

令和 3 年 6 月 11 日現在

機関番号：17102

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2017～2020

課題番号：17K05837

研究課題名(和文) ミリ秒～マイクロ秒領域でのソフト界面吸着膜の緩和過程の研究

研究課題名(英文) Relaxation process of of milisecond to microseconds region of adsorbed films

研究代表者

荒殿 誠 (Aratono, Makoto)

九州大学・理学研究院・特任教授

研究者番号：20175970

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,700,000円

研究成果の概要(和文)：電気毛管波(ECW)法ではリン脂質であるDC6PCとDC8PC混合水溶液の表面吸着膜の粘弾性を測定した。表面で形成されているジグザク構造の緩和特性はミリ秒単位であると結論した。表面準弾性光散乱(SQELS)法では、ポリエチレングリコールモノアルキルエーテル(CiEj)系列の水/空気に形成される表面吸着膜を実験対象とした。疎水基鎖長*i*を8および10に固定して、親水基鎖長*j*を1～6に変化させた。拡張弾性は吸着量の増加とともに急激に増加するが、低吸着量領域においては、ギブズ弾性よりも小さく、吸着量の高い領域では、拡張弾性がギブズ弾性よりも小さいことが明らかになった。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究成果のように、申請者自らの界面吸着の熱力学的手法(界面熱力学量や相図などによるマクロ描像)と構造科学的手法(界面全反射XAFS法や界面X線反射率法などによるミクロ描像)の研究成果とSQELS法やECW法による緩和過程の研究とを融合している研究グループは少ない。今回の研究により、ソフト界面の時空階層構造(ミリ秒～マイクロ秒の界面時間構造と、マクロ～ミクロの界面空間構造)を複合的かつ系統的に展開でき、その学術的意義は大きい。

研究成果の概要(英文)：The electro capillary wave method was applied to the adsorbed films of the dihexanoylphosphatidylcholine(DC6PC) and dioctanoylphosphatidylcholine (DC8PC) mixtures and the viscoelasticity was evaluated. The relaxation characteristic frequency of the zigzag structure at the surface was estimated to be order of milliseconds.

Surface quasi elastic light scattering method was applied to the adsorbed films at the aqueous solutions of a series of polyethylenglycol monoalkyl ether (CiEj)/air interface, where *i* was fixed at 8 and 10 and *j* was changed from 1 to 6. The elasticity was steeply increased with increasing the surface concentration: it was smaller than the Gibbs elasticity at a lower surface concentration but larger at a higher surface concentration. The Lucassen-van den Tempel model did not trace the experimental results.

研究分野：界面物理化学

キーワード：表面吸着 表面粘弾性 表面光散乱 界面吸着

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

水溶液表面や水/油などのソフト界面では、界面活性剤や高分子の拡散・吸着・脱着、吸着した分子の再配向による構造変化、界面活性剤対イオンの電気二重層中での再分布、さらには吸着分子の溶媒和や脱溶媒和など、多様な種類のまた広い周波数領域にわたる緩和過程がある。これらは、エマルションや泡などのコロイド系の安定性、固体面の濡れ性やコーティング性能など極めて多くの科学技術の成否を左右するので、表面粘弾性という物理量を通して研究が行われてきたが、その殆どは振動液滴などによる遅い緩和(～Hzすなわち秒レベル)である。しかしながら上述の界面科学技術の成否を支配する緩和過程の多くは、ミリ秒～マイクロ秒領域の速いものであり、本申請の電気毛管波法(1Hz～1kHz)と表面張力波法(1kHz～1000kHz)という2種類の表面光散乱法による表面粘弾性の研究が必須である。

そこで、基盤研究(B)(課題番号21350078)において、設計製作した表面準弾性光散乱法(Surface Quasi Elastic Light Scattering法、以下SQELS法)の装置でミリ秒～マイクロ秒領域の緩和過程の研究を、また電気毛管波法(Electro Capillary Wave法、以下ECW法)で秒～ミリ秒の緩和過程の研究を進め、秒～ミリ秒～マイクロ秒領域にわたるソフト界面での緩和過程の物理化学的研究を推進することとした。

申請者らは、界面吸着の熱力学的手法(界面熱力学量や相図などによるマクロ描像)と構造科学的手法(界面全反射XAFS法や界面X線反射率法などによるミクロ描像)の研究成果を数多く報告しているが、これらをSQELS法やECW法による緩和過程の研究と融合し、ソフト界面の時空階層構造(ミリ秒～マイクロ秒の界面時間構造と、マクロ～ミクロの界面空間構造)を複合的かつ系統的に展開する。

2. 研究の目的

水溶液表面や水/油などのソフト界面におけるミリ秒～マイクロ秒領域(Hz～kHz領域)の緩和過程は、その測定手法が極めて限定的であるために研究が進んでいない。本申請では、水溶液表面や水/油などのソフト界面を対象に、電気毛管波法(1Hz～1kHz)と我々が構築した表面張力波法(1kHz～1000Hz)という2種類の表面光散乱法を駆使して、[1]吸着した分子の再配向による構造変化、[2]界面活性剤対イオンの電気二重層での再分布、[3]吸着分子の溶媒和・脱溶媒和などの緩和過程やその機構を、動的表面粘弾性挙動を通して解明することとした。

3. 研究の方法

電気毛管波法では、100Hz～1kHzのAC電流を溶液表面に印加した際に水溶液と空気の誘電率差で誘起される表面波の減衰挙動を観測し、分散方程式を適用して粘弾性を求める手法を採用した。表面張力波法(1kHz～100kHz)では、水溶液表面に入射したレーザー光が表面のリブロン波でドッ

ブラーシフトして散乱する波を観測し、分散方程式を適用して粘弾性を算出する手法を採用した。粘弾性の結果とこれまで得られている平衡系での平均界面物性・構造との相関や理論モデルの検証を行った。

4．研究成果

電気毛管波（ECW）法では、dihexanoylphosphatidylcholine(DC6PC)と dioctanoylphosphatidylcholine(DC8PC)混合水溶液の表面吸着膜の粘弾性を測定した。表面張力の測定から得られる吸着膜組成と吸着の剰余エネルギーから、親水部の静電相互作用と疎水基鎖長のマッチングによってジグザク構造ができることを明らかにした。ECW法ではこのジグザク構造の緩和特性を検討した。印加するAC電流の周波数をスキャンして粘弾性を周波数の関数として測定した結果、吸着膜組成に依存して0.2~1kHz程度の範囲で、弾性は変曲点をまた粘性は極大を示した。理論的考察から、このジグザク構造の特性周波数から、ジグザク構造の緩和特性はミリ秒単位であると結論した。40kHzでの表面準弾性光散乱（SQELS）法では、緩和特性等は観測されなかったことも、このECWの結果を支持する証拠の一つである。

表面準弾性光散乱（SQELS）法では、polyethyleneglycol monoalkyl ether (CiEj)系列の水/空気に形成される表面吸着膜を実験対象とした。先の研究で用いた陽イオン界面活性剤の表面吸着の場合には、対イオンの水和が緩和を支配する主要な要素であった。今回のCiEj系列の場合には、ポリオキシエチレングループからなる親水基頭部の長さとおよび大きさ、また親水基頭部の排除体積相互作用と疎水基間ファンデアワールス相互作用のバランスが緩和を左右する重要な要素であるとの考えに立って、疎水基鎖長*i*を8および10に固定して、親水基鎖長*j*を1~6に変化させることにした。特に低い吸着量領域でのSQELS法から求めた動的弾性率と表面張力測定から求めた静的弾性率（いわゆるGibbs弾性）の大小関係から、緩和特性を明らかにした。

拡張粘弾性の非イオン界面活性剤の吸着量依存性に関しては、二つの特徴的な挙動が観測された。298.15Kで測定された拡張粘弾性 ν vs 吸着量の曲線では、全てのCiEjに対して拡張弾性は吸着量の増加とともに急激に増加するが、低吸着量領域においては、ギブズ弾性よりも小さいという共通点が見られた。C8E5, C10E5, C12E5系では、測定エラーを考慮しても、これらの実験値はLucassen-van den Tempelモデルでは説明できないことが明らかになった。これは動的運動すなわち表面張力波による摂動によって、局所的な表面張力の変化がおきており、それが平衡表面張力値からのずれを引き起こしていることを表していると考えた。

一方吸着量の高い領域では、拡張弾性がギブズ弾性よりも小さいことが明らかになった。一般に親水基周囲の水和構造のひずみの速度は、エチレンオキシド基への水和やあるいはそこからの脱水和は水分子の拡散を伴うが、その際の水分子の拡散の速度よりも速いと思われる。したがって、低い吸着量では水和構造のひずみが緩和を支配し、一方で高い吸着量領域では水の拡散が緩和を支配していると考えられる。低い吸着量では、脱水和が起きることによってGibbs弾性は拡張弾性よりも低くなり、一方で高い吸着量では水和圏のひずみによってGibbs弾性は拡張弾性よりも高くなると結論した。

当初は、イオン性界面活性剤の拡張粘弾性、非イオン界面活性剤の拡張粘弾性の測定・解析・

考察の後に、Raversa らによって示唆されている「吸着の拡散律速理論を用いたモデル計算によれば、表面緩和過程に特徴的な周波数で動的表面弾性は変曲点を、同時に動的表面粘性は極大を持つこと(2005)」を検証予定であったが、イオン性および非イオン性界面活性剤のいずれにおいても、Lucassen-van den Tempel モデルが成立しないことが明らかになったので、この理由を明らかにすることが今後の課題である。CiEj 系列に関しては、水/空気界面張力の温度依存性とその熱力学解析によって、吸着のエントロピーの温度依存性は、イオン性界面活性剤のそれと逆の依存性を示し、温度の上昇によって親水基周囲は脱水和することが示されている。したがって、親水基の水和が緩和を支配する主な要因であるならば、緩和過程の温度依存性の測定や CiEj 系列以外の非イオン性界面活性剤の拡張粘弾性を測定・解析から、Lucassen-van den Tempel モデルが成立しない理由に迫ることができると考える。また、これらの考察は、吸着膜とその直下のサブ吸着領域の交換と吸着・脱着のエネルギー障壁を取り入れた新しい理論モデルの提唱にもつながる。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計7件（うち査読付論文 7件/うち国際共著 1件/うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Matsubara H., Chida K., Yoshimura M., Aratono M., Ikeda N.	4. 巻 582
2. 論文標題 Common black film stability and synergetic adsorption in ionic-nonionic mixed surfactant systems	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects	6. 最初と最後の頁 123932 ~ 123932
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.colsurfa.2019.123932	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Matsubara, H. Aratono, M.	4. 巻 35
2. 論文標題 Unique Interfacial Phenomena on Macroscopic and Colloidal Scales Induced by Two-Dimensional Phase Transitions	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 LANGMUIR	6. 最初と最後の頁 1989-2001
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.langmuir.8b01203	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Matsubara Hiroki, Aratono Makoto	4. 巻 35
2. 論文標題 Unique Interfacial Phenomena on Macroscopic and Colloidal Scales Induced by Two-Dimensional Phase Transitions	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Langmuir	6. 最初と最後の頁 1989 ~ 2001
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.langmuir.8b01203	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Ueno Shusaku, Takajo Yuichi, Ikeda Shunsuke, Takemoto Ryo, Imai Yosuke, Takiue Takanori, Matsubara Hiroki, Aratono Makoto	4. 巻 296
2. 論文標題 Surface dilational viscoelasticity of aqueous surfactant solutions by surface quasi-elastic light scattering	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Colloid and Polymer Science	6. 最初と最後の頁 781 ~ 798
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1007/s00396-018-4297-8	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Imai Yosuke, Tokiwa Yuhei, Ueno Shusaku, Tanida Hajime, Watanabe Iwao, Matsubara Hiroki, Takiue Takanori, Aratono Makoto	4. 巻 91
2. 論文標題 Effect of the Headgroup Structure on Counterion Binding in Adsorbed Surfactant Films Investigated by Total Reflection X-ray Absorption Fine Structure Spectroscopy	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Bulletin of the Chemical Society of Japan	6. 最初と最後の頁 1487 ~ 1494
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1246/bcsj.20180167	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Tokiwa Yuhei, Sakamoto Hiromu, Takiue Takanori, Aratono Makoto, Matsubara Hiroki, Bain Colin D.	4. 巻 34
2. 論文標題 Effect of Surface Freezing on Stability of Oil-in-Water Emulsions	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Langmuir	6. 最初と最後の頁 6205 ~ 6209
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.langmuir.8b01088	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する

1. 著者名 Matsubara, H., Umezaki, T., Funatsu, T., Tanaka, H., Ikeda, N., Aratono, M.	4. 巻 282
2. 論文標題 Thinning and thickening transitions of foam film induced by 2D liquid-solid phase transitions in the surfactant-alkane mixed adsorbed films	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Advances in Colloid and Interface Science	6. 最初と最後の頁 102206-102213
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.cis.2020.102206	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計2件 (うち招待講演 2件 / うち国際学会 0件)

1. 発表者名 荒殿 誠
2. 発表標題 ソフト界面吸着 ~ マクロからミクロへ、静から動へ、面から線へ ~
3. 学会等名 第68回コロナおよび界面化学討論会 (招待講演)
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 荒殿 誠
2. 発表標題 ソフト界面膜の研究展開 ~マクロからミクロへ、静から動へ、面から線へ~
3. 学会等名 日本膜学会第43年会 (招待講演)
4. 発表年 2021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
---------------------------	-----------------------	----

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
---------	---------