

Structural Rheology of Smectic Liquid Crystalline Phase

Shuji FUJII

*Department of Chemistry, Nagaoka University of Technology,
Nagaoka, Niigata 940-2188, Japan*

The rheological properties of layered systems such as a thermotropic smectic liquid crystal and surfactant lyotropic lamellar phase are studied from the viewpoint of structural rheology. Many defects included into these layered systems significantly influence their physical and rheological properties. For instance, an unbinding transition of dislocation loops in the smectic phase drives the smectic-nematic transition. And oily streak defects in the lyotropic lamellar phase provide the physical origin of the elasticity. We show how these structural defects are closely associated with linear- and nonlinear-rheological behaviors. And we show that these defects dominate not only their rheology but also the non-equilibrium structural transition such as shear-induced lamellar/onion transition.

Key Words: Structural rheology / Smectic / Lamellar phase / Dislocation / Focal conic domain / Lamellar/Onion transition

スメクチック液晶相のレオロジーに関する研究

藤井 修治

(原稿受理：2012年9月24日)

1. はじめに

高分子からみ合い系の粘弾性応答を記述する Doi-Edwards モデルの成功により、高分子レオロジーは基礎研究のみならず産業利用においても大きく発展してきた。¹⁾では、物質内部にメソスケールの構造をもつソフトマターについてはどうだろうか？例えば膨大な界面を含むエマルションは高分子と同様、食品から工業製品まで幅広く用いられており、長い研究の歴史が存在する。しかし意外にもそのレオロジーを統一的に記述する試みは、泡やコロイド濃厚溶液などに共通する“Soft Glassy Rheology”という概念を軸に、この10年程で始まったばかりである。²⁾また界面活性剤水溶液において三次元周期構造をもつジャイロイド相や、界面がランダムに連結したスポンジ相のレオロジーのように³⁾、一部の研究報告は存在するものの未解決な課題も多く、ソフトマターのレオロジーの大部分が未だ手付かずのまま残されている。

文字通り、ソフトマターが形成する内部構造はとても柔らかくかつ脆いため、様々な系が発現するユニークな粘弾性応答は、主にソフトマター固有のメソスコピックな内部構造の変化に起因する。これまでソフトマターのレオロジーは対象とする物質、個々の内部構造や現象ごとに独立した研究課題として取り扱われてきたが、ソフトマターという概念を基礎にそれらのレオロジーを統一的に考えることはで

きないだろうか？我々はソフトマターの大きな特徴であるメソスケール構造が寄与するレオロジーを「構造レオロジー (Structural Rheology)」と呼ぶこととした。構造レオロジーの背景には、非平衡場における構造転移やスローダイナミクス、Soft Glassy Rheologyなどのソフトマター物理における重要な共通概念がある。2010年8月にソフトマター物理の国際ワークショップが東京大学物性研究所で開催され、そのメインテーマの一つに“Structural Rheology”が取り上げられた。⁴⁾このワークショップのホームページには講演の動画もあるので、興味のある方は是非ご覧いただきたい。

1.2 スメクチック・レオロジー^{5,6)}

多くのソフトマターが多様な周期構造を自発的に形成する中で、サーモトロピック液晶のスメクチック A 相やリोटロピック・ラメラ相では最も単純な一次元周期構造が実現される。スメクチック層面に対して垂直方向には固体的な層圧縮弾性率を示す一方、層面内では流体的に振る舞うため、スメクチック液晶はまさに特徴的なメソ構造がレオロジー特性を支配する粘弾性体であると言える。しかしその単純な系ですら、ひとたび流動を加えると、ずり速度とともに粘度が減少するシアシニングや、スメクチック層の配向転移を示す。^{7,11)}さらに溶媒を含むようなりोटロピック・ラメラ相では、ずり流動下において二分子膜が同心球状に閉じた多層膜ベシクル相 (オニオン相) が形成され¹²⁾、構造の単純さからは想像もつかない複雑なレオロジー挙動を示す。

スメクチック相のレオロジーはバルク中に含まれる欠陥構造に影響される。このことはスメクチック・レオロジー

の先駆的研究を行った Horn と Kleman らがすでに言及しており¹³⁾、その後、シアニング挙動が欠陥の運動や欠陥密度のずり速度依存性により変化すること^{8,14,16)}、動的弾性率が欠陥の張力により決まることなどが定性的に説明されている。^{17,18)} スメクチック・レオロジーにおける欠陥の重要性は、液晶のレオロジーに取り組んできた研究者にとっての共通認識である一方、欠陥の正体が何であるのかを意識して系統的な研究を行った例は少ない。最近、Kleman や Lu らは欠陥構造として螺旋転位あるいは転位ループのダイナミクスに着目し、 $\dot{\gamma}$ をずり速度、 σ をずり応力としたときのべき乗則 $\dot{\gamma} \sim \sigma^m$ を理論的に議論し、限られたずり速度の範囲内において実験結果とよく一致することを示している。^{14,16)}

本稿では、サーモトロピック・スメクチック相と、リोटロピック・ラメラ相のレオロジーを構造レオロジーのケーススタディの一例として位置づけ、如何に欠陥構造が液晶のレオロジーを支配しているか説明する。まずスメクチック液晶相が内包する欠陥構造を簡単に解説し、その後、受賞対象となったスメクチック相の非線形レオロジー (4 節)、スメクチック相の線形粘弾性 (5 節)、そしてリोटロピック・ラメラ相のずり流動誘起ラメラ/オニオン構造転移 (6 節) について説明する。

2. 層状構造に含まれる欠陥構造

液晶には局所的に規則性が乱れた欠陥構造が必ず含まれる。¹⁹⁾ 層状構造をもつスメクチック A 相やラメラ相の場合、層面に平行な刃状転位と垂直な螺旋転位の二つの線状欠陥が存在する。これらの線状欠陥はバルク中で無限の大きさをもつことはないため、始点や終点を作らないように一対の刃状転位と一対の螺旋転位が連結して転位ループを形成する。ところが転位ループの形成は層の圧縮変形を伴うため、転位ループ密度の増大により歪エネルギーが蓄積すると、層圧縮変形を緩和するように新たな欠陥構造が誘起される。^{20,21)} これがフォーカルコニック・ドメイン (FCD) である。²¹⁾ FCD は層間隔変化が少なく、歪エネルギーも小さいため容易に形成され、光学顕微鏡下において観察可能な数マイクロから百マイクロメートル程度のサイズをもつ。ここで層の変形の仕方によって、FCD は同心円筒状の層がさらにドーナツ状に閉じた構造 (FCD-I) と、同心球状の層変形 (FCD-II) の二種類に分類される (Fig. 1(a) 参照)。特に FCD-II はその構造的特徴からオニオンとも呼ばれ、リोटロピック・ラメラ相において頻繁に見られる特異な構造である。¹²⁾ また、Fig. 1(b) に示したように FCD-I が刃状転位により一列に連結された線状構造のことをオイリーストリークと呼び、サーモトロピック系およびリोटロピック系に共通に見られる複雑な欠陥構造である。²²⁾

上述した転位ループは、スメクチックの秩序構造を乱すという点で SN 転移に重要な役割を果たす。Helfrich は転位ループの密度増加がスメクチック相の層状構造を破壊し、SN 転移を駆動すること (スメクチック相の非束縛転移) を提案した。²³⁾ この Helfrich の欠陥モデルにおいて、転位ループの安定性はその単位長さあたりのエネルギー (線張力) により決まる。線張力が温度増加により減少して正から負になる時に、転位ループは熱平衡状態において自発的に生成および成長する。転位ループ密度が増加すると層状構造が乱され、最終的にネマチック相への転移が達成される。この

際、転位ループ密度の増加による層状構造の乱れと消失は、スメクチックの層状構造に由来する層圧縮弾性率 B の温度依存性に反映される。Benzekri らは、層圧縮弾性率 B が転移点近傍において二次転移的に減少することを実験により明らかにし、得られた臨界指数は Helfrich の欠陥モデルを発展させた Nelson-Toner モデルの結果と一致している。²⁴⁻²⁶⁾ また Moreau らは、リोटロピック液晶のスメクチック・キラルネマチック転移点近傍において実際に転位ループサイズが増大することを、フリーズフラクチャー透過電顕 (FF-TEM) 像から明らかにしている。²⁷⁾

3. 転位ループの非束縛転移と FCD⁶⁾

SN 転移にともなう転位ループの成長は FCD サイズにどのように影響するのだろうか? Fig. 2 はスメクチック相の偏光顕微鏡写真であり、室温から SN 転移点近傍までの様々な温度において、異なるずり速度の流動を 10 分間与えた直後に撮影したものである。紙面の縦方向が流動方向 v 、奥行き方向が速度勾配方向 ∇v に対応する。広げた扇を二つ合わせた白い円状の構造が FCD であり、流動方向に沿って連なった FCD の列が空間を満たしていることがわかる。各温度における FCD サイズのずり速度依存性に注目すると、ずり速度の増加にともない FCD サイズは減少する。他方、同じずり速度での FCD サイズの温度依存性に注目すると、SN 転移点に接近するにつれて FCD サイズは増大し、特に低ずり速度ほどその傾向が顕著であることがわかる。

FCD サイズの温度、ずり速度依存性を系統的にまとめるためには、FCD の平均直径 L を決定する必要がある。Fig. 3 に温度 25 °C、ずり速度 0.1 s⁻¹ で得られた顕微鏡写真を例にして FCD サイズ L を求める手順を示した。図示したように、判別可能な FCD の輪郭を円によってなぞることにより平均サイズ L を求めた。SN 転移点近傍ではゆらぎの相関長や転位のサイズが全て同様に振る舞うと考えられ、特にゆらぎの相関長については換算温度 $t = (T_{SN} - T)/T_{SN}$ を用いたスケーリング則が成立することが知られている。^{28,29)} 我々は L に対して換算温度 t およびずり速度 $\dot{\gamma}$ を組み合わせたスケーリング解析を行った。まず L の $\dot{\gamma}$ 依存性が各温度においてべき乗則 $L \sim \dot{\gamma}^{-0.2}$ に従うことを確かめ、次にそれぞれの温度における L が同一直線上に重なるように $L \sim t^{-0.5}$ 依存性についてのべき乗則 $L \sim \dot{\gamma}^{-0.2}$ を決定した。Fig. 4 に示したように、得られ

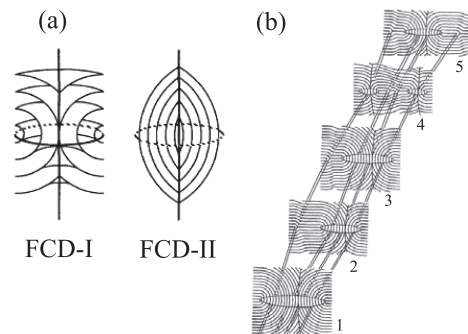


Fig. 1. Schematic diagram of (a) : FCD-I and FCD-II and (b) : the oily streak structure. In the oily streak structure, 5 vertical cross sections of FCD-I penetrated by 4 edge dislocations are shown.

た二つのべき乗則を組み合わせたスケーリング則 $L \sim \dot{\gamma}^{-0.2} t^{-0.5}$ を採用することにより、FCD サイズの変化が系統的に整理できることがわかる。

FCD サイズの $\dot{\gamma}$ 依存性や t 依存性についての理論は存在しないが、Kleman らの理論によると、転位間距離 ξ の $\dot{\gamma}$ 依存性は同じ指数をもつべき乗則 $\xi \sim \dot{\gamma}^{-0.2}$ を示す^{14,15)} また、Helfrich の欠陥モデルが予測する転位ループの非束縛転移では、ループサイズのべき乗則 $\xi \sim t^{-0.5}$ が予測されており、上と同じ値を示す²⁹⁾ 転位ループは刃状転位と螺旋転位のペアによって構成されること、刃状転位密度の増加による歪エネルギーの蓄積は FCD を形成する駆動力になること、そして FCD は刃状転位によって連結されていることを考慮すると、これらの指数の一致は転位ループの成長が FCD サイズを決めることを意味している。

4. スメクチック相の非線形レオロジー⁵⁾

スメクチック相は、ずり速度の増加とともに粘度が減少するシアシニング挙動や降伏応力を示す^{7,8,11,13)} これらのレオロジー挙動が欠陥に影響されることはこれまでにも推測されてきたが、前節においてその欠陥構造の正体が転位ループの成長により駆動される FCD であることを確認した。この節では非線形レオロジー挙動と FCD との関係性を探る。

我々が用いたサーモトロピック液晶 8CB は温度 21.5 °C で結晶相からスメクチック相へ、33.4 °C でスメクチック相からネマチック相へと転移する。25 °C から 34 °C までの SN 転移点 ($T_{SN} = 33.4$ °C) を挟む広い温度範囲にわたって得た流動曲線 (ずり速度とずり応力の関係) を Fig. 5 に示す。高ずり応力から低ずり応力まで様々な応力を与えたときのずり速

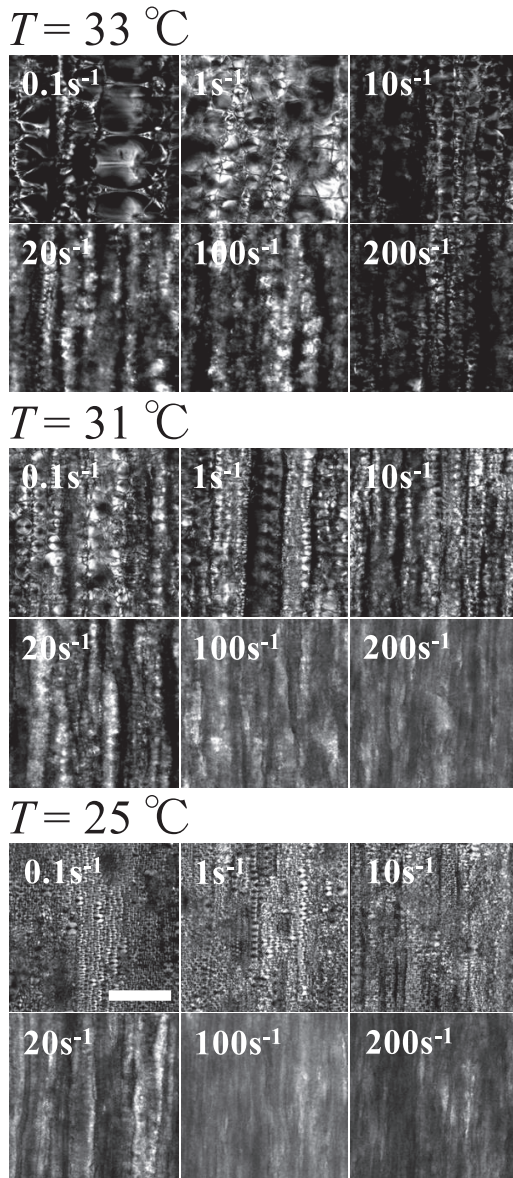


Fig. 2. Polarized microscope images of the smectic phase under shear flow at different temperatures ($T = 25, 31$ and 33 °C) and shear rates ($\dot{\gamma} = 0.1, 1, 10, 20, 100$ and 200 s^{-1}). The flow is applied along the longitudinal direction. The scale bar corresponds to 100 μm .

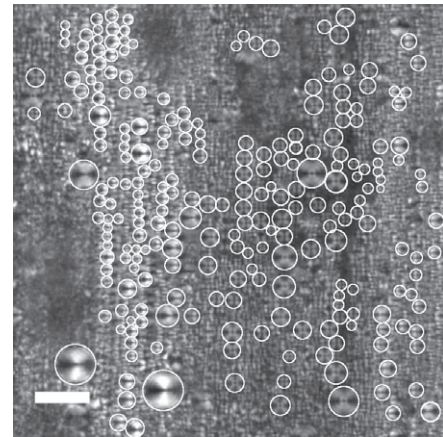


Fig. 3. Typical microscope image used to estimate the FCD size at $T = 25$ °C and $\dot{\gamma} = 0.1$ s^{-1} . The averaged diameter L of FCDs was estimated by tracing each FCD with a white circle as shown in the picture. The scale bar corresponds to 50 μm .

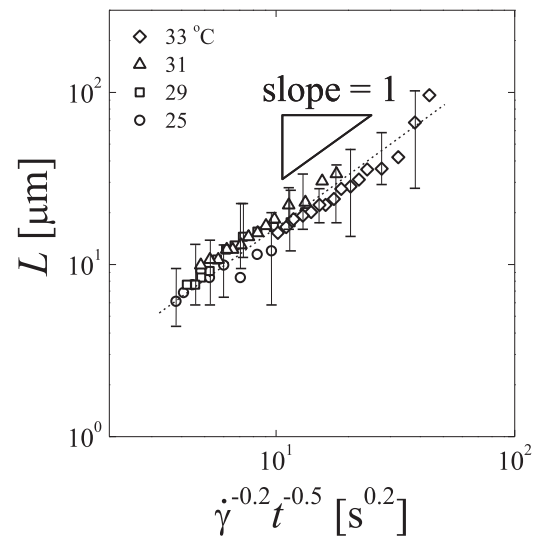


Fig. 4. Plot of the FCD size L as a function of the shear rate $\dot{\gamma}$ and the reduced temperature t . Different symbols correspond to different temperatures. The scaling variable is chosen to be $\dot{\gamma}^{-0.2} t^{-0.5}$ so that all the data points fall onto a straight dotted line whose slope is unity.

度の定常値を測定して流動曲線を得た。ここで流動曲線の傾き m が 1 より大きい場合 ($\dot{\gamma} \sim \sigma^m, m > 1$) はシアニングに、1 に等しい場合はニュートニアンに対応する。33.4 °C 以下では、全ての曲線の傾きが 1 より大きく、スメクチック相がシアニングを示すことがわかる。

ここで傾き m はずり応力範囲によって徐々に変化するため、単一のべき指数では記述できないことは明らかであるが、非線形レオロジー特性を明確にするために、各温度における流動曲線を詳細に見てみる。流動曲線を辿ると、ずり速度ゼロの極限で有限の応力値に到達すること、つまりこの応力値以下では流動が停止してしまう降伏応力 σ_f が存在することがわかる。その他の温度における流動曲線も同様に降伏応力を示すが、その値は温度上昇により減少し、SN 相転移点では消滅する。さらに転移点近傍 (例えば 33 °C) の流動曲線の高ずり応力側に注目すると、あるずり応力値でレオロジー挙動がシアニングからニュートニアンへと変化する現象がみられる。シアニング領域を Region I、ニュートニアン領域を Region II として区別すると、このレオロジー挙動が変化する閾値 σ_t は転移点近傍ほど低ずり応力にシフトした。33.4 °C でネマチック相へ転移するとニュートニアン挙動のみが観察され、降伏応力の存在やシアニングからニュートニアンへのレオロジー変化などのスメクチック相の特徴はすべて消失した。スメクチック相における降伏応力やレオロジー挙動の転移はこれまでも報告されているが、温度を細かく変えて系統的に調べたのは本研究が初めてである。

次にシアニング (Regime I) からニュートニアン (Regime II) へのレオロジー挙動の変化について、動的相図の観点から考察する。Fig. 5 において得られた σ_t に加え、一定ずり応力下での粘性率 η の温度依存性 (Fig. 6) を調べることで動的相図を作成した。ずり応力 10, 30, 50, 100Pa の流動下で

測定した粘性率の温度依存性を見ると、(i) 低温側において η は温度上昇とともに減少すること、(ii) ある温度 T_1 以上では η にプラトーが現れること、(iii) さらに転移点 T_{SN} よりわずかに低い温度 T_2 で η にピークが見られることがわかる。この特徴的な二つの温度 T_1 と T_2 はずり応力が増加するにつれてより低温側へとシフトする。これらの結果を Fig. 7 のような動的相図にまとめると、 T_1 のずり応力依存性と σ_t の温度依存性はほぼ一致し、それぞれ T_1 と T_2 はずり応力に対して線形に変化することがわかる。さらに T_1 と T_2 をずり応力ゼロまで外挿すると静止状態における SN 転移点と一致し、動的相図を三つの領域に分類できることがわかった。これを Fig. 5 の流動曲線および Fig. 6 の粘性率の温度依存性と比較

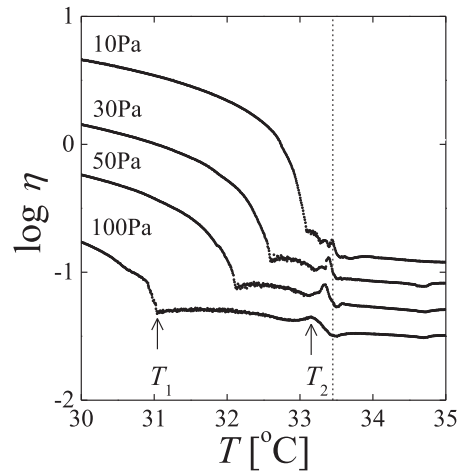


Fig. 6. Shear viscosity η as a function of the temperature obtained at different applied shear stress $\sigma=10, 30, 50, 100$ Pa. Here $\log \eta$ is vertically shifted in order to have a better visibility. Vertical dotted line indicates $T = T_{SN}$.

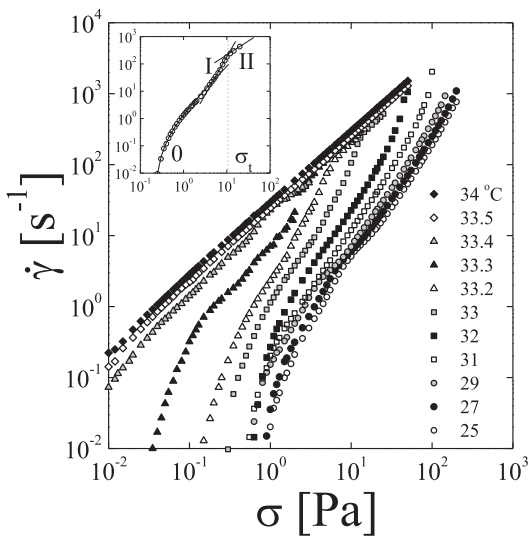


Fig. 5. Steady-state shear rate $\dot{\gamma}$ as a function of the applied shear stress σ at different temperatures. The inset shows a typical curve ($T = 33.1$ °C) divided into three regimes. Regime 0 is fitted by the HB model, eq. (1); Regime I is fitted by the power law behavior, eq. (2); and Regime II corresponds to the Newtonian behavior. σ_t indicates a stress where the transition from Regime I to Regime II takes place.

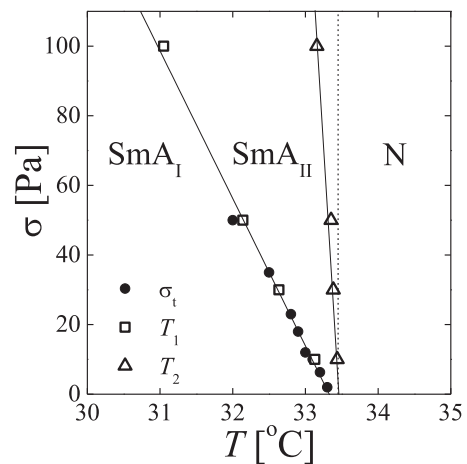


Fig. 7. Dynamic phase diagram of 8CB under shear plotted against the temperature and the applied shear stress. σ_t is the stress above which the smectic becomes Newtonian in fig. 5, while T_1 and T_2 are characteristic temperatures identified in fig. 5. The vertical dotted line indicates $T = T_{SN}$. The lines of σ_t and T_1 coincide with each other. SmA_I and SmA_{II} denote the smectic phases in Regime I and II, respectively, while N indicates the nematic phase.

すると、 η が顕著な温度依存性を示す低温領域 ($T \leq T_1$) はシアニング領域 (Regime I), そして、 T_1 と T_2 で挟まれた温度領域 ($T_1 \leq T \leq T_2$) はニュートニアン領域 (Regime II) に対応することがわかる。そこでそれぞれの領域を「SmA_I相」および「SmA_{II}相」として区別した。

Safinya や Panizza らは流動下における小角 X 線散乱測定 (Rheo-SAXS) を行い、スメクチック相の配向相図を作成している。^{9,10} Fig. 8 に示したように、スメクチック相の配向状態には層面が速度勾配・流動方向面に平行である垂直配向と、層面が速度勾配方向に直交した平行配向の二状態が知られている。我々がレオロジー測定から得た動的相図と Rheo-SAXS パターンから作成された配向相図はよく一致していることから、SmA_I相は垂直配向と平行配向の混在（もしくは層がシリンダー状に丸くなったリーク構造）、SmA_{II}相は垂直配向に対応しており、レオロジー挙動と構造の配向状態が密接に関連することがわかる。さらに T_2 のずり応力依存性を見ると、ずり応力が十分に低い場合 (10 Pa) に T_2 が SN 転移点と一致することから、 η のピークは SN 転移におけるモノマーの歳差運動に対応すると考えられる。^{10,30} 高ずり応力下における T_2 の低温側へのシフトは、ずり流動により SN 転移が誘起されることを示しており、熱平衡状態における転位ループの増大に加えて、ずり流動が引き起こす非平衡な転位ループ密度の増加、これら両方の非束縛転移が、ずり流動誘起 SN 転移を発現したと考えられる。

5. スメクチック相の線形粘弾性⁶⁾

これまで FCD サイズや非線形レオロジー挙動を転位ループの非束縛転移の観点から解説してきた。ここでは、ずり速度や温度とともに変化する FCD が線形粘弾性に及ぼす影響について議論し、スメクチック相の弾性特性の物理的起源について考える。前節において見たように、スメクチック相はずり応力と温度を変数として SmA_I相から SmA_{II}相へと変化する。垂直配向に対応する SmA_{II}相はニュートニアン挙動のみを示して粘性流体的であるため、ここでは主に SmA_I相に関して議論をする。

Fig. 9 に各ずり応力印加後に測定した動的貯蔵弾性率 G' と損失弾性率 G'' の周波数依存性を示す。すべての温度において、測定した周波数範囲では常に G' が G'' よりも大きく、

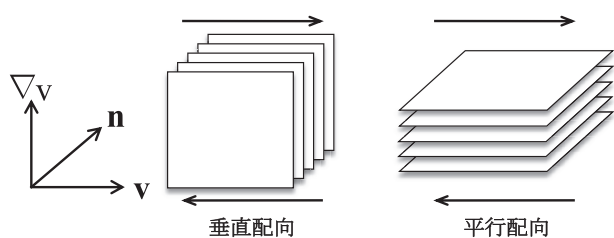


Fig. 8. Schematic diagram of a smectic phase with perpendicular (left) and parallel (right) orientations under shear flow. ∇v , v and n correspond to the flow gradient, flow and vorticity directions, respectively. The SmA_I region includes both the perpendicular and the parallel orientations, while only the perpendicular orientation appears in the SmA_{II} region.

低周波数域ではプラトー領域が見られる。この固体的な粘弾性挙動は欠陥密度と強い相関をもつと考えられてきた。事実、Larson らが確かめたように、大振幅振動ずり変形を与えて欠陥を除去すると G' , G'' ともに低下するため。¹¹ これらのプラトー値が欠陥密度を反映することは間違いない。

各温度における G' のプラトー値のずり応力依存性をみると、ずり応力が増加するにつれて G' も増加する。しかし、31, 33 °C と SN 転移点に接近するにつれて、高ずり応力では G' が減少し始める。Fig. 5 の流動曲線や Fig. 7 の動的相図と比較すると、 G' が減少し始めるようなずり応力値は SmA_I相と SmA_{II}相の間の境界近傍にあるため、 G' のプラトー値は層の配向状態を反映していることがわかる。また 2 節で見たように、ずり流動下の SmA_I相では FCD が空間を満

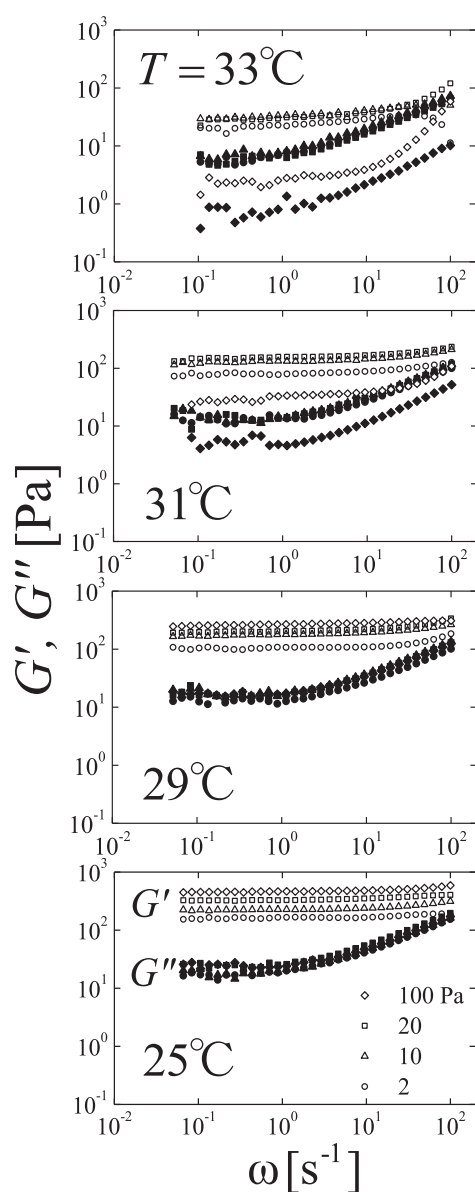


Fig. 9. Dynamic storage modulus G' and loss modulus G'' as a function of frequency ω at different temperatures. Open and filled symbols correspond to G' and G'' , respectively. Different symbols shown in the bottom panel represent the applied preshear stresses for which the steady states are obtained.

たし, SmA_{\parallel} 相で FCD は観察されない. 従って, SmA_{\perp} 相の弾性を支配するのは FCD としての欠陥構造であり, 層の配向転移により FCD が消失すると同時に弾性も消失すると考えられる.

次に温度依存性に注目すると, 降伏応力の温度依存性と同様に, G' は SN 転移点に接近するにつれて減少する. もし FCD サイズ L が弾性率 G' に反映されるのであれば, Fig. 4 の L と同様のスケーリング挙動が G' についても期待されるだろう. そこで角周波数 0.1 s^{-1} における G' の値をプラトー値とし, これをずり速度 $\dot{\gamma}$ と換算温度 t の組み合わせにより整理した (Fig. 10). ここで, G' の測定前に与えずり応力の値は, Fig. 5 に示した流動曲線を用いてずり速度 $\dot{\gamma}$ に変換している. L のスケーリングプロットを作成した手順と同様に, G' のずり速度依存性を決定し ($G' \sim \dot{\gamma}^{0.2}$), その後全データが同一の直線上に重なるように換算温度 t に関するべき則の指数を選び, 最終的に $G' \sim \dot{\gamma}^{0.2} t^{0.7}$ というスケーリング関係式を得た. SmA_{\parallel} 相に対応する高ずり応力領域を除くと, 全ての G' の値が傾き 1 の直線上で良く重なる. 以下では弾性率 G' と FCD サイズ L が同様のスケーリング挙動を示すことの物理的な意味を議論する.

独立した測定により得られた二つのスケーリング挙動 $G' \sim \dot{\gamma}^{0.2} t^{0.7}$ と $L \sim \dot{\gamma}^{-0.2} t^{-0.5}$ を比べると, 換算温度についての指数がわずかに異なるだけで, G' と L との間には逆比例の関係が成立しそうである. 仮に $G' \sim 1/L$ という関係式が成立するならば, 右辺の比例係数は単位面積あたりのエネルギーである表面張力の次元をもたなければならない. スメクチック相やラメラ相などの層状構造の実効的な表面張力は de Gennes や van der Linden らが提唱しており, 曲げ弾性率 K と層圧縮弾性率 B を使って $\gamma_{\text{eff}} = \sqrt{KB}$ で与えられる.^{29,31,32} G' と L の間に逆比例関係が成立するならば, スメクチック相の弾性率は無次元の比例係数 C' を用いて,

$$G' = C' \frac{\sqrt{KB}}{L} \quad (3)$$

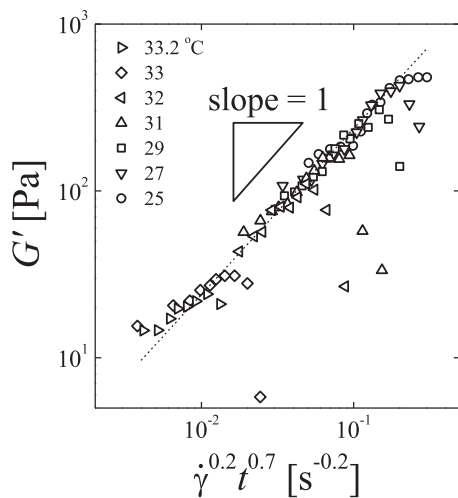


Fig. 10. Plot of the plateau shear modulus G' as a function of the shear rate $\dot{\gamma}$ and the reduced temperature t . Different symbols correspond to different temperatures. The scaling variable is chosen to be $\dot{\gamma}^{0.2} t^{0.7}$ so that most of the data points fall onto a straight dotted line whose slope is unity.

と表される. 我々が用いた 8CB の場合, K はほぼ温度に独立な定数 $K = (5.2 \pm 0.3) \times 10^{-12} \text{ N}$ であるのに対し³³, B はゆらぎの成長とともに二次転移的に減少する. Benzekri らが得た実験結果によると, 我々の実験温度範囲における B の温度依存性は関係式 $B = (7.5 \times 10^7) t^{0.44 \pm 0.03} \text{ Pa}$ に従う.²⁵ (3) 式の妥当性を確認するために, 実験結果から得られた二つのスケーリング則の積 $G'L$ と \sqrt{KB} を比較すると, $G'L = (4.56 \pm 10^{-3}) t^{0.2}$ と $\sqrt{KB} = (1.97 \times 10^{-3}) t^{0.2} \text{ Nm}^{-1}$ が得られ, 両者の温度依存性に関する指数 (0.2) は一致する. また, 無次元の比例係数 C' を見積もると $C' = 0.456/1.97 \approx 0.23$ であり, べき乗則の指数だけではなく, 絶対値もほぼ対応することがわかる. これらの一致は G' と L における t のべき指数の違いが B の温度依存性 $B \sim t^{0.4}$ に起因しており, スメクチック相の弾性の物理的起源が FCD の実効的な表面張力 $\gamma_{\text{eff}} = \sqrt{KB}$ であることを意味している. 弾性の物理的起源が表面張力であることは, Princen らが濃厚エマルジョンについて得た結論とも共通している.^{34,35} さらに興味深いことに, (3) 式と同様の関係は, 界面活性剤溶液におけるオニオン相でも実験的に見出されている.^{36,37} また, オニオン相において報告された比例係数 C' は 0.4 ~ 1.2 程度であり, 我々がスメクチック相について得た値 $C' \approx 0.23$ とほぼ対応する. 比例係数がやや小さな値になっていることは, FCD サイズの多分散性によるものと考えられる. Fig. 1 において見たように, FCD-I と FCD-II (オニオン相) の構造上の差は層の変形方向のみであり, どちらもメソスケールの欠陥構造である FCD に属する. 従って, FCD の微小変形によるエネルギー貯蔵がトポロジーの違いに関係なく弾性を支配することは, スメクチック相のような層状構造をもつ系に共通する普遍的特徴であると言えるだろう.

6. リオトロピック・ラメラ相のずり流動誘起ラメラ/オニオン構造転移³⁸

イオン性, 非イオン性などの化学種によらず, 多くの界面活性剤ラメラ相がずり流動誘起ラメラ/オニオン構造転移を示すことが知られている.^{12,38-40} この非平衡構造転移はシアシッキングのような非線形性の発現を伴うことでも知られているが, これまでは主に散乱実験による構造発展に主眼をおいた研究が展開され, 同構造転移の普遍性や臨界点の物理的背景について十分な議論はされてこなかった. ラメラ相における欠陥構造に, FCD-I が一列に連なったオイリーストリークが存在し, 粘弾性に寄与することが知られている.^{17,18} リオトロピック・ラメラ相のレオロジー特性が欠陥密度によって強く影響されること, またオイリーストリークを構成する FCD-I はオニオン相 (FCD-II) と同じ構造に分類されることより²², ラメラ/オニオン構造転移も欠陥の存在と無関係ではなさそうである. Warriner らは, ラメラ相を構成する界面活性剤二分子膜上に高分子鎖をグラフトすると, オイリーストリーク密度が増し, 弾性率が增大することを見出した.⁴¹ 弾性率はオイリーストリーク欠陥密度 ρ とその線張力 Γ の積に比例するため ($G' \sim \rho\Gamma$)^{17,18}, 弾性率の値は欠陥密度の指標として用いることができる. 本節では, 両親媒性ブロック共重合体を用いて二分子膜面上に親水性高分子鎖をグラフトし欠陥密度を調整することにより, 欠陥構造とその密度変化の観点からラメラ/オニオン構造転移メ

カニズムを議論する。高分子グラフトラメラ相は、非イオン性の界面活性剤 triethyleneglycol n-decylether ($C_{10}E_3$) と、両新媒性の三元ブロック共重合体 Pluronic シリーズを水と混合して得られる。Pluronic は親水基であるエチレンオキシド (EO) 鎖を両末端にもち、中央の疎水基にはプロピレンオキシド (PO) 鎖をもつ ABA 型の構造を有する。この混合系では、界面活性剤二分子膜内にブロック共重合体の疎水基が入り込み、親水基が膜表面を飾る。⁴²⁾ このような二分子膜の変形は両面に修飾された親水性高分子鎖により抑制され、高分子濃度 X_p 、親水基の重合度 N_{EO} に依存して膜の曲げ弾性率が增大する。ブロック共重合体をグラフトすることによる膜の曲げ弾性率増加量 $\Delta\kappa$ は以下の式により表される。^{42,43)}

$$\Delta\kappa = \kappa_{\text{eff}} - \kappa \sim k_B T \sigma_p R_g^2 \quad (4)$$

ここで κ_{eff} 、 κ はそれぞれ高分子グラフトラメラ相の実効的曲げ弾性率、高分子を含まない二分子膜の曲げ弾性率である。また、 σ_p は膜面上のけるブロック共重合体の数密度、 R_g は親水鎖の慣性半径である。この関係式は、Masui らにより実験的に成立することが確かめられている。それぞれブロック共重合体濃度 X_p 、親水鎖の重合度 N_{EO} に置き換えることができ、増加量 $\Delta\kappa$ は $\Delta\kappa \sim X_p N_{EO}^n$ と表される。ここでは疎水基の重合度を $N_{PO} = 56$ に固定し、 N_{EO} と X_p を調整して行った実験について説明する。

Fig. 11 は、親水基の重合度 $N_{EO} = 37$ の Pluronic をグラフトしたラメラ相について得た粘度のずり速度依存性の典型例である。ずり速度増加によりオニオン相形成開始の特徴であるシアシックニング挙動が見られる。その臨界ずり速度は濃度 X_p とともに高ずり速度側へとシフトしていき、 $X_p = 1.2\%$ においてシアシックニング挙動は消滅してしまう。このことは高分子をグラフトすることによりオニオン相が次第に阻害されることを示している。同様の傾向は X_p 一定の下で、親水基の重合度 N_{EO} を増加した場合にも観察される。様々な親水基の N_{EO} と X_p で調整した高分子グラフトラメラ相について、各ずり速度で粘度が定常状態に到達した後に平衡弾

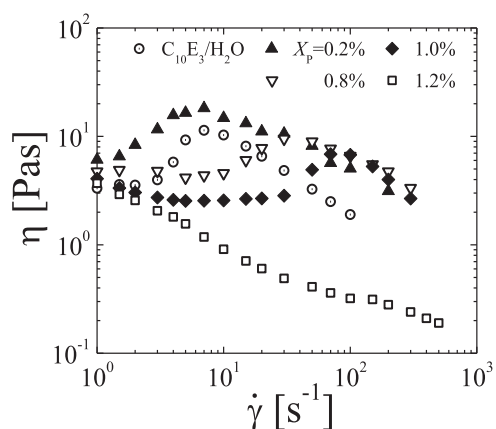


Fig. 11. Shear rate dependence of the viscosity for $C_{10}E_3$ / Pluronic / H_2O lamellar phases with different polymer mole fractions. For comparison, the viscosity of the polymer-free system ($C_{10}E_3$ / H_2O) is also plotted.

性率 G' を測定することにより、オイリーストリック密度の印加ずり速度依存性を調べた (Fig. 12). ここで、ラメラ相の平衡弾性率 G' とずり速度は、それぞれブロック共重合体濃度 X_p と親水基の重合度 N_{EO} の組み合わせ $X_p N_{EO}^{0.2}$ と、シアシックニングの臨界ずり速度により換算してある。換算因子 $X_p N_{EO}^{0.2}$ はあらかじめ G' の X_p と N_{EO} への依存性から決定した。オニオン転移前において、 G' はずり速度とともに線形に増大し、オイリーストリック密度が流動により増加することが分かる。様々な系について測定した G' が同一直線上に重なっているのに対して、臨界ずり速度でオニオン相へと転移すると勾配が緩やかになりマスターカーブが成立しない。前節において述べたように、オニオン相の弾性率はオニオンの表面張力とサイズの比によって決まる。オニオン相においてマスターカーブが成立しないのは、オイリー

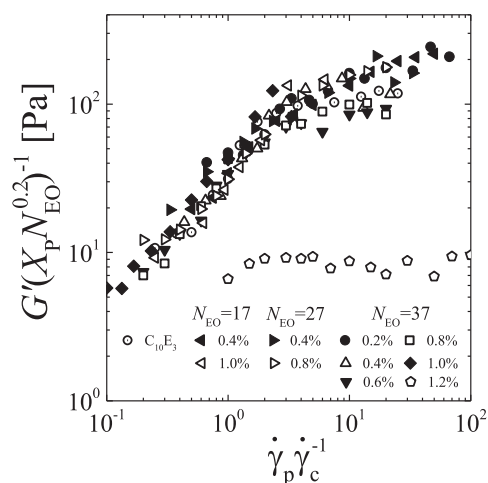


Fig. 12. Scaled shear modulus as a function of the reduced shear rate. Shear modulus was reduced by the scaling factor $X_p N_{EO}^{0.2}$, and the shear rate was reduced by the critical shear rate.

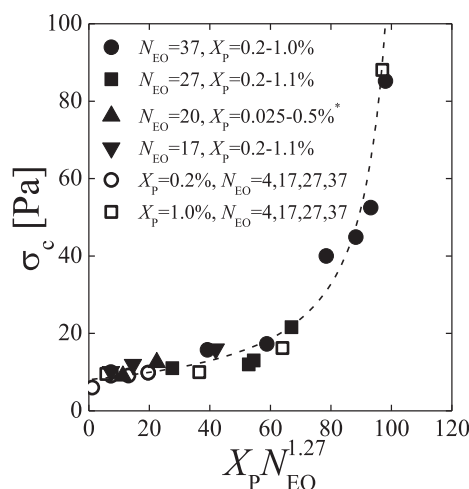


Fig. 13. Critical shear stress obtained for lamellar phases with N_{EO} and X_p as a function of the increment term of the bending modulus due to the grafted polymer chains on the bilayer membrane.

ストリークが支配するラメラ相とオニオン相の弾性の起源が異なるためであろう。図には、ラメラ/オニオン構造転移を示さない系 (Fig. 11 の試料 $N_{EO}=37$, $X_p=1.2\%$) について得た結果も示した。オニオンを形成しない系では、 G' は必ず速度依存性を示さない。これらの結果は、ラメラ/オニオン構造転移にはオイリーストリーク密度増加が不可欠であり、欠陥密度がある臨界値まで増加した結果としてオニオン相形成が誘起されることを示している。オイリーストリークを構成する FCD-I とオニオン (FCD-II) の主な違いは膜の変形方向であるが、FCD-I には膜間距離が不均一な不安定領域が存在する。²²⁾ そのため、FCD-I 密度増加により不安定領域が増したことによる膜の再配向化がオニオン相を誘起するきっかけになっていると考えられる。FCD-I からオニオン相へと膜の変形方向が変わるには、曲げ弾性エネルギーを超える応力が与えられなければならない。そこで、Fig. 11 において観察した臨界ずり速度を臨界ずり応力へと変換し、(4) 式に示した高分子による膜の曲げ弾性率の増加項と比較した (Fig. 13)。 (4) 式において、水は EO 鎖にとって良溶媒であることを考慮し R_g の N_{EO} 依存性の指数を $n=1.27$ とすると、異なる試料について得た臨界ずり応力は全て同じ曲線上に重なり、高分子濃度 X_p 、重合度 N_{EO} とともに増大した。曲げ弾性率による臨界ずり応力のスケーリング挙動は、二分子膜の曲げ弾性率がラメラ/オニオン構造転移を支配していることを示唆する。ずり流動誘起ラメラ/オニオン構造転移にはオイリーストリーク状欠陥密度の増加が必要不可欠であること、欠陥密度の増加により生じる膜間距離の不均一性が駆動する不安定性の発現がラメラ/オニオン構造転移のきっかけとなり、その臨界ずり応力が、膜の曲げ弾性率によって支配されることを初めて明らかにした。

おわりに

本稿ではサーモトロピック・スメクチック相やリオトロピック・ラメラ相が示す特徴的なレオロジー挙動や構造転移が、転位ループの非束縛転移やオイリーストリーク欠陥密度変化を介して理解できることを解説した。特に欠陥に着目することにより初めてスメクチック相が示す弾性の物理的起源を明らかにできたことや、ずり流動誘起ラメラ/オニオン転移メカニズムを提唱できたことは、構造レオロジーという概念がソフトマター物理に新しい道を切り拓く可能性を示している。今後、三次元周期構造であるジャイロイド相、周期性を持たないスポンジ相などのレオロジーについても取り組み、構造レオロジーを展開していきたい。

謝 辞

本論文は長岡技術科学大学に赴任後に行った界面活性剤リオトロピック・ラメラ相、サーモトロピック・スメクチック相の構造転移とレオロジーに関する研究成果をまとめたものです。この研究に対して、日本レオロジー学会奨励賞という名誉ある賞を賜り、誠に光栄に存じます。受賞に際し、群馬大学教授土橋敏明先生には大変お忙しい中推薦の労をとってくださいました。本研究を遂行するにあたり、首都大学東京准教授好村滋行先生、国立台湾大学教授 C.-Y. D. Lu 先生には多岐にわたり有益な助言をいただきました。また

長岡技術科学大学教授高橋勉先生には実験装置の使用を快諾していただきました。この研究を進展させることができたのは、長岡技術科学大学教授五十野善信先生に依るところが大きく、自由に研究をできる場を提供していただきました。今回の受賞にいたるまでお世話になりましたすべての方々に心より厚く御礼申し上げます。

REFERENCES

- 1) Doi M, Edwards SF, *The Theory of Polymer Dynamics*, (1986) Clarendon Press, Oxford.
- 2) Sollich P, Lequeux F, Hébraud P, Cates ME, *Phys Rev Lett*, **78**, 2020 (1997).
- 3) Tamate R, Yamada K, Vinals J, Ohta T, *J Phys Soc Jpn*, **77**, 034802 (2008).
- 4) ISSP/SOFT2010 のホームページアドレス <http://www.issp.u-tokyo.ac.jp/public/soft2010/>
- 5) Fujii S, Ishii Y, Komura S, Lu CYD, *Europhys Lett*, **90**, 64001 (2010).
- 6) Fujii S, Komura S, Ishii Y, Lu CYD, *J Phys : Cond Matter*, **23**, 235105 (2011).
- 7) Colby RH, Ober CK, Gillmor JR, Connelly RW, Duong T, Galli G, Laus M, *Rheol Acta*, **36**, 498 (1997).
- 8) Colby RH, Nentwich LM, Clingman SR, Ober CK, *Europhys Lett*, **54**, 269 (2001).
- 9) Panizza P, Archambault P, D. Roux D, *J Phys II France*, **5**, 303 (1995).
- 10) Safinya CR, Sirota EB, Plano RJ, *Phys Rev Lett*, **66**, 1986 (1991).
- 11) Larson RG, Wineyl KI, Patel SS, Watanabe H, Bruinsma R, *Rheol Acta*, **32**, 245 (1993).
- 12) Diat O, Roux D, Nallet F, *J Phys II France*, **3**, 1427 (1993).
- 13) Horn RG, Kleman M, *Ann Phys*, **3**, 229 (1978).
- 14) Meyer C, Asnacios S, Bourgaux C, Kleman M, *Rheol Acta*, **39**, 223 (2000).
- 15) Meyer C, Asnacios S, Kleman M, *Eur Phys J E*, **6**, 245 (2001).
- 16) Lu CYD, Chen P, Ishii Y, Komura S, Kato T, *Eur Phys J E*, **25**, 91 (2008).
- 17) Basappa G, Suneel, Kumaran V, Nott PR, Ramaswamy S, Naik VM, Rout D, *Eur Phys J B*, **12**, 269 (1999).
- 18) Ramos L, Zapotocky M, Lubensky TC, Weitz DA, *Phys Rev E*, **66**, 031711 (2002).
- 19) Kleman M, Lavrentovich OD, *Soft Matter Physics: An Introduction*, (2002) Springer.
- 20) Williams CE, Kleman M, *J Phys*, **36**, C1-315 (1975).
- 21) Boltenhagen P, Kleman M, Lavrentovich OD, *J Phys II France*, **4**, 1439 (1994)
- 22) Boltenhagen P, Lavrentovich OD, Kleman M, *J Phys II France*, **1**, 1233 (1991).
- 23) Helfrich W, *J Phys*, **39**, 1199 (1978).
- 24) Nelson DR, Torner J, *Phys Rev B*, **24**, 363 (1981).
- 25) Benzekri M, Marcerou JP, Nguyen HT, Rouillon JC, *Phys Rev B*, **41**, 9032 (1990).

-
- 26) Benzekri M, Claverie T, Marcerou JP, Rouillon JC, *Phys Rev Lett*, **68**, 2480 (1992).
- 27) Moreau P, Navailles L, Giermanska-Kahn J, Mondain-Monval O, Nallet F, Roux D, *Europhys Lett*, **73**, 49 (2006).
- 28) Davidov D, Safinya CR, Kaplan M, Dana SS, Schaetzing R, Birgeneau RJ, Litster JD, *Phys Rev B*, **19**, 1657 (1979).
- 29) de Gennes PG, Prost J, *The Physics of Liquid Crystals*, (1993) Clarendon Press, London.
- 30) Negita K, Kaneko H, *Phys Rev E*, **80**, 011705 (2009).
- 31) van der Linden E, Droege JHM, *Physica A*, **193**, 439 (1993).
- 32) van der Linden E, Hogervorst WT, Lekkerkerker HNW, *Langmuir*, **12**, 3127 (1996).
- 33) Zywockinski A, Picano F, Oswald P, Geminard JC, *Phys Rev E*, **62**, 8133 (2000).
- 34) Princen HM, Kiss AD, *J Colloid Interface Sci*, **112**, 427 (1986).
- 35) Princen HM, Kiss AD, *J Colloid Interface Sci*, **128**, 176 (1989).
- 36) Panizza P, Roux D, Vuillaume V, Lu CYD, Cates M, *Langmuir*, **12**, 248 (1996).
- 37) Leng J, Nallet F, Roux D. *Eur Phys J E*, **4**, 337 (2001).
- 38) Fujii S, Mitsumasa D, Isono Y, Richtering W, *Soft Matter*, **8**, 5381, (2012).
- 39) Nettesheim F, Zipfel J, Olsson U, Renth F, Lindner P, Richtering W, *Langmuir*, **19**, 3603 (2003).
- 40) Ito M, Kosaka Y, Kawabata Y, Kato T, *Langmuir*, **27**, 7400, (2011).
- 41) Warriner HE, Keller S, Idziak SHJ, Slack NL, Davidson P, Zasadzinski JA, Safinya CR, *Biophys J*, **75**, 272 (1998).
- 42) Masui T, Imai M, Nakaya K, Taniguchi T, *J Chem Phys*, **124**, 074904 (2006).
- 43) Hiergeist C, Lipowsky R, *J Phys II France*, **6**, 1465 (1996).