

■ 第 1 章 ■

微粒子安定化エマルションの  
生成原理

## はじめに

水と油は常温では混ざり合わない。超音波処理や攪拌など、強い外力や流動により一時的な混合状態を作っても、時間の経過とともに水同士または油同士が集まって、やがて巨視的に分離してしまう。このような現象を相分離という。相分離が起こる理由は、与えられた温度や圧力などの条件下で、水と油が分離した状態と混合した状態の自由エネルギー(正確にはギブスの自由エネルギー)を比較すると、前者の方が小さくなるからである。系全体の温度を上昇させれば水と油は混合して、均一な状態となる。その場合には、後述するように混合エントロピーの効果が支配的になり、混合状態の自由エネルギーの方が低くなる。熱平衡状態における物質の混合状態は、熱力学の原理に従って決まる。

一方で日常生活の様々な場面において、常温で混ざり合わないものを混合させる必要がある。特に食品、飲料品、化粧品、パーソナルケア関連の製品開発ではこのような要望が強い。そのため、複数の液体を混合してもそれらが巨視的には分離せず、ある程度混合した状態を維持させる様々な工夫が古今東西でなされてきた。ただし、液体同士は分子レベルで完全に混合している必要はない。一般に液体Aから成る液滴が液体B中で分散した状態にある系をエマルションという(ただし、液滴は純粋に液体Aから成る必要はなく、相対的にAがBよりも多く含まれていればよい)。通常のエマルションは、熱平衡状態に対応する巨視的分離状態に向かう途中の過渡的な状態、すなわち非平衡状態であると考えられる。そうであっても、仮にこの非平衡状態を長時間(例えば年のオーダーで)維持することができれば、最終的には相分離しても、製品としては実用に耐える場合も多い。エマルションをいかにして安定化させるか、あるいはその非平衡状態をいかにして持続させるかは、コロイド科学の中心的な課題である。

エマルション中で液滴が分散した状態を安定化させるためには、典型的には界面活性剤分子が用いられる。界面活性剤とは、一つの分子の中に水に馴染みやすい親水部と、油に馴染みやすい親油部(疎水部ともいう)を合わせ持つ分子のことである。このような分子は水と油の界面に吸着して、分離しようとする水と油をつなぎとめる役割を果たす。そのため、水と油と界面活性剤を混合させると、水の中に油滴または油の中に水滴が分散したマイクロエマルション(以下MEと略す)という状態が得られる。MEでは液滴のサイズが10~数100ナノメートルと非常に小さく、実は熱力学的にも安定な溶液である点はその著しい特徴である。この点においてMEは通常の非平衡状態のエマルションとは異なる。

最近、界面活性剤の代わりに、コロイドなどの微粒子を用いてエマルションを安定化させる方法が注目されており、このようなエマルションのことを微粒子安定化エマルション、あるいは発見者ピッカリング(Pickering, 1858-1920)の名前に因んでピッカリング・エマルション(以下PEと略す)という<sup>1)</sup>。しかし、厳密に文献をたどると最初の発見者はラムスデン(Ramsden, 1868-1947)

であるため<sup>2)</sup>、この呼び名は必ずしも正当ではない。これまでの界面科学の常識からすると、ある物質が互いに混ざり合わない水と油をつなぎとめるためには、界面活性剤のように親水性と疎水性の両方を兼ね備えている必要があると考えられてきた。PEの興味深い点は、微粒子やコロイド粒子の表面は化学的にほぼ均一であるにもかかわらず、適当な条件のもとで水と油の界面に吸着して、界面を安定化させることである(図1参照<sup>3)</sup>)。PEの発見自体は100年以上昔に遡るが、その生成機構に関していえば、ある意味でこれまでの界面科学の常識を覆すような新しい視点が含まれている。PEの生成で最も重要な要素は粒子の濡れ性であり、二つの液体に対する濡れ性がバランスすると、粒子は界面に吸着して界面を安定化させる。したがって、PEでは粒子表面の化学的性質を制御することが本質的に重要である。また、粒子の液体に対する濡れ性の制御と同時に、後に説明する理由により、粒子間相互作用の制御も必要である。最近ではナノ技術の飛躍的な進歩により、粒子表面の化学的性質を部分的に変化させることも可能であり、親水部と疎水部をもつ粒子はヤヌス粒子と呼ばれて、様々な応用も期待されている。しかし、ヤヌス粒子は大きさの違いを別とすれば、概念的には界面活性剤と酷似しているため、本章では敢えて取り上げない。ヤヌス粒子を用いたエマルションに興味のある方は文献4を参照していただきたい。

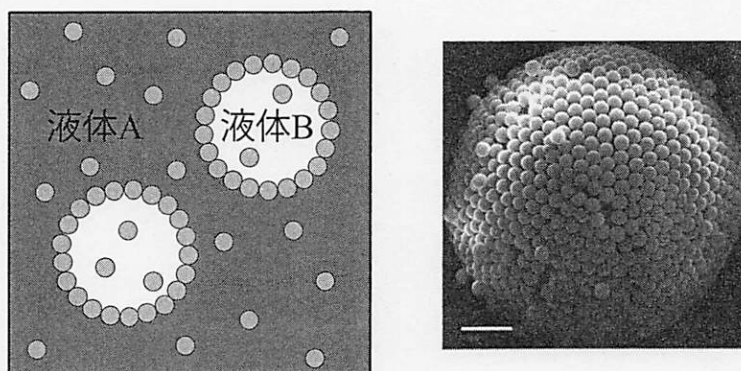


図1 (左図)ピッカリング・エマルションの模式図。液体Bの液滴が球状粒子で覆われており、液体A中で分散している。粒子はバルクの液体中にも存在する。(右図)粒子で覆われた液滴の走査型電子顕微鏡写真。スケールバーは5 $\mu\text{m}$ 。文献3から許可を得て転載。

PEは化粧品や食品などですでに実用化されているにもかかわらず、その生成原理や安定性、非平衡性などの基礎的な物性については必ずしも十分に理解されていない。もちろん、粒子の濡れ性が重要であることは間違いなく、それとPEの物性との関連を理解することが重要である。そこで本章では、微粒子やコロイド粒子の界面吸着に関する基礎的な考え方を説明する。そのために、第1項では粒子を含まない二つの液体の相分離モデルから議論を始めて、熱統計力学的な

見地から相平衡や界面張力について説明する。ここでは、液体の濃度プロファイル(の勾配)が界面張力を与えることを示す。このようにして界面および界面張力を定義した上で、一つの球状粒子が平坦な界面に吸着する場合の界面エネルギーを第2項で議論する。第3項ではその結果を用いて、多数の粒子がバルクの液体と界面の間でどのように分配されるかという問題を熱統計力学の枠組みで説明する。第4項ではPEにおける液滴の形状やサイズについて説明して、界面活性剤の場合(ME)との対比を行う。第5項では、まず粒子を含まない混合液体における液滴やドメインの粗大化の時間発展について説明する。その上で、特にPEで見られるような、ドメインの粗大化を抑制する物理的なメカニズムの一つを詳述する。本章の最後では、広い意味でPEの一種であるバイジェルについて解説する。バイジェルはマイクロチャンネルとしての応用が期待されているだけでなく、基礎科学的にも興味深い問題を提供している。本章は全体としての一貫性を重視して構成されているが、ここで扱う内容はPEが示す現象のごく一部に過ぎないことを予めお断りしておく。コロイド粒子の界面吸着全般に関するより詳しい解説が必要な方は、文献5を参照していただきたい。

## 1. 相分離と界面張力

ここでは、二種類の液体の相分離を説明する最も簡単な熱統計力学のモデルについて説明する<sup>6)</sup>。したがって、微粒子やコロイド粒子の存在はまだ考えない。微視的な格子モデルから出発して混合液体の自由エネルギーを導き、どのような原理に基づいて相分離を決める条件が得られるかを解説する。また、相分離の結果として生じる界面で働く界面張力が、濃度プロファイルを通じて計算できることを平均場近似の範囲内で説明する。ここでは、熱力学と初歩的な統計力学の知識は前提とする。

### 1.1 相分離の格子モデル

液体Aと液体Bから成る二成分溶液を考える。議論の対象は、分子サイズよりもばるかに大きな長さのスケールの熱力学的性質である。分子間には様々な相互作用が働いている。分子の排除体積相互作用は、図2のように二種類の分子を格子上(各格子点は $i = 1, \dots, N$ でラベルする)に置くことで考慮する。話を簡単にするために、二つの分子の大きさは同じで、格子の大きさは一種類しか考えないことにする。この格子モデルでは、変数 $s_i = 1$ でB分子が格子点 $i$ を占有しており、 $s_i = 0$ でA分子が格子点 $i$ を占有しているとする。互いに離れた格子点 $i$ と $j$ 上の二個のA分子間に働くファン・デル・ワールス相互作用エネルギーを $J_{ij}^{AA}$ とする。同様に $J_{ij}^{BB}$ や $J_{ij}^{AB}$ を定義して、微視的なハミルトニアンを書き下すと、

$$H = -\frac{1}{2} \sum_{ij} K_{ij} \quad (1)$$

$$K_{ij} = J_{ij}^{AA}(1-s_i)(1-s_j) + J_{ij}^{BB}s_i s_j + J_{ij}^{AB}[s_i(1-s_j) + s_j(1-s_i)] \quad (2)$$

となる。このハミルトニアンを適当に整理して書き換えると、最終的には

$$H = \frac{1}{2} \sum_{ij} J_{ij} s_i (1-s_j) \quad (3)$$

となる。ここで、正味の相互作用パラメータ  $J_{ij}$  は

$$J_{ij} = J_{ij}^{AA} + J_{ij}^{BB} - 2J_{ij}^{AB} \quad (4)$$

として定義される。このパラメータは、同種分子間と異種分子間の相互作用の相対的な大小関係を表している。

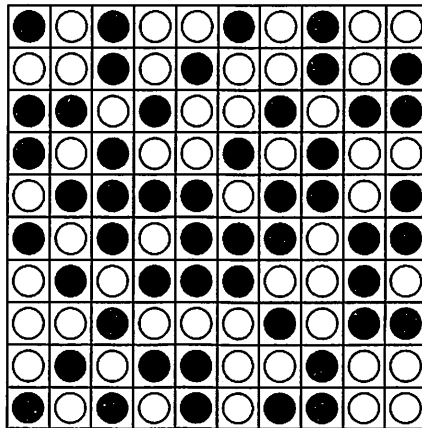


図2 液体の格子モデル。黒い粒子がA分子、白い粒子がB分子を表わす。すべての粒子は、他のすべての粒子と相互作用している。図はA分子とB分子がランダムに混合した一相状態に対応している。

原理的には統計力学の処方せんに従って、式(3)のハミルトニアンを用いて分配関数を計算すれば(すなわち、すべての可能な状態についてボルツマン因子の和をとれば)、自由エネルギーを求めることができる。ただしその際、B分子の数が保存されるという制約条件に注意する必要がある。このような計算を厳密に実行するのは困難であるため、ここでは平均場理論という近似手

法を用いる。その詳しい説明は文献6を参照していただきたいが、一言でいえば、ある格子点のエネルギーを、その周囲の格子点との平均的な相互作用として扱う近似法である。濃度を連続的な変数として扱うため、B分子の平均の体積分率  $\phi = \langle s_i \rangle$  を用いる。すると近似の結果、一格子当たりのヘルムホルツの自由エネルギーは

$$f = k_B T [\phi \log \phi + (1 - \phi) \log(1 - \phi)] + \frac{J}{2} \phi(1 - \phi) \quad (5)$$

と求まる。ここで、 $k_B$  はボルツマン定数、 $T$  は温度、 $J = \sum_j J_{ij}$  は相互作用パラメータである ( $J_{ij}$  は二分子間の相対的な距離にしか依存しないことに注意)。この自由エネルギーの第一項と第二項は分子の配置のエントロピーからの寄与であり、第三項は分子間の実効的な相互作用を反映している。熱力学第二法則によると、二成分溶液の熱平衡状態はこの自由エネルギーを最小化する状態に対応している。従って、系全体が相分離するかどうかは、エントロピーと相互作用の競合関係によって決まる。

以下では相分離の起こる条件をより厳密に議論する。混合溶液の相分離を考えるためには、(i) 全体積が一定、(ii) 全B分子の体積が一定という二つの制約条件の下で自由エネルギーの最小化を行う必要がある。すべての格子に分子を配置しているため、分子の非圧縮性は自動的に仮定されており、上の二つの制約条件はそれぞれ、(i) 全格子点数が一定、(ii) B分子が占有する全格子点数が一定、という条件と同等である。当然ながら、その場合、A分子が占有する全格子点数も一定である。二成分溶液が二つの相に分離するとき混合溶液は二つの共存相から成り ( $i = 1, 2$ )、それぞれの相におけるB分子の体積分率を  $\phi_i$  とする。相図上の二相共存領域では、それぞれの相の体積分率の他に、それぞれの相が占める格子点数を決める必要があり、それらを  $N_i$  とする。(i) の条件より非圧縮な系の全格子点数  $N$  は一定なので、 $N_1$  と  $N_2$  は

$$N_1 + N_2 = N \quad (6)$$

を満たす。同様に、(ii) の条件よりB粒子の平均の体積分率も  $\phi$  でなければいけないので、

$$N_1 \phi_1 + N_2 \phi_2 = N \phi \quad (7)$$

が成り立つ。

共存する二相の全自由エネルギー  $f$  を、上の二つの制約条件のもとで最小化する必要がある。そのためには、ラグランジュの未定乗数法という数学的手法を用いるのが便利である。全自由エ

エネルギー $f$ の代わりに、全系の熱力学ポテンシャル $G$ を

$$G = [N_1 f(\phi_1) + N_2 f(\phi_2)] - \mu [N_1 \phi_1 + N_2 \phi_2] + \Pi [N_1 + N_2] v_0 \quad (8)$$

のように導入して、それぞれの相の分子数と体積についての制約条件を含める(このような数学的操作をルジャンドル変換という)。上式で最初の括弧の項は式(5)で定義した一粒子当たりの自由エネルギー $f$ であり、 $\mu$ と $\Pi$ は制約条件を満たすためのラグランジュの未定乗数、 $v_0$ は分子体積である。すると熱力学ポテンシャル $G$ については、もはや制約条件を考慮しないで単純に最小化すればよい。実際に $G$ を $\phi_1$ と $N_i$ について最小化すると、以下の二つの関係式が得られる。

$$\frac{\partial f(\phi_1)}{\partial \phi_1} = \frac{\partial f(\phi_2)}{\partial \phi_2} = \mu \quad (9)$$

$$\frac{\phi_1^2}{v_0} \left( \frac{\partial f(\phi_1)/\phi_1}{\partial \phi_1} \right) = \frac{\phi_2^2}{v_0} \left( \frac{\partial f(\phi_2)/\phi_2}{\partial \phi_2} \right) = \Pi \quad (10)$$

これらの式は、平衡状態において二相間で化学ポテンシャルと浸透圧が等しくなることを物理的に意味している。

式(9)と(10)は平衡状態で共存する $\phi_1$ と $\phi_2$ を決める二つの代数方程式と見なすことができ、これから $T$ および $\phi$ の関数として共存曲線(またはバイノーダル曲線)が決まる。上の二つの式から

$$\mu = \frac{f(\phi_1) - f(\phi_2)}{\phi_1 - \phi_2} \quad (11)$$

が成り立つので、上の二つの条件は幾何学的には、自由エネルギーに対する共通接線構築法として理解することができる。この条件を使うと、自由エネルギー $f$ のグラフ上で共存する二相を求めることができ、図3に示すような共存曲線が求まる。

臨界点( $\phi_c, T_c$ )は平衡状態の相図上で、共存する二相の成分が等しくなる点として定義され、そこでは $\phi_1 = \phi_2 = \phi_c$ となる。臨界点では $\partial^2 f / \partial \phi^2 = 0$ となる二つの $\phi$ が一致するので、

$$\frac{\partial^2 f}{\partial \phi^2} = \frac{\partial^3 f}{\partial \phi^3} = 0 \quad (12)$$

が成り立つ。例として式(5)の自由エネルギーから臨界点を計算すると、 $(\phi_c, T_c) = (1/2, J/4)$ となる。スピノーダル曲線は相図上の不安定領域の境界であり、 $(\phi, T)$ 平面上で

$$\frac{\partial^2 f}{\partial \phi^2} = 0 \quad (13)$$

を満たす曲線として与えられる。図3に示すように、臨界点 $(\phi_c, T_c)$ では共存曲線とスピノーダル曲線が一致する。共存曲線は熱平衡状態で一相状態と二相状態の境界を表すが、運動論的な効果で準安定状態が実現することがある。すなわち共存曲線の下であっても、例えば過冷却状態のように、一相状態が長時間持続することがある。それに対して、スピノーダル曲線の下で一相状態は熱力学的に不安定である。

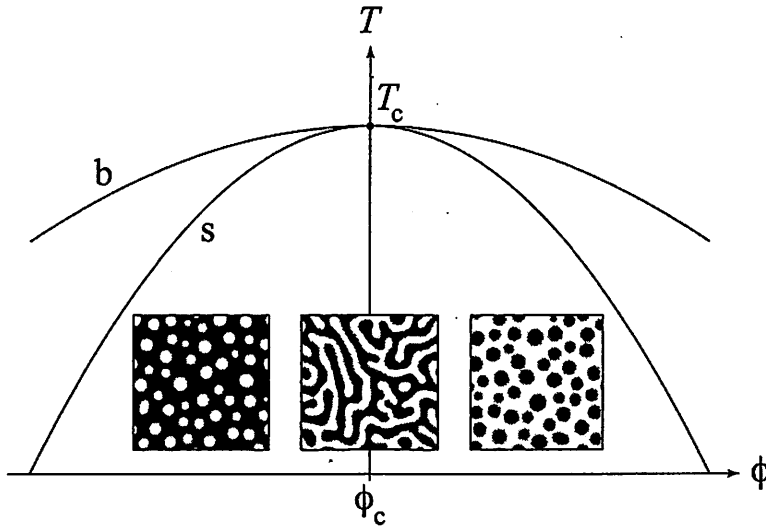


図3 体積分率 $\phi$ と温度 $T$ の関数で表された平衡の共存曲線(バイノーダル曲線、bの曲線)とスピノーダル曲線(sの曲線)。共存曲線下のすべての領域で系は二相共存状態になる。スピノーダル曲線の下ではスピノーダル分解が起こる。組成が非対称であると島状のドメインが形成されるが、組成が対称に近いと双連結構造が見られる。どちらの場合も、最終的には巨視的に分離してしまう。

相分離の研究でよく行われるのが温度クエンチの実験や計算機シミュレーションである。適当な組成比で混合した溶液を高温の一相状態として準備しておき、そこから急激に温度を下げて、



共存曲線の下で二相共存状態に変化させる。このとき、系がさらにスピノーダル曲線の下にある場合には、初期の小さな濃度ゆらぎによって相分離が一気に進行する。このような現象をスピノーダル分解という。二つの液体の組成が比較的近い場合、相分離で生じるドメインは互に入り組んだ双連結構造を形成しながら粗大化する。液体の組成が非対称な場合、相分離ドメインが島状構造を形成する。時間とともに、これらの島状ドメインが融合や合体を繰り返しながら成長していく。スピノーダル分解における相分離ダイナミクスの物理的なメカニズムについては、第5項で再び詳しく触れる。一方、共存曲線とスピノーダル曲線との領域に温度をクエンチした場合には、核生成と成長によって相分離が進行する。このときはスピノーダル分解と違って、ドメインは臨界サイズ(界面エネルギーと体積エネルギーのバランスで決まる)を超えた場合のみ成長することが可能で、それよりも小さいドメインは消失してしまう。以上のことから、エマルションを調整する場合には、そもそも液体の相図を知っている必要があり、試料がその相図上のどの位置にあるかを押さえておくことが重要である。例えば、クエンチ後の温度や濃度が共存曲線や臨界点からどの程度離れているかは相分離の進行や平衡状態に大きな影響を及ぼす。

## 1.2 濃度プロファイルと界面張力

界面張力は一様な混合溶液で界面を作るために必要な単位面積当たりの自由エネルギーである。A分子とB分子から成る二成分溶液で相分離が起こると、熱平衡状態では一方の相(例えばA分子が多い相)で占められた半空間が、別の相(例えばB分子が多い相)で占められた半空間と共存する。二相の平衡の組成は共存曲線で与えられ、全体の濃度を固定したとき、これらの組成は自由エネルギーが最小の状態に対応している。Aの多い相とBの多い相の間にある界面ではエネルギーは高くなる。なぜならば、界面領域は平衡組成よりも高いエネルギーの組成になっているからである。よって、濃度分布の変化にともなう自由エネルギーの損失が界面張力に関係している。この事実を定量的に理解するためには、濃度の空間的なプロファイルとそれに対応する自由エネルギーを導く必要がある<sup>6)</sup>。

濃度が空間的に変化する場合、 $\phi(r)$ という局所的な濃度値を使って、以下のような界面の自由エネルギーを考える。

$$F[\phi(r)] = \int dr \left[ f_0[\phi(r)] + \frac{D}{2} |\nabla \phi(r)|^2 \right] \quad (14)$$

ここで、 $\nabla$ (ナブラ)は空間微分を表す。 $F$ は関数 $\phi(r)$ の関数であるため自由エネルギー汎関数と呼ばれる。また、最近接格子間の距離を $a$ とすると、 $D=(J/2a)$ であることから、空間微分の項は

分子間の相互作用に起因している。なお、自由エネルギーにおいて空間変動の寄与を最初に考えたのはファン・デル・ワールスである。なお、 $f_0[\phi(r)]$ は式(5)で与えられたものとはほぼ同一である。

$$f_0[\phi] = \frac{1}{a^3} \left[ k_B T [\phi \log \phi + (1-\phi) \log(1-\phi)] + \frac{J}{2} \phi(1-\phi) \right] \quad (15)$$

濃度が臨界濃度  $\phi_c = 1/2$  に近い場合には、微小量  $\psi = \phi - 1/2$  について自由エネルギー汎関数を展開することができる。以上の近似のもとで、全自由エネルギーは

$$F = \int dr \left[ -\frac{\varepsilon}{2} \psi(r)^2 + \frac{c}{4} \psi(r)^4 + \frac{D}{2} |\nabla \psi(r)|^2 \right] \quad (16)$$

と書ける。この式の中の係数は  $\varepsilon = (J - 4T)/a^3$  および  $c = 16T/(3a^3)$  である。特に  $\varepsilon$  は温度に対応し、 $T_c = J/4$  で与えられる臨界温度でゼロとなる。このような空間勾配を含む自由エネルギーの展開はギンズブルグ・ランダウ展開と呼ばれる。

界面が存在する系の濃度変化  $\phi(r)$  は、式(16)のヘルムホルツの自由エネルギー汎関数  $F$  を最小化するものとして与えられる。そのためには、 $F$  の  $\phi(r)$  による汎関数微分をゼロとおいた微分方程式(オイラー・ラグランジュ方程式)を解く必要があるが、ここではその詳細を割愛する<sup>6)</sup>。簡単のために  $z$  方向の一次元的な濃度変化  $\psi(z)$  を考えると、式(16)の自由エネルギーを最小化する濃度プロファイルは

$$\psi(z) = \sqrt{\frac{\varepsilon}{c}} \tanh \frac{z}{\xi} \quad (17)$$

という関数型で与えられる(図4参照)。ここで、界面の幅に相当する長さは  $\xi = \sqrt{2D/\varepsilon}$  である。これはバルク液体の相関長でもあり、 $T \rightarrow T_c$  の極限で発散する。上の濃度プロファイルは、 $z \rightarrow \pm \infty$  でバルク液体の組成  $\psi_0 = \pm \sqrt{\varepsilon/c}$  と一致するようになっている。界面張力を計算するためには、この解を単位面積当りの自由エネルギーに代入し直して、バルク相の単位面積当りの自由エネルギーを差し引く。すると計算の結果、二相間の界面張力  $\sigma_{AB}$  は

$$\sigma_{AB} = D \int_{-\infty}^{\infty} dz \left( \frac{d\psi}{dz} \right)^2 = \frac{J(T_c - T)}{2Ta\xi} \quad (18)$$

となる。 $T \rightarrow T_c$ の極限では共存する二相の区別が消失するので、界面張力の値はゼロになる。もう少し詳しく見ると、界面の幅は臨界点に近づくとともに $\xi \sim (T_c - T)^{-1/2}$ のように発散するので、界面張力は $\sigma \sim (T_c - T)^{3/2}$ という関数形でゼロになる。この場合の $3/2$ を臨界指数という。

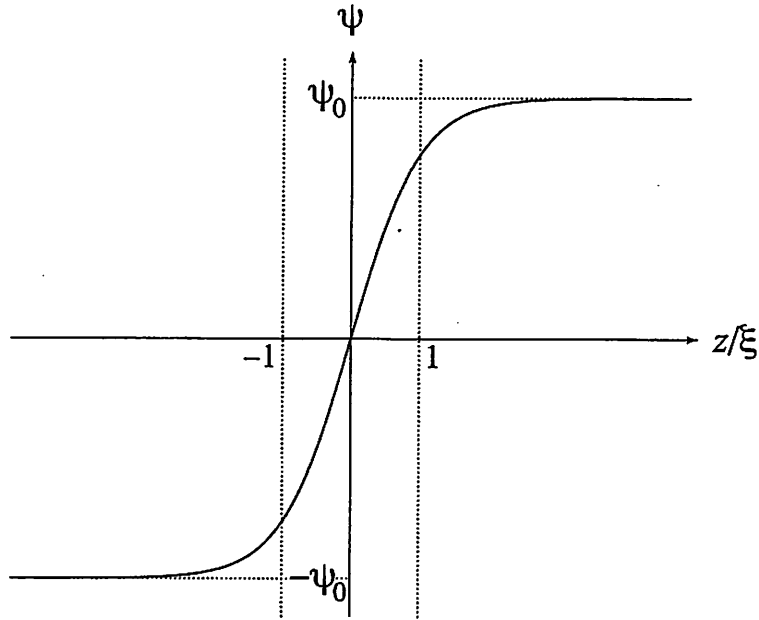


図4 一次元の界面のプロファイル。 $z \rightarrow \pm\infty$ で $\psi = \pm\psi_0$ というバルクでの平衡値に漸近する。界面のプロファイルはおよそ $\xi$ の長さで顕著に変化するため、これを界面の幅という。

## 2. 球状粒子の界面吸着

これまでの、微粒子やコロイド粒子の存在は考えずに、二成分溶液の相分離や界面張力について説明してきた。ここでは、一個の球状粒子が完全に平坦な液体 A・B の界面に吸着する状況について考える<sup>7)</sup>。ここで議論したいのは、どのような条件で粒子は界面に吸着し、また粒子が吸着することによってどの程度エネルギーを得るかということである。球状粒子の半径を  $a$  とし、界面の幅  $\xi$  に比べて十分に大きい ( $a \gg \xi$ ) とする。これは以下の議論において重要な仮定であり、粒子サイズがミクロン程度で、温度クエンチが十分に深ければ問題なく満たされるが、粒子が小さく、系の温度が臨界温度に近づくとこの条件は満たされない。 $a \leq \xi$  の場合には、以下とは全く異なる問題設定をする必要がある。また簡単のために、粒子や液体に働く重力などの外力もここでは無視する。

粒子の界面吸着の問題は、基本的に前に述べた界面張力によって理解することができる<sup>7)</sup>。こ

ここでは一般的に図5のように、液体A、液体B、固体粒子Pの3種類の物質が存在するとして、それらの間の三種類の界面張力を $\sigma_{AB}$ 、 $\sigma_{AP}$ 、 $\sigma_{BP}$ と定義する。界面に吸着した粒子の位置を特徴付けるために、粒子は界面に対して接触角 $\theta$ の位置にあるとする。粒子が液体A・Bの界面に吸着する物理的な理由は、粒子の吸着によって、それまで存在していたA・B界面が消失して、その分の界面エネルギーを得するからである。ただし、粒子は二つの液体とも接しているの、その表面エネルギーも考慮しなければいけない。そこで、二種類の液体と粒子の接触面積をそれぞれ $S_{AP}$ 、 $S_{BP}$ 、消失するA・B界面の面積を $S_{AB}$ とする。すると、粒子一個当たりのエネルギー $w$ は

$$w = \sigma_{AP}S_{AP} + \sigma_{BP}S_{BP} - \sigma_{AB}S_{AB} \quad (19)$$

で与えられる。接触角が $\theta$ のとき、それぞれの面積は幾何学的に以下のように与えられる。

$$S_{AP} = 2\pi a^2(1 + \cos\theta) \quad (20)$$

$$S_{BP} = 2\pi a^2(1 - \cos\theta) \quad (21)$$

$$S_{AB} = \pi a^2 \cos^2\theta \quad (22)$$

ここで、以下の二つの無次元物理量を定義する。

$$\sigma = \frac{\sigma_{AP} + \sigma_{BP}}{\sigma_{AB}} \quad (23)$$

$$\gamma = \frac{\sigma_{AP} - \sigma_{BP}}{\sigma_{AB}} \quad (24)$$

特に $\gamma$ を濡れ性パラメータと呼ぶことにする。すると、式(19)の吸着エネルギー $w(\theta)$ は

$$w(\theta) = 2\pi a^2 \sigma_{AB} \left[ \sigma + \gamma \cos\theta - \frac{\sin^2\theta}{2} \right] \quad (25)$$

と表される。

粒子の平衡の位置は、式(25)を  $\theta$  について最小化することによって求まり、結果的に

$$\theta_{\min} = \arccos(-\gamma) \quad (26)$$

となる。この式は

$$\cos \theta_{\min} = -\frac{\sigma_{AP} - \sigma_{BP}}{\sigma_{AB}} \quad (27)$$

とも書かれ、接触角に対するヤングの式であることがわかる。ヤングの式は界面での力の釣り合いを考えることによっても求まる。 $\theta_{\min}$ を再び式(25)に代入すると、 $|\gamma| < 1$  に対して

$$w(\theta = \theta_{\min}) = 2\pi a^2 \sigma_{AB} \left[ \sigma - \frac{1 + \gamma^2}{2} \right] \quad (28)$$

という表式になる。これが、粒子一個当たりの最適化された吸着エネルギーである。また、 $\gamma < -1$  の場合、粒子は界面には吸着せずに液体 A に留まり(粒子は液体 A のみと接触している方が好ましい)、 $\gamma > 1$  の場合は液体 B に留まる。 $\gamma$  の値を負の小さい値から正の大きい値に徐々に変化させると、粒子が界面に対して吸着する位置は図 6 のように変化する。つまり、粒子の界面吸着位置は粒子の濡れ性パラメータによって決まり、粒子が界面に吸着する条件は  $|\gamma| < 1$  である。式(24)によると、これは  $\sigma_{AB}$  と  $\sigma_{BP}$  が比較的近い値をもつことを意味しており、二つの液体に対する粒子の濡れ性がバランスしていることに対応する。例えば、 $\sigma_{AB} = \sigma_{BP}$  のとき  $\gamma = 0$  であり、最適な接触角は  $\theta_{\min} = \pi/2$  となる。つまり、粒子は二つの液体に対して丁度半分ずつ接触することになる。実用的には、なるべく小さい値の  $\gamma$  をもつ粒子や液体を選ぶことが重要であり、仮に混合してエマルジョンにしたい二種類の液体が決まっている場合には、それに合わせて  $\gamma$  の値が小さくなるように粒子表面の化学的特性(濡れ性)を制御する必要がある。

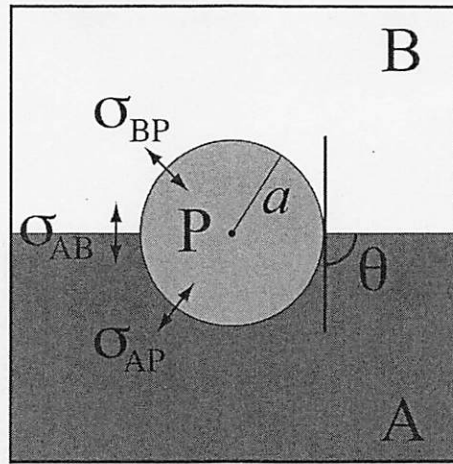


図5 液体Aと液体Bの間の平らな界面に吸着した半径 $a$ の球状粒子P。 $\theta$ は接触角である。 $\sigma_{AB}$ 、 $\sigma_{AP}$ 、 $\sigma_{BP}$ はそれぞれA・B間、A・P間、B・P間の界面張力である。

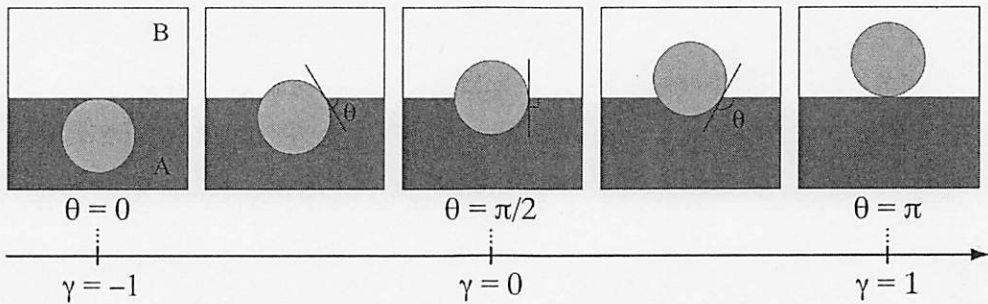


図6 濡れ性パラメータ $\gamma$ と球状粒子の接触角 $\theta$ の関係。粒子は $\gamma < -1$ で完全に液体Aに濡れ、 $\gamma > 1$ で液体Bに濡れる。 $|\gamma| < 1$ で粒子は界面に吸着して、 $\gamma$ が負から正に増加するにつれて、粒子の平衡の吸着位置は液体A側から液体B側へ変化する。

式(28)より、吸着によって得をするエネルギーはおおよそ  $|w| \approx \pi a^2 \sigma_{AB}$  で与えられる。これを見ると、A・B界面の消失が吸着の主要な要因であることがわかる。粒子の吸着によって界面のエネルギーが減少するのであれば、それは実効的に液体A・B間の界面張力が低下したとみなすことができる(これについては第5項で再び説明する)。水・油の界面張力の典型値として  $\sigma_{AB} \approx 3 \times 10^{-2} \text{ J/m}^2$  とすると、 $a \approx 10^{-9} \text{ m}$  のときに  $|w| \approx 9 \times 10^{-20} \text{ J} \approx 20 k_B T$ 、 $a \approx 10^{-6} \text{ m}$  のときに  $|w| \approx 9 \times 10^{-14} \text{ J} \approx 2 \times 10^7 k_B T$  という値になる。したがって、特に後者のように粒子サイズが比較

の大きい場合、MEにおいて界面活性剤分子一個当たりの吸着エネルギーが数  $k_B T$  程度であることと比較すると、極めて大きな値であることがわかる。つまり、粒子が一旦、界面に吸着してしまふと、熱的に脱離する可能性がないため、界面に吸着した粒子とバルク液体中の粒子の間で熱平衡は成立しない。実はこのことが、PEが顕著な非平衡性を示す主な要因の一つである。非平衡性が強いということは、PEの状態が温度や組成のような熱力学的変数だけでは一義的に決まらず、その調整方法などに依存してしまうことを意味している。実際のところ、PEの平衡状態を前提とする相図を作成するのは容易ではない。

残念ながら、このような著しい非平衡過程を説明するような一般的な理論はPEに限らず存在しない。そのため、以下ではある程度、熱力学的な平衡状態を仮定して、熱統計力学の枠組みでPEの性質を議論する。上の説明からもわかるように、そのためには粒子のサイズが十分に小さい(ナノメートル程度)必要がある。

### 3. 球状粒子の吸着平衡

第2項では一個の球状粒子の界面吸着について説明した。ここでは、粒子の界面吸着エネルギーを計算したが、粒子の並進エントロピーを考慮しなかった。粒子は界面に吸着するよりもバルクの液体中に存在した方が、並進のエントロピーを大きくすることが可能であり、自由エネルギーとして得である。なお、並進のエントロピーに起因するエネルギーは、粒子当たり  $k_B T$  程度である。ここでは、二つの液体と粒子の全組成が与えられたときに、熱平衡状態でどれだけの割合の粒子が界面に吸着し、またどれだけの割合の粒子がバルクの液体AとBにそれぞれ分散しているかを、簡単なモデルに基づいて考察する<sup>7,8)</sup>。

図7のように、液体AおよびBと半径  $a$  の球状粒子からなる3成分系を考える。それぞれの平均の体積分率を  $\phi_A, \phi_B, \phi_P$  とする。これらの体積分率は

$$\phi_A + \phi_B + \phi_P = 1 \quad (29)$$

という関係を満たし、それぞれ既知量であるとする。粒子はバルクの液体Aと液体Bと界面(interfaceの頭文字をとってIと表記する)に分配される。これらの体積分率をそれぞれ  $\phi_{P,A}, \phi_{P,B}, \phi_{P,I}$  と表記する。すると定義より

$$\phi_{P,A} + \phi_{P,B} + \phi_{P,I} = \phi_P \quad (30)$$

が成り立つ。我々の目的は  $\phi_{P,A}$  と  $\phi_{P,B}$  を求めることであり、それらがわかれば  $\phi_{P,I}$  は式(30)の保

存則から決まる。以下の議論では、バルク液体 A および B における粒子の局所的濃度  $\psi_A$  と  $\psi_B$  が必要となる。液体 A と B の分離が十分に強い(A・Bの界面幅  $\xi$  が十分に小さい)場合、全濃度と局所濃度の間には以下の関係が成り立つ。

$$\frac{\phi_{P,i}}{\phi_i} = \frac{\psi_i}{1-\psi_i} \quad (31)$$

ただし、 $i = A, B$  である。

バルク液体 A と B 中に存在する一粒子当たりの自由エネルギーは

$$\frac{f_i}{k_B T} = \psi_i \log \psi_i + (1-\psi_i) \log(1-\psi_i) + \mu_i \psi_i + \frac{\chi_i}{2} \psi_i^2 \quad (32)$$

で与えられる。簡便のために、右辺のすべてのエネルギー量は  $k_B T$  を単位として表している。この自由エネルギーは、液体と粒子の二元系を考えた場合の、第1項の式(5)に対応する。したがって、最初の二項は粒子の並進エントロピー、 $\mu_i$  は液体  $i$  における粒子当たりのエネルギーで、半径  $a$  の球状粒子の場合、

$$\mu_i = \frac{4\pi a^2 \sigma_{iP}}{k_B T} \quad (33)$$

である。また、 $\chi_i$  は液体  $i$  における粒子間相互作用を表す第2ビリアル係数である。ここでは  $\chi_i > 0$  として、粒子間には実効的に斥力相互作用が働くとする ( $\chi_i < 0$  の場合は引力相互作用を意味し、 $\psi_i$  の高次項が必要となる)。粒子間に斥力相互作用が働くためには、例えば粒子表面が電荷を帯びていれればよい。ちなみに、剛体球状粒子の場合には  $\chi_i = 8$  となることが知られている<sup>6)</sup>。粒子を含む二つのバルクの液体相は、全体積の  $\phi_A + \phi_{P,A}$  および  $\phi_B + \phi_{P,B}$  を占めているため、一粒子当たりの全自由エネルギーは

$$f_{\text{tot}} = (\phi_A + \phi_{P,A}) f_A + (\phi_B + \phi_{P,B}) f_B + \phi_{P,I} f_I \quad (34)$$

となる。この中で  $f_I$  については、式(28)から

$$f_I = \frac{2\pi a^2 \sigma_{AB}}{k_B T} \left( \sigma - \frac{1+\gamma^2}{2} \right) \quad (35)$$

となる。



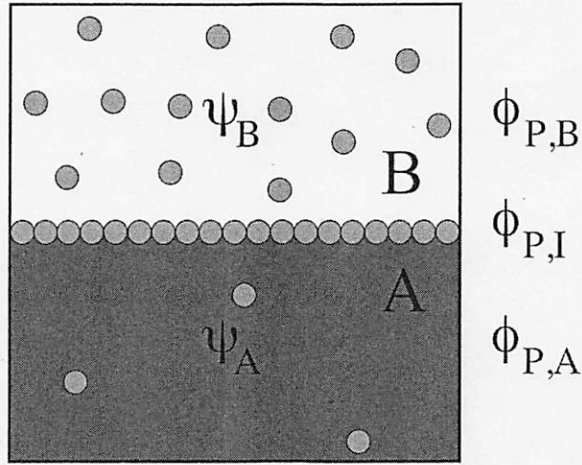


図7 球状粒子の分配。 $\phi_{P,A}$ ,  $\phi_{P,B}$ ,  $\phi_{P,I}$ はそれぞれ液体A、液体B、界面に分配される粒子の体積分率であり、和は式(30)を満たす。 $\psi_A$ と $\psi_B$ はそれぞれバルクの液体Aと液体Bにおける粒子の局所的な体積分率であり、式(31)で定義される。

熱平衡状態での粒子の分配を知るためには、式(29)と(30)の制約条件の下で $f_{tot}$ を $\psi_A, \psi_B, \phi_{P,I}$ について最小化する。そのためには、第1項で説明したラグランジュの未定乗数法を用いる。すると、平衡状態の条件として以下の関係式を得る。

$$2\log\psi_i - 2(f_i - \mu_i) + \chi_i\psi_i(2 - \psi_i) = 0 \quad (36)$$

ただし、 $i=A,B$ である。これらの二つの式から $f_i$ を消去すると、以下のような $\psi_A$ と $\psi_B$ の関係式が求まる。

$$\psi_A = \psi_B \exp \left[ \mu_B - \mu_A + \chi_B \left( \psi_B - \frac{\psi_B^2}{2} \right) - \chi_A \left( \psi_A - \frac{\psi_A^2}{2} \right) \right] \quad (37)$$

この関係式は、フラムキンの等温吸着式と呼ばれる関係式と似た形をしている。

球状粒子の場合、式(36)の中の $f_i - \mu_i$ は以下ようになる。

$$f_i - \mu_A = -\frac{\pi a^2 \sigma_{AB}}{k_B T} (1 + \gamma)^2 \quad (38)$$

$$f_1 - \mu_B = -\frac{\pi a^2 \sigma_{AB}}{k_B T} (1 - \gamma)^2 \quad (39)$$

仮に粒子間相互作用は働かなくて  $\chi_A = \chi_B = 0$  とすると、平衡の  $\psi_i$  は

$$\psi_i = \exp[f_1 - \mu_i] \quad (40)$$

のように簡単な表式になる。例として  $\pi a^2 \sigma_{AB} / k_B T = 1$  の場合の  $\psi_A$  と  $\psi_B$  を、濡れ性パラメータ  $\gamma$  の関数として図8にプロットした。前に説明した  $\gamma$  の物理的な意味からも理解できるように、 $\gamma$  を  $-1$  から  $1$  まで変化させると、 $\psi_A$  は減少し  $\psi_B$  は増加する。 $\gamma = 0$  のときに  $\psi_A = \psi_B$  となり、粒子の分配は  $\pi a^2 \sigma_{AB} / k_B T$  の値のみで決まる。実際のところ、 $\pi a^2 \sigma_{AB} / k_B T > 10$  程度になると、ほとんどの粒子は界面に吸着する。液体中の粒子間相互作用が働く場合には、式(36)の方程式を数値的に解いて  $\psi_A$  と  $\psi_B$  を求める必要がある。例として、 $(\chi_A, \chi_B) = (5, 1)$  の場合の結果を図9に示す。液体中の粒子間に斥力相互作用が働くと  $\psi_i$  は減少して、結果として界面での吸着量は増加する。また、斥力相互作用の大きさの非対称性を反映して、液体Aに含まれる粒子濃度の減少の方が液体Bのそれより大きい。以上の熱統計力学的な議論から、粒子の界面吸着量を大きくするためには、濡れ性パラメータの条件  $|\gamma| < 1$  を満たした上で  $\pi a^2 \sigma_{AB} / k_B T$  の値が大きく、さらにバルク液体中で粒子間に強い斥力相互作用(大きな  $\chi_i$ ) が働けばよいことがわかる。ただし、ここでの議論では、界面に吸着した粒子間の相互作用は考慮していない。

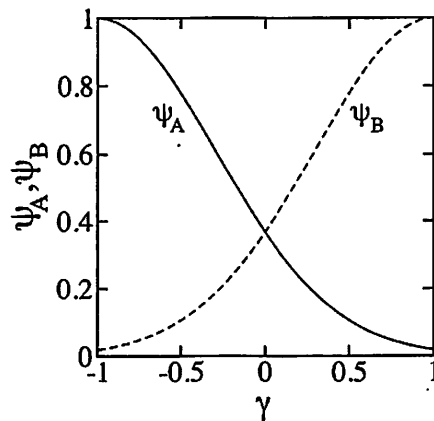


図8 粒子の平衡の局所的体積分率  $\psi_A$  と  $\psi_B$  の濡れ性パラメータ  $\gamma$  依存性。パラメータは  $\pi a^2 \sigma_{AB} / k_B T = 1$  および  $(\chi_A, \chi_B) = (0, 0)$  である。この場合、粒子間に相互作用は働かない。

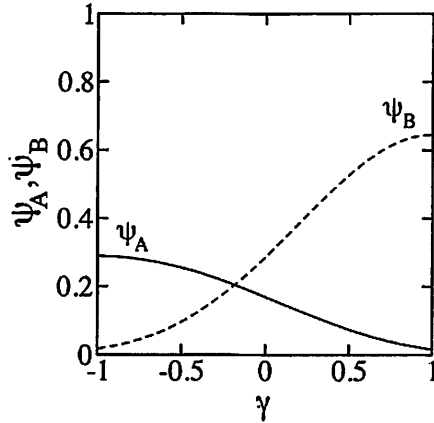


図9 粒子の平衡の局所的体積分率  $\psi_A$  と  $\psi_B$  の濡れ性パラメータ  $\gamma$  依存性。パラメータは  $\pi a^2 \sigma_{AB} / k_B T = 1$  および  $(X_A, X_B) = (5, 1)$  である。この場合、粒子間には非対称な斥力相互作用が働く。

これまでの議論では、液体 A・B の界面は平坦であると仮定してきた。しかし、実際の PE では液滴(典型的には球状)が形成されることが多く、その場合には液滴内外の浸透圧差も考慮する必要がある(界面が曲率をもつ場合には、必ず浸透圧差が生じる)。すると、式(33)で示した  $\mu_i$  に粒子の体積に比例した体積エネルギーも含める必要がある。界面が曲率をもつ場合、吸着エネルギーが界面曲率に依存するため、上で議論した粒子の分配についても曲率の影響が出てくる。詳しくは文献7を参照していただきたい。

#### 4. 微粒子安定化エマルションにおける液滴のサイズ

これまでは、二種類の液体と粒子を混合するときの熱統計力学について説明してきたが、粒子が吸着した界面の形状や液滴のサイズなどは考慮しなかった。仮に系全体が巨視的に相分離しないで一相状態にある場合、液滴のサイズは熱力学的な要請ではなく、幾何学的な要請で決まってしまう。以下ではそれについて説明する。

議論を簡単にするため、すべての粒子は界面に吸着しており、バルクの液体中には存在しないとする。また、界面は粒子で稠密に覆われており、二つの液体が直接接している界面は存在しないものとする。これはかなり強い要請であるが、試料を調製してから十分に長い時間を待てば、このような状況が実現すると考えられる(第5項参照)。また、球状粒子では最密に充填しても幾何学的に界面を隙間なく覆うことはできないが、ここではそのような事情を無視して、粒子は厚さ  $a$  の均一な単層膜を作っているとする(半径と直径の間の2倍の関係も無視する)。仮に液体 B が半径  $R$  の球状液滴を作っているとする。すると液体 B と粒子の体積が保存することから、以下

の関係が成り立つ。

$$\phi_B = \frac{4\pi}{3} R^3 n, \quad \phi_P = 4\pi R^2 a n \quad (41)$$

ただし、 $n$ は単位体積当たりの液滴の数である。 $\phi_B$ と $\phi_P$ は共に仕込みの組成として与えられるため、上の二つの式を $R$ と $n$ について解くと、それぞれ

$$R = \frac{3a\phi_B}{\phi_P}, \quad n = \frac{\phi_P^3}{36\pi a^3 \phi_B^2} \quad (42)$$

と求まる。すなわち、液滴のサイズ $R$ は仕込み組成のみで決まり、当然ながら粒子濃度 $\phi_P$ が大きいほど液滴サイズは小さくなる。 $R$ と $\phi_P$ が逆比例するという関係は、球状粒子の非稠密性やその他の効果を考えてもせいぜい数係数が異なる程度の影響であり、かなり一般的に成り立つ性質である。

実は上の議論は水、油、界面活性剤から成るMEにも当てはまる。MEの場合もPEと同様に、界面活性剤の吸着によって実効的な界面張力が低下して、飽和した界面では実質的にゼロとみなすことができる。それでは、界面張力がゼロであるような界面の形状はどのような因子に支配されて決まるのであろうか。界面活性剤が吸着した界面の場合、その界面の形状は以下のような単位面積当たりの曲率弾性エネルギーによって支配されることが知られている<sup>6)</sup>。

$$\begin{aligned} f_c(c_1, c_2) &= \frac{1}{2} \kappa (c_1 + c_2 - 2c_0)^2 + \bar{\kappa} c_1 c_2 \\ &= 2\kappa (H + c_0)^2 + \bar{\kappa} K \end{aligned} \quad (43)$$

ここで、 $c_1 = 1/R_1$ と $c_2 = 1/R_2$ は界面の二つの主曲率で、 $R_1$ と $R_2$ は主曲率半径である。二つの主曲率の独立な組み合わせである $H = -(c_1 + c_2)/2$ と $K = c_1 c_2$ はそれぞれ平均曲率とガウス曲率と呼ばれ、二次元面の不変量になっている。一方、 $\kappa$ 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。これらの剛性率はエネルギーの次元をもつ。 $c_0$ は自発曲率と呼ばれ、界面活性剤と水、油の組み合わせによって決まる物質定数である。一般に、自発曲率は膜の表と裏の非対称性を反映している。界面活性剤の場合、分子にとって好ましい液滴のサイズは $1/c_0$ である。したがって、MEの場合には $R$ と $1/c_0$ の競合によって系全体

の相挙動が決まる<sup>6)</sup>。すなわち、 $Rc_0 < 1$  の場合には界面活性剤の量が十分にあり、液滴を含むエマルションは一相状態になる。その場合の液滴のサイズは式(42)の  $R$  である。一方、 $Rc_0 > 1$  となると溶けきれなくなった液体 B が巨視的に相分離してしまう。このような状況をエマルション化失敗といい、液滴のサイズは  $1/c_0$  となる。

PE の場合には、界面活性剤分子の自発曲率のように、吸着粒子自身にとって好ましい界面の曲率(または液滴サイズ)が存在するかどうか明らかでない。式(43)の曲率弾性エネルギーは、界面活性剤分子の液晶性、すなわち分子の配向性から導出されるものである。しかしながら PE の場合、粒子が球状であるため配向性が意味を持たない。そのため、球状粒子が吸着した界面が、必ずしも式(43)のような曲率弾性エネルギーで記述できるとは限らない。球状粒子が極性をもっているか、あるいはもともと異方性をもった棒状粒子や円板状粒子であれば曲率弾性エネルギーが生じる可能性はあるが、これについてもまだ調べられていない。

確実なことは、吸着粒子によって最密に充填された界面が面内の弾性をもつことである。粒子の層から成る薄い殻はポアソン比  $\nu$  とヤング率  $E$  によって特徴付けられ、それぞれ  $\nu = 1/\sqrt{3}$  および

$$E = \frac{2(\sqrt{3}-1)}{2\sqrt{3}-\pi} \frac{\sigma_{AB}}{a} \approx 4.54 \frac{\sigma_{AB}}{a} \quad (44)$$

で与えられる<sup>9)</sup>。PE の液滴はこのような弾性殻で覆われているため、強固で合体が起こりにくいという定性的な説明があるが、今後はより定量的な議論が必要であろう。液滴やドメインの粗大化については第 5 項で扱うことにする。

興味深いことに、PE では異方的な形状の液滴が観察される<sup>10-12)</sup>。通常、液滴の界面が有限の界面張力に支配される場合、体積が一定であれば、表面積を最小にするために球形になろうとする。しかし、界面が粒子で覆われていると、図 10 に示すように異方的な液滴が安定に形成される<sup>10)</sup>。特に二つの球状の液滴を板に挟んで合体させると、楕円体の形状が持続する<sup>12)</sup>。このような異方的な形状を有限の界面張力を用いて説明するためには、通常のラプラスの関係式を以下のように拡張する必要がある。

$$\Delta P = \frac{\sigma_1}{R_1} + \frac{\sigma_2}{R_2} \quad (45)$$

ここで  $\Delta P$  は内外の液滴の浸透圧差、 $R_1$  と  $R_2$  は前に述べた主曲率半径、 $\sigma_1$  と  $\sigma_2$  は異方的な界面張力(界面応力)を表し、異方的な界面では異なる値をとる。 $\sigma_1$  と  $\sigma_2$  が等しい場合には、通常の

ラプラスの関係式に帰着する。このように界面張力が異方性を示す原因は、界面上の粒子が二次元的な固体を形成して、応力の支え方が異方的になるからである。

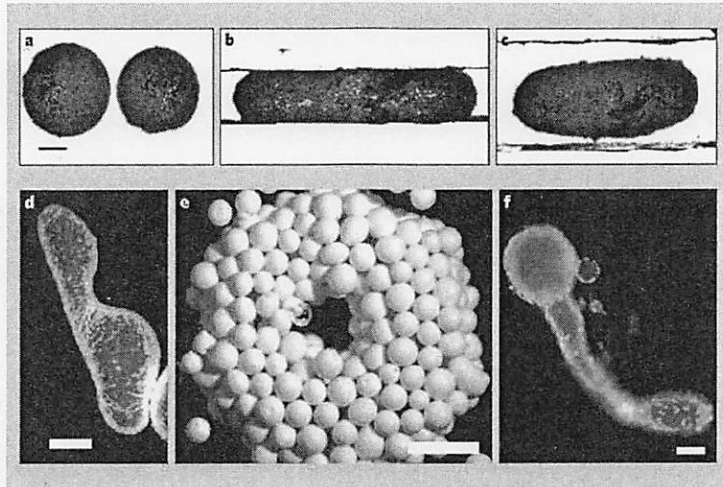


図 10 粒子が吸着した球状ではない界面。(a)-(c) ポリスチレンで覆われた球状の泡を、二枚の板に挟んで合体させると、楕円体状の泡が維持される。スケールバーは  $100\ \mu\text{m}$ 。(d) サドル状の泡で、スケールバーは  $200\ \mu\text{m}$ 。(e) トーラス状の泡で、スケールバーは  $500\ \mu\text{m}$ 。(f) 複雑な形状の泡で、スケールバーは  $16\ \mu\text{m}$ 。文献 10 から許可を得て転載。

## 5. 液体ドメインの粗大化のダイナミクス

十分高温において、液体 A と液体 B が均一に混合しているとする。その状態から急激に温度を下げる(温度クエンチ)と相分離が起こり、ドメインは時間とともに粗大化していく。これが第 1 項で説明したスピノードル分解である。やがて系全体は巨視的に相分離する。ここでは、このような液体ドメインの粗大化の時間発展について議論する。後半では吸着粒子の存在が粗大化に与える影響に注目する。

最初に、吸着粒子は存在しないとして、通常ドメインの粗大化について簡単に触れておく。液体ドメインの粗大化については、幾つかの物理的プロセスが知られている<sup>13)</sup>。典型的なものとしては、(i) 蒸発・凝縮過程(オストワルド成長とも呼ばれる)、(ii) ブラウン凝集、(iii) 流動効果などがある。ドメインの粗大化の特徴は、相分離の後期過程において、ドメインの特徴的サイズ  $R$  が時間  $t$  に対して  $R \sim t^\alpha$  のような冪的依存性を示すことである。このような関係式を動的スケールリング則という。指数  $\alpha$  は物理的なメカニズムに応じて異なるが、逆に物質には依存しない普遍的な値をもつ。

蒸発・凝縮過程では、界面張力の影響により、小さなドメイン中にある分子の化学ポテンシャルは、大きなドメイン中のそれより大きくなる。このため、小さな領域にあった分子は、拡散により大きな領域に移動する。その結果、小さな領域はますます小さくなり、大きな領域はますます大きくなる(オストワルド成長)。この場合、簡単な次元解析の結果、ドメインの平均サイズ  $R$  は時間  $t$  に対して  $R \sim t^{1/3}$  の ( $\alpha = 1/3$ ) ように増大することが知られている<sup>14)</sup>。

一方、ブラウン凝集ではドメインがブラウン運動によってランダムに動き回り、別のドメインと衝突、合体して、より大きなドメインへ成長する。大きさ  $R$  のドメインの拡散係数が  $1/R$  に比例することから、この場合のドメインの成長則も  $R \sim t^{1/3}$  ( $\alpha = 1/3$ ) となる<sup>15)</sup>。蒸発・凝縮過程とブラウン凝集は成長の指数が同じであるため、それぞれの寄与は係数の大小関係によって決まる。また、これら二つの粗大化のメカニズムは、二つの液体の組成が非対称であり、島状のドメインが形成される場合に顕著に観察される。

二つの液体の組成が 1:1 に近くて双連結構造を作る場合には、界面間の液体の流れが重要な役割を果たす。流動がある場合、エネルギーは液体の粘性  $\eta$  によって散逸する(粘性は液体の組成には依存しないとする)。この場合、相分離は表面張力  $\sigma_{AB}$  によって駆動されるため、次元解析からもわかるように、平均のドメインサイズ  $R$  の時間発展は以下の方程式に従う。

$$\frac{dR(t)}{dt} = \frac{\sigma_{AB}}{\eta} \quad (46)$$

これから  $R \sim (\sigma_{AB}/\eta)t$  が導かれる<sup>16)</sup>。したがって  $\alpha = 1$  であり、上の二つのメカニズムとは異なる指数を与える。このような流動効果が重要になるのは、蒸発・凝縮過程やブラウン凝集よりもさらに後の時間領域であるとされている。次に吸着粒子が存在する場合に、この流動効果がどのような影響を受けるかを見てみよう<sup>17)</sup>。

第 1 項、第 2 項の議論からもわかるように、一個の粒子が界面に吸着することによって、界面エネルギーは  $\pi a^2 \sigma_{AB}$  だけ減少する。相分離の後期過程において、ほとんどの粒子は界面に吸着していると考えると、液体 A・B の界面の実効的な界面張力は時間とともに変化することになる。なぜならば、液体 A・B 間の全界面面積  $S(t)$  は時間とともに小さくなり、界面における粒子の密度は増大するからである。すると、時間に依存する実効的な界面張力は

$$\sigma_{\text{eff}}(t) = \sigma_{AB} \left( 1 - \frac{\pi N a^2}{S(t)} \right) \quad (47)$$

のように表される。ここで、 $N$  は全粒子数である。系全体の体積を  $V$  とすると、 $S(t)$  はドメイン

サイズ  $R$  に逆比例するため、

$$S(t) = C \frac{V}{R(t)} \quad (48)$$

と書ける。ここで、 $C$  は 1 のオーダーの係数であり、ドメインの幾何学的構造や二つの液体の組成に依存するが、時間には依らないものとする。前にも述べたように、球状粒子が界面に吸着するときに最密に並んだとしても、液体 A と B の直接的な接触はまだ存在する。しかし、界面張力にはエネルギー的な寄与とエントロピー的な寄与があるため、粒子の界面での並進エントロピーにより、実効的な界面張力は十分に小さくなると考えられる。

式(47)と(48)を式(46)に代入すると、

$$\frac{dR(t)}{dt} = \frac{\sigma_{AB}}{\eta} \left( 1 - \frac{\phi_p R(t)}{Ca} \right) \quad (49)$$

となり、この方程式の解は

$$R(t) = \frac{Ca}{\phi_p} - \left( \frac{Ca}{\phi_p} - R_0 \right) e^{-t/\tau} \quad (50)$$

で与えられる。ここで、 $R_0$  は初期のドメインサイズ(ゼロとしてもよい)であり、定常状態に到達するための特徴的な緩和時間  $\tau$  は

$$\tau = \frac{C\eta a}{\sigma_{AB}\phi_p} \quad (51)$$

となる。緩和時間は流体の粘性が大きくなると増加し、界面張力  $\sigma_{AB}$  や粒子濃度  $\phi_p$  が大きくなると減少する。式(50)によると、ドメインの成長は長い時間で見ると冪乗則には従わず、非常に遅い変化であることがわかる。しかも、十分に長い時間で見ると、ドメインの成長は飽和して、最終的に  $R \sim Ca/\phi_p$  で止まる。つまり、系全体は巨視的には相分離しない(このような相分離をマイクロ相分離と呼ぶこともある)。なお、この飽和ドメインサイズを式(42)と比較すると、 $\phi_p$  に対する依存性が本質的に同じであり、相分離構造が界面の混み合いを反映した幾何学的な条件で決まっていることがわかる。なお、ここで述べたドメイン成長の抑制効果は ME でも見られるものであるが、界面活性剤の場合には  $a$  が分子サイズで  $\tau$  が短いのに対して、PE では粒子サイズの増



加とともに緩和時間が長くなる。もしもここで述べたことが正しければ、PEは熱平衡状態であっても巨視的に相分離することはなく、スケールの違いは別として、本質的にMEと同じ振る舞いをすることになる。次に紹介するバイジェルは、このようなドメイン成長の抑制について根本的な問題を提起している。

## 6. バイジェル

バイジェルとは新しい用語であり<sup>18)</sup>、Bicontinuous interfacially jammed emulsion gelsの頭文字(Bijel)をとったもので、液体AとBと粒子が均一に混合している状態から温度をクエンチして得られる。第1項で解説したように、液体AとBを一相状態からクエンチするとスピノーダル分解が起こり、二つの液体の組成が比較的近い場合、ドメインが互いに入り組んだ双連結構造が形成され、時間の経過とともにドメインが粗大化する。しかし、前に説明したように、界面に吸着する粒子が存在すると、ドメインの粗大化が抑制されて、実質的に双連結構造が凍結されてしまう。その理由は、界面に吸着した粒子が混み合うジャミングが起こり、一種の固体状態になるからである。通常、エマルションを生成する際には、超音波処理や強い攪拌などの力学的な操作を用いることが多いが、自発的な相分離で形成される膨大な界面を用いる手法は非常に有効である。

バイジェルの存在はもともと計算機シミュレーションによって予測された<sup>19,20)</sup>。そこでは格子ボルツマン法という、メソスケール現象のダイナミクスに適したシミュレーション法が用いられた。図11は二つの液体の組成が1:1で、両方の液体に対して等しい濡れ性をもつ粒子( $\gamma = 0$ )を含む場合の、相分離の時間発展を示している(粒子の体積分率は $\phi_p = 0.2$ )<sup>19)</sup>。相分離の初期にはまだ粒子が吸着しておらず、二つの液体が直接接触している界面が多く存在する。やがてほとんどの粒子は界面に吸着する一方で、残された界面は減少していく。最終的にすべての界面は、粒子がぎっしりと詰まった状態になる。それとともに、系全体の3次元的双連結構造もほぼ固定される。双連結構造は界面活性剤を含むMEでも見られるが、その場合の双連結構造は固定されたものではなく、絶えず生成や消滅を繰り返し、時間的にも空間的にも変動している<sup>6)</sup>。一方でバイジェルの場合には双連結構造がほぼ凍結されている点が異なる。第5項の議論からもわかるように、双連結構造の特徴的な大きさはほぼ $R \sim a/\phi_p$ で決まり、バイジェル構造全体の弾性率は $\sigma_{AB}/R \sim \sigma_{AB} \phi_p/a$ のように振る舞うと期待される。

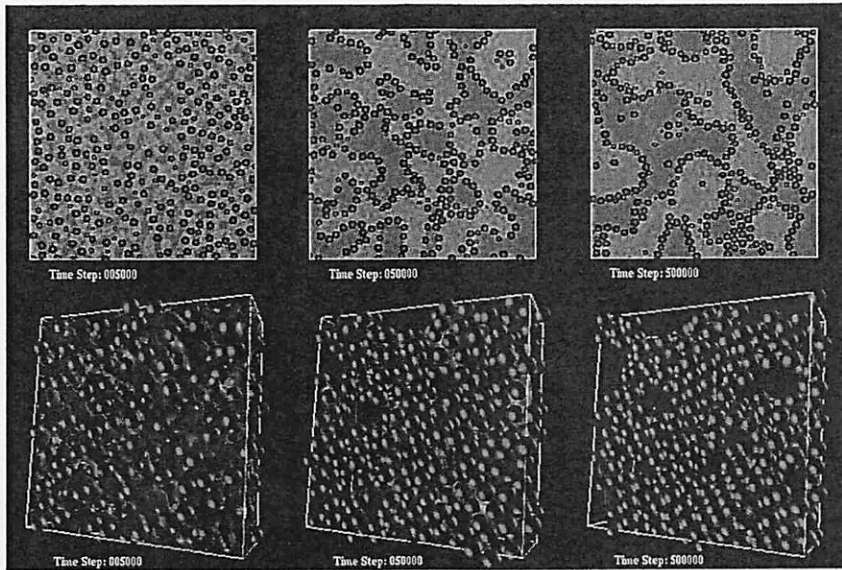


図 11 バイジェルの計算機シミュレーションによる時間発展。二つの液体の組成は等しく、濡れ性パラメータが  $\gamma = 0$  である球状粒子の体積分率は  $\phi_p = 0.2$  である。上は時間発展の二次元断面図、下は同時刻の三次元図である。文献 19 から許可を得て転載。

図 12 はシミュレーションから得られる平均のドメインサイズ  $R(t)$  の時間発展を、いくつかの異なる条件で示したものである<sup>20)</sup>。相分離の初期はドメインサイズが急激に増加するが、ある時間以降は増加傾向が緩やかになる。第 5 項の議論に従うと、ドメインの成長は長時間の極限で完全に停止してしまうが、シミュレーションの結果では確実な判定が難しい。長時間の極限で系全体がやがては巨視的に分離してしまうか、あるいは有限サイズの大連結構造が凍結してしまうかは、基礎科学的な見地から興味を持たれる点である。一個の粒子が平坦な界面から脱離するためには、 $|w| = \pi a^2 \sigma_{AB}$  のエネルギーが必要であることを第 2 項で説明した。しかし、曲がった界面に多数の粒子が密集して吸着している場合、脱離のために必要なエネルギーは必ずしも自明ではなく、 $\alpha|w|$  のように、構造に依存した無次元の因子  $\alpha$  が含まれると考えられる。平坦な界面に粒子一個が吸着していれば、 $\alpha$  は 1 のオーダーであり、粒子が界面から脱離することはない。仮に大連結構造中のジャミングした界面で  $\alpha$  が厳密にゼロであれば、すべての粒子はやがて脱離してしまい、液体 A・B 界面は連続的に減少して、最終的には巨視的な相分離が起こる。すると大連結構造は維持できなくなり、系全体はあくまでも弾性体ではなく、流体として振る舞う。文献 20 では粒子の界面からの離脱頻度をシミュレーションから計算して  $\alpha \leq 8 \times 10^{-3}$  という 1 と比較し

て非常に小さな値を得たが、厳密にゼロであるかどうかの決着はついていない。すなわち、バイジェルが最終的に固体なのか液体なのかは未解決の問題である。しかし、界面上の粒子間に強い引力相互作用が働いていれば、粒子は本当の意味でゲル(ネットワーク)を形成する。その場合、双連結構造は保持され、バイジェルは固体として振る舞う。しかし、バイジェルの安定性のために粒子間の引力相互作用が本質的な役割を果たしているかどうか不明である。

実験的に見ると、バイジェルの実現は限定的に成功しているといえる<sup>21)</sup>。これまでいくつかの系で試みられているが、水と2,6-ルチジンの混合系にシリカのコロイド粒子を加えた系で、バイジェルの生成が報告されている<sup>22)</sup>。この二つの溶液は下限臨界共溶温度をもつため、温度を上昇させることによって相分離が誘起される。この系のパラメータは  $a = 290 \pm 7 \text{ nm}$ ,  $\sigma_{AB} \approx 0.22 \times 10^{-3} \text{ J/m}^2$  ( $|w| \approx 10^4 k_B T$ ) であり、コロイド粒子の濃度は  $\phi_p = 0.02$  としている。図13は共焦点顕微鏡で得られたバイジェルの双連結構造であり、試料を調製してから7カ月後でも基本的に同じ双連結構造が保持されていることがわかる<sup>22)</sup>。図13の右図はさらに高解像度の共焦点顕微鏡写真であり、実際に粒子が曲がった界面に吸着している様子が観察されている(ただし、必ずしも粒子の単層膜にはなっていない)。このようにバイジェルのシミュレーションと実験の結果が整合しているように見えるが、実はそれぞれで用いられている粒子の大きさのスケールがかなり異なることが比較の上での問題になっている<sup>18)</sup>。また、粒子の濡れ性パラメータの $\gamma$ 依存性や、バイジェルのレオロジー的性質も今後の研究課題である。さらに、液体A・B界面の厚さ $\xi$ が粒子サイズ $a$ よりもはるかに大きいような状況も学術的に興味を持たれる。

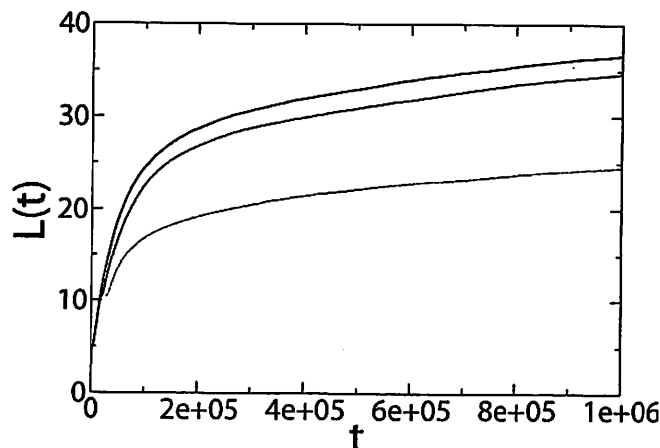


図12 バイジェルにおける特徴的長さ  $R(t)$  の時間発展。上の曲線: 液体AとBの組成が対称で、 $\phi_p = 0.2$  の場合(図11に対応)。真ん中の曲線: 液体AとBの組成が非対称で、 $\phi_p = 0.2$  の場合。下の曲線: 液体AとBの組成が非対称で、 $\phi_p = 0.25$  の場合。文献20から許可を得て転載。

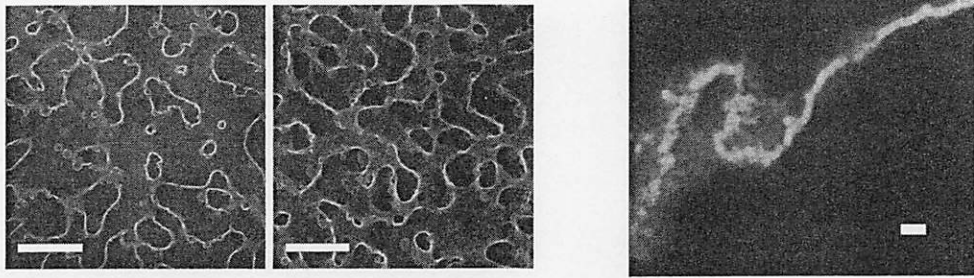


図13 (左図)水、2,6-ルチジン、シリカコロイドから成るバイゼルの蛍光共焦点顕微鏡写真。シリカコロイドの体積分率は $\phi_p=0.02$ である。左は試料調製1週間後、右は試料調製7ヶ月後の写真。スケールバーは100 $\mu\text{m}$ 。(右図)粒子が吸着した界面の高解像度写真。スケールバーは1 $\mu\text{m}$ 。文献22から許可を得て転載。

## おわりに

本章では「微粒子安定化エマルションの生成原理」と題して、相分離の原理、界面張力、粒子の界面吸着の熱統計力学、相分離のダイナミクス、バイゼルなどについて解説した。特に粒子の界面吸着に関しては、粒子の濡れ性が本質的であることを強調したつもりである。しかし、PEではいくつかの著しい非平衡性が存在するため、MEのように熱統計力学の枠組みですべてを理解するのは難しい。したがって、全体を通じてPEとMEの類似点や相違点を意識しながら説明を行ってきた。実際のところ、液体と粒子の組成を与えられたところで、現時点では相挙動や構造を理論的に予測することはできていないので、本章の題目はやや大仰であったと感じている。しかし、PEはチャレンジングな課題が残されている将来的に魅力的な研究分野でもあり、本書がきっかけとなってPEに対する興味が広がれば、筆者として本章を執筆した目的を達成したことになる。

## 謝辞

本章を執筆するにあたって加藤直氏(首都大学東京)および野々村美宗氏(山形大学)との議論が大変有益であった。

## 参考文献

- 1) S. U. Pickering, *J. Chem. Soc.* 9, 2001 (1907).
- 2) W. Ramsden, *Proc. R. Soc. London, Ser. A* 72, 156 (1903).
- 3) S. Jiang and S. Granick, *Langmuir* 24, 2438 (2008).
- 4) Y. Hirose, S. Komura, and Y. Nonomura, *J. Chem. Phys.* 127, 054707 (2007).
- 5) B. P. Binks and T. S. Horozov, *Colloidal Particles at Liquid Interfaces* (Cambridge University Press, Cambridge, 2006).
- 6) S. A. Safran, *Statistical Thermodynamics of Surface, Interface, and Membranes* (Addison-Wesley, New York, 1994). 好村滋行訳, 「コロイドの物理学」, 吉岡書店 2001.
- 7) S. Komura, Y. Hirose, and Y. Nonomura, *J. Chem. Phys.* 124, 241104 (2006).
- 8) S. A. Safran and T. Tlusty, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* 100, 252 (1996).
- 9) D. Vella, P. Aussillous and L. Mahadevan, *Europhys. Lett.* 68, 212 (2004).
- 10) A. B. Subramaniam, M. Abkharian, L. Mahadevan and H. A. Stone, *Nature* 438, 930 (2005).
- 11) A. B. Subramaniam, M. Abkharian, L. Mahadevan and H. A. Stone, *Langmuir* 22, 10204 (2006).
- 12) A. B. Pawar, M. Caggioni, R. Ergun, R. W. Hartel and P. T. Spicer, *Soft Matter* 7, 7710 (2011).
- 13) A. Onuki, *Phase Transition Dynamics* (Cambridge University Press, Cambridge, 2002).
- 14) I. M. Lifshitz and V. V. Slyozov, *J. Phys. Chem. Solids* 19, 35 (1961).
- 15) K. Binder and D. Stauffer, *Phys. Rev. Lett.* 33, 1006 (1974).
- 16) E. D. Siggia, *Phys. Rev. A* 20, 595 (1979).
- 17) M. J. A. Hore and M. Laradji, *J. Chem. Phys.* 126, 244903 (2007).
- 18) M. E. Cates and P. S. Clegg, *Soft Matter* 4, 2132 (2008).
- 19) K. Stratford, R. Adhikari, I. Pagonabarraga, J.-C. Desplat, and M. E. Cates, *Science* 309, 2198 (2005).
- 20) E. Kim, K. Stratford, R. Adhikari and M. E. Cates, *Langmuir* 24, 6549 (2008).
- 21) P. S. Clegg, E. M. Herzig, A. B. Schofield, S. U. Egelhaaf, T. S. Horozov, B. P. Binks, M. E. Cates and W. C. K. Poon, *Langmuir* 23, 5984 (2007).
- 22) E. M. Herzig, K. A. White, A. B. Schofield, W. C. K. Poon and P. S. Clegg, *Nature Materials* 6, 966 (2007).