

## ゲルと界面活性剤の相互作用 Interactions of Gels and 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

イソプロピルアクリルアミド(NIPAAm)は水中で体積相転移する事がよく知られている。Fig. 1はアニオン性界面活性剤(ドデシル硫酸ナトリウム・SDS), カチオン性界面活性剤(デシルトリメチルアンモニウムクロリド・DTAC), 中性界面活性剤(ノナオキシエチレンドデシルエーテル・NODE)溶液中におけるNIPAAmゲルの相転移温度を示している<sup>1</sup>。これら3種類の界面活性剤は同じ長さのアルキル鎖を有するが, Fig. 1に示したようにゲルの相転移温度への影響が異なる。相転移温度の増加は界面活性剤が疎水性相互作用によってゲルに吸着し, ゲルがイオン性になるためである。

一方, 電解質ゲルは巨大な静電ポテンシャルを持っていると反対荷電を持つイオン性界面活性剤を吸着することが知られている<sup>1</sup>。この場合のゲルと界面活性剤の間に働く相互作用は静電相互作用である。ゲル/界面活性剤系の挙動を理解する上では静電および疎水性相互作用, そしてゲル内外での界面活性剤のミセル化が重要なポイントになると思われる。

本報告では荷電したゲルと界面活性剤との相互作用に関して2つの研究を紹介し, また私の研究についても説明する。

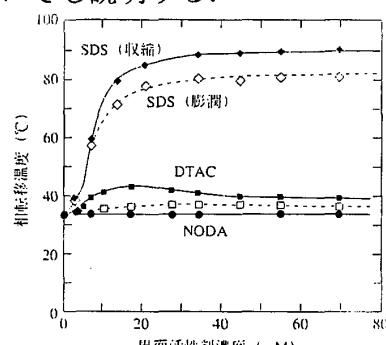


Fig. 1.  
Plots of volume phase transition temperature of NIPAAm gels vs. concentrations of SDS, DTAC and NODA.<sup>1</sup>

### 2. 電解質ゲルとカチオン界面活性剤の相互作用について<sup>2</sup>

Philippovaらは実験により得たデータから, 界面活性剤とゲルとの結合機構は静電的, 疎水的の2つに区別する事ができ, これら結合機構がゲル/界面活性剤相互作用の性質を左右すると述べ, Fig. 2のような模式図を示した。

aは水中で膨潤したポリメタクリル酸(PMAA)ゲルが解離によって弱くイオン化した状態を示している。bは結合機構が静電的相互作用に支配されている場合であり, 界面活性剤イオンは網目鎖のフリーな対イオンとのイオン交換反応を経てゲル内部に浸透する。cは界面活性剤分子とゲル網目のアルキル鎖間の疎水的相互作用を示している。疎水的相互作用が支配的な場合は, 結果として対イオンをともなう界面活性剤のゲル内部への吸収が生じる。

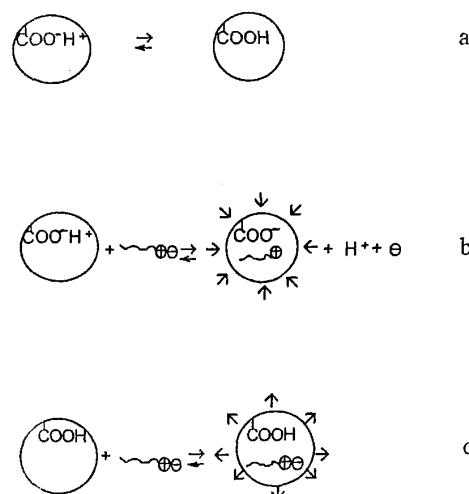


Fig. 2.  
Schematic representation of various equilibria in PMAA gel/cationic surfactant system:  
(a) self - dissociation of PMAA gel; (b) electrostatic interactions through ion exchange reaction;  
(c) hydrophobic interactions leading to the absorption of surfactant together with counterions.<sup>2</sup>

ゲル/界面活性剤相互作用のこれら2つの機構は、ゲルの膨潤収縮挙動に顕著な効果を示す。ゲル/界面活性剤間が静電的相互作用の支配下にある場合ゲルは収縮する。収縮の原因是界面活性剤イオンとのイオン交換反応において、ゲルから外部溶液へゲル網目鎖のフリーな対イオンが放出されるためである。交換前にゲル中に存在していた対イオンとは異なり、ゲル内部で界面活性剤イオンが凝集しているため、ゲル網目内の浸透圧が低下し、ゲルは収縮する。これとは対照的にゲル/界面活性剤相互作用が疎水的相互作用の支配下にある場合、ゲルは界面活性剤と結合して膨潤する。これは界面活性剤イオンに加えて、イオン性界面活性剤の対イオンをゲル内に吸収しているためであり、対イオンによる浸透圧がゲル膨潤の原因となっている。

Philippovaらは $N,N$ -メチレンビス(アクリルアミド)を架橋剤として調製したPMAAゲルをHCl水溶液(pH範囲; 2.0 - 6.0)に浸漬し、平衡に達した後セチルピリジニウムクロリド(CPC)を添加した。溶液中で平衡に達したゲルの質量と乾燥ゲルの質量の比を膨潤度とした。Fig. 3はCPC溶液中におけるPMAAゲルの膨潤曲線である。ゲルはpH > 2.5の場合に収縮し、pH < 2.5の場合は膨潤した。この結果からCPC溶液中におけるPMAAゲルの膨潤度は溶液の初期pHに依存することが示された。NaCl溶液におけるPMAAゲルの膨潤度曲線と比較し検討した結果から、Philippovaらはゲル/界面活性剤結合の機構において、pHが低いとゲルは荷電しておらず、疎水的相互作用が働いており、pHが高いとゲル荷電し静電的相互作用が働くと考え、前述した電解質ゲルと界面活性剤における静電的、疎水的相互作用の移り変わりにより、ゲルの膨潤挙動を説明した。さらに、彼らは小角X線測定によりゲルの網目鎖と界面活性剤が静電的に結合している場合のゲル内部のミセルの構造がより完全である事も示した。

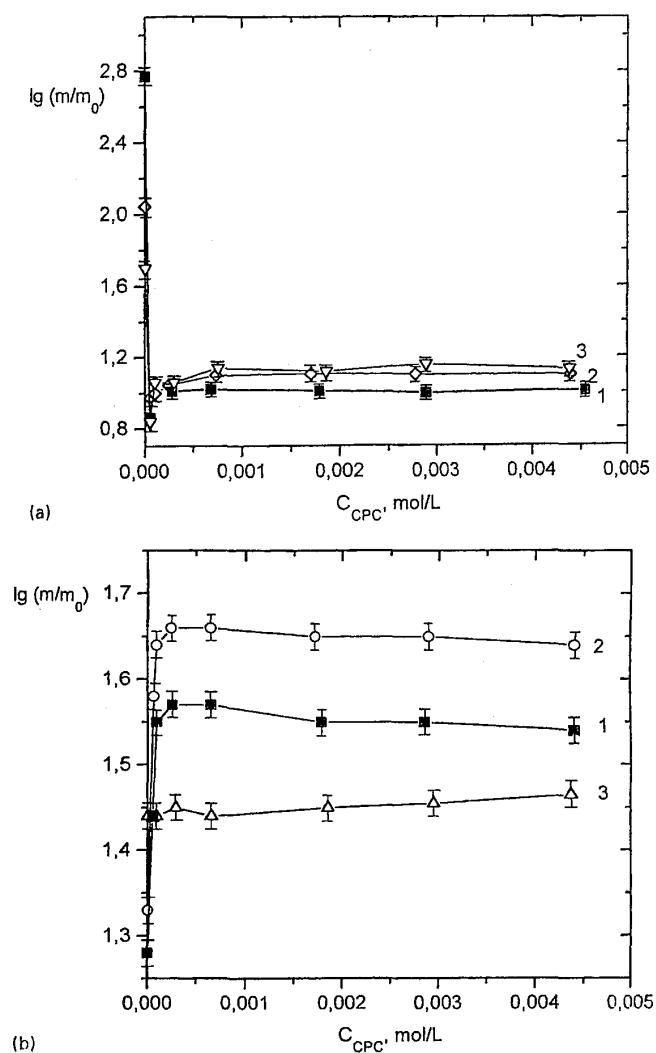


Fig. 3.  
(a) Swelling curves of PMAA gel in CPC solutions at initial pH 6.0, 4.2, and 3.2. (b) Swelling curves of PMAA gel in CPC solutions at initial pH 2.0, 2.2, and 2.5.<sup>2</sup>

### 3. 電解質ゲルとカチオン/非イオン界面活性剤混合物との相互作用について<sup>3</sup>

Ashbaughらはゆるく架橋したポリアクリル酸ナトリウムのゲルと、ドデシルトリメチルアンモニウムブロミド( $C_{12}$ TAB)とオクタエチレングリコールモノドデシルエーテル( $C_{12}E_8$ )ミセル混合物との会合を界面活性剤濃度と混合した界面活性剤分率の関数として調べた。

彼らは $C_{12}$ TAと $C_{12}E_8$ のゲル内への吸収を解釈

するために、反対の電荷を持つ高分子電解質へのイオン性界面活性剤の結合に関する閉じた会合モデルと、非イオン性界面活性剤の吸収を記述するための疎水性修飾したポリマーに対する界面活性剤の結合に対する混合ミセル化モデルとを組み合わせたモデルを作った(Fig. 4)。このモデルでは、水溶液相では界面活性剤モノマーはカチオン性/非イオン性混合ミセル会合体と共に存しており、ゲル相でも同様に、カチオン性と非イオン性界面活性剤モノマーは混合ミセル会合体が結合したネットワークと共に存していると考えている。カチオン性界面活性剤が静電的相互作用を通してネットワークに直接結合していると考えられているとしても、非イオン性界面活性剤それ自身はネットワークとは直接相互作用せず、疎水性相互作用を通して混合ゲル会合体に関わっているモデルであり、水溶液相とゲル相は界面活性剤モノマーの平衡分配を通して互いに関連させている。このモデルを用いることで、計算に必要なパラメータに任意性があるものの、ゲルの界面活性剤の吸収に対する実験結果を定性的に説明することに成功している。

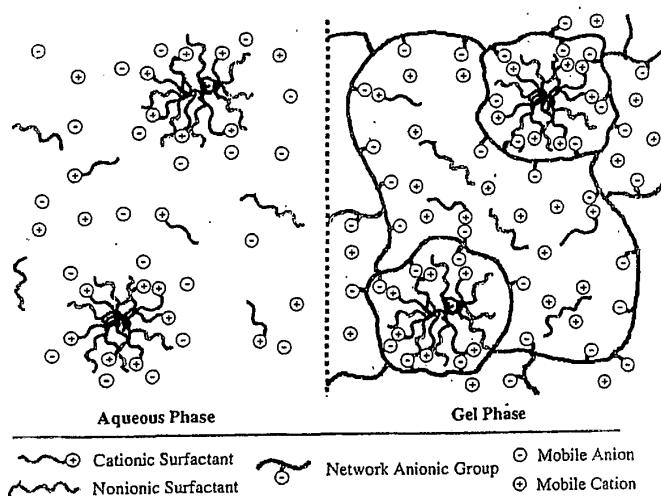


Fig. 4.  
Schematic illustration of the binding equilibria  
between mixed micellization in the aqueous and gel  
phases.<sup>3</sup>

#### 4. PEOゲルと界面活性剤との相互作用

ポリエチレンオキシド(PEO)は中性の水溶性高分子であり、水溶液系における界面活性剤との相互作用については数多くの研究報告が見られる<sup>4-11</sup>。平林の卒業論文ではアニオン、カチオン界面活性剤水溶液中に放射線照射により架橋したPEOのホモポリマーからなるハイドロゲルを浸漬し、その膨潤挙動を観察した。

Fig. 5にドデシル硫酸ナトリウム(SDS)およびセチルトリメチルアンモニウムクロリド(CTAC)水溶液中におけるPEOゲルの膨潤曲線を示した。PEOゲルはアニオン界面活性剤と相互作用を示し、Fig. 5aに示したように界面活性剤濃度が臨界ミセル濃度(cmc)に達する前に膨潤し始め、界面活性剤濃度6~7mM付近で急激に膨潤度d/dwが増加し、さらに高い濃度範囲では徐々にd/dwは減少した。水溶液系での研究では、PEOにSDSが会合し始める濃度cacは界面活性剤水溶液のcmcよりも低濃度で見られる事が報告されている<sup>4-11</sup>。ゲル系でも同様のタイプの相互作用が生じており、PEOに生じた電荷がゲルを膨潤させていると考えられる。高い濃度範囲においては、SDSがPEOに結合し続けている濃度範囲では外部SDS濃度の増加に比べてゲル内部の電荷密度の増加は大きくなり膨潤が進行するが、SDSの結合が飽和した後は外部溶液のSDS濃度が高くなりゲルが収縮したと考えられる。

一方でFig. 5bに示したようにPEOゲルとカチオン界面活性剤とは相互作用を示さず、d/dwは約1.0で一定となった。CTACとPEOが水溶液系において相互作用を示さないことと符合する。

PEOは中性の高分子であり、イオン性界面活性剤が結合してはじめて電解質としてふるまう点が、元来の電解質ゲルとは異なるところである。Philippovaらの解釈で重要な相互作用とされた静電的および疎水的相互作用が、どちらかが支配的ではなく、両方とも作用するような状態を定量的に検討することがPEOゲルの膨潤を説明する場合には重要であると思われる。

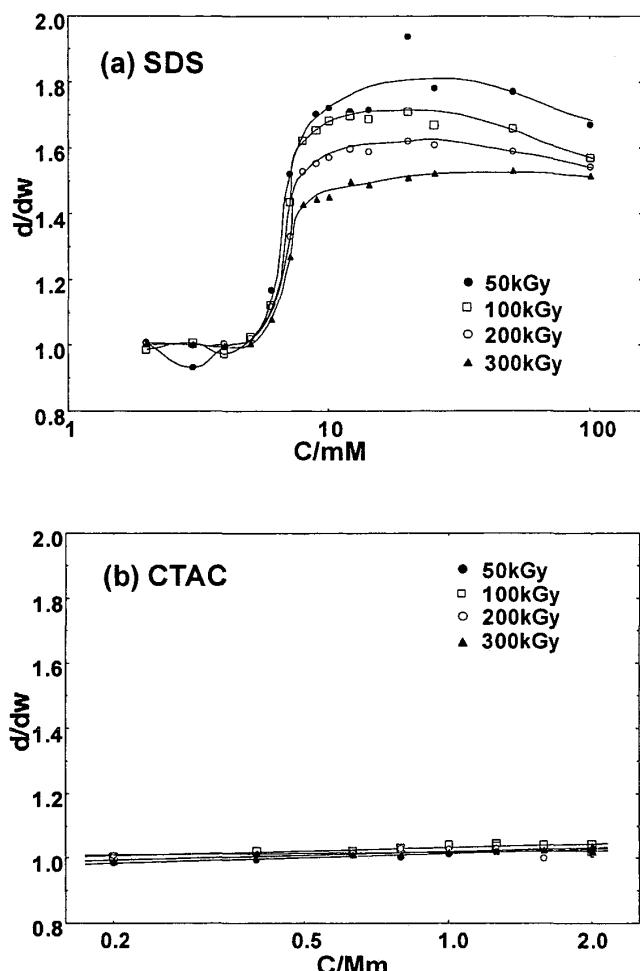


Fig. 5.  
Plots of  $d/dw$  for PEO gels ( $M_w = 5 \times 10^5$ , 8wt%)  
vs. concentrations of (a) SDS and (b) CTAC .

### 文献

- [1] 長田義仁, 梶原莞爾, "ゲルハンドブック", エヌ・ティー・エス編集・発行(1997)
- [2] O. E. Philippova, L. A. Chtcheglova, N. S. Karybiants, A. R. Khokhlov, *Polymer Gels and Networks*, **6**, 409 (1998)
- [3] H. S. Ashbaugh, L. Piculell, B. Lindman, *Langmuir*, **16**, 6, 2529 (2000)
- [4] E. Minatti, D. Zanette; *Colloid and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, **113**, 237 (1996)
- [5] G. Wang, G. Olofsson; *J. Phys. Chem. B*, **102**, 9276 (1998)
- [6] F. M. Witte, J. B. F. N. Engberts; *Colloid and Surfaces*, **36**, 417 (1989)
- [7] B. Cabane; *J. Phys. Chem.*, **81**, 1639 (1977)
- [8] Z. Gao, R. E. Wasylyshen, J. C. T. Kwak; *J. Phys. Chem.*, **95**, 462 (1991)
- [9] J. Xia, P. L. Dubin; *J. Phys. Chem.*, **96**, 6805 (1992)
- [10] Y. Wang, B. Han, H. Yan; *Langmuir*, **14**, 6054 (1998)

[11] S. J. Froehner, A. Belarmino, D. Zanette; *Colloid and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, **137**, 131 (1998)