



ソフトマター物理から見た マイクロエマルション

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。ソフトマターの一例として、水、油、界面活性剤からなるマイクロエマルションを取り上げ、その多彩な相挙動について解説する。ソフトマター物理の観点でこのような複雑な現象を理解するためには、現象論的なアプローチが有効である。その具体的な成功例として、膜の理論を説明し、ドロップレット相や双連続マイクロエマルションの物理的起源を探る。

Keywords : soft matter, microemulsion, droplet phase, bicontinuous microemulsion, bending energy, persistence length

1. ソフトマター物理

このところ、「ソフトマター物理」という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de Gennesのノーベル賞講演のタイトルは“Soft matter”となっている¹⁾。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、エマルション、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である。

ソフトマターは一般にその構成分子が大きいので、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ー半径、コロイド粒子や脂質二重膜ベシクル、マイクロエマルションのドロップレット(液滴)の大きさは、すべて数十~数百 nm程度である。エアロゾル中の泡の大きさや、ブロック共重合体のミクロ相分離構造のスケールも同様である。

注目する物質の内部構造のスケールを L とすると、その剛性率はおおよそ $G \sim k_B T / L^3$ で与えられる(k_B はボルツマン定数、 T は温度)。通常の固体で、 L として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規則的に配置したコロイド結晶の場合、コロイド粒子間の距離 L が原子サイズよりもはるかに大きいので、 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。粒子間距離程度を拡散させるのに要する時間を、仮にその物質の特徴的時間 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 $\tau \sim 10^{-12}$ 秒なので、運動が瞬時に緩和してしまうが、再びコロイド結晶では τ は $10^{-3} \sim 1$ 秒となり、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。別の見方をすると、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格好の研究対象とされている理由は、まさにこの点にある。

また、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。一方で、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が、本稿ではそこまで触れない。

それでは、物理の立場からソフトマターのような複雑な物質を扱うには、一体どのようにすればよいのだろうか? 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対応して、適切な近似を施し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。冒頭で述べたde Gennesは、このような手法を液晶や高分子の理論に対して適用し、大きな成功を収めた²⁾。

その後、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。これについては、Witten のすばらしい総説³⁾や教科書⁴⁾があるので一読をお勧めしたい。また、Gelbart らの解説記事も示唆に富んでいる⁵⁾。ソフトマター全体を概観するには文献6のような教科書を参照していただくとして、本稿では話題をマイクロエマルジョンに限定して、ソフトマター物理における現象論的アプローチの一端を、平衡構造に限って紹介するつもりである。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協力により飛躍的に進歩している。

2. マイクロエマルジョン

水と油を混合して放置しておく、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、水と油の間に働く表面張力($3\sim 5 \times 10^{-2} \text{ J/m}^2$)に起因し、水相と油相の接触面積をなるべく小さくしようとする結果である。ところが第三成分として、一つの分子の中に親水性と疎水性の部分をも併せ持つ界面活性剤分子(以下、活性剤と略す)を加えると、溶液の性質は一変する。なぜならば、水と油の界面に対して、活性剤は疎水基を油のほうに向けて配向吸着し、実効的な表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「マイクロエマルジョン」と呼ばれる。

マイクロエマルジョンは、温度や組成を変化させると多彩な相挙動を示し、基本的に三つの分離の種類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)マイクロエマルジョンでは、メソスコピックサイズの油滴が水中に分散して、ドロップレット相を形成している。油滴のサイズがどのように決まるかは次章で議論する。このドロップレット相は油の過剰相(溶け切れなかった油)と共存し、二相間の表面張力は非常に小さくなる($\sigma_{om} \sim 10^{-4} \text{ J/m}^2$)。図1(c)の右のW/O(water-in-oil)マイクロエマルジョンでは状況が逆転し、この場合のドロップレット相は水の過剰相と共存する。

活性剤の親水部と疎水部が総合的にバランスするような条件下では、図1(b)で示すような三相共存という状況が実現する。中間の相は「ミドル相」と呼ばれることもあり、水の過剰相と油の過剰相に挟まれる。ミドル相では、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)構造を形成して混ざり合っているため、実用的にはいかに少量の活性剤で大きなミドル相を実現できるかがカギとなる。ちなみに、ミドル相の双連結構造の典型的な大きさは 10^{-8} m 程度で、冒頭で述べたメソスコピックな構造に対応する。

一般には、温度と組成を変数とする三角プリズム(三角相図に温度軸を加えて、立体的に表した相図)として、これらの相挙動を表現することができるが、それはいさか複雑であるので、ここでは特別な場合として、等量の水と油に活性剤を加えていく場合の相図の概略を図2に示し

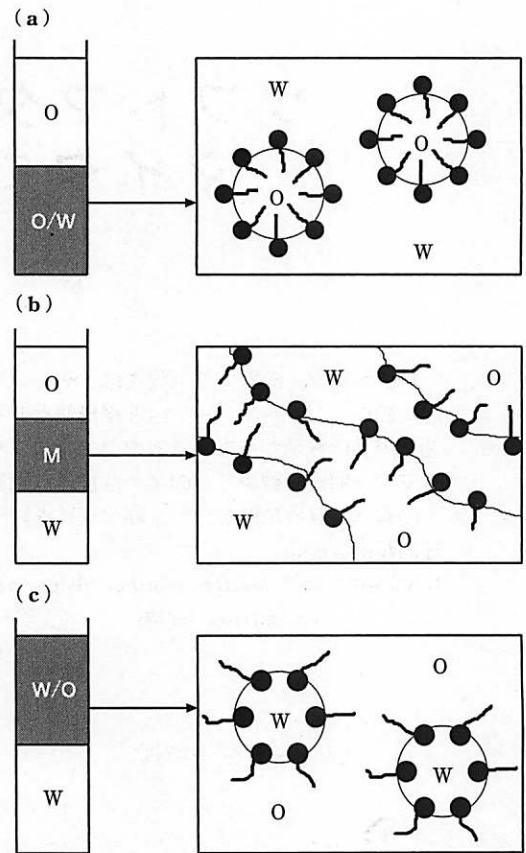


図1 左は試験管内の相分離の様子。右はマイクロエマルジョン内のミクロナ構造。活性剤の親水部は黒丸、疎水部は実線で表している。(a)過剰な油相と共存するO/W(oil-in-water)マイクロエマルジョン相(二相共存状態)。(b)過剰な油相および水相と共存するミドル相(M)(三相共存状態)。ミドル相は双連結構造を持つ。(c)過剰な水相と共存するW/O(water-in-oil)マイクロエマルジョン相(二相共存状態)。

た⁷⁾。この相図は、形から「フィッシュ(fish)」と呼ばれる。図中の「 L_a 」はラメラ相(周期的な層状構造をもつ相)、また「2」「3」はそれぞれ二相共存、三相共存状態を意味する。この相図から、三相共存はある温度範囲や組成範囲のみで起こることがわかる。また、二つの二相共存状態に挟まれた領域は、三相共存領域を除いて、基本的に一相状態であり、フィッシュの尻尾の付け根から一相状態の「双連結マイクロエマルジョン」(ミドル相が拡大して一相状態になったもの)が現れる。さらに、活性剤濃度が高くなると、液晶状態としてのラメラ相が形成される。この相図は温度を上昇させることによって、図1の(a)から(c)への変化が起こることを示しており、このような現象を「転相」という。

ソフトマター物理の立場としては、このようなマイクロエマルジョンの相挙動や構造変化を説明する(意味のある)簡単なモデルを構築することが目的となる。そこで、前章で説明した現象論的なアプローチが有用となる。現象論的モデルの中でも着目するスケールによっていくつかの立場があり、マイクロエマルジョンの場合、格子理論、ギンズブルク・ランダウ理論、膜の理論などがある。詳細は文献

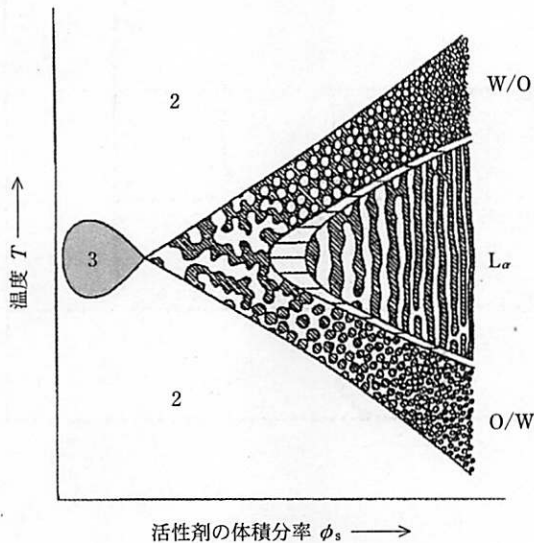


図2 等量の水と油に活性剤を加えたときの相図。L_αはラメラ相，2，3はそれぞれ二相共存，三相共存状態を意味する。文献7より転載。

8～10などを参照していただくとして，ここでは特に膜の理論を取り上げ，上述のマイクロエマルジョンの相挙動を部分的に説明する。

3. 膜の理論

前章で述べたように，活性剤は水と油の界面に配向吸着して単層膜を形成する。活性剤の単層膜は膜面内で流動性を持つため，膜全体を二次元流体と見なすことができる。このように，活性剤の膜面が存在するとして，その弾性的および統計的性質を議論するのが，膜の理論の立場である。膜の理論では膜の厚さを無視してしまうので，相挙動のように分子サイズよりもはるかに大きなスケールの現象を扱うのに適している。

膜の理論を説明する前に，活性剤分子の吸着メカニズム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，活性剤は直ちに水と油の界面に吸着し，活性剤1個当たりの面積 Σ は減少していく。しかし，界面に分子を無限に詰め込むことはできないので，やがて Σ は最小値 Σ_0 をとるであろう。それ以上に活性剤の量を増やすと，今度は，より多くの活性剤を吸着させるために， $\Sigma \approx \Sigma_0$ を保ったまま，水と油は互いに入り組んだ複雑な構造を作って界面の面積を稼ごうとする。このような状態の界面は「飽和」しているという。

界面が活性剤で飽和してしまうと，その膜面の形状は曲率によって特徴づけられる。微分幾何学によると，二次元面は二つの主曲率 $c_1=1/R_1$ と $c_2=1/R_2$ で記述される。ただし， 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み合わせである $H=(c_1+c_2)/2$ と $K=c_1c_2$ はそれぞれ平均曲率とガウス曲率と呼ばれ，二次元面の不変量を与える。Helfrichは単位面積当たりの膜のエネルギーとして，

曲率の2乗まで考慮した以下の曲率弾性エネルギーを提唱した¹¹⁾。

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

ここで κ と $\bar{\kappa}$ は二つの独立な曲率弾性定数である。また， 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。非イオン性界面活性剤の場合には温度を，イオン性界面活性剤の場合には塩濃度をそれぞれ変化させることによって，自発曲率の符号は反転する。前章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。したがって，非イオン性界面活性剤の場合，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。なお，(1)式の曲率弾性エネルギーは $c_1=c_2=c_0$ で最小(ゼロ)になることに注意していただきたい。

次に，この曲率弾性エネルギーを使って，マイクロエマルジョンの相挙動を考察してみる。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 l (およそ活性剤の大きさに対応)の膜を形成していると仮定する。O/Wマイクロエマルジョンのドロップレット相において，油滴の半径を r ，単位体積当たりの油滴の数を n とすると，組成の保存より以下の二つの条件が成立する。

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

これから， $r = 3l\phi_o/\phi_s$ および $n = \phi_s^3/(36\pi l^3\phi_o^2)$ と求まる。

マイクロエマルジョンでは二つの長さのスケール，すなわち物質定数である $1/c_0$ と，油と活性剤の仕込み組成で決まる r の競合が相挙動を支配している。すなわち，活性剤量が十分で $c_0 r < 1$ が成り立てば，ドロップレット相の一相状態が実現し，活性剤量 ϕ_s が増えるとドロップレットサイズは小さくなり，ドロップレット数は大きくなる。しかし活性剤量が減って， $c_0 r > 1$ となれば，油の一部しかドロッ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分離してしまう。この現象を「エマルジョン化失敗」といい，結果として，二相共存状態になる。二相共存状態におけるドロップレットサイズは，常に(1)式を最小化する $r=1/c_0$ 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は， $c_0 r \approx 1$ より

$$\phi_s^* \approx 3c_0 l \phi_o \quad (3)$$

で与えられる。一相状態においては，球状ドロップレット以外にも，円柱状や平板状のドロップレット同士の競合も起こるが，それについては割愛する。なお，一相状態が安定化されるのは，ここでは考慮していないドロップレットの並進エントロピーによる。

さて，二相分離の結果生じる図1(a)の二相間の表面張力はどうなるだろうか？ 過剰な油相とドロップレット相

(O/W マイクロエマルション) の間の界面は平坦なので、 $c_1=c_2=0$ であり、これは最適な自発曲率 c_0 と一般に異なる。エントロピーの効果を無視すれば、界面の面積を δA だけ増やすために必要な全曲率弾性エネルギーは

$$\delta F_c = [f_c(c_1=c_2=0) - f_c(c_1=c_2=c_0)]\delta A = 2xc_0^2\delta A \quad (4)$$

となる。よって、実効的な表面張力は

$$\sigma_{om} = \frac{\delta F_c}{\delta A} = 2xc_0^2 \quad (5)$$

で与えられる。典型的な値として、 $x \approx 1 k_B T$ と $1/c_0 \approx 10^{-8}$ m (メソスコピックな長さ) を代入すると、 $\sigma_{om} \approx 10^{-4}$ J/m² となる。これは前章で述べた値と定性的に一致しており、水と油の界面張力よりもはるかに小さい。

4. 双連結マイクロエマルション

水と油の量がほぼ等しく ($\phi_o \approx \phi_w$)、また自発曲率がゼロに近い ($c_0 \approx 0$) ようなバランスした系を考えよう。その場合、(1)式の曲率弾性エネルギーが最も低くなるのは、平坦な膜 ($c_1=c_2=0$) であるため、ラメラ相が形成されるはずである。しかし、 ϕ_s が比較的小さいと、現実にはラメラ相よりも乱れた双連結マイクロエマルションのほうが安定である(図2参照)。このユニークな相の物理的起源を理解するためには、前章で無視したエントロピーの効果が重要となる。一般に、ソフトマターではエントロピーの役割が大きい。

上ですでに用いたように、さまざまな実験から x の値は数 $k_B T$ のオーダーであることがわかっている。このことは、膜が熱揺らぎの影響を強く受けて、大きく乱れることを意味している。熱揺らぎの大きさ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

$$\xi \approx a \exp\left(\frac{x}{k_B T}\right) \quad (6)$$

ただし、 a は長さの次元を持ち、分子程度の大きさである。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見なしてよい。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。

一方、ラメラ相の一相状態の場合、単層膜間の距離は仕込み組成で決まり、およそ $d = l\phi_o/\phi_s$ である。前章の議論を繰り返すと、双連結マイクロエマルションとラメラ相の競合は、 ξ と d の大小関係によって決まることになる。すなわち、 $\xi > d$ のときラメラ相が安定化されるが、逆に $\xi < d$ であれば、膜はエントロピーを稼ぐために大きく揺らぎ、双連結マイクロエマルションが出現する。それでは、活性剤量 ϕ_s が小さいときになぜ一相状態ではなく、三相共存状態になるのであろうか(図2参照)?

これは、以下の議論で定性的に理解できる¹²⁾。図3のように、系全体を一辺が d の立方体のセルに分割すると、単位

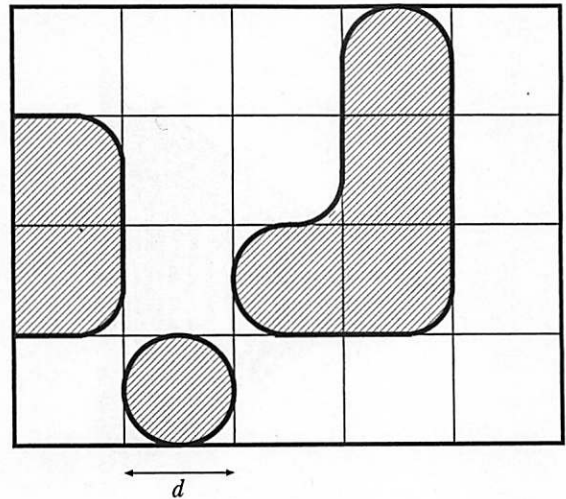


図3 ランダムな双連結マイクロエマルションのモデル。斜線は油、太い実線は界面活性剤、残りは水に対応する。マイクロエマルションを空間分割したときのセルの大きさを d とする。

体積当たりのセルの数は $1/d^3$ となる。おのおの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。すると、水と油のセルの単位体積当たりの混合エントロピーは

$$S = -\frac{k_B}{d^3} [\phi_w \log \phi_w + \phi_o \log \phi_o] \quad (7)$$

のように、セルの数に比例して増大する。したがって、 d を小さくすればするほど S は大きくなるため、系はなるべく小さいスケールでランダムになろうとする。しかし、 d が不屈長 ξ 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である。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、双連結マイクロエマルション相は ξ 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。その結果、溶け切れなくなった水の過剰相と油の過剰相は巨視的に分離して、三相共存状態となる。

ここまでは、水と油がほぼ等量の対称な双連結マイクロエマルションについて議論してきた。この相は自発曲率 c_0 がゼロに近いときに観察される。自発曲率の絶対値がゼロから大きくずれると、前章で議論したとおり、一つ一つの液滴が切り離されたドロップレット構造の出現が予想される。ところが、透過電子顕微鏡を使った最新の研究では、油の量が少ない領域で、油の部分がチューブ状の双連結ネットワーク構造を形成していることが明らかになった¹³⁾。実験で観察された双連結ネットワーク構造は、多数の Y 字型ジャンクションを含んでいる。

これに対して、Safran 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¹⁴⁾。それによると、欠陥としてのジャンクションはあたかも理想気体のように振る舞い、

ジャンクションが f 個の手を持つ場合、単位体積当たりの自由エネルギーは

$$f_n \approx -k_B T \phi_0^{f/2} \exp\left(-\frac{\varepsilon_f}{k_B T}\right) \quad (8)$$

となる。ここで、 ε_f はジャンクション当たりの曲率弾性エネルギーである。 $f=3$ の Y 字型ジャンクションであれば、上式によってジャンクション間には強い引力が働き、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。このとき、ジャンクションのエントロピーの増大は、チューブの並進エントロピーの減少を上回る。

5. お す び

本稿では、ソフトマターの一例としてマイクロエマルジョンに注目し、ソフトマター物理からのアプローチの一つを解説した。ソフトマター物理では現象論的なものの見方が重要であるため、実験家と理論家の協力が不可欠である。もちろん、現象論的な立場というのは決して万能ではなく、あくまでも自然科学の一つの切り口にすぎない。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、それらが有機的につながって、学問の全体像が見えてくることが期待される。

文 献

- 1) P. G. de Gennes: Rev. Mod. Phys. **64**, 645 (1992).
- 2) P. G. de Gennes: *Simple Views on Condensed Matter* (World Scientific, Singapore, 1992).
- 3) T. A. Witten: Rev. Mod. Phys. **71**, S367 (1999).

- 4) T. A. Witten and P. A. Pincus: *Structured Fluids: Polymers, Colloids, Surfactants* (Oxford University Press, New York, 2004).
- 5) W. M. Gelbart and A. Ben-Shaul: J. Phys. Chem. **100**, 13169 (1999).
- 6) 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).
- 7) R. Strey: Colloid. Polym. Sci. **272**, 1005 (1994).
- 8) G. Gompper and M. Schick: *Self-Assembling Amphiphilic Systems* (Academic Press, San Diego, 1994).
- 9) W. M. Gelbart, A. Ben-Shaul and D. Roux, ed.: *Micelles, Membranes, Microemulsions and Monolayers* (Springer-Verlag, New York, 1994).
- 10) S. A. サフラン 著, 好村滋行 訳: コロイドの物理学 (吉岡書店, 2000).
- 11) W. Helfrich: Z. Naturforsch. **28 c**, 693 (1973).
- 12) D. Andelman, M. E. Cates, D. Roux and S. A. Safran: J. Chem. Phys. **87**, 7229 (1987).
- 13) A. Bernheim-Grosswasser, T. Tlusty, S. A. Safran and Y. Talmon: Langmuir **15**, 5448 (1999).
- 14) T. Tlusty, S. A. Safran and R. Strey: Phys. Rev. Lett. **84**, 1244 (2000).

(2005年1月20日 受理)



こうむら しげあき
好村 滋行

1987年東京大学理学部物理学科卒。91年東京工業大学理学部文部技官, 92年京都大学理学部助手, 95年九州工業大学情報工学部助教授。00年東京都立大学大学院理学研究科助教授を経て, 05年首都大学東京大学院理学研究科助教授。93年理学博士。主な研究分野はソフトマター物理。翻訳に「コロイドの物理学」「ソフトマター入門」がある。