

ラメラ液晶相の流動誘起構造転移・構造破壊のダイナミクスと粘弾性

長岡技術科学大学・助教 藤井 修治

界面活性剤とブロック共重合体から成る複合二分子膜系の非平衡構造転移ダイナミクスは少量成分であるブロック共重合体のエントロピーによって影響される。このような複合二分子膜系が流動下において示す非平衡構造転移に寄与するブロック共重合体のエントロピー効果に注目し、(1)複合二分子膜系ラメラ相のずり誘起オニオン相形成、(2)ブロック共重合体ラメラ相のずり誘起配向・構造転移、(3)複合二分子膜系のラメラ/スポンジ相転移挙動、を主に粘弾性測定によって調べ、以下に示す結果を得た。

1. 複合二分子膜系ラメラ相のずり誘起オニオン相形成

界面活性剤とブロック共重合体からなる複合二分子膜においては、親水鎖に加え二分子膜内部に閉じ込められる疎水鎖の影響についても考慮する必要がある。親水鎖長が増加した場合には親水鎖の配位エントロピー損の強弱によってオニオン相形成の促進・抑制が決まる。ブロック共重合体 Pluronic の親水鎖長を界面活性剤 $C_{10}E_3$ にあわせ疎水鎖長のみを変えた場合、二分子膜内に閉じ込められる疎水鎖の濃度・重合度増加によりオニオン相形成が抑制され、疎水鎖濃度が高分子鎖の重なり濃度 C^* に対応する場合にオニオン形成は阻害されることがわかった(図1)。二分子膜内部の高分子鎖の変形により生じるエントロピー弾性が複合二分子膜の曲げ弾性特性を補強するためであると考えられる。親水鎖とは異なり疎水鎖の重合度・濃度の増加はオニオン形成を阻害する方向にのみ作用する。複合二分子膜系における非平衡構造転移は、ブロック共重合体の親水鎖の配位エントロピーと疎水鎖の変形によるエントロピー弾性によって制御されることが示唆された。

2. ブロック共重合体ラメラ相の流動誘起構造転移

ブロック共重合体のリオトロピックラメラ相が示すずり誘起型構造転移として主にラメラ配向転移が知られているが、ある条件下ではラメラ/オニオン転移も生じる。これまでラメラ配向転移とラメラ/オニオン転移は独立な研究課題として扱われてきたが、ラメラ相が流動下で発現する多様な非平衡構造転移を総合的に理解するには、それぞれの構造転移がどのよう

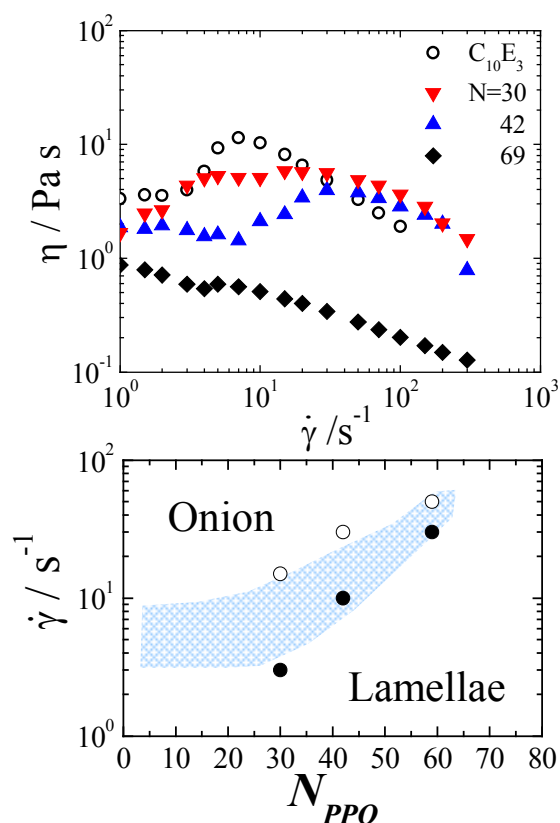


Fig.1 $C_{10}E_3$ / Pluronic P105 /水系における定常ねん度のずり速度依存性とラメラ/オニオン転移をしめす動的相図。

な経路を辿り達成されるのか統一的に議論する必要がある。Pluronic P123/ブタノール/水 3 成分系は、ラメラ配向転移とラメラ/オニオン転移を示す希少な系であり、ブタノールと水の混合比を変えると、混合比 0.31 以下では高ずり速度域においてラメラ配向転移に起因すると考えられるニュートニアン挙動が、0.32 以上ではオニオン相形成に起因すると考えられるシアシニング挙動が観察された。さらに高ずり速度域ではオニオン破壊に起因すると考えられるシアシニング挙動の傾きの変化も見られた。ラメラ配向転移はサーモトロピック SmA 相において生じ垂直配向の SmA 相はニュートニアン挙動を示すことが知られている。得られた動的相図

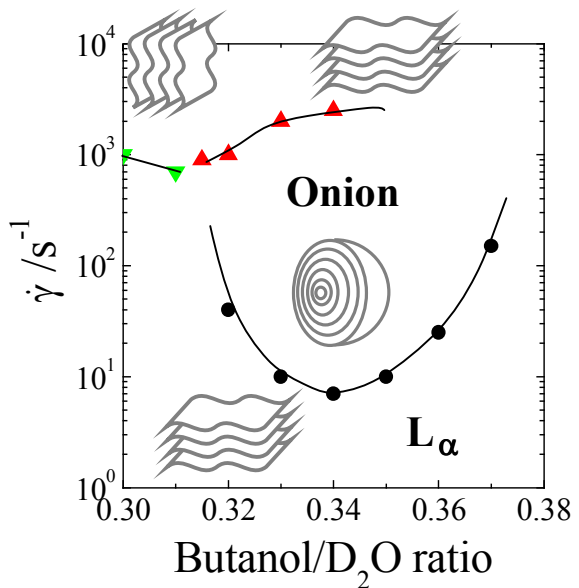


Fig.2 Pluronic P123 / ブタノール/水系における配向転移とラメラ/オニオン転移をしめす動的相図.

より(図 2)、ラメラ配向転移はオニオン形成と破壊の臨界ずり速度が接近する高ずり速度域で生じることがわかる。現在、高ずり速度からステップダウンした際のオニオン相形成のキネティクスを調べており、流動複屈折や光散乱による転移挙動の解明も検討している。

3. 複合二分子膜系のラメラ/スポンジ相転移

二分子膜に少量の高分子鎖を混合した複合二分子膜系では、高分子鎖のエントロピーが相構造の決定に大きく寄与する。図 3 は C₁₀E₃/Pluronic P105/水 3 成分系の相図を示す。高分子のモル分率 1%以上ではラメラ/ラメラ相分離が発現し、その高温域では等方ゲル状相が形成されることが明らかとなった。Pluronic 系はゲルを形成することが知られているため、等方ゲル状相はラメラ/ラメラ相分離のなごりであり、さらにその高温側におけるスポンジ相は高分子鎖が均一に分布した複合スポンジ相形成があると予測される。つまり高温域におけるスポンジ相のゲル状相形成は、高分子鎖の輸送を伴う特異な構造形成過程であることが期待される。このゲル状相形成温度近辺においてシアシニング挙動が観測されており、ずり流動によって構造変化が誘起される可能性があることも興味深い。この高分子輸送を伴う相転移挙動を微視的側面から明らかにすることを目的に、現在、自作した Rheo-DWS を用いて流動下における微視的ダイナミクス測定を試みている。

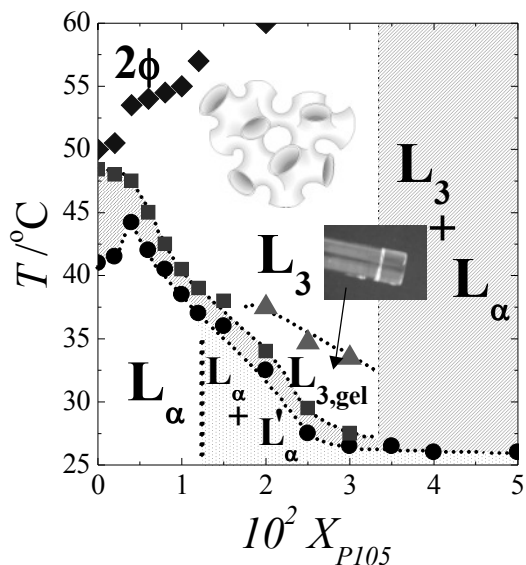


Fig.3 C₁₀E₃ / Pluronic P105 複合二分子膜系における相挙動の高分子濃度依存性.