

α 型水和結晶の吸着・潤滑特性の評価： 陽イオン性界面活性剤添加系での QCM-D と AFM による検討

Adsorption and Lubrication Properties of α -Form Hydrated Crystals:
QCM-D and AFM Study in Cationic Surfactant Systems

東理大・創域理工（学）*泊 ひなの 東理大・創域理工（非）荒川 京介 鳥取大・工（非）赤松 允顕

東理大・創域理工（非）酒井 秀樹 東理大・創域理工（正）酒井 健一

Hinano Tomari*, Kyosuke Arakawa*, Masaaki Akamatsu**

Hideki Sakai*, Kenichi Sakai*

*Tokyo University of Science, **Tottori University

1. 緒言

α 型水和結晶は一般に、界面活性剤・高級アルコール（長鎖アルコール）・水の混合系で調製されることが多い。また、 α 型水和結晶が過剰水を抱え込んで増粘した状態は α ゲルと呼ばれる¹⁾。 α ゲルの代表的な用途はヘアコンディショナーであり、 α ゲルドメインが毛髪表面に吸着することで摩擦低減や帯電防止につながる。ヘアコンディショナーには、陽イオン性界面活性剤が使用される。当研究室では以前、環境に優しい陽イオン性界面活性剤(*N*-[3-(dimethylamino)propyl]docosanamide L-lactic acid salt)と1-octadecanolで調製した分散状態の α ゲルが負に帶電したシリカ表面（モデル毛髪表面）に吸着し、優れた潤滑性を示すことを見出した²⁾。本研究ではより基礎科学的な知見を得る目的で、アルキル鎖長の異なる四級アンモニウム塩型陽イオン性界面活性剤で調製した α ゲル分散体のシリカ表面に対する吸脱着・潤滑挙動を評価した。

2. 方法

陽イオン性界面活性剤として、アルキル鎖長が14, 16, 18の四級アンモニウム塩型陽イオン性界面活性剤(C₁₄TAC, C₁₆TAC, C₁₈TAC)を用いた。高級アルコールには1-hexadecanol(C₁₆OH)を用いた。これらの化学構造をFig. 1に示す。

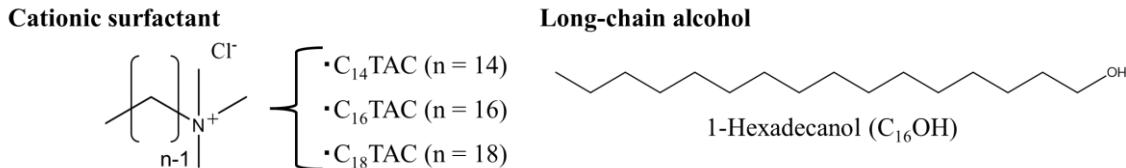


Fig. 1 Chemical structures of the cationic surfactants and long-chain alcohol.

界面活性剤とC₁₆OHをモル比1:3で混合し、90 mass%の水を加えて α ゲルを調製した。 α ゲルを水でさらに希釈後、エクストルーダーで整粒して、分散状態の α ゲルを調製した。これらサンプルの動的光散乱(DLS)測定結果をFig. 2に示す。本研究では、これら α ゲル分散体を用いて以下の検討を行った。シリカ表面に対する吸脱着挙動を水晶振動子マイクロバランス(QCM-D)法による評価や、高速原子間力顕微鏡(HS-AFM)を用いて観察した。また、自動摩擦摩耗解析装置による動摩擦係数測定から、吸着した α ゲルの潤滑性を評価した。

3. 結果と考察

3.1 α ゲル分散体の吸脱着挙動

整粒後の α ゲル分散液と界面活性剤水溶液(高級アルコール無添加)を用いて、吸脱着挙動に及ぼす界面活性剤のアルキル鎖長依存性を評価した。親水性のシリカ基板表面に対して、初めに純水を流した後、 α ゲル分散液に置換することで α ゲル分散体の吸着挙動を評価した。その後、再び純水を流すことで脱着挙動を評価した。QCM-Dの測定結果をFig. 3に示す。 α ゲル分散液を流すと、その直後にすべての系で振動数($\Delta f_3/3$)が極小値をとり、その後、一定値に向かう挙動が確認された。

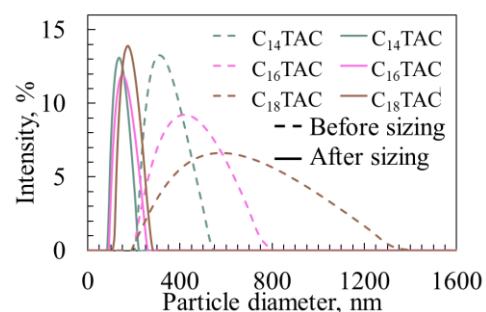


Fig. 2 Size distribution of dilute α -gel samples prepared at different alkyl chain lengths of cationic surfactants.

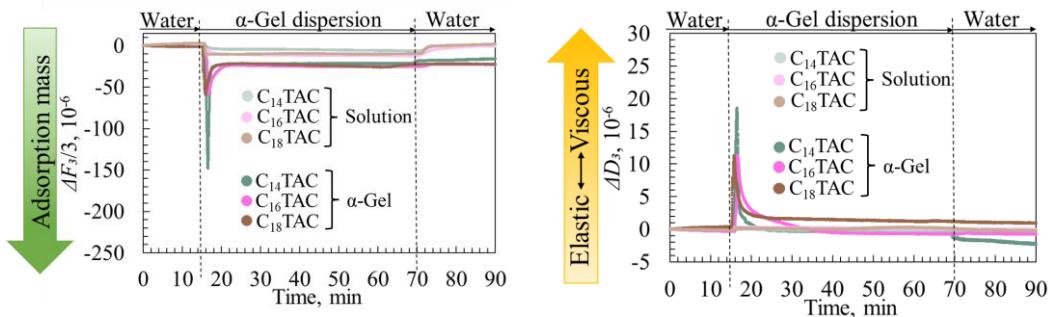


Fig. 3 QCM-D responses measured in dilute α -gel samples prepared at different alkyl chain lengths of cationic surfactants.

また、エネルギー散逸値 (ΔD_3) に着目すると、 $\Delta F_3/3$ の極小値に対応して極大値を観測し、その後時間が経過するにつれて一定値に向かう。これらの挙動は、シリカ表面に吸着した分散状態の α ゲルが平坦化する過程で内包水を吐き出し、吸着質量と膜厚が減少した結果を反映していると考えられる。純水でのリシス後には、界面活性剤のアルキル鎖長に依存せず、 α ゲルの吸着系で $\Delta F_3/3$ 値はほとんど変化せず、シリカ表面への残存が確認された。一方、界面活性剤の吸着系（高級アルコール無添加）では $\Delta F_3/3$ と ΔD_3 の値は相対的に小さく、純水でのリシス後はベースラインレベルに戻った。すなわち、高級アルコールの存在により吸着が強く促され、脱着も起こりづらくなることがわかった。

吸着膜の質に関する知見を得る目的で、 $\Delta F_3/3$ - ΔD_3 プロットを作成した (Fig. 4)。 α ゲルの吸着系と界面活性剤の吸着系を比較すると、前者の方が $\Delta F_3/3$ の値が大きく、 α ゲルの吸着が強く促されていることを確認した。 α ゲル吸着系の中で比較すると、純水でのリシス前後に共通して、アルキル鎖の長い C₁₈TAC 添加系が最も ΔD_3 値は大きくなつた。つまり、C₁₈TAC の α ゲル吸着系で形成された膜は最も粘性要素が高く、吸着後に平坦化されにくく可能性が示唆された。

3.2 α ゲル分散体の潤滑特性

整粒後の α ゲル分散液中と界面活性剤水溶液中で動摩擦係数を測定した。本測定ではボールオンプレート型の自動摩擦摩耗解析装置を用いて評価し、ボールには直径 3 mm のソーダガラス球を使用した。荷重 0.5 N、しゅう動速度 0.1 mm/s、しゅう動回数 10 回の実験条件下で測定した。QCM-D の測定に対応させ、初めにシリカ基板を純水中に浸漬後、 α ゲル分散液に置換して動摩擦係数を測定評価した（リシス前）。その後、 α ゲル分散液を純水に置換した後に再び動摩擦係数を測定した（リシス後）。測定結果を Fig. 5 に示す。

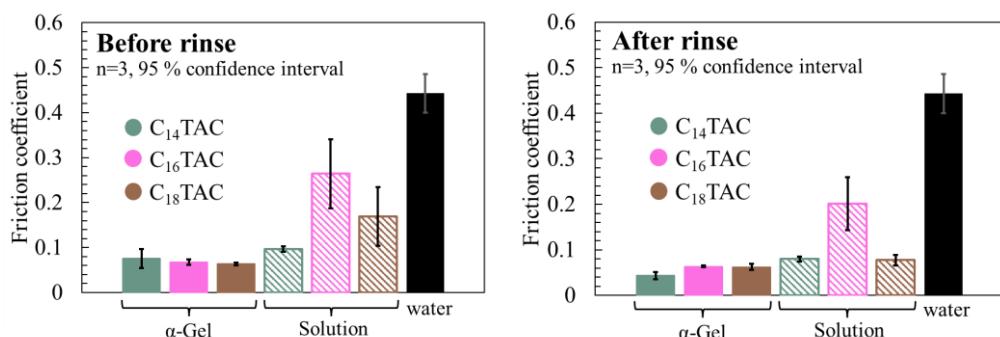


Fig. 5 Friction coefficients measured in dilute α -gel samples prepared at different alkyl chain lengths of cationic surfactants.

リシス前（左図）とリシス後（右図）のどちらにおいても、動摩擦係数は界面活性剤水溶液中よりも α ゲル分散液中の方が小さくなつた。高級アルコールの存在によって吸着膜が剥離されにくくなり、潤滑性も向上したと考えられる。 α ゲル吸着系については、リシスの前後で動摩擦係数に有意差はなく、QCM-D 測定で示唆された脱着性の低さが本結果に反映されていると考えられる。

参考文献

- 1) 渡辺啓, オレオサイエンス, 2016, 16, 321-326
- 2) K. Sakai, R. Ishii, et al. J. Oleo Sci. 2021, 70, 1247-1252.

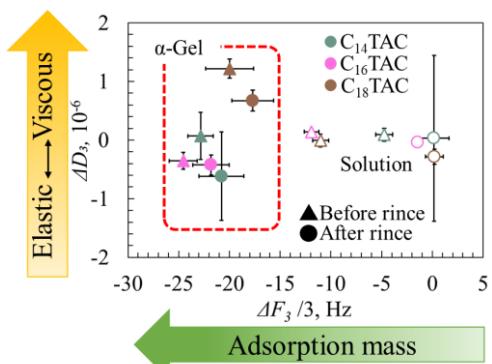


Fig. 4 QCM-D data showing the variation in ΔD_3 vs. $\Delta F_3/3$ of dilute α -gel samples prepared at different alkyl chain lengths of cationic surfactants.