

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成24年 5月 1日現在

機関番号：22604

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2009 ～ 2011

課題番号：21740314

研究課題名（和文）

界面活性剤水溶液におけるラメラゲルドメイン構造のモルフォロジー

研究課題名（英文）

Morphology of lamellar domain structure in a surfactant aqueous solution

研究代表者

川端 庸平 (KAWABATA YOUHEI)

首都大学東京・理工学研究科・助教

研究者番号：50347267

研究成果の概要（和文）：

非イオン界面活性剤水溶液において、界面活性剤分子の疎水基の結晶化に伴って出現するラメラ構造の μ スケールの巨大構造について、その形態観察と構造形成要因について顕微鏡、X線回折、光散乱を用いて調べた。構造形態を決定する一因として、親水基の構造が大きく関与し、嵩高い構造の場合は円盤状のドメインが比較的安定に存在するが円盤端部の界面エネルギーの不安定性を解くためにやがて丸く閉じてベシクルとなることが分かった。

研究成果の概要（英文）：In a nonionic surfactant aqueous solution, we have investigated the morphology and the formation mechanism of the giant lamellar structures which are formed with crystallization of the hydrophobic group of a surfactant molecule in μm scale, by means of optical microscope, X-ray diffraction and light scattering. We have found that the structure of hydrophilic parts of a surfactant molecule contributes to the formation of the domain morphologies, and that a relatively stable disk-like domain in the case of large head area of the surfactant gradually becomes spherical vesicles because of the unstable structure of its edge part.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2009年度	2,700,000	810,000	3,510,000
2010年度	500,000	150,000	650,000
2011年度	500,000	150,000	650,000
年度			
年度			
総計	3,700,000	1,110,000	4,810,000

研究分野：数物系科学

科研費の分科・細目：物理学・生物物理・化学物理

キーワード：ソフトマターの物理

1. 研究開始当初の背景

界面活性剤水溶液中では界面活性剤分子の疎水基が結晶化するクラフト温度以下で、疎水鎖がゲル状で指組構造を持つ2分子膜ラメラ相と過剰水との共存状態で、結晶状態となったラメラ構造が過剰水中に析出する。

研究代表者は長鎖アルキル基を持つ非イ

オン界面活性剤の水溶液の場合結晶は析出せず、試料全体に亘ってラメラ構造が分散し、非イオン界面活性剤の親水基であるエチレンオキサイドの付加モル数が6モルではネットワーク状の構造が、7モルでは球状小胞体であるベシクルとなり僅かな分子構造の違いで大きな劇的な構造変化が生じることを

見出していた。ベシクル構造については非イオン界面活性剤では自発形成されないものとされており、ネットワーク構造についてはこれまで報告例のない新規な界面活性剤自己集合構造体であると言えるが、このような構造形態が生じる原因については未解明であり、各構造の形成過程や構造の特徴を詳細に調べる必要があった。

2. 研究の目的

そこで本研究課題では長鎖アルキル基を有する非イオン界面活性剤 ($C_{16}H_{33}(OC_2H_4)_6$ or γ OH) 水溶液の新規な構造形態について、顕微鏡やX線散乱測定などの各種構造観察を駆使することで形成要因の解明を行うことを目的とした。

3. 研究の方法

界面活性剤水溶液中の構造は、各種顕微鏡（蛍光、共焦点顕微鏡）ならびにX線小角/広角散乱測定により行い、ベシクルやネットワーク構造の形成過程からそれぞれの構造形成のモデルについて検討を行った。

4. 研究成果

(1) ベシクル形成についての検討

① 温度効果について

非イオン界面活性剤の親水基エチレンオ

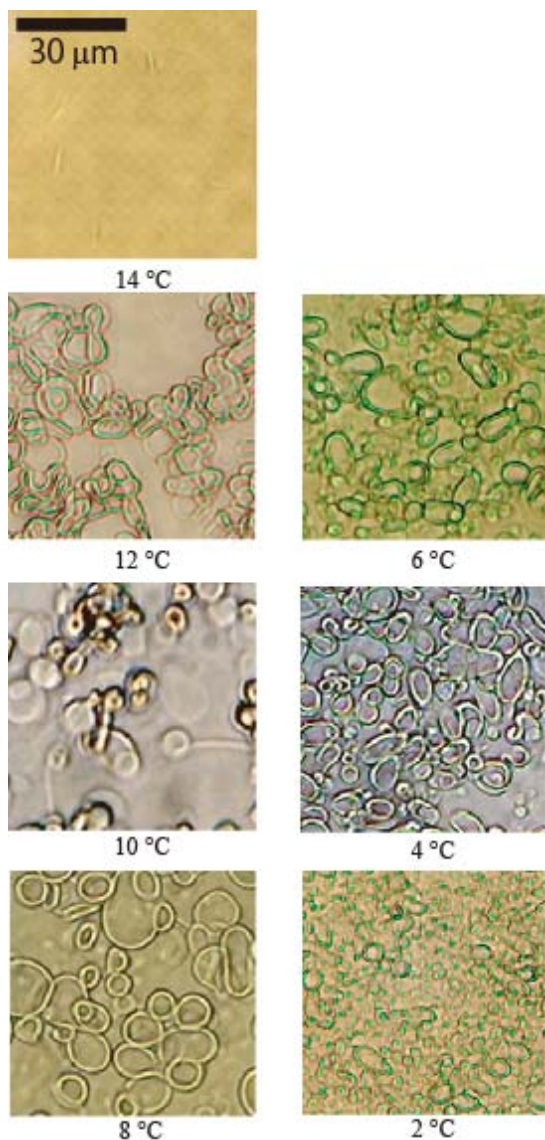


図1 $C_{16}E_7$ 水溶液におけるクラフト温度以下各温度でのベシクル形態。Y. Kawabata et al., Phys. Chem. Chem. Phys., **13**, 3484 (2011)より改変

キサイドの付加モル数が7モル ($C_{16}E_7$) の水溶液で形成されるベシクル形成について、特に温度変化でベシクルの形態が大きく変化することについて調べた。図1はクラフト温度以下の各温度へクエンチした際の構造について観察した結果である。

低温へのクエンチでは膜構造が硬くベシクル同士の融合による成長が鈍いため系全体が不均一な状態となる一方、高温ではベシクル同士の融合を伴うベシクルの成長も多くみられるものの、 10°C で見られるような紐状形態など、系全体が多分散な状態であった。系全体が均一なベシクルとなるのは 8°C 近傍であり、ベシクル形成に最適な条件であることが分かった。このような構造形態の温度依存性は $C_{16}E_7$ 水溶液に特徴的なものであって、ネットワーク構造となる $C_{16}E_6$ 水溶液では見られないものである。このことから、両水溶液ではクラフト温度以下において共に膜構造を形成するものの、 $C_{16}E_7$ 水溶液系のそれは温度に敏感でベシクル以外にも紐状の形態となるなど柔軟な性質を持つ一方、 $C_{16}E_6$ 水溶液での膜は温度に関わらず同じネットワーク構造を保ち硬い構造であることが示唆された。両水溶液の構造の形成要因を探るべく、共焦点顕微鏡による3次元構造の観察を行った。

(2) 3次元構造の観察と形成過程

図2はベシクル構造あるいはネットワーク構造となる非イオン界面活性剤 $C_{16}E_7$ および $C_{16}E_6$ 水溶液の共焦点顕微鏡画像である。顕微鏡画像で見える膜の中には複数の2分子膜

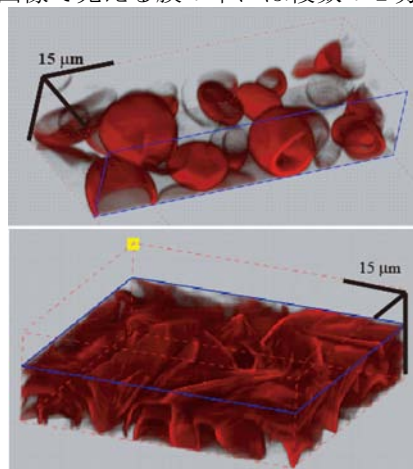


図2 $C_{16}E_7$ (上図) および $C_{16}E_6$ (下図) 水溶液におけるラメラドメインの共焦点顕微鏡画像。Y. Kawabata et al., J. Phys. Chem. B, **116**, 1593 (2012)より改変

が積層しており、小角 X 線散乱測定の結果と併せると $C_{16}E_7$ 系では 100~150 枚、 $C_{16}E_6$ 系では 300 枚程度の膜が存在している。上図は $C_{16}E_7$ 水溶液での観察結果であり、水を内包した中空のベシクルが形成されていることが明らかである。一方、 $C_{16}E_6$ 水溶液では膜がランダムに配列したネットワーク型の構造形態となっており、僅かに親水部分の付加モル数が異なるだけでその構造形態に劇的な違いを生むことが 3 次元構造観察からも明らかとなった。さらに、これらの構造形態の形成過程を共焦点顕微鏡により観察した。

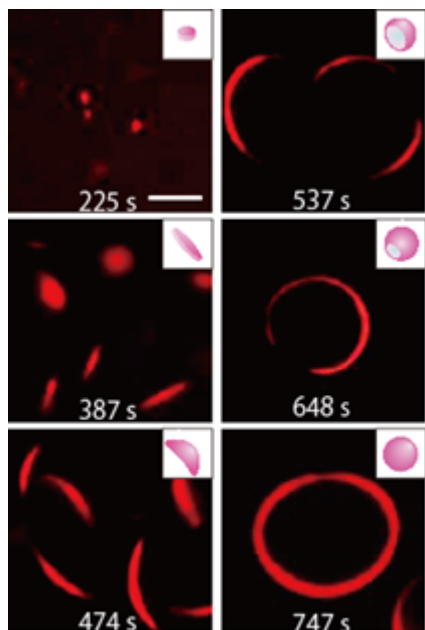


図 3 $C_{16}E_7$ 水溶液におけるベシクル形成過程。図中の数字はクエンチ開始からの経過時間。スケールバーは $10\mu\text{m}$ を示す。Y. Kawabata et al., J. Phys. Chem. B, **116**, 1593 (2012)より改変

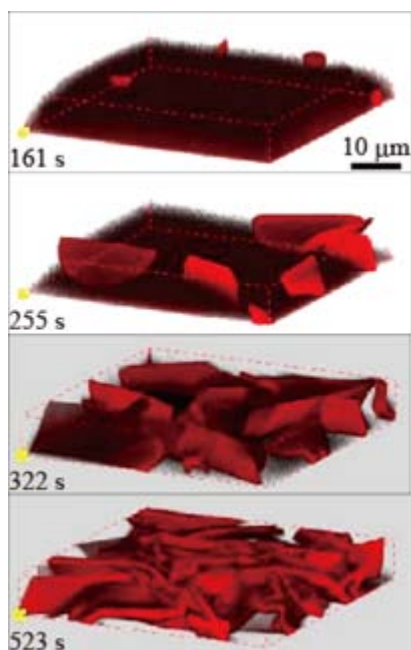


図 4 $C_{16}E_6$ 水溶液におけるネットワーク構造の形成過程。図中の数字はクエンチ開始からの経過時間。Y. Kawabata et al., J. Phys. Chem. B, **116**, 1593 (2012)より改変

図 3 は $C_{16}E_7$ 水溶液におけるベシクル形成過程で、温度クエンチ後 10 分ぐらいで丸いベシクルへと成長している様子が伺える。このようなベシクル形成過程は単一膜ベシクル形成モデルで報告されているものと類似しており、ベシクルの形成要因はディスクのエッジ部分の不安定性（線張力）と膜の曲げエネルギーとの競合で説明できることが分かった。一方、 $C_{16}E_6$ 系の形成過程では（図 4）、初期に現れるラメラドメインはディスク状と見えるが、時間とともに急速にディスクの成長が進み、互いのドメインがランダムに配列しジャンクションを形成してネットワーク状の構造を形成している。上述したベシクル形成モデルの中で述べたディスクエッジ部分の不安定性はこの場合でも存在するが、この系の場合は丸く閉じていない。これは、 $C_{16}E_6$ 系のラメラドメインの中には 2 分子膜が 300 枚程度積層しており、 $C_{16}E_7$ 系と比べて厚い層を形成しているため、曲げ弾性率が大きく、丸く閉じることでエッジ部分の解消はできないため、ドメイン同士の融合を進めることでネットワーク型の安定構造へと向かうのではないかと考えている。このような成長過程の差異は一枚の膜構造にも表れており、広角 X 線散乱測定による膜内構造解析から、 $C_{16}E_6$ 系の膜は界面活性剤分子が密に配列し $C_{16}E_7$ 系で形成される膜に比べて剛直な構造であることも明らかとなった。この結果からも、 $C_{16}E_6$ 系の膜は曲がりにくく横方向に拡がりやすい性質であることを示しており、親水基の嵩高さによって界面活性剤分子の膜内配列が左右され膜の剛直性が変わることによってベシクルやネットワーク構造のような違いを生んだものと思われる。

5. 主な発表論文等

（研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線）

〔雑誌論文〕（計 3 件）

- ① Youhei Kawabata, Hirohito Yashima, Tadashi Kato, J. Phys. Chem. B, **116**, 1593 (2012)., 査読有, DOI:10.1021/jp210406p
- ② Youhei Kawabata, Tomoaki Shinoda, Tadashi Kato, Phys. Chem. Chem. Phys., **13**, 3484 (2011). 査読有, DOI: 10.1039/C0CP01132K

- ③ Youhei Kawabata, Akimi Matsuno, Tomoaki Shinoda, Tadashi Kato, J. Phys. Chem. B, **113**, 5686 (2009)., 査読有, DOI: 10.1021/jp810911y

研究者番号 :

(3) 連携研究者 ()

研究者番号 :

[学会発表] (計 3 件)

- ① 川端庸平, 「希薄非イオン界面活性剤水溶液におけるベシクル形成」, 日本化学会第 9 2 春年会 (2012、3 月、神奈川県)

- ② 川端庸平, 「非イオン界面活性剤水溶液におけるベシクル形成のクエンチ温度依存性」, 第 6 3 回コロイドおよび界面化学討論会 (2011、9 月 京都)

- ③ 川端庸平, 第 6 2 回コロイドおよび界面化学討論会, 「界面活性剤水溶液におけるクラフト温度以下のラメラドメイン構造形態に対する疎水鎖・親水鎖長の効果」 (2010、9 月 岡山)

[図書] (計 0 件)

[産業財産権]

○出願状況 (計 0 件)

名称 :
発明者 :
権利者 :
種類 :
番号 :
出願年月日 :
国内外の別 :

○取得状況 (計 0 件)

名称 :
発明者 :
権利者 :
種類 :
番号 :
取得年月日 :
国内外の別 :

[その他]

ホームページ等

6. 研究組織

(1) 研究代表者

川端 庸平 (KAWABATA YOUHEI)
首都大学東京・理工学研究・助教
研究者番号 : 50347267

(2) 研究分担者

()