

3P045 ^{129}Xe NMR による C_{12}E_5 系マイクロエマルション微細構造の検討

(富山大教¹・阪大博物館²・阪大院理³)

○片岡弘¹, 一明大輔¹, 上田貴洋^{2,3}, 宮久保圭祐³, 江口太郎^{2,3}

[序] 界面活性剤・水・油を主成分とするマイクロエマルションでは、組成、温度、圧力などによりメゾスコピックなスケールを有する多様な構造が出現する。非イオン界面活性剤ペンタエチレングリコールモノドデシルエーテル ($\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{10}\text{CH}_2(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_5\text{OH}$, C_{12}E_5)/重水(D_2O)/デカン($n\text{-C}_{10}\text{H}_{22}$)三成分系で

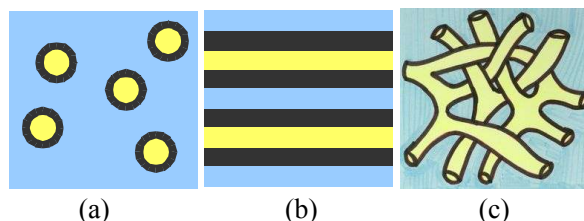


Fig.1 マイクロエマルションの模式図。■:界面活性剤、■:水、■:油を表す。(a) oil-in-water 相 (L_1)、(b) ラメラ相 (L_a)、(c) 双連結相 (L_3)。

は、室温近傍で oil-in-water (L_1)、ラメラ (L_a)、双連結 (L_3) などの相 (Fig. 1) が出現することが知られている。これらの構造は、光散乱、X線および中性子小角散乱、粘度測定、NMR (緩和時間、拡散係数) 等の手法により研究されているが、分子のまわりの微視的な環境とバルクの性質との関係については不明な点が多い。そこで本研究ではマイクロエマルションに溶存させたキセノン分子をプローブとして、そのマイクロ環境の検討を試みた。

[実験] C_{12}E_5 (日光ケミカルズ)、デカン (Aldrich)、重水 (Aldrich) を重量比 15.6 : 14.4 : 70.0 で混合し、8気圧の Xe/O_2 混合ガス (Xe比 87%) とともに NMR 試料管に封入して試料とした。この試料の相変化の傾向は大気圧下での Olsson らの報告¹と一致したが、転移温度は約 2 K 低下した。この試料について、 ^{129}Xe NMR スペクトルを JEOL- α 400 分光器 (共鳴周波数 110.6 MHz) で 295–322 K の範囲で測定した。併せて 8気圧で Xe/O_2 ガスを溶存させたバルクのデカンおよび C_{12}E_5 も測定した。キセノンガスの重水への溶解度は、有機化合物への溶解度のおよそ数パーセントであることから、重水中のキセノンガスの溶存量は無視できるとした。

[結果と考察] C_{12}E_5 /重水/デカン系に溶存したキセノンの ^{129}Xe NMR スペクトルを Fig. 2 に示す。295.7 K から 322.2 K までの温度範囲において、oil-in-water 相 (L_1)、双連結相 ($L_3 + W$)、ラメラ相 (L_a) の3つの相が現れる。Oil-in-water 相においては単一ピークが観測され、温度上昇に伴って高磁場シフトが見られた。この温度変化は、バルクのデカンや C_{12}E_5 とほぼ同じであった。これは oil-in-water 相のミセル内部のデカンの溶液構造がバルクと同じであることを示唆している。続く双連結相 ($L_3 + W$) ではメインピークの他にブロードなピークが観測され、キセノン分子の周囲の環境が異なる複数の領域が共存していることがわかった。ラメラ相 (L_a) では、温度上昇に伴い吸収線の先鋭化が見られたことから、層構造の均一化あるいはキセノン分子の運動性の増大がおこると考えられる。313 K 以上の双連結相 ($L_3 + W$) では、先鋭化した単一ピークが観測され、低温側の L_3 相とは局所構造が異なることを示唆している。

次に C_{12}E_5 /重水/デカン系、バルクのデカン及び C_{12}E_5 のそれぞれに溶存したキセノンの ^{129}Xe 化学シフト値の温度変化を Fig. 3 に示す。バルクのデカン及び C_{12}E_5 に溶存したキセノンのシフト値は温度上昇に伴い減少する。シフト値の温度係数はそれぞれ -0.264 ppm/K と -0.206

ppm/K であった。 $C_{12}E_5$ /重水/デカン系では、 ^{129}Xe NMR の信号はこれらの中間の化学シフト値を示した。シフト値の温度係数も -0.226 ppm/K で、両者の平均値とほぼ一致した。これから、マイクロエマルジョン中に溶存したキセノンを感じる局所構造は、バルクのデカンと $C_{12}E_5$ の平均的な構造を反映していると考えられる。以上の結果から、 ^{129}Xe NMR を用いてマイクロエマルジョンの相変化に伴う局所的な構造変化を定性的に検討しうる可能性が示された。

参考文献

[1] U. Olsson and P. Schurtenberger, *Langmuir* **1993**, 9, 3389-3394.

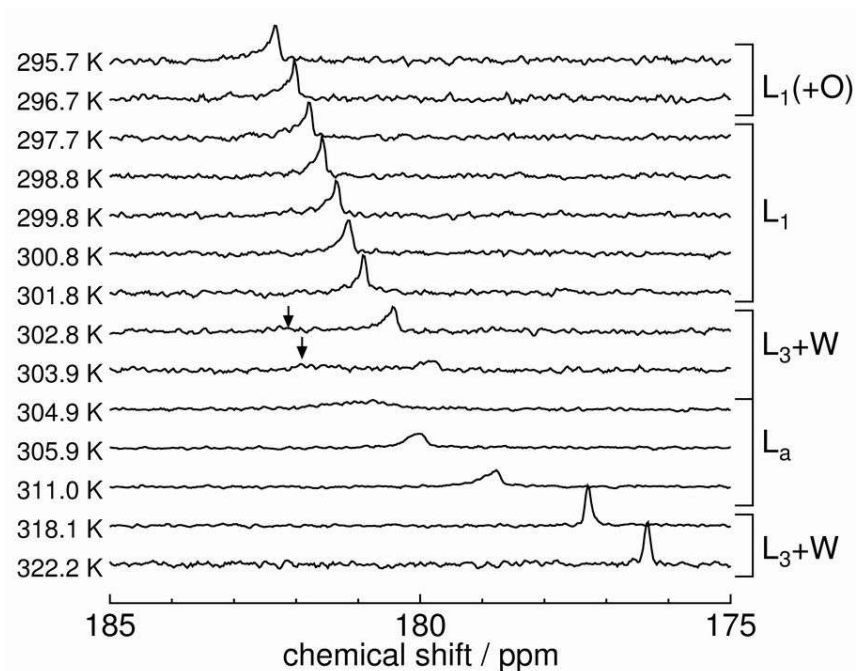


Fig. 2 $C_{12}E_5$ /重水/デカン系における ^{129}Xe NMR スペクトルの温度依存性。 L_1 : oil-in-water 相、 L_3 : 双連結相、 L_a : ラメラ相、O: oil 相、W: water 相。相の分類は文献 1 に基づく。

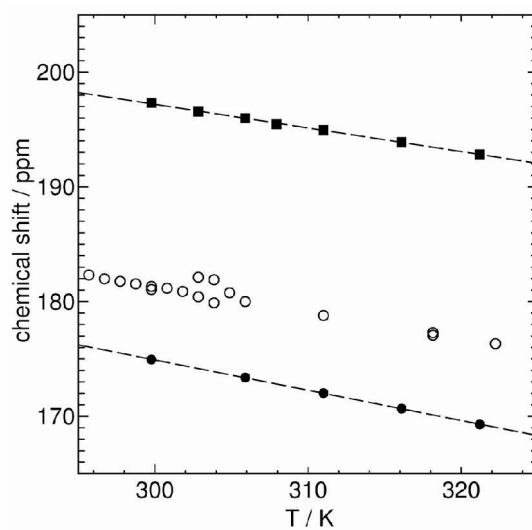


Fig.3 ^{129}Xe 化学シフト値の温度依存性。デカン (●)、 $C_{12}E_5$ /重水/デカン系 (○)、 $C_{12}E_5$ (■)。