界面張力と表面間力による濡れ状態の分類と その濡れ-非濡れ転移への応用

How to Control Wetting State of Three-Fluid Systems by Initial Spreading Coefficient and Surface Force.

松原弘樹

九州大学大学院理学研究院化学部門
〒812-8581 福岡市東区箱崎 6-10-1

Hiroki MATSUBARA
Department of Chemistry, Faculty of
Sciences, Kyushu University
Hakozaki 6-10-1, Higashi-ku, Fukuoka,
812-8581, JAPAN

荒殿 誠

九州大学大学院理学研究院化学部門
〒812-8581 福岡市東区箱崎 6-10-1

Makoto ARATONO
Department of Chemistry, Faculty of
Sciences, Kyushu University
Hakozaki 6-10-1, Higashi-ku, Fukuoka,
812-8581, JAPAN

論文要旨：基板の表面に液滴を置くと、液滴が有限の接触角をもったレンズになる場合（部分濡れ：Partial Wetting）と基板の表面に均一に広がる場合（濡れ：Complete Wetting）のいずれかが観察される。この二つの状態が、Young の式や平衡拡張係数を使って区別できることはよく知られているが、部分濡れ状態をミクロスコピックに見ると、基板上に液体が全く広がっていない状態（非濡れ：Non-Wetting）と分子レベルの厚みをもった薄膜がレンズと共存している状態（薄膜：Pseudo-Partial Wetting）が存在することや、薄膜状態を含めて濡れ状態を分類する方法はあまり知られていない。本稿では、アルカンレンズの水溶液表面での濡れを例として、まず、初期拡張係数と表面間力の組み合わせによって三つの濡れ状態を分類する方法を紹介し、次に、異なる濡れ状態の間での転移現象がこれらの変数のどのような変化に基づいて起こるのかを説明する。また、本稿の最後では、このような一般的な分類とは別に、アルカン薄膜が界面活性剤水溶液上に形成されている場合にのみ観察される特異な現象としてアルカン薄膜の液体-固体状態転移とその形成機構に関する説明を行う。

Abstract: When a drop of oil is placed on the water surface, three wetting states can be realized by the competition between the long-range and short-range surface forces. For liquid alkanes, the long-range contribution is dominated by the dispersion interaction of the water with the air across the oil film and the short-range contributions are implicitly connoted in the initial spreading coefficient. The partial wetting state, in which the oil molecules do not spread on water even in the molecular level but remain as lenses, occurs when both the short- and long-range forces prevent lenses from spreading. On the contrary, when both forces favor spreading, the water surface is covered by a uniform film (complete wetting state). In the pseudo-partial wetting state, a microscopically thin film is in equilibrium with lenses as a result that the short-range force favors spreading but the long-range force prevents it. In this paper, we will summarize the wetting behavior of alkanes on the water surface based on the above mentioned theory. Furthermore, we also demonstrate the relation between the surface freezing of long-chain alkanes and the freezing transition of pseudo-partial wetting film of them on the surfactant solutions.

Key words: wetting transition, surface force, spreading coefficient, surfactant, surface freezing

1 表面間力と初期拡張係数による濡れ状態の分類

薄膜状態の出現を理解する基本的な考え方は、界面張力の作用によってレンズからアルカンが拡がろうとする力が表面間力と拮抗して有限の厚さをもつ薄膜が熱力学的に安定になるというものである (Fig. 1A)¹⁾。これを理解するために、ある条件の下での空気/水界面の単位面積当たりの自由エネルギーをアルカン膜の厚さ d の関数として

$$F(d) = \gamma^{AW}(d) \quad (1)$$

と表すことにしよう。自由エネルギーの原点を完全濡れ (膜厚が無限大) の状態にとると

$$F(\infty) = \gamma^{AW}(\infty) = \gamma^{OW} + \gamma^{AO} \quad (2)$$

となる。一方、非濡れ状態の自由エネルギーは

$$F(0) = \gamma^{AW}(0) \quad (3)$$

であるので、(1) の定義を採用すると自由エネルギープロファイルの Y 軸上の切片は

$$S_i = \gamma^{AW}(0) - (\gamma^{OW} + \gamma^{AO}) \quad (4)$$

になる。これは平衡状態の界面張力で定義された拡張係数 (Equilibrium Spreading Coefficient)

$$S_{eq} = \gamma^{AW}(d) - (\gamma^{OW} + \gamma^{AO}) \quad (5)$$

と区別するため初期拡張係数 (Initial Spreading Coefficient) と呼ばれる。

(2) と (3) の大きさを比べれば、完全濡れと非濡れのどちらが熱力学的に安定になるかはすぐに判定することができる。問題は (2) と (3) の間でどのようにアルカン膜の自由エネルギーが変化するかである。水溶液上のアルカン膜の場合は、長距離領域で働く表面間力としてファンデルワールス力だけを考えればよいので、自由エネルギーの膜厚依存性を次のように書き表すことができる。

$$F(d) = \gamma^{OW} + \gamma^{AO} - A/12\pi d^2 \quad (6)$$

ここではハマカー定数 A の符号は引力を正、斥力を負にとっている。ここで用いたファンデルワールス力の表式は連続体近似のもとで導かれたものであるので、薄膜が分子レベルの厚さになったときには成り立たないが、ファンデルワールス力が引力であれば完全濡れ状態よりも薄膜状態の自由エネルギーが小さくなることは理解できる。

Table 1A に液体アルカンの室温での初期拡張係数とハマカー定数の値をまとめた²⁾。ハマカー定数は鎖長が短くなるにしたがって絶対値は減少するものの、すべてのアルカンで正の値を持っており、表面間力は常に薄膜を薄くするように働くことが分かる。一方、初期拡張係数はオクタンを境に短鎖のアルカンでは正、長鎖のアルカンでは負の値を持っている。したがって、拡張係数と表面間力がともに濡れを阻害している長鎖アルカンでは平衡状態は非濡れ状態になり自由エネルギープロファイルは Fig. 1B のようになる。短鎖アルカンでは、界面張力は濡れを促進するので Fig. 1C のように有限の厚さを

Fig. 1 水溶液表面でのアルカンレンズの濡れ状態の分類

もった薄膜が安定に存在できる。

これらの図を見ると、平衡拡張係数と初期拡張係数は非濡れ状態では一致するものの、薄膜状態では基本的に一致しないことがわかる。したがって、平衡拡張係数では非濡れ、薄膜の両状態がいずれも同じ分類になってしまうため、 $\gamma^{AW}(0)$ が測定できる状況であれば、初期拡張係数を使ったほうが実際に近い濡れ状態を予測できるため有用である。

2 アルカンレンズの濡れ転移

次に、アルカンレンズの濡れ状態を制御する方法について考える。初期拡張係数と表面間力で濡れ状態を分類すると、

- a) 初期拡張係数は濡れを促進(正), 表面間力は阻害(引力)する場合→薄膜 (Fig. 1C)
- b) 初期拡張係数も表面間力も濡れを促進する場合→完全濡れ (Fig. 1D)
- c) 初期拡張係数も表面間力も濡れを阻害する場合→非濡れ (Fig. 1B)
- d) 初期拡張係数は濡れを阻害(負), 表面間力は促進(斥力)する場合→非濡れ

のようになる。この分類を参考にすると、短鎖アルカンでは表面間力が引力から斥力に変われば、薄膜 (Fig. 1C) から完全濡れ (Fig. 1D) の濡れ転移 a)→b) が、

長鎖アルカンでは初期拡張係数が負から正に変われば、非濡れ (Fig. 1B) から薄膜 (Fig. 1C) への濡れ転移 c)→a) が可能であることが分かる。d) の非濡れ状態はアルカンレンズの場合には観測されないので本稿では割愛するが、d)→b) に相当する完全濡れ状態への一次転移は表面間力が斥力である実験系で初期拡張係数の符号が負から正に変わる場合のみ実現することに注意する。以下で述べるように、アルカンレンズの完全濡れへの転移は膜厚が連続的に厚くなる臨界濡れ転移 (Critical Wetting) である。

一般に、ハマカー定数は実験系を構成している三相、この場合、空気 (1) とアルカン (3) と水溶液 (2) の屈折率 n_i ならびに (光学的な) 誘電率 ϵ_i の関数で、薄膜を形成するアルカン相の誘電率が他の二相の誘電率よりも大きければ表面間力は引力である³⁾。これは、

$$A = \frac{3}{4} K T \left(\frac{\epsilon_1 - \epsilon_3}{\epsilon_1 + \epsilon_3} \right) \left(\frac{\epsilon_2 - \epsilon_3}{\epsilon_2 + \epsilon_3} \right) + \frac{3h\nu_e}{8\sqrt{2}} \frac{(n_1^2 - n_3^2)(n_2^2 - n_3^2)}{(n_1^2 + n_3^2)^{1/2}(n_2^2 + n_3^2)^{1/2}\{(n_1^2 + n_3^2)^{1/2} + (n_2^2 + n_3^2)^{1/2}\}} \dots\dots\dots (7)$$

で相対的に大きな第2項の分子でハマカー定数の符号が決まっていることによる。ここで ν_e は媒質の吸収振動数である。Table 1B に示すように短鎖のアルカン (ペ

Table 1 空気 / アルカン / 水系のハマカー定数と初期拡張係数

A)				B)		C)	
	n	A/10 ⁻²⁰ J	S _i /mN m ⁻¹	T/°C	A/10 ⁻²⁰ J	m/mmol kg ⁻¹	S _i /mN m ⁻¹
Pentane	5	0.05	5.75	20.0	0.065	0	- 8.2
Hexane	6	0.19	3.10	22.5	0.055	0.25	- 3.4
Heptane	7	0.27	0.95	25.0	0.050	0.50	- 0.8
Octane	8	0.42	0.70	27.5	0.045	0.75	2.8
Nonane	9	0.50	- 2.15	30.0	0.041	1.00	2.7
Decane	10	0.57	- 3.40	32.5	0.036	2.00	4.2
Dodecane	12	0.70	- 5.40	35.0	0.030	3.00	4.4
Tetradecane	14	0.76	- 7.00	37.5	0.025	4.00	4.4
Hexadecane	16	0.93	- 8.20	40.0	0.020	5.00	4.0
				42.5	0.016	6.00	3.9
				45.0	0.009	7.00	3.8
				47.5	0.005	8.00	3.1
				50.0	- 0.000	9.00	2.7
				52.5	- 0.005	10.00	2.4
				55.0	- 0.011	11.00	2.2
						12.00	2.2
						13.00	2.2
						14.00	2.2
						15.00	2.2

ンタン) の場合誘電率の大小関係は温度の上昇に伴って逆転させることができるので、薄膜 (Fig. 1C) から完全濡れ (Fig. 1D) への転移が実現できる⁴⁾。Fig. 1D の自由エネルギープロファイルに描かれているように、表面間力が引力から斥力に変わる過程は連続的であるため、薄膜は温度とともに連続的に厚くなり、最終的に発散する。臨界濡れ転移温度はペンタンでは 50℃ 付近で、鎖長が長くなるにしたがって高温になるが、これは、電解質を加えるなどして水溶液相の誘電率を大きくすることによってある程度調整することができる^{5,7)}。一方、非濡れ (Fig. 1B) から薄膜 (Fig. 1C) への濡れ転移は、界面活性剤の吸着を利用して達成できる^{8,9)}。界面活性剤の吸着は、空気/水界面よりも油/水界面に優先的に起こるので、長鎖アルカンでは式 (4) から初期拡張係数が負から正に変わることが予想できる。Table 1 C は、空気/ヘキサデカン/臭化ドデシルトリメチルアンモニウム (DTAB) 水溶液系の初期拡張係数の濃度依存性を示したものである。DTAB の臨界ミセル濃度 (CMC) はおよそ 15 mmol kg^{-1} であるので、薄膜形成は CMC の 20 分の 1 程度の界面活性剤の添加によって引き起こされることが分かる。界面活性剤分子の吸着が、アルカン分子の空気/水界面への展開を薄膜内での混合エントロピーの増加と炭化水素間のファンデルワールス相互作用によって安定化することがこの現象の分子レベルでの原因である¹⁰⁾。

その後の研究で、この非濡れ-薄膜転移は AOT など一部の例外はあるものの、界面活性剤と油の種類によらずに起こることも明らかになっている^{11,12)}。ただし、長鎖アルカンの場合、温度が誘電率に与える影響は小さく、実験が可能な温度範囲内では膜厚を変化させることは実質的にできない。これは今後の濡れの研究の中で検討されるべき課題のひとつではあるが、長鎖アルカン系で膜

厚を制御できる例として、次項ではアルカンの表面凝固現象を応用する方法を紹介する。

3 表面凝固

鎖長が 16 ~ 30 のアルカンは、融点よりも 3℃ 程度高い温度で表面近傍の分子だけが凝固する表面凝固現象 (Surface Freezing) を示すことが知られている (Fig. 2 右上)^{13,14)}。表面凝固層が形成されることは、この温度領域では液体アルカンの表面が固体状のアルカン膜で覆われた状態が、液体アルカンがそのまま空気と接するよりも熱力学的に安定であることを示している。これまで紹介してきたアルカン薄膜が二次元の液体状態 (膨張膜: Expanded Film) にあることに注目すると、アルカン薄膜を融点付近まで降温すると、レンズから更にアルカン分子が供給されて Fig. 2A のような二分子膜 (二分子凝縮膜: Condensed Bilayer) が形成される可能性があることに気づく。

Fig. 2 右上は、DTAB 水溶液上のヘキサデカンの濡れ膜の状態を、温度と界面活性剤濃度の関数として模式的に示したものである。室温で、DTAB 濃度を増加させていくと、まず、非濡れ状態 (G) から薄膜状態 (L) への転移が起こる。非濡れ状態は、界面活性剤の吸着量からは二次元の気体状態とみなせることから、気体膜 (Gaseous Film) と呼ばれる。ここから温度を下げると、DTAB とヘキサデカンが混合した液体状の膜の上にヘキサデカンの凝縮膜が広がった二分子凝縮膜 (S2) に相転移する¹⁵⁾。L と S2 の相境界がヘキサデカンの表面凝固温度 (図中の矢印) とほぼ等しいことは、この相転移がアルカンの表面凝固によって誘起されるものであることを強く支持している。

一方、表面凝固を示さないアルカン、たとえばテトラデカンをアルカンとして用いた場合、状態図は Fig. 2 右

Fig. 2 長鎖アルカンレンズの非濡れ-薄膜転移と薄膜の凝固現象

下のようになる。このとき、低温相はアルカンと界面活性剤の混合層がそのまま凝固した単分子凝縮膜 (Condensed Monolayer : S1) であり、L と S1 の相境界にはアルカンと界面活性剤の組み合わせに依存して顕著な濃度変化が観察される^{16,17)}。単分子凝縮膜が形成される駆動力は、アルカンと界面活性剤の炭化水素鎖間の相互作用である。したがって、鎖長のマッチングによって L 相と S1 相の相対的な安定性が変化しうが、二分子凝縮膜の場合は、下層が液体状でありさえすればその上に形成されるアルカン凝縮膜の状態はほとんど変化しないと考えられる。

4 まとめ

レンズの濡れ状態を理論的に分類する方法はいくつかあるが、本稿で紹介した分類は、界面張力やハマカー定数のデータから濡れ状態を直感的に予想できる点が優れている。また、実験から濡れ状態が a) ~ d) のいずれであるか決定できる場合には、そのような濡れ状態を与えるためにはどのような表面間力、あるいは表面間力の組み合わせが必要であるかを議論することもできる。例えば、筆者らは、界面吸着に誘起される非濡れ-薄膜転移を詳細に検討する中で、c) → a) の濡れ転移において短距離領域で働くべき表面間力を半定量的に定式化する研究に展開している¹⁰⁾。現時点では報告例がほとんどないが、固体基板、アルカン以外の媒質を使った濡れの問題にもこのような研究手法が適用され、研究分野として今後発展することを期待するものである。

文 献

- 1) F. Brochard-Wyart, J.M. Di Meglio, D. Quéré & P.G. De Gennes, *Langmuir*, **7**, 335-8 (1991).
- 2) D.R. Lide, *Handbook of Chemistry and Physics* (87th ed.), CRC Press (2006).
- 3) J.N. Israelachvili, *Intermolecular and Surface Forces*, Academic Press, New York (1991).
- 4) K. Ragil, J. Meunier, D. Broseta, J.O. Indekeu & D. Bonn, *Phys. Rev. Lett.*, **77**, 1532-5 (1996).
- 5) K. Ragil, D. Bonn, D. Broseta & J. Meunier, *J. Chem. Phys.*, **105**, 5160-7 (1996).
- 6) D. Bonn, L. Pauchard, N. Shahidzadeh & J. Meunier, *Physica*, **263**, 78-94 (1999).
- 7) E. Bertrand, H. Dobbs, D. Broseta, J.O. Indekeu, D. Bonn & J. Meunier, *J. Phys. Rev. Lett.*, **85**, 1282-5 (2000).
- 8) M. Aratono, H. Kawagoe, T. Toyomasu, N. Ikeda, T. Takiue & H. Matsubara, *Langmuir*, **17**, 7344-9 (2001).
- 9) H. Matsubara, T. Takiue, C.D. Bain, M. Aratono, *Langmuir*, **19**, 2249-53 (2003).
- 10) H. Matsubara, M. Aratono, K.M. Wilkinson & C.D. Bain, *Langmuir*, **22**, 982-8 (2006).
- 11) K.M. Wilkinson, C.D. Bain, H. Matsubara & M. Aratono, *Chem. Phys. Chem.*, **6**, 547-55 (2005).
- 12) H. Matsubara, T. Shigeta, Y. Takata, N. Ikeda, H. Sakamoto, T. Takiue & M. Aratono, *Colloid Surf. A*, **301**, 141-6 (2007).
- 13) B.M. Ocko, X.Z. Wu, E.B. Sirota, S.K. Sinha, O. Gang & M. Deutsch, *Phys. Rev. E*, **55**, 3164-82 (1997).
- 14) J.C. Eernshaw & C.J. Hughes, *Phys. Rev. A*, **46**, 4494-6 (1992).
- 15) H. Matsubara, E. Ohtomi, C.D. Bain & M. Aratono, *J. Phys. Chem. B*, **112**, 11664-8 (2008).
- 16) K.M. Wilkinson, L. Qunfang & C.D. Bain, *Soft Matter*, **2**, 66-76 (2006).
- 17) E. Sloutskin, Z. Sapir, L. Taman, B.M. Ocko, C.D. Bain & M. Deutsch, *Thin Solid Films*, **515**, 5664-8 (2007).