

令和 元年 6 月 10 日現在

機関番号：15301

研究種目：国際共同研究加速基金（国際共同研究強化）

研究期間：2016～2018

課題番号：15KK0238

研究課題名（和文）水中の疎水性表面間に働く長距離性引力の本質と起源の探究（国際共同研究強化）

研究課題名（英文）Exploring the nature and origin of long-range attractive force between hydrophobic surfaces(Fostering Joint International Research)

研究代表者

石田 尚之 (Ishida, Naoyuki)

岡山大学・自然科学研究科・准教授

研究者番号：80344133

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 2,500,000円

渡航期間： 8ヶ月

研究成果の概要（和文）：疎水（液）性引力は、溶媒との親和性の低い表面間に長距離から働く強い引力であり、主として液中の微粒子の分散挙動に重要な影響を及ぼす。本研究では原子間力顕微鏡を用い、非対称疎水性表面間における疎水性引力の測定、および微小表面を用いた疎液性引力の精密測定を行った。これらの結果から、引力の特性を分子オーダーで解析し、表面の疎水性あるいは疎液性そのものによってもたらされる、真の意味での疎水（液）性引力の発生源を推定することができた。

研究成果の学術的意義や社会的意義

疎水（液）性引力は、溶媒をはじく性質を持つ表面間に長距離から強い引力が働く現象であり、工業的に重要な液中の微粒子の分散挙動だけでなく、液中の気泡や油滴の合一、ひいては生体分子の挙動などにも大きな影響を及ぼす。本研究でこの疎水（液）性引力の発生源が推定されたことは、これら広範囲の現象の起こるメカニズムに一定の解釈を与え、その効率的な制御方法に対する指針を確立するための重要な手がかりをもたらしものと期待できる。

研究成果の概要（英文）：In this project, the specific long-range forces acting between solvent-repelling surfaces, namely hydrophobic attraction in aqueous solution and solvophobic force in non-aqueous solution, were investigated using atomic force microscopy to explore the origin of the forces. The hydrophobic attraction between asymmetric hydrophobic surfaces were measured, and dependency of the hydrophobic and solvophobic forces on the radius of curvature of the surfaces were investigated. From the characteristics of the forces analyzed with the molecular order, the possible origins of the forces that are caused by the surface solvophobicity itself have been successfully suggested.

研究分野：コロイド・界面化学

キーワード：hydrophobic attraction solvophobic force origin of force atomic force microscopy

1. 研究開始当初の背景

液相に微粒子が分散した分散系は、多くの工業材料・製品として、我々の身の回りにあふれている。工業的に分散系を扱う上では、微粒子の分散・凝集挙動を評価・制御することが第一義的に重要であり、そのためには微粒子の挙動を支配する、2つの表面間に働く相互作用力(表面間力)への詳細な理解が必要不可欠である。

疎水性引力は、水溶液中にある疎水性の表面間に van der Waals(vdW)引力をはるかに上回る長距離から強い引力が働く現象であり、液相分散系の挙動に重要な影響を及ぼす。その起源は多くの研究者が検討を行ったにもかかわらず長く謎とされていたが、近年の研究代表者らの研究により、疎水性表面に付着した微小な気泡(ナノバブル)の表面間の架橋が起源であることが見いだされ、世界的に認められている[1]。

しかし、ナノバブルは疎水性引力の一側面に過ぎない。これまでにナノバブルのない表面間でも疎水性引力が作用する事例も多数報告されており[2]、真の起源は未だ解明されているとは言えない。そこで申請者は基盤研究(C)「水中の疎水性表面間に働く長距離性引力の本質と起源の探究」において、ナノバブルの関与しない真の疎水性引力について検討を行い、以下の重要な事実を見いだした。

1) ナノバブルのない表面間の疎水性引力は 5~15 nm 程度の、比較的短距離の作用範囲をもつ。
2) 表面との親和性が低い場合には、有機溶媒中でも上記と同様の「疎液性引力」が存在する。
3) 上記の疎水性・疎液性引力は、両者ともさらに表面間の水の気相転移(キャビテーション)に基づく気相の架橋が原因と考えられる引力と、それが形成されなくとも働く引力に分けられ、後者が真の疎水性(疎液性)引力と考えられる。

さらにこの真の疎液性引力の発現メカニズムを解明していくためには、表面付近での溶媒のミクロスコピックな挙動が、どう引力発生に関与しているかを追求することが必須である。よって、本研究により、この探求をさらに発展、加速することを狙う。

2. 研究の目的

(1) 非対称疎水性表面間における疎水性引力の測定

疎水性引力の多くの研究では、2表面間の相互作用を測定する際、両方の表面を同一に疎水化された表面間での検討が主となっており、非対称に疎水化された表面間の検討は少ない。しかしながら、一方の表面の疎水度や表面官能基などの種類を制御した非対称な表面間の測定を行い、対称な疎水表面に働く引力と比較検討することで、引力の起源解明につながる重要な情報が得られることが期待される。よって、片方を高度に疎水化した表面と、疎水度や表面官能基を変化させた表面間の引力を評価し、表面特性との関連を検証する。

(2) 微小表面を用いた疎液性引力の精密測定

上述のように、基盤研究(C)「水中の疎水性表面間に働く長距離性引力の本質と起源の探究」において、研究代表者らは炭化水素により疎水化したシリコン基板と、種々の曲率半径をもつ AFM 探針との相互作用を測定し、探針の曲率半径によって疎水性引力の作用範囲が大きく変化することを見出している。これをさらに発展し、表面の疎水基や溶媒の種類を変えた場合の、疎水性引力の曲率半径依存性、並びにどのような関数に則して引力が作用するか、を解析する。

3. 研究の方法

(1) 実験試料

相互作用測定はシリコンウェハ基板とシリカ粒子間、あるいは基板と AFM プローブ間で行った。実験に用いたシリカ粒子の平均粒子径は約 15 μm である。シリカ粒子は後述のように AFM 探針に接着し、コロイドプローブとした[3]。AFM 探針は、先端の曲率半径 2~1000 nm の異なる種類のものを用いた。表面の疎水化には、炭素数それぞれ 18, 4 のアルキル基を持つシランカップリング剤である、オクタデシルトリクロロシラン(OTS)、ブチルトリクロロシラン(BTS)、フッ化炭素鎖をもつヘプタデカフルオロ-1,1,2,2-テトラヒドロデシルトリクロロシラン(FCTS)、異なる末端官能基をもつ 3-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン(MPTES)および 3-フェニルプロピルトリクロロシラン(PPTS)を用いた。また、解離性の極性基をもつホスホン酸である 10-カルボキシデシルホスホン酸(CDPA)も用いた。

(2) 表面の調製

シリカ粒子はエタノール、過酸化水素水溶液、水酸化ナトリウム水溶液中でそれぞれ洗浄し、減圧乾燥した。シリコンウェハはアセトン中での超音波洗浄の後プラズマクリーナーで洗浄した。AFM 探針は、プラズマクリーナーで洗浄した。基板および粒子表面の疎水化は、OTS と BTS についてはトルエン溶液中に浸漬させることで、MPTES、PPTS はそれぞれの溶液の蒸気と接触させて気相吸着させることで行った。FCTS による疎水化は、フッ素系溶剤溶液中に浸漬させた。CDPA においてはエタノール溶液中に浸漬させ表面を改質した。表面の疎水度の指標として、基板溶媒に対する接触角 θ_c を接触角測定装置により測定した。粒子の接触角 θ_p は、同一バッチで疎水化した基板の接触角から求めた。

(3) 相互作用測定

コロイドプローブは顕微鏡観察下でマニピュレータを用いて、AFM カンチレバー先端に熱可

塑性樹脂あるいはエポキシ系接着剤を塗布した後、シリカ粒子を接着して作成した。相互作用測定は AFM (Nanoscope III, Veeco Instruments) を用い、液相セル中で行った。液体中で平板試料をコロイドプローブあるいは改質したプローブに接近させ、相互作用を受けたカンチレバーの変位を試料接近距離に対して測定した。このデータを Ducker らの方法[3]で換算することで、表面間距離に対する相互作用力の曲線 (フォースカーブ) を得た。

4. 研究成果

(1) 非対称疎水性表面間における疎水性引力の測定

OTS 改質粒子 ($\theta_p = 108^\circ$) と同様に OTS で改質した基板 ($\theta_s = 108^\circ$) 間には、既報通り 10–15 nm から疎水性引力が作用した。一方の基板を完全な親水性にした場合、すなわち OTS 改質粒子 - 未改質のシリコンウェハ ($\theta_s < 10^\circ$) 間での相互作用を NaCl 水溶液中で測定したところ、相互作用には NaCl 濃度に応じた長距離からの斥力と、近距離 (約 3 nm) からの引力が観測された。この相互作用を DLVO 理論により求めた理論曲線と比較したところ、良好な一致が得られたため、この相互作用は静電二重層斥力と vdW 力であることが確認され、この表面間に疎水性引力は作用しないことが分かった。

次に OTS 改質粒子と疎水度を変化させたシリコン基板表面間での相互作用測定を行ったところ、相互作用は Fig. 1 に示すようになった。 F は相互作用力、 R はコロイドプローブ粒子の曲率半径、 h は表面間距離である。 $\theta_s = 40^\circ$ と比較的低い場合であっても相互作用には vdW 力よりも長距離の、約 5 nm からの疎水性引力が観測された。これは、以前の研究において、同じ疎水度を有する表面間には、両表面の接触角が 90° を下回ると疎水性引力が観測されなくなることは対照的な結果であり、片方の表面の疎水度が十分高ければ、他方の表面の疎水度が低くても疎水性引力は働きうるという、今までは指摘されてこなかった新しい知見を見出すことができた。

ここから θ_s を増加していくと、引力の強さ、作用範囲ともに増加していく傾向にあった。そこで引力を

$$F/R = -C \exp(-h/h_0)$$

という指数関数方程式で近似したところ、引力の大きさの程度を表すパラメーター C と、相互作用範囲の程度を表す h_0 は、いずれも θ_s の増加とともに直線的に増加する傾向が得られた。

次に、表面改質基の炭素数の影響を検討するため、シリコン基板を BTS で疎水度を変化させて疎水化し、これと OTS 改質粒子との相互作用を測定した。この場合も、基板の疎水度が 90° を大きく下回る場合でも疎水性引力は作用し、その大きさと作用範囲は θ_s に依存するという、上述の基板を OTS で改質した場合と全く同じ傾向が見出され、引力を式で近似した場合の C と h_0 は、 θ_s が近い値であれば、OTS 改質基板で得られた値とほぼ同様の値をとることが見出された。

またシリコン基板を異なる末端官能基を持つ MPTES ($\theta_s = 60^\circ$) および PPTS ($\theta_s = 80^\circ$) で改質し、これと OTS 改質粒子との相互作用を測定した。いずれの場合においても、表面間には疎水性引力が観測された。また、両者で得られた疎水性引力を、同様の θ_s をもつ BTS 表面における引力と比較したところ、ほぼ同じであることがわかった。これは、今回の非対称系においては、引力の強さや作用範囲は炭素差の数や末端基の種類によらず、 θ_s のみに依存するというを示している。

さらに、末端に極性の解離基をもつ、CDPA でシリコン基板を疎水化し ($\theta_s = 55^\circ$)、OTS 改質粒子との相互作用を測定した。この場合においても、表面間には疎水性引力が観測され、その大きさと作用範囲は、同様の θ_s をもつ BTS 表面における引力とほぼ同じであることがわかった。極性解離基をもつような表面の場合、表面の水和が起こるため疎水性引力は発生することができないと予想される。しかし今回の結果は、非対称表面の場合ではもう一方の疎水度が高ければ、極性解離基を持つ表面であっても、ある程度の疎水度を有することで疎水性引力を発生させることができることを示しており、これはこれまでに見出されてこなかった結果である。

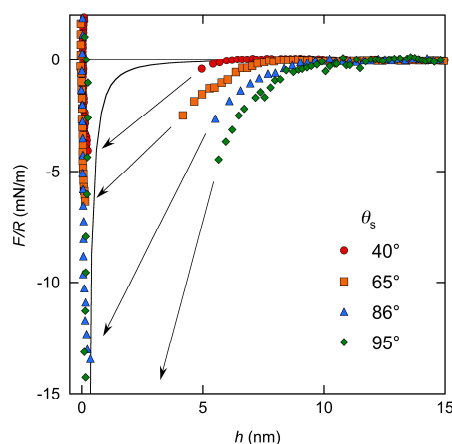


Fig. 1 Approaching force curves between an OTS-coated particle and substrates in a 1 mM NaCl solution.

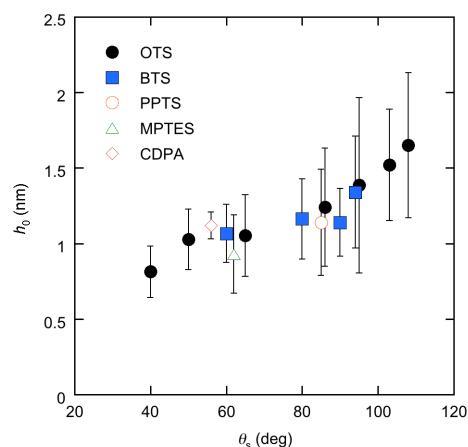


Fig. 2 Approaching force curves between an OTS-coated particle and substrates in a 1 mM NaCl solution.

これらをまとめ、各基板表面について得られた 式の h_0 の平均値を θ_s に対してプロットしたものが Fig. 2 である。これを見ると、上述のように引力の作用範囲は炭素鎖の数や末端基の種類によらず、 θ_s のみに依存するというを示している。また、 $\theta_s = 80^\circ\text{--}90^\circ$ 付近で値の変化の傾向が変わっており、引力の発生要因がこの θ_s を境に変化していることが示唆される。C についても、これと全く同様の傾向が示された。

これらのことから、非対称系での疎水性引力は θ_s に大きく依存する引力であること、また $\theta_s = 80^\circ\text{--}90^\circ$ 付近を境に引力の発生要因が変化しうることが見いだされた。また、非対称表面間の疎水性引力はもう一方の疎水度が高ければ、他方の表面の疎水度が低くても働きうることから、溶媒の分子的な流れ出し、あるいは配向によるエントロピー効果などが引力の起源であると推察される。

(2) 微小表面を用いた疎水・疎液性引力の測定

基盤研究(C)「水中の疎水性表面間に働く長距離性引力の本質と起源の探究」において、研究代表者らは OTS により疎水化した基板と、曲率半径の異なる探針表面間の相互作用を測定し、探針の曲率半径 100~200 nm 付近で、疎水性引力の作用範囲が大きく変化することを見出している。

今回の研究では、FTCS によって疎液化したシリコンウェハと探針を用いて、複数の溶媒中で相互作用測定を行い、相互作用の探針曲率半径依存性を検討した。FTCS 改質表面の場合、表面の水に対する接触角 $\theta_s = 95^\circ$ と、OTS より接触角は減少したが、十分な疎水性を有していた。相互作用曲線には 5 nm 程度からの疎水性引力が観測されたが、Fig. 3 に示すように OTS の場合とは異なり、探針の曲率半径による作用範囲の変化はほとんど見られなかった。

また、溶液をジメチルスルホキシド(DMSO)にした場合にも、 $\theta_s = 76^\circ$ と疎液性がさほど大きくないにもかかわらず、5 nm 程度からの疎液性引力が観測された。この場合においても、探針の曲率半径による作用範囲の大きな変化は見られなかった。

これらの結果から、以下のような考察を行った。まず、OTS の場合に見られた探針の曲率半径 100~200 nm 付近での疎水性引力の作用範囲変化が、FTCS 表面間においてみられなかった理由としては、FTCS 表面間の接触角が、OTS 表面に比べて低いことによるものと思われる。曲率半径の大きい OTS 表面間の疎水性引力が、表面間に挟まれた水の蒸気相転移(キャピテーション)によるものと仮定すると、キャピテーションは接触角が低いほど発生確率が低下すると考えられるので、FTCS 表面間ではキャピテーションが起こりにくいことが考えられる。これは、より接触角の低い DMSO 中での引力に曲率半径依存性が見られなかったこととも軌を一にすると考えられる。

一方で、探針の曲率半径が小さい(約 100 nm 以下)場合の引力の作用範囲は、OTS あるいは FTCS という表面の種類や、水または DMSO という溶媒の種類に関わらず、約 5 nm でほぼ同じであった。これは、キャピテーションなどによらない引力が、この作用範囲のオーダーで働くことを示唆するものである。さらにこの引力を 式で近似した場合 h_0 の値は 0.3~0.5 nm であった。興味深いことに、これは先行研究[4]によって測定された水中の油滴間に働く疎水性引力における h_0 とほぼ等しい値である。油滴間では、引力の起源として表面付近での溶媒の分子的な流れ出し、あるいは配向によるエントロピー効果が推定されているが、この結果は固体間の疎水性引力もこれと同様の起源で発生していることを示唆するものである。

< 引用文献 >

- [1] Ishida, N., Sakamoto, M., Miyahara, M., Higashitani, K., Attraction between Hydrophobic Surfaces with and without Gas Phase, *Langmuir*, 16 (2000) 5681–5687.
- [2] Ishida, N., Kusaka, Y., Ushijima, H., Hydrophobic Attraction between Silanated Silica Surfaces in the Absence of Bridging Bubbles, *Langmuir*, 28 (2012) 13952–13959.
- [3] Ducker, W.A., Senden T.J., Pashley, R.M., Measurement of forces in liquids using a force microscope, *Langmuir*, 8 (1992) 1831–1836.
- [4] Tabor, R.F., Grieser, F., Dagastine, R.R., Chan, D.Y.C., The hydrophobic force: measurements and methods. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 16 (2014) 18065-18075.

5 . 主な発表論文等 (研究代表者は下線)

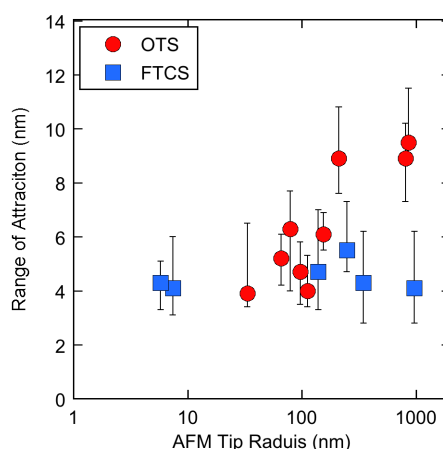


Fig. 3 Dependence of the range of attractive force measured between a hydrophobized AFM tip and a substrate on the radius of curve of the tip.

〔雑誌論文〕(計 2 件)

- (1) Naoyuki Ishida, Vincent S. J. Craig, “Direct Measurement of Interaction Forces between Surfaces in Liquids Using Atomic Force Microscopy”, *KONA (Powder and Particle Journal)*, 2019, 36, 187-200 (査読有り)
DOI: 10.14356/kona.2019013
- (2) Naoyuki Ishida, Kohei Matsuo, Koreyoshi Imamura, Vincent S. J. Craig, “Hydrophobic Attraction Measured between Asymmetric Hydrophobic Surfaces”, *Langmuir*, 2018, 34, 3588-3596 (査読有り)
DOI: 10.1021/acs.langmuir.7b04246

〔学会発表〕(計 10 件)

- (1) Naoyuki Ishida, Ai Sakamoto, Hiroyuki Imanaka, Koreyoshi Imamura, “Direct measurement of the interaction forces between silanated silica surfaces in organic solvents: Effect of affinity between surface and solvent molecules on the interaction”, The 9th Australian Colloid and Interface Symposium, 2019 年
- (2) 板倉聖人, 岩崎由希, 今中洋行, 今村維克, 石田尚之, “疎水性引力に与える混合溶媒および表面サイズの影響”, 第 69 回コロイドおよび界面化学討論会, 2018 年
- (3) 石田尚之, “分散凝集における表面間力: 非 DLVO 力の直接測定による評価”, 第 69 回コロイドおよび界面化学討論会, 2018 年
- (4) 石田尚之, “原子間力顕微鏡による気液および固液界面間相互作用力の直接測定”, 環境資源工学会第 137 回例会 (招待講演), 2018 年
- (5) 石田尚之, “有機溶媒中における粒子表面間の溶媒和力と微粒子分散”, 粉体工学会 2018 年度春季研究発表会, 2018 年
- (6) Naoyuki Ishida, Kohei Matsuo, Hiroyuki Imanaka, Koreyoshi Imamura, “Hydrophobic Attraction between Silanated Silica Surfaces of Different Hydrophobicity”, WCPT18-8th World Congress on Particle Technology, 2018 年
- (7) 石田尚之, “分散における粒子間相互作用: 非 DLVO 力の直接測定による評価”, 日本化学会新領域研究グループセミナー「分散凝集の学理構築への戦略」, 2018 年
- (8) Naoyuki Ishida, Kohei Matsuo, Hiroyuki Imanaka, Koreyoshi Imamura, “Interaction Forces between Silanated Silica Surfaces of Different Hydrophobicity”, The 8th Biennial Australian Colloid and Interface Symposium, 2017 年
- (9) Naoyuki Ishida, “Exploring the origin of hydrophobic attraction: What is understood and what is not?”, 4th International Kyushu Colloid Colloquium (招待講演), 2016 年
- (10) 石田尚之, 寺田健悟, 今中洋行, 今村維克, “水 - 有機溶媒混合溶液中の疎水性表面間に働く特異的相互作用”, 粉体工学会平成 28 年度秋期研究発表会, 2016 年

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属されます。