

ずり速度変化による多層膜ベシクル相の破壊・成長挙動

(長岡技術科学大学) 藤井 修治

【はじめに】

多層膜ベシクルは、二分子膜を基本構成単位としたリオトロピック相に外的摂動を加えることで誘起される非平衡構造体である。ずり流動誘起型の多層膜ベシクルは、ほぼ単分散のまま高密度充填(体積分率がほぼ1)され、シアシニング挙動を示す。この時にベシクル半径のずり速度依存性はべき乗則($R \propto \dot{\gamma}^{-0.5}$)に従い、ずり速度の増加と共に減少する。最近、我々はベシクルのサイズがずり速度に対し可逆的に変化し、上記べき乗則がずり速度減少時にも成り立つことを実験的に確かめた。ここで、ベシクルサイズの減少過程は多層膜ベシクルを構成する最外殻の二分子膜が剥がれることで連続的に進行すると考えられる一方、その成長過程ではベシクルを構成する二分子膜の総数を増やす必要があり、そのためにはあるベシクルが破壊され外殻として巻き付くか、または合体を繰り返すことで成長しなければならず、この過程がいかんにして達成されるのか、また多層膜ベシクルからラメラ相への構造可逆性は不明である。本研究では、ずり速度をステップ状に変化させ粘性率の経時変化を測定すると同時に小角光散乱測定、顕微鏡観察を行い多層膜ベシクルの成長メカニズムを考察する。

【結果と考察】

ポリオキシエチレン系非イオン性界面活性剤triethyleneglycole mono decyl ether ($C_{10}E_3$)40wt.%のリオトロピックラメラ相を試料に、ストレイン制御レオメーターARES-LS、クエットセルにより粘弾性測定を行った。ずり速度ジャンプ後の粘性率の時間発展測定により、ベシクル破壊・形成過程を調べた。初期ずり速度を $\dot{\gamma}_i=100s^{-1}$ として多層膜ベシクル形成後、低ずり速度 $\dot{\gamma}$ へクエンチした時の粘性率の時間変化を図1に示す。図1より粘性率の時間変化は、a)粘性率が指数関数的に減衰する領域($\dot{\gamma} < 3s^{-1}$)、b)粘性率が、二段階の指数関数的減衰の後に増加し、やがて定常値に達する領域($\dot{\gamma} < 30s^{-1}$)、そしてc)ほとんど時間依存性を示さない領域($\dot{\gamma} > 50s^{-1}$)の3つに分類された。

領域a)のずり速度範囲は多層膜ベシクル形成の臨界ずり速度以下であること、減衰後の粘性率がラメラ相とほぼ同じであったことから、シアクエンチによる粘性率の減衰はベシクルから平板ラメラへの構造破壊を反映していると考えられる。領域b)とc)における最終ずり速度は臨界値以上であり、このずり速度域へのクエンチはベシクルサイズの成長過程に対応する。領域b)では二段階目の粘性率減衰時(slowモード)にシアバンド状構造が現れる。減衰後の極小値

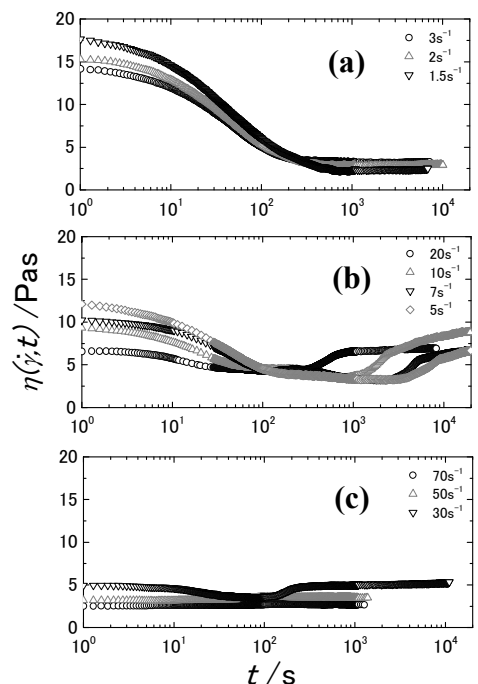


Fig.1 Time evolution of the transient viscosity after shear quench from fixed initial shear rate to final one

がニュートニアン領域のラメラ相のものと同様であるため、多層膜ベシクル構造の成長過程はベシクルラメラ破壊過程からラメラベシクル転移により達成される不連続的過程であると推測され、このことは顕微鏡観察により確認した。他方、領域c)では粘性率の時間変化が無いことから、ベシクル構造の不連続的成長とは違うと推測され、顕微鏡観察の結果より、この過程はベシクル半径の連続成長に対応することが示された。図1の結果を基にベシクル破壊・再形成過程を図2にまとめた。図1の粘性率の時間発展をグレイスケールで表し、シンボルは異なる初期ずり速度における多層膜ベシクル形成までの誘導時間(○: $\dot{\gamma} = 100s^{-1}$, △: $30s^{-1}$, □: $15s^{-1}$)、slowモードの開始時間(◇)を示す。slowモードの開始時間はずり速度の-1乗であることから、ベシクルの破壊過程はひずみにより制御されることが示唆される。また、破壊後のベシクル再形成の誘導時間がずり速度の-2乗であることから、ベシクル再形成開始が、ベシクル破壊過程における力学的エネルギー散逸 $\dot{W} \propto \sigma \dot{\gamma} \propto \eta \dot{\gamma}^2$ の程度で決まることを示唆すると考えられる。

図1で得た粘性率の時間発展より決定した連続・不連続変化過程を示す初期ずり速度 $\dot{\gamma}_i$ と最終ずり速度 $\dot{\gamma}_f$ の組み合わせを図3に示す。点線が連続・不連続変化過程の閾値を示す。閾値は実験結果より $\dot{\gamma}_f \approx 0.5 \dot{\gamma}_i$ であった。ベシクル半径がずり速度の-0.5乗で変化するため、連続・不連続変化の閾値における多層膜ベシクル半径は、 $R_i \propto \sqrt{2} R_f$ (R_i, R_f : クエンチ前後の多層膜ベシクル半径)に対応すると考えられ、これは流動小角光散乱によって得た連続・不連続過程の閾値と対応する。流動下にある多層膜ベシクルのような非平衡間の構造変化過程において単調ではない構造変化過程が現れることは興味深い。

【参考文献】

- (1) B. Medronho, S. Fujii, W. Richtering, and U. Olsson, Colloid Polym. Sci., **284**, 317 (2005)
- (2) S. Fujii, Prog. Colloid Polym. Sci., in press.

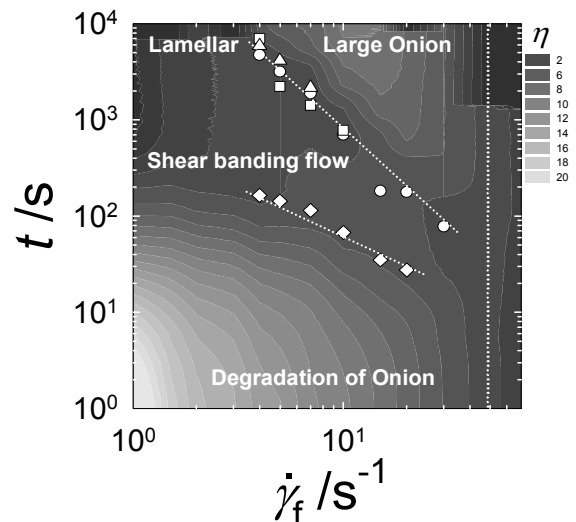


Fig.2 Gray scale representation of the transient viscosity in the Onion-to- L_α degradation and L_α -to-Onion reformation processes after shear quench from $\dot{\gamma}_i = 100s^{-1}$ to difference final shear rates. Symbols indicate the induction time for the Onion reformation and the initiation time of the slow mode, respectively. Dotted lines on the induction time and on the initiation time show a power law relation with a slope of -2 and -1 , respectively.

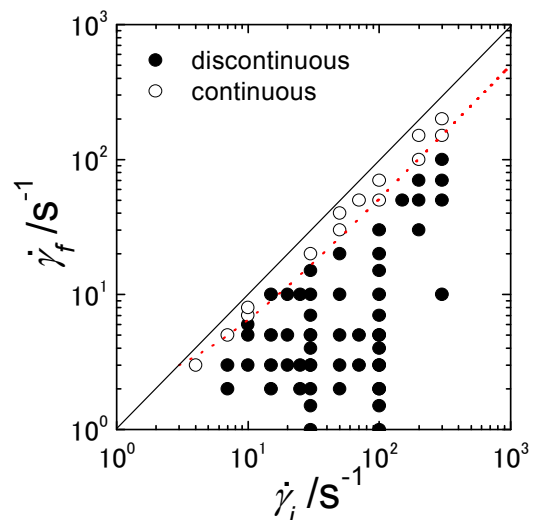


Fig.3 Dynamic diagram representing the kinetic process as a function of $\dot{\gamma}_i$ and $\dot{\gamma}_f$.