

ポリ (α -ヒドロキシアクリル酸ナトリウム) と脂肪酸との相互作用と洗浄性 Interaction between poly(α -hydroxyacrylate) and fatty acids and Detergency

ライフサイエンス専攻 生活環境化学研究室 0240445 鳥居一美 Hitomi TORII

1. 緒言

ポリ (α -ヒドロキシアクリル酸ナトリウム) ; PHA は、脂肪酸と混合すると、水に溶解易い複合体を生成し、これが油汚れの除去に寄与することがこれまで明らかになっている^{1), 2)}。

本研究では、ポリアクリル酸 ; PA を含めた高分子カルボン酸塩と油脂との相互作用に着目し、洗浄性との関係を探ることとした。さらに、複合体生成の温度依存性や反応時間を熱分析により調べ、生成条件を明らかにした。

2. 実験

2-1. 試料

油脂:ラウリン酸(純度99%, ナカライテスク(株)), ミリスチン酸(純度98%, 和光純薬工業(株)), ステアリン酸(純度97%, 東京化成工業(株)), トリステアリン(純度95%, 東京化成工業(株)), ステアリルアルコール(純度98%, 東京化成工業(株)), 高分子カルボン酸塩: PHA-105 (M_w 10500, 純度30.1%, 日本パーオキサイド), PA (M_w 8000, 純度45%, Aldrich)

2-2. 方法

(1) 洗浄実験

直径5mmのセルロース濾紙にミリスチン酸(アセトン溶液)を1mg滴下し、オープンで65°C1時間エージングした後、24時間室温で放置して汚染試料とした。これをバイアル瓶中0.6g/L PHA(PA)水溶液10mLにより所定温度(35-75°C)にて振盪洗浄(120cpm)した。その後、濾紙を引き上げ、シリカゲルデシケータ中に24時間放置した後、DSC測定した(昇温速度5°C/min., DSC8230, 理学電機(株))。脂肪酸の吸熱ピーク面積から濾紙上の脂肪酸残留量を求め、除去率を算出した。

(2) PHA/PA と油脂との相互作用

アルミパン中に油脂およびPHA(PA)を所定の混合モル比で量り入れる。これを油脂の融点以上で3分間加熱後、DSCにより全量を測定し、生成する複合体を確

認した。

(3) 複合体生成条件

融点測定器(柳本製作所)を利用して加熱温度を制御し、複合体生成の温度依存性を調べた。さらに、加熱時間による複合体生成状況も調べ、生成速度の検討も行った。

3. 結果と考察

(1) PHA/PA の脂肪酸に対する洗浄性

いずれの洗浄系でもミリスチン酸はその融点(55°C)以上で除去率が高くなり、さらにPHA/PAの系ではその傾向が著しい(Fig.1)。これは、複合体が生成することによって油脂が水に溶解易い形に変化していると考えられる。

(2) PHA/PA と油脂との相互作用

脂肪酸とPHAの複合体生成をDSCにより確認した。生成した複合体の熱的特性はPHAと同様PAもポリマーの割合が増加するにつれ、もとの脂肪酸の量が減少し複合体が増加することを確認した。脂肪酸と複合体は比熱容量が等しいものと仮定し、生成複合体を脂肪酸に換算して求めた量を混合モル比に対してプロットし(Fig.2, Fig.3)最大量から得られる、脂肪酸1分子に対するポリマー単位の結合比は、PHAでは2前後、PAでは10前後であった(Table1)。すなわち、PHAはPAに比べて脂肪酸と複合体を生成しやすいことが判明した。これらの複合体はいずれも、脂肪酸の融点以上で融解することも確認した。

中性脂質であるトリステアリンに対しては、PHAおよびPAはともに複合体を生成しない。これに脂肪酸を混合した場合においても脂肪酸のみが反応し、トリステアリンとPHAとの複合体の生成、あるいは三者混合のそれも見い出されなかった。したがって、この2種の脂質間にも相互作用は存在しない。

さらに、脂肪アルコールであるステアリルアルコールに対しPHAは複合体を生成するものの、混合モル比を変化させてもステアリルアルコールが完全に複合体

となることは無かった. 一方, PA とは複合体を生成しない.

(3) 複合体生成条件の検討

複合体生成は温度依存性が強く, 脂肪酸の融点以上の加熱で起こることを確認した. Fig. 4 に融点 55°C のミリスチン酸の例を示した. また, 同一試料の冷却・加熱 DSC 測定を繰り返した結果から, 複合体生成は非可逆過程であり, 複合体は一度生成されると元に戻らない事が明らかとなった. さらに, 脂肪酸の融点とその前後 10°C での PHA との複合体生成の反応速度定数を求め, そこからアレニウスプロットにより得られた活性化エネルギーは 4~8 [kJ/mol] であった. この結果から, 複合体生成は非常に弱い物理的相互作用によるものと考えられる.

4. 結言

- 1) PHA と PA は脂肪酸の除去に効果的で, その過程には複合体の形成が関与している.
- 2) PHA の方が PA より脂肪酸と複合体を形成し易い.
- 3) PHA/脂肪酸複合体は脂肪酸の融点以上の加熱で生成される.

【引用文献】

- 1) Kim, S. K., and M. Komaki, J. Jpn. Oil Chem. Soc., 49, 1433 (2000)
- 2) M. Komaki, S. K. Kim, and T. Hashimoto, JSD, 5, 25, (2002)

Table1 Molar ratio of unit PHA and PA to fatty acids in the complex formation at the temperatures above melting points of fatty acid.

	Lauric acid	Myristic acid	Stearic acid
PHA	1.8	2.0	2.4
PA	9.0	9.7	9.9

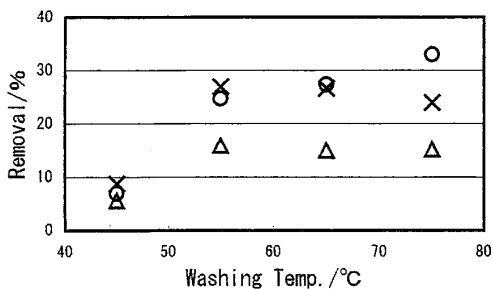


Fig.1 Effects of PHA and PA on removal of myristic acid on filter paper by washing at various temperatures; conc.: 0g/L(Δ), 0.6g/L of PHA(○) and PA(×) with rinsing twice

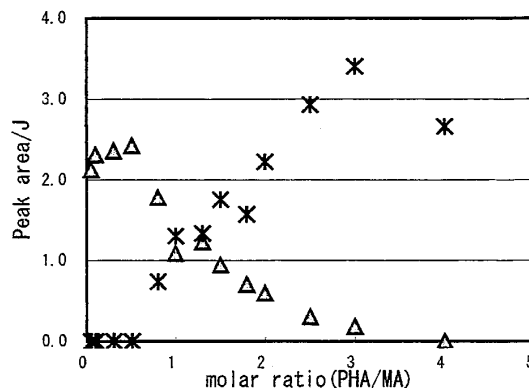


Fig.2 Peak areas of the species in DSC curves of the mixture PHA/Myristic acid as a function of molar ratio; myristic acid(Δ), complex(*)

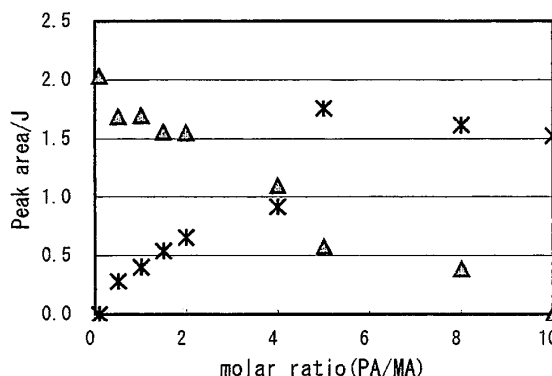


Fig.3 Peak areas of the species in DSC curves of the mixture PA/Myristic acid as a function of molar ratio; myristic acid(Δ), complex(*)

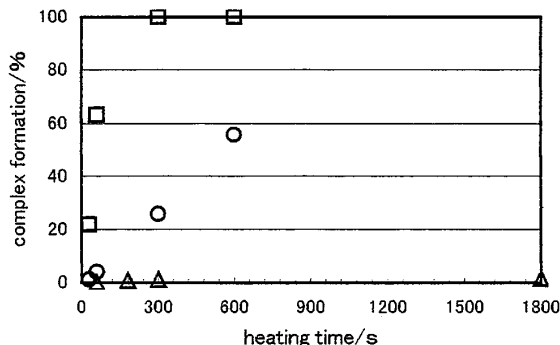


Fig.4 Complex formation of PHA/Myristic acid as a function of heating time at the various heating temperature: 45°C(Δ), 55°C(O), 65°C(□)

【謝辞】

本実験において使用した PHA を提供して頂きました日本ペーパークロマト株式会社へ感謝致します。

【発表状況】

- 1) 生活工学研究 4(2), 270-271 (2002)
- 2) 生活工学研究 5(1), 124-125 (2003)
- 3) 日本家政学会第 55 回大会研究発表要旨集, p88 (2003)
- 4) 生活工学研究 5(2), 248-249 (2003)
- 5) 繊維学会予稿集 2003, 58(3), 133 (2003)

(指導教官 駒城素子)