

平成 25 年度研究助成報告（兼、終了報告）

研究題名	真の疎水性引力の起源究明と疎液性引力への展開
研究期間	平成 24 年 4 月 1 日～平成 26 年 3 月 31 日
研究機関・所属 研究者名	岡山大学大学院 自然科学研究科 化学生命工学専攻 石田 尚之

1. 平成 25 年度研究成果の概要

本研究では、液中の疎水性表面間に働く強い引力である、疎水性引力の起源と特徴を明らかにすることを目的としている。疎水表面間に働く、ナノバブルの架橋によらない引力を「真の疎水性引力」と定義し、これを測定評価するとともに、水以外の溶媒中での同様の疎液性引力の有無と起源を検討することが研究の趣旨である。

本年度は、疎水性引力の発生要因を検討することを目的とし、直径が数 nm~数百 nm の微小な表面を使用して、表面の曲率半径と引力の特性の関係についての検討を行った。これは、前年度までに得られた疎水性引力が、ナノバブルの架橋や、疎水面に挟まれた水の毛管蒸発（キャビテーション）によるものであると推定されており、これらの要因の存在しない状態を作り出すことで、表面の疎水性が直接関与する、より真の意味での疎水性引力を解明することが可能であるとの発想に基づいている。表面が微小になると、気泡の付着やキャビテーションは起こりにくくなると推測されるので、これらの要因が関与しない相互作用を測定できると考えられる。

実験では、異なる先端の曲率半径を持つ AFM 探針と、試料平板間の相互作用を AFM で測定した。両表面は炭化水素鎖をもつシランカップリング剤で疎水化した。その結果、疎水性表面が小さくなると、引力の作用範囲が短くなり、特に探針の曲率半径が 100 nm 付近で引力の作用範囲が急に変化することが観測された。また、付着力にも表面の大きさが関与していることがわかった。用いたシランカップリング剤の炭素鎖数 (C1, 4, 18) が引力の作用範囲に与える影響はほとんどみられず、ともに同じような傾向を示した。

これに対し探針の表面への接近速度を変化させると、曲率半径が大きい場合は引力が速度に依存して変化するのに対し、曲率半径の非常に小さいものでは速度にほとんど依存しないことがわかった。このことは、疎水性引力の発生源が曲率半径によって異なっていることを示している。すなわち、表面の曲率半径が大きい場合には、気泡の架橋や、キャビテーションなど表面の疎水性以外の外的な要因が引力の発生源になるのに対し、曲率半径が小さくなるとこれとは別の、熱力学的自由エネルギー変化などが起源となって引力が発生していることが示唆された。

2. 助成期間内での研究成果の概要

1. はじめに

微粒子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プロセスに現れており、その重要性は大きい。分散系における液相の微粒子を扱う上では、その分散・凝集の挙動を評価し、制御することは非常に重要である。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(表面間力)によって支配されており、微粒子の挙動を正確に評価するためには、このような様々な条件下での表面間力を正確に見積もることが必要となる。このような要請から、液相中での表面間力の直接測定、特に原子間力顕微鏡(AFM)を用いた測定は、広い分野で応用されている。

液相での表面間力には様々なものがあるが、疎水性引力は、水中の疎水性表面間に強い引力が働く現象である。この疎水性引力は微粒子の分散・凝集に大きく影響するだけではなく、固体の気泡への吸着や脂質二重膜、ミセルの形成などの現象にも重要な影響を与えると考えられている。疎水性引力の直接測定は、1982年に Israelchivili と Pashley が表面間力測定装置(SFA)を用いて、van der Waals 力よりも長距離で強い引力が実際に働いているのを見いだしたことを皮切りに、実に様々な系で数多く行われてきている。その結果、液相での通常の相互作用の実効的な作用範囲は、高々十数 nm 程度しかないのに対し、この疎水性引力は、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、多くの研究の結果から、この疎水性引力のメカニズムが少しずつ解明されている。疎水性引力の発生メカニズムは、どのように表面を疎水化したかで異なっていると推測されている。そのうち、表面改質剤等の化学吸着により、強固に結合した一様な分子膜により疎水化された表面においては、数 10 から数 100 nm のサイズの気泡(ナノバブル)が固液界面に安定に付着し、この気泡が表面間を架橋することによって、長距離引力を発生していることが明らかになっている。しかし、これで疎水性引力の起源が全て解明されたわけではなく、気泡が存在しない系ではどのような力が働くか、あるいは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く残っている。架橋力はナノバブルのような表面の「夾雑物」により起こるものであり、表面の「疎水性」そのものによってもたらされる引力とは言いがたい面がある。もし、表面のナノバブルを除去した表面間に van der Waals 力以外の引力が働くのであれば、それこそが「真の」疎水性引力と言えるであろう。

そこで本研究では、原子間力顕微鏡(AFM)を用いた相互作用測定から、この「真の」疎水性引力の有無と特徴を明らかにすることを、第一の目的とした。また、この真の疎水性引力が、水だけでなく溶媒の表面に対する親和性の低さに起因するかどうかを確かめるため、固体表面が親和性の低い溶媒中に存在するときに、一般的に表面間にどのような相互作用が生じるかを検討した。

2. 実験方法

2.1 試料と試薬

相互作用測定はシリコンウェハ基板と、シリカ粒子またはシリカ表面を持つ AFM 探針間で行った。表面の疎水化試薬として炭素数 18 の炭化水素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)、炭素数 4 のブチルトリクロロシラン(BTS)、炭素数 1 のトリメチルエトキシシラン(TMES)および、フッ化炭素基を持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) を使用し、有機溶媒中での測定にはホルムアミドとエチレングリコールを溶媒として用いた。

シリカ粒子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接着剤により接着してコロイドプローブとした。

2.2 表面の疎水化

シリカ粒子と AFM プローブ、シリコンウェハ表面は、クロロホルム洗浄、プラズマクリーナーによる洗浄の後疎水化した。疎水化は、OTS, BTS の場合はトルエンの 1mM 溶液中で 1 時間吸着させた。TMES, フルオロシランの場合は密閉容器中で 1 時間、気相吸着を行った。

2.3 相互作用測定

AFM による相互作用測定では、試料を AFM カンチレバーに接近させ、試料接近距離に対するカンチレバー変位を測定した。このデータを換算し、表面間距離-相互作用力曲線を得た。水中での相互作用測定では、AFM 液相セルを用いて測定した。

3. 結果と考察

3.1 水中での疎水性表面間の相互作用

通常の方法で測定した場合の OTS 疎水化表面間の相互作用曲線を Fig. 1(a)に示す。OTS 疎水化表面に対する水の接触角は 108° である。表面を接近させていくと、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。また後退時には非常に大きな付着力がみられた。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、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。

これに対し、また、表面に存在すると考えられるナノバブルを除去するため、以下の溶媒置換法を用いた。まず OTS 疎水化表面との親和性の高いエタノールを液相セルに注入し、順次エタノール/ジメチルスルホキシド、水/ジメチルスルホキシド、水に置換して表面の気泡を除去し、水中で同様に測定を行った。

気泡の除去を行うと、相互作用は Fig. 1(b)に示すように短距離のものに変化した。接近時の引力の作用範囲は 10~20 nm 程度であり、引力作用時のステップはみられな

かった。しかし、図中に示されるようにこの力は van der Waals 力よりもなお長距離であるため、気泡が表面に存在しない表面間にも、DLVO 理論で説明されない、短距離性の引力が働くことがわかった。よって、この短距離性の引力が、ナノバブルの架橋によらない、「真の」疎水性引力の一つであると推測された。

さらにこの引力について、温度・電解質濃度を変化させて測定を行ったが、相互作用の作用範囲にはほとんど変化は見られなかった。一方、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った。示唆される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（キャビテーション）し、生じた空洞が架橋となって引力が発生することが考えられる。

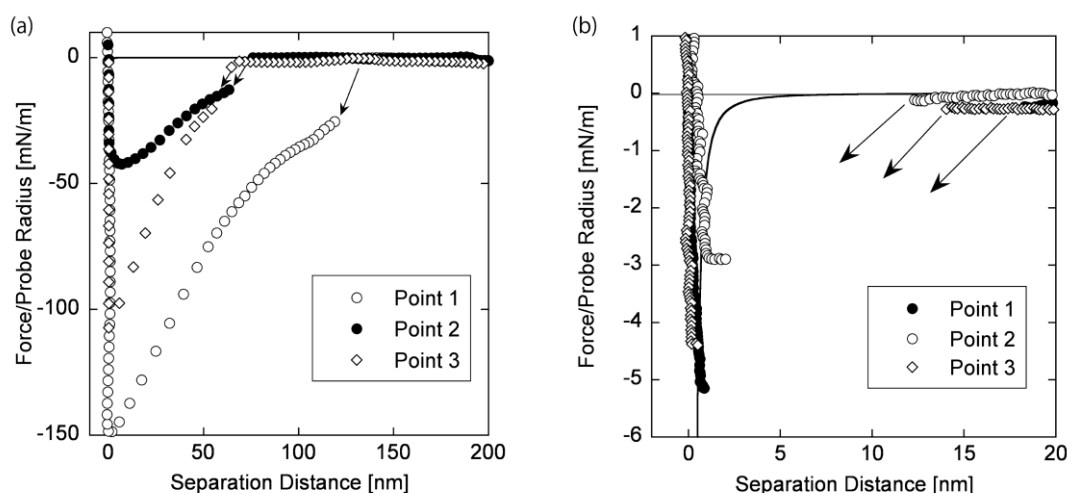


Fig. 1 気泡を除去する前(a)と除去した後の OTS 改質表面間の中での接近時の相互作用曲線. 実線は van der Waals 力を示す.

3.2 有機溶媒中での疎液性表面間の相互作用

Fig. 2 に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。フルオロシラン疎水化表面に対するホルムアミド接触角は 96° で、表面は水の場合と同様十分に疎液（溶媒）性である。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 Fig. 2(a), (b)に示される 2 種類のものが得られた。2(a)は 40 nm 程度から引力とステップが確認され、これは 3.1 で観測された相互作用と全く同様であることから、有機溶媒中でもナノバブルの架橋が生じているものと考えられた。2(b)は $10 \sim 15 \text{ nm}$ 程度の、van der Waals 力よりも長距離の引力であり、ステップは確認されなかった。これは、気泡の存在しない場所でも、van der Waals 力よりも長距離の引力が働くことを示していると考えられる。

そこで、3.1 と同様に、表面の気泡を除去するため、最初にエタノールを液相セルに注入し、これを測定溶媒に置換してから測定した。溶媒置換を行うと、得られる相互作用は全て Fig. 2(b)と同様であったことから、ホルムアミド中でも気泡の存在しない

場合でも、van der Waals 力よりも長距離の引力が働くことが確認された。また、この引力の作用範囲は、3.1 の疎水性の場合と同様、10 nm 程度であることがわかった。

また、エチレングリコール中（接触角 91°）でもこれと同様の力が観測された。この結果より、疎水性引力は溶媒が水であるときに固有に働く引力ではなく、他の溶媒でも表面との親和性が低い、すなわち「疎液性」であれば、同じような引力が普遍的に作用し得るということが明らかになった。

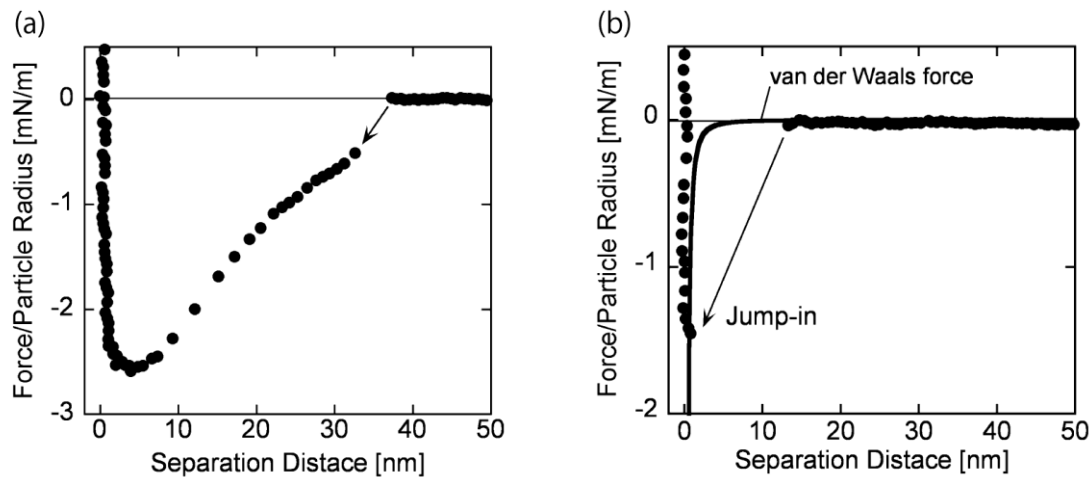


Fig. 2 ホルムアミド中でのフルオロシラン改質表面間の接近時の相互作用曲線。(a)と(b)は平板上の異なる箇所でのデータ。

3.3 微小な表面間の相互作用

上記で得られた短距離性の疎水性引力の起源の一つは、疎水面に挟まれた水のキャビテーションによるものであると推定されるが、さらにキャビテーションが起こらない場合の相互作用はどのようなものになるだろうか。表面が微小であれば、キャビテーションが起こりにくくなると推測される。よって曲率半径の小さい AFM 探針と平板を用いて、キャビテーションが起こりにくい状態で相互作用測定をすることにより、表面の疎水性が直接関与する、より真の意味での疎水性引力を評価することを試みた。

実験では、異なる曲率半径の先端を持つ AFM 探針と、試料平板間の相互作用を AFM で測定した。用いた探針の曲率半径は 2~400 nm であり、半径は専用のグレーティングを、相互作用測定に用いる探針で AFM 観察し、得られた観察像から算出した。

OTS で疎水化した表面間には、3.1 と同様の短距離性の疎水性引力が働いていることがわかった。相互作用曲線から引力の作用範囲を見積もったところ、Fig. 3 に示すように、表面の曲率半径が小さくなると、引力の作用範囲が短くなる傾向が見られた。特に探針の曲率半径が 100 nm 辺りで引力の作用範囲が急に変化し、10 nm 程度であった作用範囲が 5 nm 程度まで低下することが明らかになった。また、付着力にも表面の曲率半径が影響していることがわかった。

用いたシランカップリング剤の炭素鎖数 (C18, 4, 1) が引力の作用範囲に与える影響はほとんどみられず、いずれの長さともに曲率半径が 100 nm 付近で作用範囲が急激に減少するという、ほぼ同じような傾向を示した。これに対し、探針の表面への接

近速度を変化させると、曲率半径が大きい場合は引力が速度に依存して変化するのに
対し、曲率半径の非常に小さいものでは速度にほとんど依存しないことがわかった。

これらの結果から、疎水性引力の作用範囲や大きさは曲率半径によって変化し、こ
れは発生源が異なっていることを示すと考えられた。前節までの結果より、表面の曲
率半径が大きい場合には、気泡の架橋や、キャビテーションなど表面の疎水性以外の
外的な要因が引力の発生源になると考えられる。これに対し、曲率半径が小さくな
ると、このような気泡やキャビテーションは起源となりえず、表面の疎水性が直接引
力の発生に関与していると推測される。具体的には、疎水性表面における水の不利な配
向がもたらすエントロピー効果など、熱力学的要因が起源の一つではないかと考えら
れる。

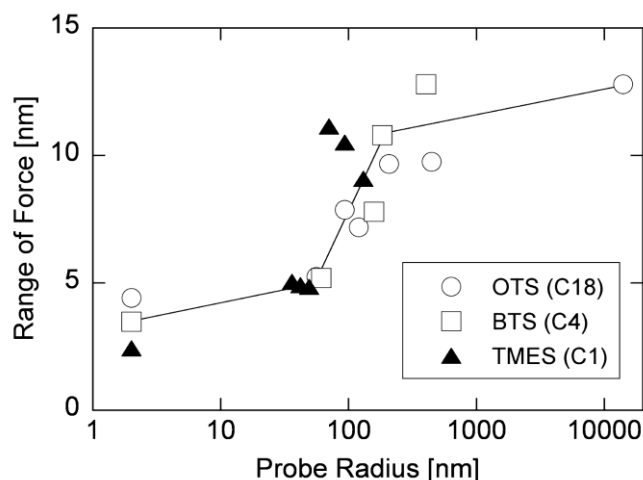


Fig. 3 表面の曲率半径と疎水性引力の範囲の関係.

4. まとめと今後の展望

本研究により、表面改質剤によって疎水化された表面において、表面からナノバブルを除去した際にも、van der Waals 力よりも長距離の付加的な引力が働いていることが示された。また、表面に対し高い接触角を持つ有機溶媒中にも、同種の力が観測された。すなわちこの結果は、疎水性引力が水中にのみ働くものではなく、種々の溶媒で「疎液性引力」として一般化され得ることを示したものであり、液中での相互作用に新たな知見を提供することができた。これを手がかりとして、今後さらに相互作用の詳細なメカニズムの解明に向けて、鋭意取り組んでいきたい。

最後に、2年間にわたる研究助成に対しまして、粉体工学情報センターの関係各位に心より感謝申し上げます。

3. 研究発表

【論文発表】

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, 第 51 卷 343-348 (2014)

N. Ishida, Y. Kusaka and H. Ushijima, “Hydrophobic Attraction between Silanated Silica Surfaces in the Absence of Bridging Bubbles”, *Langmuir*, **28**, 13952-13959 (2012)

N. Ishida, Y. Kusaka and H. Ushijima, “Effect of electrolyte and alcohol in solution on the hydrophobic attraction between alkoxyated silica surfaces”, *Chemistry Letters*, **41**, 1273-1275 (2012)

【学会発表】

曾我 友平, 今中 洋行, 今村 維克, 石田 尚之, “液体中の疎液性表面間に働く長距離性引力の直接測定”, 粉体工学会 2013 年度秋期研究発表会, 2013/10/8, 大阪

Naoyuki Ishida, Yuuhei Soga, Hiroyuki Imanaka and Koreyoshi Imamura, “Direct Measurement of Solvophobic Attraction between Fluorinated Silica Surfaces by Atomic Force Microscopy”, The 64th Divisional Meeting on Colloid and Interface Chemistry, The Chemical Society of Japan, 2013/9/21, Nagoya, Japan

Naoyuki Ishida, Yuuhei Soga, Hiroyuki Imanaka and Koreyoshi Imamura, “Short-ranged Hydrophobic Attraction between Silanated Silica Surfaces and Solvophobic Attraction”, The 27th Conference of the European Colloid and Interface Society, 2013/9/2, Sofia, Bulgaria