

桂皮酸誘導体を用いた紐状ミセル形成と粘性の光制御

東京理科大学理工学部 酒井 秀樹

1. 緒言

界面活性剤が形成する紐状ミセルは、その三次元的な絡み合いにより水溶液に高い粘弾性を付与するため、化粧品、配管中の流動特性制御など、様々な用途に利用されている。また、紐状ミセルの形成・崩壊を外部刺激により制御することにより粘性を制御することができれば、香料や薬剤の放出制御等への応用が期待される。当研究室ではこれまでに、紐状ミセルを形成することが知られている cetyltrimethylammonium bromide (CTAB)/sodium salicylate (NaSal) 混合水溶液¹⁾に、光応答性のアゾベンゼン修飾界面活性剤 (AZTMA) を添加することにより、光照射による溶液粘性の可逆的な制御に成功している²⁾。ここで、紐状ミセル形成に必要な NaSal などの添加塩を光スイッチング分子に置き換えれば、光照射によりさらに大きな粘性変化が期待される。そこで本研究では、NaSal に構造が類似し、光異性化反応を示す桂皮酸ナトリウム (sodium cinnamate, NaCin) を添加した溶液の光照射による粘性制御を試みた。さらに、桂皮酸誘導体を利用した有機溶媒中での光粘性制御についても報告する。

2. 水溶液中での粘性の光制御

CTAB 水溶液に NaCin 水溶液を混合した溶液の紫外光照射前後における溶液粘性を、ストレス制御式レオメーターを用いて評価した。測定温度は 25°C とした。紫外光照射は色ガラスフィルター ($\lambda < 390\text{nm}$) を装着した 200W 水銀-キセノンランプにより行った。

50mM CTAB 水溶液に NaCin を種々のモル比で混合したところ、NaCin 濃度の増加に伴い溶液粘度は増大し、等モル混合水溶液において最も高い溶液粘性を示すことが分かった。この混合水溶液において動的粘弾性測定を試みたところ、貯蔵弾性率 G' および損失弾性率 G'' の周波数依存性のグラフ (Fig. 1) は G' が高周波数側で平坦領域を有し、 G'' は極大値を示した。また、高周波数側で弾性支配、低周波数側で粘性支配の挙動を示した。Cole-Cole (G'' vs G') プロットではきれいな半円を描いたことから、典型的なマクスウェルの挙動を示すが確認された。一般に、紐状ミセル水溶液はマクスウェル型の粘弾性挙動を示すこと¹⁾から、本系にお

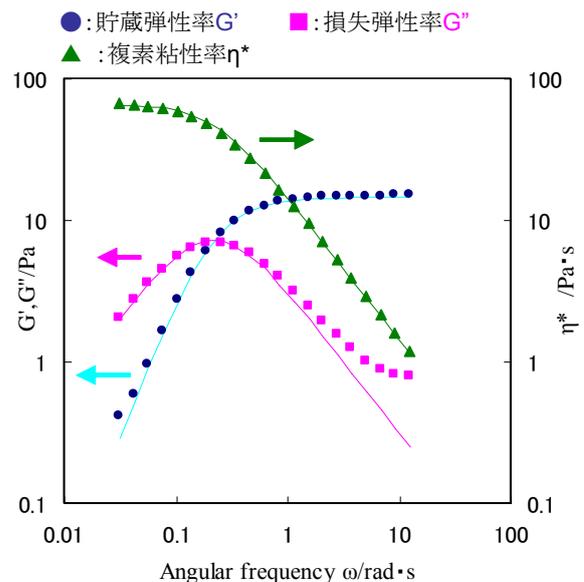


Fig. 1 CTAB / NaCin水溶液の動的粘弾測定 (UV照射前) (CTAB=50mM NaCin=50mM)

いても紐状ミセルの形成が示唆された。また、溶液粘度をゼロシア粘度の観点から評価したところ、 $66\text{Pa}\cdot\text{s}$ と NaSal 添加系と比較しても高い値を示した。

次に、この混合水溶液に紫外光を照射したところ、溶液粘度は著しく減少した (Fig. 2b)。粘度および異性化率紫外光照射時間依存性の結果を Fig. 3 に示す。その結果、紫外光照射に伴い溶液粘度は徐々に減少していき、照射 20 時間後は典型的なニュートン流体の挙動を示し、溶液粘度は約 $2.1\times 10^{-3}\text{Pa}\cdot\text{s}$ (異性化率 87%) と紫外光照射前の約 1/30,000 にまで減少することが分かった。この粘性低下は、これまで当研究室で研究を行ってきた CTAB/NaSal/AZTMA 混合水溶液の場合よりも大きな変化であった。また、 $^1\text{H-NMR}$ スペクトル測定結果から *trans*-NaCin、*cis*-NaCin 分子は共に CTAB ミセル内に可溶化されていることが示唆された。したがって、かさ高い *cis* 体形成に伴い CTA⁺ の極性基間距離が増大し、紐状ミセルが崩壊し、絡み合いのない球状ミセルあるいは小さな棒状ミセルが形成したために紫外光照射によって溶液粘度は減少したものと考えられる。

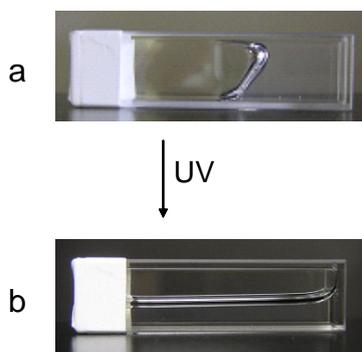


Fig. 2 UV光照射前後の CTAB/NaCin混合水溶液

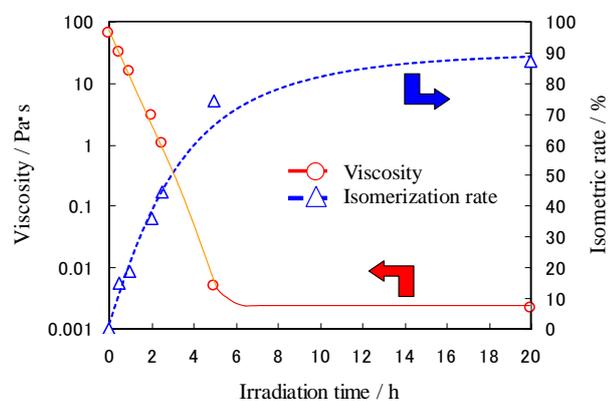


Fig. 3 粘度および異性化率の紫外光照射時間依存性

3. 有機溶媒中での光粘性制御

これまで述べてきた光による粘性制御系を、インクジェットインキの乾燥速度制御などへと応用する場合、有機溶媒中での制御が望まれる。そこで、逆紐状ミセルの形成制御による有機溶媒の粘性の光スイッチングについて検討を行った。逆紐状ミセル形成系として、少量の水を含むオクタン (または流動パラフィン) に対して未水添リン脂質を添加した系に着目した³⁾。この系に光スイッチング分子として桂皮酸ならびにその誘導体を添加したところ、桂皮酸が *trans* 体の時は粘性は保持されていたが、これに紫外光を照射して *cis* 体を形成させると粘性は顕著に減少した。スイッチング分子として用いる桂皮酸誘導体の分子構造の影響について検討したところ、 σ 置換体の時に粘性変化を効率よく生じさせられることが明らかとなった。

4. 参考文献 1) Shikata, T., et. al. *Langmuir* 3, 1018 (1987)

2) H. Sakai, et al., *J. Am. Chem. Soc.* 127, 13454-13455 (2005).

3) R. Scartazzini, et al., *J. Phys. Chem.* 92, 829-833 (1988).