

## 科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成24年 5月28日現在

機関番号：12401

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2009～2011

課題番号：21550128

研究課題名（和文） 2成分固体からの単分子膜展開における表面張力振動の解明

研究課題名（英文） Study on surface tension oscillation during spontaneous monolayer formation on the water surface from solid crystals of two immiscible alkanols

研究代表者

ヴィレヌーヴ 真澄美 (VILLENEUVE MASUMI)

埼玉大学・大学院理工学研究科・助教

研究者番号：30304554

研究成果の概要（和文）：水に不溶で互いに混ざり難い二種類の物質の固体（1-ヘキサデカノール（C16OH）と1H,1H,2H,2H-テトラヒドロヘンイコサ-1-ドデカノール（FC12OH））を水面上に同時に静置した際の自発的単分子膜形成の機構を研究した。その過程で表面張力に二種類の振動が起こる。熱力学および反応速度論的手法による研究の結果、膜の自発形成の初期と終期では膜を構成する物質が大きく入れ替わることがわかった。またこの単分子膜には二つの三重点が存在することが明らかになり、単分子膜の新規な挙動が見出された。

研究成果の概要（英文）：It was found that when solids of 1H,1H,2H,2H-henicosafuoro-1-dodecanol(FC12OH) and 1-hexadecanol (C16OH) were placed on the water simultaneously, a monolayer is spontaneously formed. From the thermodynamic and dynamic study, it was found that the composition of the monolayer changes from C16OH -rich to FC12OH -only. It was also clarified that the monolayer took four different states and thus two triple points existed in the phase diagram.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2009年度	1,700,000	510,000	2,210,000
2010年度	1,100,000	330,000	1,430,000
2011年度	1,000,000	300,000	1,300,000
年度			
年度			
総計	3,800,000	1,140,000	4,940,000

研究分野：化学

科研費の分科・細目：複合科学・機能物質化学

キーワード：膜・集合体

## 1. 研究開始当初の背景

(1) 水面上に固体から自発的に形成される単分子膜については、40年ほど前にいくつかの研究グループによって研究がなされた。平衡状態の熱力学は九州大学の本村によって完成された。一方、平衡状態へ至るまでのダイナミクスについては、当時の装置が時間変化を詳細に測定するための性能を備えていなかったなどの事情があり、あまり研究がな

されていない。

(2) 研究代表者は常温では固体で、なおかつ互いに混和しないFC12OHとC16OHの結晶粉末を同時に水面上に散布した際に、自発的に形成される単分子膜の微細構造をin-plane X線回折測定により評価を試みたところ、以下の予備的な見解を得た。①FC12OHとC16OHの固体を共に水/空気界面上に静置すると、純成分を置いた場合よりも速く単分

子膜が広がり始めることが分かった；②表面圧 ( $\pi \equiv \gamma^0 - \gamma$ ;  $\gamma^0$ と $\gamma$ はそれぞれ純水および単分子膜が形成されているときの表面張力)はFC120HやC160Hの単独系では時間の経過とともに上昇するだけであるが、混合系では振動しながら極大値と極小値を示したのち、やがて散布組成にかかわらず一定の平衡値に達した。これらの現象から平衡状態ではどちらか一方の成分のみが膜を形成するが、膜の展開初期には両成分が単分子膜を形成し、拡散を促進すると考えられる。この現象に対して次の仮説をたてた。

①膜展開の初期は単分子膜密度が低く、混和し難いFC120HとC160Hは混合膜を形成している。この混合膜を介して水相と空気相の間に働く van der Waals エネルギーが純成分の単分子膜を介した場合よりも低いので膜展開が促進される；②平衡状態に向かって単分子膜密度が上昇するに従い、FC120HとC160Hの混和性は乏しくなりどちらかが排斥される。このため表面圧は一旦低下する。その後、膜として残る方の成分が更に展開し単分子膜の密度が上昇し、平衡状態に到達する。

## 2. 研究の目的

以上の仮説の検証を行い、混和性の乏しい物質を共存させたときの単分子膜形成に伴う表面張力の振動について明らかにすることを最終目的とし、以下の三項目を明らかにすることを目的とした。

(1) 単分子膜の密度が変化するのに伴って膜の混和性がどう変化するか。

(2) 単分子膜を介して空気相と水相の間に働く van der Waals エネルギー。

(3) 単分子膜形成の速度論的物性。

## 3. 研究の方法

(1) 単分子膜の密度を比較的容易に変えられ、かつ成分の混和性を正確に調べることができる吸着膜を用いた。ヘキサン相のFC120HとC160Hの全濃度  $m$  および混合組成  $X_2$  の関数としてヘキサン/水界面の界面張力  $\gamma$  を懸滴法で測定し、熱力学的に解析して一定界面張力毎に平衡にあるバルク溶液組成  $X_2$  と吸着膜組成  $X_2^H$  の関係を表す図 (吸着の相図) を求めた。

(2) Lifshitz 理論を用いて計算した。その際、FC120HとC160H薄膜の誘電率と屈折率は文献値より求めた。

(3) 固体からの単分子膜の自発的展開に伴う表面圧の時間変化を温度を変えて測定し、Eyring プロットにより単分子膜形成の活性化熱力学量を求めた。

## 4. 研究成果

(1) C160H-FC120H 混合ヘキサン溶液/水界面系

吸着膜を利用した研究により、以下のことが明らかになった。

① 界面密度の変化による単分子膜中の

## FC120H および C160H の混和性の劇的变化

単分子膜の密度が低い条件 (高界面張力  $\gamma$ : 49 mN/m) ではFC120HとC160Hは混和するが、高密度条件下 (低  $\gamma$ : 28 mN/m) では殆どの  $X_2$  範囲でより界面活性なFC120Hのみが膜を形成する。図1に示すように、

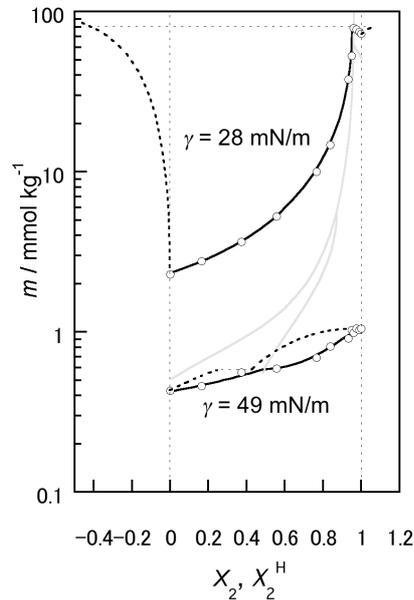


図1 界面張力  $\gamma=49$  および  $28\text{mN/m}$  における吸着の相図：黒い実線は全濃度  $m$  vs. 溶液組成  $X_2$  曲線、破線は  $m$  vs. 吸着膜組成  $X_2^H$  曲線

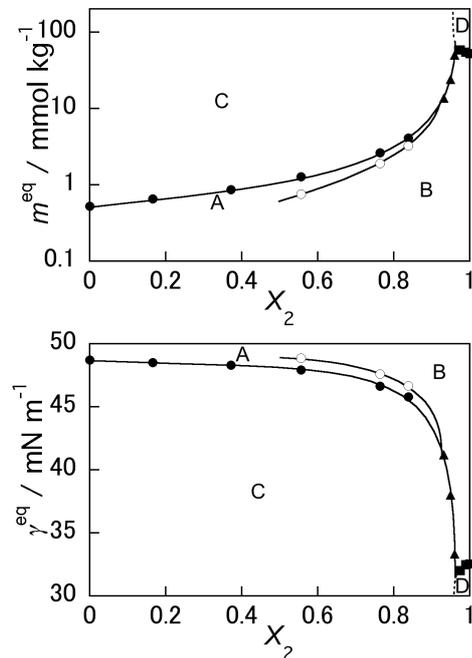


図2 (上) FC120H-C160H 混合ヘキサン溶液/水界面の相転移全濃度  $m^{eq}$  vs. FC120H-C160H の混合組成  $X_2$ ; (下) 相転移界面張力  $\gamma^{eq}$  vs.  $X_2$ . 吸着単分子膜の相状態：(A) 気体膜 (仮); (B) 膨張膜; (C) FC120H の凝縮膜; (D) C160H の凝縮膜。

$\gamma=49$  mN/m では吸着膜の組成  $X_2^H$  と全濃度  $m$  の関係を表す破線は  $0 \leq X_2^H \leq 1$  の範囲内にあるが、 $\gamma=28$  mN/m では破線が  $0 \geq X_2^H$  (すなわち、C160H が界面領域から完全に排除されている) もしくは  $X_2^H \geq 1$  (すなわち、界面領域には C160H しか分布しない) の範囲にある。そして吸着膜の組成が  $0 \geq X_2^H$  から  $X_2^H \geq 1$  に切り替わる溶液組成  $X_2$  は 0.96 である。このことから殆どの  $X_2$  値で高密度の界面には FC120H のみの凝縮膜が形成されていることが明らかとなった。ついでながら、図中の灰色の曲線は界面張力 vs. 濃度曲線上の折れ曲がり点 (= 界面の相転移に相当) を与える全濃度を溶液組成  $X_2$  に対してプロットしたもの(図 2 (上) に同じ) である。

## ②吸着単分子膜の新規な相転移の発見

FC120H 単分子膜は気体膜⇌凝縮膜相転移を、C160H 単分子膜は膨張膜⇌凝縮膜相転移を示すが、これらを混合した膜では5種類の相転移があることがわかった。すなわち、A⇌C; B⇌A; B⇌C; B⇌D; C⇌D (図 2)。B、C、D はそれぞれ膨張膜、FC120H の凝縮膜、C160H の凝縮膜である。また現在のところ、A は気体膜と考えている。すると B⇌A 転移は膨張膜から気体膜への転移であり、これまで報告されたことの無い新規な挙動であることになる。A の膜状態については新たに取り組むべき課題となった。

## (2) C160H と FC120H それぞれ単独の膜を介して空気相/水相間とヘキサン相/水相間に働く van der Waals エネルギー

Hamaker 係数を文献値を用いて見積もったところ、空気相/水相間では C160H:  $0.0972 \times 10^{-19}$  J、FC120H:  $0.017 \times 10^{-19}$  J、ヘキサン相/水相間では C160H:  $0.0164 \times 10^{-19}$  J、FC120H:  $-0.0012 \times 10^{-19}$  J となり、いずれの界面でも FC120H 凝縮膜のほうが形成されやすいことが明らかとなり、(1) の結果と大変よい整合性が得られた。

## (3) C160H 固体- FC120H 固体を散布した空気/水界面系

### ①Marangoni 効果による表面圧振動

表面圧の細かい振動 (= 表面張力の振動) は密閉系で実験すると全く観察されないことから膜の混合状態の変化によるものではなく、FC120H の昇華性による Marangoni 効果であることが明らかになった。

### ②Ostwald 熟成による表面圧の大きなうねり

表面圧 vs. 時間曲線上の極大値と極小値の出現は散布した固体粒子のサイズと形状の分布に依存し、それは蒸気圧と粒径を関係づける Kelvin 式で説明されるものであることがわかった。図 3 は FC120H 結晶を水面上に散布したとき、自発的に単分子膜が展開するにしたがって上昇する表面圧を時間に対してプロットしたものである。この図より、結晶粒径を揃えると表面圧の時間変化に極小

値や極大値が見られなくなることがわかる。これは大きな曲率の表面に覆われた結晶の内部は、曲率が小さい場合に比べ圧力が高く、単分子膜形成が速くなるが、やがて曲率の小さい結晶に吸収され、粒径は均一化する(結晶成長: Ostwald 熟成) ことによるものである。また均一化が起こった時点での表面圧は最初から結晶粒径を揃えて測定を行った場合の表面圧 vs. 時間曲線の第一プラトーの表面圧の値とほぼ一致した。

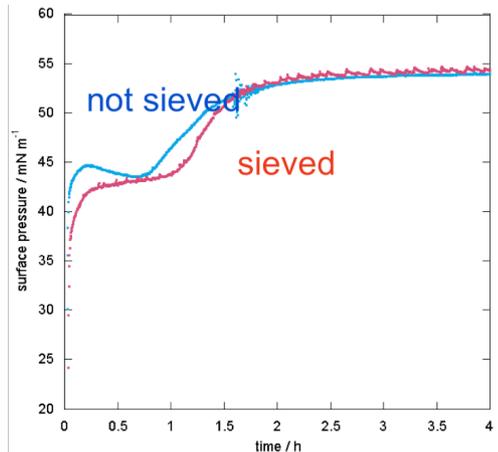


図 3 水面上の FC120H 固体からの自発的単分子膜展開に伴う表面圧の時間変化。青: 結晶粒径を揃えない場合; 赤: 篩を用いて結晶粒径を約  $200 \mu\text{m}$  に揃えた場合。

### ③単分子膜形成の活性化エネルギー

アルカノール固体の粒径を揃え、FC120H と C160H それぞれの純系の速度論的測定を再現性よく行ったところ、平衡拡張圧近傍における FC120H と C160H の単分子膜形成の活性化エネルギー、エンタルピーおよびエントロピーを得ることができた。ところで FC120H は昇華性があり、蒸気相からも空気/水界面へ吸着が起こることがわかった。したがって、FC120H については蒸気からの吸着および固体結晶からの直接の吸着の二つの過程がある。FC120H の蒸気からの吸着: 活性化エネルギー ( $298.15 \text{ K}$ )  $\Delta G^{\ddagger} = G^{\text{eq}} - G^{\ddagger} = 72.0$  kJ/mol; 活性化エンタルピー  $\Delta H^{\ddagger} = H^{\text{eq}} - H^{\ddagger} = 68.7$  kJ/mol; エントロピー  $\Delta S^{\ddagger} = S^{\text{eq}} - S^{\ddagger} = -9.9$  kJ/mol/K; FC120H の固体からの吸着:  $\Delta G^{\ddagger} (298.15 \text{ K}) > 88.2$  kJ/mol;  $\Delta H^{\ddagger} > 106.9$  kJ/mol;  $\Delta S^{\ddagger} > 61.7$  kJ/mol/K。C160H の固体からの吸着:  $\Delta G^{\ddagger} (298.15 \text{ K}) = 82.5$  kJ/mol;  $\Delta H^{\ddagger} = 89.7$  kJ/mol;  $\Delta S^{\ddagger} = 24.2$  kJ/mol/K。

平衡拡張圧近傍の  $\Delta G^{\ddagger}$  については FC120H 固体からの吸着の値が最も大きくなった。これにより、反応速度論的にも FC120H の凝縮膜の方が C160H の凝縮膜よりも形成され易いことが示された。

FC120H の蒸気相からの吸着については、活性化状態の運動の自由度が平衡状態のもの

より大きいので、 $\Delta S^\ddagger$ が負の値になっていると考えられる。一方 $\Delta H^\ddagger$ が正であることは活性化状態よりも平衡状態の方が親水基の水和の程度が小さいことを示唆している。一方、FC120Hの固体からの直接的単分子膜形成の過程の $\Delta H^\ddagger$ と $\Delta S^\ddagger$ は、今回見積もられたそれぞれ三種類の $\Delta H^\ddagger$ と $\Delta S^\ddagger$ の中では最も大きな値となった。この解釈については現在検討中であり、さらに研究を必要とすると考えている。

最後にC160Hの固体からの吸着の $\Delta H^\ddagger$ と $\Delta S^\ddagger$ がともに正の値になったことについて、次の二つの説が考えられる。活性化状態よりも平衡状態の方が親水基の水和の程度が小さい；疎水基であるヘキサデシルのC-C結合回転の状態和が活性化状態よりも平衡状態の方が大きい。

#### ④C160H-FC120H 混合系における単分子膜形成機構

結晶粒径を揃えてFC120HとC160Hの二種類の結晶からの同時自発的単分子膜形成に関する速度論的測定を行った。その結果と(1)の知見より図4に示すように、膜形成初期には混合膜が展開するが、C160Hが優勢である。しかしやがて単分子膜中のC160Hはより界面活性なFC120Hに取って替われ、平衡状態ではC160Hは単分子膜から完全に排斥されることがわかった。

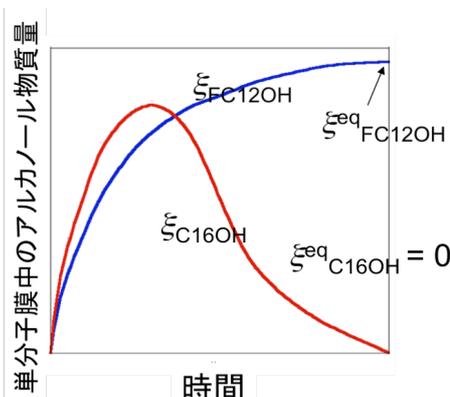


図4 単分子膜を形成しているアルコールの物質質量 vs. 時間。青:FC120H;赤:C160H。

#### 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2件)

① 修士論文「1H, 1H, 2H, 2H-ヘンイコサフルオロ-1-ドデカノールと1-ヘキサデカノール2成分結晶からの自発的単分子膜形成に関する速度論的研究」2011

稲津真吾

② 修士論文「1H, 1H, 2H, 2H-ヘンイコサフルオロ-1-ドデカノールと1-ヘキサデカノールの単分子膜の混和性」2010

藤田やすか

[学会発表] (計6件)

① Miscibility of 1H, 1H, 2H, 2H-henicosafuoro-1-dodecanol and 1-hexadecanol at the hexane/water interface

Masumi Villeneuve, Yasuka Fujita, Yoshiteru Havami, Hiroyasu Sakamoto  
IACIS 2012 (14th International Conference sponsored by International Association of the Colloid and Interface Scientists)

2012年5月14日 仙台国際センター

② 1H, 1H, 2H, 2H-ヘンイコサフルオロ-1-ドデカノールと1-ヘキサデカノール共存固体からの単分子膜形成のダイナミクス

稲津真吾、ヴィレヌーヴ真澄美

第63回コロイドおよび界面化学討論会

2011年9月9日 京都大学

③ ヘキサン/水界面における1H, 1H, 2H, 2H-ヘンイコサフルオロ-1-ドデカノールと1-ヘキサデカノールの混和性

ヴィレヌーヴ真澄美、藤田やすか、速水良晃、坂本博康

第63回コロイドおよび界面化学討論会

2011年9月9日 京都大学

④ ヘキサン/水界面における1H, 1H, 2H, 2H-ヘンイコサフルオロ-1-ドデカノールと1-ヘキサデカノールの混和性

藤田やすか、ヴィレヌーヴ真澄美

日本化学会第91回春季年会

2011年3月26~29日 神奈川大学横浜キャンパス (東日本大震災のため全講演中止)

⑤ Spreading Rate of Monolayers Formed of FC120H and C160H

Masumi Villeneuve and Shingo Inatsu

International Conference on Nanoscopic Colloid and Surface Science

2010年9月21日 幕張メッセ

⑥ 1H, 1H, 2H, 2H-ヘンイコサフルオロ-1-ドデカノールと1-ヘキサノールの固体からの自発的展開による単分子膜形成についての研究

藤田やすか、ヴィレヌーヴ真澄美、矢口裕之、中原弘雄

第62回コロイドおよび界面化学討論会

2009年9月19日 岡山理科大学

#### 6. 研究組織

(1) 研究代表者

ヴィレヌーヴ真澄美 (VILLENEUVE MASUMI)

埼玉大学・大学院理工学研究科・助教

研究者番号: 30304554

(2) 研究分担者

( )

研究者番号:

(3) 連携研究者

速水 良晃 (HAYAMI YOSHITERU)

筑紫女学園大学短期大学部・家政学科・教授

研究者番号：80149822

坂本 博康 (SAKAMOTO HIROYASU)

九州大学・大学院芸術工学研究科・教授

研究者番号：70112357