—技術論文—

分子集合体のサイズに対する第四級アンモニウム塩型カチオン
界面活性剤の化学構造と温度の影響¹⁾

(2000年11月20日受理)

堀内 照夫*・真島 利明・吉井 徹・田村 隆光

サリチル酸ナトリウム共存下での第四級アンモニウム塩型カチオン界面活性剤の配管抵抗減少効果と分子集合体の長さに対する温度の影響を、アルキル基の炭素鎖長および2-ヒドロキシエチル基の置換数を変えたカチオン界面活性剤について検討した。NaSal/cationics 系水溶液のキャラクタリゼーションをDR効果、圧力損失、第一法線応力差(N_1)および粒子径で行った結果、NaSal/cationics 系水溶液の分子集合体の長さが40 nm以上のとき、65–80%の高いDR効果を示したが、30 nm以下では、DR効果は5–7%であった。以上の結果、DR効果発現のために、分子集合体の長さが重要な役割を果たしていると思われる。

1 緒 言

近年、カチオン界面活性剤水溶液中で形成される分子集合体の中で、棒状ミセルのような高次分子集合体^{3)–5)}は管内の乱流を制御し、管壁と流体間の摩擦係数を低減する現象が多数報告されている^{6)–8)}。そして、この界面活性剤による配管抵抗減少技術(DR技術)の地域冷暖房システムへの応用開発が盛んに研究されている⁹⁾。

サリチル酸ナトリウム/カチオン界面活性剤系水溶液中で形成される分子集合体はアルキル鎖長や温度により著しく変化する転移濃度(C_t)により規定され、球状ミセル→棒状ミセル転移現象を示すことが報告されている⁶⁾。転移濃度以下であると、球状ミセルが支配的となり、DR効果は発現しない。

棒状ミセルによるDR効果発現の作用機構に関してはSANSによる棒状ミセルの管内流の配向挙動¹⁰⁾¹¹⁾ならびにせん断誘起構造(shear-induced structure; SIS)形成性^{7)12)–14)}の観点から盛んに研究されている。しかしながら棒状ミセルの絡み合いはミセル間の相互作用が直接ミセル自身の解離、再結合に関与するため、そのダイナミクスは複雑で未知の点が多い。

本論文では、NaSal/cationics 系水溶液のDR効果に対する界面活性剤の分子集合体のサイズおよび温度の影響について報告する。

2 実 験

2.1 試 料

テトラデシルビス(2-ヒドロキシエチル)メチルアンモニウムクロリド(TDHMA)、ヘキサデシルビス(2-ヒドロキシエチル)メチルアンモニウムクロリド(HDHMA)、オクタデシルビス(2-

ヒドロキシエチル)メチルアンモニウムクロリド(ODHMA)、トリメチル(*cis*-9-オクタデセニル)アンモニウムクロリド(TMO-DA)、2-ヒドロキシエチルジメチル(*cis*-9-オクタデセニル)アンモニウムクロリド(HDMOA)、ビス(2-ヒドロキシエチル)メチル(*cis*-9-オクタデセニル)アンモニウムクロリド(HMODA)、トリス(2-ヒドロキシエチル)(*cis*-9-オクタデセニル)アンモニウムクロリド(THODA)、およびサリチル酸ナトリウム(NaSal)は前報²⁾のものをを用いた。

2.2 測 定

2.2.1 レオロジー測定: 供試料溶液の調製、その試料溶液の粘性係数(η)および第一法線応力差(N_1)の測定は既報²⁾に準じて行った。

2.2.2 会合体の長さ: NaSal/cationics 系水溶液の会合体の長さは光散乱光度計DLS-700(大塚電子㈱)を用いて測定した。本装置の測定原理は光子相関分光法に基づくものである。今、供試料にレーザー光(Arレーザー: 488 nm)を照射すると、その散乱光は溶液中の分散粒子の速度に応じて、連続的な散乱強度として検出される。すなわち、小さな分散粒子は速く動き、高い変動振動を、また、大きな分散粒子はゆっくり動き、低い変動振動を与える。この変動信号(強度)は自己相関関数によって与えられ、自己相関関数から減衰定数(Γ)が求められる。そして、この減衰定数を用いて拡散係数(D)を算出する。流体力学的径(ストークス径(d))は(1)式によって与えられる。

$$d = kT / (3\pi\eta_0 D) \quad (1)$$

ここで、 k はボルツマン定数、 T は絶対温度、 η_0 は溶媒の粘度である。

2.2.3 DR効果の評価: カチオン界面活性剤水溶液の配管抵抗減少効果(DR効果)は既報²⁾に準じて行った。

3 結果および考察

3.1 NaSal/HMODA 系水溶液の圧力損失の温度依存性

前報²⁾で、カチオン界面活性剤の DR 効果に対するアルキル基の炭素鎖長および 2-ヒドロキシエチル基の置換数の影響について報告した。流動条件下で、カチオン界面活性剤水溶液の分子集合状態を知るため、NaSal/cationics 系水溶液の圧力損失のアレニウスプロットを行った。その一例として、Fig. 1 および Fig. 2 に、NaSal/HMODA 系水溶液および水の圧力損失のアレニウスプロットを示す。

水単独系の場合、Fig. 2 に示すように、温度($1/T$)に対する圧力損失(ΔP)は単調な右上がりの直線を示し、屈曲点は観察されなかった。そして、流速が速くなるにつれて、その圧力損失(ΔP)は単調に上昇傾向を示した。しかし、NaSal/HMODA 系水溶液の場合、Fig. 1 に示すように、温度($1/T$)に対する圧力損失(ΔP)は 60 °C 以上で、流速によらず左上がりの直線を示した。しかし、60 °C 以下の温度領域において、流速が 1.36 m/s 以下では、その圧力損失(ΔP)の値は水より小さく、ほぼ一定の値を示した。しかし流速が 1.70 m/s 以上になると、ある温度で屈曲点を持つ右上がりの直線を示した。そして流速がさらに増加すると、この屈曲点は高温側にシフトする興味ある結果を示した。このことは配管中の流動条件下で、NaSal/HMODA 系水溶液の粘弾性に変化が生じたことを示唆している。

3.2 NaSal/HMODA 系水溶液の第一法線応力差(N_1)の温度依存性

NaSal/HMODA 系水溶液のせん断誘起構造 (shear-induced structure; SIS) の形成性に対する温度の影響を知るため、その水溶液の第一法線応力差(N_1)を測定した。

Fig. 3 に示すように、10 °C においては、NaSal/HMODA 系水溶液の第一法線応力差(N_1)はずり速度の増加とともに増加し、

ずり速度、約 800 s^{-1} ではほぼ一定の値を示した。これは NaSal/HMODA 系水溶液中の棒状ミセルのような高次の分子集合体が流動条件下で伸長・変形し、せん断誘起構造が形成したことを示唆している。しかし、温度が上昇するにつれて、NaSal/HMODA 系水溶液の第一法線応力差(N_1)は減少し、40 °C で第一法線応力差(N_1)は負の値となり、ずり速度とともに減少した。このことは NaSal/HMODA 系水溶液が粘弾性溶液からニュートン流体へと変化したことを示唆している。この結果は以下のように考えられる。NaSal/HMODA 系水溶液は一般的な界面活性剤水溶液と同様に臨界ミセル濃度 (CMC) 以上で、球状ミセルを形成する。この球状ミセルはその CMC より高いある濃度(転移濃度；

Fig. 2 Plots of pressure loss (ΔP) for water against $1/T$. Flow rate (m/s): ■; 0.68, ◆; 1.02, *; 1.36, □; 1.70, ◇; 2.04, ×; 2.38, ○; 2.72, +; 3.06, ●; 3.40.

Fig. 1 Plots of pressure loss (ΔP) for NaSal/HMODA solutions against $1/T$. Molar ratio of NaSal/HMODA = 1.5. Concentration of HMODA: 1000 ppm. Flow rate (m/s): ■; 0.68, ◆; 1.02, *; 1.36, □; 1.70, ◇; 2.04, ×; 2.38, ○; 2.72, +; 3.06, ●; 3.40.

Fig. 3 Effect of temperature on first normal stress difference (N_1) for HMODA complexed with NaSal. Molar ratio of NaSal/HMODA = 1.5. Concentration of HMODA: 1000 ppm. Temperature (°C): ■; 10, ◆; 25, *; 30, □; 35, ◇; 40, ×; 55.

C_4)以上で棒状ミセルに転移する。この棒状ミセルの形成を決定する転移濃度(C_t)は温度が高くなると著しく増加し、かつ棒状ミセルの長さも減少することが報告されている⁶⁾。したがって、所定濃度の NaSal/HMODA 系水溶液中の棒状ミセルは温度が高くなるにつれて、球状ミセルへと転移し、かつ残存している棒状ミセルの長さも減少するため、せん断誘起構造(SIS)の形成が抑制されたものと思われる。

以上の結果から、SIS の形成を誘起する粘弾性溶液の性質に NaSal/HMODA 系水溶液中の分子集合体の長さが重要な役割を果たしていることが示唆された。

3.3 NaSal/cationics 系水溶液中の分子集合体の長さに対する温度の影響

アルキル基の炭素鎖長および 2-ヒドロキシエチル基の置換数を変えたカチオン界面活性剤を用いて NaSal/cationics 系水溶液中の分子集合体の長さに対する温度の影響を調べた。

Fig. 4 に 2-ヒドロキシエチル基の置換数を 2 個に固定し、アルキル鎖長が異なるカチオン界面活性剤の分子集合体の長さに対する温度の影響を示す。

NaSal/cationics 系水溶液中の分子集合体の長さは、 $R=C_{16}$ では温度 40 °C, $R=C_{18}$ では温度 50 °C に極大値を持つ曲線となった。また、アルキル鎖長が不飽和の *cis*-9-オクタデセニル基($R=C_{18:1}$)では、 $R=C_{18}$ の場合と同じように、温度 50 °C で極大値を持つ曲線となった。しかし、20–70 °C の温度範囲で、 $C_{18:1}$ の分子集合体の長さは C_{18} より小さかった。分子集合体の長さが 20 °C から極大値を示す温度に至る過程でわずかに増加する理由は、臨界充填パラメーター(CPP)の概念から説明できる。すなわち、用いた界面活性剤はいずれも 2 個の 2-ヒドロキシエチル基を持っている。温度上昇とともに、2-ヒドロキシエチル基のまわりの水和水が脱水される。そのため、カチオン界面活性剤の親水基の断面積が減少するので、CPP は大きくなるため、分子集合体が増加したと推定される。しかし、極大値を示す温度より

さらに温度が上昇すると、NaSal/cationics 系水溶液の球状ミセル→棒状ミセル転移を示す転移濃度が増加する。そのため、温度上昇とともに、棒状ミセル数が減少し、球状ミセル数が支配的となるので、見掛けの分子集合体の長さは著しく減少する。

一方、 $R=C_{14}$ では、分子集合体の長さが極大値を持たず、温度とともに減少したことは、NaSal/TDHMA 系水溶液の球状ミセル→棒状ミセル転移を示す転移濃度が高く、かつ温度上昇とともに増加するため、すでに 20 °C で棒状ミセルよりむしろ球状ミセルの寄与率が大きいため、温度とともに、分子集合体の長さが減少したものと思われる。このことは Fig. 5 に示すアルキル鎖長の異なるカチオン界面活性剤の第一法線応力差(N_1)の結果からも示唆される。

カチオン界面活性剤のアルキル鎖長が C_{16} , C_{18} , $C_{18:1}$ では、それぞれの第一法線応力差(N_1)はざり速度とともに上昇し、せん断誘起構造(SIS)の形成を示したが、 C_{14} では、ざり速度が 1200 s^{-1} 以上で初めて第一法線応力差(N_1)がわずかに発現した。

一方、Fig. 6 にアルキル鎖を *cis*-9-オクタデセニル基($C_{18:1}$)に固定し、異なる 2-ヒドロキシエチル基の置換数のカチオン界面活性剤の分子集合体の長さに対する温度の影響を示す。

分子集合体の長さは、いずれの場合も、温度 50 °C で極大値を持つ曲線となった。2-ヒドロキシエチル基の置換数が 0–2 個の場合、その分子集合体の長さは 50 °C までの温度範囲ではほぼ同じ傾向を示した。しかし、2-ヒドロキシエチル基を 3 個置換した THODA の分子集合体の長さは 2-ヒドロキシエチル基の置換数が 0–2 個のものと比較して、いずれの温度条件においても小さい値となった。

これは Fig. 7 に示す 2-ヒドロキシエチル基の置換数の異なる第一法線応力差(N_1)の結果から示唆されるように、2-ヒドロキシエチル基が 3 個置換されると、その立体障害のため、高次分子集合体の形成が抑制されたものと思われる。

Fig. 4 Effect of temperature on aggregate size for cationics with various alkyl chain length complexed with NaSal. Molar ratio of NaSal/cationics = 1.5. Concentration of cationics: 1000 ppm. Symbols: ■; TDHMA, ◆; HDHMA, *; ODHMA, □; HMODA.

Fig. 5 Effect of alkyl chain length on first normal stress difference (N_1) for NaSal/cationics solutions at 25 °C. Molar ratio of NaSal/cationics = 1.5. Concentration of cationics: 1000 ppm. Symbols: ■; TDHMA, ◆; HDHMA, *; ODHMA, □; HMODA.

Fig. 6 Effect of temperature on aggregate size for cationics with various 2-hydroxyethyl group numbers complexed with NaSal. Molar ratio of NaSal/cationics = 1.5. Concentration of cationics: 1000 ppm. Symbols: ■; TMODA, ◆; HDMOA, *; HMODA, □; THODA.

Fig. 7 Effect of 2-hydroxyethyl group numbers on first normal stress difference (N_1) for NaSal/cationics solutions at 25 °C. Molar ratio of NaSal/cationics = 1.5. Concentration of cationics: 1000 ppm. Symbols: ■; TMODA, ◆; HDMOA, *; HMODA, □; THODA.

3.4 分子集合体の長さと DR 効果

Fig. 8 に所定温度における NaSal/cationics 系水溶液中の分子集合体の長さとそのときの最大 DR 効果のランダムプロットの関係を示す。

NaSal/cationics 系水溶液の DR 効果は分子集合体の長さに対応し、不連続に変化している。すなわち、NaSal/cationics 系水溶液中の分子集合体の長さが 40 nm 以上のとき、高い DR 効果が

Fig. 8 Random plots of maximum DR effect as a function of aggregate size for NaSal/cationics solutions at a given temperature. Molar ratio of NaSal/cationics = 1.5. Concentration of cationics: 1000 ppm. Symbols: ■; TDHMA, ◆; HDHMA, *; ODHMA, □; TMODA, ◇; HDMOA, ×; HMODA, ○; THODA.

発現するが、分子集合体の長さが 30 nm 以下では、DR 効果はほとんど発現しなかった。

以上の結果、DR 効果の発現のためには、40 nm 以上の分子集合体が存在していることが重要であると結論された。

4 結 論

サリチル酸ナトリウム共存下での第四級アンモニウム塩型カチオン界面活性剤の配管抵抗減少効果と分子集合体の長さに対する温度の影響をアルキル基の炭素鎖長および 2-ヒドロキシエチル基の置換数を変えたカチオン界面活性剤について検討した。その結果、NaSal/cationics 系水溶液では分子集合体の長さが 40 nm 以上のとき、65–80% の高い DR 効果を示したが、分子集合体の長さが 30 nm 以下では、DR 効果は 5–7% であった。以上の結果、DR 効果発現のために、分子集合体の長さが重要な役割を果たしていると思われる。

- 1) この報文を“第四級アンモニウム塩型カチオン界面活性剤水溶液の配管抵抗減少効果(第2報)”とする。
- 2) 前報(第1報), 堀内照夫, 吉井 徹, 真島利明, 田村隆光, 菅原 均, 日化, **2001**, 415.
- 3) T. Shikata, Y. Sakaiguchi, H. Urakami, A. Tamura, H. Hirata, *J. Colloid Interface Sci.*, **119**, 29(1987).
- 4) Y. Sakaiguchi, T. Shikata, H. Urakami, A. Tamura, H. Hirata, *Colloid Polym. Sci.*, **265**, 750(1987).
- 5) 加藤 直, 電気化学, **64**, 862(1996).
- 6) D. Ohlendorf, W. Interthal, H. Hoffmann, *Rheol. Acta*, **25**, 468(1986).
- 7) H. Hoffmann, G. Ebert, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **27**, 902(1988).
- 8) B. Lu, X. Li, L. E. Scriven, H. T. Davis, Y. Talmon, J. L. Zakin, *Langmuir*, **14**, 8(1998).
- 9) ダウケミカル, 日特表 昭 58-501822(1983); ヘキスト, 日特開 昭 59-46246 (1984); ヘキスト, 日特開 昭 60-

- 158145(1985).
- 10) H. W. Bewersdorff, J. Dohmann, J. Langowski, P. Lindner, A. Maack, R. Oberthur, H. Thiel, *Pysica B*, **156 & 157**, 508(1989).
- 11) P. Lindner, H. W. Bewersdorff, R. Heen, P. Sittart, H. Thiel, J. Langowski, R. Oberthur, *Prog. Colloid Polym. Sci.*, **81**, 107(1990).
- 12) Y. Hu, E. F. Matthys, *Rheol. Acta.*, **35**, 470(1996).
- 13) Y. Hu, E. F. Matthys, *J. Rheol.*, **41**, 151(1997).
- 14) B. Lu, X. Li, J. L. Zakin, Y. Talmon, *J. Non-Newtonian Fluid Mech.*, **71**, 59(1997).

Effect of Chemical Structure of Quaternary Ammonium Salt-type Cationic Surfactants and Temperature on Aggregate Size

Teruo HORIUCHI*, Toshiaki MAJIMA, Toru YOSHII and Takamitsu TAMURA

*Material Science Research Center, Lion Corporation; 13-12, Hirai 7-Chome,
Edogawa-ku, Tokyo 132-0035 Japan*

Effect of temperature on drag reduction behavior of quaternary ammonium salt cationic surfactant solutions with sodium salicylate (NaSal) was investigated in terms of 1) alkyl chain length and 2) number of 2-hydroxyethyl groups. Characterization concerning DR effect, pressure loss, first normal stress difference (N_1) and aggregate size for NaSal/cationics solutions were carried out. NaSal/cationics solutions containing above 40 nm-sized aggregation had a large DR effect ranged from 65–80%. However, the effect suddenly changed to 5–7% below 30 nm in aggregate size. The aggregate size apparently plays an important role in DR effect.

~~~~~