

界面活性剤系に見られる共連続構造のDomain Coarsening

東大物性研 今井正幸、都立大理 加藤 直
Brookhaven National Lab. Dieter Schneider

[緒言]

界面活性剤に代表される両親媒性分子は水溶液中で疎水性の炭化水素鎖と水分子との接触を避けるために様々な界面を形成する。その結果得られるモルフォロジーは、界面のもつ力学的性質によって決定されるが、実験的には系の濃度や温度あるいは炭化水素鎖の長さなどを変えることにより様々なモルフォロジーを得ることができる。一般に比較的濃厚 (50 ~ 60 %) な界面活性剤/水系では温度を低温側から高温側に変化させることによりシリンダー構造を有するHexagonal相、いわゆる共連続構造をもつCubic相、平板構造をもつLamellar相が観測される。同様なモルフォロジー転移は界面活性剤系のみならずブロック共重合体の秩序・無秩序転移でも観察され、一本の分子内に非相溶な2つの成分を有する系では普遍的な構造形成であると考えられる。特に今回用いた非イオン性界面活性剤/水系ではCubic相は空間群Ia3dをもつGyroidと呼ばれる構造であると考えられている。このような複雑な構造をもつCubic相がいかにしてLamellar相またはHexagonal相から発展していくのかを時分割小角中性子散乱法により調べた。

[実験]

試料としてC16E7 55wt% D2O溶液を用いた。C16E7/D2O系は既に加藤らによってNMR法および顕微鏡観察により相図が決定されており、この相図の基づき今回の実験条件を決定した。試料はその試料調整時に生じる不均一性をなくすため、一週間かけてアニーリング処理を行い、偏光顕微鏡観察により系の均一性をチェックした。この試料を2mm厚の石英性のセルに入れ、時分割小角中性子散乱実験に供した。

中性子小角散乱実験は日本原子力研究所のJRR-3Mに設置された東京大学物性研究所のSANS-UおよびBrookhaven National LaboratoryのHFBRに設置されたH9-Bを用いて行った。H9-BはSANS-Uに比べ約6倍の実効散乱強度を持ち、これにより詳細な時分割小角中性子散乱実験を行った。実験は、まず試料を室温のHexagonal相から温度を上げCubic相へ転移させ (Hexagonal/Cubic転移温度は41°C)、転移後42°Cで5分間の時間分解能で3日間の時分割測定

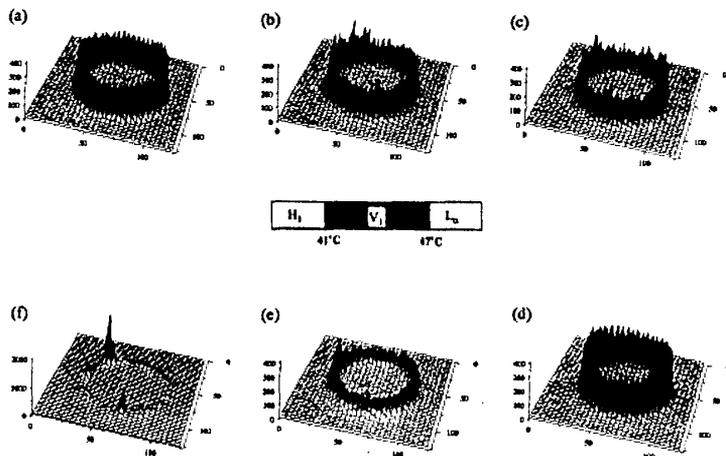


Fig. 1 Phase diagram for 55 wt% C15E7/D₂O system with corresponding scattering patterns: (a) hexagonal phase, (b) cubic phase at 42°C transformed from hexagonal phase, (c) cubic phase at 46°C from hexagonal phase, (d) lamellar phase, (e) cubic phase at 46°C from lamellar phase and (f) cubic phase at 44 °C from lamellar phase.

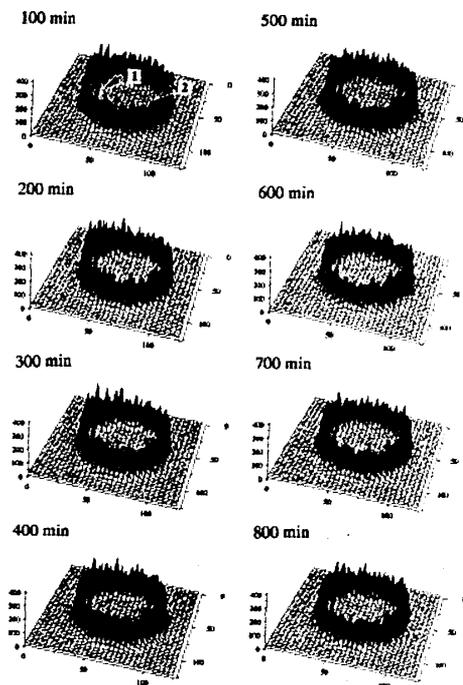


Fig. 2 Time resolved SANS patterns for the cubic phase at 42 °C transformed from hexagonal phase.

を行った。その後温度を上げ一旦Lamellar相へと相転移させ (Cubic/Lamellar転移温度は47°C)、半日ほどアニールしたのち温度を下げて再びCubic相へと相転移させた後、46°Cで5分間の時間分解能で3日間の時分割測定を行った。

このような実験をいくつかの温度で数回繰り返し再現性を確認した。

[結果と考察]

1. Hexagonal/Cubic 転移

C16E7 55wt% D₂O溶液の相図と各々の相に対応する散乱パターンを図1に示す。34°CのHexagonal相では散乱パターンは等方的なDebye ringを示すが、温度を上げCubic相へ転移させると散乱パターンはSpeckle状のリングへと変化する。Cubic相への相転移は高次ピークにより確認した。このSpeckle ring patternは多結晶性のCubic相が形成されたことを示しており、そのようなCubicドメイン間の界面の形成は系全体の自由エネルギーを考えると不利であることからCubicドメインのcoarseningが観察されることが期待される。形成した多結晶性Cubicドメインの時間発展を時間分解小角中性子散乱法により追跡したところ図2に示すように散乱パターンは単結晶状のパターンへと発展していくのではなく、散乱ピーク強度は時間とともに変化するがそれはある平衡構造の周りを揺らぐだけであった。図3にはある散乱位置での散乱強度の時間依存を示すが、この強度ゆらぎは少なくとも3日間は継続し、この間のゆらぎの振幅は約40%で時間に対してほぼ一定であった。時間相関関数を用いて、この強度ゆらぎの相関関数を計算し相関時間を求めると約300分の値を得た。この値はHexagonal相から転移したCubicドメインの平均寿命に対応する。

2 Lamellar/Cubic転移

上述のCubic相から温度を上げてLamellar相へと転移させると、散乱は等方的なDebye ringへと変化した。このLamellar相から温度を下げてCubic相へと相転移させると再びspeckle ringパターン散乱パターンが得られた。このLamellar/Cubic転移直後の46°Cでの時分割測定の結果は、初期に多く観測されたspeckle状のピークの中の一つ (矢印のピーク) が時間と共に強度を増大させ、400分後には約3倍にまで成長した。しかし、このピークはその後一転して強度を減少させ、700分後には殆ど消失し、替って新たな強いピークが別の場所に出現している。この散乱パターンの挙動はHexagonal/Cubic転移の場合と大きく異なり、多結晶状態のCubicドメインが成長と減衰を繰り返しながら、domain coarseningしていることを示している。このようなドメイン成長は転移後、約2000分進行するが、その後はある平衡状態に落ち着き、散乱ピークもその状態で非常にゆっくりとした強度ゆらぎを示す。しかし、この平衡状態は必ずしもモノドメイン状態への成長を意味するものではなく、この平衡状態でさらに温度を下げると急激な散乱ピーク強度の増大と共に、モノドメイン状の散乱パターンへの転移が観測された。これは、多結晶状態からのcoarsening過程の途中で系が準安定状態にトラップされ、温度を下げることによりこの準安定状態から抜け出てモノドメイン状態へ転移したものと考えられる。

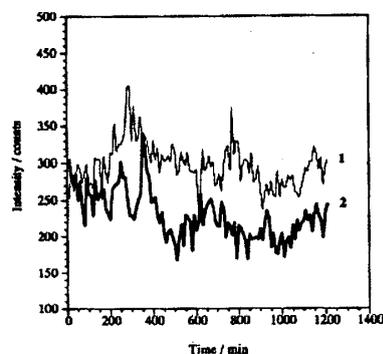


Fig. 3 Scattering intensity at positions 1 and 2 indicated in Fig. 2 as a function of time.

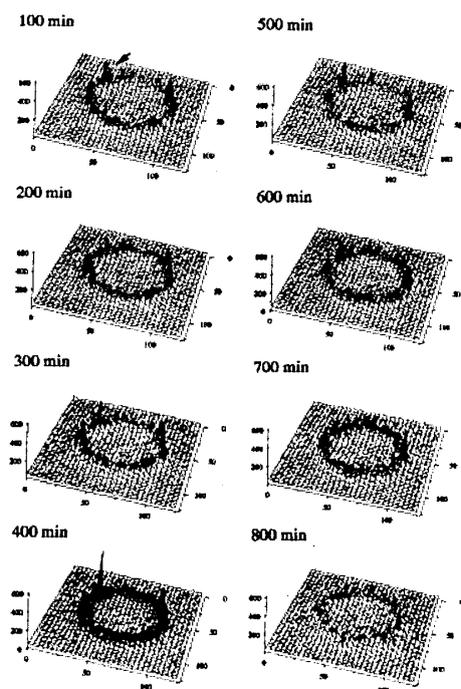


Fig. 4 Time resolved SANS patterns for the cubic phase at 46°C transformed from lamellar phase.