総 説

界面活性剤の新しい機能

浜 中 博 義

東邦化学工業(株)界面活性剤研究所
(東京都葛飾区東四ツ木 2-21-13)

New Functions of Surfactants

Hiroyoshi HAMANAKA

Surfactant Research Laboratory, Toho Chemical Industry Co.
(21-3, 2-chome, Higashiyotsugi, Katsushika-ku, Tokyo)

1 はじめに

極性基と非極性基の両方が分子内で適当な均衡を保って共存している界面活性剤は、そのために、単一相、多相のいずれの系へ添加された場合にも良く相溶し、乳化性、分散性、起泡性、浸透性、吸着性及び配向性等の通常言われる界面活性性能を発揮する。そして、少量の添加で目的の性能を出し得るという長所がコスト面の上昇をほとんど伴わずに作業性を改善できる有益な手段として認識され、繊維、紙、金属、機械、石油、農業、肥料、土木建築、塗料、インキ、プラスチックから化粧品、食品、医薬品に至る産業界の大半の分野での生産及び使用時の有用な添加剤となり、今日まで多く貢献してきている。社会は多様化と複合化の時代に突入し、一方で資源の枯渇が心配されている現在、界面活性剤にさらに新しい機能を要求する声も増している¹⁾。

それにこたえるには、新しい界面活性剤を合成した時にその構造が示す固有な性質をいち早く見いだすことに心がけると共に、従来からある界面活性剤の性質についてもより深く追求し、積極的に他の分野への応用をはかるべく努力することであると考えている。

以下に、これまでの分野での研究成果等をおり込みながら、機能性添加剤として工業的に利用されつつある界面活性剤の興味ある例を二、三紹介する。

2 界面活性性能を同時に必要とするもの

界面活性剤をある目的のために機能性添加剤として使用する際、そのもの自身のもつ界面活性性能も同時に必要とされる場合と、むしろ界面活性性能が減衰した状態が望ましい場合と、界面活性性能の有無にはほとんど関係しない場合の三つに分類される。はじめに、界面活性性能

を同時に必要とする機能性添加剤について述べる。

2.1 機能発現型添加剤

界面活性剤構造よりなる化合物が新機能を有するものである、いわゆる機能発現型添加剤の例としては、相間移動触媒、ミセル触媒等の触媒が代表に挙げられる。

それらについては、幾つかの成書及び総説^{2)~4)}があるので、詳しい説明は省くが、これまでに実際の工業面で利用されてきた相間移動触媒としては、Starks がハロゲン置換反応での機構を示したテトラブチルアンモニウム=ブロミド (TBAB) のような対称構造の第四級アンモニウム塩型カチオン界面活性剤が圧倒的に多く⁵⁾、医薬、農薬、香料等の製造に幅広く用いられている。

置換反応では、ベンジル基を有する第四級アンモニウム塩は TBAB のような対称構造のテトラアルキル基よりなる第四級アンモニウム塩に比べて、触媒性能はやや劣っているようであるが⁶⁾、ベンジル基と長鎖アルキル基をもつ、乳化、分散性の良いベンザルコニウム塩型のカチオン界面活性剤が下記に示した 3,4-ジクロロ-1-ブテン (3,4-DCB-1) から 2-クロロブタジエン (2-CB) を導く脱離反応の触媒として有効であり、実際に、不燃性のクロロプレンゴムの製造におけるモノマー取り出し工程での生産性向上でも大いに役立っている⁸⁾。

この場合、ベンザルコニウム塩を使用すると、反応効率が良くなるだけでなく、Markovnikov の法則に基づく脱離がより正確に行われるので、副生成物の 1-クロロブタジエンの混入が少なくなり、良質なゴムができるという長所がもたらされる。

一方、ミセル触媒の工業的な応用としては、ポリエステル、綿などの風合改良を行うジョーゼット加工やシル

ケット加工の促進剤がある^{10),11)}。例えば、ポリエステル繊維のアルカリ減量加工について述べると、次のような処理条件の下でベンジルドデシルジメチルアンモニウムクロリド (LDMBAC) と TBAB をそれぞれ添加して、実施した結果を 表-1 に示したが、界面活性能の大きい LDMBAC の方が TBAB より数段性能が勝っており、実際面での作業性の改善にも大いに役立っている。

重量比; ポリエチレンテレフタレートタフタ: 1%
NaOH 水溶液=1: 85
触媒添加量; 0.05%, 0.10% (対 1% NaOH 水溶液)
反応温度及び時間; 95°C, 30 min, 60 min
処理液の回転速度; 30 rpm

表-1 ポリエステル繊維の減量率

使用 触 媒	95°C, 30 min 処理	95°C, 60 min 処理
触 媒 無 添 加	0.5%	1.8%
LDMBAC 0.05% 添加	9.0	20.0
" 0.10% 添加	17.0	33.8
TBAB 0.05% 添加	3.2	4.1
" 0.10% 添加	3.6	4.6

ただし、減量率 = $\frac{\text{初期重量} - \text{処理後重量}}{\text{初期重量}} \times 100$ である。

ミセル触媒の繊維工業へのもう一つの応用である綿のシルケット加工では、精練工程と組み合わせる必要もあって、アニオン界面活性剤も使用されている¹²⁾。

なお、相間移動触媒の研究では、前述の第四級アンモニウム塩型カチオン界面活性剤のほかに、第四級ホスホニウム塩型カチオン界面活性剤¹³⁾、界面活性クラウンエーテル^{13),14)}等の非イオン界面活性剤、アミンイミド型の半極性界面活性剤¹⁵⁾、 α, ω -型両性界面活性剤¹⁶⁾などが報告されているが、高価なこともあり、実用化されていない。相間移動触媒の特異な例では、筆者らが先ごろ合成した α, ω -型カチオン界面活性剤のベンジル $\{\omega-[N'$ -ベンジル- N'' -(2-ヒドロキシ-2-フェニルエチル) アミノ] アルキル $\}$ (2-ヒドロキシエチル) (2-ヒドロキシ-2-フェニルエチル) アンモニウム=クロリド 塩酸塩 (化合物 a) は水に不溶で、界面活性能をほとんど示さず、ハ

図-1 α, ω -型カチオン界面活性剤の触媒機構

ロゲン置換反応の相間移動触媒やポリエステルの減量加工におけるミセル触媒の機能を全く有しないが、前述の 3,4-DCB-1 から 2-CB をつくるような脱離反応の触媒としてのみ選択的に作用するということがわかった¹⁷⁾。

この場合の触媒機構としては、Regen の提唱した三相界面反応の固定化触媒に近い状態で化合物 a が有機相と水相の間に存在し¹⁸⁾、第四級アンモニウム基の部分が水相側で Cl^- イオンを OH^- イオンと交換した後、有機相側で、図-1 のような四点中心型の遷移状態を通して 3,4-DCB-1 から H と Cl を同時に引き抜くものと推定される。

2.2 機能付与型添加剤

界面活性剤構造に対してもう一つ別の機能をもつ原子団、または基を連結させた機能付与型添加剤としては、例えば、イオン型もしくは非イオン型界面活性剤にビニル基、アシル基、アクリル基、メタクリル基等の重合反応性基を連結させた構造の反応性界面活性剤がある^{19),20)}。それらを乳化重合剤として使用すると、原料モノマーと結合して、安定なエマルションを導くが、同時に、でき上がった高分子製品からのブリードがなくなるために、耐熱性、耐水性の改善に役立つ。

また耐水性の改善では、所期の目的に使用後、界面活性性能が失われた方がよい場合があり、分解性界面活性剤が望まれている。最近の報告では、入道らの合成したブロック化イソシアナート型の熱分解性界面活性剤（化合物 b）²¹⁾や Jaeger らの合成した酸分解性の界面活性剤（化合物 c）がある²²⁾。また、Yamauchi らの合成したスルホニウム塩（化合物 d）はアルカリ条件下で分解して、メチル化試薬として作用するものであり、反応原料になる界面活性剤ということで、さらに興味深い²³⁾。

一方、染料の乳化分散には古くから界面活性剤が使われているが、Imae らは染料自身が界面活性性能を有するもの（化合物 e）を合成しており²⁴⁾、これも一種の機能付与型添加剤と見ることができる。

2.3 機能代替及び機能補助型添加剤

ソルビタン脂肪酸エステル (Span) やモノグリセリドは古くから食品乳化剤としてパンやクリームの製造に用いられてきたが、Chung らは先ごろショ糖脂肪酸エステルやエトキシ化モノグリセリドが製パン材料の小麦粉脂質に一部代替し得るということを調べている²⁵⁾。川島らは本来、バクテリアの栄養となるポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル (Tween) をカーバマート系の農薬と共に使用すると、殺菌力が增強されるということを調べており²⁶⁾、その組み合わせでは、Tween は機能補助型の添加剤として作用している。

一方、界面活性剤と水溶性高分子の混合系の諸性質に関する研究も以前から行われており^{27), 28)}、新しいところでは、アニオン界面活性剤の 2-スルホナト脂肪酸メチル=ナトリウムや非イオン界面活性剤のドデシル=ポリオキシエチレン=エーテルの水溶液中へポリビニルアルコールを添加した時の溶液粘度の変化や可溶性能に対する影響等が調べられている^{29), 30)}。これに関連して、筆者らは逆にポリビニルアルコールの水溶液中に半極性界面活性剤のジ (グリセリン) ポラート・エチレンオキシド付加体の脂肪酸エステル (化合物 F) を添加した系について、水性接着剤としての性能を追求した。

その結果、ポリビニルアルコールの水溶液そのものに比べて著しく初期接着性が向上し、かつ、接着力も強まることがわかった³¹⁾。これも機能補助型添加剤の一例であろう。

また、最近では、石油の二次、三次回収の必要から、

採油パイプを地下二、三千メートルの深さまでうめ込むことが多くなっているが、その際、嫌気性の硫酸還元菌がつくり出す H_2S による腐食が問題になり、現在、カチオン界面活性剤やある種のアルデヒドを殺菌剤として使用したり、アミン類を腐食防止剤として添加することが日々行われている³²⁾。筆者らはモデル実験として 5% 食塩水溶液に 500 ppm の H_2S を吸収させた腐食液とクロシンとの間に界面をつくり、両相に溶ける新規な非イオン界面活性剤の 1-ドデシル-4-メチル-3,6,7,8-テトラヒドロ-1,5-ジアゾシン-2-オン (化合物 G)³³⁾ をそれぞれ 30, 50, 100 ppm 添加した後、JIS G-3439 号に規定する 1"×1"×0.1" の継目無し鋼管を浸漬させ、7 日間静置した時の防食率を調べた。また、嫌気性菌用液体培地を使用して、化合物 G の硫酸還元菌に対する抗菌力を測定した。

結果を表-2 に示したが、化合物 G は腐食防止剤としても、殺菌剤としても有効であり、それぞれの機能を相互に代替もしくは補助する複合型の作用薬剤として、近い将来、役立つものと期待している。

表-2 1-ドデシル-4-メチル-3,6,7,8-テトラヒドロ-1,5-ジアゾシン-2-オンの腐食防止性と抗菌性

添加量	防食率 ^{a)}	硫酸還元菌 ^{b)} の発育状態
30 ppm	87.1%	±
50	90.0	—
100	92.4	—

a) 防食率は $\frac{\text{鋼管(ブランク)の重量減少}-\text{鋼管(添加剤使用)の重量減少}}{\text{鋼管(ブランク)の重量減少}} \times 100$ で計算した。

b) 硫酸還元菌は、Desulfovibrio desulfuricans IFO-13699 を使用した。

3 界面活性性能の減衰を利用するもの

これまでの例では、界面活性剤を機能性添加剤として使用するにあたり、そのもの自身のもつ界面活性性能も大いに必要とする場合が多かった。ここでは、界面活性性能が弱められた状態で使われる機能性添加剤の例を示す。

金属めっきには、光沢めっきのほかに、サテン状の表

面をつくって光を拡散させるめっき法があるが、従来、この種のものはなし地めっきと称し、めっき面に対してサンドブラスト、ブラッシング、ホーニングなどの機械的処理を行うことが工程上必要であった。

このなし地めっきと同様の表面仕上がりをめっき浴の中だけでなし得るようにしたのが、西独ヘンケル社で開発されたペロアニッケルめっき法と呼ばれる新しいサテンめっき技術であり、根本には、界面活性剤の曇り点現象が利用されている³⁴⁾。すなわち、硫酸ニッケル、塩化ニッケル、ホウ酸、サッカリンなどを溶解させた電解液中に基礎光沢剤である *N*-アセチル-*o*-トルエンスルホンアミドと曇り点 20~30°C の非イオン界面活性剤を添加して、はじめに、曇り点以下の温度で均一透明な溶液をつくる。つづいて、温度を高め、液温を曇り点以上にした後、被めっき材を投入すると、生じた不透明粒子がカソード表面に付着したり、離脱したりする間に直径 2~30 μm のマークが次々と写し出され、サテンめっきが完成する。

写真-1 に、通常の光沢ニッケルめっき仕上げによる成型物と非イオン界面活性剤のポリオキシエチレン=ポリオキシプロピレン=エーテルを使用したサテンニッケルめっき仕上げによる成型物とを対比させて示した。本例などは、界面活性剤の一般的な性質を優れた機能として展開させた代表的なもので、応用面での価値は高い。

写真-1 ニッケルめっき成型物
左側は光沢めっき仕上げによるものであり、右側は非イオン界面活性剤を使用したサテンめっき仕上げによるものである。

写真-1 ニッケルめっき成型物

4 界面活性能に無関係なもの

合成繊維、プラスチックなどの静電気障害を取り除くべく作用するものとしては、各種のイオンもしくは非イオン界面活性剤を応用した表面塗布型帯電防止剤及び内部練り込み型帯電防止剤が古くから知られている³⁵⁾。

また、電子複写紙、静電記録紙用の導電化剤では、ポリ(ベンジルトリメチルビニルアンモニウム=クロリド)やポリ(スチレンスルホン酸)等のイオン型の高分子界面活性剤が用いられている³⁶⁾。しかしながら、それらのものの機能発現に際しては、表面での吸着、配向、あるいはまた、内部から表面への移行というような界面活性

剤としての性質も少なからず必要であった。

最後に、界面活性能にはほとんど無関係に作用する機能性添加剤の一例として、前二者と同じ電気特性改良剤に属するプラスチックサーミスター助剤を選び、説明する。

プラスチックサーミスターは、基剤となる熱可塑性樹脂の中に導電キャリアーを分子分散させることによってつくられるもので、特に広い空間、面積にわたっての平均的温度の検知や複雑な面をもつものの表面温度の測定に効力を発揮し、現在、電気毛布や火災報知機などで実用化されている³⁷⁾。図-2 は、その一つであるナイロンサーミスターの内部構造を示したものであるが、感熱層である 12-ナイロン中には導電キャリアーとして相溶性の良い非イオン界面活性剤が練り込まれており、その導電性は大きな温度依存性を示す。温度の低い間は感熱層の電気抵抗が高いために、ヒーター線に電流を流すと同時に発熱するが、温度が高くなると、感熱層の抵抗値が下がり、導電性が増す。したがって、これを検知線に感知させて、即ヒーター入力に応答させるようにすれば、電熱部材全体の温度を一定温度以上に上昇させない仕組みができて上がる³⁸⁾。

図-2 ナイロンサーミスターの内部構造

図-3 に、2・3 で石油採油用殺菌剤兼腐食防止剤として紹介した化合物 G を 3% 練り込んだ 12-ナイロンのインピーダンス-温度曲線を示したが、温度の上昇と共に導電性が増して行くのがわかる。このように、プラスチックを有機半導体へと変化させ得るものとしては、同じように分子内に C=N 結合を有するイミダゾリン系の化合物が他に知られている³⁹⁾。

こうして見ると、プラスチックサーミスターとしての

図-3 12-ナイロンのインピーダンス-温度曲線

機能を満足させる添加剤は、帯電防止剤や導電化剤のように親水基の部分の電気伝導性がはじめて強いものでは用をなさないが、しかし極性基がなければ、導電性付与というその役目を果たすことができない。また、絶えず行われる熱変化の繰り返しに対しても基剤であるプラスチックとの相溶性が損われず、常に同一の電気特性-温度曲線を再現しなければならないので、疎水基のような非極性部分も分子中にあった方がよい。したがって、この種の添加剤は界面活性能を利用して働くものではないが、界面活性剤構造であることの必要性は大いにあると思われる。

5 おわりに

本稿では、界面活性剤の応用研究の中から比較的新しい機能として取り上げられたものについて、主として工業的に利用されつつある化合物を中心に、本来の性質である界面活性能と関連させながら解説したが、冒頭に述べたような多様化の時代は機能性添加剤についても例外ではなく、相間移動触媒として説明した TBAB が、全く異分野の新型電池電力貯蔵システム⁴⁰⁾の一つである亜鉛-臭素電池の機能妨げとなる突起物の防止に役立つことなどが最近の報道に見られ⁴¹⁾、今後より一層幅広い目をもたなければならないと痛感させられている。

今回は、紙面の都合もあり、化合物とその用途の紹介にとどまったが、不十分な点についてはお詫びしたい。

なお、また機会があれば、専門の方々の御意見を承わりつつ、機能性添加剤としての界面活性剤の研究の取り組み方や志向性についてまとめて見たいと考えている。

(昭和 59 年 7 月 2 日受理)

文 献

- 1) 桑村常彦, 油化学, **31**, 793 (1982)
- 2) W.P. Weber, G.W. Gokel, "Phase Transfer Catalysis in Organic Synthesis", Springer-Verlag, New York (1977)
- 3) C.M. Starks, C. Liotta, "Phase Transfer Catalysis", Academic Press, New York (1978)
- 4) 木瀬秀夫, 妹尾 学, 有合化, **35**, 448 (1977)
- 5) 太垣和一郎, 有合化, **36**, 931 (1978)
- 6) 小田良平, 表面, **17**, 314 (1979)
- 7) C.M. Starks, *J. Am. Chem. Soc.*, **93**, 195 (1971)
- 8) 福永公寿, 井手 茂, 森 道德, 木村 允, 日化, **1977**, 1379
- 9) J.B. Campbell, R.E. Tarney, *US Pat.*, 3,981,937 (1976)
- 10) 坂本 誠, 加工技術, **14**, 6 (1979)
- 11) 寺島治良, 南 悦夫, 竹下大三郎, 繊維, **18**, 46 (1966)
- 12) 橋本 昭, 加工技術, **18**, 664 (1983)
- 13) 桑村常彦, 河内映昌, 油化学, **28**, 195 (1979)
- 14) P.L. Kuo, M. Miki, I. Ikeda, M. Okahara, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **57**, 227 (1980)
- 15) 亀山栄一, 油化学, **27**, 197 (1978)
- 16) 蒲 康夫, 鈴木 洋, 油化学, **32**, 480 (1983)
- 17) 浜中博義, 後藤忠夫, 脇田雅元, 矢戸 隆, 第 20 回油化学討論会・油化学研究発表会講演要旨集, p. 87 (1981)
- 18) S.L. Regen, *J. Am. Chem. Soc.*, **97**, 5956 (1975)
- 19) 藤田 茂, 村山浩一, 金田豊人, 原田 享, 上田敏夫, 特許公告, 昭 54-41543
- 20) 谷内 障, 佐伯周二, 鈴木直文, 特許公告, 昭 59-11331
- 21) 入道尊則, 中尾勝明, 南 悦夫, 油化学, **28**, 909 (1979)
- 22) D.A. Jaeger, M.R. Frey, *J. Org. Chem.*, **47**, 311 (1982)
- 23) K. Yamauchi, Y. Hisanaga, M. Kinoshita, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. I*, **1983**, 1941
- 24) J. Imae, C. Mori, S. Ikeda, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. I*, **78**, 1359 (1982)
- 25) O.K. Chung, Y. Pomeranz, K.F. Finney, M.D. Shogren, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **55**, 635 (1978)
- 26) 川島和夫, 竹野恒之, 油化学, **31**, 163 (1982)
- 27) 丸田 巖, 日化, **83**, 782 (1962)
- 28) 齊藤修二, 油化学, **12**, 133 (1963)
- 29) 須沢利郎, 西田健次, 油化学, **30**, 877 (1981)
- 30) 岩垂芳男, 油化学, **32**, 102 (1983)
- 31) 浜中博義, 吉田智佑, 日本特許 1,125,731 (1983)
- 32) 大島宣夫, 瀬川康雄, 表面, **21**, 233 (1983)
- 33) 浜中博義, 第 17 回油化学討論会・油化学研究発表会講演要旨集, p. 14 (1977)
- 34) G. Michael, *Metalloberfläche*, **10**, 345 (1971)
- 35) 浜中博義, "新界面活性剤総合資料集", 経営開発センター出版部 (1980) p. 700
- 36) シーエムシー編, ファインケミカル, **10**, 3 (1981)
- 37) 山元一正, 下間 亘, プラスチックス, **20**, 28 (1969)
- 38) 竹内 正, 生田 達, 仲田勝晴, 工業材料, **25**, 81 (1977)
- 39) 下間 亘, 溝口 昭, 清水寿夫, 特許公告, 昭 46-10970
- 40) 小沢文夫, 電子技術総合研究所彙報, **47**, 571 (1983)
- 41) 日刊工業新聞, 昭和 58 年 5 月 3 日号