

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 6 月 6 日現在

機関番号：11501

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2012～2013

課題番号：24655092

研究課題名(和文) 3次元ゲルネットワークの固体表面への吸着

研究課題名(英文) Adsorption of 3D Gel Networks on Solid Surfaces

研究代表者

佐野 正人 (Sano, Masahito)

山形大学・理工学研究科・教授

研究者番号：40344816

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,200,000円、(間接経費) 960,000円

研究成果の概要(和文)：1,2-ヒドロキシステアリン酸により、マイカ表面上でパラキシレンをゲル化させると、ゾル状態では濡れていた溶液が、ゲル化とともに濡れ反転することを接触角測定により確認した。溶媒を変化させた実験から、凝集エネルギーの大きい溶媒ほど濡れ反転が強く起きることがわかった。一方、共焦点ラマン顕微鏡により、ゲル化に伴い溶媒がマイカ表面近傍から枯渇しているのが観察された。濡れ反転したのは、空気(溶媒の蒸気)が界面に侵入したためである。これは、溶媒の凝集エネルギーがゲルが溶媒を保持する大きな要因であることを意味する。

研究成果の概要(英文)：The contact angle of a drop of gelling solution on a flat solid surface was monitored as the hot solution was allowed to cool. When a solvent with a high cohesive energy and a wettable solid surface were used, a wetting solution turned into a dewetting solid at the gelation transition. The density profiles in gel as probed by confocal Raman microscopy reveal that adsorption of both gelator and solvent shifts at the transition and the solvent is severely depleted from the interfacial region. Thus, the wetting reversal is accompanied by the interfacial desolvation. As a result of the adsorption shift during gelation process in progress, a locally concentrated region of the gelator is frozen in space far away from the surface. This is a thermodynamically unstable state, but can be realized reproducibly. The profile analysis also shows that the effect of surface extends out to a few hundred micrometers, two orders of magnitude larger than the bulk correlation length.

研究分野：化学

科研費の分科・細目：複合化学・高分子化学

キーワード：高分子薄膜・表面

1. 研究開始当初の背景

ゲルは古くから知られ、その応用も数多く実用化されている。一般に、ゲルはゲル化剤がつくる3次元ネットワークに溶媒が保持された状態と考えられているが、どういう機構で溶媒が保持されるのかはわかっていない。特に、ゲルの表面や他物質との界面構造はほとんど研究例がなく、バルク構造との相違点も不明である。もし3次元ネットワークの界面構造がバルクと異なれば、溶媒も均一分布していない可能性も出てくる。

我々は、有機低分子化合物が有機溶媒を保持したゲルの平坦固体基板表面近傍での構造に興味がある。水中と違い、相互作用が表面張力とファンデルワールス力だけという単純な系なので、解析がしやすいと期待される。これまでに、共焦点ラマン顕微鏡を用いた化学マッピングにより、固体表面近傍におけるゲル化剤と溶媒の濃度分布を直接観察してきた。共焦点ラマン顕微鏡の分解能は数ミクロン程度なので、分子レベルの濃度分布は観察できないが、3次元ネットワークの分布観察には適している。

もしゲル化剤が固体表面に正に吸着するならば、ゲル化剤濃度は固体表面に近づくにつれギブズの吸着等温式で与えられる値に向かって単調増加し、溶媒は均一に分布する。これは3種の物質の化学ポテンシャルの差とバルクでの相関距離で決まる、通常の吸着現象である。ところが、ある系では、表面から70ミクロン離れたところに極大を持つような濃度プロファイルが得られた。それぞれ1種類の溶質と溶媒からなる系において極大を示すような吸着構造は熱力学的に不安定であり、報告例はない。また、70ミクロンという距離は分子レベルの吸着ではありえず、3次元ネットワークレベルの構造を示唆する。

2. 研究の目的

本研究は、上述した極大を持つ濃度プロファイルがどのようにして生じたのかを探る。ゲル化とは、溶融状態にあったゲル化剤化合物が温度低下などで固化するとき、3次元結晶ではなく、繊維状に自己会合して3次元ネットワークをつくり、溶媒が保持される現象である。ここで、ゲル化以前の分子分散した溶液状態における吸着構造と、ゲル化後の会合体のそれとは同一である必要はない。また、もしゲル化前後で吸着構造が違えば、ゲル化最中に物質の移動が起こる可能性があるが、ゲル化した時点で3次元ネットワークにより遮られ、大きな会合体は移動できなくなる。よって、実際に観察されるプロファイルは平衡状態にある吸着構造である必要はなく、ゲル化により凍結された状態かもしれない。

このように、本研究では、極大プロファイルの起源をエネルギー的だけではなく、速度論的にも考慮しなければならない。

3. 研究の方法

まずは、ゲル化前後における界面での相互作用の変化を追跡し、エネルギー的にどのような平衡状態に変化しようとしているのかを確認する。具体的には、固体表面にゾル溶液を垂らし、ゲル化過程における接触角変化を追跡する。

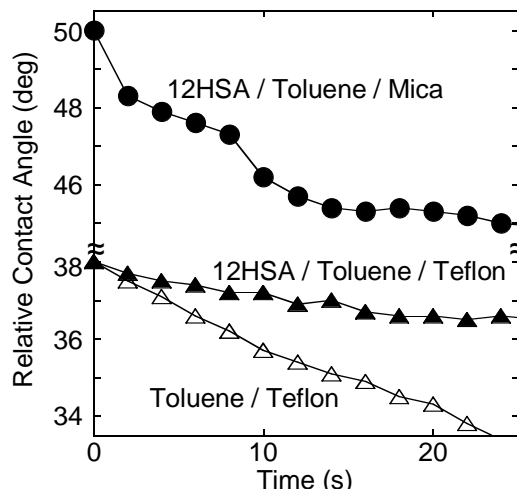
速度論的手法としては、温度を制御してゲル化速度を変えて得られたゲルの界面構造を共焦点ラマン顕微鏡により観察する。非常に速くゲル化させた場合、物質移動がほとんど起きないと想定されるので、ゲル化直前の構造を反映していると考えられる。一方、ゲル化速度が非常に遅い場合、会合体は移動するのに十分な時間があつたと想定され、会合体の平衡吸着構造により近い構造を観察できると期待される。

4. 研究成果

今回の実験では、ゲル化剤として12-ヒドロキシステアリン酸(12HSA)、溶媒としてはトルエンおよびパラキシレン、固体基板としてテフロンおよびマイカをそれぞれ用いた。

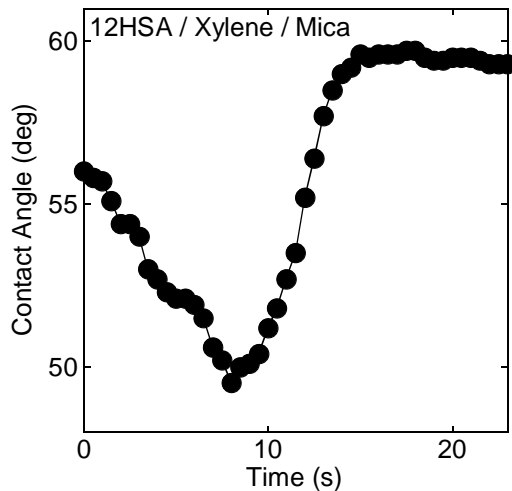
これまでの実験から、テフロン近傍のキシレンゲルおよびマイカ近傍のトルエンゲルでは、12HSAはほとんど吸着のない均一分布を示した。テフロン近傍のトルエンゲルでは、12HSAは正に吸着し、バルクに向けて指数関数的に単調減少するプロファイルを示した。特徴的なのは指数関数の減衰定数でおよそ170ミクロンであった。このような長い距離は通常の溶液では考えられず、3次元ネットワーク特有の値である。12HSAの濃度分布に極大が見られたのは、マイカ近傍のキシレンゲルにおいてのみである。

これらの溶媒では、ゲル化温度は60℃近辺であることがわかっている。そこで、70℃くらいに温めた溶液を1滴、固体基板上に垂らしたとき、およそ10秒でゲル化するように初期濃度を調整して、ゲル化過程での接触角を測定した。マイカ近傍のキシレンゲル以外の結果を下に示す。



テフロン上のトルエン溶媒に見られるよ

うに、接触角はほぼ時間に比例して減少している。これは主に溶媒の蒸発による効果だと考えられる。ゲルになると減少速度は遅くなるものの、単調減少であり、ゲル化点近傍で誤差以上に明確な変化は観察されなかった。ここに示していないゲルも同様に、明らかな変化は見られなかった。



次にマイカ近傍のキシレンゲルの結果を上に表示。先ほどと異なり、始め減少していた接触角はゲル化とともに増加に転じた。ところで、溶媒は絶えず蒸発しているため、ゲル化した液滴は徐々に潰れていく。よって、接触角として意味のある値はゲル化数秒後（このグラフでは 12 秒程度）までである。このような外部要因による誤差はあるものの、濡れの反転による接触角の変化は大きく、ゲル化と結びつけて観察されたのは世界で初めてである。

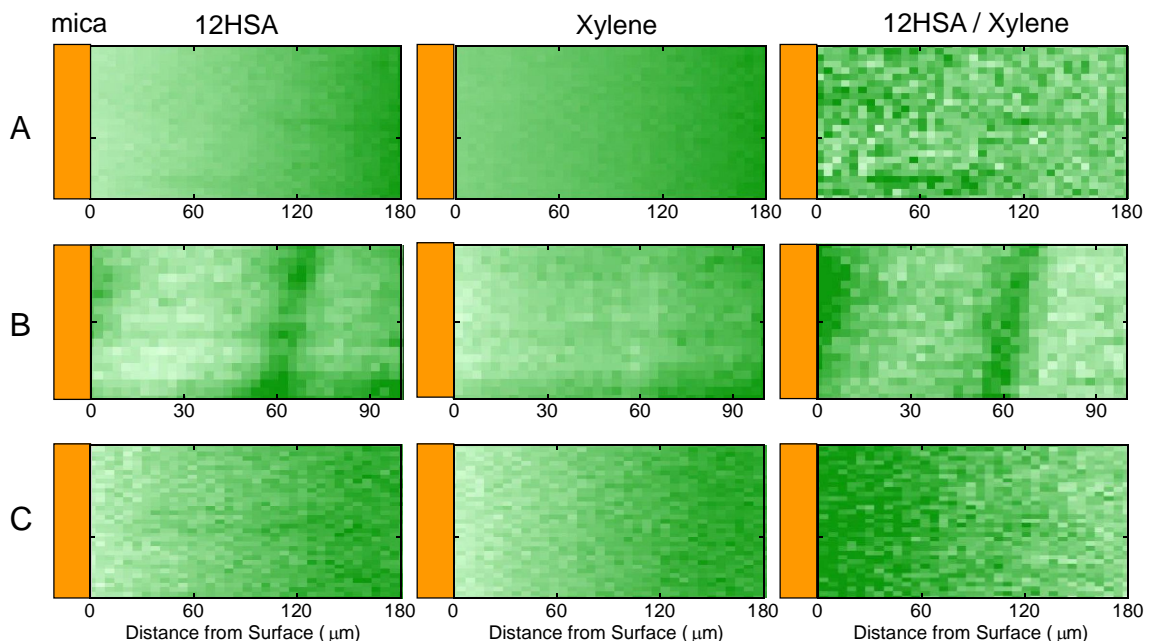
物理的現象として、マイカ上で濡れつつあった溶液がはじくゲルへと反転したのである。ところで、キシレンのみではマイカ表面をほぼ完全に濡らし、接触角はほぼゼロである。にもかかわらずゲル化後でははじく方向

に変化している。

接触角はヤングの式により界面張力と関係している。また、界面張力はギブズの吸着等温式を介して界面での過剰吸着量を決定する。したがって、接触角変化の逆転は吸着構造の大きな変化を意味する。吸着構造の変化は物質移動を伴うため、濡れの反転に伴う物質移動はゲル化した時点で凍結される。共焦点ラマン顕微鏡で観察できるのはゲル化した後の状態のみであるため、得られる結果はゲル化速度に依存することが予測された。そこで、あらかじめ異なる温度に保持した固体基板を用意しておき、溶媒が蒸発しないように密閉した状態で十分な大きさ（液滴ではない）のゾル溶液を基板上でゲル化させ、その界面を共焦点ラマン顕微鏡で観察した。

下に、異なるゲル化速度で調整した、マイカ近傍での 12HSA 濃度分布、キシレン濃度分布、および、これらの比を示す。(A) はもっともゲル化速度が速い場合である。12HSA もキシレンも均一に分布しており、吸着はしていない。接触角測定でもゲル化速度が速い場合は反転が見られないので、ゾル溶液に近い状態が凍結されたと考えられる。(C) はもっとも遅い場合で、会合体は新しい吸着構造に向かって移動する時間があり、ゲル化後の平衡吸着構造に近いと考えられる。12HSA とキシレンともにマイカ近傍で濃度が下がる負の吸着を示している。特に、比のマップから、キシレンが界面近傍から著しく枯渇していることが伺える。(B) はゲル化速度が中程度で、接触角測定にもっとも近い条件である。キシレンは均一に分布しているが、12HSA は界面から離れたところに極大を示している。

まとめると、ゲル化前の溶液では、ゲル化剤（分子分散状態）も溶媒も均一に分布し、吸着していない。ゲル化とともにゲル化剤（会合体状態）は負の吸着へと移行し、溶媒



が界面から枯渇した。よって、界面から離れたところに極大を持つプロファイルは、系が均一分布から負の吸着に移行する途中の状態がゲル化により凍結された結果生じたと推測される。極大を持たず、単調分布を保ちながら（全体がなめらかに）移行しなかった原因は会合体の大きさにあると考えられる。もし分子分散状態であれば発達途中のネットワークの隙間を拡散でき、単調分布を保持できたであろう。しかしながら、サブミクロンサイズである会合体は成長しつつあるネットワークの中を自由に移動できず、局所的に集合してしまっただけの可能性もある。

何が負の吸着へと移行させたのであろうか。実験結果によると、キシレンが界面から枯渇し、界面と接する空気（キシレン蒸気）の割合が増えることで接触角が増加に転じた機構が示唆され、これは論理的に一致する結果である。

では、何がキシレンを界面から枯渇させたのか。ゲル化に伴い3次元ネットワークが成長して溶媒を保持し始める。すわなち、溶媒が外に漏れないように内部に向かう圧力をゲルが得たことになる。ここでは、この圧力が溶媒を界面から吸い取ったと考えるのが妥当であろう。従来、この圧力は溶媒の表面張力に起因すると考えられてきた。ここで注目されるのが、トルエンでは起こらずキシレンで反転した事実である。両溶媒とも表面張力はほぼ同じなので、今回の実験結果は表面張力だけでは説明できないのは明らかである。ところで、両者の融点は100以上も異なる。融点は物質の凝集エネルギーを反映するので、キシレンの方がトルエンより遥かに大きい凝集エネルギーを持つことを意味する。したがって、ゲルが溶媒を保持する圧力の起源が表面張力だけでなく、凝集エネルギーも関与しているとする、今回の実験結果と一致する。

これは、ゲルにおいて、なぜ体積比では圧倒的に小さい3次元ネットワークが、はるかに大量の溶媒を保持できるのかという基本的な問題に結びつく結果である。今後は、ゲルの基本的物理の解明に向けて研究を展開していきたい。

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計2件)

- (1) Shinya Hirayama, Masahito Sano, Wetting Reversal at Gelation Transition Freezes Thermodynamically Unstable States, *Langmuir*, 査読有, 29, 2013, 9041-9045. DOI: 10.1021/la401042x.
- (2) 佐野正人, ゲル界面を探る: コンフォーカルラマン顕微鏡による直接観察, *C&I Commun.* 査読無, 38, 2013, 25-27.

〔学会発表〕(計6件)

- (1) Shinya Hirayama, Masahito Sano,

Probing Concentration Profiles at the Solid-Gel Interface by Confocal Raman Microscopy: Wetting Reversal at Gelation Transition, NNBS2013, 2013年9月21日、九州大学。

- (2) 平山晋也、山口慧、佐野正人、ゲル化に伴う濡れの反転現象: 溶媒の凝集エネルギーの重要性、第62回高分子討論会、2013年9月13日、金沢大学。
- (3) 平山晋也、佐野正人、ゲル化に伴う濡れの反転、第62回高分子学会年次大会、2013年5月30日、国立京都国際会館。
- (4) 平山晋也、佐野正人、固体表面から離れたところで極大を持つ吸着ゲル濃度分布の解明: ぬれ性との関係、第61回高分子討論会、2012年9月19日、名古屋工業大学。
- (5) 平山晋也、佐野正人、固体表面から離れた位置で極大を示す吸着ゲル溶質濃度の可視化、第61回高分子学会年次大会、2012年5月29日、パシフィコ横浜。
- (6) Masahito Sano, Shinya Hirayama, 3D Chemical Mapping of Gels near Solid Surfaces by Confocal Raman Microscopy, IACIS2012, 2012年5月13日、仙台国際センター。

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

佐野 正人 (Masahito Sano)  
山形大学・理工学研究科・教授  
研究者番号: 40344816