

油汚れの洗浄性における界面活性剤のミセル構造の小角 X 線散乱解析 Small Angle X-ray Scattering Analysis on the Micelle Structure of Surfactants for the Detergency of Oily Substances

福本 浩志^a, 竹田 拓馬^a, 佐藤 祥平^a, 山下 聖二^a, 鈴木 一充^b, 矢田 詩歩^c, 吉村 倫一^c
Hiroshi Fukumoto^a, Takuma Takeda^a, Shohei Sato^a, Seiji Yamashita^a, Kazumitsu Suzuki^b, Shiho Yada^c,
Tomokazu Yoshimura^c

^a 三洋化成工業(株), ^b SDP グローバル(株), ^c 奈良女子大学

^a Sanyo Chemical Industries, Ltd., ^b SDP Global Co., Ltd., ^c Nara Women's University

ノニオン界面活性剤の水溶液中におけるミセル構造を小角 X 線散乱 (SAXS) により測定した。アルキル鎖長を変えたものや分岐の有無、EO 鎖長を変えたものを選び、これらの構造、濃度の依存性およびオレイン酸添加時のミセル径の変化を調べた。ミセル径が大きくなるノニオン界面活性剤の構造の因子として、アルキル鎖長が長い、EO 鎖長が短いことを確認した。構造以外の因子として、水溶液中の界面活性剤の濃度が高くなるとミセル径が大きくなることを確認した。また、界面活性剤水溶液に同量のオレイン酸を添加し可溶化させた際のミセル径の増分は、界面活性剤によって異なることを確認した。

キーワード： 界面活性剤、ミセル、小角 X 線散乱、油汚れ、洗浄性、可溶化量

背景と研究目的：

界面活性剤は化粧品、洗剤、塗料、食品、医薬品などに使用されており、日常生活あるいは工業的には必要不可欠なものである。この界面活性剤が果たす重要な機能の一つとして洗浄機能があり、ぬれ、吸着、乳化、可溶化、分散などの多くの界面現象が複雑に絡み合って起こっている。

これまで合成洗剤分野において、機能性を落とさず、環境への安全性と経済性を備える界面活性剤を選択し、洗剤組成が設計されてきた。また、産業用洗剤の分野でも環境型社会を基本に、フロン代替、非ハロゲン系洗剤の開発過程で、界面活性剤を使用した水系や準水系洗剤の研究が盛んに行われてきた。身近な家庭用洗剤としては、衣料用洗剤、台所洗剤、身体洗剤（シャンプー、ボディソープなど）があるがそれぞれに求められる性能は違っており、それらに適した界面活性剤も異なることがわかっている。また、今後は、家庭においては清潔志向がより高まっていくこと、産業分野ではさらに高度な清浄度が要求されることから、常に新たな洗剤が開発されている。また、「きれいに洗う」機能の他に、環境に優しく、エネルギー消費も少ない洗浄技術の開発がますます重要になると考える。

界面活性剤を洗剤として利用する場合、その洗浄対象は脂質、樹脂、微粒子などが混在した複合汚れが対象となり、様々な洗浄に界面活性剤が役立っている。界面活性剤の設計においては、主に乳化・分散・可溶化・起泡などの界面活性剤の機能を生かした洗浄のメカニズムの理解が必要である。油性の洗浄において、例えば油が付着した繊維を界面活性剤が存在する水中に入れると油は変形しながら、繊維からはがれ落ちていく。この過程はローリングアップと呼ばれ、洗浄にとって重要な現象である。このような点を踏まえて、当社では、種々の界面活性剤の合成およびその洗浄性評価を行っており、特に衣料用洗剤に用いられる界面活性剤の開発において、これまでその界面活性剤の構造によって、油性汚れに対する洗浄性が異なる結果が得られている。特に、これらの洗浄性の発現の重要な因子の一つとして、界面活性剤が水中で形成するミセル構造、会合数や分子間距離の違いが重要になると考えている。これらのパラメータの把握に加えて、実際に汚れとなる油を加えた際や洗浄性への相乗効果を確認しているノニオン界面活性剤とアニオン界面活性剤の混合系においてミセルがどのように変化するかなど、SAXS を用いて確認することで仮説を検証し、産業に役立てたいと考える。

本研究では、種々のアルキル鎖（C12～18、直鎖 or 分岐）を有する活性水素基を含有する出発原料（アルコール）を用いて合成したエチレンオキシド（EO）鎖を分子内に有する種々のノニオ

ン界面活性剤をイオン交換水に溶解させて、各ノニオン界面活性剤水溶液におけるミセルの会合体構造に及ぼすアルキル鎖およびEO鎖の鎖長、アルキル鎖の構造、濃度の影響を明らかにする。また、これらのノニオン界面活性剤水溶液に、アニオン界面活性剤（ラウリル硫酸エステルナトリウム）を加えた後に SAXS 測定を行い、界面活性剤の配合比や濃度の影響を考察する。さらに、これらの界面活性剤水溶液に、オレイン酸を添加し、会合体の大きさの変化を確認する。

実験：

界面活性剤構造の影響を確認するため、ノニオン界面活性剤のアルキル鎖長（炭素数 12~18）およびEO付加モル数の異なる種々のノニオン界面活性剤の水溶液について、その構造とミセル径の関係、濃度が0.1、0.5、1、10 wt%の4点測定を行い、濃度依存性の影響を調べた。また、前述の界面活性剤水溶液の中から濃度10 wt%で、オレイン酸を添加した際の会合体の大きさの変化を調べた。さらに、ノニオン界面活性剤とラウリル硫酸エステルナトリウムを1.00:0.00、0.75:0.25、0.50:0.50、0.00:1.00の配合比で混合し、これら2種の界面活性剤の合計濃度10 wt%で測定を行った。温度変化については、25℃、45℃、65℃にて測定したが、解析可能なデータ点数が少なく記載できなかった。

測定はビームラインBL19B2にて行い、石英製の直径2 mmのキャピラリーに試料を注入した後、X線波長0.69 Å、カメラ長3.0 m、X線露光時間180秒とした。検出器はPILATUS M2を使用した。

図1にアルキル（C16-C18）エーテルのEO付加モル数10.6、14、15、20の散乱プロファイルを示した。この1次元散乱プロファイルは測定で得た二次元同心円状の散乱パターンを1次元化して得た。その後、それぞれの水溶液の散乱強度分布と透過率と体積分率を考慮して、水の散乱強度分布をバックグラウンドとして差し引いた。これらをGuinier近似法により、ミセルの慣性半径を求め、球と仮定した場合のミセル径を評価した^[1]。

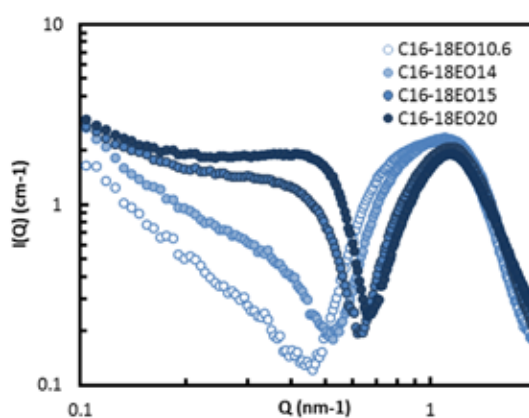


図1. 水の散乱をバックグラウンドとして除去した後のアルキル（C16-18）エーテルノニオン界面活性剤のSAXSプロファイル

結果および考察：

ノニオン界面活性剤のアルキル鎖長とミセル径の関係を図2に示す。アルキル鎖長が分布を持つものはその分布に応じて加重平均した。アルキル基の分岐の有無に関わらず、アルキル鎖長が長くなるとミセル径が大きくなった。これは、ミセルの疎水基部分の占有体積がアルキル鎖長の増加に伴って、大きくなるためと考えられる。

アルキル基の異なる2種のノニオン界面活性剤のEO付加モル数とミセル径の関係を図3に示す。いずれのノニオン界面活性剤もEO付加モル数が大きくなるほどミセル径が小さくなることが分かった。また、アルキル鎖の構造によって、EO付加モル数のミセル径に対する影響の大きさが異なることがわかる。

ノニオン界面活性剤のアルキル鎖長とEO付加モル数の設計によって、ミセル径の制御も可能である。

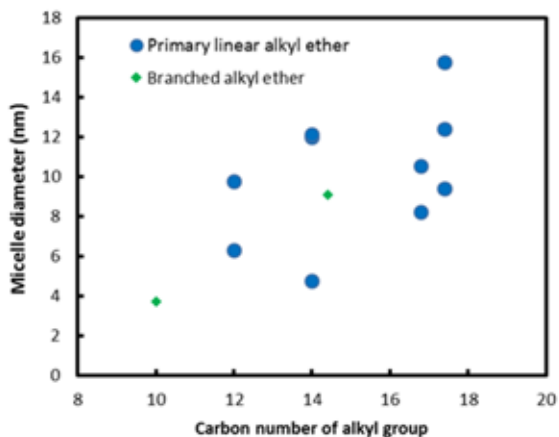


図2. アルキル鎖長とミセル径の関係

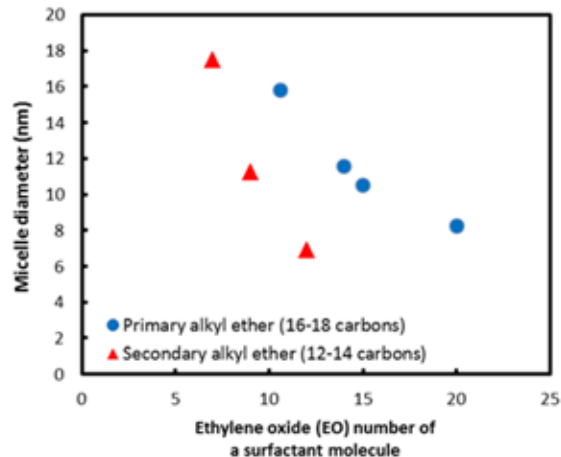


図3. エチレンオキシド (EO) 付加モル数とミセル径の関係

図4に界面活性剤水溶液の濃度とミセル径の関係を示した。アルキルエーテル (C12EO9) の濃度が濃くなるにしたがってミセル径は増加した。

2種のノニオン界面活性剤 10 wt%水溶液のミセル径と界面活性剤 10 wt%とオレイン酸 2.5 wt%を可溶化させた状態のミセル径を図5に示した。この2種のノニオン界面活性剤についていずれも、オレイン酸を添加した際のミセル径が増加した。さらに、オレイン酸を添加した際のミセル径の増加量は C12-14EO9 が 10.7 nm、C12-14EO7 が 17.7 nm で、界面活性剤単独でミセル径の小さい C12-14EO9 のほうが小さかった。図3にてEO付加モル数が大きいほどミセル径が小さくなることを確認したが、これは界面活性剤分子のミセル中の形状が親水基部分を底面とする円錐状になるため²⁾、EO付加モル数が大きいほど、より少ない会合数でミセルを構成することによる。そのため、EO付加モル数が大きいほど水溶液中のミセル数が多いと考えられる。オレイン酸がない場合、C12-14EO9はC12-14EO7よりもミセル径が小さい。すなわち初期のミセル数が多いこと、添加したオレイン酸は同量であることから、ミセル1個当たりのオレイン酸を取り込んだ量が小さいため、ミセル径の変化が小さかったと考えられる。

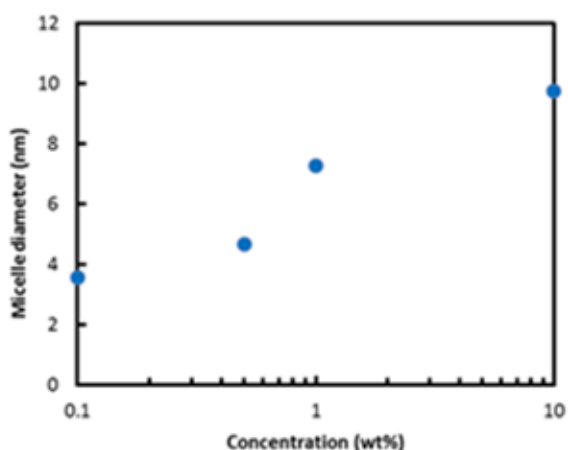


図4. 界面活性剤の濃度とミセル径の関係

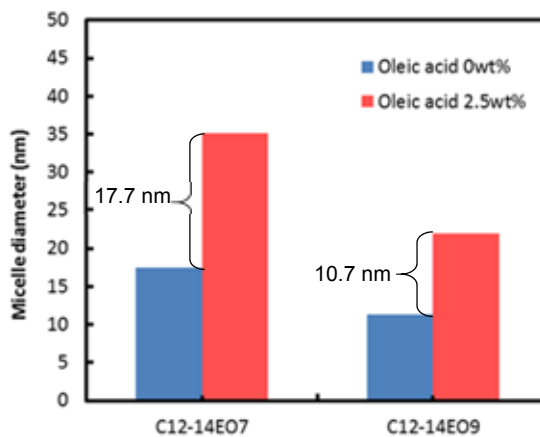


図5. 界面活性剤水溶液におけるオレイン酸添加した際のミセル径の変化

図 6 にアニオン界面活性剤をノニオン界面活性剤と混合した際のアニオン界面活性剤の重量比率とミセル径の関係を示した。アニオン比率が $SLS/(ノニオン界面活性剤+SLS) = 0.50$ では、いずれの界面活性剤もミセル径が単独で存在する水溶液中でのミセル径の平均に近い径となっている。しかし、C12EO9、C16-18EO22.4、C12-14EO9 については、アニオン比率が $SLS/(ノニオン界面活性剤+SLS) = 0.25$ でのミセル径は単独で存在する水溶液中でのミセル径の平均値から異なっている。

この様に種々のノニオン界面活性剤の分子量や構造、またアニオン界面活性剤との混合によりミセル径や油分の可溶化量が変化することがわかった。今回得られた結果から、ミセル構造の観察が界面活性剤の可溶化などの機能解明に有用である可能性があるため、今後、洗浄性との関係についても研究を継続する予定である。

参考文献：

- [1] 雨宮慶幸, 篠原佑也, *放射光*, **19**, 338, (2006).
- [2] 懸橋理枝, *J. Jpn. Soc. Colour Mater.*, **85**, 365, (2012).

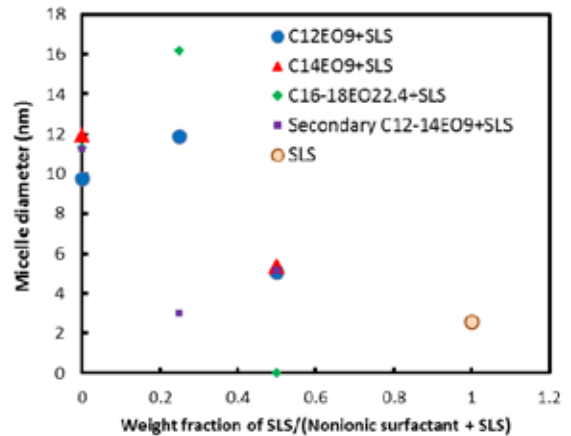


図 6. ノニオン・アニオン界面活性剤混合系におけるアニオン界面活性剤比率とミセル径の関係