

ラメラ相のメソ構造破壊と配向転移

藤井修治, 山本佑樹

長岡技術科学大学 物質材料工学専攻 [〒940-2188 新潟県長岡市上富岡町 1603-1]

1. 緒言

ブロック共重合体ラメラ相は、ずり流動下において構造転移を示すことが知られている。この構造転移には、ラメラの配向方向が変化するラメラ配向転移、微視的にラメラ構造を保持したままメソスケールの構造が変化するラメラ/オニオン転移の2種類がある。どのようにしてこれら異なる構造転移が選択されるのか、理由は明らかになっていない。構造転移の基本原理を明らかにするためには、異なる構造転移現象であっても同等に議論されるべきである。しかし、両方の構造転移を発現する系を見出すことが難しいために、これらの構造転移の特徴について十分な議論がなされてこなかった。我々は、ブロック共重合体 P123 水溶液が形成するラメラ相が、これら両方の構造転移を発現することを明らかにしてきた。本研究では、作成した動的相図を基に、これらの構造転移が発現する原因を探る。

2. 実験方法

両親媒性三元ブロック共重合体 Pluronic P123 (BASF社製)、ブタノール、水の混合系を用いた。Pluronic P123は中央に疎水鎖である PPO (重合度 70)、両末端に親水鎖である PEO (重合度 20) を持つ ABA 型の構造を有する。Pluronic P123 の重量分率を 23% に固定し、ブタノールと水の組成比 (Butanol/H₂O) を変えて異なる試料を調整した。

レオロジー測定は、TA インスツルメンツ社製 ARES-G2 を用いて行った。また流動下における小角光散乱測定 (Rheo-SALS) は Anton Paar 社製の応力制御レオメーター MCR300 により、小角 X 線散乱測定 (Rheo-SAXS) は高エネルギー加速器研究機構 (KEK) の BL10C にて、ビームライン上に自作流動装置を設置し行った。この他、レオメーター MCR300 により流動履歴折測定も行った。

3. 実験結果・考察

P123/ブタノール/水系ラメラ相は、高ずり速度域において、ラメラ配向転移とオニオン構造破壊を示す¹⁾。図 1 にそれら臨界ずり応力値をブタノールと水の組成比に対してプロットした。(a), (b), (c) はそれぞれ 23、25、27°C でのデータである。白抜きと塗りつぶしたシンボルは、それぞれ配向転移とオニオン破壊が生じるずり応力を示す。図 1 では、

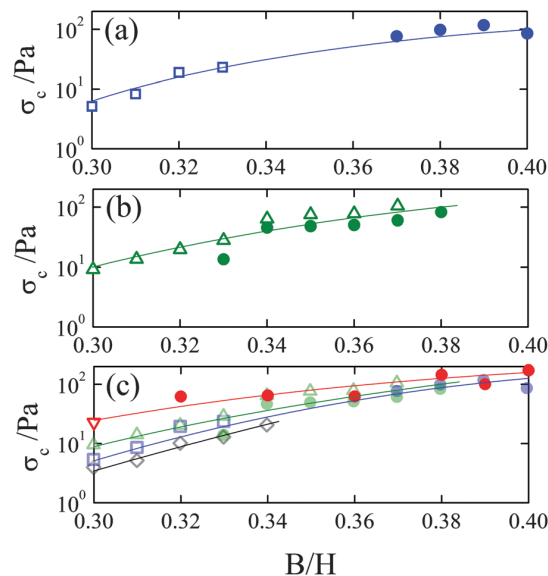


Fig.1 Stress at the critical shear rate of the orientation transition and the onion/lamellar transition as a function of B/H at different temperature.

配向転移とオニオン破壊はどちらもほぼ同じずり応力曲線上に乗っているように見える。また、25°C ではどちらの構造変化も同じずり応力で起きている。この結果は、異なるトポロジーの構造転移であっても、実はその臨界ずり速度が、ずり応力と二分子膜の曲げ弾性、または表面張力とのバランスによって決まっていることを示唆する。つまり、ラメラ相における非平衡構造転移は、膜のゆらぎとずり流動場との動的結合によって誘起されるのではなく、力学的に誘起される構造転移であることを示している。

4. 結言

これまで、ラメラ相において観察される非平衡構造転移の原因は、ゆらぎと速度場の動的結合により発現する不安定性にあると考えられてきた。我々のデータは、通説とは異なる新たな構造転移メカニズムを示している。

文 献

- 1) Fujii, S., Yamamoto, Y.: Dynamic orientation transition of the lyotropic lamellar phase at high shear rate. *Soft Matter*, **11**, 9330-9341, 2015