

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

令和元年6月18日現在

機関番号：17102

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2016～2018

課題番号：16K14463

研究課題名(和文) 多角形粒子の幾何学効果を利用したピッカリングエマルションの形態制御

研究課題名(英文) Morphology control of Pickering emulsions by geometric effect of polygonal particles

研究代表者

岩下 靖孝 (Iwashita, Yasutaka)

九州大学・理学研究院・助教

研究者番号：50552494

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,800,000円

研究成果の概要(和文)：液体と液体あるいは気体の界面に付着できる微粒子は、液体と液体/気体の混合状態を強く安定化する。この混合状態はピッカリングエマルション(PE)と呼ばれ、自然界から工業材料に至るまで構造形成において重要な役割を果たしている。我々は正三-正六角形までの正多面体形状の板状微粒子に両親媒性を付与し、これらが液滴表面を最密的に被覆したPEを実現することに初めて成功した。このPEには粒子形状に依存した幾何学的特徴が強く反映され、特徴的な平面充填構造や正多面体構造が現れた。即ち、粒子形状がPEの自己組織化構造に及ぼす支配的な影響を解明し、PEのより深い理解と高度な制御への道を拓いた。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究は、微粒子により安定化された液体-液体(気体)混合状態(ピッカリングエマルション、PE)において、その構造が粒子形状の影響を大きく受けることを解明した。これは生体内などの自然界におけるPEによる構造形成の理解に貢献するものである。またこれは同時に、正確に粒子形状を制御することにより、従来の界面活性微粒子あるいは界面活性剤ではできなかった、PEの構造の高度な制御や新規な構造の形成が可能となることを示している。よって本研究の成果は、例えば医療用マイクロカプセルの開発や不均一材料の微細な混合状態の制御など、先端材料の開発にもつなげるものである。

研究成果の概要(英文)：The particles partially wetting a liquid-liquid (or gas) interface exhibit extremely large surface activity and thus stabilize the mixing state of the liquids / gas. This heterogeneous system is called Pickering emulsion (PE), playing significant roles in the structure formation in nature and industrial materials. We produced regular polygonal plate-like particles from the triangular to hexagonal ones with amphiphilicity, and succeeded in realizing PE where the liquid droplets were the particles were close-packed at their surface. The geometrical features of the particle shape strongly affect the PE, exhibiting characteristics planar packing and regular polyhedral structures. We have therefore elucidated that particle morphology can dominate over the self-organized structures in PEs, which contributes to the deeper understanding and advanced control of them.

研究分野：ソフトマター物理

キーワード：エマルション コロイド粒子 異方性粒子 ナノ・マイクロ科学

様式 C-19、F-19-1、Z-19、CK-19（共通）

### 1. 研究開始当初の背景

ピッカリングエマルジョン（以下 PE）では、メソスケールの微粒子であるコロイド粒子（粒径 10 nm- $\mu\text{m}$  オーダ）が界面活性剤として働く（図 1ab）。粒子が大きいためその効果は界面活性“分子”よりも極めて高く、液体材料の分散・混合状態（乳化）を制御する工業的に重要な手法である。また牛乳がタンパク質によって脂肪液滴が安定に分散した PE であるように、生物や食品内の構造形成にも重要な役割を果たしている。

PE 化では、高いエネルギーを持つ非相溶液相（水と油など）間の界面を、粒子の吸着により減少させる（図 1）。同時に構造の粗大化により界面の総面積を減少させ、その結果理想的には全ての液-液界面が粒子で密に充填された液-液混合状態が形成される。このとき、一般に面（2次元）の充填率や充填構造の対称性などは粒子形状に強く依存することが知られており、粒子形状は PE の液滴構造に大きく影響する。しかしこれまでの実験は、楕円や棒などの特定の形状を用いたものがほとんどであった。

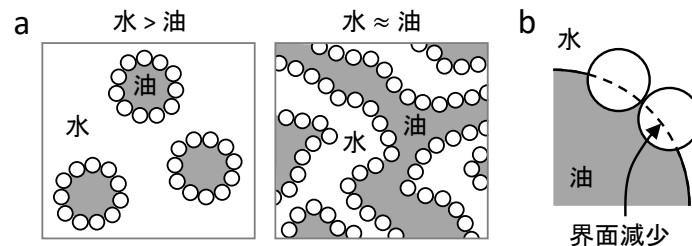


図 1

### 2. 研究の目的

そこで我々は強い親水面・疎水面からなる正多角形の微粒子を用いて実際に PE を形成し、液-液界面充填における幾何学的特異性の影響を解明することを目的として研究に取り組んできた：一種類の正多角形が液滴を被覆する場合、対称性が高いコンパクトな形態である正多面体が好まれると予想されるが、各正多角形が形成できる正多面体の種類はごく限られる。また界面での密充填の自由度も、粒子の辺の数が増えるにつれ大きく減少する。さらに複数の正多角形粒子の組み合わせにより、異なる多面体の形成や界面充填の自由度の変化が予想される。本研究では正三～六角形まで形状を系統的に変え、形成された構造を詳細に解析することで、上述の安定構造や界面充填への強い幾何学的制約が PE の構造や安定性に及ぼす影響を解明する。

### 3. 研究の方法

本研究の目的である「正多角形粒子の幾何学的特異性を反映した PE」を実現するためには、微粒子は (i) 厚みの小さな 2 次元的な形状、(ii) 単分散かつ正確な正多角形形状、(iii) 強い界面活性により界面に平行に吸着、の条件を満たす必要がある。そこで (i)(ii) を実現するため、フォトリソグラフィを用いた。SU-8 と呼ばれる光反応性の樹脂の薄膜をガラス基板上に作成し、粒子形状がデザインされたフォトマスクを用いて樹脂の一部を選択的に光重合させ、高精度な任意形状の微粒子を得た（e.g. 図 2a）。用いた形状は正三～六角形及び円形で、それらの一辺及び直径は 10  $\mu\text{m}$ 、厚さは 1.4  $\mu\text{m}$  程度である。次に粒子を両親媒性化した。SU-8 は疎水的であるため、片面に金を真空蒸着し、金面をイオン性チオールで修飾し高い親水性を付与した（図 2b）。比較のため、表面処理をせず全体が SU-8 表面である粒子も用いた。

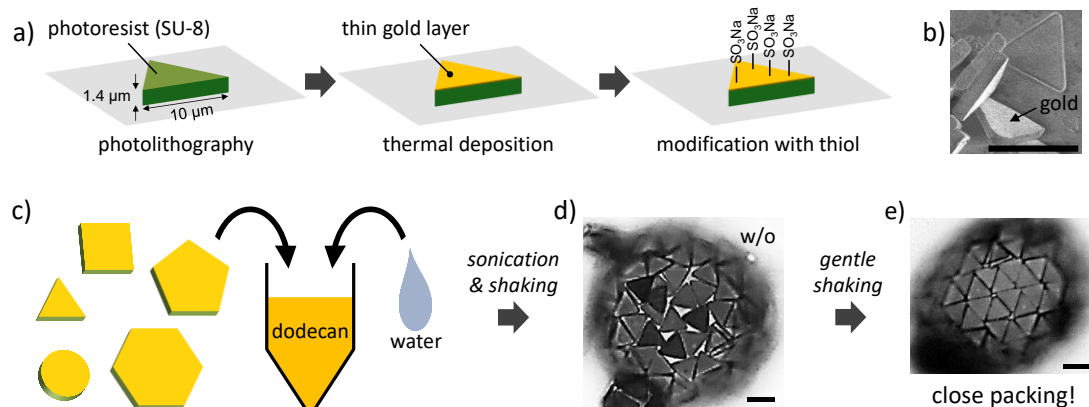


図 2 実験方法 [5. 雑誌論文 3]

この粒子を水（少数液相）、ドデカン（油、多数液相）と混合したところ、粒子は水-ドデカン界面に吸着し、水液滴の表面が粒子で被覆されたエマルション液滴が形成された（図 2cde）。形成した構造を光学顕微鏡観察し、液滴表面の粒子の充填構造や液滴サイズなどを調べた。

#### 4. 研究成果

(1) 両親媒性板状粒子-液体を超音波により微細に混合し構造形成させると、液滴表面がかなり密に被覆されたエマルション液滴が形成された（図 2d）。しかし粒子間には空隙が見られ、粒子の重なりも多く、粒子配置はあまり秩序だっていない。この状態で穏やかに 10 分程度攪拌し、液滴を壊さない程度の弱いアジテーションを加えたところ、液滴表面において非常に密な粒子の充填構造が形成された（図 2e）。

液滴直径が 100  $\mu\text{m}$  程度（ $\sim 10$  粒子）となる大きな液滴表面には、平面における最密充填構造が現れた（図 3a）。特に正三角形・正方形・正六角形状粒子は、隙間のない平面充填（テッセレーション）の特徴を強く示した。ここで正三角形・正方形は隙間を生じることなく列単位でずれることができるため、充填構造はそれぞれ 3 回、4 回対称性は持たない。他方、正五角形・円板は隙間のない平面充填構造を持たないが、いずれも最密充填構造の特徴を示している。円板は正六角形と同じく六方格子である。正五角形のもは、反強磁性的な向きの秩序を持つものである。また構造形成過程が不可逆的かつランダムであり、液滴表面に曲率も存在するため、粒子の充填構造に隙間や粒子の重なりといった欠陥も少し存在している。

次により小さな液滴の構造について述べる。界面の曲率と粒子数の離散性が增大するため、粒子の充填構造は不規則的となった。しかし正三-五角形状粒子系において、数粒子分程度の小さな構造体を調べると、その約 3 割が正四面体・立方体・正十二面体構造であることが分かった（図 3b）。これは水と粒子が微細に分散された状態からのランダムかつ不可逆な構造形成により生じたことを考えると非常に高い比率であり、これらの正多面体構造が選択的に形成されていることを示す。

この高い比率は、正多面体構造のエネルギーおよび動力学的な安定性で説明できる。これらの構造では液-液界面は粒子間のわずかな空隙を除いて存在せず、即ち各粒子形状で形成できる最小の閉殻構造である。構造形成過程において露出した液-液界面が残っているとさらに融合・粗大化するため、閉じた構造のみが生き残る。また粒子に被覆されていない球状水滴と比べると、正多面体状液滴内の水の表面積自体は増加している。しかし粒子の親水面、疎水面と水、ドデカンそれぞれとの接触角、水-ドデカン界面張力を用いて計算すると、正多面体液滴の方が被覆されていない同体積の球状液滴より低い界面エネルギーを持つことが分かった。すなわち、粒子の高い両親媒性が、正多面体状液滴をエネルギー的にも強く安

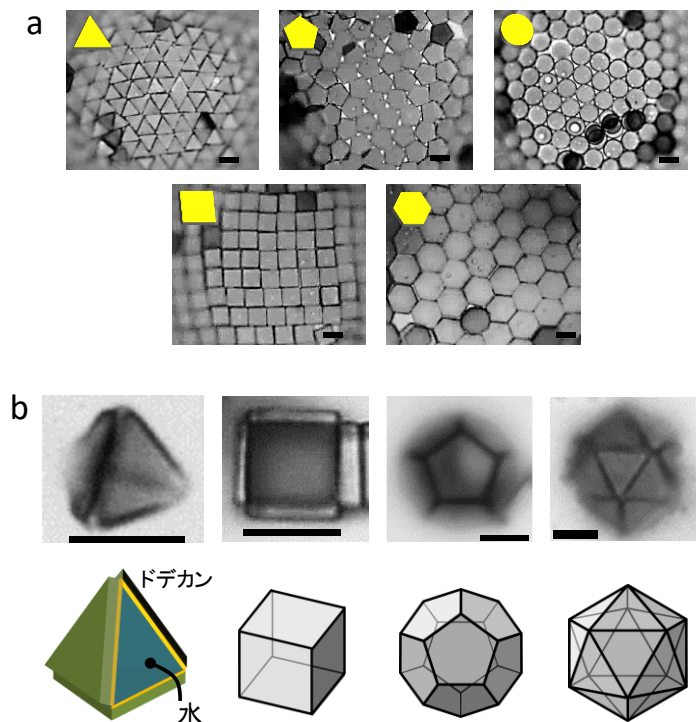


図 3 大液滴表面の密充填構造 (a) と正多面体構造 (b) [5. 雑誌論文 2, 3]

定化している。ただし正三角形状粒子系において、正二十面体構造は正四面体と比べごくわずかしか形成されなかったが、この理由は不明である。

また表面処理をしていない同一形状の粒子を用いて同様の実験を行ったところ、やはり粒子は水-ドデカン界面を高密度で被覆し、エマルション液滴を安定化することができた。しかし粒子の界面充填構造は乱れが多く非最密的であり、粒子同士の重なりが多かった。また正多面体構造はほとんど形成されなかった。すなわち、上述したような粒子形状が強く反映された特徴的な構造の形成において、両親媒性が重要な役割を果たしていることが分かった。

このように、我々は両親媒性という化学的な異方性と形状の異方性の2つを制御した微粒子を実現し、PEにおける自己組織化構造を高度に制御することに成功した。粒子の充填構造は粒子層の硬さなどの力学物性に大きく影響し、また空隙を通じた液滴内外の物質のやり取りなどの機能性も生み出す。さらに正多面体状液滴の形成は、粒子形状により液滴の形態をも制御できることを示している。よって本研究はPEを高度化・高機能化するものとして材料科学に大きく貢献するものであり、また自然界における自己組織化現象の理解を深化させるものでもある。

(2) 研究(1)では、誘電体であるSU-8の異形状粒子表面に金を蒸着し、金属-誘電体ハイブリッド粒子を作成し、両親媒性化した。他方、金属-誘電体ハイブリッド粒子は、電場印加下で自らエネルギーを消費して運動する自己駆動/自己推進性を示していることが知られている。これを本研究の両親媒性粒子に導入できれば、熱運動とは異なる特徴を持ち、遥かに大きな運動性を持つ界面活性粒子となる。すると、構造形成や乳化現象のダイナミクス、形成された液滴の輸送現象などが外部からのエネルギー注入に依存し、従来のものとは本質的に異なる特徴や機能性を持つ新規な界面活性剤となることが期待できる。そこで実際に異形状SU-8-金属ハイブリッド粒子を作成し、能動運動について調べた。SU-8への密着性に優れるクロムを蒸着した直方体状粒子に交流電場を加えたところ、電場強度の2乗に比例した速さで運動することが確認できた(図4)。このとき運動の様子は粒子によってばらつきがあり、直線的に運動するもの、弧を描くものなどが存在した。これらの原因は不明である。今後は様々な形状の粒子の運動の様子を調べ、能動両親媒性粒子によるエマルション化の研究へと発展させていきたい。

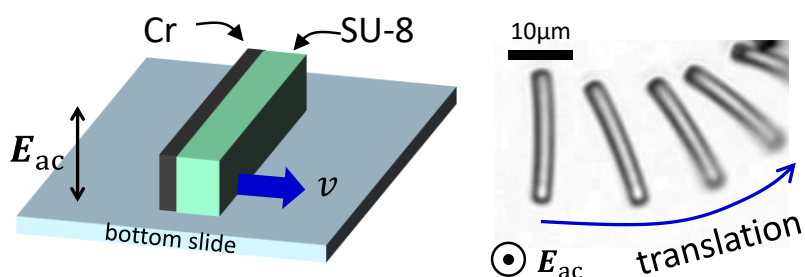


図4 直方体粒子の自己駆動運動の例。右図：8秒ごとの画像を重ねたもの。8.0 V/mm。

## 5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 3件)

- ① T. G. Noguchi, Y. Iwashita and Y. Kimura, "CONTROLLED ARMORING OF METAL SURFACES WITH METALLODIELECTRIC PATCHY PARTICLES", *The Journal of Chemical Physics*, accepted. (査読あり)
- ② 岩下靖孝、小池涼太郎、野口朋寛、木村康之、"両親媒性ヤヌス粒子によるエマルションの構造", 月刊ファインケミカル 2019年3月号, pp. 5-11 (2019) (査読あり)
- ③ R. Koike, Y. Iwashita and Y. Kimura, "Emulsion Droplets Stabilized by Close-Packed Janus Regular Polygonal Particles", *Langmuir* **34**, pp. 12394-12400 (2018). DOI: 10.1021/acs.langmuir.8b02323 (査読あり)

[学会発表] (計 6件)

- ① \*岩下 靖孝、江頭 奈津実、木村 康之 「交流電場下で自己駆動する異形状ヤヌス粒子の特異な挙動」日本物理学会 第74回年次大会、15aG216-8、九州大学、2019/3/15
- ② \*Y. Iwashita, N. Eto and Y. Kimura, "Unique motion of a highly asymmetrically-shaped self-propelled

particle”, Soft Matter Physics: from the perspective of the essential heterogeneity, Fukuoka, Japan, December 10-12, 2018 (poster).

- ③ \*野口 朋寛、岩下 靖孝、木村 康之 「金属—誘電体ハイブリッド粒子による金属表面の被覆」 第69回コロイドおよび界面化学討論会、P150、筑波大学、2018/9/20
- ④ \*岩下 靖孝、江頭 奈津実、木村 康之 「異形状粒子の Induced Charge Electrophoresis」 日本物理学会 2018年秋季大会、11pM201-10、同志社大学、2018/9/11
- ⑤ \*Y. Iwashita, and Y. Kimura, “Mechanism of orientational ordering of patchy particles depends on packing density”, Designer Soft Matter 2018, Singapore, June 6-8, 2018.
- ⑥ \*Y. Iwashita, R. Koike, T. G. Noguchi, and Y. Kimura, “Emulsions stabilized with dually anisotropic particles”, Designer Soft Matter 2018, Singapore, June 6-8, 2018.

## 6. 研究組織

・研究代表者

岩下 靖孝 (IWASHITA Yasutaka)

九州大学・大学院理学研究院・助教

研究者番号：50552494

※科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属されます。