

塩水／イオン性界面活性剤／Cosurfactant／油系の3重臨界点近傍における マイクロエマルションの相挙動

横浜国立大学大学院工学研究科人工環境システム学専攻
國枝博信、青木玲子

マイクロエマルションとは

分子内に親水性の極性基と親油性の非極性基(多くの場合が炭化水素鎖)をもつ分子は界面に吸着し、その張力を大幅に低下させるので界面活性剤あるいは両親媒性物質と呼ばれる。界面活性剤分子は水、非極性有機溶媒(油と総称される)中で、親油基あるいは親水基が集合して、種々の自己組織体を形成する。よく知られている自己組織体には水中で形成されるミセルや油中で形成される逆ミセルがある。^{1,2)} そのほか、多種多様の液晶、あるいは2分子膜が溶媒中で閉じたベシクル(リポソーム)³⁾、逆ベシクル⁴⁻⁶⁾等が存在する。いくつかの自己組織体の模式図を図1に示す。界面活性剤分子の親水性が強い場合は水に対して界面活性剤分子層が凸の自己組織体を、また、親油性が強い場合は分子層は凹の曲率をもつ。

水／界面活性剤／油系で、界面活性剤を相対的に親水性から親油性に変化させると、水にミセル溶解し、その内部の親油基部分に油が可溶化した状態から、油中で逆ミセルを形成し、内部に水を可溶化した状態へ連続的に移行する。つまり、界面活性剤分子層の曲率を水に凸な状態から凹の状態へ連続的に変化させうる。このような水もしくは油を可溶化した系をマイクロエマルション(microemulsion, ME)と呼ぶ。

MEは乳化(emulsion)という語を用い

るが、可溶化系であり、熱力学的に安定な1液相である。界面活性剤分子層の平均曲率が0になる条件では、ME相は過剰の水相、油相と共存し3相領域を形成する。⁷⁾ 3相共存系を形成するMEはミドル相マイクロエマルションとか界面活性剤相と呼ばれる。また、相構造がsponge状であり、⁸⁾ 水、油の両者とも連続しているので、bicontinuous MEとも言われ、多くの工業的用途がある。⁹⁾

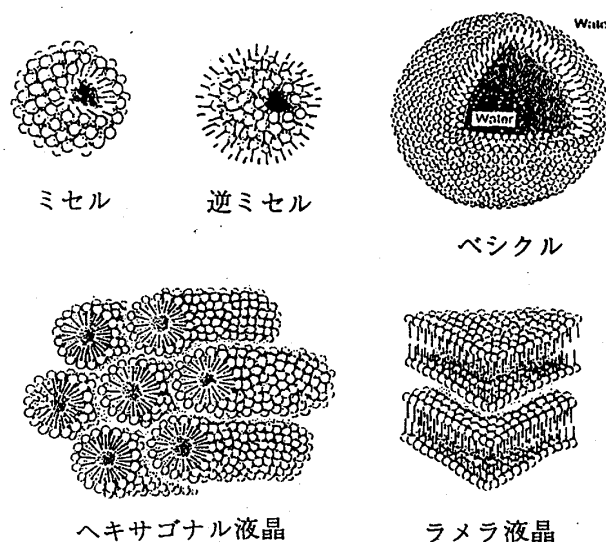


図1 界面活性剤分子の主な自己組織体模式図

Bicontinuous マイクロエマルションと3重臨界点

bicontinuous MEは3相領域の境界でミセル(もう一方の境界では逆ミセル)へ転移する。正確に述べると、3相境界に近づくと、ME中への水の可溶化量が増大し、また、界面活性剤分子が単分散状態で溶解していた過剰の水相中にミセルが形成される。そして、

研究会報告

境界においては油相存在下でME相と水相が等しくなる臨界溶解現象が起きる。このように他の相が存在下で共存する2相が臨界溶解現象を起こす点を臨界終点 (critical endpoint) と呼ぶ。もう一方の境界では水相存在下でME相と油相が等しくなる。つまり、3相領域は2つの臨界終点に囲まれている。3相領域の相挙動を模式的に表した図を図2に示す。曲線W, D, Oはそれぞれ水相、ME相、油相の軌跡を表す。また、K, Lは水相-ME相、油相-ME相の臨界線を示す。Kc, Lcはそれぞれ臨界終点を表す。2つの臨界終点に挟まれているため、3相領域内部では各相間の界面張力が

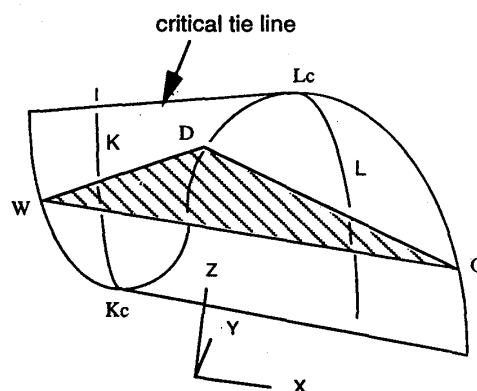


図2 3相領域の相挙動模式図

が極端に低下する超低界面張力 (ultra-low interfacial tension) 現象が観察される。¹⁰⁾

これら2つの臨界終点を近づけ、最後に一致させると、共存する3つの相が同時に臨界溶解現象を起こす3重臨界点に到達する。しかし、3重臨界点近傍での界面活性剤の実際の相挙動に関してはあまり良く分かっていないのが実情である。

界面活性剤の親水性・親油性を変化させる因子

実際の界面活性剤系で上記の相変化を得る方法について述べる。界面活性剤には親水基が解離しイオンとなるイオン性界面活性剤と解離しない非イオン界面活性剤がある。非イオン界面活性剤の親水基は多くの場合、ポリオキシエチレン鎖である。ポリオキシエチレン鎖は温度上昇と共にそのコンフォーメーションが変化し、双極子モーメントが減少するため、脱水和を起こす。すなわち、温度上昇と共に界面活性剤は相対的に親油性になるため、ある温度で3相領域が出現する。¹¹⁾ しかし、一定圧力において、水/非イオン界面活性剤/油系では3相領域は縮小し、3重臨界点に近づけることはできない。

臨界点の相律は次式で表される。¹²⁾

$$f = c - p + 2 - (p' - 1) \quad (1)$$

ここで、 f は自由度、 c は成分数、 p は相の数、 p' は臨界点で一致する相の数である。一定圧力下での3重点の相律は $f = c - 4$ となり、4成分以上が必要になる。

一方、イオン性界面活性剤は非イオン界面活性剤と異なり、温度変化による親水性・親油性の変化は小さい。したがって、通常、中鎖アルコール等の親油性の cosurfactant と組み合わせ、その混合割合を変える方法をとる。また、解離を抑制するために無機塩も添加する。すなわち、bicontinuous ME を生成する典型的なイオン性界面活性剤系は無機塩/水/イオン性界面活性剤/cosurfactant/油の5成分系である。⁷⁾ この5成分系においては、(1)式によると、一定圧力下で、もしあるとすれば、3重臨界点は臨界線になっている。つまり、一定圧力、温度の条件でも3重臨界点を発見できる可能性がある。イオン性界面活性剤5成分系で、界面活性剤を相対的に親水性から親油性へ移行させる変数は塩濃度およびイオン性界面活性剤/cosurfactant比(もしくは油/cosurfactant比)である。一定圧力、温度の条件で、この2変数の一つを固定し、もう一つの変数を変化させ

ることにより、図2に示す相変化が観測される。^{13, 14)}

ヘキサデシルトリメチルアンモニウムブロミド (CTAB) 系の3重臨界点

ヘキサデシルトリメチルアンモニウムブロミド (CTAB) は炭素鎖長16の典型的なカチオン性界面活性剤である。NaBr/水/CTAB/ブタノール/デカン5成分系では上記の3相領域が出現する。CTABの溶存状態を変化させる変数は前に述べたように、水中のNaBr濃度およびブタノール/デカン比である。図3に塩水/(ブタノール+デカン)重量比を1に固定した場合の相挙動を示す。縦軸に各相の容積分率、横軸にNaBr濃度をとってある。ブタノール/デカン比を30/70に固定して、塩濃度を変化させると、塩濃度増加と共にミセルの会合数が増加し、油(上相)のミセルへの可溶化量が増すため、下相の容積が増加する。ミセルが巨大化するため下相は光を散乱し、散乱光は青くなる。ついには界面活性剤は水から分離し、3相共存系が観測される。さらに塩濃度を増加すると、共存する油相はME相に可溶化されて、再び2相領域が観察される。このときはCTABは油(上相)中で逆ミセルを形成している。図3(a)では水相、油相がME相中に溶解しているが、もし、界面活性剤濃度の低い条件で同じ実験をすると、ME相が水相、油相へ溶解していくことが観察される。¹⁵⁾

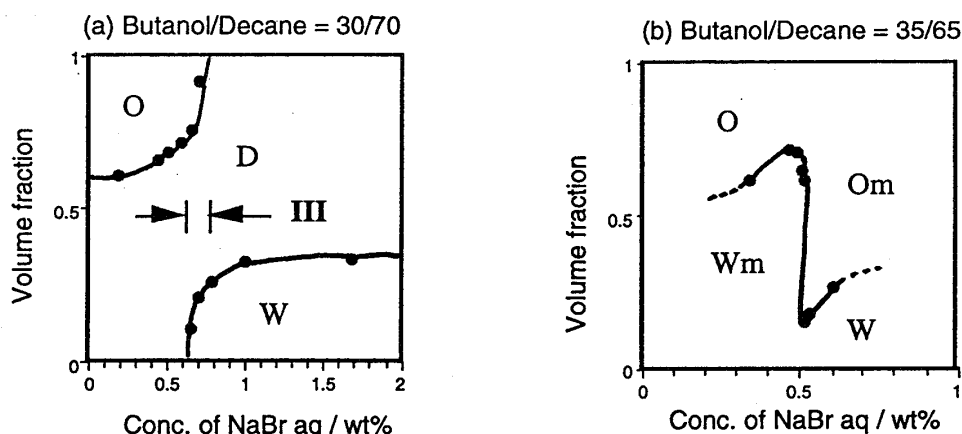


図3 NaBr aq/CTAB/butanol/decane系において、NaBr濃度、ブタノール/デカン比を変化させたときの体積分率の変化。ただし、温度25℃、活性剤濃度4%、NaBr aq/(butanol + decane) = 1/1 (wt/wt)。

ブタノール/デカン比を増加させて、同じ実験を行うと、3相領域を示す塩濃度の範囲は狭くなり、塩濃度約0.5%、ブタノール/デカン比が34.5~35/65.5~65付近で、3相領域は消滅する。このときの3相は三つとも青く光を散乱する現象が観察される。もちろん、3重臨界点は塩水/(ブタノール+デカン)重量比が1のところに存在する保証はない。しかし、3相領域が3重臨界点に向かって縮小するとき、水-油軸方向(図2のX軸方向)の縮小より、他の方向での縮小が先に起きることが理論的に明らかにされている。¹⁶⁾したがって、上記の組成は3重臨界点に極めて近いと考えられる。

3重臨界点よりブタノール/デカン比が多いときの相変化を図3(b)に示す。塩濃度が増加するにしたがい、下相(ミセル水溶液相)の体積が増加する。これは前と同様にミ

研究会報告

セルが巨大化し、油の可溶化量が増していることを示している。それと共に油相 (上相) も無色透明の状態から青く光を散乱するようになり、油相中にも逆ミセルが存在すると考えられる。3相領域は出現せず、可溶化量が極大に達すると、急速に相容積比が転換し、油相に水が多量に可溶化される。ただし、このとき、下相も青く光を散乱し、水相中にミセルが依然として残っていることが観測される。もちろん、より塩高濃度側では逆ミセル油溶液相と界面活性剤が単分散で溶けている過剰の水相の共存系になる。

以上の事実から、3重臨界点近傍の界面活性剤の相挙動としては次のことが考えられる。3重臨界点よりブタノール/デカン比が低い条件では、CTABとブタノールの界面活性剤分子層中での相溶性がよく、混合膜からなるミセル、逆ミセル、bicontinuous MEを形成する。塩濃度増加と共に、ミセルは限りなく巨大化し、bicontinuous MEとして、水から分離し、過剰の油相と共に3相領域を形成する。さらに高塩濃度ではbicontinuous MEへの油の可溶化量が増大し、連続的に逆ミセルへと転移する。一方、3重臨界点よりブタノール/デカン比が高い条件では、CTABとブタノール分子の相溶性が悪く、両者が分離傾向にあると考えられる。したがって、塩濃度増加と共にミセルの会合数は増していくが、同時にブタノールを多く含む逆ミセルが油相中に形成される。水相中のミセルが極大化する組成で、油相中での逆ミセルの極大化も起きる。さらに高塩濃度では、水相中のミセルは減少していき、油相中での逆ミセルが増加していると考えられる。つまり、3重臨界点はbicontinuous MEがミセル-逆ミセルと分離する点と考えられる。

参考文献

1. D. F. Evans, H. Wennerström, "The Colloidal Domain", VCH Publishers, Inc., New York (1994) .
2. R. G. Laughlin, "The Aqueous Phase Behavior of Surfactants", Academic Press, Inc., San Diego (1994) .
3. 野島庄七、砂本順三、井上圭三、"リポソーム"、南江堂 (1988) .
4. H. Kunieda, K. Nakamura, D. F. Evans, J. Am. Chem. Soc., 113, 1051 (1991) .
5. H. Kunieda, K. Nakamura, U. Olsson, B. Lindman, J. Phys. Chem., 97, 9525 (1993) .
6. H. Kunieda, V. Rajagopalan, in "Vesicles", M. Rosoff ed., Marcel Dekker, Inc., New York (1996) p. 79.
7. H. Kunieda, K. Nakamura, A. Uemoto, J. Colloid Interface Sci., 163, 245 (1994) .
8. R. Strey, W. Jahn, J. Phys. Chem., 92, 2294 (1988) .
9. C. Solans, H. Kunieda, ed., "Industrial Applications of Microemulsions", Marcel Dekker, Inc., New York, 1996年11月発行予定。
10. H. Kunieda, K. Shinoda, Bull. Chem. Soc. Japan, 55, 1777 (1982) .
11. H. Kunieda, M. Yamagata, Langmuir, 9, 3345 (1993) .
12. J. Zernike, Recl. Trav. Chim. Pays-Bas, 68, 585 (1949) .
13. H. Kunieda, J. Colloid Interface Sci., 122, 138 (1988) .
14. H. Kunieda, R. Aoki, Langmuir, in press.
15. H. Kunieda, K. Shinoda, J. Colloid Interface Sci., 75, 601 (1980) .
16. R. B. Griffiths, J. Chem. Phys., 60, 195 (1974) .