

構造色を示す長鎖アルキル界面活性剤水溶液のラメラゲル構造 Iridescent gel lamellar structure of long-alkyl surfactant aqueous solution

川端庸平*, 高橋成政, 関谷智之, 加藤直

首都大学東京, 〒192-0375 東京都八王子市南大沢 1-1

Youhei Kawabata*, Narimasa Takahashi, Tomoyuki Sekiya, and Tadashi Kato
Tokyo Metropolitan Univ., 1-1 Minami-oosawa, Hachioji, 192-0397, Japan

1 はじめに

界面活性剤水溶液におけるクラフト温度とは、界面活性剤の溶解度が急激に減少する温度のことで、界面活性剤疎水基が凝固してラメラ 2 分子膜の結晶が析出する現象である。クラフト温度以下では界面活性剤の可溶性が落ちるので、洗浄等の用途では使うことができず、クラフト温度をできるだけ下げることが重要になってくる。一方、イオン性界面活性剤に高級アルコールを加えるとクラフト温度が上昇するが、クラフト温度以下でも結晶が析出せず系全体がゲル状態となる。このゲル状液体は、保湿剤やコンディショナーなどの洗浄とは異なる用途で広く応用されている。このゲル状態は、高級アルコールによって結晶化が阻害された結果である、と考えられており、非平衡な溶液状態であると認識されている。

我々のグループではこのような背景の元、クラフト温度以下の結晶化が阻害される要因を界面活性剤分子構造の観点から調べ、最近、疎水基のアルキル鎖の炭素数が 22 の長鎖カチオン性界面活性剤 C22TAB 水溶液の場合、クラフト温度以下でも結晶化が速やかに起こらず、結晶化に至るまでの過程で図 1 に示すような構造色が現れることを見出した。

本研究では、SAXS/WAXS 測定を用いて C22TAB 水溶液の構造を調べ、構造色が現れる溶液構造を明らかにすることを目的とした。

2 実験

長鎖アルキル基カチオン性界面活性剤 C22TAB (Docosyltrimethylammonium Bromide) 水溶液を、濃度 2 - 10 wt% となるように調整した。試料は厚さ 1 mm の銅板に穴を開け、カプトンで挟み込む形で保持した。この試料を予めクラフト温度 (57°C) 以上の 65°C で 1 時間保存後、20、30、40°C の各温度のクエンチ後 9 時間経過したものについて観察を行った。SAXS 測定はビームライン 6A ならびに 15A2 で行った。検出器は PILATUS を使い、測定波数レンジは $0.05 < q < 3 \text{ nm}^{-1}$ である ($q=4\pi\sin\theta/\lambda$, 2 θ : 散乱角)。

3 結果および考察

図 2 は各濃度で得られた SAXS プロファイルである。高濃度側の SAXS プロファイルは別測定で得られたものである。いずれの濃度でもラメラ由来の



図 1. C22TAB 水溶液クラフト温度 (57 °C) 以下 40°C で現れる構造色。左から 0.25, 0.3, 0.5 wt%。

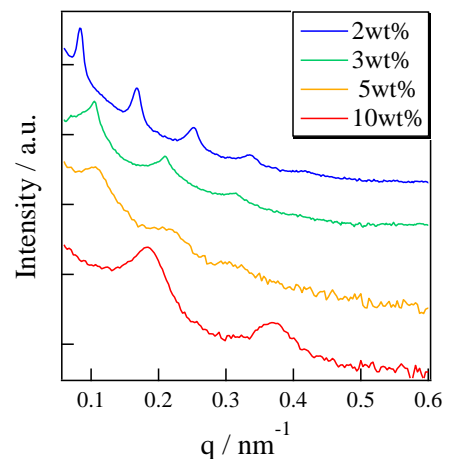


図 2. C22TAB 水溶液クラフト温度 (57 °C) 以下 20 °C での SAXS プロファイル

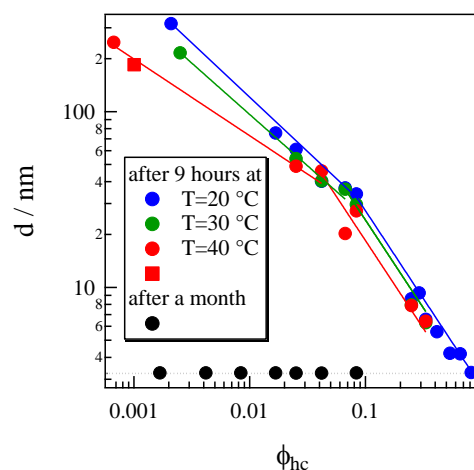


図 3. ラメラ繰り返し距離 d の界面活性剤疎水基の体積分率 ϕ_{hc} 依存性。

ピークが現れており、最大で 80 nm 程度のラメラ繰り返し距離へと大きく膨潤していることがわかった。

図 3 は各ピーク位置からラメラ繰り返し距離 d を求め、水溶液中の活性剤疎水基の体積分率 ϕ_{hc} に対してプロットしたものである。構造色が現れた 0.2~1 wt % ($\phi_{hc} \sim 0.001$) の濃度領域での値は、光散乱で得られた実験値をプロットしている。いずれの温度条件でも濃度減少とともに繰り返し距離は増大し、10 wt%以上の高濃度側でラメラ相の膨潤則 $d \sim \phi_{hc}^{-1}$ に従って膜間距離は膨潤するが、低濃度領域では $d \sim \phi_{hc}^{-0.4}$ となり異常な膨潤を示すことがわかった。また、これらの試料を 1 ヶ月放置すると繰り返し距離が 3 nm で膜厚程度となり、結晶化したことを示す結果が得られた。これらの結果を踏まえて考察すると、クラフト温度以下にクエンチ後、数週間にわたって準安定で膨潤したラメラ構造が形成され、低濃度領域で可視光の回折による構造色が現れたものと考えられる。また、この準安定状態での SAXS プロファイルの解析と WAXS 測定結果から、膨潤ラメラ構造では、疎水基が完全に指組状態ではなく、膜面内に六方晶配列秩序を持つ膜構造になっていることが明らかとなった。比較として疎水基の炭素数 16 の C16TAB 水溶液でも同様の実験を行ったが、この場合は速やかに結晶相へと転移し、ラメラ繰り返し距離も膨潤することはなかった。従って、長鎖のアルキル基によって結晶化が阻害され、結晶相と液晶相の中間状態であるゲル相が過渡的に形成されたことが構造色発現に繋がったものと考えている。

界面活性剤分子膜の結晶化に際し、過渡的な構造形態が生じていることを実験的に示した例はこの研究が初めてであるが、この場合の膜間距離の膨潤メカニズムには未解明である。別の界面活性剤系のクラフト現象でも膜間距離の膨潤を示唆する結果を得ており、両親媒性分子が結晶化へと向かう際に生じるユニバーサルな現象ではないかと考えている。

* youheik@tmu.ac.jp