

環境に適した新規な糖型界面活性剤の開発と応用

東京理科大学 理学部

吉 村 倫 一

Novel nonionic gemini surfactants such as N, N'-dialkyl-N, N'-dilactobionylamidoethylenediamine (2CnLac, n is hydrocarbon chain length of 8, 10, and 12) and N-[2-(N'-alkyl-N'-lactobionylamino)ethyl]-N, N-dimethyl-1-alkylammonium bromide (2CnAmLac, n = 8, 10, and 12) were synthesized, and characterized by investigating surface tension, dynamic light-scattering, and fluorescence spectrum of pyrene. 2CnLac with two hydrocarbon chains and two sugar hydrophilic groups were obtained by the reaction of ethylenediamine and alkyl bromide, followed by the reaction with lactobionic acid. 2CnAmLac with two hydrocarbon chains and one ammonium and one sugar hydrophilic groups were prepared by the reaction of N, N-dimethylethylenediamine and alkyl bromide, followed by the reaction with lactobionic acid. The solution properties of nonionic gemini surfactants, 2CnLac and 2CnAmLac, were influenced significantly by the hydrocarbon chain length, number of chains, and nature of hydrophilic groups. The critical micelle concentrations (cmc) of gemini surfactants shifted to lower concentrations with increasing hydrocarbon chain length, and their values were smaller by about one to three orders of magnitude than those of the corresponding monomeric surfactants with the same chain length. The areas per molecule occupied by gemini surfactants were extremely small, showing they were highly compact at the air/water interface. In addition, adsorption and micellization behavior of gemini surfactants was estimated by parameters such as pC20 (the efficiency of surface adsorption), cmc/C20 (the ease of adsorption relative to the ease of micellization), and Gibbs free energy of adsorption and micellization. From the dynamic light-scattering measurements, the aggregates of gemini surfactants were very small, and two hydrodynamic diameters above the cmc were observed. The fluorescence intensity ratio of the first to the third band in the emission spectra of pyrene started to lower from far above the cmc for gemini surfactants. This suggests that loose micelles or premicellar aggregates are formed in solutions. Thus, sugar-based gemini surfactants exhibited unique properties superior to the conventional monomeric surfactants.

1. 緒 言

界面活性剤は非常に広範囲な用途を持つ化学工業製品の1つであり、家庭用・業務用洗剤、化粧品、繊維、土木、建築などの様々な製品に用いられている。近年では、バイオテクノロジーやウイルス研究などの先端技術分野への界面活性剤の応用拡大が図られ¹⁾、さらに最小限の量で最大限の効果を発揮する新規界面活性剤の研究・開発が進められている。界面活性剤の向上・改良を進める上で、従来の性能と同等あるいはそれ以上の性能を持ち、低毒性で分解性が良くかつ環境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が望まれている。界面活性剤の性能を向上させるには、(1)異なる種類の界面活性剤を混合させる、(2)界面活性剤への新たな官能基の付与、(3)新しい構造を有する界面活性剤の分子設計・合成などが挙げられる。特に、1分子内に2本の疎水鎖と2個の親水基を持ち、ポリエチレンなどの短い連結基(スパーサー)によって繋いだ構造のGemini型界面活性剤^{2)~4)}は、近年多いに注目

されている。一般に、Gemini型界面活性剤は、従来の単鎖型界面活性剤と比べて、高い水への溶解性、低い臨界ミセル濃度(cmc)や高い表面張力低下能を有することで知られている。これまでに、Gemini型界面活性剤の合成や物性に関する数多くの研究が報告されてきたが、構造と物性との間には不明瞭な点が多く残されている。

近年、グルコースやマルトースなどの糖を骨格とし、長鎖アルキル鎖をグリコシド結合により導入した糖型界面活性剤が注目されている^{5)~7)}。これらは、従来工業的に合成されている界面活性剤とは異なる特異的な化学構造と界面活性、さらに優れた生分解性および生物活性などの特性を有している。そのため、資源、環境、安全をコンセプトとする次世代の工業資源として大きく期待されており、化粧品や石油三次回収において実用化が進められている。さらに、糖型界面活性剤は良好な起泡力と泡沫安定性を持ち、洗浄力が強く硬水中での使用も可能で、1980年代後半からは洗剤に使用されている。また、糖型界面活性剤のほとんどは1あるいは2本の長鎖アルキル基をグリコシド結合などにより糖と連結させたものであり^{8),9)}、アルキル基含有の化合物に複数の糖鎖を導入した研究例^{10),11)}は少ない。

本研究では、糖鎖を有するGemini型界面活性剤を分子設計、合成して、表面張力や光散乱測定などから界面化学的特性を評価し、さらに、化粧品や洗浄分野における分散剤、乳化剤、洗浄剤としての効果を調べ、実用条件で効率の優れた機能性界面活性剤の開発を目指すことを目的とする。



Development and Applications of Novel Sugar-Based Surfactants

Tomokazu Yoshimura

Faculty of Science, Tokyo University of Science

2. 実験

2.1 糖鎖を有する Gemini 型界面活性剤の合成

2.1.1 2鎖型化合物の合成¹²⁾

1-プロパノールに溶解させたエチレンジアミンに、2.2倍モルの臭化アルキル（オクチル，デシル，ドデシル）を加え、還流下 30 時間加熱撹拌した。反応中はアルカリ条件を保つため、水酸化ナトリウム-メタノール溶液を滴下しながら、チモールフタレインにより溶液が青色であることを確認した。反応終了後、1-プロパノールを減圧留去して、粘状物を pH13 の NaOH 水溶液で洗浄し、ろ過した。得られた固体をジエチルエーテルに溶解させて、この溶液に HCl ガスを約 1 時間流し、析出物をエタノールで再結晶することにより N, N'-ジアルキルエチレンジアミン塩酸塩を得た。IR および ¹H NMR スペクトル、元素分析により構造を確認した後、N, N'-ジアルキルエチレンジアミン塩酸塩をアルカリ水溶液に入れて加熱撹拌した。室温に冷却した後、ジエチルエーテルで数回抽出を行い、エーテル層を減圧留去して得られた固体物をアセトンで再結晶して、N, N'-ジアルキルエチレンジアミンを得た。

2.1.2 糖鎖の導入

メタノールに溶解させた N, N'-ジアルキルエチレンジアミンに、大過剰量のラクトビオン酸を加え、窒素雰囲気、還流下、100 時間加熱撹拌した。反応終了後、メタノールを減圧留去して、残物をヘキサンで洗浄し、次いでメタノール-クロロホルム-アンモニア水の混合溶液（5：4：1）で 2 回洗浄して未反応のラクトビオン酸を除去した。得られた固体を 2-プロパノールで再結晶することにより N, N'-ジアルキル-N, N'-ジラクトビオニルエチレンジアミン (2C_nLac, n は炭化水素鎖長で 8, 10, 12) を得た (Fig.1)。構造は、IR および ¹H NMR スペクトル、元素分析により確認した。

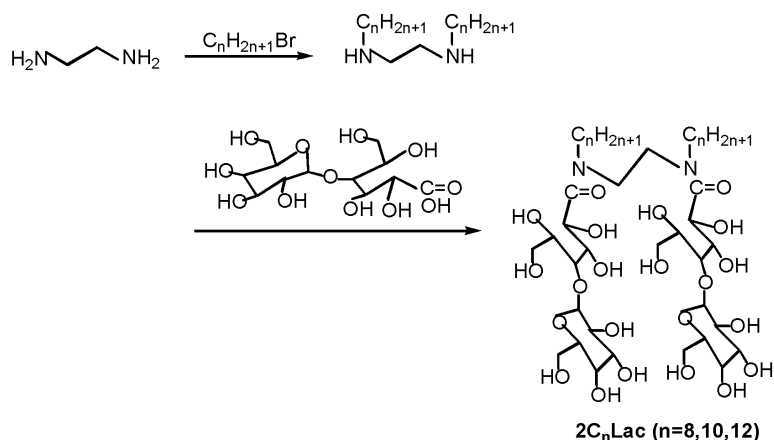


Fig.1

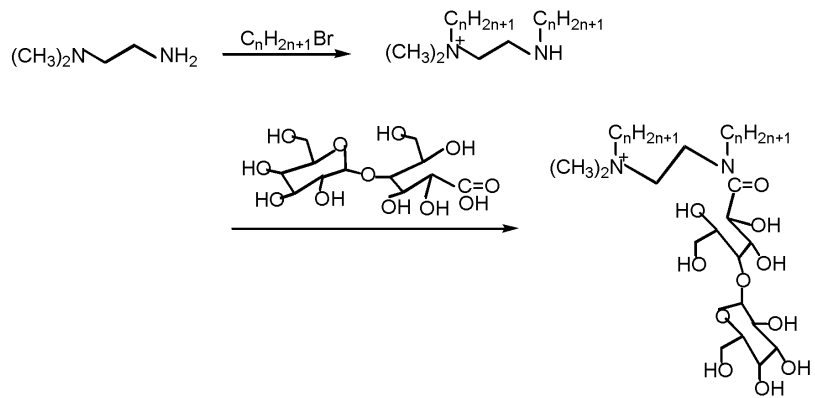


Fig.2

2.2 糖鎖とアンモニウム基を有する Heterogemini 型界面活性剤の合成

2.2.1 2鎖1親水基型化合物の合成

メタノールに溶解させた N, N'-ジメチルエチレンジアミンに、2.0 倍モルの臭化アルキル（オクチル，デシル，ドデシル）を加え、還流下 10 時間加熱撹拌した。反応中はアルカリ条件を保つため、水酸化ナトリウム-メタノール溶液を滴下しながら、

チモールフタレインにより溶液が青色であることを確認した。反応終了後、メタノールを減圧留去して、残った粘状物をアセトンに溶解させて不溶物の塩を取り除いた。さらにアセトンを除いて、得られた固体を酢酸エチルおよびヘキサンで洗浄、酢酸エチルで再結晶して、N-[2-(アルキルアミノ)エチル]-N, N'-ジメチル-1-アルキルアンモニウム臭化物を得た。構造は、IR および ¹H NMR スペクトル、元素分析により確認した。

2.2.2 糖鎖の導入

メタノールに溶解させた N-[2-(アルキルアミノ)エチル]-N, N'-ジメチル-1-アルキルアンモニウム臭化物に、大過剰量のラクトビオン酸を加え、窒素雰囲気、還流下、50 時間加熱撹拌した。反応終了後、メタノールを減圧留去して、残物をヘキサンで洗浄し、次いでメタノール-クロロホルム-アンモニア水の混合溶液（5：4：1）で 2 回洗浄して未反応のラクトビオン酸を除去した。得られた固体を 2-プロパノールで再結晶することにより N-[2-(N'-アルキル-N'-ラクトビオニルアミノ)エチル]-N, N'-ジメチル-1-アルキルアンモニウム臭化物 (2C_nAmLac, n は炭化水素鎖長で 8, 10, 12) を得た (Fig.2)。構造は、IR および ¹H NMR スペクトル、元素分析により確認した。

2.3 界面化学的特性

合成した新規な糖鎖を有する Gemini 型界面活性剤の表面張力を、自動表面張力計 Kruss K100 を用いてウィルヘルミー法により 25℃ で測定した。各濃度での平衡表面張力を得るために、表面張力値の変化が毎 9 分で 0.05 mN m^{-1} 以下となるまで測定を行なった。cmc と cmc における表面張力は、表面張力と濃度の対数曲線の屈曲点から決定した。

会合体の流体力学的直径は、大塚電子製 DLS-7000 装置により 488nm のアルゴンレーザーを用いて散乱角 90 度で測定した。全ての溶液は、測定前にセルロースエステル製の $0.2 \mu\text{m}$ フィルターでろ過して用いた。解析はヒストグラム法により拡散係数を決定し、Stokes-Einstein の式を用いて流体力学的直径を算出した。

界面活性剤水溶液の蛍光測定は、日立 650-10S 蛍光分光光度計によりプローブにピレンを用いて測定した。スペクトルは 335nm の励起波長、360 ~ 400nm で記録し、ピレンの濃度は $1 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$ とした。ピレン蛍光スペクトルの振動バンドの低波長側から数えて 1 番目と 3 番目の強度比 (I_1/I_3) より、水溶液中の会合体の疎水的環境を評価した。

3. 結果及び考察

合成した糖鎖を有する Gemini 型界面活性剤 $2C_n\text{Lac}$ および $2C_n\text{AmLac}$ は、高い水溶性を示し、室温から温度を上げても溶液は濁ることなく、曇点は認められなかった。 $2C_n\text{Lac}$ および $2C_n\text{AmLac}$ の水溶液は、従来型の界面活性剤のドデシル硫酸ナトリウム SDS に劣らず高い起泡力と泡沫安定性を示した。

糖鎖を有する Gemini 型界面活性剤 $2C_n\text{Lac}$ および $2C_n\text{AmLac}$ は、水溶液中で高い界面活性を有した。 $2C_{10}\text{Lac}$ の表面張力と濃度の関係を、類似構造の単鎖型 N-decylactobionamide ($C_{10}\text{Lac}$) とともに Fig. 3 に示す。表面張力は濃度の増加とともに低下し、cmc と考えられる明瞭な屈曲点が認められた。Gemini 型 $2C_{10}\text{Lac}$ の cmc は、単鎖型 $C_{10}\text{Lac}$ の cmc の約 100 分の 1 であり、低濃度で優れたミセル形成能が見られた。 $2C_{10}\text{Lac}$ の cmc における表面張力は、 $C_{10}\text{Lac}$ とほぼ同等の値であり、 32.3 mN m^{-1} であった。Gibbs の吸着等温式を用いて算出した $2C_{10}\text{Lac}$ の表面過剰濃度と分子占有面積は、それぞれ $4.63 \times 10^{-6} \text{ mol m}^{-2}$ 、 $0.36 \text{ nm}^2 \text{ molecule}^{-1}$ となり、Gemini 型界面活性剤が水表面に効率よく高密度に吸着配向していることがわかった。

pC_{20} 値は溶液の表面張力を 20 mN m^{-1} 低下させるのに必要なバルク液相の界面活性剤濃度 (C_{20}) 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/ C_{20} 比の値は優先的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。 pC_{20} が大きくなると界

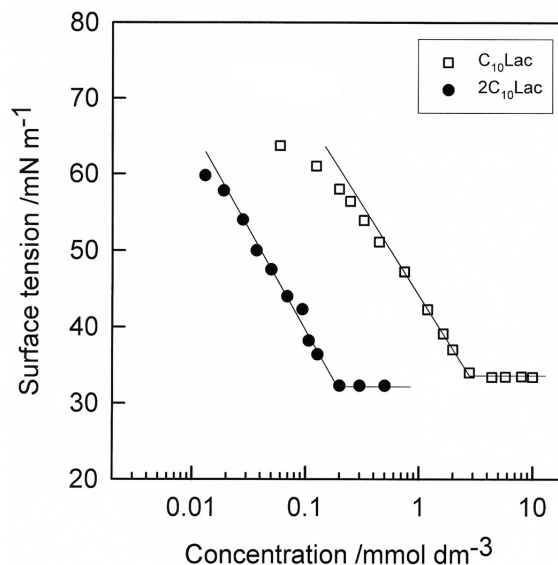


Fig. 3

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/ C_{20} 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。糖鎖を有する Gemini 型界面活性剤の pC_{20} 値は単鎖型に比べてやや小さく、cmc/ C_{20} 比は大きくなった。これは、単鎖から Gemini 型になると、ミセル形成よりも界面への吸着が促進され、その吸着はかなり強いことが示唆される。

糖鎖を有する Gemini 型界面活性剤の水溶液中での会合体の大きさを動的光散乱を用いて求めた結果、予想に反してかなり小さな値が得られ、数百 nm にも分布が認められた。これは、おそらくミセル以外にも大きな会合体が存在することを示している。また、プローブにピレンを用いた蛍光スペクトル法より、表面張力で得た cmc 以上の濃度で Gemini 型界面活性剤のミセルにピレンが可溶化され、濃度の増加とともに徐々に会合体が形成されることがわかった。

4. 総括

このように分子設計、合成した糖鎖を有する Gemini 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持つことがわかった。特に、単鎖型から疎水鎖を 2 本にし、親水基に糖を用いることにより気液界面での吸着効率が高くなり、水溶液中では小さな会合体と大きな会合体が存在す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、化粧品や洗浄分野で重要な分散剤、乳化剤、洗浄剤としての効果を調べ、

実用条件で効率の優れた機能性界面活性剤の開発を進める予定である。

(参考文献)

- 1) 堀内照夫, : 機能性界面活性剤の開発技術. シーエムシー 1994
- 2) Zana R, : Dimeric (Gemini) - Surfactants, in Novel Surfactants: Preparation, Applications, and Biodegradability, In : Holmberg K, (ed) : Surfactant Science Series Vol. 74, Marcel Dekker, New York, 1998, 241 - 260.
- 3) Zana R, : Dimeric (Gemini) Surfactants, in Structure - Performance Relationships in Surfactants, 2 nd., In : Esumi K, Ueno M, (eds) : Surfactant Science Series Vol. 112, Marcel Dekker, New York, 2003, 341 - 380.
- 4) Rosen M J, : Geminis : A New Generation of Surfactants, CHEMTECH, 23, 30 - 33, 1993.
- 5) 石上裕 : バイオサーファクタントの特性と機能, 表面, 27, 457 - 472, 1989.
- 6) 石上裕 : 界面活性剤の化学構造と機能の相関に関する研究, 日本油化学会誌, 45, 229 - 242, 1996.
- 7) 藤井富美子 : バイオサーファクタント, 日本油化学会誌, 45, 1013 - 1021, 1996.
- 8) Wilk K A, Syper L, Burczyk B, Maliszewska I, Jon M, Domagalska B W, J. Surfact. Deterg., 4, 155 - 161, 2001.
- 9) Burczyk B, Wilk K A, Sokolowski A, Syper L, J. Colloid Interface Sci., 240, 552 - 558, 2001.
- 10) Pilakowska-Pietras D, Lunkenheimer K, Piasecki A, J. Colloid Interface Sci., 271, 192 - 200, 2004.
- 11) Komarek U, Wilk K A, J. Colloid Interface Sci., 271, 206 - 211, 2004.
- 12) Yoshimura T, Esumi K, for submitted.