

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 6 月 27 日現在

機関番号：17102

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2014～2016

課題番号：26400434

研究課題名(和文) 吸着膜相転移をスイッチとして協同的に膜厚転移が起こる泡膜の新しい安定化メカニズム

研究課題名(英文) Thin-Thick Transition of Foam Film Driven by Surface Phase Transition of Cationic Surfactant - Alkane Mixed Adsorbed Film

研究代表者

松原 弘樹 (Matsubara, Hiroki)

九州大学・理学研究院・准教授

研究者番号：00372748

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,800,000円

研究成果の概要(和文)：シャボン玉の膜は、薄い水溶液膜の両側にそれぞれ界面活性剤が吸着してできている。専門的にはこのシャボン玉膜を泡膜と呼ぶ。泡膜は熱力学的には不安定で最終的には壊れてしまうが、例えば、界面活性剤の親水基が帯電していると、水溶液膜を挟んで電荷を帯びた吸着膜が反発しあうことによって、泡膜は長時間安定になる。本研究では、陽イオン界面活性剤の吸着膜に同程度の長さのアルカン分子を加えて混合吸着膜を作り、この混合吸着膜が二次元液体から二次元固体状態に相転移にすることを利用して、泡膜の安定性を不連続に切り替えることのできる新規な材料を開発した。

研究成果の概要(英文)：A basic unit of foam is a thin aqueous film stabilized by surfactant adsorbed films and, in order to prevent foam film from rupturing, some sort of repulsion across the foam film is required. The metastable foam film stabilized by electrical double layer repulsion between adsorbed films is called a common black film (CBF). One of the unique features of CBFs is the thinning transition to a Newton black film (NBF) in which the electrical repulsion is diminished by added electrolyte, and the overlap of the hydration shells of surfactant head groups stabilized the foam film. In this work, we demonstrated that the first example of the temperature-driven thinning transition between different-thickness CBFs. The phase transition of the surfactant-alkane mixed adsorbed film was used for this purpose. Similar procedure was also applied to stabilize OW emulsions.

研究分野：界面科学

キーワード：界面活性剤 吸着膜相転移 泡膜の安定性 電気二重層

## 1. 研究開始当初の背景

泡の安定性をその基本構成要素である薄い水溶液薄膜（泡膜）中で働く表面間力の和（分離圧）として理解するアプローチは理論的にはシェルドコによって 1960 年代に提唱され [1]、実験的にはエグゼロパらにより薄膜圧バランス法としてその研究方法が確立された [2]。しかしながら、このような泡膜の研究はシェルドコ-トシェブ-エグゼロパと続くブルガリア学派にほぼ独占されており、日本は勿論、欧米でも数えるほどしか研究例が無い。これは実験装置の主要な部分が自作によるものであり、その操作に習熟するために彼らの指導を仰ぐ必要があることに大きな原因がある。したがって、泡の安定性は実用面での重要性から活発に研究されているにもかかわらず、その多くがいかに泡を安定、あるいは不安定にするかということを中心に、界面活性剤や添加物の濃度、種類、あるいはその配合をどうするかという応用のための網羅的研究に終始している状況が長く続いていた。

## 2. 研究の目的

界面活性剤の吸着膜には、三次元の気体、液体、固体に対応する三つの膜状態、気体膜、膨張膜、凝縮膜が存在する。本研究では申請者が初めて見出した陽イオン性界面活性剤の凝縮膜を、泡膜を構成する上下の吸着膜、特にその電気二重層の対イオン分布を制御するスイッチとして用い、泡膜の膜厚が吸着膜相転移に誘起されて温度で可逆的に変化する、従来とは原理的に異なる泡の安定化方法を提案し、そのメカニズムを分離圧の測定と全反射 XAFS 法を使って解明することを目的とした。

## 3. 研究の方法

(1) 平成 26 年度はブルガリア ソフィア大学プラチカノフ教授の紹介で、現在実際に使用されている薄膜圧バランス測定装置を見学してもらい、頂いた情報をもとに薄膜圧バランス測定を九州大学に導入した。平成 27 年度以降は、研究留学時に薄膜圧バランス測定の実験がある福岡女子大学 池田宜弘教授にも適宜、測定装置の作成に関してアドバイスを頂き、文献値を参照しながら、薄膜圧バランス測定装置のキャリブレーションを行った。

(2) (1) で作成した装置を用いて、陽イオン界面活性剤と直鎖アルカンからなる混合吸着膜で泡膜を作成し、混合吸着膜がそれぞれ膨張膜と凝縮膜を形成する温度で、分離圧を膜厚の関数として測定し、吸着膜相転移が泡膜の安定性に与える影響を検討した。

(3) (1)、(2) に並行して、高エネルギー加速器研究機構 (BL-7C) にて界面活性剤の対

イオン ( $\text{Br}^-$ ) をターゲットに全反射 XAFS 測定を行った。Stern 層に存在する対イオンと拡散二重層に存在する対イオンは水和状態が異なることを利用して電気二重層の構造を評価し、対イオン分布が吸着膜相転移でどう変化するか、またそれが分離圧にはどう影響するかを検討、吸着膜相転移と泡膜の安定化メカニズムの相関を考察した。

## 4. 研究成果

(1) 本研究で作成した薄膜圧バランス測定装置の概略を図 1 に示す。測定を中心部は多孔質ディスクに直径 1mm ほどの穴を開けたフィルムホルダーで、ここに実際の泡膜の基本構成要素である泡膜を作成する。測定セル A は圧力ポンプと繋がっており、ポンプを押すことによってセル内部の圧力  $P_g$  を操作できるようになっている。フィルムホルダー B に接続されたガラス管は大気圧  $P_a$  に通じている。差圧計によって測定された  $P_g$  と  $P_a$  の差が分離圧  $\pi$  に等しいので、倒立顕微鏡によって測定セルの底面から泡膜に単色光を照射し、その反射光の強度から泡膜の膜厚を同時に測定することによって分離圧-膜厚曲線を描くことができる。

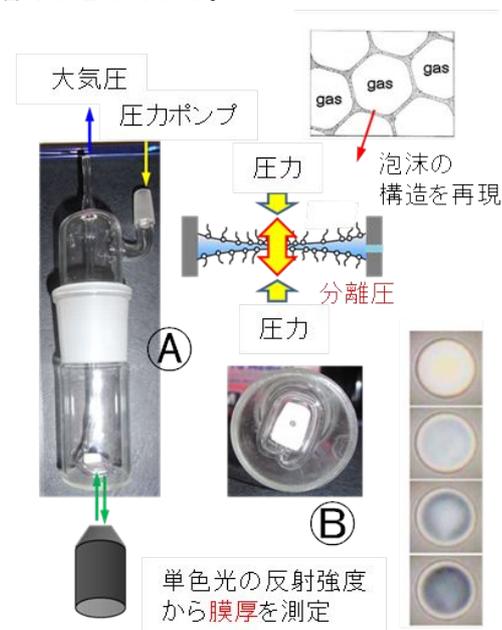


図 1. 薄膜圧バランス測定装置の概略図

測定セルは、ガラス面からの反射光が計測部に入らないよう底面に約  $15^\circ$  の角度をつけており、フィルムホルダーにはポアサイズ  $10 \sim 20 \mu\text{m}$  の多孔質ディスクを用いている。以上のような測定条件を用いることで、複数の研究グループによって報告されている臭化テトラデシルトリメチルアンモニウム水溶液の分離圧-膜厚曲線を正確に再現することができた [3]。

(2) 一般に洗浄など泡沫系の応用でよく用いられるイオン性の界面活性剤は、気液界面

に吸着した界面活性剤の親水基が面内で静電反発を起こすため一般に凝縮膜を作ることができない。本研究では、界面活性剤と同程度の鎖長をもつ直鎖アルカンが混合した吸着膜では、界面活性剤イオン間の距離を膨張膜程度に保ったまま炭化水素鎖密度が高くなることに注目して、温度の低下にともなって混合凝縮膜を形成する現象を泡膜の安定性制御に応用した。

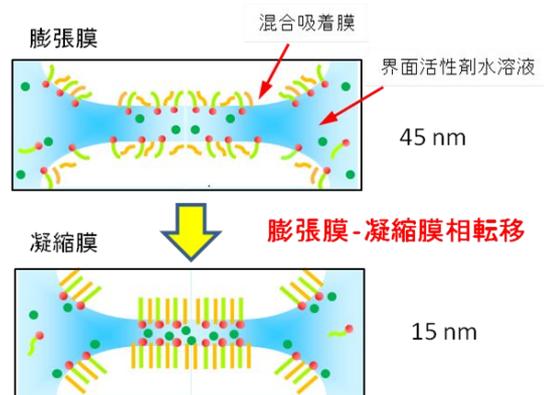
界面活性剤には臭化ヘキサデシルトリメチルアンモニウムと塩化ヘキサデシルトリメチルアンモニウムを、直鎖アルカンにはテトラデカンとヘキサデカンを用いた。フィルムホルダーを界面活性剤水溶液に浸し、泡膜を形成したのち、測定セル内にアルカンを少量加え、蒸気相から泡膜表面にアルカン分子を吸着させて混合吸着膜を作る。膨張膜を形成する温度領域では泡膜の膜厚は 50 nm 程度であり、アルカンを加えずに作成した泡膜とほぼ同じ膜厚であったが、温度を下げ、混合吸着膜が凝縮膜に相転移すると膜厚は不連続に薄くなることが分かった。凝縮膜状態では泡膜の厚さはおよそ 15 nm であった。

このような膜厚領域においては、泡膜を構成する二枚の界面活性剤吸着膜が、水溶液相を挟んで静電的に反発することで泡膜が安定化される。したがって、既存の研究には、静電斥力を電解質を添加することによって遮蔽することで泡膜の安定性制御を行うものが多い。しかし、今回見出した膜厚転移と同程度の膜厚変化には 100 ~ 150 mM の電解質濃度が必要となるため、吸着膜相転移が泡膜の安定性に与える影響は極めて大きいと結論することができる。同様の結論は、測定によって得られた分離圧 - 膜厚曲線を DLVO 理論を用いて解析した結果、吸着膜相転移温度を境に静電斥力が大きく減少していることから裏付けられた [4]。

(3) 4-(2)の研究によって示唆された吸着膜相転移と連動して泡膜中で働く静電斥力が減少するというアイデアを、より詳細に研究するため、界面活性剤水溶液表面で臭化物イオンをターゲットにして全反射 XAFS 測定を行った。イオン性界面活性剤吸着膜のような帯電した表面の直下には反対符号のイオン（対イオン）が濃縮された電気二重層と呼ばれる構造が形成される。電気二重層中での対イオン分布は、帯電表面に強く固定された Stern 層とその外側で弱く表面に固定された拡散層に分けることができる。本研究では、全反射 XAFS 測定では対イオンの水和状態の違いによってこれら二つの対イオン状態の量的な関係を明らかにできることを使って、対イオン分布と吸着膜相転移の関係を調べた。

臭化ヘキサデシルトリメチルアンモニウムとヘキサデカンの混合吸着膜について測定したところ、膨張膜状態では対イオン分布が Stern 層 60%、拡散層 40%であったのに対

し、凝縮膜では Stern 層 80%、拡散層 20%となっていた。このことから吸着膜相転移によって吸着膜内での界面活性剤イオンの流動性が低下し、対イオンがより遮蔽効果の高い Stern 層に多く分布するようになることで、泡膜内で電気二重層斥力が減少し、吸着膜相転移と協同的に泡膜の膜厚転移が起こること



が示された。

図 2 . 本研究の成果の概要

本研究の成果の概要を図 2 に示した。本研究では、報告者らが初めて見出した陽イオン界面活性剤 アルカン混合吸着膜の膨張膜 - 凝縮膜相転移を、泡膜を構成する上下の吸着膜の性質、特に電気二重層中での対イオン分布を制御するスイッチとして用いることで、泡膜の膜厚が吸着膜相転移にともなって不連続に変化する、従来とは原理的に異なる膜厚転移を見出した。また、温度という外部変数によって不連続、かつ可逆的に膜厚転移を起こすことができる点で、この研究成果は大変重要であり、報告者らは現在アルカン - 水界面の陽イオン界面活性剤吸着膜で起こる同様の相転移を使って、より実用性の高い乳化粒子の安定性制御の問題へ研究を展開している。

#### <引用文献>

- A. Scheludko, *Adv. Colloid Interface Sci.*, 1967, 1, 391.
- D. Exerowa et al., *Colloids and Surfaces B*, 1997, 8, 133.
- T. Funatsu, Thesis of Master, Kyushu University, 2016.
- T. Umezaki, Thesis of Bachelor, Kyushu University, 2017.

#### 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 11 件)

- Y. Tokiwa, K. Ibi, T. Toyomasu, H. Sakamoto, T. Takiue, N. Ikeda, M. Aratono, H. Matsubara, A competitive relationship between wetting of oil lens and condensed film formation of fluorinated alkanol at the

air-water interface, *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 2016, 13, 734-747. DOI: 10.1504/IJNT.2016.080355

Y. Tokiwa, H. Sakamoto, T. Takiue, M. Aratono, H. Matsubara, Effect of Alkane Chain Length and Counterion on the Freezing Transition of Cationic Surfactant Adsorbed Film at Alkane Mixture-Water Interfaces, *J. Phys. Chem. B*, 2015, 119, 6235-6241. DOI: 10.1021/acs.jpcc.5b02448

P. Govnid, B.M. Law, K. Ibi, B. Ushijima, F. Bret, M. Aratono, H. Matsubara, Liquid droplet coalescence and fragmentation at the aqueous-air surface, *Langmuir*, 2015, 31, 132-139. DOI: 10.1021/la502163e

K. Mitani, Y. Imai, T. Ina, K. Nitta, H. Tanida, T. Uruga, H. Matsubara, M. Aratono, T. Takiue, Effect of Hydrophobic Chain Structure on Phase Transition and Domain Formation of Hybrid Alcohol Films Adsorbed at the Hexane/Water Interface, *J. Phys. Chem. B*, 2015, 482, 12436-12345. DOI: 10.1021/acs.jpcc.5b07632

S. Hiraki, T. Goto, T. Ina, K. Nitta, H. Tanida, T. Uruga, H. Matsubara, M. Aratono, T. Takiue, Adsorbed Film of n-Tetradecyl phosphocholine at the Tetradecane/Water Interface Studied by Interfacial Tensiometry and X-ray Reflection, *Colloids Surf. A*, 2015, 482, 454-463. DOI: 10.1016/j.colsurfa.2015.06.033

H. Matsubara, B. Ushijima, B.M. Law, T. Takiue, M. Aratono, Line tension of alkane lenses on aqueous surfactant solutions at phase transitions of coexisting interfaces, *Adv. Colloid Interface Sci.*, 2014, 206, 186-194. DOI: 10.1016/j.cis.2013.07.001

R. Fukuhara, H. Tanida, K. Nitta, T. Uruga, H. Matsubara, M. Aratono, T. Takiue, Effect of molecular orientation on monolayer and multilayer formations of fluorocarbon alcohol and fluorocarbon- $\alpha,\omega$ -diol Mixture at the hexane/water Interface, *J. Phys. Chem. B*, 2014, 118, 12451-12461. DOI: 10.1021/jp507049z

R. Kaur, S. Gupta, S.K. Mehta, Y. Imai, T. Takiue, H. Matsubara, M. Aratono, Probing the self-aggregation behavior and counterion distribution of a copper surfactant complex, *New Journal of Chemistry*, 2014, 38, 3925-3932. DOI: 10.1039/c4nj00620h

H. Takumi, Y. Imai, H. Matsubara, T. Takiue, M. Aratono, Miscibility of imidazolium and pyridinium ionic liquids including  $\text{BF}_4^-$  at the air/water interface, *Colloids Surf. A*, 2014, 441, 59-65. DOI: 10.1016/j.colsurfa.2013.08.064

T. Takiue, M. Shimasaki, M. Tsuura, H. Sakamoto, H. Matsubara, M. Aratono, Surface Freezing and Molecular Miscibility

of Binary Alkane-Alkane and Fluoroalkane-Alkane Liquid Mixtures, *J. Phys. Chem. B*, 2014, 118, 1519-1526. DOI: 10.1021/jp406431m

H. H. Li, T. Takiue, H. Matsubara, M. Aratono, Thermodynamic study on the interaction of imidazolium salts and POE-type nonionic surfactant in the adsorbed film, *Colloid Polym. Sci.*, 2014, 292, 1209-1215. DOI: 10.1007/s00396-014-3172-5

[学会発表](計 19件)

H. Matsubara, Unique Colloidal Systems from Simple Components -Utilization of 2D Phase Transition-, IRTG 1524 colloquium on Self-Assembled Soft-Matter Nanostructures at Interfaces, 2017, March 21, Berlin, Germany

松原弘樹、シンプルな構成要素から誘起される複雑・多様な界面現象～吸着膜相転移の視点から～、広島大学大学院総合科学研究科セミナー、2016年11月18日、広島県東広島市

今井洋輔(他)、陽イオン界面活性剤 - アルカン混合吸着膜の対イオン結合度に吸着膜の相転移と表面電荷密度が及ぼす影響、第66回コロイドおよび界面化学討論会、2016年9月23日、北海道旭川市

H. Matsubara et al., Stability control of OW emulsion by surface phase transition, 第66回コロイドおよび界面化学討論会、2016年9月23日、北海道旭川市

藤田大助(他)、界面活性剤混合吸着膜の組成と分子間相互作用が泡膜の物性に与える影響、第66回コロイドおよび界面化学討論会、2016年9月24日、北海道旭川市

益永章裕(他)、油/水界面における陽イオン界面活性剤 - 長鎖アルコール混合系の凝縮膜形成、第66回コロイドおよび界面化学討論会、2016年9月24日、北海道旭川市

松原弘樹(他)、陽イオン界面活性剤 - アルカン混合吸着膜の相転移に誘起される泡膜の膜厚転移、日本物理学会秋季年会、2016年9月13日、石川県金沢市

松原弘樹、構造制御された吸着膜の相互作用の研究から泡・エマルションの安定性の問題へ、花王和歌山研究所セミナー、2015年12月21日、和歌山県和歌山市

松原弘樹(他)、吸着膜の状態と濡れ転移の相関から線張力を理解する、第65回コロイドおよび界面化学討論会、2015年9月12日、鹿児島県鹿児島市

常盤祐平(他)、陽イオン界面活性剤 - アルカン混合吸着膜の相転移とその乳化系への影響、第65回コロイドおよび界面化学討論会、2015年9月12日、鹿児島県鹿児島市

秦雄亮(他) 陽イオン界面活性剤 - 非イオン界面活性剤混合吸着膜により形成された泡膜中における対イオン結合度の調整機構、第 65 回コロイドおよび界面化学討論会、2015 年 9 月 12 日、鹿児島県鹿児島市

船津光子(他) 薄膜圧バランス法による泡膜の分離圧等温線の測定、第 65 回コロイドおよび界面化学討論会、2015 年 9 月 12 日、鹿児島県鹿児島市

益永章裕(他) 陽イオン界面活性剤混合吸着膜の組成が油/水界面における凝縮膜形成に与える効果、第 65 回コロイドおよび界面化学討論会、2015 年 9 月 12 日、鹿児島県鹿児島市

A. Masunaga et al., Formation of Condensed Film Composed of Cationic Surfactant and Long Chain Alcohol at Oil-Water Interface, The 4th International Kyushu Colloid Colloquium, 2016, Sep. 28, Fukuoka, Japan

H. Matsubara et al., Regulation of Counterion Binding in the Foam Films Stabilized by Cationic-Nonionic Surfactant Mixed Adsorbed Films, International Conference of Colloids and Interface Science, 2015, July 23, Taipei, Taiwan

Y. Tokiwa et al., A competitive relationship between wetting of oil lens and condensed film formation of fluorinated alkanol at the air-water interface, EMN Meeting on Droplets, 2015, May 8, Phuket, Thailand

H. Matsubara, Effect of phase transition of surfactant adsorbed films on the stability of foam and emulsion systems, EMN Meeting on Droplets, 2015, May 8, Phuket, Thailand

秦雄亮(他) 陽イオン - 非イオン界面活性剤混合系の吸着膜組成と泡膜の安定性に関する研究、第 65 回コロイドおよび界面化学討論会、2014 年 9 月 5 日

松原弘樹(他) 陽イオン界面活性剤 - アルカン混合吸着膜の相転移に誘起される泡膜の膜厚転移、第 65 回コロイドおよび界面化学討論会、2014 年 9 月 5 日

〔図書〕(計 2 件)

今井洋輔、瀧上隆智、松原弘樹、荒殿 誠、オレオサイエンス、ソフト界面吸着膜の対イオン分布と膜構造、2015 年、289-296.

H. Matsubara, M. Aratono, Impact of Line Tension on Colloidal Systems, in Encyclopedia of Biocolloid and Biointerfacial Science, Ed. by H. Ohshima, John Wiley & Sons, 2016, 628-641.

〔産業財産権〕

出願状況(計 0 件)

取得状況(計 0 件)

〔その他〕

<http://www.scc.kyushu-u.ac.jp/Bukka/phy4j.html> (研究室)

[http://www.sci.kyushu-u.ac.jp/e/departments/chem/labo/phys\\_interface.html](http://www.sci.kyushu-u.ac.jp/e/departments/chem/labo/phys_interface.html) (理学部)

6. 研究組織

(1) 研究代表者

松原弘樹 (MATSUBARA, Hiroki)

九州大学大学院理学研究院・准教授

研究者番号：00372748

(2) 研究協力者

池田宜弘 (IKEDA, Norihiro)

福岡女子大学国際文理学部・教授

研究者番号：30211030