

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 (3)
Elucidation of Phase Behavior of Polyoxyethylene Secondary Alkyl Ether
Surfactants by SAXS (3)

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。本研究では、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 OH 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*-C₁₂₋₁₄EO_x、*x* は分布を有する平均 EO 鎖長で *x* = 7.0、9.0、12.0) および比較として直鎖型第 1 級アルコールの OH 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 (C₁₂₋₁₄EO_x、*x* = 5.5、6.6、8.8) 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) を検討した。これらの相挙動は、EO 鎖の付加位置と EO 鎖長に影響することが明らかになった。

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、医薬品などに含まれており、日常生活あるいは工業的には必要不可欠である。非イオン性界面活性剤は、アニオン、カチオン、両性、非イオンの親水基別のなかで最も使用されているタイプであり、親水基にエチレンオキシド (CH₂CH₂O) 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 つにわけられる。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、トイレットリーや化粧品、食品など各種工業製品に使われている。非イオン界面活性剤は、界面活性剤のなかでもっとも需要の高いタイプである[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 (OH) 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*-C₁₂₋₁₄EO_x、*x* は分布を有する平均 EO 鎖長で *x* = 7.0、9.0、12.0) および直鎖型第 1 級アルコールの OH 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 (C₁₂₋₁₄EO_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[2-4]。

本研究では、新規に開発した、単一アルキル鎖 (鎖長 12) の 2 位の炭素に付加した EO 鎖の割合が 53、67、87 % の EO 系セカンダリードデシルエーテル非イオン界面活性剤 ((株)日本触媒製、*sec*-C₁₂EO_{x(y)}、*x* は平均 EO 鎖長で *x* = 6.0、7.5、10.0、*y* = 53、67、87) を用いて相挙動を調べ、相挙動に及ぼす EO 鎖長とアルキル鎖の 2 位炭素に付加した EO 鎖の割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*-C₁₂₋₁₄EO_{7.0}、*sec*-C₁₂₋₁₄EO_{9.0}、*sec*-C₁₂₋₁₄EO_{12.0}、EO 系プライマリー界面活性剤 C₁₂₋₁₄EO_{5.5}、C₁₂₋₁₄EO_{6.6}、C₁₂₋₁₄EO_{8.8} 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、単一のアルキル鎖長を有する EO 系セカンダリー界面活性剤 *sec*-C₁₂EO_{x(y)} (*x* は平均 EO 鎖長で *x* = 6.0、7.5、10.0、*y* = 53、67、87) の水溶液中での会合体の構造を SAXS を用いて濃度と温度を変えて調べ、相図を完成させることを目的とする。

実験：

単一のアルキル鎖長を有する EO 系セカンダリーアルキルエーテル界面活性剤 $sec-C_{12}EO_x(y)$ (x は平均 EO 鎖長で $x = 6.0, 7.5, 10.0$, $y = 53, 67, 87$) を SAXS 測定に用いた。各界面活性剤水溶液の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 EO 鎖長やアルキル鎖の 2 位の炭素に付加した EO 鎖の割合の影響を調べた。なお、広い Q 領域 (Q は散乱ベクトル, $0.05\text{--}0.3\text{ nm}^{-1}$) の散乱曲線を測定するためにカメラ長 2.0 m、波長 0.7 \AA 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 系セカンダリー界面活性剤 $sec-C_{12}EO_{6.0}(y)$ ($y = 53, 67, 87$) の曇点は、それぞれ $24.4, 27.9, 38.5\text{ }^\circ\text{C}$ であり、アルキル鎖の 2 位炭素に付加した EO 鎖の割合が高いほど、曇点は高くなった。 $sec-C_{12}EO_x(y)$ の 2 位付加の割合 y が同じ場合、EO 鎖長 x が増加すると、曇点は高くなった。 $sec-C_{12}EO_{6.0}(y)$ ($y = 53, 67, 87$) の臨界ミセル濃度 CMC ($y = 53$ は $20\text{ }^\circ\text{C}$, $y = 67$ と 87 は $25\text{ }^\circ\text{C}$) は、それぞれ $0.187, 0.161, 0.146\text{ mmol dm}^{-3}$ であり、2 位付加の割合が高くなると CMC は小さくなった。 $sec-C_{12}EO_{6.0}$ ($y = 53, 67, 87$) の水溶液の温度と界面活性剤の重量分率の関係の相図を図 1 に示す。EO 鎖の 2 位付加の割合によって相挙動に違いが認められた。2 位付加の割合が 87 % では、低温で濃度増加により、ミセル (I) \rightarrow ヘキサゴナル液晶 (H_1) \rightarrow ラメラ液晶 (L_α) の転移が見られ、 L_α 相は H_1 相と比べて広い温度範囲で見られた。2 位付加の割合が減少すると、 L_α 相の領域はやや狭くなって 2 液相 (II) が広がり、 H_1 相は 67 % で狭くなり 53 % では消滅した。 $sec-C_{12}EO_{7.5}(y)$ と $sec-C_{12}EO_{10.0}(y)$ ($y = 53, 67, 87$) の相挙動についても同様の傾向が見られた。2 位付加の割合が同じ場合、いずれも EO 鎖長が増加すると、 H_1 相の領域は増大するのに対し、 L_α 相の領域は減少し EO 鎖長 10.0 では消滅した。これは、EO 鎖長の増加により分子の曲率が大きくなるために、 L_α 相よりも H_1 相を形成しやすくなることが考えられる。

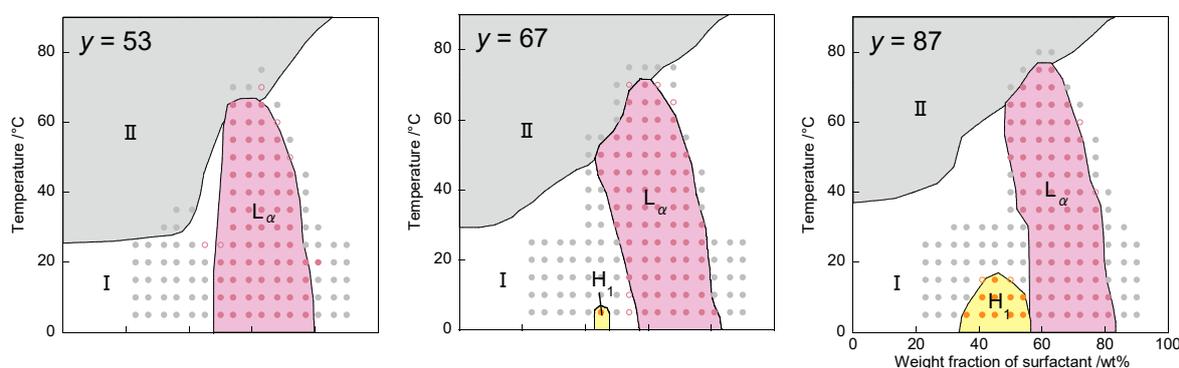


図 1. セカンダリー界面活性剤 ($sec-C_{12}EO_{6.0}(y)$ ($y = 53, 67, 87$)) の相図

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、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、2020 年 10 月 2-7 日.
- [3] 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.
- [4] 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.