

洗剤が織り成す不思議な世界

ー界面活性剤と水との2成分系におけるリオトロピック液晶ー

多くの結晶は、分子の配置（重心位置）と配向の秩序があり、結晶に光を入射すると、入射方向によって屈折率が異なります。この性質を「光学的異方性」といいます。一方、液体は分子の配置・配向ともに無秩序で流動性があり、屈折率はどの方向にも平均化されていて同じです。通常の液体は「光学的等方性」なのです。しかし、化合物の中には、光学的に異方性な結晶と等方性な液体との間に、液体の流動性と結晶の異方性を併せ持つ、「液晶」と呼ばれる中間相が存在するものがあります。「液晶」では、分子の重心位置は無秩序ですが、分子の配向は揃っている状態を示します。液晶状態では、分子の配向が揃っているため、偏光を通すと光学模様が観察されるので、光学的異方性を持つこととなります。液晶は、温度変化によって発現するサーモトロピック液晶と、濃度によって液晶相が発現するリオトロピック液晶とに大別されます。

界面活性剤は、分子内に親水部分と疎水部分とを併せ持ち、水との2成分系においては、濃度に依存して、リオトロピック液晶を発現するものがあります。リオトロピック液晶における中間相の代表的なものは、ヘキサゴナル(H)相(ミドル相)、ラメラ(L_a)相(ニート相)、およびキュービック(V)相ですが、これらの構造はそれぞれ大きく異なっており、相間の転移機構は大変興味深い問題です。非イオン性界面活性剤ヘキサオキシエチレン- n -ドデシルエーテル($C_{12}E_6$ と略)と水との2成分系は、典型的なリオトロピック液晶の例として、これまで広く研究されてきました。Fig.1に構造式と報告されている相図を示します。

この系で見られる液晶中間相は、分子が親水部を外側に疎水部を内側にした通常の状態では凝集している、 H_1 、 V_1 、 L_a 相です。構造解析や分光学的手法で様々な研究が行われてきましたが、精密な熱容量測定や熱力学的解析を行った例は少ないようです。またこの系では、ある濃度範囲に液晶中間相としてキュービック相を含

むので、私たちが以前からその凝集状態に興味をもって研究対象としてきたサーモトロピック液晶における等方性液晶相、いわゆるD相、キュービック相との比較においても、非常に興味深い系です(D相、キュービック相については、研究紹介21,22参照)。

今回はこの $C_{12}E_6$ -水2成分系リオトロピック液晶について、異なる幾つかの濃度に調整した試料の熱容量を測定し、中間相の状態を熱力学的立場から考察することを試みました。市販の $C_{12}E_6$ を、Fig.1の相図を参考にして、液晶中間相を発現する濃度になるよう、あらかじめ脱気した純水と共に、1気圧のヘリウム雰囲気下で、熱量計の試料セルに封入しました。この

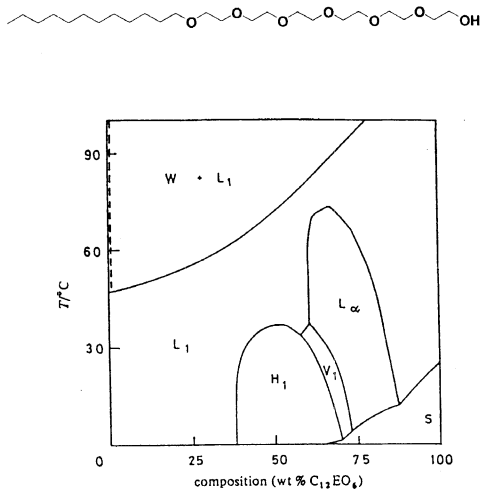


Fig.1 Molecular structure of $C_{12}E_6$ (upper) and phase diagram of the $C_{12}E_6$ -water system over the temperature range 0-100°C (below) (after J.S. Clunie, *et al.*, *Trans. Faraday Soc.*, **65**, 287(1969)). L_a , lamellar phase; V_1 , nomal "bicontinuous" cubic phase; H_1 , nomal hexagonal phase; L_1 , aqueous surfactant solution; W, very dilute surfactant solution; S, solid surfactant.

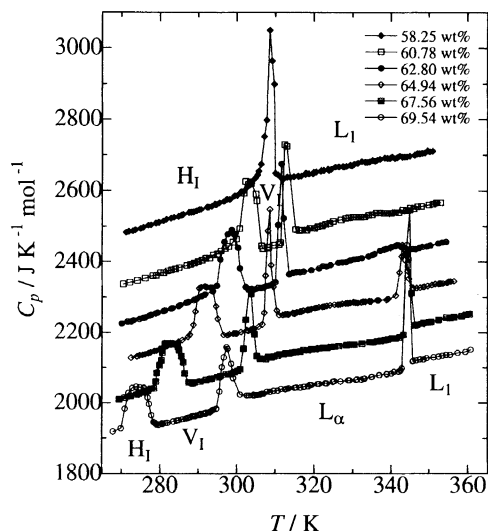


Fig.2 Molar heat capacities of the $C_{12}E_6$ at several concentrations (weight%) of the $C_{12}E_6$ surfactant in water.

ように調製したりオトロピック液晶の熱容量を、今回新たに開発した断熱型熱量計(新しい装置の開発 2)を用いて 268–360 K の温度範囲で測定しました。

Fig.2 は、今回測定した濃度範囲における $C_{12}E_6$ –水 2 成分系リオトロピック液晶の、 $C_{12}E_6$ 1 mol あたりの熱容量です。ヘキサゴナル–キュービックおよびキュービックラメラ相間の転移、 L_1 相への転移が観測されました。各液晶相の熱容量には、跳びが見られます。 $V_1 \rightarrow L_\alpha$ 、 $L_\alpha \rightarrow L_1$ 相間の転移では、かなりはっきとした正の熱容量の跳びが見られます。一方 $H_1 \rightarrow V_1$ 相間の転移では、補外すると、ヘキサゴナル相の熱容量より、キュービック相の熱容量の方が小さくなっています。このような負の跳びは、サーモトロピック液晶でキュービック相が発現する場合にも見られる傾向です。 $L_\alpha \rightarrow L_1$ 相間の転移は、熱容量の鋭いピークとして検出されますが、濃度が薄くなって 62.80

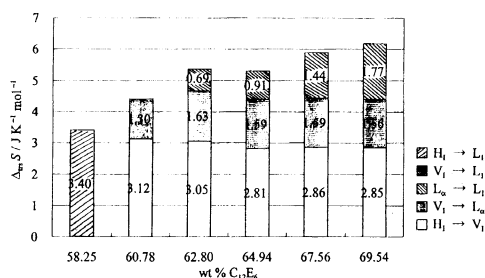


Fig.3 Cumulative transition entropies of the $C_{12}E_6$ as a function of concentration.

wt%では、ブロードな熱容量のやまとなりました。この濃度では、相図における垂直な $L_\alpha \rightarrow L_1$ 相境界線上付近にあたることから、このような挙動を示したものと考えられます。各液晶相間の転移における熱異状の幅は、この温度領域では 2 相共存の状態にあることを示しています。転移温度にも濃度依存性が見られ、ほぼ Fig.1 の相図と対応しています。

Fig.3 は各液晶相間転移の $C_{12}E_6$ 1 mol あたりの転移エントロピー変化を積み上げ式に示したものです。 $H_1 \rightarrow V_1$ および $V_1 \rightarrow L_\alpha$ 相間の転移エントロピーはほぼ一定ですが、 $L_\alpha \rightarrow L_1$ 相間の転移では濃度の減少に伴い、転移エントロピーの単調な減少が見られます。これは、濃度が薄くなる、つまり、水が多くなるにつれて、 L_α 相では、 $C_{12}E_6$ 分子中のオキシエチレン鎖の周りにも幾つかの水分子が水和し、2 分子層がかなり伸びた状態で、より乱れた等方性液体に近づく為であると考えられます。このことは、リオトロピック液晶では格子定数が低濃度ほど大きくなる、ということも矛盾しません。

今後は、 H_1 相から L_1 相へ直接転移する濃度範囲にもう一つくらい試料を調製し、熱容量を測定して、 $H_1 \rightarrow L_1$ 相間の転移エントロピーがどうなるのか、などについて、検討していきたいと考えています。

(西澤 誠)