

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 (4)
Elucidation of Phase Behavior of Polyoxyethylene Secondary Alkyl Ether
Surfactants by SAXS (4)

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、単一のアルキル鎖長 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-C₁₄EO_x*(*y*), *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二つに分けられる。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。非イオン界面活性剤は、界面活性剤のなかでも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)、単一アルキル鎖長 12 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-C₁₂EO_x*(*y*), *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 (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、単一アルキル鎖 (鎖長 14) の 2 位の炭素に付加した EO 鎖の割合が 53、68、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-C₁₄EO_x*(*y*), *x* は平均 EO 鎖長で *x*=6.0、7.5、10.0、*y*=53、68、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、2021B1759 の課題 (BL19B2) において、単一のアルキル鎖長 (鎖長 12) をもつ EO 系セカンダリー界面活性剤 *sec-C₁₂EO_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、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 $sec-C_{14}EO_x(y)$ (x は平均 EO 鎖長で $x = 6.0, 7.5, 10.0, y = 53, 68, 87$) 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 $sec-C_{14}EO_x(y)$ (x は平均 EO 鎖長で $x = 6.0, 7.5, 10.0, y = 53, 68, 87$) 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、 $0.05-0.3 \text{ nm}^{-1}$) 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：

アルキル鎖長 12・14、EO 鎖長 7.5、2 位炭素の EO 鎖の割合 68 % の $sec-C_{12}EO_{7.5}(68)$ と $sec-C_{14}EO_{7.5}(68)$ の相図 (図 1) を同様に作成し、相挙動について検討したところ、両アルキル鎖長とも低温で濃度増加により、I 相 (ミセル相) \rightarrow H_1 相 (ヘキサゴナル液晶相) \rightarrow L_α 相 (ラメラ液晶相) の会合体の転移が見られた。アルキル鎖長 12 と 14 の $sec-C_nEO_{7.5}(68)$ の H_1 相から I 相への転移温度 (43 wt%) は、それぞれ 25-30、30-35 °C、 L_α 相から I 相への転移温度 (68 wt%) は、それぞれ 35-40、75-80 °C であり、鎖長によって違いが見られた。これより、アルキル鎖長が長くなると液晶の形成領域が広がることがわかった。 $sec-C_{12-14}EO_{7.0}$ 、 $C_{12-14}EO_{6.6}$ 、 $sec-C_{12}EO_{7.5}(68)$ および $sec-C_{14}EO_{7.5}(68)$ が 5 °C で形成するラメラ液晶の面間隔 d を SAXS プロファイルの低 q 側のピークから求め、界面活性剤の重量分率に対してプロットしたものを図 2 に示す。 d はいずれも濃度の増加とともに小さくなった。 $sec-C_{12-14}EO_{7.0}$ の d は $C_{12-14}EO_{6.6}$ よりも小さく、プライマリーよりもセカンダリーの方が、密に充填したラメラ液晶であることがわかった。これは、2 鎖型構造のセカンダリー界面活性剤は、アルキル鎖 1 本あたりの長さが短いことに起因する。 $sec-C_{14}EO_{7.5}(68)$ の d は、 $sec-C_{12}EO_{7.5}(68)$ よりも大きく、アルキル鎖長が長くなると液晶の面間隔は増大した。

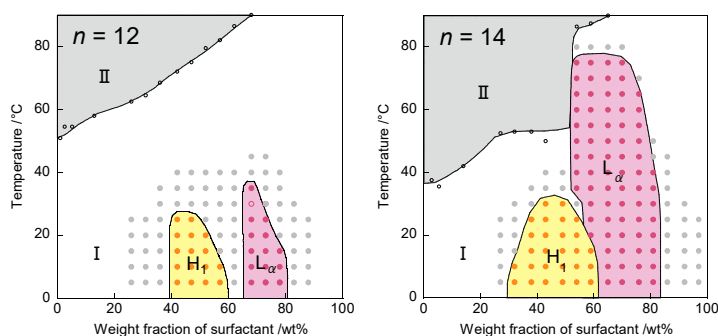


図 1. セカンダリー界面活性剤 ($sec-C_{12}EO_{6.0}(y)$ ($y = 53, 67, 87$)) の相図

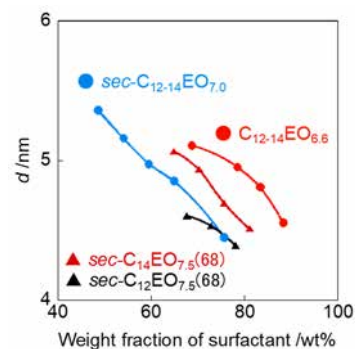


図 2. 各種界面活性剤のラメラ液晶の面間隔 d と重量分率

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.