

# $\alpha$ 型水和結晶の吸着・潤滑特性評価：リン酸系陰イオン性界面活性剤添加系での検討

Adsorption and Lubrication Properties of  $\alpha$ -Form Hydrated Crystals:

Study in Phosphonic-Acid Type Anionic Surfactant Systems

東理大・創域理工(学)\*角田 晴彦 東理大・創域理工(非)荒川 京介

東理大・創域理工(非)酒井 秀樹 東理大・創域理工(正)酒井 健一

Haruhiko Tsunoda, Kyosuke Arakawa, Hideki Sakai, Kenichi Sakai

Tokyo University of Science

## 1. 目的

$\alpha$  型水和結晶は界面活性剤/高級アルコール/水の三成分から構成されることが多く、アルキル鎖がヘキサゴナル状に充填されたラメラ状二分子膜の層間に多量の水を保持できる<sup>1)</sup>。また、 $\alpha$  型水和結晶が過剰水（ラメラ二分子膜間に入り込めなかった水）も抱え込んで増粘した状態は $\alpha$  ゲルと定義される。 $\alpha$  ゲルには白色、高粘性、高保水性といった特徴があり、これらの特徴から $\alpha$  ゲルはシャンプーやヘアコンディショナーなどに応用されている。シャンプーには洗浄効果の高い陰イオン性界面活性剤に加えて、陽イオン性の高分子電解質が配合されている場合もあり、このような系での固体（毛髪）表面に対する吸着・潤滑特性は学術的にも興味深い。そこで本研究では、水との二成分系で $\alpha$  ゲルを形成できるヘキサデシルリン酸アルギニン塩（C16P-Arg）をモデル物質として用い、固体表面に対する吸着挙動と形成された吸着膜の潤滑特性を評価した。

## 2. 実験

ヘキサデシルリン酸（C16P）とアルギニン（Arg）（図1）を物質量比1:1で混合し、90 mass%の水を加えた後に湯浴（80℃）、攪拌、静置、遠心分離することで $\alpha$  ゲルを調製した。また、この $\alpha$  ゲルを水で希釈し、湯浴（80℃）することで $\alpha$  ゲルの分散液を調製した。陽イオン性高分子電解質としては、ポリジアリルジメチルアンモニウムクロリド（PDADMAC）を使用した。シリカ（ダメージ毛のモデル表面）に対する吸着挙動をエネルギー散逸測定機能付きの水晶振動子マイクロバランス（QCM-D）、吸着膜のモルフォロジーを原子間力顕微鏡（AFM）ないし高速原子間力顕微鏡（HS-AFM）、吸着膜の動摩擦係数を自動摩擦摩耗解析装置でそれぞれ評価した。

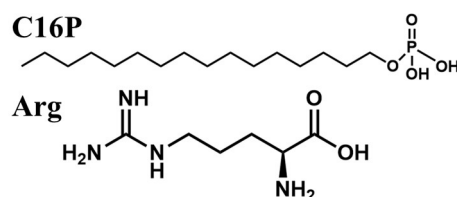


Fig. 1 Chemical structures of C16P and Arg.

## 3. 結果と考察

調製した $\alpha$  ゲル分散体のフリーズフラクチャー透過型電子顕微鏡（FF-TEM）観察結果を図2に示す。100~200 nmの棒状分散体が多数観察されたことから、本系での $\alpha$  ゲルは平板状ラメラとして分散しているものが多いことが示唆された。その一方で、球形の分散体も含まれており、これらの共存状態になっていることがわかった。

QCM-D測定では、PDADMAC水溶液（0.1 mass%）、純水、 $\alpha$  ゲル分散液の順に通液した。QCM-Dの測定結果を図3に示す。PDADMACの水溶液を流すと吸着量の指標となる振動数（ $\Delta F_3/3$ ）は減少し、吸着膜の粘性・膜厚の指標となるエネルギー散逸値（ $\Delta D_3$ ）は増加したことから、PDADMACのシリカ表面に対する吸着が確認された。続いて純水を流すと、 $\Delta F_3/3$ は変化しなかったが、 $\Delta D_3$ は減少し、吸着膜が弾性優位に変化した。さらに $\alpha$  ゲル分散液を流すと、 $\Delta F_3/3$ は顕著に減少した一方、 $\Delta D_3$ はわずかに増加したことから、 $\alpha$  ゲル分散体が弾性優位な吸着膜を形成することが示唆された。なお、PDADMACを最初に吸着させず、シリカ基板に $\alpha$  ゲル分散液を直接通液すると、 $\Delta F_3/3$ は-1 Hz程度に

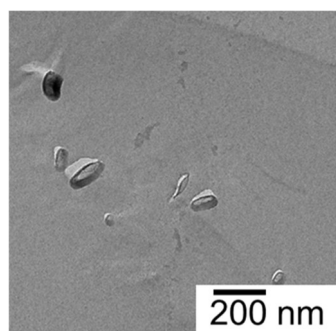


Fig. 2 FF-TEM result observed for the  $\alpha$ -gel dispersions.

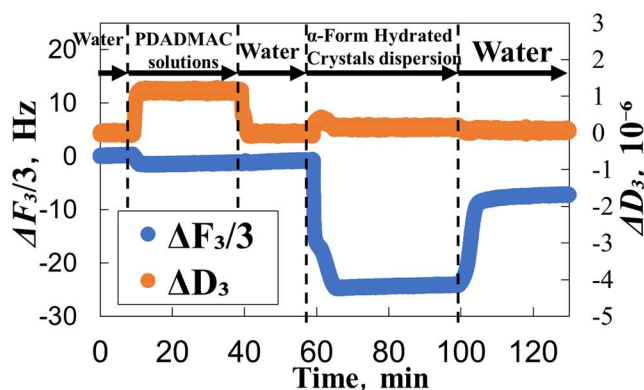


Fig. 3 QCM-D results.

なったため、PDADMAC の添加が  $\alpha$  ゲル分散体の吸着量を大幅に増加させていることがわかった。

シリカ基板上に PDADMAC を吸着させた状態と、その状態から純水置換した後に  $\alpha$  ゲル分散体を吸着させた状態でそれぞれ AFM 観察を行った。その結果を図 4 に示す。PDADMAC 水溶液中では吸着膜が平坦であることが確認された。一方、 $\alpha$  ゲル分散液中では XY 平面で 100 nm 程度、Z 方向に 3~4 nm 程度のディスク状会合体が観察された。このディスク状会合体のサイズは、FF-TEM (図 2) で観察された  $\alpha$  ゲル分散体のサイズに概ね一致した。

吸着膜の動摩擦係数をボールオンディスク型の自動摩擦摩耗試験機で測定した。使用したソーダガラス球の直径は 3 mm、荷重 50 g (0.5 N)、しゅう動距離 5 mm、しゅう動速度 0.1 mm/s の条件下で測定した。結果を図 5 に示す。 $\alpha$  ゲル分散体の吸着によって、動摩擦係数が大幅に減少した。また、しゅう動回数が増加すると PDADMAC の吸着系では動摩擦係数が顕著に増加していったが、 $\alpha$  ゲルの吸着系では徐々に動摩擦係数が増加していく傾向はあったものの低い値を維持した。

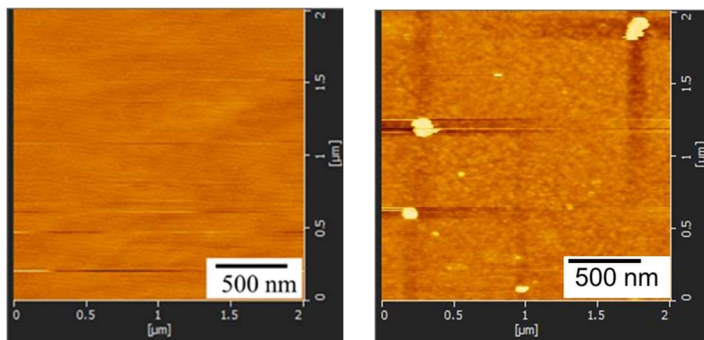


Fig. 4 AFM observation results:(left) in the PDADMAC solution and (right) in the  $\alpha$ -gel adsorption system.

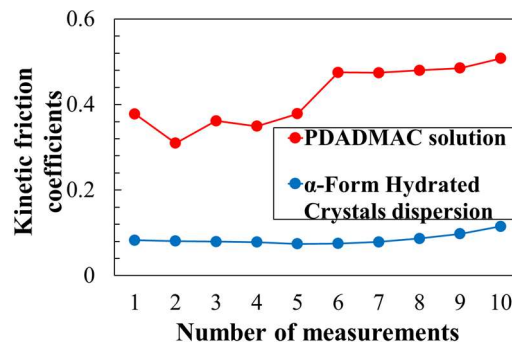


Fig. 5 Kinetic friction coefficients measured in the PDADMAC and  $\alpha$ -gel adsorption systems.

HS-AFM を用いて  $\alpha$  ゲル分散体の吸着挙動を動的に観察した。結果を図 6 に示す。 $\alpha$  ゲル分散体は 10  $\mu$ L ずつ 3 回に分けて注入した。この時間を 0 秒として、その後の経過を観察した。画像の下部 (赤い点線の領域) に注目すると、最初に変化が確認できたのは約 1 分後であり、ディスク状の凸部が増加した。約 1 分 30 秒後にはその数がさらに増加し、約 2 分後にはそれらのサイズが大きくなった。約 3 分後にはこれらの凸部はほぼ消失し、全体的に平坦化した。QCM-D の測定結果も考慮すると、これら吸着モルフォロジーの変化は水中に溶解している C16P-Arg モノマーと  $\alpha$  ゲル分散体 (平板状ラメラ) が逐次的に吸着している可能性を示唆している。

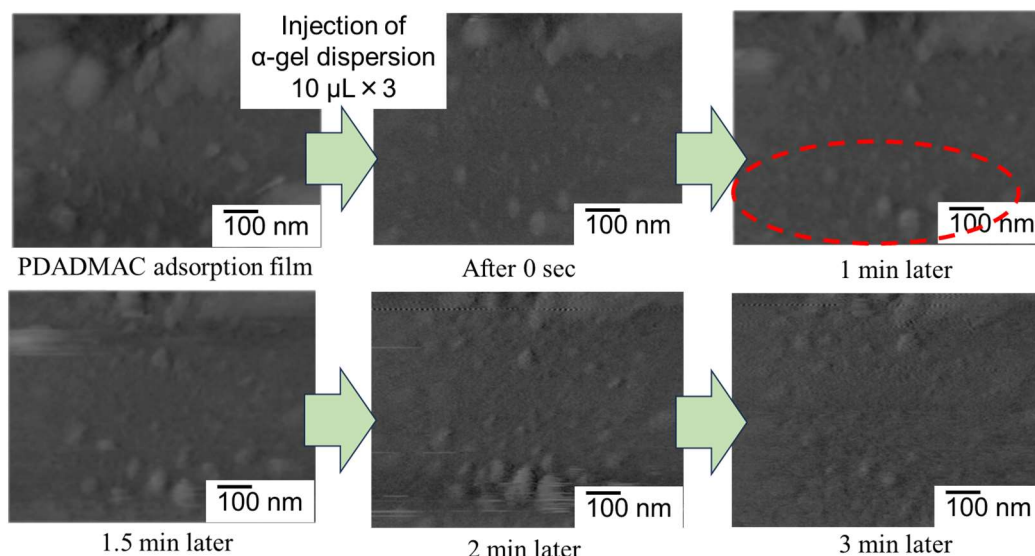


Fig. 6 HS-AFM observation results.

#### 4. 今後の展望

$\alpha$  型水和結晶 ( $\alpha$  ゲル) にはゲル液晶転移点が存在するため、相状態 (温度) の違いが吸着・潤滑挙動に及ぼす影響を評価する。

#### 参考文献

- 1) 渡辺啓, オレオサイエンス, **16**, 321-326 (2016)