

# 超微粒子分散系の構造と物性及び自己制御コロイド系の開発

京都大学工学部

松本孝芳

Microscopic structure and properties of ultra fine colloidal particles in aqueous systems were studied using a small angle X-ray scattering and rheological methods. The fine particle studied are micelles of N<sup>α</sup>, N<sup>ε</sup>-dimethyl-N<sup>ε</sup>-lauroyllysine (DMLL, ampho-teric surfactant) and octa(oxyethylene)monododecylether (C12E8, nonionic surfactant), a small vesicle of didodecyldimethyl ammonium bromide (DMA, cationic surfactant) and a globular protein molecule of ovalbumin (OA).

The scattering intensity  $I$  changes according to  $I = K_1 q^{-4} + K_2$  in a relatively wide angle region. Here  $q$  is the wave vector and  $K_1, K_2$  are constants. The surface roughness defined by the ratio of  $O_{so}/O_s$ , where  $O_s$  and  $O_{so}$  are the specific inner surface of the colloidal particle and a completely smooth sphere, are ca. 3.5 for the DMLL micelle, ca. 2 for the C12E8 micelle, ca. 1.7 for the OA molecule and ca. 5 for the DMA vesicle.

The rheological properties of the OA colloids are very characteristic, i.e. the systems show yield stress  $\sigma_y$  and rigidity  $G$  at extremely low concentration of  $10^{-4}$  g/ml and the values of  $\sigma_y$  and  $G$  remain almost constant over a wide concentration range from 0.1 to 30 wt%. This phenomenon suggests that the OA system has some auto-controlled mechanism in order to suppress the increase in  $\sigma_y$  and  $G$ .

## 1. 緒言

近年、世の中の多様化および技術の高度化に伴い、種々の機能性を持つ材料として、多くの超微粒子分散系が注目されている。例えば、合成両親媒性物質のミセル、ベシクルおよびその他の二分子膜系は、生体類似コロイド系として種々の刺激-応答系あるいは人工細胞等への利用が試みられている<sup>1-3)</sup>。しかし、それらの試みの多くは実験室段階あるいは可能性の示唆の段階にあり、実用には至っていないのが現状であろう。このような超微粒子分散系を機能性材料として扱う場合、それらの表面(あるいは界面)の持つ意味は非常に大きい。これは粒子の体積に比べて表面の占める割合が大きいからであり、ここに超微粒子系の特徴がある<sup>4) 5)</sup>。

超微粒子の表面状態は、系の化学的および物理的特性に重要な影響を与える。それではコロイド粒子における表面構造が十分理解されているかという点必ずしもそうではない。固体粒子の場合は、ある分子を吸着させることによって、表面に関する情報がある程度は得ることができる。また最近では光電子分光法あるいは電子回折等も表面構造の解析に利用されている<sup>6, 7)</sup>。しかしミセル、二分子膜および細胞膜等生体膜あるいは球状タンパク質の表面に関しては、この方法はほとんど利用されていない。それは、これらの粒子表面では分子の運動性が極めて活発であると予想されること、また、これらの粒子を系外に取り出すと粒子そのものが破壊されてしまうからである。従ってこれらの超微粒子が水中に分散している状態のままで、これらの系の表面構造に関する情報を得ることが

Structure and Properties of Disperse Systems of Ultra Fine Particle and Development of Auto-Controlled Colloids

Takayoshi Matsumoto

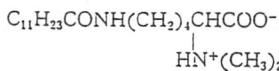
望ましい。

このような観点から、ここでは超微粒子、例えばミセル、微小ベシクルおよび球状タンパク質等の微細構造および表面構造に関する小角 X 線散乱(SAXS)を用いた定量的解析結果について述べるとともに、球状タンパク質コロイド系のレオロジーの特異挙動について述べる。

## 2. 実験及び解析方法

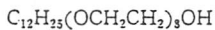
### 2.1 試料

試料としては図1に示す両親媒性物質、 $N^{\alpha}$ ,  $N^{\epsilon}$ -dimethyl- $N^{\epsilon}$ -lauroyl lysine (DMLL),  $n$ -dodecyl octa(oxyethylene glycol) monoether (C12E8), didodecyl dimethyl ammonium bromide(DMA)および鶏卵の卵白に含まれる球状タンパク質であるオヴォアルブミン(OA)の水コロイド系を用いた。ここでDMLL(味の素, 分子量  $M_0=356$ )は $\alpha$ -アミノ酸の両性界面活性剤, C12E8(日光ケミカル,  $M_0=538$ )は非イオン性界面活性剤, DMA(関東化学,  $M_0=462$ )は二本鎖型陽イオン性界面活性剤である。OA(Sigma, grade V)はSDS-PAAゲル電気泳動によって、単一のタンパク質から構成されていることが確認



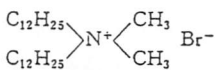
$N^{\alpha}N^{\epsilon}$ -dimethyl  $N^{\epsilon}$ -lauroyl lysine (DMLL, Ajinomoto)

$M_0=356$



dodecyl octa(oxyethylene glycol) monoether (C12E8)

$M_0=538$



didodecyl dimethyl ammonium bromide (DMA)

$M_0=462$

Fig.1 Chemical formula of the surfactant employed.  $M_0$  is the molecular weight.

された。また、光散乱から求めたOAの重量平均分子量は $4.37 \times 10^4$ である。

界面活性剤は蒸留水に超音波分散させることによって、OAは20mM 磷酸緩衝液(pH7.0)に溶解させることによって測定試料とした。

### 2.2 測定

SAXS測定は6m点収束X線カメラ(京都大学超強力X線装置)を用いた<sup>8)</sup>。X線の波長は1.542Å (CuK $\alpha$ )である。試料は両面にマイカ製の窓を持つ液体用セルに入れ、試料の厚さは1.5mmで測定した。

レオロジー測定は円錐円板形ワイセンベルグレオゴニオメーター(Sangamo Controls, R18)を用いた。円錐角は $1.77^\circ$ 、円錐直径は7.0cmである。

### 2.3 SAXSによる表面解析

表面に関する情報はSAXSの広角領域から得られる。Porod<sup>9)</sup>, Luzzati<sup>10)</sup>, Kratky<sup>11)</sup>らによれば、二相系における散乱強度Iは、二相境界で電子密度の遷移が鋭く生じる場合、次式で表される。

$$I = K_1 q^{-4} + K_2 \quad (1)$$

ここで $K_1$ ,  $K_2$ は定数,  $q = (4\pi/\lambda) \sin \theta / 2$ である。 $\lambda$ はX線の波長,  $\theta$ は散乱角である。(1)式の定数項 $K_2$ は、系内即ち、分散相あるいは分散媒あるいはその両者内における原子の大きさ程度の電子密度の揺らぎに起因する散乱項である。従って、分散系内部における電子密度の揺らぎが無視できる、即ち電子密度が比較的均質である場合 $K_2=0$ となる。(1)式によれば $Iq^4$ と $q^4$ の関係は直線となり、縦軸の切片および勾配より $K_1$ および $K_2$ を求めることができる。

(1)式が成立する場合、分散粒子の表面(分散媒との界面)に関する重要な量、比内部表面積(specific inner surface) $O_s$ を次式から求めることができる。

$$O_s = \frac{\pi w_1 K_1}{Q_a} \quad (2)$$

ここで  $w_1$  は分散媒の体積分率,  $Q_s$  は次式で与えられる不変量である。

$$Q_s = \int_0^\infty \bar{I}_s^2 dq \quad (3)$$

ここで  $\bar{I} = I - K_2$  である。分散粒子の大きさが均質である系では,  $O_s$  は次の意味を持つ。

$$O_s = \frac{\text{粒子の表面積}}{\text{粒子の体積}} \quad (4)$$

### 3. 結果と考察

#### 3.1 表面構造

##### 3.1.1 DMLL ミセル系

DMLL は水中ではほぼ球形に近いミセルを形成して分散している。光散乱から求まるミセル半径は約  $21.7 \text{ \AA}$ , 重量平均分子量  $M_w$  は約  $2.40 \times 10^4$  である。従って会合数 ( $N_{ag} = M_w/M_0$ ) は  $67.4$ , 分子1個当りのミセル表面の占有面積  $S$  は  $87.6 \text{ \AA}^2$  である<sup>12)</sup>。DMLL 分子の長さは全ての C-C 結合が trans-trans (TT) 構造をとると約  $25 \text{ \AA}$ , リシン部の C-C 結合が trans-gauche (TGTG) 構造をとるとき約  $23 \text{ \AA}$  である。従ってミセル半径  $21.7 \text{ \AA}$  はほぼ妥当な値とみなせる(表1)。

図2には DMLL/水コロイド系の  $0.5, 1$  および  $3\%$  における  $Iq^4$  と  $q^4$  の関係を示す。この関係は横軸に平行な(即ち  $K_2=0$ ) 直線で表される。これは DMLL ミセル内部および分散媒が比較的均質であることを意味する。後述するが他のミセル系では  $K_2$  は有限値を持つ。図3には DMLL/水コロイド系における  $Iq^2$  と  $q$  の関係を示す。広角側でのデータのばらつきはあるが図上積分により  $Q_s$  を求めることができる。

SAXS 解析から求まる DMLL ミセルの表面に関する特性値を表2に示す。表面に凹凸の全くな

Table 1 Characteristics of a DMLL micelle

$M_w/10^4$	$N_{ag}$	$R/\text{\AA}$	$S/\text{\AA}^2$	$c_0/10^{-5} \text{ g ml}^{-1}$
2.40	67.4	21.7	87.6	7.70 (216 $\mu\text{M}$ )

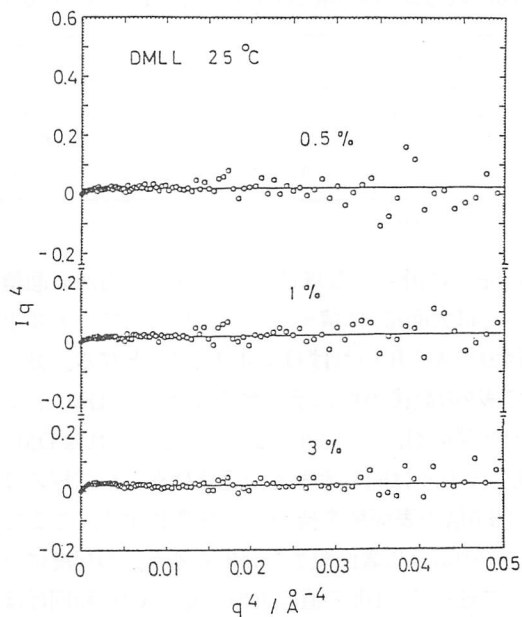


Fig.2  $Iq^4$  plotted against  $q^4$  for 0.5, 1 and 3 wt% DMLL aqueous colloids.

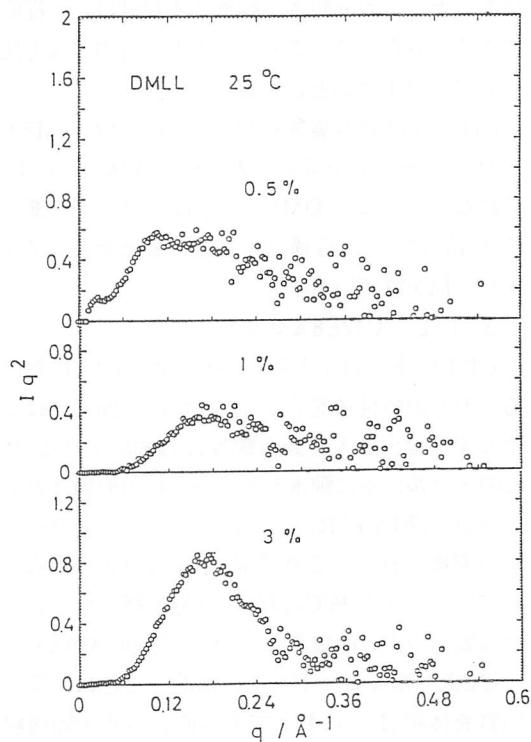


Fig.3  $Iq^2$  plotted against  $q$  for 0.5, 1 and 3 wt% DMLL aqueous colloids.

Table 2 Surface characteristics of a DMLL micelle

c / wt%	$Q_q$	$K_1$	$O_s / \text{\AA}^{-1}$	$O_s/O_{s0}^*$
0.5	0.137	0.0206	0.470	3.41
1	0.0852	0.0150	0.547	3.96
3	0.139	0.0191	0.419	3.04

\*  $O_{s0} = 3/R$

い完全に滑らかな球体(半径R)の比内部表面積  $O_s$  は表面積/体積=3/Rで、Rとしてミセル半径21.7Åを用いれば  $O_s = 0.138 \text{\AA}^{-1}$  となる。従って表2の最後の欄に示されるように、DMLLミセル系の  $O_s/O_{s0}$  は平均3.5である。これはDMLLミセルは同じ大きさの完全に滑らかな球のほぼ3.5倍の表面積を持つことを意味する。ここで上記のように表面粗さを評価するときの尺度について述べる。図2の直線近似の  $q^4/\text{\AA}^{-4}$  の範囲はほぼ0.004~0.045である。これは  $q/\text{\AA}^{-1}$  の範囲にして0.25~0.46、 $q^{-1}/\text{\AA}$  ではほぼ4~2.2に相当する。即ちミセルの表面粗さを観察する尺度はこの程度であるとみなせる。これはミセル半径21.7Åと比較して十分小さいと言える。

図4には以上の実験結果から得られたDMLLミセルのモデルを示す。表面積は球体のほぼ3.5倍になるように、DMLL分子模型はリシン部のC-C結合がTGTG構造として、また会合数は66として描かれている。

### 3.1.2 C12E8ミセル系

C12E8/水コロイド系の25°Cおよび60°Cにおけるミセルの特性値を表3にまとめる。25°Cではミセル半径は28.3Å、会合数  $N_{ag}$  は約84である<sup>14)</sup>。このミセルは主に疎水部アルキル鎖の充填されているコア部(半径  $R_c$ )と主にエチレングリコール鎖の充填されている外殻部(半径  $R_m$ )から構成されている。また25°Cにおける1分子鎖当たりのミセル表面の占有面積Sは122Å<sup>2</sup>と比較的大きい。

C12E8/水コロイド系で特徴的なことは、等方均質液体相(L<sub>1</sub>)において系は直行偏光子顕微鏡下でも偏光は認められないが<sup>13)</sup>、SAXSからは等方相と規則構造(面心立方構造)の共存が確認さ

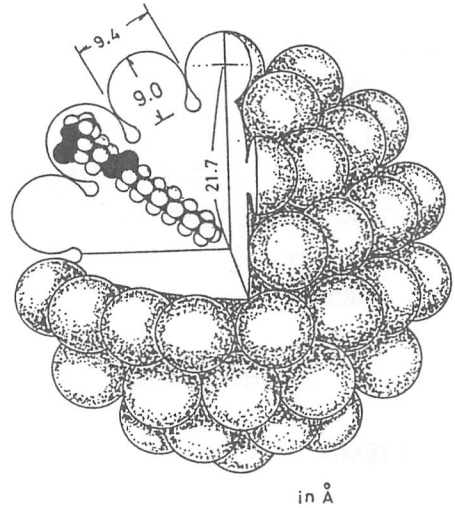


Fig.4 A model of the DMLL micelle. Aggregation number is 66 and surface area of the micelle is about 3.5 times that of a completely smooth sphere.

れていることである<sup>14)</sup>。

図5(a,b)にはC12E8/水コロイド系の10および20%における  $Iq^4$  と  $q^4$  の関係および2.5~20%における  $\bar{I}q^4$  と  $q^4$  の関係を示す。前者は有限の勾配を持つ直線で表される。即ち(1)式が成立し、 $K_2$ は有限値となる。これはC12E8ミセル内部の電子密度の不均質性が無視できないことを意味する<sup>15)</sup>。C12E8分子は疎水部のアルキル鎖と親水部のエチレングリコール鎖で構成され、それぞれミセルの中心部と外殻部を構成していると考えられる。これがミセル内における電子密度の不均質性に関連していると思なせる。DMLLミセルもC12E8ミセルも共に水中で親水部付近にある程度の束縛水を保有していると考えられている<sup>16, 17)</sup>。しかし、両系に(1)式が適用されることから、これらの束縛水はミセルと分散媒界面で電子密度の変化を緩やかにするほどには多量でない、あるいはそのようには作用しないと言える。

Table 3 Characteristics of a C<sub>12</sub>E<sub>8</sub> micelle

$T/^\circ\text{C}$	$M_w/10^4$	$N_{ag}$	$R/\text{\AA}$	$R_c/\text{\AA}$	$R_m/\text{\AA}$	$S/\text{\AA}^2$	$c_0/10^{-5} \text{ g ml}^{-1}$
25	4.42	82.2	28.3	21.4	6.9	123	4.67 (86.8μM)
60	5.85	108.7	30.4	24.6	5.8	107	3.20 (59.5μM)

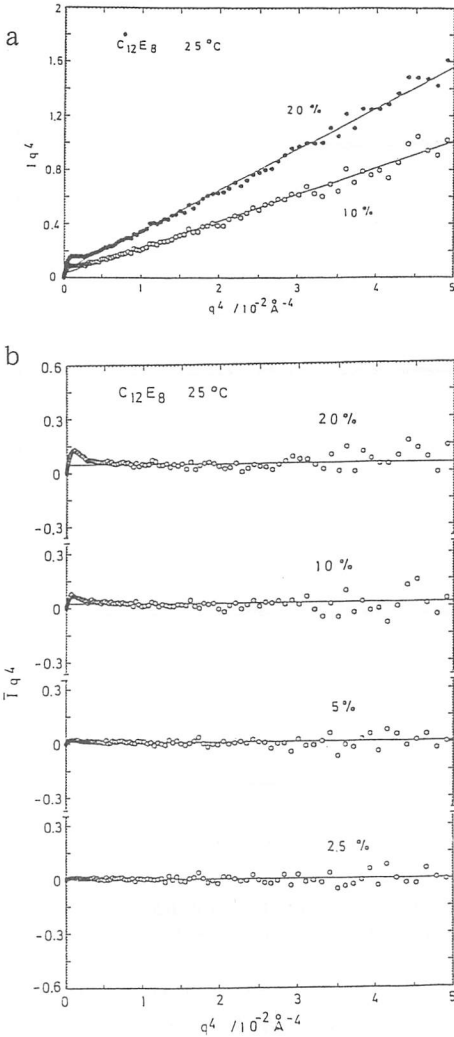


Fig.5  $Iq^4$  and  $\bar{I}q^4$  Plotted against  $q^4$  for  $C_{12}E_8$  micelle colloids.

図5bによれば、 $\bar{I}q^4$ と $q^4$ の関係はいずれの濃度でも横軸に水平な直線で表される。これは図5aから求まる $K_2$ の値が妥当であることを示す。直線で表される $q^4/\text{\AA}^{-4}$ の範囲は0.004~0.045である。従って、DMLLミセルのときと同様表面構造を算定する尺度は十分小さいと言える。表4には等方均質相にある $C_{12}E_8$ ミセル系の表面構造に関する特性値を示す。 $O_s/O_{s0}$ の値はいずれの条件でも1.9~2程度である。即ち、 $C_{12}E_8$ ミセルは半径の等しい滑らかな球体のほぼ2倍の表面積を持つと言える。 $C_{12}E_8$ ミセルの特徴は中心部と外

Table 4 Surface Characteristics of a  $C_{12}E_8$  micelle

$c/vt, \%$	$K_1$	$K_2$	$Q_q$	$O_s/\text{\AA}^{-1}$	$O_s/O_{s0}^*$
2.5	0.00425	1.20	0.0617	0.211	1.99
5	0.00924	5.05	0.125	0.206	1.94
10	0.0261	19.9	0.366	0.202	1.91
20	0.0488	29.9	0.640	0.192	1.81
30(30°C)	0.0469	16.5	0.524	0.197	1.86
30(60°C)	0.0535	20.6	0.575	0.205	2.08

\*  $O_{s0} = 3/R$

殻部からなり、前者の半径は21.4Å、外殻部の厚さはほぼ6.9Åであること、また、ミセル表面における1分子の占有面積は122.4Å<sup>2</sup>と比較的大きいことである。一方、 $C_{12}E_8$ 分子長については、最も伸びきった状態でアルキル鎖部が15.9Å、エチレングリコール部が32.0Åである。アルキル鎖部の長さはミセル中心部の半径 $R_c$ にほぼ対応しているが、エチレングリコール鎖の長さはミセル外殻部の厚さ( $R-R_c$ )よりはるかに長い。さらに1分子鎖当たりのミセル表面の占有面積の大きさを考慮すると、エチレングリコール鎖はミセル表面でかなり広がったコンフォメーションにあると予想される。また、エチレングリコール鎖は、結晶状態では-C-C-O-結合がTTG構造をとらせん構造が安定であることが報告されている<sup>18)</sup>。しかしこのTTG構造では全ての酸素原子はらせんの内側に配位することおよびエチレングリコール部は、なおミセル外殻部の厚さよりはるかに長い。このTTG配位の一部のGをḠに変えることによって、エチレングリコール部のらせんの半径を大きくすることができると共に、全ての酸素原子をらせんの外側に配位させることができる。図6にはDMLLミセルと同様の手法で作成された $C_{12}E_8$ ミセルのモデルを示す。会合数は82として描かれている。 $C_{12}E_8$ 分子のエチレングリコール部のらせん半径は6~7Åで、その占有面積はミセル表面における一分子鎖当たりの占有面積にほぼ等しい。DMLLミセルと $C_{12}E_8$ ミセルモデルを比較すると、 $O_s/O_{s0}$ の値は前者では約3.5、後者では2である。モデルではこの違いがミセル

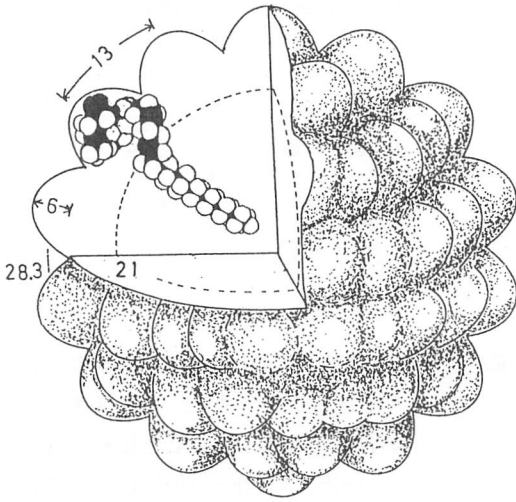


Fig.6 A model of the  $C_{12}C_8$  micelle. Aggregation number is 82 and surface area of the micelle is about twice that of a smooth sphere. All figures are in angstroms.

表面の粗さによく反映されている。

### 3.1.3 オヴォアルブミン系

オヴォアルブミン(OA)分子は385の $\alpha$ -アミノ酸で構成されている球状タンパク質である。組成的にはリシンで構成されているDMLLミセルに類似している。しかし、前者では構成成分は共有結合で結ばれているが、後者では個々のDMLL分子は疎水結合で凝集しているものの、本質的には独立である。後述するようにこの差がOA分子とDMLLミセルの表面構造に敏感に反映している。OA分子の水中における形態および分散状態については筆者らの詳細な研究がある<sup>19-21)</sup>。それによればOA分子は半径約25Åの球状タンパク質であり、濃度0.1%以下では一分子(未会合)状態で、濃度0.1~40%ではほぼ二分子会合体として分散していることが判明した。また、OA分子は20°C以下ではほとんど熱変性を受けないこと、および60°C以上では熱変性によって個々の球形は保持しながらも数珠状に会合することが明らかにされている(後述)。ここではOA分子の表面構造のみに着目する。図7には未変性OAコロイド系の濃度4.8, 9.1および16.7%, 20°Cにおける $Iq^4$ と $q^4$

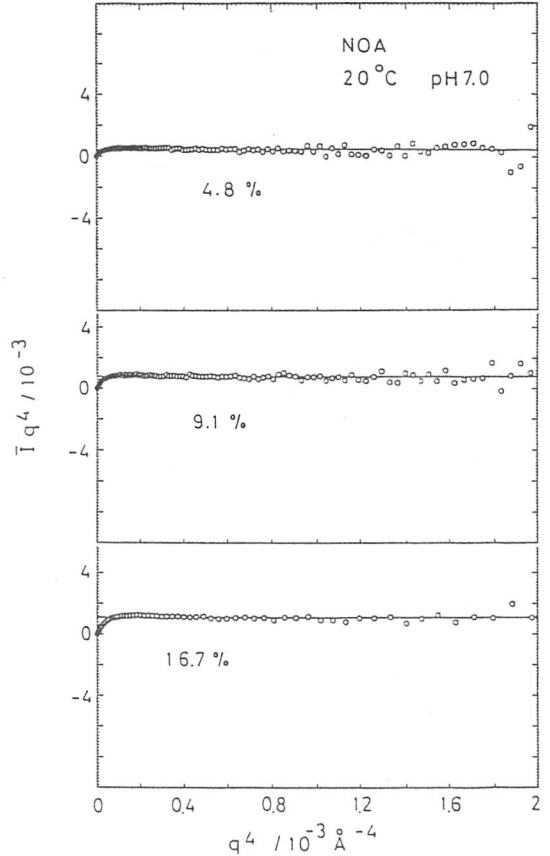


Fig.7  $Iq^4$  plotted against  $q^4$  for aqueous colloids of native ovalbumin molecules.

および $Iq^2$ と $q^2$ の関係を示す。前者の関係は水平な直線で表され、(1)式が成立する。表5にはOA/水コロイド系における濃度0.5~16.7%にわたるOA分子の表面特性を示す。前述のように、この濃度範囲ではOA分子は2分子程度会合しているが、会合体においても個々の分子の形状はほぼそのまま保持されているので、 $O_{s0}$ として $3/R$

Table 5 Characteristic values of the native OA molecule in aqueous colloids at pH 7.0

$c/wt\%$	$\kappa_1/10^3$	$\kappa_2$	$o_q/10^{-3} \text{ \AA}^{-3}$	$o_n/\text{\AA}^{-1}$	$o_s/o_{s0}^n$
0.5	0.407	0	5.79	0.205	1.71
0.7	0.506	0	7.61	0.207	1.73
1.0	0.754	0	11.2	0.209	1.74
4.8	0.457	2.14	6.42	0.213	1.78
9.1	0.801	2.14	11.0	0.208	1.73
16.7	1.11	1.40	13.3	0.218	1.82

<sup>a</sup>  $o_{s0} = 3/R, R = 25.1 \text{ \AA}$

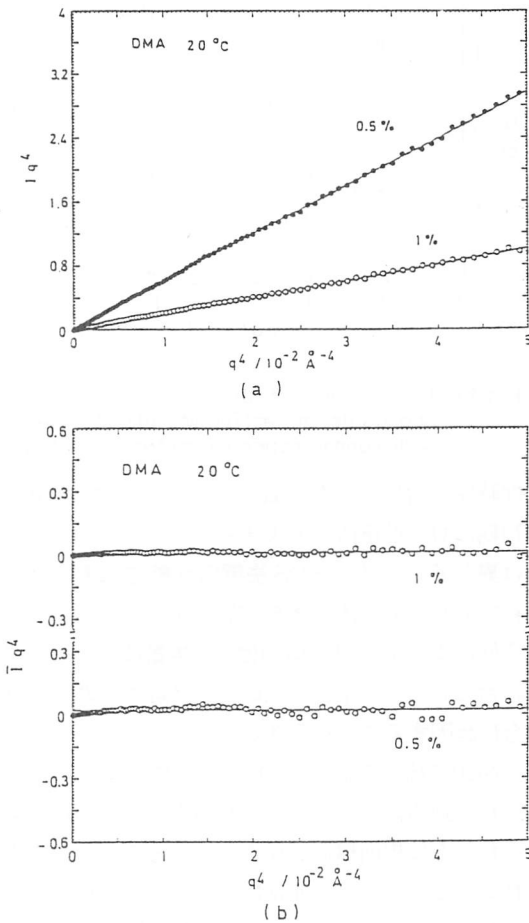


Fig. 8 (a)  $Iq^4$  plotted against  $q^4$  for 0.5 and 1 wt % DMA aqueous colloids.  
 (b)  $\bar{I}q^4$  plotted against  $q^4$  for 0.5 and 1 wt % DMA aqueous colloids.

( $=0.120$ )を用いることができる<sup>19-21</sup>)。  $O_s/O_{s_0}$ の値は平均1.75である。この値は $\alpha$ -アミノ酸で構成されるDMLLミセルの値3.5の1/2である。これはOA分子は $\alpha$ -アミノ酸の共有結合で構成されているが、DMLLミセルの構成アミノ酸はそれぞれ本質的に独立性が高く、このため前者では後者より熱運動がかなり制限されていることも一因と考えられる。

### 3.1.4 DMAコロイド系

DMA分子は水中で多彩なベシクル構造を形成する。この系は塩濃度の高い場合は多重ベシクル

を形成することが報告されている<sup>22, 23</sup>)。一方、低塩濃度で形成される直径数 $\mu\text{m}$ のリポゾーム状の球形粒子は、ごく希薄系で存在する微小ベシクルの集合体であることが観察されている。また電子顕微鏡観察によれば、この微小ベシクルの大きさは比較的均質である<sup>24, 25</sup>)。さらにSAXSによれば、この微小ベシクルは半径約64 $\text{\AA}$ の球状体で、厚さ約41 $\text{\AA}$ のDMA二分子膜で構成され、中心部に半径約23 $\text{\AA}$ の中空部を持つと考えられている<sup>25</sup>)。ここではこの微小ベシクルの表面構造についてのみ述べる。

図8(a, b)にはDMA/水コロイド系に関する $Iq^4 - q^4$ および $\bar{I}q^4 - q^4$ の関係を示す。前者は勾配を持つ直線で表され、後者は水平な直線で表される。即ち(1)式が正確に成り立つことが解る。これはDMA微小ベシクルと分散媒界面における電子密度の変化は比較的鋭いことおよび微小ベシクル内部の電子密度の不均質性は無視できないことを意味する。特に後者の点はこの微小ベシクル中心部に中空部が存在することに対応していると思なせる。表6にDMA微小ベシクルの表面構造の特性値を示す。ここで $O_{s_0}$ として、微小ベシクルを構成する二分子膜と中心部および外側の二つの界面を考慮して、 $O_{s_0}=3/23+3/64$ を用いている。 $O_s/O_{s_0}$ の値はほぼ5である。これはDMA微小ベシクルの表面は完全に滑らかな球体のほぼ5倍の表面積を持つことを意味する。この値は前述の両性ミセル、非イオン性ミセルおよびOA球状分子の値と比較してかなり大きい。この理由として、DMA分子は対イオンとして $\text{Br}^-$ を持つこと、 $\text{Br}^-$ はH, CおよびN原子と比較して電子密度が高いことが関係していると思われる。即ちX線は電子密度の差を検出しているので、DMAベシ

Table 6 Surface characteristics of a DMA small vesicle

c/wt%	$K_1$	$K_2$	$Q_q$	$O_s/\text{\AA}^{-1}$	$O_s/O_{s_0}$
0.5	0.0249	59.4	0.0880	0.884	4.99
1.0	0.0136	20.0	0.0470	0.900	5.08

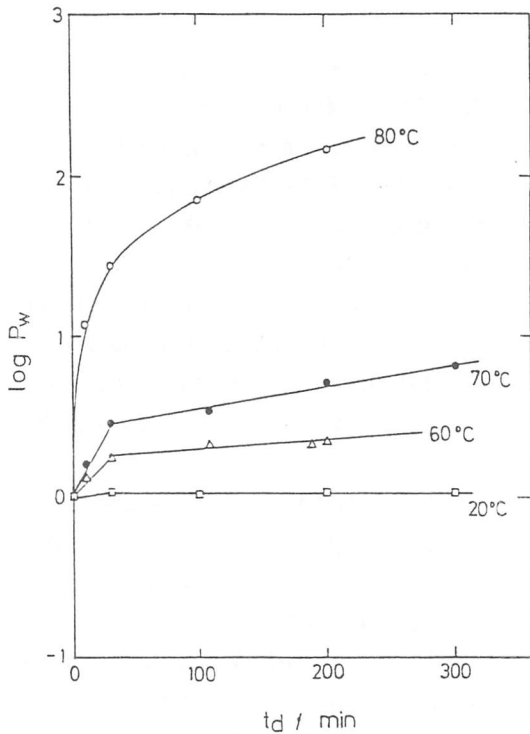


Fig.9 Weight average degree of association  $P_w$  plotted against denaturation time  $t_d$  at various denaturation temperatures.

クルと分散媒界面において、激しくブラウン運動しているであろう  $Br^-$  相が、界面として検出されていると考えられる。これが  $O_s/O_o$  の値を大きくしている原因の一つであろう。

### 3.2 OAコロイド系の特異性

ここではOA系に関して、熱変性に伴う分子量、分子形態およびレオロジー的性質の特異性について述べる。図9に種々の変性温度における分子量  $M_w$  と変性時間  $t$  の関係を示す。変性温度60, 70, 80°Cでは、時間経過とともに分子量は未変性OAの値 ( $4.37 \times 10^4$ ) より増大する。これはOAが加熱により変性し、会合体を形成するというこれまでの考えを支持する。

未変性および種々の熱変性条件(70°C, 10~200 min 80°C, 10, 20min)における試料のNSDS法ゲル電気泳動によれば、いずれの変性条件でもOA単量体が存在するが、その量は変性温度、変

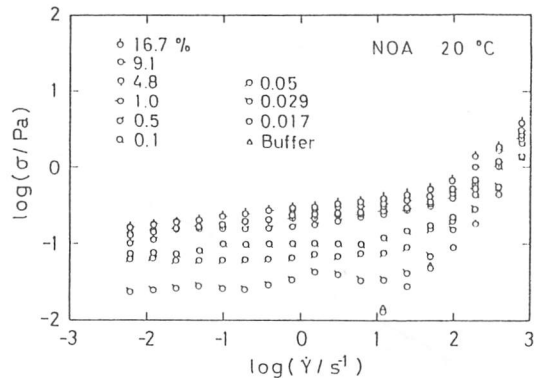


Fig.10 Flow curves of the OA colloids in the phosphate buffer(20mM, pH7.0) over a wide concentration range from 0 to 16.7%.

性時間の増加とともに減少する。これは、熱変性初期にOA単量体が消失するという従来の考えとは異なる。一方、SDS法電気泳動では熱変性試料でもOA単量体の泳動位置を示す。これは、熱変性による分子量の増加はOA単量体同士の化学結合ではなく、SDSによって容易に分離する会合に起因することを示す。

図10に種々の濃度のOA-リン酸緩衝液溶液の定常流動曲線を示す。いずれの系にも平坦部が見られ系内に規則構造が存在していることが示唆される。このデータの非常に特異な点は、極めて希薄な系 ( $10^{-3} \sim 10^{-4} \text{ g/ml}$ ) でも平坦部が存在し、濃度が高くなるにつれて平坦部の降伏値の上昇が鈍化していることである<sup>19, 20)</sup>。図11に降伏応力  $\sigma_y$  の濃度  $c$  依存性を示す。この図には、普通の分散系 L1, L2(ラテックス分散系), TF(チタネート繊維分散系)およびCB(カーボンブラック分散系)の挙動も示してある。これらの系とOA系を比較すると、後者では  $\sigma_y$  の  $c$  依存性が極めて少ないことが解る。OA系の降伏応力の実験値にDLVO理論を適用したところ、理論式中のデバイヒュッケルパラメータ  $\kappa$  はOA濃度の1/2乗に比例し増加することになる<sup>26)</sup>。電荷数1と想定した溶液中のイオンの濃度  $n$  は、この  $\kappa$  の値から濃度に対して1乗の割合で増加すると考えられる。この結果から、濃度上昇と共に降伏応力値の増加が鈍化することはOAから出るイオンと密接な関



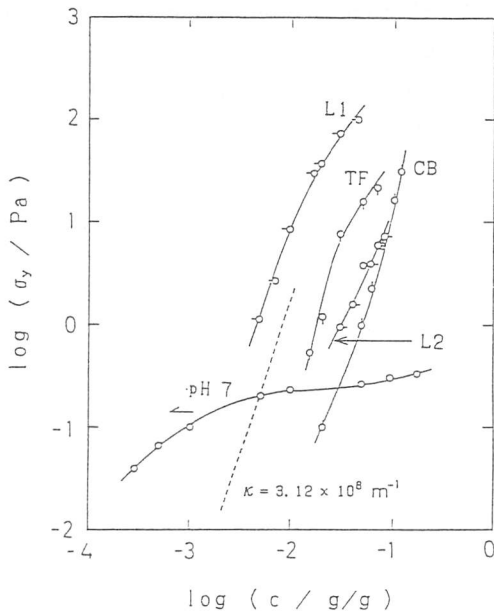


Fig.11 Shear stress  $\sigma_y$  at  $\dot{\gamma} = 3s^{-1}$  in the plateau region of the flow curve is plotted against the OA concentration  $c$ . Open circle: data at pH 7.0. The yield stress or the rigidity are also plotted for various colloids of polystyrene beads(L1, L2), carbon black (CB) and titanate fiber(TF). The dashed line is the rigidity calculated by Eq.(5) using the DLVO theory for  $\kappa = 3.12 \times 10^8 m^{-1}$ .

係にあり、OA内に降伏応力の増加を抑えるような何らかの自己制御機構が働いているのではないかと推測される。

図12に、降伏応力 $\sigma_y$ とOA濃度 $c$ の関係を、変性および未変性試料に対して示す。前述の自己制御機構は熱変性によるゲル化によってほぼ完全に破壊される。また、 $\sigma_y$ および剛性率の急激に増加する濃度 $c^*$ は卵白中のOAの濃度5.9%にほぼ等しい。

文献

- 1) 化学総説40, 分子集合体, 日化会編, 1983, 化学増刊, 人工細胞へのアプローチ, 化学同人, 1983
- 2) T. Kunitake, N. Nishizuka, H. Higashi, H. Nakashima, J. Am. Chem. Soc., 106,1978 (1984).

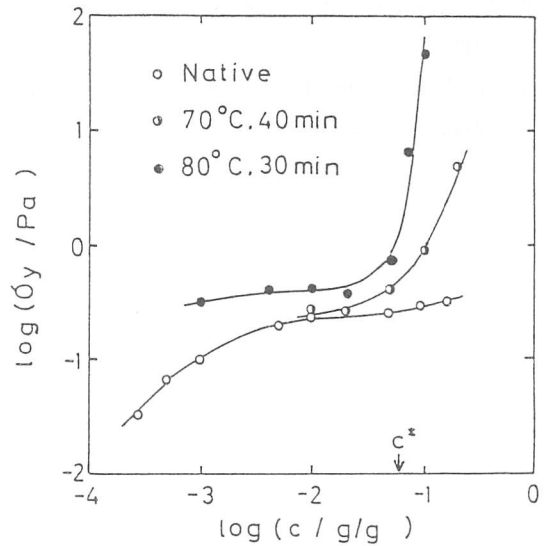


Fig.12 Yield stress  $\sigma_y$  plotted against the OA concentration  $c$  for native and denatured colloids.

- 3) J. H. Fendler, W. L. Hinza, *ibid.*, 103, 5439 (1981).
- 4) 木村啓作, 表面, 22,613(1984), 化学と工業, 38, 761(1985)
- 5) 賀集誠一郎, 化学, 40,582(1985).
- 6) 表面の評価技術, 特集, 日本結晶学会誌, 29 (1987).
- 7) 岩見基弘, 平木昭夫, 表面, 21,277(1983).
- 8) H. Hayashi, F. Hamada, S. Suehiro, N. Masaki, T. Ogawa, H. Miyaji, J. Appl. Cryst., 21, 330(1988).
- 9) G. Porod, Koll. Z., 124, 838(1951), 125, 51 (1952).
- 10) V. Luzzati, J. Witz, A. Nicolaieff, J. Mol. Biol., 3, 367(1961).
- 11) O. Kratky, Prog. Biophys., 13, 105(1963).
- 12) T. Matsumoto, J. Disp. Sci. Tech., 12, 503 (1991).
- 13) D. J. Mitchel, G. T. J. Tiddy, L. Waring, T. Bostoch, M. P. MacDonald, J. Chem. Soc., Faraday Trans. I, 79, 975(1983).
- 14) T. Matsumoto, H. Zenkoh, Cool. Polym. Sci.,

- 23) T. Kunitake, J. Macromol. Sci., A13, 587 (1979).
- 24) T. Matsumoto, T. Heiuchi, K. Horie, Coll. Polym. Sci., 267, 71(1989).
- 25) T. Matsumoto, Coll. Polym. Sci., 270, 492 (1992).
- 26) T. Matsumoto, H. Inoue, Chem. Phys., 166, 299(1992).