

紐状ミセルの応用 How about Thread-like Micelle?

山本 靖

名古屋工業大学 大学院工学研究科
〒466-8555
名古屋市昭和区御器所町

Yasushi YAMAMOTO
Graduate School of Engineering,
Nagoya Institute of Technology
Gokiso-cho, Showa-ku,
Nagoya 466-8555, Japan



多賀 圭次郎

名古屋工業大学 名誉教授
〒466-8555
名古屋市昭和区御器所町

Keijiro TAGA
Professor Emeritus of Nagoya
Institute of Technology
Gokiso-cho, Showa-ku,
Nagoya 466-8555, Japan

論文要旨：紐状ミセルを形成する化合物を循環水に少量添加すると、配管中の流動抵抗を低減することができ、大幅な電力削減が見込まれる。この紐状ミセル希薄水溶液は渦抑制及び跳ね戻り現象を示すので、これを新規流動抵抗低減剤のスクリーニングに利用した。また、油溶液中で逆紐状ミセルを形成するカチオン性ジェミニ型界面活性剤について検討した。逆紐状ミセルは水を少量添加することにより母体として安定化され、シクロヘキサンやヘプタンをゲル化することができた。この逆紐状ミセル油溶液は、紐状ミセル水溶液と同様に渦抑制と跳ね戻り現象を示した。

Abstract: When small portion of surfactant which forms thread-like micelle is added in turbulent flow, drag reduction is occurred and may provide significant savings for electric power. As for screening of the surfactant for the drag reduction, vortex inhibition and viscoelastic recoil were used. While, in oil solution, such as cyclohexane or heptane, reverse thread-like micelle by cationic gemini surfactants was stabilized by small portion of water as matrix and was succeeded in the oil gelation. The reverse thread-like oil solution also showed the vortex inhibition and viscoelastic recoil.

Key words: thread-like micelle, drag reduction, viscoelastic recoil, vortex inhibition, reverse thread-like micelle

1 はじめに

20世紀半ばに、配管中の循環水に高分子化合物を添加すると流動抵抗が下がることがTomsにより発見された。この現象は、Toms効果あるいは流動抵抗低減(Drag Reduction: DR)効果とよばれている¹⁾。DR剤の効果を証明するシカゴ消防局の公開実験では、DR剤なしの水とDR剤を含んだ水を同じ馬力のポンプで放水したところ、DR剤を含んだ水がDR剤なしの水のほぼ二倍の距離にまで到達している²⁾。放水管の中では、DR剤がない場合は管内で乱流が発生して放水エネルギーの散逸が起こっているが、DR剤がある場合は層流状態を続けさせることで管壁と水との間の摩擦等が抑えられ、遠くまで放水できている。

流体力学やレオロジーの研究者たちは、DR剤を含ん

だ水は、半分の動力でDR剤なしの水の到達距離まで届くので、ビルあるいは地域冷暖房の循環水にDR剤を投入すれば、循環ポンプの動力を大幅に削減できると考え、いろいろ実験を行った。しかしながら、添加剤の高分子化合物は循環ポンプにより裁断され、次第にDR効果がなくなることがわかった³⁾。このことより、高分子化合物類似の紐状ミセルを形成する界面活性剤が注目されることになった⁴⁾。紐状ミセルは、循環ポンプで裁断されても、界面活性剤の自己組織化能により、もとの紐状ミセルに再生することが可能である。つまり、紐状ミセルを用いたDR剤には、循環ポンプのエネルギーの大幅な節約(省エネ)が見込まれることになる。

紐状ミセルが示すDR剤に関しては堀内の解説がある⁵⁾。DR効果の測定にはレイノルズ数(Re)測定が行われており、管摩擦係数を求めることにより、流動抵抗低減率(DR率)が求められている。Re数や管摩擦係数は、流体力学やレオロジーの研究者たちにはなじみではあつて

連絡者：多賀 圭次郎
E-mail: k.taga.714@nitech.jp

も、化学者にはなじみのない用語である。ここでは、水溶液中の紐状ミセルが示す特異な現象とその応用例を紹介し、さらに発展して、油溶液中における逆紐状ミセルについても興味ある現象を見出したので、あわせて紹介する。

2 水溶液中の紐状ミセル

DR 剤の実証実験に用いられている紐状ミセルを形成する典型的な化合物は、主剤としてアルキル鎖の炭素数が16の臭化セチルトリメチルアンモニウム(CTAB)と、添加剤としてサリチル酸(2-ヒドロキシ安息香酸)ナトリウム(NaSal)の当量の混合物である。北原によりこれら混合物が紐状ミセルを形成することが紹介され⁶⁾、そこには四方らによって得られた電子顕微鏡写真が掲載されている⁷⁾。この混合物の高濃度水溶液は透明な寒天のようにゲル化するが、希薄水溶液は粘弾性を有しており、フラスコ中で振り混ぜて放置すると、攪拌方向に回転していた溶液のなかの気泡の回転が次第に遅くなり、止まった瞬間、もとは逆の方向に戻るという跳ね戻り現象が見られることがわかった。これらの現象は、古くから気泡の跳ね戻り現象として知られており⁸⁾、DR 剤のスクリーニングとして、跳ね戻り現象を用いた報告がある⁹⁾。また、ビーカー中でスターラーを用いて攪拌子で水を攪拌すると、ビーカー中に渦が発生するが、これに先のCTAB/NaSal混合物を少量ずつ添加していくと、渦が消失していく現象が見られ、これは渦抑制現象として知られている²⁾。したがって、この渦抑制と先の跳ね戻り現象の有無が、新規DR 剤のスクリーニングに使用できると考えられる。ちなみに、添加剤をNaSalの類似化合物である安息香酸、3-ヒドロキシ安息香酸及び4-ヒドロキシ安息香酸ナトリウム塩に置き換えても、これらは紐状ミセルを形成しないので渦抑制や跳ね戻り現象は観察されない。

流体力学やレオロジーの研究室でDR 効果の有無を調べるにあたっては、Re 数測定のために数十Lの溶液が必要であり、直接的なDR 剤のスクリーニングには適さない。渦抑制と跳ね戻り現象を用いての本スクリーニング法では、200 mLのビーカーで済むのでかなり簡便である。

紐状ミセルの渦抑制現象と水溶液物性の関係を詳細に調べるために、陰イオン交換樹脂法によりCTABの臭化物イオンを水酸化イオンに置換させ、サリチル酸と中和することによりCTA-Salを合成した。電気伝導度測定によるCMC 測定並びに、渦抑制現象の濃度依存性を調べた結果をFig. 1に示す。電気伝導度の屈曲点を示すCMC から渦の高さの減少、すなわち渦抑制が始まっ

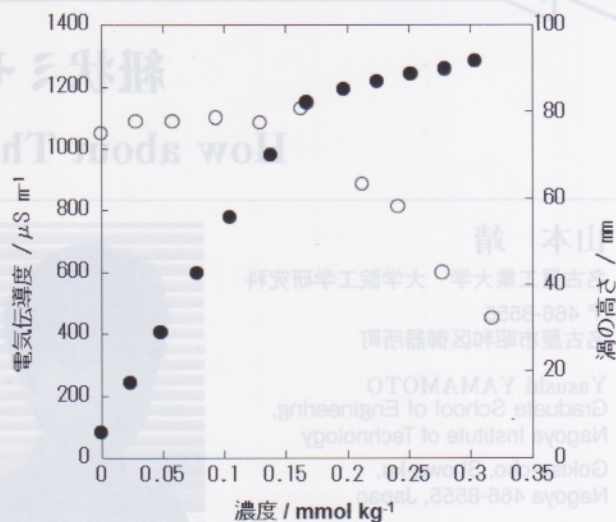


Fig. 1 CTA-Salの電気伝導度(●)と渦の高さ(○)の濃度依存性

ており、CTA-Salは、単分子分散状態から集合体形成が始まると同時に紐状ミセルが形成していることが推測される¹⁰⁾。

ところで、CTABはカチオン性で殺菌作用があるため、環境に漏れ出すと小動物に影響を与えることにより、諸外国では漏出による環境負荷の点から使用が制限されており、日本においてもPRTR法の管理下にある。そこで、より環境に低負荷なCTAB類似化合物である非イオン性セチルジメチルアミノオキシド(C16DMAO)について、DR 剤としての可能性を検討した。C16DMAOはCTABのトリメチル基の一つのメチル基を酸素原子に置き換えたものである。添加剤はCTABとNaSalの関係にあわせて、サリチル酸(2-ヒドロキシ安息香酸, SalOH)とした。C16DMAOの場合、室温では水に溶解しにくいことがわかったため、炭素数14のC14DMAOに置き換えることとした。これとSalOHの混合物に水を加えて攪拌したところ、白濁して渦抑制も跳ね戻り現象も観察されなかった。一方、添加剤を安息香酸(0-OH)、3-ヒドロキシ安息香酸(3-OH)並びに4-ヒドロキシ安息香酸(4-OH)に置き換えたところ、渦抑制と跳ね戻り現象が観察され、CTABと添加剤の系列とで逆の現象を示す結果が得られた。

この中でも特に渦抑制現象を強く示すC14DMAO/4-OH水溶液に着目し、NaHCO₃を当量添加したところ、直ちに渦が発生することがわかった。これから、主剤/添加剤混合物は水素結合で構造が安定化されていることが示唆された。実際、このC14DMAO/4-OHについて主剤と添加剤の混合比を0.8~1.2まで変化させて渦抑制度測定を行なったところ、当量混合比で渦の高さが最小であるという結果も得ている。以上をもとに、本学の電

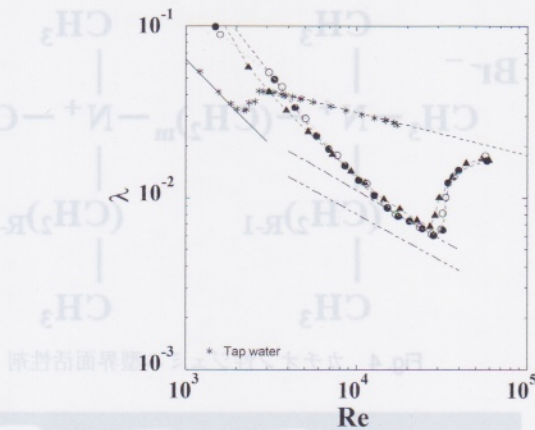


Fig. 2 C14DMAO/4-OH の Re 測定実験と DR 率 (*, 水; ●, 1 回目; ○, 2 回目; ▲, ODMAO)

気・機械工学専攻で流動抵抗の研究を行なっている玉野に、25℃、主剤 1000 ppm で、C14DMAO/4-OH の DR 効果実験を行なってもらった¹¹⁾。あわせて測定された市販の DR 剤（オレイルジメチルアミンオキシド：ODMAO）の結果を Fig. 2 に示す。Fig. 2 左の*印は水の挙動を表しており、Re 数が高くなる、すなわち流速が上がると、層流から乱流に容易に変化していることがわかる。一方、C14DMAO/4-OH が添加された●(1 回目)及び○(2 回目)の場合では、かなり高い Re 数まで層流状態が続いている。この結果は、市販の DR 剤の ODMAO (▲) とほぼ同じ程度の結果を示していることがわかる。

同じ Re 数におけるニュートン流体の管摩擦係数 λ_s と界面活性剤水溶液の管摩擦係数 λ を用いると、抵抗低減率 (DR 率) は、 $DR = (\lambda_s - \lambda) / \lambda_s \times 100 (\%)$ で定義されている。Fig. 2 右より、DR 率はほぼ 80% 近くにも達しており、市販の ODMAO とほぼ同じ結果を示していることがわかる。以上より、DR 剤についての本スクリーニングの有効性が確認できた。ちなみに、ODMAO は水溶液にした直後は強い渦抑制と跳ね戻り現象を示すが、一日放置すると渦抑制が全くなくなり、数分搅拌した後にやっと渦抑制が起こり始めるという、ずり誘起構造 (Shear induced structure : SIS) が形成されるという興味深い化合物でもある。

DR 剤の本来の目的は、地域冷暖房への適用を目指したものである。様々な環境下での耐温度性を調べる必要がある。そこで、これまで渦抑制や跳ね戻り現象を発現した種々の混合物、C14DMAO/SalOH、C16DMAO/SalOH、C18DMAO/SalOH について、耐温度性の評価を行なった。C14DMAO/SalOH 水溶液については白濁して渦抑制も跳ね戻り現象を示さないことを先に述べたが、混合比依存性を調べたところ、混合比が 1 : 0.3 で粘弾性を有する透明な水溶液が得られたため、この比の

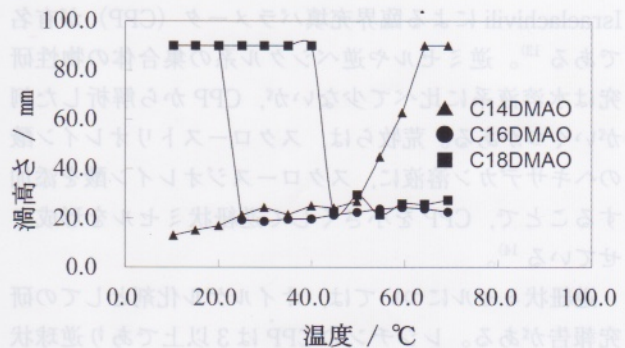
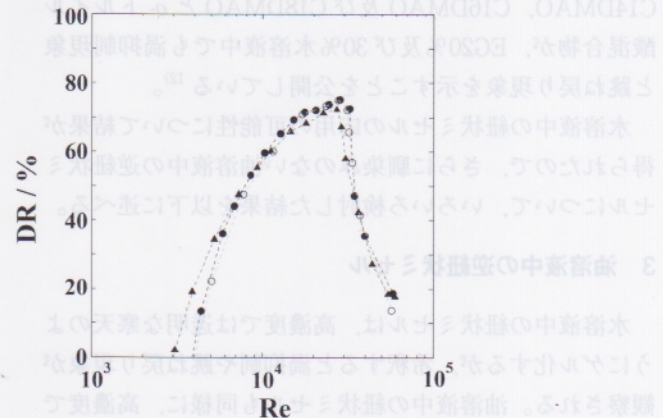


Fig. 3 一連の DMAO-SalOH の温度変化

混合物を用いた。また、C16DMAO/SalOH と C18DMAO/SalOH については、混合比が 1 : 0.2 の混合物を用いた。尚、スクリーニングの際、ビーカーの容量を 200 mL トールビーカー、界面活性剤の濃度を 1000 ppm、回転数を 700 rpm、搅拌子の長さを 35 mm、に規格化して実験を行なった。その結果、C14DMAO では約 50℃ 以下、C16DMAO では 20℃ 以上、C18DMAO では 40℃ 以上で渦抑制が観察された (Fig. 3)。これから、主剤と添加剤の組み合わせ及び混合比の制御により、様々な温度域での紐状ミセルの形成、すなわち DR 剤としての適用が可能と考えられる。

以上、紐状ミセルに着目した新規 DR 剤の開発について検討した結果を紹介してきたが、実用化に向けては多くの課題が残されている。渦抑制現象を発現する水溶液を搅拌し続けていると、数日後に急に渦が発生することがある。これは、紐状ミセルが温度またはせん断応力のために球状ミセルあるいはベシクルなどへと変化するためである。DR 剤を高濃度にするなど紐状ミセルの安定化が必要である。また、実際に適用する循環ポンプ機構においては、管の内径や循環経路及び循環速度などの検討が必要である。尚、不凍液 (エチレングリコール (EG) 水溶液) 中における DR 剤も望まれているが、先の

C14DMAO, C16DMAO 及び C18DMAO と α -トルイル酸混合物が, EG20% 及び 30% 水溶液中でも渦抑制現象と跳ね戻り現象を示すことを公開している¹²⁾。

水溶液中の紐状ミセルの応用の可能性について結果が得られたので, さらに馴染みのない油溶液中の逆紐状ミセルについて, いろいろ検討した結果を以下に述べる。

3 油溶液中の逆紐状ミセル

水溶液中の紐状ミセルは, 高濃度では透明な寒天のようにゲル化するが, 希釈すると渦抑制や跳ね戻り現象が観察される。油溶液中の紐状ミセルも同様に, 高濃度では油のゲル化と, 希薄溶液では渦抑制や跳ね戻り現象を示すと考えられる。界面活性剤の集合体構造については Israelachvili による臨界充填パラメータ (CPP) が有名である¹³⁾。逆ミセルや逆ベシクル系の集合体の物性研究は水溶液系に比べて少ないが, CPP から解析した例がいくつかある。荒牧らは, スクローストリオレイン酸のヘキサデカン溶液に, スクロースジオレイン酸を添加することで, CPP を小さくして逆紐状ミセルを形成させている¹⁴⁾。

逆紐状ミセルについては, オイルゲル化剤としての研究報告がある。レシチンの CPP は 3 以上であり逆球状ミセルを形成するが, 今井, 橋崎らは, レシチンにグリセロールやテトラグリセロールを添加してレシチンの CPP を下げ, 逆紐状ミセルを形成することでデカンをゲル化している¹⁵⁾。一方, 今井は, クエン酸とレシチンとデカンの割合をいろいろ変えて透明なデカンのゲルを得ている¹⁶⁾。

先の三つの報告は, 有機物を添加することにより CPP を逆紐状ミセルに近づけているが, 水を添加剤とする方法も報告されている。荒牧らは, ジグリセロールモノオレイン酸のエチルベンゼン溶液に水を添加することで逆紐状ミセルを形成させている¹⁷⁾。また, 界面活性剤は, 一親水基一疎水基が一般的であるが, Yang と Zhao は, ジメチルアンモニウム基を親水基にもつ二つの界面活性剤の親水基間を, p -キシレンをスパーサーとして結合させたカチオン性ジェミニ型界面活性剤を主剤に用いている。添加剤は 2 当量のラウリン酸ナトリウム (SL) で, 水を少量加えてシクロヘキサンをゲル化させている¹⁸⁾。

ここで, 一般的な逆ミセルや逆紐状ミセル系の集合体構造を眺めてみると, 親水基部分が内部に集中している。つまり, 親水基が内部に集まる構造を安定化するためには, 水を母体として親水基を配置させる必要がある。荒牧ら¹⁷⁾ 及び Yang と Zhao の報告¹⁸⁾ は, 油中の逆紐状ミセル形成に水を用いるという興味深いものであ

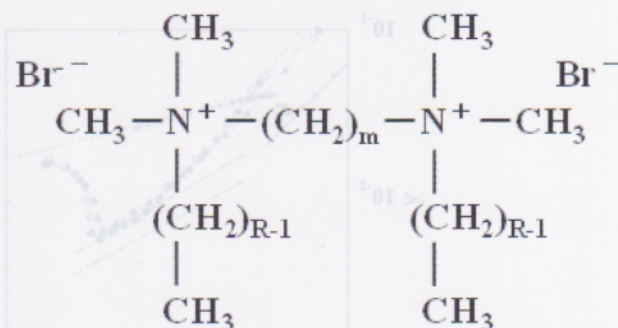


Fig. 4 カチオン性ジェミニ型界面活性剤



Fig. 5 オイルゲル化: 左より, (m-R) = (6-16), (5-16), (4-16), (3-16): シクロヘキサン 5 mL

る。そこで, これらの報告をヒントに, これまで我々のところで合成していたスパーサー長と疎水鎖長を変えた一連のカチオン性ジェミニ型界面活性剤を用いて, 逆紐状ミセルの形成を検討することとした。Fig. 4 に用いたカチオン性ジェミニ型界面活性剤の構造を示す。スパーサーを m , 疎水鎖長を R とし, (m-R) をカチオン性ジェミニ型界面活性剤の略号とする。 m と R の組み合わせについて, Yang と Zhao の報告¹⁸⁾ を参考に, 主剤を $m=6 \cdot R=12$ とし, 添加剤 SL を 2 当量, 水を約 10 当量とした。油としてのシクロヘキサンに添加したところ, 白濁ゲルは得られたものの透明ではなかった。そこで, 水溶液中で紐状ミセルを形成する CTAB と NaSal を参考に, $R=16$, 添加剤 NaSal を 2 当量, $m=3 \sim 6$ とスパーサー鎖長を変えた一連の化合物について検討することとした。主剤を 0.25 mmol, 添加剤を 0.5 mmol, 水を約 20 当量と規定した。油のシクロヘキサンを 5 mL とし, 60~80℃ で攪拌しながら時々超音波にあてて溶解させた。その後, 室温に戻した結果を Fig. 5 に示す。これより, (6-16) では下方部分も含めて全体的に透明なゲルが形成できているが (表面が斜め), スパーサー鎖長が短くなるにつれて, ゲル能が低下 (表面が徐々に流動化して水平化) していることがわかる。すなわち, (6-16) がもっともシクロヘキサンをゲル化している。

Table 1 シクロヘキサンのゲル化量

試料	試料 (g)	NaSal (g)	H ₂ O (μℓ)	ゲル化量
3-16	0.185	0.080	270	5.0 mL
4-16	0.188	0.080	300	7.4 mL
5-16	0.192	0.080	240	8.9 mL
6-16	0.196	0.080	300	10.9 mL

Table 2 ヘプタンのゲル化量

試料	試料 (g)	NaSal (g)	H ₂ O (μℓ)	ゲル化量
3-16	0.147	0.064	420	8.8 mL
4-16	0.150	0.061	420	4.3 mL
5-16	0.154	0.065	410	3.6 mL
6-16	0.155	0.062	420	3.4 mL

Table 1 に一連のジェミニ型界面活性剤が示すシクロヘキサンのゲル化量を示したが、スパーサー鎖長が長くなるにつれてゲル化する量が増えていき、(6-16) がもっともゲル化能が高いことがわかる。

同様に油としてヘプタンを用い、主剤を 0.2 mmol、添加剤を 0.4 mmol、水を約 40 当量と規定した場合のゲル化量の結果を Table 2 に示したが、シクロヘキサンの場合とは逆で、一連の化合物の中では (3-16) のゲル化能がもっとも高いことがわかる。

このように、一連のスパーサー鎖長の主剤のゲル化量が、シクロヘキサンとヘプタンで傾向が逆になっているのは、トポロジー的なところがあるのではと推測している。シクロヘキサン (環状分子) は、Fig. 4 のスパーサー鎖長 6 の二つの疎水基の間に入り込んでゲル化していると考えられる。一方、ヘプタン (直鎖状分子) は、逆にスパーサー鎖長 3 の二つの疎水基の間に入ったほうがゲル化しやすいために、もっともゲル化量が多くなったと考えられる。

紐状ミセルの水溶液では、高濃度溶液はゲル化するが、希薄溶液では粘弾性のために跳ね戻りと渦抑制現象を示す。今回のカチオン性ジェミニ型界面活性剤においても、ゲル化した油溶液を希釈したところ、跳ね戻りと渦抑制現象を示した。このことは、油溶液中で逆紐状ミセルができていたことを支持している。一方、逆紐状ミセルの希薄油溶液を攪拌しながら室温から温度を上昇させていくと、40℃付近から油溶液が白濁する現象が観察された。これは逆紐状ミセルを安定化していた母体の水が、集合体構造の崩壊とともに油中に出てくるものであり、冷却すると再びもとの母体の水となって透明な油溶液になる。この現象は非イオン性界面活性剤水溶液の曇点と同様な現象であり、油溶液中であるので逆曇点ともいえるべき現象である。

4 おわりに

以上、普段あまり馴染みのない紐状ミセルと逆紐状ミセルについて検討した結果を述べた。紐状ミセルの DR 剤としての応用や、渦抑制や跳ね戻り現象があることは、流体力学やレオロジーの分野では知られていても、界面化学の分野ではほとんど知られていない。一方、油溶液中での逆紐状ミセルによる油ゲル化や溶液の増粘現象は知られていても、逆紐状ミセルの油溶液が渦抑制と跳ね戻り現象及び逆曇点を示すことは、今回初めてわかったことである。紐状ミセルも逆紐状ミセルも、その応用に関して今後さらなる発展が期待される分野であると思われる。

文 献

- 1) Toms, B.A., *Proc. (1st) Intern Congr Rheology, vol II*, pp. 135-141, North Holland Publishing Co. Amsterdam (1948).
- 2) Schowalter, W. R., *Mechanics of Non-Newtonian Fluids*, p. 3, Pergamon Press (1978).
- 3) Gordon, R.J.; Balakrishnan, A., *J. Applied. Polym. Sci.*, **16**, 1629-1639 (1972).
- 4) 例えば、Ohlendorf, D.; Interhat, W.; Hoffmann, H., *Rheol. Acta*, **25**, 468-486 (1986).
- 5) 堀内照男, 最新界面活性剤の機能創製・素材開発・応用技術, 第 13 章, エヌティーエス (2005). (Horiuchi, T. Functions, materials and applications of surface active agents. Chap. 13, NTS Inc. (2005))
- 6) 北原文雄, 界面・コロイド化学の基礎, p.139 講談社サイエンティフィク (1994). (Kitahara, A. Fundamental aspects of interface and colloid chemistry, Kodansha-Scientific (1994))
- 7) Shikata, T.; Sakaiguchi, Y.; Uragami, H.; Tamura, A.; Hirata, H., *J. Colloid Interface Sci.*, **119**, 291-293 (1987).
- 8) 例えば、Gravsholt, S., *J. Colloid Interface Sci.*, **57**, 575-577 (1976).
- 9) Zakin, J.L.; Kawaguchi, Y.; Talmon, Y.; Hart, D.J., *NEDO report*, Registration number : 2002EF001 (2002).
- 10) Yamamoto, Y.; Arai, T.; Tomita, T.; Shervani, Z.; Yoshino, A.; Taga, K.; Tamano, S.; Itoh, M.; Taguchi, Y., *Soft Nanoscience Letters*, **6**, 45-55 (2016).
- 11) Tamano, S.; Ikarashi, H.; Morinishi, Y.; Taga, K., *J. Non-Newton. Fluid*, **215**, 1-7 (2015) 及び私信.
- 12) 多賀圭次郎, 山本靖, 小松亘, “含エチレングリコール流体用流れ促進剤, 及びこの促進剤を含む含エチレングリコール循環水”, 特開 2016-079222 (2016). (Taga, S. et al., Japanese Laid-Open Patent Publication 2016-079222 (2016))
- 13) Israelachvili, J.N. 著, 近藤保, 大島広行訳: 分子間力と表面力 (第 3 版) pp. 452-487 朝倉書店 (2013). (Israelachvili, J.N., *Intermolecular and Surface Forces*, 3rd ed. Academic Press (2011))

