

機関番号：22604

研究種目：特定領域研究

研究期間：2006～2010

課題番号：18068016

研究課題名（和文） リオト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

研究課題名（英文） Dynamics of Shear-Induced Structural Transition in Ordered Lyotropic Systems

研究代表者

加藤 直 (Kato Tadashi)

首都大学東京・大学院理工学研究科・教授

研究者番号：30142003

研究成果の概要（和文）：両親媒性分子が作るリオトロピック相（長距離秩序を持つ自己集合構造）では、ずり流動場によりしばしば構造転移が起こることが知られているが、転移の機構は依然として不明の点が多い。本研究では、リオトロピック相の一種であるラメラ相が、ずり流動場によりオニオン相と呼ばれる多重膜ベシクルによって充填された相に転移する現象に注目し、ずり流動場中の温度上昇に伴うラメラ→オニオン転移およびラメラ→オニオン→ラメラ転移を初めて見出した。

研究成果の概要（英文）：Although it has been known that the shear flow induces structural transition in the lyotropic phase (self-assemblies with a long-range order) composed of amphiphiles, the transition mechanism remains still unclear. In this study, we have focused on the transformation of the surfactant lamellar phase into the onion phase where the multilamellar vesicles are close-packed. We have found for the first time the lamellar→onion and lamellar→onion→lamellar transition with increasing temperature under shear flow.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
18年度	15,500,000	0	15,500,000
19年度	13,600,000	0	13,600,000
20年度	11,500,000	0	11,500,000
21年度	13,800,000	0	13,800,000
22年度	9,900,000	0	9,900,000
総計	64,300,000	0	64,300,000

研究分野：数物系科学

科研費の分科・細目：物理学，生物物理・化学物理

キーワード：リオトロピック相，秩序系，流動場，相転移，レオロジー，X線小角散乱，小角光散乱，界面活性剤

1. 研究開始当初の背景

界面活性剤・リン脂質・ブロックコポリマー等の両親媒性分子は、濃度・温度・圧力・添加物濃度等の諸条件に応じて、溶媒と共にリオトロピック相と呼ばれる自己集合構造を形成する。リオトロピック相は、ソフトマターに共通した特徴に加えて、構成単位自体が分子集合体であり、かつ長距離秩序を有す

るという特徴を持つ。一般にソフトマターは低分子の運動に比べてはるかに遅い時間スケールの運動モードを有するため、 $10^{-3}\sim 10^3$ s 程度の時間スケールで変化する外場によりその構造が影響を受ける。リオトロピック相では上記の特徴が加わるため、しばしば劇的な相転移や構造転移を起こす。そのため多くの研究者の興味を惹いており、各種散乱、N

MR, 光学顕微鏡等の測定・観察を流動場下で行なう試みが精力的になされている。リオトロピック相の中でも、膜が積層された構造を持つラメラ相には特に高い関心が持たれており、膜の配向方向の変化、オニオン相 (μm スケールの径を持つ多重膜ベシクルの充填構造) の形成、スポンジラメラ相転移等種々の現象が報告されている。しかしながら、本領域発足の時点では、まだ実験結果集積の段階であり、流動場効果に対する統一的な理解にはほど遠い状態であった。

研究代表者らは、領域発足までに、非イオン界面活性剤と水が作るラメラ相の平衡構造を詳細に調べていた。またこれらの系において、ずり流動場下における中性子小角散乱 (shear-SANS) および小角光散乱の測定を開始しており、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 μm スケールの転移 (オニオン相形成) を見出していた。

2. 研究の目的

上記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。そこで、以下の3点を目標とした。

- (1) nm スケールの転移と μm スケールの転移の相互関連の解明
- (2) オニオン相の形成条件および転移機構の解明
- (3) 他のリオト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

3. 研究の方法

非イオン界面活性剤 $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}(\text{OC}_2\text{H}_4)_m\text{OH}$ (C_nE_m) と水の2成分系は、一般に静止状態において温度変化のみにより種々の相に転移することが知られている。このことは流動場誘起転移の過程を調べる上でも有用と考え、引き続き対象系とした。

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を制作し、rheo-SAXS および小角光散乱/ずり応力同時測定 (rheo-SALS) を主な実験手法とした。

4. 研究成果

- (1) ずり流動場下の温度上昇に伴うラメラ→オニオン転移
界面活性剤ラメラ相がずり流動場によりオ

ニオン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。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 にずり速度一定 (3s^{-1}) 下における SAXS パターン、ずり応力、回折ピーク強度の温度依存性を示す。一定温度以上で温度上昇と共にずり応力が大きく増大し、同時に SAXS パターンが変化することがわかる。rheo-SALS 測定においても、同じ温度以上でずり応力増大とオニオン相固有の散乱パターンが観測された。これらの結果は、温度上昇に伴いラメラ→オニオン転移が起こることを示している。図 1 から、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し、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ことがわかる。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。

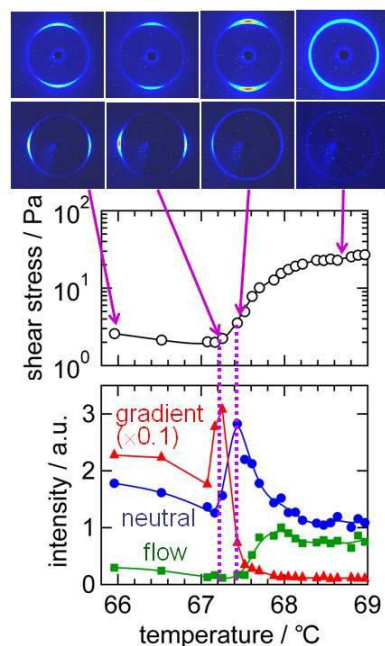


図 1 ずり速度 3 s^{-1} における SAXS パターン (上)、ずり応力 (中)、各方向の回折ピーク強度 (下) の温度依存性 (C_{16}E_7 ラメラ相 (48wt%))。

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、彼らのモデルを支持している。

(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2に $C_{14}E_5$ 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報告がないが、おそらくは C_nE_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、 $C_{10}E_3$ 系では高温側の、 $C_{16}E_7$ 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。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。

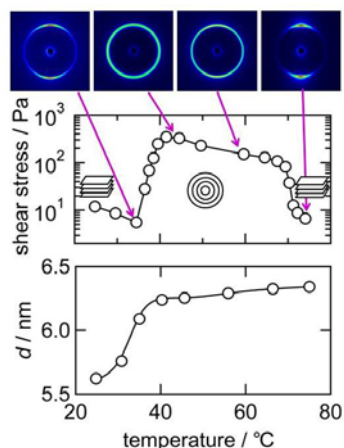


図2 ずり速度 3 s^{-1} における SAXS パターン(上)、ずり応力(中)、静止状態における繰返し距離(下)の温度依存性 ($C_{14}E_5$ ラメラ相 (50wt%))。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 13 件)

- ① Y. Kawabata, T. Shinoda and T. Kato, Vesicle growth and deformation in a surfactant solution below the Krafft temperature, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 査読有, 13, 3484-3490 (2011).
- ② S. Ramachandran and S. Komura, Hydrodynamic Coupling between Two Fluid Membranes, *J. Phys.: Condens. Matter*, 査読有, 23, 72205 (5pp) (2011).
- ③ Y. Suganuma, M. Imai, T. Kato, U. Olsson, and T. Takahashi, Order-Disorder Transition of Nonionic Onions under Shear Flow, *Langmuir*, 査読有, 26, 7988-7995 (2010).
- ④ Y. Kosaka, M. Ito, Y. Kawabata, and T. Kato, Lamellar-to-Onion Transition with Increasing Temperature under Shear Flow in a Nonionic Surfactant/Water System, *Langmuir*, 査読有, 26, 3835-3842 (2010).
- ⑤ S. Ramachandran, S. Komura, and G. Gompper, Effects of an Embedding Bulk Fluid on Phase Separation Dynamics in a Thin Liquid Film, *Europhys. Lett.*, 査読有, 89, 56001 (6pp) (2010).
- ⑥ Y. Kawabata, A. Matsuno, T. Shinoda, and T. Kato, Formation Process of Bilayer Gel Structure in a Nonionic Surfactant Solution, *J. Phys. Chem. B*, 査読有, 17, 5686-5689 (2009).
- ⑦ Hirose, S. Komura, and D. Andelman, Coupled Modulated Bilayers: A Phenomenological Model, *ChemPhysChem*, 査読有, 10, 2839-2846 (2009).
- ⑧ Yamada and S. Komura, Dynamics of Order-Order Phase Separation *J. Phys.: Condens. Matter*, 査読有, 20, 155107 (10pp) (2008).
- ⑨ S. Bulut, J. Hamit, U. Olsson, and T. Kato, On the Concentration-Induced Growth of Nonionic Wormlike Micelles *Eur. Phys. J. E*, 査読有, 27, 261-273 (2008).
- ⑩ C.-Y. D. Lu, P. Chen, Y. Ishii, S. Komura, and T. Kato, Non-linear Rheology of Lamellar Liquid Crystals, *Eur. Phys. J. E* 査読有, 25, 91-101 (2008).
- ⑪ M. Fujii, N. Hamochi, and T. Kato, Surface Force of Polystyrene Latex Particles in Aqueous Anionic Amphiphilic Solutions, *Jpn. J. Appl. Phys.* 査読有, 47, 6146-6148 (2008).
- ⑫ K. Miyazaki, Y. Kosaka, Y. Kawabata, S. Komura, and T. Kato, Shear-Induced Structural Transition in the Lamellar

Phase of C₁₆E7/D₂O System. Time Evolution of Small-Angle Neutron Scattering at a Constant Shear Rate, J. Appl. Cryst., 査読有, 40, S332-S334 (2007).

- ⑬ T. Kato, Y. Kawabata, M. Fujii, T. Kato, M. Hato, and H. Minamikawa, Micelle structures in aqueous solutions of glucose-based surfactants having an isoprenoid-type hydrophobic chain J. Colloid Interface Sci., 査読有, 312, 122-129 (2007).

[学会発表] (計 10 件)

- ① T. Kato, K. Takahashi, M. Ito, K. Obara, M. Okamoto, Y. Kawabata, and M. Iwahashi, Reentrant Lamellar/Onion Transition with Varying Temperature under Shear Flow in Nonionic Surfactant Systems, 2010 International Chemical Congress of Pacific Basin Societies (Pacifichem) (2010年12月19日, ホノルル)
- ② T. Kato, K. Obara, M. Okamoto, D. Sato, Y. Kawabata, and M. Iwahashi, Reentrant Lamellar-Onion Transition with Varying Temperature under Shear Flow in Nonionic Surfactant/Water Systems, International Conference on Nanoscopic Colloid and Surface Science (2010年9月20日, 幕張)
- ③ T. Kato, Lamellar-to-Onion Transitions with Increasing Temperature under Shear Flow in Nonionic Surfactant Systems, ISSP International Workshop on Soft Matter Physics (2010年8月12日, 柏)
- ④ 伊藤真紀子、川端庸平、加藤直, 非イオン界面活性剤/水系におけるラメラ/オニオン相転移過程の時間追跡, 日本物理学会 第64回年次大会 (2009年3月27日, 東京)
- ⑤ T. Kato, Lamellar-To-Onion Transitions with Increasing Temperature under Shear Flow Studied by Rheo-SALS and Rheo-SAXS, 17th International Symposium on Surfactants in Solution (2008年8月19日, ベルリン (ドイツ)).
- ⑥ T. Kato, Structural Transition Induced by Shear Flow and Temperature Variation in the Lamellar Phase of Nonionic Surfactant/ Water Systems, International Symposium on Engineering Micro/Nano-Materials Based on Self-Assembling and Self-Organization (2008年3月3日, 東京)

- ⑦ 伊藤真紀子、川端庸平、加藤直, Rheo-SAXSを用いた非イオン界面活性剤系におけるラメラ/オニオン相転移の研究, 第61回コロイドおよび界面化学討論会 (2008年9月8日, 福岡)
- ⑧ 伊藤真紀子、川端庸平、加藤直, 非イオン界面活性剤系におけるラメラ/オニオンズリ流動場誘起相転移, 第88回日本化学会春季年会 (2008年3月28日, 東京)
- ⑨ Y. Kosaka, M. Ito, Y. Kawabata, and T. Kato, Lamellar to Onion Transitions with Increasing Temperature Under Shear Flow in a Nonionic Surfactant/Water System, International Soft Matter Conference 2007 (2007年10月1日, アーヘン (ドイツ))
- ⑩ 小阪有里子, 伊藤真紀子, 川端庸平, 加藤直, 非イオン界面活性剤ラメラ相におけるズリ流動場誘起構造転移—小角散乱法による温度依存性の解析—, 日本物理学会 2007年春季大会 (2007年3月18日, 鹿児島)

[図書] (計 1 件)

M. Hato, H. Minamikawa, and T. Kato, Sugar-Based Surfactants with Isoprenoid-type Hydrophobic Chains - Physicochemical and Biophysical Aspects, in Sugar-Based Surfactants, C. C. Ruiz, Ed., 361-412, CRC Press (2008).

[その他]

特定領域 web ページ: <http://softmatter.jp/>

6. 研究組織

(1)研究代表者

加藤 直(KATO TADASHI)
首都大学東京・大学院理工学研究科・教授
研究者番号: 2260488120

(2)研究分担者

好村 滋行 (KOMURA SHIGEYUKI)
首都大学東京・大学院理工学研究科・准教授
研究者番号: 2260488127

川端 庸平 (KAWABATA YOUHEI)
首都大学東京・大学院理工学研究科・助教
研究者番号: 2260488128

藤井 政俊 (FUJII MASATOSHI)
島根大学・医学部・准教授
研究者番号: 1520160127

(3)連携研究者

なし