

## 科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成 25 年 5 月 17 日現在

機関番号：13101

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2010～2012

課題番号：22500710

研究課題名（和文） 水中における基質表面への洗剤分子吸着挙動

研究課題名（英文） Adsorption behavior of surfactant molecules on substrate in water

研究代表者

中村 和吉（NAKAMURA KAZUYOSHI）

新潟大学・人文社会・教育科学系・准教授

研究者番号：60270930

研究成果の概要（和文）：

界面活性剤が繊維などの基質表面に吸着する際は、親水基を基質側に向け、疎水基を水中に向けたモデルが広く知られている。しかし、このモデルは熱力学的に不安定であり、合理的ではない。本研究では、水晶振動子法、表面張力測定などの手段により、合理的な吸着状態、すなわち基質表面が親水性のものには界面活性剤吸着量は極めて少なく、一方疎水性表面には多層吸着することがわかった。柔軟仕上げ剤の合理的吸着モデルについても、界面活性剤で構成する小胞体があるまま吸着したつぶれたモデルとして提案した。

研究成果の概要（英文）：

The surfactant molecules adsorb to substrates such as the fabrics, it is well known a model that a hydrophilic group adsorbed to a substrate, and hydrophobic group faced to water. However, this model is thermodynamically unstable and is not rational. In this study, we investigated a rational adsorption model by using of surface tension, quartz crystal microbalance, and Infrared spectroscopic techniques etc. That is the substrate surface is hydrophilic, and there is very little number of the adsorption of surfactant molecules. On the other hand, the surfactant adsorbs as multi-layer on the hydrophobic surface. In addition, we also proposed that the model of a collapsed-vesicle as an adsorption model of fabric softener surfactant.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2010 年度	3,000,000	900,000	3,900,000
2011 年度	300,000	90,000	390,000
2012 年度	300,000	90,000	390,000
年度			
年度			
総計	3,600,000	1,080,000	4,680,000

研究分野：総合領域

科研費の分科・細目：生活科学・生活科学一般

キーワード：衣環境

## 1. 研究開始当初の背景

洗浄・加工の際において、現在知られている界面活性剤の水中における基質表面への

吸着モデルは図 1 に示すように、親水基を繊維表面に向けた単分子吸着層モデル（図 1 a）と、親油基を繊維表面に向けたモデル

(図1b)の二種類が「柔軟仕上げ加工」や「再汚染防止作用」の現象を説明している。しかし従前のモデルは理論的に矛盾があり、実際に水中でこの状態をとっているとは考えられない。

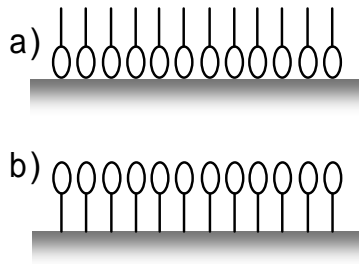


Fig.1 水中における界面活性剤の吸着モデル.

## 2. 研究の目的

本研究では親水性表面、親油性表面における界面活性剤の吸着状態について、上記に示した矛盾点を指摘し、合理的な吸着モデルを提案する。また、新規モデルが既知現象の説明に耐えられることについても検討を試みる。

## 3. 研究の方法

(1) 基質の違いによる水中での界面活性剤分子の吸着量精密測定

親水性表面および疎水性表面を有する物質に界面活性剤を吸着させた後に、QCM法による周波数変化量、および動的表面張力計により吸着量を算出する。また、QCMによって共振抵抗を求め、基質近傍に吸着している界面活性剤分子集合体をもたらす粘弾性情報を調査した。使用する界面活性剤は疎水基鎖長が共通している陰イオン(SDS)、陽イオン(DTAB)、非イオン界面活性剤(C12EO4)である。

(2) 表面吸着時における界面活性剤分子の運動状態の推定

基質表面に吸着している界面活性剤分子の状態、特に疎水基の運動状態を求めた。本研究では親水性・疎水性の両基質に吸着した界面活性剤について、赤外線分光法 (FT/IR) によって疎水基メチレン鎖の運動状態 (伸びきり・折れ曲がり、運動の拘束・制限状態等) を調べる。

(3) 柔軟仕上げ剤の繊維表面への吸着状態観察

繊維 (綿) 製品上に吸着している柔軟仕上げ剤 (二本鎖型陽イオン界面活性剤; DODAC) について、走査型電子顕微鏡を用いて吸着状態の観察を行った。さらに吸着時の構造について走査型プローブ顕微鏡、X線散乱法により

調査をおこなった。

## 4. 研究成果

(1) 基質性状がもたらす界面活性剤吸着量の差異

界面活性剤水溶液の臨界ミセル濃度 (cmc) は、水中に溶解した界面活性剤が気/液界面に吸着しきれなくなり、水中でミセルを形成しはじめる濃度とされている。

表1は基質を分散 (1:100 wt/wt) させて各種界面活性剤水溶液の cmc を表面張力測定により求めたものである。

Table1 基質を分散させた各種界面活性剤水溶液の cmc ( /wt%)

	Control	TiO <sub>2</sub>	Talc
SDS	0.060	0.060	0.100
DTAB	0.400	0.400	0.500
C12EO4	0.007	0.007	0.020

表面張力測定は吊り板法を用い、所定組成に調製した各種界面活性剤水溶液に酸化チタン、タルクを分散させ充分混和した後、遠心分離によって上澄みを測定に供し cmc を求めた。表1より親水性表面を持つ酸化チタン分散系の cmc は何も分散していないそれぞれの界面活性剤水溶液と等しい値を得た。これは親水性表面には界面活性剤が吸着しないか、吸着量が極めて少ないかを示唆していると考えられる。一方、疎水性表面を持つタルク分散系の cmc はいずれの界面活性剤について高濃度となり、個々に吸着分子数を求めたところいずれもが疎水性表面への多層吸着を示していた。

また、各種分散系を遠心分離によって沈降させたペースト状の分散粒子を液膜法 (CaF<sub>2</sub>セル) によって FT/IR 測定を行った (図2)。

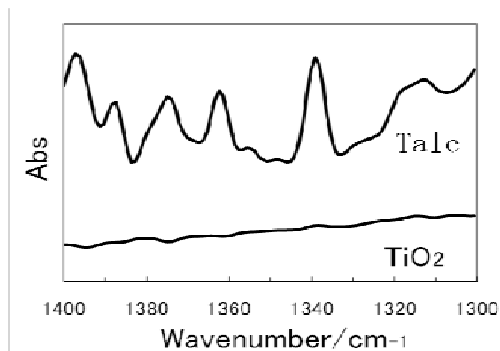


Fig.2 0.5 wt% SDS 水溶液 - talc / TiO<sub>2</sub> 分散系遠心沈降物の FT-IR スペクトル (1200~2000cm<sup>-1</sup> の範囲内で TiO<sub>2</sub>、タルクとも赤外吸収量は低い)

この図は 0.5wt%SDS 水溶液 - 酸化チタン (タルク) 分散系の FT/IR スペクトルである。図より酸化チタン分散系では吸光度が低く、タルク分散系の 1/20 以下を示した。この傾向は SDS 溶液以外にも DTAB、C12E04 溶液についても同様であり、cmc 測定結果を支持する結果を得た。なお本研究で使用した基質の酸化チタンとタルクの密度差 ( $4.23/2.82=1.5$ ) が cmc 測定、FT-IR 測定で得られた結果に支配的な影響を及ぼすとは考えにくいことから、これらの測定結果は基質表面性状の際に基づくものと考えられる。

### (2) QCM法による吸着量測定

表面張力、FT/IR 測定より界面活性剤分子は、親水性表面にはわずかに吸着し、親油性表面には多量に吸着するであろうとの結果を得た。そこで QCM 法を用いて各表面への吸着量に関する情報を以下の条件で求めた。水晶振動子には親水性表面として金、親油性表面として炭素をスパッタリングで付着させたものを電極として用いた。測定は各溶液の cmc 前後における共振周波数変化 Freq、共振抵抗変化 R を求め、Sauerbrey 式より吸着質量 (Abs/ng) を  $= \text{Freq} \times 0.35$  で算出した。吸着質量から分子量および親水基部分の断面積 (順に 0.62, 0.60, 0.46 nm<sup>2</sup>) を用いて電極に吸着している単分子層数を概算した。結果を表 2 に示す。表 2 よりいずれの界面活性剤においても電極への吸着量は金 < 炭素の関係を保ち前節の結果を支持している。また、cmc 前後の吸着量については cmc 以下 < cmc 以上となっている。概算した吸着単分子層数で注目できるのは cmc 以下の濃度においても親油性表面では 4 近くを示していることから、親油性表面への吸着能が特に高いことが分かった。

Table 2

金, Carbon 電極への界面活性剤吸着量

<gold>			
wt%	Abs/ng	layer	R/
SDS			
0.01	6.9	0.3	0.6
0.06	34.4	1.7	2.5
DTAB			
0.05	20.5	0.9	1.4
0.4	154.2	6.9	7.2
C12E04			
0.001	9.8	0.3	0.2
0.008	23.7	0.7	0.3

<carbon>

wt%	Abs/ng	layer	R/
SDS			
0.01	44.8	2.2	4.9
0.06	79.1	3.9	4.6
DTAB			
0.05	76.3	3.8	3.4
0.4	516.2	23.1	10.1
C12E04			
0.001	134.4	3.9	7.9
0.008	644.7	18.9	24.5

また、QCM 測定で得られる共振抵抗変化 R は、電極近傍 (~1 μm) における液相の粘弾性変化を定性的に示すことが知られ、単分子や原子が吸着する際は R はほとんど変化を見せない。しかし、ミセルなど分子集合体のようなコロイド粒子が吸着すると電極近傍での液相粘弾性はコロイド溶液と同じ挙動をとるようになる。特に親油性表面のような界面活性剤の高吸着能の場においては、仕込み組成が cmc 以下の濃度であったとしても、電極近傍では吸着により cmc 以上の濃度となり、ミセルのような分子集合体が形成し、それが電極近傍の粘弾性にコロイド溶液の特性を与えるようになったと考える。

### (3) 柔軟仕上げ剤の繊維表面への吸着状態観察

DODAC 処理した綿繊維の微細構造観察

図 3 に 40 温水で 3 回繰り返し洗浄してから DODAC (2.0mM) 処理を行った綿白布の FE-SEM 像を示す。一般に、綿繊維は洗浄を繰り返すことによって繊維表面からマイクロフィブリルが繊維本体から解離し、これが繊維製品のごわつきの原因となる。図より DODAC 処理を行うことに繊維表面から解離したマイクロフィブリルが繊維表面に張り付いているのが確認できる。

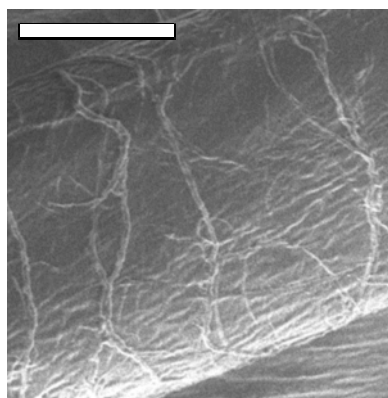


Fig. 3  
DODAC 処理した綿繊維の FE-SEM 像  
バーは 5 μm を示す

本観察で使用した顕微鏡の解像度では直径100~200nm、厚さ数 nm の「つぶれたベシクル」は直接観察できないが、DODAC が繊維表面に解離したマイクロフィブリルを被覆していると考えられる。

#### DODAC の吸着量測定

FE-SEM 観察により DODAC は綿繊維の表面に吸着しているだろうとの結果を得た。

そこで QCM 法を用いて綿繊維のような親水性表面を有する金を基質に用い DODAC ベシクルの吸着について検討を試みた。結果を表 3 に示す。測定は曲げかたさ測定において柔軟効果のあった DODAC 濃度 2.0、0.2 mM で行い、吸着質量から分子量および親水基部分の断面積を用いて電極に吸着しているベシクル(=100nm と仮定)数を概算し、「つぶれた DODAC ベシクル」が電極表面を占有している割合を推定した。

Table 3 水晶振動子電極表面への DODAC 吸着量

DODAC / mM	$\Delta F_q$ / Hz	Abs / ng	occupied ratio / %
2.0	39.3	14.0	6.1
0.2	41.4	14.7	5.7

表より DODAC ベシクルは、電極表面のすべてではなく、数%の範囲で吸着していることを示唆している。また、同一の組成で DODAC 処理した脱脂綿についてエタノール抽出を行い、DODAC 抽出量から吸着したベシクルの表面占有割合を求めたところ、脱脂綿表面積の 5%程度を被覆しているという結果を得た。

これらのことより DODAC が繊維表面の一部に吸着することで柔軟効果や帯電防止効果を発現すると考えられるが、合理的な機構については向後の詳細な検討が必要である。

得られた成果の および は、論文投稿の審査過程でデータの補完となる追加測定が必要となり発表が遅れている。そのため現在は順を前後して について発表を進めている。

#### 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)

“界面活性剤型柔軟仕上げ剤の繊維表面への吸着と機能発現”

中村和吉

オレオサイエンス(No11, vol.13, 2013)

査読有

〔学会発表〕(計 2 件)

(1)

“二鎖型陽イオン界面活性剤系柔軟仕上げ剤の繊維表面への吸着現象”

中村和吉, 松田小春

第 44 回洗浄に関するシンポジウム

2012 年 11 月 22 日(奈良女子大)

(2)

“Adsorption of double-chain surfactant fabric softener at substrate surface”

Kazuyoshi Nakamura, Akiko Togaki

The 4th Asian Symposium on Advanced Materials ~Chemistry, Physics & Biomedicine of Functional and Novel Materials  
2013 年 10 月 22~25 日(Taiwan Tech)

〔図書〕(計 0 件)

〔産業財産権〕

出願状況(計 0 件)

名称:

発明者:

権利者:

種類:

番号:

出願年月日:

国内外の別:

取得状況(計 0 件)

名称:

発明者:

権利者:

種類:

番号:

取得年月日:

国内外の別:

〔その他〕

ホームページ等

#### 6. 研究組織

(1)研究代表者

中村 和吉(NAKAMURA KAZUYOSHI)

新潟大学・人文社会・教育科学系・准教授

研究者番号: 60270930

(2)研究分担者

( )

研究者番号:

(3)連携研究者

( )

研究者番号: