

科学研究費助成事業 研究成果報告書

令和 6 年 6 月 24 日現在

機関番号：32660

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2021～2023

課題番号：21H01969

研究課題名(和文) 弾性・非弾性光散乱干渉イメージングによる泡膜局所粘弾性計測と分子間力起源の解明

研究課題名(英文) Local viscoelastic properties and their origins of foam films investigated by the interferometric imaging techniques through elastic/inelastic dynamic light scatterings

研究代表者

由井 宏治 (Yui, Hiroharu)

東京理科大学・理学部第一部化学科・教授

研究者番号：20313017

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 13,600,000円

研究成果の概要(和文)：洗剤や食品等の製造・産業応用においては、泡膜の安定性制御が重要となる。泡膜の安定性制御にとって重要となる局所粘弾性物性について、泡膜1枚での計測を可能とする新たな光干渉イメージング手法を開発した。当該手法では動的な光散乱を基盤とし、微弱な散乱信号をヘテロダイン光干渉法で信号増幅する。本研究では、泡膜の厚み減少の速度ならびに泡膜自体のゆらぎ運動に着目し、光干渉画像ならびに光散乱の時間変化とその自己相関解析から泡膜1枚における粘弾性物性の多角的評価を可能にした。アニオン性の主界面活性剤に対して様々な添加剤を加え、泡膜の薄くなる速度の違い、また泡膜の粘弾性物性への影響から、その分子起源を考察した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

これまで、泡膜の安定性はその集合体である泡沫の崩壊時間から見積もられてきたが、本研究では、分子膜からなる泡膜1枚の粘弾性計測を可能にしたことで、泡膜の安定性に関して、その分子起源に迫れるようになった。泡膜の安定性制御は、身の回りの数多くの衛生用品や、食品の食感制御など様々な分野において重要であり、環境負荷の少ない粘弾性制御方法の分子論からの確立は、持続可能な社会の構築の基盤技術となる。

研究成果の概要(英文)：Stability control for foam films is important technique in detergents and foods industrie. To estimate the viscoelastic nature and investigate its origins in thin foam films, we have newly developed an interferometric optical imaging microscope. This optical method is based on the measurement of dynamic light scattering and signal enhancement by an optical heterodyne interference. In the present study, we focused on the local viscoelastic property of one lamella foam film through the measurement of the time courses of the optical interference image and the dynamic light scattering. The viscoelastic property is estimated by the auto-correlation analysis on the dynamic light scattering. These instrument and measurement technique developed here enabled us to investigate the microscopic origins for the viscoelastic property of foam films. We varied the kind of additives for changing the stability of the foam film and investigated the responsible molecular origins for the viscoelasticity.

研究分野：レーザー分光、分析化学、物理化学

キーワード：泡膜 光散乱 光干渉 粘弾性 界面活性剤 添加剤 顕微鏡

1. 研究開始当初の背景

泡膜は身近な洗剤や食品などに広くみられる、基本的に界面活性剤と水からなる分子の集合状態であり、洗剤の機能や食品製造における食感制御などにおいて、その分子レベルからの理解が欠かせない。とりわけ、泡膜の安定性に大きく影響する、泡膜の粘弾性発現と、その分子レベルの集合状態起源を結びつける学術整備への期待が高い。とりわけ、石鹼や洗剤などの衛生用品の原料となるパーム（核）油は、その生産地確保のため熱帯地方の森林伐採などの環境負荷を伴うことが少なくなく、環境低負荷な添加剤の工夫により、できるだけ少量の界面活性剤使用量で、これまでの泡膜としての機能や触感を維持・発展できることが望ましい。

学術構築の際、基盤となる情報を与える計測科学・分析化学の観点からみると、泡膜は、可視光線の波長のミクロンレベルから、黒膜と呼ばれる、ナノメートルスケールまで厚みが時々刻々と変化し、かつ泡膜の平面方向の厚みも不均一であることが多いため、時間・空間分解計測が必要不可欠となる。

本研究開始当初では、様々に界面活性剤の種類を変えた水溶液に、粘弾性を変化させるための各種添加剤を加えて、水溶液に空気を送り込み、シリンダー内に泡膜の集合体である泡沫を作り、シリンダー内での泡沫の挙動（泡立ち、破泡）を、泡沫の高さの時間変化から追跡する手法が主であった。

当該手法は、シリンダー径や空気の流量などを制御することで、客観的な泡立ち速度や、泡持ちを定量評価できる点で、優れた比較検討を与える分析装置である。しかし、泡膜の集合体である泡沫の挙動を観測しているため、その構成要素である泡膜内でどのように分子がパッキングし、かつ相互作用することで泡膜そのものの安定性を生み出しているかについて解明するには、情報が巨視的かつ平均化されてしまっている難点があった。

2. 研究の目的

本研究では、泡沫の構成要素である泡膜「1枚」について、その生成から破泡までの全過程を追跡でき、挙動計測に適した時間・空間分解能を有する分析・計測装置の開発を目的とする。

3. 研究の方法

泡膜1枚における空間的不均一性を議論するために、計測装置は、二次元イメージング可能な顕微鏡下に組み込むこと、また時々刻々と変化する泡膜の粘弾性を評価するために、時間応答性の極めて早い動的散乱を利用することが本研究の装置開発上の最大のポイントとなる。このとき、泡膜一枚の粘弾性は、泡膜の揺らぎの時間変化に強く依存するため、泡膜の揺らぎの変化から粘弾性の性質の変化を読み取る工夫を施している。また泡膜はミリ秒スケールで時間変化していくために、ゆらぎの自己相関緩和時間から粘弾性情報を抽出するには、それより2桁から3桁程度高速のマイクロ秒の時間分解計測を行う必要がある。この時間スケールで分割された微弱な散乱光強度を補うため、本研究では、ヘテロダイン光干渉信号増強を行うことでこの難点を克服している。

4. 研究成果

(1) 装置開発

図1に開発した装置のブロックダイアグラムを示す。装置は大きく、泡膜の干渉画像イメージング部、試料部、動的散乱検出部からなる。泡膜の二次元イメージングを行うため、光学顕微鏡の対物レンズ下でこれらの観測・測定を行う。また、マイクロ秒スケールでの動的散乱の揺らぎを捉えるため、参照光とのヘテロダイン光干渉による信号増幅を行っている。図2に開発した装置の全体写真を掲載する。幅/奥行ともに50-60センチメートルであり、企業の実験現場への導入も考慮し、デスクトップサイズにおさまるよう光学配置を工夫している。図3（挿入図）に当該装置で観測した泡膜イメージングの経時変化を示す。典型的には、泡膜の直径は1 mm ~1.5 mm 程度にして測定している。100 nm 以上の膜厚のある干渉膜から、100 nm を切り、黒膜が広がりはじめ、最後破泡するまでの全過程を、光学顕微鏡下で追跡できる。動的散乱観測用のレーザー光は、顕微鏡下の任意の泡膜位置に設定できる。

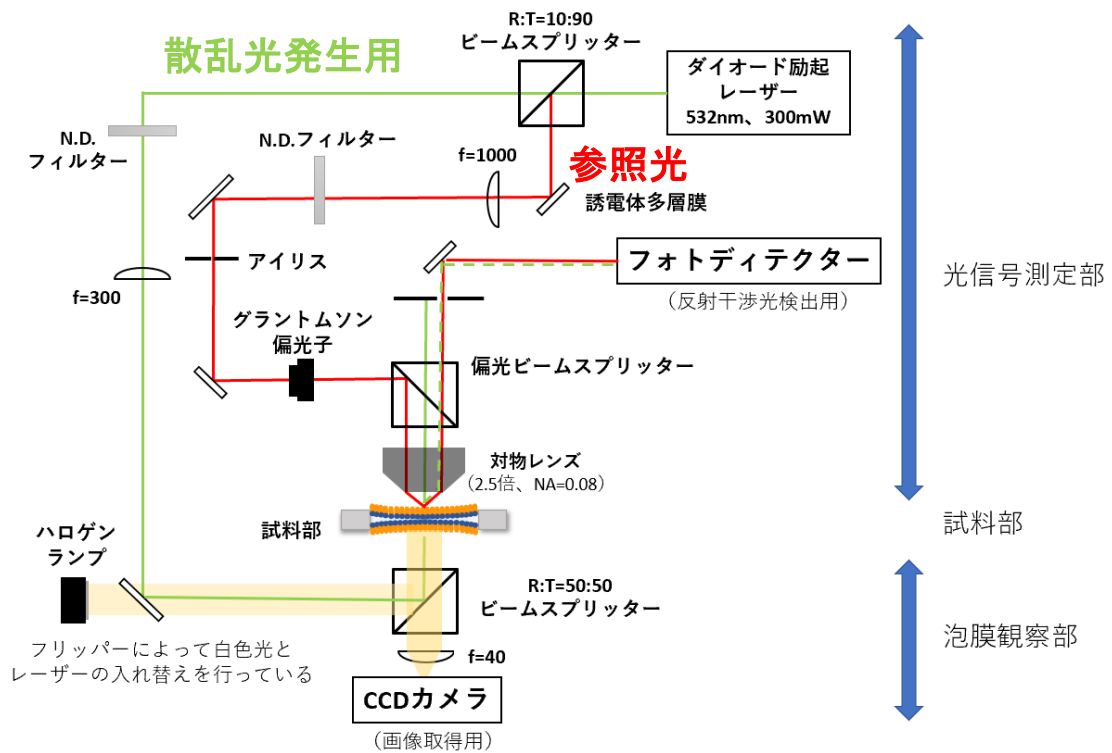


図1 ヘテロダイン光干渉を利用した泡膜の動的光散乱顕微鏡 (ブロックダイアグラム)

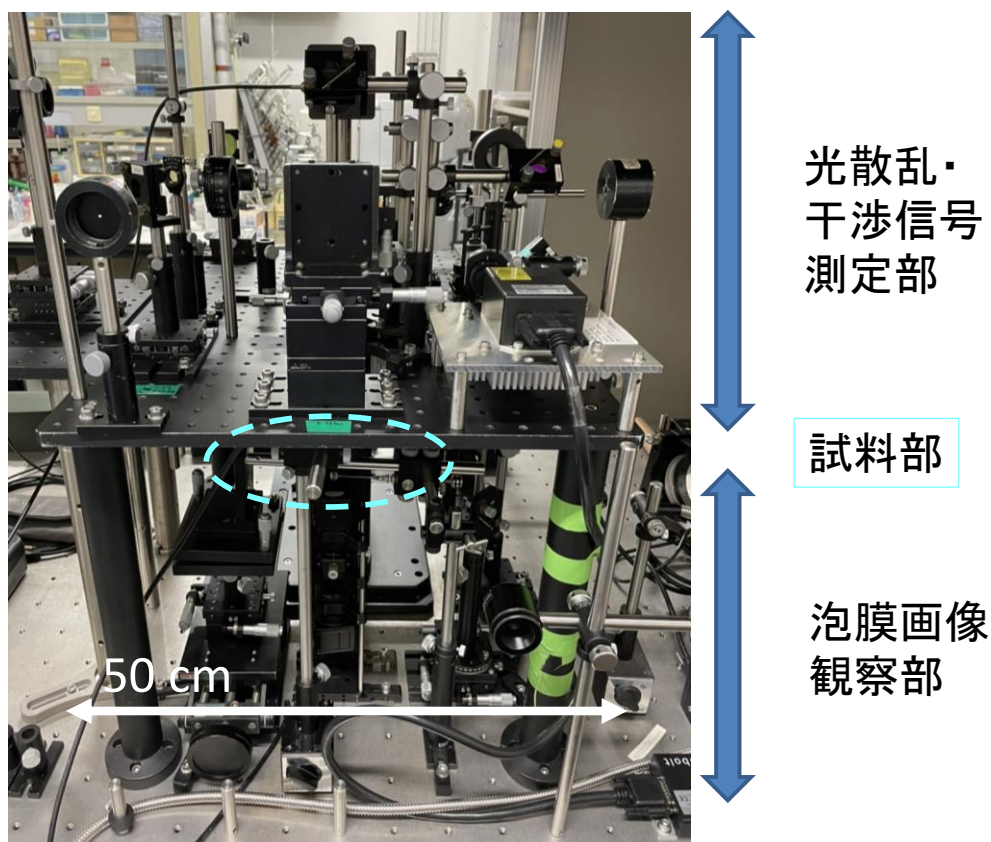


図2 ヘテロダイン光干渉を利用した泡膜の動的光散乱顕微鏡 (全体写真)

(2) 測定結果

ヘテロダイン増幅された泡膜一枚からの動的光散乱信号は、マイクロ秒スケールでデータロガーに記録される。図3に、記録された動的光散乱信号強度の時間変化を示す。泡膜一枚の生成から破泡までの全過程を追跡できる点が特徴である。膜厚が厚いとき、すなわち干渉膜のときは、泡膜上面と下面からの反射散乱光の光干渉によって、信号強度が強弱を振動的に繰り返すが、泡膜の厚みが可視光の波長スケール以下になると、ゆらぎ信号様になり最後、破泡して反射光散乱信号が検出器に届かなくなる。

泡膜の安定性については、どの厚みにおける挙動も重要であるが、まだ膜厚の厚いときは泡膜内部の液体の流体力学的な性質が、膜厚が薄くなって黒膜化する領域では泡膜の脂質膜自体の弾性的性質や脂質分子どうしの流動性が、泡膜の動態の支配的因子となってくる。前者は、光干渉イメージング画像から色味のRGB解析で厚み変化を求められるが、局所粘弾性については情報の抽出が難しい。とりわけ黒膜化が始まり、干渉色が明瞭でなくなってきた場合については、厚み変化も計測誤差が大きくなっていく。干渉膜から黒膜化するところが泡膜の安定性制御にとっても重要であるので、このように、光学顕微鏡で、泡膜の二次元イメージング像を得ながら、動的光散乱を用いて黒膜化から破泡までの全過程をマイクロ秒の時間分解で追跡できるようになった学術的意義は大きいと考えられる。特に泡膜の粘弾性的性質は、泡膜自体のゆらぎに反映されるため、散乱光の時間揺らぎの特性周波数や緩和時間などから、粘弾性的性質を抽出・比較できると考えられる。

(3) 時間自己相関解析

先の項で得られた動的光散乱信号の時間波形を自己相関解析にかけると粘弾性情報を得ることができる。各種解析方法があるが、界面活性剤、水、長鎖アルコールの集合体で形成されるゲルは、初期相関の低下度からその構造の組織化度（弾性的性質）を、相関の緩和時間から流動性（粘性）を評価できる。泡膜の場合、ミリ秒程度の時間スケールで、泡膜のゆらぎが生まれては消え、生まれては消えを繰り返すため、マイクロ秒の時間スケールで動的光散乱光の強度変化を記録することで、ミリ秒の時間スケールで時間自己相関解析を行った。

(4) 泡膜の安定性に対する、添加剤の効果の多次元因子評価

以上、本研究で開発した装置と、解析手法を用いて、実際に、添加剤を各種変化させた際に、泡膜の安定性のどのような因子に働きかけているか、実際の応用を試みた。ここでは泡膜を構成する主界面活性剤としてアニオン性のPOEドデシル硫酸Na(AES)を、泡膜の安定性や使用感の制御に用いられる補助界面活性剤として、カチオン性のラウラミドプロピルジメチルカルボベタイン(betaine)ならびに、主界面活性剤の頭部の静電反発を抑え、密な脂質膜のパッキングを促すドデカノール(dodecanol)を、界面活性剤ではない、高分子の添加剤としてカチオン性のJaguar C-162を選び、添加剤の有無や種類による泡膜の安定性起源を多次元的に評価した(図4)。

図5のZ軸の薄化時間は、泡膜上面と下面からの反射干渉光の位相差の時間変化から求めた。次に、黒膜化した泡膜の揺らぎの時間自己相関波形について、その初期相関の低下度から泡膜の弾性的性質を(X軸)、その緩和時間から粘性的性質を(Y軸)それぞれ見積もった。これらの結果、補助界面活性剤は薄化時間の延長化に、高分子は泡膜の粘性の増加から、それぞれ泡膜の安定性に寄与していることが明らかになった。

(5) 今後の展望

泡膜の安定性の構造的因子を探るため、非弾性散乱である顕微ラマン散乱分光法による界面活性剤—水—添加剤系のスペクトル解析も同時に着手した。ラマン散乱光は極めて微弱なため、まずは、時間的に安定に存在する界面活性剤—水—長鎖アルコール系添加剤からなる α -ゲルを用いて、顕微ラマン計測を行った。その結果、ゲルは均一ではなく、ドメインとマトリクスからなる不均一構造を有していることが判明した。また、これまで構造解析に応用しようと考えていた①OH伸縮振動領域(水分量)、②CH₂の伸縮振動領域(流動性)、③CH₂の変角領域(側方パッキング)はもちろん重要であるが、泡膜系への応用展開を考えた際、界面活性剤が臨界ミセル濃度を超えて添加されているので、より集団的な構造(ミセル等の形成の有無)とそのパッキング具合が、泡膜の粘弾性に直接関与している可能性が示唆された。今後は、顕微ラマン分光の測定波数域を広げ、泡膜の粘弾性や流動性に直結する構造支配因子を引き続き探索していく。

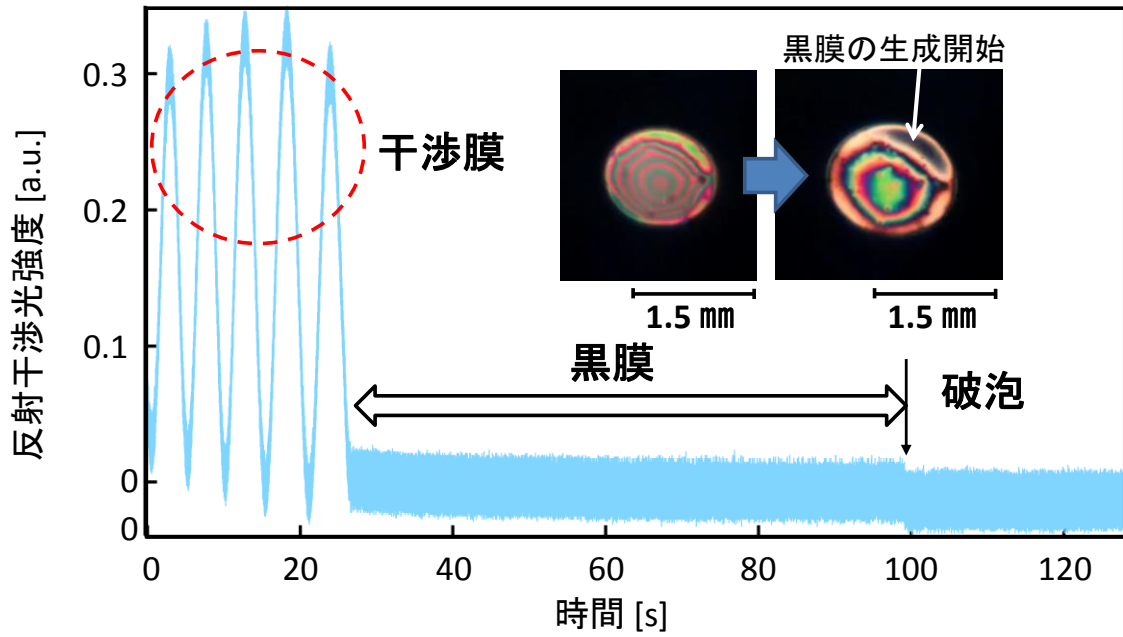


図3 泡膜1枚の生成から破泡までの動的干渉光信号の全時間追跡

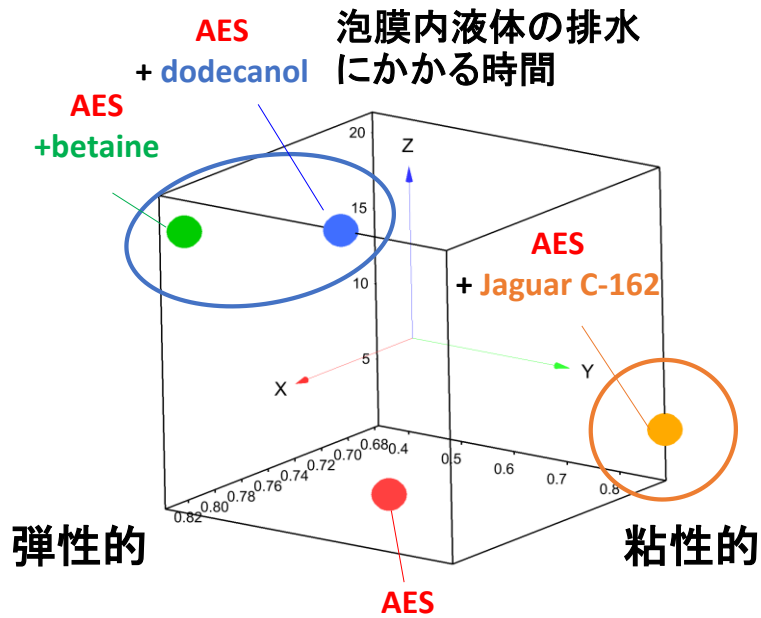


図4 泡膜一枚の薄化時間、弾性的性質、粘性的性質の多次元因子解析

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計0件

〔学会発表〕 計6件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 0件）

1. 発表者名 宮崎 敦史, 一丸 洸太郎, 柴崎 はるな, 浦島 周平, 坂井 隆也, 由井 宏治
2. 発表標題 二鎖型カチオン界面活性剤ベシクルのアルキル配座と成膜挙動
3. 学会等名 第73回コロナイドおよび界面化学討論会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 宮崎 敦史, 柴崎 はるな, 浦島 周平, 坂井 隆也, 由井 宏治
2. 発表標題 二鎖型カチオン界面活性剤がつくる支持二分子膜ドメインの融合挙動: ドメイン内流動性とその拡散係数の計測評価
3. 学会等名 第74回コロナイドおよび界面化学討論会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 齋藤 理沙, 浦島 周平, 長瀬 直也, 占部 峻輔, 宮崎 敦史, 坂井 隆也, 由井 宏治
2. 発表標題 泡膜動態のリアルタイム計測に向けた干渉画像/同時多色蛍光計測を可能とする顕微装置開発
3. 学会等名 第74回コロナイドおよび界面化学討論会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 由井 宏治, 浦島 周平, 一丸 洸太郎, 占部 峻輔, 宮崎 敦史, 坂井 隆也
2. 発表標題 動的ヘテロダイナミック光散乱顕微鏡の開発と泡膜動態・物性のリアルタイム計測(1)装置開発
3. 学会等名 第74回コロナイドおよび界面化学討論会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 占部 峻輔, 一丸 洸太郎, 浦島 周平, 宮崎 敦史, 坂井 隆也, 由井 宏治
2. 発表標題 動的ヘテロダイナミクス散乱顕微鏡の開発と泡膜動態・物性のリアルタイム計測(2)ポリマーによる泡膜の力学的安定性向上メカニズム
3. 学会等名 第74回コロイドおよび界面化学討論会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 田畑 純祐, 浦島 周平, 由井 宏治
2. 発表標題 -ゲルのレオロジー特性を与える分子集合構造起源の探査: 顕微ラマン 散乱分光イメージングによる脂質パッキング不均一性構造の検討
3. 学会等名 第74回コロイドおよび界面化学討論会
4. 発表年 2023年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究 分担 者	浦島 周平 (Urashima Shu-hei) (30733224)	東京理科大学・研究推進機構総合研究院・講師 (32660)	

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------