

# リोटロピック秩序系におけるずり流動場誘起構造転移

首都大院理工・教授 加藤 直

## 1. 初期の研究目標と実際の研究推進

両親媒性分子が形成するリोटロピック相と呼ばれる秩序系は、流動場によりしばしば劇的な相転移や構造転移を起こす。申請者らは本領域発足時までに、非イオン界面活性剤  $C_nH_{2n+1}(OC_2H_4)_mOH$  ( $C_nE_m$ ) の一種である  $C_{16}E_7$  と水の 2 成分系に対して、相図作成と X 線小角散乱 (SAXS) によるミセル相・ラメラ相の静止状態の構造を明らかにしており、また流動場下の中性子小角散乱 (shear-SANS) および小角光散乱 (shear-SALS) により、特定のずり速度において、nm スケールの転移 (膜間水層の排除) と  $\mu m$  スケールの転移 (オニオン相形成) を見出していた。このような流動場効果はこれまで報告されておらず、新しい転移ダイナミクスの発見に至る可能性が高いと考え、以下の 3 点を目標とした。① nm スケールの転移と  $\mu m$  スケールの転移の相互関連の解明 ② オニオン相形成と機構の解明 ③ 他のリोटロピック相における実験と秩序構造相転移の普遍性の解明

本領域発足と同時に、nm スケールの構造転移をより短時間で追跡するために、X 線小角散乱/ずり流動場同時測定 (rheo-SAXS) に着手した。また一定温度下のずり速度依存性に加えて、一定ずり速度下の温度依存性の測定を開始した。その過程において、当初 shear-SANS により見出された結果は、試料の蒸発とずり流動場の複合効果による可能性が高いことが判明したため、揮発防止効果を一層高めた試料セルにより、rheo-SAXS および小角光散乱/ずり応力同時測定 (rheo-SALS) の測定を推進した。その結果、ずり流動場下の温度上昇に伴うラメラ→オニオン転移およびリエントラントなラメラ/オニオン転移という新しい転移を見出すことができ、これらの研究を通して最終的に当初の目的①～③を達成することができた。

## 2. 研究成果

### 2-1. ずり流動場下の温度上昇に伴うラメラ→オニオン転移[1][2]

界面活性剤ラメラ相がずり流動場によりオニオン相 (多重膜ベンチクルのみで充填された相) に転移する現象は 20 年近く前に見出され、その後種々の系で報告されているが、転移の条件や機構についてはなお不明の点が多い。 $C_nE_m$  系と水の 2 成分系は、静止状態において温度変化のみで種々の相に転移するため、転移機構の解明に適しており、これまでに  $C_{10}E_3$  および  $C_{12}E_4$  系において、一定ずり速度下の温度下降に伴うラメラ→オニオン転移が報告されている。これに対してわれわれは、 $C_{16}E_7$  系において、一定ずり速度下の温度上昇に伴うラメラ→オニオン転移を初めて見出した。図 1 に rheo-SALS の

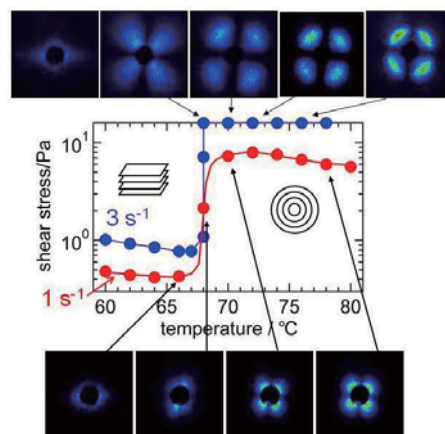


図1ずり速度 1, 3  $s^{-1}$ におけるずり応力の温度依存性と同時に測定された小角光散乱パターン( $C_{16}E_7$  ラメラ相 (48wt%))。

測定結果を示す。67°Cを超えるとずり応力が急激に増加し、オニオン特有の SALS パターンが出現している。

図2にずり速度一定 ( $3\text{s}^{-1}$ ) 下における SAXS パターン、ずり応力、SAXS 回折ピーク強度の温度依存性を示す。温度上昇に伴うずり応力増大が起こる直前に速度勾配方向の強度が突然増大することがわかる。ずり応力が増大し始めると速度勾配方向の強度減少と鉛直方向の強度増大が同時に起こる。同様の膜の配向変化は、一定温度下においてずり速度を上昇させた場合にも得られた。

Zilman と Granek は、ずり流動場が膜の undulation 阻害を通して膜を伸張させる方向に働く力を生み、この力の阻害により“coherent buckling”が起こってオニオン形成に至るという理論を提唱している。この理論が予測する転移ずり速度は実測値よりも  $10^6$  倍ほど大きい。上に述べた転移直前における速度勾配方向の膜の配向促進は、彼らのモデルを一部支持している。

## 2-2. ずり流動場下の温度変化に伴うラメラ→オニオン→ラメラ転移 (リエントラントラメラ/オニオン転移)

図3に  $\text{C}_{14}\text{E}_5$  系における rheo-SAXS の測定結果を示す。温度変化に伴いずり応力の急上昇と急下降が見られることと、対応する SAXS パターンの変化から、温度変化に伴うラメラ→オニオン→ラメラ転移が示唆される。このような挙動はこれまで方向がないが、おそらくは  $\text{C}_n\text{E}_m$  系の持つ一般的性質であり、ラメラ相の存在温度領域の違いにより、 $\text{C}_{10}\text{E}_3$  系では高温側の、 $\text{C}_{16}\text{E}_7$  系では低温側の転移だけが観測されたものと考えられる。

温度下降に伴うラメラ→オニオン転移、すなわち高温側の転移は、静止状態における膜のサドルスプレイ弾性率の減少により説明されているが、この考え方は低温側の転移、すなわち温度上昇に伴う転移には適用できない。図3(下)に示した静止状態のラメラ繰返し距離  $d$  と転移温度を比較すると、低温側の転移温度付近で  $d$  が大きく増大するのに対して、高温側の転移温度付近では大きな変化がない。このことから、低温側では  $d$  の増大による多重膜としての弾性的性質の変化が、高温側では二分子膜のサドルスプレイ弾性率の変化が支配的となり、ラメラ→オニオン→ラメラ転移が起こると考えられる。

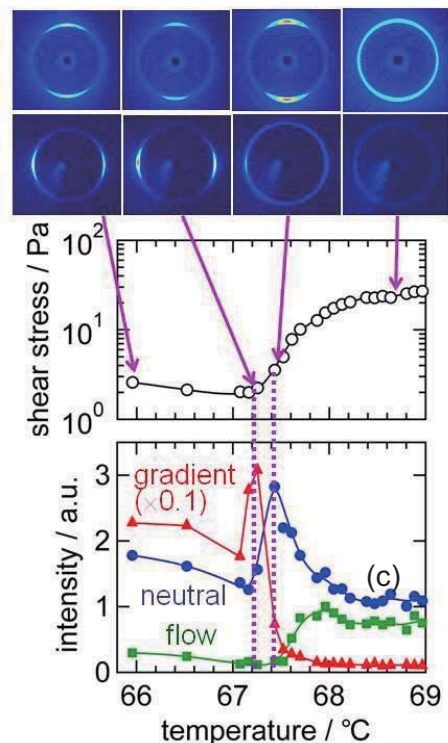


図2 ずり速度  $3\text{s}^{-1}$  における SAXS パターン(上)、ずり応力(中)、各方向の回折ピーク強度(下)の温度依存性( $\text{C}_{16}\text{E}_7$  ラメラ相(48wt%))。

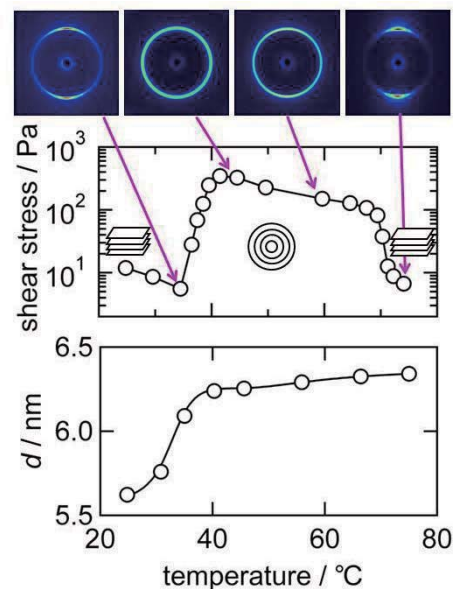


図3 ずり速度  $3\text{s}^{-1}$  における SAXS パターン(上)、ずり応力(中)、静止状態における繰返し距離(下)の温度依存性( $\text{C}_{14}\text{E}_5$  ラメラ相(50wt%))。

### 2-3. クラフト転移に伴うラメラドメインの構造研究 [3][4]

界面活性剤水溶液ではクラフト温度と呼ばれる温度以下で界面活性剤分子の疎水基がゲル状の2分子膜のラメラ構造と過剰水の共存相となる(クラフト転移)。本研究では、 $C_{16}E_7$ /水、 $C_{16}E_6$ /水系において、クラフト温度以下で図4に示すような $\mu\text{m}$ スケールの特徴的な構造形態が自発的に形成されることを初めて見出した。この構造は共存するラメラドメインが作るもので、特に、親水性の微妙な差異で構造が劇的に変化し、 $C_{16}E_6$ /水系では膜状のドメインが絡み合ったネットワーク構造を、 $C_{16}E_7$ 系では過剰水の中に取り囲むベシクル構造を形成することが分かった。クラフト転移は界面活性剤分子の疎水基の結晶化・ゲル化現象であり、イオン性の界面活性剤系など多くの場合結晶の析出が観測されるが、本研究で見出した $\mu\text{m}$ スケールの特徴的な構造は予想を大きく超えた新しい構造形態と言える。特に、 $C_{16}E_7$ 系で見られるベシクルに関し、一本鎖の界面活性剤単独系ではベシクルは自発的な形成はないことが知られている。本研究課題で報告されている $C_{16}E_7$ 系のオニオン相は、50%程度の濃厚なラメラ液晶相において流動場によって誘起される多重膜ベシクルが充填した構造であるが、この場合は自発的な形成ではなく、本研究でのベシクル形成と構造や形成機構は大きく異なる。

また、ネットワーク構造を有する $C_{16}E_6$ /水系に $C_{16}E_7$ を添加することで徐々にドメインが丸みを帯びやがてベシクルへと変移することが分かった(図5)。このドメイン形態の変化は $C_{16}E_7$ の混合モル分率が0.8程度で急激に変化し、またこの混合比領域でベシクルとネットワーク構造が共存することが分かった。このことから、ネットワークからベシクルへの構造変化は親水性を変数としたある種の相転移と見なすことができるのではないかと考えている。

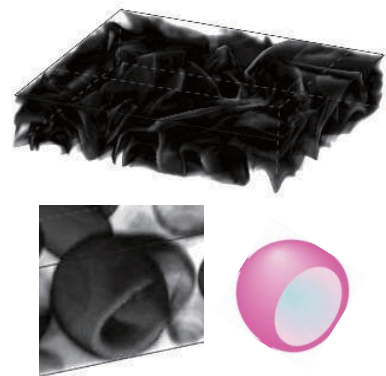


図4 上段： $C_{16}E_6$ /水系、下段： $C_{16}E_7$ /水系におけるクラフト転移に伴うラメラドメインの共焦点顕微鏡画像。

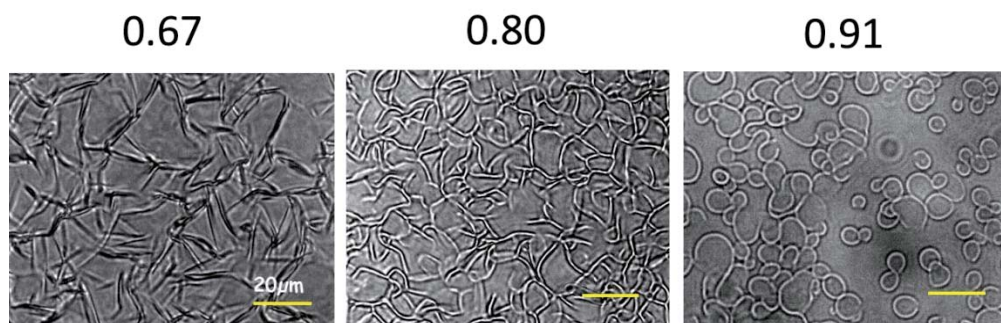


図5  $C_{16}E_6 \cdot C_{16}E_7$  混合系におけるラメラドメインの形態。図上の数字は $C_{16}E_7$ の混合モル分率

### 2-4. 生体膜のダイナミクスにおける流体力学的効果

生体膜は様々な脂質やステロール、タンパク質、糖などで構成されており、これらの物質は細胞の機能にとって不可欠な役割を果たしている。様々な実験の蓄積により、これらの構成成分は生体膜中で一様に分布しているのではなく、膜内の相分離によって飽和脂質やコレステロールを多く含むドメインを形成していることが明らかになりつつある。このドメイン



はタンパク質を選択的に取り込む機能を持つため、生物学において「ラフト」と呼ばれ、大きな関心を集めている。このトピックスに関連して、我々は多成分生体膜のダイナミクスにおける流体力学的効果に着目し、以下の研究結果を得た。

① 運動量の緩和を含む2次元の流体力学的方程式を用い、液体ドメインとマトリックスの粘性率が異なる場合に、液体ドメインの拡散係数のドメインサイズ依存性を解析的に求めた。その結果、ドメインサイズが小さい極限では対数的に依存するが、サイズが大きい場合には巾的(2乗)に減少することがわかった。また、ドメインの粘性率が小さいほど、内部の流動が誘起され、ドメインの抵抗係数が小さくなることがわかった。[5]

② 散逸粒子動力学シミュレーションの手法を用いて、2次元膜の相分離に対する3次元的な溶媒の効果を調べた。相分離は2次元面内で進行するにもかかわらず、溶媒の存在によってドメインの成長則が2次元的な指数から3次元的な指数になることを見出した。さらに3次元的な溶媒の存在下では、膜を構成する粒子の相関拡散の距離依存性が対数的から巾的(1乗)な依存性に変化することがわかった。これらの結果から、膜内の相分離が拡散と融合のメカニズムによって進行していることが明らかになった。[6]

③ 2成分流体膜の転移点直上における濃度ゆらぎのダイナミクスを考察した。具体的には、濃度ゆらぎの減衰率の波数依存性を計算した。特に壁に挟まれた膜の場合、減衰率は解析的に求めることができた。その結果、実効的な拡散係数は高波数の極限で対数的にしか依存しないことが示された。また、生体膜が2次元的な「マイクロエマルション」として振舞う場合についても減衰率の計算を行った。[7]

④ 2枚の流体膜が平行に配置されると、間に存在する3次元流体を通して膜間に流体力学的な結合が生じることを示した。すなわち、一方の膜内での運動が他方の膜内での運動を引き起こす。具体的には、相関拡散係数の解析的な表式を得た上で、膜間距離依存性を数値的に検討した。[8]

⑤ 2次元流体膜中に閉じ込められた高分子鎖のダイナミクスを解析し、特に周囲の溶媒による流体力学的効果を議論した。具体的には高分子鎖の緩和時間、拡散係数、動的構造因子などを計算した。ここでは、自由な膜と壁に挟まれた膜の両極限を考察した。高分子のサイズが流体力学的遮蔽長よりも大きくなると、自由な膜ではZimmモデル、壁に挟まれた膜ではRouseモデルの結果と一致することを示した。[9]

[1] Y. Kosaka, M. Ito, Y. Kawabata, and T. Kato, *Langmuir*, 26, 3835-3842 (2010).

[2] M. Ito, Y. Kosaka, Y. Kawabata, and T. Kato, submitted to *Langmuir*.

[3] Y. Kawabata, A. Matsuno, T. Shinoda, and T. Kato, *J. Phys. Chem. B*, 113, 5686-5689 (2009).

[4] Y. Kawabata, T. Shinoda, and T. Kato, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, in press.

[5] S. Ramachandran, S. Komura, M. Imai, and K. Seki, *Eur. Phys. J. E* 31, 303-310 (2010)

[6] S. Ramachandran, S. Komura, and G. Gompper, *Europhys. Lett.* 89, 56001 (6pp) (2010)

[7] S. Ramachandran, S. Komura, K. Seki, and M. Imai, *Soft Matter* 7, 1524-1531 (2011)

[8] S. Ramachandran and S. Komura, *J. Phys.: Condens. Matter* 23, 072205 (5pp) (2011)

[9] S. Ramachandran, S. Komura, K. Seki, and G. Gompper, submitted to *EPJE*.