

令和3年度卒業論文

液液界面における SPAN65 膜の動的粘弾性の温度依存性

名古屋大学 工学部 物理工学科

増淵研究室

学生番号 081820184

神谷恭汰

要旨

界面を多く含む系として、エマルジョンやフォームなどが挙げられる。その分散質の合一・分離には界面の粘弾性が影響していることが先行研究で報告されている。界面の粘弾性測定をするには界面レオロジー測定装置が用いられ、これは界面の粘弾性のみを測定できる特徴がある。界面の粘弾性の研究として気液界面に展開された界面活性剤などの動的粘弾性の温度依存性が先行研究で測定されている。一方、液液界面においてはまだ十分な理解がされていない。そこで本研究では、液液界面における界面活性剤分子の挙動を調べることを目的にした。

具体的には、バイコーン型の治具を用いて、液液界面に展開された SPAN65 膜の動的粘弾性の温度依存性を調べた。そこから得られた結果から分子運動を考察した。液液界面においては気液界面よりも活性化エネルギーが大きくなった。これは液液界面においては SPAN65 分子のアルキル疎水鎖の溶媒和が大きくなり占有面積が大きくなると考えれば、定性的には説明ができる。

目次

要旨	1
第 1 章 序論	4
1.1 界面レオロジー	4
1.2 SPAN65（トリステアリン酸ソルビタン）	4
1.3 界面レオロジー測定原理	5
1.4 界面の動的粘弾性を測定した先行研究	6
1.5 本研究の目的	10
第 2 章 実験方法	11
2.1 実験概要	11
2.2 試料	11
2.3 実験装置	11
2.4 液液界面における線形粘弾性測定	12
2.5 気液界面における線形粘弾性測定	14
第 3 章 実験結果	16
3.1 測定位置の調節/治具と水面の接触位置の測定	16
3.2 液液界面における SPAN65 膜の粘弾性の時間依存性	17
3.3 液液界面における SPAN65 膜の粘弾性のひずみ振幅依存性	17
3.4 液液界面における SPAN65 膜の動的粘弾性の温度依存性	18
3.5 気液界面における SPAN65 膜の粘弾性の時間依存性	21
3.6 気液界面における SPAN65 膜の粘弾性のひずみ振幅依存性	22
3.7 気液界面における SPAN65 膜の動的粘弾性の温度依存性	23
3.8 気液界面と液液界面の温度依存性の比較	28
3.9 気液界面における SPAN65 膜の動的粘弾性の界面分子濃度依存性	30
第 4 章 考察	35
4.1 液液界面における SPAN65 膜の動的粘弾性の先行研究との比較	35
4.2 気液界面における SPAN65 膜の動的粘弾性の先行研究との比較	37
4.3 液液界面と気液界面における SPAN65 膜内分子の運動	38
4.4 気液界面における G' 、 G'' の時間依存性と待機時間について	40
4.5 気液界面における動的粘弾性に対する SPAN65 の添加量依存性	41

第 5 章	結論	43
付録 A	貯蔵弾性率 G' と損失弾性率 G'' について	44
A.1	二重円筒型治具を用いたレオロジー測定法	44
	謝辞	46
	参考文献	47

第 1 章

序論

1.1 界面レオロジー

異なる性質の相が隣接すると界面が生じ、バルク（物質内部）とは異なる特性を示す。界面とは相と相の境目である。身の回りでの界面を考えると、水に油を垂らすと油は水面に広がるが、混ざりあうことはない。そして、水相と油相の境目に界面ができる。界面レオロジーとは、界面とその付近の変形と流動を考える学問である [1]。界面レオロジーは、界面に存在する物質の構造や組成に大きく影響を受ける [2]。

通常、性質の大きく異なる 2 相が混じり合うことは難しい。しかし、界面活性剤が存在することで分散しやすくなる。これは界面活性剤が親水基と疎水基を両方有するという特殊な構造を持ち、それによって性質の異なる相と相の間（界面）に入り込むように存在し、界面張力を低下させるからである [3]。特に低分子界面活性剤はエマルジョンやフォームを安定に分散させることができ、医療品、化粧品、食品産業でも重要な役割を果たす [2][4]。界面活性剤のはたらきを定量化するためにも界面レオロジーは有用である。

界面レオロジーでは、気液界面における研究が多く見られるが [2][5]、界面は隣接する両方の相から影響を受けるので気液界面だけでなく液液界面の研究も重要である。また、液液界面において、粘性のみを示す単純な性質を示すものがある一方で、複雑な性質を示すものも存在する [6]。その一例として低分子界面活性剤の SPAN65（トリステアリン酸ソルビタン）が挙げられる。逆に、SPAN65 以外の多くの低分子界面活性剤は高分子界面活性剤ほど注目されていなかった。それは低分子界面活性剤の多くは測定に十分な粘弾性を示さないからである。SPAN65 は低分子界面活性剤にも関わらず、十分な粘弾性を示す点において特殊な物質である [5]。

1.2 SPAN65（トリステアリン酸ソルビタン）

SPAN65 の構造式を図 1.1 に示す。

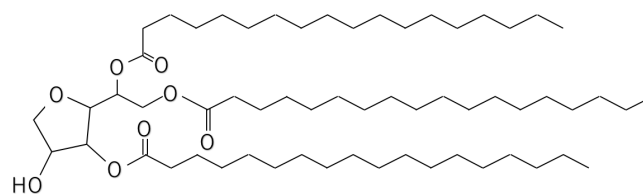


図 1.1 SPAN65 の構造式

SPAN65 は高級脂肪酸であるステアリン酸とソルビタンから成る非イオン性トリエステルである。SPAN65 は非イオン性の低分子界面活性剤であり、水に不溶である。産業的には乳化剤として食品や化粧品に使われており、例えばココアバターを含む菓子類に入っている [7]。図 1.1 が示すように SPAN65 には 3 本のアルキル疎水鎖（ステリン酸）が存在する。

1.3 界面レオロジー測定原理

1.3.1 様々な界面レオロジー測定法

エマルジョンやフォームといった多くの界面を含む系の一般的なレオロジー測定では、マトリックスと分散質の粘弾性の影響に加え、界面の粘弾性の寄与をも合わせたデータが得られる。しかし、界面レオロジー測定をする装置を用いることで界面のみのデータが得られる [8]。

その界面のレオロジー特性を研究するために様々な装置が考案されてきた。例えば、シリンジから液滴を出し画像解析により界面を捉えるペンダントドロップ法 [9] や、界面上の注目するトレーサーを画像解析により研究するもの [10]、バイコーン型の治具 [8]、ダブルウォールリング型の治具 [11] がある。それぞれメリットとデメリットがあるが、どれも本質的に同等の結果が得られることが知られている [12]。

本研究で用いたのは、バイコーン型の治具で界面を測定する方法である。ペンダントドロップ法では基本的に静的な測定になってしまうのに対し、バイコーン型の治具を用いると界面の動的なレオロジー測定が可能である。

1.3.2 バイコーン型の治具を用いた界面レオロジー測定法

本研究で用いたバイコーン型の治具の概略図を図 1.2 に示す [8]。相 1、相 2 にはそれぞれ異なる物質を充填する。例えば測定したい界面が気液界面の場合、相 1 に気体として空気、相 2 には液体として水等を入れる。また、溶ベントトラップと呼ばれる蓋がついており溶媒の蒸発を防ぐ。

バイコーン型の治具の測定原理を説明する。バイコーン型の治具のブレードの部分は、ちょうど界面に位置するように配置する。これによって、界面にせん断変形を発生させる。結果には相 1 相 2 の応答も含まれるが、それらを除外することで界面のみのデータが得られる [8]。これが界面を測定できる原理である。

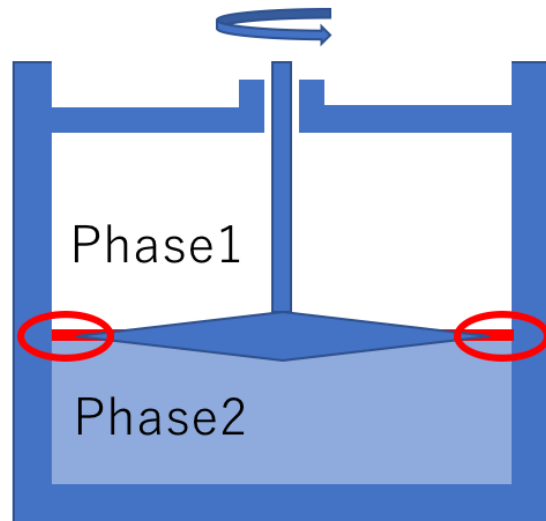


図 1.2 バイコーン型治具の概略図

バルクが 3 次元であるのに対し、界面は 2 次元であるが、粘弾性は貯蔵弾性率 $G'(\omega)$ 、損失弾性率 $G''(\omega)$ で評価できる。本研究も界面応答に対して同様に定義される $G'(\omega)$ 、 $G''(\omega)$ の値を用いる。ただし、バルクの測定の場合は、単位面積あたりの応力を検出することで弾性率の単位が [Pa] になるのに対し、界面測定の場合は単位長さあたりの応力を検出するため、弾性率の単位は [Pa・m] になる。 $(G'$ 、 G'' についての詳細は付録 A を参照のこと。)

1.4 界面の動的粘弾性を測定した先行研究

1.4.1 気液界面における SPAN65 の動的粘弾性

1.3 節で述べたバイコーン型の治具を用いて、界面を測定した先行研究を紹介する。試料は 1.2 節で述べた SPAN65 である。先行研究では、ヘキサンとエタノールを体積分率でヘキサン：エタノール = 4 : 1 で混合した液体に SPAN65 を分散させ、水相上に滴下することで SPAN65 膜が作成されている [2]。

調整した SPAN65 膜に対してひずみ分散測定が行われた [2]。 G' と G'' はひずみが約 1% より小さい領域では一定であり、ひずみが 1.5% より大きい領域で減少に転じた。このことから SPAN65 膜の線形領域はひずみが 1% より小さい範囲に限られるとされている。

また、周波数分散の結果も得られている [5]。この時のひずみは $\gamma = 0.2[\%]$ である。SPAN65 膜の粘弾性応答は角振動数が小さい低周波側では $G' < G''$ となる。このことから低周波側では SPAN65 膜は粘性体のように振る舞うことが分かる。ただし、この測定周波数領域では終端流動挙動には至っていない。一方、高周波側では $G' < G''$ となり、SPAN65 膜は弾性体として振る舞う。また G' と G'' の ω 依存性が小さくなる。この挙動は、一時的なネットワークを組む流体で一般的に見られる挙動である [5]。次に温度を変化させた時の周波数分散の結果を図 1.3 に示す [2]。

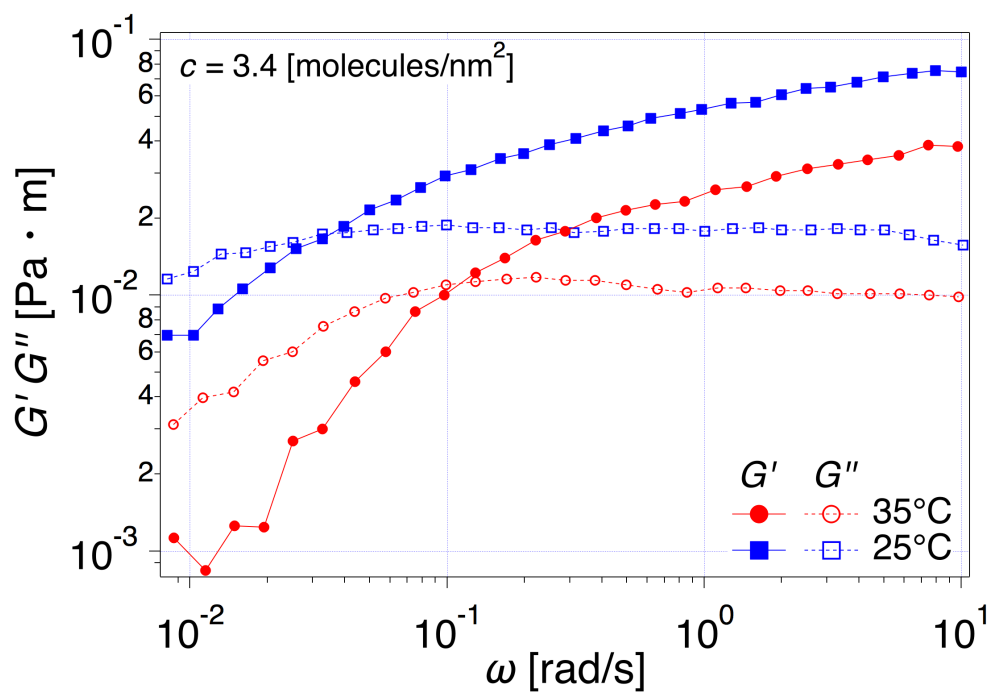


図 1.3 気液界面における SPAN65 膜の動的粘弾性 [2]

図 1.3 において、 G' 、 G'' の交点の ω の逆数を緩和時間 τ とみなし、横軸を $1000/T$ としてプロットし直すと図 1.4 のようになる。

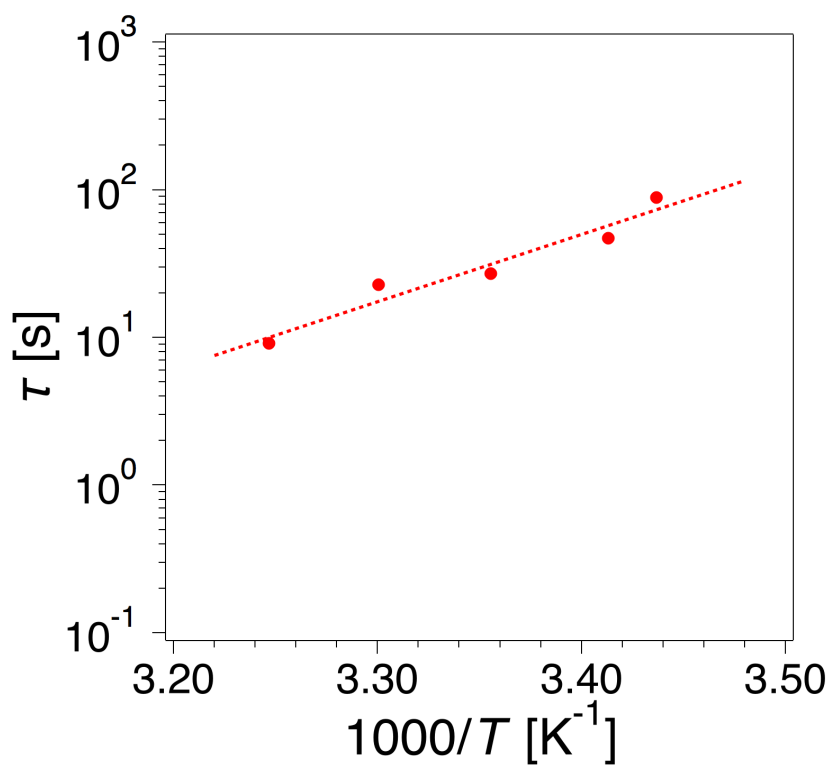


図 1.4 気液界面における SPAN65 膜の緩和時間の温度依存性 [2]

図 1.4 を見てわかるように、温度上昇に伴い緩和時間は小さくなる。また、緩和時間 τ はアレニウスの

式 $\tau = \tau_0 \exp(E_a/RT)$ に従う。ここで、 τ_0 は温度に依存しない定数、 E_a は活性化エネルギー、 R は気体定数である。直線の傾きは $4.5 \times 10^{-3} \text{kgK/mol}$ であり、そこから見積もられた活性化エネルギー E_a は $E_a = 37[\text{kJ/mol}]$ であり、水素結合に近い [2]。

また、平坦部の貯蔵弾性率 G'_p について、以下のエントロピー弾性の式 (1.1) を用いた解析が試みられており、

$$G'_p \propto ck_B T \quad (1.1)$$

G'_p は c と T に比例するという報告がある [13]。ここで c は表面濃度、 k_B はボルツマン定数、 T は温度である。

1.4.2 気液界面における SPAN65 膜の表面濃度依存性

気液界面においては、添加量を変化させることで SPAN65 分子の表面濃度を変えることは容易である。添加量を変化させた場合の緩和時間の変化は図 1.5 のようになる [14]。

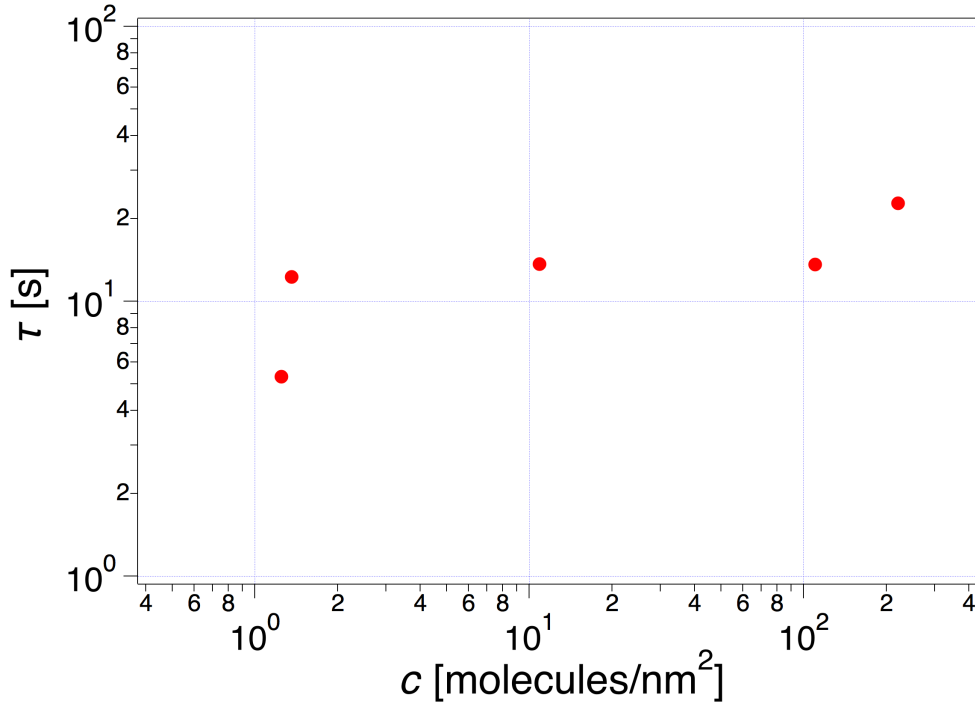


図 1.5 気液界面における SPAN65 膜の緩和時間の表面濃度依存性 [14]

図 1.5 を見てわかるように、 $1.25 \text{molecules/nm}^2$ から $1.37 \text{molecules/nm}^2$ では緩和時間が急増しており、 $1.37 \text{molecules/nm}^2$ より大きい濃度では緩和時間はほぼ変化しない。SPAN65 の単層膜の濃度は $1.25 \text{molecules/nm}^2$ であるから、 $1.25 \text{molecules/nm}^2$ から $1.37 \text{molecules/nm}^2$ で急激な増加が見られるのは単層から多層に変化したことが原因だと考えられている [14]。一方で、高濃度域でも同等の変化があるが、これらの原因は分かっていない。また、平坦部の貯蔵弾性率 G'_p の表面濃度依存性についても報告がされており、図 1.6 のようになっている。

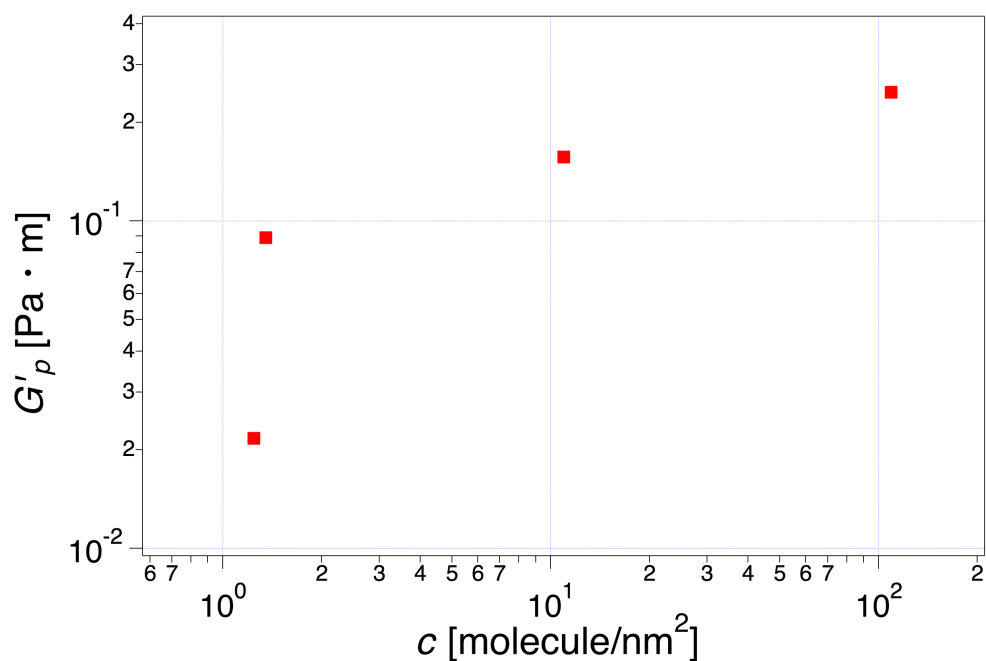


図 1.6 気液界面における G'_p の SPAN65 分子の表面濃度依存性 [14]

図 1.6 が示すように、 G'_p に関しても緩和時間と同様に $1.25 \text{ molecules/nm}^2$ から $1.37 \text{ molecules/nm}^2$ の間で急激な増加が見られた。これも単層から多層に変化したことが原因だと考えられている [14]。

1.4.3 液液界面における SPAN65 膜の線形粘弾性の測定

SPAN65 膜は、研究は多くはないが気液界面だけでなく液液界面でも測定されている [13]。液液界面での粘弾性は、上相の油相にあらかじめ SPAN65 を溶かしておき、それを下相の水相の上に重ねることで SPAN65 が界面に吸着するように膜を作成する。周波数分散測定の結果を図 1.7 に示す。

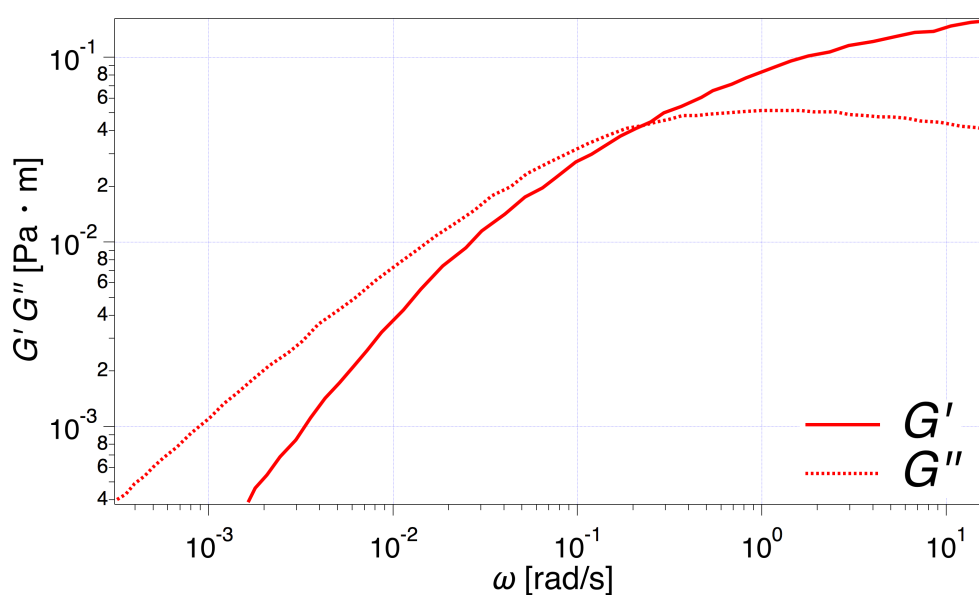


図 1.7 液液界面における SPAN65 膜の動的粘弾性 [13]

図 1.7 を見てわかるように、液液界面でも気液界面と同様に高周波側では $G' > G''$ となり弾性体のような振る舞いをし、低周波側では $G' < G''$ となり流体のように振る舞う。また、気液界面と液液界面の動的粘弾性カーブを重ね合わせると図 1.8 のようになる。ここでは高周波極限での平坦部の貯蔵弾性率 G'_p と緩和時間 τ で規格化している。

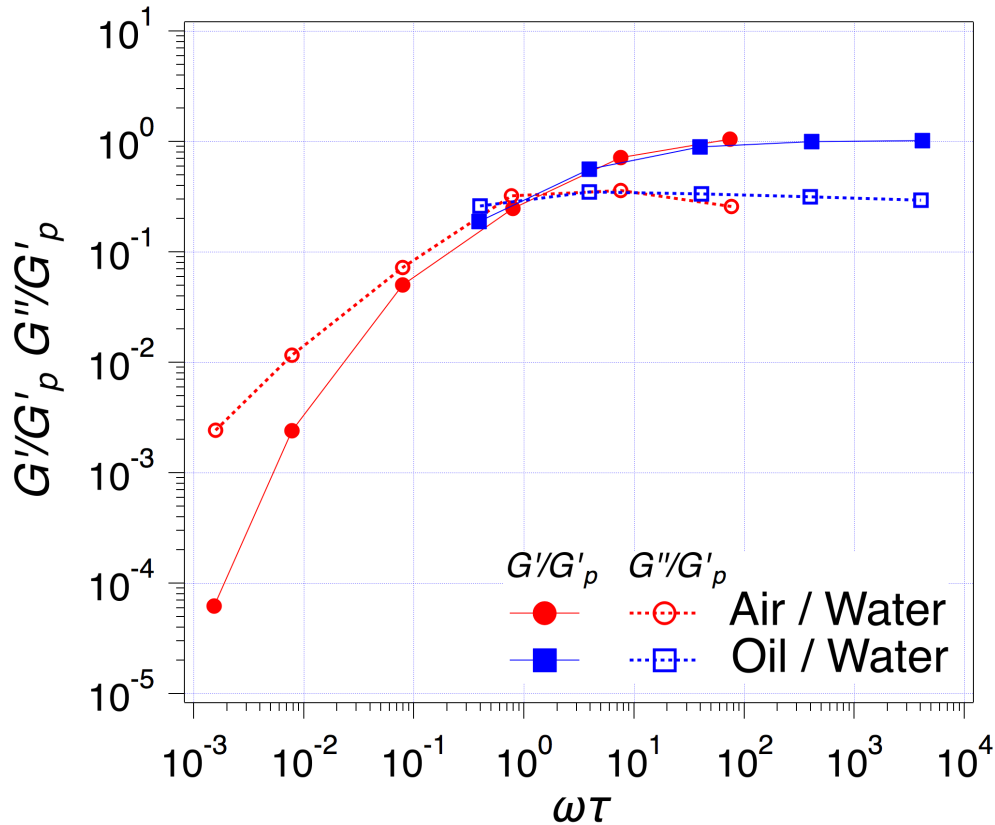


図 1.8 気液界面と液液界面での SPAN65 膜の動的粘弾性の比較

図 1.8 を見ると $\omega\tau$ が $5 \times 10^{-1} \sim 10^2$ の狭い領域ではカーブがほぼ一致すると報告されている [13]。さらに SPAN65 膜は液液界面では複雑な微細構造を持ち、動的粘弾性は膜の一時的なネットワークによるものと報告されている [6]。分子間相互作用は水素結合で支配されると言われているが、明確にはなっていない [13]。ただし、やはり液液界面での研究は多くなく、温度依存性を報告した研究はない。

1.5 本研究の目的

気液界面における SPAN65 膜の動的粘弾性は 1.4.1 項でも見たように多くの研究がなされており、その温度依存性も報告がある。しかし、界面は隣接する 2 つの相から影響を受けるにも関わらず、液液界面での議論はまだ十分でない。そこで本研究の目的は液液界面における SPAN65 分子の運動を、動的粘弾性の温度依存性を測定することで考察することとする。

第 2 章

実験方法

2.1 実験概要

本研究では、2.3 節で説明する界面レオロジー測定システム (IRS) を用いて、液液界面における SPAN65 膜の動的粘弾性の温度依存性を測定した。また、比較のために、気液界面における動的粘弾性の温度依存性も液液界面と同様に測定した。気液界面においては、SPAN65 分子の表面濃度依存性も調べた。

2.2 試料

試料は以下の 4 つを用いた。

- SPAN65 (トリステアリン酸ソルビタン)

分子量 M_w : 963.54

入手元 : Sigma-Aldrich

- エタノール

純度 : 99.5%

入手元 : ナカライテスク株式会社

- n-ドデカン

分子量 M_w : 170.34

純度 : 99.0% 以上

入手元 : キシダ化学株式会社

2.3 実験装置

Anton Paar 社の回転式レオメータ MCR301 (図 2.1 参照) を用いた。また、測定治具はバイコーン型治具 (図 2.2 参照) を用いた。



図 2.1 MCR301 の外観写真

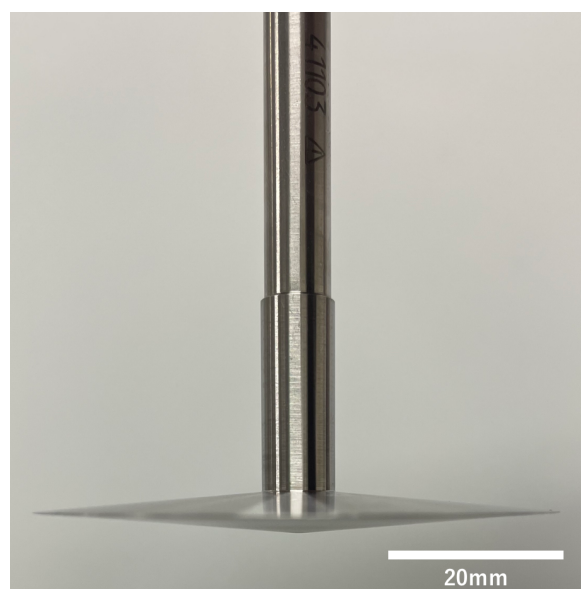


図 2.2 バイコーン型治具の写真

バイコーン型の治具の半径は 68.242mm である。また仰角は 5° である。

2.4 液液界面における線形粘弾性測定

以下の手順で液液界面における SPAN65 膜の線形粘弾性測定の準備を行なった。

2.4.1 モーターの調整

回転式レオメータ MCR301 の電源を入れた後、測定治具をセットし、ゼロギャップ測定を行なった。その後、モーターの調節を約 6 分を行なった。このモーターの調節は測定を行う度に行なった。

2.4.2 測定位置の調節

バイコーン型の治具を用いて界面レオロジーを測定する上で、治具と界面との位置関係は重要で、治具のブレードが界面の位置になければならない。これを満たす治具高さの設定は以下に行なった。まず、治具の下端が下相の水面に触れると水面の表面張力の影響で下に力が加わるので法線応力は減少する。この位置が治具と水面の接触位置である。次に治具の構造から、治具の下端からバイコーンのブレードまでの高さ d が決まる。本研究で使用したバイコーン型治具の模式図を図 2.3 示す。

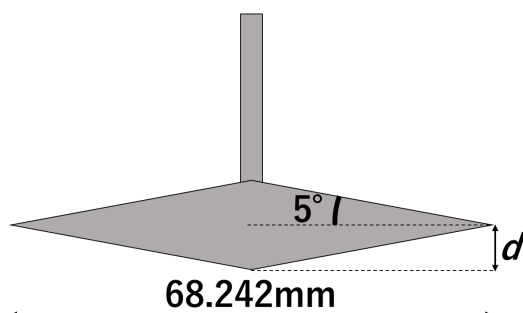


図 2.3 本研究で用いたバイコーン型の治具の模式図

幾何学的に治具の下面からバイコーンの円盤までの高さ d は以下の式 (2.1) で与えられる。

$$d = 68.242\text{mm} \times \frac{1}{2} \times \tan 5^\circ = 2.984\text{mm} \approx 2.98[\text{mm}] \quad (2.1)$$

先の治具と水面の接触点から距離 d だけ治具を押し込むと、ブレードが界面に位置する。よって、測定位置の決定に際しては、まず装置の所定の場所に水を注ぎ、下相を約 120mL の水で満たした。次に治具を 0.02mm/min で降下させ、治具の下端と水面との接触位置を得た。次に式 (2.1) より 2.98mm が治具の下面から円盤までの高さ d であるので、測定した接触位置と高さ d より以下の式 (2.2) で測定位置を決定した。

$$(\text{測定位置} [\text{mm}]) = (\text{測定した接触位置} [\text{mm}]) - 2.98\text{mm} \quad (2.2)$$

2.4.3 SPAN65 膜の生成

液液界面において SPAN65 膜を実現するために、上相の油相から SPAN65 を下相の水相との界面に吸着させて SPAN65 膜を形成した。まず、n-ドデカンに SPAN65 を濃度 $c = 5.0 \times 10^{-4}[\text{mol/L}]$ となるように調製した。この時十分混合されるようにマグネットスターラーで攪拌した。最後に SPAN65 が入った n-ドデカンを約 40mL、治具の測定位置が決定されている水相の上に静かに注いだ。これによって液液界面に SPAN65 膜を作成した (図 2.4 参照)。

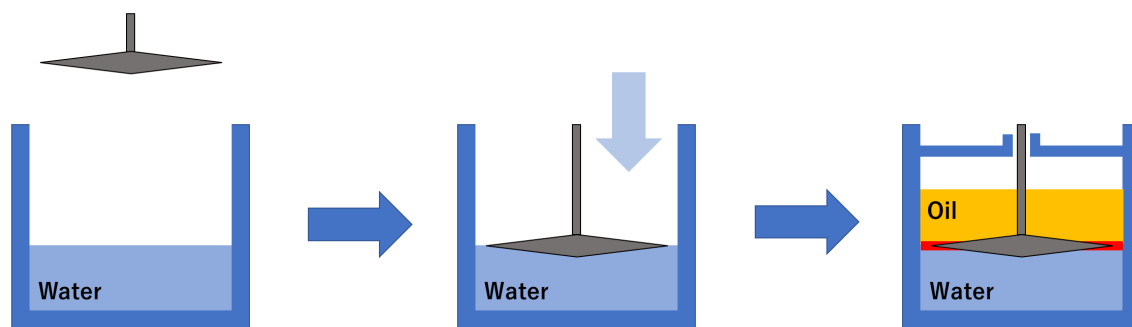


図 2.4 液液界面における SPAN65 膜の形成方法

2.4.4 時間依存性の測定

SPAN65 膜が安定したのちに測定を行うために、まず安定するまでの時間を調べた。ひずみ $\gamma = 0.2[\%]$ 、角振動数 $\omega = 1[\text{rad/s}]$ で G' 、 G'' が一定になるまで測定した。測定した温度 T は $T = 15, 25, 35[^\circ\text{C}]$ である。

2.4.5 ひずみ分散測定

上述の 2.4.4 項に従い、 G' 、 G'' が一定になったことを確認したのちに、線形領域を確認するため、ひずみ γ を 10^{-2} から $10^2\%$ まで変化させ、角振動数 $\omega = 1[\text{rad/s}]$ で一定とした。温度 T は $T = 15, 25, 35[^\circ\text{C}]$ で測定しており、測定ごとに 2.4.3 項と同様に SPAN65 膜を作成し直している。

2.4.6 周波数分散測定

上述の 2.4.4 項に従い、 G' 、 G'' が一定になったことを確認したのちに、周波数依存性を調べるため、ひずみ $\gamma = 0.2[\%]$ で一定にし、角振動数 ω を 0.01 から 10rad/s まで変化させた。温度は 2.4.4 項で SPAN65 膜が安定になるまで待った温度を保っている。

2.5 気液界面における線形粘弾性測定

液液界面に対する比較として、気液界面における動的粘弾性測定も行なった。基本的な測定方法、実験準備は液液界面と同じである。

2.5.1 試料の調整

SPAN65 膜を作成する時に用いる SPAN65 の分散溶液を作成する。エタノールに対し、SPAN65 を $9.0 \times 10^{-2}[\text{g/L}]$ の濃度になるように調整した。またマグネットスターラで十分攪拌した。

2.5.2 気液界面における SPAN65 膜の作成方法と測定位置の調整

液液界面と気液界面の実験において違う点が、本項で説明する膜の作成の仕方である。まず、気液界面において SPAN65 膜を生成する場合は、実験装置の所定の位置に水相として水を張った。その後に、

2.5.2 項で調整した SPAN65 が分散されたエタノール溶液をマイクロピペッターで水相上に滴下した。0.1ml 滴下することで界面には 1.1 分子/nm^2 存在する。添加量を変える場合は滴下量を変えた。さらに、2.4.2 項で述べた方法で測定位置を決定することにより気液界面における SPAN65 膜の線形粘弾性を測定した（図 2.5 参照）。

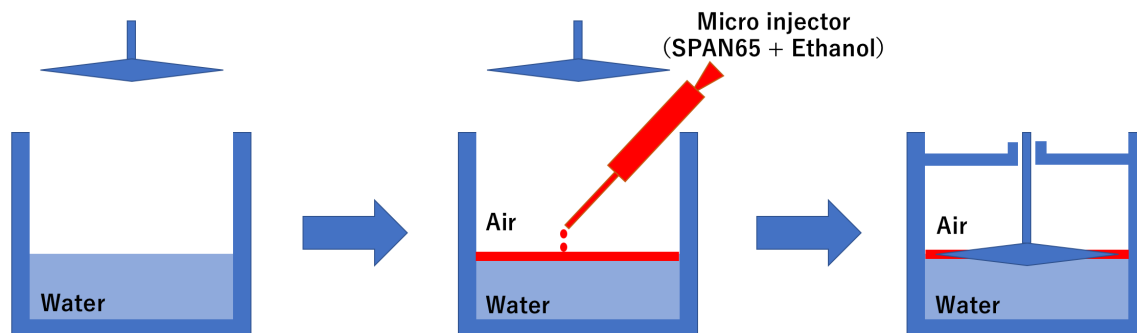


図 2.5 気液界面における SPAN65 膜の形成

2.5.3 時間依存性の測定

SPAN65 膜が安定になるまでの時間を調べるため、ひずみ $\gamma = 0.2[\%]$ 、角振動数 $\omega = 1[\text{rad/s}]$ で G' 、 G'' が一定になるまで測定した。

2.5.4 ひずみ分散測定

線形領域を確認するため、ひずみ γ を 10^{-2} から $10^2\%$ まで変化させ、角振動数 $\omega = 1[\text{rad/s}]$ で一定とした。また、待機時間の影響の違いを測定するために、上述の 2.5.4 項に従い、 G' 、 G'' が一定になったことを確認したのちにも同様のひずみ分散測定を行なった。

2.5.5 周波数分散測定

周波数依存性を調べるために、ひずみ $\gamma = 0.2[\%]$ で一定にし、角振動数 ω を 0.01 から 10rad/s まで変化させた。また、待機時間の影響の違いを測定するために、上述の 2.5.4 項に従い、 G' 、 G'' が一定になったことを確認したのちにも同様の周波数分散測定を行なった。

第 3 章

実験結果

3.1 測定位置の調節/治具と水面の接触位置の測定

2.4.2 項で述べた方法で測定位置を決定した。その際に必要な治具と水面の接触位置の測定結果の一例を以下の図 3.1 に示す。横軸はギャップ [mm]、縦軸は法線応力 [N] である。測定ごとに接触点は変化するので、毎回同じ値で法線応力が減少するわけではないが、同じような形状のグラフが得られる。

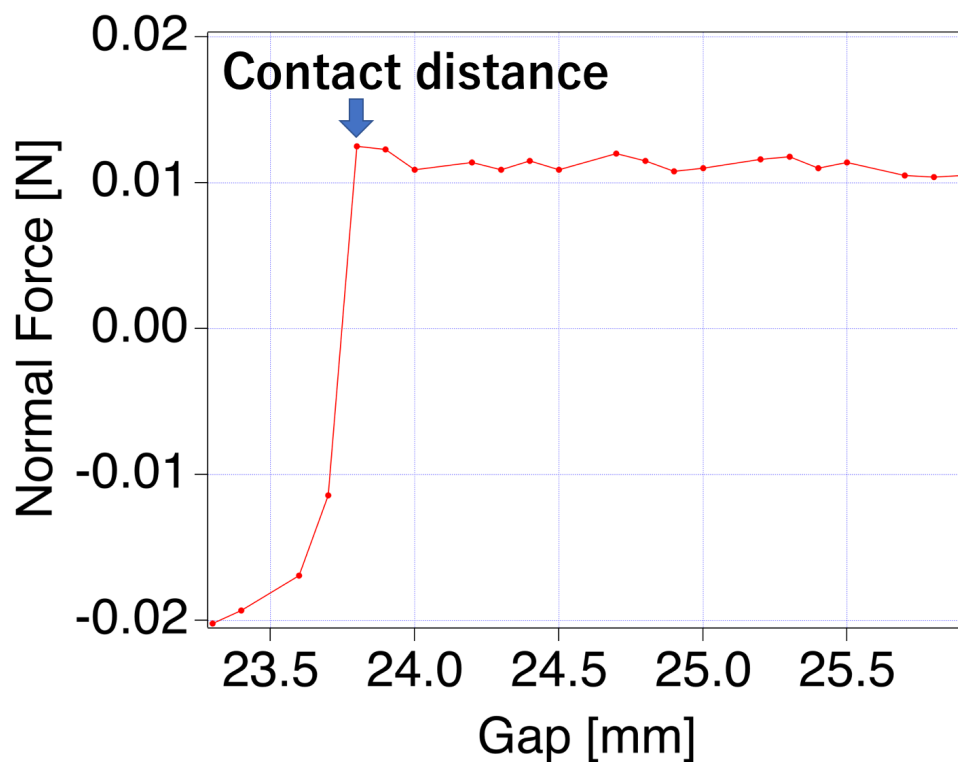


図 3.1 治具を水面に降下させた時の法線応力の変化

2.4.3 項でも述べたように、治具を降下させていく（図 3.1 の場合、右から左へ点が打たれる）と治具の下端と水面が接触した瞬間に法線応力が減少する。その点が接触点であり、それは図 3.1 でも示した通りである。この場合、接触点は 23.796mm であった。よって式 (2.2) よりこのデータの測定位置は以下のよう

$$(\text{測定位置 [mm]}) = 23.796[\text{mm}] - 2.98[\text{mm}] = 20.816[\text{mm}] \approx 20.82[\text{mm}] \quad (3.1)$$

3.2 液液界面における SPAN65 膜の粘弾性の時間依存性

まず、液液界面において SPAN65 膜が定常状態になるまでの時間を調べるために、膜を作成し所定の温度を設定してからの粘弾性の時間変化を調べた結果が 3.2 である。横軸は温度を設定してからの時間 t 、縦軸は貯蔵弾性率 G' と損失弾性率 G'' である。このときのひずみ $\gamma = 0.2[\%]$ 、角振動数 $\omega = 1[\text{rad/s}]$ である。

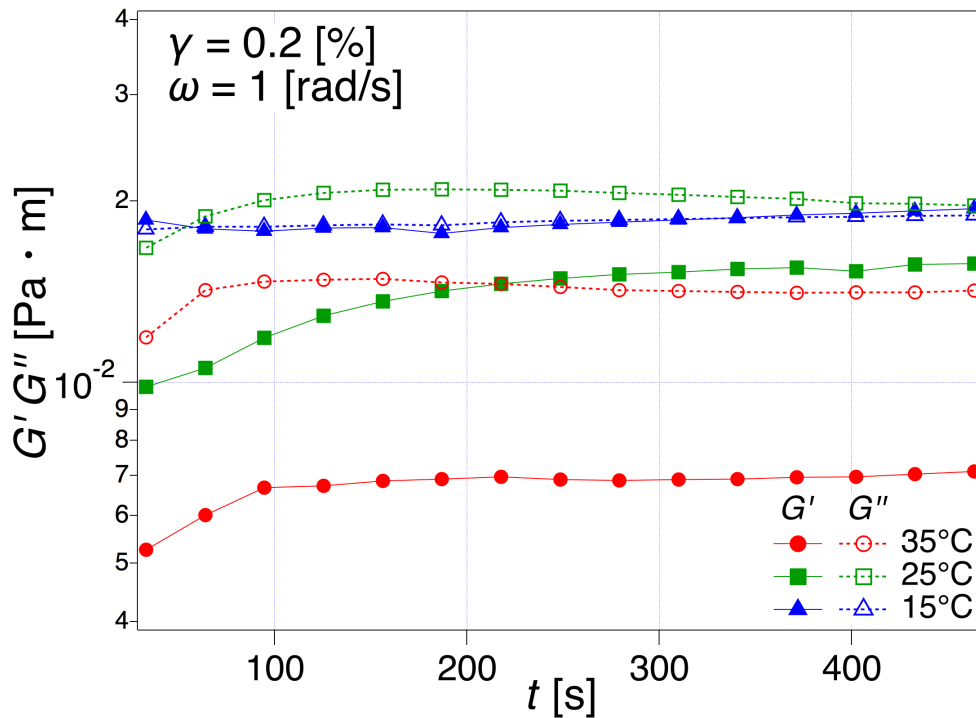


図 3.2 液液界面における SPAN65 膜の粘弾性の時間変化

図 3.2 を見ると、液液界面における SPAN65 膜を作成してからの粘弾性の時間依存性に関しては、15 °C の場合は時間依存せず、25 °C、35 °C の場合はそれぞれ定常状態になるまでに約 100 秒または 300 秒要した。液液界面においては界面活性剤が吸着するまでに時間を要するので、粘弾性を測定する前に時間依存性を見て定常状態になっていることを確認した後に測定すべきである。本研究において、この後に説明するデータは特に断りがない限り定常状態になったことを確認した後に測定を行なっている。

3.3 液液界面における SPAN65 膜の粘弾性のひずみ振幅依存性

液液界面における粘弾性のひずみ振幅依存性の結果を図 3.3 に示す。このときの角振動数 $\omega = 1[\text{rad/s}]$ である。

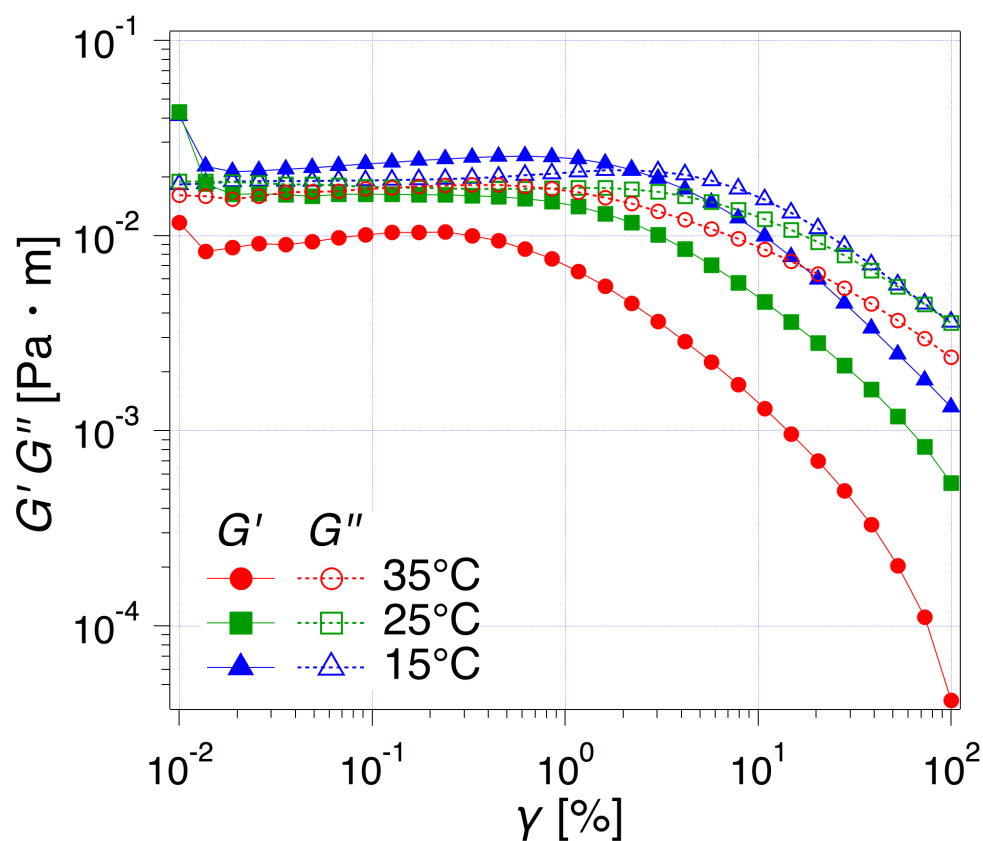


図 3.3 液液界面における SPAN65 膜の粘弾性のひずみ振幅依存性

図 3.3 を見て分かるように、15 °C では $\gamma < 1[\%]$ 、25 °C では $\gamma < 0.8[\%]$ 、35 °C では $\gamma < 0.4[\%]$ の領域で G' 、 G'' が一定になる領域が測定された。この領域を線形領域とし、次項の周波数分散測定における $\gamma = 0.2[\%]$ は線形領域での変形であることを確認した。

温度が上昇するにつれて、線形領域が減少することが分かる。また、 G' のプラトーの値も減少する。3.2 節でも述べたが、15 °C の場合のみが $G' > G''$ の領域が測定された。

3.4 液液界面における SPAN65 膜の動的粘弾性の温度依存性

最後に周波数分散測定の結果を図 3.4 に示す。

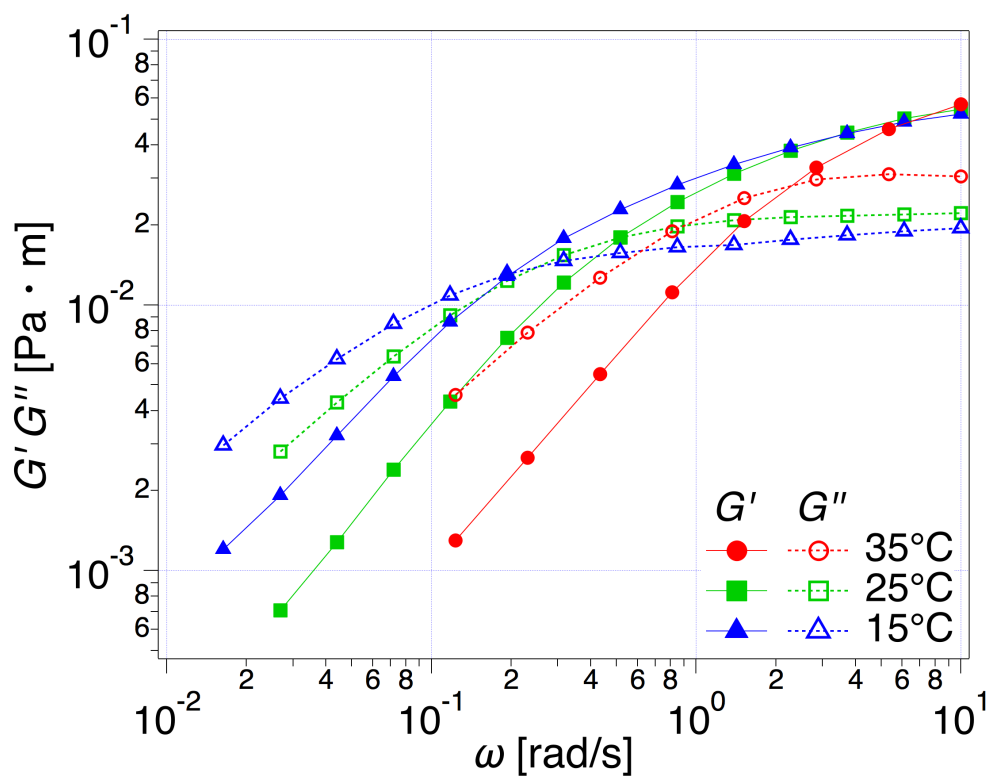


図 3.4 液液界面における SPAN65 膜の動的粘弾性の温度依存性

図 3.4 から見て分かるように、測定したどの温度においても SPAN65 膜は、高周波側では $G' > G''$ となって弾性体のような振る舞いをし、一方で低周波側では $G' < G''$ となって流体のような振る舞いをする。

また温度が上昇するほど、グラフが右上にシフトしているように見える。このことから、各温度での周波数分散のグラフの形状がどの程度一致するかを確かめるために、基準温度を 15 °C にして 25 °C と 35 °C の結果を縦横にシフトさせた。その結果が図 3.5 である。この時、横軸のシフト量を a_T 、縦軸のシフト量を b_T とした。

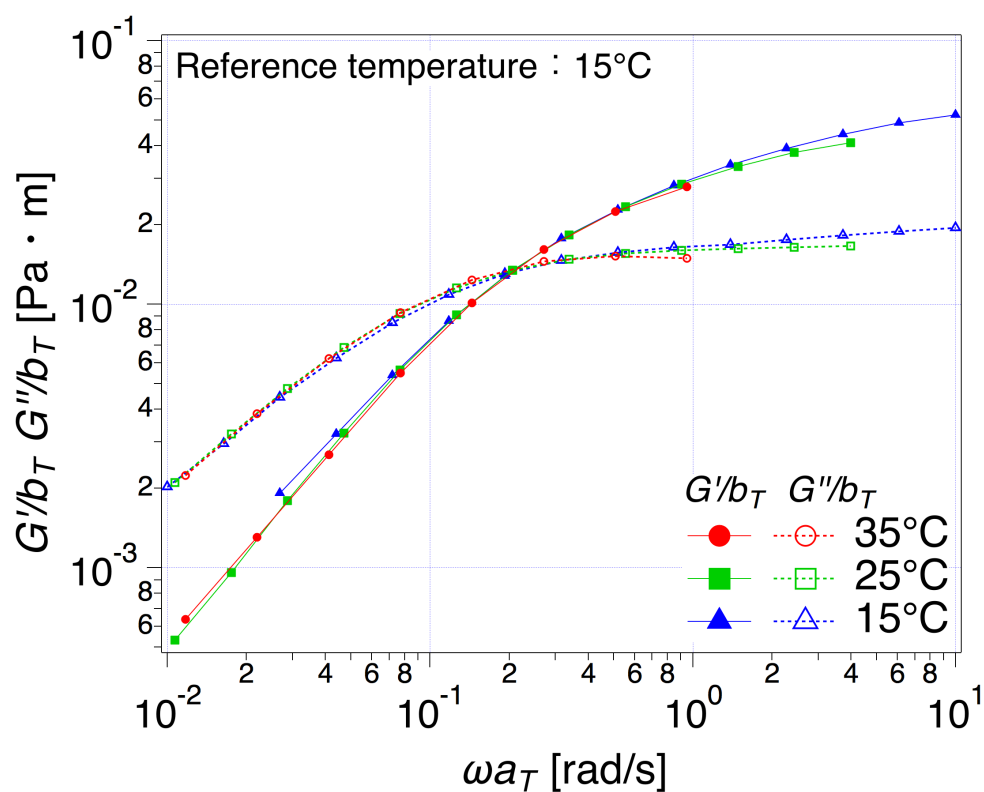


図 3.5 液液界面での基準温度 15 °C における SPAN65 膜の粘弾性マスターカーブ

図 3.5 を見ると、15 °C を基準にその他の温度のグラフをシフトさせたグラフはほぼ一致した。このことから、近似的に温度時間換算則が成り立つことがわかる。また、このとき用いた a_T と b_T の T との関係はそれぞれ図 3.6、図 3.7 のようである。これらの考察は後述の 4.1 節で行う。

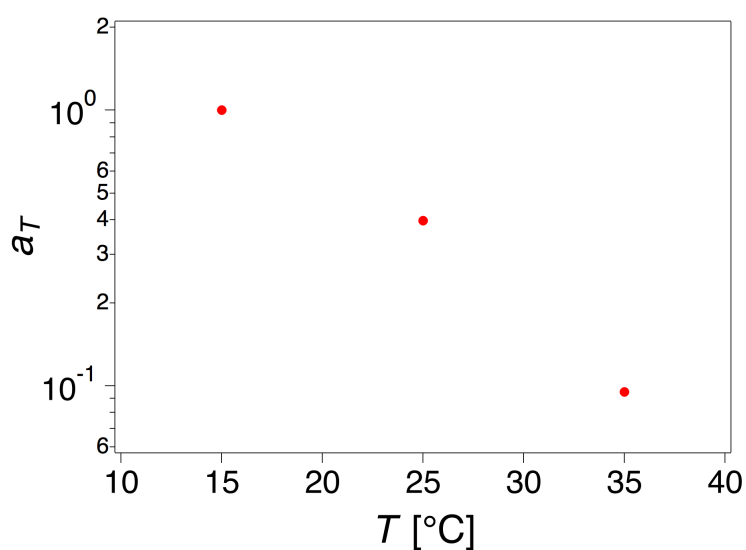
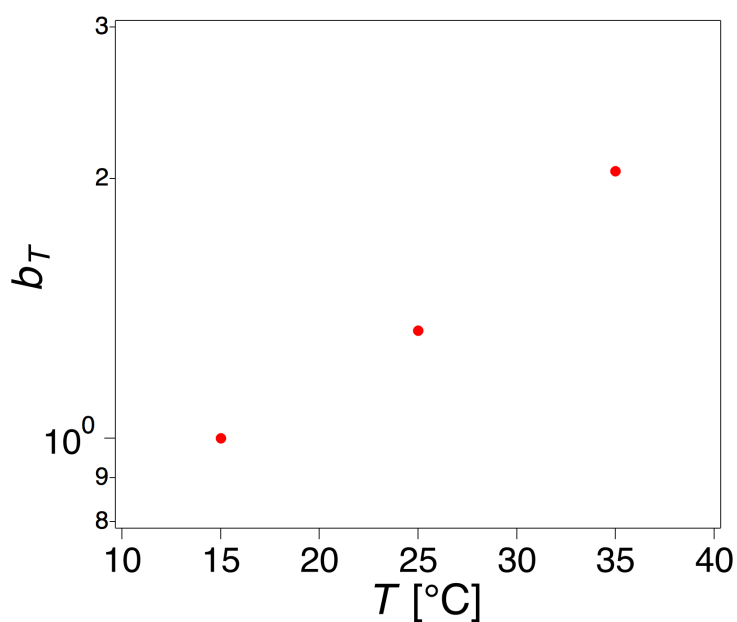


図 3.6 液液界面における SPAN65 膜の a_T と T の関係

図 3.7 液液界面における SPAN65 膜の b_T と T の関係

3.5 気液界面における SPAN65 膜の粘弾性の時間依存性

液液界面と気液界面の結果を比較するために、気液界面においても同様の測定をした。まず、SPAN65 膜が定常状態になるまでにかかる時間 t を見るために、膜を作成してから時間と粘弾性の関係を調べた結果が図 3.8 である。横軸は時間 t 、縦軸は貯蔵弾性率 G' と損失弾性率 G'' である。また、ひずみ $\gamma = 0.2[\%]$ 、角振動数 $\omega = 1[\text{rad/s}]$ である。

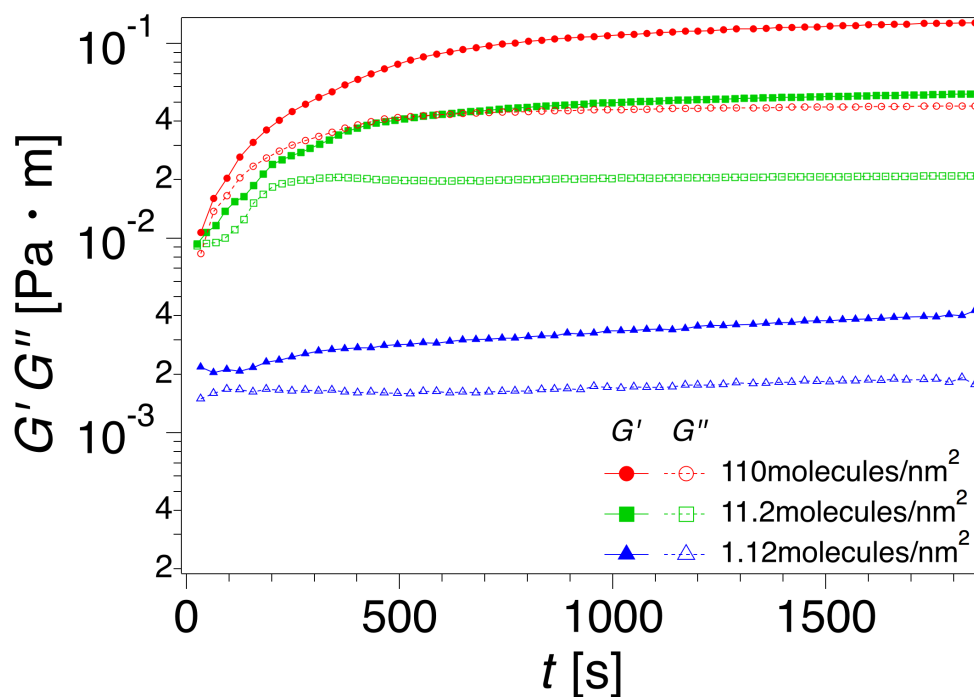


図 3.8 気液界面における SPAN65 膜の粘弾性の時間変化

図 3.8 が示すように、SPAN65 膜が飽和するまでにかかる時間 t は添加量が $1.12\text{molecules/nm}^2$ のとき約 500 秒、 $11.2\text{molecules/nm}^2$ のとき約 1000 秒、 110molecules/nm^2 のとき約 1500 秒であった。本研究では、すべての測定で時間依存性を見て、定常状態になっていることを確認した後に、以降に出てくるひずみ分散や周波数分散の測定を行なった。本論文中的待機時間を「十分待った」という表現は、SPAN65 膜が定常状態になった後に測定したことを意味する。

3.6 気液界面における SPAN65 膜の粘弾性のひずみ振幅依存性

次に SPAN65 膜の線形領域を確認するためにひずみ分散測定を行なった。まず、待機時間が 480 秒である場合と待機時間が十分ある場合のひずみ分散の結果を比較した図が図 3.9 である。横軸はひずみ γ 、縦軸は貯蔵弾性率 G' と損失弾性率 G'' である。また、SPAN65 分子の表面濃度量は $11.2\text{molecules/nm}^2$ である。

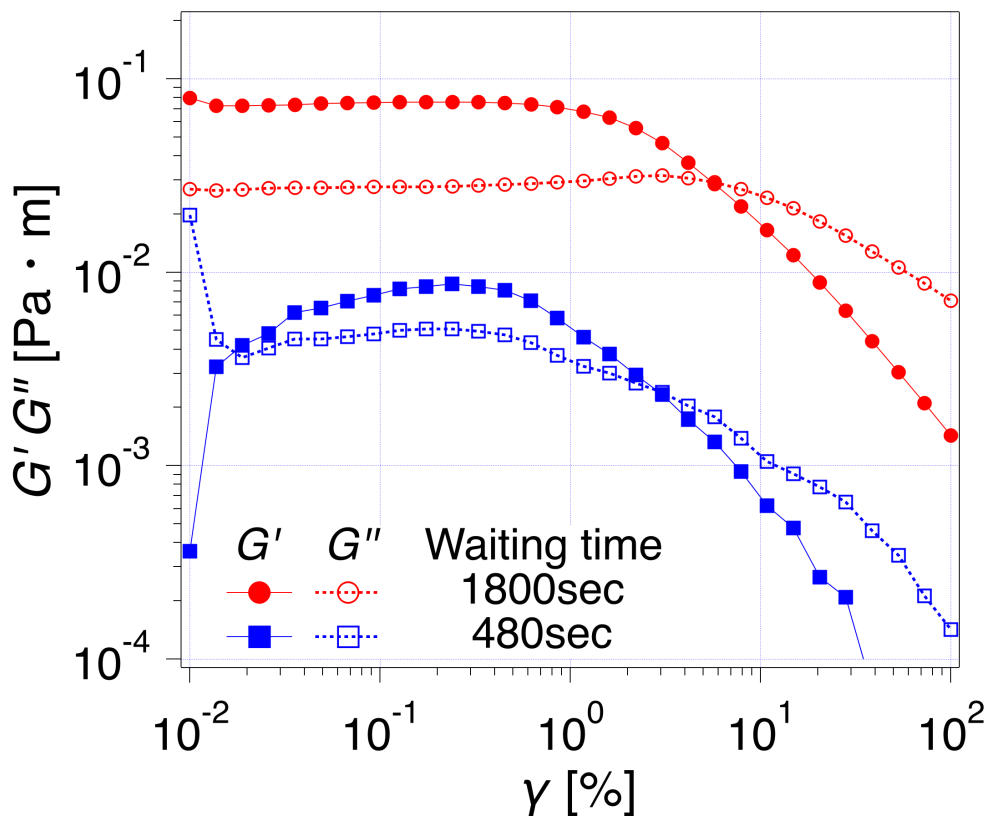


図 3.9 気液界面における SPAN65 膜の待機時間 480 秒、1800 秒での粘弾性のひずみ振幅依存性

図 3.9 が示すように、待機時間を十分とった場合（1800 秒）は $\gamma \leq 1$ の領域で線形領域が測定された。対して、待機時間が 8 分の場合は、 $\gamma < 0.4$ の領域で G' が山なりとなり、線形領域と呼べる領域が観測されなかった。これはひずみ分散の測定中にも SPAN65 膜が定常状態に向かって変化していたからであると考えられる。

さらに、添加量依存性についてのひずみ分散の結果を図 3.10 に示す。

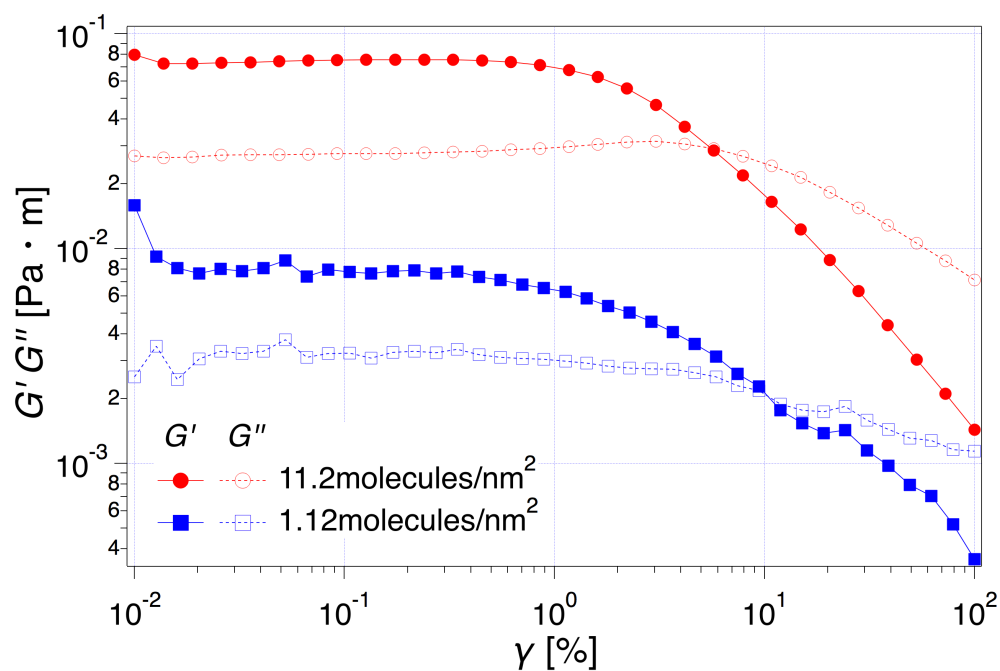


図 3.10 気液界面における分子密度 $1.12 \text{ molecules/nm}^2$ と $11.2 \text{ molecules/nm}^2$ の SPAN65 膜の粘弾性のひずみ振幅依存性

図 3.10 が示すように、添加量が $1.12 \text{ molecules/nm}^2$ の場合は $\gamma < 0.4 \%$ 、 $11.2 \text{ molecules/nm}^2$ の場合は $\gamma < 0.9 \%$ の領域が線形領域であることを確認した。

3.7 気液界面における SPAN65 膜の動的粘弾性の温度依存性

気液界面での SPAN65 膜の粘弾性の温度依存性の結果を図 3.14 に示す。SPAN65 分子の表面濃度は $c = 3.4 [\text{molecules/nm}^2]$ であり、測定は待機時間を十分とってから行なっている。ここでは再現性を確認するために同じ温度に対し、3 回測定を行なった。まずは各温度に対しての周波数分散の結果を図 3.11～図 3.13 示す。

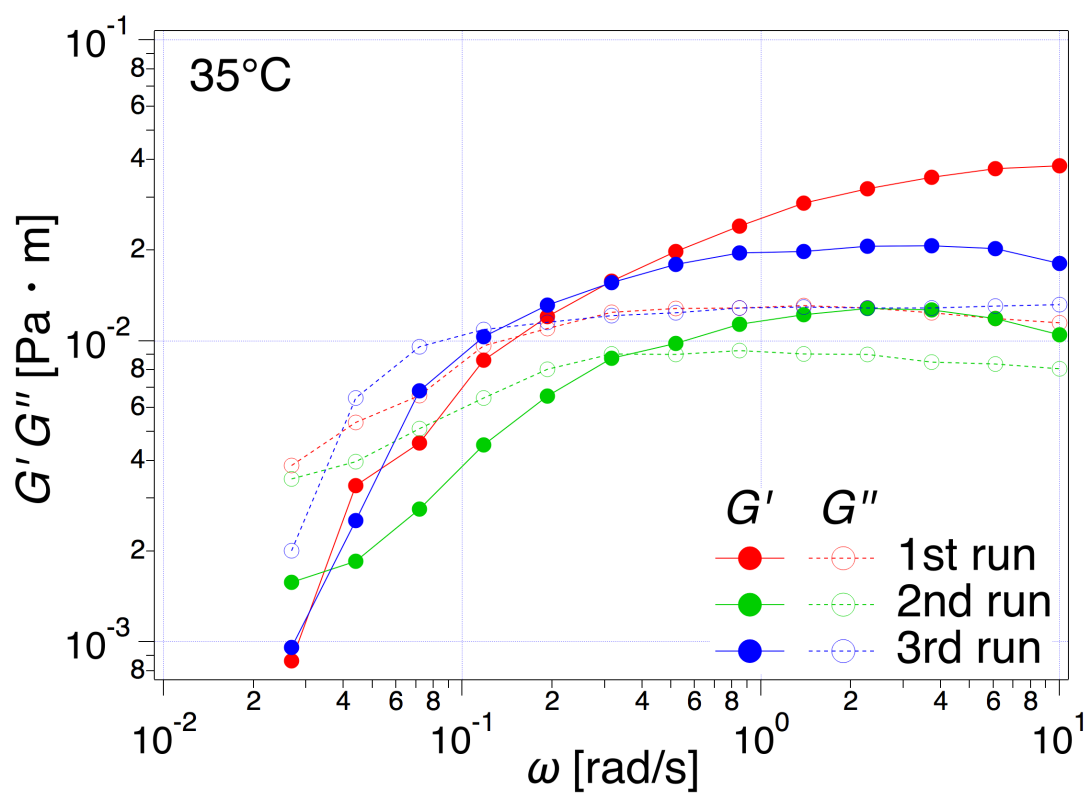


図 3.11 気液界面における SPAN65 膜の動的粘弾性の再現性 (35 °C)

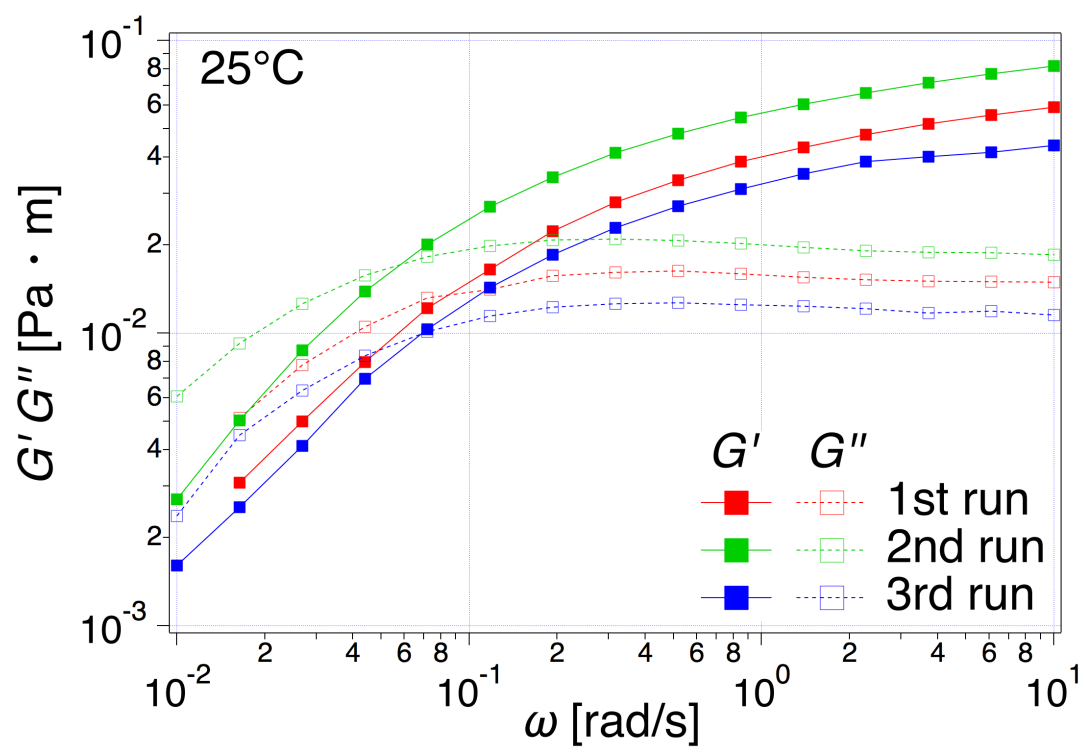


図 3.12 気液界面における SPAN65 膜の動的粘弾性の再現性 (25 °C)

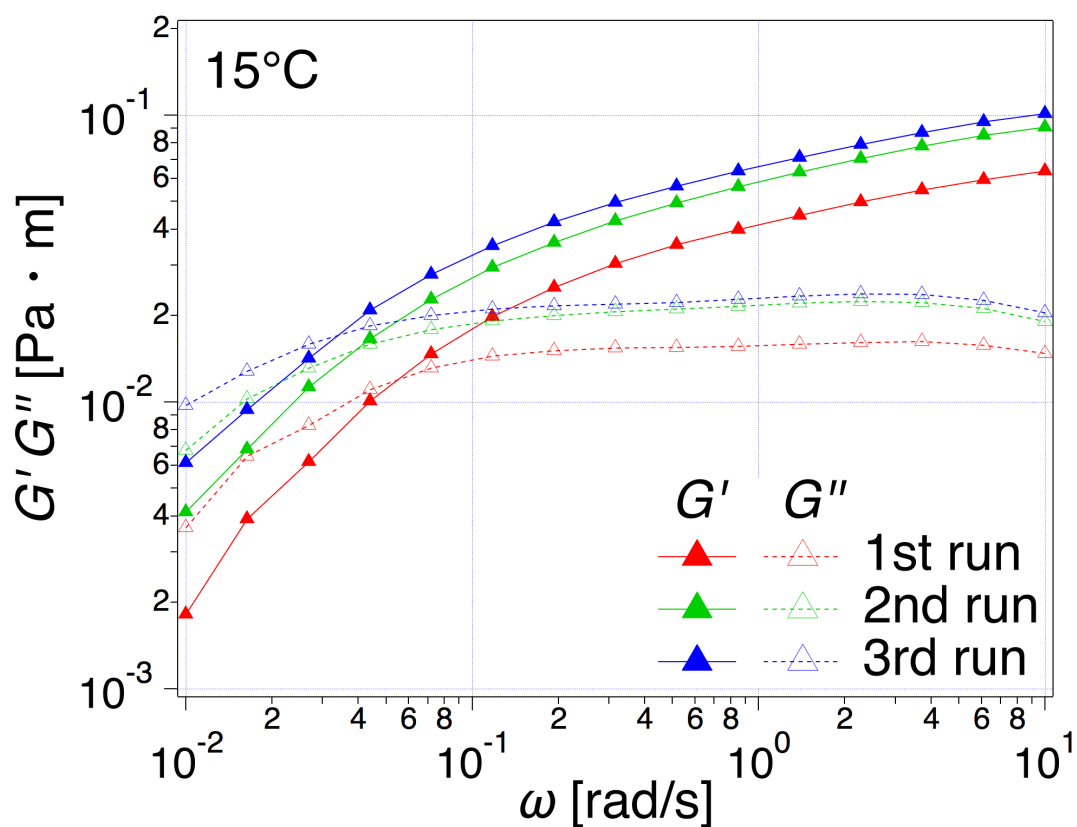


図 3.13 気液界面における SPAN65 膜の動的粘弾性の再現性 (15 °C)

図 3.11 を見ても分かるように、35 °C の場合は誤差が大きい。これは膜の粘弾性が下がり検出が 15 °C や 25 °C の場合よりも難しくなったことが原因である。また、 G' と G'' の交点から見積もられる緩和時間は比較的再現性があるが、弾性率の高さについては測定誤差が大きく、議論することが難しい。温度変化が粘弾性に及ぼす影響を見るために図 3.11～図 3.13 の結果から G' 、 G'' の形状が似たカーブを取り出すと図 3.14 となる。

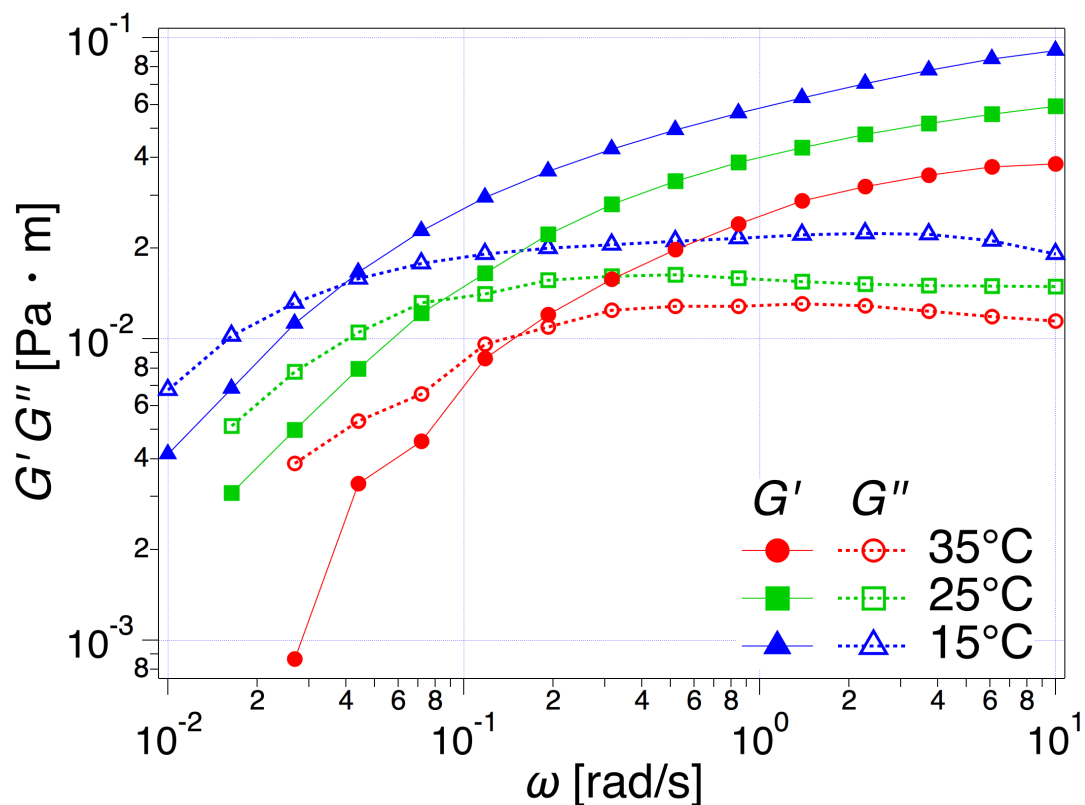


図 3.14 気液界面における SPAN65 膜の G' 、 G'' の形状が似た粘弾性カーブを取り出した動的粘弾性の温度依存性

図 3.14 から見て分かるように測定したどの温度においても SPAN65 膜は、高周波側では $G' > G''$ となって弾性体のような振る舞いをし、一方で低周波側では $G' < G''$ となって流体のような振る舞いをする。また、 G' は温度が上昇するにつれて減少していることが分かる。これらの粘弾性カーブはそれぞれ 3 回測定したものから定性的に形状が似たものを選んだが、その前提で温度依存換算則をテストする。このために、液液界面と同様に基準温度を 15 °C にして 25 °C と 35 °C を縦横にシフトさせた。その結果が図 3.15 である。この時、横軸のシフト量を a_T 、縦軸のシフト量を b_T とした。

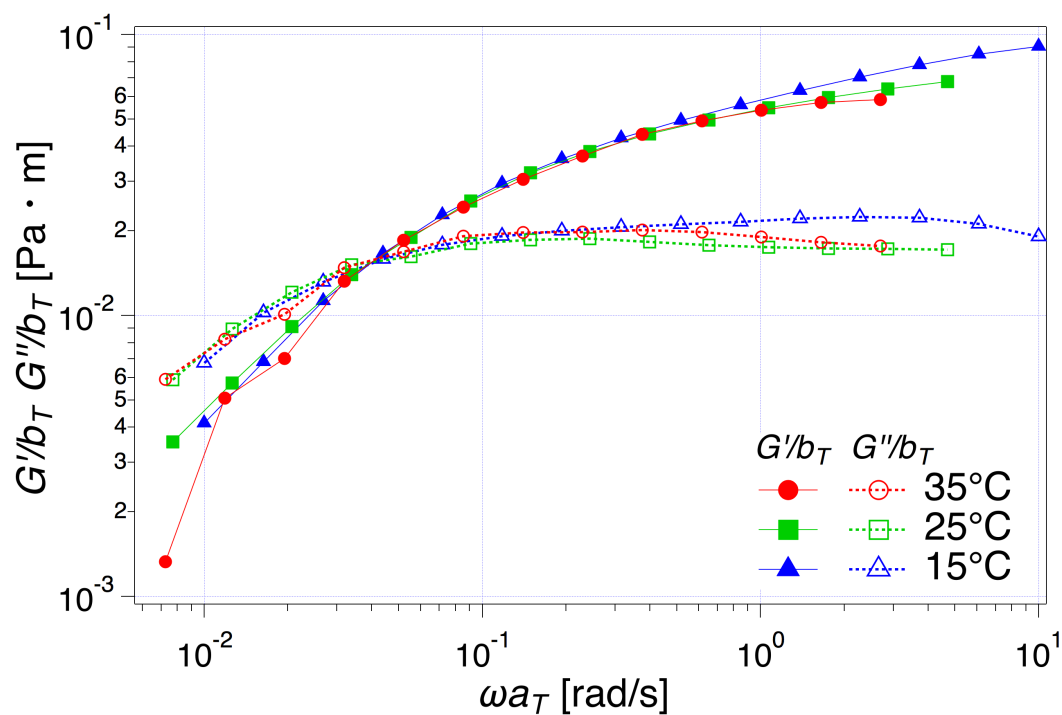


図 3.15 気液界面での基準温度 15 °C における SPAN65 膜の粘弾性マスターカーブ

図 3.15 を見ると、各温度での測定結果は G' と G'' の交点付近ではほぼ一致したが、それ以外のところではあまり一致していない。このような結果ではあるが、交点における a_T と b_T の T との関係を示すと、それぞれ図 3.16、図 3.17 のようである。

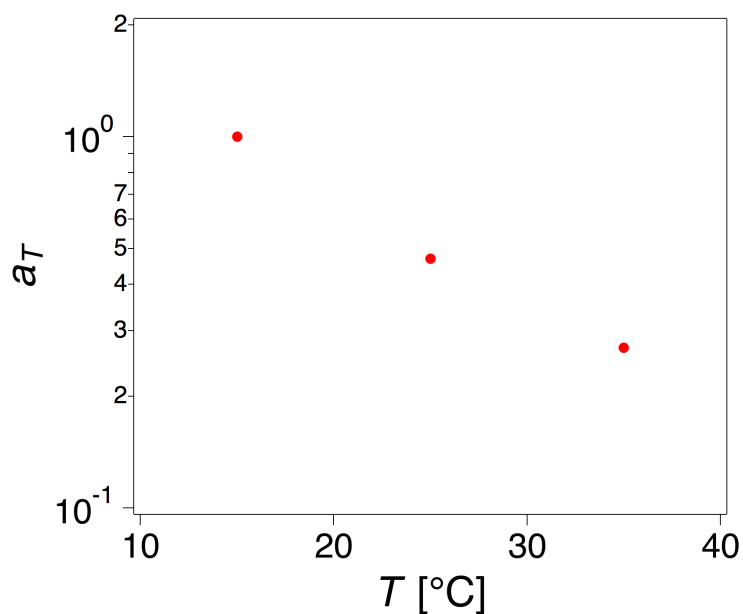
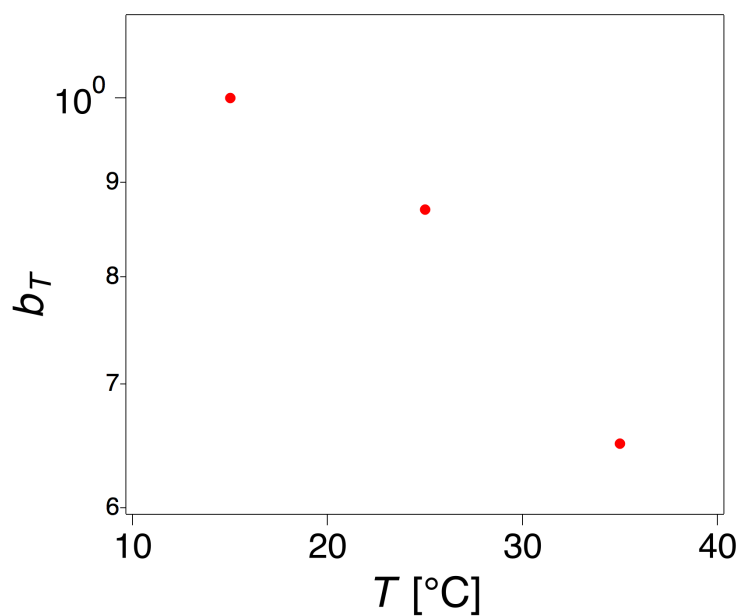


図 3.16 気液界面における SPAN65 膜の a_T と T の関係

図 3.17 気液界面における SPAN65 膜の b_T と T の関係

3.8 気液界面と液液界面の温度依存性の比較

最後に気液界面と液液界面の温度依存性の結果を述べる。図 3.4、図 3.14 において各温度の G' と G'' の交点の ω を ω_c とし、その逆数を緩和時間 $\tau = 1/\omega_c$ とみなす。すると、横軸 $1000/T$ に対して、以下の図 3.18 ようなプロットができる。ただし、気液界面においては 3 回の測定結果を全て示している。

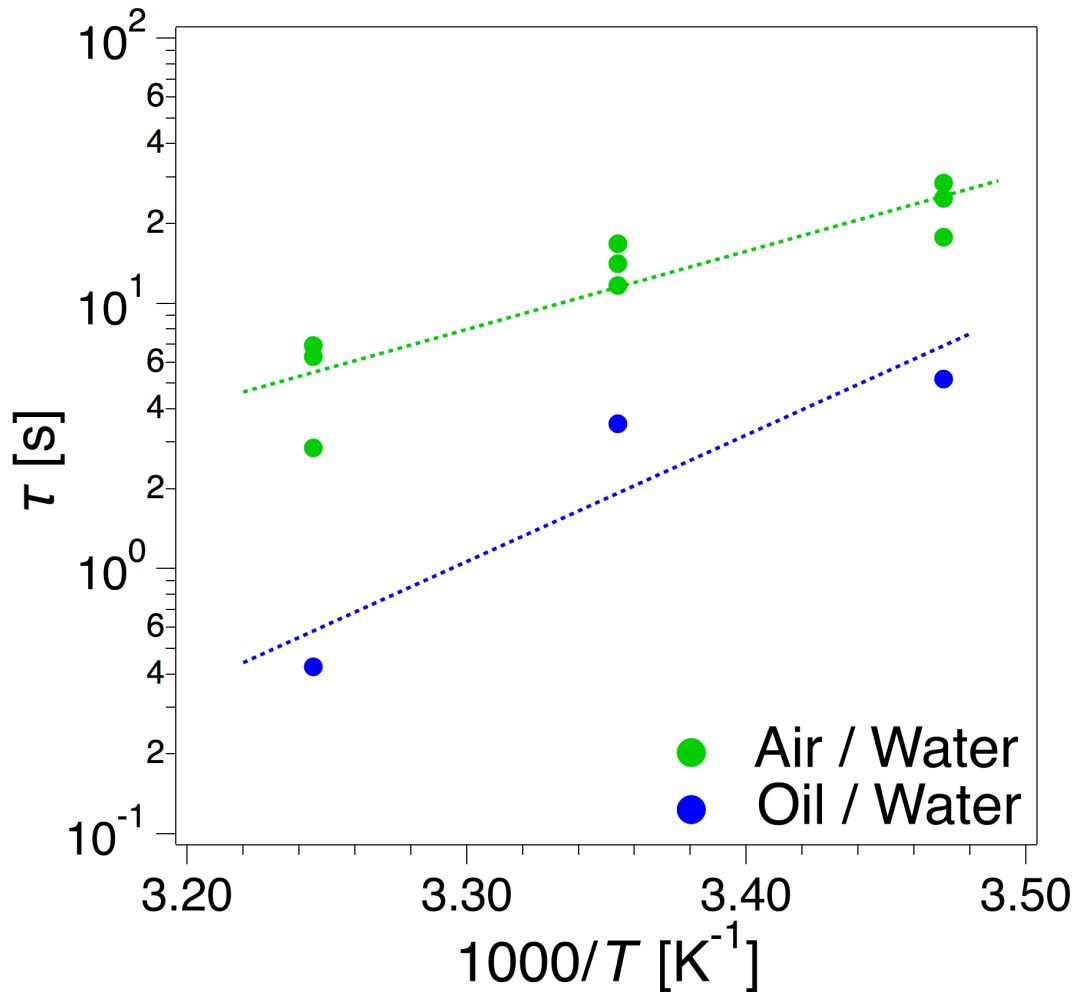


図 3.18 液液界面と気液界面における SPAN65 膜の粘弾性緩和時間のアレニウスプロット

図 3.18 から分かるように、高温側では緩和時間が小さく、低温側では緩和時間が大きい。気液界面におけるグラフの傾きは $3.0 \times 10^{-3} \text{ kgK/mol}$ であり、液液界面における傾きは $4.8 \times 10^{-3} \text{ kgK/mol}$ である。アレニウスの式 $\tau = \tau_0 \exp(E_a/RT)$ よりグラフの傾きは活性化エネルギーに相当する。気液界面、液液界面における SPAN65 の活性化エネルギーをそれぞれ求めると、 25 kJ/mol 、 40 kJ/mol となり、液液界面の活性化エネルギーが大きいことが分かる。また、アレニウスの式における τ_0 は温度に依存しない項であり、図 3.18 の切片に対応し、気液界面、液液界面それぞれにおいて τ_0 は 1.5×10^{-9} 秒、 1.8×10^{-16} 秒となり液液界面の方が小さい結果となった。

また、気液界面と液液界面の周波数分散測定グラフの形状を比較すると図 3.19 のようになる。ただし、 G' と G'' の交点の G' の値を G'_c と定義し、弾性率を規格化した。また周波数も G' と G'' の交点から見積もった τ で規格化した。

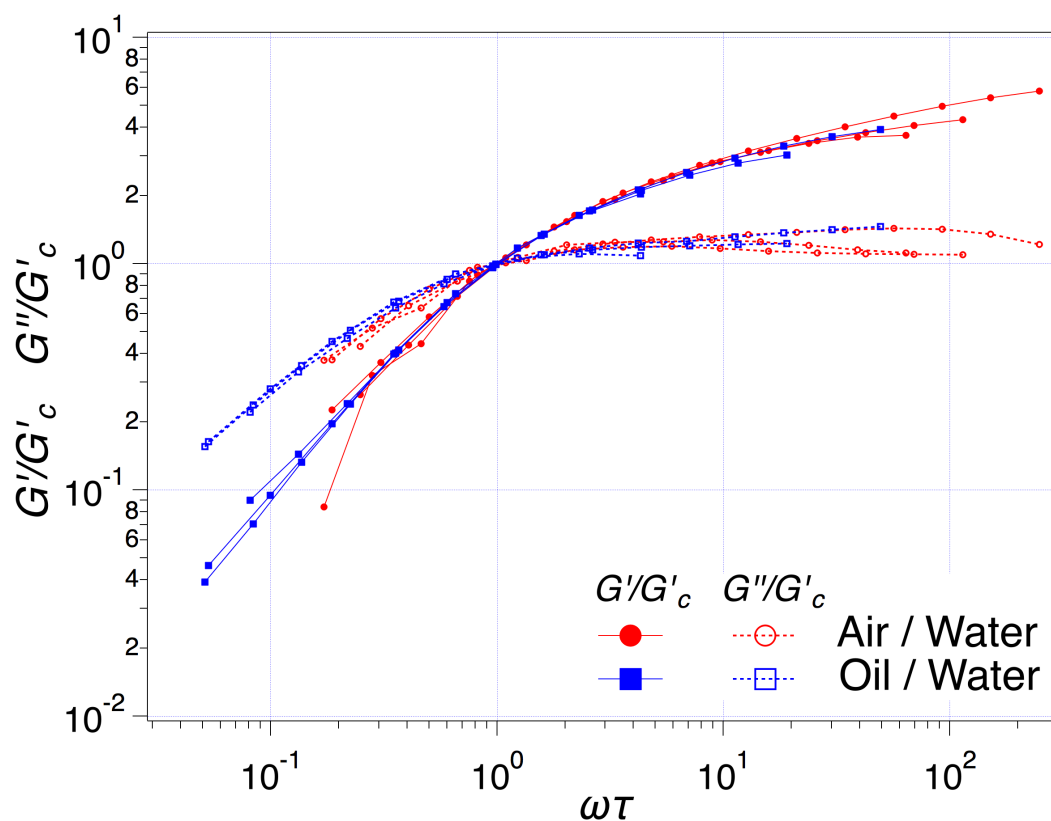


図 3.19 気液界面と液液界面における SPAN65 膜の粘弾性マスターカーブの比較

図 3.19 を見てわかるように、クロスポイント付近の限られた領域では一致するが、特に低周波域では大きく形状が変わる。なお、気液界面の結果は図 3.11～図 3.13 に示すように再現性を考慮するとさらに違いが大きくなる場合もある。

3.9 気液界面における SPAN65 膜の動的粘弾性の界面分子濃度依存性

最後に種々の界面分子濃度における SPAN65 膜の動的粘弾性を図 3.20～図 3.22 に示す。

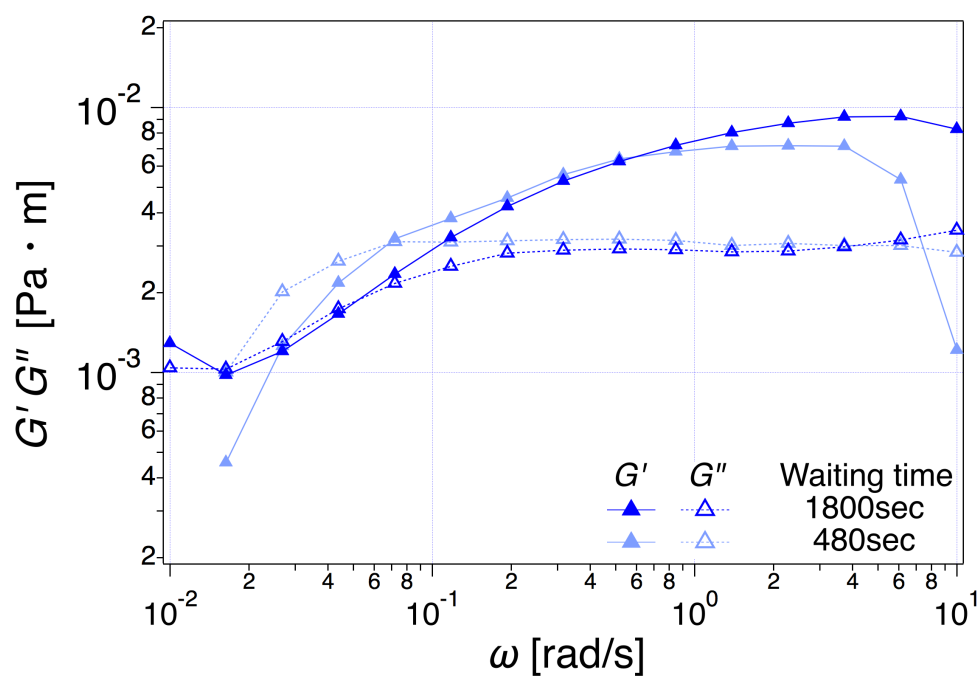


図 3.20 気液界面における待機時間 480 秒、1800 秒での SPAN65 膜の動的粘弾性 ($c = 1.12 \text{ molecules/nm}^2$)

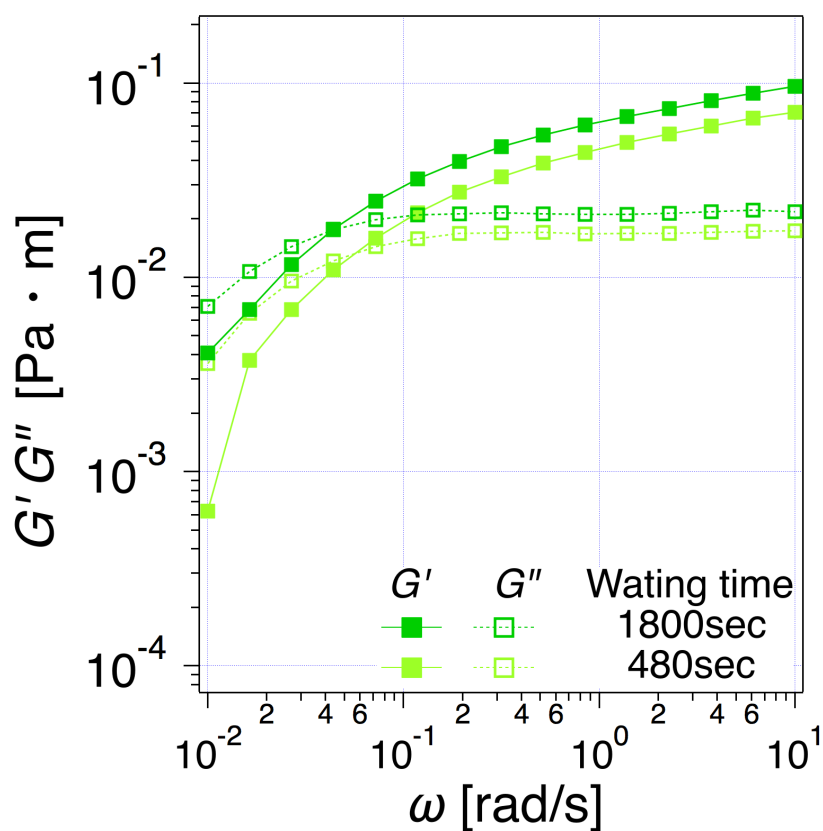


図 3.21 気液界面における待機時間 480 秒、1800 秒での SPAN65 膜の動的粘弾性 ($c = 11.2 \text{ molecules/nm}^2$)

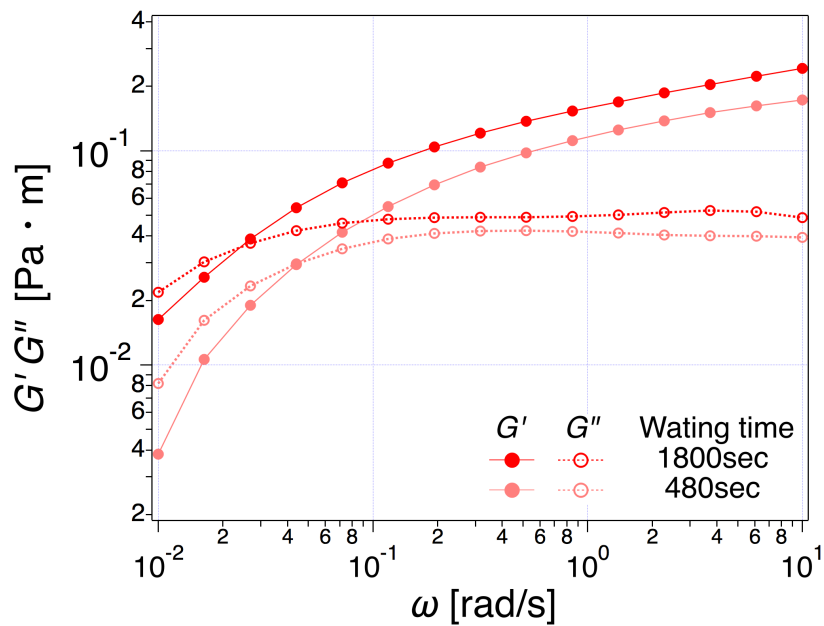


図 3.22 気液界面における待機時間 480 秒、1800 秒での SPAN65 膜の動的粘弾性 ($c = 110 \text{ molecules/nm}^2$)

図 3.20～図 3.22 が示すように、SPAN65 膜を形成してから待機時間を十分とると（1800 秒待機）、 $c = 11.2 \text{ molecules/nm}^2$ と $c = 110 \text{ molecules/nm}^2$ の場合は G' と G'' が上昇した。 $c = 1.12 \text{ molecules/nm}^2$ の場合はほとんど変化はなく見えるが、高周波域では少し G' の上昇が見られる。また、 G' と G'' の交点の ω を ω_c とし、その逆数を緩和時間 $\tau = 1/\omega_c$ とみなして界面分子濃度依存性を議論する。待機時間を十分とった場合には、緩和時間に関して $c = 11.2 \text{ molecules/nm}^2$ と $c = 110 \text{ molecules/nm}^2$ の場合は低周波側へシフトし、緩和時間が大きくなる。 $c = 1.12 \text{ molecules/nm}^2$ 場合は十分待機時間をとっても緩和時間は変化しなかった。

3.5 節から見てきたように、気液界面において SPAN65 膜を測定する上で待機時間を十分とることは重要であると分かった。よって、待ち時間を 1800 秒とったものだけを図 3.23 にまとめた。

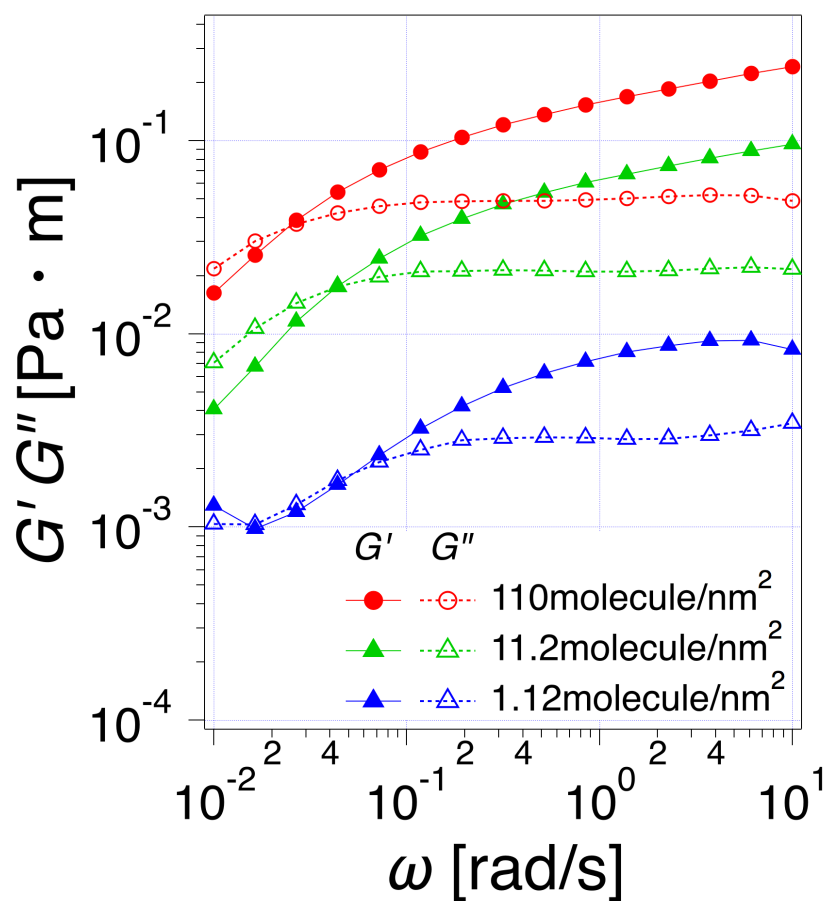


図 3.23 気液界面における待機時間 1800 秒での SPAN65 膜の動的粘弾性の界面分子濃度依存性

図 3.23 が示すように添加量を大きくしていくと G' と G'' は上昇していくことが分かった。また、 G' と G'' の交点の G' の値を G'_c として 1 つの特徴量とする。 G'_c を縦軸にとり、横軸に界面分子濃度をとると以下の図 3.24 が得られる。

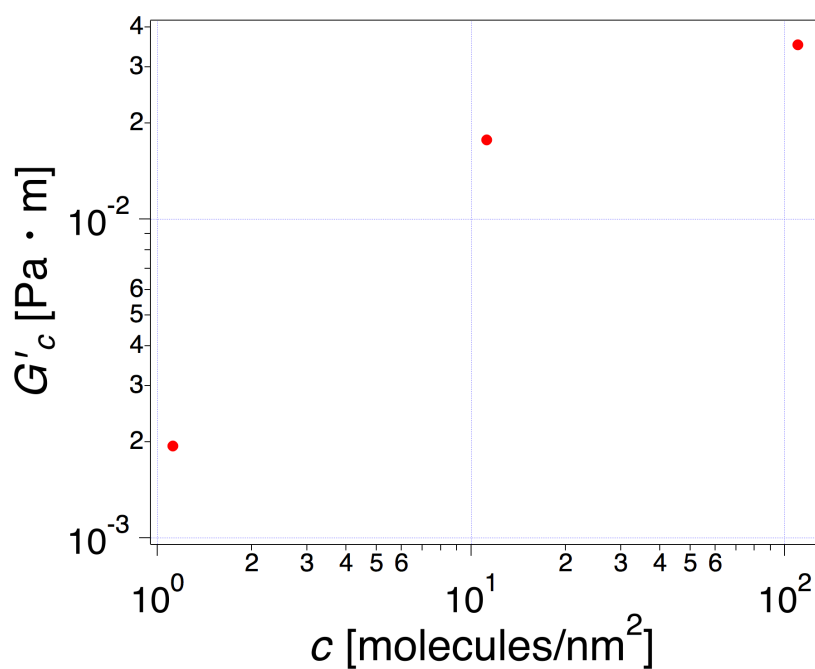
図 3.24 気液界面における SPAN65 膜の G'_c の界面分子濃度依存性

図 3.24 が示すように、 G'_c は界面分子濃度が増加にするとつれて単調に増加する。また、緩和時間に関しては、図 3.25 が得られる。

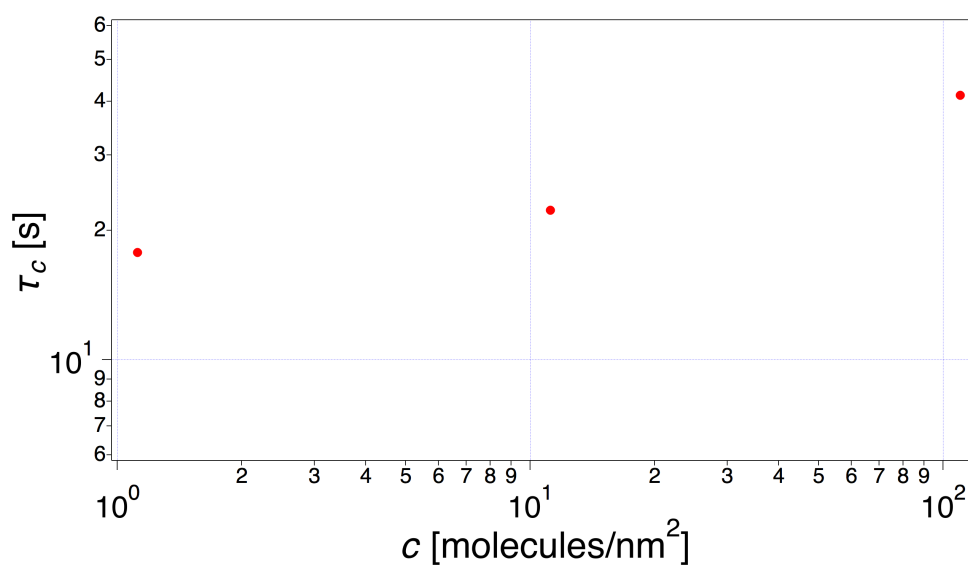
図 3.25 気液界面における SPAN65 膜の τ_c の界面分子濃度依存性

図 3.25 を見てわかるように緩和時間に関しては界面分子濃度を大きくしてもさほど大きくはならず、ほぼ同じぐらいの値になる。

第 4 章

考察

4.1 液液界面における SPAN65 膜の動的粘弾性の先行研究との比較

液液界面の周波数分散測定の結果を先行研究と比較すると、図 4.1 のようになる [13]。

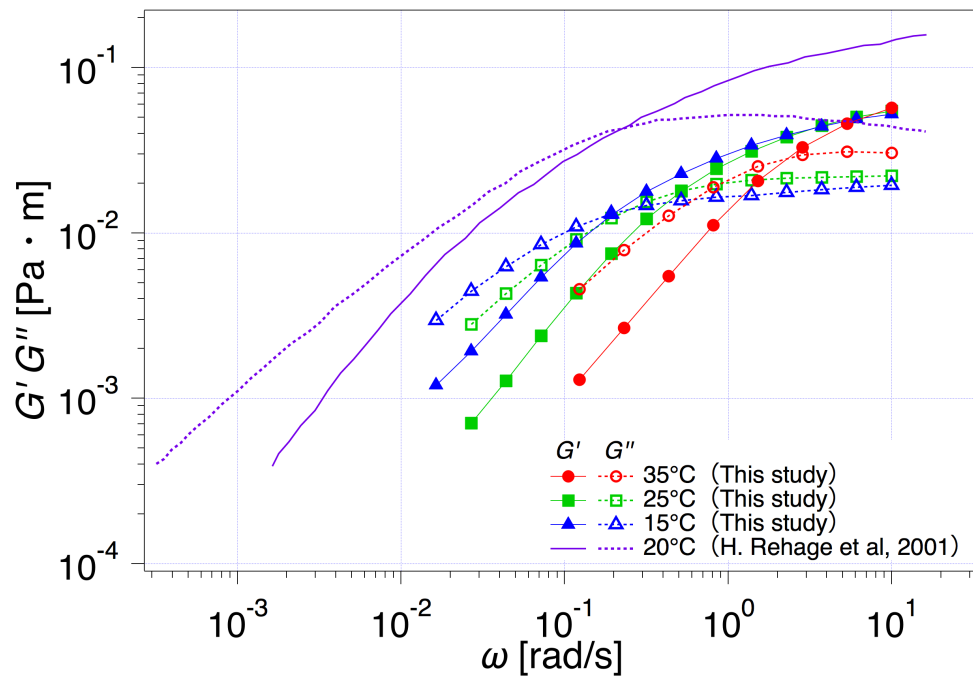


図 4.1 液液界面における SPAN65 膜の本研究と先行研究の動的粘弾性の比較 [13]

図 4.1 を見ると測定結果が大きく違う。 G'_c と τ について別々で比較すると、以下の図 4.2 と図 4.3 を得る。

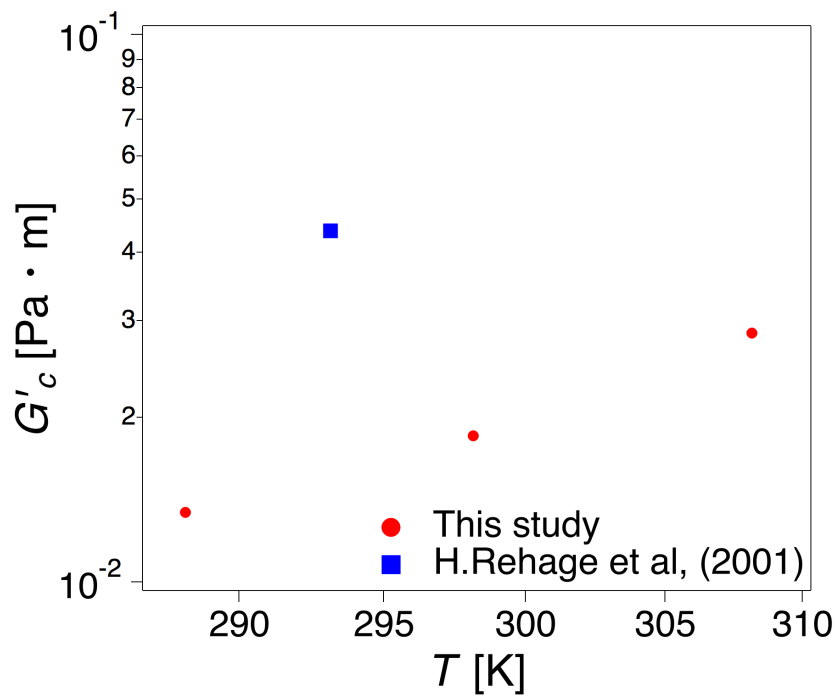
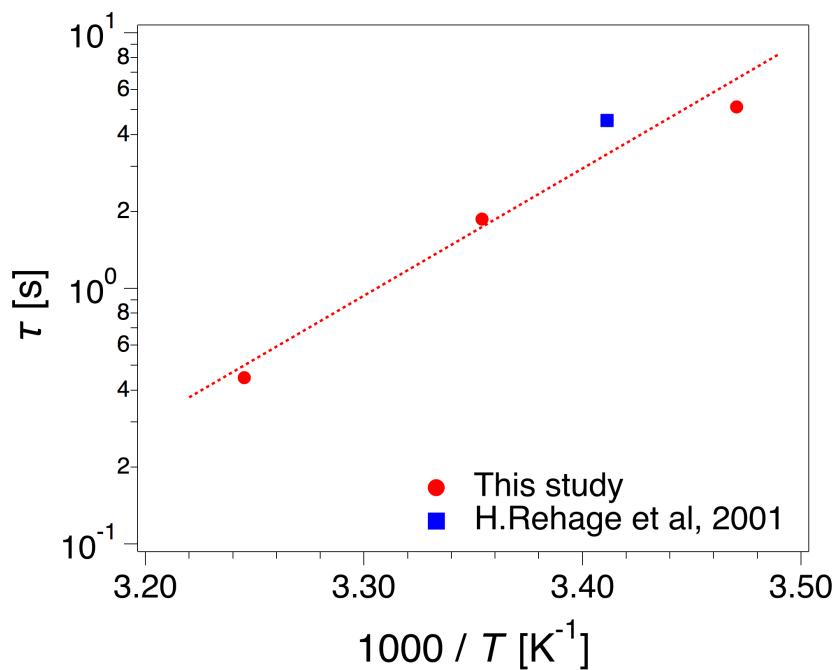
図 4.2 液液界面における SPAN65 膜の本研究と先行研究の G'_c の比較 [13]図 4.3 液液界面における SPAN65 膜の本研究と先行研究の τ の比較 [13]

図 4.2 を見ると、本研究の結果は直線上にのり、 $G'_c \propto T$ の結果を得る。液液界面において温度変化による界面の濃度の変化がないとすると、この結果は式 (1.1) と一致する。ただし、先行研究よりも G'_c の値が低い。この理由は、3.7 節でも見たように測定には気液界面と同様に測定誤差があるからではないかと考えられる。一方で、図 4.3 を見ると、先行研究の結果も概ね同じ直線上にある。いずれにせよ、本研究の結果は先行研究の報告とは大きく異なっている。

4.2 気液界面における SPAN65 膜の動的粘弾性の先行研究との比較

本研究のデータと先行研究のデータを比較したものが図 4.4、図 4.5 である。[2]

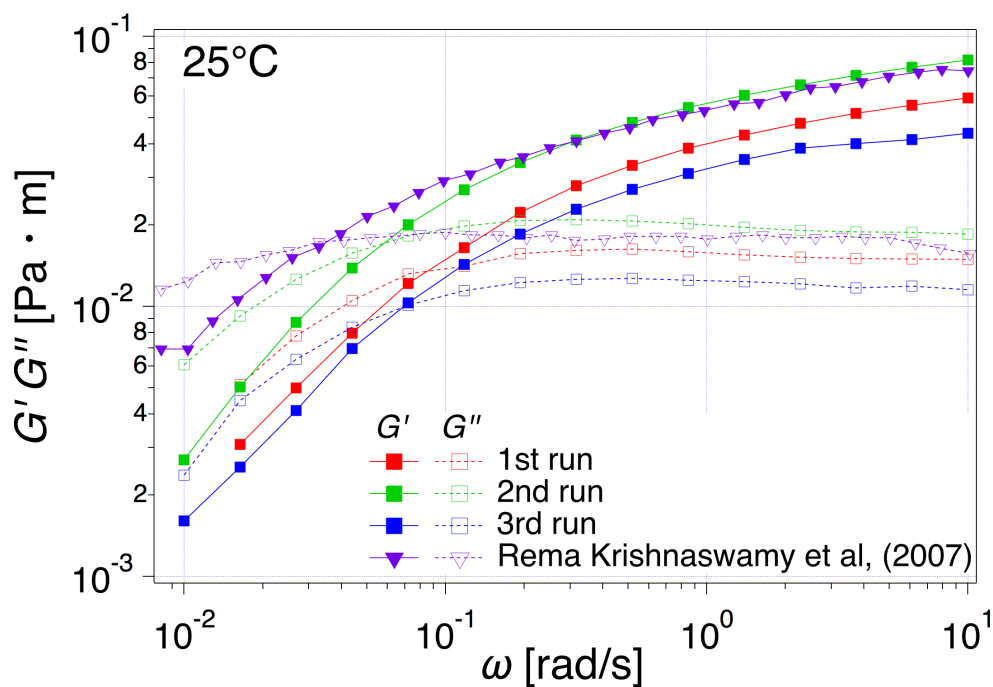


図 4.4 気液界面における SPAN65 膜の本研究と先行研究の動的粘弾性の比較 (25 °C) [2]

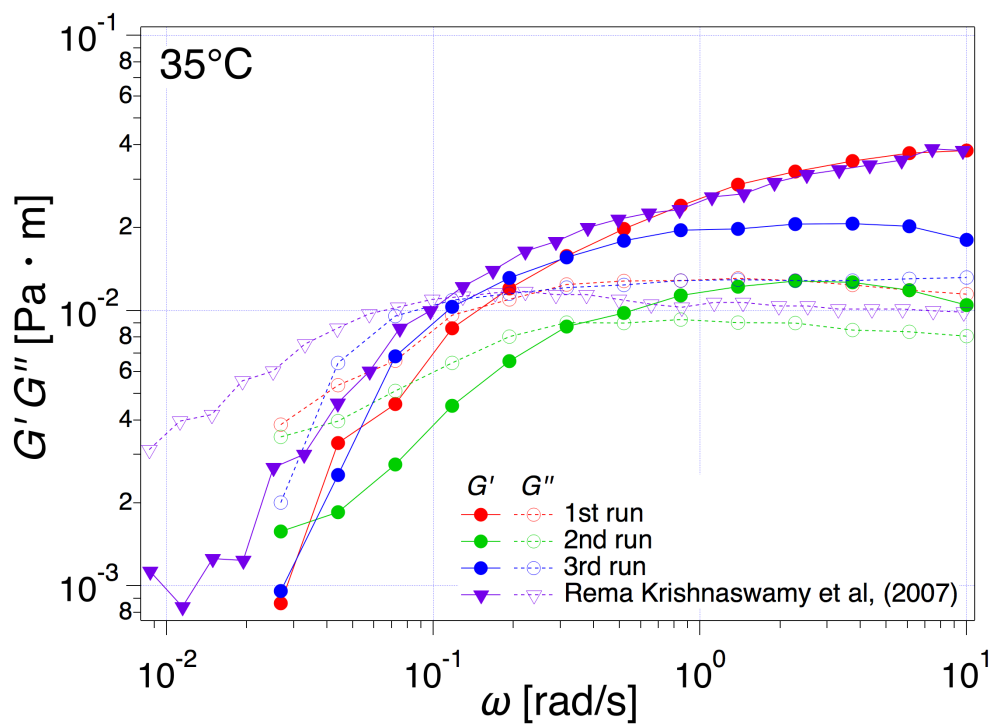


図 4.5 気液界面における SPAN65 膜の本研究と先行研究の動的粘弾性の比較 (35 °C) [2]

本研究と先行研究の違いとして、膜を作成する時に SPAN65 を分散させた溶媒の違いが挙げられる。先行研究においてはヘキサンとエタノールを体積分率 4 : 1 で混合した溶媒を用いた。本研究ではエタノールのみで分散させた。これはエタノールは水に非常に溶けやすく、膜を展開したあとに膜に残らず分散溶媒の影響をなくせると考えたためである。一方で先行研究では分散媒の影響を考慮しておらず、どのような処理をしたかが明確でない。ここで図 4.4、図 4.5 を見ると本研究と先行研究の周波数分散の結果は 25 °C よりも 35 °C の場合の方がデータが近いことが分かる。高温である方がヘキサンは揮発しやすく膜に残りにくいと考えれば、この違いはある程度説明できる。また、後述するように SPAN65 膜の作成時の待機時間も影響している可能性がある。

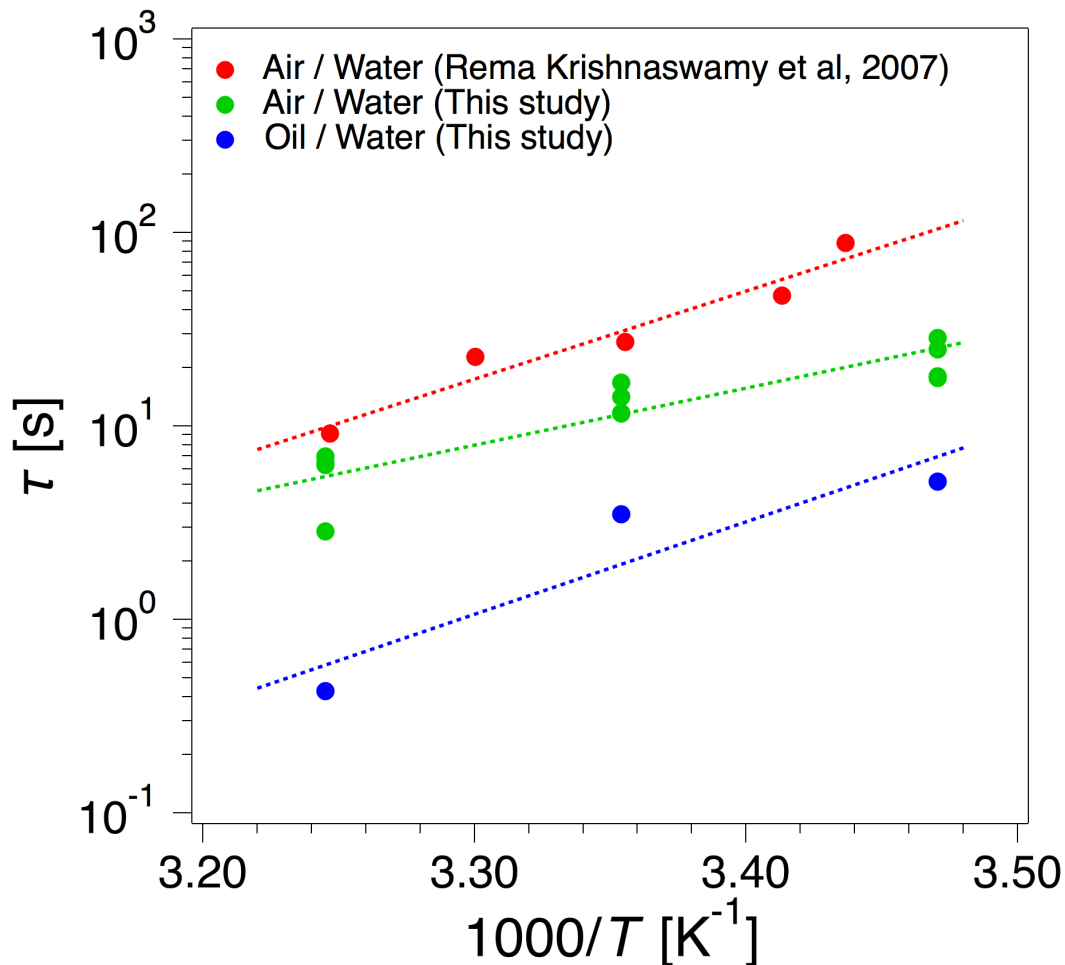


図 4.6 本研究のデータと先行研究のデータの緩和時間の比較

次に緩和時間を図 4.6 に示す。図 4.6 において、気液界面での本研究の結果と先行研究の結果を比較すれば、やはり低温域にいくほどデータは一致しない。膜作成時に SPAN65 を分散させるヘキサンの影響と思われるが、理由は不明である。また本研究の測定誤差を考慮しても違いは説明できない。

4.3 液液界面と気液界面における SPAN65 膜内分子の運動

先述の 4.1、4.2 節で述べたように先行研究との違いはあるが、ここでは本研究で得た結果の枠内で SPAN65 の分子運動を考える。膜内の分子の上方向からみた模式図が図 4.7 である。3.8 節の図 3.18 か

ら液液界面の場合は気液界面に比べ、活性化エネルギーが大きく τ_0 は小さい。活性化エネルギーは安定に存在している SPAN65 分子が次に安定する位置に移動するために超えなければならないエネルギーバリアのことであり、図 4.7 はある分子が青色方向に動き、活性化エネルギーを超えて次の安定位置に動くことを表している。一種の摩擦のようなものだとも考えられる。また、 τ_0 は分子が運動する時に別の分子にぶつかるまでの時間だと考えられる。

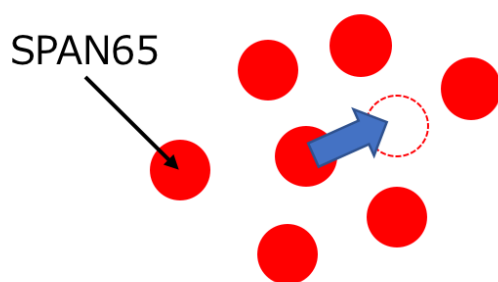


図 4.7 SPAN65 膜を上から見た模式図

これらに基づいて SPAN65 分子の運動を考察する。まず、1.2 節でも述べたように SPAN65 は 3 本のアルキル疎水鎖を有し、アルキル鎖は水との相性が悪い。よって、気液界面においては疎水鎖が気相側にあるように配置し、アルキル疎水鎖同士で集まろうとすると考えられる（図 4.8 参照）。

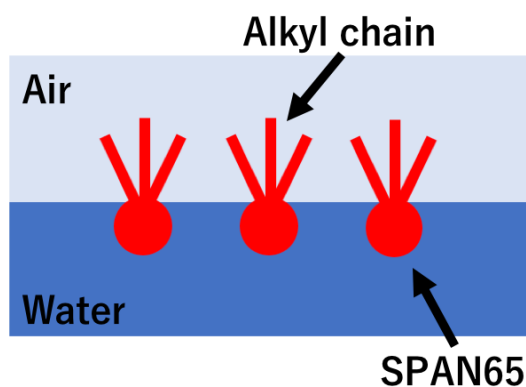


図 4.8 気液界面における SPAN65 分子の様子

一方で、液液界面においては、油相が上方に存在する。アルキル疎水鎖は油相との相性が良く溶媒和が大きいと考えられるので、液液界面における SPAN65 のアルキル疎水鎖の部分は気液界面に比べて膨らむと考えられる。（図 4.9 参照）。

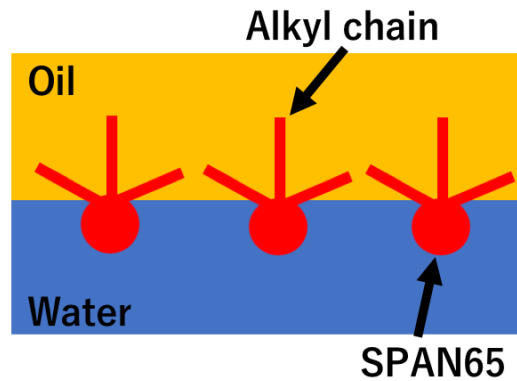


図 4.9 液液界面における SPAN65 分子の様子

また、図 3.19 において気液界面と液液界面の動的粘弾性スペクトルが特に低周波側で一致していないことから、気液界面と液液界面において SPAN65 膜は別の状態であると考えられる。先行研究において、形が一致すると言う報告があったが [13]、一致している範囲が狭いことからもっと広い範囲で見れば形状のずれは著しくなるはずである。以上のようなことを考えると、気液界面より液液界面における SPAN65 分子の方が占有面積が大きくなり、移動する場合にかかる活性化エネルギーも大きくなり、膜内での平均自由時間も短くなると考えられる。

4.4 気液界面における G' 、 G'' の時間依存性と待機時間について

図 3.8 で示したように、SPAN65 膜は SPAN65 を添加してから膜が定常になるまでは一定時間を要し、添加量が増加するにつれ定常状態になるまでの時間も大きくなることが実験により分かった。SPAN65 の単分子膜の面密度は $1.25 \text{ molecules/nm}^2$ であるから、界面分子濃度が $1.12 \text{ molecules/nm}^2$ のときは単層膜ができるより少し小さい添加量である。[14] ゆえに、界面上で SPAN65 分子が広がりやすく、定常状態に向かうの時間が短いと考えられる。一方で、 $11.2 \text{ molecules/nm}^2$ や $110 \text{ molecules/nm}^2$ のときは、多層になっており分子の動きが制限されるので定常状態になるまでの時間が長くなると思われる。

また、図 3.9 でも示したように、待機時間を十分とった場合のひずみ振幅依存性は期待通りに線形領域が測定できている。待機時間が 480 秒だった場合に山形になるのは、測定中にも SPAN65 膜が定常状態に向かって変化していたためだと考えられる。さらに図 3.20～図 3.22 を見ても待機時間を十分とることで G' と G'' の上昇が見られ、緩和時間は長時間側へと変化している。このことから十分時間をとることで、SPAN65 膜は安定に存在できるようになり、膜の強度が上がったと考えられる。

いずれの場合にしても、十分な待機時間を設けることは必要であり、先行研究の待機時間 8 分は短すぎると考える [14]。また、分散溶媒のエタノールについては、水相に溶け込んで影響はないと考えている。さらに、溶け込むことによる水相の粘弾性の変化は、エタノールが、水に対して極微量であるため無視できる程度と考えている。

4.5 気液界面における動的粘弾性に対する SPAN65 の添加量依存性

気液界面における添加量依存性の結果を先行研究と比較する。図 3.24 の結果に先行研究のデータを掲載したのが以下の図 4.10 である [14]。ただし、先行研究では高周波極限の G' を G'_p として縦軸にとっているのに対して、本研究では高周波極限の平坦部弾性率が測定できなかったことから、 G' と G'' の交点の G' の値を G'_c として一つの特徴量としている。ゆえに、絶対的な量での比較はできない。

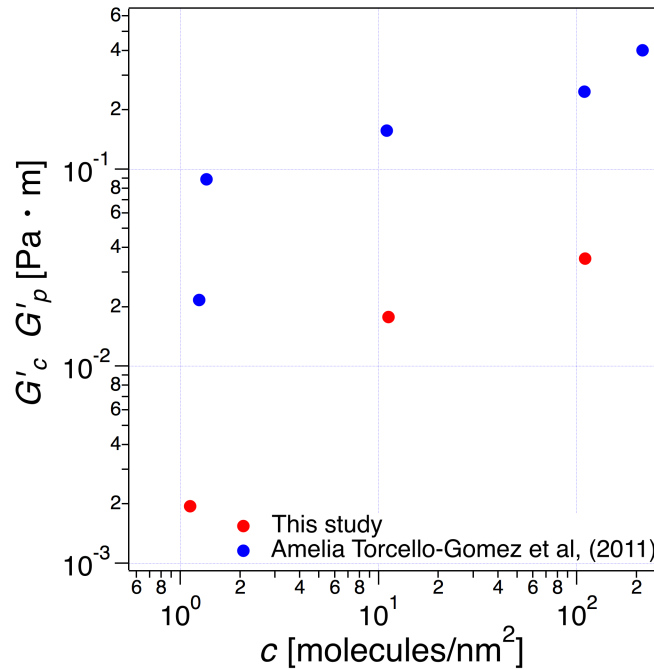


図 4.10 気液界面における G'_c の添加量依存性の比較 [14]

図 4.10 を見ると、本研究の $c = 11.2$ [molecules/nm²] から $c = 110$ [molecules/nm²] までへの増加量は、先行研究における $c = 1.37$ [molecules/nm²] より大きい濃度での増加量と同様の傾向がある。そして、 $c = 1.12$ [molecules/nm²] の G'_c は $c = 11.2$ [molecules/nm²] と $c = 110$ [molecules/nm²] よりも明らかに小さく見える。これは先行研究でも言われているように、単層から多層に変化したのではないかと考える。

次に気液界面の緩和時間について比較する。先行研究との比較を 4.11 に示す [14]。

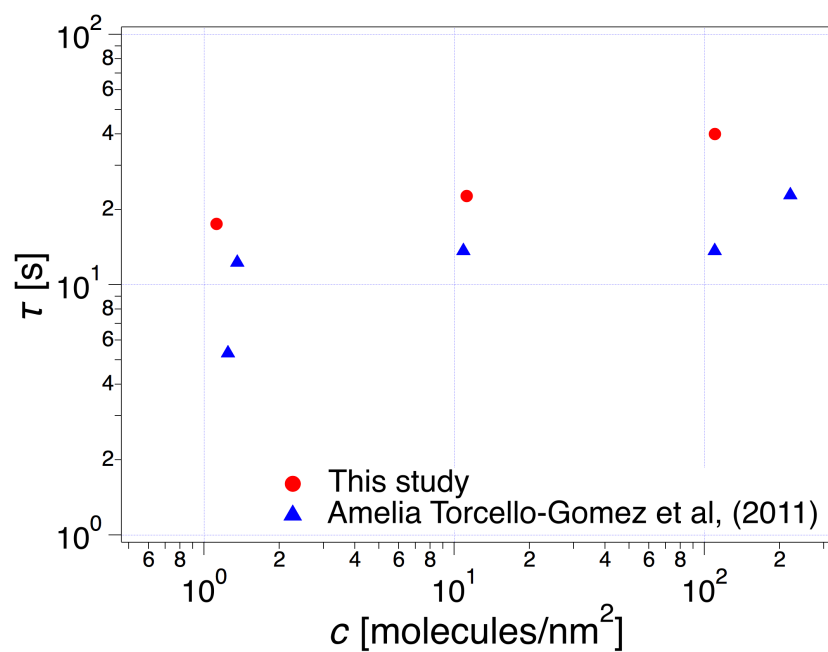


図 4.11 気液界面における τ の添加量依存性の比較 [14]

図 4.11 を見ると、本研究の方が緩和時間が大きい傾向にある。また、先行研究で報告されている単層から多層への転移は観察できなかった [14]。

第 5 章

結論

液液界面における膜内の SPAN65 分子の運動を考察するために、液液界面での SPAN65 膜の動的粘弾性の温度依存性を測定した。測定した温度域では、SPAN65 膜の動的粘弾性の結果の形状はほぼ一致し、温度時間換算則が成り立った。貯蔵弾性率 G' と損失弾性率 G'' の交点の ω の逆数を緩和時間 τ とみなしたとき、 τ は、温度依存性を示し、温度が上昇するにつれて減少した。この挙動はアレニウスの式 $\tau = \tau_0 \exp(E_a/RT)$ に従った。気液界面での結果もアレニウスの式に従い、活性化エネルギー E_a は、液液界面では 40kJ/mol、気液界面では 25kJ/mol、 τ_0 は気液界面、液液界面でそれぞれ 1.5×10^{-9} 秒、 1.8×10^{-16} 秒となった。この結果から液液界面における膜内の分子は気液界面よりも液液界面での溶媒和が大きいことで占有面積が大きくなり、運動性に変化が現れるのではないかと考察した。ただし、本研究の測定結果は先行研究と定性的には一致したものの、定量的には異なっており、詳細な議論をするためには試料調整や実験方法の検討も含めて、さらなる研究が必要であると考えられる。

付録 A

貯蔵弾性率 G' と損失弾性率 G'' について

この章では、本研究で用いた貯蔵弾性率 G' と損失弾性率 G'' について、どのような量なのかを説明する。

A.1 二重円筒型治具を用いたレオロジー測定法

1.3 節で述べた G' 、 G'' について説明するために、二重円筒型の治具を用いたバルク流体に対する粘弾性測定を説明する。試料を充填した二重円筒型治具の測定部分の概略図は図 A.1 のようである。

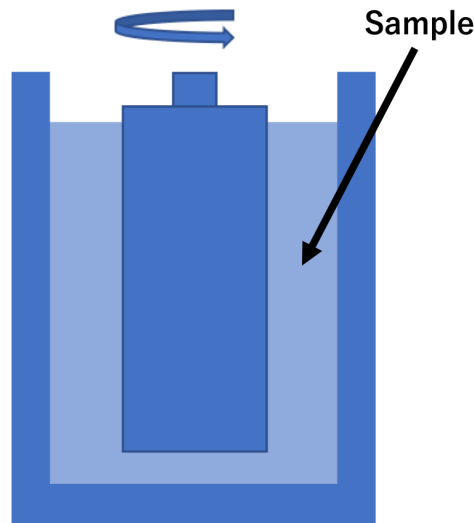


図 A.1 二重円筒型治具の概略図

二重円筒型の治具を回転式レオメーターに装着して測定する。二重円筒型の治具の場合、内側の円筒が回転して、その変形を受けた試料の力学的な応答を測定する。以下のような微小の振動ひずみを与えた場合を考える。

$$\gamma(t) = \gamma_0 \cos(\omega t) \quad (\text{A.1})$$

ここで、 γ はひずみ、 γ_0 は振幅、 ω は角振動数、 t は時間である。弾性体の場合、応力応答はひずみと同位相、粘性体であれば位相が $\pi/2$ だけずれたものとなる。粘弾性体の場合、この両者の間にある $0 \sim \pi/2$

の間で位相がずれた応答となる。この位相のずれを δ とすれば、粘弾性体の応力応答は

$$\begin{aligned}\sigma(t) &= \sigma_0 \cos(\omega t + \delta) \\ &= \sigma_0 \cos(\delta) \cos(\omega t) - \sigma_0 \sin(\delta) \sin(\omega t) \\ &= \sigma_1 \cos(\omega t) - \sigma_2 \sin(\omega t)\end{aligned}\tag{A.2}$$

と表される。ただし、 $\sigma_1 = \sigma_0 \cos(\delta)$ 、 $\sigma_2 = \sigma_0 \sin(\delta)$ と置いた。この時 σ_1 、 σ_2 はそれぞれ弾性応答と粘性応答の振幅である。

$$G'(\omega) = \sigma_1 / \gamma_0 \tag{A.3}$$

$$G''(\omega) = \sigma_2 / \gamma_0 \tag{A.4}$$

が定義され、 $G'(\omega)$ は貯蔵弾性率、 $G''(\omega)$ は損失弾性率と呼ばれる。弾性体では $G'' = 0$ 、粘性体では $G' = 0$ となることから、 $G' \geq G''$ の時は弾性的な挙動、 $G' \leq G''$ の時は粘性的な挙動であると言われている。

謝辞

卒業論文を執筆するに際しまして、多くの方にお世話になりました。この場をお借りしてお礼申し上げます。

増渕雄一教授には、単なる研究だけでなく社会に出てから必要となる問題設定能力や目的を考えることの大切さをご教授くださいました。問題設定を自分でして研究を最後までやり通すことは、かなり厳しいものでしたが、この経験が将来役に立つと思っております。畝山多加志准教授には、物事の本質を見抜く力をご教授いただきました。社会に出てからも物事を正しく判断できるよう努めます。土肥侑也助教は、私の研究をいつも気にかけてくださいました。困っている時に声をかけてくださったおかげで、今日まで研究を投げ出さずに、なんとかやってこれました。深く感謝申し上げます。

また、研究室生活を乗り越えてこれたのは増渕研究室の優しい先輩方のおかげです。気持ちが折れそうな時も、先輩方は救ってくださいました。そして、同じ苦勞を乗り越えた同期の市川千晴さん、鈴木海渡さん、山崎良平さん、山脇悠矢さん。あなた方のおかげで今日の私はいます。本当にありがとうございます。私は一足先に社会の大舞台に立ちます。社会で活躍する姿を見せることが最高の恩返しになると信じ、新たなステージでも皆様に負けないように尽力いたします。

末筆ではございますが、ここまで育ててくださいました家族に心よりお礼申し上げます。ありがとうございました。

参考文献

- [1] 土井正男. 高分子界面のレオロジー. 理論応用力学講演会 講演論文集, Vol. 62, p. 2, 2013.
- [2] Sayantan Majumdar Rema Krishnaswamy and A. K. Sood. Nonlinear viscoelasticity of sorbitan tristearate monolayers at liquid/gas interface. *Langmuir*, Vol. 23, pp. 12951–12958, 2007.
- [3] E.H. Lucassen-Reynders. Interfacial viscoelasticity in emulsions and foams. *FOOD STRUCTURE*, Vol. 12, pp. 1–12, 1993.
- [4] Antonio Martin-Rodriguez Maria J. Galvez-Ruiz Juan de Vicente Miguel Wulff-Perez, Amelia Torcello-Gomez. Bulk and interfacial viscoelasticity in concentrated emulsions: The role of the surfactant. *Food Hydrocolloids*, Vol. 25, pp. 677–686, 2011.
- [5] Peter Fischer Philipp Erni and Erich J. Windhab. Sorbitan tristearate layers at the air/water interface studied by shear and dilatational interfacial rheology. *Langmuir*, Vol. 21, pp. 10555–10563, 2005.
- [6] Peter Fischer Leonard M.C. Sagis. Nonlinear rheology of complex fluid-fluid interfaces. *Current Opinion in Colloid and Interface Science*, Vol. 19, pp. 520–529, 2014.
- [7] Francesco Romaniello Emanuele Forte-Mauro Fontana Claudio Baiocchi, Martina Magni. Chemical characterization of sorbitan tri-stearate commercial samples and their determination in confectionery fats by hplc high-resolution mass spectrometry. *JOURNAL OF THE AMERICAN OIL CHEMISTS SOCIETY*, Vol. 97, pp. 1057–1069, 2020.
- [8] JOHN C. SLATTERY SOO-GUN OH. Disk and biconical interfacial viscometers. *JOURNAL OF COLLOID AND INTERFACE SCIENCE*, Vol. 67, pp. 516–525, 1978.
- [9] B. D. V. SMITH H. H. J. GIRAULT, D. J. SCHIFFRIN. The measurement of interfacial-tension of pendant drops using a video image profile digitizer. *JOURNAL OF COLLOID AND INTERFACE SCIENCE*, Vol. 101, pp. 257–266, 1984.
- [10] Curtis W. Frank David F. O'Brien Wolfgang Knoll Gerald G. Fuller Carlton F. Brooks, Jochen Thiele and Channing R. Robertson. Surface shear rheology of a polymerizable lipopolymer monolayer. *Langmuir*, Vol. 18, pp. 2166–2173, 2002.
- [11] LeneJorgensen Stefania G.Baldursdottir. The influence of size, structure and hydrophilicity of model surfactants on the adsorption of lysozyme to oil-water interface-interfacial shear measurements. *COLLOIDS AND SURFACES B-BIOINTERFACES*, Vol. 87, pp. 96–102, 2011.
- [12] Erich J. Windhab Victor Kusnezov Heiko Stettin Philipp Erni, Peter Fischer and Jorg Lauger. Stress- and strain-controlled measurements of interfacial shear viscosity and viscoelasticity at liquid/liquid and gas/liquid interfaces. *REVIEW OF SCIENTIFIC INSTRUMENTS*, Vol. 74,

- [13] M. Geest H. Wilhelm Siesler H. Rehage, B. Achenbach. Ultrathin dynamic networks formed by the surfactant span 65 at the air-water and oil-water interface. *Colloid Polymer Science*, Vol. 279, .
- [14] Maria J. Galvez-Ruiz Antonio Martin-Rodriguez Miguel A. Cabrerizo-Vilchez Juan de Vicente Amelia Torcello-Gomez, Julia Maldonado-Valderrama. Surface rheology of sorbitan tristearate and β -lactoglobulin: Shear and dilatational behavior. *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics*, Vol. 166, pp. 713–722, 2011.