

三元ブロック共重合体ラメラ相の流動誘起構造転移 Shear-induced structural transition of the triblock copolymer lamellar phases

藤井 修治

長岡技術科学大学, 〒940-2188 長岡市上富岡町 1603-1

Shuji Fujii

Nagaoka University of Technology, 1603-1 Kamitomioka, Nagaoka, 940-2188, Japan

1 はじめに

両親媒性分子が形成するラメラ相は流動下において多様な非平衡構造転移を示すことが知られている。弱い流動ではラメラ相が速度勾配に対し垂直に配向した平行配向ラメラ相が観察される。しかし、ある臨界値を超えると配向方向の劇的な変化や、オニオン相形成などのメソ構造変化が観察される。このラメラ相の非平衡構造転移は、ラメラ相に固有の波打ゆらぎが流動によって抑制されるために生じる不安定性によって駆動されると考えられてきた。しかし、波打ゆらぎ不安定性だけでは、なぜ一つのラメラ相から複数の構造転移が誘起されるのか、どのようにして非平衡構造が選択されるのか説明できない。最近になり、ラメラ相のレオロジーには、層状構造の欠陥が本質的な役割を果たすことが明らかになりつつある。レオロジーが欠陥構造により支配されるのであれば、流動によって誘起される構造転移も欠陥に強く影響されているはずである。

これまで、ラメラ相の非平衡構造転移に関して欠陥構造の観点から解明を試みた研究報告例は無い。本実験では、ブロック共重合体ラメラ相の流動誘起構造転移を、流動下での SAXS 測定 (Rheo-SAXS) により調べ、欠陥の役割を明らかにすることを目的とした。

2 実験

三元ブロック共重合体として、Pluronic P123 を用いた。Pluronic P123 は、両端に親水性の PEO 鎖を、中央部に疎水性の PPO 鎖を有する。溶媒には蒸留ブタノールと水の混合液を用いた。実験ではブタノールと水の混合比(B/H)を 0.3 に固定し、Pluronic P123 濃度を様々に調整した試料を用意した。レオロジー測定、小角光散乱測定 (Rheo-SALS)、複屈折測定、小角 X 線散乱測定 (Rheo-SAXS) を行い、それぞれの実験データを比較した。また全測定は 25°C で行った。Rheo-SAXS 測定にはクエットセルを用い、X 線をセル中央部、またはエッジを通過させることにより異なる散乱平面でのパターンを測定した。

3 結果および考察

図 1 にレオロジー測定と Rheo-SALS 測定から得た結果をまとめる。ここでは Pluronic P123 濃度(a)

c=20wt%と(b) c=24wt%の二試料についての結果のみを示す。(a)では、低ずり速度領域においてわずかにシアシックにングが観測される。シアシックニングはオニオン相形成に固有の現象であり、図の下に示した Rheo-SALS 測定の結果からもオニオン相形成を示唆する特徴的な四葉クローバー型の散乱パターンが観察された。一方、(b)では、低ずり速度領域においてオニオン相形成に特徴的な挙動は一切観察されず、高ずり速度においてシアシックニング挙動が観察された。しかし、Rheo-SALS パターンからはメソ構造形成を示唆する結果は得られず、このシアシックニング現象は、オニオン相形成とは異なる構造転移に由来することが示唆される。

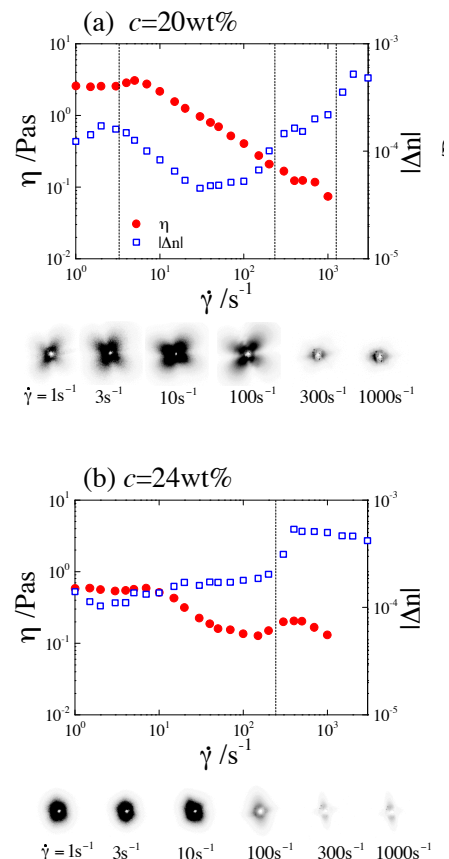


図 1 : 1
の粘度のずり速度依存性と SALS パターン。
=24wt%

高ずり速度でのシアシックニング時に、複屈折の異常増大が見られたため、この構造転移はラメラ相の配向転移によるものと考えられる。

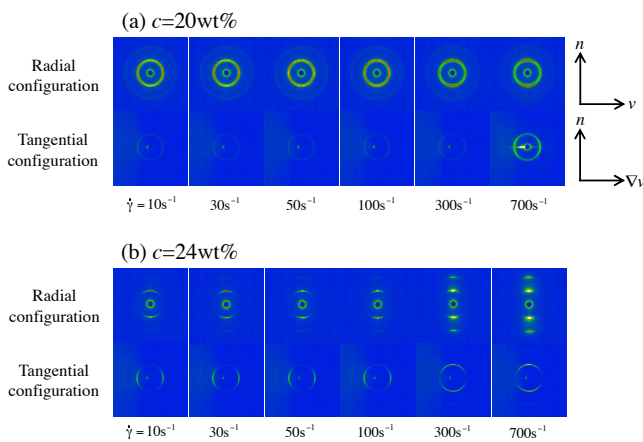


図 2 : Pluronic P123 濃度(a) $c=20\text{wt}\%$ と(b) $c=24\text{wt}\%$ の Rheo-SAXS パターン。上部はビームをラジアル方向に、下部はエッジ方向に通した時に得られたパターンを示す。

ずり流動により誘起された非平衡構造を特定するために Rheo-SAXS 測定を行い、これらの結果と比較した。図 2 に Rheo-SAXS 測定から得られたパターンをずり速度毎に示す。図中の n はニュートラル方向、 v は流動方向、そしてラプラシアンは速度勾配方向を表す。

オニオン相形成が示唆される $c=20\text{wt}\%$ 試料では、シアシックニングの開始とともに等方的散乱パターンが観察される。等方的散乱パターンは、ラメラ相を構成する膜が特定の配向方向を持たないことを意味し、これはオニオン相形成に由来すると結論づけられる。ずり速度が増加すると等方的散乱パターンは消失し、ラジアル方向では、ニュートラル方向にのみ異方的なブラッグピークが観察される。これはずり速度増加によるオニオン相の破壊を意味し、平行配向ラメラ相(c -orientation)が再形成されたことを示唆する。

次に $c=24\text{wt}\%$ 試料では低ずり速度領域においてブラッグピークが観察された。このブラッグピークはラジアル方向ではニュートラル、エッジ方向では速度勾配方向に出現しているため、平行配向ラメラ相(c -orientation)の存在を示唆する。シアシックニングが観察された高ずり速度領域においてもブラッグピークのみが観察され、オニオン相形成は見られない。ところが高ずり速度領域におけるブラッグピークは、平行配向を示唆するものとは 90° ずれていることから、ラメラ相が速度勾配に平行に配向した、垂直配向ラメラ相(a -orientation)であることが示唆された。

これらの測定結果を図 3 に動的相図としてまとめた。

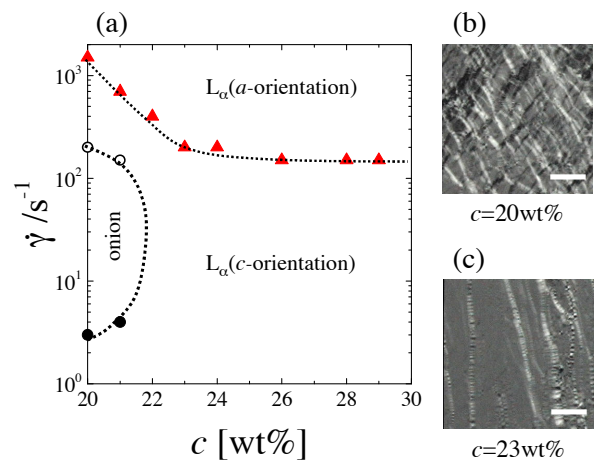


図 3 : (a) Pluronic P123/ブタノール/水混合系の動的相図。(b) $c=20\text{wt}\%$ の顕微鏡写真 (c) $c=24\text{wt}\%$ の顕微鏡写真。

動的相図から、オニオン相形成が低濃度領域のみにおいて形成されることがわかる。また濃度が増加するとラメラ相の配向転移のみが観察され、オニオン相形成は見られない。各試料の顕微鏡写真をみると、オニオン相を形成する試料では欠陥が密に形成されているのに対し、配向転移のみを示す系ではほとんど欠陥は見られない。このことから、ラメラ相のずり流動誘起構造転移について、欠陥が高密度に発展した場合にはオニオン相が選択的に形成され、そうでない場合には配向転移のみが観察されることが示唆される。この結果は、ラメラ相の波打ゆらぎが配向転移を説明するメカニズムとしては適しているが、オニオン相形成は本質的に異なるメカニズムにより支配されていることを示唆する。

4 まとめ

三元ブロック共重合体ラメラ相のずり流動誘起構造転移について、オニオン相形成と配向転移は本質的に異なるメカニズムにより支配されていることを示唆する結果を初めて得ることができた。

謝辞

清水様をはじめ、PF スタッフの方々に大変お世話になりました。ここに感謝致します。

参考文献

- [1] S. Fujii, Y. Yamamoto, *J. Biorheol.* (2014). To be published.
- [2] S. Fujii, *J. Biorheol.* (2014). To be published.

* sfujii@mst.nagaokaut.ac.jp