ケイ光性界面活性剤の性質と応用

近 藤 保

東京理科大学薬学部（新宿区市ケ谷船河原町）

Fluorescent Surface-active Agents, Their Properties and Possible Applications

Tamotsu KONDO

Faculty of Pharmaceutical Sciences, Science University of Tokyo
(Ichigaya, Shinjuku-ku, Tokyo)

序 論

界面活性剤の界面および溶液中の挙動に関してはすでに数多くの研究がなされ、いろいろ興味ある知見が得られて実用上の貴重な指針を提供している。しかしなおこれらの挙動は完全に理解されたとはいえず、たとえば水-油界面における吸着や cmc 以下の低濃度水溶液中の挙動などの未解決の問題を残している。

界面における界面活性剤の挙動については、とくに水-空気界面においての研究が非常に多く、界面においての分子の吸着量の直接測定さえ行なわれている¹⁾。このような研究は放射性同位体を含む界面活性剤の利用に負うところが多い。

他方、水-油界面におけるこれらの物質の挙動についての研究は水-空気界面の場合よりも少ない。乳化のような実用面において必要なのは水-油界面における知見で、これは水-空気界面のものとは相当異なっているに違いない。しかし現在では水-油界面における研究が少ないので、水-空気界面での知見から類推を行なっている状態である。研究の少ない理由の一つは水-油界面で放射線が油により吸収されるため放射性界面活性剤の威力が発揮できないことであろう。

cmc 以下の濃度の界面活性剤水溶液中で、なんらかの形の（たとえば2分子会合のような形の）分子会合が起きていることは、とくにイオン性界面活性剤について電気伝導度測定から、かなり確定的な裏書きがされている^{2)~4)}。ところがこの測定法では水自身がかなり大きい伝導度をもっているために低濃度における伝導度の正確な値を求めることは困難である。

さて著者はかなり以前にケイ光色素と界面活性剤間の相互作用を研究していたが⁵⁾、そのとき観察した外的条件の変化に伴って起こるケイ光強度の増大や減少は非常に印象的であった。したがってケイ光強度の測定が放射能の場合に匹敵するほど鋭敏であることを考えると、界面活性剤自身がケイ光を発すれば他の手段では解明が不可能であった前述のような現象がケイ光強度測定によ

って解明できるようになりうるであろうという予想をいただくに至った。またさらにこのような物質はケイ光増白剤やケイ光探傷剤としても利用できるであろうし、他の応用も開けてくるであろう。そしてこれが動機となって以下に述べるようないくつかの化合物が合成され、性質が調べられた。しかし応用についてはまだ充分なデータがないので主として可能性について記すにとどめる。

1 合成の原理

初めに順序として合成の原理を述べる。ケイ光性界面活性剤はつぎの二つの方法によって合成が可能である。すなわち

1) ケイ光色素あるいは中間体の分子中に長鎖アルキル基を導入する方法

2) 界面活性剤分子中にケイ光性の原子団を導入する方法である。

はじめの方法で合成した化合物の例は 4,4'-ジアシルアミノスチルベン-2,2'-ジスルホン酸ナトリウム（以下 DAS と略称⁶⁾、4,4'-ビス-(2-アルキルアミノ-4-スルフェニル-1,3,5-トリアジル-6)-アミノスチルベン-2,2'-ジスルホン酸ナトリウム（以下 BATS と略称⁷⁾、および 1-アシルアミノナフタレン-5-スルホン酸ナトリウム（以下 AN と略称⁸⁾）がある。第二の方法で合成した化合物の例はアルキルアミノプロピオン酸フェニルフェニルエステル（以下 AP と略称⁹⁾）がある。

2 水溶液の性質

実際に合成された化合物が通常の界面活性剤と同様に界面活性であり、かつまたケイ光性であることを示すために、水溶液の表面張力とケイ光スペクトルを測定した結果を述べる。

2.1 水溶液の表面張力

界面活性剤の表面張力-濃度曲線はある濃度において屈折点を示し、それ以上の濃度ではほぼ一定値の表面張力を与える。屈折点に対応する濃度は cmc である。こ

図-1 DAS 水溶液の表面張力 (70°C)

れとまったく同じ挙動をケイ光性界面活性剤が示すことはつぎの図-1-3 で明らかである。なお表面張力はすべて滴重法を用いて測定した。図中の化合物の略称のあとの数字は長鎖疎水基中の炭素原子数を意味する。DAS-8 では表面張力曲線上に屈折点が現われていないが、もっと高濃度で電気伝導度測定を行なった際には屈折点が認められている⁶⁾。いま図の屈折点を cmc とすると、DAS についてそれらの値は DAS-14 では 0.8×10^{-3} mol/l, DAS-12 で 1.7×10^{-3} mol/l, DAS-10 で 5.2×10^{-3} mol/l, DAS-8 で 12.2×10^{-3} mol/l となる。したがって cmc の値は疎水基の炭素原子数によってほぼ等比級数的に変化することがわかる。cmc の対数と疎水基の長さとの関係は実験式 $\log \text{cmc} = -0.214 N - 0.17$ となる。ここで N は疎水基中の炭素原子数である。このような関係は通常の界面活性剤についてはよく知られているものである。

DAS を変形した BATS の水溶液の表面張力曲線も同じような挙動を示す⁷⁾。ただ分子量が大きいため DAS より水に対する溶解度が小さい。

図-2 は AN 水溶液の表面張力曲線で、いずれも界面活性剤に特有な挙動が現われている⁸⁾。ただこの場合には疎水基の炭素原子数が多いほど表面張力低下能力は小さくなっている。これはおそらくナフタリン核が疎水基の役目をするので疎水基中の有効炭素原子数が約 4 個分だけ増大するためと考えられる。一般の界面活性剤の場合

図-2 AN 水溶液の表面張力 (50°C)

図-3 AP 水溶液の表面張力 (60°C)

合にも表面張力低下能が最大になるのは疎水基中の炭素原子数が 12 個付近で、それ以上疎水基が長くなると cmc は小さくなるが表面張力低下能が減少する。

表面張力曲線の屈折点を cmc とすると、AN-12 で 1.5×10^{-4} mol/l, AN-10 で 6.6×10^{-3} mol/l, AN-8 で 2.7×10^{-1} mol/l となる。この場合にも cmc の対数と疎水基中の炭素原子数 N の間には直線関係がある。すなわち $\log \text{cmc} = -0.80 N + 5.87$ の実験式が成立する。

図-3 に示したのは AP 水溶液の表面張力曲線である。これらの化合物は純水には不溶性なので酢酸々性の水溶液として表面張力を測定してある⁹⁾。

AP-10 は測定した濃度範囲では屈折点を示さなかったが、AP-12 および AP-16 では明りょうな屈折点が観測された。この点に対応する濃度を cmc とするとその値は AP-16 で 3.6×10^{-3} mol/l, AP-12 で 4.7×10^{-3} mol/l となる。

2.2 ケイ光スペクトル

水溶液のケイ光スペクトルの極大強度を示す波長はどの系列の化合物に対しても疎水基中の炭素原子数には無関係であった。ケイ光スペクトルを得るに用いた励起光の波長はそれぞれの化合物の紫外外部吸収スペクトルの極大吸収波長に近い。

図-4-6 にいくつかの化合物のケイ光スペクトルを示した。

DAS にトリアジン環を導入した BATS のケイ光ス

図-4 DAS-10 メタノール溶液のケイ光スペクトル⁹⁾
(DAS-10 濃度: 1.7×10^{-4} mol/l)

図-5 AN-10 水溶液のケイ光スペクトル⁹⁾
(AN-10 濃度:)

図-6 BATS-6 水溶液のケイ光スペクトル⁷⁾
(BATS-6 濃度: 1.0×10^{-4} mol/l)

ペクトルは長波長側に移動し、ケイ光強度の極大は 440 mμ 付近に見られる。このことはケイ光増白剤への応用を考える場合に重要である。なお 図-6 には BATS-6 のケイ光スペクトルが示してあるが、これはもっと長い疎水基を持つ化合物の水に対する溶解度が小さいためである。

AP のエタノール中におけるケイ光スペクトルの極大を示す波長は 470 mμ である⁹⁾。

3 可能な応用例

前節においてケイ光性界面活性剤溶液の性質を述べたので、今度はこれらの化合物の可能な応用面について考えてみよう。

3・1 基礎研究における応用

界面に配向吸着された分子がケイ光を発すれば、そのケイ光強度を測定することにより吸着量を求めることができる。水-油界面における吸着量の直接測定はこのようなして可能となるであろう。ただ測定されたケイ光強度は一般に界面に吸着した分子よりのものと水中に溶解した分子からのものを含むから、界面に吸着されない界面不活性同族列化合物の同濃度溶液についてあらかじめ同一条件でケイ光強度測定を行なっておいて、その値を界面活性化合物の測定値からさし引いて補正をする必要

がある。この種の実験については目下著者の研究室で検討しつつある。ケイ光性界面活性剤の中には DAS のように光照射によってシス⇌トランス異性化を起こし、しかもケイ光性なのはトランス形のみであるような化合物があるが、このような化合物は上記の目的には不適当である。

溶液中において界面活性剤分子が cmc よりもかなり低濃度で会合している証拠があることはすでに指摘した。この現象をケイ光強度測定によって追跡することが可能である。一般に水溶性ケイ光物質は濃度を増すとケイ光強度が低下するが、これは水中で分子会合が起きるためと考えられている。これとまったく同じような現象が AN 水溶液についても見られる¹⁰⁾。すなわち、水中において AN 濃度が非常に小さいときにはケイ光強度が濃度に比例して増加し Lambert-Beer 型の法則に従うが、濃度が増すにつれてこの直線法則から偏りする。この偏りが起きる濃度は cmc よりも小さく、溶液中でなんらかの変化が生じたことを示唆している。この濃度に対する塩の効果から考えて、直線法則からのずれは分子会合によるためらしい。実際に会合が起きていることを確かめるには他の手段を併用する必要があると思われる。

最近ケイ光染料の非常に低濃度における会合現象が高分解能 NMR によって行なわれている¹¹⁾。濃度が通常の NMR 測定よりも低いので積算計を用いて多数回の scanning を行なった結果、明らかな会合を認めた。これと同じ方法を用いて AN の NMR 測定を目下行ないつつある。ただ AN は染料に近い構造をもっているでそれだけでも会合性を示すことが予想され、したがってもし実際に会合が確認されても、その原因は染料としての会合性と界面活性剤としての会合性が重なり合ったためと考えられる。そこで AN の基本骨格である Laurent 酸ナトリウムの会合性を検討しておく必要がある。

図-7 (a) と (b) はそれぞれ AN と通常の脂肪酸セッケンの水溶液から作った気ホウを紫外線ランプの照明下に撮影した写真である。(a) と (b) の著しい差は前者

(a) AN 水溶液から作った 気ホウ (b) ラウリン酸ナトリウム水溶液から作った気ホウ

図-7

では AN の発するケイ光のためにアワの輪郭が明りょうであるが、後者ではランプの光の反射光のみなので輪郭は不明りょうである。ケイ光性界面活性剤水溶液から作った気ホウは排液が進行して膜が薄くなり、遂に破裂するまでケイ光が観察できる。すなわち通常の界面活性剤水溶液のアワの場合に見られる、排液が進行した後の黒膜は存在しないように思われる。もっともこれは紫外線下においての話であるが、それにしてもケイ光性界面活性剤を用いてホウ膜の研究を行なえばなにか新しい知見が得られるように思われる。

その他の可能な応用面としては生物学や医学分野における大きい吸着能力と強いケイ光を利用したトレーサー的な利用が考えられる。

3.2 実用面における応用

ケイ光性物質をいろいろ実用的に利用することは古くから行なわれている。これらの物質に強い界面活性性を与えれば吸着能力が著しく増大するので、それが長所となるようなときには大きい威力を発揮するものと思われる。

わが国では十数年前から合成洗剤中にケイ光染料を添加し、白色布上に吸着された染料の発する青味を帯びたケイ光によって布をより白く見せることが広く行なわれている。この場合添加されるケイ光染料はスチルベン系のものがおもなようで添加量もかなり多い。そのため望ましくない点もいくつか見られる。すなわちコスト高となり、また白色布上に吸着した染料が変質して布を汚染することもあるようである。

このような欠点を除き少量で効果を現わす可能性が DAS によって与えられる。表-1 は無ケイ光のモメン布に種々の条件下で DAS を染色させ、その布のケイ光強度を判定した結果の一部である⁶⁾。

表-1 染色布のケイ光強度

染色温度 (°C)	DAS-2	DAS-8	DAS-10	DAS-12	DAS-14
40	±	±	+	+	+
60	±	±	+	++	++
95	±	±	+	++	++

±: わずかにケイ光が認められる, +: ケイ光が明りょうに認められる, ++: それ以上にケイ光が強い

上記の結果は染色濃度 1% owf, ボウ硝 10% owf, 浴比 1: 50 でそれぞれの温度において 3 hr 染色を行ない、布のケイ光の強さを紫外線照射下で肉眼的に判定したものである。DAS-2, DAS-8 で処理した布はほとんどケイ光を示していないが、これらの化合物のモメンに対する親和性が小さく、また水溶性が大きいためと考えられる。DAS-10 以上の化合物では明らかにモメン布に対する染着が大きいためケイ光強度が大きくなっている。

図-8 モメン布上の DAS-12 のケイ光スペクトル

図-8 には DAS-12 で染色したモメン布のケイ光スペクトルを示す。

ケイ光強度の極大波長はメタノール溶液中と同じく 406 mμ である。しかし増白効果はほとんどない。一般に繊維のケイ光増白作用には 430~500 mμ のケイ光を発する化合物が効果的であるといわれている¹²⁾ので、このような結果もやむをえないかも知れない。しかし図-6 に示したように BATS のケイ光スペクトルは 440 mμ 付近に極大を持つのでかなりの増白効果が期待できる。これについては目下染色試験を計画している。

物体に傷があるかどうかを検査することは探傷といわれており、鋳鉄、鋼鉄、各種合金、ガラス、プラスチックなどのいろいろの材料や、これらの材料から作られた各種の製品の傷を調べることは大切な問題である。この傷の検査が非破壊的に行なえればつごうがよい。非破壊検査法の一つにケイ光をトレーサーに用いた方法があり、ケイ光探傷法といわれている。この方法は傷の部分にケイ光物質の吸着膜をつくり、これを紫外線下で観察して傷を探し出す。吸着能力の大きいケイ光性界面活性剤はケイ光探傷剤としても適当と考えられる。

終わりにケイ光性界面活性剤の研究に当たり種々御援助をいただいたライオン油脂株式会社研究所に感謝する。

(昭和 42 年 12 月 6 日受理)

文 献

- 1) 村松, 佐々木ら, コロイド化学討論会講演, 札幌 (1967)
- 2) K. Meguro, T. Kondo *et al.*, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **30**, 760 (1957)
- 3) P. Mukerjee, K.J. Mysels, C.I. Dulin, *J. Phys. Chem.*, **62**, 1390 (1958)
- 4) J.S. Clunie, J.F. Goodman, P.C. Symons, *Trans. Faraday Soc.*, **63**, 754 (1967)
- 5) 近藤, 油化学, **8**, 181 (1959)
- 6) 近藤, 岡川, 永山, 工化, **68**, 2125 (1965)
- 7) 武者, 岡川, 近藤, 永山, 日化投稿予定
- 8) Y. Musha, A. Okagawa, T. Kondo, M. Nagayama, *Bull. Chem. Soc. Japan*, in press
- 9) 武藤, 近藤, 永山, 油化学, **15**, 26 (1966)
- 10) 武者, 近藤, コロイド化学討論会講演, 札幌 (1967)
- 11) D.J. Blears, S.S. Danyluk, *J. Am. Chem. Soc.*, **89**, 21 (1967)
- 12) 吉田, 高分子, **5**, 274 (1956)