

## （第16回）2020年度・研究助成報告

研究題名	パルスNMR法による粒子表面- 溶媒分子間相互作用の評価と粒子間力への影響の探究
研究期間	2020年4月1日～2022年3月31日
研究機関・所属 研究者名	岡山大学学術研究院自然科学学域 石田 尚之

## 1. 2020（2021）年度研究成果の概要

本研究では、有機溶媒中で固体表面間に働く相互作用力と、溶媒分子の表面への親和性の相関をパルスNMR法によって評価し、これらが粒子の分散安定性相互作用に与える影響を検討した。3-メタクリルオキシプロピルトリエトキシシランおよびオクタデシルトリクロロシランシランのシランカップリング剤で被覆したシリカ粒子の各種有機溶媒中への分散液のNMRに緩和時間を粒子濃度に対して測定し、固体- 溶媒分子間の相互作用の強弱を評価した。またAFMにより粒子- 基板および探針- 基板間の表面間力を測定した。

結果においては、シランカップリング剤の種類によらず、溶媒中で粒子が分散する系では表面間に～5 nmの短距離の斥力が作用し、凝集する系ではvan der Waals引力が作用することが確認された。これとNMRによる緩和時間測定で得られた固体- 溶媒分子間の相互作用の強弱と、固体表面間の斥力または引力の発生には明らかな相関がみられた。つまり緩和時間が短く固体- 溶媒分子間の相互作用が強いときには固体表面間に斥力が作用し、緩和時間が長く固体- 溶媒分子間の相互作用が弱いときには固体表面間には引力が作用した。すなわち、粒子表面- 溶媒分子間の相互作用が強い場合には固体表面に吸着した溶媒分子間の溶媒和力によって、微粒子の分散安定がもたらされているものと考えられる。

## 2. 助成期間内での研究成果の概要

## 1. はじめに

有機溶媒中に微粒子を分散させた系は化粧品・塗料など様々な分野で重要である。このような有機溶媒中の微粒子の分散制御のためには、粒子表面間の相互作用への理解が必要不可欠である。しかしながら水溶液中での相互作用力はDLVO理論でよく表される一方、有機溶媒中での相互作用の理解ははるかに遅れている。

当研究室の過去の研究において、表面分子と溶媒分子の親和性が高ければ表面間に斥力が働き、系は分散する一方、親和性が低ければ表面間に引力が働き、系は凝集する傾向があることが見出されている。すなわち、表面と溶媒分子の親和性の大小と系の分散・凝集には強い相関があることが予想され、この親和性を基にした新たな分散評価体系の構築が期待されるが、そのためには表面と溶媒の分子間相互作用を適切に評価することが必要となる。

そこで本研究では、有機溶媒中での固体表面間にどのような相互作用が働くか基礎的に検討するため、核磁気共鳴 (NMR)による緩和時間測定と原子間力顕微鏡(AFM)を用いた相互作用測定を行った。種々の末端官能基をもつシランカップリング剤でシリカ表面を改質したモデル表面を用い、有機溶媒中でこの表面間に働く相互作用力と、溶媒分子の表面への親和性の相関を評価し、これらが粒子の分散安定性相互作用に与える影響を検討した。

## 2. 測定原理

パルス NMR においては、まず溶媒を強い静磁場中 (基底状態) のプロトンに、パルス磁場を静磁場に直交方向に与え、向きを変えたプロトンのスピンの基底状態に戻る際の緩和 (横緩和) を測定した。緩和に要する時間は分子の束縛状態に大きく影響され、緩和時間が短ければ、分子が束縛を受けて運動性が低下していることを意味する。

分散系においては、緩和時間は粒子表面との溶媒分子の相互作用に支配されると考えられる。そこで、所定の粒子濃度における緩和について、パルス磁場方向の磁化減衰率を指数関数に回帰した時の時定数の逆数を緩和速度 $R_2$ とし、粒子のない (プランク) 場合の緩和速度 $R_2^\circ$ を用いて、以下の式で $R_{2sp}$ を求めた。

$$R_{2sp} = \frac{R_2}{R_2^\circ} - 1$$

$R_{2sp}$ は表面-溶媒分子間の相互作用を反映し、この値が大きいとその相互作用が大きいと解釈される。

## 3. 実験方法

表面の改質剤として、シランカップリング剤である 3-メタクリルオキシプロピルトリメトキシシラン ( $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{C}(\text{O})\text{O}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ , MTES), オクタデシルトリクロロシラン ( $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{17}\text{SiCl}_3$ , OTS)を用いた。パルス NMR 実験では、MTES または OTS のトルエン溶液に浸漬することで表面改質した粒径 200 nm のシリカ粒子を用い、所定の濃度の分散液をトルエン、ドデカン、エタノール、酢酸エチル、クロロホルムの各溶媒で調製して、緩和時間の測定を行った。

相互作用測定は、同様に改質したシリカ粒子 (コロイドプローブ) -シリコンウェハ基板間で、上記の溶媒中で AFM により行った。シリカ粒子の粒径は 8~20  $\mu\text{m}$  のものを用い、コロイドプローブは、シリカ粒子を探針先端にエポキシ系接着剤により接着して調製した。また、微粒子の分散性を確認するため、上記と同じ改質粒子の各溶媒中での平均粒径を DLS で測定した。

## 4. 結果と考察

Fig. 1 に各有機溶媒中での MTES 被覆表面間における接近時のフォースカーブを示す。トルエン、ドデカン中では相互作用には引力のみが観察され、ファンデルワールス(vdW)力の理論曲線とはほぼ一致した。一方、エタノール、クロロホルム、酢酸エチル中では 2~5 nm から作用する短距離斥力が観察された。バルクの分散試験では MTES 被覆粒子はエタノール、クロロホルム、酢酸エチル中で分散し、トルエン、ドデカン中では凝集した。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。

OTS 中でも同様の結果が得られ、粒子が分散するエタノール、クロロホルム中では短距離斥力が、凝集する酢酸エチル、トルエン、ドデカン中では vdW 引力が観察された。

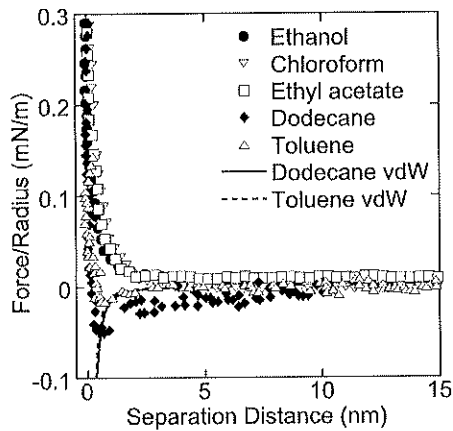


Fig. 1 各有機溶媒中の MTES 被覆粒子-基板表面間に働く相互作用

Fig. 2 にパルス NMR による各種粒子分散溶液の緩和時間測定の結果について、 $R_{2sp}$  値を粒子体積分率に対して示す。 $R_{2sp}$  は粒子体積分率に対して直線的に増加しており、粒子表面積の増加によって表面に拘束される分子が増加することを示す。いずれの固体表面においても、粒子が分散する系では  $R_{2sp}$  の粒子体積分率に対する傾きが比較的大きいことがわかった。これは、固体表面における溶媒分子の拘束が強い、すなわち固体-溶媒分子間の相互作用が大きいことを示すと考えられる。よってこれらの相互作用に起因して、固体表面に溶媒分子が吸着し、表面間に溶媒和力が作用したものと考えられる。一方粒子が凝集する系ではいずれの固体表面においても  $R_{2sp}$  の傾きが比較的小さいことから、固体-溶媒分子間の相互作用が小さいと考えられる。そのためこの系では固体表面への溶媒分子の吸着が弱く、溶媒和力が顕在化せず、固体間には vdW 力が支配的に作用することで粒子の凝集がもたらされたと考えられる。

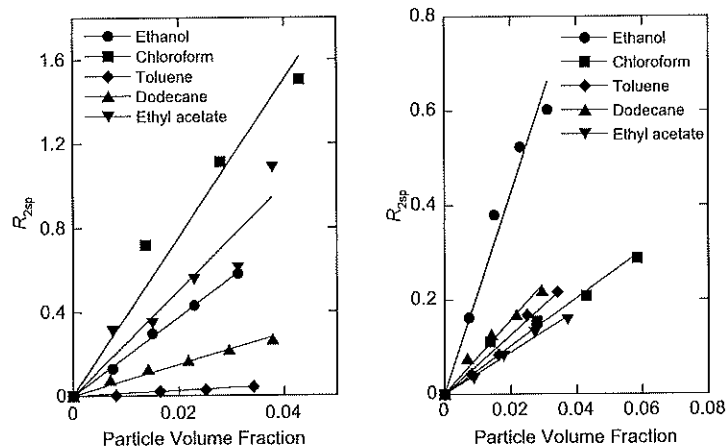


Fig. 2 MTES (左) および OTS (右) 被覆粒子分散液の各溶媒中でのパルス NMR 測定結果

これらの結果より、有機溶媒中では固体-溶媒分子間の分子的な相互作用の大小が粒子の分散安定性に大きく寄与していることが示された。

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

石田尚之 “分散凝集に寄与する表面間力の直接測定 – 疎水性引力と溶媒和力を中心に– ” (招待講演), 第71回コロイドおよび界面化学討論会, 2020 (オンライン)

N. Ishida “Evaluation of Non-DLVO Forces between Surfaces in Liquids by Atomic Force Microscopy” (招待講演), Australia-Japan Colloids Symposium 2020 (オンライン)

大西晃史, 坂本愛衣, 今村維克, 石田尚之, “溶媒緩和 NMR による有機溶媒中での固体表面-溶媒分子間の親和性の評価と表面間力への影響の解析”, 第72回コロイドおよび界面化学討論会, 2021 (オンライン)

Naoyuki Ishida, Ai Sakamoto, Akifumi Ohnishi, Koreyoshi Imamura, “An AFM study on the interaction forces between silanated silica surfaces in organic solvents: Effect of the interactions on stability of particle dispersions”, APT2021: 8th Asian Particle Technology Symposium, Osaka, Japan, 2021