

Freezing Transition of Cationic Surfactant Adsorbed Film at Alkane-Water Interfaces and Stabilization of O/W Emulsions

常盤, 祐平

<https://doi.org/10.15017/1654655>

出版情報：九州大学, 2015, 博士（理学）, 課程博士
バージョン：
権利関係：全文ファイル公表済

氏 名	常盤 祐平			
論 文 名	Freezing Transition of Cationic Surfactant Adsorbed Film at Alkane-Water Interfaces and Stabilization of O/W Emulsions (アルカン-水界面における陽イオン界面活性剤吸着膜の凝固転移と O/W エマルジョンの安定化)			
論文調査委員	主 査	九州大学	准教授	松原弘樹
	副 査	九州大学	教授	荒殿 誠
	副 査	九州大学	教授	瀧上隆智
	副 査	九州大学	准教授	山中美智男

論 文 審 査 の 結 果 の 要 旨

界面活性剤が形成する吸着膜には、3次元の気体、液体、固体に対応する気体膜、膨張膜、凝縮膜が存在し、温度や圧力、界面活性剤濃度を変化させると、これらの状態の間で相転移が起きる。吸着膜相転移は、界面の性質を不連続に変化させるため、泡やエマルジョンのような大きな界面積を有する系の状態制御への応用が期待できるが、イオン性界面活性剤が単独で界面に吸着する場合は、親水基間の静電斥力のため、凝縮膜への相転移は起きないとされていた。しかしながら、最近、臭化セチルトリメチルアンモニウム (CTAB) 水溶液とテトラデカン (C14) の界面では、CTAB の疎水基間に C14 が侵入することで凝縮膜が形成されることが明らかとなった。本研究では、①アルカンとしてドデカン (C12)、テトラデカン (C14)、ヘキサデカン (C16) の 3 種類を採用し、これらを混合して用いることでアルカンの鎖長が凝縮膜形成に及ぼす効果を、②界面活性剤として CTAB と塩化セチルトリメチルアンモニウム (CTAC) を用いた場合を比較することで界面活性剤の対イオンがこの凝縮膜形成に与える効果を研究し、③以上の結果を踏まえて、凝縮膜形成がエマルジョンの安定化にもたらす影響について明らかにした。

実験手法として懸滴法による界面張力測定とエリプソメトリーを採用し、界面活性剤濃度、アルカン組成、温度を変数として実験を行った。乳化には超音波法と Vortex Mixer による機械攪拌を採用し、示差走査熱量計 (DSC) を用いてエマルジョン表面での凝縮膜形成を、動的光散乱法 (DLS) と目視によってエマルジョンの安定性を調べた。

①の研究では、油相中のアルカン組成を変化させながら、界面張力を測定した結果を熱力学的に解析し、アルカンの相対吸着量を算出した。その結果、膨張膜ではより短鎖のアルカンに対する長鎖のアルカンの優先吸着の度合いはほぼ 0 であったのに対し、凝縮膜では全ての系で正の値であった。相対吸着量が 0 であることは、バルクのアルカン組成と界面でのアルカン組成が等しいこと、正の値であることは、鎖長の長いアルカンが界面に優先吸着することを表すことから、凝縮膜へは C16、C14、C12 の順に吸着しやすいことが分かり、このことから CTAB と吸着膜中で van der Waals 相互作用を有効に獲得できることが凝縮膜形成の大きな要因であることが明らかとなった。また、エリプソメトリーの結果から、油相に 20% 程度、鎖長の長いアルカンが含まれると、凝縮膜はほぼ CTAB と長鎖のアルカンのみで構成され、短鎖のアルカンはバルク中にほぼ完全に排斥されることも明らかとなった。凝縮膜形成が溶媒として長鎖アルカンを少量加えるだけで、誘起されるという

事実は、エマルションの安定化の方法としての凝縮膜形成の有効性を示す重要な知見であると考えられる。

②の研究では①と同様の方法でCTAC水溶液とアルカンの界面での凝縮膜形成について検討を行った。界面活性剤の対イオンの違いは Krafft 温度や臨界ミセル濃度など、コロイド系の性質に大きな影響を与えることが知られているが、凝縮膜形成温度への吸着量依存性を CTAB と CTAC について比べると、その差は 1~2°C程しかなく、対イオンの違いは凝縮膜形成には大きな影響を与えないことが明らかとなった。このことは、炭化水素鎖間の van der Waals 相互作用が凝縮膜形成には重要であることのみならず、CTAC を選択することで Krafft 温度を下げつつ、CTAB 系と同様の凝縮膜形成を誘起できるため、凝縮膜領域を拡大することで、エマルションへの応用研究の幅が広がることを示している。

③の研究では Krafft 温度が低く、凝縮膜を形成する濃度、温度領域が広い CTAC を乳化剤として、C14 を分散媒に用いてエマルションを調整した。エマルション溶液の DSC 測定では凝縮膜の融解に伴う吸熱ピークが表れ、エマルションの表面でも凝縮膜-膨張膜相転移が起こることが確認された。膨張膜、凝縮膜それぞれの吸着膜状態に対応する温度でエマルションを静置した結果、膨張膜ではエマルションが 24 時間程度の観察で崩壊した一方で、凝縮膜ではエマルションは安定であった。この結果はアルカン混合系でも同様であり、凝縮膜形成によってエマルションが安定化されたことは明らかである。凝縮膜では強固な van der Waals 相互作用が吸着膜面内方向に働いており、また密度の高い膜状態であるため、界面活性剤の脱着、ならびに吸着膜の圧縮が起こりにくくなり、エマルションの合一が阻害されたと考えられる。今回作成したエマルションの安定化に、合一過程の制御が重要な役割を果たすことは、添加塩を加えた実験からも示唆されている。

以上の結果、本研究ではアルカン-水界面における陽イオン界面活性剤吸着膜の新規な相転移をもとにして、O/W エマルションの安定性を切り替えるという重要な発見をした。

よって、本研究者は博士（理学）の学位を受ける資格があるものと認める。