

非平衡な界面活性剤水溶液構造の小角/広角散乱観察

川端庸平

首都大学東京 理学研究科

親水性・疎水性を併せ持つ界面活性剤は水中で様々な自己集合体を形成し、ミセル相、ラメラ相、キュービック相などの相構造が温度・圧力・濃度を軸とした平衡相図上で表され、その構造形態や形成条件についての基礎研究はほぼ網羅されていると断言できる状況である。一方で、相転移に伴う構造形成や、流動場中において非平衡構造が出現することが知られているが、その構造形態や形成条件について未解明な部分が多く残されている。

我々のグループでは界面活性剤水溶液のこれら非平衡構造について小角散乱法、顕微鏡観察によって調べてきた。本講演ではこれらの研究のうち、1) レオロジー・小角散乱同時測定 (rheo-SAXS) を用いた流動場誘起ラメラ/オニオン相転移、2) クラフト転移に伴う準安定ラメラゲル相の構造観察、について紹介する。

1) レオロジー・SAXS 同時測定 (rheo-SAXS) を用いた流動場誘起ラメラ/オニオン相転移

界面活性剤水溶液で形成されるリオトロピックラメラ液晶相は2分子膜が水層を挟んで周期的な積層した構造を有する。このラメラ液晶相に流動場を加えると膜が流動場を妨げないように速度勾配方向に配向するが、ずり速度を上げると膜が丸く閉じ、オニオン構造 (多重膜ベシクル) が充填した「オニオン相」へと転移することが報告されている。オニオン相へと転移すると粘度も上昇するので、所謂シェイクゲル的な性質を示すが、オニオン相への転移機構や形成条件については未解明であった。

我々のグループではこれら流動場下でのオニオン相への構造とレオロジー変化を同時測定 rheo-SAXS の測定系を組み、旧 BL15A 時代から BL15A2 ビームラインに至るまで研究を行ってきた。

特に、ポリオキシエチレン系非イオン界面活性剤 ($C_nH_{2n+1}(OC_2H_4)_mOH$) 水溶液でラメラ液晶相の形成条件 (温度、濃度) が広い $C_{14}E_5$ 系に注目し、流動場下でのオニオン形成条件を探索して動的相図を作成し、オニオン転移前段階での膜の配向変化を調べる実験を行った。発表では rheo-SAXS の測定系についての紹介と、オニオン転移近傍で見られる膜の配向変化と同時に測定されたレオロジーデータを示して、オニオン転移についての現段階での解釈について報告する (D. Sato et al., Langmuir, 2013.)。

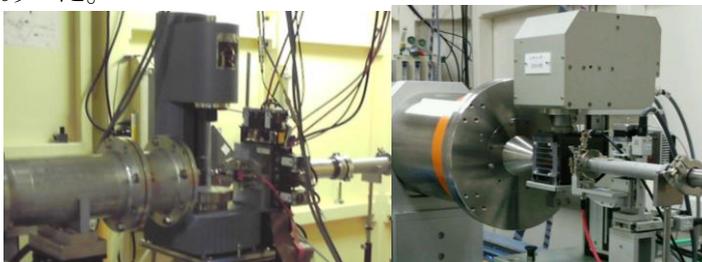


図1 BL6A に設置されたレオメータ (左図, AR550, TA instruments)、BL15A2 に設置されたレオメータ (右図, ONRH-1, 大塚技研)

2) クラフト転移に伴う準安定ラメラゲル相の構造観察

一般に疎水性が高く長鎖アルキル基を有する界面活性剤水溶液では、溶解度が減少しラメラ結晶相が析出する温度-クラフト温度が存在する。従って、クラフト温度以下では結晶相が過剰水と共存することになるが、条件によっては結晶析出せず、溶液全体が乳白濁のゲル状態になる。この場合には結晶状態の膜とは異なり、液晶相と結晶相の中間的なラメラゲル相を形成し過剰水とは共存するが、膜間にある程度の水を含む構造となる。

本発表では、長鎖アルキル基を持つカチオン性界面活性剤水溶液のラメラゲル相に注目し、結晶化までの過程で現れる非平衡状態のラメラ繰り返し構造と膜面内構造について報告する。