

平成 21 年 6 月 8 日現在

研究種目：若手研究(B)
 研究期間：2006～2008
 課題番号：18700579
 研究課題名（和文） 気液界面に吸着する界面活性剤の構造解析による被服の洗浄機構の研究
 研究課題名（英文） Study on cleaning mechanism of clothing by structural evaluation of surfactant adsorbed at the air/water interface
 研究代表者
 酒井 洋 (SAKAI HIROSHI)
 平安女学院大学・生活福祉学部・准教授
 研究者番号：90310648

研究成果の概要：洗浄機構に新たな知見を付け加えることを目的とし、赤外外部反射法を用いて、気液界面に吸着する陰イオン界面活性剤の構造を分子レベルで明らかにすることを試みた。その結果、炭化水素鎖長が 8 と 10 のアルキルベンゼンスルホン酸ナトリウムにおいては、濃度を上昇させると、炭化水素鎖のコンフォメーションはゴーシュートランスの変化を起こし、また配向が変化したが、炭素鎖長 12 においては、構造変化が起こらなかった。

交付額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2006 年度	500,000	0	500,000
2007 年度	500,000	0	500,000
2008 年度	400,000	120,000	520,000
年度			
年度			
総計	1,400,000	120,000	1,520,000

研究分野：界面化学

科研費の分科・細目：生活科学・生活科学一般

キーワード：超薄膜、表面・界面物性、赤外分光、洗浄、人間生活環境、界面活性剤、ギブス膜、ラングミュア膜

1. 研究開始当初の背景

(1) 環境問題に対する意識の高まりから、環境に与える負荷をできるだけ小さくする被服の洗浄方法が模索され、また消費者の関心を集めている。洗剤、そしてその主成分である界面活性剤に注目した場合、環境をできるかぎり汚さないためには、少量の洗剤（界面活性剤）で最大限の洗浄効果を得ることが必要である。界面活性剤の洗浄性能を十分に発

揮させるためには、そしてさらにその環境に与える影響を正確に評価するためには、種々の条件下における界面活性剤の高次構造と機能との連関を明らかにすることが必要不可欠である。界面活性剤は、水に溶かすと水表面に吸着して膜を作り（ギブス膜と呼ばれる）、その表面張力を大きく低下させることを特徴としており、この現象が界面活性剤の持つ様々な機能の基礎となっている。ところがこれまで、界面活性剤の水表面への吸着量

や水溶液の表面張力については詳しく調べられているが、そのギブス膜の膜構造の詳細は十分には明らかになっていない。これは、界面活性剤の性能が最大限に生かされていない可能性があることを意味していると考えられた。

(2)被服の洗浄という視点からの界面活性剤溶液の研究といえば、これまでは、乳化、ローリングアップ、 ζ 電位などの液体-液体界面、液体-固体界面に関わる研究が中心であり、また、洗浄における重要な過程である「ぬれ」についても固体表面の分析が主であり、重要な因子であるはずの気体-液体界面の研究はそれほど多くない。またその場合でも、界面活性剤分子の形やイオン性を考慮しながらも熱力学的な検討が主体であった。これは、気体-液体界面の分子レベルのミクロな情報を得ることが実験的に困難であったためと考えられた。

(3)研究代表者は、赤外外部反射法を用いて、不溶性の界面活性物質からなる厚さ一分子のラングミュア膜の研究を行っている。その研究の過程で、スペクトル測定の際赤外線が膜の構造を乱していることを見出し、膜に入射する赤外線のエネルギーを制御することが必要であることを明らかにしている。またこの方法を用いて、脂肪酸の Langmuir 膜の構造を分子レベルで明らかにし、さらに膜中の分子の移動特性を明らかにし、発表を行ってきた。

(4)数ある実験手法の中で、気液界面に吸着した膜の分子レベルの解析に適用可能なものはごく少数である。その中で赤外分光法は、コンフォメーションの変化に敏感であり、また偏光測定により配向の情報を得ることができる有力な手段であるが、これまでの研究例はごくわずかである。その理由は、(a)赤外線が溶液上で反射する際に内部にしみ込むため、スペクトルには膜の情報だけでなく溶液の情報も含まれてしまう、(b)赤外線が吸着膜を乱して正確な赤外スペクトルが得られない、といった測定上の困難のためと考えられた。(a)に関しては、Kawaiら[J. Oleo Sci. 51(1) 51-55 (2002)]がバックグラウンドの測定を工夫し、溶液の情報を取り除く方法を見出している。(b)に関しては、上記(3)に記述した、ラングミュア膜の測定技術の工夫を利用することにより、赤外線の影響を受けない測定が可能であると考えられた。

2. 研究の目的

(1)本研究では、洗浄機構に新たな知見を付

け加えることを目的とし、界面活性剤水溶液の、空気との界面に吸着する界面活性剤の構造を分子レベルで明らかにすることを試みた。本研究により、気体-液体界面の吸着膜中での界面活性剤分子のコンフォメーションや配向などを明らかにすることで、膜の分子レベルでの構造と界面活性剤の機能との関係の考察が可能になり、洗浄のみならず、さらには起泡・消泡など広く界面活性剤の応用に役立つ知見が得られるものと考えた。

(2)界面活性剤としては、洗剤に多く使われている陰イオン界面活性剤、具体的には、ラウリル硫酸ナトリウムとアルキルベンゼンスルホン酸ナトリウムを試料とし、種々の濃度における水溶液を作製し、赤外外部反射スペクトルと、表面張力の測定を行い、気液界面における分子構造の濃度依存性と、表面張力との相関を明らかにすることを目的とした。

(3)さらに、気液界面における膜の構造評価を行う目的で、ステアリン酸亜鉛ラングミュア膜の表面圧緩和過程における分子構造変化の解析を行った。

3. 研究の方法

(1)代表的な界面活性剤であるラウリル硫酸ナトリウム(SDS)の種々の濃度の水溶液を作製し、気液界面に吸着した界面活性剤の赤外外部反射スペクトルの測定を行った。測定には、Nicolet社製Nexus470 FT-IRとSpecac社製反射装置を用い、測定条件は、積算回数4000回、分解能 4 cm^{-1} 、入射角 30° 、非偏光、水温 $22\text{ }^\circ\text{C}$ とした。そして、 CH_2 の伸縮振動バンドの波数と強度から、界面活性剤の炭化水素鎖のコンフォメーションと配向の考察を行った。

(2)続いて、p-n-ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム(LAS-C12)、p-n-デシルベンゼンスルホン酸ナトリウム(LAS-C10)、p-n-オクタデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム(LAS-C8)について、種々の濃度の水溶液を作製し、気液界面に吸着した界面活性剤の赤外外部反射スペクトルの測定を行い、波数と強度の解析を行った。また、上記界面活性剤について、種々の濃度において、ユーエスアイ社製LB膜作製装置を用い、表面張力の測定を行った。

(3)さらに、ステアリン酸亜鉛ラングミュア膜の表面圧緩和過程における分子構造変化の解析を行うため、赤外外部反射スペクトルの測定を行った。測定には上記装置を用い、

測定条件は、圧縮スピード $0.03 \text{ nm}^2 \text{ molecule}^{-1} \text{ minute}^{-1}$ で表面積 $0.20 \text{ nm}^2 \text{ molecule}^{-1}$ まで膜を圧縮した後、積算回数 100 回、分解能 8 cm^{-1} 、入射角 42° 、s 偏光、水温 25°C で、30 回連続で測定を行った。そして、 CH_2 の伸縮振動バンドの波数の時間変化の解析を行った。加えて、同条件での表面圧の時間変化の測定を行い、カーブフィッティングによりその考察を行った。

4. 研究成果

(1) SDS の濃度 2 mM から 10 mM の水溶液の赤外外部反射スペクトルの測定を行った結果は以下ようになった。SDS 濃度が 2 mM の場合、 CH_2 逆対称伸縮振動バンドの波数が 2924 cm^{-1} となった。SDS の濃度が $4 \sim 10 \text{ mM}$ の場合は、 2922 cm^{-1} でほぼ一定であった。このバンドの波数は、分子の炭化水素鎖のコンフォメーションの状態を敏感に反映するものであることが知られている。この波数シフトは、濃度が 2 mM と 4 mM の間で、SDS 分子の炭化水素鎖のコンフォメーションが、ゴーシュからトランスに変化する傾向があり、また 4 mM 以上の濃度では、コンフォメーションが変化しないことを示している。また、同じバンドの吸光度は、 2 mM の場合約 -0.0013 、 4 mM 以上の濃度では、約 -0.0018 で一定であった。以上の結果は、先行の研究 (Kawai et al, J. Phys. Chem. B, 109, 4497 (2005)) と同様の傾向を示したが、波数、吸光度ともに値が異なった。波数の違いに関しては、測定の水温が異なるため (28°C と 22°C) トランス/ゴーシュの比率が異なり、今回の実験条件のほうがよりオールトランスに近い状態だったと考えられた。強度の違いに関しては、SDS の吸着量の違いによるものか、分子の配向の違いによるものと考えられる。

(2) 続いて、LAS-C10 の濃度 0.5 mM から 2 mM の水溶液の赤外外部反射スペクトルの測定を行った。LAS-C10 の場合、濃度が 0.5 mM の時は、 CH_2 逆対称伸縮振動バンドの波数は、 2926 cm^{-1} となり、また、濃度が 1 mM 以上の時は、 2922 cm^{-1} でほぼ一定となった。この波数シフトは、濃度が 0.5 mM と 1 mM の間で、LAS-C10 分子の炭化水素鎖のコンフォメーションが、ゴーシュからトランスに変化する傾向があり、また 1 mM 以上の濃度では、コンフォメーションが変化しないことを示している。また、これらのバンドの波数に加えてその強度の値も、SDS の結果と近いものであり、水面における両者の状態の類似性が予想された。さらに、表面張力の測定結果と比較すると、波数変化・強度変化と、表面張力の変化の傾向が異なり、表面張力の低下の飽和

よりも早い段階で波数・強度が変化しなくなるということが明らかとなった。

続いて、LAS-C12 の濃度 0.1 mM から 0.2 mM 水溶液の赤外外部反射スペクトルの測定を行った。LAS-C12 の場合は、測定可能な濃度範囲では CH_2 逆対称伸縮振動バンドは際立った波数変化を見せず、 2926 cm^{-1} 以上で一定であった。分子構造に大きな変化が無く、SDS や LAS-C10 分子とは異なる状態にあることが示唆された。

続いて、LAS-C8 の濃度 5 mM から 15 mM の水溶液の赤外外部反射スペクトルの測定を行った。LAS-C8 の場合、濃度が 5 mM の時は、 CH_2 逆対称伸縮振動バンドの波数は、 2928 cm^{-1} となり、また、濃度が 10 mM 以上の時は、 2922 cm^{-1} でほぼ一定となった。この波数シフトは、濃度が 5 mM と 10 mM の間で、LAS-C8 分子の炭化水素鎖のコンフォメーションが、ゴーシュからトランスに変化する傾向があり、また 10 mM 以上の濃度では、コンフォメーションが変化しないことを示している。以上の結果は、LAS-C12 よりも LAS-C10 の傾向に近いものであり、水溶液の表面の吸着状態は、炭化水素鎖の長さに大きく依存するものであることが明らかとなった。

(3) 次に、ステアリン酸亜鉛ラングミュア膜の、表面圧変化の時間依存性、ならびにその表面圧緩和過程における赤外外部反射スペクトルの測定を行い、表面圧緩和に関わるタイムスケールの解析を行った。その結果、表面圧緩和には、数分と数十分というタイムスケールの異なる 2 つの機構が存在することが明らかとなり、また、赤外外部反射スペクトルの測定から、メチル基とカルボキシル基の構造変化は、そのうち数分スケールの緩和気候に対応するものであることが明らかとなった。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 1 件)

① Hiroshi Sakai and Junzo Uemura, Evaluation of Structural Change during Surface Pressure Relaxation in Langmuir Monolayer of Zinc Stearate by Infrared External Reflection Spectroscopy Colloid and Polymer Science 286 巻 pp.1637-1641 (2008) 査読有

[学会発表] (計 2 件)

① 酒井洋 気液界面に吸着する陰イオン界面活性剤の構造解析

日本家政学会第60回大会 2008年5月31日
日本女子大学

②酒井洋

水表面に吸着する界面活性剤の解析と衣服
の洗浄

日本家政学会関西支部第29回（通算85回）
研究発表会 2007年10月13日 大阪市立大
学

6. 研究組織

(1) 研究代表者

酒井 洋 (SAKAI HIROSHI)

平安女学院大学・生活福祉学部・准教授

研究者番号：90310648

(2) 研究分担者

(3) 連携研究者