

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 6 月 7 日現在

機関番号：11501

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2014～2016

課題番号：26410219

研究課題名(和文)ゲル3次元ネットワークの界面構造と溶媒保持力の関係

研究課題名(英文) Interfacial Structures of Gel Network and Solvent Distributions

研究代表者

佐野 正人 (Sano, Masahito)

山形大学・大学院理工学研究科・教授

研究者番号：40344816

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 4,000,000円

研究成果の概要(和文)：ゲル界面の厚さや緩和時間の知見を得るため、固体と接するゲル近傍の全ての物質の各成分分布を共焦点ラマン顕微鏡により測定した。キシレンとオクタンニトリルは完全混合し、12-ヒドロキシステアリン酸によりゲル化される。キシレンが完全濡れを示す固体表面近傍においてのみ、キシレンが200 μm 以上の距離にわたり過剰に存在し、固体からの距離に線形に減衰する分布が観察された。この過剰分布は、3時間以上かけてゆっくりと均一分布へと変化した。このとき、オクタンニトリルやゲル化剤は均一に分布していた。ゲル界面がサブミリメートルの厚さと数時間の溶媒緩和時間を持つことが、今回、初めて確認された。

研究成果の概要(英文)：To understand gel interface, we need to know its thickness and relaxation time. Distributions of gelator and solvents near a solid surface were directly mapped using confocal Raman microscopy. Completely miscible binary solvents, xylene and octanenitrile, were gelled by 12-hydroxystearic acid. Only at the solid interfaces that could be wetted completely by xylene, xylene existed in excess over a distance of 200 micrometers. The excess concentration depended linearly on the distance from the solid surface and disappeared taking over 3 hours, while octanenitrile and the gelator distributed uniformly. Enthalpic interaction of xylene and the solid surface is responsible for the concentration excess. Both the gel network and the solvent's cohesive energy are thought to cause the long distance dependence.

研究分野：化学

キーワード：ゲル・固体界面 共焦点ラマン顕微鏡 溶媒分布 濡れ 溶媒緩和 ネットワーク

1. 研究開始当初の背景

ゲルは、ゲル化剤がつくる3次元ネットワークの中に溶媒が保持された状態である。有機ゲルのネットワークは、ゲル化剤の繊維状会合体もしくは高分子鎖が、分岐あるいは架橋して互いに絡み合った網目から成る。例えば、本研究で扱う低分子化合物の場合、繊維状会合体の太さは5 nm、網目の大きさは2 μ m程度である。網目内の空間は溶媒で均一に満たされていると考えられているが、どのような機構で保持されているかは不明である。

ゲルの特性として、柔らかく、変形しても元の形に戻りやすく、溶媒に溶けている溶質分子が拡散しやすいなどがある。近年、これらのソフト固体特性を理解し、応用しようとする研究が盛んに行われるようになった。形状復元を利用したアクチュエータや分子放出機能を応用したDDS素材などがその例である。ソフト固体の特徴として、外部から加えられた力や電場はゲル表面が支え、変形や破壊を左右する。物質移動においても、分子の吸引・放出特性を支配するのはゲル界面である。このように、表面・界面は、ゲルの物性に大きく影響し、その機能を左右する。

ところが、冒頭に述べた構造はバルクを想定していて、ゲル表面や界面の構造は全くわかっていない。そもそも、ゲル界面の定義もこれまで深く議論されてこなかった。一般に、界面厚さは関与する分子の相関距離程度である。臨界点を除く状態の単純液体の場合、液体分子数個分が界面であり、それより内部は3次元のバルクとなる。ゲルの場合、ネットワーク構造はミクロンスケールの大きさで展開し、その中の空間をナノスケールの溶媒分子が占めている。このような複合スケールが共存している場合の界面厚さはどのくらいであろうか。また、ゲルは時間的にも複合系である。ネットワークの緩和時間は非常に長い(数時間以上もある)のに対し、液体分子のそれはナノ～マイクロ秒と短い。よって、時空間においてスケールの非常に異なる要素が共存しているのがゲル界面であり、これまでこれらを考慮した研究例はない。

近年、我々は、共焦点ラマン顕微鏡を用いて固体表面近傍でのゲル状態でのネットワーク密度と溶媒分布をそれぞれ直接観察することに成功した。例えば、あるゲルでは、テフロン表面近傍でネットワークは正に吸着し、溶媒は均一に分布しているのが観察され、テフロン表面の影響が200 μ mにも及ぶことがわかった。また、別の系では、ゲル化剤濃度が固体表面から60 μ mも離れた位置に極大を持ち、溶媒は均一に分布しておらず、溶媒量が界面近傍で著しく減少していた。これらの距離はバルクでのネットワーク網目の大きさより2桁も大きい距離で、界面でのネットワー

ク吸着やストレス緩和がバルクの研究からは想定できない大きなスケールで起こっていることがわかった。

2. 研究の目的

本研究では、ゲル界面の厚さと緩和時間を評価する。驚くべきことに、これは一般的な表面研究の最も基本的な要素でありながら、これまでのゲル研究では全く扱われてこなかったテーマである。おそらくゲル表面を評価できる実験手法が非常に限定されていることが要因であろう。

続いて、ゲル表面を制御しているパラメータについて調べる。これまでは、保持されている液体の表面(界面)張力が重要であるとされていて、それ以外の要素に関しての研究は全くなされていない。そもそも、ゲル界面における表面(界面)張力の役割についても定量的な研究はなく、そうに違いないという一般的な見識に基づく推測の域を出ていない。

3. 研究の方法

空気に開放されているゲルの自由界面では溶媒が常に蒸発しており、評価を著しく複雑にする。そこで、本研究では溶媒蒸発の恐れが無い固体表面とゲルの界面を対象とする。さらに、空気との自由界面を制御するのは困難であるが、固体表面はさまざまな官能基による表面修飾が可能なので、我々が意図するような界面相互作用を設計することができる。

実験は、固体表面に接した高温のゾル溶液を冷却することでゲル化させる。そうして得られたゲル・固体界面近傍での各成分濃度分布を共焦点ラマン顕微鏡によりマッピングする。ここで、実際に得られるのはラマンピーク強度の分布である。ピーク強度は物質濃度と光学的要素(測定地点でのプローブ光強度など)に依存する。光学的要素はサンプルや観測座標により変化するので、ラマン散乱ピーク強度の絶対値のマッピングは物質濃度だけを反映したものではない。そこで、本研究では2成分混合溶媒を用いる。それらのピーク強度の比を取ることで光学的要素がキャンセルするので、相対的物質濃度だけを反映したマップが得られる。

ここで、2成分混合溶媒に要求される条件としては、(1)あらゆる比率で完全に混合すること、(2)重なり合わない固有のラマンピークを有すること、(3)それぞれ単独、および、混合状態で同一ゲル化剤によりゲル化されること、(4)我々が操作可能な時間幅でゲル化することである。このような条件を満たす溶媒として、キシレンおよびオクタニトリル、ゲル化剤として1,2-ヒドロキシステアリン酸(1,2-HSA)を選んだ。

共焦点ラマン顕微鏡はAlmega XR(サーモフッシャー製)を用い、レーザー波長532 nm、アパチャー25 μ m、100x油浸レンズを採用し、ステップ幅5 μ mで室温にて走査した。固体としてはマイカ、薄いテフロ

ン膜、および、表面修飾したカバーガラスを用いた。これら固体が上部観測窓に取り付けられた密閉セルに80℃以上のゾル溶液を入れ、室温(22℃)で自然冷却してゲル化させた。固体上部にレンズを設置し、固体を透過したレーザー光の焦点を下方へ走査した。ここで、ゲルは界面に対しては等方的なので、界面に垂直な面だけをマッピングした(図1)。これらの固体物質も固有のラマンピークを持つため、界面の位置は固体物質が無くなる座標とした。

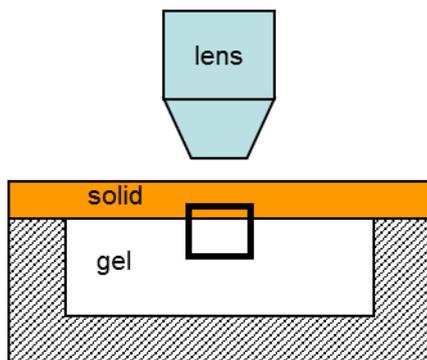


図1 共焦点ラマン顕微鏡によるゲル・固体界面の走査範囲(黒枠)。

4. 研究成果

混合溶媒 図2は、示差走査熱量計から求めた混合溶媒の相転移温度とp-キシレンモル比を軸とした相図である。全てのモル比において単一の融点だけを示し、完全に混合していることを確認した。

また、それぞれの溶媒単独、および、任意のモル比の混合溶媒は12HSAでゲル化されることも確認した。本研究における12HSAの濃度は2.3wt%に固定し、キシレンのモル比は別途指定していない限り0.5であり、柔らかいゲルである。

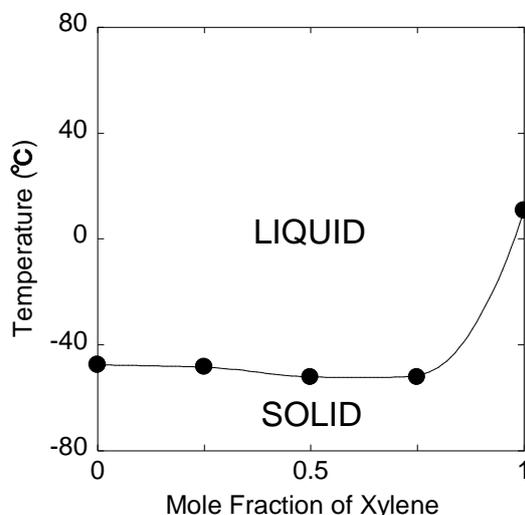


図2 p-キシレンとオクタンニトリル混合溶媒の相図。あらゆる比率で完全混合する。

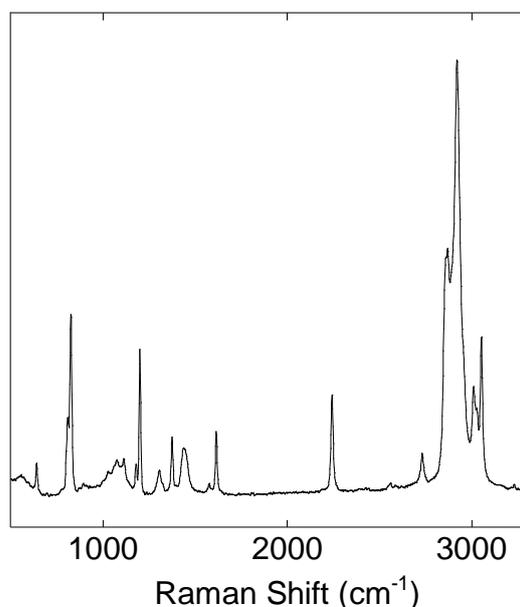


図3 混合溶媒ゲルのラマンスペクトル。

ラマンスペクトル 図3に、典型的な混合溶媒ゲルのラマンスペクトルを示す。オクタンニトリルは2243 cm⁻¹のニトリル基由来のピーク強度、キシレンは1616 cm⁻¹の芳香環由来のピーク強度を用いてマッピングした。なお、キシレンは826 cm⁻¹を用いても同じ結果が得られた。2868 cm⁻¹はアルキル鎖に由来するピークであり、12SHAだけでなくオクタンニトリルも寄与する。そこで、オクタンニトリル単独のスペクトルから2243 cm⁻¹と2868 cm⁻¹のピーク比を測定しておき、ゲルで観察された2243 cm⁻¹ピーク強度から2868 cm⁻¹に含まれるオクタンニトリル分を計算し、差し引いた分を12HSA強度とした。結果的に、全てのサンプルにおいて12HSAとオクタンニトリルはほぼ均一に分布していたので、この計算による誤差は研究結論には影響しない。

液体状態 まず、測定技術の確認のため、12SHAを含まない混合液体状態でのマイカ界面近傍での各溶媒成分分布を測定した。図4は、それぞれの溶媒ピーク強度、および、それらの比を色付けしたラマンマップである。

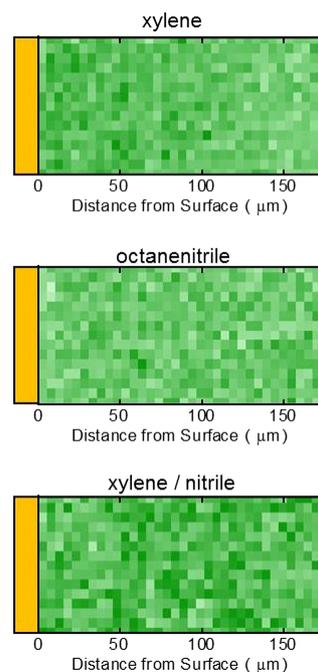


図4 液体状態での混合溶媒のラマンマップ。

色が濃いほど、ピーク強度が大きい。ピーク強度はほぼ均一で、比も均一であるから、両方の溶媒とも均一に分布（完全混合）していることを確認した。ところで、顕微鏡の分解能はステップ幅と同等の $5 \mu\text{m}$ 程度なので、それより小さなスケールの不均一性は測定できない。図4の結果は、分子スケールでの吸着の有無を示したものではない。

単独溶媒ゲル 図5は、マイカ界面近傍でのそれぞれの単独溶媒でのゲル中の各成分分布とゲル化剤/溶媒ピーク比である、図から明らかのように、これら単独溶媒ゲルでは溶媒およびゲル化剤の両方ともマイカ界面近傍で特異的分布は見られず、均一に分布している。

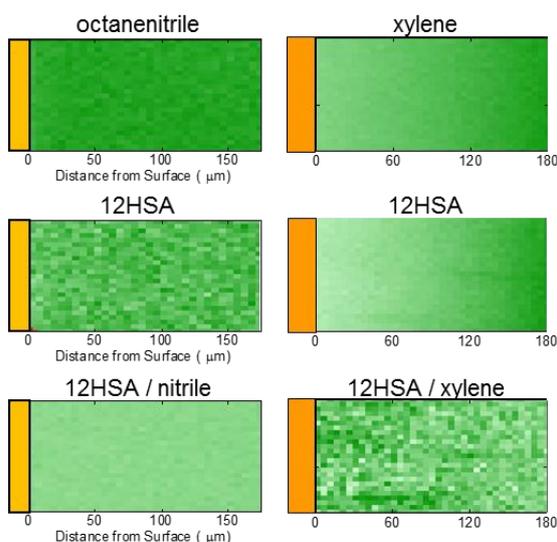


図5 単独溶媒ゲルのラマンマップ。

混合溶媒ゲル 混合溶媒ゲルのマイカ界面近傍での成分分布を図6に示す。オクタンニトリルと12HSAは均一に分布しているが、p-キシレンはマイカに近づくほどラマンピークが増加している。キシレンとオクタンニトリルの強度比もマイカ近傍で増加を示しているため、キシレン濃度がマイカ界面で過剰分布していることになる。定量化のため、界面に垂直方向の強度の平均値をマイカ界面か

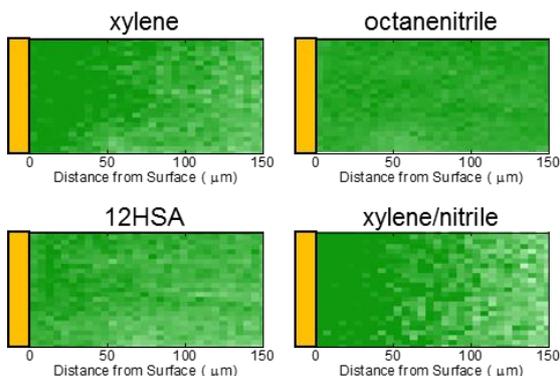


図6 混合溶媒ゲル中の各溶媒、その比、および、ゲル化剤のラマンマップ。

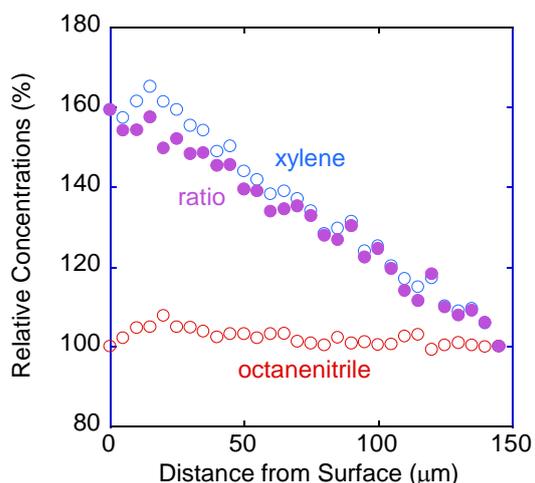


図7 混合溶媒ゲル中での各溶媒の相対ピーク分布。

らの距離でプロットしたグラフを図7に表す。キシレンの過剰分布は距離に線形に依存し、界面の影響の範囲は顕微鏡の最大走査範囲である $200 \mu\text{m}$ 以上に及ぶことがわかった。今回行った全ての実験において、過剰分布は距離に対して線形依存性を示したので、これ以降は直線の勾配で議論する。

固体表面依存性 キシレンがマイカ界面近傍で過剰分布している原因を探るため、固体表面を変化させて同様の実験を行った。ガラス表面をオクタデシルトリエトキシシランもしくはフェニルトリエトキシシランで処理した。表1は、これら官能基で覆われたガラス、マイカ、および、テフロン表面上での各溶媒の接触角である。p-キシレンはマイカおよびフェニル基修飾ガラス表面を完全に濡らした。それ以外の表面、および、オクタンニトリルでは全ての表面について部分濡れを示した。それぞれの表面近傍での混合溶媒ゲル中の成分は、フェニル基修飾ガラスがマイカ同様の依存性でキシレンの過剰分布を示し、それ以外は均一であった。よって、キシレンが完全濡れを示す界面でのみ過剰分布が観察されたことになり、過剰分布の要因はキシレンの吸着による可能性が示唆された。しかしながら、ゲルでない液体状態の吸着による過剰分布は、分子数個分の距離で減衰するので、今回観察された $200 \mu\text{m}$ にも及ぶ距離は異常である。

	p-xylene	octanenitrile
Mica	CW	31.7
Teflon	20.5	41.5
Octadecyl-	13.2	23.2
Phenyl-	CW	4.2

表1 異なる固体表面における各溶媒の接触角。CWは完全濡れ。

緩和時間 過剰分布が距離に線形に減衰する関係は熱力学的に非常に不安定である。それ

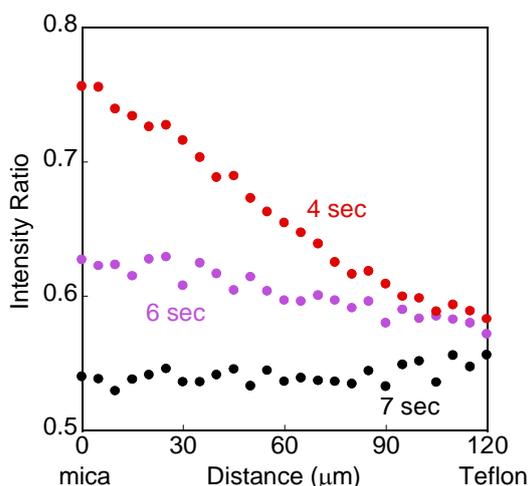


図8 ゲル化に要する時間を変化させて得られた混合溶媒ゲル中の溶媒比プロファイル。

は、過剰分布の積分値がエントロピーの減少に相当するからである。例えば、平均場理論でよく現われる指数関数的減少では（無限遠までの）積分値は有限であるが、線形減少では発散してしまうので上限が必要となる。よって、今回観察された過剰分布は熱力学的には非平衡状態であり、最終的には均一分布へと変化する可能性がある。それを検証するため、ゲル化時間を変化させて分布を確認した。マイカとテフロンに挟まれた深さ $120\ \mu\text{m}$ のセルの初期温度を制御し、 80°C のゾル溶液を注入して、外気温は 22°C でゲル化させた。狭いセルを用いることで温度の均一性を図った。図8は、ゾル状態からゲル化するまでの時間を変えたときの、ゲルになった後のキシレン/オクタンニトリル比分布である。4秒では勾配が大きい、6秒では小さく、7秒では均一に分布している。すなわち、ネットワークが形成されて溶媒が自由に動けなくなるまでの時間が短いと過剰分布に凍結されるが、じゅうぶん時間があれば均一分布へと緩和している。

さらに、同一箇所でのキシレン分布の経時変化を調べた。図9は、線形的過剰分布の勾配が時間の経過とともに変化する様子

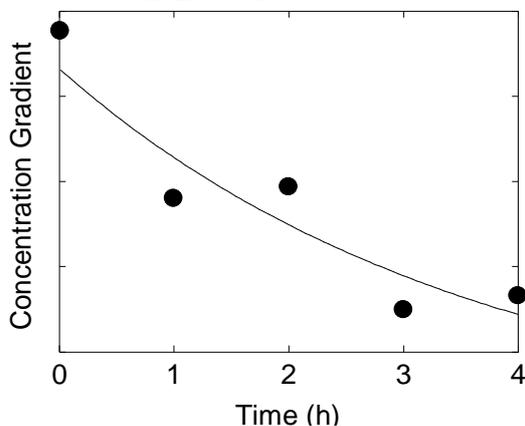


図9 同一箇所における過剰分布勾配の経時変化。

示している。ゲルネットワークでなく、溶媒の移動にも関わらず、過剰分布の緩和には3時間以上もかかっている。通常、ゲル内部の溶媒の拡散係数はゲルでない純溶媒のそれとほぼ同じオーダーなので、分子拡散では説明できないほど遅い緩和である。界面近傍のネットワークに閉じ込められた溶媒分子は非常に強く拘束されていることがうかがえる。よって、今回観察された過剰分布は熱力学的には非平衡であるが、速度論的には安定な状態であると言える。

溶媒凝集エネルギー 界面から $200\ \mu\text{m}$ 以上の長距離に渡り線形でゆっくりと減衰する過剰分布は、エントロピー力に抵抗するような相互作用が溶媒に働いていることを意味する。溶媒と固体表面のエントルピー的な相互作用は、キシレンの過剰濃度の要因となることから重要であるが、固体界面から数分子程度の距離までしか影響しない。ゲル化剤のネットワークも寄与しているはずであるが、 $2.3\ \text{wt}\%$ という柔らかいゲルにおいてそれだけの距離を保持できるか疑問が残る。そこで、我々は、溶媒分子自体が互いに支え合って長距離分布を可能にしているのではないかと考えた。すなわち、溶媒の凝集エネルギーが過剰分布を支えているという考えである。それを検証するため、キシレンの異性体依存性を検討した。

xylene	Density	Surf. Tens.	m.p.($^\circ\text{C}$)
p-	0.86	25.3	13
o-	0.88	27.0	-25
m-	0.86	25.7	-48

表2 キシレン異性体の密度、表面張力、および、融点。

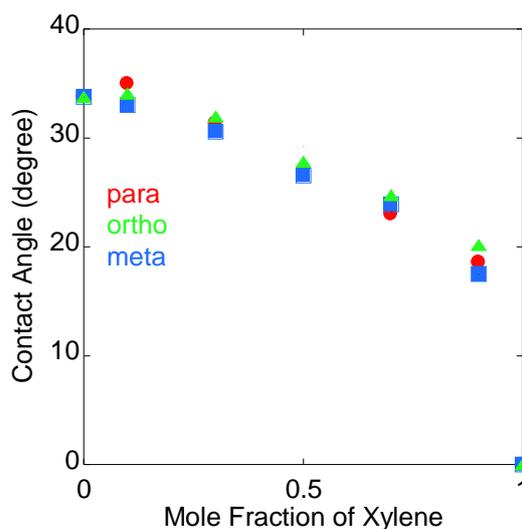


図10 マイカ表面でのキシレン異性体の接触角のモル比依存性。

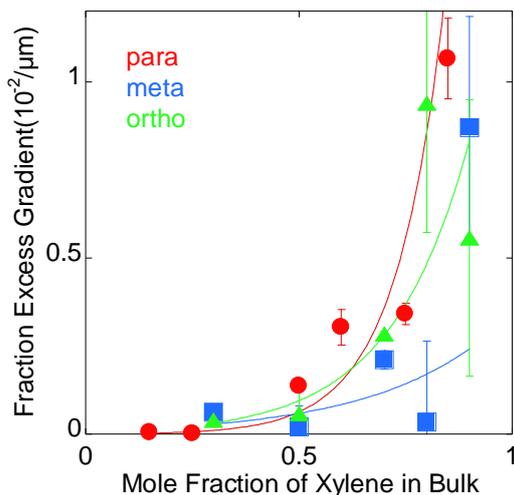


図 1.1 キシレン異性体混合ゲルの過剰分布勾配のモル比依存性.

p-, o-, m-の各キシレン異性体は先に述べた混合溶媒の条件を満たす。表 2 にまとめたように、密度や表面張力もほぼ同程度の値を持つが、融点だけは大きく異なる。融点は凝集エネルギーを反映するので、これら異性体とオクタンニトリル混合溶媒のゲルを互いに比較すると凝集エネルギーの影響を評価することができる。図 1.0 は、混合溶媒中のキシレン異性体のモル比を変えたときのマイカ表面での接触角である。3 種類とも同様の依存性を示し、濡れ性に差は無いので、過剰分布の要因となる界面への親和性はどれも同じである。図 1.1 は、各キシレン異性体における過剰分布勾配のモル比依存性を表す。どれも、キシレンのモル比が大きくなるにつれ勾配も増加している。モル比が大きいと固体界面は大量のキシレンに覆われていると考えられ、バルク値に減衰するのも速いであろう。異性体間では、 $p > o > m$ の順で勾配が大きくなっている傾向が見られ、これは融点と同じ順序である。しかしながら、モル比が大きくなるにつれ実験誤差も大きくなっているため、信頼性のある結論を得るには、さらなる検証が必要である。

5. 主な発表論文等

[学会発表] (計 1 2 件)

- ① 佐々木潮里、佐野正人、ゲル/固体界面における混合溶媒分布。(2) 溶媒凝集エネルギー、日本化学会第 9 7 春季年会、横浜、3 月 1 6 日、2 0 1 7 年。
- ② 菅野雄太、本間司馬、津志田省吾、佐野正人、ゲル/固体界面における混合溶媒分布。(1) 濡れ性、日本化学会第 9 7 春季年会、横浜、3 月 1 6 日、2 0 1 7 年。
- ③ 本間司馬、木村幸夫、津志田省吾、菅野雄太、佐野正人、固体表面近傍における 2 成分混合溶媒ゲルの各溶媒分布の直接観察、第 6 5 回高分子学会年次大会、神戸、5 月 2 5 日、2 0 1 6 年。

- ④ Kazuma Honma, Kohei Matsuka, Masahito Sano, Non-uniform Distributions of Completely Miscible Liquids at Gel/Solid Interface as Probed by Confocal Raman Microscopy, The International Chemical Congress of Pacific Basin Societies 2015, Honolulu, USA, Dec. 19, 2015.
- ⑤ Kazuma Honma, Kohei Matsuka, Masahito Sano, Peculiar States of Liquid in Gel Macroscopically Spread near Solid Surfaces, Western Pacific Colloids 2015, Siem Reap, Cambodia, Nov. 17, 2015.
- ⑥ 本間司馬、佐野正人、固体表面近傍での混合溶媒ゲルの溶媒分布不均一性、第 6 4 回高分子討論会、仙台、9 月 1 6 日、2 0 1 5 年。
- ⑦ 本間司馬、松家昂平、佐野正人、固体/ゲル界面における液体の特異性、第 6 6 回コロイドおよび界面化学討論会、鹿児島、9 月 1 0 日、2 0 1 5 年。
- ⑧ 本間司馬、佐野正人、固体表面近傍における完全混合溶媒ゲルの各溶媒分布の直接観察、第 6 4 回高分子学会年次大会、札幌、5 月 2 9 日、2 0 1 5 年。
- ⑨ 本間司馬、佐野正人、混合溶媒ゲル/固体界面での溶媒分布の不均一性、日本化学会第 9 5 春季年会、船橋、3 月 2 9 日、2 0 1 5 年。
- ⑩ 佐野正人、平山晋也、松家昂平、ゲル/固体界面における溶媒の重要性、第 6 3 回高分子討論会、長崎、9 月 2 4 日、2 0 1 4 年。
- ⑪ Masahito Sano, Wetting Reversal at Gelation Transition as Probed by Confocal Raman Microscopy, The 8th International Conference on Materials Technologies and Modeling, Ariel University, Israel, July 28, 2014.
- ⑫ 松家昂平、佐野正人、共焦点ラマン顕微鏡による固体/ゲル界面のケミカルマッピング: 溶媒極性の影響、第 6 3 回高分子学会年次大会、名古屋、5 月 2 8 日、2 0 1 4 年。

[その他]

ホームページ等

<http://sanolab.yz.yamagata-u.ac.jp/>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

佐野 正人 (SANO, Masahito)

山形大学・大学院有機材料システム研究科・教授

研究者番号：4 0 3 4 4 8 1 6