

マイクロエマルションの現象論

Phenomenological Theories of Microemulsions



好村 滋行

東京都立大学大学院 理学研究科 化学専攻
〒192-0397
東京都八王子市南大沢 1-1

Shigeyuki KOMURA

Department of Chemistry, Faculty of Science
Tokyo Metropolitan University,
1-1, Minamiosawa, Hachioji-shi, Tokyo
192-0397, JAPAN

Abstract: We present an overview of the modern study of soft matters from the point of view of condensed matter physics. The common feature of a soft matter is the presence of a mesoscopic length scale which necessarily plays a key role in determining properties of the system. As an example of a soft matter, we consider a microemulsion which consists of water, oil, and surfactant. Microemulsions are known to be thermodynamically stable, and show rich phase behaviors. The importance of phenomenological approaches to such a complex system is stressed by explaining lattice spin models, Ginzburg-Landau theories, and membrane curvature elasticity theories. All of these theories are successful in understanding the basic properties of microemulsions. Finally, recent experimental and theoretical findings on polymeric microemulsions are briefly reviewed.

Key words: Soft Matter, Microemulsion, Phenomenological Theory, Ginzburg-Landau Theory, Polymeric Microemulsion

1 ソフトマター物理

最近、物理の世界では「ソフトマター物理」という分野が脚光を浴びている。この言葉がいつから用いられるようになったのか正確にはわからないが、少なくとも1992年のReviews of Modern Physics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⁾。一方、ソフトマターとほぼ同義の“Complex fluids”（複雑流体）という総称も存在し、これは1985年にエクソン研究所で開かれたシンポジウムにおいて最初に使われた。ソフトマターの定義は研究者によって異なるが、基本的には高分子、両親媒性分子、コロイド、エマルション、液晶、生体物質、ガラス、粉体などの物質を意味すると考えてよい。これまで主に固体を扱うことを得意としてきた物性物理学者が、柔らかくて、ぐにゃぐにゃした複雑な物質に関心を持ち始めたのだ。

ソフトマターに共通する重要な特徴の一つとして、その構成分子が比較的大きいことが挙げられる。その結果として、物質中にメソスコピックな長さのスケール（10

～1,000 nm 程度）を持つ構造が出現する。例えば、高分子溶液中の高分子鎖のフローリ半径、コロイド粒子やベシクル、マイクロエマルション・ドロプレットの大きさはすべて数十から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、ある物質中の特徴的な長さを 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。通常の固体では G の値がおおよそ $10^{10} \sim 10^{11}$ Pa であるのに対し、例えば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「ソフト」な応答を示す。

ソフトマターの構成分子が原子サイズよりも大きいことは、当然そのダイナミクスにも大きな影響を及ぼす。仮に内部構造程度の大きさを拡散するのに必要な時間を、その系の特徴的時間 τ とすれば、 D を拡散定数として $\tau \sim L^2 / D$ となる。単純液体では $\tau \sim 10^{-12}$ s なので、瞬時に運動が緩和してしまうが、ソフトマターでは $10^{-3} \sim 1$ s のように非常にゆっくりとしたダイナミクスが現れる。このように、ソフトマターは小さな外場で大きな

連絡者：好村 滋行
E-mail: komura@comp.metro-u.ac.jp

構造変化を示し、しかも絶えず非平衡条件下にさらされていることになる。近年、ソフトマターが非線形、非平衡統計物理学の恰好の研究対象と見な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、研究すべき課題が数多く残されていることは言うまでもない。

2 現象論的アプローチ

とは言っても、物理学者はソフトマターのような複雑な物質を一体どのように扱おうというのだろうか？ここで「現象論」という考え方が重要な役割を果たす。極論かもしれないが、物理学とは複雑な現象の本質と特徴を捕えるための近似を与える学問である。ただし、その近似は的を得たものでなければ意味がない。どのような近似をするかということ、どのような長さあるいは時間のスケールで現象を捉えるかということと同じである。このように、注目するスケールに応じて、現象に対応するモデルを構築することを「現象論的アプローチ」と呼ぶ。

一般にソフトマターを物理的に理解するとき、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なく、現象に応じてうまく粗視化した記述が重要となる。このようなアプローチは、de Gennesが液晶と高分子の理論に対して最初に適用し、冒頭で述べたように、彼は1991年にノーベル物理学賞を受賞した²⁾。このような研究の方向性に基づいて、その後の物性物理学が獲得した新しい概念については、Wittenの素晴らしいレビュー³⁾があるので一読をお勧めしたい。また、ソフトマター全般について書かれた比較的コンパクトな解説としては、文献4が適当であろう。さらに、最近では文献5のような教科書も出版されているので、あわせて参照していただきたい。

残念ながら、短い本稿でソフトマターのすべてを概観することはできない。ここでは、話を両親媒性分子から成るマイクロエマルジョンに限定して、現象論的アプローチの一端を紹介するつもりである。物理的視点で両親媒性分子について解説した本もいくつか挙げておくので、詳しくはそちらを参照していただきたい^{6,7,8)}。あらかじめ断っておきたいのは、現象論的な見方というのは決して万能ではなく、あくまでも一つの切り口に過ぎないということである。それぞれの研究者にとって理解し易い得意なスケールがあり、それらが有機的にうまく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。

3 両親媒性分子

水と油を混合して放置しておくとかやがて二相に分離し

て、上下の油と水の間には水平な界面を形成する。これは、水と油の間に大きな表面張力 ($3\sim 5 \times 10^{-2} \text{ J/m}^2$) が働いており、接触面積をできるだけ小さくしようとする結果である。ところが、ここに界面活性剤（以下、活性剤と略す）のような両親媒性分子を加えると、系の性質は一変する。水中に油が存在すると、活性剤は疎水基を油の方に向けて配向吸着することによって、水との接触を避けようとする。この結果、実効的な表面張力が著しく低下する。こうして作られる水と油が混ざった溶液は熱力学的に安定であり、「マイクロエマルジョン」と呼ばれる。

活性剤の存在によってなぜ表面張力が下がるのか、もう少し詳しく触れておこう。それは、以下のような分子吸着のメカニズムによる。簡単のために、ほとんど水にも油にも溶けない活性剤を考える。この活性剤を水と油の系に加えていくと、活性剤はまず水と油の界面に吸着し、活性剤分子一個当たりの面積 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 をとるのであろう。それ以上に活性剤の量を増やすと、より多くの活性剤を吸着させようとして、 $\Sigma \approx \Sigma_0$ を保ったまま、水と油は互いに入り組んだ複雑な構造をとって界面の面積を稼ぐ。このような状態の界面を「飽和」と言う。平らな膜面の、分子一個当たりの自由エネルギーを f_0 とすると、飽和状態では

$$\left(\frac{\partial f_0}{\partial \Sigma} \right)_{\Sigma=\Sigma_0} = 0 \quad (1)$$

が成り立ち、これは表面張力が実効的に効かなくなることを表している。

さらに活性剤の濃度を増やすと、疎水基同士が集まって水との接触を避ける以外に方法がなくなる。このようにして活性剤水溶液中での自己会合現象が起こり、ミセルやベシクル、その他の多彩な液晶構造（ラメラ相、ヘキサゴナル相、キュービック相など）を形成することが知られている。

4 マイクロエマルジョンの相挙動

マイクロエマルジョンには、基本的に三つのタイプがある (Fig. 1 参照)。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（ドロプレット）が水中に分散している。この状態は油の過剰相と共存し (Fig. 1(a))、二相間の巨視的な表面張力は非常に小さくなる (10^{-4} J/m^2)。W/O (water-in-oil) マイクロエマルジョンではすべてが逆になり、この相は水の過剰相と共存する (Fig. 1(c))。さらにある条件のもと

では、三相共存という状況が実現する。共存する三相の中で、真中に位置する相は「ミドル相」と呼ばれる。ミドル相では、ほぼ等量の水と油が互いに複雑に入り組んで、スポンジのような双連結構造をとっている (Fig. 1 (b))。ちなみにスポンジ構造の典型的な大きさは 10^{-9} m 程度である。

マイクロエマルションは、温度や成分比を変化させると複雑な相挙動を示す。特別な場合として、等量の水と油に活性剤を加えていった場合の相図 (概略図) を Fig. 2 に示した⁹⁾。この相図は形から「フィッシュ (fish)」と呼ばれることがある。図中の L_{α} はラメラ相、また、2, 3 はそれぞれ二相共存、三相共存状態を意味する。この相図によると、三相共存はある温度範囲や成分範囲のみで起こり得ることがわかる。二つの二相共存状態に挟まれた領域は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ションが現れる。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になる。フィッシュの背骨に対応する

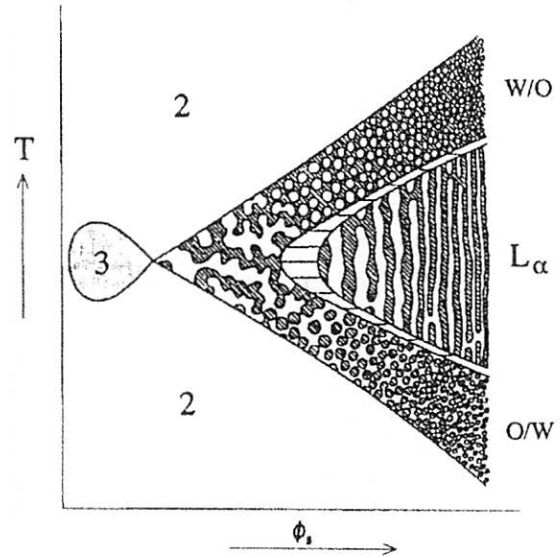


Fig. 2 等量の水と油に活性剤を加えた時の相図。縦軸は温度、横軸は活性剤の体積分率。文献4より転載。

温度では、活性剤の強さが水と油に対してちょうど釣り合っている。

水と油に両親媒性分子を加えただけで起こるこのような多彩な振舞いを、個々の分子状態やすべての分子間相互作用を考慮して再現することは、現代の計算機の能力でも遠く及ばない。もしかしたら将来において計算が可能になるかもしれないが、物理の立場としては何かしら工夫をして現象を理解したい。そこで、前節で説明した「現象論的アプローチ」が有用となる。以下ではマイクロエマルションを例にして、幾つかの現象論的アプローチについて説明する。便宜上、まず格子スピンモデル、Ginzburg-Landau 理論、膜の弾性論の三つに大別して話を進める。次に膜の弾性論に基づいて、マイクロエマルションの相挙動を部分的に説明する。最後にブロックコポリマーが関与するマイクロエマルションについて解説する。

5 格子スピンモデル

最も簡単な例として、 $\sigma_i = \pm 1$ というスピン変数で表されるイジングモデルを考える。イジングモデルはもともと磁性体に対するモデルとして考案された。ここでは、次のようにして格子上的任意のスピン配置をマイクロエマルションに対応させる。すなわち、隣り合う格子上的スピンが共に上向きの場合には、それらの格子をつなぐボンド上に「水」分子が存在すると考える。同様に、隣り合うスピンが共に下向きの場合には、ボンド上には「油」分子が存在する。さらに、上向きスピンと下向きスピンが隣り合う場合には、活性剤分子の「親水

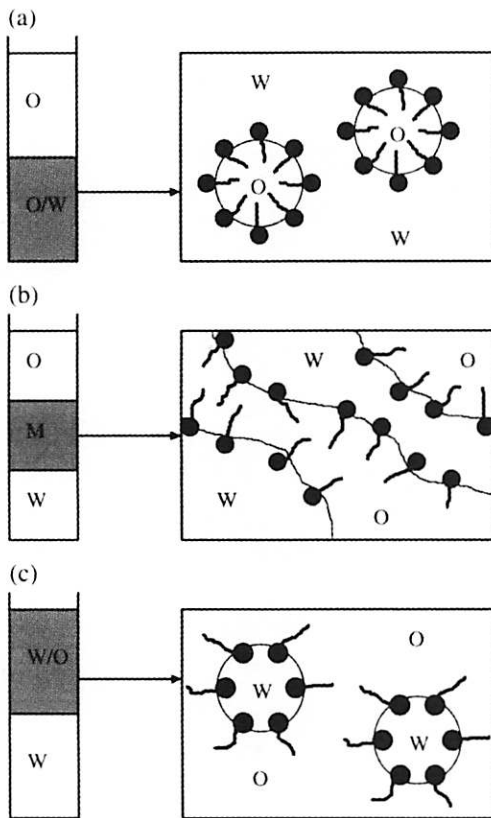


Fig. 1 左は試験管内の相分離の様子。右はマイクロエマルションのマイクロ構造。活性剤の親水部は黒丸、疎水部は実線で表している。(a) 過剰な油と共存する O/W マイクロエマルション (二相共存)。(b) 過剰な油および水と共存するミドル相。ミドル相は双連結構造をもつ (三相共存)。(c) 過剰な水と共存する W/O マイクロエマルション (二相共存)。

部」が上向きスピんに、「疎水部」が下向きスピんに対応すると考える。ある格子上一個のスピンは、複数（立方格子であれば六個）の異なった分子に共有されることになる。

このような対応関係に基づいて、臨界現象の研究で有名な Widom は次のようなハミルトニアンを提案した¹⁰⁾。

$$H = -J \sum_{\langle i,j \rangle} \sigma_i \sigma_j - M \sum_{\langle\langle i,k \rangle\rangle} \sigma_i \sigma_k \quad (2)$$

ここで、第一項の和は隣接格子対について、第二項の和は格子定数の2倍だけ離れた格子対についてそれぞれとる。相互作用エネルギーは、それぞれ $J > 0$, $M < 0$ のように選ばれる。この組み合わせでは、 $++--++--$ のようなスピン配置のエネルギーが低くなり、順に水、活性剤、油、活性剤、水…のように対応する。Widom のモデルでは、水や油の過剰相、一様相、ラメラ相などが記述できる。

Widom のモデルは最も簡単で、かつ意味のある格子スピンモデルの一例であり、これで説明できる現象もあれば、そうでないものもある。そのような視点で、格子スピンモデルの様々な拡張が行われている。例えば、スピン変数が $S_i = 1$ (水), $S_i = -1$ (油), $S_i = 0$ (活性剤) の三つの値をとる「三成分モデル」や、活性剤の配向性を考慮した「ベクトルモデル」などが提案され、前述の相挙動を再現する試みがなされてきた。格子スピンモデルの詳細については、文献6を参照していただきたい。

格子スピンモデルで対象とする長さのスケールは、およそ分子の大きさに対応する。しかし、分子の内部構造はほとんど無視されており、何よりも重要な点は、 J や M のような相互作用エネルギーがあくまでも現象論的に決められるということである。従って、格子スピンモデルはハミルトニアンから出発するアプローチではあるが、量子力学的に計算される現実の分子間ポテンシャルを用いたアプローチとは本質的に記述のレベルが異なる。それにもかかわらず、格子スピンモデルによってマイクロエマルションの様々な性質が再現されることは、現象論の大きな強みである。

6 Ginzburg-Landau 理論

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。出発点としてハミルトニアンは用いず、現象論的自由エネルギーを考察し、これを「Ginzburg-Landau 自由エネルギー」と呼ぶ。Ginzburg-Landau 自由エネルギーは、原理的には前節で述べた格子スピンモデルを粗視化することによって求まるが、実際には系の対称

性などから決められることが多い。

具体例を挙げて説明しよう。マイクロエマルションの秩序変数として、局所的な水と油の濃度差 $\psi(r)$ を導入する。Teubner と Strey によって提唱された、マイクロエマルションを表現する最も簡単な自由エネルギー汎関数は

$$F[\psi(r)] = \int dr [A(\nabla^2 \psi)^2 - B(\nabla \psi)^2 + C\psi^2] \quad (3)$$

と与えられる¹¹⁾。ただし、現象論的係数 A , B , C はすべて正の定数である。これらの係数は、統計力学的には(2)式のようなハミルトニアンの分配関数を計算することによって求まり、その場合、 J や M で表現できる。(3)式はもともとマイクロエマルションの X 線や中性子散乱の実験結果を説明するために用いられた。それらの実験によると、水・水間の構造関数は有限の波数でピークをもち、また高波数側では q^{-4} で減衰することが一般的に観察される。(3)式に基づく、構造関数は $S(q) \propto (Aq^4 - Bq^2 + C)^{-1}$ となり、実験結果の特徴をうまく捉えている。その他にも、例えば水と油を等体積に保ったまま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、ピーク値は減少する。このような効果は、基本的に(3)式の現象論的係数を変化させることによって説明できる。

もちろん、(3)式のような簡単な自由エネルギーで表現できるマイクロエマルションの性質には限界があり、例えばこのままでは一相状態しか記述できない。Gompper と Schick は上のモデルを拡張して、三相共存を表現する自由エネルギーを提唱した⁶⁾。彼らのモデルでは(3)式の $C\psi^2$ を三つの極小をもつポテンシャルで置き換え(例えば、 ψ^6 まで展開する)、 B の ψ 依存性も考慮するなどの工夫をしている。

(3)式では $C > 0$ であるため、局所的には $\psi = 0$ が安定になり、マイクロエマルションは高温側の一様相として表現されていることになる。これは、熱的な揺らぎによって局所的な構造(水と油の分離)が誘起されるとする立場である。この点をふまえた別の拡張として、活性剤の濃度 ρ を新たな秩序変数として導入し、 ψ と ρ の二つの秩序変数から成る自由エネルギーモデルを構築する方向性もある¹²⁾。その際、 ψ と ρ のどのようなカップリングを導入するかが重要となる。マイクロエマルションの場合 $\psi \rightarrow -\psi$ という変換に対して自由エネルギーが不変であることから、 $\rho\psi^2$, $\rho(\nabla\psi)^2$, $\psi^2(\nabla^2\rho)$ などのカップリング項が可能となる。特に $\rho(\nabla\psi)^2$ というカップリングは、水と油の界面に活性剤が吸着することを意味している。このような議論を対称性の考察という。ただし、この二秩序変数モデルでは、マイクロエマルション

が高温相ではなく低温相として表現されていることに注意する必要がある、(3)式の一変数モデルとは本質的な違いがある。このように、マイクロエマルションの記述にはまだ根本的な問題が残されている。

7 膜の弾性論

前述のように、活性剤は水と油の間で単層膜を形成する。その際、活性剤分子は単層膜の面内で流動性を持ち、膜全体を二次元流体とみなすことができる。このように膜面がすでに形成されているとして、その弾性的、統計的性質を議論するのが膜の弾性論の立場である。近年、物理学者によって膜に関する研究が爆発的に進められているのも、主にこのアプローチに基づいている。

膜の局所的な自由エネルギーは、分子当たりの面積 Σ と、膜面の形状を表す二つの主曲率 $c_1=1/R_1$ と $c_2=1/R_2$ を用いて記述される。ただし、 R_1 と R_2 は主曲率半径である。分子当たりの面積については、3節で説明したように、膜面が飽和すると $\Sigma \approx \Sigma_0$ でほぼ一定になる。そのため界面には曲率の自由度のみが残され、単位面積当たりの膜面の自由エネルギーとしては

$$f_b(c_1, c_2) = \frac{1}{2} \kappa (c_1 + c_2 - 2c_0)^2 + \bar{\kappa} (c_1 - c_2)^2 \quad (4)$$

という形を考える。これは、1973年に Helfrich によって提唱された曲げ弾性エネルギーである¹³⁾。ここで、 κ と $\bar{\kappa}$ は独立な弾性定数である。微分幾何の言葉で、上式の $(c_1 + c_2)/2$ と $c_1 c_2$ はそれぞれ平均曲率とガウス曲率に対応している。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。例えば非イオン性界面活性剤の場合、温度を変化させることによって、自発曲率は正から負へと符号が反転する。自発曲率がゼロになるのは、相図上でフィッシュの背骨に対応する温度である。ここでは、活性剤の極性頭部を外側にして膜面が曲がっている状態を $c_0 > 0$ とする。(4)式の弾性エネルギーは $c_1 = c_2 = c_0$ で最小(ゼロ)になることに注意していただきたい。

以下では、曲げ弾性エネルギーとマイクロエマルションの相挙動がどのように関係しているかを説明する。水と油がほぼ等量で、少量の活性剤分子を含む系を考えよう。すなわち、水と油と活性剤の体積分率をそれぞれ ϕ_w, ϕ_o, ϕ_s と定義し、 $\phi_w \approx \phi_o \gg \phi_s$ とする。活性剤分子はすべて界面に吸着して、厚さ l の膜を形成していると仮定する。次に O/W マイクロエマルション中では、半径 $1/c_0$ の球状油滴が分散していると考えられる。単位体積当たり n 個の球状油滴が含まれるとすると、活性剤の体積分率は $\phi_s = n 4\pi l / c_0^3$ となる。一方、O/W マイクロエマルション中の油の体積分率は $\phi_{o/w} = n (4\pi/3) / c_0^3$ で与えられ

るので、 $\phi_{o/w} = \phi_s / (3 l c_0)$ の関係が成り立つ。従って、 ϕ_s が小さすぎると油の一部しか水に溶解できず、残りの油は過剰相としてマクロに分離して、4節で述べた二相共存状態になる。この現象を「エマルション化失敗」と言う。

さて、このようにしてできた二相間の表面張力はどのようになるだろうか? 過剰な油と 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、これは最適な曲率 c_0 ではない。エントロピーの効果を無視すれば、面積を δA だけ増やすために必要なエネルギーは $\delta F = [f_b(c_1 = c_2 = 0) - f_b(c_1 = c_2 = c_0)] \delta A = 2\kappa c_0^2 \delta A$ となる。よって、実効的な表面張力は

$$\gamma = \frac{\delta F}{\delta A} = 2\kappa c_0^2 \quad (5)$$

で与えられる。典型的な値として、 $\kappa = 1 k_B T$ 、 $1/c_0 = 10^{-8} \text{ m}$ を代入すると $\gamma = 10^{-4} \text{ J/m}^2$ となり、4節で述べた値と定性的に一致している。

活性剤の濃度を増やしていけば、すべての油を水に溶かすことが可能であり、一相状態のマイクロエマルションになる。この時の活性剤の濃度は、ほぼ $\phi_s = (3 l c_0) \phi_o$ で与えられる。ただし一相状態においては、球状や円柱状の油滴の競合が起こる¹⁴⁾。

8 双連結マイクロエマルション

再び $\phi_w = \phi_o = 1/2 \gg \phi_s$ で、しかも $c_0 = 0$ の場合を考える。すると、最もエネルギーの低い状態は平坦な膜面であり、現実にはラメラ相に対応するはずである。ラメラ相において、単層膜間の距離はおよそ $d = l \phi_o / \phi_s = l / (2\phi_s)$ で与えられる。しかし、 ϕ_s が小さい場合、ラメラ相よりも乱れた双連結マイクロエマルションが安定であることが知られている。この相を説明するためには、前節で無視したエントロピーの効果が重要となる。

実験的に κ は数 $k_B T$ のオーダーであることが知られており、膜面は熱揺らぎの影響を強く受ける。膜面の熱揺らぎを考える際に重要な物理量として、

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

で定義される「不屈長」がある。ただし、 a は分子程度の長さである。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。典型的な不屈長の値は $\xi = 10^{-8} \text{ m}$ 程度である。 $d < \xi$ (すなわち $\phi_s > l/\xi$) の時、ラメラ相は安定化される。逆に $d > \xi$ (すなわち $\phi_s < l/\xi$) であれば、膜はエントロピーを稼ぐために大きく揺らぐ。これが乱れた双連結マイクロエマルション相の物理的起源である。この様子を Fig. 3 に示してある。それでは、 ϕ_s が小さい時になぜ一相状態ではなく、

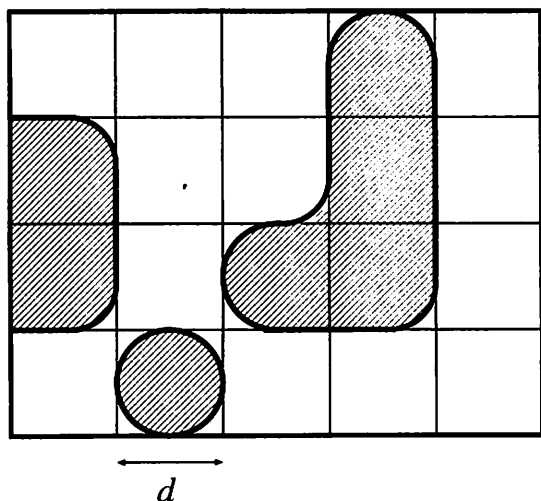


Fig. 3 ランダムな双連結マイクロエマルジョンのモデル。斜線は水、実線は界面活性剤、残りは油に対応する。

三相共存状態になるのでしょうか？

これは、以下のようにして定性的に理解することができる¹⁵⁾。系全体を一辺が λ の立方体のセルに分割し、各々のセルは水または油で占められているとしよう。すると単位体積中のセルの数は $1/\lambda^3$ である。隣り合うセルが水と油で占められている時、間の界面に活性剤が吸着していると考えられる。水と油のセルの混合エントロピーは

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

のように、セルの数に比例して増大する。従って、 λ を小さくすればするほど S を大きくすることができるため、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、 λ 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ことは、曲げ弾性エネルギー的に不利である。つまり、曲げ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ジョン相は 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。

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ジョンについて議論してきた。これは(4)式の自発曲率 c_0 が非常に小さい場合に観察される。自発曲率の絶対値がゼロから大きくずれた場合、本来は一つ一つが切り離されたドロプレット構造が予想される。ところが cryo-TEM を使った最近の新しい研究では、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わかった¹⁶⁾。実験的に観察された双連結ネットワーク構造は、多数の Y 字型の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とジャンクションの競合が本質的なモデルを提案した^{17,18)}。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舞い、ジャンクションが f 個の手をもつ場合、単位体積当たりの自由エネルギーは

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

となる。ここで、 ε_f はジャンクション当たりの曲げ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 $(+\phi_0^2)$ に打ち勝って相分離が起こる。この時、ジャンクションのエントロピー増大は、チューブの並進エントロピーの減少を上回る。

9 高分子マイクロエマルジョン

最後に少し話題を変えて、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。一般にブロックのメルトではミクロ相分離の結果、様々な周期構造が生み出される¹⁹⁾。さらに AB ブロックを、A ホモポリマー (A モノマーだけから成る高分子) および B ホモポリマーと混合させると、AB ブロックが二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、混合のエントロピーは損をする。この点は低分子系でも同じである。ただし、高分子に特有な性質は、ブロックが界面に吸着すると高分子が引き伸ばされ、伸長のエントロピーも損をすることである。また、ブロックは単独で種々の秩序構造を形成することができるが、低分子の活性剤ではそのようなことは起こらない。以上のような点において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。

最近 Bates らは、高分子三元系のラメラ相と二相共存状態の間に、乱れたマイクロエマルジョン相が存在することを発見して、注目を集めた²⁰⁾。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マイクロエマルジョンのそれ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」と名付けた。高分子マイクロエマルジョンの物理的起源として、Bates 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と考えた。これは本当に正しいであろうか？

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。従って、いわゆる平均場理論（揺らぎを無視した理論）による取り扱いであっても、現実の系をかなり定量的に説明することができる。高分子系に対するセルフコンシステントな平均場理論の枠組は、30年以上前にEdwardsによって定式化されており、最終的には外場中の一本鎖の問題を解くことになる。ところが、一樣状態を扱うのにEdwards理論は適しているものの、ドメイン構造を作っている系の取扱いは難しいという問題があった。そのため、Edwards理論にさらに近似を加える形で、様々な理論が考案されてきた。しかし、近年、セルフコンシステントな平均場理論に対して、近似を用いずに直接的に解くという方法がMatsenらによって示された²¹⁾。Matsenの計算により、ブロックの様々な近似理論が統一的に整理されるようになった。高分子の平均場理論の粗視化のレベルは、前述の格子スピンモデルとGinzburg-Landau理論の中間に位置すると考えてよからう。

筆者らもMatsenとは異なる方法でセルフコンシステントな平均場理論の方程式を解き、高分子三元系における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って誘起されるものではなく、秩序構造のないミクロ相分離として捉えられることを主張した^{22, 23)}。Fig. 4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

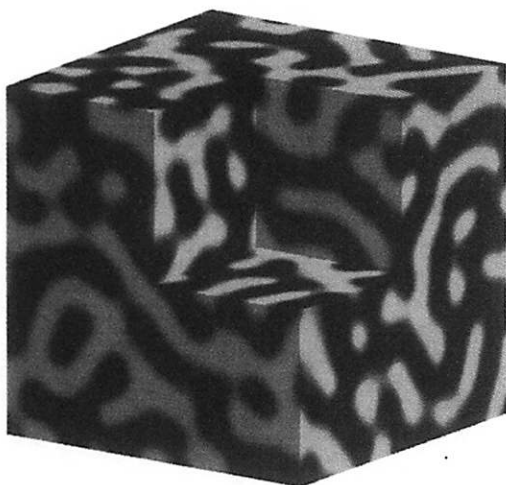


Fig. 4 セルフコンシステントな平均場理論を用いて得られた、双連結構造をもつマイクロエマルジョン。黒い部分と白い部分が、それぞれAモノマーとBモノマーが多い部分に対応する。文献23より転載。

えることによって、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²⁴⁾。このような現象も、前述の曲げ弾性エネルギーを用いて説明されている²⁵⁾。

10 終りに

本稿ではソフトマターの一例として、界面活性剤を中心とする両親媒性分子に注目し、物性物理学の立場からどのような現象論的なアプローチがなされているかを概観した。物理学者でさえ、現象論は大雑把でいい加減な理論と考える人もいるようだが、これは誤りだと思う。現象論を構築するためには鋭い物理的センスが要求される。このような手法に少しでも興味を持っていただければ、この論文の目的は果たせたことになる。

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, 1992).
- 3) T. A. Witten, *Rev. Mod. Phys.*, **71**, S367 (1999).
- 4) W.M. Gelbart and A. Ben-Shaul, *J. Phys. Chem.*, **100**, 13169 (1999).
- 5) 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).
- 6) G. Gompper and M. Schick, *Self-Assembling Amphiphilic Systems* (Academic Press, 1994).
- 7) Edited by W.M. Gelbart, A. Ben-Shaul and D. Roux, *Micelles, Membranes, Microemulsions, and Monolayers* (Springer-Verlag, 1994).
- 8) 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).
- 9) R. Strey, *Colloid. Polym. Sci.*, **272**, 1005 (1994).
- 10) B. Widom, *J. Chem. Phys.*, **84**, 6943 (1986).
- 11) M. Teubner and R. Strey, *J. Chem. Phys.*, **87**, 3195 (1987).
- 12) S. Komura and H. Kodama, *Phys. Rev.*, **E55**, 1722 (1997).
- 13) W. Helfrich, *Z. Naturforsch.*, **28c**, 693 (1973).
- 14) S. A. Safran, L. A. Turkevich and P. A. Pincus, *J. Physique Lett.*, **45**, L19 (1984).
- 15) D. Andelman, M. E. Cates, D. Roux and S. A. Safran, *J. Chem. Phys.*, **87**, 7229 (1987).
- 16) A. Bernheim-Grosswasser, T. Tlusty, S. A. Safran and Y. Talmon, *Langmuir*, **15**, 5448 (1999).
- 17) T. Tlusty, S. A. Safran, R. Menes and R. Strey, *Phys. Rev. Lett.*, **78**, 2616 (1997).
- 18) T. Tlusty, S. A. Safran and R. Strey, *Phys. Rev. Lett.*, **84**, 1244 (2000).
- 19) F.S. Bates and G.H. Fredrickson, *Physics Today*, **52**, 32 (1999).
- 20) 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).

- 21) M.W. Matsen and F.S. Bates, *Macromolecules*, 29, 1091 (1996).
- 22) H. Kodama, S. Komura and K. Tamura, *Europhys. Lett.*, 53, 46 (2001).
- 23) S. Komura, H. Kodama and K. Tamura, *J. Chem. Phys.*, 117, 9903 (2002).
- 24) B. Jakobs, T. Sottmann, R. Strey, J. Allgaier, L. Willner and D. Richter, *Langmuir*, 15, 6707 (1999).
- 25) S. Komura and S. A. Safran, *Eur. Phys. J.*, E5, 337 (2001).
-