ひも状ミセル溶液のダイナミックス

界面活性剤として CTAB, 塩として KBr および NaSal を用いた二つの系を例にとり, ひも状ミセル網目のダイナミックスを, 動的粘弾性, 動的光散乱, 強制レイリー散乱法により得られた結果に基づき展望した. 特に, 高分子系にはないミセル固有の性質である, ミセル鎖の切断・再結合ならびに交差・擦り抜けがダイナミックスに及ぼす影響について詳述した.

根本 紀夫

Norio Nemoto

京都大学化学研究所

1. はじめに

界面活性剤分子は, 有機溶媒と仲のよい炭化水素鎖と, 通常解離基を有する親水性部分よりなる分子量数百程度の, おたまじゃくしに似た形態の物質である. 両親媒性という性質をもつ界面活性剤分子は, 比較的低濃度で分子分散状態から会合状態へと構造転移し, 球状ミセルあるいは二重層平面構造ミセルを形成する. 前者の良い具体例がわれわれにとっておなじみの石鹸ミセルであり, 後者としては生体膜の基礎材料であるリン脂質膜があげられる. 高分子ミセルとしてはブロック共重合体ミセルが代表例であり, ミセル形態をとることにより熱力学的に安定に存在する物質は, われわれの身のまわりに多数存在している.

多くの界面活性剤が, 塩を含む水溶液中で球状および平面状ミセル以外の新しい形態, 長いひも状あるいは棒状に近いミセル形態をとることが最近の研究により明らかとなっている^{1)~5)}. 形成されたひも状ミセルは外見上高分子量の半屈曲性高分子鎖と類似しており, 顕著な粘弾性を示す. しかしながら, ひも状ミセル構造は, ミセル内部のアルキル鎖間の疎水結合やミセル外周辺部の親水基間の相互作用による分子間の凝集力, また塩と界面活性剤分子間の特殊な相互作用によって構築されたものであり, 単量体間の共有結合により長い鎖状構造をとる高分子とは, 構造を維持する力に本質的な相違がある. この力の相違は, ひも状ミセルと鎖状高分子の溶液物性にどのような差異として観測されるであろうか? 高分子希薄溶液研究で用いられている実験・解析法にのっとりひも状ミセルのキャラクタリゼーションを行うと以下のことがわか

る.

(1) 分子量 M あるいは中心軸に沿ってのミセルの長さ L_c は界面活性剤濃度 C_0 の増加とともに通常増大し, 温度 T の上昇に伴い低下する. 十分高温では, 球状ミセルへと構造転移する.

(2) 塩の種類, 濃度 C_s を変えると M は変わる

(3) 持続長 Q は C_0 , C_s , T の関数であり, 塩が異なると屈曲性も変る. Q は系によって変るが, 30~70 nm 程度であり, 半屈曲性鎖に分類できる. したがって, 重合が完了すれば分子量は不変である高分子系とは異なり, ミセル系では分子量が可変量である点に特徴がある.

ひも状ミセル同志が互いに重なり合って擬似網目構造を形成する濃度域では, 適切な分子量決定法がないため, ミセルが希薄溶液中と同じ程度の大きさの会合体を形成しているのかどうか現状ではわかっていない. この濃度域でのミセルのダイナミックスは, (1) 切断・再結合により分子量が時々刻々と変りうる (2) 交差した二本のミセル鎖はいったん融合・組み換えることによりたがいに擦り抜けることができるなどの, 高分子系にはないミセル固有の性質によりさらに複雑なものとなると予測される. 高分子系の場合, 鎖は互いに擦り抜けることができないというトポロジカルな制約があり, からみ合い効果として高分子ダイナ

根本紀夫 京都大学化学研究所 (611 宇治市五ヵ庄) 助教授, 工博

1968年京大工学研究科博士課程修了, 京大化研助手を経て, 1989年助教授. 1973~75年ウィスコンシン大協同研究員, 1990年ウィスコンシン大招聘教授. 専門は高分子物理化学. <趣味> テニス, 絵画, 音楽鑑賞

ミックスに大きな影響を与えることはよく知られている^{6),7)}。

カチオン性界面活性剤臭化セチルトリメチルアンモニウム (CTAB) は、臭化カリウム (KBr) 水溶液中においてもサリチル酸ナトリウム (NaSal) 水溶液中においてもひも状ミセルを形成する。本稿では、この二つの系のダイナミックスを、動的粘弾性、強制レイリー散乱および動的光散乱法を用いていくつかのグループにより詳細に調べられた結果をまとめて述べる。添加塩の種類により動的物性が劇的に変化するミセル系の特異性、また先に述べたミセル固有の性質がダイナミックスにどう反映されるかを明確に示してみたい。

2. 動的粘弾性および自己拡散挙動

2-1. CTAB/NaSal 系

CTAB/NaSal ひも状ミセルの動的粘弾性挙動は、四方ら^{8),9)}、今榮ら¹⁰⁾、筆者らのグループ^{11)~13)}により詳しく調べられている。 $C_0 \approx 10^{-3}$ M 程度の希薄溶液では、バネ・ビーズ模型で動的挙動が記述できる高分子鎖と類似した広い緩和時間分布で特徴づけられる粘弾性を示し、ミセルが互いに重なり合う $C_0 \geq 5 \times 10^{-3}$ M では、幅広いゴム状平坦域が観測される。さらに濃度を高くしていくと、 C_s と C_0 の比が1以上の系では、貯蔵ならびに損失弾性率、 $G'(\omega)$ 、 $G''(\omega)$ の周波数 ω 依存性は、(1) 式の緩和時間 τ_M と平坦弾性率 G_N で特徴づけられる単一緩和の Maxwell 模型で記述できるようになる^{8),11)}。

$$G'(\omega) = \frac{G_N \omega^2 \tau_M^2}{1 + \omega^2 \tau_M^2}, \quad G''(\omega) = \frac{G_N \omega \tau_M}{1 + \omega^2 \tau_M^2} \quad (1)$$

単一緩和時間で網目の粘弾性が記述できる系は、筆者の知る限りでは界面活性剤水溶液が初めてである。 G_N の濃度依存性は $G_N \propto C_0^{2 \sim 2.3}$ で表わされ、高分子からみ合い溶液のゴム状平坦弾性率の濃度依存性と一致する。一方 τ_M は C_s/C_0 一定の条件下で、 C_0 増加に伴い一旦減少し、 $C_0 \approx 0.15$ M で極小をとった後、再び増加するという C_0 依存性を示す。からみ合い系では τ_M は常に高分子濃度の単調増加関数であり、ミセル網目系の特異性がうかがえる。 τ_M の塩濃度依存性は、図1に示すようにさらに複雑であり、 C_s/C_0 の増加とともに極小・極大を示しながら最終的に三桁程度減少している¹²⁾。他のひも状ミセル塩化セチルピリジニウム/NaSal 系についても、 τ_M の C_0 、 C_s/C_0 依存性は同様な結果となっている¹⁴⁾。

τ_M の C_0 、 C_s/C_0 依存性により見いだされたひも状ミセルの特異性が、最も遅い分子運動である分子全体の並進運動に対して観測できるかどうか、強制レイリ

図1 $C_0=0.1$ M の CTAB/NaSal ひも状ミセルの自己拡散係数 D_s (上图) ならびに力学緩和時間 τ_M の C_s/C_0 依存性

ー散乱法を用いて自己拡散係数 D_s の測定を行った。 D_s は C_0 とともに増加し、 τ_M が極小値をとる $C_0 \approx 0.15$ M で極大を示した後減少する。また図1に示すように、 D_s の極大・極小が τ_M の極小・極大にほぼ対応していることが図よりわかる。 τ_M 、 D_s とともに単調な温度依存性を示し、ひも状ミセル構造が不安定化する高温では極小・極大は消失する。上の結果はミセル網目の粘弾性緩和と分子の並進拡散が同一の分子運動機構により生じていることを示している。

CTAB/NaSal ミセル網目の特異な動的挙動は、界面活性剤と塩との強い相互作用に起因する。この系では、CTA⁺ カチオンと Sal⁻ アニオンが1対1に会合して電氣中に中性なコンプレックスを作り、生じたコンプレックスがミセル中心軸に対し放射状に配置し安定なミセルを形成している。したがって $C_s/C_0 \geq 1$ では、NaSal 塩は通常の塩として働く一静電遮蔽効果によるミセルの安定化—以外に、一部の Sal⁻ イオンはミセル内部に浸入しミセル構造を不安定にする。互いに相反する二つの効果が τ_M 、 D_s の極小・極大をも

たらずことになる。

四方らは水中に解離している自由な Sal^- イオンの濃度 C^* を NMR 測定から求め、 τ_M を C_s^* に対してプロットすると、すべての τ_M データが C_0 に無関係に一本の曲線上に乗ることを見出した⁹⁾。この結果ならびに G' 、 G'' の ω 依存性が単一の緩和時間で記述できることに基づき、この系の力学緩和は、交差した2本のミセルが水中の自由 Sal^- イオンの助けをかりて融合・組み換えを行うことにより生じると、彼らは推論した。筆者らは、準濃度厚溶液中での棒状高分子の動的理論を用い、低 C_0 域での D_s ならびに τ_M の C_0 、 C_s/C_0 依存性は棒の長さが C_0 、 C_s/C_0 とともに変化するとしても説明可能であることを示した¹²⁾。この推論については後にもう一度触れる。

2-2. CTAB/KBr 系

添加塩が KBr のような単純塩の場合、結果はかなり単純となる。CTAB/KBr 水溶液は $C_0 \approx 0.1 \text{ M}$ 以上の濃度で顕著な粘弾性挙動を示し、 G' 、 G'' の ω 依存性は CTAB/NaSal 系と同様に (1) 式で記述される。 C_0 一定の条件下で、この系の τ_M および定常流粘度 η は C_s の増加に伴い単調に増加し、 T の上昇に伴って減少する¹⁰⁾。第一番目の結果は、 C_s が増加するとミセル表面に分布している正電荷間の反発力が遮蔽され、ミセルがより長く、より剛くなるためであり、高分子電解質水溶液の性質— C_s 増加に伴い、高分子は棒状分子から屈曲性鎖へと移行する—と対照的である。 C_s および T 一定では、 τ_M は C_0 とともに単調に増加し、依存性の強さは、 $\tau_M \propto C_0^{3.1}$ と、高分子からみ合い系と同程度である。光漂白蛍光回復法を用いて得られた D_s は C_0 の増加とともに減少し、その減少の勾配は、 C_s 増加とともに小さくなる傾向が見られた¹⁷⁾。 τ_M および D_s の C_0 依存性は、高分子からみ合い系のダイナミックスに対する管模型理論⁶⁾ でもまたミセル切断・再結合を考慮した修正管模型理論¹⁸⁾ のいずれでも説明可能である。Candau らは¹⁹⁾、 G' 、 G'' の Cole-Cole プロットへ計算曲線²⁰⁾ をフィットさせ、切断・再結合の特性緩和時間 τ_0 を評価した。得られた値は、温度ジャンプ法から求めた値とほぼ一致しており²¹⁾、ミセルの切断・再結合が網目の力学緩和に確かに関与していることはほぼ間違いないと考えられる。

この系でも、 η は高塩濃度で減少することが最近の研究によりわかってきており、からみ合った線状ミセル鎖から枝分れ高分子のゲル構造に近い状態への構造転移の可能性が論じられている²²⁾。

3. 動的光散乱

動的光散乱は、濃度ゆらぎの減衰過程から溶液中での分子運動に関する情報を得る方法である。高分子希薄溶液を対象とすると、分子の並進拡散および分子内緩和運動を知ることができる。高分子が互いに重なり合う準濃厚域では、網目の局所的な濃度ゆらぎに対応する協同拡散係数 D_c が評価できる。

CTAB/KBr 系の D_c は希薄域では C_0 の増加に伴い減少し、準濃厚域に入ると $D_c \propto C_0^{0.77}$ のべき則に従い C_0 とともに増加する¹⁰⁾。指数値 0.77 は Cates の理論予測にほぼ従い⁸⁾、高分子/良溶媒系の値 0.67 より少し大きい。CTAB/NaSal 系の D_c は、網目を形成している濃度域 $5 \times 10^{-2} \text{ M} \leq C_0 \leq 0.3 \text{ M}$ において、 C_s/C_0 一定の条件下でミセル鎖の剛直性がまずに従い一度減少し、 $C_0 = 1 \times 10^{-2} \text{ M}$ で極小をとり、高 C_0 で $D_c \propto C_0^{0.45}$ のべき則に従い増大する²³⁾。指数値 0.45 は網目点間のミセル形態が棒に近いことを予想させる。

CTAB/NaSal ミセルの動的光散乱挙動は、低 C_0 域と高 C_0 域では明瞭に異なる。キュムラント解析により求まる一次のキュムラント Γ_1 の散乱ベクトル $q=0$ への外挿値 D_c は、 $C_0 \approx 1 \times 10^{-2} \text{ M}$ の低濃度では C_s/C_0 の増加に伴い極小・極大を示す。また D_c は T とともに単調増加し、高温では C_s/C_0 に無関係となる。 Sal^- イオンの増加に伴う屈曲性の変化ならびに温度上昇による屈曲性の増大がその原因である。網目

(○) $C_0 = 1 \times 10^{-2} \text{ M}$, $C_s/C_0 = 1 \sim 41$, $T = 25 \sim 40^\circ \text{C}$;
(●) $C_0 = 6 \times 10^{-3} \text{ M}$, $C_s/C_0 = 1$; (■) $C_0 = 2 \times 10^{-2} \text{ M}$, $C_s/C_0 = 1$;
(◆) $C_0 = 3 \times 10^{-3} \text{ M}$, $C_s/C_0 = 1$
実線は高分子準濃厚溶液に対する理論曲線。

図2 $\Gamma_1/q^2 D_c$ 対 $q\xi_H$ の換算プロットにより動的スケールリング則が成立することを示す

●, ■, ▲ τ_s ; ○, □, △, ◇, ▽ τ_M .
 図3 $C_D=0.1M$ の CTAB/NaSal ひも状ミセル網目の動的散乱からの特性緩和時間 τ_s と動的粘弾性からの緩和時間 τ_M との比較

点間のミセル鎖の分子内緩和運動からの寄与により、 Γ_0/q^2 は q とともに増加し、高角度側で q にほぼ比例する。 D_c から、Stokes-Einstein 式を用い濃度ゆらぎの流体力学相関長 ξ_h を求め、無次元量 $\Gamma_0/q^2 D_c$ 対 $q\xi_h$ の換算プロットを行ったのが図2である。 C_D , C_s/C_D あるいは T の異なる全データはすべて一本のマスターカーブ上に乗り、動的スケーリング則が成立する。動的スケーリング則は非常に長いひも状ミセル網目において初めてその成立が確認されたことになる。図中の実線は線状高分子網目に対する理論曲線であり、データとよく一致している。CTAB/NaSal ミセルが、動的散乱測定での時間尺度であるミリ秒程度では切断・再結合していないこと、 ξ_h により剛さが評価できていることが、上の結果からわかる。

$C_D \geq 5 \times 10^{-2} M$ の濃度域では、 Γ_0/q^2 は q に依存せず一定となり、また D_c も C_s/C_D に依存しない。さらに、協同拡散モード以外に遅い濃度ゆらぎの減衰過程が観測される²⁴⁾。遅いモードの減衰速度 Γ_s は q に依存せず一定値をとり、このモードが緩和モードであることがわかる。特性緩和時間 τ_s として Γ_s の逆数を取り、同一試料の動的粘弾性データを (1) 式により解析して得られる τ_M と比較したのが図3である。複雑な C_s/C_D 依存性にもかかわらず、両者は良く一致している。ゆらぎによる物質の流れが網目の変形を生じ、濃度ゆらぎが変形網目を支える応力の緩和により減衰する、濃度ゆらぎと応力のカップリングが存在することが確認された。この結果は、高濃度域での力学緩和はミセル鎖の融合・組み換えによって生じるとするモデル⁹⁾ を支持する。

4. まとめ

本稿では、界面活性剤ミセルの示す多彩な性質の内、外見上は高分子鎖と類似するひも状ミセルが形成する網目のダイナミクスに焦点を絞り、現在までに得られている知見を紹介した。高分子とミセルの複合系、相互作用の解明が今後の研究課題と考えられる。

文 献

- 1) H. Hoffmann, G. Ebert: *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **27**, 902 (1988)
- 2) G. Porte, J. Appell, Y. Poggil: *J. Phys. Chem.*, **84**, 3105 (1980)
- 3) S.J. Candau, E. Hirsch, R. Zana: *J. Colloid Interface Sci.*, **105**, 521 (1985)
- 4) T. Imae, R. Kamiya, S. Ikeda: *J. Colloid Interface Sci.*, **108**, 215 (1985)
- 5) T. Shikata, Y. Sakaiguchi, H. Urugami, A. Tamura, H. Hirata: *J. Colloid Interface Sci.*, **119**, 291 (1987)
- 6) M. Doi, S.F. Edwards: *The Theory of Polymer Dynamics*, Oxford University Press (1986)
- 7) N. Nemoto, M. Kishine, T. Inoue, K. Osaki: *Macromolecules*, **24**, 1648 (1991)
- 8) T. Shikata, H. Hirata, T. Kotaka: *Langmuir*, **3**, 1081 (1987)
- 9) T. Shikata, H. Hirata, T. Kotaka: *Langmuir*, **4**, 354 (1988)
- 10) K. Hashimoto, T. Imae, K. Nakazawa: *Colloid & Polym. Sci.*, **270**, 249 (1992)
- 11) 山村 武, 日下敏嗣, 高取永一, 井上正志, 根本紀夫, 尾崎邦宏, 四方俊幸, 小高忠男: 日本レオロジー学会誌, **19**, 49 (1991)
- 12) N. Nemoto, T. Yamamura, K. Osaki, T. Shikata: *Langmuir*, **7**, 2607 (1991)
- 13) N. Nemoto, M. Kuwahara: *Langmuir*, **9**, 419 (1993); *Colloid & Polym. Sci.*, **272**, (1994) 印刷中
- 14) H. Rehage, H. Hoffmann: *J. Phys. Chem.*, **92**, 4712 (1988)
- 15) F. Kern, R. Zana, S.J. Candau: *Langmuir*, **7**, 1344 (1991)
- 16) S.J. Candau, E. Hirsch, R. Zana, M. Adam: *J. Colloid Interface Sci.*, **122**, 430 (1988)
- 17) R. Mesager, A. Ott, D. Chatenay, W. Urbach, D. Langevin: *Phys. Rev. Lett.*, **60**, 1410 (1988)
- 18) M.E. Cates: *Macromolecules*, **20**, 2289 (1987)
- 19) F. Kern, P. Lemarchal, S.J. Candau, M.E. Cates: *Langmuir*, **8**, 437 (1992)
- 20) M.S. Turner, M.E. Cates: *J. Phys. (Paris)*, **51**, 977 (1990)
- 21) S.J. Candau, E. Hirsch, R. Zana, M. Delsanti: *Langmuir*, **5**, 1525 (1989)
- 22) S.J. Candau, A. Khatory, F. Lequeux, F. Kern: *J. Phys. IV*, **3**, 197 (1993)
- 23) A. Koike, T. Yamamura, N. Nemoto: *Colloid & Polym. Sci.*, **272**, (1994) 印刷中
- 24) N. Nemoto, M. Kuwahara, M. Yao, K. Osaki: submitted to *Langmuir*