

ディビジョン番号	15
ディビジョン名	コロイドおよび界面化学

大項目	3. 分子集合体
中項目	3-1. ミセル
小項目	3-1-7. 紐状ミセル

<p>概要（200字以内）</p> <p>多くの界面活性剤を水に溶解させると球状ミセルを形成し、その溶液の粘度は低く水の値とほとんど変わらない。しかし、ある種の物質の添加に伴い、溶液中のミセルの形態が棒状や長い紐状に転位的に変化する場合がある。そのような紐状ミセルを含む水溶液は、ミセル同士のからみ合いによって弾性的なゲルのような力学特性を示すようになる。最近では、紐状ミセルの中に高分子を取り込んだハイブリッド紐状ミセルの構築も可能である。</p>	
---	--

現状と最前線

<p>カチオン性の界面活性剤である臭化セチルトリメチルアンモニウム（CTAB）を水中に溶解させると、他の多くの界面活性剤と同様に球状ミセルを形成し、溶液の粘度は水とほとんど変わらない。しかし、その溶液にサリチル酸ナトリウムや <i>p</i>-トルエンスルホン酸ナトリウムなどの疎水性の高い塩を加えると、ミセルの形態が長く伸びた紐状に転位する。その紐状ミセルがからみ合うことによって、溶液は強い粘弾性を呈するようになる。このようなミセルの形態変化は、CTAB 以外の界面活性剤においても（クライオ）電子顕微鏡観察や光散乱、小角 X 線散乱、小角中性子散乱等の手法で確認され、溶液の粘弾性挙動についても詳細な議論がなされてきた。（紐状ミセルはミミズ状ミセルと呼ばれることもある。）</p> <p>紐状ミセルの円筒断面の半径は CTAB など構成界面活性剤分子の伸びきりの長さにほぼ等しい。一方、長軸方向の長さは添加物と界面活性剤濃度の関係に依存して変わり、末端が存在しないと考えられる場合もある。この長い紐状ミセルがからみ合うことによって発現する粘弾性挙動は、良くからみ合った高分子溶液のものとは類似した点と、紐状ミセルに特有で高分子溶液のものとは明らかに異なる特徴を併せ持つ。</p>	<p>図1. 紐状ミセルの幽霊通り抜けモデル（概念図）</p>
--	---------------------------------

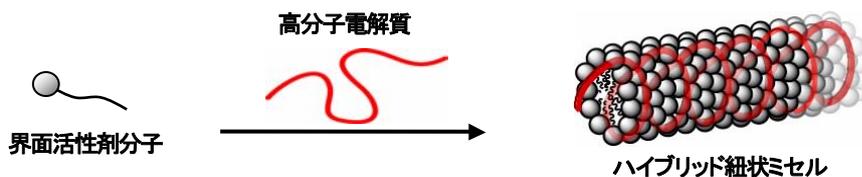


図2. ハイブリッド紐状ミセルの構築 (模式図)

紐状ミセル水溶液が示す特徴的な粘弾性挙動として添加物濃度が界面活性剤濃度よりも高い条件で現われる、単一の緩和時間を有する Maxwell 要素型緩和挙動がある。この挙動が観られる条件では緩和強度が界面活性剤濃度の2乗に比例し、高分子溶液のからみ合い系での挙動と類似するので、長いミセル同士のからみ合いが弾性の原因である。一方、緩和時間は界面活性剤濃度には依らず、高分子溶液とは全く違ったからみ合い解消機構を有する。このユニークな粘弾性挙動を説明するために、「幽霊通り抜け」(図1参照)や「リビングポリマー」など、ミセルが分子間力で生じた動的な構造体であることを考慮したモデルが提案されている。

紐状ミセルは、海岸や河畔における土木工事現場においてセメントのレオロジー制御剤として既に実用化され、その機能が十分に認められている。最近では紐状ミセルの形態が条件の変化によって変らないように化学反応によって固定化しようとする試みが成功している。多くの試みでは、界面活性剤か添加物のいずれかに重合可能なビニル系の官能基を導入し、水中で紐状ミセルを形成した後に重合する手法を用いている。一方、添加剤に相当する分子をあらかじめ重合させることで高分子電解質を合成し、その水溶液に界面活性剤を添加して、高分子電解質を含んだ紐状ミセル(ハイブリッド紐状ミセル)を形成させることも可能である(図2参照)。ハイブリッド紐状ミセルではミセル内部に取り込まれた高分子がからみ合い点での幽霊通り抜けを阻害するため、緩和時間が極端に長くなることが特徴である。

これまでの多くの紐状ミセル研究には CTAB に代表されるカチオン性の界面活性剤を用いることが多かった。しかし、アルキル硫酸系のアニオン性界面活性剤を用いた場合でも長く安定な紐状ミセルを生成できる添加物が新たに発見され、既にアニオン性のハイブリッド紐状ミセルの構築も可能になっている。

将来予測と方向性

- ・ 5年後までに解決・実現が望まれる課題
 - 分子動力学などの計算手法による紐状ミセル内部のダイナミックの理解
 - レオロジー制御剤としての紐状ミセルのさらなる応用の展開
- ・ 10年後までに解決・実現が望まれる課題
 - 分子動力学などの計算手法による紐状ミセル水溶液のからみ合い解消機構の理解
 - 紐状ミセル・ハイブリッド紐状ミセルと他の成分との相互作用による新規材料の設計

キーワード

界面活性剤、紐状ミセル、高分子電解質、粘弾性、緩和時間

(執筆者：四方俊幸)