

氏 名	キャシー エリザベス マクナミー Cathy Elizabeth McNamee
学位(専攻分野)	博 士 (理 学)
学 位 記 番 号	理 博 第 2406 号
学位授与の日付	平成 13 年 11 月 26 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	理 学 研 究 科 化 学 専 攻
学位論文題目	Atomic Force Microscopy and Electrokinetics Studies for Silica Surfaces Modified with a Polyelectrolyte and Surfactants in Water and in Ethanol (水およびエタノール中でのシリカ表面に関する原子間力顕微鏡法的・界面動電位法的研究：高分子電解質と界面活性剤の吸着の効果)
論文調査委員	(主 査) 教 授 磯 田 正 二 教 授 中 原 勝 教 授 時 任 宣 博

論 文 内 容 の 要 旨

一般に、溶液中に分散した微粒子がブラウン運動によってナノメートル距離まで接近すると、粒子表面間に遠・近の相互作用（表面間力）が生じる。表面間力（ポテンシャル）は微粒子分散系の安定性を支配し、粒子の表面構造や物性と関連し、表面官能基の種類、密度、pH、溶液のイオン強度、溶媒種、高分子や界面活性剤の吸着によってどのように変化するかについて興味を持たれている。しかし、今日までこれら条件すべての効果を検討し、分散系の安定性と表面物性との相関関係の解明をめざした表面間力の研究例はない。

申請者はシリカをモデル表面に選び、粒子表面への高分子電解質（四級ピリジニウム化ポリビニルピリジン、P2VP）の吸着量、P2VP によって修飾されたシリカ表面へのフッ素系界面活性剤対イオンの結合に関する表面物性と表面間力との関係を、それぞれ界面動電位法と原子間力顕微鏡法で系統的に研究している。

申請論文の第1部では、シリカ微粒子（直径 $0.3\mu\text{m}$ ）表面の電位（ゼータ電位）を界面動電位法によって決定している。ゼータ電位は pH に依存し、等電点より大きな pH でマイナス側に増加し、十分高い pH で一定値となる事を見つけ、その理由をシラノール基の解離が飽和に達するためと解釈している。陽イオン型高分子電解質である P2VP のシリカ粒子表面への吸着量は、イオン濃度を一定 (0.1mM) に保ち、広い pH 領域で検討している。シリカ粒子表面への吸着は P2VP 濃度の増加とともに増加し、シリカ表面電位の符号が pH によって濃度 6×10^{-6} から $3 \times 10^{-5}\text{wt\%}$ の範囲で負から正に反転するとともに、濃度約 $0.001\text{wt\%}$ 以上で飽和吸着となるため、表面電位が正の一定値となることを見出している。単分子吸着を仮定して得られた P2VP の飽和被覆率はシリカ表面の負電位の大きさに依存することから、この電解質の吸着は主として静電的結合によるものであると解釈している。さらに、P2VP の飽和吸着膜を持つシリカ表面（P2VP 濃度 $0.01\text{wt\%}$ ）へのフッ素系界面活性剤陰イオンの結合量を決定し、炭素鎖長と濃度の影響について検討している。炭素鎖長の効果は、炭素数が3以上になると、界面活性剤対イオンの疎水性結合力によって、高分子の吸着したシリカ表面の正のゼータ電位が大きく低下すること観測している。炭素鎖長の長い界面活性剤の濃度が十分高くなると、高分子によって修飾されたシリカ表面の電位の符号が再反転し、単分子層以上の過剰吸着が起きることも明らかにしている。

申請論文第2部の表面間力研究では、溶液中のシリカ粒子とシリカ板との表面間に働く相互作用力をナノメートル距離で測定している。ピエゾ素子を使った距離制御装置部を独自に開発し、表面間力の高精度測定を可能にしている。これによって、一定濃度 (0.1mM) の NaNO_3 またはフッ素系界面活性剤アニオンを含む溶液中でシリカ表面間力の精密測定に成功している。表面間力が界面活性剤の炭素鎖長に依存せず、 NaNO_3 の結果と一致することから、臨界ミセル濃度 (cmc) に近い長鎖界面活性剤イオンの解離度が強電解質と同等であることを明らかにしている。高分子電解質 P2VP で飽和吸着表面処理したシリカ粒子表面間力におよぼす界面活性剤イオンの炭素鎖長の効果も同時に調べ、界面活性剤イオンの炭素鎖長が増加すると、表面間力は著しく減少することを見出している。この結果に静電反撥力とファンデアワールス引力との和で

与えられる表面間ポテンシャル理論 (DLVO 理論) を適用し、表面電位の定量的解析に成功している。炭素鎖長の大きな界面活性剤イオンでは、単純電解質 NaNO_3 に比べ電位が最大90%も低いことから、表面電位中和の大部分が界面活性剤吸着層内で起こり、残りが拡散層で中和されることを見出している。これは界面電気化学的に電気二重層微細構造を明らかにしたことを意味する。また、表面電位の中和は静電相互作用に加えて、疎水性基の水和に対するエントロピー効果に支配されていることを明らかにしている。P2VP 飽和吸着表面処理シリカ表面間力におよぼす界面活性剤イオンの濃度効果を、cmc が高いため、モノマー濃度が広く選択できる界面活性剤 $\text{C}_8\text{F}_{17}\text{SO}_3\text{Li}$ を用いて研究している。反撥的表面間力は $\text{C}_8\text{F}_{17}\text{SO}_3\text{Li}$ 濃度の増加とともに弱まり、ゼロとなったのち、再反撥することを観測している。この結果に DLVO 理論ポテンシャルを適用して、理論的解析から P2VP 飽和吸着表面処理シリカ表面の吸着層構造が濃度の増加によって変わり、それが原因となって表面間力に再反撥が起きる解釈に成功している。

上述の濃度効果は前例のないエタノール中でも検討している。その結果、表面間力は常に強い反撥となり、表面電位の符号は水系とは対照的に反転のない常に正の値であることを見つけている。水のような三次元的水素結合構造体を形成しないエタノール分子の特徴と、界面活性剤の疎水性がエタノールによって弱められることを考慮して、エタノール中では炭素鎖長の長い界面活性剤イオンはエントロピー駆動的吸着層形成を起こさず、電気二重層は主として拡散的イオン層からなる単純構造で、その構造は溶媒分子との疎水性・親水性比に支配されることを発見している。

論文審査の結果の要旨

固体および液体粒子の液体中安定分散制御は粒子表面感応基の種類、密度、溶液組成など種々の因子に支配され、未だ確立された方法はない。その原因は、粒子表面間に特有な遠達性相互作用が粒子表面物性と溶液組成とによって変化するため、粒子安定分散を画一的に制御できないことによる。申請論文では種々溶液条件で表面物性が変化するシリカをモデル表面とし、それへの高分子電解質と界面活性剤の吸着を界面動電位法的に明らかにし、改良を加えた原子間力顕微鏡を用いて、同シリカ表面間の相互作用（表面間力）を種々溶液条件で高感度ナノ距離測定して、表面間力がイオンの疎水性度、濃度、イオンと溶媒分子の相互作用そして水素結合による溶媒分子構造形成に支配される原因を電気二重層構造の変化から解き明かした、極めて価値の高い研究であると評価した。

申請論文1では電気泳動法を用いて、水中のシリカ表面電位の pH 依存性をゼータ電位的に調べ、陽イオン性高分子電解質の吸着等温線とシリカ表面電位符号の負から正への反転との関係を吸着構造的に明らかにした。同高分子電解質で正帯電修飾されたシリカ表面への陰イオン性界面活性剤の結合をイオンの疎水性度と濃度を変えて調べ、疎水性度の高いイオンほどシリカ表面への結合量が多くなり、濃度の増加はイオンの過剰吸着を可能にし、電位の符号が正から負に再反転できることを明らかにした。これは、陽イオン性高分子電解質や界面活性剤対イオンの結合吸着量によって粒子表面の電気二重層構造が変化し、このため表面電位が変化することを解き明かした研究として高く評価できる。

表面間力を直接測定した申請論文2でも特筆されるべき研究内容を認める。陽イオン性高分子電解質で修飾されたシリカ表面間力に及ぼす界面活性剤イオン種（濃度一定）の効果の研究は、疎水度が高く、水素結合的に水構造形成を増すイオンほど表面間力を弱めることを見つけている。これは表面間力を理論解析したシリカ表面電位の減少として示され、表面間力が静電的対イオン結合のみならずエントロピー駆動的に特異吸着したイオン層によって支配される証明となっている。同じ修飾シリカ表面間力に及ぼす界面活性剤イオン濃度効果の研究では、濃度の増加はこのイオン吸着層の単分子層から多層化の結果、表面電位の増加となり、これが表面間反撥力の減少から増加に転じる原因であることを明らかにしている。水中に比べ、水素結合的に構造体を作らないエタノール中の界面活性剤イオンはその疎水性を減らす。エタノール中の表面間力に及ぼす長鎖界面活性剤イオン濃度効果の研究は、水中の結果と対照的に表面間力は強い反撥力のみで与えられ、表面電位も符号に反転のない高い値となることから、長鎖界面活性剤イオンは修飾シリカ表面で吸着層を形成せず、単純電解質と同様に振る舞うことを発見した重要な結果であると認める。以上のように、溶液条件によって表面物性が多様に変化するシリカを用い、それに対する高分子電解質や界面活性剤イオンの吸着とその構造の解明、高分子電解質で処理されたシリカ表面に及ぼす界面活性剤イオンと溶媒効果を表面間力的に直接測定して相互作用の原因を解き明かし、分散系安定性制御の条件を見いだした本論文を博士（理学）の学位論文として十分価値あるものと認めた。

なお、主論文に報告されている研究業績を中心として、これに関連した研究分野について諮問を行った結果、合格と認めた。