

令和 4 年 6 月 16 日現在

機関番号：13601

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2019～2021

課題番号：19K05264

研究課題名(和文) Effect of liquid flow on the forces and physical properties of surfaces in liquids

研究課題名(英文) Effect of liquid flow on the forces and physical properties of surfaces in liquids

研究代表者

マクナミー キャシー (McNamee, Cathy)

信州大学・学術研究院繊維学系・教授

研究者番号：40504551

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,300,000円

研究成果の概要(和文)：液体に流れがない場合の表面力はよく理解されているが、流れがある場合、表面力にどのように影響するかは不明である。本研究では、原子間力顕微鏡-ペリスタティックポンプ複合システムを用いて、表面間の相互作用力に液流が及ぼす影響について、以下を評価した：(1)界面活性剤水溶液中の荷電表面間相互作用に及ぼす液流の効果、(2)荷電表面間相互作用に及ぼすの表面力の変化に対する表面粗さの影響、および(3)ポリマーによって安定化された表面への流れの影響。本研究の結果は、狭い領域を通る粒子やソフトマター制御を必要とするナノテクノロジーや生物学的システムのパフォーマンスを改善すると期待できる。

研究成果の学術的意義や社会的意義

液体に分散した粒子やソフトマターが狭い領域を流れる状況は実世界でよくみられるが、液体の流れが表面力にどのように影響するかは不明である。身の回りで一般的な系である(1)液体中の界面活性剤、(2)粗い表面、および(3)ポリマーについて、液流が表面力にどのように影響するかを評価した。その結果、液流が表面力に与える影響は系に依存することが分かった。本研究の結果は、狭い領域を通る粒子やソフトマター制御を必要とするナノテクノロジーや生物学的システムのパフォーマンスを改善すると期待できる。

研究成果の概要(英文)：Many systems require particles or soft matter that are dispersed in liquids to flow through confined areas. Surface forces are well understood when the liquid contains no flow.

However, it is unclear how a flow in a liquid affects surface forces. In this study, we used a combined Atomic Force Microscope-peristaltic pump system to determine how a flow in the liquid between two surfaces affects the forces of a system. We studied (1) the effect of the surfactant charge and concentration on the change in the forces between two charged surfaces in surfactant solutions by a liquid flow, (2) the effect of surface roughness on the change in the surface forces between two charged surfaces by a liquid flow, and (3) the effect of flow on surfaces stabilized by polymers. The results of this study will improve the performance of nano-technological or biological systems that require the movement of particles or soft matter through confined areas, e.g. ink-jet printing.

研究分野：コロイド・界面化学

キーワード：フォース測定 液体の流れ 相互作用

1. 研究開始当初の背景

多くのシステムにおいては、液体中に分散した粒子またはソフトマターが狭い領域を流れます。システム中で作用する力は、これらの材料が溶液中で凝集または分散するか、すなわちこの物質が狭い領域を自由に流れるかまたはそこに詰まるかどうかを決めます。液体の流れがない場合については、液体中の表面間に作用する力は、十分に研究されてきました。しかしながら、2つの表面間に液体の流れが存在する場合、その流れがシステムに及ぼす影響はまだわかっていません。これは、原子間力顕微鏡や表面力測定装置などの従来の方法では、間に液体が流れている2つの表面間の力を測定できないためです。

過去の研究例は、液体の流れがシステムの力に影響を与えることを間接的に示唆しています。電気浸透に関する先行研究では、電気二重層内のイオンが、印加された電界の影響下で移動することを示しています[Ren, L.; Li, D.J. *J. Colloid Interface Sci.* **2001**, *243*, 255-261]。電気浸透流による電気二重層の変化は、溶液中の2つの帯電した表面間に作用する力に影響を与える可能性があります。これは、2つの表面間に作用する静電力が電気二重層の影響を受けるためです。また、流れは表面近くのイオン分布の変化を通じて、水中のシリカ表面の界面化学を変化させることも最近報告されています[Lis, D. et. al. *Science* **2014**, *344*, 1138-1142]。この変化は、流れによるシリカ-水界面での水分子の摂動によって説明されました。液体中の流れは水中のシリカ表面の界面化学に影響を与える可能性があるため、2つの帯電した表面間の液体中の流れはシステムの表面間力に影響を与えると予想されます。

我々は先行研究において、液体の流れが2つの表面間に働く力及ぼす影響を直接測定することに成功しました[Kawakami, H.; McNamee, C.E. *Langmuir* **2018**, *34*, 8464-8471]。これは、原子間力顕微鏡とペリスタルティックポンプを組み合わせた測定システムを開発することで達成されました。溶液の流量とバルク塩濃度が増加するにつれて、帯電したシリカ表面の表面電位が減少し、シリカ表面間の水溶液中の塩の有効濃度が増加することを確認しました。したがって、流れがシステムに作用する力を変化させることができる可能性があるかと結論付けることができます。界面活性剤、ナノ粒子、ソフトマターを使用するシステムなど、アプリケーションで一般的に使用される他のシステムにおいても流れの影響を評価する必要があることが分かります。

2. 研究の目的

流れの存在が、溶液中の2つの材料間で作用する力、およびそのシステムの物理的特性にどのように影響するかを判断することを目的としました。

3. 研究の方法

マクナミー研究室で開発された原子間力顕微鏡 (AFM) とペリスタルティックポンプの組み合わせシステムを使用して、液体の流れがシステム内の力にどのように影響するかを判断します (図1)。シリカ基板とシリカコロイドプローブの間の力-距離曲線 (フォースカーブ) は、AFM、接触モード AFM 液体セル、ペリスタティックポンプを使用して、液流の無い

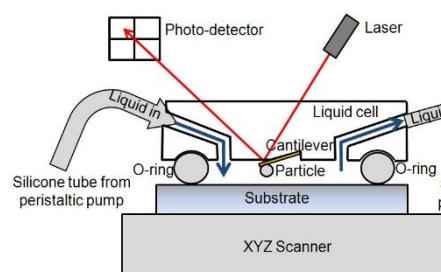


Fig. 1. Schematic diagram of our combined Atomic Force Microscope-peristaltic pump system.

場合、および一定流量の液流下で測定を行いました。ペリスタティックポンプのダイヤルの数字を変えることにより、流量を変更しました。ペリスタティックポンプを介して液体セルを流れる液体の流速は、各ダイヤル番号において、液体セルを 10 分間流れる水の量を測定することによって決定しました。

4. 研究成果

(1) 界面活性剤溶液中の 2 つの帯電した表面間の相互作用に液体の流れがもたらす変化が界面活性剤の電荷と濃度によってどのように影響されるか、(2) 2 つの帯電した表面間の相互作用に液体の流れがもたらす変化が表面粗さにどのような影響を受けるか、および (3) 化学的相互作用で吸着したポリマーによって安定化された表面への流れの影響、の 3 点について研究を行いました。

4.1. 液体の流れがもたらす界面活性剤溶液中の 2 つの帯電した表面間の力の変化に対する界面活性剤の電荷と濃度の影響

荷電粒子を含むシステムで作用する力は、それらの粒子が分散するか凝集するかを決定します。界面活性剤は、特定の用途に必要な粒子システムを構築するために、粒子間に働く相互作用を変更するために使用されます。ただし、帯電した表面と界面活性剤を使用する多くの現実のシステムでは流れが存在しますが、混合や温度変動などによって流れが誘発された可能性があります。ここでは、界面活性剤が存在するシステム中で帯電した表面間に働く相互作用や、界面活性剤が帯電した表面に吸着する場合に、流れがどのような影響を与えるのかほとんど理解されていません。この研究では、私たちが独自に開発した AFM-ペリスタティックポンプシステムを使用することによって、イオン性界面活性剤の存在下で、2 つの負に帯電した表面 (シリカ粒子とシリコンウェーハ) 間の力に対する液体の流れの影響を測定しました。帯電した表面への界面活性剤の吸着に対する流れの影響は、流れの非存在下および存在下での基板を画像化することによって決定されました。力に対する界面活性剤の電荷の影響は、同じ鎖長の陰イオン性界面活性剤 (ドデシル硫酸ナトリウム) と陽イオン性界面活性剤 (ドデシルトリメチルアンモニウムプロミド) を使用して決定されました。界面活性剤濃度の影響は、臨界ミセル濃度までの濃度を使用して決定されました。

界面活性剤の電荷が表面と同じである場合、液体の流れは、帯電した表面への界面活性剤の吸着を増加させませんでした。これは、表面と界面活性剤の間に作用する反発静電力によって説明されます。しかし、液体の流れにより、表面近くのイオンの数が増加するため、反発力はわずかに減少しました。

一方、界面活性剤の電荷が表面とは異なる場合は、AFM イメージングから流れが見られ、界面活性剤の表面への吸着が増加しました (図 2)。流量を増やすと、帯電した表面への界面活性剤の吸着が増加しました。これにより、2 つの表面間に作用する力の大きさと符号が変わる可能性があります。流れがない場合に中間の界面活性剤濃度で生じる引力は、この吸着の増加により、流れがある場合に反発力に変化しました。流れのない状態で界面活性剤の吸着が表面の電

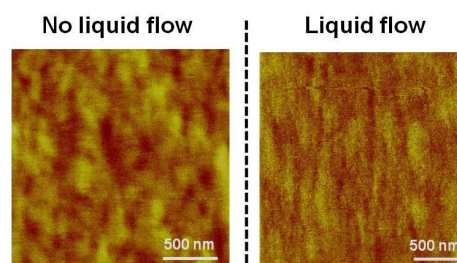


Fig. 2 . AFM images showing an increase in the adsorption of a cationic surfactant to a negatively charged surface in the presence of a liquid flow.

荷を逆転させる高界面活性剤濃度の場合は、吸着された界面活性剤のフィルムの剛性は、流量の増加とともに増加しました。これらの結果は、流量を介して粒子表面の剛性を制御できる可能性を示唆します。

結論として、反対の電荷と適切な濃度のイオン性界面活性剤が使用される場合、液体の流れは、流れがない場合に必要とされる濃度よりも低い濃度で帯電した表面の電荷を逆転させることができることが明らかになりました。この研究の結果は、流速を介して荷電粒子の凝集と分散を制御する可能性も示しています。これまでは、反対の荷電を持つイオン性界面活性剤の存在下で荷電粒子の凝集を制御する一般的な方法は、界面活性剤の濃度を制御するものでした。荷電粒子の凝集能力を制御するために流量を使用するこの新しい方法には、通常の方法よりも必要な界面活性剤量が少なく済み、関連するコストを削減できるという利点があります。

この研究は、ACS ジャーナルの 1 つである *Langmuir* で受理されました。: McNamee, C.E.; Kawakami, H. *Langmuir* **2020**, 36, 1887–1897.

4.2. 液体の流れがもたらす帯電した表面間の表面力の変化に表面粗さがもたらす影響

摩擦は、微小電気機械システムやナノ電気機械システムなどのナノテクノロジーデバイスおよびシステムで重要です。たとえば、従来の技術を使用した高密度記録の場合、分離距離を通常 6.5nm に正確に調整できるようにするには、ディスクとスライダの表面が非常に滑らかで、二乗平均平方根の粗さが数オングストローム程度である必要があります。表面の粗さは、システムの摩擦の程度に影響します。材料のサイズが小さくなると、表面積/体積の比率が大きくなるため、粗さの影響がより重要になります。材料の表面粗さはその物理的および機械的特性に影響を与えるため、ナノスケールおよびマイクロスケールの材料の粗さを理解することが重要です。表面の粗さは、システムの表面力を変化させる可能性があります。したがって、システムの摩擦の程度を変化させる可能性があります [McNamee, C.E.; Higashitani, K. *Langmuir* **2013**, 29, 5013-5022]。ナノテクノロジーのデバイスとシステムは液体環境でよく使用されるため、液体の流れによる 2 つの帯電した表面間の表面力の変化について表面粗さの影響を理解することも重要です。

ラフネスの無いスムーズな表面では、液体の流れにより帯電した表面間で測定された力の大きさが減少することが分かっています [McNamee, C.E.; Higashitani, K. *Langmuir* **2013**, 29, 5013-5022]。しかしながら、液体の流れによる 2 つの帯電した表面間の表面力の変化について、表面粗さの影響はわかりません。この研究では、ナノ粒子を使用して、制御された粗さの表面を作製しました。次に、これらの表面を使用して、液体の流れが存在する場合に、表面粗さが 2 つの帯電した表面間の力と物理的特性の変化にどのように影響するかを評価しました。この研究の結果は、ナノテクノロジーデバイスおよびシステムのパフォーマンスを改善につながることを期待されています。

4.2.1. ナノ粒子を用いた粗い表面の作製

等電点 (iep) が異なる金属酸化物ナノ粒子 (NP) の混合膜を調製することにより、最適な表面電荷を持つ金属酸化物材料を調製します。初めに、 SiO_2 (iep : pH 2-3) および TiO_2 (iep : pH 5-6.6) NP のラングミュア膜を、空気-100mMNaCl 水性界面で調製しました。水相を上記条件とすることにより、フィルムの特性を損なう可能性がある表面活性化学物質で NP を修飾する必要なしに、NP の安定したフィルムを形成することができました。次

に、ラングミュア膜をシリコンウェーハに累積および焼結し、AFM を使用してそれらの物理的特性を特性評価しました。AFM 画像は、累積膜が NP 凝集体で構成されていることを示しました。TiO₂NP のフィルムに SiO₂NP を添加することにより凝集体の平均サイズは減少し、凝集体サイズの均一性と凝集体間の間隔は増加しました。これらの変化は、負に帯電した SiO₂NP がわずかに正に帯電した TiO₂ 凝集体に吸着することによって、空気-100 mM NaCl 界面で形成された凝集体間の静電的および立体的反発が増加することにより説明されます。pH4 に調整された 1.0mMNaCl 溶液中の SiO₂ プローブと SiO₂ および/または TiO₂NP の焼結膜との間で測定された力-距離曲線は、TiO₂NP の数の増加とともに反発力の大きさが減少することを示しました。この力の変化は、粒子膜中で異なるタイプの NP が混合されたときに表面電荷が変化したことを示しています。これらの結果は、空気-水界面でラングミュア膜に異なる NP タイプを混合すると、累積された膜の物理的特性を変えるのに役立つ可能性があることを示しています。

この研究は、ACS ジャーナルの 1 つである *Langmuir* で受理されました。: Koutarou, K.; Sase, G.; and McNamee, C.E. *Langmuir* **2021**, *37*, 7643–7654.

4.2.2. 液体の流れがもたらす帯電した表面間の力と物理的特性の変化に表面粗さが及ぼす影響

ナノ粒子を用いて粗さを制御した表面を作製しました。これらの表面を使用して、液体の流れが表面間の相互作用に与える影響が、滑らかなシリカ表面間とこれらの粗い表面間ではどのように異なるかを評価しました。液体の流れがない場合、力は表面粗さが増加するにつれて減少しました。液体の流れの存在は、これらの力の変化をさらに大きくさせました。変化の程度は表面の粗さに依存しました。この結果については現在、論文投稿の準備を進めているところです。

4.3. 化学的に吸着したポリマーによって安定化された表面への流れの影響

生体潤滑フィルムの場合、組織の健康を維持し、損傷を防ぐために、軟骨と軟骨の接触界面での摩擦を減らすことが重要です。低摩擦の表面は、ポリマーを表面に化学的に付着させることで実現できます。ポリマー鎖の配向は、ポリマーの潤滑能力に影響を与え、摩擦が減少するにつれて潤滑能力が増加します。液体の流れは、液体の流れの向きを変えることが想定されています。しかし、この変化がポリマーの潤滑能力に影響を与えるかどうかは不明です。

この研究では、ポリマー鎖が科学的に結合した表面を準備しました。これらの表面を使用して、液体の流れが存在する場合にポリマー鎖の配向がどのように変化するか、および帯電した表面とポリマー表面との間の力が液体の流れによってどのように変化するかを決定しました。AFM イメージングを介して、付着したポリマー鎖の形態に対する流れの影響を測定しました。この結果については現在、論文投稿の準備を進めているところです。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計2件（うち査読付論文 2件／うち国際共著 2件／うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Cathy E. McNamee, H. Kawakami	4. 巻 36
2. 論文標題 Effect of the Surfactant Charge and Concentration on the Change in the Forces between Two Charged Surfaces in Surfactant Solutions by a Liquid Flow	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Langmuir	6. 最初と最後の頁 1887-1897
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1021/acs.langmuir.9b03377	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する

1. 著者名 Cathy E. McNamee, Shinpei Yamamoto	4. 巻 47
2. 論文標題 Forces between a hard surface and an air-aqueous interface with and without films	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Current Opinion in Colloid & Interface Science	6. 最初と最後の頁 1-15
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1016/j.cocis.2019.12.003	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する

〔学会発表〕 計4件（うち招待講演 2件／うち国際学会 2件）

1. 発表者名 Cathy E. McNamee
2. 発表標題 Change in the inter-surface forces between two charged surfaces containing salts by the presence of a liquid flow
3. 学会等名 17th Australia-Japan Colloids Symposium (国際学会)
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 Cathy E. McNamee
2. 発表標題 界面活性剤水溶液中の荷電表面間相互作用に及ぼす液流の効果
3. 学会等名 第72回コロイドおよび界面化学討論会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 Cathy E. McNamee
2. 発表標題 Effect of a Liquid Flow on the Forces between Charged Surfaces
3. 学会等名 4th International Mini-Symposium on Surface Forces (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Cathy E. McNamee
2. 発表標題 流体中の粉体表面間相互作用に関する基礎的検討 流れは表面間相互作用にどのような影響をあたえるか?
3. 学会等名 第1回 輸送分科会、長野、日本 (招待講演)
4. 発表年 2019年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究 分担 者	小川 智之 (Ogawa Tomoyuki) (50372305)	東北大学・工学研究科・准教授 (11301)	

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------