

非イオン界面活性剤ラメラ相のずり流動場誘起転移

都立大院理 宮崎香子・川端庸平・○加藤 直

はじめに 界面活性剤等の両親媒性分子が作る集合体は、一般に nm 以上の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ことが多い。この 10 年間で、各種散乱・NMR 測定や顕微鏡観察等をずり流動場中で行う試みが盛んになされており、界面活性剤が作るラメラ相に限っても、膜の配向変化、オニオン（多重膜ベシクル）相の形成¹⁾²⁾、スポンジ→ラメラ相転移³⁾など、多くのずり流動場効果が報告されている。われわれはこれまで、ポリオキシエチレン系界面活性剤 $C_{16}E_7$ ($C_{16}H_{33}(OC_2H_4)_7OH$) のラメラ相に対して、従来よりも遅いずり速度領域 ($10^{-3} \sim 10 s^{-1}$) に注目して中性子小角散乱 (Shear SANS) の測定を行っており⁴⁾⁵⁾、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を見出した。⁶⁾ 今回は新たに小角光散乱 (Shear SALS) を測定し、 μm スケールの構造変化を調べた。

実験 Shear SALS の測定は、光源に He-Ne レーザー、検出器に CCD カメラを用いた自作の装置により行い、入射光の偏光方向は流動方向にとった。測定セルは石英硝子製の二重円筒型で、Shear SANS の測定と同様、外筒の内径は 50 mm, gap は 1 mm とし、外筒回転型とした。

Shear SANS⁶⁾ Fig. 1 に 48wt%, $70^\circ C$ において SANS により測定した繰返距離のずり速度依存性を示す。流動方向、速度勾配方向、渦方向いずれの配向においても、ずり速度 $1 s^{-1}$ になると繰返距離が大きく減少していることがわかる。

Fig. 2 に静止状態の繰返距離、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 はあまり変化せず、静止状態の全膜厚にほぼ等しくなることがわかる。また d が減少する際に同時に 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、ラメラの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。ずり流動場により膜の波打ち運動が阻害され、繰返距離が数%程

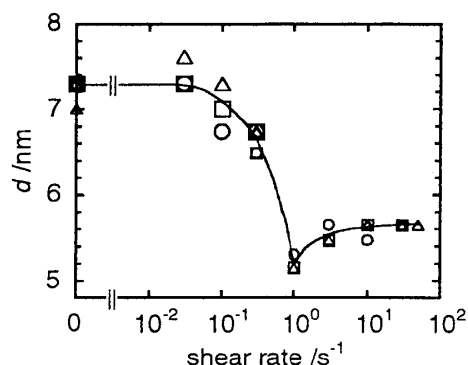


Fig. 1 繰返距離のずり速度依存性 (48 wt% $70^\circ C$)。○：渦方向，△：速度勾配方向，□：流動方向⁶⁾

度減少することは報告されているが、上記のような著しい不連続な減少は例がない。

Shear SALS Fig. 3 に、今回測定した各ずり速度における小角光散乱の2次元パターンを示す。HH と HV は、それぞれ入射光の偏光方向と同じ方向および垂直方向の偏光成分の散乱パターンである。1 s⁻¹ において、HH の渦方向（垂直方向）における小角領域の散乱が強くなり、3 s⁻¹ では渦方向に回折ピークが見られる。ピーク位置から算出した繰返距離は約 4 μm であった。このことから、1 s⁻¹ において膜間から排除された水により μm オーダーにわたる濃度ゆらぎが生じ、3 s⁻¹ ではこの水が 4 μm 周期の流動方向に沿った層状構造を形成していると考えられる。一方 HV では、3 s⁻¹ において四葉型のパターンが観測された。このパターンはオニオン相において報告されているが、SANS の結果は膜が流動方向および渦方向に配向していることを示しているので、単純ではなく、現在応力測定の結果も含めて妥当なモデルを検討している。

- 1) D. Roux, In *Nonequilibrium Dynamics, Metastability and Flow*; M.E. Cates, M.R. Evans, P. Osborne, Eds.; Institute of Physics Publishing: Bristol, 2000; Chap. 7.
- 2) F. Nettesheim et al., *Langmuir*, **19**, 3618 (2003).
- 3) J. Yamamoto and H. Tanaka, *Phys. Rev. Lett.*, **77**, 4390 (1996).
- 4) K. Minewaki, T. Kato, H. Yoshida, and M. Imai, *J. Thermal Analysis Calorimetry*, **57**, 753 (1999).
- 5) M. Imai, K. Nakaya, and T. Kato, *Eur. Phys. J. E*, **5**, 391 (2001).
- 6) T. Kato, K. Minewaki, Y. Kawabata, M. Imai, and Y. Takahashi, *Langmuir*, **20**, 3504-3508 (2004).
- 7) K. Minewaki, T. Kato, H. Yoshida, M. Imai, and K. Ito, *Langmuir*, **17**, 1864 (2001).

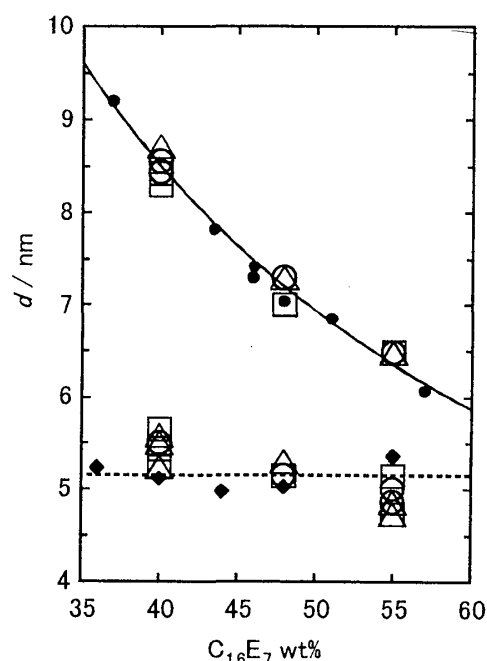


Fig. 2 SANS の測定により求めた静止状態(上側の白抜記号)およびずり流動場中(下側の白抜記号)における繰返距離(記号の違いは膜の配向方向の違いに対応)と、SAXS により求めた静止状態の繰返距離(●)と全膜厚(◆)の濃度依存性(70°C)。⁶⁾

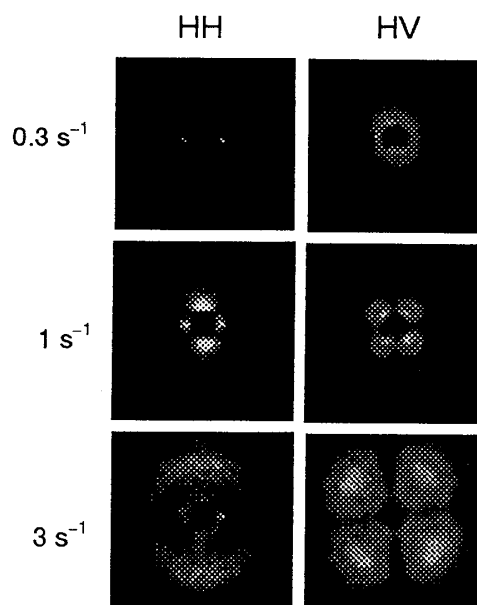


Fig. 3 2次元 SALS パターンのずり速度依存性(48wt% 70°C)。左右方向が流動方向、上下方向が渦方向。