報 文

ジオレイルジメチルアンモニウム=クロリド/シクロヘキサン
溶液における水の可溶化状態と逆ミセル形成今野紀二郎^{*,**}・五野 正史^{*}・河合 武司^{*,**}^{*} 東京理科大学工学部工業化学科^{**} 界面科学研究所

(〒162 東京都新宿区神楽坂 1-3)

Solubilized States of Water and Formation of Reversed Micelles
of Dioleyldimethylammonium Chloride in CyclohexaneKijiro KON-NO^{**}, Masashi ITSUNO^{*}, and Takeshi KAWAI^{*,**}^{*} Faculty of Engineering, Science University of Tokyo^{**} Institute of Interface Science, Science University of Tokyo

(1-3, Kagurazaka, Shinjuku-ku, Tokyo, 〒162)

Study was made to determine how the amounts of solubilized water depends on the concentration of dioleyldimethylammonium chloride in cyclohexane by Karl-Fisher titration at 25°C. Using ¹H-NMR and near infrared spectroscopy, the states of water in solubilization regions were examined as a function of R_w ($=[\text{H}_2\text{O}]/[\text{surfactant}]$) at various surfactant concentrations. Three types of water were found present in different amounts within reversed micelles, that in the region below $R_w=3.3$ was bound directly to polar groups of the surfactant; that in $R_w=3.3$ to 12.3 was held by hydrated polar groups through hydrogen bonding and that above $R_w=12.3$ was bulk-like. These types are discussed in relation to the formation of reversed and swollen micelles or W/O microemulsions. The surfactant concentration and minimum R_w required for swollen micelle and W/O microemulsion formation were determined.

1 緒 言

カチオン逆ミセルによる水の可溶化に関する研究は、アルキルアンモニウム脂肪酸塩/シクロヘキサン系¹⁾、あるいはジアルキルジメチルアンモニウム=ハライド/ベンゼン²⁾および塩化炭化水素系³⁾で行われてきたが、その報告はアニオンおよび非イオン逆ミセル系に比べ、かなり少ない。これは、カチオン界面活性剤のパラフィン族およびシクロパラフィン族炭化水素への溶解度が小さいため、用いられる溶媒の種類に限られるためと考えられる。最近、著者⁴⁾らはNMR、蛍光および近赤外分光法を用い、ブチルドデシルジメチルアンモニウム=ブロミド/クロロベンゼン系における水の可溶化状態を詳細に研究し、そのミセル内部に可溶化状態の異なる3種類の水がある割合で存在することを明らかにした。そし

て、それらの水の可溶化状態を逆ミセル、膨潤ミセルおよびW/Oマイクロエマルション形成と関連づけた。しかし、この第四級アンモニウム型カチオン性逆ミセル内部の可溶化水を反応場として、Au, Pt等の金属あるいはCdS, AgCl等の半導体超微粒子を合成し、それらの分光学的測定を*in situ*で行った場合、それら粒子の特性吸収が溶媒のクロロベンゼンのそれと重なり測定が困難となる。したがって、パラフィン系あるいはシクロパラフィン系炭化水素への溶解度が大きく、しかも大きな水の可溶化能を有するカチオン界面活性剤の出現が望まれていたが、幸いにもジメチルジオレイルアンモニウム=クロリドはシクロヘキサンへの溶解度が大きく、しかも大きな水の可溶化能を有することがわかった。

そこで、カチオン性逆ミセル系における金属超微粒子等の合成とその分光学的性質を調べるための基礎研究として、本研究では、まず微粒子合成の反応場である可溶化水に注目し、シクロヘキサン中で形成するジメチルジ

オレイルアンモニウム=クロリド逆ミセルによる可溶化水の溶解状態を既報⁴⁾の場合と同様に NMR および近赤外分光法で調べることにした。そして、得られた溶解状態は逆ミセル形成と関連づけ、ミセル形成パラメーターを算出した。また、そのパラメーターは既報⁴⁾のそれと比較した。

2 実 験

2.1 試 料

ジメチルジオレイルアンモニウム=クロリド (以下、DODAC と略記する) は、ライオン(株)社から提供されたもので以下の操作にしたがって精製して用いた。すなわち、0.1 M DODAC/ジエチルエーテル溶液 3,000 mL に 60 g の水を加え、マグネチックスターラーで充分かき混ぜたのち、室温で静置し、透明溶液を分離した。この操作をさらに 2 回繰り返したのち、溶媒を留去し、メタノール溶液中で活性炭処理を行った。得られた DODAC を減圧下 60℃ で乾燥し、それを乾燥シクロヘキサンへ溶解し、不溶解分をメンブランフィルター (0.24 μm) で除いたのち、再び減圧下 60℃ で乾燥した。シクロヘキサンは、市販特級品を特に精製せずに用いた。水はイオン交換水を蒸留して用いた。

2.2 水の可溶化限界量測定

水の可溶化限界量は、既報⁴⁾の方法にしたがって行った。すなわち、一定濃度の DODAC/シクロヘキサン溶液へ水あるいは水/DODAC コンプレックスの析出物の少量が界面活性剤溶液から分離するまで加えたのち、25℃ の恒温水槽中に 1 週間静置した。その後、得られた透明な界面活性剤溶液中の水分量をカルフィシャー水分測定装置で測定した。そこで、水を添加しない界面活性剤溶液中の水分量は、界面活性剤に対するモル比で 0.02 以下であった。

2.3 可溶化水の化学シフトおよび近赤外スペクトル測定

可溶化水の化学シフト (δ) は、外部基準として TMS を用い、日立製作所(株)社製 R-24 B 型 NMR で測定した。一方、近赤外スペクトルは、日立 330 分光光度計を用い、0.1 mol $\cdot$ kg⁻¹ DODAC/シクロヘキサン溶液へ D₂O 水溶液 (90 % D₂O + 10 % H₂O) を可溶化し、その溶液中の水の OH 伸縮振動の倍音 (2 ν_{OH}) 領域で測定した。ここで、D₂O は水分子内の OH 伸縮振動のカップリングを避けるために用いた。なお、測定温度はいずれも 25℃ であった。

2.4 逆ミセル量の測定

平均ミセル量は、可溶化溶液の光散乱および屈折率を 25℃ で大塚電子(株)社製 DLS-700 型光散乱光度計および DRM-1020 ダブルビーム示差屈折計で測定し、Debye プロットから算出した。なお、DODAC の臨界ミ

セル濃度 (cmc) は測定していないが、この種の界面活性剤のミセルは逐次的に形成する⁵⁾ことから cmc が存在するかは疑問であるため、シクロヘキサン中の酪酸ドデシルアンモニウムの cmc が 2×10^{-3} mol $\cdot$ dm⁻³⁶⁾であることを参考にして 10^{-3} mol $\cdot$ kg⁻¹ とした。

3 結果と考察

3.1 水の可溶化限界量

DODAC 溶液における水の可溶化状態を調べる前に、水の可溶化限界量の界面活性剤濃度依存性を測定した。限界量は、Fig.-1 に見られるように、10 mmol $\cdot$ kg⁻¹ まで徐々に直線的に増加し、その後は急激に、しかも再び直線的に増大した。ここで、10 mmol $\cdot$ kg⁻¹ までの増大は、カチオン界面活性剤のミセル会合数が界面活性剤濃度とともに徐々に増大する⁵⁾ことから考え、小さな会合体によるものであり、その後の急激な増大は比較的会合数の大きなミセルによるものと考えられる。したがって、可溶化量が急激に増大する界面活性剤濃度は、実効臨界ミセル濃度と言えるかも知れないが、後述するように、この濃度以上で膨潤ミセルおよび W/O マイクロエマルション形成することから、ブチルドデシルジメチルアンモニウム=ブロミド (以後、BDDAB と略記する)⁴⁾および Aerosol OT⁷⁾ 逆ミセル系の場合と同

Fig.-1 Change of the limiting amounts of solubilized water with [DODAC] in cyclohexane.

様に、膨潤および W/O マイクロエマルション形成濃度 (以後、 C_{swc} と略記する) とした。そこで、その濃度以下および以上の直線の勾配から、それぞれ会合体およびミセルの可溶化能 (以後、それぞれ SP_a および SP_m と略記する) を算出した。

3・2 水の可溶化状態

著者ら^{4), 7)~10)}は、すでにイオン性あるいは非イオン性逆ミセル溶液における水の可溶化状態を $^1\text{H-NMR}$ 、ESR、蛍光および近赤外法で詳細に研究し、それらのミセル内部に可溶化状態の異なる水が存在することを示した。これらの水の存在は、NMR による可溶化水の化学シフトの Rw ($=[\text{H}_2\text{O}]/[\text{界面活性剤}]$) 変化が ESR および蛍光プローブ法で測定した回転相関時間、超微細構造定数あるいは内部緩和時間から見積もられる可溶化水の極性あるいは微視的粘度等の変化と関連づけられ、さらにそれらの結果が近赤外スペクトルの Rw 変化と関連づけられることから明らかにした。そこで、ここでは NMR と近赤外の 2 方法で DODAC 逆ミセル内部の水の可溶化状態を調べることにした。Figs.-2 および -3 には、Fig.-1 に基づいて測定した種々の DODAC 濃度における可溶化水の化学シフト (δ) および近赤外スペクトルの Rw 変化を示した。 δ 値は、いずれの DODAC 濃度においても Rw の増大とともに低磁場シフトし、 Rw がほぼ 4 および 12 付近で屈折したが、その値は

Fig.-2 Change of δ with Rw . $\square$, $\circ$, ∇ , $\triangle$ at 40, 60, 80, 100 mmol kg^{-1} , respectively.

可溶化限界点に近づいてもバルク水のそれには達しなかった。一方、近赤外スペクトル変化は、Fig.-3 にみられるように、水素結合に起因しない、いわゆるフリーな水の OH 伸縮振動に帰属する 1,420 nm の吸収は Rw とともに限界点まで増大し、水分子同士の酸素結合に起因する 1,650 nm の吸収は $Rw=3.7$ 以上で現れ、その強度は $Rw=10.9$ 以上で急増した。この後者の吸収の出現および急増する Rw 値は、Fig.-2 中の δ が屈折する Rw 値とほぼ一致した。同様な結果は、既報のイオン性逆ミセル系^{4), 7)}においても観察されている。

ここで、1,420 nm の吸収が Rw とともに増大したのは、BDDAB 系にみられるように Rw とともにミセルが膨潤し⁴⁾、界面活性剤の極性基部への水の結合サイトが増大するためと考えられる。しかし、 δ 値の 2 つの屈折点の出現はミセル内部に可溶化状態の異なる 3 種類の水が存在することを示しており、その状態は近赤外スペクトル変化から説明することができる。すなわち、1,420 nm の吸収の変化からは、水素結合を有しない水、すなわち界面活性剤の極性基部である $=\text{N}^+(\text{CH}_3)_2\text{Cl}^-$ へ直接結合する水が可溶化初期から限界点までの領域で存在し、一方 1,650 nm の吸収が出現し、その強度

Fig.-3 Change of near-infrared spectra in the OH overtone stretching region with Rw at 0.10 mol $\cdot \text{kg}^{-1}$ DODAC.

が徐々に増大する $Rw=4$ から 11 付近までの領域では、その水和極性基部へ水素結合によって結合する水相が形成し、さらにその吸収が急増する $Rw=11$ 以上の領域では水同士の水素結合による、いわゆるバルク類似水相が形成することがわかる。この後者の 2 種類の水は、イオン性逆ミセル系^{4),7)}で観察されるように、1,650 nm の吸収が急増する領域では蛍光プローブの内部緩和時間の値がバルク水中で得られるそれとほとんど一致することから区別することができる。

3.3 水の可溶化状態と逆ミセル形成との関連性

上述のように、逆ミセル内部には可溶化状態の異なる 3 種類の水が存在することがわかったが、これらの領域は、Fig.-4 に示すように δ 値の屈折点に相当する Rw 値 (Fig.-2) を Fig.-1 中の水の可溶化領域内にプロットすることによって、領域 I、II および III として見積もることができる。これらの水の可溶化状態の違いは、また逆ミセル形成へ反映するものと考えられることから、

Fig.-4 Phase diagram of solubilization of water in DODAC/cyclohexane system.

光散乱法でそれぞれの領域におけるミセルの見掛けの平均会合数 ($\bar{n}$) の Rw 変化を測定した。その結果、Fig.-5 にみられるように、 $\bar{n}$ 値は $Rw=4$ 付近から増大し、 $Rw=12$ 以上からは急激に増大した。これら $\bar{n}$ の増大する Rw 値は、 δ が屈折する Rw 値と一致し、水の可溶化状態の違いが逆ミセルの大きさへ反映することがわかった。そこで、イオン性^{4),7)}および非イオン性逆ミセル系^{8)~10)}と同様に領域 I、II および III で形成するミセルを、それぞれ逆ミセル、膨潤ミセルおよび W/O マイクロエマルジョンと命名した。したがって、Fig.-4 の水の可溶化状態図は、また逆ミセル状態図と呼ぶこともできる。

3.4 逆ミセル形成パラメーター

Fig.-4 からわかるように、可溶化限界量が急増する界面活性剤濃度以上で膨潤ミセルおよび W/O マイクロエマルジョンが形成することから、この濃度を前述したように C_{swc} とした。一方、Fig.-4 中に示した点線および実線の直線の勾配は、膨潤ミセルおよび W/O マイクロエマルジョン形成に要する水の最少 Rw 値 (それ

Fig.-5 Plots of $\bar{n}$ vs. Rw .

Table-1 Parameters of micellar formation and solubilization powers of water.

Surfactant	Solvent	Temp./°C	C_{swc}^{*1}	R_{SMs}	$R_{w/o}$	SP_a	SP_m
DODACPP	Cyclohexane	25	0.01	3.3	12.3	12.0	20.9
BDDAB	Chlorobenzene	30	0.01	3.7	11.0	2.6	30.3

*1 Unit : mol·kg⁻¹

ぞれ R_{SMs} および $R_{w/o}$ と略記する) を与える。そこで、それらの直線について C_{swc} における水濃度および C_{swc} を補正し、 R_{SMs} および $R_{w/o}$ 値を算出した。得られた値は、界面活性剤の分子構造、溶媒および温度が異なるため直接比較することはできないが、同族体の BDDAB のミセル系で得られた値⁴⁾と SP 値とを一緒に Table-1 に示した。Table-1 からわかるように、DODAC 系の逆ミセル形成パラメーターである C_{swc} 、 R_{SMs} および $R_{w/o}$ は BDDAB 系のそれとほぼ同程度の値を示したが、水の可溶化能すなわち SP_a および SP_m 値が異なることがわかる。

ここで、両者の界面活性剤で逆ミセル形成パラメーターの R_{SMs} および $R_{w/o}$ がほぼ同程度の値を示したのは、これらの値が界面活性剤の極性基部の水和数に反映することによるものと考えられる。すなわち、もし両界面活性剤の極性基部の溶媒和が溶媒の種類にかかわらず同程度で、しかも、その水和数がイオン界面活性剤であるため 25℃ と 30℃ との間でほとんど変わらないとすると、 Cl^- と Br^- の水和数が同じであるため¹¹⁾、両者の界面活性剤で同程度の R_{SMs} と $R_{w/o}$ 値が得られたものと考えられる。一方、 $(SP_m - SP_a)$ 値から見積もられる W/O マイクロエマルション領域の大きさは、両者の界面活性剤間で著しく異なった。これは、一般に SP_m

が極性基部の水和数のほかに、アルキル基の bulkiness や溶媒の種類等の因子に依存するためと考えられる¹²⁾。

[平成 7 年 (1995 年) 4 月 17 日受理]

文 献

- 1) K. Kon-No, A. Kitahara, *J. Colloid Interface Sci.*, **33**, 124 (1970)
- 2) 今野紀二郎, 大野 允, 北原文雄, 日化, **91**, 598 (1970)
- 3) R.E. Verrall, S. Milioto, R. Zana, *J. Phys. Chem.*, **92**, 3939 (1988)
- 4) T. Kawai, K. Hamada, K. Kon-No, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **66**, 2804 (1993)
- 5) K. Kon-No, H. Asano, A. Kitahara, *Progr. Colloid Polymer Sci.*, **68**, 20 (1983)
- 6) A. Kitahara, *J. Colloid Sci.*, **12**, 342 (1957)
- 7) T. Kawai, K. Hamada, N. Shindou, K. Kon-No., *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **65**, 2715 (1992)
- 8) T. Kawai, N. Shindou, K. Kon-No., *Colloid Polymer Sci.*, **273**, 195 (1995)
- 9) T. Kawai, K. Hamada, N. Shindou, K. Kon-No., *J. Surface Sci. Technol.*, **8**, 45 (1992)
- 10) 今野紀二郎, 森田健司, 永沢裕之, 河井武司, 油化学, **43**, 490 (1994)
- 11) 化学便覧基礎編 (改訂 3 版) Vol. II, p. 717, 丸善 (1984)
- 12) 今野紀二郎, 上野雄二, 石井靖人, 北原文雄, 日化, **381** (1970)