

平成 30 年 6 月 10 日現在

機関番号：82118

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2015～2017

課題番号：15K05256

研究課題名(和文)電荷によるナノ構造形成とずり粘稠化機構

研究課題名(英文)Effect of electrostatic interaction on nano-scale structures and the shear-thickening phenomenon

研究代表者

瀬戸 秀紀 (Seto, Hideki)

大学共同利用機関法人高エネルギー加速器研究機構・物質構造科学研究所・教授

研究者番号：60216546

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,600,000円

研究成果の概要(和文)：非イオン性界面活性剤水溶液における「ずり粘稠化」の原因として「座屈メカニズム」が信じられていたが、実験的に検証した例はほとんどなかった。そこで今回、ポリオキシエチレンC12E5の10%水溶液にイオン性界面活性剤SDSや拮抗的塩RbBPh₄を加えることにより膜間相互作用を変化させて、膜の曲げ弾性率と体積弾性率Bの変化を調べた。この結果、電荷量の多い組成ではラメラ構造の面間隔に変化がなかったのに対して、電荷量の少ない組成ではずり流動場の増大に対して増加する傾向が見られた。これらの結果により、膜間相互作用と膜の揺らぎのオニオン形成に対する影響を明らかにするとともに、座屈メカニズムを検証できた。

研究成果の概要(英文)：Shear-induced multilamellar vesicle (MLV) formation has been studied by coupling the small-angle neutron scattering technique with neutron spin echo spectroscopy. A 10% mass fraction of the nonionic surfactant pentaethylene glycol dodecyl ether in water was selected as a model system. The inter-bilayer interactions are controlled either by adding an anionic surfactant or an antagonistic salt. The membrane bending modulus showed an increasing trend with charge. The flow-induced layer undulations are in-phase between neighboring layers when the inter-lamellar interaction is sufficiently strong. On the other hand, in the case of weak inter-lamellar interactions, the flow-induced undulations are not in-phase, and greater steric repulsion leads to an increase in the inter-lamellar spacing with shear rate. Thus we concluded that the MLV formation occurs as the amplitude of the undulations gets larger and the steric interaction leads to in-phase undulations between neighboring membranes.

研究分野：ソフトマター物理学

キーワード：ずり流動 オニオン構造 ずり粘稠化 電氣的相互作用 界面活性剤 中性子スピンエコー法 座屈メカニズム 拮抗的塩

1. 研究開始当初の背景

液体と固体の中間的な性質である「粘弾性」は、多くのソフトマターに見られる性質である。その中でずり速度の増大により粘性が上がる「ずり粘稠化」は、食品や化粧品、洗剤などの口触りや食感、肌触り等の使用感に直接関係することから幅広く研究されている。

これらずり粘稠化を起こすソフトマター系の多くは、ずり流動をかけることによる分子の絡み合いの増加やナノ構造形成によって粘性が変化する。例えば非イオン性界面活性剤であるポリオキシエチレン $C_{12}E_5$ の高濃度 ($c_s > 40\text{wt}\%$) 水溶液は静置状態では界面活性剤二重膜が規則的に積み重なったラメラ構造となるが、ずり流動を加えることにより二重膜が同心円状に重なった「オニオン構造」が形成される。そしてずり流動の増大によってオニオン球が増えて全空間を埋め尽くすようになり、近接するオニオン球同士の相互作用によって粘性が増えて「ずり流動化」が起きると考えられている。一方「シェイクゲル」と呼ばれる高分子と油滴の混合物の場合には、ずり流動をかけることで高分子鎖が引き伸ばされ、隣接する油滴の間に高分子の橋が架けられて「ゲル」のような振る舞いを示す。

これらの「ずり粘稠化」現象の一部は「パーコレーション」の概念で整理できるが、多岐に渡る物質系の様々な振る舞いを統一的に説明できるまでには至っていない。特に界面活性剤系におけるオニオン形成とそれに伴う粘弾性的性質については、それらが外力を加えた時間や過程に依存する難しさもあって現象論的な理解に留まっている。ソフトマター系の粘弾性的性質は、一般には階層的な構造の形成と各階層の動的性質の違いが原因になっている。従って界面活性剤系のナノスケールの膜構造形成からミクロスケールのオニオン形成、またオニオン球同士の相互作用について理解することが、ずり粘稠化機構の解明のカギであると考えられる。

我々はこれまで液体系や界面活性剤に対する電荷の効果について調べてきたが、その中で親水性イオンと疎水性イオンのペアからなる「拮抗的塩」の添加により、規則的なラメラ構造ができる、等の現象が見られることを示してきた。これらにより、正負のイオンのペアが溶媒和効果と静電相互作用により界面活性剤と同様の働きをしていることを明らかにした。

2. 研究の目的

本研究の目的は、界面活性剤水溶液のずり粘稠化に対する電氣的相互作用の影響を明らかにすることである。そのために、膜間に電氣的相互作用の無い非イオン性界面活性剤 $C_{12}E_5$ の低濃度 ($c_s \sim 10\text{wt}\%$) 水溶液を試料として用いる。これにイオン性界

面活性剤や拮抗的塩を加えて電氣的な相互作用の強さを変化させた時に、ずり粘稠化が起きるメカニズムを明らかにする。これによってどのような相互作用がオニオン構造の形成やずり粘稠化に影響するか、特に電氣的な相互作用がどのような役割を果たすか、と云う点を明らかにできる。

3. 研究の方法

非イオン性界面活性剤 $C_{12}E_5$ 水溶液のずり流動場中の構造は、中性子小角散乱を用いて調べる。また界面活性剤膜にイオン性界面活性剤や拮抗的塩を入れた場合の膜の揺らぎの変化については、中性子スピネコー法を用いる。これにより膜の曲げ弾性係数と膜間相互作用を独立に評価するとともに、構造形成との関係を明らかにすることができる。

4. 研究成果

非イオン性界面活性剤水溶液で見られる「ずり粘稠化」のメカニズムとしては、ずり流動場により膜の揺らぎの不安定化して、ラメラ構造の座屈(buckling)がきっかけとなってオニオンになる、と云う「座屈メカニズム」が信じられているが、実験的に検証した例はほとんどなかった。そこで今回、界面活性剤膜の曲げ弾性係数と、ラメラ構造における体積弾性率 B を中性子スピネコー法と中性子小角散乱により求め、ずり粘稠化のメカニズムを明らかにすることにした。

試料はポリオキシエチレン $C_{12}E_5$ の 10% 水溶液を基本とし、これにイオン性界面活性剤 SDS や拮抗的塩 $RbBPh_4$ を加えることにより、膜間相互作用を変化させた。その結果電荷を増やすに従ってラメラ構造が安定化することとともに、膜の曲げ弾性率が大きくなることが分かった。またラメラの繰り返し周期は電荷の増加によって減少するが、膜の揺らぎの変化によって説明できる場合とできない場合があることが明らかになった。

続いて我々は試料にずり流動場をかけたときの構造変化を中性子小角散乱により調べた。その結果、電荷量の多い組成ではラメラ構造の面間隔に変化がなかったのに対して、電荷量の少ない組成ではずり流動場の増大に対して増加する傾向が見られた。この結果から、膜間相互作用が強い場合と弱い場合とでは、座屈の進み方が違うことが分かった。以上の結果により、膜間相互作用と膜の揺らぎがどのようにオニオン形成に影響するかを明らかにするとともに、座屈のメカニズムを検証することができた。

以上の実験に加えて、誘電体転移するガラスの大規模計算機実験を実行した。また拮抗塩によって形成される電極周りの電気二重層の理論を作り、液体-液体臨界点近傍の

溶媒中のコロイド粒子周囲の吸着層を調べた。

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 15 件)

K. Sadakane and H. Seto, “Membrane Formation in Liquids by Adding an Antagonistic Salt” *Frontiers in Physics - Biophysics*, **6**, Article 26 (2018). 査読有、10.3389/fphy.2018.00026

K. Hori, N. L. Yamada, Y. Fujii, T. Masui, H. Kishimoto, and H. Seto, “Structure and Mechanical Properties of Polybutadiene Thin Films Bound to Surface-Modified Carbon Interface”, *Langmuir*, **33**, 8883-8890 (2017). 査読有、10.1021/acs.langmuir.7b01457

T. Yamada, N. Takahashi, T. Tominaga, S. Takata, and H. Seto, “Dynamical behavior of hydration water molecules between phospholipid membranes”, *The Journal of Physical Chemistry B*, **121**, 8322-8329 (2017). 査読有、

10.1021/acs.jpcc.7b01276

M. Hino, T. Oda, N. L. Yamada, H. Endo, H. Seto, M. Kitaguchi, M. Harada, and Y. Kawabata, “Supermirror neutron guide system for Neutron Resonance Spin Echo spectrometers at a pulsed neutron source”, *Journal of Nuclear Science and Technology*, **54**, 1223-1232 (2017). 査読有、

10.1080/00223131.2017.1359699

Y. Kawabata, R. Bradbury, S. Kugizaki, K. Weigandt, Y. B. Melnichenko, K. Sadakane, N. L. Yamada, H. Endo, M. Nagao, and H. Seto, “Effect of interlamellar interactions on shear induced multilamellar vesicle formation”, *The*

Journal of Chemical Physics, **147**, 035905 (2017). 査読有、10.1063/1.4994563

S. Yabunaka and A. Onuki, “Critical adsorption profiles around a sphere and a cylinder in a fluid at criticality: Local functional theory”, *Physical Review E*, **96**, 032127 (2017). 査読有、

10.1103/PhysRevE.96.032127

S. Yabunaka and A. Onuki, “Electric Double Layer Composed of an Antagonistic Salt in an Aqueous Mixture: Local Charge Separation and Surface Phase Transition”, *Physical Review Letters*, **118**, 118001 (2017). 査読有、10.1103/PhysRevLett.119.118001

K. Takae and A. Onuki, “Ferroelectric glass of spheroidal dipoles with impurities: polar nanoregions, response to applied electric field, and ergodicity breakdown”, *Journal of Physics: Condensed Matter*, **29**, 165401 (2017). 査読有、10.1088/1361-648X/aa6184

K. Nishida, H. Morita, Y. Katayama, R. Inoue, T. Kanaya, K. Sadakane, and H. Seto, “Salting-out and salting-in effects of amphiphilic salt on cloud point of aqueous methylcellulose”, *Process Biochemistry*, **59**, 52-57 (2017). 査読有、10.1016/j.procbio.2016.12.009

H. Seto, S. Itoh, T. Yokoo, H. Endo, K. Nakajima, K. Shibata, R. Kajimoto, S. Ohira-Kawamura, M. Nakamura, Y. Kawakita, H. Nakagawa, and T. Yamada, “Inelastic and quasi-elastic neutron scattering spectrometers in J-PARC”, *Biochimica et Biophysica Acta - General Subjects*, **1861** (2017) 3651-3660. 査読有、10.1016/j.bbagen.2016.04.025

R. Okamoto and A. Onuki, “Density functional theory of gas-liquid phase

separation in dilute binary mixtures”,
Journal of Physics: Condensed Matter, **28**,
244012 (2016). 査読有、
10.1088/0953-8984/28/24/244012
A. Onuki, S. Yabunaka, T. Araki, and R.
Okamoto, “Structure formation due to
antagonistic salts”, Current Opinion in
Colloid & Interface Science, **22**, 59-64
(2016). 査読有、
10.1016/j.cocis.2016.02.007
R. Okamoto and A. Onuki, “Ionization at
a solid-water interface in an applied
electric field: Charge regulation”, The
Journal of Chemical Physics, **145**, 124706
(2016). 査読有、 10.1063/1.4963100
Y. Sumino, N. L. Yamada, M. Nagao, T.
Honda, H. Kitahata, Yuri B. Melnichenko,
and H. Seto, “Mechanism of Spontaneous
Blebbing Motion of an Oil-Water
Interface: Elastic Stress Generated by a
Lamellar-Lamellar Transition”, Langmuir,
32, 2891-2899 (2016). 査読有、
0.1021/acs.langmuir.6b00107
N. Biswas, S. Chakraborty, A. Datta, M.
Sarkar, M. K. Mukhopadhyay, M. K. Bela,
and H. Seto, “Counterion effects on
nano-confined metal-drug-DNA
complexes”, Beilstein Journal of
Nanotechnology, **7**, 62 (2016). 査読有、
10.3762/bjnano.7.7

[学会発表] (計 17 件)

“Dynamical Behavior of Hydration Water
Molecules between Phospholipid
Membranes”, The 8th Taiwan-Japan Joint
Meeting on Neutron and X-ray Scattering,
March 14-17, 2018, National Central
University, Taipei (Taiwan)

「中性子とミュオンによるトライボロジ
ー研究」(invited) 第241回ゴム技術シン

ポジウム、 2018年1月25日東部ビル(東
京都港区)

「生体分子近傍の水和水のダイナミク
ス」(invited) 日本物理学会2017年秋季
大会、2017年9月21-24日、岩手大学上田
キャンパス(盛岡市)

“VIN ROSE at J-PARC”, ERICE SCHOOL
“NEUTRON SCIENCE AND
INSTRUMENTATION”, IV Course
“Neutron Precession Techniques”, June 30 -
July 9, 2017, Erice (Italy)

「Effect of interlamellar interactions on shear
induced multilamellar vesicles formation」
(invited) ISSP Workshop 「小角・反射率・
高分解能研究会～JRR3の再稼働を見据え
て～」2017年4月24-25日 東京大学物性
研究所(柏市)

「放射光及び中性子散乱を用いたダイナ
ミクス解析最前線」(invited)日本化学会
コロイド及び界面部会「実用技術講座
分散・凝集のすべて」2016年12月13日
日本化学会館(東京都千代田区)

“Current status of J-PARC/MLF” (Plenary)
VIth Conference on Neutron Scattering
(CNS2016) November 21-23, 2016,
Mumbai (India)

「リン脂質二分子膜中に閉じこめられた
水のダイナミクス」(invited)第67回コロ
イドおよび界面化学討論会 2016年9月
22-24日 北海道教育大学旭川分校(旭川
市)

「X線と中性子を用いた油滴表面の自発
運動の解析」(invited)日本化学会コロイ
ドおよび界面化学部会「[コロイド実用技
術講座 分散・凝集のすべて](#)」2015年10
月26-27日 日本化学会館(東京都千代田
区)

「中性子散乱によるソフトマテリアルの
物性評価」日本食品科学工学会第63回大

会 2016年8月25-28日 名城大学(名古屋市)

“Spontaneous blebbing of interface between water and oil” (invited), iCeMS International Symposium: Hierarchical Dynamics in Soft Materials and Biological Matter, September 23-26, 2015, Kyoto (Japan)

“Tribology with Muon and Neutron”, International Tribology Conference (ITC2015 TOKYO) September 16-20, 2015, Tokyo (Japan)

“Neutron Scattering: Useful Method to Understand Molecular Level Origin of Friction and Lubrication” (invited), International Meeting on Friction - from atomic to geophysical scales - September 14-15, 2015, Tokyo (Japan)

“Shear Thickening of Charged Membrane including Antagonistic Salt”, European Conference on Neutron Scattering 2015 August 30 - September 4, 2015, Zaragoza (Spain)

「やわらかな物質の物理学」(invited) 日本油化学会若手の会サマースクール (2015年8月6-7日 ライオン伊豆高原研修センター(伊東市))

“Shear Thickening and Onion Formation of Non-ionic Surfactant Solution and the Effect of Charge”, The 2nd Asia-Oceania Conference on Neutron Scattering July 19-23, 2015, Manly, NSW (Australia)

“Inelastic / Quasi-Elastic Neutron Scattering Instruments in J-PARC” (invited), BIONEUTRON2015 May 23-24, 2015, Lampedusa (Italy)

〔図書〕(計2件)

瀬戸秀紀, 「第8章第2節 ソフトマターと中性子散乱」石井淑夫 監修 材料表面の親水・親油の評価と制御設計(テクノシステム) 2016

瀬戸秀紀, 「第4章 ソフトマターの構造と物性」, 高エネルギー加速器研究機構 監修 KEK物理学シリーズ第7巻「物質科学の最前線」(共立出版) 2015

〔その他〕

<http://research.kek.jp/people/seto/index-j.html>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

瀬戸 秀紀 (SETO, Hideki)
高エネルギー加速器研究機構・物質構造科学研究所・教授
研究者番号: 60216546

(2) 研究分担者

小貫 明 (ONUKI, Akira)
京都大学・大学院理学研究科・名誉教授
研究者番号: 90112284