

第4章 水中における ポリジメチルシロキサン-ポリオキシエチレン共重合体 とポリオキシエチレン型界面活性剤混合物の 自己組織体形成とその構造

4.1 緒言

水中における両親媒性共重合体と界面活性剤混合系の自己組織体形成を考える上で、まず、水中における界面活性剤の形成する自己組織体に性質の異なる油を添加したときの界面活性剤膜の曲率と自己組織体の変化を知る必要がある。芳香族油や、高級アルコールは、界面活性剤錯綜部に可溶化され、界面活性剤膜の曲率を負にする傾向にある^{1,2,3}。ここで、正の曲率とは界面が水側に凸になっていることを意味する(図 1.2 参照)。つまり、両親媒性油を添加することでヘキサゴナル液晶からラメラ液晶相(rod-bilayer)転移が起こる^{2,3}。それに対して、長鎖の飽和炭化水素はミセル内でオイルプールを形成し、自己組織体の内部に可溶化される。表面積または、コアである無極性基と溶媒を含む極性基の接触を最小にしようとするために、界面活性剤膜の曲率はさらに正の方へ変化する。結果として、飽和炭化水素を添加することで棒状から球(rod-sphere)への転移が起こる^{4,5,6,7,8}。実際、多くの親水性の界面活性剤水溶液系ではミセルキュービック液晶(I_1)相は形成されないが、長鎖の飽和炭化水素を僅かに添加することでヘキサゴナル液晶(H_1)相からの相転移によって I_1 相が形成される場合が多い^{2,3,9,10}。

ポリオキシエチレン系非イオン界面活性剤水溶液の曇点は極性油や芳香族炭化水素が加わると減少し、長鎖の飽和炭化水素を添加すると上昇することが知られている。今まで、極性油を添加することで非イオン界面活性剤の曇点が上昇することは、報告されていない。その理由に、極性油の炭化水素鎖は $C_6 \sim C_{18}$ に制限されているからである。なぜならば、室温付近で界面活性剤の自己組織体に可溶化されるには、高級アルコールや脂肪酸の融点は高すぎるからである。炭素数が増えるに伴い、長鎖の飽和炭化水素の融点は上昇する。被可溶化物質が固体状態であるなら、可溶化したときに融解エントロピーや融解エンタルピーといった付加的な要素を考慮するべきである。一方、シリコンオイル(ポリジメチルシロキサン)は極めて柔軟な鎖を持ち、凝集力が弱いために、高分子量になっても液体状態を保つ^{11,12}。もし、極性油として見なせるような短い親水鎖を持ったシリコンオイルが界面活性剤の自己組織体に可溶化するなら、嵩高い疎水基を持つ両親媒性被可溶化物質がどのように界面活性剤膜の曲率に影響を及すのか知ることができると考えられる。

界面活性剤に比べ、10 倍程度大きい分子量を有するA-B型の非イオン両親媒性共重合体と非イオン界面活性剤混合物の水中での相挙動は既に報告されている^{13,14,15,16}。それらの系で、用いられた非イオン両親媒性共重合体は、高温もしくは室温にて、自己組織体を形成するに十分な親水鎖を有し、いわば、高分子量の「界面活性剤」分子であると言える。それに対し、本系で用いる共重合体は水に全く溶解せず、「油」である。言い換えれば、それ自身で自己組織体を形成する能力がない。それ故、今までに報告された疎水性共重合体を添加することにより、多種の自己組織体を形成したり、非イオン界面活性剤水溶液の曇点が上昇するような特異な挙動は予測できない。

本章では、親水性—親油性のバランスした非イオン界面活性剤 $C_{12}EO_5$ と短いEO鎖を有した両親媒性シリコンオイル(共重合体)の水中での混合系の挙動を調べた。さらに、曇点とミセル形状についても考察を加えた。

4.2 実験

4.2.1 試薬

用いた共重合体は、東レ・ダウコーニング(株)より提供されたポリジメチルシロキサン—ポリオキシエチレン共重合体($Si_mC_3EO_{3.2}$)を用いた。下付き文字は、鎖の平均重合度を表し、その分子量、及び多分散度(M_w/M_n)はGPCによって決定された¹⁷。 $Si_{25}C_3-$ 、 $Si_{14}C_3-$ 、 $Si_{5.8}C_3-$ の多分散度は各々、1.20、1.19、1.02で、親水部である $EO_{3.2}$ は1.21である。 $Si_{25}C_3EO_{3.2}$ 、 $Si_{14}C_3EO_{3.2}$ 、そして $Si_{5.8}C_3EO_{3.2}$ の純度はそれぞれ97.9%、99.5%そして、78.2%である。不純物の多くは未反応のポリオキシエチレンである。 $C_{12}EO_5$ は、日光ケミカルズ(株)のものを用いた。共重合体、界面活性剤のモル体積は、密度測定により見積もった。 $Si_{25}C_3EO_{3.2}$ 、 $Si_{14}C_3EO_{3.2}$ 、そして $Si_{5.8}C_3EO_{3.2}$ のモル体積は各々、 2118cm^3 、 1270cm^3 、そして、 629cm^3 である。また、EOユニット1つ当たりのモル体積は、 38.8cm^3 であるので、両親媒性物質中の親水基の体積分率 f_{EO} は、各々、0.06($Si_{25}C_3EO_{3.2}$)、0.1($Si_{14}C_3EO_{3.2}$)、0.21($Si_{5.8}C_3EO_{3.2}$)で、疎水部である $Si_{25}C_3-$ 、 $Si_{14}C_3-$ 、 $Si_{5.8}C_3-$ の体積は各々、 3.29nm^3 、 1.89nm^3 、 0.84nm^3 である。一方、界面活性剤の疎水部の体積は、 0.357nm^3 である。これらの試薬は、精製をせず、そのまま用いた。

4.2.2 相図作成

相境界は界面活性剤と共重合体混合物に水を滴定し求めた。その相境界を確定するために、いくつかのサンプルを個々に作り、サンプルによって 25°C で数週間または数カ月、平衡状態になるまで静置した。相状態は3か月間変化しないことを確認した。サンプルの異方性の有無はクロスニコル下での観察によって判断した。

4.2.3 小角 X 線散乱

形成される液晶の型を同定するためにピンホール型小角 X 線カメラ Nano Viewer(リガク(株))を用いて小角 X 線散乱測定を行った。全ての測定は 25°C 、X 線の出力は 0.8kW で行った。サンプルは、2枚のプラスチックフィルムの上に挟み測定した(マイラーシール法)。

4.2.4 動的光散乱

ミセルの構造解析には、DLS-7000(大塚電子(株))を用いて、動的光散乱測定を行った。光源は、 10mW のHe-Neレーザー($\lambda=632.8\text{nm}$)、相関計(correlator)は、Multiple Tau Digital Real Time Correlator(ALV-5000/EPP)を用いた。測定された強度相関関数 $g_2(t)$ は、電場相関関数 $g_1(t)$ と以下の関係にある(式 2.15)。

$$g_2(t) - 1 = \beta |g_1(t)|^2 \quad (4.1)$$

本実験では、 $g_1(t)$ から正則化(regularization)CONTINプログラムによって、 Γ を求めた¹⁸。

$$g_1(t) = \int_0^\infty A(\Gamma) \exp(-\Gamma t) d\Gamma \quad (4.2)$$

さらに、式 2.17 から拡散係数が求まり、式 2.20 より、見かけの流体力学的半径 R_H^{app} を

求めた。

4.3 結果及び考察

4.3.1 水中における $C_{12}EO_5+Si_{25}C_3EO_{3.2}$ 混合系の相挙動

25°Cにおける水/ $C_{12}EO_5$ / $Si_{25}C_3EO_{3.2}$ 系の相図を図4.1に示す。 $C_{12}EO_5$ は低濃度側から連続的にミセル(W_m)、ラメラ液晶(L_α)相、界面活性剤溶液(O_m)相を形成する。2相領域はIIと表した。ヘキサゴナル液晶(H_1)相と両連続キュービック液晶(V_1)相が水/ $C_{12}EO_5$ 系で形成されるが、それらの融点は25°Cであるために、この相図上には現れない^{19,20}。 $Si_{25}C_3EO_{3.2}$ は分子内に親水基があるが、その割合が極めて小さく、極性油であり、水に全く溶解しない。水/ $Si_{25}C_3EO_{3.2}$ 2成分(図4.1中の下軸)の広い範囲で、混じり合わない2液相が観測される。 $Si_{14}C_3EO_{3.2}$ 、 $Si_{5.8}C_3EO_{3.2}$ もそれぞれ、水に溶解しない。しかしながら、図4.1に示すように、多量の $Si_{25}C_3EO_{3.2}$ が $C_{12}EO_5$ 水溶液に取り込まれる。

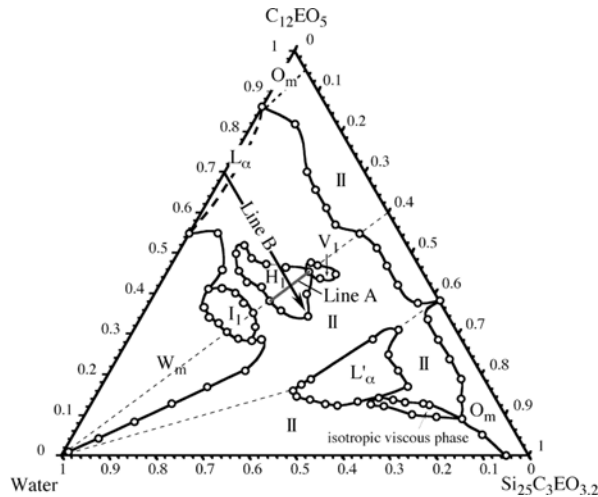


Figure 4.1: Ternary phase diagram of a water / $C_{12}EO_5$ / $Si_{25}C_3EO_{3.2}$ system at 25°C. I_1 : micellar cubic liquid crystalline phase, H_1 : hexagonal liquid crystalline phase, V_1 : bicontinuous cubic liquid crystalline phase, L_α or L_α' : surfactant-rich or copolymer-rich lamellar liquid crystalline phase and O_m : reverse micellar or surfactant liquid phase, II: two-phase region.

相図上で、2相に囲まれた領域で3相が出現するはずであるが、狭く、本研究の趣旨から外れるので省いた。親水基がないポリジメチルシロキサンオイル(Si_{16})は、30wt%の界面活性剤水溶液に対して0.25wt%しか溶解しないので、可溶化されるには短くてもEO鎖が不可欠である。

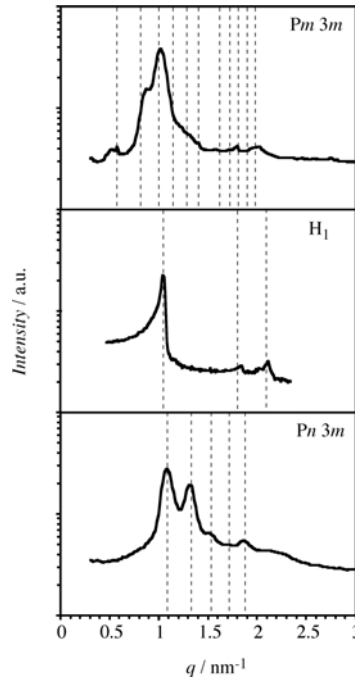


Figure 4.2: SAXS diffraction patterns of I_1 phase ($Pm3m$), H_1 phase and V_1 phase ($Pn3m$) in the water/ $C_{12}EO_5$ / $Si_{25}C_3EO_{3.2}$ system at $25^\circ C$. The broken lines correspond to the Miller indices for $Pm3m$ space group; (100), (110), (111), (200), (210), (211), (220), (300/221), (310), (311), and (222), those for hexagonal peaks; (100), (111), and (200), and those for $Pn3m$ space group, (110), (111), (200), (210), and (211), respectively.

3成分系において、親水性と親油性がバランスした $C_{12}EO_5$ 界面活性剤水溶液に疎水性の両親媒性物質 $Si_{25}C_3EO_{3.2}$ を加えたにも関わらず、 $C_{12}EO_5$ が単独で水中で形成するラメラ液晶より、正の曲率を有するミセルキュービック液晶(I_1)相、 H_1 相、 V_1 相が形成された。図 4.2 に形成された I_1 、 H_1 、 V_1 相のSAXSの回折パターンを示す。面間隔の逆数の比は、 I_1 相では、 $1 : \sqrt{2} : \sqrt{3} : \sqrt{4} : \sqrt{5} : \sqrt{6} : \sqrt{8} \dots$ H_1 相では、 $\sqrt{1} : \sqrt{3} : \sqrt{4} \dots$ V_1 相では、 $\sqrt{2} : \sqrt{3} : \sqrt{4} : \sqrt{5} : \sqrt{6} \dots$ であり、図 4-2 に破線で示した。得られたピークから I_1 相は、 $Pm3m$ 、 V_1 相は、 $Pn3m$ (OBDD: ordered bicontinuous double-diamond)の空間群に属する^{21,22}。(注釈:OBDD構造は、Thomasらの詳細な解析により、Gyroid骨格を基本とする二重Gyroid構造と改められている²³。)

ヘキサゴナル液晶相領域において、X線回折から求まる面間隔 d 値と両親媒性分子中の疎水基の体積分率 ϕ_L の間には以下のような幾何学的な関係式が成り立つ。

$$d = (2\sqrt{3}\pi)^{1/2} \frac{V_L}{a_s} \left(\frac{1}{\phi_L} \right)^{1/2} \quad (4.3)$$

a_s と V_L は各々、両親媒性分子の有効断面積と疎水部の体積である。そこで、 $25^\circ C$ 、 $Si_{14}C_3EO_{3.2}/C_{12}EO_5$ 系と $Si_{25}C_3EO_{3.2}/C_{12}EO_5$ 系における図 4.1 中ラインAで示した W_1 (全両親媒性物質中の $Si_mC_3EO_{3.2}$ の割合) = 0.4 の組成で形成されるヘキサゴナル液晶の疎水基の体積分率の逆数に対して、面間隔の二乗、 d^2 をプロットし、その結果を図 4.3 に示した。

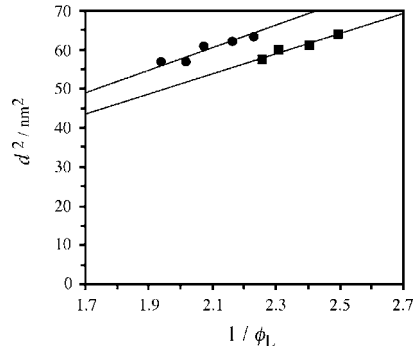


Figure 4.3: Square of interlayer spacing, d^2 , as a function of the reciprocal of ϕ_L at $W_1 = 0.4$ at 25°C . ; Si₂₅C₃EO_{3.2} system (circle), ; Si₁₄C₃EO_{3.2} system (square).

式 4.3 に記述されているように、水の量が増えるに伴い ($1/\phi_L$ が大きくなる)、 H_1 相の d^2 は単調に増加する。これは、希釈過程で棒状ミセルの構造は変化せず、それらの間の距離のみが増加することを意味する。式 4.3 を用いて、平均の有効断面積 \bar{a}_s は、Si₁₄C₃EO_{3.2} 系で 0.41nm^2 、Si₂₅C₃EO_{3.2} 系で 0.43nm^2 とそれぞれ算出された。 $W_1 = 0.4$ の時の混合物中の C₁₂EO₅ のモル分率は約 0.8 であり、その大部分が界面活性剤であるので、 \bar{a}_s は界面活性剤の有効断面積を反映していると言える。従って、両者の \bar{a}_s は、ほぼ同じ値である。 H_1 相の棒状ミセルの疎水部の半径は、Si₁₄C₃EO_{3.2} 系で 3.1nm 、Si₂₅C₃EO_{3.2} 系で 3.3nm で、いずれの系も C₁₂EO₅ の疎水基の伸びきり鎖長 (1.67nm) より大幅に長い。つまり、長く、柔軟な Si_mC₃-鎖が棒状ミセルの内部でオイルプールを形成していると考えられる。Si₂₅C₃-鎖は、Si₁₄C₃-鎖より体積が 1.5 倍ほど大きいですが、算出される半径は大きく違わない。これは、長く柔軟な高分子鎖が伸びきった状態はエントロピー的に不安定であるため、嵩高くなるようにするからである。

相図上で、Si₂₅C₃EO_{3.2} が多い領域で、異方性の共重合体を多く含んだ L_α' 相と等方性、高粘性の相が観測された。ラメラ液晶相は、偏光顕微鏡によって同定したが、共重合体が多い領域で観測された等方性、高粘性の相は、SAXS では明確な同定はできなかったが、逆型の両連続キュービック (V_2) 相か、逆型のミセルキュービック液晶 (I_2) 相であると考えられる。 I_2 相と V_2 相は色素法によって区別することができる。Tartrazine と Sudan III を用いると、油溶性色素は浸透するが、水溶性色素はしないので、観測された等方性の高粘性相は逆ミセルによって形成された I_2 であることが分かった²⁴。

4.3.2 液晶中の界面活性剤の共重合体の相溶性

液晶中のシリコン型共重合体と界面活性剤の相溶性を調べるために、 25°C 、Si_mC₃EO_{3.2} 系で全両親媒性物質の割合 $W_S = 0.7$ 一定にして、その中の共重合体の割合を変えて、SAXS 測定を行った。図 4.1 中のライン B に沿って測定を行った。回折パターンとそれから得られる面間隔 d 値を図 4.4 の A, B にそれぞれ示す。

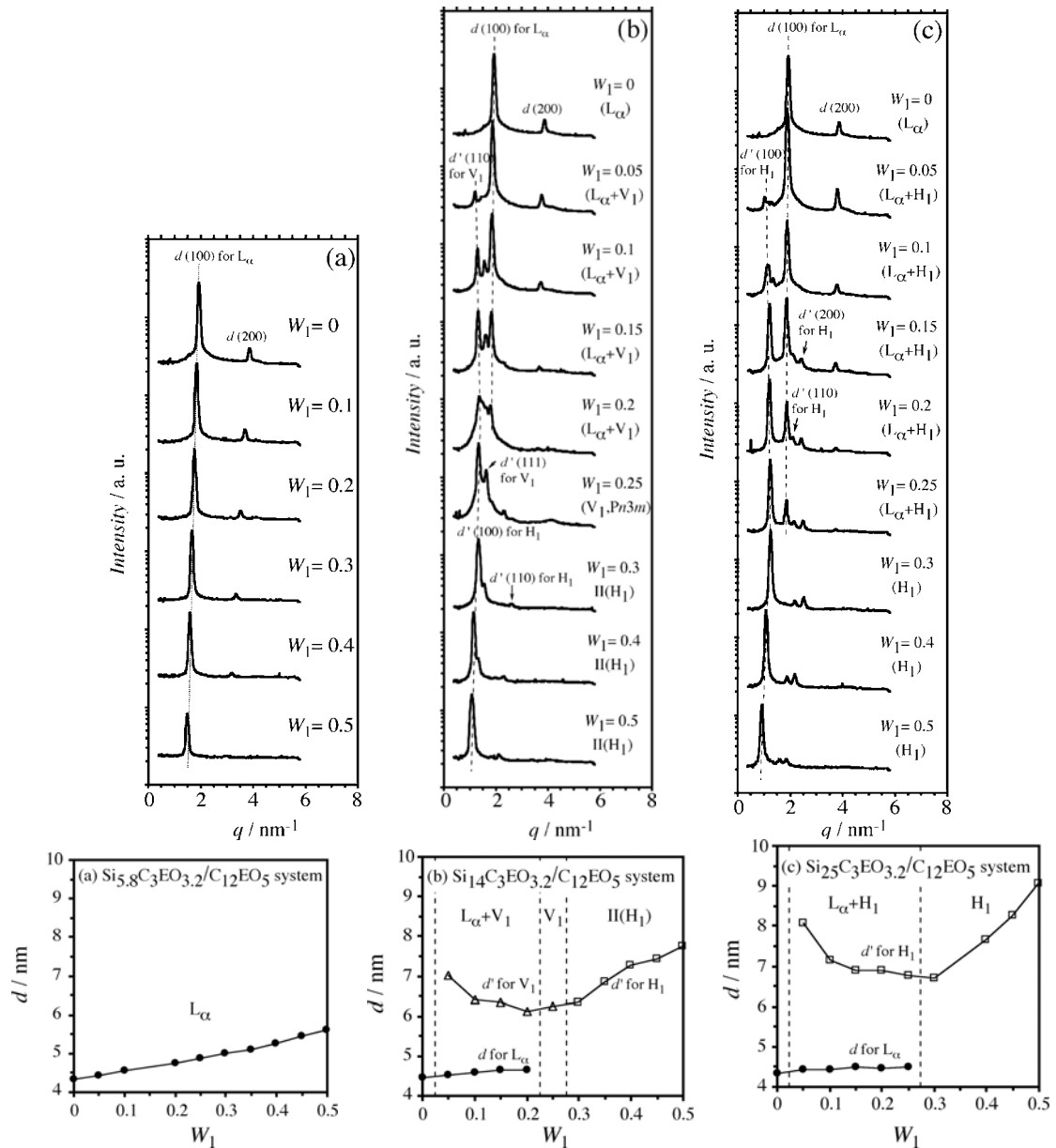


Figure 4.4: (A) SAXS spectra at constant $W_S = 0.7$ and 25°C . d' represents peaks for the copolymer-rich liquid crystalline phase. (a) $\text{Si}_{5.8}\text{C}_3\text{EO}_{3.2}/\text{C}_{12}\text{EO}_5$ system, (b) $\text{Si}_{14}\text{C}_3\text{EO}_{3.2}/\text{C}_{12}\text{EO}_5$ system, and (c) $\text{Si}_{25}\text{C}_3\text{EO}_{3.2}/\text{C}_{12}\text{EO}_5$ system. (B) Change in d values with the weight fraction of copolymer in the mixture (W_1) at 25°C . The mixture (total amphiphile) concentration in the system is fixed at 70wt% ($W_S = 0.7$).

$W_1 = 0$ (つまり、水/ C_{12}EO_5 2成分) の時は、ラメラ液晶 1 相を形成する。 $\text{Si}_{5.8}\text{C}_3\text{EO}_{3.2} - \text{C}_{12}\text{EO}_5$ 系では、共重合体量が増えるに従い、1 次回折ピークは小角側にシフトし、面間隔は広がる。これは、短い $\text{Si}_{5.8}\text{C}_3$ -鎖は界面活性剤の二重膜に完全に溶解することを意味する。それに対し、 $\text{Si}_{14}\text{C}_3\text{EO}_{3.2}$ 、 $\text{Si}_{25}\text{C}_3\text{EO}_{3.2}$ 系では、共重合体を僅かに添加すると、小角側にもう一つの明確な回折ピークが現れ、広角側にずれるが、 C_{12}EO_5 のラメラ液晶相に対応する面間隔は僅かに増加するか、ほとんど変化しない。 $\text{Si}_{14}\text{C}_3\text{EO}_{3.2}$ 、 $\text{Si}_{25}\text{C}_3\text{EO}_{3.2}$ 系で $W_1 = 0.25$ と $W_1 = 0.3$ でそれぞれ、元の C_{12}EO_5 のラメラ液晶相のピーク

が消滅し、全ての界面活性剤と共重合体がV₁相、H₁相を形成する。中間組成において、長い疎水部が界面活性剤の薄い2分子膜に取り込まれずに、マクロ相分離が起きる。この結果は、以前報告された結果と一致する^{14,15}。共重合体が多い領域において、W₁の増加と共に、H₁相の回折ピークが小角側にずれている。これは、共重合体は界面活性剤のラメラ液晶相に溶解せず、界面活性剤は共重合体のH₁相に溶解することを意味する。以上の結果より、図4.1で観測されたL₁、H₁、V₁、L_α'相はそれぞれの自己組織体の界面に界面活性剤分子を可溶化した共重合体の液晶であることが分かる。

4.3.3 水/C₁₂EO₅/Si_mC₃EO_{3.2}系の曇点

図4.5にC₁₂EO₅水溶液の曇点に対するSi_mC₃EO_{3.2}の添加効果を示す。

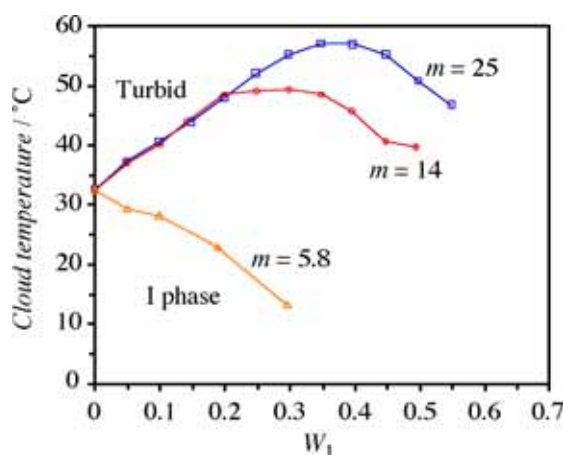


Figure 4.5: Cloud temperatures for the water/Si_mC₃EO_{3.2}/C₁₂EO₅ systems as a function of the weight fraction of Si_mC₃EO_{3.2} in the mixture, W₁ at W_S = 0.02. : m = 25, : m = 14, : m = 5.8.

C₁₂EO₅+Si_mC₃EO_{3.2}濃度 (W_S) 2wt%一定にして、全両親媒性物質中のSi_mC₃EO_{3.2}の重量分率に対して、曇点をプロットした。Si_{5.8}C₃EO_{3.2}の純度は他のSi₁₄C₃EO_{3.2}やSi₂₅C₃EO_{3.2}ほど高くない。主な不純物は未反応の短鎖のポリオキシエチレンオキドであるが、濃度が低いために、ほとんど影響しないと考えられる²⁵。C₁₂EO₅水溶液の曇点は32.1°Cであるが、Si_mC₃EO_{3.2}は水に全く不溶で、f_{EO}が極めて小さく、油(シリコンオイル)として振る舞う^{14,26}。曇点はミセルの会合数の減少に伴い上昇し、会合数が増加すると低下する。さらに、少ない会合数を持つミセルは、より正の界面膜の曲率を持つ²⁷。つまり、添加物を加えたときの曇点変化より、添加物のミセルの会合数と界面活性剤膜の曲率への影響を予測することができる。Si_{5.8}C₃EO_{3.2}を添加すると高級アルコールを加えたときのように、曇点は低下する^{3,28,29}。それに対して、C₁₂EO₅水溶液にSi₁₄C₃EO_{3.2}やSi₂₅C₃EO_{3.2}を加えると、疎水鎖が長くなるにも関わらず、曇点は上昇する。興味深いことに、疎水性である共重合体あるいは、より長い疎水鎖を持つ共重合体をC₁₂EO₅水溶液に加えることで、曇点とその最大値は上昇する。これは、非イオン界面活性剤水溶液にドデカンやヘキサデカンなどの長鎖の飽和炭化水素を加えたときの曇点挙動と類似する。通常の炭化水素を疎水基を持った両親媒性物質や極性油をポリオキシエチレン型界面活性剤水溶液に加えると、それらの極性物質は界面活性剤錯綜部に可溶化され、会合数が増加し、曇点は常に低下する。この場合、親水鎖

が非常に短いので、ミセルの界面活性剤膜の曲率は負の方へ変化する。 $\text{Si}_{5.8}\text{C}_3\text{EO}_{3.2}$ の疎水部の体積は約 $0.84\text{nm}^3/\text{molecule}$ であり、これは、おおよそ C_{28} に相当する。つまり、 $\text{Si}_{5.8}\text{C}_3\text{EO}_{3.2}$ を添加したときの曇点の低下は通常の両親媒性物質または極性油を添加したときと同様である。疎水鎖を伸ばすにつれ $\text{Si}_m\text{C}_3\text{EO}_{3.2}$ の疎水性は増加する。疎水鎖が長いシリコン型両親媒性物質を添加することで、界面活性剤膜の曲率はより負の方へ変化する予想される。しかし、実験結果はこの予想とは逆である。そこで、次章において、ミセル形状の変化について詳細に検討を行った。

4.3.4 ミセル構造

ポリオキシエチレン型非イオン界面活性剤水溶液の曇点現象はEO鎖の脱水和により起こる³⁰。結果として、界面活性剤膜の曲率が減少し、ミセルの会合数は増加し、最終的に界面活性剤は水から分離する。両親媒性物質濃度 W_S を 0.005 に固定し、 25°C において共重合体の混合割合を変えてミセルサイズの変化を調べた。観測された2次(強度)自己相関関数 $g_2(t)-1$ を図 4.6 に示す。

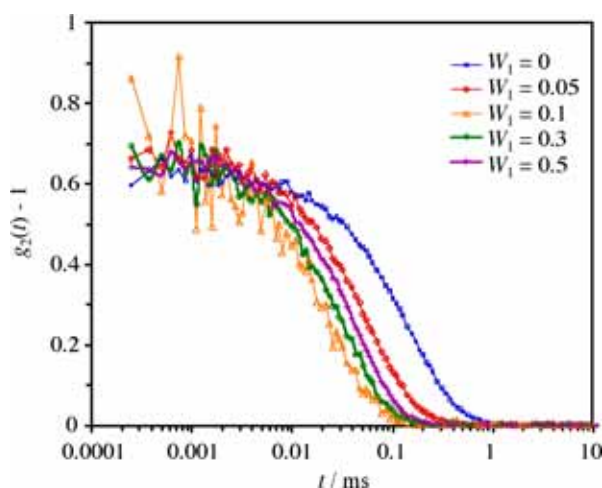


Figure 4.6: The correlation functions, $g_2(t)-1$, at different W_1 in a water/ C_{12}EO_5 / $\text{Si}_{25}\text{C}_3\text{EO}_{3.2}$ system at 25°C . The mixture concentration is fixed at 0.5wt% ($W_S = 0.005$).

$W_1 = 0.1$ まで共重合体の量を増すと、 $g_2(t)-1$ は短時間側にシフトし、 $W_1 > 0.3$ から、長時間側へずれる。この傾向から、共重合体を加えることによって、界面活性剤の大きいミセルは初め、小さいミセルになり、さらに共重合体を加えると大きくなることが推察できる。

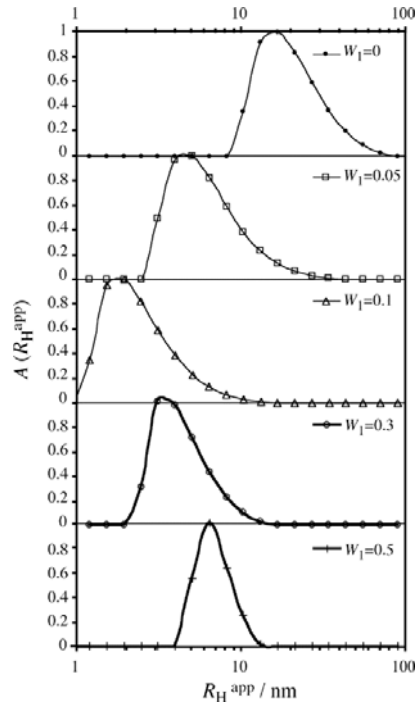


Figure 4.7: Distribution of the apparent hydrodynamic radii, R_H^{app} , at different W_1 in a water/ $C_{12}EO_5$ / $Si_{25}C_3EO_{3.2}$ system at 25°C. The mixture concentration is fixed at 0.5wt% ($W_S = 0.005$). The measurement angle is 90°.

得られた自己相関関数を正規化CONTIN法によって解析した結果を図 4.7 に示す。 $W_1 = 0$ のときの(見かけの)流体力学的半径 R_H^{app} の分布 $A(R_H^{\text{app}})$ は比較的広い。共重合体を加えることによって、分布は狭くなる。一般的に球状ミセルは均一で、棒状、あるいは、楕円状のミセルなどの球状ではないミセルは多分散である。つまり、この単純な考察から、共重合体を加えることでミセルの形状が棒状から球へ転移していることが示唆される。

このことを確かめるために、見かけの流体力学的半径 R_H^{app} を計算し、その結果を図 4.8 に示した。下軸 (X_1)、上軸 (W_1) はそれぞれ両親媒性物質中の共重合体のモル分率、重量分率であり、左軸は見かけの流体力学的半径 R_H^{app} である。

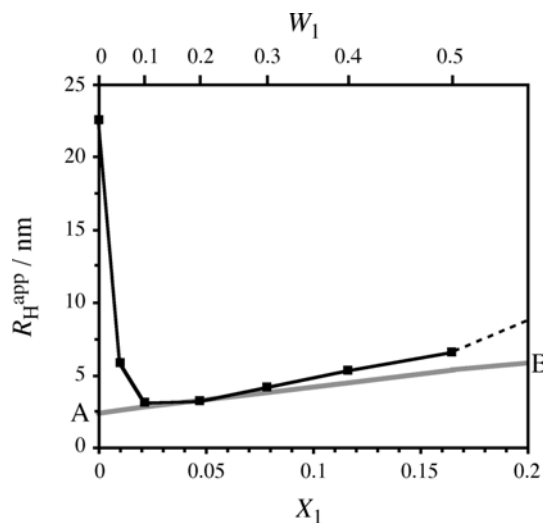


Figure 4.8: Change in the apparent hydrodynamic radii, R_H^{app} , as a function of the copolymer mole fraction, X_1 , in the water/ $C_{12}EO_5$ / $Si_{25}C_3EO_{3.2}$ system at 25°C. The line A-B represents the theoretical value for a spherical model (see text).

R_H^{app} の濃度依存性は次式で表される。

$$R_H^{\text{app}} = R_H / (1 + AC) \quad (4.4)$$

ここで、 R_H は、無限希釈の流体力学的半径であり、定数 A は、剛体球モデルでは 1.56 である^{31,32}。 C は系中の粒子(ミセル)濃度である。実際の系において、定数 A はポリオキシエチレン鎖の水和水の効果を考慮するべきである。NMRや誘電緩和による測定によると、オキシエチレン鎖 1 本あたり約4つの水分子が水和していると報告されている^{33,34,35}。しかし、たとえ、この水和水分子を考慮しても、 R_H と R_H^{app} の差は 1.5%以下である。つまり、本系では非常に低濃度域で測定したので、得られた R_H^{app} は、ほぼ R_H と等価である。

次に、全ての界面活性剤と共重合体が混合球状ミセルを形成し、その中の界面活性剤と共重合体の有効断面積 a_S と疎水基の体積も一定であると仮定したモデルを考えた。 $C_{12}EO_5$ の $a_{S,S}$ は、ラメラ液晶相の値である 0.44nm^2 、 $Si_{25}C_3EO_{3.2}$ の $a_{S,P}$ は 0.70nm^2 を用いた。共重合体、界面活性剤の疎水基の体積は、それぞれ $V_{L,P} = 3.29\text{nm}^3$ 、 $V_{L,S} = 0.357\text{nm}^3$ である^{14,36}。球状モデルのミセルでは、疎水部の半径 r は、その表面積 A_L と混合ミセルの疎水部の体積 V_{ML} より

$$r = 3V_{ML} / A_L \quad (4.5)$$

によって計算され、

$$A_L = N_{\text{agg}} \{X_1 a_{S,P} + (1 - X_1) a_{S,S}\} \quad (4.6)$$

$$V_{ML} = N_{\text{agg}} \{X_1 V_{L,P} + (1 - X_1) V_{L,S}\} \quad (4.7)$$

である。 N_{agg} は界面活性剤と共重合体全体の会合数である。 X_1 に対する r の変化は図 4.8 中のA—B曲線で示した。 $W_1 = 0.1 \sim 0.5$ において、 R_H^{app} の値は球状モデルの r と比較的よく一致するが、 $W_1 < 0.1$ の界面活性剤が多い領域では、 R_H^{app} は r から、大きく離れる。前述したように、これは、ミセル形状が変化するためである。そこで、 $W_1 = 0$ で偏長楕円のミセルを形成すると仮定した。ここで、偏長楕円のミセルの流体力学的半径 R_H は短軸 a 、長軸 b を用いて、

$$R_H = \frac{b(1 - a^2/b^2)^{1/2}}{\ln \left[\frac{1 + (1 - a^2/b^2)^{1/2}}{a/b} \right]} \quad (4.8)$$

と表される^{37,38}。さらに、短軸 a は C_{12} の伸びきり鎖長 1.67nm と EO_5 の鎖長³⁹、約 1nm の合計 2.67nm とした。その結果、図 4.9 に示すように、実験値 R_H によって、長軸 b は 5nm ($W_1 = 0.1$)から 100nm (界面活性剤のみ)へと変化した。

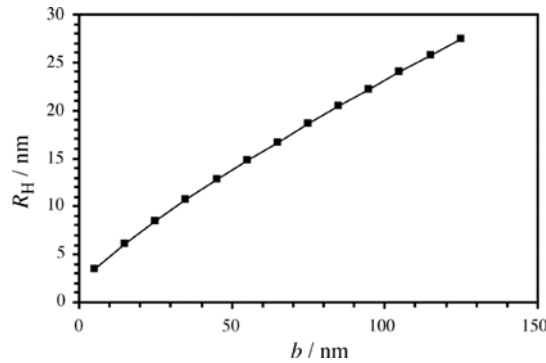


Figure 4.9: Change in R_H with the semimajor axis b at the constant semiminor axis, $a = 2.67$ of the model of rod-like micelle.

Bernheim-Groswasserらは 18°C と 29°C の $0.5\text{wt}\%$ の C_{12}EO_5 の水溶液のミセル形状を cryo-TEM によって観測した結果、 $50\sim 100\text{nm}$ のひも状ミセルの存在を報告している⁴⁰。また DLS⁴¹ や NMR⁴² によっても C_{12}EO_5 が伸長したミセルを形成することが確かめられている。以上のことから、界面活性剤が多い領域では、棒状ミセルが形成されるという仮定が支持され、共重合体を添加することでミセル形状が棒状から球状へ転移することが分かった。

これまで、疎水性両親媒性物質は非イオン界面活性剤と混合界面を形成し、その界面をより負の方向へ変化させるために、疎水性両親媒性物質を添加すると非イオン界面活性剤の曇点は低下すると考えられていた。しかし、 Si_{25}C_3 や Si_{14}C_3 といった大きな疎水基を持った両親媒性共重合体を非イオン界面活性剤に混ぜると表面積を最小にしようとしミセルの内部でオイルプールを形成し、それにより、混合界面の曲率はより正へ変化する。結果として、嵩高い疎水基を持った両親媒性共重合体を添加することで、非イオン界面活性剤水溶液の曇点は上昇する。

4.4 結論

C_{12}EO_5 と疎水性の $\text{Si}_m\text{C}_3\text{EO}_{3.2}$ 混合物の水中での相挙動を考察した。水/ C_{12}EO_5 / $\text{Si}_{25}\text{C}_3\text{EO}_{3.2}$ の 3 成分系では、 I_1 、 H_1 や V_1 が形成され、多様な相挙動が観察された。嵩高い疎水基を持つ $\text{Si}_{25}\text{C}_3\text{EO}_{3.2}$ と $\text{Si}_{14}\text{C}_3\text{EO}_{3.2}$ は C_{12}EO_5 の 2 分子膜に溶けずに、界面活性剤のみの相と共重合体を多く含んだ相の相分離が起こる。

結果として、疎水性 $\text{Si}_m\text{C}_3\text{EO}_{3.2}$ 共重合体は自己組織体の変化に 2 つの効果を持つ。もし、疎水鎖が非常に長いときは、界面活性剤の 2 分子膜は嵩高いシリコン鎖を取り込む余地がなく、そのシリコン型共重合体は界面活性剤のラメラ液晶相に溶解しない。しかし、共重合体が多い領域では混合した会合体を形成する。それに対し、短い疎水鎖を持つ共重合体は、混合界面付近に取り込まれ、界面活性剤—共重合体混合界面の曲率は負の方へ変化する。もし、疎水鎖が十分に大きいのであれば、自己組織体の内部でオイルプールを形成し、飽和炭化水素が可溶化されるときのように、混合膜の曲率を正へ変化させる。

$\text{Si}_{5.8}\text{C}_3\text{EO}_{3.2}$ を添加すると C_{12}EO_5 水溶液の曇点は低下するが、 $\text{Si}_{25}\text{C}_3\text{EO}_{3.2}$ や $\text{Si}_{14}\text{C}_3\text{EO}_{3.2}$ では、上昇した。それは、 $\text{Si}_{5.8}\text{C}_3\text{EO}_{3.2}$ は、界面活性剤膜の曲率を負の方へ変えるが、 $\text{Si}_{14}\text{C}_3\text{EO}_{3.2}$ と $\text{Si}_{25}\text{C}_3\text{EO}_{3.2}$ はミセル内部でオイルプールを形成し、それに伴いミセルの形状が、棒状から球状へ転移するからである。

参考文献

- ¹ Kunieda, H.; Umizu, G.; Aramaki, K. *J. Phys. Chem. B* **2000**, *104*, 2005.
- ² Kunieda, H.; Ozawa, K.; Huang, K.-L. *J. Phys. Chem. B* **1998**, *102*, 831.
- ³ Kunieda, H.; Horii, M.; Koyama, M.; Sakamoto, K. *J. Colloid Interface Sci.* **2001**, *236*, 78.
- ⁴ Hoffmann, H.; Ulbricht, W.; *J Colloid Interface Sci.* **1989**, *129*, 388.
- ⁵ Nagarajan, R.; Ruckenstein, E. *Langmuir* **1997**, *13*, 22934.
- ⁶ Menge, U.; Lang, P.; Findenegg, G. H. *J. Phys. Chem. B* **1999**, *103*, 5768.
- ⁷ Menge, U.; Lang, P.; Findenegg, G. H. *Colloids and Surfaces A* **2000**, *163*, 81.
- ⁸ Menge, U.; Lang, P.; Findenegg, G. H.; Strunz, P. *J. Phys. Chem. B* **2003**, *107*, 1316.
- ⁹ Li, X.; Kunieda, H. *Langmuir* **2000**, *16*, 10092.
- ¹⁰ Jin-Feng; Aramaki, K.; Ogawa, A.; Katsuragi, T.; Kunieda, H. *Colloid Polym. Sci.* **2001**, *279*, 92.
- ¹¹ Owen, M. J. *Ind. Eng. Chem., Prod. Res. Dev.* **1980**, *19*, 97.
- ¹² Hill, R. M.; He, M.; Lin, Z.; Scriven, L. E. *Langmuir* **1993**, *9*, 2789.
- ¹³ Zheng, Y.; Davis, H. T. *Langmuir* **2000**, *16*, 6453.
- ¹⁴ Kunieda, H.; Uddin, Md. H.; Furukawa, H.; Harashima, A. *Macromolecules* **2001**, *34*, 9093.
- ¹⁵ Kunieda, H.; Kaneko, M.; López-Quintela, M. A.; Tsukahara, M. *Langmuir* **2004**, *20*, 2164.
- ¹⁶ Uddin, Md, H.; Morales, D.; Kunieda, H. *J. Colloid and Interface Sci.* **2005**, *285*, 373.
- ¹⁷ Uddin, Md. H., Ph. D. Thesis, Yokohama National University, 2003.
- ¹⁸ Stepanek, P. In *Dynamic Light Scattering*; Brown, W. Ed.; Clarendon Press: Oxford, 1993, p.177.
- ¹⁹ Mitchell, D. J.; Tiddy, G. J. T.; Waring, L.; Bostock, T.; McDonald, M. P. *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1* **1983**, *79*, 975.
- ²⁰ Strey, R.; Schomacker, R.; Roux, D.; Nallet, F.; Olsson, U.; *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1* **1990**, *86*, 2253.
- ²¹ Thomas, E. L.; Alward, D. B.; Kinning, D. J.; Martin, D. C.; Handlin, D. L.; Fetters, L. J. *Macromolecules* **1986**, *19*, 2197.
- ²² Hasegawa, H.; Tanaka, H.; Yamasaki, K.; Hashimoto, T. *Macromolecules* **1987**, *20*, 1651.
- ²³ Hajduk, D. A.; Harper, P. E.; Gruner, S. M.; Honeker, C. C.; Kim, G.; Thomas, E. L.; Fetters, L. J. *Macromolecules* **1994**, *27*, 4063.
- ²⁴ Kunieda, H.; Aramaki, K.; Izawa, T.; Kabir, Md. H.; Sakamoto, K.; Watanabe, K. *J. Oreo Sci.* **2003**, *52*, 429.
- ²⁵ Iwanaga, T.; Suzuki, M.; Kunieda, H. *Langmuir* **1998**, *14*, 5775.
- ²⁶ Kitahara, A. *J. Phys. Chem.* **1965**, *69*, 2788.
- ²⁷ Shigeta, K.; Olsson, U.; Kunieda, H. *Langmuir* **2001**, *17*, 4717.
- ²⁸ Kim, E. J.; Shah, D. O. *J. Phys. Chem. B* **2003**, *107*, 8689.
- ²⁹ Chai, J-L.; Mu, J-H. *Tenside Surfactants Detergents* **2002**, *39*, 42.
- ³⁰ Karlström, G. *J. Phys. Chem.* **1985**, *89*, 4962.
- ³¹ Pusey, P. N.; Tough, R. J. A. In *Dynamic Light Scattering*; Pecora, R, Ed.; Plenum Press: New York, 1985.
- ³² Fijnaut, H. M. *J. Chem. Phys.* **1981**, *74*, 6857.

-
- ³³ Nilsson, P. G.; Lindman, B. *J. Phys. Chem.* **1983**, *87*, 4756.
- ³⁴ Klose, G.; Eienblatter, St.; Galle, J.; Islamov, A.; Dietrich, U. *Langmuir* **1995**, *11*, 2889.
- ³⁵ Sato, T.; Hossain, Md. K.; Acharya, D. P.; Glatter, O.; Chiba, A.; Kunieda, H. *J. Phys. Chem. B* **2004**, *108*, 12927.
- ³⁶ Tanford, C. *J. Phys. Chem.* **1972**, *76*, 3020.
- ³⁷ Missel, P. J.; Mazer, N. A.; Benedek, G. B.; Young, C. Y.; Carey, M. C. *J. Phys. Chem.* **1980**, *84*, 1044.
- ³⁸ Porte, G.; Appell, J. *J. Phys. Chem.* **1981**, *85*, 2511.
- ³⁹ Kalyanasumdaram, K.; Thomas, J. K. *J. Phys. Chem.* **1976**, *80*, 1462.
- ⁴⁰ Bemheim-Groswasser, A.; Wachtel, E.; Talmon, Y. *Langmuir* **2000**, *16*, 4131.
- ⁴¹ Kato, T.; Anzai, S.; Takano, S.; Seimiya, T. *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1* **1989**, *85*, 2499.
- ⁴² Nilsson, P. G.; Wennerström, H.; Lindman, B. *J. Phys. Chem.* **1983**, *87*, 1377.