

界面活性剤ラメラ相の構造に対するずり流動場の効果

都立大院理・お茶大理¹ ○加藤 直・嶺脇広二・宮崎香子・川端庸平・今井正幸¹

はじめに 界面活性剤やブロック共重合体を作る集合体は、一般に nm スケールの構成単位を持つため、構造変動のタイムスケールは分子運動のそれと比較してはるかに遅く、ずり流動場により大きな構造変化を受ける可能性がある。近年、種々の散乱・NMR 測定や顕微鏡観察等をずり流動場中で行う試みがなされており、界面活性剤が作るラメラ相に限っても、膜の配向変化¹⁾、オニオン相(多重膜ベシクルの充填構造)の形成²⁾³⁾、スポンジ→ラメラ相転移⁴⁾などが報告されている。演者らはこれまで、ポリオキシエチレン系界面活性剤 $C_nH_{2n+1}(OC_2H_4)_mOH$ (C_nE_m)と水から成る系、特に $C_{16}E_7$ 系に対して、ミセル相⁵⁾およびラメラ相⁶⁾の静止状態の構造の濃度・温度依存性を詳細に調べると共に、ラメラ相に対して従来よりも遅いずり速度領域($10^{-3} \sim 10s^{-1}$)に注目した中性子小角散乱(SANS)の測定を行ってきた。⁷⁾ 最近特定のずり速度において、局所的な相分離を示唆する著しいラメラ面間隔の減少が見出されたので、これについて述べる。

実験 ずり流動場中の中性子小角散乱(shear SANS)の測定は、東京大学物性研究所附属中性子散乱研究施設(東海)SANS-U において行った。⁸⁾ 静止状態の X 線小角散乱(SAXS)の測定は、高エネルギー加速器研究機構物質構造科学研究所放射光研究施設(筑波)の BL-10C および BL-15A で行った。

結果と考察 静止状態の SAXS 測定により、同じラメラ相でも低温領域では膜に孔状の欠陥が生じることがわかっている⁶⁾。そこで、shear SANS の測定はそのような欠陥がない通常のラメラ構造が形成されている温度において行った。Figure 1 に 48wt%, 70°C において観測された回折パターン

の例を示す。上段は中性子ビームを速度勾配の方向に当てた場合 (radial configuration), 下段は流動方向に当てた場合 (tangential configuration) の結果である。この2種類のビーム配置により、normal vector が流動方向, 速度勾配方向, およびこれら2方向に垂直な方向を向いた3通りの膜の配向方向それぞれに対する回折ピーク位置とピーク強度を求めた。その結果、いずれの

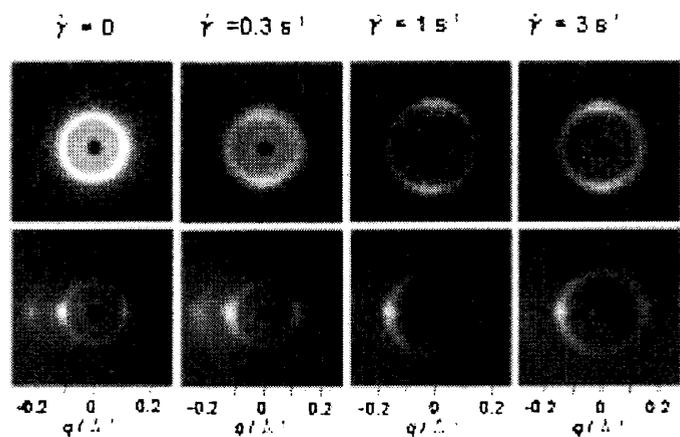


Fig. 1 ずり流動場による回折パターンの変化 (48wt%, 70°C)。

配向においても、膜の繰返距離はずり速度 1s^{-1} 付近において急激に減少し、ずり速度を上げると再びやや増加することがわかった。

Fig. 2 に静止状態の繰返距離 d およびずり流動場中で得られた繰返距離の極小値 d^* の界面活性剤濃度依存性を示した。図中に静止状態で行った SAXS 測定により求めた繰返距離と全膜厚(疎水基層と親水基層の合計)⁷⁾を合わせて示した。濃度を変えても d^* はほとんど変化せず、静止状態の全膜厚にほぼ等しくなることがわかる。図には示していないが、40wt%での予備測定の結果も同様の傾向を示しており、この場合は4割もの d の減少に対応している。また d^* に至る前に同時に2箇所回折ピークが観測されたことから、減少は不連続に起こっていると推測される。これらの結果は、膜間の水が排除されたラメラ構造を持つ領域が分離することを示唆しているが、肉眼では白濁は認められなかった。現在このことを確認するために、ずり流動場中の小角光散乱測定を試みている。予備測定では d^* を与えるずり速度において散乱強度の増大が観測されているので、局所的な分離が進行していると考えられる。

ずり流動場によりラメラ相の繰返距離が数%程度減少することは報告されている^{7,9,10)}が、上記のような著しい変化は例がない。またずり流動場による膜の波打ち運動の抑制を示した理論は提案されているが、われわれの実験では3通りのラメラの配向方向いずれに対しても繰返距離および回折ピーク強度の減少が観測されていることから、ずり流動場によりまずラメラドメインの縮小が起こり、これが膜の波打ち運動の最大波長を制限しているのではないかと想像している。

ずり流動場によりラメラ相の繰返距離が数%程度減少することは報告されている^{7,9,10)}が、上記のような著しい変化は例がない。またずり流動場による膜の波打ち運動の抑制を示した理論は提案されているが、われわれの実験では3通りのラメラの配向方向いずれに対しても繰返距離および回折ピーク強度の減少が観測されていることから、ずり流動場によりまずラメラドメインの縮小が起こり、これが膜の波打ち運動の最大波長を制限しているのではないかと想像している。

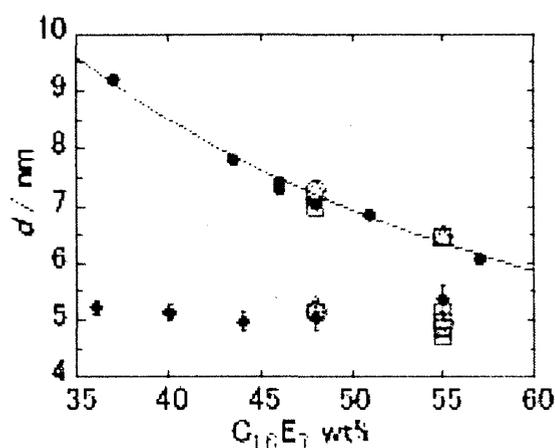


Fig. 2 SANS の測定により求めた静止状態(上側の白抜記号)およびずり流動場中(下側の白抜記号)における繰返距離(記号の違いは膜の配向方向の違いに対応)と、SAXS により求めた静止状態の繰返距離(●)と全膜厚(◆)の濃度依存性(70°C)。

- 1) J. Berghausen, J. Zipfel, P. Lindner, and W. Richtering, *Europhys. Lett.*, **43**, 683 (1998)
- 2) O. Diat, D. Roux, and F. Nallet, *J. Phys II France* **3**, 1427 (1993).
- 3) S. Muller, C. Borschig, W. Gronski, C. Schmidt, and D. Roux, *Langmuir*, **15**, 7558 (1999).
- 4) J. Yamamoto and H. Tanaka, *Phys. Rev. Lett.*, **77**, 4390 (1996).
- 5) T. Kato, "Microstructure of Nonionic Surfactants" in "Structure-Performance Relationships in Surfactants", K. Esumi and M. Ueno, Eds., pp. 325-357, Marcel Dekker (1997). (2 nd Ed., pp. 485-524, Marcel Dekker (2003)).
- 6) K. Minewaki, T. Kato, H. Yoshida, M. Imai, and K. Ito, *Langmuir*, **17**, 1864 (2001).
- 7) K. Minewaki, T. Kato, H. Yoshida, and M. Imai, *J. Thermal Analysis Calorimetry*, **57**, 753 (1999).
- 8) Y. Takahashi, M. Noda, M. Naruse, T. Kanaya, H. Watanabe, T. Kato, M. Imai, and Y. Matsushita, *J. Soc. Rheol. Jpn.*, **28**, 187 (2000).
- 9) J. Yamamoto and H. Tanaka, *Phys. Rev. Lett.*, **74**, 932 (1995).
- 10) M. Imai, K. Nakaya, and T. Kato, *Eur. Phys. J. E*, **5**, 391 (2001).