができる¹。界面活性剤分子において親水性の部位と疎水性の部位は、それぞれに複数の種類が存在する。そのため、目的とする界面現象や吸着が予測される界面に対して適切な種類の界面活性剤を使用する必要がある。例えば、親水性の部位はその電荷によって、陰イオン性界面活性剤、陽イオン性界面活性剤、両性界面活性剤、非イオン性界面活性剤に分類される。疎水性の部位は、長鎖や環状の炭化水素基や有機ケイ素やフッ素に置換された炭化水素基で形成される。そのため、界面活性剤分子の親水性の部位における種類の選択や疎水性の部位の炭素鎖長や分岐の形状などによって、界面活性剤としての物性や機能が変化する。そのため、現在でも多くの界面活性剤の研究や開発がなされてきており、非常に多くの界面活性剤が学術的にも産業的にも扱われている^{1,2}。

界面活性剤は古くから人々の生活に用いられてきた。紀元前 3000 年代の楔形文字粘土板からは、西洋において油と炭酸カリウムの混合物を織布の漂白洗浄に用いた記載があると述べられている²。この混合物は恐らく、油脂のアルカリ処理によるけん化反応で得られる石鹼に相当するものである。今日でも、汚れの洗浄には石鹼や合成界面活性剤などが用いられており、界面活性剤は人々の生活に欠かせない産業製品のの一つである。界面活性剤は異なる物質間の界面エネルギーの変化を引き起こすことで、洗浄以外にも、分散、乳化、ぬれなどと呼ばれる様々な界面現象を引き起こす。この界面現象を利用することで、界面活性剤は家庭用品、医薬品、食品加工など数多くの産業製品や、産業における製造の現場や石油の回収においても使用されている³⁻⁸。

界面活性剤を利用するにあたって、引き起こされる界面現象の由来を探ることは、適切な界面活性の選定や界面現象の制御をする上で重要である。前述した通り、界面活性剤は界面への吸着によって、界面エネルギーを低下させることが知られている。Gibbs の吸着式から、界面エネルギーの変化は式 1.1 で記述できる¹。 dy は界面エネルギーの変化であり、 du は化学ポテンシャルエネルギーの変化、 Γ は表面過剰濃度と呼ばれる界面への吸着量に相当するものである。

$$d\gamma = - \sum_i \Gamma_i d\mu_i \quad (\text{式 1.1})$$

つまりこの式から、界面活性剤を利用するにあたって、界面エネルギーと吸着状態を適切に理解することが、所望の界面現象を得るために重要な手段の一つであると言える。

界面の学術的な研究の起こりについて日本油化学会により発行された-界面と界面活性剤-基礎から応用まで-の書籍に時系列と共に解説されており、その一部を要約して記述する²。水中に溶存する両親媒性物質が大気との界面に吸着し、吸着膜を形成することは Pockels が発見し、Langmuir が気/液界面に吸着した単分子膜中で親水基が水側に、疎水基が空気側に配向していることを 1917 年に報告した。界面活性剤の中でも、石鹼は古くから研究対象となっており、1911 年に McBain が石鹼に関する最初の論文を発表して以来、40 年以上にわたって石鹼に関する研究が行われ、ミセルの存在などの界面活性剤水溶液の研究における重要な概念を提唱した。

近年でも界面活性剤に対する研究は積極的になされている。例えば、界面活性剤の溶液に対して中性子散乱測定を行うことで溶液中での詳細な存在状態や⁹、中性子反射率測定によって疎水性表面/水溶液界面でのナノスケールの吸着状態が詳細に研究されている¹⁰。溶液中での界面活性剤の存在状態、特に集合体の構造については、小角 X 線散乱の測定によっても詳細に分析されている^{11, 12}。中性子線や X 線などの放射線を用いた測定以外にも、水晶振動子マイクロバランス法によって、固体/水溶液界面における界面活性剤の吸着量が調べられている¹³。さらに、一般的によく議論される界面活性剤による大気/水溶液界面活性剤の界面エネルギー変化については、分子構造と吸着状態、界面エネルギー変化の関連性が報告されている¹⁴。これまでの報告の多くは、界面活性剤の溶存状態や特定の界面への吸着挙動、複数の対象化合物を用いて分子構造と界面エネルギー変化を議論しているものであり、界面活性剤の利用によって得られる巨視的な界面現象と界面エネルギー変化、吸着状態、分子構造の関連性について一貫して報告された例は少ない。そこで、本研究では界面現象とそれを支配する因子について相関を見出すことを目的とした。これによって、界面現象の体系化にむけて、新たな学術的な知見を見出すことで界面科学の発展に寄与することが期待される。界面活性剤は産業的に利用されている側面もあることから、産業的な視点の界面活性剤の研究も盛んに報告されており、今後も界面科学に関する研究は様々な角度で深耕されることが考えられ、本研究は界面活性剤の利用の観点でも有用な知見となることが期待される。

1.2. ぬれ現象

本論文では界面活性剤水溶液を用いた時の疎水性表面上のぬれ性に着目して研究を行った内容について記述した。界面活性剤を用いた時のぬれは、ある表面上で気体や流体が水溶液と置換する現象のことを指し、ぬれ性を示す界面活性剤は、ぬれ剤や湿潤剤と呼ばれる。例えば、ある固体上に水滴を接触させる時に水溶液に界面活性剤を予め溶解させておくと、何も含んでいない水滴と比較して、水滴と固体の接触面積を広げるような働きを示す (Figure 1.1)。この時の固体と水溶液の端が成す角度は接触角と呼ばれ、ぬれ性の指標の一つとして用いられる。この時、界面活性剤は大気/水溶液界面と固体/水溶液界面に吸着して、界面エネルギーを変化させる。

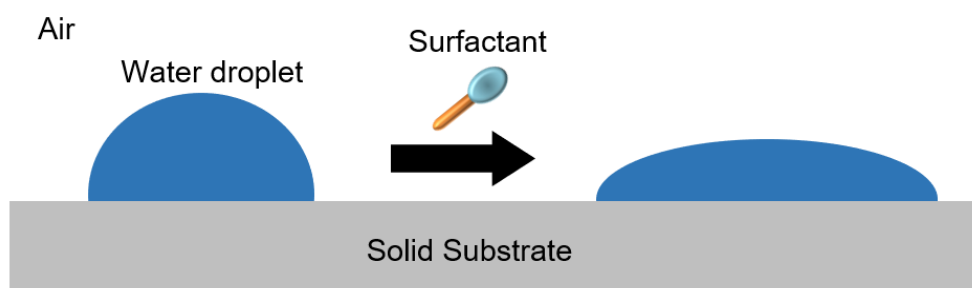


Figure 1.1. 大気下での界面活性剤による水溶液のぬれ性の変化の模式図。

このぬれ性は固体の表面物性にも影響されることが知られている。一般的に、金属やガラスに対する水の接触角は低く、ぬれやすいのに対し、ポリエチレンなどのポリマーから形成される表面に対する水の接触角は高く、ぬれにくい。これは固体表面の表面エネルギーで議論されることがある。金属やガラスは種類にもよるが、約 5000 から 500 mJ/m² の表面エネルギーを有しており、高エネルギー表面と呼ばれる。ポリエチレンやポリスチレンなどの高分子固体の表面エネルギーは約 40 mJ/m² 未満であり、低エネルギー表面と呼ばれる。水の表面エネルギーは約 72 mJ/m² であり、水の液滴が低エネルギー表面に接触する時、より高いエネルギーを有する液滴はぬれ広がりにくい¹⁵。界面活性剤水溶液を用いると、大気/水溶液界面と固体/水溶液界面に対して界面活性剤が吸着することで界面エネルギーの変化が起こり、接触角が変化する。各界面エネルギーの変化や吸着状態の変化、ぬれ性の変化について個々に議論がなされている研究例は多くあるが、ぬれ現象においても界面エネルギーや吸着状態との関連性についての議論は不十分であり、ぬれ現象の制御の観点からもこの関連性について明らかにすることは重要である。

1.3. 社会における界面活性剤の利用

人々の暮らしを支える産業活動においても、界面活性剤は欠かせない化学物質の一つである。産業製品において界面活性剤は、油と水のように本来は混ざりにくい化合物を扱う時に利用されることが多い。前述したように産業利用を意識した報告もなされており、例えば油の洗浄という観点から、界面活性剤を用いた際の接触角や界面エネルギーの変化などについて研究がなされている¹⁶。医薬品においては、界面活性剤を用いることで薬効を有する化合物を製剤内で均一に分散させ、品質安定化を図っている¹⁷。農業の現場において、界面活性剤を含有する農薬は植物や土壌に対するぬれ性が向上し、均一に薬剤を行き渡らせることができ、薬剤の効果を効率的に発揮することができる¹⁸。印刷物にも界面活性剤は関わりがある。写真や文字を表現しているインクを、界面活性剤を用いて均一に分散させることで、より解像度の高い印刷物を得ることができる¹⁹。印刷された媒体からインクを抽出する脱墨剤と呼ばれる製品も界面活性剤を含有している²⁰。家庭の中でも、化粧品や洗剤などの界面活性剤を含む消費材が多く利用されている。このように界面活性剤は産業の現場や人々の暮らしにおいて重要な役割を担っている。界面活性剤が引き起こす現象を学術的観点から整理し体系化することは、学問の発展だけでなく、産業の発展に貢献できるものであると考える。

古くから学術的にも産業的にも利用されている界面活性剤の 1 つに bis(2-ethylhexyl) sulfosuccinate sodium salt が挙げられる。この界面活性剤は 1930 年代に米国で American Cyanamid Co. から Aerosol OT (AOT) という商品名で浸透剤として販売された²¹。AOT が溶解した水溶液は、低い表面エネルギーを有しぬれ剤としての働きを示すことや、油中で逆ミセルを作ることができるというユニークな物性から、産業製品でありながら学術的にも着目されている界面活性剤である。そのため、AOT を略称として学術論文のタイトルに記述する文献も多く存在する^{9,10,22,23}。スルホコハク酸の分子骨格に着目した報告もなされており²²、AOT を界面科学の側面から深耕することは有意義であると考えられる。

1.4. 本研究の目的

本研究は界面活性剤の基本的な現象の一つの疎水性表面に対するぬれ現象に着目した。ぬれ性に優れる AOT に対しては、溶液中での存在状態や相図の研究やぬれ剤としての報告があるが、これまでに記述したように、その詳細なメカニズムや現象の体系化の観点からの研究は十分でない。そこで本研究では、AOT を用いたぬれ現象を通して、界面活性剤によって引き起こされる疎水性表面上での巨視的なぬれの現象と、界面エネルギー、吸着膜構造をそれぞれ評価し関連性について明らかにすることを目的とした。

1.5. 本論文の構成

本研究はスルホコハク酸型の界面活性剤および疎水鎖の異なるスルホコハク酸型界面活性剤の類縁体と、分子構造上の特徴は異なるが最も一般的な陰イオン性界面活性剤であるドデシル硫酸ナトリウムを比較しながら、界面物性の比較と界面に吸着した界面活性剤吸着膜の構造について解析を行った。ぬれ現象について、吸着膜の構造からそのメカニズムを考察する新しい知見が得られ、界面現象を体系的に整理するうえで、本研究の将来的な期待は大きいと考えられる。研究内容はその内容で分けて章ごとに記載した。

第1章は、本研究の緒言である。本研究に取り組むにあたっての背景として、人々の生活における界面活性剤の利用や、ぬれ性に関する先行研究について記述されている。本研究の対象化合物であるスルホコハク酸型の界面活性剤の研究例を踏まえて、本研究の目的について述べられている。

第2章では、本研究に用いた界面活性剤と測定に関して述べられている。本研究に用いた化合物としてのスルホコハク酸型界面活性剤の合成法について記述されている。界面エネルギーの算出に用いた表面張力計と接触角計、界面構造の解析に用いたフーリエ変換赤外分光法と中性子反射率法について、概要や原理、測定条件、解析法などが述べられている。本研究において、疎水性表面として金属表面に自己組織化単分子膜を形成させた表面が用いられており、その調製方法について記述されている。

第3章では、bis(2-ethylhexyl) sulfosuccinate sodium salt と疎水鎖構造が異なる類縁体のスルホコハク酸ナトリウム2種類、およびドデシル硫酸ナトリウムを用いた時の、大気-水溶液界面エネルギー、水溶液-液体油界面エネルギーが測定されている。これらの値に基づき、疎水性表面-水溶液界面エネルギーの導出とぬれ現象の指標となる拡張係数が導出されている。さらに、大気中と同様に油中でも拡張係数が正の時にぬれが起こることが示されている。液体の油としてトリオレインを用いて界面活性剤水溶液中での油滴の挙動の観察を行い、導出された拡張係数との符合が確認された。大気中および油中でのぬれ現象の制御のために、疎水性表面-水溶液固体の界面エネルギー低下は重要な因子であることが考察されている。

第4章では、疎水性表面-水溶液界面に着目しながらスルホコハク酸型界面活性剤の吸着状態・構造の検討が行われている。シリコン基板上に自己組織化単分子膜を形成させ疎水性とした表面上での、ぬれ性や吸着分子の運動性、吸着構造について評価が行われている。各化合物の臨界ミセル濃度の約0.1倍から8倍の濃度で評価したところ、接触角測定により、ドデシル硫酸ナトリウム水溶液よりも bis(2-ethylhexyl) sulfosuccinate sodium salt の水溶液の方がいずれの濃度においても接触角が低く、疎水性表面-水溶液の界面エネルギーも低いことが示されている。この要因の解明のために、疎水性表面-水溶液界面に対して赤外分光測定および中性子反射率測定を行っている。臨界ミセル濃度以下の低濃度領域で赤外分光の多重全反射法による測定が行われ、アルキル鎖中のメチレン基の伸縮振動に由来するピーク位置が bis(2-ethylhexyl) sulfosuccinate sodium salt の方がドデシル硫酸ナトリウムに比べて

高波数側に位置し、アルキル鎖の運動性が高いことが示唆されている。中性子反射率測定のプロファイルの Fitting 解析から、bis(2-ethylhexyl) sulfosuccinate sodium salt の方がドデシル硫酸ナトリウムよりも濃度の上昇にともなって密に吸着することが示唆されている。これらのことから、疎水性表面-水溶液間の界面エネルギーの低下の因子として、分子構造の違いや吸着分子の運動性や吸着密度が挙げられている。

第 5 章では、本研究について総括し、研究の展望について述べられている。

1.6. 参考文献

- [1] M. J. Rosen, *Surfactants and interfacial phenomena*, Wiley, New York, (1989).
- [2] 日本油化学会, 界面と界面活性剤-基礎から応用まで-, 改訂第2版2刷 (平成25年)
- [3] M. Mohammed and T. Babadagli, Wettability alteration: A comprehensive review of materials/methods and testing the selected ones on heavy-oil containing oil-wet systems, *Adv. Colloid Interface Sci.* 220 (2015) 54-77.
- [4] M. J. Rosen, H. Wang, P. Shen, and Y. Zhu, Ultralow Interfacial Tension for Enhanced Oil Recovery at Very Low Surfactant Concentrations, *Langmuir* 21 (2005) 3749-3756.
- [5] L. L. Schramm, E. N. Stasiuk, and D. G. Marangoni, 2 Surfactants and their applications, *Annual Reports Section "C" (Physical Chemistry)* 99 (2003) 3-48.
- [6] A. Kogan and N. Garti, Microemulsions as transdermal drug delivery vehicles, *Adv. Colloid Interface Sci.* 123 (2006) 369-385.
- [7] E. Dickinson, Hydrocolloids as emulsifiers and emulsion stabilizers, *Food Hydrocolloids* 23 (2009) 1473-1482.
- [8] A.-C. Hellgren, P. Weissenborn, and K. Holmberg, Surfactants in water-borne paints, *Prog. Org. Coat.* 35 (1999) 79-87.
- [9] M. Kotlarchyk, J. S. Huang, and S. H. Chen, Structure of AOT reversed micelles determined by small-angle neutron scattering, *The Journal of Physical Chemistry*, 89 (1985) 4382-4386.
- [10] G. Fragneto, Z. X. Li, R. K. Thomas, A. R. Rennie, and J. Penfold, A Neutron Reflectivity Study of the Adsorption of Aerosol-OT on Self-Assembled Monolayers on Silicon, *Journal of Colloid and Interface Science* 178 (1996) 531-537.
- [11] A. Kogan, A. Aserin, and N. Garti, Improved solubilization of carbamazepine and structural transitions in nonionic microemulsions upon aqueous phase dilution, *Journal of Colloid and Interface Science*, 315 (2007) 637-647.
- [12] K. Aramaki, U. Olsson, Y. Yamaguchi, and H. Kunieda, Effect of Water-Soluble Alcohols on Surfactant Aggregation in the C12EO8 System, *Langmuir* 15 (1999) 6226-6232.
- [13] C. Gutig, B. P. Grady, and A. Striolo, Experimental Studies on the Adsorption of Two Surfactants on Solid-Aqueous Interfaces: Adsorption Isotherms and Kinetics, *Langmuir* 24 (2008) 4806-4816.
- [14] A. Mohamed, M. Sagisaka, F. Guittard, and S. Cummings, A. Paul, S. E. Rogers, R. K. Heenan, R. Dyer, J. Eastoe, *Langmuir* 27 (2011) 10562-10569.
- [15] W. A. Zisman, Relation of the Equilibrium Contact Angle to Liquid and Solid Constitution Contact Angle, Wettability, and Adhesion, January 1, (1964) 1-51.
- [16] D. N. Rubingh and T. Jones, Mechanism of detergency in systems containing cationic and nonionic surfactants, *industrial & Engineering Chemistry Product Research and Development* 21 (1982) 176-182.

- [17] H. J. Lee, A. McAuley, K. F. Schilke, and J. McGuire, Molecular origins of surfactant-mediated stabilization of protein drugs, *Advanced Drug Delivery Reviews* 63 (2011) 1160-1171.
- [18] G.T. Cook, A.G.T. Babiker, and H.J. Duncan, Penetration of bean leaves by aminotriazole as influenced by adjuvants and humidity. *Pestic. Sci.* 8 (1977) 137-146.
- [19] M. E. Parent, J. Yang, Y. Jeon, M. F. Toney, Z.-L. Zhou, and D. Henze, Influence of Surfactant Structure on Reverse Micelle Size and Charge for Nonpolar Electrophoretic Inks, *Langmuir* 27 (2011), 11845-11851.
- [20] H. Gecol, J. F. Scamehorn, S. D. Christian, B. P. Grady, and F. Riddell, Use of surfactants to remove water based inks from plastic films, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 189 (2001) 55-64.
- [21] R. Motoyama, Manufacture and Development of Surface Active Agents, *油化学*, 11 (1962) 155-161.
- [22] S. Nave, J. Eastoe, and J. Penfold, What Is So Special about Aerosol-OT? 1. Aqueous Systems, *Langmuir* 16 (2000), 8733-8740.
- [23] S. Nave, J. Eastoe, R. K. Heenan, D. Steytler, and I. Grillo, What Is So Special about Aerosol-OT? Part III Glutaconate versus Sulfosuccinate Headgroups and Oil–Water Interfacial Tensions, *Langmuir* 18 (2002), 1505-1510.

第 2 章

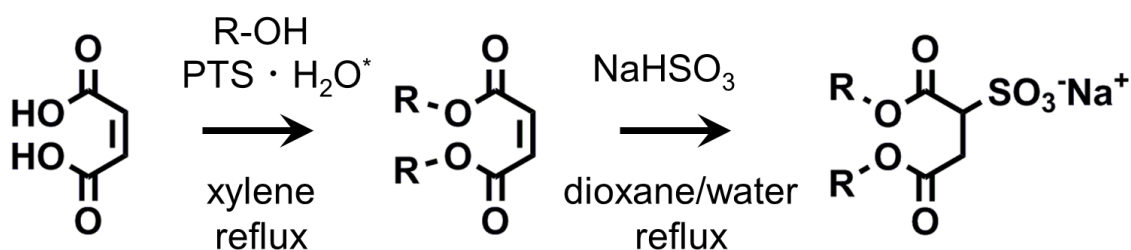
実験

2.1. 緒言

本論文の第 3 章と第 4 章において、界面活性剤水溶液に対して界面エネルギーなどの力学的な測定や、赤外分光測定などの分光学的な測定を行い、その測定値を用いて議論を行う。この 2 つの章の中で共通の界面活性剤や測定手法を用いているため、第 2 章では合成法と測定の概要および測定原理について記述した。

2.2. スルホコハク酸型界面活性剤の合成

本論文で用いたスルホコハク酸型界面活性剤の dihexyl sulfosuccinate sodium salt (Hex)と dioctyl sulfosuccinate sodium salt (Oct) は先行文献を参考に以下の合成スキームで調製した^{1,2}。第 3 章と 4 章ではこの 2 つの界面活性剤と他の界面活性剤と比較しながら考察した。



Scheme 2.1. スルホコハク酸型界面活性剤の合成

2.2.1. dihexyl sulfosuccinate sodium salt (Hex) の合成

マレイン酸 (44 g, 0.38 mol, Wako) と 1-ヘキサノール (81 g, 0.79 mol, Wako) と *p*-トルエンスルホン酸一水和物 (1 g, 5.3 mmol, Wako) を三ツ口フラスコに入れ、1 L のキシレンに溶解させた。攪拌しながら 6 時間還流させ、室温まで冷却した後に、分液ロートに移した。イオン交換水を用いて有機相を 3 回洗浄し、エバポレーターを用いてキシレンを除去し、無色透明液体のジヘキシルマレイン酸 (90 g, 0.32 mol) を得た。

三ツ口フラスコに 200 mL の 1,4 ジオキサン(Wako)とジヘキシルマレイン酸(90 g, 0.32 mol)を加えた。8.5 M の濃度に調整した重炭酸ナトリウム水溶液 75 mL を加えて攪拌しながら 398 K で 10 時間反応させた。室温まで冷却後、酢酸エチル(Wako)を加えながら反応物を分液ロートに移し、brine を用いて有機相を 3 回洗浄した。有機相を減圧濃縮して得られた固体と液体の混合物を大量のメタノールに加えてろ過することで、含まれていた無機塩を取り除いた。ろ液を減圧濃縮し、大量のヘキサンで洗浄することで未反応のジヘキシルマレイン酸を取り除いた。得られた白色固体をオープンカラムクロマトグラフィーにより精製し、白色固体の Hex を得た (収率 41%)。¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ=0.91 (6H), 1.31 (12H), 1.62 (4H), 3.16 (2H), 4.06 (2H), 4.18 (2H), 4.32 (1H)。

2.2.2. dioctyl sulfosuccinate sodium salt (Oct)の合成

合成は 2.2.1.の 1-ヘキサノールのかわりに 1-オクタノールを用いて、Hex と同様の手順で行った。マレイン酸(27 g, 0.23 mol)と 1-オクタノール (61 g, 0.47 mol)を用いて Oct を収率 26%で得た。 $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) δ =0.90 (6H), 1.29 (20H), 1.62 (4H), 3.15 (2H), 4.05 (2H), 4.19 (2H), 4.32 (1H).

2.3. 自己組織化単分子膜の調製

2.3.1.自己組織化単分子膜

大気中や水中で固体表面に対して、親和性の高い化合物が化学吸着することは、古くから知られている^{3,4}。固体表面に吸着した分子において、ファンデアワールス力や π 電子相互作用などの吸着面に対して水平方向に周囲の分子を集積させようとする分子間相互作用部位がある場合に、固体表面上で徐々に自己組織化し単分子膜が形成される。最終的にこれが、固体表面で熱力学的に安定化され自己組織化単分子膜 (Self-Assembled Monolayer, SAM) として形成される。SAM で固体表面を被覆することで、表面物性を変化させることができる。例えば Figure 2.1 においては、固体表面に分子が吸着して SAM を形成することで、表面が被覆される。これにより、露出していた固体の表面が吸着した分子の末端に置き換えられる。この SAM の形成を利用して、本来は親水的であった固体表面を疎水化することや、任意の官能基を有する表面を形成させることができる。この特性を利用して、SAM を用いた研究例が多く報告されている⁵⁻⁷。

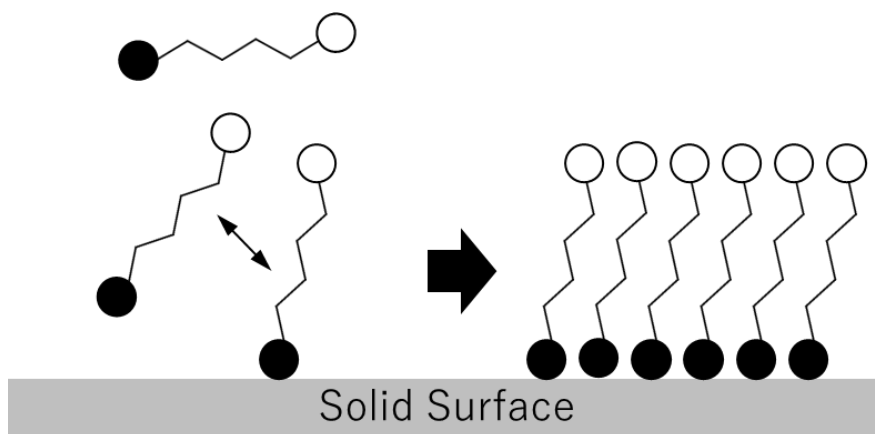


Figure 2.1. 自己組織化単分子膜の形成の模式図.

2.3.2. 金薄膜上の自己組織化単分子膜の調製

第 3 章では疎水性表面に対する界面活性剤水溶液の接触角とぬれの挙動を観察したことを記述する。疎水性表面は長鎖の炭化水素を有するチオール化合物を用いて表面を炭化水素で覆うことで調製した。Au に対してチオール化合物を用いることで Au-S 結合が形成されることが知られている⁸。

スライドガラス上作製された金蒸着膜 (25 mm × 22 mm, Phasis 社) をエタノール中で超音波洗浄した。次に有機物を除去するためにピラニア溶液を用いて洗浄し、蒸留水 (Fujifilm) で十分にリンスした。洗浄した金蒸着膜を 0.5 mM に調製したオクタデカンチオール (Kanto chemical) のエタノール溶液に 6 時間以上浸漬して、金蒸着膜上に自己組織化単分子膜を形成させた (Figure 2.2)。

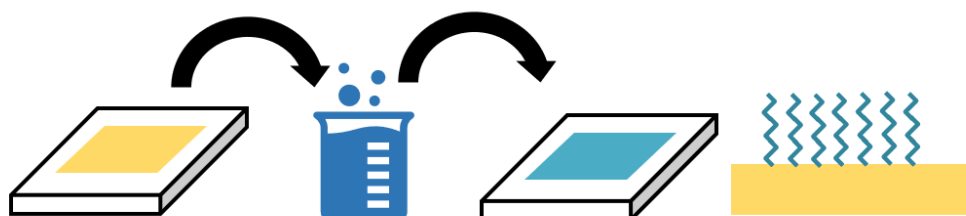


Figure 2.2. 金薄膜上の液相法による自己組織化単分子膜の調製の模式図

2.3.3. シリコン基板上の自己組織化単分子膜の調製

第 4 章では、疎水性表面と界面活性剤水溶液の界面における吸着膜の測定について記述する。全反射赤外分光による測定と中性子反射率測定を行い、測定基板としてシリコン結晶を用いた。シリコン結晶はそれぞれの測定装置に適したものを準備した。全反射赤外分光測定のために、長さ 80 mm, 幅 10 mm, 高さ 4 mm のシリコン結晶を用いた (PIKE 社)。中性子反射率測定は 2 inch、厚み 3 mm の片側鏡面仕上げのシリコンウェハ (松崎製作所) を用いた。シリコン上に自己組織化単分子膜を調製するには、シリコン表面の酸化被膜に有機シランを用いて、シランカップリングにより化学結合を形成させる手法が知られている⁹。

シリコン結晶をエタノール中で超音波を用いて洗浄したのちに、ピラニア溶液を用いて洗浄し、蒸留水で十分にリンスした。ピラニア溶液は洗浄操作の直前に硫酸 3 : 過酸化水素水 1 の割合で混合して調製した。その後、エキシマ照射によるオゾン洗浄を行い、表面を清浄な状態にした。耐熱性の密閉容器内にシリコン結晶とオクタデシルトリメトキシシランを入れたバイアルを入れて 378 K で一晩静置し、シリコン結晶上に自己組織化単分子膜を形成させた (Figure 2.3)。

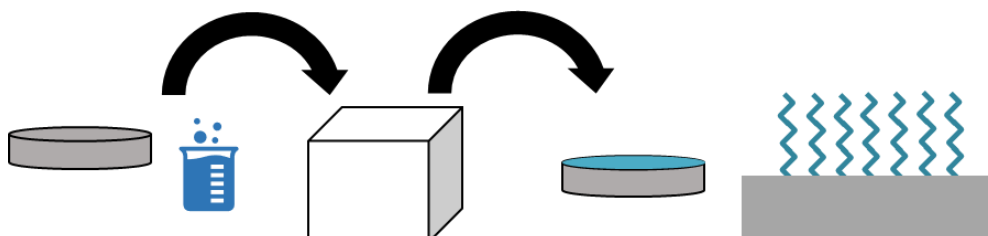


Figure 2.3. シリコン上の気相法による自己組織化単分子膜の調製

2.4. 界面エネルギーの測定の概要¹⁰

2.4.1. 表面張力

異なる物質が接する場合に接触面は界面となる。この中でも気相と液相が接する場合は表面と呼ばれる。この表面において、そこに存在する分子は内部に存在する分子とは異なる状態にある。Figure 2.4 に模式的に記載するが、内部では隣接する分子との間に分子間力が働く一方で、表面に存在する分子隣接する分子の数が異なり分子間力が異なることになる。このミクロの分子間力の違いは表面張力の由来であるとされる。

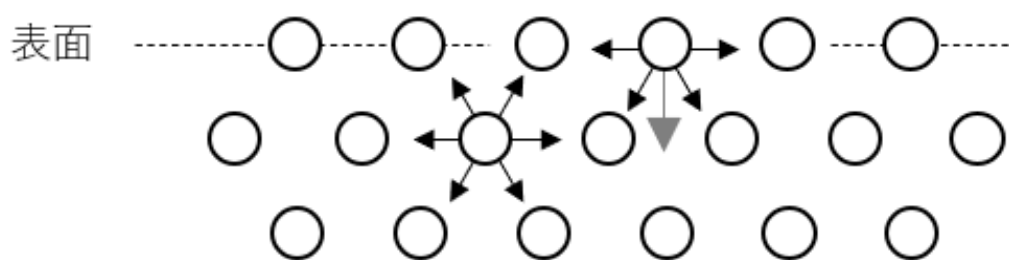


Figure 2.4. 表面と内部に存在する分子に働く分子間力の模式図

2.4.2. 気/液界面エネルギーの測定

本論文において表面張力は表面張力計 K-100 (KRÜSS) を用いて Wilhelmy 法により測定を行った。装置内に吊るされた薄板を液体に接触させると、薄板上に液体がぬれ広がる。液体が熱力学的のために表面積を小さくしようと、薄板を液中に引き込む力が生じる。この時の引力が表面張力となる。薄板の厚みと幅、重さを l, d, m とし、界面張力を γ 、薄板にかかる引力を F とする。重力加速度を g として下記式で表すことができる (Figure 2.5)。

$$F = mg + 2\gamma(l + d) \quad (\text{式 2.1})$$

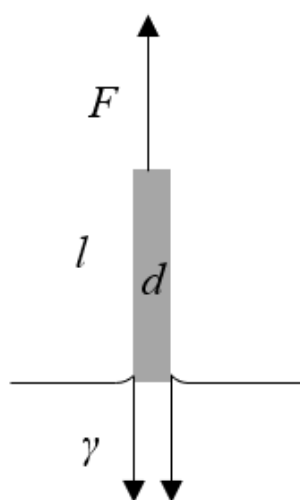


Figure 2.5. 薄板と気/液界面エネルギーのつり合い

各界面活性剤水溶液の気/液界面エネルギーの測定試料は、あらかじめ濃度を調製したのちに 25°Cで一晩静置した。装置内に吊るされた白金板に接触させ、1 分おきに測定を行った。30 分間の測定値の標準偏差が 0.1 mN/m 以下になった時を、測定試料の表面エネルギーの値として読み取った。

2.4.3. 液/液界面エネルギーの測定

本研究において液/液界面エネルギーは界面張力計 DVT-50 (KRÜSS) を用いて液容法により測定した。本研究では、あらかじめ濃度を調製した水溶液中に、キャピラリーを通して油滴を形成させながら測定を行った。今回の測定では直径が 0.254 mm のキャピラリーを用いた。この時の力のつり合いを考えると、キャピラリー上で油滴に生じる浮力と、界面エネルギーが釣り合う。界面エネルギー γ_{LO} は油滴の体積 V と、2つの相の密度 ρ_H, ρ_L 、キャピラリーの口径 d および重力加速度 g を用いて下記式で表される (Figure 2.6)。

$$\gamma_{LO} = V(\rho_H - \rho_L)g/\pi d \quad (\text{式 2.2})$$

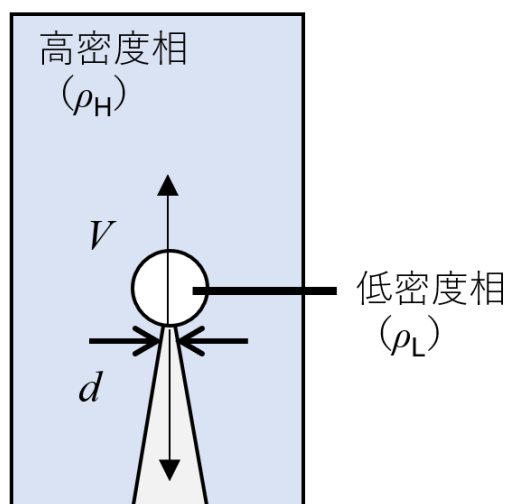


Figure 2.6. 液容法による浮力と液/液界面エネルギーのつり合い

2.5. 接触角測定

接触角は測定基板となる固体と水溶液の液滴が形成する角度 θ を読み取ることで測定を行った。大気中で測定を行う場合、接触角を読み取る液滴の端面では3つの相が存在する。その3つの相は大気、水溶液、固体であり、水溶液/大気、固体表面/水溶液、固体表面/大気のそれぞれの界面エネルギーを γ_{LA} , γ_{SL} , γ_{SA} と表記すると、下記の Young の式が成立することが知られている¹⁰。

$$\gamma_{SA} = \gamma_{SL} + \gamma_{LA} \cos\theta \quad (\text{式 2.3})$$

この式や Figure 2.7 から読み取れるように、界面エネルギーが変化する時に接触角も変化することが予測される。大気中で界面活性剤水溶液を液滴として固体表面に接触させる場合、界面活性剤が作用できる界面は固体表面/水溶液界面と水溶液/大気界面である。

接触角測定は DMo-501（協和界面科学）の装置を用いて測定をした。測定表面に対してシリンジで形成させた $1\ \mu\text{L}$ の液滴を接触させ、画像から $\theta/2$ 法によって接触角を読み取った。一つの測定試料に対して3点以上の測定を行い、それらの平均値を測定値とした。

本論文では第3章及び第4章で疎水性表面に対する接触面測定を行った。疎水性表面の基板となるそれぞれの金属について、金の蒸着膜の表面粗さは $1.7\ \text{nm}$ 以下、シリコン表面は鏡面仕上げとなるように調整されており表面粗さは約 $2\ \text{nm}$ 程度である。接触角測定の際に表面の凹凸構造が接触角に大きな影響を与えることが知られているが、本測定において用いた基板では接触角の測定値に大きな影響は与えない表面粗さと考えられる。

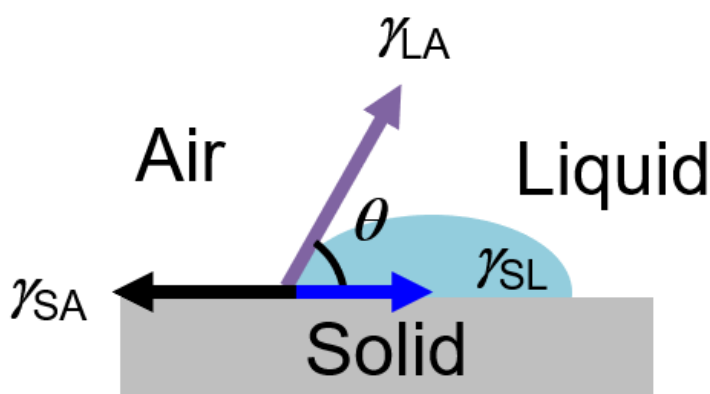


Figure 2.7. 接触角と各界面エネルギーの関係

2.6. フーリエ変換赤外分光測定

2.6.1. 赤外線

光の波長が約 800 nm～3000 nm の範囲の光は赤外線と呼ばれる。可視光よりも長い波長の光であり、一般的な有機化合物中の原子間の共有結合よりもエネルギーが小さい。そのため、赤外線は物質中での透過性が高く、生体中のイメージングや光ファイバーなどの先端的な分野でも光源として利用されている^{12,13}。化合物に対しては、赤外線は共有結合よりもエネルギーが小さな分子振動や格子振動を励起させることができるエネルギーであり、測定試料中に含まれる官能基やなどの情報を評価することができる。この性質を利用して赤外分光の測定が行われる。

2.6.2. 全反射法^{10,14}

赤外線を用いた分光測定では、測定試料に対して透過による測定と反射による測定を実施することができる。透過法では臭化カリウムに測定試料を混合させて打錠したペレットを測定することや、水溶液で測定を行う。反射法では、光の性質の全反射 (attenuated total reflection, ATR) を用いて測定をする。全反射は屈折率の大きい媒質から屈折率の小さい媒質に光が進行する際に、境界面で光が全て反射する現象である。この全反射が起こるときに、光は屈折率の大きい媒質に閉じ込められるが、屈折率の小さい媒質側でエバネッセント波と呼ばれる光の染み出しが起こる (Figure 2.8)。この光の性質を用いて、低屈折率の測定試料を高屈折率のプリズムの上にのせ、赤外線をプリズム内で全反射させてエバネッセント波を用いて測定試料の光吸収を測定する手法が ATR である。プリズム中に光を閉じ込めながら、接触させた測定試料の測定ができることから、ATR は固/液界面や固/気界面の測定に用いることができる。

光が屈折率 n_1 の媒質から n_2 の媒質に進行する時に全反射が起こる条件は臨界角を θ_c とした場合、スネルの法則から以下のように表すことができる。

$$n_1 \cos \theta_1 = n_2 \cos \theta_2 \quad (\text{式 2.4})$$

$$\theta_c = \sin^{-1}(n_2/n_1) \quad (\text{式 2.5})$$

入射光が染み出すエバネッセント波の領域 dp は光の入射角 θ と波長 λ を用いて表すことができる。

$$dp = \frac{\lambda}{2\pi n_1} \cdot \frac{1}{\sqrt{\sin^2 \theta - (n_1/n_2)^2}} \quad (\text{式 2.6})$$

本研究ではアルキル鎖に含まれるメチレン基の C-H 伸縮振動に着目して測定を行った。C-H 伸縮振動のおおよそ吸収波数は 2900 cm^{-1} であり、この時の染み出しの範囲は式 2.6 を用いて計算を行うと約 $0.27 \mu\text{m}$ であると分かった。

本論文では、長さ 80 mm、幅 10 mm、厚さ 4 mm、測定面に対して 45 度に入射光が当たるようにカットされたシリコン（PIKE 社）をプリズムとして固液界面に吸着する界面活性剤の測定を行った。このプリズムを用いた際の反射回数 r は次の式を用いて 10 回と導出した。式中の L は長さ、 T は厚みである。

$$r = L / (2T \tan \theta) \quad (\text{式 2.7})$$

得られたスペクトルに対して ATR 補正を行い、規格化してピーク位置の変化について考察した。後述するが、スペクトルの位置からアルキル鎖のコンフォメーションについて考察を行った。

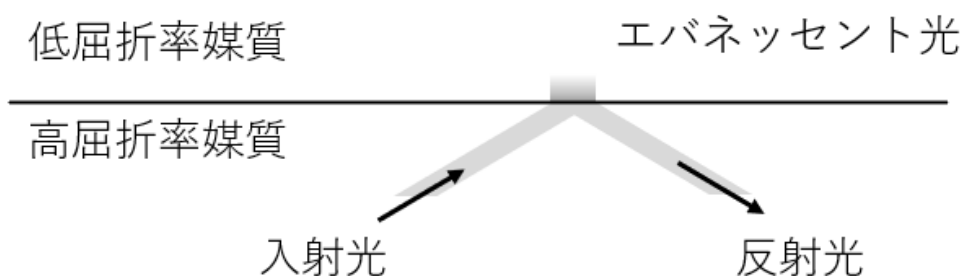


Figure 2.8. 光の全反射によって生じるエバネッセント波の模式図

2.7. 中性子反射率測定¹⁵

2.7.1. 中性子

中性子は電荷をもたない粒子であり陽子と共に原子核を構成する。その大きさは約 10^{-15} m、質量は約 1.7×10^{-27} kg である。測定の線源として中性子を用いるには、核分裂反応や核破砕反応を利用して中性子を取り出す。

中性子線は X 線などの他の放射線と同じように、反射、回折、散乱などの波としての性質を有しており、この特性を利用して測定試料の内部構造の解析に用いられる。中性子は電荷をもたない粒子であるために、水素やリチウムなどの軽い元素の検出に有用である。X 線も同じように物質の内部構造の解析に用いられるが、被透過物質中の電子の少ない軽い元素に対しては感度が低い。これは、X 線が電子へ作用するのにに対して、中性子が原子核と相互作用するためである。この性質から、中性子は元素ごとに特有の散乱を受ける。このため、軽水素と重水素のような同位体の識別も可能となる。

2.7.2. 中性子反射率測定の原理¹⁵⁻¹⁷

中性子を用いた測定の一つに中性子反射率測定法 (NR) がある。この測定方法は試料の表面付近の内部構造を解析する有用な手法の一つである。得られた反射率のデータから、表面に吸着した薄膜や試料内部の積層について厚みや粗さなどを評価することができる。

中性子を測定する界面に対して、低い入射角で照射することによって中性子が反射をする。中性子線の入射角または波長を変化させながら測定を行い、反射した中性子を検出する。照射された中性子は、界面で反射する成分と試料内部へ進入する成分に分けられる (Figure 2.9)。

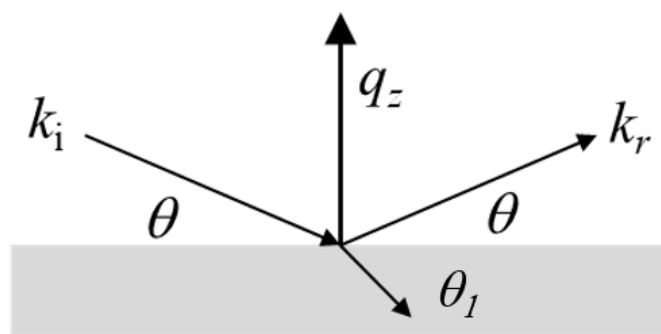


Figure 2.9. 中性子線を照射した際の経路と散乱ベクトル q_z

入射する中性子線の波長を用いて、波数ベクトルは式 (2.8) で表される。

$$k_0 = \frac{2\pi}{\lambda} \quad \text{式(2.8)}$$

この時の反射による移行量運動量を表す散乱ベクトル q_z は波数ベクトルを用いて式 (2.9) で表される。

$$q_z = k_r - k_i = \frac{4\pi \sin \theta}{\lambda} \quad \text{式(2.9)}$$

試料内部へ進入する中性子は界面を形成する物質の屈折率 n_i に従って進む。物質の屈折率は式(2.10)で表すことができる。

$$n_i = 1 - \frac{\lambda^2 b}{2\pi V} \quad \text{式(2.10)}$$

ここで b は元素に固有の散乱長、 V は体積であり、さらに b/V は散乱長密度 (Scattering Length Density, SLD) と呼ばれ物質の構成元素とその組成で決定される値である。

2つの物質の界面では中性子の経路において物質の屈折率とその角度について Snell の法則が成り立つ。

$$n_1 \cos \theta_1 = n_2 \cos \theta_2 \quad \text{式(2.11)}$$

界面で中性子の全反射が起こる臨界角 θ_c について考えると、 $\theta_2=0$ の時であり、例えば大気中の測定では $n_1=1$ となるので、式(2.11)は式(2.12)のように記述できる。

$$\cos \theta_c = n_2 \quad \text{式(2.12)}$$

θ が微小角のときに式(2.13)の近似が成り立ち、式(2.12)と式(2.10)から中性子が全反射を起こす臨界角を表す式(2.14)が求められる。

$$\cos^2 \theta_c \simeq \left(1 - \frac{\theta_c^2}{2}\right)^2 \simeq 1 - \theta_c^2 \quad \text{式(2.13)}$$

$$\theta_c = \lambda \left(\frac{b}{V \cdot \pi} \right)^{\frac{1}{2}} \quad \text{式(2.14)}$$

この結果から臨界角の時の散乱ベクトルとの関係は式(2.9)を変形し、式(2.15)として記述できる。

$$q_{zc} = 4 \left(\frac{b}{\pi V} \right)^{\frac{1}{2}} \quad \text{式(2.15)}$$

つまり、臨界角の時の散乱ベクトルから散乱長密度や層を形成する組成を求めることができる。測定試料から反射する成分について、反射率 R は式(2.16)で表される。この式からわかるように、 R は q の4乗に反比例の関係にある。

$$R = \frac{16\pi^2}{q^4} \left(\frac{b}{V} \right)^2 \quad \text{式(2.16)}$$

中性子反射率の測定データは、縦軸を反射率、横軸を散乱ベクトル q として Figure 2.10 のように示すことができる。ここでは、重水中でシリコン上に SLD が1の化合物を 50 nm の膜厚で均一に塗布されたサンプルを仮定して、Motofit を用いて計算した。

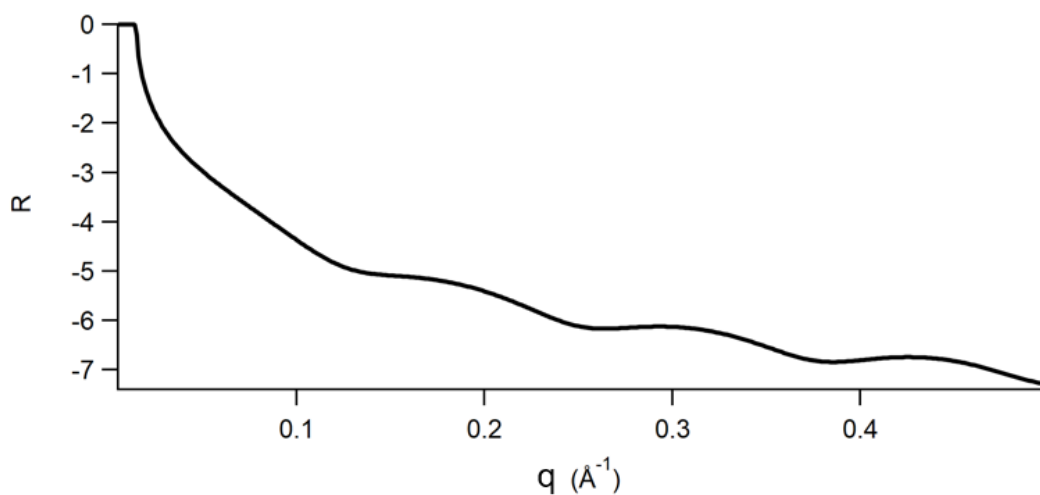


Figure 2.10. 中性子反射率の測定データの例（Motofit を用いて作成）

Figure 2.10 において曲線の極大と極小の繰り返しは Kissing fringe と呼ばれる。これは測定サンプル内に形成される複数の界面から反射される中性子が干渉するために生じる。このフリンジの間隔は薄膜の膜厚に依存し、膜厚が厚いほど間隔が狭くなる。フリンジの間隔を横軸に基づいて Δq とすると、膜厚 d を用いて式 (2.17) として表すことができる。この式から、得られたデータのフリンジの間隔から測定試料中の膜厚を見積もることができる。

$$\Delta q \approx \frac{2\pi}{d} \quad \text{式(2.17)}$$

本研究では中性子反射率測定は大強度陽子加速器施設（J-PARC）に設置されている偏極中性子反射率計（SHARAKU、BL17）を用いて測定を行った¹⁸。

2.8. 参考文献

- [1] M. Sagisaka, T. Narumi, M. Niwase, S. Narita, A. Ohata, C. James, A. Yoshizawa, E. Taffin de Givenchy, F. Guittard, S. Alexander, and J. Eastoe, Hyperbranched hydrocarbon surfactants give fluorocarbon-like low surface energies, *Langmuir* 30 (2014) 6057-6063.
- [2] K. Baczko, X. Chasseray, and C. Larpent, Synthesis and surfactant properties of symmetric and unsymmetric sulfosuccinic diesters, Aerosol-OT homologues, *Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions 2* (2001), 2179-2188.
- [3] W. C. Bigelow, D. L. Pickett, and W. A. Zisman, Oleophobic monolayers: I. Films adsorbed from solution in non-polar liquids, *Journal of Colloid Science*, 1 (1946) 513-538.
- [4] L. S. Bartell and R. J. Ruch, The Wetting of Incomplete Monomolecular Layers. II. Correlation with Molecular Size and Shape, *The Journal of Physical Chemistry*, 63 (1959) 1045-1049.
- [5] D. Janssen, R. D. Palma, S. Verlaak, P. Heremans, and W. Dehaen, Static solvent contact angle measurements, surface free energy and wettability determination of various self-assembled monolayers on silicon dioxide, *Thin Solid Films*, 515 (2006) 1433-1438.
- [6] C. D. Bain, E. B. Troughton, Y. T. Tao, J. Evall, G. M. Whitesides, and R. G. Nuzzo, Formation of monolayer films by the spontaneous assembly of organic thiols from solution onto gold, *Journal of the American Chemical Society*, 111 (1989), 321-335.
- [7] G. B. Sigal, M. Mrksich, and G. M. Whitesides, Effect of Surface Wettability on the Adsorption of Proteins and Detergents, *Journal of the American Chemical Society*, 120 (1998), 3464-3473.
- [8] J. C. Love, L. A. Estroff, J. K. Kriebel, R. G. Nuzzo, and G. M. Whitesides, Self-Assembled Monolayers of Thiolates on Metals as a Form of Nanotechnology, *Chemical Reviews*, 105 (2005) 1103-1170.
- [9] G. Lamour, A. E.-Bafrooei, E. Borguet, S. Souès, and A. Hamraoui, Neuronal adhesion and differentiation driven by nanoscale surface free-energy gradients, *Biomaterials*, 31 (2010) 3762-3771.
- [10] 日本化学会, 現代界面コロイド科学の基礎-原理・応用・測定・ソリューション, 2009
- [11] M. J. Rosen, *Surfactants and interfacial phenomena*, Wiley, New York, (1989).
- [12] C. Li, G. Chen, Y. Zhang, F. Wu, and Q. Wang, Advanced Fluorescence Imaging Technology in the Near-Infrared-II Window for Biomedical Applications, *Journal of the American Chemical Society*, 142 (2020) 14789-14804.
- [13] J. S. Sanghera and I. D. Aggarwal, Active and passive chalcogenide glass optical fibers for IR applications: a review, *Journal of Non-Crystalline Solids* 256-257 (1999) 6-16.
- [14] D. Marsh, Quantitation of Secondary Structure in ATR Infrared Spectroscopy, *Biophysical Journal* 77 (1999) 2630-2637.
- [15] 桜井健次, X線反射率法入門, 講談社, 2018
- [16] T.P. Russell, X-ray and neutron reflectivity for the investigation of polymers, *Materials Science*

Reports, 5 (1990), 171-271.

[17] H. Zabel, X-ray and neutron reflectivity analysis of thin films and superlattices. *Applied physics A*, 58 (1994), 159-168.

[18] M. Takeda, *et al.*, Current Status of a New Polarized Neutron Reflectometer at the Intense Pulsed Neutron Source of the Materials and Life Science Experimental Facility (MLF) of J-PARC, *Chinese Journal of Physics*, 50 (2012), 161-170.

第3章

スルホコハク酸型界面活性剤水溶液と疎水性物質間の界面
エネルギーの評価と油滴の分離挙動

3.1. 緒言

様々な表面に付着した汚れを除去することは、界面活性剤に期待される最も基本的な機能の一つであり、研究が進められている¹⁻³。固体表面に付着した油などの疎水性の液体を界面活性剤水溶液で除去する場合、界面活性剤の持つ可溶化、分散、ぬれなどの性質が複合的に働く^{4,5}。しかしながら、実際の洗浄などの場面において、界面活性剤の作用だけでは油性の液体を完全に除去することは容易ではないため、強い水流、超音波、加熱などの外部エネルギーが必要となる場合がある⁶。油などの疎水性液体の除去が不完全である理由の一つは、界面活性剤による油/水および固体/水の界面エネルギーの低下が不十分であることである。例えば界面活性剤水溶液中において、疎水性のフッ素樹脂上の疎水性液体は、親水性のセルロース上の疎水性液体よりも除去されにくいことが報告されており、界面活性剤水溶液中の固体表面からの疎水性液体の除去には、固体/油間の界面エネルギーも重要な役割を果たすことが示唆されている⁷。

界面活性剤によって引き起こされる現象は、溶液中の界面活性剤の濃度に強く依存することが知られている^{8,9}。洗浄に関しては、高濃度の界面活性剤水溶液が油を効果的に除去する傾向がある。しかし多量の界面活性剤の使用は、使用後に排出される界面活性剤を含む排水が、自然環境に大きな負荷を与えることになる。SDGsの観点からは、より低濃度の界面活性剤水溶液で油汚れを除去することが望ましい。つまり、できるだけ少量の界面活性剤を用いて界面現象を制御することが社会的に求められていることの1つと言える。

樹脂のような表面エネルギーの低い疎水性の固体表面では、一般的に疎水性液体の接触角は水の接触角より低くなる。これは水の表面エネルギーが疎水性の液体よりも高いためである。疎水性の固体表面と疎水性液体の表面エネルギーの差は水との表面エネルギー差より小さくなり、2相の接触が熱力学的により安定化する。このように、疎水性表面にとって水よりも疎水性液体と接触する方が安定であるので、疎水性液体の方が接触角は低くなる。

先行研究を調べると、固体/液体の界面エネルギーに関しては、M. C. Michalski らが、表面エネルギーの低いポリエチレン基板上のトリオレインの接触角は、ガラス基板上の接触角よりも小さいことを示している¹⁰。A. Dedinaite らの報告によると、親水性のマイカとトリオレイン間の界面エネルギーは 35 mJ/m^2 であり、ジメチルジオクタデシルアンモニウムブロマイドで疎水化した雲母とトリオレイン間の界面エネルギーは 16 mJ/m^2 である^{11,12}。W. L. Ng は、トリパルミチンとトリオレインの混合物について示差走査熱量測定を行い、結晶部分と液体部分の界面エネルギーは約 9 mJ/m^2 であったと報告している¹³。

固体基板上に付着した疎水性油滴が界面活性剤水溶液にさらされると、界面活性剤分子は油/水溶液界面の界面張力だけでなく、固体/水溶液界面の界面張力も低下させる。特に、固体/水溶液界面エネルギーを低下させる界面活性剤は、ぬれ剤として知られている。ぬれは継続的に関心を集めているテーマであり、ぬれ剤の機能はアルキル鎖の長さや構造、親水性部位の位置に依存することが報告されている¹⁴⁻¹⁷。スルホコハク酸型の界面活性剤である、

bis(2-ethylhexyl) sulfosuccinate sodium salt (AOT)は、古くから研究されてきたぬれ剤の一つである^{18,19}。近年、様々なアルキル鎖を持つ AOT 類縁体の分子構造と気体/水溶液界面エネルギーの関係が報告された²⁰。さらに、分子動力学シミュレーションを用いて、金表面上での AOT ミセルの吸着単分子膜の形成が研究されている²¹。AOT を含む 2 種類の陰イオン性界面活性剤の混合物の NaCl を含む水中でのシリカへの吸着も、油回収技術に関する知見を蓄積するために研究されている²²。しかしながら、固体/水溶液界面における分子構造と界面エネルギーの関係、特に固体表面が疎水性である場合に関する研究は少ない。この関係を調べることは、界面現象を制御するための効果的なアプローチを見出すことができ、学術研究および産業利用の双方にとって有用であると考えられる。

本研究では、AOT、および AOT の類縁体である dioctyl sulfosuccinate sodium salt (Oct)と dihexyl sulfosuccinate sodium salt (Hex)を用いて、疎水性表面/水溶液の界面エネルギーに対するアルキル鎖の構造の影響を調べた。比較のために最も一般的な陰イオン性界面活性剤の 1 つであり、AOT と分子構造の異なる界面活性剤のドデシル硫酸ナトリウム (SDS) に対しても同様の実験を行った。疎水性表面は、*n*-オクタデカンチオール(self-organized monolayer)の自己組織化単分子膜で Au 表面を化学修飾して調製した (C18SAM-Au)。さらに、界面活性剤水溶液中で C18SAM-Au から疎水性の液体であるトリオレインを除去する実験を行った。

本研究の目的は、界面エネルギー、ぬれにかかわる拡張係数、トリオレイン液滴の分離挙動、界面活性剤の分子構造に起因する特性や機能の関係を探り、巨視的な挙動と界面化学的に得られる測定値との関連性を明らかにすることである。そのためにトリオレイン、および C18SAM-Au と界面活性剤水溶液の界面エネルギーを評価した。その結果、スルホコハク酸型界面活性剤は両方の界面エネルギーを低下させる能力があることが示された。特に AOT は界面エネルギーを大きく低下させ、トリオレインを C18SAM-Au から分離する挙動が確認でき、油滴の分離と界面エネルギーの関係は、拡散係数を用いて整理できることを実験的に明らかにした。

3.2. 実験

3.2.1. 界面活性剤

- ・ bis(2-ethylhexyl) sulfosuccinate sodium salt (AOT)は Sigma Aldrich から市販の試薬を購入しそのまま実験に用いた。
- ・ dioctyl sulfosuccinate sodium salt (Oct) は第 2 章で記述した合成方法で調製した。
- ・ dihexyl sulfosuccinate sodium salt (Hex) は第 2 章で記述した合成方法で調製した。
- ・ ドデシル硫酸ナトリウム (SDS) は和光純薬から市販の試薬を購入しそのまま実験に用いた。

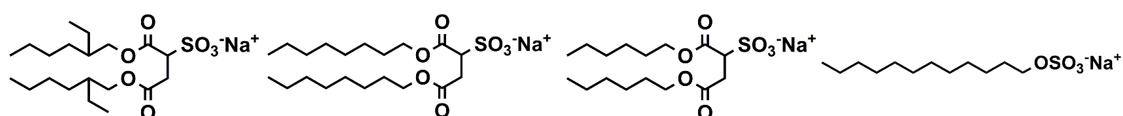


Figure 3.1. スルホコハク酸型界面活性剤と SDS：左から順に AOT、Oct、Hex、SDS.

3.2.2. 疎水性物質

- ・ 疎水性の液体としてトリオレインを用いた。トリオレインは和光純薬から市販の試薬を購入しそのまま実験に用いた。
- ・ 疎水性表面は金の蒸着膜を 0.5 mM のオクタデカンチオールのエタノール溶液に浸漬させて、C18 の炭素鎖の自己組織化単分子膜を調製した (C18SAM-Au)。詳細な調製方法は第 2 章に示した。オクタデカンチオールは和光純薬から試薬を購入しそのまま実験に用いた。エタノールは和光純薬から試薬を購入しそのまま実験に用いた。

3.2.3 実験に用いた装置

本章では、表面張力計 K-100 (KRÜSS)、界面張力計 DVT-50 (KRÜSS)、接触角測定装置 DMo-501 (協和界面科学) を測定装置として用いた。詳細な測定手法は第 2 章に記述した。

3.3. 界面活性剤水溶液の気/液界面物性

スルホコハク酸型の界面活性剤に対して Wilhelmy 法による表面張力の測定を行うことで臨界ミセル濃度（critical micelle concentration、以下 cmc）の測定を行った。界面活性剤は水溶液中で先に気/液界面に吸着し、気液界面への吸着が飽和したのちにミセルを形成する²³。そのため、濃度に対する表面エネルギーの測定値をプロットしたときに、その傾きに変化が生じる。その時の屈曲点を cmc として読みとった。測定結果を Figure 3.3 に示した。

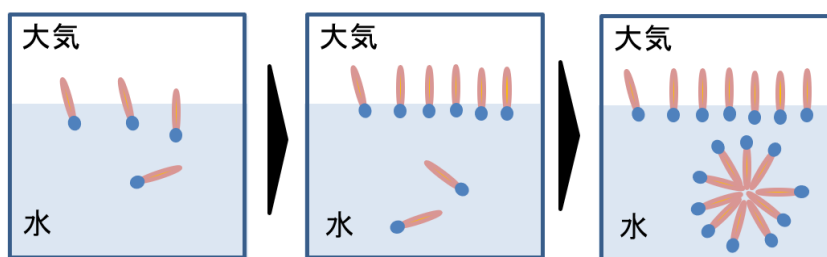


Figure 3.2. 界面活性剤水溶液の濃度上昇に伴うミセル形成の模式図.

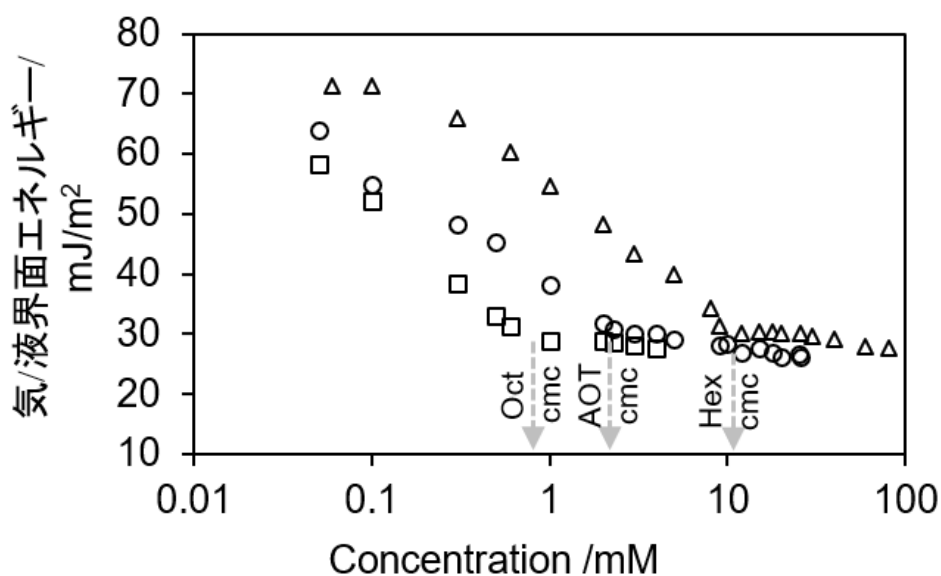


Figure 3.3. スルホコハク酸型界面活性剤水溶液の表面エネルギーの測定結果と屈曲点（○：AOT、□：Oct、△：Hex）。

それぞれの界面活性剤において 0.05 mM 程度の濃度から徐々に濃度を上昇させた水溶液の測定を行うと、AOT は 2.5 mM、Oct は 0.9 mM、Hex は 11.9 mM 付近でプロットの傾きが変化した。本研究ではこれらの屈曲点をそれぞれの界面活性剤水溶液の cmc とした。これらの値は既報の文献と近い値であった²⁴。なお、本研究では、cmc における表面エネルギー値を γ_{cmc} と記すことにする。さらに表面エネルギーの測定結果から、cmc 以下の濃度範囲の

測定値を用いることで、単位面積当たりの界面活性剤の吸着量を求めることができた。これによって、分子構造の違いによる気/液界面の吸着膜の違いについて考察することができる。各化合物の表面過剰量 (Γ_m) を Gibbs 吸着式の変形式 (3.1) を用いて計算した²³。式 (3.1) において、 R は気体定数、 T は絶対温度、 C は界面活性剤濃度であり、 m は非イオン性界面活性剤の場合は 1 に、希薄条件下で陰イオンなどの 1:1 で乖離するイオン性界面活性剤の場合は 2 が代入される。今回は m に 2 を代入して計算した。

$$\Gamma_m = -(1/mRT)(d\gamma/d\ln C)_T \quad (\text{式 3.1})$$

濃度に対する界面エネルギーの低下値はプロットの傾きから求めた。この時の傾きは excel の近似式から求めた。スルホコハク酸型界面活性剤のそれぞれのプロットを以下に示した。

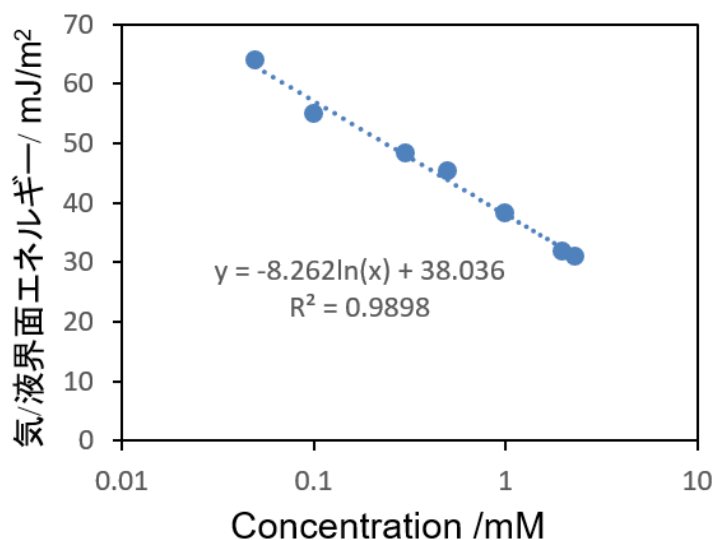


Figure 3.4. AOT 水溶液の濃度に対する表面エネルギーの変化

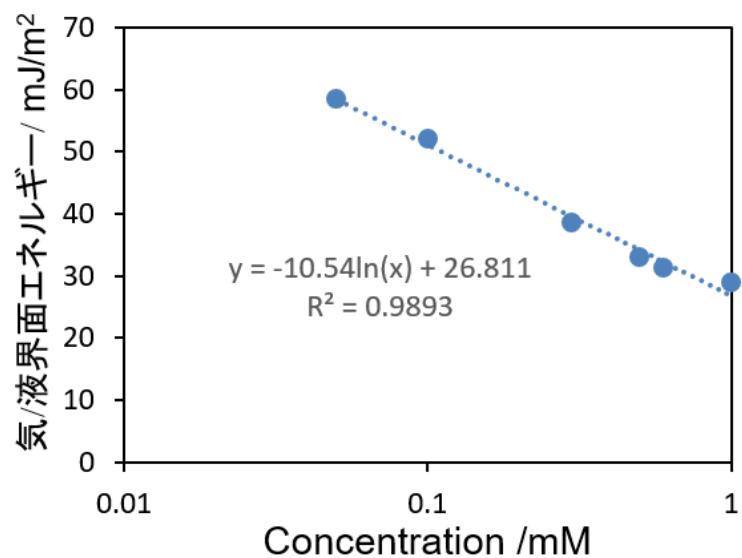


Figure 3.5. Oct 水溶液の濃度に対する表面張力の変化

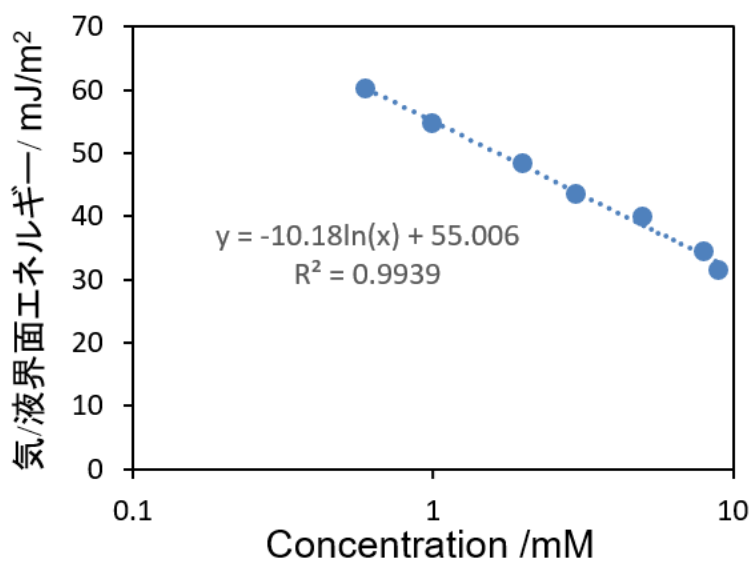


Figure 3.6. Hex 水溶液の濃度に対する表面張力の変化

Table 3.1. 使用した界面活性剤の水溶液の cmc、 γ_{cmc} 、 Γ_{m} . a) SDS 水溶液の Γ_{m} は文献 25 から引用した.

Surfactant	cmc /mM	γ_{cmc} / mJ/m ²	Γ_{m} / $\mu\text{mol}/\text{m}^2$
AOT	2.5	30.9	1.66
Oct	0.9	28.8	2.13
Hex	11.9	30.0	2.05
SDS	8.2	38.7	3.16 ^a

これまでの気/液界面に関する測定値をまとめて Table 3.1 に示した。Table 3.1 中の γ_{cmc} はそれぞれの界面活性剤の cmc における表面エネルギーの値である。今回測定したスルホコハク酸型の界面活性剤の中で、AOT と Oct は炭素数 8 のアルキル鎖を 2 本有する界面活性剤であり、異性体である。しながらその気/液表面の物性値や化合物自体の物性に違いがみられた。この 2 つの化合物の物性の違いとして水溶性が挙げられる。Oct は水溶液が低く、5 mM 程度の濃度で飽和水溶液となる。AOT は 25 mM 程度が飽和濃度であった。この水溶性の違いが cmc の違いとしても表れていると考えられる。Oct の分子は水溶性が低いため、低濃度でも気/液界面へ吸着を起こしやすく cmc が低くなったと考えられる。この 2 つの界面活性剤の水溶液に対する cmc 未満の表面エネルギーを比べると、同じ濃度では Oct の方が低い表面エネルギーとなっている。

表面に界面活性剤が密に吸着していると考えられる cmc の時の気/液界面エネルギーの値を AOT と Oct で比べると、AOT の方が高い。これは、表面過剰量は Oct の方が大きい値であり、側鎖に分岐の無い Oct の方が、気/液界面で密に並びやすいと考えられる。それによって、気/液界面ではアルキル鎖の充填密度が増加するために、より低い γ_{cmc} を示したと考えられる。

Hex は炭素数が 6 の疎水鎖を 2 本有する。そのため AOT や Oct と比べると、炭素数が 4 つ少ない。そのために Hex はその水溶性が AOT とは異なり、100 mM 以上の濃度でも水に溶解した。この水溶性の違いは、低濃度での気/液界面エネルギーの低下能力に違いをもたらしたと考えられる。低濃度では気/液界面に配向しにくいために、cmc が AOT よりも大きな値になったと考えられる。一方で、表面過剰量は Oct と近い値を示した。これは、気/液界面において界面活性剤が配向する時に、疎水鎖に分岐がないほうが密に充填されやすいことを表していると考えられる。

スルホコハク酸型界面活性剤と SDS の γ_{cmc} と Γ_{m} を比較すると、スルホコハク酸型界面活性剤の方が、低い γ_{cmc} と Γ_{m} の値を示した。これは、スルホコハク酸型界面活性の方が 2 本の疎水鎖を有しており、少ない分子数で表面を覆うことができるためであると考えられる。 Γ_{m} の値から分子占有面積を求めると、AOT は約 $100 \text{ \AA}^2/\text{molec.}$ であり、SDS は約 $53 \text{ \AA}^2/\text{molec.}$ であった。

これらの結果から、分子構造の違いだけでなく、スルホコハク酸型界面活性剤の中でもアルキル鎖の構造の違いで気/液面の物性が大きく異なることが示された。

3.4. 界面活性剤水溶液とトリオレインとの界面物性

トリオレインは C18 の長い炭化水素鎖を有するトリグリセリドで、分子内に不飽和結合を有するために、炭化水素鎖の立体障害が生じ、常温常圧条件下で液体として存在する疎水性物質である (Figure 3.7)。このトリオレインと界面活性剤水溶液との界面エネルギーを DVT-50 を用いて測定した (Figure 3.8)。

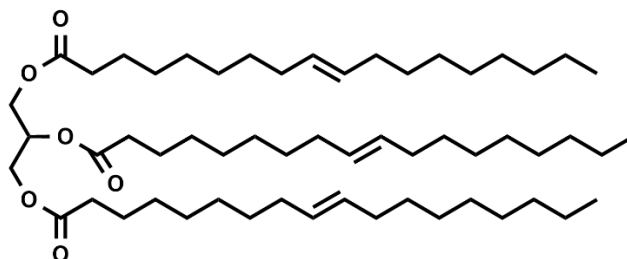


Figure 3.7. トリオレインの構造式

スルホコハク酸型界面活性剤の水溶液の濃度を上昇させると、トリオレインとの界面エネルギーは徐々に低下した。特に AOT と Oct では気/液界面エネルギーの測定とは異なり、cmc 前後で明確な屈曲点は観察できなかった。cmc より高濃度でも界面エネルギーが低下することについては、これまでに別のグループによる研究で、油相と界面活性剤の分子間相互作用が影響していると述べられている^{26, 27}。これらのことから、気/液界面では界面活性剤のアルキル鎖が接している空气中に相互作用する物質はほとんど無く、cmc より高濃度では一定の気/液界面エネルギーを示したと考えられる。一方で、水溶液と疎水性液体との間に界面活性剤が吸着した時には、アルキル鎖と油相を形成する疎水性液体との間に相互作用が働くと推察される。さらに、界面活性剤は親水基が電離していない状態であれば油相への溶解も可能であり、濃度上昇にともなって、徐々に界面エネルギーが低下したのだと考えられる。Oct は水への低い溶解性のために 5 mM 以上の高濃度の溶液が調製出来なかったため測定値はない。AOT と Hex の cmc 以上の高濃度溶液ではおよそ 5 mJ/m² 以下の界面エネルギーを示した。AOT、Oct、Hex の化合物の水溶性の順に、濃度における油/水界面エネルギーが低い順序になっていた。これは水溶性が低く界面への吸着の起こりやすさを示していると考えられる。

SDS もスルホコハク酸型界面活性剤と同様に濃度の上昇によって油水界面エネルギーの低下が確認できた (Figure 3.9)。SDS は水溶性が高いため、10 wt% (約 350 mM) の水溶液の調製を行うことができ、その時の界面エネルギーは約 0.5 mJ/m² と低い値を示した。スルホコハク酸型界面活性剤と SDS を比較した場合、疎水性液体であるトリオレインとの界面エネルギーを低下させるには、アルキル鎖の構造や分子構造よりも溶液の界面活性剤濃度の上昇が重要な因子であることが示唆された。これらの化合物の測定値を同一の濃度で比較しようとすると、それぞれの物性が異なるので正確な議論が難しい。そこで本論文では各

化合物の cmc を基準として比較を行った。cmc の異なる化合物間の物性の比較をする場合に cmc を基準に用いることができ、先行研究例では cmc を基準に異なる化合物の吸着量が議論されている²⁸。それぞれの cmc におけるトリオレイン/水溶液の界面エネルギー γ_{OL} を Table 3.2 に示した。より界面エネルギーを低下させた化合物は SDS であった。油水界面張力において、油相の分子と界面活性剤の相互作用があることを考慮すると、長鎖のアルキル鎖を有するトリオレインに対して、SDS は C12 の長い疎水鎖を有していることから、親和性が高かったことが考えられる。Hex は C6 の炭化水素を 2 本有しており、SDS と疎水鎖中の炭化水素の数は同じであるが、界面エネルギーが SDS ほどに低下しなかったことから、疎水性液体/水溶液の界面エネルギーには疎水鎖の長さも重要な因子であることが示唆された。

Table 3.2. トリオレイン／界面活性剤水溶液（濃度：cmc）の界面エネルギー

surfactant	AOT	Oct	Hex	SDS
$\gamma_{OL, cmc}$	8.7 mJ/m ²	8.6 mJ/m ²	9.2 mJ/m ²	5.2 mJ/m ²

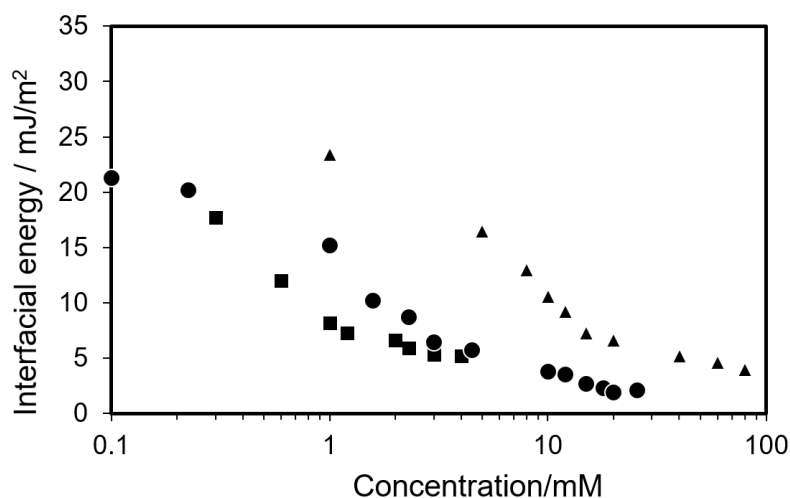


Figure 3.8. スルホコハク酸型界面活性剤水溶液/トリオレイン界面の界面エネルギー (γ_{OL})
(● : AOT、■ : Oct、▲ : Hex)

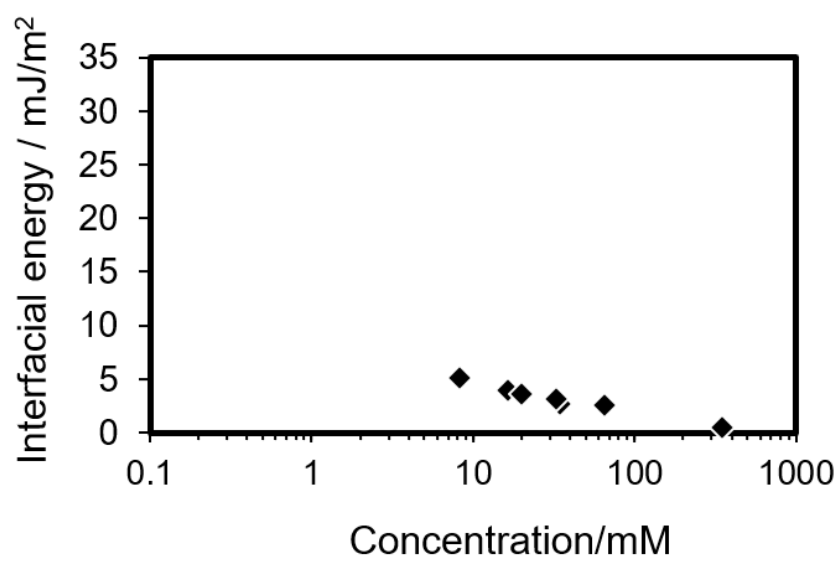


Figure 3.9. SDS 水溶液/トリオレインの界面エネルギー (γ_{OL})

3.5. C18SAM-Au 上の接触角測定

オクタデカンチオール自己組織化単分子膜による疎水性表面に対して、界面活性剤水溶液を滴下しその時の接触角を読み取った。界面活性剤を含まない純水を滴下した時の接触角は 109° であり Au 表面が疎水化されていることを確認した。この C18SAM-Au に対して、あらかじめ濃度を調整した界面活性剤水溶液を接触角計のシリンジを通して $1\ \mu\text{L}$ 滴下した。この測定の際に、測定基板上で滴下する位置を変えながら測定を行い、常に新しい C18SAM-Au の部位に対して界面活性剤水溶液との接触角の測定を行った。

今回測定したスルホコハク酸型の界面活性剤水溶液の接触角は、溶液の濃度の上昇とともに低下した。水溶液濃度とその時の接触角についてプロットを行うと、おおよそ cmc 付近で傾きが変わったことが確認できた。SDS 水溶液では cmc 以上の濃度で大きな接触角の変化は起こらなかった。Table 3.3 には、比較のために、各界面活性剤水溶液の cmc の時の接触角の値をまとめて示した。

Table 3.3. C18SAM-Au に対する界面活性剤水溶液の cmc の接触角

surfactant	AOT	Oct	Hex	SDS
contact angle	62°	62°	65°	78°

疎水性液体に対してはスルホコハク酸型界面活性剤よりも SDS の方が油/水界面エネルギーを低下させたのに対して、接触角は SDS の方が高く、疎水化表面をぬらしにくく親和性が低い結果が得られた。一方でスルホコハク酸型の界面活性剤は 3 つの化合物で接触角は近い値を示した。スルホコハク酸型界面活性剤の中でも AOT はより低い接触角を示した (Figure 3.10、3.11)。

第 2 章でも Young の式を用いて示したが、接触角の変化は大気/水溶液の界面エネルギーの変化の影響を含んでいる (Figure 3.12)。

$$\gamma_{\text{SA}} = \gamma_{\text{SL}} + \gamma_{\text{LA}} \cos\theta \quad (\text{式 2.3})$$

大気/水溶液の界面のエネルギー測定結果 (Figure 3.3) において、cmc より低い濃度領域ではいずれの界面活性剤も濃度と共にエネルギーが低下していることから、接触角の低下に符合する結果となっている。スルホコハク酸型界面活性剤は cmc よりも高い濃度では、大気/水溶液の界面エネルギーはわずかに低下した。接触角の値も cmc 以上の濃度でそれぞれ低下しているが、大気/水溶液の界面エネルギーとは次元の異なる値であることから、一概には議論ができない。接触角の測定の際に、界面活性剤水溶液は C18SAM-Au にも接触している。そのため、界面活性剤が大気/水溶液の界面だけでなく、C18SAM-Au /水溶液の界面にも吸着しており、固/液界面エネルギーの変化が起きていることが予想された。Young の

式から、固液界面エネルギー (γ_{SL}) が低下した時にも、接触角の低下が起こることが予想された。そこで、固/液界面エネルギーの導出を試みた。

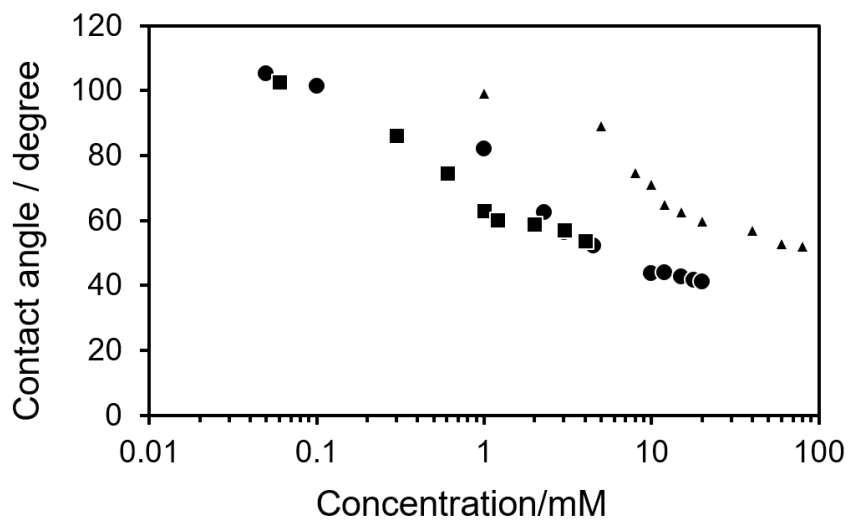


Figure 3.10. C18SAM-Au 上のスルホコハク酸型界面活性剤水溶液の接触角
(● : AOT、■ : Oct、▲ : Hex)

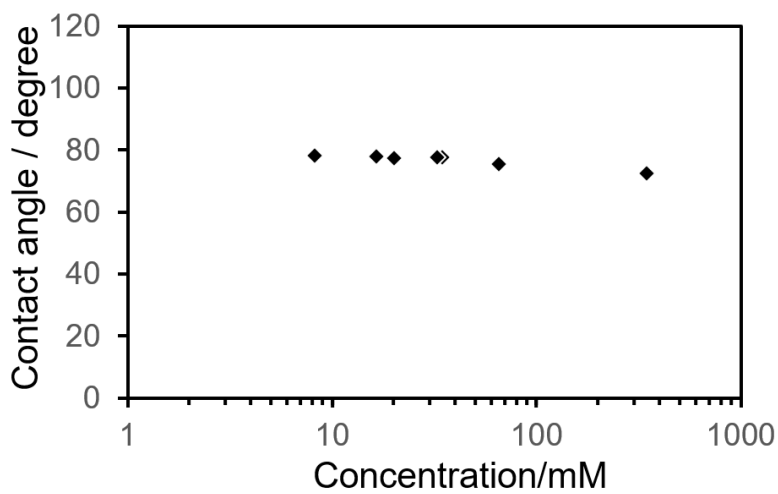


Figure 3.11. C18SAM-Au 上の SDS 水溶液の接触角

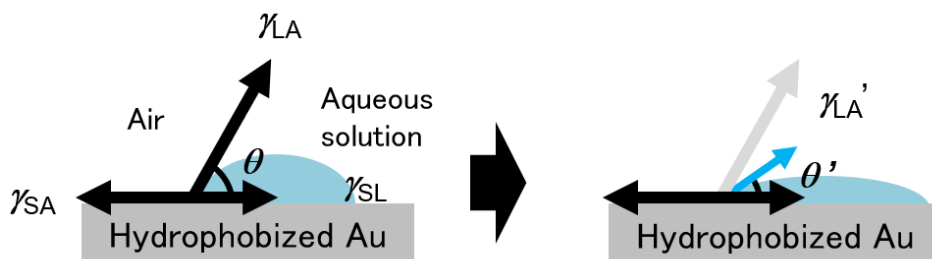


Figure 3.12. 気/液界面エネルギーが低下したと仮定した時の接触角の変化

3.6. 界面活性剤水溶液と C18SAM-Au 間の固/液界面エネルギーの導出

固/液界面エネルギーはその界面が露出しておらず、さらに油と水の界面のように界面を變形させることができず、油水界面エネルギー測定のように力のつり合いから界面エネルギーを直接的に測定することが難しい。そこで、Young の式(2.3)を變形することで、固/液界面エネルギー (γ_{SL}) の導出を行った。

$$\gamma_{SL} = \gamma_{SA} - \gamma_{LA} \cos\theta \quad (\text{式 3.2})$$

各界面活性剤水溶液の固液界面エネルギーを求めるにあたって、気/液界面エネルギー (γ_{LA}) と接触角 (θ) はこれまでの実験で測定済みの値である。本研究では γ_{SA} は固体の臨界表面張力の値を用いた。先行研究においても、固体の臨界表面張力を実験的に求め、Young の式を用いて固/液界面エネルギー(γ_{SL})の導出を行っている。具体的には、Harkot らは、PTFE と AOT 水溶液の界面エネルギー(γ_{SL})を Young の式で推定しており²⁹、AOT 水溶液の表面エネルギー、PTFE 表面の溶液接触角、PTFE 表面の臨界表面張力をそれぞれ γ_{LV} 、 θ 、 γ_{SV} として実験的に求め、 γ_{SL} の計算に用いている。同様に文献[30]では、界面活性剤水溶液の表面張力(γ_{LV})と PTFE と PMMA 表面の臨界表面張力(γ_{SV})を実験により求め、高分子固体と界面活性剤水溶液の界面エネルギー(γ_{SL})を Young の式から推定している。

本研究では Au 基板上の C18SAM の表面エネルギー (γ_{SA}) は先行文献の臨界表面張力の値を参考に 22.4 mJ/m^2 とした³¹。本研究における固体表面は自己組織化単分子膜である C18SAM によって、アルキル鎖が表面に密に充填されている状態であり、大気中において水分子の吸着は起こりにくい。そのため、今回用いた C18SAM-Au の表面エネルギーは先行文献の固体の臨界表面張力と同じ値とみなして取り扱った²³。計算によって得られた結果を Figure 3.13 に示した。C18SAM-Au とスルホコハク酸型界面活性剤の固液界面エネルギーは cmc より高い濃度でも低下することが確認できた。この結果から cmc より高い濃度での接触角の低下は気/液界面エネルギーの低下だけでなく、固/液界面エネルギーの低下も寄与していることが明らかとなった。

Figure 3.14 において、同じ炭素数の AOT と Oct を比較すると、特に cmc より高い濃度で AOT の方がより低い C18SAM-Au/水溶液界面エネルギーを示していることが分かる。cmc の 4 倍の濃度で比較を行うと、AOT の大気/水溶液の界面エネルギーは約 27 mJ/m^2 、Oct は 28 mJ/m^2 と大きく変わらない (Figure 3.3) のに対して、C18SAM-Au/水溶液の界面エネルギーの値は AOT が約 3 mJ/m^2 、Oct は 7 mJ/m^2 であった (Figure 3.13)。このことから、疎水鎖中の分岐が C18SAM-Au/水溶液の界面エネルギーの低下に関与していると考えられた。同様に Hex の cmc の 4 倍の濃度の時の C18SAM-Au/水溶液の界面エネルギーも約 7 mJ/m^2 であり、Oct と近い値であった。

SDS 水溶液に対しても同様に C18SAM-Au/水溶液の界面エネルギーの測定を行った (Figure 3.14)。その結果、cmc 以上の濃度範囲で約 $13 \sim 15 \text{ mJ/m}^2$ であり、スルホコハク酸

型界面活性剤よりも高い値を示した。この結果から、スルホコハク酸型界面活性剤のような疎水鎖を2本持つ構造は C18SAM-Au/水溶液の界面エネルギーの低下に有利な分子構造であると考えられる。

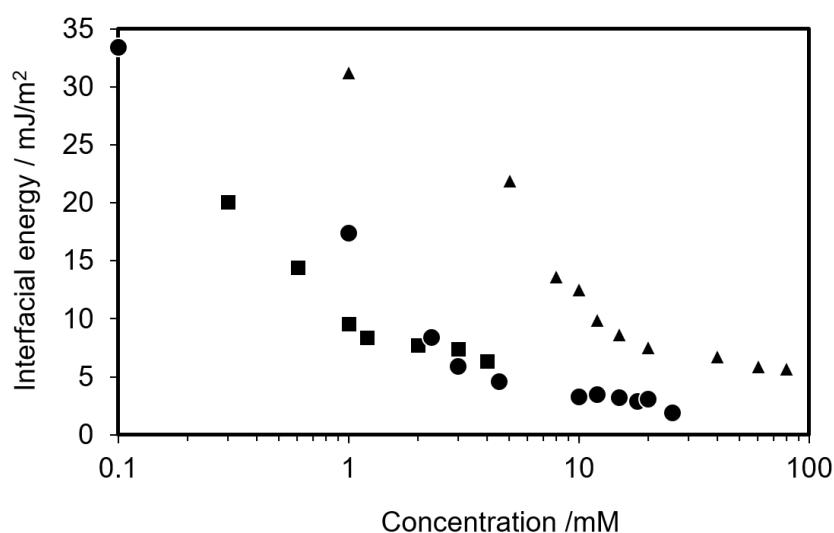


Figure 3.13. スルホコハク酸型界面活性剤水溶液/ C18SAM-Au の界面エネルギー (γ_{SL})
(● : AOT、■ : Oct、▲ : Hex)

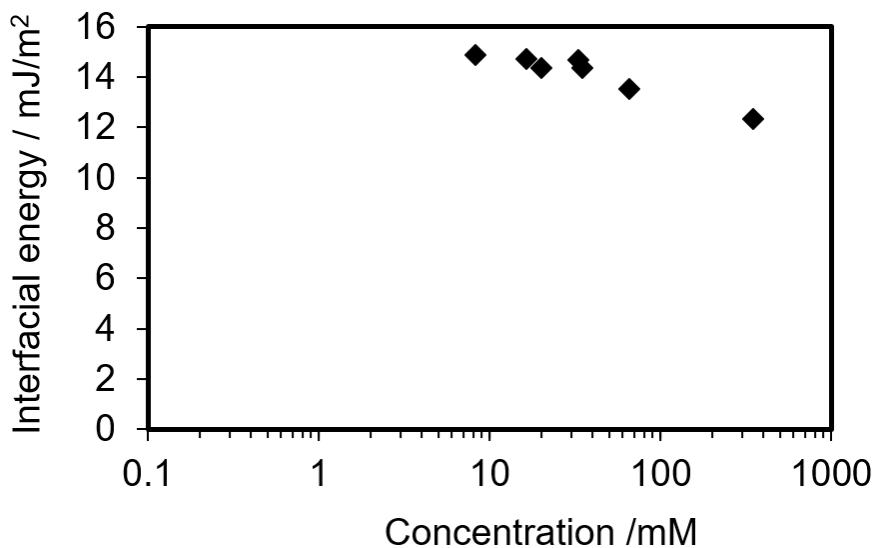


Figure 3.14. SDS 水溶液/ C18SAM-Au の界面エネルギー (γ_{SL})

先行研究では AOT や疎水鎖の異なる類縁体において疎水鎖の分岐度が高いほど、空気/水界面の吸着単分子膜の炭化水素の密度が増加し、その水溶液の表面張力が低下すること

が報告されている²⁰。これと同様のメカニズムが疎水性の C18SAM-Au/水溶液の界面にも適用できると考えられる。つまり、分岐していない 2 本の疎水鎖を有する Oct や Hex、直鎖のアルキル鎖を持つ SDS と比較して、分岐している 2 つの疎水鎖を有する AOT は疎水性の C18SAM-Au/水溶液の界面でも炭化水素の密度が増加し、界面エネルギーを低下させたのではないかと考えている。

さらに、パッキングパラメーターの観点からも、AOT の方が固液界面エネルギーを低下させやすいと考えられる。パッキングパラメーター (P) は、化合物の空間的な占有率を閉める指標として知られる²³。疎水部の占める体積 (V) を親水部占有面積 (a) と疎水鎖長 (L) で割ったもので表される (Figure 3.15)。

$$P = V/aL \quad (\text{式 3.3})$$

この値が 1/3 未満であると円錐状の形状を有していると考えられ、ミセルのような曲面を形成しやすい状態にあると考えられる。この値が 1 に近づくほどに円筒型に近づき、平面的な集合構造を形成しやすいと考えられる。

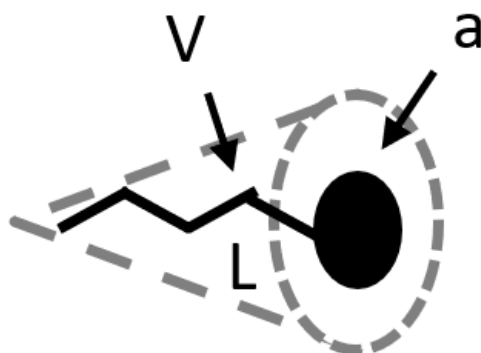


Figure 3.15. パッキングパラメーターの模式図.

AOT 分子のパッキングパラメーターは 1.05³²、SDS は 0.19³³ であることが報告されている。これらの値から、分子形状が SDS は円錐状で、AOT は円筒状であることが推察され、界面活性剤が吸着した C18SAM-Au/水溶液界面において AOT の方が SDS よりも密に充填されることを示唆していると考えられる。AOT 以外のスルホコハク酸型界面活性剤の C18SAM-Au/水溶液界面エネルギーは SDS よりも低い値で連続的に低下していることから、C18SAM-Au/水溶液の界面で吸着する過程において、より密に充填しやすい分子構造であることが推察される。

3.7. C18SAM-Au からのトリオレインの分離挙動

トリオレインと C18SAM-Au はともに疎水的な物質であるが、液体と固体という点で異なる。特に cmc 以降の濃度における界面エネルギーの低下について比較すると (Figure 3.8、3.13)、スルホコハク酸型界面活性の中でも AOT がトリオレイン/水および固/液の界面エネルギー (それぞれ、 γ_{OL} と γ_{SL}) を低下させやすいことを見出した。

そこで、C18SAM-Au とトリオレインが接触した状態で界面活性剤の水溶液中に存在する時の油滴の挙動について観察を行った。C18SAM-Au とトリオレインは共に疎水性の物質であることから、親和性が高いことが推測された。そこでトリオレインの表面エネルギー及び、C18SAM-Au との接触角について、界面活性剤水溶液の測定と同様の手法で実験を行った。トリオレインの表面張力は 32.5 mJ/m^2 、C18SAM-Au 上のトリオレインの接触角は 57.8° であった。これらの値を用いて、Young の式より C18SAM とトリオレイン間の界面エネルギー (γ_{SO}) を導出すると 5.4 mJ/m^2 であった。これは AOT の 10 mM 水溶液と C18SAM-Au の界面エネルギー (3.3 mJ/m^2) よりも高い値であり、AOT 水溶液が固液界面に接触している方がエネルギー的に安定であることが分かった。そこで、C18SAM-Au とトリオレインと AOT 水溶液の三相が同時に存在する時の挙動を観察した。

油滴の挙動を考察するにあたって、大気中でのぬれ現象および先行研究を参考にした。一般的に、大気中で固体の表面に液体が濡れる現象は、拡張係数 S_{SP} で説明される。この拡張係数の値が正の場合、液体は固体表面に広がるということが知られている。大気を油相に置き換えた場合、油中での固体と表面における水溶液の拡張係数 S'_{SP} は、式(3.4)で表される³⁴。

$$S_{SP} = \gamma_{SA} - (\gamma_{SL} + \gamma_{AL}) \quad \text{式(3.4)}$$

$$S'_{SP} = \gamma_{SO} - (\gamma_{SL} + \gamma_{OL}) \quad \text{式(3.5)}$$

この式からトリオレインと C18SAM-Au の間に水溶液がぬれ広がる場合に油滴の分離が起こると考えられた。 γ_{SO} は 5.4 mJ/m^2 であることから、油滴の分離には界面活性剤水溶液と C18SAM-Au との界面エネルギーだけでなく、界面活性剤水溶液とトリオレイン間の界面エネルギーの低下が重要な因子であることが示唆された。具体的には、本系ではこの 2 つの界面エネルギーの合計が 5.4 mJ/m^2 を下回った時に、拡張係数が正になり、油滴の分離挙動が観察できると考えられた。

Table 3.4 には、界面活性剤水溶液のいくつかの濃度での、界面活性剤水溶液とトリオレインとの界面エネルギー (γ_{OL})、C18SAM-Au との界面エネルギー (γ_{SL})、界面活性剤水溶液/C18SAM-Au 界面におけるトリオレイン液滴の拡散係数 (S'_{SP}) と脱着挙動をまとめた。cmc の AOT 水溶液の $\gamma_{SL} + \gamma_{OL}$ は 17.1 mJ/m^2 であり、 γ_{SO} の 5.4 mJ/m^2 より小さく、 S'_{SP} は負の値を示し、ぬれは発生しない条件であった。これに対し、cmc の 8 倍の濃度の AOT 水溶液ではこれまで示した測定値を用いると $\gamma_{SL} + \gamma_{OL}$ は 5.0 mJ/m^2 であり、 S'_{SP} は正の値となった。C18SAM-Au 上に $1 \mu\text{L}$ のトリオレインを滴下し、あらかじめ濃度を調製した水溶液にゆっ

くりと浸漬させて油滴の挙動の観察を行った (Figure 3.16、3.17)。cmc の AOT 水溶液を用いた時 (Figure 3.16) は、油滴と C18SAM の接触角は 90° 程度であり、30 分程度放置しても接触角は大きく変化せず、C18SAM-Au 上に留まり続けた。20 mM の AOT 水溶液中 (Figure 3.17) では、即座にトリオレインの接触角が増加し、十秒程度で C18SAM-Au 上から脱離した。これは、拡張係数が示唆する結果と一致しており、AOT 水溶液が自発的にトリオレインと C18SAM-Au の間に浸入したことを示唆している。

SDS 水溶液は、AOT よりも大きな γ_{SL} を有し、cmc 以上に濃度を上昇させても γ_{SL} が大きく低下しない。つまり、SDS 水溶液中ではトリオレインは AOT 水溶液中よりも C18SAM と接触している方がより安定であることを示唆する。実際に cmc の SDS 水溶液では、AOT 水溶液よりもトリオレインの接触角が低くなっている。cmc の 8 倍の濃度 SDS 水溶液に浸漬した時には、トリオレインの一部が水中に脱着した。これは γ_{OL} が低下したことによって、トリオレインの油滴の上部が表面積を小さくしようと球状になったためであると考えられる。一方で γ_{SL} は低下していないため、C18SAM とトリオレインの間に SDS 水溶液は浸入することはできなかったと思われる。この SDS 水溶液中で C18SAM 上に残った油滴は 30 分以上の時間が経過しても、完全に脱着することはなかった。

Oct と Hex についても同様に拡張係数の算出と油滴の分離の観察を行ったが、いずれの濃度でも拡張係数は負の値であり、トリオレインの脱着は起こらなかった。

Table 3.4 に拡張係数の算出と油滴脱着挙動の結果をまとめた。AOT 水溶液が 20 mM の時だけ、拡張係数が正の値となり、油滴の脱着挙動が確認できた。Oct や Hex、SDS は油滴の脱着挙動が観察できず、拡張係数の値も負であった。これらの結果から、水溶液がトリオレインの油滴を脱離させる挙動は C18SAM-Au の表面をぬらして、拡張係数で整理できることが明らかとなった。

Table 3.4 界面活性剤水溶液とトリオレインとの界面エネルギー(γ_{OL})、C18SAM-Au との界面エネルギー(γ_{SL})、界面活性剤水溶液/C18SAM-Au 界面におけるトリオレイン液滴の拡張係数(S'_{sp})と脱着挙動(Y:脱着した、N:脱着しない).

界面活性剤	濃度 (mM) (cmc の倍数濃度)	γ_{OL} (mJ/m ²)	γ_{SL} (mJ/m ²)	S'_{sp} (mJ/m ²)	トリオレイン 脱着挙動
AOT	2.5 mM (1 cmc)	8.7	8.4	-11.6	N
	10.0 mM (4 cmc)	3.8	3.3	-0.5	N
	20.0 mM (8 cmc)	1.9	3.1	+0.4	Y
Oct	0.9 mM (1 cmc)	8.6	9.6	-12.3	N
	3.6 mM (4 cmc)	5.3	7.4	-6.9	N
Hex	11.9 mM (1 cmc)	9.2	9.9	-13.9	N
	47.6 mM (4 cmc)	5.0	6.7	-6.0	N
	95.2 mM (8 cmc)	3.8	5.6	-3.2	N
SDS	8.2 mM (1 cmc)	5.2	14.9	-20.1	N
	32.8 mM (4 cmc)	3.2	14.7	-17.9	N
	65.6 mM (8 cmc)	2.6	13.5	-16.1	N

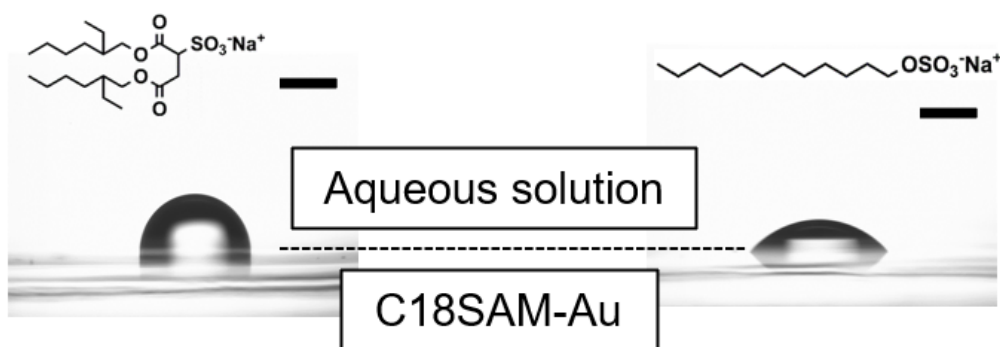


Figure 3.16. 界面活性剤水溶液中の C18SAM-Au 上でのトリオレイン液滴の様子。

スケールバー：1 mm、左図：2.5 mM AOT、右図：8.2 mM SDS.

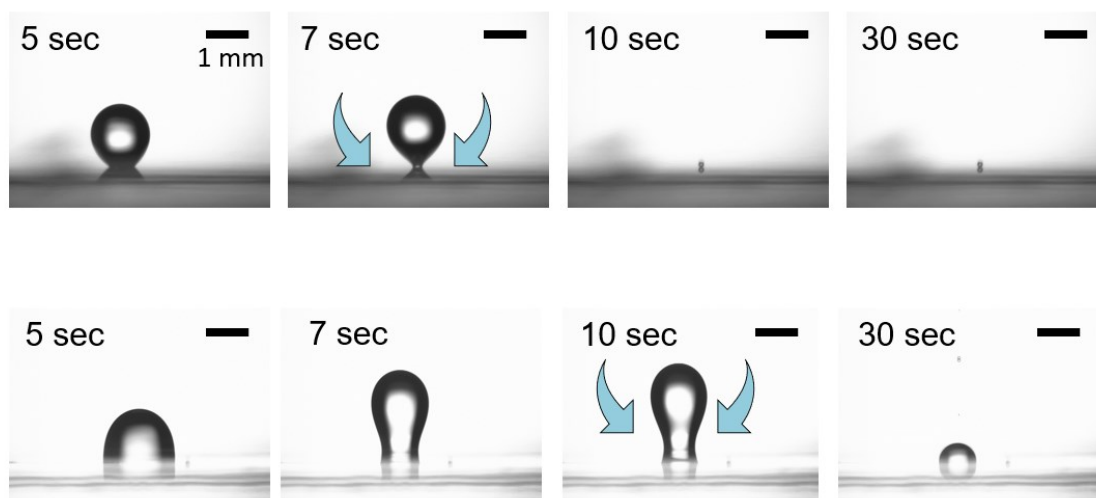


Figure 3.17. cmc の 8 倍の濃度の界面活性剤水溶液中の C18SAM-Au 上でのトリオレイン液滴の挙動。スケールバー：1 mm、上段：20 mM AOT、下段：65.6 mM SDS.

トリオレインを分離させる挙動を示した AOT について拡張係数 S'_{sp} のプロットを行った (Figure 3.18)。Table 3.4 に示したように、AOT 濃度の上昇につれて、AOT 水溶液とトリオレインとの界面エネルギー (γ_{OL}) 及び AOT 水溶液と C18SAM-Au の界面エネルギー (γ_{SL}) が徐々に低下するが、その結果として拡張係数 S'_{sp} も徐々に上昇した。この値が 0 を上回った 18 mM の AOT 溶液でもトリオレイン分離挙動が確認された。本系で自発的な分離の閾値となるのは界面活性剤の寄与がほとんどないトリオレインと C18SAM-Au の界面エネルギーであり、界面活性剤の濃度が上昇する中で、大気/水溶液界面と C18SAM-Au/水溶液界面に吸着した AOT の状態が徐々に変化したと推察される。この詳細な吸着状態については次章で固液界面の吸着状態の解析結果に基づき推察する。

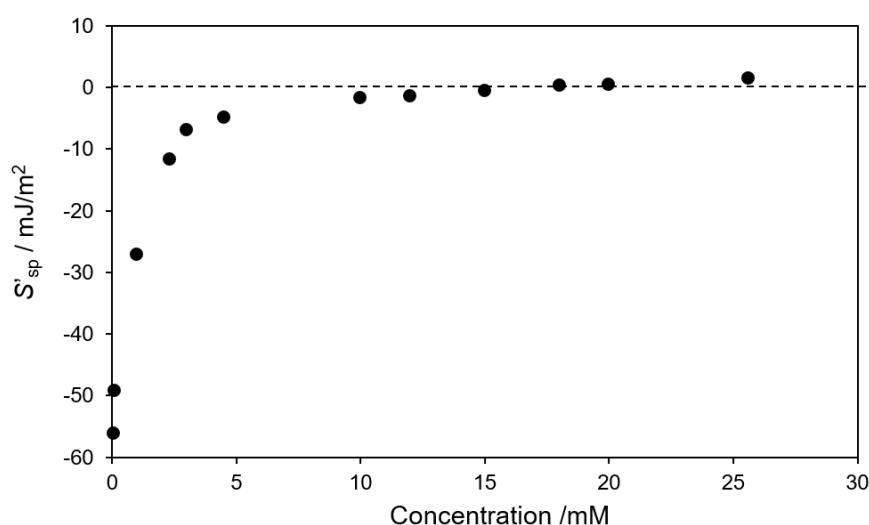


Figure 3.18. AOT 水溶液の濃度に伴う拡張係数の変化.

3.8. 界面エネルギーとトリオレイン中での水滴のぬれ挙動

これまでに測定した各界面活性剤水溶液の濃度ごとのトリオレイン/水溶液界面エネルギー (γ_{OL}) と C18SAM-Au/水溶液界面エネルギー (γ_{SL}) の関係について、Figure 3.19 にプロットした。このプロットにおいて、左下に行くほどに界面エネルギーが低下することを示している。スルホコハク酸型界面活性剤はほぼ同じ傾きであるのに対して、SDS はよりトリオレイン/水溶液界面エネルギーが低下しやすい傾きであった。このプロットからも、SDS はトリオレイン/水溶液の界面エネルギーを低下させやすく、スルホコハク酸型界面活性剤は C18SAM-Au/水溶液の界面エネルギーを低下させやすいことが改めて明らかとなった。

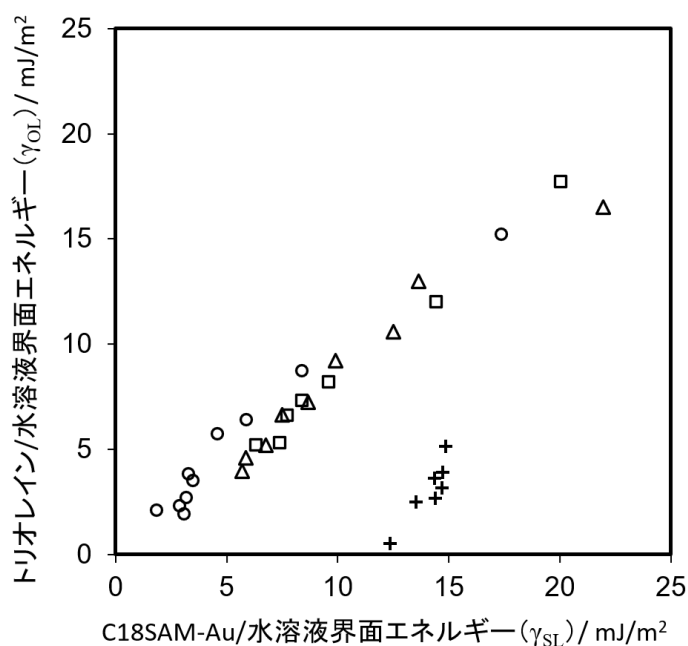


Figure 3.19. トリオレイン/水溶液界面エネルギー (γ_{OL}) と C18SAM-Au/水溶液界面エネルギー (γ_{SL}) のプロット (○: AOT、□: Oct、△: Hex、+: SDS) .

3.7 の項目では界面活性剤水溶液中のトリオレインの油滴の挙動を観察したが、ここではトリオレイン中の液滴の挙動の観察を行った。C18SAM-Au をトリオレイン中に沈め、シリンジを使って約 1 μ L の界面活性剤水溶液の液滴を接触させた (Figure 3.20)。AOT の 20 mM の水溶液と Hex の 95.2 mM 水溶液を用いて観察を行った。AOT の 20 mM 水溶液は拡張係数 S'_{sp} が正の値であり、水滴がぬれ広がることが、Hex では S'_{sp} は負の値であり、水滴がぬれ広がらないことが予想された。AOT の液滴は C18SAM-Au の表面に接触すると、ゆっくりと液滴が広がったのに対して、Hex の水溶液では C18SAM-Au の表面に接触した液滴の様子は変化しなかった。この結果からも、 S'_{sp} が正であるときに界面活性剤水溶液が疎水性の C18SAM-Au 上でぬれが進行することが確認できた。

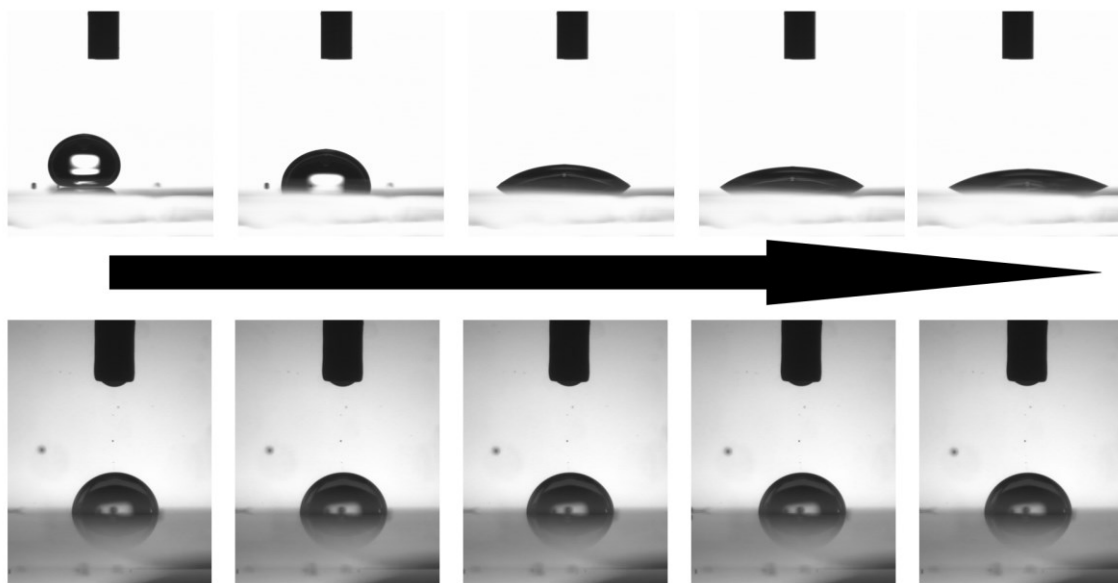


Figure 3.20. トリオレイン中における C18SAM-Au 上の水溶液の液滴の挙動.
(上段: 20 mM AOT、下段: 95.2 mM Hex) .

3.9. 結論

アルキル鎖構造の異なるスルホコハク酸型界面活性剤の AOT、Hex、Oct、ならびに最も一般的な陰イオン性界面活性剤のひとつである SDS に対して、それらの水溶液と疎水性の物質であるトリオレイン（液体）や C18SAM-Au（固体）の界面に対する界面エネルギーの測定を行った。その結果、界面活性剤はトリオレイン/水界面の界面エネルギー (γ_{OL}) を低下させたが、AOT、Oct および Hex は C18SAM-Au/水界面の界面エネルギー (γ_{SL}) も低下させたことが示された。 γ_{OL} だけでなく γ_{SL} を低下させるこの能力は、2 本の疎水鎖を持つスルホコハク酸型界面活性剤の顕著な特徴であり、これは、ジアルキル鎖によって界面の吸着単分子膜における炭化水素の密度が増加することが要因と考えられる。さらに、20 mM の AOT 水溶液は、 γ_{SL} と γ_{OL} の値を大きく減少させたことにより、拡張係数 S_{SP} を正の値にすることがわかった。実際に AOT の水溶液中で C18SAM-Au の表面からトリオレイン油滴を分離させることが起こることが確認できた。

本研究によって、スルホコハク酸型界面活性剤による、ぬれ現象とその由来となる界面エネルギー変化を示し、その界面エネルギー変化が分子構造および疎水鎖構造に関与していることを明らかにした。

3.10. 参考文献

- [1] S. Engstroem and K. Baeckstroem, Ellipsometry as a tool to study detergency at hard surfaces, *Langmuir* 3 (1987) 568-574.
- [2] M.-C. Michalski, S. Desobry, M.-N. Pons, and J. Hardy, Adhesion of edible oils to food contact surfaces, *Journal of the American Oil Chemists' Society* 75 (1998) 447-454.
- [3] D. N. Rubingh and T. Jones, Mechanism of detergency in systems containing cationic and nonionic surfactants, *Industrial & Engineering Chemistry Product Research and Development* 21 (1982) 176-182.
- [4] N. K. Adam, Detergent Action and its Relation to Wetting and Emulsification, *Journal of the Society of Dyers and Colourists* 53 (1937) 121-129.
- [5] E. Kissa, Wetting and detergency, *Pure Appl. Chem.* 53 (1981) 2255-2268.
- [6] A. M. Schwartz, Recent advances in detergency theory, *Journal of the American Oil Chemists' Society* 48 (1971) 566-570.
- [7] T. Fort, H. R. Billica, and T. H. Grindstaff, Studies of Soiling and Detergency: Part II: Detergency Experiments with Model Fatty Soils, *Textile Research Journal* 36 (1966) 99-112.
- [8] W. C. Presto and W. Preston, Some Correlating Principles of Detergent Action, *The Journal of Physical and Colloid Chemistry* 52 (1948) 84-97.
- [9] A. Patist, J. R. Kanicky, P. K. Shukla, and D. O. Shah, Importance of Micellar Kinetics in Relation to Technological Processes, *J. Colloid Interface Sci.* 245 (2002) 1-15.
- [10] M.-C. Michalski and B. J. V. Saramago, Static and Dynamic Wetting Behavior of Triglycerides on Solid Surfaces, *J. Colloid Interface Sci.* 227 (2000) 380-389.
- [11] A. Dedinaite, P. M. Claesson, B. Campbell, and H. Mays, Interactions between Modified Mica Surfaces in Triglyceride Media, *Langmuir* 14 (1998) 5546-5554.
- [12] P. M. Claesson, A. Dedinaite, B. Bergenståhl, B. Campbell, and H. Christenson, Interactions between Hydrophilic Mica Surfaces in Triolein: Triolein Surface Orientation, Solvation Forces, and Capillary Condensation, *Langmuir* 13 (1997) 1682-1688.
- [13] W. L. Ng, Nucleation behaviour of tripalmitin from a triolein solution, *Journal of the American Oil Chemists' Society* 66 (1989) 1103-1106.
- [14] J. K. Weil, A. J. Stirton, R. G. Bistline, and W. C. Ault, The α -sulfonation of pelargonic, stearic, and substituted stearic acids, *J. Am. Oil Chem. Soc.* 37 (1960) 679-682.
- [15] A. J. Stirton, R. G. Bistline, J. K. Weil, and W. C. Ault, Sodium alkyl α -sulfopelargonates, $C_7H_{15}CH(SO_3Na)CO_2R$. Wetting and related properties, *J. Am. Oil Chem. Soc.* 39 (1962) 55-58.
- [16] A. J. Stirton, R. G. Bistline, J. K. Weil, W. C. Ault, and E. W. Maurer, Sodium salts of alkyl esters of α -sulfo fatty acids. Wetting, lime soap dispersion, and related properties, *J. Am. Oil Chem. Soc.* 39 (1962) 128-131.

- [17] H. Wang, C. Wang, J. Fu, and G. Gu, Wetting behavior and mechanism of wetting agents on low-energy surface. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 424, (2013) 10-17.
- [18] E. H. Lucassen-Reynders, Contact Angles and Adsorption on Solids, *The Journal of Physical Chemistry* 67 (1963) 969-972.
- [19] D. K. Owens, Some thermodynamic aspects of polymer adhesion, *J. Appl. Polym. Sci.* 14 (1970) 1725-1730.
- [20] M. Sagisaka, T. Narumi, M. Niwase, S. Narita, A. Ohata, C. James, A. Yoshizawa, E. Taffin de Givenchy, F. Guittard, S. Alexander, and J. Eastoe, Hyperbranched hydrocarbon surfactants give fluorocarbon-like low surface energies, *Langmuir* 30 (2014) 6057-6063.
- [21] A. H. Poghosyan, A. A. Shahinyan, and J. Koetz, Self-assembled monolayer formation of distorted cylindrical AOT micelles on gold surfaces, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 546 (2018) 20-27.
- [22] J. Wolanin, L. Barré, C. Dalmazzone, and D. Bauer, Investigation of the adsorption of a mixture of two anionic surfactants, AOT and SDBS, on hydrophilic silica at ambient temperature, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 613 (2021) 126098.
- [23] M. J. Rosen, *Surfactants and interfacial phenomena*, Wiley, New York, (1989).
- [24] S. Nave, J. Eastoe, and J. Penfold, What is so special about aerosol-OT? 1. Aqueous systems, *Langmuir* 16 (2000) 8733–8740.
- [25] M. Dahanayake, A.W. Cohen, and M. J. Rosen, Relationship of structure to properties of surfactants. 13. Surface and thermodynamic properties of some oxyethylenated sulfates and sulfonates, *J. Phys. Chem.* 90 (1986) 2413–2418.
- [26] R. Varadaraj, J. Bock, P. Valint, S. Zushma, and R. Thomas, Fundamental interfacial properties of alkyl-branched sulfate and ethoxy sulfate surfactants derived from Guerbet alcohols. 1. Surface and instantaneous interfacial tensions, *The Journal of Physical Chemistry* 95 (1991) 1671-1676.
- [27] R. Varadaraj, H. Schaffer, J. Bock, and P. Valint, FTIR and fluorescence study of linear and Guerbet micelles: effect of electrolyte and temperature on hydrophobe microstructure, *Langmuir* 6 (1990) 1372-1376.
- [28] J. Thavorn, J. J. Hamon, B. Kitiyanan, A. Striolo, and B. P. Grady, Competitive Surfactant Adsorption of AOT and TWEEN 20 on Gold Measured Using a Quartz Crystal Microbalance with Dissipation, *Langmuir* 30 (2014) 11031-11039.
- [29] J. Harkot and B. Jańczuk, Adsorption of sodium bis(2-ethylhexyl) sulfosuccinate and wettability in polytetrafluoroethylene-solution-air system, *Appl. Surf. Sci.* 253 (2007) 7166-7171.
- [30] A. Zdziennicka, The wettability of polytetrafluoroethylene and polymethylmethacrylate by aqueous solutions of Triton X-100 and propanol mixtures, *Appl. Surf. Sci.* 255 (2009) 3801-3810.

- [31] A. Takahara, Y. Hara, K. Kojio, and T. Kajiyama, Plasma protein adsorption behavior onto the surface of phase-separated organosilane monolayers on the basis of scanning force microscopy, *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces* 23 (2002) 141-152.
- [32] B. A. Simmons, G. C. Irvin, V. Agarwal, A. Bose, V. T. John, G. L. McPherson, and N. P. Balsara, Small angle neutron scattering study of microstructural transitions in a surfactant-based gel mesophase, *Langmuir* 18 (2002), 624-632.
- [33] K. Maiti, S. C. Bhattacharya, S. P. Moulik, and A. K. Panda, Physicochemistry of the binary interacting mixtures of cetylpyridinium chloride (CPC) and sodium dodecylsulfate (SDS) with special reference to the catanionic ion-pair (coacervate) behavior. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 355 (2010), 88-98.
- [34] D. K. Owens, Some thermodynamic aspects of polymer adhesion, *J. Appl. Polym. Sci.* 14 (1970) 1725-1730.

第4章

疎水性固体-水溶液界面における

スルホコハク酸型界面活性剤の吸着状態の評価

4.1. 緒言

両親媒性の性質を有する界面活性剤は様々な界面に吸着することが知られている。界面活性剤の吸着によって、界面エネルギーが変化し、分散やぬれ、可溶化などの界面現象を引き起こす¹。これらの現象は人々の暮らしに広く活用されており、界面活性剤は農薬や医薬品、食品、洗浄剤など広く用いられている^{2,3}。近年の環境意識の高まりから、少量の界面活性剤を用いて、目的とする界面現象を達成することが求められている。そのため、界面現象を自在に制御するためには、界面における界面活性剤の吸着による物性変化と吸着状態の関連性を理解することが重要である。しかしながら、水中に浸漬した物質（固体や油脂など）と水との界面は、大気との界面と比べて、検出方法が限られており研究が難しい。これまでに中性子線や X 線、赤外線（IR）などを利用した分光学的手法を用いて固液界面における界面活性剤の吸着状態の解析を行った先行研究があり、その多くは吸着状態を詳細に解析している⁴⁻⁶。本研究では吸着状態を明らかにするだけでなく、界面活性剤の吸着した固液界面と、その界面物性との関連性について解析を行い、界面活性剤が引き起こす現象との関連性について明らかにすることを目的とした。界面物性とそれを支配する界面エネルギー、そして界面エネルギーの由来となる界面の状態の関係を明らかにすることは、学術的にも新しい取り組みである。

本研究では、ぬれ性に優れる bis(2-ethylhexyl) sulfosuccinate sodium salt (AOT) に着目している。AOT 水溶液の界面挙動に関しては様々な報告がなされているが^{7,8}、固体表面上での AOT の吸着状態とぬれ性の関連性については未だ完全には明らかになっていない。そこで本研究では、AOT と、疎水鎖の異なる 2 種の類縁体の dihexyl sulfosuccinate sodium salt (Hex), dioctyl sulfosuccinate sodium salt (Oct)、および分子構造上の特徴は異なるが最も一般的な陰イオン性界面活性剤であるドデシル硫酸ナトリウム (SDS) を比較しながら検討を行った。

疎水性の表面としてシリコン基板上にオクタデシルトリメトキシシランを用いて、自己組織化単分子膜を調製した。この疎水性表面に対し、各化合物の臨界ミセル濃度 (cmc) の 0.1 倍から 8 倍の濃度の範囲に調整した水溶液を接触させ、接触角の変化を測定した。表面張力測定と固体の臨界表面エネルギーの値を用いて、Young の式から固液界面エネルギーを導出し、分子構造との関係について考察を行った。さらに、より詳細な吸着膜構造を調べるために、AOT と SDS に対して多重全反射 IR 測定と中性子反射率測定の測定を行った。これらの結果から、界面エネルギーと吸着膜構造について考察を行った。その結果、AOT と SDS では吸着膜中でアルキル鎖の運動性と吸着密度が異なることが明らかとなった。

4.2. 実験

本章では、以下に記述する試薬や測定装置を実験に用いた。各測定装置の詳細な原理については第 2 章で記述した。

4.2.1. 使用試薬および疎水化表面の調製

本実験に用いた試薬は以下に示した。

- ・ bis(2-ethylhexyl) sulfosuccinate sodium salt (AOT) は Sigma Aldrich から市販の試薬を購入しそのまま実験に用いた。
- ・ dioctyl sulfosuccinate sodium salt (Oct) は第 2 章で記述した合成方法で調製した。
- ・ dihexyl sulfosuccinate sodium salt (Hex) は第 2 章で記述した合成方法で調製した。
- ・ ドデシル硫酸ナトリウム (SDS) は和光純薬から市販の試薬を購入しそのまま実験に用いた。
- ・ オクタデシルトリメトキシシランは TCI から市販の試薬を購入しそのまま実験に用いた。
- ・ 重水は TCI から市販の試薬を購入しそのまま実験に用いた。
- ・ シリコンウェハは松崎製作所から購入した。

疎水化表面は第 2 章で記述した通りに、シリコン結晶をピラニア溶液およびオゾン酸化にて表面を清浄な状態にし、気相法でオクタデシルトリメトキシシランを作用させることで C18 のアルキル鎖を有する自己組織化単分子膜を形成させた (C18SAM-Si)。

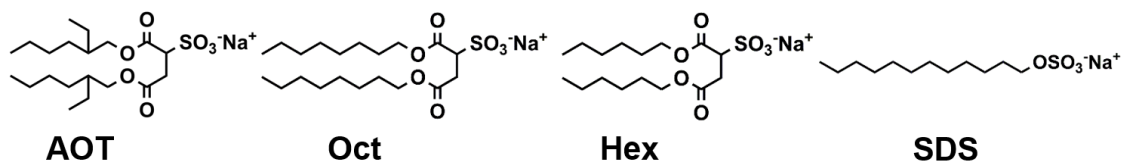


Figure 4.1. 実験に用いた界面活性剤

4.2.2. 接触角の測定

AOT、Oct、Hex、SDS の cmc はそれぞれ第 3 章で求めた 2.5 mM、0.9 mM、11.9 mM、8.2 mM とした。cmc の 0.1 倍から 8 倍の濃度の水溶液を調製し、DMo-501 (協和界面科学社) を使って疎水化したシリコンに対し、1 μ L の水溶液を滴下し、 $\theta/2$ 法によって接触角を読み取った。3 点以上の測定を行いその平均を接触角の値とした。

4.2.3. 固/液界面エネルギーの算出

各濃度の界面活性剤水溶液の固液界面エネルギーの算出は、水溶液の表面エネルギーおよび接触角の測定値、疎水化表面の臨界表面エネルギー値を用いて Young の式 (式 2.3) から算出を行った。

4.2.4. フーリエ変換赤外分光測定

赤外分光測定は FT-IR Nicolet iS50 (Thermo scientific) を用いて測定を行った。赤外分光装置の測定室内に、80 mm のシリコン基板を取り付けた PIKE 社の HATR Flow セルを設置し、全反射法 (ATR) による測定を行った。シリコン基板を疎水化処理するには、Flow セルからシリコン基板を慎重に取り外し、ピランハ溶液とエキシマ照射によるオゾン処理を行い、オクタデシルトリメトキシシランを用いて気相法により C18 のアルキル鎖をシリコン表面に修飾した。シリコン基板を用いた場合に全反射法によって測定可能な波数の範囲は $4000 \sim 1500 \text{ cm}^{-1}$ である。この範囲で測定可能なスルホコハク酸型界面活性剤のシグナルはアルキル鎖中の C-H 伸縮振動とエステル結合部分の C=O 伸縮振動の二つであった。

詳細な測定を行う前にセレン化亜鉛上 (ZnSe) で AOT 水溶液と AOT 重水溶液を用いて FTIR-ATR の測定を行った (Figure 4.2)。多重反射の FTIR-ATR により、アルキル鎖の C-H 伸縮振動が容易に観察できると考えられたが、実際には溶媒である H_2O の O-H 伸縮振動が大きく検出され 2924 cm^{-1} 付近の AOT の C-H 伸縮振動が H_2O 由来のピークに隠れてしまった。同様に AOT の C=O 伸縮振動も H_2O の O-H 変角振動のピークに隠されてしまうことが分かった。そこで、 H_2O から D_2O に変えて測定を行ったところ、O-H 伸縮振動に対応する O-D 伸縮振動は 2500 cm^{-1} 付近にシフトし、O-H 変角振動に対応する O-D 変角振動は 1200 cm^{-1} 付近にシフトした。これにより、重水溶液中では、AOT 由来の C-H、C=O 伸縮振動を明確に観察できた。そこで今回の FTIR-ATR 測定では、 H_2O の代わりに D_2O を用いて界面活性剤の水溶液の測定を行った。先行研究において IR を用いて測定試料中の化合物のシグナルを観察するために、 H_2O の代わりに D_2O に置き換えて測定されている⁹。

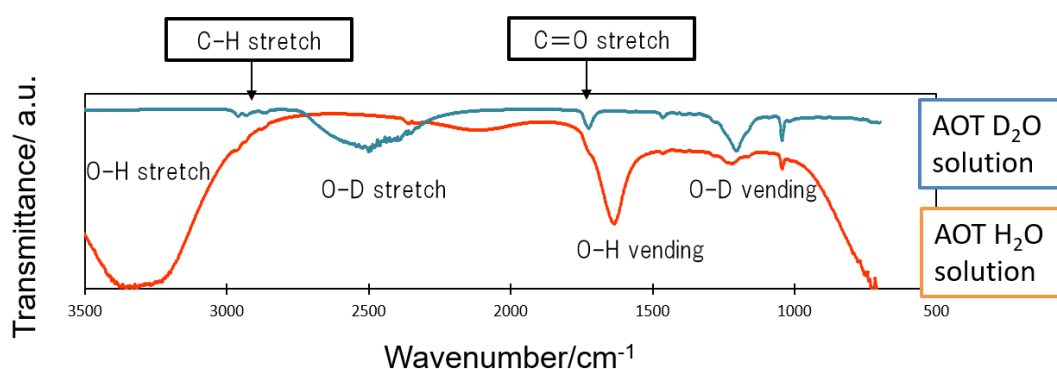


Figure 4.2. FTIR-ATR による AOT 水溶液と AOT 重水溶液のスペクトル (赤： H_2O 水溶液 青： D_2O 水溶液)

ATR 法による測定のため入射光はシリコン基板側から水溶液に向かって染み出すエバネッセント波の範囲における化合物の情報を読み取ることになる。その染み出しの範囲は、アルキル鎖の C-H 伸縮振動の吸収に相当する約 2900 cm^{-1} の波数の光の時に式 (2.6)¹⁰ を用いて計算すると、 $0.27 \mu\text{m}$ の範囲であることが分かった。この範囲は今回着目した界面活性

剤の分子長の 10 Å 前後よりはるかに大きい。そのため、測定溶液の界面活性剤濃度が高い状態であると、溶媒中に含まれる吸着していない界面活性剤の情報を拾ってしまうことから、cmc 未満の希薄な溶液で測定を行い、界面付近の情報を相対的に多く検出できるように赤外分光の測定を行った。

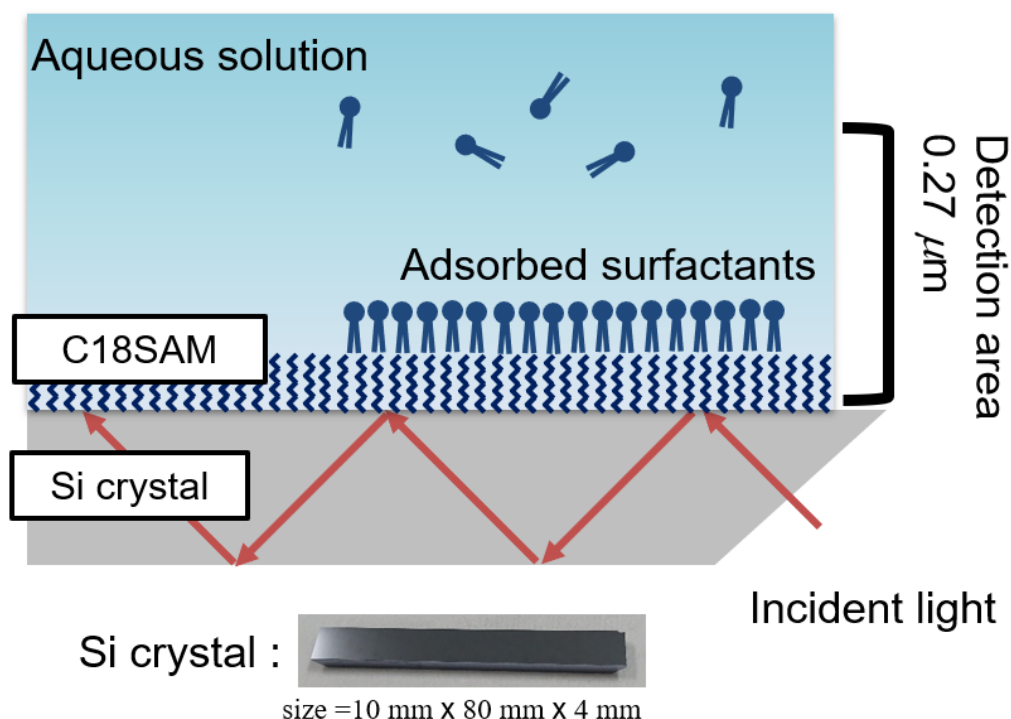


Figure 4.3. FTIR-ATR の測定イメージ図と用いたシリコン基板の写真

4.2.5. 中性子反射率測定

中性子反射率測定は大強度陽子加速器施設(J-PARC)内の物質・生命科学実験施設(MLF)に設置されている偏極中性子反射率計 (SHARAKU、BL17) を用いて測定を行った。測定基板は中性子の透過性の観点からシリコンウェハを選択し、オクタデシルトリメトキシシランを用いた気相法により疎水化処理を行った。測定はシリコンウェハと液体が接触した状態で測定が可能な固液セルを用いて、シリコンウェハの側面から中性子を入射しシリコンウェハ上に形成される化合物の各層から反射する中性子を検出した (Figure 4.4)。中性子の反射率は化合物層の散乱長密度 (Scattering Length Density : SLD) で変化する。散乱長は原子ごとに特有の値を有しているため、散乱長密度はその層を形成する化合物の組成と体積で決定される。

中性子の入射角を少しずつ変えながら、得られた反射率のプロファイルを、既知の散乱長密度を用いながら fitting 解析することでシリコンウェハに吸着した界面活性剤層の厚みと、密度を明らかにした。Fitting を行う際には、シリコン基板側から順に、シリコン層、酸化シリコン層、SAM 層、界面活性剤の吸着膜の層、溶媒層が存在すると設定した。中性子を用

いた時の測定の特徴として、これらの層の間で SLD が大きく異なる場合にコントラストが生じ、解析の精度が上昇する。特に化合物を構成する元素のうち水素において、重水素を用いると、水素と重水素の SLD の違いから、重水素を用いた化合物やその層の SLD が大きく変化する。本測定では自己組織化単分子膜の炭化水素、および界面活性剤を形成する水素も重水素ではないため、溶媒は H_2O の代わりに D_2O を用いて、層間の SLD の差が大きくなるように測定を行った。用いた溶媒の SLD は AOT 0.643、SDS 0.428、 D_2O 6.34 の値を用いて Fitting 解析を行った。Fitting 解析は Motofit を用いて解析を行った¹¹。

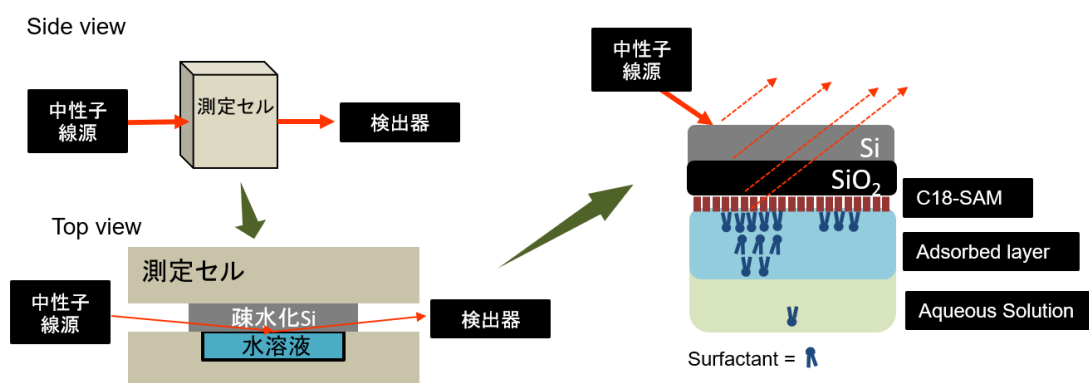


Figure 4.4. 中性子反射率の測定イメージ

4.3. C18SAM-Si 上の接触角の測定

濃度の異なる各界面活性剤水溶液を調製し、疎水化処理を行ったシリコンウェハに対して接触角の測定を行った。その結果、スルホコハク酸型界面活性剤は濃度の上昇に伴う接触角の低下が確認できた (Figure 4.5、4.6)。SDS は cmc よりも高い濃度では接触角は約 67° でほぼ一定の値を示した。測定時の様子からも、SDS は接触角が大きく変化しないことが観察できた。AOT は cmc 以上の濃度においても接触角の低下の様子が確認できた。この接触角の変化は界面活性剤が水溶液/大気の界面と水溶液/疎水性固体の界面に吸着したことが起因していると考えられる。なお、水溶液の表面エネルギーと水溶液/疎水性固体の界面エネルギーは第3章で述べられている。

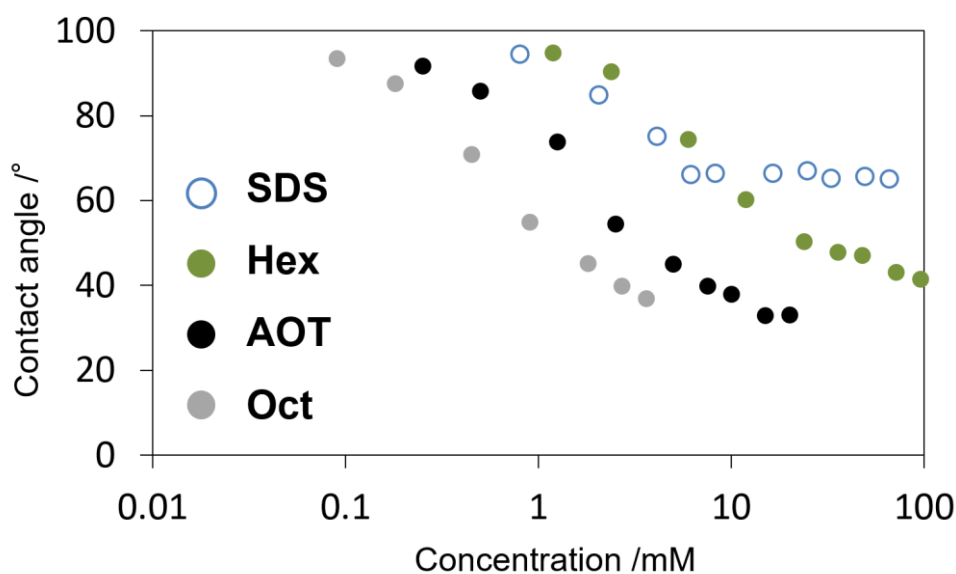


Figure 4.5. 界面活性剤水溶液の濃度変化に伴う接触角の変化

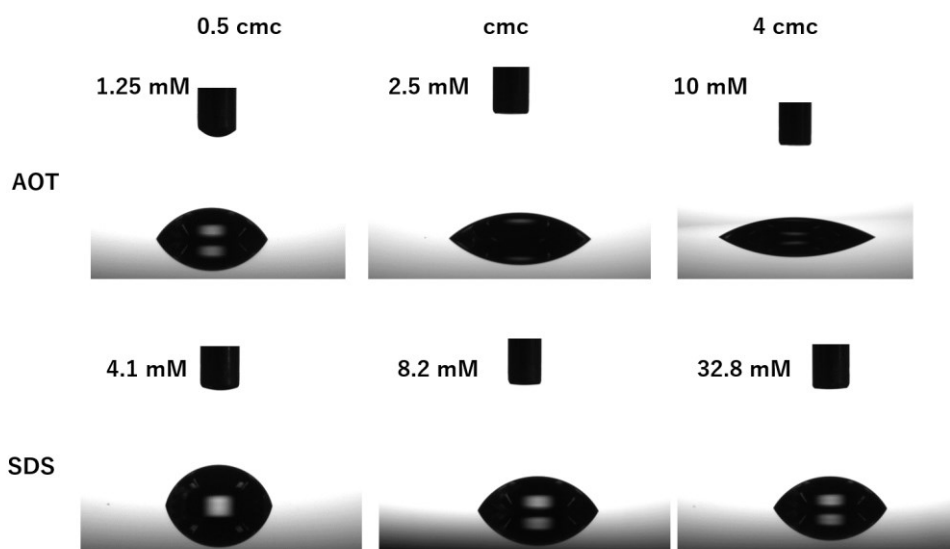


Figure 4.6. 大気中における疎水性表面上の界面活性剤水溶液の液滴の様子

4.4. C18SAM-Si と水溶液の界面エネルギーの導出

接触角の変化は気/液界面エネルギー(γ_{LA})および固/液界面エネルギー(γ_{SL})の変化であることが Young の式 (式 2.3) から示されている。そこで第 3 章と同様に C18SAM の固体の臨界表面エネルギーを 22.4 mJ/m^2 として¹²、既に第 3 章で報告した気/液界面エネルギーの値 (Figure 3.3) と本章で測定した接触角の値 (Figure 4.5) を用いて、固/液界面エネルギーの導出を行い、その値をプロットした (Figure 4.7)。

スルホコハク酸型界面活性剤において接触角の値の変化と同様に濃度とともに界面エネルギーの低下が確認できた。SDS は cmc よりも高い濃度で固液界面エネルギーが変化しにくいことが確認された。この結果から、cmc 以上の濃度で SDS は大きな吸着状態の変化が起こらないのに対し、スルホコハク酸型の界面活性剤は溶液の濃度の上昇につれて、界面活性剤の吸着状態が変化していることが推察された。

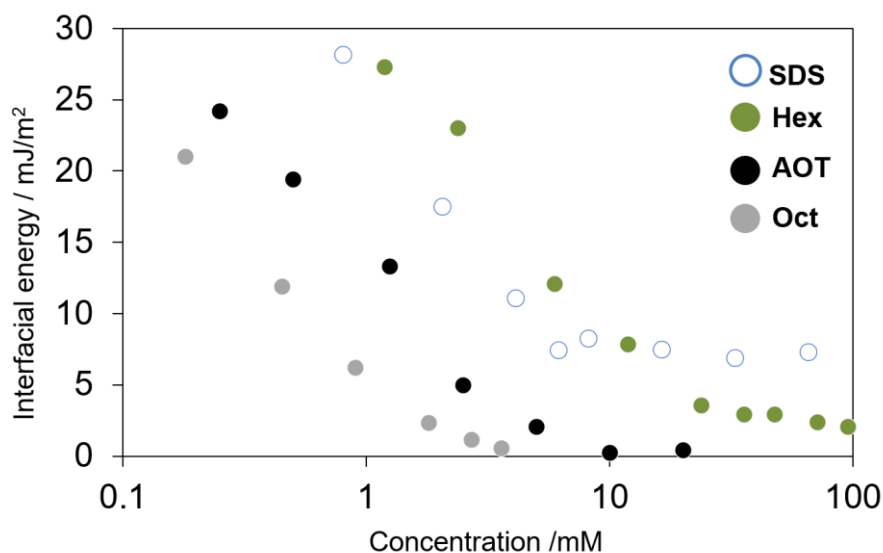


Figure 4.7. C18SAM-Si と界面活性剤水溶液の界面エネルギー変化

4.5. 固/液界面に対する FTIR-ATR の測定

先述のように、界面活性剤水溶液を用いた時の固/液界面エネルギーは界面活性剤の吸着によるものと考えられる。そこで、固液界面に着目してその界面での界面活性剤の吸着状態について検討した。各界面活性剤の重水溶液とシリコン基板の界面に対する FTIR-ATR 測定を行ったところ、アルキル鎖の C-H 伸縮振動とスルホコハク酸の C=O 伸縮振動のシグナルが観測できた。C=O 伸縮振動に関しては、溶液の濃度変化に伴うピーク位置の変化は確認できなかったことから、本研究では C-H 伸縮振動に着目して検討を行った。この C-H 伸縮振動の位置はアルキル鎖のコンフォメーションによってシフトすることが知られている^{13, 14}。アルキル鎖がオールトランスの状態や分子間のアルキル鎖が嵌合している状態など運動性が低い時に、エネルギーの低い低波数側へシフトする。液晶を形成する化合物中のアルキル鎖のように運動性が高い状態であると、高波数側へシフトすることが知られている。

本測定において希薄溶液から徐々に濃度を上昇させながら測定を行うと、各化合物の cmc の約半分の濃度で FTIR-ATR でシグナルが検出できた。これより薄い濃度ではシグナルの検出が難しかった。この時のそれぞれの化合物の C-H 伸縮振動に関するスペクトルを Figure 4.8 に示す。今回の測定では対称伸縮振動および逆対称伸縮振動のシグナルが観測できたが、逆対称伸縮振動のシグナルの方が強く観察できたことから、本研究では逆対称伸縮振動のピークを比較した。2920 cm⁻¹ および 2850 cm⁻¹ 付近のピークがアルキル鎖の C-H に由来するピークである。今回の測定では 1500 cm⁻¹ 以下の低波数ではシリコンを用いた場合の測定の適用範囲外であり、特徴的なピークは観察できなかった。

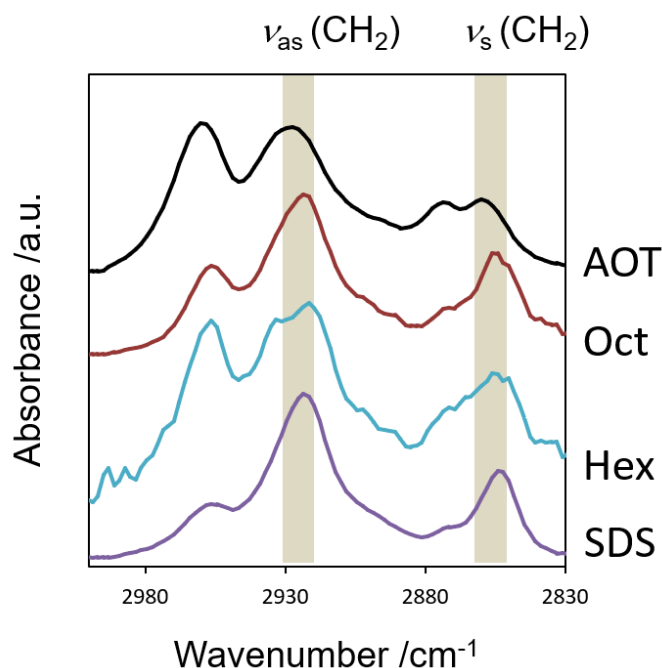


Figure 4.8. 各界面活性剤の重水溶液（濃度 0.5 cmc）とシリコン基板の界面に対する FTIR-ATR スペクトルにおける C-H 対称伸縮振動および逆対称伸縮振動。

IR スペクトルのピーク位置の変化について議論ができることを確認するために、まず Hex の測定結果を示した (Figure 4.9)。測定ができた最も低い濃度は 6 mM であった。この時の伸縮振動の位置は 2921 cm^{-1} であった。溶液中に存在する吸着していない Hex のアルキル鎖と比較するために徐々に濃度を上昇させて測定を行うと、 2933 cm^{-1} 付近に別のピークが出現した。溶液の濃度上昇によってこの高波数側のピーク強度が増大していき、96 mM ではほぼ単一のピークに見えるようになったことから、cmc の半分程度の濃度では固液界面のシグナルを相対的に強く検出できていると考えられる。

さらにこれを確かめるために、疎水化処理を行っていないシリコン基板を用いて同様の操作を行った (Figure 4.10)。疎水化処理を行っていないシリコン基板は表面にシリコン酸化膜が存在し、親水性である。この親水性の表面に対して Hex は吸着の駆動力がほとんどなく、吸着していない状態、つまり溶液中での存在状態のみが観測されると考えた。実際に測定を行うと、6 mM でピークの検出ができなかった。これは、親水性の基板上では吸着が起こりにくいためにエバネッセント波の領域で Hex の存在する量が少ないことを示唆していると考えられた。濃度を上昇させると 10 mM で s/n 比は低いがピークの検出ができた。この時のピーク位置は 2935 cm^{-1} であり、溶液が濃度上昇しても位置は変化しなかった。これらの結果から、界面活性剤の吸着の駆動力が自己組織化単分子膜のアルキル鎖とのファンデアワールス力であることが推察された。また、C18SAM-Si を測定基板に用いた時の方がより低濃度で測定できたことから本測定において、cmc の半分程度の濃度であれば、C18SAM-Si/水溶液界面における界面活性剤の状態を反映するシグナルを相対的に多く検出できていると考えた。

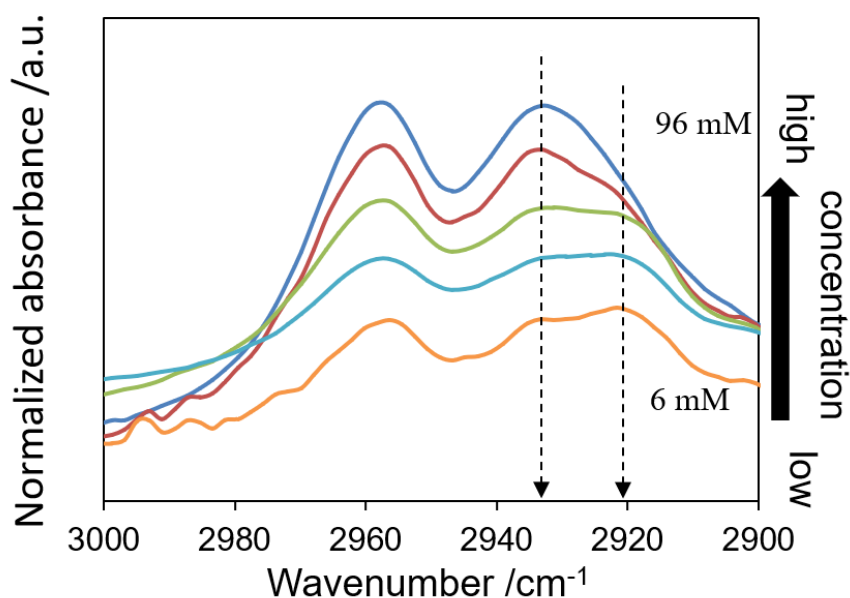


Figure 4.9. 疎水化処理をしたシリコン基板/Hex 重水液界面の FTIR-ATR スペクトル

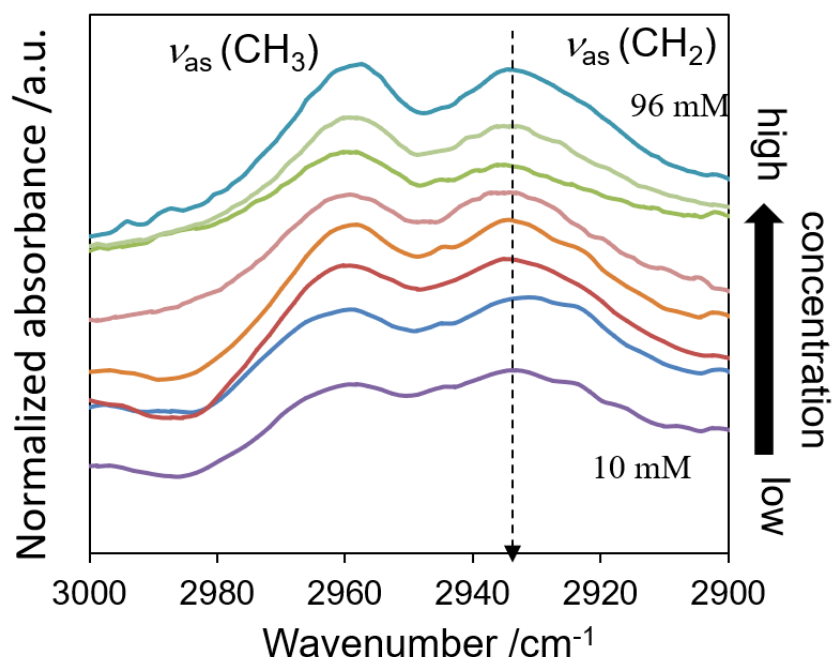


Figure 4.10. 疎水化処理していないシリコン基板/Hex 重水溶液界面の FTIR-ATR スペクトル

AOT 水溶液を用いた場合の測定では (Figure 4.11)、測定可能な最も希薄な溶液濃度は 1 mM の濃度であった。この時の伸縮振動の位置は 2928 cm^{-1} であった。濃度を徐々に上昇させながら、溶液中の吸着していない AOT のシグナルと比較すると、ピークの位置は変化しなかった。このことから、AOT のアルキル鎖の運動性は C18SAM/水溶液界面に吸着した状態と溶液中で大きく変わらないことが示唆された。また、Hex 水溶液の 2921 cm^{-1} よりも明らかに高波数側に位置していることから、C18SAM/水液界面に吸着した AOT のアルキル鎖の運動性が高いことが示唆された。

Oct 水溶液を用いた場合の測定では (Figure 4.12)、シグナルが検出される最も希薄な溶液濃度は 0.5 mM であった。その時の伸縮振動の位置は 2923 cm^{-1} であり、AOT よりも低波数側であり、C18SAM/水液界面に吸着した Oct のアルキル鎖の運動性が低いことが示唆された。Oct は溶液濃度を上昇させて測定を行っても明確なピーク位置の変化は無かったことから、溶液中でも Oct のアルキル鎖の運動性は低いことが示唆された。異性体である AOT と Oct を比較すると、その分子構造の違いはアルキル鎖の分岐であり、この分岐が C18SAM/水液界面での吸着膜中と溶液中でアルキル鎖の運動性の違いに寄与していることが明らかとなった。

AOT と Hex を比較すると、溶液中ではともに疎水鎖は運動性の高い状態であることが分かった。特に Hex の 96 mM 溶液は cmc の 8 倍以上の濃度であり、水溶液中でミセルを形成していると考えられた。Hex のアルキル鎖の運動性は Hex の高い水溶性のために水溶液中

でミセルとモノマーとして存在する分子の交換が比較的速やかに行われていると考えられる。一方で、C18SAM/水液界面に吸着した Hex のアルキル鎖の運動性は低い状態であることが示唆された。これは、疎水性表面に吸着した時に、アルキル鎖が基板側に向いて吸着すると考えられ、この時に隣接する Hex のアルキル鎖とファンデアワールス力が働いたために、アルキル鎖の運動性は低い状態で吸着したと考えられた。一方で AOT 溶液の C-H シグナルは高波数側に観測できたことから、アルキル鎖中の分岐が適度に分子間相互作用を緩和し、アルキル鎖の運動性が高い状態で吸着することに寄与したと考えられる。

AOT の吸着状態に関して、AOT 溶液をシリコン上で放置し乾燥させて、溶媒がほとんどない状態の測定も行った (Figure 4.13)。このときの AOT は液晶の状態であることが分かっており、アルキル鎖の C-H 逆対称伸縮振動が 2932 cm^{-1} 付近に表れることが報告されている¹⁵。実際に乾燥させた AOT の測定を行うと C-H 伸縮振動の位置は 2930 cm^{-1} であり、AOT の 1 mM 溶液の 2928 cm^{-1} よりも高波数側であった。これは、AOT が溶液中から疎水性表面に対して吸着するときファンデアワールス力を駆動力の一つとして吸着していること、若しくは吸着状態で隣接するアルキル鎖間で引力が生じているとことを示唆していると考えられる。

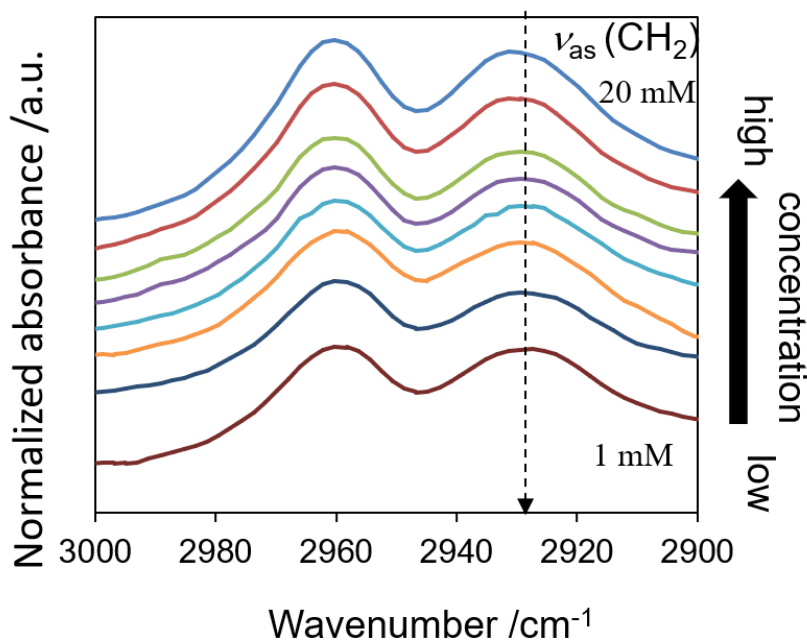


Figure 4.11. C18SAM-Si/AOT 重水溶液界面の FTIR-ATR スペクトル

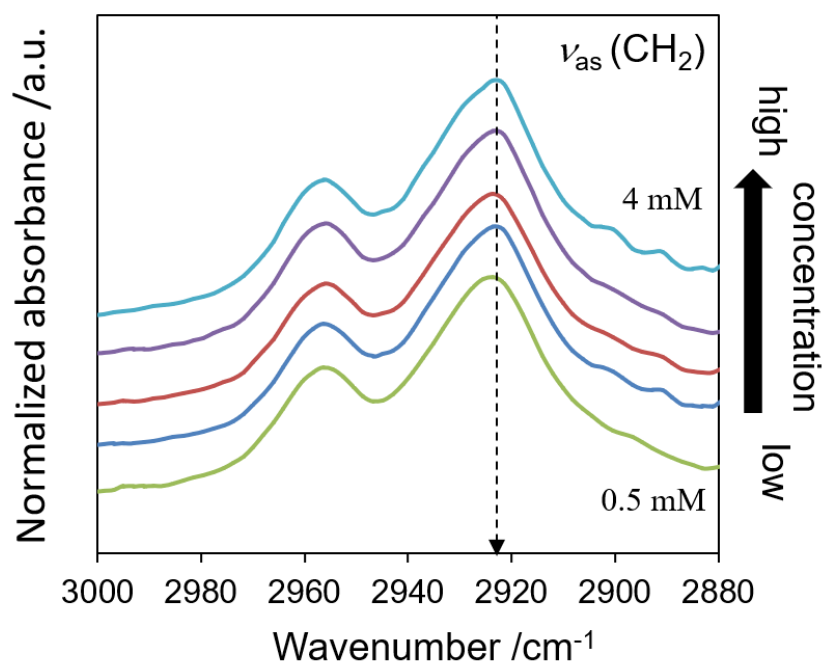


Figure 4.12. C18SAM-Si/Oct 重水溶液界面の FTIR-ATR スペクトル

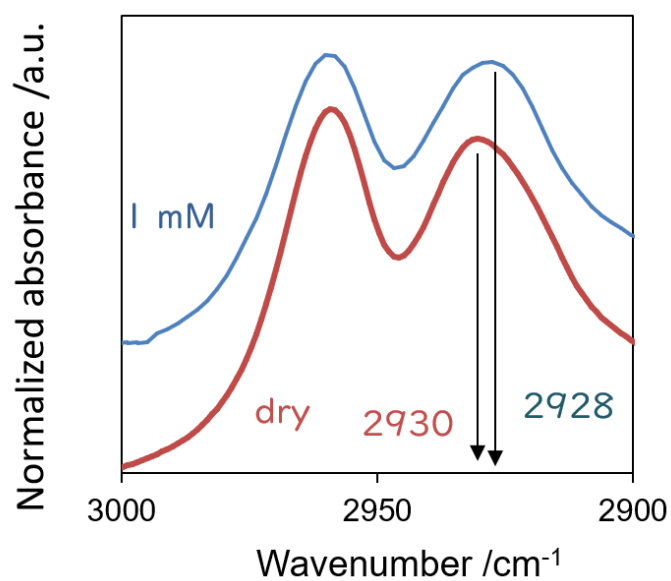


Figure 4.13. C18SAM-Si/AOT 重水溶液界面（青線）と C18SAM-Si 上の AOT 乾燥試料に対する（赤線）の FTIR-ATR スペクトル

SDS 溶液のサンプルに対しても同様の測定を行った結果を示した (Figure 4.14)。測定ができた濃度は 4 mM と cmc の約半分の濃度であった。観測されたピークの位置は 2923 cm^{-1} であった。溶液の濃度を上昇させてもピーク位置に変化は無かった。このことから、固液界

面および溶液中で SDS はアルキル鎖の運動性は AOT のアルキル鎖よりも低い状態で存在していることが示唆された。

Hex 溶液の高濃度では高波数側にスペクトルが確認できたが、SDS 溶液ではこのようなスペクトルの変化は確認できなかった。このことは、炭素数 12 の疎水鎖を有する SDS はミセル中でも運動性の低い状態で存在しており、これはアルキル鎖間のファンデアワールス力も寄与していると考えられる。一方で、Hex のミセル中ではアルキル鎖間の分子間相互作用は低いことを示していると考えられる。これは Hex のパッキングパラメーターが 1 に近いことが寄与していると考えられる。

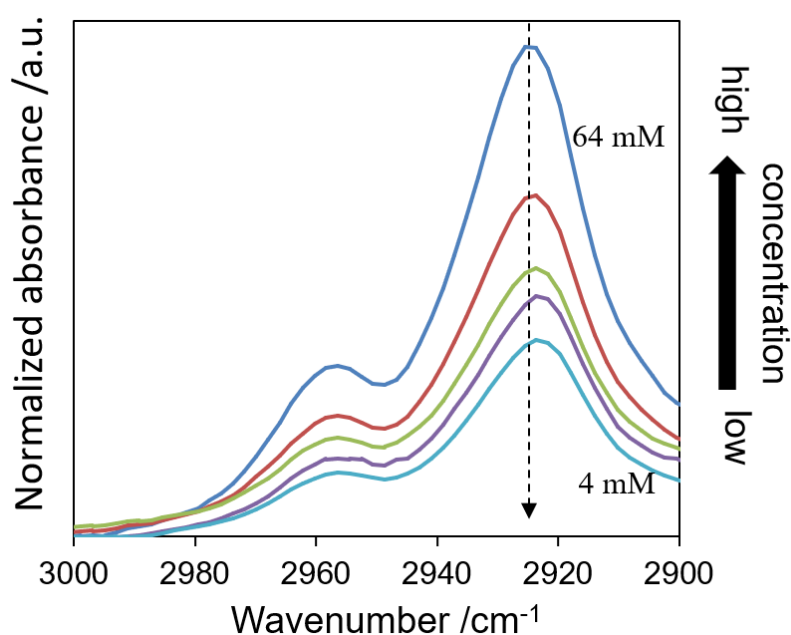


Figure 4.14. C18SAM-Si/SDS 重水溶液界面の FTIR-ATR スペクトル

4.6. 中性子反射率の測定

FTIR-ATR の測定結果から cmc 以下の濃度における、固/液界面で AOT のみがアルキル鎖運動性が高い状態で吸着していることが示唆された。そこで AOT の吸着膜に着目して、より詳細な構造を明らかにする検討を行った。固/液界面に存在する界面活性剤をその場で観測できる手段は限られているが、本研究では中性子反射率の測定を行った。測定装置については第 2 章に記述した。疎水化処理は、シリコンウェハの鏡面仕上げ処理の面に対して、ピラニア溶液による洗浄とエキシマ照射を行い、オクタデシルトリメトキシシランを用いて気相法により自己組織化単分子膜の調製を行った。1 回の中性子反射率測定に対して、1 枚の疎水化処理済みシリコンウェハを用いて実験を行った。

4.6.1. シリコンウェハ上の自己組織化単分子膜の形成の確認

初めに測定基板のシリコンウェハ上に自己組織化単分子膜が形成されていることの確認を中性子反射率測定で行った。疎水化処理をしていないシリコンウェハと疎水化処理を行ったシリコンウェハをそれぞれ水中で測定することで、反射率に違いがあることを実験的に確かめた。測定の結果、疎水化処理を行ったシリコンウェハでは反射率の上昇が確認できた (Figure 4.15)。これは、シリコンウェハの酸化膜上で自己組織化単分子膜の層が形成されていることを示唆していると考えられる。解析ソフトを用いて Fitting 解析を行うと、およそ 12 Å の膜厚の自己組織化単分子膜が形成されていることが示唆された。この値は既報の文献と近い値を示した¹⁶。このことから、シリコンウェハ上に自己組織化単分子膜が形成されていることが確認でき、本研究の測定系は C18SAM-Si/重水溶液界面を含む測定ができていると考えられた。これによって、界面活性剤を吸着させた時に形成される吸着膜の評価もできると考えられた。今回の測定では 1 つの溶液の測定毎に新しい疎水化処理を行ったシリコンウェハを用いたが、すべてのシリコンウェハに対して、予め超純水との接触角の測定を行い、疎水化されていることを接触角測定により確認してから、中性子反射率の測定に用いた。

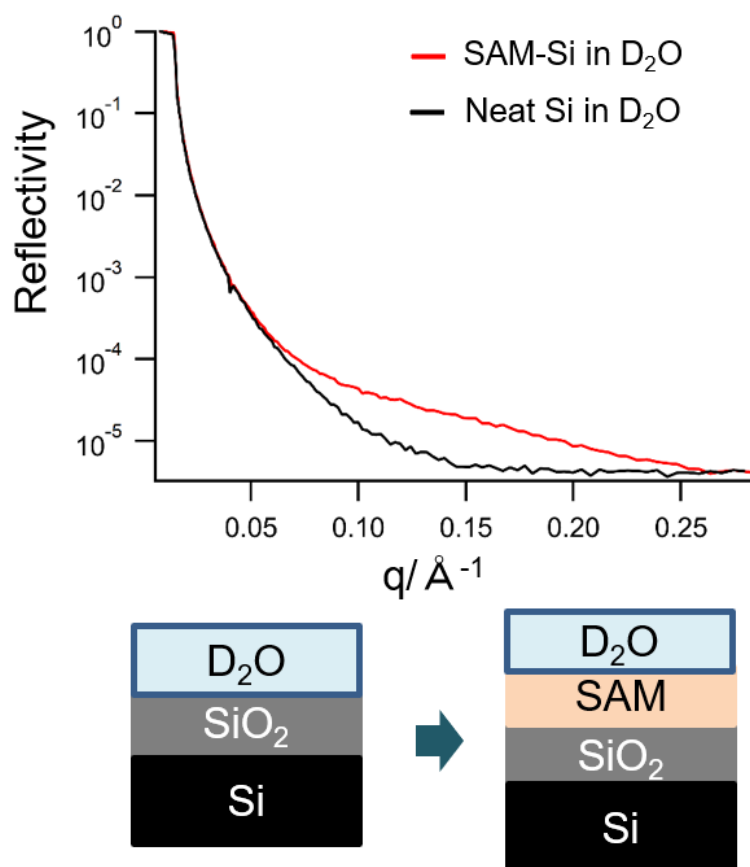


Figure 4.15.中性子反射率測定による Si ウェハ上の自己組織化単分子膜（SAM）の形成の確認（上図）および測定データと基板の変化の模式図（下図）。

4.6.2. AOT 吸着膜の測定

中性子反射率によって AOT の吸着膜の解析を行うにあたって、AOT の SLD は既報の文献を参考に $0.64 \times 10^{-6} \text{ \AA}^{-2}$ とした¹⁷。Fitting 解析前の測定結果を Figure 4.16 に示す。界面活性剤が存在しない状態から比べて中性子の反射率に変化が見られ、溶液の濃度変化に伴い反射率が徐々に上昇した。この結果は濃度に伴って吸着膜の構造に変化が起きていることを示していると考えられる。そこで、得られたそれぞれの反射率に対して Fitting 解析を行った。解析の例を Figure 4.17 に示す。測定のプロットに対して Fitting 曲線が一致するように、吸着層以外の層の膜厚および SLD を固定し、吸着層の膜厚、SLD を変数として Fitting 解析を行った。

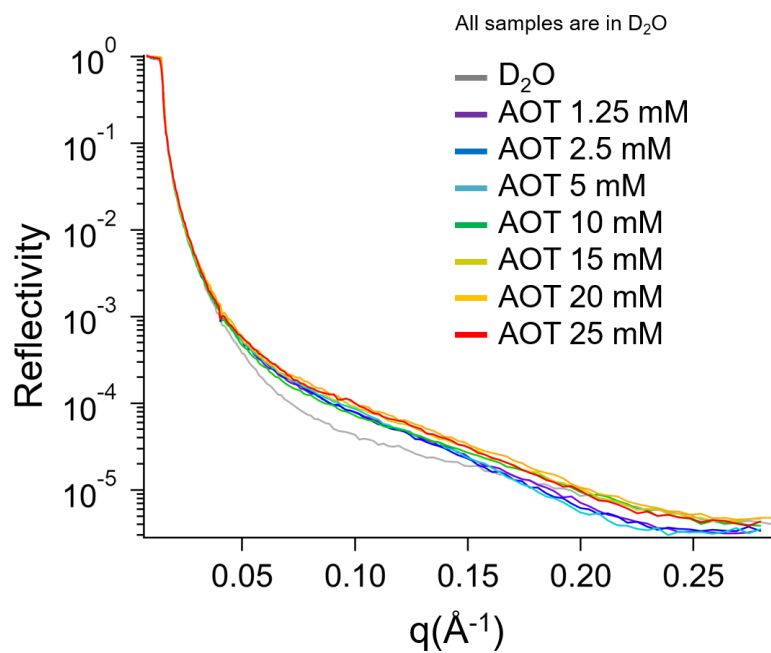


Figure 4.16. AOT 重水溶液を用いた場合の固液界面に対する中性子反射率曲線

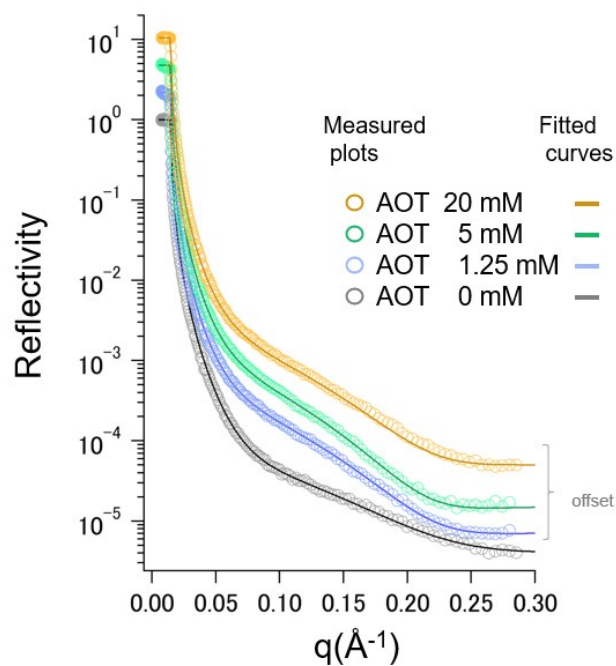


Figure 4.17. AOT 重水溶液を用いた場合の固液界面に対する中性子反射率曲線（白抜き円）と fitting により得られた曲線（実線）。1.25 mM、5 mM、20 mM に対する結果は見やすくするために反射率方向にずらして示した。

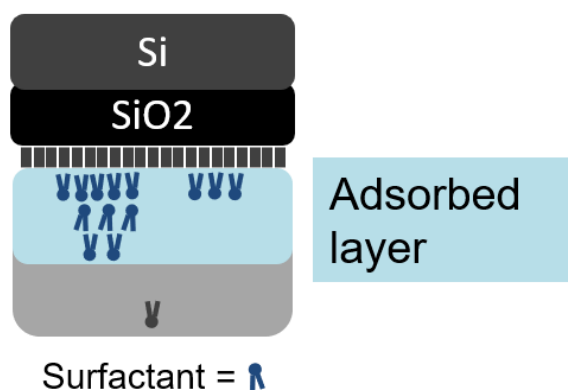


Figure 4.18. AOT の吸着膜構造の解析対象とした層

4.6.3. AOT の吸着膜構造の解析

Table 4.1 に解析に用いた定数を示した。今回用いたシリコン基板は鏡面処理を行っており、シリコンの表面は平滑であると考えられる。そのため、シリコン上の酸化膜および、自己組織化単分子膜も十分に平滑であると考えて fitting を行った。

Table 4.1. フィッティング解析に用いたパラメータ (a: 測定面に対して十分に厚いため無限とした、b: [16]から引用、c: 文献[18]から引用)

layer	膜厚 (Å)	SLD (10^{-6}Å^{-2})
Si	inf ^a	2.07
SiO ₂	17	3.47
C18SAM	12 ^b	-0.35 ^c
D ₂ O	Inf ^a	6.34

得られた吸着層の膜厚と測定溶液の濃度の関係をプロットした (Figure 4.19)。この時の膜厚は溶液濃度に依らず、おおよそ 9 Å 前後であった。これは C18SAM-Si の疎水性表面において AOT が単層吸着を起こしているためであると考えられる。先行研究で疎水性表面に対して AOT の 3 倍の濃度の溶液の測定を行っており、単層で吸着していることが示唆されている¹⁶。

AOT について Chem 3D を使って分子の大きさを見積もると、約 15 Å であった。これに対し Chem3D 上で MM2 の計算を行うと約 7 Å の大きさとなった (Figure 4.20)。この時に疎水鎖は分子内の相互作用が少ない状態で広がっていることが分かった。この状態は IR 測定で示唆された疎水鎖の運動性の高さに符合するものであり、おそらく AOT は C18SAM-Si

表面に対して疎水鎖を広げた状態で単層吸着をしていると思われる。この時にナトリウムイオンは過去の報告から、親水基の近傍にすることが推察される¹⁹。

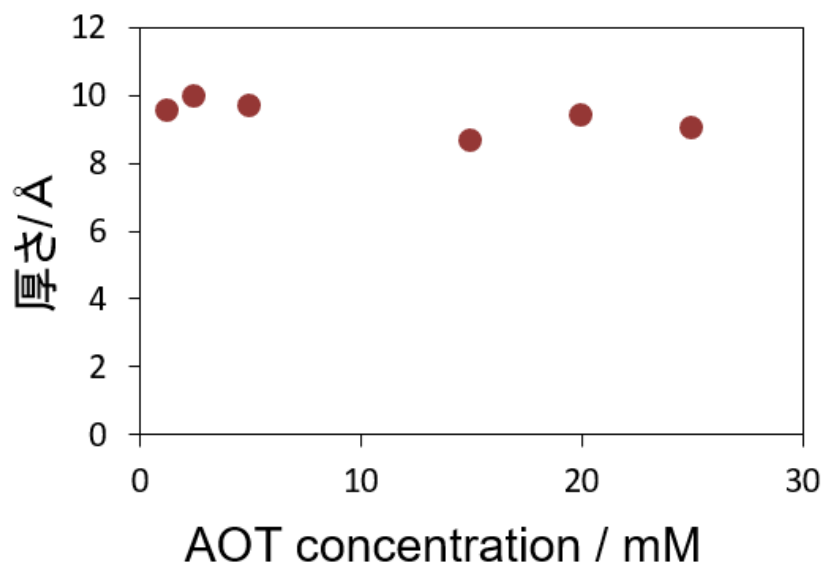


Figure 4.19. AOT 吸着膜の膜厚

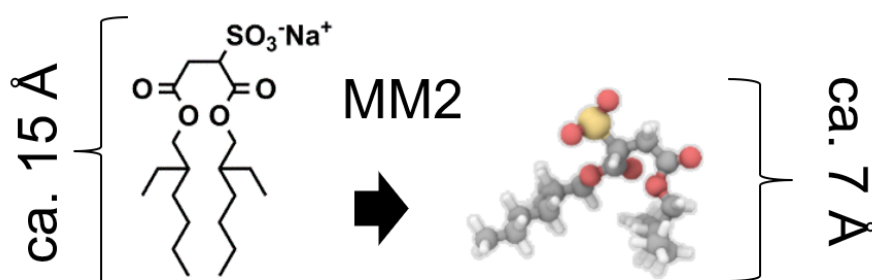


Figure 4.20. AOT の分子構造と分子最小化計算(MM2)の結果

次に吸着膜の散乱長密度のフィッティング解析の結果を示す。吸着膜において AOT 分子が吸着していることが予想されるが、SLD を変数としておくことで吸着膜における AOT と溶媒の重水分子との混合比率が算出できる (Figure 4.21)。SLD の導出を行うと、AOT が cmc の半分の 1.25 mM の時に大きく SLD が低下した (Figure 4.22)。これは吸着膜中で大部分の水分子が AOT 分子に置き換わったことを示唆している。測定を行った 25 mM までの範囲で吸着層の中の AOT の組成比を求めると 15 mM 以上の濃度で 95%以上を AOT が占める結果となった (Figure 4.22)。つまり、濃度の上昇に伴って AOT の吸着密度が上昇していくことを示唆していると考えられる。文献[16]では AOT の cmc の 1/100 倍から cmc の 3 倍の溶液の測定によって、疎水性表面上における吸着層で AOT の割合が上昇していることが示されている。

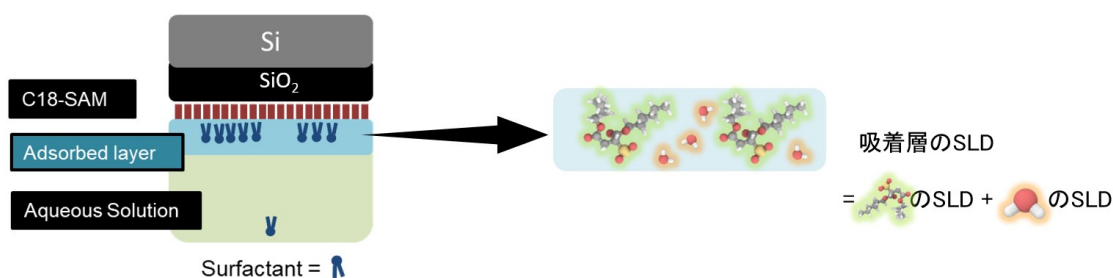


Figure 4.21. SLD による吸着膜中の組成比算出のイメージ図

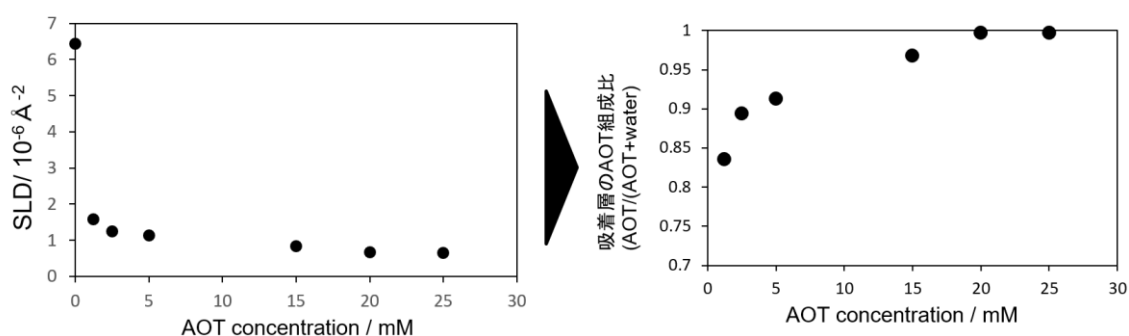


Figure 4.22. 測定試料濃度に対する AOT 吸着層の SLD (左) と組成比の変化 (右)

4.6.4. SDS との比較

SDS についても cmc および 8 倍の cmc の濃度で測定を行い、吸着膜の膜厚と SLD から求めた吸着膜における界面活性剤の比率を求めた (Figure 4.23)。SDS 膜厚は cmc および 8 倍の cmc で 8 Å 前後であった。SDS の単分子は約 2 nm であることから、SDS も C18SAM-Si 上で単層吸着を起こしていることが示唆された。分子長よりも吸着層が短いことから、傾きながらついているもしくは、ヘミミセルのような構造で吸着²⁰していることが推察された。また、AOT とは異なり、溶液濃度が上昇しても吸着層中での界面活性剤の組成比が上昇することはなかった。Fitting より得られたデータから C18SAM/水溶液界面における SDS と AOT の cmc の分子占有面積を求めると、それぞれ約 58 Å²、約 76 Å²であり、cmc の 8 倍の濃度の時はそれぞれ、約 57 Å²、約 68 Å²であった。占有面積からも AOT は SDS よりも少ない分子数で吸着し、濃度に伴って AOT はより密に吸着することが推察された。

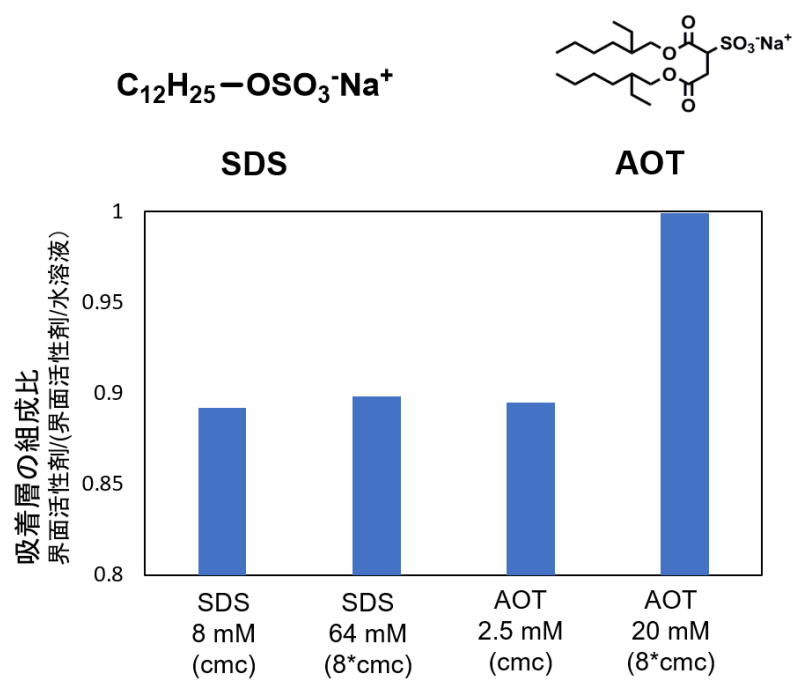


Figure 4.23. 吸着層における SDS と AOT の組成比

4.7. 吸着膜構造の模式図

FTIR-ATR の測定結果および中性子反射率の測定結果から推察される AOT と界面活性剤の吸着状態の模式図を Figure 4.24 に示す。これらの界面活性剤については、特に低濃度でアルキル鎖の運動性に違いがみられる。低濃度の AOT のアルキル鎖は、その CH_2 の逆対称伸縮振動バンドが 2928 cm^{-1} に現れており、SDS 吸着膜に対する 2923 cm^{-1} よりも高波数であったことから、より運動性が高い状態で吸着していることが推察されるが、溶液の濃度の上昇に伴ってより吸着密度が高い状態になることが吸着層の SLD のフィッティング解析から明らかとなった。これは、AOT のパッキングパラメーターが 1.05 であり²¹、疎水鎖の運動性が高いことから、溶液濃度の上昇に伴って吸着密度が上昇したためであると考えられる。これに対し、低濃度の SDS は疎水鎖のピーク位置 (2923 cm^{-1}) から判断して、運動性が低い状態で吸着をしていると考えられる。溶液の濃度が上昇しても吸着層の SDS 比率が上昇しなかったことから、ある程度疎水鎖の運動性が低い状態で存在しているために、溶液濃度に伴う吸着膜構造の変化を起こしにくいと考えられる。SDS のパッキングパラメーターは 0.19 であり²²、密に吸着しようとしたときに平面的に配列できないことも SDS の吸着密度が上昇しなかったことに寄与していると考えられる。

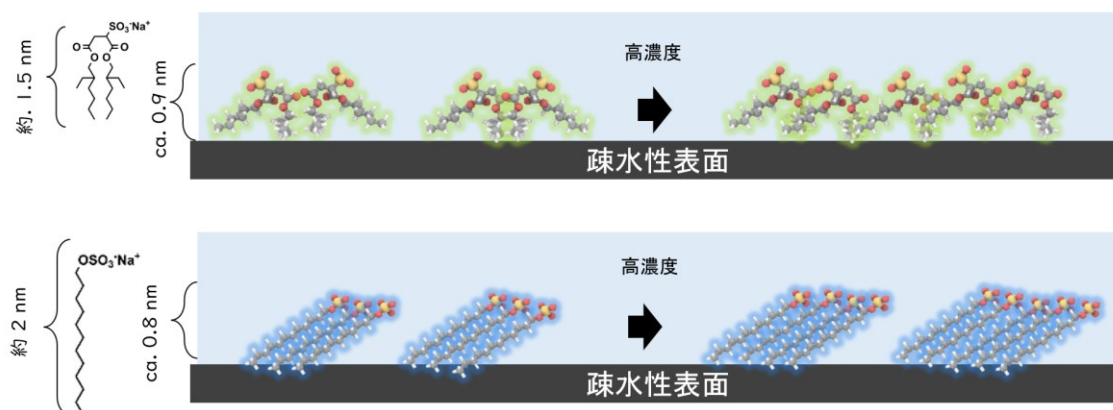


Figure 4.24. 吸着層における AOT と SDS の吸着状態の模式図

本章では C18SAM-Si に対する接触角の評価と Young の式に基づく固/液界面エネルギーの導出を行った。スルホコハク酸型界面活性剤の AOT がより低い接触角を示すことを示した。特に SDS と比較しながら吸着膜構造の違いについてアルキル鎖の運動性の違いや吸着膜中の界面活性剤分子の組成比の違いについて検討した。これらの結果から、SDS よりも AOT は、より低い接触角を示し、固/液界面の界面エネルギーが低い状態であることが示された。その由来はアルキル鎖の高い運動性や吸着膜中の高い AOT 比率であると考えられた。また、これらの結果は、第3章で述べた分子構造と吸着膜での分子充填構造の妥当性を支持するものである (Figure 4.25)。

Figure 1 illustrates the interfacial energy of AOT and SDS. The top left shows the chemical structure of AOT (1,1'-bis(2,2,2-trimethylpropanoyloxy)ethane sodium salt) and its corresponding Langmuir-Blodgett film. The top right shows the chemical structure of SDS (sodium dodecyl sulfate) and its corresponding Langmuir-Blodgett film. The central plot shows the interfacial energy (mJ/m²) versus concentration (mM) for both surfactants. The bottom left shows a molecular model of the AOT interface, and the bottom right shows a molecular model of the SDS interface.

Concentration /mM	Interfacial energy /mJ/m ² (AOT)	Interfacial energy /mJ/m ² (SDS)
0.2	25	-
0.4	20	-
0.8	14	28
1.5	6	18
2.5	3	12
4.0	2	8
6.0	1	7
10.0	0	7
15.0	0	6
25.0	-	6

71

4.9. 参考文献

- [1] M. J. Rosen, *Surfactants and interfacial phenomena*, Wiley, New York, (1989).
- [2] L. L. Schramm, E. N. Stasiuk, and D. G. Marangoni, 2 *Surfactants and their applications*, Annual Reports Section "C" (Physical Chemistry) 99 (2003) 3-48.
- [3] A. Kogan and N. Garti, Microemulsions as transdermal drug delivery vehicles, *Adv. Colloid Interface Sci.* 123 (2006) 369-385.
- [4] A. Dupont, J. Eastoe, P. Barthélémy, B. Pucci, R. Heenan, J. Penfold, D. C. Steytler, and I. Grillo, Neutron reflection and small-angle neutron scattering studies of a fluorocarbon telomer surfactant, *Journal of Colloid and Interface Science* 261 (2003) 184-190.
- [5] C. Topacli, A. Topacli, M. Civan, F. Ercan, M. Durmuş, and V. Ahsen, Structural characterization of Langmuir–Blodgett films of 4,5-bis(dodecyloxy)phthalic acid, *Thin Solid Films*, 516 (2008) 8299-8306.
- [6] P. K. Singh, J. J. Adler, Y. I. Rabinovich, and B. M. Moudgil, Investigation of Self-Assembled Surfactant Structures at the Solid–Liquid Interface Using FT-IR/ATR, *Langmuir* 17 (2001) 468-473.
- [7] S. Nave, J. Eastoe, and J. Penfold, What is so special about aerosol-OT? 1. Aqueous systems, *Langmuir* 16 (2000) 8733–8740.
- [8] A. H. Poghosyan, A. A. Shahinyan, and J. Koetz, Self-assembled monolayer formation of distorted cylindrical AOT micelles on gold surfaces, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 546 (2018) 20-27.
- [9] X. Wen, J. Lauterbach, and E. I. Franses, Surface Densities of Adsorbed Layers of Aqueous Sodium Myristate Inferred from Surface Tension and Infrared Reflection Absorption Spectroscopy, *Langmuir* 16 (2000) 6987-6994
- [10] D. Marsh, Quantitation of Secondary Structure in ATR Infrared Spectroscopy, *Biophysical Journal* 77 (1999) 2630-2637.
- [11] Nelson, A. Co-refinement of multiple-contrast neutron/X-ray reflectivity data using MOTOFIT, *J. Appl. Cryst.* 39 (2006) 273-276.
- [12] A. Takahara, Y. Hara, K. Kojio, and T. Kajiyama, Plasma protein adsorption behavior onto the surface of phase-separated organosilane monolayers on the basis of scanning force microscopy, *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces* 23 (2002) 141-152.
- [13] K. Iimura, Y. Nakajima, and T. Kato, A study on structures and formation mechanisms of self-assembled monolayers of n-alkyltrichlorosilanes using infrared spectroscopy and atomic force microscopy, *Thin Solid Films*, 379 (2000) 230-239.
- [14] V. R. R. Kumar, R. Mukhopadhyay, and T. Pradeep, Removal of phase transfer agent leads to restricted dynamics of alkyl chains in monolayer protected clusters. *J. Chem. Sci.* 120 (2008) 537-546.
- [15] P. Calandra, E. Caponetti, D. Chillura Martino, P. D'Angelo, A. Minore, and V. Turco Liveri, FT-

IR and dielectric study of water/AOT liquid crystals, *Journal of Molecular Structure* 522 (2000) 165-178.

[16] G. Fragneto, Z. X. Li, R. K. Thomas, A. R. Rennie, and J. Penfold, A Neutron Reflectivity Study of the Adsorption of Aerosol-OT on Self-Assembled Monolayers on Silicon, *Journal of Colloid and Interface Science*, 178 (1996) 531-537.

[17] R. J. L. Welbourn, F. Bartholomew, P. Gutfreund, and S.M. Clarke, Neutron Reflectometry of an Anionic Surfactant at the Solid-Liquid Interface under Shear, *Langmuir*, 33(2017) 5982-5990.

[18] T. L. Kuhl, J. Majewski, J.Y. Wong, S. Steinberg, D.E. Leckband, J.N. Israelachvili, and G.S. Smith, A Neutron Reflectivity Study of Polymer-Modified Phospholipid Monolayers at the Solid-Solution Interface: Polyethylene Glycol-Lipids on Silane-Modified Substrates, *Biophysical Journal*, 75 (1998) 2352-2362.

[19] J. K. Hensel, A. P. Carpenter, R. K. Ciszewski, and G. L. Richmond, Molecular characterization of water and surfactant AOT at nanoemulsion surfaces, *PNAS* 114 (2017) 13351-13356.

[20] B. D. Fleming and E. J. Wanless, Soft-contact Atomic Force Microscopy Imaging of Adsorbed Surfactant and Polymer Layers, *Microscopy and microanalysis : the Official Journal of Microscopy Society of America, Microbeam Analysis Society, Microscopical Society of Canada* 6 (2000) 104-112.

[21] B. A. Simmons, G. C. Irvin, V. Agarwal, A. Bose, V. T. John, G. L. McPherson, and N. P. Balsara, Small angle neutron scattering study of microstructural transitions in a surfactant-based gel mesophase, *Langmuir* 18 (2002), 624-632.

[22] K. Maiti, S. C. Bhattacharya, S. P. Moulik, and A. K. Panda, Physicochemistry of the binary interacting mixtures of cetylpyridinium chloride (CPC) and sodium dodecylsulfate (SDS) with special reference to the catanionic ion-pair (coacervate) behavior. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 355 (2010), 88-98.

第 5 章

総括

5.1. 総括

本論文ではスルホコハク酸型の界面活性剤に着目して研究を行い、巨視的なぬれ挙動と界面エネルギーそして界面の吸着膜構造の関連性について明らかにすることを目的として研究を行った。

本章では各章で得られた結果を述べる。

第 1 章では研究の背景、目的と本論文の構成について述べた。

第 2 章では本研究で用いた界面活性剤の合成法および自己組織化単分子膜による疎水化の手法と界面の測定手法および原理について述べた。

第 3 章では、スルホコハク酸型界面活性剤および SDS の水溶液の溶液物性および界面物性について検討した。界面活性剤水溶液に対して、大気、疎水性液体のトリオレイン、疎水性固体としての C18 の炭化水素を化学修飾した固体表面との界面エネルギーをそれぞれ測定した。特にスルホコハク酸型の界面活性剤は疎水性固体/水溶液間の固/液界面エネルギーを低下させることを見出した。特にアルキル鎖に分岐を有する AOT で低い値を示し、これが吸着膜中での炭化水素の密度と分子形状によるパッキングパラメーターによるものであると推察できた。さらに AOT の C18SAM/水溶液界面の固液界面エネルギーは、トリオレイン/C18SAM の界面エネルギーよりも低い値であることから、C18SAM 表面に対してトリオレインよりも AOT 水溶液が接触している方が安定であることを示唆した。トリオレインを付着させた疎水性表面で AOT 水溶液がトリオレインの油滴を引きはがす現象を確認した。この現象は拡張係数で整理できることを明らかにした。

第 3 章の研究で、AOT を用いて、巨視的なぬれ現象と界面エネルギーの相間と、界面エネルギーを低下させるための分子構造について明らかにすることができた。

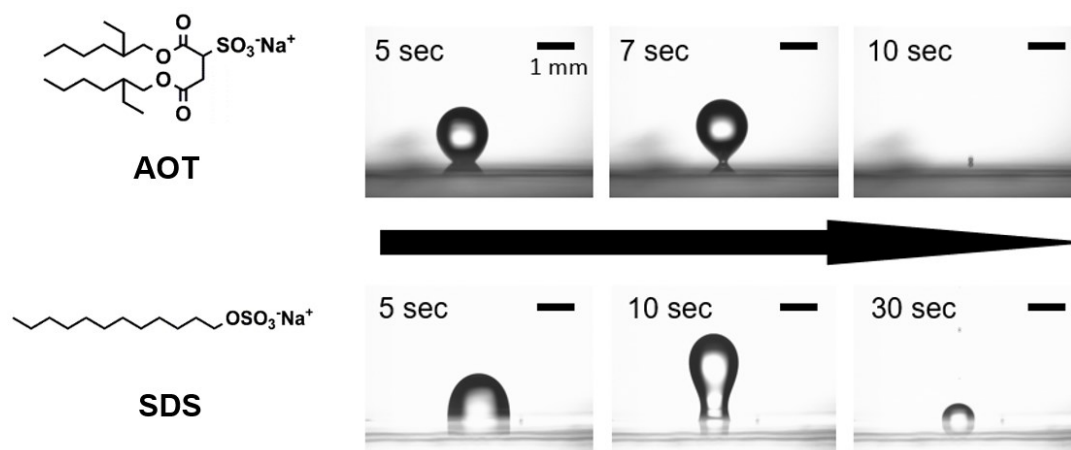


Figure 5.1. 疎水性表面上のトリオレインの油滴の脱着挙動を示す AOT と脱着を示さない SDS。この挙動の違いは拡張係数で説明された。

謝辞

本研究を進めるにあたって、丁寧なご指導及びご助力をいただいた宇都宮大学の飯村兼一教授に深く深く感謝申し上げます。並びに、佐藤剛史教授、加藤紀弘教授、大庭亨教授、刈込道德准教授、杉原興浩教授、玉田洋介准教授にも深く感謝申し上げます。新たな視点から自身の研究テーマを捉えることができ、私自身の考察の幅を大きく広げることができました。

研究の進行に関しても、花王株式会社の西澤伸広様、鈴木不律様、青野恵太様には議論や実験のご助力を頂きました。岡野哲也様、蓮見基充様にも研究に対して理解をしていただき感謝申し上げます。宇都宮大学の齋藤万安沙様と鶴田七海様にも深く感謝申し上げます。

また、中性子反射率の測定に際して、JPARC の BL-17 (SHARAKU) の物質・生命科学実験施設 (MLF) に設置されている装置を用いて実験を行いました (課題番号 2020A0164)。特に測定に際しては、宮田登博士、宮崎司博士には甚大なるご助力を頂きました。感謝申し上げます。

界面活性剤の研究は実験手法や評価系の設定など、手探りの状態から始めました。研究にかかわりに合ったすべての方々には感謝申し上げます。

本研究の発端は、私が社会人として勤務を始めた花王株式会社で界面活性剤との出会いがあっただけでした。私の入社に対して関係のあった皆様に感謝申し上げます。

最後に、社会人博士課程への入学を理解し、支えてくれた彩子に心から感謝いたします。