

M207

W/O マイクロエマルジョンの界面安定性に及ぼす対イオンの影響

(岡山大院自) O(正)押谷 潤・(学)高階 志保・(正)吉田 幹生・(正)後藤 邦彰

1. 緒言

Water in oil タイプの W/O エマルジョンを工学的に利用する上で、そのサイズや相挙動の制御が重要となる。我々は、界面活性剤の親水基同士の静電反発抑制に注目して、界面活性剤 Na-AOT($\text{Na}^+(\text{C}_8\text{H}_7\text{OOC})_2\text{C}_2\text{H}_4\text{SO}_3^-$)を用いた W/O マイクロエマルジョンの相挙動とサイズの抑制を検討している。微細な W/O マイクロエマルジョンを相分離させずに安定化するためには、対イオンと親水基との相互作用が重要である。正電荷の Na^+ が負電荷の SO_3^- 基同士の静電反発を適度に抑制することで、相分離させずに数十 nm のエマルジョンを形成可能であり、 Na^+ を H^+ に置換した H-AOT では、 H^+ の静電反発抑制効果が小さいために相分離が生じることを明らかにした¹⁾。本研究では、対イオンと親水基との相互作用の強さが W/O マイクロエマルジョンの安定性とどのように関連しているのかに興味を持ち、対イオンとして $\text{M}^+ = \text{Li}^+, \text{Na}^+, \text{K}^+, \text{Rb}^+, \text{Cs}^+$ に注目した。ピレンを用いた M-AOT の CMC 測定から各対イオンと SO_3^- 基との相互作用を調べた後、H-AOT のイソオクタン溶液に各対イオンを所定濃度含む水溶液を $w_0 = [\text{水}]/[\text{AOT}] = 10$ で混合し、乳化直後の相分離の有無とサイズ測定を行った。得られた結果を基に、 SO_3^- 基と各対イオンの相互作用とエマルジョン形成との関連について考察した。

2. 実験方法

Na-AOT をイオン交換することで M-AOT を得た。所定濃度の M-AOT 水溶液と MCI 水溶液を混合し、ピレンを 1×10^{-6} M となるように加え、励起波長 335 nm、測定波長範囲 350–450 nm で蛍光スペクトルを測定した。373 nm と 384 nm の蛍光強度比 I_{373}/I_{384} と AOT 濃度の関係を Sigmoidal-Boltzmann equation 式²⁾でフィッティングすることにより CMC を求めた。

0.1 M の H-AOT/イソオクタン溶液と所定濃度 C_{MOH} の MOH 水溶液を $w_0 = 10$ となるように混合後、ボルテックスミキサーにより 30 秒間乳化した。その後、上相を採取して IR スペクトル測定および DLS によるサイズ測定を行った。上相を採取した理由は、相分離が生じた場合に上相のみを測定対象としたためである。得られた IR スペクトルから水の O-H に起因する 3400cm^{-1} 近傍ピークの吸光度と AOT の SO_3^- 基に起因する 1050cm^{-1} 近傍ピークの吸光度をそれぞれ求め、相分離が生じない Na-AOT のみで得られた吸光度で割ることで I_{water} と I_{SO_3} を得た。これらの値が 0 の場合は、採取した試料中に水と AOT が含まれていないことを示し、完全に相分離が生じたことを意味する。一方、1 の場合は相分離することなく W/O マイクロエマルジョンが形成されたことを意味する。

3. 結果・考察

Fig.1 に各対イオンでの CMC を示す。いずれの MCI 濃度においても、 K^+ もしくは Rb^+ で CMC が最も小さい結果となった。CMC は対イオンによる親水基同士の静電反発抑制効果の強弱と関連しており、本結果はその強弱が $\text{K}^+ \approx \text{Rb}^+ > \text{Cs}^+ > \text{Na}^+ > \text{Li}^+$ の順であることを示している。

Fig.2 に各対イオンにおける MOH 濃度に対する I_{water} 、 I_{SO_3} および DLS で得られたサイズをそれぞれ示す。いずれの対イオンでも低濃度では I_{water} と I_{SO_3} がほぼ 0 となり、W/O マイクロエマルジョンが形成されることなく、ほぼ完全に相分離が生じた。なお、約 1000nm のサイズは、乳化時に発生した気泡によるものだと考えられる。 K^+ 、 Rb^+ 、 Cs^+ での結果を見ると、ある濃度から I_{water} と I_{SO_3} が大きくなりほぼ 1 に達しており、数十 nm の W/O マイクロエマルジョンが形成された。これは、濃度が増加することで、対イオンによる親水基同士の静電反発抑制効果が W/O マイクロエマルジョンを形成する程度に達したためである。図中に灰色で示すように、 K^+ と Rb^+ では Cs^+ と比較してより低濃度で W/O マイクロエマルジョンが形成されており、CMC で示された静電反発抑制効果の強弱の順と一致する。 Na^+ では、さらに高濃度で I_{water} と I_{SO_3} が 1 に達するものの、サイズは数百 nm となり、マイクロエマルジョンとは言い難い結果となった。なお、 $C_{\text{NaOH}} = 5.6$ M で乳化後 24 時間静置したところ、 I_{water} と I_{SO_3} はほぼ 1 のままで、サイズが 346 nm から 31 nm へと変化した。したがって、 K^+ 、 Rb^+ 、 Cs^+ よりも効果の弱い Na^+ では、W/O マイクロエマルジョン形成のために、より多くの Na^+ 量および時間が必要であると言える。 Li^+ では、他よりも低濃度で I_{water} と I_{SO_3} が 1 に達した。しかし、 $C_{\text{LiOH}} = 4.4$ M で乳化後静置したところ、いずれの値も 6 時間後に約 0.5、48 時間後にほぼ 0 となり、他と異なり、数十 nm の W/O マイクロエマルジョンは形成されなかった。これは、 Li^+ での効果が弱いことに起因すると考えられる。

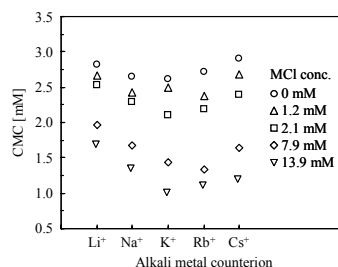
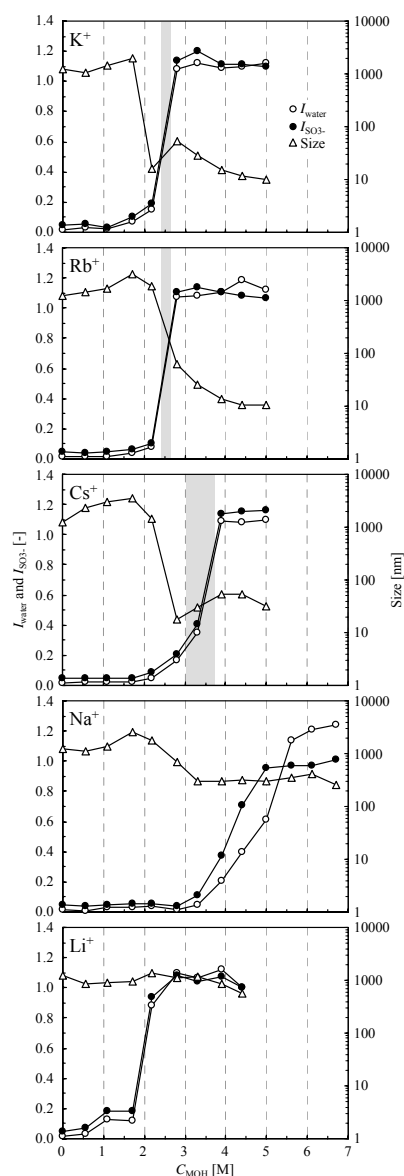


Fig.1 CMC of M-AOT obtained at various MCI concentrations.

Fig.2 Standardized absorbance intensities of O-H stretching vibration band I_{water} and symmetric sulfonate stretching vibration band I_{SO_3} , and size measured as the hydrodynamic diameter by DLS as a function of C_{MOH} .

参考文献

- 1) Takashina et al., *Colloid Surf. A*, **325**, 52, 2008
- 2) Hait et al., *Langmuir*, **18**, 2471, 2002

*Tel&Fax:086-251-8086, E-mail:oshitani@cc.okayama-u.ac.jp