

令和 4 年 6 月 22 日現在

機関番号：82121

研究種目：基盤研究(C)（一般）

研究期間：2019～2021

課題番号：19K05413

研究課題名（和文）新しい流動中性子小角散乱による紐状ミセル溶液のずり粘稠挙動の発現機構の解明

研究課題名（英文）shear thickening behavior in wormlike micelle solutions studied by novel shear-SANS

研究代表者

岩瀬 裕希（Iwase, Hiroki）

一般財団法人総合科学研究機構（総合科学研究センター（総合科学研究室）及び中性子科学センター（研究開発・中性子科学センター・副主任研究員）

研究者番号：70391266

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,300,000円

研究成果の概要（和文）：イオン性界面活性剤水溶液に塩を加え、ずり流動を印加すると溶液の粘度が増加する（ずり粘稠）といった特異な粘性挙動を示す。その挙動と界面活性剤が形成するミセル構造の関係を調べるために、レオロジーと中性子小角散乱の同時測定（Rheo-SANS）と本研究で実現した流動SANS（シアSANS）測定を行った。その結果、せん断速度の増加によりずり粘稠が観測される時、紐状ミセルは伸長と配向が同時に起きることがわかった。また、ずり粘稠を引き起こす前駆的な構造変化はないことも明らかとなった。さらに、シアSANSの解析より、ミセルの数や構造は、せん断速度の増加に伴って現れる速度勾配に依存することが示唆された。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究で得られた知見を基に、界面活性剤を含む材料の粘性挙動を制御することが可能となる。実際、界面活性剤はヒートポンプの循環水の流動抵抗低減剤としてすでに活用されているが、高性能な流動抵抗低減を実現するための材料設計指針となることが期待される。それを手がかりに開発がすすめば、省エネルギー化に直結し、社会の環境負荷低減に貢献できる。また、シアSANS測定は様々な粘性挙動の機構解明に活用できる。レオロジー測定は幅広い分野の製品開発において必須となっている。シアSANSとRheo-SANSの連携利用は様々な物質の開発研究に活用可能な技術である。

研究成果の概要（英文）：Cationic surfactants form wormlike micelles (WLMs) through sphere-to-rod transitions on the addition of organic salts. Wormlike micellar solutions show unusual rheological properties, such as shear thickening and shear thinning. To clarify the relationship between the rheological behavior and micellar structure formed by an ionic surfactant, simultaneous small-angle neutron scattering and rheological measurements (Rheo-SANS) and Shear-SANS measurements were performed. The Shear-SANS was realized in this study. The SANS results showed that the WLMs were oriented toward the flow due to elongation and that changes to the precursor of the WLMs did not affect the shear thickening. As a precursor structural change of shear thinning, the WLMs elongated while maintaining their orientation. Furthermore, shear SANS analysis suggests that the number of micelles and their structures depend on the velocity gradient that appears with increasing shear rate.

研究分野：コロイド科学、量子ビーム科学

キーワード：中性子小角散乱 レオロジー ずり粘稠 紐状ミセル カチオン性界面活性剤 Rheo-SANS シアSANS 流動中性子小角散乱

## 1. 研究開始当初の背景

界面活性剤などの両親媒性分子は、温度、試料濃度、および溶媒条件などにより様々な相構造を形成する。親水性頭部に電荷を有するイオン性界面活性剤は、水溶液中で球状ミセルを形成するが、塩（対イオン）を加えると紐状ミセルへと変化する。紐状ミセル溶液の粘度は球状ミセルの溶液と比較して著しく増加し、ずり流動を印加すると特異な粘性挙動を示す。この特異な粘性挙動はすでに実用的に活用されており、古くから循環水などの流動抵抗低減剤としてヒートポンプの循環冷温水などに用いられている。

この特異な粘性挙動の一つに、ずり速度の増加に伴って急激に溶液の粘度が上昇する（ずり粘稠）挙動がある。このずり粘稠挙動は様々な材料で観測されており、食品分野において活用例はあるが、多くの材料では摩擦の急激な上昇などを引き起こすなどの性能を低下させるため、ずり粘稠が起きないように製品開発が行われている。そのため、ずり粘稠挙動の発現機構を理解することは極めて重要となる。イオン性界面活性剤水溶液では、ずり流動の印加によって誘起された紐状ミセルの構造変化がずり粘稠挙動に深く関わっていることが報告されているが、その分子機構は明らかになっていない。

ずり流動印加により変化した紐状ミセルの構造は SIS（Shear-Induced Structure）と呼ばれ、ずり粘稠挙動などの特異な粘性挙動の機構解明には SIS の構造理解が重要となる。しかし、ずり流動を止めると SIS は静置状態の構造に戻るために、SIS の解析にはずり流動場における in-situ 測定が要求され、測定手法が制限されるという問題点が挙げられていた。

## 2. 研究の目的

イオン性界面活性剤の紐状ミセル溶液で観測されるずり粘稠挙動などの特異な粘性挙動の発現機構の解明を目的に、本研究では、ずり流動の印加に伴う紐状ミセルの構造（SIS）の変化と、シアバンドとよばれる流路内に現れる界面活性剤リッチな相（シアバンドと呼ばれる）形成を測定し、特異的な粘性挙動と構造変化の関係を明らかにすることを目指した。

## 3. 研究の方法

SANS 測定は茨城県東海村の大強度陽子加速器研究施設（J-PARC）の物質・生命科学実験施設（MLF）に設置された中性子小角・広角散乱装置「TAIKAN」で行われた。これまでに、レオロジーと SANS の同時測定（Rheo-SANS）を実現してきた。しかし、ずり流動の印加に伴う速度勾配の影響を調べることは不可能であった。そこで、本研究では、以下の3つの項目について取り組んだ。

（1）ずり流動場において、紐状ミセルの構造を流路内の場所ごとに SANS による解析を可能とするシアセルを開発する。

（2）イオン性界面活性剤水溶液の紐状ミセル水溶液について、流動場におけるシア SANS により、ずり流動の印加による SIS の変化やシアバンドの形成を測定し、互いの因果関係を明らかにする。

（3）シア SANS と、SANS とレオロジーの同時測定（Rheo-SANS）を組み合わせ、ずり粘稠挙動などの特異なレオロジー挙動と SIS などのナノ構造の変化の関係性を明らかにする。

## 4. 研究成果

### （1）シアセルの開発

図1に本研究で開発したセルの写真と概要図を示した。このセルを用いることで、ずり流動印加した時の流路内のミセル構造を場所ごとに測定可能となる。ずり流動場を実現するために高速回転駆動部を導入した。なお、試料セルの材質は腐食を避けるためにチタンとした。流路の幅は光学顕微鏡観察の研究を参照して 1.5 mm とした。窓からの寄生散乱を防ぐために、精密手動式の駆動部を有するスリットを設置した。試料の温度制御には循環水を用いて行えるようにした。

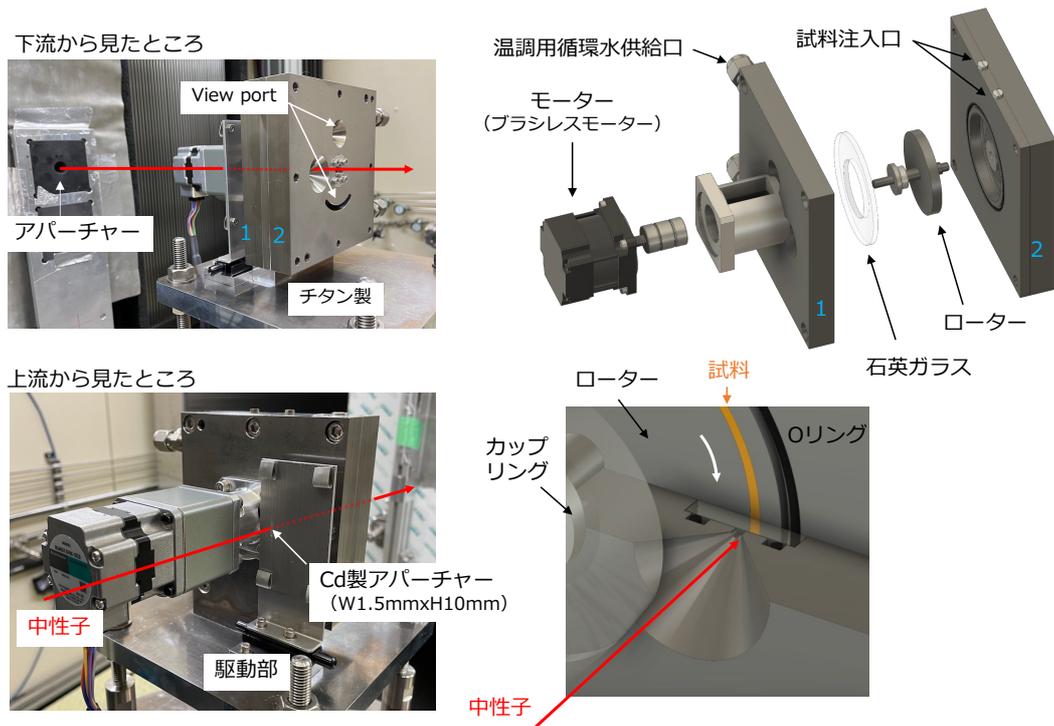


図 1. 中性子小角散乱測定用シアセルの概要.

## (2) イオン性界面活性剤ミセルの構造-粘性特性相関解析

カチオン性の界面活性剤は、臨界ミセル濃度 (CMC) よりも高い試料濃度では水溶液中で球状ミセル構造を形成するが、塩を水溶液に添加すると紐状ミセルを形成する。この紐状ミセル水溶液は、ずり流動の印加によって溶液の粘度が上昇する「ずり粘稠」や、逆に粘度が減少する「ずり減粘」といった特異な粘性挙動を示す。また、その界面活性剤をスパーサー基で連結したジェミニ型界面活性剤では、塩を加えなくても紐状ミセルを形成し、ずり粘稠が起きることが確認されているが、そのメカニズムは明らかにされていない。そこで、このジェミニ型界面活性剤が水溶液中で形成する紐状ミセルのずり流動下での構造変化とずり粘稠などの特異な粘性挙動の関係性を "Rheo-SANS" と "シア SANS" の併用で明らかにすることを目指した。

図 2 は Rheo-SANS の結果のハイライトである。測定は radial 方向 (流れ方向に対して垂直、A 位置) と tangential 方向 (流れ方向に対して平行、B 位置) に中性子をそれぞれ照射した。せ

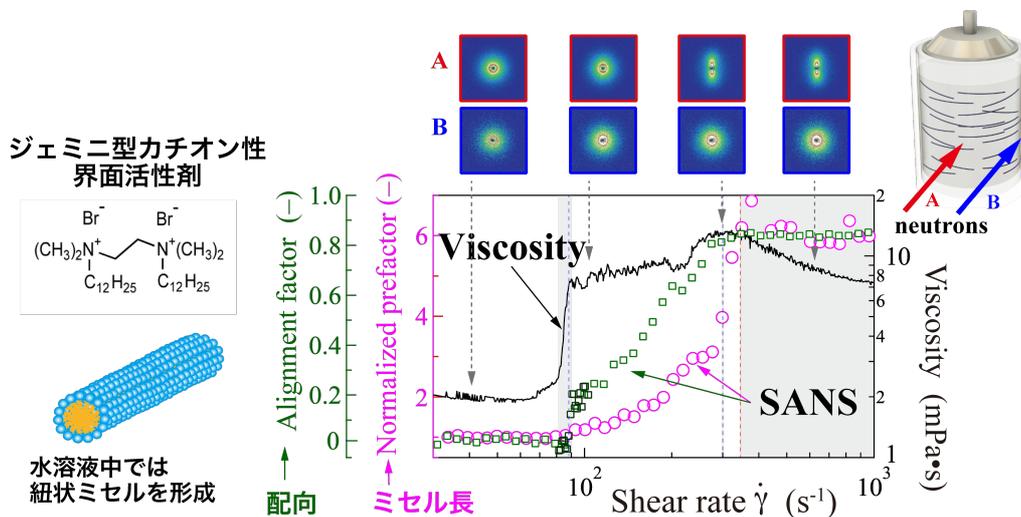


図 2. ジェミニ型カチオン性界面活性剤の構造と Rheo-SANS の結果..

せん断速度が低いと、**radial** および **tangential** のいずれも等方的な2次元散乱プロファイルが観測されたが、せん断速度を増加させ、粘度が急激に増加するせん断速度 ( $\approx 80 \text{ s}^{-1}$ ) を超えると、**radial** 方向のみ異方的なプロファイルが観測された。これはミセルが流れ方向に対して平行に並んでいることを示している。ここで、SANSの結果に対してモデル解析を行い、ミセルの配向度合いの指標となる **alignment factor** と、ミセル長の指標となる **normalized prefactor** を見積もって、粘度の振る舞いと比較した。その結果、ずり粘稠が起きる時、紐状ミセルは伸長と配向が同時に起きることが明らかとなった。また、ずり粘稠を引き起こす前駆的な構造変化はないことも分かった。一方、ずり減粘挙動の前駆現象は、紐状ミセルの配向度は維持しながら伸長することが明らかとなった。また、濃度を増やすと紐状ミセルがオーバーラップ構造を形成する。この構造形成は粘性挙動に影響を及ぼすと言われているが、図1に示した2倍の試料濃度の溶液について SANS 測定を行ったところ、粘性挙動にミセルの配向が影響を及ぼしていることを見出した。

(1) 項で開発したシアセルを用いて、カチオン性ジェミニ型界面活性剤水溶液についてシア SANS 測定を行った。その結果、ずり流動を印加する前ではミセルはランダムに分散しているために等方的なプロファイルを示したのに対して、せん断速度が増加すると X 軸方向に異方的な散乱が観測された。これは、ミセルが流れ方向と平行に並ぶことに起因し、Rheo-SANS の結果と一致した。この結果から、開発したシアセルが設計通りに十分にワークし、シア SANS が行えることを確認することができた。

ずり流動を印加するとセルの流路の幅において速度勾配ができる。流路の内側と外側でそれぞれ中性子 (ビーム幅 0.5mm 幅) を照射して測定した結果、速度勾配が緩急によって散乱プロファイルに変化が観測された。ミセルの数が変化することに起因すると解釈することができ、シアバンドの存在を示唆する結果を得た。現在、定量解析を行い、ずり流動印加による微視的なミセルの構造変化と巨視的なシアバンド形成の因果関係をさらに解析を進めている。

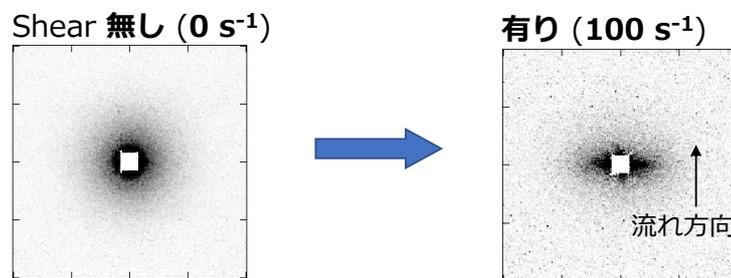


図 3. ジェミニ型カチオン性界面活性剤のシア SANS の結果.

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計10件（うち査読付論文 10件／うち国際共著 0件／うちオープンアクセス 2件）

1. 著者名 S. Kajiyama, H. Iwase, M. Nakayama, R. Ichikawa, D. Yamaguchi, H. Seto, T. Kato	4. 巻 12
2. 論文標題 Shear-induced liquid-crystalline phase transition behaviour of colloidal solutions of hydroxyapatite nanorod composites	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Nanoscale	6. 最初と最後の頁 11468-11479
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/c9nr10996j	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 T. Sugahara, M. Akamatsu, H. Iwase, Y. Takamatsu, K. Sakai, H. Sakai	4. 巻 36
2. 論文標題 Structural change of -gel ( -form hydrated crystal) induced by temperature and shear flow in an oleic acid-based gemini surfactant system	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Langmuir	6. 最初と最後の頁 4695-4701
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.langmuir.0c00507	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 C. I. Gupit, X. Li, R. Maekawa, N. Hasegawa, H. Iwase, S. Takata, M. Shibayama	4. 巻 53
2. 論文標題 Nanostructures and Viscosities of Nafion Dispersions in Water/Ethanol from Dilute to Concentrated Regimes	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Macromolecules	6. 最初と最後の頁 1464-1473
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.macromol.9b02314	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 T. Yoshimura, N. K. Kawano, S. Yada, H. Iwase	4. 巻 36
2. 論文標題 Adsorption and aggregation properties of gemini-type amphiphilic dendrimers	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Langmuir	6. 最初と最後の頁 563-570
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.langmuir.9b02506	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 H. Iwase, R. Kawai, T. Yoshimura, S. Takata	4. 巻 33
2. 論文標題 Rheo-SANS study on shear thinning behavior of cationic gemini surfactant (12-2-12) in salt-free solution	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 JPS Conf. Proc.	6. 最初と最後の頁 11078
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.7566/JSPSC.33.011078	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -

1. 著者名 Okudaira Takuya, Ueda Yuki, Hiroi Kosuke, Motokawa Ryuhei, Inamura Yasuhiro, Takata Shin-ichi, Oku Takayuki, Suzuki Jun-ichi, Takahashi Shingo, Endo Hitoshi, Iwase Hiroki	4. 巻 54
2. 論文標題 Polarization analysis for small-angle neutron scattering with a 3He spin filter at a pulsed neutron source	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Journal of Applied Crystallography	6. 最初と最後の頁 548 ~ 556
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1107/S1600576721001643	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Akamatsu Masaaki, Kobayashi Kazuki, Iwase Hiroki, Sakaguchi Yoshifumi, Tanaka Risa, Sakai Kenichi, Sakai Hideki	4. 巻 11
2. 論文標題 Rapid controlled release by photo-irradiation using morphological changes in micelles formed by amphiphilic lophine dimers	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Scientific Reports	6. 最初と最後の頁 -
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1038/s41598-021-90097-7	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -

1. 著者名 Harada Masafumi, Yamamoto Miho, Iwase Hiroki	4. 巻 37
2. 論文標題 Combined Small-Angle Neutron Scattering/Small-Angle X-ray Scattering Analysis for the Characterization of Silver Nanoparticles Prepared via Photoreduction in Water-in-Oil Microemulsions	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Langmuir	6. 最初と最後の頁 13085 ~ 13098
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.langmuir.1c02235	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Akamatsu Masaaki, Saito Kai, Iwase Hiroki, Ogura Taku, Sakai Kenichi, Sakai Hideki	4. 巻 37
2. 論文標題 Contrast Variation Small-Angle Neutron Scattering Study of Solubilization of Perfumes in Cationic Surfactant Micelles	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Langmuir	6. 最初と最後の頁 10770-10775
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.langmuir.1c01489	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Iwase Hiroki, Kubota Munehiro, Itoh Tetsuji, Ogura Toshihiko, Ebina Takeo, Ohtani Hiroyuki, Kurosaka Keiichi, Fukushima Yoshiaki	4. 巻 37
2. 論文標題 Direct Observation of the Relationship between Thixotropic Behavior and Shear-Induced Orientation of Clay Particles in Synesthetic Hectorite Suspensions	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Langmuir	6. 最初と最後の頁 6435-6441
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.langmuir.1c00404	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計6件 (うち招待講演 0件 / うち国際学会 3件)

1. 発表者名 Hiroki Iwase, Risa Kawai, Tomokazu Yoshimura
2. 発表標題 Rheo-SANS study on shear thinning observed in oligomeric cationic surfactant solutions
3. 学会等名 3rd J-PARC symposium (J-PARC2019) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Hiroki Iwase, Risa Kawai, Tomokazu Yoshimura
2. 発表標題 Rheo-SANS study on rheological behavior observed in cationic gemini-type surfactant solution
3. 学会等名 Okinawa Colloids 2019 (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Hiroki Iwase, Risa Kawai, Ken Morishima, Shin-ichi Takata, Tomokazu Yoshimura, Mitsuhiro Shibayama
2. 発表標題 Rheo-SANS study on wormlike micellar structures of cationic gemini surfactants in salt-free solution
3. 学会等名 The 3rd Asia-Oceania Conference on Neutron Scattering 2019 (AOCNS 2019) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 岩瀬裕希, 高田慎一, 森川利明
2. 発表標題 MLF-TAIKANにおけるRheo-SANS実験
3. 学会等名 PF研究会「量子ビームを活用した食品科学」
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 岩瀬裕希, 赤松允顕, 稲村泰弘, 坂口佳史, 小林一貴, 酒井秀樹
2. 発表標題 Stroboscopic SANS解析による高速光応答性界面活性剤ミセルの時分割構造解析
3. 学会等名 日本中性子科学会第21回年会 (オンライン開催)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 岩瀬裕希, 有馬 寛, 高田慎一, 宮崎 司
2. 発表標題 中性子小角・広角散乱装置「TAIKAN」における調湿環境の開発
3. 学会等名 2021年度量子ビームサイエンスフェスタ (オンライン開催)
4. 発表年 2022年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
--	---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------