

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 6 月 19 日現在

機関番号：34315

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2013～2014

課題番号：25800241

研究課題名(和文) 界面不活性の働きをする界面活性剤

研究課題名(英文) Surfactant molecules behaving as surface-inactive agents

研究代表者

貞包 浩一郎 (Sadakane, Koichiro)

立命館大学・理工学部・助教

研究者番号：50585148

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,800,000円

研究成果の概要(和文)：本来、界面活性剤は水と有機溶媒の相溶性を大きくする働きを持つことが知られている。これに対し、研究代表者らは、2,6-ジメチルピリジン水溶液やアセトニトリル水溶液にC12E5などの非イオン性界面活性剤を添加した場合には、相溶性が小さくなることを発見した。コントラストマッチング法による小角中性子散乱実験を行ったところ、2,6-ジメチルピリジン水溶液中ではbilayer構造が、アセトニトリル水溶液ではミセル構造の形成が確認された。これらのbilayer構造とミセル構造では、C12E5の疎水基が溶媒分子と相互作用せず、親水基のみが水を選択的に引き付けることで「界面不活性性」が生じていると解釈できた。

研究成果の概要(英文)：It is well-known that surfactant molecules adsorb at the interface between water and oil, and the mutual solubility of water and oil increases since the interfacial tension decreases. However, we recently discovered that the mutual solubility of water and 2,6-dimethylpyridine or acetonitrile decreases when non-ionic surfactant, C12E5, is dissolved. That is, C12E5 behaves as "surface-inactive" agents in these mixtures. In order to clarify the origin of this phenomena, we performed small-angle neutron scattering (SANS) experiment on a mixture of water / 2,6-dimethylpyridine / C12E5 or water / acetonitrile / C12E5. The SANS data suggested that membrane structures composed of C12E5, i.e., bilayer structures or micelle structures, are formed in mixtures. These membranes should preferentially attract water molecules, and this results in the decrease of the mutual solubility of water and organic solvent.

研究分野：ソフトマター物理学、溶液化学

キーワード：自己組織化 溶媒和 コロイド 相分離 中性子散乱

### 1. 研究開始当初の背景

水と油は混合しない。しかし、石鹼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(図1参照)の影響について研究を行った。

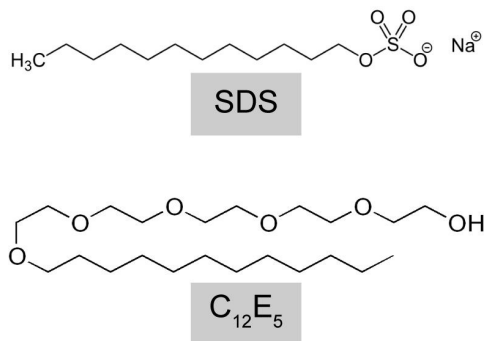


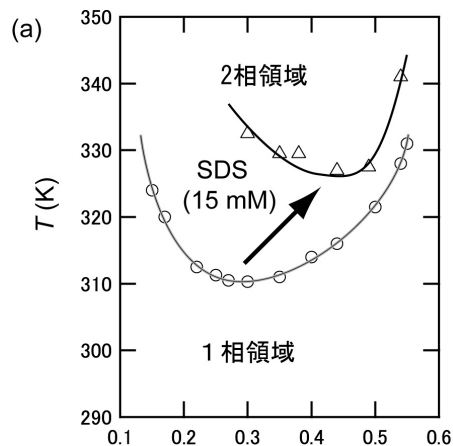
図1：本研究で用いた界面活性剤。上はイオン性界面活性剤であるドデシル硫酸ナトリウム(SDS)、下は非イオン性界面活性剤であるペンタエチレングリコールドデシルエーテル(C<sub>12</sub>E<sub>5</sub>)。

図2(a)は溶液にイオン性界面活性剤であるラウリル硫酸ナトリウム(SDS)を加えた場合の相挙動の変化である。SDSの添加により水と3-メチルピリジンの相互溶解度が大きくなることから、SDSは界面活性の働きをしていることが分かる。これに対し、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ドデシルエーテル(C<sub>12</sub>E<sub>5</sub>)を添加した場合には、水と3-メチルピリジンの相互溶解度が小さくなることが分かった(図2(b)参照)。すなわち、C<sub>12</sub>E<sub>5</sub>は水/3-メチルピリジン混合溶液に対して界面不活性の働きをしていることが示唆される。

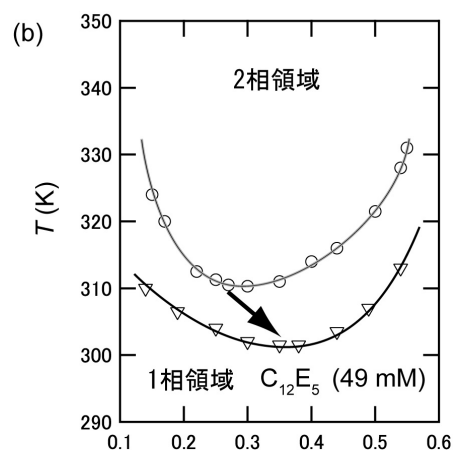
### 2. 研究の目的

以上の予備的な実験結果を踏まえ、本研究では、水/油混合溶液中で界面活性の働きをすることで知られる界面活性剤分子が、何故場合によっては界面不活性の働きをするのか、どのような場合に界面活性/不活性の性質が生じるのか、その熱力学的な理由を明らかにすることを目的とした。

ここで、水/有機溶媒混合系に対する塩の影響について調べた小貫らの理論研究では、ホモ選択的な溶媒和をする塩(陽イオン・陰イオンが共に水、もしくは有機溶媒の片方のみ



水に対する3-メチルピリジンの体積分率



水に対する3-メチルピリジンの体積分率

図2：(a) 水/3-メチルピリジン混合溶液、及びこれに15 mmol/LのSDSを加えたときの相図。(b) 水/3-メチルピリジン混合溶液、及びこれに49 mmol/LのC<sub>12</sub>E<sub>5</sub>を加えたときの相図。

の成分に選択的に溶媒和する塩)は水/有機溶媒間の界面張力を大きくする働きがあるのに対し、ヘテロ選択的な溶媒和をする塩(例えば、陽イオンが水側、陰イオンが有機溶媒側というように、陽イオン・陰イオンがそれぞれ異なる溶媒と選択的に溶媒和する塩)を加えた場合には、水/有機溶媒界面にイオン対が膜状に凝集することで、界面張力が小さくなることを示唆されている(A. Onuki, J. Chem. Phys., 128, 224704 (2008).)。この理論結果を界面活性剤系にも適用できると考えると、SDS分子は水/3-メチルピリジン混合溶液中において、親水基側が水、疎水基側は有機溶媒と選択的に溶媒和することで水/3-メチルピリジン間で膜構造を形成し、それが両溶媒の界面張力を小さくしていると考えられることができる。また、C<sub>12</sub>E<sub>5</sub>分子は水もしくは3-メチルピリジンのどちらか一方とホモ選択溶媒和をすることで、両溶媒間の界面

張力を大きくしていると考えられる。

これらの予想を確かめるため、本研究では溶液のナノメートル・ナノ秒スケールの構造とダイナミクスの測定を行い、(1)SDS 及び  $C_{12}E_5$  分子が有機溶媒水溶液中でどのように分布しているのか、に注目して実験を行った。

### 3. 研究の方法

#### (1) 実験試薬

実験試薬として、本研究では上記の 3-メチルピリジン水溶液と同様の物性を示す「2,6-ジメチルピリジン水溶液」と「アセトニトリル水溶液」に、それぞれイオン性/非イオン性界面活性剤 (SDS と  $C_{12}E_5$ ) を加えた混合溶液を使用した。これらの有機溶媒は、後に示す「中性子コントラストマッチング」を行うため、重水素化したものを用いた。2,6-ジメチルピリジンとアセトニトリルは、3-メチルピリジンと比較して重水素化による物性の変化が小さいことが知られているため、本研究ではこちらを使用した。

#### (2) 実験方法

まず、2,6-ジメチルピリジン水溶液とアセトニトリル水溶液に対する界面活性剤 (SDS と  $C_{12}E_5$ ) の影響を調べるため、温度と組成比に対する相図を作成した。2,6-ジメチルピリジン水溶液では、目視観察から曇点を確認し、その温度を相分離温度とした。アセトニトリル水溶液では曇点が観測されないため、この手法を用いることができない。そこで、目視観察の代わりに粘度測定を行い、粘度が不連続に変化する温度を相分離温度とした (図 3 参照)。粘度計は A&D 社の音叉型振動式粘度計 (SV-10) を用いた。

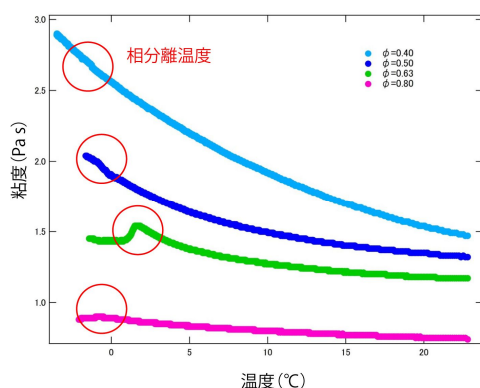


図 3 : アセトニトリル水溶液の粘度の温度依存性。相分離温度において粘度が不連続に変化する。

次に、有機溶媒水溶液中における界面活性剤の分布の様子を調べるため、小角中性子散乱を行った。装置は韓国の中性子実験施設 (HANARO) の小角中性子散乱装置 (40m

SANS) 及びオーストラリアの中性子実験施設 (ANSTO) の装置である QUAKKA を用いた。実験では「中性子コントラストマッチング法」により、溶液に含まれる界面活性剤の構造のみを選択的に観測した (図 4 参照)。

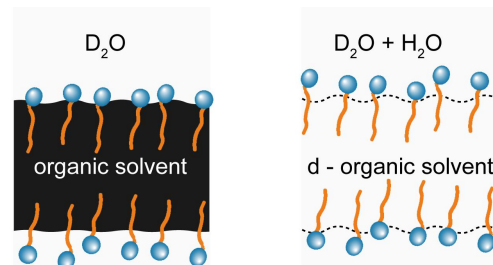


図 4 : 中性子コントラストマッチング法の概念図。溶媒に含まれる軽水素・重水素の割合を変化させることで、中性子に対するコントラストを変化させることができる。例えばマッチングポイントでは、水/有機溶媒間のコントラストが無くなり、界面活性剤分子のみの分布構造の様子を調べることができる。

### 4. 研究成果

#### (1) 混合溶液の相図

2,6-ジメチルピリジン水溶液に、SDS を加えたところ、2 相領域が縮小することが分かった。一方、 $C_{12}E_5$  を加えた場合には、2 相領域が拡大することが分かった (図 5 (a) 参照)。この相挙動の変化はアセトニトリル水溶液でも確認できた (図 5 (b) 参照)。すなわち、3-メチルピリジン水溶液の場合と同様に、SDS は 2,6-ジメチルピリジン水溶液とアセトニトリル水溶液に対して界面活性の働きをするのに対し、 $C_{12}E_5$  は界面不活性の働きをすることが明らかになった。このことから、非イオン性界面活性剤は多くの有機溶媒水溶液に対し、「界面不活性性」を示す場合があることが示唆された。

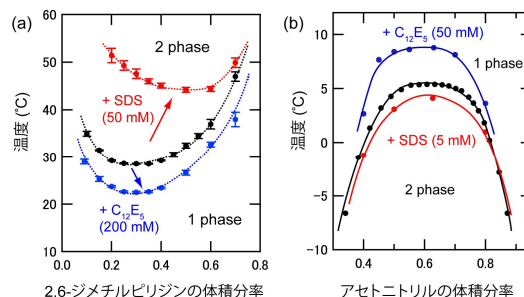


図 5 : (a) 2,6-ジメチルピリジン水溶液に SDS と  $C_{12}E_5$  を加えたときの相図。(b) アセトニトリル水溶液に SDS と  $C_{12}E_5$  を加えたときの相図。

## (2) 小角中性子散乱の結果

図6(左)は2,6-ジメチルピリジン水溶液に200mMの $C_{12}E_5$ を加えた系の小角中性子散乱の結果である。コントラストマッチングの条件(film contrast)における散乱プロファイルを解析したところ、この溶液中では図6(右)に示すような膜状構造が形成されていることが分かった。

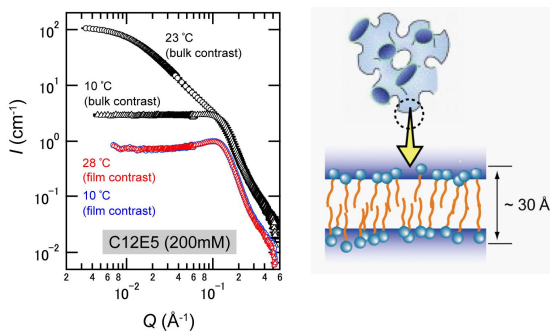


図6： 2,6-ジメチルピリジン水溶液に200mMの $C_{12}E_5$ を加えた系の小角中性子散乱の結果(左)と、解析により得られた界面活性剤のナノ構造の描像(右)。

また、図7(左)はアセトニトリル水溶液に50mMの $C_{12}E_5$ を加えた系の小角中性子散乱の結果である。コントラストマッチングの条件(film contrast)における散乱プロファイルを解析したところ、この溶液中では図7(右)に示すようなミセル構造が形成されていることが分かった。

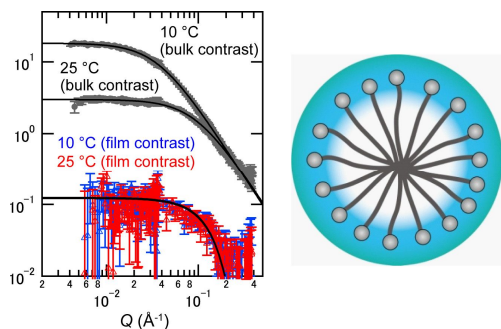


図7： アセトニトリル水溶液に50mMの $C_{12}E_5$ を加えた系の小角中性子散乱の結果(左)と、解析により得られた界面活性剤のナノ構造の描像(右)。

2,6-ジメチルピリジン水溶液中における膜状構造やアセトニトリル水溶液中におけるミセル構造は、疎水基を内側に、親水基を外側に向けて凝集した形状を取っていると考えられる。このとき、表面の親水基が有機溶媒水溶液中で水分子を選択的に引き付けることで、水-有機溶媒間の結合が切断される。そのため、水と有機溶媒の相溶性が低下して、

「界面不活性性」が生じていると解釈できる。現在、図6, 7に示す結果をThe Journal of Chemical Physics誌に投稿するため準備中である。

ただし、上に述べた界面活性剤の添加に伴う水-有機溶媒間相互作用が変化する描像は今のところ予想の域を留めており、今後も継続的に実験による検証を進める必要がある。

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計0件)

〔学会発表〕(計7件)

The 14th Korea-Japan Meeting on Neutron Science, 2015年1月9日, High Energy Accelerator Research Organization, Tokai, Ibaraki, “Surfactant Molecules Behaving as Surface-Inactive Agents” K. Sadakane, M. Hachiya, K. Fukao, and H. Seto

第37回溶液化学シンポジウム・プレシンポジウム、2014年11月11日 アバンセ 佐賀県佐賀市、「中性子散乱法によるコロイドの秩序形成の研究：振ったら固まる液体や、界面不活性性を示す界面活性剤溶液について」貞包浩一朗

第4回高分子物理学研究会、2014年8月30日 京都工芸繊維大学、京都府京都市、「界面不活性の働きをする界面活性剤」貞包浩一朗、蜂屋昌樹、深尾浩次

The 6th Taiwan-Japan Joint Meeting on X-ray and Neutron Scattering, 2014年3月11日, Howard Civil Service International House, Taipei, Taiwan “Surfactant Molecules Behaving as Surface-Inactive Agents”, K. Sadakane

物性研短期研究会「海外施設を舞台とした中性子散乱共同利用研究」、2014年1月29日、東京大学物性研究所 千葉県柏市、「界面不活性の働きをする界面活性剤」、貞包浩一朗

日本物理学会2013年秋季大会、2013年9月28日 徳島大学、徳島県徳島市「界面不活性の働きをする界面活性剤」、貞包浩一朗

第8回先進原子力科学技術に関する連携重点研究討論会および原子力機構施設利用一般共同研究、原子力専攻施設共同利用(弥生研究会)成果報告会、2013年8月6日 久慈サンピア日立 茨城県日立市、「界面不活性の働きをする界面活性剤」、貞包浩一朗

6 . 研究組織

(1)研究代表者

貞包 浩一朗 (SADAKANE Koichiro)

立命館大学・理工学部・助教

研究者番号 : 50585148