

解 説

高性能・高機能化を目指した新規界面活性剤の創製
～分子設計・界面物性・ミセルと泡沫の
キャラクターゼーション～

矢田 詩歩^{*, a, b}, 吉村 倫一^b

^a 東京理科大学工学部工業化学科

^b 奈良女子大学大学院自然科学系化学領域

(受取日: 2023年5月25日, 受理日: 2023年6月26日)

Development of Novel Surfactants for High Performance and High
Functionality – Molecular Design, Surface Properties, and
Characterization of Micelles and Foams –

Shiho Yada^{*, a, b} and Tomokazu Yoshimura^b

^a Department of Industrial Chemistry, Faculty of Engineering,
Tokyo University of Science

^b Department of Chemistry, Faculty of Science, Nara Women's University

(Received May 25, 2023; Accepted June 26, 2023)

Surfactants are amphiphilic compounds with functional groups having opposite properties of hydrophobic and hydrophilic groups in a single molecule. Surfactants are used in a wide range of industrial fields, such as detergents, cosmetics, foods, pharmaceuticals, paints, and agrochemicals, because they adsorb at the interface and significantly change the properties of the interface, and have various effects such as washing, emulsifying, dispersing, solubilizing, foaming, and defoaming. To improve the properties and various functions for existing surfactants, various new surfactants have been developed. In this review, we report the novel surfactant: (1) polyoxypropylene-polyoxyethylene nonionic surfactants with a single chain length distribution, (2) homogeneous polyoxyethylene nonionic surfactants with multi-branched chains, (3) hydroxy group-containing amino acid surfactant. The adsorption and aggregation properties of these surfactants were characterized (cloud point, surface tension, dynamic light scattering, small-angle X-ray / neutron scattering, polarization microscopy, and cryogenic transmission electron microscopy).

Keywords: Polyoxyethylene type nonionic surfactant, Homogeneous chain length, Polyoxypropylene-polyoxyethylene, Branched chain, Amino-acid-type surfactant, Foam

1. はじめに

界面活性剤は、1分子内に疎水基と親水基の相反する性質の官能基を有する両親媒性化合物である。界面活性剤は、界面に吸着して界面の性質を大きく変えることから、洗浄、乳化、分散、可溶化、起沫、消沫などの各種作用を発揮し、洗剤、化粧品、食品、医薬品、塗料、農薬などの幅広い産業分野で利用されている。筆者らは、既存の界面活性剤に対し、さらなる性能の向上や機能性の発現を目指して、新しい構造の界面活性剤について研究を行ってきた。近年では、(1) 単鎖長ポリオキシプロピレン-ポリオキシエチレン系非イオン、(2) 多分岐鎖を有する単鎖長ポリオキ

シエチレン系非イオン、(3) ヒドロキシ基含有アミノ酸系アニオンの3種類の界面活性剤を新規に開発し、これらの界面化学的性質について曇点や静的・動的表面張力などの測定により明らかにした。さらに、大型放射光施設 SPring-8 に設置の X 線小角散乱 (SAXS) および大強度陽子加速器施設 J-PARC の MLF に設置の中性子小角散乱 (SANS) の装置を用いて、水溶液中で形成するミセルの構造、フィルターを介してつくられる泡沫の構造と安定性について詳細に検討した。本稿では、(1) ~ (3) の新規界面活性剤の合成、水溶液中における界面化学的性質、ミセルおよび泡沫の構造解析を中心に解説する。

2. 単一鎖長ポリオキシプロピレン- ポリオキシエチレン系非イオン界面活性剤

ポリオキシエチレン (EO) 鎖を親水基に有する EO 系界面活性剤は、一般に低刺激性や安全性、無毒性などの特徴をもち、アルキル鎖と EO 鎖の両鎖長によって、親水性と疎水性のバランス (HLB) を自在に変えることができる。そのため、EO 系界面活性剤は、洗浄や化粧品などの幅広い分野で使用されている。これらの EO 系界面活性剤に対し、さらなる性能の向上や機能性の発現を目指して、これまでにさまざまな構造の EO 系非イオン界面活性剤の開発が行われている。アミノ酸^{1,2)} ソルビタン脂肪酸エステル³⁾ 脂肪酸メチルエステル⁴⁾ に EO 鎖を導入した EO 系界面活性剤、EO 鎖の末端にポリオキシプロピレン (PO) 鎖を導入した PO 付加型 EO 系界面活性剤⁵⁾ 親水性の EO 鎖と疎水性の PO 鎖のトリブロック共重合体である高分子系ブルニック型界面活性剤⁶⁾ などが分子設計・合成され、それらの物性について調べられてきた。なかでも、鎖長分布を有する EO 系界面活性剤の EO 鎖の末端に、酸化プロピレンを用いて PO 鎖を導入したポリオキシプロピレン-ポリオキシエチレン (PO-EO) 系非イオン界面活性剤は、EO 鎖と PO 鎖の両鎖長の分布を狭くすることで、優れた起泡性と消泡性を示すことが報告されている。⁵⁾ しかし、EO 鎖と PO 鎖の両鎖長に分布をもたない単一鎖長の PO-EO 系界面活性剤に関する研究はこれまでに報告がない。EO 鎖と PO 鎖がともに単一鎖長であれば、PO-EO 系界面活性剤の正確な物性の把握が可能である。

筆者らは、EO 鎖長に分布をもたない単一鎖長の EO 系非イオン界面活性剤 (C_nEO_x , n , x はそれぞれアルキル鎖長と EO 鎖長) に着目し、さらなる性能の向上や機能性の発現を目指して、 C_nEO_x の EO 鎖末端に単一鎖長の PO 鎖を付加させた PO-EO 系非イオン界面活性剤 ($C_nEO_xPO_y$, $n=10, 12, 14, 16, x=4, 6, 8, y$ は PO 鎖長で $y=1, 2, 3$, Fig.1) を新規に合成した。^{7,8)} ここでは、これらの単一鎖長非イオン界面活性剤 $C_nEO_xPO_y$ および C_nEO_x の界面化学的性質と水溶液中で形成する分子集合体のナノ構造について紹介する。

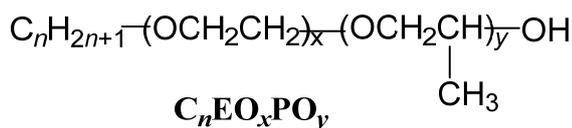


Fig.1 Structure of $C_nEO_xPO_y$.

2.1 合成

単一鎖長 PO-EO 系非イオン界面活性剤 $C_nEO_xPO_y$ は、単一鎖長 EO 系非イオン界面活性剤 C_nEO_x のヒドロキシ基を臭素化した後、Williamson エーテル合成法によりポリプロピレングリコールのナトリウム塩を作用させることで、収率はやや低いものの高純度で得られる。

2.2 界面化学的性質

表面張力曲線から求めた 25 °C における $C_{12}EO_8PO_y$ ($y=1, 2, 3$) の臨界ミセル濃度 (CMC) は $0.0353\sim 0.0471$ mmol dm^{-3} , ミセル形成の標準自由エネルギーの絶対値 $|\Delta G_{mic}^\circ|$ は $34.5\sim 34.9$ kJ mol^{-1} であり、対応する $C_{12}EO_8$ (0.102 mmol dm^{-3} , 32.7 kJ mol^{-1}) に比べて $C_{12}EO_8PO_y$ は水中で優れたミセル形成能を示す。 $C_{12}EO_8PO_y$ の CMC における表面張力は $33.3\sim 34.5$ mN m^{-1} , 界面吸着の標準自由エネルギーの絶対値 $|\Delta G_{ads}^\circ|$ は $49.4\sim 51.6$ kJ mol^{-1} であり、対応する $C_{12}EO_8$ (35.6 mN m^{-1} , 47.3 kJ mol^{-1}) に比べて $C_{12}EO_8PO_y$ は界面で高い吸着・配向性を示す。アルキル鎖長および

EO 鎖長の異なる $C_nEO_xPO_y$ でも同様の傾向が見られる。これより、 C_nEO_x の EO 鎖末端に疎水性の PO 鎖を導入することで、アルキル鎖と EO 鎖の両鎖長に関係なく、気/液界面における界面吸着および水溶液中でのミセル形成能が向上することが明らかである。

2.3 会合体特性

PO-EO 系および EO 系界面活性剤 ($C_nEO_xPO_y$, C_nEO_x) が水溶液中で形成する会合体のナノ構造について紹介する。PO-EO 系 $C_{12}EO_8PO_3$ および EO 系 $C_{12}EO_8$ の低濃度領域 ($1, 50, 100$ mmol dm^{-3}) における会合体の大きさは、動的光散乱 (DLS) より、 $C_{12}EO_8PO_3$ では粒径 $3.5\sim 7.7$ nm, $C_{12}EO_8$ では $3.8\sim 5.2$ nm と見積もられる。 C_nEO_x の EO 鎖末端への PO 鎖の導入に関係なく、両者とも小さなサイズのミセルを形成する。アルキル鎖長, EO 鎖長, PO 鎖長の異なる $C_nEO_xPO_y$ および C_nEO_x についても、 $1\sim 100$ mmol dm^{-3} の低濃度で数ナノメートルの大きさのミセルを形成し、各鎖長および EO 鎖末端に導入した PO 鎖はミセル構造に影響を与えないことがわかる。PO-EO 系 $C_{12}EO_8PO_3$ および EO 系 $C_{12}EO_8$ の高濃度領域 ($250, 500, 750, 1000$ mmol dm^{-3}) の水溶液中における会合体の構造について、X 線小角散乱 (SAXS) より、EO 系 $C_{12}EO_8$ の 750 および 1000 mmol dm^{-3} の水溶液では、低 q 領域 (q は散乱ベクトルの大きさ) から面間隔比 $1:1/\sqrt{3}:1/2$ の散乱プロファイルが得られ、ヘキサゴナル液晶の形成が認められる。250 および 500 mmol dm^{-3} の水溶液では、SAXS プロファイルにヘキサゴナル液晶やラメラ液晶に由来するピークは見られないものの、500 mmol dm^{-3} では、偏光顕微鏡の観察から、水溶液の一部で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見られる。低温透過型電子顕微鏡 (cryo-TEM) の観察からは、面間隔が約 5 nm のヘキサゴナル液晶を確認することができる。これより、500 mmol dm^{-3} の水溶液は、ミセルとヘキサゴナル液晶が共存していることがわかる。この濃度では、ヘキサゴナル液晶を形成する濃度よりわずかに低い濃度領域であるために、界面活性剤分子が棒状ミセルを形成し、会合体の向きが部分的にそろうことで、光学異方性が見られるものと考えられる。一方、PO-EO 系 $C_{12}EO_8PO_3$ では、250~1000 mmol dm^{-3} の水溶液において、SAXS プロファイルに液晶由来のピークは見られず、偏光顕微鏡および cryo-TEM の観察からも液晶構造は確認できない。これより、 $C_{12}EO_8PO_3$ は $C_{12}EO_8$ とは異なり、高濃度でもミセル構造を保持していることが明らかである。すなわち、EO 系界面活性剤の EO 鎖末端に PO 鎖長 3 の PO 鎖を導入することで、ヘキサゴナル液晶のような高次構造の会合体の形成を制御できることがわかる。アルキル鎖長および EO 鎖長の異なる PO-EO 系 $C_nEO_xPO_3$ と EO 系 C_nEO_x の会合体の構造の濃度依存に関する相図を Fig.2 に示す。一般の界面活性剤は、低濃度で球状ミセルを形成し、濃度が増加すると排除体積効果により、棒状ミセル、さらにヘキサゴナル液晶に転移することが知られている。⁹⁾ 単一鎖長 EO 系界面活性剤は一般の界面活性剤と同様に、低濃度でミセルを形成し、濃度の増加に伴い、ヘキサゴナル液晶に転移する。一方、PO-EO 系界面活性剤は $C_{14}EO_6PO_3$ を除き、濃度が増加してもヘキサゴナル液晶を形成せず、低濃度で形成するミセル構造を高濃度でも保持している。これは、界面活性剤分子の曲率から説明することができる。すなわち、一般の界面活性剤が水溶液中で形成する会合体の構造は、界面活性剤の濃度だけでなく、界面活性剤分子の曲率とも関係がある。親水基を外側に向けて会合体を形成する場合の膜の曲率を正、親水基を内側に向けた場合の曲率を負と定義すると、分子の曲率が正に大きい場合は球状ミセルを形成し、小さい場合は棒状ミセルやヘキサゴナル

液晶を形成する。PO-EO 系界面活性剤の曲率は、導入された PO 鎖の影響で EO 系界面活性剤に比べて大きく、また、アルキル鎖長が短くなるほど大きくなる。これより、小さな曲率をもつ PO-EO 系の $C_{14}EO_6PO_3$ および EO 系の C_nEO_x はヘキサゴナル液晶を形成しやすく、大きな曲率をもつ PO-EO 系の $C_{10}EO_6PO_3$, $C_{12}EO_6PO_3$, $C_{12}EO_8PO_3$ はミセルを形成しやすいことが分子構造的に考えられ、これは上述した実験の結果と一致する (Fig.3)。

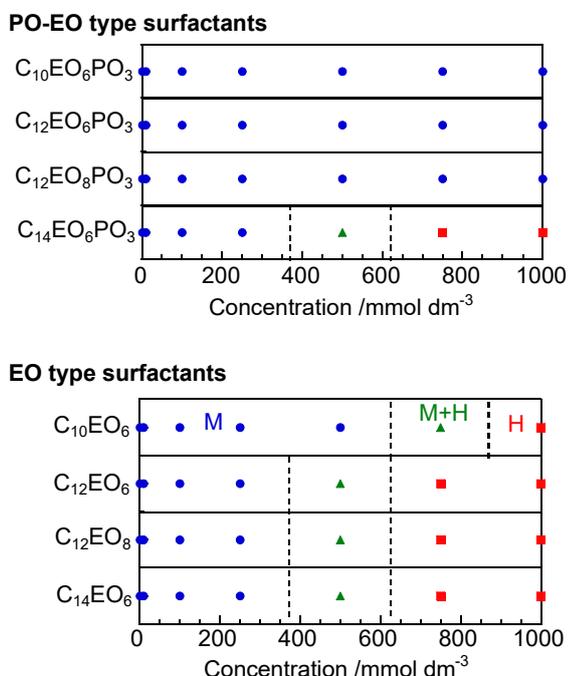


Fig.2 Phase behavior of the surfactants at 1, 10, 100, 250, 500, 750, 1000 mmol dm⁻³ in aqueous solutions. Phase abbreviations are as follows: micelle solution (M) and hexagonal liquid crystal (H).

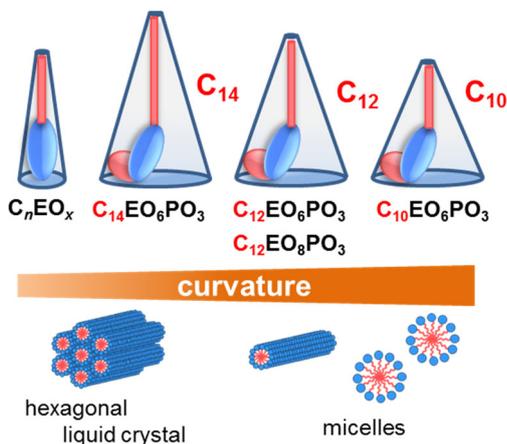


Fig.3 Relationship between molecular curvature and structure of assemblies.

3. 多分岐鎖を有する単一鎖長 ポリオキシエチレン系非イオン界面活性剤

多分岐 2 鎖型構造の高級アルコールおよび脂肪酸は、優れた熱安定性や耐酸化性といった特徴を有し、化粧品や潤滑油などに用いられている。一方、2 疎水鎖 1 親水基構造の 2 鎖型界面活性剤は、水溶液中で 2 分子膜構造のベシクルや有機溶媒中で逆ミセルを形成し、対応する単鎖型界面

活性剤と比べて低い表面張力を示すことが知られている。¹⁰⁻¹² また、エチルヘキシル鎖や 1~4 個の分岐メチル基などの分岐鎖アルキル基を有する界面活性剤は、アルキル基の総炭素数が同じ直鎖型界面活性剤に比べて低いクラフト温度、低い表面張力、高い浸透力を有することが報告されている。^{13,14} さらに多数の分岐メチル基を疎水基に有する多分岐型界面活性剤は、さらなる性能の向上が期待される。

筆者らは、多分岐 2 鎖型構造の高級アルコールおよび脂肪酸を用いて、親水基にドデカオキシエチレン鎖をもつエーテル型およびエステル型の多分岐 2 鎖型単一鎖長 EO 系非イオン界面活性剤 (bC_7 - bC_9EO_{12} , bC_7 - bC_9COOEO_{12} , bC_7 と bC_9 はそれぞれ総炭素数 7, 9 の分岐鎖, EO_{12} は EO 鎖長 12, Fig.4) を開発した。これらの比較として、直鎖アルキル基を有するエーテル型およびエステル型の対称・非対称 2 鎖型単一鎖長 EO 系界面活性剤 (C_8 - C_8EO_{12} , C_8 - C_8COOEO_{12} , C_6 - C_8EO_{12} , C_6 - C_8COOEO_{12} , C_6 と C_8 はそれぞれ鎖長 6, 8 の直鎖アルキル基, Fig.4) を開発した。¹⁵ ここでは、これらの多分岐 2 鎖型および直鎖 2 鎖型単一鎖長 EO 系非イオン界面活性剤の界面化学的性質と水溶液中での会合体特性について紹介する。

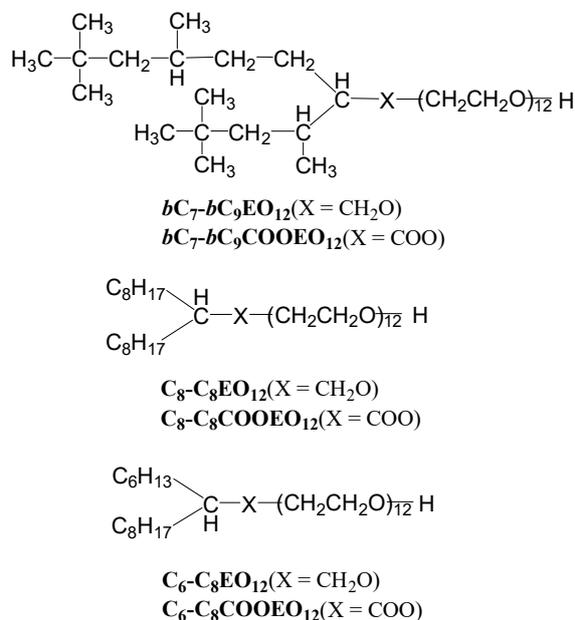


Fig.4 Structures of bC_7 - bC_9EO_{12} , bC_7 - bC_9COOEO_{12} , C_8 - C_8EO_{12} , C_8 - C_8COOEO_{12} , C_6 - C_8EO_{12} , and C_6 - C_8COOEO_{12} .

3.1 合成

エーテル型の多分岐 2 鎖構造を有する単一鎖長 EO 系非イオン界面活性剤 bC_7 - bC_9EO_{12} は、まず多分岐型の高級アルコールに塩化 *p*-トルエンスルホン酸、次いで単一鎖長テトラエチレングリコールを作用させて、EO 鎖長 4 の 2 鎖型化合物を合成し、これに単一鎖長オクタエチレングリコールを反応させることで得られる。エステル型の多分岐 2 鎖構造を有する単一鎖長 EO 系非イオン界面活性剤 bC_7 - bC_9COOEO_{12} は、まず多分岐型の高級カルボン酸を塩化チオニルで塩化アシルに変換させ、単一鎖長テトラエチレングリコールを作用させて EO 鎖長 4 の 2 鎖型化合物を合成し、これに塩化 *p*-トルエンスルホン酸、次いで単一鎖長オクタエチレングリコールを作用させることで得られる。直鎖アルキル基を有するエーテル構造の対称・非対称 2 鎖型界面活性剤 C_8 - C_8EO_{12} , C_6 - C_8EO_{12} , エステル構造の対称および非対称 2 鎖型界面活性剤 C_8 - C_8COOEO_{12} , C_6 -

C_8COEO_{12} は、多分岐2鎖型界面活性剤と同様に得ることができる。

3.2 界面化学的性質

EO系非イオン界面活性剤 $bC_7-bC_9EO_{12}$, $bC_7-bC_9COEO_{12}$, $C_8-C_8EO_{12}$, $C_6-C_8EO_{12}$, $C_{18}EO_{12}$ の表面張力と濃度の関係を Fig.5 に示す。多分岐2鎖型界面活性剤のCMCは、エーテル型の $bC_7-bC_9EO_{12}$ ($0.00747 \text{ mmol dm}^{-3}$)が、エステル型の $bC_7-bC_9COEO_{12}$ ($0.0228 \text{ mmol dm}^{-3}$)よりも低く、対応する直鎖2鎖型界面活性剤の $C_8-C_8EO_{12}$ ($0.00235 \text{ mmol dm}^{-3}$)と $C_8-C_8COEO_{12}$ ($0.00294 \text{ mmol dm}^{-3}$)よりも高い。これは分岐鎖が直鎖と比べて嵩高い構造であるために、ミセル形成能が低下するものと考えられる。 $bC_7-bC_9EO_{12}$ および $bC_7-bC_9COEO_{12}$ のCMCにおける表面張力 (γ_{CMC})はそれぞれ $28.8, 27.9 \text{ mN m}^{-1}$, 界面吸着の標準自由エネルギーの絶対値 ($|\Delta G^{\circ}_{ads}|$)は $56.6, 55.3 \text{ kJ mol}^{-1}$, 界面吸着とミセル形成の優先度を表す CMC/C_{20} は $46.8, 68.8$ である。ここで、 C_{20} は水の表面張力を 20 mN m^{-1} だけ低下させるのに必要な界面活性剤の濃度である。対応する直鎖2鎖型界面活性剤 ($\gamma_{CMC} = 30.4 \sim 32.5 \text{ mN m}^{-1}$, $|\Delta G^{\circ}_{ads}| = 49.4 \sim 52.3 \text{ kJ mol}^{-1}$, $CMC/C_{20} = 6.7 \sim 21.1$) および単鎖型界面活性剤 ($\gamma_{CMC} = 38.2 \text{ mN m}^{-1}$, $|\Delta G^{\circ}_{ads}| = 49.8 \text{ kJ mol}^{-1}$, $CMC/C_{20} = 3.9$)と比べると、多分岐2鎖型界面活性剤は気/液界面において優れた吸着・配向性を示すことがわかる。一般に、メチル基の表面エネルギーは、メチレン基よりも低い²¹⁾ ために、多数のメチル基を有する多分岐2鎖型界面活性剤は、低い表面張力を示すものと考えられる。

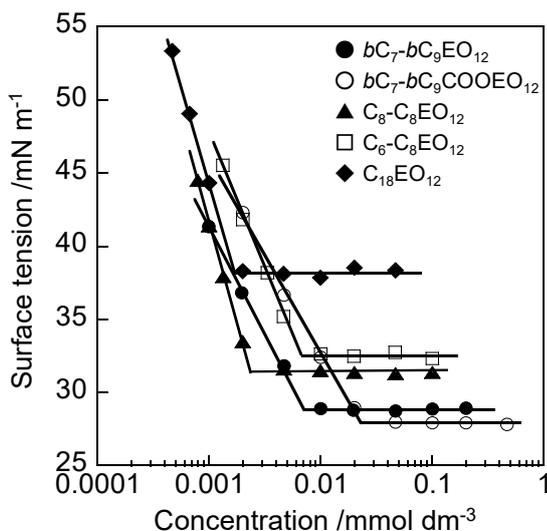


Fig.5 Variation in surface tension with concentration for homogeneous EO-type nonionic surfactants.

3.3 会合体特性

多分岐2鎖型非イオン界面活性剤 $bC_7-bC_9EO_{12}$ および $bC_7-bC_9COEO_{12}$ の低濃度 ($10 \sim 100 \text{ mmol dm}^{-3}$)の水溶液において、DLSより流体力学的半径が数ナノメートルのミセルと考えられる小さな会合体が確認される。多分岐2鎖型非イオン界面活性剤 $bC_7-bC_9EO_{12}$ および $bC_7-bC_9COEO_{12}$ 水溶液 ($100 \sim 1000 \text{ mmol dm}^{-3}$)の 25°C における SAXSの散乱プロファイルより、濃度が 500 mmol dm^{-3} の $bC_7-bC_9EO_{12}$ では、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認められる。一方、 $bC_7-bC_9COEO_{12}$ では $1 : 1/2$ のピークが見られ、ラメラ液晶の形成が確認され、アルキル基とEO鎖の連結部分であるエーテルとエステル結合の違いで会合体の構造が異なる。エステル型の単鎖型界面活性剤は秩序性の低いラメラ液晶

を形成することが報告されている。^{16,17)} また、エステル型はエーテル型よりも分子の曲率が小さい。¹⁸⁾ これより、エステル型の多分岐2鎖型界面活性剤はエーテル型よりも多く水和することができるために、秩序性の低いラメラ液晶を形成することが考えられる。多分岐2鎖型非イオン界面活性剤 $bC_7-bC_9EO_{12}$ と $bC_7-bC_9COEO_{12}$ の 750 および $1000 \text{ mmol dm}^{-3}$ の高濃度では、偏光顕微鏡の観察からともにマルタ十字が見られ、ラメラ液晶の形成が確認できる。

多分岐2鎖型界面活性剤 $bC_7-bC_9EO_{12}$, 直鎖対称2鎖型界面活性剤 $C_8-C_8EO_{12}$, 直鎖非対称2鎖型界面活性剤 $C_6-C_8EO_{12}$ の温度と濃度の相図を Fig.6 に示す。多分岐2鎖型界面活性剤は直鎖2鎖型界面活性剤よりも広い濃度および温度領域でラメラ液晶を形成することがわかる。これは、多分岐2鎖型界面活性剤の分子の曲率が直鎖2鎖型よりも小さくなるためと考えられる。この結果は、エステル型でも同様の傾向である。

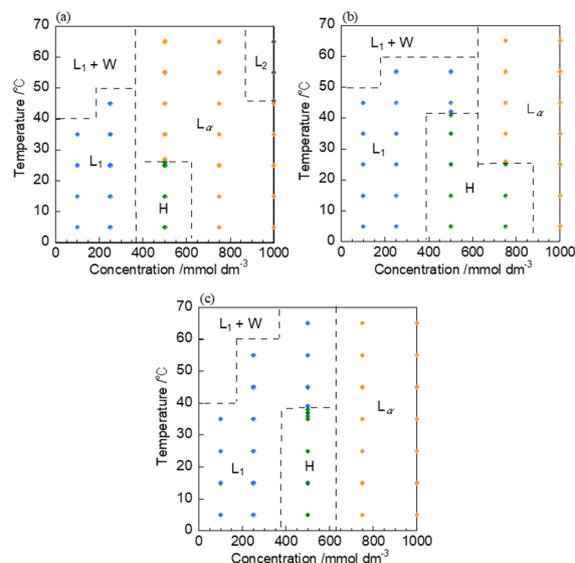


Fig.6 Phase behaviors of homogeneous EO-type nonionic surfactants in aqueous solutions. (a) $bC_7-bC_9EO_{12}$, (b) $C_8-C_8EO_{12}$, and (c) $C_6-C_8EO_{12}$. Phase abbreviations are as follows: isotropic solution (L_1), concentrated surfactant liquid (L_2), water (W), hexagonal liquid crystal (H) and lamellar liquid crystal (L_a).

4. ヒドロキシ基含有アミノ酸系界面活性剤

アミノ酸系界面活性剤は、カルボキシ基とアミノ基を有するアミノ酸にエステル化またはアシル化によってアルキル鎖を導入することで得られる。アミノ酸の種類や反応様式を選択から多様な機能性と安全性を兼ね備えた界面活性剤に誘導することができる。最も代表的な N -アシルアミノ酸系界面活性剤は、 N -アシルアラニンおよび N -アシルグリシンであり、1909年に Bondiらにより合成¹⁹⁾されて以来、アシルグリシンを用いた洗浄剤、シャンプー、歯磨きなどの応用研究が行われた。その後、Staudinger,²⁰⁾ Heitmann,^{21,22)} Takehara,^{23,24)} Sakamoto²⁵⁾らによって、さまざまなアミノ酸骨格の N -アシルアミノ酸系界面活性剤の溶解性、表面・界面張力、CMCなどの物理化学的パラメータが調べられ、アミノ酸の分子構造と性質の関係が明らかにされた。これらのアミノ酸側鎖の構造を変えることによって性質に多様性をもたらすことができる。このように N -アシルアミノ酸系界面活性剤は、機能性が高く、低刺激性で環境にやさしい界面活性剤として広く用いられている。

筆者らは、シャンプーに用いられている代表的なアミノ

酸系界面活性剤である *N*-ドデカノイル-*N*-メチル-β-アラニン塩 (C_{12} -Me-βAla, Fig.7) に着目し, C_{12} -Me-βAla のメチル基の代わりにヒドロキシエチル基を導入した *N*-ドデカノイル-*N*-(2-ヒドロキシエチル)-β-アラニン塩 (C_{12} -EtOH-βAla, Fig.7) の新規アミノ酸系界面活性剤の界面化学的性質について研究を行ってきた。²⁶⁾

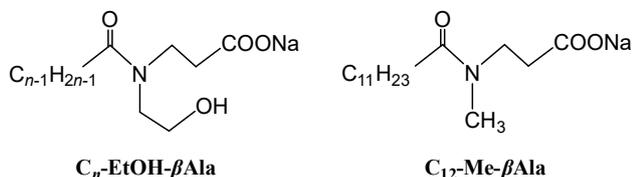


Fig.7 Structures of the hydroxy-group-containing and hydroxy-group-free amino-acid-type surfactants C_n -EtOH-βAla, and C_{12} -Me-βAla.

4.1 合成

ヒドロキシ基を有する *N*-アシル-*N*-(2-ヒドロキシエチル)-β-アラニンの *N*-アシルアミノ酸系界面活性剤 (C_{12} -EtOH-βAla) は, エタノールアミンとアクリロニトリルの Michael 付加反応, 次の水酸化ナトリウムを用いた加水分解により得られる *N*-ヒドロキシエチル-β-アラニンナトリウムに脂肪酸クロリドを作用させる Schotten-Baumann 法により合成される。精製はカラムクロマトグラフィー (クロロホルム:メタノール=100:0~90:10), ヘキサンによる洗浄, 酢酸エチルによる再結晶を繰り返すことで高純度化することができる。

4.2 界面化学的性質

C_{12} -EtOH-βAla および C_{12} -Me-βAla の表面張力と濃度の関係を Fig.8 に示す。 C_{12} -EtOH-βAla の表面張力は, 濃度の増加とともに減少し, 大きな極小を示した後, 約 8 mN m^{-1} 増大してほぼ一定となる。この表面張力曲線は, 一般の界面活性剤では見られない特異な挙動である。一般に, 界面活性剤水溶液に不純物を含むと, 表面張力曲線に極小が見られることが知られている。 C_{12} -EtOH-βAla は ¹H NMR および元素分析より高純度な界面活性剤であることが確認されており, 極小は不純物の影響ではない。 C_{12} -EtOH-βAla の水溶液はこの極小付近の濃度からピレンやベンゼンを可溶化することから, 極小は CMC に相当する。CMC よりも低濃度 (領域 I), CMC から表面張力が増大する濃度 (領域 II), 一定の表面張力を示す濃度 (領域 III) の 3 つの領域に分けて, この特異な挙動を見てみる。ヒドロキシ基をもたない C_{12} -Me-βAla の表面張力曲線には領域 I と II に相当する極小が見られないことから, C_{12} -EtOH-βAla のヒドロキシ基が特異な界面吸着を与えることが示唆される。領域 I の直線の傾きから得られる C_{12} -EtOH-βAla の分子占有面積は 0.316 nm^2 であり, C_{12} -Me-βAla (0.683 nm^2) と比べてかなり小さい。ヒドロキシ基によって気/液界面で界面活性剤分子が密に充填していることが考えられる。このようにヒドロキシ基含有の C_{12} -EtOH-βAla は, 気/液界面で強固な膜を形成できるため, 優れた泡沫安定性を示すことが期待される。

4.3 中性子小角散乱による泡沫の構造解析

SANS は, 時々刻々と変化する泡沫の構造を調べるのに有効な手法であることから, 近年, 泡沫に対する SANS の測定が行われるようになった。²⁷⁻³³⁾ 2003 年の Axelos らによるドデシル硫酸ナトリウム (SDS) によって安定化された泡沫の SANS を用いた研究に関する論文²⁷⁾ をきっかけに, アニオン界面活性剤,²⁸⁻³¹⁾ カチオン界面活性剤,³²⁾ 非イオ

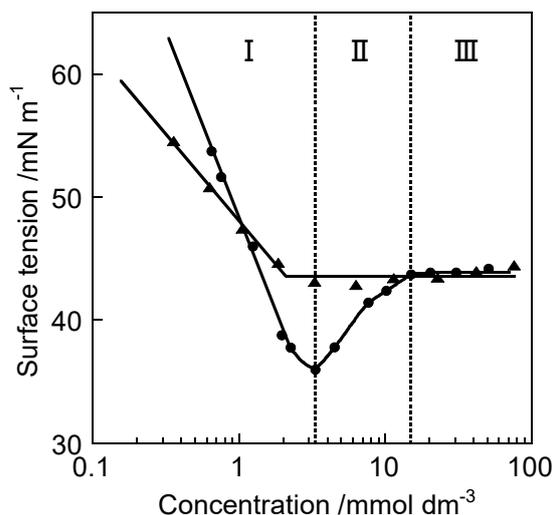


Fig.8 Variation in surface tension with concentration for C_{12} -EtOH-βAla (●) and C_{12} -Me-βAla (▲).

ン界面活性剤³³⁾ について, SANS による泡沫の研究が行われてきた。しかし, SANS を用いた泡沫の構造に関する研究はこれら以外ほとんど見当たらないのが現状で, 今後, さらなる研究が望まれる。筆者らは, J-PARC MLF のビームライン BL20 に設置された中性子小角散乱装置 iMATERIA を用いて, 泡沫の SANS 測定を行った。

測定に用いた試料セルのイメージを Fig.9 に示す。底部にエアストーンを入れた試料セルに界面活性剤の D_2O 溶液を注ぎ, 電動エアポンプで一定流速の空気をエアストーンから流して起泡させた。試料セルが泡沫で満たされたことを確認した後, エアポンプを止め, 泡沫に中性子を照射して SANS の測定を行った。

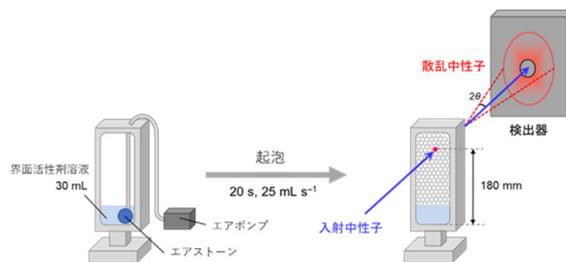


Fig.9 Schematic illustration of the sample cell used for SANS measurements.

C_{12} -EtOH-βAla および C_{12} -Me-βAla (100 mmol dm^{-3} 重水溶液) が形成する泡沫の SANS の散乱プロファイルを図.10 に示す。 C_{12} -EtOH-βAla の散乱プロファイルでは, 時間の経過とともに $q = 0.23 \text{ nm}^{-1}$ 付近に屈曲が現れ, 屈曲点における散乱強度を維持したまま, 屈曲点以外の散乱強度は徐々に減少する。一方, C_{12} -Me-βAla の散乱プロファイルでは, 時間の経過とともに散乱強度は全体的に減少し, 10 分後以降の散乱はバックグラウンドとほぼ同じになる。すなわち, 10 分後には測定した高さにおいて破泡していることを示す。

SANS プロファイルの散乱強度 $I(q)$ は, 構造由来の干渉性散乱と水素の数に依存する非干渉性散乱の和で表される。散乱プロファイルより, $q = 3 \text{ nm}^{-1}$ 以下では干渉性散乱が支配的であるのに対し, $q = 3 \text{ nm}^{-1}$ 以上ではフラットな散乱が得られ, 非干渉性散乱が支配的となる。干渉性散乱が支配的な領域は, さらに 2 つに分けて考えることができる。低い q 領域では, 散乱強度の減衰は q^2 と q^4 に従う。一般

に、 q^2 は泡膜の板状構造、 q^4 は明確な界面の構造を反映し、散乱強度の減衰から膜の構造に関する情報が得られる。 $q=0.7 \text{ nm}^{-1}$ 付近のブロードなピークは、ミセル溶液の散乱プロファイルのピークと一致する。これは、泡膜中にバルクと同様のミセルが存在することを示す。これらの SANS プロファイル解析することで、泡膜の厚みや膜中のミセルなどの詳細な情報が得られる。

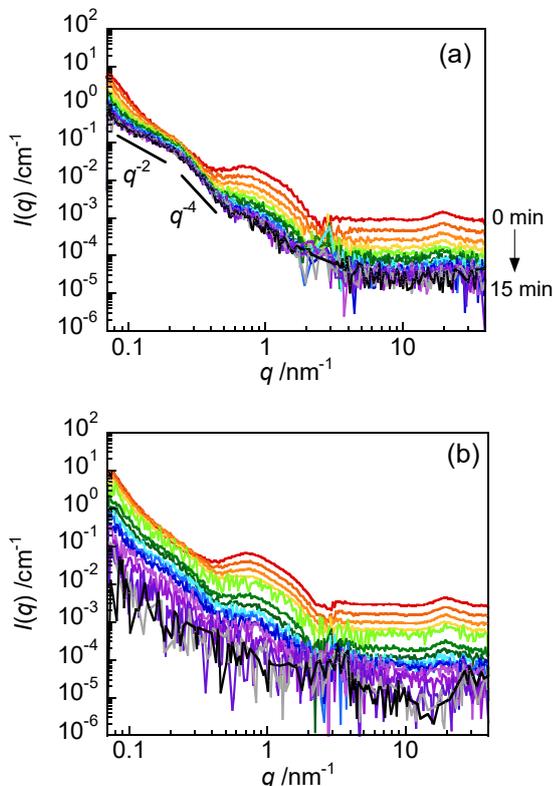


Fig.10 SANS profiles of (a) $\text{C}_{12}\text{-EtOH-}\beta\text{Ala-}$ and (b) $\text{C}_{12}\text{-Me-}\beta\text{Ala-}$ stabilized foams in D_2O acquired at a height of 180 mm from the cell bottom.

SANS プロファイルの解析から、泡の膜厚と泡膜の比表面積の時間に依存した情報を得ることができる。 $\text{C}_{12}\text{-EtOH-}\beta\text{Ala}$ および $\text{C}_{12}\text{-Me-}\beta\text{Ala}$ の重水溶液の SANS プロファイルにおいて、低い q 領域における散乱強度の q^{-2} と q^{-4} の減衰の屈曲点 q_c から、次の式を用いて泡の膜厚 d を算出することができる。^{27,30,32,34}

$$d = \frac{2\pi}{q_c} \quad (1)$$

膜厚を起泡直後からの時間に対してプロットしたものを **Fig.11** に示す。 $\text{C}_{12}\text{-EtOH-}\beta\text{Ala}$ では、起泡後の 2~15 分後までの間、厚さ 26 nm の安定な泡膜を形成するのにに対し、 $\text{C}_{12}\text{-Me-}\beta\text{Ala}$ では、6~11 分後までの間、 $\text{C}_{12}\text{-EtOH-}\beta\text{Ala}$ と同じ厚さの泡膜を形成する。これより、分子内にヒドロキシ基を導入することで、長時間安定な泡膜を形成するものの、ヒドロキシ基の有無で泡膜の厚みに大きな違いは見られない。この厚みは Common Black Film と一致し、界面活性剤分子 2 層分よりも十分に厚い。

明確なマイクロ界面をもつ系では、界面による散乱が起こり、次の Porod 則が成り立つ。^{27,34,35}

$$I(q) = 2\pi(\Delta b)^2 \frac{S}{V} q^{-4} \quad (2)$$

ここで、 V は系の体積、 S は系の体積中の表面積、 Δb は空

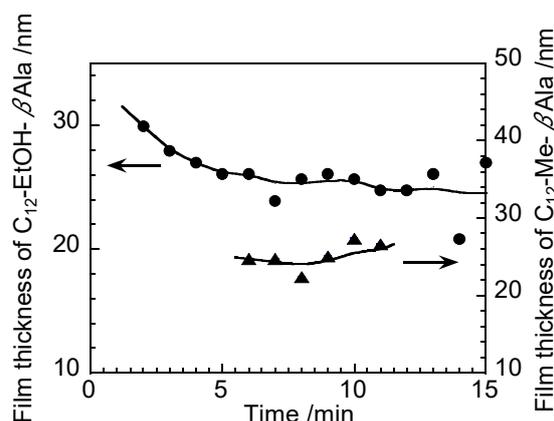


Fig.11 Change in foam film thickness (d) with time for $\text{C}_{12}\text{-EtOH-}\beta\text{Ala}$ (●) and $\text{C}_{12}\text{-Me-}\beta\text{Ala}$ (▲).

気と重水の散乱長密度差である。Porod 則を用いて求まる $\text{C}_{12}\text{-EtOH-}\beta\text{Ala}$ および $\text{C}_{12}\text{-Me-}\beta\text{Ala}$ の泡膜の比表面積を起泡直後からの時間に対してプロットしたものを **Fig.12** に示す。泡膜の比表面積は、 $\text{C}_{12}\text{-EtOH-}\beta\text{Ala}$ では、時間とともに徐々に減少するのに対し、 $\text{C}_{12}\text{-Me-}\beta\text{Ala}$ では、6 分後から急激に減少し、10 分を過ぎたところではほぼ 0 になる。すなわち、 $\text{C}_{12}\text{-EtOH-}\beta\text{Ala}$ では、合一が徐々に進行するのに対し、 $\text{C}_{12}\text{-Me-}\beta\text{Ala}$ では、合一が急激に進行し、泡が崩壊することがわかる。これより、分子内にヒドロキシ基を導入することで、比表面積の低下、すなわち泡沫の合一や崩壊を抑制できることが明らかである。

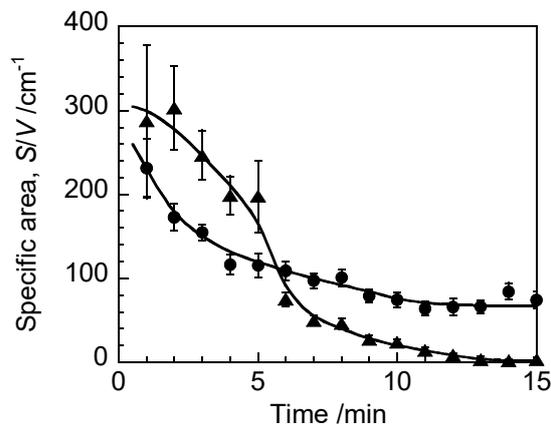


Fig.12 Change in foam specific area (S/V) with time for $\text{C}_{12}\text{-EtOH-}\beta\text{Ala}$ (●) and $\text{C}_{12}\text{-Me-}\beta\text{Ala}$ (▲). Error bars represent standard deviations.

5. まとめ

本稿では、(1) 単鎖長ポリオキシプロピレン-ポリオキシエチレン (PO-EO) 系非イオン界面活性剤、(2) 多分岐鎖を有する単鎖長ポリオキシエチレン (EO) 系非イオン界面活性剤、(3) ヒドロキシ基含有アミノ酸系界面活性剤の合成、水溶液中における界面化学的性質、会合体および泡沫の構造解析について概説した。EO 系界面活性剤の EO 鎖の末端基や疎水基の構造、アルキル鎖長、EO 鎖長、アミノ酸系界面活性剤の側鎖の構造を変えることで、物性や会合体および泡沫の構造が劇的に変わり、大変興味深い。本研究で得られた成果は、今後、産業分野での利用の際に有用となることが考えられる。今後もさまざまな新規な分子構造の界面活性剤の開発が進み、各種物性に及ぼす界面活性剤の分子構造の影響について体系的な理解が深まることを願いたい。

謝 辞

本稿の研究成果の一部は、JSPS 科研費（課題番号 26410194）の支援を受けて行われた。単鎖長のポリオキシエチレンアルキルエーテルは、日光ケミカルズ株式会社からの提供品である。多岐鎖を有する単鎖長ポリオキシエチレン系非イオン界面活性剤の研究は、日産化学株式会社 好田年成氏、大野正司博士との共同研究で行ったものである。ヒドロキシ基含有アミノ酸系界面活性剤の研究は、日油株式会社 山田宗宏氏、藤田博也氏、下瀬川紘氏、クラシエホームプロダクツ株式会社 松江由香子氏との共同研究で行ったものである。ここに深く感謝申し上げます。中性子小角散乱の実験は、茨城大学 小泉智教授、能田洋平講師に多くのご指導、ご助言をいただきました。ここに厚く御礼申し上げます。

文 献

- 1) J. Seguer, C. Selve, M. Allouch, and M. R. Infante, *J. Am. Oil Chem. Soc.* **73**, 79-86 (1996).
- 2) M. Allouch, M. R. Infante, J. Seguer, M.-J. Stebe, and C. Selve, *J. Am. Oil Chem. Soc.* **73**, 87-96 (1996).
- 3) S. Iino, *J. Jpn. Oil Chem. Soc.* **10**, 427-430 (1961).
- 4) I. Hama, T. Okamoto, and H. Nakamura, *J. Am. Oil Chem. Soc.* **72**, 781-784 (1995).
- 5) I. Hama, M. Sakaki, and H. Sasamoto, *J. Jpn. Oil Chem. Soc.* **45**, 1247-1254 (1996).
- 6) K. Mortensen and Y. Talmon, *Macromolecules* **28**, 8829-8834 (1995).
- 7) S. Yada, T. Suzuki, S. Hashimoto, and T. Yoshimura, *Langmuir* **33**, 3794-3801 (2017).
- 8) S. Yada, T. Suzuki, S. Hashimoto, and T. Yoshimura, *J. Mol. Liq.* **255**, 208-214 (2018).
- 9) J. N. Israelachvili, *Intermolecular and surface forces*, Academic press (2011).
- 10) T. Kunitake and Y. Okahata, *J. Am. Chem. Soc.* **99**, 3860-3861 (1977).
- 11) G. N. Smith, P. Brown, C. James, S. E. Rogers, and J. Eastoe, *Colloids Surf. A* **494**, 194-200 (2016).
- 12) G. Para, A. Hamerska-Dudra, K. A. Wilk, and P. Warszyński, *Colloids Surf. A* **365**, 215-221 (2010).
- 13) R. Varadaraj, J. Bock, P. Valint, S. Zushma, and R. Thomas, *J. Phys. Chem.* **95**, 1671-1676 (1991).
- 14) W. Wang, J. Li, X. Yang, P. Li, C. Guo, and Q. Li, *J. Mol. Liq.* **212**, 597-604 (2015).
- 15) S. Yada, Y. Yoshioka, M. Ohno, T. Koda, and T. Yoshimura, *Colloids Surf. A* **648**, 129247 (2022).
- 16) Y. Zhu, V. Molinier, S. Queste, and J.-M. Aubry, *J. Colloid Interface Sci.* **312**, 397-404 (2007).
- 17) A.-G. Fournial, Y. Zhu, V. Molinier, G. Vermeersch, J.-M. Aubry, and N. Azaroual, *Langmuir* **23**, 11443-11450 (2007).
- 18) J. Yamashita, M. Shiono, and M. Hato, *J. Phys. Chem. B* **112**, 12286-12296 (2008).
- 19) S. Bondi, *Biochem Z* **17**, 543 (1909).
- 20) H. Staudinger and H. v. Becker, *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft (A and B Series)* **70**, 889-900 (1937).
- 21) P. Heitmann, *Eur. J. Biochem.* **3**, 346-350 (1968).
- 22) P. Heitmann, *Eur. J. Biochem.* **5**, 305-315 (1968).
- 23) M. Takehara, H. Moriyuki, I. Yoshimura, and R. Yoshida, *J. Am. Oil Chem. Soc.* **49**, 143-150 (1972).
- 24) M. Takehara, H. Moriyuki, A. Arakawa, I. Yoshimura, and R. Yoshida, *J. Am. Oil Chem. Soc.* **50**, 227-229 (1973).
- 25) T. Tabohashi, K. Tobita, K. Sakamoto, J. Kouchi, S. Yokoyama, H. Sakai, and M. Abe, *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces* **20**, 79-86 (2001).
- 26) S. Yada, M. Wakizaka, H. Shimosegawa, H. Fujita, M. Yamada, Y. Matsue, and T. Yoshimura, *Colloids Surf. A* **611**, 125757 (2021).
- 27) M. A. V. Axelos, and F. Boué, *Langmuir* **19**, 6598-6604 (2003).
- 28) J. Etrillard, M. A. V. Axelos, I. Cantat, F. Artzner, A. Renault, T. Weiss, R. Delannay, and F. Boué, *Langmuir* **21**, 2229-2234 (2005).
- 29) E. Terriac, J. Emile, M. A. V. Axelos, I. Grillo, F. Meneau, and F. Boué, *Colloids Surf. A* **309**, 112-116 (2007).
- 30) C. Micheau, P. Bauduin, O. Diat, and S. Faure, *Langmuir* **29**, 8472-8481 (2013).
- 31) L. Zhang, A. Mikhailovskaya, P. Yazhgur, F. Muller, F. Cousin, D. Langevin, N. Wang, and A. Salonen, *Angew. Chem.* **127**, 9669-9672 (2015).
- 32) M. H. Ropers, B. Novales, F. Boué, and M. A. V. Axelos, *Langmuir* **24**, 12849-12857 (2008).
- 33) J. Hurcom, A. Paul, R. K. Heenan, A. Davies, N. Woodman, R. Schweins, and P. C. Griffiths, *Soft Matter* **10**, 3003-3008 (2014).
- 34) I. Schmidt, B. Novales, F. Boué, and M. A. V. Axelos, *J. Colloid Interface Sci.* **345**, 316-324 (2010).
- 35) A. Mikhailovskaya, L. Zhang, F. Cousin, F. Boué, P. Yazhgur, F. Muller, C. Gay, and A. Salonen, *Adv. Colloid Interface Sci.* **247**, 444-453 (2017).



*責任著者
矢田 詩歩
Shiho Yada
yada@rs.tus.ac.jp



吉村 倫一
Tomokazu Yoshimura
yoshimura@cc.nara-wu.ac.jp