

界面活性剤水溶液表面でのアルカンレンズの線張力

九州大学大学院理学研究院化学部門 松原弘樹、荒殿 誠

東京理科大学薬学部生命創薬学科 高田陽一

水溶液表面での油滴（レンズ）の状態は、完全濡れと非濡れの二つの分類に基づいて議論される場合が殆どである（図 1A）。しかしながら、レンズとナノスケールの薄膜が共存してもよいことが理論的に指摘され、¹⁾ また実験的にも、界面活性剤吸着膜の気体膜 - 膨張膜相転移（図 1B）に誘起されて非濡れ - 薄膜転移がおこることを、筆者らの研究室が見出した（図 1C、D）。²⁾ この薄膜は、室温付近では界面活性剤と油が液体に近い状態で混合した混合膨張薄膜の状態（G）にあるが、降温すると固体に近い薄膜状態（混合凝縮薄膜:S 図 1E）に一次転移することも筆者らによって最近報告された。^{3, 4)}

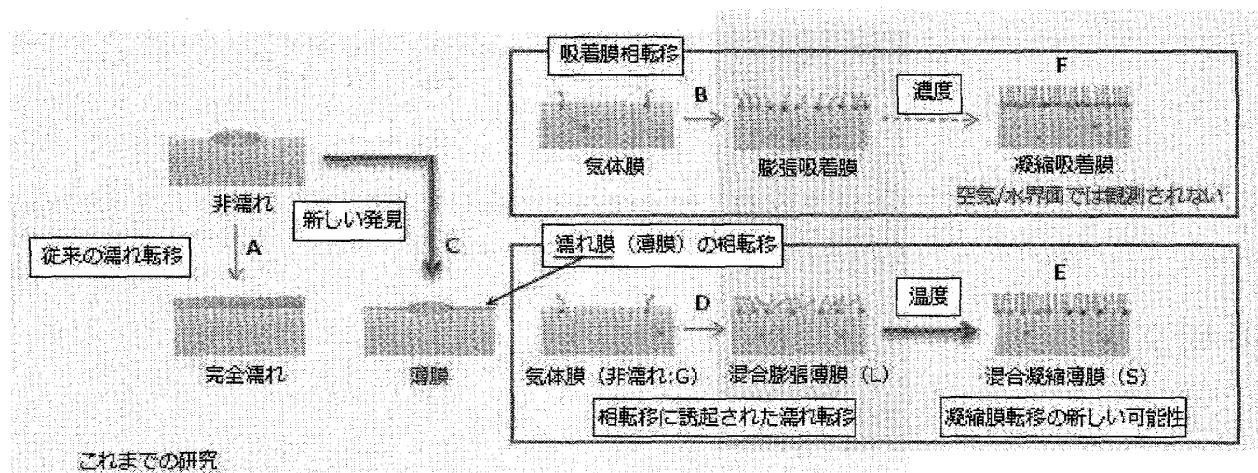


図1：吸着膜相転移に誘起される非濡れ-薄膜転移と凝縮膜形成

今回はこのような界面の状態転移は共存するレンズの線張力にも大きな変化を引き起こすのではないかという予測のもとに、非濡れ-混合膨張薄膜転移、ならびに、混合膨張薄膜-混合凝縮薄膜転移の前後でアルカンレンズの線張力を測定した。線張力の測定には、微分干渉顕微鏡でレンズを垂直方向から観察して干渉縞を解析し、二面角 δ をレンズの半径 r の関数として得る Clint らの方法を採用した。

⁵⁾ 三相接触線に働く力のつり合いは線張力まで含めると次式

$$\gamma^{AO} \cos \left(\frac{\gamma^{OW} \delta}{\gamma^{OW} + \gamma^{AO}} \right) + \gamma^{OW} \cos \left(\frac{\gamma^{AO} \delta}{\gamma^{OW} + \gamma^{AO}} \right) = \gamma^{AW} - \frac{\tau}{r} \quad (1)$$

になるので、 γ^{AO} と γ^{OW} が既知であれば、この式の左辺を半径に対してプロットした直線の傾きから線張力が求まる。現在、理論的研究では線張力の物理的な起源を、1) 三相接触線近傍でレンズ上下の界面が接近することによって働く表面間力と、2) その結果として生じる界面プロファイルの Young の式からからのずれ（変位）に求めるものが主流である。^{6, 7)} Indekeu らは固体面上のレンズを考えて、線張力 (τ) を次式で表した。

$$\tau = \int_{-\infty}^{\infty} dx \left[\frac{1}{2} \gamma \left(\frac{dl(x)}{dx} \right)^2 + V(l(x)) \right] \quad (2)$$

ここで γ は固体を濡らしている液体の表面張力で、本稿では空気/油界面張力がこれに相当する。積分関数の中の第 1 項が液体表面が理想的なプロファイルから変位している寄与を表し、第 2 項が線張力への表面間相互作用の寄与を表す。この式を汎関数的に解くと

$$\tau = \int_{l_1}^{\infty} dl [2\gamma V(l)]^{1/2} \quad (3)$$

を得る。つまり、線張力は薄膜単位面積当たりの自由エネルギーの膜厚依存性 $V(l)$ を、実際にレンズと平衡に存在している薄膜の厚さ l_1 から無限大まで積分したものに対応している。

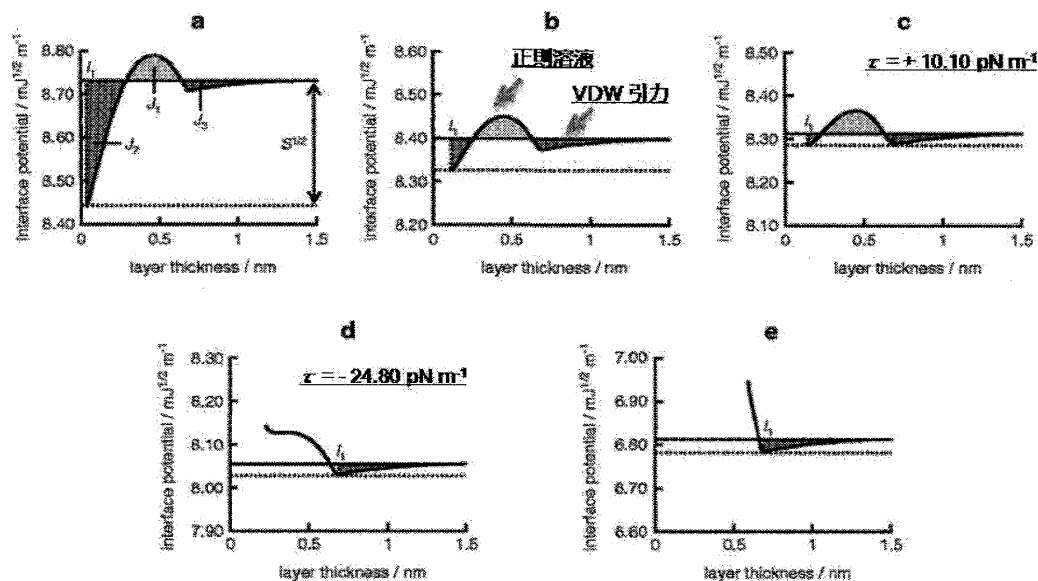


図2：自由エネルギー曲線の濃度変化と線張力の関係。a) 0.20, b) 0.70, c) 0.87, d) 1.5, e) 8.0 mmol kg⁻¹。参考文献 [9] より許可を得て転載。

初めに、単独では空気/水界面に拡がらないヘキサデカンレンズを臭化ドデシルトリメチルアンモニウム (DTAB) 水溶液上に形成し、DTAB 濃度を変化させて非濡れ状態 (G) から混合膨張薄膜状態 (L) へ転移が起こる場合の線張力の変化について議論する。^{8,9)} 図 2 は短距離力を界面活性剤とアルカンからなる混合単分子膜を二次元の正則溶液で、長距離力を油相を介して働く空気相と水溶液相のファンデルワールス力で記述した自由エネルギー曲線である。¹⁰⁾ 空気/液体アルカン/水溶液系ではファンデルワールス力が引力になるので、この系では完全濡れ (膜厚が無限大) よりも薄膜状態の方が自由エネルギーが小さくなることがわかる。解析式(1)は二面角が十分小さいという条件のもとで導かれているので線張力は図 2c と d に対応する濃度でしか測定できないが、実験で得られた線張力の値は理論的に予想されるオーダーであり、線張力測定が精度良くおこなわれていることがわかる。特に重要なのは、非濡れ-濡れ転移濃度付近で線張力が正から負に変わることを初めて実験から見出したことである。これは(3)式を図 2c と d の自由エネルギー曲線にあてはめた場合、非濡れ状態 (図 2c) ではレンズと平衡に存在しているアルカンの量 (厚さ) がほとんど 0 で、膜厚を無限大まで積分すると、短距離力の寄与がファンデルワールス引力の寄与よりも大きく線張力の符号はプラスになること、一方、薄膜状態 (図 2d) では極小から無限大までの間にはファンデルワールス引力しか働いていないので積分値、つまり、線張力はマイナスになることから確かめられる。

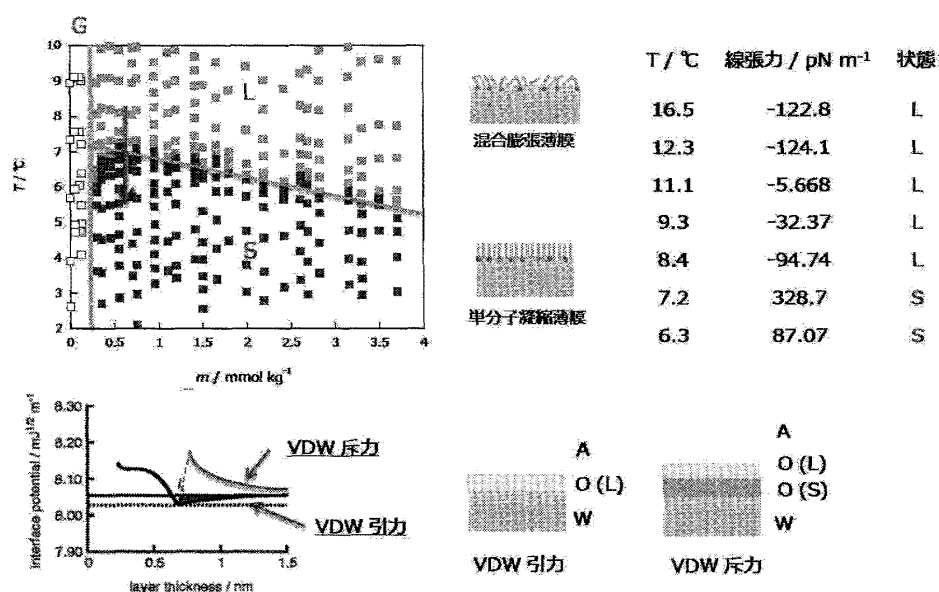


図3：混合膨張薄膜—混合凝縮薄膜転移と線張力

混合膨張薄膜 (L) から混合凝縮薄膜 (S) に転移するときの線張力の測定結果を図3に示した。転移点付近で二面角が小さくなければならないという実験的な制約によって、ここでは臭化テトラデシルトリメチルアンモニウム (TTAB) 水溶液表面でのテトラデカンレンズについて線張力を測定している。状態図の矢印に沿って線張力は負から再び正に変化していることが分かる。この系で観測された線張力の符号の変化は、凝縮薄膜が形成されたことによって長距離力に空気/液体アルカン/固体アルカン系の斥力的なファンデルワールス力が加わったために、凝縮薄膜に対応する膜厚と完全濡れの間、線張力に正の寄与をする極大が生じたためであると考えられることができるが、¹¹⁾ 凝縮薄膜が形成される場合の短距離力の取り扱いや、短距離力と長距離力はどのように接続するのかなど詳細は明らかでない点も多い。これらについては今後の課題としたい。

参考文献

- [1] Brochard-Wyart, F.; Di Meglio, J.M.; Quéré, D.; de Gennes, P.G. *Langmuir* **1991**, *7*, 335.
- [2] Matsubara, H.; Takiue, T.; Bain, C.D.; Aratono, M. *Langmuir*, **2003**, *19*, 2249.
- [3] Matsubara, H.; Ohtomi, E.; Bain, C.D.; Aratono, M., *J. Phys. Chem. B*, **2008**, *112*, 11664.
- [4] Ohtomi, E.; Takiue, T.; Aratono, M.; Matsubara, H., submitted to *J. Phys. Chem. B*.
- [5] Aveyard, R.; Clint, J.H.; Nees, D.; Paunov, V. *Colloid Surf. A*, **1999**, *146*, 95.
- [6] Indekeu, J.O. *Physica*, **1992**, *183A*, 439.
- [7] Dobbs, H.T.; Indekeu, J.O. *Physica*, **1993**, *201A*, 457.
- [8] Takata, Y.; Kikuchi, Y.; Matsubara, H.; Takiue, T.; Aratono, M. *Langmuir*, **2005**, *21*, 8594.
- [9] Takata, Y.; Matsubara, H.; Matsuda, T.; Kikuchi, Y.; Takiue, T.; Law, B.M.; Aratono, M., *Colloid Polym. Sci.*, **2008**, *286*, 647.
- [10] Matsubara, H.; Aratono, M.; Wilkinson, K.M.; Bain, C.D. *Langmuir*, **2006**, *22*, 982.
- [11] Israelachvili, J.N. *Intermolecular and Surface Forces*, Academic Press: New York, 1991.