

機関番号：84421

研究種目：基盤研究 (C)

研究期間：2008～2010

課題番号：20550143

研究課題名 (和文)

化学分解機能を有する新規両親媒性化合物の創製と機能に関する研究

研究課題名 (英文) Synthesis and Properties of Novel 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市立工業研究所・研究員

研究者番号：30416317

研究成果の概要 (和文)：非環状アセタール基または 1,3-ジオキソラン環を有する 3 種類の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した。すべての分解性両親媒性化合物の臨界ミセル濃度 cmc は、通常型に比べ、低い値を示したことから、これらは良好なミセル形成能を有していることがわかった。すべての両親媒性化合物は、酸性条件下で容易に分解した。4 週間後の生分解度は、60%以上と良好であり、通常型の界面活性剤よりも優れていた。両親媒性化合物をスチレンをモノマーとする乳化重合反応に用いた場合、重合反応終了後、酸添加により界面活性剤を分解させることにより、容易に高分子量ポリスチレンの単離を行うことができた。タイプ **3** を用いた場合、ポリオキシエチレン系の市販非イオン界面活性剤よりも生成ポリマーの重合度が大きく、分子量分散度が小さくなった。また、塩析によりポリマーを析出する必要がないためポリマー中のナトリウムイオン濃度が市販非イオン界面活性剤よりも少なかった。

研究成果の概要 (英文)：Three types of surfactants bearing acetal or 1,3-dioxolane ring were prepared by acid-catalyzed condensation of fatty ketones with diol compounds, followed by a reaction with polyethyleneglycol or diethanolamine without any expensive reagents or special equipment. These surfactants had smaller critical micelle concentration (cmc) compared to polyoxyethylene (n=9) dodecyl ether (C₁₂EO9). They were decomposed easily under acidic conditions. After 28 days they were more than 60% biodegradable and were almost the same as sodium dodecanoate. Polystyrene could be synthesized by emulsion polymerization using these chemocleavable surfactants. After emulsion polymerization, the emulsions could be easily broken by adding either HCl. Further, polystyrene could be filtered off very quickly. In the case of type **3**, the polydispersities and polymerization degree of the obtained polystyrene were better than those of the polystyrene in the conventional emulsifiers. Further, the Na content values of the former were lower than those of the latter.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2008年度	1,800,000	540,000	2,340,000
2009年度	900,000	270,000	1,170,000
2010年度	600,000	180,000	780,000
年度			
年度			
総計	3,300,000	990,000	4,290,000

研究分野：化学

科研費の分科・細目：複合化学・低環境負荷物質

キーワード：両親媒性化合物、界面活性剤、化学分解性、アセタール、ジオキソラン、非イオン性

1. 研究開始当初の背景

洗淨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。この化学分解性両親媒性化合物は、使用後、容易に化学分解することにより、乳化系を解消できたり、また洗淨剤として用いた場合、環境負荷の低減が期待できる。

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が消失する機能を備えたものを指す。

例えば、乳化重合系に適したものが開発できれば、重合反応終了後、乳化系をすみやかに分解することにより、ポリマーの単離・精製などの製造効率を向上させ、高純度ポリマーの合成が可能となる。また、工業用洗淨剤として用いた場合、使用後分解することにより各成分は分離され水不溶成分は簡便に除去できるので、大規模な排水処理設備をもたない各種部品洗淨などの企業での使用が期待される。さらに、このような化学分解性の両親媒性化合物は、自動車産業における塗料エマルジョンの再生、揮発性有機物の回収工程にも応用できる可能性がある。

一方、生活様式の多様化による両親媒性化合物用途の拡大、衛生意識の高まりなどを背景として、活性剤の需要は増加傾向にある。これまで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いたが、ここ最近の不況により頭打ち状態となっている。しかし、依然として生産量と出荷量は80万トンを越えており、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。

こういった工業的な分野や環境面からも、目的使用後、分解することができるこの化学分解性両親媒性化合物の研究は、重要であると思われる。

2. 研究の目的

本研究では、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、一般的な親水基であるポリオキシエチレン鎖を有する酸分解性非イオン両親媒性化合物の創製とその機能に関する

研究を行う。

得られる両親媒性化合物は、分子内に2本の疎水基を持つ二鎖型両親媒性化合物であり、通常の一鎖型に比べ、優れた界面物性を示すことが期待できる。よって、本研究で得られる両親媒性化合物は、化学分解特性と二鎖型構造を持つ特殊な機能を有する両親媒性化合物である。

今回、非環状アセタール基または1,3-ジオキソラン環を有する3種類の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。また、得られた化合物の水溶液系における、基本的界面物性（表面張力、起泡力、水溶性、乳化力など）、塩酸添加による化学分解性、微生物による生分解性について測定する。さらに、実際の使用に関して洗淨力、乳化重合なども検討する。

これまでの研究から、分解性連結基の導入により、本研究の活性剤は、一般的な両親媒性化合物よりも優れた基本的界面物性及び生分解性が得られると予想できる。このように化学分解機能を持ち、少量で優れた性能を発揮でき、環境にも優しいと予想されることから様々な用途に応用できる。

3. 研究の方法

非環状アセタール基または1,3-ジオキソラン環を有する3種類の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。また、得られた化学分解性両親媒性化合物の水溶液系における、基本的界面物性（表面張力、起泡力、水溶性、乳化力など）、塩酸添加による化学分解性、微生物による生分解性について測定する。さらに、実際の使用に関しては、洗淨力試験や乳化重合反応を行い、通常型両親媒性化合物と比較する。

これら3種とも、親水基の導入に汎用の市販品であるPEGを使用する。得られた分解性両親媒性化合物は、二鎖型構造であり、より優れた界面物性を示すことが期待できる。

基本的界面物性（表面張力、起泡力、水溶性、乳化力など）を測定し、臨界ミセル濃度、表面張力低下能、泡立ち、泡安定性及び曇り点などの情報を得ていく。また、種々の濃度の酸を添加し、分解性活性剤の分解速度や安定性などを測定し、化学分解性の検討をおこなう。また、エコロジーの観点から、活性汚泥による生分解性などのデータは不可欠である。また、それぞれのタイプにより水溶液

中での凝集形態が異なるので、ダイナミック光散乱光度計 (DLS) を使用して凝集体のサイズを測定することにより、ミセル形成、ベシクル形成または、その他の凝集体であるのか明らかにしていく。実際の応用に関しては、洗浄力試験および乳化重合反応を行い、通常型両親媒性化合物と比較する。

4. 研究成果

(1) ポリオキシエチレン鎖を親水基とする3種類の酸分解性非イオン両親媒性化合物の合成

タイプ1 は、脂肪族アルコールとクロロアセトン、酸触媒として *p*-TsOH 存在下、ヘキササン中で脱水縮合させて、アセタール基を有する二鎖型化合物を合成した。収率は、約 60% であった。

タイプ2 は、長鎖ケトンと α -クロロヒドリンを酸触媒として *p*-TsOH 存在下、トルエン中で脱水縮合させて、1,3-ジオキソラン型化合物を合成した。収率は、90%以上と優れていた。

最終生成物への反応は、中間体とポリエチレングリコール (PEG)、アルカリ剤として粉体水酸化ナトリウム、相間移動触媒 (PTC) をジオキササン中で攪拌し、その後、シリカゲルカラム精製する方法で目的物を得ることができた。

タイプ3 では、酒石酸と長鎖ケトン、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、クーゲルロール蒸留法により行った。収率は、約 80% であった。

続いてポリオキシエチレン鎖を親水基とする酸分解性非イオン両親媒性化合物の合成を中間体と PEG400 とのエステル交換反応により試みたが、目的物は得られなかった。

よって当初の予定通り、中間体と親水基を PEG400 からジエタノールアミンに変えて合成を試みた。中間体とジエタノールアミンをメタノール中で反応させることによりアミド型非イオン両親媒性化合物を合成することができた。精製は、シリカゲルカラムクロマトグラフィーにより行った。収率は約 70% であった。

(2) 合成した3種類の酸分解性非イオン両親媒性化合物の種々の界面物性

すべての分解性両親媒性化合物の臨界ミセル濃度 cmc は、通常型に比べ、低い値を示したことから、これらは良好なミセル形成能を有していることがわかった。起泡力は、**タイ**

プ1 では、泡立ち、泡安定性に優れていたが、**タイプ2,3** は泡立ち、泡切れに優れていた。流動パラフィンや大豆油による乳化力は、通常型の界面活性剤と同程度であり、大豆油の方が流動パラフィンよりも安定であった。酸による分解特性では、**タイプ1,2** は、1M HCl では添加直後、pH 3 で約 5 時間後にほぼ完全に分解することを確認した。**タイプ3** は、分解が遅く 1M HCl で約 1 日必要であった。**タイプ1,2** の 4 週間後の生分解度は、60%以上と良好であり、通常型の界面活性剤よりも優れていたが、**タイプ3** では、通常型よりも低い結果となった。水溶液系での凝集体サイズを DLS で測定した結果、**タイプ1** は約 20 nm であったので、球状ミセルやベシクルではなく、棒状ミセル形成していると考えられる。**タイプ3** の二鎖型タイプは約 200 nm であったのでベシクル形成していることが判明した。

タイプ3 の両親媒性化合物をスチレンをモノマーとする乳化重合反応に用いた場合、重合反応終了後、酸添加により界面活性剤を分解させることにより、容易に高分子量ポリスチレンの単離を行うことができた。(R, R') = (C₁₁H₂₃, CH₃) である一鎖型構造の分解性界面活性剤を用いた場合、(R, R') = (C₁₁H₂₃, C₁₁H₂₃) である二鎖型構造の分解性界面活性剤やポリオキシエチレン系の市販非イオン界面活性剤よりも生成ポリマーの重合度が約 4 倍で、分子量分散度が小さくなった。また、塩析によりポリマーを析出する必要がないのでポリマー中にナトリウムイオンを含まず、さらに界面活性剤の混入が無い開始剤のカリウムの含有量も少なかった。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 2 件)

1) Preparation and Properties of Novel Double-Chain Nonionic Surfactants with Acid Decomposition Function

Daisuke Ono, Hirofumi Sato, Motohiro Shizuma, Masaki Nakamura
J. Oleo Sci., Vol. 59, 7, 381-386 (2010).

2) Emulsion Polymerization by Using Chemocleavable Emulsifiers Derived from 1-O-Alkylglycerols

Daisuke Ono, Yuta Takahashi, Hirofumi Sato, Motohiro Shizuma,

Araki Masuyama, Masaki Nakamura
J. Oleo Sci., Vol. 60, 3, 145-151 (2011).

〔学会発表〕(計7件)

1) 化学分解性乳化剤を用いた乳化重合の検証

高橋優太、益山新樹、中村正樹、小野大助、
静間基博、佐藤博文

第47回油化学会年会 平成20年9月17日

2) 1,3-ジオキソラン環を有する酸分解性非
イオン界面活性剤の合成と応用物性

小野大助、佐藤博文、静間基博、中村正樹

第47回油化学会年会 平成20年9月17日

3) 酸分解性を有する二鎖型非イオン界面活
性剤の応用物性

小野大助、佐藤博文、静間基博、中村正樹

日本化学会第89春季年会 平成21年3月27
日

4) ジェミニ型化学分解性乳化剤を用いた乳化
重合の検証

小野大助、大久保英俊、高橋優太、佐藤博文、
静間基博、益山新樹、中村正樹

第48回油化学会年会 平成21年9月10日

5) 酒石酸を原料とした新規化学分解性非イ
オン界面活性剤の合成と物性

小野大助、上野龍馬、佐藤博文、静間基博、
益山新樹、中村正樹

日本化学会第90春季年会 平成22年3月26
日

6) 酒石酸を原料とした化学分解性アミド型
非イオン界面活性剤の合成と物性

小野大助、上野龍馬、佐藤博文、静間基博、
益山新樹、中村正樹

第48回油化学会年会 平成22年9月15日

7) **Synthesis and Properties of Novel
Nonionic Surfactants with Acid
Decomposition Function Derived from
Diethyl Tartrate**

Daisuke Ono, Ryoma Ueno, Hirofumi Sato,
Motohiro Shizuma, Araki Masuyama,
Masaki Nakamura

2010 International Chemical Congress of
Pacific Basin Societies

〔その他〕

ホームページ等

<http://www.omtri.or.jp/>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

小野大助 (ONO DAISUKE)

地方独立行政法人大阪市立工業研究所・研
究員

研究者番号：30416317

(2) 研究分担者

中村正樹 (NAKAMURA MASAKI)

地方独立行政法人大阪市立工業研究所・研
究員

研究者番号：20416316

(3) 連携研究者

()

研究者番号：