

令和 5 年 6 月 16 日現在

機関番号：84431

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2017～2022

課題番号：17K05960

研究課題名(和文) 増粘効果を有する化学分解性ジェミニ型両親媒性化合物の創製とその機能に関する研究

研究課題名(英文) Synthesis and Properties of Amide Types of Gemini Chemocleavable Amphiphilic Compounds Bearing Decomposition Function

研究代表者

小野 大助 (Ono, Daisuke)

地方独立行政法人大阪産業技術研究所・森之宮センター・理事

研究者番号：30416317

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,700,000円

研究成果の概要(和文)：酒石酸ジエチルから、アミド基を有する1,3-ジオキソラン型化学分解性非イオン両親媒性化合物とジェミニ型アニオン両親媒性化合物を合成した。基本的界面物性は、通常型の界面活性剤と比べ優れていた。酸分解特性は、1M HCl条件下、5日で分解することが分かった。乳化特性は、大豆油に関しては通常型よりも優れており、シリコンオイルと流動パラフィンにおいては、同等の性能を有していた。また、生分解性は、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム(LAS)よりも高い値を示した。洗浄力は、硬水中においてはJIS指標洗剤(LAS)よりも優れていた。粘度特性は、トルエン、クロロホルムに関して増粘効果が見られた。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究では、天然物由来品である酒石酸を出発物質として用い、簡便な操作で効率良く合成することを念頭に置き、酸に反応して分解する新しい界面活性剤を開発した。

性能として低起泡性かつ泡切れの良さを有し、硬水中においてJIS指標洗剤やヤシ油脂肪酸ジエタノールアミドより洗浄力が優れていた。これら得られた結果から、本研究で得られた界面活性剤は、食洗器用など低泡性洗浄剤としての利用が期待できる。

また、クロロホルムにおいて増粘効果を有し低分子でのゲル化剤としても期待できる。

研究成果の概要(英文)：In this work, amide types of chemocleavable nonionic surfactants bearing a 1,3-dioxolane ring and amide types of gemini anionic surfactants were prepared from diethyl tartrate.

We confirmed that they have good surface-active properties. The emulsion stability of these surfactants was better than that of typical surfactants in soy bean oil and were almost the same in silicon oil and liquid paraffin. These surfactants are almost completely decomposed after 5 days at 1M HCl. Biodegradabilities of these surfactants are higher than that of sodium n-dodecylbenzenesulfonate (LAS). Their detergency on artificially soiled cotton cloth was better than the reference detergent (LAS) in hard water according to the Japan Industrial Standard Method. The viscosities of the toluene and chloroform solution containing the surfactant were a little higher than blank solvent.

研究分野：有機工業化学

キーワード：化学分解性 アミド基 粘性 ジェミニ型

## 様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

### 1. 研究開始当初の背景

化学分解性両親媒性化合物とは、乳化、可溶化、分散など両親媒性化合物としての本来の機能を果たした後、酸や光など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ものを指す。

これまでに、それらに対応する構造の通常型界面活性剤と比べて、良好な界面化学的特性を有することを明らかにした。詳細に界面化学的特性値を対比させた結果、分解性部位として新たに導入した連結基(アセタール基、1,3-ジオキソラン環、エステル基など)は、種々の界面活性性を向上させる寄与があった。これまでに研究してきた化学分解性両親媒性化合物の特徴は、冷水に溶け易く、耐硬水性が高く、使用量も少なくすむ上、化学分解性に加えて良好な生分解性も備えていることである。

一般の洗浄剤は、使いやすくするために界面活性剤の他に増粘剤を添加している。しかし、粘度の高い廃液を処理するのは困難である。そこで、洗浄力・分散力の高い化学分解性両親媒性化合物を創製できれば、使用後、化学的に分解することができるので、界面活性と粘度低下を同時に行え、廃液処理が容易となる。

一方、生活様式の多様化による両親媒性化合物の用途拡大、衛生意識の高まりなどを背景として、界面活性剤の需要は増加傾向にある。

また、景気回復に伴い、国内産業用両親媒性化合物の生産量と出荷量は右肩上がりとなっており、使用済両親媒性化合物による環境負荷の低減は急務の課題である。

### 2. 研究の目的

我々は、洗浄や乳化などに使用した後、不要となる両親媒性化合物(界面活性剤)の問題を解決するために、化学分解機能を付与した新しい両親媒性化合物の研究を行ってきた<sup>1-3)</sup>。そのなかでも、それ単体で増粘効果を有する化学分解性両親媒性化合物を創製できれば、環境に優しい増粘剤フリーの洗浄剤・分散剤などに応用できる。一般的に粘度の高い廃液は処理が困難であるが、この両親媒性化合物では化学的に分解することで界面活性の解消と粘度を低下でき、分散・可溶化された汚れ成分やその他の化学物質を容易に分離することができるので、環境負荷の低減が期待できる。

### 3. 研究の方法

1,3-ジオキソラン環またはエステル基を有する新規両親媒性化合物を考案し、その合成方法について明らかにする。まずは、果実などの各種植物中に遊離酸または塩として存在する酒石酸を出発物質とし、それに2本のアルキル基をアミド結合させた中間体化合物を合成する。その中間体からカルボン酸塩型ジオキソランタイプとエトキシレート型エステルタイプの目的物を合成する。そして、得られた分解性両親媒性化合物の基本的界面物性(表面張力、起泡力、水溶性など)を測定し、通常型の界面活性剤と比較する。また、濃度による粘度変化について検討する。さらに、酸またはアルカリ添加による化学分解性と微生物による生分解性について測定する。実際の使用に関して油、微粒子などの分散・乳化力の安定性を評価し、さらに、両親媒性化合物分解後の、粘度変化、分散していた油、微粒子の分離能なども検討する。

### 4. 研究成果

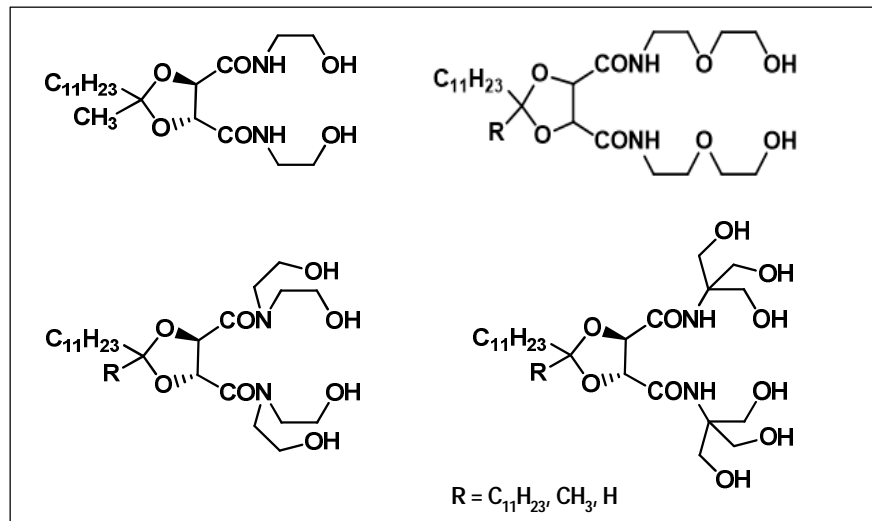
#### (1) アミド基を有する酒石酸由来の化学分解性非イオン両親媒性化合物の合成

(中間体)酒石酸ジエチルと長鎖ケトンまたは長鎖アルデヒドをトルエン中、酸触媒存在下、脱水縮合反応させ、1,3-ジオキソラン環を有する中間体を合成した。精製は中性シリカゲルカラムクロマトグラフィーにより行なった。

(目的物)中間体とアミン(モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、2-(2-アミノエトキシ)エタノール、トリスヒドロキシメチルアミノメタン)をメタノール中に加え、還流しながら攪拌することで4種類の化学分解性非イオン両親媒性化合物を合成した。精製は中性シリカゲルカラムクロマトグラフィーにより行なった。

#### (2) 合成した4種類の化学分解性非イオン両親媒性化合物の界面物性

(基本的界面物性)合成した化学分解性界面活性剤及び市販の非イオン界面活性剤としてヤシ油脂肪酸ジエタノールアミド(FADA)の水溶液系における基本的界面物性を測定した。水溶性の評価として曇点( $T_{cp}$ )、ミセル形成能と表面張力低下能( $\gamma_{CMC}$ )、表面吸着占有面積としてWilhelmy法、泡特性として半微量TK法を用いた。



曇点の測定では、化学分解性界面活性剤は 90 以上に加熱しても白濁せず、幅広い温度で使用可能であることが分かった。

一疎水基型 (R = CH<sub>3</sub>, H) の化学分解性界面活性剤は、一般的には界面活性剤 FADA と同程度の臨界ミセル濃度 (CMC) を示した。また、 $\gamma_{CMC}$  は化学分解性界面活性剤同士では、30 mN/m 付近と大差は見られず、FADA と比較しても同程度の表面張力低下能を示した。二疎水基型 (R = C<sub>11</sub>H<sub>23</sub>) は対応する一疎水基型と比較して CMC は 1 オーダー低い値を示し、 $\gamma_{CMC}$  は 30 mN/m 以下となった。それらは二鎖二親水基型界面活性剤の代表でもあるジェミニ型界面活性剤の特性を示している。

また一疎水基型において、ジオキソラン環の 2 位にメチル基を有する界面活性剤は、プロトン を有するものに比べて炭素数が多く疎水性が増加しているにも関わらず、CMC 値が大きい値を示した。疎水部が見かけ上枝分かれになっていると直鎖型の界面活性剤に比べ、界面活性剤分子が充填する際に枝分かれが立体障害となってミセル形成がより困難になり、CMC 値が大きくなったと推測される。

表面吸着占有面積は、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、2-(2-アミノエトキシ)エタノール、トリスヒドロキシメチルアミノメタンの順で大きくなった。それらは親水基のかさ高さの違いによるものと推察される。また、化学分解性界面活性剤は FADA の約 2 倍高い値を示した。これは界面活性剤分子中のジオキソラン環の有無に起因していると考えられる。

泡特性では、二疎水基型は泡立ちを示さなかった。本研究の界面活性剤と FADA を比較すると、同程度の起泡力を示したが、泡沫安定性では、泡切れの良さを確認した。

(酸分解特性) 1.0 wt% 水溶液に塩酸を添加し、その後の経時変化をガスクロマトグラフィーまたは NMR により追跡した。

1.0 M HCl 条件では分解まで 5 日間要した。HCl の濃度を 5.0 M に高くしたところ、6 時間で分解した。

疎水基構造が同じ化合物同士で分解速度を比較すると、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、2-(2-アミノエトキシ)エタノール、トリスヒドロキシメチルアミノメタンの順で遅くなった。1.0 wt% 水溶液では界面活性剤分子はミセルを形成しているため、親水基のかさかさによりプロトンの分解性連結部位である 1,3-ジオキソラン環への接近を阻害していると考えられる。

(乳化力) 測定方法は、各種界面活性剤の 0.5 wt% 水溶液に各種オイル (大豆油・流動パラフィン・シリコンオイル) を加え、ホモジナイザーで攪拌してエマルションを調製し、水相が分離して現れるまでに要した時間を測定した。

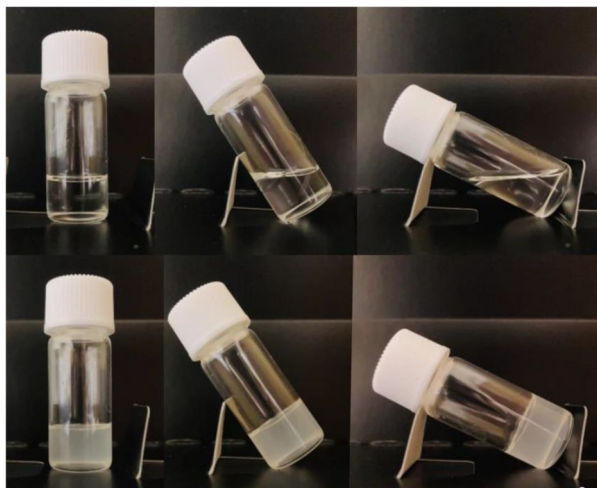
大豆油に関しては化学分解性界面活性剤の方が FADA よりも優れており、シリコンオイルと流動パラフィンにおいては、同等の性能を有していた。

(粘度特性) 各種溶媒中 (メタノール、エタノール、アセトン、トルエン、クロロホルム、水) に各種界面活性剤を 1.0 wt% 溶液になるように加え、加熱溶解後 25 でその溶媒中の粘度を E 型回転粘度計により測定した。増粘効果の判断基準において、まず溶媒のみの粘度を測定し、冷却後の各種界面活性剤溶液の粘度の値の差で増粘効果の有無を確認した。

その結果、ほとんどの系では Blank と値が変わらなかったが、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、2-(2-アミノエトキシ)エタノール由来の界面活性剤において、トルエンで若干の有意差がみられた。トリスヒドロキシメチルアミノメタン由来では、トルエンでは増粘効果を示さず、クロロホルム中で顕著な増粘効果が確認できた。このことから 5.0 wt% と濃度を変えて測定した結果、Blank の値と比較すると約 7 倍の増粘効果を示した。また溶液形状の温度変化を観

測した。

このように、温度による粘度変化では、40 °Cにおいて液体の状態、25 °Cではゲルが形成することが確認できた。この挙動は一般的な低分子ゲル化剤の性質に酷似していることから、界面活性剤分子内のアミド基における分子間水素結合により、繊維状会合体を形成しゲル化が進行したと考えることができる。塩素系溶媒において増粘効果を示すと考え、塩化メチレン、四塩化炭素を溶媒に、同様の増粘条件の調製を行ったところ、塩化メチレンは目視でゾルのような状態を示したが増粘は確認できず、四塩化炭素には溶解しなかった。



5.0 wt%クロロホルム溶液の状態（上 40 °C、下 25 °C）

（洗浄力）本研究で合成した化学分解性界面活性剤の洗浄力試験を、25 °Cで JIS K3303 に従って行なった。試験水としては、大阪市水道水と、人工硬水（100 ppm）を使用した。

水道水中での洗浄力試験の結果、化学分解性界面活性剤は JIS 指標洗剤（直鎖アルキルベンゼンスルホン酸ナトリウム（LAS））と同等の洗浄力を示した。また、化学分解性界面活性剤は、異なる親水基や疎水部の構造の違いで値に差は見られなかった。また、硬度 100 ppm で試験を行なったところ、JIS 指標洗剤は顕著に洗浄力が低下したものの、化学分解性界面活性剤は水道水での測定結果と同等の結果を示した。非イオン界面活性剤は一般的に硬水中の多価の金属イオンの影響が受けにくいことが知られている。また、アミド基を有する化合物はカルシウムイオンに対し、アミド基内のカルボニル酸素が電子を供与することで親和性を示すことが知られている。

（生分解特性）本研究で合成した化学分解性界面活性剤の生分解性試験を OEC301C（化審法）に従って行なった。生分解度は、生物的酸素消費量（BOD）により算出した。

化学分解性界面活性剤は、FADA を下回る生分解度を示したものの、洗剤の主要配合成分である LAS よりも高い値を示した。本研究で合成したアミド基を有する界面活性剤と FADA で生分解度に差が出た要因として、分解後のフラグメントの生分解性の違いが挙げられる。FADA は生分解を受けるとジエタノールアミンと脂肪酸に分解するが、化学分解性界面活性剤では生分解性が比較的低いケトン及びアルデヒドに分解するためだと考えられる。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計0件

〔学会発表〕 計10件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 4件）

1. 発表者名 横田雄哉、川野真太郎、佐藤博文、小野大助、村岡雅弘
2. 発表標題 1,3-ジオキソラン環を有する酒石酸由来の新規化学分解性非イオン界面活性剤の合成と物性
3. 学会等名 日本油化学会第60回年会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 小野大助、吉田圭佑、森元勇樹、奥村諒、川野真太郎、佐藤博文、静間基博、益山新樹
2. 発表標題 Amide Types of Chemocleavable Nonionic Surfactants Bearing a 1,3-Dioxolane Ring Derived from Diethyl Tartrate
3. 学会等名 VIRTUAL 2020 AOCs Annual Meeting & Expo (国際学会) (国際学会)
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 横田雄哉、村岡雅弘、小野大助、益山新樹
2. 発表標題 アミド基を有する酒石酸由来のジェミニ型アニオン界面活性剤の合成と物性
3. 学会等名 日本化学会第101春季年会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 森元勇樹、小野大助、小林正治、益山新樹
2. 発表標題 酒石酸由来アミド型新規化学分解性界面活性剤の合成と物性
3. 学会等名 日本油化学会オレオマテリアル部会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 森元勇樹、小野大助、小林正治、益山新樹
2. 発表標題 酒石酸由来アミド型新規化学分解性界面活性剤の合成と物性
3. 学会等名 第58回日本油化学会年会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 小野大助、吉田圭佑、森元勇樹、川野真太郎、佐藤博文、静間基博、益山新樹
2. 発表標題 Amide Types of Gemini Surfactants Derived from Diethyl Tartrate
3. 学会等名 2019 AOCs Annual Meeting & Expo (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 小野大助、奥村諒、川野真太郎、佐藤博文、静間基博、益山新樹
2. 発表標題 Amide Types of Chemocleavable Surfactants Bearing a 1,3-Dioxolane Ring Derived from Diethyl Tartrate
3. 学会等名 2018 AOCs Annual Meeting & Expo (アメリカ油化学会) (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 森元勇樹、小野大助、小林正治、益山新樹
2. 発表標題 酒石酸由来アミド型新規化学分解性界面活性剤の合成と物性
3. 学会等名 第99春期年会 (日本化学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 小野大助、奥村諒、川野真太郎、佐藤博文、静間基博、益山新樹
2. 発表標題 Chemocleavable Nonionic Surfactants Bearing Mono-dispersed Polyethylene Glycol Derived from Diethyl Tartrate
3. 学会等名 2017アメリカ油化学会年会 (2017 AOCs Annual Meeting and Industry Showcases) (国際学会)
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 奥村諒、小野大助、小林正治、益山新樹
2. 発表標題 アミド基を有する新規化学分解性非イオン界面活性剤の合成と物性
3. 学会等名 日本油化学会オレオマテリアル学術交流会
4. 発表年 2017年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究分担者	川野 真太郎  (Kawano Shintaro)  (50646198)	地方独立行政法人大阪産業技術研究所・森之宮センター・主任研究員    (84431)	

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------