

リोटロピック秩序系における流動場誘起構造転移のダイナミクス

首都大院理工・教授 加藤 直

1. 非イオン界面活性剤 $C_{12}E_5$ /水系が作るラメラ相に対してずり流動場中で中性子小角散乱 (SANS) の測定を行い、以前報告した $C_{16}E_7$ 系と同様に $1s^{-1}$ 付近の遅いずり速度においてラメラ繰返し距離の不連続な減少を観測した。これら二つの系の膜厚は大きく異なるが、繰返し距離の極小値は同程度の値を示した。

2. オニオン相の形成条件を検討するために、 $C_{16}E_7$ /水系ラメラ相において一定ずり速度下で温度を変化させて小角光散乱 (SALS) /粘度およびX線小角散乱(SAXS)/粘度同時測定を行った。その結果 1~2 度の温度上昇によって粘度が 1 桁以上増加し、同時にオニオン相が形成されることがわかった。これはすでに報告がある $C_{10}E_3$ 系とは逆の温度依存性となっている。

1. 非イオン界面活性剤($C_{12}E_5$) ラメラ相における流動場誘起相分離

界面活性剤が形成するリोटロピック相は、流動場によってしばしば劇的な相転移や構造転移を起こすことが知られている^{1,2)}。われわれはこれまでに、非イオン界面活性剤 $C_{16}H_{33}(OC_2H_4)_7OH$ ($C_{16}E_7$) /水系が作るラメラ相に対して、従来よりも遅いずり速度領域に注目して SANS および SALS の測定を行ってきた。その結果、特定のずり速度でラメラ繰返し距離 d が不連続に減少して極小値をとること、極小値は濃度あまり依存せず、静止状態の膜厚とほぼ同程度の値をとることがわかった。^{3,4)} このことは、膜間の水層が排除され、濃縮されたラメラ相が分離していることを示唆している。そこで今回は膜厚が $C_{16}E_7$ と大きく異なる $C_{12}E_5$ /水系について SANS の測定を行った。

図 1 に例としてずり速度 $0.5 s^{-1}$ における $C_{12}E_5$ ラメラ相 (35 wt%, $58^\circ C$) からの SANS パターンの時間変化を示す。時間の経過と共に膜の配向が強まった後 2 種類の回折ピークが共存することがわかる。新たに生じた回折ピークに相当する繰返し距離 d は 5nm で、静止状態の値 8nm に比べて大幅に減少した。 $10s^{-1}$ 以上のずり速度ではこのような不連続な減少は見られず、その意味で $C_{16}E_7$ 系 (40-55 wt%, $70^\circ C$) と同様の結果が得られた。ただし d の極小値はいずれの系も 5nm で、 $C_{16}E_7$ 系では膜厚と同程度になったのに対して、 $C_{12}E_5$ 系では膜厚 (約 3nm) に比べてかなり大きな値となった。これは $C_{12}E_5$ の膜の弾性率が $C_{16}E_7$ よりも小さいことに関係していると考えられるが、従来の理論ではこの結果を説明できない。

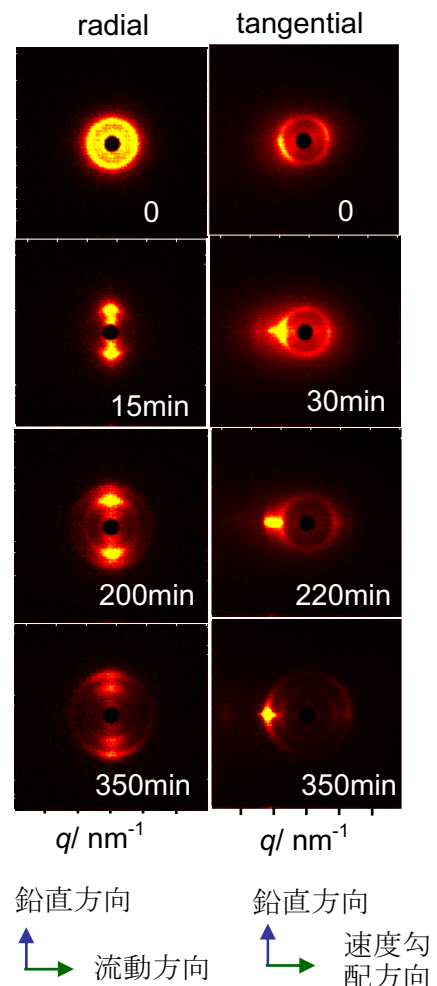


図 1 ずり流動場中 (ずり速度 $0.5 s^{-1}$) における $C_{12}E_5/D_2O$ 系ラメラ相 (35 wt%, $58^\circ C$) からの SANS パターンの時間変化

2. 非イオン界面活性剤 (C₁₆E₇) オニオン相の形成条件の検討

93年に Roux のグループにより界面活性剤ラメラ相が特定のずり速度領域でオニオン相 (多重膜ベシクルが充填した相) に転移することが有機溶媒中のイオン性界面活性剤 (SDS/ペンタノール/水/デカン) で見出されて以来, 種々の系でオニオン相形成が報告されており, nm~ μm にわたって六方対称を持つオニオン相も知られている。オニオンサイズとずり速度/ずり応力との関係を記述する理論はいくつかあり, それらを支持する実験結果も報告されているが, 転移ずり速度については理論と実験の一致が悪い。オニオン形成は種々の条件に依存するため, それらを「動的相図」(ずり速度・ずり応力などを変数の1つに選んだ相図)として表現することが有用であるが, そのような系は数えるほどしかなく, 測定条件も限られている場合が多い。⁵⁻⁸⁾

先に述べた C₁₆E₇ 系や C₁₂E₅ 系における実験においてもオニオン相形成を示唆する結果が得られている。⁴⁾ これらの系は, ラメラ相の温度・濃度範囲が広く, また前者は静止状態の構造を詳細に調べているため, 「動的相図」を作成する上で適した系と考えられる。そこでこれらの系に対して広い温度・濃度範囲における「動的相図」を作成することによるオニオン相形成条件の検討を計画し, SALS, SAXS, および粘度の測定を行った。

図2に C₁₆E₇ ラメラ相 (48wt%) の温度を段階的に上昇させた場合の SALS /粘度同時測定の結果を示す (偏光子と検光子の方向はそれぞれ流動方向と鉛直方向)。わずかな温度上昇によって粘度が1桁以上増加し, 同時に四つ葉型パターンが出現することがわかる。ずり速度 3 s⁻¹ ではそれが広角側まで広がると共に回折ピーク (繰返距離 4 μm に相当) を伴うオニオン相特有のパターンが得られた。このことは SAXS 測定によっても裏付けられた。これまでに動的相図が報告されている C₁₀E₃ 系では, 温度下降によるオニオン相形成が示されており^{6,8)}, 上記の結果はこれとは逆の温度依存性となっている。

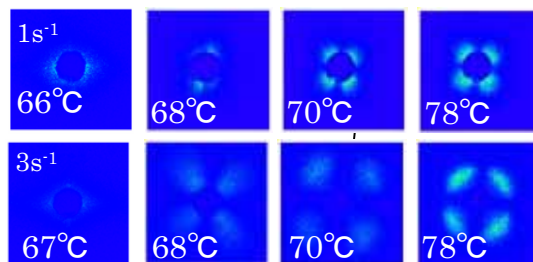
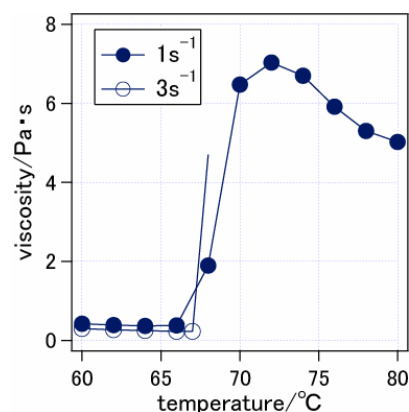


図2 C₁₆E₇/D₂O ラメラ相 (48wt%) における粘度と SALS (Vh) パターンの温度依存性。

<参考文献>

- (1) D. Roux, In *Nonequilibrium Dynamics, Metastability and Flow*; M.E. Cates, M.R. Evans, P. Osborne, Eds.; Institute of Physics Publishing: Bristol, 2000; Chap. 7.
- (2) M.G. Bernia, C.J. Lawrence, and D. Machin, *Adv. Colloid Interface Sci.*, **98**, 217 (2002).
- (3) T. Kato, K. Minewaki, Y. Kawabata, M. Imai, and Y. Takahashi, *Langmuir*, **20**, 3504 (2004).
- (4) T. Kato, K. Miyazaki, Y. Kawabata, S. Komura, M. Fujii, and M. Imai, *J. Phys. Condens. Matter*, **17**, S2923 (2005).
- (5) J. Zipfel, J. Berghausen, P. Lindner, W. Richtering, *J. Phys. Chem. B* **103**, 2841 (1999).
- (6) F. Nettekoven et al., *Langmuir*, **19**, 3618 (2003), T. D. Le et al., *Langmuir*, **17**, 999 (2001).
- (7) O. Dhez, F. Nallet, and O. Diat, *Europhys. Lett.* **55**, 821 (2001).
- (8) C. Oliviero, L. Coppola, R. Gianferri, I. Nicotera, and U. Olsson, *Colloids and Surfaces A* **228**, 85-90 (2003).