

機関番号：13601

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2008～2010

課題番号：20550168

研究課題名(和文) 加水分解性界面活性剤を用いた分離精製材料の開発

研究課題名(英文) Development of Separation and Purification Materials Using Hydrolysable Surfactants

研究代表者

伊藤 恵啓 (ITOHI YOSHIHIRO)

信州大学・繊維学部・教授

研究者番号：70151553

研究成果の概要(和文)：非常に温和な条件(室温、弱アルカリ)で容易に加水分解する水溶性及び脂溶性界面活性剤を合成し、その界面活性能、加水分解性を評価すると共に環境低負荷型の機能材料としての応用を検討した。脂溶性活性剤を溶媒抽出剤に用いることで、温和な条件下でのイオン性物質の選択分離が可能であることを見出した。また、水溶性活性剤を乳化重合用乳化剤に用いることで、イオン性成分を含まない高品質ポリマーの合成に成功すると共に、速乾性の水性コーティング剤、水性粘着剤に応用できる新規紙表面加工法を提案した。

研究成果の概要(英文)：Several types of water-soluble and lipophilic surfactants easily alkali-hydrolyzed under very mild conditions were synthesized and their surface-active properties and applications as environment-friendly functional materials were investigated. This type of solvent extractant performed selective separation of anionic substrates and the uses as emulsifiers for emulsion polymerization yielded emulsifier-free polymers. We also proposed a novel polymer coating of papers with the polymer latexes, making the paper surface quick-drying, water-resistant, adhesive, etc.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2008年度	2,800,000	840,000	3,640,000
2009年度	500,000	150,000	650,000
2010年度	700,000	210,000	910,000
年度			
年度			
総計	4,000,000	1,200,000	5,200,000

研究分野：化学

科研費の分科・細目：材料化学・有機工業材料

キーワード：分解性界面活性剤、加水分解、溶媒抽出、イオン対抽出、乳化重合、ポリマーラテックス、紙表面改質

1. 研究開始当初の背景

環境、エネルギー、資源、コストの各問題から、排水や土壌に含まれる有毒物質や有用物質を安全かつ安価で効率良く分離回収できる環境に優しい方法の開発が求められている。上記問題の原因の一つは、洗浄や製造工程で使用される界面活性剤などの両親

媒性物質が排水や廃棄物中に多量に含まれるために特定物質の分離・回収が困難になることである。また、製造工程で使用される活性剤等が製品中に残存するため、製品の品質や性能の低下を招いており、その簡便な除去法の開発が求められている。処理工程等においてこれら両親媒性物質を水溶性部分と水

に不溶な部分に分解できれば、対象物質（有用・有害物質）、活性剤等の分離回収及びその後の処理が容易になると考えられる。

申請者は、これまでに紫外光照射あるいは弱アルカリの添加で界面活性能を消失するいくつかのタイプの分解性界面活性剤を合成しその界面活性能、分解性を明らかにした。この分解に伴う諸物性（溶解性、分散性等）の迅速な変化は上記の分離工程への応用を示唆した。

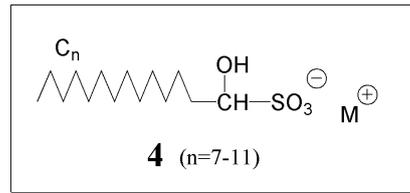
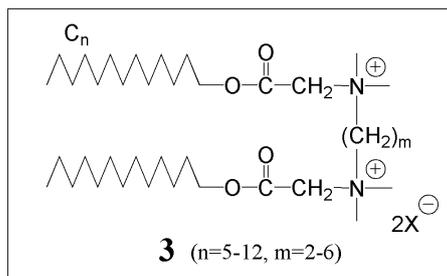
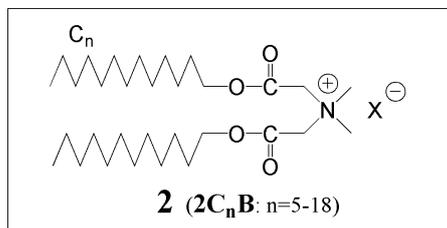
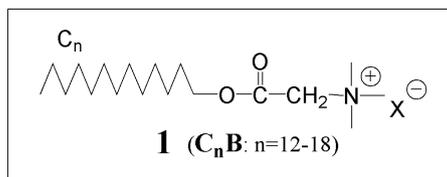
2. 研究の目的

温和な条件下ですばやく分解する加水分解性界面活性剤を合成し、それらの性能を評価すると共に環境低負荷型の機能材料としての応用展開を図る。具体的には、合成した活性剤の界面活性能、種々の基質の分離能、乳化重合の乳化剤としての適性を調べ、分離精製材料としての有用性を明らかにする。そして、これらの結果を基に、有害物質を含む排水の処理工程、有用物質の分離精製工程、製造過程での活性剤除去工程等への適用、環境低負荷型機能性材料の開発を目指す。

3. 研究の方法

(1) アルカリ加水分解性界面活性剤の合成と性質

弱アルカリ性 pH 領域で加水分解可能なイオン性界面活性剤として、ベタインエステル基を有する水溶性のカチオン界面活性剤 **1**、脂溶性の二本鎖型界面活性剤 **2** 及び **3**、アルデヒド-亜硫酸水素塩付加体構造を有するアニオン界面活性剤 **4** を合成した。



合成した **1** について、界面活性剤としての性能（臨界ミセル濃度、溶解力、分散力、起泡力等）、加水分解性、加水分解に伴う物性変化を詳細に調べた。

(2) 溶媒抽出剤としての応用

脂溶性活性剤 **2** 及び **3**、アルデヒド付加体型活性剤 **4** を溶媒抽出剤として用い、種々のイオン性基質（色素類）の有機溶媒への抽出、弱アルカリ水溶液への逆抽出による分離を分光光度計（本課題で購入した設備備品）、HPLC 等を用いて検討した。

(3) 乳化重合用乳化剤としての応用

水溶性界面活性剤 **1** ($C_{14}B$ 他) 及び非加水分解性界面活性剤 (SDS, CTAC) を乳化剤として用いた乳化重合により、種々のポリスチレン (PSt)、ポリメタクリル酸エステル、ポリアクリル酸エステルラテックスを調整した。得られたラテックス溶液から塩析、加水分解等により沈殿回収したポリマーの性質（重合度、成分分析、キャスト膜の性質）を詳細に調べた。

上記ラテックス溶液を用いてろ紙表面へのポリマーコートを検討した： Na_2CO_3 等のアルカリ水溶液で前処理したろ紙を上記ラテックス溶液中に浸漬させるあるいはろ紙上にラテックス溶液を滴下した後、水洗、乾燥した（図 1）。各塗膜の形状を走査型電子顕微鏡 (SEM) 観察で、表面特性（耐水性、防水性）を水接触角測定、透水実験等で評価した。ポリアクリル酸 *n*-ブチル (PBA) ラテックスをコートしたろ紙について粘着力（ 90° はく離強度、保持力等）を測定した。

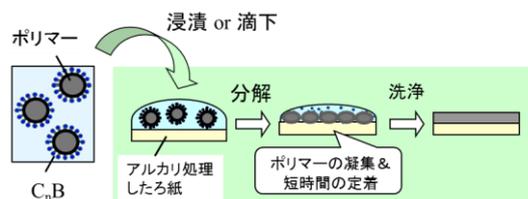


図 1 C_nB 含有ポリマーラテックスによるろ紙表面へのコーティング

4. 研究成果

(1) 加水分解性界面活性剤 **1** の界面活性能
アルキル鎖長の異なる **1** (C_nB) の界面活性

能および加水分解性を詳細に調べ、汎用界面活性剤と同等の優れた性能を有すること、室温、希アルカリ水溶液中（pH<11）で迅速に分解し界面活性性能を消失することを明らかにした。また、上記活性剤を用いて固体基質（色素）を水に溶解あるいは分散後少量のアルカリ添加することで瞬時に沈殿回収できることを見出した。すなわち、活性剤 1 は、汎用界面活性剤の代替品としてだけでなく、溶出分離剤、分散分離剤等の機能性材料として利用可能であることがわかった。

(2) 脂溶性界面活性剤を用いた溶媒抽出

申請者らは、先に、脂溶性界面活性剤 2 (2C₁₈B) を用いた溶媒抽出により DNA を温和な条件下で効率良く分離回収できることを見出した。

そこで、種々の基質の分離効率の向上、選択的分離の実現を目的として、アルキル鎖長の異なる脂溶性活性剤 2、3 を用いて、種々の有機イオンの溶媒抽出を詳細に検討した。その結果、逆抽出の実験条件（水溶液の pH 等）や基質、界面活性剤の疎水性等を制御することにより基質を高効率で分離回収できることがわかった。

さらに、有機層への抽出時にアニオン性基質とカチオン性基質の選択分離が、水層への逆抽出時にアニオン性基質の選択分離が可能であることを見出した。

一例として、2C₁₈B を用いた 2 種類の基質混合溶液（抽出溶液）の逆抽出の結果（逆抽出率の pH 依存性）を図 2 に示す。pH<12 で 1 つの基質のみを選択的に逆抽出可能であった。基質の親水性、界面活性剤とのイオン結合力が選択性の制御因子であると予想される。イオン対抽出において、基質の性質（解離度等）を変化させずに温和な条件下での選択的逆抽出に成功した初めての例と思われる。

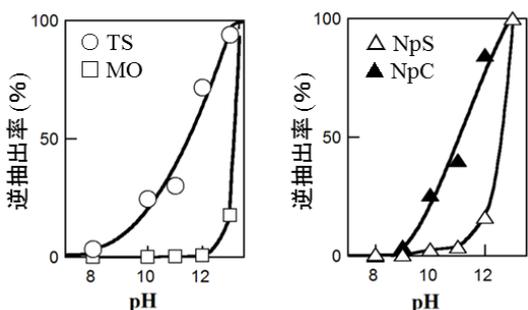


図 2 2C₁₈B による混合基質の抽出溶液からの逆抽出 — 逆抽出率の pH 依存性 — : TS (トレンソルホン酸ナトリウム) - MO (メチルオレンジ) 系、NpS (2-ナフトールスルホン酸ナトリウム) - NpC (2-ナフトール酸ナトリウム) 系

リサイクル可能な溶媒抽出法の確立を目指して、界面活性剤 4 を用いたカチオン性色素の溶媒抽出を検討し、逆抽出後の水溶液に

亜硫酸水素塩を添加することで活性剤 4 を再生できること、回収した有機溶媒を処理せずに複数回再利用可能であることを明らかにした。

(3) 乳化重合用乳化剤としての応用

申請者らは、先に、水溶性界面活性剤 1 (C₁₄B) を用いた乳化重合により調整した PSt ラテックス溶液にアルカリを添加することでイオン性成分を含まない高品質ポリマーを容易に沈殿回収できることを見出した。

そこで、種々の界面活性剤 1 (C_nB)、モノマーを用いて乳化重合し、得られたポリマーラテックス及び沈殿回収したポリマーの性質を詳細に調べ、本方法が汎用乳化重合法によるイオン性乳化剤を含まない高品質ポリマーの簡便な合成法であることを実証した。

上記ラテックスを用いた新規紙加工法を考案した。ろ紙へのコート法を検討した結果、Na₂CO₃ 等のアルカリ水溶液で前処理した定量ろ紙を上記ラテックス溶液に浸漬することで容易に繊維表面をポリマーコートできることがわかった (図 1)。図 3 に繊維表面の SEM 写真を示す。分解性界面活性剤 (C₁₄B) ではラテックス粒子が観察されないことから、C₁₄B の加水分解によりポリマーの融着・紙表面への定着が効率良く起こることが確かめられた。また、ガラス転移点 (Tg) の低いポリマー (ポリメタクリル酸 n-ブチル (PBMA) 等) では滑らかなコート膜を形成できること、低温の熱処理で容易に平滑化できること、表面に疎水性、耐水性を付与できることがわかった。

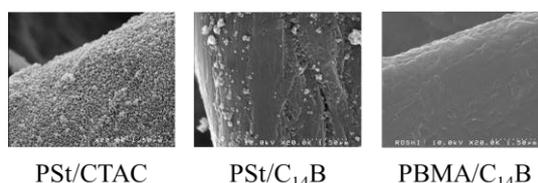


図 3 ポリマーラテックスでコートしたろ紙の SEM 写真 (x20,000)

さらに、コート方法の改良（浸漬法から滴下法への変更等）と共に、重合方法の検討、実験条件の最適化を図り、ポリマーコート量の飛躍的な増加、紙表面への全面コーティング・平滑化だけでなく、紙表面への耐水性、防水性、粘着性等の機能性の付与が可能であることを明らかにした。

一例として、PBA ラテックスをコートしたろ紙の粘着性試験の結果（乳化剤効果）を図 4 に示す。C₁₄B 含有ラテックスのみコーティング直後から粘着性を示す（速乾性がある）こと、高いはく離強度、保持力を示すことがわかった。さらに興味深いことに、高湿度下においてもその粘着力（保持力）を維持した。

水性ラテックス塗料や粘着剤の課題である速乾性、高湿度下での使用の克服が大いに期待できる。

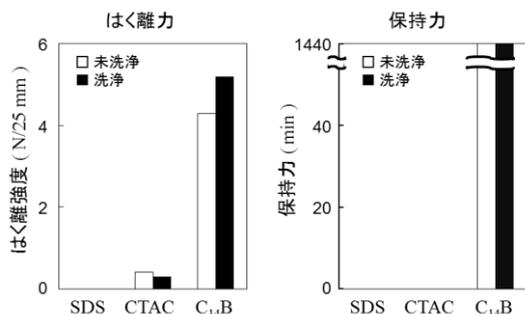


図4 PBA ラテックスでコートしたろ紙の粘着性試験 —はく離強度・保持力—：乳化剤効果

(4) その他

上記活性剤の分解にはアルカリの添加を必要とする。そこで、添加剤なしに分解可能でかつ汎用アニオン界面活性剤の代替品となる新規紫外光分解性アニオン界面活性剤の開発を検討した。その結果、アルキルベンジル硫酸エステル基を有する界面活性剤が汎用活性剤と同等の優れた性能を有すること、紫外光照射により分解し界面活性を消失すること、乳化重合用乳化剤として応用できることがわかった。

なお、有用・有害物質の処理システムの構築、界面活性剤の環境負荷の低減効果の評価については現在検討中である。

また、本研究成果について、下記の発表論文以外に現在3報を投稿中であり、2報が投稿準備中である。

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4件)

- ① Yoshihiro Itoh, Kenji Yamamoto, Satoshi Horiuchi, Surface-active and Photochemical Properties of Sodium p-Dodecylbenzylsulfate in Aqueous Solution, Journal of Dispersion Science and Technology, 査読有、in press
- ② Yoshihiro Itoh, Fumiya Sahara, Kaori Ozaki, Ryo Akasaka, Akira Teramoto, Preparation of Surfactant-free Vinyl Polymers by Conventional Emulsion Polymerization Using Hydrolysable Emulsifiers, Polymer Bulletin, 査読有、in press, DOI: 10.1007/s00289-011-0462-7
- ③ Yoshihiro Itoh, Ryo Akasaka, Fumiya

Sahara, Facile Polymer Coating of Papers with Polymer Latices Containing a Hydrolysable Emulsifier, Journal of Applied Polymer Science, 査読有, Vol. 112, No. 3, 2009, pp. 1653-1657

- ④ Yoshihiro Itoh, Ken Takahashi, Yuichi Uemura, Comparison of Surface-Active Properties of (Alkylloxycarbonylmethyl)trimethylammonium Chlorides and Alkyltrimethylammonium Chlorides, Journal of Surfactants and Detergents, 査読有, Vol. 12, No. 2, 2009, pp. 101-107

[学会発表] (計16件)

- ① 尾崎香織、中田 慎、馬場友晴、伊藤恵啓、加水分解性乳化剤含有ポリマーラテックスの紙へのコーティング—乳化重合による検討—、第41回中部化学関係学協会支部連合秋季大会、2010.11.7、豊橋市
- ② 伊藤恵啓、尾崎香織、Paper Coating with Polyacrylate Latexes Containing Alkali-Hydrolysable Cationic Emulsifiers, International Conference on Nanoscopic Colloid and Surface Science, 2010.9.21、千葉市
- ③ 尾崎香織、佐原文也、伊藤恵啓、加水分解性乳化剤含有アクリル系ポリマーラテックスの合成と表面改質剤への応用、第59回高分子学会年次大会、2010.5.26、横浜市
- ④ 伊藤恵啓、影山善一、アルカリ加水分解性界面活性剤を用いた溶媒抽出における界面活性剤依存性、日本化学会第90春季年会、2010.3.29、東大阪市
- ⑤ 影山善一、伊藤恵啓、アルカリ加水分解性界面活性剤を用いた選択的溶媒抽出：界面活性剤依存性、第40回中部化学関係学協会支部連合秋季大会、2011.11.8、岐阜市
- ⑥ 佐原文也、尾崎香織、伊藤恵啓、加水分解性乳化剤含有アクリル系ポリマーラテックスによる紙への機能性付与、第40回中部化学関係学協会支部連合秋季大会、2011.11.8、岐阜市
- ⑦ 伊藤恵啓、佐原文也、尾崎香織、赤坂 亮、アルカリ加水分解性乳化剤含有ポリマーラテックスをコーティングした紙の特性評価、第62回コロイドおよび界面化学討論会、2009.9.19、岡山市
- ⑧ 伊藤恵啓、植村裕一、影山善一、アルカリ加水分解性界面活性剤を用いたアニオン性基質の高効率選択的溶媒抽出、第62回コロイドおよび界面化学討論会、2009.9.19、岡山市
- ⑨ 伊藤恵啓、植村裕一、アルカリ加水分解性界面活性剤を用いた選択的溶媒抽出：基質選択性、日本化学会第89春季年会、2009.3.28、船橋市

- ⑩ 伊藤恵啓、佐原文也、赤坂 亮、加水分解性乳化剤含有ポリマーラテックスによる紙の新規表面処理法、日本化学会第 89 春季年会、2009. 3. 28、船橋市
- ⑪ 植村裕一、伊藤恵啓、脂溶性のアルカリ加水分解性界面活性剤を用いた選択的溶媒抽出法の開発、第 39 回中部化学関係学協会支部連合秋季大会、2008. 11. 9、名古屋市
- ⑫ 赤坂 亮、佐原文也、千島香里、伊藤恵啓、加水分解性乳化剤含有ポリマーラテックスによるろ紙のコーティングおよびその表面物性、第 39 回中部化学関係学協会支部連合秋季大会、2008. 11. 9、名古屋市
- ⑬ 伊藤恵啓、植村裕一、アルカリ加水分解性界面活性剤を用いたイオン性基質の選択的溶媒抽出、第 57 回高分子討論会、2008. 9. 26、大阪市
- ⑭ 伊藤恵啓、赤坂 亮、佐原文也、加水分解性乳化剤含有ポリマーラテックスを用いた新規コーティング法、第 57 回高分子討論会、2008. 9. 25、大阪市
- ⑮ 植村裕一、金森義植、伊藤恵啓、加水分解性界面活性剤 XI. 脂溶性界面活性剤を用いたイオン性物質の選択的溶媒抽出、第 57 回高分子学会年次大会、2008. 5. 30、横浜市
- ⑯ 赤坂 亮、佐原文也、伊藤恵啓、加水分解性界面活性剤 X. 加水分解性乳化剤含有ポリマーラテックスのキャスト及び吸着フィルム之作製、第 57 回高分子学会年次大会、2008. 5. 30、横浜市

6. 研究組織

(1) 研究代表者

伊藤 恵啓 (ITOHI YOSHIHIRO)
信州大学・繊維学部・教授
研究者番号：70151553

(2) 研究分担者

寺本 彰 (TERAMOTO AKIRA)
信州大学・繊維学部・准教授
研究者番号：40227525