

# 界面活性剤が誘起する水/有機溶媒混合溶液の相分離現象

立命館大院理工 ○蜂屋昌樹・貞包浩一朗・深尾浩次

## 【諸言】

水/有機溶媒混合系に添加された界面活性剤分子は、異なる成分間に働く相互作用エネルギーと系のエントロピーの和で与えられる全自由エネルギーが最少となるように自発的に秩序構造を形成する。この界面活性剤分子の秩序構造の形成は、外的環境の変化に応じて溶液の相状態に影響を与える。一般に、水/有機溶媒混合系に界面活性剤を加えると混ざり合って一相混合領域が拡大する界面活性効果が知られているが、我々は、重水/アセトニトリル混合系に非イオン性界面活性剤 Pentaethylene Glycol Monododecyl Ether ( $C_{12}E_5$ ) を添加することによって二相分離領域が拡大する“界面不活性”効果を発見した。本研究では、この“界面不活性”効果が生じる要因を構造の観点から明らかにするために、中性子小角散乱実験 (SANS) および動的光散乱実験 (DLS) を行って、溶液中で  $C_{12}E_5$  分子が形成するナノスケールの構造を検証した。

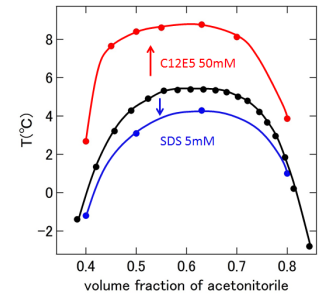


Fig.1 Phase diagram of  $D_2O$  / acetonitrile mixture with or without surfactants.

## 【結果と考察】

Fig.1 に示すように、UCST 型の相図を持つ重水/acetonitrile 混合系に対して、イオン性界面活性剤 SDS を加えると臨界点が下方にシフトして界面活性効果を示すが、非イオン性界面活性剤  $C_{12}E_5$  を加えると濃度 200mM までは上方へシフトして“界面不活性”効果を示すことが観測された。 $C_{12}E_5$  200mM 以上の濃度では、二相分離領域が縮小していき、300mM では再び一相混合領域が拡大して界面活性効果を示すことも分かった。SANS の結果から、 $D_2O/C_{12}E_5$ (50mM) 系では、紐状ミセルの構造を示唆している (Fig.2(a))。ところが、中性子コントラストマッチング法を用いた  $D_2O/H_2O/AN-d_3/C_{12}E_5$  系に対する解析によると、温度に依らず慣性半径  $R_g$  が  $15\text{\AA}$  の球形ミセルを作っていることが示された (Fig.2(b))。また、SANS の結果から、溶液の濃度揺らぎが臨界点付近で大きくなることも明らかとなった。一方、DLS から得られた結果によると、 $C_{12}E_5$  分子の形成する構造は、 $D_2O$ /acetonitrile 溶液中で臨界点に近づくにつれて  $R_g$  が大きくなることが確認された。

これらのことから、 $D_2O$ /acetonitrile 溶液中で  $C_{12}E_5$  分子自体は温度に依らない大きさを持つ球形ミセルを形成しており、そのミセル表面の親水基側に優先的に水分子を引き付けていると考えられる。このミセル表面への水の優先的な引き付けが、“界面不活性”効果を引き起こす駆動力であると解釈している。

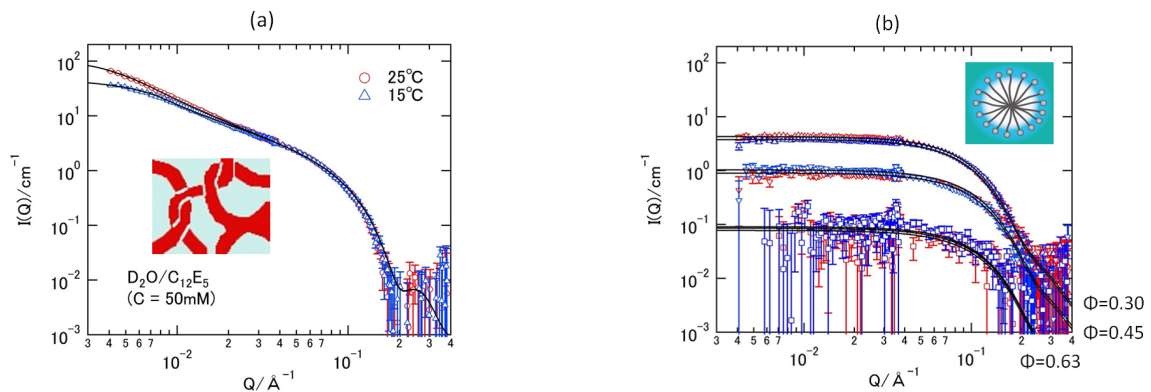


Fig.2 The SANS profiles for a mixture of (a)  $D_2O/C_{12}E_5$  and (b)  $D_2O+H_2O/AN-d_3$  mixture with  $C_{12}E_5$  (the concentration of both samples are 50mM). The solid lines are the fit results according to the model scattering function of wormlike micelle for (a) and sphere micelle structure for (b).