

様式 C-19、F-19-1、Z-19（共通）

科学研究費助成事業 研究成果報告書



令和 5 年 6 月 9 日現在

機関番号：32503

研究種目：基盤研究(C)（一般）

研究期間：2020～2022

課題番号：20K05104

研究課題名（和文）光応答性ヤヌス粒子を用いたピッカリングエマルションの調製および内包物放出制御

研究課題名（英文）Preparation of Pickering emulsions using photo-responsive Janus particles

研究代表者

柴田 裕史 (Shibata, Hirobumi)

千葉工業大学・工学部・教授

研究者番号：90434034

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,400,000 円

研究成果の概要（和文）：本研究では、チタニアとシリカからなるヤヌス粒子の調製を行った。得られたヤヌス粒子は、暗所下ではチタニアの低い親水性表面とシリカの高い親水性表面からなる両親媒性粒子として、紫外光照射下ではチタニアの光誘起超親水化により親水性粒子として振る舞うことを明らかにした。また、このヤヌス粒子を用いることで、紫外光によるピッカリングエマルションの乳化－解乳を制御することに成功した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究では、紫外光照射により表面が両親媒性から親水性に変化するヤヌス粒子の調製を目的として検討を行った。これまでに、外部刺激により表面の性質を制御することが可能な無機酸化物のみからなるヤヌス粒子についての報告はないため、機能性粒子の設計の一つの指針になると考えられる。また、ピッカリングエマルションは解乳の起こらない安定なエマルションとして知られているが、このヤヌス粒子を用いてピッカリングエマルションを調製することで、紫外光による乳化－解乳の制御を可能にすることにも成功した。

研究成果の概要（英文）：In this study, Janus particles composed of titania and silica were prepared. The obtained Janus particles were found to behave as amphiphilic particles consisting of a low hydrophilic surface of titania and a high hydrophilic surface of silica in the dark and as hydrophilic particles under UV light irradiation due to photoinduced superhydrophilicity of titania. The Janus particles were also used to control the emulsification-demulsification of Pickering emulsions by UV light.

研究分野：界面化学

キーワード：ヤヌス粒子 ピッカリングエマルション チタニア 光誘起超親水化 解乳

※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、研究者個人に帰属します。

1. 研究開始当初の背景

ピッカリングエマルジョンとは、液／液または気／液界面に吸着した微粒子により安定化されたエマルジョンであり、医薬品、食品、化粧品および触媒として化成品分野への応用が期待されている。このとき、微粒子は洗剤などに含まれる界面活性剤と同様の挙動を示すこととなる。しかし、界面活性剤と大きく異なるのは、一度界面に吸着した微粒子は、その界面から脱着することではなく、得られるエマルジョンが長期にわたり安定なことである。安定なエマルジョンが形成してしまうため、内包物質の放出を伴うドラッグデリバリーシステム（DDS）のキャリアなどへの応用には不適切である。そのため、光などの外部刺激によりエマルジョンの形成および解乳化を能動的に制御できるシステムを構築することが望まれている。

一方、ヤヌス粒子とは、一つの粒子の表と裏で表面の組成や物性の異なる異方性粒子である。この表裏の異なる組成や物性に基づき、界面活性を示し、多様な自己組織化構造を形成するなど、様々な振る舞いを行うことが知られている。ここで、チタニアは、暗所下においては水に対して低い濡れ性を示すが、紫外光照射下において光誘起超親水性表面を形成することが知られている。これは、紫外光により低親水性と高親水性のスイッチングができることを意味する。つまり、チタニア／シリカ複合ヤヌス粒子は、暗所下ではシリカの親水性表面とチタニアの低親水性表面からなるヤヌス粒子としての性質を、紫外光照射下ではチタニアの超親水化に伴った親水性粒子としての性質を発現することが期待される。

2. 研究の目的

ヤヌス粒子は、一つの粒子の表と裏で表面の組成や物性の異なる異方性粒子であり、その組成の違いに基づいた様々な物性を付与することが可能であるが、調製方法には高度な技術と煩雑な過程が必要である。一方、ピッカリングエマルジョンとは、微粒子により液滴が安定に分散された系であり、医薬品、食品、化粧品などの分野で活躍することが期待されている。しかし、その分散安定性は非常に高く、液滴に内包されている物質の徐放などには適さず、乳化（分散）－解乳化（放出）を制御する系を構築するのは困難を極める。そこで本研究では、紫外光照射下でチタニアが光誘起超親水性表面を形成することに着目し、まず、紫外光照射下において濡れ性の制御が可能なシリカ／チタニア複合ヤヌス粒子の調製、および、簡便な調製方法を確立することを目的とした。また、チタニアが発現する光誘起超親水化による濡れ性の変化に基づいた、乳化－解乳化の制御が可能なピッカリングエマルジョンの調製についても検討を行うこととした。

3. 研究の方法

3. 1 球状シリカ粒子の調製

エタノール、アンモニア水およびイオン交換水を室温で攪拌した後、テトラエトキシシランを加えて室温で攪拌しすることでシリカ粒子分散溶液を得た。その後、得られたシリカ粒子分散溶液にエタノールを加え、超音波で洗浄し、遠心分離で上澄みの除去を行うことでシリカ粒子を得た。

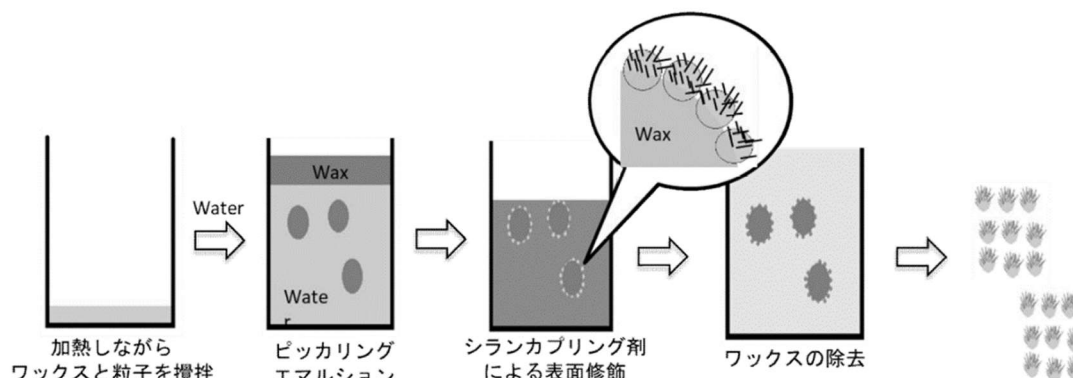


図1 球状シリカヤヌス粒子の調製方法の概略図

3. 2 球状シリカヤヌス粒子の調製

まず、シランカップリング剤で修飾された球状シリカヤヌス粒子の調製を行った（図1）。得られた球状シリカ粒子とパラフィンワックスを混合し、パラフィンワックスの融点以上で加熱しながら攪拌した。その後、イオン交換水を加え、さらに加熱して攪拌し、O/W（Oil in Water）ピッカリングエマルジョンを調製した。室温まで冷却後、吸引ろ過により固体の油滴を回収した。

この油滴を、シランカップリング剤を含むエタノール溶液に浸漬させ、シランカップリング剤によるシリカ粒子の表面修飾を行った。その後、エタノールで洗浄し、メシチレンを用いてワックスを溶解させることで球状シリカヤヌス粒子を得た。

3. 3 シリカ／チタニア複合ヤヌス粒子の調製

チタニア前駆体を含む水溶液にヤヌス粒子を加えて 90 °C で 2 時間、その後、75 °C で 24 時間加熱しながら攪拌した。得られた混合溶液を 500 °C で 1 時間焼成することで、シリカ／チタニア複合ヤヌス粒子を調製した。

4. 研究成果

4. 1 球状シリカ粒子の調製

3. 1 の方法で得られた試料の FT-IR スペクトルにおいて、シリカに起因するピークが観測された。また、SEM 像において、直径 0.5 μm 程度の球状粒子が形成している様子が観察された。以上の結果より、球状シリカ粒子が得られたことがわかった。

4. 2 球状シリカヤヌス粒子の調製

得られた球状シリカ粒子を用いて、パラフィンワックスとイオン交換水と混合することで、O/W ピッカリングエマルジョンの調製を行った。室温まで冷却することで得られた固相の油滴の SEM 像を図 2 に示す。SEM 像より、パラフィンワックス表面にシリカ粒子が固定化されていることがわかる。この結果より、シリカ粒子により安定化された O/W ピッカリングエマルジョンが得られたことがわかった。

シリカ粒子が表面に固定化された油滴を、シランカップリング剤を含む溶液に浸漬させることで表面修飾処理を行った。表面修飾処理を行ったシリカ粒子を、メシチレンとイオン交換水からなる二相分離溶液に加えたときの目視観察結果を図 3 に示す。表面修飾処理を行っていないシリカ粒子はイオン交換水に分散、沈殿しているのに対し、表面修飾処理を行った試料はイオン交換水とメシチレンの界面に存在している様子が観察された。この結果より、シリカ粒子の半面がシランカップリング剤により修飾されたヤヌス粒子の調製に成功していることがわかった。

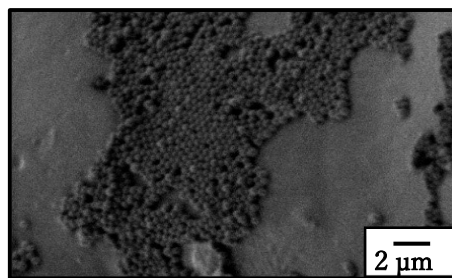


図 2 固相のパラフィンワックスの表面の SEM 像

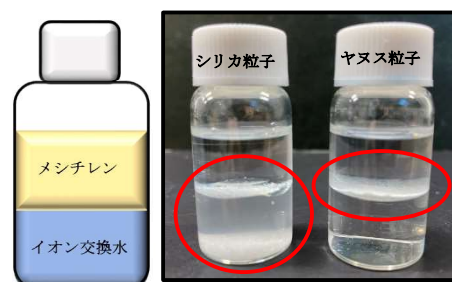


図 3 二相分離溶液中の球状シリカヤヌス粒子の目視観察結果

4. 3 シリカ／チタニア複合ヤヌス粒子の調製

得られた球状シリカヤヌス粒子をチタニア前駆体と反応させることでシリカ／チタニア複合ヤヌス粒子の調製を試みた。チタニア前駆体と反応させた試料の XRD パターンにおいて、チタニアのアナターゼ型に由来するピークが観測された。この結果より、シリカ／チタニア複合粒子が形成していることが示唆された。次にクロロホルムとイオン交換水からなる溶液を用いて、分散特性について検討を行った。図 4 に目視観察結果を示す。暗所下では、エマルジョンや粒子がイオン交換水とクロロホルムの界面に存在していることから、得られた試料はチタニアとシリカの表面を有するヤヌス粒子であることがわかった。一方、紫外光照射下では、得られた試料が水相に分散していることから、チタニアが紫外光照射により親水性表面を形成し、ヤヌス粒子が親水性粒子として振舞うことがわかった。以上の結果より、紫外光照射により粒子表面の濡れ性を制御できるシリカ／チタニア複合ヤヌス粒子の調製に成功していることが明らかとなった。

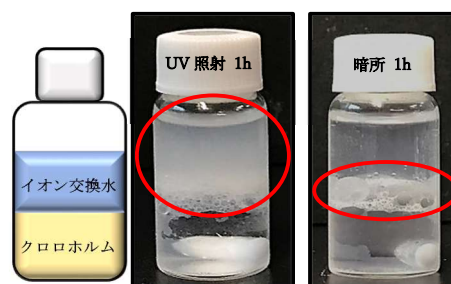


図 4 二相分離溶液中のシリカ／チタニア複合ヤヌス粒子の目視観察結果

最後に、この複合ヤヌス粒子を用いて、種々の有機溶媒とイオン交換水とのピッカリングエマルジョンの調製を行った。その結果、暗所下ではピッカリングエマルジョンの形成が、紫外光照射下では解乳化が起こることが明らかとなった。以上の結果より、光照射によるピッカリングエマルジョンの乳化－解乳化に成功したことが明らかとなった。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計0件

〔学会発表〕 計2件（うち招待講演 0件／うち国際学会 0件）

1. 発表者名 加藤美奈・橋本和明・柴田裕史
2. 発表標題 チタニア/シリカヤヌス粒子の調製
3. 学会等名 日本油化学会第60回年会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 加藤美奈・橋本和明・柴田裕史
2. 発表標題 チタニア/シリカ複合粒子によるピッカリングエマルションの調製
3. 学会等名 2022年度 材料技術研究協会討論会
4. 発表年 2022年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

—

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
--	---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------