

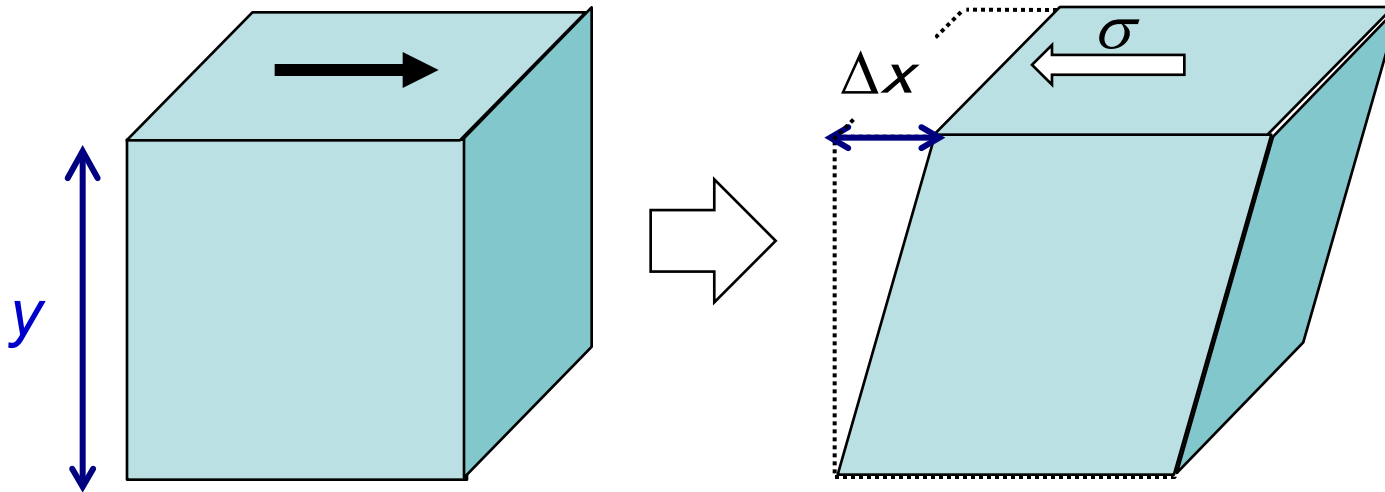
脂質系のX線回折と粘弾性の同時測定

首都大学東京 大学院理工学研究科

加藤 直

1. 粘弾性
2. X線回折と粘弾性の同時測定
3. ずり流動場による界面活性剤ラメラ/オニオン転移

ずり(せん断)弾性



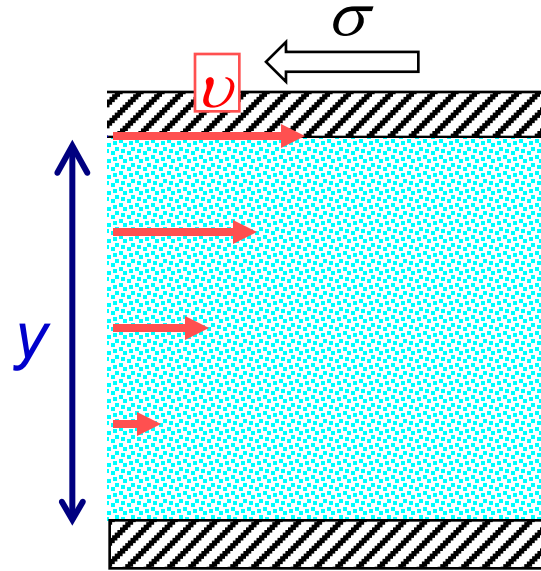
ひずみ strain $\gamma = \frac{\Delta x}{y}$

ずり応力 (shear stress) とひずみの関係

$$\sigma = G\gamma$$

G: ずり(せん断)弾性率 shear modulus

粘性



速度勾配 velocity gradient
の大きさ

$$\frac{u}{y} = \frac{d\Delta x / dt}{y} = \frac{d}{dt} \left(\frac{\Delta x}{y} \right) = \frac{d\gamma}{dt}$$
$$\equiv \dot{\gamma}$$

= ずり速度 shear rate

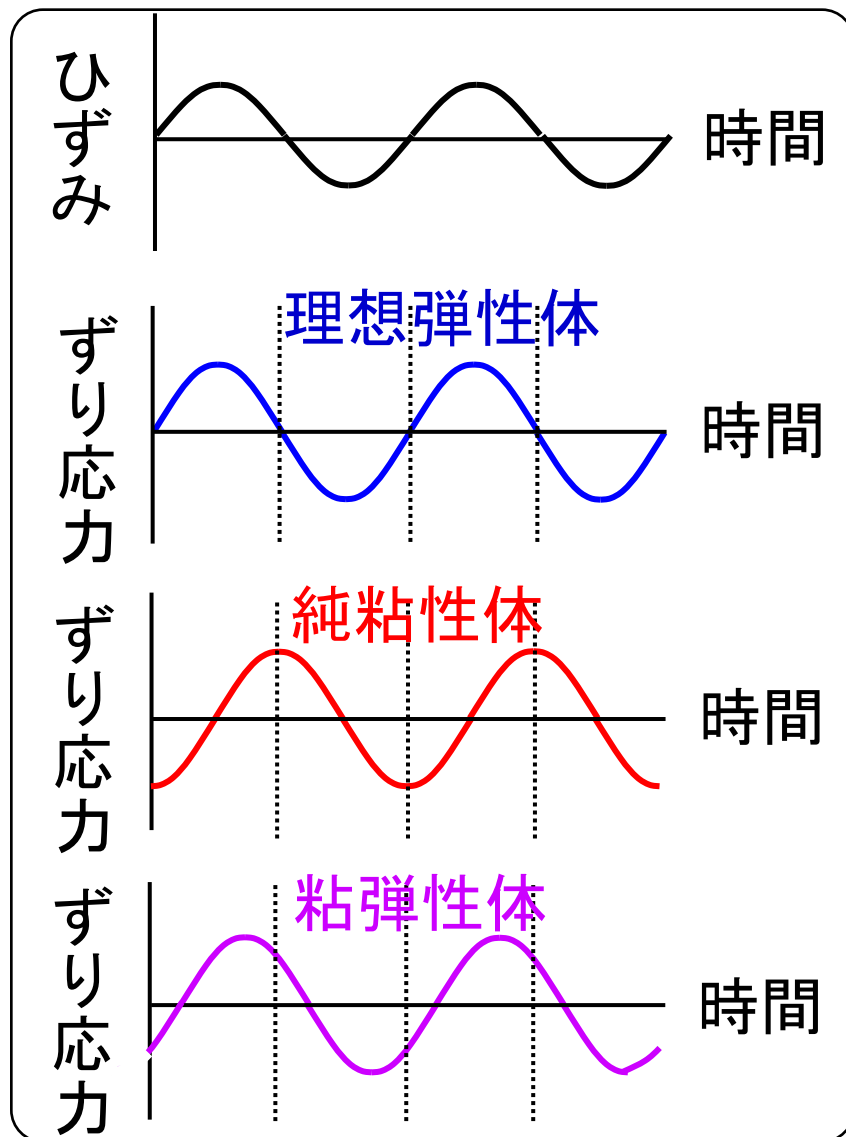
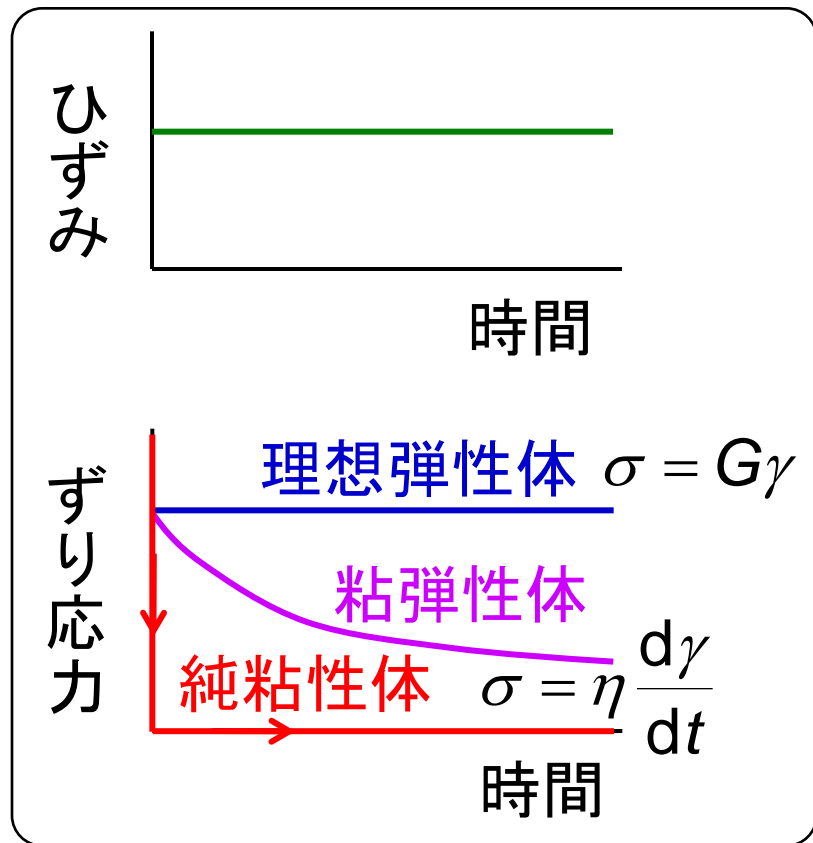
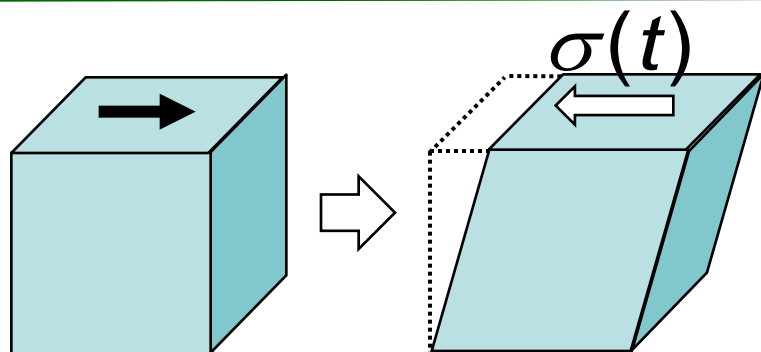
= ひずみ速度 strain rate

ずり応力とずり速度の関係

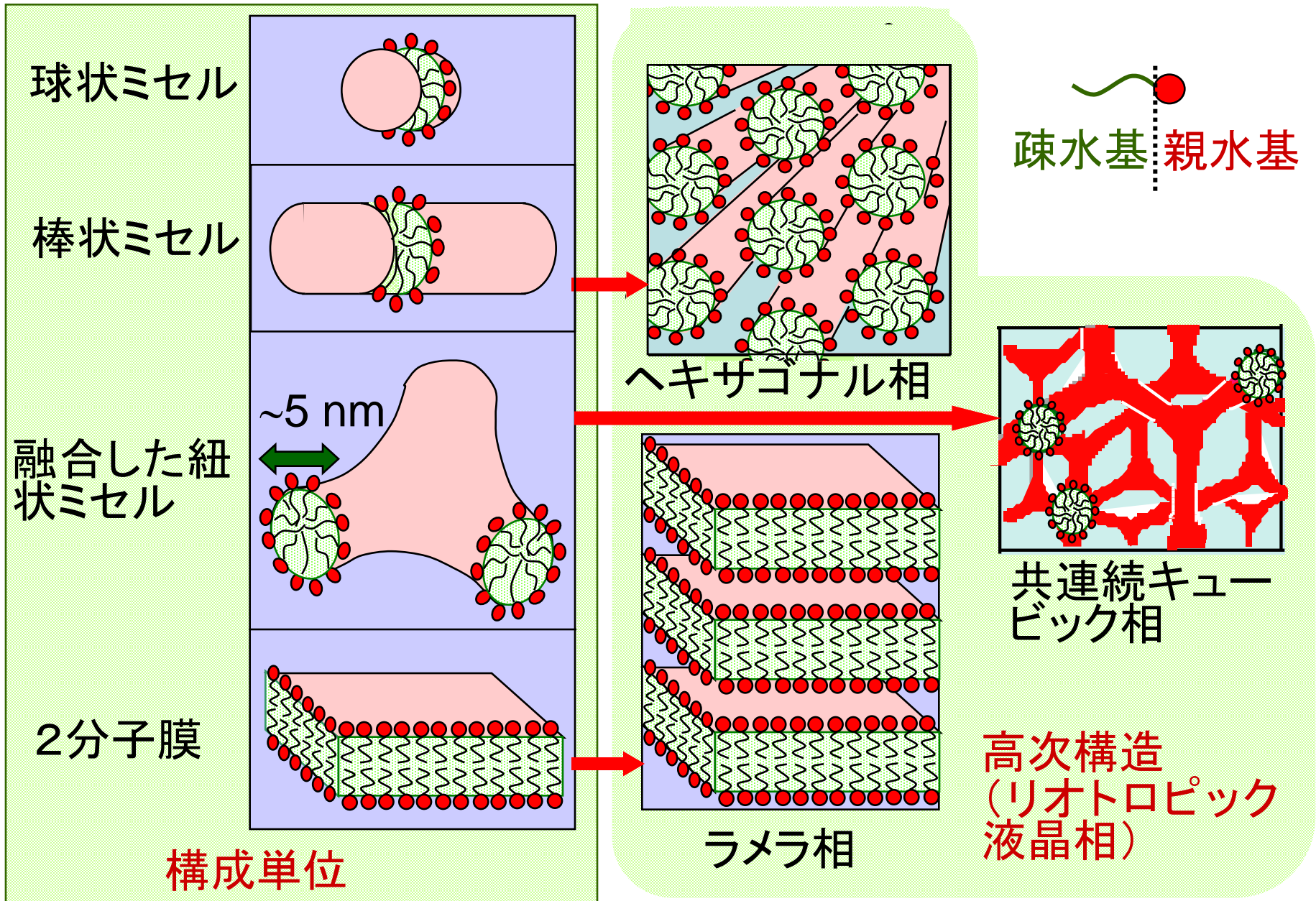
$$\sigma = \eta \dot{\gamma} \quad \eta: \text{粘度 viscosity}$$

- ・ニュートン流動: 粘度がずり速度に依存しない
- ・非ニュートン流動: 粘度がずり速度に依存
 - ⇔ ずり流動場により構造が変化

粘弾性

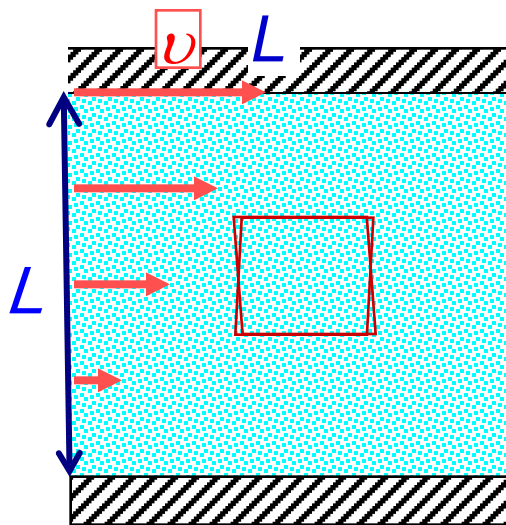


両親媒性分子が水中で作る集合体



ずり速度と構造変動のタイムスケール τ

速度勾配
=ずり速度
= $\dot{\gamma} = v/L$



$$\dot{\gamma} \tau \ll 1$$

$$\rightarrow \tau \ll 1/\dot{\gamma} = L/v$$



平均構造はずり流動場の影響を受けない

$$\dot{\gamma} \tau > 1$$

$$\rightarrow \tau > 1/\dot{\gamma} = L/v$$



ずり流動場により構造変化

$$\dot{\gamma} < 5 \times 10^3 \text{ s}^{-1}$$

$$\tau > 2 \times 10^{-4} \text{ s}$$

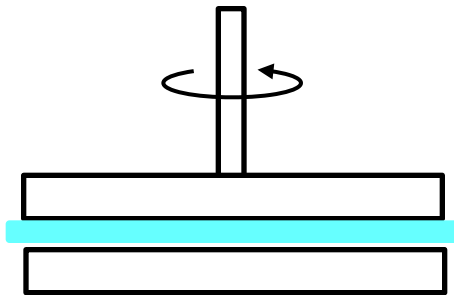
粘弾性測定(回転型レオメータ)

制御方式

- 応力制御
- ずり速度制御

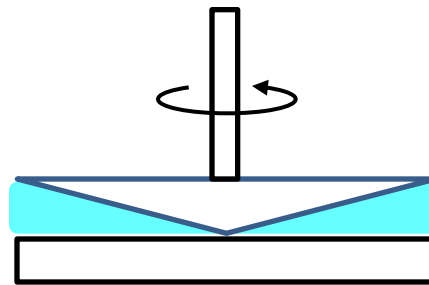
試料セル

Plate-Plate型



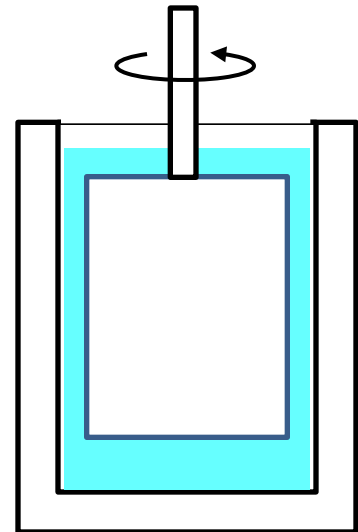
ずり速度が外側
ほど大きくなる

Cone-Plate型



ずり速度が場所
に依存しない

二重円筒型



X線回折/粘弾性同時測定のための条件

1. 試料セル

- (1) X線透過率が高い材質
- (2) 温度制御
- (3) 溶媒等の蒸発防止

2. 市販のレオメータを用いる場合

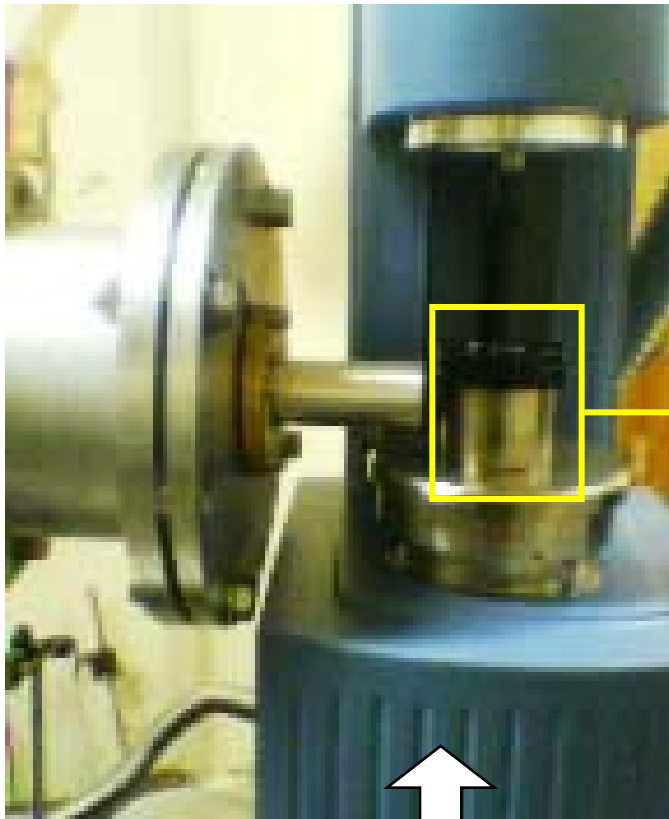
- (1) 試料セル周囲に余裕があること
- (2) 軽量であること

3. X線源

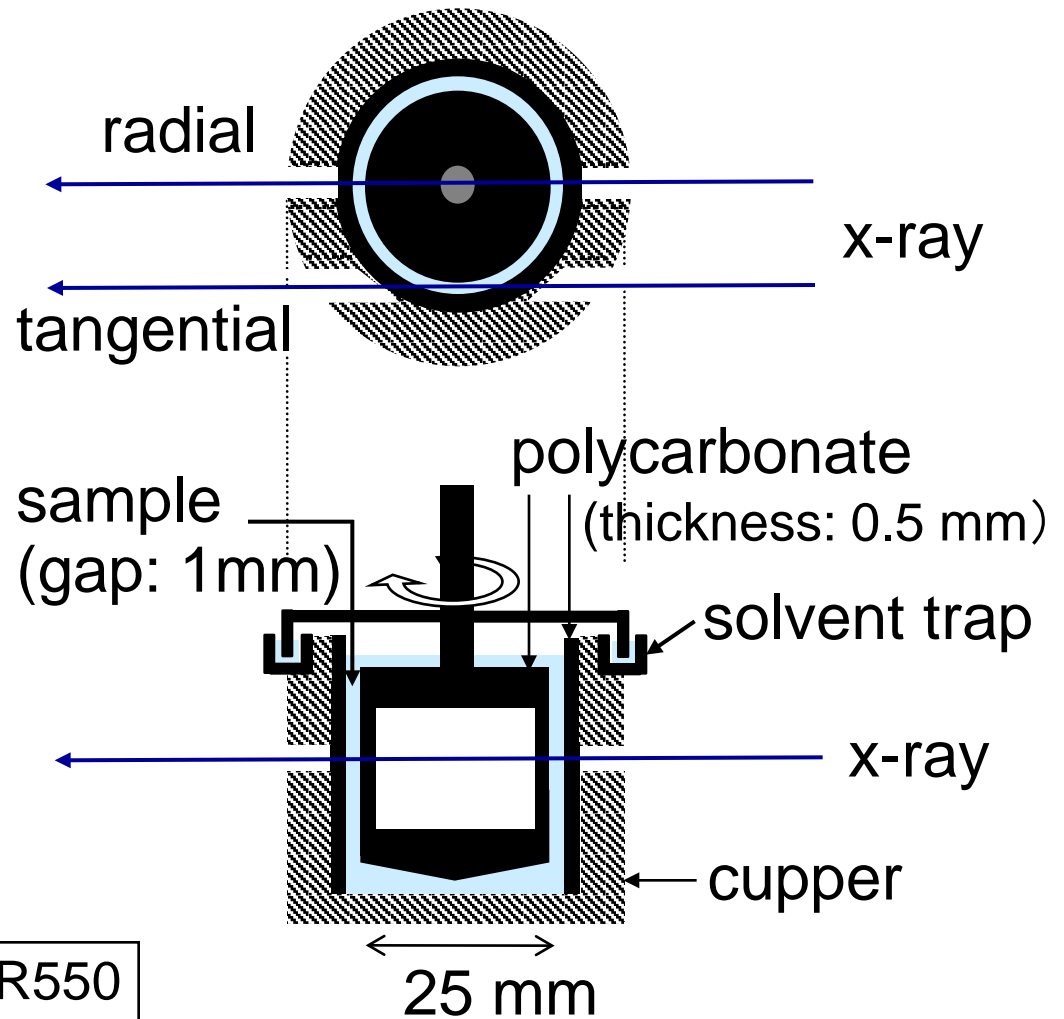
- (1) 窓板による吸収
- (2) 時分割測定の必要性
- (3) ビーム径を絞ることが必要

強力なX線源が必要

二重円筒型セル



Rheometer: TA Instruments AR550

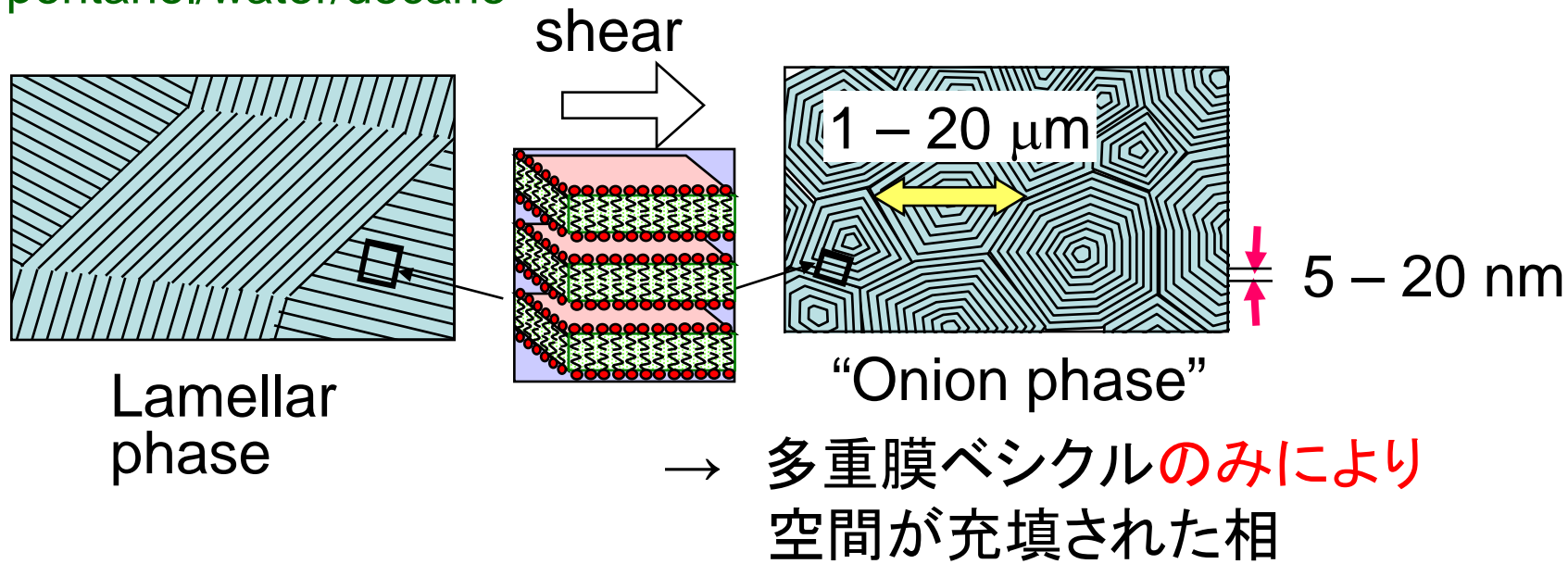


界面活性剤ラメラ相の構造に対するずり流動場の効果 — 光・X線・中性子散乱による研究 —

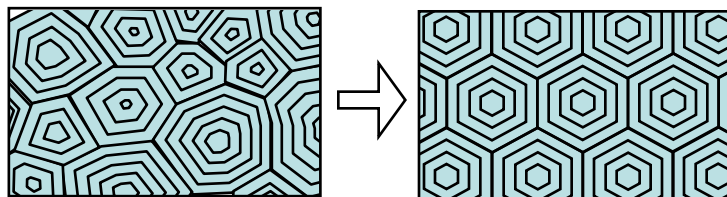
- 膜の配向変化
J. Berghausen et al., *Europhys. Lett.*, **43**, 683 (1998)
- 多重膜ベシクル充填相(オニオン相)の形成
O. Diat et al., *J. Phys II France*, **3**, 1427 (1993).
J. Zipfel et al., *Europhys. Lett.* **53**, 335 (2001).
- 多重膜ベシクル→一重膜ベシクル転移
M. Bergmeier et al. *J. Phys. Chem. B*, **102**, 2837 (1998).
- スポンジ→ラメラ相転移
J. Yamamoto and H. Tanaka, *Phys. Rev. Lett.*, **77**, 4390 (1996).
Léon et al., *Phys. Rev. Lett.*, **86**, 938 (2001).
- 膜間距離の減少
J. Yamamoto and H. Tanaka, *Phys. Rev. Lett.*, **74**, 932 (1995).
S. E. Welch et al. *Phys. Rev. E*, **65**, 061511 (2002).
T. Kato et al. *Langmuir*, **20**, 3504 (2004).
- 相分離
A. Al kahwaji and H. Kellay, *Phys. Rev. Lett.*, **84**, 3073 (2000).

ずり流動場によるラメラ/オニオン転移

O. Diat, D. Roux, and F. Nallet, J. Phys. II (France) **3**, 1427 (1993).
SDS/pentanol/water/decane



- ・ずり速度によるベシクルサイズの制御
- ・長距離の配向相関

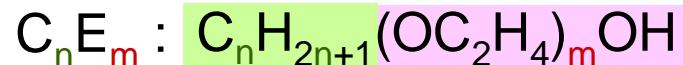


ずり流動場によるラメラ/オニオン転移

実験

- SDS/Pentanol/Water/Decane (Diat et al., 1993)
- SDS/Pentanol/Water/Dodecane (Courbin et al., 2002)
- SDS/Octanol/Brine (Sierro and Roux, 1997)
- AOT/Brine (Bergenholtz & Wagner, 1996, Courbin & Panniza, 2004)
- DHTDMAC (cationic surfactant)/water (Soubiran et al, 2001)
- TDMAO (zwitter ionic surfactant)/hexanol/water (Escalante et al, 2000).
- $C_{10}E_3$ /Water, $C_{12}E_4$ /Water (Müller et al, 1999, Zipfel et al, 2001)

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わかっている → 転位機構の解明に適した系



理論

- O. Diat et al. *J. Phys. II (France)* **3**, 1427 (1993),
- E. van der Linden et al, *Langmuir* **12**, 3127 (1996)
- A.G. Zilman and R. Granek, *Eur. Phys. J. B* **11**, 593 (1999).
- S. W. Marlow and P. D. Olmsted, *Eur. Phys. J. E* **8**, 485 (2002).

オニオン相形成に必要な条件や転移機構は未だに確立されていない

ずり流動場中の温度変化に伴うラメラ/オニオン転移

一定ずり速度下における温度下降に伴うラメラ/
オニオン転移

$C_{10}E_3$ /water

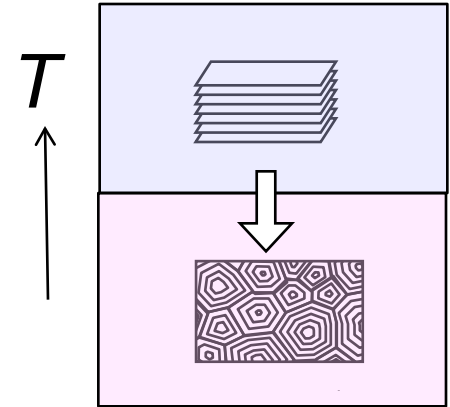
T. D. Le et al. *Langmuir* 17, 999 (2001).

C. Oliviero et al. *Col. Surf. A* **228**, 85 (2003).

B. Medronho et al. *Colloid Polym. Sci.* **284**, 317 (2005).

$C_{12}E_4$ /water

T. D. Le et al. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **3**, 1310 (2001).

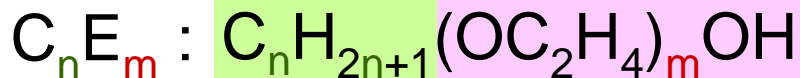
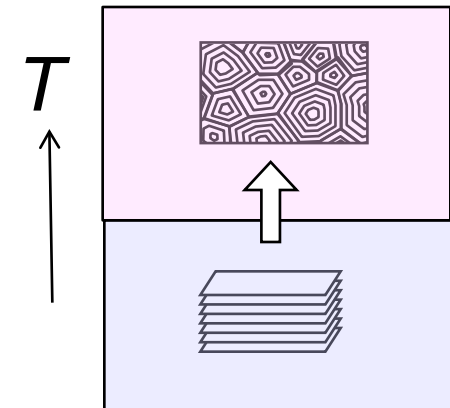


一定ずり速度下における温度上昇に伴うラメラ/
オニオン転移

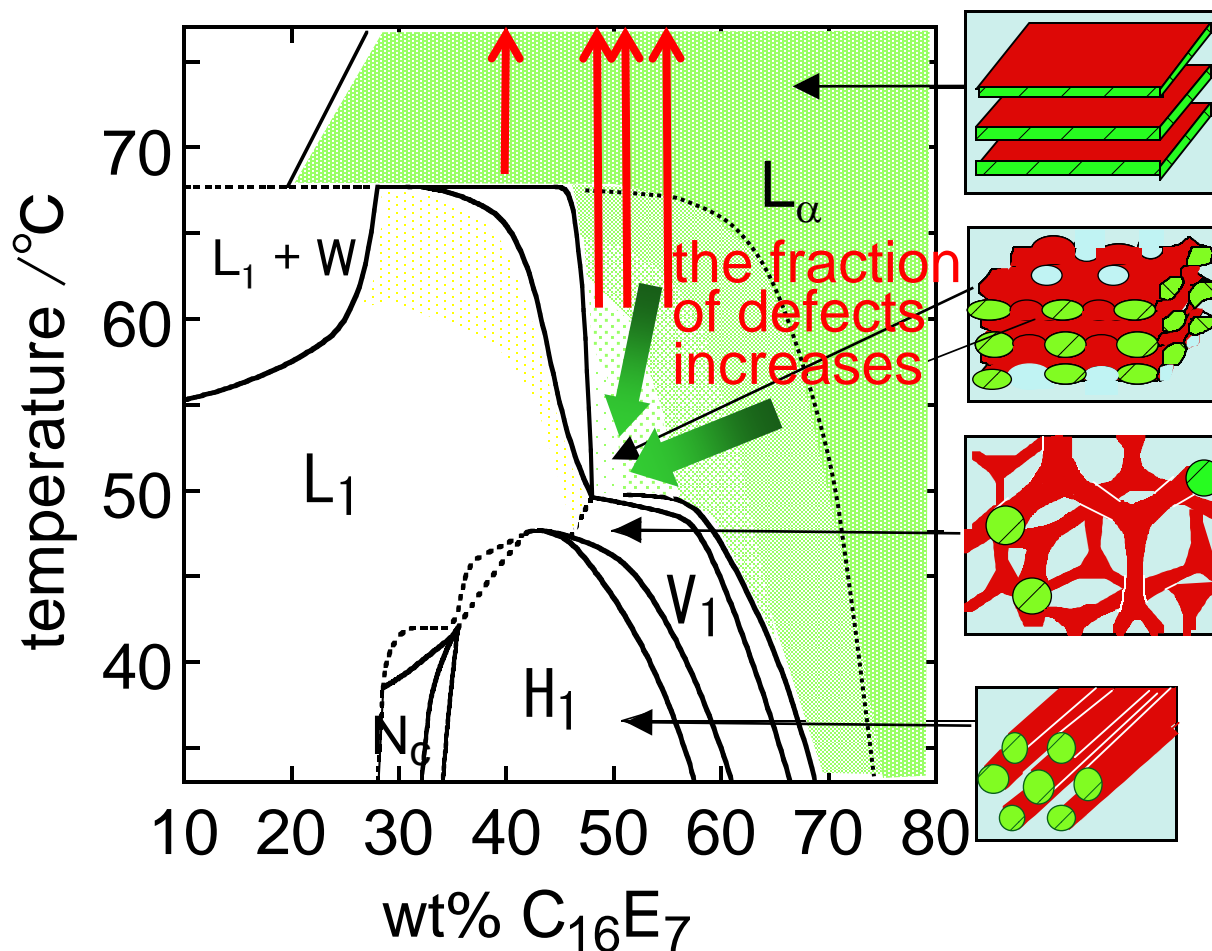
$C_{16}E_7$ /water

・小角光散乱(SALS)/ずり応力同時測定

・小角X線散乱(SAXS)/ずり応力同時測定

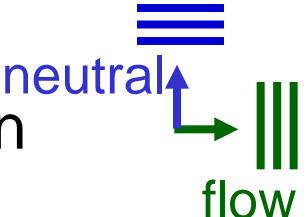


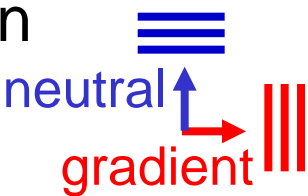
Phase Diagram of $C_{16}E_7 / D_2O$ System at Rest¹⁾

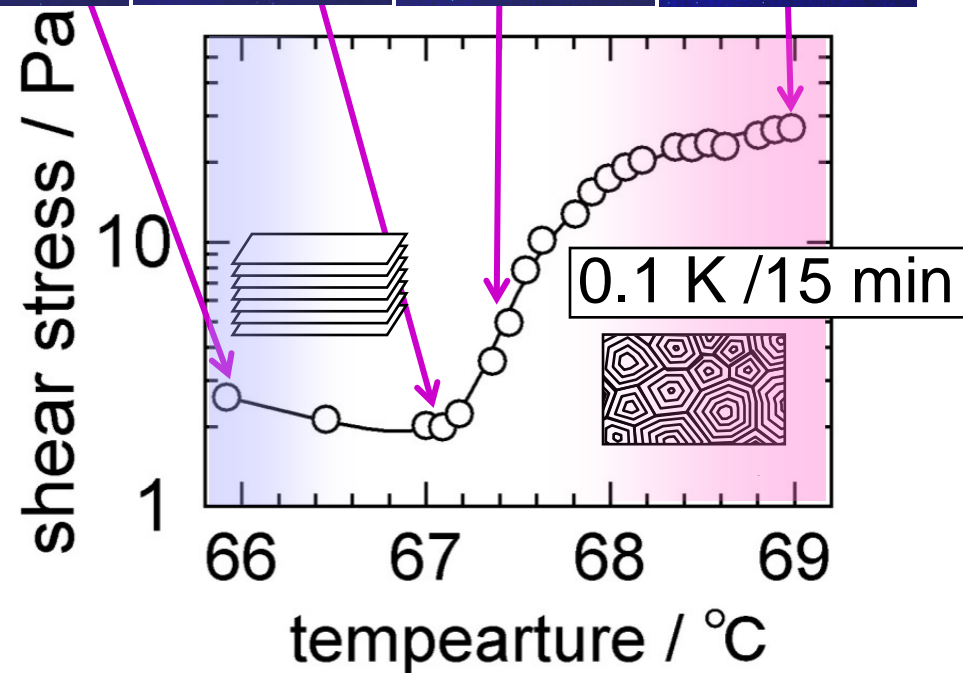
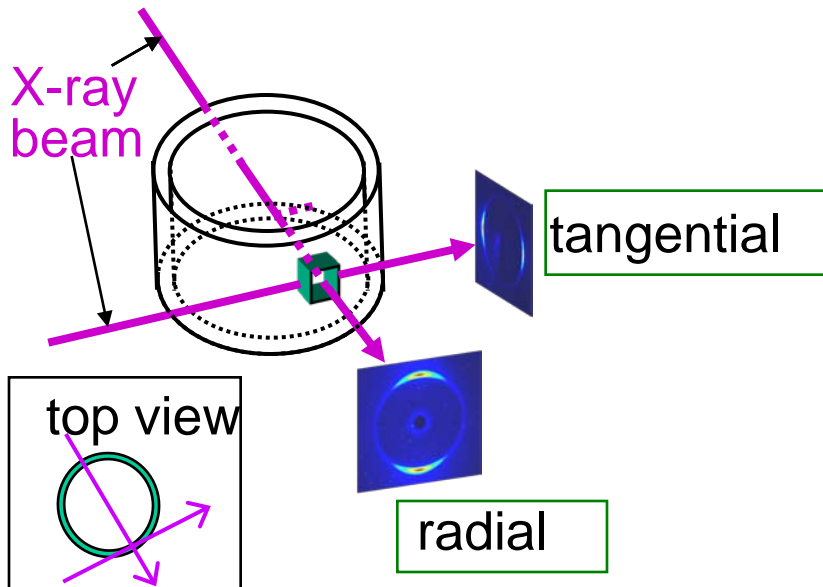
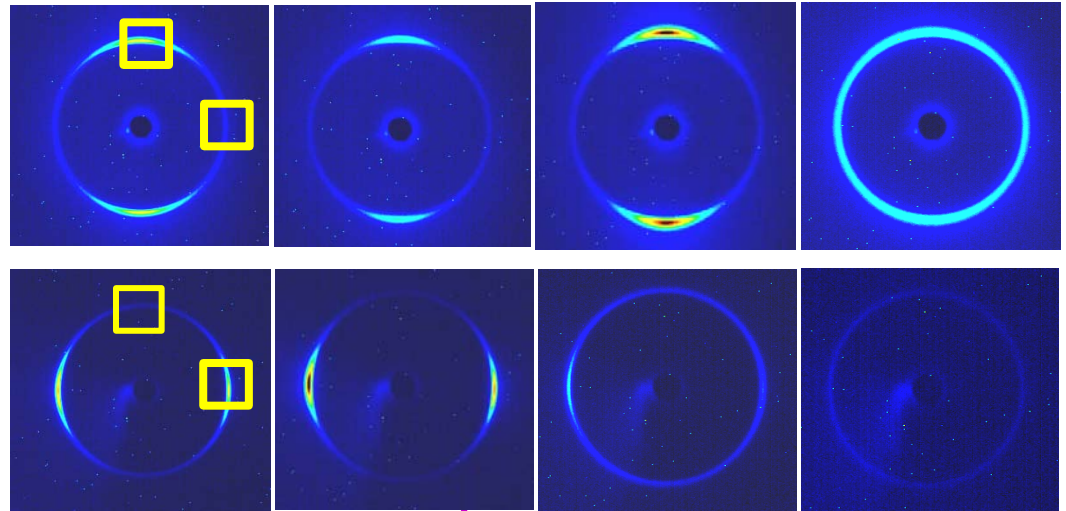


1) K. Minewaki, T. Kato, H. Yoshida, M. Imai, and K. Ito, *Langmuir* **17**, 1864 (2001).

Temperature Dependences of Shear Stress and 2-D SAXS Patterns at 3 s^{-1} (48wt%)

radial configuration
neutral 
flow

tangential configuration
neutral 
gradient



Temperature Dependence of SAXS Peak Intensity

