

Accounts of Materials & Surface Research

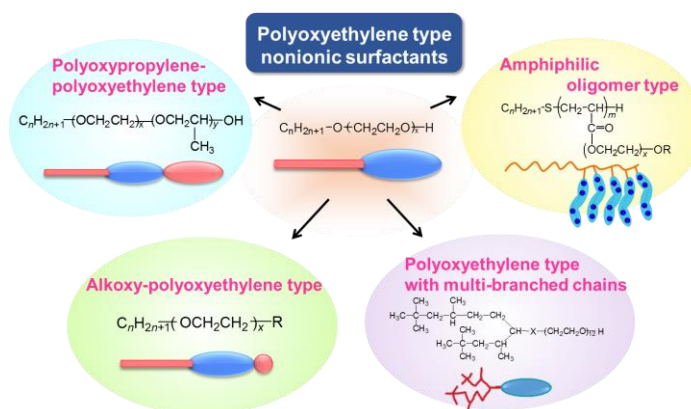
Development of Novel Nonionic Surfactants with the Aim of Environmental Load Reduction

Shiho Yada¹ and Tomokazu Yoshimura^{2*}

¹Graduate School of Humanities and Sciences, Natural Science and Ecological Awareness,
Nara Women's University,
Kitauyanishi-machi, Nara 630-8506, Japan

²Research Group of Chemistry, Division of Natural Science, Nara Women's University
Kitauyanishi-machi, Nara 630-8506, Japan
yoshimura@cc.nara-wu.ac.jp

Polyoxyethylene (EO) alkyl ether type nonionic surfactants, comprising an EO chain as the hydrophilic group, are generally safe, non-toxic, and non-irritant. Because their hydrophilic/lipophilic balance (HLB, degree of surfactant affinity for water/oil) can be easily changed by altering both the alkyl and EO chain length, these surfactants have been employed in a wide range of fields (e.g., detergents and cosmetics). To improve the properties and various functions for conventional EO type nonionic surfactants, various new surfactants have been developed. In this review, we report the novel homogeneous EO type nonionic surfactants with a single chain length distribution: (1) polyoxypropylene-polyoxyethylene type, (2) alkoxy-polyoxyethylene type, (3) polyoxyethylene type with multi-branched chains (4) amphiphilic oligomer type.



To improve the properties and various functions for conventional EO type nonionic surfactants, various new surfactants have been developed. In this review, we report the novel homogeneous EO type nonionic surfactants with a single chain length distribution: (1) polyoxypropylene-polyoxyethylene type, (2) alkoxy-polyoxyethylene type, (3) polyoxyethylene type with multi-branched chains (4) amphiphilic oligomer type.

Keyword: Polyoxyethylene type nonionic surfactant, Homogeneous chain length, Polyoxypropylene-polyoxyethylene, Branched chain, Oligomer

Shiho Yada is an assistant professor of Research Group of Chemistry, Division of Natural Science at Nara Women's University from April, 2019. She received her Ph. D. degree from Nara Women's University in March, 2019. Her research interest is colloid and surface chemistry: solution properties of polyoxyethylene type nonionic surfactants, and structural analysis of molecular aggregates such as micelle, liquid crystal, emulsion, metal nanoparticle and foam by using small angle X-ray and neutron scattering techniques.



Tomokazu Yoshimura is a professor of Research Group of Chemistry, Division of Natural Science at Nara Women's University from 2014. He worked previously at Tokyo University of Science as assistant professor and lecture from 2001 to 2006. He received his Ph. D. degree from Kumamoto University in 2001. His research interest is colloid and surface chemistry: (1) evaluation of physicochemical property of novel surfactants designed and synthesized by himself, (2) analysis of nano-structure of soft matters such as micelle, liquid crystal, foam and emulsion using small-angle X-ray and neutron scattering techniques, (3) ionic liquids, and (4) amphiphilic polymers.



環境負荷の低減を目指した新規非イオン界面活性剤の開発

矢田詩歩¹・吉村倫一²

¹ 奈良女子大学 大学院人間文化研究科共生自然科学専攻

² 奈良女子大学 研究院自然科学系化学領域

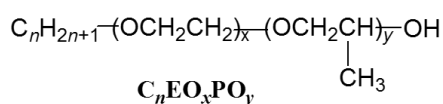
1. はじめに

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。EO系界面活性剤のほとんどはEO鎖に鎖長分布を有するが、これらの界面化学的性質や水溶液中での会合体特性はEO鎖の鎖長分布を考慮して議論されてきた。一方、EO鎖に鎖長分布がない単鎖長のEO系界面活性剤は、正確な物性を把握することが可能であり、注目されている界面活性剤の一つである。

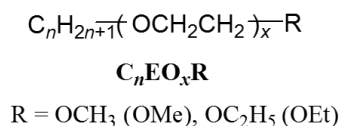
筆者らは、既存のEO系非イオン界面活性

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、新しい構造の単鎖長EO系界面活性剤について研究を行ってきた。本稿では、近年筆者らが開発した(1)EO鎖末端にポリオキシプロピレン(PO)鎖を修飾させたPO-EO系、(2)EO鎖末端にメキシ基またはエトキシ基を修飾させたアルコキシ-EO系、(3)アルキル基に2本の多分岐鎖を有する多分岐鎖型EO系、(4)末端にアルキル鎖、側鎖に複数のEO鎖を有する低重合度オリゴマー型EO系の4種類の新規非イオン界面活性剤(Figure 1)について、合成、曇点、水溶液中における界面化学的性質およびミセル構造を中心に解説する。

(1) Polyoxypropylene-polyoxyethylene type (3) Polyoxyethylene type with multi-branched chains



(2) Alkoxy-polyoxyethylene type



(4) Amphiphilic oligomer type

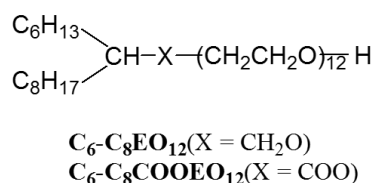
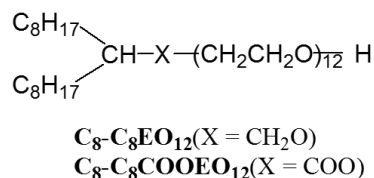
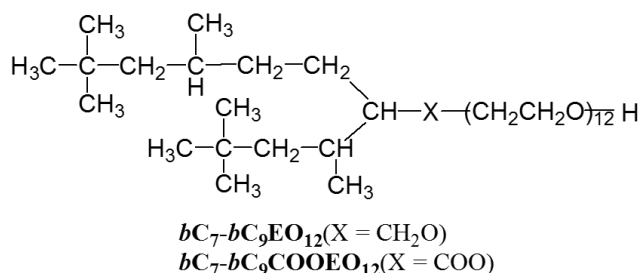
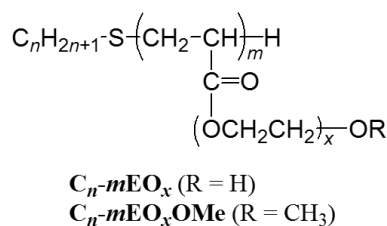


Figure 1. Structures of novel polyoxyethylene (EO) type nonionic surfactants.

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^{1,2}

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^{3,4}, ソルビタン酸脂肪酸エステル⁵, 脂肪酸メチルエステル⁶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⁷, 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ック型界面活性剤⁸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ポリオキシプロピレン(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⁷。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, 前述した単一鎖長EO系界面活性剤と同様に, 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, Figure 1)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ポリオキシプロピレン鎖を付加させ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($C_nEO_xPO_y$, $n = 10, 12, 14, 16$, $x = 4, 6, 8$, y はPO鎖長で $y = 1, 2, 3$, Figure 1)を新規に合成した。ここでは, これらの単一鎖長非イオン界面活性剤 C_nEO_x および $C_nEO_xPO_y$ の水溶液中での界面化学的性質と形成する分子集合体のナノ構造について紹介する。

2-1. 合成

単一鎖長のポリオキシエチレンアルキルエーテルのEO系界面活性剤 C_nEO_x は, 高

級アルコール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エチレングリコールのナトリウム塩を作用させることで得られる⁹。また, 単一鎖長のポリオキシプロピレン-ポリオキシエチレンアルキルエーテルのPO-EO系非イオン界面活性剤 $C_nEO_xPO_y$ は, 同様の方法を用いて, 単一鎖長 C_nEO_x のEO鎖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との反応により得ることができる。

2-2. 曇点

単一鎖長PO-EO系およびEO系界面活性剤($C_nEO_xPO_y$, C_nEO_x)の曇点とPO鎖長の関係をFigure 2に示す。いずれの系においてもEO系界面活性剤のEO鎖末端にPO鎖を導入することで曇点は低下する。曇点の低下の度合いはEO鎖長8よりも6のときに顕著であり, アルキル鎖長の違いによる曇点の差は小さい。これより, PO鎖は鎖長に関係なく疎水的に働くことが考えられる。EO系非イオン界面活性剤の曇点現象については, これまでにさまざまな議論がなされている¹⁰⁻¹²が, 少なくともEO鎖の水和状態が曇点と密接に関係し

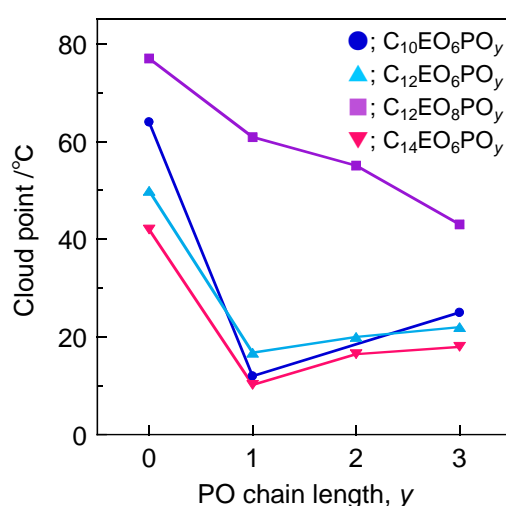


Figure 2. Relationship between the cloud point and PO chain length y for C_nEO_x ($y = 0$) and $C_nEO_xPO_y$ ($y = 1, 2, 3$).

ていることが知られている。C₁₂EO₆のEO鎖末端にPO鎖を導入することで見られる曇点の顕著な低下は、EO鎖と水分子の水和状態が大きく変化するためと考えられ、その変化の度合いはEO鎖長にも大きく依存することがわかる。

2-3. 界面化学的性質

PO-EO系およびEO系界面活性剤(C_nEO_xPO_y, C_nEO_x)の表面張力曲線から得られる界面化学的パラメーターをTable 1に示す。いずれの系もPO鎖の導入により臨界ミセル濃度(CMC)における表面張力(γ_{CMC})は低下し、界面吸着の標準自由エネルギーの絶対値 $|\Delta G^{\circ}_{\text{ads}}|$ は増加するものの、分子占有面積は大きくなる。これは、EO系界面活性剤のEO鎖末端にPO鎖を導入することで、アルキル鎖長、EO鎖長、PO鎖長に関係なく、気/液界面にやや広がった状態で、効率的に吸着・配向することを示している。また、いずれの系もPO鎖の導入によりCMCは低下し、ミセル形成の自由エネルギーの絶対値 $|\Delta G^{\circ}_{\text{mic}}|$ は増加する。これより、EO系界面活性剤のEO鎖末端へのPO鎖導入は、水溶液中において高いミセル形成能をもたらすことがわかる。

2-4. 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C₁₂EO₈PO₃およびEO系C₁₂EO₈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、C₁₂EO₈PO₃では粒径3.5~7.7 nm, C₁₂EO₈では3.8~5.2 nmと見積もられる。EO鎖末端へのPO鎖の導入に関係なく、いずれも小さなサイズのミセルを形成していることが考えられる。アルキル鎖長、EO鎖長、PO鎖長の異なるPO-EO系およびEO系界面活性剤についても、1~100 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C₁₂EO₈PO₃およびEO系C₁₂EO₈の高濃度領域(250, 500, 750, 1000 mmol dm⁻³)の水溶液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C₁₂EO₈の750および1000 mmol dm⁻³の水溶液では、低Q領域から面間隔比1:1/√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であるファンライクな

Table 1. Physicochemical properties for C_nEO_xPO_y and C_nEO_x.

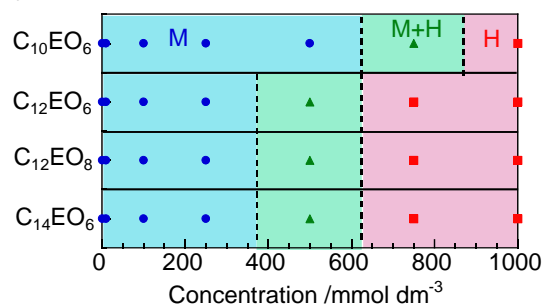
		CMC /mmol dm ⁻³	γ_{CMC} /mN m ⁻¹	A /nm ²	$\Delta G^{\circ}_{\text{ads}}$ /kJ mol ⁻¹	$\Delta G^{\circ}_{\text{mic}}$ /kJ mol ⁻¹
C ₁₀ EO ₈ PO ₃	20 °C	0.121 ± 0.014	31.0 ± 0.4	0.703 ± 0.044	-49.1 ± 1.3	-31.8 ± 0.6
C ₁₀ EO ₈	20 °C	0.723 ± 0.021	33.8 ± 0.5	0.529 ± 0.008	-39.6 ± 0.3	-27.4 ± 0.2
C ₁₂ EO ₈ PO ₃	20 °C	0.0846 ± 0.0053	30.5 ± 0.2	0.721 ± 0.020	-50.6 ± 0.6	-32.6 ± 0.4
C ₁₂ EO ₈	20 °C	0.0887 ± 0.0134	32.7 ± 0.3	0.558 ± 0.043	-45.7 ± 1.3	-32.5 ± 0.8
C ₁₂ EO ₈ PO ₁	25 °C	0.0321 ± 0.0046	34.0 ± 0.4	0.621 ± 0.032	-49.8 ± 1.1	-35.6 ± 0.8
C ₁₂ EO ₈ PO ₂	25 °C	0.0397 ± 0.0055	34.0 ± 0.7	0.627 ± 0.031	-49.4 ± 1.1	-35.1 ± 0.8
C ₁₂ EO ₈ PO ₃	25 °C	0.0480 ± 0.0040	32.5 ± 0.4	0.712 ± 0.023	-51.5 ± 0.7	-34.6 ± 0.5
C ₁₂ EO ₈	25 °C	0.102 ± 0.006	35.5 ± 0.1	0.670 ± 0.022	-47.5 ± 0.6	-32.7 ± 0.3
C ₁₄ EO ₈ PO ₃	15 °C	0.00798 ± 0.00147	32.1 ± 0.3	0.547 ± 0.008	-50.9 ± 0.4	-37.7 ± 0.3
C ₁₄ EO ₈	15 °C	0.00966 ± 0.00082	34.3 ± 0.3	0.434 ± 0.011	-47.1 ± 0.5	-37.3 ± 0.5

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 の水溶液では、ミセルからヘキサゴナル液晶への転移過程であることがわかる。500 mmol dm⁻³ 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と考えられる。一方、PO-EO 系 C₁₂EO₈PO₃ 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、C₁₂EO₈PO₃ は C₁₂EO₈ 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_xPO₃ と EO 系 C_nEO_x の会合体の構造について、相図を Figure 3 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、さらにはヘキサゴナル液晶に転移することが知られている¹³。単一鎖長 EO 系界面活性剤は一般の界面活性剤と同様に、低濃度でのミセル形成から、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 C₁₄EO₆PO₃ 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との相関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分子集合体は、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。分子の曲率が大きい場合は球状ミセルを形成し、曲率が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 C₁₄EO₆PO₃ 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 C₁₀EO₆PO₃, C₁₂EO₆PO₃, C₁₂EO₈PO₃ 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。(Figure 4)

EO type surfactants



PO-EO type surfactants

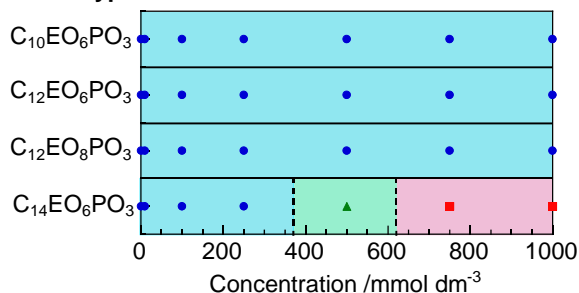


Figure 3. Phase behavior of the surfactants in aqueous solutions at 1, 10, 100, 250, 500, 750, 1000 mmol dm⁻³. Phase abbreviations are as follows: micellar solution (M) and hexagonal liquid crystal (H).

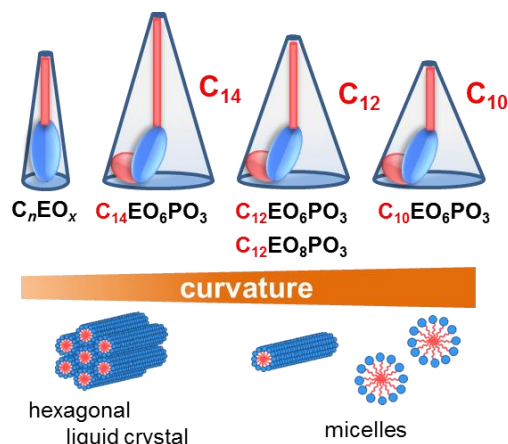


Figure 4. Relationship between molecular curvature and structure of assemblies.

3. 単一鎖長アルコキシ-ポリオキシエチレン系非イオン界面活性剤¹⁴

筆者らは、単一鎖長 EO 系界面活性剤の EO 鎖の末端基構造が物性に与える影響を明らかにするために、EO 鎖末端にメキシ基またはエトキシ基を有する単一鎖長アルコキシ-EO 系界面活性剤 ($C_{12}EO_8OMe$, $C_{12}EO_8OEt$, C_{12} , EO_8 , OMe , OEt は、それぞれドデシル鎖、オクタオキシエチレン鎖、メキシ基、エトキシ基を表す、Figure 1) を新規に分子設計・合成した。ここでは、これらの単一鎖長アルコキシ-EO 系非イオン界面活性剤の水溶液中での界面化学的性質と形成する分子集合体のナノ構造について紹介する。

3-1. 合成

EO 鎖の末端にメキシ基またはエトキシ基を有する単一鎖長アルコキシ-EO 系界面活性剤 $C_{12}EO_8OMe$, $C_{12}EO_8OEt$ は、ヘキサオキシエチレンドデシルエーテル ($C_{12}EO_6$) の EO 鎖の末端ヒドロキシ基を臭素化した後、Williamson エーテル合成法によりジエチレングリコールモノアルキル(メチルまたはエチル)エーテルのナトリウム塩を作用させることで得られる。

3-2. 曇点

単一鎖長アルコキシ-EO 系界面活性剤 ($C_{12}EO_8OMe$, $C_{12}EO_8OEt$) の 1.0 wt% 水溶

液における曇点は、それぞれ 54, 42 °C であり、対応する EO 系界面活性剤の $C_{12}EO_8$ (78 °C) に比べてかなり低い。EO 鎖の末端にアルコキシ基を導入することで疎水性が増大し、水溶性が低下するものと考えられる。

3-3. 平衡表面張力

単一鎖長アルコキシ-EO 系界面活性剤 $C_{12}EO_8OMe$ および $C_{12}EO_8OEt$ の CMC は、それぞれ 0.0690, 0.0615 mmol dm⁻³ であり、 $C_{12}EO_8$ (0.102 mmol dm⁻³) に比べて低い値を示す。これより EO 鎖の末端をメトキシ基またはエトキシ基で修飾した $C_{12}EO_8OMe$ および $C_{12}EO_8OEt$ は、ヒドロキシ基末端の $C_{12}EO_8$ に比べてミセル形成能に優れることがわかる。 $C_{12}EO_8$, $C_{12}EO_8OMe$, $C_{12}EO_8OEt$ の CMC における表面張力 (γ_{CMC}) はそれぞれ 35.6, 33.9, 33.3 mN m⁻¹, 界面吸着とミセル形成の優先度を表す CMC/ C_{20} 比はそれぞれ 15.2, 19.1, 26.0 である。EO 鎖の末端基がヒドロキシ基からメトキシ基、エトキシ基と疎水性が増大すると、 γ_{CMC} は小さくなり、CMC/ C_{20} 比は大きくなることから、ミセル形成よりも気/液界面への吸着が促進されることがわかる。

3-4. 相図

単一鎖長 EO 系 $C_{12}EO_8$ および単一鎖長ア

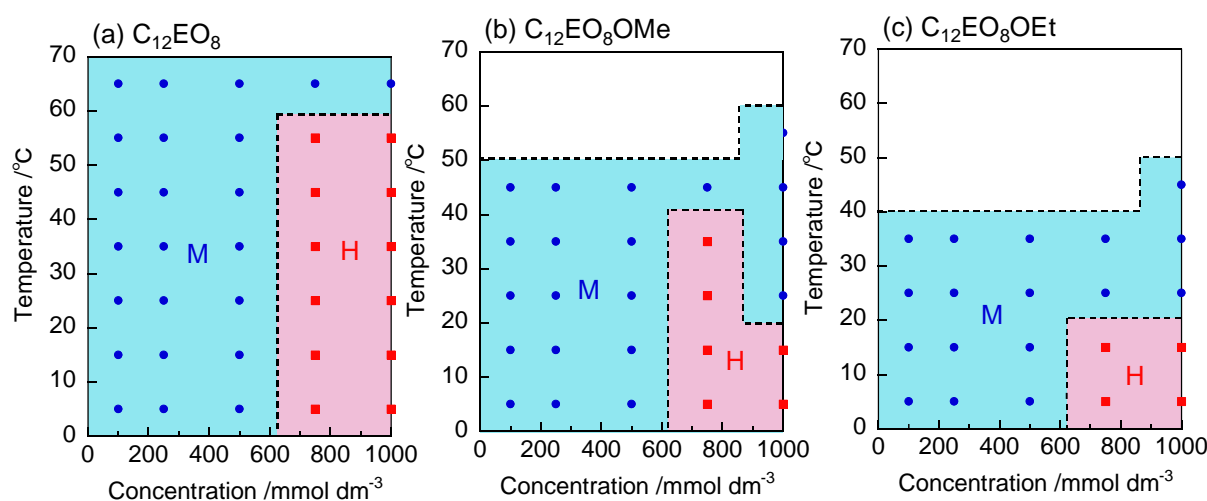


Figure 5. Phase behavior of homogeneous nonionic surfactants in aqueous solutions.

ルコキシ-EO 系界面活性剤 ($C_{12}EO_8OMe$, $C_{12}EO_8OEt$) の水溶液中における会合体の構造について、温度 (5~65 °C) と濃度 (10~1000 mmol dm⁻³) の相図を Figure 5 に示す。いずれも 750 mmol dm⁻³ 以上の高濃度でヘキサゴナル液晶を形成するものの、水溶液の温度が上昇すると、液晶構造がくずれ、ミセルに転移することがわかる。これは、温度の上昇に伴い分子の運動性が増すために、秩序性の低いミセルに転移すると考えられる。また、末端にアルコキシ基を導入することで、ヘキサゴナル液晶の形成領域は狭くなり、ヒドロキシ基からメトキシ基、エトキシ基と疎水性が増大すると、液晶領域を低温側に制御できることがわかる。

4. 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¹⁵

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¹⁶⁻¹⁸。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、高い浸透力を示すことが報告されている¹⁹⁻²⁰。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または脂肪酸を用いて、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 ($bC_7-bC_9EO_{12}$, $bC_7-bC_9COEO_{12}$, 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, Figure 1) を新規に分子設計・合成した。また、

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または非対称 2 鎖型単一鎖長 EO 系界面活性剤 ($C_8-C_8EO_{12}$, $C_8-C_8COEO_{12}$, $C_6-C_8EO_{12}$, $C_6-C_8COEO_{12}$, C_6 と C_8 はそれぞれ鎖長 6, 8 の直鎖アルキル基, Figure 1) を合成した。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水溶液中での界面化学的性質および会合体特性について紹介する。

4-1. 合成

エーテル型の多分岐 2 鎖を有する単一鎖長 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 鎖を有する単一鎖長 EO 系非イオン界面活性剤 $bC_7-bC_9COEO_{12}$ 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した後、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。また、直鎖アルキル基を有するエーテル構造の対称および非対称 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 $C_8-C_8COEO_{12}$, $C_6-C_8COEO_{12}$ は、多分岐 2 鎖型界面活性剤と同様に得ることができる。

4-2. 曇点

多分岐 2 鎖型単一鎖長 EO 系界面活性剤 $bC_7-bC_9EO_{12}$ および $bC_7-bC_9COEO_{12}$ の 1.0 wt% 水溶液における曇点は、それぞれ 43.2, 39.9 °C であり、エーテル型がエステル型よりも高くなる。直鎖対称 2 鎖型単一鎖長 EO 系界面活性剤 $C_8-C_8EO_{12}$, $C_8-C_8COEO_{12}$, 直鎖非対称 2 鎖型単一鎖長 EO 系界面活性剤

$C_6-C_8EO_{12}$, $C_6-C_8COOEO_{12}$, 直鎖単鎖型単鎖長 EO 系界面活性剤 $C_{18}EO_{12}$ の曇点は、それぞれ 46.4, 30.5, 50.0, 48.6, 80.1 °C であり、 $C_8-C_8COOEO_{12}$ を除き、アルキル基の構造が直鎖の単鎖から 2 鎖、さらに多分岐の 2 鎖になることで曇点は低くなり、水溶性は低下することがわかる。

4-3. 界面化学的性質

EO 系非イオン界面活性剤 $bC_7-bC_9EO_{12}$, $bC_7-bC_9COOEO_{12}$, $C_8-C_8EO_{12}$, $C_6-C_8EO_{12}$, $C_{18}EO_{12}$ の表面張力と濃度の関係を Figure 6 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 $bC_7-bC_9COOEO_{12}$ ($0.0228 \text{ mmol dm}^{-3}$) 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 $C_8-C_8COOEO_{12}$ ($0.00294 \text{ mmol dm}^{-3}$) 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 $bC_7-bC_9COOEO_{12}$ 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 ($|\Delta G_{ads}^\circ|$) 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。対応する直鎖 2 鎖型界面活性剤 ($\gamma_{CMC} = 30.4$

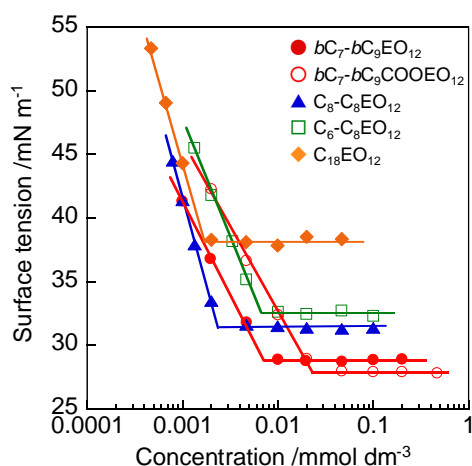


Figure 6. Variation in surface tension with concentration for homogeneous nonionic surfactants.

$\sim 32.5 \text{ mN m}^{-1}$, $|\Delta G_{ads}^\circ| = 49.4 \sim 52.3 \text{ kJ mol}^{-1}$, $CMC/C_{20} = 6.7 \sim 21.1$) および単鎖型界面活性剤 ($\gamma_{CMC} = 38.2 \text{ mN m}^{-1}$, $|\Delta G_{ads}^\circ| = 49.8 \text{ kJ mol}^{-1}$, $CMC/C_{20} = 3.9$) 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。

4-4. 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 $bC_7-bC_9COOEO_{12}$ 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 $bC_7-bC_9COOEO_{12}$ 水溶液 ($100 \sim 1000 \text{ mmol dm}^{-3}$) の $25 \text{ }^\circ\text{C}$ における SAXS の散乱曲線より、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、 $bC_7-bC_9COOEO_{12}$ 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^{22, 23}。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²⁴。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 $bC_7-bC_9COOEO_{12}$ 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 Figure 6 に示す。多分岐 2 鎖型

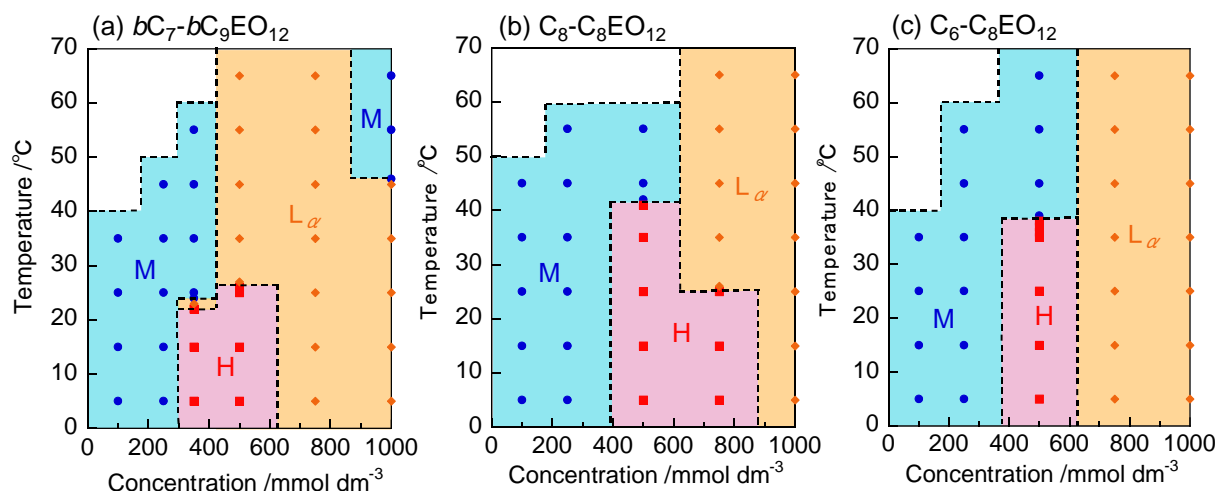


Figure 7. Phase behavior of homogeneous nonionic surfactants in aqueous solutions.

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 (Figure 8)。この結果は、エステル型でも同様の傾向である。

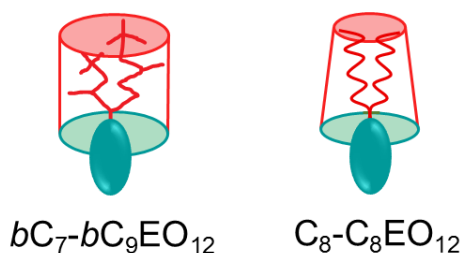


Figure 8. Shape image for bC_7 - bC_9EO_{12} and C_8 - C_8EO_{12} .

5. ヒドロキシ基またはメキシ基末端のポリオキシエチレン側鎖を有する非イオン両親媒性オリゴマー

オリゴマーは重合度 5~20 の低重合体であり、連鎖移動剤存在下でビニルモノマーを重合させることによって得られる。オリゴマーの重合度は、連鎖移動剤とビニルモノマーのモル比を変えることによって容易に調節でき、モノマーの種類によってさまざまな側鎖官能基を導入することができる。分子内に疎水部と親水部を有する両親媒性オリゴマーは、一般の低分子界面活性剤にみられる界面吸着や会合の特性と高分子界面活性剤にみられる乳化や分散などの特性の両方を併せもつことが知られている。筆者らは、末端にアルキル鎖、

側鎖にヒドロキシ基またはメキシ基末端の EO 鎖を有する低重合度の非イオン両親媒性オリゴマーを分子設計・合成した。ここでは、これらの EO 系非イオン両親媒性オリゴマーの水溶液中における界面化学的性質について紹介する。

5-1. 合成

末端にヒドロキシ基またはメキシ基、側鎖に複数の EO 鎖をもつ EO 系非イオン両親媒性オリゴマー (C_n - mEO_x , C_n - mEO_xOMe , n はアルキル鎖長で 8, 12, 16, m は重合度で 4~15, x は単一 EO 鎖長で 3, 6, 9, Figure 1) は、ポリオキシエチレン鎖またはメキシポリオキシエチレン鎖を有するアクリル酸モノマーと連鎖移動剤であるアルカンチオールオリゴメリゼーションにより合成される。

5-2. 曇点

アルキル鎖長 12 の C_{12} - mEO_3 オリゴマーの 1.0 wt% 水溶液における曇点は 100 °C 以上、 C_{12} - mEO_3OMe の曇点は 21~29 °C であり、EO 鎖末端基の構造により曇点に大きな違いが見られる。メキシ基末端の EO 鎖をもつ C_{12} - mEO_3OMe オリゴマーは、メキシ基末端と主鎖の間の EO 鎖が短いため親水性が小さく、低い曇点を示すものと考えられる。 C_{12} - mEO_3OMe の曇点は重合度が大きくなるとわずかに高くなるものの、多数の EO 鎖の導入による曇点の急激な上昇は認められない。こ

れは、重合度の増加により、EO 鎖の親水性よりも EO 鎖末端のメキシ基やポリマー主鎖の疎水性が増大するためと考えられる。EO 鎖長が 3 から 6, 9 に増加すると曇点はいずれも 100 °C 以上となり、EO 鎖の末端基構造による曇点の違いは見られない。重合度が約 10 の $C_8-10.0EO_3Ome$, $C_{12}-10.3EO_3Ome$, $C_{16}-10.4EO_3Ome$ の曇点は、それぞれ 11, 27, 28 °C である。アルキル鎖長が 8 から 12 に増加すると曇点は大きく上昇するものの、12 から 16 の増加では曇点はほとんど変わらない。これは、一般の EO 系非イオン界面活性剤で見られる曇点とアルキル鎖長の関係とは逆の傾向であり、多数の親水部をもつ両親媒性オリゴマーの複雑な構造が影響しているものと考えられる。

5-3. 表面張力

表面張力曲線より求めたヒドロキシ基末端の $C_{12}-mEO_3$ の CMC は、重合度すなわち EO 鎖数の増加により増大するが、メキシ基末端の $C_{12}-mEO_3Ome$ の CMC は、重合度の増加に伴い低下し、一般の界面活性剤とは逆の傾向を示す。これは、重合度の増加により EO 鎖の親水性が増大するにもかかわらず、EO 鎖のメキシ基末端やポリマー主鎖の疎水性が大きく影響していることが考えられ、曇点の傾向と一致する。 $C_{12}-mEO_3$ および $C_{12}-mEO_3Ome$ の CMC ($0.019\sim 0.19\text{ mg mL}^{-1}$) は、一般の非イオン界面活性剤 $C_{12}EO_x$ ($x=6, 8$) の CMC ($41.9, 55.0\text{ mg mL}^{-1}$) と比べて 2~3 桁小さく、オリゴマー構造にすることで優れたミセル形成能を有することがわかる。 $C_{12}-mEO_3$ および $C_{12}-mEO_3Ome$ の表面張力 γ_{CMC} と分子占有面積 A をオリゴマーの重合度に対してプロットしたものを Figure 9 に示す。両オリゴマーの γ_{CMC} は重合度の増加とともに大きくなり、複数の EO 鎖から成る嵩高い親水部構造を有するために、高重合度では気/液界面における吸着・配向が低下するものと考えられる。 $C_{12}-mEO_3Ome$ の γ_{CMC} は $C_{12}-mEO_3$ に比べて小さく、 A は

$C_{12}-mEO_3Ome$ の方が大きくなる。これより、 $C_{12}-mEO_3Ome$ は界面に広がった状態で吸着するものの、効率よく吸着していることがわかる。

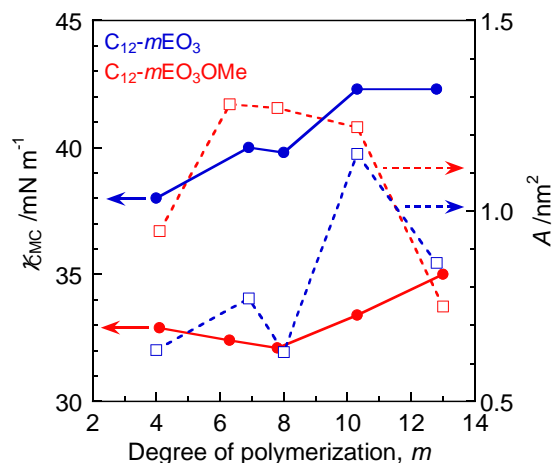


Figure 9. Relationships between γ_{CMC} (left) and A (right) and degree of polymerization for $C_{12}-mEO_3$ and $C_{12}-mEO_3Ome$ oligomers.

6. おわりに

本稿では、EO 鎖長に分布をもたない単一鎖長 EO 系界面活性剤: (1)EO 鎖末端にポリオキシプロピレン (PO) 鎖を修飾させた PO-EO 系, (2)EO 鎖末端にメキシ基またはエトキシ基を修飾させたアルコキシ-EO 系, (3)2本の多分岐鎖を有する多分岐鎖型 EO 系, (4)末端にアルキル鎖, 側鎖に複数の EO 鎖を有する低重合度のオリゴマー型 EO 系の 4 種類の合成, 水溶液中における界面化学的性質および会合特性について概説した。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 鎖長を変えることで物性や会合体の構造が劇的に変わり、大変興味深い。EO 系非イオン界面活性剤は EO 鎖に分布を有するものを中心にこれまでに膨大な数の研究が行われてきたが、物性を検討する際に EO 鎖長の分布の影響を考慮する必要があるため、界面活性剤の分子構造と物性との関係はすべてが明らかになったとは言えない。そのため、本稿で紹介した種々の構造の単一鎖長 EO 系非イオン界面活性剤は、界面

化学的性質や会合体特性を正確に把握することができ、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。高性能かつ高機能な新規構造の非イオン界面活性剤が今後さらに開発され、非イオン界面活性剤ならではの特性が数多く明らかになることを期待したい。

7. 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。SAXS の測定は、大型放射光施設 SPring-8 の BL40B2 に設置の装置を利用して行われた(課題番号 2014B1767, 2015A1987, 2016A1669, 2017B1696, 2018A1688)。ここに厚く感謝申し上げます。

単一鎖長のポリオキシエチレンアルキルエーテルは、ニッコールグループ株式会社コスモステクニカルセンターからの提供品、多分岐 2 鎖型構造の高級アルコール(5,7,7-トリメチル-2-(1,3,3-トリメチルブチル)-1-オクタノール)および脂肪酸(5,7,7-トリメチル-2-(1,3,3-トリメチルブチル)-1-オクタン酸)は、日産化学株式会社からの提供品、メトキシポリオキシエチレン鎖を有するアクリル酸モノマー(メトキシポリエチレングリコールアクリレート)は、共栄社化学株式会社からの提供品である。ここに深く感謝申し上げます。

最後に、本研究に関して日々熱心に実験に取り組んだ当時の大学院生の長野真季氏、吉岡優惟子氏に厚くお礼申し上げます。

参考文献

- 1) S. Yada, T. Suzuki, S. Hashimoto, T. Yoshimura, *Langmuir* **2017**, *33* (15), 3794–3801.
- 2) Yada, S.; Suzuki, T.; Hashimoto, S.; Yoshimura, T., *J. Mol. Liq.* **2018**, *255*, 208–214.
- 3) J. Seguer, C. Selve, M. Allouch, M. R. Infante, *J. Am. Oil Chem. Soc.* **1996**, *73* (1), 79–86.
- 4) M. Allouch, M. R. Infante, J. Seguer, M. –J. Stebe, C. Selve, *J. Am. Oil Chem. Soc.* **1996**, *73* (1), 87–96.
- 5) S. Iino, *J. Jpn Oil Chem. Soc.* **1961**, *10* (7), 427–430.
- 6) I. Hama, T. Okamoto, H. Nakamura, *J. Am. Oil Chem. Soc.* **1995**, *72* (7), 781–784.
- 7) I. Hama, M. Sakaki, H. Sasamoto, *J. Jpn Oil Chem. Soc.* **1996**, *45* (11), 1247–1254.
- 8) K. Mortensen, Y. Talmon, *Macromolecules* **1995**, *28* (26), 8829–8834.
- 9) Y. Tabata, M. Ueno, K. Meguro, *J. Am. Oil Chem. Soc.* **1984**, *61* (6), 1123–1125.
- 10) H. Schott, *J. Pharm. Sci.* **1969**, *58* (12), 1443–1449.
- 11) M. J. Schick, *Nonionic surfactants: physical chemistry*. CRC Press: 1987.
- 12) Y. Maeda, T. Kubota, H. Yamauchi, T. Nakaji, H. Kitano, *Langmuir* **2007**, *23* (22), 11259–11265.
- 13) J. N. Israelachvili, *Intermolecular and surface forces*. Academic press: 2011.
- 14) S. Yada, T. Yoshimura, manuscript in preparation.
- 15) Y. Yoshioka, S. Yada, T. Yoshimura, *C & I Communication* **2018**, *43* (2), 40–43.
- 16) T. Kunitake, Y. Okahata, *J Am. Chem. Soc.* **1977**, *99* (11), 3860–3861.
- 17) G. N. Smith, P. Brown, C. James, S. E. Rogers, J. Eastoe, *J. Colloids Surf. A* **2016**, *494*, 194–200.
- 18) G. Para, A. Hamerska-Dudra, K. A. Wilk, P. Warszyński, *Colloids Surf A* **2010**, *365* (1), 215–221.
- 19) R. Varadaraj, J. Bock, P. Valint, S. Zushma, R. Thomas, *J. Phys. Chem.* **1991**, *95* (4), 1671–1676.
- 20) W. Wang, J. Li, X. Yang, P. Li, C. Guo, Q. Li, *J. Mol. Liq.* **2015**, *212*, 597–604.
- 21) A. Czajka, G. Hazell, J. Eastoe, *Langmuir* **2015**, *31* (30), 8205–8217.
- 22) Y. Zhu, V. Molinier, S. Queste, J.-M. Aubry, *J. Colloid Interface Sci.* **2007**, *312* (2), 397–404.

- 23) A.-G. Fournial, Y. Zhu, V. Molinier, G. Vermeersch, J.-M. Aubry, N. Azaroual, *Langmuir* **2007**, *23* (23), 11443–11450.
- 24) J. Yamashita, M. Shiono, M. Hato, *J. Phys. Chem. B* **2008**, *112* (39), 12286–12296.