

Pressure induced phase transition in a ternary microemulsion

広島大学総合科学部 長尾道弘・〇瀬戸秀紀・奥原大輔・武田隆義

名古屋工業大学工学部 岡林博文

Introduction

水、油、界面活性剤（両親媒子）を混合して得られるマイクロエマルジョンは、組成、温度や塩濃度などを変化させることにより、water-in-oil、oil-in-water等のdroplet構造、lamellar構造、bicontinuous構造、cubic構造など様々な構造を取ることが知られている。構造は、主に界面の量（多ければ多いほど複雑な構造になる）と界面の自発曲率（水の方に曲がり易ければwater-in-oilができやすい）によって決まると考えられており、温度などの外的条件を変化させることにより自発曲率の変化が起こり、各構造間の相転移が起こると考えられている。しかしながら、構造を安定化させる要因には膜間のsteric repulsion等の他の要因もあり、完全に明らかになっているとは言えない。特に構造形成に対する圧力の効果については、まだ実験例もさほど多くなく今後の課題も多い。

今回取り上げる水/油/AOT(dioctyl sulfosuccinate sodium salt)の系は、cosurfactant等を混合することなく室温付近で広い一相領域を持つため以前より良く調べられている系である。この系のうち、水と油の体積分率を等しくした混合物は、常温常圧で濃厚なwater-in-oil droplet構造となり、温度上昇によりラメラ構造が現れること、また塩(NaCl)の添加によりbicontinuous構造となること、塩の添加の効果が温度を下げる効果と同じであること、等が知られている。更に圧力に関しては、油に $n < 6$ のアルカンを用いた場合は温度下降と、 $n \geq 6$ では温度上昇と同じ傾向となることが知られているが、構造変化の詳細については明らかにはなっていない。そこで我々は、中性子小角散乱(SANS)により圧力と構造の関係を調べた。

Experimental

試料は、水、デカン、AOTを水とデカンの体積分率が等しくなるように混合して作成した。界面活性剤の体積分率(ϕ)の効果も見するため、 ϕ を0.209~0.230の範囲で変化させた。SANS実験は原研3号炉内の中性子小角散乱装置SANS-Uで、中性子小角散乱用圧力装置¹⁾を用いて行った。

Results and discussion

図1に典型的なSANSプロファイルの圧力変化の様子を示す。常圧で $Q=0.05 \text{ \AA}^{-1}$ 付近にあったピークがシフトしながら強度を減じ、45MPa付近より $Q=0.09 \text{ \AA}^{-1}$ に新しいピークが成長してきているのが分かる。この変化の様子より、低圧でのdense droplet相が加圧により変化し、lamellar相とbicontinuous相の共存相になることが分かる。低圧相ではdense droplet及びbicontinuous構造を表す

Teubner and Streyの式

$$I(Q) = \frac{1}{A + BQ^2 + CQ^4},$$

を用い、また共存相ではこの式とGaussianの和を用いて実験結果とフィッティングして、特徴的な繰り返し周期 d と相関距離 ξ を求めることができる。

$$d = 2\pi \left[\frac{1}{2} \left(\sqrt{\frac{A}{C}} - \frac{B}{2C} \right) \right]^{-1/2},$$

$$\xi = \left[\frac{1}{2} \left(\sqrt{\frac{A}{C}} + \frac{B}{2C} \right) \right]^{-1/2}$$

また、これらのパラメータを用いて構造の乱れ具合を表すdisorder parameter $\Delta = d/2\pi\xi$ を求めることができる。この値によると、 $\Delta < 0.446$ の時に

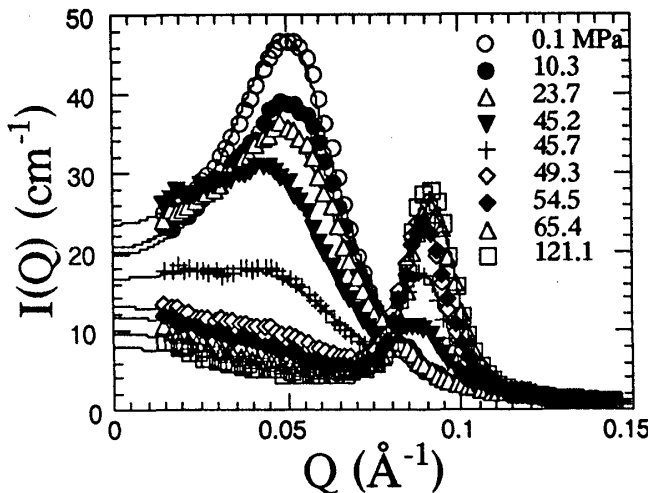


Fig. 1 Pressure variation of SANS profile of $\phi_s = 0.224$ from 0.1 MPa to 121.1 MPa.

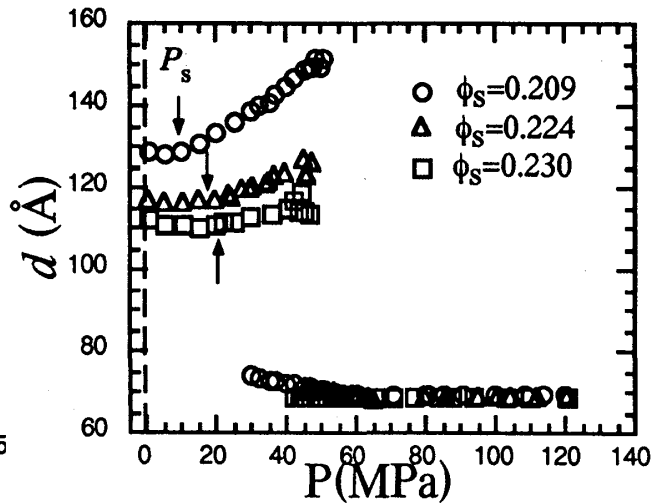


Fig. 2 Pressure dependence of repeat distances for each surfactant volume fraction.

droplet構造になり、 $\Delta \geq 0.446$ の時にbicontinuousになることが分かっている。図2には d の圧力依存性を示す。これによると、圧力の上昇によりまず d が小さくなり、ある圧力(P)より d が急激に上昇すること、この P 付近よりラメラのピークが現れることが分かる²。また ϕ_s が増えるに従って常圧相の d が小さくなることと共に、転移点が徐々に上昇すること、また高压のラメラ相の繰り返し周期は ϕ_s には依らないことも明らかになった。更に、高压相ではセルの下の方にラメラ構造が成長し、上の部分はbicontinuous構造のまま残ることが分かった³。

図3には低圧構造の Δ の圧力依存性を示す。ここで圧力を P_s からの差としてnormalizeすると、いずれの Δ もほぼ同一曲線上に乗ることが分かった。

以上をまとめると、(1) 水、デカン、AOTからなるdroplet構造のmicroemulsionに圧力をかけると、徐々に乱れた構造になりある圧力でラメラとbicontinuousの共存相になる (2) ラメラ構造はセルの下の方から成長する (3) disorder parameterの圧力依存性は、圧力を P_s によってnormalizeすると違う界面活性剤濃度の試料について同一曲線上に乗る、ということが分かった。

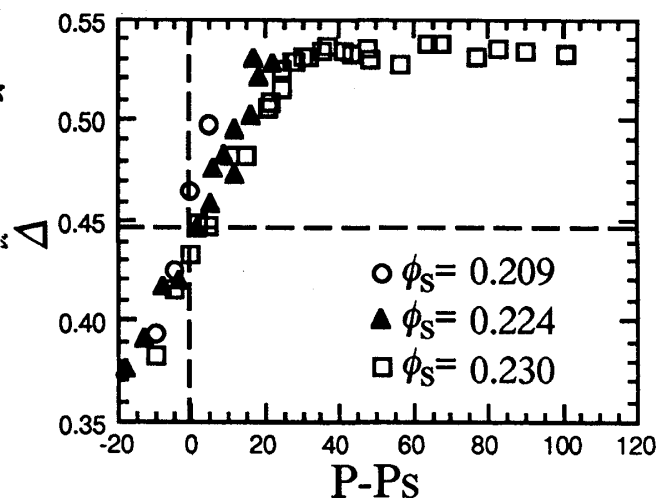


Fig. 3 Pressure dependence of the disordered parameter.

References

- 1) Takeno et al., to be published in Polymer Journal.
- 2) Nagao et al., to be published in Prog. Colloid Polym. Sci.
- 3) Nagao et al., to be published in Physica B.