水溶性色素とカチオン性界面活性剤の相互作用およびアルコール添加効果

山口 葉子・田岡 英実・國枝 博信

横浜国立大学大学院工学研究科人工環境システム学専攻 (〒240-8501 横浜市保土ヶ谷区常盤台 79-5)

Interactions between Water-soluble Dye and Cationic Surfactant and Effects of Added Alcohol

Yoko YAMAGUCHI, Hidemi TAOKA and Hironobu KUNIEDA

Division of Artificial Environments Systems, Graduate School of Engineering, Yokohama National University
(Tokiwadai 79-5, Hodogaya-ku, Yokohama-shi, Kanagawa-ken, 240-8501)

Abstract : In water-soluble dye, possessing $-\text{SO}_3^-$ groups and the cationic surfactant (DTAB or CTAB) system, phase separation with precipitation and redissolution of precipitation were observed to result from cooperative-way between the dye and surfactant. On adding cationic surfactant to the dye aqueous solution, insoluble sedimentation occurred. With further increase in cationic surfactant, precipitation was completely redissolved in aqueous solution. Flocculation was due to the electrostatic interaction between the dye and cationic surfactant and a hydrophobic layer would be formed on the dye since the tails of surfactant were facing the water phase. Redissolution was the cause for adsorption of cationic surfactant as micelles on the dye.

Redissolved solution in dye/DTAB or CTAB/water systems showed high viscosity. The addition of short-chain alcohol (1-propanol) lead to lower viscosity and prevention of aggregation. Surface tension, electro-conductivity and static light scattering measurements clearly indicated 1-propanol to be essential to interactions between the surfactant and dye.

Key words : cooperative-way, water-soluble dye, alkyltrimethylammonium bromide, 1-propanol

1 緒 言

分子内にイオン性基を持つ物質は、反対電荷を持つ分子とコンプレックスを形成する。この中で、SDS のようなアニオン性界面活性剤は、対イオンを持つカチオン性界面活性剤の添加により、水溶液中で吸着し、沈殿物を形成する。さらに添加すると混合ミセルを形成し、水溶液中に再溶解する。また、界面活性剤低濃度領域では、ベシクルや層状ミセルを形成、高濃度領域でラメラ液晶を形成する傾向がある。これらの現象は、ミセル形成をする界面活性剤分子のイオン性基間の反発力を低下させるためであり、単一の界面活性剤-水系とは異なる幾何学的構造をとることから非常に広く研究が行われている^{1)~6)}。同様の研究が、長鎖アルコール^{7)~9)}、塩¹⁰⁾の添

加に関しても行われており、これらの物質の添加によって、界面活性剤は系の中でより親油的に作用する。また、ゼラチンなどの高分子電解質と界面活性剤の相互作用によっても、協同吸着による沈殿現象及び高分子にミセル吸着することによる再溶解現象が報告されている¹¹⁾。

このような沈殿、再溶解現象が、極性基としてアニオン基 ($-\text{SO}_3^-$) を持つ水溶性色素にカチオン性界面活性剤を添加することにより引き起こされることが予想される。水溶性あるいは油溶性色素と界面活性剤の研究は、色素のマикроエマルション化¹²⁾や色素-界面活性剤の相互作用の研究^{13)~15)}など広く行われている。この中で、色素と界面活性剤は、相互作用 (水素結合、疎水結合、イオン結合など) により、不溶性あるいは疎水性の強いコンプレックスを形成する。このコンプレックスが再溶解することは、水に対し不溶性となった状態をコアに持ちながら水溶液中に存在していると考えられる。本研究

では、水溶性色素の耐水性向上を目的として、色素-カチオン性界面活性剤-水系の相挙動を検討した。このことは、スルホン酸ナトリウム型色素の最大の欠点である耐水性の弱さを補えることや、溶媒が水ベースとなることで実用的にも有効であると考えられる。

また、得られた再溶解溶液の粘性を変えるために、アルコール添加による影響を検討した。一般に、アルコール添加による界面活性剤溶液への影響は、cmc やクラフト点、ミセル構造の変化である^{16)~19)}。界面活性剤溶液への高級アルコールの添加は、cmc の低下を引き起こす。これは、アルコールが界面活性剤分子間に可溶化され、イオン性基間の静電的反発力を抑制するためであり、これにより、分子は集合化しやすくなる。一方で、エタノールやプロパノールのような低級アルコールの添加は、cmc-アルコール濃度曲線に最小値が存在する¹⁷⁾。このようなアルコール添加による界面活性剤水溶液への影響を利用し、水に不溶化した色素の再溶解溶液の物性変化を検討した。

以上の界面活性剤と色素の溶液物性、あるいはアルコール添加による影響を表面張力、電気伝導度、静的光散乱 (SLS) 測定により行った。

2 実 験

2.1 試料

水溶性色素として4つのNa⁺をもつFood.Black.2 (Na) の分子構造をFig. 1に示す。以下、F.B.2 (Na) と略す。カチオン性界面活性剤として、ドデシルトリメチルアンモニウムブロミド、[CH₃(CH₂)₁₁N(CH₃)₃] Br (DTAB)、セチルトリメチルアンモニウムブロミド、[CH₃(CH₂)₁₅N(CH₃)₃] Br (CTAB) は、純度99%以上の東京化成工業 (株) 製の特級試薬を用いた。1-プロパノール、及びヘキサノールは、純度99%以上の純正化学 (株) 製の特級試薬を用いた。また、水は再蒸留水を用いた。

2.2 実験方法

2.2.1 サンプル調製

8% F.B.2 (Na) 水溶液とカチオン性界面活性剤水溶液を所定の割合で混合し、作製した。確実に溶液を混合するため、一度70℃まで昇温し、界面活性剤の溶解性を増加させ、攪拌した。その後室温中 (23~25℃) に放置し、翌日の状態を目視により観察し、相図を求めた。

Fig. 1 Chemical Structure of Food.Black.2(Na).

また、相状態の経時変化を観察した。

2.2.2 粘度測定

色素と界面活性剤の混合溶液の粘度は、オストワルド粘度計を用い、毛细管を流下する時間を25℃の恒温槽中で測定し、水との相対粘度から溶液の粘度を算出した。

2.2.3 表面張力及び電気伝導度測定

界面活性剤水溶液の表面張力は、自動表面張力計 (CBVP-Z, 協和科学 (株) 製) を用い、Wilhelmy 法により静的表面張力を25℃下で測定した。相平衡図上で2相領域にあるサンプル (沈殿物が共存している) は、約1時間、3000 rpm で遠心分離後、その上澄み液を測定に使用した。

また、電気伝導度は、電導度計 (CM-40 S, 東亜電波工業 (株) 製) を用い、電導度セル (CG(T)-511 B, セル定数0.972 cm⁻¹) により、温度25℃下で測定を行った。

2.2.4 静的光散乱 (SLS) 測定

形成されるミセルの散乱強度及び散乱角度依存性をDLS-6000 HL (大塚電子 (株) 製, He-Ne レーザー 10 mW, λ=632.8 nm, ビーム径50 μm) を用い、静的光散乱法により25℃で行った。各サンプルは、45°, 90°, 135°でそれぞれ8回の測定を行い、散乱強度からRayleigh 強度を算出した。測定を行ったサンプルの組成は、界面活性剤濃度を3 mM と固定し、プロパノール濃度を変化させて行った。

3 結果と考察

3.1 水溶性色素-カチオン性界面活性剤-水系の相挙動

水/F.B.2 (Na)/DTAB または CTAB 系の相平衡図をFig. 2, Fig. 3にそれぞれ示す。横軸は系における界面活性剤濃度 (wt%), 縦軸は系に対する色素の濃度 (wt%) を示す。図中のIは、1相領域、IIは、2相領域である。図に示すように、構造的に4つのアニオン基 (-SO₃⁻) を持つ色素は、カチオン性界面活性剤と吸着することで沈殿物を形成する。界面活性剤が完全に解離した場合の理論的な沈殿形成領域は、モル比で色素:カチオン性界面活性剤=1:4で起こると考えられるが、沈殿形成は、より界面活性剤低濃度領域から始まる。実際にCTAB系では、モル比1:4において、沈殿物と透明な溶液 (過剰な水相) との2相を形成することを確認した。これは、色素とカチオン性界面活性剤が静電的引力により結合し、色素の等電点に達したためであり、水に対し完全に不溶性となっていることを意味する。また、さらにカチオン性界面活性剤を添加すると、沈殿物は再び水溶液中に再溶解する。通常、静電的引力は、他の結合力に比べ、非常に強固である。従って、この再溶解溶液中で色素は、カチオン性界面活性剤と強く吸着しているはずであり、

Fig. 2 Phase Diagram of Water/DTAB/F.B.2(Na) System at Room Temperature. I and II shows one- and two-phase regions, respectively. ■ and ○ show the experimental points and the phase boundary points, respectively.

Fig. 3 Phase Diagram of Water/CTAB/F.B.2(Na) System at Room Temperature. I and II shows one- and two-phase regions, respectively. ■ and ○ show the experimental points and the phase boundary points, respectively.

色素は不溶性のままであると考えられる。

これらの領域及び特徴は、DTAB系とCTAB系では大きく異なる。相図から、再溶解に必要な界面活性剤量は、色素1モルに対し、CTAB系は8.4モル、DTAB系は18.9モルと、CTAB系がより界面活性剤低濃度側でも色素を多く吸着することができる。これは炭化水素

鎖がより長いために、電荷の解離度が高い傾向にあり、色素に吸着しやすいためである。また同時に、疎水基間の凝集力が強いために、cmc (CTAB: 1 mM, DTAB: 15 mM²⁰⁾) が低く、より界面活性剤低濃度側でも集合体を形成し、再溶解溶液を形成する。しかし、CTAB系で得られる再溶解溶液は、非常に粘性が高く、凝集性も

高い。また、時間の経過とともに再溶解領域は狭まり、特に境界近傍は、サンプルを逆さにしても落ちないような高粘性、高凝集性溶液であった。

一方で、DTABを用いた場合、再溶解溶液は、CTAB系よりも低粘性の溶液が得られるが、Fig. 2の点Aにおいて粘度を測定した結果、23.6 (mPa·s) と水の粘性に比べ非常に高い値を示した。

以上の結果より、再溶解溶液はどちらの系でも高粘性であるが、粘性の経時変化の比較的少なかったCTAB系において、吸着機構及び凝集性、粘性増加の原因を検討した。

3-2 CTAB-F.B.2(Na)の吸着機構

色素F.B.2(Na)とCTABの吸着機構を表面張力測定により検討した。F.B.2(Na)濃度を約0.78 mMと固定し、CTAB添加による表面張力変化の結果をFig. 4に示す。また、沈殿物を形成する領域は、サンプルを遠心分離機にかけた後、その上澄み液の表面張力を測定した。

図に示すようにF.B.2(Na)水溶液は、単独でわずかに表面活性を持ち、F.B.2(Na)約0.78 mM水溶液の表面張力は65.1 mN/mである。これは、この色素が分子内に4つの解離する官能基(-SO₃⁻Na⁺)を持っているためである。色素にCTABを添加していくと、表面張力は徐々に減少し約29 mN/mまで低下後、一定となる。これは、単独のCTABがミセル形成する際の表面張力37 mN/mよりもはるかに低い値である。

通常、界面活性を持たない固体へ界面活性剤が吸着する場合、添加した界面活性剤濃度に相当する表面張力値よりも、系の表面張力は低い値を示す²¹⁾。これは、固体

に、ある濃度の界面活性剤が吸着しているために、実際に添加した活性剤量よりも溶液中で溶存している界面活性剤量は少ないからである。一方、界面活性を持つ物質に吸着が起きた場合は、形成されたコンプレックスのHLB (Hydrophilic-Lipophilic Balance) が元の界面活性物質のHLBよりも釣り合ったためにより界面活性が高くなることもある^{22)~25)}。我々の使用した色素は4つの親水基を持ちその単独の表面張力は65.1 mN/mを示すことから、親水性の非常に高い物質である。その色素にCTABが吸着し色素の親油性が上昇しそのHLBが変化した結果、CTABの最低表面張力よりも低い表面張力を示すコンプレックスが形成されたと考えられる。また、表面張力が一定となるまでの表面張力-濃度曲線から、Gibbsの吸着式(1)に従い気-液界面密度を考察することができる。Fig. 4において、CTAB単独の場合の表面張力-濃度曲線よりも色素が共存した場合の方がその傾きが約1/2小さい、すなわち気-液界面での吸着量が少ないことを示している。これは、界面を形成している1分子の占有面積がCTABよりも約2倍大きいことになる。色素共存の場合に得られるこの大きな分子占有面積は、気-液界面を形成している分子が色素である可能性を示唆している。一方、一般に大きな分子占有面積は高い表面張力を示すが、表面張力低下能は分子のHLBにも大きく影響される。今回の場合色素のアニオン部にCTABが吸着することで色素の親油性が増大し、CTABよりも分子占有面積が大きいにもかかわらず表面張力をより下げることができたと考えられる。

$$\Gamma = -\frac{1}{2RT} \left[\frac{\partial \gamma}{\partial \ln C} \right] \quad (1)$$

Fig. 4 Surface Tension Measurement of (CTAB + F.B.2(Na)) in Aqueous Solution as a Function of CTAB Concentration at 25°C. ○ : F.B.2(Na) = 0.78 mM, ▲ : without F.B.2(Na). I and II shows one- and two-phase regions, respectively.

$$a_s = \frac{1}{\Gamma N_A}$$

ここで、 Γ は気-液界面での吸着量、 C は界面活性剤濃度、 a_s は1分子の占有面積、 N_A はAvogadro数、 R はガス定数、 T は絶対温度を示す。

さらにCTAB量が増加すると沈殿物形成領域を経て、再溶解溶液を形成する。このときの表面張力値は、F.B.2(Na)を含まないCTABミセル水溶液と同じ値であり、CTABが気-液界面で飽和し、溶液中でミセルを形成していると考えられる。水溶液中でCTAB分子が単独でミセル形成しているということは、再溶解物上へのCTAB分子間の疎水性相互作用も同様であるべきである²⁶⁾。また、CTAB系では、色素1モルに対し約8.4モルのCTABが再溶解に必要であり、色素のスルホン基に二つのCTAB分子が吸着していると考えられる。従って、再溶解物上には、ミセル様の構造、いわゆる“admicelle”²⁷⁾と呼ばれる2層構造(bilayer)が形成されていると思われる。その吸着機構及び形態をFig. 5に模式的に示す。再溶解した沈殿物上には、親水基を水側に向けたCTABの集合体が形成されているはずであるが、その構造は明らかでない。ただし、CTABの色素への吸着により対イオンとして存在していた Na^+ や Br^- が、水溶液中に溶け出していると考えられる。このイオン強度の増加は、CTAB集合体を大きくし、かつ扁平にさせているであろう^{28)~30)}。しかし、再溶解前の領域で得られた表面張力データから、CTABの吸着した色素同士で集合体を形成している可能性もあるので、実際、詳細な構造を確定することは非常に難しい。

3.3 再溶解溶液の凝集性、粘性の改善

再溶解後の高粘性の原因は、吸着に関与していない界面活性剤集合体(ミセル)の形状にあると考えられる。DTABは、界面活性剤濃度10 wt%でも球状ミセルを形成する²⁰⁾のに対し、CTAB系では、界面活性剤希薄濃度領域でも、塩添加によって、棒状ミセルへの転移が見られる^{28)~30)}。この棒状ミセルあるいはworm-likeミセル

の存在は、界面活性剤濃度の増加とともに、互いにネットワーク構造をとるため、溶液の粘弾性が上昇する^{31), 32)}。また、界面活性剤濃度約20 wt%以上ではヘキサゴナル液晶を形成する^{33), 34)}。無機塩濃度の増加とともに、これらの傾向はさらに顕著になる。今回検討した系でも、色素3.2 wt%を含む再溶解溶液中には、対イオンである Na^+ と Br^- が、理論的に約0.155 M溶液中に遊離している。そのため、再溶解溶液中でCTAB集合体は、worm-likeもしくは棒状ミセルの絡み合った形態をとり、これらの集合体間に水を閉じ込めていると予想される。そのために、系全体の粘性は増加している。また、さらにCTABの系では、クラフト点が室温に近いため、凝集し結晶化しやすく、この点も粘性増加に寄与しているであろう。

界面活性剤ミセルの性質は、第3物質の添加により変化する。塩添加^{10), 28)~30)}によって大きく影響されるが、この研究に関してはすでに数多く報告されているため、アルコール添加による溶液の変化を検討した。また、実用面でも色素とその分散剤、特に水からなるインクジェットプリンター用インクなどは、水の蒸発による粘性の上昇、色素の析出防止のために、グリコール類などの水混和性の良い、蒸発しにくい物質が併用されている。そのため、得られた再溶解溶液の性質の変化には、アルコール添加が望ましい。今回は、比較のため、水との混和性の低い高級アルコール(1-ヘキサノール)と水との混和性の高い低級アルコール(1-プロパノール)を用い、界面活性剤ミセルに及ぼす影響を検討した。実験は、Fig. 3の点B上の組成で、界面活性剤及びF.B.2(Na)濃度を固定し、水/アルコール比を変化させて行った。結果をTable 1に示す。

ヘキサノールを添加した場合、再溶解溶液は、上層がペースト状の色素溶液と下層が透明な溶液の、2相分離を起こした。一般に、ヘキサノールやペンタノール添加により、形成される界面活性剤ミセルは、層状ミセル、あるいはラメラ液晶構造となり、さらに添加すると逆ミ

Fig. 5 Schematic Representation of F.B. 2(Na)-cationic Surfactant System as a Function of Cationic Surfactant Concentration.

Table 1 Additional Effect of Short- (propanol) or Long-chain Alcohol(hexanol) on Water/CTAB/F.B.2(Na) Redissolution System. The point B in Fig. 3 is composed by CTAB 15 wt% (and F.B.2(Na) 3.2 wt%.

hexanol (M)	phase	propanol (M)	phase
0.13	II	0.70	II
0.31	II	1.47	II
0.46	II	2.32	I
1.04	II	3.67	I
		5.22	I
		7.50	I

セルになる^{7),33)}ことが報告されている。つまり、アルコール分子が集合体間に侵入することで、形成される集合体の大きさは界面活性剤単独の場合よりも大きくなる。従って、ヘキサノール添加により、再溶解物上に形成されているミセルの構造はより疎水的になり、可溶化限界を越えた水が分離してきたと考えられる。

Fig. 3 の B 点は再溶解 1 相領域にあるが、どちらのアルコールを加えた場合も極めて少量で相分離を起こし、1 相領域のままでいるアルコール濃度を確認することができなかった。これは、B 点が 2 相領域との境界近傍に位置していることと、アルコール添加前の再溶解溶液の構造に原因があると考えられる。CTAB 分子と色素の吸着により不溶性となった物質は、界面活性剤の添加により、再び水溶液中に再溶解している。つまり、再溶解領域近傍 (Fig. 3 の B 点) は、系の中で界面活性剤の HLB は適度であると言える。そのため、少量の添加により、界面活性剤の疎水性が高まり、水が分離を起こしたと考えられる。つまり、ヘキサノール添加により再溶解領域は、界面活性剤高濃度側へ移行している。

一方で、水と任意に混合する低級アルコール、プロパノールを添加した結果も同様に 2 相分離が起こるが、さらに添加することにより 2 相から 1 相へと転移し、相当量加えても安定な色素の分散溶液が得られた。少量のプロパノール添加により観察された相分離は、ヘキサノール添加の影響と同様に、プロパノール分子のミセル中への侵入によるものと考えられる。しかし、プロパノールは水に可溶であるため、ミセル間に侵入できない過剰のプロパノールは水に分散し、1 相状態が保持される。ヘキサノールの場合、水に不溶であるため、相分離状態は保持されたままである。また、再溶解溶液の組成 (CTAB 15 wt%, F.B.2(Na) 3.2 wt%, プロパノール 22.5 wt%, 水 59.3 wt%) で粘度を測定した結果、25°C で 4.8 (cP) であり、低粘性かつ凝集性の低い溶液であっ

た。

3・4 界面活性剤ミセルへのプロパノール添加の影響

3・4・1 表面張力及び電気伝導度測定

プロパノールを添加することで、低濃度ではマクロ相分離を引き起こすが、さらに添加することで、安定な 1 相溶液が得られ、かつ再溶解溶液の粘性は、低下することが分かった。これは、プロパノール添加により、ミセルの形態が変化していることが予想されたため、その影響を表面張力測定により検討した。CTAB 水溶液の表面張力測定結果は、Fig. 4 に示されている。CTAB 濃度を 3 mM (ミセルが形成される cmc 以上の濃度) と固定して、溶媒中のプロパノール濃度を増加させた結果を Fig. 6 に示す。

Fig. 6 から、表面張力はプロパノール添加とともに減少し、その減少の仕方がプロパノール濃度約 1.6 M と 4 M で変化しているのが分かる。また約 4 M 以上ではプロパノールのもつ表面張力値約 23.4 (mN/m) とほぼ同じであり、溶液中で界面活性剤が単分散に近い状態にあると予想される。約 1.6 M までは、プロパノールは、界面活性剤ミセル中に可溶化していると考えられる。

同様な条件で、電気伝導度を測定した結果を Fig. 7 に示す。電気伝導度測定においても約 1.6 M に極大値、4 M 近傍で減少率が変化しているのが観察された。約 1.6 M までは、プロパノールが界面活性剤分子間及びミセルコアへの可溶化により、ミセル間の電荷反発を抑制し、CTAB 分子の解離度が上昇し、伝導度が上昇していると考えられる。さらに添加量が増加すると伝導度は減少していく。これは、プロパノールが水相へ溶解し、溶媒の誘電率の低下を引き起こしたために、ミセル中の疎水性基間の相互作用が低下し、ミセル形成が抑制されたため、もしくは親水基の解離度の低下のためである。

Fig. 6 Change in the Surface Tension Values of CTAB 3 mM Solution as a Function of 1-propanol Concentration at 25°C.

Fig. 7 Change in the Specific Conductivity (κ) Values of CTAB 3 mM Solution as a Function of 1-propanol Concentration at 25°C.

そのために伝導度が徐々に低下したと考えられる。

3.4.2 静的光散乱 (SLS) 測定

表面張力及び電気伝導度測定により、長鎖アルコールと同様に、プロパノール添加によってミセルの形状に変化があることが示唆された。伝導度の低下現象が、ミセル形成が抑制されたためなのか、ミセルの大きさ及び形状は変化しないが、親水基の解離度が低下したためなのかを確認するために、SLS 測定を行った。Fig. 8 には SLS 測定の結果、及び比較のため電気伝導度測定の結果を併せて示した。縦軸は、Rayleigh 強度 ($\Delta R(\theta) \times 10^{-5}$)

を示し、散乱角度は 45°, 90°, 135° で行った。

その結果、プロパノール 1.0 M 近傍に最大値が観察され、その位置は散乱角を変えても同様であった。Rayleigh 強度は、下記の式 (2) で表される。

$$\Delta R(\theta) = K \cdot c \cdot Mw \cdot S(\theta) \cdot P(\theta) \quad (2)$$

ここで、 K : 光学定数, c : 溶質濃度, Mw : 分子量, $S(\theta)$: 構造因子, $P(\theta)$: 形状因子である。

通常、集合体間相互作用を意味する構造因子 $S(\theta)$ は、希薄濃度領域では 1 に近似でき、ミセルが極端に成長しないかぎり Rayleigh 強度に強く影響する可能性は少ない。一方、形状因子 $P(\theta)$ は、ミセル構造が変化するとそれにともない変化するため、 $R(\theta)$ に影響する。

Fig. 8 において 45° と 135° での散乱強度の違いから、徐々にミセルの対称性が変化し、球状ミセルに近い構造からより異方性構造へと移行していることが分かる。これは、伝導度値で観察されている最大値 (約 1.6 M) までミセルは成長し、長く伸びた棒状もしくは worm-like ミセル構造となっているだろう。

あるプロパノール濃度で最大値が存在するという傾向は、電気伝導度測定の結果と同様であるが、SLS 測定での極大値は低濃度側 (約 1.0 M) であり、ピークの位置が異なる。これは、ミセルの成長にともない形状因子 $P(\theta)$ が 1 よりも小さくなり、式 (2) から明らかなように散乱強度を弱める。同時に、成長したミセルは互いに相互作用をし、構造因子 $S(\theta)$ も散乱強度に影響するようになる。おそらく $P(\theta)$ 値はプロパノール濃度 1.6 M (伝導度測定での最大値) で最小となり、 $S(\theta)$ もこの濃度で散乱強度への効果が顕著となる。その結果、

Fig. 8 Change in the Rayleigh Intensity (ΔR) and in the Specific Conductivity (κ) Values of CTAB 3 mM Solution as a Function of 1-propanol Concentration at 25°C.

最大値の位置が電気伝導度の結果よりも低濃度側で観察されたものと考えられる。この極大値の位置の違いは、言い換えればプロパノール添加によってミセルの形状が変化、ミセル間の相互作用も増大している結果と言えるだろう。

プロパノール添加前はCTAB 3 mMで球状に近い構造であったミセルは、プロパノール添加により成長し、約1.6 Mで棒状ミセルもしくはworm-like ミセルへと転移していく。さらに添加すると、過剰のプロパノールは、溶媒の誘電率を減少させ、ミセルは疎水性相互作用の低下のために棒状から球状、あるいは単分散に近い状態へと移行する。

色素の共存する場合は、プロパノール添加効果のみでなく、無機塩の効果も考慮しなくてはならない。これは、CTABと色素が吸着した際に、溶液中に無機塩（CTAB及び色素の対イオン）が遊離するためである。CTAB系では、少量の無機塩はミセルの形状を球状から棒状さらにひも状へと変化させる^{28)~30)}。

Fig. 3, B点の再溶解溶液へプロパノールを添加すると、まず相分離を起こし、さらに添加すると2相から1相へ転移する (Table 1)。再溶解溶液へのプロパノール添加は、CTAB会合体を扁平にさせ、同時に、より大きくかつ疎水的とするために、まず相分離が引き起こされる。2相から1相へ転移する時のプロパノール濃度はTable 1からCTAB 15 wt%に対し2.32 M、すなわちCTAB 3 mMに対しわずか0.017 Mである。これは、電気伝導度測定及びSLS測定で得られた極大値の位置 (Fig. 8, CTAB 3 mMに対し1.6 M) よりも極めて低い濃度である。共存する無機塩がCTABの会合体を大きくし、少量のプロパノール添加でも会合体の大きさは極大値に達するのであろう。つまり、無機塩の存在は、極大値の位置をよりプロパノール低濃度側へと移行させる。従って、ごくわずかなプロパノール濃度でも色素上で形成されているCTABミセルの大きさは飽和に達し、さらにプロパノールが添加されることで縮小していく。結果として、再溶解した低粘度の1相溶液 (Table 1) が得られたと考えられる。

4 結 論

今回、水溶性色素F.B.2(Na)と反対電荷を持つ界面活性剤の相互作用を検討した。構造的にアニオン基を持つ色素は、反対電荷を持つカチオン性界面活性剤の添加により、協同吸着による沈殿、再溶解現象が起こることが分かった。この吸着機構は、静電的引力により複合体を形成することで不溶性の沈殿物を形成し、さらに添加すると界面活性剤ミセルの吸着によって、水溶液中に再溶解する。

また、このようにして得られた再溶解溶液の性質の変

化は、実用面では非常に重要である。特に界面活性剤を用いた場合、第3物質の添加により、溶液の性質を変化させることが可能である。CTABにプロパノールを添加すると、混合ミセルを形成し球状からより大きな会合体（棒状ミセル）へと転移する。さらに添加すると溶媒として作用するため、ミセル形成は抑制され、より小さな会合体（球状）へと転移していく。また、同時に、界面活性剤溶液の粘性は低下する。

このようにアルコールの添加は、ミセル形状をより大きな会合体に転移させるが、特に、水と任意に混合するような短鎖アルコールは、過剰量の添加により、溶媒極性を低下、つまりミセル構造の縮小及び崩壊を引き起こすことが明らかとなった。

(受付: 1999年6月30日, 受理: 1999年12月2日)

文 献

- 1) K.L. Herrington, E.W. Kaler, D.D. Miller, J.A. Zasadzinski, S. Chiruvolu, *J. Phys. Chem.*, **97**, 13792 (1993).
- 2) E. Marques, A. Khan, M.G. Miguel, B. Lindman, *J. Phys. Chem.*, **97**, 4729 (1993).
- 3) M. Bergstrom, J.S. Pedersen, *Langmuir*, **14**, 3754 (1998).
- 4) R.J. Meagher, T.A. Hatton, A. Bose, *Langmuir*, **14**, 4081 (1998).
- 5) E.W. Kaler, K.L. Herrington, A.K. Murthy, J.A.N. Zasadzinski, *J. Phys. Chem.*, **96**, 6698 (1992).
- 6) Y. Kondo, H. Uchiyama, N. Yoshino, K. Nishiyama, M. Abe, *Langmuir*, **11**, 2380 (1995).
- 7) H. Kunieda, K. Nakamura, *J. Phys. Chem.*, **95**, 1425 (1991).
- 8) H. Kunieda, F. Harigai, *J. Colloid Interface Sci.*, **134**, 585 (1990).
- 9) A. Noda, M. Yamaguchi, Y. Machida, S. Fukushima, *J. Soc. Cosmet. Chem. Japan.*, **20**, 103 (1986).
- 10) H. Kunieda, K. Nakamura, *J. Phys. Chem.*, **95**, 8861 (1991).
- 11) A. Saxena, T. Antony, H.B. Bohidar, *J. Phys. Chem. B.*, **102**, 5063 (1998).
- 12) C. Solans, H. Kunieda ed, "Industrial Applications of Microemulsions", Marcel Dekker, Inc. (1997) p.209.
- 13) 根元嘉郎, 舟橋弘幸, 油化学, **23**, 75 (1974).
- 14) 根元嘉郎, 油化学, **28**, 809 (1979).
- 15) 阿部正彦, 粕谷貴重, 荻野圭三, 油化学, **35**, 74 (1986).
- 16) M.L. Corrin, W.D. Harkins, *J. Am. Chem. Soc.*, **69**, 683 (1947).
- 17) R. Zana, S. Yiv, C. Strazielle, P. Lianos, *J. Col-*

- loid Interface Sci.*, **80**, 208 (1981).
- 18) P. Stilbs, *J. Colloid Interface Sci.*, **89**, 547 (1982).
- 19) D. Turner, K. Gracie, T. Taylor, R. Palepu, *J. Colloid Interface Sci.*, **202**, 359 (1998).
- 20) R. Zana, H. Levy, D. Papoutsis, G. Beinert, *Langmuir*, **11**, 3694 (1995).
- 21) Y. Yamaguchi, H. Hoffmann, *Colloids and Surfaces*, **121**, 67 (1997).
- 22) J.R. Lu, A.K. Blondel, D.J. Cooke, R.K. Thomas, J. Penfols, *Progr. Colloid Polymer Sci.* **100**, 311 (1996).
- 23) E.D. Goddard, R.B. Hannan, *Colloid Interface Sci.*, **55**, 73 (1976).
- 24) U. Kästner, H. Hoffmann, R. Dönges, R. Ehrler, *Colloids Surf. A*, **112**, 211 (1996).
- 25) Y. Yamaguchi, Y. Inaba, H. Uchiyama, H. Kunieda, *Colloid Polym. Sci.*, (1999) in press.
- 26) C. Tanford, “疎水性効果—ミセルと生体膜の形成—” 共立出版 (1984), 第7章.
- 27) J.H. Harwell, J.C. Hoskins, R.S. Schechter, W.H. Wade, *Langmuir*, **1**, 251 (1985).
- 28) P. Debye, E.W. Anacker, *J. Phys. Coll. Chem.*, **55**, 644 (1951).
- 29) K.G. Gotz, K. Heckmann, *J. Colloid Sci.*, **13**, 266 (1958).
- 30) T. Imae, R. Kamiya, S. Ikeda, *J. Colloid Interface Sci.*, **108**, 215 (1985).
- 31) S.-H. Chen et al. (eds.), “Structure and Dynamics of Strongly Interacting Colloids and Supramolecular Aggregates in Solution”, Kluwer Academic, Netherlands (1992) p.493.
- 32) T. Imae, *Colloid Polym. Sci.*, **267**, 707 (1989).
- 33) P. Ekwall, L. Mandell, K. Fontell, *J. Colloid Interface Sci.*, **29**, 639 (1969).
- 34) C.L. Mesa, A. Khan, K. Fontell, B. Lindman, *J. Colloid Interface Sci.*, **103**, 373 (1985).
-

[報文] 膜分離法による使用済み食用油脂の改質効果

宮城 淳^{*1,*2}・中嶋 光敏^{*1}・鍋谷 浩志^{*1}

^{*1} 農林水産省 食品総合研究所 (〒305-8642 茨城県つくば市観音台2-1-2)

^{*2} 千葉県工業試験場 (〒264-0017 千葉県千葉市若葉区加曽利町889)

この研究の目的は、膜分離法を用いて使用済み食用油脂(廃食油)を改質し、再利用を可能にすることである。膜試験は、バッチ式膜分離試験装置に廃食油を入れ、フッ素樹脂製精密ろ過膜、高分子ナノろ過膜、ポリイミド系疎水性非多孔質複合膜(NTGS-2200膜)の三種の膜を用いて行った。比較のため、活性炭を用いた廃食油の改質試験を行った。

ナノろ過膜や活性炭を用いた方法では、廃食油の色はわずかに改善されたが、粘度低下は認められなかった。精密ろ過膜を用いた方法では、廃食油の色、粘度とも改善されなかった。一方、NTGS-2200膜を用いた方法では、廃食油の色、粘度とも新油の品質とほぼ同じ程度に改善された上に、廃食油の極性物質や酸化生成物もそれぞれ70%、38%阻止された。しかし、自動酸化安定性は廃食油より低下した。廃食油、新油、NTGS-2200膜透過油のAOM試験条件下における自動酸化安定性試験において、POVと粘度には高い相関関係が認められた。

(連絡者: 中嶋光敏) Vol.49, No.3, 237 (2000)

[報文] 水溶性色素とカチオン性界面活性剤の相互作用 およびアルコール添加効果

山口 葉子・田岡 英実・國枝 博信

横浜国立大学大学院工学研究科人工環境システム学専攻

(〒240-8501 神奈川県横浜市保土ヶ谷区常盤台79-5)

$-\text{SO}_3^-$ を極性基として持つ水溶性色素とカチオン性界面活性剤、水の3成分系において、協同吸着による沈澱、再溶解現象が観察された。色素にカチオン性界面活性剤(アルキルトリメチルアンモニウムブロミド)を添加すると、不溶性の沈澱物が形成され、さらに界面活性剤を添加することで、沈澱物の水溶液中への再溶解現象が確認された。これは、まず色素と界面活性剤の静電的相互作用により水溶性色素の不溶化が起こり、コンプレックスを形成し、界面活性剤の疎水基を水側に向けた層が形成されたと考えられる。さらに、界面活性剤濃度が増加するとカチオン性界面活性剤がミセル吸着を起こし、再溶解したと考えられる。

ここで得られた再溶解溶液は、高粘性のものであったが、これらの粘性は、水溶性の1-プロパノールを添加することで、低下された。この原因は、表面張力、電気伝導度及び静的光散乱(SLS)の測定から、界面活性剤ミセルと色素、低級アルコール(1-プロパノール)の相互作用によるものと分かった。

(連絡者: 國枝博信) Vol.49, No.3, 245 (2000)