

# 界面活性剤のミセル・膜内における分子の充填構造と水和状態の相関 Correlation between the hydration states and the molecular packing in micelle and bilayers of various surfactants

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

近年、水中に分散した界面活性剤や高分子などの水和状態に注目が集まっている。ソフトマターと呼ばれるこれらの物質群は工業製品として様々な利用がなされているが、水和状態がその材料の機能に大きくかかわるとする報告がされている。たとえば、田中らは、高分子に束縛された水和水（中間水）が表面に多く存在すると、その表面にはタンパク質や血小板など血液中の物質が吸着しにくくなることを報告している[1]。これを利用して、中間水の多い高分子材料は、新型コロナウイルス治療にも使用される体外式膜型人工肺（ECMO）を代表とした医療機器に生体親和性材料として応用されている。しかし、現時点では、材料のどのような性質が水和水の量を決定づけるのかはわかっておらず、網羅的な材料探索によって開発がなされるのにとどまっている。より良い材料設計のために、水和を決定づける要因を物理化学的に理解する必要が叫ばれている。（c.f. 新学術領域研究「水圏機能材料」）

一方で我々はこれまで、リン脂質や界面活性剤表面の水和状態が、分子構造だけでなく、これらの分子の凝集構造（ラメラやミセル）と密接に相関していることを示してきた[2-5]。例えば、同じ界面活性剤分子であっても、メソスケールの凝集構造が異なれば水和量が大きく変化することなどを示してきた。このことは、ソフトマターの凝集構造が水和状態に大きく関与することを示しており、凝集構造の制御によって水和量をコントロールできる可能性を示している。しかし、現時点では、凝集構造と水和量の相関性を明らかにしただけであり、その詳細なメカニズムはわかっていない。

そこで本研究では、X線小角・広角回折を用いて、膜の構造変化を見て、さらにテラヘルツ分光にて水和量の変化をみることで、それらの間の相関性を明らかにすることを目的に研究を行った。

## 2 実験

KEK、PF、BL6A および BL10C にて、X線小角・広角散乱の同時測定を行った。試料としてはミセルや膜を形成する界面活性剤を数種類用いた。広角 X

線回折では、ミセルや膜中での界面活性剤の充填構造を観測し、小角 X線回折では、膜が積層したときの膜間距離を測定した。とくに今回は、ミセルや膜内での分子充填構造と水和量の相関性に注目して実験した。

## 3 結果および考察

図 1 に 5 種類の界面活性剤の凝集体（DDAC、DODAC は二重膜、その他はミセル）に対する広角 X線回折プロファイルを示す。1.4~1.6 Å<sup>-1</sup>に見られるピークは膜・ミセル内でのアルキル鎖の秩序由来する。界面活性剤の種類によってアルキル鎖間の距離が異なることが分かる。この結果から親水基同士の距離を算出した。これは、水和が主に親水基周りで起こるために、親水基の充填構造が水和に関わると考えられるためである。

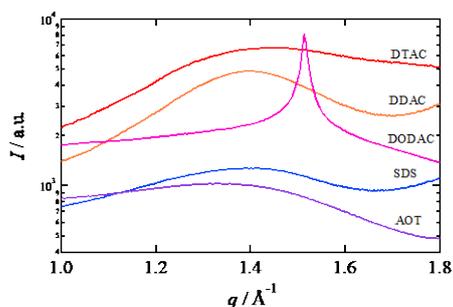


図 1：5 種類の界面活性剤水溶液に対する X線広角回折プロファイル

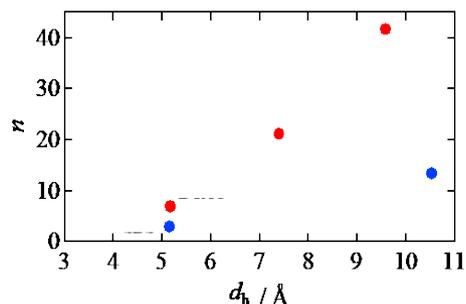


図 2：5 種類の界面活性剤（赤：カチオン性、青：アニオン性）の親水基間距離  $d_h$  に対する水和水量  $n$

図 2 は親水基間距離に対して、テラヘルツ分光で求めた水和水量をプロットしたものである。アニオン性界面活性剤とカチオン性界面活性剤で傾向が異なるが、いずれも親水基間距離が広がると水和量が多くなっていることがわかる。

そこで、この凝集体内にアルカンを添加物として添加した際にこの充填構造がどう変化するかを観測した。図 3 は DDAC の作る二重膜にアルカンを添加した結果である。アルカンを添加することで、界面活性剤分子の隙間にアルカンが入ることで親水基間距離が広がった。また、それにつれて水和量が増加していく様子も見て取れる。これは上述の結果と合う結果である。親水基間距離が広がると、親水基がより水にさらされるようになるため、水和量が増えるのではないかと推測された。

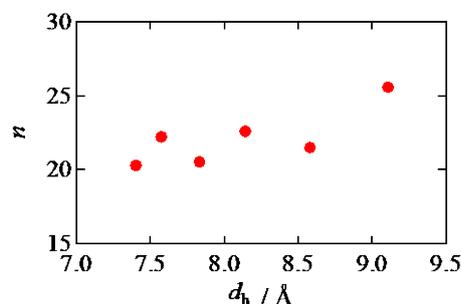


図 3：DDAC に直鎖アルカンを添加した際の親水基間距離  $d_h$  に対する水和水量  $n$

しかし、ミセル構造をとる界面活性剤にアルカンを添加した場合、傾向は反対に、親水基間距離が広がることで水和量が少なくなっていくことが分かった。この結果は、親水基が水にさらされる度合いでは説明することができない。

そこで現在は、よりマクロな構造が水和量に関わる可能性について検討を行っている。X 線小角散乱の結果と水和量を比較することで、これを調べているところである。

#### 参考文献

- [1] 田中 賢, バイオ界面における水分子の状態-中間水の役割は?-, *高分子*, 68(6), 311-315 (2019).
- [2] M. Hishida, K. Tanaka, *Phys. Rev. Lett.* 106, 158102, (2011)
- [3] M. Hishida, K. Tanaka, *J. Phys.: Condens. Matter* 24, 284113 (2012).
- [4] M. Hishida, K. Tanaka, Y. Yamamura, K. Saito, *J. Phys. Soc. Jpn.*, 83, 044801 (2014).
- [5] Y. Higuchi, Y. Asano, T. Kuwahara, M. Hishida, *Langmuir*, 37, 5329-5338 (2021).

#### 謝辞

本研究は、筑波大学の中村祐菜氏と共に行いました。また、科研費（Grant No. JP19H05717）の助成を受けて行われました。ここに感謝いたします。

\* hishida@chem.tsukubac.ac.jp