

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、温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、ラメラ相（ニート相）、ヘキサゴナル相（ミドル相）、およびキュービク相ですが、これらの構造はそれぞれ大きく異なっており、相間の転移機構に興味を持たれます。また、このキュービク相は、私たちが以前からその凝集状態に興味を持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、非常に興味深い系と言えます。本センターでは以前に、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 ($\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{11}-(\text{OC}_2\text{H}_4)_6-\text{OH}$, C_{12}E_6 と略) と水との2成分系の熱容量測定が行われました。そして昨年の熱力学レポートでは、それまでに終了していた C_{16}E_8 -水系の熱容量データも合わせ

て報告しました。現在は C_{16}E_8 -水系 (Fig. 1a) の熱容量測定が完了し、 C_{12}E_6 および C_{16}E_8 とたいへん良く似た相図を持つ C_{12}E_6 と水との2成分系液晶 (Fig. 2b) の熱容量測定を開始しましたので、これまでの結果を合わせて紹介します。

C_{16}E_8 -水系の過剰熱容量（液晶試料の熱容量から C_{16}E_8 と水の熱容量を引いたもの）をもとめてみると、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すが、 H_1 相と V_1 相の熱容量はそれぞれ同一曲線上にのっており、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。 H_1 相と V_1 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と考えることができます。一方、 L_α 相では濃度依存性が確認できます。加えた水分子が層状構造の層内に入り込み、溶質-溶媒相互作用をおこすと考えることができます。これらは C_{12}E_6 -水系でも観測されました (M. Nishizawa *et al.*, *J. Phys. Chem. B*,

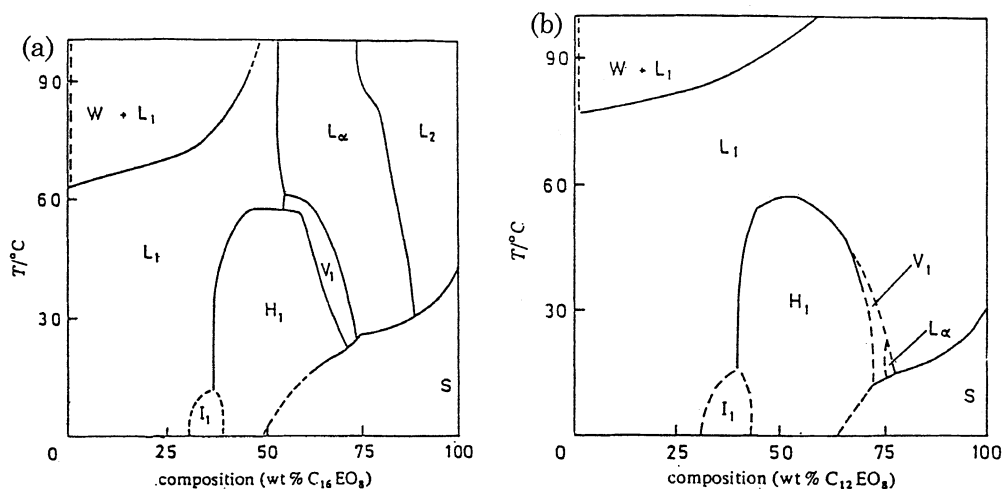


Fig. 1. Phase diagrams of the C_{16}E_8 -water system (a) and C_{12}E_6 -water system (b) over the temperature range 0-100 °C (below) (after J.S. Clunie *et al.*, *Trans. Faraday Soc.*, **65**, 287 (1969)). L_α , lamellar phase; V_1 , normal "bicontinuous" cubic phase; H_1 , normal hexagonal phase; L_1 , aqueous surfactant solution; L_2 , surfactant liquid; I_1 , cubic phase of close-packed spherical micelles; W , very dilute surfactant solution; S , solid surfactant.

105, 2987 (2001)).

$C_{16}E_8$ -水系および、 $C_{12}E_6$ -水系の2種類について、 $V_1 \rightarrow L_\alpha$ 転移における転移エンタルピーおよび転移エントロピーの比は、濃度によらず約1.35と一定値をとることがわかりました。この比は $C_{16}E_8$ と $C_{12}E_6$ の総原子数比約1.32、あるいは分子量比約1.31とほぼ等しくなっています。つまりこれは、界面活性剤の種類にかかわらず、水分子が単位アルキル鎖あたり、もしくは単位オキシエチレン基あたりで、一定の寄与があることを意味しています。残念ながら $C_{16}E_8$ と $C_{12}E_6$ の比較では、アルキル鎖長とオキシエチレン鎖長がそれぞれ同じ割合で増加しているため、どちらの寄与によるものかが特定できません。このため、現在は $C_{16}E_8$ -水系および $C_{12}E_6$ -水系と類似の相図を持つ $C_{12}E_8$ -水系の熱容量測定を行っています。現在までに75.98%、72.30%、67.09%の3つの濃度について熱容量測定が完了しています。しかし、 $S \rightarrow L_1$ 転移において、実験では相図から予想される温度よりも約15 Kも高い温度で転移がおこっているため、まず相図を大幅に修正する必要があります。今後は、 $C_{12}E_8$ -水系の熱容量測定を完了させ、この3種類の界面活性剤について総合的な比較を行い、リオト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)

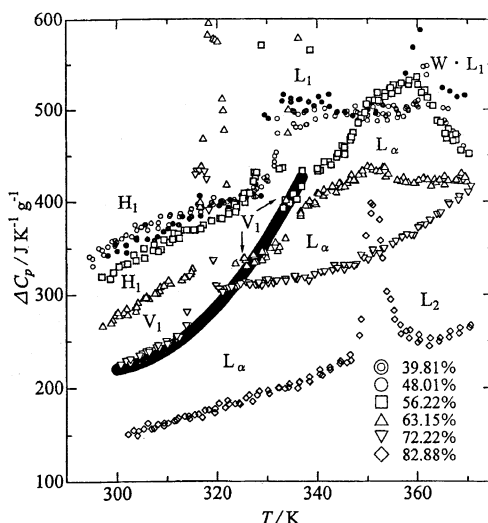


Fig. 2. Excess heat capacities of six samples in the $C_{16}E_8$ -water system calculated on per mol of $C_{16}E_8$ basis. The "master curve" of heat capacity of V_1 phase is drawn by thick curves. The "master curve" imply that these additional water molecules do not contribute to the excess heat capacity. Such a situation may be rationalized by considering the fact that the hexagonal and cubic phases consist of rodlike micelles and void-filling solution.

発表 表

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

北村憲昭, 齋藤一弥, 徂徠道夫, 第36回熱測定討論会 (東大阪), 3C1040(2000).

北村憲昭, 齋藤一弥, 徂徠道夫, 第37回熱測定討論会 (仙台), 1P07(2001).

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

Heat capacities of the lyotropic liquid crystal formed in the binary system, non-ionic surfactant hexaoxyethylene-*n*-hexadecyl ether ($C_{12}E_6$) / water, octaoxyethylene-*n*-hexadecyl ether ($C_{16}E_8$) / water and hexaoxyethylene-*n*-dodecylether ($C_{12}E_6$) / water, were measured using an adiabatic calorimeter between 290 K and 370 K. Entropy and enthalpy changes at each phase transition were determined. Cubic (V_1) - lamellar (L_α) phase transition enthalpy of the $C_{16}E_8$ -water binary system is about 1.35 times larger than as that of $C_{12}E_6$ -water binary system. The ratio is close to that of the molar mass 1.31, and that of the number of atoms 1.32. This correspondence implies additional water molecules bind to an alkyl chain unit or oxyethylene unit with a fixed stoichiometry.

(by N. Kitamura & K. Saito)