

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 6 月 15 日現在

機関番号：15301

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2013～2015

課題番号：25420803

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

研究課題名(英文) Exploring the Nature and Origin of Long-range Force between Solvophobic Surfaces in Liquids

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) 4,000,000円

研究成果の概要(和文)：疎水性引力は、疎水性の表面間に長距離から強い引力が働く特異な現象であり、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た直接測定により、これまで原因とされてきたナノバブルの表面架橋がなくても疎水性引力が働くことを示した。また疎液化した表面間にも有機溶媒中で疎水性引力と同様の引力を観測し、疎水性引力が水に固有の引力ではなく、他の溶媒でも「疎液性引力」が普遍的に存在することを示した。これらにより引力の発生起源を推定し、表面のサイズなどの条件で起源が異なることを明らかにした。

研究成果の概要(英文)：The interaction forces between hydrophobic surfaces in solutions were measured using atomic force microscopy (AFM) to explore the origin of hydrophobic force, a long-range force acting between hydrophobic surfaces in water. In the obtained force curves between the surfaces without nanobubbles, which had been considered the main origin of the force thus far, an attractive force was found from a distance of 10-20 nm. This force is longer-ranged than typical van der Waals attractions, showing that there still is an additional force between hydrophobic surfaces even without nanobubbles. We also conducted the force measurements between the fluorinated silica surfaces in formamide and found an attractive force that is stronger than the van der Waals attraction. This result confirms that the 'solvophobic attraction', which is very similar to the hydrophobic attraction, exists in some organic solvents. We suggested a few different origins of the forces depending on the conditions.

研究分野：コロイド・界面化学

キーワード：疎水性引力 原子間力顕微鏡 疎液性引力 キャピテーション エントロピー力

1. 研究開始当初の背景

固体微粒子や微粒子状の物質を液体に懸濁させた分散系は、さまざまな分野における材料の最終製品や原料として用いられており、その重要性は非常に大きい。このような分散系を扱うにあたっては、粒子の分散・凝集挙動を評価し、制御することが第一義的に重要である。一般的に、液相での微粒子の分散・凝集は、微粒子表面間に働く相互作用力すなわち表面間力によって支配されており、微粒子の液相での挙動を正確に評価するためには、種々の条件下での表面間力を正確に見積もることが必要不可欠である。このような要請から、液相中での表面間力の直接測定は以前から盛んに行われており、特に原子間力顕微鏡(AFM)を用いた測定は、幅広い分野で応用されている。

水溶液中での帯電表面の表面間力は、通常 Derjaguin-Landau-Verwey-Overbeek (DLVO) 理論によって、静電二重層斥力とファンデルワールス力の和として記述され、分散凝集が評価される。しかし、この DLVO 理論では記述できない相互作用も多数存在し、疎水性引力はその典型例である。この疎水性引力は、水中の疎水性表面間に長距離から強い引力が働く現象であり、微粒子の分散・凝集に大きく影響するだけでなく、固体の気泡への吸着や脂質二重膜、ミセルの形成などの多様な現象にも重要な影響を与えたと考えられている、重要な相互作用である。

これまでの研究において、疎水性引力は表面間力測定装置や AFM などの装置を用いて数多くの系において直接測定されており、その結果最大では 300 nm 以上にも到達する異常な長距離引力であることが判明してきた。このような引力は、従来の熱力学的では説明が不可能であり、疎水性引力の起源は長く界面コロイド化学における謎とされてきた。近年の研究により、数 10 から数 100 nm のサイズのナノ気泡(ナノバブル)が固液界面に安定に存在しており、この気泡が表面間を架橋することが、引力を発生メカニズムの一つであることが明らかになった(引用文献)。その一方で、ナノバブルを除去した表面間にも 20 nm 程度の作用範囲をもつファンデルワールス力とは異なる引力が働いていることも発見され(引用文献)、ナノバブルの架橋が存在しなくても、疎水性引力と呼べる力が働きうることがわかってきた。この比較的短距離の、ナノバブルによらない疎水性引力は、表面の疎水性のみによってもたらさる、真の意味での疎水性引力により近い力なのではないかと推測されるが、この力がどのような起源で発生するかはまだわかっていない。

2. 研究の目的

前項に述べたように、ナノバブルの架橋が存在しない、真の意味での疎水性引力は、最近その存在が確認され、その特性評価と起源解明を狙った研究は緒についたばかりであ

る。また、水以外の溶媒でこの力が存在するかなど、検討されるべき点は数多い。そこで本課題では、AFM を用いた直接測定を中心とする検討により、この真の疎水性引力の起源解明を目的とした研究を行った。また、水以外の溶媒中における親和性の低い「疎液」性の表面に同様の相互作用が働くかどうかについても詳しく検討を行った。さらに引力の起源解明に資するため、ナノバブルの架橋の影響を受けにくい、半径数 nm~数百 nm の微小な AFM 探針表面と基板間の相互作用測定、これと合わせて異なる疎水度をもつ表面間の相互作用測定も行った。

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、いわゆるコロイドプローブとした(引用文献)。AFM 探針は、先端の曲率半径 2~445 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、1 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)、トリエトキシメチルシラン(TEMS)と、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(フルオロシラン)を用いた。

(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疎水化した。TEMS とフルオロシランについては、それぞれの溶液の蒸気と接触させて気相吸着させ、表面を疎水(疎液)化させた。

(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、石英製の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(引用文献)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) 水中での疎水性表面間の相互作用

OTS で疎水化した表面間の水中での相互作用を、通常の方法で測定した場合の相互作用曲線では、表面を接近させた際には 50~150 nm 程度の長距離から引力が働き、引力の作用開始点にステップが確認できた。また表面の後退時には大きな付着力が得られた。これらの特徴は気泡の架橋による引力に固有の特徴であるため(引用文献) この長距離力はナノバブルの架橋による引力であると考えられる。

次に、表面に付着していると考えられるナノバブルを除去するため、次の操作を行った。まず、試料を装着した AFM 液相セルに、エタノールを注入し、これをエタノール/ジメチルスルホキシド混合溶媒、ジメチルスルホキシド/水混合溶媒で順次置換し、最後に水を注入した。このように表面との親和性のよい溶媒から置換することで、表面のナノバブルを除去することができる(引用文献)。気泡の除去を行うと、表面間距離約 10 nm までは相互作用は見られず、約 10 nm から短距離で強い引力が観察された。この力はファンデルワールス力よりもなお長距離であり、気泡が表面に存在しない表面間にも、DLVO 理論とは異なる「真の」疎水性引力が働くことがわかった。

さらにこの系について、粒子の接近速度を変化させて相互作用を測定したところ、接近速度が速くなるほど引力の働く距離は短くなることがわかった。一方で、温度やイオン濃度を变化させて測定したところ、引力にはそれらの影響はほとんど見られなかった。このことは、この場合の引力の起源が表面の局所的な電荷の不均一に基づく静電相互作用など、静電的なものではないことを示している。

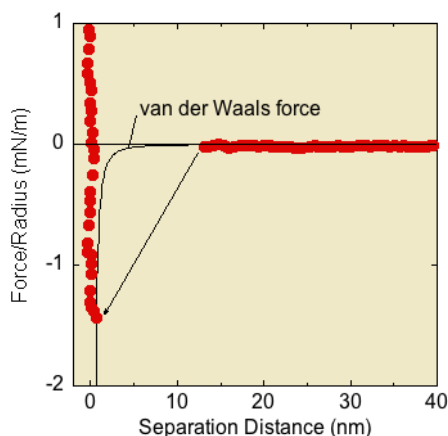


図1 気泡を除去した OTS 改質表面間の水中での接近時の相互作用曲線

この結果から、引力の起源の一つとして、疎水性表面間に挟まれた水が液体から気体へと相転移する、キャピテーションが示唆される。すなわちキャピテーションによって生

じた気相が架橋となって引力が発生する際に、相転移に要する時間が粒子の接近速度と同程度のスケールであるため、引力は接近速度依存性を持つものと推察される。

(2) 有機溶媒中での疎液性表面間の相互作用

ホルムアミド中でのフルオロシラン改質表面間の接近時の相互作用曲線を示す。通常の方法で測定を行ったところ、平板上の箇所によって、接近時の相互作用には2種類のものが見られた。一方は 40 nm 程度のステップを伴う引力であり、これは(1)の水溶液中で観測された相互作用と全く同様であることから、有機溶媒中でも気泡による長距離引力が生じているものと考えられた。他方は図2に示すような、10~15 nm 程度の範囲のファンデルワールス力よりも長距離の引力であり、ステップは確認されない。ここで(1)と同様の方法で、エタノールを AFM セルにあらかじめ注入してから溶媒置換を行うと、得られる相互作用は全て図2と同様になった。このことから、ホルムアミド中でも表面が疎液性であれば、ファンデルワールス力よりも長距離の引力が働くことが推察された。またこの他にもエチレングリコール、ジヨードメタンなどフルオロシラン改質基板に対して親和性の低い溶媒中でも同様の力が観測された。これらの結果は、疎水性引力は水に固有の引力ではなく、水以外の溶媒でも、表面との親和性が低く表面が「疎液性」であれば、同様の引力が作用し得るということを示しているものである。

さらにこの系についても、粒子の接近速度を変化させると、接近速度が速くなるほど引力の働く距離は短くなった。この結果から、溶媒との親和性が著しく低い疎液性表面間に挟まれた溶媒がキャピテーションを起こすことで、溶媒の種類を問わず引力が発生することが考えられる。

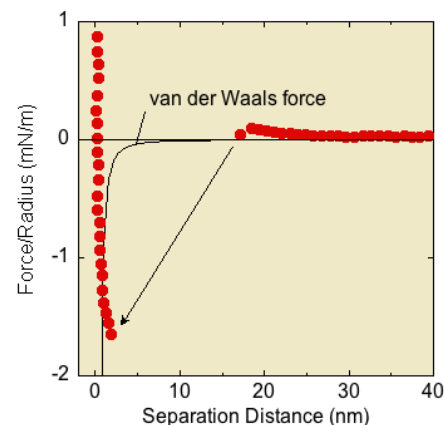


図2 ホルムアミド中でのフルオロシラン改質表面間の相互作用曲線(表面接近時)

(3) 微小表面間に働く疎液性引力の直接測定

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接近時の相互作用では、

曲率半径がいずれの場合でもファンデルワールス力よりも大きな引力が表面間に観測された。この引力の作用範囲は(1)の結果と同様に、10 nm 程度かそれ以下の短距離であり、気泡の架橋などが関与しない引力であると推察された。また、引力の作用範囲は探針の曲率半径によって異なっていることがわかった。

そこで、OTS、BTS、TEMS で疎水化した探針の曲率半径と、相互作用に現れる引力から求められた、引力の作用範囲との関係を求めた。図3に示すように、引力の作用範囲は、探針の曲率半径 100~200 nm 付近で大きく変化することがわかった。これは、この曲率半径の前後で引力の特性が変化していることを示唆していると考えられる。この変化は炭化水素鎖の長さにかかわらず同じ傾向であった。

また、(2)と同じようにフルオロシランによって疎液化したシリコンウェハと探針を用いて、ホルムアミド中で相互作用測定を行った場合でも、探針の曲率半径が 100 nm 付近で引力の作用範囲が大きく変化し、水中と同様の結果が得られた。

さらに、これらの相互作用の起源を推定するため、探針の接近速度を変化させて相互作用を測定したところ、探針の曲率半径が大きく(曲率半径 > 約 100 nm)、引力の作用範囲がより長距離の場合には、接近速度が速くなるほど引力の作用範囲は短くなった。これに対し、探針の曲率半径が小さく(曲率半径 < 約 100 nm)、引力の作用範囲がより短距離の場合には、相互作用には探針の接近速度への依存性がほとんど見られないことがわかった。

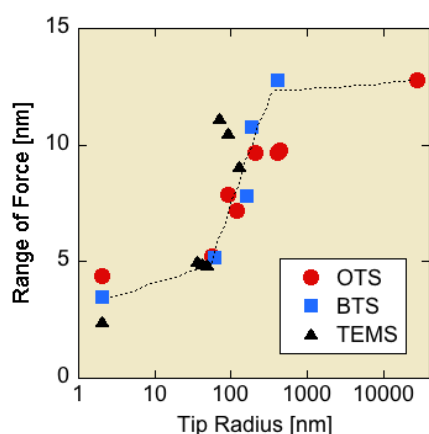


図3 OTS, BTS, TEMS で疎水化した探針の曲率半径と引力の作用範囲との関係

これらの結果は、探針の曲率半径が比較的大きい場合には、キャピテーションによる気相架橋が引力の起源と考えられるが、曲率半径が小さいとキャピテーションは起こりにくく、他の起源の引力が働いていることを示唆するものである。曲率半径が小さい場合の引力作用範囲は、数 nm と分子のオーダーに

近い。そのため、引力の起源は溶媒分子の表面への配向によるエントロピー力などがあげられるのではないかと推測された。

(4)異なる疎水度を持つ表面間の相互作用

本研究では、異なる疎水度を持つ表面間の相互作用についても検討した。OTS を用い疎水化した粒子(接触角 108°)と未改質の親水性シリコンウェハ表面では、イオン濃度に応じた斥力と近距離(3 nm)から作用する引力が観測され、DLVO 理論によく一致する結果となった。すなわち、親水性 - 疎水性表面間では付加的な相互作用は存在しないことが推察された。しかし、接触角 40° 程度に弱く疎水化した表面と完全に疎水化した表面(接触角 108°)間には、ファンデルワールス力よりも長距離の約 5~15 nm から強い引力が観測され、これ以上の接触角では常に疎水性引力が観察された。このとき、引力の作用範囲は一方の接触角が 40°~90° が程度の範囲では、さほど大きくは変わらなかった。この結果から、疎水性引力は一方の表面の疎水度が高ければ、もう一方の表面がある程度の疎水度を有することで作用できることが示唆された。

<引用文献>

- Ishida, N., Sakamoto, M., Miyahara, M., Higashitani, K., Attraction between Hydrophobic Surfaces with and without Gas Phase, *Langmuir*, 16 (2000) 5681-5687.
 Ishida, N., Kusaka, Y., Ushijima, H., Hydrophobic Attraction between Silanated Silica Surfaces in the Absence of Bridging Bubbles, *Langmuir*, 28 (2012) 13952-13959.
 Ducker, W.A., Senden T.J., Pashley, R.M., Measurement of forces in liquids using a force microscope, *Langmuir*, 8 (1992) 1831-1836.

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文](計2件)

- 曾我 友平、今中 洋行、今村 維克、石田 尚之、Effect of Surface Hydrophobicity on Short-Range Hydrophobic Attraction between Silanated Silica Surfaces, *Advanced Powder Technology*, 査読有、26 巻、2015、1729 - 1733。
 曾我 友平、今中 洋行、今村 維克、石田 尚之、水中の疎水化シリカ表面間に働く短距離性疎水性引力に及ぼす表面の疎水性の影響、*粉体工学会誌*、査読有、51 巻、2014、343 - 348

[学会発表](計17件)

石田尚之、Interaction Force between Hydrophobized Silica Surfaces in Water-Organic Solvent Mixtures、The Western Pacific Colloids Meeting 2015 (WPC 2015)、2015年11月18日、シエムリアップ(カンボジア)

石田尚之、微小表面間に働く疎水性引力の直接測定、第66回コロイドおよび界面化学討論会、2015年9月10日、鹿児島大学(鹿児島県鹿児島市)

石田尚之、Interaction Forces between Silanated Silica Surfaces in Water-Organic Solvent Mixtures、15th Conference of the International Association of Colloid and Interface Scientists、2015年5月28日、マインツ(ドイツ)

石田尚之、Interaction force between silanated silica surfaces in organic solvents、The 7th Biennial Australian Colloid and Interface Symposium、2015年2月5日、ホバート(オーストラリア)

石田尚之、疎水性引力の直接測定とその発現機構(招待講演)、平成26年度物理化学インターカレッジセミナー兼日本油化学会界面科学部会九州地区講演会、2015年1月7日、福岡大学セミナーハウス(福岡県博多市)

石田尚之、表面の疎液性と表面間の引力との相関について、第65回コロイドおよび界面化学討論会、2014年9月4日、東京理科大学(東京都新宿区)

石田尚之、液体中の疎液性表面間に働く引力の直接測定、粉体工学会2014年度春期研究発表会、2014年5月29日、メルパルク京都(京都府京都市)

6. 研究組織

(1) 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