

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 6 月 10 日現在

機関番号：12701

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2012～2014

課題番号：24550149

研究課題名(和文)逆ひも状ミセルによる非極性・低極性溶媒のレオロジー制御

研究課題名(英文) Rheology control of non-polar and low-polar solvents by using reverse wormlike micelles

研究代表者

荒牧 賢治 (ARAMAKI, Kenji)

横浜国立大学・環境情報研究科(研究院)・准教授

研究者番号：80313469

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 4,200,000円

研究成果の概要(和文)：界面活性剤分子を非極性・低極性溶媒に溶解させると、親水基を内部に集合させた分子集合体である逆ミセルが形成される。用いる界面活性剤の分子構造を変えることにより μm オーダーの長さを有するひも状ミセルを形成させることができ、溶液の増粘・ゲル化がおこる。本研究では従来ほとんど研究がされていなかった非イオン界面活性剤を用い、レオロジー測定、小角X線散乱測定を用いて非極性・低極性溶媒の増粘・ゲル化が生じる条件を調べた。その結果、界面活性剤の分子量と少量の水の可溶化が逆ひも状ミセル形成に対し重要な因子であることを見いだした。本研究の成果は医薬品、化粧品、流体輸送、潤滑などへ応用可能である。

研究成果の概要(英文)：When dissolving the surfactant molecules in a non-polar or low-polar solvent, the reverse micelles are formed by aggregation of the hydrophilic group therein. It is possible to form reverse wormlike micelles having a length of μm order by changing the molecular structure of the surfactant used. When the reverse wormlike micelles are formed, thickening, gelation of the solution occurs. In this study, we used nonionic surfactants with which few studies have been done with respect to reverse wormlike micelles. We used rheological measurements and small-angle X-ray scattering measurements to understand the conditions of thickening or gelling of non-polar or low-polar solvents. As a result, we found that the molecular weight of surfactant and solubilization of a small amount of water are the important factors for the reverse wormlike micelle formation. The achievement of this research will be applicable for pharmaceutical and cosmetic formulation, fluid transport, lubrication and so on.

研究分野：分子集合系科学

キーワード：逆ひも状ミセル 分子集合体 界面活性剤 ブロックコポリマー 粘弾性 小角X線散乱

1. 研究開始当初の背景

水に鎖状高分子を少量添加することにより流体摩擦抵抗が大幅な低減が引き起こされる現象(トムズ効果、DR 効果)が知られている。DR 効果は地域冷暖房システムの省エネルギー技術として有効であることが示されている。(Zana and Kaler eds, Giant Micelles, CRC, 2007, p.488 佐伯隆, 化学工学, 74, 2010, 160-163)最近では循環系で分子鎖の切断が起こる高分子 DR 剤に代わり、界面活性剤の棒状ミセル、あるいは高分子鎖のように伸びた棒状ミセルであるひも状(wormlike)ミセルが用いられることが主流である。これは界面活性剤分子同士の自己集合により形成されたひも状ミセルではポンプなどで剪断を受けて結合が切断されても数秒程度で自発的に棒状・ひも状ミセルの再構築が行われる自己修復機能を有するからである。一方、原油輸送や潤滑油においても DR 剤あるいは粘度調整剤として高分子が添加され、同様に循環利用により高分子鎖の切断で性能を失っていく。さらに、オイルクレンジング剤などの油剤ベースの化粧品製剤でも有効な高分子増粘剤が限られており、さらに十分な使用感を得られないという問題がある。

2. 研究の目的

本研究においては非イオンの両親媒性分子を用いて非極性/低極性溶媒中における逆ひも状ミセルの形成を行い、高分子添加剤に替わる粘度調整剤としての機能を見いだすことを目的とする。親水基を外側に向けた μm オーダーの長さを有するひも状ミセルに対して、逆ひも状ミセルは非極性/低極性溶媒中で親水基を内側に向けた構造をしたミセルである。

3. 研究の方法

(1) 小角および広角 X 線散乱測定

分子集合系の周期構造、粒子径、ドメインサイズを同定、測定するために用いる。構造因子による X 線散乱スペクトルの強い干渉ピークから長

周期および短周期格子構造を同定することで液晶および結晶構造を決定する。さらに、格子定数と分子の充填モデルを用いた分子パラメータ(界面での分子占有面積、分子長)を見積もることができる。粒子径、ドメインサイズは小角域の散乱スペクトルから形状因子を分離し、粒子形状(球状、棒状、板状など)と粒子サイズを得る。散乱スペクトル解析は形状モデルに依存しないで行う Generalized Indirect Fourier Transformation (GIFT) 法を用いた。

(2) 粘弾性測定

ナノメートルオーダーの分子集合構造の違いがマクロ物性である粘弾性特性に顕著に影響する。高分子ソフトマターについて粘弾性パラメータと構造モデルとの理論化が精密にされており、分子集合系にも適用可能である。本研究ではコーンプレート型のレオメータを使用し、静的および動的粘弾性測定を行った。これにより分子集合体の粒子形状変化(球-棒転移)、粘弾性体のネットワーク構造評価と機械的特性評価を行った。

4. 研究成果

ジグリセリンアルキルエーテルは炭化水素中でジグリセリン基同士が水素結合によって自己集合し、水の添加なしで逆ミセルを形成する。逆ミセル溶液の 25°C における小角 X 線散乱曲線を GIFT 法により解析し、二体間距離分布関数(pair-distance distribution function)を得た。逆ミセルは濃度 5% において棒状であり、濃度増加とともにその長軸長さの増大が見られた。また溶液の粘性率は濃度に対して一次関数的に増大し、球状コロイドのモデルから計算した増粘挙動より大きな増粘の程度を示したことから、棒状逆ミセルの形成が確認できた。温度の影響は 75°C まで上昇させると逆ミセルの長軸の長さは大きく減少し、また微量の水の添加によっては逆に長軸の長さは増大した。これらのことは温度上昇による親水基の脱水和と水和水による親水基間の水和水力の増大による臨界充填パラメータの変化

により説明できる。

会合傾向を高めるためにより大きな分子量をもつデカグリセリンジオレイン酸エステル (DGDO) を用いて逆ひも状ミセルの形成を試みた。ヘキサデカン溶液において濃度が 20wt%以上で溶液は非ニュートン性を示し、動的粘弾性測定より得られた貯蔵および損失弾性率の周波数依存性極性が交差する粘弾性体の挙動を示した。また、この挙動は Maxwell モデルによって表されるため、逆ひも状ミセルの形成が強く示唆された。小角 X 線散乱の GIFT 法による解析を行い、シリンダー状構造に由来する二体間距離分布関数が得られ、逆ひも状ミセルが得られていることが示された。

さらに分子量を大きくするために炭化水素系の分子ではなく、ポリオキシアルキレン鎖の両親媒性ブロックコポリマーであるポリ(オキシアルキレン)ペンタエリスリチルエーテル (PPE)を用いてオイルゲル化挙動及び逆ミセル構造を調べた。ポリオキシアルキレン鎖は親水性ブロックとしてポリオキシエチレン鎖、親油性ブロックとしてポリオキシブチレン鎖を用いた。PPE は炭化水素に溶解せず、芳香族炭化水素およびエステル油へ溶解し、図 1 のように少量の水の添加によりオイルゲルが得られることがわかった。

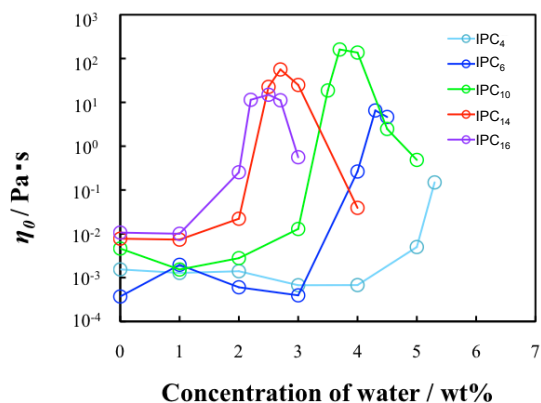


図1 水/PPE/エステル油系のゼロ剪断粘度

また、芳香族炭化水素よりもエステル油中においてより高い増粘効果が得られ、エステル油の分子構造にも増粘挙動は大きく依存

することがわかった。最も増粘効果の高いデカン酸イソプロピル (IPC₁₀) 系において、小角 X 線散乱スペクトル(図2)の GIFT 法による解析により、シリンダー状構造に由来する二体間距離分布関数(図3)が得られたことから逆ひも状ミセルが得られていることが示され、水の添加量増加にともないミセルの直径及び長軸長さがともに大きくなることが分かった。

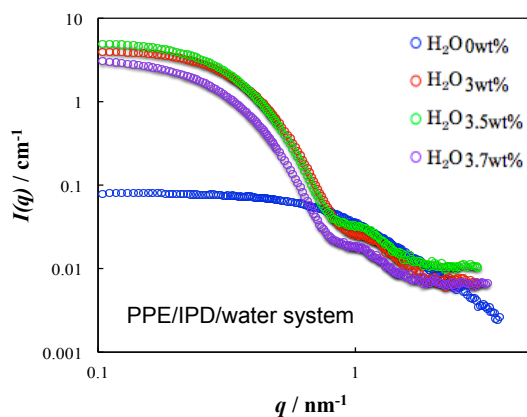


図2 小角X線散乱スペクトル

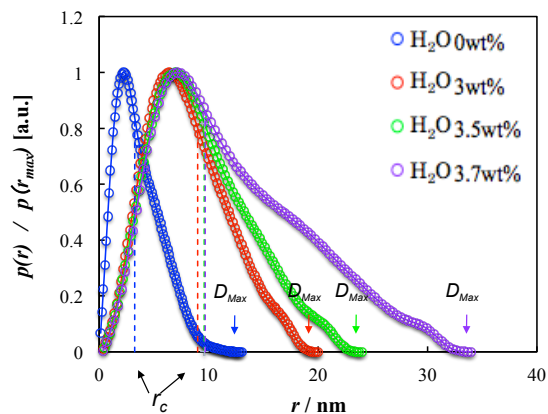


図3 二体間距離分布関数

これは、水がミセルのコア部に可溶化されることで長軸及び直径を変化させたこと、コア部に可溶化した水が親水基間の相互作用を増大させてミセルの会合を促進したためだと考えられる。また、エステル油の分子構造もミセルの形状やサイズに影響することが分かった。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文](計 5 件)

(1) Lok Kumar Shrestha, Karolina Strzelczyk, Rekha Goswami Shrestha, Kotoko Ichikawa, Kenji Aramaki, Jonathan Hill, Katsuhiko Ariga, Nonionic amphiphile nanoarchitectonics: self-assembly into micelles and lyotropic liquid crystals, *Nanotechnol.*, accepted.

(2) Miho Kamada, Soichiro Shimizu, Kenji Aramaki, Manipulation of the viscosity behavior of wormlike micellar gels by changing the molecular structure of added perfumes, *Colloid Surf. A*, 458, 110-116 (2014)

(3) Kenji Aramaki, Kosuke Tawa, Lok Kumar Shrestha, Tetsuro Iwanaga, Miho Kamada, Formation and cleansing performance of bicontinuous microemulsion in water/poly(oxyethylene) alkyl ether/ ester-type oil systems, *J. Oleo Sci.*, 62, 803-808 (2013)

(4) Lok Shrestha, Rekha Shrestha, Kenji Aramaki, Genki Yoshikawa, Katsuhiko Ariga, Demonstration of Solvent Induced One-Dimensional Nonionic Reverse Micelle Growth, *J. Phys. Chem. Lett.*, 4, 2585-2590 (2013)

(5) Rekha Goswami Shrestha, Lok Kumar Shrestha, Somabrata Acharya, Kenji Aramaki, Water Induced Microstructure Transformation of Diglycerol Monolaurate Reverse Micelles in Ethylbenzene, *J. Oleo. Sci.*, 61, 575-584 (2012)

[学会発表](計 6 件)

(1) Kaoru Ohishi, Miho Kamada, Kenji Aramaki, Preparation of Oil Gels with Polyoxybutylene Polyoxyethylene Pentaerythryl Ether, 1st Asian Conference on Oleo Science, 2014 年 9 月 8-9 日, ロイトン札幌ホテル(札幌)

(2) Kenji Aramaki, Manipulating Viscosity Behavior of Wormlike Micellar Solutions in Mixed Surfactant Systems, 5th Asian Conference on Colloid and Interface Science, 2013 年 11 月 20-23 日, バグドグラ(インド)

(3) Kenji Aramaki, Soichiro Shimizu, Effect of perfume solubilization on viscosity behavior in aqueous wormlike micellar solutions containing anionic-nonionic surfactant mixture, 第 64 回コロイド及び界面化学討論会/第 4 回日豪シンポジウム, 2013 年 9 月 18-20 日, 名古屋工業大学(名古屋)

(4) 大石郁, Lok Kumar Shrestha, 荒牧賢治, ジペンタエリスリトール脂肪酸エステル油中での逆ミセル形成, 日本油化学会第 52 回年会, 2013 年 9 月 3-5 日, 東北大学(仙台)

(5) Kenji Aramaki, Phase Behavior and Self Assemblies of Green Nonionic Surfactants, International Conference on Emerging Trends in Oleochemicals & Lipids Expo - 2013, 2013 年 8 月 8-10 日, ハイデラバード(インド)

(6) Miho Kamada, Soichiro Shimizu, Kenji Aramaki, Manipulation of Viscosity Behavior of Wormlike Micellar Gel by Added Perfume Molecular Structure, FORMULA VII, 2013 年 7 月 1-4 日, ミュルーズ(フランス)

[図書](計 2 件)

(1) 荒牧賢治, 井上渚, 技術情報協会, 「脂質分子集合体を利用したナノ・マイクロカプセル」, マイクロ/ナノカプセルの調製、徐放性制御と応用事例, 2014 年, 第 1 章, 第 5 節

(2) Lok Kumar Shrestha, Kenji Aramaki, Wiley, "Non-aqueous Foams: Formation and Stability" Foam Engineering, 2012, 169-206

[その他]

ホームページ等

<http://www.es.ynu.ac.jp/academic/dep/lab/00063/index.html>

6. 研究組織

(1)研究代表者

荒牧 賢治 (ARAMAKI, Kenji)

横浜国立大学・大学院環境情報研究院・准教授

研究者番号:80313469