

## 科学研究費助成事業(学術研究助成基金助成金)研究成果報告書

平成 25 年 5 月 28 日現在

機関番号：13102

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2011 ~ 2012

課題番号：23740315

研究課題名(和文) 二分子膜共連結構造の非線形レオロジー

研究課題名(英文) Nonlinear Rheology of Bicontinuous Bilayer Systems

研究代表者

藤井 修治 (FUJII SHUJI)

長岡技術科学大学・工学部・助教

研究者番号：40401781

研究成果の概要(和文)：

C10E3 膨潤ラメラ相のラメラ/スポンジ相転移点近傍と共存領域においてずり流動を加えた直後に動的散乱を行うことにより、スポンジ相の出現とともにスローモードが発達すること、二分子膜系の粘弾性における膜の連結効果(欠陥)が分散関係に影響することを明らかにした。

リン脂質 DMPG ベシクル分散溶液は、温度を変数として粘弾性挙動が劇的に変化すること、特に昇温過程と降温過程ではベシクル構造の変形に履歴が残るために大きな差が出ることを発見した。また二分子膜が液晶状態にあるベシクル分散系について初めてシアシックニング挙動を見出し、ベシクルからの構造転移の存在を示唆した。

拡散波分光(DWS)装置に平行平板流動セルを組み込み、ずり流動が誘起する非平衡構造のマイクロレオロジー測定を可能にした。また動的散乱による同様のマイクロレオロジー手法の開発に取り組んだが、粘弾性体では拡散係数の波数依存性のために正確なマイクロレオロジー測定が困難になることが明らかになった。

研究成果の概要(英文)：

Dynamic light scattering measurement after shearing the lamellar/sponge coexisting phase reveals that the connected membranes in the lamellar phase significantly influence the viscoelastic behavior of the lamellar phase.

Viscoelasticity of vesicle phase made of DMPG lipid systems shows a significant hysteresis in heating and cooling cycle. This temperature dependence can be attributed to the deformability of vesicles. It is found that the highly deformable vesicle shows the shear-thickening behavior, which indicates non-equilibrium phase transition.

We designed a diffusive wave spectroscopy apparatus equipped with shear cell. Our apparatus allows measuring the microrheology of non-equilibrium phase induced by shear. We also tried to achieve the microrheology measurement via the dynamic light scattering. Unfortunately, we found that the microrheology via the DLS is not yet applicable for the viscoelastic materials because of the appearance of the wavelength dependence of the mean square distance of the probe particle.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
交付決定額	3,400,000	1,020,000	4,420,000

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・ソフトマターの物理

キーワード：二分子膜、ラメラ相、スポンジ相、ベシクル、構造転移、レオロジー

## 1. 研究開始当初の背景

両親媒性分子が形成する二分子膜は、ある温度・濃度の条件下において異なるメソ構造体を形成する。メソ構造には、二分子膜が一次元方向に積層したラメラ相、二分子膜が周期性をもちつつ三次元的に連結したキュービック相や、周期性をもたないスポンジ相がある。これらのメソ構造においては二分子膜の配列が局所的に乱れた欠陥がレオロジー特性に顕著な影響を及ぼすため、欠陥のダイナミクスに注目する必要がある。ところが、そのレオロジー特性は二分子膜の構造変化の観点から議論されるばかりで、欠陥に着目した研究例はほとんどみられない。

二分子膜共連結構造であるスポンジ相に着目し、構造変化とレオロジー挙動との因果関係に欠陥がどのように影響しているのかを明らかにすることは、二分子膜系の枠を超えてメソ構造体を形成するソフトマター全般に通ずる構造レオロジー体系の基礎となるものである。本研究の成果は、さらにソフトマターの応用問題へも重要な知見を与えるものと期待される。

## 2. 研究の目的

本研究の目的は、大きく以下の項目に分類される。

### (1) 界面活性剤メソ構造体の欠陥が関与するレオロジー

ラメラ相からスポンジ相への構造転移は、二分子膜の配置秩序に乱れが生じ、欠陥密度が増した結果として捉えることもできる。メソ構造体を形成するソフトマターのレオロジーは、欠陥や転位に強く影響される。欠陥密度を制御した系について粘弾性測定を行い、欠陥と構造転移の関係を明らかにする。

### (2) リン脂質 DMPG ベシクル分散系の非線形レオロジー

リン脂質 DMPG は、塩濃度に依存してベシクルや、マルチラメラベシクルを形成することが知られている。ベシクル分散相の温度を変化させると、脂質膜のゲル-液晶転移点で系全体の粘性率が増大する。この粘性率変化はメソ構造の変化によるものと考えられ、特に、流動下では脂質膜が連結したスポンジ相状の構造を形成すると期待される。温度を変えつつリン脂質 DMPG ベシクル相の非線形レオロジー挙動を調べ、非線形レオロジー挙動を構造転移の観点から明らかにする。

### (3) マイクロレオロジー測定装置の開発

拡散波分光法によるマイクロレオロジー測定装置を開発する。ずり流動により誘起される非平衡構造の粘弾性測定を実現するために、拡散波分光装置には平行平板シアセルを組み込む。本装置開発により、ラメラ相の

欠陥形成による粘弾性挙動変化、C10E3 膨潤スポンジ相のマイクロレオロジー、ベシクル分散相のマイクロレオロジーなどを達成する。

## 3. 研究の方法

### (1) 界面活性剤メソ構造体の欠陥が関与するレオロジー

非イオン性界面活性剤 C10E3 のラメラ相について、温度とずり速度を変数とし、ラメラ-スポンジ相転移点近傍まで粘弾性測定と動的光散乱測定を行い、欠陥密度増加により、ラメラ相のダイナミクスがどのように変化するか調べた。

### (2) リン脂質ベシクル分散系の非線形レオロジー

DMPG のベシクル相を DMPG 濃度 10mM, 30mM, 50mM で調整し、それぞれの粘性率の温度依存性より相図作成を行い。動的光散乱、小角 X 線散乱測定、粘弾性測定を行い、非線形レオロジー挙動を、構造変化の観点から調べた。

### (3) マイクロレオロジー測定装置の開発

弱い流動下において二分子膜のゆらきに関する動的情報を得るために、マイクロレオロジー測定用の流動拡散波分光装置(DWS)の改良と Rheo-DWS を構築した。自作の拡散波分光装置に平行平板カラスからなる流動セルシステムを組み込んだ。

動的光散乱により同様のマイクロレオロジー測定手法の開発にも取り組んだ。

## 4. 研究成果

### (1) 界面活性剤メソ構造体の欠陥が関与するレオロジー

非イオン性界面活性剤 C10E3 水溶液は、ラメラ/スポンジ相転移点において粘度の急激な増大を示す。転移点近傍においてずり流動を印加した直後に動的光散乱測定を行うと、スポンジ相の三次元的連結構造に起因するスローモードが見られた。スポンジ相では二分子膜が連結していることが二分子膜系の分散関係に強く影響すると考えられる。

### (2) リン脂質ベシクル分散系の非線形レオロジー

リン脂質 DMPG が水溶液中で形成するベシクル相はほとんどニュートン挙動に近い弱いシアニング挙動を示す。ところが、脂質膜のゲル-液晶転移点に対応する温度領域では粘弾性体として振る舞い、明確なシアニング挙動を示した。この粘弾性挙動は、DMPG 濃度にも依存し、低濃度ほど幅広い温度領域で粘弾性的挙動が見られた。

興味深いことに、昇温過程と降温過程では粘度の温度依存性に明確な履歴現象が現れ、降温過程において昇温過程にない高粘度領域が現れることを発見した。低温側のベシクル相はゲル状態であるのに対し、高温側のベシクル相は液晶状態にある。降温過程のみに現れる高粘度領域は、液晶状態にあるベシクルの変形が強く関与するためと考えられる。液晶状態のベシクル相について、流動による構造転移を示唆するシアシックニング現象を観察した。ベシクル分散相のシアシックニング現象は本研究が初めてであり、これまで報告例はない。

動的光散乱による自己相関関数測定では、ベシクル相の拡散係数は温度上昇とともに増大するのみであったが、ベシクル相にポリスチレン微粒子を分散させ、微粒子の拡散係数を測定すると、ゲル-液晶転移領域では拡散係数がスローダウンした。この結果より、高粘度領域では、ベシクル構造がずり流動によりくずれ、新たなメソ構造が形成されたことが推測される。

### (3) マイクロレオロジー測定装置の開発

自作の拡散波分光装置により、マイクロレオロジー測定を可能にした。測定した相関関数から平均自乗変位を計算し、揺動散逸定理をもとに複素弾性率を計算するプログラムを作成し、マイクロレオロジー測定を可能にした。

シリカ微粒子懸濁液を用い、弱いずり流動下において相関関数を測定すると、相関関数はずり速度に比例して早く減衰し、その緩和時間は、ずり速度の逆数に比例した。

同様のマイクロレオロジー測定を動的光散乱によっても達成することを試みた。PEO/シリカ微粒子(粒径 200nm)/水系について、マイクロレオロジー測定を試したが、レオメーターを用いた動的弾性率に一致する結果を得ることはできなかった。これは、光散乱を利用したマイクロレオロジー測定は、本来、シリカ微粒子の散乱光のみが得られていると仮定した場合のみ成立するのに対し、実験上は高分子からの散乱成分も入っているために厳密な取り扱いが困難であることを強く示唆している。動的光散乱では、高分子による散乱とシリカ微粒子による散乱を完全に分離し、シリカ微粒子のみの散乱を議論することが必要である。

### 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 6 件)

1. S. Fujii, W. Richtering,  
“Shear quench-induced disintegration of nonionic

surfactant C10E3 onion phase”,  
Soft Matter, 9, 5391-5400, (2013) 査読有

2. S. Fujii, D. Mitsumasu, Y. Isono,  
“Shear-induced onion formation of triblock copolymer-embedded surfactant lamellar phase”,  
Nihon Reoroji Gakkaishi (J. Soc. Rheol. Jpn.), 41,  
29-34, (2013) 査読有

3. S. Fujii, D. Mitsumasu, Y. Isono, W. Richtering,  
“Shear-induced onion formation of polymer-grafted lamellar phase”,  
Soft Matter, 8, 5381-5390, (2012) 査読有

4. S. Fuji, S. Komura, Y. Ishii, C.-Y.D.Lu,  
“Elasticity of smectic phase with focal conic domains”,  
J. Phys., Condensed Matt., 23, 235105(7pp.)  
(2011) 査読有

5. 藤井 修治  
“スメクチック液晶相のレオロジーに関する研究”,  
日本レオロジー学会誌, 40, 229-237, (2012)  
査読無

6. 藤井 修治, 好村滋行、石井陽子  
“スメクチック液晶相の構造レオロジー”  
液晶, 15(4), 298-307, (2011) 査読無

[学会発表] (計 12 件)

1. S. Fujii  
“Structural rheology of 8CB smectic phase”  
第 3 回タイ-日本ゴムシンポジウム (東京)  
2013 年 3 月 11 日

2. 藤井 修治  
“リオトロピックラメラ相のずり流動誘起構造転移”  
第 60 回レオロジー討論会 (名古屋) 2012 年  
9 月 27 日

3. 伊藤 雅利、藤井 修治、高橋 勉  
“ひも状ミセル水溶液におけるシアバンド発生時の流動特性”  
第 60 回レオロジー討論会 (名古屋) 2012 年  
9 月 27 日

4. 藤井 修治  
“スメクチック液晶相のずり誘起非平衡構造転移”  
第 60 回レオロジー討論会 (名古屋) 2012 年  
9 月 27 日

5. 伊藤 雅利、藤井 修治、高橋 勉  
“ひも状ミセル溶液の Shear-hardening に対するプレシアの効果”  
日本機械学会 2012 年次大会 (金沢大学) 2012 年 9 月 9 日

6. S. Fujii, S. Komura  
“Shear-induced orientational transition of thermotropic smectic phase”  
International Congress on Rheology, (ポルトガル、リスボン) 2012 年 8 月 9 日

7. M. Ito, S. Fujii, T. Takahashi  
“Influence of pre-shear history on shear hardening at start-up flow of wormlike micelles solutions”  
International Congress on Rheology, (ポルトガル、リスボン) 2012 年 8 月 9 日

8. 藤井 修治  
“スメクチック液晶相のレオロジーに関する研究”  
日本レオロジー学会年会 (東京) 2012 年 5 月 10 日

9. 藤井 修治、好村 滋行  
“スメクチック液晶におけるずり流動誘起非平衡相転移”  
日本物理学会 67 年次大会 (兵庫) 2012 年 3 月 24 日

10. 藤井 修治、光増大輔、五十野善信  
“両親媒性ブロック共重合体と界面活性剤からなる複合ラメラ相のオニオン相形成”  
第 59 回レオロジー討論会 (群馬) 2011 年 10 月 6 日

11. 藤井 修治  
“三元ブロック共重合体ラメラ相のずり有機構造転移”  
第 1 回ソフトマター研究会 (京都)  
2011 年 8 月 3 日

12. 藤井 修治、光増大輔、五十野善信  
“複合に分子膜ラメラ相のずり誘起オニオン形成”  
第 34 回バイオレオロジー学会年会 (大阪)  
2011 年 6 月 3 日

[その他]

ホームページ等

<http://mst.nagaokaut.ac.jp/~sfujii/home.html>

本研究成果の一部により、日本レオロジー学会奨励賞を受賞した。

6. 研究組織

(1) 研究代表者

藤井 修治 (FUJII SHUJI)  
長岡技術科学大学・工学部・助教  
研究者番号：404018781