

小角中性子散乱によるビス4級アンモニウム塩の水溶液中における会合体構造に関する研究

名古屋工業大学大学院工学研究科 服部憲和、岡林博文

トヨタ自動車(株) 平田裕人

高エネルギー加速器研究機構 古坂道弘

【序】界面活性分子のミセル溶液における会合体構造と分子構造の相関については Isracrachvili がパッキングパラメータを用いてそのモデルを提唱している[1,2]。しかし、その実験的検証はまだ十分とはいえない。近年2つの界面活性分子の極性基間をメチレン鎖等を用いてつないだダイマー型の界面活性分子(dimeric surfactants)[3-5]が注目を集め、なかでもビス4級アンモニウム塩(Fig.1)の気液界面における特殊な挙動が、実験的[4,5]、理論的[6]に研究されてきた。この界面活性分子は極性基間距離を変えることによりパッキングパラメータや自発曲率を自由にすることができる。しかしながら、パッキングパラメータが多くのファクターに依存しているため、幾何学的な構造とその会合体構造の相関をより詳細に議論するためには、一層の研究が必要であると考えられる。

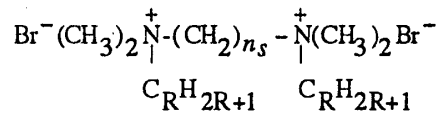


Fig.1 DS surfactant (R = 10, ns = 2-12)

界面活性分子の構造と会合体の形態との相関の解明は、会合体の形態制御等重要な問題解決のための基礎となると考えられる。今回、我々は種々の長さのスペーサーを持つビス4級アンモニウム塩のミセル会合体構造に着目し、その会合体構造をSANSを用いて解析したので報告する。

【実験】化合物の合成は以前報告した方法[7]と同様の方法で行なった。臨界ミセル濃度(cmc)は電気伝導度法を用いて求めた。小角中性子散乱(SANS)の実験はWINKを使用し、高エネルギー加速器研究機構のパルス中性子(λ=1~16)を用いた。測定は室温で行ない、測定値は1mm pathのセルを用いた水の測定値から絶対散乱強度に標準化した。

【解析】中性子散乱強度は次のように表現される。

$$\frac{d\Sigma(Q)}{d\Omega} = I_0 P(Q) S'(Q)$$

ここでP(Q)は粒子形状因子、S'(Q)は粒子間構造因子、I<sub>0</sub>はゼロ散乱強度を示す。

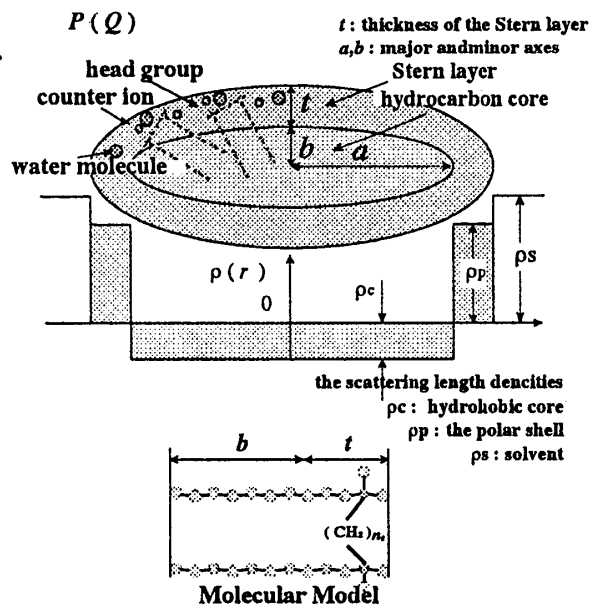


Fig.2 Micellar model used in the calculated of P(Q)

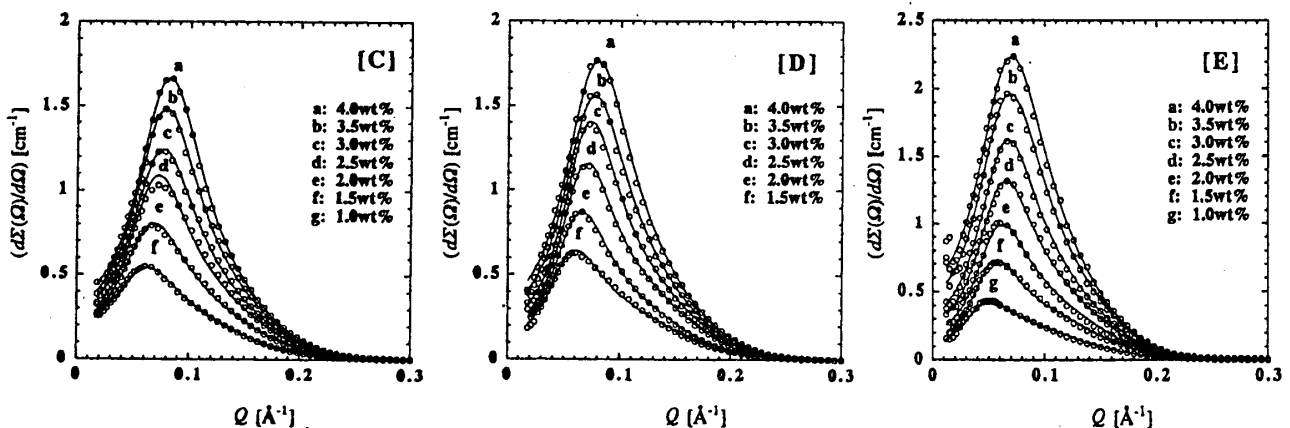


Fig.3 Observed scattering intensity spectra ( open circle )for the DS -D<sub>2</sub>O system at 23 °C with fitting scattering intensity profiles ( solid lines ).

[C]:R = 10, n<sub>s</sub> = 8, [D]:R = 10, n<sub>s</sub> = 10, [E]:R = 10, n<sub>s</sub> = 12.

解析においては単分散状態を仮定し、prolate, oblate モデルを用いたが、より実験値にあう prolate モデルを適用した。P(Q)のモデルを Fig.2 に示す。このモデルは Berr ら [8] が行ったモノマー型界面活性分子ミセルの SANS 解析を基にしている。S'(Q)は剛体球モデル[9,10]を用いた。

【結果と考察】

(1) ミセル会合体構造におよぼすスペーサー長の効果  
SANS の実験値と計算値のプロファイルは Fig.3 に示し、用いたパラメータは Table 1 にまとめた。

スペーサー長が短く(n = 2,3)、パッキングパラメータが 1 に近いものでは、比較的低濃度から棒状のミセルが形成されている[7]。また、スペーサー長を長くして行くとミセルの形状は球状に形態が変化する。この場合、(a+t)/(b+t)の値はほぼ 1 に等しく、パッキングパラメータから予想される結果と矛盾しない。

また会合数に着目すると、会合数が小さいときスペーサー長が長くなると会合数が減少していくが、スペーサー長 n = 8 以上では会合数が増加していく傾向が見られる (Fig.4)。

(2) ミセル成長におよぼすスペーサーの効果

Table 1 より、濃度増加にともなってミセルは明かに成長している。この系のミセル成長に ladder model [11] を仮定した結果を Fig.5 に示す。縦軸はミセル成長のしやすさに対応している。スペーサー長 n = 2 でもっともミセル成長がしやすく、スペーサー長 n = 8 付近でもっともミセルが成長しにくくなっていることがわかる。

スペーサー長の増大は初めミセル形成に対して不利に働いているが、ある一定の長さ(n = 10)を越えると逆にミセル形成に有利に働いていると考えられる。これはスペーサー部分において折れ曲がりなど、より疎水的相互作用の強まるコンホメーション変化が起こっていることを強く示唆するものである。

【参考文献】

[1] Israelachvili, J. et al., B. W. J. Chem. Soc., Faraday Trans. 2 1976, 72, 1525. [2] Israelachvili, J. Intermolecular & Surface Forces, 2nd ed.; Academic Press; London, 1991; Chapter 17. [3] Devinski, F. et al., J. Colloid Interface Sci. 1991, 143, 336. [4] Zana, R. et al., Y. Nature 1993, 362, 228. [5] Alami, E. et al., Langmuir 1993, 9, 1465. [6] Diamant, H. et al., Langmuir 1994, 10, 2910. [7] Hirata, H. et al., J. Phys. Chem. 1995, 99, 17778. [8] Berr, S. S. et al., L. J. J. Phys. Chem. 1986, 90, 5766. [9] Hayter, J. B. et al., Mol. Phys. 1981, 42, 109. [10] Hansen, J. et al., Mol. Phys. 1982, 46, 651. [11] Missel, P. J. et al., J. Phys. Chem., 1980, 84, 1044.

TABLE I [A]: DS (R=10, n<sub>s</sub>=2) - D<sub>2</sub>O system at 23 °C

wt%	n	α	n <sub>cw</sub>	a (Å)	b (Å)	t (Å)	(a+t)/(b+t)	N <sub>w</sub>	κ (Å)	σ (Å)
1.0	85	0.24	3.3	59.5	11.5	9.7	3.26	24.8	20.5	70.8
1.5	105	0.22	3.5	74.8	11.2	9.9	4.01	24.3	19.7	78.9
2.0	123	0.19	3.5	87.6	11.2	9.9	4.62	23.3	19.2	85.4
2.5	135	0.16	3.7	97.9	11.0	10.1	5.12	23.7	19.0	90.5
3.0	140	0.12	4.2	107.6	10.3	10.5	5.70	25.8	19.2	94.7
3.5	156	0.12	4.2	118.2	10.3	10.5	6.19	25.3	18.7	100.4
4.0	170	0.11	4.5	132.4	9.9	11.2	6.81	26.3	18.6	100.6

TABLE I [B]: DS (R=10, n<sub>s</sub>=4) - D<sub>2</sub>O system at 23 °C

wt%	n	α	n <sub>cw</sub>	a (Å)	b (Å)	t (Å)	(a+t)/(b+t)	N <sub>w</sub>	κ (Å)	σ (Å)
1.0	27.2	0.35	3.0	18.6	11.8	9.3	1.32	36.4	17.9	46.7
1.5	28.4	0.31	3.7	20.6	11.0	10.2	1.45	40.5	17.2	48.5
2.0	28.8	0.28	3.8	21.1	10.8	10.3	1.49	40.3	16.7	48.9
2.5	29.1	0.27	3.8	21.3	10.8	10.3	1.50	40.0	16.2	49.3
3.0	30.0	0.25	3.9	22.1	10.7	10.4	1.54	40.0	15.8	49.6
3.5	31.8	0.24	4.0	23.7	10.6	10.6	1.62	39.4	15.5	50.7
4.0	32.5	0.22	4.0	24.2	10.6	10.6	1.64	38.4	15.3	51.0

TABLE I [C]: DS (R=10, n<sub>s</sub>=8) - D<sub>2</sub>O system at 23 °C

wt%	n	α	n <sub>cw</sub>	a (Å)	b (Å)	t (Å)	(a+t)/(b+t)	N <sub>w</sub>	κ (Å)	σ (Å)
1.5	18.9	0.39	3.2	13.8	11.6	9.35	1.10	43.1	19.3	43.7
2.0	19.1	0.41	2.6	13.4	12.3	8.84	1.05	40.5	18.2	43.0
2.5	19.8	0.42	2.6	13.8	12.4	8.75	1.07	39.0	17.2	43.2
3.0	19.9	0.36	2.7	14.0	12.2	8.92	1.08	39.6	17.0	43.5
3.5	20.6	0.34	2.8	14.6	12.1	9.07	1.12	39.6	16.6	44.0
4.0	20.7	0.31	3.0	15.0	11.8	9.35	1.15	41.0	16.3	44.4

TABLE I [D]: DS (R=10, n<sub>s</sub>=10) - D<sub>2</sub>O system at 23 °C

wt%	n	α	n <sub>cw</sub>	a (Å)	b (Å)	t (Å)	(a+t)/(b+t)	N <sub>w</sub>	κ (Å)	σ (Å)
1.5	19.1	0.47	2.3	13.0	12.8	8.37	1.01	36.1	22.0	42.4
2.0	19.3	0.43	3.1	14.0	11.7	9.43	1.11	42.1	21.0	43.8
2.5	19.7	0.43	2.3	13.4	12.8	8.39	1.03	35.3	19.7	42.7
3.0	20.1	0.39	2.5	13.9	12.5	8.67	1.07	36.2	19.2	43.2
3.5	20.0	0.31	2.6	14.0	12.3	8.79	1.08	36.9	19.3	43.3
4.0	20.3	0.29	2.6	14.2	12.4	8.78	1.08	36.3	19.1	43.5

TABLE I [E]: DS (R=10, n<sub>s</sub>=12) - D<sub>2</sub>O system at 23 °C

wt%	n	α	n <sub>cw</sub>	a (Å)	b (Å)	t (Å)	(a+t)/(b+t)	N <sub>w</sub>	κ (Å)	σ (Å)
1.0	21.1	0.47	1.8	13.9	13.3	7.8	1.02	28.6	26.2	42.6
1.5	21.1	0.44	1.6	13.6	13.6	7.5	1.00	26.8	24.3	42.3
2.0	21.6	0.36	2.2	14.5	12.9	8.2	1.08	30.1	23.6	43.4
2.5	22.9	0.31	2.2	15.5	12.9	8.2	1.12	28.6	23.0	44.0
3.0	24.1	0.27	2.5	16.6	12.5	8.6	1.19	29.3	22.6	45.0
3.5	25.6	0.22	2.2	17.2	12.9	8.2	1.20	25.9	22.8	45.1
4.0	26.4	0.20	2.3	18.0	12.7	8.4	1.25	26.2	22.7	45.8

n: The average aggregation number of a micelle.  
α: The degree of ionization of a micelle.  
n<sub>cw</sub>: The number of hydrated methylene groups in the Stern layer.  
a: The major axis of prolate micelle given by a = (4π × V<sub>tail</sub>)<sup>1/3</sup> (3 Å<sup>3</sup>).  
b: The minor axis of a prolate micelle.  
t: The thickness of the Stern layer.  
N<sub>w</sub>: The number of water molecules associated with a DS molecule.  
κ: The inverse Debye-Hückel screening length.  
σ: The macroion diameter.

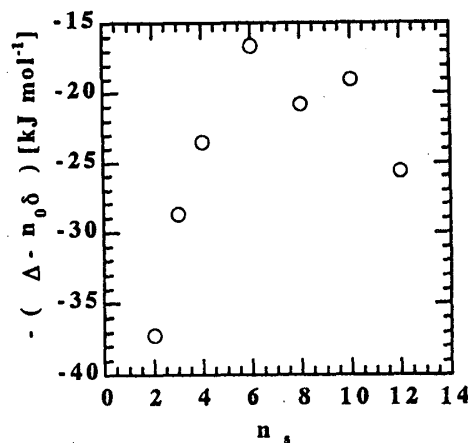


Fig.4 Micellar Structure (n<sub>s</sub> = 2 ~ 12) Fig. 5 Spacer chain length(n<sub>s</sub>)dependence of the value of -(Δ - n<sub>0</sub>δ)