

平成 21 年 5 月 29 日現在

研究種目：若手研究 B

研究期間：平成 19 年度～平成 20 年度

課題番号：19740258

研究課題名（和文） 複合空間拘束を利用したオニオン構造制御とソフトマター微空間レオロジー

研究課題名（英文） Rheology and Onion structure control by the complex spatial confinement effect

研究代表者 藤井 修治

研究成果の概要：本研究では、流動場により誘起されるラメラ多層膜ベシクル構造転移における高分子鎖の添加効果を粘弾性測定、流動小角光散乱、そして流動小角中性子散乱により調べた。高分子である 3 元ブロック共重合体を界面活性剤と混合した複合ラメラ相の構造転移は高分子濃度に敏感であり、高分子鎖間の反発作用により、転移が促進、あるいは抑制されることが分かった。

交付額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
平成 19 年度	2,700,000	0	2,700,000
平成 20 年度	500,000	37,500	537,500
年度			
年度			
年度			
総計	3,200,000	37,500	3,237,500

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：ソフトマターの物理

1. 研究開始当初の背景

高分子、液晶、両親媒性分子、コロイドなどの物質群を総称してソフトマターと呼ぶ。ソフトマターの特徴は多様な内部自由度間の相互作用に起因する複雑な構造と、非常にゆっくりとしたスローダイナミクスを発現することにある。それ故、小さな外場により大きな構造変化を示す非線形性がソフトマターの大きな特徴であると言える。事実、外力場下に置かれたソフトマターは、平衡場では決して観察されないような劇的な構造転移と粘弾性特性変化を示すことが実験的に示されている。このことは、平衡場における物理特性を内部自由度との関連から議論するだけではソフトマターの本質を理解した

ことにはならず、非平衡場における構造転移と非線形粘弾性性も含めて同時に議論する必要があることを意味する。この構造転移はメソスケールで発現するため、非線形粘弾性特性の変化もメソ構造体の物理特性によって支配されると考えられる。従って、“ナノレベルにおける内部自由度の連結に起因するメソ構造形成”と、“メソ構造が支配する粘弾性”の観点から外力場が誘起する構造転移を考慮する必要がある。

この考えの下、本研究では流動場が誘起するラメラ相の構造転移（ラメラオニオン構造転移）を研究対象として、ゲスト成分による内部自由度の変化が構造転移挙動に与える影響、空間的制限を課せられたメソ構造体

が示す粘弾性挙動を調べることにした。

2. 研究の目的

界面活性剤ラメラ相は、ずり流動誘起型ラメラ-オニオン構造転移を示す。このラメラ-オニオン構造転移はイオン性、非イオン性界面活性剤を問わず観察される。構造転移時に著しい粘弾性変化をとるため流動誘起型の構造転移現象を粘弾性の観点から実験的に調べるのに適している。この転移の詳細なメカニズム、構造転移を支配する物理は未だ不明確のままである。

本研究では、界面活性剤ラメラ相が示す流動誘起ラメラ-オニオン構造転移を

- (1). ゲスト成分 (3 元ブロック共重合体) が引き起こす二分子膜の物理特性変化を利用した構造制御 (内的構造制御)、
- (2). 系内にドーブしたコロイド粒子間の立体障害を利用した強制的なメソスケール構造制御 (外的構造制御)、の2つの手法を用いて制御することにより転移メカニズムを議論し、最終的に内部自由度変化によるメソ構造形成とそのメソ構造体が示す粘弾性挙動との相関を解明することを目的とした。

3. 研究の方法

流動誘起ラメラ-オニオン転移は、粘弾性挙動の著しい変化をとるため生じる。従って、動的な転移挙動を調べるうえで粘弾性関数は重要な物理量となる。しかしながら粘弾性関数測定により得られる量はマクロな特性しか反映しない。そこで、

- (1)、内部自由度を反映するミクロ、メソレベルにおける構造情報を得るために、流動小角光散乱、流動小角中性子散乱を行うとともに、
- (2)、マクロな物理量である粘弾性測定も行い、両者の比較を行った。小角散乱測定と粘弾性測定により得た構造転移過程のキネティクスを動的相図としてまとめることにより、非平衡構造形成過程を異なる領域ごとに分類した。

4. 研究成果

オニオン相は、両親媒性二分子膜を基本構成単位とするリオトロピックラメラ相に外的摂動を加えることで誘起される非平衡構造体である。流動場下におけるこの特異な非平衡構造体の破壊・成長過程と、トリブロックコポリマーやコロイド粒子などのゲスト成分を混合し二分子膜の物理特性や膜配向を強制的に制御した系について流動誘起オニオン形成過程を調べることにより、非平衡場における構造形成原理の解明を目指した。

(1) ずり流動下におけるオニオン構造の成長過程

オニオン構造のサイズはずり流動に対し可逆であり、ずり速度の減少と共に成長する¹。ずり速度を初期ずり速度 $\dot{\gamma}_i$ から最終ずり速度 $\dot{\gamma}_f$ にステップダウンすると、成長過程はあるずり速度閾値を境に連続成長から不連続成長へと変化する。この閾値はずり速度ステップダウン時の初期ずり速度と最終ずり速度の比 $(\dot{\gamma}_i - \dot{\gamma}_c) / (\dot{\gamma}_i - \dot{\gamma}_c) \approx 0.5$ により決まり、0.5 以上では連続変化、それ以下では不連続変化になることを明らかにした。不連続成長過程は、オニオン-ラメラ-オニオンの経路を辿る。一段階目のオニオン破壊では、オニオン/ラメラ間での粘弾性挙動の差異に起因するシアバンド構造が出現し、二段階目のラメラ-オニオン転移で構造の大きなオニオンが形成される。図1に不連続変化領域における粘度の時間発展をグレイスケールで示し、シアバンド構造の出現時間と再ラメラ-オニオン転移の開始時間を $\dot{\gamma}_i$ の関数として示した。シアバンド構造の出現時間がずり速度の -1 乗に比例することから、オニオン破壊の開始はひずみにより制御されることが示唆される。また破壊後のオニオン再形成の誘導時間はずり速度の -2 乗に比例し、オニオン再形成開始が破壊過程における力学的エネルギー散逸 $\dot{W} \propto \sigma \dot{\gamma} \propto \eta \dot{\gamma}^2$ の程度で決まると考えられる²。

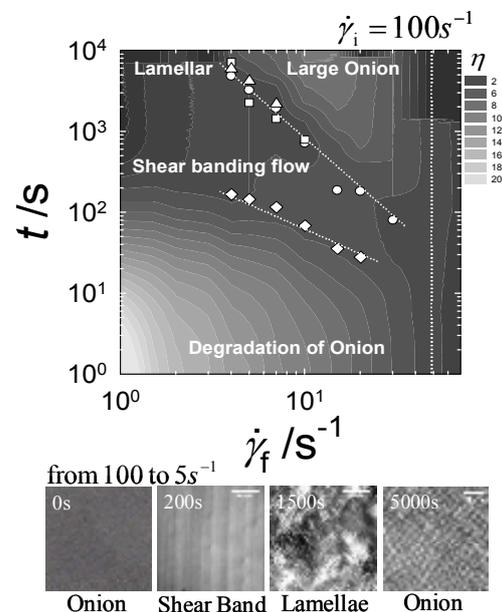


図1. オニオン成長過程における粘度経時変化と、その偏光顕微鏡写真。

(2) ずり誘起オニオン形成におけるコロイド粒子添加効果

コロイド粒子による二分子膜の強制的配向は系内に大きな波打ちゆらぎと欠陥構造を誘起するため、粘弾性挙動、ラメラ-オニオン転移挙動に強く影響すると考えられる。定常粘度のずり速度依存性(図 2)より、低ずり速度における定常粘度はシリカ粒子混合ラメラ相の方が大きく、ラメラ相内の欠陥密度が増大したことを示唆している。コロイド粒子濃度増加に伴いシアシックニング挙動は抑制されることより、コロイドにより強制的に誘起される二分子膜の変形がオニオン形成過程を促進させたと考えられる。しかし、シアシックニング挙動の臨界ずり速度はコロイド粒子添加に依らない。コロイド粒子混合ラメラ相では、コロイド粒子はオニオンが内部に持つ弾性エネルギー勾配を解消するようにオニオン中心部に取り込まれると考えられる。この考えが正しければオニオン構造は弾性エネルギーの不安定性の解消により安定化するはずである。ずり速度のステップダウンによりオニオン破壊過程を調べると(図 2b)、コロイド粒子ドープ系のオニオン相は、未充填系に比べ安定でありオニオンが破壊されるまでに相当な時間を要することが明らかとなった。この結果は、前節で述べたオニオン破壊の駆動力がオニオン内部の弾性エネルギー勾配であることの実験的証拠でもある。

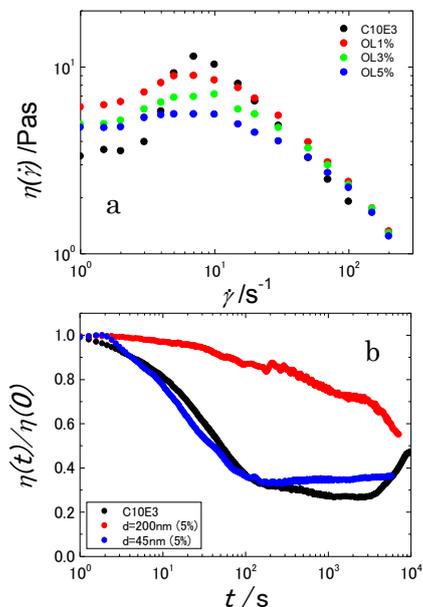


図 2. (a)コロイド粒子混合ラメラ相における定常粘度のずり速度依存性、(b)オニオン破壊過程における粘度の経時変化。

(3) 複合二分子膜ラメラ相のオニオン相形成挙動

高分子鎖が二分子膜上に吸着した複合ラメラ相では、二分子膜間反発力と高分子鎖間の排除体積効果のかね合いにより二分子膜の弾性特性が変化するため、流動誘起ラメラ-オニオン転移を制御できると予想される。C₁₀E₃/水系(40wt%)とPEO-PPO-PEO型のトリブロックコポリマー(Pluronic P105)の複合二分子膜ラメラ相の定常粘度測定(図 3)より、低モル分率と高モル分率では、それぞれオニオン相形成の臨界ずり速度が誘起、抑制されることが分かった。高分子間、高分子-膜間相互作用による二分子膜の曲げ弾性の増加がオニオン相形成の促進・抑制に強く影響することを示唆している。ずり速度 $10s^{-1}$ 印加後に得られたオニオン相の動的粘弾性挙動もモル分率と共に変化し、オニオン相が誘起される低モル分率では G' は均一系に比べ増加するが、高モル分率では減少する。これらは複合二分子膜の弾性特性変化と共にオニオン構造のサイズ、充填の仕方が変化しているためと考えられる。高分子・コロイド粒子など、用いるゲスト成分によって誘起・補強するラメラ相の物理特性は異なり、非平衡構造であるオニオン相形成過程も制御可能であると考えられる。

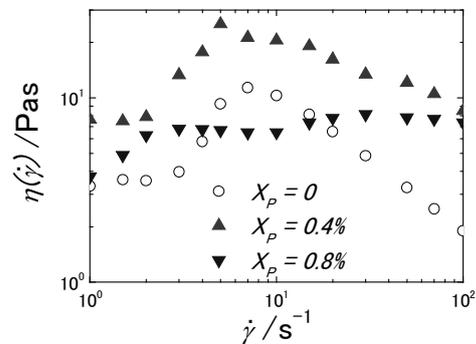


図 3. 高分子混合ラメラ相における定常粘度のずり速度依存性。

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 5 件)

1. Influence of a triblock copolymer on phase behavior and shear induced topologies of a surfactant lamellar phase

S. Fujii, S. Koschoreck, P. Lindner, W. Richtering, *Langmuir*, **25**, 5476-5483, (2009).

2. Discontinuous Growth of Onion Structure under Shear

S. Fujii, *Prog. Colloid Polym. Sci.*, in press (2009).

3. Multilamellar vesicles (“onions”) under shear quench: pathway of discontinuous size growth

S. Koschoreck, S. Fujii, P. Linder, W. Richtering, *Rheol. Acta* **48**, 231-241, (2009)

4. Shear-Induced Structures in Lamellar Systems

S. Koschoreck, S. Fujii, W. Richtering, *Prog. Theor. Phys.* **175**, 154-165, (2008)

5. Viscoelasticity of Onion phase composed of Complex Surfactant Bilayers

S. Fujii, M. Konno, and Y. Isono, *Trans. MRS-J*, **33**, 425-426, (2008)

[学会発表] (計 15 件)

1. S. Fujii, M. Konno, Y. Isono
” Viscoelasticity of Onion Phase Composed of Complex Surfactant Bilayers”

第 18 回日本 MRS 学術シンポジウム,
2007 年 12 月 8 日

日本大学理工学部駿河台校舎 (東京)

2. 藤井修治, 今野美代子, 五十野善信

“複合二分子膜系のオニオン相形成と破壊課程の粘弾性”

第 55 回日本レオロジー討論会,

2007 年 11 月 1 日 金沢大学 (石川県)

3. 藤井修治, 五十野善信, W. Richtering,
“非イオン性界面活性剤マルチラメラベシクル相の構造変化と粘弾性挙動”

第 30 回バイオレオロジー学会,
2007 年 6 月 14 日、北海道大学 (北海道)

4. 藤井修治

“ずり流動変化によるオニオン構造の不連続的成長”

田中豊一シンポジウム

2008 年 9 月 11 日 アルカディア市谷 (東京)

5. 藤井修治, 五十野善信

“ずり流動下における多層膜ベシクルの構造変化”

第 57 回高分子討論会

2008 年 9 月 26 日 大阪市立大学 (大阪府)

6. 藤井修治, 五十野善信

“ずり速度変化による多層膜ベシクル構造成長のダイナミクス”

第 56 回日本レオロジー討論会

2008 年 10 月 8 日 朱鷺メッセ (新潟県)

7. 藤井修治, 五十野善信

“ずり流動下における多層膜ベシクルのサイズ変化”

第 57 回高分子北陸支部会

2008 年 11 月 16 日、福井大学 (福井県)

8. 藤井修治, 好村滋行 “スメクチック液晶の非線形レオロジー”

第 64 回日本物理学会年会

2009 年 3 月 27 日、立教大学 (東京都)

9. S. Fujii, M. Konno, Y. Isono

“Viscoelastic Effect on Confinement of Polymer Particle in Lamellar Phase under Shear”

1st International Soft Matter Conference,

2007 年 10 月 1 日、アーヘン (ドイツ)

10. S. Fujii, Y. Isono

“Viscoelastic Properties of Spatially Confined Multilamellar Vesicles”

4th International Symposium on Advanced Materials in Asia-Pacific Rim,

2007 年 7 月 14 日 朱鷺メッセ (新潟県)

11. S. FUJII, M. Konno, Y. Isono,

“Influence of triblock copolymer on the onion formation of surfactant lamellar phase under shear”

International Symposium on
Non-equilibrium Soft Matter,
2008年6月2日、京都

12. S. Koschoreck, S. Fujii, W. Richtering

“Shear-induced structures in lamellar systems”

International Symposium on
Non-equilibrium Soft Matter,
2008年6月5日、京都

13. S. Fujii, M. Konno, Y. Isono,
“Viscoelasticity of triblock
copolymer-doped surfactant lamellar
phases under shear”

7th Liquid Matter Conference,
2008年6月27日 Lund (Sweden)

14. S. Fujii, S. Kawahara, Y. Isono
“Kinetic pathway in the size change of
multilamellar vesicles under shear flow”

International Rubber Conference 2008,
2008年10月20日 Kuala Lumpur
(Malaysia)

15. T. Araki, S. Fujii, S. Kawahara, Y.
Isono “Shear-induced multilamellar vesicle
formation of polymer-doped surfactant”

International Rubber Conference 2008,
2008年10月20日 Kuala Lumpur
(Malaysia)

[その他]

第18回日本MRS学術シンポジウムにおいて
Award for Encouragement of Research of
Materials Science 受賞

6. 研究組織

(1) 研究代表者

藤井修治 (長岡技術科学大学)

(2) 研究分担者

無し

(3) 連携研究者

無し