

複合二分子膜ラメラ相のずり誘起オニオン相形成

(長岡技科大) 藤井 修治

【はじめに】

界面活性剤ラメラ相がずり流動下において発現する”ずり誘起ラメラ - オニオン転移”の構造転移機構には、ラメラが内包する欠陥構造や二分子膜の弾性特性が関与すると考えられる。界面活性剤二分子膜上に高分子をグラフトした複合二分子膜ラメラ相の場合、高分子鎖の配位エントロピーにより膜の弾性特性が変化するとともに⁽¹⁾、欠陥密度も変化する⁽²⁾。膜の弾性特性はオニオン形成の閾値に、欠陥密度は弾性率に反映されると考えられるため、グラフト鎖による膜の弾性特性や欠陥密度の変化を系統的に整理することにより、ずりにより誘起されるオニオン形成機構解明の手がかりが得られると期待される。

本研究では、複合二分子膜ラメラ相のずり誘起ラメラ - オニオン転移におけるブロック共重合体の濃度・鎖長効果を調べることにより、オニオン相形成メカニズムを議論する。

【結果と考察】

非イオン性界面活性剤 $C_{10}E_3$ と異なる重合度を持つ PEO-PPO-PEO 型の三元ブロック共重合体(Pluronic)を様々なモル分率で混合した各試料について、粘度のずり速度依存性を測定しラメラ - オニオン転移の臨界ずり速度と、臨界ずり応力を調べた。臨界ずり速度、臨界ずり応力ともに高分子濃度 X_p 、重合度 N_{EO} に依存し変化した。膜の弾性特性のうち、曲げ弾性率はブロック共重合体により増加し、その増加量 $\Delta\kappa$ は以下の式により表される⁽¹⁾。

$$\Delta\kappa = \kappa_{eff} - \kappa \sim k_B T \sigma_p R_g^2$$

ここで σ_p は膜面上のけるブロック共重合体の数密度、 R_g は親水鎖の回転自乗半径である。それぞれブロック共重合体濃度 X_p 、親水鎖の重合度 N_{EO} に置き換えることができ、 $\Delta\kappa$ は $\Delta\kappa \sim X_p N_{EO}^n$ と表される。水は EO 鎖にとって良溶媒であることを考慮し $n=1.2$ と仮定すると、異なる試料について得た臨界ずり応力はほぼ同じ曲線上に重なった。これはブロック共重合体による曲げ弾性率増加のためにオニオン形成が力学的に阻害され、ラメラ - オニオン転移においては主に二分子膜の曲げ弾性率が支配的であることを示唆する。オニオン相形成が見られなくなる $\Delta\kappa$ の臨界値を見積もると、親水鎖が二分子膜間の水相で重なりあう濃度に対応することも明らかになった。また各ずり速度において粘度が定常状態に到達した後に測定した動的貯蔵弾性率はオニオン形成前後で異なる印加ずり速度依存性を示した。これは弾性率に反映される欠陥密度とオニオンサイズのずり速度依存性が異なり、欠陥とオニオンの構造形成が異なる機構によることを示唆すると思われる。

【参考文献】

- (1) T. Masui *et al.*, *J. Chem. Phys.*, **124**, 074904, (2006).
- (2) H. E. Warriner *et al.*, *Biophys. J.*, **75**, 272, (1998)

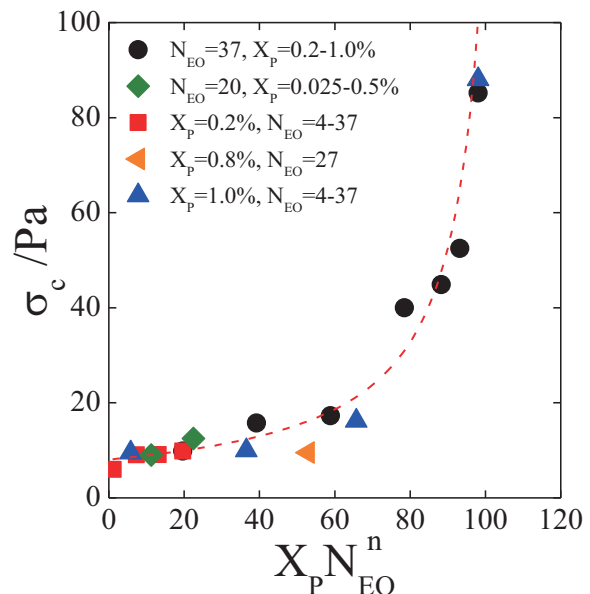


図 1 ラメラ - オニオン転移時の臨界ずり応力とブロック共重合体による曲げ弾性率増加項との比較。