18101

有機溶媒中の表面間力と表面－溶媒親和性の相関の解析

Evaluation of the Correlation between Surface Forces in Organic Solvents and Affinity of Solvent Molecules with Surfaces

研究代表者 Research leader: 石田 尚之 Naoyuki ISHIDA

岡山大学大学院自然科学研究科 准教授

Graduate School of Natural Science and Technology, Okayama University, Associate Professor

E-mail: n-ishida@okayama-u.ac.jp

抄 録

有機溶媒に懸濁した微粒子分散系は広範な工業プロセスで用いられているため、その分散挙動の評価・制御は非常に重要であり、分散・凝集の支配要因である表面間力を理解することが必要不可欠である。しかしながら、有機溶媒中での表面間力の理解は、水溶液中のそれよりはるかに遅れている。そこで本研究では、原子間力顕微鏡（AFM）による表面間力の直接測定と、パルス核磁気共鳴（NMR）による緩和時間測定により、溶媒と表面との親和性と表面間力の性質との関係を検討した。その結果、粒子の分散する系では固体表面間に作用する短距離斥力によって分散がもたらされることを見出した。この斥力は表面に吸着した溶媒分子の立体反発に起因する溶媒和力であり、固体－溶媒分子間の相互作用が大きいときに作用する可能性が示された。一方、表面と溶媒分子の相互作用が弱いときはこのような溶媒和力が顕在化せず、van der Waals 力により粒子が凝集することを確認した。

ABSTRACT

Various kinds of particle suspensions in organic solvents are used in a wide range of industries. Thus, characterizing interactive forces between solids in organic solvents is significant for handling such suspensions. However, while the DLVO theory well describes the interaction between surfaces in aqueous solution, the interactions between particles in non-aqueous solvents have been much less understood. In this study, we prepared silica surfaces modified with silane coupling reagents with various terminal groups and investigated the interactions between the modified particle and substrate in organic solvents by atomic force microscopy. We also conducted NMR relaxation measurements to evaluate the relationship between the interaction forces and surface-solvent molecule interactions. The repulsive forces acting over a few nanometers were measured between the surfaces when the particles disperse, whereas only van der Waals attraction was observed when the particles aggregate. This repulsive force was suggested to be the solvation force, arising from the steric hindrance of solvent molecules strongly attached to the surfaces, which was

produced when the surface-solvent molecule interaction is strong. On the other hand, when van der Waals attraction dominated the interactions between the surfaces the surface-solvent molecule interaction was found out to be weak.

研究背景と目的

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挙動は、微粒子の表面間に働く相互作用力に支配されているため、有機溶媒中での微粒子の分散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。しかしながら、一般的に水溶液中での相互作用力は標準理論である DLVO 理論 (Derjaguin and Landau, 1941; Verwey and Overbeek, 1948) が確立しているのに対し、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中ほど研究が進んでいない。

有機溶媒では、水溶液と比べて誘電率が低いものが多く、こうした溶媒中では強い静電反発力は期待できないため、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。有機溶媒中で用いられる分散剤は一般的に、高分子などが多く、微粒子表面を被覆することで分子立体反発を生じさせることで微粒子の安定分散を可能としている。しかし分散剤は、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多い。

近年、分子間の立体反発が期待できない、種々の末端官能基を有するシランカップリング剤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 (Cheng et al., 2015)、新たな微粒子分散技術として期待される。我々の研究室では過去の研究において、このような有機溶媒中での表面官能基被覆表面間には溶媒和力と考えられる相互作用が働き、これが粒子の分散に大きく寄与していることを予察的に見出している。しかし、表面の官能基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のかについては未だ明らかではない。そこで本研究では、原子間力顕微鏡 (Atomic Force Microscope, AFM) を用いて有機溶媒中での官能基被覆表面間相互作用力の直接測定を行うとともに、パルス核磁気共鳴 (Nuclear Magnetic Resonance, NMR) を用いて、表面-溶媒分子の間に働く分子的な相互作用を評価して、表面間力の発生に与える影響を検討した。

研究方法

1. 試料と試薬

試料表面としてシリコンウエハとシリカ粒子を用いた。シリカ粒子は、相互作用測定には平均粒径 15 μm のものを、粒子分散試験には平均粒径 200 nm のものを用いた。表面を改質するシランカップリング剤として 3-メタクリルオキシプロピルトリエトキシシラン (MTES)、3-アクリルオキシプロピルトリメトキシシラン (AcTMS)、オクタデシルトリクロロシラン (OTS) を用いた。

2. 粒子分散試験

粒子の濃度が 1 mg/mL になるように粒子分散溶液を調製し、紫外可視近赤外分光光度計を用いて、粒子分散溶液の吸光度を 30 分ごとに測定し、これを 4 時間続けた。この吸光度の経時変化の早さによって粒子分散性の評価を半定量的に行った。また、粒子分散溶液の目視での確認によっても粒子分散性の評価を行った。

3. AFM による相互作用測定

相互作用測定は AFM により、上記のシランカップリング剤で改質を行った粒子-基板間および探針-基板間において行った。粒子-基板

間の測定は、粒子を AFM 探針に固定するコロイドプローブ法を用いた。有機溶媒としてエタノール、クロロホルム、酢酸エチル、トルエン、ドデカンを用いた。

4. 固体－溶媒間相互作用の評価

パルス NMR を用いた緩和時間測定により、固体－溶媒間の相互作用の大小の評価を行った。その原理は、パルス磁場を与えられたプロトンの磁化緩和時間によって分子の運動性を評価するものである。本研究の系においては、緩和時間が速くなるほど溶媒分子が表面に束縛されて運動性を低下させている、すなわち分子間相互作用が大きいと解釈される。

実験では所定の濃度（0～10 vol%）の粒子分散溶液を調製し、これらの緩和時間の測定を行った。測定した磁気強度を時間に対してプロットし、指数関数に回帰させた。粒子濃度 0 vol%（ブランク測定）のときの指数関数の時定数の逆数、つまり緩和速度を R^0 、粒子を加えた時の緩和速度を R として次式を用いて緩和速度定数 R_{sp} の算出を行った。

$$R_{sp} = \frac{R}{R^0} - 1$$

R_{sp} の値が大きいほど緩和速度が速い、つまり緩和時間が短いことから、表面－溶媒分子間の相互作用が大きいと推定することができる。

5. FM-AFM による溶媒構造評価

周波数変調 AFM (Frequency Modulation AFM, FM-AFM) は通常の AFM よりも高感度に表面の解析ができる。その原理は、共振周波数 (f) 付近で振動しているカンチレバーを試料表面へ接近させる際の周波数シフト Δf を高精度で測定するものである (Albrecht et al., 1991)。表面間の相互作用が大きく斥力が作用すると、周波数が正にシフトし、相互作用が小さく引力が作用すると負にシフトする。固液界面のごく近傍に溶媒分子が密に存在していると、探針への相互作用が大きく斥力が作用するのに対し、この溶媒分子が疎に存在していると

引力が作用する。このような周波数の変化を読み取ることで、表面近傍の溶媒構造を評価することができる。また、これを x 方向に走査することで x - z 断面での溶媒構造を可視化することも可能である。これにより、表面近傍の溶媒構造と相互作用の関係について検討を行った。

研 究 成 果

1. 未改質シリカ表面間の相互作用

まず表面をシランカップリング剤で被覆していない、未改質シリカを用いた粒子分散試験および相互作用測定を行った。測定前にシリカ粒子および平板は 450°C で一晩加熱を行い、表面の吸着水および水酸基を可能な限り除去した。

粒子分散試験の結果、シリカ粒子はクロロホルム中では比較的粒子は安定に分散し、エタノール、酢酸エチル、トルエン、ドデカン中では凝集した。AFM による表面間相互作用測定により得られた接近時のフォースカーブを図 1 に示す。

クロロホルム中では 3 nm 付近から斥力が作用し、ドデカン中では引力が作用した。クロロホルム中で粒子が分散するのは、この斥力に起因していると考えられる。一方ドデカン中で作用する引力は van der Waals (vdW) 力の理論曲線とほぼ一致した。エタノール、酢酸エチル、トルエン中でもドデカン中と同様に vdW 力の理論曲線とほぼ一致する引力が作用したことから、これらの有機溶媒中での粒子の凝集は、vdW 力に起因していることが確認された。

2. シランカップリング剤被覆表面間に働く相互作用

表面にシランカップリング剤により官能基を被覆させて、有機溶媒中での粒子の分散性がどのように変化するか、またその表面間にはどのような相互作用が働くかを検討した。分散試験の結果、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。AcTMS 被覆粒子はクロロホルム、トルエン、酢酸エチル中で分散し、エタノール、ドデカン中で凝集した。OTS 被覆粒子はエタノール、クロロホルム中で分散し、酢酸エチル、ドデカン、トルエン中で凝集することがわかった。

AFM による測定から得られた、MTES 表面間の接近時のフォースカーブを図 2 に示す。エタノール中では、未改質シリカ表面間には引力が作用したのに対し、表面に MTES を被覆すると 3 nm 付近から斥力が作用した。ドデカン中ではシリカ表面間と同様に引力が作用した。クロロホルム、酢酸エチル中でもエタノール中と同様に数 nm という非常に短距離の斥力が作

用した。よって、この表面間でも同様に、溶媒中で作用する斥力が粒子の分散をもたらしているものと考えられる。一方ドデカン中で作用する引力は、vdW 力の理論曲線と一致した。トルエン中でも同じように vdW 力の理論曲線と一致する引力が見られたことから、これらの溶媒中での粒子の凝集は、vdW 力に起因することが示された。

AcTMS、OTS 表面間においても同様の傾向の結果が得られ、有機溶媒中での低分子被覆表面間においても、普遍的に短距離の斥力が働く場合には、バルク粒子は分散、vdW 引力が働く場合は凝集という相関があることが明らかになった。

Fig. 1 Force curve between unmodified silica particle and substrate
(a) in chloroform, (b) in dodecane.

Fig. 2 Force curve between MTES coated particle and substrate
(a) in ethanol, (b) in dodecane.

Fig. 3 Force curve between MTES-coated AFM probe and substrate
(a) in ethanol, (b) in dodecane.

この斥力は同一表面であっても溶媒が変わると相互作用も変化することから、シランカップリング剤の分子立体反発に起因する斥力であるとは考えられない。そこでこの斥力についてよりミクロな検討を行うため探針-基板間の相互作用測定を行った。結果を図3に示す。

粒子が分散する系、すなわち粒子-基板間に短距離の斥力が作用する系では、探針-基板間には図中に矢印で示すステップ状の斥力が作用した。このステップの大きさは有機溶媒分子1分子の大きさとほぼ同程度であった。このことは表面に安定な溶媒分子の吸着層が形成されていることを示している。よってこの斥力は、表面に吸着した溶媒分子の立体反発による斥力である、溶媒和力であると考えられる。これに対し、粒子が凝集する系、すなわち粒子-基板間に引力が作用する系では、探針-基板間にも引力が作用した。この引力は、表面への溶媒分子の吸着が弱いため溶媒和力が顕在化しておらず、vdW力が支配的となったことで作用したと考えられる。

3. パルス NMR による固体-溶媒分子間相互作用の推定

図4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粒子濃度

に対する R_{sp} の傾きが相対的に大きくなった。 R_{sp} の大きな傾きは、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、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_{sp} の値が小さいことから、固体-溶媒分子間の相互作用が比較的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に、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ものと考えられる。

4. FM-AFM による溶媒構造の評価

表面近傍での溶媒構造をさらに詳細に評価するため、FM-AFM による測定を行った。図5に、MTES 改質表面において FM-AFM によって求められた、 z - x 方向に対する Δf の変化を画像化したものを示す。像の下側の黒い部分が試料表面を表しており、色の濃い部分は Δf が負にシフトして、分子密度が低いことを、淡い部分は正にシフトして密度が高いことを表す。

粒子が分散する系であるエタノール中では、表面付近から z 方向に縞状の画像がみられた。これは、表面付近で溶媒分子の疎密が繰り返され、溶媒分子が構造化していることを示す。図

Fig. 4 Changes in relaxation time of particle dispersions in various solvents with respect to particle concentration.

6に、図5の画像中のABで表された区間で得られる、表面からの距離に対する平均化された Δf を示すが、これを見ると、表面付近で周波数シフトが周期的に繰り返されていることが見て取れ、表面付近で溶媒分子が構造化していることが推察される。これに対し、粒子が凝集する系であるトルエン中の画像(図5(b))では、図5(a)のような連続的な縞状の画像は見られなかった。また、このときの Δf は表面に近づくにつれ単調に増加しており(図6(b))、明確な周期変化を示さなかった。これはトルエンは表面で明確な構造化を示さないためと解釈される。これらの結果は、前節のパルスNMRの測定結果で評価される表面と溶媒分子の相互作用が強いときには、溶媒の表面近傍での構造化が起り、溶媒と斥力がもたらされる一方、このような構造化が起らない場合には単にvdW

力が粒子間に働くことを示唆するものである。

5. 結言

本研究では有機溶媒中での粒子の分散と相互作用力について検討を行った。本研究で得られた結果を概念図として図7に示す。固体表面間に短距離の斥力が作用する系では、この斥力によって粒子の分散が普遍的にもたらされることを見出した。またこの斥力は、表面に吸着した溶媒分子の立体反発に起因する溶媒和力によるものであることが明らかとなった。NMRによる緩和時間測定結果より、この溶媒和力は固体-溶媒分子間の相互作用が大きいときに作用する可能性が示された。一方、このような斥力が作用しない場合、vdW力に起因する引力により粒子が凝集することを確認した。このとき、固体表面への溶媒分子の吸着が弱い場合、溶媒

Fig. 5 Imaging data of frequency shift Δf adjacent to the MTES-modified surface obtained by FM-AFM (a) in ethanol, (b) in toluene.

Fig. 6 Frequency shift Δf against the distance from the MTES-modified surface obtained by FM-AFM (data averaged between the section A-B represented in Fig. 5) (a) in ethanol, (b) in toluene.

Fig. 7 Interaction mechanism found in this study.

和力が顕在化せず、vdW力が支配的に作用しているものと考えられる。

今後の展開としては、有機溶媒と表面官能基の組み合わせにおいて、どのような相互作用が表面への溶媒分子の吸着の強弱を決めているか

を、より分子オーダーで解明していく必要があると考える。これを通じて、溶媒・表面の種類によらず「表面・溶媒の種類と組み合わせから系の分散・凝集が予測できる」ような評価体系の構築を目指していきたい。

参考文献

- Albrecht T.R., Grütter P., Horne D., Rugar D., Frequency modulation detection using high-Q cantilevers for enhanced force microscope sensitivity, *Journal of Applied Physics*, 69 (1991) 668–673.
<https://doi.org/10.1063/1.347347>
- Cheng G., Qian J., Tang Z., Ding G., Zhu J., Dispersion stability of Si_3N_4 nano-particles modified by γ -methacryloxypropyl trimethoxy silane (MAPTMS) in organic solvent, *Ceramics International*, 41 (2015) 1879–1884.
<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2014.09.013>
- Derjaguin B., Landau L., Theory of the stability of strongly charged lyophobic sols and of the adhesion of strongly

charged particles in solution of electrolytes, *Acta Physicochim: USSR*, 14 (1941) 633-662.

Verwey E.J.W., Overbeek J.Th.G., *Theory of the Stability of Lyophobic Colloids*, Elsevier, Amsterdam, 1948.

外部発表成果

論文発表

1. Deguchi T., Nakahara T., Imamura K., Ishida N., Direct measurement of interaction force between hydrophilic silica surfaces in triblock copolymer solutions with salt by atomic force microscopy, *Advanced Powder Technology*, 32 (2021) 30-36. <https://doi.org/10.1016/j.appt.2020.11.011>

口頭・ポスター発表

1. Ishida N., Sakamoto A., Imamura K. "AFM measurement of interaction force between silanated silica surfaces in organic solvents", The

33rd Conference of the European Colloid and Interface Society (ECIS) (Leuven, Belgium, Sep. 8-13, 2019) Poster #308.

2. 坂本 愛衣, 今中 洋行, 今村 維克, 石田 尚之, "有機溶媒中での固体表面間相互作用のAFM直接測定：溶媒分子－表面間の親和性の影響", 第75回応用物理学会秋季学術講演会 (Shinagawa, Sep. 24-26, 2019) 2C-03.
3. Ishida N., Soga Y., Matsuo K., Kage S., Imamura K. "Exploring the characteristics of "short-range" hydrophobic attraction: non-aqueous solvents, dissimilar surfaces, and effect of surfactants", *Okinawa Colloids 2019* (Okinawa, Japan, Nov. 4-8, 2019) 5A06.
4. 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 (オンライン, Sep. 14-16, 2020) SY3-01.