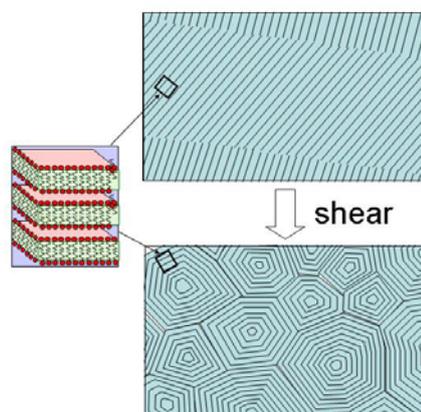


ディビジョン番号	15
ディビジョン名	コロイド・界面化学

大項目	3. 分子集合体
中項目	3-1. ミセル
小項目	3-1-1. ずり流動場効果

概要（200字以内）

界面活性剤ラメラ相が、ずり流動場中でオニオン相（多重膜ベシクルのみで空間が充填された相；右図）に転移する現象が15年ほど前に見出された。これまでに、ずり速度によるベシクルサイズの制御、均一サイズのベシクルから成る μm スケールの長距離秩序構造形成、薬物輸送・マイクロ反応場の提供などの応用展開などが報告されており、実験結果はかなり集積されつつある。ただし転移の機構や形成条件についてはまだ確立されていない。

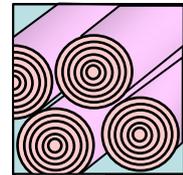


現状と最前線

コロイド系の粘度が時間と共に変化する現象は、「チキソトロピー」「レオペクシー」などと呼ばれて古くから知られているが、近年ずり流動場下での散乱実験や顕微鏡観察などが行われるようになったため、構造変化が直接議論されるようになった。一般にずり流動場による構造変化が起こるのは、系の構造ゆらぎのタイムスケール τ とずり速度 dy/dt の積が1より大きい場合であるが、コロイド系や両親媒性分子集合体等では τ が遅いためしばしばこの条件が満たされる。界面活性剤系では紐状ミセル、ラメラ相、スポンジ相に対するずり流動場効果が数多く報告されており、対象をラメラ相に限っても、膜の配向変化、オニオン相（多重膜ベシクルのみで空間が充填された相；図参照）の形成、スポンジ→ラメラ相転移、多重膜ベシクル→一重膜ベシクル転移、相分離など、多くの報告がある[1]。中でもオニオン相への転移は、15年ほど前にRouxのグループにより見出されて以来、多くの研究者の興味を惹いている。これはずり流動場によって単に相転移点などが移動するだけではなく、(1) 静止状態（ずりをかけない状態）では存在し難い相が容易に形成される (2) ずり速度を変化させることによりベシクルサイズを制御することができる (3) 条件により、ベシクルサイズが均一で μm 以上の長距離秩序を持つ構造が形成される (4) 一度オニオン相に転移するとずり流動を止めてもラメラ相には元に戻らない。したがって薬物輸送やマイクロ反応場の提供などの応用展開が可能となる といった特徴によるものと考えられる。

オニオン相の形成は、最初に有機溶媒中のイオン性界面活性剤（SDS/ペンタノール/水/デカン）で報告されて以来、水中のイオン性界面活性剤（SDS, AOT 等）や非イオン界面活性剤（C₁₀E₃, C₁₂E₄ 等）でも報告されていることから、転移は系に依存しない共通の機構によるものと考えられる。これまでにいくつかの転移機構が提案されており、最も有力視されているものは Zilman と Granek による理論である。これはある一定のずり速度 $(d\gamma/dt)_c$ を超えると、ずり流動場による膜の波打ち運動の抑制により膜の実効的な面積が増加し、これにより μm スケールの buckling が生じてベシクルに変化するというシナリオに基づいている。この理論によれば、ベシクルサイズは $(\kappa D/\eta_0 d)^{1/3} (d\gamma/dt)^{-1/3}$ に比例する（ κ : 膜の曲げ弾性率, D : ギャップ（二重円筒セルの外筒と内筒の半径の差）, η_0 : 溶媒の粘度, d : spacing）。この予測は、SDS/ペンタノール/水/デカン系で D , d , $d\gamma/dt$ を変化させた実験により確かめられている。しかし理論で予測された $(d\gamma/dt)_c$ の値は、実験値の 10^3 倍となり、一致は極めて悪い。

ラメラ相がオニオン相に転移する過程を中性子小角散乱と小角光散乱で追跡した実験が、C₁₀E₃ 系について Richtering のグループにより行われており、その結果中間体として右図のような多重膜の円筒構造が提案されている。また同じ実験結果を、Zilman らの理論で想定されている buckling に対応すると解釈することもできる。ただし実験結果は円筒の方向と流動方向が一致していることを示しており、このことは Zilman らの理論では説明できない。



筆者らは C₁₆E₇ /水系のラメラ相において、ずり流動場により spacing が大幅に（最大 40%）かつ不連続に減少することを報告しているが、最近同じ系でオニオン相が形成されることを見出した。これまでにオニオン相への転移に伴う spacing の変化は報告されていない。

以上述べたように、ずり流動場によるラメラ/オニオン相転移に関する実験結果はかなり集積されつつあるが、転移機構の統一的な理解からはまだほど遠い状態と言える。転移条件は、界面活性剤の種類や濃度・温度・添加物濃度などに加えてずり速度やずり応力にも支配されるため、これらを変数とする定常状態の「動的相図」の作成を系統的に行うことが必須である。

(1) M.G. Bernia, C. J. Lawrencea, and D. Machinb, *Advances in Colloid and Interface Science*, **98**, 217 (2002).

将来予測と方向性

・ 5年後までに解決・実現が望まれる課題

上で述べた「動的相図」の作成を系統的に行うことにより、静止状態の構造・相挙動との関連を明らかにし、一般的な性質を抽出した上で、相図上の各点における転移過程の追跡を行う。

・ 10年後までに解決・実現が望まれる課題

ずり流動場効果を統一的に理解するためには非平衡状態の理論が必須であり、上記の実験結果に基づいた新たな理論展開が望まれる。

キーワード

界面活性剤, ずり流動場, ラメラ相, ベシクル, 相転移

(執筆者: 加藤直)