

## マイクロエマルジョンのメゾスコピック構造形成過程

Ordering processes of mesoscopic structures in microemulsion system

代表研究者 広島大学総合科学部助手 瀬戸 秀紀  
Res. Assoc., Faculty of Integ. Arts and Sci., Hiroshima Univ.  
Hideki Sero

The mixture of three components, water, *n*-decane and AOT, is a well-known system that forms a microemulsion at room temperature. In a region of the same volume fractions of water and decane, a structure of a mixture is considered to be bicontinuous. In this study, small angle neutron scattering experiments were performed with increasing temperature and it was found that the system decomposes into two phases and the lower region seemed to be a lamellar phase.

In an oil-rich region, a mixture becomes a water-in-oil structure and it decomposes with increasing temperature, thereby being associated with critical phenomena. Experimental results in previous literature indicated that the phenomenon is interpreted to be that of the 3D-Ising, but the mean-field behavior of the susceptibility at "near-critical region" is observed by a small angle neutron scattering in this study. At the same experiment, it was found that a droplet size decreases with increasing temperature. The observed spinodal and binodal points were well explained assuming a van der Waals free energy with a Flory-Huggins parameter.

### 研究目的

両親媒性物質である界面活性剤は、水、油のそれぞれに可溶であり、またそれぞれを互いに溶かすことができるため乳液や洗浄、石油と石炭の混合燃料など工業的に広く用いられている物質である。この物質を用いた研究は今まで化学、生物学的側面から盛んに行われてきているものの、物理学的側面からのアプローチは多くはなかった。

近年、物性物理学の対象は単純な物質から複雑な物質へ、微小な「マイクロスコピックスケール」の構造から「メゾスコピックスケール」の構造へ、と移ってくる傾向があり、高分子物理や生物物理として成功を収めつつある。しかしながら、これらの物質がマクロな性質を示すために必要な「複雑さ」が、物理学的アプローチに対して障害となることが多い。界面活性剤と水、油を混合して得られるマイクロエマルジョンは、生体物質などに比べ比較的単純な系であるにもかかわらず、温度、組成などの条件を変えることにより油中水滴構造、水中油滴構造、双連結構造、ラメラ構造な

どさまざまな構造をとる。したがって、これらの構造の形成要因を調べることにより、メゾスコピックスケールの構造がどうして得られるのか手掛かりがつかめるものと考えられる。

「相転移」は新しい構造がかたち作られる過程である。この過程に着目することによりその構造がなぜ作られるのか、その理由を明らかにすることができる。とりわけ臨界現象を伴う場合は、構造形成に関して支配的な相互作用の性質が顕著に現れるため、多くの情報を得ることができる。

本研究では、代表的なマイクロエマルジョンである水、デカン、AOTの3元系を取り上げ、温度変化させたときの双連結構造から油中水滴構造や水中油滴構造、ラメラ構造への相転移過程、あるいは油中水滴構造の相分離過程とそれに伴う臨界現象を調べる。マイクロエマルジョンの場合、水素、炭素、酸素などの軽元素を多く含み、また光学的に透明であるため、X線や可視光よりも中性子を用いる方が構造を調べるのに適している。また、中性子の波長は普通数Å程度であるのに対

しマイクロエマルジョンの特徴的長さはおよそ 100Å 程度であるため、その回折線は数度以内の角度に現れる。したがって、手法として中性子小角散乱を主に用い、光による測定、あるいは X 線による測定を相補的に用いる。

## 研究経過

### (1) 双連結構造のラメラ相への構造変化

水、デカンの体積分率をほぼ等しくし、ここに 0.2 vol% 程度の AOT を混合して得られるマイクロエマルジョンは、いわゆる双連結構造、すなわち水、デカンのそれぞれの領域が互いに入り組みながら連続しているような構造をとっていることが、過去の Chen らによる実験的研究<sup>1)</sup>、および Teubner and Strey による理論的研究<sup>2)</sup>によって示されていた。この混合物の温度を室温より上昇させていくと約 50°C 前後より白濁が始まり、さらに上げると 2 相に分離することが知られている。また、この相分離後の構造は一方が油のみ、もう一方が水中油滴構造であると考えられている。そこで我々は、この相転移が双連結構造から水中油滴構造への臨界現象を伴う相転移であると考へ、その臨界的振舞を中性子小角散乱を用いて調べようと試みた。

まず、臨界点を求めるため AOT の組成を一定にしたまま水とデカンの比率  $\alpha$  を変化させて光の透過率の温度変化を調べ、最も白濁する点（すなわち相分離点）の組成依存性を求めた。図 1 はその結果であるが、臨界点と考えられる  $\alpha$  に対する相分離温度の極小点は現れなかった。ただしこのシステムは 3 成分系であるため、必ずしも 1 成分系のように相分離点の極小点が臨界点である必要はない。したがって、中性子小角散乱により臨界散乱のようすを測定し、その温度変化のようすからスピノーダル点  $T_S$ 、バイノーダル点  $T_B$  を決定し、臨界点を求めようと試みた。しかしながら測定した範囲では溶液の白濁に対応する小角散乱の増大は得られず、温度変化も見られなかった。また、相分離点前後におけるメゾスコピック構造の変化を調べたところ、相分離点以下の温度では双連結構造のモデルでよく説明できるパターンが得られたが、相分離点以上ではラメラ構造と思わ

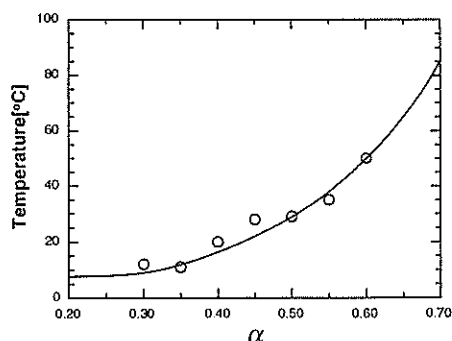


図 1. マイクロエマルジョンの相分離点の組成依存性。横軸の  $\alpha$  は水とデカンを合わせた体積に対するデカンの体積分率。白丸は実験で得られた相分離点、実線は guide for the eyes.

れるような回折線が現れた。(図 2)

### (2) 油中水滴構造の 2 相分離過程

同じ 3 元系でデカンの体積分率を 90% 程度にして混合すると、室温で油中水滴構造をもつマイクロエマルジョンとなる。この混合物の温度を上昇させると 40°C 前後で相分離し、それに伴って臨界現象が見られる。この現象はいくつかのグループにより静的・動的散乱、および中性子小角散乱を用いて調べられており<sup>3-7)</sup>、相分離の前後において水滴の構造やサイズに変化がないこと、感受率、相関距離に対する臨界指数の値は 3 次元 Ising モデルの値を示すこと、したがってこの相分離は擬一元系として気液相分離と同等に考えることができたとされていた。

ここで我々は、過去の実験で得られた臨界指数の値は正確には 3D-Ising の値でなく、ずれが認められること、臨界点の決定の仕方に疑問があることなどから詳細な中性子小角散乱実験を行った。その結果、少なくとも臨界点からやや離れた “near-critical region” と言うべき領域では臨界散乱は平均場的振舞をすること、水滴のサイズは相分離過程を通して一定ではなく相分離点に向かって一定の割合で減少すること、二相分離後の構造は必ずしも一相状態の水滴構造が保たれているとは限らないことを明らかにした。また、van der Waals 型の自由エネルギーの表式を導入し、平均場的振舞をする near-critical region で得られた  $T_S$  (スピノーダル点)、 $T_B$  (バイノーダル点)

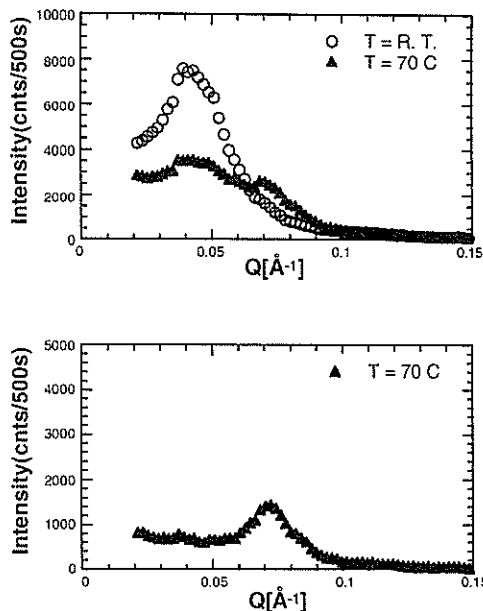


図2. 双連結構造マイクロエマルジョンからの散乱プロファイルの温度変化。横軸は波数、縦軸は散乱強度を表す。上の図はサンプル全体からの散乱で、白丸は室温におけるプロファイル、黒三角は70°Cに於けるプロファイル。下の図は70°Cの時相分離した上半分を覆って得られたデータ。

の組成依存性を説明することができた。しかしながらこのモデルで予想される組成付近には、真の臨界点は存在しなかった。

## 研究成果

### (1) 双連結構造のラメラ相への構造変化

実験は京都大学原子炉実験所 (KUR) に設置された小角散乱装置、およびデンマークの Risø 国立研究所の原子炉の小角散乱装置を用いて行った。KUR での実験は  $3.95 \text{ \AA}$  に単色化された入射中性子、2.5 m の距離に置いた位置敏感型カウンターを用い、測定範囲は  $2 \times 10^{-2} \leq Q \leq 1.5 \times 10^{-1} [\text{Å}^{-1}]$  ( $Q$  は波数)、また Risø での実験は  $15 \text{ \AA}$  と  $4 \text{ \AA}$  に単色化された入射中性子、カウンター距離 6 m で、 $2.3 \times 10^{-3} \leq Q \leq 6.6 \times 10^{-2} [\text{Å}^{-1}]$  の範囲を測定した。その結果の一部を図2に示す。転移点より離れた温度では  $Q = 0.04 \text{ \AA}^{-1}$  付近にピークが現れ Teubner and Strey による双連結構造の表式によく一致する。温度上昇に従い  $Q = 0.07$

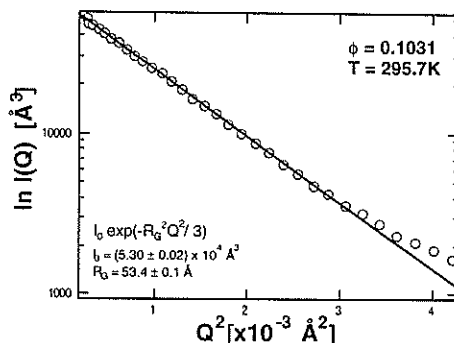


図3. 測定されたプロファイルの Guinier プロットによる表示。縦軸が散乱強度の対数、横軸が波数の2乗で表されている。比較的広い  $Q$  のレンジで直線上に乗っていることから、droplet の径は単分散であることがわかる。また、この直線の傾きから droplet の慣性半径がわかる。

$\text{Å}^{-1}$  付近に新たなピークが現れてくるが、これは2相分離したときの下半分からきていることがわかった。ピークの位置や鋭さからこの構造はラメラ構造であると考えられる。したがって、この混合物は温度変化により双連結構造からラメラ構造へ構造変化することがわかった。しかしながらその変化は「相転移」というほどドラスティックなものではなく、双連結構造からラメラ構造が漸進的に形成されてくるものである、と考えられる。

### (2) 油中水滴構造の2相分離過程

Risø 国立研究所の中性子小角散乱装置、および日本原子力研究所 (JAERI) の二つの小角散乱装置 SANS-U と SANS-J を用いて実験を行った。Risø における実験条件は(1)におけるものと同じである。SANS-U においては  $7 \text{ \AA}$  の入射中性子、12 m のカウンター距離により  $4.2 \times 10^{-3} \leq Q \leq 3.1 \times 10^{-2} [\text{Å}^{-1}]$  の範囲の、SANS-J においては  $6.4 \text{ \AA}$  入射中性子、3 m, 10 m のカウンター距離で  $3.0 \times 10^{-3} \leq Q \leq 7.8 \times 10^{-2} [\text{Å}^{-1}]$  の範囲の測定を行った。また、特に JAERI の測定では温度を精密に制御するためにパーソナルコンピューターを核とするシステムと制御プログラムを開発し、測定中の温度揺らぎを  $\pm 0.003 \text{ K}$  以内に抑えた、

まず、Risø における測定では、AOT と水の体積分率  $\phi$  を  $0.0744 \leq \phi \leq 0.1278$  で4点とり、そ

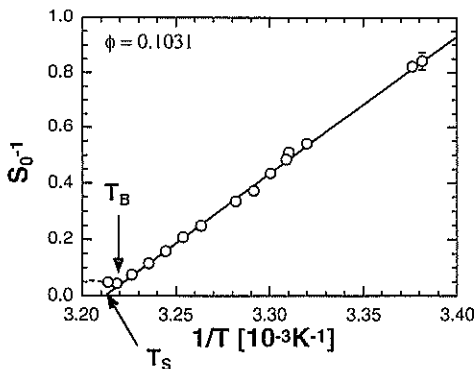


図4. 前方散乱の温度変化. 縦軸に前方散乱の逆数, 横軸に絶対温度の逆数で表している. 直線は相分離前(低温側)の温度変化に対しフィットしたものの. この直線と横軸との交点からスピノーダル点  $T_S$  が, 発散の終わる点からバイノーダル点  $T_B$  が求まる.

それぞれの点における臨界散乱の温度変化を測定し, その発散のようすから各組成における  $T_S$ ,  $T_B$  を求めた. 散乱体の大きさを見積もるため, 散乱強度を Guinier プロットして水滴の慣性半径を求めた. 図3の縦軸は全散乱断面積で規格化した散乱断面積, 横軸は波数の2乗である. 広い範囲で直線に乗ることからこの水滴のサイズについては単分散であると考えられ, またこの直線より慣性半径を求め得る. 中性子散乱の散乱強度は形状因子と構造因子との積で表されるので, 散乱体である水滴の形状は球形であると考え, 求めた慣性半径を持つ Guinier 関数を形状因子とし, 構造因子を定めた. この構造因子は波数の小さい領域 ( $Q < 8 \times 10^{-3} \text{ \AA}^{-1}$ ) で Ornstein-Zernike の関数形によく一致するので, その結果より前方散乱, すなわち密度揺らぎに対する感受率と相関距離を求めた. それらのデータのうち  $\phi = 0.1031$  に対する前方散乱の温度変化のようすを図4に示す. 感受率の逆数  $S_0^{-1}$  が温度の逆数  $T^{-1}$  に比例しているようすが見て取れるが, これは明らかに感受率の平均場的振舞を示している. このような振舞は他のすべての組成について見る事ができた. この結果は今まで知られていたこの系の臨界的振舞とは異なる新しい結果である.  $T^{-1}$  に対する  $S_0^{-1}$  の直線を  $S_0^{-1} = 0$  まで外挿することにより得られる

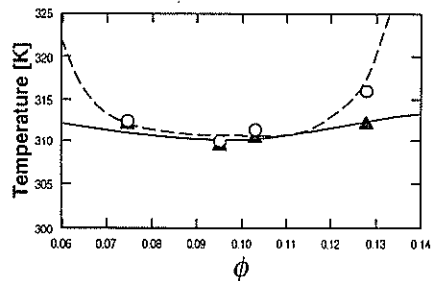


図5. 実験によって得られたスピノーダル点(白丸)とバイノーダル点(黒三角), およびモデル計算により得られたスピノーダル線(破線)とバイノーダル線(実線)を表す.

感受率の発散点から  $T_S$  が, また発散が止まる点から  $T_B$  が求まる. これらにより得られた相図を図5に示す. 次に, 平均場的な臨界的振舞から, 相図を説明するため新たに van der Waals モデルを導入し, 実験結果と併せてスピノーダル線, バイノーダル線を求めた. 図5の破線, 実線がそれぞれモデルより得られたカーブである. このモデルは, 実験結果をよく説明できていると思われる.

これらの結果をさまざまな組成について確認し, 臨界組成において臨界的振舞をさらに詳しく調べるため,  $0.092 \leq \phi \leq 0.099$  の7組成を混合し, JAERI に於て中性子小角散乱実験を行った. 図6には, 散乱体の慣性半径 (Guinier 半径) の温度変化のようすを示す. 水滴の半径は, (以前から言われていたように) 温度に対して一定のではなく, むしろ温度上昇とともに一定の割合 (約  $2.5 \text{ \AA}/\text{K}$ ) で減少しているという新しい結果を得た. これはどの組成に対しても同じ傾向であった. 得られた温度依存する慣性半径を用いて同様に形状因子を決め, 構造因子を求めその結果を Ornstein-Zernike の関数形に当てはめて前方散乱, 相関距離とその温度変化を求めた. その結果, 前回の  $\text{Ris}\phi$  における結果を確認できた. また, 前回同様の解析により  $T_S$  と  $T_B$  の組成依存性, および理論曲線を求めた. その結果を図7に示す. 理論的にはこの範囲内に臨界点が予想されているにもかかわらず  $T_S$  と  $T_B$  の一致は得られなかった.

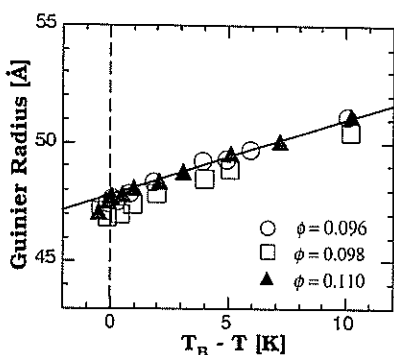


図6. droplet の慣性半径の温度変化。横軸はバイノーダル点からの温度差、縦軸は実験により得られた慣性半径を表す。白丸、白四角、黒三角はそれぞれ組成  $\phi=0.096, 0.098, 0.110$  のものである。直線は目安を表す。

#### 今後の課題と発展

##### (1) 双連結構造のラメラ相への構造変化

この系については、明らかになったことは多くない。特に相分離に伴う白濁の現象については、中性子小角散乱で見限り臨界散乱に対応するような散乱の増大は得られておらず、他の実験手段、例えば光散乱などの方法を用いるべきであろう。現在のところ研究室には光散乱の装置はないので、購入、または借用により実験を行うことを計画している。また、相分離後の構造についても、ラメラ相である、との確かな証拠が必要で、今後の中性子、または X 線小角散乱による研究が必要である。

##### (2) 油中水滴構造の 2 相分離過程

現在までの研究で、

- ① 臨界点よりやや離れた “near-critical region” では臨界散乱は平均場的振舞を示す
- ② 平均場近似で表される範囲の相図は van der Waals モデルで説明できる
- ③ このモデルで予想される付近には臨界点は存在しない
- ④ 相分離点に向かって水滴のサイズは徐々に小さくなる

と言う点が明らかになっている。①については、マイクロエマルジョン系ではあまり例はなかったが高分子混合系などではしばしば報告されている振舞である。そのような系では、さらに臨界点に

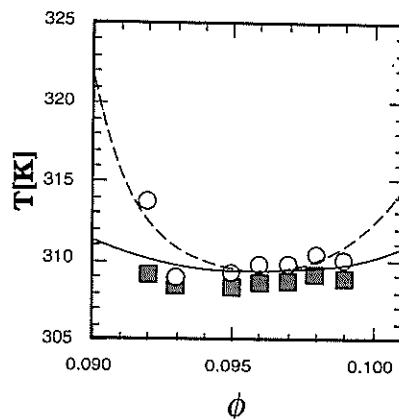


図7.  $\phi=0.092$  と  $\phi=0.099$  の間の詳しい相図。

白丸は実験により得られたスピノーダル点、黒四角はバイノーダル点。実線と破線は理論曲線で、この理論曲線上はこの範囲に臨界点が予想されるにもかかわらず、実験からは見いだすことはできなかった。測定されたバイノーダル点はすべて理論的なバイノーダル線より低温側にあることに注意。

近づくことにより非平均場的振舞を示す領域が現れるが、この系についてもそのような振舞が期待される。したがって、平均場近似に等価な van der Waals モデルで説明できるのが near-critical region に限られ臨界点のごく近傍での相図を説明できないのは当然である、と言ってもよい。しかしながら、平均場的振舞からずれが生じる場合でもそのずれはわずかなものに留まるはずで、それだけでは臨界点が存在しなかった理由には成らない。むしろ、④に見られるように相分離プロセスを通じて水滴の大きさ、および形が一定でなかったことから、臨界点に十分近づく前に水滴の変形が起こり、これが相分離の引き金となる、と考えることもできる。実際、相分離前後の中性子小角散乱スペクトルを比較すると  $Q$  の比較的大きな領域のプロファイルに顕著な違いが出ることが分かっており、水滴の構造変化による先行的相分離、という可能性は考慮に値する。また、今のところ van der Waals モデルには水滴の半径が変化する効果は含まれていないので、これを考慮に入れることで実験的に得られた相図を説明できる可能性もある。以上のように、この系は、今まで考えられていたような単純な擬一元系として理

解できるとは言いにいく、三つの成分がどのように関係しあい秩序を形成していくのか、総合的に解決していかなければならない。そしてそれにより、マイクロエマルジョン系のメゾスコピックな構造形成についての理解が深まることが期待される。

#### 参考文献

- 1) S.-H. Chen, S.-L. Chang and R. Strey, *J. Chem. Phys.*, **93**, 1907 (1990).
- 2) M. Teubner and R. Strey, *J. Chem. Phys.*, **87**, 3195 (1987).
- 3) J. S. Huang and M. W. Kim, *Phys. Rev. Lett.*, **47**, 1462 (1981).
- 4) M. Kotlarchyk, S.-H. Chen and J. S. Huang, *Phys. Rev. A* **28**, 508 (1983).
- 5) M. Kotlarchyk, S.-H. Chen, J. S. Huang and M. W. Kim, *Phys. Rev. A* **29**, 2054 (1984).
- 6) P. Honorat, D. Roux and A. M. Bellocq, *J. Phys. Lett.*, **45**, L-961 (1984).
- 7) J. Rouch, A. Safouane, P. Tartaglia and S.-H. Chen, *J. Chem. Phys.*, **90**, 3756 (1989).

#### 発表論文リスト

1. Hideki Seto, Dietmar Schwahn, Kell Mortensen, Eiji Yokoi, Shigehiro Komura, Jun'ichi Suzuki, Satoru Funahashi and Yuji Ito: "Small

angle neutron scattering study on a phase separation in a 3-component microemulsion system", *Proceedings of the 5th International Symposium on Advance Nuclear Energy Research*, 547 (1993).

2. Hideki Seto, Dietmar Schwahn, Kell Mortensen and Shigehiro Komura: "A small angle neutron scattering study of density fluctuation at near-critical region and a van der Waals model in a three component microemulsion", *Journal of Chemical Physics*, **99**, 5512 (1993).
3. Hideki Seto, Eiji Yokoi, Shigehiro Komura, Dietmar Schwahn, Kell Mortensen, Jun'ichi Suzuki, Masato Ohnuma and Yuji Ito: "Small angle neutron scattering study on a phase separation in a 3-component microemulsion", *Journal de Physique Colloquium*, to be published.
4. Hideki Seto, Eiji Yokoi, Shigehiro Komura, Dietmar Schwahn, Kell Mortensen, Jun'ichi Suzuki, Masato Ohnuma and Yuji Ito: "A small angle neutron scattering study on phase separation and critical phenomenon in 3-component microemulsion", *KENS REPORT*, submitted.
5. 瀬戸秀紀: 「マイクロエマルジョンの相分離と臨界現象」, 日本結晶学会誌に掲載予定.