

# 微粒子酸化チタンに形成された多鎖型界面活性剤吸着層への紫外線吸収剤の吸着可溶化

東京理科大学 理学部

江 角 邦 男

When surfactants are adsorbed on particles, micelle-like surfactants are often formed on particles, which are called admicelles. Admicelles exhibit an incorporation of hydrophobic compounds as well as micelles. This incorporation has been referred to adsolubilization. The objective of this work was to investigate adsolubilization of 4-tertbutyl-4'-methoxydibenzoylmethan (Parsol) into surfactant adsorbed layer on titanium dioxide. The surfactants used were single-chained, double-chained, and gemini cationic surfactants. At first, since Parsol was not soluble in water, solubilization behavior of Parsol into cationic surfactants was characterized. It was found that the solubilized amount of Parsol increased with the surfactant concentration where the double-chained surfactants provided higher solubilized amount compared with the others.

Adsolubilization experiments were conducted as a function of feed concentration of Parsol under a constant surfactant concentration. The constant surfactant concentrations were above the cmcs of the respective surfactants. The adsolubilized amount of Parsol increased with increasing feed concentration of Parsol; the order of the adsolubilized amount by the surfactant was double-chained > single-chained > gemini surfactant. From the admicellar partitioning coefficients of Parsol it was found that Parsol was preferentially adsolubilized into the single-chained and double-chained surfactants compared to that of gemini surfactants. In addition, the surfactants having bromide as counter ion showed greater admicellar partitioning coefficients than those having chloride as counter ion.

## 1 緒 言

オゾン層の破壊にともない紫外線がますます人間に照射される機会が増し、特に人間の肌への害は近年深刻化している。もちろん肌への影響を防ぐために紫外線吸収剤や散乱剤などを含む化粧品が盛んに利用されている。一般に散乱剤として酸化チタン、酸化亜鉛などが用いられている。

われわれは以前から微粒子と界面活性剤の相互作用に関する研究を行ってきた。微粒子に界面活性剤を吸着させると二層吸着層がしばしば形成される。その吸着層の環境はプローブなどで測定すると疎水性を示す。その結果、水に溶けにくい化合物が界面活性剤の吸着層に取り込まれるようになる。この現象は吸着可溶化と呼ばれている<sup>1)</sup>。今までに吸着可溶化の研究に用いられてきた化合物に芳香族化合物<sup>2)</sup>、モノマー<sup>3)</sup>、油性染料<sup>4)</sup>、アルコール<sup>5)</sup>、ステロイド<sup>6)</sup>などがある。

本研究では微粒子酸化チタン表面に多鎖型を含む界面活性剤の吸着層を構築し、かつその吸着層への紫外線吸収剤の吸着可溶化挙動を検討することを目的とした。このような基礎研究は安全かつ効率の良い紫外線吸収剤の開発のための知見を与えると考えられる。

## 2 実 験

### 2.1 試 料

実験に用いた界面活性剤は2種類の一鎖型、2種類のジェミニ型、2種類の二鎖型陽イオン性界面活性剤でそれらの構造を図1に示す。ジェミニ型の界面活性剤は合成したものであり<sup>7)</sup>、他の界面活性剤は市販品を用いた。

紫外線吸収剤としては日本ロシユ(株)製の4tertbutyl-4'-methoxydibenzoylmethan (Parsol 1789)を用いた。

微粒子酸化チタンは石原産業製のルチル型であり、比表面積は $53.3\text{m}^2\text{g}^{-1}$ であった。水はミリポアで精製したものを使った。他の薬品は特級のものを用いた。

### 2.2 方法と実験

まずParsolの界面活性剤溶液中への飽和可溶化量を測定した。界面活性剤水溶液10mLにParsolをスパチュラ1杯分程度加え、20分間超音波分散器で処理し、25℃で48時間振盪し、Parsolの可溶化平衡を得た。可溶化されないParsolをフィルターで濾過し、採取した溶液中のParsol濃度を360nmでの吸光度から求めた。吸光度の測定にはHewlett Packard社製8452A Diode Array分光計を用いた。

吸着可溶化実験は次のように行った。各界面活性剤溶液中での飽和可溶化量の知見から界面活性剤の濃度を固定しParsolの可溶化濃度の異なる溶液を調製する。この溶液10mLに酸化チタン0.1gを加え、25℃で24時間振盪し吸着可溶化平衡を得た。遠心分離後、フィルターで濾過し、得られた溶液中のParsol濃度を分光計より求めた。また、溶液中の界面活性剤の濃度は東ソー(株)製高速液体クロマ



Adsolubilization of an UV absorbent into Multi-chained Surfactant Adsorbed Layer on Titanium Dioxide

Kunio Esumi

Faculty of Science, Department of Applied Chemistry, Science University of Tokyo

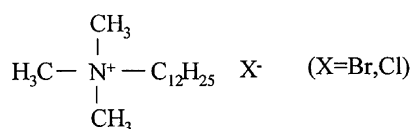
トグラフィーを用いて決定した。

Parsolの溶解性を高めるために水に10%のエタノールを加えた系についても上と同様な実験を行った。

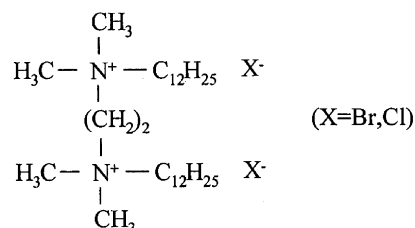
### 3 結果および考察

#### 3.1 Parsolの可溶化挙動

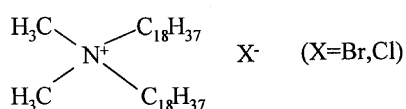
Parsolはほとんど水に溶けないので吸着可溶化実験の前に先ず種々の界面活性剤溶液中での可溶化挙動について調べた。それらの結果を図2～4に示す。Parsolの可溶化量は界面活性剤のある濃度から急激に増加していることがわかる。この濃度は臨界ミセル濃度に対応する。図2に示すDTABでの可溶化量はDTACに比べて大きくなっている。この傾向はエタノール添加系でより明確になっている。一般にイオン性界面活性剤のミセルの大きさならびに会合数は対イオンのミセルへの固定度に大きく依存しており、 $\text{Br}^-$ は $\text{Cl}^-$ に比べて固定されやすい。したがってDTABミセルの会合数はDTACに比べて大きくなり、その可溶化量も増えることになる。また、エタノール添加の効果は二つ考えられ、ひとつは界面活性剤ミセルとの混合ミセルの形成を促進させることである。もうひとつは界面活性剤の溶解性を高めるために界面活性剤ミセルの形成を妨げることである。図2からエタノール添加によりDTABミセルの可溶化は高められるがDTACミセルではほとんど影響ないことがわかる。図3、4においても同様な対イオンの効果がParsolの可溶化挙動にみられる。また、界面活性剤の可溶化能（界面活性剤一分子当たり可溶化される分子数）は図から二鎖型 > 一鎖型 > ジェミニ型とな



n-Dodecyltrimethylammonium bromide (DTAB)  
chloride (DTAC)



1,2-Bis(dodecyltrimethylammonium)ethane dibromide (2RenQ Br)  
dichloride (2RenQ Cl)



Diocetadecyldimethylammonium bromide (DODAB)  
chloride (DODAC)

Fig.1 Surfactant structures used in this study.

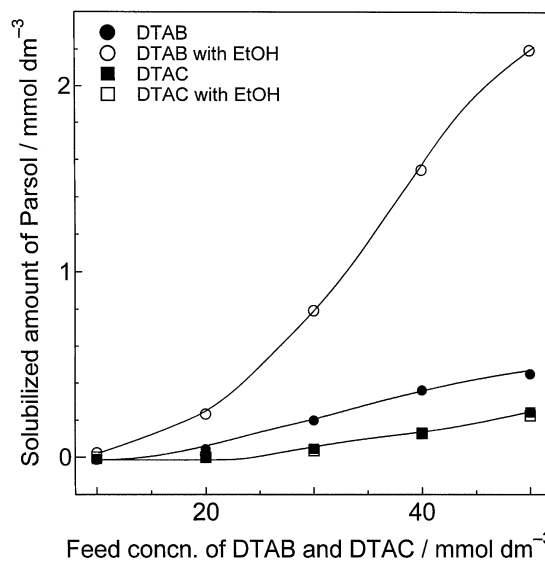


Fig.2 Solubilized amount of Parsol with DTAB and DTAC.

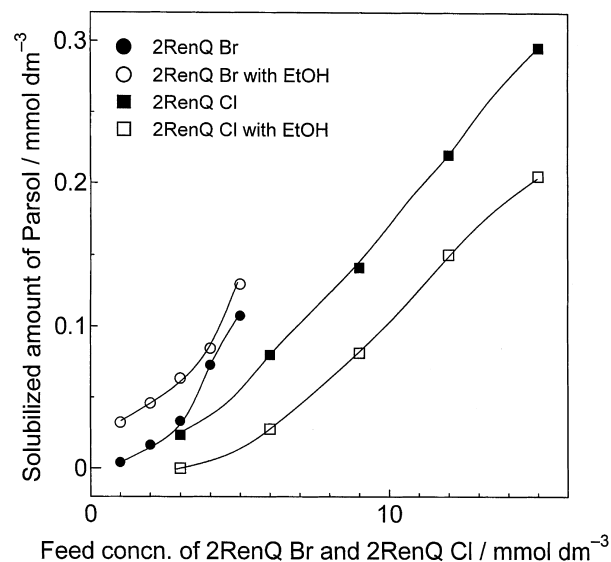


Fig.3 Solubilized amount of Parsol with 2RenQ Br and 2RenQ Cl.

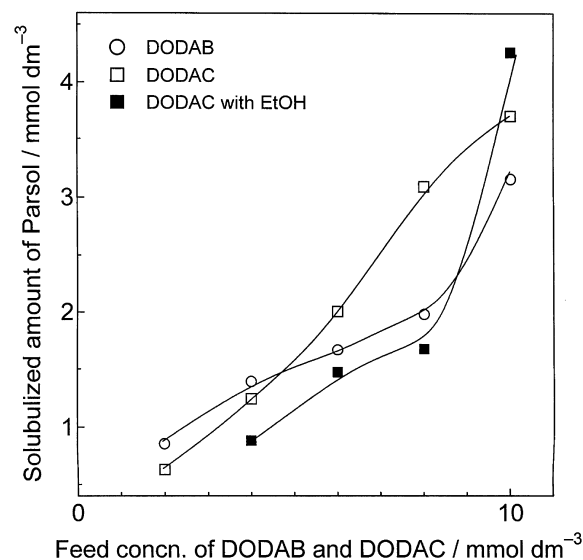


Fig.4 Solubilized amount of Parsol with DODAB and DODAC.

ることがわかる。特に、二鎖型界面活性剤の場合、それらの臨界ミセル濃度は非常に低く、水中ではベシクルとして存在していると考えられている。ベシクルは疎水性環境の占める割合が大きいので可溶化能も大きくなるのが当然示唆される。

### 3.2 界面活性剤の吸着等温式

まず、Parsolの吸着可溶化挙動を調べる前に用いた界面活性剤の二酸化チタンへの吸着等温線を作成した。その結果を図5～7に示す。どの吸着等温線でも界面活性剤濃度の増加に伴い吸着量も増え、高い濃度で飽和に達する。また、二鎖型やジェミニ型に比べ一鎖型の界面活性剤の吸着量が大きくなるのがわかる。これは分子の大きさに依存していることが考えられる。さらに、エタノールを添加すると界面活性剤の吸着量は増加する。これは界面活性剤吸着分子同士の反発を吸着するエタノール分子によって弱められてためと推定される。

### 3.3 Parsolの吸着可溶化

前に述べたようにParsolは難水溶性であるから吸着可溶化実験での平衡状態ではParsol分子は吸着可溶化される分子と可溶化される分子に分配される。したがって界面活性剤溶液の濃度は臨界ミセル濃度以上が必要となる。この実験においてDTAB (30mmoldm<sup>-3</sup>)、DTAC (40mmoldm<sup>-3</sup>)、2RenQBr (3mmoldm<sup>-3</sup>)、2RenQCl (9mmoldm<sup>-3</sup>)、DODAB (8mmoldm<sup>-3</sup>)、DODAC (6mmoldm<sup>-3</sup>)とした。図8～10に吸着可溶化の結果を示す。全ての吸着可溶化において仕込みのParsol濃度の増加にともない吸着可溶化量も増加している。図8のDTAB、DTACの場合、エタノール添加によりParsolの吸着可溶化量は増加する。一方、図9からジェミニ型ではエタノール添加による効果はあまりみられない。エタノールを含む系では酸化チタン表面で界面活性剤、エタノール、Parsol分子との複雑な相互作用が考えられる。二鎖型であるDODAB、DODACでは吸着可溶化量は他の界面活性剤に比べてかなり大きくなるがこれは仕込みのParsol濃度が高いためとも考えられる。

種々の界面活性剤を用いて吸着可溶化挙動を比較するために次のようなアドミセル分配係数 ( $K_{adm}$ ) を定義する<sup>8)</sup>。

$$K_{adm} = X_{adm} / X_{aq}$$

$$X_{adm} = C_{adm} / (C_{adm} + S_{ads})$$

$$X_{aq} = C_{eq} / (C_{eq} + 55.55)$$

ここで  $C_{adm}$  と  $C_{eq}$  は難水溶性物の吸着可溶化量と平衡濃度である。  $S_{ads}$  は界面活性剤の吸着量である。また、55.55 は1Lの水のモル数である。この分配係数を求めるために  $C_{adm}$ 、 $C_{eq}$ 、 $S_{ads}$  が必要となる。すでに  $C_{adm}$  と  $C_{eq}$  は既知であるが  $S_{ads}$  を決定しなければならない。界面活性剤濃度が

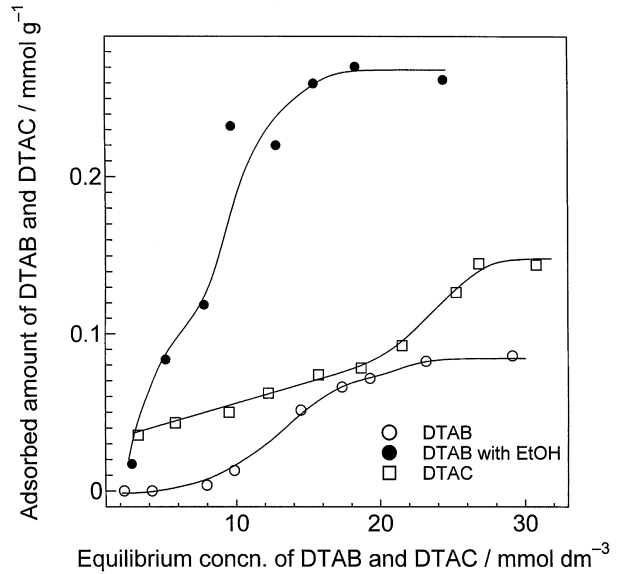


Fig.5 Adsorption isotherms of DTAB and DTAC on TiO<sub>2</sub>.

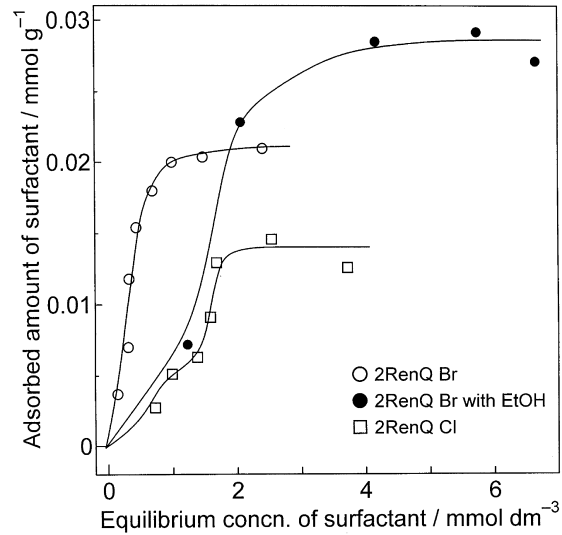


Fig.6 Adsorption isotherms of 2RenQ Cl on TiO<sub>2</sub>.

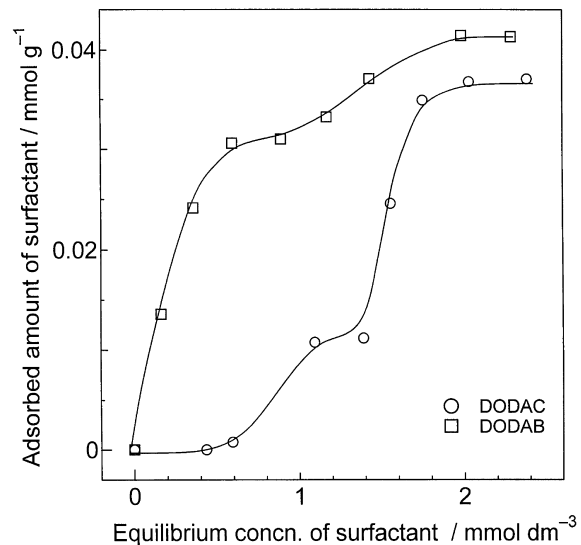


Fig.7 Adsorption isotherms of DODAB and DODAC on TiO<sub>2</sub>.

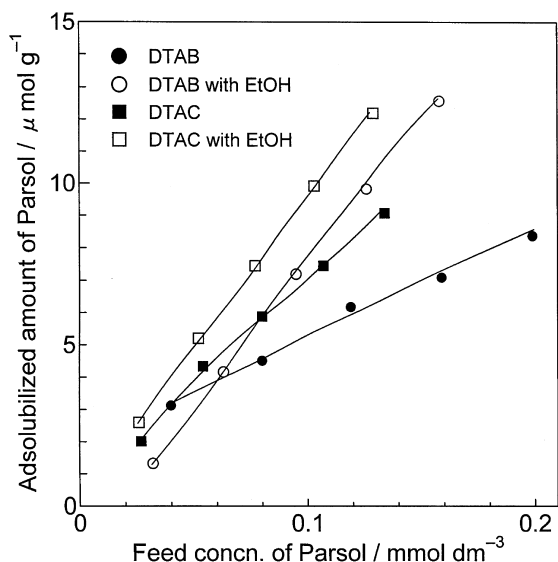


Fig.8 Adsorbed amount of Parsol with DTAB and DTAC on  $\text{TiO}_2$ .

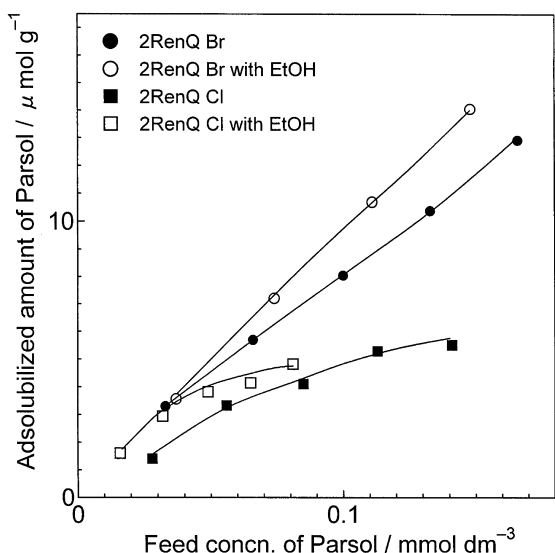


Fig.9 Adsorbed amount of Parsol with 2RenQ Br and 2RenQ Cl on  $\text{TiO}_2$ .

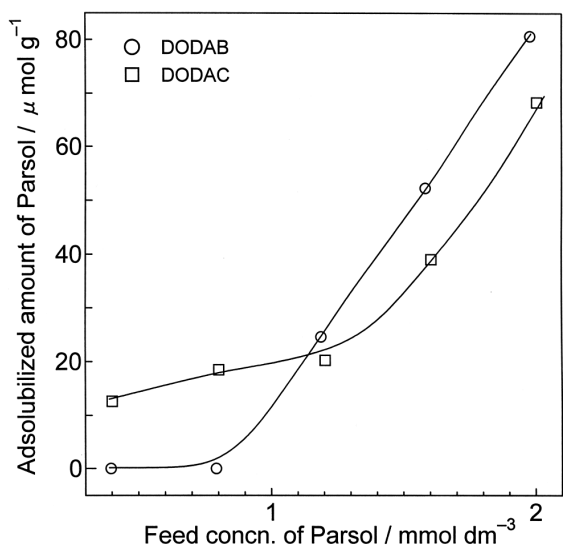


Fig.10 Adsorbed amount of Parsol with DODAB and DODAC on  $\text{TiO}_2$ .

臨界ミセル濃度よりかなり高い場合の吸着量の測定に置いて吸着前後での界面活性剤濃度の差から求めることは非常に困難である。一般に臨界ミセル濃度以上では界面活性剤の吸着量は飽和になると考えられるので  $S_{\text{ads}}$  は臨界ミセル濃度前後での値を採用した。図 11 ~ 12 に DTAB、DTAC、2RenQBr、2RenQCl ならびに DODAB、DODAC による Parsol のアドミセル分配係数を仕込みの Parsol 濃度の関数として示す。図 11 から明らかなように Parsol 分子は酸化チタン粒子表面に形成された DTAC 吸着層よりも DTAB 吸着層の方に吸着可溶化されやすいことがわかる。また、ジェミニ型では一鎖型界面活性剤に比べてアド

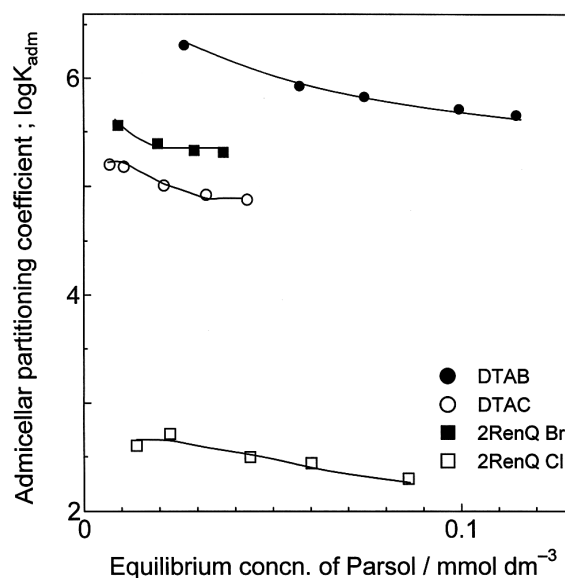


Fig.11 Admicellar partitioning coefficient of Parsol with DTAB, DTAC, 2RenQ Br and 2RenQ Cl.

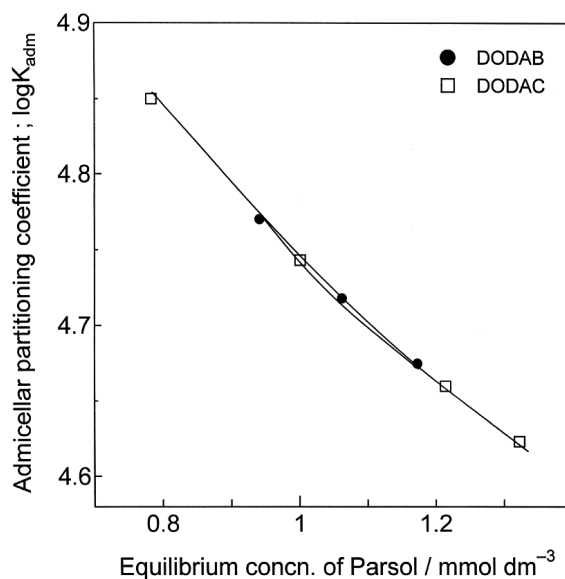


Fig.12 Admicellar partitioning coefficient of Parsol with DODAB and DODAC.

ミセル分配係数は小さい。図 12 の DODAB、DODAC でのアドミセル分配係数はあまり変わらないがその値は大きい。

#### 4 総括

以上、本研究では紫外線散乱剤である酸化チタン粒子表面に形成される界面活性剤吸着層への Parsol の取り込み挙動（吸着可溶化）について検討した。その結果、Parsol の吸着可溶化は界面活性剤の構造に大きく影響することがあきらかになった。酸化チタンの表面に種々の官能基を付与できるので表面処理した後の吸着可溶化の研究は今後の課題となるであろう。

#### (参考文献)

- 1) 江角邦男：微粒子表面に形成される界面活性剤の吸着層の特性とその利用、色材、70, 675-685 (1997).
- 2) K. Esumi, S. Uda, M. Gojino, K. Ishiduki, T. Suhara, H. Fukui, Y. Koide: Adsorption of Cationic Surfactants on Titanium Dioxide with a Hydrophobic Group Anchor and Their Adsolubilization Behaviors, Langmuir, 13, 2803-2807 (1997).
- 3) K. Meguro, T. Yabe, S. Ishioka, K. Kato, K. Esumi: Polymerization of Styrene Adsolubilized in a Surfactant-adsorbed Bilayer Formed on the Surface of Inorganic Pigments, Bull. Chem. Soc. Jpn., 59, 3019-3021 (1986).
- 4) K. Esumi, Y. Sakamoto, T. Nagahama, K. Meguro: Adsolubilization Behavior of Dyes Caused by Mixed Surfactant Bilayers Formed on Alumina, Bull. Chem. Soc. Jpn. 62, 2502-2506 (1989).
- 5) C. Lee, M. A. Yeskie, J. H. Harwell, E. A. O'Rear: Two-Site Adsolubilization Model of Incorporation of Alcohols into Adsorbed Surfactant Aggregates, Langmuir, 6, 1758-1762 (1990).
- 6) J. Jansen, C. Treiner, C. Vantion: Coadsorption of Steroids and Nonionic Surfactants on Polystyrene Latex Particles from Aqueous Solutions, J. Colloid Interface Sci. 179, 578-586 (1996).
- 7) K. Esumi, K. Taguma, Y. Koide: Aqueous Properties of Multichain Quaternary Cationic Surfactants, Langmuir, 12, 4039-4041 (1996).
- 8) K. Esumi, H. Toyoda, M. Gojino, T. Suhara, H. Fukui: Adsorption of Sodium Dodecyl Sulfate and 2-Naphthol Adsolubilization on Titanium Dioxide with Quaternary Ammonium Groups, Langmuir, 14, 199-203 (1998).