

非イオン界面活性剤水溶液におけるゲル構造  
 —ベシクルとネットワークの共存状態の膜構造—  
 Gel structures in a nonionic surfactant solution  
 - coexistence of vesicle and network structures of bilayers -

川端庸平\*, 山内陽介, 永井翔, 林賢利, 加藤直  
 首都大学東京, 〒192-0364 八王子市南大沢 1-1

### 1 はじめに

界面活性剤水溶液におけるクラフト転移は界面活性剤分子疎水基の結晶化現象として知られており、転移に伴って界面活性剤の結晶が析出する。一方、界面活性剤の種類によっては結晶が析出せずに系全体がミクロナスケールで均一となり、ゲル状態を示すこともある。非イオン界面活性剤もそのうちの一つであり、我々のグループではポリオキシエチレン鎖を親水基にもつ長鎖アルキル基の界面活性剤水溶液系 ( $C_{16}E_m : C_{16}H_{33}(OC_2H_4)_mOH$ ) において、クラフト温度以下でベシクルやラメラドメインが乱雑に配置したネットワーク型のゲル状構造となることを見出してきている[1,2]。これらの構造形態は親水性の微妙な差異で劇的に変化し、ネットワーク型構造を形成する  $C_{16}E_6$  およびベシクルを形成する  $C_{16}E_7$  の混合水溶液において、 $C_{16}E_7$  モル分率 0.8 付近で不連続的にベシクルへと形状が変わる。2011 年度までの研究ではベシクルへの転移領域において2つのラメラ構造の共存状態を見出した。

本研究では  $C_{16}E_7$  混合による親水性の変化に伴う 2 分子膜構造について小角・広角 X 線散乱 (SAXS/WAXS) プロファイルの解析から明らかにすることを目的とした。

### 2 実験

試料には  $C_{16}E_6 / C_{16}E_7$  混合水溶液を  $C_{16}E_7$  の混合モル分率  $\gamma_{C_{16}E_7}$  を 0 ~ 1 の間で数点変えた試料を数種類作成した。全界面活性剤濃度は 10wt% とした。試料は厚さ 1mm の銅板に穴を開け、カプトンで挟み込む形で保持した。試料温度は Instec 社の mk1000-TS62 により制御し、それぞれの試料のクラフト温度以下にクエンチ幅を 2°C 程度変化させながら時分割測定を行った。SAXS 測定はビームライン 6A で行った。検出器は PILATUS を用いた。測定波数レンジは  $0.3 < q < 3 \text{ nm}^{-1}$  である ( $q=4\pi\sin\theta/\lambda$ ,  $2\theta$ : 散乱角)。

### 3 結果および考察

得られた SAXS プロファイルを 2 分子膜の形状因子とラメラ構造のゆらぎを記述する構造因子を仮定したモデルフィッティングで解析を行った[3]。ラメ

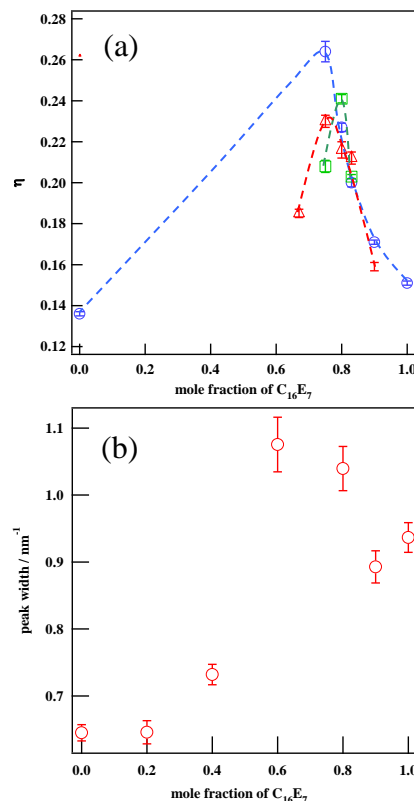


図1 (a)  $C_{16}E_7$  混合モル分率に対する Caille パラメーターの変化  $\Delta$ : クラフト温度より 2~3°C 下の温度  $\square$ : 4~5°C 下の温度  $\circ$ : 7~9°C 下の温度。(b)  $C_{16}E_7$  混合モル分率に対する WAXS ピーク幅の変化。

ラ構造のゆらぎの指標となる Caille パラメーター  $\eta$  は以下のように表され、

$$\eta = \frac{q_0^2 k_B T}{8\pi(\kappa B/d)^{1/2}}$$

$q_0$  は 1 次ピークの  $q$  値、 $k$  は膜の弾性係数、 $B$  は体積圧縮率、 $d$  はラメラ繰り返し距離である。図 1(a) は  $\eta$  の混合分率依存性で、 $C_{16}E_7$  の割合が大きくなると  $\eta$  は単調に増加するが、 $\gamma_{C_{16}E_7} = 0.8$  付近で極大を持つことがわかった。このことは、仮に  $B$  が  $\gamma_{C_{16}E_7}$  に依存しない量であるとする、 $\gamma_{C_{16}E_7} = 0.8$  付近ではラメラ構造を形成している膜が最も柔軟になっている

ことを示している。一方、広角散乱プロファイルに現れる膜面内界面活性剤分子六方晶秩序に起因するブラッグピークの線幅は、図 1(b)のように $\gamma_{C16E7}$ の増加と共に増加していることがわかった。これは、膜面内における界面活性剤配列秩序が低下していることを示し、この結果と Caille パラメーターの結果を合わせて考えると、 $\gamma_{C16E7} = 0.8$  付近ではラメラ構造の膜が最も柔軟になっていることが示唆され、実際、 $\gamma_{C16E7} = 0.8$  付近ではラメラ繰り返し距離が最大になっており、膜の揺らぎによる立体斥力 (Helfrich 斥力) によって膜間が広がったものと考えられる。以上のことから、膜の柔軟性が構造形態を決定するパラメーターの 1 つであると推察される。

#### 参考文献

- [1] Y. Nagai *et al.*, *J. Phys. Chem. B*, **116**, 12558 (2012).
- [2] Y. Kawabata *et al.*, *J. Phys. Chem. B*, **116**, 1593 (2012).
- [3] F. Nallet *et al.*, *J. Phys. II*, **3**, 487 (1993).

\* youheik@tmu.ac.jp