

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 6 月 8 日現在

機関番号：14602

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2014～2016

課題番号：26410194

研究課題名(和文) 環境負荷低減を目指した酸化エチレン型に替わる新規非イオン性界面活性剤の開発

研究課題名(英文) Development of Novel Nonionic Surfactants with Reduction in Environmental Loading Instead of Ethylene Oxide

研究代表者

吉村 倫一 (Yoshimura, Tomokazu)

奈良女子大学・自然科学系・教授

研究者番号：10339111

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,300,000円

研究成果の概要(和文)：非イオン性界面活性剤は、酸化エチレンを用いたポリエチレングリコール型がほとんどであり、トイレタリーや化粧品など各種工業製品に使われている。本研究では、この酸化エチレンを用いない環境負荷低減型の新規界面活性剤として、鎖長分布をもたない単一鎖長のポリオキシエチレン型およびポリオキシプロピレン-ポリオキシエチレン型の非イオン界面活性剤の合成を行い、水溶液中における物性評価や分子集合体の構造解析を行った。

研究成果の概要(英文)：Homogeneous polyoxypropylene (PO)-polyoxyethylene (EO) alkyl ether type nonionic surfactants comprising alkyl, EO, and PO chains with identical chain length distributions ( $C_nE_0xP_0y$ ; alkyl chain length  $n = 10, 12, 14, \text{ or } 16$ ; EO chain length  $x = 4, 6, \text{ or } 8$ ; and PO chain length  $y = 1, 2, \text{ or } 3$ ) were synthesized from homogeneous polyoxyethylene alkyl ether bromide and monosodium polyoxypropylene by Williamson ether synthesis. The adsorption and aggregation properties of these surfactants were characterized (cloud point, surface tension, dynamic light scattering, small-angle X-ray scattering, polarization microscopy, and cryogenic transmission electron microscopy) and compared to those of conventional homogeneous EO alkyl ether type nonionic surfactants ( $C_nE_0x$ ).

研究分野：コロイド・界面化学

キーワード：非イオン界面活性剤 環境適合 ポリオキシエチレン ポリオキシプロピレン 単一鎖長 表面張力  
分子集合体

## 1. 研究開始当初の背景

(1) 界面活性剤は化粧品、洗剤、塗料、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。多岐にわたる界面活性剤の応用製品には、その目的に合った構造の界面活性剤が必要となる。界面活性剤の生産量(平成20年)を親水基の構造別で見ると、非イオン性(ノニオン)が47.3%と最も高く、陰イオン42.0%、陽イオン4.6%、両性イオン3.0%であり、販売数量および金額輸出においても非イオン性は他の型と比較して需要が最も高い。

(2) 非イオン性界面活性剤は、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2つのタイプがあり、いずれも水に溶けてイオン性を示さない。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、トイレットリーや化粧品、食品など各種工業製品に使われている。

(3) ポリエチレングリコール型の非イオン性界面活性剤の合成で使われるエチレンオキシド(酸化エチレン)は、人体に対して毒性が強く、眼や上気道の粘膜刺激が強烈で発ガン性物質であるため、環境に対する排出抑制対策が問題とされている。一部の外国ではエチレンオキシドの使用を制限する動きも見られている。そこで本研究では、既存のエチレンオキシドを用いたポリエチレングリコール型の非イオン性汎用界面活性剤に替わる、新しい構造の非イオン性界面活性剤の開発と、エチレンオキシドを用いない新規合成法の開拓を行うことを目的とする。

(4) 既存の界面活性剤のほとんどは、分子内に1つのアルキル基と1つの親水基をもつ単鎖型構造であるが、これまでに申請者は、分子内に2つのアルキル基と2つの親水基を有する多種多様の2疎水鎖2親水基構造のジェミニ型界面活性剤の開発を行い、これらは従来型の界面活性剤よりも1~3桁低い濃度で優れた界面活性を有することを明らかにした。このことは、界面活性剤を用いる様々な応用面において、少ない使用量で高い性能および効果を発揮できることから、環境低負荷型の新しい界面活性剤の開発に貢献できる。しかし、既に報告されているジェミニ型界面活性剤は、陽イオンおよび陰イオンの親水基をもつものがほとんどであり、合成の制約などを理由に非イオン性の親水基をもつジェミニ型界面活性剤の研究は少なく、日本ではほとんど行われていない。上述したように、非イオン性界面活性剤の需要が多いにもかかわらず、新しい構造のジェミニ型非イオン

性界面活性剤の開発に関しては遅れているのが現状である。

(5) ポリエチレングリコール型と並んで代表的な非イオン性界面活性剤に複数の水酸基からなる多価アルコール型があり、この発展として糖を有する非イオン性が国内外で多数研究されている。また、ポリグリセリンと天然由来の脂肪酸とのエステルから作られるポリグリセリン系脂肪酸エステル型非イオン性の研究もわずかであるが報告されており、食品添加物として許可されている。

## 2. 研究の目的

(1) 本研究では、エチレンオキシドの代わりに鎖長分布をもたないポリエチレングリコール(EO)およびポリプロピレングリコール(PO)を用いた単鎖長ポリエチレングリコール系単鎖型非イオン界面活性剤の合成を行う。これらの界面化学的性質を調べ、物性に及ぼすEOおよびPO鎖長、アルキル鎖長、鎖長分布の影響について検討する。

(2) 本研究で開発を目指す単鎖長単鎖型新規非イオン界面活性剤は、今後、環境や安全面で使用が規制されると見られるエチレンオキシドを用いたポリエチレングリコール型の汎用非イオン界面活性剤に替わるものとして、化粧品や洗剤、医薬品、食品など幅広い分野での利用が期待され、発展性も十分にある。

## 3. 研究の方法

(1) ポリエチレングリコール-ポリプロピレングリコール系単鎖型非イオン界面活性剤の合成

鎖長分布有または無のポリプロピレングリコールのナトリウム塩と臭化アルキルを反応させ、さらに、このポリプロピレングリコールアルキルエーテルの塩化物とポリエチレングリコールのナトリウム塩と作用させて、ポリプロピレンポリエチレングリコールアルキルエーテル(C<sub>n</sub>PO<sub>x</sub>EO<sub>y</sub>、nはアルキル鎖長でn=10、12、14、16、xはEO鎖長でx=4、6、8、yはPO鎖長でy=1、2、3、Fig. 1)を合成した。同様に、ポリエチレングリコールのナトリウム塩と臭化アルキルから、ポリエチレングリコールアルキルエーテル(C<sub>n</sub>EO<sub>y</sub>)を合成した。構造は<sup>1</sup>H NMR、

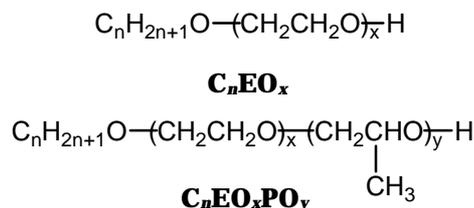


Fig. 1 Structures of C<sub>n</sub>EO<sub>x</sub> and C<sub>n</sub>EO<sub>x</sub>PO<sub>y</sub>.

ESI-MS、元素分析により確認した。 $C_nEO_y$  は従来のエチレンオキドに替わる非イオン界面活性剤の新規合成法である。

## (2) 界面化学的性質の評価

合成した単鎖長鎖型非イオン界面活性剤の界面化学的性質を、静的および動的表面張力と界面粘弾性の測定により調べ、気/液界面での吸着・配向性について検討した。また、水溶液中で形成する会合体のナノ構造を、動的光散乱、蛍光、低温透過型電子顕微鏡、X線小角散乱(SAXS)により調べた。SAXSの測定は、大型放射光施設 SPring-8 に設置の X線小角散乱装置(ビームライン BL40B2)を用いて行い、集合体のナノ構造の解析を行った。

## 4. 研究成果

### (1) 界面化学的性質

$C_nEO_x$  および  $C_nEO_xPO_y$  の 1.0 wt% 水溶液中における曇点と PO 鎖長の関係を Fig. 2 に示す。いずれの系も PO 鎖の導入により曇点は低下し、なかでも EO 鎖長 6 の  $C_nEO_6$  ( $n = 10, 12, 14$ ) にオキシプロピレン鎖  $PO_1$  を導入したときに曇点は急激に低下した。これより PO 鎖の疎水性が示された。曇点以下の 25 °C における表面張力曲線から求めた  $C_{12}EO_8PO_y$  ( $y = 1, 2, 3$ ) の臨界ミセル濃度(CMC)は  $0.0353 \sim 0.0471 \text{ mmol dm}^{-3}$ 、ミセル形成の標準自由エネルギーの絶対値  $|\Delta G_{mic}^\circ|$  は  $34.5 \sim 34.9 \text{ kJ mol}^{-1}$  であり、対応する  $C_{12}EO_8$  ( $0.102 \text{ mmol dm}^{-3}$ ,  $32.7 \text{ kJ mol}^{-1}$ ) に比べて優れたミセル形成能を示した。また、 $C_{12}EO_8PO_y$  の CMC における表面張力は  $33.3 \sim 34.5 \text{ mN m}^{-1}$ 、界面吸着の標準自由エネルギーの絶対値  $|\Delta G_{ads}^\circ|$  は  $49.4 \sim 51.6 \text{ kJ mol}^{-1}$  であり、対応する  $C_{12}EO_8$  ( $35.6 \text{ mN m}^{-1}$ ,  $47.3 \text{ kJ mol}^{-1}$ ) に比べて界面

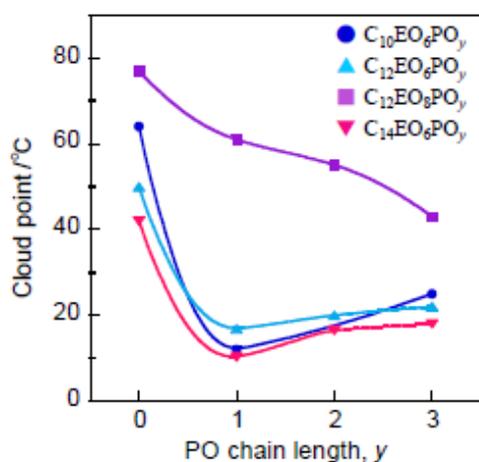


Fig. 2 Relationship between PO chain length  $y$  and cloud point for  $C_nEO_x$  and  $C_nEO_xPO_y$ .

での高い吸着・配向性を示した。アルキル鎖長および EO 鎖長の異なる  $C_nEO_xPO_y$  でも同様の結果が得られた。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活性ならびに水溶液中でのミセル形成能が向上することがわかった。

### (2) 分子集合体のナノ構造

$C_{12}EO_8$  および  $C_{12}EO_8PO_3$  ( $100 \sim 1000 \text{ mmol dm}^{-3}$ ) の 25 °C における SAXS の散乱曲線を Fig. 3 に、粘度のせん断速度依存性を Fig. 4 に示す。 $100 \text{ mmol dm}^{-3}$  の低濃度での散乱曲線は、散乱ベクトル  $Q$  が  $0.4 \sim 0.7 \text{ nm}^{-1}$  において、両者とも  $Q^{-4}$  に従い、粘度はせん断速度に依存せず水とほぼ等しいことから、形成した会合体は小さな球状ミセルであり、DLS よりミ

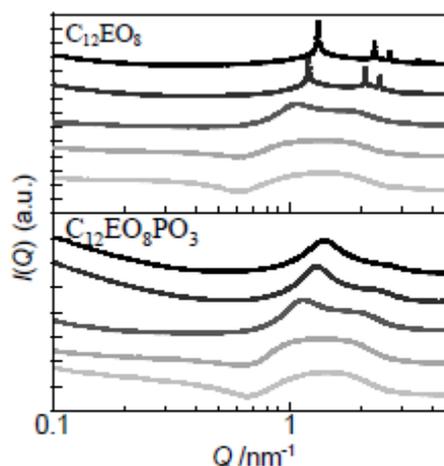


Fig. 3 SAXS curves for  $C_{12}EO_8$  and  $C_{12}EO_8PO_3$ . From the bottom: 100, 250, 500, 750, 1000  $\text{mmol dm}^{-3}$ .

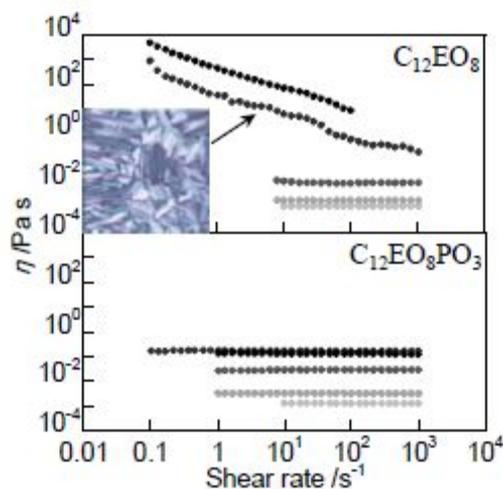


Fig. 4 Shear-rate dependence of the viscosity and polarization microscope image (inset) for  $C_{12}EO_8$  and  $C_{12}EO_8PO_3$ . From the bottom: 100, 250, 500, 750, 1000  $\text{mmol dm}^{-3}$ .

セルの見かけの粒径は、 $C_{12}EO_8$  が 5.2 nm、 $C_{12}EO_8PO_3$  が 7.7 nm と見積もることができた。濃度が  $250 \text{ mmol dm}^{-3}$  に増加すると  $C_{12}EO_8$ 、 $C_{12}EO_8PO_3$  とも  $Q^{-1}$  に従う散乱を示し、粘度はせん断速度に依存せず水と比べて増加したことから、棒状ミセルのような会合体に構造が転移したことが示唆される。500 ~ 1000  $\text{mmol dm}^{-3}$  の高濃度になると、興味深いことに形成する会合体は両者で異なった。 $C_{12}EO_8$  は 750 ~ 1000  $\text{mmol dm}^{-3}$  において散乱曲線より面間隔の比が  $1 : 1/\sqrt{3} : 1/2$  のピークが観測され、ヘキサゴナル液晶を形成していることが考えられる。偏光顕微鏡の観察からもヘキサゴナル液晶に特有のファンライク光学組織像が確認された (Fig. 4 挿入図)。粘度の結果から、広いせん断速度領域においてせん断速度の増加に伴う粘度の急激な減少 (shear thinning) が見られ、配向性の高い液晶を形成していることが考えられる。500  $\text{mmol dm}^{-3}$  では、SAXS より液晶に由来するピークは見られなかったが、偏光顕微鏡の観察よりファンライク光学組織像が一部で確認された。これより 500  $\text{mmol dm}^{-3}$  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考えられる。一方、 $C_{12}EO_8PO_3$  では散乱曲線に液晶特有のピークは見られず、粘度および偏光顕微鏡の観察からも液晶形成は認められなかった。これより  $C_{12}EO_8PO_3$  は  $C_{12}EO_8$  と異なり、濃度が増加しても会合体の転移は起こらず高濃度でもミセル構造を保持していることがわかった。また、PO 鎖長の短い  $C_{12}EO_8PO_1$  および  $C_{12}EO_8PO_2$  では、 $C_{12}EO_8$  に比べて散乱曲線のピークの数が減少し、ヘキサゴナル液晶の秩序高さが低下した。これは、EO 鎖の末端に疎水性の PO 鎖を導入することで、EO 鎖のパッキングが乱れるためと考えられる。

#### 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文](計 6 件)

S. Yada, T. Suzuki, S. Hashimoto, T. Yoshimura, Adsorption and Aggregation Properties of Homogeneous Polyoxypropylene-Polyoxyethylene Alkyl Ether Type Nonionic Surfactants, *Langmuir*, 査読有, 33, 2017, 3794-3801.  
DOI: 10.1021/acs.langmuir.7b00104

T. Yoshimura, Y. Nakatani, K. Matsuoka, K. Akutsu, H. Iwase, Single-Alkyl and Multi-Alkyl Chain-Containing Amphiphilic Oligomers with Several Sugar Side Chains: Solution Properties and Nano-Structural Analysis of Aggregates by

SANS, *Colloid Polym. Sci.*, 査読有, 295, 2017, 793-802.

DOI: 10.1007/s00396-017-4063-3

T. Yoshimura, K. Akiba, Solution Properties of Dissymmetric Sulfonate-type Anionic Gemini Surfactants, *J. Oleo Sci.*, 査読有, 65, 2016, 135-141.

DOI: org/10.5650/jos.ess15237

T. Kusano, K. Akutsu, H. Iwase, T. Yoshimura, M. Shibayama, Structural Study on Aggregation Behavior of Star-type Trimeric Surfactant in the presence of Sodium Salicylate, *Colloids Surf., A*, 査読有, 497, 2016, 109-116.

DOI: org/10.1016/j.colsurfa.2016.02.041

K. Matsuoka, R. Miyajima, Y. Ishida, S. Karasawa, T. Yoshimura, Aggregate Formation of Glycyrrhizic Acid, *Colloids Surf., A*, 査読有, 500, 2016, 112-117.

DOI: org/10.1016/j.colsurfa.2016.04.032

T. Yoshimura, M. Okada, K. Matsuoka, Synthesis and Solution Properties of Adamantane-Containing Quaternary Ammonium Salt-type Cationic Surfactants: Hydrocarbon-based, Fluorocarbon-based and Bola-type, *J. Oleo Sci.*, 査読有, 65, 2016, 843-852.

DOI: org/10.5650/jos.ess16095

[学会発表](計 16 件)

矢田詩歩、吉村倫一、橋本悟、鈴木敏幸、単鎖長ポリオキシエチレン系非イオン界面活性剤の溶液内ナノ構造に及ぼす末端基構造の影響、日本化学会第 97 春季年会、2017 年 3 月 18 日、慶應義塾大学 (横浜)

河合里紗、矢田詩歩、吉村倫一、橋本悟、鈴木敏幸、四級アンモニウム塩系イオン液体を媒体とした非イオン界面活性剤の特異な表面吸着挙動、日本化学会第 97 春季年会、2017 年 3 月 18 日、慶應義塾大学 (横浜)

S. Yada, T. Yoshimura, Nano-structural analysis of aggregates formed by homogeneous polyoxyethylene type nonionic surfactants with methoxy or ethoxy terminal group, The 11th SPSJ International Polymer Conference (IPC 2016), 2016 年 12 月 13 日、福岡国際会議場 (福岡)

M. Nagano, S. Yada, T. Yoshimura, Nano-structural analysis of aggregates formed by single-alkyl chain containing nonionic amphiphilic oligomers with multi-polyoxyethylene side chains, The 11th SPSJ International Polymer Conference (IPC

2016), 2016年12月13日, 福岡国際会議場(福岡)

矢田詩歩、吉村倫一、アルコキシ基修飾ポリオキシエチレン系非イオン界面活性剤が形成する会合体と金ナノ粒子の構造解析、2016年度色材研究発表会、2016年10月13日、大阪大学(大阪)

吉村倫一、矢田詩歩、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性界面活性剤 特異な物性発現とミセル構造 (招待講演) 第67回コロイドおよび界面化学討論会、2016年9月22日、北海道教育大学(旭川)

矢田詩歩、吉村倫一、橋本悟、鈴木敏幸、清水伸隆、アルコキシ基修飾ポリオキシエチレン系非イオン界面活性剤の分子集合体のナノ構造解析、第67回コロイドおよび界面化学討論会、2016年9月24日、北海道教育大学(旭川)

長野真季、矢田詩歩、吉村倫一、ヒドロキシ基およびメトキシ基末端のポリオキシエチレン側鎖を有する両親媒性オリゴマーが形成する会合体の構造解析、第67回コロイドおよび界面化学討論会、2016年9月24日、北海道教育大学(旭川)

矢田詩歩、吉村倫一、X線小角散乱を用いた界面活性剤分子集合体のナノ構造(招待講演)、日本油化学会第55回年会、2016年9月7日、奈良女子大学(奈良)

長野真季、吉村倫一、単一鎖長トリ・ヘキサ・ノナオキシエチレン側鎖を有する両親媒性オリゴマーの界面化学的性質、日本油化学会第55回年会、2016年9月7日、奈良女子大学(奈良)

矢田詩歩、吉村倫一、橋本悟、鈴木敏幸、単一鎖長ポリオキシエチレン系非イオン界面活性剤の水溶液物性に及ぼす末端基構造の影響、日本油化学会第55回年会、2016年9月8日、奈良女子大学(奈良)

長野真季、矢田詩歩、吉村倫一、橋本悟、鈴木敏幸、単一鎖長トリオキシエチレン側鎖を有する低重合度両親媒性オリゴマーが形成する会合体の構造解析、第65回高分子学会年次大会、2016年5月25日、神戸国際会議場(神戸)

矢田詩歩、吉村倫一、阿久津和宏、岩瀬裕希、金ナノ粒子の構造と触媒活性に及ぼす保護剤としての非イオン性界面活性剤の影響、第65回高分子学会年次大会、2016年5月25日、神戸国際会議場(神戸)

矢田詩歩、吉村倫一、橋本悟、鈴木敏幸、ナノ構造制御を目指した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性界面活性剤の会合挙動解明、日本化学会第96春季年会、2016年3月24日、同志社大学(京都・京田辺)

矢田詩歩、吉村倫一、橋本悟、鈴木敏幸、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性界面活性剤の気/液界面における吸着ダイナミクス、日本化学会第96春季年会、2016年3月24日、同志社大学(京都・京田辺)

長野真季、吉村倫一、単一鎖長分布を有するポリオキシエチレン鎖を側鎖に用いた低重合度の非イオン性両親媒性オリゴマーの界面化学的性質、日本化学会第96春季年会、2016年3月24日、同志社大学(京都・京田辺)

[図書](計2件)

シーエムシー出版、泡の生成メカニズムと応用展開、野々村美宗ら19名執筆、吉村倫一：pp.101-110担当、2017年

シーエムシー出版、界面活性剤の最新研究・素材開発と活用技術、荒牧賢治ら27名執筆、吉村倫一：pp.53-64担当、2016年

[その他]

ホームページ(吉村研究室)

<http://www.chem.nara-wu.ac.jp/~yoshimura/>

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

吉村 倫一 (YOSHIMURA TOMOKAZU)  
奈良女子大学・研究院自然科学系・教授  
研究者番号：10339111