

両親媒性複雑液体の圧力誘起構造相転移と
そのダイナミクス・カイネティクス
(課題番号 12640377)

平成12年度～平成14年度科学研究費補助金 (基盤研究(c)(2))
研究成果報告書

平成15年**3**月



研究代表者 瀬戸 秀紀
(京都大学大学院理学研究科)

両親媒性複雑液体の圧力誘起構造相転移と
そのダイナミクス・カイネティクス
(課題番号 12640377)

平成12年度～平成14年度科学研究費補助金（基盤研究(c)(2)）
研究成果報告書

平成15年5月

研究代表者 瀬戸 秀紀
(京都大学大学院理学研究科)

はじめに

一分子内に疎水基、親水基を含む両親媒性分子は、水や油などの溶媒中で会合して様々な構造を作る。(自己組織化する、と言う。)水と混合した場合は疎水基が水に触れないようにミセルや二重層膜を形成し、水、油と混ぜるとその界面に吸着してエマルションとなる。これらは組成や温度、圧力、塩濃度、pH等の条件により water-in-oil、oil-in-water、lamellar、bicontinuous、hexagonal等様々な構造を取り、また条件を変化させることによりこれらの間の相転移が見られる。このように比較的単純な系であるにも関わらず様々なセミクロススケールの構造を取ることから、ソフトマターの自己組織化要因を探るという視点、あるいはセミクロ構造の形成要因を探るという視点から興味深い。

この中で特にソフトマターに対する圧力効果については、主に応用面から関心が持たれている。その中で例えば麻酔効果の圧拮抗や深海生物の生態、食品の圧力加工等のメカニズム解明の期待は大きい。しかしながら圧力実験は他の方法に比べて難しいためあまり研究例は多くなく、とりわけ両親媒性分子系の構造に対する圧力効果についてはこれまでほとんど取り組まれていなかった。

そこで本研究は、イオン性界面活性剤 AOT と水、油によるマイクロエマルション系とリン脂質 DPPC と水、エタノールからなる多重層リポソーム系を対象として取り上げ、圧力による構造の変化の様子とその要因を明らかにする事を目的とした。実験手法としては X線小角散乱 (SAXS) と中性子小角散乱 (SANS) を用いて静的な構造の圧力依存性を、中性子スピネコー (NSE) 法を用いて動的構造の圧力依存性を調べ、それぞれ温度依存性と比較してその特徴を明らかにした。

SAXS については現有の圧力セルを用いたが、平成 12 年度に新たに厚さ 1mm のダイヤモンドを購入して 2000 気圧までの測定ができるように改良した。測定は主に高輝度放射光施設 SPring-8 のビームライン BL-40B2 に設置されている小角散乱装置を用いて行った。SANS は、現有の高圧セルを用いて原研 3 号炉に設置の東京大学物性研究所の小角散乱装置 SANS-U を用いて行った。NSE 実験については、まず平成 12 年度に非磁性金属を用いた高圧セルを開発した。また研究代表者と研究分担者が原研 3 号炉に設置の東京大学物性研究所の装置 ISSP-NSE の装置責任者及び装置グループメンバーであることを生かして、この装置で高圧実験が可能になるように開発・調整を行った。

次に主な研究成果について述べる。これは、大きく分けて 2 つに分類できる。一つはイオン性界面活性剤 AOT、水、デカンからなる 3 元系であり、もう一つはリン脂質 DPPC と水の系に少量のエタノールを加えた系である。

(1) AOT/水/デカン系の温度・圧力誘起相転移

この系は室温常圧で water-in-oil droplet 構造となる。そして温度上昇により、droplet 濃度の低い組

成（希薄 droplet）では droplet 濃度の高い部分と低い部分に相分離し、droplet 濃度の高い組成（濃厚 droplet）では bicontinuous と lamellar の 2 相共存に相転移することが知られている。そこで本研究ではこの構造の圧力依存性に着目し、まず SAXS と SANS を用いて調べた。それによると圧力上昇により、希薄 droplet、濃厚 droplet のいずれの場合についても温度上昇と同様の相転移が見られることが分かった。しかしながら SAXS データの詳細な解析により、そのミクロスコピックな要因は違っている事が分かった。これを確認するため、希薄 droplet、濃厚 droplet の両方の試料について NSE 実験を行い、界面活性剤膜の揺らぎの温度依存性と圧力依存性を比較した。その結果、温度上昇により膜が柔らかくなるのに対して、圧力では膜が硬くなることが分かった。そしてこれらの結果から、温度変化は界面活性剤の親水基からのイオン解離の進行に伴い親水基間の反発力が大きくなって膜の自発曲率が変化するのに対して、圧力上昇により疎水基間引力が増大して膜の自発曲率が変化することが分かった。

(2) DPPC/水/エタノール系の構造の温度・圧力依存性

リン脂質 DPPC は水中で会合して二重層膜を作ることが知られている。そして温度上昇により疎水基部分の融解が起こり、ゲル相、リップル相、液晶相と逐次相転移することが分かっている。またエタノール添加、あるいは圧力により、interdigitated 構造に転移することも知られていたが、なぜエタノール添加と圧力変化が同じ構造を誘起するか等その要因については分かっていなかった。そこで本研究では、主に SANS によりこの系の構造の温度依存性、圧力依存性、エタノール濃度依存性を調べた。その結果、エタノール添加は疎水基の融解には影響しないが、interdigitated 相の出現温度・圧力を同時に下げる効果があることが分かった。更に、液晶相と interdigitated 相の間の中間的な温度・圧力領域に、膜の間隔が広がった"swollen gel 相"が現れることが分かった。

この報告書は、以上の内容について関連する原著論文と解説記事等を取りまとめたものである。

研究代表者 瀬戸秀紀

(京都大学大学院理学研究科)

研究組織

研究代表者：瀬戸秀紀（京都大学大学院理学研究科）

研究分担者：武田隆義（広島大学総合科学部）

研究分担者：長尾道弘（東京大学物性研究所）

研究分担者：小穴英廣（京都大学大学院理学研究科）

研究経費

平成 12 年度 1,800 千円

平成 13 年度 800 千円

平成 14 年度 500 千円

計 3,100 千円

研究発表

(1) 原著論文

1. M. Nagao, H. Seto, Y. Kawabata, and T. Takeda

"Temperature and Pressure Effects on Structural Formations in a Ternary Microemulsion."

Journal of Applied Crystallography, **33**, 653 - 656 (2000).

2. H. Seto, D. Okuhara, Y. Kawabata, T. Takeda, M. Nagao, J. Suzuki, H. Kamikubo, and Y. Amemiya

"Pressure and temperature effects on the phase transition from a dense droplet to a lamellar structure in a ternary microemulsion."

The Journal of Chemical Physics, **112**, 10608-10614 (2000).

3. H. Matsuoka, Y. Yamamoto, M. Nakano, H. Endo, H. Yamaoka, R. Zorn, M. Monkenbusch, D. Richter, H. Seto, Y. Kawabata, and M. Nagao

"Neutron Spin Echo Study of the Dynamics of Polymer Micelle in Aqueous Solution"

Langmuir, **16**, 9177 - 9185 (2000).

4. Y. Kawabata, M. Nagao, H. Seto, and T. Takeda

"Neutron Spin Echo Studies on Effects of Temperature and Pressure in Dynamics of a Ternary Microemulsion"

Studies in Surface Science and Catalysis, **132**, 209 (2001).

5. T. Takeda, Y. Kawabata, H. Seto, S. Komura, S. K. Ghosh, and M. Nagao

"Neutron Spin Echo Investigations on Slow Dynamics in Complex Fluids Involving Amphiphiles"

Studies in Surface Science and Catalysis, **132** (2001) 205.

6. S. Komura, T. Takeda, Y. Kawabata, S. K. Ghosh, H. Seto, and M. Nagao

"Dynamical fluctuation of the mesoscopic structure in ternary $C_{12}E_5$ / water / n-octane amphiphilic system"

Physical Review E, **63**, 041402 (2001).

7. M. Nagao, H. Seto, and Y. Kawabata

"Carbon Number Study on Self-Assemble Mechanisms in AOT / D_2O / n-alkane Microemulsion Systems"

Journal of Physical Society of Japan, **70**, Suppl. A, 335 - 337 (2001).

8. Y. Kawabata, M. Nagao, S. Satoh, H. Seto, and T. Takeda
"Development of the Measurement System of Neutron Spin Echo Spectrometer ISSP-NSE at JRR-3M"
Journal of Physical Society of Japan, **70**, Suppl. A, 445 - 447 (2001).
9. T. Takeda, Y. Kawabata, H. Seto, S. Komura, and M. Nagao
"Neutron Spin Echo Investigations on Dynamics in Ternary $C_{12}E_5$ / n-octane / D_2O and DPPC / D_2O / $CaCl_2$ Amphiphilic Systems"
Journal of Physical Society of Japan, **70**, Suppl. A, 323 - 325 (2001).
10. K. Funayama, T. Imae, K. Aoi, K. Tsutsumiuchi, M. Okada, H. Seto, and M. Nagao
"Characterizations of Sugar Ball in Solution by SANS and NSE"
Journal of Physical Society of Japan, **70**, Suppl. A, 326 - 328 (2001).
11. S. Komura, T. Takeda, Y. Kawabata, S. K. Ghosh, H. Seto, and M. Nagao
"Hydrodynamic interactions in the structural fluctuation of a ternary amphiphilic system $C_{12}E_5$ / water / n-octane"
The European Physics Journal E, **5**, 329 - 336 (2001).
12. H. Seto, M. Nagao, Y. Kawabata, and T. Takeda
"A pressure-induced structural phase transition of dense droplet microemulsions studied by small-angle x-ray scattering."
The Journal of Chemical Physics, **115**, 9496-9502 (2001).
13. M. Nagao, H. Seto, Y. Kawabata, and T. Takeda
"Effects of Temperature and Pressure on Phase Transitions in a Ternary Microemulsion System."
The Journal of Chemical Physics, **115**, 10036-10044 (2001).
14. S. Komura, T. Takeda, H. Seto and M. Nagao
"Dynamical fluctuation of cylindrical micelles and membranes in binary and ternary amphiphilic microemulsion systems"
Lecture Notes in Physics, **601**, 302-311 (2002).
15. Y. Kawabata, H. Seto, M. Nagao, and T. Takeda
"Temperature- and Pressure-dependences of Shape Fluctuations in a Ternary Microemulsion System."
Journal of Neutron Research, **10** (3-4), 131-136 (2002).
16. T. Kanaya, N. Takahashi, K. Nishida, K. Kaji, H. Seto, M. Nagao, Y. Kawabata, and T. Takeda

"Neutron Spin Echo Studies on Poly(Vinyl Alcohol) Gel in a Mixture of Dimethyl Sulfoxide and Water."

Journal of Neutron Research, **10** (3-4), 149-153 (2002).

17. Y. Kawabata, M. Nagao, H. Seto, S. Komura, T. Takeda, and D. Schwahn

"Neutron Spin Echo Studies on the Effects of Temperature and Pressure in a Ternary Microemulsion."

Applied Physics A **74** [Suppl.], S534-S536 (2002).

18. T. Takeda, H. Seto, and Y. Kawabata

"Development of spin flippers with steady current for a TOF-NSE spectrometer at a pulsed spallation neutron source."

Applied Physics A **74** [Suppl.], S177-S179 (2002).

19. K. Yoshida, T. Yamaguchi, M. Nagao, Y. Kawabata, and H. Seto

"Slow Dynamics of n-Butoxyethanol-Water Mixture by Neutron Spin Echo Technique."

Applied Physics A **74** [Suppl.], S386-S388 (2002).

20. M. Nagao, H. Seto, M. Shibayama, and N. L. Yamada

"Small-angle neutron scattering study of droplet density dependence of the water-in-oil droplet structure in a ternary microemulsion"

Journal of Applied Crystallography, **36**, 602-606 (2003).

21. H. Seto, H. Nobutou, N. Yamada, T. Takeda, D. Ihara, M. Nagao, and K. Inoue

"A swollen gel phase of DPPC aqueous solution with small amount of ethanol observed at moderate pressure and temperature"

Journal of Applied Crystallography, **36**, 607-611 (2003).

22. K. Funayama, T. Imae, H. Seto, K. Aoi, K. Tsutsumiuchi, M. Okada, M. Nagao, and M. Furusaka

"Fast and Slow Dynamics of Water-Soluble Dendrimers Consisting of Amido-Amine Repeating Units by Neutron Spin Echo."

Journal of Physical Chemistry B **107**, 1353-1359 (2003).

23. T. Takeda, N. Yamada, H. Seto, and Y. Kawabata

"Development of spin flippers with steady current for the TOF-NSE spectrometer"

to be published in Physica B

(2) 会議報告

1. Y. Kawabata, M. Nagao, H. Seto, and T. Takeda

"Neutron Spin Echo Study on the Effects of Temperature and Pressure in a Ternary Complex Fluid System"

Statistical Physics, AIP Conference Proceedings, **519**, 193 - 195 (2000).

2. T. Takeda, Y. Kawabata, H. Seto, S. K. Ghosh, S. Komura, and M. Nagao

"Membrane Undulations in Complex Fluids Involving Amphiphiles"

Statistical Physics, AIP Conference Proceedings, **519**, 190 - 192 (2000).

3. H. Seto, T. Takeda, N. Achiwa, T. Ebisawa, K. Kakurai, T. Kanaya, S. Koizumi, S. Tasaki, M. Nagao, M. Hino, and M. Furusaka

"A proposal of neutron spin echo spectrometers at the new pulsed neutron source in Japan"

Proceedings of ICANS-XV, JAERI-Conf 2001-002, 390-393 (2001).

(3) 解説記事等

1. 長尾道弘、瀬戸秀紀

「三元系マイクロエマルションの圧力誘起構造相転移」
高圧力の科学と技術, **11**, 234 - 241 (2001).

2. 瀬戸秀紀

「X線小角散乱によるマイクロエマルションの相転移」
高圧研究機器設計図集, 46 (2002)

3. 瀬戸秀紀

「中性子スピンエコー法によるマイクロエマルションのダイナミクス」
高圧研究機器設計図集, 83 (2002)

4. 長尾道弘、瀬戸秀紀、長谷川博一、竹中幹人、橋本竹治

「二次元位置測定中性子小角散乱装置」
高圧研究機器設計図集, 79 (2002)

5. 瀬戸秀紀、長尾道弘

「X線小角散乱と中性子小角散乱」
中性子学会誌「波紋」**13**, 29-32 (2003).

(4) 招待講演等

1. 「中性子スピンエコー法の原理とメゾスコピック構造のダイナミクス」
新世代研究所 第3回中性子小角散乱研究会 (2000.3.17、東京・神田)
2. 「パルスを利用した中性子スピンエコー法の可能性 I」
大強度パルス中性子実験装置研究会 (2000.6.22、高エネルギー加速器研究機構)
3. 「中性子スピンエコー法による膜系のダイナミクス」
第49回高分子討論会 (2000.9.27-29、東北大学)
4. "Dynamical fluctuation of cylindrical micelles and membranes in binary and ternary amphiphilic microemulsion systems"
International Workshop on Neutron Spin Echo Spectroscopy. (16-17 October 2000, Hahn Meitner Institut Berlin)
5. 「マイクロエマルジョンの圧力誘起構造相転移」
フォトンファクトリー研究会「X線、中性子線小角散乱/回折によるサイエンスの新しい展開」(2000.12.19-20、高エネルギー加速器研究機構)
6. 「中性子スピンエコーによる膜系のダイナミクス」
物性研短期研究会「中性子散乱と物性科学」(2001.6.13-15、東京大学物性研究所)
7. 「中性子スピンエコーデータにおけるバックグラウンド処理」
京都大学原子炉実験所ワークショップ「冷中性子波動光学現象」(2002.3.6-7、京都大学原子炉実験所)
8. "Pressure- and Temperature- Dependences of Bending Elasticity of the Surfactant Monolayer in Droplet Macroemulsions"
Slow Dynamics of Soft-matter and Biological Macromolecules studied by Neutron Scattering. (7-8 March 2002, KEK)
9. "Pressure and temperature effects on the dynamics of droplet microemulsions - the first high-pressure NSE experiments."
US-JAPAN NEUTRON SCATTERING WORKSHOP ON INSTRUMENTATION AND NEW MATERIALS. (14-15 March 2002, Oak Ridge, Tennessee, USA)
10. 「両親媒性分子」

物理学会第 57 回年次大会 領域 12 シンポジウム「ソフトマター物理の挑戦」
(2002.3.25、立命館大学草津キャンパス)

11. 「中性子小角散乱とスピンエコー法の相補的利用」

大強度陽子加速器プロジェクト・ナノ構造解析に関するワークショップ (2002.8.2、高エネルギー加速器研究機構)

12. 「中性子スピンエコー」

大強度陽子加速器プロジェクト・非弾性散乱ワークショップ (2002.8.9-10、日本原子力研究所東海研究所)

13. 「中性子スピンエコーによるミセル・マイクロエマルション系のダイナミクス」

第 51 回高分子討論会 (2002.10.2-4、九州工業大学)

14. 「イオン性界面活性剤 AOT/水/デカン 3 元系マイクロエマルションの X 線小角散乱」

第 51 回高分子討論会 (2002.10.2-4、九州工業大学)

15. 「ISSP-NSE の現状」

ISSP ワークショップ・ソフトマター中性子散乱研究の将来計画 (2002.10.25-26、東京大学物性研究所中性子散乱研究施設)

16. 「NSE による droplet マイクロエマルションのダイナミクス」

長波長中性子を用いたサイエンス—冷中性子から極冷中性子まで— (2003.2.20、京都大学原子炉実験所)

17. 「パルス NSE の ISS-NSE との相補性」 「パルス NSE の他の TOF 装置との相補性」

中性子スピンエコーワークショップ (2003.3.26-27、京都大学原子炉実験所)

(5) その他の口頭発表

1. 「droplet マイクロエマルジョンの構造の圧力依存性」
日本物理学会 2000 年春の分科会 (2000.3.22 - 25、関西大学)
2. "Neutron Spin Echo Study on the Dynamics of Wormlike Micelles"
The 1st International Symposium on Advanced Science Research (ASR-2000): Advances in Neutron Scattering Research (Oct. 31 - Nov. 2, 2000, Tokai)
3. "A Proposal of Neutron Spin Echo Spectrometers at the New Pulsed Neutron Source in Japan"
ICANS-XV: The Fifteenth Meeting of the International Collaboration on Advanced Neutron Sources (Nov. 6 - 9, 2000, Tsukuba)
4. "Neutron Spin Echo studies on amphiphilic systems"
International Symposium on Physical Aspects of Amphiphilic Colloids (Nov. 11 - 12, 2000, Saga)