

空気/水及びペルフルオロヘキサン/水界面におけるデカン-1,10-ジオールの吸着に及ぼす溶媒の効果

(1: 九大院理, 2: JASRI, 3: 九大基幹) ○大林信明¹・松原弘樹¹
・谷田肇²・新田清文²・宇留賀朋哉²・荒殿誠¹・瀧上隆智^{1,3}

気/液、液/液界面で界面活性物質が形成する吸着膜の構造や性質は、分子構造や溶質分子間、溶質-溶媒分子間相互作用に影響を受ける。以前に行われた 1-テトラデカノール(C14OH)のヘキサン(C6)/水、及びペルフルオロヘキサン(FC6)/水界面吸着に関する研究において、FC6/水界面では C6/水界面に比べ C14OH が非常に低濃度において凝縮膜を形成することを見出し、これが C14OH と FC6 間の弱い炭化水素(HC)-フッ化炭素(FC)間相互作用に起因することを明らかにしている。そこで本研究では、HC 鎖両末端に OH 基を持つデカン-1,10-ジオール(C10diol)の空気/水、及びペルフルオロヘキサン/水界面吸着膜を対象に、吸着に及ぼす溶媒の効果調べるために、界面張力 γ を大気圧下、温度 T 、C10diol の質量モル濃度 m_1 の関数として測定した。さらに X 線反射率(XR)測定を SPring-8 BL37XU にて散乱ベクトル $Q_z (= (4\pi/\lambda) \sin \alpha)$ の関数として行った。

両系とも γ は温度、濃度の増加と共に緩やかに減少した。熱力学的解析より界面圧 π vs. 一分子占有面積 A 曲線を作成すると(Fig.1)、FC6/水界面では曲線は高界面圧領域でほぼ垂直に立ち上がり、 A 値は all-trans の HC 鎖を持つ C10diol の分子軸に沿った断面積(0.75 nm^2)にほぼ等しくなったことから、C10diol は水平に配向し密に充填した凝縮膜を形成すると考えられる。一方空気/水界面では高い π において A は 0.75 nm^2 より小さく、XR 測定から得られる吸着膜の厚さが HC 鎖断面の直径よりも大きいことを併せると、C10diol が HC 鎖をアーチ状にたわませて配向吸着していると考えられる。これらの吸着膜構造の違いは、HC 鎖の柔軟性と HC-FC の弱い分散力相互作用により説明される。

界面張力の温度依存性から得られる吸着に伴うエントロピー変化 Δs は両系で正の値となり、水相からの吸着に伴う C10diol 分子周りの脱水和によるエントロピー増大の効果が界面での分子配向によるエントロピー減少の効果を上回ることがわかる。また Δs の値は空気/水界面の方が FC6/水界面よりも大きく、空気/水界面において C10diol 分子がアーチ状のコンホメーションをとることを考慮すると、吸着に伴う疎水鎖周囲の脱水和や疎水鎖のコンホメーションエントロピーの寄与が空気/水界面では大きいことが示唆された。さらに吸着に伴うエネルギー変化 Δu も両系で正の値であることから、C10diol の吸着はエントロピーの増加により駆動されていると考えられる。

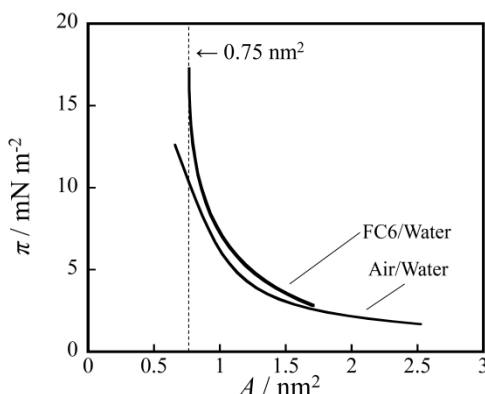


Fig. 1 π vs. A curves at 298.15 K

Effect of Solvent on Gibbs Adsorbed Film of Decane-1,10-diol at Air/Water and Perfluorohexane/Water Interfaces

N. OBAYASHI¹, H. MATSUBARA¹, H. TANIDA², K. NITTA², T. URUGA², M. ARATONO¹, T. TAKIUE¹(1: Kyushu Univ., 2: JASRI, n.obayashi@chem.kyushu-univ.jp)

The adsorbed films of Decane-1,10-diol (C10diol) at the air/water and perfluorohexane (FC6)/water interfaces were studied by interfacial tension and X-ray reflectivity measurements. The interfacial pressure vs. area per molecules curves and the thickness of the adsorbed film showed that C10diol molecules lie with arch like conformation at the air/water interface, while the molecules are densely packed with parallel orientation at the FC6/water interface due to the weak interaction between C10diol and FC6. Furthermore, the value of the entropy change associated with adsorption was positive in both systems, suggesting that the effect of dehydration (gain of entropy) around C10diol molecules is larger than that of molecular orientation (loss of entropy) of C10diol at the interfaces.