

ゲル中に閉じ込められたマイクロエマルジョン構造

東京大学物性研究所 長尾 道弘¹, 岡部 哲士, 柴山 充弘

高分子ゲルは、3次元空間に広がった高分子ネットワークが網目を形成し、網目中に溶媒を多量に取り込むことができるなどの特徴がある。これは、高分子の構造揺らぎが空間的に凍結されているためであり、ナノスケールの構造を内部に保持できる場として注目することが可能である。マイクロエマルジョンは、ナノスケールで様々な自発構造を形成し、それら構造間の転移を容易に観測することができる。これらマイクロエマルジョンとゲルは、その特徴的長さが同程度であり、系内に働く相互作用も水素結合や疎水性相互作用等であるなど共通点が多い。従って、ゲル中にマイクロエマルジョンの構造を閉じ込めることによってマイクロエマルジョンの構造やダイナミクスがどのように変化するか、あるいは、ゲルの微視的構造や高分子鎖のダイナミクスがどのように変化するかは興味深い問題である。更に、マイクロエマルジョン系で見られる構造間の転移が、ゲルなどの高粘度媒体でどのような影響を受けるのか、など多様な問題が考えられる。そこで、本研究では、マイクロエマルジョンの構造をゲル中に閉じ込めることを目的とし、閉じ込められた構造が環境変化に応じてどのように変化するかを小角中性子散乱 (SANS) 法によって調べる。

系として、これまで非常に良く研究されている NIPA ゲル中に非イオン性界面活性剤 $C_{12}E_5$ を用いたマイクロエマルジョン微粒子を閉じ込めた場合を取り上げる。690mM の NIPA モノマーと 8mM の重合促進剤 (N, N, N', N' -tetramethylethylenediamine) を重水中に溶解し、水剤を調製した。また、油剤として $C_{12}E_5$ と octane の体積比が 1:1.37 の混合溶液を用意した。マイクロエマルジョン試料は重水と油剤を混合して作成した。マイクロエマルジョン微粒子が NIPA ポリマー中に分散した系を作成するため、水剤、油剤及び重合開始剤 (ammonium persulfate) を混合し、高分子の重合を行った。また、マイクロエマルジョン微粒子を NIPA ゲル中に閉じ込めた試料を作成するため、水剤、油剤、重合開始剤及び架橋剤 (N, N' -methylene bis acrylamide) を混合し、NIPA ゲルの架橋重合を行った。試料調製温度は 20°C とし、マイクロエマルジョン微粒子が 10% 及び 20% の 2 種類の濃度となるように試料を準備した。SANS 測定は日本原子力研究所改造 3 号炉に設置された SANS-U を用いて行い、測定波数領域が $0.008 \leq q \leq 0.09 \text{\AA}^{-1}$ 、測定温度が $15 \sim 35^{\circ}\text{C}$ と変化させて小角散乱プロファイルの温度変化を観測した。

図 1 に目視観察によって得られた $C_{12}E_5$ /水/オクタン系の相図を示す。横軸は油+活性剤濃度 ϕ を表す。低温では、oil-in-water droplet 構造を形成するが、温度上昇に伴い、lamellar 構造へと転移する。また、NIPA ゲルは低温では水を取り込んだ膨潤相にあるが、温度上昇によって 34°C 付近で収縮相へと体積相転移を示す。通常、 20°C で調製した NIPA ゲルは透明だが、今回調製したマイクロエマルジョンを取り込んだ NIPA ゲルは白濁した。これは、ゲル中にマイクロエマル

¹E-mail: mnagao@issp.u-tokyo.ac.jp

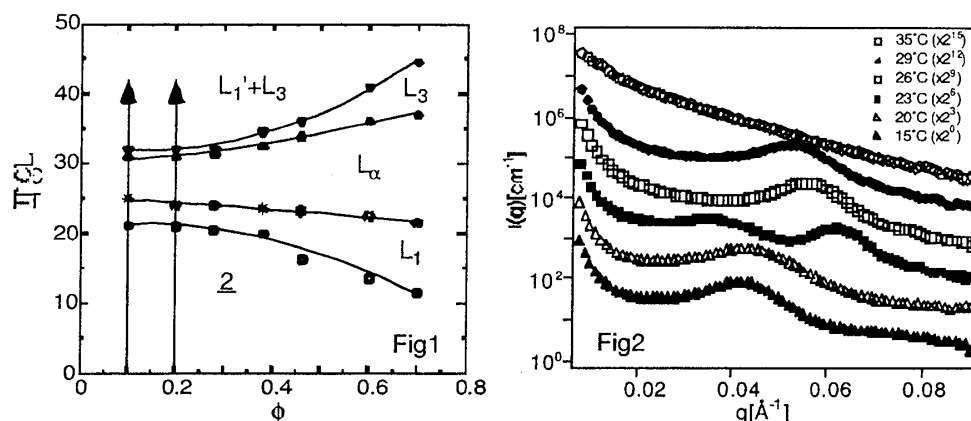


図 1: $C_{12}E_5$ /水/オクタン系マイクロエマルジョンの相図。低温で oil-in-water droplet 構造であるが、温度上昇に伴い lamellar 構造、さらに bicontinuous 構造へと転移する。矢印は、今回調製した組成。図 2: マイクロエマルジョン+NIPA ゲルから得られた SANS パターンの温度依存性。

ジョン微粒子がトラップされることによって、系内の濃度揺らぎが増大し、構造スケールが光を散乱するほど長周期に渡ったためと考えられる。このため、目視による相図作成はできなかったが、NIPA ゲルの体積相転移温度 (34°C) より高温では、ゲルは収縮し通常の NIPA ゲルと同様に内部に取り込んだ溶媒を吐き出した。従って、NIPA ゲルの体積相転移に対するマイクロエマルジョン微粒子の影響は小さい。また、吐き出された溶媒は薄く白濁しており、試料調製の重合過程により活性剤や油分子が重合されず、低温ではマイクロエマルジョン微粒子がゲル中に閉じ込められた構造を形成していることがわかる。

図 2 には 20%マイクロエマルジョン+NIPA ゲルから得られた SANS プロファイルの温度依存性を示す。低温では、 $q \sim 0.04 \text{ \AA}^{-1}$ 付近に油ドメイン間の相関に由来するピークが見られた。これは、NIPA ゲルの高分子網目中にマイクロエマルジョン微粒子がおおよそ $150 \text{ \AA}$ の構造周期を持ってトラップされていることを示している。温度上昇に伴い 26°C において、小角側のピークはなくなり、 $q \sim 0.06 \text{ \AA}^{-1}$ 付近に新たなピークが見られる高温相へと変化した。その中間温度では、共存相が見られた。このことから、NIPA ゲル中にトラップされた油ドメイン周期が温度上昇に伴い、 $150 \text{ \AA}$ から $100 \text{ \AA}$ に不連続に変化したことがわかる。この構造変化は温度変化に対して可逆であった。更に高温にし、ゲルの体積相転移温度を超えると、内部に取り込まれたマイクロエマルジョンはゲル外部に吐き出され、散乱関数からは特徴的な周期構造がなくなったことが明確である。図 1 のマイクロエマルジョンの相図との対照により、低温相は oil-in-water droplet 構造がゲル中にトラップされた構造であるが、温度上昇に伴い lamellar 構造へと構造変化が起こったことが考えられる。また、NIPA ポリマー溶液中でのマイクロエマルジョンの構造変化はゲルの場合とほぼ同様に観測された。従って、マイクロエマルジョンの構造変化に対して、高分子の化学架橋の有無はあまり影響しておらず、高粘度の媒体中での構造変化過程を観測したものと考えられる。その原因としては、架橋密度が低いこと、マイクロエマルジョン微粒子が小さいこと、ゲルの網目形成が不完全であること等が考えられる。講演では、今回の実験結果について紹介する。