

平成 30 年 9 月 11 日現在

機関番号：22604

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2015～2017

課題番号：15H03711

研究課題名(和文) ずり流動場下で形成されるラメラ-オニオン中間構造と長距離配向秩序の解明

研究課題名(英文) Intermediate Structures between Lamellar and Onion Phases under Shear Flow and Long-range Orientational Order

研究代表者

加藤 直 (Kato, Tadashi)

首都大学東京・理工学研究科・教授

研究者番号：30142003

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 13,200,000円

研究成果の概要(和文)：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、多くの系で報告されているが、オニオン相の形成条件や転移機構については不明の点が多い。そこで我々は、小角光散乱/ずり応力同時測定(Rheo/SALS)およびX線小角散乱/ずり応力同時測定(Rheo-SAXS)を用い、以下の研究を行った。試料には、非イオン界面活性剤(C14E5)/水系(50 wt%)を用いた。
 (1) SAXS/SALS共用二重円筒セルの開発とSALS測定装置の製作 (2) 温度-ずり速度相図の作成と長距離配向秩序を持つオニオン相の立体構造の解明 (3) 低ずり速度領域で形成されるラメラ/オニオン中間構造の解明

研究成果の概要(英文)：Although the transition from the surfactant lamellar phase into the “onion phase” where all the space is filled by multilamellar vesicles has been reported for many systems, conditions of onion formation and the transition mechanism are still unclear. We have performed the following studies by using simultaneous measurements of rheology/small-angle X-ray scattering (rheo-SAXS) and simultaneous measurements of rheology/small-angle light scattering (rheo-SALS) for a nonionic surfactant (C14E5)/water system.
 (1) Development of a double cylinder cell which can be used both for SAXS and SALS. (2) Determination of a temperature-shear rate diagram and elucidation of three-dimensional structures of the onion phase with a long-range orientational order. (3) Determination of the intermediate structure between lamellar and onion phases formed in the low-shear rate region.

研究分野：ソフトマター物理

キーワード：界面活性剤 X線小角散乱 光散乱 レオロジー リオトロピック液晶 膜 ベシクル

1. 研究開始当初の背景

一般にソフトマターは、低分子の分子運動に比べてはるかに遅い運動モードを有するため、 10^{-3} s 以上の遅い時間スケールで変化する外場によってその平均構造が影響を受ける。ずり流動場はこのような外場の一つであるが、攪拌・振とう・擦込みなどの身近な操作においても生じるため、その研究は、実用的にも重要である。界面活性剤や脂質などの両親媒性分子と溶媒が作るリोटロピック相と呼ばれる秩序相は、ソフトマターに共通した特徴に加えて、分子集合体を構成単位とするため、ずり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。

リोटロピック相の一種であるラメラ相が「オニオン相」に転移する現象は、20 年前に初めて報告されて以来、多く研究者の興味を惹いてきた。オニオン相は、数百～数千枚の膜が閉じた多重膜ベシクル(オニオン)から成るが、過剰水が共存するベシクル分散系とは異なり、多面体の多重膜ベシクルのみで充填されている。そのため、ラメラ相より1～3桁も高い粘度を持ち、ゲルに類似した粘弾性挙動を示す。基本的にはずり流動場によってのみ形成されるが、一度形成されると、ずり流動場を絶っても数十分～数週間安定に存在することが知られている。

これまでに、ラメラ オニオン転移は種々の界面活性剤系で報告されているが、その形成条件や転移機構については不明の点が多い。オニオン相形成においてずり速度が重要であることは言うまでもないが、イオン性界面活性剤では cosurfactant や無機塩などの添加物濃度が、非イオン界面活性剤では温度が膜の弾性率を左右する。したがって、形成条件を系統的に調べるためには、ずり速度や濃度に加えてこれらを変数に加えた「動的相図」が必要となる。しかし、我々が研究を始めた時点において、イオン性界面活性剤系の一つで濃度-ずり速度相図が、非イオン界面活性剤 C_nE_m ($C_nH_{2n+1}(OC_2H_4)_mOH$) のうち $C_{10}E_3$ /水系において、温度-ずり速度相図が報告されているのみであった。転移機構に関しては、ラメラ相が持つ欠陥がずり流動場に追従できなくなるためにオニオン相に転移するという理論と、ずり流動場により膜を伸長させる力が生じ、これが多数の膜が μm スケールで波打つ“coherent buckling”を引き起こしてオニオン相に至るといった理論が提案されていた。一方、実験からは多層膜の円筒(リーク)と“coherent buckling”が過渡的な中間構造の候補とされており、決着がつかないまま現在に至っている。

先に触れた $C_{10}E_3$ /水系の動的相図では、一定ずり速度下で温度を下降させるとラメラオニオン転移が起こることが示されている。これに対して我々は、ずり応力/小角光散乱同時測定 (rheo-SALS) およびずり応力/X線小角散乱同時測定 (rheo-SAXS) を用い、一定ずり速度下で温度を上昇させるとラメ

ラ オニオン転移が起こることを、8 年前に $C_{16}E_7$ /水系において初めて見出した。 C_nE_m 系の場合、平坦な膜に対するベシクルの弾性エネルギーは温度下降により相対的に下がることが知られており、 $C_{10}E_3$ 系の転移もこれにより説明されていた。しかし我々が $C_{16}E_7$ 系で見出した転移は、温度上昇により起こるため、このような孤立膜の性質では説明できない。我々はその後、一定ずり速度下の温度変化に伴うラメラ オニオン ラメラ転移(リエントラント転移)を、 $C_{14}E_5$ /水系において初めて見出し、低温側と高温側の転移をそれぞれ「下部転移」「上部転移」と名付けた。 $C_{14}E_5$ /水系の動的相図により、 $C_{10}E_3$ /水系では上部転移のみが、 $C_{16}E_7$ /水系では下部転移のみが観測されていたことがわかり、オニオン相の形成条件に対する理解が飛躍的に深まった。

我々はまた、これらの各転移温度近傍の昇温・降温両過程において、一定ずり速度下で温度を微小変化させて詳細な rheo-SAXS 測定を行った。その結果、ラメラからオニオンに転移する過程におけるラメラ膜の配向変化は、上部・下部転移を問わず、また昇温過程・降温過程を問わず、同じ温度依存性を示すことがわかった。

さらに、動的相図を作成する過程において、長距離の配向秩序を持ったオニオン相の形成を示唆する2次元 SAXS パターンが高ずり速度領域で得られた。興味深いことに、さらにずり速度を上昇させると、オニオンの変形を示唆する回折パターンが得られ、相分離が観測された。

2. 研究の目的

以上の成果に基づき、本研究では次の2点を目的とした。

(a) ラメラ-オニオン中間構造の解明 上記の我々の結果は、ラメラとオニオンの間で形成される中間構造は過渡的な構造ではなく、温度とずり速度で決まる定常的な構造であることを示唆している。そこで、この中間構造を、ずり応力/小角光散乱同時測定 (rheo-SALS) と高輝度 X 線ビームを用いた rheo-SAXS 測定により特定する。

(b) 長距離配向秩序を持つオニオン相の形成条件と転移機構 上記の予備実験の結果は、マクロな相分離に至る前に μm スケールの相分離が誘起されていることを示唆している。そこで、本研究では、温度-ずり速度相図を高ずり速度領域まで拡張し、長距離配向秩序を持つオニオン相が形成される条件を調べ、相分離との関連を明らかにすることをもう1つの目的とする。

3. 研究の方法

オニオン相を構成する多重膜ベシクルの径は μm オーダーであり、一方これを構成する膜の間の距離は nm オーダーであるので、これらの空間スケールをカバーするため、主な測定手段として、小角光散乱/ずり応力同時

測定 (Rheo/SALS) および X 線小角散乱/ずり応力同時測定 (Rheo-SAXS) を用い, 以下の研究を行った。(2)(3)の試料には, $C_{14}E_5$ /水系 (50 wt%) を用いた。

(1) SAXS/SALS 共用の二重円筒セルの開発と SALS 測定装置の製作

(2) 温度-ずり速度相図の作成と長距離配向秩序を持つオニオン相の立体構造の解明

(3) 低ずり速度領域で形成されるラメラ/オニオン中間構造の解明

4. 研究成果

(1) SAXS/SALS 共用二重円筒セルの開発と SALS 測定装置の製作

本研究開始までに我々が行ってきた rheo-SAXS 測定は, X 線透過率が高いポリカーボネートを用いた自作の二重円筒セルを, 市販のレオメータに装着して行ってきた。また, rheo-SALS 測定は, 石英硝子製の自作二重円筒セルをやはり市販のレオメータに装着して行ってきた。しかしこれらのセルを同じレオメータに装着して比較すると, オニオンが形成されたときのずり応力の絶対値については, 石英セルの方がやや低い値を示す。この差は通常の試料ではあまり問題にならないが, 本研究で対象とする中間構造は, 微小な条件変化により大きく変化するため重要となる。本課題申請前に, 石英セルの表面にスパッタリングによりポリカーボネートの表面処理を施して使用したところ, SAXS 用のポリカーボネート製セルとほぼ同じ応力値が得られたが, 容易に剥離してしまい, 実用に耐えないことがわかった。そこで本研究では, (株)大塚技研の協力を得て, 最近開発された透明度の高いポリカーボネートをセル自体の材質に用い, 表面を光学研磨することにより, 二重円筒型の SAXS/SALS 共用セルを開発した。図 1 にセルの構造と外観を示す。

レオメータは(株)大塚技研製 ONRH-1 を用い, これに先のセルを装着した。また空気恒温槽と, 試料充填時に一定速度で外筒を昇降させる機構も新たに追加した。

図 2 にこれらのセルとレオメータを用いて制作した rheo-SALS 測定装置の光学系と外観を示す。これを用いて $C_{14}E_5$ /水系 (50 wt%) で測定したずり速度 3 s^{-1} におけるずり応力の温度依存性と 2 次元偏光解消 SALS パターンを, 図 3 に示す。この測定により, 我々が以前 rheo-SAXS により見出した一定ずり速度下の温度上昇に伴うリエントラント転移 (ラメラ/オニオン/ラメラ転移) を, μm スケールで実証することができた。さらに, SALS パターンから求めたオニオンの半径 (赤丸, 右軸) は, 温度にほとんど依存しないことが新たにわかった。

本研究を開始した前年 (2014 年) に, 高エネルギー加速器研究機構放射光科学研究施設 (つくば) において, 高輝度ビームを用いた SAXS 測定が可能なビームライン (BL-15A2) が新設され, 2014 年 11 月から共用が開始さ

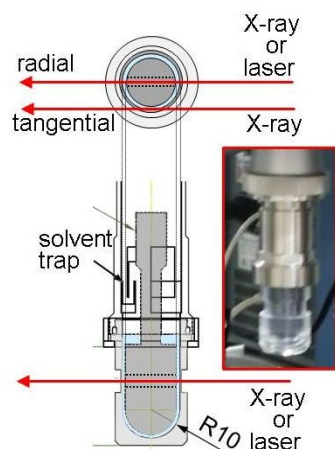


図1 SAXS/SALS共用二重円筒セルの構造と外観

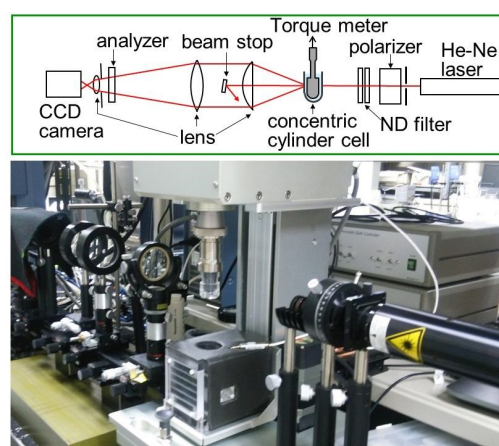


図2 図1のセルと大塚技研製レオメータ ONRH-1 を用いて製作した rheo-SALS 測定装置の光学系と外観。

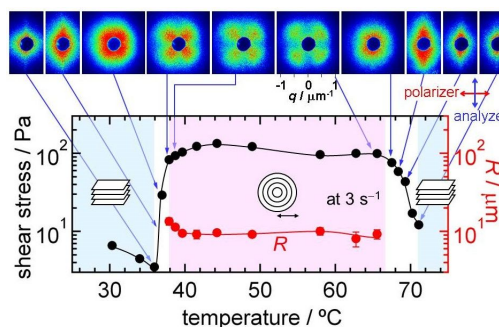


図3 図2の測定装置を用いて $C_{14}E_5$ /水系 (50 wt%) で測定したずり速度 3 s^{-1} におけるずり応力の温度依存性と 2 次元偏光解消 SALS パターン。赤の記号は, SALS パターンから求めたオニオンの半径 (右軸)。

れたので, rheo-SAXS の性能試験および測定は, このビームラインにおいて行った (図 4)。

(2) 温度-ずり速度相図の作成と長距離配向秩序を持つオニオン相の立体構造の解明

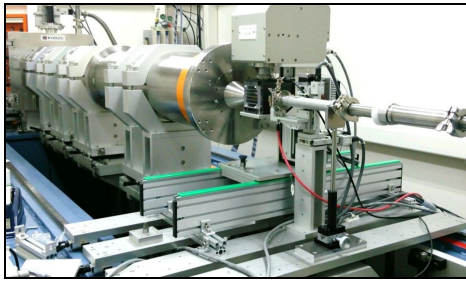


図4 高エネルギー加速器研究機構放射光科学研究施設BL-15A2に図1のセルと大菜技研製レオメータONRH-1を設置した状況。

(1)と平行して、ずり応力測定および rheo-SAXS 測定により、 $C_{14}E_5$ /水系 (50 wt%) の温度-ずり速度相図の作成を行った。ラメラ相にずり流動場を印加してずり速度を上昇させた場合、一般にオニオン相に転移する前は shear-thinning 挙動を示し、オニオン相への転移に伴い shear-thickening 挙動を、転移した後は再び shear-thinning 挙動を示すことが知られている。また shear-thickening 挙動を示す領域は、「中間領域」(intermediate region)とされている。 $C_{14}E_5$ /水系でも、当初行った測定において、図5(a)に示すように同様の挙動が見られた。そこで、粘度の極小および極大が観測されたずり速度を、それぞれラメラ相/中間領域、中間領域/オニオン相の境界ずり速度と見なし、図5(b)に示す温度-ずり速度相図を作成した。

次に、図5(b)の印で示した温度・ずり速度について、放射光科学研究施設 BL-15A2 において rheo/SAXS 測定を行った。図6に、50 wt%, 60 における回折ピーク強度の方位角依存性を示す。これらの結果から、ずり速度を 60 s^{-1} から 400 s^{-1} まで上げると、長距離配向秩序構造が変形し、流動方向に伸びることがわかった(図7)。さらにずり速度を上げると、ずり応力が不規則に大きく振動すると共に、配向したラメラ構造に近づくことを示唆する結果を得た(図7)。他の温度においても、該当するずり速度は変化するものの、同様の構造変化が見られた。図5(b)の相図上に、図7の各構造を与える温度とずり速度を示す。

長距離秩序を持つオニオン相についてもこれまでいくつかの系で報告があるが、そのほとんどは、二重円筒セルの中心を通る(速度勾配方向)radial beamによる測定である。本研究では、ビーム径 $200 \mu\text{m}$ の高輝度ビームを用いることにより、セルの端を通る(流動方向)tangential beamによる測定においても長距離配向秩序を示す回折強度の方位角依存性が観測することができ、これにより立体構造解明が飛躍的に進んだと言える。

ずり速度上昇に伴いラメラからオニオンに転移し、さらにずり速度を上昇させることによりオニオンからラメラに戻ることは、いくつかの系で報告されているが、オニオンラメラ転移の機構については全くわかっていない。上記の結果は、長距離配向秩序構造の

変形がオニオンラメラ転移に関係していることを強く示唆している。

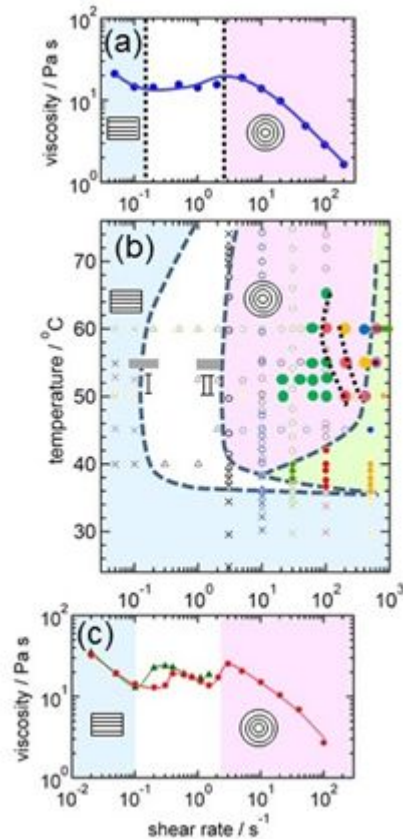


図5 (a) $C_{14}E_5$ /水系 (50 wt%, 60)における粘度のずり速度依存性。(b) 粘度測定および rheo-SAXS測定に基づいて作成した温度-ずり速度相図。オニオン相(ピンク)中の印の色は、図7に示した模式図中の印の色と対応している。グレーの線は、図8(c)における2つのshear-thickening領域を表している。(c)50 wt%,55 における粘度のずり速度依存性。図(a)に比べてずり速度点の数が多く、各点における印加時間も長い。

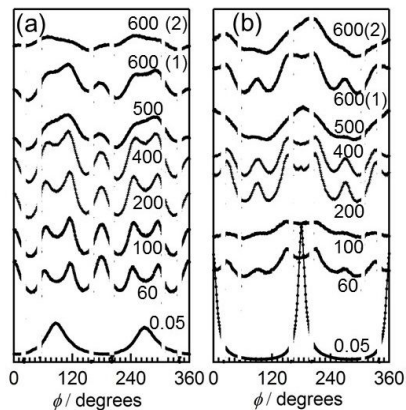


図6 $C_{14}E_5$ /水系 (50 wt%, 60)における回折ピーク強度の方位角依存性。(a)(b)はそれぞれradial beam, tangential beamによる測定結果。数字はずり速度/ s^{-1} を表している。

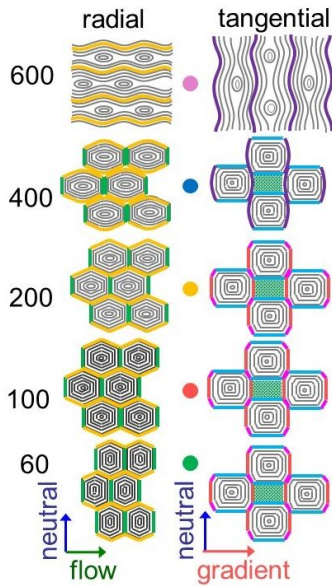


図7 図6の回折ピーク強度の方位角依存性から推定される長距離配向秩序構造。数字は60 におけるずり速度/s⁻¹を表している。

(3) rheo-SAXS と rheo-SALS によるラメラ/オニオン中間構造の解明

図 5(b)の温度-ずり速度相図から、低ずり速度側の中間領域は、ずり速度で1桁以上に渡ることがわかる。この中間領域の構造は、ずり速度上昇に伴うラメラ オニオン転移の機構を解明する上で重要と考えられるが、これまでに他の系も含めて詳細な測定は行われていない。そこで我々は、まず相図作成のために行った粘度測定(図 5(a))に比べて、測定ずり速度点を増し、各点の測定時間も長くした測定を行った。55 の結果を図 5(c)に赤の記号で示す。図から、shear thickening を示すずり速度領域が二つ存在し、その間に shear-thinning 領域が存在することがわかる。ずり速度範囲を限定し、各点の測定時間をさらに長くした測定でも同じ傾向が見られたが(緑の記号)、二つの shear-thickening 領域が共にやや低ずり速度側に移った。

次に、(1)で製作したセルを用い、中間領域を中心として rheo-SAXS 測定を行った。図 8 に、55 における SAXS 二次元パターン (a)(b)、同時に測定された粘度(c)、各方向の回折強度(d)を示す。各ずり速度点の測定時間は図 5(c)の緑の記号とほぼ同じであるが、この実験ではずり速度の上限を 10 s⁻¹まで拡張した。図 8 の(c)(d)の比較から、低ずり速度側の shear thickening 領域(Iとする)の前後で各方向の強度が大きく変化することがわかる。領域 I と高ずり速度側の shear thickening 領域(とする)の間では、速度勾配方向の強度が neutral 方向の強度をやや上回るものの、両者はほぼ一定の強度比を保ち、ずり速度上昇と共に僅かに減少する。一方 flow 方向の強度増大は続くが、他の2方向の強度に比べるとまだかなり小さい。領域 で

は flow 方向の強度増大が続いて3方向の強度がほぼ等しくなり、オニオン相に移行する。領域 との間では粘度が shear-thinning 挙動を示し、回折強度の関係が速度勾配方向 ≈ neutral 方向 ≫ flow 方向であることは、棒状の多重膜ベシクルの存在を示唆している。

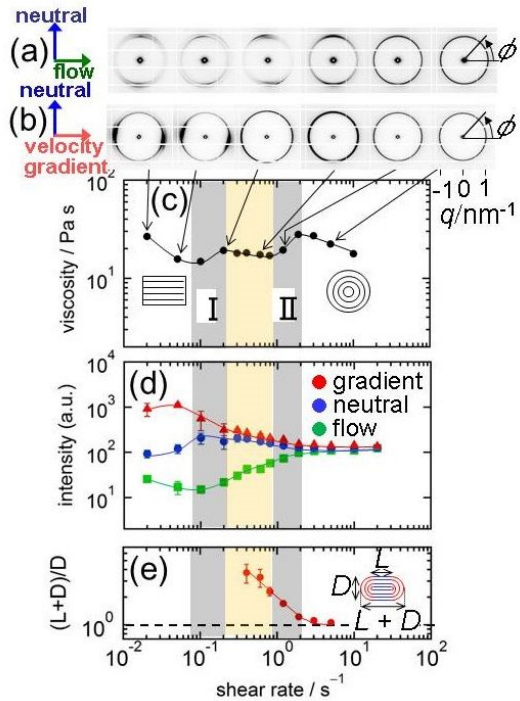


図 8 C₁₄E₅/水系(50wt%, 55)における radial beam (a), tangential beam (b) により得られた SAXS 二次元パターン、同時に測定した粘度(c), 各方向における回折強度(d), 回折強度の方位角依存性から求めた棒状ベシクルの軸比(e)のずり速度依存性。

先に述べた C₁₀E₃/水系では、ラメラ相に一定ずり速度の流動場を印加後、時分割中性子小角散乱測定を行った結果が報告されており、オニオン相に転移する途中で neutral 方向の強度が極大を示すことから、冒頭に述べたように過渡的な中間構造として多層膜の円筒(リーク)と "coherent buckling" が提案されている。ただしこの実験では、radial beam による測定しか行われていない。これに対して本研究では、ずり速度の関数として、radial beam と tangential beam の両方で rheo-SAXS 測定を行っており、その結果、多層膜の円筒により近い中間構造が、過渡的ではなく各ずり速度で定常状態として存在することが示唆されたことになる。

図 8(e)に、回折強度の方位角依存性から見積もった棒の軸比のずり速度依存性を示す。ずり速度上昇と共に、軸比は約 5 から 1 (オニオン相)に減少することがわかる。

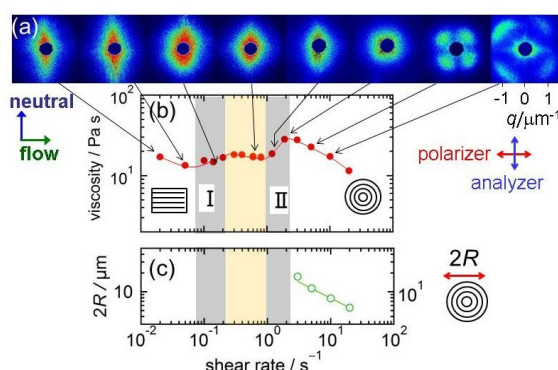


図9 $C_{14}E_5$ /水系(50wt%, 55)における2次元 SALS パターン(a), 同時に測定した粘度(b), 2次元 SALS パターンから求めたオニオンの直径(c)のずり速度依存性。

我々はさらに、図2の装置を用いて rheo-SALS の測定を行った。図9にその結果を示す。領域より低ずり速度側では neutral 方向に広がった SALS パターンが観測された。このことは、流動方向に伸びた μm スケールの構造が存在することを示している。領域との間では、ずり速度上昇に伴い neutral 方向の広がりの減少が見られた。この結果は、図8(e)に示した棒状ベシクルの軸比の減少に対応していると考えられる。

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4件)

T. Kato, Shear-Induced Lamellar/Onion Transition in Surfactant Systems, *Advances in Biomembranes and Lipid Self-Assembly*, 査読有, **27**, 187-222 (2018).

Y. Kawabata, K. Ohmoto, A. Murakami, Y. Takahashi, Y. Yamauchi, T. Kato, Hydrophilic and hydrophobic tail effects on vesicle formation in a non-ionic surfactant aqueous solution below the Krafft temperature, *Colloids and Surfaces A*, 査読有, **520**, 779-787 (2017).

M. Yamanoi, Y. Kawabata, and T. Kato, Effects of Oscillatory Shear on the Orientation of the Inverse Bicontinuous Cubic Phase in a Nonionic Surfactant/Water System, *Langmuir*, 査読有, **32**, 2863-2873 (2016).

Y. Shimada, Y. Kawabata, and T. Kato, Rheological properties of wormlike micelles formed in concentrated region of nonionic surfactant ($C_{16}E_7$)-water system, *Colloid Polym. Sci.* 査読有, **293**, 3275-3283 (2015).

[学会発表](計5件)

T. Kato, Shear-Induced Structural Transition in the Surfactant Lyotropic Phase, 2nd Asian Conference on Oleo Science (ACOS 2017) (Plenary Lecture) (2017. 9, Tokyo).

鈴木健斗, 川端庸平, 菜嶋健司, 大野宏策, 加藤直, 低ずり速度領域で形成されるラメラ/オニオン中間構造, 第68回コロイドおよび界面化学討論会(2017.9, 神戸).

K. Suzuki, Y. Kawabata, and T. Kato, Simultaneous measurements of rheology/small-angle light scattering on the lamellar phase of a nonionic surfactant and re-entrant lamellar/onion transition with varying temperature, 日本化学会第97春季年会(2017.3, 横浜).

釘崎 稔, 川端庸平, 加藤直, 長距離配向秩序をもつオニオン相の形成とラメラ-オニオン-ラメラ転移, 第66回コロイドおよび界面化学討論会(2015.9, 鹿児島)

釘崎 稔, 川端庸平, 加藤直, 長距離配向秩序を持つオニオン相の形成条件とラメラ-オニオン-ラメラ転移, 日本化学会第95春季年会(2015.3, 船橋).

[その他]

研究代表者のホームページ

<http://www.comp.tmu.ac.jp/tkato/>

6. 研究組織

(1)研究代表者

加藤 直(TADASHI KATO)

首都大学東京・大学院理工学研究科・教授
研究者番号: 30142003

(2)研究分担者

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: 50347267

(3)連携研究者

なし

(4)研究協力者

釘崎 稔(KUGIZAKI SHIORI)(首都大学東京・大学院理工学研究科)

鈴木 健斗(SUZUKI KENTO)(首都大学東京・大学院理工学研究科)

大野 宏策(OHNO KOUSAKU)(株式会社 大菜技研)

菜嶋 健司(NASHIMA TAKESHI)(株式会社 大菜技研)