

# 新しいオゾン分解性両親媒性化合物の開発



研究ノート

益山新樹\*

## Development of Novel High Performance Surfactants with Degradability toward Ozone

**Key Words** : Gemini Surfactants, Chemocleavable Surfactants, Ozone

### 1. はじめに

「便利で豊かで快適な生活」というのは、資源・エネルギーの大量消費と自然環境の自浄能力を上回る廃棄物の発生によって成り立っているとんでもない。昨今改めて社会問題化している環境ホルモンも、われわれが戦後の高度経済成長の恩恵に浴してきたことに対する高い代償の一つと見なすこともできよう。

ところで、水は暮らしを営むうえで生命線であり、河川湖沼の水質汚染防止ならびに管理は、人類に課せられた永遠の責務であるといえる。生活排水ならびに産業排水に含まれる環境汚染物質は、適切な廃水処理により水圏環境に負荷をかけない物質にまで分解されなければならない。水質保全のためには発生汚染物質の総量規制ならびに低減が何より有効であるが、汚染物質がますます複雑多様化していることから、廃水処理法の見直しも必要である。この観点から最近注目されているのがオゾン化処理である<sup>1)</sup>。オゾンはクリーンで強力な酸化剤であり、さらに殺菌力も有していることから、カビ臭の原因

であるオッシラトリアなどのプランクトンの除去ならびに「トリハロメタン」の低減を目的として、まず高度浄水処理への導入が積極的に推進されており、例えば大阪府営水道では、今夏から供給水はすべてオゾン処理を施されたものに転換されることである<sup>2)</sup>。一方、し尿処理も含めた廃水処理場においても、原水の脱色、殺菌、COD(化学的酸素要求量)の低減、などを目的として、近畿圏でもすでいくつかの施設でオゾン化処理設備が稼働している<sup>3)</sup>。

ところで、界面活性剤は洗剤に代表されるように最も身近な化学物質であるとともに、多岐にわたる産業でさまざまな用途で利用されており、現代社会を表裏から支えている重要な存在である。その消費量は世界的規模で増加し続けており、このままでは使用済界面活性剤による水圏環境汚染問題が今後一層深刻化することは容易に予想できる。よって界面活性剤の研究分野では、環境保全に対して新しい視点のもとに特段の配慮を加えた「環境低負荷型高性能界面活性剤」の創製が、一つの重要な研究課題となっている。

### 2. 次世代の界面活性剤

これまでの大部分の界面活性剤の分子構造は、よく「マッチ棒モデル」で模式的に描かれるように、一つの親水性基と1本の疎水性鎖から成る両親媒性構造であった。ところが、みかけ上、2本のマッチ棒の発火部(すなわち親水基)近く同士を適切な化学構造で結合したものと見える二鎖二親水基型両親媒性化合物が、この10年

\* Araki MASUYAMA  
1957年8月3日生  
昭和57年大阪大学大学院工学研究科応用化学専攻博士前期課程修了  
現在、大阪大学大学院工学研究科、物質化学専攻、応用有機化学講座、助教授、工学博士、有機工業化学  
TEL 06-879-7930  
FAX 06-879-7936  
E-Mail toratora@ap.chem.  
eng.osaka-u.ac.jp



来, 多大の関心を集めている<sup>4)</sup>. これらはジェミニ型界面活性剤と名付けられているが<sup>5)</sup>, 良好な水溶性を保持したうえで, 従来型界面活性剤の構造と物性の関係の延長線上にはない, 極めて優れた界面化学的性質を備えていることが次々と明らかにされているからである<sup>6)</sup> (図1).

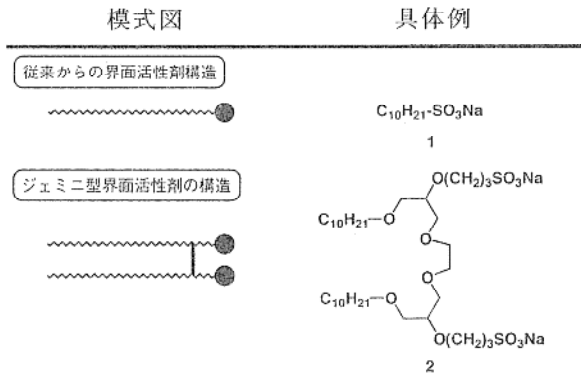


図1 ジェミニ型界面活性剤の構造

化学分解性機能を備えた界面活性剤もこの分野のトピックスである. これはもともと乳化重合用界面活性剤に対する要求に答える形で開発されてきたものであるが, 界面活性剤としての本来の機能を果たした後, 酸や光などできるだけ温和な外的因子をトリガーとして分解され, 界面活性能が大きく変化したり消失したりする付加的機能を有するものである<sup>7)</sup> (図2).

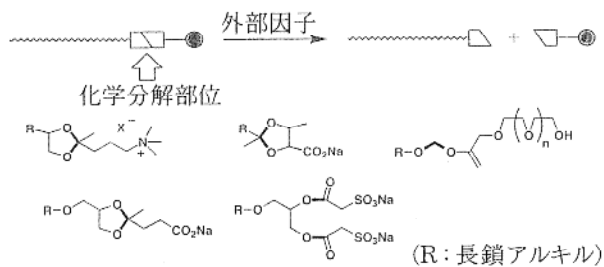


図2 化学分解性界面活性剤の概念と具体例

ここで紹介した二つの両親媒性物質は, 次世代の界面活性剤と位置づけられており, 世界中で活発に研究が行われている.

### 3. オゾン分解性ジェミニ型界面活性剤

筆者らも, 新しい環境低負荷型界面活性剤の開発を目指して, 一連の新規両親媒性物質の分子設計・合成ならびに機能評価を行っている. その基本戦略として次の2点を設定した:

- (1) まず, 界面活性剤使用量の低減により環境保全に寄与するという観点から, 種々の用途に対して微量の使用で十分な性能を発揮すると予想されるジェミニ型構造を基本骨格として選択し, 分子設計を行う.
- (2) 廃水処理工程で活性汚泥による生分解性効率を高めることを意図して, 界面活性剤分子にあらかじめ化学分解が可能な構造を組み込んでおき, 使用後外部因子により化学分解を誘起させ, もとの分子を低分子量のフラグメントに分解する工夫を施す. そのトリガーとして, 冒頭で述べたオゾンの利用を前提とする.

つまり, 本研究の検討対象は, 次世代に向けて提案されている二つの構造因子を取り入れた, いわばハイブリッド型の界面活性剤である.

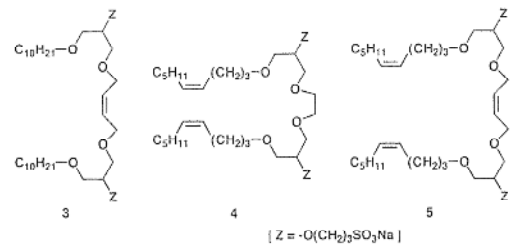


図3 オゾン分解性ジェミニ型界面活性剤

これまでに検討を行ってきたのは, 図3に示した構造のものである. これまでの筆者らによるジェミニ型化合物の合成方法<sup>6)</sup>を踏襲して, オゾン分解性構造として疎水鎖と連結部に適宜C=C結合が導入された標的化合物を合成した. 紙数の都合上, 連結部にオゾン分解性部位を有する化合物3について, 界面化学的特性, 水溶液中でのオゾン分解性, ならびに分解後の性質の要点だけ以下に記すことにする.

表1に臨界ミセル濃度(CMC)・表面張力低下能( $\gamma_{CMC}$ )・表面吸着効率( $pC_{20}$ )のデータを

表1 界面化学的特性値の例 (20°C)

化合物	CMC/mM	$\gamma_{CMC}/mNm^{-1}$	$pC_{20}$
1	4.3	42.0	1.7
2	0.032	30.0	5.2
3	0.025	33.0	5.7

示した。化合物3は対応する通常の一鎖型化合物1と比較して、CMCは二桁以上も小さく、表面吸着効率にも優れていることが明らかである。また、連結部にC=Cをもたない飽和ジェミニ型化合物2と同等の物性値を示しており、当初懸念された二重結合導入による界面化学的特性の低下<sup>8)</sup>は認められない。

次に、化合物3のミセル水溶液にオゾンを通気させたところ、C=C結合がオゾンにより開裂し、 $\alpha$ 、 $\alpha'$ -ジヒドロペルキオキシド化合物へと変換されていることを<sup>1</sup>Hおよび<sup>13</sup>C-NMR測定により確認した。さらにその反応溶液にNaBH<sub>4</sub>を添加して還元処理を施すことにより、最終的にペルオキシド結合が開裂して一鎖型両親媒性化合物6が得られた(図4)。

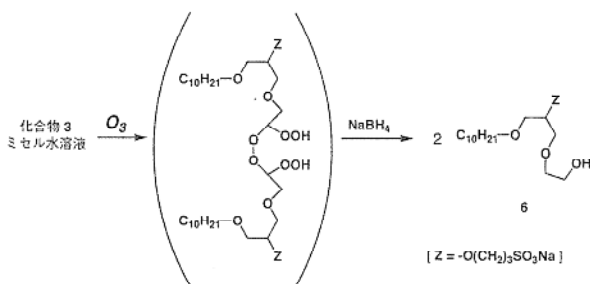


図4 化合物3ミセル水溶液のオゾン分解プロセス

オゾン分解前の化合物3と、オゾン分解後還元処理を行って得た化合物6の界面化学的特性を比較したところ、CMCは3が0.025mMであったのに対して6は0.8mMへと高濃度側にシフトしたことに加えて、 $pC_{20}$ 値や起泡特性なども顕著に相違していることが認められた。

オゾン分解前後でこのように界面化学的特性が大きく異なる特徴は、たとえば難水溶性有害有機物質のオゾン分解効率を高めるための可溶化剤としての用途で活かされ、廃水処理オゾン化工程に先立ち処理水に添加すると効果的であると予想している。

#### 4. おわりに

本研究の本命ともいえるのは、連結基部分だけでなく疎水鎖にもC=Cを組込んだジェミニ型化合物5であり、これはオゾン化により4つのフラグメントに分解され界面活性が消失すると予想される究極分解タイプである。これが当初の狙い通り、極めて低濃度で界面活性を発揮し、さらにオゾン化により低分子量のフラグメントに効率よく分解できれば、廃水処理施設へのオゾン化工程導入と歩調を合わせて、次世代の環境低負荷型界面活性剤の開発指針を方向づける具体的な提案ができるものと考えている。

#### 参考文献

- 1) 例えば, R. G. Rice, *Ozone: Sci. Eng.*, **18**, 477 (1997) など.
- 2) 大阪府水道部村野浄水場提供資料より.
- 3) 廣辻, 河相, 江崎, 田村, 三菱電機技報, **69**, 551 (1995); 城南衛生管理組合(京都府)提供資料.
- 4) M. J. Rosen, "New Horizons, An AOCS/CSMA Detergent Industry Conference", R. T. Coffey ed., AOCS Press, Champaign, 1996, Chap. 8.
- 5) M. J. Rosen, *Chemtech*, 1993 March, 30.
- 6) M. Okahara, A. Masuyama, Y. Sumida and Y.-P. Zhu, *J. Jpn. Oil Chem. Soc. (YUKAGAKU)*, **37**, 746 (1988); (総説)益山, 油化学, **44**, 543 (1995) など.
- 7) (総説)武田, 油化学, **45**, 975 (1996) など.
- 8) M. J. Rosen, "Surfactants and Interfacial Phenomena" 2nd ed., Wiley, NY, 1989, Chaps 2/3.

