

洗剤が織り成す不思議な世界 その2

—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—

液体の流動性と結晶の異方性を併せ持つ液晶は、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_α)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。また、このキュービック相は、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、との比較においても、非常に興味深いです。本センターではさらに、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(CH₃-(CH₂)₁₁-(OC₂H₄)₆-OH, C₁₆E₈と略)と

水との2成分系の熱容量測定が行われています。今回はそのC₁₂E₆と極めて相図が似ているC₁₆E₈(CH₃-(CH₂)₁₅-(OC₂H₄)₆-OH)の熱容量測定を開始しました。これらは典型的なり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に報告されているC₁₆E₈の相図を示します。

Fig. 2はこれまでに測定が終わったC₁₆E₈-水2成分系リオトロピック液晶1gあたりの熱容量です。V₁→L_α相間の転移においては、かなりはっきりとした正の熱容量の跳びが見られ、一方、H₁→V₁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、等方性相の熱容量の方が小さくなっています。このような傾向は、C₁₂E₆-水系やサーモトロピック液晶で等方性相が発現する場合にも見られます。現在キュービック相で提案されている高次構造は3次元的に入り組んだ非常に「硬い」ものであり、分子の運動がさまざまに妨げられているためだと考えられます。

C₁₂E₆-水系の過剰熱容量(液晶試料の熱容量からC₁₂E₆と水の熱容量を引いたもの)を求めるとFig. 3のようになりました。この過剰熱容量には、溶質-溶媒相互作用が含まれているはずで、H₁相とV₁相の熱容量はそれぞれ

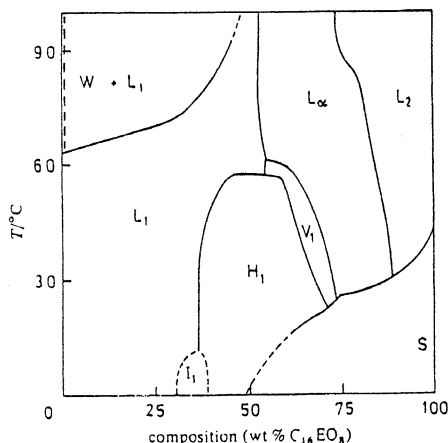


Fig. 1. Molecular structure of C₁₆E₈ (upper) and phase diagram of the C₁₆E₈-water system over the temperature range 0-100 °C (below) (after J.S Clunie et.al., Trans. Faraday Soc., 65, 287 (1969)). L_α, lamellar phase; V₁, normal "bicontinuous" cubic phase; H₁, normal hexagonal phase; L₁, aqueous surfactant solution; L₂, surfactant liquid; I₁, cubic phase of close-packed spherical micelles; W, very dilute surfactant solution; S, solid surfactant.

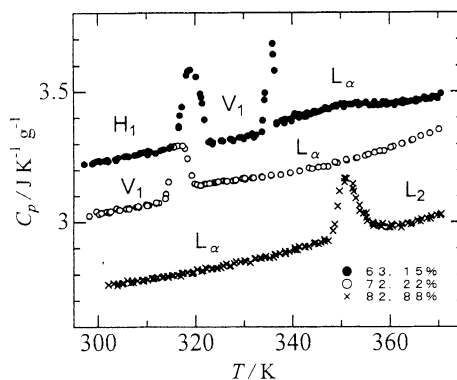


Fig. 2. Measured specific heat capacities of three samples in the C₁₆E₈-water system. The heat capacity of the V₁ phase are slightly smaller than those of the L_α and H₁ phases.

れ同一曲線上にのっており、 L_α 相では濃度依存性が確認できます。H₁相とV₁相では加えた水分子の大部分が、過剰熱容量に寄与しないことを意味しています。この2つの相は棒状ミセルでできているので、その高次構造のすきまを満たすために使われている水分子は、溶質-溶媒相互作用をおこさないからです。一方、 L_α 相では加えた水分子が相内に入り込み相互作用をおこすと考えられます。

C₁₂E₆-水系では、各液晶相間転移における転移エントロピー (C₁₂E₆ 1 mol あたり) は、H₁→V₁、V₁→ L_α 相間ではほぼ一定ですが、 L_α →L₁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した。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、C₁₂E₆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。C₁₆E₈-水系でもV₁→ L_α 相間の転移エントロピーに関しては、C₁₂E₆と同様のことが確認できました。

今後は以前に行われたC₁₂E₆の結果との比較を行い、リोटロピック液晶の複雑な転移機構について解明していきたいと考えています。

(北村憲昭, 齋藤一弥)

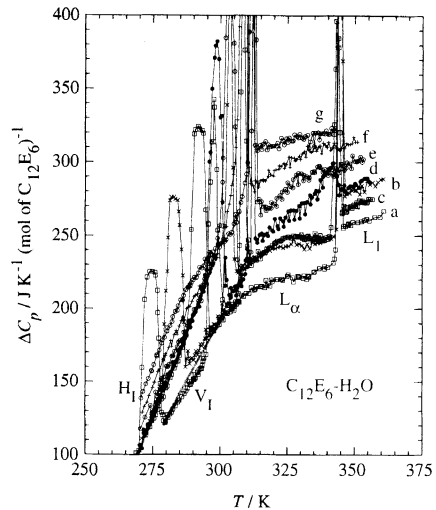


Fig. 3. Excess heat capacities of seven samples in the C₁₂E₆-water system calculate on per mol of C₁₂E₆ basis. (a-g) are the concentrations of samples. The "master curves" of heat capacity of the H₁ and V₁ phases are drawn by thick pale curves. a;69.54 wt % b;67.56 wt % c;64.94 wt % d;62.80 wt % e;60.78 wt % f;58.25 wt % g;50.10 wt %

発表

北村憲昭, 齋藤一弥, 徂徠道夫, 液晶学会討論会 (松江), Pab9(2000).

北村憲昭, 齋藤一弥, 徂徠道夫, 熱測定討論会 (東大阪), 3C1040(2000)

Heat Capacity Measurement on Lyotropic Liquid Crystal: Octaoxyethylene-*n*-hexadecyl ether / Water Binary System

Heat capacity measurement on the lyotropic liquid crystal formed in the binary system, non-ionic surfactant octaoxyethylene-*n*-hexadecyl ether (C₁₆E₈) / water, as started with an adiabatic calorimeter between 290 and 370 K. Samples were prepared in different concentrations of the C₁₆E₈ surfactant in water. In the liquid crystal region, the hexagonal (H₁) - cubic (V₁) - lamellar (L_α) phase transitions were observed, and the phase transition temperatures depended on the concentration. The hexagonal - cubic and cubic - lamellar phase transitions are of first-order, as shown by the existence of biphasic regions. Entropy and enthalpy changes at each phase transition and excess heat capacity of each phase are compared with those of the hexaoxyethylene-*n*-dodecyl ether (C₁₂E₆) system. The concentration dependence of enthalpy change is weak at hexagonal - cubic and cubic - lamellar phase transitions in the C₁₆E₈ - water as in the C₁₂E₆ - water system.

(by N. Kitamura & K. Saito)