光で乳化状態を破る

―紫外光を用いた積極的な解乳化―

東京理科大学 工学部 工業化学科 教授 近藤 行成

1. はじめに

乳化は、私たちの身の回りで、よく目にする製品で 利用されている現象で、その現象が使われているもの を乳化系と言います. 例えば、牛乳、バター、乳液、 ミルク入り缶コーヒー等はすべて乳化系で、枚挙に暇 がありません. 乳化系はエマルションとも呼ばれ, 本 来混ざり合わない二つの液体の一方に、もう一方の液 体が分散されているもの(専門的には液/液分散系と言 います)です、水と油はお互いに混ざり合わないこと を皆さんもよく知っているかと思います. エマルショ ンの代表的なものは、水に油が分散したもので、水と 油の混合物を強く撹拌したりして得られます【図1】. 牛乳はまさにこのタイプです. これを水中油滴型エマ ルション(または, Oil in Water 型または O/W 型エマルシ ョン)と呼びます.一方、油に水滴を分散させたもの を、油中水滴型 (Water in Oil 型: W/O 型) エマルショ ンと言います.

2. 解乳化とは

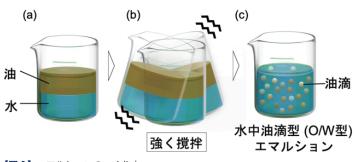
この様に、乳化系は、お互いに混ざり合わない二つの液体が、何らかの方法により強制的に混合されたものですので、放っておくと、それぞれ二つの液体に分離します.【図1】で言うと、(c)のエマルションの状態は、時間が経つと、(a)の状態に戻ります.これを"解乳化"と言います。解乳化は自然な法則ですので、ほとんどの研究者が、「いかに二つの互いに混ざり合わない液体を長時間、乳化させておくか(エマ

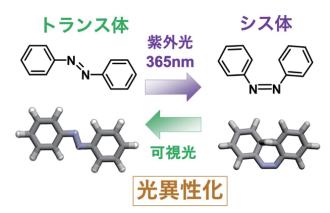
ルションの状態にしておくか)」に力を注いできました.

そこで活躍するのが、"界面活性剤"です.界面活性剤は、石鹼の分子と同じ構造をしており、油と水の境界に、張り付き、エマルションを安定化します.互いに混ざり合わない油と水を仲良くさせる「仲人」、または「かすがい」と考えてください.

本稿では, 比較的安定なエマルションを積極的に, 光を使って、解乳化する研究について紹介します. 放 っておけば、解乳化するものを、もっと早く、短時間 で解乳化しようとする研究です. 多くの研究者が、エ マルションの安定性の向上を検討する中、積極的な解 乳化は、エマルションの研究ではマイノリティーのよ うに思えます. しかし、実は、積極的な解乳化が求め られる場面は結構多いのです. 例えば, 有機物で汚染 された水の浄化では、純粋な油を添加して、一旦乳化 し、その後、解乳化することで、水から有機物を除去 する手法が使われることがあります. ちょっと専門的 ですが, 乳化状態では, 油と水の間の接触面積(界面 積)が広くなるため、水から油への有機物の移動が効 率的に進み、水は浄化されることになります1). この プロセスの最終段階で、水と油を分けるために、積極 的な解乳化が必要になります.

また、工業廃液は、水と油が混合されたエマルションである場合があり、下水処理を効率的に進めるため、 廃液を水と油に分離すること、すなわち解乳化プロセスが必要となることがあります。さらに、岩盤中に含浸した原油の回収でも、解乳化は重要です。石油は今や悪者扱いされていますが、それでも、まだ必要とする産業は多いのが現状です。昔のように油井を掘れば、





【図 2】アゾベンゼンの光異性化

そこに原油がたっぷり存在するというケースは減りつつあり、米国を中心に、原油の高次回収として、岩盤に含浸されている原油をエマルションとして取り出し、回収する研究が進んでいます。この高次回収においても、プロセスの最終段階で、エマルションを解乳化し、水と原油に分離する必要があります²⁾.

これまで、積極的な解乳化方法としては、①解乳化剤を加える、②温度を変化させる、③塩を添加する、④電場を掛ける等の手法が知られています³⁾.

アゾベンゼン骨格をもつ 界面活性剤

筆者の研究室では、新しいタイプの界 面活性剤を合成し、その溶液物性を評価することに主 眼を置いています。そのような中、アゾベンゼンの骨 格を有する新しい界面活性剤を合成しました。

3. 1. アゾベンゼンの光異性化

高校の高学年以上であればご存じのとおり、アゾベンゼンは紫外光を照射すると、トランス体→シス体に、逆に、可視光(または熱)を加えると、シス体→トランス体に異性化することが知られています⁴⁾【図 2】. これを光異性化と呼びます。アゾベンゼンは、光により、その構造を、行ったり来たり、変化させることができる物質です.

そこで、このアゾベンゼン骨格をもつ界面活性剤 (C7-azo-C7) 【図 3】を含む水溶液の物性を調べたところ、C7-azo-C7 を使ったエマルションの解乳化が紫外光の照射により、加速されることを見出しました 50 .

C7-azo-C7トランス体 紫外光 可視光

【図 3】アゾベンゼン骨格をもつ界面活性剤 (C7-azo-C7) の分子構造 左図:トランス体の C7-azo-C7. 右図:シス体の C7-azo-C7. 下の分子 3D モデル からは、光異性化で、分子のかたちが変わることが分かります.

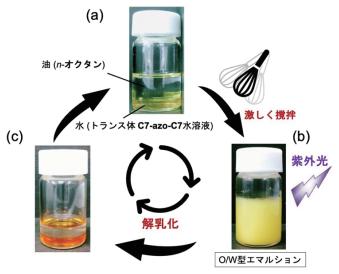
2. アゾベンゼン骨格をもつ 界面活性剤 C7-azo-C7 の光異性化

【図3】の下半分に、3D モデルを示してあります.トランス体とシス体の C7-azo-C7 の分子のかたちを比べると、明らかに、かたちが異なることが分かるかと思います.かたちの変化は、その分子の性質にも影響を及ぼします.これは、光により、分子の性質を変化できることを意味します.言い換えると、C7-azo-C7 を使ってつくった、エマルションの性質、たとえば、安定性も光により影響されるということです.

3. 3. アゾベンゼン骨格をもつ 界面活性剤 C7-azo-C7 の合成

少し専門的になりますが,読者の皆さんの中には, 有機合成に興味がある方もいらっしゃるかと思います.

【図 4】アゾベンゼン骨格をもつ界面活性剤 C7-azo-C7 の合成経路



【図 5】アゾベンゼン骨格をもつ界面活性剤 C7-azo-C7 を使った安 定なエマルションと光による積極的な解乳化

そんな方に向けて、界面活性剤の合成方法を紹介します【図 4】. 内容は、高校の化学に、少しだけ、大学の化学が加わったレベルです. 難しいと思われる場合は、この節は読み飛ばしていただいて構いません.

p-アミノフェノール(1)を出発原料とし、ジアゾ化したのち、アゾベンゼンの両末端に水酸基を有する中間体(2)を経て、分子の両末端にジメチルアミノ基を有する中間体(DN-azo)を得ます。これにヘプチルヨージドを作用させ四級アンモニウム化して、対

イオンが「の界面活性剤を合成します.対イオンが「の場合,界面活性剤の室温での水溶性が乏しかったため,イオン交換樹脂を用いて Cl⁻を対イオンとする光応答性界面活性剤 C7-azo-C7 を黄色固体として合成しました.

4. アゾベンゼン骨格をもつ 界面活性剤 C7-azo-C7 を使った 光によるエマルションの積極的な解乳化

C7-azo-C7 を使ってつくった比較的安定なエマルションに紫外光を照射して、積極的に解乳化させた結果を紹介します【図 5】.

4. 1. トランス体 C7-azo-C7 を使った 比較的安定性の高い O/W 型 エマルションの調製と紫外光照射に よるエマルションの積極的な解乳化

トランス体 C7-azo-C7 を水に溶かした水溶液 (10 mM) と油として n-オクタンの混合物 (水溶液 30 wt%, オクタン 70 wt%) をガラス容器に準備し【図 5(a)】, ホモジナイザーという装置を用いて, この混合物を激しく撹拌したところ,【図 5(b)】に示すとおり, 黄色の O/W 型エマルションが得られました. エマルションが, 牛乳等と異なり, 白色ではなく黄色なのは, C7-azo-C7 が黄色であるためです. このエマルションは, 少なくとも 1 週間以上安定です.

このエマルションに、365 nm の紫外光を照射したところ、【図 5(c)】に示すように、120分で、C7-azo-C7を含む水(下層)とオクタン(上層)に解乳化(分離)することができました。【図 5(c)】の下層が、橙色であるのは、トランス体 C7-azo-C7が、紫外光により、シス体へ光異性化したためです【図 3】、【図 5(c)】の状態を長時間室内に置いておくと、【図 5(a)】の状態に戻ります。

室内に置いておくと、【図 5(a) 】の状態に戻ります。 すなわち、【図 5】に矢印で示した循環が成立します。 この解乳化の様子(動画)は、下記のサイトでご覧い ただけます。

https://www.youtube.com/watch?v=dtWAdk5bvWY&feature=youtube_gdata

4. 2. 解乳化のメカニズム

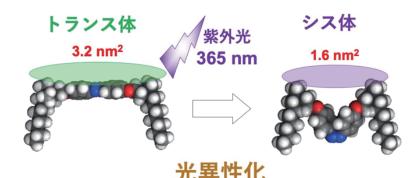
この光を用いた積極的な解乳化のメカニズムは、C7-azo-C7の分子占有面積が小さくなるためです.トランス体 C7-azo-C7とシス体の一分子当たりの占有面積は、それぞれ、3.2 nm²と1.6 nm²です【図 6】.これは、トランス体が紫外光の照射により、シス体へと変化し、分子のかたちが変わったことに起因します.

上述したように、界面活性剤には、油と 水を仲良くさせる機能があります.【図7】 に示すように、トランス体の C7-azo-C7 は、O/W型エマルションの中で、油の滴 と水の境界にきれいに張り付き (吸着し), 油の滴が水中で安定に存在できるサポート をしています. ここに紫外光が照射される と, トランス体の C7-azo-C7 は, 瞬時に シス体へとかたちを変えます。この時、シ ス体の占有面積は、トランス体に比べ小さ いので、【図 7(b)】に、→で指したように、 油と水が直接接触する箇所があちらこちら で生じることになります. 言い換えると、 この→の部分は、界面活性剤が存在しない 領域です. 仲人がいなくなった油と水の境 界は不安定になり、油は油と一緒になって 塊をつくろうとします【図7(c)】. この現 象がエマルションの中で繰り返され、最終 的に、油と水が分離 (解乳化) することに なります.

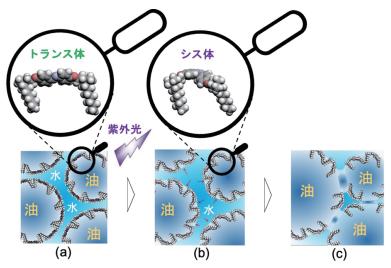
5. おわりに

アゾベンゼン骨格をもつ界面活性剤を利用した, O/W 型エマルションの光を利用した積極的な解乳化 について紹介させていただきました.本文中では述べ ませんでしたが,ガラス容器に入ったエマルションに, 容器の外から紫外光を照射し,解乳化を促進させる方 法は,紫外光が,エマルションの中心部に届きにくい ため,解乳化速度が遅くなることが問題点です.この 問題は,エマルションを細い流路に通し,流路全体に 紫外光を照射することで,解決することができると考 え,現在,研究室で実験中です.

アゾベンゼン骨格をもつ界面活性剤の使用が許される場面が、工業的にどの程度あるかはいささか疑問で



【図 6】アゾベンゼン骨格をもつ界面活性剤 C7-azo-C7 の一分子の占有面積 紫外光の照射で得られるシス体の占有面積は、トランス体の半分



【図 7】C7-azo-C7 水溶液 / 油(オクタン)(=70/30, w/w)からなる O/W 型エマルションの光による積極的な解乳化のメカニズム

- (a) 紫外光照射前は、C7-azo-C7 が油滴と水との境界(界面)に高密度で張り付いて(吸着して)いる
- (b) 紫外光を照射後に、C7-azo-C7 の分子占有面積が減少し、一時的に、油滴と水が直接接触する領域(赤い矢印)が発生
- (c) 油滴同士が集まり、大きな塊に成長していく (解乳化の進行)

すが、既存の解乳化方法とは異なる、一つの新しい解 乳化法として、将来社会で利用されることを期待して います.

[参考文献]

- 1) Sastre, A. M., et al.: Sep. Purif. Rev., 27 (2), 213-298 (1998)
- 2) 荻野圭三,阿部正彦:石油学会誌, 35(3),213-225(1992)
- 3) Allende, D., et al.: Chem. Eng. Technol., 31 (7), 1007-1014 (2008)
- 4) Shin, J. Y., et al.: Langmuir, 15 (3), 4404-4410 (1999)
- 5) Takahashi, Y., et al.: Langmuir, 30 (1), 41-47 (2014)

