

氏名	石田尚之
学位(専攻分野)	博士(工学)
学位記番号	工博第1969号
学位授与の日付	平成12年3月23日
学位授与の要件	学位規則第4条第1項該当
研究科・専攻	工学研究科化学工学専攻
学位論文題目	水溶液中における疎水性表面間力の発現機構

論文調査委員 (主査) 教授 東谷 公 教授 増田弘昭 教授 谷垣昌敬

論文内容の要旨

微粒子を液相に懸濁させた微粒子分散系は、様々な工業製品の原料としての用途が高まっており、その高機能化・多機能化が要求されている。微粒子分散系の安定性の評価・制御には、微粒子の液相中での挙動を支配する表面間力についての知見が必要不可欠である。疎水性引力は、液相中の疎水性表面間に長距離から強い引力が働くという現象であり、工業的には粉体分離法の一つである浮遊選鉱法に応用されているのみならず、微粒子分散系の安定性や固体物質表面の濡れ性にも重要な影響を及ぼすことが知られている。しかし、多くの分野の研究者の注目を集め、多数の研究がなされているにも関わらず、疎水性引力の起源については未だ解明されていない。本論文では、原子間力顕微鏡 (AFM) による液相での *in-situ* かつ分子オーダーの表面間力測定から疎水性引力の起源を明らかにすることを目的とした研究をまとめたものであり、7章からなっている。

第1章は緒論であり、本研究の背景と目的について述べている。

第2章では、疎水性表面を界面活性剤の吸着による吸着型と表面改質剤の反応による改質型に分類し、各々の相互作用について比較検討を行っている。相互作用は疎水化手法によってその特徴、表面の疎水性の大きさに対する依存性、あるいは表面の移動速度依存性に顕著な差異が認められ、これは表面構造の差異による引力の発生メカニズムの違いに基づくものであることを推測している。改質型表面についてはその相互作用曲線の特徴から、気相による架橋が引力の起源であると推察し、吸着型表面についてはバルク中の界面活性剤が引力の発生に重要な役割を担っていることを示唆している。

第3章では、第2章で推測された改質型表面間の疎水性引力のメカニズムを確認することを目的として、AFM-光学顕微鏡複合装置を開発し、相互作用測定と表面近傍の顕微鏡観察を同時に行っている。表面間に観察される暗色の円環が、相互作用との対応から架橋が可視化されたものであることを確認し、気相による架橋が引力の起源であることを明らかにしている。

第4章では、第3章で確認された改質型表面間における架橋生成の要因を明らかにすることを目的として、表面近傍の気相が疎水性引力に与える影響について検討している。通常の方法で疎水化した表面 (以下表面 I) と空気に触れさせることなく疎水化し、表面近傍に気相が存在しないことを保証した表面 (以下表面 II) の相互作用を比較し、表面 I では相互作用は長距離であるのに対し、表面 II には短距離の引力のみが作用すること、表面 II を空気中に曝し再び水溶液中で相互作用を測定すると表面 I と同様の長距離引力が観察されることから、相互作用には表面近傍に存在する気相が大きな影響を与えることを示している。また、表面 I の相互作用が測定場所に強く依存することから、改質型表面の相互作用の起源は、疎水性表面上に付着したナノサイズの気泡の表面間架橋であると推察している。

第5章では、ナノサイズ気泡の存在を確認することを目的として、AFM による水溶液中での疎水性表面の *in-situ* 観察を行っている。表面像にはランダムに分布した半径数十から数百ナノメートルのドメイン状の構造が観察され、このドメイン構造は周辺部とは全く異なる性質を有していることを示している。また、AFM 探針-ドメイン構造間の相互作用曲線は気泡と固体表面の相互作用に固有な性質を示すこと、表面近傍に気相が存在しないと考えられる表面 II にドメイン構造が観察

されなかったことから、このドメイン構造が気泡であることを明らかにしている。この結果から従来の熱力学では安定に存在しないと考えられてきたナノサイズの気泡が表面に付着していることを初めて確認している。

第6章では疎水性引力をモデル化することを目的としている。まず、AFMによる平衡での表面間力の測定法を開発し、平衡における疎水性引力を測定した後、疎水性引力の数値計算を試み、平衡での実験値との比較検討を行っている。

第7章は総論であり、得られた成果を各章ごとに要約し結論を述べている。

論文審査の結果の要旨

近年、微粒子を液相に懸濁させた微粒子分散系は、様々な工業製品の原料として広く用いられている。微粒子分散系の分散・凝集挙動を評価・制御する際、その支配要因である粒子表面間力の把握が不可欠である。疎水性引力は、水溶液中の疎水性表面間に超長距離から強い引力が作用する現象であり、分散系の挙動に重要な影響を及ぼす。しかし、その起源は多くの研究者によって多岐にわたる仮説が提出されているものの詳細は全く不明であり、発現機構の解明が工業および学術的に強く求められている。本論文は、原子間力顕微鏡 (AFM) による液相での表面間力測定により、疎水性引力の特徴・支配要因と疎水性表面の構造・状態との関連を明らかにし、そのメカニズムを解明することを目的としている。得られた主な成果は次の通りである。

(1) 疎水性表面をその表面疎水化手法により、界面活性剤の吸着による吸着型と表面改質剤の反応による改質型に分類し、疎水性引力が表面の疎水化手法によって大きく異なることを示した。

(2) 改質型表面間の引力相互作用の特徴から、気相による表面間の架橋が引力の発生要因であることを示すとともに、AFM-光学顕微鏡複合装置によって表面近傍を光学的に観察し、架橋の直接観察に成功した。

(3) 通常の方法で疎水化した表面間と空気に触れさせずに疎水化した表面間の相互作用の比較から、改質型表面間の架橋の生成要因について、表面に付着しているナノサイズの気泡の合一であることを考察した。

(4) 従来の熱力学ではナノサイズの超微小気泡は存在できないとされてきたが、AFMを用いた疎水性表面の *in-situ* 観察によってナノサイズの気泡が表面上に安定に存在していることを初めて明らかにした。

以上要するに本論文では、長く未解明であった疎水性引力の発現メカニズムの一つが、表面上に付着したナノ気泡の合一による架橋力であることを初めて明確に示している。これらの知見は、疎水性引力の起源についての基礎的な理解を与え、液相での粉体分離や微粒子分散系の分散凝集の制御を高精度化していく際に必要な、液中微粒子の挙動予測を行う上で有用であると考えられ、学術上、実際上寄与するところが少なくない。よって、本論文は博士 (工学) の学位論文として価値のあるものと認める。また、平成12年2月21日、論文内容とそれに関連した事項についての試問を行った結果、合格と認められた。