

科学研究費助成事業（学術研究助成基金助成金）研究成果報告書

平成25年 4月26日現在

機関番号：17102

研究種目：若手研究（B）

研究期間：2011～2012

課題番号：23740319

研究課題名（和文） 非熱的揺動力による新しいコロイドメゾ構造の創成

研究課題名（英文） Creation of novel colloidal mesostructures with a non-thermal fluctuation

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

研究成果の概要（和文）：

我々は親水・疎水半球を持つ微粒子（AJ粒子、粒径数 μm ）を水、油と混合し、その凝集構造形成について研究した。その結果、粒子は定性的にはセッケン分子と同様に振る舞い凝集構造を形成する一方、固体微粒子であるため凝集体の構造は凍結され、かつ凝集構造は粒子の異方的構造を強く反映することが分かった。また同様に金属-誘電体半球からなる微粒子を用いることで、金属微粒子を誘電体被覆することにも成功した。

研究成果の概要（英文）：

We study the aggregation of amphiphilic colloidal particles in the mixture with water and oil. The particle has hydrophilic and -phobic hemispheres and its diameter is a few micrometers. As the result, the aggregation is qualitatively similar to soap molecules, whereas the aggregate structure is frozen and clearly reflects the anisotropic structure of the particle because of the stiffness of the particle. In addition, we succeeded in covering metal particles with dielectric material by using colloidal particles with metal and dielectric hemispheres.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
交付決定額	3,600,000	1,080,000	4,680,000

研究分野：数物系科学

科研費の分科・細目：物理学、生物物理・化学物理

キーワード：ソフトマターの物理、コロイド、自己組織化

1. 研究開始当初の背景

粒径 $\sim 10\text{nm}$ ・ μm 程度のメソスケールの微粒子（コロイド）が液体に分散した系は、条件により自発的にメゾ構造を形成する。近年のコロイド化学の発展を受け、多様な異方的構造を持つコロイド粒子が作成されるようになり、これらの自己組織化を利用し様々なメゾ秩序構造を形成する研究への注目が高まっている。しかし「異方的コロイドの自己

組織化」の統一的な理解には程遠いのが現状である。その一つの、そして本質的な原因は、メソスケールに由来する非平衡性にある：コロイドのサイズでは粒子に働く力、あるいは相互作用がしばしば熱揺動力（熱エネルギー）を大きく上回る。そのため構造形成過程において構造は容易に局所安定状態にトラップされた非平衡なものとなる。特に異方的コロイドの場合、その異方的により平衡構造も複雑かつ多様となるため、平衡状態への到達は

より困難となる。

2. 研究の目的

そこで我々は異方的コロイド系に対し、強い非熱的揺動として超音波を印加することを考えた。これにより局所安定状態を乗り越え、異方的である分子などが凝縮系で形成するような多様な構造が形成されるものと予想される。今回は、実際に多様な「平衡」秩序構造を形成すること、及びその構造形成機構を解明することを目的とした。実験系としては、最も単純な異方性コロイドの一つである「両親媒性ヤヌス粒子(以下 AJ 粒子)」が極性-非極性液体混合系に分散したものをを用いる。この AJ 粒子は、微小球が親水性と疎水性表面の 2 つを持つもので、「メソスケールの巨大セッケン(界面活性剤)分子」といえる。よって分子の界面活性剤系と同様に、水-油などの極性-非極性液体中において球状・柱状などの凝集構造(ミセル)、及びそれらがメソ構造化した「リオトロピック液晶秩序」等を平衡構造として形成すると予想される。

3. 研究の方法

実験 (i) AJ 粒子の凝集構造

ガラス基板上に粒径数 μm のシリカ粒子の単層を形成し、そこに金属(主に金)を蒸着することで、半球面が金属コートされたヤヌス粒子を作成した。この金属面をオクタデカンチオールにより疎水化し、疎水的な金属面と親水的なシリカ面を持つ AJ 粒子を作成した。

このように作成した粒子を、水-油(ドデカン)混合系に添加し、超音波印加により各成分を均一に攪拌する。しばらく静置した後、形成された凝集構造を光学顕微鏡観察した。

実験(ii) 金属-非金属ヤヌス粒子による金属粒子の”エマルション化”

液体中の金属粒子は強いファンデルワールス力により凝集しやすいことが知られている。これは誘電率の差が起源となっており、油の中に水が分散しないことと同様に、金属粒子が高極性相となっている。そこで金属-非金属面を持つヤヌス粒子を用いれば、その

金属面が金属微粒子の表面に吸着すると予想される。これは油中の水滴のように、金属粒子が”エマルション化”されたものとみなせ、実験(i)と同様に高極性相(金属)を分散安定化できるのではないかと考えた。

この実験では、基板を傾けて蒸着することにより、小さな金面を持つヤヌス粒子を作成した (Glancing Angle Deposition 法)。更にスルホン酸基を持つチオールで修飾することにより、静電斥力によって分散安定化されたヤヌス粒子も作成した。

これらの粒子と金微粒子を水及び水-エタノール混合系に分散させ、(i)と同様の実験を行った。

4. 研究成果

実験(i) : 水の比率を 0 から少しずつ増加させたところ、凝集構造に劇的な変化が見られた。水添加前は、粒子の等方的な弱い凝集が見られるのみであった。しかし水の添加に伴い、シリカ面を内側にした小さな凝集体(粒子数個程度)が形成された。水の増加に伴い、凝集体は棒状に成長した(図 1(a))。これらは親水半球間を濡らした水により、強い毛管力が引力として働いたためと考えられ、粒子のヤヌス構造の対称性を強く反映している。更に水を加えると、球状エマルションへと構造が劇的に変化した(図 1(b))。このエ

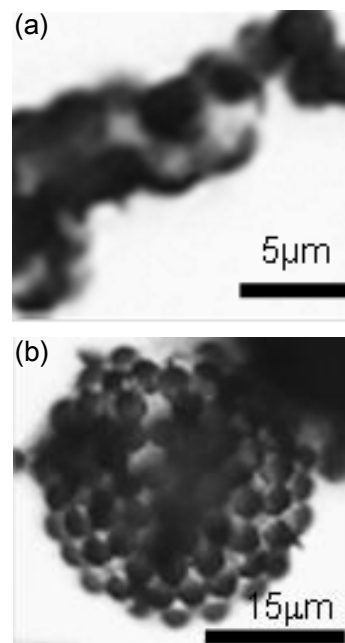


図 1 : AJ 粒子の凝集体の例

マルション径の水添加量依存性を測定したところ、我々が構築した「粒子が全て液-液界面に吸着するとしたモデル」と定量的によく一致することが分かった。このことから、我々の粒子は界面吸着の観点から理想的な界面活性剤挙動を示すことが分かった。

以上のように、実際に作成した粒子を用い、①ヤヌス構造とクラスター形状の関係、及び②界面活性剤としてのエマルション形成モデルの詳細を解明することができた。このような一粒子レベルの詳細な解明は本研究が初めてである。本研究成果は、異方的な短距離相互作用によるメソ構造形成機構の一端を解明したものであり、また固体界面活性剤としての応用にも資する。

実験(ii)：表面処理のない場合、水及び水-エタノール混合系の両方において、ヤヌス粒子の金面が金粒子に吸着し、被覆構造(“エマルシオンの構造”)を形成した(図2)。この時、水-エタノール混合系の方が粒子の吸着が早かった。これは水に比べ溶媒の誘電率が小さいため、ファンデルワールス力が強く働いたためと考えられる。しかしヤヌス粒子同士も容易に凝集してしまうため、被覆率を向上させることは困難であった。

そこでスルホン酸基修飾ヤヌス粒子を用いたところ、水-エタノール混合系(50体積%)

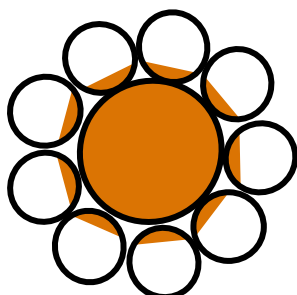
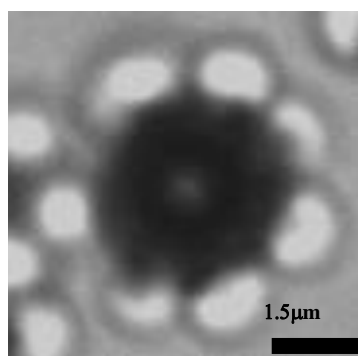


図2：ヤヌス粒子による金粒子の2次元被覆構造

において、金粒子-ヤヌス粒子のみの選択的吸着を実現できた。この時、ヤヌス粒子の金面間には十分に強い静電斥力が働く一方、電荷のない金粒子との間には引力が働いているものと考えられる。

このような固体誘電体による金属微粒子の被覆構造は、固体界面活性粒子であるヤヌス粒子特有の構造であり、新規なメソ複合構造形成手法としても意義がある。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[学会発表] (計 16 件)

1. 野口 朋寛 (岩下 靖孝)「金属-非金属ヤヌス粒子による金属粒子の被覆と分散安定化」日本物理学会 第68回年次大会、2013/3/27、広島大学
2. 岩下 靖孝「ヤヌス粒子の2次元パターン形成」日本物理学会 第68回年次大会、2013/3/27、広島大学
3. 岩下 靖孝「ヤヌス粒子の2次元分散系における凝集構造」第2回ソフトマター研究会、2012/9/25、九州大学
4. 岩下 靖孝「金属-非金属面からなるヤヌス粒子の分散系における凝集構造形成」日本物理学会 2012年秋季大会、2012/9/20、横浜国立大学
5. 野口 朋寛 (岩下 靖孝)「水-油-両親媒性ヤヌス粒子3成分系における凝集構造の変化」日本物理学会 2012年秋季大会、2012/9/20、横浜国立大学
6. 野口 朋寛 (岩下 靖孝) “Emulsion Formation of Amphiphilic Janus Particles in a Binary Liquid Mixture”, International Association of Colloid and Interface Scientists, Conference, 2012/5/15、仙台
7. 野口 朋寛 (岩下 靖孝) “Formation of Emulsion made of Amphiphilic Janus Particles in a Binary Liquid Mixture”, Phase Transition Dynamics in Soft Matter: Bridging Microscale and Mesoscale,

2012/2/21、京都

8. 岩下 靖孝 “Structure formation of Janus particles”, 8th Liquid Matter Conference, 2011/9/8, Wien (Austria)

6. 研究組織

(1) 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

(2) 研究分担者

()

研究者番号：

(3) 連携研究者

()

研究者番号：