

超小角中性子散乱法によるモノグリセリド系界面活性剤水溶液が 形成するメゾスコピックな分子集合体の構造解析

Ultra small-angle neutron scattering studies on
the mesoscopic structures from aqueous solutions of monoglycerides.

岩田 直人¹⁾、伊藤 晨翔¹⁾、三島 卓也¹⁾、古海 誓一¹⁾

Naoto IWATA, Tokisane ITOH, Takuya MISHIMA, Seiichi FURUMI

¹⁾ 東京理科大学

(概要)

最近、我々の研究グループでは、界面活性剤であるモノグリセリドを 1~2 wt% の低濃度で水に溶解すると反射色を呈することを見いだした。モノグリセリドの二分子膜が等間隔で配列したラメラ構造を形成しているため、可視光線のブラッグ反射が生じていると考察しているものの、メゾスコピックな構造解析を行えていなかった。本実験課題では中性子散乱測定を行うことで、モノグリセリド水溶液がラメラ構造を形成していることを実証できた。また、モノグリセリドの脂肪酸基の炭素数や時間経過に伴って、モノグリセリド水溶液が形成する分子集合体の構造が変化することも見いだした。

キーワード：界面活性剤、モノグリセリド、ラメラ構造、構造色、ブラッグ反射

1. 目的

界面活性剤を水に溶解すると、その化学構造や濃度に応じて多様な形態の分子集合体を形成することが知られている。ラメラ構造はこのような分子集合体の一種であり、界面活性剤の二分子膜が等間隔で配列した構造を有している。また、ラメラ構造を形成する界面活性剤の水溶液は、二分子膜間の距離に応じた波長の光をブラッグ反射する。最近、我々の研究グループでは、単純な化学構造を有する界面活性剤であるモノグリセリドを 1~2 wt% の低濃度で水に溶解するとラメラ構造を自己組織的に形成し、鮮やかな反射色を示すことを見いだした^[1]。さらに、モノグリセリドの濃度を変えることで、反射色を青・緑・赤とフルカラーで制御できた。

しかし、学術的に重要な課題として、モノグリセリド水溶液が自己組織的に形成したラメラ構造のメゾスコピックな構造解析を行えていないことが残されていた。そのため、2023 年度に SPring-8 の BL19B2 ビームラインにおいて超小角 X 線散乱測定を行った。しかしながら、モノグリセリド水溶液の散乱プロファイルは、溶媒である純水の散乱プロファイルとほぼ完全に一致していた。このことから、水とモノグリセリドの散乱長密度差が小さいため、X 線散乱法によるモノグリセリド水溶液の構造解析は困難であると結論づけた。このような背景のもと、本実験課題では、軽元素でも散乱長密度差が大きくなる中性子散乱法 (SANS) を利用することで、モノグリセリド水溶液が形成する分子集合体のメゾスコピックな構造を解明することを目指した。

2. 方法

脂肪酸基の炭素数が異なるモノグリセリドをそれぞれ 1~10 wt% の濃度で重水に溶解し、SANS 測定を行った。広い散乱ベクトル (q) 範囲でのプロファイルを得るため、カメラ長を 2 m、4 m、10 m と変化させながら測定を行った。照射時間はそれぞれ、10 分、15 分、30 分とした。さらに超小角側のプロファイルを得るために、集光レンズを用いた low- q 測定も行った。low- q 測定の際の照射時間は 1 時間とした。これら 4 つの条件で測定した散乱プロファイルに対して透過率を考慮しながらバックグラウンド処理を行ったうえ、構造解析を行った。

3. 結果及び考察

安定的に反射色を呈する 1~2 wt% のモノグリセリド水溶液の散乱プロファイルにおいては、散乱強度が q^{-2} に比例する領域が見られたため、モノグリセリド分子が膜状の集合体を作っていることが示唆された。

さらに小角側には、膜間距離に相当するピークが見られた。このピーク位置から算出した膜間距離 (d) をもとに、以下に示すブラッグの式で理論的な反射波長 (λ) を算出した。

$$\lambda = 2nd \quad (1)$$

ここで n はモノグリセリド水溶液の屈折率である。今回はモノグリセリド水溶液の濃度が低いため、 n は水の屈折率と同等であると仮定して計算を行ったところ、反射波長の実測値とよく一致した。さらに、モデルフィッティングにより、膜厚が約 2 nm であると求められた。モノグリセリド分子の化学構造を考えると、おおそ分子 2 つ分に相当することから、二分子膜を形成していることがわかった。これらの結果より、モノグリセリド水溶液がラメラ構造を形成していると判断した。

また、モノグリセリドの濃度が増大するにつれ、膜間距離に相当するピークが広角側にシフトした。さらに、ピーク形状がシャープになっただけでなく、3 wt%以上の濃度においては二次ピークも観測できるようになった。このことから、モノグリセリドの濃度が増大するにつれて二分子膜の膜間距離が狭まるとともに、ラメラ構造が安定化することが示唆された。一方で、モノグリセリドの濃度が 7 wt%以上のサンプルにおいては、散乱強度が q^{-4} に比例する領域が見られたため、モノグリセリド分子が球状のミセル構造を形成していることがわかった。このようなラメラ構造からミセル構造への転移は、他の界面活性剤分子の水溶液でも見られる現象であるため、妥当であると考えている^[2]。

これだけでなく、モノグリセリドの脂肪酸基の炭素数によっても、水溶液の SANS プロファイルが大きく変化することを見いだした。脂肪酸基の炭素数が少ないモノグリセリドの水溶液の場合、調製直後は反射色を呈するものの、時間経過に伴って無色透明に変化した。この水溶液の SANS 測定を行なったところ、膜間距離に相当するピークが非常にブロードであったことから、時間経過に伴って二分子膜の配列が乱れたことで反射色を呈さなくなったことがわかった。一方で、モノグリセリドの脂肪酸基の炭素数が多い場合、その水溶液は時間経過とともに白濁した。SANS プロファイルでは広い q 範囲で散乱強度が q^{-4} に比例していたことから、ラメラ構造ではなく、球状のミセル構造を形成していることが示唆された。以上のようにして、SANS 測定によりモノグリセリド水溶液がラメラ構造を形成していることを実証するとともに、ラメラ構造の形成には、適切な鎖長のモノグリセリドを使用する必要があることを確認できた。

[謝辞]

本実験課題を実施するにあたり、多大なご支援を頂いた原子力研究開発機構の元川竜平博士に心より感謝申し上げます。

4. 引用(参照)文献等

- [1] 古海 誓一・服部 美咲・荻原 裕己・岩田 直人, 特願 2023-074860.
- [2] B. Cao *et al.*, *J. Phys. Chem. Lett.* **2021**, 12, 4484–4489.