

構造学的視点から見た三鎖界面活性剤会合体への塩効果の考察

草野巧巳¹, 岩瀬裕希², 阿久津和宏², 吉村倫一³, 柴山充弘¹

¹ 東京大学物性研究所, ² 総合科学研究機構, ³ 奈良女子大学大学院

Structural Study of Organic Salts Effect on the Trimeric Surfactant Aggregates

Takumi KUSANO¹, Hiroki IWASE², Kazuhiro AKUTSU², Tomokazu YOSHIMURA³, Mitsuhiro SHIBAYAMA¹,

¹Institute for Solid State Physics, The University of Tokyo,

²Comprehensive Research Organization for Science and Society (CROSS)

³Nara Women's University

Abstract

本研究では、小角 X 線散乱 (SAXS) とレオロジー測定により、三鎖型界面活性剤が塩溶液中で形成する会合体構造のサリチル酸ナトリウム (NaSal) 濃度依存性について調べた。さらに、二鎖型界面活性剤と比較することで、塩の会合体構造への影響の違いに関して調べた。結果、二鎖型と三鎖型界面活性剤では塩の影響に大きな違いが観測された。二鎖型と三鎖型界面活性剤の違いは結合鎖数であり、結合鎖数の違いが塩の効果に影響を与えていると考えられる。

1. はじめに

界面活性剤などの両親媒性分子は、分子構造、温度、溶媒条件などにより様々な相構造を形成する。その中でも 1 本の疎水鎖 (炭化水素鎖) と 1 つの親水基 (四級アンモニウム基) を持つ単鎖型カチオン性界面活性剤は通常球状ミセルを形成するが、サリチル酸ナトリウム (NaSal) などの塩を添加すると、紐状ミセル構造を形成し、特異的な粘弾性挙動を示す [1]。その一つとして、せん断速度の増大に伴う粘度の増加があり、shear thickening と呼ばれる。われわれは、中性子小角散乱とレオロジー測定を同時に行なう Rheo-SANS により、shear thickening が紐状ミセルの伸長に伴い起こることを明らかにした [2]。紐状ミセルは、現在、様々なところで実用化されており、例えば、コンクリートのレオロジー増粘剤に活用されている。

界面活性剤の形成する会合体は紐状ミセルの他にもベシクルや逆ミセルなどがあり、それぞれの構造を生かした応用が成されている。そういったことから界面活性剤会合体の構造を制御することは重要なテーマであり、その手段の一つとして塩の添加がある。これまで会合体構造への塩の影響を明らかにするために様々な研究がなされてきた [3-9]。

有機塩、無機塩を含む塩添加の構造転移への影響は、単鎖型界面活性剤や分子同士を連結させた二鎖型 (ジェミニ型) 界面活性剤水溶液において、核磁気共鳴 (NMR), X 線小角散乱 (SAXS), 中性子小角散乱 (SANS), 熱量測定, レオロジー測定等を用いて調べられている [3-7]。これらの結果より、塩が界面活性剤の親水基部分の電荷を弱めることで、ミセル間の静電反発が減少し、構造転移を起

こすと考えられている。特に、NaSal は低濃度で構造転移を起こすことが出来る塩として知られている [1]。Yu らは、NMR 測定と SAXS 測定により NaSal はミセルの内部に入り込み、界面活性剤のパッキングに影響を与えることを明らかにした [3]。また、界面活性剤の結合鎖による塩効果の違いについても NMR と電気伝導度測定を用いた研究が行われ、結合鎖が大きくなると、塩の影響が小さくなるということが明らかとなった [8]。一方、結合鎖の数を増やす効果に関しては、二鎖型を用いた研究が行われており、結合鎖で親水基を結合することにより、塩の効果が大きくなること示された [9]。しかしながら、これまでの単鎖型と二鎖型を比較しただけでは結合鎖の影響に関して正確に評価することは困難であった。

そこで本研究では、結合鎖の数をさらに増やした三鎖型カチオン性界面活性剤が形成する会合体に対する NaSal 添加の影響について検討を行った。三鎖型カチオン性界面活性剤の合成は、二鎖型と比較して収率が低いために圧倒的に難しく、研究例は非常に少ない。一方、最近、われわれは新しい三鎖型を容易に合成するスキームを確立することに成功した [10]。本研究では、三鎖型の塩溶液中における会合体構造を SAXS およびレオロジー測定を行い、さらに、二鎖型、および単鎖型の測定結果と比較することで、結合鎖で結合したことによる会合体に対する NaSal の影響の違いについて検討した。

2. 実験

本研究で使用した三鎖型カチオン性界面活性剤は、炭化水素鎖長 12 および結合鎖長 2 の分子であり、既報に示し

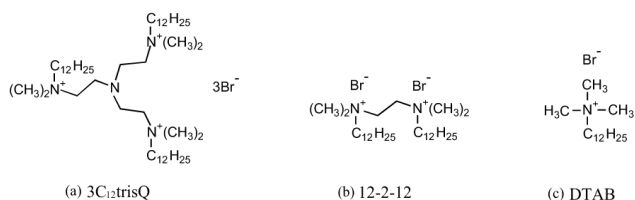


Figure 1 Chemical structure of (a) tris(N-dodecyl-N,N-dimethyl-2-ammoniummethyl)amine bromide (3C₁₂trisQ), (b) dimethylene-1,2-bis(dodecyldimethylammonium bromide) (12-2-12), (c) dodecyltrimethylammonium bromide (DTAB).

た合成スキームに従って合成した。合成方法の詳細、および界面化学的な特性、塩非存在化における会合体の構造については、最近記述した文献を参照されたい [11]。また、二鎖型についても別の既報 [12] に従って合成し、単鎖型は和光より購入した。Fig. 1 に三鎖型、二鎖型、単鎖型の化学構造を示す。塩としてはサリチル酸ナトリウム (NaSal) を用いた。界面活性剤の濃度はいずれも 0.7 vol% で固定し、あらかじめ用意した NaSal 溶液を添加して調製した。SAXS 測定は Photon Factory の BL-10C にて、X 線波長 1.48 Å、ディテクター距離 1 m で行った。また、検出器には RIGAKU の R-AXIS VII を使用した。測定で得られた二次元の生データは円環平均した上で、透過率の補正を行なった。その後、溶媒 (水) からの散乱を差し引き、溶質からの散乱のみを得た。さらに、グラッシーカーボンを用いて絶対強度化を行った [13]。

3. 結果と考察

3.1. SAXS

Fig. 2(a) に三鎖型カチオン性界面活性剤における SAXS プロファイルの NaSal 濃度依存性を示す。また比較の目的で測定した二鎖型、および単鎖型における SAXS プロファイルの NaSal 濃度依存性を Fig. 2(b) および Fig. 2(c) にそれぞれ示す。Fig. 2(a) に示した三鎖型の測定結果において、NaSal 濃度が 0 の時、 $0.1 \text{ \AA}^{-1} < q < 0.5 \text{ \AA}^{-1}$ にブロードなピークが観測された。今回用いた三鎖型では、親水性頭部と疎水性尾部の散乱長密度は、 $1.46 \times 10^{-5} \text{ \AA}^{-2}$ および $7.73 \times 10^{-6} \text{ \AA}^{-2}$ であり、親水基部分と疎水基部分の間のコントラストは大きい。このコントラストに起因するピークが $0.1 \text{ \AA}^{-1} < q < 0.5 \text{ \AA}^{-1}$ において観測された。このピーク位置は NaSal 濃度が増加しても変化しなかった。すなわち、ミセルの親水基部分の構造は変化していないことが確認された。また、 $q < 0.03 \text{ \AA}^{-1}$ の q 領域において、NaSal 濃度の増加に伴い、散乱強度の急激な増加が観測された。これは、NaSal 濃度増加に伴いミセルサイズが劇的に増加していることを示している。特に、高 NaSal 濃度 ($\phi_s / \phi_D = 0.13$) では $I(q) \sim q^2$ の振る舞いが観測された。この振る舞いはベシクルを形成している系において観測されており [14-15]、この濃度においては、三鎖型はベシクルを形成していることが示唆された。ミセルやベシクルといった会合体のサイズや形状は、分子の幾何学的な構造に基づいて見積もられるパッキングパラメータ p によって予測すること

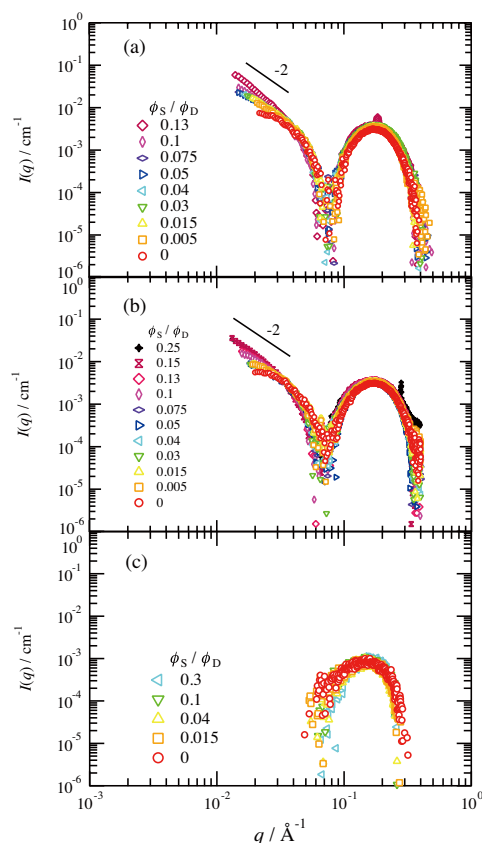


Figure 2 SAXS profiles for (a) trimeric surfactant 3C₁₂trisQ, (b) gemini surfactant 12-2-12 and (c) monomeric surfactant DTAB in salt (NaSal) solutions with varying the ratio of salt (ϕ_s) to surfactant (ϕ_D) volume fraction.

ができる [16]。パッキングパラメータ p は界面活性剤一分子の疎水基の体積 v 、分子占有面積 a_0 、疎水鎖の臨界鎖長 l_c を用いて、 $p = v / a_0 l_c$ の関係式より見積もられる。NaSal を添加することで、界面活性剤の親水性頭部の電荷が遮蔽される。その結果、分子占有面積が減少し、パッキングパラメータ p は増加することから、NaSal 濃度の増加に伴う紐状ミセルからベシクルへの構造転移は容易に理解することができる。また、 $\phi_s / \phi_D = 0.13$ において $q = 0.19 \text{ \AA}^{-1}$ に鋭いピークが観測された。ラメラベシクルの SAXS プロファイルにおいて同様の鋭いピークが観測されており [17]、ラメラベシクルが形成されている可能性が示唆される。

Fig. 2(b) に示した同濃度における二鎖型の SAXS プロファイルにおいても、三鎖型と同様に、 $0.1 \text{ \AA}^{-1} < q < 0.5 \text{ \AA}^{-1}$ にブロードなピークが観測された。また、NaSal 濃度の増加に伴い、 $q < 0.03 \text{ \AA}^{-1}$ の小角領域において散乱強度の増加が観測された。これらの挙動は三鎖型とほぼ同じであり、NaSal 濃度増加に伴いミセルサイズは増加した。同様に高 NaSal 濃度 ($\phi_s / \phi_D = 0.15$) になると、 $I(q) \sim q^2$ の振る舞いが観測され、ベシクルへと転移した。 $\phi_s / \phi_D = 0.15$ においては $q = 0.28 \text{ \AA}^{-1}$ に鋭いピークが観測された。三鎖型と同様にラメラベシクルが形成されている可能性が示唆される。一方、Fig. 2(c) に示した単鎖型では、SAXS プロファイルの NaSal 濃度依存性は観測されず、三鎖型および二鎖型で観測された構造転移は起きなかった。

3.2. Rheology:

以前に行なった塩非存在下における三鎖型が形成する紐状ミセルの構造解析において、中性子小角散乱に加え、レオロジー測定も併せて行なうことは、紐状ミセルの形成機構を明らかにする上で極めて有効であることを示した [11]。本研究においても、SAXS に加えてレオロジー測定を行った。Fig. 3 に (a) 三鎖型、(b) 二鎖型、および (c) 単鎖型界面活性剤水溶液の粘度の NaSal 濃度依存性をそれぞれ示す。

三鎖型では、 $\phi_s / \phi_D \leq 0.04$ において、粘度のせん断速度依存性は水の結果と同等の値を示し、われわれの先行研究 [11] の結果に従って解釈すれば、会合体が球状ミセルを形成していることを示唆する。 $\phi_s / \phi_D = 0.05$ では粘度のせん断速度依存性は観測されずに一定であるが、その値は水の粘度よりも大きな値を示した。また、 $0.07 \leq \phi_s / \phi_D \leq 0.1$ においてはせん断速度の増大に伴う粘度の減少が見られた。この粘度の減少は shear thinning と呼ばれ、これまでにも、鎖状高分子、および界面活性剤が紐状ミセルを形成している時などに観測されていることから [18, 2]、溶液中で紐状ミセルを形成している事が示唆される。一方、NaSal 濃度が増加した $\phi_s / \phi_D = 0.13$ においては、粘度はふたたび減少し、水と同等の値を示した。これは、紐状ミセルがベシクルへ転移した時に同様の振る舞いが報告されており [19]、

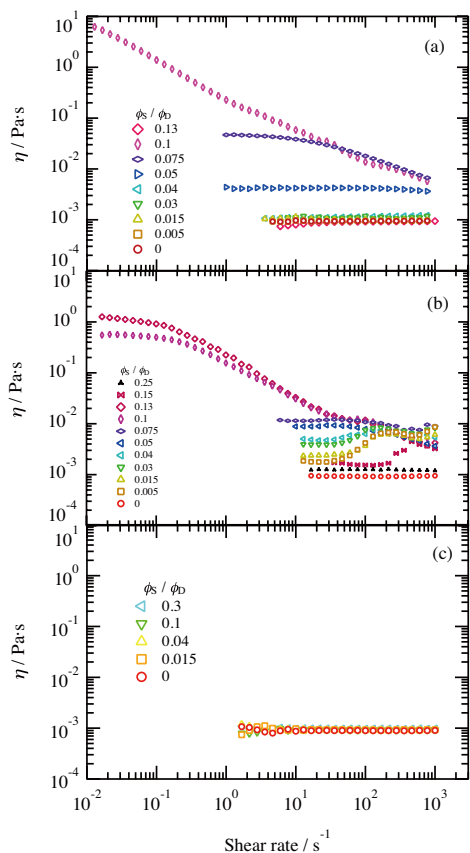


Figure 3 Shear rate dependence of viscosity (η) for (a) trimeric surfactant $3C_{12}trisQ$, (b) gemini surfactant 12-2-12 and (c) monomeric surfactant DTAB in salt (NaSal) solutions with varying the ratio of salt (ϕ_s) to surfactant (ϕ_D) volume fraction.

SAXS 測定の結果と同様に、この濃度領域では、NaSal 濃度増加に伴い紐状ミセルからベシクルへと転移することを示している。

Fig. 3(b) に示した二鎖型では、NaSal 濃度が最も低い時 ($\phi_s / \phi_D = 0.005$) においても、粘度のせん断速度依存性は無いものの水よりも高い値を示した。さらに、 $0.005 \leq \phi_s / \phi_D \leq 0.03$ では、せん断速度の増大に伴う粘度の増加が観測された。この粘度の増加は shear thickening と呼ばれる [2]。この現象については後ほど議論する。さらに、 $\phi_s / \phi_D = 0.15$ および 0.25 では、粘度は急激に減少した。これは、三鎖型と同様に、高濃度の NaSal の添加に伴い紐状ミセルからベシクルへの構造転移が起きることを示しており、SAXS の結果と一致した。 $\phi_s / \phi_D = 0.15$ においては shear thickening が観測されたが、これは紐状ミセルとベシクルが共存しているためと考えられる。

Fig. 3(c) に示した単鎖型では、二鎖型および三鎖型が構造変化を示すような NaSal 濃度において、単鎖型の粘度は水の粘度と同等の値を示した。この NaSal 濃度領域では、単鎖型は構造転移を起こさないことがわかる。

Fig. 4 に三鎖型、二鎖型、および単鎖型のゼロせん断粘度 (η_0) の NaSal 体積分率依存性を示す。図中には示していないが、NaSal 濃度が 0 の時、単鎖型、二鎖型および三鎖型のゼロせん断粘度は、それぞれ 9.0×10^{-4} 、 9.3×10^{-4} および 9.4×10^{-4} で同じであった [11]。単鎖型のゼロせん断粘度は NaSal 濃度に依存せず一定であった。一方、二鎖型においては、 $\phi_s / \phi_D = 5 \times 10^{-3}$ の NaSal 濃度 (本実験における最小濃度) の添加で既に η_0 の値は増加した。これは、わずかな NaSal の添加で球状ミセルから棒状ミセルへ転移することを示している。さらに NaSal 濃度を増加させると、 η_0 は徐々に大きくなり、 $\phi_s / \phi_D = 0.05$ で、 η_0 の増加率が大きくなった。一方、三鎖型では、 $\phi_s / \phi_D < 0.05$ ($\phi_s < 2.72 \times 10^{-4}$) においては、 η_0 は水とほぼ同じであるが、 $\phi_s / \phi_D > 0.05$ ($\phi_s > 2.72 \times 10^{-4}$) においては、二鎖型と比較して、 η_0 が急激に上昇した。二鎖型と三鎖型の NaSal 添加に伴う η_0

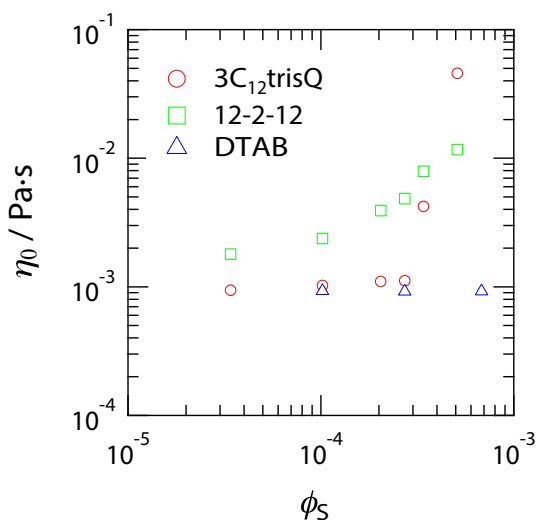


Figure 4 Salt volume (ϕ_s) fraction dependence of the zero-shear viscosity (η_0) for $3C_{12}trisQ$, 12-2-12 and DTAB in salt (NaSal) solutions.

の振る舞いを比較すると、低 NaSal 濃度においては、二鎖型の η_0 の方が高いが、 $\phi_s / \phi_D = 0.07$ ($\phi_s = 4.0 \times 10^{-4}$) 付近において逆転し、高 NaSal 濃度においては三鎖型の方が大きな値となった。これは低 NaSal 濃度においては二鎖型、高 NaSal 濃度においては三鎖型がより長い紐状ミセルを形成していることを示している。

Fig. 5 に SAXS とレオロジー測定より求めた三鎖型、二鎖型、および単鎖型の会合体の構造の NaSal 濃度依存性の比較を示す。

- i) 単鎖型では今回測定した NaSal 濃度では構造転移が起きず、球状ミセル構造を維持していた。小角領域の散乱が観測されていないことから小さな会合体であることが明らかである。これは単鎖型の疎水部の体積が親水部に比べて小さいために、パッキングパラメータが小さくなることから明らかなように、構造転移が起こりにくいと考えられる。
 - ii) 二鎖型では、低 NaSal 濃度で紐状ミセルに変化し、NaSal 濃度を増やすとそれに伴って紐状ミセルも成長する。また、紐状ミセル形成時のレオロジー測定において shear thickening が観測されたことから、紐状ミセルは流動誘起により明らかに伸長する。12-2-12 が形成する紐状ミセルが shear thickening を起こすことは既報においても報告されている [20]。さらに NaSal 濃度が増えると、紐状ミセルからベシクルに転移する。
 - iii) 三鎖型では、NaSal 濃度が低い溶液では、単鎖型と同様に球状ミセルを形成する。 $\phi_s / \phi_D = 0.075$ 以上の NaSal 濃度範囲では紐状ミセルへ転移する。しかしながら、二鎖型と異なり、レオロジー測定で shear thickening は観測されず、流動誘起構造は形成しなかった。一方、二鎖型と同様に、高 NaSal 濃度を添加するとベシクルの形成が観測され、二鎖型と比べて狭い NaSal 濃度範囲で急激に変化することが明らかとなった。
- 三鎖型および二鎖型は、塩非存在下において、いずれも

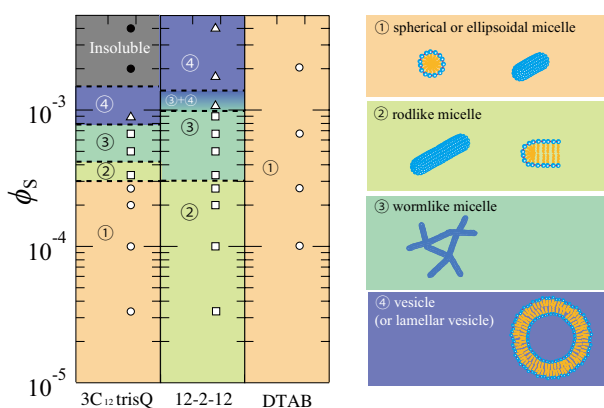


Figure 5 A schematic picture for the salt (NaSal) volume fraction (ϕ_s) dependence of the aggregation behavior of (3C₁₂trisQ), gemini (12-2-12) and monomeric (DTAB) surfactant / salt solutions at the same surfactant volume fraction ($\phi_D = 0.0068$).

界面活性剤濃度を増やすと紐状ミセルを形成し、濃度増加に伴いミセルが成長する [8, 21]。この時、三鎖型においては shear thickening は観測されず、また、三鎖型が形成する紐状ミセルのほうが、エンドキャップエネルギーが大きいために伸長しやすい。先行研究の結果も踏まえて考察すると、流動誘起構造形成、すなわち、紐状ミセルの伸長において、結合鎖の存在は抑制する方向に働くと考えられる。また、低塩濃度において三鎖型では、塩の添加の紐状ミセル形成へ与える影響は二鎖型と比べて小さく、紐状ミセル形成および伸長（成長）は、塩の添加よりもむしろ結合鎖の存在が支配していることを示唆する。これは、現在、結合鎖の増加により、界面活性剤分子（もしくは NaSal 分子）がミセル中に入り込みにくいといった要因が挙げられると考えている。

一方、高 NaSal 濃度におけるベシクルの形成においては、三鎖型のほうが低 NaSal 濃度で形成することができ、結合鎖の有無よりもむしろパッキングパラメータの大小が支配的になっていることを示唆する。三鎖型のほうが、疎水部の体積が親水部の体積に対して大きいために、パッキングパラメータが大きくなることから明らかなように、低 NaSal 濃度においてベシクルを形成することが出来る。高 NaSal 濃度においては、塩による遮蔽が強まり、結合鎖の有無に影響されなくなっていると考えられる。

4. まとめ

SAXS とレオロジー測定の組み合わせにより、鎖長 12 における三鎖型と二鎖型の塩溶液中の会合体構造の比較を行った。低 NaSal 濃度においては、二鎖型がより長い紐状ミセルを形成し、高 NaSal 濃度では三鎖型がより長い紐状ミセルを形成した。また、三鎖型はより低 NaSal 濃度でベシクルを形成した。低 NaSal 濃度においては紐状ミセル形成および伸長（成長）は、塩の添加よりもむしろ結合鎖の存在が支配的であった。一方、高 NaSal 濃度においては結合鎖の有無よりもむしろ界面活性剤のパッキングパラメータの大小が支配的になっていた。パッキングパラメータの大小は疎水部の体積により決まり、分子中の鎖の数が多いほど大きくなる。高 NaSal 濃度においては、NaSal による

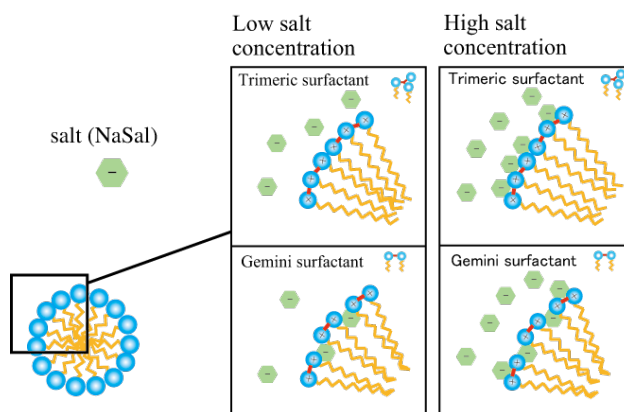


Figure 6 A schematic illustration of salt effect on the micelle charge.

遮蔽が強まり、結合鎖の有無に影響されなくなっていると考えられる (Fig. 6)。これらの結果は塩の会合体構造への影響を考察する上で極めて重要な情報である。

塩存在下における三鎖型が形成する紐状ミセルの流動場における形成および伸長機構については大変興味深く、今後、Rheo-SANS を用いて観察することを検討し、理解を深めることを計画している。

謝辞

SAXS 実験において、多大なる支援を受けました PF の清水伸隆准教授および五十嵐教之准教授に感謝致します。また、本実験は課題番号 2012P007 において行なわれた。

引用文献

- [1] T. Shikata, and H. Hirata, *Langmuir*, **3**, 1081-1086 (1987).
- [2] M. Takeda, T. Kusano, T. Matsunaga, H. Endo, and M. Shibayama, *Langmuir*, **27**, 1731-1738 (2011)
- [3] D. Yu, X. Huang, M. Deng, Y. Lin, L. Jiang, J. Huang, and Y. Wang, *J. Phys. Chem. B*, **114**, 14955-14964 (2010)
- [4] K. Eguchi et al., *J. Appl. Cryst.*, **40**, s264-s268 (2007)
- [5] E. Buhler, E. Mendes, P. Boltenhagen, J. P. Munch, R. Zana, and S. J. Candau, *Langmuir*, **13**, 3096-3102 (1997)
- [6] W. H. Ansari, J. Aslam, U. S. Siddiqui, and Kabir-ud-Din, *J. Mol. Liq.* **174**, 5-10 (2012)
- [7] J. Liu, B. Dong, D. Sun, X. Wei, S. Wang, and L. Zheng, *Colloids Surf. A Physicochem. Eng. Asp.* **380**, 308-313 (2011)
- [8] L. Wattebled, A. Laschewsky, *Langmuir*, **23**, 10044-10052 (2007)
- [9] T. Lu, J. Huang, Z. Li, S. Jia, and H. Fu, *J. Phys. Chem. B*, **112**, 2909-2914 (2008)
- [10] T. Yoshimura, T. Kusano, H. Iwase, M. Shibayama, T. Ogawa, and H. Kurata, *Langmuir*, **28**(25), 9322-9331 (2012)
- [11] T. Kusano, H. Iwase, T. Yoshimura, and M. Shibayama, *Langmuir*, **28**, 16798-16806 (2012)
- [12] R. Zana, M. Benraou, and R. Rueff, *Langmuir*, **7**, 1072-1075 (1991)
- [13] L. Fan, M. Degen, S. Bendle, N. Grupido, and J. Ilavsky, *J. Phys.: Conf. Ser.* **247** 012005 (2010)
- [14] M. Gradzielski, D. Langevin, L. Magid, and R. Strey, *J. Phys. Chem.* **99**, 13232-13238 (1995)
- [15] S. Castorph, L. Arleth, M. Sztucki, U. Vainio, S. K. Ghosh, M. Holt, R. Jahn, and T. Salditt, *J. Phys.: Conf. Ser.* **247** 012015 (2010)
- [16] J. Israelachvili, *Intermolecular & Surface Forces*, Academic Press. (1992)
- [17] Z. Pietralik, M. Taube, A. Skrzypczak, and M. Kozak, *Acta. Phys. Pol. A*, **117**, 311-314 (2010)
- [18] R. H. Colby, D. C. Boris, W. E. Krause, and S. Dou, *Rheol. Acta*, **46**, 569-575 (2007).

- [19] T. S. Davies, A. M. Ketner, and S. R. Raghavan, *J. Am. Chem. Soc.* **128**, 6669-6675 (2006)
- [20] R. Oda, P. Panizza, M. Schmutz, and F. Lequeux, *Langmuir* **13**, 6407-6412 (1997)
- [21] R. Zana and Y. Talmon, *Nature*, **362**, 228-230 (1993)

(原稿受付: 2013 年 6 月 21 日)

著者紹介

草野巧巳 Takumi KUSANO

東京大学物性研究所 博士課程 2 年
〒 277-8581 千葉県柏市柏の葉 5-1-5
TEL: 04-7136-3419

FAX: 04-7134-6069

e-mail: bsep.k-t0627@issp.u-tokyo.ac.jp

略歴: 2012 年東京大学理学系研究科修士課程修了。
最近の研究: コロイド界面化学。

岩瀬裕希 Hiroki IWASE

総合科学研究機構 (CROSS) 研究員
〒 319-1106 茨城県那珂郡東海村白方 162-1

TEL: 029-219-5310

FAX: 029-219-5311

e-mail: h_iwase@cross.or.jp

阿久津和宏 Kazuhiro AKUTSU

総合科学研究機構 (CROSS) 技術職員
〒 319-1106 茨城県那珂郡東海村白方 162-1

TEL: 029-219-5310

FAX: 029-219-5311

e-mail: k_akutsu@cross.or.jp

吉村倫一 Tomokazu YOSHIMURA

奈良女子大学大学院自然科学系 准教授
〒 630-8506 奈良市北魚屋西町

TEL: 0742-20-3393

FAX: 0742-20-3393

e-mail: yoshimura@cc.nara-wu.ac.jp

柴山充弘 Mitsuhiro SHIBAYAMA

東京大学物性研究所 教授
〒 277-8581 千葉県柏市柏の葉 5-1-5

TEL: 04-7136-3418

FAX: 04-7134-6069

e-mail: sibayama@issp.u-tokyo.ac.jp