

令和元年5月21日現在

機関番号：32660

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2016～2018

課題番号：16K05669

研究課題名(和文) 固体/非水溶液界面に対する両親媒性物質の吸脱着挙動解析

研究課題名(英文) Adsorption and desorption characteristics of amphiphiles at solid/non-aqueous solution interfaces

研究代表者

酒井 健一 (SAKAI, Kenichi)

東京理科大学・理工学部先端化学科・講師

研究者番号：20453813

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,800,000円

研究成果の概要(和文)：固体/非水溶液界面に対する両親媒性物質の吸着挙動を評価した。その結果、以下の事実を見出した。

- (1) オレイン酸系ジェミニ型両親媒性物質は固体(シリカ)/エステル油界面に耐圧縮性が高く、分子レベルで密な吸着膜を形成することで、優れた摩擦低減能を発現していることが示唆された。
- (2) ポリオキシエチレン型の非イオン性両親媒性物質は水の共存下でも、固体(シリカ)/非プロトン性イオン液体の界面に吸着していくことを見出した。とりわけ、疎媒性の高い両親媒性物質の場合には、ミセル状会合体(あるいは吸着層)の繰り返し構造が形成されることを見出した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

エステル油中におけるオレイン酸系ジェミニ型両親媒性物質の吸着挙動と摩擦挙動を明らかとし、それらの関連性について考察した。低環境負荷な機能性物質とされるジェミニ型両親媒性物質は、摩擦調整剤としての潜在性も有していることが示唆された。

また、イオン液体は有機合成反応における低環境負荷な溶媒として注目されているほか、電気化学デバイスや潤滑油としての活用など、応用分野が拡大されている。本研究成果は、非水媒体中における両親媒性物質の吸着挙動を明らかとし、かつ、こうした産業分野の発展に資していると考えられる。

研究成果の概要(英文)：The adsorption of amphiphiles at solid/non-aqueous solution interfaces was characterized.

- (1) Oleic acid-based gemini amphiphiles spontaneously form a rigid adsorption film at a silica/ester-oil interface. This adsorption film modifies friction property effectively.
- (2) Polyoxyethylene-type nonionic amphiphiles can adsorb at a silica/aprotic ionic liquid interface even in the presence of water. In particular, solvophobic amphiphiles yield a repeated structure of micellar aggregates or adsorption layers formed between the silica surface and a cantilever.

研究分野：コロイド・界面化学

キーワード：両親媒性物質 吸着 界面 原子間力顕微鏡 水晶振動子マイクロバランス

## 様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19、CK - 19 (共通)

### 1. 研究開始当初の背景

固体表面に両親媒性物質（界面活性剤）が液相吸着していくと、その実験条件（両親媒性物質の化学構造と濃度、添加塩の種類と濃度、pH 等）に応じて様々な形態の吸着層が自発的に形成される。その結果、固体表面のぬれ性や固体微粒子分散系（懸濁液）の安定性が著しく変化する。このような背景から、固/液界面に対する両親媒性物質の吸着挙動を解明することは学術的に興味深いばかりでなく、化粧品、洗浄剤、塗料、潤滑油添加剤、浮遊選鉱等、幅広い化学工業分野の発展に資している。

固/液界面に対する両親媒性物質の吸着挙動は、すでに長年にわたり研究対象とされてきた。しかし、これまでに行われてきた研究の多くは水系を対象としており、非水系での検討事例は限定的であった。例えば、潤滑油中の摩擦調整剤（油性向上剤）としてオレイン酸やステアリン酸等の長鎖脂肪酸、あるいはその誘導体が幅広く利用されているが、それら両親媒性物質の化学構造と吸着性に関する理論は体系化されてこなかった。さらには、基油や固体表面の性質（組成）が摩擦調整剤の吸着性に及ぼす効果についても十分な知見は得られていない。また、半導体産業においても、レジスト剥離剤としてある種の両親媒性物質が有機溶媒中で利用されているが、レジスト（油）共存下における固/液界面現象（吸着挙動）の理解は進んでいない。以上のように、非水媒体中における両親媒性物質の吸着理論は、化学産業の発展に必要な不可欠であるにもかかわらず、十分に理解されていない現実があり、こうした系で処方条件を最適化（最適な両親媒性物質を選択）するにあたっては、技術者による実践的な知見に頼るところが大きかった。

### 2. 研究の目的

前項の背景に基づき、本研究課題では固体/非水溶液界面における両親媒性物質の吸着挙動を評価した。具体的には、以下に示す両親媒性物質と非水媒体の組み合わせで検討を行った。

#### (1) オレイン酸系ジェミニ型両親媒性物質のエステル油中における吸着挙動の解析

ジェミニ型両親媒性物質は、一鎖一親水基型両親媒性物質を連結基で結合させた二量体構造を有している。同鎖長の一鎖一親水基型両親媒性物質に比べて、ジェミニ型両親媒性物質は低濃度からでも優れた界面活性能を示すため、低環境負荷な機能性物質といえる。研究代表者は以前の検討で、オレイン酸を出発原料として選択すれば、比較的簡便な合成プロセスでジェミニ型両親媒性物質が得られることを見出してきた（*オレオサイエンス* 2011, 11, 327）。本研究課題では、オレイン酸系ジェミニ型両親媒性物質の吸着挙動および摩擦挙動をエステル油（極性油）中で評価し、摩擦調整剤としての利用可能性を検討した。

#### (2) 非イオン性両親媒性物質の非プロトン性イオン液体中における吸着挙動の解析

イオン液体は固体との界面で、そのイオン対から成る積層構造を自発的に形成する。研究代表者による過去の研究で、非イオン性の両親媒性物質が非プロトン性のイオン液体中に添加されると、固体（シリカ）表面上に形成されていたイオン液体の積層構造を乱し、両親媒性物質の吸着層に置き換わることを見出した（*Langmuir* 2011, 27, 3244）。また、非プロトン性のイオン液体中に水が添加されると、親水性固体（シリカ・マイカ）の表面に形成されていたイオン液体の積層構造が水層（相）に置換されることも見出した（*Langmuir* 2015, 31, 6085）。本研究課題では、非プロトン性イオン液体中における水とポリオキシエチレン型非イオン性両親媒性物質の同時添加効果を検証した。

### 3. 研究の方法

本研究課題では、原子間力顕微鏡（AFM）と水晶振動子マイクロバランス（QCM-D）を主に使用し、「2. 研究の目的」に示した2つの系を評価した。AFM測定によるフォースカーブを解析することで、吸着層の厚さや耐圧縮性を議論した。また、QCM-D測定による振動数の変化量から吸着質量、エネルギー散逸（Energy dissipation）値の変化量から吸着層の粘弾性に関する考察を行った。摩擦特性については、走査型プローブ顕微鏡による摩擦力測定（ナノトライボロジー）に加えて、ボールオンプレート型の摩擦摩耗試験機による動摩擦係数の測定を行った。

(1)で使用したオレイン酸系ジェミニ型両親媒性物質は、親水部としてカルボン酸を有するもの（CC-9,9-EsH10, 図1）を合成して使用した。エステル油としては主に、ジエチルセバケート（DES）を用いた。(2)ではポリオキシエチレン型の非イオン性両親媒性物質（ $C_nEm$ :  $n$  はアルキル鎖長,  $m$  はオキシエチレンユニット数）と、非プロトン性のイオン液体である1-ブチル-3-メチルイミダゾリウムテトラフルオロボラート（BmimBF<sub>4</sub>）を用いた。

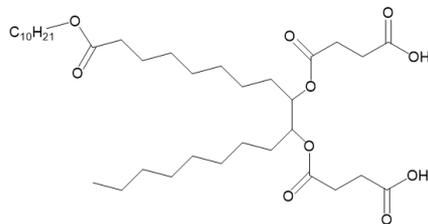


図1 オレイン酸系ジェミニ型両親媒性物質 (CC-9,9-EsH10) の化学構造

#### 4. 研究成果

##### (1) オレイン酸系ジェミニ型両親媒性物質のエステル油中における吸着挙動の解析

シリカ/エステル油 (DES) 界面に対する両親媒性物質の吸着質量を QCM-D 測定により評価した。図2に結果を示す。両親媒性物質の添加濃度が高まるほど、振動数の変化量は大きくなり、吸着質量の増加が示唆された。また、ジェミニ型両親媒性物質 (CC-9,9-EsH10) の振動数変化は、比較物質として用いたオレイン酸やステアリン酸のそれよりも大きく、CC-9,9-EsH10 の高い吸着性が示された。CC-9,9-EsH10 の DES 中における溶解度が、オレイン酸やステアリン酸のそれよりも小さいことに起因した結果と考えられる。AFM のフォースカーブを測定すると、CC-9,9-EsH10 はオレイン酸やステアリン酸よりも斥力が大きく検出された。すなわち、CC-9,9-EsH10 はオレイン酸やステアリン酸よりもシリカ/DES 界面に密な吸着膜を形成し、このことでカンチレバーからの圧縮に抗していると考えられる。

摩擦摩耗試験機による動摩擦係数の測定結果を図3に示す。両親媒性物質の種類と添加濃度に依存して、動摩擦係数の値は変化した。興味深いことに、CC-9,9-EsH10 の添加系で見積もられた動摩擦係数は、オレイン酸やステアリン酸を添加した系でのそれよりも有意に小さくなった。すなわち、CC-9,9-EsH10 はシリカ/DES 界面で耐圧縮性が高く、分子レベルで密な吸着膜を形成することで、優れた摩擦低減能を発現していると考えられる。

以上のように本研究では、エステル油中におけるオレイン酸系ジェミニ型両親媒性物質の吸着挙動と摩擦挙動を明らかとし、それらの関連性について考察した。低環境負荷な機能性物質とされるジェミニ型両親媒性物質は、摩擦調整剤としての潜在性も有していることが示唆された。

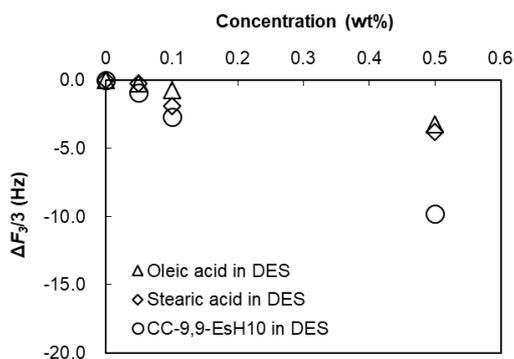


図2 QCM-D 測定結果

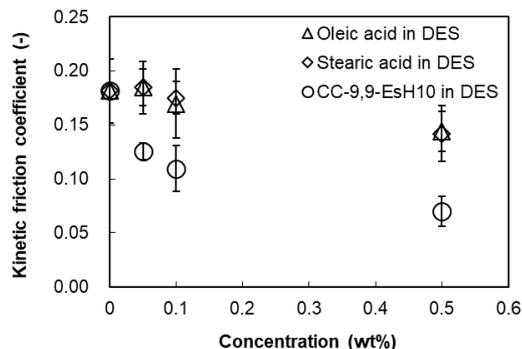


図3 動摩擦係数の測定結果

##### (2) 非イオン性両親媒性物質の非プロトン性イオン液体中における吸着挙動の解析

親水性固体 (シリカ・マイカ) 上に形成された非プロトン性イオン液体 (BmimBF<sub>4</sub>) の積層構造に及ぼす水と非イオン性両親媒性物質 (ポリオキシエチレン型; *CnEm*) の同時添加効果を検証した。なお、BmimBF<sub>4</sub> は水と任意の組成で混和する。BmimBF<sub>4</sub> に水 (15 wt%) と C<sub>12</sub>E<sub>6</sub> (添加濃度は、対応する溶媒条件下での臨界ミセル濃度の4倍に設定) を共存させた条件で測定されたフォースカーブを図4に示す。BmimBF<sub>4</sub> の積層形成に起因した振動力とは明らかに異なる振動力が検出された。すなわち、水の共存下においても、C<sub>12</sub>E<sub>6</sub> は BmimBF<sub>4</sub> の積層構造を乱し、シリカの表面に吸着していくことが示唆された。

興味深いことに、この新たな振動力は両親媒性物質の (BmimBF<sub>4</sub> と水の混合溶媒に対する) 疎媒性が高まると、より顕著に検出されることもわかった。その具体例として、C<sub>12</sub>E<sub>4</sub> (C<sub>12</sub>E<sub>6</sub> よりも疎媒性の高い両親媒性物質) を添加した場合のフォースカーブを図 5 に示す。図 4 や図 5 で検出された振動力は、シリカ表面とカンチレバーに挟まれた空間で C<sub>n</sub>E<sub>m</sub> のミセル状会合体 (あるいは吸着層) が繰り返し構造を成した結果であると考えられる。一方、基板がマイカの場合、C<sub>n</sub>E<sub>m</sub> の吸着性は著しく低下した。マイカの表面には水素結合による吸着サイトが存在しないこと、およびマイカの表面では BmimBF<sub>4</sub> の積層構造が高度に組織化されている、つまり BmimBF<sub>4</sub> の積層構造が強固であることに起因していると考えられる。

以上のように本研究では、非プロトン性イオン液体中における水と非イオン性両親媒性物質の同時添加効果を検証してきた。イオン液体は有機合成反応における低環境負荷な溶媒として注目されているほか、電気化学デバイスや潤滑油としての活用など、応用分野が拡大されている。本研究成果は、非水媒体中における両親媒性物質の吸着挙動を明らかとし、かつ、こうした産業分野の発展に資していると考えられる。

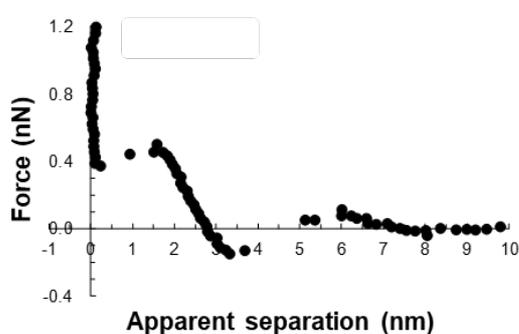


図 4 C<sub>12</sub>E<sub>6</sub>/水/BmimBF<sub>4</sub>系のフォースカーブ

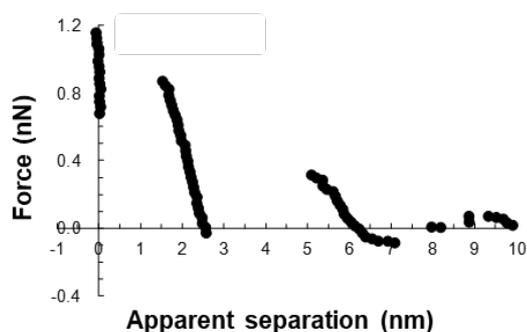


図 5 C<sub>12</sub>E<sub>4</sub>/水/BmimBF<sub>4</sub>系のフォースカーブ

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計 3 件)

(1) Kenichi Sakai, Ryo Ishimado, Yuichiro Takamatsu, Masaaki Akamatsu, Hideki Sakai, Friction and Adsorption Properties of Oleic Acid-Based Gemini Amphiphile at Silica/Ester Oil Interfaces. *J. Oleo Sci.* **2019**, *68*, 567-572. (DOI: 10.5650/jos.ess19015) 査読有

(2) Kenichi Sakai, Kohei Okada, Takeshi Misono, Takeshi Endo, Masahiko Abe, Hideki Sakai, Characterizing Solid/Ionic Liquid Interfaces in the Presence of Water and Nonionic Surfactants. *Colloids Surf. A* **2016**, *509*, 433-439. (DOI: 10.1016/j.colsurfa.2016.09.026) 査読有

〔学会発表〕(計 7 件)

(1) Kenichi Sakai, Adsorption Characteristics of Amphiphiles at Solid/Liquid Interfaces. ACS on Campus, 2018.

(2) 酒井健一, 固/液界面での吸着現象：基礎研究から実践的な研究まで，日本化学会関東支部栃木地区講演会 (2018 年度第 2 回), 2018.

(3) 石間戸凌・高松雄一郎・赤松允顕・酒井健一・酒井秀樹，オレイン酸系ジェミニ型界面活性剤吸着系での固体/極性油界面における摩擦特性，トライボロジー会議 2018 秋 伊勢, 2018.

(4) 酒井健一，原子間力顕微鏡と水晶振動子マイクロバランスを併用した固/液界面現象の理解，日本油化学会 洗浄・洗剤部会 第 49 回洗浄に関するシンポジウム, 2017.

(5) Ryo Ishimado, Yuichiro Takamatsu, Masaaki Akamatsu, Kenichi Sakai, Hideki Sakai, Adsorption of Oleic Acid-Based Gemini Surfactants at the Silica/Oil Interface. The Asian Conference on Oleo Science 2017 (ACOS2017), 2017.