

氏 名	かん だ よう いち 神 田 陽 一
学位(専攻分野)	博 士 (工 学)
学 位 記 番 号	論 工 博 第 3689 号
学位授与の日付	平 成 14 年 9 月 24 日
学位授与の要件	学 位 規 則 第 4 条 第 2 項 該 当
学位論文題目	非水溶媒系における表面間力

論文調査委員 (主 査) 教 授 東 谷 公 教 授 増 田 弘 昭 教 授 田 門 肇

論 文 内 容 の 要 旨

本論文は、原子間力顕微鏡 (AFM) を用いた表面のその場観察および表面間力のその場測定により、非水溶媒中における固液界面近傍の溶媒分子や界面活性剤の吸着層構造、並びに固体表面間の遠距離相互作用力、近距離相互作用力、付着力の特性とそのメカニズムについて詳細に検討し、得られた知見をまとめたものであり、2編9章からなる。

第1章は序論であり、本研究の背景と目的が述べられている。

第I編第2章では、水系との違いに着目し、水に最も近いと考えられる炭素数が3以下のアルコールと水との混合溶媒中における相互作用力を AFM 探針に粒子を接着したプローブを用いることにより検討している。アルコール濃度が高くなれば水溶液系で用いられる DLVO 理論が適用可能であることを示すとともに、一定の高濃度条件下で特異的に現れる大きな付着力の存在を見出している。また表面におけるアルコール分子の吸着形態の詳細を明らかにしている。

第I編第3章では、2章で見出された特異な付着力のメカニズムを明らかにするため、より高級のアルコールも含めて検討を行っている。アルコールの種類によらず一定の相対水濃度で付着力が最大となるとともにこの時の付着力の値は炭素鎖の長さとともに高くなることを明らかにし、表面に生じる水架橋の大きさとアルコール分子の疎水基の大きさに着目してこの現象の説明に成功している。またこれらの付着力の値は、表面の凸凹の存在により大きく減少することを明らかにしている。

第I編第4章では、親水性非水溶媒ではあるがアルコールより極めて誘電率が低い場合として、ジオキサン・水混合溶媒を用いて比誘電率2まで検討している。長距離相互作用力に対する誘電率の影響ならびに付着力に対する水濃度の影響はアルコールの場合と同様であり、一般に非水溶媒濃度が高い場合には水分の挙動を考慮する必要があると結論している。また非水溶媒系で多用される界面活性剤 bis-2 (エチルヘキシル) スルホはく酸ナトリウム (AOT) の相互作用力への効果を検討し、立体斥力が期待できる条件を明らかにしている。

第II編第5章では、疎水性非水溶媒の典型例としてのシクロヘキサン中における相互作用力への混在水分の影響を検討している。水分の混在により既往の理論では説明できない遠距離引力ならびに特異的に大きな付着力が現れることを見出している。また付着力の出現には一定の接触時間が必要で、その出現頻度は水分濃度とともに増加することを明らかにし、これらの現象は系内に存在する水の接触点近傍への移動が一因であると指摘している。また片方の表面を疎水化し接触角を高めるだけで付着力の値が1/100程度まで大きく減少することを見出している。

第II編第6章では、シクロヘキサン中での相互作用力測定の際にしばしば現れる長距離引力の起源について考察を行っている。長距離引力の出現頻度はそれほど高くないが、必ずしも水分を含まなくても現れ、その相互作用力の大きさは時間に対して指数関数状に減衰すること、空気中でも似た引力が現れること等を見出し、長距離引力の起源は静電気であると結論している。

第II編第7章では、シクロヘキサン中における表面間力に対する典型的な油溶性界面活性剤 AOT の寄与を検討している。微量の AOT の存在により付着力が大きく減少することから、AOT は系内に含まれる水を捕捉することにより実効水濃度

を低減させ、付着力を低減させると推定している。また高濃度 AOT 溶液中においては、水分子を介した AOT の固い吸着層が存在し、立体斥力が期待できることを明らかにした。

第Ⅱ編第8章では、非イオン性界面活性剤の表面間力への効果を検討するとともに7章におけるイオン性界面活性剤 AOT と比較している。親水性の高い界面活性剤が最も付着力の低減効果が高く、AOT と同等であることを明らかにするとともに、この場合のメカニズムが AOT とは異なることを指摘し、吸着による水の安定的固定化により付着力が低減すると推定している。

第9章は結論であり、本論文で得られた成果について要約している。

論文審査の結果の要旨

本論文は、機能性微粒子材料の性能制御に資するため、従来、理解の乏しかった非水溶媒中の微粒子間相互作用力のメカニズムを系統的に明らかにすることを目的とし、原子間力顕微鏡 (AFM) を用い、固液界面近傍の溶媒分子や界面活性剤吸着層構造の「その場」観察、並びに表面間の遠距離相互作用力、近距離相互作用力、付着力の「その場」測定を行い、表面微細構造と表面間力の関係について詳細に検討し、得られた知見をまとめたものである。得られた主な成果は次の通りである。

Part 1 では、水溶液系からの変化を明らかにするため、アルコール、ジオキサンなどの親水性非水溶媒と水との混合溶媒中における相互作用力を検討した。水溶液系に対して確立された DLVO 理論の非水溶媒系に対する適用可能範囲を明らかにするとともに、高濃度領域において特異的に生じる種々の現象、すなわち固液界面における溶媒分子の組織的な吸着構造形成と、それに対応した短距離相互作用力、ならびに遠距離引力、巨大な付着力等の存在を見出した。これらの諸現象に対して溶媒の誘電率および含有水分の挙動が決定的な影響を与えることを明らかにした。

Part 2 では、水が ppm オーダしか溶解しない疎水性溶媒中での相互作用力を検討した。長距離引力の存在を見出すとともに、その不安定性を詳細に明らかにし、相互作用メカニズムとして静電気力の影響を考慮する必要性を指摘した。また、微量水分の混在により発生する巨大付着力の出現メカニズムの詳細を明らかにすると共に、界面活性剤の添加による付着力低減効果には、親油性界面活性剤による表面吸着水分のバルクへの拡散および親水性界面活性剤による表面への水分の固定化の二種類があることを明らかにした。

以上要するに、本論文は、系統的理解の欠如していた非水分散系の安定性の統一的理解を可能にするとともに、非水系独特の種々の分子オーダの特異な現象を見出したものを纏めたものである。これらの結果は、非水分散系の安定性の制御、並びに生成される種々の機能性物質の合成と性能制御に重要な知見を与えるものと考えられ、学術上、實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あるものと認め、また、平成14年8月29日、論文内容とそれに関連した事項について試問を行った結果、合格と認めた。