

両親媒子系マイクロエマルションからラメラ相への一次相転移

広島大学総合科学部 好村滋洋、松葉淳一、S.K.Ghosh、瀬戸秀紀、武田隆義

1、はじめに

本研究では非イオン性界面活性剤として知られるC12E5(pentaethylene glycol mono-n-dodecyl ether)とオクタン(n-octane)と水の三元系におけるマイクロエマルションからラメラ相への相転移の機構をX線小角散乱を用いて研究した。同系では組成一定のまま温度を上昇させることによって、マイクロエマルション相→ラメラ相→マイクロエマルション相への相転移が起こる。本研究ではX線小角散乱プロファイルを詳細に研究することにより、この場合の相転移に伴う構造変化の知見を得て、一次相転移の機構を調べることを目的とする。結果は、マイクロエマルション相とラメラ相の自由エネルギーに界面膜における曲げ弾性エネルギーの温度依存性を考慮し、2つの相の自由エネルギーに対する二重接線構築を描くことによって理解されることが判明した。

2、実験方法

C12E5/n-オクタン/水の三元系に対する相図はKahlweitらによって与えられた[1]。図1は同系の相プリズム、図2は水に対するオクタンの体積比 $\Phi = \Phi_o / (\Phi_w + \Phi_o) = 0.5$ のときの相図である[1][2]。ここで Φ_o, Φ_w, Φ_s は油、水、界面活性剤の体積分率である。 $\Phi_s = 0.12$ 以上の試料では低温で単相のマイクロエマルション相(1 Φ)、中間温度でラメラ相(L α)、高温相で再び単相のマイクロエマルション相(1 Φ)が現れている。

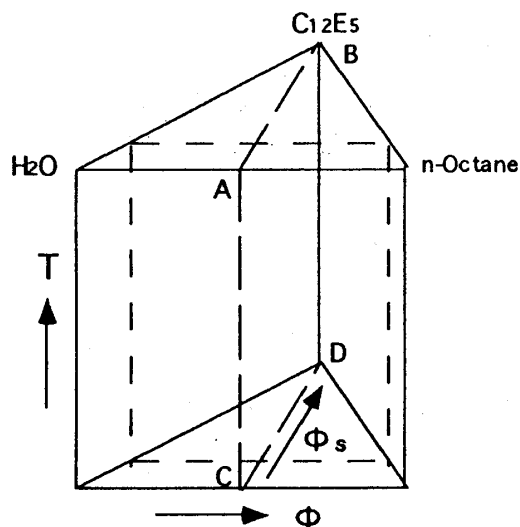
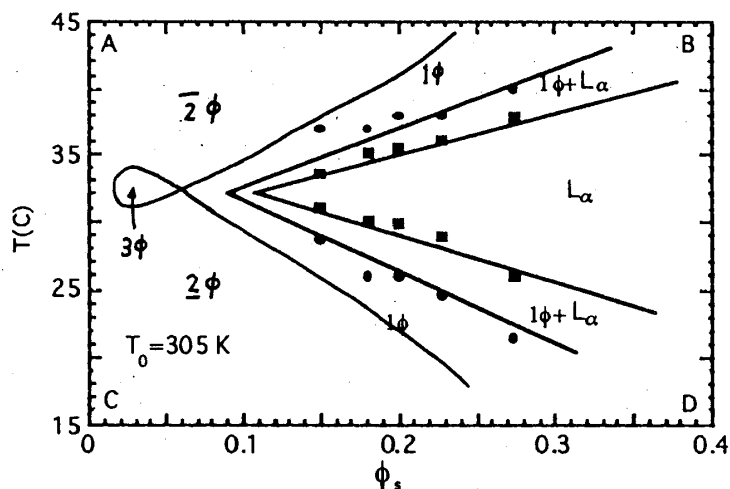


図1、C12E5/H2O/n-octane系の相プリズム

図2、C12E5/H2O/n-octane系の $\Phi = 0.5$ に対する相図、図におけるABCDは図1のそれに対応する。実線は理論からの計算値。

試料としてはn-オクタンの体積比 $\Phi=0.5$ のまま、C₁₂E₅の体積比 $\Phi_s=0.15, 0.18, 0.20, 0.23, 0.27$ と変えたものを用意した。

X線小角散乱はRIGAKU社製の回転対陰極を持つX線発生機を50kV×150mAの出力で使い、マックスサイエンス社製の有効長10cmを持つ一次元PSPCを用いて測定した。温度は $\pm 0.01^\circ\text{C}$ の精度をもつ自作の自動制御装置TEMCONを用いて制御した。温度範囲は低温と高温のマイクロエマルジョンを含む20℃ないし50℃の範囲である。

3、実験結果

測定されたX線回折プロファイルの代表的なものとして、 $\Phi_s=0.27$ につき低温のマイクロエマルジョン相から中間温度のラメラ相への転移の様子を図3に示す[2]。マイクロエマルジョン相、ラメラ相等の単相状態では単一ピークが見られるが、その中間の転移温度領域では、二つのピークが観測され、古いピークが移動しながら減衰するとともに新しいピークが移動しながら成長する。

上の測定で観測されたピーク位置を与える波数ベクトル q_m とその位置でのピーク強度 $I_m=I(q_m)$ の温度変化を、代表的な $\Phi_s=0.23$ について図4に示す[2]。この図では二重ピークの存在する二相共存温度領域が読み取れる。以上の結果は図2の相図にまとめて示してある。

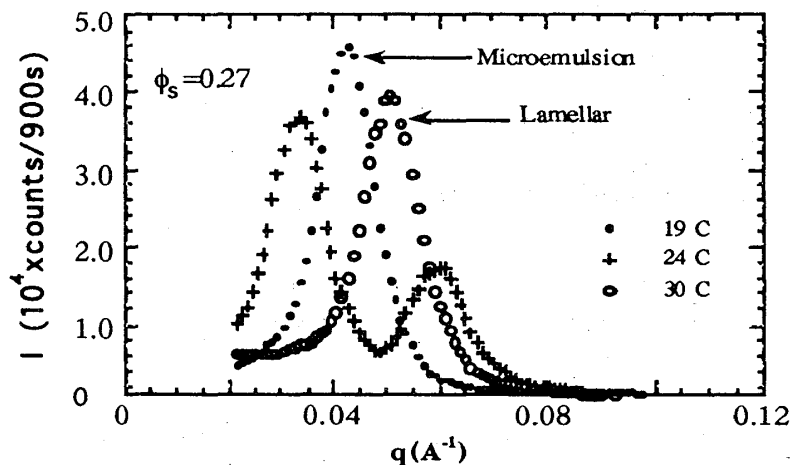


図3、 $\Phi_s=0.27$ に対するX線小角散乱プロファイルの例

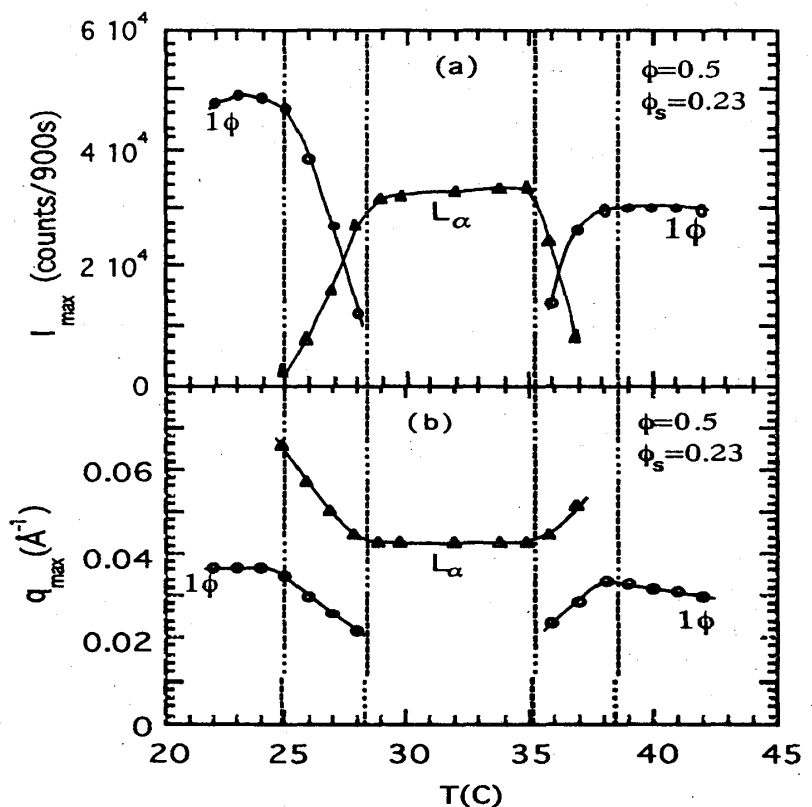


図4、 $\Phi=0.5$ 、 $\Phi_s=0.23$ に対する $q_{\max}$ と $I_{\max}$ の温度依存性

4、曲げ弾性エネルギーモデルによる考察

マイクロエマルション相における自由エネルギー密度 f_m のうち組成 Φ, Φ_s および温度 T に依存する部分は、主として混合エントロピーによる項 f_s と界面の曲げエネルギーによる項 f_c の二つの部分から成る[3]。

$$f_m = f_s + f_c \quad (1)$$

ここで f_s および f_c は

$$f_s = \frac{k_B T}{\xi^3} [\phi \ln \phi + (1-\phi) \ln (1-\phi)] \quad (2)$$

$$f_c = \frac{8\pi K(\xi)}{\xi^3} \phi(1-\phi) \left[(1-\phi) \left(1 - \frac{\xi c_0}{2} \right)^2 + \phi \left(1 + \frac{\xi c_0}{2} \right)^2 \right] \quad (3)$$

の形で与えられている。ここで ξ はJouffroyらによって導入されたもので[4]、マイクロエマルションの界面を記述する立方格子の一辺の長さを表わし、

$$\xi = za \phi(1-\phi)/\phi_s \quad (4)$$

で与えられる。ここで z ($=6$) は格子の配位数、 a は両親媒子分子の長さである。また $K(\xi)$ はHelfrich[5]によって導入された長さ ξ のスケールに対する有効曲げ弾性定数

$$K(\xi) = K_0 \left[1 - \frac{k_B T}{4\pi K_0} \ln \left(\frac{\xi}{a} \right) \right] \quad (5)$$

で、これは ξ が分子長と等しいとき ($\xi = a$) の無垢の曲げ弾性定数 K_0 より小さい値となっている。

またラメラ相における自由エネルギー密度 f_l のうち Φ, Φ_s および T に依存する部分は、主として面間の立体的排除体積効果によって生ずる斥力に基づく項 f_a と界面の曲げ弾性エネルギーの項 f_b の二つの部分からなると考える

$$f_l = f_a + f_b \quad (6)$$

ここで f_a はもともとHelfrichによって提唱されたもので[6]、Andelmanらによって[3]

$$f_a = \frac{\chi(k_B T)^2}{K_0} \left[\frac{1}{d_0^2} + \frac{1}{d_w^2} \right] \left(\frac{2}{d_w + d_0} \right) \quad (7)$$

の形に与えられた。ここで d_0 および d_w は油と水の各相の厚みを表わし、

$$d_0 = 2a\Phi/\Phi_s, \quad d_w = 2a(1-\Phi)/\Phi_s \quad (8)$$

で与えられる。 χ はHelfrichによって $\chi = 3\pi^2/256 = 0.12$ の数値が与えられたが、Andelmanらによる別の計算では0.05の数値が用いられている。 f_b は両親媒子の作る界面が自発的平均曲率 c_0 をもつものに対して、ラメラ相では界面が平面に変形されることに基づく曲げ弾性エネルギーを表わすもので、本研究において[2]

$$f_b = \frac{8zK_0}{\xi^3} \phi(1-\phi) \left(\frac{\xi c_0}{2} \right)^2 \quad (9)$$

の形で与えられる。

本研究では特に c_0 に温度依存性を導入し

$$c_0 = b(T - T_0), \quad b > 0 \quad (10)$$

を提唱する。この結果、両親媒子の親水性と親脂性がバランスする温度 T_0 (HLB温度)より低い温度 ($T \leq 0$) では両親媒子は油より水を好む結果として自発的曲率は油に対し

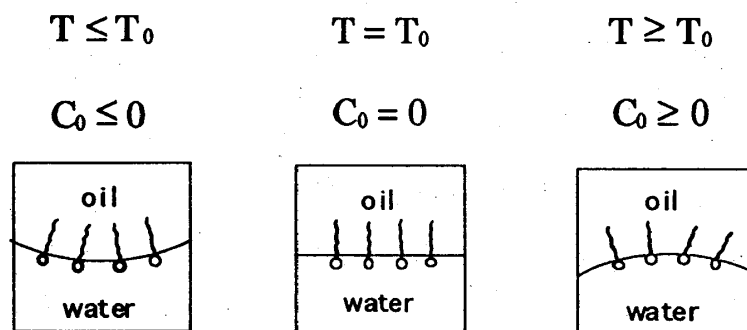


図5、自発平均曲率の温度依存性の模式図

て凹 (水に対して凸)、すなわち $c_0(T) < 0$ となり、逆の T_0 より高い温度では水より油を好む結果として水に対して凹 (油に対して凸)、すなわち $c_0(T) > 0$ となる (図5)。特に $T = T_0$ では自発的曲率はゼロ、すなわち $c_0(T) = 0$ となる。図2に示す相図は上に述べた曲げ弾性エネルギー模型において、次の値を代入して、二重接線構築を行なうことによって相境界の位置を計算することができた。すなわち、HLB温度 $T_0 = 305\text{K}$, Helfrich定数 $\chi = 0.027$, 自発平均曲率の温度依存因子 $b = 0.14 \times 10^8 \text{K}^{-1}\text{m}^{-1}$, 両親媒子分子長 $a = 15\text{\AA}$, 膜の無垢の曲げ弾性定数 $K_0 = k_B T_0 / (4\pi \times 0.2)$ である。図2に示す実線は上の数値を用いて計算したものである。この結果は実験からStreyら[7]が求めた温度依存因子の値 $b = 0.1 \times 10^8 \text{K}^{-1}\text{m}^{-1}$ と極めて良い一致を示している。

- [1] Kahlweit, M., Strey, R., Haase, D., Kunieda, H., Schmeling, T., Faulhaber, B., Borkovec, M., Eicke, H. F., Busse, G., Eggers, F., Funck, T. H., Richmann, H., Magid, L., S derman, O., Stilbs, P., Winkler, J., Dittrich, A. & Jahn, W. (1987). J. Coll. and Int. Science, 118, 436-453
- [2] Ghosh, S.K., Matsuba, J., Komura, S., Seto, H., Takeda, T. and Hikosaka, M.
to be published in J. Appl. Cryst.
- [3] Andelman, D., Cates, M. E., Roux, D. & Safran, S. A. (1987). J. Chem. Phys. 87 (12), 7229-7241
- [4] Jouffroy, J., Levinson, P. & de Gennes (1982). J. Physique, 43, 1241-1248
- [5] Helfrich, W. (1973). Z. Naturforsch. 28C, 693-703
- [6] Helfrich, W. (1978). Z. Naturforsch. 33A, 305-315
- [7] Strey R. (1996). Current Opinion in Colloid & Interface Science 1: 402-410