

界面活性剤吸着膜の相転移で安定化する 「温度応答性エマルション」の研究

九州大学大学院理学研究院化学部門

松 原 弘 樹

In this study, we demonstrated that the adsorbed film of hexadecyltrimethylammonium bromide (CTAB) shows a novel first-order phase transition between expanded and condensed films at the oil-water interface by using interfacial tensiometry and ellipsometry. The analysis of obtained experimental data indicated that the penetration of alkane molecules into the CTAB adsorbed film realized the condensed film formation of cationic surfactant due to the enhancement of dispersion interaction of hydrophobic chains without increasing electric repulsion between hydrophilic groups. Furthermore, it was also revealed that the condensed film formation was accompanied with the strong preferential adsorption of longer chain alkanes if the oil phase was composed of the mixture of alkanes. We extended these findings to control the stability of the oil-in-water (O/W) emulsions and found that the volume of the O/W emulsion was reduced to about 1/4 at the temperature very close to the expanded phase transition point, indicating that the condensed film formation remarkably unstabilized the O/W emulsions.

1. 緒 言

九州大学 界面物理化学研究室では、独自の熱力学的手法を用いた界面吸着膜の研究をおよそ30年に渡って積み上げてきました。近年は、熱力学で得られた知見をもとに、①分光学的な研究手法を取り入れて分子レベルで吸着膜の描像を明らかにする、②吸着膜の状態制御を積極的に利用してコロイド化学の様々な分野で新しいアプローチを試みる方向へも研究を展開しています。今回、コスメトロジー研究助成に提案させていただいた、界面活性剤吸着膜の相転移で安定化する「温度応答性エマルション」の研究もそのような取り組みの一つです。

吸着膜相転移とは、温度、圧力、界面活性剤濃度などを変数として、吸着膜の物性が大きく変化することをいいます¹⁾。吸着膜の状態には、大きく分けると3次元の気体、液体、固体に対応する気体膜、膨張膜、凝縮膜の3つの状態が存在することが分かっています。不溶性単分子膜の相転移はこれまでも沢山の研究例がありますが、“可溶性”界面活性剤の吸着膜相転移を用いるメリットは、温度などの実験条件をわずかに変えるだけで転移的に界面の状態を制御できる点にあります。これは乳化系の安定性をコントロールするという目的には大変魅力的だと思われます。

しかし一方で、吸着膜のデメリットとして、一般に乳化に用いられる水(油)への溶解性が高い界面活性剤は、その高い溶解性のために界面に吸着しにくく凝縮膜を形成し

にくいということが挙げられます。乳化への応用を考える場合、吸着膜の密度はある程度高くないといけないので、相転移を安定性のスイッチとするには膨張膜と凝縮膜を研究の対象にできればいけません。

今回の研究のアイデアは、陽イオン性界面活性剤を長鎖アルカンと一緒に界面に吸着させ、吸着膜をアルカンと界面活性剤の混合吸着膜と考えるというものです²⁻⁴⁾。つまり、界面活性剤の吸着量としては膨張膜程度の密度しかない場合でも、アルカン分子が疎水性相互作用によって吸着膜にうまく取り込まれれば、全体の炭化水素鎖密度は凝縮膜に近い状態を実現できるのではないかと考えたのです。結論から述べると、この方法は鎖長の異なるアルカンが混合して油相を形成している場合に特に有効であることが分かりました。また、混合吸着膜の相転移の前後で可溶化量に大きな変化が現れることも分かってきました。以下、これらの実験の詳細についてご紹介したいと思います。

2. 実 験

陽イオン界面活性剤には臭化ヘキサデシルトリメチルアンモニウム(鎖長16、以下CTABと略記)を用いました。これは炭化水素鎖がある程度長い方が疎水性相互作用でアルカンを吸着膜に取り込むという目的に合っているだろうという期待からです。長鎖アルカンとしては、ドデカン(鎖長12)、テトラデカン(14)、ヘキサデカン(16)を用いました。CTABはアセトンとエタノールの混合溶媒から再結晶し、アルカンは減圧蒸留しました。純度はそれぞれ界面張力測定とガスクロマトグラフィーで確認しました。

具体的な実験は次のように行いました。

まず初めに、それぞれのアルカンと水の界面にCTABを吸着させ、CTAB濃度 m を一定にして界面張力 γ を温度の関数として測定しました。界面活性剤の吸着挙動を研究する場合、温度(と圧力)を一定にして界面活性剤の濃



Condensed film formation of cationic surfactant at the oil-water interfaces and its application to emulsion stability

Hiroki Matsubara

Department of Chemistry, Faculty of Sciences, Kyushu University

度を変えるのが一般的です。これは

$$\Gamma^H = -\frac{m}{2RT} \left(\frac{\partial \gamma}{\partial m} \right)_{T,p} \cdots (1)$$

の関係から界面活性剤の吸着量 Γ^H を求めるのが主な目的ですが、界面活性剤とアルカンの混合吸着膜の相転移では、アルカンが吸着膜に侵入することによって凝縮膜が形成されると予想しているので、実際に相転移が起こったとしてもCTAB自身の吸着量にはほとんど変化が現れない可能性が考えられます。そこで今回は吸着膜状態の変化は、吸着にともなうエントロピー変化

$$\Delta S^H = - \left(\frac{\partial \gamma}{\partial T} \right)_{p,m} \cdots (2)$$

から確認する方がよいと判断しました⁵⁾。

また、アルカンと界面活性剤を合わせた吸着量について大まかな見積もりを得るためにアルカン/水界面での位相変調エリブソメトリーも行いました。この手法は、アルカン/水界面に位相に変調をかけながらp偏光を入射し、反射光の強度を測ります。これをプリユースター角で行うと、エリプティシティーという実験量が求まります⁶⁾。

$$\bar{\rho} = \frac{\pi}{\lambda} \frac{\sqrt{\varepsilon_1 + \varepsilon_2}}{\varepsilon_1 - \varepsilon_2} \eta \cdots (3)$$

ここで ε_1 と ε_2 は溶媒の誘電率で、 λ はレーザーの波長です。エリブソメトリーでは η に吸着膜の密度 (厚み) に関する情報が含まれます。もし吸着膜が誘電率 ε 、厚さ d の等方的な膜だとすれば、これは

$$\eta = \frac{(\varepsilon - \varepsilon_1)(\varepsilon - \varepsilon_2)}{\varepsilon} d \cdots (4)$$

となります。この仮定は吸着膜が膨張膜の状態にあるときに良く成り立ちます。一方、凝縮膜のように界面垂直方向と水平方向で誘電率に違いが生じるような場合には、誘電率の異方性を考慮して

$$\eta = \left\{ \frac{(\varepsilon_e - \varepsilon_1)(\varepsilon_e - \varepsilon_2)}{\varepsilon_e} - (\varepsilon_0 - \varepsilon_e) \right\} d \cdots (5)$$

という式を用います⁷⁾。(4)、(5) いずれの場合でも、吸着膜の誘電率に主に寄与しているのは界面活性剤とアルカンの炭化水素鎖部分であると仮定すれば、 d が吸着膜内での炭化水素鎖の総量を反映していると考えられます (より正確に $\bar{\rho}$ の内容を検討したい場合には、親水基や対イオンの層について別個に ε と d を定め、これを差し引くこともできます)。

二成分のアルカンを混合して油相に用いた実験では、油相でのアルカン組成 x_2 を新たに変数として設定しました。

このとき第二成分は混合したアルカンの内、鎖長の長いものを取っています。実験の操作はアルカンを単独で用いた場合と同じですが、アルカン混合系では

$$\Gamma_{2,r}^H = -\frac{x_1 x_2}{RT} \left(\frac{\partial \gamma}{\partial x_2} \right)_{T,p,m} \cdots (6)$$

という関係式を使うことができます⁸⁾。これは相対吸着量と呼ばれ混合した二種類の溶媒成分の内、どちらが優先的 (相対的) に界面領域に分布しているかを測る指標です。ただしこの式は溶媒成分の活量を考慮しない形になっていることに加え、熱力学で求まる吸着量が過剰量という性質を持っているため、必ず $x_2=0$ と 1 では $\Gamma_{2,r}^H=0$ としなければならないという制約があり、溶媒の吸着量の定量的な評価には使えません。

最後に、アルカン単独系、アルカン混合系における吸着膜相転移のデータをもとにして、膨張膜領域と凝縮膜領域、それぞれの温度で作成したエマルションにどのような違いがあるのかを調べました。この実験は、同じ体積のアルカンとCTAB水溶液をある決められた温度に設定した恒温槽に浸けて1時間放置し、ボルテックスミキサーで1分間攪拌、恒温槽に戻して乳化相 (層) の体積が時間とともにどう変わっていくかを観察するという方法で行っています。この実験ではCTABの濃度は臨界ミセル濃度 (1 mmol kg^{-1}) のおよそ3倍としました。

3. 結果と考察

図1はアルカン単独系の界面張力とエリプティシティーの測定結果を示しています。CTABの濃度はいずれも 0.6 mmol kg^{-1} です。これをみると、ドデカン/水界面では 2.7°C 、テトラデカン/水界面では 10.7°C で界面張力—温度曲線に明確な折れ曲がりが見られ、ほぼこれに対応する温度でエリプティシティーが不連続に減少することが分かります。界面張力—温度曲線の傾きに (2) 式を適用すると、高温側で ~ -0.1 、低温側では $-0.9 \text{ kJ K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ という値が得られます。吸着にともなうエントロピー変化は、界面活性剤が吸着膜にある場合と水溶液中にある場合の部分モルエントロピーの差に相当しますので、低温側でこの値がより大きな負の値であることは、折れ曲がり点を境にして秩序性の高い吸着膜が形成されたことを示唆しています。これらの値を以前に得られた文献値と比較すると、確かに前者は膨張膜、後者は凝縮膜に対応していることが確認できます^{2, 4)}。

(3) ~ (5) 式を使ってエリプティシティーの値を解釈するには、吸着膜の誘電率や厚みとしてどのような値を採用するかという点で任意性が生じます。特に混合膨張膜の場合、バルクのアルカン相と吸着膜の炭化水素層の誘電率はかなり近い値であると予想されますので、説得力のある説

明をするのは難しいと思われます。しかし、(4) 式と (5) 式の第 1 項がキャンセルすると考えれば、混合膨張膜と混合凝縮膜のエリプティシティーの差 $\Delta\eta$ に関してはある程度正確な見積もりができます。例えば、固体のアルカンのデータを使って ε_0 と ε_d を決め、実験で得られた $\Delta\eta$ を与えるように d を決めると、これがオールトランス配向のドデカンとヘキサデカンの長さの範囲にきちんと収まります。

以上の実験データから、長鎖アルカンと陽イオン界面活性剤水溶液の界面では予想した通り、アルカンと界面活性剤の混合凝縮膜が出来ることが明らかとなりました。相転移温度がドデカン系よりもテトラデカン系で 8℃ 程度高くなることは、CTAB との炭化水素鎖長のマッチングが良

くなることによって吸着膜内での分子間相互作用が強くなっていることを示しています。これに則って考えるとヘキサデカン系が最も凝縮膜形成に有利であるはずなのですが、この場合は吸着膜が相転移を起こす前にヘキサデカンの融点 ($\sim 17^\circ\text{C}$) に到達してしまうために、ヘキサデカン単独系では相転移を観測することができません。

図 2 にはテトラデカンとヘキサデカンの混合物を溶媒に用いた場合の、吸着膜の相転移温度と混合物の融点をプロットしています。二つの曲線は $x_2=0.8$ で交わっており、この組成まではヘキサデカンを加えることで単調に相転移温度が上昇しています。これを踏まえるとやはり界面活性剤とアルカンの炭化水素鎖長が等しい場合が最も凝縮膜形

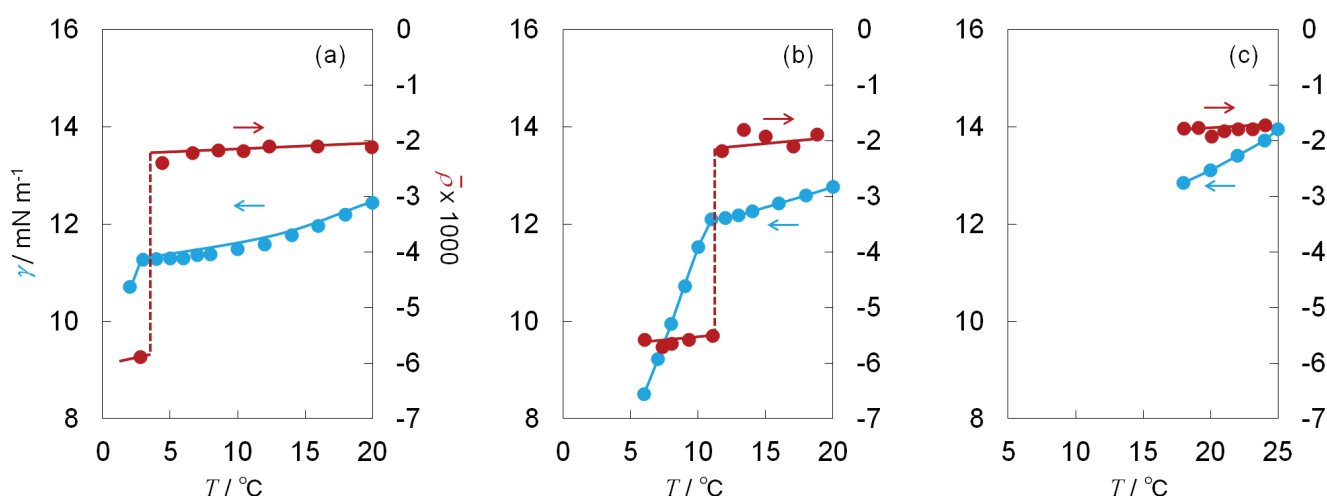


図 1 アルカン / CTAB 水溶液界面での界面張力とエリプティシティーの温度変化。(a), (b), (c) はそれぞれ C12, C14, C16 をアルカン相に用いた場合の結果を示している。

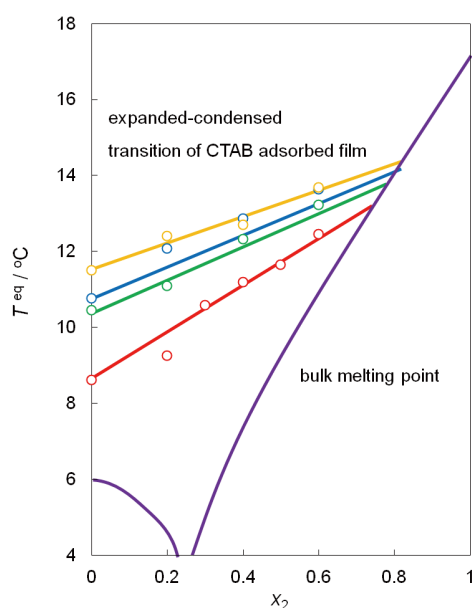


図 2 C14 – C16 混合系における CTAB 吸着膜の相転移温度を油相中の C16 の組成に対してプロットしたもの。CTAB 濃度は下から上に行く順番に 0.2, 0.4, 0.6, 0.8 mmol kg⁻¹。一番下の曲線は油相の融点曲線を示す。

成には有利であると言えそうです。

そこで次に、アルカン混合物を溶媒に用いた場合には、混合凝縮膜はどのような組成で構成されるのか？という疑問が生じることになります。図3はCTAB濃度を0.6 mmol kg⁻¹で一定とし、アルカンの混合組成を変えて界面張力を測定した結果です。この図を使って、ほぼ全てのアルカン組成で吸着膜が混合膨張膜の状態である18℃と、混合凝縮膜である2℃（テトラデカンとヘキサデカンの組合せの場合は10℃）の界面張力について、(6) 式の関係を活用したもののが図4です。図4をみると、2種類のアルカンの吸着膜内での分布には、混合膨張膜の状態ではほとんど偏りが見られませんが、混合凝縮膜の状態では鎖長が長い方の成分に大きく偏っていることが分かります。また、単成分で用いたときには混合凝縮膜を作らなかったヘキサ

デカンは、ドデカンと混合した場合、およびテトラデカンと混合した場合の両方で、凝縮膜には優先的に取り込まれています。やはり、界面活性剤と鎖長が等しいアルカンが凝縮膜形成に有利であると言えそうです。アルカン混合系で一方のアルカンが優先的に界面活性剤と混合凝縮膜を形成する傾向は、界面活性剤との鎖長の差が最も大きくなるドデカンとヘキサデカンの混合系で最も大きくなります（図4中央）。

ただし、実験でも述べたように、相対吸着量はアルカンの吸着量の大小関係に関する定性的な情報しか与えません。そこでここではこの問題をエリプティシティーが炭化水素鎖の全量を表すことから考えてみたいと思います。図5がアルカン混合系のエリプソメトリーの結果です。ここでは例としてテトラデカン—ヘキサデカン混合系の結果だけ

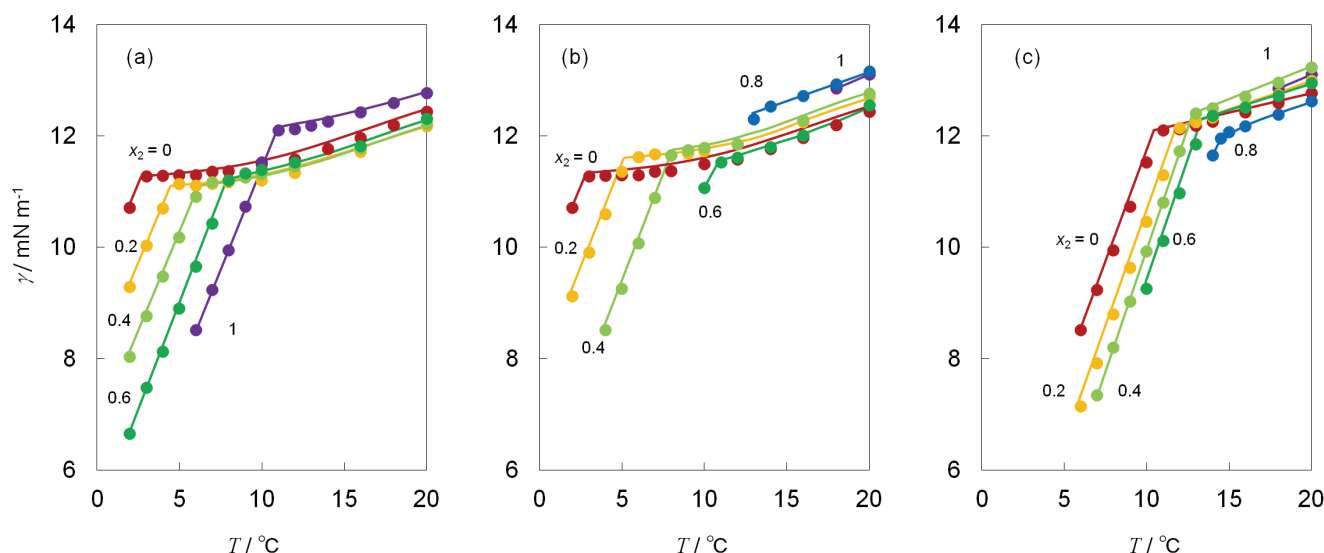


図3 界面張力のアルカン組成依存性。(a), (b), (c) はそれぞれ C12 – C14、C12 – C16、C14 – C16 混合系を示す。

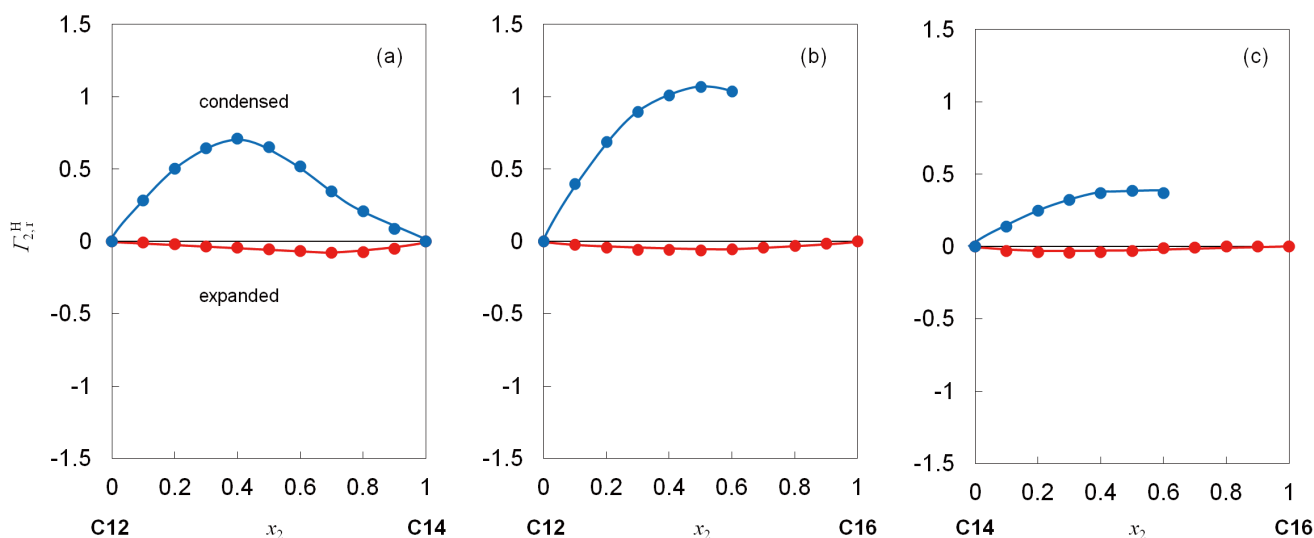


図4 C12 – C14、C12 – C16、C14 – C16 混合系の相対吸着量。

を示していますが、他の組合せでも定性的には同じ結果が得られています。アルカン単独系の結果は図1で見た通りです。重要な点はアルカン混合系の凝縮膜状態でのエリプティシティーが、 $x_2=0$ から0.2の間で大きく減少し、それ以降はアルカン組成によらずほとんど一定になっていることです。凝縮膜は炭化水素鎖がほぼ細密に充填された状態で、その炭化水素鎖密度はおおよそ $8 \mu\text{mol m}^{-2}$ です。この値はオルトランス配座をとったときの炭化水素鎖の断面積で決まるので、界面活性剤やアルカンの鎖長にはほとんど依存しません。したがって、 $x_2=0$ から0.2の間で観察されたエリプティシティーの減少は、炭化水素鎖長の長いアルカンが吸着膜に取り込まれたか、CTABの吸着量がこの組成を境に大きく増加したか、そのいずれかで説明されるはずです。

ここではデータを示していませんが 18°C と 2°C で (1) 式を使って見積もったCTABの吸着量は $0.2 \mu\text{mol m}^{-2}$ しか変わりませんでした。つまり、ここでのエリプティシティーの減少は、炭化水素鎖長の長いアルカンが凝縮膜に優先して吸着することが原因であると結論できます。しかも、エリプティシティーの値が $x_2=0.2$ 以降はほとんど変わらないという事実は、バルク中に界面活性剤と鎖長のマッチングのよいアルカンが少量含まれているだけでも凝縮膜が形成できるということを示しています。

そこで最後に、ここで見てきた陽イオン界面活性剤の凝縮膜形成は現実的にコロイド分散系、ここでは水中油滴型

(O/W) エマルション、の物性に影響を与えるのか? という問題を考えたいと思います。図6はテトラデカンと 3 mmol kg^{-1} のCTAB水溶液、それぞれ5 mlを試験管に入れ、ボルテックスミキサーで1分間攪拌した後、恒温槽に静置したときの乳化相の体積(高さ)の時間変化を表しています。O/Wエマルションは 25°C では膨張膜、 10°C では凝縮膜によって表面が覆われていると考えることができます。図6からは、膨張膜状態では乳化相の体積が24時間後まではほぼ一定であるのに対し、凝縮膜状態では連続的に乳化相の体積が減少し、24時間後には25%程度になっていることが分かります。

O/Wエマルションの安定性の変化と相転移温度との対応関係をより正確に確かめるために、いくつかの x_2 を選んで、 $1 \sim 2^\circ\text{C}$ の刻みで静置する温度を変え、調整から24時間後の乳化相の体積を調べたものが図7です。図中の矢印はそれぞれの条件での相転移温度を表しています。いずれの条件でもほぼ矢印と対応する温度で乳化相の体積に大きな変化が表れています。以上を総合すると、O/Wエマルションを覆っている膜が膨張膜から凝縮膜に相転移すると、O/Wエマルションは大きく不安定化するといえます。

今回の研究結果は、従来の陽イオン界面活性剤は膨張膜しか作らないという常識を、界面活性剤がアルカンと混合吸着膜を作るという発想で克服した点に大きな意義があります。また、凝縮膜形成がO/Wエマルションを不安定化する大きな要因にもなりえるという事実は、O/Wエマル

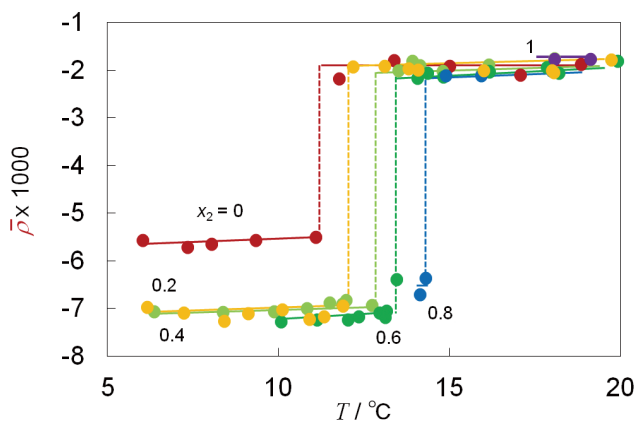


図5 C14 - C16 混合系のエリプティシティーのアルカン組成依存性。

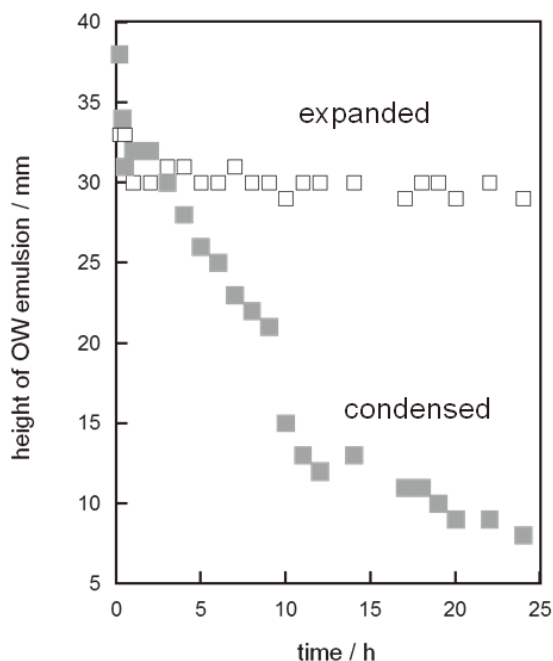


図6 乳化相の体積(高さ)の時間変化。油相にはC14を用いた。仕込みの水溶液相と油相の体積は共に5 ml、CTAB濃度は 3 mmol kg^{-1} 。攪拌前の液体全体の高さは約45 mm。

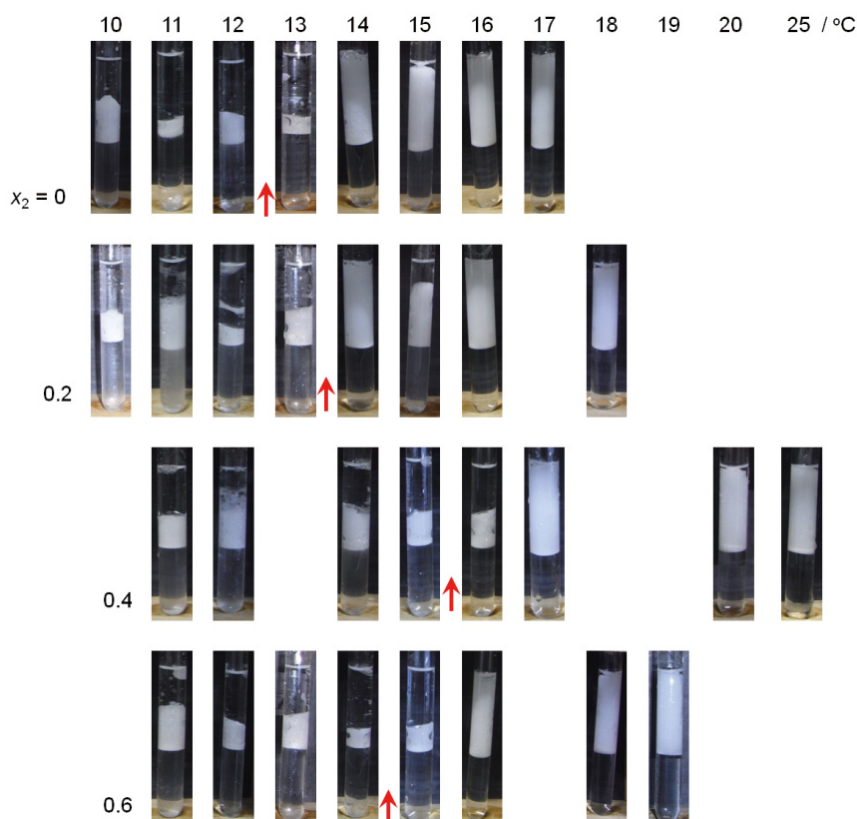


図7 温度と油相の組成を変数として調整から24時間後の乳化相の体積を記録したもの。CTAB濃度は 3 mmol kg^{-1} 。図中の矢印はCTAB吸着膜の相転移温度。

ションの安定性を考える上でこれまで気づいていなかった視点として重要かもしれません。特に混合溶媒系で、界面活性剤と鎖長のマッチングがよいアルカンが含まれている場合には凝縮膜形成を疑ってみる価値はあるのではないかと思います。現在は、①界面活性剤の種類を変える、②界面活性剤が2成分混合した系で凝縮膜形成が起こるとき界面活性剤自身の優先吸着は凝縮膜形成にどのような影響を及ぼすのかなどの点について研究を進めています。

(参考文献)

- 1) Matsubayashi N: Motomura K: Aratono M: Matuura R, Thermodynamic Study on the Adsorption of 1-Octadecanol at Hexane/Water Interface, Bull. Chem. Soc. Jpn., 1978, 51, 2800.
- 2) Ohtomi E: Takiue T: Aratono M.: Matsubara H, Freezing transition of wetting film of tetradecane on tetradecyltrimethylammonium bromide solutions, Colloid Polym. Sci., 2010, 288, 1333-1339.
- 3) Ohtomi E: Ikeda N: Tokiwa Y: Watanabe I: Tanida H: Takiue T: Aratono M: Matsubara H, Thin-Thick Transition of Foam Film Driven by Phase Transition of Surfactant-Alkane Mixed Adsorbed Film, Chem. Lett., 2012, 41, 1300.
- 4) Lei Q: Bain CD, Surfactant-induced surface freezing at the alkane-water interface, Phys. Rev. Lett., 2004, 92, 176103.
- 5) 荒殿 誠: 界面吸着、日本化学会編: コロイド化学II. 会合コロイドと薄膜、東京化学同人、1995, 10 - 47 頁
- 6) Drude, P: The Theory of Optics; Dover: New York, 1959; p 292.
- 7) Casson BD: Bain CD, Determination of the Optical Properties of Monolayers on Water, Langmuir, 1997, 13, 5465.
- 8) Motomura K: Iyota H: Ikeda N: Aratono M, Thermodynamic Study on Adsorption at Interfaces. VI. Interface between Cyclohexane-Benzene Mixture and Water, J. Colloid Interface Sci., 1988, 126, 26.