

## 平成 19 年度研究助成報告（兼、終了報告）

研究題名	界面活性剤水溶液中の微粒子の付着・脱着・安定化の分子オーダー・メカニズムの実験及びシミュレーションによる解明
研究期間	平成 17 年 4 月 01 日～平成 20 年 3 月 31 日
研究機関・所属 研究者名	京都大学大学院工学研究科化学工学専攻 教授 東谷 公

### 1. 平成 19 年度研究成果の概要

昨年度、代表的なカチオン性界面活性剤C18TAC ( $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{17}\text{N}(\text{CH}_3)_3\text{Cl}$ ) を水溶液中で負荷電を持つ雲母表面に吸着させ、臨界ミセル濃度 (cmc) 以下の 0.01mM, 0.03mM, cmc の 0.34mM, cmc 以上の 3.4mM において、その吸着状態と表面間相互作用がどの様に対応するかを原子間力顕微鏡 (AFM) を用いて検討した。その際に、0.03mM で数十nm の中長距離力が働くことを見出したので、今年度はその原因を詳しく検討した。その結果、この長距離力は、電解質との微妙なバランスにより、C18TAC が海島構造に吸着し、2 表面間の吸着部と非吸着部の静電的引力と、C18TAC のアルキル基による疎水性引力によるものであることを明らかにした。また、疎水化された表面は、そのメカニズムは今のところ不明ではあるが、電解質の特異な影響を受けることも明らかにした。今年度は、その他に、C18TAB の物理吸着と化学吸着の潤滑作用を比較し、界面活性剤添加による 2 粒子間潤滑作用についても検討した。その結果、物理吸着による潤滑作用は、界面活性剤の親水基の寄与によることが示唆された。

### 2. 助成期間内での研究成果の概要

#### 1. はじめに

界面活性剤は多方面で多様に用いられ、水溶液中でのその役割は、科学的にも工業的にも極めて重要である。界面活性剤は種類が多く、また電解質と組み合わせて用いられる場合も多く、その水溶液中での挙動は多岐にわたり、複雑である。また界面活性剤は、微粒子分散系の凝集・分散・付着・脱着等の制御にも多用されるが、その「基本メカニズム」に対してさえも、部分的理解に留まっている。従って、その系統的理解のためには、数多くの未解決の現象を詳細に解明してゆく必要がある。

そこで本研究期間では、未だ十分に理解されていない下記の課題について研究を行った。

- (1) 代表的な非イオン性界面活性剤の吸着特性と表面間相互作用力の AFM 測定による評価
- (2) 界面活性剤挙動の計算機シミュレーション手法の開発
- (3) カチオン性界面活性剤吸着表面間の中長距離引力の起源の解明
- (4) ポリエチレングリコール (PEG) が化学吸着した表面間の相互作用力の評価

## (5) 界面活性剤添加による2粒子間潤滑作用

ここでは、課題(1)、(3)については、現在、論文作成中であり、その内容の概略を説明する。一方、課題(2)、(4)については既に論文として発表しているため、紙面の関係で、そのAbstractを紹介するに留める。必要な場合は論文を参照されたい。(5)については現在進行中であるため、現在の結果の概要のみを報告する。

## 2. 研究結果の報告

### (1) 代表的な非イオン性界面活性剤の吸着特性と表面間相互作用力のAFM測定による評価

#### (a) 緒言

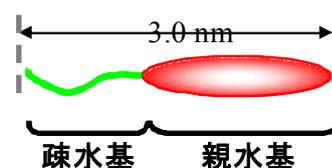
一般的に、非イオン界面活性剤分子が固体表面に吸着し、固液界面近傍で自己組織化すると、微粒子分散系の安定性を高めることは良く知られている。この自己組織化プロセスは、工業的なプロセス、例えば、浮遊選鉱、洗剤、塗料、もしくは印刷インキなどで利用されている。このメカニズムの理解は、液中の微粒子を良好に分散させるためには必要不可欠である。

バルク溶液中での非イオン界面活性剤の自己組織化に関する知見は、徐々に明らかになりつつあるが、それに比べて固体表面での非イオン界面活性剤の吸着や、固液界面近傍での自己組織化などに関するメカニズムはあまり明確には理解されていない。

本研究では、密閉系の原子間力顕微鏡(AFM)を用いて、探針・平板間の表面間距離に対する相互作用を直接測定することで、固液界面近傍において、非イオン界面活性剤分子により形成されたミセルの吸着構造・凝集構造の検討、粒子・平板間の相互作用力の測定により、非イオン界面活性剤の分散剤としての効果を検討した。

#### (b) 実験

非イオン界面活性剤としては、 $C_{12}H_{25}(OCH_2CH_2)_9OH$  (ノナオキシエチレンドデシルエーテル)(C12E9: 株式会社ケミカル製)を用いた。C12E9の分子長は約3 nmで、その概略図を下図に示す。常温での臨界ミセル濃度(cmc)は $0.87 \times 10^{-4} M$  (約0.0051 wt%)で、溶液濃度は0.005 wt% ~ 34.0 wt%と変



化させた。試料平板には、壁開直後の疎水性表面のグラファイト(HOPG)平板(Digital Instruments製)および10Wの水蒸気プラズマを3分間照射し完全に親水化しカバーガラス(株式会社松浪硝子製)を用いた。試料粒子には、平均粒径が10 μmまたは20 μmのカーボン球(ICB-1020またはICB-2020, 日本カーボン)、および平均粒径が50 μmまたは100 μmのBaO-SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>系ガラス球(ユニオン)を用いた。カーボン球は、コロイドプローブとして探針に接着させた状態で、エタノールで洗浄した。探針およびガラス球については、カバーガラス同様に、水蒸気プラズマにより表面の洗浄・親水化を行った。

測定は、原子間力顕微鏡Nanoscope III(Digital Instruments製)を用いて、そのforce mode、tapping modeにより行った。

#### (c) 実験結果と考察

(c-1) グラファイト平板への C12E9 の吸着とカーボン粒子との相互作用力

図1は、グラファイト平板への 32wt% C12E9 の吸着状態を tapping mode による AFM 像である。force mode のデータと合わせると、C12E9 は図2のような半円柱状ミセルの吸着状態にあることが推定された。低濃度の C12E9 においても、force mode のデータが得られたことから、濃度の増加と共に、部分的にこのような吸着構造が成長してゆくものと推定された。

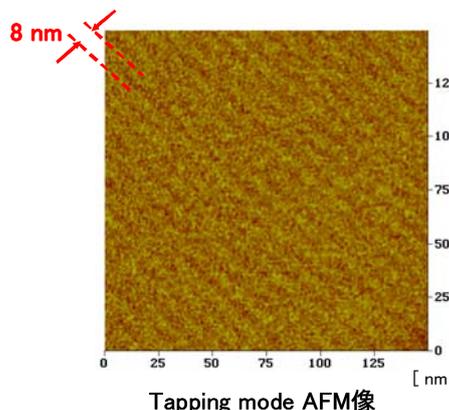


図1 グラファイト平板への 32wt% C12E9 の吸着状態 AFM 像

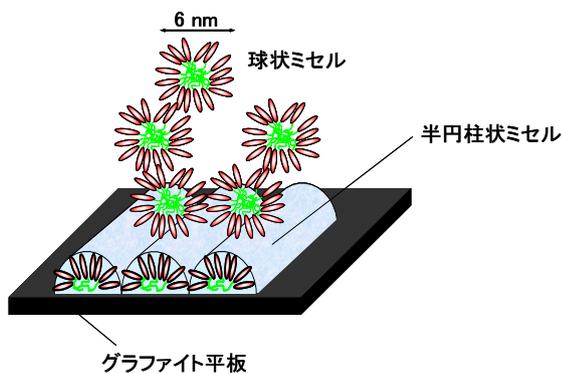


図2 グラファイト平板上の C12E9 の吸着構造

これに対応するカーボン粒子-グラファイト平板の疎水性表面間での相互作用力を測定した。図3に示すとおり、純水中で 20nm 付近からの jump-in が見られた。表面はメタンール・

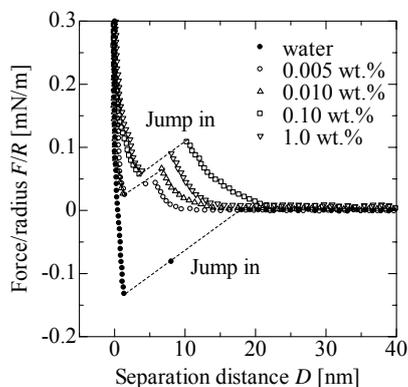


図3 低濃度における force curve

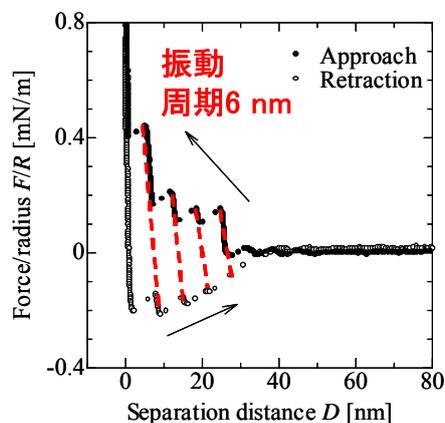


図4 34wt%における force curve の周期振動脱気

処理したもので、気泡とは考えられないため、少し作動距離が長いものの、基本的には疎水性引力によると推定している。C12E9 を添加すると共に斥力が現れ、その後 Jump-in する。Jump-in は純水の場合と同様に、裸の表面間の疎水性引力によると考えられる。斥力は、吸着した C12E9

が溶液中で弱い荷電を有し、その静電斥力に由来すると推定される。0.1wt%以上では、3nm 近傍で強い斥力が表れているが、これは図2に示す堅固な半円柱状ミセルが生成し始めていることを示唆している。高濃度においては、図4に示すとおり、force curve が周期的振動し、振動幅が見せるサイズと同じであることにより、2表面間に存在するミセルを放出するためのエネルギーによると推定された。

以上の事より、C12E9 による疎水性表面の安定化では、添加濃度が十分でない、一応の分散機能を有するものの、疎水性引力による不安定化の可能性があること、一方、十分な高濃度領域では、水中の疎水性表面の高安定化が期待できる事が明らかになった。

### (c-2)ガラス平板への C12E9 の吸着とシリカ粒子との相互作用力

親水性表面に C12E9 がどのように吸着するかを検討するために、比較的、高濃度の 10wt% の水溶液中でのカンチレバーによる force curve を検討した。図5に示すとおり、探針の接近速度の変化にも関わらず、ほぼ同じ 3nm でピークを持つ force curve を示すことから、かなり堅固な吸着層を形成していると推定される。親水性表面と CMC 以上の濃度であることを考えると、親水基が表面に吸着し、ミセルが押しつぶされたような形になっていると推定された。その模式図を図6に示す。

低濃度領域では、ランダムな吸着状態から、順次、図6に示すような吸着状態に変化してゆくものと推察される。

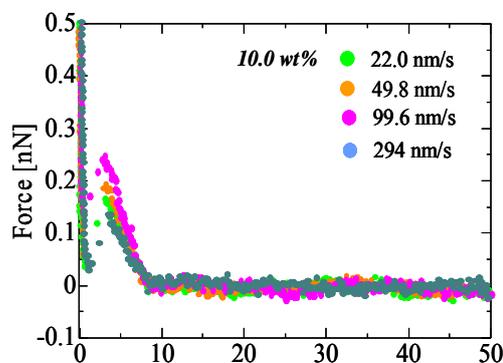


図5 10wt%の水溶液中でのカンチレバーによる force curve

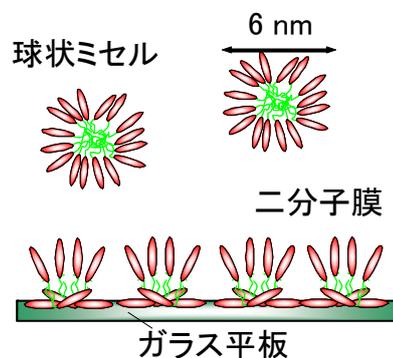


図6 ガラス壁への C12E9 の吸着状態のモデル図

これに対応するシリカ粒子・ガラス壁面間相互作用力を測定した。図7に示すように、低濃度領域では、C12E9 が有する弱い正荷電の親水基がランダムにガラス・シリカ表面に吸着し、両表面の電荷を急激に低下させ、長距離静電反発力を消滅させたものと推定された。静電反発力が消滅しても、van der Waals 力が表面には C12E9 の吸着層による強固な立体反発力が存在すると考えられる。高濃度においては、図8に示すとおり、図4の場合と同様に force curve が周期的振動し、振動幅が見せるサイズと同じであることにより、2表面間に存在するミセルを放出するためのエネルギーによると推定された。

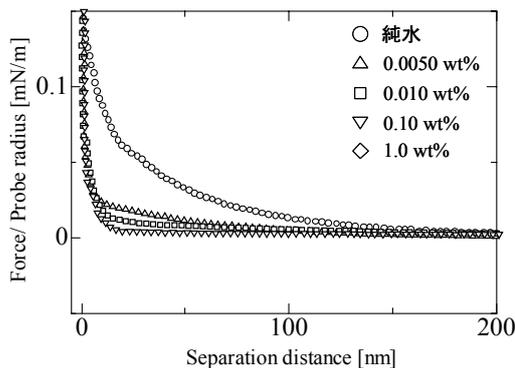


図7 低濃度におけるシリカ・ガラス表面間力

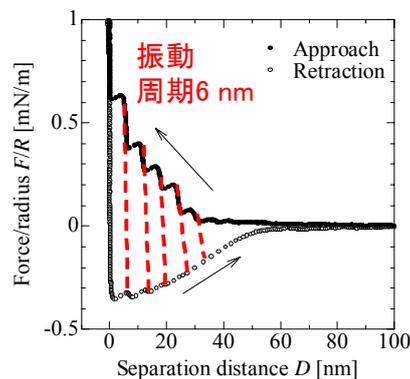


図8 34wt%における force curve の  
周期振動

#### (d) 結言

非イオン界面活性剤 $C_{12}H_{25}(OCH_2CH_2)_9OH$  (C12E9) の、親水性、疎水性表面への吸着挙動、並びに、表面間力を原子間力顕微鏡 (AFM) を用いて詳細に検討した。その結果、C12E9 は水中で弱い正電荷を有し、疎水性表面への吸着時には静電ポテンシャルを生成し、一方、親水性表面では荷電遮蔽をすること、並びに、高濃度になると表面に構造的吸着をし、粒子表面を立体安定化することなどが明らかになった。しかし、低濃度から高濃度への構造変化が複雑で、その使用に際しては細心の注意が必要であることがわかる。

#### (2) 界面活性剤挙動の計算機シミュレーション手法の開発<sup>1)</sup>

本課題については、発表論文を参照されたい。内容の要約を下記に示す。

##### 【要約】

平均力ポテンシャルに基づく陰溶媒モデルを用いた分子動力学シミュレーションにより、水中における単一ミセルの挙動およびモノマー状態からの界面活性剤の自己組織化現象について検討を行った。その結果、得られたミセルの形状や内部構造が現実的モデルを用いた分子動力学シミュレーションの結果と定量的に一致することから、著者らの陰溶媒モデルにより水中のミセルを適切に表現できることが示された。また、自己組織化のシミュレーションから得られた重量平均会合数が、実験から推測される値と一致し、界面活性剤の自己組織化現象も陰溶媒モデルにより表現できることが示された。

#### (3) カチオン性界面活性剤吸着表面間の長距離引力の起源の解明<sup>2)</sup>

##### (a) 緒言

水中における疎水表面間には超長距離、たとえば 500nm からの引力が働くことが多くの研究者により報告され、その起源について、約 20 年間議論が交わされてきた。われわれは、2000 年の発表論文により、その起源が表面のナノ気泡によることを明らかにした。しかし、界面活

性剤による疎水化の度合いによっては、中長距離、すなわち約 20nm 程度の距離からの強い引力の働くことを見出していたが、その起源は特定できていなかった。そこで、本研究ではその引力の起源を明らかにすることを目的とした。

## (b) 実験

疎水化のための界面活性剤としては 0.03mM の trimethyl stearyl ammonium chloride (C18TAC) を用い、平板としては、雲母表面、清浄なシリカ表面を用いた。電解質としては NaCl, NaNO<sub>3</sub> を用いた。

吸着界面活性剤の形状測定、表面間力測定には、原子間力顕微鏡 (AFM) Nanoscope III (Digital Instruments 製) を用いて、その tapping mode、force mode により行った。カンチレバー表面の影響を調べるために、図 9 に示すような octadecyldimethyl (3-trimethoxysilyl-propyl) ammonium chloride (C18TAC-si) で修飾した場合、N-trimethoxysilylpropyl-N,N,N-trimethylammonium chloride (*hydrophilpos-si*) で修飾した場合の比較を行った。

## (c) 実験結果と考察

まず、0.03mM の C18TAC 溶液中に雲母表面を入れ、その吸着状態の AFM 像に対するカンチレバーの表面特性の影響を調べた。図 10 の A、B は表面修飾していない探針の場合の表面像で、比較的平坦な表面に見える。しかし、正に帯電した C18TAC-si 探針 (図 C)、親水性の *hydrophilpos-si* 探針 (図 D) の場合は、いずれも C18TAC がこの濃度では海島状に吸着しているのがわかる。これらの海島状に吸着像は再現性があるので、これが正しい吸着像であると考えられる。なぜこのような違いが出るのかは現在のところ不明である。

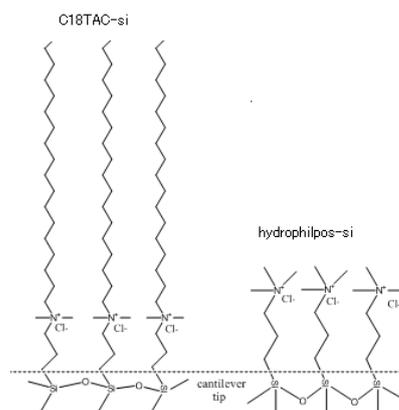


図 9 探針の表面修飾基

図 11 は図 10 の C18TAC が吸着していないと思われる場所と C18TAC が吸着していると思われる部分の頂点と C18TAC-si 探針との相互作用力を測定したものである。探針のため斥力は小さいが、前者の場合は、探針が jump-in し、大きな付着力が表れるのに対し、後者の場合は、往復ともに斥力となっており、雲母表面に正電荷の吸着層のあることが示唆される。これらのデータによっても図 10 の C、D の構造が正しいことがわかる。また、裸の雲母表面の Approach の force curve が 10nm 近傍から jump-in していることから、ミセルが半球状の島となって雲母表面に吸着している表面が、中長距離の引力の起源であると推測された。

次に、疎水化された C18TAC-si 探針表面の特性を知るために、負に帯電したシリカ表面との相互作用を、NaCl, NaNO<sub>3</sub> 添加下で検討した。図 12 は NaCl を添加した場合の force curve の濃度依存性である。濃度 0 の場合は、図 9 の C18TAC-si 探針の構造からみられるように、アルキル基の根幹部の正電荷が Cl<sup>-</sup> で中和されると共に、シリカ表面も Na<sup>+</sup> で荷電中和され、濃度と

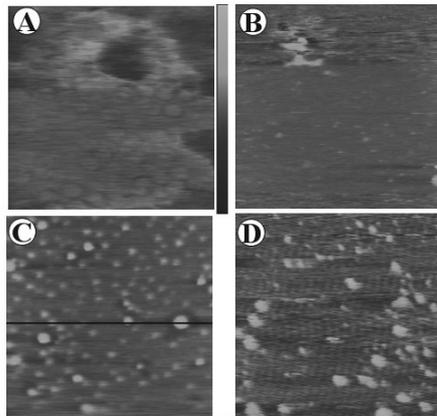


図10 種々の探針表面による雲母表面に吸着した0.03mMのC18TAC

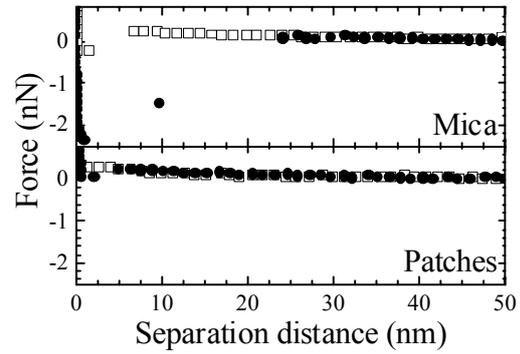


図11 雲母表面に吸着したC18TACの海島部とC18TAC-si探針との相互作用(白抜きApproach、黒Separation)

共に引力は消失する。しかし、 $\text{NaNO}_3$ 添加の場合は、図13に見られるように濃度変化にも関わらずforce curveに変化が見られない。詳細な機構は今後の検討を待つ必要があるが、 $\text{NO}_3^-$ のサイズは、 $\text{Cl}^-$ のサイズの1.5倍であり、そのサイズが大き過ぎ、図9に示すC18TAC-si探針の根幹にある正電荷を中和するべくアルキル鎖の疎水層を通って行けないのではないかと推定される。従って、詳細は不明だが、 $\text{NaNO}_3$ は溶液中で、基本的には解離しないのと同じ役割を果たすのではと推定している。

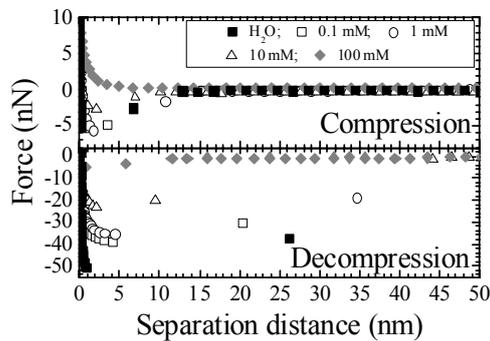


図12 NaCl溶液中のC18TAC-si探針・シリカ表面間力

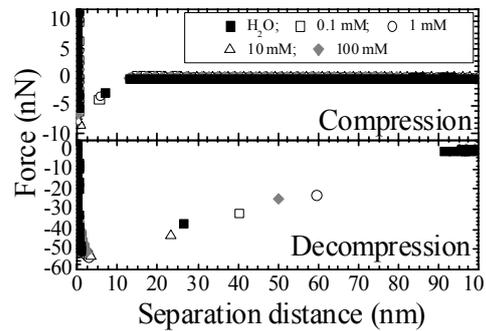


図13  $\text{NaNO}_3$ 溶液中のC18TAC-si探針・シリカ表面間力

(4)ポリエチレングリコール(PEG)が化学吸着した表面間の相互作用力の評価  
本課題については、発表論文を参照されたい。内容の要約を下記に示す。

**【要約】**

We prepared pure and mixed monolayers of methoxy-terminated poly(ethylene glycol)s (m-PEG's) chemically attached to silica surfaces by using m-PEG silane coupling agents of three different molecular weights. These films were subsequently characterized in water by atomic force microscopy (AFM). Images of pure m-PEG monolayers showed the formation of polymer brushes on silica. Force curves between two modified surfaces suggested that an increase in the number of oxyethylene (OE) groups from 6 (PEG6 surface) to 43 (PEG43 surface) to 113 (PEG113 surface) decreased the flexibility of the m-PEG chains in the m-PEG brushes. Frictional force measurements also showed that the friction increased in the order PEG6 < PEG43 < PEG113. Because PEG113 had a molecular weight that was greater than the critical molecular weight for entanglement in a PEG melt and displayed the least stretching of its chain, a chain in the PEG113 brush was thought to participate in entanglements or interchain hydrogen bonding. Mixed monolayers of PEG6 and PEG113 were prepared using various fractions of PEG6 and PEG113. Images of mixed PEG6 and PEG113 monolayers showed that the size of the PEG113 islands in the film decreased as the fraction of PEG113 decreased. The force curves between two modified surfaces suggested that the flexibility of the mixed monolayers decreased as the fraction of PEG113 increased. Frictional force measurements also showed that the friction decreased as the fraction of PEG6 in the PEG6-PEG113 mixed film increased. Entanglements were therefore thought to decrease as the fraction of PEG113 in the mixed monolayer decreased.

(5)界面活性剤添加による2粒子間潤滑作用

本課題については、追加実験を行っている途中で有り、現在までの内容の要約を下記に示す。

**【要約】**

界面活性剤の潤滑性は親水性の分子頭によって引き起こされるという報告が雑誌 Nature に発表され議論を呼んでいる。本実験では、この結果の妥当性を検討するため、シリカ粒子とシリカ平板に界面活性剤 C18TAB を物理吸着、化学吸着させ、AFM を用いて、両表面間の摩擦力を比較検討することにより潤滑効果のメカニズムを推定した。その結果、界面活性剤の潤滑作用は、化学吸着の場合、摩擦係数が低いのは、表面が疎水基の柔らかな構造的吸着層によるという従来のメカニズムで説明され、物理吸着の場合は、疎水基の寄与も否定は出来ないが、最近の提案メカニズムのように、ほとんどの寄与は親水基によるものと推定された。

### 3. 終りに

代表的な界面活性剤について、その付着特性、表面間力に及ぼす影響について、多くの実験を行ったが、界面活性剤は多くの違った形を有し、少しの形状や特性の違いだけで、その壁面

への付着特性や表面間力が大きく異なるため、本結果は、大きな地図の極一部を埋めたにすぎない。従って、一般的な特性への理解のためには、更に多くの系統的な実験積み重ねが不可欠である。界面活性剤は工業的には極めて多く用いられているが、その特性を十分には理解されないまま利用されている場合が多い。この問題に対する指針を与えるのは、化学工学、微粒子工学研究者の務めであると考えている

### 3. 助成期間内での研究発表

#### 学術論文

(1) Morisada S, Shinto H, Higashitani K, "Revised implicit solvent model for the simulation of surfactants in aqueous solutions. 2. Modeling of charged headgroups at oil-water interface", *JOURNAL OF CHEMICAL THEORY AND COMPUTATION*, **3**, 1163-1171 (2007)

(2) McNamee CE, Butt H, Higashitani h, Vakarelski I, Kappl M, "Interaction of cationic hydrophobic surfactants at negatively charged surfaces investigated by Atomic Force Microscopy", To be published

(3) McNamee CE, Yamamoto S, Higashitani K, "Preparation and characterization of pure and mixed monolayers of poly(ethylene glycol) brushes chemically adsorbed to silica surfaces", *LANGMUIR*, **23**, 4389-4399 (2007)

#### 口頭発表

(1) 両親媒性分子自己集合の新規な分子シミュレーション手法  
第58回コロイドおよび界面化学討論会, 宇都宮大学, 2005年9月  
新戸浩幸, 森貞真太郎, 東谷 公

(2) (依頼講演) 界面活性剤系の新規な分子シミュレーション手法の開発とその展開  
2005年度 第1回 粉体操作に伴う諸現象に関する勉強会, 岡山県青年館, 2005年8月  
新戸浩幸

(3) (Prize Winner) コロイド粒子周のイオン分布と粒子間力の分子シミュレーション解析  
粉体工学会 2005年度春期研究発表会, 東京大学, 2005年5月  
森貞真太郎, 村西健嗣, 新戸浩幸, 東谷 公

(4) 非イオン性界面活性剤 C12E9 水溶液中の表面間力の直接測定(Oral)  
粉体工学会 2006年度春期研究発表会, 京都, 2006年5月

香束明広, 新戸浩幸, 東谷 公

(5) Preparation and characterization of pure and mixed monolayers of poly(ethylene glycol) brushes chemically adsorbed to silica surfaces (Oral)

13<sup>th</sup> International Conference Surface Forces , Moscow, Russia, 2006年7月

C. McNamee, S.Yamamoto, and K.Higashitani