

Accounts of Materials & Surface Research

Lamellar/Onion Transition in Nonionic Surfactant Systems

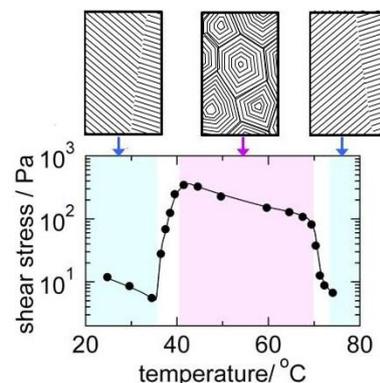
Tadashi Kato

Tokyo Metropolitan University
1-1 Minami-Osawa, Hachioji, Tokyo 192-0397
kato-tadashi@tmu.ac.jp

In the past two or three decades, many studies have been reported concerning effects of shear flow on the structure of the lyotropic phase. Among them, the most striking result may be the transition from the lamellar phase to the "onion phase" where all the space is filled by multilamellar vesicles alone, which cannot be observed at rest in usual. After the first publication by the French group in 1993, the onion formation has been reported for many surfactant systems. However, conditions and mechanism of the transition have not yet been fully understood.

About 8 years ago, we have found the lamellar-to-onion transition with *increasing* temperature under a constant shear rate in a nonionic surfactant ($C_{16}E_7$ /water, C_nE_m is an abbreviation of $C_nH_{2n+1}(OC_2H_4)_mOH$) system by using simultaneous measurements of rheology/small-angle light scattering (rheo-SALS) and rheology/small-angle X-ray scattering (rheo-SAXS). Recently, we have also found a system ($C_{14}E_5$ /water) which exhibits re-entrant transition, i.e., the lamellar-onion-lamellar transition with varying temperature. It is shown that the onion phase forms a closed loop in a temperature-concentration diagram at a constant shear rate. Comparison of the dynamic phase diagrams of homologous systems suggests that the re-entrant transition should be a rather general phenomenon although either the upper or lower transition can be observed in the most systems. Theoretical discussion reveals that the re-entrant transition with temperature variation may be dominated by temperature dependence of the deformation energy of planar lamellae at rest.

From detailed measurements of rheo-SAXS near the transition temperatures both for heating and cooling processes, it has been suggested that the lamellar/onion intermediate structures exist not as transient but as steady states determined by the temperature and the shear rate.



Keyword: surfactants, lamellar phase, rheology, small-angle X-ray scattering, small-angle light scattering

Tadashi Kato received his D. Sci. degree from Tokyo Metropolitan University in 1980. He was an Assistant Professor at Institute for Molecular Science (1980-1984) and Tokyo Metropolitan University (TMU)(1984-1987), respectively. Then he became an Associate Professor at TMU from 1987 to 1997. In 1990, he was a Visiting Fellow at Washington University in St. Luis. Currently he is a Professor at TMU (since 1998).



非イオン界面活性剤ラメラ相のずり流動場効果

加藤 直

首都大大学東京

1. はじめに

一般にソフトマターはその構成単位が低分子の大きさに比べて大きく、そのため低分子の分子運動に比べてはるかに遅い運動モードを有する。したがって、 10^{-3} ~ 10^3 s程度の遅い時間スケールで変化する外場によってその平均構造が影響を受けることが多い。ずり流動場はこのような外場の一つであるが、試料の調整、料理、流動性がある製品の製造工程等で行われる攪拌・振とう操作、化粧品・軟膏・塗料の塗布操作等の身近な操作で生じるため、その効果に関する研究は、実用的にも重要である。

界面活性剤や脂質などの両親媒性分子が作るリオトロピック相は、ソフトマターに共通した特徴に加えて、構成単位自体が分子集合体であり、かつ長距離秩序を有するという特徴を持つため、ずり流動場によりしばしば劇的な相転移や構造転移を起こす。中でも界面活性剤ラメラ相が、ずり流動場により「オニオン相」に転移する現象は、25年前にフランスのグループ¹⁾によって見出されて以来、多くの研究者の注目を集めている²⁾³⁾。リン脂質等が作る過剰水中に分散した多重膜ベシクルも、しばしば「オニオン」と呼ばれるが、ここで言う「オニオン相」は、空間が多重膜ベシクルのみで充填されており、水は膜間のみが存在する。そのため個々の多重膜ベシクルは球形ではなく、多面体と考えられている (Figure 1)。現在までに種々の界面活性剤系でオニオン相の形成が報告されており、また薬物輸送システムや化学反応への応用も試みられて

いる。しかし、例えばずり速度等を変数の一つとする「動的相図」が報告されている系は非常に少ないため、オニオン相が形成される条件について、統一的な理解が進んでいない³⁾。またラメラ相からオニオン相への転移機構についても諸説があり、さらに逆の転移、すなわちオニオン相からラメラ相への転移機構はほとんどわかっていない³⁾。

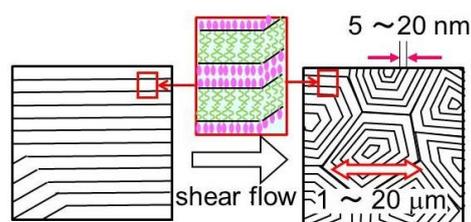


Figure 1. Schematic picture of the planar lamellar phase (left) and the onion phase (right).

ポリオキシエチレン系の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相に転移することが知られている。これはオキシエチレン基の conformation が温度に大きく依存し、集合体表面の自発曲率を変化させるためと考えられている。したがって、 C_nE_m 系における温度は、イオン性界面活性剤系の塩濃度と同等な役割を果たす重要な変数となる。添加物濃度を連続的に変化させることは困難であるが、温度を連続的に変化させることは容易であり、また静電相互作用を考慮する必要がないため、 C_nE_m 系は転移の条件や機構を調べる上で有用な系であると言える。

このことは必ず流動場下の転移に対しても当てはまる。ここでは我々が初めて見出した温度上昇に伴うラメラ→オニオン転移⁴⁾⁵⁾および温度変化に伴うリエントラント転移(ラメラ→オニオン→ラメラ転移)⁶⁾を中心として、オニオン相の形成条件と転移機構について述べる。

2. 二分子膜の形態と単分子膜の自発曲率

オニオン相は必ず流動場によってのみ形成されるが、後で述べる我々の研究結果によると、静止状態(ずりを印可しない状態)の物性、特に二分子膜の弾性的性質が、流動場下におけるオニオン相の形成条件に大きく影響するので、まず静止状態における二分子膜の形態と単分子膜の自発曲率の関係について簡単にまとめておく。

ずり流動場がない状態(静止状態)における孤立膜の安定性は、しばしば膜の弾性率を用いて議論される。平坦な膜のエネルギーを基準とした場合、曲率半径 R_1 と R_2 で規定される曲面を持つ二分子膜の単位面積当たりの弾性エネルギーは次式で与えられる⁷⁾⁸⁾。

$$F = \frac{1}{2}\kappa \left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right)^2 + \bar{\kappa} \frac{1}{R_1 R_2} \quad (1)$$

ここで κ は曲げ弾性率、 $\bar{\kappa}$ はサドル・スプレイ弾性率である。 R_1 と R_2 は正負の符号を含み、馬の鞍のように曲率半径の中心が面に対して互いに反対側にあるときは、どちらか一方の曲率半径の符号を負にとる。半径 R のベシクルの場合は $R_1 = R_2 = R$ であるから、単位面積当たりの弾性エネルギーは式(1)から

$$F_{va}(R) = (2\kappa + \bar{\kappa}) \frac{1}{R^2} \quad (2)$$

となる。式(2)にベシクルの表面積 $4\pi R^2$ を掛けると、ベシクル1個当たりの弾性エネルギー $F_v = 4\pi(2\kappa + \bar{\kappa})$ となり、ベシクルの

大きさに依存しない。この式は、 $\bar{\kappa} < -2\kappa$ の場合に $F_v < 0$ 、すなわちベシクルが平坦膜より安定になることを示している。一方、 $\bar{\kappa} > 0$ の場合はスポンジ相(L₃相)がより安定となる。言い換えれば、ベシクル、平坦膜、スポンジ相の安定条件は、それぞれ $\bar{\kappa}/\kappa < -2$ 、 $-2 < \bar{\kappa}/\kappa < 0$ 、 $\bar{\kappa}/\kappa > 0$ 、となる。

二分子膜の弾性率 κ と $\bar{\kappa}$ は、二分子膜を構成する単分子膜の曲げ弾性率 κ_m とサドルスプレイ弾性率 $\bar{\kappa}_m$ を用いて次式のように表される^{8),9)}。

$$\kappa = 2\kappa_m \quad (3)$$

$$\bar{\kappa} = 2(\bar{\kappa}_m - \kappa_m H_{0m} \delta) \quad (4)$$

ただし δ は二分子膜の厚さ、 H_{0m} は単分子膜の自発曲率である。自発曲率は、与えられた条件下で弾性エネルギーが極小になる曲率で、そのときの曲率半径を R_0 とすれば $H_{0m} = 1/R_0$ である。式(3)(4)を用いると、先にスポンジ、平坦膜、ベシクルの安定条件は、それぞれ次の(5a)~(5c)式となる。

$$H_{0m} \delta < \frac{\bar{\kappa}_m}{\kappa_m} \quad (5a)$$

$$\frac{\bar{\kappa}_m}{\kappa_m} < H_{0m} \delta < 2 + \frac{\bar{\kappa}_m}{\kappa_m} \quad (5b)$$

$$2 + \frac{\bar{\kappa}_m}{\kappa_m} < H_{0m} \delta \quad (5c)$$

一方、 κ_m と $\bar{\kappa}_m$ が取り得る値の範囲は、それぞれの定義から $-2 < \bar{\kappa}_m / \kappa_m < 0$ となる。これらの条件に、二分子膜自体の安定条件 $-1 < H_{0m} \delta < 1$ がさらに加わる。したがって、ベシクルが安定になるためには、式(5a)に加えてこれらの条件が満たされなければならない、そのような H_{0m} と δ の値の範囲は極めて狭い。静止状態において安定なベシクル相が存在することが稀なのは、このためである。

オニオン相を形成するベシクルは、一枚膜ではなく多重膜であり、また形状も球ではなく多面体であるが、これらを考慮した表現については後で述べる。

3. ずり流動場下の温度上昇に伴うラメラ→オニオン転移⁴⁾⁵⁾

我々が研究を開始する前に C_nE_m 系で動的相図が報告されていたのは, Oliviero ら¹⁰⁾ が作成した $C_{10}E_3$ /水系のみであった。一般に, ラメラとオニオンのどちらの相も, 粘度がずり速度上昇と共に減少する shear-thinning を示すが, ラメラからオニオンに転移するずり速度範囲ではずり速度上昇と共に粘度が上昇する shear-thickening を示すことが知られている。この shear-thickening 領域はラメラとオニオンの「中間領域」とされている。Oliviero らは, 温度3点で測定した粘度のずり速度依存性に基づいて, 温度-ずり速度相図を作成した。ただし高ずり速度領域 (10 s^{-1} と 100 s^{-1}) では, ずり速度一定下で温度を変化させて行った SANS 測定の結果¹¹⁾ も考慮して境界線を引いている。この温度-ずり速度相図は, 一定ずり速度下で温度を下降させると, ラメラ→オニオン転移が起こることを示している。

これに対して我々は, ずり応力/小角光散乱同時測定 (rheo-SALS) およびずり応力/X線小角散乱同時測定 (rheo-SAXS) を用いて, 一定ずり速度下の温度上昇に伴いラメラ→オニオン転移が起こることを, $C_{16}E_7$ /水系において初めて見出した。Figure 2 に $C_{16}E_7$ (48 wt%) /水系ラメラ相における rheo-SAXS 測定の結果を示す。

図の上部に示したように, 流動場中のラメラ膜の積層方向は, 流動 (flow) 方向、速度勾配 (velocity gradient) 方向、およびこれら2つの方向に垂直な neutral 方向の3つの成分に分けられる。セルの中心を通過する radial beam により, neutral 方向と流動方向に積層した膜の回折ピークが観測でき、セルの端を通過する tangential beam により, neutral 方向と

速度勾配 方向に積層した膜の回折ピークが観測できる。流動場中で配向したラメラ相の場合、一般に radial beam を用いて得られる2次元散乱パターンには neutral 方向に強い回折ピークが現れ、flow 方向の強度は弱い。これは flow 方向に積層したラメラ膜は流動を遮るため、他の配向に変化しやすいためである。tangential beam を用いた場合は、速度勾配方向と neutral 方向に強い回折ピークが現れ、大小関係は条件に依存する。一方オニオン相の場合、ラメラ膜はすべての方向に均等に配向するため、radial beam、tangential beam 共に、リング状の回折ピークが観測される。

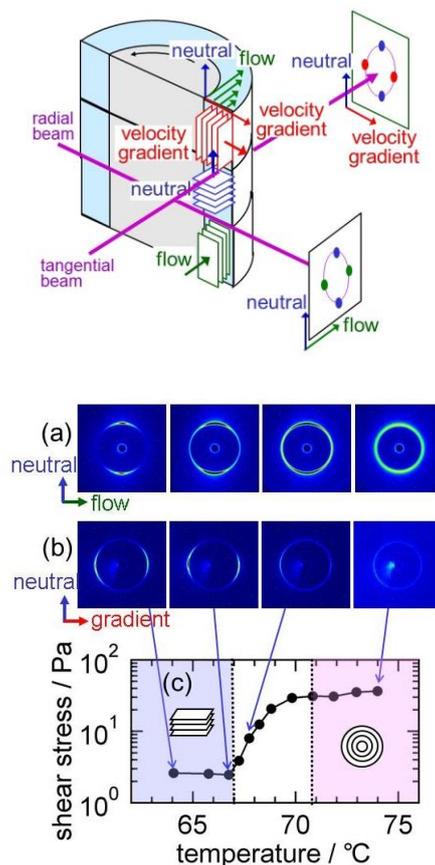


Figure 2. Temperature dependence of the viscosity (c) and 2-D SAXS patterns observed simultaneously for the radial (a) and tangential (b) configurations for $C_{16}E_7$ (48 wt%) /water system⁵⁾.

Figure 2 はずり速度を 3 s^{-1} に固定して温度を上昇させたときの結果で、(a) (b) は、それぞれ radial beam と tangential beam から得られた 2 次元 SAXS パターン、(c) はずり応力の温度依存性を示している。67°C 以下の SAXS パターンは、ラメラ膜が速度勾配方向と neutral 方向に配向していることを示しており、ずり応力の温度依存性は小さい。67°C を超えると、温度上昇と共にずり応力が大きく増大し、同時に SAXS パターンが変化する。70°C を超えるとずり応力の上昇は緩やかになり、SAXS パターンはリング状となる。

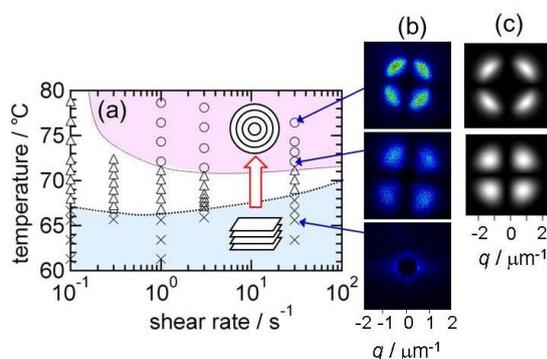


Figure 3. Temperature-shear rate diagram for C₁₆E₇ (48 wt%) /water system (a) and 2-D SALS patterns (b). The panel (c) shows calculated patterns for optically-anisotropic spheres^{4,5)}.

これらの結果に基づいて作成した温度-ずり速度相図を Figure 3(a) に示す。Figure 3(b) には観測された SALS の 2 次元パターンも示した。高分子の球晶や多重膜ベシクルのように、球面に垂直な方向と平行な方向の分極率が異なる球状粒子の SALS 強度の理論は確立されており、これに基づいて計算した理論パターンを Figure 3c に示す。下のパターンは孤立球、上のパターンは最密充填した球に対応する。高温側で観測されたパターンはこれらの理論パターンに類似していることがわかる。以上

の結果は、温度上昇に伴いラメラ→オニオン転移が起こることを示している。

C_nE_m 系の場合、静止状態における単分子膜の自発曲率 H_{0m} は、温度上昇に伴い減少することが知られている。 κ_m と $\bar{\kappa}_m$ も温度に依存するが、 H_{0m} に比べると温度依存性が小さい。したがって、温度上昇により H_{0m} が減少すると、式(4)からわかるように二分子膜のサドル・スプレイ弾性率 $\bar{\kappa}$ は増加し、ベシクルの弾性エネルギー $F_v = 4\pi(2\kappa + \bar{\kappa})$ も増加する。このことは、温度上昇に伴いベシクルから平坦ラメラに転移する可能性があることを意味している (条件は式(5a) (5b) 参照)。C₁₀E₃ 系が示す、ずり流動場下の温度下降に伴うラメラ→オニオン転移は、このような H_{0m} の温度依存性により説明されている¹¹⁾。

しかし我々が C₁₆E₇ 系で見出したラメラ→オニオン転移は、温度上昇により起こるため、このような孤立膜の性質では説明できない。すなわちオニオン相の形成条件としてこれまで考慮されていない因子があり、それを明らかにすることが必要となる。

4. ずり流動場下の温度変化に伴うリエントラント(ラメラ→オニオン→ラメラ)転移⁶⁾

C₁₀E₃ 系の温度-ずり速度相図が示すオニオン相の上限温度は、静止状態のラメラ相の上限温度に近い。一方、C₁₆E₇ 系のラメラ相は、静止状態においてある温度を超えるとその下限濃度が大きく低下する (膨潤する) が¹²⁾、オニオン相の下限温度はラメラ相の膨潤が起こる温度の下限に近い。これらのことから、広い温度領域に渡ってラメラ相を形成する系であれば、ずり流動場下において高温側で温度下降に伴うラメラ→オニオン転移が、低温側で温度上昇に伴うラメラ→オニオン転移が観測できるのではないかと著者らは考えた。そこで、これまで報告されている幾つかの C_nE_m/水系の静

止状態の相図を比較検討した結果、 $C_{14}E_5$ /水系が候補になり得ると推定した。この系の相図は報告されていなかったため、まず静止状態における相図を作成した。Figure 4(a)に作成した相図を示す。図の黄色い領域がラメラ相 (L_α 相) で、 $15^\circ\text{C} \sim 75^\circ\text{C}$ の広い温度範囲に渡っていることがわかる。

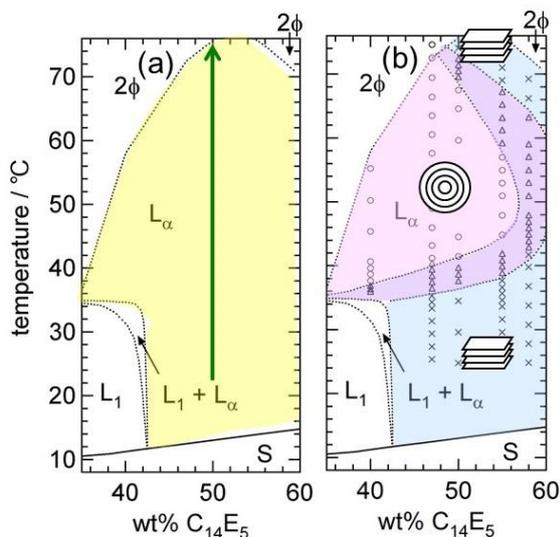


Figure 4. Temperature-concentration diagram for $C_{14}E_5$ /water system at rest (a) and at a constant shear rate of 3 s^{-1} (b). L_1 , L_α , and S indicate micellar, lamellar, and solid (gel) phase, respectively. 2ϕ indicate two-phase coexistence⁶⁾.

次に、 $C_{14}E_5$ 50 wt%の試料について、一定ずり速度下で温度を上昇させて (Figure 4(a)の緑の線に対応) rheo-SAXS 測定を行った。結果を Figure 5 に示す。低温側と高温側ではずり応力が低く、ほとんどのラメラ膜は速度勾配方向に積層しているのに対して、中間の温度領域ではずり応力が 1~2桁高くなり、膜の積層方向が等方的になることがわかる。これらの結果は温度上昇に伴いラメラ→オニオン→ラメラとリエンタラント転移が起こることを示している。同様の測定を異なる濃度で行い、一定ずり速度 3 s^{-1} 下における動的相図 (温度 - 濃度

相図) を作成した (Figure 4(b))。この相図から、界面活性剤濃度が高くなるとオニオン相は形成されないこと、オニオン相の温度領域は界面活性剤濃度の増大と共に縮小することがわかる。

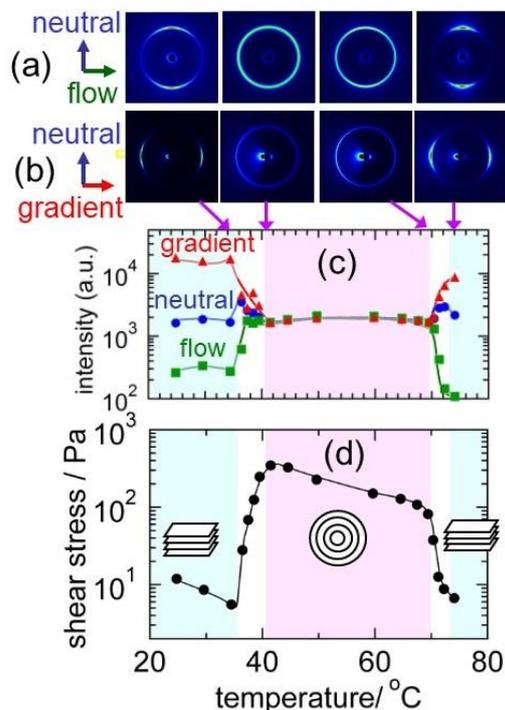


Figure 5. Temperature dependences of 2-D SAXS patterns for radial (a) and tangential (b) configurations, diffraction intensities for velocity gradient, neutral, and flow directions (b), and shear stress (c) at a shear rate of 3 s^{-1} for $C_{14}E_5$ (48 wt%) /water system⁶⁾.

我々はまた、 $C_{14}E_5$ 50 wt%の試料について温度-ずり速度相図も作成した¹⁷⁾。その結果、オニオン相の温度領域は、ずり速度の減少と共に縮小することがわかり、さらに $C_{10}E_3$ 系の温度-ずり速度相図は $C_{14}E_5$ 系の相図の高温側に、また $C_{16}E_7$ 系の相図 (Figure 3(a)) は $C_{14}E_5$ 系の相図の低温側に類似していることがわかった。 $C_{10}E_3$ 系の転移温度は 40°C 付近に、 $C_{16}E_7$ 系の転移温度は 70°C 付近にあることを考慮すると、一般にラメラ相からオニオン相に転移する温度領域には上

限と下限が存在し、C₁₀E₃系では上限のみが、C₁₆E₇系では下限のみが通常観測可能な温度範囲内(0~80°C)にあると考えられる。C₁₄E₅系が示すような温度変化に対するリエントラント転移がこれまで報告されていなかったのは、このためである。したがって、オニオン相の形成条件や転移機構を調べる上で、C₁₄E₅系はより一般性を有する系と言える。

我々は、オニオン相の温度範囲の上限を上部転移温度、下限を下部転移温度と名付けた。これは2液相に分離する溶液系における相分離温度の呼び方に倣ったものであるが、もちろんここでは相分離が起こっているわけではなく、熱力学的な相としてはL_αの単独相のみである。

5. オニオン相の形成条件⁶⁾

ラメラ相からオニオン相への転移は静止状態では通常起こらないので、オニオン相の自由エネルギーはラメラ相に比べて高いことになる。しかし、一定ずり速度下においてオニオン相が形成される温度領域に上限と下限が存在するという我々の実験結果は、一定ずり速度下の「自由エネルギー」が定義できるとすれば、ある温度範囲でオニオン相の「自由エネルギー」がラメラ相より低くなることを示唆している。

オニオン相の内部は多重膜ベシクルのみで充填されているので、個々のベシクルは球形ではなく多面体と考えられ (Figure 1), 実際それを支持する電子顕微鏡画像も1~2例報告されている。したがって、平坦なラメラ構造を基準とした場合の弾性エネルギーは、多面体の辺と頂点に蓄積される。辺部分のエネルギー F_{edge} については、スメクチック液晶のwallの取り扱いに倣い、次式で表される曲率半径 r_w の曲面と見なして表式を導いた。

$$r_w \approx \frac{\lambda}{\theta_\infty^2} \quad (5a) \quad \lambda \equiv \sqrt{\frac{K}{B}} \quad (5b)$$

ただし、 $2\theta_\infty$ は辺を挟む2つの面の角度、 K はラメラ膜(多層膜)の曲げ弾性率で、式(1)の κ とラメラ繰返し距離 d を用いて $K = \kappa/d$ と表される。 \bar{B} はラメラ膜の圧縮弾性率である。最終的に、 F_{edge} は次式で表される。

$$F_{edge} \propto R^2 \sigma_{eff} \theta_\infty^3 \quad (6)$$

ここで、 R はオニオンの半径、 σ_{eff} は次式で定義される実効的表面張力と呼ばれる量である。

$$\sigma_{eff} \equiv \sqrt{KB} \quad (7)$$

一方、頂点部分の弾性エネルギー F_{vertex} については、半径 r_w の球の一部と仮定すると、次式で表される。

$$F_{vertex} \propto (2K + \bar{K})R\theta_\infty^2 \quad (8)$$

ただし、 \bar{K} はラメラ膜のサドルスプレイ弾性率で、式(1)の $\bar{\kappa}$ を用いて $\bar{K} = \bar{\kappa}/d$ と表される。電荷を持たない膜の場合、 \bar{B} や σ_{eff} はラメラ繰返し距離 d と膜厚 δ に支配される。したがって、式(6)(8)から F_{edge} と F_{vertex} はいずれも d と R に依存することがわかる。そこで一定ずり速度(3 s⁻¹)下でrheo-SALS測定を行った結果、転移温度近傍を除いて R はほとんど温度に依存しないことがわかった。一方Figure 6(a)に示すように、 d は30°C以上で急速に増大し、40°Cを過ぎるとほぼ一定になることがわかった。 d の増大は、 σ_{eff} を減少させるので、 F_{edge} が減少することになる。したがって、30°C~40°Cで温度上昇に伴いラメラからオニオンに転移するのは、 F_{edge} の減少によるものと推察される。一方、式(8)からわかるように F_{vertex} は、二分子膜のサドルスプレイ弾性率 $\bar{\kappa}$ に支配されるので、 d が温度に依存しない領域でも温度上昇と共に増加する。したがってFigure 6(b)に模式的に示したように、全弾性エネルギー F_{total} はある温度(T^*)で極小値を取ることが予測される。 F_{total} は平

板ラメラ構造の弾性エネルギー F_{lam} とのエネルギー差であるので、 F_{total} が正であることは、静止状態でオニオンが形成されないことに対応している。しかし、ずり流動場下における平板ラメラ構造の弾性エネルギー F_{lam}^{shear} は静止状態のエネルギー F_{lam} より大きい可能性があり、ずり速度一定下で温度を変化させた場合には、Figure 6(b)のように $F_{total} < F_{lam}^{shear}$ となる温度領域が出現する可能性がある。この温度領域がオニオン相になると考えられる。

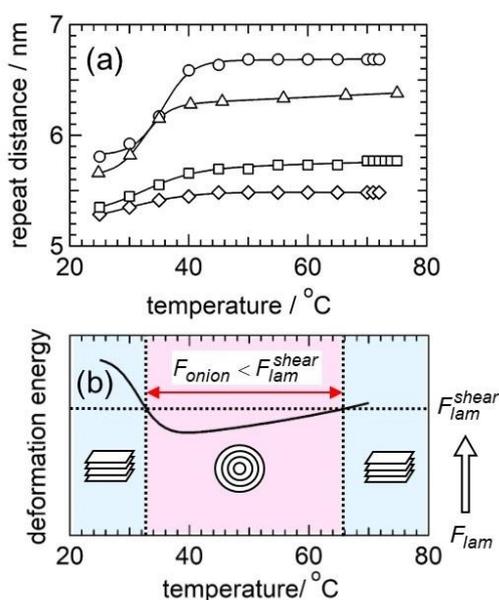


Figure 6. (a) Temperature dependence of the lamellar repeat distance at rest at 48 wt% (○), 50 wt% (△), 55 wt% (□), and 57 wt% (◇) of C₁₄E₅ in water. (b) Schematic Temperature dependence of the deformation energy of the polyhedral onions⁶⁾.

Figure 6(a)からわかるように、界面活性剤濃度が上昇すると、 d が減少するので F_{total} が増大し、 $F_{total} < F_{lam}^{shear}$ となる温度領域が狭くなる。この予測は Figure 4(b)の動的相図と一致する。Figure 6(a)はまた、温度上昇に伴う d の上昇が頭打ちになる温度は、濃度により依存しないことを示している。

このことは、 T は濃度によりあまり依存しないことを示しており、Figure 6(b)から推測されるように、濃度増大により下部転移温度よりも上部転移温度がより大きく変化することを示唆している。これは実測の温度-濃度相図 (Figure 4b) と良く一致している。

一方、ずり速度を上昇させると F_{lam}^{shear} はさらに増大すると考えられるので、オニオン相の温度範囲は広がる。Figure 6(b)は、ずり速度上昇により、下部転移温度よりも上部転移温度がより大きく変化することを示しており、このことは実測の温度-ずり速度相図と良く一致する。

このような考え方が正しいならば、オニオン形成は、平衡状態では僅かにエネルギーが高いために埋もれていた性質が、ずり流動場により露わになった現象として解釈することができる。

6. ラメラ/オニオン転移機構

オニオン相を発見した Roux のグループは、試料を挟んでいる板の表面の凹凸がラメラ相の欠陥を生じさせ、この欠陥がずり流動場に追従できなくなるためにオニオン相に転移すると考えた¹⁾。しかしこのモデルに基づいて計算された転移に必要な最低ずり速度は $10^{-4} - 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ となり¹³⁾、一般的な実測値 ($0.1 - 10 \text{ s}^{-1}$) より 1~5 桁低くなる。

これに対して、Zilman と Granek¹⁴⁾は、ラメラ膜の nm スケールの波打ち運動

(undulation) とずり流動場のカップリングにより、膜が neutral 方向に伸びようとする力が生じ、これが空間的に妨げられるために、多数の膜が μm スケールで波打つ「coherent buckling」が起こり、オニオンに移行するというモデルを提案した。しかしこのモデルに基づく転移ずり速度は、典型的な実験条件に対して $3 \times 10^3 \text{ s}^{-1}$ と見

積もられ、一般的な実測値よりも2~4桁高くなる。

Richteringのグループは、 $C_{10}E_3$ /水系のラメラ相に、温度一定下(室温)で一定ずり速度の流動場を印加した後の構造変化を時分割中性子小角散乱により追跡し、オニオン相に転移する途中でneutral方向の強度が極大を示すことを見出した¹⁵⁾¹⁶⁾。彼らはこの結果を、過渡的な中間構造として多層膜の円筒(リーク)またはcoherent bucklingが形成されるためと解釈している¹⁶⁾。

我々は、 $C_{16}E_7$ /水系の転移温度(下部転移温度に相当)近傍において、詳細なrheo-SAXS測定を行った⁵⁾。また $C_{14}E_5$ /水系では、上部および下部転移温度の近傍において、昇温・降温両過程でrheo-SAXS測定を行った⁶⁾。 $C_{14}E_5$ /水系の下部転移温度近傍における結果をFigure 7に示す。昇温過程(ラメラ→オニオン転移)の回折強度(b)を見ると、低温側ではほとんどのラメラ膜が速度勾配方向に配向していることがわかる。温度上昇と共にその傾向はさらに強まり、ずり応力が上昇し始める直前に極大を示し、その後急激に減少する。速度勾配方向の強度極大の後、neutral方向の強度が増大して極大をとる。これより前に行った $C_{16}E_7$ 系でも同様の結果が得られているので、このような膜の配向変化は普遍性があると考えられる。

これらの結果をZilman-Granekのモデルと比較すると、速度勾配方向の強度のさらなる増大はbucklingの前兆とも解釈できる。しかし、bucklingは不可逆過程と考えられるので、もしその前兆であれば、温度一定下で測定を続けた場合、強度は減少していくはずである。そこで、速度勾配方向の強度が極大を取る温度に1時間保持してrheo-SAXS測定を行ったが、強度変化は見られなかった⁶⁾。前後の温度でも同様の

実験を行ったが、Figure 7(a)(b)に中抜き記号で示すように、同じずり応力値と回折強度が再現された。またFigure 7(c)(d)に示すように、降温過程(オニオン→ラメラ転移)においても昇温過程と同様の温度依存性が観測された。上部転移温度近傍ではかなり大きなヒステリシスが見られたが、各方向の回折ピーク強度の変化の順序は同じであることがわかった。

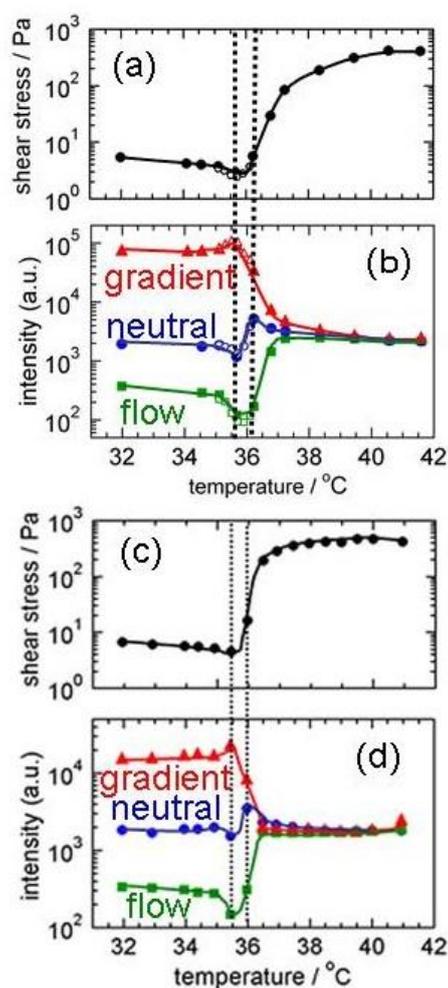


Figure 7. Temperature dependence of shear stress (a, c) and diffraction intensities for velocity gradient, neutral, and flow directions (b, d) at a shear rate of 3 s^{-1} in heating (a, b) and cooling (c, d) processes near the lower transition temperature for $C_{14}E_5$ (48 wt%)/water system⁶⁾.

以上の実験結果は、中間領域における膜の配向は、一定ずり速度の下では温度のみに依存することを示唆している。Figure 8に膜の配向変化を模式的に示した。図中のラメラ膜の線の太さは、太いほどその方向に配向した膜が多いことを示している。

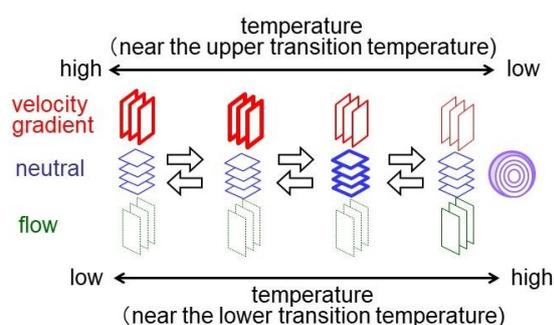


Figure 8. Change in orientation of lamellae with varying temperature both for the lower and upper transition temperature in the lamellar phase of C₁₄E₅/water system.

ここまでは、ずり速度一定下の温度変化に伴う転移過程について述べてきたが、我々はまた、温度一定下でずり速度を変化させた rheo-SAXS 測定も行っており、C₁₆E₇/水系⁵⁾、C₁₄E₅/水系¹⁸⁾共に、ずり速度を上昇させた場合もラメラ→オニオン転移過程において、Figure 8と同様の膜の配向変化を示す実験結果を得ている。このことは、ラメラとオニオンの間の中間構造が、温度とずり速度で決まる定常状態として存在することを示唆している。

先に述べたように、ラメラからオニオンに転移するずり速度範囲では shear-thickening が観測されることが知られている。我々が C₁₆E₇系と C₁₄E₅系で行った実験でも、測定時間が短い場合は同様の結果が得られたが、測定時間を十分にとると、shear-thickening のように見えたずり速度領域に、shear thickening を示すずり

速度領域が二つ存在し、その間に shear-thinning 領域が存在することが、C₁₄E₅系においてわかった¹⁸⁾。この shear-thinning 領域では、回折強度の関係が速度勾配方向 \approx neutral 方向 \gg flow 方向となった¹⁸⁾。これらの結果は、棒状の多重膜ベシクルが過渡的ではなく定常的な中間状態として存在することを示唆している。

ラメラ-オニオン-ラメラ転移の要因が、5節で述べたように弾性エネルギーの温度依存性にあるならば、中間状態に対しても同様の議論が成り立つと考えられる。オニオンが多面体であることを考えると、棒状ベシクルについても多角柱の両端に多面体の半分が付いたような構造が考えられる。その場合は、多面体オニオンと同様に全弾性エネルギーは F_{edge} と F_{vertex} で記述できるが、多面体オニオンに比べると F_{edge} の寄与がより大きくなる。多面体オニオンに限っても、式(6)(8)は実測可能な d と R 以外に幾つかの未知量を含むので、今後これらの定量的な見積もりが必要になる。

7. おわりに

以上、界面活性剤のずり流動場誘起ラメラ/オニオン転移について、我々がこの10年間で明らかにしてきたことを中心に述べた。オニオン相の形成条件と転移機構に関する他グループの研究で、ここで述べていないものについては、総説³⁾¹⁹⁾を執筆しているので参照いただきたい。

我々が温度変化に伴うリエントラント転移を見出したことにより、オニオン相の形成条件についての理解が飛躍的に深まったと考えている。転移機構については、ラメラとオニオンの間の中間状態は過渡的なものではなく、温度とずり速度で決まる定常状態であることがわかったが、なぜその条件で中間状態が安定になるかという点は依然として不明である。現在 SAXS 回折強度

の方位角依存性と光学顕微鏡観察による中間状態のより詳細な構造解析と、理論的な考察を進めている。

謝辞

本研究の共同研究者である川端庸平助教、小阪有里子、伊藤真紀子、佐藤大治郎、釘崎 葉の各修士に改めてお礼申し上げる。本研究は、科学研究費補助金（特定領域研究：課題番号 18068016、基盤研究 B：課題番号 23340124）からの補助を受けて行った。rheo-SAXS の測定は、高エネルギー加速器研究機構放射光科学研究施設の BL-15A と BL6A（課題番号 2011G589）および Spring-8 の BL40B2（課題番号 2011G589-2011A1921）において行った。

参考文献

- 1) Diat, O.; Roux, D.; Nallet, F. *J. Phys. II Fr.*, **1993**, 3, 1427–1452.
- 2) Richtering, W. *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.*, **2001**, 6, 446–450.
- 3) Kato, T. Shear-Induced Lamellar/Onion Transition in Surfactant Systems. In *Advances in Biomembranes and Lipid Self-Assembly*; 2018; Vol. 27, pp 187–222.
- 4) Kosaka, Y.; Ito, M.; Kawabata, Y.; Kato, T. *Langmuir*, **2010**, 26, 3835–3842.
- 5) Ito, M.; Kosaka, Y.; Kawabata, Y.; Kato, T. *Langmuir*, **2011**, 27, 7400–7409.
- 6) Sato, D.; Obara, K.; Kawabata, Y.; Iwahashi, M.; Kato, T. *Langmuir*, **2013**, 29, 121–132.
- 7) Safran, S. A. *Adv. Phys.*, **1999**, 48, 395–448.
- 8) Helfrich, W. *J. Phys. Condens. Matter*, **1994**, 6, A79–A92.
- 9) Porte, G.; Appell, J.; Bassereau, P.; Marignan, J. *J. Phys. Fr.*, **1989**, 50, 1335–1347.
- 10) Oliviero, C.; Coppola, L.; Gianferri, R.; Nicotera, I.; Olsson, U. *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.*, **2003**, 228, 85–90.
- 11) Le, T. D.; Olsson, U.; Mortensen, K.; Zipfel, J.; Richtering, W. *Langmuir*, **2001**, 17, 999–1008.
- 12) Minewaki, K.; Kato, T.; Yoshida, H.; Imai, M.; Ito, K. *Langmuir*, **2001**, 17,

- 1864–1871.
- 13) Wunenburger, A. S.; Colin, A.; Colin, T.; Roux, D. *Eur. Phys. J. e*, **2000**, 2, 277–283.
- 14) Zilman, a. G.; Granek, R. *Eur. Phys. J. B*, **1999**, 11, 593–608.
- 15) Zipfel, J.; Nettesheim, F.; Lindner, P.; Le, T. D.; Olsson, U.; Richtering, W. *Europhys. Lett.*, **2001**, 53, 335–341.
- 16) Nettesheim, F.; Zipfel, J.; Olsson, U.; Renth, F.; Lindner, P.; Richtering, W. *Langmuir*, **2003**, No. 7, 3603–3618.
- 17) 釘崎 葉, 川端 庸平, 加藤 直, 第66回コロイドおよび界面化学討論会(2015. 9, 鹿児島).
- 18) 鈴木健斗, 川端庸平, 菜嶋健司, 大野宏策, 加藤直, 日本化学会第98春季年会(2018. 3, 船橋).
- 19) 加藤 直, 表面、**49**, 407-422 (2011).