

ソフト球状ミセルの無秩序ー秩序相転移

お茶大理 今井正幸・吉田育子・岩城知子・中谷香織

はじめに 界面活性剤、ブロック共重合体はお互いに非相溶な分子を共有結合で強制的に一分子内に共存させた構造を持っている為に、温度や濃度などの環境により様々な秩序構造を形成し、その秩序相の相挙動は両者の間にはかなりの類似性がある事が知られている（ここでは非イオン性界面活性剤を念頭において議論する）。一方で、いわゆるミセル相の振る舞いには両者には大きな違いが観察されている。界面活性剤／水系ではミセル相は温度・濃度の関数として球・回転楕円体・紐状ミセルなど様々な形態を取るのに対して、ブロック共重合体の場合は、ミセル相は強相分離領域の秩序相の外側に存在し、その形状は一般に球状である。この両者のミセル構造の違いは、界面活性剤は低分子である為、ミセル形成において分子の幾何学的なパッキングパラメーターが外部の環境による影響を受けやすい為であると考えられる。従って、両者の無秩序ミセル相から秩序ミセル相への転移挙動についても大きな違いが見いだされる。ブロック共重合体では、球状の無秩序ミセル相は BCC 結晶（空間群 $Im\bar{3}m$ ）へと転移する（理論では六方最密格子 HCP から BCC 格子を形成することになるが、実験では HCP は観察されていない）のに対して、界面活性剤／水系で観察されるミセルベースの立方晶は、多くの場合、空間群 $Pm\bar{3}n$ ないしは $Fd\bar{3}m$ をもち、単位格子内のミセルは回転楕円体形状をもつことが知られている。ところが、最近 Clerc らによって非イオン性界面活性剤 C12E8/水系において、球状ミセルからなる HCP 秩序ミセル相が形成される事が明らかになった。球状粒子の無秩序ー秩序転移においては、その粒子間相互作用が重要な役割を果たし、ハードコアな反発ポテンシャルの場合は FCC 格子を、ソフトコアな反発ポテンシャルの場合は BCC 格子を形成する事が知られている。従って、ブロック共重合体メルトと界面活性剤／水系では、ミセル間相互作用が異なっていることが予想される。そこで、本研究では、C12E8/水系の球状ミセルの無秩序ー秩序転移過程を小角 X 線散乱で追跡し、その構造因子からミセル間相互作用を明らかにする事を明らかにした。さらに、無秩序ミセル相での動的構造因子を準弾性光散乱法により測定し、その拡散定数から界面活性剤ミセル系の流体力学的相互作用（流体力学的関数）を評価し剛体ポテンシャルをもつ系での流体力学的相互作用と比較した。

実験 小角 X 線散乱の実験はリガク社製 18kW X 線発生機に共焦点ミラーを組み合わせた光学系 (Nano-Viewer) に検出器としてブルカー社製の 2 次元 PSD (Hi-star) を用いた実験装置で行った。また、光散乱の測定は 532 nm の波長をもつ Verdi V2 レーザー (Coherent 社) を光源とし ALV 社製のゴニオメーター (ALV-5000) およびコリレーター (ALV 6000) を用いた。

ミセル相の静的構造 C12E8/水系の 16.5°C における小角散乱曲線の界面活性剤濃度依存性を図 1 に示す。濃度が低い領域での SAXS 曲線はミセルの形状因子に支配された関数形を示しており、外側の親水鎖殻と内側の疎水鎖核からなる球核モデルで

fitting することにより、このミセルは内核の大きさが $13.2 \text{ \AA}$ 、外殻の大きさが $35.5 \text{ \AA}$ をもつ球状構造（大きさの多分散性は 1% 以下）であることが明らかになった。界面活性剤濃度を上げていくと、次第に構造因子による散乱ピークが現れ、強度を増して行く。界面活性剤濃度が 35% になると、散乱曲線は突然、HCP 結晶からの回折パターンへと変化し、さらに 40% において今度は BCC 結晶による回折パターンへと変化した。この系では 42% でシリンダー(C)相に相転移するので、結局、無秩序ミセル相は HCP 結晶を経て BCC 結晶へと相転移することが明らかとなった。また、HCP 相の格子定数から計算したミセルの最大半径は $35.5 \text{ \AA}$ であり、希薄無秩序ミセル相から求めたミセルの外各の半径と一致した。そこで、無秩序ミセル相ではミセルの形状は変化しないとして、得られた散乱曲線を球状ミセルの形状因子で割る事により、系の構造因子を求めた。得られた構造因子は剛体球に対する Percus-Yebick の構造因子だけでは記述することができず、さらに弱い引力相互作用 (attractive Yukawa 型) を加える事により構造因子を説明できる事がわかった。すなわち、界面活性剤ミセル系ではミセル間に弱い長距離的な引力相互作用が働いており、この相互作用により無秩序相から HCP 相への相転移が引き起こされるものと考えられる。

ミセル相の動的構造 球状ミセルの無秩序相領域における Brown 運動による動的構造因子は $g^{(1)}(\tau) = \exp[-q^2 D(q, \tau) \tau]$ により表される。ここで、 $D(q, \tau)$ は拡散係数であり、無限希釈での拡散係数 D_0 および構造因子 $S(q)$ と $D(q, \tau)/D_0 = H(q, \tau)/S(q)$ の関係がある。この式中の $H(q, \tau)$ は流体力学関数(hydrodynamic function)と呼ばれ、流体力学的相互作用を表している。C12E8/水系の無秩序ミセル相における動的および静的光散乱実験から $D(q, \tau)$, D_0 , $S(q)$ を求め、 $H(q, \tau)$ を計算した (実際には $q \rightarrow 0$, $\tau \rightarrow 0$ の極限值)。得られた H の濃度依存性を、剛体ポテンシャルを持つ球状コロイド粒子の H の濃度依存性と比較すると、良い一致が得られたが、秩序転移をする直前の高濃度側では若干の違いが観察された。この差は、ミセル間相互作用の違いに起因するのかもしれない。

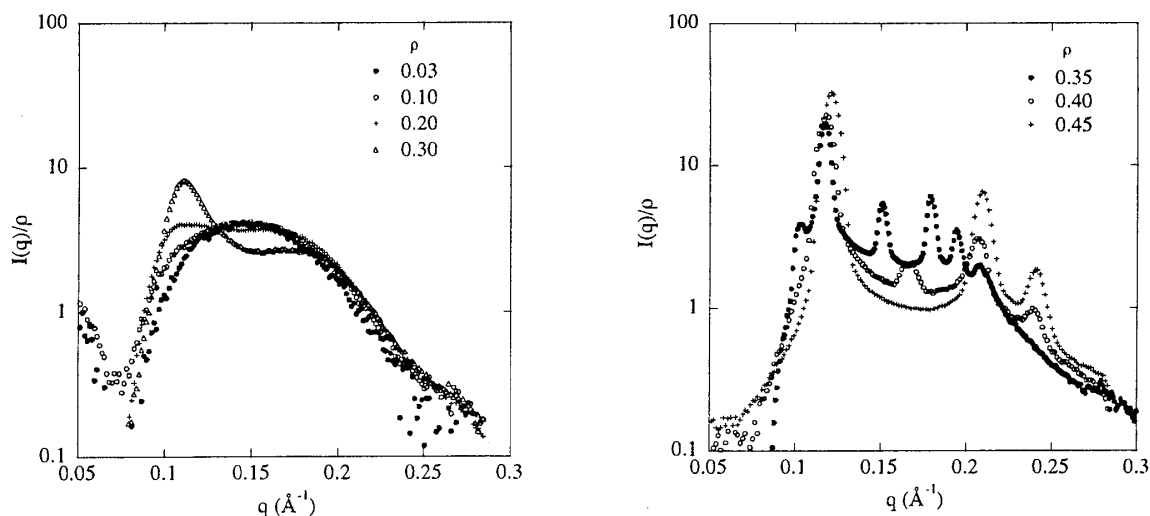


図 1. C12E8/水系のミセル領域からの散乱関数の濃度依存性