## 平成27年度卒業論文

# 二つの変形モデルを使った 泡膜の安定性の理論解析

名古屋大学 工学部 物理工学科応用物理学コース

増渕研究室

- **学生番号** 081220120
- 氏名 磯田卓万

要旨

本研究はポリマーが泡膜の安定性にもたらす効果を理論解析した。先 行研究では、界面活性物質の電離による泡膜間の静電反発力が泡膜の安 定性を支配していると考えていた。この理論は、低分子の界面活性物質 のみで安定化された泡において十分である。しかし、泡膜にポリマーが 混合している場合、静電反発力のみを考慮する安定性の解析は不十分で ある。なぜならポリマーの体積力も泡膜の安定性に寄与していると考え られるからである。ポリマーの影響を理解するために、ポリマーの体積 力を導入して、泡膜の安定性の指標となる自由エネルギー障壁を計算し た。自由エネルギー障壁は、泡膜の破裂過程に対して三つの簡易なモデ ルを使うことで導かれた。得られた自由エネルギー障壁は熱エネルギー の数百倍の値を示した。したがって、ポリマーの体積力は泡膜の安定性 を理解する上で無視できないものであることが示された。

# 目次

要旨		1
第1章	序論	3
1.1	はじめに	3
1.2	先行研究	4
1.3	目的	7
第2章	理論	8
2.1	平板モデル	8
2.2	変形モデル	11
第3章	結果	16
3.1	平板モデル	16
3.2	変形モデル	18
第4章	考察	19
4.1	自由エネルギー障壁と臨界穴半径の値...............................	19
4.2	変形モデル間の転移・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・	20
4.3	曲率	21
4.4	ポリマーのブラウン運動...................................	24
4.5	泡膜の動きに対するポリマーの応答	26
4.6	今後の課題	27
第5章	結論	28
謝辞		29
参考文献		30

## 第1章

# 序論

### 1.1 はじめに

泡は身近に存在するものである。例えば、ハンドソープなどの化粧品は泡の状態で出てくるし、カプ チーノでは、ラテアートが楽しまれている。これらの構造及び寿命は泡の安定性によって決まるはずだ。 泡の安定性は古くから研究されている [1]。そして、泡が安定して存在するためには、界面活性物質が必 要だとわかっている [2]。界面とは、ある相と他の相との境界であり、界面活性物質は、界面に吸着する 性質を持った物質である。安定化された泡は図 1.1 のように界面に物質が整列することで安定が保たれて いる。

泡は界面の一例であり、他にも気体、液体、固体間の界面が存在する。近年、ポリマーが気液界面また は液液界面に吸着することにより安定化された泡および液滴が注目されており、食品、医療、工業分野 [3, 4, 5] での利用が期待されている。これらを目的に応じて開発するためには、界面の安定性が吸着して いるポリマーのどのような特長に依存するかを調べる必要がある。ポリマーは低分子に比べて、占める体 積が大きい。よって、ポリマーが吸着した界面を解析する際には体積による影響を加味する必要があると 考えられる。

本研究では、界面活性物質がポリマーである場合に、界面活性物質の体積が泡膜の安定性に与える影響 を考える。



図 1.1 界面活性物質に覆われた泡膜のモデル

### 1.2 先行研究

#### 1.2.1 DLVO 理論

DLVO 理論はもともと、コロイドの分散を解析した理論である [6]。泡膜の合一をコロイドの接着と類 似であると捉えて、DLVO 理論が泡の安定性の解析に用いられている [7]。特に低分子の界面活性物質が 泡を安定化させている系を帯電したコロイドの分散系と等しいと見ている。つまり、低分子の界面活性物 質で安定化された泡膜では、界面活性物質の体積が影響しないとして、安定性を解析している [8]。以下 では、DLVO 理論で予言される泡膜の挙動を紹介する。

二つの平面間の相互作用を静電反発力とファンデルワールス引力のみとする。図 1.2 のように界面活 性物質で覆われた界面を帯電した平板として面間の距離を D とおく。D が小さくなると、静電反発力と ファンデルワールス引力はどちらも大きくなる。D を小さくしていくと、まず静電反発力が優勢となる が、ある D を下回るとファンデルワールス引力が支配項となる。合計の相互作用エネルギーを D の関数 として示すと図 1.3 のように描ける。相互作用エネルギーは D → 0 で -∞ となり、膜が合一した状態が 平衡であることを示している。その一方で極大点と極小点がそれぞれ一つずつある。極小点での状態を準 安定状態、極小点から極大点までのエネルギー差をエネルギー障壁と呼ぶ。このモデルでは、泡の破裂、 すなわち膜の合ーはエネルギー障壁を超えると起こる。よって、泡の持続時間、つまり準安定状態にある 時間を伸ばすためにはエネルギー障壁を大きくして破裂の確率を小さくすることが重要である。

例えば、界面活性剤の電離度によって、膜の安定性は変化する [8,9]。なぜなら界面活性剤の電離度は 膜間の静電反発力の強さを決めるからである。また、溶液に塩 (えん) が添加された時、膜は不安定にな る。静電反発力が塩によって弱くなるためである [2,6]。



図 1.2 DLVO 理論を用いる帯電した平行平板モデル



# 距離, D [nm]

図 1.3 相互作用エネルギーの面間距離依存性 [6]。縦軸は相互作用エネルギー、横軸は泡膜を平板としてみたときの面間距離を表している。赤の点線は静電相互作用、青の点線はファンデルワールス相互作用、黒の実線はこれら二つの和を表している。静電相互作用は  $D \rightarrow 0$  の時、 $+\infty$  に発散する。よって、膜間の反発力として働く。反対に、ファンデルワールス相互作用は  $D \rightarrow 0$  の時、 $-\infty$  に発散する。よって、膜間の引力として働く。どちらも  $D \rightarrow +\infty$  の時、0 に収束する。黒線には極大点と極小点がある。極大点と極小点の相互作用エネルギー差をエネルギー障壁と定義する。

1.2.2 泡膜の安定性におけるポリマーの効果

ポリマーを溶かした泡膜の安定性を評価した実験を紹介する。泡膜の安定性は分離圧を測定することに よって、定量化されている [7,10]。分離圧の理論的な導き方を以下に示す。

泡膜の面積が一定という条件下で前節に示した相互作用エネルギーを用いて、単位面積当たりのギブス 自由エネルギー g を求める。分離圧 П は g の D に関する負の導関数である [7]。式で書き表すと

$$\Pi(D) = -\left(\frac{\partial g}{\partial D}\right)_{T.P.n}$$

となる。各記号が表す変数は表 1.1 に示してある。計算された II はエネルギー障壁が現れる D 付近で ピークを持つと予想される。

実験で用いられる理由として、分離圧が [Pa] の次元をもち、反発力として観測しやすいことが挙げら れる。測定を行う際には、一枚の泡膜が破裂するまでにかけた最大圧力を分離圧としている。測定される 分離圧が大きければ、泡は安定と言える。様々な系で行われている泡膜の分離圧測定の一つに高分子電解 質と界面活性剤を混ぜた水溶液に対して行われた実験がある [7, 10, 11]。 特に、界面活性剤の水溶液に 陰イオン性高分子電解質を混入した場合に注目する。結果は図 1.4 に示した [11]。横軸は高分子電解質濃 度で、縦軸は分離圧である。

一定の界面活性剤濃度下で、高分子電解質の濃度を上昇させると最大分離圧は一旦減少した後、増加した。Klitzingらは現在のところ、原因を等電点による静電反発力の減少としている。しかし、ポリマーが 膜内で構造を作り出している可能性があり、議論の余地は残っていると述べている。

記号	変数
П	分離圧
D	面間の距離
g	単位面積当たりのギブス自由エネルギー
T	温度
P	外圧
n	界面活性物質の数

表 1.1 分離圧の式で示した変数



図 1.4 界面活性剤と高分子電解質の混合泡における分離圧測定 [11]。縦軸は分離圧、横軸は高分子電 解質の濃度を示している。黒、赤、青は界面活性剤と高分子電解質の組み合わせが異なるものである。 ここでは PAMPS および PAMPS60 が高分子電解質であり、 $C_{14}$ TAB が界面活性剤である。三つの 組み合わせ全てにおいて、 $10^{-5} \sim 10^{-4}$ [monoM] の濃度で分離圧の下限がみられる。

1.3 目的

先行研究では静電相互作用による泡の安定化にスポットが当てられており、泡膜中のポリマーの体積 による影響は考えられていない [11]。しかし、泡の類似系とみられているコロイドでは分散に対するポリ マーの寄与が研究されている [12, 13]。

本研究の目的は、ポリマーの体積を考慮した上で、泡膜の安定化機構を解明することである。泡膜の安 定性を理解するためには、泡膜の崩壊のメカニズムを知る必要があるだろう。なぜなら安定性とは、崩壊 のしにくさと言い換えられるからである。以降の章では、泡膜の破裂過程に対して三つの簡易なモデルを 仮定する。モデルが三つ必要となる理由はこれから明らかにしていく。この三つのモデルから界面の安定 性の指標となる自由エネルギー障壁を導く。

## 第2章

# 理論

2.1 平板モデル

ポリマーの体積の影響を導入するために、ポリマーブラシから着想を得て泡膜を図 2.1 のような構造 と考える [13]。これを実現するために、界面活性物質として両親媒性ジブロックコポリマーを考える。今 回は静電相互作用を無視して体積の影響に注目するために、界面活性物質は非イオン性であるとする (図 2.2)。



図 2.1 帯電平板からポリマーブラシ平板に変化した泡膜モデル



図 2.2 低分子の界面活性物質を非イオン性両親媒性ジブロックコポリマーに置換

ここから、簡単のために独立した泡膜が面積一定で存在しているものとする。

先行研究と同様にして、図 2.1 の状態から膜は平面を維持しながら薄くなるように、膜間の距離 D に 依らず平行平板状態と保つものとする。これを平板モデルと名付ける。体積の影響を表すため、ポリマー に特徴的な自由エネルギーを三つ導入する [13, 14]。

- エントロピー弾性
- 混合の自由エネルギー
- 排除体積効果

エントロピー弾性は、ポリマーの各セグメントの熱ゆらぎが原因で現れる項である。混合の自由エネル ギーは、溶媒の配位エントロピーとポリマー溶媒間の相互作用エネルギーを含んでいる。排除体積効果 は、複数の要素が同一の体積を占める事ができないことによって現れる項である。さらに、外圧を導入す ることで単位面積当たりのギブス自由エネルギーgを記述する。

$$g(D,\sigma) = \frac{kD^2\sigma}{4} + Df_{mix}(\phi) - \frac{A_H}{12\pi D^2} + P_E D$$
(2.1)

$$f_{mix}(\phi) \simeq \frac{k_B T}{a^3} [(1-\phi)\ln(1-\phi) + \chi\phi(1-\phi)]$$
 (2.2)

$$\phi = \frac{Na^3\sigma}{D/2}, \quad k = \frac{3k_BT}{Na^2} \tag{2.3}$$

ただし

$$\phi \le 1 \tag{2.4}$$

$$D \le 2h_{eq} \tag{2.5}$$

用いた変数は表 2.1 にまとめた。

記号	変数
D	面間距離
$\sigma$	ポリマー面密度
k	バネ定数
$\phi$	体積分率
$A_H$	ハマカー定数
$P_E$	外圧
$k_B$	ボルツマン定数
T	温度
a	モノマー長
N	重合度
$h_{eq}$	ポリマーの平衡長

表 2.1 用いた変数

第一項はエントロピー弾性、第二項は混合の自由エネルギー、第三項は面間のファンデルワールス相互 作用、第四項は外圧を表している。排除体積効果は式 (2.1) に陽には現れないが、式 (2.5) の体積分率の 条件に陰に含まれる。ここでは、排除体積効果により  $\phi > 1$  のとき、 $g \to +\infty$  とする。 *h<sub>eq</sub>* はポリマーが単純に液面に接着している時の長さである。*h<sub>eq</sub>* はエントロピー弾性と混合の自由エネルギーのみによって決まる [14]。

極大点ないし極小点を調べるために式 (2.1) を D で偏微分して

$$\frac{\partial g(D,\sigma)}{\partial D} = 0 \tag{2.6}$$

を計算すると

$$\frac{kD\sigma}{2} + f_{mix}(\phi) - \phi f'_{mix}(\phi) + \frac{A_H}{6\pi D^3} + P_E = 0$$
(2.7)

となるが、混合の自由エネルギーは対数項を含むため、極値となる D の値の厳密解を求めることは難し い。よって、幾つかの近似を使う。そのために特徴的な値としてポリマーの実在鎖の平均サイズ R<sub>G</sub> を導 入する。R<sub>G</sub> はエントロピーと排除体積効果から

$$R_G \sim a N^{3/5} \tag{2.8}$$

とかける [15]。重合度 N が

$$N \sim 10^3 \tag{2.9}$$

であり、かつポリマー密度 $\sigma$ が

$$\sigma \ge \frac{1}{R_G^2} = \sigma_0 \tag{2.10}$$

である時、計算から式 (2.7) の第一項、第三項は十分に小さいとして無視でき、対数項は  $\phi \ll 1$  で近似 できる。これはポリマーが十分密に界面に分布しているからだと考えられる。以上の近似を用いると式 (2.7) から

$$D \simeq 2N\sigma \sqrt{\left(\frac{1}{2} - \chi\right) \frac{k_B T a^3}{P_E}}$$
(2.11)

が得られる。さらに近似の範囲内では

$$\frac{\partial^2 g}{\partial D^2} > 0 \tag{2.12}$$

であるから、式 (2.11) の D は極小点を示しているとわかる。これを確かめるために実際に式 (2.1) から 自由エネルギーを D の関数として描く。結果のグラフは第3章の図 3.1 に示す。排除体積効果の影響か ら D が小さくなってくると、自由エネルギーは無限大に発散してしまう。式 (2.11) と (2.12) の通り、グ ラフに極小点は現れるが、極大点は存在しない。つまり、平板モデルの計算では、自由エネルギー障壁は 導出できない。

平板モデルでは、泡膜は安定な平衡点を持つことが示された。しかし、実際には泡はいずれ崩壊するは ずである。平板モデルのみでは泡膜の破裂が表せないので、二つの変形モデルを使うことで自由エネル ギー障壁を導く方法を次節で提案する。

#### 2.2 変形モデル

図 3.1 に示すように、平板モデルでは泡膜が持続する平衡状態のみが定まり、泡膜の破裂過程は考慮で きない。そこで泡膜の破裂を表すために、二つの変形モデルを導入する。図 2.3 のような過程で泡膜が割 れると考えて、図の左から平板、凹み、穴モデルと名付ける。凹みモデルは膜が割れる直前の状態に、穴 モデルは割れた直後の状態に相当する。平板モデルから得られる平衡状態を基準として、各モデルでの泡 膜を割るために必要なエネルギー差を計算する。エネルギー差が0以上であり、かつピークを持てば、エ ネルギー差は自由エネルギー障壁とみなせるはずである。なぜなら泡膜がエネルギー差のピークを超えた とき、急速に崩壊へと向かうからである。これは第1章のDLVO 理論における膜の合ーと類似している。

変形モデルを使うことで、平板モデルでは安定の平衡状態と見られた泡膜から自由エネルギー障壁が 導ける。ここからは、平板モデルの平衡状態を泡膜の破裂過程全体における見かけ上の準安定状態と考 える。

先行研究には、凹みを飛ばして、平板と穴のエネルギー差を求めた理論とその検証実験がある [16, 17]。 また、泡膜の類似系であるベシクルの研究では、シミュレーションによって、図 2.3 の過程で膜を変形さ せることによってエネルギー障壁を導いているものがある [18, 19]。これらは全て界面活性物質の溶液中 の膜を解析したもので溶液の濃度が重要という結果を示している。本研究では溶液中に溶存する高分子は 考慮していないため、溶液の高分子濃度の影響を解析できない。よって、膜の変形のみで泡膜の安定性を 考える。

これから、ギブス自由エネルギー障壁を理論的に導き出すために、平板モデルから得られる準安定状態 を基準として凹みモデル、穴モデルとのエネルギー差を計算する。各モデルの計算手順と互いの関係を述 べていく。



図 2.3 膜の破裂過程 (平板、凹み、穴)

2.2.1 穴モデル

穴モデルでは、図 2.4 のように泡膜に半径 L、高さ  $D_E$  の円柱状の穴が空いていると考える。 $D_E$  は平板モデルでの準安定状態における面間の距離である。基準からのエネルギー差を  $\Delta G_C$  とおく。繰り返しになるが、基準とは平板モデルから得られる実効的な準安定状態である。



図 2.4 穴モデルの略図

表面張力を $\gamma$ とすると $\Delta G_C$ は以下のように書ける。

$$\Delta G_C = \gamma \Delta S + P_E \Delta V \tag{2.13}$$

ここで  $\Delta S$  は穴モデルと平板モデルとの膜の表面積の差、 $\Delta V$  は両モデルの膜の体積の差である。今回の モデルでは円柱状の穴を仮定しているから

$$\Delta S = 2\pi L D_E - 2\pi L^2, \quad \Delta V = -\pi L^2 D_E \tag{2.14}$$

となる。表面張力  $\gamma$  は界面に存在する物質の影響を受けるため、溶媒の表面張力を  $\gamma_0$  とおいて

$$\gamma = \gamma_0 + \left. \frac{\partial G}{\partial A} \right|_{D=D_E} \tag{2.15}$$

と計算する。ここで、G は泡膜全体のギブス自由エネルギー、A は膜の面積を表していて

$$G = Ag(\sigma, D) \tag{2.16}$$

$$A = \frac{n}{2\sigma} \tag{2.17}$$

とする。nはポリマー数である。式 (2.15)の第二項は有限の面積で、準安定状態にある泡膜のポリマーによる表面張力の変化を表している。式 (2.17)より、 $\sigma$ がAの関数であることに注意して、式 (2.16)をAで偏微分すると

$$\frac{\partial G(A,D)}{\partial A} = Df_{mix}(\phi) - \phi Df'_{mix}(\phi) - \frac{A_H}{12\pi D^2} + P_E D$$
(2.18)

が得られる。ここに式 (2.7) を代入すると

$$\left. \frac{\partial G}{\partial A} \right|_{D=D_E} = -\frac{kD_E^2\sigma}{2} - \frac{A_H}{4\pi D_E^2} \tag{2.19}$$

になる。式 (2.11) で平板モデルの準安定状態の膜厚を求めるときに使用した近似から、この値は  $\gamma_0$  に比 べて無視できるほど小さい。以上より、穴モデルにおける平板モデルの準安定状態からのエネルギー差は 式 (2.13) から

$$\Delta G_C(L) \simeq \gamma_0 (2\pi L D_E - 2\pi L^2) - P_E(\pi L^2 D_E)$$
  
=  $-\pi (P_E D_E + 2\gamma_0) \left( L - \frac{\gamma_0 D_E}{P_E D_E + 2\gamma_0} \right)^2 + \frac{\pi (\gamma_0 D_E)^2}{P_E D_E + 2\gamma_0}$  (2.20)

となる。 $\Delta G_C(L)$  は L に対して上に凸の振る舞いをする。最大値を穴モデルにおける自由エネルギー障壁と見なし、その時の変形半径を臨界穴半径 (以下、 $L_C$ ) と呼ぶ。なぜなら  $L_C$  以下の大きさの穴が膜に空いた場合、穴を塞いだほうが自由エネルギー的に有利となるためである。これは核生成における臨界核半径の議論と同様である。式 (2.20) から  $L_C$  を式でかくと

$$L_C = \frac{\gamma_0 D_E}{P_E D_E + 2\gamma_0} \tag{2.21}$$

であり、最大値は

$$\Delta G_C(L_C) \simeq \frac{\pi (\gamma_0 D_E)^2}{P_E D_E + 2\gamma_0} = \pi \gamma_0 D_E L_C \tag{2.22}$$

である。

以上より自由エネルギー障壁を得ることができる。しかし、穴モデルは膜が割れた直後の状態を表して いるので、式 (2.22) で得られる自由エネルギー障壁は割れるために必要な自由エネルギー障壁としては 不十分であると考えられる。次項では、膜が割れる直前の状態を表す凹みモデルについて考える。

2.2.2 凹みモデル

凹みモデルでは、図 2.5 のように円柱状の凹みが生じているとする。膜の厚さは穴モデルと同様に  $D_E$ を用いた。平板モデルの準安定状態との自由エネルギー差を  $\Delta G_H$  とおく。



図 2.5 凹みモデルの略図

穴モデルでは、単純に  $\Delta S \ge \Delta V$  を考えることで自由エネルギー差を導出できた。しかし、凹みモデルは図 2.5 にあるように変形深さ  $D_0$  という新しい変数が出てくるため、複雑になる。簡単のために凹みの程度を

$$\alpha = \frac{D_E - 2D_0}{D_E} = 1 - \frac{2D_0}{D_E} \tag{2.23}$$

で表す。これらの範囲はそれぞれ

$$0 < \alpha \leq 1 \tag{2.24}$$

$$0 \leq D_0 < \frac{D_E}{2} \tag{2.25}$$

と定義する。

ここで、凹み部分のポリマー密度  $\sigma$  が変化することを考える。なぜなら、ポリマーが動かないと、平板 モデルと同様に排除体積効果で  $\phi$  が 1 を超えたとき、エネルギーが  $+\infty$  に発散してしまうからである。 平板モデルの場合、距離 D は一様に小さくなるので平均場近似が成り立つとすると、密度  $\sigma$  は変化しな い。しかし、凹みモデルの場合、膜の面間距離が局所的に縮まるので、ポリマーは凹み部分から外に逃げ ると考えられる。

凹み部分の面積は膜全体の面積に対して非常に小さいはずであるから、全ての部分で体積分率  $\phi$  が平板モデルにおける準安定状態の時の値(以下、 $\phi_E$ とおく)と等しいとする。凹み部分のポリマー密度を $\sigma_H$ とおいて、式(2.3)から

$$\sigma_H = \frac{\alpha D_E/2}{Na^3} \phi_E = \alpha \sigma \tag{2.26}$$

として、自由エネルギー差 $\Delta G_H$ は以下のように書ける。

$$\Delta G_H(L,\alpha) = \gamma_0 \{ 2\pi L(1-\alpha)D_E \} + \pi L^2 \{ g(\alpha D_E, \alpha \sigma) - g(D_E, \sigma) \}$$
  
=  $\gamma_0 \{ 2\pi L(1-\alpha)D_E \}$   
+  $\pi L^2 \left[ (\alpha-1) \left\{ \frac{kD_E^2 \sigma}{4} + D_E f_{mix}(\phi_E) + P_E D_E \right\} + \left( 1 - \frac{1}{\alpha^2} \right) \frac{A_H}{12\pi D_E^2} \right]$  (2.27)

第一項は表面張力、第二項は膜中のポリマーによるエネルギーを表している。

穴モデルの  $\Delta G_C$  と比較するためには、 $\Delta G_H$  を L のみの関数としなければならない。以下では、 $\Delta G_H$  のもう一つの変数である  $\alpha$  について考える。

凹みモデルではポリマーが逃げるので、ある深さでファンデルワールス力が優勢になるはずである。 よって、 $\Delta G_H$ は  $\alpha$  に関してピークを持つと考えられる。エネルギー差が最大となる  $\alpha$  を導くために、凹 みの臨界深さを  $\alpha_C$  とおいて計算から求める。式 (2.27) より

$$\frac{\partial \{\Delta G_H(L,\alpha)\}}{\partial \alpha} = 0 \tag{2.28}$$

から

$$\alpha^3 = -\frac{1}{B(L)} \frac{A_H}{6\pi D_E^2}$$
(2.29)

ただし

$$B(L) = \frac{kD_E^2\sigma}{4} + D_E f_{mix}(\phi) + P_E D_E - \frac{2D_E\gamma_0}{L}$$
(2.30)

ここで、後に穴モデルと比較することから L の値が  $L_C$  に近いとすると第四項以外は無視できるほど小 さくなるので

$$B(L) \simeq -\frac{2D_E \gamma_0}{L} \tag{2.31}$$

とできる。したがって、式 (2.29) と (2.31) から

$$\alpha_C \simeq \frac{1}{D_E} \sqrt[3]{\frac{A_H L}{12\pi\gamma_0}} \tag{2.32}$$

となり、 $\alpha_C$ を式 (2.27) に代入することで  $\Delta G_H(L)$  とできる。これを L で微分すると

$$\frac{dG_H(L)}{dL} > 0, \quad \frac{d^2G_H(L)}{dL^2} > 0 \tag{2.33}$$

となるので、 $\Delta G_H$ は L に対して極値を持たない増加関数だとわかる。つまり、凹みモデルにおけるエネルギー差は求められるが、遷移状態を与える凹みの広さを予測することはできない。

#### 2.2.3 相補関係

これまで穴モデルと凹みモデルのそれぞれに対しての計算方法を示してきた。どちらのモデルも利点と 欠点を持っていることがわかった。比較し、互いの欠点を補い合うことによって平板の準安定状態から自 由エネルギー障壁を導くことができる。

穴モデルでは、核生成とのアナロジーから臨界穴半径 *L<sub>C</sub>*、つまりエネルギーのピークを持つ割れの大きさを決めることができる。しかし、変形に必要なエネルギーとしては、割れた後の状態であるから、不十分である。凹みモデルは割れる前の状態であるから、変形に必要なエネルギーは十分に表現されている。しかし、導出したエネルギー差関数が *L* に対して極値を持たないので、割れの大きさを決めることができない。したがって、穴モデルから割れの大きさを決め、凹みモデルから変形に必要なエネルギー、つまり自由エネルギー障壁を決める。この関係を相補関係と呼ぶことにする。

# 第3章

# 結果

## 3.1 平板モデル

表 3.1 代入する変数の値

変数	値
N	1000
$A_H$	$10^{-20} [J]$
a	$0.5 \ [nm]$
$\chi$	-0.1
T	300 [K]
$P_E$	$10^5$ [Pa]

式 (2.1) を横軸を面間距離 D、縦軸をギブス自由エネルギー密度として図 3.1 に描く。計算するにあ たって、特に言及しない限り表 3.1 の値を用いる。

また

$$\sigma = \sigma_0 \tag{3.1}$$

とする。

計算を分かりやすくするために、式の無次元化を行う。 $\phi = 1$ を基準として、面間距離 D を無次元化 する。式 (2.3) より

$$\phi = \frac{2Na^3\sigma}{D} = \frac{D_{\infty}}{D} = \frac{1}{\widetilde{D}}, \quad \widetilde{D} \ge 1$$
(3.2)

と $\widetilde{D}$ を定義する。これを使って、式(2.1)を整理すると

$$\widetilde{g}(\widetilde{D}) = \frac{g(D)}{g_0} = \frac{3}{2} (a^2 \sigma)^2 \widetilde{D}^2 + (\widetilde{D} - 1) \left[ \ln(1 - \frac{1}{\widetilde{D}}) + \frac{\chi}{\widetilde{D}} \right] - \frac{A_H}{96\pi k_B T} (\frac{1}{\sigma N a^2})^3 \frac{1}{\widetilde{D}^2} + \frac{\Delta P a^3 \widetilde{D}}{k_B T}$$
(3.3)

$$g_0 = 2Nk_B T\sigma$$

が得られる。 $\widetilde{D} < 1$ の時、排除体積効果から  $\widetilde{g} \to \infty$  とする。 $g_0$  はポリマー中のセグメントの熱エネ ルギーを表している。以上の式に表 3.1 の値を代入して計算すると次ページのグラフになる。一つは式 (3.3)の  $\widetilde{g} \in \widetilde{D}$  に対してプロットしたものである。もう一つは分かりやすくするために  $g \in D$ の関数と して示した。縦軸は熱エネルギーで規格化してあり、横軸は実際の大きさを表している。





図 3.1 平板モデルにおける自由エネルギーの面間距離依存性。縦軸はギブス自由エネルギー、横軸は 距離を示している。極小点のみ存在する。

平板モデルの安定な平衡状態 (泡膜破裂全体で見たときの準安定状態) における膜厚は 3~4nm だとわ かった。実験で測定される準安定状態の膜厚は数十 nm であるので、実験と比較すると小さい [7, 10, 11]。 第2章ですでに述べたように自由エネルギー障壁は存在しない。

結果には示していないが、ポリマー密度が小さい場合ファンデルワールス力が強く影響を及ぼすので、 自由エネルギーは D の減少とともに小さくなり、上昇には転じなかった。この場合、泡はすぐに割れて しまうと考えられる。平板モデルにおける安定と不安定の中間状態は、計算すると狭いポリマー密度範囲 でしか現れなかったので、今回は無視する。

### 3.2 変形モデル

式 (2.20) と (2.27) を横軸を変形半径 L、縦軸を平板モデルの準平衡状態からのエネルギー差として描く。凹みモデルの自由エネルギーは  $\alpha = \alpha_C$  としたものを採用した。



図 3.2 平行平板の準安定状態からの自由エネルギー差。縦軸は熱エネルギー k<sub>B</sub>T で規格化されたギ プス自由エネルギー差、横軸は凹みと穴の広さを表す変形半径を示している。青が凹み、赤が穴を表 している。

穴モデルで得られるエネルギー差のピーク位置が臨界穴半径  $L_C$  である。相補関係より、 $L = L_C$  の時の 凹みモデルのエネルギー差が実際に膜を割るために必要なエネルギーである。したがって、臨界穴半径は 1.7nm で、エネルギー障壁は  $600k_BT$  という値が求められた。

## 第4章

# 考察

### 4.1 自由エネルギー障壁と臨界穴半径の値

#### 4.1.1 エネルギー障壁と泡膜破裂の関係

式 (2.20) と (2.27) から得られた平板モデルにおける準安定状態からのギブス自由エネルギー差は熱エ ネルギー k<sub>B</sub>T よりも非常に大きかった。この値だけを見ると、仮定した泡膜は非常に強く割れにくいた め現実と乖離してると思われるかもしれない。しかし、今回計算したものが膜に一つの凹み、穴を作るた めに必要なエネルギー差であることに注目すると、ある程度大きいエネルギー障壁は妥当であると考えら れる。根拠を以下に示す。

泡膜の破裂が起こる時、膜全体の面積に対して割れるための微小な穴はたった一つである。したがって、穴が空く可能性がある点の個数を n<sub>C</sub> とおくと

$$n_C = \frac{A}{\pi L_C^2} \tag{4.1}$$

となる。得られたエネルギー障壁から一つの穴が空く確率が時間 t の関数で  $P_n(t)$  と計算できたとすると 膜が割れる確率 P(t) は

$$P(t) = n_C P_n(t) \tag{4.2}$$

とできる。 $L_C$  は  $10^{-9}$  のオーダーであるため、 $n_C$  は大きい値になると考えられる。よって、エネルギー 障壁が大きい値だとしても泡膜の割れ確率は妥当な値になると期待される。

4.1.2 割れない泡膜

4.1.1 では泡が割れる可能性を考えた。実際に目にする泡は割れてしまうものである。しかし、ある条件下では泡膜が破れない場合がある。具体例を以下に述べる。

閉じたチャンバーで定温、蒸気圧下での実験では、水が蒸発せず空気による影響も少ないため、泡膜を 破壊する要素がなく膜は保たれる。また、両親媒性物質として界面活性剤を使って µm サイズの狭い枠に 泡膜を作った場合、泡膜は水が蒸発した後も界面活性剤によって膜を保ち続けたという報告があり、乾燥 泡膜と呼ばれている [20, 21]。乾燥泡膜の安定性は今回のモデルによる計算では予測できない。しかし、 乾燥泡膜を作成するにあたって、必ず通常の泡膜はできるはずである。液体を含む泡膜の安定性を解析す ることで乾燥泡膜を作成しうる物質を予言できると考えている。高分子を使用した乾燥泡膜は原因は明ら かになっていないが、作成の成功は報告されている [5]。

### 4.2 変形モデル間の転移

3.2 では、割れに必要な自由エネルギー障壁を求めた。ここでは、割れが起こった後の凹みモデルから 穴モデルへの転移を考える。

図 3.2 より割れた直後のエネルギーの変化を考えると、以下のような図が描ける。



図 4.1 泡膜破裂でおきるエネルギー差の転移。軸および計算した値は図 3.2 に準じている。縦軸は自 由エネルギーで、横軸は変形半径を表している。泡膜が割れた時、泡膜のモデルは凹みから穴へ移り 変わるはずである。

図 4.1 より、凹みモデルから穴モデルに転移するときに基準からのエネルギー差 △*G* に飛びが見られる。 飛びについて考えるために次のような絵を描いた。見やすさのために図中のポリマーは省く。



図 4.2 変形モデル間の転移

モデルの飛びがあるならば、図 4.2 のように凹みから穴への移り変わりを埋めるような形の泡膜が現れる はずである。したがって、エネルギーの飛びは変形モデルの形に依存するものだと考えられる。第2章で 考えた変形は全て円柱であり、球面ではなかった。飛びの幅を減少させるために変形モデルに曲率を導入 することを考える。曲率による影響を次節で考察する。

#### 4.3 曲率

曲率が穴モデルと凹みモデルのそれぞれに与える影響を曲げエネルギーを用いて考察する。曲げエネル ギーとは、変形の曲率に依存するエネルギーである。曲率が大きいほど、曲げエネルギーは大きくなる [2,22]。

#### 4.3.1 穴モデル

穴モデルにおいて、穴周辺の膜の曲率の効果を図 4.3 のモデルで考える。



図 4.3 曲げを考慮した穴モデル

穴が平面部分と滑らかに繋がるように、曲げエネルギー最小化の条件から式 (2.1) における  $\Delta S \ge \Delta V$ は変化するはずである。これによって、Lの定義域が変わると考えられる。第2章で考えた円柱状の変形 では、膜の端と中央での穴半径は等しかった。しかし、曲率を導入すると、図 4.3 の右のように穴半径は とる位置に依存する。Lを膜の端における穴半径とすると、穴は L = 0 となる前に閉じてしまう。のち に用いるため、予想される定義域を  $L \ge L_B$  とする。以上から、穴モデルにおいて曲率は定義域に影響を 与えるが、エネルギー差の値を劇的に変えるほどではないと考える。

### 4.3.2 凹みモデル

前項と同様に凹みモデルにおいて、凹み周辺の膜の曲率の効果を図 4.4 のモデルで考える。



図 4.4 曲げを考慮した凹みモデル

図 4.4 の右は等しい凹み深さで、変形半径の大小に分けて描いた。右上に対して、右下の曲率は非常に大きく見える。よって、膜が凹んで変形するとき、変形半径が小さく、変形深さが大きいほど曲率は大きくなり、曲げエネルギーが増大すると考えられる。

簡単のために曲げエネルギーを他の項とは独立で考える。変形深さの程度を  $\alpha_C$  で固定すると、曲げエ ネルギーは変形半径 L が小さいほど大きくなるはずである。式 (2.27) で計算したエネルギー差は単純な 増加関数であった。これに曲げエネルギーを導入すると、図 4.5 のように  $\Delta G_H$  は L に対して極小点を 持つと考えられる。以上より、曲率は凹みモデルに対して基準からのエネルギー差の外形を変化させるほ ど影響するはずである。



図 4.5 曲率を導入した凹みモデルにおけるエネルギー差関数の予想図。縦軸は自由エネルギー差、横軸は凹みの広さを表す変形半径を示している。赤の点線は曲げエネルギー、青の点線は曲率を考慮していない自由エネルギー差、黒の実線はこれら二つの和を表している。曲げエネルギーは L が小さいほど、曲率が大きくなる。したがって、 $L \rightarrow 0$ の時、 $+\infty$  に発散すると考えた。曲率を考慮しないエネルギー差は図 3.2 にならって、今回注目する範囲においては L に対して線形に増加するような関数を仮定した。以上から、予想される自由エネルギー差の関数は極小点を持つはずである。

#### 4.3.3 自由エネルギー障壁

4.3.1 及び 4.3.2 での考察を踏まえると、曲率はエネルギー障壁の導出方法にも影響を与えると考えられる。

曲率を導入することによる最も注目すべき変化は凹みモデルにおける自由エネルギー差関数における 極小点の発生である。この極小点の変形半径 L の大きさによっては自由エネルギー障壁の求め方を変 える必要がある。図 4.5 で予想した極小点となる変形半径を  $L_A$  とおく。 $L_A < L_C$  の時は、これまで 通り  $\Delta G_H(L_C)$  を自由エネルギー障壁とすれば良い。しかし、 $L_A > L_C$  の時、自由エネルギー障壁は  $\Delta G_H(L_A)$  になると考えた。理由を以下に述べる。図 2.3 に示したように泡膜は凹みから穴に遷移して破 れる。よって、凹みモデルで計算されたエネルギー差が優先されるべきである。故に凹みモデルにおける 最小の自由エネルギー差  $\Delta G_H(L_A)$  が自由エネルギー障壁になるはずである。(図 4.6)



図 4.6 曲率を考慮した自由エネルギー障壁の予想図。凹みモデルの自由エネルギー差の極小点と穴モ デルの臨界穴半径の位置関係によって場合分けを行った。縦軸は自由エネルギー差、横軸は変形半径 を表している。また、青線は凹み、赤線は穴を表している。

4.4 ポリマーのブラウン運動

界面に接着しているポリマー面密度のゆらぎを考えた。

4.4.1 ポリマー面密度のゆらぎと臨界穴半径

今回用いたポリマー密度  $\sigma_0$  では界面に存在するポリマーは密に集まっており、界面を完全に覆っているとしてきた。しかし、ポリマーは固定されていないので、膜内にポリマー密度の揺らぎが生じていることが考えられる。平板モデルにおいては、密度揺らぎを平滑化した平均場近似が成り立つと考えた。ここでは、熱ゆらぎを変形モデルについてのみ見積もる。臨界穴半径  $L_C$  が  $R_G$  に比べて非常に大きいならば、ゆらぎは変形に影響しないと考えられる。図 3.2 の横軸 L をポリマー平均サイズ  $R_G$  で規格化する。



図 4.7 変形半径をポリマー平均サイズで規格化した図 3.2。縦軸は熱エネルギー *k<sub>B</sub>T* で規格化され た自由エネルギー差を表している。青線が凹み、赤線が穴を表している。

図 4.7 より  $R_G \gg L_C$  なので、面密度ゆらぎは変形に影響しているはずだ。つまり、変形箇所でのポリ マーの有無も考慮して変形モデルでの計算を行わなければならない。

### 4.4.2 変形箇所におけるポリマーの影響

問題整理のために改めて変形モデルの略図を描いた。(図 4.8) 第2章では、変形部分にポリマーがある ことを前提としてきたが、前項の考察から面密度ゆらぎでポリマーが無い場合の凹みモデルを想定し、計 算を行う。ポリマーがいない状態で凹むことを考えるために、式 (2.27) からポリマー特性項を削ると

$$\Delta G_{H2}(L,\alpha_C) = \gamma_0 \{ 2\pi L(1-\alpha_C) D_E \} + \pi L^2 \left[ (\alpha_C - 1) \left\{ P_E D_E \right\} + \left( 1 - \frac{1}{\alpha_C^2} \right) \frac{A_H}{12\pi D_E^2} \right]$$
(4.3)



図 4.8 ポリマーの有無を表した変形の略図

となる。 $\alpha_C$ は式 (2.31)の近似によりポリマーのゆらぎによる影響は受けない。またポリマーが存在する 場合の穴モデルの自由エネルギー差を導くために、トリッキーな方法となるが、式 (2.27)からファンデ ルワールス相互作用を除き、 $\alpha = 1$ を代入、そして  $\Delta S$  と  $\Delta V$  を調整する。

$$\Delta G_{C2}(L) = \gamma_0 (2\pi L D_E - 2\pi L^2) - \pi L^2 \left( \frac{k D_E^2 \sigma}{4} + D_E f_{mix}(\phi_E) + P_E D_E \right)$$

$$(4.4)$$

これに第3章と同じパラメータを代入して、比較のために図3.2と重ね合わせてプロットする。



図 4.9 ポリマーの有無を考慮した変形モデルの自由エネルギー差。縦軸は熱エネルギー k<sub>B</sub>T で規格 化した自由エネルギー差、横軸は変形半径を示している。青は凹みモデル、赤は穴モデルを表してい る。点線は図 3.2 の値である。実線が考察にて計算した値になる。凹みの場合はポリマーが無いとし て計算を行なった。穴の場合はポリマーがよける分のエネルギーを加算した。

図 4.9 には、ポリマーによるエネルギー増減がみられる。増減が小さいことから自由エネルギー差の支 配項は表面張力と考えられる。ポリマーの影響が少なくなった原因として、ポリマーの移動に対する摩擦 やエントロピーが考慮されていないことが挙げられる。今回の計算ではどちらのモデルでもポリマーが存 在しない方の自由エネルギー差が小さいので、膜が破裂する箇所は熱ゆらぎによってポリマーが存在しな い部分だと推測される。

ただし、ダイナミクスを考えると、ポリマーの面密度ゆらぎの時間スケールが凹みが発生する時間ス ケールに対して小さいならば、膜の変形がポリマーの間隙で起こることは難しい。よって、時間発展を考 慮することは重要である。次節ではポリマーの移動を考える。

考察の結果から変形モデルでのポリマーは影響が少ないかもしれない。しかし、平板モデルの面間平衡 距離 D<sub>E</sub> はポリマーの面密度および重合度に依存するのでポリマーの重要性は変わらない。

### 4.5 泡膜の動きに対するポリマーの応答

今節ではポリマーのゆらぎではなく、泡膜での膜厚の変化および変形に対するポリマーの応答を考察 する。

#### 4.5.1 平板モデルへの影響

第2章では平板モデルの両親媒性物質はすべて界面に接着しており、膜中に物質は残留していないと仮 定していた。ここでは実際に泡膜が作成されていく過程を考える。

泡ができた直後、界面に接着する以外の両親媒性物質は溶媒と共に流れ出ていくはずだ。界面活性剤の 場合には、泡膜は生成されてから、秒単位で膜厚が薄くなっていくことが理論と実験から報告されている。 [23, 24] しかし、ポリマーの場合、その運動は低分子に比べて非常に遅いことが知られている。[14] また、 高分子が界面活性剤でカバーされた膜の間でゆっくりと単分子層を形成したとの報告がある。[25, 26] 従って、平板モデルにおける準安定状態になる前に図のような非平衡状態が存在し、長い時間スケールで 準安定状態に近づいていくと考えられる。現実の時間スケールでは膜中にポリマーが残留し続けるように 見えるかもしれない。



図 4.10 ポリマーが残留する平板モデル

#### 4.5.2 変形時の影響

前節では、変形箇所におけるポリマーの有無を考察した。ここでは、変形箇所にポリマーが存在することを前提として、凹みに対するポリマーの応答を考える。

式 (2.27) では両親媒性物質は凹みに応じて移動していると仮定した。しかし、ポリマーの運動が遅い ことを考慮すると凹みに対してポリマーが動かないことが考えられる。よって、ポリマーの動きが遅い極 限として、界面にポリマーが固定された仮定のもとで凹みモデルの自由エネルギー差の計算を試みた。し かし、ポリマーを固定してしまうと排除体積効果から平板モデルと同様に自由エネルギー差が +∞ に発 散してしまった。第2章で決めた式はポリマーの動きが早い極限と考えると、エネルギー障壁は時間に依 存するはずである。

前節の考察を含めてまとめると、実際にポリマーが存在する部分での割れはポリマーがない部分に比べ て起きにくいと考えられる。もし、ポリマーの面密度ゆらぎの早さが凹みが進展する時間に対して遅い場 合、ポリマーの間隙に変形が起こることを今節の考察は肯定している。



(a) 固定

(b) **移動** 

図 4.11 凹みに対するポリマーの応答

### 4.6 今後の課題

これまでの考察から変形の曲率とポリマーの動きが今回計算した結果に影響を与えることが示唆された。詳しい解析のために今後、曲率とダイナミクスの影響を詳細に検討していく。

また、考察にあげたこと以外にも課題は多く残っていると考えている。以下に列挙していく。

- 想定したモデルは全て閉じた系、つまりカノニカルを使って自由エネルギーを計算した。しかし、 身近によく見られる泡膜は孤立系ではなく液面と接着している場合も多い。よって、開けた系、グ ランドカノニカルを想定する必要がある。この場合でも、ダイナミクスは両親媒性物質は液面と行 き来する時に関わってくる。
- 無視した静電相互作用を導入すれば、今回得られた知見との関係がわかるはずである。
- 想定した両親媒性物質は一種類のみであったが、先行研究の実験のように、界面活性剤と高分子電 解質を混ぜた系においても、高分子の体積による影響が見られるはずである。
- 出てきたエネルギー差から泡膜の持続時間を求める。その持続時間は膜の大きさによるものと考えられる。

## 第5章

# 結論

本研究では、今まで考慮されていなかった泡膜に存在するポリマーの体積がもたらす影響に注目して泡の安定性にアプローチした。体積に焦点を絞るために界面に接着させる物質として非イオン性両親媒性ジプロックコポリマーを考えた。先行研究と同様に平行平板を近づけた時、排除体積効果によって自由エネルギーは +∞ に発散した。この問題を解決するために二つの変形モデル(凹み、穴)を使って、泡膜の破裂過程を考えた。変形モデル間の相補関係から自由エネルギー障壁を求められた。求めた計算式に界面がポリマーに覆われた系を表すパラメータを代入した結果より、自由エネルギー障壁は熱エネルギー k<sub>B</sub>T の数百倍の値を持つことがわかった。したがって、界面が十分にポリマーでカバーされた泡膜は、ポリマーの体積力がファンデルワールス相互作用に打ち勝つので、非常に安定で割れにくいということが示唆された。

結果を踏まえて、泡膜全体としての安定性、変形モデルの改良、泡膜中のポリマーの運動に関して検討 を行った。今後の課題としては、系をグランドカノニカルにすること、曲率、ダイナミクス、今回考慮し なかった相互作用を導入すること、計算結果を観測可能なパラメータで表すことが挙げられる。

工業的応用が期待される乾燥泡膜とは溶媒の有無の観点から、今回計算した系とディテールは異なる が、界面に吸着した物質が接しあっていることに違いはない [5, 20, 21]。物質間相互作用をパラメータと して自由エネルギーに導入できれば、先行研究の実験結果に対する物理的立証や新たな物質による乾燥泡 膜の提案が期待される。

# 謝辞

本卒業論文は、筆者が名古屋大学 物理工学科 応用物理学コース在 学中に増渕研究室において行った研究をまとめたものです。多くの発表 の機会を与えてくださり、そして研究に関して終始あたたかくご指導ご 鞭撻を頂いた本学 増渕雄一教授に心より感謝致します。また、研究を進 めるにあたって具体的に親身に問題の解決方法やソフトマターの基礎を ご指導いただきました本学 山本哲也助教授に深謝申し上げます。

増渕研究室のたった二人の一期生として切磋琢磨し、互いに励まし合っ た平山貴也様に心より感謝しております。ありがとうございました。博 士前期課程も引き続きよろしくお願い致します。

研究内容に関してコメントをしてくださった皆様に御礼を申し上げ ます。

本研究とは関係ありませんが、筆者の大学生活を充実したものとして くれた友人たちにこの場を借りて御礼を申しあげます。

最後に、筆者をこれまで支えてくれた両親、兄弟、祖父母ほか親類縁者 に心より厚く感謝致します。

参考文献

- A. Shuludko. Thin liquid films. Advances in Colloid and Interface Science, Vol. 1, pp. 391–464, 1967.
- [2] S. A. サフラン, 好村滋行訳. コロイドの物理学 表面・界面・膜面の熱統計力学. 吉岡書店, 2001.
- [3] D. Dupin, S. P. Armes, and S. Fujii. Stimulus-responsive liquid marbles. Journal of the American Chemical Society, Vol. 131, No. 15, pp. 5386-+, 2009.
- [4] 宮田隆志, 浦上忠. ミセル及びその利用. 特許第 5397822 号. (特開 WO2012-063509, May.12, 2014, 特願 2011-553642, May. 10, 2011).
- [5] ーノ瀬泉、シンシェンペン、佐光貞樹、ガライアシェス. 高分子自立膜及びそれを使用した分離膜.
   特許第 5397772 号, October 2015. (特開 2011-143332, Jul. 28, 2011, 特願 2010-004476, Jan. 13, 2010).
- [6] J.N. Israelachvili. Intermolecular and Surface Forces, Third Edition. Academic Press, 2011.
- [7] N. Kristen and R. von Klitzing. Effect of polyelectrolyte/surfactant combinations on the stability of foam films. *Soft Matter*, Vol. 6, No. 5, pp. 849–861, 2010.
- [8] D. Exerowa, T. Kolarov, and K. Khristov. Direct measurement of disjoining pressure in black foam films. 1.Films from an ionic surfactant. *Colloids and Surfaces*, Vol. 22, No. 2-4, pp. 171– 185, 1987.
- [9] T. Kolarov, R. Cohen, and D. Exerowa. Direct measurement of disjoining pressure in black foam films. 2.Films from nonionic surfactants. *Colloids and Surfaces*, Vol. 42, No. 1-2, pp. 49–57, 1989.
- [10] H. Fauser and R. von Klitzing. Effect of polyelectrolytes on (de)stability of liquid foam films. Soft Matter, Vol. 10, No. 36, pp. 6903–6916, 2014.
- [11] N. Kristen-Hochrein, A. Laschewsky, R. Miller, and R. von Klitzing. Stability of foam films of oppositely charged polyelectrolyte/surfactant mixtures: Effect of isoelectric point. *Journal of Physical Chemistry B*, Vol. 115, No. 49, pp. 14475–14483, 2011.
- [12] P. Pincus. Colloid stabilization with grafted polyelectrolytes. *Macromolecules*, Vol. 24, No. 10, pp. 2912–2919, 1991.
- [13] S. T. Milner. Polymer brushes. Science, Vol. 251, No. 4996, pp. 905–914, 1991.
- [14] M. Doi. Soft matter Physics. Oxford University Press, 2013.
- [15] P. G. de Gennes, 久保亮五監修, 高野宏, 中西秀共訳. 高分子の物理学 -スケーリングを中心にして. 吉岡書店, 1984.
- [16] D. Kashchiev and D. Exerowa. Nucleation mechanism of rupture of newtonian black films.
   I.Theory. Journal of Colloid and Interface Science, Vol. 77, No. 2, pp. 501–511, 1980.

- [17] D. Exerowa, B. Balinov, and D. Kashchiev. Nucleation mechanism of rupture of newtonian black films. II.Experiment. *Journal of Colloid and Interface Science*, Vol. 94, No. 1, pp. 45–53, 1983.
- [18] K. Katsov, M. Muller, and M. Schick. Field theoretic study of bilayer membrane fusion: I. hemifusion mechanism. *Biophysical Journal*, Vol. 87, No. 5, pp. 3277–3290, 2004.
- [19] K. Katsov, M. Muller, and M. Schick. Field theoretic study of bilayer membrane fusion: II. mechanism of a stalk-hole complex. *Biophysical Journal*, Vol. 90, No. 3, pp. 915–926, 2006.
- [20] J. Jin, J. G. Huang, and I. Ichinose. Dried foam films: Self-standing, water-free, reversed bilayers of amphiphilic compounds. *Angewandte Chemie-International Edition*, Vol. 44, No. 29, pp. 4532–4535, 2005.
- [21] J. A. Jin, W. F. Bu, and I. Ichinose. Thermal and mechanical properties of dried foam films and their incorporation of water-soluble compounds. *Langmuir*, Vol. 26, No. 13, pp. 10506–10512, 2010.
- [22] C. Tung and A. Cacciuto. Phase separation of mixed polymer brushes on surfaces with nonuniform curvature. *Journal of Chemical Physics*, Vol. 139, No. 19, 2013.
- [23] S. I. Karakashev, E. D. Manev, and A. V. Nguyen. Effect of double-layer repulsion on foam film drainage. *Colloids and Surfaces a-Physicochemical and Engineering Aspects*, Vol. 319, No. 1-3, pp. 34–42, 2008.
- [24] S. I. Karakashev, A. V. Nguyen, and R. Tsekov. Effect of the adsorption component of the disjoining pressure on foam film drainage. *Colloid Journal*, Vol. 75, No. 2, pp. 176–180, 2013.
- [25] J. J. Benattar, M. Nedyalkov, J. Prost, A. Tiss, R. Verger, and C. Guilbert. Insertion process of a protein single layer within a newton black film. *Physical Review Letters*, Vol. 82, No. 26, pp. 5297–5300, 1999.
- [26] N. Cuvillier, V. Petkova, M. Nedyalkov, F. Millet, and J. J. Benattar. Protein insertion within a biological freestanding film. *Physica B*, Vol. 283, No. 1-3, pp. 1–5, 2000.