

疎水性分子の添加に伴うカチオン性界面活性剤膜の $L_{\beta}I$ - L_{β} 相転移 $L_{\beta}I$ - L_{β} Phase Transition of Anionic Surfactant Membrane Induced by Addition of Hydrophobic molecules

菱田真史*

筑波大学数理物質, 〒305-8571 つくば市天王台 1-1-1

Mafumi Hishida*

*Department of Chemistry, University of Tsukuba, 1-1-1 Tennodai, Tsukuba, 305-8571, Japan

1 はじめに

界面活性剤や脂質といった両親媒性分子は水中で様々な自己組織化構造を形成する。自己組織化構造の代表的なものにはミセルや二分子膜、チューブがヘキサゴナルに積層した構造などが挙げられる。これらの自己組織化構造は、界面活性剤を利用した化粧品類や塗料などの工業製品の機能と密接に関わるだけでなく、生体膜の構造や機能など、生命現象の発現とも関係している。そのため、両親媒性分子の自己組織化のメカニズムは古くから広く研究されている。

両親媒性分子の自己組織化は様々な相互作用のバランスによって決まると考えられる。まず重要なのは疎水性相互作用である。分子の疎水基を水から遠ざけようとする力であるが、現代においてもその詳細はいまだに明らかになっておらず、定式化は行われていない。またそれ以外にも分子間に働く van der Waals 相互作用や電気的な相互作用、また立体的な斥力相互作用なども自己組織化を決める重要な相互作用である。

本研究では、イオン性の界面活性剤が形成する膜の構造を題材に、これらの相互作用のバランスの変化によってどのように自己組織化構造が変化するかを調べた。その中で、これまでに報告されていない新しい膜構造間相転移を発見した。

2 実験

アニオン性界面活性剤である DODAC (dioctadecyldimethylammonium chloride) と直鎖アルカン (tetradecane) をはじめとする直鎖アルキルを持つ疎水性分子を混合し、水中に分散させた。DODAC は温度を変化させると相転移する[1]が、ここでは 42 °C 以下のゲル相で主に実験を行った (25 °C)。DODAC と疎水性分子の混合比を変化させながら、X 線小角散乱および X 線広角散乱の同時測定により、これらが作る構造を調べた。なお、実験に使用した疎水性分子は 60 mol% 程度までは相分離をせずに DODAC と混合することを示差走査熱量測定によりあらかじめ確かめておいた。

3 結果および考察

ここからは主に直鎖アルカンである tetradecane を添加したときの結果について述べる。

まず初めに、広角 X 線回折の結果から述べる。今回は界面活性剤膜がゲル状態 (疎水領域のアルキル鎖が秩序だって配列している相) での観測を行っているため、広角 X 線回折では膜内のアルキル鎖の配列が観測される [2]。DODAC 膜に混合する tetradecane の濃度を変化させたときの広角 X 線回折が図 1 である。20 mol% あたりで二つのピークが重なるような形状となり、それ以上の濃度 (40 mol%) では濃度が薄い時 (10 mol%) よりもピーク位置が低 q 側に存在することが分かる。すなわち、低濃度時よりもアルキル鎖間隔は広がっている。これは tetradecane の添加に伴って膜内のアルキル鎖の配列の異なる相へと相転移したことを示唆する。

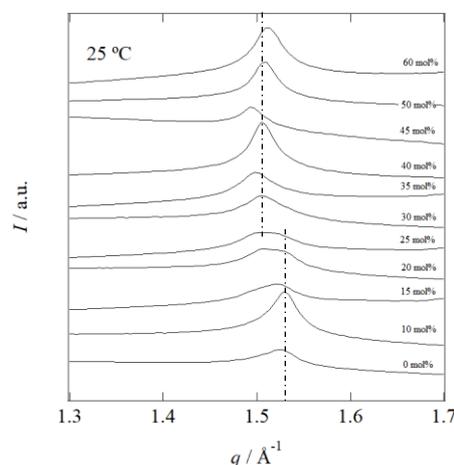


図 1 : DODAC に tetradecane を添加した際の広角 X 線回折プロファイル。右に tetradecane 濃度。点線により低濃度時と高濃度時のピーク位置を目安として示した。

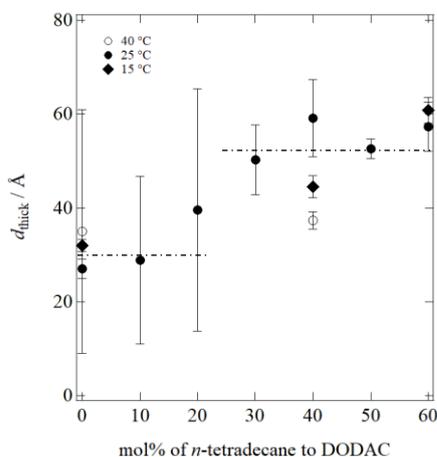
そこで小角 X 線散乱を用いて膜の構造変化をより詳細に調べた。ここでは特に膜の厚みに注目している。小角散乱により、本試料ではいずれの層でも膜が積層したラメラ構造を作ることがわかった。この

とき、膜が正電荷を帯びているために膜同士には反発力が働き、できるだけ膜間は広がろうとする。そのため、小角 X 線散乱から求まる膜同士の間隔 d_s と膜の厚み d_{thick} 、仕込みの際の水と溶質 (DODAC と tetradecane) の重量比 y との間には以下の関係が成り立つ[3]。

$$d_s = d_{\text{thick}} \left(1 + \frac{\rho}{\rho_{\text{water}}} y \right)$$

$$y = \frac{\text{超純水の仕込み量} / g}{\text{DODAC(+alkane)の仕込み量} / g}$$

ρ および ρ_{water} は溶質および水の密度である。そこで、この関係性を利用して各 tetradecane 濃度のときの膜の厚み d_{thick} を求めた (図 2)。



膜厚は 20 mol%以下の低濃度時には約 30 Å、それ以上の高濃度時には約 55 Å となった。DODAC の分子長は約 28 Å であるので、この結果は低濃度時には指組膜 ($L_{\beta}I$ 相) を、高濃度時には二重膜 (L_{β} 相) が形成されていることを示唆している。広角 X 線回折の結果を合わせて考えると、低濃度時の指組膜では膜内のアルキル鎖が密に充填されているが、tetradecane 添加にしたがって二重膜に相転移することでアルキル鎖の充填は疎になったと言える。我々は直鎖アルカンだけでなく、種々の tetradecane 誘導体についても同様の添加実験を行ったが、添加分子に依らず、いずれの場合でも同様の指組膜—二重膜相転移が観測された。

これまで、例えばリン脂質二重膜にアルコールを添加した際に二重膜から指組膜に相転移することが知られていた[4]。一方で界面活性剤膜が疎水性分子の添加で (相転移の方向は逆であるが) 同様の相転移を見せるという報告はない。そこで本相転移のメカニズムについても考察した。

界面活性剤および直鎖アルカンが膜を形成する際に分子間に働く相互作用には三つが考えられる。一つは電荷をもった親水基同士の反発である。もう一

つはアルキル鎖間に働く van der Waals 相互作用であり、最後は疎水領域 (アルキル鎖の末端) を水にさらすことによる疎水性相互作用である。これらの三つのバランスによって膜の構造が決定されていると考えられる。指組膜を形成した場合、親水基同士が離れるため、電気的にはエネルギーの利得があるが、アルキル鎖の末端を水に多くさらすことになるため、疎水性相互作用に関してはエネルギーをロスする。二重膜になると反対に、電気的には損をし、疎水性相互作用としては得をする。二重膜になった場合でもできるだけ親水基同士は離れようとするため、アルキル鎖同士の間隔は指組膜の場合と比べて広がっていると考えられる。そのため、膜の密度は指組膜のほうが大きい。またこの場合、van der Waals 相互作用としては指組膜のほうがエネルギー的に低い状態にあるといえる。アルカン無添加時に指組膜にある本系であるが、アルカンを添加していくと親水基同士の距離はより離れる一方で、アルキル鎖が水と触れる領域も増していく。疎水性相互作用によるエネルギーロスが大きくなりすぎた時点で二重膜へと相転移すると考えられる。

4 まとめ

我々はイオン性界面活性剤の膜構造が、疎水性分子の添加によって相転移することを発見した。この指組膜—二重膜相転移の起源は、親水基同士の電気的反発と疎水性相互作用とのバランスによると考えられる。この相転移の振る舞いをより詳細に調べることで、疎水性相互作用の定式化などにつながる可能性があり、理論的な解釈を含め、今後も研究を行っていく予定である

謝辞

本研究は、筑波大学齋藤一弥教授、山村泰久准教授、および学生の大久保友貴氏、田口俊氏とともに行われました。また、研究の一部は、科研費 (Grant No. 18K03555) の助成を受けて行われました。ここに感謝いたします。

参考文献

- [1] M. Goto, S. Ishida, Y. Ito, N. Tamai, H. Matsuki, S. Kaneshima, *Langmuir*, **27**, 5824 (2011).
M. Goto, Y. Ito, S. Ishida, N. Tamai, H. Matsuki, S. Kaneshima, *Langmuir*, **27**, 1992 (2011).
- [2] D. Marsh, *Chem. Phys. Lipids*, **165**, 59–76 (2012)
- [3] G. A. Ferreira, W. Loh, *J. Braz. Chem. Soc.*, **27**, 392 (2016).
- [4] H. Seto, M. Hishida, H. Nobutou, N. L. Yamada, M. Nagao, T. Takeda, *J. Phys. Soc. Jpn.*, **76**, 054602, (2007).

* hishida@chem.tsukuba.ac.jp