

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 (2)  
Elucidation of Phase Behavior of Polyoxyethylene Secondary Alkyl Ether  
Surfactants by SAXS (2)

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

<sup>a</sup> 奈良女子大学, <sup>b</sup> (株)日本触媒  
<sup>a</sup>Nara Women's University, <sup>b</sup>Nippon 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-C*<sub>12-14</sub>EO<sub>x</sub>、*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 (C<sub>12-14</sub>EO<sub>x</sub>、*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 (CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O) 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、トイレットや化粧品、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-C*<sub>12-14</sub>EO<sub>x</sub>、*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 (C<sub>12-14</sub>EO<sub>x</sub>、*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したい。2020A1893 の課題 (BL19B2) において、EO 系セカンダリー界面活性剤 *sec-C*<sub>12-14</sub>EO<sub>7.0</sub>、*sec-C*<sub>12-14</sub>EO<sub>9.0</sub>、EO 系プライマリー界面活性剤 C<sub>12-14</sub>EO<sub>5.5</sub> 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、セカンダリー系 *sec-C*<sub>12-14</sub>EO<sub>12.0</sub>、プライマリー系 C<sub>12-14</sub>EO<sub>6.6</sub>、C<sub>12-14</sub>EO<sub>8.8</sub> 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した。

## 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  $sec-C_{12-14}EO_x$  ( $x = 12.0$ ) 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  $C_{12-14}EO_x$  ( $x = 6.6, 8.8$ ) 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、 $0.05-0.3 \text{ nm}^{-1}$ ) の散乱曲線を測定するためにカメラ長 2.0 m、波長  $0.7 \text{ \AA}$  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 系セカンダリー非イオン界面活性剤およびプライマリー非イオン界面活性剤の  $25 \text{ }^\circ\text{C}$  における SAXS 曲線において、いずれの系においても濃度増加に伴いミセルから液晶への転移が見られた。 $sec-C_{12-14}EO_{7.0}$  では、 $500-900 \text{ mmol dm}^{-3}$  において、2 つのブロードなピークが観測された。さらに濃度が増加すると ( $1000-1400 \text{ mmol dm}^{-3}$ )、面間隔の比が  $1:1/2$  のピークが観測され、ラメラ液晶の形成が確認された。 $sec-C_{12-14}EO_{9.0}$  では  $1100-1200 \text{ mmol dm}^{-3}$  においてラメラ液晶の形成が見られた。 $sec-C_{12-14}EO_{12.0}$  では  $600-800 \text{ mmol dm}^{-3}$  において面間隔の比が  $1:1/\sqrt{3}:1/2$  のピークが見られ、ヘキサゴナル液晶の形成が確認された。一方、プライマリー界面活性剤の  $C_{12-14}EO_{5.5}$  と  $C_{12-14}EO_{6.6}$  では、それぞれヘキサゴナル液晶は  $1100-1200 \text{ mmol dm}^{-3}$ 、 $750-1000 \text{ mmol dm}^{-3}$ 、ラメラ液晶は  $1400-1800 \text{ mmol dm}^{-3}$ 、 $1100-1700 \text{ mmol dm}^{-3}$  の濃度範囲で確認され、ミセル→ヘキサゴナル液晶→ラメラ液晶の転移が見られた。 $C_{12-14}EO_{8.8}$  では、ヘキサゴナル液晶のみが  $600-800 \text{ mmol dm}^{-3}$  の濃度で観察された。すなわち、 $25 \text{ }^\circ\text{C}$  において液晶を形成する濃度領域は、プライマリー界面活性剤よりもセカンダリー界面活性剤の方が狭くなることがわかった。 $C_{12-14}EO_x$  ではヘキサゴナル液晶を形成するのに対し、 $sec-C_{12-14}EO_x$  ( $x = 7.0, 9.0$ ) ではヘキサゴナル液晶は形成されず、ラメラ液晶のみが確認された。これは、セカンダリー界面活性剤が 2 鎖型構造をとることで分子の曲率が小さくなり、ヘキサゴナル液晶の形成が不利になることが考えられる。

EO 系セカンダリーおよびプライマリー非イオン界面活性剤の温度変化の SAXS 曲線において、すべての系において、いずれも低温では面間隔の比が  $1:1/2$  または  $1:1/\sqrt{3}:1/2$  または  $1:1/\sqrt{3}:1/\sqrt{2}$  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、キュービック液晶が観察された。温度を上昇させると、ある温度以上において液晶由来のピークは観測されなかった。SAXS 曲線より調べた EO 系セカンダリーおよびプライマリー非イオン界面活性剤の温度と濃度の相図を図 1 に示す。 $sec-C_{12-14}EO_{9.0}$  は  $20 \text{ }^\circ\text{C}$  以下の低温でのみ  $700-800 \text{ mmol dm}^{-3}$  の濃度でヘキサゴナル液晶を形成した。 $C_{12-14}EO_{5.5}$ 、 $C_{12-14}EO_{6.6}$  ではそれぞれ  $700-1300 \text{ mmol dm}^{-3}$ 、 $900-1300 \text{ mmol dm}^{-3}$  の濃度で温度上昇によるヘキサゴナル液晶-ラメラ液晶転移が確認された。 $C_{12-14}EO_{8.8}$  では  $20 \text{ }^\circ\text{C}$  以下の低温でキュービック液晶の形成が見られた。セカンダリーおよびプライマリー界面活性剤のいずれも、EO 鎖長の増加とともにヘキサゴナル液晶範囲の増加およびラメラ液晶範囲の減少が見られた。セカンダリー界面活性剤では  $40-60 \text{ }^\circ\text{C}$  付近で液晶-ミセル転移を示すのに対し、プライマリー界面活性剤では  $C_{12-14}EO_{5.5}$  と  $C_{12-14}EO_{6.6}$  において  $90 \text{ }^\circ\text{C}$  でも液晶構造を保持した。これより、セカンダリーの 2 鎖型構造にすることで液晶の形成範囲を低温側に制御できることがわかった。これは、セカンダリー構造の界面活性剤は異性体を多く含み、結晶性が低下するためと考えられる。

## 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。

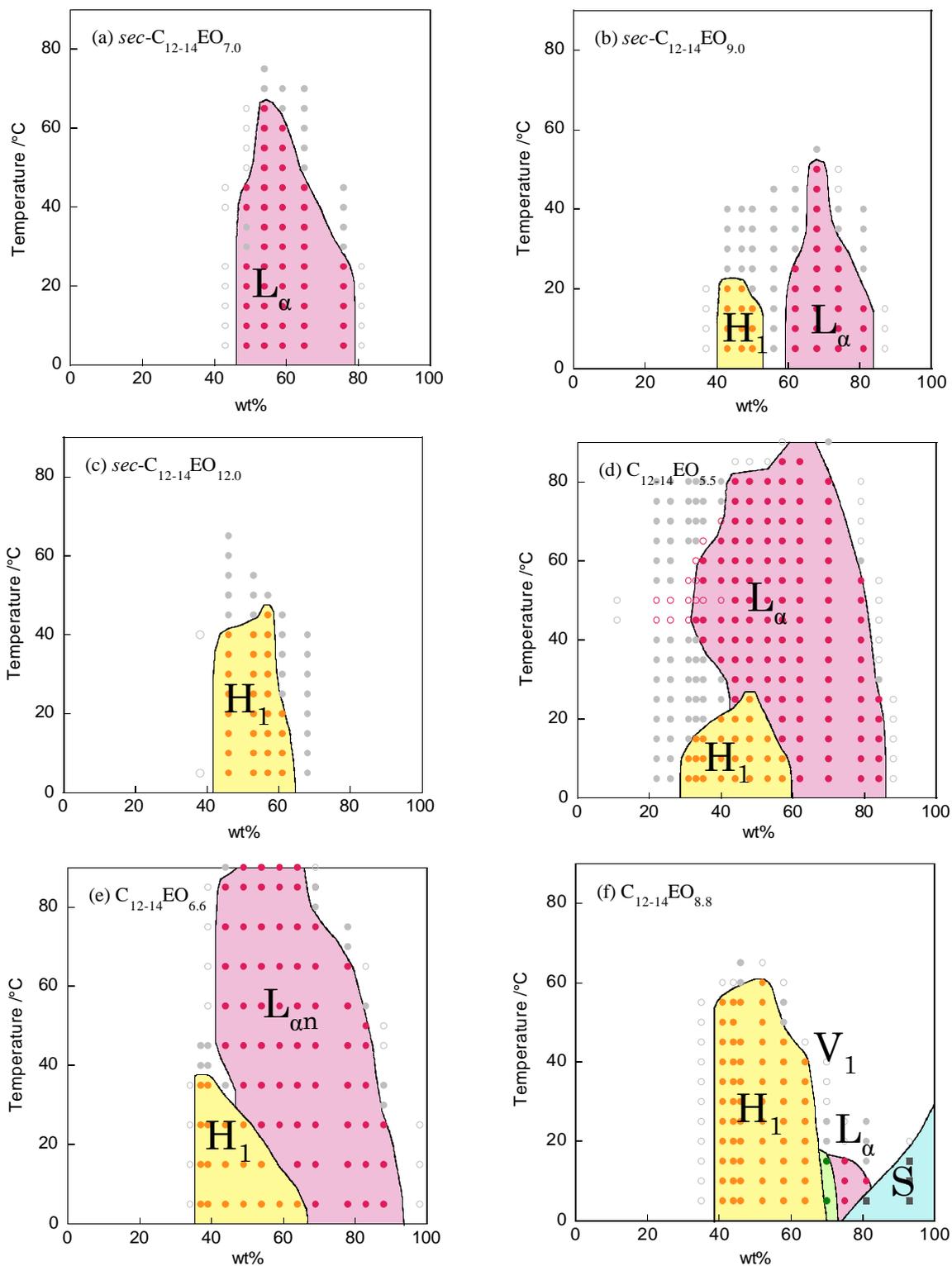


図1. セカンダリーおよびプライマリー界面活性剤 ( $sec-C_{12-14}EO_x$ ,  $C_{12-14}EO_x$ ) の相図

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.