

弱酸塩型アニオン性界面活性剤の熱力学的安定なベシクル形成とベシクル→ミセル転移

(花王(株) コイノベーション研究所¹・スキンケア研究所²)
○坂井隆也¹・井腰利紗²・東西田奈都子¹・加賀谷真理子¹

【緒言】 Sodium tetra(oxyethylene) dodecyl ether carboxylate (AEC) は、皮膚にマイルドなアニオン性界面活性剤として、化粧品・洗浄剤を初めとする様々な工業用途に使用されてきた。AEC は、石けんと同じカルボキシル基を親水基とする弱酸塩型界面活性剤であるにもかかわらず、耐硬水性を示すなどの興味深い性質を示す。しかしながら、その水溶液中での会合挙動を初めとする基礎物性はほとんど解明されておらず、実用性だけでなく界面化学の研究対象としても極めて魅力的な界面活性剤である。本研究では、水中の AEC の濃度変化にともなう会合挙動について詳細に検討し (*J. Phys. Chem. B* **2013**, *117*, 5081–5089)、さらに、pH が会合挙動に与える影響についても言及する。

【実験】 AEC の oxyethylene(EO)鎖長は 4.0 mol で、付加モル数分布を持たない高純度サンプル (>99.99%) を使用した。AEC の各濃度の水溶液に関し、25°C で、平衡表面張力、油溶性色素の可溶化法、動的光散乱 (DLS) 測定、透過型電子顕微鏡 (TEM) による会合体の観察を行った。

【結果・考察】 AEC の濃度－表面張力曲線は、特徴的な形状を示し、その会合挙動の複雑さを示唆した (右図)。プロット上の屈曲点をもとに濃度領域は I～IV に分割できた。油溶性色素および蛍光プローブであるピレリンの可溶化実験から、領域 II、III で形成されている会合体はそれぞれ異なることが示唆された。DLS 測定により、各濃度域の会合体の流体力学半径を求めた結果、領域 II では半径約 120nm の会合体、領域 III では半径約 3nm と 120nm の 2 種の会合体、領域 IV では半径約 3nm の会合体のみの存在が示唆された。TEM 観察によって、この半径 120 nm の会合体はベシクルであることが確認された。本検討に使用した AEC はクラフト点が 0°C 以下で、全ての濃度域で均一透明な水溶液であることから、AEC は濃度増加に伴い、領域 II では熱力学的安定なベシクルを自発的に形成し、領域 III では、ミセル→ベシクル転移がおこり、最終的には領域 IV においてミセル溶液となることが明らかとなった。この得意な会合挙動は、弱酸塩特有の酸性石けん形成、AEC の EO ユニットによるフレキシブルな分子形状制御に由来していると考えられる。さらに AEC の中和度を低下させ、pH を下げると、ベシクル形成濃度域が拡大したこともこのメカニズムを明瞭に支持するものと考えられる。

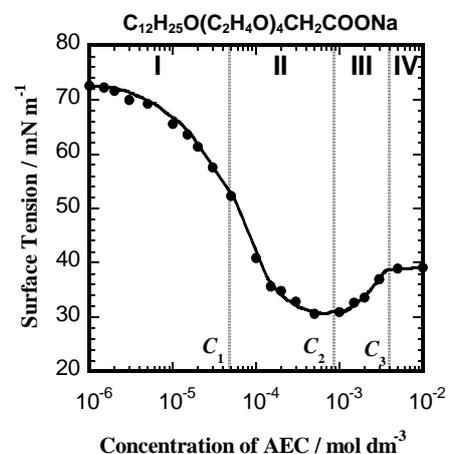


Fig. 1 AEC の表面張力曲線 (25°C)

Thermodynamically Stable Vesicle Formation and Vesicle-to-Micelle Transition of Weak Acid Salt Anionic Surfactant.

Takaya SAKAI¹, Risa IKOSHI², Natsuko TOSHIDA¹, Mariko KAGAYA¹ (Global R&D, Eco-Innovation Research¹; Beauty Research², Kao Corp. E-mail: sakai.takaya@kao.co.jp)

The aggregation behavior of Sodium tetra(oxyethylene) alkyl ether carboxylate (AEC) in aqueous solution with increase of the concentration at 25 °C was investigated using equilibrium surface tension, solubilization of an oil-soluble dye, steady-state fluorescence, dynamic light scattering, and freeze-fractured transmission electron microscopy. Vesicle formation of AEC preceded micelle formation below the critical micelle concentration (CMC). The vesicle-to-micelle transition was observed through a narrow concentration region above the CMC. All solutions over a wide range of concentration were homogeneously transparent with a low Krafft point below 0 °C. These results indicate that the AEC vesicles have a thermodynamically stable structure. Vesicle formation may be caused by the “acid soap” formation. The thermodynamic stability would then result from the inhibition of close intermolecular aggregation and flexibility of the molecular shape in the vesicles due to the EO units in AEC. Also, the effect of pH on the characteristic aggregation behavior has been investigated.