

令和元年6月18日現在

機関番号：34310

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2015～2018

課題番号：15K05400

研究課題名(和文)界面活性剤や高分子ゲルのように振舞う有機溶媒水溶液

研究課題名(英文)Organic solvent solutions behaving like surfactants or polymer gels

研究代表者

貞包 浩一郎 (Sadakane, Koichiro)

同志社大学・生命医科学部・准教授

研究者番号：50585148

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,300,000円

研究成果の概要(和文)：「水」「有機溶媒」「拮抗的な塩」からなる混合溶液は、溶液の条件により、多重膜ベシクルなどの秩序構造を形成したり、すり粘稠化のような現象を示す。本研究では、水/3-メチルピリジン/NaBPh₄混合溶液と水/2,6-ジメチルピリジン/NaBPh₄混合溶液を用いてラマン散乱、小角中性子散乱、レオメーター、NMRを用いた実験を行い、溶液中の分子の分布や、分子間相互作用について検証した。これにより、界面活性剤や高分子を含まない、シンプルな成分のみから構成される混合溶液が、何故複雑な秩序を形成するのかを明らかにした。

研究成果の学術的意義や社会的意義

これまでコロイド化学の分野で扱われてきた界面活性剤溶液や高分子材料で形成される秩序は、分子形状の異方性や長さ起因して特徴的なスケール(膜厚など)や物性(曲率、曲げ弾性率など)が決定され、それに伴い「多重膜ベシクル構造」のような構造が安定化される、というものであった。これに対し、1つのイオンの形状に極端な異方性はなく、膜の厚みを決めるような特徴的な長さも無いような試料(拮抗的な塩)においても複雑な秩序が形成されることを明らかにした本研究成果は、溶液中における秩序形成について研究する溶液化学・電気化学・コロイド物理学などの分野に対して基礎的な知見を与えることになる。

研究成果の概要(英文)：Ternary mixtures, composed of water, organic solvent, and antagonistic salts, behaves as surfactant mixtures or polymer solutions depending on the conditions of the solution; in some cases, multilamellar vesicles are generated in the mixture. In addition, the mixture shows shear thickening under shear flow field. In this study, we clarified the origin of these surfactants or polymer-gel like behavior in the mixture containing antagonistic salts. Specifically, we investigated the solvation states of Na⁺ and BPh₄⁻ ions in the mixture by Raman spectroscopy and NMR. In addition, we investigated the effect of shear flow on the mixture by using small-angle neutron scattering with rheometer.

研究分野：ソフトマター物理学

キーワード：自己組織化 レオロジー 溶媒和 溶液 相転移 コロイド 中性子散乱 NMR

1. 研究開始当初の背景

溶液中のイオンの振舞いを理解することは、物理化学の基礎として必要なだけでなく、産業利用（生産プロセスにおける溶解と析出、あるいは電池電極表面での電解質溶液の振舞いなど）や生命科学（細胞内外の情報伝達やタンパク質、DNA の折畳みなど）に活用する上でも重要な課題である。その中で研究代表者はこれまでに、溶媒と塩（イオン）との静電的な相互作用（溶媒和効果）が、コロイドのメソスケールでの秩序構造に対してどのような影響を与えるのか、という点に着目して研究を進めてきた。

図 1 は、本研究開始時まで、研究代表者らが得ていた結果の一部である。「水」と有機溶媒である「3-メチルピリジン」の混合溶液に拮抗的な塩（親水性のイオンと疎水性のイオンを合わせ持つ塩）である「ナトリウムテトラフェニルホウ素 (NaBPh₄)」(Na⁺は親水性、BPh₄⁻は疎水性)を加えた系において発見された秩序構造の偏光顕微鏡写真と模式図である。溶液を静置させた状態（流動場を加える前）では直径が 20 μm 程度の「マルタ十字」のパターンが見られることから、界面活性剤水溶液や高分子溶液で見られる多重膜小胞体構造（タマネギ状構造）が形成されていることが分かる（図 1(a)左）。また、この溶液を振り混ぜることでタマネギ状構造が繊維状構造へと変化し、同時に溶液の流動性が失われる、といった高分子ゲルのような挙動も示す（図 1(a)右）。更に小角中性子散乱法による実験から、タマネギ状構造や繊維状構造の内部では、有機溶媒である 3-メチルピリジンが 1.5 nm 程度の厚さの膜として振舞い、それが 20 nm 程度の間隔で積層することでラメラ構造を形成する（図 1(b)）。同様の秩序構造は、2,6-ルチジン水溶液に NaBPh₄を加えた系や、3-メチルピリジン水溶液に PPh₄Cl (PPh₄⁺は疎水性、Cl⁻は親水性の塩)を加えた系でも確認できた。

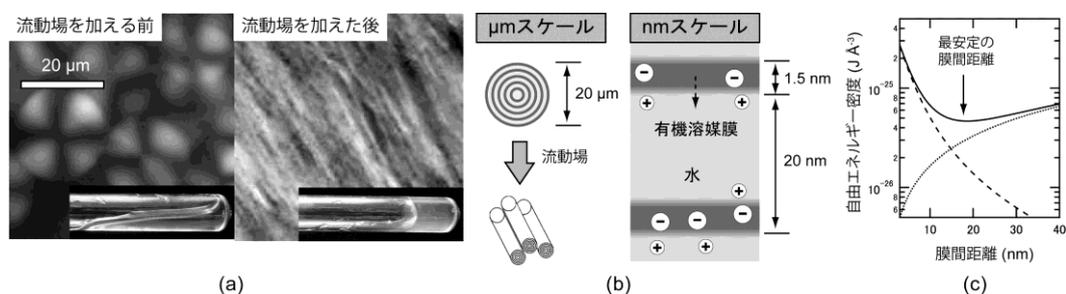


図 1: (a) 水/3-メチルピリジン混合溶液に NaBPh₄を加えた溶液の偏光顕微鏡像、及びマクロスケールの液体の写真（右下）。(b) 同混合溶液で形成される階層的秩序構造の模式図。μm スケールの構造は顕微鏡実験、nm スケールの構造は小角中性子散乱実験により明らかになった。(c) 同混合溶液において、Na⁺は水、BPh₄⁻は 3-メチルピリジンに選択的に溶媒和をしている、と仮定したときに計算されるラメラ構造の自由エネルギー密度の膜間距離依存性。破線はラメラ膜間に働く長距離静電斥力に由来する自由エネルギー密度(F_{ele})、点線は膜内に分布するイオンの並進エントロピー効果に由来する自由エネルギー密度($F_{entropy}$)、実線は F_{ele} と $F_{entropy}$ の和を示す。

以上のように、研究代表者らは「水」「有機溶媒」「拮抗的な塩」のみからなるシンプルな混合溶液において、界面活性剤溶液や高分子溶液で見られるような複雑な秩序が形成されることを見出していたものの、これらの現象が誘起される物理化学的な要因は明らかにできていなかった。一般に、界面活性剤溶液や高分子溶液で形成される秩序は、分子形状の異方性や長さに起因して特徴的なスケール（膜厚など）や物性（曲率、曲げ弾性率など）が決定され、それに伴いタマネギ構造のような秩序が安定化される。一方、「拮抗的な塩」の場合には、1つのイオンの形状に極端な異方性はなく、膜の厚みを決めるような特徴的な長さも無い。また、界面活性剤溶液で見られるタマネギ構造は、大きさが多分散であることが知られているが、拮抗的な塩が誘起するタマネギ構造では単分散である（例えば図 1(a)左の場合、大きさがほぼ 20 μm で揃っている）ことも分かっている。そのため、拮抗的な塩が誘起する秩序構造は、界面活性剤溶液や高分子溶液における秩序とは大きく異なるメカニズムで形成されていることが示唆されていた。

ここで、有機溶媒水溶液において親水性のイオンは水、疎水性のイオンは有機溶媒に選択的に溶媒和している、と仮定してラメラ構造の自由エネルギー密度を計算すると、膜間距離が 10 nm スケールになるときに最安定状態になる、という実験値と良く合う結果となる（図 1(c)）。ただし、膜間距離の温度依存性（実験では温度上昇に伴い小さくなる）が分かっていることや、膜厚が 1.5 nm スケールになる要因、タマネギ構造のサイズが 20 μm 程度の単分散になる要因や流動場の影響で高分子ゲルのように振舞う要因については、このような単純な自由エネルギー密度の計算からは説明できないため、「水」「有機溶媒」「拮抗的な塩」の分子レベルでの分布の様子と相互作用の詳細を明らかにし、より精密な理論モデルを構築することが今後の課題となっていた。

2. 研究の目的

以上の背景を踏まえ、本研究ではまず、溶液中で秩序が形成される際に、「水」「有機溶媒」「拮抗的な塩」がどのように分布し、分子間でどのような相互作用が働いているのかを検証することとした。次に、溶液に流動場を与えながら実験を行い、高分子ゲル的な特性が出現した際に、溶液のサブナノ～マイクロスケールの構造がどのように変化しているのかを検証することとした。最後に、得られた実験結果をもとに理論モデルを構築し、「水」「有機溶媒」「拮抗的な塩」のみからなる3成分系の溶液が界面活性剤溶液や高分子溶液のような挙動を示すメカニズムを明らかにすることとした。

3. 研究の方法

(1) 実験試薬について

本研究では、秩序構造を形成する水/3-メチルピリジン/ NaBPh_4 混合溶液と水/2,6-ジメチルピリジン/ NaBPh_4 混合溶液を主に用いた。ここで、水に関しては、小角中性子散乱とNMRの実験を行うため、重水 (D_2O) を用いた。

(2) 実験方法

まず、水/有機溶媒混合溶液中における、 Na^+ と BPh_4^- の分布の様子を明らかにするため、上記の試料を用いてラマン散乱法による実験を行った。次に、秩序構造の詳細をサブナノ～マイクロメートルスケールで明らかにするため小角中性子散乱、X線回折、偏光顕微鏡を用いた実験を行った。最後に、「水」「有機溶媒」「拮抗的な塩」の分子間相互作用の詳細を明らかにするため、NMRを用いた実験を行った。

それぞれの実験では、温度制御装置を用いて、試料の温度を室温（ラメラ相）～70℃（無秩序相）の間で制御した。また、小角中性子散乱実験では、試料の「流動場」を制御するため、ビームラインに「レオメーター」を設置して行った。

(3) 数値計算

溶液中における Na^+ と BPh_4^- の分布の様子を明らかにするため、ラマン散乱の実験に加え、密度汎関数理論による数値計算を行った。計算は、市販のソフトウェアである「Gaussian 03」を用いた。

4. 研究成果

(1) 水/有機溶媒混合溶液中での Na^+ と BPh_4^- の分布について

図2に、水/3-メチルピリジン混合溶液に NaBPh_4 を添加した系をラマン散乱で測定した結果を示す。3-メチルピリジンの体積分率 χ が0.50（無秩序相）のとき、 NaBPh_4 の添加に伴い、

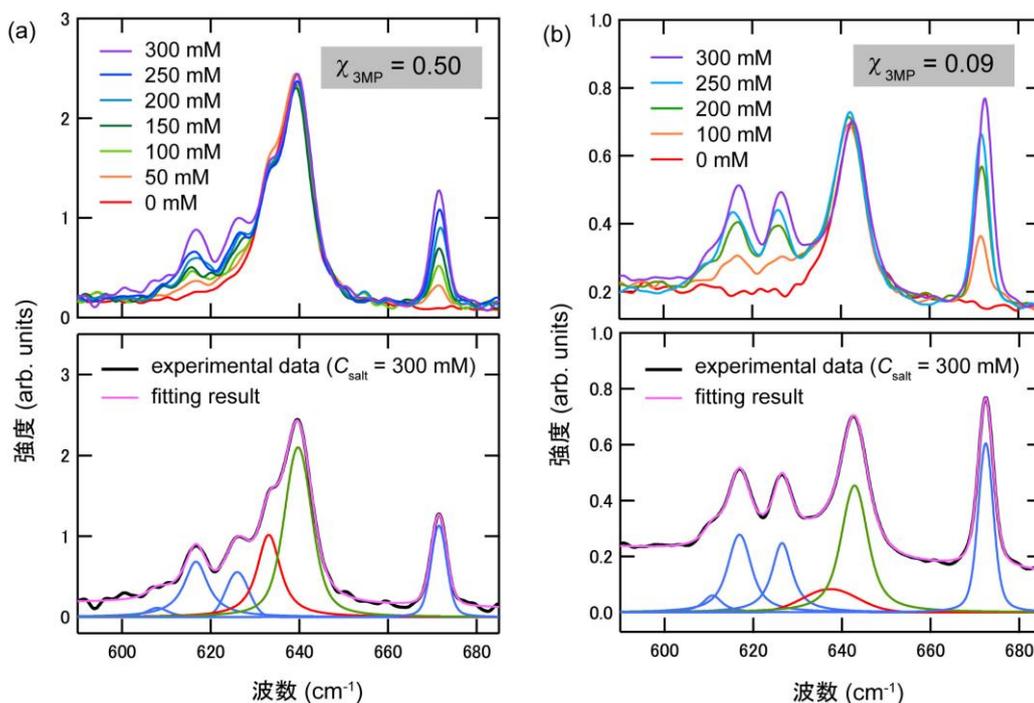


図2: 水/3-メチルピリジン混合溶液に NaBPh_4 を0 mM～300 mM加えたときのラマン散乱の結果。(a) 3-メチルピリジンの体積分率 χ が0.50（無秩序相）のとき。(b) 3-メチルピリジンの体積分率が0.09（ラメラ相）のとき。

波数 633 cm^{-1} 付近のピークが連続的に小さくなるのに対し、 640 cm^{-1} 付近のピークは連続的に大きくなる挙動が見られた (図 2(a))。一方、3-メチルピリジンの体積分率 χ が 0.09 (ラメラ相) のときには、 NaBPh_4 の濃度を変化させてもピークの形状は変化しなかった。この結果を詳しく解析したところ、(a) の場合は Na^+ が水と 3-メチルピリジンの両方の溶媒に溶媒和しているのに対し、(b) の場合は Na^+ が水のみを選択的に溶媒和していることが分かった。すなわち、ラメラ相が形成される条件では、 Na^+ が膜表面の水-rich 層に選択的に分布することで膜間に長距離の静電斥力が生じている、とするこれまでの予想を支持する実験結果が得られた。また、 χ の値を 0.09 から大きくすることで、膜表面に分布する Na^+ の数が減少し、ラメラ構造を安定化させるだけの相互作用を維持することができず、無秩序相に転移することも明らかになった (K. Sadakane, et al., *J. Mol. Liq.*, **248**, 53-59 (2017))。

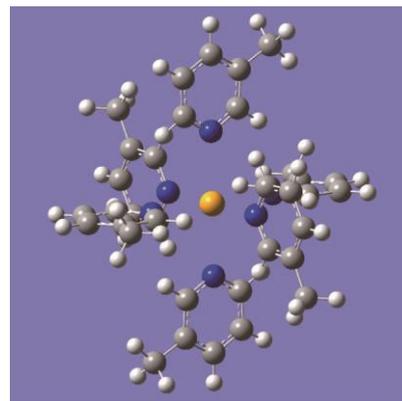


図 3: 密度汎関数理論に基づく数値計算から得られた、 Na^+ と 3-メチルピリジン分子の結合の様子。

図 3 は、同じ試料について、密度汎関数理論に基づく数値計算を行った結果を示す。計算の結果、十分な数の 3-メチルピリジン分子が存在する混合溶液中では、 Na^+ イオンの周りには 6 個の 3-メチルピリジンが選択的に配位する結果が得られた。このことから、 χ が 0.50 のときには、 Na^+ イオンが水だけでなく 3-メチルピリジンとも溶媒和することが裏付けられた (K. Sadakane, et al., *J. Mol. Liq.*, **248**, 53-59 (2017))。

(2) せん断流動場中における溶液の振舞いについて

図 4 は、水/3-メチルピリジン/ NaBPh_4 混合溶液に対する「せん断流動場」の影響を小角中性子散乱で調べた結果である。せん断速度が小さな領域 ($0.01\text{ s}^{-1} \sim 10\text{ s}^{-1}$) では、(a)~(d) の図のとおり 2 次元プロファイルの上下に強い散乱が見られることから、膜は一方方向に配向していることが分かる。一方、せん断速度が十分に大きな領域 ($50\text{ s}^{-1} \sim 1000\text{ s}^{-1}$) では、膜の配向が見られないことから、様々な方向に絡まり合っていることが示唆される。またこのとき、粘度が大きくなっていることから、膜同士の絡まり合いが粘度の上昇を引き起こし、「高分子ゲル的な挙動」を出現させていることが示唆された。

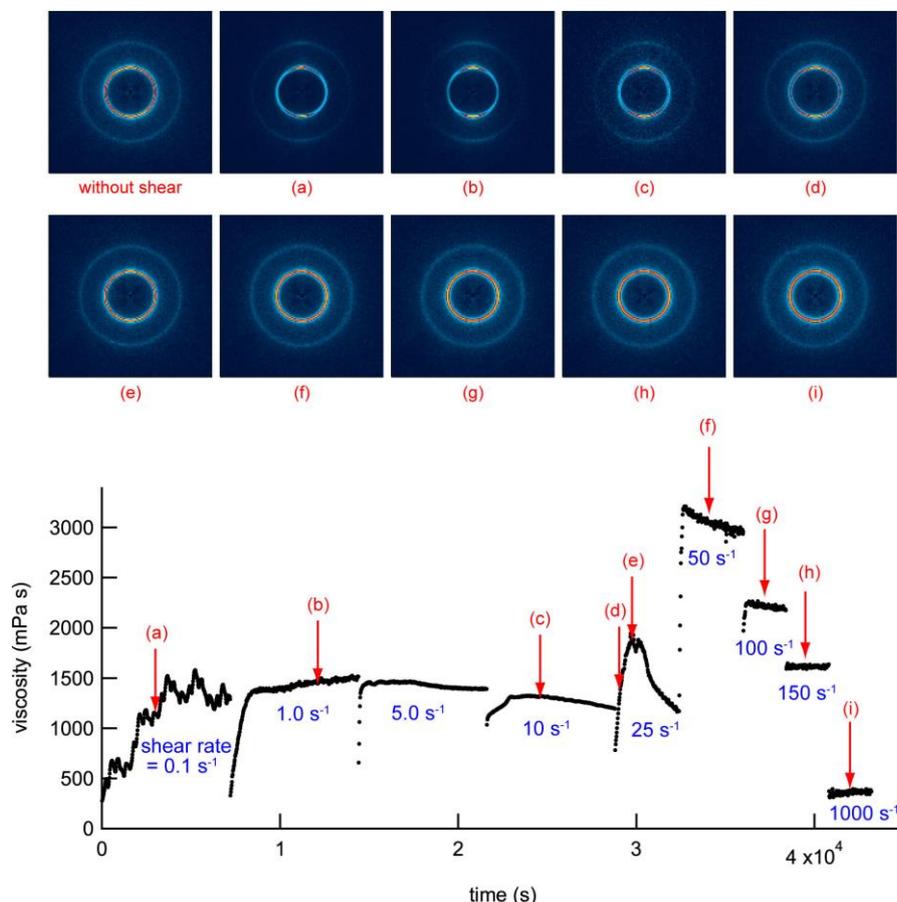


図 4: 水/3-メチルピリジン/ NaBPh_4 混合溶液に対する「せん断流動場」の影響を小角中性子散乱で調べた結果。上図は小角中性子散乱の 2 次元プロファイルであり、下図はせん断速度を 0.1 s^{-1} から 1000 s^{-1} まで変化させたときの、溶液の粘度を示す。

(3) 「水」「有機溶媒」「拮抗的な塩」の分子間相互作用について

図5は水/3-メチルピリジン/NaBPh₄混合溶液に対する¹H NMRの結果である。3-メチルピリジンの体積分率は0.09に固定しており、NaBPh₄の濃度を0 mM ~ 250 mMに変化させている。溶液中でラメラ構造が形成される条件

(NaBPh₄濃度が70 mM ~ 160 mMのとき)では、3-メチルピリジンとBPh₄-由来のピークが共にブロードになっていることから、3-メチルピリジン分子の運動が遅くなっていることが分かる。一方、水由来のピークは全く変化していない。このことから、ラメラ構造形成時には、3-メチルピリジンとBPh₄-イオンが強く結合し、「液体」ではなく、むしろ「膜」として振舞っている、というこれまでの予想が支持された。

更に、ラメラ相の中でも、多重膜ベシクル構造が形成される条件(NaBPh₄濃度が70 mM ~ 90 mMのとき)では、3-メチルピリジン由来のピーク(2 ppm付近)が2本に分裂していることから、3-メチルピリジン分子に対し特異的な相互作用が働いていることが分かる。この結果の詳細については、まだ解明に至っておらず、現在も継続的に検証を進めている。

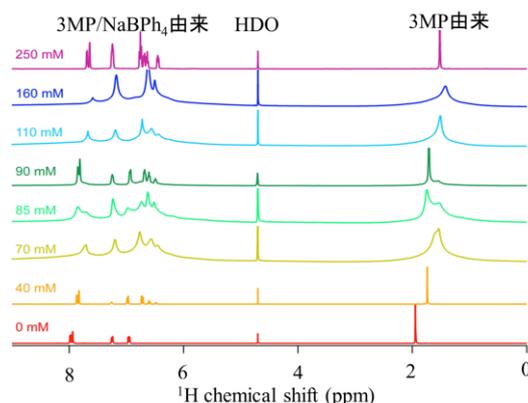


図5: 重水/3-メチルピリジン/NaBPh₄混合溶液に対する¹H NMRの結果。

5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 1 件)

① K. Sadakane, K. Fujii, S. Tsuzuki, H. Watanabe, Y. Umebayashi, “Solvation state of sodium tetrphenylborate in 3-methylpyridine and its aqueous solutions”, *Journal of Molecular Liquids*, **248**, 53-59 (2017). DOI: 10.1016/j.molliq.2017.10.006 (査読有)

[学会発表] (計 6 件)

① 「やわらかな物質の秩序形成：光と中性子を用いた本質の探究」貞包 浩一郎、山口大学研究推進体 先端計測・分析基盤技術の創出×物質構造解析研究会 第3回ジョイントセミナー、2018年(口頭、招待講演)

② “Hierarchical structures induced by antagonistic salts studied by small-angle neutron scattering, neutron spin echo, neutron reflection, and soft x-ray emission”, K. Sadakane, Quantum Beam Science in Biology and Soft Materials, 2018 (Oral, Invited)

③ 「中性子散乱と光ピンセットを用いたソフトマテリアルの秩序形成の研究」貞包 浩一郎、第35回関西界面科学セミナー、2017年7月1日、神戸大学、兵庫(口頭、招待講演)

④ 「塩によって誘起される液体の階層的秩序」貞包 浩一郎、電気化学会第84回大会、2017年(口頭、招待講演)

⑤ 「拮抗的な塩や局所レーザー場によって誘起される溶液の新しい秩序構造に関する研究」貞包 浩一郎、第39回溶液化学シンポジウム、2016年(口頭、招待講演)

⑥ 「中性子散乱と光ピンセットを用いたソフトマテリアルの秩序形成の研究」、貞包 浩一郎、分子を使った寄せ木細工～自己組織化したソフトマテリアルが織りなすかたちと機能～、2016年(口頭、招待講演)

[図書] (計 1 件)

① 貞包 浩一郎、牧 広祥、石井 淑夫(監修)、テクノシステム、材料表面の親水・親油の評価と制御設計、総ページ数577のうち、pp. 557~564を担当

[その他]

ホームページ

<http://dmpl.doshisha.ac.jp/>

6. 研究組織

(1) 研究協力者

研究協力者氏名：瀬戸 秀紀

ローマ字氏名：Hideki Seto

所属研究機関名：高エネルギー加速器研究機構

部局名：物質構造科学研究所

職名：教授

研究者番号（8桁）：60216546

※科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属されます。