

ポリオキシエチレンセカンダリーアルキルエーテル界面活性剤の
SAXS を用いた相挙動の解明 (5)
Elucidation of Phase Behavior of Polyoxyethylene Secondary Alkyl Ether
Surfactants by SAXS (5)

吉村 倫一^a, 中川 真緒^a, 矢田 詩歩^a, 岡田 篤^b, 稲岡 享^b
Tomokazu Yoshimura^a, Mao Nakagawa^a, Shiho Yada^a, Atsushi Okada^b, Toru Inaoka^b

^a 奈良女子大学, ^b (株)日本触媒
^aNara Women's University, ^bNippon Shokubai Co., Ltd.

ポリオキシエチレン (EO) 系非イオン界面活性剤は、低刺激性で安全性が高く、洗浄力や乳化性に優れることから洗浄剤や化粧品などの幅広い分野で用いられている。これまでに筆者らは、単一のアルキル鎖長 12 および 14 を有する直鎖型第 2 級アルコールのヒドロキシ基に EO 鎖を付加させたポリオキシエチレンセカンダリーアルキルエーテル界面活性剤 ((株)日本触媒製ソフタノール、 $sec-C_nEO_x(y)$ 、 n はアルキル鎖長で $n=12, 14$ 、 x は分布を有する平均 EO 鎖長で $x=6.0, 7.5, 10.0$ 、 y はアルキル鎖の 2 位炭素に付加した EO 鎖の割合で $y=53, 67, 87\%$) の会合体の構造を X 線小角散乱 (SAXS) により調べ、界面活性剤の相挙動 (濃度と温度の相図) を明らかにした。本研究では、 $sec-C_{12}EO_{7.5}(68)$ と $sec-C_{14}EO_{7.5}(68)$ を混合モル比 1 : 1 で混合した系の相挙動について検討した。

キーワード： EO 系界面活性剤、セカンダリー界面活性剤、SAXS、ミセル、液晶、相図

背景と研究目的：

界面活性剤は化粧品、洗剤、食品、医薬品などに使用され、日常生活あるいは工業的には必要不可欠である。界面活性剤は親水基の構造によってアニオン、カチオン、両性、非イオンに大別され、最も使用されているのは非イオン界面活性剤である。非イオン界面活性剤は、親水基にエチレンオキシド (CH_2CH_2O) などエーテル型酸素を含むポリオキシエチレン (EO) 型 (ポリエチレングリコール型) と水酸基 (OH) をいくつか集めた多価アルコール型の 2 つに分けられる。これらは構造的に多様性に富み、乳化、洗浄、浸透、低刺激、安全など種々の機能を有することから、現在、トイレタリーや化粧品、食品など各種工業製品に使われている [1]。

筆者らはこれまでに、鎖長 12-14 のアルキル鎖の混合物である直鎖型第 2 級アルコールのヒドロキシ基に EO 鎖を付加させたポリオキシエチレンセカンダリーアルキルエーテル界面活性剤 ((株)日本触媒製ソフタノール®、 $sec-C_{12-14}EO_x$ 、 x は分布を有する平均 EO 鎖長で $x=7.0, 9.0, 12.0$)、単一アルキル鎖長 12 および 14 の直鎖型第 2 級アルコールのヒドロキシ基に EO 鎖を付加させたポリオキシエチレンセカンダリーアルキルエーテル界面活性剤 ((株)日本触媒製ソフタノール、 $sec-C_nEO_x(y)$ 、 n はアルキル鎖長で $n=12, 14$ 、 x は分布を有する平均 EO 鎖長で $x=6.0, 7.5, 10.0$ 、 y はアルキル鎖の 2 位炭素に付加した EO 鎖の割合で $y=53, 68, 87\%$) および直鎖型第 1 級アルコールのヒドロキシ基に EO 鎖を付加させたポリオキシエチレンプライマリーアルキルエーテル界面活性剤 ($C_{12-14}EO_x$ 、 $x=5.5, 6.6, 8.8$) の商品開発を目指した基礎物性と水溶液中での相挙動を明らかにした[2-5]。

本研究では、 $sec-C_{12}EO_{7.5}(68)$ と $sec-C_{14}EO_{7.5}(68)$ を質量比 1 : 1 で混合した系の相挙動を調べ、相挙動に及ぼすアルキル鎖の混合の影響について検討した。2020A1893 および 2021A1653 の課題 (BL19B2) において、EO 系セカンダリー界面活性剤 $sec-C_{12-14}EO_{7.0}$ 、 $sec-C_{12-14}EO_{9.0}$ 、 $sec-C_{12-14}EO_{12.0}$ 、EO 系プライマリー界面活性剤 $C_{12-14}EO_{5.5}$ 、 $C_{12-14}EO_{6.6}$ 、 $C_{12-14}EO_{8.8}$ の水溶液中における会合体のナノ構造、2021B1759 および 2021B1958 の課題 (BL19B2) において、単一のアルキル鎖長 (鎖長 12 と 14) をもつ EO 系セカンダリー界面活性剤 $sec-C_{12}EO_x(y)$ の水溶液中における会合体のナノ構造を X 線小角散乱 (SAXS) により濃度と温度を変えて調べ、濃度-温度に関する相平衡状態図 (相

図) の作成を行った。本研究では継続の課題として、また、これまでの相図に対するアルキル鎖の混合効果を理解することを目的とする。

実験：

sec-C₁₂EO_{7.5}(68)と *sec*-C₁₄EO_{7.5}(68)を質量比 1 : 1 で混合物を SAXS 測定に用いた。界面活性剤混合水溶液 (混合比は 1 : 1 に固定) の混合濃度および温度を変えることにより測定を行い、形成する会合体の構造を決定し、会合体構造に及ぼすアルキル鎖の混合の影響を調べた。広い Q 領域 (Q は散乱ベクトル、0.05–0.3 nm⁻¹) の散乱曲線を測定するためにカメラ長 2.0 m、波長 0.7 Å の条件で行い、露光時間は 3 分とした。散乱強度の絶対強度化を行うために glassy carbon の測定を行った。

結果および考察：

EO 系セカンダリ界面活性剤 *sec*-C₁₂EO_{7.5}(68) / *sec*-C₁₄EO_{7.5}(68) = 1/1 wt% の混合系における温度変化の SAXS 曲線を図 1 に示す。

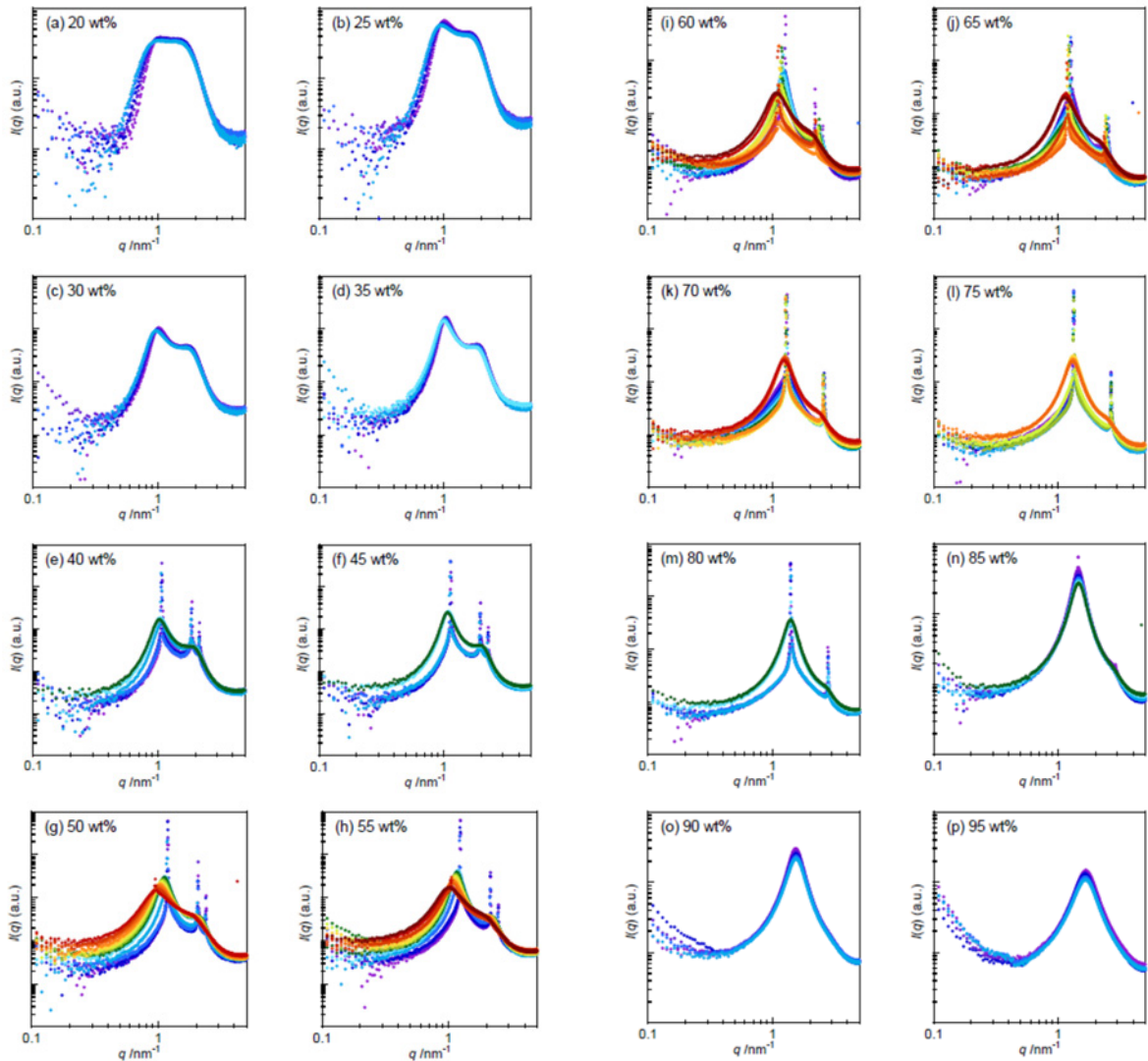


図 1. EO 系セカンダリ界面活性剤 *sec*-C₁₂EO_{7.5}(68) / *sec*-C₁₄EO_{7.5}(68) = 1/1 wt% の混合系の SAXS プロファイル (混合濃度 : 20、30、40、50、60、70、80、90 wt%)

いずれも低温では、濃度の増加とともに面間隔の比が $1:1/2$ または $1:1/\sqrt{3}:1/2$ のピークが見られ、それぞれラメラ液晶、ヘキサゴナル液晶が観察された。温度を上昇させるとブロードなピークとなり、液晶から界面活性剤溶液相に転移したことがわかった。SAXS 曲線より調べた EO 系セカンダリー界面活性剤 $sec-C_{12}EO_{7.5}(67) / sec-C_{14}EO_{7.5}(68) = 1/1$ wt% の混合系における温度と界面活性剤の重量分率の相図を図 2 に示す。ヘキサゴナル液晶相およびラメラ液晶相から界面活性剤溶液相への転移温度は、それぞれ 45 wt% のとき 25–30 °C、65 wt% のとき 70–75 °C であった。これより、 $sec-C_{12}EO_{7.5}(67) / sec-C_{14}EO_{7.5}(68)$ 混合系が形成する液晶範囲は、 $sec-C_{12}EO_{7.5}(67)$ 単独系よりも増大し、 $sec-C_{14}EO_{7.5}(67)$ 単独系よりも減少することがわかった。

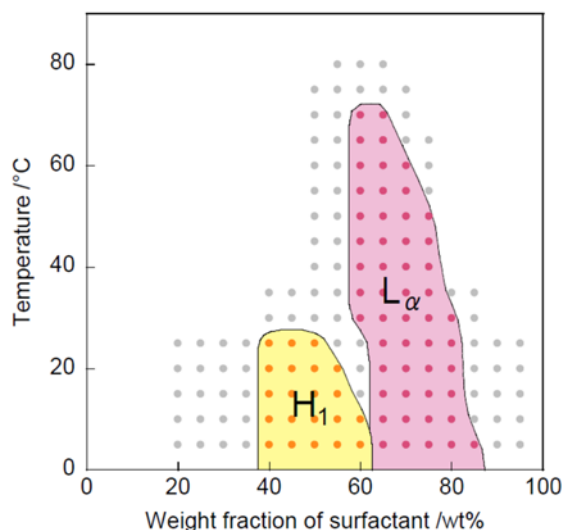


図 2. EO 系セカンダリー界面活性剤 $sec-C_{12}EO_{7.5}(68) / sec-C_{14}EO_{7.5}(68) = 1/1$ wt% の混合系の相図

今後の課題：

ミセルに対する散乱プロファイルのモデル解析を、球状のコアシェルモデルまたは楕円状のコアシェルモデルを用いて行う。ミセルのコアと全体の長さ、長軸・短軸の長さの比、会合数、水和数などを見積もる予定である。また、ギニエプロットにより、ミセルの回転半径や会合数を算出する予定である。

参考文献：

- [1] 界面と界面活性剤 (改訂第 2 版)、日本油化学会、(2009).
- [2] 中川真緒ら、X 線小角散乱によるポリオキシエチレンセカンダリーアルキルエーテルミセルの構造解析、第 70 回高分子学会年次大会、2021 年 5 月 26–28 日.
- [3] 中川真緒ら、ポリオキシエチレン系セカンダリー非イオン界面活性剤の水溶液物性と相挙動、第 72 回コロイドおよび界面化学討論会、2021 年 9 月 15–17 日.
- [4] 中川真緒ら、ポリオキシエチレンセカンダリーアルキルエーテル界面活性剤の水溶液物性と相挙動、日本油化学会第 59 回年会、2021 年 10 月 2–7 日.
- [5] 中川真緒ら、ポリオキシエチレン系セカンダリー非イオン界面活性剤の水溶液中における相挙動、日本化学会第 102 春季年会、2022 年 3 月 23–26 日.