

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 30 年 6 月 1 日現在

機関番号：32660

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2015～2017

課題番号：15K17847

研究課題名(和文) 光応答性界面活性剤を用いたエマルションの解乳化挙動

研究課題名(英文) Demulsification Behavior of Emulsions Using Photoresponsive Surfactants

研究代表者

高橋 裕 (TAKAHASHI, YUTAKA)

東京理科大学・工学部工業化学科・助教

研究者番号：90709817

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,200,000円

研究成果の概要(和文)：アゾベンゼン基を有する光応答性界面活性剤を用いて調製したエマルションの光誘導解乳化に成功した。アゾベンゼン基を有する界面活性剤のトランス体からシス体への光異性化反応によってエマルションは解乳化した。界面活性剤の界面物性変化が光誘導解乳化を引き起こすことを明らかにした。種々の油で光誘導解乳化を試みたところ、解乳化には油の種類に汎用性があることが分かった。光誘導解乳化が分離抽出技術の新たな方法として期待する。

研究成果の概要(英文)：We have succeeded in photoinduced demulsification of emulsions prepared using photoresponsive surfactants having an azobenzene group. Photoisomerization of azobenzene-containing surfactants from trans to cis isomers brings about the photoinduced demulsification. It is revealed that the demulsification results from a change in the interfacial properties, such as occupied areas per molecule and interfacial tension, of the photoresponsive surfactants at the oil/water interface. When emulsions prepared using various oils are demulsified by light irradiation, the results indicate that the demulsification have versatility of oils. It is anticipated that this photoinduced demulsification will be one of separation and extraction technologies.

研究分野：界面化学

キーワード：界面活性剤 エマルション アゾベンゼン 解乳化

1. 研究開始当初の背景

光や熱、電気などの外部刺激に応答性を示す刺激応答性界面活性剤は、その界面物性(表面張力、分子集合体形成能など)を制御できることから、数多くの研究が報告されている。とくに光は、系外部からの照射によって物性を制御できることからその利用が期待されている。代表的な光応答性化合物として知られるアゾベンゼンは、紫外光照射によってトランス体からシス体へ、可視光を照射することによりシス体からトランス体へと可逆的に構造が異性化する。

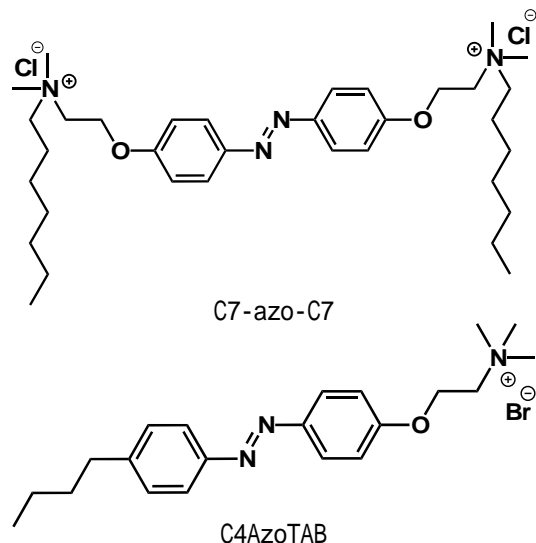
安定なエマルションを積極的に相分離させる解乳化は、工業的な分離抽出技術(汚水中の有害有機物質の回収や原油に含有する水の除去)として重要な役割を担っているため、国内外で古くから数多くの研究が報告されている。解乳化の手法には、高級アルコールや塩などの添加剤を加える化学的手法と機械的外力を供給する物理的手法がある。近年、従来の手法に比べ簡便である刺激応答性マテリアルを用いた手法が報告されている。しかしながら、それらは刺激応答として pH の変化による解乳化だけであり、酸や塩基を添加するために少なからず系を汚してしまう。光は系の外部からの照射によってその系の性質を制御できるため、系を汚さずに簡便に利用することができる。そこで我々は、外部刺激に光照射を用いた解乳化を見出している。

2. 研究の目的

本研究では、光誘導解乳化を工業的に応用可能なものにするを目的として、これまでに見出した光誘導解乳化の発現機構の解明および実用的な系の構築を試みた。

3. 研究の方法

(1) 光応答性基であるアゾベンゼンを有するジェミニ型界面活性剤(C7-azo-C7)および一鎖型界面活性剤(C4AzoTAB)を合成し、水溶液を調製した。界面活性剤水溶液と *n*-オクタンを混合し、超高速ホモジナイザーを



用いて 10,000 rpm で 5 分間攪拌することでエマルションを調製した。

(2) 調製したエマルションに波長 365 nm の紫外光を照射した。光照射によるエマルションの変化を目視および光学顕微鏡にて観察した。

(3) 解乳化機構の解明のために、界面活性剤水溶液と *n*-オクタンの界面張力をペンダントドロップ法によって測定した。

4. 研究成果

(1) アゾベンゼン基を有するジェミニ型界面活性剤を用いた光誘導解乳化の発現機構の解明

オクタンと C7-azo-C7 水溶液を乳化させたところ、静置安定性の高い水中油滴(O/W)型エマルションが調製された。このエマルションに紫外光を照射したところ、照射方向から徐々にエマルションは水相とオクタン相に分離し始めた。6 時間の紫外光照射によって、水相とオクタン相は完全に相分離(解乳化)した。

調製した O/W 型エマルションに紫外光を照射しながら光学顕微鏡で観察をした。界面活性剤水溶液中に分散していたオクタン滴は、紫外光照射に伴い合一し、観察している視野から消失した。一方で、あらかじめ界面活性剤水溶液に紫外光を照射し、シス体の水溶液を調製した。オクタンとシス体水溶液から安定なエマルションを調製し、可視光を照射したがその安定性に変化は確認できなかった。すなわち、エマルション中での界面活性剤のトランス体からシス体への光異性化反応が解乳化には重要であることが明らかになった。

光誘導解乳化の発現機構を解明するために水相とオクタン相の界面における界面活性剤分子に着目し、水相とオクタン相の界面張力測定から検討した。安定なエマルションが調製できる界面活性剤濃度においては、トランス体およびシス体の界面張力にほとんど差異が確認されなかった。水/オクタン界面におけるそれぞれの分子占有面積は、トランス体が 3.2 nm²、シス体が 1.6 nm²であった。すなわち、トランス体の界面活性剤に紫外光照射をすることで、水/オクタン界面での分子占有面積は縮小する。また、紫外光照射をしながら界面張力を測定したところ、紫外光照射を始めたときに界面張力は一時的に上昇し、その後シス体の界面張力に向かって減少することが分かった。この界面張力の増加はギブス自由エネルギーの増加を意味する。すなわち、水とオクタンとの直接的な接触によるものと考えられる。

これらの結果より、ジェミニ型界面活性剤を用いた光誘導解乳化の発現機構を考察した (Fig. 1)。トランス体の界面活性剤分子はエマルション中で水相とオクタン滴の界面に吸着し、安定なエマルションが得られる。紫外光照射によるシス体への異性化に伴い、界面活性剤分子は縮小するため、エマルション中で水とオクタンが直接的な接触が生じる。この接触はオクタン滴同士の合一を促進させる。したがって、オクタン滴の合一が最終的には水相とオクタン相との二相分離、すなわち解乳化に至ったと考えられる。

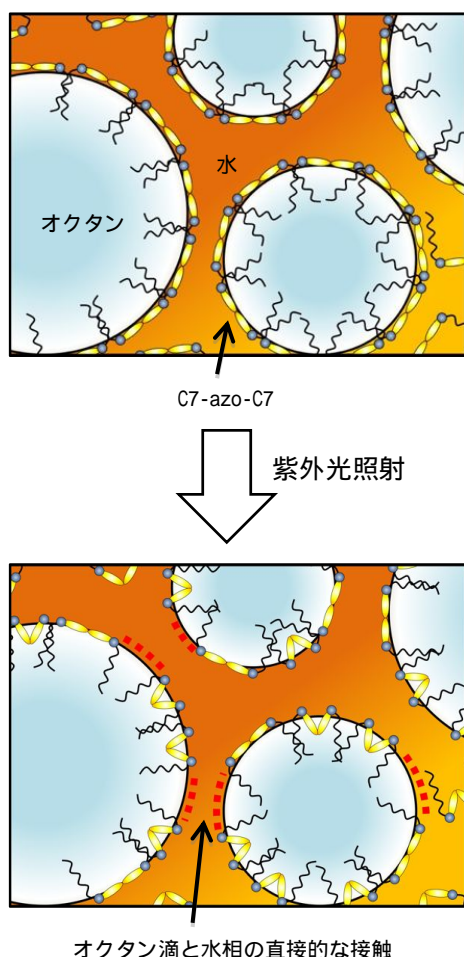


Fig. 1 光応答性エマルションの解乳化機構。

(2) 光誘導解乳化の実用化に向けた系の探索と実用化への検討

ジェミニ型界面活性剤を用いた光誘導解乳化では、紫外光照射が6時間必要であるため、実用的でなかった。また、ジェミニ型界面活性剤の合成においては、簡易かつ使用する試薬が安価であるが、総収率が10%といった低いものであった。そこで、合成が容易であり、高収率で得られる界面活性剤による光誘導解乳化を検討した。C4AzoTAB は、簡易かつ安価な試薬で合成でき、総収率も60%と向上した。

前述した発現機構より、光誘導解乳化には光による水/油界面での物性制御が重要であることが分かった。とくに、界面張力は界面活性剤の乳化能やエマルションの安定性を制御する重要なパラメータである。C4AzoTAB とアニオン性界面活性剤である SDS (Sodium dodecylsulfate) の混合水溶液とオクタンの界面張力を測定したところ、C4AzoTAB がトランス体の場合では 5.4 mN m^{-1} 、シス体では 15.6 mN m^{-1} だった。すなわち、トランス体の界面張力は紫外光照射に伴い上昇した。この界面張力の上昇は、光誘導解乳化の時間短縮が期待できる。

オクタンと C4AzoTAB/SDS 混合水溶液からエマルションを調製したところ、静置安定性の高い O/W 型エマルションが得られた。このエマルションは、90 分間の紫外光照射によって水相とオクタン相の二相へ完全に分離 (解乳化) した (Fig. 2)。光による解乳化挙動を光学顕微鏡で観察したところ、オストワルド熟成によってオクタン滴が合一していく様子が観察された。また、シス体の C4AzoTAB を用いた場合には、トランス体のような安定なエマルションは得られなかった。すなわち、C4AzoTAB/SDS の混合界面活性剤は、光照射によって乳化能が制御可能である。C4AzoTAB のトランス体からシス体への光異性化反応によって、水/オクタンの界面張力は上昇した。界面張力の上昇は、エマルションの界面自由エネルギーの上昇を意味し、エマルションの不安定が進行する。すなわち、これは水と油の界面積を減少させる傾向にあることを示す。C4AzoTAB/SDS の混合系における光誘導解乳化は、紫外光照射による界面張力の増加に伴い、エマルション中のオクタン滴が合一し、オクタン/水の界面積を減少させたためであると考えられる。

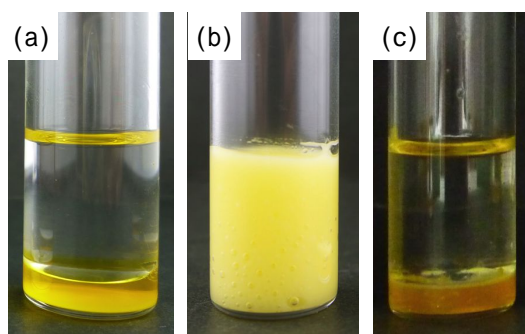


Fig. 2 光応答性エマルション (オクタンと C4AzoTAB/SDS 水溶液の混合物)。(a) 乳化前のオクタン (上相) と C4AzoTAB/SDS 水溶液 (下相)。(b) 紫外線照射前のオクタンと C4AzoTAB/SDS 水溶液のエマルション。(c) 紫外線照射後のオクタンと C4AzoTAB/SDS 水溶液。

C4AzoTAB/SDS 混合界面活性剤を用いることで解乳化時間の短縮に成功した。さらに解乳化時間を向上させるため、紫外光の照射方法を検討した。Fig. 2 のようにエマルションは非常に濁っているため、紫外光がエマルション中に差し込みづらく、エマルションの表面にのみに照射される。そこで、紫外光に対するエマルションの光路長を縮小させるためにマイクロリアクターを用いた。同量のエマルションを光誘導解乳化させたところ、エマルションが 3.5 分で完全にオクタン相と水相の二相に解乳化した。解乳化時間が Fig. 2 のようなバイアル瓶の系に比べ 26 倍短縮された。

これまでは、光応答性であるアゾベンゼン基を有する界面活性剤水溶液と油相として *n*-オクタンを用いたエマルションの光誘導解乳化を検討してきた。この現象の汎用性を検討するため、光誘導解乳化が可能な油相の種類について検討した。油相の種類には、ハンセン溶解度パラメータに基づき選択した。その結果、溶解度パラメータの分散値に関わらず、極性値および水素結合値の小さな油相を用いた場合に安定なエマルションは得られたが、極性値や水素結合値が大きい油では、界面活性剤が油相に溶解してしまい安定なエマルションが得られないことが分かった (Fig. 3)。得られた安定なエマルションに紫外光を照射したところ、どの系においても光誘導解乳化が観察された。とくに、炭化水素系の油ではエマルションの不安定化が顕著であることが明らかになった。

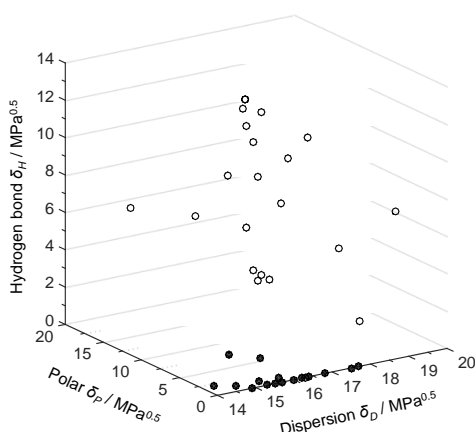


Fig. 3 エマルションの安定性と油のハンセン溶解度パラメータの関係。○：安定なエマルション。●：不安定なエマルション。

(3) まとめ

アゾベンゼン基を有する光応答性界面活性剤を用いて調製した O/W 型エマルションの光誘導解乳化に成功した。界面活性剤の油/水界面における界面物性 (分子占有面積、界面張力) を光により制御することで能動的に

解乳化できることを明らかにした。また、光誘導解乳化の実用化に向けて、解乳化時間においては初期の系に比べ約 100 倍の短縮に成功した。また、種々の油を用いても光誘導解乳化が可能であることを明らかにしている。このような光誘導解乳化が液膜分離法や乳化重合の後処理などに用いることが可能であると期待できる。

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 3 件)

- 高橋裕、光応答性エマルションの解乳化、*Colloid & Interface Communication*, 査読無, Vol. 42, pp. 24-26 (2017)
Yutaka Takahashi, Nanami Koizumi, Yukishige Kondo, "Demulsification of Redox-Active Emulsions by Chemical Oxidation", *Langmuir*, 査読有, Vol. 32, pp. 7556-7563 (2016) DOI: 10.1021/acs.langmuir.6b01772
Yutaka Takahashi, Nanami Koizumi, Yukishige Kondo, "Active Demulsification of Photoresponsive Emulsions Using Cationic-Anionic Surfactant Mixtures", *Langmuir*, 査読有, Vol. 32, pp. 683-688 (2016) DOI: 10.1021/acs.langmuir.5b03912

[学会発表](計 10 件)

- Yuka Keshikawa, Yutaka Takahashi, Yukishige Kondo, Photoinduced Demulsification of O/W Emulsions Prepared Using Various Oils and Its Application, The Asian Conference on Oleo Science 2017 & The 56th Annual Meeting of the Japan Oil Chemists' Society, Tokyo University of Science, 2017 年 9 月 12 日
 Ryosuke Shimizu, Yutaka Takahashi, Yukishige Kondo, Phase Inversion of Photoresponsive Emulsions by Light Irradiation, The Asian Conference on Oleo Science 2017 & The 56th Annual Meeting of the Japan Oil Chemists' Society, Tokyo University of Science, 2017 年 9 月 12 日
 清水稜介、高橋裕、近藤行成、光照射によるエマルションの転相制御、第 68 回コロイドおよび界面化学討論会、神戸大学鶴甲第 1 キャンパス、2017 年 9 月 8 日
 森田成良、高橋裕、近藤行成、電気化学的酸化反応によるフェロセン修飾界面活性剤を用いた O/W 型エマルションの解乳化、日本油化学会第 55 回年会、奈良女子大学、2016 年 9 月 9 日
 芥子川裕香、高橋裕、近藤行成、光応答

性エマルションの解乳化に及ぼす油の影響、日本油化学会第55回年会、奈良女子大学、2016年9月9日

高橋裕、刺激応答性界面活性剤の分子設計とその機能、平成27年度第3回油化学セミナー、東京海洋大学、2016年1月22日

Yutaka Takahashi, Nanami Koizumi, Yukishige Kondo, Photoinduced Coalescence of Oil Droplets in Emulsions Prepared Using Photoresponsive Surfactants, Pacifichem 2015, Honolulu (USA), 2015年12月19日

高橋裕、小泉奈々美、近藤行成、Redox 応答性エマルションの解乳化挙動、第66回コロイドおよび界面化学討論会、鹿児島大学郡元キャンパス、2015年9月11日

高橋裕、小泉奈々美、近藤行成、フェロセン修飾界面活性剤を用いたエマルションの redox 応答挙動、日本油化学会第54回年会、名城大学天白キャンパス、2015年9月8日

Yutaka Takahashi, Yukishige Kondo, Coalescence of Oil Droplets in Emulsions Triggered by Ultraviolet Light, EMN Meeting on Droplet, Phuket (Thailand), 2015年5月10日

〔図書〕(計1件)

Yutaka Takahashi, Yukishige Kondo, Springer Singapore, "Stimuli-Responsive Interfaces (Photo-Induced Demulsification)", 2017, 313 (pp. 5-17)

〔産業財産権〕

出願状況(計0件)

取得状況(計0件)

〔その他〕

6. 研究組織

(1) 研究代表者

高橋 裕 (TAKAHASHI Yutaka)

東京理科大学・工学部・助教

研究者番号：90709817