

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*, 林賢利, 加藤直
 首都大学東京, 〒192-0397 八王子市南大沢 1-1

1 はじめに

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 (疎水基の結晶化温度) 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。

2012 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、ラメラ構造の揺らぎに関する構造パラメータについて検討した。その結果、ベシクルへの転移領域においてラメラ構造の繰り返し距離が極大を迎え、ラメラ構造揺らぎの指標となる Caille パラメータ η も極大をとることがわかった。従って、膜面内の分子配列秩序が乱れることにより膜の揺らぎが増し、膜間に働く Helfrich 斥力が増大していることが考えられた。

本研究では、SAXS プロファイルの解析から 2 分子膜の膜厚を求め、Helfrich 斥力支配の場合に成り立つ η と繰り返し距離 d との関係式により上記の結果を検証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 1 mm 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 $0.3 < q < 3 \text{ nm}^{-1}$ ($q = 4\pi \sin\theta / \lambda$, 2θ : 散乱角) である。

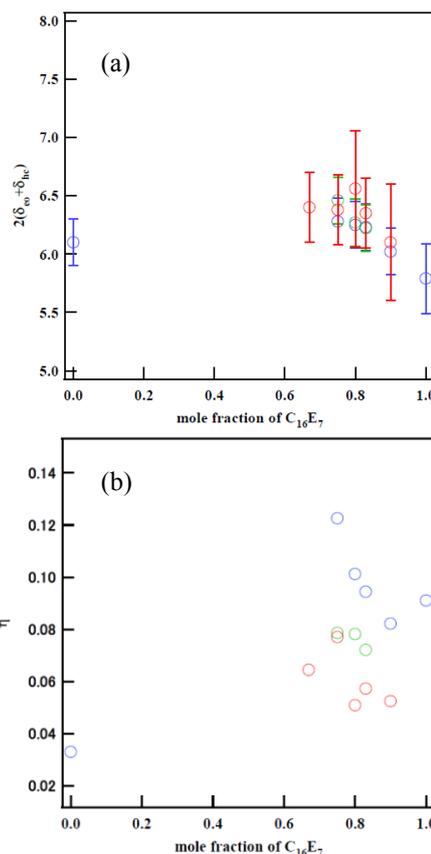


図1 (a) $C_{16}E_7$ 混合モル分率に対する膜厚の変化 ○ : クラフト温度より 2~3°C 下の温度 ● : 4~5°C 下の温度 ○ : 7~9°C 下の温度。(b) $C_{16}E_7$ 混合モル分率に対する Caille パラメータ η の変化。

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]。図 1 (a) は $C_{16}E_7$ 混合モル分率に対する膜厚の変化を示したものであり、概ね混合比率によらず膜厚が一定であることがわかった。一方、Helfrich 斥力支配の場合、 η と繰り返し距離 d に次式で示す関係が成り立つ。

$$\eta = \frac{4}{3} \left(1 - \frac{\delta}{d}\right)^2$$

d は膜厚であり、上記解析で得られた膜厚と繰り返し距離から Caille パラメーター η を計算した (図 1 (b))。 η の混合モル分率依存性は概ねベシクル転移領域である、 $\gamma_{\text{C16E7}} \sim 0.7 - 0.8$ 程度で極大値をとっており、フィッティングで得られた η のモル分率依存性と定性的に一致した。すなわち、ベシクル転移領域で見られるラメラ構造の膨潤は、Helfrich 斥力に由来するものであることを意味し、クラフト温度以下での硬い膜であるという予想に反して、膜の熱揺らぎにより膜間距離を保持していることがわかった。また、ベシクル形成にはこの柔軟な膜構造が必要不可欠であることも明らかとなった。

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