

研究課題別評価書

1. 研究課題名
固液界面におけるダイナミックな相互作用の制御

2. 氏名
吉田直哉

3. 研究のねらい

我々が手にするものにはすべて「表面」があり、ほとんどすべての商品の表面の意匠や機能には多大な労力が注ぎ込まれている。表面に期待される機能としてはさまざまあるが、防汚・抗菌なども深く関係する濡れ性はその代表的なもののひとつであろう。また固体表面の濡れ性は、目視で確認できる直感的にもイメージしやすい現象である。

固体表面の濡れ性は古くから数多くの研究がなされており、特に水平面での静的な濡れ性についての基本的な考え方はほとんど確立されてしまっている。ミクロな視点、特に濡れに伴う最界面での分子的な状態や挙動において未解明の点が多いものの、現在では固体表面の化学組成や表面構造(ラフネス)がわかればマクロの静的な濡れ現象(接触角; 図1上段)を説明・予測することが可能である。ところが一方で、動的な濡れ性・水滴除去性については未解明な点が多い。水滴が滑り落ちる角度(転落角; 図1中段)や滑り落ちる速度(転落速度・加速度; 図1下段)を予測し材料設計することは未だ困難である。実際に、良好な撥水性を示すにもかかわらず水滴除去性が悪いことは珍しくなく、市販されている撥水材料の水滴除去性能も静的撥水性とは関わりなくバラバラに見える。静的な濡れ性は固液の相互作用を反映しているはずだが、撥水になりその相互作用が小さくなったはずであっても水滴除去性に反映しているように見えないのは何故であろうか。その原因のひとつとして、静的な濡れ性に反映されないような微小な表面粗さや不均一が動的な濡れ性に大きな影響を持っていることが挙げられる。逆の見方をすれば、その微小な表面粗さや不均一性を利用して動的な濡れ性を制御することが可能であると考えられる。

以上を踏まえて本研究は、固液界面に働く相互作用の理解を深めるとともにその新しい応用分野開拓を目指し、基盤研究としての微小あるいは微量の表面変化による固液界面でのダイナミックな相互作用制御・スイッチングと、その応用技術としての濡れ性変化による微小流体運動制御および濡れ性変化を検出方法とした分子認識・センシング技術開発を行い、より精密に相互作用を制御した固液界面を設計・構築する指針の獲得を目的として行った。

4. 研究成果

4-1 単分子膜

すでに高度に平滑な撥水性単分子膜表面の作製に成功している。測定範囲である数 cm 角の範囲で良質な膜を用いることで、動的撥水性の本質が観察されるようになった。つまり固液接触界面の面積に依存するかたちで、傾斜面上での水滴の移動速度は速くなった。一方で

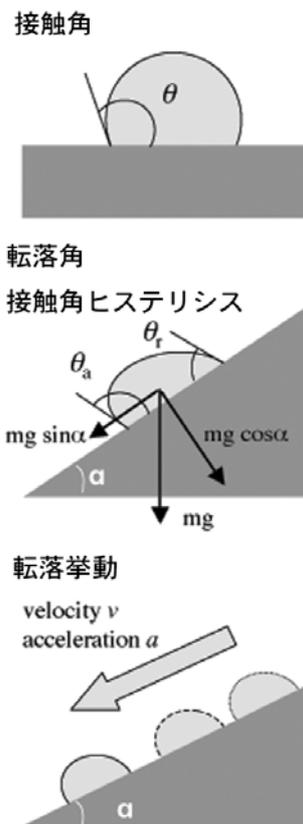


図1. 静的および動的接触角

転落を開始する角度は固気液3相界面での抵抗(接触角ヒステリシス)に依存していることがわかっている。さらに、ODS(octadecyltrimethoxysilane)と APS(aminopropyltriethoxysilane)からなる2成分での表面について表面粗さの効果を含めて検討を行ってきた結果、定量的な評価には至っていないものの、表面粗さはその形状にも依存する一方で(面平均粗さのような粗さの大きさの指標には単純に依存しない)、成分ごとの界面の相互作用を反映して動的撥水性が変化すること(親水的な APS がわずかに増えるだけで動的撥水性は低下)、また各成分の表面分布の様子にも依存していることが示唆される結果を得た。定量的な評価のために表面粗さを制御しつつ系統的に成分を変えた表面の作製を検討したものの、このような複合膜の場合には必要な数 nm 以下での表面粗さの制御を再現性良く実現できなかった。そこで、高度に平滑な単分子膜表面作製が可能な ODS 薄膜をオゾン雰囲気中に晒してゆっくりと酸化分解させることで、同等の平滑性を有しながらも組成の異なる表面の作製を試みた。このオゾン酸化では、原子間力顕微鏡(AFM)による観察でほとんど表面形状・粗さの変化はなく(面平均粗さ $R_a=0.2\text{nm}$ 程度)、一方で処理時間に依存して単調かつ緩やかに水接触角が減少した。これはつまり、オクタデシル基が末端から少しずつ酸化分解して親水性の OH 基や COOH 基が生じているためと考えられる。最表面での酸化分解の度合いは、表面粗さの変化がほとんどないため、複合表面での水接触角を表す Cassie 式 ($\cos \theta = f \cos \theta_1 + (1-f) \cos \theta_2$) で考えることができる。この結果、酸化分解の進行とともに、水滴の転落角度はほとんど変化せず、転落加速度のみが単調に減少することがわかった(図2)。15%程度の酸化分解で(水接触角は約10°低下)、転落加速度は70%減少した。酸化分解がさらに進めば最終的には水滴は表面に付着するようになり転落しなくなる。このような転落加速度の変化・制御の報告例はなく、表面の平滑さが維持されれば組成変化により水滴の転落角を変えことなく転落加速度のみを制御することができることを示す最初の例である。またこの結果は、ある程度の組成変化は水滴転落角にほとんど影響を及ぼさないことを示しており、逆に、ここで用いたような単分子膜系の場合には、水滴転落角には組成的な不均一性よりも表面粗さの効果が大きいことを示唆している。

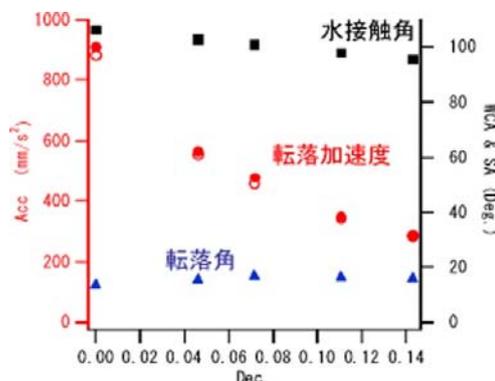


図2. オゾン酸化による ODS 単分子膜の撥水性変化

4-2 転落運動中の水滴の内部流動に関する検討

傾斜面上での水滴の転落運動を考えたとき、剛体間の摩擦だけを考えたモデルではエネルギーの収支が合わずうまく転落加速度をうまく予測できない問題点がある。この原因は転落運動により発生する水滴の内部流動に費やされるエネルギーが大きいためであると推測される。そこで蛍光粒子を含有させた水滴の内部流動を、シート状のレーザー光を用いて観察した。これまでに、撥水性表面では、接触角が高くなり着液面積が小さくなるにつれて、滑りのモード(運動に伴う内部流動がない)が増え、転がりのモード(運動に伴うキャタピラ状の内部流動)が減ることが分かっている。そこで、等速度的な転落を示すやや親水的な表面(水接触角が90度以下)まで拡張して検討を行ったところ、このような表面においてはほぼ完全に転がりとなり、小さな液滴内部で複数の渦を巻くなどして発生する内部流動が複雑になることがわかった(図3)。つまり内部流動によるエネルギー損失が水滴の転落(加)速度を決める要素の一つになっていることがわかった。しかし現状ではまだこの内部流動の定量的に評価には至っておらず、内部流動発生メカニズムや等速度運動の速度を決める他の因子がはっきりしていないこともあり、

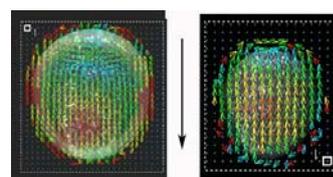


図3. 親水性表面(左)および撥水性表面(右)上での転落運動中の内部流動. 中央の黒矢印は転落運動方向

観察方向を横だけでなく上下からも行うなど現在さらに詳細に検討を進めている。このように親水側の表面の検討を行うことで、特にはっきりしなかった低(加)速度での運動における内部流動の寄与が明らかになりつつある。

4-3 静的および動的撥水性による分子認識に関する検討

前述のODSの単分子膜のようなシンプルな撥水表面においても、NaClやMgCl₂などの無機塩類、クレゾールやショ糖などの有機物の水溶液に対して、特に低濃度領域で、溶液の表面張力変化では理解しがたい溶質と濃度に依存した動的撥水性の変化があることを突き止めた。これは、単分子膜の組成変化や、表面粗さが大きくなることによって増幅される傾向が見られた。例えば、クレゾールの置換位置異性体の水溶液は、表面粗さのある基板上に作製したODS単分子膜上では異なる転落角を示した(図4)。このように動的撥水性を測定することで鋭敏に溶質の種類と濃度を検出できる可能性が示唆されたが、このような溶質が動的撥水性に及ぼす影響は表面の組成や粗さによっても複雑な変化を示すことがわかり、現状では未だうまく理解できていないものの、様々なくみあわせ・実験条件で検討を進めている。

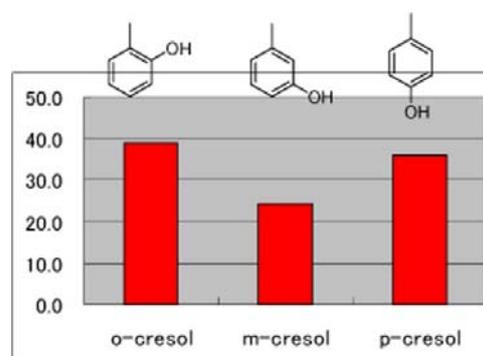


図4. ODS 単分子膜上でのクレゾール水溶液の転落角

4-4 外部刺激により濡れ性の変わる表面(揮発性濡れ性記憶表面)に関する検討

有機溶媒に濡らすことで水の濡れ性が超撥水状態から親水状態へと大きく変わり、しかも乾くと元に戻る表面をこれまでに作製している。不安定な界面の観察が困難であるためにメカニズムを解明できていなかったが、光学顕微鏡と動的撥水性評価システムを用いて、固気液3相界面の観察を行った。この表面においては、表面の比較的大きな凹凸がキーでありそこに有機溶媒が入り込めるかどうかポイントとなっており、通常の超撥水性では観察されない非常に薄い有機溶媒の液膜が形成され、その上に水滴が載って安定化していることがわかった。つまり凹凸表面での安定な界面形成が、水の場合には空気噛み込みとなる一方で、有機溶媒では表面に追従した拡張濡れとなることが必要であり、凹凸構造と溶媒の表面張力差でその違いが発現することがわかった。

5. 自己評価

本研究は、固液界面に働く相互作用としての動的濡れ性の理解とその制御、応用としての分子認識やセンシングへの応用を目指して行ったものである。化学的手法によるミクロな視点でのサンプル作製から物理的でマクロな測定観察を通しての研究であるが、それぞれの実験では組成と表面粗さを高度に制御した上で数 cm 角以上の面積で均質なサンプル作製を行う必要があり、そこにほとんどの時間を費やすこととなった。第一段階となる目的に合致するような複合単分子膜作製が非常に難航したため、この期間のうちに当初の目的をすべてクリアすることはできなかったが、これまで不明確であった動的濡れ性の制御因子をひとつずつ明らかにすることができ、継続して取り組むに価する研究であると考えている。特に、水滴の転落加速度を転落角と独立して制御するための条件を明らかにできたことは大きく、動的な濡れ性の定量的な予測・設計につながるものである。また固液界面での分子認識についても、現状では新しい課題にぶつかっているものの、界面だけのわずかな相互作用の差がマクロな濡れ性に反映されることを実証できた。

6. 研究総括の見解

「動的濡れ性とは何か？」単純そうであるが、大変複雑な基本的な問題に答えようとする研究。水分子と表面の相互作用(ミクロな性質)と表面粗さというマクロな性質の相方に関わる問題

であり、これらを総合的に記述する解を得るのが目標であった。本研究期間中に、水滴内部の流動性がもう一つの効果として指摘されるようになった。摩擦の応用問題の解法を得るには、荒い表面や、流動によるエネルギー散逸を評価する必要がある。さらに、表面を構成する成分による影響を評価できれば、全体像が見えてくるであろう。

7. 主な論文等

A. さきがけ個人研究者主導で得られた成果で主なもの

①論文

1. 撥水材料の静的撥水性と動的撥水性、吉田直哉、渡部俊也、表面技術 第60巻第1号、9-15(2009)

②受賞

1. 2009年色材協会技術賞(連名での受賞)