

リोटロピックラメラ相のずり流動場誘起構造転移

(首都大理) 加藤 直

ソフトマターのずり流動場効果については多方面から研究が行われているが、中でもリोटロピック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、30年近く前に初めて報告されて以来¹⁾、多くの研究者の注目を集めている^{2,3)}。オニオン相は、水中に分散した多重膜ベシクル（オニオン）と異なり、多面体の多重膜ベシクルのみで空間充填された構造を持つため、ゲルに類似した粘弾性挙動を示す。これまでに種々の系でラメラ→オニオン転移が報告されているが、オニオン相形成の条件や転移の機構については未だに不明の点が多い³⁾。非イオン界面活性剤 $C_nH_{2n+1}(OC_2H_4)_mOH$ (C_nE_m) と水の2成分系は、静止状態において、温度変化のみにより種々のリोटロピック相に転移することが知られており、相挙動や転移機構を調べる上で有用な系であるが、このことはずり流動場下の転移についても当てはまる。本講演では、我々が C_nE_m /水系に対して行ったレオロジー/小角光散乱同時測定 (rheo-SALS) およびレオロジー/X線小角散乱同時測定 (rheo-SAXS) の結果に基づき、オニオン相の形成条件や転移機構について明らかになったことを述べる。

我々が研究を始めた時点で温度-ずり速度相図が報告されていた唯一の系である $C_{10}E_3$ /水系は、一定ずり速度下で温度を下降させるとラメラ→オニオン転移を示す⁴⁾。これに対して我々は、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、 $C_{16}E_7$ 系において初めて見出した^{5,6)}。我々はさらに、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 $C_{14}E_5$ 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⁷⁾。作成したずり速度一定下の温度-濃度相図および濃度一定下の温度-ずり速度相図を他の系と比較すると、リエントラント転移は一般的な挙動であり、 $C_{10}E_3$ 系では上部転移のみが、 $C_{16}E_7$ 系では下部転移のみが観測されるために一見異なる挙動に見えていたことがわかる。温度変化に伴うリエントラント転移は、多面体オニオンの頂点と辺に蓄積される弾性エネルギーの温度依存性に起因すると考えている⁷⁾。

我々はまた、転移機構の解明を目的として、転移温度近傍においてずり速度一定下で温度を段階的に微小変化させて rheo-SAXS 測定を行った^{6,7)}。その結果、ラメラ→オニオン転移とオニオン→ラメラ転移における膜の配向は、転移の方向によらず温度のみに依存することがわかった⁷⁾。このことは、ラメラとオニオンの間の中間構造が、過渡的ではなく、温度のみに依存する定常状態に近い構造として存在することを示唆している。

- (1) O. Diat, D. Roux, and F. Nallet, *J. Phys. II (France)* **3**, 1427 (1993).
- (2) W. Richtering, *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.*, **6**, 446 (2001).
- (3) T. Kato, in *Advances in Biomembranes and Lipid Self-Assembly*, **27**, M. Rappolt and A. J. García-Sáez, Eds., Chap. 6, pp. 187-222, Academic Press (2018).
- (4) C. Oliviero, L. Coppola, R. Gianferri, I. Nicotera, and U. Olsson, *Col. Surf. A*, **228**, 85 (2003).
- (5) Y. Kosaka, M. Ito, Y. Kawabata, and T. Kato, *Langmuir*, **26**, 3835 (2010).
- (6) M. Ito, Y. Kosaka, Y. Kawabata, and T. Kato, *Langmuir*, **27**, 7400 (2011).
- (7) D. Sato, K. Obara, M. Iwahashi, Y. Kawabata, and T. Kato, *Langmuir*, **29**, 121 (2013).