< 綜 説 >

(受理: 平成 18 年 8 月 28 日)

化学分解性界面活性剤
Chemocleavable Surfactants益 山 新 樹*
Araki MASUYAMA

1. はじめに

接着技術の重要なキーワードは「界面」であるが、界面に深く関係する工業製品の一つに文字通り「界面活性剤」がある。界面活性剤は、洗剤や香粧品のような身近な製品だけでなく、多岐にわたる工業分野においてさまざまな用途で利用されており、生活や産業を表裏から支える重要な機能物質である。

持続可能な社会形成に向けて地球規模での資源確保ならびに環境保全が至上命題である今日、当然のことながら、世界中で毎日大量消費されている界面活性剤に対しても、生産から使用を経て廃棄までの一連の製品サイクルにおいて厳しい要求が課せられている。すなわち、(1) 化石資源から再生可能資源への原料転換、(2) より少量の使用で期待される特性を発揮する高性能化、(4) 使用安全性の保証、(4) 使用後、廃棄物となった場合の環境負荷の低減、などが 21 世紀にあるべき界面活性剤の指標となっている。最近の界面活性剤の合成研究分野では、このような背景を踏まえた上で、ファイン化指向の技術開発の方向性に沿った複合機能型活性剤、あるいは環境保全に特段の配慮を加えた活性剤などの開発が主要テーマとなっている。

本稿では、界面活性剤の複合機能化に関する提案の中から、化学分解性界面活性剤について述べる。これらは、活性剤としての所期の役割を果たした後、酸や光などのできるだけ温和な外部因子により分解し、界面活性が消失する機能を活性剤に付与したものである (図 1)。

2. 化学分解性界面活性剤開発のコンセプト

この分野の研究者の一人である Holmberg は分解性活

性剤の意義として、次の 4 点を挙げている¹⁾：(1) 分解構造として組み込まれた弱い化学結合箇所は一般に生分解も受けやすく、そのままの形で排出されても環境負荷が低減される；(2) 活性剤としての本来の役割を果たした後、分子構造を分解させることにより、その系の乳化や起泡状態が解消される；(3) 分解後に第 2 の機能を発揮させることが可能である；(4) ベシクルやマイクロエマルジョンを形成するような場合は、生体内部環境の違いに感応して分解性を厳密に制御できれば、薬物輸送体として応用できる。

「使用後に界面活性能を消失させる」というコンセプトは、もともと乳化重合用活性剤に対するニーズに応える形で提案されたものである。すなわち、重合反応終了後に乳化剤を分解し乳化系を解消させることができれば、目的ポリマーの単離が極めて容易になり製造効率と製品純度を大きく改善できる、という作業仮説である。また、「分解後に第 2 の機能を発揮」という点は、医薬品でいうところの「プロドラッグ」と同じ考え方である。例えば、汗の pH や紫外線に感応する分解構造を介して保湿剤やビタミン成分を活性剤分子に組み込み、これをパーソナルケア製品に乳化剤として配合すれば、皮膚上で有効成分が解離展開され所期の機能を発揮しうるものと期待される。

以下に、分解の引き金となる外部要因を分類の基点とし

益 山 新 樹

略歴：1982 大阪大学大学院工学研究科応用化学専攻・博士前期課程修了、同年大阪大学工学部助手

1989 工学博士 (大阪大学)

1996~1997 スコットランド・Heriot-Watt 大学留学

2006 大阪工業大学教授、現在に至る

専門：有機工業化学、有機合成化学

趣味：阪神タイガースに心血を注ぐこと (趣味?)、ラグビー観戦、鉄道全般

* 大阪工業大学工学部

大阪市旭区大宮 5-16-1 〒535-8585

Faculty of Engineering, Osaka Institute of Technology

5-16-1 Omiya, Asahi, Osaka 535-8585, Japan

図1 化学分解性界面活性剤のコンセプト

て、筆者らの研究グループの成果も含めてこれまでに報告された分解性界面活性剤を紹介する。

3. 化学分解性界面活性剤の合成・構造・性質・特徴

3.1 pH 感応分解型

3.1.1 アセタール型・オルトエステル型

媒質の pH を調節することにより両親媒性分子の挙動を制御できるもので、当初から研究開発の主流となっている。中でも酸分解性タイプの報告例が圧倒的に多い。その理由は、合成が比較的容易であることと、一般に界面活性剤は中性から弱塩基性条件下で使用されるケースが多いためである。

酸分解性を付与する部分としては、アセタールとオルトエステル構造が提案されているが、前者の例が多数である。

アセタール構造を有する界面活性剤は 1970 年代に桑村²⁾ および Burczyk ら³⁾ により報告されていた。しかし、これらは分子構造と界面物性の関係を精査する研究過程で合成されたものであり、論文では化学分解性については一切触れられていない。明確に化学分解性を意図した新しい界面活性剤を最初に発表したのは Jaeger らである (1982 年)⁴⁾。その論文が嚆矢となって分解性活性剤の研究開発が本格化し、Jaeger ら^{5,6)} だけでなく、先の Burczyk ら^{7,8)}

や武田ら^{9,10)} も競って種々の活性剤を発表するようになった。この 3 グループによって発表されたアセタール型活性剤の代表例を図 2 に示す。

これらの分解性活性剤については、基本的な界面物性と酸分解挙動が明らかにされているが、中にはミセル触媒反応や二分子膜ベシクル形成能などの応用物性が評価されている場合もある。ミセル触媒反応では、反応終了後の系を酸性にすれば続く分液操作でも乳化せず、速やかに有機層を分離できることも実証されている⁹⁾。また、化合物 2 や 3 のような二鎖アセタール型活性剤は、中性から塩基性条件下では内水相を保持したベシクル形態をとり、系を酸性にするとベシクルが崩壊するという pH 感受性機能を備えた高次分子集合体を形成する^{5,6)}。

筆者らも 3 つのアセタール型活性剤を設計・合成した。

まずエピクロロヒドリンを出発原料として、図 3 に示したルートで標的活性剤を合成した¹¹⁾。この方法は、筆者らのグループが開発した相間移動触媒反応¹²⁾を応用したものであり、エピクロロヒドリンから 2 段階の操作で得られる鍵中間体 9 を基点にして、アニオン、カチオン、非イオン、ならびに両性という任意の親水基を備えたアセタール型活性剤が得られる点が最大のポイントである。活性剤 10–13 の基本的な界面物性値を、対応する汎用活性剤 14–17 と共に表 1 にまとめた¹³⁾。ここでは疎水基をドデシル

図2 酸分解性界面活性剤の例

図3 エピクロロヒドリンから誘導されるアセタール型酸分解性界面活性剤

表1 エピクロロヒドリンから誘導される酸分解性界面活性剤の基本的な界面物性

活性剂	親水基 (Z)	$T_{Kp}^{a)}$	$T_{cp}^{b)}$	cmc ^{c)} /mM	$\gamma_{cmc}^{d)}$ /mN m ⁻¹	10 ² A ^{e)} /nm ²
		$^{\circ}C$
SO ₃ ⁻ Na ⁺ (10a)	5.0	---	1.0	34.5	86
	N ⁺ Me ₃ Cl ⁻ (11a)	<0	---	1.4	37.0	93
	O(CH ₂ CH ₂) ₅ OH (12a)	---	43.5	0.039	32.8	52
	N ⁺ (Me) ₂ CH ₂ CO ₂ ⁻ (13a)	<0	---	0.12	30.1	40
C ₁₂ H ₂₅ -Z	SO ₃ ⁻ Na ⁺ (14a)	38.0	---	9.8	39.0	97
	N ⁺ Me ₃ Cl ⁻ (15a)	<0	---	12	39.0	96
	O(CH ₂ CH ₂) ₅ OH (16a)	---	49.0	0.085	32.0	52
	N ⁺ (Me) ₂ CH ₂ CO ₂ ⁻ (17a)	<0	---	1.4	33.0	56

a) クラフト点 (1 wt% 水溶液) b) 曇点 (1 wt% 水溶液) c) 臨界ミセル濃度 (20 °C)

d) 表面張力低下能 (20 °C) e) 分子占有面積

基に統一したので、同一親水基同士の比較により物性に及ぼす分解性連結基構造の影響が浮き彫りになる。

まず表 1 に記した界面物性について簡単に説明しておく。クラフト点 (T_{kp}) と曇点 (T_{cp}) はどちらも界面活性剤の水溶性の良し悪しの指標であり、イオン性活性剤はクラフト点以上の温度で、非イオン活性剤は曇点以下の温度で、それぞれ水に溶解する。すなわち、クラフト点は低いほど、曇点は高いほど、活性剤の水溶性が良く実用的である。臨界ミセル濃度 (cmc) は水中で分子集合体 (ミセル) を形成し始める濃度であり、可溶化や洗浄力など界面活性剤に本来期待される機能がこの濃度以上で顕著に発現するため、値が小さいほど高性能であると言える。 γ_{cmc} は cmc 以上

の活性剤濃度水溶液の表面張力の値を指し、これも値が小さいほど界面活性能が高いことを意味する。分子占有面積(A)は水溶液表面に配向吸着した状態で見積もられる活性剤1分子あたりの断面積であり、その値が小さいほど表面で密に配向していることを示唆する。

スルホン酸塩の場合、分解性活性剤 **10a** の T_{kp} 値は汎用ドデシルスルホン酸塩 **14a** に比べ低くなっており、水溶性が向上した。cmc 値より、分解性活性剤のミセル形成能は対応する親水基を有する汎用活性剤よりも優れている。このことは、表 1 内に示した構造の点線枠で囲んだ分解性連結基構造がミセル形成に有利に作用することを示している。全体的な傾向として、 γ_{cmc} も分解性活性剤の方が

表2 界面活性剤 10-13 の酸分解性

10a - 13a

親水基 (Z)	完全に分解するのに要した時間 ^{a)}		
	2% DCl	pD 1	pD 3
SO ₃ ⁻ Na ⁺ (10a)	直後	直後	30 分
N ⁺ Me ₃ Cl ⁻ (11a)	48 時間	約 1 週間	2 週間以上
O(CH ₂ CH ₂) ₅ OH (12a)	直後	15 分	約 4 日
N ⁺ (Me) ₂ CH ₂ CO ₂ ⁻ (13a)	2 時間 40 分	約 24 時間	約 1 週間

a) 400 MHz ¹H-NMR で 20 mM 重水溶液中の各成分の共鳴吸収の経時変化を観測 (25 °C)

高く、それらの分子占有面積値が汎用活性剤よりも小さいことから、表面配向吸着に関しても連結基構造はマイナスではなく、むしろプラスに働いていることが明らかになった。

酸分解性については ¹H-NMR の共鳴吸収の経時変化により評価した。結果を表 2 に示す。

表 2 に挙げたすべての活性剤は 20mM ではミセルを形成しており、親水基の違いにより酸分解性が異なるのは、ミセル表面 Stern 層とバルク水中のプロトン濃度が異なることに起因すると考えられる。すなわち、バルク水中に比べてプロトン局所濃度は、アニオンミセル 10a 表面付近は高く、非イオンミセル 12a は同程度、カチオンミセル 11a では逆に低くなっていると推測される。このタイプの活性剤ではアセタール基が親水基近くに位置しているので、ミセル表面付近のプロトン局所濃度の相違がアセタールの分解性に大きく影響したものと結論される。両性活性剤 13a の分解性は非イオンとカチオンの間であるが、13a ではまず分子内のカルボン酸アニオンが中和され、その後見かけ上はカチオンミセルとして挙動することによって考えられる。

汎用型に比べて界面物性が向上しているアニオン型 10 が有望であるが、いずれの親水基のものでも酸分解後のフラグメントにホルムアルデヒドが生じる点が問題視される場合もある。そこで全く異なった分子設計により、第二のアニオン型酸分解性活性剤を開発することにした。

ところで、長鎖脂肪酸ナトリウム、すなわちセッケン、は合成洗剤の主要配合成分である石油由来のアルキルベンゼンスルホン酸塩 (LAS) に比べて生分解性が良く、環境保全の観点から有用な洗浄剤である。しかし、セッケンは冷水への溶解性が低く、そのため低温での洗浄力などの界面活性は合成洗剤に劣るのが実状である。しかも Mg や Ca イオンなどと塩を作りやすく、その結果セッケンかすが生じるなど根本的な問題点もある。

筆者らは、セッケンに関する以上の背景を踏まえた上で、

酸分解性構造として 1,3-ジオキソラン環を導入したカルボン酸塩型活性剤を合成し、その性質を精査した¹⁴⁻¹⁷⁾。反応物質の組合せを変えて 3 タイプの活性剤 18-20 を設計したが、それぞれの合成方法の概略を図 4 に示す。

タイプ I (18) は、1-O-アルキルグリセロールとオキソカルボン酸エステルの酸触媒縮合反応とそれに続くケン化により高収率 (～98%) で得られる¹⁴⁾。前者は香粧品用乳化剤として広く利用されており、さらに R = C₁₆H₃₃, C₁₈H₃₇ の同族体はそれぞれキミルアルコール、バチルアルコールと称され、サメ肝油などに含まれる天然物質である。オキソカルボン酸としては、ピルビン酸 (n=0)、アセト酢酸 (n=1)、レプリン酸 (n=2) が容易に入手可能であり、特にレプリン酸は糖類から工業的に製造されている天然由来物質である。タイプ I の合成には特殊な反応装置・試薬や不活性条件を必要とせず、操作が簡単で大部分の化合物は精製も再結晶で行えることから、研究室でもワンパッチ 100g スケールで十分実施可能である。

タイプ II (19) は、工業製品である α-オレフィン由来エポキシドを反応物質として用いた場合の生成物である。縮合反応の触媒を種々検討したが、三フッ化ホウ素エーテル錯体が最適であった¹⁶⁾。この方法論の特徴は、1,3-ジオキソラン環の形成が室温という温和な条件で行える点である。また、反応物質として長鎖アルキルグリシジルエーテルを用いるとタイプ I の化合物を与えるので、熱に弱い構造を含む場合の別法としても位置づけられる。

タイプ III (20) は、長鎖カルボニル化合物と酒石酸エステルの間の縮合反応とそれに続くケン化反応により得られる¹⁵⁾。前者のアルキル基が共に長鎖の場合は「二鎖二親水基型」、いわゆる「Gemini 型」活性剤¹⁸⁾となる。

表 3 にタイプ I～III の界面物性と耐硬水性の結果をまとめた。比較のために汎用セッケンであるラウリン酸ナトリウム (21a) の値も掲載している。表中の起泡力は半微量 TK 法により、耐硬水性は改良 Hart 法により、それぞれ測定した。後者は 0.5wt% 活性剤が溶解しうる硬水の最大

図4 1,3-ジオキソラン環を有するセッケンの合成

表3 1,3-ジオキソラン環を有するセッケンの基本的な界面物性と耐硬水性

セッケン	R または R'	R''	$T_{Kp}^{a)}$ /°C	cmc ^{b)} /mM	$\gamma_{cmc}^{c)}$ /mN m ⁻¹	起泡力 ^{d)}		耐硬水性 ^{e)} /ppm	
						直後	5 分後
(タイプ I)	C ₁₂ H ₂₅	---	(18b)	<0	0.20	32.0	270	100	500
	C ₁₄ H ₂₉	---	(18c)	<0	0.046	32.0	260	130	340
	C ₁₆ H ₃₃	---	(18d)	<0	0.0080	34.0	240	210	240
	C ₁₈ H ₃₇	---	(18e)	<0	0.0050	34.0	0	0	---
(タイプ II)	C ₁₂ H ₂₅	---	(19b)	<0	0.15	33.0	280	280	420
	C ₁₄ H ₂₉	---	(19c)	23	0.032	31.0	270	270	280
(タイプ III)	C ₁₁ H ₂₃	H	(20a)	<0	3.4	26.5	20	0	330
	C ₁₁ H ₂₃	CH ₃	(20b)	<0	7.3	32.0	30	0	340
	C ₁₁ H ₂₃	C ₁₁ H ₂₃	(20c)	<0	0.090	27.5	270	270	150
(比較)	C ₁₁ H ₂₃ CO ₂ ⁻ Na ⁺		(21a)	19	20	37.5	200	190	250

a) クラフト点 (1 wt% pH12 水溶液、ただし 18e は 0.1 wt% pH12 水溶液) b) 臨界ミセル濃度 (pH12, 20 °C)

c) 表面張力低下能 (pH12, 20 °C)

d) 半微量 TK 法 (0.1 wt% pH12 水溶液、ただし 21a は 1 wt%, 20 °C, 本方法の最大起泡容積は 300 mL)

e) 改良 Hart 法 (0.5 wt% 活性剤が溶解する硬水の CaCO₃ 換算最大硬度)

硬度を CaCO₃ 換算 ppm 濃度で表示するものである。

分解性構造として挿入した 1,3-ジオキソラン環は、結果的にセッケンの水溶性、界面活性能、ならびに耐硬水性の向上に寄与することが明らかとなった。耐硬水性は疎水鎖長増加と共に低下はするが、18b, 19b, 20a,b の耐硬水性はそれらと同程度の疎水鎖長であるラウリン酸セッケンよりも優れており、300ppm 以上という数値は我が国の水道水では問題なく使用できることを意味している。二鎖二

親水基型である 20c は水溶性が良好で cmc, γ_{cmc} 共に小さく、狙い通り Gemini 型活性剤としての性質を備えている。起泡力データで注目値するのは 18e の場合である。これは他のタイプ I 同族体とは異なり、全く起泡性を示さない。この点は、起泡発泡が嫌われる精密部品洗浄などの工業用洗浄剤として適した性質である。

次にタイプ I ~ III の酸分解性の結果を図 5 にまとめた。測定方法は先のエピクロロヒドリン誘導体の場合と同様で

図5 1,3-ジオキソラン環を有するセッケンの酸分解性 (pD1, 25℃)

ある。pH 1 ではタイプⅢの分解が速いが、2 % 塩酸中ではいずれも即座に分解される。

タイプⅠについては JIS K3303 に従って人工汚染布に対する洗浄力を評価した。結果を表 4 に示す。いずれも硬度 50ppm 硬水中では指標セッケンと同程度、100ppm 硬

水中では指標セッケンを上回る洗浄力を発揮している。

さらに、タイプⅠの化合物 18b の生分解性を測定した¹⁷⁾。LAS, ラウリン酸セッケン, および 1-O-ドデシルグリセロールと共に、結果を図 6 に示す。

測定は化審法記載の方法に準拠し、大阪市下水処理場で採取・培養した活性汚泥を用いて 14 日間行った。生分解率は BOD（生物化学的酸素要求量）測定値を用いて算出した。図から明らかなように、1,3-ジオキソラン環を有するセッケン 18b は LAS だけではなくラウリン酸セッケンよりも良好な生分解性を示している。また、18b 酸分解後の水不溶性フラグメントである 1-O-ドデシルグリセロールは、さらに生分解性が優れていた。

以上のように、筆者らの開発した酸分解性セッケンは、合成が簡単であり、界面活性能や洗浄力が高いだけでなく耐硬水性にも優れ、酸分解後のフラグメントのみならずその構造自体も生分解性が良好であることから、環境保全を指向した界面活性剤として提案できるものと考えている。

筆者らが開発した第三の酸分解性活性剤も天然由来物質

表 4 1,3-ジオキソラン環を有するセッケン 18 の洗浄力

セッケン	洗浄力 ^{a)}	
	50 ppm 硬水中 ^{b)}	100 ppm 硬水中 ^{b)}
18b	76.3	75.3
18d	78.0	68.4
18e	76.2	66.4
指標セッケン ^{c)}	77.2	63.1

a) JIS K3303 準拠 (Terg-0-Tometer 洗浄機使用) セッケン 0.5 g + Na₂CO₃ 0.2 g + Na₂SO₄ 0.3 g

b) CaCO₃ 換算硬度 (Ca:Mg = 7:3)

c) オレイン酸ナトリウム 0.3 g + ステアリン酸ナトリウム 0.1 g + パルミチン酸ナトリウム 0.1 g + Na₂CO₃ 0.2 g + Na₂SO₄ 0.3 g

図 6 BOD 測定法により評価した生分解性

図7 糖類またはアスコルビン酸から誘導されるアセタール型酸分解性界面活性剤

一般的な合成法

酸分解挙動

図8 オルトエステル型酸分解性界面活性剤

から誘導したものである^{19~22)}。図7に合成した化合物群を示した。いずれも環状アセタール骨格を有しており、グルコノ-1,5-ラクトンからグルコノアミド22とグルコン酸塩23を、D-グルコサミンから対応するカルボン酸塩24とアミノ酸塩25および第4級アンモニウム塩26を、アスコルビン酸(ビタミンC)からその骨格を保持した両親媒性体27を、それぞれ酸触媒存在下での長鎖カルボニル化合物との脱水縮合反応により合成した。

これらの活性剤に関しても、基本的な界面物性、酸分解性、生分解性を評価した。その詳細は省略するが、いずれも満足すべきスペックを示している。ビタミンCは水溶性であるが、その誘導体である活性剤27は、油溶性ならびにpH感受性抗酸化剤としての応用が期待される。

本節の最後にオルトエステル型酸分解性活性剤について言及しておく。酸触媒存在下、オルトギ酸トリエチルとアルコールを縮合させるとオルトエステルが合成できるが、アルコールとして高級アルコールとポリエチレングリコールモノメチルエーテルを用いれば界面活性剤28となる

(図8)。ただし、特定の構造のものだけを得るのは難しく、通常は混合物となる。オルトエステルは弱酸性条件でも分解が起こり、アセタールの場合よりも分解フラグメントは複雑になる。最近、Hellbergらが種々のオルトエステル型活性剤の基本的界面物性、酸分解性、生分解性を詳細に検討しており^{23,24)}、これらは一般的な都市下水のpH条件下で徐々に分解するので、活性汚泥による生分解に有利であると述べている。

3.1.2 カルボン酸エステル型

分解性構造としてエステル結合も検討されている。小野・武田らは、1-O-アルキルグリセロールとプロモ酢酸、あるいは高級アルコールと酒石酸ジエチルの反応を利用して、一連のカルボン酸エステル型活性剤29-31(図9)を合成し、生分解性も含めてその性質を詳細に調査している^{25~27)}。

エステル型の特徴は、酸だけでなくアルカリによっても分解されう点である。先に述べたアセタール型同様、分解速度は活性剤ミセルの表面電荷の影響を受け、0.01Mの水酸化ナトリウム水溶液中でカチオン活性剤30が直ち

図9 カルボン酸エステル型酸分解性界面活性剤

図10 光分解性界面活性剤の例

に分解されるのに対して、アニオン活性剤 29 は 45 分を要している。また、ここに挙げた 3 種類の活性剤共、同濃度の塩酸と水酸化ナトリウム水溶液中では、後者の方が圧倒的に分解速度は速い。よって、これらのエステル型活性剤はアルカリ分解性活性剤と位置づけられよう。

なお、我が国では食品用乳化剤などとして多用されているショ糖脂肪酸エステルも、見方を変えれば分解性活性剤と捉えることもできる。

3.2 光分解型

近年は光化学分野の研究が活発であるが、意外なことに光照射を引き金に利用した分解性活性剤の報告例はそれほど多くない。図 10 に該当活性剤の構造と光分解反応を示したが、汎用活性剤であるアルキルベンゼンスルホン酸塩 (ABS) 類似構造のアルキルアリールケトンスルホン酸塩 32 は、300nm 以上の光照射により Norrish II 型反応機構により分解するが、この波長域ではタンパク質にダメージを与えないことから、その可溶化剤として利用できる²⁸⁾。もう一つは、やはり ABS 類似のジアゾスルホン酸塩 33 であり、基本的界面物性や光分解性が詳しく調べられている²⁹⁾。構造破壊に酸やアルカリなどの薬剤を投入する必要

のない光分解性活性剤は、乳化重合用乳化剤としての利用価値が高いと言われている。

3.3 その他の要因により分解するもの

これまで述べてきた以外の要因として、誰しも加熱による分解の可能性を思い浮かべるであろう。実際に、熱分解型活性剤として 2-アルコキシ-N,N-ジメチルアミン N-オキシド (34) が報告されている³⁰⁾。このアミノオキシドは中性・アルカリ性条件下では非イオン活性剤、酸性条件下ではカチオン活性剤として挙動する。150℃以上に加熱すると急速に分解してビニルエーテルを与える (図 11)。このタイプは繊維処理剤として利用した場合、その特徴が活かせるように思われる。

最後に、筆者らが開発したオゾン分解型活性剤について紹介しておく。反応剤として捉えた場合、オゾンは極めて強力なクリーンな酸化剤である。身近なところでは水処理に利用されており、最近は浄水処理のみならず高度廃水処理施設への導入も進んでいる。この点を踏まえ、オゾン酸化工程が組み込まれている下水処理を想定し、洗浄剤として使用後、積極的にオゾンで分解される活性剤をデザインした。具体的には化合物 35 のような C=C 結合を含む

図 11 熱分解性界面活性剤の例

図 12 オゾン分解性 Gemini 型界面活性剤

Gemini 型活性剤である (図 12)^{31,32)}。これらの活性剤は、少量の使用で十分な界面活性性能を示す Gemini 型の特徴が發揮されており、さらにオゾン酸化とそれに続く還元処理により速やかに低分子フラグメントに分解され生分解性も向上することから、環境保全に配慮した活性剤のプロトタイプとして提案している。

4. おわりに

ここまで化学分解性界面活性剤について紹介してきたが、紙数の都合もあり限られた情報しか提供できていないことをお許し願いたい。残念ながら、ショ糖脂肪酸エステルを別にすれば、筆者の知る限り実用化されている分解性活性剤は今のところない。しかし、冒頭で述べた分解性活性剤の開発意義に異論を差し挟む余地はなく、近未来に役立つ技術提案としてこの業界では受け入れられている。実用化には、製造コスト低減努力に加えて長期保存安定性の保証も必要であろう。

一見接着分野とは接点がないように感じられるかも知れないが、乳化剤としての応用や機能のオンオフの手法など、何か一つでも本誌読者の研究開発のヒントになれば幸いである。

参 考 文 献

- 1) K. Holmberg, 'Cleavable Surfactants' in *Reactions and Synthesis in Surfactant Systems* (J. Texter ed.), Marcel Dekker, Inc., NY, 2001; pp. 45-58.
- 2) K. Kuwamura, H. Takahashi, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **45**, 617 (1972).
- 3) B. Burczyk, A. Sokolowski, *Tenside Surf. Det.*, **15**, 68

- (1978).
- 4) D. A. Jaeger, M. R. Frey, *J. Org. Chem.*, **47**, 311 (1982).
- 5) D. A. Jaeger, T. G. Golich, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **64**, 1550 (1987).
- 6) D. A. Jaeger, J. Jamrozik, T. G. Golich, M. W. Clennan, J. Mohebalian, *J. Am. Chem. Soc.*, **111**, 3001 (1989).
- 7) A. Sokolowski, A. Piasecki, B. Burczyk, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **69**, 633 (1992).
- 8) K. A. Wilk, A. Bieniecki, B. Burczyk, A. Sokolowski, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **71**, 81 (1994).
- 9) S. Yamamura, M. Nakamura, T. Takeda, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **66**, 1165 (1989).
- 10) S. Yamamura, M. Nakamura, K. Tanaka, T. Takeda, *J. Jpn. Oil Chem. Soc. (Yukagaku)*, **40**, 104 (1991).
- 11) D. Ono, A. Masuyama, M. Okahara, *J. Org. Chem.*, **55**, 4461 (1990).
- 12) X.-P. Gu, I. Ikeda, S. Komada, A. Masuyama, M. Okahara, *J. Org. Chem.*, **51**, 5425 (1986).
- 13) D. Ono, A. Masuyama, T. Tanaka, M. Okahara, *Tenside Surf. Det.*, **29**, 412 (1992).
- 14) D. Ono, A. Masuyama, Y. Nakatsuji, M. Okahara, S. Yamamura, T. Takeda, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **70**, 29 (1993).
- 15) D. Ono, T. Tanaka, A. Masuyama, Y. Nakatsuji, M. Okahara, *J. Jpn. Oil Chem. Soc. (Yukagaku)*, **42**, 10 (1993).
- 16) D. Ono, S. Yamamura, M. Nakamura, T. Takeda, T. Tanaka, A. Masuyama, Y. Nakatsuji, *J. Jpn. Oil Chem. Soc. (Yukagaku)*, **42**, 965 (1993).
- 17) D. Ono, S. Yamamura, M. Nakamura, T. Takeda, A. Masuyama, Y. Nakatsuji, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **72**, 853 (1995).
- 18) 益山新樹, 'ジェミニ型界面活性剤の特性と応用' (界面活性剤・両親媒性高分子の最新機能) シーエムシー出版, 2005; pp. 90-103.
- 19) T. Kida, A. Masuyama, M. Okahara, *Tetrahedron Lett.*, **31**, 5939 (1990).

- 20) T. Kida, N. Morishima, A. Masuyama, Y. Nakatsuji, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **71**, 705 (1994).
- 21) T. Kida, A. Masuyama, Y. Nakatsuji, *J. Jpn. Oil Chem. Soc. (Yukagaku)*, **43**, 1086 (1994).
- 22) T. Kida, K. Yurugi, A. Masuyama, Y. Nakatsuji, D. Ono, T. Takeda, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **72**, 773 (1995).
- 23) P.-E. Hellberg, K. Bergstroem, M. Juberg, *J. Surf. Deterg.*, **3**, 369 (2000).
- 24) P.-E. Hellberg, C. G. van Ginkel, *Tenside Surf. Det.*, **41**, 278 (2004).
- 25) D. Ono, S. Yamamura, M. Nakamura, T. Takeda, *J. Jpn. Oil Chem. Soc.*, **49**, 9 (2000).
- 26) D. Ono, S. Yamamura, M. Nakamura, T. Takeda, *J. Oleo Sci.*, **53**, 89 (2004).
- 27) D. Ono, S. Yamamura, M. Nakamura, T. Takeda, *J. Oleo Sci.*, **54**, 51 (2005).
- 28) W. W. Epstein, D. S. Jones, E. Bruenger, H. C. Rilling, *Anal. Biochem.*, **119**, 304 (1982).
- 29) I.R. Dunkin, A. Gittinger, D.C. Sherrington, P. Whittaker, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 2245 (1994).
- 30) Y. Hayashi, F. Shirai, T. Shimizu, Y. Nagano, K. Teramura, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **62**, 555 (1985).
- 31) A. Masuyama, C. Endo, S. Takeda, M. Nojima, *Chem. Commun.*, 2023 (1998).
- 32) A. Masuyama, C. Endo, S. Takeda, M. Nojima, D. Ono, T. Takeda, *Langmuir*, **16**, 368 (2000).