

ヘキサン/水界面におけるハイブリッドアルコール混合系吸着膜の相転移と膜構造

(1. 九大院理、2. 九大基幹) ○三谷 謙太¹、福原 隆志¹、
松原 弘樹¹、荒殿 誠¹、瀧上 隆智^{1,2}

【諸言】界面活性物質が気/液、液/液界面などのソフト界面に形成する吸着膜の構造や性質は、吸着分子・溶媒間・吸着分子間の相互作用などに大きく影響される。当研究室で以前に行った疎水鎖の大部分がフルオロカーボン(FC)鎖である 2-ペルフルオロオクチルエタノール($\text{CF}_3(\text{CF}_2)_7(\text{CH}_2)_2\text{OH}$: $\text{F}_8\text{H}_2\text{OH}$)と疎水鎖がヒドロカーボン(HC)鎖である 1-イコサノール($\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{19}\text{OH}$: C_{20}OH)の混合系のヘキサン/水界面吸着膜の研究から、主に FC-HC 鎖間の弱い相互作用のために、これら 2 成分は凝縮膜では全く混ざり合わず、膨張膜は $\text{F}_8\text{H}_2\text{OH}$ の凝縮膜ドメインが存在する不均一な状態であることが明らかになっている。そこで本研究では、FC 鎖と HC 鎖を異なる割合で併せ持つ $\text{F}_8\text{H}_2\text{OH}$ と 6-ペルフルオロヘキシルヘキサノール($\text{CF}_3(\text{CF}_2)_5(\text{CH}_2)_6\text{OH}$: $\text{F}_6\text{H}_6\text{OH}$)の混合系を選び、FC 鎖と HC 鎖の長さの割合の違いが吸着膜の構造や性質に与える影響を界面張力法および X 線反射率(XR)法により検討した。

【実験】 25°C、大気圧下において、 $\text{F}_8\text{H}_2\text{OH}$ (1)- $\text{F}_6\text{H}_6\text{OH}$ (2)混合系のヘキサン溶液/水界面張力 γ を、全重量モル濃度 $m(=m_1+m_2)$ と $\text{F}_6\text{H}_6\text{OH}$ の溶液組成 $X_2(=m_2/m)$ の関数として、懸滴法を用いて測定した。測定誤差は $\pm 0.05 \text{ mN m}^{-1}$ であった。また、XR 測定は、SPRing-8 の BL37XU において、散乱ベクトル $Q_z(=4\pi/\lambda)\sin\alpha$ を変数として行った。

【結果・考察】 低い X_2 側では、 γ vs. m 曲線に吸着膜の相転移に対応する折れ曲がりが見られたが、高い X_2 側ではみられなかった。吸着膜の状態を明らかにするために、界面圧 π vs. 分子占有面積 A 曲線(図 1)を描いたところ、 $X_2 \leq 0.30$ の領域では、相転移に対応して A 値が不連続に変化した。相転移後の曲線が垂直に立ち上がる領域での A 値が FC 鎖の断面積 0.28 nm^2 にほぼ等しい値を示し、分子が密に充填した凝縮膜の形成が示唆された。一方、 $X_2 \geq 0.75$ の領域では、高い π においても膨張膜を形成していると考えられる。また、 $X_2=0.5$ (曲線 5)では、高い π において凝縮膜の形成が示唆されたものの、膨張膜-凝縮膜相転移が不明瞭となった。この結果と $\text{F}_8\text{H}_2\text{OH}$ がドメインを形成することを併せて考えると、 $\text{F}_6\text{H}_6\text{OH}$ の界面活性物質としての働きが推定された。

発表では、吸着の相図と剰余ギブズエネルギーから吸着膜中での分子の混和性についてより詳細に議論し、さらに XR 測定の結果も併せて相転移と膜構造の関連性も議論する予定である。

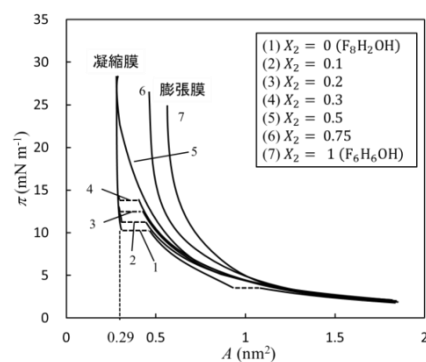


図1. 界面圧 π vs. 分子占有面積 A 曲線

Phase transition and structure in adsorbed film of hybrid alcohol mixture at hexane/water interface

K.Mitani, R. Fukuhara, H. Matsubara, M. Aratoro, T. Takiue

(Kyushu Univ. k.mitani@chem.kyushu-univ.jp)

The adsorbed films of 8-perfluorooctylethanol ($\text{F}_8\text{H}_2\text{OH}$) and 2-perfluorohexylhexanol($\text{F}_6\text{H}_6\text{OH}$) mixture at the hexane solution/water interface were investigated by interfacial tension and X-ray reflectivity measurements in order to elucidate the effect of the difference in the fluorocarbon/hydrocarbon chain length ratio in hydrophobic chain on the phase transition and structure of the adsorbed film. It was found that the expanded-condensed transition becomes obscure with increasing the composition of $\text{F}_6\text{H}_6\text{OH}$ in the mixture. Taking note of that $\text{F}_8\text{H}_2\text{OH}$ molecules form condensed phase domain in the expanded state, it was suggested that $\text{F}_6\text{H}_6\text{OH}$ molecule can behave like ‘line active agent (linactant)’ which preferentially adsorb on the periphery of domains.