

**科学研究費助成事業 研究成果報告書**

平成 29 年 6 月 20 日現在

機関番号：13601

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2014～2016

課題番号：26420699

研究課題名(和文) Determination and control of the forces at deformable interfaces and the effect of particle adsorption

研究課題名(英文) Determination and control of the forces at deformable interfaces and the effect of particle adsorption

研究代表者

マクナミー キャシー (McNamee, Cathy)

信州大学・学術研究院繊維学系・准教授

研究者番号：40504551

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,900,000円

研究成果の概要(和文)：本研究は、粒子で安定化されたエマルションのような、粒子が吸着した軟らかい界面の物理特性を制御する方法を確立することを目的とする。具体的には、粒子の物理的性質(大きさ、疎水性、電荷等)およびパッキング特性(パッキング密度、膜中での流動性)が気・水界面のような軟らかい界面の特性を決定づけるうえでどのような役割を果たすのかを見出す。気・水溶液界面における単層粒子膜の堅さは、粒子サイズ、疎水性、パッキング密度に加えて、粒子を物理的に結合させる添加剤を加えることにより制御できることが明らかになった。本研究で得られる結果は、生物学的応用およびナノテクノロジー分野における応用に役立つと期待される。

研究成果の概要(英文)：In this study, we aimed to determine ways to control the physical properties of particles adsorbed at deformable interfaces, i.e. systems comparable to emulsions stabilized by particles. In particular, we investigated how the physical properties of the particles (size, hydrophobicity and charge) and the packing of the particles (packing density and mobility in the film) at a deformable interface such as an air/water interface affect the physical properties of the interface. We determined that the physical properties of the interface could be changed and controlled via the size and hydrophobicity of the particles, the particle packing density, and by the addition of another material (e.g., polymer or cross-linker) to the interface. We envision that the results obtained from our study will help improve the particle stabilized emulsions used in biotechnological and nano-technological applications.

研究分野：コロイド・界面化学

キーワード：気・水界面でのフォース測定

## 1. 研究開始当初の背景

液体中に分散した液滴や気泡を粒子の吸着により安定化させることは極めて重要であり、薬物輸送システム(DDS)での利用が期待される長時間安定に循環するとともにガン部位にのみ集積するキャリア、疫病のリスクを軽減するスマート食品、およびナノテクノロジーの分野で用いられる新規ナノコンポジット材料等の開発に重要な役割を果たす[1]。安定化を実現するためには、気体や液体の界面に吸着した粒子数、大きさ、粒子種、およびパッキング密度に関する情報を正確に得ることが極めて重要となる[2]。このことは、粒子数・粒子種に加えて周辺環境がエマルションのような軟らかい界面に及ぼす影響を正確に把握・制御することによってのみ達成することができる。そのためには、軟らかい界面への粒子の吸着メカニズムおよび相互作用力のみならず、粒子が吸着した界面の物理的特性に及ぼす要因および操作揚力に関する深遠な理解が必要となる。

界面への粒子の吸着、吸着粒子のパッキング密度、および粒子吸着界面の物理的特性は、粒子-界面間相互作用や界面内での粒子間相互作用等の系中分子間力に依存して変化する。これらの系中分子間力は、粒子種、大きさ、パッキング密度、および界面の種類や軟らかさに依存することが知られている。粒子が吸着した軟らかい界面の特性を制御するためには、系中に働く分子間力を理解するとともに制御することが必要となる。

バルク液相中の粒子が硬い表面に吸着するときに働く相互作用力、および吸着表面の特性はこれまでに研究されている[3]。しかし、液・液や気・液界面のような軟らかい界面に吸着した粒子に働く相互作用力は硬い表面の場合とは異なると考えられる。なぜならば、界面の柔らかさが誘起する界面のむらや振動が相互作用力を生み出すからである。更に、粒子が示す静電力およびファンデルワールス力は気相中および液相中では異なる。そのような軟らかい界面の特性を理解するために必要となる相互作用力に関する知見は、原子間力顕微鏡(AFM)や表面力測定装置といった古典的なフォース測定装置では得ることができない。McNameeらは、Monolayer Particle Interaction Apparatus (MPIA, 図1)と呼ばれる装置を開発するとともに、軟らかい界面と液相中の粒子間に働く相互作用力を測定することに成功している[4]。MPIAを用いることにより、バルク液相中の粒子が軟らかい界面に吸着するときに働く相互作用力および系の物理的特性を測定することが可能である。

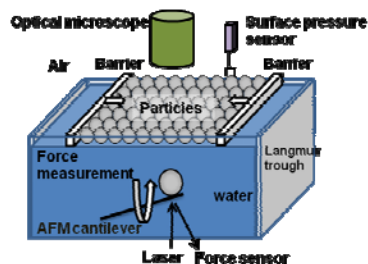


図1: Monolayer Particle Interaction Apparatus (MPIA)の概略図。

## 2. 研究の目的

本研究は、粒子で安定化されたエマルションのような、粒子が吸着した軟らかい界面の物理特性を制御する方法を確立することを目的とする。具体的には、粒子の物理的性質(大きさ、疎水性、電荷等)およびパッキング特性(パッキング密度、膜中での流動性)が気・水界面のような軟らかい界面の特性を決定づけるうえでどのような役割を果たすのかを見出す。本研究で得られる結果は、生物学的応用およびナノテクノロジー分野における応用に役立つと期待される。

## 3. 研究の方法

粒子で安定化されたエマルションのモデルとして、気・水界面での粒子の膜を利用した(図2)。気・水界面における粒子膜の表面圧-専有面積等温線はラングミュアトラフを用いて測定した。バルク液相中の粒子と気・水界面の粒子膜の間に働く相互作用力は、MPIAを用いて測定した。具体的には、所定の表面圧(パッキング密度)まで粒子膜を圧縮した後に相互作用力の測定を行った。気・水界面における粒子膜の堅さや粒子膜を構成する粒子間に働く相互作用力に関する情報は相互作用力-距離曲線を解析することにより得た。粒子種が及ぼす影響に関しては、電荷、疎水性および大きさの異なる粒子を用いて評価した。膜中粒子の界面内での移動度が及ぼす影響は、気-水界面の粒子膜に高分子を添加・膜の流動度を制御することにより評価した。

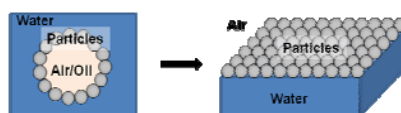


図2. 粒子で安定化されたエマルションのモデルとしての気・水界面の粒子膜の模式図。

#### 4. 研究成果

##### (1) 粒子の電荷・疎水性の影響

バルク液相から柔らかい界面への粒子吸着を引き起こす相互作用力とそのメカニズムの解明を試みた。具体的には、まず始めに、液相中にある粒子と気・液界面に存在する粒子間に働く相互作用を解明し、続いて、気・液界面での粒子密度が、液相からの粒子吸着に及ぼす影響を明らかにするとともに、系全体の物理的特性を解明することを試みた。実験では、気・水界面における粒子ラングミュア膜における相互作用におよぼす、粒子の電荷、疎水性、および粒子パッキング密度の影響を評価した。

poly[2-(dimethylamino)ethylmethacrylate](PDMA-PS) あるいは poly[2-(diethylamino)ethylmethacrylate](PDEA-PS) 鎖で表面修飾されたポリスチレン粒子を用いてラングミュア膜を作製した。The PDEA-PS particles were more hydrophobic than the PDMA-PS particles, due to the alkyl chain of PDEA being longer than that of PDMA. 水相中にある AFM のカンチレバーに取り付けられた正に帯電した親水性粒子および粒子膜の間に働く力を測定した。相互作用-距離曲線は粒子膜の表面圧、および水相の pH の関数として測定した。水相の pH を 2.5 から 9 へと増加させることにより粒子の電荷を減少させた。強く正に帯電した親水性粒子は水相表面に強く吸着せず、不完全な粒子膜が形成されるだけであった。一方、帯電していない疎水性の粒子は非常に強く水相表面に吸着し、安定な粒子膜を形成した。粒子の疎水性の増加により、粒子間の疎水性相互作用はより強くなるため、粒子膜の堅さはさらに増加する (図 3)。一方、粒子密度の増加は、気-水界面における表面張力の低下をもたらした。結果として粒子膜の堅さの減少をもたらした。

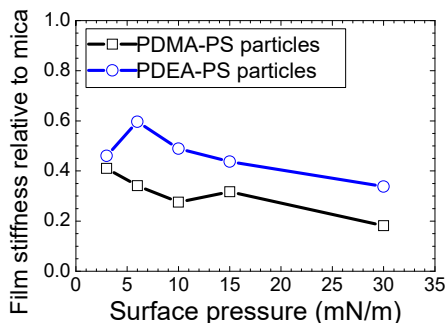


図 3. 疎水性高分子粒子膜における膜堅さの増加

##### (2) 粒子の大きさの影響

粒子が吸着した柔らかい界面に物理的特性に影響をおよぼす相互作用力および要因を解明する。特に粒子サイズ効果に焦点を絞り研究を遂行する。粒子が吸着した柔らかい界面に物理的特性に影響をおよぼす相互作用力および要因を解明する。

気・pH 5.8 水溶液界面を用いた場合、親水性の  $\text{TiO}_2$  粒子のラングミュア膜は形成されないが、気・pH 2 水溶液界面では親水性の  $\text{TiO}_2$  粒子であってもラングミュア膜を作製できることが判明した。安定な粒子膜の形成は、直径が 75 nm、300 nm、3  $\mu\text{m}$ 、10  $\mu\text{m}$  の  $\text{TiO}_2$  粒子で観測された。そこで、エマルションで安定化されたマイクロ粒子が衝突する効果を検討するために、気・pH 2 水溶液界面における  $\text{TiO}_2$  粒子のラングミュア膜と液相中のカンチレバーに装着した  $\text{TiO}_2$  粒子 (プローブ) 系をモデル系として検討した。実験では、直径が 75 nm、300 nm、3  $\mu\text{m}$ 、10  $\mu\text{m}$  の  $\text{TiO}_2$  粒子を用い、界面の物理的特性に及ぼす大きさの影響を評価した。表面圧-面積等温線は MPIA を用いて測定した。同時に、衝突粒子として働く液相中の  $\text{TiO}_2$  粒子 (直径 3  $\mu\text{m}$ ) を用いて、様々な表面圧時の粒子膜との間に働く力を測定した。

粒子膜とプローブ間の付着力は表面圧の増加に伴い減少した。pH 2 水溶液中では  $\text{TiO}_2$  粒子が正に静電していることを考えると、この結果は水溶液表面をカバーする粒子の割合の増加は電荷密度の増加につながり、結果として反発力を増加させたためと説明できる。直径が 3  $\mu\text{m}$  よりも小さな粒子に対しては、粒子膜の堅さは表面圧の増加に伴い減少する傾向を示した。このことは表面圧の増加に伴う界面張力の現象により合理的に説明される。しかし、直径 10  $\mu\text{m}$  の粒子については、表面圧の増加に伴い堅さも増加した。図 4 に示すように、気・pH 2 水溶液界面における  $\text{TiO}_2$  粒子膜の堅さは、粒子サイズの増加に伴って大きくなることがわかった。この結果は、気-水界面に密に充填された大きい粒子間に働く強い毛管力により説明される。

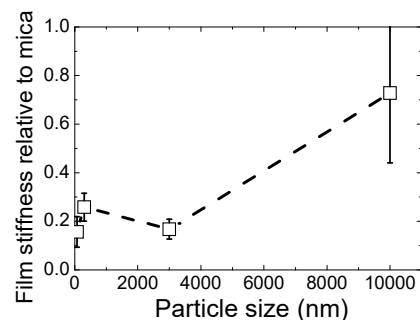


図 4. 気・pH 2 水溶液界面における  $\text{TiO}_2$  粒子膜の堅さの粒子サイズ依存性

### (3) 粒子の膜内での移動性が及ぼす影響

気・水溶液界面に存在する、お互い物理的に固定されていない単層粒子膜の堅さは、粒子の大きさや疎水性が増加するとともに増加させることができる。しかしながら、気・水溶液界面における単層粒子膜の堅さは、水相から粒子が衝突すると低下する。この低下は、単粒子膜中を形成する粒子は、(水相から)粒子が衝突すると横方向に移動することにより誘起される。本研究では、以下の状況下であれば、粒子が衝突したとしても気-水溶液界面における単層粒子膜の堅さは高い状態で保たれることを見いだした。気・水界面の高分子粒子膜への高分子の添加は、膜の堅さを増加させる。膜の堅さは、添加高分子/高分子粒子の比によりコントロールすることができる(図5)。高分子粒子膜への架橋剤の添加も膜の堅さを増加させることもわかった。すなわち、① 気・水界面における高分子粒子膜に高分子が添加されたとき、あるいは② 気・水界面における高分子粒子膜中の粒子と架橋剤を用いて架橋したときである。粒子膜の堅さは添加高分子量、および高分子粒子間の架橋の程度により制御できることも見いだした。

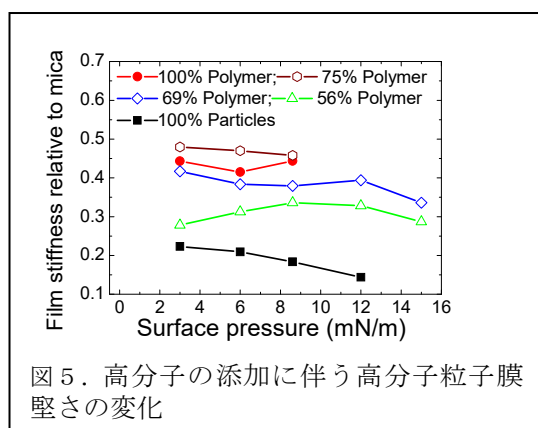


図5. 高分子の添加に伴う高分子粒子膜堅さの変化

### (4) 結論

気・水溶液界面における単層粒子膜の堅さは、粒子サイズ、疎水性、パッキング密度に加えて、粒子を物理的に結合させる添加剤を加えることにより制御できることが明らかになった。

### <引用文献>

- [1] Moghimi, S.M et al. *Pharmacol. Rev.*, **2001**, 53, 283; Yang, H.H. et al. *Anal. Chem.*, **2004**, 76, 1316; Chen, L.Y. et al. *Trends Food Sci. Technol.*, **2006**, 17, 272; Meneghetti, P. et al. *Thermochim. Acta*, **2006**, 442, 74.
  - [2] Huang, W. et al., *Prog. Chem.*, **2007**, 19, 214.
  - [3] Kurihara, K. *Adv. Colloid Interface Sci.*, **2010**, 158, 130; Ally, J. et al. *Langmuir*, **2012**, 28, 11042.
  - [4] McNamee, C.E. et al. *Soft Matter*, **2011**, 7, 10182; McNamee, C.E. et al. *Colloid Surf. A-Physicochem. Eng. Asp.*, **2011**, 383, 32; McNamee, C.E. et al. *Langmuir*, **2010**, 26, 14574.
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)
- [雑誌論文] (計 4件)
1. McNamee, C.E., Fujii, S., Yusa S., Kappl, M., The physical properties of mixed Langmuir monolayers of polystyrene particles with poly(2-hydroxyethyl methacrylate) hairs and a poly(2-hydroxyethyl methacrylate) polymer at an air/water interface, *Soft Matter*, 査読有、**2017**, 13, pp. 1583-1593.
  2. McNamee, C.E., Kappl, M., Forces and physical properties of Langmuir monolayers of TiO<sub>2</sub> particles at air/water interfaces after collisions by a particle in the water, *RSC Advances*, 査読有、**2016**, 6, pp. 54440-54448.
  3. Iwafuji, Y., McNamee, C.E., Formation of Langmuir Monolayers of Titanium Dioxide Nanoparticles at Air/Aqueous Interfaces by the Addition of Ions to the Subphase: Effect of Ion Concentration and Type, *J. Phys. Chem. B.*, 査読有、**2015**, 119, pp. 12308-12317.
  4. McNamee, C.E., Syuji Fujii, Shin-ichi Yusa, Yuka Azakami, Hans-Juergen Butt, Michael Kappl, The forces and physical properties of polymer particulate monolayers at air/aqueous interfaces, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 査読有、**2015**, 470, pp. 322-332.
- [学会発表] (計 12 件)
- : 発表者
1. 2017/01/29-2017/02/02 The 8<sup>th</sup> Biennial Australian Colloid and Interface Symposium, オパール コープ リゾート、コフスハーバー、オーストラリア。  
口頭発表: “Change in the Physical Properties of Langmuir Monolayers of Polymer Particles at Air/Water Interfaces via Cross-linking”  
○マクナミー キャシー(信州大学)、阿座上 結花(信州大学)
  2. 2016/12/11-2017/12/15 The Pacific Rim Symposium on Surfaces, Coatings and Interfaces (PacSurf 2016), ハプナ ビーチ

- プリンス ホテル、ハワイ島、アメリカ。  
口頭発表: “Ways to Increase the Strength of Langmuir Monolayers of Particles at Air/Aqueous Interfaces”  
○マクナミー キャシー(信州大学)、藤井秀司(大阪工業大学)、遊佐 真一(兵庫県立大学)、カプル ミチャエル(マックスプランク研究所、ドイツ)。
3. 2016/9/22-2016/9/24 第 67 回コロイドおよび界面化学討論会, 北海道教育大学旭川校、旭川市、日本。  
口頭発表: 「気/水界面の高分子粒子ラングミュア膜の架橋による物性変化」  
阿座上 結花(信州大学)、○マクナミー キャシー(信州大学)
  4. 2016/07/25-2016/07/29 LB2016 16<sup>th</sup> International Conference on Organized Molecular Films, ヘルシンキ大学、ヘルシンキ市、フィンランド。  
口頭発表: “Properties of a Langmuir monolayer of polymer particles at an air/aqueous interface after the collision by an external particle”  
○マクナミー キャシー(信州大学)、ブット ハンス(マックスプランク研究所、ドイツ)、カプル ミチャエル(マックスプランク研究所、ドイツ)。
  5. 2016/05/08-2016/05/11 Advanced Materials ... Scientific & Engineering Challenges, メルボルン大学、メルボルン市、オーストラリア。  
招待講演: Properties of Langmuir monolayers of polymer particles at air/aqueous interfaces  
マクナミー キャシー(信州大学)
  6. 2016/01/25 3<sup>rd</sup> International Mini-Symposium on Surface Forces, 東北大学、仙台、日本。  
招待講演: “Forces of Langmuir monolayers of particles at air/liquid interfaces”  
○マクナミー キャシー(信州大学)
  7. 2015/11/24-2015/11/27 ACCIS 2015: 6<sup>th</sup> Asian Conference on Colloid and Interface Science, アルカス Sasebo、佐世保市、日本  
口頭発表: “Influence of the charge, hydrophobicity and packing density of particles at air/aqueous interfaces on the interfacial forces and the physical properties of the interface”.  
○マクナミー キャシー(信州大学)、カプル ミチャエル(マックスプランク研究所、ドイツ)、藤井 秀司(大阪工業大学)、遊佐 真一(兵庫県立大学)、ブット ハンス(マックスプランク研究所、ドイツ)。
  8. 2015/05/24-2015/05/29 IACIS 2015: 15<sup>th</sup> Conference of the International Association of Colloid and Interface Scientists, Rheingoldhalle、マインツ市、ドイツ。  
口頭発表: “Effect of adding polymer to a particulate Langmuir monolayer at an air/water interface on the physical properties of the interface”  
○マクナミー キャシー(信州大学)、藤井秀司(大阪工業大学)、遊佐 真一(兵庫県立大学)、ブット ハンス(マックスプランク研究所、ドイツ)、カプル ミチャエル (マックスプランク研究所、ドイツ)。
  9. 2015/02/01-2015/02/05 ACIS 2015: Australian Colloid and Interface Symposium 2015. Grand Chancellor ホテル、ホバート市、オーストラリア。  
口頭発表: “Determination of the Physical Properties of a Particulate Langmuir Monolayer at an Air/Water Interface upon Collision with an External Particle”  
○マクナミー キャシー(信州大学)、ブット ハンス(マックスプランク研究所、ドイツ)、カプル ミチャエル(マックスプランク研究所、ドイツ)。
  10. 2014/09/17-2014/09/19 The 20<sup>th</sup> Ostwald-Colloquium  
“Particles @ Interfaces”、マックスプランク研究所、マインツ市、ドイツ。  
口頭発表: “Influence of the charge, hydrophobicity and packing density of particles at an air-water interface on the interfacial forces and the physical properties of the interface”  
○マクナミー キャシー(信州大学)、カプル ミチャエル(マックスプランク研究所、ドイツ)、藤井秀司 (大阪工業大学)、遊佐 真一(兵庫県立大学)、ブット ハンス(マックスプランク研究所、ドイツ)。
  11. 2014/9/10-2014/10/12 第 65 回コロイドおよび界面化学討論会, 東京理科大学神楽坂校舎、東京市、日本。  
口頭発表: 「外部粒子の衝突時における気-水界面の粒子ラングミュア膜の物性」  
○マクナミー キャシー(信州大学)、ブット ハンス(マックスプランク研究所、ドイツ)、カプル ミチャエル(マックスプランク研究所、ドイツ)
  12. 2014/05/12-2014/05/16 XV International Conference on Surface Forces、BEST WESTERN Country Resort Hotel、ヴェルビルキ市、ロシア。

口頭発表:“The effect of particle charge, hydrophobicity and packing density on the forces of particulate monolayers at air-water interfaces”

○マクナミー キャシー(信州大学)、カ  
ブル ミチャエル(マックスプランク研  
究所、ドイツ)、藤井秀司(大阪工業大  
学)、遊佐 真一(兵庫県立大学)、ブッ  
ト ハンス(マックスプランク研究所、  
ドイツ).

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

マクナミー キャシー  
(McNAMEE, Cathy )

信州大学・学術研究院 繊維学系・准教授

研究者番号：40504551