アゾベンゼン修飾界面活性剤を用いた顔料薄膜生成の pH 依存性への SDS 添加効果

小和瀬 裕介*・伊藤 芳孝*・岡本 芳郎*・佐治 哲夫*

要 旨

還元により分散能が失われるアゾベンゼン修飾界面活性剤 (AZPEG) を用いた顔料薄膜生成の pH 依存性へのドデシル硫酸ナトリウム (SDS) の添加効果を検討している。この SDS の添加により ITO および鉄基板では pH 3, 亜鉛基板では pH 4 でも薄膜が生成する。これは AZPEG の還元により生成するヒドラゾベンゼン部位の N-N 結合の切断がドデシル硫酸イオンにより促進されることにより AZPEG の分散能が失われることに帰因すると結論された。

1. 緒 言

以前, われわれは, 酸化還元能を有するアゾベンゼンを導入した界面活性剤 (AZPEG, 図-1) の水溶液に有機顔料などの有機の微粒子を分散させ, 還元すると AZPEG が分散能を失い, 電極表面上に微粒子がたい積し, 薄膜が形成されることを見いだした¹⁻⁴⁾。この界面活性剤を用いると, 銅やニッケルなどの卑金属の基板上に無電解で薄膜を作成できることが明らかになった¹⁾。さらに, ITO や貴金属ではアルミニウムと接触させて浸せきすることにより, 薄膜を作製できることを報告した (接触法)²⁾。

このような AZPEG を用いた有機薄膜作製法には多くの利点があるが, 一方, pH 1 以下の強酸性下でしか薄膜が生成しない欠点が存在する。このため強酸性下で酸化され水素が発生する亜鉛, 鉄などを基板として使用できなかった。これは, AZPEG のアゾベンゼン部位が還元されて生成するヒドラゾベンゼン部位の

N-N 結合の切断により AZPEG がアニリン誘導体になって分散能を失い, 顔料微粒子が沈着して薄膜が生成するが (図-1)³⁾, この切断が H^+ の濃度に依存していることに起因している。一方, このヒドラゾベンゼンの N-N 結合の切断はアニオン性界面活性剤であるドデシル硫酸ナトリウム (SDS) により促進されるという報告がある⁵⁾。そこで, 本研究ではより高い pH での有機薄膜の作成を目的として, AZPEG を用いた有機顔料薄膜生成の pH 依存性への SDS 添加効果を検討した。

2. 実 験

2.1 試薬, 分散溶液の調整

本研究で用いた顔料は企業より供与されたものをそのまま用いた。フタロシアニンブルー G (C. I. 74160, 以後 β -CuPc と略す) は大日精化工業から供与され, フタロシアニングリーン 6 Y (C. I. 74265, PG) およびジアントラキノニルレッド (C. I. 65300, DAR) はそれぞれ BASF Japan および日本 Ciba-Geigy より供与された。薄膜作成に使用した AZPEG はわれわれの既報の方法に従い合成した^{1,4)}。

薄膜作成に用いた分散液は, 所定の pH に調整された緩衝水溶液に界面活性剤と顔料を加え, 20 分間超音波処理 (ultrasonic disruptor: UR-200 P, トミー精工) し, マグネティックスターラーを用いて 1 日間かくはんし調製した。

各 pH の緩衝溶液は以下の組成である。

pH 1: 0.1 M HCl。pH 2: 50 mL 0.1 M フタル酸水素カリウム水溶液に 49 mL 0.1 M HCl を加え, 水で 100 mL にした。pH 3: 50 mL 0.1 M フタル酸水素カリウム水溶液に 22.3 mL 0.1 M HCl を加え, 水で 100 mL にした。pH 4: 50 mL 0.1 M フタル酸水素カリウム水溶液に 0.1 mL 0.1 M HCl を加え, 水で 100 mL にした。

AZPEG および SDS の吸着等温線は以下の方法で求めた。0.1 M HCl の 20 mL 界面活性剤水溶液に 58 mg (5 mM) β -CuPc を加え, 上記の方法で調整した分散液を 20,000 rpm, 60 分遠心分離 (遠心分離器: H-200 NR, コクサン) した。AZPEG では,

Fig. 1 Molecular structure and reduction scheme of AZPEG.

平成 15.10.20 受理

*東京工業大学大学院理工学研究科物質科学専攻
東京都目黒区大岡山 2-12-1 S1-44 (〒152-8552)

この上澄み液の吸収スペクトルより粒子に吸着していないフリーな界面活性剤濃度（平衡濃度： C_{eq} ）を求めた。AZPEG 濃度の決定には 348 nm（ピーク波長）におけるモル吸光係数（ $\epsilon_{348} = 2.19 \times 10^4 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ ）を用いた。SDS では、上澄み液にアニリンブルーを 5 mg 加え、10 分間超音波照射後、遠心分離した。得られた上澄み液の吸収スペクトルよりアニリンブルーの可溶化量を求め、検量線より SDS の C_{eq} を求め、加えた界面活性剤と C_{eq} から界面活性剤の吸着量（ Γ ）を求めた。

2.2 薄膜の作成と生成量の決定

薄膜の作成に用いた金属基板は PIKAL で磨いた後、アセトン中で 5 分間超音波処理した。ITO はアセトン中で 5 分間超音波処理した。

ITO 基板では 2.1 で調製された分散液中に ITO 基板とアルミニウムを接触させ、両者を浸せきして薄膜を作成した。亜鉛と鉄（軟鉄）基板では、分散液への基板の浸せきにより薄膜を作成した。

薄膜の生成量は、薄膜を 5 mM Brij 35（和光純薬工業）水溶液 10 mL 中に超音波処理によって分散させ、吸光度より決定した。

3. 結果と考察

3.1 有機顔料薄膜生成の pH 依存性と SDS 添加効果

既報で述べたように、2 mM AZPEG, 0.1 M HCl (pH 1), 30

Fig. 2 Photographs of pigment thin films prepared by contact plating (a~f, i, and j) and by immersion of substrate (g, and h) using a pigment dispersion containing 2 mM AZPEG.

Pigment : (a)~(h) 5 mM β -CuPc ; (i) 30 mM DAR, (j) 16 mM PG.

pH : (a) and (d) pH 1 ; (b), (e) and (g)~(j) pH 2 ; (c) and (f) pH 3. SDS : (a)~(c) zero ; (d)~(j) 1.5 mM.

Substrate : (a~f, i, and j) ITO ; (g) Fe, (h) Zn. (Fig.2 は、本誌の冒頭にカラー写真を掲載しています)

mM β -CuPc 分散液に ITO 基板とアルミニウムを接触させ、同時に 20 分間浸せきしたところ、ITO 上に青色の薄膜が生成した（図-2 a）²⁾。一方、銅，アルミニウム，黄銅，洋白の基板では基板の浸せきのみで青色の薄膜が生成した。亜鉛基板や鉄基板の場合には水素発生が同時に起こり、均一な薄膜が得られなかった。

図-3 に薄膜生成量と pH の関係を示す。pH 2 および 3 では ITO 上に薄膜は生成しなかったが（図-2 b, c），1.5 mM SDS を添加した分散液からは pH 3 でも薄膜が生成した（図-2 d-f）。しかし、pH 4 以上では薄膜は生成しなかった。同様に、DAR および PG の薄膜も pH 2 で生成した（図-2 i, j）。

図-4 に各 pH における薄膜生成量と SDS の濃度との関係を示す。pH 1 では前に述べたように SDS がなくても薄膜は生成し、SDS が約 1.5 mM で最大となる。しかし、この濃度以上の SDS は薄膜生成を妨害する。これは SDS 濃度が高いことによって顔料粒子表面への SDS の吸着量が多くなり、AZPEG を還元して

Fig. 3 Amount of β -CuPc thin film vs pH of the dispersion. Substrate : ITO.

Fig. 4 Amount of β -CuPc thin film vs concentration of SDS. The films were prepared using a dispersion containing 2 mM AZPEG and 30 mM β -CuPc.

も顔料粒子が沈着しないためと考えられる。pH 2~3 では SDS を添加しないと薄膜は生成しないが、SDS の添加により薄膜が生成し、やはり約 1.5 mM のとき最大となる。この最大となる SDS の濃度 1.5 mM が AZPEG の濃度 2 mM と同じオーダーであったことは、AZPEG の還元生成物と SDS が反応していることを示唆している。

亜鉛および鉄基板では pH 1 で均一な薄膜は生成せず、pH 2 以上では SDS を添加しないと薄膜は生成しなかったが、SDS を添加することにより、いずれの基板上にも薄膜は生成した (図-2 g, h)。鉄基板では pH 4 以上で薄膜は生成しなかったが、亜鉛基板では pH 4 でも薄膜が生成した。これは AZPEG の酸化電位が pH の増加とともに卑となり⁶⁾、pH 4 において鉄基板では AZPEG を還元できなくなるが、より卑な亜鉛基板では還元できるためと推定される。同様に、Al 基板と接触した ITO 基板の電位は -0.7 V vs. SCE であり、pH 4 では AZPEG を還元できなくなり、ITO 基板上で薄膜が生成しなかったと考えられる。

以上の実験結果にもとづき、SDS 添加による薄膜生成機構を以下のように考えた。

AZPEG がアゾベンゼン部位の還元により生成するヒドラゾベンゼン部位の N-N 結合の切断によりアニリン誘導体になり、その分散能が失われ、薄膜が生成する³⁾。このとき、ヒドラゾベンゼン部位への一つ目の H⁺ 付加反応は速く、二つ目の H⁺ 付加反応が N-N 結合の切断の律速であると考えられている⁵⁾。このとき、H⁺ 濃度が高いと第二の H⁺ の付加反応は速く、N-N 結合は容易に切断される。しかし、H⁺ 濃度が低い pH 2 以上ではこの切断の速度が遅いため、結果として薄膜は生成しない。一方、SDS が添加されると、SDS のドデシル硫酸イオンが一つ目の H⁺ 付加反応により生成した -N⁺H₂-NH- の -N⁺H₂-部位に付加し、電荷が中和される (図-1)。したがって、静電反発が小さくなることによって第二の H⁺ の -NH- への付加が容易になり、-N-N- 結合の切断が促進される。この切断により AZPEG はアニリン誘導体となり、界面活性剤としての働きを失う。このとき、顔料に吸着していないフリーな AZPEG 濃度が臨界ミセル濃度 (cmc) 以下になると、吸着平衡をみとめるために顔料粒子表面から AZPEG が脱着し、吸着している AZPEG の量が減少するこ

Fig. 5 SEM photograph of cross section of β -CuPc thin film prepared using a dispersion containing 2 mM AZPEG, 1.5 mM SDS and 30 mM β -CuPc (pH 3).

とにより顔料粒子が基板上に凝集沈着して薄膜が形成される。

図-5 に前述した pH 3 で ITO 上に生成した β -CuPc 薄膜の SEM 写真を示す。得られた薄膜は微粒子から構成されており、微粒子のサイズと形状は使用した CuPc 微粒子と一致していた。得られた薄膜の吸収スペクトルも使用した CuPc 微粒子の吸収スペクトルと一致しており、粒子の結晶構造を変化させずに製膜が可能であることがわかる。また、膜厚は約 1 μ m で均一な薄膜であることがわかる。これらの薄膜の諸性質は既報のフェロセン修飾界面活性剤⁷⁾や pH 1 で AZPEG のみを用いて作成したものと一致している^{1,2)}。

3.2 界面活性剤の物性

AZPEG と SDS の吸着等温線を図-6 に示す。これらの図より、吸着量 (Γ) は C_{eq} が cmc 付近まで急激に増加し、その後は緩やかに増加していることがわかる。これは AZPEG 濃度が cmc (表-1) 以下になると顔料粒子からの脱着が進行することを示している。一般に、界面活性剤分子が分散粒子に単分子吸着し、分子間の相互作用がないとき、Langmuir 吸着等温式に従う⁷⁾。

$$\Gamma = \Gamma_{\infty} K C_{eq} / (1 + K C_{eq})$$

ここで Γ_{∞} および K はそれぞれ飽和吸着量および吸着の平衡定数である。

この式を変形した Langmuir プロットから Γ_{∞} および K を求めた結果を表-1 に示す。AZPEG の K の値は SDS の約 100 倍であり、SDS の cmc (8.1 mM)⁸⁾ が薄膜を作成したときの SDS の濃度より大きいことから、顔料表面の大部分は AZPEG により吸着されていることがわかる。したがって、SDS は顔料の分散にはほとんど寄与せず、AZPEG が還元されて顔料表面から脱着しても、大部分の SDS は吸着せずに顔料粒子は基板表面に沈着すると考えられる。しかし、SDS の濃度が AZPEG の濃度より高くなると、AZPEG が脱着しても、SDS の吸着量が大きいため、もはや顔料粒子が沈着しなくなり、薄膜が生成しないことになる。このことは図-3 において SDS の濃度が高いと薄膜生成量が減少したことに一致している。

Fig. 6 Adsorption isotherms of (a) AZPEG and (b) SDS on 2.88 gL⁻¹ β -CuPc particles.

Table 1 Critical micellar concentration (cmc), equilibrium constant (K) and saturated amount of the adsorbed surfactant (Γ_{∞}) for β -CuPc

	cmc/mM	K/M^{-1}	$\Gamma_{\infty}/\mu \text{ mol m}^{-2}$
AZPEG	3.0×10^{-2}	2.3×10^5	2.2
SDS	8.1×10	1.9×10^3	8.1

4. 結 論

AZPEGのみを用いた場合、pH 1以下の強酸性下でしか有機薄膜を作成できなかったが、アニオン性界面活性剤であるSDSを添加することにより、より高いpHでの有機薄膜の作成が可能となった。これはAZPEGの還元により生成するヒドラゾベンゼン部位のN-N結合の切断がSDSにより促進されると推察された。このように、高いpH領域で有機薄膜を作成できるようになったことは、本製膜法を適用できる基板の範囲が広がるだけでなく、これまで強酸性下で分解するような被膜化物質にも適用できる可能性を示しており、本法のさらなる応用が期待される。

文 献

- 1) T. Saji, K. Ebata, K. Sugawara, S. Liu and K. Kobayashi : *J. Am. Chem. Soc.*, **116**, 6053 (1994).
- 2) T. Saji, Y. Igusa, K. Kobayashi and S. Liu : *Chem. Lett.*, 401 (1995).
- 3) Y. Ito and T. Saji : *Langmuir*, **18**, 6633 (2002).
- 4) 伊藤芳孝, 加賀康正, 佐治哲夫 : 色材, **76**, 331 (2003).
- 5) C. A. Bunton and R. J. Rubin : *J. Am. Chem. Soc.*, **98**, 4236 (1976).
- 6) 江畑研一 : 東京工業大学修士論文, p. 78 (1991).
- 7) T. Saji and Y. Ishii : *J. Electrochem. Soc.*, **136**, 295 (1989).
- 8) 北原文雄 : “界面・コロイド化学の基礎”, p. 74-75, 講談社 (1997).
- 9) 文献8, p. 40.

Effect of SDS on pH Dependence of Pigment Thin Film Formation
Using Surfactant with an Azobenzene Moiety

Yusuke KOWASE*, Yoshitaka ITO*, Yoshiro OKAMOTO* and Tetsuo SAJI*

**Department of Chemistry and Materials Science,
Tokyo Institute of Technology, Ohokayama, Meguro-ku,
Tokyo 152-8552 S1-44, Japan*

Abstract

Effect of sodium dodecylsulfate (SDS) on pH dependence of pigment thin film formation using surfactants with an azobenzene moiety (AZPEG) was studied. Upper limit of pH of the dispersion containing SDS, AZPEG and pigment for the film formation increased from 1 to 3 on ITO and iron substrates and to 4 on zinc substrate. These phenomena were ascribed to acceleration of N-N bond breaking by the addition of the SDS, which led to the loss of the dispersing ability of AZPEG.

Key-words : Azobenzene, pH, Thin film, SDS, Pigment