

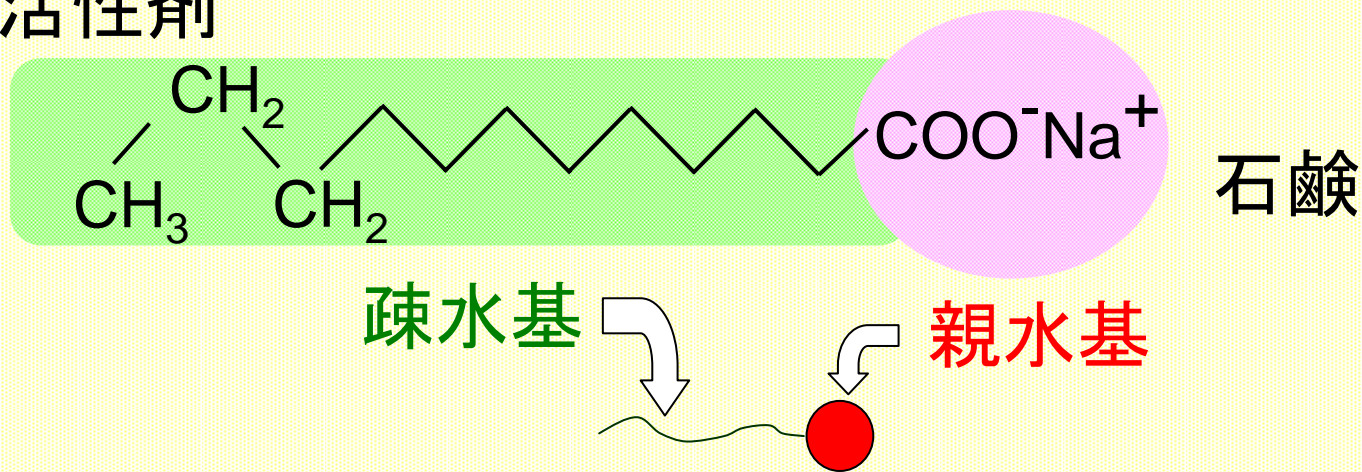
# 両親媒性分子集合体の構造解析と物性

首都大院理工 加藤 直

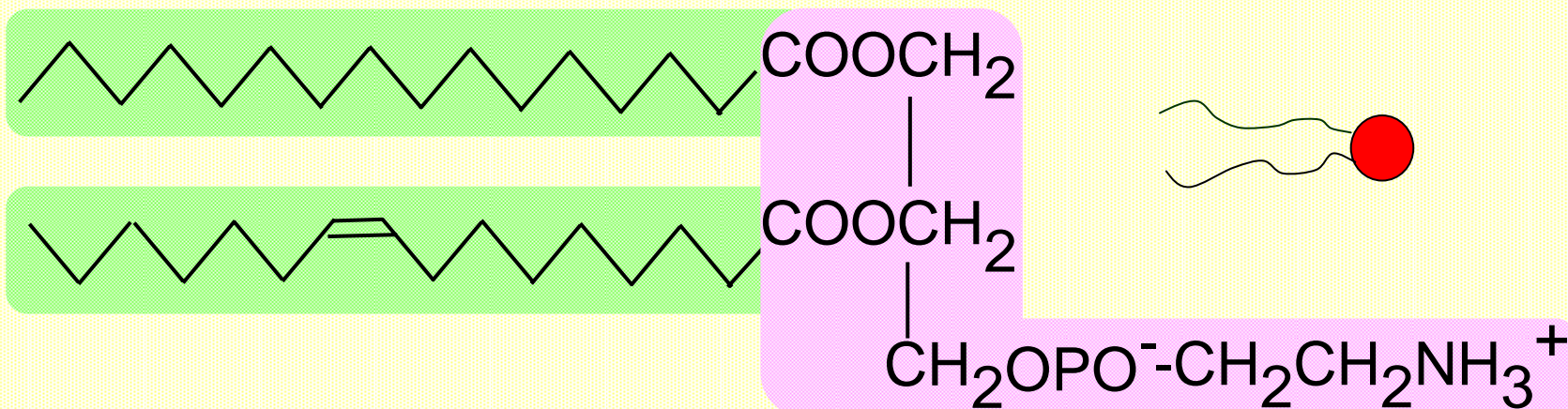
1. はじめに
2. 両親媒性分子と水が作る集合体の特徴と散乱法
3. 非イオン界面活性剤/水系におけるラメラ相の構造変化と相挙動

# 両親媒性分子の例

## 界面活性剤

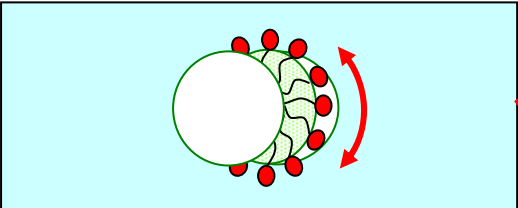


## リン脂質 (生体膜構成物質)

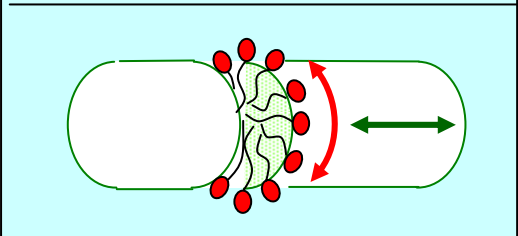


# 両親媒性分子集合体の形と表面曲率

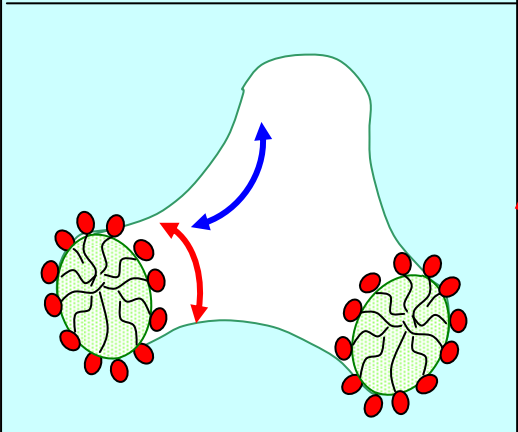
球状ミセル



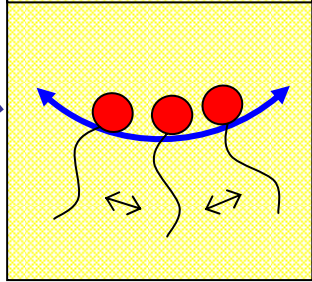
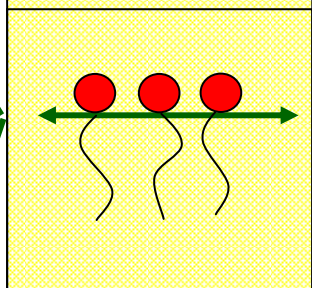
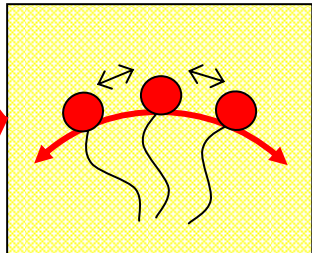
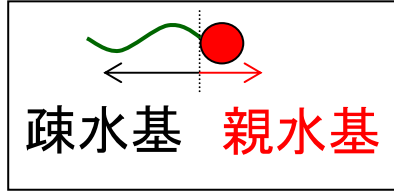
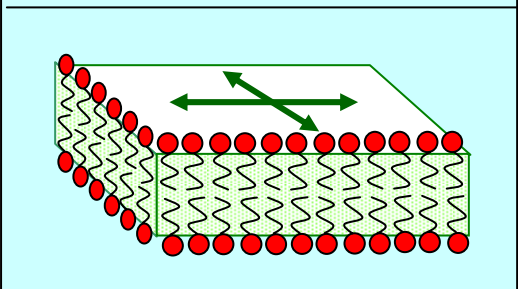
棒状ミセル



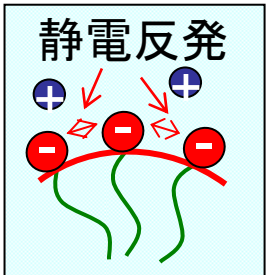
融合した棒状ミセル



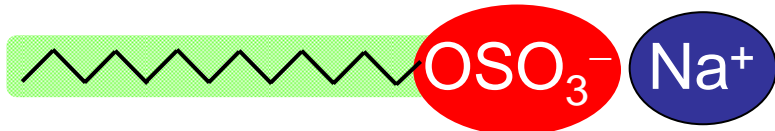
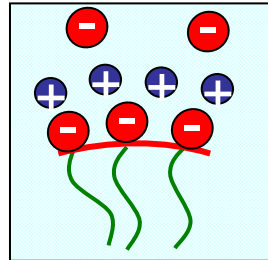
二分子膜



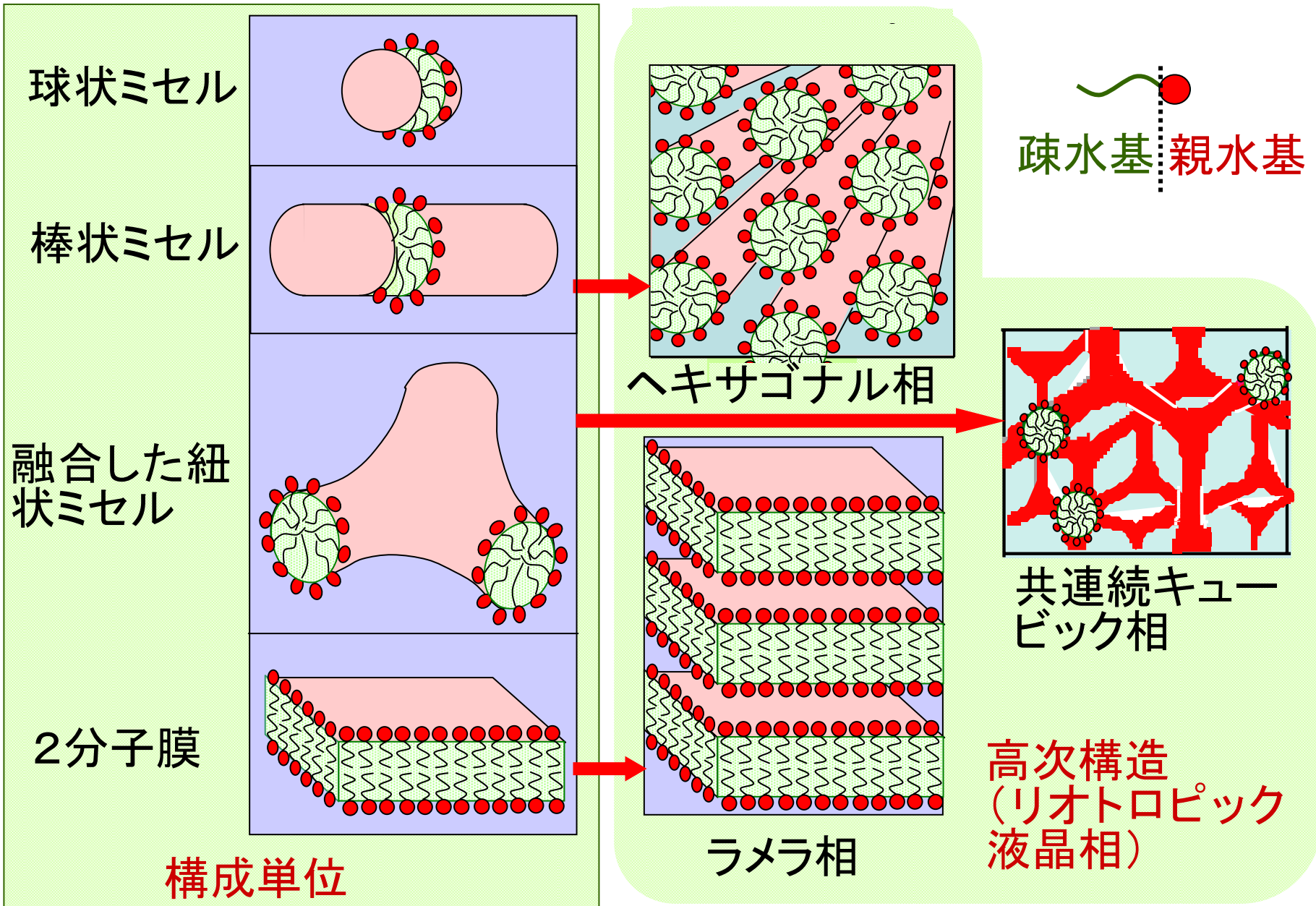
例: イオン性界面活性剤



塩の添加  
NaCl



# 両親媒性分子が水中で作る集合体



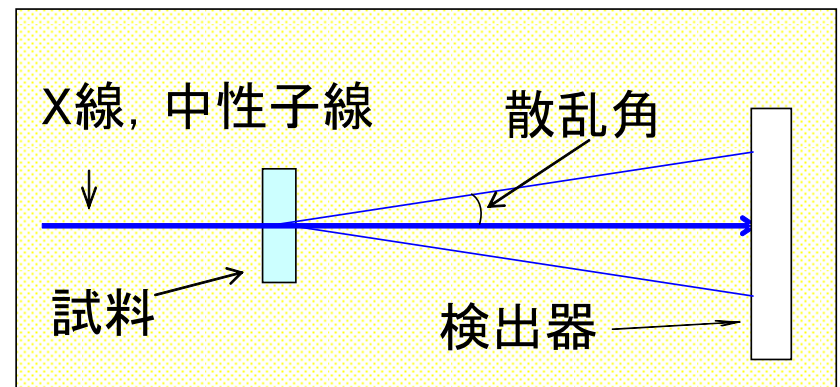
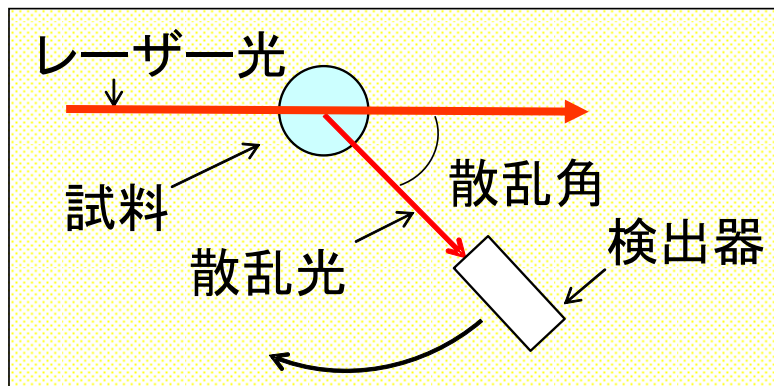
**散乱法** → 波長と散乱角を変えることによって  
広い空間スケールと時間スケールをカバー

可視光: 450~650 nm

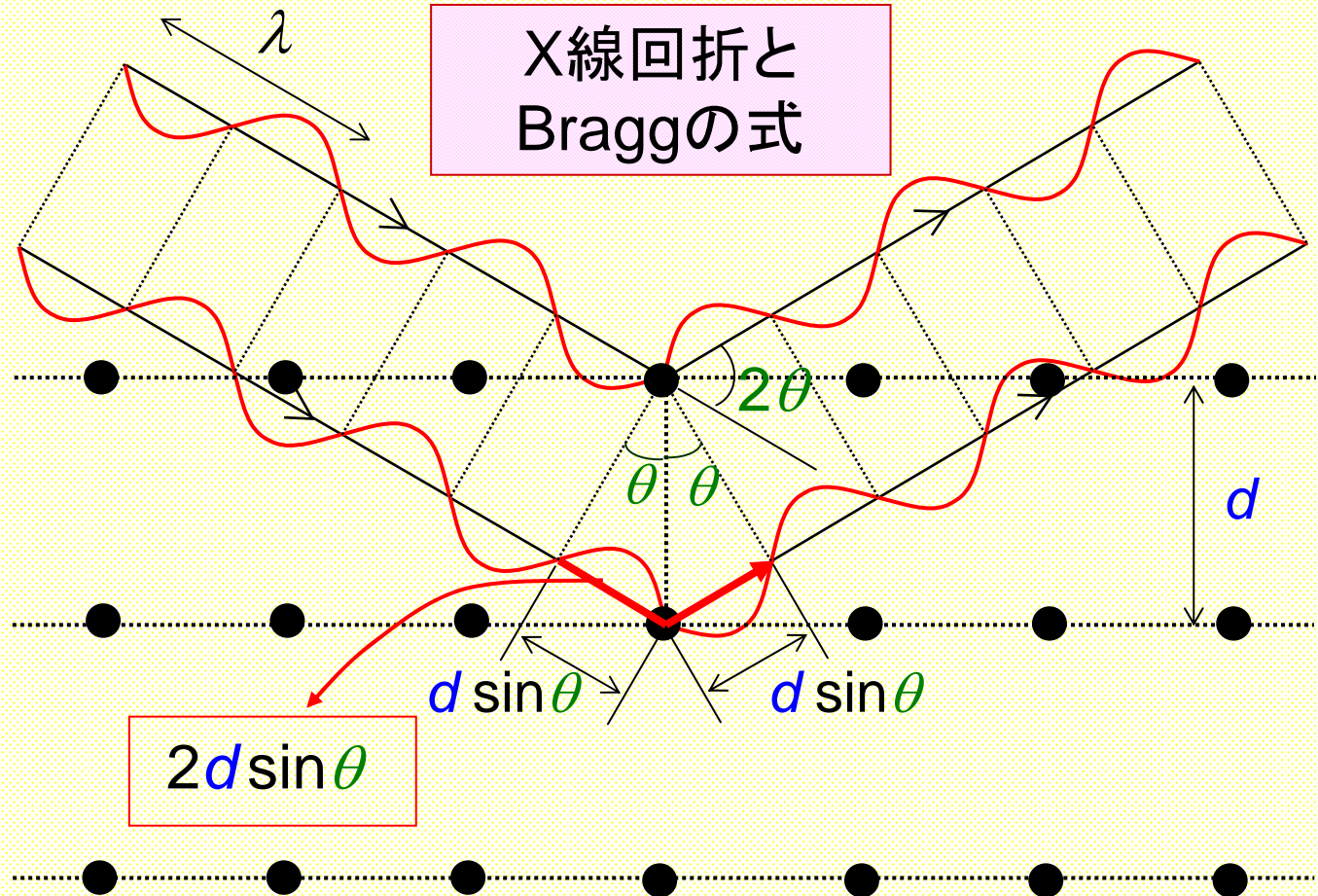
X線・中性子線: 0.1~1 nm (1nm = 10<sup>-9</sup> nm)

光散乱 { 静的な光散乱 (SLS)  
動的な光散乱 (DLS)

X線小角散乱 (SAXS)  
中性子小角散乱 (SANS)



# X線回折と Braggの式



$$2d \sin \theta$$

$$2d \sin \theta = n\lambda$$

$$d = n\lambda / (2 \sin \theta)$$



$$q \equiv 4\pi \sin \theta / \lambda$$

$$d = 2\pi n / q$$

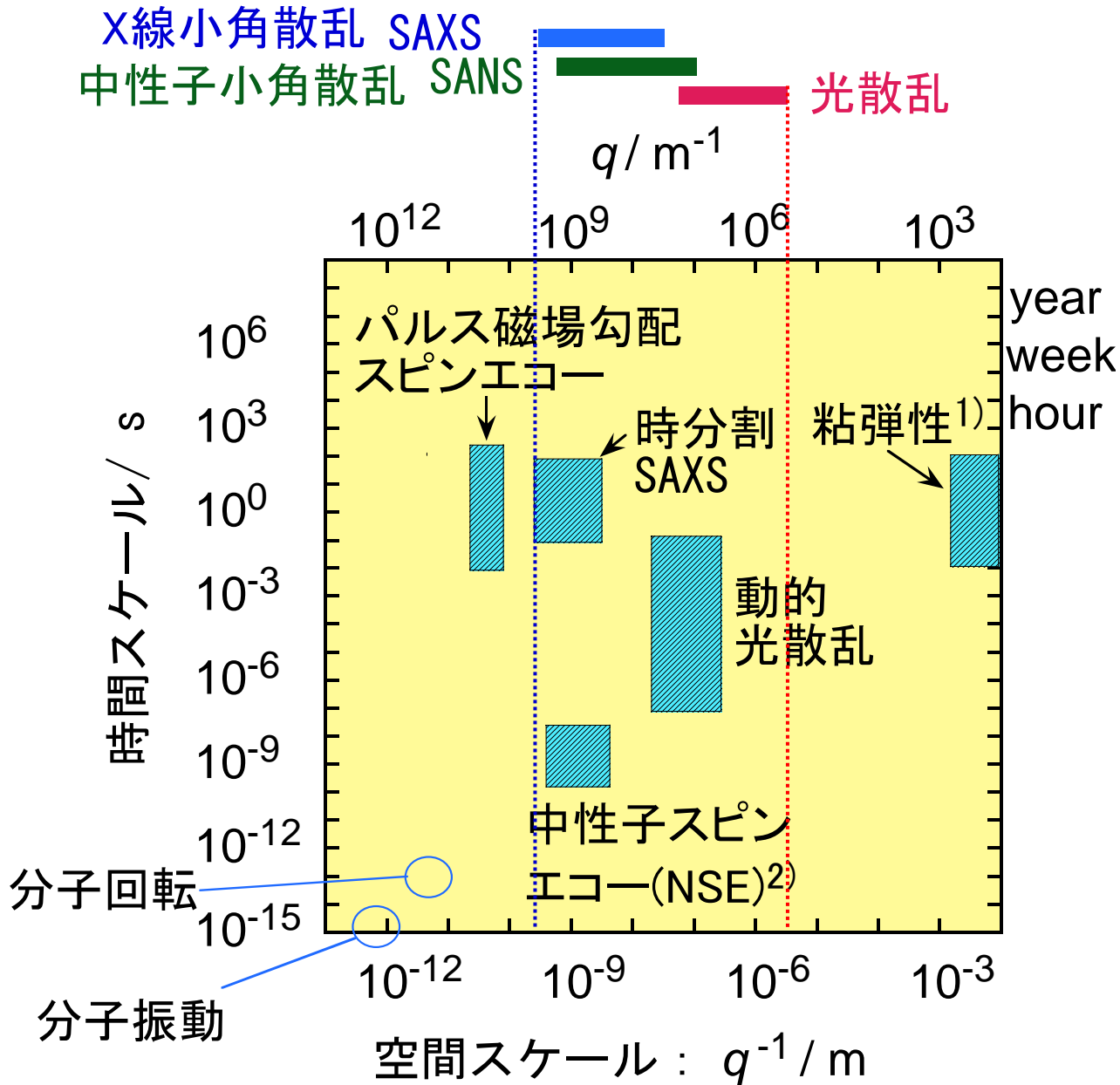
## 各種散乱法と空間スケール

$$q \equiv \frac{4\pi \sin \theta}{\lambda}$$

$$d = 2\pi n / q$$

	$\lambda/\text{nm}$	$2\theta/^\circ$	$d$
X線小角散乱 (SAXS)	0.15	0.2~7	1 ~ 40 nm
中性子小角散乱 (SANS)	0.5 ~ 1.2	0.05 ~ 20	1 ~ 1000 nm
光散乱	450~650	20~150	0.2 ~ 2 $\mu\text{m}$
小角光散乱 (SALS)	450~650	3 ~ 20	2 ~ 10 $\mu\text{m}$

# 測定手法と時間・空間スケール





## 両親媒性分子集合体の特徴

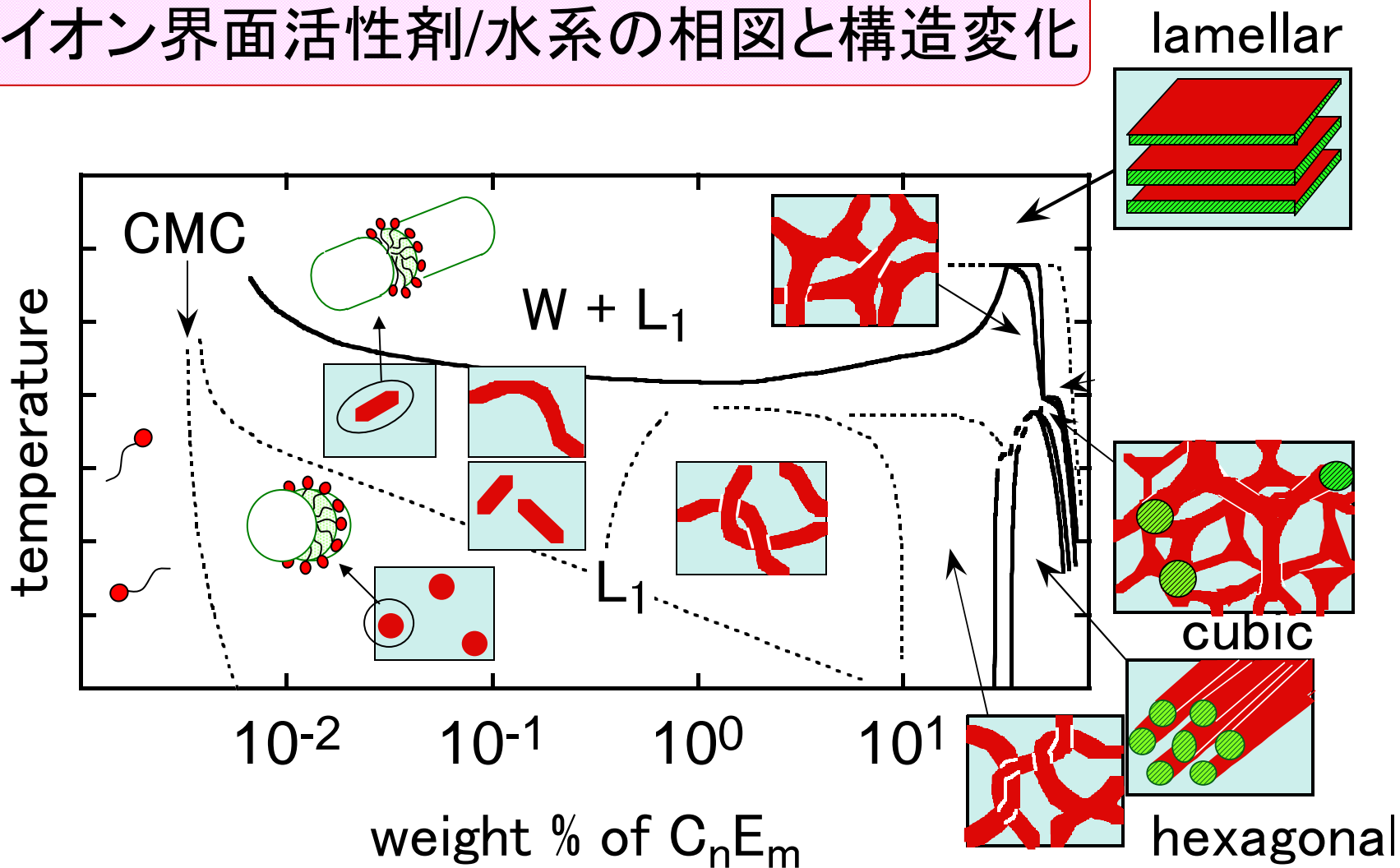
1. 「界面」の形成 → ゆらいだ「形状」を持つ

2. 微小な条件変化により, 形状が大きく変化

3. 構造の階層性: 種々の空間スケールの構造  
種々の時間スケールの運動

相転移の複雑性: 転移の際に構成単位の形が変化  
ただし1つの相の中でも連続的な変化は起こる

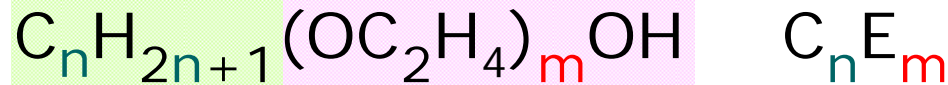
# 非イオン界面活性剤/水系の相図と構造変化



T. Kato et al., *J. Phys. Chem.* (1986, '87, '90, '93), *Langmuir* (1994, '95),  
*J. Colloid Interface Sci.* (1996), *J. Mol. Liquid* (2001).

# ポリオキシエチレン系界面活性剤

## — 代表的な非イオン界面活性剤

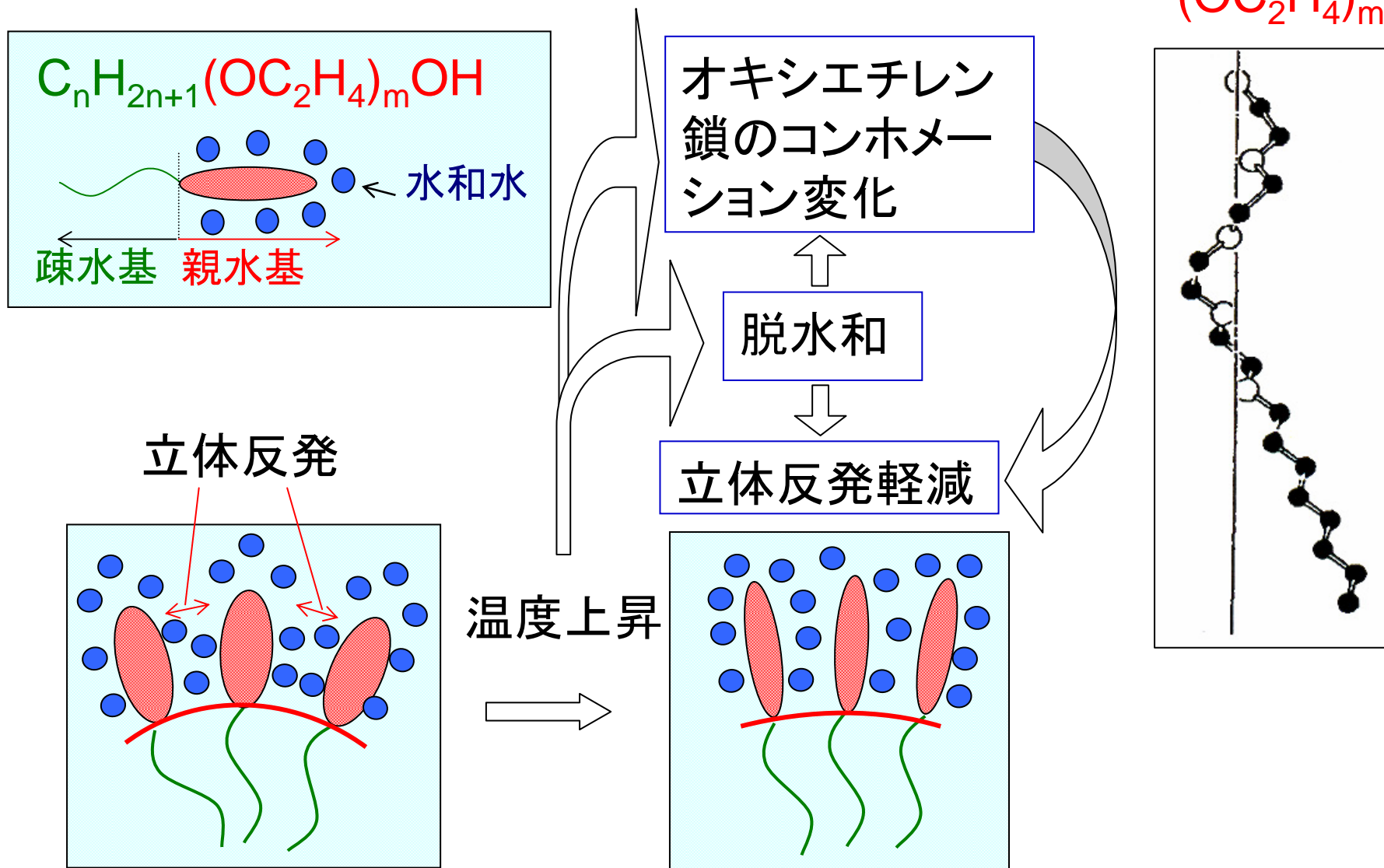


疎水基

親水基

- $n$ と $m$ の組み合わせにより疎水性・親水性の調節が可能
- 温度変化のみ(第3物質なし)で種々の相に転移
  - 相転移過程の追跡が容易
- 親水基の $^1\text{H}$ の磁気緩和時間が長い
  - NMRによる自己拡散測定容易

# 温度によるポリオキシエチレン系界面活性剤集合体の表面曲率の変化



# 両親媒性分子集合体の構造解析と物性

首都大院理工 加藤 直

1. はじめに
2. 両親媒性分子と水が作る集合体の特徴と散乱法
3. 非イオン界面活性剤/水系におけるラメラ相の構造変化と相挙動

# 非イオン界面活性剤/水系における ラメラ相の構造と相挙動

---

共同研究者： 嶺脇広二

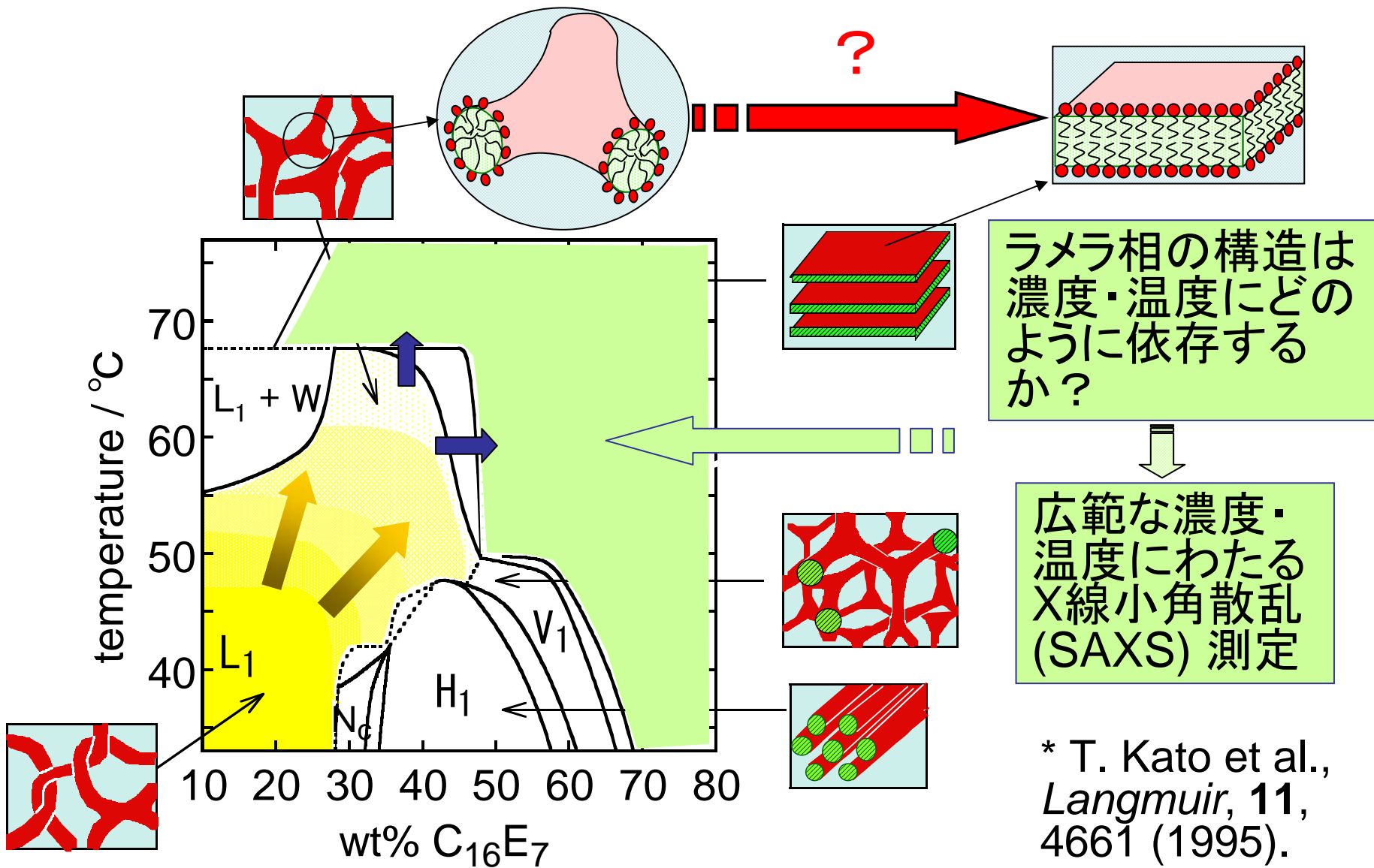
研究協力者： 吉田博久(都立大工), 今井正幸(お茶大理)  
伊藤和輝(高エネ研)

K. Minewaki, T. Kato, H. Yoshida, M. Imai, and K. Ito

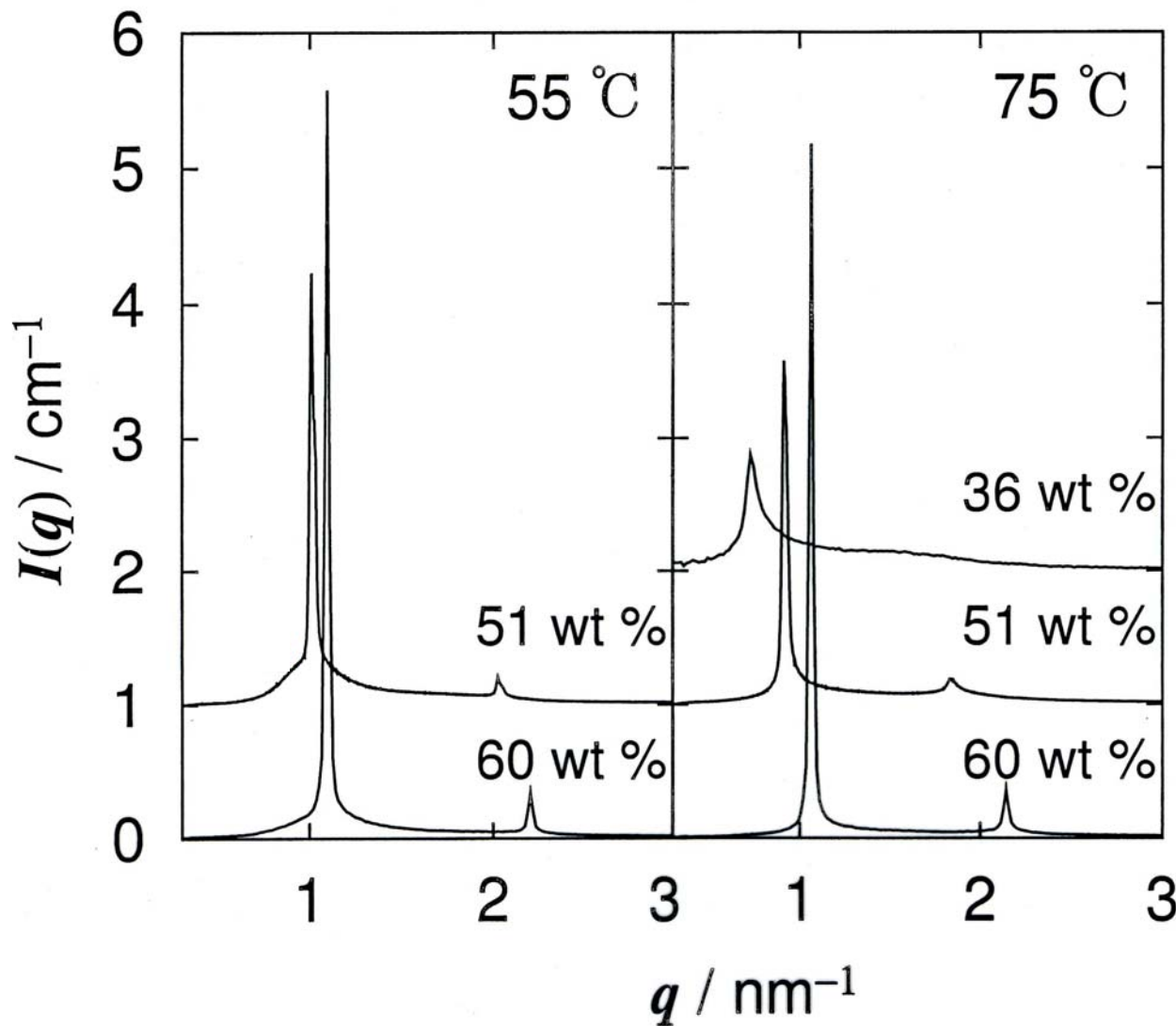
“Small Angle X-ray Scattering from the Lamellar Phase Formed in a Nonionic Surfactant ( $C_{16}E_7$ )-Water System. Analysis of Peak Position and Line Shape.”

*Langmuir*, **17**, 1864-1871 (2001).

# 非イオン界面活性剤 $C_{16}E_7$ 濃厚水溶液の構造変化\*



# SAXS Patterns in C<sub>16</sub>E<sub>7</sub>/Water System



$$q \equiv \frac{4\pi}{\lambda} \sin \theta$$

$\lambda$  : wave length  
of X-ray

$2\theta$  : scattering  
angle

No peak other  
than 1<sup>st</sup> and  
2<sup>nd</sup> diffractions

lamellar phase



# ラメラ相における繰返し距離の濃度依存性

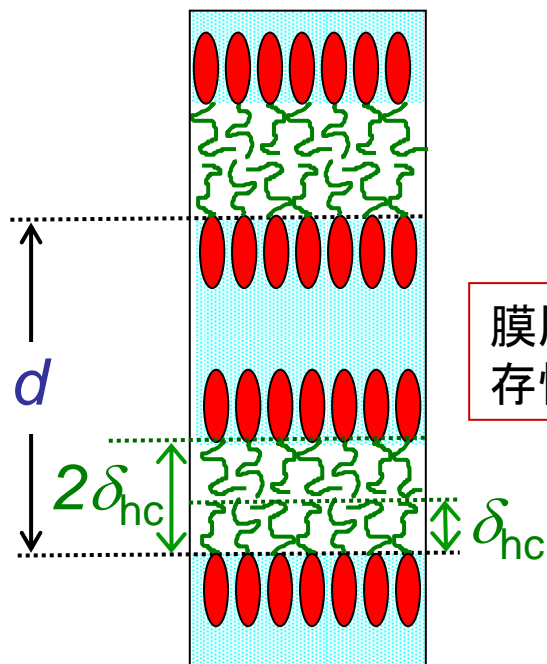
$$\phi_{hc} = 2\delta_{hc} / d$$

$$\log d = \log(2\delta_{hc}) - \log\phi_{hc}$$

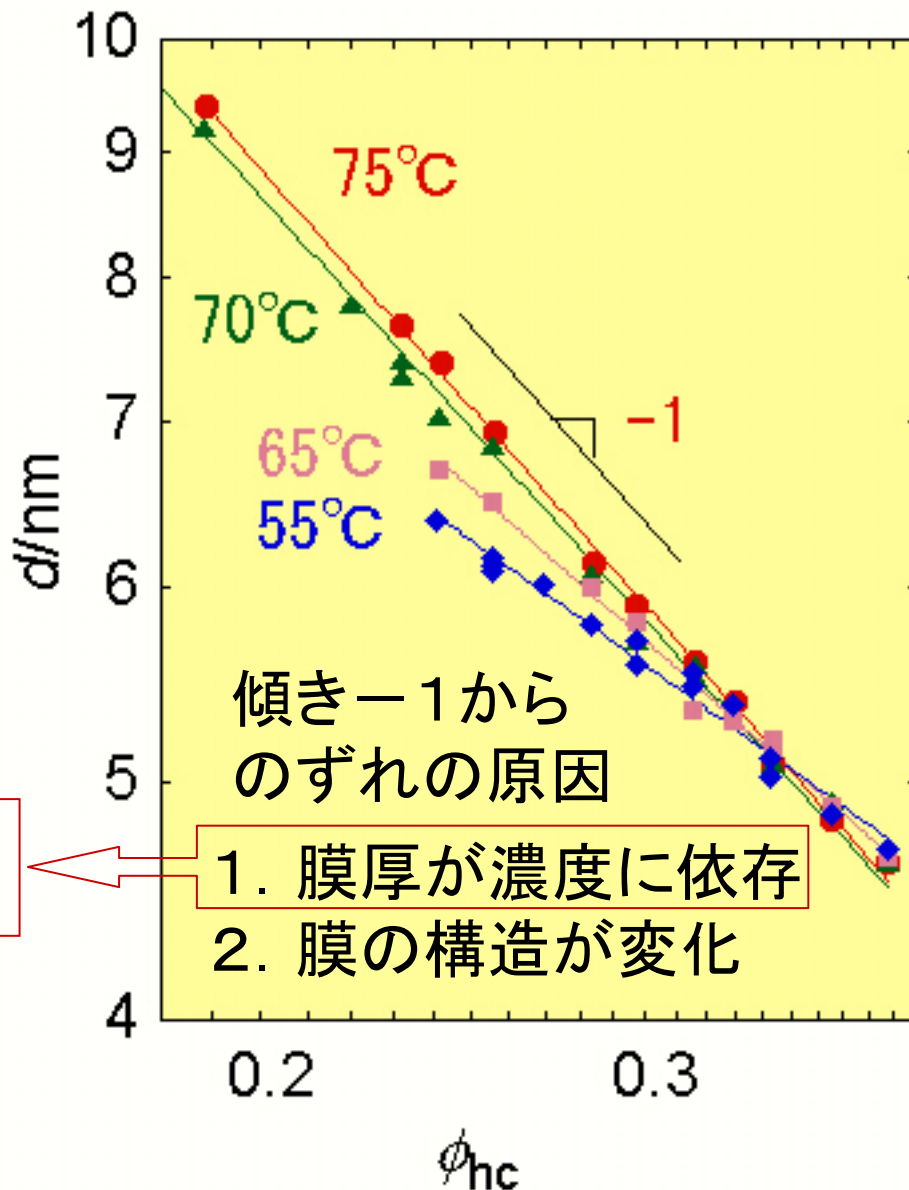
$d$ : 繰返し距離

$\delta_{hc}$ : 疎水基の長さ

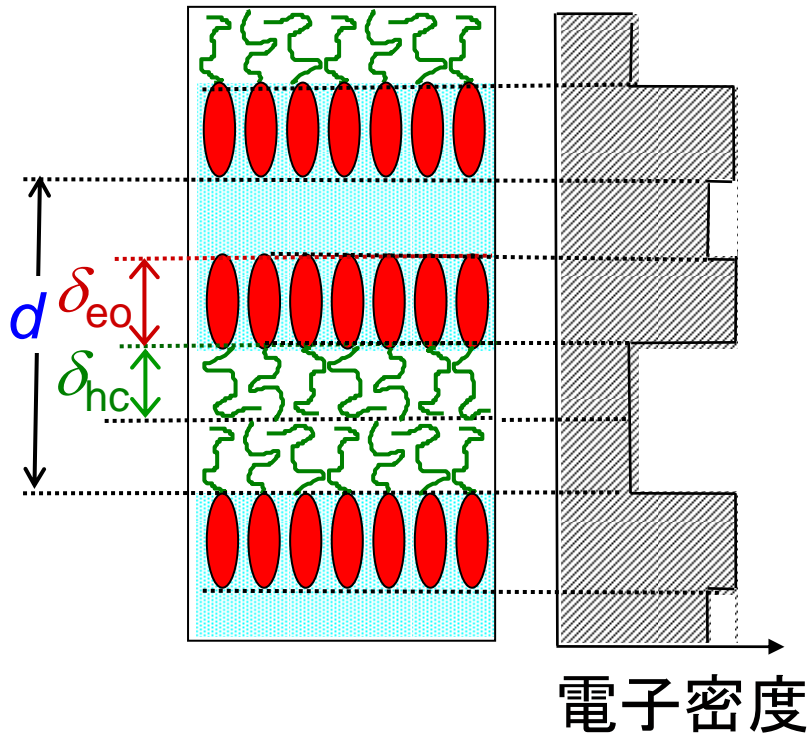
$\phi_{hc}$ : 疎水基部分の体積分率



膜厚の濃度依存性を調べる



# X線小角散乱強度の解析



$$I(q) = \frac{2\pi}{d} \frac{P(q)S(q)}{q^2}$$

$P(q)$ : 2分子膜の形状因子\*

$\leftrightarrow \delta_{hc}, \delta_{eo}$

$S(q)$ : 構造因子\*  $\leftrightarrow d, \eta$

$d$ : 繰返距離 (平均値)

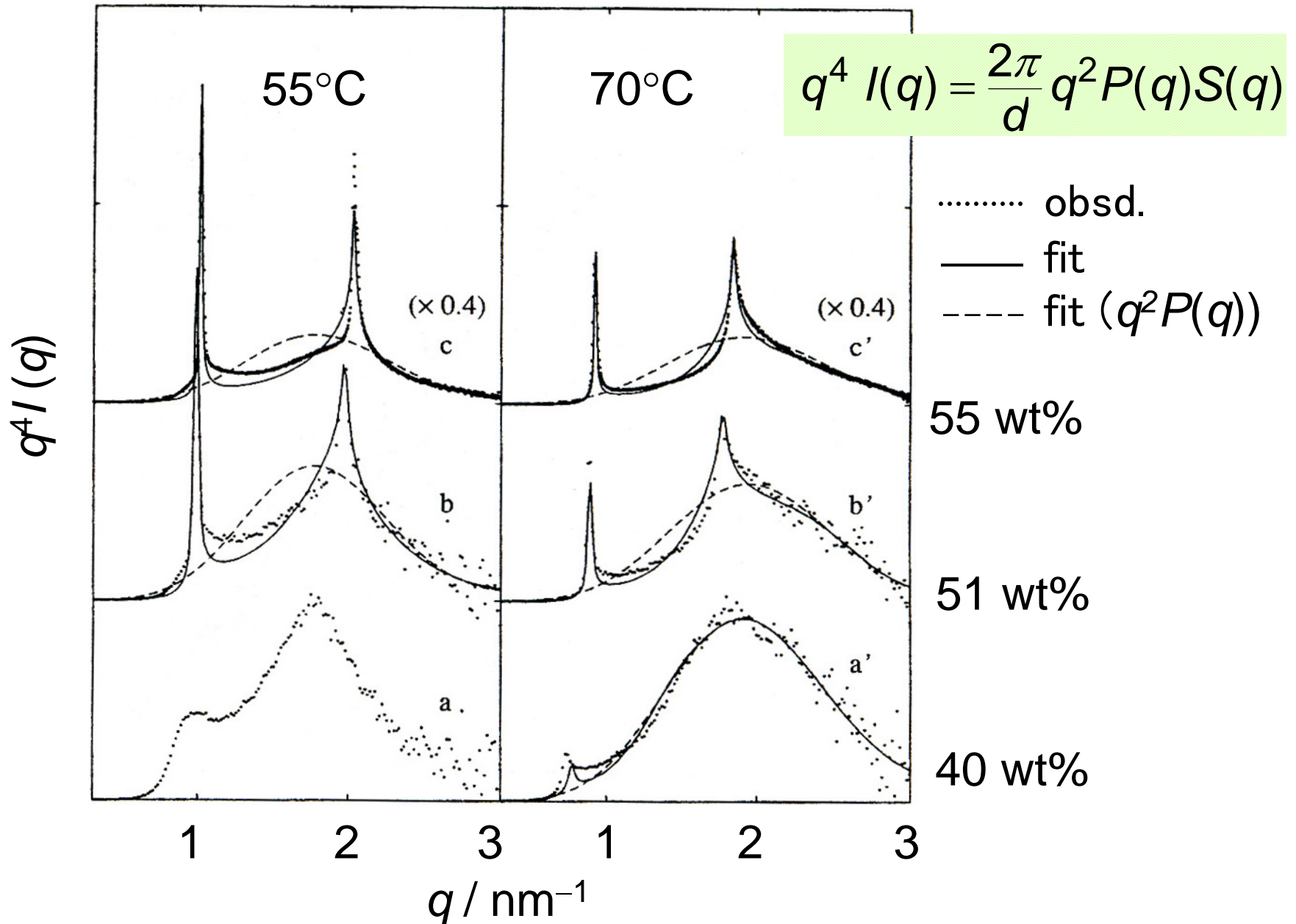
$\eta$ : 繰返距離のゆらぎ

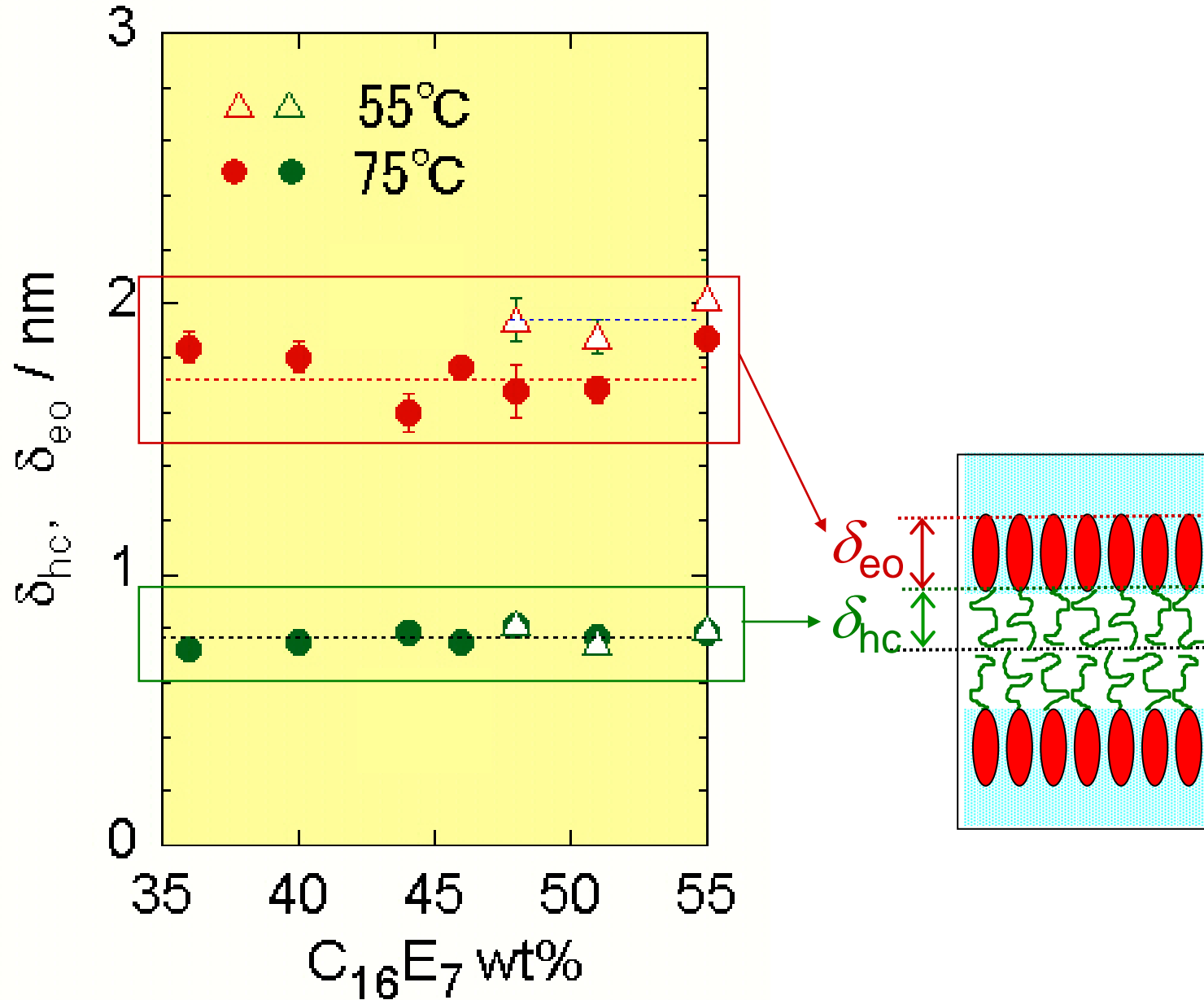
$$P(q) \propto \frac{1}{q^2} \rightarrow I(q) \propto \frac{1}{q^4}$$

$\rightarrow q^4 I(q)$ を最小二乗fitting

\* F. Nallet, R. Laversanne, and D. Roux,  
*J. Phys. II France*, **3**, 487 (1993)  
 (applied to AOT-water and DDAB-water)

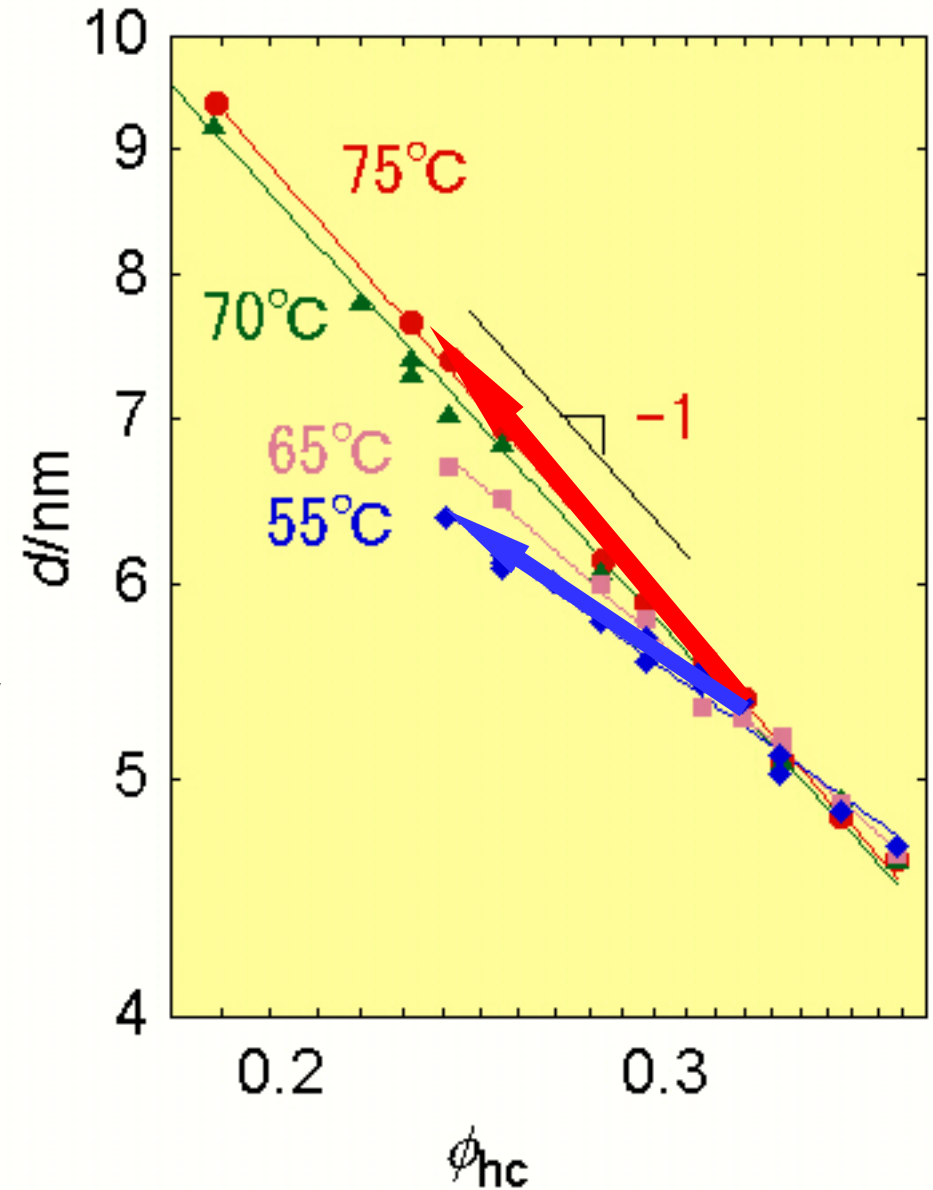
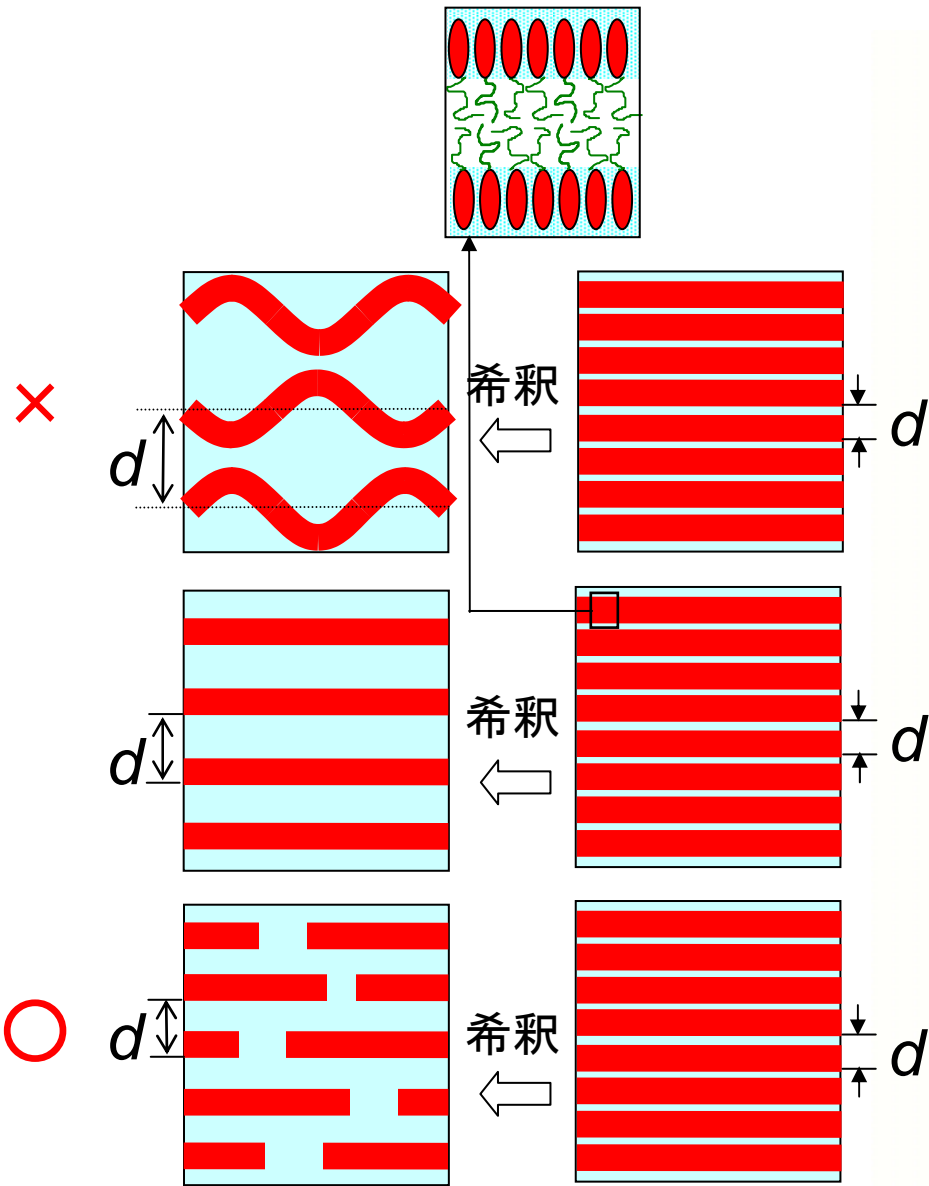
# Results of Least-Square Fittings of SAXS patterns





X線小角散乱強度の解析により  
 求めた膜厚の濃度依存性

# 希釈による膜の構造と繰返距離の変化



M. C. Holmes et al.

$C_{16}E_6$ /water system

- optical microscopy
- small-angle X-ray scattering
- $^2H$ NMR

random mesh phase  
or defected lamellar phase

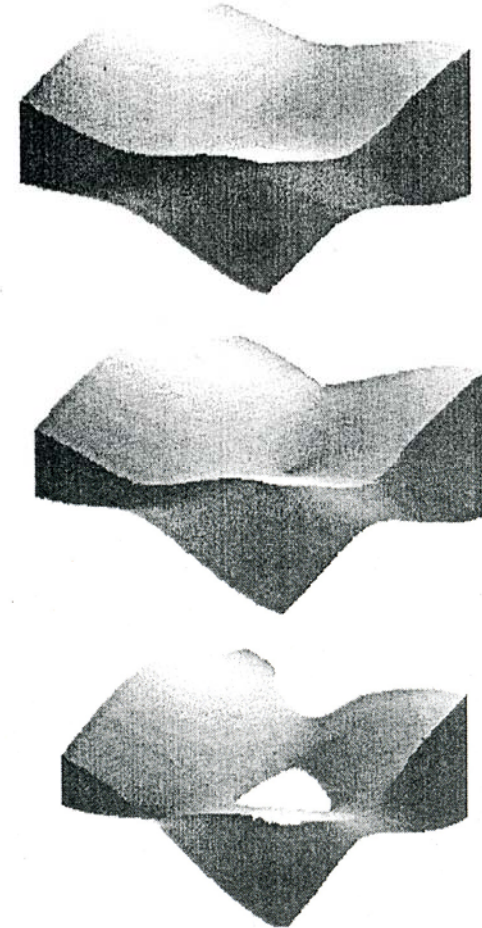
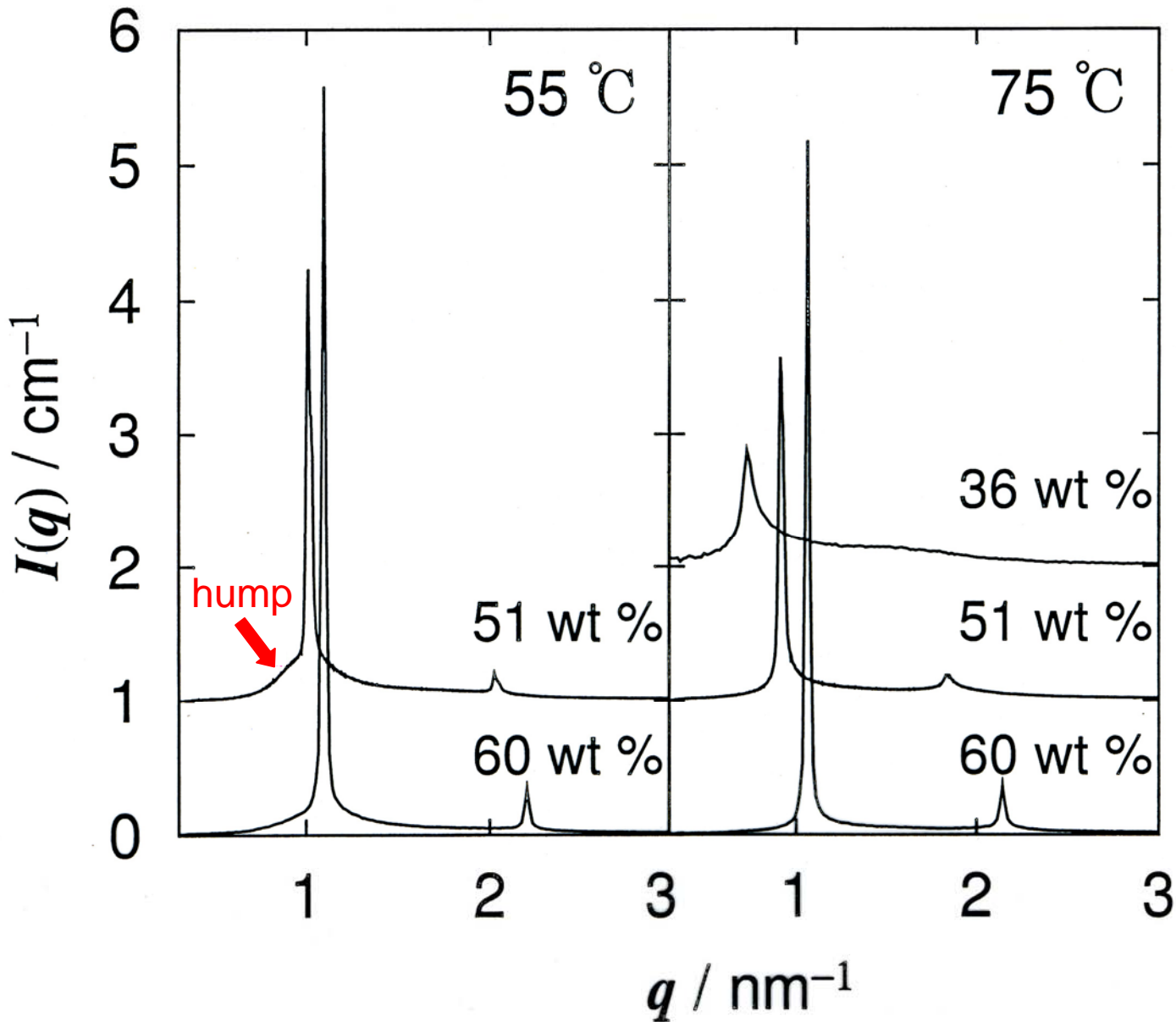


Figure 11. Schematic representation of the formation of a pore via a dimple in the  $L_{\alpha}^H$  phase as the temperature is lowered from the classical lamellar phase.

S.S. Funari, M.C. Holmes, G.J.T. Tiddy, *J. Phys. Chem.*, **98**, 3015 (1994).  
C. E. Fairhurst, M.C. Holmes, M.S. Lever, *Langmuir*, **13**, 4964 (1997)

X線小角散乱曲線の例



$$q = \frac{4\pi \sin \theta}{\lambda}$$

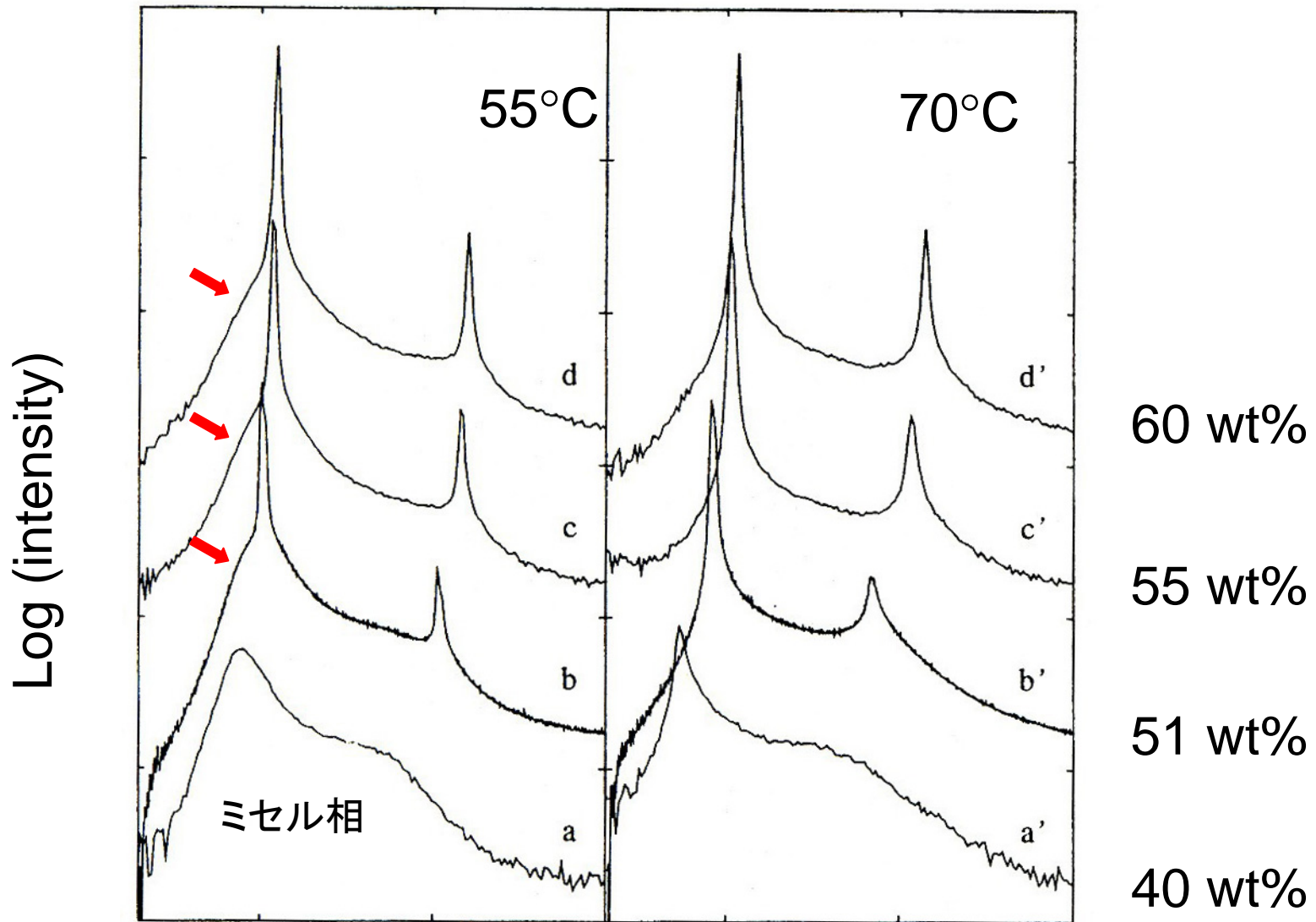
$q$ : 散乱ベクトルの絶対値

$2\theta$ : 散乱角

$\lambda$ : X線の波長

1次と2次のピークのみ

ラメラ構造

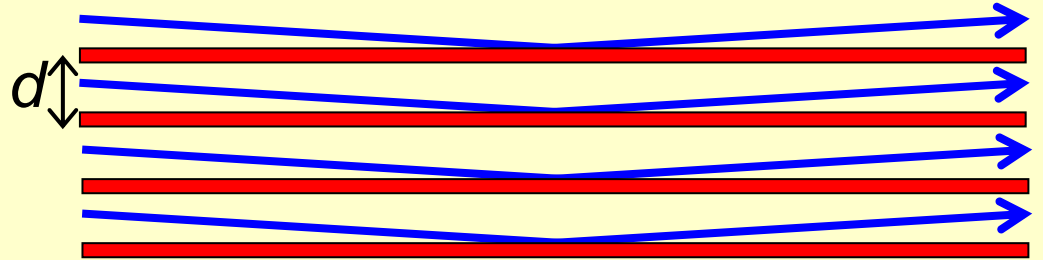


$C_{16}E_7$ /water ラメラ相からのX線小角散乱



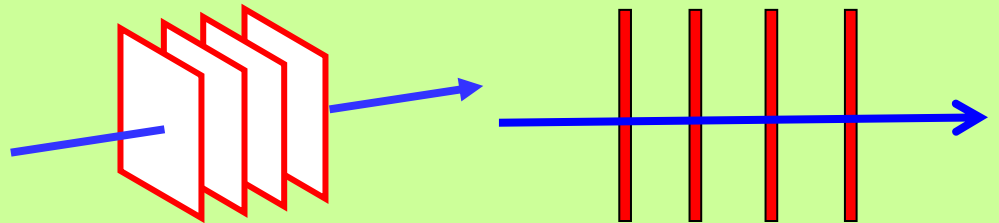
## 膜の向きと小角X線回折

小角散乱においてBragg  
の条件  $\Delta_{12} = 2d \sin \theta$   
が満たされる場合  
→ 入射ビームは膜面に  
ほぼ平行



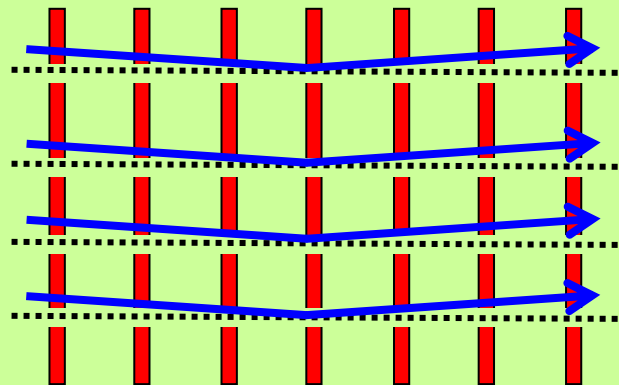
入射ビームが膜面に垂直な場合

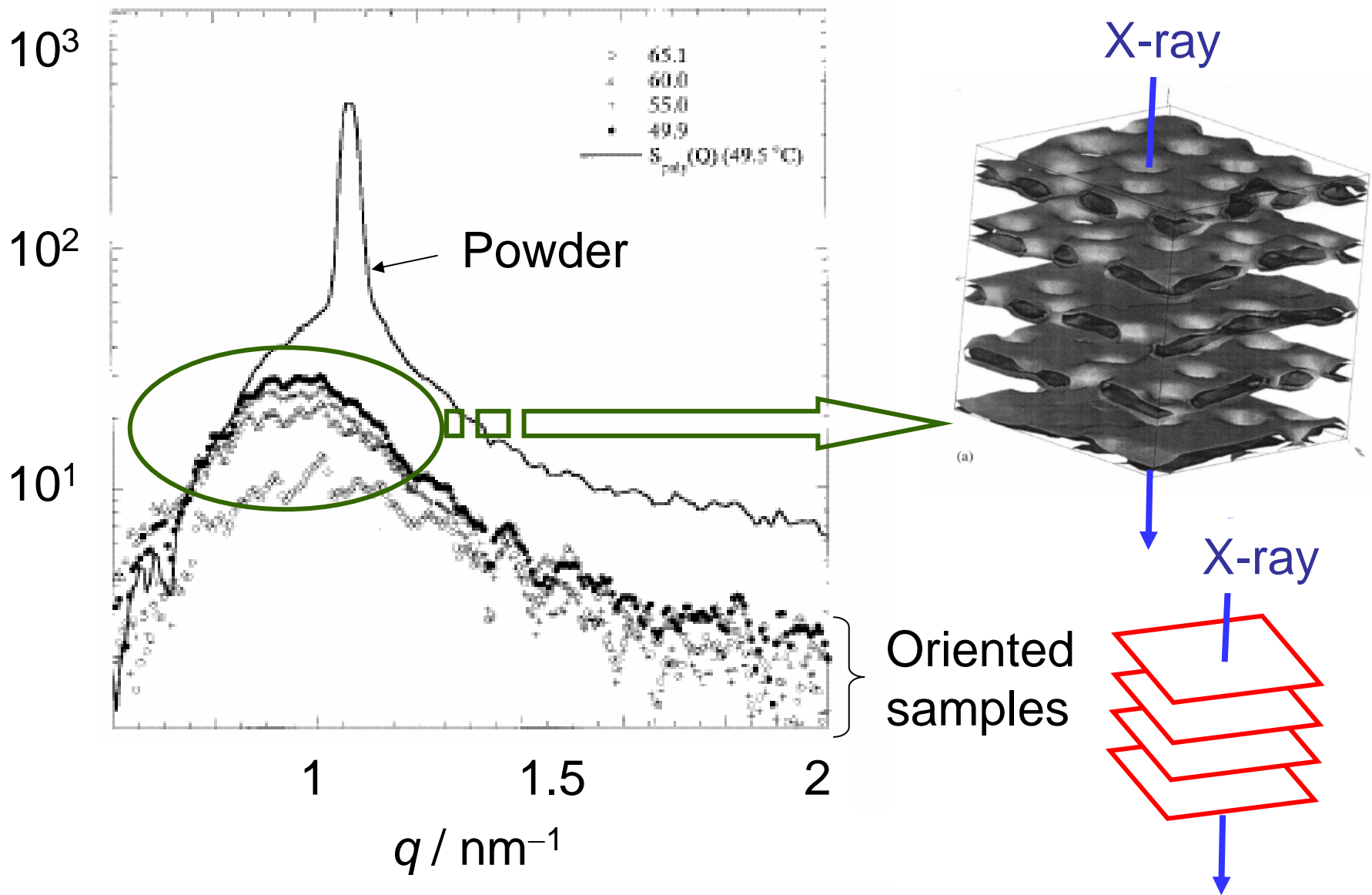
→ 回折は観測されない



膜内に規則的な欠陥が  
存在する場合

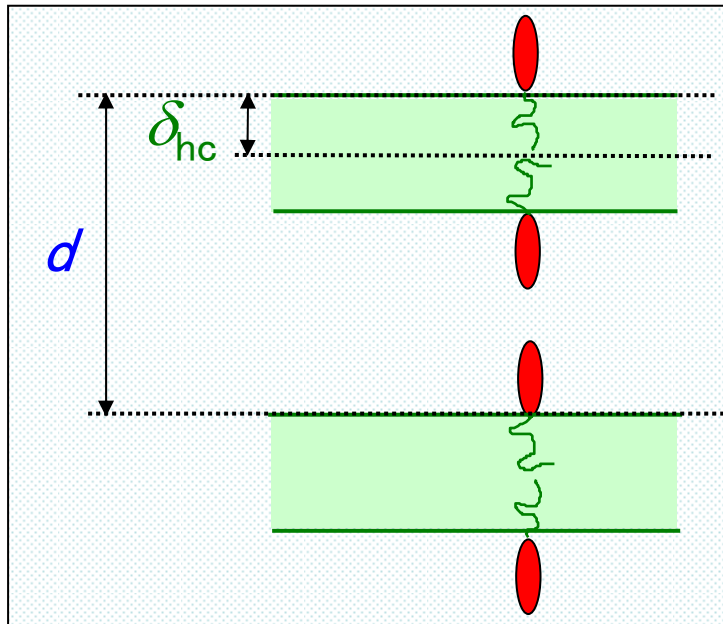
→ 回折が観測される





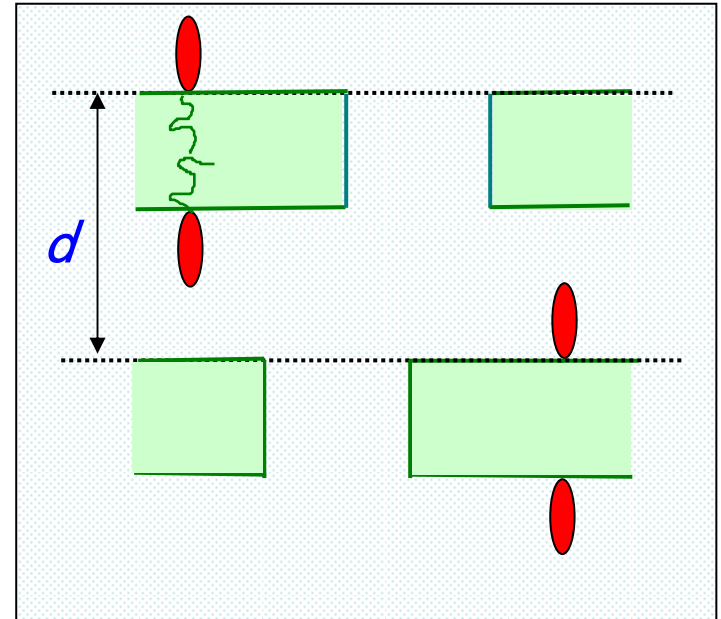
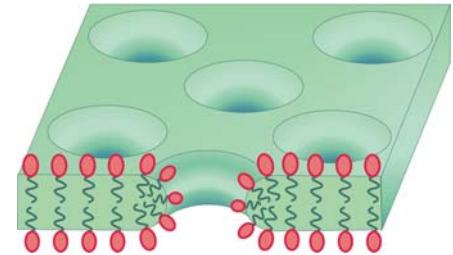
M. Imai, A. Kawaguchi, A. Saeki, K. Nakaya, T. Kato, K. Ito, and Y. Amemiya,  
*Phys. Rev. E.*, **62**, 6865 (2000).

膜に欠陥がない場合



$$\phi_{hc} = \frac{2\delta_{hc}}{d}$$

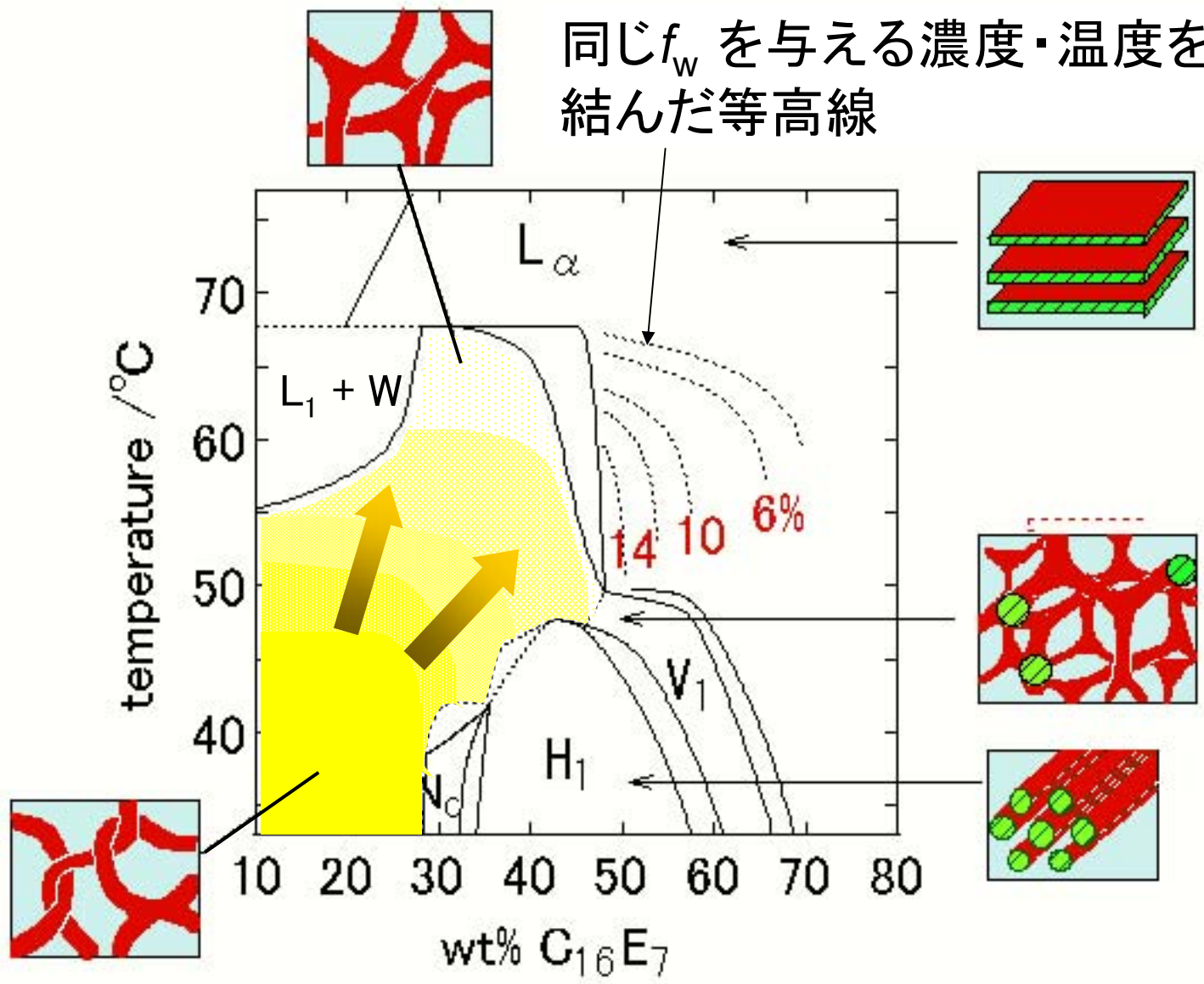
膜に欠陥がある場合

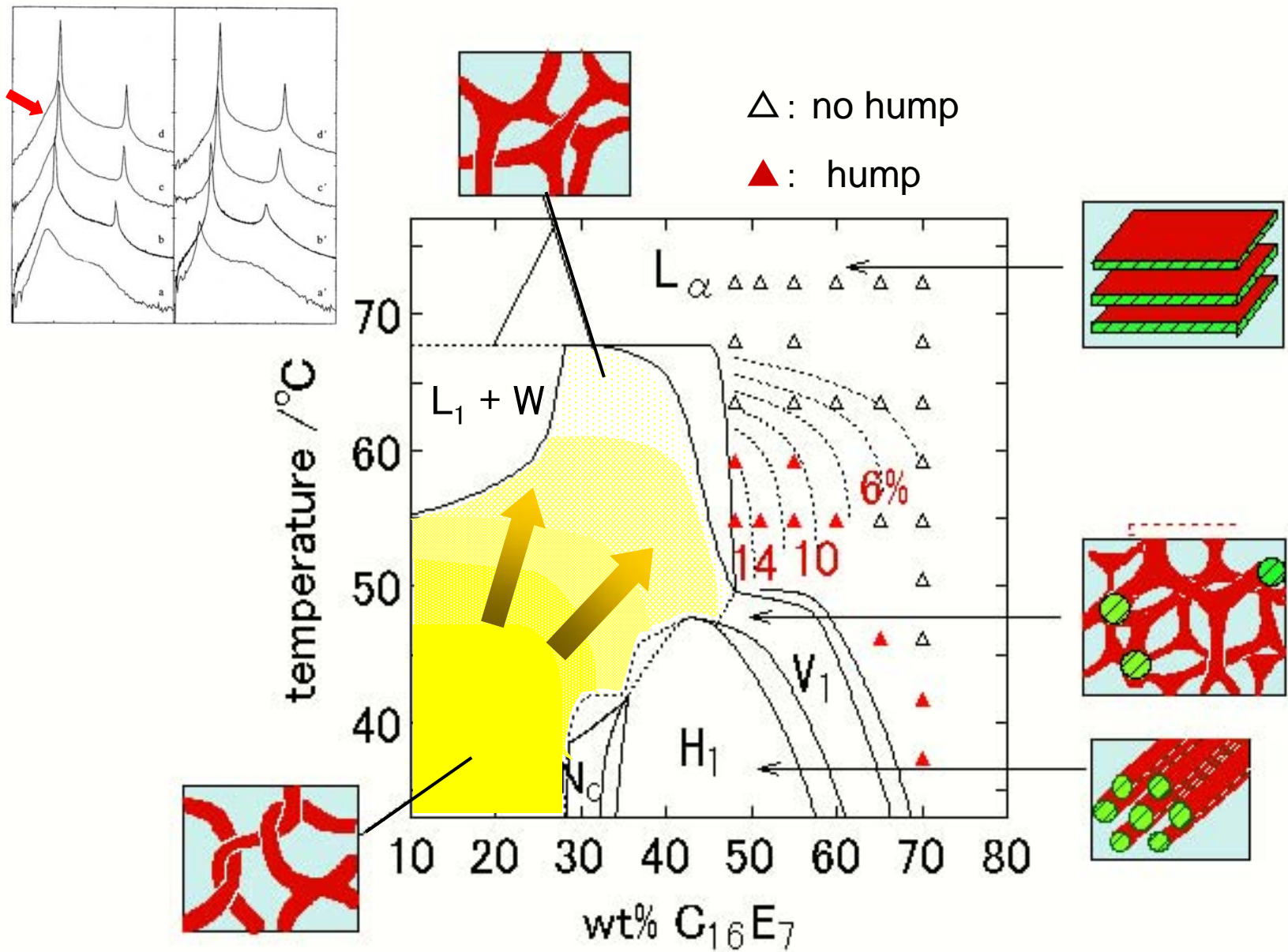


$$\phi_{hc} = \frac{2\delta_{hc}(1-f_w)}{d}$$

$f_w$ : 膜内の欠陥の体積分率

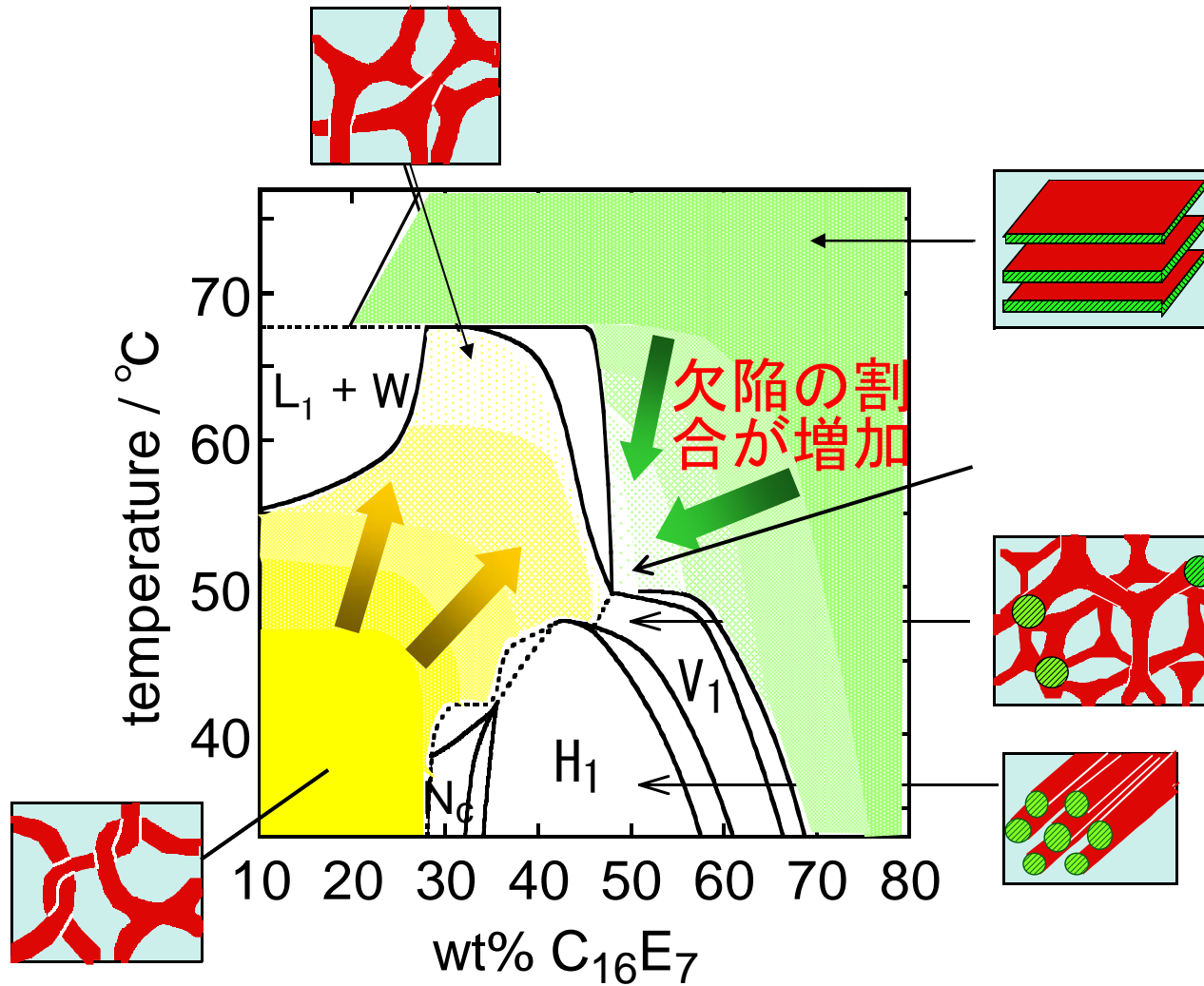
同じ  $f_w$  を与える濃度・温度を  
結んだ等高線





非イオン界面活性剤C<sub>16</sub>E<sub>7</sub>／水系の相挙動と各相の構造

# ラメラ相の構造の濃度・温度依存性



# 両親媒性分子集合体の特徴

1. 「界面」の形成 → ゆらいだ「形状」を持つ

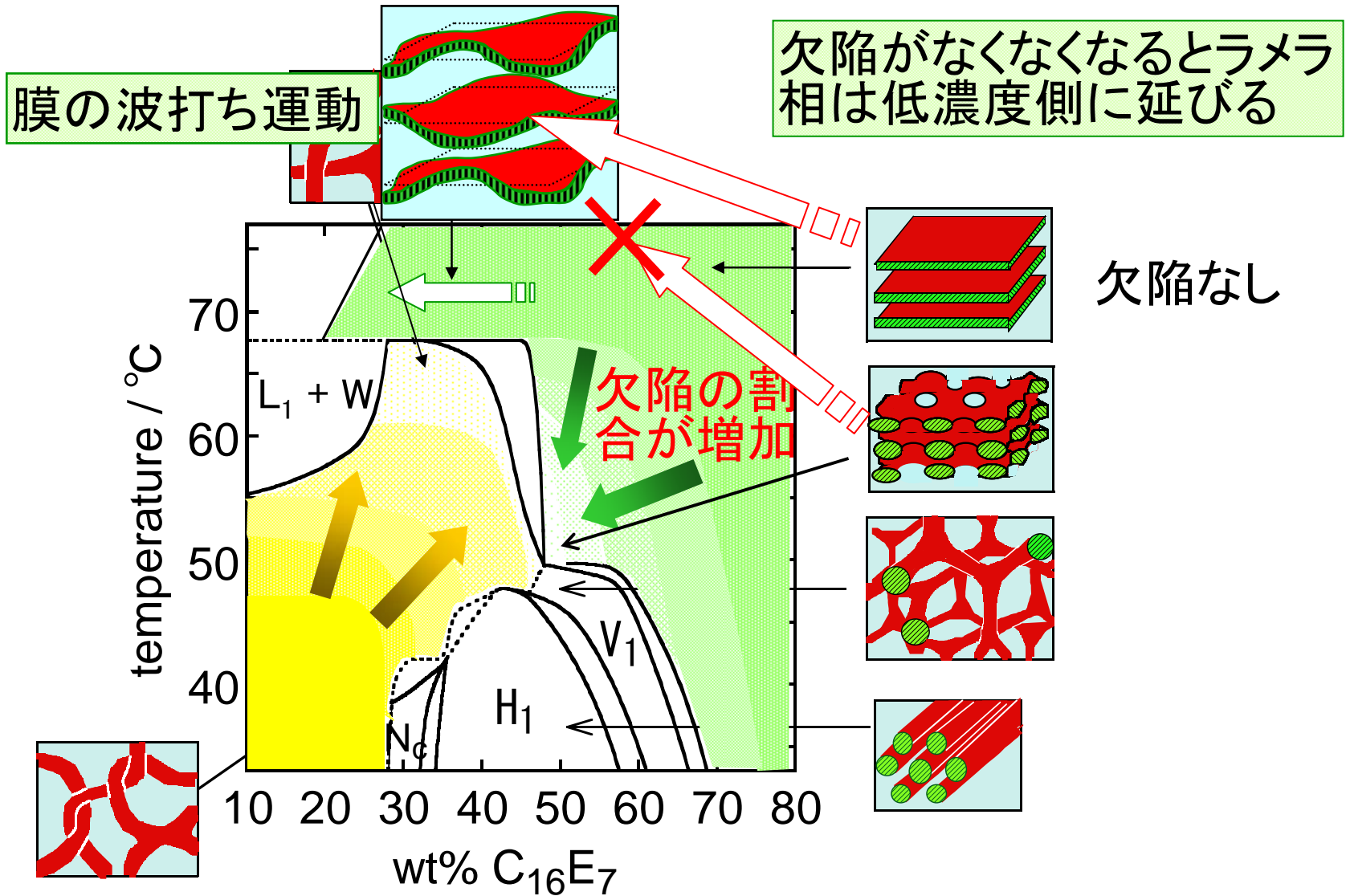
2. 微小な条件変化により, 形状が大きく変化

3. 構造の階層性: 種々の空間スケールの構造  
種々の時間スケールの運動

相転移の複雑性: 転移の際に構成単位の形が変化  
ただし1つの相の中でも連続的な変化は起こる

ある程度の条件変化には柔軟に対応し, 限度を超えると相転移(不連続な変化)が起こる

# ラメラ相の構造の濃度・温度依存性





# ミセル/ラメラ相転移の動的過程

