

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

1. 初期の研究目標と実際の研究推進

リオトロピックラメラ相が示すラメラ/オニオン転移をはじめ、多くの非平衡構造転移現象が異常な粘弾性挙動を伴って発現する。リオトロピックラメラ相が示す流動誘起構造転移のみならず、サーモトロピックラメラ相が示す配向秩序転移など、ラメラ液晶相の非平衡構造転移について、構造転移経路と粘弾性特性の変化とを対応させながら調べることは、非平衡場におけるソフトマターの構造決定の基本原則とその物理を理解するための重要な突破口となることは間違いない。本研究では I: 複合系二分子膜のラメラ/オニオン転移の臨界ずり応力の起源、II: 三元ブロック共重合体系ラメラ相のラメラ配向転移とオニオン形成/破壊の動的相図を調べた。

2. 研究成果

2-1. 複合二分子膜ラメラ相のずり誘起オニオン形成

非イオン性界面活性剤 $C_{10}E_3$ にゲスト成分として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 は親水鎖の慣性半径である。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る(図1)。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。ずり誘起ラメラ/オニオン転移前には、流動により欠陥(オイリーストリーク)密度が増加することが知られている⁽²⁾。オイリーストリークを構成するフォーカルコニックドメインは負のガウス曲率を持つのに対し、オニオンは正の曲率を持つ。従

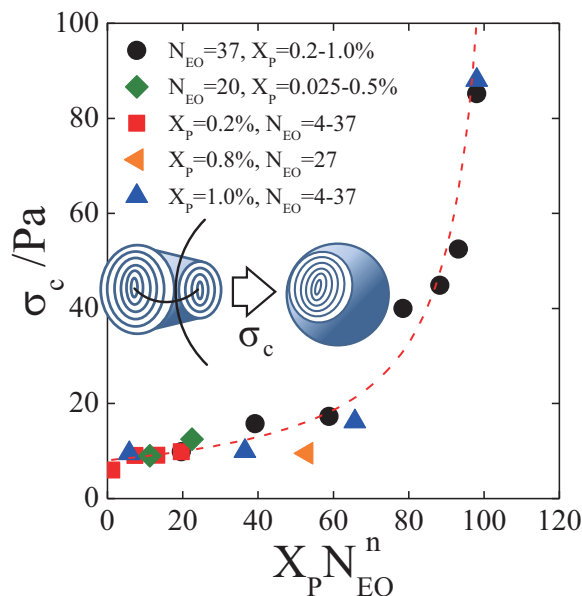


図1. ラメラ/オニオン転移時の臨界ずり応力とブロック共重合体による曲げ弾性率増加項との比較。

ってずり誘起ラメラ/オニオン転移は二分子膜の立体配座がずり応力によって変化する力学的な構造転移であると示唆される。

2-2. 三元ブロック共重合体ラメラ相のずり誘起構造転移

ブロック共重合体系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、溶媒組成を変化させたある条件下ではラメラ/オニオン転移も発現する。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系であり、ブタノールと水の混合比を変えると、I. 混合比 0.320 以下では高ずり速度域においてラメラの c 配向から a 配向への転移 ($L_{\alpha-c}/L_{\alpha-a}$) に起因すると考えられるニュートニアン挙動が、II. 0.325 以上ではオニオン相形成 ($L_{\alpha-c}/\text{Onion}$) に起因するシアシックニング挙動が観察される。さらに高ずり速度域ではオニオン破壊 ($\text{Onion}/L_{\alpha-c}$) によると考えられる流動複屈折の増大と、 $L_{\alpha-c}/L_{\alpha-a}$ 転移に起因すると考えられるシアシニングからニュートニアン挙動への変化も見られた。これはサーモトロピック SmA 相の配向転移時にニュートニアン挙動が見られることとも対応している。流動複屈折測定と流動小角光散乱 (Rheo-SALS) も行い、これらの結果を動的相図としてまとめた(図 2)。図 2 より、ラメラ配向転移はオニオン形成・破壊の臨界ずり速度よりも高ずり速度域で生じることがわかる。このことはラメラ配向転移やオニオン相形成を支配するダイナミクスがそれぞれ異なる時間スケールにあることを示唆する。また Rheo-SALS よりオニオン破壊前にはずり速度の増加と共にオニオンサイズが減少し破壊するのではなく、オニオンサイズはずり速度の関数として極小値を迎えた後に徐々に増大してから破壊されることもわかった。今後、このオニオン形成・破壊のキネティクスを詳細に調べる予定である。

<参考文献>

1. T. Masui *et al.*, *J. Chem. Phys.*, **124**, 074904, (2006).
2. B. Medronho *et al.*, *Langmuir*, **26**, 11304, (2010).

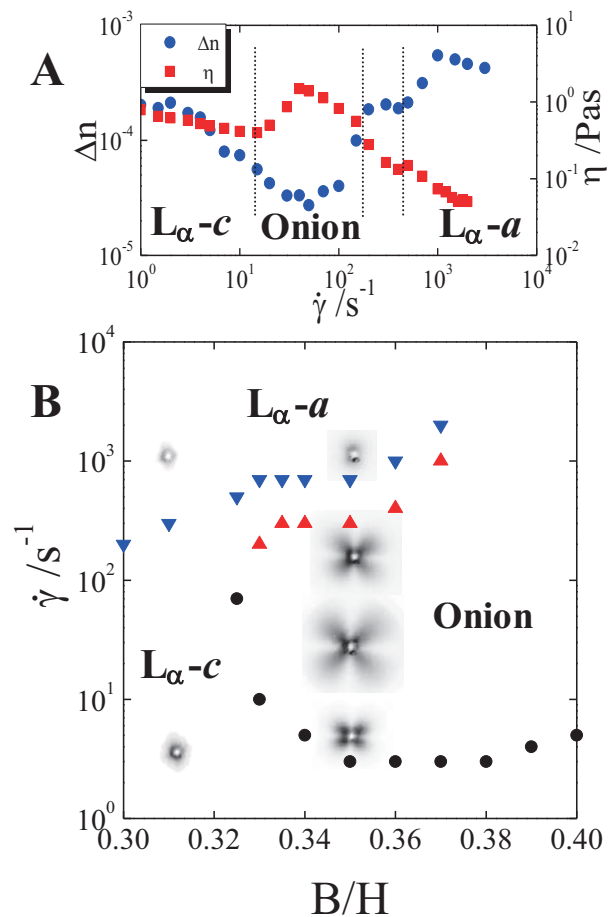


図 2. A: 定常粘度と複屈折強度のずり速度依存性の典型例($B/H=0.33$)と、B: 溶媒組成を変え作成した動的相図。