

# 論文の内容の要旨

## 論文題目

### 三元系マイクロエマルジョンにおける圧力誘起構造相転移

氏名 長尾道弘

通常、水と油を混合すると、両者の高い界面張力のため 2 相分離する。ここに、両親媒性分子を混合すると、水/油間の高い界面張力が著しく低下し、マクロに透明で均一な液体を形成することが知られている。このうち、構造の特徴的大きさが数から数十 nm 程度の液体をマイクロエマルジョンと呼ぶ。両親媒性分子は一方は水に、他方は油に良くなじむ物質であり、古くから人類の生活に欠かせない、また生体を形作る上でも不可欠な物質であった。マイクロエマルジョン系はこれまで主に化学を中心に研究が行われ、様々な特性を持った両親媒性分子が合成され、実際に我々の生活に利用されている。

近年物性物理学は原子・分子のミクロナな描像から、原子・分子集団のメソスコピックスケールへと発展を遂げ、これらマイクロエマルジョン系を物理学の範疇で捉えることが可能になった。本研究はマイクロエマルジョンの自己組織化構造の構造形成要因を明らかにするため、圧力及び温度をパラメーターとし、物理学的な観点から研究を行ったものである。

陰イオン性界面活性剤 AOT (Aerosol OT; dioctyl sulfosuccinate sodium salt) を水及び油と混合した系は、室温付近で広い一相マイクロエマルジョン領域を形成するためこれまで良く研究されてきた。図 1 にこれら三成分を混合した時の、ある温度、圧力における相図を示す。図中、AOT、water、*n*-decane と書かれた頂点はそれぞれの成分が 100% 存在していることを示し、三角形内のある一点はそれぞれの成分がある組成で混合されていることを示す。

図中、○で示した領域は単層の AOT 膜が水を取り囲み油中に分散浮遊した water-in-oil droplet 構造を形成する領域で、droplet 密度が低いため希薄系として取り扱うことができる。これらの領域ではこれまで多くの研究がなされ温度変化や圧力変化によって臨界現象を伴う 2 相分離過程を示すことが知られている。

一方、□で示された領域が本研究で注目して実験を行った組成領域である。等量の水と油に約 20% 程度の

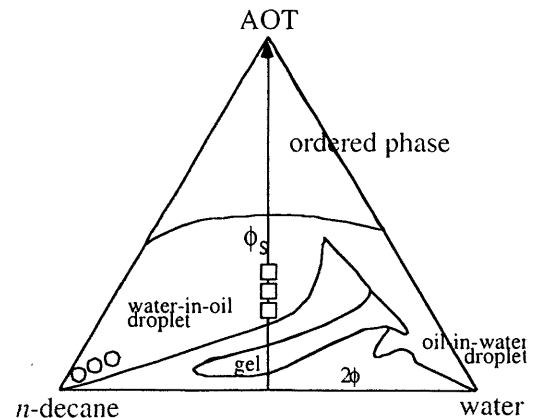


図 1: AOT、水、油 (*n*-decane) の三成分を混合することによって得られる、ある温度、圧力における相図。三角形の各頂点はそれぞれの成分が 100% を占めていることを示す。

AOT を混合すると、室温常圧で濃厚 water-in-oil droplet 構造が形成される。温度上昇による研究はこれまでに良く行われており、droplet 構造から lamellar 構造への相転移が起こることが知られている。ここで、lamellar 構造は水及び油の相が AOT 膜を隔てて互いに積層したような構造である。

希薄 droplet 系における圧力変化実験の結果、圧力効果として、AOT の疎水基と油分子間の溶解性の変化や AOT の疎水基間の引力相互作用の変化などが考えられているが、実際の構造形成要因との関わりやどういった圧力効果が最も重要であるか等ははまだ明らかになっていない。マイクロエマルジョンの秩序形成要因を理解するためには、圧力印加による構造変化の様子を調べ、どのようなミクロな起源が構造形成に重要かを明らかにする必要がある。

本研究では、図 1 に□で示された組成領域における圧力誘起構造相転移の過程を静的あるいは動的に調べ、温度変化の場合と比較することによってマイクロエマルジョンの構造形成要因に及ぼす温度と圧力の効果を明らかにすることを目的とした。

図 2 は圧力上昇に伴う中性子小角散乱 (SANS) プロファイル変化の様子である。横軸  $Q$  は  $Q=4\pi\sin\theta/\lambda$  で表される散乱による運動量遷移である。ここで、 $2\theta$  は散乱角、 $\lambda$  は入射中性子の波長である。 $Q\sim 0.05\text{\AA}^{-1}$  に見られるブロードなピークは常圧における 1 相の濃厚 droplet 構造に由来する correlation peak を示している。圧力上昇に伴い、この peak は次第に強度を減じ、圧力  $P\sim 40\text{MPa}$  付近から  $Q\sim 0.08\text{\AA}^{-1}$  付近に新しい peak が現れ始める。この peak は lamellar 構造からの散乱であり、更に圧力を上昇することによって peak 強度は増す。この結果は、圧力上昇による droplet 構造から lamellar 構造への構造相転移を示す。

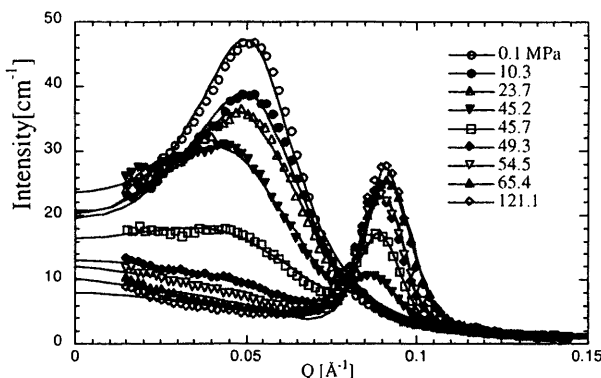


図 2 : SANS プロファイルの圧力依存性。low  $Q$  側のピークは密な droplet 構造に由来する correlation peak を示し、high  $Q$  側のピークは圧力上昇によって生じた lamellar 構造のピークを示す。実線はモデルへの fitting の結果。

また、試料上部と試料下部のそれぞれに中性子を照射すると、高圧で異なった散乱関数を与えることが明らかとなり、圧力上昇に伴う相転移は 2 相分離過程であることがわかった。この高圧相の一方は lamellar 構造で重力の影響により試料下部に溜まり、他方は disorder 相 (bicontinuous 構造と考えられる) である。ここで、bicontinuous 構造は、水と油は互いに AOT 膜によって隔てられているが、水相及び油相はそれぞれが 3 次元的なネットワークを組んでいるような構造である。このような相分離過程は温度上昇によるこれまでの研究では報告されていなかったが、本研究での SANS 測定の結果、温度上昇によっても同様の相転移過程が見られ、SANS プロファイルの温度依存性は圧力依存性と同様な傾向を示す。

温度変化による転移と圧力変化による転移の違いを明確にするため、換算温度 ( $\hat{T}$ ) 及び換算圧力 ( $\hat{P}$ ) を導入した。 $\hat{T}$  及び  $\hat{P}$  を定義することにより、温度効果と圧力効果を直接比較することが可能となる。図 3 には SANS 測定から得られた水ドメインの繰り返し周期の  $\hat{T}$ 、 $\hat{P}$  依存性を示す。ここで、 $\hat{T}=0$  は  $T\sim 60^\circ\text{C}$  程度、 $\hat{P}=0$  は  $P\sim 50\text{MPa}$  程度であり、比較的低压でも十分な圧力効果を観測することができる。 $\hat{T}<0$  及び  $\hat{P}<0$  の領域では、温度上昇、圧力上昇による顕著な違いは見られないが、 $\hat{T}>0$  及び  $\hat{P}>0$  の高温、高圧領域ではそれぞれ異なった振る舞いを示す。

圧力上昇では、高圧の 2 相は相分離構造を保つ一方、高温では新たな構造相転移が見られ、それに伴う周期の大きな変化が見られた。この結果は、温度上昇、圧力上昇により生じる同様な構造相転移はメソスコピックスケールでは簡単なパラメーターにより規格化できることを示している。

X 線小角散乱 (SAXS) を用いた測定から、圧力上昇に伴い droplet 間引力の増大が見られるのに対

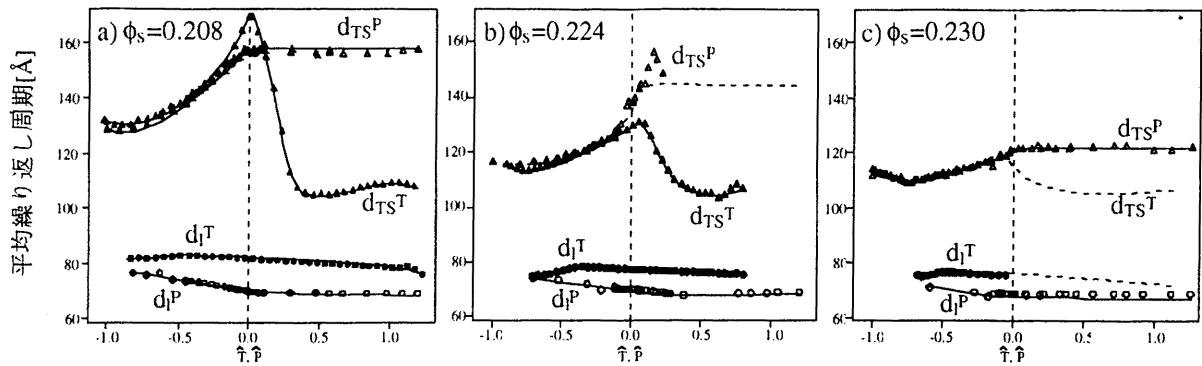


図 3：SANS 測定から得られた水ドメインの繰り返し周期の換算温度圧力依存性。 $d_{TS}^T$  及び  $d_{TS}^P$  はそれぞれ温度変化及び圧力変化による low  $Q$  側のブロードピークから得られた周期で、 $d_l^T$  及び  $d_l^P$  は温度変化及び圧力変化による lamellar の周期である。a) 界面活性剤の体積分率  $\phi_s=0.208$ 、b)  $\phi_s=0.224$ 、c)  $\phi_s=0.230$ 、それぞれの試料から得られた結果。どの試料についても  $\hat{t} < 0$  及び  $\hat{p} < 0$  の領域での  $d_{TS}$  は同一の関数系をたどって変化する様子が見られる。一方、 $\hat{t} > 0$  及び  $\hat{p} > 0$  では異なった振る舞いを示す。

し、温度上昇では droplet 間の引  
力ポテンシャルに大きな変化がな  
いことが明らかになった。さらに、  
中性子スピネコー (NSE) によ

$\kappa$ (高温) [ $k_B T$ ]	$\kappa$ (常温常圧) [ $k_B T$ ]	$\kappa$ (高圧) [ $k_B T$ ]
0.41	1.4	2.6

表 1：NSE によって得られた結果から計算された AOT 膜の弾性率。高温では膜は軟らかく、高圧では硬くなる描像が得られた。

る測定の結果、温度上昇及び圧力上昇による、膜の弾性率  $\kappa$  の変化の様子は異なっていることが明らかになった。表 1 に NSE 測定によって得られた温度上昇及び圧力上昇による  $\kappa$  の変化の様子をまとめた。高温相、高圧相は共に lamellar 構造と bicontinuous 構造の 2 相分離している領域で、高温相では常温相に比較して AOT 膜は軟らかくなっているが、高圧相では硬くなっていることがわかった。

このように温度上昇と圧力上昇では、見かけ上似たような構造相転移を示し、転移過程の振る舞いも似ているが、SAXS あるいは NSE によって得られた結果からは、いくつかの特徴が異なっている事が結論づけられる。このような違いは、ミクロなスケールでの構造転移のメカニズムが異なっていることに起因していると考えられる。

本論文では、第 I 章でこれまでのマイクロエマルジョン系の研究を中心に紹介し、本論文の目的を明らかにする。第 II 章では、解析に用いたモデルを紹介した。第 III 章では本研究で主要な実験手段である SANS 実験の方法及び使用した圧力セルについての説明を記した。第 IV 章に、圧力誘起構造相転移の SANS によって得られた静的な描像について、また第 V 章では同じく SANS から得られた圧力変化と温度変化での静的な描像の違いについて記した。また、第 VI 章では、SAXS によって得られた圧力誘起構造相転移の様子を紹介し、第 VII 章で NSE によって得られた動的な構造の様子を記した。第 VIII 章では、本研究によって得られた結果をまとめた。