

マイクロエマルションの物理 —液体と液晶のはざま—

好村 滋行*

ソフトマターの魅力的な物性は、そのメソスコピックな内部構造に起因する。この中間的なスケールのために、ソフトマターでは非線形性と非平衡性が顕著に表出する。ここでは、水・油・界面活性剤からなるマイクロエマルションについて、ソフトマター物理の立場から解説する。マイクロエマルションは、組成や温度を変化させると多彩な相挙動を示す。界面活性剤によって水と油が混じり合ったミドル相では、メソスコピックな双連結構造が形成されるため、液体と液晶の中間的な性質を持つ。マイクロエマルションの複雑な振る舞いを理解するためには、ギンズブルグ・ランダウ理論や膜の理論などの現象論的なアプローチが有効である。マイクロエマルションのギンズブルグ・ランダウ理論として、トイブナー・ストライのモデル、ゴンパー・シックのモデル、二秩序変数モデルなどを紹介し、ミドル相の構造やミドル相による濡れ転移を説明する。一方、ヘルフリッヒによって提唱された膜の理論は、液晶系の弾性理論と密接な関係がある。膜の理論に基づく、マイクロエマルションのドロプレット構造や双連結構造、ネットワーク構造などがうまく説明される。なかでも双連結構造は物理的に興味深い構造であり、それを扱ったいくつかのモデルの歴史を振り返る。本稿では、エクソグループが提唱したミドル相の物理的な起源を紹介し、双連結構造の形成には、膜の熱揺らぎに起因するエントロピー的な効果が重要であることを示す。最後にネットワーク構造や高分子マイクロエマルションに関する近年の実験的および理論的進展について簡単にレビューする。

キーワード：ソフトマター、マイクロエマルション、ミドル相、ドロプレット構造、双連結構造、ネットワーク構造、濡れ転移、ギンズブルグ・ランダウ理論、曲率弾性エネルギー、不屈長、高分子マイクロエマルション

1. はじめに

日本液晶学会誌の総説記事として、マイクロエマルションを取り上げることになった。とは言え、液晶学会におけるマイクロエマルションの位置づけがわからないので、実は手探りの状態で書き始めている。そもそもマイクロエマルションは液晶ではない、という主張があるかも知れない。あるいは、マイクロエマルションの「エマルション」は聞いたことがあるが、「マイクロ」とは何だろう、と疑問を持たれる場合もあるだろう*1。この言葉自体を聞いたことがない、という方がいても不思議ではない。

水と油を混合してから放置すると、やがて二相に分離して、油相と水相の間に水平な界面が形成される。この日常的な現象は、水と油の間に働く大きな界面張力(3~5×

10⁻²J/m²)に起因し、水相と油相の接触面積を減らそうとする効果によって起こる。ところが、ここに界面活性剤(以下、活性剤と略す)のような、一つの分子の中に親水部と疎水部を併せ持つ両親媒性分子を加えると、溶液の性質は一変する。なぜならば、水と油の界面において、活性剤は疎水基を油のほうに向けて配向吸着し、その結果、実効的な界面張力が著しく低下するからである。水と油と活性剤の三成分からなる熱力学的に安定な溶液は、一般にマイクロエマルションと呼ばれる。マイクロエマルションは光に対してはほとんど透明な溶液であり*2、やや青みがかった場合もある。

マイクロエマルションはコロイド科学や界面科学の重要な研究対象の一つであり、これまでに膨大な研究や経験の蓄積がある。実用面でも、石油井からの原油の回収、超微粒子や薬剤の調製など、数多くの応用がある。詳細につい

* Shigeyuki KOMURA
首都大学東京 都市教養学部 化学コース
東京都八王子市南大沢 1-1 (〒192-0397)
E-mail: koumura@comp.metro-u.ac.jp
2005.6.12 受理

*1 ミクロエマルションと呼ばれることもある。

*2 牛乳やマーガリンなどの光を散乱するエマルションは、マクロエマルションの一種である。

ては文献1)や、その他のコロイド化学の教科書を参照していただきたい。その内容を網羅することは、とうてい私の力では及ばないし、また目的とするところでもない。すでに多くのことが知られているマイクロエマルジョンについて、現時点で意味のある解説をするためには、何らかの新しい視点や考え方が必要である。それについて具体的な説明をする前に、まず私の立場や、この総説の目的を明らかにしておきたい。

私はソフトマター物理を専門とする理論家である。ソフトマターの定義は研究者によってやや異なるものの、基本的には高分子、液晶、両親媒性分子、コロイド、エマルジョン、生体物質などの物質群に対する総称である。これまで、どちらかといえば固体の物性を中心に研究してきた物理学者が、柔らかくて、ぐにゃぐにゃした複雑な物質にも関心を持ち始めたのだ。ソフトマター物理では、注目する時空間スケールで観察される現象に応じて、適切な近似を用いたモデルを構築する現象論的アプローチという手法が重要な役割を果たす。現象論という言葉は、ともすれば原理的な基礎づけがないという意味で批判的に使われることもある。しかし、ここでは熱力学や連続体力学なども含む、普遍性を備えた中間的および巨視的なレベルの理論という意味で使っている。

本稿の目的は、対象をマイクロエマルジョンに限定して、それに関する歴史的に重要な現象論的モデルをいくつか紹介することである。このことを通じて、ソフトマターのような複雑な物質に対する、斬新な切り口の一端をお伝えすることができれば幸いである。マイクロエマルジョンに限らず、液晶を研究対象とする場合にも、現象論的な考え方は少なからず有効である。この点を広く認識していただくことは、日本の液晶研究の将来にとっても重要であると考え、総説の執筆をお引き受けした次第である。その意味からも、以下のマイクロエマルジョンに関する内容は、標準的なコロイドの教科書の記述とは大きく異なっているはずである。当然、すべてのモデルを網羅的に押さえることは不可能であり、どのモデルを選んで説明するかは、マイクロエマルジョンに対する私の個人的な視点や趣味に基づいている。

なお、あらかじめ断っておきたいのは、現象論的な見方が必ずしも万能ではなく、あくまでも自然現象の一断面に過ぎないという点である。それぞれの研究者にとって理解しやすい得意な時空間スケールがあり、それが有機的につながって学問の全体像が見えてくるのであろう。以下で見るように、マイクロエマルジョンの研究は、物理学者と化学者の緊密な強力により飛躍的に進歩している。

次節では、まず最初にソフトマター物理の目指す所や手法について簡単に説明する。その次の3節では、ソフトマ

ターの一例としてマイクロエマルジョンを取り上げ、その界面張力や相挙動についての基本的な振る舞いを押さえる。マイクロエマルジョンを捉える代表的な物理モデルとして、4節ではギンズブルグ・ランダウ理論を取り上げる。その中の代表的なモデルであるトイブナー・ストライのモデルについて詳しく解説する。また、トイブナー・ストライのモデルの拡張についても触れる。その次の5節では、ギンズブルグ・ランダウ理論とはやや異なる階層のモデルとして、膜の理論を取り上げる。膜の理論は液晶の物理と密接な関係がある。膜の理論に基づくサフランらのモデルを紹介し、3節で説明したマイクロエマルジョンの多彩な相挙動の説明を試みる。特にネットワーク構造に関する部分は、非常にホットな内容である。最後の6節では、高分子が関与するマイクロエマルジョンについて短く解説する。

2. ソフトマター物理

最近、ソフトマター物理という新しい研究分野が世界的に脚光を浴びている。ソフトマターという言葉が最初に用いられた時期は必ずしも明確ではないが、少なくとも1992年のReviews of Modern Physics誌に掲載されているド・ジャンのノーベル賞講演のタイトルは“Soft matter”となっている²⁾。ソフトマター物理の開拓者である彼の研究成果の集大成は、文献3)にまとめられている。一方、本会員の方々にとって、ド・ジャンの液晶の教科書⁴⁾がバイブル的な存在であることは、言うに及ばないだろう。

高分子、液晶、両親媒性分子、コロイドなどのソフトマターは、一般にその構成分子が大きいいため、10~1000 nm程度のメソスコピックな内部構造を自発的に形成する点に重要な特徴がある。例えば、高分子溶液中の高分子鎖のフローリ半径、コロイド粒子や脂質二重膜ベシクル、マイクロエマルジョンのドロプレット(液滴)などの大きさはすべて数十~数百ナノメートル程度である。エアロゾル中の泡の大きさや、ブロックコポリマーのミクロ相分離構造のスケールも同様である。

一般に、物質の内部構造のスケールを L とすると、その(エントロピー的な)剛性率はおおよそ $G \sim k_B T / L^3$ で与えられる⁵⁾。ここで、 k_B はボルツマン定数、 T は温度である。通常の固体の場合、 L として典型的な原子間距離を選ぶと、 G の値はおおよそ $10^{10} \sim 10^{11}$ Pa程度となる。それに対して、例えばコロイド粒子が周期的に配置したコロイド結晶の場合、粒子間の距離 L が原子サイズよりもはる

⁵⁾ ここでは温度 T を常温度とする。なお、剛性率は単位体積あたりのエネルギーの次元を持つ。

かに大きいため、 G は1~100 Pa と圧倒的に小さくなる。したがって、ソフトマターは力学的に「ソフト」な応答を示す。

ソフトマターにおけるメソスコピックな内部構造の存在は、当然その動的性質にも大きな影響を及ぼす。粒子間距離の程度を拡散するのに要する時間を、仮にその物質の特徴的な時間 τ と考えれば、粒子の拡散定数を D として $\tau \sim L^2/D$ となる。単純液体では $\tau \sim 10^{-12}$ s なので、運動が瞬時に緩和してしまうが、コロイド液晶では τ が $10^{-3} \sim 1$ s となり、他のソフトマターと同様に、非常にゆっくりとしたダイナミクスを示す。

言い換えると、ソフトマターは小さな外場で大きな構造変化を示す非線形性と、著しく遅いダイナミクスに伴う非平衡性を兼ね備えている。近年、ソフトマターが非線形・非平衡物理学における恰好の研究対象とされている理由はまさにこの点にある。ただし、平衡状態のソフトマターに関しても、研究すべき課題は数多く残されている*4。これまでにソフトマター物理の研究が多くの物質に広がる中で、物性物理学はいくつかの新しい概念を獲得してきた。具体的にはウィッテンの素晴らしい総説⁹⁾や教科書⁶⁾があるので、一読をお薦めしたい。また、ゲルバートらの解説論文も示唆に富んでいる⁷⁾。

新しい物質科学としてのソフトマター研究は、物理、化学、生物、工学などにまたがる学際領域研究として位置づけられる。同時にさまざまなソフトマターの応用への展開には目を見張るものがあり、電子産業、情報技術産業、食品や化粧品産業など多岐にわたっている。ソフトマター全体を概観するには、文献8)のような全般的な教科書が適当であろう。

3. マイクロエマルション

3.1 界面張力

1節で述べたように、マイクロエマルションとは、水と油と界面活性剤の三成分からなる熱力学的に安定な溶液のことである。活性剤の中では親水部と疎水部が共存し、水と油の界面に吸着することによって、その界面張力を著しく低下させる。まず最初に、活性剤の吸着によって界面張力が減少する理由について、簡単に触れておこう。

簡単のために、水にも油にもほとんど溶けない不溶性の活性剤を考える。この活性剤を水と油の混合系に加えていくと、活性剤は水と油の界面に吸着し、活性剤分子一個あたりの面積 Σ は減少する*5。しかし、界面に活性剤を際限なく詰め込むことはできないので、やがて Σ はある値

Σ^* で頭打ちになるだろう。さらに活性剤の量を増加させると、活性剤あたりの面積を $\Sigma \approx \Sigma^*$ に保ったまま、より多くの活性剤を吸着させるため、水と油は互に入り組んだ複雑な構造を形成して、界面の面積を稼ぐ。活性剤あたりの面積が Σ^* である界面を飽和界面という⁹⁾。

飽和状態を自由エネルギーで表現すると以下のような¹⁰⁾。簡単のために、すべての活性剤分子は界面に吸着していると仮定する。吸着膜の活性剤あたりの自由エネルギーは*6

$$f_a(\Sigma) = \sigma_{wo}\Sigma + f_s(\Sigma) \quad (1)$$

と書ける。ここで、 σ_{wo} は水/油の界面張力、 $f_s(\Sigma)$ は活性剤同士の相互作用を表す。すると実効的な界面張力 $\sigma(\Sigma)$ は、以下で与えられる。

$$\sigma(\Sigma) \equiv \frac{\partial f_a(\Sigma)}{\partial \Sigma} = \sigma_{wo} + \frac{\partial f_s(\Sigma)}{\partial \Sigma} = \sigma_{wo} - \Pi(\Sigma) \quad (2)$$

最後の Π は表面圧力である*7。飽和した界面では、 $\Sigma = \Sigma^*$ で $f_a(\Sigma)$ が最小になっていると考えられるので、

$$\sigma(\Sigma = \Sigma^*) = 0 \quad (3)$$

が成り立つ。つまり、飽和界面では水/油の実効的な界面張力がゼロになる。

3.2 相挙動

マイクロエマルションは温度や組成を変化させると多彩な相挙動を示す。基本的には、図-1のように、3種類の相分離のパターンがあることが知られている。図-1(a)の右に示す O/W (Oil-in-Water) マイクロエマルションでは、メソスコピックサイズの油滴が水中に分散してドロプレット相を形成している。油滴のサイズがどのようにして決まるかは、後に5節で議論する。このドロプレット相は油の過剰相(水中に溶け切れなかったほぼ純粋な油)と共存し、二相共存状態となる*8。この二相間の表面張力は $\sigma_{om} \sim 10^{-4}$ J/m² 程度なので、水/油の界面張力 σ_{wo} と比較すると二桁も小さくなっている。この点についても5節で触れる。図-1(c)の右の W/O (Water-in-Oil) マイクロエマルションでは状況が逆転し、この場合の(逆)ドロプレット相は水の過剰相と共存することによって、異なる二相共存状態が実現する*9。

活性剤の親水部と疎水部の大きさや、水と油との親和性が総合的にバランスするような条件下では、図-1(b)に示すような三相共存状態が実現する*10。中間の相はミドル

*4 この総説ではマイクロエマルションの平衡状態を論じる。

*5 Σ は界面の全面積を活性剤の個数で割ったものである。

*6 全自由エネルギーを全活性剤分子数で割ったものである。

*7 表面圧力は界面張力と同じ次元を持つ。

*8 これをウィンザー I 型マイクロエマルションと呼ぶこともある。

*9 ウィンザー II 型マイクロエマルションとも呼ぶ。

*10 ウィンザー III 型マイクロエマルションとも呼ぶ。

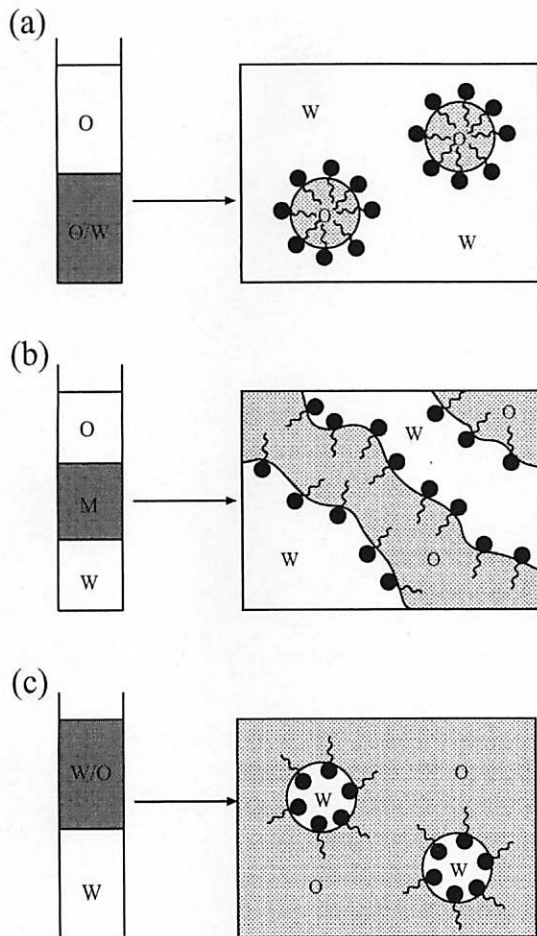


図-1 左は試験管内の相分離の様子，右はマイクロエマルジョン内の構造。界面活性剤の親水部は黒丸，疎水部は実線で表している。(a)は過剰な油相(O)と共存するOil-in-Waterのドロプレット相(O/W)。系全体は二相共存状態になっている。(b)は過剰な油相(O)および水相(W)と共存するミドル相(M)。ミドル相は双連続構造を持つ。系全体は三相共存状態になっている。(c)は過剰な水相(W)と共存するWater-in-Oilのドロプレット相(W/O)。系全体は二相共存状態になっている。

相と呼ばれる新たな相で，ここには大量の活性剤が膨大な界面を形成しているとともに，ほぼ等量の水と油が混じり合っている^{*11}。重力の効果で水の過剰相と油の過剰相に挟まれて位置することから，ミドル相という名前がついている。活性剤の量が比較的多くなると，ミドル相が拡大することによって二つの過剰相が消失し，系全体が一相状態になる。このとき相分離は起こらず，水と油がメソスコピックなスケールで完全に混じり合うという不思議な状況が起こる。さらに活性剤の濃度を増やすと，活性剤の自己会合の結果，ラメラ相，ヘキサゴナル相，キュービック相

^{*11} ミドル相のことを「マイクロエマルジョン相」と呼ぶこともあるが，本稿では水と油と活性剤を含む溶液一般をマイクロエマルジョンと呼ぶことにしているので，混乱を避けるためにマイクロエマルジョン相という言葉は使わないことにする。

などの，空間的秩序を持った液晶構造を形成することが知られている。ラメラ相は液晶のス멕ティック相，ヘキサゴナル相は液晶のカラムナー相にそれぞれ対応する。

3.3 相 図

以上の相挙動は，水と油と活性剤をそれぞれ頂点とするギブスの三角相図にまとめることができる。図-2は， $C_{10}E_5$ という非イオン性の界面活性剤を含む，水/オクタン/ $C_{10}E_5$ の三成分系の44.6°Cにおける三角相図である¹¹⁾。図中の「1」は一相状態，「2」，「3」はそれぞれ二相共存，三相共存状態，また「 L_a 」はラメラ相を意味する。二相共存領域内では，「タイライン」と呼ばれる直線の両端に対応する組成に，また「3」と書かれた三相共存領域内では，灰色の三角形の頂点に対応する3種類の組成にそれぞれ相分離する。この系では一相状態とラメラ相の共存も起こる。

図-2の相図は，ある特定の温度に対応するものであるが，温度を低温から高温に変化させたときに，相分離の様子がどのように移り変わっていくかを模式的に示したのが図-3である。ここで，点線は再びタイライン，黒い三角形は三相共存領域，黒丸は二相共存が消失する臨界点をそれぞれ表し，ラメラ相などの液晶相は省いてある。これから，図-1(b)に対応する三相共存状態は， $T_L < T < T_U$ の温度範囲のみで実現することがわかる。 $T = T_L$ または $T = T_U$ では三相のうち二相の界面が消失するので，これらの点は臨界終点(critical end-point)と呼ばれる^{*12}。

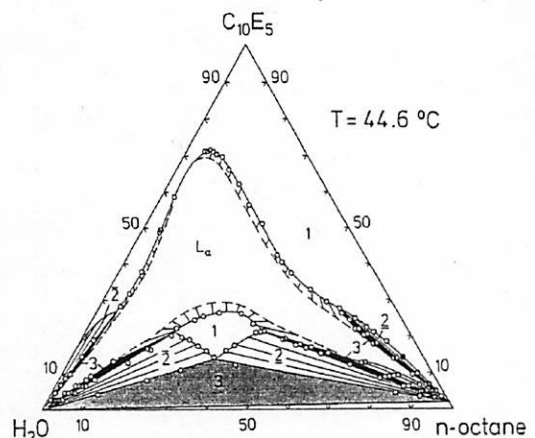


図-2 水，オクタン， $C_{10}E_5$ (非イオン性界面活性剤)からなるマイクロエマルジョンの44.6°Cにおけるギブスの三角相図。1は一相状態，2，3はそれぞれ二相共存，三相共存状態，また L_a はラメラ相を意味する。二相共存領域内では，タイラインの両端に対応する組成に，また三相共存領域内では，三角形の頂点に対応する三つの組成にそれぞれ相分離する。文献11)より転載。

^{*12} 三相が同時に消失して一相になる特別な場合は，三重臨界点(tricritical point)と言う。

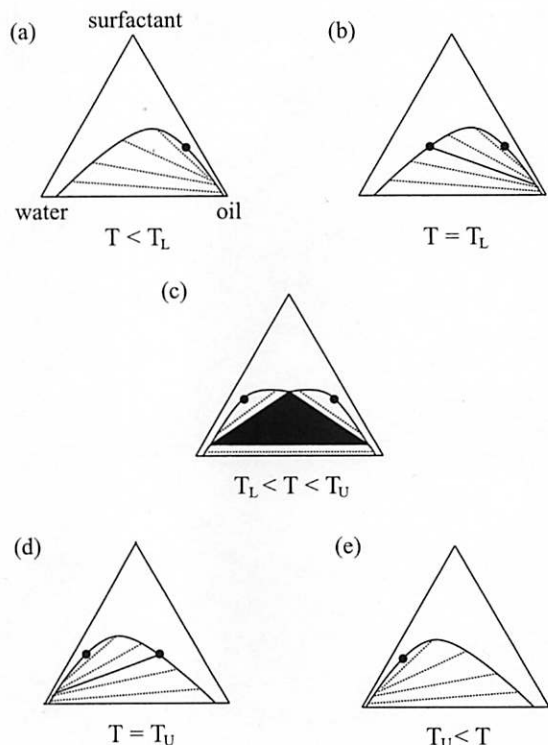


図-3 水、油、界面活性剤の三角相図の温度依存性。温度の増加とともに(a)から(e)まで変化する。 T_L と T_U は臨界終点に対応する温度である。三相共存状態は $T_L < T < T_U$ の温度範囲で観察される。黒丸は臨界点を表す。

それ以外の温度では、図-1(a)や(c)に対応する二相共存状態となる。図-3の複数の三角相図を三次元的に積み重ねたものを三角プリズムと呼び(図-4)、マイクロエマルションの相挙動に関するすべての情報がその中に凝縮される。

しかし、相図の立体的な表示はいささか見づらいので、ここでは特別な場合として、水と油の体積分率が1対1で、横軸に活性剤の体積分率(濃度)、縦軸に温度をとった相図に着目する。これは、図-4の三角プリズムにおいて、灰色の断面に対応していることに注意していただきたい。

図-5で模式的に示した相図は、その形から「フィッシュ(fish)」と呼ばれる。なお、相図中の数字の意味は前と同様である。こうすると、三相共存状態が $T_L < T < T_U$ の温度範囲で起こることが、わかりやすく表示される。温度の変化によって図-1の(a)から(c)への変化が起こることを転相という。

前にも述べたとおり、活性剤の濃度が高い領域では一相状態が実現し、水と油が分離せずに混じり合う。フィッシュの尻尾の付け根に対応する活性剤の体積分率を ϕ_s^* とすると、これは水と油を一相状態で混合させるために最低限必要な活性剤の量を意味し、実用的にはいかに ϕ_s^* を小さくできるかが鍵となる。なお、活性剤の濃度が非常に大きい領域にはラメラ相が存在するが、ここでも簡単のため

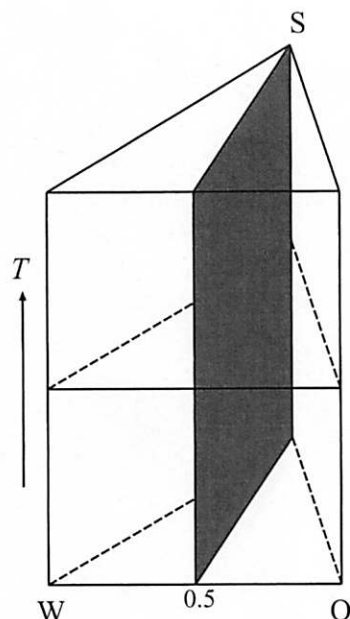


図-4 三角プリズムによる相図の表示。縦軸が温度 T を表す。Wは水、Oは油、Sは界面活性剤の組成にそれぞれ対応する。黒い面は水と油の体積分率が等しい場合に対応し、底辺が活性剤の濃度、縦軸が温度になっている。

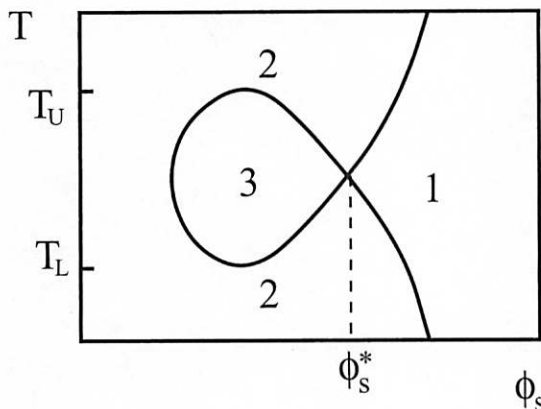


図-5 等量の水と油に活性剤を加えていくときの相図。横軸が活性剤の濃度、縦軸が温度で、図-4の黒い面に対応している。1は一相状態、2、3はそれぞれ二相共存、三相共存状態である。ラメラ相は表示していない。

に表示していない。

以上、大雑把にマイクロエマルションの相挙動や相図について説明してきたが、ソフトマター物理の立場では、このような振る舞いをなるべく簡単なモデルで説明しようとする。その際、分子レベルの微視的なハミルトニアンから出発することは必ずしも有効ではなく、前節で述べた現象論的なアプローチが威力を発揮する。マイクロエマルションの現象論的モデルの中でも、着目するスケールに応じていくつかの立場があり、格子スピン理論、ギンズブルグ・ランダウ理論、膜の理論などがある。詳細は文献12)~14)などを参照していただくとして、以下ではギンズブルグ・ランダウ理論と膜の理論の一部を取り上げることにする。

4. ギンズブルグ・ランダウ理論

4.1 トイブナー・ストライのモデル

まず最初に、ミドル相が拡大して一相状態になったマイクロエマルジョンについて、その凍結断面の電子顕微鏡写真を図-6に示す¹⁵⁾。この図から、ほぼ等量の水と油がスポンジのような双連結(連続する二つの領域が互いに入り組んでいる)構造を形成して、互いに混ざり合っている様子がうかがえる。双連結構造の典型的な大きさは10~100 nm程度で、2節で述べたメソスコピックな構造に対応する(図中のスケールバーは200 nmである)。このようなランダムな双連結構造が熱力学的に安定である理由は、大変興味を持たれる問題であり、5節で議論する。

図-6のような構造を定量的に捉えるためには、X線散乱や中性子散乱などの手法が有効である。マイクロエマルジョンは光は散乱しないので透明に見えるが、X線や中性子は散乱する。トイブナーとストライは、ミドル相における水・水間の構造関数が、

$$S(\mathbf{q}) = \frac{aS(0)}{cq^4 + gq^2 + a} \quad (4)$$

という関数形で整理できることを見出した¹⁶⁾。ここで、 \mathbf{q} は波数ベクトル、 q はその絶対値、 c 、 g 、 a などは現象論的なパラメータであり、 $c > 0$ および $a > 0$ である。係数 g の符号はミドル相において負になるが、モデルとしては正負の両方を考える。組成や温度を変化させても、ミドル相である限り、それぞれのパラメータの値は変化するが、関数形は変わらない。

$g < 0$ の場合、上の構造関数の特徴は、ゼロでない有限の波数、

$$q^* = (-\gamma)^{1/2} \left(\frac{a}{c} \right)^{1/4} \quad (5)$$

でピークを持つことである。ただし、

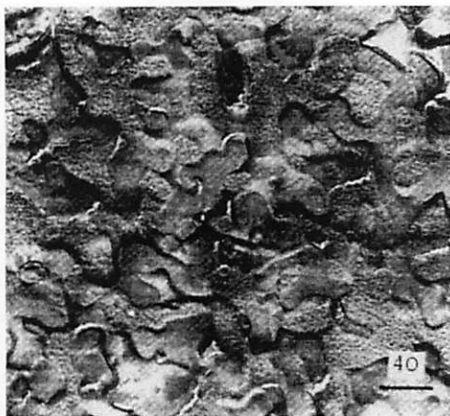


図-6 ミドル相の凍結断面の電子顕微鏡写真。スケールは200 nmである。水と油が複雑に入り組んだ、双連結構造が観察される。文献15)より転載。

$$\gamma = \frac{g}{\sqrt{4ac}} \quad (6)$$

である。これはおまかに言って、ミドル相に $2\pi/q^*$ という長さのスケールの構造が存在することを意味している。また、式(4)は高波数領域で q^{-4} のように減衰する。これは、膨大な界面の存在に起因するポロッド則を反映していると考えられる¹⁷⁾。実験的には、水と油の体積分率が1対1で活性剤の濃度を増やすと、ピークの位置は高波数側に移動し、ピークの高さは減少することが観察される。

次にトイブナーとストライは、式(4)の構造関数に対応する自由エネルギー汎関数を考察した。彼らは水と油の局所的な体積分率の差 $\psi(\mathbf{r})$ を秩序変数として選び、これを用いて、

$$F_{TS}[\psi(\mathbf{r})] = \int d\mathbf{r} [c(\nabla^2 \psi)^2 + g(\nabla \psi)^2 + a\psi^2] \quad (7)$$

というギンズブルグ・ランダウ型の自由エネルギー汎関数を提案した¹⁶⁾。実際に、上式から式(4)の構造関数が導かれることは容易に確かめられる。

そもそもギンズブルグ・ランダウ理論¹³⁾とは、空間的な不均一性を考慮した相転移の一般論であり、詳しくは教科書18)などを参照していただきたい。このレベルの現象論では、ミクロな物理量を数分子にわたって粗視化した秩序変数を用いて系の状態を記述する。マイクロエマルジョンの場合には、水と油の体積分率の差 $\psi(\mathbf{r})$ を秩序変数に選んだ。ただし、後で述べるように、これが唯一の秩序変数というわけではない。本来、自由エネルギー汎関数は、微視的なハミルトニアンを粗視化して求めるべきであるが、実際には系の対称性から決められることが多い。例えば、式(7)の自由エネルギーは、 $\psi \rightarrow -\psi$ という変換に対して不変であるように構成されている。

4.2 ミドル相の構造

ミドル相の構造に話を戻そう。実空間における水・水間の相関関数 $G(\mathbf{r})$ は、式(4)のフーリエ変換として求まる。相関関数 $G(\mathbf{r})$ は、原点に水が存在するとして、位置 \mathbf{r} に再び水が存在する確率を与える。 $-1 \leq \gamma \leq 1$ の場合、それは、

$$G(\mathbf{r}) = \frac{\xi \lambda}{32\pi^2 c r} e^{-r/\xi} \sin \frac{2\pi r}{\lambda} \quad (8)$$

という形になる。ここで、相関長 ξ は、

$$\xi = \left(\frac{4c}{a} \right)^{1/4} \frac{1}{(1+\gamma)^{1/2}} \quad (9)$$

また、波長 λ は、

¹³⁾ ギンズブルグは2003年に、ランダウは1962年にノーベル物理学賞をそれぞれ受賞している。

$$\frac{\lambda}{2\pi} = \left(\frac{4c}{a}\right)^{1/4} \frac{1}{(1-\gamma)^{1/2}} \quad (10)$$

である。式(8)の相関関数は、振幅が指数関数的に減衰する振動関数になっている。この振動成分は、活性剤が水と油の構造化(または配列化)をもたらす効果を表している。

ここでもう一度、式(8)は $-1 \leq \gamma \leq 1$ の場合にのみ成り立つことを確認しておこう。式(6)で定義される無次元パラメータ γ は、物理的には活性剤による構造化能力の程度を表している。定性的には、 γ の値が正で絶対値が大きいと活性剤は「弱く」なり、逆に γ の値が負で絶対値が大きくと「強く」なる。それは以下の理由による。 $\gamma > 1$ の場合、相関関数はオルンシュタイン・ゼルニケ型の単調減少関数で表され、液体は構造を持たない。それに対して $\gamma < -1$ では、完全に周期的なラメラ相が最も安定な構造である。揺らぎを考慮しない平均場近似のレベルで、これらの挙動は図-7に示した相図にまとめることができる。ただし、この相図はあくまでもミドル相の内部構造についての相図であり、前節で説明したマイクロエマルションの系全体の相図とは、意味が異なる点に注意していただきたい。

図-7をもう少し詳しく見てみよう。この相図には、基本的に無秩序相とラメラ相の二つの相が存在する。 $\gamma = -1$ がラメラ相と無秩序相の相境界で、この相転移は二次転移である。 $-1 \leq \gamma \leq 1$ の領域では、式(8)のように相関関数が振動成分を持つが、 $\gamma > 1$ ではそれが単調

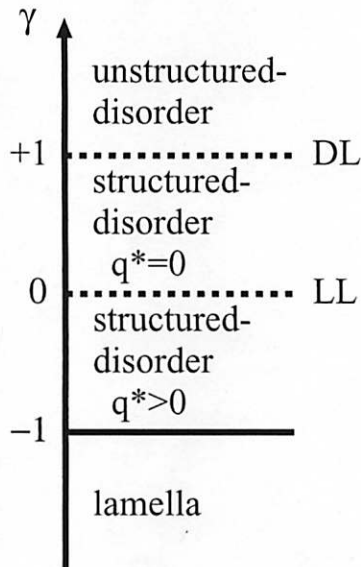


図-7 トイブナー・ストライのモデルにおける相図。 γ は式(6)で定義される。 $\gamma = 1$ の DL は無秩序線(disorder line), $\gamma = 0$ の LL はリフシツ線(Lifshitz line)を意味する。ラメラ相と無秩序相の相境界は $\gamma = -1$ である。 $-1 < \gamma < 1$ の構造的無秩序相では、相関関数が振動成分を持つが、 $\gamma > 1$ の非構造的無秩序相では振動成分を持たない。構造的無秩序相の中でも、 $-1 < \gamma < 0$ では構造関数が有限の波数 $q^* \neq 0$ でピークを持つが、 $0 < \gamma < 1$ では $q^* = 0$ である。

減少となる。前者は構造的無秩序相(structured-disordered phase), 後者は非構造的無秩序相(unstructured-disordered phase)という。 $\gamma = 1$ は無秩序線(disorder line)と呼ばれるが、どちらも無秩序相なので相境界線ではない。また、 $\gamma = 0$ (すなわち $g = 0$) の線はリフシツ線(Lifshitz line)と呼ばれ、ここで式(5)の q^* がゼロとなる。

$0 \leq \gamma \leq 1$ の場合、相関関数 $G(r)$ は振動成分を持つが、構造関数 $S(\mathbf{q})$ はピークを持たない。したがって、活性剤は比較的弱い。 $-1 \leq \gamma \leq 0$ になると構造関数にもピークが出現し、構造化が進んだミドル相が形成されていることを意味する。なお、式(9)と(10)より、 ξ と λ の間には、

$$\frac{\lambda}{2\pi\xi} = \left(\frac{1+\gamma}{1-\gamma}\right)^{1/2} \quad (11)$$

という関係がある。したがって、 $\gamma = -1$ と 1 で ξ と λ がそれぞれ発散する場合を除けば、相関長と波長はほぼ同程度であると言える。また、

$$\frac{\lambda q^*}{2\pi} = \left(\frac{-2\gamma}{1-\gamma}\right)^{1/2} \quad (12)$$

なので、 q^* と $2\pi/\lambda$ は完全には一致しない。

4.3 ゴンパー・シックのモデル

式(7)の自由エネルギーはあくまでもミドル相の構造を記述するモデルであり、このままではミドル相の一相状態しか扱えない。二相共存や三相共存状態などを含む系全体の相挙動を考えるために、ゴンパーとシックは以下のようにして、トイブナーとストライのモデルを拡張した¹⁹⁾。

まず式(7)の $a\psi^2$ の項は、三相共存が可能ないように三つの極小を持つ関数 $f(\psi)$ で置き換える必要がある。また、水の過剰相 ($\psi > 0$) や油の過剰相 ($\psi < 0$) はミドル相のような内部構造を持たないので、これらの相の構造関係は $q = 0$ でピークを持つはずである。つまり、水や油の過剰相での g の値は正であり、 g は一般に ψ の関数となる。これらをまとめると、

$$F_{GS}[\psi(\mathbf{r})] = \int d\mathbf{r} [c(\nabla^2\psi)^2 + g(\psi)(\nabla\psi)^2 + f(\psi)] \quad (13)$$

となり、 $f(\psi)$ と $g(\psi)$ については、例えば、

$$f(\psi) = \begin{cases} \omega_2(\psi - \psi_0)^2 & \psi > \psi_0 \text{ のとき} \\ \omega_0\psi^2 & |\psi| < \psi_0 \text{ のとき} \\ \omega_2(\psi + \psi_0)^2 & \psi < -\psi_0 \text{ のとき} \end{cases}$$

および、

$$g(\psi) = \begin{cases} b_0 & |\psi| < \psi_0 \text{ のとき} \\ b_2 & |\psi| > \psi_0 \text{ のとき} \end{cases}$$

のようなモデルが提案されている¹⁹⁾。ただし、 $b_0 < 0$ および $b_2 > 0$ である。 $f(\psi)$ は $\psi = 0, \pm\psi_0$ で極小を持ち、

$\psi_0 = \psi_0 / (1 + \sqrt{\omega_0/\omega_2})$ のように選べば、連続的な関数になる。上記のモデルに基づいて、界面プロファイル、界面の弾性的性質、相挙動などが調べられている。詳細な結果や類似のモデルについては文献12)を参照していただくとして、以下ではミドル相による水/油界面の濡れ転移について簡単に解説しておく。これは、ミドル相の内部構造が、マイクロエマルションの巨視的なレベルの振る舞いに影響を及ぼす興味深い現象である。

4.4 ミドル相による濡れ転移

3.2節において、三相共存状態では、ミドル相が過剰な油相と水相の中間に位置すると述べた。このような状況が実現したとき、水/油の界面がミドル相によって濡れているという。実際のマイクロエマルションで、ミドル相による濡れが起こるのは、鎖長が短くて比較的弱い(大きな γ)の活性剤の場合である。鎖長が長くて強い(小さな γ)の活性剤を用いると、図-8(b)に示すように、ミドル相はレンズを形成して、水/油の界面は濡れないことが知られている。このように、条件の変化によって濡れていない状態から濡れている状態へ変化することを濡れ転移という。

理論的に水/油の界面がミドル相によって濡れるかどうかを調べるには、界面による過剰エネルギーを、以下のようミドル相の厚さ l の関数として表す。

$$\sigma(l) = \sigma_{wm} + \sigma_{om} + V(l) \quad (14)$$

ここで、 σ_{wm} と σ_{om} はそれぞれ水/ミドル相および油/ミドル相間の界面張力、 $V(l)$ は界面間の相互作用ポテンシャルである。

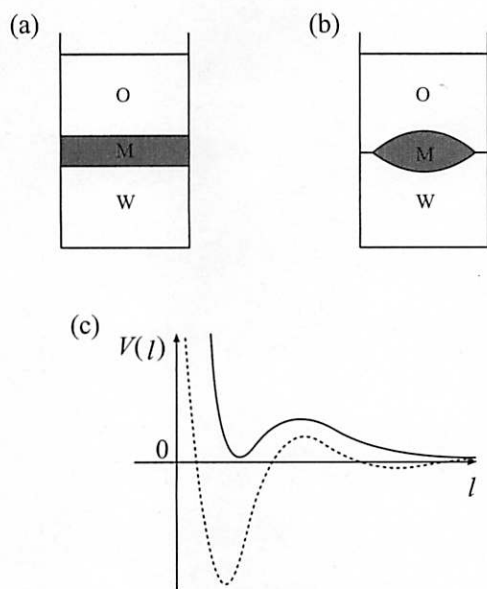


図-8 (a)は水/油界面がミドル相によって濡れる場合の試験管内の様子。(b)は水/油界面がミドル相によって濡れない場合。(c)は水/油界面間の相互作用エネルギーの概略図。点線は平均場近似の場合で、有限の l で $V(l)$ が最小となる。このときには濡れない。実線はファン・デル・ワールス相互作用や揺らぎを考慮した場合で、 $l \rightarrow \infty$ で $V(l)$ が最小となる。このときには、巨視的な厚さを持つミドル相が形成され、水/油界面がミドル相によって濡れる。

ル相間の界面張力、 $V(l)$ は界面間の相互作用ポテンシャルである。 σ_{wm} や σ_{om} が非常に小さいことは前節で述べた。もしも $\sigma(l)$ が有限の厚さ l で最小値をとるならば、水/油の界面がミドル相によって濡れることはないが^{*14}、 l が無限大で最小値をとる場合には、巨視的な厚さを持つミドル相が形成されて、水/油の界面がミドル相によって濡れると考える。全体として、 $\sigma(l)$ の最小値が σ_{wo} となる。

一般に、界面の性質は本質的にバルクの性質で決まることが知られている。したがって、式(13)のモデルを用いると、 $V(l)$ は式(8)とほぼ同様に、指数関数と振動関数の積として振る舞うことが、ゴンバーとシックによって示された¹⁹⁾。すると、 $V(l)$ の最小の位置は $\gamma \rightarrow 1$ で連続的に無限大へ移動するので、 $\gamma = 1$ では連続的な濡れ転移が起こる^{*15}。しかし、 $-1 < \gamma < 1$ で特徴づけられるミドル相の場合、図-8(c)のように、 $\sigma(l)$ は必ず有限の l で最小値をとるので、水/油の界面がミドル相によって濡れることはない、という結論が導かれる。しかしながら、実際にミドル相で濡れる場合があるので、これは必ずしも実際の現象と対応しない。

この矛盾を解決するには、これまでの議論では考慮していなかった界面間のファン・デル・ワールス相互作用と、熱揺らぎに伴う立体相互作用の影響を取り入れる必要がある。まず、二つの平面間の単位面積あたりのファン・デル・ワールス相互作用は Wl^{-2} で与えられる。ここで W はハマーカー定数で、ミドル相の電子密度は水と油の電子密度の中間的な値をとるため $W > 0$ となり、相互作用 Wl^{-2} は常に正である。このため、図-8(c)に示すように、 $V(l)$ における有限の距離での最小値が相対的にかさ上げされ、無限遠で最小値をとるようになる。結果として、水/油の界面は $\gamma < 1$ のミドル相によっても濡れることになる。

一方、界面の熱揺らぎもファン・デル・ワールス斥力と同様の効果をもたらす。有限の距離 l だけ離れた二つの界面(水/ミドル相および油/ミドル相)から揺らぐと、互いに衝突することによって界面の配置が制限される。すると、界面のエントロピーが減少し、その分だけ自由エネルギーが上昇する。これによって、界面間に立体的な斥力相互作用が生じる。あとは上と同様の議論が可能である。実際に様々な活性剤を用いた実験では、界面を濡らしているミドル相の γ の値が、無秩序線の下($\gamma < 1$)であるばかりではなく、リフシツ線の下($\gamma < 0$)であることがわかって

*14 有限の厚さはあくまでも微視的な大きさであるので、巨視的な相を形成することはできない。

*15 式(10)で与えられる振動成分の波長が、 $\gamma \rightarrow 1$ で発散することに注意する。

いる。

4.5 二秩序変数のモデル

これまで説明してきたモデルでは、秩序変数として水と油の局所的な体積分率の差 $\psi(\mathbf{r})$ を採用してきた。臨界現象の理論では、式(7)の a が臨界温度 T_c からの温度差 $T - T_c$ に比例すると考える。よって、 $a > 0$ であれば $T > T_c$ で、ミドル相は高温側の無秩序相 ($\psi = 0$) として表現されていることになる。したがって、ミドル相の局所的な構造(水と油の分離)は、あくまでも揺らぎによって誘起されると考える。

この点を踏まえたうえで、新たな秩序変数として活性剤の濃度場 $\rho(\mathbf{r})$ を導入し、 ψ と ρ の二つの秩序変数を用いてモデルを構築するという別のギンズブルグ・ランダウ理論についても触れておこう^{20,21)}。二秩序変数モデルの場合、 ψ と ρ のどのような結合項を取り入れるかが最も重要なポイントである。ミドル相の自由エネルギーは $\psi \rightarrow -\psi$ という変換に対して不変であるため、一般には $\rho\psi^2$ 、 $\rho(\nabla\psi)^2$ 、 $\psi^2(\nabla^2\rho)$ などの結合項が考えられる。具体的な例として、筆者らは以下のようなモデルを提案している²¹⁾。

$$F_{KK}[\psi(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r})] = \int d\mathbf{r} [c(\nabla^2\psi)^2 + g(\nabla\psi)^2 - a\psi^2 + u\psi^4 + e\rho^2(\rho - \rho_s)^2 - s\rho(\nabla\psi)^2] \quad (15)$$

ここで、 c 、 g 、 a 、 u 、 e 、 s 、 ρ_s などのパラメータはすべて正とする。最後の $-\rho(\nabla\psi)^2$ という結合項は、水と油の界面に活性剤が吸着し、界面張力 $[(\nabla\psi)^2$ の係数] が低下することを表現している。界面が飽和している場合には、 $g = s\rho_s$ のようにパラメータを選ぶ。

上の二秩序変数のモデルでは ψ^2 の係数が負なので、ミドル相が高温相ではなく低温相 ($T < T_c$) として表現されている点に注意する必要がある。このモデルを用いると、メソスコピックなスケールにおける水と油の相分離のダイナミクスや、ミドル相のレオロジーを調べることができる²²⁾。

5. 膜の理論

5.1 曲率弾性エネルギー

以下ではマイクロエマルションを記述する別の立場について説明する。3節で述べたように、活性剤は水と油の界面に吸着して単層膜を形成する。活性剤で飽和した単層膜は面内で流動性を持っているので、膜全体を二次元的な流体とみなすことができる。流体膜は三次元空間内でさまざまな配置をとり、その形状は膜面の曲率によって特徴づけられる。このように活性剤の膜面が存在するという前提で、その弾性的性質や統計的性質を議論するのが膜の理論

の立場である。この取り扱いでは膜の広がり比べて厚さを無視してしまうので、相挙動のような分子サイズよりもはるかに大きなスケールの現象を考えるのに適している。

ヘルフリッヒは単位面積あたりの膜のエネルギーとして、以下の曲率弾性エネルギーを提唱した²³⁾。

$$f_c(c_1, c_2) = \frac{1}{2}\kappa(c_1 + c_2 - 2c_0)^2 + \bar{\kappa}c_1c_2 = 2\kappa(H + c_0)^2 + \bar{\kappa}K \quad (16)$$

ここで、 $c_1 = 1/R_1$ と $c_2 = 1/R_2$ は二つの主曲率で、 R_1 と R_2 は主曲率半径である。二つの主曲率の独立な組合せである $H = -(c_1 + c_2)/2$ と $K = c_1c_2$ はそれぞれ平均曲率^{*16)}とガウス曲率と呼ばれ、二次元面の不変量になっている。一方、 κ と $\bar{\kappa}$ は二つの独立な曲率弾性定数で、それぞれ曲げ剛性率およびサドル・スプレイ剛性率と呼ばれる^{*17)}。これらの剛性率はエネルギーの次元を持つことに注意しよう。安定性から κ は必ず正でなければならないが、 $\bar{\kappa}$ は正負のいずれの場合もあり得る。 c_0 は自発曲率と呼ばれ、活性剤と周囲の環境によって決まる物質定数である。自発曲率は膜の表と裏の非対称性を表している。後で述べるように、3.3節で説明した転相という現象は、自発曲率とその符号を変えることを反映している。非イオン性界面活性剤の場合、図-5のフィッシュの尻尾の付け根に対応する温度で、自発曲率がゼロになると考えられる。

曲率弾性エネルギーの物理的な意味を説明しておこう。三次元空間中の二次元膜の形状は、その法線ベクトルで記述することができる。膜面に垂直な方向を z 軸とするような局所直交座標系を考え、その単位法線ベクトル $\mathbf{N} = (N_x, N_y, \sqrt{1 - N_x^2 - N_y^2})$ は x と y だけの関数であるとする。すると主曲率の和と積はそれぞれ、

$$c_1 + c_2 = \frac{\partial N_x}{\partial x} + \frac{\partial N_y}{\partial y} \quad (17)$$

$$c_1c_2 = \frac{\partial N_x}{\partial x} \frac{\partial N_y}{\partial y} - \frac{\partial N_x}{\partial y} \frac{\partial N_y}{\partial x} \quad (18)$$

となることが示せる²³⁾。法線ベクトル \mathbf{N} を液晶の配向ベクトルと読み換えれば、式(17)の右辺は、液晶のスプレイという変形に対応していることが予想される。後で示すように、式(16)は N_x と N_y の微分に関して二乗のオーダーまで取り入れた形をしているため、大まかに言えば、液晶のスプレイ変形に対応した弾性エネルギーであるとみなせる。一方、式(18)の右辺は、膜面のサドル・スプレイの変形を表す。

式(16)には液晶におけるツイストやバンド変形に対応す

*16 主曲率から平均曲率を求めるときに、 $H = +(c_1 + c_2)/2$ と定義している文献が多いが、微分幾何の形式に従えば、ここにあるように負符号をつけて定義するのが正しい。

*17 ガウス曲率 K を面積分した量は、膜のトポロジーが変化しない限り一定である。これをガウス・ボンネの定理という。

る弾性エネルギーは存在しない。その理由は、 \mathbf{N} が膜面に垂直であり、常に

$$\frac{\partial N_x}{\partial y} - \frac{\partial N_y}{\partial x} = 0 \quad (19)$$

が成り立つからである^{*18}。この点も含めて、以下でバルクの液晶の弾性エネルギーとの対応を詳細に見てみよう。

5.2 液晶系との対応

そもそも式(16)の弾性エネルギーは、活性剤からなる流体膜と液晶の間の強い類似性から導かれたものである。ただし、液晶の場合はあくまでも三次元のバルクの弾性エネルギーであり、それを二次元の曲率弾性エネルギーに対応させるには、厳密な微分幾何の手法に立脚する必要がある。この対応関係を導く過程は大変複雑であるため、ここではオウヤンらによって導かれた結果のみを紹介する。詳細は文献(24)、(25)を参照していただきたい。液晶の場合、フランク・ネーリング・ザウベによって与えられた、単位体積あたりの弾性エネルギーの一般的表式は、

$$\begin{aligned} g_{LC} = & \frac{1}{2} [k_{11}(\nabla \cdot \mathbf{n} - s_0)^2 + k_{22}(\mathbf{n} \cdot \nabla \times \mathbf{n} + t_0)^2 \\ & + k_{33}(\mathbf{n} \times \nabla \times \mathbf{n})^2] - k_{12}(\nabla \cdot \mathbf{n})(\mathbf{n} \cdot \nabla \times \mathbf{n}) \\ & - \frac{1}{2}(k_{22} + k_{24})[(\nabla \cdot \mathbf{n})^2 + (\nabla \times \mathbf{n})^2 - \nabla \mathbf{n} : \nabla \mathbf{n}] \\ & + k_{13}\mathbf{n} \cdot \nabla \nabla \cdot \mathbf{n} - k_{23}\mathbf{n} \cdot \nabla(\mathbf{n} \cdot \nabla \times \mathbf{n}) \end{aligned} \quad (20)$$

である^{(26),(27)}。ここで、 $\mathbf{n} = (n_x, n_y, n_z)$ は配向ベクトル^{*19}、8個の k_{ij} は弾性定数、 s_0 は自発スプレイ定数、 t_0 は自発ツイスト定数であり、 ∇ はすべて三次元の微分を表す。

次に厚さ δ の流体膜を考え、その全エネルギーを液晶の弾性エネルギーから導くために、以下のような近似をする。

$$\int f_{cd} dA \approx \frac{1}{\delta} \int g_{LCD} V \quad (21)$$

ここで、 dA は膜の面積要素、 dV は厚みを持った膜の体積要素である。この対応関係から、式(16)の κ 、 $\bar{\kappa}$ 、 c_0 などの物質定数は、式(20)の弾性係数と関連づけることができる。

$$\kappa = (k_{11} - 2k_{13})\delta \quad (22)$$

$$\bar{\kappa} = (2k_{13} - k_{22} - k_{24})\delta \quad (23)$$

$$c_0 = \frac{k_{11}s_0}{2(k_{11} - 2k_{13})\delta} \quad (24)$$

となる^{*20}

^{*18} xy 平面にほぼ平行な膜面を $h(x, y)$ で記述すると、法線ベクトルは $\mathbf{N} \approx (-\partial_x h, -\partial_y h, 1)$ となることに注意する¹⁹。

^{*19} 式(17)や(18)の膜の法線ベクトル \mathbf{N} とは区別すること。

^{*20} 本稿では式(16)の c_0 を文献(24)、(25)と比較して2倍だけ異なって定義している。

上の結果を見ると、 κ はスプレイの弾性定数 k_{11} と線形の関係で結ばれており、前に述べたスプレイ変形との類似性が確認できる。また、 k_{13} の弾性定数はどの表式にも含まれており、流体膜の曲率弾性にとって重要な役割を果たしていることがわかる^{*21}。特に $\bar{\kappa}$ が正と負の両方の値をとるためには、 k_{13} の項が不可欠である。 κ のおよその値としては、スプレイの弾性定数を $k_{11} \approx 10^{-11} \text{N}$ 、単層膜の膜厚を $\delta \approx 2 \times 10^{-9} \text{m}$ と選ぶと、 $\kappa \approx 2 \times 10^{-20} \text{J}$ となり、これは常温でおよそ $5k_B T$ である。実際の界面活性剤の κ はこれよりもやや小さいが、オーダーはほぼ正しい。また、自発曲率 c_0 は自発スプレイ定数 s_0 に比例していることも理にかなっている。

一方、4.1節で紹介したトイブナー・ストライのモデルの現象論的パラメータ c 、 g 、 a と、曲率弾性エネルギーの弾性定数を結び付ける理論も存在することも付け加えておく²⁹。

5.3 エマルション化失敗

ここで、話題をマイクロエマルションに戻して、ヘルフリッヒの曲率弾性エネルギーと相挙動の関係を考察してみよう³⁰。まず、水と油と活性剤の体積分率をそれぞれ ϕ_w 、 ϕ_o 、 ϕ_s と定義する。ただし、非圧縮条件より $\phi_w + \phi_o + \phi_s = 1$ が成り立つ。簡単のために、活性剤はすべて界面に吸着して、厚さ δ の膜を形成していると仮定する^{*22}。

O/Wマイクロエマルションにおいて、もしもドロプレット相が一相状態であれば、以下の議論から、球状ドロプレットの大きさは、仕込みの組成によって一意的に決まってしまう。活性剤に含まれた油滴の半径を r 、単位体積あたりの油滴の数を n とすると、非圧縮条件より以下の二つの関係が成立する。

$$\phi_o = \frac{4\pi}{3} r^3 n, \quad \phi_s = 4\pi r^2 \delta n \quad (25)$$

これから、

$$r = \frac{3\delta\phi_o}{\phi_s}, \quad n = \frac{\phi_s^3}{36\pi\delta^3\phi_o^2} \quad (26)$$

となる。

一方、式(16)で $c_1 = c_2 = c$ とにおいて、 c について最小化すると、曲率弾性エネルギーを最小化する球の曲率として、

$$\bar{c}_0 = c_0 \left(1 + \frac{\bar{\kappa}}{2\kappa}\right)^{-1} \quad (27)$$

が求まる。ここで重要な点は、一般に r と $1/\bar{c}_0$ は異なるということである。

逆に言うと、ドロプレット相では二つの長さのスケー

^{*21} k_{13} に対応する弾性エネルギーについては、長い間論争が続いている。具体的には文献(28)を参照せよ。

^{*22} δ は活性剤の長さと考えてもよい。

ル, すなわち油と活性剤の仕込みの組成で決まる r と, 物質定数である $1/\bar{c}_0$ の競合が相挙動を決めていることになる. すなわち, 活性剤の量が十分多くて $\bar{c}_0 r < 1$ が成り立てば, ドロプレット相の一相状態が実現する. 一相状態では, 活性剤の体積分率 ϕ_s が増加すると, ドロプレットサイズは小さくなり, ドロプレット数は増加する. しかし, 活性剤の量が減って $\bar{c}_0 r > 1$ となれば, 油の一部しかドロプレットとして水中に取り込むことができず, 残った油は過剰相として巨視的に二相に分離してしまう. この現象をエマルション化失敗と呼ぶ. なお, 二相共存状態におけるドロプレットサイズは, 常に式(16)を最小化する $1/\bar{c}_0$ である. 一相状態と二相共存状態の境目となる活性剤の濃度 ϕ_s^{**} は, $\bar{c}_0 r \approx 1$ より

$$\phi_s^{**} \approx 3\bar{c}_0 \delta \phi_0 \quad (28)$$

で与えられる.

これまでは球状のドロプレットのみを考えてきたが, 一相状態においては, ドロプレットが円柱状や平板(ラメラ)状の構造をとることもある. 球の場合と同様に, 円柱の半径も仕込みの組成によって一意的に決まる^{*23}. すると, 球構造 (f_{sph}), 無限に長い円柱構造 (f_{cyl}), ラメラ構造 (f_{lam}) に対して, それぞれ以下のような(無次元化された)単位面積あたりの曲率弾性エネルギーが得られる.

$$\frac{f_{sph}}{2\bar{\kappa}\bar{c}_0^2} = \frac{1}{y^2} - \frac{2}{y} \quad (29)$$

$$\frac{f_{cyl}}{2\bar{\kappa}\bar{c}_0^2} = \frac{9}{16y^2}(1+x) - \frac{3}{2y} \quad (30)$$

$$\frac{f_{lam}}{2\bar{\kappa}\bar{c}_0^2} = 0 \quad (31)$$

ただし, $\bar{\kappa} = \kappa + \bar{\kappa}/2$, $x = -\bar{\kappa}/2\bar{\kappa}$, $y = \bar{c}_0 r$, である. ここでは各エネルギーから定数部分を差し引いて, ラメラの曲率エネルギーがゼロになるようにしている. x と y を軸とする平面上で, これらのエネルギーの大小関係をまとめると図-9 のようになる³⁰⁾.

まず, 円柱構造が現れるのは負のサドル・スプレイ剛性率 $\bar{\kappa}$ の絶対値が小さい場合で, $x < 1/3$ に限られる. x が大きくなると, 球状構造とラメラ構造のみが存在し, \bar{c}_0 が小さい領域ではラメラ構造のほうがより安定である. 自発曲率が小さいときには, 膜が水や油に対して曲がる傾向が小さいので, ラメラ構造のほうがエネルギー的に有利であることは定性的にも理解できる. また, $x = 0$ (すなわち $\bar{\kappa} = 0$) で球と円柱のエネルギーを比較すると, 二つの形状の半径は異なるものの, エネルギーは縮退していることがわかる. これは, $x = 0$ で球と円柱が共存することを意味している(ただし, 図-9 に共存領域は示していない).

*23 円柱の半径は $2\delta\phi_0/\phi_s$ となる.

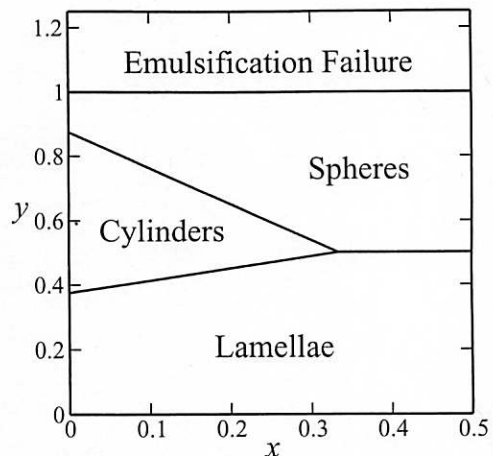


図-9 膜の曲率弾性モデルに基づくさまざまなドロプレット構造の相図. 横軸は $x = -\bar{\kappa}/(2\kappa + \bar{\kappa})$, 縦軸は $y = 3\bar{c}_0 \delta \phi_0 / \phi_s$ である. spheres は球状構造, cylinders は円柱構造, lamellae はラメラ構造を意味する. エマルション化失敗(emulsification failure)の領域では, 過剰な油相とドロプレット相の二相に分離する.

ここでの議論は, 曲率弾性エネルギーに対して熱揺らぎが無視できる場合に正しい. 一般にエントロピーは小さな物体を安定させる効果があるので, 混合のエントロピーを考慮すれば, 球状ドロプレットの安定な領域が相対的に拡大するはずである. なお, ドロプレット相に対する熱揺らぎの効果は文献 31) で議論されている.

5.4 再び界面張力

エマルション化失敗の結果, O/W マイクロエマルションのドロプレット相と過剰な油相の二相に分離する(図-1(a)). この二相間の界面張力 σ_{om} がどうなるかを, 曲率弾性エネルギーの立場から改めて考えてみよう.

油相とドロプレット相の間の界面は平坦なので $c_1 = c_2 = 0$ であり, これは最適な曲率 \bar{c}_0 とは異なる. エントロピーの効果は無視すれば, 界面の面積を dA だけ増やすために必要な全曲率弾性エネルギーは,

$$dF_c = [f_c(c_1 = c_2 = 0) - f_c(c_1 = c_2 = \bar{c}_0)]dA = 2\kappa c_0^2(1+x)dA \quad (32)$$

となる. ただし, $x = -\bar{\kappa}/2\bar{\kappa}$ である. よって, 実効的な表面張力は,

$$\sigma_{om} = \frac{dF_c}{dA} = 2\kappa c_0^2(1+x) \quad (33)$$

で与えられる.

簡単のために $x = 0$ ($\bar{\kappa} = 0$) として, $\kappa \approx 1k_B T$ および $1/c_0 \approx 10^{-8}$ m を典型的な値として用いると, $\sigma_{om} \approx 10^{-4}$ J/m² となる. これは, 3.2 節で述べた値とほぼ一致しており, 水と油の界面張力 $\sigma_{wo} \approx 10^{-2}$ J/m² と比較して二桁以上小さい.

5.5 不屈長

これまでの議論では、基本的に熱揺らぎの効果を考慮していなかった。しかし、さまざまな実験から、単層膜の曲げ剛性率の値は数 $k_B T$ のオーダーであることがわかっている。したがって、膜面は熱揺らぎの影響を強く受けて大きく乱れる。熱揺らぎによる膜面の波打ちを特徴づける重要な物理量として、以下で定義される不屈長という長さがある³²⁾。

$$\xi_\kappa \approx a \exp\left(\frac{4\pi\kappa}{ak_B T}\right) \quad (34)$$

ただし、 a は長さの次元を持ち、原子レベルの微視的な長さである。 a は1のオーダーの定数で、以下では $a = 1$ とする。不屈長よりも長いスケールでは、膜面の法線方向の相関が失われてしまうので、膜の形状はほぼランダムとみなしてよい。反対に不屈長よりも短いスケールで膜面は統計的に平坦である。不屈長は温度が高くなるほど短くなる。

不屈長程度の長さのスケールでは、曲率弾性エネルギーが膜の形態のエントロピーと競合する。この効果は、スケール依存性を持つ実効的な曲げ剛性率として表現することができる。文献 14), 33), 34) によると、大きさ L の膜の曲げ剛性率は、

$$\kappa_{\text{eff}}(L) = \kappa \left[1 - \frac{k_B T}{4\pi\kappa} \log(L/a) \right] \quad (35)$$

となる^{*24)}。この式は、大きなスケールで見た膜の曲げ剛性率が、熱揺らぎによって小さくなることを意味している。その定性的な理由は、熱揺らぎのために膜面が自発的に曲がる確率が大きくなり、曲げやすくなるからである。膜の大きさ L が不屈長 ξ_κ 程度になると、実効的な曲げ剛性率 κ_{eff} はゼロになり、曲げ変形が生じてエネルギーの増加はない^{*25)}。

これからしばらく、水と油の量がほぼ等しく ($\phi_w \approx \phi_o$)、かつ自発曲率がゼロに近い ($c_0 \approx 0$) バランスした状況を考えよう。その場合、式(16)の曲率弾性エネルギーが最も低くなるのは平坦な膜 ($c_1 = c_2 = 0$) なので、熱揺らぎを考慮しなければラメラ相が形成されるはずである(図-9の y が小さい領域に対応)。しかし、 ϕ_s が比較的小さいと、現実にはラメラ相ではなく、ランダムな双連結構造が現れる(図-5, 6)。

この現象を不屈長の概念を使って説明すると以下のようなになる³²⁾。ラメラ相の一相状態の場合、単層膜間の距離

d_L は仕込み組成で決まり、 $\phi_w \approx \phi_o \approx 1/2 \gg \phi_s$ のとき、 $d_L = \delta\phi_o/\phi_s \approx \delta/2\phi_s$ である^{*26)}。ドロプレット相のときと同様の議論を繰り返すと、ラメラ構造とランダムな双連結構造の競合は、 ξ_κ と d_L の大小関係によって決まる。すなわち、 $\xi_\kappa > d_L$ のときラメラ相が安定化されるが、逆に $\xi_\kappa < d_L$ であれば膜はエントロピーを稼ぐために大きく揺らぎ、ランダムな構造が出現する。これが、フィッシュの付け根で、ランダムな双連結構造(ミドル相)の一相状態が見られる理由である。

それでは、活性剤量 ϕ_s がさらに小さくなったとき、なぜミドル相の一相状態ではなく、三相共存状態(図-5のフィッシュの胴体)になるのであろうか? これはミドル相の物理的起源に関わる根本的な問題である。そもそも単層膜がランダムで複雑な構造を持つと、球や円柱のような単純な構造では説明がつかないので、膜のエネルギーやエントロピーを計算するのは大変難しい。以下ではこの難問に対する取組みを解説していく。

5.6 双連結構造への挑戦

マイクロエマルションにおけるミドル相の双連結構造を最初に理論的に取り扱ったのは、タルモンとプラーガーである³⁶⁾。彼らは空間をランダムなボロノイ多面体に分割し、各々の多面体は水または油で占有されていると考えた。また、すべての活性剤は水と油の間の平らな界面に吸着しているとした。この理論では、水と油の混合エントロピーを取り入れた点が画期的であり、その後の現象論的なモデルの火付け役になった。しかし、この時点で膜の曲率弾性エネルギーは必ずしも十分に考慮されていなかった。

次にジョフロイらは、タルモンとプラーガーの理論を以下のように改良した¹⁰⁾。まず、空間をボロノイ多面体ではなく、立方体のセルに分割し、その格子の大きさは不屈長 ξ_κ であるとした。各セルが水または油で占領され、水と油の界面に活性剤が吸着している点と考えるのは、タルモンとプラーガーのモデルと同様である。ただし、活性剤あたりの面積 Σ は Σ^* の周りで変動し得ると考えた。さらに、局所的な曲率半径が ξ_κ であるとして、式(16)の曲率弾性エネルギーを取り入れた。ところが、このモデルで二相共存状態を説明することはできたが、残念ながら、ミドル相を含む三相共存状態は導かれなかった。その原因が、セルの大きさを不屈長 ξ_κ に固定してしまった点にあることは、後に明らかになる。

一方、ウィドムは立方体のセルの大きさが可変であると、その長さを相図上の各点で自己無撞着的に決めるというモデルを考案した³⁷⁾。彼も活性剤の単層膜が圧縮可能な

*24) 文献 33) と 34) では、 $k_B T/(4\pi\kappa)$ の前の係数が異なる。これについては長い間議論があるが、今だに決着していない。ただし、本稿においてその違いは本質的ではない。

*25) サドル・スプレイ剛性率 $\bar{\kappa}$ も熱揺らぎの影響を受ける。 $\bar{\kappa}$ がゼロになる長さ ξ_κ はトポロジカルな不屈長を意味する³⁵⁾。

*26) 式(26)の r と同じスケールリングであることに注意する。

二次元液体を形成していると考え、活性剤あたりの面積 Σ が大きく変化し得るとした。ただし、ジョフロイらのモデルもそうであるが、この前提は3.1節で説明した飽和界面の概念とやや矛盾する。なぜならば、式(3)で示したように、飽和界面での活性剤あたりの面積は、ほぼ $\Sigma = \Sigma^*$ に固定されているからである。にもかかわらず、ウィドムは微視的なカットオフを導入することによって三相共存状態が得られることを示し、ミドル相の構造のスケールが10 nm程度であることも導いた。ただし、この長さのスケールは不屈長とは全く無関係である。そのため、ウィドムのモデルでは、 κ の変化に伴う相挙動の変化が適切に再現されないという問題が残った。

5.7 エクソングループのモデル

前述の歴史的な経緯を踏まえて、サフランを中心とするエクソン研究所のグループは、以下のようなモデルを提案した^{38)~40)}。まず、図-10のように、系全体を一辺が d の立方体のセルに分割する。各々のセルは水または油で占められているとし、隣り合うセルが水と油で占められているとき、それらが接する界面に活性剤が吸着していると考えられる。ここまでは以前のモデルと同じである。問題はどのようにして d を決めるかである。なお今後は、水と油の体積分率に、活性剤の体積分率の半分ずつをそれぞれ割り振った体積分率、

$$\phi = \phi_w + \phi_s/2 \quad (36)$$

を用いることにする。

エクソングループのモデルのポイントは、セルの大きさ d が不屈長で与えられるのではなく、本質的に水と油と活性剤の仕込みの組成で決まると考えた点である。そのために、彼らは飽和界面を想定して、活性剤あたりの面積は $\Sigma = \Sigma^*$ で一定であると仮定した。この条件と乱雑混合近似を組み合わせると、セルの大きさは

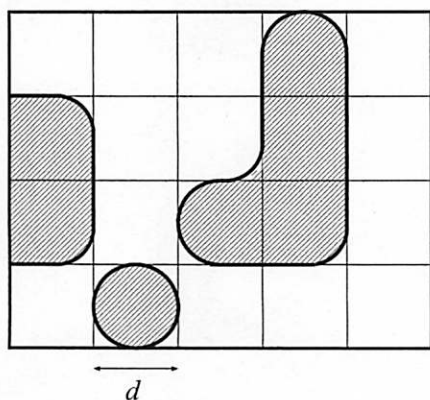


図-10 ランダムな双連結構造を持つミドル相のモデル。 d は空間を立方体で分割したときのセルの大きさであり、式(37)で与えられる。斜線は油、太い実線は界面活性剤、残りは水に対応する。

$$d = 6\delta \frac{\phi(1-\phi)}{\phi_s} \quad (37)$$

となる。すると、水と油の混合の自由エネルギーは、単位体積あたり、

$$f_{\text{mix}} = \frac{k_B T}{d^3} [\phi \log \phi + (1-\phi) \log(1-\phi)] \quad (38)$$

で与えられる^{*27}

一方、単位体積あたりの曲率弾性エネルギーは、

$$f_{\text{curv}} = \frac{8\pi\kappa_{\text{eff}}(d)}{d^3} \phi(1-\phi)[1 - c_0 d(1-2\phi)] \quad (39)$$

と見積もられる^{*28}。曲率弾性エネルギーでは、式(35)の実効的な曲げ剛性率 $\kappa_{\text{eff}}(d)$ を用いている点が、第二の重要なポイントである。今の場合、不屈長 ξ_κ を用いると、 $\kappa_{\text{eff}}(d) = -t\kappa \log(d/\xi_\kappa)$ とも書ける。ただし、 $t = k_B T / 4\pi\kappa$ は無次元化された温度である。式(38)と(39)を足し合わせたものを、単位体積あたりの全エネルギーとする。

このようにして自由エネルギーが決まれば、後は共通接線法などの標準的な方法で相図を計算することができる。ただし、このモデルでは ϕ の値がとり得る範囲について注意を払う必要がある。 ϕ は式(36)のように定義したため、必ず $\phi_s/2 < \phi < 1 - \phi_s/2$ でなければならない。つまり、活性剤の濃度自身 (ϕ_s) が濃度のカットオフの役割を果たす。サフランらが計算で求めた相図の一例を図-11に示す。これは $c_0 = 0$ および $t = 0.2$ の場合の相図で、横軸は ϕ 、縦軸は $\tilde{\phi}_s = \phi_s \exp(1/t)$ である。相図の見方は3.3節と同じであり、一相、二相共存、三相共存状態のすべてが見事に再現されていることがわかる。なお、 ϕ が小さい領域のタイラインは拡大して示してあり、その中の黒丸は臨界点を表す。

水と油の体積分率が等しい場合に ($\phi_w = \phi_o$)、横軸に活性剤の濃度 $\tilde{\phi}_s$ 、縦軸に不屈長で無次元化した自発曲率をとって相図を表示すると図-12のようになる⁴⁰⁾。ただし、ここでは $t = 0.151$ に固定している。これは図-5のフィッシュに対応する定量的な相図であり、自発曲率が温度の滑らかな関数であることを仮定すれば両者は本質的に一致する。この相図からも、フィッシュの尻尾の付け根で自発曲率がゼロになることが確かめられる。

5.8 ミドル相の起源

次に、なぜエクソングループのモデルによって、三相共存状態が説明できたのかを改めて考察しておこう。以下の議論は、5.5節の最後で提起した疑問に対応するものである。

*27 単位体積あたりのセルの数 $1/d^3$ である。

*28 最初の 8π という因子は、曲がった膜を半径 $d/2$ の球面の一部として近似していることによる。また、 $\phi(1-\phi)$ は水/油の全界面の面積に対応している。

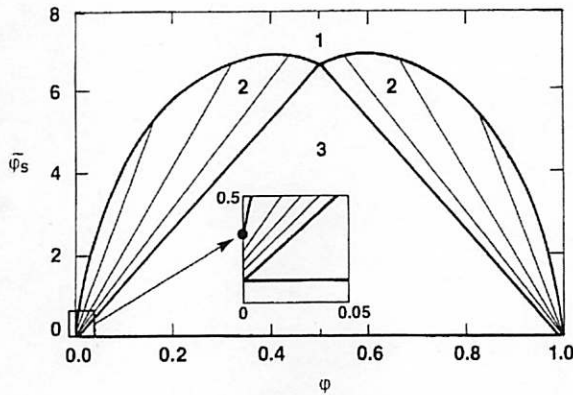


図-11 エクソングループのモデルによって得られる相図。横軸の ϕ は油の濃度[式(36)], 縦軸の $\phi_s = \phi_s \exp(1/t)$ は活性剤の濃度を表す。自発曲率はゼロ ($c_0 = 0$) で, $t = 0.2$ としている。1は一相状態, 2, 3はそれぞれ二相共存, 三相共存状態を表す。 ϕ が小さい領域は拡大して表示してある。黒丸は臨界点を表す。文献 38) より転載。

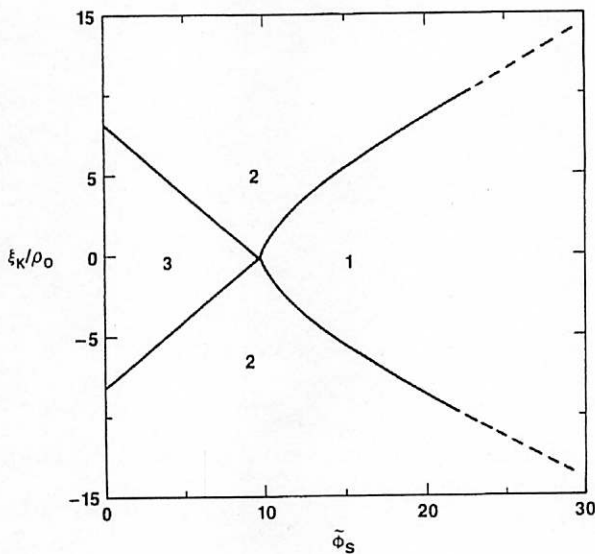


図-12 エクソングループのモデルによって得られる, 水と油の体積分率が等しいときの相図。図-5のフィッシュに対応する。横軸の $\phi_s = \phi_s \exp(1/t)$ は活性剤の濃度, 縦軸は不屈長 ξ_k で無次元化した自発曲率 c_0 である。ここでは, $t = 0.151$ としている。1は一相状態, 2, 3はそれぞれ二相共存, 三相共存状態を表す。文献 40) より転載。

仮に式(39)の $\kappa_{\text{eff}}(d)$ の代わりに, 長さに依存しない曲げ剛性率 κ を用いると, 全エネルギーは $f_{\text{mix}} + f_{\text{curv}} \sim \phi_s^3$ のようにスケールする^{*29}。このスケール則は, 曲率弾性エネルギーに特徴的な長さが含まれていないことを意味している。すると, 平均場近似の範囲内では, 活性剤の体積分率 ϕ_s をどのように変化させても相転移が起こらないという結論に達してしまう。ところが, 式(39)のように実効的な曲げ剛性率 $\kappa_{\text{eff}}(d)$ を用いると, この問題は解消される。なぜならば, $\kappa_{\text{eff}}(d)$ を通じて不屈長という長さのスケールが新たに導入されるからである。

*29 式(37)より $d \sim \phi_s^{-1}$ が成り立つ。

ϕ_s が大きい場合には, $\xi_k > d$ が成り立ち, ラメラ相が安定化され, ϕ_s が小さい場合には, ランダムな構造が安定化されることは前に述べた。 ϕ_s をいくら小さくしても, 原理的には式(37)に従って d を大きくすれば, ランダムな一相状態を保つことができるはずである。しかし, 式(38)からわかるように, d が大きくなるとエントロピーが急激に小さくなって, 自由エネルギー的に損をしてしまう。そこで, 系はなるべく小さいスケールでランダムになろうとし, 溶け切れなくなった水の過剰相と油の過剰相が巨視的に分離する。こうして三相共存状態が起こる。ただし, d が不屈長 ξ_k と同程度になると, さらに短いスケールで界面が乱れるには曲率弾性エネルギーの損失を伴うため, 全体としてエネルギー的に不利になる。つまり, 曲率弾性エネルギーとエントロピーのバランスの結果, ミドル相は ξ_k のオーダーでランダムな状態になっていると考えられる。ただし, これはあくまでもモデルの帰結であり, ジョフロイらのように最初から仮定しているわけではない。

なお, 3.3節で, 水と油を混合させるために最低限必要な活性剤の量として, ϕ_s^* という量を定義した。三相共存と一相状態の境目では $d \approx \xi_k$ が成り立つので, $\phi \approx 1/2$ とすると,

$$\phi_s^* \approx \frac{3\delta}{2\xi_k} \quad (40)$$

となる^{*30}。また, エクソングループのモデルを発展させた理論として, 文献 41) がある。

5.9 ネットワーク構造

上で説明したエクソングループのモデルは, 水と油がほぼ等量で, ミドル相が双連結構造になっている場合を想定している。双連結構造は, 自発曲率 c_0 がゼロに近くて, 系全体がバランスしているときに形成される。それに対して, 自発曲率が大きな値を持つと, 5.3節で議論したとおり, 一つ一つの液滴が切り離されたドロプレット構造が形成される。ところが, 透過電子顕微鏡を使った最近の研究から, 油の体積分率が小さい領域で, 油がチューブ状のネットワーク構造を形成している場合があることが明らかになった⁴²⁾。図-13は実際のネットワーク構造の写真であり, 細長いチューブが矢印で示したY字型のジャンクションで連結されている様子が観察できる。このようなネットワーク構造を考えるために, トラストイらは, チューブの「エンドキャップ(末端部)」と「ジャンクション(接合部)」の競合が本質的なモデルを提案した^{43), 44)}。彼ら

*30 5.5節で議論したラメラ相の間隔 d_L と d が近い場合には, ϕ_s を増やして一相状態になった時点から $\xi_k > d_L$ となりラメラ相が現れ始めることになる。

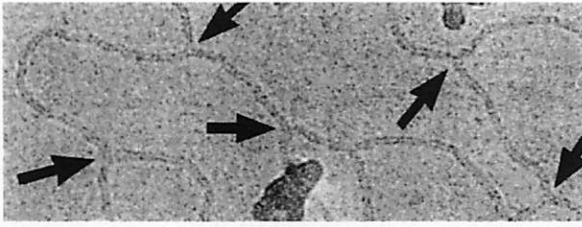


図-13 油がネットワーク構造を形成したマイクロエマルジョンの透過電子顕微鏡写真. 矢印で示した箇所に Y 字型のジャンクションが形成されている. 文献 44) より転載.

のモデルは教訓的でもあるので, 以下ではその導出を簡単に説明する.

まず, ネットワークはさまざまな長さの円柱構造からなると考え, 長さ m の円柱^{*31}の数密度を $c(m)$ とする. 円柱の内部は油で満たされているとすると, 体積の保存から,

$$\phi_0 = \int mc(m)dm \quad (41)$$

が成り立つ. また, z 本の足を持つジャンクションの数密度 ρ_z は, 二つの末端を持つ孤立した円柱の数密度の $1/z$ 倍なので,

$$\rho_z = \frac{2}{z} \int c(m)dm \quad (42)$$

となる. ただし, z は固定して考え, $z=1$ のエンドキャップと z 本の足を持つジャンクションの競合を問題にする^{*32}.

これらを用いて, 単位体積あたりの自由エネルギー f_n を表すと以下ようになる⁴⁵⁾.

$$\frac{f_n}{k_B T} = \int c(m)[\log c(m) - 1]dm + \rho_z \epsilon_z + (1-z)\rho_z \log \rho_z \quad (43)$$

ここで, 第一項は自由な円柱の並進エントロピーを表し, 第二項はジャンクションの曲率弾性エネルギーである. ただし, ϵ_z は z 本の円柱から一個のジャンクションを形成するのに要するエネルギーを $k_B T$ で割ったものである. 最後の項は, z 個の自由な末端から一個のジャンクションを形成するとき失うエントロピーを表している.

式(43)の自由エネルギーを, 式(42)の制約のもとで, $c(m)$ について最小化すると,

$$c(m) \sim \exp(-2\epsilon_z/z)\rho_z^{2(1-1/z)}\exp(-m/M) \quad (44)$$

のような指数関数的な分布になる. ただし, $M \sim \phi_0^{1-z/2}e^{\epsilon_z}$ であり, 1 のオーダーの係数は省いてある. 式(44)を再び式(43)に代入すれば, 最小化された自由エネルギーは,

*31 ここでは円柱の直径を長さの単位とし, m は次元を持たないとする.

*32 ρ_z は z の分布関数ではない.

$$\frac{f_n}{k_B T} = -\rho_z \sim -\phi_0^{z/2}e^{-\epsilon_z} \quad (45)$$

のようになる.

こうして得られた結果は, 大変興味深い事実を含んでいる. まず, 自由エネルギーが $f_n \sim -k_B T \rho_z$ であることから, ジャンクションはあたかも理想気体のように振る舞っていると解釈できる. また, $-\phi_0^{z/2}e^{-\epsilon_z}$ という形からわかるように, ジャンクションの存在によって, 油分子間に実効的な引力が働いていることになる. 特に $z=3$ の Y 字型ジャンクションの場合には, 自由エネルギーが $-\phi_0^{3/2}e^{-\epsilon_3}$ となり, ϕ_0 が小さい極限で, 排除体積効果による斥力 ($+\phi_0^2$ に比例する項) に打ち勝って相分離が起こる. すると, ジャンクションの密度が小さい相と大きい相の二相が共存する. より詳しい解析によると, 二相共存領域は閉じたループを形成することがわかっている⁴³⁾.

一般に, ネットワーク構造は $z \geq 3$ であれば形成されるが, $z \geq 4$ のジャンクションは滅多に生成されないので ($e^{-\epsilon_z}$ の因子に注意), 次に $z=1$ のエンドキャップと $z=3$ のジャンクションの競合を考える. 円柱構造とネットワーク構造の境界は, $\rho_1 \approx \rho_3$ という条件で決められる. この条件を書き換えると,

$$\epsilon_3 - \epsilon_1 \approx \log \phi_0 \quad (46)$$

となる. トラステイらは, Y 字型ジャンクションとエンドキャップの曲率弾性エネルギーを数値的に評価して, 以下の表式を導いた⁴⁴⁾.

$$\epsilon_3 - \epsilon_1 = 4\pi \frac{\kappa}{k_B T} (1.42c_0 r - 1.04) - 4\pi \frac{\bar{\kappa}}{k_B T} \quad (47)$$

ただし, $r = 3\delta\phi_0/\phi_s$ は式(26)で求めた球状ドロプレットの半径である^{*33}.

この結果を使うと, 最終的には図-9 のドロプレット相の相図にネットワーク構造を加えた相図を作ることが可能であり, それを図-14 に示す⁴⁴⁾. 相図上で, ネットワーク構造は円柱構造とラメラ構造の中間に位置している. このような構造変化の順序は, 実際のマイクロエマルジョンにおいても確認されている⁴²⁾.

6. 高分子マイクロエマルジョン

最後に話題を変えて, 最近見つかった高分子系におけるマイクロエマルジョンについて少し触れておこう. ここでは, 両親媒性分子としてのジブロックコポリマー(以下ブロックと略す)が重要な役割を果たす. ブロックのメルトでは, ミクロ相分離の結果, さまざまな秩序構造が形成されることはよく知られている⁴⁶⁾. 最近, 新しい研究の展開として, ブロックを含む高分子混合系に注目が集まって

*33 文献 44) では r を $2/3$ 倍だけ異なって定義しているので, 上式の 1.42 に対応する数値は 2.14 となっている.

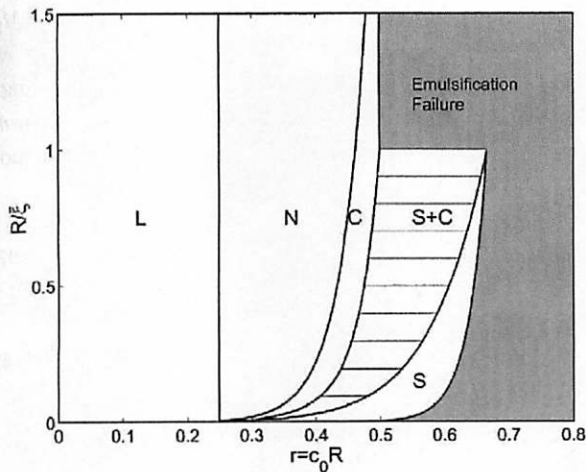


図-14 トラスティらのモデルによるネットワークの構造を含む相図。横軸は $2c_0\delta\phi_0/\phi_s$ 、縦軸は $2\delta\phi_0/(\xi_c\phi_s)$ である。Sは球状構造、Cは円柱構造、Nはネットワーク構造、Lはラメラ構造を意味する。S+Cは球と円柱の共存領域である。文献44)より転載。

いる。例えば、ABブロック/Aホモポリマー/Bホモポリマーからなる三元系を考えると、ABブロックが2種類のホモポリマー間の界面に吸着することによって、ちょうど活性剤のような役割を果たすことが期待される。

ブロックが界面に吸着すると、低分子系と同様に、混合のエントロピーは損をする。一方、ブロックの場合には、高分子が界面に吸着すると全体が引き伸ばされ、伸長のエントロピーも減少してしまう点が特徴的である。また、ブロックは単独でも種々の秩序構造を形成するが、低分子の活性剤ではそのようなことは起こらない。以上のような点で高分子系と低分子系は異なるが、高分子三元系で形成される秩序構造は水、油、界面活性剤の三元系とほとんど一致している。

近年、ベイツらは、高分子三元系のラメラ相と二相共存状態の間に、乱れた双連結構造を持つ相が存在することを発見して、大きな注目を集めた⁴⁷⁾。得られた電子顕微鏡写真が、水、油、界面活性剤が作る低分子系の双連結構造のそれ(図-6)と酷似しているため、彼らはこの乱れた相を高分子マイクロエマルジョンと名づけた。高分子マイクロエマルジョンの物理的起源について、ベイツらはホモポリマーによって膨潤したラメラ相の秩序が、熱的な揺らぎによって破壊されるためと考えた。はたしてこれは本当に正しい描像であろうか？

一般に、高分子は各々の分子が多数のモノマーで構成されているため、熱揺らぎの影響が少ないことが特徴的である。したがって、揺らぎを無視した平均場理論の範囲内でも、実際の現象をかなり定量的に説明することができる。我々は自己無撞着な平均場理論^{*34)}を用いることによって、高分子マイクロエマルジョンの物理的な起源を調べた。その結果、マイクロエマルジョンは必ずしも熱揺らぎによ

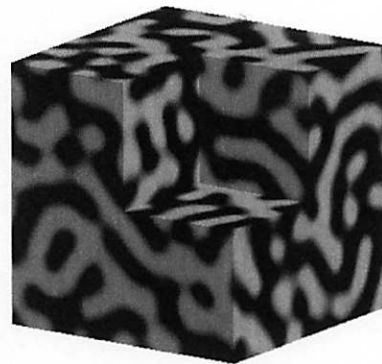


図-15 セルフコンシステントな平均場理論を用いて得られた双連結構造。黒い部分と白い部分が、それぞれ油と水が多い部分に対応する。文献50)より転載。

て誘起されるものではなく、秩序構造のないマイクロ相分離として捉えられることを主張した^{49),50)}。図-15ではそのような計算で得られた、高分子マイクロエマルジョンの一例を示している。

ブロックの別の応用として、低分子系のマイクロエマルジョンに少量の両親媒性のジブロックコポリマーを加えると、水と油の可溶化が大きく促進されるという効果が見つかっている⁵¹⁾。この現象は、ブロックの添加により曲げ剛性率 κ が実効的に増大し、式(40)の ϕ_s^* が減少すると考えることで説明できる⁵²⁾。

7. おわりに

本稿では、水と油と界面活性剤からなるマイクロエマルジョンに着目し、ソフトマター物理からのアプローチを解説してきた。ソフトマターのメソスコピックな内部構造を扱うためには、ある程度の普遍性を持つ現象論的なアプローチが不可欠である。その成功例として、前半ではギンズブルグ・ランダウ理論、後半では膜の理論を取り上げた。最後に関連事項として、高分子マイクロエマルジョンについて短く解説した。マイクロエマルジョンで見られる多彩な構造や巨視的な相挙動の一部が、比較的簡単なモデルで説明できることは、私にとって大きな驚きである。この驚きを読者の方と共有したいという気持ちで筆を進めてきたが、その目的は果たせたであろうか？

本稿で扱った内容は、界面活性剤の濃度が比較的小さい場合にしばられている。活性剤の濃度が高くなれば、さまざまなオトロピック液晶構造が形成されることはすでに述べた。このような領域では、当然、液晶の物理が前面に出てくる。そもそも界面活性剤は、互いに混ざらない水と

*34 エドワーズによって定式化された自己無撞着な平均場理論では、最終的に外場中の一本鎖の問題を解くことになる。この理論では非一様な構造を扱うのが難しいため、さまざまな近似理論が考案されてきた。しかし、近年では自己無撞着な方程式を直接的に数値計算で解くということが行われている⁴⁸⁾。

油の「はざま」に立って、マイクロエマルジョンという中間的な状態を生み出す。この神秘的な中間状態は、液体と液晶の両方の性質を兼ね備えているので、大変デリケートな物性を示す。マイクロエマルジョンという状態は、まさに液体と液晶の「はざま」にあるのだ。

原稿に対して有益なコメントをいただいた中谷香織、福田順一、川端庸平の諸氏に感謝します。また、石井陽子氏にはいくつかの図を作成していただきました。

参考文献

- 1) 日本化学会編：コロイド科学II。会合コロイドと薄膜，東京化学同人(1995)
- 2) P. G. de Gennes : *Rev. Mod. Phys.*, **64**, 645 (1992)
- 3) P. G. de Gennes : *Simple Views on Condensed Matter*, World Scientific, Singapore (1992)
- 4) P. G. de Gennes and J. Prost : *The Physics of Liquid Crystals*, Oxford Univ. Press, New York (1995)
- 5) T. A. Witten : *Rev. Mod. Phys.*, **71**, S367 (1999)
- 6) T. A. Witten and P. A. Pincus : *Structured Fluids: Polymers, Colloids, Surfactants*, Oxford Univ. Press, New York (2004)
- 7) W. M. Gelbart and A. Ben-Shaul : *J. Phys. Chem.*, **100**, 13169 (1999)
- 8) I. W. ハムレー/著，好村滋行，荒木武昭，樹神弘也，森河良太，福田順一/共訳：ソフトマター入門 高分子・コロイド・両親媒性分子・液晶，シュプリンガー・フェアラーク東京 (2002)
- 9) J. Schulman and J. Montagne : *Ann. N. Y. Acad. Sci.*, **92**, 366 (1961)
- 10) J. Jouffroy, P. Levinson and P. G. de Gennes : *J. Physique*, **43** 1241 (1982)
- 11) R. Strey : *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, **97**, 742 (1993)
- 12) G. Gompper and M. Schick : *Self-Assembling Amphiphilic Systems*, Academic Press, San Diego (1994)
- 13) Edited by W. M. Gelbart, A. Ben-Shaul and D. Roux : *Micelles, Membranes, Microemulsions, and Monolayers*, Springer-Verlag, New York (2004)
- 14) S. A. サフラン/著，好村滋行/訳：コロイド物理学，吉岡書店 (2000)
- 15) W. Jahn and R. Strey : *J. Phys. Chem.*, **92**, 2294 (1988)
- 16) M. Teubner and R. Strey : *J. Chem. Phys.*, **87**, 3195 (1987)
- 17) 土井正男，小貫 明：高分子物理・相転移ダイナミクス，岩波書店 (1992)
- 18) 川崎恭治：非平衡と相転移 メソスケールの統計物理学，朝倉書店 (2000)
- 19) G. Gompper and M. Schick : *Phys. Rev. Lett.*, **65**, 1116 (1990)
- 20) M. Laradji, H. Guo, M. Grant and M. J. Zuckermann : *J. Phys.*, **A24**, L629 (1991)
- 21) S. Komura and H. Kodama : *Phys. Rev.*, **E55**, 1722 (1997)
- 22) H. Kodama and S. Komura : *J. Physique*, **II 7**, 74 (1997)
- 23) W. Helfrich : *Z. Naturforsch.*, **28c**, 693 (1973)
- 24) Ou-Yang Zhong-Can, S. Liu and Xie Yu-Zhang : *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **204**, 143 (1991)
- 25) Ou-Yang Zhong-Can, Liu Ji-Xing and Xie Yu-Zhang : *Geometric Methods in the Elastic Theory of Membranes in Liquid Crystal Phases*, World Scientific, Singapore (1999)
- 26) F. C. Frank : *Discuss. Faraday Soc.*, **25**, 19 (1958)
- 27) J. Nehring and A. Saupe : *J. Chem. Phys.*, **54**, 337 (1971)
- 28) S. チャンドラセカール/著，木村初男，山下 護/共訳：液晶の物理学，吉岡書店 (1995)，p. 132
- 29) P. Pieruschka and S. A. Safran : *Europhys. Lett.*, **22**, 625 (1993)
- 30) S. A. Safran, L. A. Turkevich and P. A. Pincus : *J. Physique Lett.*, **45**, L19 (1984)
- 31) S. A. Safran : *J. Chem. Phys.*, **78**, 2073 (1983)
- 32) P. G. de Gennes and C. Taupin : *J. Phys. Chem.*, **86**, 2294 (1982)
- 33) W. Helfrich : *J. Physique*, **46**, 1263 (1985)
- 34) L. Peliti and S. Leibler : *Phys. Rev. Lett.*, **54**, 1690 (1985)
- 35) D. C. Morse : *Phys. Rev.*, **E50**, R2423 (1994)
- 36) Y. Talmon and S. Prager : *J. Chem. Phys.*, **69**, 2984 (1978)
- 37) B. Windom : *J. Chem. Phys.*, **81**, 1030 (1984)
- 38) S. A. Safran, D. Roux, M. E. Cates and D. Andelman : *Phys. Rev. Lett.*, **57** 491 (1986)
- 39) D. Andelman, M. E. Cates, D. Roux and S. A. Safran : *J. Chem. Phys.*, **87**, 7229 (1987)
- 40) M. E. Cates, D. Andelman, S. A. Safran and D. Roux : *Langmuir*, **4**, 802 (1988)
- 41) L. Golubović and T. C. Lubensky : *Phys. Rev.*, **A41**, 4343 (1990)
- 42) A. Bernheim-Grosswasser, T. Tlusty, S. A. Safran and Y. Talmon : *Langmuir*, **15**, 5448 (1999)
- 43) T. Tlusty, S. A. Safran, R. Menes and R. Strey : *Phys. Rev. Lett.*, **78**, 2616 (1997)
- 44) T. Tlusty, S. A. Safran and R. Strey : *Phys. Rev. Lett.*, **84**, 1244 (2000)
- 45) T. J. Drye and M. E. Cates : *J. Chem. Phys.*, **96**, 1367 (1992)
- 46) F. S. Bates and G. H. Fredrickson : *Physics Today*, **52**, Feb. 32 (1999)
- 47) F. S. Bates, W. W. Maurer, P. M. Lipic, M. A. Hillmyer, K. Almdal, K. Mortensen, G. H. Fredrickson and T. P. Lodge : *Phys. Rev. Lett.*, **79**, 849 (1997)
- 48) M. W. Matsen and F. S. Bates : *Macromolecules*, **29**, 1091 (1996)
- 49) H. Kodama, S. Komura and K. Tamura : *Europhys. Lett.*, **53**, 46 (2001)
- 50) S. Komura, H. Kodama and K. Tamura : *J. Chem. Phys.*, **117**, 9903 (2002)
- 51) B. Jakobs, T. Sottmann, R. Strey, J. Allgaier, L. Willner and D. Richter : *Langmuir*, **15**, 6707 (1999)
- 52) S. Komura and S. A. Safran : *Eur. Phys. J.* **E5**, 337 (2001)