

界面活性剤ゲル相の虹色発色現象と相分離

花王(株)化粧品研究所 辻井 薫

1. はじめに

発色団を全く有しない界面活性剤の希薄 (1—2 wt %) 水溶液が発色するという面白い現象がある¹。溶液の色は界面活性剤濃度によって変化し、濃度が高くなるほど青の方へ移動する。また色は見る方向によって変化することも、この発色現象の特徴である。この発色は、界面活性剤の二分子膜がサブミクロンの距離を隔てて規則的に配列することによる、可視光の回折がその原因であることが分かっている²。最近、この発色現象に新しい系が付け加えられた³。従来の発色溶液の殆どがラメラ型の液晶であったのに対し、新しい系はゲル—液晶転移点より低温側のゲル相で発色する。またこの系の発色には有機溶媒 (エタノール) が必須であり、温度で色が変わるといった面白い特徴がある。この温度で色が変わるといった新しい発色現象のメカニズムを研究したところ、二分子膜コロイドの秩序—無秩序相分離がその原因であることが判明した。以後、この研究を順を追って説明するとともに、上記の相分離現象のコロイド科学分野における意義についてお話をしたい。

2. 界面活性剤ゲル相の発色現象とその構造

2本鎖型の界面活性剤であるトリエタノールアンモニウムジヘキサデシルリン酸 (DHP と略記: $(C_{16}H_{33}O)_2P(=O)OHN^+(CH_2CH_2OH)_3$) / 水 / エタノール3成分系における発色領域の相図を図1に示す。界面活性剤1—2 wt%、エタノール15—48 wt%の範囲で発色し、温度が上昇するに従って発色領域は狭くなること分かる。ある濃度の発色溶液の温度を上げていくと、色はある温度から青い方へとシフトし、同時に濁りが生じてくる。温度が20°Cを越えると発色領域はなくなり、反射スペクトルの測定によれば紫外光を反射する様になる。更に温度を上昇すると、エタノール濃度に依存して40—50°C付近で突然透明な溶液に転移する。この温度でDSC曲線に明瞭な吸熱ピークが現れ、ゲル—ミセル相転移であることが分かる。つまり発色はゲル相で起こっていることになる。発色ゲル相の反射スペクトルを測定し、その極大波長にブラッグの式を適用して求めた面間隔を、温度に対してプロットしたのが図2である。初め一定だった面間隔は、ある温度から減少し出す。つまり色はこの温度から青い方に変化する訳である。大変興味深いことに、この色の変化し出す同じ温度から先述した濁度の上昇が始まる。

序論でも述べた様に、液晶相における発色は界面活性剤の二分子膜がサブミクロンの距離を隔てて規則的に配列することによる、可視光の回折がその原因であることが分かっている²。この時、観測される面間隔 (d) と界面活性剤濃度 (重量分率: C) の間に次の関係式が成り立つ²⁴。

$$d = \left[\frac{(1-C)}{C} \cdot \frac{\rho_1}{\rho_2} - 1 \right] d_1 \quad (1)$$

ここで、 ρ_1, ρ_2 は各々界面活性剤および水層の密度である。また d_1 は界面活性剤層の厚さである。発色ラメラ液晶相では、実際にこのプロットがX線領域から可視光領域にまで渡って、見事に直線を与えることが分かっている²。そこで、本ゲル相に対して同じプロットを行ったのが図3である。10°C以下の低温領域では、X線領域から可視光領域まできれいな直線になり、本ゲル相の場合もラメラ型の構造であることが解る。しかしながら高温側では、高濃度領域はこの直線に乗っているが希薄な領域で直線から外れ、界面活性剤濃度によらず一定の面間隔 (色) を示す様になる。溶液全体に渡って均一にラメラ構造が形成されている場合には、(1)式が成立することが分かっている^{2,4}。この直線からの外れは不均一な構造、つまりある種の相分離を想像させる。もし相分離が起こっているならば、濁度の増加、温度による面間隔 (発色相の濃度) の変化、界面活性剤濃度によらず一定の面間隔を示すこと等が説明できる。そこで濁度の増加し始める温度と、色がブルーシフトし始める温度を、界面活性剤濃度に対してプロットしてみると、図4の様な曲線が得られた。この曲線は下方臨界温度 (LCST) 型の相図に類似している。

3. 界面活性剤ゲル相の相分離現象

前節で求めた図4がもし真にLCST型の相図であるならば、これまで述べてきた現象、つまり温度による色と濁度の変化、界面活性剤濃度で色が変わらない現象が総て説明できる。そこでこの図の意味を知るため、臨界濃度に近い0.8 wt%のDHP溶液の反射スペクトルを温度を変えて測定した。結果を図5に示す。臨界温度 (~12°C) 付近までは反射極大の波長はほぼ一定しているが、それ以上の温度領域では温度上昇と共に極大波長は低波長側にシフトし

ている。これは相分離した濃厚相（秩序相）の濃度が、温度上昇と共に増加していることを意味する。一方長波長側に反射極大は観測されず、希薄相は可視光を回折する様な秩序構造を有していないことを示唆している。これを確認するために、図4中に×印で示した濃度と温度の溶液の凍結—割断法透過電子顕微鏡像(Freeze-fracture TEM)を観察した。その結果、高濃度(1.8 wt %)溶液では見事に規則的なラメラ構造が観測され、低濃度(0.4 wt %)では無秩序な二分子膜が観測された。また0.8 wt %では、規則構造と不規則構造の混じった中間的な構造であった。次に、臨界温度より低温側でのこの秩序—無秩序相転移の境界を決めるため、5°Cにおける反射スペクトルの面積を濃度で割った規格化反射強度を、DHP濃度に対してプロットしたのが図6である。規格化反射強度は約1wt %から下がり出し、0.4 wt %で完全に消滅する。この結果は、1 wt %付近からラメラ構造の規則性に乱れが生じ始め、0.4 wt %で完全に無秩序になることを意味するものと考えられる。これらの結果より、上述のLCST型相図の意味が明らかとなった。臨界温度より低温側では、高濃度側で規則的なラメラ構造を有しており、低濃度に移行するに従って高次相転移の様式で無秩序(二分子膜)相に転移する。2相分離領域では、濃厚な(ラメラ構造の)秩序相と無秩序な二分子膜相が共存している。この描像により、観察された現象の総てが説明された。

4. 二分子膜コロイドの秩序/無秩序相分離とそのコロイド科学的意義

コロイド系における秩序/無秩序相分離現象は、単分散ラテックスを中心とする球状コロイド分散系においてよく知られている⁵⁸。これら球状コロイド系においては、規則的な結晶(発色)相と無秩序な乳白色相に分離する。この現象に対し二つの理論が提唱されている。一つはアルダー転移説であり^{5,6,9-10}、もう一つは静電引力説である^{7,8}。アルダー転移説は、基本的に針状のタバコモザイクウイルスの相分離現象に対するOnsagerの理論¹¹⁻¹²と同じ考えである。つまり、粒子のある部分が規則的に並ぶことによって、残りの粒子がより大きい配置のエントロピーを獲得し、その結果として秩序相と無秩序相が共存するとする理論である。我々の今回の界面活性剤ゲル相は、このコロイド系の相分離現象に板状粒子の新しい例を付け加えたことを意味する。

最初に述べた様に、界面活性剤二分子膜の規則構造による発色現象はラメラ型液晶相で多く見つかっている。しかしながら、これまで液晶相において秩序/無秩序相分離現象は全く見出されていない。つまり二分子膜コロイドの秩序/無秩序相分離現象は、個体状二分子膜(ゲル相)でのみ観測され、液体状(液晶相)二分子膜では観測されない訳である。この事実は大変興味深く、コロイド粒子間相互作用に関する上記の問題に、最も基本的な問題を新たに提起するものと我々は期待している。

文献

- 1) K. Tsujii and N. Satoh, in *Organized Solutions -Surfactants in Science and Technology-*, p.341, Marcel Dekker Inc., New York (1992).
- 2) N. Satoh and K. Tsujii, *J. Phys. Chem.* 91, 6629 (1987).
- 3) T. Yamamoto, N. Satoh, T. Onda and K. Tsujii, *Langmuir* in press.
- 4) P.V. Luzzati, H. Mustacchi, A. Skoulios and F. Husson, *Acta. Crystallogr.*, 13, 660 (1960).
- 5) A. Kose and S. Hachisu, *J. Colloid Interface Sci.*, 46, 460 (1974).
- 6) S. Hachisu and Y. Kobayashi, *J. Colloid Interface Sci.*, 46, 470 (1974).
- 7) N. Ise, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 25, 323 (1986).
- 8) I. Sogami and N. Ise, *J. Chem. Phys.*, 81, 6320 (1984).
- 9) B. J. Alder and T. E. Wainright, *Phys. Rev.*, 127, 359 (1962).
- 10) B. J. Alder, H. G. Hoover and D. A. Young, *J. Chem. Phys.*, 49, 3688 (1968).
- 11) L. Onsager, *Phys. Rev.*, 62, 558 (1942).
- 12) L. Onsager, *Ann. N. Y. Acad. Sci.*, 51, 627 (1949).

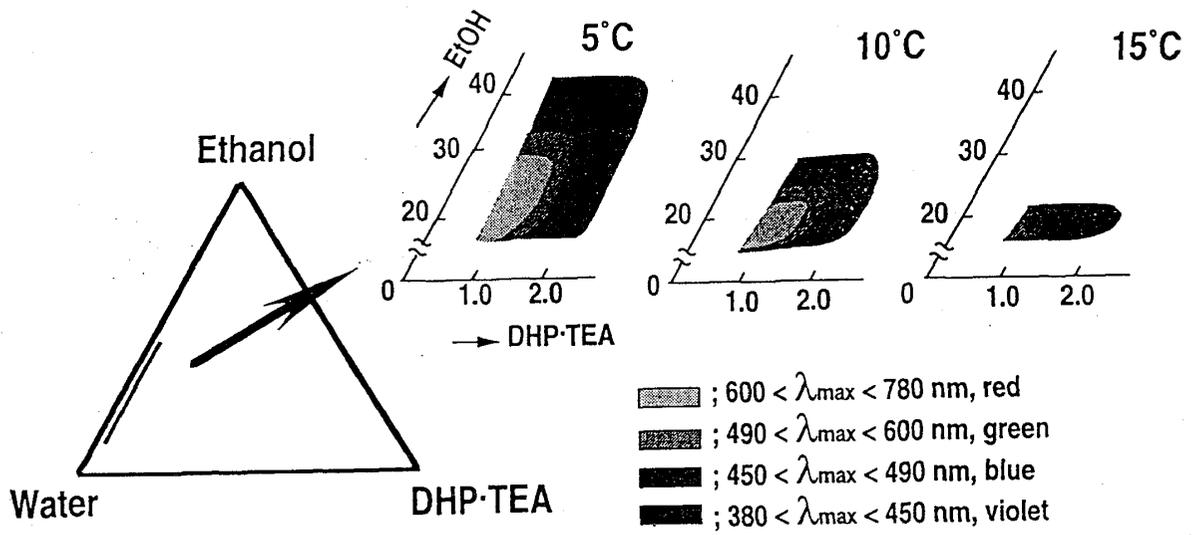


図 1

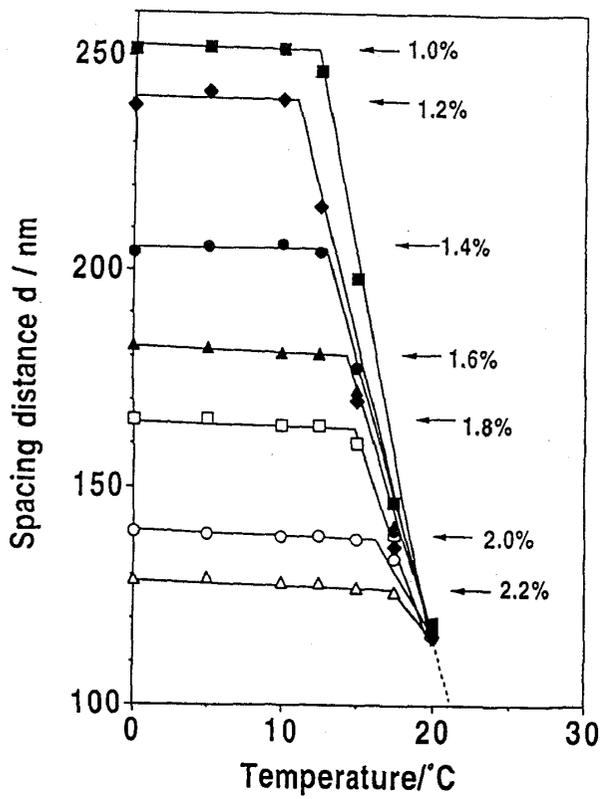


図 2

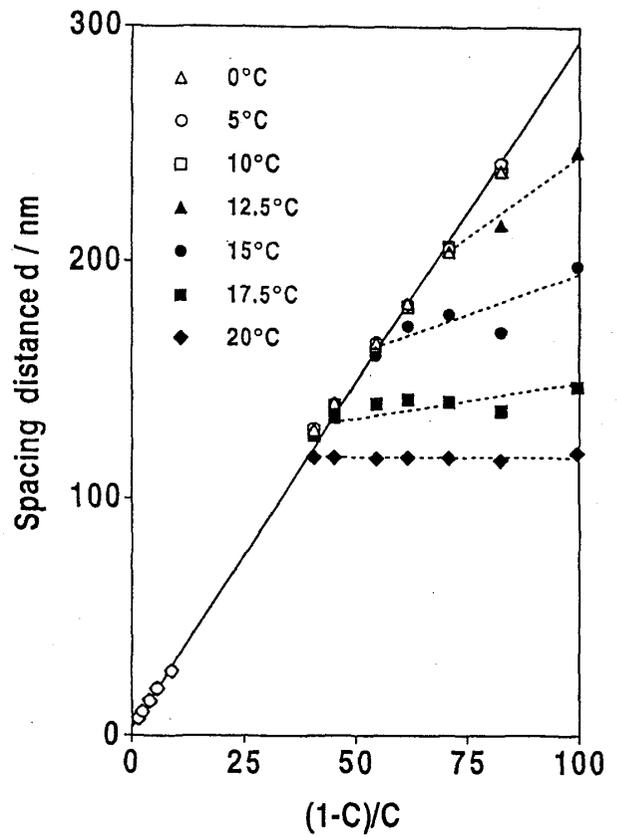


図 3

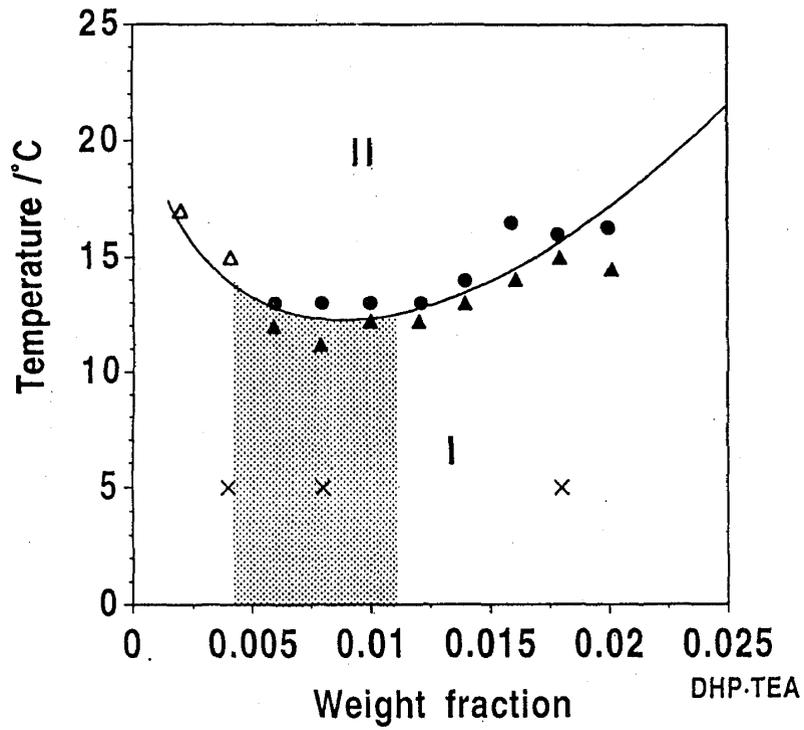


図 4

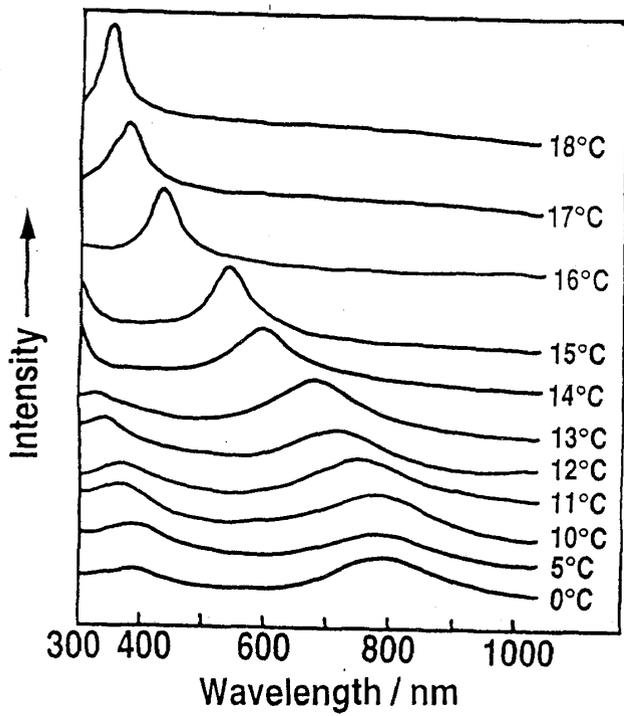


図 5

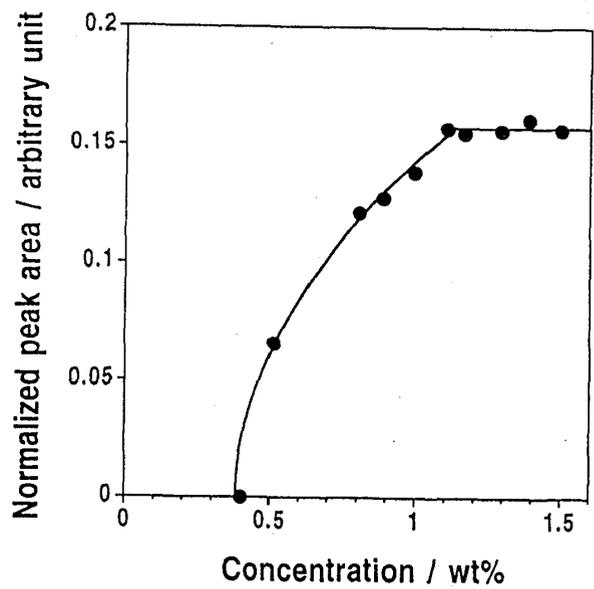


図 6