解説

色材, 74 [11], 563-568 (2001)

テロマー系多鎖型界面活性剤の合成と物性

吉村 倫一*・江角 邦男*

1. はじめに

種々の用途に対して、最小限の量で最大の効果を発揮する機能性界面活性剤の開発は省資源の点、環境への負荷の低減、あるいは家庭用・業務用洗剤、化粧品等の界面活性剤を利用する工業プロセスの生産性向上の観点から意義がある。1本のアルキル鎖と1個の親水基を有する従来型の1鎖型界面活性剤は、様々な構造のものが開発されており、多くの用途に使用されている¹⁾。近年では、従来の界面活性剤と同等あるいはそれ以上の性能を有し、生体に安全でかつ環境にやさしいなどの機能を付した界面活性剤の研究・開発が盛んに行われている。

1分子内に複数のアルキル鎖と複数の親水基をもつ多鎖多親水基型界面活性剤は、近年多に注目されている。1971年 Bunton ら²⁾により2本のアルキル鎖をもつカチオン界面活性剤 alkanediyl- α , ω -bis(alkyldimethylammonium) bromide が合成され、その後 Zana ら³⁻⁵⁾により合成された同タイプの2鎖2親水基型が Gemini (あるいは Dimeric) 型界面活性剤として注目を集めた。つづいて、3鎖3親水基型の Trimeric 型界面活性剤が開発され⁶⁻⁸⁾、長い鎖長のものは二分子膜やベシクルを形成することが明らかにされている。しかし、3~4本のアルキル鎖を有する多鎖型化合物について物性や応用面に興味をもたれるが、合成上の制約等から研究は少ない。

界面活性剤が界面に吸着・配向し、水溶液中でミセルなどの会合体を形成することから1鎖型化合物を重合させた構造で多数のアルキル鎖をもったポリソープが作られた⁹⁾が、ポリマー主鎖の束縛や立体障害によってアルキル鎖の表面・界面配向性が制約されるため、その配向性は低分子界面活性剤に比べて効率が低いものとなっている。テロマー (オリゴマー) は重合度が5から20の重合体で、末端の構造が明確であり、チオールやアルコールなどのテロゲン、ビニルモノマーのタキソゲンおよび α , α' -アゾビスイソブチロニトリル (AIBN) や過酸化ベンゾイル (BPO) などの重合開始剤によって得られる。山田ら¹⁰⁻¹²⁾は直鎖アルカンチオールとビニル化合物を用いて得られた低分子テロマーが優れた界面活性を示すことを報告している。これらは1鎖多親水基型の界面活性剤であるが、2~3本のアルキル鎖を導入して多

鎖多親水基型にすることにより、気-液、液-液あるいは固-液界面に強く吸着・配向して高い界面活性を示すことが期待される。テロマーを基本骨格とした多鎖多親水基型界面活性剤を得るには、官能基をもったテロマーに臭化アルキルなどの四級化剤でアルキル鎖を導入する、あるいはアルキル鎖を有するビニルモノマーを重合させることによって容易に誘導できる。

本稿では部分四級化した2-および4-ビニルピリジンテロマーの多鎖型カチオン界面活性剤とアクリル酸アルキル-アクリル酸コテロマーの多鎖型アニオン界面活性剤の合成、ならびに重合度、アルキル鎖長、アルキル鎖数および立体構造と物性との関係について解説する。

2. 部分四級化ビニルピリジンテロマー

2.1 合成^{13,14)}

テロゲンにアルカンチオール、タキソゲンに2-ビニルピリジンあるいは4-ビニルピリジン、重合開始剤にAIBNを用いて、窒素気流下60°Cで6時間合成を行った。ヘキサンとクロロホルムによる再沈殿により精製を行い、テロマー (R_n -2 VP, R_n -4 VP, n はアルキル鎖長) を得た。なお、重合度 (P_n) 4~6の R_n -2 VP は、ヘキサン溶液に塩化水素ガスを吹き込んで、 R_n -2 VP の塩酸塩として析出させた。つづいて R_n -2 VP および R_n -4 VP の部分四級化は、 R_n -2 VP あるいは R_n -4 VP を溶解した1-ブタノール溶液に臭化アルキルを加え、窒素気流下、還流温度で55時間かき混ぜることによって行った。ヘキサンとクロロホルムによる再沈殿により精製を行い、部分四級化物テロマー (xR_n -2 VPQ, xR_n -4 VPQ, x はアルキル総鎖数) を得た。テロマー

〔氏名〕 よしむら ともかず
〔現職〕 東京理科大学理学部応用化学科助手
工学博士
〔趣味〕 野球観戦, ドライブ
〔経歴〕 平成13年3月熊本大学大学院自然科学研究科生産科学専攻博士後期課程修了。同年4月より現職。

〔氏名〕 えすみ くにお
〔現職〕 東京理科大学理学部応用化学科教授
理学博士
〔趣味〕 映画鑑賞
〔経歴〕 昭和53年、東京理科大学理学研究科博士課程修了。同年から3年間 Lehigh 大学研究員。平成8年東京理科大学理学部応用化学科教授。

平成13.8.24受理

Preparation and Properties of Telomer type Multi-Alkylated Surfactants

Tomokazu YOSHIMURA and Kunio ESUMI

* 東京理科大学理学部応用化学科・界面科学研究所
東京都新宿区神楽坂1-3 (〒162-8601)

Fig. 1 Structures and abbreviations of 2- or 4-vinylpyridine telomer type surfactants.

Fig. 2 Relation between concentration and surface tension of vinylpyridine telomers.

Aqueous solution : pH 2, 25°C, ▼ : R₁₂-2 VP (Pn 11), ● : 3.2 R₁₂-2 VPQ (Pn 11), ■ : 9.5 R₁₂-2 VPQ (Pn 11), ◆ : R₁₂-4 VP (Pn 7), ▲ : 2.7 R₁₂-4 VPQ (Pn 7), □ : R₁₂-4 VP (Pn 10), ○ : 4.1 R₁₂-4 VPQ (Pn 10)

および部分四級化物の構造は, IR, ¹H-NMR スペクトルおよび元素分析により確認を行い, 重合度とアルキル鎖数は ¹H-NMR のピリジル基とそれ以外のプロトン比と元素分析の C と N の比から算出した。R_n-2 VP, R_n-4 VP, xR_n-2 VPQ, xR_n-4 VPQ の構造を図-1 に示す。

2.2 表面張力¹³⁻¹⁵⁾

xR_n-2 VPQ ならびに xR_n-4 VPQ の表面張力は, 親水性の変化による影響を避けるため, テロマー中の全ピリジル基がピリジニウムカチオンになる pH 2 で測定した。Pn 10~11 の xR_n-2 VPQ および xR_n-4 VPQ の濃度と pH 2 での表面張力との関係を図-2 に示す。1 鎖型の R_n-2 VP および R_n-4 VP の表面張力はか

Fig. 3 Relation between surface tension at cmc and number of alkyl chains in the telomers with Pn 10-11. Solution at cmc : pH 2, 25°C, ● : xR₁₂-2 VPQ (Pn 11), □ : xR₁₂-4 VPQ (Pn 10).

なり低下したが, 溶解性に乏しく, 臨界ミセル濃度 (cmc) と考えられる屈曲点を定めることができなかった。一方, 多鎖多親水基型の xR_n-2 VPQ, xR_n-4 VPQ では, 表面張力の低下と cmc と考えられる明瞭な屈曲点が認められた。cmc はアルキル鎖数の増加とともに低濃度側へ移行し, 同じ組成の xR_n-2 VPQ と xR_n-4 VPQ では, いずれの場合も xR_n-2 VPQ が高濃度側の cmc となり, 立体構造にもとづく親水性の違いが認められた。表面張力低下の直線傾斜より Gibbs の吸着等温式を用いて気/液界面での分子占有面積を見積もると, Pn 5~11 の R_n-2 VP, R_n-4 VP が 0.60~0.67 nm² molecule⁻¹, 6.2 R₁₂-2 VPQ (Pn 11), 4.1 R₁₂-4 VPQ (Pn 10) がそれぞれ 1.55, 1.23 nm² molecule⁻¹ となった。1 鎖型界面活性剤の分子占有面積は臭化 N-ドデシルピリジニウムの値 (0.50~0.59 nm² molecule⁻¹)¹⁶⁾ に近いのに対し, 多鎖多親水基型テロマーの疎水基単位あたりの占有面積は約 50% となり, 分子が密に配向していることが示唆される。多鎖多親水基型化合物では親水基間の電荷の反発がかなりの程度分子内に閉じ込められることを意味する。図-3 に Pn 10~11 の xR₁₂-2 VPQ および xR₁₂-4 VPQ のアルキル鎖数と cmc での表面張力 (γ_{cmc}) との関係を示す。2 VP 由来のテロマーが 4 VP 由来のものより, 広い範囲で表面張力が低い。xR₁₂-4 VPQ では, 3.2 鎖のときのみに表面張力が低下し, それ以上の多鎖型になると低下能があまり見られなくなり両親媒性としての特性が消失した。分子の界面配向の立場からピリジル基上のアルキル基の配置は xR₁₂-2 VPQ が xR₁₂-4 VPQ より構造的に好都合なためと説明される。また市販の N-ドデシルピリジニウムの表面張力は 32.9 mN m⁻¹ (25°C)¹⁶⁾ であることから, 多鎖多親水基型 xR_n-2 VPQ の優れた界面配向性は明らかである。

さらに, 表面張力は重合度によっても変化した。Pn 20 の xR₁₂-2 VPQ (44~48 mN m⁻¹) は Pn 19 の xR₁₂-4 VPQ (54~59 mN m⁻¹) より表面張力の低下が見られたが, Pn 10~11 の xR₁₂-2 VPQ や xR₁₂-4 VPQ に比べると低下能はかなり小さくなった。表面張力低下能や浸透あるいは起泡作用などは, ポリ

Table 1 Cmc, γ_{cmc} and cross-sectional molecular area of xR_n-2 VPQ.

Pn	Surfactant	cmc $\times 10^4$ mol dm $^{-3}$	γ_{cmc} mNm $^{-1}$	A ^{a)} nm 2 molecule $^{-1}$
4	R $_6-2$ VP	450	31.7	0.77
4	2.1 R $_6-2$ VPQ	110	33.2	0.88
4	3.0 R $_6-2$ VPQ	39	32.9	1.01
6	R $_8-2$ VP	85	32.9	0.67
6	2.1 R $_8-2$ VPQ	6.5	32.4	1.35
6	3.0 R $_8-2$ VPQ	3.4	29.1	1.26
6	3.9 R $_8-2$ VPQ	0.22	28.8	0.73
5	R $_{12}-2$ VP	6.3	39.4	0.71
5	2.5 R $_{12}-2$ VPQ	2.5	30.1	1.28
5	3.4 R $_{12}-2$ VPQ	0.15	28.1	0.78
11	3.2 R $_{12}-2$ VPQ	7.1	33.0	1.31
11	6.2 R $_{12}-2$ VPQ	4.0	34.6	1.55
20	3.7 R $_{12}-2$ VPQ	—	47.7	—
560	2 VP polysoap ^{b)}	—	52.0	—
C $_{12}$ H $_{25}$ Pyr $^{+c)}$		114	32.9	0.50

xR_n-2 VPQ solution: pH 2, 25°C, a) A: cross-sectional molecular area, b) 2 VP polysoap: Pn 560, quaternized ratio in dodecyl chains 31.6%, reference 17, c) C $_{12}$ H $_{25}$ Pyr $^{+}$: N-dodecylpyridinium bromide, reference 16.

ソープなどには一般にあまり認められない。たとえば、2-ビニルピリジンのオリゴマーをドデシル鎖で部分四級化したポリソープ (Pn 560, N 原子の四級化率 31.6%) は、表面張力が 0.5% 溶液では 57 mN m $^{-1}$, 1% 溶液では 52 mN m $^{-1}$ である¹⁷⁾。Pn 20 くらいの長い $xR_{12}-2$ VPQ, $xR_{12}-4$ VPQ になると、ポリソープのようにビニル主鎖の曲がりや分子内の束縛によってアルキル鎖と親水基の自由な配向が制約を受け、疎水基・親水基当たりの界面配向効率が低下してくるものと考えられる。一方、表-1 に示すように、Pn 5 の $xR_{12}-2$ VPQ は、Pn 11~20 の $xR_{12}-2$ VPQ より低い cmc と高い表面張力低下能を示した。cmc と表面張力はアルキル鎖長によっても異なり、 xR_n-2 VPQ のアルキル鎖長が 12 から 8, 6 と短くなるにつれて、cmc は高濃度側へ移行し、表面張力の低下はいずれも優れていた。低重合度の xR_8-2 VPQ と $xR_{12}-2$ VPQ は、アルキル鎖数の増加とともに良好な表面張力低下能を示し、多鎖型にすることによりアルキル鎖同士の相互作用が強く働き、吸着配向に効率がよいことが明らかである。

Pn 11~20 の $xR_{12}-2$ VPQ は中性での水にほとんど溶解しないが、Pn 4~6 の xR_n-2 VPQ は溶解した。Pn 6 の 2.1 R $_8-2$ VPQ, Pn 5 の 2.5 R $_{12}-2$ VPQ ならびに 3.4 R $_{12}-2$ VPQ は、いずれも低い cmc と低い表面張力を示した。静的光散乱により決定した cmc でのテロマーの会合数は、2.1 R $_8-2$ VPQ が 4 ± 1 , 2.5 R $_{12}-2$ VPQ が 45 ± 10 , 3.4 R $_{12}-2$ VPQ が 11 ± 1 であった。2.1 R $_8-2$ VPQ および 3.4 R $_{12}-2$ VPQ の会合数が小さい理由として、前者はアルキル鎖長が短く、後者はアルキル鎖による会合がビニル主鎖によって妨害されているものと考えられる。

2.3 乳化能^{13,14)}

xR_n-2 VPQ および xR_n-4 VPQ 水溶液 (pH 2) とトルエンの混合物を振り混ぜることによって容易に油中水滴 (w/o) 型のエマルションが形成した。トルエンのエマルションについて、Pn

Fig. 4 Relation between number of alkyl chains and emulsification by $xR_{12}-2$ VPQ with Pn 11 or $xR_{12}-4$ VPQ with Pn 10.

Emulsification: height of emulsion layer after shaking of toluene with an aqueous solution of the surfactant (pH 2) after 5 and 100 min., ○: $xR_{12}-2$ VPQ (Pn 11) after 5 min, ●: $xR_{12}-2$ VPQ (Pn 11) after 100 min, □: $xR_{12}-4$ VPQ (Pn 10) after 5 min, ■: $xR_{12}-4$ VPQ (Pn 10) after 100 min.

10~11 の $xR_{12}-2$ VPQ および $xR_{12}-4$ VPQ のアルキル鎖数と 5 分, 100 分後のエマルション層との関係を図-4 に示す。3.2~9.5 鎖の $xR_{12}-2$ VPQ あるいは 1.8~3.2 鎖の $xR_{12}-4$ VPQ は、疎水基と親水基のほとんどが効率良く界面配向し、高密度の吸着層となって長時間安定な乳化性を示した。Pn 19~20 の $xR_{12}-2$ VPQ および $xR_{12}-4$ VPQ は、振り混ぜて数分間はトルエンと水の界面に吸着してエマルションを保持したが、水溶性高分子のように分子が長くかつ両親媒性であるため、配向吸着の効率が悪く界面エネルギーが高くなり、安定な乳化性を示さなかった。また、Pn 5~6 の 3.0 R $_8-2$ VPQ, 3.9 R $_8-2$ VPQ および 3.4 R $_{12}-2$ VPQ 水溶液 (pH 2) は、トルエンに対して水中油滴 (o/w) 型のエマルションを形成し、Pn 10~20 の $xR_{12}-2$ VPQ および $xR_{12}-4$ VPQ と比較してかなり安定であった。エマルション安定性は、有機溶媒がトルエン > *n*-ドデカン > クロロホルムの順であった。なお、Pn 5~20 の $xR_{12}-2$ VPQ 水溶液と *n*-ヘキサン, オクタン, デカンなどの飽和炭化水素類との混合物は、乳化せずにゲル化が認められ、アルキル鎖数の増加とともにゲル化の度合いが強くなった。

2.4 シリカへの吸着¹⁵⁾

固-液界面における物性として、低重合度の xR_n-2 VPQ のシリカへの吸着について検討した。シリカ粒子は中性 pH で負電荷であるため、シリカの負の電荷部分と $xR_{12}-2$ VPQ の四級ピリジニウム基間の静電引力により吸着した。 $xR_{12}-2$ VPQ の吸着量は、テロマーとシリカ表面の相互作用が強いため、低濃度で急激に増大しその後平衡に達した。低濃度では、テロマーのアルキル鎖の配向にもとづいて負に帯電したシリカ表面に吸着し、シリカ表面が疎水性となり、さらに濃度が高くなると二層吸着が起こっ

た。これらの吸着挙動はシリカの ζ 電位の電荷に反映した。

2.5 金微粒子の調製¹⁸⁾

金属ナノ粒子（超微粒子）の液相における調製は古くから研究されている。一般に液相法において金属ナノ粒子は、金属錯体を水または有機溶媒中に溶解させておき、これに保護剤としてかさ高い配位子や界面活性剤または高分子を添加した後、還元することによって調製される¹⁹⁾。そこで保護剤に Pn 5~6 の 2.1 R₈-2 VPQ, 2.5 R₁₂-2 VPQ, 3.4 R₁₂-2 VPQ を用いた水中での金微粒子調製について検討した。調製した金属ナノ粒子はテロマーの濃度の増加とともに小さくなり、cmc 以上の濃度ではかなり安定であった。透過型電子顕微鏡 (TEM) により観察した粒径は、テロマーのアルキル鎖長と鎖数によって異なり、2.1 R₈-2 VPQ > 2.5 R₁₂-2 VPQ > 3.4 R₁₂-2 VPQ の順に小さくなった。この結果から、cmc が小さくかつ表面張力が低い、すなわち高い界面活性性能を有するテロマーによって小さな金微粒子が得られることがわかる。このように xR_n-2 VPQ は金属ナノ粒子を調製する際の良好な保護剤となることが明らかである。

3. アクリル酸アルキル-アクリル酸コテロマー

3.1 合成^{20,21)}

多鎖多親水基型界面活性剤を得るもう一つの方法として、アルキル基を有するビニル化合物を用いることを考えた。すなわち、テロゲンに 2-アミノエタンチオール塩酸塩、タキソゲンにアクリル酸誘導体 (R_nA) とアクリル酸 (AA), 重合開始剤に AIBN, 溶媒にエタノールを用いたテロメリゼーションにより、コテロマー型アニオン界面活性剤 (xR_nA-yAA, x, y はそれぞれ疎水基と親水基の数) を合成した。アクリル酸誘導体には、アクリル酸 *n*-ヘキシル (R₆A), アクリル酸 *n*-オクチル (R₈(No)A), アクリル酸 2-エチルヘキシル (R₈(Eh)A), アクリル酸 2-フェニルエチル (R₈(Pe)A), アクリル酸 *n*-ドデシル (R₁₂A) を用いた。xR_nA-yAA コテロマーの構造は、IR, ¹H-NMR スペクトルおよび元素分析により確認を行った。xR_nA-yAA の構造を図-5 に示す。

3.2 表面張力^{20~22)}

合成したコテロマー型界面活性剤は良好な界面活性性能を示した。数種のコテロマーの cmc, γ_{cmc} , 分子占有面積を表-2 に示す。これらコテロマー類は高級脂肪酸のナトリウム塩を束ねたよ

Fig. 5 Structures and abbreviations of cotelomer type surfactants.

うな構造をとっている。そこでコテロマーの cmc を市販の *n*-アルカン酸ナトリウムと比較すると、2.7 R₁₂A-2.9 AA の cmc は、*n*-ドデカン酸ナトリウムの cmc よりも 1 桁ほど小さく、また長鎖の *n*-ヘキサデカン酸ナトリウムよりも低い cmc を示した。コテロマーは複数のアルキル鎖とビニル骨格の炭化水素鎖の疎水性によって cmc が低く、水溶液中で疎水基間の相互作用が大きく容易に会合体を形成しやすいと考えられる。また、直鎖の xR₆A-yAA, xR₈(No)A-yAA および分岐鎖の xR₈(Eh)A-yAA は *n*-ドデカン酸ナトリウムよりも高い表面張力低下能を示し、なかでも 2~3 本のアルキル鎖を有する 2.9 R₆A-2.3 AA, 1.9 R₈(Eh)A-2.9 AA の表面張力は、約 1 本のアルキル鎖を有する 1.1 R₆A-3.9 AA, 1.1 R₈(Eh)A-2.8 AA よりも低下能に優れていた。コテロマーの界面活性性能は、アルキル鎖数の増加により増大し、アルキル鎖長の増加により低下した。芳香環を有する 1.6 R₈(Pe)A-3.0 AA は、かさ高い構造のために界面活性を示さなかった。これらコテロマーの分子占有面積は、xR₆A-yAA では 5.40~5.60 nm² molecule⁻¹, xR₁₂A-yAA では 1.70~1.90 nm² molecule⁻¹ となり、鎖長が増加すると占有面積は減少した。xR₁₂A-yAA のアルキル鎖 1 本当たりの面積は *n*-ドデカン酸ナトリウムよりも小さくなった。短い直鎖や分岐鎖をもったコテロマーは広い分子占有面積で吸着配向するものの、親水部と疎水部のバランスに優れることから高い界面活性性能を示すものと考えられる。一方、長いアルキル鎖をもったコテロマーは水表面に高密度に吸着するために効率良く配向できず、界面活性が低下したものと推察される。

高級脂肪酸のナトリウム塩がカルシウムイオン存在下でしばしば不溶化するのに対し、コテロマー類は 300 ppmCa²⁺ を含む硬水中に容易に溶解して界面活性性能を保持した。例として 2.9 R₆A-2.3 AA および 2.7 R₁₂A-2.9 AA の cmc, γ_{cmc} , 分子占有面積は、それぞれ 0.29, 0.014 mmol dm⁻³, 24, 33 mN m⁻¹, 2.08, 1.33 nm² molecule⁻¹ であり、Ca²⁺ 無添加時と比べて界面活性性能が向上した。これは Ca²⁺ によってカルボキシリイオンの静電的

Table 2 Cmc, γ_{cmc} and cross-sectional molecular area of xR_nA-yAA.

Pn	Cotelomer	cmc × 10 ⁴ mol dm ⁻³	γ_{cmc} mNm ⁻¹	A ^{a)} nm ² molecule ⁻¹
5.0	1.1 R ₆ A-3.9 AA	15	32.3	6.21
5.3	2.3 R ₆ A-3.0 AA	6.9	28.6	5.38
5.2	2.9 R ₆ A-2.3 AA	5.4	27.7	5.58
9.7	3.2 R ₆ A-6.5 AA	21	28.1	6.43
3.9	1.1 R ₈ A-2.8 AA	10	28.8	5.32
4.8	1.9 R ₈ A-2.9 AA	7.1	27.3	8.70
5.3	2.8 R ₈ A-2.5 AA	0.72	29.7	2.84
5.1	3.3 R ₈ A-1.8 AA	4.5	29.9	3.87
5.7	2.3 R ₁₂ A-3.4 AA	0.18	41.1	1.85
5.6	2.7 R ₁₂ A-2.9 AA	0.18	37.8	1.75
7.2	3.2 R ₁₂ A-4.0 AA	0.12	45.3	1.78
9.5	5.1 R ₁₂ A-4.4 AA	0.11	42.2	1.09
C ₇ H ₁₅ COO ⁻ Na ⁺ ^{b)}		36		
C ₁₁ H ₂₃ COO ⁻ Na ⁺ ^{b)}		2.6	37	0.92
C ₁₅ H ₃₁ COO ⁻ Na ⁺ ^{b)}		0.32	32	

a) A : cross-sectional molecular area, b) reference 23.

Fig. 6 Foam stabilities of xR_nA-yAA in water or in hard water containing 300 ppm of Ca^{2+} at 25°C. Concentration: 20 mg/10 ml, 2.9 $R_6A-2.3 AA$: ■ (water), □ (hard water), 2.8 $R_8(Eh)A-2.5 AA$: ▼ (water), ▽ (hard water), 2.7 $R_{12}A-2.9 AA$: ◆ (water), ◇ (hard water), $C_{11}H_{23}COONa$: ○ (water).

Fig. 7 Relation between HLB and γ_{cmc} of xR_nA-yAA . ■: xR_6A-yAA , △: xR_8A-yAA , ●: $xR_{12}A-yAA$, ○: $C_nH_{2n+1}COONa$.

反発が抑制されたためである。

3.3 起泡特性^{20,21)}

コテロマー型界面活性剤の起泡性ならびに泡沫安定性について、20 mg のコテロマーをイオン交換水 (10 ml) に溶解させて目盛り付き試験管に入れ、振とう機で激しく振とうさせた後、泡高を経時変化により検討した。例として多鎖多親水基の 2.9 $R_6A-2.3 AA$, 2.8 $R_8(Eh)A-2.5 AA$, 2.7 $R_{12}A-2.9 AA$ ならびに 1 鎖型 n -ドデカン酸ナトリウムの中および硬水中での経時時間にもなう泡量の変化を図-6 示す。水中におけるコテロマーの起泡力は n -ドデカン酸ナトリウムとほぼ同等であり、直鎖の 2.9 $R_6A-2.3 AA$ は高い泡沫安定性を保持したが、分岐鎖の 2.8 $R_8(Eh)A-2.5 AA$ は低い安定性を示した。これは分岐鎖をもつ従来の 1 鎖型界面活性剤の泡沫安定性が、直鎖のものよりも低い¹⁶⁾ことと一致する。また、短鎖の 1 鎖型 n -オクタン酸ナトリウムが起泡力をほとんど示さないのに対し、多鎖多親水基型の 2.9 $R_6A-2.3 AA$ が高い起泡力と泡沫安定性を示したことから、

Fig. 8 Relation between HLB and foam stabilities of xR_nA-yAA after 60 min. ■: xR_6A-yAA , △: $xR_8(Eh)A-yAA$, ●: $xR_{12}A-yAA$, ○: $C_nH_{2n+1}COONa$.

Fig. 9 Relation between HLB and emulsion stabilities consisting of aqueous solutions of xR_nA-yAA and toluene after 60 min. ■: xR_6A-yAA , △: $xR_8(Eh)A-yAA$, ●: $xR_{12}A-yAA$, ○: $C_nH_{2n+1}COONa$.

親水性と疎水性のバランスをコントロールすることの重要性が示唆された。また、芳香環を有するコテロマーの起泡特性は著しく低下した。

300 ppm Ca^{2+} 存在下で、2.8 $R_8(Eh)A-2.5 AA$ および 2.7 $R_{12}A-2.9 AA$ は、 Ca^{2+} 無添加時と比べてほぼ同等の起泡力であるが、2.8 $R_8(Eh)A-2.5 AA$ の泡沫安定性は劇的に減少し、振とう直後の 15 分後にはほとんど消泡した。また、2.9 $R_6A-2.3 AA$ は低い起泡力と泡沫安定性を示した。この理由として、コテロマー水溶液の粘性や親水性と疎水性のバランスの変化などが考えられるが、はっきりとしたことはわからない。

3.4 乳化能^{20,22)}

コテロマー型界面活性剤水溶液とトルエンとの乳化能は、表面張力や起泡性と同様に、アルキル鎖数、鎖長および疎水基構造によって異なった。高い安定な o/w 型エマルションは、分岐鎖の $xR_8(Eh)A-yAA$ および直鎖の $xR_{12}A-yAA$ によって形成され、60~70% のエマルションを長時間保持した。これらのコテロマー分子はカルボキシルイオン間の静電的反発により界面での配向が妨げられるものの、複数のアルキル基と複数のカルボキシル基が化学結合によって強く結合するため、界面に高密度に吸着して配向し、高い界面活性を示すものと考えられる。一方、 xR_6A-

yAAを用いた場合の乳化率は1時間後で0~25%となり、界面の配向吸着の効率が悪かった。他の有機溶媒を用いた場合のエマルジョン安定性は、トルエン>ヘキサン>ケロセン>リグロイン>クロロホルムの順であった。

3.5 HLBと界面活性能^{20,22)}

界面活性剤の界面活性能は分子構造の親水性-疎水性のバランス (HLB) と関連づけて議論される²⁴⁾。コテロマー化合物 xR_6A-yAA , $xR_8(Eh)A-yAA$ および $xR_{12}A-yAA$ の HLB を有機性・無機性値にもとづく小田の式により計算し、それぞれの界面活性能に対してプロットした結果を図-7, 図-8, 図-9 に示す。HLB と界面活性能との間に相関性が認められたり認められなかったりするものの、HLB が約 20 付近のとき優れた性能が得られることが明らかである。このように、アクリル酸アルキル-アクリル酸コテロマー型界面活性剤を分子設計する際に、計算した HLB 値からある程度の界面活性能を予測することができ、多鎖多親水基型界面活性剤を分子設計する際の有用な指針の一つとして期待される。

4. おわりに

本稿では、一般の1鎖型界面活性剤の親水基と疎水基を束にした形が多鎖多親水基型界面活性剤に着目し、特殊な構造ならびに機能を有するテロマー系界面活性剤の合成と物性について解説した。これらのテロマー系多鎖型界面活性剤は特異な性能を有し、一般の1鎖型界面活性剤よりも数百分の一から数十分の一の量で効果を発揮したことから、界面活性剤を利用する工業プロセスの生産性向上の観点から意義があるものと確信する。今後、新規応用分野での研究が期待される。アミドあるいはエステル基を有するマレイン酸系アニオン界面活性剤^{25,26)}ならびに4-ビニルピリジンとアクリル酸のコテロマーから誘導した両性界面活性剤²⁷⁾の合成と物性に関する知見も得られているが、紙面の都合で割愛した。個々の文献を参照願えれば幸いである。

文 献

- 1) 堀内照夫：“機能性界面活性剤の開発技術”，シーエムシー (1994)。
- 2) C. A. Bunton, L. Robinson, J. Shaak, M. F. Stam : *J. Org.*

Chem., **36**, 2346 (1971)。

- 3) R. Zana, M. Benrraou, R. Rueff : *Langmuir*, **7**, 1072 (1991)。
- 4) R. Zana, Y. Talmon : *Nature*, **362**, 228 (1993)。
- 5) R. Zana, M. In, H. Levy : *Langmuir*, **13**, 5552 (1997)。
- 6) R. Zana, H. Levy, D. Papoutsi, G. Beinert : *Langmuir*, **11**, 3694 (1995)。
- 7) K. Esumi, K. Taguma, Y. Koide : *Langmuir*, **12**, 4039 (1996)。
- 8) E. Onitsuka, T. Yoshimura, Y. Koide, H. Shosenji, K. Esumi : *J. Oleo Sci.*, **50**, 159 (2001)。
- 9) 檜崎英男：油化学, **11**, 93 (1962)。
- 10) 山田仁穂, 森田浩：油化学, **22**, 790 (1973)。
- 11) 山田仁穂, 小出善文：油化学, **30**, 2 (1981)。
- 12) Y. Koide, Y. Eda, K. Yamada : *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **59**, 2963 (1986)。
- 13) 小出善文, 吉村倫一, 正泉寺秀人, 江角邦男：日本油化学会誌, **48**, 123 (1999)。
- 14) T. Yoshimura, Y. Koide, H. Shosenji, K. Esumi : *J. Jpn. Oil Chem. Soc.*, **48**, 1297 (1999)。
- 15) K. Esumi, H. Mizutani, K. Shoji, M. Miyazaki, K. Torigoe, T. Yoshimura, Y. Koide, H. Shosenji : *J. Colloid Interf. Sci.*, **220**, 170 (1999)。
- 16) M. J. Rosen : “Surfactants and Interfacial Phenomena”, 2nd ed., p. 77, p. 222, John Wiley & Sons, New York (1989)。
- 17) 三浦政治, 有地鎮雄, 森田越夫：日本化学会誌, **83**, 32 (1962)。
- 18) K. Esumi, A. Kameo, A. Suzuki, K. Torigoe, T. Yoshimura, Y. Koide, H. Shosenji : *Colloids Surf. A*, **176**, 233 (2001)。
- 19) H. Hirai, Y. Nakao, N. Tushima : *J. Macromol. Sci. Chem.*, **A12**, 1117 (1978)。
- 20) T. Yoshimura, Y. Koide, H. Shosenji, K. Esumi : *J. Jpn. Oil Chem. Soc.*, **49**, 801 (2000)。
- 21) T. Yoshimura, K. Hontake, H. Shosenji, K. Esumi : *J. Oleo Sci.*, **50**, 103 (2001)。
- 22) T. Yoshimura, Y. Koide, H. Shosenji, K. Esumi : *Studies Surf. Sci. Catal.*, **132**, 145 (2001)。
- 23) 日本油化学協会：“油脂化学便覧”，丸善 (1990)。
- 24) 松浦良平：油化学, **34**, 67 (1985)。
- 25) T. Yoshimura, H. Shosenji, K. Esumi : submitted for publication。
- 26) T. Yoshimura, H. Shosenji, K. Esumi : submitted for publication。
- 27) T. Yoshimura, R. Tokunaga, H. Shosenji, K. Esumi : *J. Oleo Sci.*, **50**, 467 (2001)。