

C₁₂E₅/D₂O 系の相挙動と塩添加効果

(富山大・人間発達科学) 片岡 弘、一明 大輔

<緒言> 無機塩の添加がポリエチレングリコールモノアルキルエーテル系非イオン性界面活性剤水溶液の相挙動に与える影響は、粘性 B 係数や Hofmeister 系列の観点から検討されている。温度変化による相変化は界面活性剤からの脱水和が影響していると考えられているが、金属イオンの水和や金属イオンと POE 鎖との相互作用の効果も考えられ、その挙動は複雑で不明な点も多い。本研究ではペンタエチレングリコールモノドデシルエーテル (C₁₂E₅) 重水溶液の中間相、特にラメラ相での水分子とアルカリ金属イオンの状態を多核 NMR により検討した。

<実験> 試料は無機塩 MCl (M=Na⁺, Li⁺) (99%、和光) の 1M 重水溶液 (99.9%、アルドリッチ) を C₁₂E₅ (日光ケミカルズ) と混合して調製した。C₁₂E₅ の重量分率は 40% と 50% とした。²H-, ²³Na- および ⁷Li-NMR スペクトルは JEOL α400 にてそれぞれ共鳴周波数 61.25MHz、105.65 MHz、155.25 MHz で測定した。相転移温度は DSC 測定 (TA Instruments DSC2910)、NMR スペクトル、および偏光板での目視から決定した。

<結果と考察> DSC 測定等から、無機塩添加によりミセル (L₁) 相 ラメラ (L_α) 相の転移温度が低下し、その効果は Na⁺ が Li⁺ と比べて顕著であることがわかった (Table 1)。ラメラ相 (50°C) における典型的な ²H-, ²³Na-, および ⁷Li-NMR スペクトルを Figs. 2-4 に示す。全体としては Fig. 2 でみられるように、C₁₂E₅ 重量分率の増加に伴い核四極分列幅が広がることから、水分子あるいは各イオン周囲の電場勾配が増大していることがわかった。Fig. 3 の ²³Na スペクトルの線形から、C₁₂E₅40wt% 試料中で Na⁺ は円筒対称な電場勾配 (核四極結合定数 e²Qq/h = 11 kHz、電場勾配の非対称性パラメータ η = 0) 中に存在することがわかった。50wt% 試料では Na⁺ 近傍の電場勾配の増大とともに僅かに非対称となる (e²Qq/h (=20 kHz)、η (=0.05))、²H スペクトルでも同様の傾向が示された。⁷Li スペクトルで観測されたスペクトルの分裂が四極相互作用 (Fig. 4) が一次であるか二次であるかは現在検討中であるが、C₁₂E₅ 重量分率の増加によって分裂幅が広がる傾向は ²³Na スペクトルと同様である。また、40wt% 試料では ⁷Li および ²H スペクトルで 2 種類の環境が存在することが明らかとなった。

当日はスペクトルの温度依存性測定の結果も併せて議論する。

Table 1 $C_{12}E_5/D_2O$ 系における $L_1 \rightarrow L_\alpha$ 相転移温度

$C_{12}E_5$ 分率	40wt%	50wt%
$C_{12}E_5/D_2O$	47.0°C	45.4°C
$C_{12}E_5/(1M LiCl)$	36.9°C	35.4°C
$C_{12}E_5/(1M NaCl)$	32.7°C	29.7°C

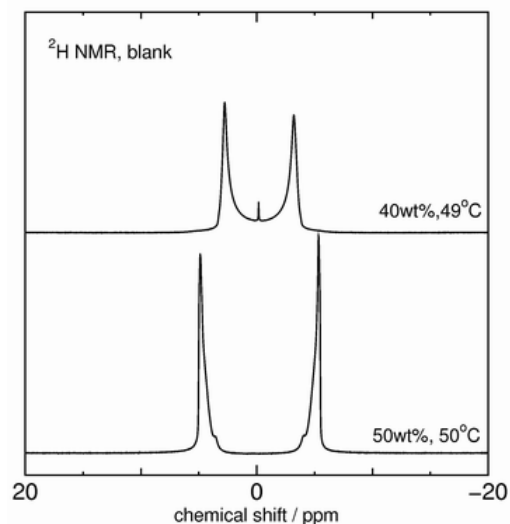


Figure 1 2H NMR spectra of the $C_{12}E_5 / D_2O$ mixtures at 50°C.

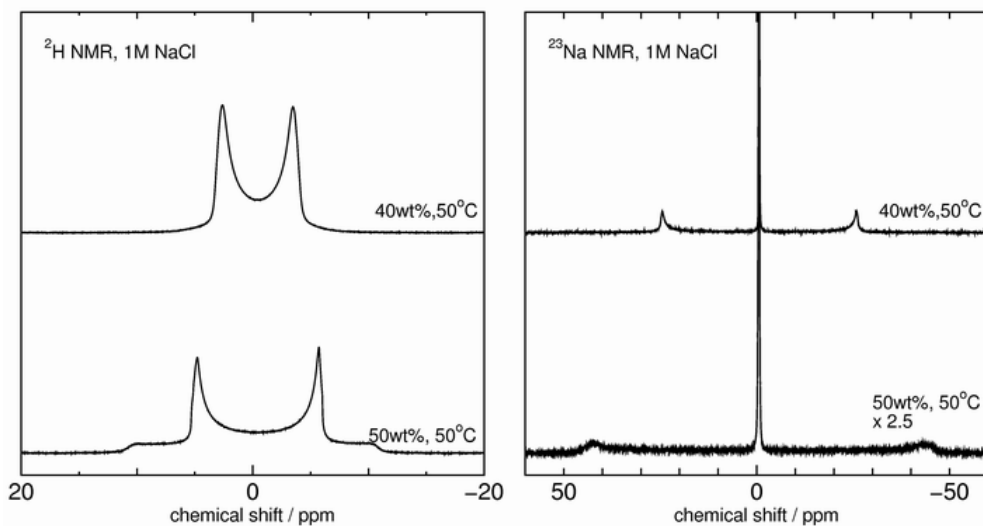


Figure 2 2H and ^{23}Na NMR spectra of the $C_{12}E_5 / (1M NaCl \text{ in } D_2O)$ mixtures at 50°C.

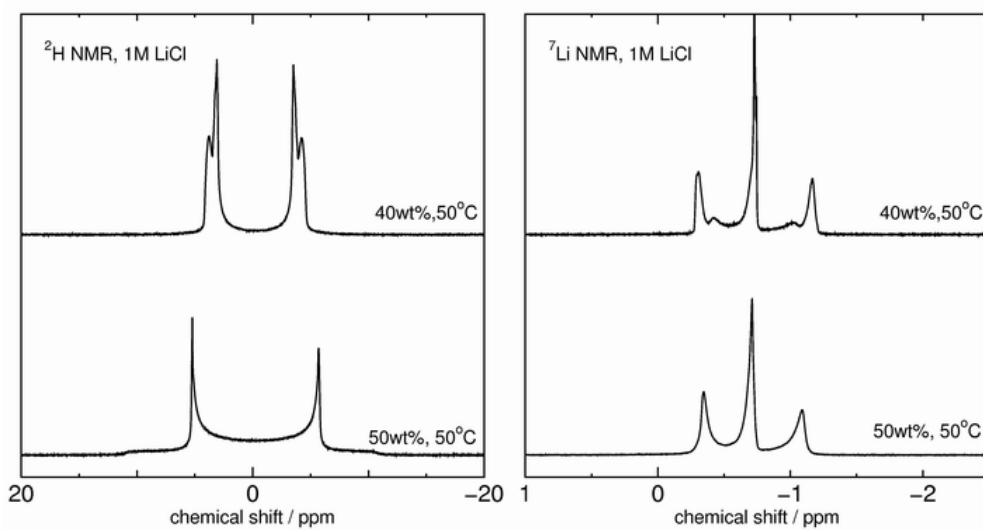


Figure 3 2H and 7Li NMR spectra of the $C_{12}E_5 / (1M LiCl \text{ in } D_2O)$ mixtures at 50°C.