解説

色材, 77 [4], 177-183 (2004)

新規 Gemini 型および Trimeric 型界面活性剤の特性

吉村 倫一*・江角 邦男***

1. はじめに

界面活性剤は家庭用、業務用洗浄や化粧品などの工業製品に用いられ、洗浄や乳化などの効果を発揮している。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新規界面活性剤の開発は、省資源の点、環境への負荷の低減、あるいは工業プロセスの生産性向上などの観点から大変意義がある。従来の単鎖型界面活性剤の向上・改良を進めるためにも、高性能かつ高機能な界面活性剤を分子設計することは重要である。

近年、われわれは2本の疎水鎖と2個の親水基をもつ Gemini 型、3本の疎水鎖と2または3個の親水基をもつ Trimeric 型、多数の疎水鎖と親水基をもつテロマー（オリゴマー）型などの多鎖多親水基型界面活性剤の研究に力を注いでおり、これらの構造と物性との間に興味深い結果が得られている。テロマー型多鎖型界面活性剤およびコンプレキサン系 Trimeric 型界面活性剤の合成と表面張力や乳化などの物性に関してはすでに紹介済みである^{1,2)}。本稿では、高性能化を目指して新たに分子設計した Gemini 型および Trimeric 型界面活性剤の界面への吸着特性や水溶液中でのミセル形成について、われわれの研究を中心に紹介する。なお、新規界面活性剤のくわしい合成方法については、われわれの論文を参考にして頂きたい。

2. Gemini 型界面活性剤

Gemini 型界面活性剤は2本の疎水鎖と2個の親水基を適当な連結基でつないだ構造で、臨界ミセル濃度 (cmc) や表面張力低下能などの基礎物性から応用にいたるまで幅広く研究されている。一般的に Gemini 型界面活性剤は従来の界面活性剤とくらべて、水への高い溶解性、低い cmc や高い表面張力低下能を有することが知られている。しかし、Gemini 型界面活性剤の構造と物性との間には不明瞭な点が多く残されている。

われわれは、アニオン性の Gemini 型界面活性剤として、エチレンジアミン-*N*、*N'*-ジアルキル-*N*、*N'*-ジ酢酸 ($2C_n$ EDDA, n は炭化水素鎖の長さで $n=8, 10, 12, 14, 16$)³⁾ および 1, 2-ビス (*N*- β -カルボキシプロパノイル-*N*-アルキルアミ

ノ) エタン ($2C_n$ enAm, $n=6, 8, 10, 12, 14$)⁴⁾ を分子設計し、合成した (図-1)。カルボキシル基をもつ Gemini 型の $2C_n$ EDDA はエチレンジアミン-*N*、*N'*-ジ酢酸と臭化アルキルとの反応により、また、カルボキシル基と疎水鎖との間にアミド基をもつ Gemini 型の $2C_n$ enAm はエチレンジアミン-*N*、*N'*-ジアルキルと無水コハク酸との反応の後、加水分解して得ることができる。

Gemini 型アニオン界面活性剤 $2C_n$ EDDA および $2C_n$ enAm は、pH 10~11 のアルカリ水溶液に溶解し、高い界面活性を示した。表面張力測定から得られた cmc, cmc における表面張力 (γ_{cmc}), 表面過剰量 (Γ), 分子占有面積 (A), pC_{20} , cmc/C_{20} およびミセル形成と吸着の標準自由エネルギー変化 (ΔG_{mic}^0 , ΔG_{ads}^0) を表-1 にまとめた。比較として、代表的な単鎖型界面活性剤ドデカン酸ナトリウムおよびドデシル硫酸ナトリウム (SDS) のデータを示す。これまでに多数報告されている Gemini 型界面活性剤⁵⁻⁷⁾ と同様に、 $2C_n$ EDDA と $2C_n$ enAm の cmc は

Fig. 1 Structures and abbreviations of gemini surfactants.

〔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
 〔趣味〕 野球観戦, ドライブ
 〔経歴〕 2001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3月東京理科大学理学研究科博士課程修了。同年から3年間 Leigh 大学研究員。平成8年4月東京理科大学理学部応用化学科教授

平成 16.1.22 受理
 Properties of Novel Gemini and Trimeric 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)

Table 1 Physicochemical properties of anionic gemini surfactants 2 C_nEDDA and 2 C_nenAm.

Surfactant	cmc (mmol dm ⁻³)	γ_{cmc} (mNm ⁻¹)	10 ⁶ T [*] (mol m ⁻²)	A (nm ² molecule ⁻¹)	$-\Delta G_{mic}^0$ (kJ mol ⁻¹)	$-\Delta G_{ads}^0$ (kJ mol ⁻¹)	cmc/C ₂₀	pC ₂₀
2 C ₈ EDDA	1.71	29.3	2.35	0.71	8.7	26.9	8.9	3.7
2 C ₁₀ EDDA	0.0261	27.0	3.02	0.55	13.9	28.8	33.8	6.1
2 C ₁₂ EDDA	0.000825	25.5	7.62	0.22	18.2	24.3	6.2	6.9
2 C ₁₄ EDDA	0.0297	25.5	23.4	0.071	13.8	15.8	5.3	5.3
2 C ₁₆ EDDA	0.270	29.8	35.1	0.048	11.0	12.2	6.3	4.4
2 C ₈ enAm	2.22	31.1	3.22	0.52	8.4	21.1	13.8	3.8
2 C ₈ enAm	0.420	27.6	3.43	0.49	10.5	23.4	20.1	4.7
2 C ₁₀ enAm	0.0658	28.3	3.75	0.44	12.8	24.4	14.7	5.4
2 C ₁₂ enAm	0.0103	31.6	3.38	0.49	15.1	27.0	11.9	6.1
2 C ₁₄ enAm	0.00260	31.2	25.2	0.066	16.8	18.4	5.0	6.3
C ₁₁ H ₂₃ COONa	20	37.5	2.43	0.69			4.0	2.3
C ₁₂ H ₂₅ OSO ₃ Na	8.2	32.5	3.16	0.53	42.4	54.4	2.6	2.5

単鎖型のものよりもかなり低い値を有することがわかる。一般に、直鎖の単鎖型イオン性界面活性剤は、疎水基の炭素原子が1個増加するとcmcは約1/2となり、その対数は直線的に減少する。図-2からわかるように、2 C_nEDDAと2 C_nenAmのcmcの対数は炭化水素鎖の総炭素数が24まで直線的に減少するものの、それ以上鎖が長くなるとcmcが増加するという現象が認められた。このことはRosen^{8,9)}やMenger^{10,11)}らによっても報告されており、プレミセル形成にもとづくものと解釈されている。また、2 C_nEDDAと2 C_nenAmのcmcにおける表面張力はすべての鎖長に対して単鎖型のものよりも優れている。2 C_nEDDAと2 C_nenAmの構造の違いは、疎水部と親水部間のアミド基の有無であるが、これが表面張力低下能やcmcに若干影響していることも明らかである。

Gibbsの吸着等温式から算出した2 C_nEDDAと2 C_nenAmの分子占有面積は、単鎖型界面活性剤と比較してほぼ同じあるいは低い値である。注目してほしいのは鎖長14, 16の2 C_nEDDAと鎖長14の2 C_nenAmの占有面積がかなり小さいことである。これは長い炭化水素鎖をもつ界面活性剤分子が、疎水鎖間の相互作用により気液界面で膜や多重層を形成していることが考えられる。pC₂₀値は溶液の表面張力を20 mNm⁻¹低下させるのに必要なバルク液相の界面活性剤濃度(C₂₀)の逆数の対数値であり、吸着効率を示す尺度として用いられ、また、cmc/C₂₀比の値は優先的に気液界面に吸着するかあるいはミセルを形成するかを相対的に示す値である¹²⁾。pC₂₀が大きくなると界面活性剤は一層効率的に界面に吸着し、表面張力低下能は高くなる。cmc/C₂₀比が大きいと吸着が促進されたかあるいはミセル形成が吸着よりも阻害されたかであり、小さいとミセル形成が促進されたかあるいは吸着がミセル形成よりも阻害されたことを意味する。2 C_nEDDAおよび2 C_nenAmのpC₂₀値は、単鎖型界面活性剤よりも大きく、これらのGemini型界面活性剤が一層効率的に界面に吸着していることを示している。一方、Gemini型界面活性剤のcmc/C₂₀比はいずれも大きな値となり、界面への吸着がミセル形成にくらべて促進されることがわかる。この結果は、前述した界面での膜または多重層形成と関係付けることができる。また、標準自由エネルギー変化からも、Gemini型界面活性剤2 C_nEDDA、2 C_nenAmは、ミセル形成よりも吸着の方が ΔG^0 の負の値が大きい。これは、Gemini型界面活性剤が大きなpC₂₀値および大きな

Fig. 2 Variation of the cmc with the number of total hydrocarbon chains for gemini and monomeric surfactants.
●: 2 C_nEDDA, □: 2 C_nenAm, ▲: C_{n-1}H_{2n-1}COONa.

cmc/C₂₀値をもつ、すなわち水表面への吸着効率が高いということの裏付けとなる。

Gemini型界面活性剤が水溶液中でどのような会合形態をとるかは非常に興味深い。cmcの10~50倍の濃度における2 C_nenAmの蛍光消光法より得られた会合数と動的光散乱より得られた流体力学的直径を表-2に示す。2 C_nenAmのミセルの状態は炭化水素鎖の長さに依存し、長さが増加すると会合体(ミセル)は大きくなる。しかし、従来の単鎖型アニオン界面活性剤の会合数が約50~60であることを考えると、2 C_nenAmの会合体は非常に小さいことがわかる。これは、短い連結基や多数の炭化水素鎖による立体障害やカルボキシル基間の静電的反発が要因の一つと考えられる。また、プローブにピレンを用いた蛍光法から、これらの濃度範囲では完全にピレンが可溶化されていないことを確認しており、さらに高濃度での測定が必要と思われる。四級アンモニウム塩のGemini型界面活性剤の会合数は、連結基の長さ(2~10)によって異なり、鎖長が12で約25~40であり、濃度の増加とともに大きくなることが報告されている^{13,14)}。

Gemini型界面活性剤の動的挙動を知るために、最大泡圧法に

Table 2 Hydrodynamic diameter and aggregation number of anionic gemini surfactants $2C_n\text{enAm}$.

Surfactant	Hydrodynamic diameter (nm)	Aggregation number
$2C_8\text{enAm}$	1.5 ± 0.4	6—7
$2C_{10}\text{enAm}$	1.9 ± 0.5	14—17
$2C_{12}\text{enAm}$	4.2 ± 1.0	11—17
$2C_{14}\text{enAm}$	5.7 ± 0.8	16—21

Fig. 3 Variation of the dynamic surface tension with the time for gemini surfactant $2C_n\text{enAm}$.□ : $n=8$, ◆ : $n=10$, ○ : $n=12$, ▲ : $n=14$.

よる動的表面張力を $2C_n\text{enAm}$ の cmc 以上の濃度で検討した (図-3)。動的表面張力は、炭化水素鎖長によって大きく異なり、また、SDS の動的表面張力が 1~10 秒の時間で 30mNm^{-1} 付近まで低下することから、鎖数によっても低下能に影響することがわかる。Gemini 型界面活性剤の炭化水素鎖が長くなると鎖の立体障害によって吸着速度が遅くなるものと考えられる。Gemini 型界面活性剤ミセルの動的性質をさらに追求するためにも、今後 NMR による緩和時間測定などで検討する必要がある。

以上の見解は、われわれの研究を中心とした Gemini 型界面活性剤の特徴の紹介の一部に過ぎないが、詳細については総説など^{5,7,15~18}を参考されたい。

3. Trimeric 型界面活性剤

1 分子内に 3 本の疎水鎖と 2 あるいは 3 個の親水基をもつ Trimeric 型界面活性剤についての研究は、合成が困難であるなどの理由から報告例が少ない。Gemini 型から Trimeric 型へと多鎖型にすることにより、化合物の水溶性や疎水基間の相互作用が変化し、水溶液中での会合状態や界面化学的特性に興味もたれる。1991 年、益山ら^{19~21}は、汎用工業品である N-アシルジエタノールアミンおよび主要オレオケミカル誘導体である 1-O-アルキルグリセリンを出発物質とした 3 鎖 2 親水基のビス (スルホン酸塩) 型、ビス (硫酸エステル塩) 型、およびビス (カルボン酸塩) 型 Trimeric 型界面活性剤を合成し、さらに 1, 1, 1-トリス (ヒドロキシメチル) エタンから 3 鎖 3 親水基の Trimeric 型界面活性剤を合成した。これらは Gemini 型以上の優れた界面

Fig. 4 Structures and abbreviations of trimeric surfactants.

活性を発揮し、表面吸着やミセル形成に関しては従来の界面活性剤には認められない特異的な性質を示した。つづいて Zana やその他の研究者によって、連結基にエチレン^{22,23}、プロピレン^{13,24,25}、2-ヒドロキシプロピレン²⁶を用いた四級アンモニウム塩タイプの Trimeric 型界面活性剤が合成され、これらは良好な水溶性を保持したまま cmc は Gemini 型のものよりもさらに 2 けたほど低下し、表面張力低下能も大きく向上することが明らかとなった。そこで、われわれは反応性の高いアミンに注目して、ジエチレントリアミンやトリス (2-アミノエチル) アミンを出発原料に用いて Trimeric 型界面活性剤に誘導することを試みた^{27~30} (図-4)。

トリス (アルキル-2-アミノエチル) アミンと無水コハク酸からはトリス (N-3-カルボキシカルボニル-N-アルキル-2-アミノエチル) アミン ($3C_n\text{taAm}$, $n=8, 10, 12$)、トリス (2-アミノエチル) アミンと 2-プロモアルカン酸からはトリス (1-カルボキシアルキル-2-アミノエチル) アミン ($3C_n\text{tata}$, $n=12$)、ジエチレントリアミンと 2-プロモアルカン酸および臭化アルキルからはジ (1-カルボキシアルキル-2-アミノエチル) アルキルアミン ($3C_n\text{dtda}$, $n=12$) の Trimeric 型界面活性剤がそれぞれ得られる。 $3C_{12}\text{dtda}$ と $3C_{12}\text{tata}$ は中性の水には不溶で高アルカリ水溶液 (pH 13) に溶解するしかないが、これらを改良した化合物の $3C_n\text{taAm}$ は、合成時にカルボキシル基 COOH をカルボキシルイオン COONa の形にして精製を行ったため、全て中性の水に容易に溶かすことができる (pH 11~12)。

Trimeric 型界面活性剤 $3C_n\text{taAm}$, $3C_{12}\text{tata}$ および $3C_{12}\text{dtda}$ の界面化学的性質を表-3 にまとめた。Trimeric 型界面活性剤の疎水基の長さ、親水基の数 (2 個または 3 個)、スパーサー骨格の違い、イオン強度などによって物性が大きく異なることがわか

Table 3 Physicochemical properties of anionic trimeric surfactants 3 C_ntaAm, 3 C₁₂tata and 3 C₁₂dtdda.

Surfactant	cmc (mmol dm ⁻³)	γ_{cmc} (mN m ⁻¹)	10 ⁶ Γ (mol m ⁻²)	A (nm ² molecule ⁻¹)	cmc/C ₂₀	pC ₂₀
3 C ₈ taAm	0.00092	39.9	1.84	0.91	1.5	3.2
3 C ₁₀ taAm	0.00834	33.3	4.88	0.34	2.9	2.5
3 C ₁₂ taAm	0.00641	36.9	4.42	0.38	2.9	2.7
3 C ₁₂ tata	0.0167	33.2	2.57	0.65	20.6	6.1
3 C ₁₂ dtdda	0.00633	29.3	9.13	0.18	4.9	5.9

る。Trimeric 型界面活性剤の表面張力低下能は、Gemini 型ほどは顕著に認められないが、8 や 10 の短鎖長でも低い cmc を示すことは注目するに値する。小さな分子占有面積と高い pC₂₀ 値を示すことから、気液界面での Trimeric 型界面活性剤の高密度な膜形成が示唆される。疎水鎖 1 本あたりのミセル形成の標準自由エネルギーは、いずれも 9~11 kJ mol⁻¹ であり、単鎖型あるいは Gemini 型界面活性剤と比較してミセルを形成しにくいことがわかる。これは、Trimeric 型界面活性剤の 3 本の疎水鎖がこみいって立体障害となりミセルのような会合体はつくりにくいものの、低い cmc を有すること、さらに cmc の大小が鎖長に依存しないことを考慮すると、プレミセルのような 2 量体、3 量体の会合体を低濃度で形成していることも考えられる。

Trimeric 型界面活性剤の水溶液での会合状態について、電気伝導度、ピレンを用いた蛍光プローブ法および動的光散乱により検討した。3 C_ntaAm の電気伝導度は、濃度の増加とともに一定に増加しつづける。表面張力で得た cmc 付近でも屈曲はあらわれない。ピレン蛍光法は、水溶液での会合体の疎水的環境を知ることができ、373 nm と 385 nm の蛍光強度比 (I_1/I_3) が約 1.8 であるときピレンは水のような極性の高い状態にあり、約 1.2 であるときピレンはミセル内部のような極性の低い状態に置かれる。SDS のような単鎖型界面活性剤の I_1/I_3 値は、濃度の増加とともにミセルが形成される cmc 付近で急激に低下することが知られている。しかし、Trimeric 型界面活性剤の I_1/I_3 値は、表面張力で得た cmc 以上の濃度で低下し始め、しかも急激に低下することなく徐々に低下し、cmc の約 100 倍の濃度で I_1/I_3 値が 1.0 で一定となる (図-5)。電気伝導度と蛍光法の結果は、水溶液中で Trimeric 型界面活性剤が従来の界面活性剤とは異なる特異的な会合体を形成しているものと予想される。さらに動的光散乱を用いて会合体の流体力学的直径を求めたところ、3 C_ntaAm は 45~61 nm、3 C_ntata は 6~10 と 18~42 nm、3 C_ndtdda は 19~29 nm の各範囲に分布が認められた。また、いずれも数百 nm に粒径が見られた。このことから、Trimeric 型界面活性剤は水溶液中で会合体を形成し、これらの会合体同士が接近しているか、あるいは小さな会合体と大きな会合体が存在しているものと考えられるが、詳細については明らかでない。

また、液液界面における性質として、3 C_ntaAm のトルエンに対する乳化能ならびに界面張力低下能について検討した。3 C_ntaAm の水溶液とトルエンの同体積を激しく振とうさせてエマルションを形成させ、タービスクラン装置を用いて透過率を測定することで乳化安定性を評価した。結果を図-6 に示す。単鎖型界面活性剤 SDS が、同条件でまったくエマルションを形成しないことから、Trimeric 型界面活性剤の水/トルエン界面への吸着効率が低いことは明らかである。これらは振とう直後は高いエマ

Fig. 5 Variation of the pyrene intensity ratio I_1/I_3 with the surfactant concentration for trimeric surfactants 3 C₁₂tata and 3 C₁₂dtdda.● : 3 C₁₂tata, □ : 3 C₁₂dtdda. **Fig. 6** Degree of emulsification of mixtures of surfactant solutions and toluene as a function of elapsed time for trimeric surfactants 3 C_ntaAm.

● : n=8, ▼ : 10, □ : 12.

ルションを形成するものの、数分後には解乳化し、鎖長によって安定性が異なることがわかる。鎖長が長くなると、疎水基間の相互作用が強まってトルエン層に溶解しやすいものと考えられる。また、このときの界面張力はいずれも 1~3 mNm⁻¹ であり、高い低下能が認められ、水/トルエン界面に効率良く吸着配向して

いることが裏付けられた。

4. 環状多鎖型界面活性剤

シクロデキストリン, クラウンエーテル, カリックスアレンなどの包接化合物は, 環構造を有しており, ゲスト分子と安定な錯体を形成することが知られている^{31,32)}。これらの化合物に多数の炭化水素鎖を導入することで環状の多鎖型界面活性剤へ誘導でき, 単鎖型界面活性剤をリングでつないだような構造を有することから, 気液界面への高い吸着配向性あるいは水溶液中での特異な集合体などが期待できる。われわれは環状多鎖型界面活性剤を得るために, 基本骨格構造として塩化シアヌルを用い, 2-アミノアルカン酸と反応させることにより 1, 3, 5-トリス [1- (カルボキシアルキル) アミノ] トリアジン ($3C_n\text{NAC-Tz}$, $n=4, 10$) を合成した³³⁾。 $3C_n\text{NAC-Tz}$ は, 環状の Trimeric 型アニオン界面活性剤であり, 前述した $3C_n\text{taAm}$ および $3C_n\text{tata}$ の鎖状 Trimeric 型界面活性剤と類似した構造であるため, それ以上の界面活性が期待される。

炭化水素鎖長が 4 および 10 の $3C_n\text{NAC-Tz}$ の界面化学的性質を表-4 にまとめた。短鎖長の Trimeric 型でも低濃度でミセルのような会合体を形成して表面張力を低下させた。これは 3 本の短鎖長と連結するトリアジン環の両者が強い疎水性として働くためと考えられる。さらに, 鎖長 10 の Trimeric 型は高い表面張力低下能を示し, 分子占有面積やパラメータ (pC_{20} , cmc/C_{20}) 値から, かさ高い構造を有しているにもかかわらず, 気液界面で高密度に吸着配向し, 水溶液中で容易に会合体を形成していることがわかった。動的光散乱より求めた会合体の流体力学的直径および静的光散乱より求めた cmc における会合数から, 環状 Trimeric 型界面活性剤は水溶液中で巨大な会合体を形成していることが示唆される。一例として $3C_n\text{NAC-Tz}$ のヒストグラム法により解析した粒径分布を図-8 に示す。数十 nm の会合体と数百～数千 nm の大きな凝集体が存在し, その割合は後者の方が大きい。これは, Trimeric 型界面活性剤の炭化水素鎖間の疎水的な相互作用が強いために凝集しやすいと考えられ, 従来の界面活性剤が水溶液中で形成するミセルとは異なることから, 多鎖型界面活性剤の特徴の一つであるといえる。

さらに, カリックスアレンやシクロデキストリンなどの環状多鎖型界面活性剤についても合成され, 特徴的な性能を有することが報告されているが, 詳細については文献³⁴⁻³⁸⁾を参照されたい。

5. ポリ四級アンモニウム塩型界面活性剤

多鎖型界面活性剤の中でもっとも多く研究されているのがポリ四級アンモニウム塩型である。われわれも図-9 に示すような四級アンモニウム塩の Trimeric 型 ($m-2-m-2-m$, m は炭化水素鎖長で $m=8, 10, 12$), Gemini 型 (12-2-12) および単鎖型

Fig. 7 Structure and abbreviation of ring-type surfactant.

Fig. 8 Size distribution for dynamic light-scattering of $3C_{10}\text{NAC-Tz}$.

Fig. 9 Structures and abbreviations of poly-quaternary ammonium type surfactants.

Table 4 Physicochemical properties of anionic trimeric surfactants $3C_n\text{NAC-Tz}$.

Surfactant	cmc (mmol dm ⁻³)	γ_{cmc} (mN m ⁻¹)	A (nm ² molecule ⁻¹)	cmc/ C_{20}	pC_{20}	Aggregation number	Hydrodynamic diameter
$3C_4\text{NAC-Tz}$	0.19	32.9	0.47	1.1	3.8	32	20 ± 4
$3C_{10}\text{NAC-Tz}$	0.011	28.6	0.34	1.2	5.0	580 ± 20	41 ± 9

Table 5 Physicochemical Properties of Poly-Quaternary Ammonium Salt type Surfactants.

Surfactant	cmc(mmol dm ⁻³)	γ_{cmc} (mN m ⁻¹)	10 ⁶ Γ (mol m ⁻²)	A(nm ² molecule ⁻¹)
8-2-8-2-8	13.6	35.1	1.07	1.55
10-2-10-2-10	0.95	25.8	1.38	1.21
12-2-12-2-12	0.07	36.4	1.11	1.49
12-2-12	1.1	40	2.31	0.72
DTAB	15	39	3.42	0.49

(DTAB) の水溶液特性について検討してきた^{22,23)}。これらをまとめたものを表-5 に示す。ポリ四級アンモニウム塩型界面活性剤の界面化学的諸物性は、鎖長や鎖数によって大きく異なる。吸着効率 pC_{20} は、DTAB (2.2) < 12-2-12 (3.2) < 12-2-12-2-12 (4.3) の順となり、多鎖型になるほど界面への吸着が強くなる傾向が見られた。ドデシル鎖 1 本あたりのミセル形成の標準自由エネルギー変化 (ΔG^0_{mic}) は、DTAB: -21.0 , 12-2-12: -20.5 , 12-2-12-2-12: -7.9 kJ mol⁻¹ となり、Gemini 型から Trimeric 型への鎖数の増加はミセル形成を阻害することが明らかである。これは、炭化水素鎖の立体障害や親水基間の静電的反発が原因と考えられる。また、静的光散乱より求めた会合数は、単鎖型 DTAB が約 55, Gemini 型 12-2-12 が約 32 であるのに対し、Trimeric 型では 8-2-8-2-8 が 7 ± 3 , 10-2-10-2-10 が 8 ± 2 , 12-2-12-2-12 が 18 ± 1 と小さい。動的光散乱より求めた Trimeric 型界面活性剤の会合体の粒径が 4~7 nm であることから、これらは水溶液中で小さな会合体を形成していることが示唆される。

さらに、Gemini 型界面活性剤 m-2-m の水溶液は、アニオン性ポリマーのポリスチレンスルホン酸ナトリウムと低濃度でコンプレックスを形成し、炭化水素鎖間の相互作用に加え、アンモニウム基とスルホン酸基の静電的相互作用が強いことが示された³⁹⁾。また、Trimeric 型界面活性剤 m-2-m-2-m の水溶液に単鎖型アニオン界面活性剤のオクチル硫酸ナトリウム (SOS) を 10:1 のモル比で添加すると、cmc や表面張力低下能などの界面活性がかなり向上し、溶液中で混合ミセルを形成していることがわかった⁴⁰⁾。

その他にも、連結基の長さや種類を変えた四級アンモニウム塩タイプの Trimeric 型界面活性剤が合成され、研究されている^{13,24~26)}。さらに、同タイプの 4 疎水鎖 4 親水基の Tetrameric 型界面活性剤の研究も行われ、興味深い知見が得られている²⁵⁾。

6. おわりに

このように分子設計、合成した Gemini 型界面活性剤ならびに Trimeric 型界面活性剤は、優れた界面活性を有するだけではなく、従来の単鎖型界面活性剤には見られない特異的な性質をもつことがわかった。とくに、単鎖型から疎水鎖を 2 本、3 本と多鎖型にすることにより気液界面での吸着効率が高くなり、多鎖型界面活性剤の水溶液ではアニオン、カチオンのイオン性や鎖状あるいは環状によって形成する会合体が異なることが明らかとなった。これらの性質は大変興味深いものであり、今後の研究が期待される。

また、ただ単に高性能な界面活性剤を求めるだけでなく、今後は環境適合型界面活性剤のように、環境や人体にやさしいなどの機能を付した機能性界面活性剤の開発に期待がかかる。われわれのグループでは、アミノ酸や糖を骨格とした多鎖型 (Gemini, Trimeric, テロマー) 界面活性剤の合成と物性に関する研究に取り組んでいる。その他にも、フッ素系多鎖型界面活性剤、親水基の種類あるいは疎水鎖の長さが異なる Heterogemini 型、Dissymmetric 型界面活性剤の研究にも精力を注いでいるが、紙数の関係で本稿では割愛する。

文 献

- 1) 吉村倫一, 江角邦男: 色材協会誌, **74**, 563 (2001)
- 2) 吉村倫一, 鬼束優香, 江角邦男: 色材協会誌, **75**, 75 (2002)
- 3) T. Yoshimura, K. Esumi: submitted for publication.
- 4) T. Yoshimura, K. Esumi: *J. Colloid Interface Sci.*, in press.
- 5) M. J. Rosen: *Chemtech*, **23**, 30 (1993)
- 6) 益山新樹: 油化学, **44**, 543 (1995)
- 7) R. Zana: "Gemini Surfactants", Dekker, New York (2004)
- 8) L. Song, M. J. Rosen: *Langmuir*, **12**, 1149 (1996)
- 9) M. J. Rosen, J. H. Mathias: *Langmuir*, **15**, 7340 (1999)
- 10) F. M. Menger, C. A. Littau: *J. Am. Chem. Soc.*, **115**, 10083 (1993)
- 11) F. M. Menger, J. S. Keiper, V. Azov: *Langmuir*, **16**, 2062 (2000)
- 12) M. J. Rosen: "Surfactants and Interfacial Phenomena", 2nd ed., John Wiley & Sons, New York (1989)
- 13) R. Zana, H. Levy, D. Papoutsis, G. Beinert: *Langmuir*, **11**, 3694 (1995)
- 14) D. Danino, Y. Talmon, R. Zana: *Langmuir*, **11**, 1448 (1995)
- 15) M. J. Rosen, D. J. Tracy: *J. Surfact. Deterg.*, **1**, 547 (1998)
- 16) R. Zana: *J. Colloid Interface Sci.*, **248**, 203 (2002)
- 17) E.-O. Alami, K. Holmberg: *Adv. Colloid Interface Sci.*, **97**, 205 (2002)
- 18) R. Zana: "Structure-Performance Relationships in Surfactants", 2nd ed., K. Esumi, M. Ueno Eds., Chap. 6, p. 255, Dekker, New York (2003)
- 19) Y. -P. Zhu, A. Masuyama, Y. Kirito, M. Okahara: *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **68**, 539 (1991)
- 20) Y. -P. Zhu, A. Masuyama, Y. Kirito, M. Okahara, M. J. Rosen: *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **69**, 626 (1992)
- 21) A. Masuyama, M. Yokota, Y. -P. Zhu, T. Kida, Y. Nakatsuji: *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 1435 (1994)
- 22) K. Esumi, K. Taguma, Y. Koide: *Langmuir*, **12**, 4039 (1996)

- 23) T. Yoshimura, H. Yoshida, A. Ohno, K. Esumi : *J. Colloid Interface Sci.*, **267**, 167 (2003)
- 24) D. Danino, Y. Talmon, R. Zana, H. Levy, G. Beinert : *Science*, **269**, 1420 (1995)
- 25) M. In, V. Bec, O. Aguerre-Chariol, R. Zana : *Langmuir*, **16**, 141 (2000)
- 26) T. -S. Kim, T. Kida, Y. Nakatsuji, I. Ikeda : *Langmuir*, **12**, 6304 (1996)
- 27) E. Onitsuka, J. Beppu, T. Yoshimura, Y. Koide, H. Shosenji, K. Esumi : *J. Jpn. Oil Chem. Soc. (J. Oleo Sci.)*, **49**, 929 (2000)
- 28) E. Onitsuka, T. Yoshimura, Y. Koide, H. Shosenji, K. Esumi : *J. Oleo Sci.*, **50**, 159 (2001)
- 29) T. Yoshimura, N. Kimura, E. Onitsuka, H. Shosenji, K. Esumi : *J. Surfact. Deterg.*, **7**, 67 (2004)
- 30) T. Yoshimura, K. Esumi : *J. Colloid Interface Sci.*, in press.
- 31) C. D. Gutshe, B. Dhawan, K. H. No, R. Muthukrishnan : *J. Am. Chem. Soc.*, **103**, 3782 (1981)
- 32) H. Shinkai, K. Koreishi, K. Ueda, T. Arimura, O. Manabe : *J. Am. Chem. Soc.*, **109**, 6371 (1987)
- 33) T. Yoshimura, K. Esumi : *Langmuir*, **19**, 3535 (2003)
- 34) K. Sugiyama, K. Esumi, Y. Koide : *Langmuir*, **12**, 6006 (1996)
- 35) Y. Koide, B. Li, S. Okubayashi, H. Shosenji, K. Esumi : *J. Jpn. Oil Chem. Soc. (J. Oleo Sci.)*, **46**, 767 (1997)
- 36) K. Esumi, K. Shoji, M. Miyazaki, K. Torigoe, Y. Koide : *Langmuir*, **15**, 6591 (1999)
- 37) K. Esumi, K. Shoji, K. Torigoe, Y. Koide, H. Shosenji : *Colloids Surf. A*, **183**, 739 (2001)
- 38) 太垣和一郎 : 油化学, **37**, 394 (1988)
- 39) T. Yoshimura, Y. Nagata, K. Esumi : *J. Colloid Interface Sci.*, in press.
- 40) T. Yoshimura, A. Ohno, K. Esumi : *J. Colloid Interface Sci.*, **272**, 191 (2004)