論文特集「超微粒子の化学とその応用」

(日本化学会誌, 1984, (6), p.815~822)

© 1984 The Chemical Society of Japan

W/O マイクロエマルジョンを利用する炭酸バリウム微粒子の調製

(1983 年 11 月 7 日受理)

今野紀二郎*・小出 操・北原文雄

W/O マイクロエマルジョン相を利用して超微粒子を調製する目的で、ポリ(オキシエチレン)型非イオン活性剤/Ba(OH)₂ 水溶液/シクロヘキサンまたはイソオクタン系に種々の条件下で CO₂ を吹き込むことによって BaCO₃ 微粒子の調製を行なった。活性剤に対する水のモル比を変えて生成した粒子の大きさおよび形状は、Ba(OH)₂ 水溶液の可溶化溶液が無色透明から青色透明溶液へ相転移する領域でいちじるしく変化した。すなわち、前者では軸比がおよそ 23~39 の棒状粒子が生成し、後者では単分散性の楕円球状粒子が生成し、相転移領域では棒状と楕円球状の混合粒子が生成した。この変化は動的光散乱法による可溶化溶液の測定から W/O マイクロエマルジョン相の形成と関連していることがわかった。また W/O マイクロエマルジョン相で生成する粒子の大きさは、その相中の Water pool の大きさによってコントロールされた。この事実は、また実験的に Ba(OH)₂ 濃度および温度を変えることによって調製した粒子の大きさおよび形状の変化から確かめることができた。一方、粒子の生成および成長過程を CO₂ の吹き込み量を変えて調べた結果、逆ミセル相と W/O マイクロエマルジョン相では異なった。

1 緒 言

界面活性剤が炭化水素液体中で形成する逆ミセルは多量の水を可溶化する能力を有するが、可溶化量の少ない系では水は逆ミセル内の極性基と結合し¹⁾、ミセル量はそれほど増加しない²⁾。しかし、可溶化量が增大するにつれて、ミセル量は急激に増加し²⁾、Water pool を内蔵した逆ミセル、いわゆる W/O マイクロエマルジョン相を形成する²⁾。このように、界面活性剤/水/炭化水素液体の三成分系^{2)~7)}またはこの系に 1-ヘキサノールなどを含む四成分系^{8)~12)}からなる W/O マイクロエマルジョン相は、

Water pool の高分散系で、非常に大きな油水界面を有し、熱力学的に安定な溶液である。構造的には、この Water pool 上に活性剤分子の単分子層が形成した状態²⁾をとることから、リボソームのそれと類似している。

したがって、W/O マイクロエマルジョンは生体膜や酵素反応のモデル系として注目されるようになり、Water pool の極性¹³⁾¹⁴⁾、水の運動性¹³⁾¹⁵⁾、pH^{16)~19)}、粘性⁶⁾²⁰⁾などの微視的性質、および Water pool 中におけるイミダゾール、アルキルアミンなどの低分子量の触媒分子²¹⁾²²⁾や酵素分子^{16)23)~26)}による脂肪酸エステル

東京理科大学工学部工業化学科・界面科学研究所, 162 東京都新宿区神楽坂

- 1) A. Kitahara, K. Watanabe, K. Kon-no, T. Ishikawa, *J. Colloid Interface Sci.*, **29**, 15(1969); K. Kon-no, A. Kitahara, *ibid.*, **35**, 409(1971).
- 2) H. F. Eicke, J. Rehak, *Helv. Chim. Acta*, **59**, 2883(1976).
- 3) M. Zulauf, H. F. Eicke, *J. Phys. Chem.*, **83**, 480(1979).
- 4) R. A. Day, B. H. Robinson, J. H. R. Clarke, J. V. Doherty, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1*, **75**, 132(1979).
- 5) E. Sein, J. R. Lalanne, *J. Colloid Interface Sci.*, **72**, 363(1979).
- 6) P. E. Zinsli, *J. Phys. Chem.*, **83**, 3223(1979).
- 7) E. Gulari, B. Bedwell, S. Alkhafji, *J. Colloid Interface Sci.*, **77**, 202(1980).
- 8) P. Ekwall, L. Mandell, K. Fontell, *ibid.*, **33**, 215(1970).
- 9) C. Kumar, D. Balasubramanian, *ibid.*, **69**, 271(1979); **74**, 64(1980); *J. Phys. Chem.*, **84**, 1895(1980).

- 10) A. M. Cazabat, D. Langerin, A. Pouchelon, *J. Colloid Interface Sci.*, **73**, 1(1980).
- 11) J. Sjöblom, K. Rosengrist, P. Stenius, *Colloid Polym. Sci.*, **260**, 82(1982).
- 12) D. J. Cebula, D. Y. Myers, R. H. Ottewill, *ibid.*, **260**, 96(1982).
- 13) F. M. Menger, G. Saito, G. V. Sanzero, J. R. Dodd, *J. Am. Chem. Soc.*, **97**, 909(1975).
- 14) M. Wong, J. K. Thomas, M. Grätzel, *ibid.*, **98**, 2391(1976).
- 15) M. Wong, J. K. Thomas, J. Nowak, *ibid.*, **99**, 4730(1977).
- 16) F. M. Menger, K. Yamada, *ibid.*, **97**, 909(1979).
- 17) I. Fujii, I. Kawai, H. Nishikawa, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **52**, 2051(1979).
- 18) R. E. Smith, P. L. Luisi, *Helv. Chim. Acta*, **63**, 2302(1980).
- 19) O. A. El Seoud, A. M. Chinelatto, M. R. Shimizu, *J. Colloid Interface Sci.*, **88**, 420(1982).
- 20) E. Keh, B. Valeur, *ibid.*, **79**, 465(1981).
- 21) F. M. Menger, F. A. Donohue, R. F. Williams, *J. Am. Chem. Soc.*, **95**, 286(1973).

などの加水分解反応などの研究がさかんに行なわれてきた。

一方、W/O マイクロエマルジョンの Water pool の活動度は 1 に近いので、電解質のような水溶性物質を溶解することが可能である。したがって、この特異な環境下にある Water pool に電解質や水溶性高分子モノマーを溶解させ、沈殿反応、還元反応、重合反応などを行なった場合、生成する沈殿物やポリマー粒子の大きさは、微細な Water pool の大きさにコントロールされることが期待できるので、W/O マイクロエマルジョンを利用して超微細なコロイド粒子を調製することができよう。また粒子の生成と同時に W/O マイクロエマルジョンを形成する活性剤分子が粒子上に吸着する可能性があるため、安定性のよいコロイド分散系を調製することもできよう。

W/O マイクロエマルジョンを利用して超微粒子を調製する試みは最近のことで、Stenius ら²⁷⁾による Pt, Pd, Rh および Ir 粒子の調製を始め、Nagy ら²⁸⁾による NiB, FeB 粒子の調製が行なわれているが、いずれの粒子も著者ら²⁹⁾が調製した Fe₃O₄ 粒子と同様に直径 30~50 Å の単分散性のよい球状粒子であった。また最近になって、Fendler ら³⁰⁾による直径がおよそ 150 Å の比較的単分散性の Au 粒子の調製が報告された。とくに著者ら²⁹⁾によって得られた Fe₃O₄ の分散系は磁性流体として取り扱うことができた。また Nagy ら²⁸⁾によって得られた NiB 粒子のオレフィンの水素化反応に対する触媒効率は Raney ニッケル触媒のそれと同程度であった。

一方、ポリマー粒子の調製については、Stoffer ら³¹⁾によるポリアクリレート粒子、Leong ら^{32,33)}および著者ら³⁴⁾による直径 500 Å 以下のポリアクリルアミド粒子のみである。

このように W/O マイクロエマルジョンを利用すると超微粒子が得られるが、逆ミセル溶液における触媒反応の場合にみられるように生成物を系から単離することばかりでなく、その分散系を

精製することが困難であるように思われる。

そこで本研究では、たとえ生成する超微粒子の系からの単離が困難であっても、その分散系の精製を必要としない超微粒子の調製の試みの一つとして、非イオン活性剤/Ba(OH)₂ 水溶液/シクロヘキサンおよびイソオクタン系に CO₂ を吹き込むことによって BaCO₃ 粒子の調製を行なった。そして粒子の生成過程や粒子の大きさおよび形状におよぼす Water pool の大きさ、活性剤および Ba(OH)₂ 濃度、調製温度および CO₂ の吹き込み速度の効果について調べた。

2 実験

2.1 試料

界面活性剤は、ポリ(オキシエチレン)=ノニルフェニル=エーテル(平均オキシエチレン基数: 4 および 6) (以下それぞれを NP-4 および NP-6 と略記する) の 2 種類を用いた。これらは既報の方法³⁵⁾にしたがって精製し、減圧下 60°C で乾燥して用いた。水酸化バリウムは市販特級品を精製せずに用いた。水はイオン交換水を蒸留したのち、窒素を十分通して用いた。溶媒は市販特級品であるシクロヘキサンおよびイソオクタンを蒸留して用いた。

2.2 Ba(OH)₂ 水溶液の可溶性測定

活性剤油溶液における Ba(OH)₂ 水溶液の可溶性測定は、既報の方法³⁰⁾にしたがって行なった。すなわち、一定濃度の活性剤油溶液の一定量を試験管に採取し、そこへ Ba(OH)₂ 水溶液の量を変えながら添加し、アンプルを作成した。そして一定温度の水槽中でふりまぜながら溶液の濁り度を肉眼で観察することによって行なった。

2.3 BaCO₃ の調製法

BaCO₃ 粒子の調製は、一定濃度の活性剤油溶液に種々の濃度の Ba(OH)₂ 水溶液の所定量を一定温度の水槽中で可溶性したのち、30 分間静置し、CO₂ をガラスフィルターを通して吹き込むことによって行なった。反応の停止は、CO₂ を吹き込んだのち、ただちに窒素を十分吹き込むことによって行なった。また比較のために水中においても BaCO₃ 粒子を調製した。なお、BaCO₃ の生成率は、つぎのようにして求めた。すなわち、活性剤油溶液および水中で調製した分散液にエタノールおよび水を加え、BaCO₃ 粒子を遠心分離器で沈降させたのち、ふたたび溶媒を加えて洗浄した。この沈降と洗浄の操作は、U. V. 法で活性剤の存在が確認できなくなるまでくり返し行なった。その後、減圧下で乾燥し、重量を測定して、式(1)から算出した。

$$\text{BaCO}_3 \text{ の生成率} = \frac{\text{BaCO}_3 / \text{mol}}{\text{Ba(OH)}_2 / \text{mol}} \times 100 \quad (1)$$

2.4 BaCO₃ の同定

生成物の同定は、東芝(株)会社製 ADG-301 型 X 線装置を用いて行なった。図 1 には、一例として NP-6/Ba(OH)₂ 水溶液/シクロヘキサンの W/O マイクロエマルジョン系で得られた生成物の X 線回折図を示した。ここで縦軸は、 $2\theta = 24.0^\circ$ における回折強度を 100 としたときの強度比を示す。図 1 からわかるように、

35) A. Kitahara, K. Kon-no, *J. Phys. Chem.*, **70**, 3394 (1966).

36) K. Kon-no, A. Kitahara, *J. Colloid Interface Sci.*, **34**, 221 (1970).

- 22) 今野紀二郎, 勝田正美, 中村頭二, 森 貞光, 北原文雄, 日化, 1980, 435.
- 23) P. Douzou, E. Keh, C. Balny, *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.*, **76**, 681 (1979).
- 24) S. Barbaric, P. L. Luisi, *J. Am. Chem. Soc.*, **103**, 4239 (1981).
- 25) C. Grandi, R. E. Smith, P. L. Luisi, *J. Biol. Chem.*, **25**, 837 (1981).
- 26) K. Martinek, A. V. Levashov, Yu. L. Khmel'nitsky, N. L. Klyachko, I. V. Berezin, *Science*, **218**, 889 (1982).
- 27) M. Boutonnet, J. Kizling, P. Stenius, *Colloids Surfaces*, **5**, 209 (1982).
- 28) J. B. Nagy, A. Gourgue, E. G. Deroune, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 1982. Preparation of Catalysts, "Third International Symposium on Scientific Bases for the Preparation of Heterogeneous Catalysts", Louvan-La-Neuve, Sept. 1982; Elsevier: Amsterdam, (1982).
- 29) M. Gobe, K. Kon-no, K. Kandori, A. Kitahara, *J. Colloid Interface Sci.*, **93**, 293 (1983).
- 30) K. Kurihara, J. Kizling, P. Stenius, J. H. Fendler, *J. Am. Chem. Soc.*, **105**, 2574 (1983).
- 31) J. O. Stoffer, T. Bone, *J. Polym. Sci.*, **18**, 2641 (1980).
- 32) Y. S. Leong, G. Riess, F. Candau, *J. Chim. Phys.*, **78**, 279 (1981).
- 33) Y. S. Leong, F. Candau, *J. Phys. Chem.*, **86**, 2269 (1982).
- 34) 五辺正男, 今野紀二郎, 北原文雄, 第 35 回コロイドおよび界面化学討論会講演要旨集, (1982) p. 36.

Fig. 1 X-ray diffraction pattern of BaCO_3 prepared in W/O microemulsion of NP-6/cyclohexane systems

$R=72$, $\text{pH}=7.0$, $[\text{Ba}(\text{OH})_2]=0.20 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$

R : Expresses molar ratio of water to surfactant.

回折ピークは $2\theta=19.6^\circ$, 24.0° , 27.8° , 34.2° , 39.8° , 42.2° , 44.8° , 46.9° に現われた。この図は BaCO_3 の X 線回折図の AS TM カードを参照して、生成物が BaCO_3 であることを確認した。同様な回折図は、また NP-4/ $\text{Ba}(\text{OH})_2$ 水溶液/イソオクタン系で得られた生成物についても得られた。

2.5 BaCO_3 粒子の形状および大きさの測定

BaCO_3 粒子の形状および大きさの測定は、日本電子(株)社製電子顕微鏡 JEM-100B 型を用い、粒子を写真撮影し、その長軸長, l , および短軸長, s , を測定することによって行なった。なお、顕微鏡用試料は BaCO_3 分散液の少量をシートメッシュ(150 メッシュ)上に展開したホルムパール膜上に滴下し、風乾して作成した。一方, l および s の平均値 (以下それぞれを $\bar{l}$ および $\bar{s}$ と略記する) を用いて、式(2), (3), (4)および(5)からそれぞれ BaCO_3 粒子の 1 mol の重量, すなわち粒子量, M , および分散液 1 ml 中の BaCO_3 の粒子数, N , を算出した。

軸比 > 2 の棒状粒子, R , について

$$M = \pi \cdot \left(\frac{\bar{s}}{2}\right)^2 \cdot \bar{l} \cdot \rho \cdot N_A \quad (2)$$

$$N = C_0 \cdot W \cdot N_A / M \quad (3)$$

軸比 < 2 の楕円球状粒子, E , について

$$M = \frac{4}{3} \cdot \pi \cdot \left(\frac{\bar{s}}{2}\right)^2 \cdot \frac{\bar{l}}{2} \cdot \rho \cdot N_A \quad (4)$$

$$N = C_0 \cdot W \cdot N_A / M \quad (5)$$

ここで, ρ : BaCO_3 の密度, N_A : Avogadro 数, C_0 : 活性剤油溶液 1 ml に可溶化した $\text{Ba}(\text{OH})_2$ のモル数, W : BaCO_3 の分子量である。

3 結果と考察

3.1 活性剤油溶液における $\text{Ba}(\text{OH})_2$ 水溶液の溶存状態

BaCO_3 粒子の調製を $\text{Ba}(\text{OH})_2$ 水溶液の可溶化溶液で行なうために、NP-6/シクロヘキサン系および NP-4/“イソオクタン”系における $0.2 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ $\text{Ba}(\text{OH})_2$ 水溶液の溶存状態を調べた。図 2 には、一例として NP-6/シクロヘキサン系における状態図を示した。図 2 中の白丸および黒丸の通る曲線は、それぞれ $\text{Ba}(\text{OH})_2$ 水溶液の可溶化曲線および活性剤/ $\text{Ba}(\text{OH})_2$ 水溶液からなる錯体の溶解度曲線³⁰⁾を示し、両曲線で囲まれた領域が可溶化領域である。この領域は 20°C 付近で急激に増大し、最大可溶化

Fig. 2 Solubility diagram of $\text{Ba}(\text{OH})_2$ solution in NP-6/cyclohexane system

Shadow region expresses blue translucent solution.

$[\text{NP-6}]=0.10 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$, $[\text{Ba}(\text{OH})_2]=0.20 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$

Table 1 Size and existing ratio of small and large reversed micelles of NP-6/ $0.20 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ $\text{Ba}(\text{OH})_2$ /cyclohexane systems

R^a	Diameter/ $\text{\AA}$		Ratio/%	
	Small	Large	Small	Large
4.5	42	132	80	20
9	1380	11800	90	10
13.5	1290	9040	90	10
18	1440	11400	90	10

$a)$ R : Molar ratio of H_2O to NP-6.

量は 17°C で活性剤に対する水のモル比 (以下 R と略記する) で 135 であったが、可溶化領域内には 6 時間のちに活性剤相と水相に分離する領域 (図 2 中の半白丸を通る曲線で囲まれた領域) が現われた。また可溶化溶液は 25°C で R がほぼ 18 で無色透明から青色透明溶液 (図 2 中の斜線部分) へ変化した。一方、NP-6/イソオクタン系における可溶化領域は NP-6/シクロヘキサン系にくらべ小さく、しかも低温側へシフトし、最大可溶化量は -4°C において R で 18 であった。また無色透明から青色透明溶液への変化は R が 10 付近でみられたが、二相分離領域は現われなかった。

これら両系で観察された無色透明から青色透明溶液への変化は水可溶化による逆ミセルの溶存状態に関連することから、動的光散乱法で逆ミセルの大きさを調べた。その結果、青色透明溶液では光の散乱が大きく測定できなかったが、無色透明溶液ではほぼ球状の大きな逆ミセルと小さな逆ミセルの 2 種類が形成することがわかった。表 1 にはそれぞれの逆ミセルの半径とその存在比を示した。ここで無色透明溶液系で形成する逆ミセルは、分子溶解している活性剤分子³⁷⁾が水分子との水素結合によって親水性が増して形成した逆ミセル³⁸⁾で、その内部の水はかなり固定されている状態であると考えられる。一方、青色透明溶液ではその系が光を大きく散乱することから考え、W/O マイクロエマルジョン³⁹⁾

37) 今野紀二郎, 北原文雄, 工化, 68, 2058(1965).

38) A. Kitahara, *J. Phys. Chem.*, 67, 2788(1965).

Fig. 3 The change of conversion of BaCO_3 with amount of CO_2 bubbled at 25°C

○: Aqueous solution, $[\text{Ba}(\text{OH})_2] = 0.20 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$
 △: W/O microemulsion, $0.10 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ NP-6/cyclohexane systems, $R=72$, $[\text{Ba}(\text{OH})_2] = 0.20 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$

すなわち, Water pool を内蔵した逆ミセルが形成しているものと考えられる。

3.2 CO_2 の吹き込み量による BaCO_3 の生成率と生成過程

BaCO_3 粒子の生成条件を調べるまえに, CO_2 の吹き込み量による BaCO_3 の生成率と生成過程の変化を NP-6/ $0.20 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ $\text{Ba}(\text{OH})_2$ /シクロヘキサン系 ($R=4$ および 72) で調べた。図 3 には, 一例として $R=72$ および水中に CO_2 を吹き込み速度, 4 ml/min で吹き込んだときの CO_2 量による BaCO_3 の生成率の変化を示した。図中の数字は BaCO_3 調製後の系の pH 値を示す。図 3 から, W/O マイクロエマルジョンおよびバルク水の両相における生成率は, CO_2 の吹き込み量とともに増大し, 前者では 0.5 分, 後者では 4 分でほぼ 100% に達した。一方, BaCO_3 の生成速度は, 生成率-吹き込み量曲線の初期勾配から見積ると W/O マイクロエマルジョンの方がバルク水相よりほぼ 4 倍ほど速いことがわかった。これは CO_2 が活性剤によって保持される結果によるものと考えられる。

一方, BaCO_3 粒子の生成過程は, 図 4 から最初粒子はある線状物質の所々の場所に生成するが, CO_2 の吹き込み量が増加するにつれて線状物質は針状へと変化し, それがあつて切断し,

Fig. 4 Electron micrographs of BaCO_3 particles prepared with various amount of CO_2 in NP-6/cyclohexane systems at 25°C

Amount of CO_2 (ml): (a); 2, (b); 4, (c); 8, (d); 9, (e); 10
 $R=72$, $[\text{Ba}(\text{OH})_2] = 0.20 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ $[\text{NP-6}] = 0.10 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$

その端に粒子が徐々に成長してゆくようすがわかる。しかし、さらに CO_2 を吹き込み、系の pH が 10 ぐらいになると、針状物質は消失し、粒子は楕円球状体となって、pH が 7 になるまで成長しつづけることがわかる。ここで図 4 (a), (b) および (c) で観察される線状または針状物質は、現在明らかでないが、 $\text{Ba}(\text{OH})_2$ 水溶液の可溶化溶液を冷却して得られる物質の電子顕微鏡写真が糸状であること、そしてその物質が水に可溶であるばかりでなく、図 4 (d) では完全に消失すること、さらには非イオン活性剤 (オキシエチレン基数: 10) 水溶液に CaCl_2 を添加すると、単位オキシエチレン基あたり $3 \text{CaCl}_2 \cdot 15 \text{H}_2\text{O}$ 付加体の固

体分子化合物が生成⁴⁰⁾することから考えて、 $\text{Ba}(\text{OH})_2/\text{CO}_2$ /活性剤の錯体ではないかと考えられる。

一方、 R の小さい系 ($R=4$) では、 CO_2 の吹き込み量が小さいときは $R=72$ の場合と同様に糸状錯体の生成が認められ、その所々に非常に小さな粒子が生成したが、その成長過程は $R=72$ の場合と違って、 CO_2 の吹き込み量の増加とともにほぼ一定の長さに切断した糸状錯体上に沿って成長し、棒状粒子になることがわかった。以上の結果から、以後の BaCO_3 粒子の生成条件の検討は、粒子の成長が終了する $\text{pH}=7$ で行なうことにした。

Fig. 5 Electron micrographs of BaCO_3 particles prepared in various R , molar ratio ($\text{H}_2\text{O}/\text{NP-6}$), in NP-6/cyclohexane systems at 25°C

$R=(a); 2.25, (b); 4.5, (c); 9, (d); 13.5, (e); 18, (f); 36, (g); 54, (h); 72$
 $[\text{Ba}(\text{OH})_2]=0.20 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ $[\text{NP-6}]=0.10 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$

40) T. M. Doscher, G. E. Myers, D. C. Atkins, Jr., *J. Colloid Sci.*, **6**, 223(1951).

Table 2 Effect of R on size and shape of BaCO_3 particles prepared in NP-6/0.20 mol·l⁻¹ $\text{Ba}(\text{OH})_2$ /cyclohexane systems

R^a	$\bar{l}/\text{\AA}$	$\bar{s}/\text{\AA}$	Axis ratio	Particle
2.25	2720±1290	70±10	39±18	Rodlike
4.5	2620±850	100±15	26±8.7	Rodlike
9	2630±1280	114±22	23±11	Rodlike
13.5	1360±713	222±163	6.1±3.2	Rodlike+Ellipsoidal
18	1170±658	585±225	2.0±1.1	Ellipsoidal
36	1290±611	770±272	1.7±0.8	Ellipsoidal
54	1160±336	799±221	1.4±0.5	Ellipsoidal
72	1340±389	806±230	1.7±0.4	Ellipsoidal

a) R : Molar ratio of H_2O to NP-6.

3.3 R による BaCO_3 粒子の大きさや形状の変化

R による BaCO_3 粒子の大きさおよび形状の変化は、NP-6/0.2 mol·l⁻¹ $\text{Ba}(\text{OH})_2$ /シクロヘキサン系で調べた。図5には、種々の R で得られた BaCO_3 粒子の電子顕微鏡写真を示した。図5からわかるように、 $R=2.25$ から9付近までは針状または棒状粒子が生成するが、18では棒状と楕円球状粒子の混合物が生成し、それ以上の R では比較的単分散性のよい楕円球状粒子のみが生成した。表2には、それぞれの R で得られた粒子の $\bar{l}$, $\bar{s}$, $\bar{l}/\bar{s}$ 値および形状を示した。ここで $R=13.5$ における $\bar{l}$ と $\bar{s}$ 値は棒状と楕円球状粒子の割合を考慮した平均値である。

このように生成する BaCO_3 粒子の大きさおよび形状が R によって変化するが、これは図2に示した $\text{Ba}(\text{OH})_2$ 水溶液の溶存状態との比較から、針状および棒状粒子は無色透明溶液で、楕円球状粒子は青色透明溶液で生成し、そして棒状と楕円球状の混合粒子は無色透明から青色透明溶液へ変化する領域で生成することがわかった。ここで無色透明溶液系で針状および棒状粒子が生成するのは、前に述べたように、この系の逆ミセル内の水がかなり固定されていることから、生成する糸状あるいは針状 $\text{Ba}(\text{OH})_2/\text{CO}_2$ /活性剤錯体に依存した結果によるものと考えられる。したがって、その大きさは逆ミセルの大きさ(表1)と比較してみると必ずしも一致しなかった。

一方、青色透明溶液で楕円球状の BaCO_3 粒子が生成するのは、水の活量が1に近い Water pool 中で結晶成長が進むためであろう。しかし、粒子の大きさは、 $R=18$ における逆ミセルの大きさ(表1)とはほぼ一致した。このことは、マイクロエマルジョンの

Fig. 6 Plots of N and M vs. R in NP-6/cyclohexane systems at 25°C

○: N value, △: M value
[$\text{Ba}(\text{OH})_2$]=0.20 mol·l⁻¹

大きさが表1に示した結果から推定して、 $R=18$ における逆ミセルのそれと同程度であると考えられること、また Water pool の大きさと相対関係にあることから考えると、マイクロエマルジョン相で生成する粒子の大きさは Water pool の大きさにコントロールされるものと考えられる。

このように W/O マイクロエマルジョン相の Water pool の大きさが、そこで生成する粒子の大きさをコントロールするという事実、ヘキサデシルトリメチルアンモニウム=ブロミド/水/1-ヘキサノール系および 2,2-ビス(2-エチルヘキシルカルボニル)-1-エタンスルホン酸のナトリウム塩/水/シクロヘキサン系の W/O マイクロエマルジョン相で調製した $\text{NiB}^{20)}$ および Fe_3O_4 粒子²⁹⁾ についての報告がある。

一方、 N および M 値の R による変化は図6に示した。 M 値は $\bar{l}$ および $\bar{s}$ 値(表2)の大きさから推定されるように、 R とともに増加してマイクロエマルジョン相では飽和した。しかし、 N 値は R が13以下の系では R に依存しなかったが、相転移する $R=18$ 付近で急激に減少し、その後は R とともに増加する傾向を示した。

3.4 活性剤および $\text{Ba}(\text{OH})_2$ 濃度による BaCO_3 粒子の大きさおよび形状の変化

ここで用いた活性剤は $\text{Ba}(\text{OH})_2$ 水溶液に対して可溶化能が小さいため、 BaCO_3 の調製は NP-6/シクロヘキサン系 ($R=4.5$)

Table 3 Effect of concentration of surfactant and $\text{Ba}(\text{OH})_2$ on size and shade of BaCO_3 particles prepared in NP-6/cyclohexane systems

[NP-6] ^{a)}	[$\text{Ba}(\text{OH})_2$] ^{b)}	R^c	Temp./°C	$\bar{l}/\text{\AA}$	$\bar{s}/\text{\AA}$	Axis ratio	Particle
0.75	0.20	4.5	25	1340±688	102±20	13±6.9	Rodlike
0.10	0.20	4.5	25	2620±850	100±15	26±8.7	Rodlike
0.10	0.00125	9	55	214±103	78±15	2.7±1.4	Rodlike
0.10	0.0125	9	55	937±362	112±27	8.4±3.2	Rodlike
0.10	0.05	9	55	2380±818	164±26	15±4.5	Rodlike
0.10	0.10	9	55	3330±1140	181±37	18±6.7	Rodlike
0.10	0.20	9	55	2260±1040	126±51	18±8.2	Rodlike
0.10	0.80	9	55	646±280	116±41	5.6±2.4	Rodlike

a) [NP-6]: mol·kg⁻¹.

b) [$\text{Ba}(\text{OH})_2$]: mol·l⁻¹.

c) R : Molar ratio of H_2O to NP-6.

Fig. 7 Plots of N and M vs. concentrations of $\text{Ba}(\text{OH})_2$ in NP-6/cyclohexane systems at 55°C

○: N value, △: M value
 $R=9$, $[\text{NP-6}]=0.10 \text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}$

で 0.075 と $0.10 \text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}$ の二点でしか行なうことができなかった。一方, $\text{Ba}(\text{OH})_2$ 濃度については $\text{Ba}(\text{OH})_2$ の水への溶解度が小さいことから, 調製温度を 55°C とし, NP-6/シクロヘキサン系 ($R=9$) で 0.00125 から $0.80 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ の範囲で行なった。表 3 には, それぞれの系で得られた BaCO_3 粒子の $\bar{l}$, $\bar{s}$, $\bar{l}/\bar{s}$ 値および形状を示した。表 3 から, 活性剤濃度による粒子の形状はいずれも棒状であったが, その大きさは $\bar{l}$ および $\bar{s}$ 値の大きさから見積ると高濃度ほど大きい。一方, $\text{Ba}(\text{OH})_2$ 濃度による変化については粒子の形状はどの濃度においても同様に棒状であったが, その大きさは $\bar{l}$ および $\bar{s}$ 値の大きさから $0.10 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ まで濃度とともに増大し, その後は減少する傾向を示した。また $\bar{l}/\bar{s}$ 値から低濃度と高濃度で非常に小さな粒子が生成することがわかった。

ここで低濃度で小さな粒子が生成するのは, $\bar{l}$ および $\bar{s}$ 値の $\text{Ba}(\text{OH})_2$ 濃度依存性から理解することができるが, 高濃度でふたたび小さな粒子が生成するのは注目すべきことである。これは $\text{Ba}(\text{OH})_2$ 濃度とともに可溶化量が減少³⁶⁾し, ここで用いた系 ($R=9$) がマイクロエマルジョンへ相転移する可溶化限界点 ($R=10$) に近づくため, 溶液は青色透明となって W/O マイクロエマルジョン相を形成し, 粒子がその相の Water pool 中で生成するためであると考えられる。ここで逆ミセル内への Water pool の形成は, また $\text{Ba}(\text{OH})_2$ の塩析効果によっても促進されるだろう。このように, W/O マイクロエマルジョン相で小さな粒子が生成することは, すでに表 2 に示した R による粒子の大きさの変化からもわかる。

以上の結果はまた図 7 に示した M および N 値の $\text{Ba}(\text{OH})_2$ 濃度変化からも説明されよう。すなわち, 多くの難溶性塩の結晶成長においていわれているように, 低濃度で粒子の大きさ (M 値) が $\text{Ba}(\text{OH})_2$ 濃度とともに増大するのは結晶核が発生したのち, 個々の粒子の成長時間が長くなり, 結晶成長反応が支配的になるためであろう。一方, 高濃度領域で $\text{Ba}(\text{OH})_2$ 濃度とともに粒子の大きさが減少するのは, 急速に結晶核の数が増加し, 核発生が結晶成長に優先するためであろう。このことは, また N 値が低濃度領域で一定値を示し, 高濃度領域ではある濃度から急激に増加するという結果からも理解できよう。

Table 4 Effect of temperatures on size and shape of BaCO_3 particles prepared in NP-4/0.20 $\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$ $\text{Ba}(\text{OH})_2$ /"isooctane" systems

Temp./ $^\circ\text{C}$	$\bar{l}/\text{\AA}$	$\bar{s}/\text{\AA}$	Axis ratio	Particle
55	831 ± 450	194 ± 43	4.3 ± 2.3	Rodlike
40	3800 ± 2430	106 ± 28	26 ± 23	Rodlike
25	2780 ± 2780	130 ± 39	21 ± 22	Rodlike
10	2840 ± 2340	102 ± 20	28 ± 23	Rodlike
0	2250 ± 1090	94 ± 31	24 ± 12	Rodlike
-10	2080 ± 2270	112 ± 50	19 ± 20	Rodlike
-20	764 ± 401	161 ± 32	4.7 ± 2.5	Rodlike

Table 5 Effect of bubbling velocity of CO_2 on size and shape of BaCO_3 particles prepared in NP-6/0.20 $\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$ $\text{Ba}(\text{OH})_2$ /cyclohexane systems

$V/\text{ml}\cdot\text{s}^{-1}$	$\bar{l}/\text{\AA}$	$\bar{s}/\text{\AA}$	Axis ratio	Particle
0.5	832 ± 270	622 ± 200	1.3 ± 0.4	Ellipsoidal
1.0	872 ± 232	628 ± 163	1.4 ± 0.4	Ellipsoidal
2.0	984 ± 331	685 ± 216	1.4 ± 0.5	Ellipsoidal
4.0	1044 ± 454	685 ± 293	1.5 ± 0.7	Ellipsoidal
7.5	1220 ± 356	901 ± 269	1.4 ± 0.4	Ellipsoidal

3.5 温度による BaCO_3 粒子の大きさおよび形状の変化

前に述べたように, 可溶化領域からマイクロエマルジョン領域へ相転移する近傍では W/O マイクロエマルジョンが形成し, ここでは微粒子が生成した。しかし, この転移はまた図 2 からわかるように, 温度を変えることによって実現できることから, ここではさらにこのことを明らかにするために, NP-4/0.20 $\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$ $\text{Ba}(\text{OH})_2$ /イソオクタン系 ($R=4$) で温度を -20°C から 55°C まで変えて BaCO_3 粒子の調製を行なった。またこの調製は無機反応を 0°C 以下の水中で行なうという点でも興味がある。予想されるように, W/O マイクロエマルジョンはここで用いた系 ($R=4$) が相転移する可溶化限界点に近い温度, すなわち, -20°C と 55°C (それぞれの温度での可溶化限界点は $R=5.5$ と 4.7 である) で生成し, それら両温度で微粒子が生成 (表 4) することがわかる。

3.6 CO_2 の吹き込み速度による BaCO_3 粒子の大きさおよび形状の変化

一般に, 水溶液における沈殿反応によって粒子が生成する場合, 急速に生成反応を進め, 多くの結晶核を発生させて, 核の成長および熟成による粒子成長を抑制すると, 微粒子が生成するといわれている。そこで, 本研究の W/O マイクロエマルジョン相でも同様なことが期待できるかを確かめるために, NP-6/0.20 $\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$ $\text{Ba}(\text{OH})_2$ /シクロヘキサン系 ($R=72$) で CO_2 の吹き込み速度を変えて BaCO_3 粒子の調製を行なった。得られた結果を表 5 に示した。生成した粒子はどの速度においても楕円球状であったが, その大きさは予想に反して速度の増加とともに増大した。この違いについては, 現在まだ明らかでないが, 一つの原因として W/O マイクロエマルジョン相での BaCO_3 粒子の生成速度が水相におけるより 4 倍 (図 3) も速いため, たとえ吹き込み速度の大きい系で多量の核が発生しても, 核から粒子への成長が優先した結果, CO_2 の吹き込み速度とともに大きな粒子が生成したものと考えられる。したがって, M 値は表 5 から推定されるように, CO_2 の吹き込み速度とともに減少し, N 値は式 (4),

(5)から推定されるように逆に増大した。

(1983 年 10 月, 日本化学会コロイドおよび界面化学討論会発

本研究の費用は, 文部省科学研究費特定研究「分子集合体の高次組織と機能」によっている。

表)

Special Articles on Chemistry of Fine Particles and Applications

Preparation of BaCO_3 Fine Particles in W/O Microemulsion

Kijiro KON-NO*, Misao KOIDE and Ayao KITAHARA

*Department of Industrial Chemistry, Institute of Surface and Colloid
Chemistry, Science University of Tokyo; Kagurazaka,
Shinjuku-ku, Tokyo 162 Japan*

By utilizing W/O microemulsion phase, BaCO_3 fine particles were prepared by bubbling of CO_2 into poly(oxyethylene ether) nonionic surfactant/aqueous $\text{Ba}(\text{OH})_2$ solution/cyclohexane or "isooctane" systems under various conditions. Particles of a different size and shape were formed in the different solubility regions of $\text{Ba}(\text{OH})_2$ in surfactant solutions, *i.e.*, in the colorless solution, rodlike particles having axis ratio of *ca.* 23~39 were formed, whereas monodisperse ellipsoidal particles were formed in the blue translucent of (Figs. 2 and 3, Table 2). This difference could be explained in relation with the formation of W/O microemulsion phase. The size of particles formed in the W/O microemulsion phase was controlled by the size of water pool therein. This was also indicated from the change in the size and shape of particles with concentration of $\text{Ba}(\text{OH})_2$ and with temperature (Tables 3 and 4). The formation and growth processes of the particles in W/O microemulsion phase were also discussed from the electron micrographs of particles formed by bubbling of different amounts of CO_2 (Fig. 4).