

イオン性-中性 DDAO ミセルの表面エネルギー

九大理 寺田 弥生^A 前田 悠 小田 垣 孝

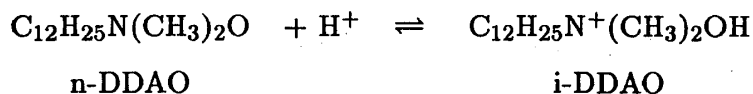
e-mail : ^Atera3scp@mbox.nc.kyushu-u.ac.jp

Abstract

イオン性 DDAO と中性 DDAO からなる DDAO ミセルの表面エネルギーをミセル表面の格子模型をもとにモンテカルロ法を用いて計算した。その結果、イオン性 DDAO の割合 α_M に対する表面エネルギーの依存性を得た。また、DDAO 間に生じる水素結合がミセルの物理的特性を決定する際に大きな役割を果たしていることがわかった。特に DDAO1 個あたり 2 本の水素結合が存在するという計算結果を得た。塩の効果や温度依存性についても議論する。

界面活性剤は多くの実用的な応用性を持つため幅広く興味を持たれている。水中に分散した界面活性剤は界面活性剤の濃度、水溶液の温度、pH、塩濃度などを変化させることにより、様々な相をとることが知られている。特に界面活性剤の濃度がある一定濃度 (臨界ミセル濃度 CMC) を越えるとミセルを形成する。典型的な界面活性剤は親水基と鎖状の疎水基とからなり、それらの間の相互作用がミセル形成に重要であると考えられている。

Dodecyldimethylamine oxide (DDAO) はアミノオキシド基を持った界面活性剤の一種であり、合成洗剤中の泡安定剤や人工膜の材料などに使われるなど工学的にも応用範囲が広い物質である。この DDAO のユニークな物理的特性の一つとして中性の DDAO が水素イオンによってイオン化されることがあげられる。



このとき i-DDAO と n-DDAO が水中に分散している系では DDAO の濃度が CMC を越えると i-DDAO と n-DDAO の混合ミセルを形成する。溶液の pH を変化させることによって全 DDAO に対する i-DDAO の割合 α_M を比較的簡単にコントロールできるため、この系に対して様々な実験が行なわれている。最近前田らのグループによって低濃度の DDAO 溶液について系統的な実験が行なわれ [1]、CMC や溶液のミセルの自由エネルギーが α_M に強く依存しており、ある一定の α_M (α_M^*) で極小値を持つことが明らかにされた。また、溶液に塩を加えることによって DDAO ミセルも安定化し、とくに塩濃度が大きくなると純粋な n-DDAO ミセルよりも純粋な i-DDAO ミセルのほうがエネルギー的に安定であることがわかった。これらの特性の定量的説明は現在のところ存在しない。

我々は i-DDAO と n-DDAO からなるミセルの表面エネルギーをモンテカルロ (MC) 法により格子模型を用いて計算し、ミセルに対する水素結合の効果を調べた。この研究の目的はミセル表面の水素結合の効果を調べることにあるので、表面の曲率については無視し、周期境界条件を課した正方格子でミセル表面を近似した。まず、 16×16 の正方格子をミセル表面として

用意し、正方格子上的各サイトを DDAO の親水基と仮定する。MC シミュレーションの初期状態として一定の濃度 α_M でランダムに水素イオンを格子上的サイトに付加させる。水素イオンは親水基であるアミノキシド基(サイト)に電荷を与え、水素原子はそのサイトの最近接ボンド 4 本のうちの 1 本上にあるものと仮定する。初期状態では水素結合は全くないものとする。MC シミュレーションにはメトロポリス法を用いた。各 MC ステップでランダムに水素原子を選び、MC ステップの終状態としては選んだ水素原子から最近接のボンド 6 本のうちの 1 本へ水素原子が移るか、またはそのままのボンドに残るかのをいずれかとした。このとき、水素結合を作る場合と作らない場合があるとし、水素原子が結合しているサイトが MC ステップの始状態と終状態で異なる場合は電荷も移動させるものとする。ここで水素原子は 1 本のボンドに 1 個まで、水素結合は DDAO1 個あたり 2 本までとする。

i-DDAO - n-DDAO ミセルの表面エネルギーは中性ミセルの表面エネルギーとの差で表され、このエネルギーは i-DDAO 間のクーロン反発、i-DDAO の親水基の OH と最近接の他の DDAO の親水基の間の水素結合と n-DDAO の親水基間のダイポール相互作用の 3 つからなるものとした。ダイポール相互作用エネルギーの大きさは他の 2 つのエネルギーよりかなり小さいため表面エネルギーに対する影響は小さい。そこで、以下ではミセルの表面エネルギーに対するクーロン相互作用と水素結合の効果を中心に考える。我々のモデルシステムでは水素結合に関しては 3 つの異なるタイプ(水素結合の両端の DDAO に対して何本のボンドが存在するかで識別)が区別できるものとする(図 1)。type A、type B、type C それぞれの水素結合は 3 つの異なったエネルギー h_A 、 h_B と $\frac{1}{2}(h_A + h_B)$ を持つものとする。また、クーロンエネルギーとしてスクリーンドクーロンポテンシャルを用いた。

図 2 は室温 $T_R = 25^\circ\text{C}$ でのクーロンエネルギーと水素結合エネルギーと全表面エネルギーを α_M の関数として示した計算結果である [2]。この時、塩濃度 $\beta = 0.30 \text{ mol dm}^{-3}$ 、タイプ A とタイプ B の水素結合エネルギーの比 $h_B/|h_A| = -1.0$ (全ての水素結合は等しい強さで系を安定化させる) とした。水素結合エネルギーは α_M が小さいときは α_M に比例し、 α_M が 1 に近付くと幾何学的な拘束から傾きが緩やかになる。一方クーロンエネルギーは塩濃度 β が大きくデバイ長が小さいため最近接の i-DDAO の組の数によって決まるのでほぼ α_M^2 に比例する(図 3)。これらの効果が競合し、かつ α_M に対する依存性が異なるため全エネルギーはある特定の値 α_M^* で極小値を持つ。DDAO1 個あたり 2 本の水素結合が存在する効果を見るためにエネルギーの比 $h_B/|h_A| = 100$ (タイプ B の水素結合はエネルギー的に不安定、すなわち、DDAO1 個あたり 1 本の水素結合しか存在しない) のときのエネルギー曲線を図 2 中に示した。この場合も全表面エネルギーは極小値を持つが全体の定性的な振舞いが実験と一致しない(α_M が 1 に近いとき全エネルギーの増加率が大き過ぎる)。我々の計算結果と実験結果を比較した結果、タイプ A とタイプ B の水素結合の強さはほとんど差がなく、DDAO1 個あたり 2 本の水素結合が存在すると考えられる。そして、2 本めの水素結合はミセルの特性を決定する際に大きな役割を果たしていると思われ、この結果 i-DDAO - n-DDAO ミセルの表面には鎖

状水素結合のクラスターが存在する (図 4)。

塩の効果や温度依存性についても調べた。シミュレーションの結果、塩がミセルを安定化することが確かめられ、この結果は定性的に実験と一致する。特に塩濃度が $C_S^* \cong 0.22 \text{ mol dm}^{-3}$ より大きくなると完全な中性ミセルよりも完全イオン性ミセルのほうがエネルギー的に安定になる (図 5)。これは高濃度の塩による強いスクリーニング効果と DDAO1 個あたり 2 本の水素結合が存在する効果によって理解できる。図 5 中で塩濃度 β が小さい時純粋な i-DDAO ミセルの表面エネルギーは実験よりかなり大きい。これは対イオンの効果を無視しているのでデバイ長が大きい時クーロンエネルギーが大きくなり過ぎるためである。また、温度依存性については、温度が上昇するに従ってミセルの表面エネルギーは大きくなり α_M^* は小さくなるという結果が得られた。この結果については今後の実験によって確かめられることが期待される。

参考文献

- [1] Kaimoto, H.; Shoho, K.; Sasaki, S.; Maeda, H. *J. Phys. Chem.* **1994**, *98*, 10243.; Maeda, H.; Muroi, S.; Ishii, M.; Kaimoto, H.; Nakahara, T.; Motomura, K. *J. Colloid Interface Sci.* **1995**, *175*, 497.; Maeda, H. *Colloids Surfaces A* **1996**, *109*, 263.
- [2] Terada, Y.; Maeda, H.; Odagaki, T. preprint

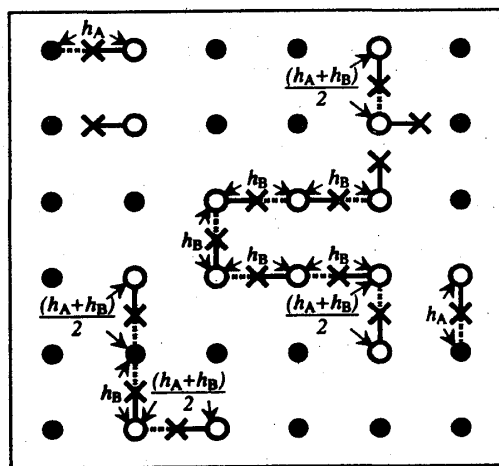


図 1, ミセル表面上の水素結合

● : n-DDAO 親水基 ○ : i-DDAO 親水基
 × : 水素原子 — : 化学結合 --- : 水素結合。 type A, type B, type C の水素結合にはそれぞれ h_A , h_B と $\frac{1}{2}(h_A + h_B)$ のエネルギーを与える

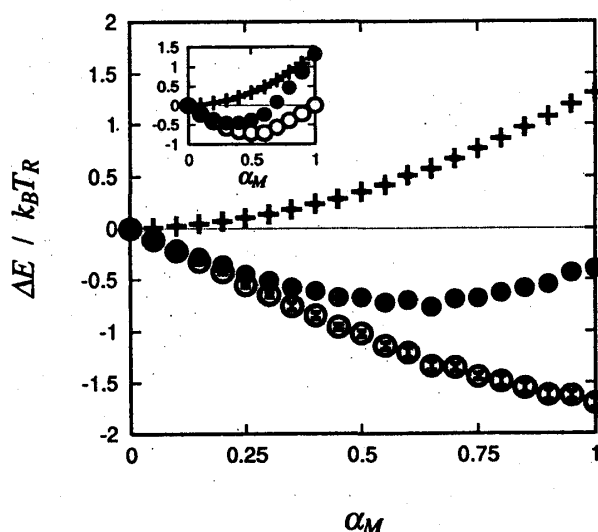


図 2, クーロンエネルギー (+)、水素エネルギー (O)、全エネルギー (●) の α_M 依存性 $h_B/|h_A| = -1.0$ の時。
 左上図は $h_B/|h_A| = 100$ の時。
 ($h_A = -1.4 \text{ kcal mol}^{-1}$, $T = 25^\circ\text{C}$, $\beta = 0.30 \text{ mol dm}^{-3}$)

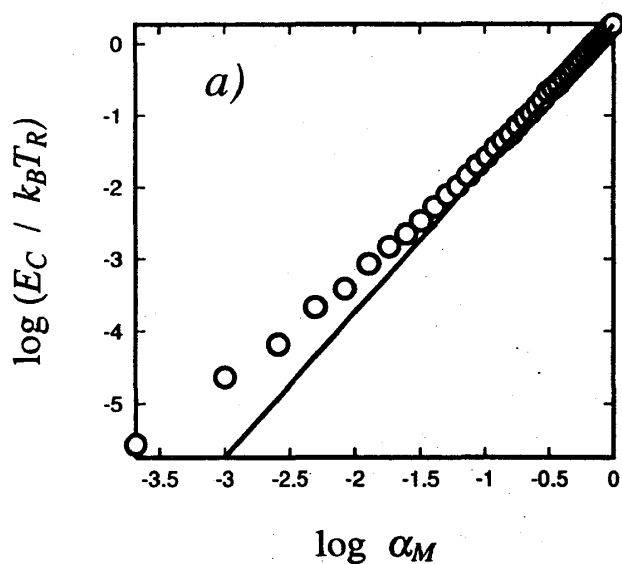
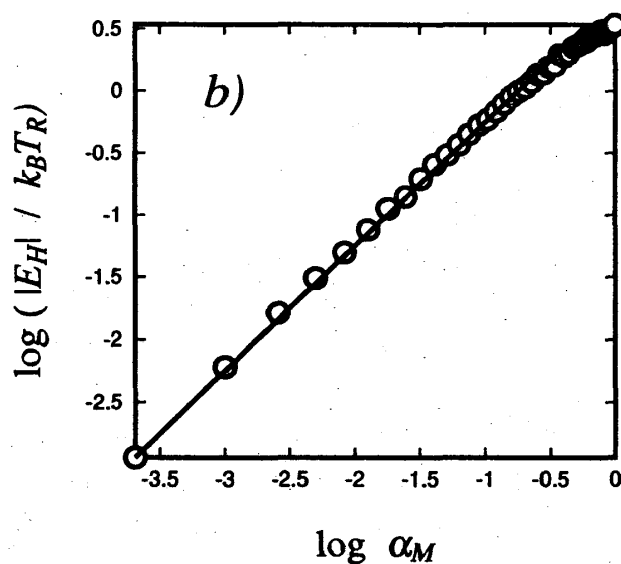
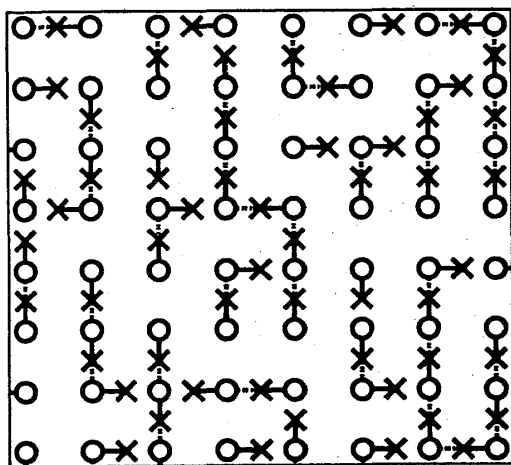
図3, エネルギーの α_M 依存性a) クーロンエネルギー E_C 実線:傾き 2b) 水素結合エネルギー E_H 実線:傾き 1

図4, ミセル表面の水素結合の典型的な例

○: i-DDAO 親水基 ×: 水素原子

—: 化学結合 ---: 水素結合

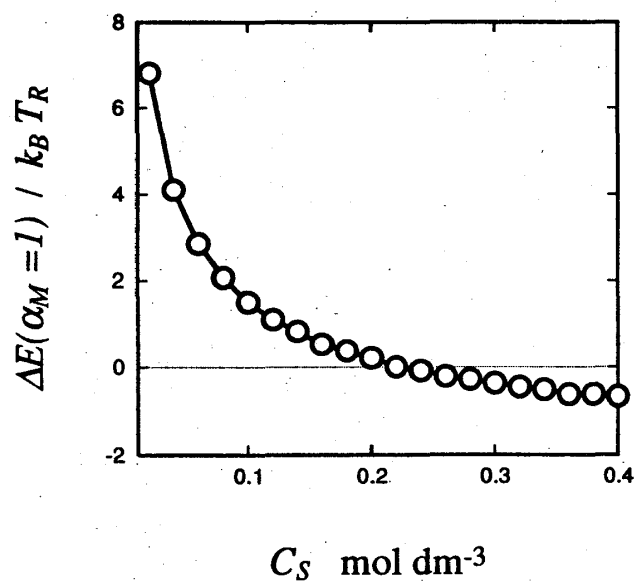
($h_A = h_B = -1.4 \text{ kcal mol}^{-1}$, $T = 25^\circ\text{C}$, $\beta = 0.30 \text{ mol dm}^{-3}$, $\alpha_M = 1.0$)

図5, 完全イオン性ミセルの表面エネルギーの塩濃度依存性

 $C_S^* \cong 0.22 \text{ mol dm}^{-3}$ 以上の濃度では中性ミセルよりもイオン性ミセルのほうが安定となる。