

令和元年6月18日現在

機関番号：52201

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2016～2018

課題番号：16K12705

研究課題名(和文)新規洗剤開発のための界面活性剤-配合剤超分子のGibbs膜の研究

研究課題名(英文) Study of Gibbs monolayers of supramolecular surfactant-additive complexes for novel detergent development

研究代表者

酒井 洋 (Sakai, Hiroshi)

小山工業高等専門学校・物質工学科・准教授

研究者番号：90310648

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,900,000円

研究成果の概要(和文)：新規洗剤の開発のための基礎となる知見を得るため、界面活性剤と配合剤が作る超分子のGibbs膜の構造を分光学的に明らかにすることで、配合剤の分子構造がGibbs膜の構造に与える影響、そして表面張力に及ぼす影響を明らかにした。配合剤として分子構造がわずかに異なる複数の有機塩、有機添加物を用いたところ、構造的にGibbs膜に入り込みやすい形の分子構造を持つもののみが表面張力に大きな影響を与え、また実際にGibbs膜の構造を大きく変化させていることが明らかとなった。

研究成果の学術的意義や社会的意義

界面活性剤と配合剤の混合溶液が作るGibbs膜に配合剤の分子構造が与える影響を明らかにする研究は少なく、今回、表面張力と合わせて分光学的にそのGibbs膜構造を明らかにしたことは学術的に意義のあるものだと考えられる。また、それらが作る超分子という観点から洗剤の開発へ繋げようという例はほとんどなく、これは界面活性剤の使用量の低減など、環境にやさしい洗剤の開発のための知見を与えるものであり、社会的意義も高いと考えられる。

研究成果の概要(英文)：In order to obtain the fundamental knowledge for novel detergent development, it was revealed, by spectroscopically clarifying the structure of Gibbs monolayers of supramolecular formed by surfactants and additives, that the molecular structure of the additives has an influence on the structure of the Gibbs monolayers and the surface tensions. Among organic salts as additives with slightly different molecular structures, only those that are structurally easy to enter Gibbs monolayers greatly affected the surface tension and the structure of the Gibbs monolayers.

研究分野：界面化学

キーワード：界面活性剤 Gibbs膜 吸着膜 超分子 洗剤 赤外分光法 紫外・可視分光法 反射スペクトル

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

### 1. 研究開始当初の背景

(1) 様々な産業で広く使用される界面活性剤は、とりわけ洗剤の主成分としての使用量が莫大であることから、環境への負荷が常に懸念され、その使用量低減へ向けた研究が行われている。界面活性剤は、水に溶かすと水表面に吸着して Gibbs 膜を作り、溶液の表面張力を大きく低下させることを特徴としており、またその表面張力低下能はその分子構造に依存する。表面張力の低下は、ミセルの形成と共に、洗浄において最も重要な因子である。

(2) 衣料用等の洗剤では、多くの場合、配合剤が含まれる。配合剤の働きは様々であるが、近年は、界面活性剤の働きとは別に、その洗浄効果あるいは仕上げ効果を高めるために添加される配合剤の研究が多く、表面張力低下能のような界面活性剤の機能自体を高める働きを示す配合剤に関しては研究例は少ない。特に配合剤の分子構造が洗剤液の表面張力とその洗浄特性に及ぼす影響に関する研究は非常に限られていた。

(3) 本研究の代表者は、各種界面活性剤の Gibbs 膜の構造を、主として分光学的な手法により分子レベルで明らかにしてきた。この手法を使って、配合剤と界面活性剤との相互作用を、それらが形成する「超分子」という観点でとらえ、その超分子がどのような Gibbs 膜構造を形成するのかを分子レベルで明らかにすることで、洗浄特性との関連を明らかにし、新たな洗剤の開発に寄与できると考えた。

### 2. 研究の目的

(1) 界面活性剤と配合剤が相互作用して超分子を形成すると、その超分子が Gibbs 膜を形成することで、界面活性剤単独のそれとは大きく異なる物性を示すと考えられる。本研究では、界面活性剤と配合剤が作る超分子の Gibbs 膜の構造を分光学的に明らかにすることで、配合剤の分子構造が Gibbs 膜の構造(分子充填)に与える影響、そして表面張力に及ぼす影響を明らかにすることを目的とした。

(2) 界面活性剤と配合剤が形成する超分子の利用という観点から、様々な界面活性剤と配合剤を組み合わせる実験を行い、その界面物性を向上させる効果的な組み合わせの指針を得ることを目的とした。超分子は共有結合よりも弱い結合で結びついているため、複雑な構造を持った界面活性剤を開発するよりも環境中で分解され易いことから、洗剤使用量の低減と合わせて、さらに環境にやさしい洗剤の開発へと繋げていくことが期待できる。

### 3. 研究の方法

(1) 上述したように、様々な界面活性剤と配合剤を組み合わせる実験を行った。配合剤の分子構造としては、その平面性、電荷の大きさ、分子内の電荷の分布に着目し、主に芳香環を持つ有機塩、有機添加物を配合剤として用いた。実験手法としては、濃度や比率を変えた界面活性剤と配合剤の混合溶液の表面張力の測定、水表面に作る Gibbs 膜の構造を明らかにするための赤外外部反射スペクトルならびに紫外・可視反射スペクトルの測定を行った。

(2) 赤外外部反射法は、主に界面活性剤の疎水基のメチレン伸縮振動バンドを測定することで、Gibbs 膜中の界面活性剤分子の密度、ならびに界面活性剤分子のコンフォメーションに関する情報を得ることができる測定法である。つまりこの方法により、配合剤と区別して界面活性剤のみの情報を得ることができる。この方法を用い、界面活性剤と配合剤の分子レベルでの相互作用の詳細、そしてそれらが作る Gibbs 膜の構造を明らかにする。

(3) 赤外領域に加え、紫外・可視領域の反射スペクトルを測定することで、さらに詳細な Gibbs 膜の情報を得ることができる。配合剤の分子構造に含まれる芳香環が、紫外・可視領域に強い吸収を持つが、界面活性剤はこの領域に吸収を持たないため、Gibbs 膜中の配合剤の情報のみを区別して取り出すことができる。

### 4. 研究成果

(1) 陰イオン界面活性剤のドデシル硫酸ナトリウムに、アミノ基の位置が異なるフェニレンジアミンを種々の濃度で混合させ、表面張力を測定した。ドデシル硫酸ナトリウムの濃度を一定とし、フェニレンジアミンの濃度を変化させたところ、フェニレンジアミンの構造が異なると、その表面張力の変化の仕方が異なった。*p*-フェニレンジアミンとの混合溶液と比較して、*o*-フェニレンジアミンとの混合溶液の方が表面張力は顕著に低下した(図1)。次に、それぞれの Gibbs

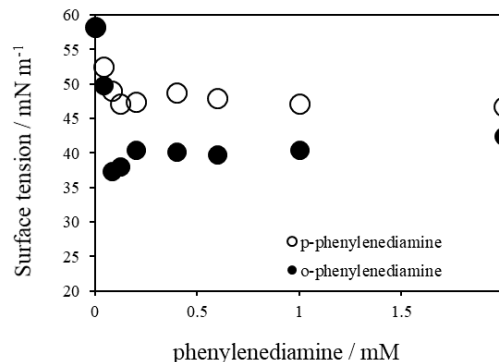


図1 混合溶液の表面張力の濃度依存性

膜の赤外外部反射スペクトルを測定したところ、ドデシル硫酸ナトリウムのメチレン基に由来するバンドピークの強度に差が表れた。さらに、それぞれの Gibbs 膜の紫外・可視反射スペクトルを測定した所、*o*-フェニレンジアミンとの混合溶液の方では *o*-フェニレンジアミンに由来する吸収ピークが観測されたが、*p*-フェニレンジアミンとの混合溶液では、*p*-フェニレンジアミンに由来する吸収ピークは観測されなかった。つまり、*o*-フェニレンジアミンはドデシル硫酸ナトリウムと共に Gibbs 膜を形成したが、*p*-フェニレンジアミンは Gibbs 膜中に入り込んでいないことを意味する。以上の結果から、フェニレンジアミンの構造に依存して、ドデシル硫酸ナトリウムとフェニレンジアミンが作る Gibbs 膜の構造が変化し、さらにそれが表面張力に反映されたことが示唆された。

(2) 代表的な陽イオン界面活性剤のドデシルトリメチルアンモニウムブロミドと、先行研究 (Ling Xiang Jiang, *et al.*, *Langmuir* 2012, 28, 327.) を参照して合成した六価のスルホン酸塩 (図 2) との混合溶液について、スルホン酸塩の濃度を变化させて、その表面張力と赤外外部反射スペクトルの測定を行った。その結果、かなり少量のスルホン酸を加えた段階で溶液の表面張力は急激に低下した。また、赤外外部反射スペクトルにおいて、スルホン酸単独の溶液においては現れなかったスルホン酸由来のピークが、界面活性剤との混合溶液においては観測された。さらに、界面活性剤単独の溶液に比べて、混合溶液においては界面活性剤由来のピーク強度が増加した。これらの結果から、スルホン酸塩は、界面活性剤が水表面に吸着することを促進し、またそれ自身も吸着することで溶液の界面活性を上昇させることが明らかとなった。

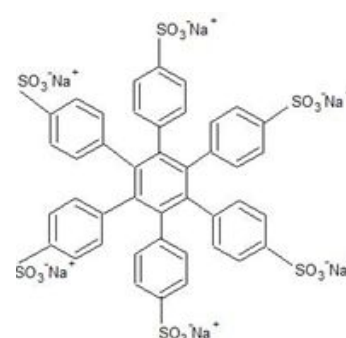


図 2 六価のスルホン酸塩

(3) 陽イオン界面活性剤のヘキサデシルトリメチルアンモニウムブロミドと、配合剤として分子構造の異なるヒドロキシ安息香酸ナトリウムを用いた混合溶液について、配合剤の濃度を一定とし、界面活性剤の濃度を变化させて、その表面張力と赤外外部反射スペクトルの測定を行った。その結果、界面活性剤単独の溶液と比べて、2-ヒドロキシ安息香酸ナトリウムを加えることで溶液の表面張力は急激に低下した。それに伴い、臨界ミセル濃度も大きく低下した。一方、3-ヒドロキシ安息香酸ナトリウムと4-ヒドロキシ安息香酸ナトリウムを混合した場合は、表面張力は界面活性剤単独の場合と大きくは変わらず、臨界ミセル濃度の低下もわずかであった。また、赤外外部反射スペクトルにおいて、界面活性剤単独の溶液に比べて、2-ヒドロキシ安息香酸ナトリウムとの混合溶液においては、界面活性剤の濃度が低い段階から界面活性剤由来のピーク強度が増加した。一方、その他のヒドロキシ安息香酸ナトリウムとの混合溶液では、界面活性剤単独の溶液と大きくは変わらなかった。これらの結果から、2-ヒドロキシ安息香酸ナトリウムは界面活性剤の水表面への吸着を促進させること、また、わずかに構造が異なる分子では吸着の促進は起こらないことが明らかとなった。

(4) 研究全体を通じて、Gibbs 膜における界面活性剤と、配合剤との相互作用が明らかとなった。配合剤として分子構造がわずかに異なる複数の有機塩、有機添加物を用いたところ、Gibbs 膜に入り込みやすい形の分子構造を持つもののみが表面張力に大きな影響を与え、また実際に Gibbs 膜の構造を大きく変化させていることが明らかとなった。これらの結果は洗剤の開発に寄与するものと考えられる。界面活性剤と配合剤の混合溶液が作る Gibbs 膜に関する研究は少なく、表面張力と合わせて分光学的にその Gibbs 膜構造を明らかにしたことは学術的に意義のあるものと考えられる。また、本研究の結果は、界面活性剤の使用量の低減など、環境にやさしい洗剤の開発のための知見を与えるものであり、社会的意義も高いと考えられる。

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計 1 件)

H. Sakai, A. Matsuzawa, T. Kawai, Infrared external reflection spectra of Janus gold nanoparticle monolayers prepared at the air-water interface, MATEC Web of Conferences, 査読有、Volume 98、2017、01005  
DOI: 10.1051/mateconf/20179801005

〔学会発表〕(計 7 件)

H. Sakai, A. Matsuzawa, T. Kawai, FT-IR Spectra of Gold Nanoparticle Monolayers Prepared at the Air-Water Interface, 16th International Conference on Organized Molecular Films、2016 年

酒井洋、藤田優希、河合武司、Gibbs 膜におけるカチオン性界面活性剤と有機塩との相互作用、第 2 回北関東磐越地区化学技術フォーラム、2016 年

Hiroshi Sakai、Hiroo Kawakami、Takamasa Yamaguchi、Kei Nishii、Tomoaki Kouya、Takeshi Kawai、Effect of Hexavalent Sulfonate Concentration on the Gibbs Monolayer of Dodecyltrimethylammonium Bromide、15th European Conference on Organized Films 2017 年

酒井洋、手塚祐貴、河合武司、Gibbs 膜におけるアニオン性界面活性剤と脂肪酸との相互作用、第 3 回北関東磐越地区化学技術フォーラム 2017 年

H. Sakai、Y. Sato、T. Kawai、Isomer effect of phenylenediamine on Gibbs monolayer of sodium dodecyl sulfate、32nd Conference of the European Colloid and Interface Society、2018 年

酒井洋、内藤朋哉、西井圭、高屋朋彰、河合武司、六価のスルホン酸塩がドデシルトリメチルアンモニウムブロミドの Gibbs 膜に与える影響、第 69 回コロイドおよび界面化学討論会、2018 年

川北陸、酒井洋、高屋朋彰、細胞膜モデルに対するムチンの相互作用、第 24 回高専シンポジウム、2019 年

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属されます。