

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成 25 年 5 月 24 日現在

機関番号：84421

研究種目：基盤研究（C）

研究期間：2010～2012

課題番号：22500727

研究課題名（和文） 洗浄力・可溶化能の向上を目指した両親媒性物質のナノ構造制御

研究課題名（英文） The control of nanostructures formed by amphiphilic molecules - to improve detergency and solubilization ability

研究代表者

懸橋 理枝（KAKEHASHI RIE）

地方独立行政法人大阪市立工業研究所・その他部局等・研究員

研究者番号：70294874

研究成果の概要（和文）：長鎖アルキルアミンオキシドは、プロトン化種と脱プロトン化種間に形成される水素結合により、種々の溶液物性が特異なプロトン化度依存性を示す。我々は、ピリジル基やアミド基などの水素結合部位を長鎖アルキルアミンオキシドに導入した新規界面活性剤を合成し、その化学構造の違いが溶液物性に与える影響について調べた。その結果、水素結合部位の配置やスペーサー長、疎水鎖長を変化させることで、界面活性剤分子間及び分子内相互作用を調節できること、また、臨界ミセル濃度、会合体サイズ、洗浄力、起泡性能、可溶化力など種々の溶液物性を制御できることを明らかにした。

研究成果の概要（英文）：

For long alkyl chain amine oxide surfactants, the specific protonation degree dependence of some solution properties has been considered to be due to hydrogen bonding between protonated and deprotonated species. In addition to this type of hydrogen bonding, we have introduced a pyridyl group or amide groups into amine oxide surfactants as new hydrogen-bonding sites. We studied the effect of the chemical structures of the surfactants on solution properties. The intermolecular or intramolecular hydrogen bond formation, the critical micelle concentration, micellar size, detergency, foaming ability, and solubilizing ability for oil-soluble dye could be controlled by the arrangement of hydrogen-bonding sites, spacer length, and alkyl chain length.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2010年度	2,100,000	630,000	2,730,000
2011年度	500,000	150,000	650,000
2012年度	900,000	270,000	1,170,000
年度			
年度			
総計	3,500,000	1,050,000	4,550,000

研究分野：コロイド化学

科研費の分科・細目：生活科学・生活科学一般

キーワード：洗浄・可溶化・界面活性剤・両親媒性物質・ミセル・混合系・アミンオキシド

1. 研究開始当初の背景

両親媒性物質の自己組織化に基づきナノ

構造を制御するには、両親媒性物質の分子間あるいは分子内相互作用の利用が極めて有

効である。例えば、工業的にも重要な物性の一つである溶液のレオロジー制御では、極性基間の相互作用を利用し、絡み合った紐状ミセルを形成させることで粘弾性が発現する。しかしながら、これまでの代表的な自己集合ナノ構造体の構造転移の報告例は、例えば陽イオン性—陰イオン性界面活性剤混合系などのように、極性基の静電相互作用に基づくイオン対形成によるものがほとんどであった。これらは、形成される複合体の水への溶解度が極めて小さく、容易に沈殿を生成してしまう。共存塩によっても、さらに複合体の溶解領域が小さくなる。そのため、利用できる組成や濃度条件が非常に狭いという欠点があった。

我々は、それまで長鎖アルキルアミンオキシドの水溶液物性について幅広く研究を行っていた。長鎖アルキルアミンオキシドは、広い濃度条件で溶解度が高く、他の界面活性剤と混合しても沈殿を生じにくいため、混合成分として用いるのに適しており、実際に市販の台所用洗剤にも配合されている。また、プロトン化種と脱プロトン化種との間に形成される水素結合により、溶液物性が特異なプロトン化度依存性を示すこともわかってきた。この系では、水素結合部位の形成がプロトン化にカップリングしているため、水素結合形成を制御するには pH を調節する必要があるが、細かい pH 調整は実用的ではない点が問題であった。この問題点を克服するため、新たな水素結合部位を導入した新規アミンオキシド型界面活性剤を合成し、pH を調節することなく水素結合形成を制御できる系の構築と水溶液物性の制御を目指した。

2. 研究の目的

ナノスケールの構造が自発的に形成される「自己組織化」の概念は、ボトムアップ型ナノテクの基本原則として、近年ますます注目されてきている。自己組織化により形成されるナノ構造は、可溶化や洗浄力などの溶液物性に強く影響することが期待できるため、その構造を制御する技術の確立は物性の制御・機能向上につながる。

我々は、洗浄力や可溶化能など界面活性剤の機能向上を目指し、広い濃度条件で溶解度の高いアミンオキシド系界面活性剤に水素結合部位を導入した新規界面活性剤をターゲットに、分子内及び分子間相互作用を誘起する部位がナノ構造形成に及ぼす影響及び機能発現との関係を明らかにすることを研究目的とした。具体的には、ピリジル基やアミド基など、新たな水素結合部位を導入したアミンオキシド型界面活性剤を合成し、界面活性剤の化学構造と自己集合体ナノ構造の

関係について調べ、ナノ構造体の形成機構の解明を目指した。また、臨界ミセル濃度や洗浄力、起泡力、油性物質に対する可溶化力など、実用的にも重要な種々の溶液物性と界面活性剤の化学構造、および分子集合体ナノ構造との関係についても明らかにすることを本研究の目的とした。

3. 研究の方法

(1) 1分子中にアミノキシド基とピリジル基の2つのプロトン化部位を有するアルキルピリジルアミノキシド (PAO) の3種類の位置異性体を合成した。それぞれについて、アルキル鎖長を8、12、及び14と変化させた試料を準備した。PAOは、分子間水素結合だけでなく分子内水素結合が形成される可能性があるため、置換基の位置の違いが溶液物性にどのような影響を与えるのかを明らかにするため、それぞれの位置異性体について、以下の内容について調べた。

①水素イオン滴定を行い、プロトン化度の pH 依存性 (滴定曲線) が置換基の位置によりどのように変化するかを比較した。

②UV 吸収スペクトルの pH 依存性から、ピリジル基とアミノキシド基のプロトン化挙動を調べた。

③表面張力測定により見積もった臨界ミセル濃度 (cmc) の pH (プロトン化度) 依存性を評価した。

④動的散乱測定により得られたミセルサイズのプロトン化度依存性を調べた。

⑤油性色素 Sudan III のミセル溶液への可溶化量を HPLC により見積もり、そのプロトン化度依存性を調べた。

⑥低温透過電子顕微鏡 (Cryo-TEM) を用いて、ミセルの形態が pH によってどのように変化するかを観察した。

(2) アミノキシド型界面活性剤に、水素結合部位としてアミド基を導入した、アミドアミノキシド型界面活性剤 (AAO) を合成した。アルキル鎖長、アミド基の数と配列、アミド基とアミノキシド基間のスペーサー長を変化させた試料を用い、これらの化学構造の違いが、以下の水溶液物性に与える効果について系統的に調べた。

①表面張力測定により cmc を見積もった。

②動的散乱測定によりミセルサイズを評価した。

③セミマイクロ改良 TK 法により水溶液の起泡性能を評価した。

④油汚れや粒子汚れなど複数の種類の汚れを付着させた人工汚染布を用いて、Terg-0-Tometer 型かき混ぜ式洗浄試験機により洗浄力を評価した。

⑤油溶性色素 Sudan III のミセル溶液への可溶化量を HPLC により見積もった。

(3) 実用的な観点から、陰イオン界面活性剤（オレイン酸ナトリウム (NaOL) およびドデシル硫酸ナトリウム (SDS)）と AAO の混合系（重量比 7:3）についても、ミセルサイズ、起泡性能、洗浄力、可溶化能を評価した。

4. 研究成果

(1) ドデシルピリジルアミノオキシド (PAO) の化学構造を例として図 1 に示す。

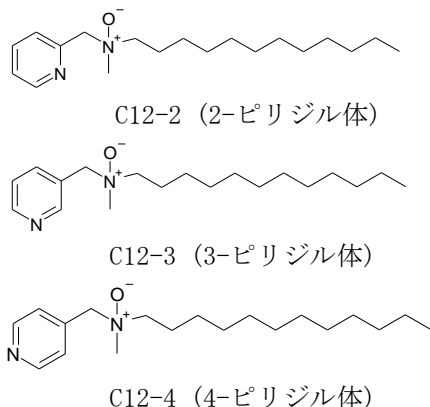


図 1 ピリジルアミノオキシドの化学構造 (アルキル鎖長が 12 の場合)

まず、PAO のプロトン化度 (α) を PAO 1 分子に結合したプロトンの数と定義する ($0 \leq \alpha \leq 2$)。

3 種類の位置異性体について、水素イオン滴定および UV 吸収スペクトル測定の結果から、2-ピリジル体は 3-或いは 4-ピリジル体と比べ、2 個目のプロトンが結合しにくいこと、そして、置換基の位置の違いに依らず、プロトン化はピリジル基よりもアミノオキシド基で優先的に起きることがわかった。

また、3-ピリジル体では、単純な長鎖アルキルアミノオキシド (AO) と同様、プロトン化種 (陽イオン種) と脱プロトン化種 (非イオン種) が 1:1 の組成 ($\alpha \approx 0.5$) で cmc が最小 (図 2)、ミセルサイズが最大 (図 3) であるにも関わらず、色素の可溶化量は最小 (図 4) となり、プロトン化種-脱プロトン化種間の強い分子間相互作用 (水素結合等) の存在が示唆された。Cryo-TEM 観察により $\alpha \approx 0.5$ での紐状ミセル形成も確認された。一方、2-ピリジル体では $\alpha \approx 0.2$ で cmc は最小 (図 2)、ミセルサイズは最大 (図 3) となり、可溶化量も大きかった (図 4)。2-ピリジル体の分子間相互作用は 3-ピリジル体と比べ弱いと考えられる。

Blankschtein らは AO について、分子間水素結合形成を考慮せずにミセル形成の自由エネルギーを計算した場合、 α が 0.2-0.3 で cmc は極小となることを報告しており

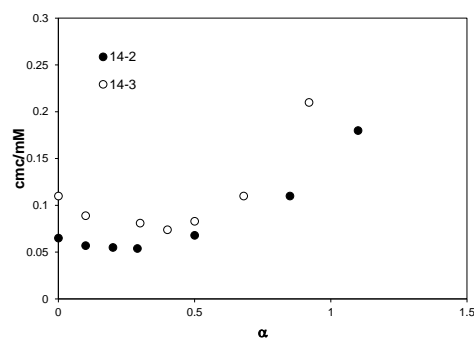


図 2 PAO (アルキル鎖長 14) の cmc のプロトン化度 (α) 依存性

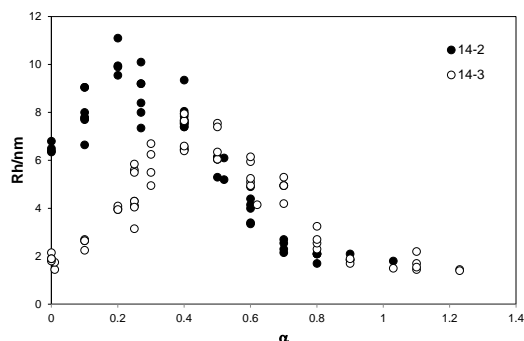


図 3 ミセル直径の α 依存性

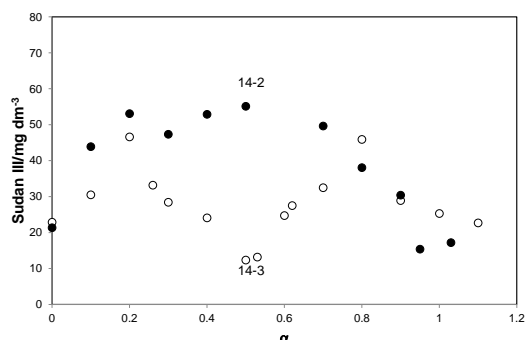


図 4 Sudan III の最大可溶化量の α 依存性

(Langmuir, **22**, 3547 (2006))、今回の 2-ピリジル体の結果はそれとよく一致した。水素イオン滴定及び UV 吸収スペクトルから、2-ピリジル体では 2 個目のプロトンが極めて結合しにくいことも確認されており、2-ピリジル体での分子内水素結合の形成が示唆された。今回、分子の化学構造を適切にデザインし、分子間相互作用を調節することで、種々の溶液物性を制御できることが明らかとなった。

(2) 水素結合部位としてアミド基を AO に導入したアミドアミノオキシド (AAO) の化学構造を図 5 に示す。例として、オレイル鎖を有するものを示したが、これ以外に飽和炭化水素鎖長 12、14、16、18、アミド基の数 1-3、アミド基の配列、(図 5 の上: 単純な繰り返し構造、図 5 の下: アミド基の一部の並びを

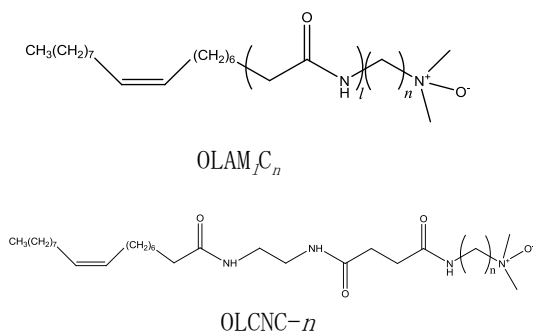


図5 アミドアミンオキシド(AAO)の化学構造の例

変えたもの)、アミド基-アミンオキシド基間のスペーサー長 n (3および6) などを変化させ、それらの溶液物性への効果を調べた。その結果、以下のことが明らかとなった。

- ①アミド基数の増加は界面活性剤分子の親水性増加に対応することがわかった。これはスペーサー長に依らなかつた。
- ②アミド基-アミンオキシド基間のスペーサー長は、アミド基が極性基として作用するか、疎水鎖中に組み込まれるかを定める重要な因子であることがわかった。スペーサー長が短いと(炭化水素鎖長3程度)アミド基は極性基として働き、十分長い場合(6程度)疎水鎖中に組み込まれることが示唆された。後者では、分子間水素結合はミセルコア中で形成され、特に構造形成には有効であった。スペーサー長が短くアミド基数が多い場合、極性基は非常に嵩高くなると予想される。このような構造を有する試料の泡安定性が著しく低下した実験結果もこの予想を支持する。
- ③アミド基を単純な繰り返し配列ではなく、分子間水素結合がより形成されやすい並び方に制御し、さらにミセルコア中に配置することで、ゲル化能は著しく向上した。同じアミド基の構造でスペーサー長を短くすると、粘度は大きく低下した。
- ④分子間水素結合が強いと、ミセル中への油溶性物質の可溶化を妨げる傾向にあることが示唆された。
- ⑤人工汚染布を用いた洗浄力評価では、AAO分子間の水素結合形成は顕著な向上効果を示さなかつた。

(3)ドデシル、テトラデシル及びオレイルアミンオキシドにアミド基を1個導入し、アミド基-アミンオキシド基間のスペーサー長を3及び6としたAAOを用い、陰イオン界面活性剤(NaOL及びSDS)とAAOの混合系(重量比7:3)について以下の結果が得られた。

混合系ではAAOの化学構造によらず優れた

起泡力を示した。SDS混合系は洗浄力でも可溶化でも相乗効果をほとんど示さなかつたが、NaOL混合系ではAAOとNaOLの疎水鎖長の差が小さい方が洗浄力に関する相乗効果は大きく、AAOとNaOLの疎水鎖長の差が大きい方が可溶化における相乗効果は大であった。可溶化や洗浄力などの機能向上には、界面活性剤分子間の相互作用を適切に制御することが重要であることが示唆された。

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10件)

- ① R. Kakehashi, N. Tokai, T. Kohno, Y. Nakatsuji, S. Yamamura, G. Karlsson, Protonation Behavior and Solution Properties of Amine Oxide Surfactants Containing a Pyridyl Group, *J. Oleo Sci.*, 査読有、62, 123-132 (2013). DOI: <http://dx.doi.org/10.5650/jos.62.123>
- ② R. Kakehashi, M. Shizuma, S. Yamamura, Mixed Micelles Containing Sodium Laurate: Effect of Chain Length, Polar Head Group, and Added Salt, *Tenside Surfactants Detergents*, 査読有、49, 488-493 (2012). <http://www.tsd-journal.com/TS110221>
- ③ H. Maeda, K. Nakamura, H. Yamane, S. Sasaki, R. Kakehashi, Counterion Condensation and a Rapid Transport of Polyelectrolytes through Aqueous Polymer Solutions, *Colloid and Surfaces A*, 査読有, in press. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.colsurfa.2012.08.072>
- ④ R. Kakehashi, N. Tokai, S. Yamamura, Solution Behavior of Long Alkyl Chain Amide Amineoxide Surfactants Having Multiple Hydrogen-Bonding Sites, *Chem. Lett.*, 査読有、41(10), 1050-1051 (2012). DOI: <http://dx.doi.org/10.1246/cl.2012.1050>
- ⑤ H. Maeda, An Electrostatic Model for the Unusual Salt Effect on the Stability of Ionic Copolymer Micelles, *Chem. Lett.* 査読有、41(10), 1057-1059 (2012). DOI: <http://dx.doi.org/10.1246/cl.2012.1057>
- ⑥ 懸橋 理枝, 分子間相互作用を利用した界面活性剤分子集合体の構造形成と溶液物性の制御, *J. Jpn. Soc. Color Mater.*, 査読無、85 (9), 365-369 (2012).
- ⑦ 山村 伸吾, 東海 直治, 懸橋 理枝, 各種アミンオキシド型界面活性剤の合成と洗浄力評価, *科学と工業*, 査読有、85(6), 242-248 (2011)
- ⑧ H. Maeda, The Gibbs-Duhem Type Relation

for Ionic/Nonionic Mixed Micelles - An Alternative Approach to Hall's Method, J. Colloid Interface Sci., 査読有, 364, 413-416 (2011). DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jcis.2011.08.060>

〔学会発表〕(計 18 件)

- ①懸橋 理枝、アミドアミンオキシド型界面活性剤の水溶液物性とゲル化挙動、日本化学会第 93 春季年会、2013 年 3 月 24 日、立命館大びわこ・くさつキャンパス
- ②懸橋 理枝、アミドアミンオキシド系界面活性剤を含む混合系の溶液物性と洗浄力評価、第 44 回洗浄に関するシンポジウム、2012 年 11 月 22 日、奈良女子大学
- ③山村 伸吾、界面活性剤混合系における界面活性剤の分子構造と洗浄力について、第 44 回洗浄に関するシンポジウム、2012 年 11 月 21-22 日、奈良女子大学
- ④ N. Tokai, Amine Oxide Type Gelling Agents Based on L-Phenylalanine Structure, WCOS2012(World Congress on Oleo Science & 29th ISF Congress), 2012 年 10 月 3 日、アルカス佐世保
- ⑤R. Kakehashi, Role of the Hydrogen Bond in Controlling the Self-Assembled Structures and the Solution Properties of Amidoamine Oxide Surfactants, WCOS2012, 2012 年 10 月 1 日、アルカス佐世保 (招待講演)
- ⑥懸橋 理枝、分子間相互作用を利用した界面活性剤の会合体構造と溶液物性の制御、日本油化学会洗剤・洗浄部会メンバーズセミナー、2012 年 8 月 7 日、油脂工業会館 (東京) (招待講演)
- ⑦H. Maeda, A Historical Overview of the Concept of the Counterion Condensation, The 10th International Symposium on Electrokinetic Phenomena (ELKIN 10th), 2012 年 5 月 21 日、筑波大学
- ⑧R. Kakehashi, Solution Behavior of Long Alkyl Chain Amide Amineoxide Surfactants Having Multiple Hydrogen-Bonding Sites, IACIS (The International Association of Colloid and Interface Scientists) 2012, 2012 年 5 月 15 日、仙台国際センター
- ⑨H. Maeda, An Electrostatic Model for the Unusual Salt Effect on the Stability of Ionic Copolymer Micelles, IACIS2012, 2012 年 5 月 15 日、仙台国際センター
- ⑩前田 悠、泡とイオン、平成 23 年度 物理化学インターカレッジセミナー兼油化学界面科学部会九州地区講演会、2011 年 11 月 19 日、福岡大学セミナーハウス (招待講演)
- ⑪懸橋 理枝、アミド基を含むアミンオキシド系界面活性剤の溶液挙動、第 43 回洗浄に

関するシンポジウム、2011 年 10 月 26 日、江戸川区総合区民ホール

- ⑫懸橋 理枝、アミド基を複数有するアミンオキシド系界面活性剤の溶液物性、第 63 回コロイドおよび界面化学討論会、2011 年 9 月 9 日、京都大学
- ⑬東海 直治、L-フェニルアラニン構造をもつアミンオキシド型界面活性剤の合成とエタノール水溶液中でのゲル化能の評価、第 63 回コロイドおよび界面化学討論会、2011 年 9 月 9 日、京都大学
- ⑭前田 悠、イオン種/非イオン種混合ミセルの Gibbs-Duhem 様関係式、第 63 回コロイドおよび界面化学討論会、2011 年 9 月 7 日、京都大学
- ⑮懸橋 理枝、アミドアミンオキシド系界面活性剤の会合挙動-アミド基の数とスペーサー長の効果、第 42 回洗浄に関するシンポジウム、2010 年 10 月 20 日-21 日、江戸川区総合区民ホール (東京都)
- ⑯懸橋 理枝、アミド基を複数含むアミンオキシド系界面活性剤の溶液物性、日本油化学会第 49 回年会、2010 年 9 月 17 日、北海道大学 (函館市)
- ⑰山村 伸吾、各種置換基を持つアミンオキシド型界面活性剤の合成と洗浄力評価、日本油化学会第 49 回年会、2010 年 9 月 16 日、北海道大学 (函館市)
- ⑱東海 直治、L-フェニルアラニン構造をもつアミンオキシド型界面活性剤の合成とヒドロゲル化、日本油化学会第 49 回年会、2010 年 9 月 16 日、北海道大学 (函館市)

6. 研究組織

(1) 研究代表者

懸橋 理枝 (KAKEHASHI RIE)

地方独立行政法人大阪市立工業研究所・その他部局等・研究員

研究者番号：70294874

(2) 研究分担者

東海 直治 (TOKAI NAOJI)

地方独立行政法人大阪市立工業研究所・その他部局等・研究員

研究者番号：40416300

山村 伸吾 (YAMAMURA SHINGO)

地方独立行政法人大阪市立工業研究所・その他部局等・研究員

研究者番号：00416299

前田 悠 (MAEDA HIROSHI)

九州大学・理学 (系) 研究科 (研究院)・名誉教授

研究者番号：20022626