

小角散乱による界面活性剤集合体の構造解析

Structural Analysis of Surfactant Assemblies by Small-Angle Scattering

吉村 倫一

Tomokazu YOSHIMURA

奈良女子大学研究院自然科学系化学領域

Research Group of Chemistry, Division of Natural Science,
Nara Women's University

1. はじめに

界面活性剤などの両親媒性化合物は気／液や液／液、固／液などあらゆる界面に吸着し、水溶液中ではミセルやベシクルなど種々の構造の分子集合体を形成する。界面活性剤は2大物性と言われる界面吸着と分子集合体を用いて、化粧品、塗料、洗浄などさまざまな分野で使用されている。例えば、界面活性剤が液／液界面に吸着すると、界面張力の低下や乳化などの機能を発揮し、この機能を使って化粧品や食品などの応用に展開できる。すなわち、界面活性剤を各分野で使用するためには、その界面吸着や分子集合体の性能を十分に把握しておく必要がある。本講演では、我々が近年、性能の向上や高機能性の発現を目指して開発した単一鎖長非イオン性界面活性剤、両親媒性 dendrimer、両親媒性オリゴマーなど、特異な構造を有する両親媒性化合物が水溶液中で形成する分子集合体のナノ構造について、X線および中性子小角散乱 (SAXS、SANS) を中心に、動的光散乱 (DLS)、低温透過型電子顕微鏡 (cryo-TEM)、光学顕微鏡、レオロジーなどの手法を用いた解析例を紹介する。

2. 単一鎖長非イオン界面活性剤

非イオン界面活性剤は、安全性、低刺激性、乳化性、洗浄性など種々の機能をもつため、化粧品や洗浄、食品などの幅広い多くの分野で用いられている。なかでも、ポリオキシエチレン (EO) 鎖を親水基に有するEO系非イオン界面活性剤 (C_nEO_x) は、EO鎖とアルキル鎖の両鎖長によって親水性と疎水性のバランス (HLB) を自在に変えることができるため、多岐にわたる分野で使用されている。一般のEO系非イオン界面活性剤のほとんどは、アルキル鎖とEO鎖の両鎖長に分布があり単一の鎖長ではないため、各鎖長における物性を正確に把握することは困難である。そのため、分布をもたない単一鎖長のEO系界面活性剤を用いて物性を評価することは必要不可欠である。近年、我々は重合度分布の

ないEO系界面活性剤のEO鎖末端に分布のないポリオキシプロピレン (PO) 鎖を導入した単一鎖長PO-EO系非イオン性界面活性剤を合成し、これらがEO系に比べて低い臨界ミセル濃度 (CMC) や同等または高い界面活性を有し、低濃度の水溶液においてEO系と同様の会合挙動を示すものの、高濃度になるとEO系、PO-EO系において形成する会合体に違いが認められることを明らかにした。単一鎖長EO系およびPO-EO系の2種類の非イオン性界面活性剤 (C_nEO_x 、 $C_nEO_xPO_y$ 、 n 、 x 、 y はそれぞれアルキル鎖長、EO鎖長、PO鎖長で $x = 6$ のとき $n = 10, 12, 14$ 、 $x = 8$ のとき $n = 12, y = 3$ 、**図 1**) の低濃度および高濃度領域における会合体のナノ構造について紹介する。

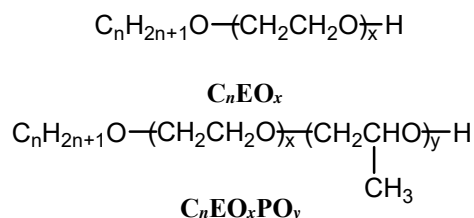


図 1 単一鎖長EO系およびPO-EO系非イオン性界面活性剤の構造

$C_{12}EO_8$ および $C_{12}EO_8PO_3$ ($100 \sim 1000 \text{ mmol dm}^{-3}$) の 25°C におけるSAXSの散乱曲線を**図 2**に、粘度のせん断速度依存性と偏光顕微鏡写真を**図 3**に示す。 100 mmol dm^{-3} の低濃度では、粘度はせん断速度に依存せず水とほぼ等しいことから小さな球状ミセルの形成が考えられる。濃度が 250 mmol dm^{-3} に増加すると $C_{12}EO_8$ 、 $C_{12}EO_8PO_3$ の粘度はせん断速度に依存せず増加したことから、棒状または紐状ミセルのような会合体に構造が転移したと考えられる。 $500 \sim 1000 \text{ mmol dm}^{-3}$ に増加すると、興味深いことに形成する会合体は両者で異なった。すなわち、 $C_{12}EO_8$ では散乱プロファイルの一次ピークと二次ピークの比が $1 : \sqrt{3}$ となり、ヘキサゴナル液晶を形成していることが示唆される。偏光顕微鏡の観察からもヘキサゴナル液晶に特有のファンライク光学組織像が確認された。粘度の結果からは、 500 mmol dm^{-3} において粘度はせん断速度に依存せず増加するのに対し、 $750 \sim 1000 \text{ mmol dm}^{-3}$ では広いせん断速度領域においてせん断速度の増加に伴う粘度の急激な減少が見られた。これより、 500 mmol dm^{-3} では配向状態の

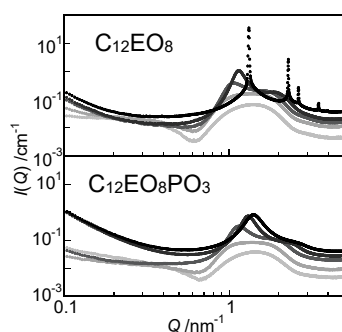


図 2 SAXSプロファイル

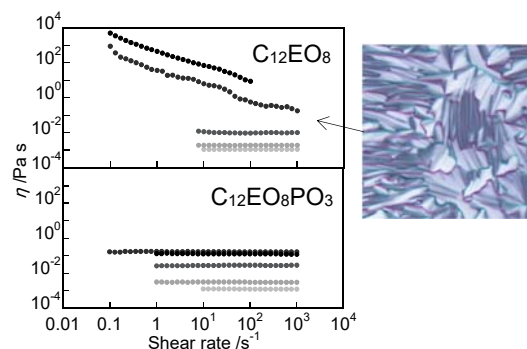


図 3 粘度のせん断速度依存性

悪い液晶を、 $750\sim 1000\text{ mmol dm}^{-3}$ では配向性の高い液晶を形成していることが考えられる。一方、 $\text{C}_{12}\text{EO}_8\text{PO}_3$ では散乱曲線に液晶特有のピークは見られず、粘度および偏光顕微鏡の観察からも液晶形成は認められなかった。これより、 $\text{C}_{12}\text{EO}_8\text{PO}_3$ は C_{12}EO_8 と異なり、濃度が増加しても会合体の転移は起こらずミセル構造を保持していることがわかった。これは、EO系非イオン性界面活性剤の末端に導入した疎水性のPO鎖により、秩序高い液晶の形成を妨げているものと考えられる。

界面活性剤などを保護剤に用いて調製した金ナノ粒子は、一般にTEMによってサイズを見積もられるが、SAXSを用いるとナノ粒子のサイズに加えて、凝集具合を確認することができる。SAXSより、EO系界面活性剤を保護剤に用いた金ナノ粒子は単分散に存在するのに対し、PO-EO系の金ナノ粒子は球状の粒子がいくつか凝集した構造であることがわかり、TEMの結果とも一致した。Guinierの式を用いて求めた回転半径より得られる球状のナノ粒子の粒径は、TEMで得られる粒径とほぼ一致することがわかった。

3. 両親媒性 dendrimer

dendrimerは規則的な多分岐構造からなるトポロジ的に新しい構造の樹状高分子で、1985年にTomaliaらによって発表された。dendrimerは一般の直鎖状高分子とは異なり、化学構造、分子量、分子量分布、分子形状およびサイズが制御された構造で、中心のコア、分岐構造の dendron、末端の表面から構成されている。これらに機能性素子や官能基を導入することで、dendrimerはドラッグデリバリーや人工光合成システム、分子認識、光力学療法、金属ナノ粒子合成のためのテンプレートなど様々な応用が期待されている。dendrimerの分子設計は目的とする機能に大きく依存し、近年、様々な構造の dendrimerが開発されている。その一つに、dendrimerと直鎖状高分子をハイブリッド化した Tadpole (おたまじゃくし) 型 dendrimerが開発され、両親媒性の異なるブロックからなる界面活性剤に似た構造を有するため、世代に依存した興味深い特性を示す。ここでは、アルキル鎖と dendrimer から成る Tadpole 型両親媒性 dendrimer ($\text{C}_{16}\text{-mdenGn}$, m は dendronの数で2、3、 n は世代で1~5、**図4**) のミセル形成について紹介する。

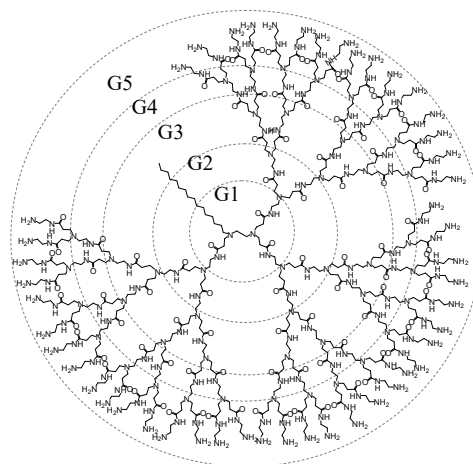


図4 両親媒性 dendrimer の構造

pH 9の低濃度溶液 (5 mmol dm^{-3}) における C_{16} -3denGn ($n = 1 \sim 5$) のSANS曲線を図5に示す。散乱ベクトル $Q > 0.07 \text{ \AA}^{-1}$ において、いずれも Q^{-4} に従う散乱が観測されていることから、会合体の構造は球状であることが示唆される。Guinierの式を用いて得られた回転半径は、世代には依存せず約 2.2 nm であった。低 Q 領域において、世代3~5では立ち上がりが見られたが、世代1、2では見られなかった。これは、低世代では球状ミセルが散らばって存在するのに対し、世代が高くなるとミセル同士が集まって大きな凝集体を形成していることを示唆する。一方、pH 2の溶液では、デンドリマーのアミノ基がすべてプロトン化されるため、SANS曲線は $Q = 0.06 \sim 0.09 \text{ \AA}^{-1}$ 付近にミセル間の静電的反発に起因するブロードなピークプロファイルが観測された。このピーク位置は濃度の増加とともに高 Q 側にシフトし、ミセル間の距離が近づいたことがわかった。また、pH 2の溶液でもpH 9で見られた低 Q 領域での立ち上がりが同様に観測された。世代2では、 $5 \sim 25 \text{ mmol dm}^{-3}$ の低濃度で立ち上がりは見られなかったが、濃度が 100 mmol dm^{-3} に増加すると立ち上がりが観測され、ミセルの凝集体が示唆された。これはDLSの結果と一致した。

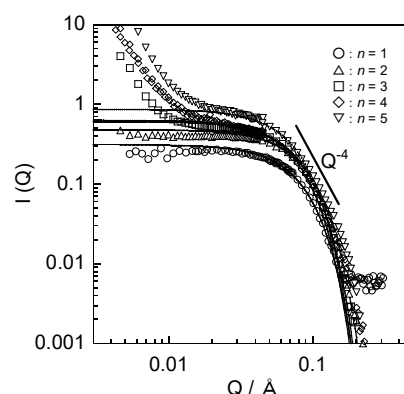


図5 SANSプロファイル

4. 両親媒性オリゴマー

オリゴマーは、ビニルモノマーと連鎖移動剤のラジカル重合によって得られる低分子量のポリマーで、低分子界面活性剤の表面張力低下能などの特性と高分子界面活性剤の乳化や分散などの特性の両方を併せもつことが知られている。ここでは、末端に1本のアルキル鎖を有し、糖のモノマーを重合した単鎖型 (C_n - m GEMA、 $n = 12, 16$ 、 m は重合度で $3.0 \sim 7.1$; 図6) の分子集合体の特性について SAXSを中心に解説する。

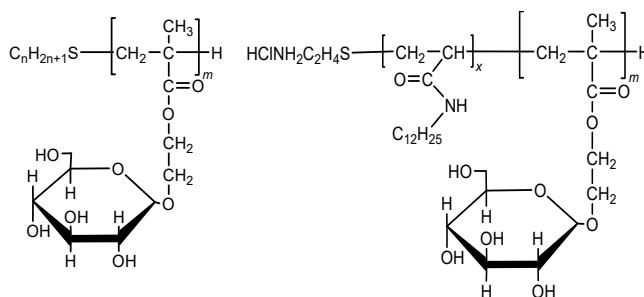


図6 構造式 (単鎖型 (左) と多鎖型 (右))

C_n - m GEMAの 25 mg mL^{-1} におけるSAXS曲線をフィッティング曲線とともに図7に示す。モデル解析より、会合体の構造は偏長楕円体状ミセルであることがわかった。重合度 $3.0, 4.0, 5.1, 7.1$ の C_{12} - m GEMAミセルの短軸の半径はそれぞれ $2.1, 2.0, 1.9, 1.4 \text{ nm}$ 、長軸の半径はそれぞれ $3.3, 3.4, 4.7, 5.6 \text{ nm}$ であり、

重合度の増加とともに長軸は長くなり、短軸は逆に短くなることから、球状に近い構造から非球状の構造になることが示唆される。会合数はそれぞれ44、33、26、19と見積もることができ、重合度の増加とともに減少したことから、ミセル内のコア部分におけるアルキル鎖の充填率は重合度が増加すると低下することがわかった。また、 C_{16} - m GEMAのSAXS曲線は鎖長12とは異なった。すなわち、SAXS曲線の低 q 領域で立ち上がりが見られ、ミセル同士の凝集が確認された。DLSより凝集体の見かけの流体力学的半径は数10 nmであった。一方、 x C_{12} - m GEMAでは、 $0.2C_{12}$ - 6.6 GEMAと $1.8C_{12}$ - 4.7 GEMAは偏長楕円体ミセル、 $3.4C_{12}$ - 3.7 GEMAは楕円体柱ミセルを形成し、アルキル鎖数によって会合体の構造が異なった。 $0.2C_{12}$ - 6.6 GEMAおよび $1.8C_{12}$ - 4.7 GEMAミセルの短軸の半径はそれぞれ1.5、2.8 nm、長軸の半径は3.7、4.8 nm、軸比は2.8、1.7となり、アルキル鎖数が増加するとミセルは大きくなり、より球状に近くなることがわかった。SAXS曲線の濃度による規格化より、 x C_{12} - m GEMAのミセルの形状は濃度に依存しないことがわかった。また、 x C_{12} - m GEMAのSAXS曲線では、いずれも低 q 領域で立ち上がりが見られなかったことから、ミセルの凝集は確認されなかった。

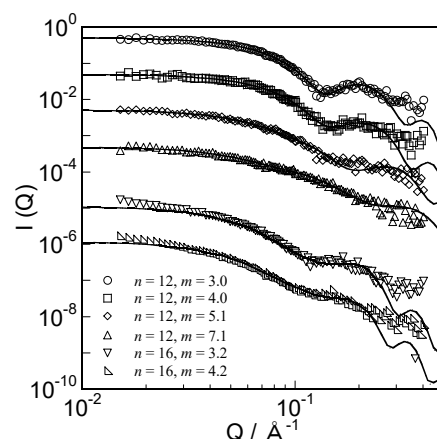
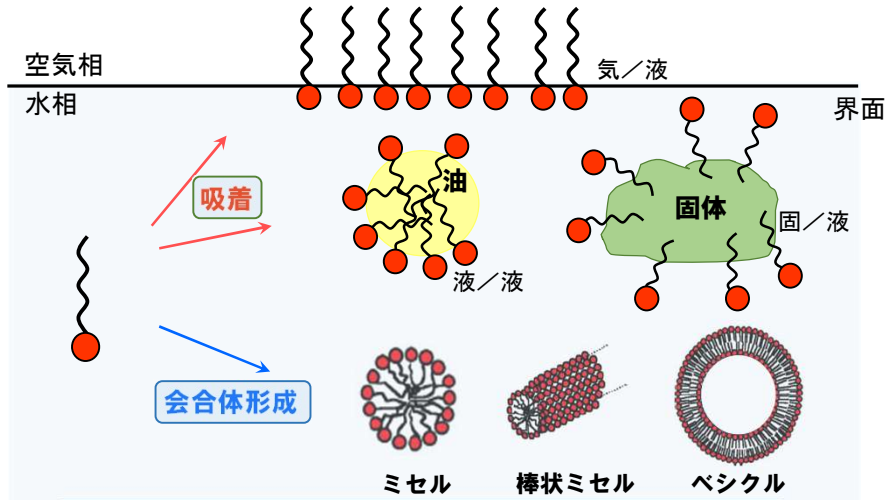


図7 C_n - m GEMAのSAXS曲線

さいごに

界面活性剤などの両親媒性化合物が形成する分子集合体のナノ構造は、上述した中性子およびX線小角散乱 (SANS、SAXS) や動的光散乱 (DLS)、低温透過型電子顕微鏡 (cryo-TEM)、光学顕微鏡、レオロジーなどの手法を用いることで明らかにすることができるが、これらの複数の測定方法を用いて構造を議論することが非常に重要である。なかでもSAXSは、集合体のコア部とシェル部の構造を明確にすることができ、会合数や水和などのパラメーターを見積もることができるので、集合体の構造解析には最も有力な手段である。

界面吸着と会合体形成



界面活性剤などの両親媒性化合物は、あらゆる界面に吸着し、水中では種々の会合体を形成する(吸着と会合の2大物性)。

会合体構造の予測

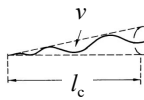
臨界充填パラメーター (CPP)

Israelachvili (1976)

界面活性剤の親水基と疎水基の占有空間に基づいたミセル構造の理論

臨界充填パラメーター (CPP)

$$CPP = \frac{v}{a_0 l_c}$$



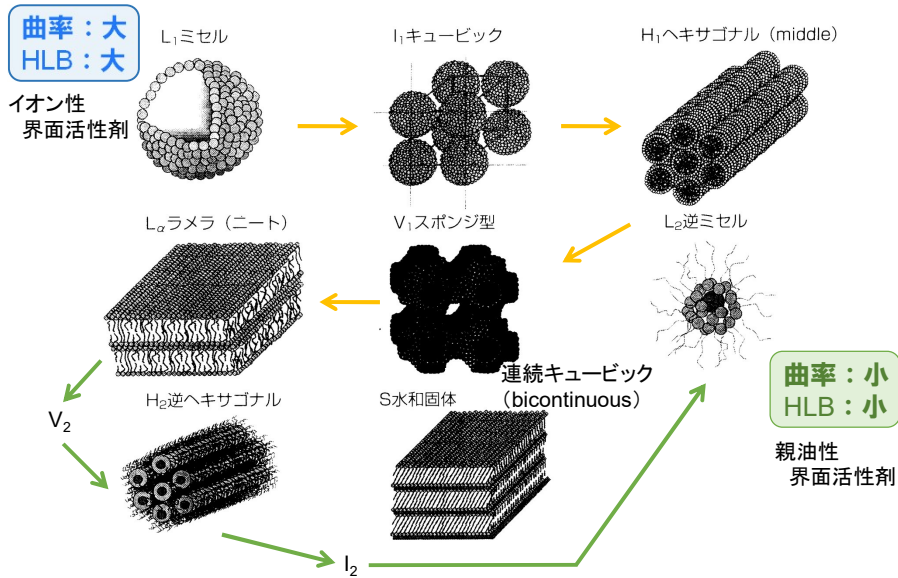
Tanford
 $l_c = (0.154 + 0.1265 n) \text{ nm}$
 $v = (27.4 + 26.9 n) \times 10^{-3} \text{ nm}^3$

a_0 : 表面張力曲線の分子占有面積

濃度や温度が変化すると会合体の構造が変わるような場合には注意が必要

界面活性剤	臨界充填パラメーター v/au_0	臨界充填形	形成される構造
大きな頭部をもつ単鎖界面活性剤: 低塩濃度における SDS	$< 1/3$	円錐	球状ミセル
小さな頭部をもつ単鎖界面活性剤: 高塩濃度中の SDS および CTAB、非イオン界面活性剤	$1/3 \sim 1/2$	切頭円錐	円錐状ミセル
大きな頭部をもつ二鎖界面活性剤、液体状界面活性剤: ホスファチジルコリン(レシチン) ホスファチジルセリン ホスファチジルグリセロール ホスファチジイノシトール ホスファチジン酸 スフィンゴエリシン、DGDC ^{ph} シヘキサデシルリン酸 ジアルキルジメチルアンモニウム塩	$1/2 \sim 1$	切頭円錐	層状 2 分子層、ベシクル
小さな頭部をもつ二鎖界面活性剤、塩濃度中のアニオン界面活性剤、和成結界面活性剤: スファチルセチルエタノールアミン スファチルセリン+Ca ²⁺	~ 1	円筒	平面状 2 分子層
小さな頭部面積をもつ二鎖界面活性剤、非イオン界面活性剤、ざり(シス)不飽和鎖、高温: 不飽和ホスファチルセチルエタノールアミン カルジオピン+Ca ²⁺ ホスファチン酸+Ca ²⁺ コレステロール、MGDC ^{ph}	> 1	逆転した切頭円錐 または くさび	逆ミセル

自己組織化の種類と構造



分子集合体の測定法

分子集合体の形状や大きさを調べる方法



光散乱
DLS・SLS

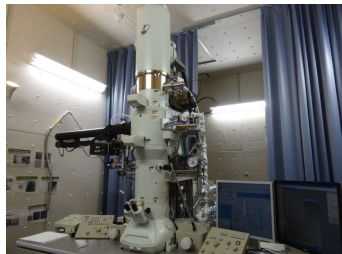
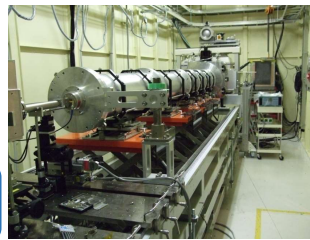
X線小角散乱
(SAXS)

中性子小角散乱
(SANS)

透過型電子顕微鏡
cryo-TEM
FF-TEM
染色法

時間分解蛍光寿命

レオロジー
粘度
粘弾性



国内の大型放射光施設

希薄な界面活性剤水溶液の分子集合体の情報を得るためには放射光を用いた小角散乱が必要不可欠

X線小角散乱の装置が設置してある日本の主な研究機関



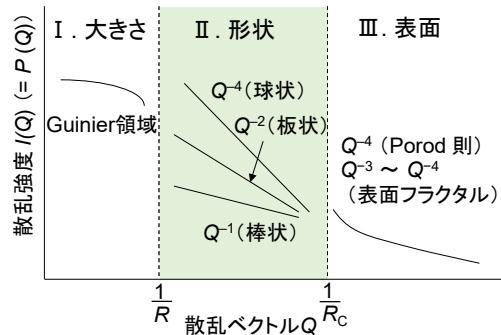
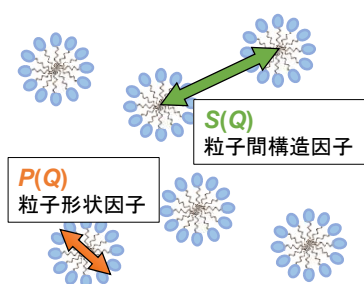
SAXS・SANS

$$I(Q) = n_p P(Q) S(Q)$$

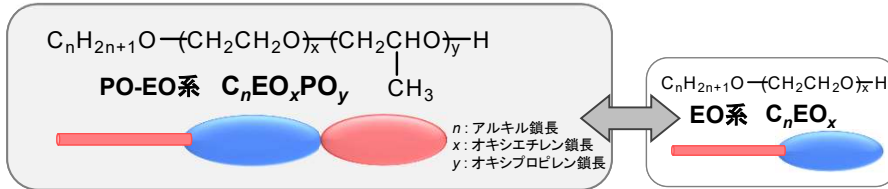
n_p : number of particles
 $P(Q)$: particle form factor
 $S(Q)$: interparticle structure factor

$$Q = \frac{4\pi \sin \theta}{\lambda} \left(\begin{array}{l} 2\theta : \text{scattering angle} \\ \lambda : \text{wavelength} \end{array} \right)$$

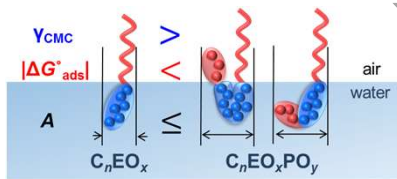
粒子間相関が無視できる場合 $S(Q) = 1$



PO-EO系非イオン界面活性剤



PO鎖の導入



- ・ 気/液界面での優れた表面張力低下能
- ・ 水溶液中での高いミセル形成能

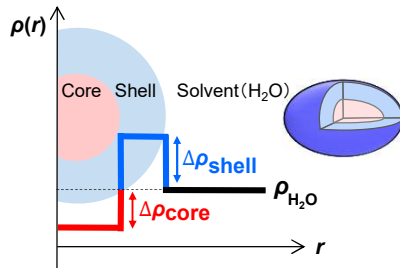
$C_{12}EO_8$ および $C_{12}EO_8PO_y$ ($y = 1, 2, 3$)
 が低濃度の水溶液中で形成する会合体の構造について、**X線小角散乱 (SAXS)** および **中性子小角散乱 (SANS)** を組み合わせた**モデル解析**により定量的な評価を行った。

Yada, S., et al. *Langmuir* **2017**, 33, 3794–3801.

SAXSとSANS

SAXSとSANSの相補利用によるミセル構造解析

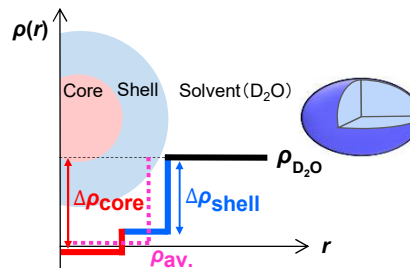
SAXS



コアとシェルのコントラスト差 **大**

コアとシェルを区別して
 ミセル内部の構造を評価可能

SANS



コアとシェルのコントラスト差 **小**

内部が均一な剛体球と仮定して、
 ミセル全体のサイズや形状の評価が容易

SAXSおよびSANSを組み合わせたモデル解析により、より精密な構造解析が可能

SAXS・SANSプロファイル

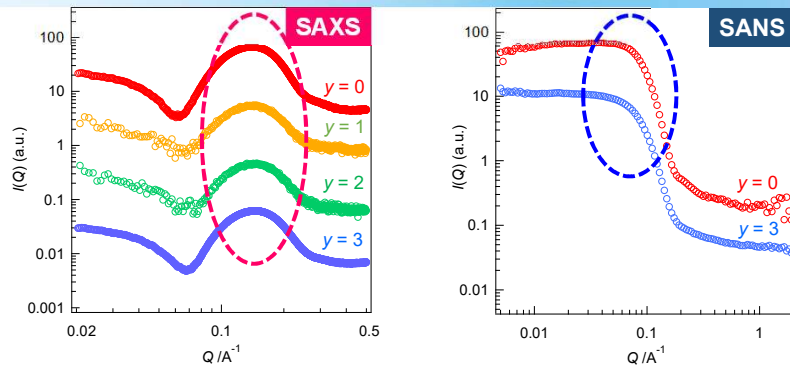


Fig. SAXS and SANS profiles for $C_{12}EO_8PO_y$ ($y = 0, 1, 2, 3$) at 100 mM in solution.

$Q = 0.15 \text{ \AA}^{-1}$ 付近のピーク

➡ コア-シェル構造を反映

コアとシェルのコントラストが小さいため、

$Q = 0.05 \sim 0.10 \text{ \AA}^{-1}$ 付近から単調に減少

SAXS・SANSプロファイル

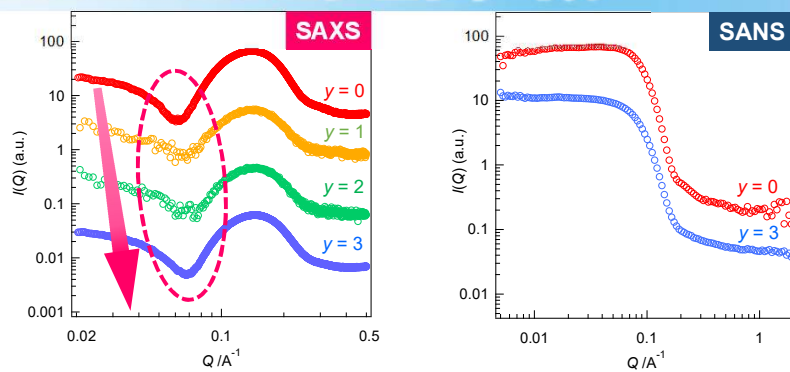


Fig. SAXS and SANS profiles for $C_{12}EO_8PO_y$ ($y = 0, 1, 2, 3$) at 100 mM in solution.

$Q = 0.06 \sim 0.07 \text{ \AA}^{-1}$ 付近の落ち込み・・・会合体のサイズを反映

➡ PO鎖の導入、PO鎖長の増加によりミセルサイズが減少

会合体の構造を定量的に評価するためにモデル解析を行った。

フィッティングモデルの決定

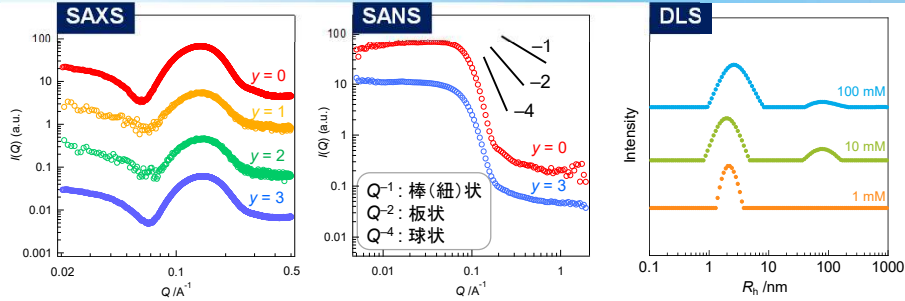


Fig. SAXS and SANS profiles for $C_{12}EO_8PO_y$ ($y = 0, 1, 2, 3$), and DLS for $C_{12}EO_8$ in aqueous solution.

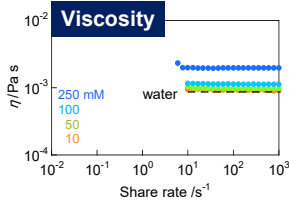


Fig. Results of viscosity for $C_{12}EO_8$ in aqueous solution.

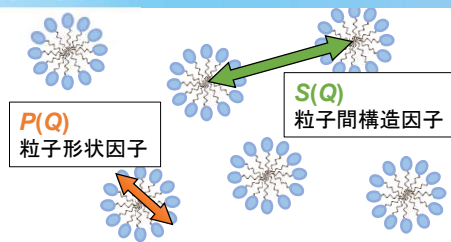
SAXS ... コア-シェル構造
 SANS ... 球状を表す Q^{-4} からのズレ
 DLS・粘度 ... 数nmの小さなミセル

コア-シェル楕円体モデルで解析

フィッティングモデル

$$I(Q) = n_p P(Q) S(Q)$$

n_p : number of particles
 $P(Q)$: particle form factor
 $S(Q)$: interparticle structure factor



形状因子 $P(Q)$: コア-シェル楕円体モデル

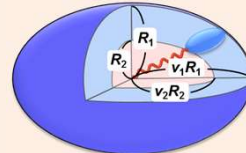
$$P_{cl}(Q) = 9 \int_0^1 \left[\Delta\rho_s V_{tot} \frac{j_1(qr_{tot})}{qr_{tot}} + (\Delta\rho_c - \Delta\rho_s) V_c \frac{j_1(qr_c)}{qr_c} \right]^2 dx \quad \left[\begin{array}{l} r_{tot} = [(R_c + T_s)^2 x^2 + (u_s R_c + T_s)^2 (1-x^2)]^{1/2} \\ r_c = [R_c^2 x^2 + (u_c R_c)^2 (1-x^2)]^{1/2} \end{array} \right]$$

構造因子 $S(Q)$: Percus-Yevick 剛体球モデル

$$S_{PY}(Q) = \frac{1}{1 + 24\eta G(QR_{hs})/(QR_{hs})} \quad S'_i(Q) = 1 + \frac{\langle F(Q) \rangle^2}{\langle F(Q) \rangle} (S_i(Q) - 1)$$

Percus, J. K., Yevick, G. *Phys. Rev.* **1958**, *110*, 1-13.

Kotlarchyk, M., Chen, S. H. *J. Chem. Phys.* **1983**, *79*, 2461-2469.



➡ コアおよびシェル部分の短軸・長軸の長さ、散乱長密度、会合数を算出

フィッティングの結果

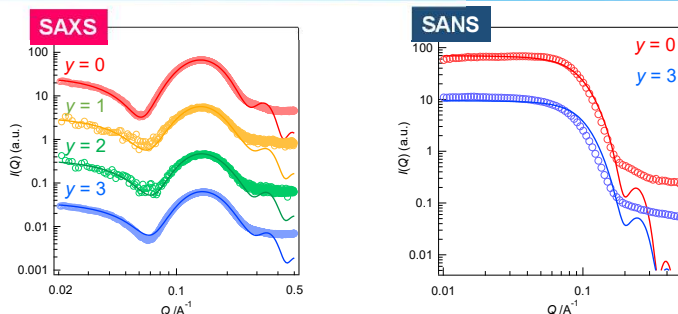
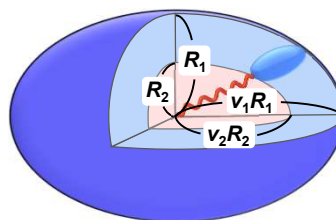


Fig. SAXS and SANS profiles, and fitting curves for $C_{12}EO_8PO_y$ ($y = 0, 1, 2, 3$).

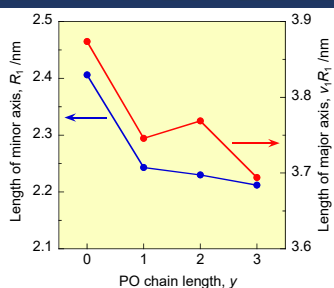
Table Parameters obtained from fitting for $C_{12}EO_8PO_y$.

	R_1 /nm	R_2 /nm	v_1	v_2
$C_{12}EO_8$	2.41	1.77	1.61	1.51
$C_{12}EO_8PO_1$	2.24	1.79	1.67	1.49
$C_{12}EO_8PO_2$	2.23	1.79	1.69	1.58
$C_{12}EO_8PO_3$	2.21	1.76	1.67	1.49



ミセルサイズとシェルの厚み

楕円体ミセルの半径とPO鎖長の関係



シェルの厚みとPO鎖長の関係

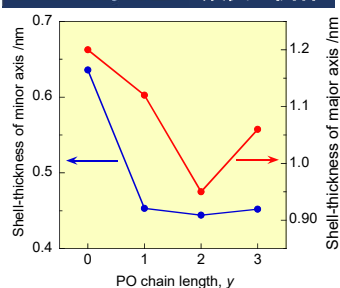
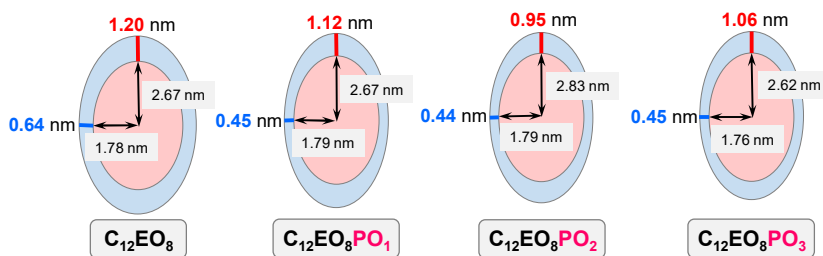
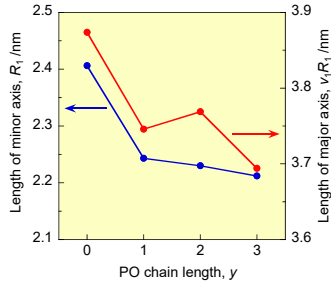


Fig. Relationships between length of minor and major axis, and shell-thickness of minor and major axis and PO chain length y .



ミセルサイズとシェルの厚み

楕円体ミセルの半径とPO鎖長の関係



シェルの厚みとPO鎖長の関係

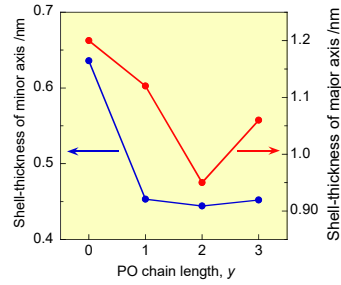
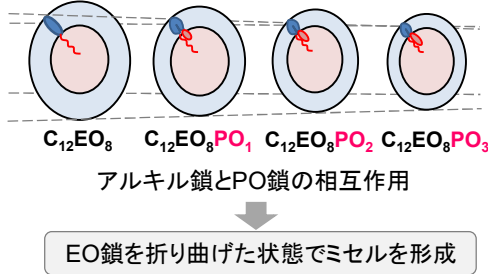
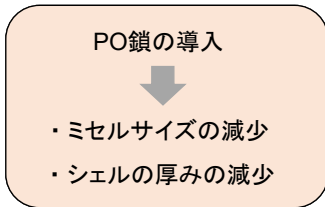


Fig. Relationships between length of minor and major axis, and shell-thickness of minor and major axis and PO chain length y.



会合数

会合数とPO鎖長の関係

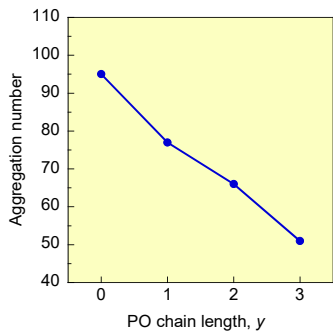
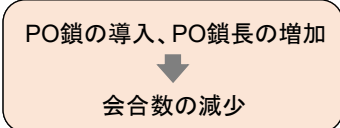


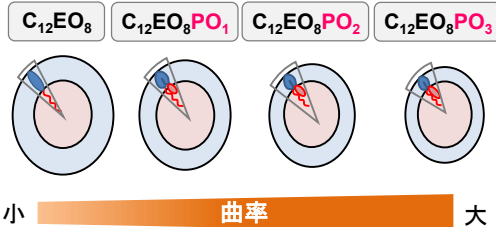
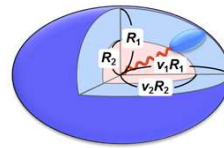
Fig. Relationship between aggregation number and PO chain length y for $C_{12}EO_8$ and $C_{12}EO_8PO_y$ ($y = 1, 2, 3$).



$$N = \frac{V_{\text{core}}}{V_{\text{mon}}}$$

N : Aggregation number
 V_{core} : Volume of core from fitting analysis
 V_{mon} : Volume of core for monomer from fitting analysis

$$V_{\text{core}} = \frac{4}{3} \times \pi \times v_2 R_2 \times R_2^2$$

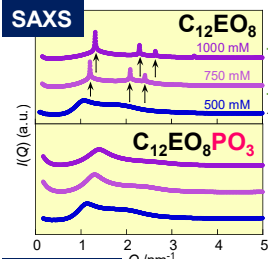


ミセル構造 (高濃度) C₁₂EO₈

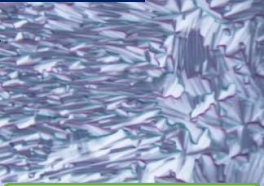
■ High concentration (mmol dm⁻³)

1 10 100 250 500 750 1000

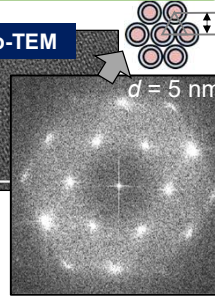
面間隔比 $1 : \frac{1}{\sqrt{3}} : \frac{1}{2}$ → ヘキサゴナル液晶



偏光顕微鏡



cryo-TEM



ファンライク光学組織像

Fig. Polarization microscope and cryo-TEM images for C₁₂EO₈ at 500 mM.

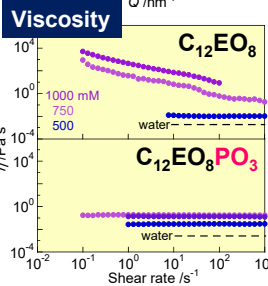
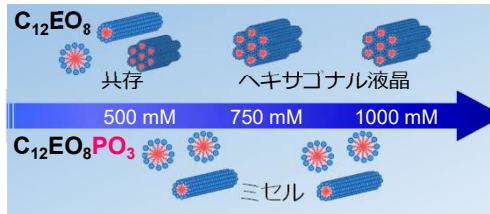


Fig. SAXS and viscosity for C₁₂EO₈ and C₁₂EO₈PO₃.



相挙動に及ぼすアルキル・EO鎖長の影響

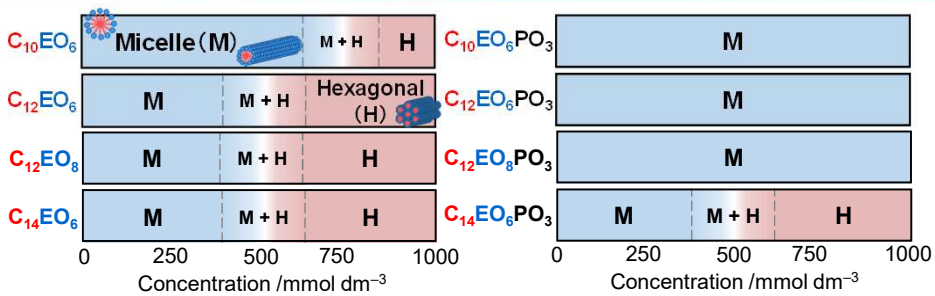
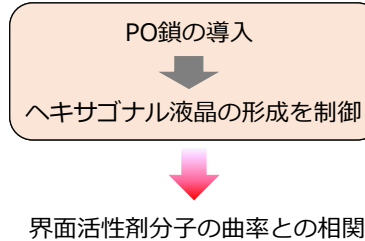
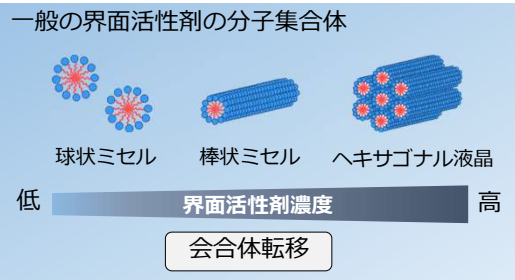


Fig. Phase behavior of surfactants in aqueous solution.



相挙動に及ぼす温度の影響

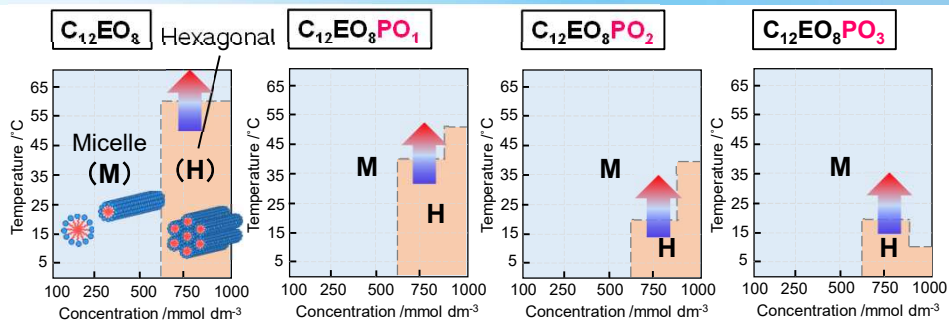
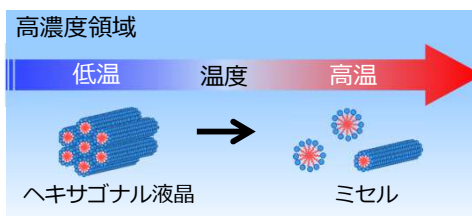
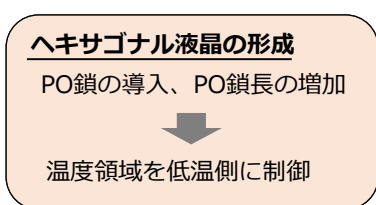
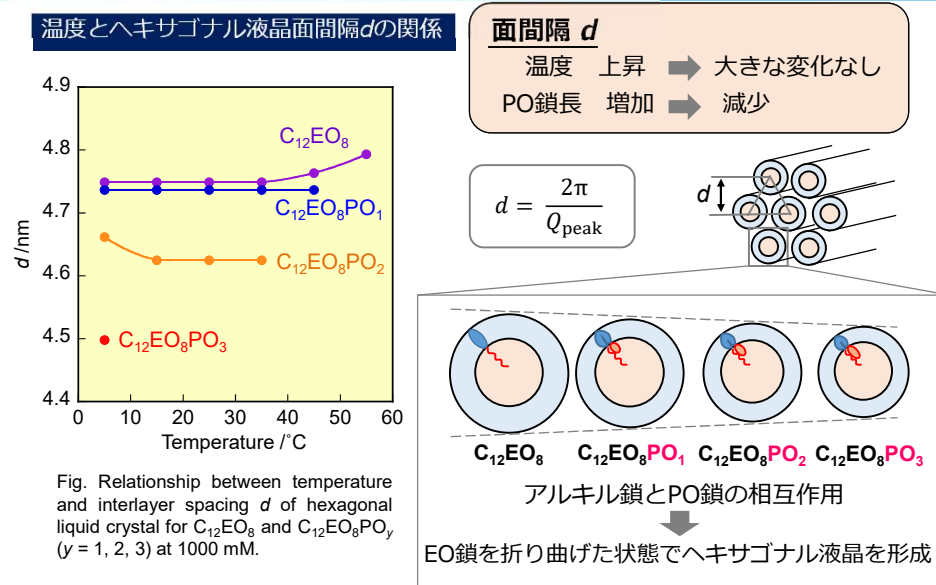


Fig. Phase behavior of $C_{12}EO_8$ and $C_{12}EO_8PO_y$ ($y = 1, 2, 3$) in aqueous solution.

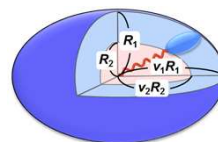


ヘキサゴナル液晶の面間隔

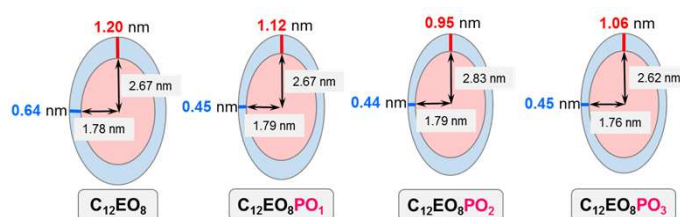


まとめ (1)

1. $C_{12}EO_8PO_y$ ($y = 0, 1, 2, 3$)の水溶液中で形成するミセルの散乱曲線はコア-シェル型回転楕円体を用いて表すことができた。



2. $C_{12}EO_8PO_y$ ($y = 0, 1, 2, 3$)の水溶液中における会合体において、PO鎖の導入・PO鎖長の増加とともにミセルサイズは減少し、シェルの厚みが減少することがわかった。



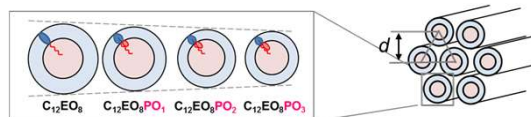
3. $C_{12}EO_8PO_y$ ($y = 0, 1, 2, 3$)ではPO鎖の導入・PO鎖長の増加とともに会合数が減少することがわかった。

まとめ (1)

4. PO鎖の導入およびPO鎖長の増加により、 $C_nEO_xPO_y$ は高濃度の水溶液中におけるヘキサゴナル液晶形成の温度領域を低温側に制御することがわかった。



5. $C_{12}EO_8PO_y$ が形成するヘキサゴナル液晶の面間隔は、PO鎖長の増加に伴い低下することがわかった。また、温度が上昇しても面間隔の変化はみられなかった。



金ナノ粒子のcryo-TEM写真

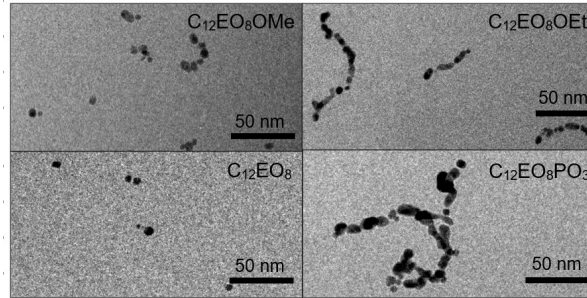


Fig. Cryo-TEM images for Au nanoparticles of $C_{12}EO_8OMe$, $C_{12}EO_8OEt$, $C_{12}EO_8$ and $C_{12}EO_8PO_3$.

金ナノ粒子の分散安定性

$C_{12}EO_8 > C_{12}EO_8OMe > C_{12}EO_8OEt > C_{12}EO_8PO_3$

金ナノ粒子のSAXSプロファイル

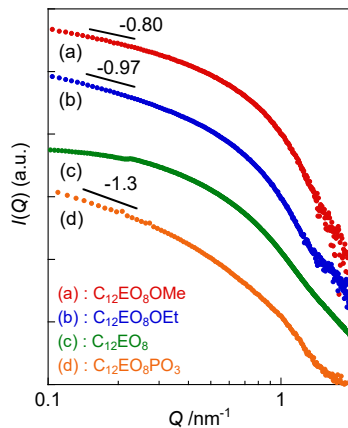


Fig. 4 SAXS curves for Au nanoparticles of $C_{12}EO_8OMe$, $C_{12}EO_8OEt$, $C_{12}EO_8$ and $C_{12}EO_8PO_3$.

低Q領域の立ち上がり = 金ナノ粒子の凝集

$C_{12}EO_8PO_3 > C_{12}EO_8OEt > C_{12}EO_8OMe > C_{12}EO_8$

Cryo-TEMの結果と一致

$C_{12}EO_8$ 保護金ナノ粒子
cryo-TEMより単分散の金ナノ粒子

SAXS

低Q領域の立ち上がりなし
→ 単分散の球状金ナノ粒子
→ Guinier plotより、

回転半径3.9 nm、粒径は10.1 nm

$$\ln I(Q) = \ln I(0) - \frac{1}{3} R_g^2 Q^2 \quad R_g^2 = \frac{3}{5} R^2$$

Cryo-TEMの結果ともほぼ一致

p-ニトロフェノールの還元反応における触媒活性

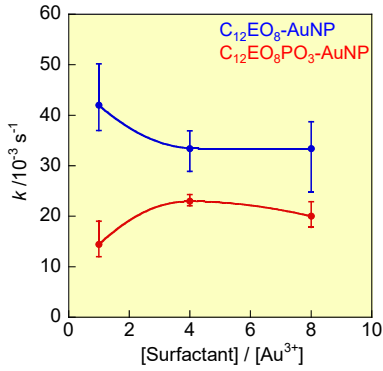
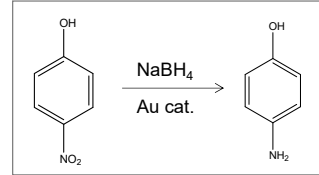


Fig. Relationship between rate constant for reduction of p-nitrophenol and [Surfactant] / [Au³⁺].

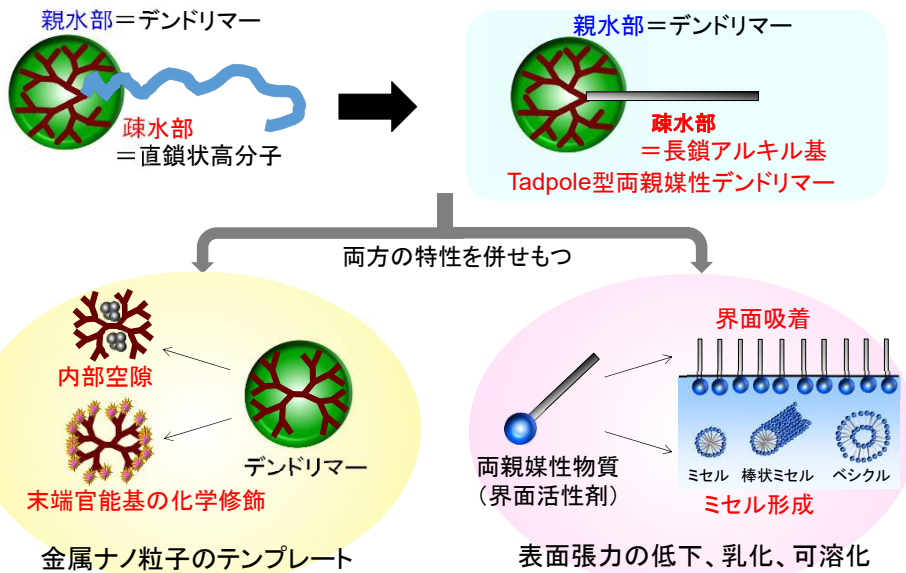


触媒活性
 $C_{12}EO_8 > C_{12}EO_8PO_3$

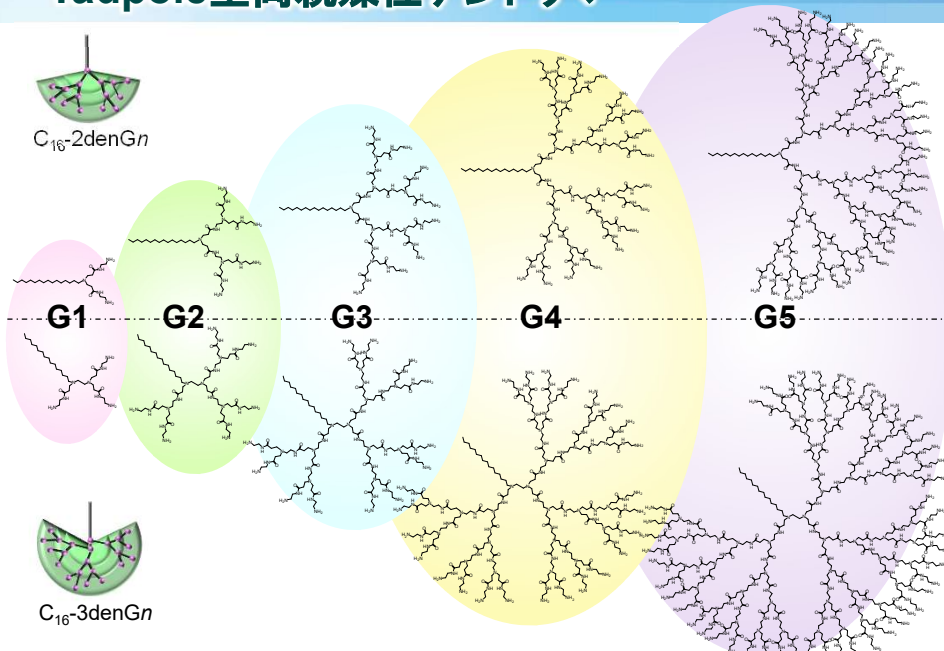
↓

金ナノ粒子の凝集が触媒活性に影響することが考えられる。

Tadpole型両親媒性 dendriマー



Tadpole型両親媒性デンドリマー



SANS・cryo-TEM・DLSによるミセル構造

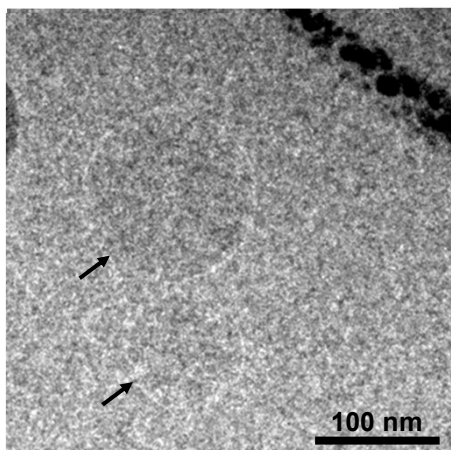
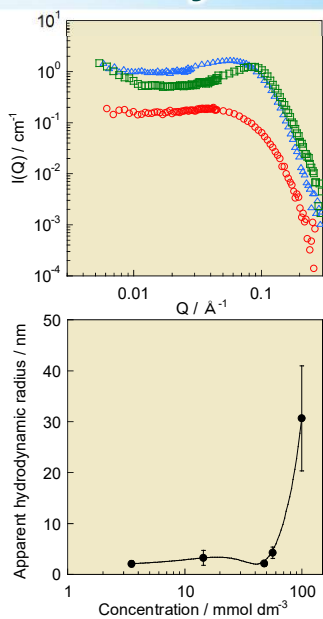


Fig. Cryo-TEM image of the aggregates for 100 mmol dm^{-3} C_{16} -3denG2 at pH 2.

100 nm程度の球状の凝集体を確認

ミセルの凝集体

Cryo-TEMより、100nm程度の球状の凝集体を確認

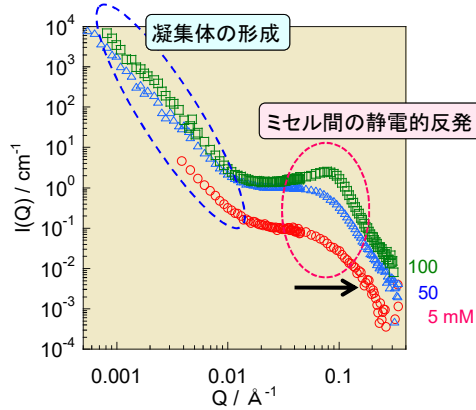


Fig. SANS curves for C_{16} -3denG3 at pH 2.

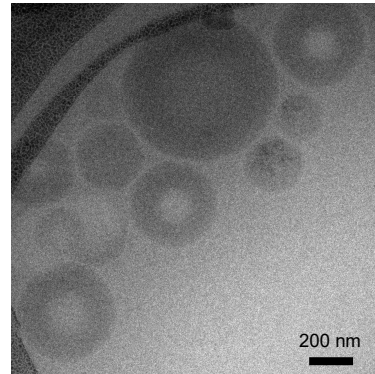
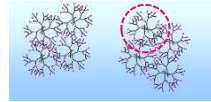
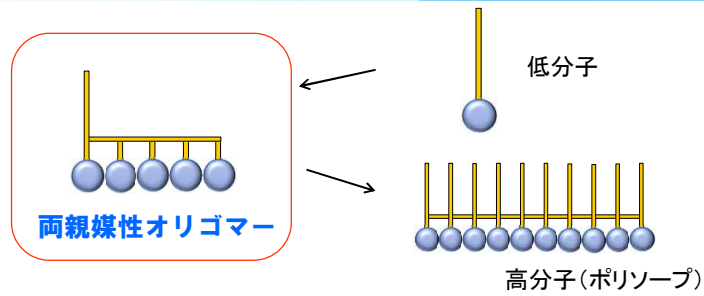


Fig. Cryo-TEM image of the aggregates for 100 mmol dm^{-3} C_{16} -3denG3 at pH 2.

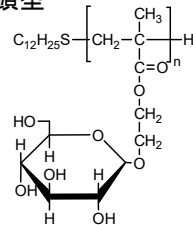


両親媒性多糖オリゴマー

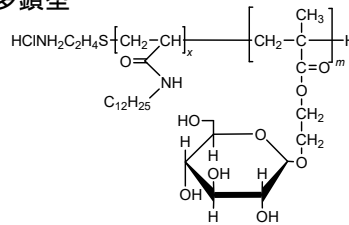


両親媒性多糖オリゴマー (重合度3~10)

単鎖型



多鎖型



SAXSによるミセル構造

SAXS曲線の低Q領域での立ち上がり・・・ミセルの凝集体

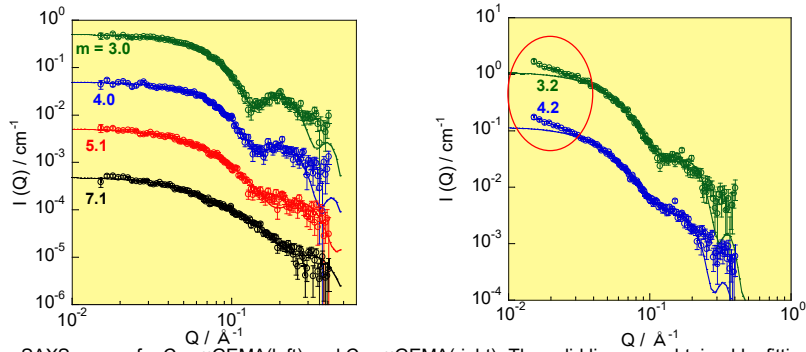
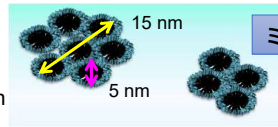


Fig. SAXS curves for C₁₂-mGEMA(left) and C₁₆-mGEMA(right). The solid lines are obtained by fitting with the core-shell model analysis.

DLS

$m=3.2$ $D_H=15$ nm
 $m=4.2$ $D_H=28$ nm



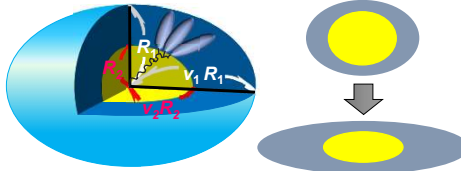
ミセルの凝集

ミセルのコアとシェルの構造

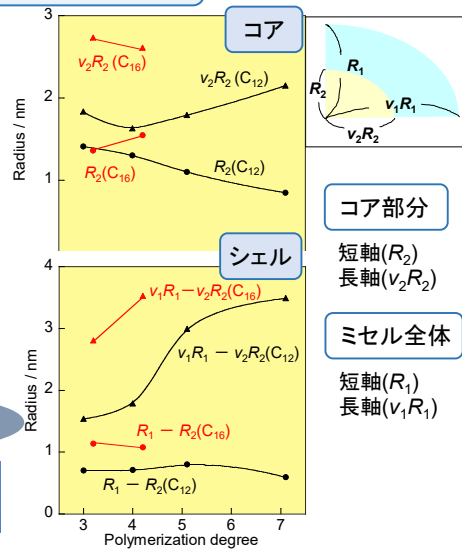
ミセルのコアおよび全体の短軸・長軸の算出

Table Parameters obtained from fitting.

	R_1 / nm	R_2 / nm	v_1	v_2
C ₁₂ -3.0GEMA	2.1	1.4	1.6	1.3
4.0GEMA	2.0	1.3	1.7	1.3
5.1GEMA	1.9	1.1	2.5	1.6
7.1GEMA	1.4	0.9	3.9	2.5
C ₁₆ -3.2GEMA	2.5	1.4	2.2	2.0
4.2GEMA	2.6	1.5	2.3	1.7



重合度の増加に伴い、ミセルは非球状の構造に近づく



ミセルの会合数

ミセルのコアの体積から、会合数の評価

会合数 (N) の算出

$$N = \frac{V_{\text{core}}}{V_{\text{mon}}}$$

V_{core} : Volume of core from fitting analysis

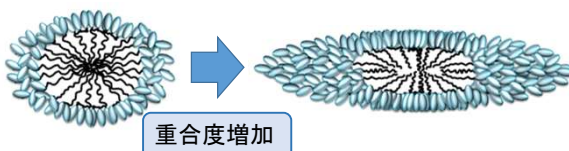
$$V_{\text{core}} = \frac{4}{3} \pi v_2 R_2^3$$

V_{mon} : Volume of alkyl chain calculated from Tanford equation

$$V_{\text{mon}} = (27.4 + 26.9n) \times 10^{-3}$$

Table Aggregation number (N).

	N
C_{12} -3.0GEMA	44
4.0GEMA	33
5.1GEMA	26
7.1GEMA	19
C_{16} -3.2GEMA	46
4.2GEMA	57



重合度が増加するとミセルのコア部分の充填率は低下するが、シェル部分の充填率はあまり変わらない

コア-シェル回転楕円体モデル

モデルフィッティングにより、ミセルの詳細を知ることができる

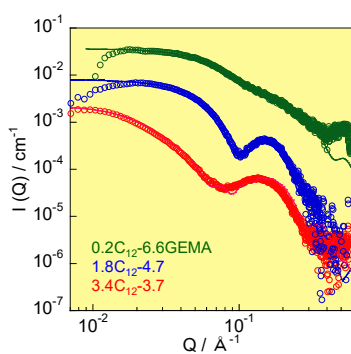
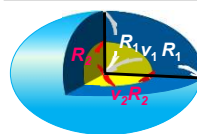


Fig. SAXS curves for xC_{12} - m GEMA at 3 mg mL^{-1} . The solid lines are obtained by fitting with the core-shell model analysis.

アルキル鎖数の増加に伴い、ミセルは楕円体から楕円柱に転移する

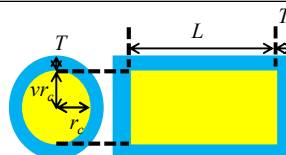
Table Parameters obtained from fitting for xC_{12} - m GEMA.

	R_1 / nm	R_2 / nm	v_1	v_2
$0.2C_{12}$ -6.6GEMA	1.5	1.1	2.5	1.8
$1.8C_{12}$ -4.7GEMA	2.8	1.7	1.7	1.8



コア-シェル回転楕円体モデル

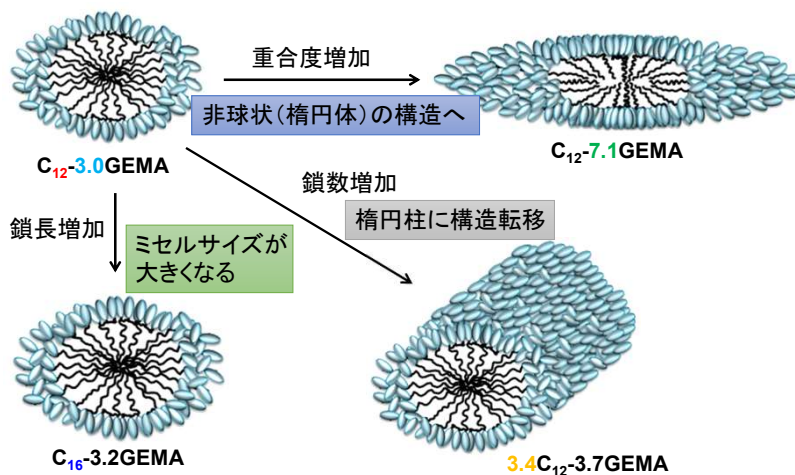
	r_c / nm	v	T / nm	L / nm
$3.4C_{12}$ -3.7GEMA	1.3	2.2	0.8	18.1



コア-シェル楕円体シリンダーモデル

会合体構造の重合度・鎖数依存性

SAXSプロファイル・解析より、形成する会合体の構造は、オリゴマーの重合度、アルキル鎖長・鎖数に大きく依存する



まとめ～小角散乱による界面活性剤集合体の構造解析

小角散乱

1. 界面活性剤が水溶液中で形成する分子集合体や、金ナノ粒子の形状、大きさを調べることができる。
2. cryo-TEMやDLS、粘度の測定と組み合わせることにより多くの情報を得ることができる。

有益な情報が得られる測定手法