

# 界面活性剤水溶液におけるクラフト転移に伴う ラメラドメイン構造の形態変化

(首都大院理工<sup>1</sup>, 首都大都市教養<sup>2</sup>, (株)花王<sup>3</sup>)

川端庸平<sup>1</sup>, 篠田知明<sup>1</sup>, 永井裕子<sup>2</sup>, 松野晶水<sup>1</sup>, 村上彰<sup>2</sup>, 加藤直<sup>1</sup>

【はじめに】 界面活性剤水溶液中でクラフト温度以下に現れる水和固体ゲル構造は、疎水鎖がゲル状で指組構造の2分子膜ラメラ相と過剰水との共存状態で、ゲル化したラメラドメインが水中に分散しているものを指す。一般に、ミセル相などと比べて可溶化能が低く、共存状態でありながらマクロスケールで相分離することなく系全体が白濁状態となることが多い(図1)。また、増粘剤を添加することなしに高い粘性を示すことが大きな特徴で、化粧品などの工業的分野で広く応用されている。

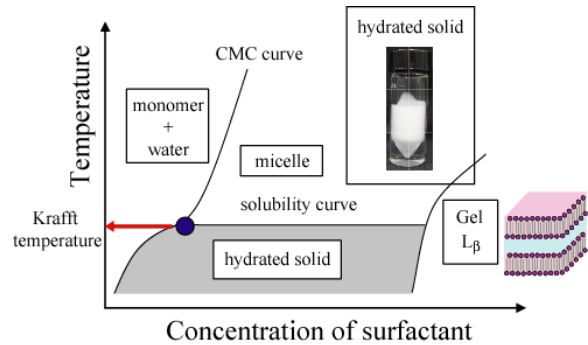


図1: 界面活性剤/水2成分系の模式的なT-φ相図。クラフト温度以下で高濃度側に存在するゲル相(L<sub>β</sub>)と過剰水が共存する。系によっては、マクロに分離せず乳白色のゾルあるいはゲル状態となり、水和固体(相)(hydrated solid phase)となる。

これまで水和固体ゲルの構造や粘弾性についての研究がいくつか報告されているが、中でも特徴的なのが非平衡構造の存在である。例えば、山縣らは高級アルコール/水/陽イオン性界面活性剤の系において、メソスケールの構造とその粘弾性が時間(〜30日)と共に変化する、という結果を示している<sup>(1)</sup>。また、佐々木は陽イオン性界面活性剤/水/NaCl系において非平衡状態のラメラ構造の存在を報告している<sup>(2)</sup>。このように、クラフト温度以下において非平衡構造が現れる原因は、i)疎水鎖がゲル化し、ii)分子が自己集合して膜を作って積層し、iii)さらにそのラメラ構造(ドメイン)が過剰水と相分離する、というnm〜μmスケールにわたる複雑な構造変化の過程を経るからだと考えられる。

そこで我々はL<sub>β</sub>のラメラドメイン構造がどのような過程で形成され水中でどのように分散し、その結果、なぜ非平衡構造が安定に存在しうるのか、という点に着目し、時分割X線小角散乱(SAXS)、中性子小角散乱(SANS)、および光学顕微鏡を用いて調べてきた。本発表では、ポリオキシエチレン系非イオン界面活性剤C<sub>16</sub>E<sub>7</sub>/水、C<sub>16</sub>E<sub>6</sub>/水の2つの系およびその混合系における水和固体ゲルの構造形成過程を顕微鏡、SAXSで観察した結果について報告する。

【結果と考察】 試料はC<sub>16</sub>E<sub>7</sub>/水、C<sub>16</sub>E<sub>6</sub>/水(各系クラフト温度15,26°C)で界面活性剤濃度が10wt%のものを用いた。図2A,Bはミセル相からクラフト温度以下約7°C下に温度ジャンプ後約10分の顕微鏡画像である。C<sub>16</sub>E<sub>7</sub>系では過剰水の中に取り囲むベシクル構造を、C<sub>16</sub>E<sub>6</sub>系では紐状のラメラドメイン構造が形成されることが分かる。また、C<sub>16</sub>E<sub>6</sub>系では温度ジャンプ先

や降温速度にはほとんど依存せず、温度ジャンプ後 1 分以内にはほぼ紐状ラメラドメインのネットワーク構造が形成されるのに対し、 $C_{16}E_7$ 系では温度やジャンプ速度に依存して構造形成過程が変化し、初期の構造変化の速さも数 10 分程度と遅いことが分かった。ベシクル形成の初期段階は温度ジャンプ後 5 分~10 分程度の時間領域であるが、この時間領域での構造変化を注意深く観察すると図 2 C のように平板状のラメラドメインが徐々に丸く閉じていく様子が見えた。また、温度ジャンプ先によってはベシクルの形が瓢箪型になり、 $12^\circ\text{C}$ ではベシクルから紐状ラメラドメインへと変化する様子も観察された (図 2 D)。

このように、親水鎖の長さが僅かに異なるだけで $\mu\text{m}$ スケールの構造に大きな違いが現れた原因を明らかにするために、SAXSプロファイルから 2 分子膜の形成過程を調べた。図 3 は各系における疎水鎖長の経時変化であるが、 $C_{16}E_7$ 系では温度ジャンプ後すぐに鎖は伸び切りゲル状態となるが、約 2000 秒で疎水鎖が短くなる一方、 $C_{16}E_6$ 系では疎水鎖は一旦伸び切り長より短くなりその後徐々に伸びていることが分かった。このことから、 $\mu\text{m}$ スケールの構造形成初期段階での膜状態の違いが 2 つの異なる構造が形成された原因ではないかと考えている。

発表では、 $C_{16}E_7 \cdot C_{16}E_6$ 混合系や、親水鎖や疎水鎖長の異なる同属系における顕微鏡観察の結果や、温度ジャンプ先や降温速度などの条件を変えて行った構造変化の様子など、動画を交えて報告する予定である。

#### 【参考文献】

- (1) Y. Yamagata, and M. Senna, *Langmuir* **15**, 4388 (1999).
- (2) S. Sasaki, *J. Phys. Chem. B*, **111**, 8453 (2007).

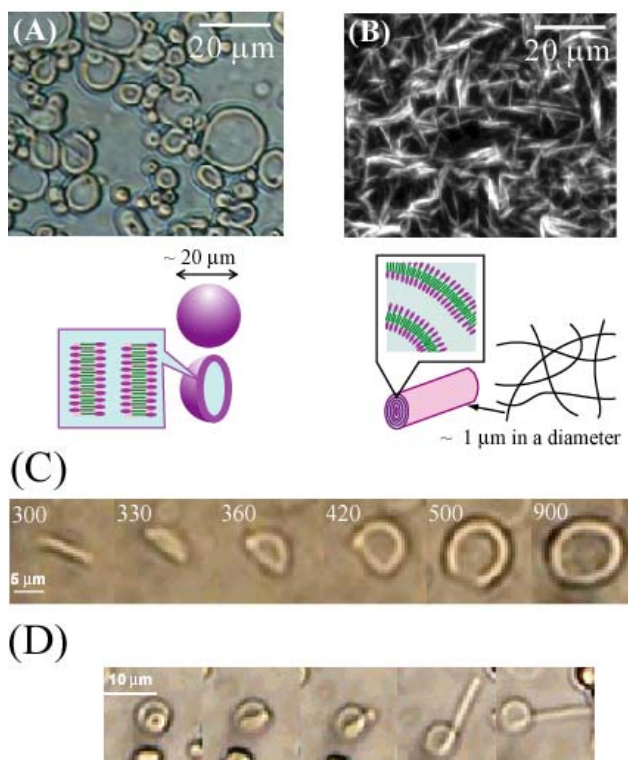


図 2 : (A)  $C_{16}E_7$ /水系、(B)  $C_{16}E_6$ /水系の平行および直行ニコル顕微鏡画像。(C)  $C_{16}E_7$ /水系におけるベシクル形成の様子。平板状のラメラドメインが過剰水を内側にして丸く閉じていく様子が分かる。(D)  $C_{16}E_7$ /水系で温度ジャンプ先  $12^\circ\text{C}$ での画像。ベシクルが瓢箪型→紐状へと変形している。

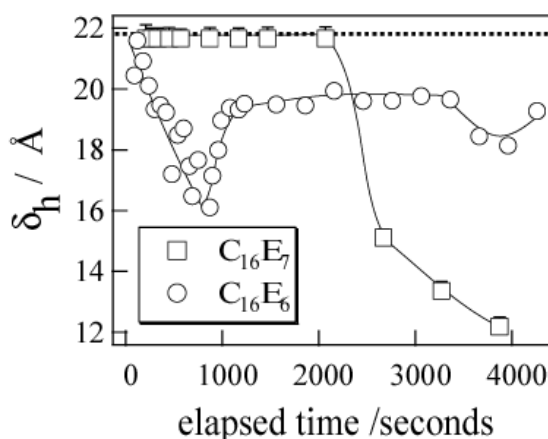


図 3 :  $C_{16}E_7$ /水、 $C_{16}E_6$ /水系における疎水鎖長の経時変化。22 Å 付近の点線は疎水鎖の伸び切り長である。