

## マイクロエマルジョンの臨界光散乱

福岡大 理 宮川賢治

## § 1 序論

マイクロエマルジョンは、油(O)と水(W)の界面に界面活性剤(S)を配する事により安定化したほぼ球形の超分子であり、各成分の濃度比に応じてOil in Water型(o/w)かWater in Oil型(w/o)に凝集する。w/o型マイクロエマルジョン相は、界面活性剤に対する水の濃度比W/S及び温度についてのある閾値で、w/o型マイクロエマルジョン相と油相へ相分離する。この相転移の臨界点近傍では臨界蛋白光が現れる。いくつかの系について臨界挙動は調べられており、イジング模型に従うものもあれば従わないものもあり確定してない。<sup>1-4)</sup>何れにしてもw/o型ドロプレット間の相互作用(特に引力)が oil richマイクロエマルジョンの安定性に大きな役割を果たしていると思われる。本研究では光散乱強度とその揺らぎの緩和時間の測定を通じて3成分系マイクロエマルジョンの臨界挙動を明かにする。

## § 2 実験と結果

臨界点への接近は2通りの方法(温度一定下でW/Sを変化させるか、又は組成一定下で温度を変化させる)に依る事ができるが、ここでは前者(実際は界面活性剤濃度一定下で水と油の濃度を可変した)について報告する。用いたマイクロエマルジョンは3成分系(Didodecyldimethylammonium Bromide(DDAB)/Hexane/水)である。DDABは陽イオン性の界面活性剤であり、一方比較的良く調べられているAOT/decane/water系の界面活性剤AOTは陰イオン性である。<sup>1,2)</sup>臨界点は、温度 296.12K, DDAB 7wt.%, Hexane 89.3wt.%, 水 3.7wt.%に見いだされた。散乱光の強度及び緩和時間は、散乱角及びHexane濃度の関数として測定された。

図1は種々のヘキサン濃度について拡散定数 $\Gamma/q^2$  ( $\Gamma$ : 減衰定数、 $q$ : 波数)の波数依存性を示したものである。臨界点から離れている領域では $q$ の単調減少関数であるが、臨界点に近づくとつれ次第に増加関数へ移行することがわかる。これは通常の2元混合流体や他のマイクロエマルジョンで見いだされている臨界挙動と異なる。<sup>1,5)</sup>

散乱光強度の波数依存性 $I(q)$ は、まずOrnstein-Zernikeの式 $I(q)=I(0)/(1+\xi_s^2 q^2)$ を用いて解析されたが、fittingの状態はあまりよくなかった。事実、得られた $\Gamma$ と $\xi_s$ とを用いて川崎のmode-mode coupling 理論からの式<sup>6)</sup>、 $\Gamma = k_B T / 6 \pi \eta \xi_s^3 \cdot K(x)$ へのfittingを試みたが、全く一致をみななかった。ここで $x = \xi_s q$ 、 $K(x) = 3/4 (1 + x^2 + (x^3 - x^{-1}) \tan^{-1} x)$ であり、 $\eta$ には溶媒の粘性係数を用いた。

## § 3 議論

我々の系で得られた臨界挙動は、Ornstein-Zernikeの式やmode-mode couplingからの式をそのまま用いては表せないことがわかった。これは系に固有の項が深く関与していることを意味する。最近、Teubner と Streyは、ランダウ理論からマイクロエマルジョンの散乱強度  $I(q)$  及び拡散定数は各々次式で与えられると報告している。<sup>7)</sup>

$$I(q) \sim (a_2 + c_1 q^2 + c_2 q^4)^{-1}, \quad (1)$$

$$\Gamma/q^2 = D_0 (1 + c_1/a_2 q^2 + c_2/a_2 q^4), \quad (2)$$

ここで  $a_2 > 0$ ,  $c_1 < 0$ ,  $c_2 > 0$  である。しかし、観測された  $\Gamma/q^2$  の波数依存性の全体的な振舞いは (2) 式だけでは表せそうにない。一方mode-mode couplingからの式を  $q$  について4次まで展開すると

$$\Gamma/q^2 \sim k_B T / 6\pi\eta\xi_d (1 + 3/5 \xi_d^2 q^2 - 1/7 \xi_d^4 q^4) \quad (3)$$

が得られる。そこで (2) 式をbackground項  $\Gamma_B/q^2$ , (3) 式を臨界項  $\Gamma_c/q^2$  として改めて次式のようなfitting関数を定義する;

$$\Gamma/q^2 = \Gamma_B/q^2 + \Gamma_c/q^2 = A_2 + C_1 q^2 + C_2 q^4. \quad (4)$$

図2, 図3は各々  $C_1$ ,  $C_2$  のヘキサン濃度依存性を示したものである。89.2% 付近を境に、 $C_1$  は負から正へそして  $C_2$  は正から負へ変化していることがわかる。これは次のように説明できる: 臨界濃度  $C_0$  から離れている濃度領域では、相関距離  $\xi_d$  は短くbackground項の  $c_1$  が支配的であるので  $C_1$  は負になるが、 $C_0$  に近づくとつれ  $\xi_d$  は次第に大きくなり、最終的には  $c_1$  に打ち勝ち、 $C_1$  を正に変化させる。同様に  $C_2$  についても  $\xi_d^4$  と  $c_2$  の結坑によって説明することができる。図4は  $A_2$  のヘキサン濃度依存性を示したものである。 $A_2 = k_B T / 6\pi\eta\xi_d + a_0/\xi_d^2$  の関係を用いてこの図から相関距離  $\xi_d$  を得ることができる。

散乱光強度  $I(q)$  については、(1) 式を用いて改めてfittingを行い、良いfitting状態を得た。図5は波数0へ外挿して得られた散乱強度  $I(0)$  の濃度依存性を示したものである。直線の勾配から臨界指数  $\gamma = 1.02 \pm 0.03$  を得る。このfittingから得られる相関距離  $\xi_c$  と動的測定からの  $\xi_d$  とを比較すると図6のようになる。 $\xi_c$  と  $\xi_d$  は同程度であろうという予想に反して、 $C_0$  近傍では  $\xi_c$  は  $\xi_d$  の10倍程度になっていることがわかる。これは  $\xi_d$  を求める際には、Stokes-Einstein場のように  $\eta$  として溶媒の粘性係数を用いることが出来ないことを意味する。事実、 $\eta$  に溶液の粘性係数を用いると、 $\xi_c$  と  $\xi_d$  は同程度になり相関距離の臨界指数  $\nu = 0.48 \pm 0.05$  を得た。

川崎のmode-mode couplingからの式からbackground項  $\Gamma_B/q^3$  を差し引いて、改めて  $x = q\xi$  に対してプロットすると図7のようになる。我々のデータはこの曲線に非常に良くフィ

ットしていることがわかる。

#### § 4 まとめ

静的及び動的光散乱を用いて、3成分系マイクロエマルジョン（DDAB／ヘキサン／水）の臨界挙動を調べた。（2）式で表されるようなbackground減衰定数 $\Gamma_0$ を考慮すれば、用いたw/o型マイクロエマルジョンは、普遍的臨界法則に従う事がわかった。このbackground項は臨界領域のかなり深い所でさえ大きい。又、臨界挙動を特徴づける指数の値は平均場的であった。

もう一方の臨界点への接近方法、即ち温度を外部変数にする場合については現在進行中である。

#### 参考文献

- 1) J. S. Huang and M. W. Kim, Phys. Rev. Letters, 47 (1981) 1462
- 2) D. Roux and A. M. Bellocq, Phys. Rev. Letters, 52 (1984) 1895
- 3) R. Dorshow, F. de Buzzaccaarini, C. A. Bunton and D. F. Nicoli, Phys. Rev. Letters, 47 (1981) 1336
- 4) M. Corti, C. Minero and V. Degiorgio, J. Phys. Chem., 88 (1982) 309
- 5) D. Beysens, Nato adv. Study Inst. Ser.82, 72 (1982) 25
- 6) K. Kawasaki, Phys. Rev., A1 (1970) 1750
- 7) M. Teubner and R. Strey, J. Chem. Phys., 87 (1987) 3195

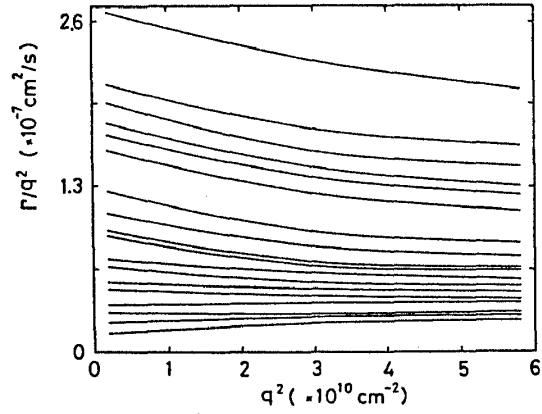


図1 拡散定数の波数依存性

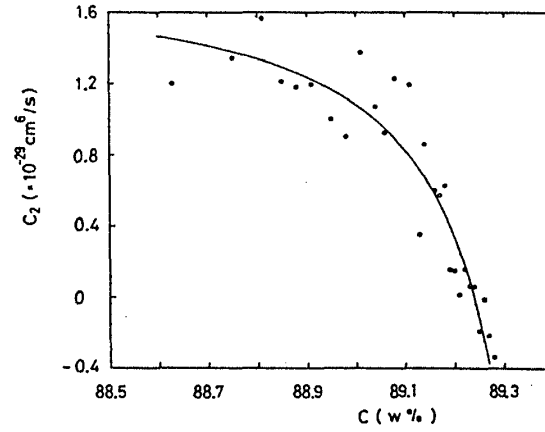


図3 C₂のヘキサン濃度依存性

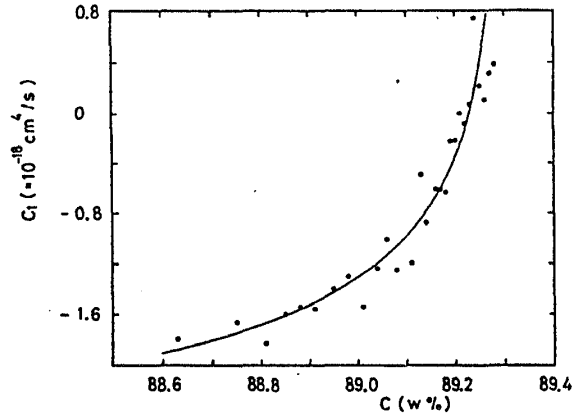


図2 C₁のヘキサン濃度依存性

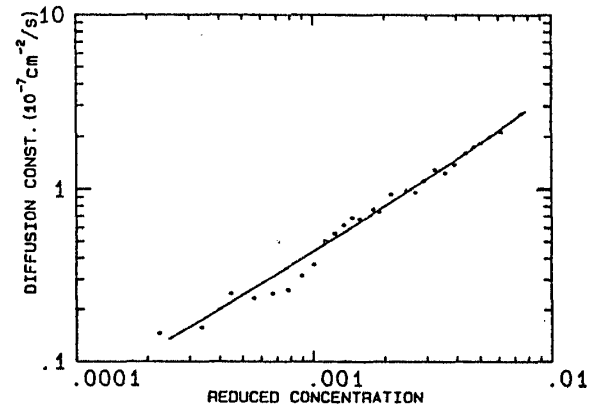


図4 A₂のヘキサン濃度依存性

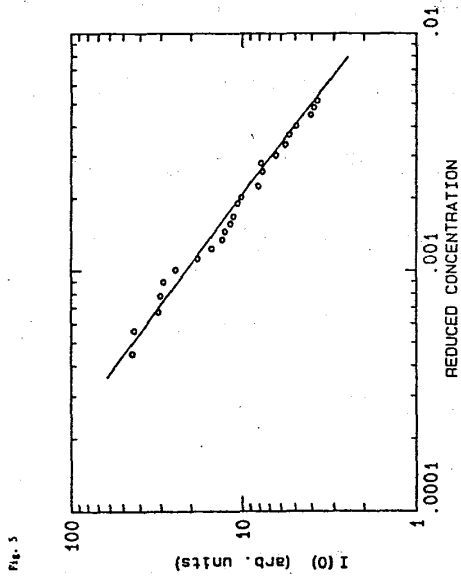


図5 散乱強度  $I(q)$  のヘキササン濃度依存性

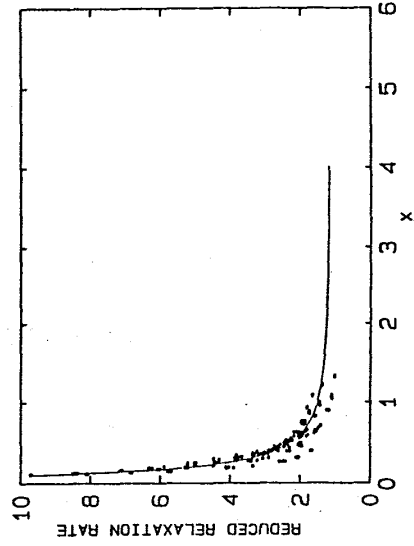


図7 換算減衰定数の  $x = q \xi$  依存性

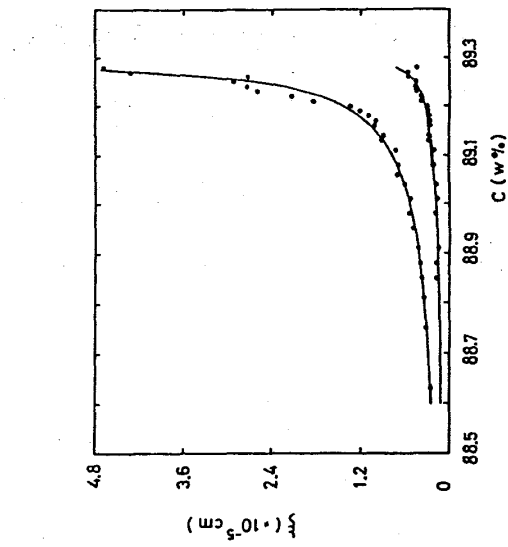


図6 相関距離の変化 (白丸:  $\xi_s$ , 黒丸:  $\xi_d$ )