

（第12回）2016年度・研究助成報告

研究題名	有機溶媒中における粒子表面間の溶媒和力の直接測定と現象究明
研究期間	2016年4月1日～2018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 石田尚之

1. 2016（2017）年度研究成果の概要

本研究では、低分子の表面改質剤で被覆した微粒子の有機溶媒との分散性を評価するとともに、その表面間に働く相互作用を、原子間力顕微鏡(AFM)を用いた直接測定により検討した。

表面と溶媒の組み合わせによって微粒子分散性は変化するが、粒子-基板間の相互作用測定から、微粒子が凝集する際にはその表面間にファンデルワールス力が働き、微粒子が分散する際には非常に短距離の斥力が働いていることが明らかとなった。また AFM 探針-基板間の相互作用測定により、フォースカーブが表面近傍でステップ状の形状をしていることから、この短距離斥力は溶媒和に基づくものであることが示唆された。つまり、表面と親和性のある溶媒分子が表面に配列され、表面間から排除されることで生じる溶媒和力が粒子の分散安定性をもたらしていることが考えられた。

2. 助成期間内での研究成果の概要

1) はじめに

有機溶媒中での微粒子の分散は、化粧品、塗料、先端エレクトロニクス材料など多くの工業分野において重要である。液中での微粒子の分散・凝集の挙動は、微粒子の表面間に働く相互作用力により決定されている。微粒子表面間に斥力が働けばその系は分散し、引力が働けばその系は凝集する。そのため有機溶媒中での微粒子の分散・凝集挙動を評価するためには、その表面間の相互作用力についてのより詳しい理解が必要である。一般的に水溶液中での帯電表面間の相互作用力は DLVO 理論によって記述され、静電斥力とファンデルワールス(vdW)力の和として表される。これに対し、有機溶媒中での相互作用力については、溶媒の種類や性質の多様さなどから、統一した理論もなく水溶液ほど研究が進んでいない。

有機溶媒は水溶液と比べて誘電率が低く、溶液中にイオンが存在しないか極めて少ないことから強い静電反発力は期待できないため、vdW 力が支配的となり系は不安定となりやすい。そこで、有機溶媒中で安定した微粒子分散系を得るために分散剤が用いられることが多い。分散剤は一般的に、微粒子表面を高分子などで被覆することで分子立体反発を生じさせ、微粒子を安定に分散させるが、このような分散剤は、得られる材料や製品の性能、特性に影響を与えることが懸念される場合も少なくない。

一方で近年、分子間の立体反発が期待できないシランカップリング剤のような低分子で被覆した微粒子であっても、有機溶媒中で分散する例が報告され、分散剤を用いない微粒子分散技術として期待される。しかし、立体反発が期待できない低分子被覆微粒子表面間にどのような相互作用が働くか、またその相互作用がどのようにバルクの粒子の分散安定性をもたらしているのかは、全く理解されていない。そこで、表面被覆分子と溶媒分子の関係が相互作用と分散性にどのように関連するかを検討することで、分散剤を用いない有機溶媒中の微粒子分散操作をより体系化することが可能と考えられる。よって本研究では、表面と溶媒の性質と相互作用の関係を明らかにすることを目的として、有機溶媒中での低分子被覆表面間相互作用の原子間力顕微鏡(AFM)による直接測定を行った。

2) 実験方法

相互作用測定はシリカ粒子-シリコンウェハ基板間、および AFM 探針-シリコンウェハ基板間で AFM により行った。シリカ粒子の粒径は約 20 μm 、カンチレバーのばね定数は約 0.08~0.34 N/m のものを用いた。表面の改質剤としてメタクリルオキシプロピルトリメトキシシラン(MTES), フェニルプロピルトリクロロシラン(PhTS)を使用した。溶媒として、トルエン、ドデカン、酢酸エチル、エタノール、クロロホルムを用いた。

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エポキシ系接着剤によりに接着し、コロイドプローブとした。コロイドプローブ、シリコンウェハは、プラズマクリーナーにより洗浄した後、表面改質した。密閉容器中、25°C で MTES の場合は 6 時間、PhTS の場合は 30 分気相吸着を行った。

また、同様に表面改質した微粒子の分散性を確認するため、上記の方法で改質した微粒子(粒径: 1 μm)を各溶媒に 2.0 mg/ml の濃度になるように加え、超音波洗浄機で分散させた後、6 時間静置して分散性の挙動を目視により観察した。

3) 結果と考察

各有機溶媒中での 1 時間後の MTES 被覆微粒子の挙動の様子を Fig. 1 に示す。MTES 被覆微粒子は、トルエン、ドデカン中では凝集し、酢酸エチル、エタノール、クロロホルム中では分散することが分かる。



Fig. 1 各有機溶媒中での MTES 被覆微粒子の挙動

各有機溶媒中での MTES 被覆表面間に働く接近時のフォースカーブは、トルエン、ドデカン中では Fig. 2 に示すように vdW 力の理論曲線とほぼ一致した。一方で、エタノール、酢酸エチル、クロロホルム中での相互作用は Fig. 3 のように vdW 力の理論曲線とは一致せず、約 2~5 nm から働く短距離斥力が観察された。すなわちこの結果からトルエン、ドデカン中での MTES 被覆微粒子の凝集は vdW 引力に起因するものである一方、エタノール、酢酸エチル、クロロホルム中での分散は、短距離斥力に支配された結果と考えることができる。特にこの粒子が分散する系においては、高々数 nm の斥力がバルクの分散に大きく影響を与えたと考えられ、注目に値する。

また、PhTS 被覆粒子については、トルエン、酢酸エチル、エタノール、クロロホルム中で粒子は分散し、ドデカン中で凝集が観察された。この場合も分散したトルエン、酢酸エチル、エタノール、クロロホルム中では Fig. 2 と同様の短距離斥力が観察された一方で、ドデカン中では vdW 力の理論曲線とほぼ一致する引力が見られた。よって、有機溶媒中での短距離斥力と分散、vdW 力と凝集の対応は、使用する表面によらず普遍的なものであることが推察された。

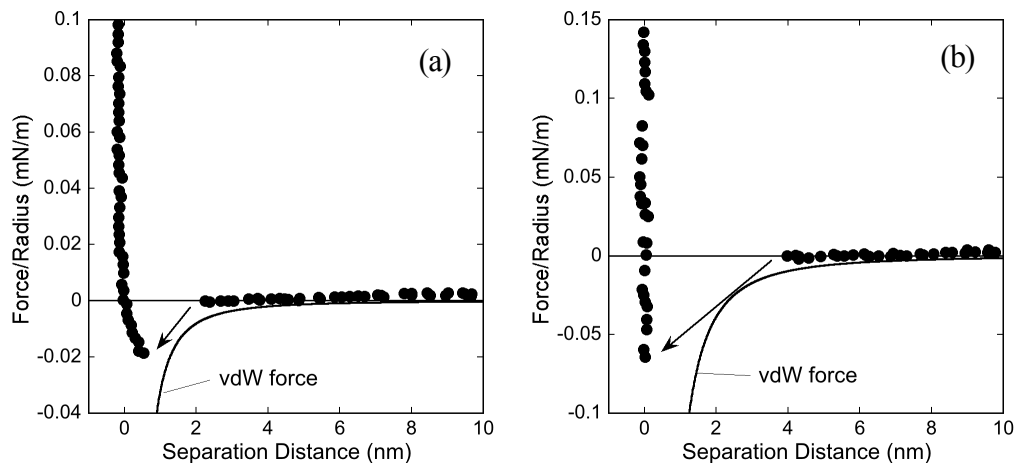
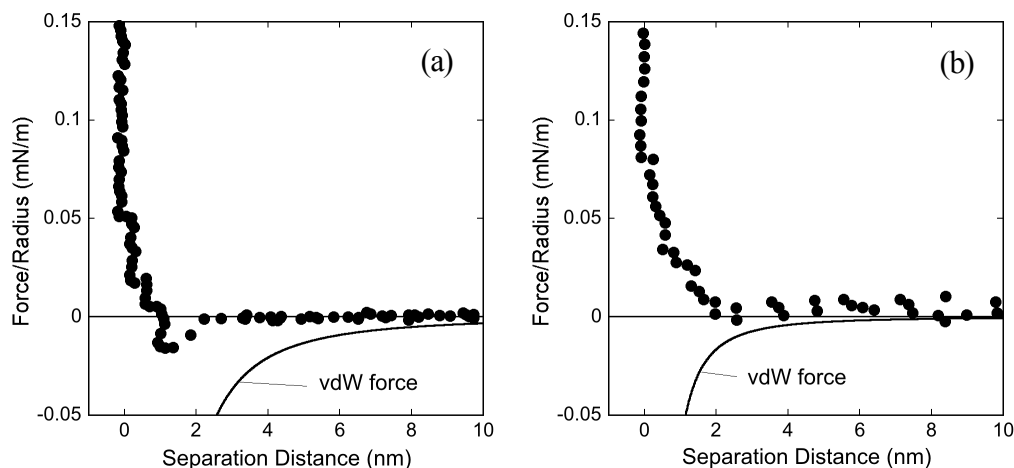


Fig. 2 各有機溶媒中での MTES 被覆表面間に働く相互作用. (a)トルエン (b)ドデカン



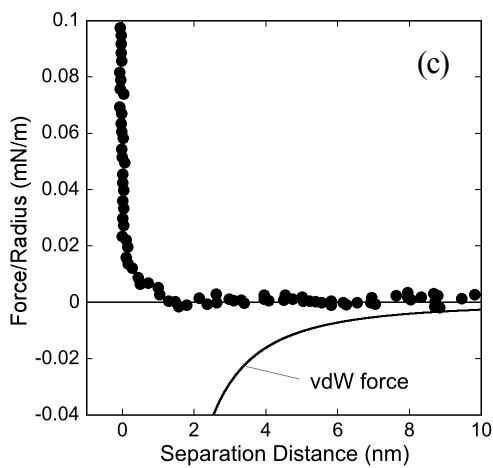
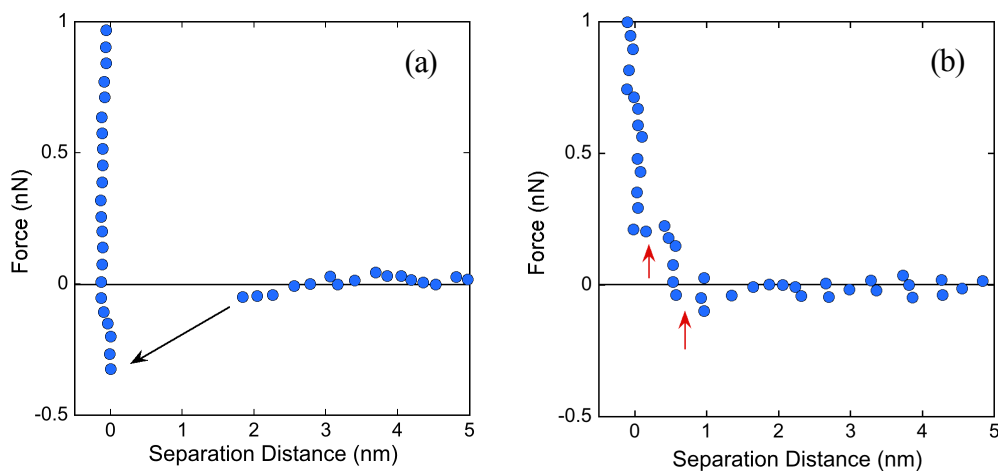


Fig. 3 各有機溶媒中での MTES 被覆表面間に働く相互作用. (a)エタノール (b)クロロホルム (c)酢酸エチル

改質剤の分子の大きさは 0.6 nm 程度であるため、その分子鎖が、数 nm からの立体斥力を生じさせることは考えにくく、観察された短距離斥力は改質剤の分子立体反発ではないと推測される。そこでこの斥力の起源について検討するため、同様に改質した AFM 探針と基板間の相互作用を測定した。探針の曲率半径は 10 nm 程度で、粒子の約 $1/1000$ の大きさであるため、探針を用いることで、より分子的な相互作用力を測りとることが可能である。

Fig. 4 に MTES で被覆した AFM 探針と基板間の相互作用を示す。トルエン中での探針-基板間では粒子の場合と同様に引力のみが観察され、この引力は vdW 力であると考えられる。これに対し、エタノール、酢酸エチル、クロロホルム中では、溶媒によって引力や斥力が数 nm から作用するが、表面が接触する直前にステップ状の斥力 (図中赤矢印で示す) が生じることが分かった。この斥力のステップは測定場所によって、2 個または 3 個見られる場合もあった。またこのステップ 1 つの大きさは約 $0.4 \sim 0.8 \text{ nm}$ であり、これは各溶媒の 1 分子の大きさとほぼ一致することが分かった。



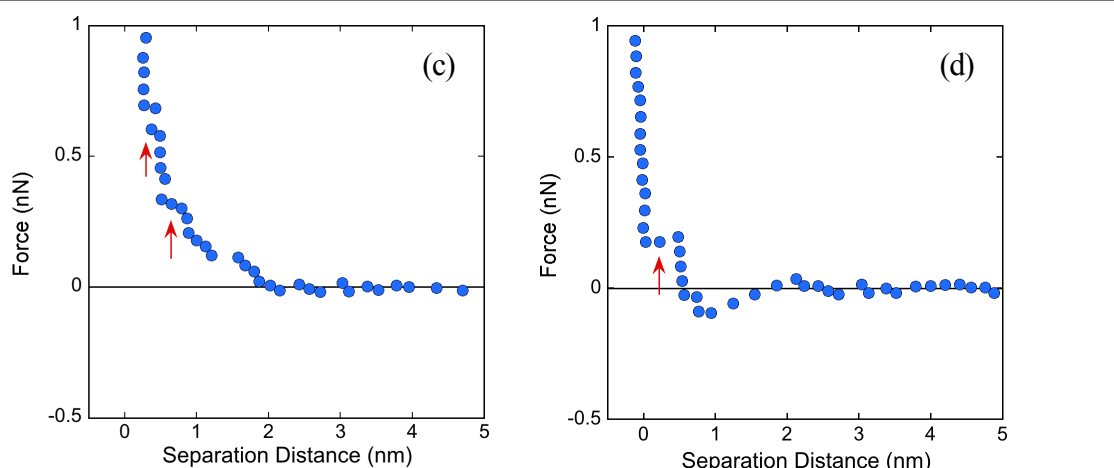


Fig. 4 各有機溶媒中での MTES 被覆表面間に働く相互作用. (a)トルエン (b)エタノール (c)クロロホルム (d)酢酸エチル

同様の結果は、PhTS 被覆表面においても得られた。よって、このステップ状の斥力の起源については、溶媒分子の表面の「溶媒和」に基づくものと考えられる。すなわち、表面と親和性のある溶媒分子が表面に配列され、表面が接近する際に、表面間の溶媒分子の配列が変化、もしくは破壊されることにより、このような斥力が生じたと推察される(Fig. 5)。

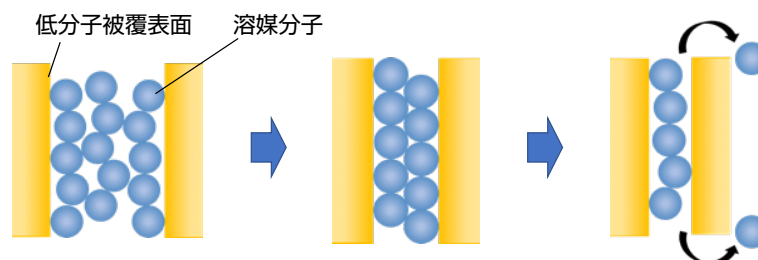


Fig. 5 溶媒和力の作用メカニズム

この結果から、粒子と平板間に見られた短距離斥力についても、同様の溶媒和に基づく斥力と考えられ、この溶媒和斥力が溶液中での粒子の安定分散に寄与していることが推察された。

4) まとめと今後の展望

本研究では、低分子で被覆された表面間の有機溶媒中での相互作用測定を行い、表面と親和性のある溶媒分子が表面に配列され、表面間から排除されることで生じる「溶媒和力」が分散安定性をもたらしていることを見いだした。今後は被覆している微粒子表面の分子と溶媒分子の関係が、どのようにこの溶媒和力を発生させているかについて、より詳細な検討を行ってきたい。

最後に、本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

【学会発表】

寺田 健悟, 今中 洋行, 今村 維克, 石田 尚之, “有機溶媒中での固体表面間に働く溶媒和力と微粒子分散性の関係”, 粉体工学会 2016 年度秋期研究発表会, 2016/11/30, 東京

松山 勇太, 今中 洋行, 今村 維克, 石田 尚之, “有機溶媒-水混合溶液中におけるシリカ表面間力の AFM 直接測定”, 第 68 回コロイドおよび界面化学討論会, 2017/9/8, 神戸

石田 尚之, “分散における粒子間相互作用: 非 DLVO 力の直接測定による評価”, 日本化学会新領域研究グループセミナー「分散凝集の学理構築への戦略」, 2018/3/27, 東京