

報告番号	甲 第 12869 号
------	-------------

主 論 文 の 要 旨

論文題目 **Molecular Behavior of Surfactants in Structural Formation of Low-Water Content Lamellae and Solubilization Phenomena of Mixed Micelles**
(含水ラメラの構造形成および混合ミセルの可溶化現象における界面活性剤分子の分子挙動)

氏 名 武田 康助

論 文 内 容 の 要 旨

界面活性剤の自己組織化構造の物理化学的性質を理解することは多くの産業応用上重要である。界面活性剤の主要な応用先として知られる洗浄剤の開発では、洗浄性の向上だけでなく、布への汚れの再付着防止、起泡・消泡の制御、抗菌性能の付与など、様々な技術課題が存在する。これらの技術課題はミセルやラメラなどの界面活性剤の自己組織化構造と深く関係しているにもかかわらず、分子論に基づいた設計を適用することが難しく、試行錯誤に頼らざるを得ない状況である。本論文では界面活性剤の合理的分子設計技術の確立を目指して、上述のような技術課題の中でも特に洗浄剤の信頼性において重要な長期保存安定性、および洗浄性能の向上に向けて、これらの支配因子に深く関わる分子論的知見を得るための研究を行なった。

第一章および第二章では洗浄剤の長期保存安定性を悪化させる要因のひとつである水和結晶相(L_c 相)を対象とした研究を行なった。液体洗浄剤は製造、輸送、保存の過程を通じて均一な液体として安定に存在することが求められるが、界面活性剤が高濃度かつ低温条件において L_c 相が析出し、濁りや固化などを引き起こす場合がある。従って長期保存安定性

を達成するためには L_c 相の析出を回避することが求められる。しかしながら L_c 相の析出に関する詳細な分子論的描像は明らかにされていない。このため、第一章では、産業応用上最も重要な界面活性剤のひとつである直鎖ベンゼンスルホン酸ナトリウム(LAS)の結晶構造を同定するとともに、 L_c 相の熱誘起相転移により生じる傾斜ゲル相(L_{β})、および液晶相(L_a)の詳細構造を明らかにすることを目的とした。

第一章では、LAS の 80wt%水含有スラリーの X 線回折(XRD)実験を行い、MD 計算から得られる構造因子を XRD 実験結果と比較することにより、上述の 3 種類の相構造を決定した。なお、 L_c 相は化学量論的に限られた個数の水分子のみがラメラ相間に存在し、その水分子数は熱誘起相転移に伴い変化し得ることが知られているため、5 種類の異なる水和数(LAS 1 分子に対して水 0、1/2、1、2、および 4 分子)を想定した L_c 相の MD 計算と、XRD から求められるラメラ相間距離やアルキル基の間隔と比較することで、最も確からしい結晶構造を探索した。その結果、300 K において LAS の 1 水和物の MD 計算から再現された XRD パターンが実験の XRD パターンと最も良い一致を示した。したがって XRD 実験により観測された LAS の結晶構造は 1 水和物の構造であることを明らかにした。

MD 計算により 1 水和物の L_c 相を 360 K まで昇温することでアルキル基の断面構造は面心直方格子から六方格子へと変化し、 L_c 相と同様、ラメラ厚み方向に対してアルキル基の配向方向が傾斜した傾斜ゲル相(L_{β} 相)へと転移することが確認された。MD 計算にて得られた L_{β} 相も実験の XRD パターンとよい一致を示した。先行研究により、360 K で観測される LAS の 80 wt%水含有スラリーの自己組織化構造は L_a 相であると考えられてきたが、実際は L_c 相から L_{β} 相への転移であることを、本研究によりはじめて明らかにした。さらに、4 水和物のラメラ構造を 400 K まで昇温することで、アルキル基の傾斜構造が消失し、断面構造の秩序を有さない L_a 相が観測されることが確かめられた。

第二章では、洗浄剤の沈殿の原因となる L_c 相の分子論的な特徴を明らかにするため、第一章で得た LAS の L_c 相、 L_{β} 相および L_a 相のラメラ構造について、1 μ s の MD 計算を行ない、ラメラ面内の側方拡散挙動、分子軸周りの回転による LAS の部位ごとの再配向緩和、および LAS のアルキル基の立体配座の解析を行なった。

側方拡散挙動については、先行研究にて報告されているリン脂質の水和 2 重層膜中での側方拡散係数 D_L と、LAS の L_a 相の平均自乗変位(MSD)より求めた D_L が同程度の値($D_L = 2.7 \times 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{s}$)を示した。一方で、 L_c 相、 L_{β} 相については D_L が検出できないほど小さく、MD の計算時間内に側方拡散がほとんど起こらないことがわかった。

分子軸周りの回転による再配向の緩和については、 L_α 相では、再配向の自己相関関数 $C_{\text{Reorient}}(t)$ の緩和時間 τ が、数十 ps 程度の短い時間であったのに対し、 L_c 相、 L_β 相においては SO_3^- およびベンゼン環についての τ が数百 ns を超える長時間の緩和を示すことがわかった。それぞれの相による違いは SO_3^- の Na^+ イオンを介した塩橋、およびベンゼン環の嵩高さによる立体障害が分子軸周りの回転運動を妨げることに起因することがわかった。一方でアルキル基の緩和時間は L_c 、 L_β 相においても数十 ps 程度であり、アルキル基の再配向の緩和が独立して起きることが見出された。

並進、配向の自由度が制限された L_c 相、 L_β 相においてアルキル基の再配向緩和が独立して起き際には、必ずアルキル基の配座の変化を伴うはずである。そこで LAS のアルキル基の回転角の解析により *gauche+* (g), *trans*(t), *gauche-* (g-) の割合を調べた。その結果 L_c 相、 L_β 相だけでなく、巨視的な流動性を有する L_α 相についてもラメラ厚み方向に沿った奇数番号のアルキル鎖の *gauche* 配座の割合が偶数番号のそれと比較して顕著に大きいことが明らかとなった。奇数番号の C-C 結合にのみ *gauche* 配座を有する 11 種類の配座パターンの全体に占める割合を調べたところ L_c 、 L_β 相におけるアルキル基の再配向の緩和には、0g (all-*trans*) からアルキル基の大きな配向角変化を伴わない 1g および 2g1 *kink* が主に存在する配座パターンであることを明らかにした。

第三章では、洗浄性と深く関係するミセルへ可溶化現象を対象とした研究を行なった。界面張力や臨界ミセル濃度など、界面活性剤の基本的な性能を向上させる手段として異種界面活性剤の混合が広く適用される。また、実際に落とすべき汚れは脂質やたんぱく質、菌など様々な要素から構成されるため、どのような極性の分子がどのような組成のミセルで効果的に除去できるかを系統的に知ることは、汚れの選択的な洗浄等において役に立つと期待される。そこで種々の界面活性剤組成の混合ミセルの可溶化能力およびその詳細な分子論を明らかにするため、汎用的な界面活性剤であるドデシル硫酸ナトリウム(SDS)とオクタエチレングリコールモノドデシルエーテル(C_{12}E_8)から構成される 6 種類の組成比の混合ミセル(SDS/ C_{12}E_8 = 100/0, 80/20, 60/40, 40/60, 20/80, および 0/100)について MD 計算により平衡構造を調べた。また C_6 環状物質(シクロヘキサン、ベンゼン、フェノール)を各々の組成比のミセルにそれぞれ 1 分子可溶化させた際の水相からミセル中心部までの自由エネルギープロフィール $\Delta G(r)$ を熱力学的積分法により得た。

ミセルの平衡構造の特徴として、SDS の組成比が高い混合ミセルでは C_{12}E_8 のポリオキシエチレン(POE)鎖の動径数密度プロファイルが鋭い分布を示した。これは SDS の対イオンで

あるNa⁺イオンをPOE鎖が取り巻いてコンプレックスを形成することに由来する。またSDSとC₁₂E₈の疎水基は同じ構造(ドデシル基)であるにもかかわらず、SDSはミセルの外側にC₁₂E₈はミセルの内側にそれぞれ分かれて分布することがわかった。これはPOEとコンプレックスを形成したNa⁺イオンを介してSDSの硫酸基の酸素が相互作用する際に、POE基が硫酸基と比べて大きいため、どのエーテル酸素を介して相互作用してもSDSの疎水基が水相側に位置するためと推定される。

C₆環状物質1分子の可溶化について、シクロヘキサンおよびベンゼンの $\Delta G(r)$ は水相を基準として、ミセルの内側ほど小さい値を示した。一方でフェノールの $\Delta G(r)$ はミセルの疎水基と親水基の境界領域(パリセイド層)において極小値を示し、ミセル中心部分では水相よりも $\Delta G(r)$ が高くなった。ミセル中心部分での $\Delta G(r)$ の増大はフェノールの水酸基がミセル外側の親水基と相互作用することに由来すると考えられ、実際にフェノールの水酸基とC₁₂E₈のPOE基の水素結合の数はC₁₂E₈の組成比が大きい程多くなることが確かめられた。また、ミセル中心部における $\Delta G(r)$ はいずれの溶質についてもミセルの組成に依存せず一定の値を示した。

以上の研究を通じて、洗浄剤の開発におけるいくつかの重要な知見が得られた。第一章および第二章においてはLASのラメラ構造の配向性、側方拡散、および回転による再配向の分子運動性を決定づけるNa⁺による塩橋やベンゼン環による立体障害の存在が見出された。この知見より、親水基部分の運動性を高めるような分子構造の導入、あるいは配合設計を行なうことで、低温条件においてもL_c相の形成を抑制できる洗浄剤の設計につながり得る。第三章においてはSDS/C₁₂E₈の混合ミセルに対するC₆環状物質の可溶化の $\Delta G(r)$ において、ミセル中心部には明確な組成比依存性はみられないことが明らかになった。これはC₆環状物質がミセルの形状の違いに影響されないほど小さいことに由来するためと推定される。一方で、フェノールの可溶化において観測されたように、ミセル外殻の親水基とミセル内部の溶質との水素結合などの相互作用からの寄与も無視できないほど大きいことがわかったため、脂質やたんぱく質などの分子量が大きい物質の可溶化させる際には親水基の種類やミセルの形状の違いで $\Delta G(r)$ に差がみられるはずである。このような知見は、汚れは落としながら必要なものは残す皮膚洗浄などにおける選択的洗浄において役に立つと期待される。