

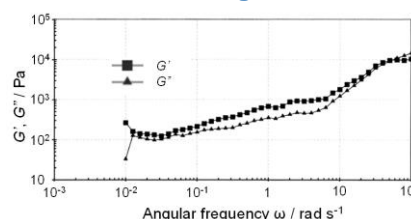
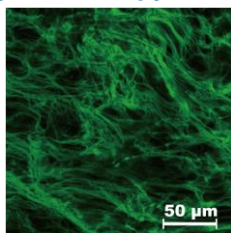
Accounts of Materials & Surface Research

Oil Gelling by Surfactant: Internal Structure and Rheological behavior

Yasushi Yamamoto*, Kosuke Ohta, and Keijiro Taga

Nagoya Institute of Technology
Gokiso-cho, Showa-ku, Nagoya, 466-8555
yamamoto.yasushi@nitech.ac.jp

Reverse worm-like micelles have oil gelling effect for organic solvent. In the present study, cationic gemini surfactant of two dodecyl hydrophobic groups and hexamethylene group as a spacer, (12-6-12), with anionic single surfactant of sodium laurate or myristate and small portion of water in cyclohexane were studied. In order to get information on internal structure of cyclohexane gel, confocal laser scanning microscopy were used and the images of internal structure of fibrous structures of reverse worm-like micelle were observed. From the rheological experiment, the value of elastic modulus (G') were larger than that of the viscous modulus (G'') for all the angular frequencies examined, indicating that the cyclohexane gel in the network is more rigid.



Keyword: Reverse worm-like micelle, Cationic gemini surfactant, Confocal Laser Scanning Microscopy, Oil gelling, Rheological measurement

Yasushi Yamamoto is an associate professor at Nagoya Institute of Technology (NIT). He got his Ph.D. degree in 2000 at Nagoya University under Prof. Kazuhiko Seki. He joined the research group of Prof. Tadayoshi Yoshida at NIT from 2001 and subsequent group of Prof. Keijiro Taga from 2006. His research interest is colloid and interface science, in particular, action mechanism of volatile anesthetic to various phospholipid monolayers and the properties of worm-like and reverse worm-like micelles.



Kosuke Ohta received his BS degree at 2018 and MS degree at 2020 from NIT under the supervision of Prof. Keijiro Taga. His research interest is an oil gelling effect by cationic gemini surfactant with single anionic surfactant.



Keijiro Taga is currently Professor Emeritus at NIT. He received his DSc degree in 1981 at Hiroshima University. After previously working at Katayama Factory from 1981 to 1983, he joined NIT in 1983 as a research assistant and was promoted to lecturer and associate professor before being promoted to professor in 2006. He supervised as a leading expert in surface and interface science at NIT until 2018 of his retirement. His research work is focused on worm-like micelles as a drag reduction agent and reverse worm-like micelles as an oil gelling agent.



界面活性剤がつくるオイルゲル：内部構造とレオロジー挙動

山本 靖・太田 康輔・多賀 圭次郎
名古屋工業大学 工学部 生命・応用化学科

1. はじめに：紐状・逆紐状ミセルの特異な物性

少し温めて溶解させた 0.2M 臭化セチルトリメチルアンモニウム (CTAB) 水溶液に、等モルのサリチル酸ナトリウム (NaSal: 2-ヒドロキシ安息香酸 Na) 水溶液を同量加えて攪拌すると、混合水溶液は直ちに透明なゲルへと変化する。Shikataらは、電子顕微鏡を使用し、この CTAB/NaSal 系の希薄混合水溶液中に紐状ミセルが形成していることを報告しており¹⁾、上記の結果は、水溶液濃度を高濃度にするこゝで、紐状ミセルが寄り集まり、ゲル化に至ったと考えることができる。

紐状ミセルが形成している水溶液は粘弾性を示すことが知られており、配水管中において乱流状態の水の流動抵抗を低減 (Drag reduction: DR) させることから (Figure 1)、流体力学分野においてよく研究されている^{2,3)}。先の CTAB/NaSal 希薄混合系は、乱流の発生による流動エネルギーの散逸を抑えることができ、省エネ・節電効果が見込まれることから、SDGs (Sustainable Development Goals: 持続可能な開発目標) に関連する事項として特に注目されている。

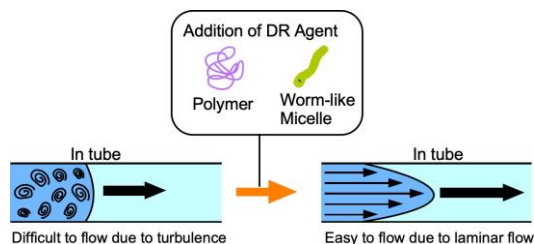


Figure 1. Drag reduction effect in tube flow of water by the addition of DR Agent. Left: Difficult to flow due to turbulence. Right: Easy to flow due to laminar flow.

紐状ミセルを含む界面活性剤のいろいろな集合体構造を決定する因子として、Israelachvili による臨界充填パラメータ (CPP: Critical Packing Parameter) がある^{4,5)} (Figure 2)。CPP の

< 1/3		
1/3 ~ 1/2		
1/2 ~ 1		
2 ~ 3		
3 <		

Figure 2. Relation between Critical Packing Parameter (CPP) and formation of micelle. CPP < 1/3: spherical, 1/3~1/2: rod or worm-like, 1/2~1: vesicle or lamella, 2~3: reverse worm-like, 3 <: reverse spherical.

観点からみると、水中では、球状ミセルは CPP が 1/3 未満である一方、紐状ミセルは CPP = 1/3~1/2 である。これから、先の CTAB/NaSal 希薄混合系では、集合体形成時、Sal⁻イオンが静電的に CTA⁺中の TA⁺イオンに付加して TA⁺イオン間静電反発を抑え、CPP が CTAB 単体の 1/3 未満から 1/3~1/2 へと変化したことで、紐状ミセルが形成されたと考えることができる。一般的な界面活性剤水溶液における濃度増加や塩添加に伴う球状-棒状相転移^{6,7)}を伴わない、特異な形成過程といえる⁸⁾。

界面活性剤はオイル中でも集合体を形成するが、水中とは界面活性剤分子の向きが逆であることから、逆ミセルといわれている。先の CPP の観点から (Figure 2)、逆球状ミセルは CPP が 3

より大きく、逆紐状ミセルは $CPP = 2\sim 3$ である。Imai らや Hashizaki らは、 CPP が 3 より大きいレシチンのような二本鎖の化合物に CPP の小さい化合物を添加することで逆紐状ミセルが形成できると考え、レシチンにグリセロールやクエン酸を添加してデカン溶液中に逆紐状ミセルを形成すること、またその溶液がゲル化することを報告した⁹⁻¹¹⁾。また Shrestha らや Aramaki ら、Yang らも、逆ミセル形成の核となる水の添加により、ジグリセロールモノオレイン酸や非イオン性ポリマー、*p*-キシレン導入ジェミニ型界面活性剤が有機溶媒中で逆紐状ミセルを形成することを報告した¹²⁻¹⁴⁾。

筆者らも、水中およびオイル中の紐状・逆紐状ミセルの形成およびその構造的要因に興味をもち、種々の実験を行ってきた。水中では、CTAB への添加剤が NaSal だけでなく、種々のアニオン性アルキル界面活性剤(脂肪酸塩、硫酸塩、スルホン酸塩)にも効果があること、また二本鎖・一本鎖カチオン性界面活性剤混合による親水基間電荷反発が、紐状ミセル形成を誘発することを報告した¹⁵⁾。一方、オイル中では、ジェミニ型カチオン性界面活性剤への添加剤として NaSal や水を使用することで、有機溶媒がゲル化すること、またその希薄溶液が水中と類似の粘弾性(DR 効果)を示すこと、さらに溶液の加温により逆紐状ミセルが崩壊し、核となる水が有機溶媒中に出現し溶液が白濁するという逆型曇点現象が発現することを報告した¹⁶⁾。

紐状・逆紐状ミセル形成において、添加剤 NaSal とアニオン性界面活性剤との間に互いに交換性があるという筆者らの知見をふまえ、本稿ではカチオン性ジェミニ型界面活性剤への脂肪酸塩および水の添加によるオイル中逆紐状ミセルの形成とオイルゲル化について紹介する。また、形成したゲルの内部構造について、共焦点レーザー顕微鏡観察と動的レオロジー測定で得られた結果もあわせて紹介する。

2. オイルゲルの物性

2-1 オイルゲル化

本実験で使用したカチオン性ジェミニ型界面活性剤は、疎水鎖炭素数 12、アルキレンス

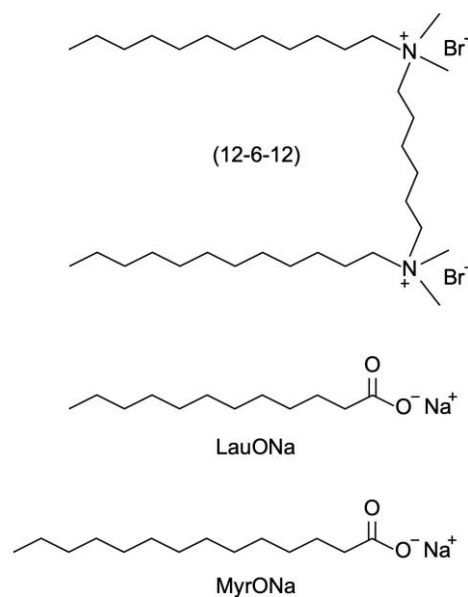


Figure 3. Molecular structure of N,N'-didodecyl N,N,N',N'-tetramethyl-N,N'-hexanediyldiammonium Dibromide (12-6-12), Sodium laurate (LauONa), Sodium Myristate (MyrONa).

パーの長さ 6 のジドデシルジメチルヘキサンジルジアンモニウムジブロミド(12-6-12)である。また添加剤は、ラウリン酸 Na 塩(LauONa)とミリスチン酸 Na 塩(MyrONa)である。それぞれの構造式を Figure 3 に示す。

シクロヘキサンのゲル化に必要な主剤の物質質量と添加する水の量を検証するため、以下の条件で実験を行った。20 mL のバイアル瓶に主剤の(12-6-12)を、0.05 mmol から 0.5 mmol までの物質質量範囲で 0.05 mmol ずつ増加したものを加え、添加剤のラウリン酸 Na 塩(LauONa)を 2 当量加えた後、シクロヘキサンを 4 g (5 mL) 加えた。これに水を 16 当量から 32 当量まで 4 当量ずつ増加させた一連の試料を調整し、それぞれ超音波攪拌した後に 60°C で数時間温め、室温まで冷却してゲル化したものを実験試料とした。それぞれの試料において、バイアル瓶内のゲル化しなかったシクロヘキサンを取り除いた残余分をゲル化シクロヘキサンとして重量測定した。その結果を Figure 4 に示す。Figure 4 より、加えた水の当量 16(◆)と 20(■)では、調整した物質質量範囲ではほとんど有効なゲル化は起こっていない。水の当量 24(△)と 28(O)では主剤 0.15 mmol 以上で有効なゲル化が起こっており、水の当量 32(□)では主剤 0.1 mmol 以上

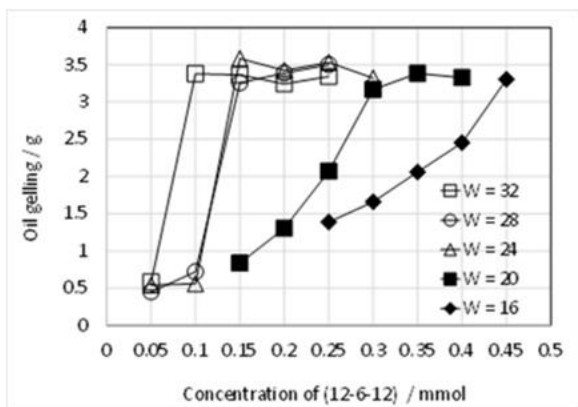


Figure 4. Cyclohexane gelling of (12-6-12) with LauONa for a series of water content.

でゲル化が起こっている。

先の Yang らの報告では、ジェミニ型界面活性剤 1 mmol と 2 当量 LauONa のシクロヘキサン 5mL 溶液では、水の当量 14 でシクロヘキサンがゲル化している¹⁴。本実験の(12-6-12)では、水の当量は Yang らの 2 倍ほど必要ではあるが、ゲル化剤としては (12-6-12)の物質量を Yang らの 1/6~1/10 ほどに大幅に削減できている。

添加剤をミリスチン酸 Na 塩 (MyrONa) とした場合の一連の結果を Figure 5 示す。水の当量は 16 から 36 まで 4 当量ずつ増加させて調整した。Figure 5 より、加えた水の当量 16 (◆)や 20 (■)の少ないときも、また水の当量 36 (▲)の多いときも、調整した物質質量範囲ではほとんど有効なゲル化は起こっていない。しかしながら、水の当量 24 (△)では 主剤 0.15 mmol 以上で、また水の当量 28 (○)と 32 (□)では 主剤 0.1 mmol 以上でゲル化が起こっている。添加剤 MyrONa の場合も、添加する水の当量は LauONa とほぼ同じで、主剤(12-6-12)の物質質量

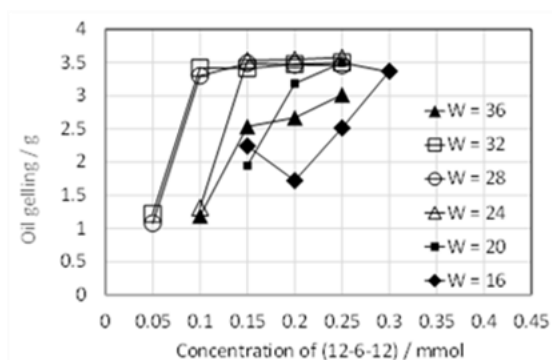


Figure 5. Cyclohexane gelling of (12-6-12) with MyrONa for a series of water content.

も Yang らの 1/6~1/10 ほどに大幅に削減できている。以上の結果より、添加剤の LauONa と MyrONa どちらも、主剤(12-6-12)が 0.25 mmol で十分安定なゲルを生成することがわかったので、水の当量を変えた一連の試料について、共焦点レーザー顕微鏡により、ゲルの内部構造の解析を試みた。

2-2 共焦点レーザー顕微鏡観察

シクロヘキサンのオイルゲル内部に、水をコアとした逆紐状ミセルによる網目構造ができていると仮定し、共焦点レーザー顕微鏡 (Confocal Laser Scanning Microscopy; CLSM)により、オイルゲルの内部構造を観察することとした¹⁷。使用した CLSM は Carl Zeiss 製

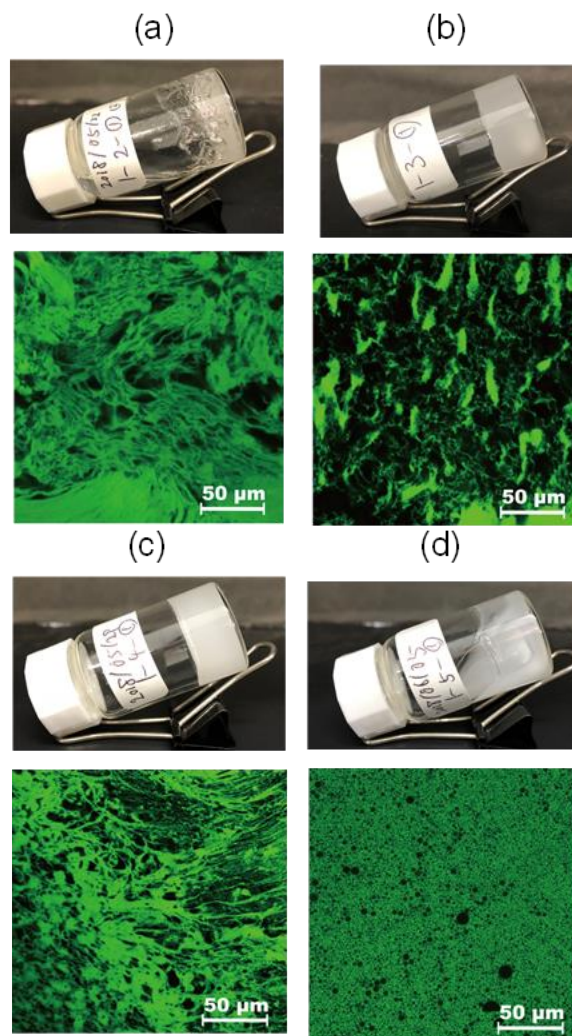


Figure 6. CLSM of (12-6-12) / LauONa / H₂O in cyclohexane: (a) W = 20, (b) W = 24, (c) W = 28, and (d) W = 32.

LSM800 である。主剤(12-6-12)の物質量を 0.25 mmol, 添加剤を 2 当量(0.5 mmol), 水の当量は 16 から 4 ずつ増やした一連の試料を調整した。使用した蛍光試料はごく微量 ($0.3 \mu\text{mol}$ 以下) のフルオロセインナトリウム(ウラニン)であり, 水に溶解して蛍光(緑色)を発する。

Figure 6 は, 添加剤を LauONa とした場合の一連の結果であり, 各画像の上部はそれぞれの濃度のバイアル瓶のゲル化状態(写真), 下部はその濃度の CLSM 画像である。水の当量 20 ((a)), 24 ((b)) 及び 28 ((c)) では, 繊維状の構造体が観察されている。発光している繊維状の構造体は逆紐状ミセルの母体の水に由来するも

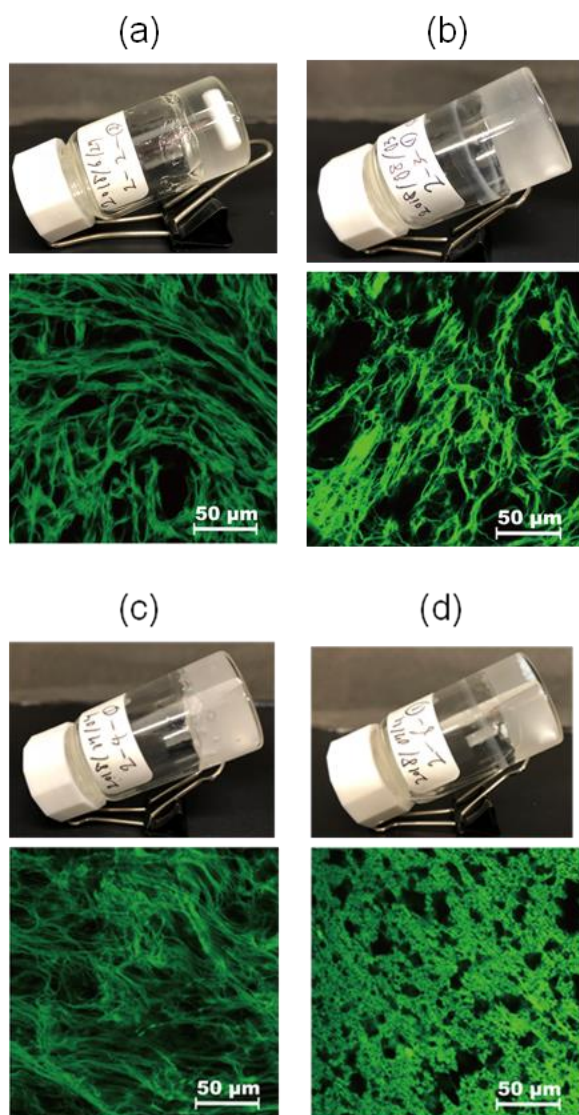


Figure 7. CLSM of (12-6-12) / MyrONa / H₂O in cyclohexane: (a) W = 20, (b) W = 24, (c) W = 28, and (d) W = 36.

のであり, 黒い部分はシクロヘキサンである。逆紐状ミセルがネットワークを形成し, その間にシクロヘキサンが入り込んでいることがわかる。一方, 水の当量 32 の画像 ((d)) では, 水相中に有機溶媒の油滴が浮いている O/W エマルジョンの状態が観察された。バイアル瓶の状態 ((d) 上部) から, 柔らかいゲル(ゾル)が形成されていることがわかり, O/W エマルジョンの形成に起因するものと考えられる。

次に, 添加剤を MyrONa とした場合の一連の結果を Figure 7 に示す。水の当量 20 ((a)), 24 ((b)) 及び 28 ((c)) では, Figure 6 の LauONa と同様に繊維状の構造体が観察されている。LauONa と異なり, MyrONa の場合は 水の当量 32 でも繊維状の構造体が観察されたため, 水の当量 36 まで水を増加させた結果を(d)に示した。CLSM 画像 ((d) 下部) では, 繊維状構造の状態と水相中に有機溶媒の油滴構造が浮いている O/W エマルジョン状態の中間体のような状態が観察された。バイアル瓶の状態 ((d) 上部) はゲル化状態を保っているため, Figure 6(d) で見られたような完全な O/W エマルジョン状態にはなっていないと考えられる。このように, オイルゲル化の内部構造は, カチオン性ジェミニ型界面活性剤が形成する逆紐状ミセルの繊維状構造体からなることが示された。

2-3 動的レオロジー測定

紐状ミセルの研究報告の多くは, 動的レオロジー測定における貯蔵弾性率(G')と損失弾性率(G'')の挙動を取り上げている^{9-11,14,18-26})。 G' は弾性挙動, G'' は粘性挙動であり, 振動数 ω に対してのプロットで, Maxwell モデルを仮定して得られた G' と G'' が, 大きな ω あるいは短いタイムスケールるときに $G' > G''$ であれば弾性的(固体状態的), 一方, 小さな ω あるいは長いタイムスケールるときに $G'' > G'$ であれば粘性的(液体状態的)であることを表している。そして, 粘弾性流体においては $G' = G''$ の交差する点が観測される。

逆紐状ミセルの有機溶媒溶液においても同様で, Yangらは, ジェミニ型界面活性剤のシクロヘキサン溶液の動的レオロジー測定において,

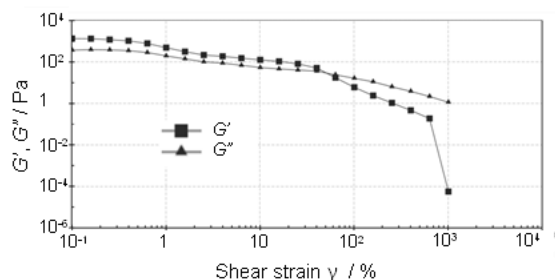


Figure 8. G' and G'' with shear strain γ for (12-6-12) / MyrONa / H₂O (W = 28) in cyclohexane.

水の当量 10 で ω の小さい領域では $G'' > G'$, 大きな領域では $G' > G''$ であり, この溶液が粘弾性流体である一方, 水の当量 14 では, ω のすべての領域で $G' > G''$ であり, この溶液が弾性体であり, かつゲル化したことを報告している¹⁴⁾. 以上のレオロジー挙動および Yang らの報告をふまえ, (12-6-12)/MyrONa/水系のシクロヘキサゲルについて, 動的レオロジー測定を行うこととした。

使用した応力制御式レオメータは Anton Paar 製 MCR302WESP である。まず, 化粧品では, 分散安定性を調べる目的で, 一定の周波数でひずみをだんだん大きくして測定するひずみ分散測定がしばしば行われている。Figure 6 や Figure 7 に見られるように, ここでは化粧品に近い有機ゲルを対象としているので, (12-6-12)/MyrONa/水系のシクロヘキサゲルについて, このゲルがどの程度分散安定性をもっているのかを調べるために, ひずみ分散測定を行った。その結果を Figure 8 に示す。横軸が歪み分散 ($\gamma / \%$), 縦軸がそれぞれの弾性率 (G', G'') である。Figure 8 より, せん断ひずみが 40% までは $G' > G''$ であり, それ以上では $G'' > G'$ であることがわかった。つまり, 40% より小さいせん断ひずみでは弾性体の性質を保っているが, せん断ひずみが 40% 以上になるとゲルが崩壊し, 粘性体としての性質が現れたと考えられる。

ひずみ分散測定の結果から, ゲルが崩壊しない範囲として, せん断ひずみを 1% に設定し, 周波数-応力測定を行うこととした。その結果を Figure 9 に示す。横軸が角周波数 ω (rad/s), 縦軸がそれぞれの弾性率である。Figure 9 より, ω の増加にともないそれぞれの弾性率の値も増加

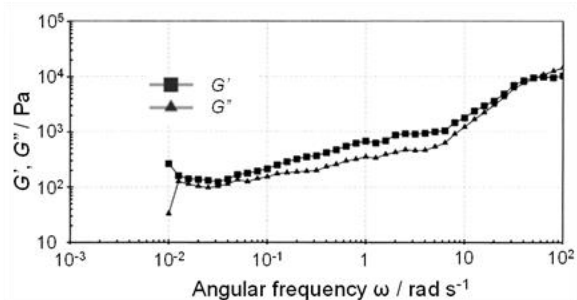


Figure 9. G' and G'' with angular frequency ω for (12-6-12) / MyrONa / H₂O (W = 28) system in cyclohexane.

すること, また, 測定範囲内で常に $G' > G''$ であり, 弾性ゲルとして存在していることがわかった。これから, 先の目視・CLSM 観察に加えて, 動的レオロジー測定でも, シクロヘキサ中に (12-6-12)/MyrONa/水が逆紐状ミセルとして存在していることが示されたといえる。

3. おわりに

カチオン性ジェミニ型界面活性剤 (12-6-12) を使用してゲル化調査を行った結果, カルボン酸 Na 塩および水の添加により, 少量の (12-6-12) でシクロヘキサゲル化できることがわかった。また, 作成ゲルについて, CLSM 観察とレオロジー測定を行った結果, ゲル内部に繊維状構造体が形成され, 弾性体と同様のレオロジー挙動を示すことがわかった。以上の結果から, 逆紐状ミセルの形成がオイルゲル化の発現に寄与していることが明らかとなった。

オイル中の逆紐状ミセルは, 希薄溶液では粘弾性を示すとともに, 濃度を制御することでゲル化を発現するようになる。オイルゲルは, 化粧品関連ではクリーム・乳液や粉体のための安定剤・増粘剤を始めメイク化粧品の基剤として, 医薬品関連では有効成分の浸透剤や保湿剤・粘着剤として, 機能材料関連では電荷移動媒体やフィルム化のための塗工剤としてなど, 様々な業界で今後発展が求められる分野であり, オイルゲルの構造の詳細や形成機構の解明など, さらなる深化が進むことを期待する。

4 謝辞

共焦点レーザー顕微鏡測定に関してご指導いただいた名古屋工業大学小幡亜希子准教授

に感謝申し上げます。また、動的レオロジー測定にご協力いただいた名古屋工業大学岩田修一教授に感謝申し上げます。

参考文献

- 1) T. Shikata, Y. Sakaiguchi, H. Uragami, A. Tamura, H. Hirata, *J. Colloid Interface Sci.*, **1987**, 119, 291-293.
- 2) A.V. Shenoy, *Colloid & Polymer Sci.*, **1984**, 262, 319-337.
- 3) 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, **2005**(エヌティーエス).
- 4) 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).
- 5) 河合武司, “界面と界面活性剤-基礎から応用まで-(改訂第 2 版) pp.95-100 (日本油化学会).
- 6) U. R. K. Rao, C. Manohar, B. S. Valaulikar, R. M. Iyer, *J. Phys. Chem.*, **1987**, 91(12), 3286-3291.
- 7) T. Imae, A. Abe, S. Ikeda, *J. Phys. Chem.*, **1988**, 92(6), 1548-1553.
- 8) Y. Yamamoto, T. Arai, T. Tomita, Z. Shervani, A. Yoshino, K. Taga, S. Tamano, M. Itoh, Y. Taguchi, *Soft Nanoscience Letters*, **2016**, 6, 45-55.
- 9) M. Imai, K. Hashizaki, H. Taguchi, Y. Saito, S. Motohashi, *J. Colloid Interface Sci.*, **2013**, 403, 77-83.
- 10) K. Hashizaki, Y. Sakanishi, S. Yako, H. Tsusaka, M. Imai, H. Taguchi, Y. Saito, *J. Oleo Sci.* **2012**, 61(5) 267-275.
- 11) K. Hashizaki, M. Imai, S. Yako, H. Tsusaka, Y. Sakanishi, Y. Saito, M. Fujii, *J. Oleo Sci.* **2017**, 66 (9), 997-1007.
- 12) R. G. Shrestha, L. K. Shrestha, S. Acharya, K. Aramaki, *J. Oleo. Sci.*, **2012**, 61(10), 575-584.
- 13) K. Aramaki, K. Ooishi, M. Fujii, K. Ariga, L. K. Shrestha, *Langmuir*, **2018**, 34(29), 8670-8677.
- 14) G. Yang and J. Zhao, *Rheol. Acta*, **2016**, 55(9), 709-715.
- 15) S. Ogata, Y. Sakurai, T. Takano, A. Yoshino, K. Taga, Y. Yamamoto, Z. Shervani, *Eur. J. Adv. Chem. Res.*, **2022**, 3 (1), 39-46.
- 16) 山本 靖, 多賀 圭次郎, *オレオサイエンス*, **2021**, 21(6), 235-240.
- 17) 中野義夫, “ゲルテクノロジーハンドブック” 第 2 章, **2014**(エヌティーエス).
- 18) M. Kamada, C. Pierlot, V. Molinier, J-M. Aubry, K. Aramaki, *Colloids Surf. A*, **2018**, 536, 82-87.
- 19) K. Aramaki, E. Takimoto, T. Yamaguchi, *Int. J. Mol. Sci.*, **2020**, 21(21), 8046.
- 20) K. Aramaki, S. Koitani, E. Takimoto, M. Kondo, C. Stubenrauch, *Soft Matter*, **2019**, 15 (43), 8896-8904.
- 21) L. K. Shrestha, M. Yamamoto, S. Arima, and K. Aramaki, *Langmuir*, **2011**, 27(6), 2340-2348.
- 22) K. Aramaki, K. Ooishi, M. Fujii, K. Ariga, L. K. Shrestha, *Langmuir*, **2018**, 34(29), 8670-8677.
- 23) Thomas G. Mezger, “応用レオロジー” , **2020**, ((株)アントンパール・ジャパン).
- 24) Y. Zhao, S.J. Haward, A.Q. Shen, *Journal of Rheology*, **2015**, 59, 1229-1259.
- 25) J. J. Cardiel, A. C. Dohnalkova, N. Dubash, Y. Zhao, P. Cheung, A. Q. Shen, *PNAS*, **2013**, 110, E1653-E1660.
- 26) M. Chellamuthu, J. P. Rothstein, *Journal of Rheology*, **2008**, 52, 865-884.