

## 非イオン性ポリマーとカチオン性界面活性剤の相互作用 Interactions between nonionic polymers and cationic surfactants

平林こずえ・仲西 正

Kozue HIRABAYASHI and Tadashi NAKANISHI

(お茶の水女子大学大学院 人間文化研究科 ライフサイエンス専攻)

### 1. はじめに

水溶液系におけるポリマーと界面活性剤の相互作用については数十年間にわたって研究されてきた。中でももっとも広く研究されている例は非イオン性水溶性ポリマーであるポリエチレンオキシド(PEO)とアニオン性界面活性剤であるドデシル硫酸ナトリウム(SDS)の系である<sup>1-8</sup>。多くの実験的事実から、SDS分子はPEO鎖にミセルの形で結合しているという定性的なモデルが提案されている。今までのところ、ポリマーと界面活性剤との相互作用の駆動力ははっきりとは分かっていない。これは室温においてPEOはアニオン性界面活性剤とは相互作用するが、カチオン性界面活性剤とはほとんど相互作用をしないという事実が説明できないためである。しかし、近年の研究で、約30~50℃に加温した場合カチオン性界面活性剤とPEO間に相互作用が生じることが明らかになった<sup>9</sup>。

本報告ではカチオン性界面活性剤とPEOとの相互作用に関する研究を紹介する。

### 2. 室温下での相互作用<sup>3,10</sup>

カチオン性界面活性剤からなるミセルは比較的少数の疎水性ポリマーとのみ相互作用することはよく知られた事実である。

Fig. 1はPEO/ドデシルトリメチルアンモニウムブロミド(DTAB)水溶液の25℃における伝導度測定の結果である<sup>10</sup>。ポリマーが存在しない場合は、DTAB濃度( $C_{DTAB}$ )の変化に対して伝導率の変化をプロットしたグラフは2つの線形部分を示し臨界ミセル濃度において直線の傾きは減少する。DTAB水溶液にPEOを加えた場合の伝導度曲線はPEOを加えていない場合とほぼ同様の挙動を示す。

一般に、界面活性剤分子と結合するポリマーが存在する場合、伝導度曲線において $C_1 < cmc$ と $C_2 > cmc$ の濃度で2つの折れ点が観察される。 $C_1$ は界面活性剤がポリマーに結合し始める濃度(cac)を示し、 $C_2$ はポリマー飽和点(bsp)に相当する。PEOをDTAB水溶液に加えた場合の伝導度曲線はcmcに相当する濃度での1つの折れ点しか示していない。よって25℃ではPEOとカチオ

ン性界面活性剤は相互作用を示さないことがわかる。

### 3. 加温した場合の相互作用<sup>10,11</sup>

Fig. 2は50℃において異なるPEO濃度における伝導度の変化を $C_{DTAB}$ に対してプロットしたグラフである<sup>10</sup>。得られた伝導度曲線は2つの折れ点を示し、DTABのみの伝導度曲線とは異なっている。これは昇温によってポリマー/カチオン性界面活性剤相互作用が大きくなる事を示している。

Fig. 3にPEO/ヘキサデシルトリメチルアンモニウムクロリド(HTAC)水溶液における、cmcとcacの温度変化を示した<sup>11</sup>。ポリマー濃度は0.1g/dL [ $M_w(\text{PEO}) = 5.97 \times 10^5 \text{ g/mol}$ ]に固定し、界面活性剤濃度を変化させている。25~50℃に温度を変化させてもHTAC水溶液におけるcmcの変化がほとんど見られない。しかし25℃以上になるとPEO/HTAC系におけるcacは急激に低下し、PEOとHTAC間の相互作用の存在が示される。Fig. 3より25℃でのcmcとcacの値がほとんど同じである事から、25℃以下においてはPEOとHTACの相互作用はほとんど無視できると考えられる。25℃以下の場合においてPEOとHTACの相互作用がほとんど無視できる程度であることは滴定法によっても示されている<sup>3</sup>。

Fig. 4は3つの温度において比粘度 $\eta_{sp}$ の変化を界面活性剤濃度に対してプロットしたものである。Fig. 4の挿入部に示されているように、低界面活性剤濃度の場合には温度上昇にともない比粘度がわずかに低下する。この濃度はcacとほぼ同程度であり、ミセルはわずかにしかPEOに結合しておらず、また、PEOは温度上昇にともない親水性が低下し、PEO鎖が縮まっている結果と考えられる。界面活性剤濃度が高い場合には、温度上昇にともない溶液の比粘度が増加する。これは十分な数の界面活性剤ミセルがPEOに結合し、結合ミセル間の静電的斥力のためにPEO鎖の広がりが大きくなるためである。さらに、この結果は、ミセルが結合するとフリーのミセルの場合よりもイオン化度が増加し、静電的斥力が強度が大きくなるというZanaらの解釈

とも矛盾しない<sup>12</sup>.

Fig. 4からは、比粘度の最大値が生じる界面活性剤濃度は温度に依存せず、HTACの場合約5mMであることもわかる。これはポリマーへのミセルの飽和結合量は温度に依存せず、PEOの繰り返し単位1 molあたりHTACが約0.2 mol結合しているということを示している。さらに界面活性剤を添加すると、過剰な対イオンによって静電的斥力の遮蔽が生じPEO鎖の広がり小さくなり、比粘度は小さくなると思われる。また温度が高いほどPEO鎖は大きく拡張するが、これはポリマーが親水性を損ない、ポリマーと界面活性剤間の結合力が大きくなるためである。それゆえ高温下においてはミセルのイオン化が増す。またHTACよりも親水性を示すDTABの方がPEOとより強い相互作用を示していることから、界面活性剤の疎水性が強い方がポリマーと強く結合し、相互作用を示す事がわかる。

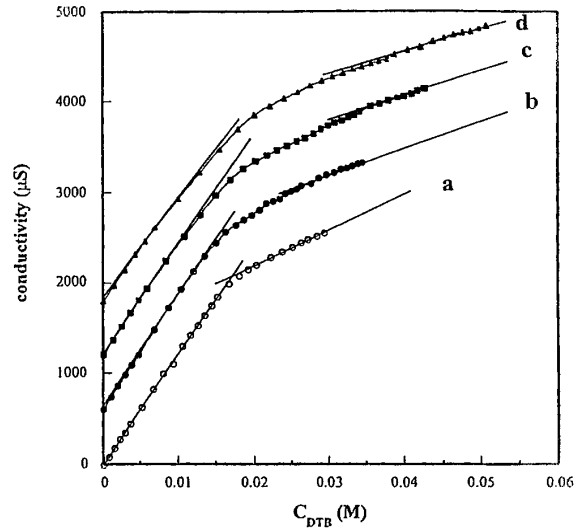


Fig. 2. Variation of the specific conductivity as a function of the DTAB concentration for several concentrations of PEO: (a)  $C_{PEO} = 0$  g/l; (b)  $C_{PEO} = 5$  g/l; (c)  $C_{PEO} = 10$  g/l; (d)  $C_{PEO} = 20$  g/l (the curves are vertically shifted to improve readability);  $T = 50^\circ\text{C}$

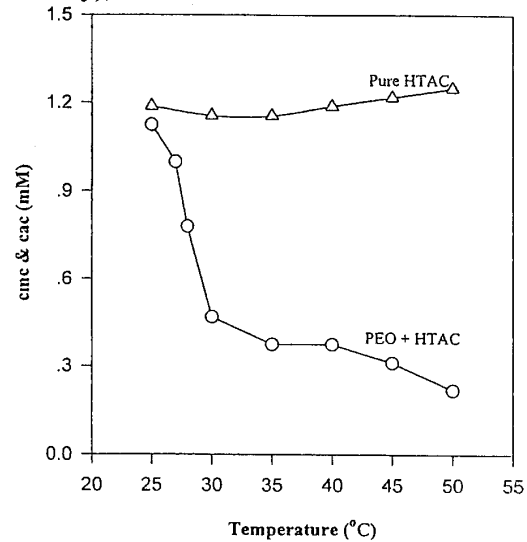


Fig.3. Dependence of the cmc and the cac on temperature: PEO concentration, 0.1 g/dL; PEO molecular weight,  $5.97 \times 10^5$  g/mol.

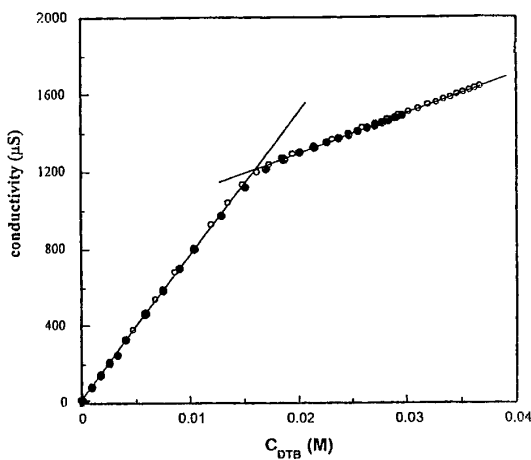


Fig. 1. Variation of the specific conductivity as a function of DTAB concentration for pure DTAB (○) and PEO ( $C_p = 0.2$  g/l) with DTAB (●);  $T = 25^\circ\text{C}$ .

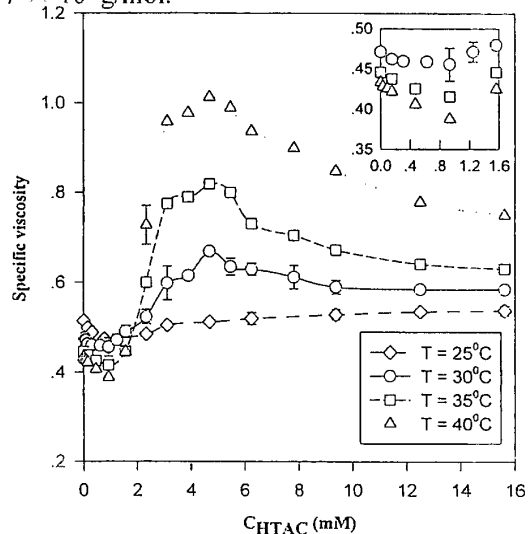


Fig. 4. Variation of the specific viscosity with surfactant concentration at different temperatures: PEO concentration, 0.1 g/dL; PEO molecular weight,  $5.97 \times 10^5$  g/mol. [Insert: Expanded plot of data in the surfactant concentration range (0 - 1.6 mM).]

#### 4. ポリマー分子量の効果<sup>11</sup>

ポリマーへのカチオン性界面活性剤の結合におけるポリマー分子量の影響を研究するために、30℃、ポリマー濃度0.1 g/dLで固定し、界面活性剤濃度を変化させた場合の粘度測定が行われた。Fig. 5は4つのポリマー分子量における比粘度の界面活性剤濃度依存を示す。この図からK. Y. Myaらは、粘度が最大値をとるHTAC濃度は、PEO分子量にわずかに依存し、分子量とともに低下することを示している。およその値は、PEO分子量が $5.97 \times 10^5$ 、 $8.86 \times 10^5$ 、 $4.00 \times 10^6$ の場合、それぞれ、0.2, 0.17, 0.15 (mol-HTAC)/(mol-PEO repeating unit) [重量分率 (g-HTAC)/(g-PEO repeating unit)であらわすと、それぞれ、1.5, 1.2, 1.125] である。Zanaらの報告に従いHTACミセルの会合数が75であると仮定すると、この結果はPEOの分子量が $5.97 \times 10^5$ 、 $8.86 \times 10^5$ 、 $4.00 \times 10^6$ のとき、PEO鎖あたり、それぞれ、37, 44, 185個のミセルが存在することを示している。ゆえにすべてのHTACミセルがPEOに結合し、溶液中にはフリーミセルが存在しないと仮定した場合、PEO分子量の増加にともない結合しているHTACの飽和重量分率が低下し、ミセルが同じもしくは異なるPEO鎖と複数回接触する可能性が増すことがわかる。

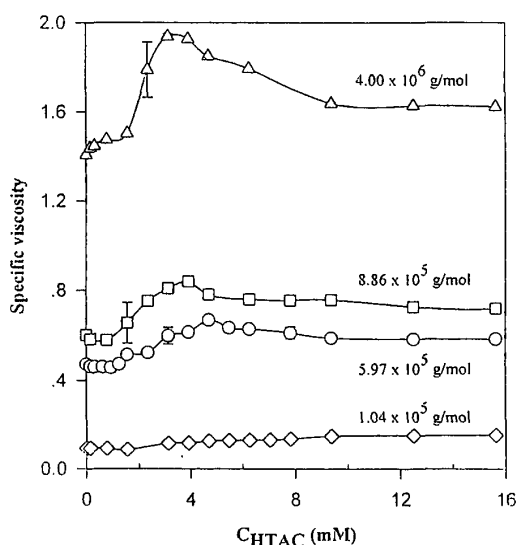


Fig. 5. Dependence of specific viscosity on surfactant concentration at different polymer molecular weights at 30°C: PEO concentration, 0.1 g/dL. Molecular weights were ( $\diamond$ )  $1.04 \times 10^5$  g/mol, ( $\circ$ )  $5.97 \times 10^5$  g/mol, ( $\square$ )  $8.86 \times 10^5$  g/mol, and ( $\triangle$ )  $4.00 \times 10^6$  g/mol.

#### 5. エーテル基の効果<sup>10</sup>

最後にBenkhiraらの研究を紹介する。彼らはDTABとメチレンオキシド(MO)基のモル分率 $\tau$ が異なる各種ポリエーテルの相互作用について研究している。使用したポリマーはPEO ( $\tau=0$ )、ポリ(1,3,6,9-テトラオキサシクロウンデカン)(PTGF,  $\tau=0.25$ )、ポリ(1,3-ジオキサラン)(PDXL,  $\tau=0.5$ )であった。彼らはカチオン性界面活性剤であるDTABとの相互作用を調べる前に、アニオン性界面活性剤であるSDSとの相互作用について研究し、エチレンオキシド(EO)基がSDSと相互作用を示し、MO基が存在すると界面活性剤ミセルの成長を妨げられることを明らかにしている。

Fig. 6はPTGFにおける伝導度の $C_{DTAB}$ 依存を示し、Fig. 7はPDXLにおける同様のグラフである。これらの曲線はFig. 2で示したPEOにおける曲線と同様の特徴を示す。Fig. 2, 6, 7の伝導度曲線から $C_1$ と $C_2$ の値が決定され、それらの値をポリマー濃度に対してプロットしたものがFig. 8である。Fig. 8はそれぞれのポリマーに対する相図に対応している。 $C_1$ と $C_2$ の値が正確ではないと考えると、3種類のポリマー間で大きな違いは観察されない。そこでTable 1に示した $Y_w$ や $Y_M$ の値での比較を行う。それぞれ、 $Y_w$ ,  $Y_M$ ,  $Y_{EO}$ は、それぞれ、ポリマーのg質量あたりに結合したDTB分子の数、ポリマーのモノマー単位あたりに結合したDTB分子の数、EO基単位あたりのDTB分子の数である。これらの値を考えると、DTBに対する相互作用はPEOよりもPDXLの方がわずかに強いようである。EO基単位あたりのDTB結合数によって結合を評価するなら相互作用の大きさに違いが存在し、 $Y_{EO}$ を考えると相互作用の大きさに違いは見られない。彼らはアニオン性界面活性剤での同様の結果と比較し、カチオン性界面活性剤においてはMO基とEO基は同じ相互作用を示すと結論付けている。

Table 1 Amount of DTAB bound onto the different polymers.

| Polymer | DTAB (50°C)        |                  |                       |                    |
|---------|--------------------|------------------|-----------------------|--------------------|
|         | $Y_w$<br>(mol/mol) | $Y_M$<br>(mol/g) | $Y_{EO}$<br>(mol/mol) | $Y_M$<br>(mol/mol) |
| PEO     | 0.0017             | 0.076            | 0.076                 | 0.076              |
| PTGF    | 0.0018             | 0.298            | 0.09                  | 0.074              |
| PDXL    | 0.0022             | 0.16             | 0.16                  | 0.08               |

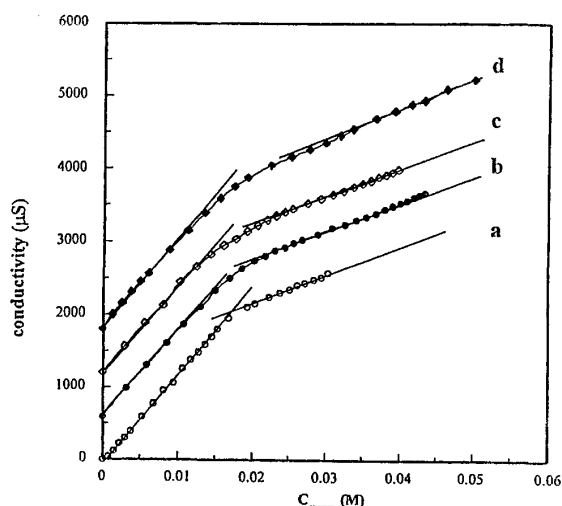


Fig. 6. Variation of the specific conductivity as a function of the DTAB concentration for several concentrations of PTGF: (a)  $C_{PTGF} = 0$  g/l; (b)  $C_{PTGF} = 3$  g/l; (c)  $C_{PTGF} = 12$  g/l; (d)  $C_{PTGF} = 20$  g/l (the curve are vertically shifted to improve readability);  $T = 50^\circ\text{C}$ .

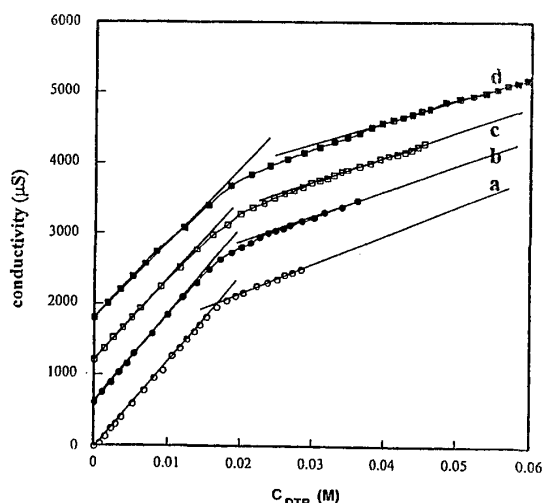


Fig. 7. Variation of the specific conductivity as a function of the DTAB concentration for several concentrations of PDXL: (a)  $C_{PDXL} = 0$  g/l; (b)  $C_{PDXL} = 2$  g/l; (c)  $C_{PDXL} = 7$  g/l; (d)  $C_{PDXL} = 10$  g/l (the curve are vertically shifted to improve readability);  $T = 50^\circ\text{C}$ .

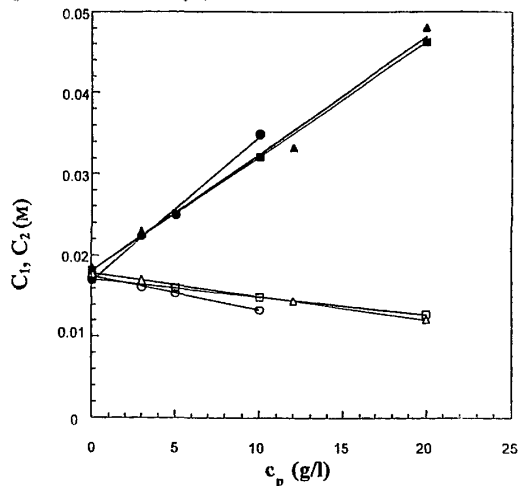


Fig. 8. Phase diagrams of PEO-DTAB ( $\Delta$ ,  $\blacktriangle$ ), PTGF-DTAB ( $\square$ ,  $\blacksquare$ ), and PDXL-DTAB ( $\circ$ ,  $\bullet$ ) systems, as deduced from conductivity measurements:  $C_1$  (open symbols);  $C_2$  (full symbols)  $T = 50^\circ\text{C}$ .

## 6. まとめ

25°C以上の温度において、非イオン性ポリマーであるPEOの水溶液にカチオン性界面活性剤を添加すると粘度や伝導率などに変化が見られ、PEOとカチオン性界面活性剤が相互作用する。これは温度上昇にともないポリマーの親水性が損なわれ、さらにミセルのイオン性が増すためである。

同一ポリマーでも分子量が大きいほど、カチオン性界面活性剤との相互作用は大きくなり、また、ポリマーのEO基とMO基間における差は見られないことも分かった。

現在、生活材料物性研究室ではPEO水溶液を放射線照射により架橋して調製したゲルと界面活性剤水溶液との相互作用について研究を続けている。今回紹介した研究は、水溶液系のものであるが、今後PEOゲルとカチオン性界面活性剤水溶液との相互作用を考えるにあたって、よりどころとなるものである。これらの研究結果を踏まえ、感温性機能を有するPEOゲルの開発など、含水高分子ゲル材料の新たな機能付与について検討する予定である。

## 文献

- [1] E. Minatti, D. Zanette; *Colloid and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, **113**, 237 (1996)
- [2] G. Wang, G. Olofsson; *J. Phys. Chem. B*, **102**, 9276 (1998)
- [3] F. M. Witte, J. B. F. N. Engberts; *Colloid and Surfaces*, **36**, 417 (1989)
- [4] B. Cabane; *J. Phys. Chem.*, **81**, 1639 (1977)
- [5] Z. Gao, R. E. Wasylshen, J. C. T. Kwak; *J. Phys. Chem.*, **95**, 462 (1991)
- [6] J. Xia, P. L. Dubin; *J. Phys. Chem.*, **96**, 6805 (1992)
- [7] Y. Wang, B. Han, H. Yan; *Langmuir*, **14**, 6054 (1998)
- [8] S. J. Froehner, A. Belarmino, D. Zanette; *Colloid and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, **137**, 131 (1998)
- [9] O. Anthony, R. Zana; *Langmuir*, **10**, 4048 (1994)
- [10] A. Benkhira, T. Lachhab, M. Bagassi, J. Francois; *Polymer*, **41**, 2471 (2000)
- [11] K. Y. Mya, A. M. Jamieson, A. Sirivat; *Langmuir*, **16**, 6131 (2000)
- [12] R. Zana, W. Binana-Limbel'e, N. Kamenka, B. Lindman; *J. Phys. Chem.*, **96**, 5461 (1992)