解 説

色材, 73 [3], 139-144 (2000)

両親媒性分子を用いた界面物性の動的制御

酒井秀樹*

1. はじめに

両親媒性分子は溶液中において、表面（界面）張力低下、分子集合体の形成、溶媒に不溶な物質の可溶化などの種々の機能を発現するため、洗浄、香粧品、医薬品など幅広い分野への応用が行われている。近年では、両親媒性分子中に種々の機能性部位を導入したり、両親媒性分子が形成する分子集合体を微小な反応場として用いた機能性物質の調製など、さらに付加価値の高い応用についても盛んに検討が行われている。本稿では、両親媒性分子を用いた界面（固-液、液-液界面）物性の制御に関する最近の研究例について、筆者らの結果を中心に概説する。

2. 分子集合体形成の光電気化学反応によるスイッチング

ミセル・ベシクルなどの両親媒性分子が形成するコロイド次元分子集合体の形成-崩壊を外部からの刺激により制御することは、集合体内部に内包（可溶化）された物質の徐放性の制御や、集合体内部を反応場として用いた機能性超微粒子調製などへの応用の見地から興味深い。ミセルの形成-崩壊を電気・光などの外部刺激により制御する試みは多数行われている¹⁻⁴⁾。たとえば、佐治ら^{1,2)}は、電気化学活性なフェロセニル基を修飾した界面活性剤が形成するミセルが、その酸化・還元により崩壊-再形成を可逆に繰り返すことを見だし、さらにこの現象を“ミセル電解法”と呼ばれる有機薄膜調製法へと展開している。

一方、二分子膜構造を有するベシクルの形成を可逆に制御する試みはこれまでほとんど検討されていない。Gokelら⁵⁾は、フェロセニル基修飾界面活性剤分散溶液に超音波処理を行って調製したベシクルが、電解酸化によりモノマーに分解すると報告しているが、一度崩壊させたベシクルを還元して再形成させることはできない。これは、ベシクルがミセルと異なり通常熱力学的に非平衡な系であるからである。また、国武らにより、

アゾベンゼンを修飾した両親媒性分子によるベシクル調製に関して精力的な検討が行われ、光異性化による膜透過性の変化などが調べられているが、ベシクルの形成そのものを光照射により制御するにはいたっていない^{6,7)}。

ところで、カチオン性とアニオン性の界面活性剤を所定の濃度・割合で混合するとベシクルが自発的に形成することが見いだされ、近年 Kaler⁸⁾、近藤⁹⁾らにより势力的に研究されている。そこで我々は、電気化学および光化学反応により界面化学的性質が可逆に変化する機能性カチオン界面活性剤をアニオン界面活性剤と混合することにより自発ベシクルを調製し、ベシクルの形成および崩壊を光電気化学反応により可逆に制御することを試みた^{10,11)}。

2.1 フェロセン修飾界面活性剤を用いたベシクル形成の電気化学制御¹⁰⁾

電気化学活性なカチオン界面活性剤として、FTMA (11-ferrocenylundecyl trimethylammonium bromide, **Scheme 1**, 以後還元体を FTMA⁺, 酸化体を FTMA²⁺ と略す) を用い、これを種々の濃度・組成でアニオン性の SDBS (sodium dodecylbenzenesulfonate) と 25°C 恒温下にて混合し、各組成の溶液の相状態を微分干渉光学顕微鏡により観察した。得られ

Scheme 1 Chemical structure of FTMA and SDBS.

平成 12.1.12 受理

Active Control of Interfaces by Using Amphiphilic Molecules
Hideki SAKAI

* 東京理科大学理工学部・界面科学研究所
千葉県野田市山崎 2641 (〒 278-8510)

〔氏名〕 さかい ひでき
〔現職〕 東京理科大学理工学部工業化学科助手
〔趣味〕 音楽全般（演奏・鑑賞）
〔経歴〕 平成 7 年 3 月 東京大学工学系研究科博士課程修了、同年 4 月より現職。平成 8 年 4 月同大学界面科学研究所助手兼任、平成 10 年 4 月～11 年 3 月デラウェア大学博士研究員。

Fig. 1 Ternary phase diagram for FTMA⁺/SDBS/H₂O at 25°C. One-phase regions are vesicles (V), FTMA⁺-rich micelles (M⁺), and SDBS-rich micelles (M⁻). Two-phase region is V and lamellar phase (V+L). Three-phase region is V, L, and precipitate (I).

Fig. 2 Differential interference optical micrographs of FTMA⁺ (0.7 wt%) /SDBS (0.3 wt%) mixed aqueous solution (a) as prepared (reduced form), (b) oxidized form, (c) re-reduced form.

た FTMA⁺/SDBS/水系の 25°C における三角相図を図-1 に示す。図中の領域 M は等方性溶液 (ミセル溶液), 領域 I は沈殿生成領域をあらわしている。これらの領域以外では二分子膜構造が観察された (領域 V+L, V)。中でも領域 V においては, 図-2(a) の写真に示すようなドーナツ状の分子集合体が観察され, ベシクルが自発的に形成していることがわかった。ベシクル形成は透過型電子顕微鏡による観察によっても確認された。グルコース透析法で求められたベシクルの保存効率率は約 3% であった。

FTMA⁺/SDBS/水の組成を図-1 における領域 V のほぼ中央である A 点 (FTMA⁺ : SDBS : 水 = 0.7 : 0.3 : 99 wt%) に固定して, ベシクル分散水溶液の定電位酸化および還元を行い, 酸化・還元反応に伴う相状態の変化について検討した。白金電極の電位を +0.5 V vs. SCE に設定して溶液 A を酸化したときの溶液の状態を顕微鏡観察したところ (図-2(b)), 酸化前に観察されたミクロンオーダーの大きさのベシクルは消失していることがわかる。さらに, この溶液を 0.0 V vs. SCE で再還元したところ, ベシクルが再形成していた。(図-2(c))。これらの結果から, FTMA/SDBS/水系においてベシクルの形成—崩壊を電気化学反応により可逆に制御できることがわかった。

FTMA/SDBS 混合ベシクルの会合状態に及ぼすフェロセニル基の酸化・還元の影響をサイクリックボルタモグラム (CV) により検討した。CV 測定において観測されるピーク電流値は, 濃度や掃引速度が一定の場合は反応物質の拡散係数の平方根に比例する。したがって酸化体・還元体それぞれの CV 測定を行ってピーク電流値を比較することにより, 会合状態の

Fig. 3 Cyclic voltammograms for mixed solutions (1 wt% surfactant, FTMA⁺ : SDBS = 7 : 3) of (a) reduced, (b) oxidized, and (c) re-reduced forms prepared by bulk electrolysis at 25°C. Supporting electrolyte; 0.02 M NaCl. Scan rate; 20 mV · s⁻¹. Working electrode area; 1.16 cm².

Scheme 2 Formation-disruption model of vesicles induced by redox reactions.

変化を検討することができる。図-3 に定電位電解前後の FTMA/SDBS 混合溶液の CV 測定結果を示す。電解酸化後の CV におけるピーク電流値は電解前にくらべて約 5 倍に増大した。したがって, 電解酸化後の分子集合体の拡散係数は約 25 倍に増大している, すなわち集合体の大きさは酸化前にくらべて約 1/25 に減少していることがわかった。

異種電荷を有する界面活性剤分子の混合によりベシクルが自発形成する機構については, まだ統一的な見解が得られていないのが現状である。しかし, 界面活性剤分子の幾何学的構造がシリンドラ構造に近く, さらに分子の親水性が適当な条件をみたしている時にのみベシクルが自発形成すると考えられている¹²⁾。一鎖型カチオン性の FTMA⁺ (還元型) と一鎖型アニオン性の SDBS が形成する疑似二鎖型界面活性剤は, これらの条件をみたしているため, ベシクルを自発的に形成すると考えられる。一方, FTMA⁺ のフェロセニル基が酸化されてフェリシニウムイオンが生じると分子の親水性はいちじるしく増加する。そのため, ベシクルの形態を保てなくなり, 混合ミセルなどのより小さなサイズの分子集合体を形成するものと思われる (Scheme 2)。

2.2 アゾベンゼン修飾界面活性剤を用いたベシクル形成の光化学制御¹¹⁾

分子集合体の形成—崩壊のスイッチングの手段として光を用いることができれば, 第三物質の添加の必要のないクリーンな制御が可能になると考えられる。そこで次に, カチオン界面活

4-Butylazobenzene-4'-(oxyethyl)
trimethylammonium bromide (AZTMA)

Scheme 3 Structure of AZTMA.

性剤として、紫外—可視光の照射により可逆なトランス—シス光異性化を示すアゾベンゼン修飾界面活性剤を用い、これを用いたベシクル形成の光化学的制御について検討を行った。

アゾベンゼン修飾両親媒性分子として、カチオン性の4-Butylazobenzene-4'-oxyethyltrimethylammonium bromide (AZTMA, Scheme 3) を用いた。AZTMA は Butylaniline を出発原料として合成した。アニオン両親媒性分子には前節と同様 Sodium dodecylbenzenesulfonate (SDBS) を用いた。種々の濃度および混合比の AZTMA/SDBS 混合水溶液の微分干渉顕微鏡観察を行い、図-4 に示す AZTMA/SDBS/H₂O 系三角相図を得た。記号 V で示す領域ではベシクルに特有の構造体が観察され、物理的外力を加えることなくベシクルが自発的に形成していることが確認された。

次に、AZTMA/SDBS 混合ベシクルの保持効率（内水相容積の全容積に対する割合）に及ぼす紫外/可視光照射を測定した（図-5）。光照射前（トランス体）の溶液の保持効率は、相図中のベシクル形成領域（V 領域）で大きく上がっていることがわかる。また、図-4 の A 点に相当する組成に注目すると、その保持効率は紫外光照射（シス体の形成）により大きく減少し（3.08 → 0.272%）、可視光を照射すると再び上昇した（3.21%）ことから、溶液の状態が光照射により大きく変化していることが示唆された。つぎに、AZTMA/SDBS 混合ベシクル溶液（界面活性剤全濃度 0.05 wt%，AZTMA : SDBS = 6 : 4）に紫外光を照射した時の相状態の変化を、フリーズレプリカ法を用いた透過型電子顕微鏡により検討した。その結果、図-6 に示すように粒子径 50 nm 程度の大きさのベシクルは紫外光照射により消失し、さらに引き続き可視光の照射を行うことによりベシクルが再形成することがわかった。以上の結果により、AZTMA/SDBS/H₂O 系においてベシクルの崩壊—形成を紫外/可視光照射により可逆的に制御できることがわかった。さらに、組成および濃度を適当に選択することにより、暗所でミセル溶液のものを紫外光照射によりベシクルへと相変化させる逆方向の制御も可能であることが明らかとなった。

AZTMA の光異性化にともなうこのような相状態の変化は、両親媒性分子が形成する分子集合体の形状を決定する重要な因子である臨界充填パラメータ¹³⁾に着目するとつぎのように説明される。カチオン性の AZTMA とアニオン性の SDBS が形成する疑似二鎖型界面活性剤の臨界充填パラメータは、AZTMA がトランス体からシス体へと変化することにより増大する。そのため、紫外光照射にともなうシス体の形成により、ベシクル→ラメラ相、あるいはミセル→ベシクルなどの充

Fig. 4 Ternary phase diagram for AZTMA/SDBS/H₂O at 25°C. Micelle region is M. Precipitate is P. Two-phase region is vesicles and lamellar phase (V+L). Three-phase region is vesicles, lamellar phase and precipitate (V+L+P). Point A: AZTMA : SDBS : H₂O = 0.6 : 0.4 : 99 (wt%).

Fig. 5 Glucose amount uptaken by AZTMA/SDBS/mixture. (Total surfactant concentration; 1.0 wt%)

Fig. 6 Freeze-replica TEM micrographs for AZTMA/SDBS mixed aqueous solution. (AZTMA : SDBS = 6 : 4, total surfactant concentration; 0.05 wt%) (a) nonirradiated (b) UV-irradiated 2 h, (c) Vis-irradiated 2 h.

填パラメーターがより大きくなる方向へと相状態が変化するものと考えられる。

2.3 フェロセン修飾界面活性剤を用いた可溶化の電気化学制御¹⁴⁻¹⁶⁾

水溶液中におけるフェロセン修飾界面活性剤ミセルの形成と崩壊を電気化学反応により可逆的に制御できることが、これま

Fig. 7 Cyclic voltammograms for (a) reduced form, (b) oxidized form, and (c) re-reduced form of FPEG solutions. Scan rate: 20 mVs^{-1} . Working electrode area: 1.57 cm^2 . Working electrode: glassy carbon electrode. Counter electrode: platinum plate. Reference electrode: saturated calomel electrode.

Fig. 8 Dependence of solubilization equilibrium constants ($K^{1/2}$) of benzene in FPEG micelles on intramolecular mole fraction (X_{org}).

で佐治ら^{1,2)}により報告されている。一方、ミセルの内部は疎水性環境であるため油溶性の香料や薬剤などを水溶液中に可溶化することが可能である。さらに、外部刺激により可溶化量の能動的な制御が行えるようになれば、香料の揮発速度、薬物の放出速度の制御などの応用が可能になると思われる。そこで我々は、フェロセン修飾カチオン界面活性剤 (FTMA)、ノニオン界面活性剤 (FPEG) が形成するミセル中に種々の油溶性物質を可溶化させ、可溶化量に及ぼすフェロセニル基の酸化、還元の影響について検討を行った¹⁴⁻¹⁶⁾。

はじめに、臨界ミセル濃度以上の濃度の FPEG, FTMA 各ミセル水溶液のサイクリックボルタモグラム (CV) を測定した。その結果、あらかじめ定電位電解酸化によりフェロセンを酸化体とした後の FPEG, FTMA 水溶液の CV においては、ピーク電流値が還元体の場合にくらべて増大し、ミセルの大き

さがフェロセニル基の酸化により減少することがわかった (FPEG について得られた結果を図-7 に示す)。また、フェリシニウムイオンを再還元した後の CV においては電流値が元の値にもどり、変化の可逆性が示された。

つぎに、各ミセル中への油溶性物質の可溶化量に及ぼすフェロセニル基の酸化、還元の影響をヘッドスペース法¹⁷⁾により検討した。図-8 に、両親媒性分子として FPEG を、油性物質としてベンゼンを用いた時の結果を示す。図の横軸はベンゼンのモル分率を、縦軸は可溶化のされやすさの指標とされる可溶化平衡定数 (K) の平方根をあらわしている。その結果、フェロセニル基の酸化により可溶化平衡定数は減少し、ベンゼンは可溶化されにくくなること、さらにフェリシニウムイオンの再還元によりベンゼンは再び可溶化されやすくなることがわかった。また、酸化、還元による可溶化量の変化はカチオン性の FTMA よりも非イオン性の FPEG を用いた場合のほうが大きく、FPEG のほうが可溶化量の電気化学的制御を高効率で行えることがわかった。

3. 界面活性剤の固体基板への吸着過程の AFM 観察

1982 年の Binnig らによる走査型トンネル顕微鏡 (STM) の開発¹⁸⁾ に始まり、近年では絶縁性試料の観察も可能な原子間力顕微鏡 (AFM) や表面摩擦力、磁力などの 2 次元分布を原子レベルで検出する一連の走査型プローブ顕微鏡 (SPM) ファミリーが次々と開発されている¹⁹⁾。これらのプローブ顕微鏡はいずれも、先端を微細化した探針をピエゾ素子を用いて試料に近接させた状態で走査し、両者の間にはたらくファンデルワールス力、磁力などの 2 次元分布をモニターすることによりナノメータスケールの空間分解能が得られる。これらのプローブ顕微鏡の優れた点は、原子レベルの空間分解能が高真空中などの清浄雰囲気のみならず、大気中や溶液中でも得られる点にある。そこで近年では特に固-液界面で生じる現象のミクロな解析に威力を発揮している。ここでは、界面活性剤分子が固体-液体界面で生成する吸着膜の微細構造を AFM で観察した例²⁰⁻²³⁾ について紹介する。

界面活性剤分子は水溶液中で固体基板上に単分子あるいは二分子吸着することは良く知られている。しかし、吸着膜の微細構造についてはこれまで詳細な検討は行われておらず、教科書などには基板に分子が垂直に吸着した構造がしばしば描かれている。吸着は熱力学的平衡系であるため、吸着膜構造の観察は、温度・溶液濃度などの吸着条件を保ったまま行う必要がある。そこで、吸着膜の構造を液中での AFM 観察によりしらべる試みが注目を集めている。

最近 Manne ら²⁰⁾ は、マイカ (白雲母) や HOPG (Highly Oriented Pyrolytic Graphite) などの原子レベルで平滑な固体基板に、水溶液中でカチオン性界面活性剤である tetradecyltrimethylammonium bromide (C_{14}ATB) を吸着させ、表面形状を AFM により観察した。その結果、マイカ基板上では C_{14}ATB 分子は図-9 (我々の追試データ) のように円筒状の分子集合体を形成することが明らかとなった。分子集合

Fig. 9 AFM image of mica surface in 10 mM $C_{14}TAB$ aqueous solution. Scan area $150\text{ nm} \times 150\text{ nm}$.

Fig. 10 AFM image of mica surface after polymerization of styrene in $C_{14}TAB$ admicelle (concentration of styrene, 174.4 mM, concentration of $C_{14}TAB$, 10 mM). Scan area $5000\text{ nm} \times 5000\text{ nm}$.

Fig. 11 AFM image of mica surface after polymerization of styrene in $C_{14}TAB$ admicelle (concentration of styrene, 43.6 mM, concentration of $C_{14}TAB$, 10 mM). Scan area $5000\text{ nm} \times 5000\text{ nm}$.

体の形状は基板の性質に依存し、親水性のマイカ基板上では界面活性剤は親水性部を基板に向けて配向するため円筒形をとるのに対し、疎水性のHOPG上では疎水性部を基板に向けるために半円筒形の集合体を形成するものと考えられている。さらに、我々はこれらの界面活性剤吸着膜の界面活性剤濃度依存性について検討し²³⁾、円筒状の構造が活性剤の臨界ミセル濃度以上でのみ観測されることを報告した。

ところで、このような規則的な構造を有する吸着膜内部を反応場としてポリマー合成などを行うことにより、微細構造が保たれた薄膜が調製できれば、ナノリソグラフィなどへの応用も期待される。我々は、マイカ基板上に形成させた $C_{14}TAB$ 吸着膜内部でポリスチレンの重合反応を行い、形成するポリマー薄膜の構造の評価を行った²⁴⁾。

$C_{14}TAB$ 濃度を円筒ミセル状の凝集体が形成される $C_{14}TAB$ 10 mMに固定して、スチレンおよび開始剤のAIBNを添加し、70°Cにて重合を行った。重合は、添加するモノマー量を変化させ、重合時間を60分に固定して行った。重合後の膜をIR測定を行ったところ、いずれの条件においても基板上にポリスチレンが形成されていることが確認された。さらに、重合後の薄膜のAFM観察を行ったところ、モノマー添加量87.2 mM以上のときは、円筒ミセル状の微細構造は保たれていないものの、図-10のような平滑な薄膜が形成されていることがわかった。さらに、モノマー濃度が43.6 mMのときには、図-11のような同一方向に向いた三角形の構造が観察された。ここで観察された三角形の各辺の方向は一定であり、興味深い規則構造になっている。また重合時間を変化させて同様にAFM観察を行ったところ、時間変化と共に三角形はその密度を一定に保ったまま大きさを増大させることがわかり、このことから三角形構造がポリスチレンの薄片であることが示唆された。このような特異的な構造を有するポリマー薄膜の成長は、水溶性モノマーについては従来より（界面活性剤無添加系で）報告されているが、一方で水難溶性ポリマーの吸着可溶性系では報告されていない。基板であるマイカは六方晶であり、

三角形の外角が120度であることから、基板による影響が現れている可能性も考えられ、その詳細については現在検討中である。

4. おわりに

両親媒性分子は、分子の幾何学的構造、親水性—疎水性のバランスなどに起因して、球状ミセル、棒状ミセル、二分子膜（ベシクル、ラメラ液晶）、単分子膜などの種々の集合体を形成する。これらの分子レベルで配列制御された界面に機能性部位を組み込むことによりバルク系では得られない機能が発現したり、さらにこれらの分子集合体内部を微小な反応場として用いることにより、バルクでは得られない性質を有する物質を創製することも可能となる。最近では、分子集合体を鋳型として用い、それ以外の部分でのみ反応を行わせて、メソポーラス材料を創製する試みも盛んに行われている。分子集合体は生体物質をはじめとする他物質との相互作用により多様に形態を変化させるため、このような着眼により創出可能な機能、物質は非常に多岐にわたると考えられる。今後この分野の研究がますます発展することを願ってやまない。

謝辞 本稿で記した研究の一部は、文部省科学研究費特定領域研究「構造規制機能界面の構築と電極反応」の補助により行われました。ここに謝意を表します。

文 献

- 1) T. Saji, K. Hoshino, S. Aoyagui: *J. Am. Chem. Soc.*, 107, 6865 (1985).
- 2) T. Saji, K. Hoshino, Y. Ishii, M. Goto: *J. Am. Chem. Soc.*, 113, 450 (1991).
- 3) B.S. Gallardo, M.J. Hwa, N.L. Abbott: *Langmuir*, 11, 4209 (1995).
- 4) T. Hayashita, T. Kurosawa, T. Miyata, K. Tanaka, M. Igawa: *Colloid Polym. Sci.*, 272, 1611 (1994).
- 5) J.C. Medina, I. Gay, Z. Chen, L. Echegoyen, G.W. Gokel: *J. Am. Chem. Soc.*, 113, 365 (1991).

- 6) T. Kunitake, N. Nakashima, M. Shimomura, Y. Okahata, K. Kano, T. Ogawa : *J. Am. Chem. Soc.*, **102**, 6642 (1980).
- 7) Y. Okahata, H.J. Lim, H. Hachiya : *J. Chem. Soc. Perkin Trans II*, **1984**, 989.
- 8) E.W. Kaler, A.K. Murthy, B.E. Rodriguez, J.A.N. Zasadzinski : *Science*, **245**, 1371 (1989).
- 9) Y. Kondo, H. Uchiyama, N. Yoshino, K. Nishiyama, M. Abe : *Langmuir*, **11**, 2380 (1995).
- 10) H. Sakai, H. Imamura, Y. Kakizawa, M. Abe, Y. Kondo, N. Yoshino, J.H. Harwell : *Denki Kagaku*, **65**, 669 (1997).
- 11) H. Sakai, A. Matsumura, S. Yokoyama, T. Saji, M. Abe : *J. Phys. Chem.*, **103**, 10737 (1999).
- 12) E.W. Kaler, K.L. Herrington, K. Murthy, J.A.N. Zasadzinski : *J. Phys. Chem.*, **96**, 6698 (1992).
- 13) C. Tanford : *"The Hydrophobic Effect"*, Wiley, New York (1980).
- 14) 酒井秀樹, 武井拓人, 柿澤恭史, 近藤行成, 好野則夫, 阿部正彦 : 日本油化学会誌, **47**, 1337 (1998).
- 15) Y. Kakizawa, H. Sakai, T. Saji, N. Yoshino, Y. Kondo, M. Abe : *J. Jpn. Soc. Colour Mat.*, **72**, 78-87 (1999).
- 16) Y. Kakizawa, H. Sakai, K. Nishiyama, H. Shoji, Y. Kondo, N. Yoshino, M. Abe : *Langmuir*, **12**, 921 (1996).
- 17) M.E. Morgan, H. Uchiyama, S.D. Christian, E.E. Tucker, J.F. Scamehorn : *Langmuir*, **10**, 2170 (1994).
- 18) G. Binnig, H. Rohrer, C. Gerber, E. Weibel : *Phys. Rev. Lett.*, **49**, 57 (1992).
- 19) 藤平正道 : "コロイド科学 (IVコロイド科学実験法)", 日本化学会編, p. 31-65, 東京化学同人 (1996).
- 20) S. Manne, H.E. Gaub : *Science*, **270**, 1480 (1995).
- 21) S. Manne, J.P. Cleveland, H.E. Gaub, G.D. Stucky, P. K. Hansma : *Langmuir*, **10**, 4409 (1994).
- 22) L.M. Grant, F. Tiberg, W.A. Ducker : *J. Phys. Chem. B*, **102**, 4288 (1998).
- 23) H. Sakai, N. Nakamura, M. Abe : *Langmuir*, in press.
- 24) 中村英幹, 酒井秀樹, 杉原伸治, 青島貞人, 阿部正彦 : 第 52 回コロイドおよび界面化学討論会講演要旨集, p. 6 (1999).