Accounts of Materials & Surface Research

Wormlike Micellar Formation by Using Surfactant Derived From Renewable Resources

Kenji Aramaki*, Rika Ushijima

Graduate School of Environment and Information Sciences 79-7 Tokiwadai, Hodogaya, Yokohama 240-8501, Japan aramaki-kenji-cr@ynu.ac.jp

Shape of surfactant micelles may change to spherical, rod-like, or wormlike micelle depending on the surfactant concentration in the aqueous solution and the hydrophilic-lipophilic balance. Wormlike micelles entangle like polymer chains and increase the viscosity of the solution. Solution viscosity may reach up to 10 million times the viscosity of water. In addition, such a thickened solution becomes a non-Newtonian viscoelastic body exhibiting thixotropy and a Maxwelltype relaxation behavior having a single



relaxation time like a polymer solution. Unlike polymer, wormlike micelles, which are supramolecular assembly systems, has self-repairing ability against chain breaking due to mechanical disturbance by mechanical force, heat, light, etc. Because of these characteristics, wormlike micelles are used for viscosity control in detergents (e.g. shampoo) and cement as well as fluid transport by drag reduction (DR) effect. Petroleum-based surfactants are conventionally used in these applications, but the use of surfactants derived from renewable resources (biobased surfactant) is demanded from the viewpoint of appeal to consumers as well as environmental problems. In this review, some examples of wormlike micelle formation from our studies are briefly described. Bio-based surfactants used are commercially-available ones such as acyl glutamate, sucrose fatty acid ester, polyoxyethylene cholesteryl ether in addition to a newly developed surfactant, isosorbide-based surfactant.

Keyword: wormlike micelle, bio-based surfactant, self-assembly, rheological property

Dr. Kenji Aramaki is currently an associate professor of Graduate School of Environment and Information Sciences at the Yokohama National University (YNU). He has published more than 130 scientific papers in the fields of surfactant self-assemblies, emulsions/microemulsions and interfacial phenomena. He is currently a section editor (Emulsions and Microemulsions) of *Current Opinion in Colloid and Interface Sciences* (Elsevier).

Rika Ushijima received her B.S. degree in 2018 from Yokohama National University (YNU) under the supervision of Dr. Kenji Aramaki. She is currently carrying out her master's studies about amino acid-based surfactants in the same group.



再生可能資源由来の界面活性剤を用いた紐状ミセル形成

荒牧賢治、牛島りか

横浜国立大学大学院環境情報研究院人工環境と情報部門

1. はじめに

水溶液中の界面活性剤濃度や親水性-親油 性バランスにより、ミセル形状は球状、棒状のほ か,ひも状ミセル(wormlike micelle)へ変化する ことがある。ひも状ミセルは高分子鎖のように絡 み合いを生じ,溶液の粘性を高め,水の粘性率 に対して 1000 万倍にまで達する場合がある。ま た、そのような増粘した溶液はチキソトロピーを 示す非ニュートン性の粘弾性体となり, 高分子 溶液のように単一の緩和時間を有する Maxwell 要素型緩和挙動を示す。ひも状ミセルの形成確 認は特徴的なレオロジー挙動の確認により間接 的に示されるが, クライオ透過型電子顕微鏡 (cryo-TEM)や小角 X 線・中性子散乱による確 認を併用する方がより正確である。ひも状ミセル は電解質を添加したイオン性界面活性剤系[1-4],アニオン性-カチオン性界面活性剤混合系 [5.6], 親水性-疎水性界面活性剤混合系[7-11] において観察される。いずれも v/(1, as)で表され る 臨 界 充 填 パラメータ (critical packing parameter, CPP) 中の asを減少させ、CPP が 1/2 に近づくことで説明できる。(ここで v は界面活 性剤親油基の体積、しはその有効鎖長、みは界 面における親水基断面積である。)高分子とは異 なり、超分子集合系であるひも状ミセルでは外部 エネルギー(機械力、熱、光など)による鎖の破壊 に対して自己修復能力があり、シャンプーなどの 洗浄剤における粘度調節と泡沫安定化[12,13]、 流体抵抗低減(DR)効果による流体輸送のエネル ギー損失低減化[14,15], セメントのレオロジー調 整剤[16]などとして実際に利用がされている。これ らの応用において石油系界面活性剤が従来から 利用されているが,再生可能資源由来の界面活 性剤の利用が消費者への訴求や資源・環境問題 の面から必要とされている。

ここで述べる再生可能資源由来の界面活性剤は リン脂質、サポニン、バイオサーファクタント(微生 物が生産する界面活性物質)のような純粋な天然

Acc. Mater. Surf. Res. 2018, Vol.3 (No.4), 172-178.

物ではなく,脂肪酸,アミノ酸,グリセリン,糖など を分子の全部あるいは一部として取り入れた合成 界面活性剤を指す。そのような合成物は目的に応 じて親水性-親油性バランス(HLB)や界面化学的 特性を制御できるため,石油系界面活性剤を代替 できると考えられる。再生可能資源由来界面活性 剤の最も代表的である石けん(脂肪酸塩)のように 脂肪酸残基を疎水部とするものが一般的であるが、 コレステロールやフィトステロールなどを用いたも のも製品化されている。また、親水基は種々のアミ ノ酸を利用することによりアニオン性,カチオン性, 両性のものがよく知られているほか、ペプチドを用 いた界面活性剤も研究が進んでいる。非イオン界 面活性剤としては食品や化粧品で利用できる糖 やグリセリン(ポリグリセリン)を用いたものが製品 化されている。特にポリグリセリン脂肪酸エステル、 同エーテルは非イオン界面活性剤として一般的な ポリオキシエチレン型界面活性剤と同様に親水基 の重合度による HLB の調節が可能である。

本稿では筆者がこれまで研究を行ってきたアシ ルグルタミン酸塩[17-23],ショ糖脂肪酸エステル [24-27],ポリオキシエチレンコレステリルエーテ ル[28,29]などの市販されている再生可能資源由 来界面活性剤を用いたひも状ミセル形成とその特 徴について述べるほか,新規に開発されたイソソ ルバイドを導入したアルキル硫酸塩[30]によるひ も状ミセル形成について述べる。

2. アシルグルタミン酸塩によるひも状ミセル形成

アニオン性界面活性剤水溶液に電解質を添加することでひも状ミセルが形成されることが知られている。また、疎水性の非イオン界面活性剤や両性界面活性剤を添加することでひも状ミセル形成を誘起させ、泡沫安定化を図ることは家庭用洗浄剤の基本的な処方設計となる。したがって、アニオン性であるアシルグルタミン酸塩を利用してひも状ミセルを形成させることは有用

であると考えられる。しかし、親水基であるグル タミン酸基はカルボキシ基を二つ有し、硫酸基 や単一のカルボキシ基よりもかさ高い分子構造 である。そのため、ひも状ミセルの形成には電 解質と疎水性補助界面活性剤の併用が必要と なる。より簡便に十分に成長したひも状ミセルを 形成させるためにはカチオン性界面活性剤との 混合が有効である。)

Figure 1 はココイルグルタミン酸塩(CGT-n)と セチルトリメチルアンモニウムブロミド(CTAB)の 混合系におけるゼロせん断粘度の測定結果で ある[19]。n は二つのカルボキシ基の中和度を 表し, nとCTABのモル分率 Xを調節することに よりひも状ミセル形成による増粘が観察されて おり,特に n=1.5 では増粘組成範囲が広くなっ ている。



Figure 1. Zero-shear viscosity (η_0) at 25 °C in the water/CGT-n/CTAB system plotted against the weight fraction of CTAB in total surfactants (*X*) at different degree of neutralization of CGT-*n*. Total surfactant concentration: 20wt%.

これは catanionic な系(アニオン性-カチオン性 界面活性剤混合系)であることが理由である。ア ニオン性の CGT-n に反対電荷を有する CTAB を添加することでアニオンリッチなミセルの一次 元方向の成長が誘起されるが,逆にカチオン性 の CTAB に反対電荷の CGT-n を添加すること でカチオンリッチなミセルの成長も起こる。アニ オンリッチ及びカチオンリッチなひも状ミセルの 形成組成が一致せず,異なるX において生じる

Acc. Mater. Surf. Res. 2018, Vol.3 (No.4), 172-178.

場合, Figure 1 の n=1.5 のような広範囲の Xで 増粘が生じる。一般的に混合界面活性剤にお けるひも状ミセル形成は非常に狭く[31,32],洗 浄剤のような製品への利用に際しては管理が難 しくなるため,本系のような catanionic な系は有 望であると考えられる。

3. ショ糖脂肪酸エステルによるひも状ミセル形成

非イオン界面活性剤により形成されるひも状ミセルは電解質やpHの影響を受けにくい増粘系を構築できる。主に食品用乳化剤、分散剤として用いられるショ糖脂肪酸エステルはショ糖と脂肪酸が結合した非イオン界面活性剤である。ポリオキシエチレン型非イオン界面活性剤と異なり多価アルコールであるショ糖基は温度変化による脱水和があまり起こらないことが特徴である。分子構造面でもコンパクトな親水基のため、ひも状ミセル形成に適した非イオン界面活性剤[24,25]である。

Figure 2 は水/ショ糖パルミチン酸エステル (C₁₆SE)/直鎖脂肪族アルコール系の 30°Cにおけ るゼロ剪断粘度 η_0 [24]を示したものである。C₁₆SE 水溶液(10 wt%)のゼロ剪断粘度は約 1 Pa s 程度 であるが、C₁₆SE の4~6%をアルコールで置換す るとひも状ミセルの形成による急激な増粘が見ら れることがわかる。



Figure 2. Zero-shear viscosity (η_0) at 25 °C in the water/sucrose palmitate/fatty alcohol system plotted against the weight fraction of alcohol in total surfactants (W_1). Total surfactant concentration: 20wt%.

アルコールの炭素数がより多い方が増粘するが,

クラフト点の上昇により炭素数 10 以上では水和固体相が 30℃でも析出してしまう。また、アルコールの添加割合が多くなると粘度は減少に転じるが、この挙動はミセル長が短くなるのではなく,伸長したひも状ミセル同士が結合し、分岐したひも状ミセルを形成することにもとづく。アルコールの代わりに脂肪酸[25]や親油性のポリ(オキシエチレン)型界面活性剤[33]を用いても同様にひも状ミセル形成が観察される。さらに補助界面活性剤がなくても、ショ糖脂肪酸エステルの疎水部にオレイン酸を用いると、単一の界面活性剤のみでひも状ミセルを形成する。[26]

水中でのひも状ミセル形成に対して油中での 逆ひも状ミセルはあまり観察されない。さらに逆 ひも状ミセルの研究の大多数はリン脂質系[34-37]であり、非リン脂質系の報告例[38-44]は数 えるほどである。非常に興味深いことに、ショ糖 脂肪酸エステルは非リン脂質系の逆ひも状ミセ ルを形成させることができる。Figure 3 はショ糖ト リオレイン酸エステル(STO)とショ糖ジオレイン 酸エステル(SDO)の混合界面活性剤を各種ア ルカン中に溶解させたときのゼロせん断粘度 [44]である。



Figure 3. Zero-shear viscosity (η_0) at 25 °C in the oil/STO/SDO system plotted against the weight fraction of alcohol in total surfactants (*X*). Total surfactant concentration: 10wt%.

1分子中に脂肪酸鎖を3本有する STO は親油 性が高く,油中に逆ミセルとして溶解するが, SDO は不溶である。STO と SDO の混合組成を 変化させると増粘する領域があり,特に n-ヘキ サデカンを用いた系において顕著である。この 増粘溶液中では小角 X 線散乱測定により逆ひ も状ミセルの形成が確認されている。

4. ポリオキシエチレンコレステリルエーテルによ るひも状ミセル形成

ポリオキシエチレン型非イオン界面活性剤系で は増粘しにくい場合が多い。しかし、疎水部をコレ ステロールとした界面活性剤では十分に成長した ひも状ミセルを形成させることができる。 [28,29,45,46]コレステロールは生体膜中で脂質二 重膜の構造性を高めることが知られており、ひも状 ミセル形成においてもバルキーなポリオキシエチ レン鎖がもたらすひも状ミセル形成に不利な条件 を相殺することができると考えられる。ポリオキシ エチレンコレステリルエーエル(ChEO_n)とトリオキ シエチレンドデシルエーテル(C₁₂EO₃)の混合水 溶液系では界面活性剤混合組成が適度になると ひも状ミセル形成により増粘する。[28,29]



Figure 4. Temperature effect on the zeroshear viscosity of aqueous 0.06 M ChEOn solution containing $C_{12}EO_3$. Circles and squares are for n = 15 and 30, respectively.

また、この界面活性剤系においては温度変化による粘性特性の変化に特徴がある。一般にひも状ミセル溶液は室温付近で十分に増粘していても10℃程度の温度上昇でゼロせん断粘度が著しく低下する場合が多い。Figure 4 に示したようにChEO₁₅系では25℃から30℃に溶液温度を変化させると3桁程度の粘度低下が生じる。しかし、ChEO₃₀系では粘度低下があまり生じない。このような温度に対して粘性変化が少ない特性は各種アプリケーションにおいて有用である。

5. イソソルビドを導入したアルキル硫酸塩による ひも状ミセル形成

とうもろこしデンプンから酵素反応などにより多 価アルコールであるイソソルビドが得られる。イソ ソルビドの一方の水酸基にアルキル鎖をエーテ ル結合させ、もう一方の水酸基に硫酸基[47]や ポリオキシエチレン鎖[48]を結合させることで界 面活性剤が得られる。[49]



Figure 5. Molecular structure of SDSS, 5-DS and 2-DS



Figure 6. Zero-shear viscosity (η_0) at 25 °C in the 3wt%NaClaq./SDSS/5-DS (or 2-DS) system plotted against the weight fraction of 5-DS in total surfactants (*X*). Total surfactant concentration: 10wt%.

最近我々は Figure 5 に示すようなドデシルイソ ソルビド硫酸ナトリウム(SDSS)とドデシルイソソ ルビド(DS)を用いてひも状ミセルの形成を報告 した。[50]

SDSS はドデシル硫酸ナトリウム(SDS)の親水基 と疎水基の間にイソソルビド基を導入した分子

Acc. Mater. Surf. Res. 2018, Vol.3 (No.4), 172-178.

構造となっており、疎水的なイソソルビドにより cmc は SDSS の方が SDS より若干低い。Figure 6 に示したゼロせん断粘度の界面活性剤混合 組成に対するプロットによりひも状ミセル形成に よる増粘が確認できる。

また、DS は2種の構造異性体を用いており、 SDSSと同じ構造の異性体である 5-DS を用いた 系の方が異なる構造異性体である 2-DS の場合 よりも最大粘度が高くなった。このことはひも状ミ セル形成が単に CPP だけでは決まらず、ひも状 ミセル中における分子の充填形態が大きく影響 することを表している。

6. 謝辞

ここに示した研究成果の一部は科学研究費補 助金・若手研究(B)(課題番号 18780094),基盤 研究(C)(課題番号 24550149)及び JSPS-MAEDI 二国間共同研究事業(2017-2018)から の補助により行ったものである。ここに深く感謝 する。

参考文献

- 1) H. Rehage, H. Hoffmann, J. Phys. Chem., **1988**, 92, 4712-4719.
- A. Khatory, F. Kern, F. Lequeux, J. Appell, G. Porte, N. Morie, A. Ott, W. Urbach, *Langmuir*, 1993, 9, 933-939.
- T. Shikata, S. Imai, J. Phys. Chem. B, 1999, 103, 8694–8697.
- M. Takeda, T. Kusano, T. Matsunaga, H. Endo, M. Shibayama, T. Shikata, *Langmuir*, 2011, 27, 1731–1738.
- 5) H. Yin, Y. Lin, J. Huang, J. Colloid Interface Sci., 2009, 338, 177-183.
- L. Ziserman, L. Abezgauz, O. Ramon, S. R. Raghavan, D. Daino, *Langmuir*, 2009, 25, 10483–10489.
- D. P. Acharya, D. Varade, K. Aramaki, J. Colloid Interface Sci., 2007, 315, 330-336.
- S. C. Sharma, L. K. Shrestha, K. Aramaki, *Colloid Polym. Sci.*, **2008**, 286, 1613-1619.
- 9) S. C. Sharma, R. G. Shrestha, L. K. Shrestha, K.

Aramaki, J. Phys. Chem. B, 2009, 113, 1615-1622.

- R. G. Shrestha, L. Abezgauz, D. Danino, K. Sakai, H. Sakai, M. Abe, *Langmuir*, **2011**, 27, 12877–12883.
- M. Kamada, S. Shimizu, K. Aramaki, *Colloids Surf. A*, **2014**, 458, 110-116.
- 12) P. A. Cornwell, *Intl. J. Cosmet. Sci.*, **2018**, 40, 16–30.
- J. Yang, Curr. Opin. Colloid Interface Sci., 2002, 7, 276-281.
- 14) S. Tamano, H. Ikarashi, Y. Morinishi, K. Taga, J. Non-Newtonian Fluid Mechan., 2015, 215, 1–7.
- 15) 佐伯隆, *界面活性剤の最新研究・素材開発* と活用技術,シーエムシー, 2016, 43-52
- 16) 小栁幸司, *色材協会誌*, 2017, 90, 144-147.
- 17) R. G. Shrestha, L. K. Shrestha, T. Matsunaga, M. Shibayama, K. Aramaki, *Langmuir*, 2011, 27, 2229–2236.
- 18) R. G. Shrestha, L. K. Shrestha, K. Aramaki, *Colloid Polym. Sci.*, **2009**, 287, 1305-1315.
- 19) K. Aramaki, S. Iemoto, N. Ikeda, K. Saito, J. Oleo Sci., 2010, 59, 203-212.
- 20) R. G. Shrestha, C. Rodriguez-Abreu, K. Aramaki, *J. Oleo Sci.*, **2009**, 58, 243-254.
- R. G. Shrestha, K. Tobita, K. Aramaki, *Colloids Surf. A*, **2009**, 332, 103-111.
- 22) R. G. Shrestha, L. K. Shrestha, K. Aramaki, J. Colloid Interface Sci., 2008, 322, 596-604.
- 23) R. G. Shrestha, L. K. Shrestha, K. Aramaki, *J. Colloid Interface Sci.*, **2007**, 311, 276-284.
- 24) K. Aramaki, S. Hoshida, S. Arima, *Colloids Surf. A*, **2010**, 366, 58-62.
- 25) K. Aramaki, S. Hoshida, S. Arima, *Colloids Surf. A*, **2012**, 396, 278-282.
- 26) C. Ishizuka, T. Ahmed, S. Arima, K. Aramaki, J. Colloid Interface Sci., 2009, 339, 511-516.
- 27) M. Yamamoto, H. Ando, S. Arima, K. Aramaki, *J. Oleo Sci.*, **2009**, 58, 303-311.

- 28) T. Ahmed, K. Aramaki, J. Colloid Interface Sci., 2009, 336, 335-344.
- 29) T. Ahmed, K. Aramaki, J. Colloid Interface Sci., 2008, 327, 180-185.
- 30) M. Kamada, C. Pierlot, V. Molinier, J.-M. Aubry, K. Aramaki, *Colloids Surf. A*, 2018, 536, 82-87.
- 31) D. P. Acharya, T. Sato, M. Kaneko, Y. Singh,
 H. Kunieda, *J. Phys. Chem. B*, 2006, 110, 754-760.
- 32) S. R. Raghavan, G. Fritz, E. W. Kaler, *Langmuir*, 2002,18, 3797-3803.
- 33) A. Maestro, D. P. Acharya, H. Furukawa, J. M. Gutierrez, M. A. Lopez-Quintela, M. Ishitobi, H. Kunieda, J. Phys. Chem. B, 2004, 108, 14009-14016.
- 34) K. Hashizaki, T. Chiba, H. Taguchi, Y. Saito, *Colloid Polym. Sci.* 2009, 287, 927–932.
- 35) G. Palazzo, Soft Matter 2013, 9, 10668–10677.
- 36) C.-W. Njauw, C.-Y. Cheng, V. A. Ivanov, A. R. Khokhlov, S.-H. Tung, *Langmuir* 2013, 29, 3879–3888.
- 37) J. Cautela, M. Giustini, N. V. Pavel, G. Palazzo,
 L. Galantini, *Colloids Surf. A* 2017, 532, 411–419.
- 38) K. Aramaki, K. Ooishi, M. Fujii, K. Ariga, L.
 K. Shrestha, *Langmuir*, **2018**, 34, 8670-8677.
- 39) Z.-J. Yu, R. D. Neuman, J. Am. Chem. Soc. 1994, 116, 4075–4076.
- 40) M. George, G. P. Funkhouser, P. Terech, R. G. Weiss, *Langmuir*, 2006, 22, 7885–7893.
- 41) M. George, G. P. Funkhouser, R. G. Weiss, *Langmuir*, **2008**, 24, 3537–3544.
- 42) M. G. Page, G. G. Warr, *Langmuir*, **2009**, 25, 8810–8816.
- 43) D. Yang, J. A. Zhao, Soft Matter, 2016, 12, 4044–4051.
- 44) L. K. Shrestha, M. Yamamoto, S. Arima, K. Aramaki, *Langmuir*, **2011**, 27, 2340-2348.
- 45) C. Moitzi, N. Freiberger, O. Glatter, J. Phys.

Chem. B, **2005**, 109, 16161–16168.

- 46) R. G. Shrestha, L. Abezgauz, D. Danino, K. Sakai, H. Sakai, M. Abe, *Langmuir*, 2011, 27, 12877–12883.
- 47) A. Lavergne, Y. Zhu, A. Pizzino, V. Molinier, J.-M. Aubry, J. Colloid Interface Sci., 2011, 360, 645–653.
- 48) A. Lavergne, Y. Zhu, V. Molinier, J.-M. Aubry, *Colloids Surf. A*, **2012**, 404, 56–62.
- 49) Y. Zhu, V. Molinier, M. Durand, A. Lavergne, J.-M. Aubry, *Langmuir*, 2009, 25, 13419-13425.
- 50) M. Kamada, C. Pierlot, V. Molinier, J.-M. Aubry, K. Aramaki, *Colloids Surf. A*, 2018, 536, 82-87.