

界面不活性の働きをする界面活性剤

Amphiphilic molecules behaving as a surface-inactive agent

立命館大学 理工学部物理科学科

貞包 浩一朗

実験を行った施設・装置名・機関: ANSTO, QUOKKA

実験機関: 2014/8/19 ~ 2014/8/22

物性研中性子 装置・課題番号: SANS-U, NSL-00000171

1 はじめに

水と油は混合しない。しかし、石鹸や洗剤などの界面活性剤を加えることで水/油間の界面張力は著しく減少し、マクロに透明で均一な状態を示す。更にこのとき、溶液中ではミセルや双連結構造のようなナノ構造が形成されることが多くの研究から明らかになっている。一方、元々良く混ざり合っている水と親水性有機溶媒の混合溶液に対する界面活性剤の働きについては、これまでほとんど着目されていない。そのような中、我々は最近、水溶性有機溶媒に対する界面活性剤の影響について研究を行った。

図1は、重水/アセトニトリル混合溶液で得られた実験結果である。この溶液はUCST型の臨界挙動を示し、6℃以下で相分離する。ここに、イオン性界面活性剤であるドデシル硫酸ナトリウム(SDS)を加えると、2相領域は縮小することが分かった(図1(a))。すなわち、SDSは重水と2,6-ルチジンの相溶性を大きくするため、界面活性の働きをしていると言える。一方、重水/アセトニトリル混合溶液に非イオン性界面活性剤であるペンタエチレングリコールモノドデシルエーテル($C_{12}E_5$)を加えたところ、2相領域が拡大する(両溶媒の相溶性が小さくなる)という結果が得られた(図1(a))。すなわち、 $C_{12}E_5$ はアセトニトリル水溶液に対して「界面不活性」の働きをすることが分かった。

この相図の結果に基づきSANS実験を行い、重水/アセトニトリルにSDSもしくは $C_{12}E_5$ を加えた混合溶液のナノ構造を調べた。その結果、SDSを加えた溶液のSANSプロファイ

1 はじめに

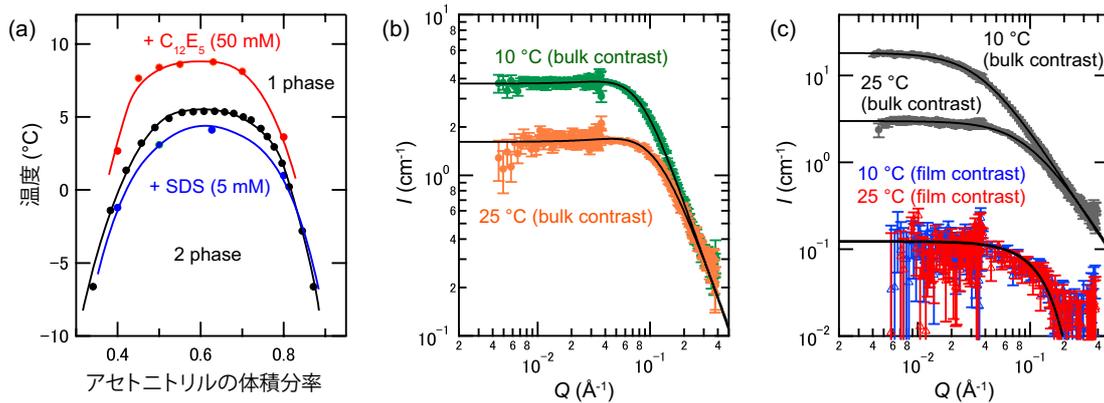


図 1: (a) 重水/アセトニトリル混合溶液 (黒) と、これに SDS (青) もしくは $C_{12}E_5$ (赤) を加えた系の相図。(b) 重水/アセトニトリル/SDS 混合溶液の SANS の結果。実線は式 (1) 解析結果。(c) コントラストマッチング法を用いた重水/アセトニトリル/ $C_{12}E_5$ 系の SANS の結果。実線は式 (3) による fitting 結果。

ルは、Charge-Density-Wave 構造¹の形成を示す Onuki らのモデル式 [1]

$$I_{OK}(Q) = \frac{I_0}{1 + [1 - \gamma_p^2 / (1 + \lambda_D^2 Q^2)] \xi^2 Q^2} \quad (1)$$

(I_0 : 前方散乱, ξ : 濃度揺らぎの相関長, λ_D : デバイ長, γ_p : 理論の中で出てくる無次元パラメータ (塩がホモ選択的に溶媒和をする場合 $\gamma_p \approx 0$, ヘテロ選択的に溶媒和する場合, $\gamma_p \geq 1$) で良く説明することができた (図 2(a))。すなわち、界面に凝集した SDS 分子が水/アセトニトリル間の界面張力を小さくすることで、相互溶解度を大きくしていると解釈できる。

一方、水/アセトニトリル/ $C_{12}E_5$ 混合溶液での bulk contrast の SANS データは、通常の濃度揺らぎによる散乱

$$I_{OZ}(Q) = \frac{I_0}{1 + \xi^2 Q^2} \quad (2)$$

で良く説明することができ、Charge-Density-Wave 構造を確認することはできなかった (図 2(b))。そこで、更に中性子コントラストマッチング法を用いて、水/アセトニトリルの濃度揺らぎからの散乱を消して、 $C_{12}E_5$ のみの SANS プロファイル (film contrast) を調べたところ、サイズが Shultz となる球の形状因子

$$I_{sp}(Q) = C \int_0^\infty f(R) |F(Q, R)|^2 dR, \quad (3)$$

¹ここでは、SDS 分子が水/アセトニトリル界面に膜状に凝集してできたナノ構造

$$f(R) = \left(\frac{Z+1}{R_m}\right)^{Z+1} R^Z \exp\left[-\left(\frac{Z+1}{R_m}\right)R\right] / \Gamma(Z+1), \quad (4)$$

$$F(Q, R) = \frac{\sin(QR) - QR \cos(QR)}{(QR)^3}. \quad (5)$$

で説明できるデータが得られた。そのため、重水/アセトニトリル/ $C_{12}E_5$ 混合系では、 $C_{12}E_5$ 分子がミセルを形成していることが示唆される。このミセルの表面（親水基の部分）に水が強く引き付けられることにより、アセトニトリルに水和していた水が奪われ、水/アセトニトリルの相溶性の低下が生じると解釈できる。

以上のように、界面活性剤は水と油に対しては相溶性を大きくする働きを持つのに対して、水溶性の有機溶媒に対しては相溶性を小さくする、すなわち界面不活性の働きを示す場合があることが我々の研究から初めて明らかになった。本研究では、この「界面不活性現象」を更に明らかにするため、重水/アセトニトリル/ $C_{12}E_5$ 混合溶液で $C_{12}E_5$ の濃度を変化させたときの様子に着目して実験を行った。

2 実験方法

サンプルは重水/アセトニトリル/ $C_{12}E_5$ 混合溶液を用いた。重水 + アセトニトリルに対するアセトニトリルの体積分率は、臨界組成である 0.63 とした。また、溶液全体に対する $C_{12}E_5$ の濃度は 150 mM、250 mM、300 mM とした。

SANS 実験は ANSTO (オーストラリア) の小角中性子散乱装置である QUAKKA で行った。中性子の波長は 5 Å、カメラ長は 1.3 m 及び 12 m とした。サンプルセルは、厚さ 1 mm の石英セルを用いた。サンプルの温度は、ウォーターバスを用いて ± 0.1 °C の精度で、9 °C から 25 °C までの範囲で制御した。

3 実験結果と考察

図 2(a) に水/アセトニトリル混合溶液に 300 mM の $C_{12}E_5$ を加えた系の film contrast での SANS プロファイルを示す。実線は、式 (3) による fitting 結果であるが、小角領域において実験値と fitting 結果とで多少の差異が確認できる。そのため、 $C_{12}E_5$ の濃度が 50 mM の場合 (図 2(c)) と異なり、ミセル以外の構造 (たとえばスポンジのような膜状構造) の存在が示唆される。いまのところ、この溶液でもミセルや膜構造の表面に存在する $C_{12}E_5$ の親水基周りに水が選択的に溶媒和している (図 2(b)) と考えている。詳細を明らかにするため、今後シミュレーションなども行いながら、更に解析を進める予定である。

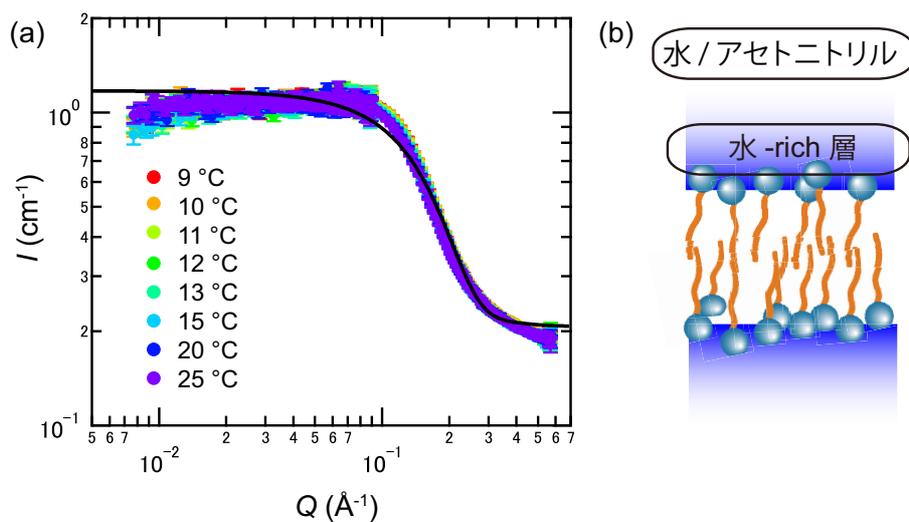


図 2: (a) 水/アセトニトリル混合溶液に 300 mM の $C_{12}E_5$ を加えた系の film contrast での SANS プロファイル。実線は式 (3) による fitting 結果。(b) 同混合溶液で形成されていると考えられるミセル (もしくは膜) 構造と、その周りに溶媒和しているアセトニトリルの分布を示した模式図。

謝辞

本研究は

参考文献

- [1] A. Onuki and H. Kitamura, J. Chem. Phys. **121**, 3143 (2004).