

解 説

統計熱力学で理解する疎水性色素の溶解メカニズム

金崎 悠^{a,*}^a産業技術総合研究所 材料・化学領域 化学プロセス研究部門

(受取日: 2023 年 11 月 1 日, 受理日: 2023 年 12 月 27 日)

Understanding the Dissolution Mechanism of Hydrophobic Dyes through Statistical Thermodynamics

Yu Kanasaki^{a,*}^aNational Institute of Advanced Industrial Science and Technology,
Research institute for Chemical Process Technology,
Department of Material and Chemistry

(Received Nov. 1, 2023; Accepted Dec. 27, 2023)

Hydrophobic dyes are used in water with solubilizers. Hydrotrope is a solubilizer of low molecular weight, weakly amphiphilic organics, and is known to promote solubilization of drugs, dyes, and pigments. One of most famous hydrotropes, urea, serves as an efficient solubilizing agent for dyes. In this study, in order to elucidate the molecular-level mechanisms responsible for urea's effectiveness as a solubilizer, we apply a statistical thermodynamics approach rooted in the Kirkwood-Buff theory of solutions. Our findings demonstrate two key insights: (i) in contrast to the traditional notion of "water structure disruption," the impact of urea on dye hydration has a relatively minor role in the solubilization process; (ii) the primary driving force for solubilization arises from the accumulation of urea molecules surrounding hydrophobic dye molecules.

Keywords: Dye, Urea, Solubility, Aggregation, Statistical thermodynamics, Water structure

1. はじめに

ポリエステル繊維は耐久性・耐しわ性・速乾性・耐薬品性・軽量性を持ち、また安価に生産できることから、衣類、寝具、スポーツ用品、家庭用テキスタイル、産業製品など多くの製品で広く採用されている。国内外での生産量は化学繊維の中で最も多く今も増産傾向にあるが、染色できる色素に限られることが欠点である。¹⁾

ポリエステル繊維の染色には分散染料が用いられる。分散染料はそれ自体では水に不溶だが、分散剤で水に微粒子分散させることで染色可能になる。分散染料に含まれる疎水性色素の水への溶解性を改善するため、しばしば有機溶媒等が併用されてきた。一方で現在、世界規模で染色による排液の環境への影響が懸念され、²⁾ 有機溶剤の使用が規制されつつあることから、有機溶媒無添加系での分散染料の水への溶解性を改善していく必要がある。

古くから、ものが「溶ける」、あるいは「溶けない」といった現象は、化学や物理学において様々なアプローチから研究されてきた。代表的な考えとしては、(1) 溶解性を溶解度として定量化し、溶解平衡から論じる溶解度法、(2) 溶媒分子と溶質分子の分子間相互作用から溶解性を論じる方法、(3) 溶解度の変化を熱力学的なモデルに適合させ、溶解過程でのエンタルピーやエントロピー変化から論じる熱力学的手法等がある。他にも、溶媒和や電離、粒子の場

合は DLVO など数多くの方法で議論されてきた。最近では、統計熱力学の観点から分子レベルでの相互作用が定量化され、またそのメカニズムが議論されている。本稿では、主に水系での疎水性色素の溶解メカニズムについて溶液統計熱力学の観点から解説する。

2. 疎水性色素の可溶化メカニズム仮説

分散染料に含まれる疎水性色素の水への溶解性は、可溶化剤を用いることで改善されてきた。可溶化剤のうち、最も広く使用されてきたのは界面活性剤である。界面活性剤は水中の疎水性色素を安定的に分散させ、均染性を改善する働きがあり、広く使われている。³⁻⁹⁾ 一方、尿素やトルエンスルホン酸ナトリウムといった、ハイドロトロブと呼ばれる可溶化剤も利用されている。ハイドロトロブは、界面活性剤と同様に一分子中に親水基と親水基をもつ構造を持ち両親媒性の有機物であるが、総じて低分子であり、親油基の大きさが小さく界面活性を示すに至らないものを指す。¹⁰⁾ 界面活性剤に劣らずハイドロトロブも疎水性色素の溶解度を数桁にわたり増加させることが知られている。¹¹⁻¹³⁾ その歴史は古く、例えば尿素は何世紀にもわたって疎水性色素の水中の溶解性の改善に利用されてきた。¹⁴⁻¹⁷⁾

界面活性剤の可溶化については、界面活性剤分子が色素

へ吸着しミセル内へ取り込むメカニズムが明らかにされている。¹⁸⁾ 一方で、ハイドロトロプの疎水性色素の可溶性機構については長い間謎のままであった。これは、前述の通り弱両親媒性のハイドロトロプが界面活性剤のように強く自己凝集する機構や吸着する作用を持たないことによる。ハイドロトロプの可溶性機構は、未解明ながらいくつかのメカニズム仮説が提唱されてきた。^{13,19)} 例えば尿素の場合、「① 尿素が色素分子の周りの水の構造を変える」²⁰⁻²²⁾「② 尿素が色素と強く相互作用し、可溶化を促進する」^{23,24)}の2つの仮説が長年にわたって議論されている。しかしながら、①は統計熱力学的に厳密な根拠を持ったものではなく、②については尿素が親水性の分子であるため強く相互作用しないのではと考えられていた。²⁵⁾ このように、ハイドロトロプが分子レベルで疎水性物質にどのように作用し可溶化させるかは仮説の域を出ないままであった。

3. 溶液統計熱力学を用いた溶解メカニズムの解釈

溶液統計熱力学において、溶液構造の評価式である Kirkwood-Buff 積分 (以下, KB 積分) は以下の式(1)で表される。

$$G_{ij} = 4\pi \int_0^\infty [g_{ij}(r) - 1] r^2 dr \quad (1)$$

G_{ij} が KB 積分であり、 $g_{ij}(r)$ は動径分布関数を示す。動径分布関数は i 分子の近傍 (Fig.1 に示す Local) に存在する j 分子の総量 (体積) を示しており、式中の $g_{ij}(r) - 1$ は動径分布関数のバルクの値 1 からの正味のずれを表している。

Shimizu らは、溶液論における Kirkwood-Buff 理論から一般化し、溶液中の溶媒和を理解するための理論である Fluctuation Solvation Theory (FST) を確立した。^{26,27)} FST は

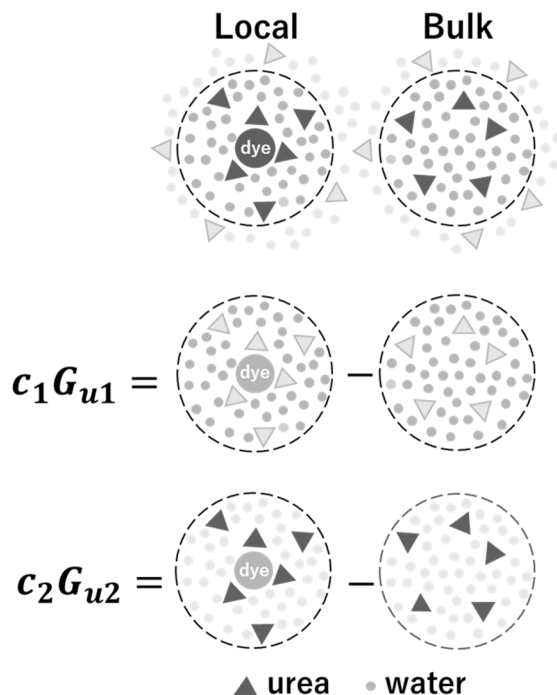


Fig.1 Schematic representation of the local (a) and bulk (b) concentration and their difference. Urea (triangle) are concentrated around the dyes (large circle) in the local area compared to the bulk.

モデルや仮定を置かず、分析には実験データと統計熱力学の原理のみを使用する理論であり、仮説の妥当性を定量的に検証することができる。FST により、伝統的な Kirkwood-Buff 理論を吸着²⁸⁾や溶媒和²⁹⁾可溶化のような共溶媒の会合にも適用できるようになった。³⁰⁻³²⁾

また、Shimizu らは、FST を用いてハイドロトロプが疎水性の薬剤を可溶化する機構についてメカニズム仮説の検証を行っている。^{33,34)} 溶解度を増加させる「溶質-ハイドロトロプ間の相互作用」と、溶質あたりの可溶化効率を低下させる「バルク相におけるハイドロトロプ自己会合 (ハイドロトロプ-ハイドロトロプ間の相互作用)」の2つの観点から、ハイドロトロプが薬剤の溶解度を増加させるメカニズムについて明らかにした。^{30-32,34,35)}

我々は Kirkwood-Buff 溶液理論を用いて、これまで提案されてきた尿素による疎水性色素の可溶化メカニズム仮説を検証し、溶解統計熱力学で得られた厳密な答えを提示した。³⁶⁾

4. 溶液中における相互作用の定量化

初めに、色素(u), 水(1), 尿素(2)の3つの成分からなる溶液を考える。溶液は、色素が希薄な系とする。

尿素添加による溶媒和自由エネルギー変化(μ_u^*)に対する水の化学ポテンシャル(μ_1)依存性は以下の式で与えられる。

$$-\left(\frac{\partial \mu_u^*}{\partial \mu_1}\right)_{T,P,c_u \rightarrow 0} = c_1(G_{u2} - G_{u1}) \quad (2)$$

c_i は濃度, KB 積分 G_{u1} および G_{u2} は、それぞれ色素-水および色素-尿素的相互作用を示す。バルク溶液 (Fig.1 に示す Bulk) と比較した色素分子周辺の水および尿素濃度の増分である。この KB 積分を用いて、Shimizu らは可溶化の関係式を示した^{32,35,37)}。

$$\frac{1}{RT} \left(\frac{\partial \ln s_u}{\partial c_2} \right) = \frac{G_{u2} - G_{u1}}{1 + c_2(G_{22} - G_{21})} \quad (3)$$

ここで、 s_u は色素の溶解度、 c_2 は尿素的濃度、 G_{u1} は色素近傍に存在する水が占める体積、 G_{u2} は色素近傍の尿素が占める体積、 G_{21} は尿素近傍に水が占める体積、 G_{22} は尿素近傍に尿素が占める体積を指す。詳細は論文^{30,32)}に譲るが、 $G_{u2} - G_{u1}$ は溶質-共溶媒の優先的親和性を、 $1 + c_2(G_{22} - G_{21})$ は共溶媒の優先的自己会合を示している。共溶媒が構造変化、結合などの反応を起こすと、溶質-共溶媒の優先的親和性は水の活性 a_1 の影響が溶解度 s_u に影響する。

$$-\left(\frac{\partial \ln s_u}{\partial \ln a_1}\right)_{T,P;c_u \rightarrow 0} = c_1(G_{u2} - G_{u1}) \quad (4)$$

また、各成分の部分モル体積 (V_u, V_1, V_2) は、以下の式で表せる。^{38,39)}

$$V_u = -V_1 c_1 G_{u1} - V_2 c_2 G_{u2} + RT \kappa_T \quad (5)$$

ここで、 V_1 と V_2 は水と共溶媒の部分モル体積であり、 κ_T はバルク溶液の等温圧縮率である。 V_u への寄与 (すなわち $RT \kappa_T$) は 298 K で約 $1.2 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ であるため、この系では無視できる。

本研究では、サイズの大きい色素分子の可溶化および脱凝集メカニズムを明確に描写するため、従来の FST になかった排除体積効果を考慮した。溶質の分子サイズが大きい場合、立体障害により共溶媒が接近できない範囲が存在し、溶質近傍に存在する溶媒 (または共溶媒) 分子の総体積が

見かけ上小さく見積もられる。このことは、分子の体積から相互作用を計算する KB 理論にとって、厳密な相互作用計算の妨げとなる。今回、色素凝集体の排除体積の重なり (V_E) を分離した KB 積分 (G_{u1} および G_{u2}) を用いることで、大きい分子サイズの溶質に対する KB 積分の解析を可能にした。排除体積部分の KB 積分への寄与は以下の式で表すことができる。

$$G'_{ui} = G_{ui} + V_E \quad (6)$$

尚, V_E は、密度汎関数理論 (DFT) を用いて計算を行った。

5. 尿素による疎水性色素の可溶化

本研究で用いた疎水性色素モデル分子を **Fig.2** に示す。各疎水性色素の溶解度,²⁰⁾ 浸透係数,⁴⁰⁾ 密度,⁴¹⁾ は先行研究を参照した。

Fig.3 に色素—尿素の優先的親和性 ($G_{u2} - G_{u1}$) の尿素濃度依存性を示す。尿素濃度が低下するに従い $G_{u2} - G_{u1}$ は低下するものの、 $1 + c_2(G_{22} - G_{21})$ (尿素の優先的自己会合) と比較してははるかに大きい。先行研究においても、溶質希薄系では共溶媒の自己会合は溶質—共溶媒の親和性よりはるかに小さく、自己会合による影響は無視できるほど小さいことを明らかにしている⁴²⁾。今回の色素—水—尿素の系においても同様の傾向が得られた。

各色素における KB 積分の尿素濃度依存性を **Fig.4** に示す。排除体積を考慮した KB 積分を実線で示す。赤は G_{u2} 、青は G_{u1} を示す。排除体積を考慮する前の KB 積分 (G_{u1} および G_{u2}) も同グラフに破線で示しているが、 G_{u1} と G_{u2} の符号がそれぞれ負と正になっており、絶対値から相互作用の比較ができない。式(6)に従い、 G_{u1} および G_{u2} から同じ排除体積の寄与を差し引き、 G'_{u1} および G'_{u2} を算出した。すべての色素において、 G'_{u1} および G'_{u2} よりもはるかに大きく、色素—尿素相互作用 (G'_{u2}) が、色素の尿素による可溶化を促進する支配的な寄与である。色素—水相互作用 (G'_{u1}) の寄与がいずれの尿素濃度においても小さいことから、尿素による色素の水和変化が可溶化にほとんど寄与しておらず、

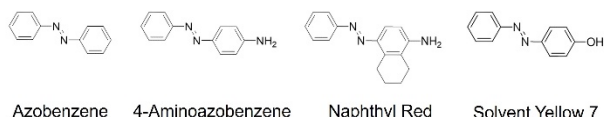


Fig.2 Molecular structure of the dye used for dye solubilization study.

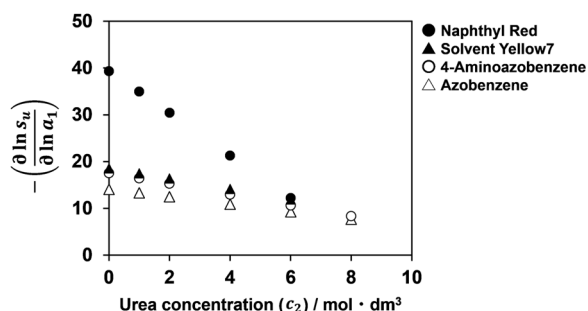


Fig.3 Independent determination of urea-dye and water-dye KB parameters. G_{u1} (open rhombus) and G_{u2} (closed rhombus) were corrected to G'_{u1} (open triangle) and G'_{u2} (closed triangle). (a) azobenzene, (b) 4-aminoazobenzene, (c) Naphthyl Red, (d) Solvent Yellow7.

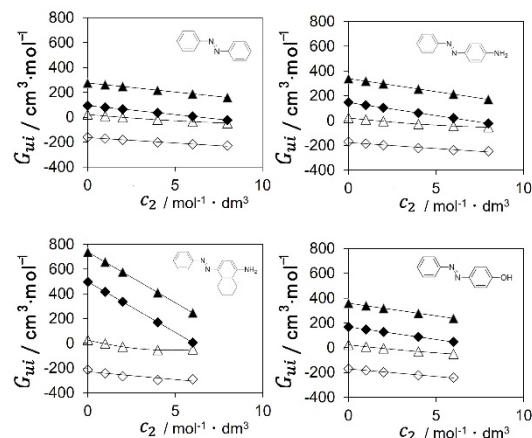


Fig.4 Independent determination of urea-dye and water-dye KB parameters. G_{u1} (blue dashed line) and G_{u2} (red dashed line) were corrected to G'_{u1} (blue solid lines) and G'_{u2} (red solid lines). (a) azobenzene, (b) 4-aminoazobenzene, (c) Naphthyl Red, (d) Solvent Yellow7.

可溶化においては仮説②のメカニズムが支配的であることを明らかにした。

6. 尿素による疎水性色素の脱凝集

水に対する溶解度が低い疎水性色素は、水中で自己凝集が起こる。色素の濃度が高くなるほど自己凝集は顕著になるが、尿素を添加することで低減することができる。そこで、本理論を用いて疎水性色素の脱凝集のメカニズム仮説について検証した。

色素の凝集は単量体→二量体→三量体と段階的に起き、最終的にはコロイドサイズの凝集体が形成される。⁴³⁾ 本論文では、初期段階としての二量化過程に焦点を当て、実験で得られる二量化定数から検証を行った。

KB 積分の算出には、以下の式を用いた。

$$-\left(\frac{\partial \ln K_p}{\partial \ln \mu_1}\right)_{T,P,c_u \rightarrow 0} = c_1(\Delta G_{u2} - \Delta G_{u1}) \quad (7)$$

K_p は二量体の平衡定数である。本研究では、二量体形成に伴う色素—尿素、色素—水の相互作用の変化は、単量体における KB 積分と二量体形成時の KB 積分の差分 (ΔG_{ij}) として表現した (**Fig.5**)。部分モル体積の変化は下記の通りで、(4)式にならない部分モル体積の差分を示している。

$$\Delta V_u = -\Delta V_1 c_1 \Delta G_{u1} - \Delta V_2 c_2 \Delta G_{u2} \quad (8)$$

また、各 KB 積分の算出式については次式の通りである。

$$\Delta G_{u1} = -\Delta V_u + V_2 \frac{c_2}{c_1} \left(\frac{\partial \ln K_p}{\partial \ln a_1}\right)_{T,P;c_u \rightarrow 0} \quad (9)$$

$$\Delta G_{u2} = -V_1 \left(\frac{\partial \ln K_p}{\partial \ln a_1}\right)_{T,P;c_u \rightarrow 0} - \Delta V_u \quad (10)$$

脱凝集メカニズムを検証するための色素モデル分子には、Methylene Blue および Rhodamine B を用いた (**Fig. 6**)。二量体定数は先行研究の値を用いた。^{44,45)} 二量体定数を用いて、式(8)の右辺の各項を計算した結果を **Table 1** に示す。

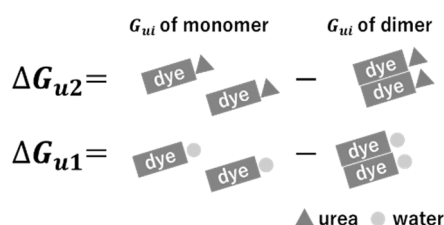


Fig.5 Schematic image of the de-aggregation model in this study.

Table 1 より, $\Delta G_{u2} - \Delta G_{u1}$ が負の値になることから, 尿素が存在することで色素の凝集が弱まることがわかる。いずれの色素においても, $V_1 \left(\frac{\partial \ln K_a}{\partial \ln a_1} \right)$ の絶対値が $-\Delta V_u$ よりも大きい。式(9)に見られるように, 尿素の低濃度域では ΔG_{u1} は $-\Delta V_u$ に支配されるので, 尿素による色素の脱凝集には ΔG_{u2} が支配的な寄与をしている。式(10)と Table 1 から推測される符号は負であり, 尿素二量体間の相互作用が尿素と2つの単量体間の相互作用よりも弱いことを示している。これは, 色素の二量体化に伴う表面積の減少が尿素との相互作用を弱めていることによると推察できる。したがって, ΔG_{u2} より, 二量化に伴う尿素と色素の相互作用の減少が, 尿素による色素の脱凝集の原因であることを示している。

以上のことから, 尿素による色素の脱凝集についても, 尿素存在下での色素の水和変化ではなく, 色素-尿素相互作用によるものであることを明らかにした。

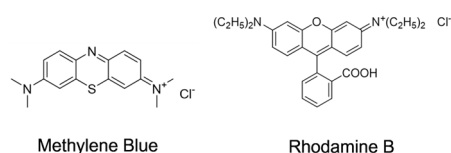


Fig.6 Molecular structure of the dye used for dye de-aggregation study.

Table 1 Comparison of the values of the first and second terms in the right-hand side of equation (8).

	$V_1 \left(\frac{\partial \ln K_a}{\partial \ln a_1} \right)$	$-\Delta V_u$
Methylene Blue	1077.6	8.3
Rhodamine B	1234.4	4.2

7. おわりに

本稿では, 溶液統計熱力学の一つの理論である FST を用いた, 疎水性色素の溶解メカニズムの解釈について紹介した。FST を用いたアプローチの強みは, 統計熱力学の原理に基づき, 実験データから可溶化の駆動力を直接定量化できる点にある。上記の可溶化と凝集に関する関係式は, 近似やモデル化する際に必要な“仮定”を立てることなく導かれている。⁴⁶⁾ モデル化やシミュレーションなど, 最近の研究動向とは相反するように感じるかもしれない。ハンセン溶解度パラメータ (HSP)⁴⁷⁾ や COSMO-RS⁴⁸⁾ は, 最も一般的に使用されている単純な溶解モデルであるが, 水や水溶液への適用性は限られている。⁴⁹⁾ 分子動力学やモンテカルロ・シミュレーションでは, 力場がパラメータ化され

ているが, 尿素含め共溶媒の力場は, まだ議論の余地がある。^{50,51)} 一方, FST は仮定を含まないため, 単純なモデルや力場のように実験での検証は必要なく, 一つの厳密な解釈を与えてくれる。Kirkwood-Buff 溶液理論とその一般化である FST を適用した溶媒和の解釈は多岐にわたり, タンパク質の凝集⁵²⁾ や, セルロースの溶解,²⁹⁾ 多糖類のゲル化,⁵³⁾ 多孔質層へのガス吸着現象²⁸⁾ の解釈にも応用されている。今後もさらなる発展を期待したい。

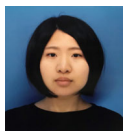
謝 辞

本原稿の執筆にあたり, 英国 York 大学化学科の清水青史先生にご協力いただきました。深く感謝申し上げます。

文 献

- 1) 今田 邦彦, 繊維機械学会誌 **56**, 181–186 (2003).
- 2) R. Kant, *Nat. Sci.* **04**, 22–26 (2012).
- 3) T. Takagishi, A. Katayama, K. Konishi, and N. Kuroki, *Kolloid-Zeitschrift und Zeitschrift für Polym.* **232**, 689–693 (1969).
- 4) A. R. Tehrani-Bagha and K. Holmberg, *Materials (Basel)*. **6**, 580–608 (2013).
- 5) M. E. D. Garcia and A. Sanz-Medel, *Talanta* **33**, 255–264 (1986).
- 6) A. R. Tehrani Bagha, H. Bahrami, B. Movassagh, M. Arami, and F. M. Menger, *Dye. Pigment.* **72**, 331–338 (2007).
- 7) S. Gokturk and M. Tuncay, *J. Surfactants Deterg.* **6**, 325–330 (2003).
- 8) L. L. Schramm, E. N. Stasiuk, and D. G. Marangoni, *Annu. Rep. Prog. Chem., Sect. C Phys. Chem.* **99**, 3–48 (2003).
- 9) K. Naeem, S. S. Shah, S. W. H. Shah, and G. M. Laghari, *Monatshefte fuer Chemie/Chemical Mon.* **131**, 761 (2000).
- 10) 野々村美宗, 日本接着学会誌 **52**, 134–138 (2016).
- 11) R. C. da Silva, M. Spitzer, L. H. M. da Silva, and W. Loh, *Thermochim. Acta* **328**, 161–167 (1999).
- 12) L. Moity, Y. Shi, V. Molinier, W. Dayoub, M. Lemaire, and J.-M. Aubry, *J. Phys. Chem. B* **117**, 9262–9272 (2013).
- 13) Kenzo Konishi and N. K. W. A. K. T. T., *Kolloid-zeitschrift und zeitschrift für Polym.* **206**, 162–166 (1965).
- 14) O. Lagercrantz, “Papyrus Graecus Holmiensis. Uppsala,” A.-B. Akademiska Bokhandeln, 1913.
- 15) A. Datyner, M. T. Pailthorpe, *Dye. Pigment.* **8**, 253–263 (1987).
- 16) E. Kissa, *Text. Res. J.* **39**, 734–741 (1969).
- 17) P. R. Brady, *J. Soc. Dye. Colour.* **92**, 56–58 (1976).
- 18) M. Abe, *J. Japan Oil Chem. Soc.* **36**, 549–554 (1987).
- 19) K. Konishi and N. K. W. T. T. A. K. M. M., *Kolloid-zeitschrift und zeitschrift für Polym.* **232**, 699–703 (1967).
- 20) A. Katayama, T. Matsuura, K. Konishi, and N. Kuroki, *Kolloid-Zeitschrift Zeitschrift für Polym.* **202**, 157–161 (1965).
- 21) K. Patil, R. Pawar, and P. Talap, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2**, 4313–4317 (2000).
- 22) P. Mukerjee, A. Ray, *J. Phys. Chem.* **67**, 190–192 (1963).
- 23) K. R. F. Cockett, I. D. Rattee, and C. B. Stevens, *J. Soc. Dye. Colour.* **85**, 461–468 (1969).
- 24) T. Takagishi, A. Katayama, and N. Kuroki, *Sen'i Gakkaishi* **25**, 373–380 (1969).
- 25) M. Levy, J. P. Magoulas, *J. Am. Chem. Soc.* **84**, 1345–1349 (1962).
- 26) S. Shimizu, N. Matubayasi, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **19**, 23597–23605 (2017).
- 27) S. Shimizu, N. Matubayasi, *Phys. A Stat. Mech. its Appl.* **492**, 1988–1996 (2018).
- 28) S. Shimizu, N. Matubayasi, *Langmuir* **39**, 13820–13829

- (2023).
- 29) L. Berga, I. Bruce, T. W. J. Nicol, A. J. Holding, N. Isobe, S. Shimizu, A. J. Walker, and J. E. S. J. Reid, *Cellulose* **27**, 9593–9603 (2020).
 - 30) J. J. Booth, M. Omar, S. Abbott, and S. Shimizu, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **17**, 8028–8037 (2015).
 - 31) S. Shimizu, J. J. Booth, and S. Abbott, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **15**, 20625–20632 (2013).
 - 32) J. J. Booth, S. Abbott, and S. Shimizu, *J. Phys. Chem. B* **116**, 14915–14921 (2012).
 - 33) S. Shimizu and N. Matubayasi, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **18**, 25621–25628 (2016).
 - 34) S. Shimizu, N. Matubayasi, *J. Phys. Chem. B* **118**, 10515–10524 (2014).
 - 35) S. Abbott, J. J. Booth, and S. Shimizu, *Green Chem.* **19**, 68–75 (2017).
 - 36) J. M. Perry, Y. Nagai Kanasaki, P. B. Karadakov, and S. Shimizu, *Dye. Pigment.* **193**, 109530 (2021).
 - 37) J. J. Booth, M. Omar, S. Abbott, and S. Shimizu, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **17**, 8028–8037 (2015).
 - 38) S. Shimizu and N. Matubayasi, *J. Phys. Chem. B* **118**, 3922–3930 (2014).
 - 39) S. Shimizu, *Proc. Natl. Acad. Sci.* **101**, 1195–1199 (2004).
 - 40) R. H. Stokes, *J. Phys. Chem.* **70**, 1199–1203 (1966).
 - 41) C. Tanford, *J. Phys. Chem.* **78**, 2469–2479 (1974).
 - 42) S. Shimizu and Y. Nagai Kanasaki, *J. Mol. Liq.* **274**, 209–214 (2019).
 - 43) S. M. Burkinshaw, “Physico-chemical Aspects of Textile Coloration,” Wiley, 2016.
 - 44) C. Yatome, T. Ogawa, and Y. Takase, *Sen’i Gakkaishi* **29**, T556–T563 (1973).
 - 45) S. C. Nuñez, T. M. Yoshimura, M. S. Ribeiro, H. C. Junqueira, C. Maciel, M. D. Coutinho-Neto, and M. S. Baptista, *J. Photochem. Photobiol. B Biol.* **150**, 31–37 (2015).
 - 46) S. Shimizu, *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* **48**, 53–64 (2020).
 - 47) C. M. Hansen, “Hansen Solubility Parameters,” CRC Press, 2007.
 - 48) A. Klamt, *J. Phys. Chem.* **99**, 2224–2235 (1995).
 - 49) S. Abbott and S. Shimizu, *Green Chemistry for Surface Coatings, Inks and Adhesives: Sustainable Applications*, CHAPTER 2, 2019, p18–48
 - 50) N. Naleem, N. Benteinitis, and P. E. Smith, *J. Chem. Phys.* **148** (2018).
 - 51) C. Hözl, P. Kibies, S. Imoto, R. Frach, S. Suladze, R. Winter, D. Marx, D. Horinek, and S. M. Kast, *J. Chem. Phys.* **144**, (2016).
 - 52) K. Harton, S. Shimizu, *Biophys. Chem.* **247**, 34–42 (2019).
 - 53) T. W. J. Nicol, N. Isobe, J. H. Clark, N. Matubayasi, and S. Shimizu, *Food Hydrocoll.* **87**, 593–601 (2019).



*責任著者

金崎 悠

Yu Kanasaki

E-mail: yu-kanasaki@aist.go.jp