

## 第23 回熱測定ワークショップ

### 不均一系の熱力学—界面の機能を探る

#### 1. 分子/ナノ空間系にみる熱力学と構造論の接点

千葉大学理学部 金子克美

気体吸着のなかでも特に、2nm以下の細孔径を持つマイクロ孔への物理吸着はマイクロポアフィリングと呼ばれ、マイクロな構造論的な観点が重要にである。本論文ではナノレベルの細孔系への分子吸着現象をマイクロな構造論の立場からいかに考えるかを紹介する。

##### 1.1 ミクロポアフィリングの分子論

マイクロ孔への吸着はメソ孔(2nm<細孔径<50nm)への吸着である毛管凝縮とは異なり、相対圧0.05以下の極めて低圧領域で生ずるマイクロポアフィリングによって進行する。マイクロポアフィリングの分子・表面間相互作用の引力項はファンデルワールス力に由来するので、マイクロポアフィリングと言えども本質的に物理吸着であり、化学吸着ではない<sup>1)</sup>。マイクロ孔の持つ強い分子吸着場とその支配因子は次のように考える。

互いに距離 $r_i$ 離れた中性分子と表面 $i$ 原子の相互作用は、Lennard-Jones ポテンシャル、

$$\Phi_i(r_i) = 4\epsilon_{sf} \left[ \left( \frac{\Phi_{sf}}{r_i} \right)^{12} - \left( \frac{\Phi_{sf}}{r_i} \right)^6 \right]$$

で表わされる。固体をグラファイトとする。ここで $\epsilon_{sf}$ と $\sigma_{sf}$ は分子と表面原子間のポテンシャル井戸の深さと実効的接触距離である。表面には原子が結晶構造にしたがって多数存在しているので、分子と表面との相互作用ポテンシャル $\Phi_{f-surf}$ は、

$$\Phi_{f-surf} = \sum_i \Phi_i(r_i)$$

となる。これを書き換えると $\Phi_{f-surf}$ が表面から分子への垂

直距離 $z$ の関数で表わされる。上下に表面があるスリット細孔中では、スリット中の分子へのポテンシャル $\Phi_{pore}$ が、

$$\Phi(z)_{pore} = \Phi_{f-surf}(z) + \Phi_{f-surf}(H-z)$$

と求められる。ここでスリット幅を $H$ としてあり、 $N_2$ 分子の場合には実効的細孔径 $w$ と $H-0.24$ (nm)の関係がある<sup>2)</sup>。 $N_2$ に対する $\Phi(z)_{pore}$ の大きさは $w=0.6$ nmで約2000Kである。有機分子では更に著しく深いポテンシャルとなっている。ミクログラファイトから成る活性炭は、このため優れた有機蒸気吸着特性を示す。以上のことからわかるように、一定の分子についての $\Phi(z)_{pore}$ を支配している重要因子は $\epsilon_{sf}$ と $H$ (つまり $w$ )である。つまり、細孔の構造と親和性がポテンシャルの深さを直接左右する。ポテンシャルの深さは、分子間相互作用にも影響する。深いポテンシャル井戸を用いれば、分子間相互作用により会合体を生じ、吸着性が高まる。

##### 1.2 蒸気マイクロポアフィリング

###### 1.2.1 ミクロポアフィリングの機構

77Kでの $N_2$ 吸着を例としてマイクロポアフィリングの機構を考えよう。グラファイト表面に挟まれた $w=1$ nmのスリット細孔とする。電子計算機と分子統計力学を用いて分子間相互作用と分子・表面相互作用を取り入れると、 $N_2$ 分子がマイクロポアフィリングしてゆく素過程を調べることができる<sup>3)</sup>。その結果によると、マイクロポアフィリングは細孔壁への単分子層吸着と、単分子吸着層間の残余空間への吸着という2段階で進行する。これらの原理を考慮しながら、グラファイトスリット細孔を多量に持つ活性炭系でのマイクロポアフィリング機構の制御例を以下に示す。

###### 1.2.2 n-ノナン細孔入口濃縮化マイクロポアフィリング

活性炭素繊維(ACF)の $P/P_0=0.1$ 以下の低圧での吸着挙動をみてみると、相互作用が強いにもかかわらず、吸着が著しくない。ところが<sup>4)</sup>、活性炭素繊維ACFの外表面に有機鎖(-Ti[OC(O)C<sub>17</sub>H<sub>35</sub>]<sub>3</sub>)を持つTTSを付けると、低圧域でのn-ノナン吸着が著しく増大する<sup>4)</sup>。

###### 1.2.3 親水性制御マイクロポアフィリング

SiCl<sub>4</sub>を利用して、ACFのマイクロ孔壁に水酸基を持つシリカをコートすると、ACFが著しい親水性を示すようにな

千葉大学理学部化学科：〒263 千葉市稲毛区弥生町1-33  
Department of Chemistry, Faculty of Science Chiba University : 1-33, Yayoi-cho, Inage-ku, Chiba 263, Japan

る。含水シリカコートACFでは水蒸気吸着等温線に低圧から著しい立上りが見られる。H<sub>2</sub>Oの飽和吸着量は400mg/gを越えており、普通のシリカゲルより大きい<sup>5)・6)</sup>。

1.2.4 クラスター仲介型マイクロポアフィリング

細孔径1.3nmの活性炭中の吸着水のX線回折を測定した。X線回折データを動径分布解析すると、吸着水では最近接H<sub>2</sub>Oのピークが第2近接ピークよりも小さく、むしろ氷に近い構造である。この特徴は、H<sub>2</sub>O吸着等温線の立上り付近の吸着水では、もっと明瞭となる。H<sub>2</sub>O吸着にはマイクロ孔内での相当規則的な構造形成を伴うことがわかる<sup>7)</sup>。

1.2.5 永久双極子誘起マイクロポアフィリング

SO<sub>2</sub>の双極子モーメントがカーボンのマイクロ細孔壁に双極子を誘起して、その誘起双極子との間の引力が働くため、カーボンスリット細孔へは著しく吸着される。双極子一誘起双極子相互作用は全分子一細孔相互作用の23%にもおよび、SO<sub>2</sub>分子の配向と低圧域での高いSO<sub>2</sub>吸着性をもたらす<sup>8)</sup>。

1.3 超臨界気体のマイクロポアフィリング

超臨界気体はマイクロ孔の強い分子吸着場によって擬蒸気となっている<sup>9)</sup>。したがって蒸気に対するマイクロポアフィリングの考えを拡張できる。しかし、あくまで超臨界気体の分子間相互作用は弱いので、構造論的観点から分子-表面相互作用の強調化の工夫をすると、超臨界気体のマイクロポアフィリングが顕著になる。このような例はNO<sup>10)</sup>とCH<sub>4</sub><sup>11)</sup>で認められている。

文 献

- 1) K.Kaneko, *J. Mem. Sci.* **96**, 59 (1994) .
- 2) K.Kaneko, R. Cracknell, and D. Nicholson, *Langmuir* **10**, 59 (1994) .
- 3) T. Suzuki, K. Kaneko, M. Maddox, and K. E. Gubbins, *Carbon*, **34**, 909 (1996) .
- 4) Y. Hanzawa, T. Suzuki, and K. Kaneko, *Langmuir*, **10**, 2857 (1994) .
- 5) A. Matsumoto, M. Ruike, T. Suzuki, and K.Kaneko, *Colloid Surf.* **74**, 15 (1993) .
- 6) G.Li, K. Kaneko, S. Ozeki, F. Okino, and H. Touhara, *Langmuir* **11**, 716 (1995) .
- 7) T. Iiyama, K. Nishikawa, T. Otowa, and K.Kaneko, *J. Phys. Chem.*, **99**, 10075 (1995) .
- 8) Z. M. Wang and K. Kaneko, *J. Phys. Chem.* **96**, 16714 (1995) .
- 9) K.Kaneko, K. Shimizu, and T. Suzuki, *J. Chem. Phys.* **98**, 8705 (1992) .
- 10) K. Kaneko, *Langmuir* **3**, 357 (1987) .
- 11) K. Kaneko, K. Shimizu, K. Murata, S. Camara, and T. Suzuki, *Langmuir* **9**, 1165 (1993) .

2. 吸着熱・浸漬熱測定による固体表面の解析

豊橋技術科学大学 堤 和男

2.1 緒言

固体材料表面の特性化は材料の新しい用途の開発や新材料のデザインには不可欠な要素である。特に、エネルギー的特性は表面活性に直接関係し、特性に応じて固体は他の物質との相互作用をする場合に必ず熱の出入りを伴う。そして、その大小が相互作用解明の手段の一つである。しかし、固体表面の現象に限って言えば、その歴史の割にいまだに解明し難い部分があるのは、装置の精密化が比較的近年になって行われたことゆえばかりでなく、相互作用の種類が多くの場合複数であり、熱測定ではこれらが同時に検知されてしまうこともその一因であろう。Kiselev<sup>1)</sup>は、相互作用を普遍的な分散力に基づく非特異的相互作用とその他の特異的相互作用に分け、固体およびそれと相互作用する分子に応じて分類を行った。これらの相互作用をエネルギー的に検知するには、固体-吸着質の熱測定が有効である。

本稿では、筆者らの研究を中心に固体への吸着熱・浸漬熱により表面をいかに特性化するかを述べる。

2.2. 熱の定義

2.2.1 微分吸着熱

微分吸着熱 $q_d$ は次式で定義される。

$$q_d = \left( \frac{\partial Q_{int}}{\partial N_a} \right)_T \dots\dots\dots (1)$$

ここで、 $Q_{int}$ はNaモルの吸着により発生した全熱量を示す。 $e_a$ および $e_g$ を吸着状態および気体状態のモル内部エネルギー ( $e_a$ は平均) とすると、

$$q_d = e_a - e_g + N_a \left( \frac{\partial e_a}{\partial N_a} \right)_T \dots\dots\dots (2)$$

となる。実験的には、 $Q_{int}$ がNaの関数として十分な圧力範囲に亘り測定され、Naの各変化量が十分小さければ $q_d$ は計算される。

2.2.2 浸漬熱

浸漬熱は固体を液中に浸漬した際の固体表面の消失およびそれに伴う固-液界面の生成に伴うエネルギー変化である。吸着質を有さない清浄な固体の浸漬熱および所定量の該当液体の吸着質で被覆されている固体の液体への浸漬熱との関係から、微分吸着熱を計算することができる<sup>2)</sup>。浸漬熱は固体の単位表面積当たりの値で示される。

---

豊橋技術科学大学物質工学系：〒441 豊橋市天伯町雲雀ヶ丘1-1  
Toyohashi University of Technology : 1-1, Hibirigao-ka, Tempaku-cho, Toyohashi 441, Japan.

## 2.3 測定方法<sup>2)</sup>

吸着熱・浸漬熱ともに直接熱量計により測定できる。ただし、表面が関与する熱量であるために固体の表面積が十分に大きいことが要求される。たとえば、吸着熱は数～数100kJ/molで浸漬熱は数10～数100mJ/m<sup>2</sup>の値である。吸着熱を微分的に得ようとすれば解析には相対被覆率 $\theta$ が0.01位からの値が必要であり、熱量計の感度と吸着量の測定限界とも併せて固体に必要な表面積は自ずから決まる。また、熱測定は測定過程での発生・吸収される熱量がすべて検知されるので、真に必要な熱との分離が問題である。浸漬熱測定の際の試料容器（ガラスアンプルなど）の破壊熱がその一例である。吸着熱は吸着量の温度変化やクロマトグラムの保持容量の温度変化など他のデータから計算して間接的に求める方法がある。間接的方法は計算途中にいくつかの仮定があるので直接測定法より信頼性が落ちるが、手法が簡便であることまた動的に求めることによる、広い応用範囲をもつこともある<sup>3)</sup>。

## 2.4 熱測定による表面解析

### 2.4.1 表面極性

表面にイオンあるいは電荷が存在すると電場が形成され表面は極性になる。その結果、双極子あるいは四極子を有す吸着質は表面と特異的相互作用を有すようになって、吸着熱あるいは浸漬熱が大きくなる。表面の静電場強度を浸漬熱により測定することはZettlemoyerらにより提唱され多くの物質に適用されている。すなわち浸漬熱の内容がロンドン分散力、電場による分子の分極および双極子-電場相互作用力より成るとして、占有面積、分極率が等しく双極子能率が異なるような一連の溶媒を用いると、浸漬熱が双極子能率により変化することを利用する。Na-Yゼオライトをカルシウム交換すると交換率が40%を越えると静電場の強さが増大するが、これは40%以下の交換ではCaイオンが液体分子とは相互作用し得ないサイトに位置するということの説明できる<sup>4)</sup>。また、電場強度が増すと水を分極し易くなり固体酸性が生じることが接触解触媒能との相関性として現れる<sup>5)</sup>。Na-A型ゼオライトをCa交換したものの、吸着熱の分極率依存性を測定すると、水素、アルゴン、メタンについては直線が得られ、固体-気体相互作用が分散および誘起効果で決まることを示している<sup>6)・7)</sup>。一方、窒素および一酸化炭素では直線性からずれ、その度合いはCa交換率の高いものほど大きい。窒素の場合は四極子と電場勾配との相互作用、一酸化炭素では更に双極子-電場相互作用が加わる。前者の相互作用は、

$$q_{F-Q} = -1/2 \cdot Q_m (\partial F / \partial r) \quad \dots\dots\dots (3)$$

となる。Fは静電場強度、 $(\partial F / \partial r)$ は四極子の対称軸に沿った電場勾配、 $Q_m$ は四極子能率を示す。直線からのずれ

から電場勾配を求めると、イオン結晶モデルで計算した値とよく一致する<sup>8)</sup>。

### 2.4.2 酸-塩基性

固体酸はしばしば固体触媒の活性点になる。酸点の数および強さは塩基の吸着測定から、前者は吸着量、後者は吸着熱により解析できる<sup>9)</sup>。種々のSi/Al比を有すモルデナイトへの473Kでのアンモニアの吸着熱を測ると、Na型は吸着熱の吸着量依存性がほとんど見られないのにたいし、プロトン型は熱が明白に2段階に分かれる<sup>10)</sup>。最初の段階の熱は高くその値はSi/Al比の増加にしたがい大きくなり、また対応する吸着量は構造中のプロトン量に合致する。したがって、この熱はアンモニアが酸点と相互作用したもので、酸強度はプロトンへの骨格のアニオンシールドが小さいゼオライトほど高くなるわけである。ゼオライト中には一般にSiおよびAlの分布または酸素の配置などに欠陥または不整が存在する<sup>11)</sup>。プロトン型ゼオライトLのAlの配置と分布をMAS-NMR法により解析し、アンモニアの高温吸着熱の測定結果と併せて、プロトン近傍のAlの配置との関係を調べた。吸着熱はプロトンの近傍にAlが少ないものほど大きくなり、やはりアニオンのシールド効果を示している<sup>12)</sup>。

### 2.4.3 表面のエネルギー的不均一性

固体表面は不整・欠陥構造の存在あるいは活性基の存在により種々のエネルギー分布を有す。酸化・還元処理をした活性炭へのn-ヘキサン、ベンゼンおよびトリエチルアミンの吸着熱を測定すると、n-ヘキサンおよびベンゼンの場合にはvan der Waals相互作用および $\pi$ -電子と黒鉛基底面との相互作用による熱が発生するが、細孔構造の変化による分子の配向の相違が熱に反映される。一方、トリエチルアミンでは酸化により生成する酸性基との酸-塩基相互作用が大きな発熱を生じ、酸性基の相違による発熱量の変化も観察される<sup>13)</sup>。このような吸着熱の吸着量依存性から表面の吸着サイトのエネルギー分布の情報が得られる。一般に、異なった吸着エネルギー分布を有すサイトへの吸着はボルツマン分布にしたがって起こり、必ずしも真の分布通りにはいかない。Langmuirの単分子吸着のモデルを不均一なエネルギー分布を有す系に適用し、繰り返し計算によって吸着熱曲線からエネルギー-分布曲線を導出した<sup>14)・16)</sup>。

### 2.4.4 吸着状態

ナノ細孔空間内では吸着分子が通常の固体表面とは異なった吸着ポテンシャル場であり、また吸着分子間の相互作用も特異性を示す。疎水性のゼオライトZSM-5への水の吸着熱は吸着量にたいし3つの異なった傾向を有す領域よりなる。初期の高い吸着熱とその低下、次いでプラトー領域、最後に吸着熱の急激な増加である<sup>17)</sup>。第1の段階では水の双極子とカチオン-骨格アニオンで作る電場との相互作用を示し、吸着分子の数はカチオン数に対応している。吸着

エントロピーおよび吸着水のDSCとの結果から、プラトール領域での吸着水はゼオライト表面からの束縛は小さく自由水のような挙動をする。第3の吸着熱の急激な立ち上がりはゼオライト細孔内での吸着水のクラスター生成を示唆している。ゼオライト表面からの束縛の少ない吸着水は互いに水素結合により会合する。このようなクラスター生成の条件としては、吸着分子と表面との弱い相互作用（疎水性表面と水）、適度な大きさの吸着空間、および吸着分子間の強い相互作用（水における水素結合）などが考えられる。20分子の水よりなる五角12面体のクラスターを考えると、その径はちょうどZSM-5の細孔径に合致する。活性炭素繊維はゼオライトと異なりスリット型の細孔を有し、非晶質固体としてナノ空間を有す典型的物質である。異なるスリット（細孔）径を有す炭素繊維へのn-ヘキサン吸着熱は、最も小さな(0.7nm)細孔を有す繊維では、初期吸着熱がより大きな細孔の繊維の約2倍になる。これは細孔壁の吸着ポテンシャルの重畳の典型例である<sup>18)</sup>。

文 献

- 1) A.V.Kiselev : *Disc. Faraday Soc.* **40** 205 (1965) .
- 2) *Netsu Sokutei* **13**, 213 (1986) .
- 3) *Fundamentals of Adsorption*, 679 (1993) .
- 4) *J. Phys. Chem.* **74**, 2710 (1970) .
- 5) *ibid.* **76**, 110 (1972) .
- 6) *J. Colloid Interface Sci.* **77**, 232 (1980) .
- 7) *ibid.* **77**, 238 (1980) .
- 8) E.Cohen *et al.* : *J. Phys. Chem.* **80**, 1917 (1976)
- 9) *表面* **20**, 697 (1982) .
- 10) *Thermochimica Acta* **143**, 299 (1989) .
- 11) *J. Chem. Soc. Faraday Trans. I* **84**, 2967 (1986) .
- 12) *Stud. Surf. Sci. Catal.* **60**, 141 (1991) .
- 13) *Langmuir* **9**, 2665 (1993) .
- 14) *Colloid & Polymer Sci.* **263**, 832 (1985) .
- 15) *ibid.* **263**, 838 (1985) .
- 16) *ibid.* **264**, 445 (1986) .
- 17) *Colloids & Surface* **37**, 29 (1989) .
- 18) *Langmuir*, in press

著者名の記していないものは、筆者または筆者らの文献である。

3. 食品の水和・膨潤現象とその食品工学・物理化学的解析

東京大学大学院農学生命科学研究科 熊谷 仁

3.1 緒言

食品工学・食品物理化学は、食品中におけるさまざまな

現象の解析、モデル化を行い、食品の製造・保存過程の最適化を行う分野である。水は、食品中で大きな割合を占める重要な成分であり、吸水・水和に伴う膨潤などにより食品の物性を変化させたり、微生物の増殖やさまざまな反応を促進する媒体ともなる。水の食品に及ぼす影響の程度は、食品中の水の存在状態（空間配置および他成分との相互作用の大きさ）によって異なる。そうした水の存在状態を定量的に評価し、解析モデルに組み込むことは食品工学・食品物理化学のめざす所から考えて極めて重要である。食品工学・食品物理化学において、食品中の水に関して行われるべき研究は、(1) 水の存在状態を定量化したパラメータの工学モデルへの組み込み、(2) 食品内部における水の存在状態の測定・定量化、(3) 食品の内部構造（各成分の化学構造、成分の分散構造）と吸水力・水和量との関係の解析、の3つに分けられると考えられる。以下に、我々が行った研究のなかから、(1) として液状食品の凍結乾燥速度解析、(2) として食品の水分収着等温線の熱力学的解析、(3) として高分子電解質ゲルの膨潤挙動の解析を例にとり簡単に述べる。詳細については、本稿の最後の参考文献を参照されたい。

3.2 液状食品の凍結乾燥速度解析<sup>1)</sup>

凍結乾燥は、工学的には熱と水蒸気の同時移動現象とみなされ、URIF (Uniformly Retreating Ice Front) Modelにより速度解析が行われる。ただし、凍結食品中の水は氷結晶としてのみでなくCAS (Concentrated Amorphous Solution) 中にも存在すること、および凍結時に固形分が氷結晶の成長方向に排除されて試料表面に蒸気移動抵抗が大きな層が形成されることから解析は以下のように修正したモデルにより行う必要がある。

$$\text{熱移動速度: } Q = \lambda (T_b - T_s) / (L - L_x) \dots\dots\dots (1)$$

水蒸気移動速度:

$$W = (P_s - P_c) / \left\{ (L_x/k) + R_a + R_s \right\} \dots\dots\dots (2)$$

$$\text{エネルギー保存則: } Q = WH_s \dots\dots\dots (3)$$

$$\text{蒸気圧曲線: } P_s = f(T_s) \dots\dots\dots (4)$$

$$\text{昇華面進行速度: } dL_x / \theta = W / \epsilon \rho_i \dots\dots\dots (5)$$

東京大学大学院農学生命科学研究科食品工学研究室: 〒113 文京区弥生1-1-1

Department of Applied Biological Chemistry, Division of Agriculture and Agricultural Life Sciences, The University of Tokyo : 1-1-1 Yayoi, Bunkyo 113, Japan

氷結晶体積分率：

$$\epsilon = (C - y)\rho_0 / (1 + C)\rho_i \dots\dots\dots (6)$$

C：試料含水率，H<sub>s</sub>：昇華潜熱，k：乾燥層水蒸気透過係数，L：試料厚さ，L<sub>x</sub>：乾燥層厚み，Q：熱移動速度 P<sub>c</sub>：チャンパー内水蒸気圧，P<sub>s</sub>：昇華面水蒸気圧，R<sub>c</sub>：チャンパー内水蒸気移動抵抗，R<sub>s</sub>：試料表面層水蒸気移動抵抗，T<sub>b</sub>：ヒータ温度，T<sub>s</sub>：昇華面温度，W：水蒸気移動速度，y：CAS含水率，ε：氷結晶体積分率，θ：乾燥時間 λ：凍結層熱伝導度，ρ<sub>i</sub>：氷結晶密度，ρ<sub>0</sub>：凍結試料密度

(1)～(5)式により，液状食品の凍結乾燥中の凍結層温度分布および乾燥速度の記述が可能となった。

**3.3 食品の水分収着等温線の熱力学的解析<sup>2), 3)</sup>**

水分活性（相対蒸気圧，a<sub>w</sub>と略記）と含水率との関係を表わした，いわゆる水分収着等温線を熱力学的に解析することにより，食品中の水の存在状態に関する定量的な情報が得られる。従来，水分収着等温線の解析に用いられてきた熱力学（以下，吸着熱力学と呼ぶ）においては，水分収着に伴う水側の状態変化のみ扱い，固体側は不変とみなしている。一方，溶液熱力学を用いれば，膨潤など水分収着時の固体側の変化も加味した水分収着等温線の解析が行える。以下に，溶液熱力学によるGibbsの自由エネルギーGの算出式を示す（エンタルピーおよびエントロピーについては，文献2）を参照）。

$$\Delta G_w^s = R' T \ln a_w \dots\dots\dots (7)$$

$$\Delta G_a^s = -R' T \int_0^{a_w} w/a_w da_w \dots\dots\dots (8)$$

$$\Delta G^s = w\Delta G_w^s + \Delta G_a^s \dots\dots\dots (9)$$

m<sub>a</sub>：固体の質量，m<sub>w</sub>：水の質量，R'：水の単位質量基準の気体定数（0.462 [kJ/kg-water K]），T：絶対温度，w：含水率（= m<sub>w</sub>/m<sub>a</sub>），ΔG<sup>s</sup>：水分収着に伴うGの変化，ΔG<sub>w</sub><sup>s</sup> = μ<sub>w</sub><sup>s</sup> - μ<sub>w</sub><sup>a</sup>，ΔG<sub>a</sub><sup>s</sup> = μ<sub>w</sub><sup>s</sup> - μ<sub>w</sub><sup>a</sup>，μ<sub>w</sub><sup>s</sup>：溶液中の水の化学ポテンシャル，μ<sub>w</sub><sup>a</sup>：溶液中の固体の化学ポテンシャル，μ<sub>w</sub><sup>\*</sup>：純水の化学ポテンシャル，μ<sub>a</sub><sup>\*</sup>：純固体の化学ポテンシャル

米粉，高吸水性ポリマー，タンパク質の水分収着等温線の解析を行った所，高含水率になる程，固体側のパラメータΔG<sub>w</sub><sup>s</sup>のΔG<sup>s</sup>への寄与が大きくなり，水分収着データから水と固体の相互作用の大きさを評価するには，溶液熱力学を用いる必要があることが示された。

**3.4 高分子電解質ゲルの膨潤挙動の解析**

我々は，酸性高分子のキサンタンと塩基性高分子のキトサンから調製される複合ゲルの外部pH変化に伴う膨潤率の変化について，平衡論，速度論の両面から以下に示すよう

な解析を行った。

**3.4.1 膨潤の平衡論<sup>4)</sup>**

塩溶液に浸漬した電解質ゲルの膨潤平衡は，ゲル内の高分子網目の弾性に基づく Network pressure と，ゲル内外の可動イオン濃度差に基づく浸透圧のバランスにより決定される。複合ゲルの場合，これらの効果を定式化すると，以下のようになる。

$$\sum_i Z_i K^{Z_i} C_i' - \frac{C_{a0}}{X_e} + \frac{C_{b0}}{X_e} \frac{1}{1 + \frac{K_b}{K C_H}} = 0 \dots\dots (10)$$

$$-\Pi_{net} = \Pi_{ion} = RT \sum_i (C_i - C_i') \\ = RT \sum_i C_i' (K^{Z_i} - 1) \dots\dots\dots (11)$$

C<sub>a0</sub>：ゲル内酸性高分子の基準濃度，C<sub>b0</sub>：ゲル内塩基性高分子基準濃度，C<sub>H</sub>：ゲル外部溶液内水素イオン濃度，C<sub>i</sub>：ゲル内i種イオン濃度，C<sub>i</sub>'：ゲル外部溶液i種イオン濃度，K：ドナン比，K<sub>b</sub>：塩基性官能基の解離定数，X<sub>e</sub>：膨潤度，Z<sub>i</sub>：i種の価数，Π<sub>ion</sub>：浸透圧，Π<sub>net</sub>：Network pressure

このモデルにより，キサンタン/キトサン複合ゲルの膨潤率のpH依存性が良好に記述され，ゲル内部の可動イオン濃度も推定可能となることが示された。

**3.4.2 膨潤の速度論<sup>5), 6)</sup>**

ゲルの膨潤速度は，従来，高分子網目のゆらぎに基づく Collective Diffusion Model により解析されてきた。しかし，上述の複合ゲルは，高分子網目のゆらぎよりはるかに大きな速度で膨潤し，Collective Diffusion Model では膨潤過程の定量的な説明が困難であった<sup>5)</sup>。我々は，複合ゲルの膨潤速度が可動イオン（今回は，ナトリウムイオンに着目）の拡散速度に律速されるとする”イオン拡散モデル”を構築した<sup>6)</sup>。

結果としては，外部溶液のpHを11から10に変化させた際のキサンタン/キトサン複合ゲルの膨潤速度がイオン拡散モデルにより良好に記述され，実験データをモデルにfittingして得られた拡散係数は，定常法によって測定したナトリウムイオンの拡散係数に近い値となった。

**文 献**

- 1) H. Kumagai, K. Nakamura, and T. Yano, *Agric. Biol. Chem.* **55** (3), 737 (1991) .
- 2) H. Kumagai, M. Iwase, H. Kumagai, A. Mizuno, A., and T. Yano, *Biosci. Biotechnol. Biochem.* **58**, 475 (1994) .
- 3) "高吸水性ポリマーの吸水特性に関する物理化学的

析", 水野晶徳, 東京大学修士論文 (1992) .

- 4) S. Ikeda, H. Kumagai, T. Sakiyama, C.-H. Chu, and K. Nakamura, *Biosci. Biotech. Biochem.* **59**, 1422 (1995) .
- 5) H. Kumagai, C.-H. Chu, T. Sakiyama, S. Ikeda, and K. Nakamura, *Biosci. Biotech. Biochem.* **60**, 1623 (1996) .
- 6) C.-H. Chu, H. Kumagai, T. Sakiyama, S. Ikeda, S., and K. Nakamura, *Biosci. Biotech. Biochem.* **60**, 1627 (1996) .

#### 4. 高分子ゲル中のコンパートメント化された水の熱的挙動

東京電機大学理工学部 村勢則郎

##### 4.1 コンパートメント化された水

不均一系の水は、水相が不連続的に分散している場合と、O/W エマルションのように連続相を形成している場合に分類されることが多い。しかしながら、高分子ゲル中の水は分子の拡散運動が高分子網目間で幾分抑えられており、連続と不連続の中間状態にあるとみなすことができる。その結果、凍結や溶質の際に水溶液とは異なった挙動をとることが明らかになってきた。このような理由から、ゲル中の水をコンパートメント化された水と定義することにしたり<sup>1)</sup>。生物の細胞や組織はしばしばゲル状態を呈する。食品のなかにもゲル状態を呈するものが多い。したがって、これらの系の凍結状態を議論したり凍結保存への応用を考える際に、コンパートメント化された水の特徴を明らかにしておくことが大切になってくる。ここでは、架橋高分子ゲルの低温DSC測定で観測される昇温結晶化に視点を置いて、コンパートメント化された水の凍結・融解挙動を詳述し、併せて水溶液における氷晶形成、ガラス化との相違について議論したい。

##### 4.2 昇温結晶化の詳細

架橋デキストラン (Sephadex; Pharmacia LKB Biotechnology AB) や架橋ポリアクリルアミドゲル (Bio-Rad Laboratories) を冷却して凍結させたのち昇温すると、DSC 曲線は0℃より低温で発熱ピークを示すことがある。発熱は冷却過程で凍らなかつた水が昇温過程で結晶化したものであることが、DSC および ESR (スピン・プローブ法) による研究から明らかにされた<sup>2)</sup>。以下に昇温結晶化の詳細を記す。

コンパートメント (ポア) ・サイズ依存性: 昇温結晶化は Sephadex G-25 あるいは Bio-Gel P-6 のゲルで最も顕著に観測される (コンパートメント・サイズ: 250~300 個の水分子を収容できるサイズと見積もられる)。G-25 や P-6

ゲルよりコンパートメント・サイズが大きくなると昇温結晶化による発熱ピークは観測されなくなるが、0℃より低温でバルクの水の融解によるものとは別に、小さな吸熱ピークが観測される。反対にサイズが小さくなると発熱ピークも小さな吸熱ピークも観測されなくなり、昇温DSC 曲線は幅の広い1本の吸熱ピークだけを示すようになる。

これまでの結果より、昇温結晶化およびゲルの凍結挙動を支配する因子は、(I) コンパートメント・サイズ、(II) コンパートメント間の水の連続性、(III) 高分子鎖の柔軟性、(IV) 含水率、(V) 冷却速度に整理される<sup>1)・3)</sup>。最初の3因子は架橋密度により互いに関係する。すなわち、適度な架橋密度によってコンパートメント化された水は冷却過程で凍らずに部分的にガラス化し、昇温過程で結晶化するということになる。共有結合性の架橋をもたない生体高分子ゲル (澱粉やゼラチンゲル) でも、顕著ではないが昇温結晶化は観測される。観測されにくいのは、適度で一樣な網目構造の状態を作り出す (とらえる) ことが難しいためであろう。

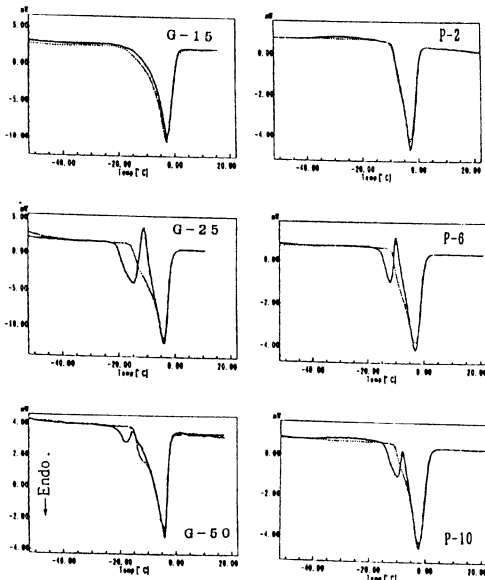
##### 4.3 平衡凍結と非平衡凍結

室温から冷却すると、凍結は過冷却したのち開始する。このような凍結を非平衡凍結と呼ぶ。一度凍結させた試料を加温し、融解が完了する直前に昇温をストップして再冷却すると、試料中に残っている氷が種となって凍結が開始され、過冷却を阻止することができる。このような凍結を平衡凍結と呼ぶ。平衡凍結すると、Sephadex G-25 あるいは Bio-Gel P-6 ゲルで観測される昇温結晶化による発熱ピークは消失する。発熱ピークに先行してDSC 昇温曲線は吸熱方向に移行するが、平衡凍結すると移行開始温度は数℃上昇する。(Fig.1 参照) コンパートメント・サイズの大きな系で0℃より低温に観測される小さな吸熱ピークも、平衡凍結するとやはり高温側にシフトする。コンパートメント・サイズの小さな系では、平衡凍結と非平衡凍結で、その後の昇温曲線に変化はみられない<sup>3)</sup>。

純水の代わりに氷核活性タンパク質を含んだ水を試料に添加しても、凍結温度を上昇させることができる。すなわち、平衡に近い凍結を引き起こすことができる。氷核活性タンパク質の添加濃度をえて凍結温度を制御すると、凍結温度が-14℃以上になると昇温結晶化は消失した。平衡凍結と非平衡凍結で、コンパートメント化された水は異なった凍結挙動をとることが明らかになった<sup>4)</sup>。

東京電機大学理工学部化学教室: 〒350-03 比企郡鳩山町石坂

Laboratory of Chemistry, Faculty of Science and Engineering, Tokyo Denki University: Ishizaka, Hatoyama, Hiki-gun 350-03, Japan



**Fig.1** DSC heating (—) and second heating (---) traces obtained with frozen Sephadex and Bio-Gel gels. Water : 50wt %; wt : 11mg. Heating and cooling rates were 5 °C min<sup>-1</sup>. First heating was interrupted at -4 °C and recooled to -50 °C, and then heated (second heating) .

昇温結晶化のストーリーを以下に整理しておく。凍結速度は過冷度に依存し、充分に過冷却した後の凍結速度は速く、凍結開始とともに網目構造は急速に変化する。その結果、網目内にトラップされた水はガラス化する。ガラス化した水は、昇温過程における拡散運動の開始と網目構造の変化が引き金になって、結晶化するものと考えられる。平衡凍結では凍結時の網目構造の変化が遅いため、凍結速度が遅くてもコンパートメント化された水は網目内にトラップされずに氷晶形成してしまうのであろう。発熱ピークに先行する吸熱方向への移行開始温度が平衡凍結すると上昇するのは、この移行がサイズの小さな氷晶の融解によるもので、平衡凍結では氷晶のサイズが成長し融点が増えるためとすれば理解できる。

#### 4.4 サイズの小さな氷の融解かガラス転移か

昇温結晶化は、ガラス化した水のデベトリフィケーションによるものである。純水のガラス転移温度は-137 °C付近とされるから<sup>5)</sup>、高分子-水系としてガラス化したものと考えらるべきである。凍結濃縮された系がガラス化する場合、ガラス転移とサイズの小さな氷晶の融解をDSC曲線から区別することは難しい。昇温結晶化に先行する吸熱方向への移行は、糖水溶液の場合と比較するとわかるように、ガラス転移による比熱の変化（およびエンタルピー緩和）

としては大きすぎると思われる。そこで、この移行はサイズの小さな氷晶の融解によるものと考えられる。

吸熱方向への移行が網目構造内のできるサイズの小さな氷の融解によるものとする、融点降下はLaplaceの式およびGibbs-Duhemの式を用いて

$$\Delta T_f = 2V_m T_f^0 \sigma / (\Delta H_f r)$$

と近似される<sup>6)</sup>。ただし、キャピラリー内における氷晶形成を仮定し、rはキャピラリー半径で、 $\Delta T_f$ ：融点降下度、 $V_m$ ：水のもル体積、 $T_f^0$ ：バルクの水の凝固点、 $\sigma$ ：氷-水の界面自由エネルギー、 $\Delta H_f$ ：氷の融解熱である。融点をDSCの実測値-12 °Cとすると、氷晶のサイズはnmオーダーと予想される。Cryo-SEMによる観察を試みたが、このような小さなサイズの氷は観察されない。氷の、すなわち網目のサイズは大きくても $\sigma$ の値が大きいため、融点が低くなる可能性がある。 $\sigma$ として氷-水の界面自由エネルギーの値を用いることに問題があるかもしれない。

なんらかの方法により凍結状態を解析し、ゲル中の水の凍結状態を明かにしていく必要がある。

#### 文 献

- 1) 村勢則郎, 熱測定 **14**, 133 (1987); *ibid.*, **18**, 235 (1991) .
- 2) N. Murase, K. Gonda and T. Watanabe, *J. Phys. Chem.* **90**, 5420 (1986) .
- 3) N. Murase, *Cryo-Letters*, **74**, 367 (1993) .
- 4) 村勢則郎, 井上智広, 低温生物工学会誌 **41** (1), 17 (1995) .
- 5) G. P. Johari, A. Hallbrucker and E. Mayer, *Nature* **330**, 552 (1987) .
- 6) L. G. Homshaw, *J. Colloid & Int.Sci.* **84**, 127 (1981) .

### 5. 二分子膜コロイドの秩序/無秩序相分離—界面活性剤ゲル相の発色現象と関連して—

花王(株)化粧品研究所 辻井 薫

#### 5.1 はじめに

発色団をまったく有しない界面活性剤の希薄 (1~2wt %) 水溶液が発色するという面白い現象がある<sup>1)</sup>。この発色は、界面活性剤の二分子膜がサブミクロンの距離を隔てて規則的に配列することによる、可視光の回折がその原因であることが分かっている<sup>2)</sup>。最近、この発色現象に新しい系が付け加えられた<sup>3)</sup>。従来の発色溶液のほとんどがラメラ型の液晶であったのに対し、新しい系はゲル-液晶転移点より低温側のゲル相で発色する。またこの系の発色には、

温度で色が変わるという面白い特徴がある。この温度で色が変わるといふ新しい発色現象のメカニズムを研究したところ、二分子膜コロイドの秩序—無秩序相分離がその原因であることが判明した。この相分離現象のコロイド科学分野における意義についてお話をしたい。

5.2 界面活性剤ゲル相の発色現象とその構造

2本鎖型の界面活性剤であるトリエタノールアンモニウムジヘキサデシルリン酸 (DHPと略記:  $(C_{16}H_{33}O)_2P(=O)O^-\cdot HN^+(CH_2CH_2OH)_3$ ) / 水 / エタノール3成分系において、界面活性剤1~2wt%, エタノール15~48wt%の範囲で発色し、温度が上昇するにしたがって発色領域は狭くなる。ある濃度の発色溶液の温度を上げていくと、色はある温度から青い方へとシフトし、同時に濁りが生じてくる。温度が20℃を越えると発色領域はなくなり、反射スペクトルの測定によれば紫外光を反射するようになる。更に温度を上昇すると、エタノール濃度に依存して40~50℃付近で突然透明な溶液に転移する。この温度でDSC曲線に明瞭な吸熱ピークが現れ、ゲル—ミセル相転移であることがわかる。つまり発色はゲル相で起こっていることになる。発色ゲル相の反射スペクトルを測定し、その極大波長にブラッグの式を適用して求めた面間隔を、温度に対してプロ

ットしたのがFig.1である。初め一定だった面間隔は、ある温度から減少し出す。つまり色はこの温度から青い方に変化する訳である。大変興味深いことに、この色の変化し出す同じ温度から先述した濁度の上昇が始まる。

液晶相の発色は界面活性剤の二分子膜がサブミクロンの距離を隔てて規則的に配列することによる、可視光の回折がその原因であることが分かっている<sup>2)</sup>。この時、観測される面間隔 ( $d$ ) と界面活性剤濃度 (重量分率:  $C$ ) の間に次の関係式が成り立つ<sup>2), 4)</sup>。

$$d = \left[ \frac{(1-C)}{C} \cdot \frac{\rho_1}{\rho_2} - 1 \right] d_1 \dots\dots\dots (1)$$

ここで、 $\rho_1$ ,  $\rho_2$ は各々界面活性剤および水層の密度である。また $d_1$ は界面活性剤層の厚さである。発色ラメラ液晶相では、実際にこのプロットがX線領域から可視光領域にまで渡って、見事に直線を与えることが分かっている<sup>2)</sup>。そこで、本ゲル相に対して同じプロットを行ったのがFig.2である。10℃以下の低温領域では、X線領域から可視光領域まできれいな直線になり、本ゲル相の場合もラメラ型の構造であることがわかる。しかしながら高温側では、希薄な領域で直線から外れ、界面活性剤濃度によらず一定の面間隔

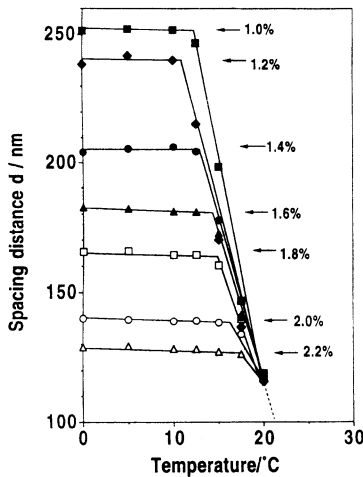


Fig.1 Spacing distance  $d$  of the iridescent DHP gel phase plotted against temperature at various DHP concentrations and an ethanol concentration of 24 wt %.

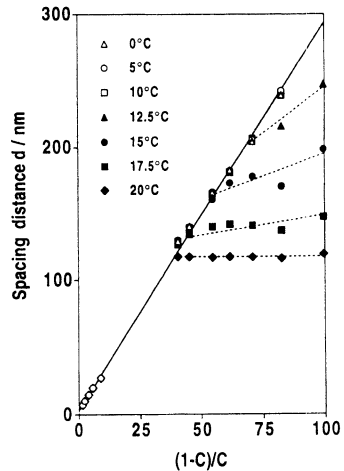


Fig.2 Spacing distance  $d$  of the iridescent DHP gel phase plotted against  $(1-c)/c$  ( $c$ , weight fraction of DHP) at various temperatures. Ethanol concentration is 24 wt %. Five data points at higher concentration region (both at 5 and 10℃) were obtained by small angle X-ray diffraction experiments, and other points at lower concentrations were from the maximum wavelength of the light reflection spectra.

花王(株) 化粧品研究所: 〒131 墨田区文花2-1-3  
Personal Care Products Research Laboratories, Kao Corp.  
2-1-3 Bunka, Sumida 131, Japan.



(色)を示す様になる。溶液全体に渡って均一にラメラ構造が形成されている場合には、(1)式が成立することが分かっている<sup>2)・4)</sup>、この直線からの外れは不均一な構造、つまりある種の相分離を想像させる。もしマイクロな相分離が起こっているならば、濁度の増加、温度による面間隔(発色相の濃度)の変化、界面活性剤濃度によらず一定の面間隔を示すこと等が説明できる。そこで濁度の増加し始める温度と、色がブルーシフトし始める温度を、界面活性剤濃度に対してプロットしてみると、Fig.3の様な曲線が得られた。この曲線は下方臨界温度(LCST)型の相図に類似している。

### 5.3 界面活性剤ゲル相の相分離現象とそのコロイド科学的意義

前節で求めたFig.3が真にLCST型の相図であることを、反射スペクトルの温度および界面活性剤濃度変化、Fig.3中に×印で示した濃度と温度の溶液の凍結—割断法透過電子顕微鏡像(Freeze-fracture TEM)観察によって確認した。高濃度(1.8wt%)溶液では見事に規則的なラメラ構造が観

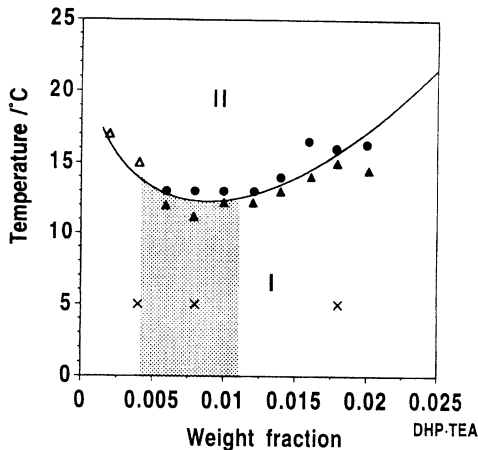


Fig.3 Phase diagram of DHP gel phase as functions of temperature and surfactant concentration in an ethanol/water mixture (24/76 by weight). Temperatures at which iridescent color (▲) and turbidity (●) start to change and the reflection peak (△) appears on a spectrum are plotted against surfactant concentrations. This curve can be regarded as an LCST-type phase diagram. Gradual phase transition takes place from ordered lamellar to disordered bilayer state in the shaded region. The positions denoted by an × are the compositions where the freeze-fracture TEM is observed.

測され、低濃度(0.4wt%)では無秩序な二分子膜が観察された。これらの結果より、臨界温度より低温側では、高濃度側で規則的なラメラ構造を有しており、低濃度に移行するにしたがって高次相転移の様式で無秩序(二分子膜)相に転移する。2相分離領域では、濃厚な(ラメラ構造の)秩序相と無秩序な二分子膜相が共存している。この描像により、観察された現象の総てが説明された。

コロイド系における秩序/無秩序相分離現象は、単分散ラテックスを中心とする球状コロイド分散系においてよく知られている<sup>5)・8)</sup>。この現象に対し二つの理論が提唱されている。一つはアルダー転移説であり<sup>5)・6)・9)・10)</sup>、もう一つは静電引力説である<sup>7)・8)</sup>。アルダー転移説は、基本的に針状のタバコモザイクウイルスの相分離現象に対する Onsagerの理論<sup>11)・12)</sup>と同じ考えである。つまり、粒子のある部分が規則的に並ぶことによって、残りの粒子がより大きい配置のエントロピーを獲得し、その結果として秩序相と無秩序相が共存するとする理論である。我々の今回の界面活性剤ゲル相は、このコロイド系の相分離現象に板状粒子の新しい例を付け加えたことを意味する。

最初に述べた様に、界面活性剤二分子膜の規則構造による発色現象はラメラ型液晶相で多く見つかっている。しかしながら、これまで液晶相において秩序/無秩序相分離現象はまったく見出されていない。つまり二分子膜コロイドの秩序/無秩序相分離現象は、個体状二分子膜(ゲル相)でのみ観測され、液体状(液晶相)二分子膜では観察されない訳である。この事実は大変興味深く、コロイド粒子間相互作用に関する上記の問題に、最も基本的な問題を新たに提起するものと我々は期待している。

### 文献

- 1) K. Tsujii and N. Satoh, in *Organized Solutions - Surfactants in Science and Technology-*, p.341, Marcel Dekker Inc., New York (1992).
- 2) N. Satoh and K. Tsujii, *J. Phys. Chem.* **91**, 6629 (1987).
- 3) T. Yamamoto, N. Satoh, T. Onda and K. Tsujii, *Langmuir* **12**, 3143 (1996).
- 4) P. V. Luzzati, H. Mustacchi, A. Skoulios and F. Husson, *Acta. Crystallogr.* **13**, 660 (1960).
- 5) A. Kose and S. Hachisu, *J. Colloid Interface Sci.* **46**, 460 (1974).
- 6) S. Hachisu and Y. Kobayashi, *J. Colloid Interface Sci.* **46**, 470 (1974).
- 7) N. Ise, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **25**, 323 (1986).
- 8) I. Sogami and N. Ise, *J. Chem. Phys.* **81**, 6320

- (1984).
- 9) B. J. Alder and T. E. Wainright, *Phys. Rev.* **127**, 359 (1962).
- 10) B. J. Alder, H. G. Hoover and D. A. Young, *J. Chem. Phys.* **49**, 3688 (1968).
- 11) L. Onsager, *Phys. Rev.* **62**, 558 (1942).
- 12) L. Onsager, *Ann. N. Y. Acad. Sci.* **51**, 627 (1949)

## 6. 非イオン性界面活性剤濃厚水溶液中に形成されるネットワーク構造

東京都立大学理学部 加藤 直

### 6.1 はじめに

界面活性剤が水中でミセルを形成するときの推進力は、いうまでもなく疎水基同士の相互作用である。一方親水基同士の相互作用はミセルの形状を左右する。イオン性界面活性剤の場合は親水基同士の静電反発により表面曲率が大きな構造、すなわち球状に近い形状をとるが、これに塩を添加すると、静電反発が遮蔽されて曲率がより小さい形状(後述)に変化し、結果として会合数が大きなミセルに成長する。親水基がイオン解離しない非イオン界面活性剤の場合は、温度を上昇させると親水基同士がより接近しやすい状況に変わり、同様の変化が起こる。ミセルが成長する場合、ミセル内に空洞を作らないという前提に立てば、1次元方向(棒状)および2次元方向(層状)の成長に分けられる。後者の場合は通常ラメラ相、ベシクル、あるいはスポンジ相等の末端のない構造をとり、有限会合数のミセルは現在のところ明確には確認されていない。一方前者の場合、これまでの多くの実験結果によって、棒状ミセルの存在はほぼ確立されている。

棒状ミセルはある程度以上の長さになると柔軟性を持つことから、紐状ミセルとも呼ばれる。紐状ミセルが形成される条件下で界面活性剤濃度を上げていくと、光散乱強度等の静的性質は鎖状高分子の準希薄溶液と類似の性質を示すようになり、このことから紐状ミセルの絡み合いによるネットワーク構造が示唆されている<sup>1), 2)</sup>。一方そのダイナミクスに関しては、粘弾性を中心とした実験的・理論的研究が盛んに行なわれている。粘弾性が巨視的情報を与えるのに対して、界面活性剤分子の自己拡散は、紐状ミセルの構成要素の並進運動であるから、微視的情報を提供する。このような立場から、われわれはこれまでパルス磁場勾配スピネコー (PGSE) 法を用いて、代表的な非イオン界面活性剤であるポリオキシエチレン系活性剤  $C_nH_{2n+1}(OC_2H_4)_mOH$  ( $C_nE_m$ ) の濃厚水溶液における自己拡散挙動を調べてきた<sup>2), 3)</sup>。ここではこれらの結果と  $x$  線小角散乱 (SAXS) からみた、ネットワーク構造の濃度・温度による変化およ

び相挙動との関連について述べる。

### 6.2 パルス磁場勾配スピネコーから見たネットワーク構造

PGSE法を適用するためには強いスピネコー信号が得られることが必要であるが、 $C_nE_m$  は比較的自由に動く親水基を有しているため、その<sup>1</sup>H信号を用いることができる。測定は $C_{16}E_7$ ,  $C_{14}E_6$ ,  $C_{14}E_7$ について、以前行なった光散乱および粘度測定からミセルの絡み合いが示唆されている領域で行なった。Fig.1にわれわれが決定した $C_{16}E_7$ 系の相図を示す。

測定した自己拡散係数は、いずれの系も濃度増加とともに大きく減少し、極小値をとった後増大した。鎖状高分子が絡み合った系においては、高分子の自己拡散係数は濃度とともに単調に減少する。また鎖の解離・再結合を考慮した理論<sup>1)</sup> ("living polymer") も提唱されており、低濃度側の濃度依存性はこの理論により説明することも可能である。しかし高濃度側で自己拡散係数が増大するという結果は、濃度とともにミセルが小さくなるということがない限り、ミセルの拡散では説明できない。したがってミセル内の界面活性剤分子の拡散が主に寄与していると考えられる。この場合、分子が1つのミセル内に滞在していると仮定すると、ある一定時間が経過した後の拡散距離は、ミセルサイズで決まってしまう、拡散時間 $\Delta$ に依存しないことが予想される。しかしPGSE測定を行なった結果、 $\Delta = 100 - 300$  msの範囲で、界面活性剤分子の根2乗平均移動距離は $\Delta$ に

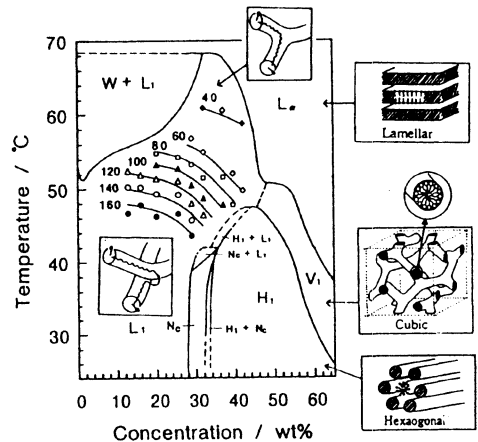
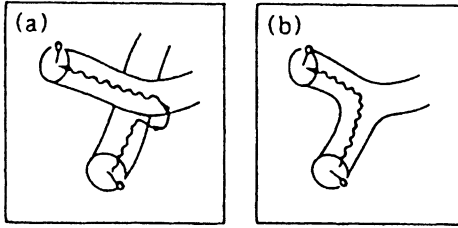
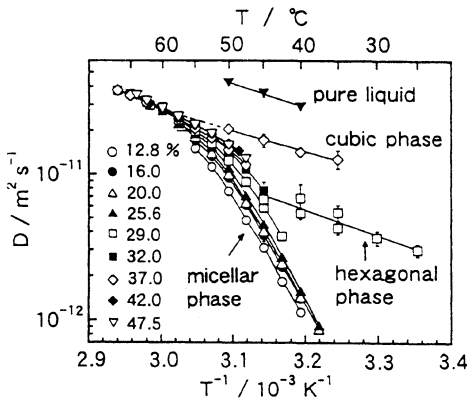


Fig.1 Phase diagram of  $C_{16}E_7$ - $D_2O$  system.  $L_1$ : isotropic micellar phase,  $N_c$ : nematic phase.

東京都立大学理学部; 〒192-03 八王子市南大沢1-1  
Department of Chemistry, Tokyo Metropolitan University;  
1-1 Minamiohsawa, Hachioji 192-03, Japan



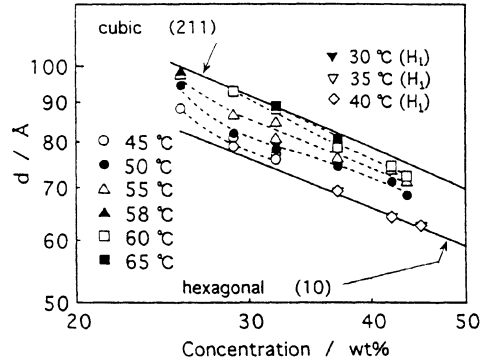
**Fig. 2** Self-diffusion of surfactant molecules in entangled network (a) and crosslinked network (b).



**Fig. 3** Temperature dependence of the self-diffusion coefficient of  $C_{16}E_7$ .

比例して増加し、その値はミセルサイズに比べてはるかに長い数 $\mu\text{m}$ におよぶことがわかった。このことは観測時間内に界面活性剤分子が1つのミセルから別のミセルに移動していることを示している。そこでこのことを考慮した拡散モデルを提案し、実測された濃度依存性を定量的に説明することができた。

最近イオン性の紐状ミセル系の粘弾性測定から、絡み合いによるネットワークに対して、ミセル同士の融合により生じるネットワークモデルが提案されている。両者の差異は自己拡散からみれば明らかである。すなわち前者ではミセル内拡散に加えてミセル間移動を伴うのに対して、後者ではミセル内拡散のみと考えられる。したがって前者の自己拡散係数は後者より小さく、また拡散の活性化エネルギーは前者の方が大きいことが予想される (Fig. 2)。一方 cubic 相と呼ばれる液晶相では、実際に後者のネットワークが規則正しく配列した構造をとっており (Fig. 1)、これを一つの基準とみなすことができる。Fig. 3 に高濃度領域にお



**Fig. 4** Repeat distances obtained from small angle x-ray scattering measurements.

る自己拡散係数の温度依存性を示す。低温側では、ミセル相の拡散係数は液晶相に比べてはるかに小さいが、温度の上昇に伴って急激に増大し、50°C以上では cubic 相のプロットの延長線上にのることがわかる。

これらのプロットの傾きより自己拡散の活性化エネルギーが得られる。Fig. 1 の相図上に、等しい活性化エネルギーを与える点を示した。45°C以下では活性化エネルギーは  $160\text{kJmol}^{-1}$  以上という非常に大きな値をとるが、45°Cを越えると濃度・温度の増加とともに活性化エネルギーは減少し、cubic 相の値 (約  $30\text{kJmol}^{-1}$ ) に近づく。以上の結果から、45°C以上ではミセルの融合が起こり始め、温度・濃度の上昇とともにその度合いが増していきと考えられる。

### 6.3 X線小角散乱から見たネットワーク構造

高濃度のミセル相では SAXS の散乱曲線は幅広い極大を与える。この極大位置は、液晶相において最大強度を与える回折ピーク的位置に近いことから、両者の間にはなんらかの相関があると考えられる。極大位置から Bragg の式を用いて算出した繰り返し距離の濃度依存性を Fig. 4 に示す。図中の2本の実線は、それぞれ hexagonal 相および cubic 相が低濃度まで存在すると仮定したときの計算値である。結果は温度の上昇とともに cubic 相類似の構造に近づくことを示唆しており、自己拡散の結果と一致する。

### 文 献

- 1) M. E. Cates and S. J. Candau, *J. Phys. Condens. Matter* **2**, 6869 (1990).
- 2) T. Kato, T. Terao, M. Tsukada, and T. Seimiya, *J. Phys. Chem.* **97**, 3910 (1993).
- 3) T. Kato, T. Terao, and T. Seimiya, *Langmuir* **10**, 4468 (1994).

- 4) T. Kato, N. Taguchi, T. Terao, and T. Seimiya, *Langmuir* **11**, 4661 (1995).
- 5) T. Kato, *Prog. Colloid Polym. Sci.* **100**, 15 (1996).

## 7. ワークショップを振り返って

固体表面・粒子系、高分子ゲルや食品、界面活性剤溶液・ミセル。不均一系といってもその柔らかさ（固さ）はさまざまで、取扱い方も研究手法も異なる。しかしながら、異なった領域と思える研究にも共通性を見いだすことができる。貴重な示唆、思わぬ発見、今回のワークショップで多

くの方が何かを得たのではないだろうか。参加者も大学、官公庁の研究機関、機器メーカーから企業（化学、食品、製薬、化粧品ほか）の方まで、文字どおり“不均一系”であった。さまざまな視点からの質疑応答や討論がなされ、それがまた有意義であったように思う。

最後に、熱測定学会および熱測定振興会からのご支援に御礼申し上げます。また、ご寄付を頂いた東京理工(株)、リガク(株)および関係者のご協力に心から感謝申し上げます。本ワークショップは1996年7月5日に東京電機大学理工学部にて行われた。参加者65名、天候雨。

(世話人：村勢則郎，小川英生)