

ハロゲン化ジオクタデシルジメチルアンモニウム二重膜の高圧相挙動

(徳島大院先端技術科学教育部¹・同ソシオテクノサイエンス研究部²)
○大坪洋平¹・岩佐悠太¹・後藤優樹²・玉井伸岳²・松木 均²

1. 緒言 長鎖のアルキル鎖を2本有する陽イオン性界面活性剤であるハロゲン化ジオクタデシルジメチルアンモニウム($2C_{18}X$)は水中で二重膜集合体であるベシクルを形成する。我々は、以前に炭素数 18 のアルキル鎖を有し、対イオンが異なる臭化ジオクタデシルジメチルアンモニウム($2C_{18}Br$)および塩化ジオクタデシルジメチルアンモニウム($2C_{18}Cl$)の形成する二重膜の高圧下における相挙動を調べ、対イオンにより二重膜相挙動が顕著に影響を受けることを明らかにした。本研究では、対イオンの影響をさらに明確にする目的で、 I^- を対イオンとして有するヨウ化ジオクタデシルジメチルアンモニウム($2C_{18}I$)二重膜の相転移を高圧下で観測し、得られた温度-圧力相図および相転移熱力学量を $2C_{18}Br$ および $2C_{18}Cl$ 両二重膜のものと比較した。

2. 実験 $2C_{18}I$ は東京化成社より購入した試薬を用いて、そのベシクル懸濁液を超音波処理法により調製した。試料溶液は 24 時間以上凍結保存したものを用意し、測定前に再度、超音波処理を行った。常圧下における $2C_{18}I$ 二重膜の相転移温度と相転移エンタルピー変化(ΔH)を示差走査熱量測定(DSC)測定から決定した。DSC 実験は超高感度示差走査熱量計 VP-DSC (MicroCal 社製)を用い、連続昇温測定(濃度 1.0 mmol kg^{-1})および降温測定(濃度 1.0 および 30 mmol kg^{-1})を実施した。高圧力下における相転移温度・圧力は、高圧容器 PCI-500(シン・コーポレーション社製)を設置した可視紫外分光光度計 U-3010 および U-3900(日立社製)を用いて、光透過率の昇温測定(濃度 1.0 mmol kg^{-1})に伴う変化点より決定した。

3. 結果と考察 DSC 測定の結果、1回目の昇温測定において 61.7°C に安定結晶(1) ($L_{c(1)}$) 相から液晶(L_α) への相転移のみを観測し、その ΔH 値は 95.7 kJ mol^{-1} であった。安定 $L_{c(1)}$ 相は水和結晶の状態にあり、 $2C_{18}I$ 二重膜の最安定相である。これに対して、2 回目の昇温測定では、上述の安定 $L_{c(1)}/L_\alpha$ 相転移に加えて 64.6°C に準安定 $L_{c(2)}/L_\alpha$ 相転移を観測した。この準安定 $L_{c(2)}/L_\alpha$ 相転移は、ある特定の条件下でのみ観測され、準安定 $L_{c(2)}$ 相は時間経過に伴い安定 $L_{c(1)}$ 相に転移する。試料濃度が 30 mmol kg^{-1} における降温測定では、約 49°C と約 38°C 付近に相転移を観測したが、 1 mmol kg^{-1} 時には約 49°C の相転移は消失した。高濃度条件下の降温測定でのみ約 49°C に発熱ピークを観測できることから、この相転移は安定 L_α 相から安定 $L_{c(1)}$ 相への転移であると判断した。また、約 38°C 付近の発熱ピークは、光透過率測定では L_α 相からゲル(L_β) 相への主転移を約 47°C で明確に観測できる事実を踏まえ、主転移であると同定した。これら相転移温度は加圧に伴い上昇し、相転移温度の圧力依存性は主転移、 $L_{c(1)}/L_\alpha$ 相転移、それぞれ 0.23 および 0.21 K MPa^{-1} となった。 $2C_{18}X$ の対イオンを Cl^- から Br^- 、 I^- と順に置換すると、安定 L_c 相に関連する相転移温度および主転移温度はこの順序で上昇する。 $2C_{18}X$ 二重膜の相転移温度の違いは二重膜相中における界面活性剤カチオンと対イオンのハロゲン化物イオン間における相互作用の差異に起因している。各ハロゲン化物イオンの水和半径を考慮した実質的なイオンの大きさ(有効イオン半径)は $Cl^- > Br^- > I^-$ となることから、対イオンと活性剤イオン間の相互作用は逆の順序($Cl^- < Br^- < I^-$)で増大する。過去の文献では、界面活性剤二重膜ベシクルでは、対イオンの離液順列が当てはまらないと言う報告がなされていたが、本研究の結果は界面活性剤二重膜ベシクルにおいても離液順列が成立することを明示している。

Bilayer Phase Behavior of Dioctadecyldimethylammonium Halide under High Pressure

Y. OTSUBO¹, Y. IWASA¹, M. GOTO², N. TAMAI², H. MATSUKI² (¹Grad. Sch. of Advan. Technol. & Sci. and ²Inst. of Technol. & Sci., The University of Tokushima, y-otsubo@bio.tokushima-u.ac.jp)

Bilayer phase transitions of dioctadecyldimethylammonium iodide ($2C_{18}I$) were observed by differential scanning calorimetry under atmospheric pressure and light-transmittance technique under high pressure. The $2C_{18}I$ bilayer undergoes three kinds of transitions under atmospheric pressure, the main transition from the lamellar gel (L_β) phase to the liquid crystalline (L_α) phase at ca. 47°C , the transition from the lamellar crystal (1) ($L_{c(1)}$) to the L_α phase at 61.7°C , and the transition from the lamellar crystal (2) ($L_{c(2)}$) to the L_α phase at 64.6°C . The temperatures of the phase transitions were almost linearly elevated by applying pressure. Comparing the phase behavior of the $2C_{18}I$ bilayer with homologous compounds with a different counter ion, it turned out that the lyotropic series can definitely hold true for vesicles of surfactant bilayers.