総説

色材, 76 [12], 495-502 (2003)

表面間力測定による分子吸着層のナノ構造評価

酒井 健一*・佐田山彩紀*・吉村 倫一*・江角 邦男*,**

1. はじめに

原子間力顕微鏡 (AFM) による表面像観察は、きわめて鋭利なプローブ先端と試料表面との間に働く微小な斥力を検出し、その斥力をマッピングすることで実現している。固／液界面に形成された界面活性剤分子吸着層のモルフォロジーを可視化する試みについて、筆者らは以前、本協会誌面上で最近の報告例を解説した¹⁾。この中で、界面活性剤分子から成る吸着層は、同時添加された水溶性高分子の影響を顕著に受けるにもかかわらず、現象の複雑さを敬遠するためか、系統だった検討がほとんど行われていないという事実を指摘するにいたった。筆者らの研究グループでは数年来にわたり、固／液界面における界面活性剤複合系ならびに界面活性剤－水溶性高分子複合系の吸着挙動について、巨視的なレベルから多くの検討を重ねてきており²⁾、これまでに得られた知見を“ナノ界面現象”と結び付ける目的で AFM による表面

間力測定を実施している。

AFM による表面間力測定は多くの場合、コロイドプローブ法^{3,4)}で行われる。本法は AFM チップ (カンチレバー) の先端に数 μm の真球をプローブとして取り付け、相対する試料側には真球と同質かつきわめて平滑な基板を置き、これらの表面間に作用する力を距離の関数として得るものである。図-1 に作成したコロイドプローブの SEM 写真を示す。コロイドプローブ法の利点は、真球状プローブと上記の条件に合致した基板が得られれば測定の対象と成り得ることであり、雲母を基板として用いる表面間力測定装置 (SFA) にくらべて、研究の幅が飛躍的に広がることとなる。一方、二つの表面が物理的な接触をし、圧電素子の伸縮量とチップの反り量が一致した領域を距離 “0” とコロイドプ

Fig. 1 SEM image of a colloidal probe.

平成 15.5.20 受理
Nano-Structural Investigations of Adsorbed Molecular Layers by Surface Force Measurements
Kenichi SAKAI, Saiki SADAYAMA, Tomokazu YOSHIMURA and Kunio ESUMI

*東京理科大学理学部応用化学科

**東京理科大学総合研究所界面科学研究部門
東京都新宿区神楽坂 1-3 (〒162-8601)

〔氏名〕 さかい けんいち
〔現職〕 東京理科大学大学院理学研究科博士課程在学中
〔趣味〕 史跡散策
〔経歴〕 平成 13 年、東京理科大学大学院理学研究科修士課程修了。現在、同博士課程在学中。

〔氏名〕 さだやま さいき
〔現職〕 東京理科大学大学院理学研究科修士課程在学中
〔趣味〕 アイススケート・テニス
〔経歴〕 平成 14 年、東京理科大学理学部第一部化学科卒業。現在、同大学院修士課程在学中。

〔氏名〕 よしむら ともかず
〔現職〕 東京理科大学理学部応用化学科 助手
〔趣味〕 野球観戦、ドライブ
〔経歴〕 2001 年 3 月熊本大学大学院自然科学研究科生産科学専攻博士後期課程修了、同年 4 月より現職。

〔氏名〕 えすみ くにお
〔現職〕 東京理科大学理学部応用化学科 教授 理学博士
〔趣味〕 映画鑑賞
〔経歴〕 昭和 53 年東京理科大学理学研究科博士課程修了。同年から 3 年間 Lehigh 大学研究員。平成 8 年東京理科大学理学部応用化学科教授。

ローブ法では定義するため、吸着種がサンドウィッチのような状態で二表面間に居残った場合には、表面間距離を必ずしも正確に表現できなくなることが欠点として挙げられる。

本稿では AFM のコロイドプローブ法で測定した分子吸着層間の相互作用力について、筆者らの検討例を中心に解説する。

2. 界面活性剤分子吸着層間の相互作用力

2.1 界面活性剤単独系

固体基板上に形成された分子吸着層間に働く相互作用力を AFM のコロイドプローブ法で直接測定する試みは、1993 年に Rutland と Senden によって始められた⁵⁾。この研究では、固体基板としてシリカを選択し、非イオン性の界面活性剤である pentaerythritol dodecyl ether ($C_{12}E_5$) の吸着特性を解析している。結果を図-2 に示す。シリカ表面間には吸着質が存在しない場合、電気二重層の相互作用にもとづく指数関数的な斥力が見いだされる (図-2(a))。ここに $C_{12}E_5$ がその臨界ミセル濃度 (cmc) 以上の濃度で添加されると、静置時間が数時間以内のときは表面間距離が 4 nm 付近まで接近した状態でフォースカーブに不連続点があらわれた (図-2(b))。一方、これと同じ濃度で $C_{12}E_5$ を添加し、系をそのまま 24 時間放置すると、8 nm と 12 nm の二段階で両表面は “jump-in” した (図-2(c))。このような不連続点の存在は、表面上に形成された分子吸着層が物理的な圧縮を受けたことで破壊あるいは融合されたことを意味しており、 $C_{12}E_5$ の吸着会合体は時間経過とともに、同じ二分子吸着層でもルーズな状態から緊密に詰まった状態へと構造転移を促されることが明らかとなった。

Fig. 2 Forces between a colloidal silica probe and an oxidized silicon wafer in aqueous $C_{12}E_5$ solutions containing 0.3 mmol dm^{-3} NaCl as a background electrolyte: (a) without $C_{12}E_5$; (b) 0.1 mmol dm^{-3} $C_{12}E_5$, after a short equilibration period; (c) 0.1 mmol dm^{-3} $C_{12}E_5$, after an equilibration period of 24 hours. (Reprinted with permission from Ref. (5). Copyright 2003 American Chemical Society.)

帯電した固体基板表面にそれと反対電荷を帯びたイオン性の界面活性剤が吸着すると、その添加濃度に応じて吸着層間の相互作用力は劇的に変化する。このような力の変化は、水系サスペンションの分散安定性と直接結びつく情報であり、注目に値する。一例として、アルミナ表面に吸着した sodium dodecyl sulfate (SDS) 層間に働く相互作用力を図-3 に示す⁶⁾。アルミナの等電点は 8~9 と報告されており、本実験を行った pH 3.5 の条件下では、アルミナ表面は正に帯電していると考えられる。ここに SDS がごく低濃度で添加されると、表面間には 25 nm 付近から明瞭な引力が検出される。この結果は、SDS 分子がアルミナ表面の正電荷を電氣的に中和したこと、ならびに溶液中へ配向された SDS のアルキル鎖間に疎水的な引力相互作用が発生したことを示唆している。一方、SDS の添加濃度が増加し cmc の約 50% に達すると、斥力が見いだされる。この斥力は表面間距離の減少につれて指数関数的に増加していることから、電気二重層由来の相互作用であると考えられる。同様な吸着層間相互作用力の添加濃度依存性は、シリカ表面に対する陽イオン性界面活性剤 hexadecylpyridinium bromide⁷⁾ ならびに dodecyltrimethylammonium chloride⁸⁾ の吸着実験でも確認されている。

近年、界面における高い吸着配向性を期待して、いわゆる多鎖多親水基型 (二鎖二親水基型をとくに Gemini 型と呼ぶ) と総称される新たな界面活性剤群が合成されている⁹⁾。筆者の所属する研究グループでも、このような新規界面活性剤を設計し、その界面挙動に関心を寄せてきた¹⁰⁾。手始めの研究として、筆者らは 4 本のオクチル四級アンモニウム鎖がスペーサーによって連なる陽イオン性界面活性剤 (C8 qbG 0; 構造式を図-4(a) に記す) 吸着層間の相互作用力を測定した¹¹⁾。結果を図-4(b) に示す。一鎖一親水基型の界面活性剤を吸着層の形成に用いたときと同様、C8 qbG 0 の添加濃度を反映して、斥力 (界面活性剤の無添加時) から引力領域へて、再び斥力に変化するフォースプロファイルを得

Fig. 3 Forces between a colloidal α -alumina probe and a sapphire crystal in aqueous SDS solutions containing 1 mmol dm^{-3} 1:1 background electrolytes at pH 3.5. (Reprinted with permission from Ref. (6). Copyright 2003 American Chemical Society.)

Fig. 4 (a) Chemical structure of C 8 qbG 0.
(b) Forces between a colloidal silica probe and a glass plate in aqueous C 8 qbG 0 solutions containing 1 mmol dm^{-3} NaBr as a background electrolyte. (Reprinted with permission from Ref. (11). Copyright 2003 Elsevier Science (USA).)

た。ここで興味深い事実は、C 8 qbG 0 の添加濃度が cmc の $1/1000$ 程度であっても、表面間に引力が作用したことである。界面活性剤の吸着会合体が如何なる形状を示すかは、バルク水溶液中におけるミセルの形状を幾何学的に説明する界面活性剤充填パラメーター (SPP) モデル¹²⁾ によっておおむね解釈できる。この考え方を多鎖多親水基型の界面活性剤に適用すると、固/液界面における会合体の形状は二分子吸着層が妥当であるといえる¹³⁾。ゆえに上述した力測定の結果に本解釈を加味すると、C 8 qbG 0 の吸着会合体はきわめて低濃度領域における単分子吸着層をへて、パッチ状の二分子吸着層へ二段階成長を遂げたと考えられる。現在筆者らは、少量の添加で最大限の界面エネルギー低下能を示し得る界面活性剤の開発に取り組んでおり、構築されるナノ会合体の特性を明らかにするべく表面間力測定を推進している。

2.2 界面活性剤複合系

バルク溶液中における引力相互作用が比較的強い二種類の界面活性剤を水系サスペンションに同時添加すると、おのおのを単独

添加したときに形成される吸着層とはまったく性質を異にした複合吸着層がしばしば構築される。もっとも興味深い組み合わせとして知られているのは、陰イオンと非イオンからなる界面活性剤の混合系である。これはこれら両者を如何なる比で混合しても、陰イオン-陽イオン混合系で見られるような沈殿領域が出現しないためであり、サスペンションの分散安定性を効率よく高めるには最適の組み合わせであると考えられる。筆者の研究グループでは以前、SDS とオキシエチレン型非イオン性界面活性剤のアルミナ表面への混合吸着特性を巨視的な立場から検討した^{14,15)}。正電荷を帯びたアルミナ表面上に非イオン性界面活性剤はほとんど吸着できないが、SDS が共存することでその吸着量は大幅に増加した。このような非イオン性界面活性剤のアルミナ表面に対する親和性の増大は、(I) 初期段階で吸着した SDS 分子をターゲットに、非イオン性界面活性剤が疎水相互作用で表面に吸着し得ること、ならびに (II) 非イオン性界面活性剤の存在により、吸着した SDS 分子間の静電的反発が抑制されることに起因すると考えられる。

Fig. 5 Forces between a colloidal α -alumina probe and a sapphire crystal in aqueous SDS and $0.2 \text{ mmol dm}^{-3} \text{ C}_{12}\text{E}_6$ solutions containing $1 \text{ mmol dm}^{-3} \text{ 1:1}$ background electrolytes at pH 3.5. Initial SDS concentrations are set to (a) 0, (b) 0.3, (c) 3, and (d) 12 mmol dm^{-3} , respectively¹⁶⁾.

図-5にアルミナ表面上に形成されたSDSとhexaoxyethylenedodecyl ether (C_{12}E_6)の複合吸着層間に働く相互作用力をあらわす¹⁶⁾。 C_{12}E_6 が混合添加されると、二表面間の距離がおよそ10~15 nmになった時点から、指数関数的に増加する斥力が検出された(図-5(c))。この斥力の減衰長を求めたところ、バルク溶液中における実効的な塩濃度を考慮して算出される拡散電気二重層の厚さ(デバイ長)と理論的な許容範囲内で一致した。ゆえにここで観測された斥力の起源は、電気二重層の相互作用であることが示唆された。一方、両表面が約4 nm (C_{12}E_6 の分子長程度)まで接近すると、非指数関数的に急激に増加していく斥力が見いだされた。このような斥力はSDSの単独系(図-3)では出現しておらず、非イオン性界面活性剤の吸着に特有な相互作用であることがわかる。現象を単純化するため、本研究では両界面活性剤の逐次添加実験も行った。この実験結果を解釈したところ、混合添加時に対する一つの吸着モデルを提出するにいたった。すなわち、アルミナ表面に静電的な親和力を介してSDSのモノマーが吸着していくと、溶液側へその疎水鎖を配向したエネルギー的に不利な吸着層(ヘミセル)が形成される。 C_{12}E_6 は固/液界面のエネルギーを低下させる必要性から、SDSのヘミセルを覆うように吸着していく。結果として、SDSと C_{12}E_6 の複合吸着層は、SDSをアルミナの表面側、 C_{12}E_6 を溶液側へ配した二層構造から成ると考えられる。表面間距離が4 nm以下で検出された急峻な斥力は密に詰まった界面活性剤分子層間の立体安定化力である。以上のようにAFMのコロイドプローブ法は、吸着層

間に作用する電気二重層力と立体安定化力の違いを際立たせ得る能力を有しており、吸着層の構築過程を洞察する有力な手段となることが判明した。

3. 高分子吸着層間の相互作用力

3.1 直鎖状高分子系

水溶性の直鎖状高分子を吸着質として用いた場合、電気二重層由来の静電力だけでなく、主鎖骨格間の疎水親和力、高分子鎖の架橋凝集力、ならびに立体安定化力など、多くの相互作用力が吸着層の表面状態に影響を及ぼす。そのため、高分子の添加濃度、平衡時間、二表面の衝突速度やその反復履歴など、検討すべき実験要素が多岐にわたる。水溶性直鎖状高分子を対象とした吸着層間相互作用力の測定例を表-1にまとめておく。イオン性官能基を側鎖にもつ高分子電解質の場合には、その添加濃度が主要な検討課題になるのに対し、非イオン性的高分子を用いた場合には、実験条件の相違による吸着層の形態変化に主眼を置いている傾向が読み取れる。

筆者らは、第4章で紹介する界面活性剤と高分子から成る複合吸着層間の力測定に関連して、陰イオン性的高分子強電解質poly(sodium 4-styrenesulfonate) (PSS)を単独添加したときのアルミナ表面間力を測定した¹⁸⁾。結果を図-6に示す。1 ppmのPSS水溶液中ではアルミナ表面間に引力が作用する一方、PSSの濃度が5 ppm以上になると、静電的相互作用に由来する斥力が見いだされた。表面間に影響を及ぼしている距離はこれらいずれの相互作用力についても高々30 nmであった。直鎖状高分子が固/液界面に吸着層を形成する場合、その立体的な張り出しは回転半径の2~3倍に及ぶと指摘されているが^{17,21)}、本実験で得られた表面間の作用距離はこの長さにくらべて有意に短い。PSSは正に帯電したアルミナ表面ときわめて強く静電的引力で相互作用するため、基板表面でPSSは平滑な分子吸着層を構築していると考えられる。固体表面上に形成された高分子吸着層の厚さを正確に見積もるためには、エリプソメトリー²⁴⁾や光子相関分光分析²⁵⁾など特殊な測定機器が必要となるが、AFMは動的な観点から吸着層の特性を見いだしており、これら両者を併用することでさらに興味深い知見が得られるだろう。

3.2 球状高分子(デンドリマー)系

デンドリマーは、中心となる多官能性分子、繰り返し構造および末端官能基の三つのユニットから構成され、規則正しい樹状分岐構造を有する高分子である。現在では多種多彩なデンドリマーが合成され、光学記録素子や触媒、化学センサー、ドラッグデリバリーなど幅広い分野での応用が期待されている²⁶⁾。筆者の所属する研究グループでは、デンドリマーのユニークな形状に着目し、主に液相還元法による金属ナノ粒子の調製に際し必要となる保護剤としての利用を検討してきた²⁷⁾。ここでいう保護剤とは、金属微粒子の結晶成長を制御する働きと調製された微粒子の凝集を抑制する働きを同時に担う化合物のことであるが、とりわけ後者の役割に関連して、デンドリマーと固体表面との相互作用を理解しておくことは重要である。

代表的なデンドリマーとして知られているpoly(amidoamine) (PAMAM) デンドリマーは、ethylenediamineをコアとしアミノ末端とメチルエステル末端とが世代の増加につ

Table 1 Investigations of adsorbed polymer layers by using colloidal probe AFM.

Polymer	Probe	Plate	Topic	Ref.
Anionic				
PAA	Zirconia	Zirconia	Polymer concentration Equilibration time	17
PSS	α -Alumina	Sapphire	Polymer concentration	18
Cationic				
P 2 VP	Silica	Silica	Polymer concentration Background salt concentration Solution pH Surface collision rate	19
AM-MCMA	Silica	Mica	Polymer concentration Sequential addition of polymer solution Equilibration time Effect of repeated compression	20
Nonionic				
PVP	Zirconia	Zirconia	Surface collision rate	21
PEO	Silica	Silica	Equilibration time Effect of repeated compression	22
PEO	Silica	Silica	Background salt concentration Solution pH Molecular weight	23

PAA : Polyacrylic acid

PSS : Poly(sodium 4-styrenesulfonate)

P 2 VP : Poly(2-vinylpyridine)

AM-MCMA :

Random copolymer of acrylamide and 2(methacryloyloxy)ethyltrimethylammonium chloride

PVP : Poly(vinylpyrrolidone)

PEO : Poly(ethylene oxide)

Fig. 6 Forces between a colloidal α -alumina probe and a sapphire crystal in aqueous PSS solutions containing 1 mmol dm^{-3} 1:1 background electrolytes at pH 3.5. (Reprinted with permission from Ref. (18). Copyright 2003 American Chemical Society.)

れて交互に広がる構造を有している。アミノ末端が dendritic の最外郭部に位置しているとき、これを世代 $n.0$ と称する。第一級アミノ基の pK_a 値は 7~9 であるため、世代 $n.0$ の PAMAM dendritic 水溶液を酸性側に導けば、固/液界面において dendritic は正電荷を帯びた吸着質として作用する。実

際にシリカ/水溶液界面における上記 dendritic の吸着等温線を作成したところ、典型的な Langmuir 型となった²⁸⁾。この結果は、dendritic とシリカ表面との親和性が高いことを示唆している。さらに、シリカサスペンションの分散安定性を評価すると、世代の高い PAMAM dendritic は界面活性剤や高分子電解質を吸着質として用いたときと同様、添加濃度の増加につれて微粒子の分散—凝集—再分散挙動を促すことがわかった。以上の知見は PAMAM dendritic の吸着層間力を測定することにより鮮明となった¹¹⁾。

PAMAM dendritic (世代 3.0) の添加濃度を 10 ppm に設定すると、シリカの表面間には 5 nm 付近から弱い引力が作用した。さらに dendritic の添加濃度が増加し 50 ppm に達すると、18 nm の作用範囲で電気二重層斥力が検出された。しかし、dendritic の立体的な張り出しに由来する如何なる相互作用力も見いだすことはできなかった。したがって、プロトン化された PAMAM dendritic は静電的な引力相互作用でシリカ表面に吸着し、きわめて平滑な分子吸着層を形成していることが判明した。また、AFM による画像分析から dendritic 分子の吸着層は二段階で構築されていることが示唆されている^{29,30)}。すなわち、(I) 個々の dendritic 分子は基板との強い相互作用の結果、球状から押しつぶされたドーム状に変形する、(II) 固体表面上の dendritic 分子間には短距離の van der Waals 力が作用するので、dendritic は密に詰まった単分子吸着層を形成する。しかしながら実際には水溶液中で PAMAM dendritic は会合体を形成することが知られており、固体表面への吸着はさらに複雑な機構が予想される。

4. 界面活性剤－高分子複合吸着層間の相互作用力

界面活性剤と水溶性高分子が水系サスペンションに同時添加される場合、巨視的な吸着挙動は大きく二つのパターンに分類される³¹⁾。すなわち、(I) 界面活性剤と高分子がバルク溶液中で何らかの引力相互作用を介して複合体を形成する場合、これら添加物質は固／液界面に共吸着層を構築する。(II) 両者の間に親和力が存在しない、あるいはきわめてそれが弱い場合には、どちらか一方による優先的な吸着層が形成される。

前者に関してもっとも強く相互作用するのは、互いに反対電荷を帯びた吸着質の組み合わせである。Bremmell ら³²⁾ は陽イオン性高分子電解質で前処理したシリカ－雲母表面間の相互作用力を陰イオン性界面活性剤 (sodium dodecylbenzene sulfonate; SDbS) の添加濃度に着目して測定した。本実験では、対象の二表面を過不足なく被覆し得る濃度で高分子を添加しているため、後添加した SDbS によって高分子鎖の形態に影響が生じることはなかった。すなわち、SDbS は固体表面と一体化した高分子鎖の上に吸着層を形成していると考えられ、その形態はいわゆる二分子吸着層モデル (逆配向モデル) に従うとされている。これは SDbS の添加濃度を段階的に増加させていくことで、第2章で解説した界面活性剤単独系での挙動と同様、斥力－引力－斥力と連続的な変化をみせるフォースプロフィールを得たことにもとづく。McNamee ら³³⁾ も陽イオン性高分子電解質で同様な前処理をほどこした基板表面に対するフッ化炭素系陰イオン性界面活性剤の吸着特性を検討しており、表面間力が界面活性剤の添加濃度とフッ化炭素鎖長 (界面活性能) に依存していることを明らかにした。

前段で紹介した報告例は界面活性剤と水溶性高分子を逐次添加したものであるが、最近では両者を同時添加した場合の検討も行われるようになった。形成される複合分子吸着層の構造はバルク溶液中におけるそれら吸着質の会合挙動と密接に関係してくるだけに、同時添加した場合の挙動解析は学術的にたいへん興味深い。Meagher と Gee らの研究グループは、陽イオン性界面活性剤 hexadecyltrimethylammonium bromide (HTAB) と陰イオン性高分子電解質である PSS の混合吸着挙動をアルミナ－アルミナ³⁴⁾、シリカ－アルミナ³⁵⁾、およびシリカ－シリカ³⁶⁾ の各表面間力測定によりしらべた。これらの実験では、HTAB と PSS の添加濃度比を 1 : 10 (PSS はセグメント単位で計算) に設定しているため、バルク溶液中で形成された複合体は負電荷を帯びている。このような複合体がアルミナ表面に吸着すると、その形態は PSS を単独添加したときよりも平滑で、しかも密に詰まったものとなる。これは高分子鎖間の電気二重層斥力が HTAB との会合によって緩和され、相対的に PSS (あるいは、結果として形成された HTAB と PSS の複合体) の疎水性が増加したこと起因する。一方、負に帯電した上記の複合体は、HTAB のリッチな部位を結合サイトとしてシリカ表面に吸着していく。しかしながら、PSS の側鎖スルホン酸基同士やこれらとシリカ表面との静電的反発により、その吸着層は溶液側へ延びた構造となり、シリカ－シリカの表面間力測定では両表面が 80 nm 程度まで接近した状態で、すでに立体静電的斥力を見いだしている。

陰イオン性界面活性剤である SDS と非イオン性かつ水溶性の

高分子である poly(vinylpyrrolidone) (PVP) は水溶液中で複合体を形成するため、これら両物質が水系サスペンションに混合添加された場合の吸着挙動は特異的である³⁷⁾。すなわち、正に帯電したコロイド懸濁液に PVP が単独で添加されても PVP はほとんど吸着できないのに対し、SDS がごく少量でも混合添加されると、PVP の吸着量は劇的に増加する。しかしながら、SDS の添加量が増加していき、バルク溶液中における臨界会合濃度をこえるようになると、PVP の吸着量は減少に転じ、PVP は再びほとんどコロイド粒子に吸着できなくなる。以上の知見は巨視的な実験例から得られてきた事実ではあるが、微視的観点からの検討は行われてきておらず、筆者らは SDS と PVP が形成する複合吸着層間の相互作用力測定を実施した⁶⁾。

図-7 に PVP を 1 g dm^{-3} で固定し、SDS 濃度を変化させた場合のアルミナ表面間力を示す。PVP を単独で系に添加した場合、塩水溶液中で見られた静電的斥力は完全に消失し、何らかの特異的な力を見いだすことはできなかった。巨視的な実験例においては、PVP はほとんどアルミナ表面に吸着できなかったが、ナノオーダーの分解能を有する本測定では PVP の吸着は有意であり、しかも平滑な分子吸着層を形成していることが示された。一方、SDS と PVP が同時添加されると、SDS の広い濃度範囲で電気二重層斥力が検出されたが、その大きさは SDS の単独系にくらべて有意に小さくなった。また、共吸着した PVP の立体効果が見られなかったという事実はアルミナ表面に形成された複合吸着層の形態が平滑であることを示唆したものである。ここで一つの共吸着モデルを提出する。溶液中に存在する SDS－PVP の複合体とアルミナ表面におけるそれとは擬似的な平衡状態にあり、前者は複合化された SDS の親水頭部を結合部としてアルミナ表面上のサイトに静電引力で吸着していく。この条件下で期待される吸着層間の相互作用は溶液側へその親水頭部を配向させた SDS 分子間の反発力である。しかしながら、吸着層中に共存す

Fig. 7 Forces between a colloidal α -alumina probe and a sapphire crystal in aqueous SDS and 1 g dm^{-3} PVP solutions containing 1 mmol dm^{-3} 1:1 background electrolytes at pH 3.5. (Reprinted with permission from Ref. (6). Copyright 2003 American Chemical Society.)

Fig. 8 Forces between a colloidal α -alumina probe and a sapphire crystal in aqueous SDS and 50 ppm PSS solutions containing 1 mmol dm^{-3} 1:1 background electrolytes at pH 3.5. (Reprinted with permission from Ref. (18). Copyright 2003 American Chemical Society.)

る PVP の影響でその配向性が乱されるために、SDS の単独系にくらべて静電的斥力は有意に弱まったと考えられる。また、本研究では両吸着種を逐次添加した場合のアルミナ表面間力も検討対象とした。その結果から、固/液界面において SDS と PVP とが複合化する際の推進力が SDS の疎水尾部と PVP の主鎖骨格との間に働く疎水相互作用であることが判明した。SDS と PVP の複合化については、水溶液中では上記の相互作用に起因するという報告例と、SDS の親水頭部と PVP の側鎖ピロリドン環との間に働く静電的引力であるとする報告例の二つに大別されている。しかしながら今回得られた実験結果から、こと固/液界面での複合化については前者が優先していることを明らかにできたことは大きな成果といえる。

SDS 分子の吸着層形成に及ぼす PSS の添加効果を検討した結果を図-8 に示す¹⁸⁾。本実験では PSS の固定濃度を 50 ppm とし、SDS の濃度を変化させている。SDS の低濃度領域では PSS を単独添加したときとほぼ同様なフォースカーブが得られているが、SDS の濃度が増加すると、表面間が 3 nm まで接近した状態で界面活性剤の吸着に特有な“jump-in”が出現した(第 2 章参照)。この結果は SDS の濃度上昇につれて、構築された複合吸着層の組成が PSS リッチから SDS リッチへと変化したことを意味しており、アルミナ表面に対する SDS の優先吸着性を示唆している。一般に、界面活性剤分子は高分子にくらべてバルク溶液中における運動性が高く、界面への到達は早い。結果として、アルミナ/水溶液界面における複合吸着層の構造は、SDS によって先に形成された吸着会合体の空いたスペースに PSS が後から吸着する二相分離型になっていると考えられる。現在筆者らはこのような複合吸着層の形成が妥当であることを証明するため、吸着層のモルフォロジー測定を推進している。

5. おわりに

本稿では、界面活性剤と高分子が形成する分子吸着層の特性を評価する一つ的手段として、AFM によるコロイドプローブ法を紹介した。ナノ空間を研究対象とする分野ではもはや AFM はごく当然に配備された装置であり、その利用範囲も多岐にわたっている。とりわけ、力を検出するという観点からは、化学反応に与かる官能基を探針に修飾することで、DNA をはじめとする種々の生体・合成高分子について、分子鎖を一本単位で吊り上げてその引っ張り特性を見いだすなど、ますます微小な、真に分子レベルでの挙動解析に関心が集まっている。一方で、AFM のような微小空間を得意とする分析技術は、少量のサンプルで多くの実験事実を提供できるという観点から、地球環境に調和した手法であるとも考えることもできる。以上のように、時代の要請に適った AFM を利用することで、固/液界面における複雑な諸現象の解明が実験的・理論的にさらに進展していくことを期待する。

文 献

- 1) 酒井健一, 江角邦男: 色材, **75**, 24 (2002).
- 2) 江角邦男: 色材, **71**, 570 (1998).
- 3) W. A. Ducker, T. J. Senden, R. M. Pashley: *Nature*, **353**, 239 (1991).
- 4) W. A. Ducker, T. J. Senden, R. M. Pashley: *Langmuir*, **8**, 1831 (1992).
- 5) M. W. Rutland, T. J. Senden: *Langmuir*, **9**, 412 (1993).
- 6) K. Sakai, T. Yoshimura, K. Esumi: *Langmuir*, **18**, 3993 (2002).
- 7) K. E. Bremmell, G. J. Jameson, S. Biggs: *Colloids Surf. A*, **146**, 75 (1999).
- 8) K. Sakai, K. Torigoe, K. Esumi: *Langmuir*, **17**, 4973 (2001).
- 9) R. Zana: *J. Colloid Interface Sci.*, **248**, 203 (2002).
- 10) 吉村倫一, 鬼束優香, 江角邦男: 色材, **75**, 75 (2002).
- 11) K. Sakai, S. Sadayama, T. Yoshimura, K. Esumi: *J. Colloid Interface Sci.*, **254**, 406 (2002).
- 12) J. N. Israelachvili, D. J. Mitchell, B. W. Ninham: *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1*, **72**, 1525 (1976).
- 13) S. Manne, T. E. Schäffer, Q. Huo, P. K. Hansma, D. E. Morse, G. D. Stucky, I. A. Aksay: *Langmuir*, **13**, 6382 (1997).
- 14) K. Esumi, N. Maedomari, K. Torigoe: *Langmuir*, **16**, 9217 (2000).
- 15) K. Esumi, N. Okamoto, T. Yoshimura: *J. Jpn. Soc. Colour Mater.*, **75**, 513 (2002).
- 16) K. Sakai, T. Yoshimura, K. Esumi: *J. Phys. Chem. B*, **107**, 12227 (2003).
- 17) S. Biggs: *Langmuir*, **11**, 156 (1995).
- 18) K. Sakai, T. Yoshimura, K. Esumi: *Langmuir*, **19**, 1203 (2003).
- 19) S. Biggs, A. D. Proud: *Langmuir*, **13**, 7202 (1997).
- 20) K. E. Bremmell, G. J. Jameson, S. Biggs: *Colloids Surf. A*, **139**, 199 (1998).
- 21) S. Biggs: *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1*, **92**, 2783 (1996).
- 22) G. J. C. Braithwaite, A. Howe, P. F. Luckham: *Langmuir*, **12**, 4224 (1996).
- 23) M. Giesbers, J. M. Kleijn, G. J. Fleer, M. A. Cohen Stuart: *Colloids Surf. A*, **142**, 343 (1998).
- 24) M. Malmsten, P. Linse, T. Cosgrove: *Macromolecules*,

- 25, 2474 (1992).
- 25) M. A. Cohen Stuart, F. H. W. H. Waajen, T. Cosgrove, B. Vincent, T. L. Crowley : *Macromolecules*, **17**, 1825 (1984).
- 26) 岡田鉦彦編：デンドリマーの科学と機能，アイピーシー (2000).
- 27) 江角邦男：色材，**74**, 512 (2001).
- 28) K. Esumi, M. Goino : *Langmuir*, **14**, 4466 (1998).
- 29) V. V. Tsukruk, F. Rinderspacher, V. N. Bliznyuk : *Langmuir*, **13**, 2171 (1997).
- 30) J. Li, L. T. Piehler, D. Qin, J. R. Baker, D. A. Tomalia, D. J. Meier : *Langmuir*, **16**, 5613 (2000).
- 31) K. Esumi : *Structure-Performance Relationships in Surfactants* (K. Esumi and M. Ueno, eds.), Marcel Dekker, New York, Chapter 16 (2003).
- 32) K. E. Bremmell, G. J. Jameson, S. Biggs : *Colloids Surf. A*, **155**, 1 (1999).
- 33) C. E. McNamee, M. Matsumoto, P. G. Hartley, P. Mulvaney, Y. Tsujii, M. Nakahara : *Langmuir*, **17**, 6220 (2001).
- 34) I. Muir, L. Meagher, M. L. Gee : *Langmuir*, **17**, 4932 (2001).
- 35) L. Meagher, G. Maurdev, M. L. Gee : *Langmuir*, **18**, 2649 (2002).
- 36) G. Maurdev, M. L. Gee, L. Meagher : *Langmuir*, **18**, 9401 (2002).
- 37) E. D. Goddard : *J. Colloid Interface Sci.*, **256**, 228 (2002).