ポリオキシエチレン系非イオン界面活性剤を用いた 泡のミクロ構造に関する革新的評価技術の確立

奈良女子大学

詩歩 矢 田

Small-angle neutron scattering, which has not been extensively utilized for foam characterization, can provide important insights into the microstructure of surfactant-stabilized foam. Small-angle neutron scattering in combination with several other techniques was herein employed to determine the microstructure of foams stabilized by homogeneous polyoxypropylene-polyoxyethylene alkyl ether type nonionic surfactants ($C_{12}EO_8PO_v$, y = 1, 2, 3), alkoxy-group-modified homogeneous polyoxyethylene alkyl ether nonionic surfactants ($C_{12}EO_xOR$, $R = OCH_3$, OC_2H_5) and homogeneous polyoxyethylene alkyl ether sulfate sodium salt anionic surfactants ($C_{12}EO_xSO_4Na$, x = 2, 4, 6, 8).

1. 緒 言

ポリオキシエチレン(EO)鎖を親水基に有するEO系非 イオン界面活性剤は、他の種類の界面活性剤に比べて、産 業分野での生産や消費などの面で最も需要がある。近年著 者は、既存のEO系非イオン界面活性剤に対してさらなる 性能の向上や高機能性の発現を目指して、新しい構造の末 端基修飾型単一鎖長EO系非イオン界面活性剤を開発した。 これまでにEO系界面活性剤のEO鎖の末端にポリオキシ プロピレン(PO)鎖やアルコキシ基を修飾した単一鎖長EO 系非イオン界面活性剤 $(C_{12}EO_8PO_y, y=1, 2, 3, C_{12}EO_8R,$ $R = OCH_3 (OMe), OC_2H_5 (OEt), Figure 1) を新規に合$ 成し、これらの末端基修飾型EO系界面活性剤が既存の EO系界面活性剤に比べて、優れた表面張力低下能やミセ ル形成能を有し、高濃度の水溶液においてヘキサゴナル液 晶の形成を制御できることを明らかにした¹⁻²⁾。

また、界面活性剤が形成する泡沫は、日々の生活や工業 プロセスにおいてさまざまなアプリケーションとして使用 されている。このような泡沫に対してさまざまな評価が行

われてきたが、時々刻々と変化する泡のミクロ構造につい て定量的に調べた研究はほとんどないのが現状である。そ こで著者は、アミノ酸系界面活性剤が形成する泡沫の構造 を, 中性子小角散乱 (SANS) を中心に用いて調べ, 泡膜中 のミセルの存在状態や、泡膜の厚み、総量、泡沫中の界面 活性剤の体積分率の時間に依存した情報が定量的に得られ ることを明らかにした³⁾。

本研究では、末端基修飾型単一鎖長EO系非イオン界面 活性剤 (Figure 1) が形成する泡沫の構造や特性を、SANS や溶液安定性評価, 界面粘弾性, 粘度, ラメラ長, 動的表 面張力などの測定を組み合わせることで、詳細に検討し た。また、EO系非イオン界面活性剤のEO鎖の末端に硫 酸エステル基を修飾した単一鎖長ポリオキシエチレンアル キルエーテル硫酸ナトリウム ($C_{12}EO_{s}SO_{4}Na, x=2, 4, 6$. 8 および C₁₄ EO₈ SO₄ Na, Figure 2) についても新規に合成 し、同様の測定を用いて泡沫特性を検討し、泡沫特性に及 ぼすEO鎖の末端基構造やEO鎖長、アルキル鎖長の影響 について調べた。

(y = 1, 2, 3)

$$C_{12}H_{25} - C_{12}H_{25} - C_{12}H_{2} - C_{12}H_{2}$$

$$C_{12}EO_{8}R$$

 $(R=OCH_3, OC_2H_5)$

Figure 1 Structure of $C_{12}EO_8PO_y$ (y=1, 2, 3) and $C_{12}EO_8R$ ($R=OCH_3$ (OMe), OC_2H_5 (OEt))



Establishment of innovative evaluation for microstructural characterization of foam formed by polyoxyethylene type nonionic surfactant

Shiho Yada

Nara Woman's University

$$C_{12}H_{25}O$$
 $C_{12}H_{25}O$ $C_{12}H_{25}O$ $C_{12}H_{25}O$ $C_{12}H_{25}O$ $C_{12}EO_xSO_4Na$

(x = 2, 4, 6, 8)

Figure 2 Structure of $C_{12}EO_xSO_4Na$ (x=2, 4, 6, 8)

2. 方 法

2.1. 合成

ポリオキシプロピレン (PO) 鎖を修飾した単一鎖長 PO-EO系非イオン界面活性剤は、まずオクタオキシエチレンドデシルエーテルに塩化p-トルエンスルホニル、次いでポリプリピレングリコール (PO $_x$, x=1, 2, 3) を作用させることで得た (Scheme 1)。構造は 1 H NMR、ESI-MS、元素分析により確認した。末端基修飾型EO系界面活性剤 $C_{12}EO_8PO_1$, $C_{12}EO_8PO_2$, $C_{12}EO_8PO_3$ はそれぞれ収率 12, 16, 13% で得た。

アルコキシ基を修飾した単一鎖長アルコキシ-EO系非イオン界面活性剤は、まずヘキサオキシエチレンドデシルエーテルに塩化p-トルエンスルホニル、次いでエチレングリコールモノメチルエーテルまたはエチレングリコールモノエチルエーテルを作用させることで得た。構造は 1 H NMR、ESI-MS、元素分析により確認した。末端基修飾型EO系界面活性剤 1 C12EO8OMe、 1 C12EO8OEtはそれぞれ収率 15、26%であった。

2.2. 泡沫の構造および安定性評価

2.2.1 溶液安定性評価

泡沫の安定性は、溶液安定性評価装置 Turbiscan Tower (Formulaction, Toulouse, France) を用いて行った。各種界面活性剤水溶液 $10,50,100\,\mathrm{mmol}\,\mathrm{dm}^{-3},1.5\,\mathrm{mL}\,\mathrm{を円筒}$ 形セル (直径 $12\,\mathrm{mm}$, 高さ $140\,\mathrm{mm}$) に入れ、エアポンプによりセルの底から $6\,\mathrm{cm}\,\mathrm{om}$ 高さまで起泡させた後、波長850 nm の光を照射し、セルの各高さ $(40\,\mathrm{\mu m}\,\mathrm{fg})$ における透過率と後方散乱率 (散乱角 $135\,\mathrm{c}$) を一定時間毎に測定した。測定は $2\,\mathrm{時間}$ (最初の $1\,\mathrm{fell}$ は $2\,\mathrm{fell}$ 、次の $1\,\mathrm{fell}$ は $2\,\mathrm{fell}$ の $2\,\mathrm{fell}$ に $2\,\mathrm{fell}$ の $2\,\mathrm{fell}$ に $2\,\mathrm{fell}$ の $2\,\mathrm{fell}$ に $2\,\mathrm{fell$

5分毎)行った。

2. 2. 2. 動的表面張力

動的表面張力は、Krüss BP2 bubble pressure tensiometer (Hamburg, Germany)を用いて測定した。

2.2.3. 粘 度

各種界面活性剤水溶液の粘度は、コーンプレート型粘度 計 LVDV2T Viscometer (BROOK FIELD) を用いて測定 した。コーンはCP-40 を用いて回転数 $0.1 \sim 20$ rpm で 30 秒毎に回転数を上げながら 25 $\mathbb C$ で測定を行った。

2. 2. 4. 界面粘弹性

気/液界面における界面粘弾性は、界面粘弾性装置 TECLIS Tracker (Civrieux-d'Azergues, France)を用いて 行った。振動面積は初期面積の20%、周波数は0.1Hzと した。測定は5回行い、平均値と標準偏差を求めた。

2.2.5. ラメラ長

ラメラ長の測定は、Kruss K100Cを用いて行った。伸び速さは $6.0 \,\mathrm{mm} \,\mathrm{min}^{-1} \,\mathrm{と}\,\mathrm{し}$ た。測定は $3 \,\mathrm{回}$ 行い、平均値と標準偏差を求めた。

2. 2. 6. 中性子小角散乱

泡沫の中性子小角散乱は、J-PARCのビームラインBL15に設置された中性子小角散乱装置 TAIKANを用いて、泡沫の中性子小角散乱の測定を行った。測定に用いた試料セルのイメージを Figure 3 に示す。試料セルに界面活性剤の D_2 O溶液 10, 50 mmol dm^{-3} , 25 mLを注ぎ、電動エアポンプで一定流速の空気をガラスフィルター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、高さ 25 cm のところに中性子を30 分間照射して SANSの測定を行った。データは 30 秒毎に処理した。

$$C_{12}H_{25} \underbrace{\left(O - CH_2 -$$

Scheme 1 Synthesis of $C_{12}EO_8PO_v$ (y=1, 2, 3) and $C_{12}EO_8R$ ($R=OCH_3, OC_2H_5$)

$$C_{12}H_{25}O - \left(CH_2CH_2O\right) - H \xrightarrow{C} CH_2CH_2O - C$$

Scheme 2 Synthesis of $C_{12}EO_xSO_4Na$ (x=2, 4, 6, 8) and $C_{14}EO_8SO_4Na$

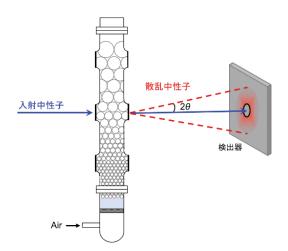


Figure 3 Schematic illustration of the sample cell used for SANS measurements

3. 結果

3.1. 非イオン界面活性剤の泡沫の構造および安定性 評価

3.1.1. 溶液安定性評価

末端基修飾型EO系界面活性剤の泡沫安定性を調べるために、溶液安定性評価装置タービスキャンによる透過光の測定を行った。末端基修飾型単一鎖長EO系界面活性剤水溶液 $(10,50,100\,\mathrm{mmol}\,\mathrm{dm}^{-3})$ が形成する泡沫の割合と時間の関係をFigure 4に示す。ここで、泡沫の割合は起泡直後の泡沫の高さに対する時間t分後の泡沫の高さを示す。 $50\,\mathrm{mmol}\,\mathrm{dm}^{-3}$ の水溶液における泡沫安定性は、 $C_{12}EO_8$, $C_{12}EO_8OEt$, $C_{12}EO_8PO_1$, $C_{12}EO_8PO_2$, $C_{12}EO_8PO_3$, $C_{12}EO_8OEt$ の順で低下した。いずれの濃度においても $C_{12}EO_8OEt$ が最も低い泡沫安定性を示した。これより,EO鎖の末端にPO鎖やアルコキシ基の疎水性の末端基を導入することで泡沫安定性が低下することがわかった。

3. 1. 2 動的表面張力

気/液界面への吸着ダイナミクスを調べるために、動 的表面張力の測定を行った。末端基修飾型EO系界面活 性 剤 $C_{12}EO_8$, $C_{12}EO_8PO_1$, $C_{12}EO_8PO_2$, $C_{12}EO_8PO_3$ の 臨界ミセル濃度 (CMC) における動的表面張力と表面寿命 の関係をFigure 5に示す。ここで、C₁₂EO₈, C₁₂EO₈PO₁, $C_{12}EO_8PO_2$, $C_{12}EO_8PO_3$ or CMC $t \in \mathcal{T}$ $t \in \mathcal{T}$ 0.102, $0.0321, 0.0397, 0.0480 \,\mathrm{mmol}\,\,\mathrm{dm}^{-3}\,\mathrm{c}$ 末端基を修飾したC12EO8POvに比べて、短い表面寿命で 表面張力が低下することがわかった。これより、C12EO8 はC₁₂EO₈PO₃に比べて気/液界面に速く吸着することが わかった。動的表面張力と起泡力の間には相関があるこ とが知られており⁴⁾, C₁₂EO₈の起泡力はC₁₂EO₈PO₃より も高いことが考えられる。今後、動的フォームアナライ ザや改良Ross-Miles法を用いて起泡力を評価する。また, C₁₂EO₈OMeおよびC₁₂EO₈OEの動的表面張力についても 今後同様に測定する予定である。

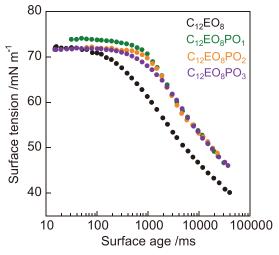


Figure 5 Dynamic surface tension of $C_{12}EO_8$, $C_{12}EO_8PO_1$, $C_{12}EO_8PO_2$ and $C_{12}EO_8PO_3$ at CMC

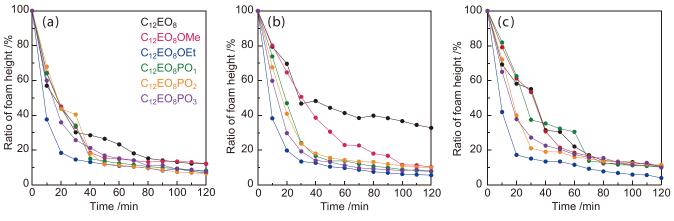


Figure 4 Relationship between ratio of foam height and time for $C_{12}EO_8$, $C_{12}EO_8OMe$, $C_{12}EO_8OEt$, $C_{12}EO_8PO_1$, $C_{12}EO_8PO_2$ and $C_{12}EO_8PO_3$ (a) 10mmol dm⁻³, (b) 50mmol dm⁻³, (c) 100mmol dm⁻³

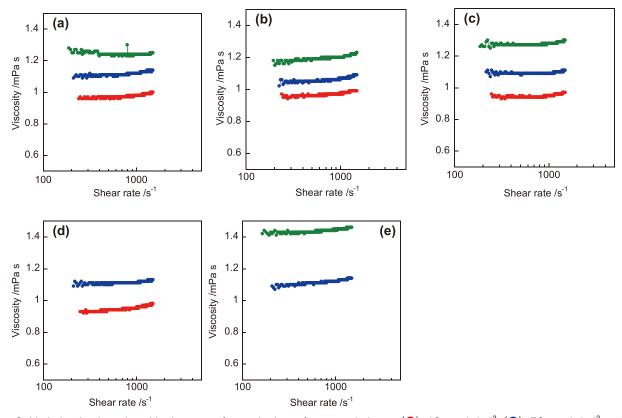


Figure 6 Variation in viscosity with shear rate for nonionic surfactant solution at (●) 10mmol dm⁻³, (●) 50mmol dm⁻³ and (●) 100mmol dm⁻³ (a) C₁₂EO₈OMe, (b) C₁₂EO₈OMe, (c) C₁₂EO₈OEt, (d) C₁₂EO₈PO₂, and (e) C₁₂EO₈PO₃

3.1.3 粘 度

泡沫安定性に及ぼす泡膜内の溶液の粘度の影響を調べるために、界面活性剤水溶液の粘度を調べた。末端基修飾型EO系界面活性剤 $C_{12}EO_8$, $C_{12}EO_8$ OMe, $C_{12}EO_8$ OEt水溶液(10,50,100 mmol dm⁻³) の粘度とずり速度の関係をFigure 6に示す。10 mmol dm⁻³において、いずれも粘度は水とほぼ同じ値を示し、ニュートン流動であった。これより、いずれの界面活性剤も数ナノメートルサイズの小さなミセルを形成していることが考えられる。濃度が増加すると、いずれの界面活性剤も粘度は増加したが、ニュートン流動のままであった。これより、濃度の増加に伴い水溶液中に存在するミセルの数は増加するものの、会合体の構造は大きく変化しないことが考えられる。100 mmol dm⁻³において、 $C_{12}EO_8PO_3$ の粘度は他に比べてわずかに高い値を示した。今後、動的光散乱やX線小角散乱などの測定により会合体の構造を詳細に明らかにする予定である。

3.1.4. ラメラ長

界面活性剤水溶液のラメラ長について検討した。Figure 7にラメラ長と濃度の関係を示す。末端基修飾型EO系界面活性剤の $0.1 \sim 100\,\mathrm{mmol\ dm^{-3}}$ の水溶液におけるラメラ長は、いずれも $4.7 \sim 5.0\,\mathrm{mm}$ であり、EO鎖の末端基構造と濃度に依存しないことがわかった。これより、ラメラ長と泡沫安定性との間に相関は認められないことがわかっ

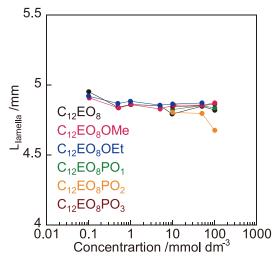


Figure 7 Variation in lamella with concentration for nonionic surfactants

た。

3.1.5. 界面粘弾性

各種界面活性剤水溶液の気/液界面における界面粘弾性 (E) と界面活性剤の濃度の関係をCMCとともにFigure 8 に示す。いずれも界面活性剤の濃度の増加に伴いEは増加し、ある濃度を境に急激に減少した。Eが極大となる界面活性剤の濃度は、いずれの系もCMCよりも低くなった。

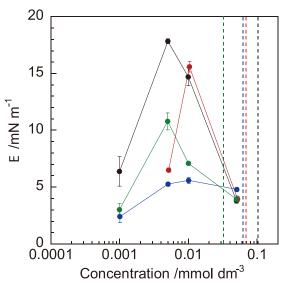


Figure 8 Effect of concentration on the viscoelastic modulus E for nonionic surfactants(\blacksquare) C₁₂EO₈,(\blacksquare) C₁₂EO₈OMe,(\blacksquare) C₁₂EO₈OEt, and (\blacksquare) C₁₂EO₈PO₁

Dotted lines correspond to the CMC determined from surface tension measurement

界面活性剤の濃度が非常に低い場合,気泡を変形させる以前の界面活性剤の吸着量が少ないため,気泡を変形させても大きな表面張力の勾配を得ることができず,Eは小さくなったと考えられる。CMCより高い濃度の場合,界面が飽和吸着した状態から気泡を変形させるため,表面張力の勾配は一時的に大きくなるが,新たな界面にバルクからの界面活性剤がすばやく吸着するため,表面張力の勾配は消失し,Eは小さくなったと考えられる。これは,その他のさまざまな界面活性剤を用いた実験でも同様の挙動が得られており $^{5-9}$,この現象は,Van den tempelとLucassenによって提案された理論モデル 10 と一致した。また,泡沫安定性の高い界面活性剤において,界面粘弾性が高くなり,泡沫安定性と界面粘弾性との間に相関がみられた。

EO系界面活性剤のEO鎖の末端にPO鎖やアルコキシ基を導入することで、泡沫安定性が低下することがわかった。今後、泡沫のナノ構造を明らかにするためにSANSの測定を行う予定である。

3.2. アニオン界面活性剤の測定

3. 2. 1. 中性子小角散乱

 $C_{12}EO_{x}SO_{4}Na~(x=0,2,4,6,8)$ お よ び $C_{12}EO_{8}(10,50 \, \mathrm{mmol} \, \mathrm{dm}^{-3}$ 重水溶液)が形成する泡沫の SANS 測定を行った。 $C_{12}SO_{4}Na$ の $10 \, \mathrm{mmol} \, \mathrm{dm}^{-3}$ 重水溶液が形成する泡沫の SANS プロファイルを Figure 9 に示す。散乱ベクトル $q=0.2\sim1.0\,\mathrm{nm}^{-1}$ において、散乱プロファイルはおよそ q^{-4} に従った。いずれの時間においても $q=0.2\sim1.0\,\mathrm{nm}^{-1}$ において、3 つの振動が確認された。泡沫の SANS の結果は、泡膜の反射と泡膜内部の溶液の散乱の重ね合わせであり 11)

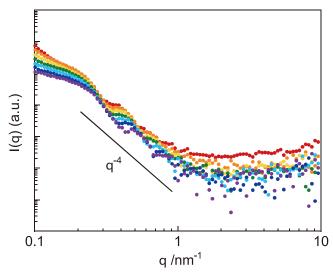


Figure 9 SANS profiles of $C_{12}SO_4Na$ -stabilized foams in D_2O at 10 mmol dm $^{-3}$ acquired at a height of 250 mm from the cell bottom

●: 0-30, ●: 300-350, ●: 600-650, ●: 900-950, ●: 1200-1250, ●: 1500-1530, ●: 1800-1830 sec

この振動は泡沫の気/液界面の反射率に由来する $^{12-13)}$ 。振動周期 Δq を用いると,泡の膜厚Tを $T=2\pi/\Delta q$ の関係から求めることができる $^{12-13)}$ 。Figure 9 において,振動周期 Δq は時間の経過に伴い増加した。これより,時間の経過に伴い泡の膜厚が減少していることが考えられる。これは時間の経過に伴い重力による排水が進行するためと考えられる。また,散乱強度は時間の経過に伴いわずかに減少した。これより,泡膜の数が時間の経過に伴い減少していることが考えられる 14 。

アニオン界面活性剤のEO鎖長が2,4,6,8と増加すると,振動の数は減少した。またEO鎖長が長くなると,散乱強度は時間の経過に伴い大幅に減少した。これより,EO鎖長の増加に伴い泡沫安定性が低下することが考えられる。これは目視観察の結果とも一致した。今後,SANSプロファイルの詳細な解析を行い,泡の膜厚や比表面積などを算出する予定である。

4. 考察

本研究では、末端基修飾型単一鎖長EO系非イオン界面活性剤が形成する泡沫の構造や特性を、SANSや溶液安定性評価、界面粘弾性、粘度、ラメラ長、動的表面張力などの測定を組み合わせることで、詳細に検討した。また、EO系非イオン界面活性剤のEO鎖の末端に硫酸エステル基を修飾した単一鎖長ポリオキシエチレンアルキルエーテル硫酸ナトリウムについても新規に合成し、同様の測定を用いて泡沫特性を検討し、泡沫特性に及ぼすEO鎖の末端基構造やEO鎖長、アルキル鎖長の影響について調べた。本研究から得られた情報は、洗浄や食品、化粧品などの産業分野において

重要である。今後もさまざまな分子構造の界面活性剤を用いた泡沫の構造解析に関する研究が進み、泡沫特性に及ぼす 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

本研究は、奈良女子大学研究院自然科学系化学領域 吉村倫一教授の協力のもと行われました。心より感謝申し上げます。

本研究の遂行にあたり,多大なるご支援をいただきました公益財団法人コーセーコスメトロジー研究財団に心より 感謝申し上げます。

(引用文献)

- Yada, S.; Suzuki, T.; Hashimoto, S.; Yoshimura, T., Adsorption and Aggregation Properties of Homogeneous Polyoxypropylene-Polyoxyethylene Alkyl Ether Type Nonionic Surfactants. *Langmuir* 2017, 33 (15), 3794-3801.
- Yada, S.; Suzuki, T.; Hashimoto, S.; Yoshimura, T., Adsorption dynamics of homogeneous polyoxypropylenepolyoxyethylene alkyl ether nonionic surfactants at the air/water interface. *Journal of Molecular Liquids* 2018, 255, 208-214.
- 3) Yada, S.; Shimosegawa, H.; Fujita, H.; Yamada, M.; Matsue, Y.; Yoshimura, T., Microstructural Characterization of Foam Formed by a Hydroxy Group-Containing Amino Acid Surfactant Using Small-Angle Neutron Scattering. *Langmuir* 2020, 36 (27), 7808–7813.
- 4) Pandey, S.; Bagwe, R. P.; Shah, D. O., Effect of counterions on surface and foaming properties of dodecyl sulfate. *Journal of Colloid and Interface Science* **2003**, *267* (1), 160–166.
- 5) Sun, H.-Q.; Zhang, L.; Li, Z.-Q.; Song, X.-W.; Cao, X.-L.; Zhang, L.; Zhao, S.; Yu, J.-Y., Effect of alkyl chain length on the surface dilational rheological and foam properties of N-acyltaurate amphiphiles. *Colloid and Polymer Science* **2012**, *290* (1), 31-40.
- 6) Hofmann, M. J.; Motschmann, H., Surface rheology

- and its relation to foam stability in solutions of sodium decyl sulfate. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* **2017**, *532*, 472–475.
- 7) Yan, F.; Zhang, L.; Zhao, R.-H.; Huang, H.-Y.; Dong, L.-F.; Zhang, L.; Zhao, S.; Yu, J.-Y., Surface dilational rheological and foam properties of aromatic side chained N-acyltaurate amphiphiles. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* **2012**, *396*, 317–327.
- 8) Lai, L.; Mei, P.; Wu, X.-M.; Cheng, L.; Ren, Z.-H.; Liu, Y., Interfacial Dynamic Properties and Dilational Rheology of Sulfonate Gemini Surfactant and its Mixtures with Quaternary Ammonium Bromides at the Air-Water Interface. *Journal of Surfactants and Detergents* 2017, 20 (3), 565-576.
- 9) Zhu, Y.; Xu, G.; Xin, X.; Zhang, H.; Shi, X., Surface Tension and Dilational Viscoelasticity of Water in the Presence of Surfactants Tyloxapol and Triton X-100 with Cetyl Trimethylammonium Bromide at 25 °C. *Journal of Chemical & Engineering Data* **2009**, *54* (3), 989–995.
- 10) Lucassen, J.; Van Den Tempel, M., Dynamic measurements of dilational properties of a liquid interface. *Chemical Engineering Science* **1972**, *27*(6), 1283-1291.
- 11) Micheau, C.; Bauduin, P.; Diat, O.; Faure, S., Specific Salt and pH Effects on Foam Film of a pH Sensitive Surfactant. *Langmuir* **2013**, *29* (27), 8472–8481.
- 12. Schmidt, I.; Novales, B.; Boué, F.; Axelos, M. A. V., Foaming properties of protein/pectin electrostatic complexes and foam structure at nanoscale. *Journal of Colloid and Interface Science* 2010, 345 (2), 316-324.
- 13) Axelos, M. A. V.; Boué, F., Foams As Viewed by Small-Angle Neutron Scattering. *Langmuir* 2003, 19 (17), 6598-6604.
- 14) Ropers, M. H.; Novales, B.; Boué, F.; Axelos, M. A. V., Polysaccharide/Surfactant Complexes at the Air Water Interface Effect of the Charge Density on Interfacial and Foaming Behaviors. *Langmuir* 2008, 24 (22), 12849–12857.