

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
Elucidation of Phase Behavior of Polyoxyethylene Secondary Alkyl Ether
Surfactants by SAXS

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) の会合体のナノ構造を X 線小角散乱 (SAXS) により調べた。水溶液中で形成するミセルのナノ構造は、EO 鎖の付加位置と EO 鎖長に影響され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 (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) の商品開発を目指した基礎物性を明らかにしてきた[2]。本研究では、これらの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中における会合体のナノ構造について、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とともに明らかにすることを目的とする。界面活性剤の分子構造と会合体のナノ構造との関係が明らかになれば、本研究で用いるポリオキシエチレン系非イオン界面活性剤の洗浄剤などのトイレタリー分野への製品化が可能となる。

実験：

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 *sec*-C₁₂₋₁₄EO_x と直鎖型第 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 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 鎖の付加位置および EO 鎖長の影響を調べた。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：

セカンダリー EO7.0 ($\text{sec-C}_{12-14}\text{EO}_{7.0}$) の 49–81wt% と EO12.0 ($\text{sec-C}_{12-14}\text{EO}_{12.0}$) の 38–68wt% における SAXS プロファイルをそれぞれ図 1 と 2 に示す。 $\text{sec-C}_{12-14}\text{EO}_{7.0}$ の 54–76wt% において、面間隔の比が 1:2 のピークがみられ、ラメラ液晶の形成が確認できた。偏光顕微鏡からもラメラ液晶に特有のマルタ十字が確認できた。これより、セカンダリーの EO7.0 は低濃度でミセルを形成し、濃度が増加するとラメラ液晶に転移、さらに濃度が増加すると界面活性剤溶液相になることがわかった。一方、 $\text{sec-C}_{12-14}\text{EO}_{12.0}$ では、 $\text{sec-C}_{12-14}\text{EO}_{7.0}$ と異なり、46–61wt% で面間隔の比が $1:\sqrt{3}:2$ のピークがみられ、ヘキサゴナル液晶の形成が認められた。偏光顕微鏡からもヘキサゴナル液晶に特有のファンライクな光学組織像が確認できた。これより、セカンダリーの EO12.0 は低濃度でミセルを形成し、濃度が増加するとヘキサゴナル液晶に転移、さらに濃度が増加すると界面活性剤溶液相になることがわかった。界面活性剤 $\text{sec-C}_{12-14}\text{EO}_x$ ($x=7.0, 9.0, 12.0$) および $\text{C}_{12-14}\text{EO}_x$ ($x=5.5, 6.6, 8.8$) の体積分率に対してプロットした相図を図 3 に示す。いずれも濃度増加によりミセルから液晶への転移が見られ、偏光顕微鏡の観察結果と一致した。 $\text{sec-C}_{12-14}\text{EO}_x$ では、EO 鎖長 7.0 と 9.0 でラメラ液晶、12.0 でヘキサゴナル液晶が確認された。一方、 $\text{C}_{12-14}\text{EO}_x$ では、EO 鎖長 5.5 と 6.6 でミセル→ヘキサゴナル液晶→ラメラ液晶の転移が見られたのに対し、8.8 ではラメラ液晶の領域は見られなかった。液晶を形成する濃度領域は、第 1 級よりも第 2 級構造の方が狭くなることがわかった。

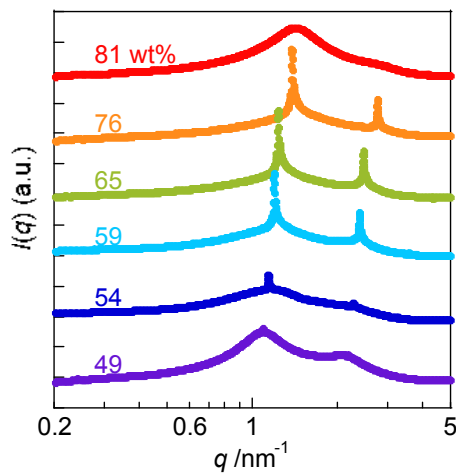


図 1. セカンダリー界面活性剤 ($\text{sec-C}_{12-14}\text{EO}_{7.0}$) の 49–81wt% における SAXS プロファイルの濃度依存性

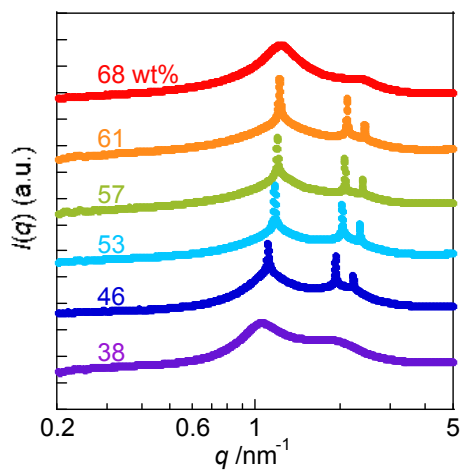


図 2. セカンダリー界面活性剤 ($\text{sec-C}_{12-14}\text{EO}_{12.0}$) の 38–68wt% における SAXS プロファイルの濃度依存性

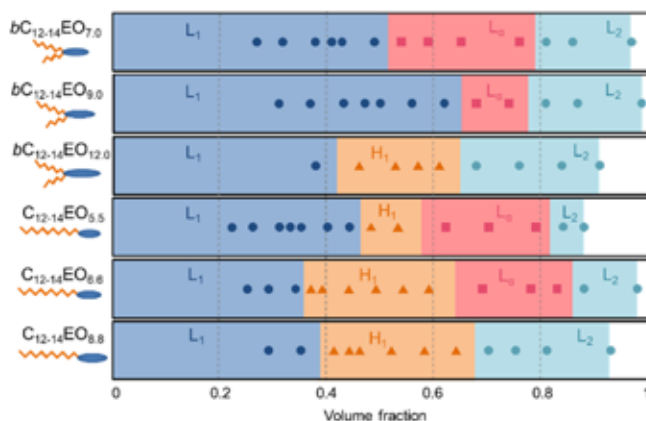


図 3. セカンダリーおよびプライマリー界面活性剤 ($\text{sec-C}_{12-14}\text{EO}_x$ 、 $\text{C}_{12-14}\text{EO}_x$) の相図 (体積分率に対する会合体構造の変化)

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、球状のコアシェルあるいは楕円状のコアシェルモデルを用いて行い、ミセルのコアと全体の長さ、長軸・短軸の長さ比、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.