化学分解性界面活性剤の開発

Development of Chemocleavable Surfactants

小野 大助

大阪市立工業研究所 生物・生活材料研究部
化粧品材料研究室

〒536-8553
大阪市城東区森之宮 1-6-50

Daisuke ONO
Cosmetic Materials Lab, Biomaterial and
Commodity Chemicals Research Division,
Osaka Municipal Technical Research Institute
1-6-50 Morinomiya, Joto-ku, Osaka 536-8553, Japan

論文要旨：界面活性剤は、洗剤、塗料、トイレタリーや医薬品など様々な用途で利用されている。最近では、より優れた界面物性を有する界面活性剤、二次的な機能を有する複合機能型活性剤、あるいは、地球環境保全に配慮を加えた活性剤などの開発が望まれている。このため、界面活性剤としての本来の機能を果たした後、酸や光などのできるだけ温和な外的因子を引き金として分解が起こり界面活性が消失する機能を備えた化学分解性界面活性剤の開発に興味をもたれている。本稿では、1-O-アルキルグリセロールから1,3-ジオキソラン環を分子内に有する酸分解性カルボン酸塩型界面活性剤とエステル型化学分解性界面活性剤を特殊な試薬や装置を用いることなく、簡便な操作により合成した。これらは、良好な界面物性を有し、酸性またはアルカリ条件下で、非界面活性成分に分解した。また、微生物による生分解性は、ドデカン酸ナトリウムよりも優れていた。乳化重合反応で乳化剤として用いた場合、反応終了後、酸またはアルカリを添加することにより、乳化系を解消でき塩濃度の低い純度の高いポリマーを容易に単離することができた。さらに、洗浄力についても検討した。

Abstract: Surfactants are used in many applications, such as detergents, paints, toiletries and pharmaceuticals. The development of surfactants with excellent surface-active properties, additional functions, or good biodegradability has been desired. Therefore, chemocleavable surfactants, which decompose to give nonsurface-active species or other surfactants with different properties after fulfilling their original functions, have become the focus of great interest in the field of surfactant chemistry. In this review, chemocleavable surfactants bearing a 1,3-dioxolane ring or ester group were prepared from 1-O-alkylglycerols without any expensive reagents or special equipment. We clarified that they have good surface-active properties, and the decomposition function under acid or alkali conditions. Their biodegradabilities were higher than that of sodium dodecanoate. We used these surfactants as emulsifiers in emulsion polymerization. After the reaction, the emulsifier was decomposed by the addition of HCl or NaOH. And then the polymer was obtained easily. We discussed their detergency for clothes.

Key words: Chemocleavable surfactant, 1-O-alkylglycerols, Biodegradation, Detergency, Emulsion polymerization

1 はじめに

界面活性剤は、洗剤や化粧品に使用されるように最も身近な化学物質の1つであるとともに、多岐にわたる工業分野において様々な用途で利用されており、産業活動を表裏から支える重要な機能性物質である。最近では、

より優れた界面物性を有する界面活性剤、二次的な機能を有する複合機能型活性剤、あるいは、地球環境保全に配慮を加えた活性剤などの開発が望まれている。有機反応や高分子合成の分野では、界面活性剤集合体は有用な反応媒質の1つである。しかし、乳化系のままでは反応生成物の単離が困難であったり、反応物中に界面活性剤が残存していると生成物の品質が低下するなどの問題点がある。このため、乳化、可溶化、ミセル触媒のような

連絡者：小野 大助
E-mail : daiskono@omtri.or.jp

界面活性剤としての本来の機能を果たした後、酸や光などのできるだけ温和な外的因子を引き金として分解が起こり界面活性機能が消失する機能を備えた化学分解性界面活性剤の開発に興味をもたれている。例えば、乳化重合に適した分解性活性剤が開発できれば、重合反応終了後、活性剤を分解させることにより乳化系がすみやかに解消され、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向上させることが可能となる。また、洗浄剤として用いた場合、使用後、分解することにより有機物を大部分除去できるので、排水処理が容易となる。これまで主に系のpHを調整することにより分解可能なアセタール型、1,3-ジオキソラン型、1,3-ジオキサラン型の化合物が開発されてきた¹⁻⁷⁾。

我々も、天然物由来品あるいは容易に入手可能である工業製品を出発物質として用い、できるだけ簡便な操作で効率良く合成することを念頭に置き、酸あるいはアルカリに応答して分解する新しい界面活性剤の開発に取り組んでいる。これまでにアセタール基、1,3-ジオキソラン環やエステル基を有するさまざまな種類の化学分解性界面活性剤を開発してきた⁸⁻²⁰⁾。また、これらの分解性活性剤の水溶液系での界面物性を測定し、通常型の界面活性剤と比較を行い、新たに組み込まれた分解性連結部構造（アセタール基、1,3-ジオキソラン環、エステル基）の界面物性に及ぼす効果を明らかにした。さらに、水溶液中での化学分解性を測定し、末端親水性官能基の構造と分解速度の関係を明らかにした^{8, 9)}。また、最近ではエコロジーの観点から生分解性の優れた界面活性剤が望まれており、いくつかの分解性界面活性剤の生分解性について検討し、通常の界面活性剤と同等以上であることを明らかにした^{13, 15-19)}。

本稿では、合成の容易なオレオケミカルズである1-O-アルキルグリセロールから1,3-ジオキソラン環を分子内

に有する酸分解性カルボン酸塩型界面活性剤と酸にもアルカリにも応答するエステル結合を分解性部位として組み込んだ、分解性ビス（スルホン酸塩）型界面活性剤を合成し（Scheme 1）、基本的な界面物性と化学分解性に加えて活性汚泥による生分解性について検討し、さらに、実用化を指向して、洗浄力ならびに乳化重合用乳化剤として応用したので紹介する^{10, 13, 15, 20)}。

2 1,3-ジオキソラン環及びエステル型化学分解性界面活性剤の合成

目的物は、1-O-アルキルグリセロールを出発物質として、特殊な試薬や装置を用いることなく簡便な操作により合成できることを見出した。1-O-アルキルグリセロールは、天然物由来品あるいはオレオケミカルズ製品として種々のタイプのものが入手可能であり²¹⁻²³⁾、それ自身が香粧品基材^{24, 25)}などとして用いられる。

1,3-ジオキソラン型分解性活性剤 **1** は、トルエン中、*p*-トルエンスルホン酸存在下、オキソ酸エチルと脱水縮合させ1,3-ジオキソラン環を有する中間体化合物を合成し、次にメタノール中、等量の水酸化ナトリウムでアルカリ加水分解することにより高収率で得た。中間体化合物は、クーゲルロール蒸留により単離した。ヘキサデシルやオクタデシル基を有する分解性活性剤 **1** は、エタノールからの再結晶により単離し、他の目的物 **1** は、ワックス状のため、メタノールを溶離液とした逆相カラムクロマトグラフィーにより精製した¹⁰⁾。

エステル型分解性活性剤 **2** は、1-O-アルキルグリセロールとプロモカルボン酸とのエステル化反応で中間体 α -プロモエステルをほぼ定量的に合成し、そのまま精製せず、亜硫酸ナトリウムとの改良 Strecker 反応により合成した。本反応は、触媒量の硫酸水素テトラブチルアンモニウムを添加することにより、通常の Strecker

Scheme 1 Preparation of chemocleavable surfactants from 1-O-alkylglycerols.

反応より低温、短時間で反応が進行した。反応後、熱メタノールで不溶分をろ別し、溶媒を留去後、白色個体をエタノールで洗い目的物 **2** を得た¹⁵⁾。

3 化学分解性界面活性剤の界面物性

3・1 基本的界面物性の測定

Fig. 1 にウィルヘルミー法により測定した表面張力-濃度曲線を通常型界面活性剤と共に示した。Table 1 に分解性活性剤 **1**, **2** のクラフト点 (T_{Kp})、臨界ミセル濃度 (cmc)、表面張力低下能 (γ_{cmc})、Gibbs の式から計

算した表面吸着占有面積 (A)²⁶⁾ の結果を同条件下で測定したドデカン酸ナトリウムとドデカンスルホン酸ナトリウムの値と共にまとめた。

分解性活性剤 **1**, **2** は, **2c** 以外, 1 wt% 水溶液の T_{Kp} が 0℃ 以下であり水溶性は良好であった。分解性活性剤 **1** は, 典型的な石けんの中では比較的水に溶けやすいドデカン酸ナトリウムより高い水溶性を示した。それは, ジオキソラン環や側鎖のエーテル酸素が水溶性の向上に貢献しているためと考えられる。ドデシル基を有する分解性活性剤 **1a** の cmc 値は, ドデカン酸ナトリウムに比

Fig. 1 Surface tension-concentration plots of chemocleavable surfactants **1**, **2**.

Table 1 Surface-active properties for chemocleavable surfactants **1**, **2**^{a)}.

Compound	R	T_{Kp} ^{b)} (℃)	10^{-3} cmc (mol/L)	γ_{cmc} (mN/m)	$10^2 A$ (nm ²)
1a	C ₁₂ H ₂₅	<0	0.16	31.0	113
1c	C ₁₆ H ₃₃	<0	0.0076	34.5	98
2a	C ₁₂ H ₂₅	<0	0.90	36.0	—
2c	C ₁₆ H ₃₃	17	0.052	36.2	—
(Reference: Typical surfactant)					
C ₁₁ H ₂₃ COONa		19	20	37.5	69
C ₁₁ H ₂₃ SO ₃ Na		38	9.8	39.0	—

a) At 25 °C.

b) At 1 wt%.

べ、約2ケタ小さく、ミセル形性能に優れていた。分解性活性剤1の γ_{cmc} 値は、ドデカン酸ナトリウムよりも小さかった。活性剤1の表面吸着占有面積(A)は、ジオキソラン環のかさ高さが影響するためドデカン酸ナトリウムに比べて大きくなった。また、一般の活性剤と同様にアルキル鎖長が大きくなると水の表面に吸着した活性剤分子間の疎水基相互作用が増大するため、A値は小さくなった²⁶⁾。

分解性活性剤2のcmc値は、通常の界面活性剤であるドデカンスルホン酸ナトリウムの約10分の1以下であり、少量で性能を発揮することがわかった。一般的にかさ高い疎水基や親水基を持つ界面活性剤はそうでないものよりcmcが増大することが多い²⁶⁾。しかし、本研究の分解性活性剤2は分子内に2つの親水基を有するにもかかわらず、通常の界面活性剤より非常に小さいcmc値を示した。その理由として、次の2つの可能性を考えている。1つは、これらの分解性活性剤は同じアルキル鎖を有する典型的な界面活性剤に比べ分子内の全炭素数が多く、その結果疎水性が増して、cmcが低くなった。もう1つは、2つの親水基は非常に接近しているため、電気反発により解離が制限されて、そのため親水基のかさ高さが軽減され、2つの親水基が存在してもミセル形成にあまり影響しなかった。 γ_{cmc} は、アルキル鎖長との間に明確な相関関係は認められなかったが、ドデカンスルホン酸よりも小さかった。一連の分解性活性剤2は、

一鎖二親水基型にもかかわらず優れたミセル形成能と低い γ_{cmc} を示した。

分解性活性剤1, 2の泡物性と耐硬水性の結果を通常の界面活性剤の値と共にTable 2に示した。起泡力・泡末安定性は、半微量TK法で²⁷⁾、耐硬水性を改良Hart法により評価した^{28, 29)}。

分解性活性剤1, 2は、起泡力・泡末安定性ともに通常の界面活性剤よりも優れていた。

耐硬水性は、典型的なカルボン酸ナトリウムの場合、不溶のカルシウム石けんが、ドデカン酸ナトリウムで250 ppm (CaCO₃換算)、オレイン酸ナトリウムで340 ppmで沈殿しはじめた。これらの結果と比較して、分解性活性剤1aは、500 ppm以上でも水に可溶であった。このことから、1,3-ジオキソラン環が耐硬水性を向上させる効果のあることが明らかとなった。

分解性活性剤2の耐硬水性は、一鎖二親水基型であるため、すべてで2000 ppm以上と非常に優れた値を示し、ドデカンスルホン酸ナトリウムの200 ppmと比較した場合、10倍以上であることがわかった。

3・2 酸及びアルカリ添加による化学分解性

ドデシル基を有する分解性活性剤1a, 2a 0.02 M D₂O中での酸、アルカリ分解特性を¹H NMRにより検討した^{10, 15)}。Table 3には、酸、アルカリ条件下で分解性活性剤が完全に分解するのに要した時間を示した。

その結果、分解性活性剤1aは、酸性条件下、1 Mで

Table 2 Foaming properties and solubility in hard water for chemocleavable surfactants 1, 2.

Compound	R	Foam volume (mL) ^{a)}			Solubility in hard water ^{b)} (ppm)
		0'	1'	5' (min)	
1a	C ₁₂ H ₂₅	260	260	260	500
1c	C ₁₆ H ₃₃	260	260	260	—
2a	C ₁₂ H ₂₅	260	260	260	>2000
2c	C ₁₆ H ₃₃	260	260	260	>2000
(Reference: Typical surfactant)					
	C ₁₁ H ₂₃ COONa	200	200	190	250
	C ₁₁ H ₂₃ SO ₃ Na	215	190	130	200

a) At 25°C, 0.1 wt%.

b) These values are the maximal total hardness as CaCO₃ of hard water in which a 0.5 wt% of the compound can dissolve.

Table 3 Decomposition profiles of chemocleavable surfactants 1, 2 at 25°C^{a)}.

Compound	Time for complete decomposition			
	NaOD		DCl	
	0.1 M	0.01M	1 M	0.5 M
1a	—	—	Immediately	30 min
2a	Immediately	45 min	2 day	3 day

a) Determined by the ¹H NMR measurement.

Table 4 Detergency of chemocleavable surfactants 1.

Compound	R	Detergency (%)	
		at 50 ppm ^{a)}	at 100 ppm ^{a)}
1a	C ₁₂ H ₂₅	76.3	75.3
1c	C ₁₆ H ₃₃	78.8	71.4
1d	C ₁₈ H ₃₇	76.7	59.4
Reference soap		77.2	63.1

a) Total hardness of the examined solution as CaCO₃.

汚染布に対する洗浄力の結果を示した。試験は、JIS K3303 に従って、洗浄機 (Terg-O-Tometer, 回転数 120 rpm) を用いて 10 分洗浄し、すすぎ 3 分を 2 回行った。洗浄前後の人工汚染布の白色度を分光式色差計で測定し、洗浄力を評価した¹⁰⁾。

分解性活性剤 **1** は、50 ppm の硬水中では指標石けんとはほぼ同等の洗浄力を示し、100 ppm の硬水中ではほとんどの活性剤で指標石けんを上回る洗浄力を示した。本研究の範囲内では、高硬度の場合、短いアルキル鎖長を有する分解性活性剤の洗浄力が高い傾向が認められた。

4・2 乳化重合反応

分解性活性剤 **1a**, **2a** を乳化剤とし、スチレンの乳化重合反応を行った (Scheme 2)。スチレンと所定量の界面活性剤を水 100 mL に加え、加熱し、500 rpm で撹拌した。界面活性剤が溶解した後、撹拌を止め不活性ガスを 15 分間バブリングし、再び加熱撹拌した。不活性ガ

Scheme 2 Preparation of polystyrene.

ス雰囲気下、重合開始剤のペルオキシニ硫酸カリウムを添加し 80℃ で 2 時間半反応させた²⁰⁾。

重合反応終了後、**1a** の乳化解消処理は、塩酸を添加し、**2a** は、水酸化ナトリウムまたは塩酸を添加し、リファレンスは、一般的な乳化系の解消法である、溶媒の添加や塩析により行い、水洗浄にてポリマーの単離を行った。**Table 5**, **6** に各種界面活性剤濃度、乳化解消法、ポリマーの回収率と得られたポリマーの性質について示した。分散度、重合度は、GPC により、ナトリウム含有量は、原子吸光法で求めた。

分解性活性剤 **1a**, **2a** では、ポリスチレンの乳化重合反応を一般的な界面活性剤よりも低濃度で合成することができた。また、分解性活性剤を用いた場合、酸またはアルカリを添加することで簡便に乳化を解消でき、良好な収率でポリマーを単離することができた。リファレンスの後処理に溶媒添加した場合ではポリマーが析出せず、単離できなかったが、飽和食塩水を添加した場合、単離することができた。回収率が 100% を超えているのは、ポリマー中に活性剤や塩などが残存しているためと思われる。分解性活性剤 **1a**, **2a** の分散度は約 3 で、一

Table 5 Properties of polystyrene for **1a**.

Compound	Conc. (%)	Emulsion breaking method	Yield (%)	Dispersion ^{a)}	Polymerization degree ^{a)}	Na content ^{b)} (%)
1a	0.1	HCl	91	3.4	1180	0.05
1a	0.05	HCl	84	3.1	820	<0.01
ドデカン酸 ナトリウム	1	sat. NaCl aq	105	3.6	2600	0.81
	1	ethanol	—			—
	1	HCl	105			0.16

a) GPC.

b) Atomic absorption spectrophotometer.

Table 6 Properties of polystyrene for **2a**.

Compound	Conc. (%)	Emulsion breaking method	Yield (%)	Dispersion ^{a)}	Polymerization degree ^{a)}	Na content ^{b)} (%)
2a	0.1	HCl	84	3.1	670	0.11
2a	0.1	NaOH	89			0.09
ドデカン スルホン酸 ナトリウム	0.5	sat. NaCl aq	103	3.1	1600	0.68
	0.5	ethanol	—	—	—	—

a) GPC.

b) Atomic absorption spectrophotometer.

一般的な活性剤と同等以上かもしくは小さい値となったが、重合度は、一般的な活性剤よりも小さかった。ナトリウム含有量は、小さくなり純度の高いポリマーを得ることができた。

5 おわりに

以上、1,3-ジオキソラン型及びエステル型の新規分解性界面活性剤の合成と物性について研究を行った。本研究で得られた成果を要約すると次のとおりである。

出発物質として、それ自身オレオケミカルズであり、また合成も容易な1-O-アルキルグリセロールから1,3-ジオキソラン環を分子内に有する酸分解性カルボン酸塩型界面活性剤とエステル結合を分解性部位として組み込んだビス(スルホン酸塩)型界面活性剤を、特殊な試薬や装置を用いることなく簡便な操作により高収率で合成できることを明らかにした。合成した一連の活性剤について、水溶液中での界面物性を評価し、界面物性に及ぼす1,3-ジオキソラン環の効果などを明らかにした。これらの分解性活性剤1は、通常の石けんに比べて冷水に溶け易く、耐硬水性が高く、界面物性も優れている上、化学分解性に加えて良好な生分解性も備えていたことから、環境保全に配慮した洗剤の活性成分としての利用が期待される。分解性活性剤2は、良好な水溶性とミセル形成能を示し、またアルカリならびに酸の添加により誘起される化学分解性に加え、良好な生分解性を示すことを明らかにした。乳化重合反応で乳化剤として用いた場合、反応終了後、酸またはアルカリを添加することにより、乳化系を解消でき塩濃度の低い純度の高いポリマーを容易に単離することができた。

文 献

- 1) T. Kuwamura, H. Takahashi, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **45**, 617 (1972).
- 2) D. A. Jaeger, Y. M. Sayed, *J. Org. Chem.*, **58**, 2619 (1993).
- 3) T. Kida, N. Morishima, A. Masuyama, Y. Nakatsuji, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **71**, 705 (1994).
- 4) G.-W. Wang, X.-Y. Yuan, Y.-C. Liu, X.-G. Lei, Q.-X. Guo, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **72**, 83 (1995).
- 5) A. Piasecki, A. Mayhew, *J. Surfact. Deterg.*, **3**, 59 (2000).
- 6) M. Iyer, D. G. Hayes, I. M. Harris, *Langmuir*, **17**, 6816 (2001).
- 7) P.-E. Hellberg, C. G. van Ginkel, *Tenside Surf. Det.*, **41**, 278 (2004).
- 8) D. Ono, A. Masuyama and M. Okahara, *J. Org. Chem.*, **55**, 4461 (1990).
- 9) D. Ono, A. Masuyama, T. Tanaka and M. Okahara, *Tenside Surfactants Deterg.*, **29**, 412 (1992).
- 10) D. Ono, A. Masuyama, Y. Nakatsuji, M. Okahara, S. Yamamura and T. Takeda, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **70**, 29 (1993).
- 11) D. Ono, T. Tanaka, A. Masuyama, Y. Nakatsuji and M. Okahara, *J. Jpn. Oil Chem. Soc. (YUKAGAKU)*, **42**, 10 (1993).
- 12) D. Ono, S. Yamamura, M. Nakamura, T. Takeda, T. Tanaka, A. Masuyama and Y. Nakatsuji, *J. Jpn. Oil Chem. Soc. (YUKAGAKU)*, **42**, 965 (1993).
- 13) D. Ono, S. Yamamura, M. Nakamura, T. Takeda, A. Masuyama and Y. Nakatsuji, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **72**, 853 (1995).
- 14) A. Masuyama, D. Ono, A. Yamamoto, T. Kida, Y. Nakatsuji and T. Takeda, *J. Jpn. Oil Chem. Soc. (YUKAGAKU)*, **44**, 446 (1995).
- 15) D. Ono, S. Yamamura, M. Nakamura, T. Takeda, *J. Surfact. Deterg.*, **1**, 201 (1998).
- 16) D. Ono, S. Yamamura, M. Nakamura, T. Takeda, *J. Jpn. Oil Chem. Soc.*, **49**, 785 (2000).
- 17) D. Ono, S. Yamamura, M. Nakamura, T. Takeda, *J. Oleo Sci.*, **53**, 89 (2004).
- 18) D. Ono, S. Yamamura, M. Nakamura, T. Takeda, *J. Oleo Sci.*, **54**, 51 (2005).
- 19) D. Ono, H. Sato, M. Shizuma, M. Nakamura, *J. Oleo Sci.*, **59**, 381 (2010).
- 20) D. Ono, Y. Takahashi, H. Sato, M. Shizuma, A. Masuyama, M. Nakamura, *J. Oleo Sci.*, **60**, 145 (2011).
- 21) M. Tsujimoto, Y. Toyama, *Chem. Umschau.*, **29**, 43 (1922).
- 22) Y. Toyama, *Chem. Umschau.*, **32**, 113 (1925).
- 23) L. M. Heilbron, W. M. Owens, *J. Chem. Soc.*, **942** (1928).
- 24) H. Tsutsumi, A. Ishida, *Yukagaku*, **33**, 270 (1984).
- 25) Y. Suzuki, H. Tsutsumi, *Nippon Kagaku Kaishi*, **1693** (1989).
- 26) M. J. Rosen, "In Surfactants and Interfacial Phenomena" Second Edition, p.118 (1989, John Wiley and Sons, New York).
- 27) W. Yano, W. Kimura, *Yukagaku*, **11**, 138 (1962).
- 28) B. G. Wilkes and J. N. Wickert, *Ind. Eng. Chem.*, **29**, 1234 (1937).
- 29) A. Masuyama, A. Shindoh, D. Ono and M. Okahara, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **66**, 834 (1989).