

研究種目： 基盤研究（C）
 研究期間： 2006-2008
 課題番号： 18540410
 研究課題名（和文） ピッカリング・エマルシヨンの制御理論

研究課題名（英文） Theory for controlling Pickering emulsions

研究代表者

好村 滋行（Shigeyuki Komura）
 首都大学東京・大学院理工学研究科・准教授
 研究者番号：90234715

研究成果の概要：

コロイド粒子や粉体粒子を用いて安定化されたエマルシヨンを「ピッカリング・エマルシヨン」という。本研究ではピッカリング・エマルシヨンの制御を目指して、その構造形成、相挙動、ダイナミクスなどを理論的に調べた。その結果、球状粒子の液液界面への吸着において、粒子の接触角は界面の曲率に依らないが、吸着エネルギーは曲率に依存することを示した。また、コロイド粒子の濡れ性が界面吸着のダイナミクスに及ぼす影響を調べた結果、粒子吸着のプロセスが拡散律速で支配されていることがわかった。

交付額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2006年度	700,000	0	700,000
2007年度	700,000	210,000	910,000
2008年度	500,000	150,000	650,000
年度			
年度			
総計	1,900,000	360,000	2,260,000

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： エマルシヨン、コロイド、吸着、曲率エネルギー、拡散律速

1. 研究開始当初の背景

二種類の液体を混合すると、一方の液体が他方の液体に分散したエマルシヨンが生成する。しかし、通常のエマルシヨンは熱力学的に不安定であるため、時間の経過とともに自発的にドロップレットが合一し、やがて巨視的に分離してしまう。しかし、二種の液体間の界面に粉体粒子やコロイド粒子が吸着すると、エマルシヨンが長時間にわたって安

定化される場合がある。このような現象は1907年にピッカリングによって発見されたため、粉体粒子によって安定化されたエマルシヨンのことをピッカリング・エマルシヨンと呼ぶ。研究開始当初までに疎水性シリカ、粘土鉱物、酸化鉄、カーボンブラック、ポリマーラテックスなど多くの粉体粒子がピッカリング・エマルシヨンを形成することが報告されていた。従来のマイクロエマルシヨンの研究では、一分子中に親水部と疎水部を兼

ね備えた、いわゆる界面活性剤分子や両親媒性高分子が重点的に研究されていた。しかし、基本的に表面が均一であるような粉体粒子も界面活性を示し、安定なエマルションを形成することは概念的にも興味深い。一方、ピッカリング・エマルションは当時すでに食品や化粧品などに多く用いられており、また新たな医薬品への応用研究も行われていた。将来的には、ピッカリング・エマルションの応用はますます発展することが期待されていた。

それにもかかわらず、ピッカリング・エマルションに関する理論的な研究は当初は皆無に等しかった。その主な原因は、粉体粒子が示す独特な吸着機構にある。通常の界面活性剤では親水部と疎水部の接合部が液液界面に強く拘束されている。一方、ピッカリング・エマルションにおける粒子の吸着は、粒子のそれぞれの液体に対する濡れ性によって支配されている。したがって、粒子の吸着位置はその形状だけでは決まらず、吸着エネルギーが最適化されるという条件から決まる。すなわち、粒子はその吸着位置を自己調整することが可能であり、この点が通常の界面活性剤と大きく異なる。この吸着位置という新たな自由度は界面の性質を著しく変化させるため、ピッカリング・エマルションは界面活性剤系とは異なる興味深い巨視的物性を示すことが予想された。また、ピッカリング・エマルションの場合、粒子の形状がその吸着挙動に大きく影響する。それまでに、球状粒子以外にも平板状粒子、棒状粒子などが使用されていた。また、粒子の表面特性を制御することによって、非一様な濡れ性をもつ粒子の吸着挙動も多くの分野で関心を集めつつあった。

2. 研究の目的

本研究の目的は、ピッカリング・エマルションの構造、相挙動、ダイナミクスを理論的に解明し、その応用を制御することである。まずピッカリング・エマルションの構造についてであるが、この系では球状のドロプレットのみならず、ネットワーク状態や造粒状態なども形成することが知られている。ところが、最も単純な構造である球状ドロプレットの場合でも、その形成のメカニズムはほとんど解明されていない。例えば球状ドロプレットの平均半径が何によって決まっているかを明らかにすることは、ピッカリング・エマルションの制御において最も初歩的かつ重要な研究課題である。次に、二つの液体と粒子の仕込み組成を決めたときに、系全体がどのような相挙動を示すかという系統的な研究は実用上、大変重要である。応用的には系全体

が均一な一相状態で存在するか、または二相以上に相分離してしまうかという点に関心が持たれる。さらに、ピッカリング・エマルションのダイナミクスやレオロジーについての研究は応用的に重要であるのみならず、非平衡ソフトマター物理学における中心的な課題を提供してくれる。したがって、これらの課題について理論的な予言をすることは、極めて先導的な意義があると考えられる。

ピッカリング・エマルションに関するそれまでの理論的な研究としては、一つの固体球状粒子が平坦な液体間界面に吸着する状況を扱った Levine らの研究(Colloids Surf., 38 (1989) 325)があった。この場合、球状粒子の平衡位置(接触角)は、三種類の界面張力を用いた古典的なヤングの式によって与えられることが示された。それに対して我々は、曲率を持った界面に球状粒子が吸着する場合を考察し、界面曲率の吸着に対する影響を調べることを目的とする。このような曲率効果は現実のエマルションにおいて非常に重要であるにもかかわらず、長い間見落とされていた。

一方、コロイド粒子はバルクと界面の両方に存在し、その間には吸着平衡が成り立っている。すなわち、粒子は界面に吸着することによって、吸着エネルギーは得するが、並進のエントロピーは損をする。我々は粒子の吸着エネルギーを厳密に計算することによって、コロイド粒子の吸着平衡の分布関数を求めることを目的とする。さらに、ヤヌスビーズのように一つのコロイド粒子の表面が二種類以上の濡れ性をもつ場合や、球状以外の形状をもつ粒子、表面がフラクタル構造をもつ粒子など、様々な粒子の吸着や吸着平衡について調べることも重要な課題である。

以上のようにピッカリング・エマルションの平衡状態について明らかにした上で、そのダイナミクスについても幾つかの問題を扱う予定である。まず、二種類の液体と粒子を混合した後、系全体がどのようにして平衡状態に到達するかという相分離ダイナミクスの問題を解明する。この場合には、粒子の分布関数の時間発展を考察する予定である。また、ピッカリング・エマルションにずり流動を加えた時の応答は全く研究されていない。我々は計算機シミュレーションの手法を用いて、ピッカリング・エマルションのレオロジー挙動を明らかにするつもりである。ずり流動以外にも、電場や磁場を加えた時の応答は応用上、重要な課題である。

3. 研究の方法

話を簡単にするために、まず一個の球状粒子が球状の曲率をもつ液液界面に吸着した

場合を考える。液体1・液体2間、液体1・粒子、液体2・粒子間の三種類の表面張力から、無次元の濡れ性パラメータを定義する。三種類の界面の面積をそれぞれ計算し、1・2間の界面が消失することによってエネルギーが低下すると考える。液液界面の曲率を一定に保ったまま、全吸着エネルギーを接触角について最小化して、平衡の接触角を求める。この結果を古典的なヤングの式と比較する。次に平衡の接触角を再び全吸着エネルギーに代入することによって、界面曲率に依存した吸着エネルギーが求まる。

球状粒子の吸着平衡の分布については、以下のように考察する。粒子は界面に吸着すると吸着エネルギーを得るが、並進のエントロピーを損する。一方、バルクに存在すると吸着エネルギーを損するが、並進のエントロピーを得る。この両者のバランスによって吸着の平衡が決まる。系全体を二つの液体のバルクと界面に分割し、それぞれの領域に分配される粒子の比を用いて自由エネルギーを書き下し、それを最小化するような分布関数を導出する。また、より一般的な状況として、バルク中の球状粒子間に相互作用が存在する場合を考察する。その相互作用は二種類のバルクの間で異なってもよいとする。さらに、相互作用が引力の場合、すなわちコロイド粒子が相分離を起こすような状況で吸着平衡がどのようになるか、という問題も扱う。特にコロイド粒子間に強い引力が存在して凝集が起こるような場合には、吸着との競合関係が起こるため、興味深い結果が得られると予想される。

球状粒子の半分ずつが異なる表面特性をもつヤヌスビーズの界面への吸着挙動についても考察する。単一のヤヌスビーズの平らな界面への吸着は、均一な球状粒子の場合と大きく異なることが知られている。複数の表面張力の間である関係が満たされるとき、界面の位置は塗り分けの境界と一致する。したがって、一般的にヤングの関係式は成り立たない。ところが、ヤヌスビーズが曲率をもった界面に吸着するような状況はこれまでに考えられていないので、上述と同様な方法で吸着挙動を解析する。ヤヌスビーズの場合には、粒子の吸着位置が液液界面によって固定されるため、通常の界面活性剤と似た吸着挙動を示す。

また粒子吸着のダイナミクスについては、以下のようなモデルを考える。二種類の液体間の水平な界面に、一方の液体中に含まれる球状コロイド粒子が拡散過程によって吸着すると考える。自由エネルギーを用いた定式化により、界面での粒子濃度とサブレイヤーでの粒子濃度に関する連立微分・積分方程式を導出する。そのうちの一つは古典的なワード・トルダイ方程式と呼ばれるものである。

他方の方程式は界面粒子濃度の時間発展を記述し、相対的な濡れ性パラメータが含まれる。我々は様々な濡れ性パラメータについて、これらの連立方程式を数値的に解くことによって、粒子吸着に要する特徴的時間を求める。特に長時間の振る舞いから、吸着粒子濃度や動的界面張力の漸近形を導き、時間に関するスケーリング則を導く。

4. 研究成果

最初に球状粒子の液液界面への吸着に関して得られた成果について述べる。ここでは特に界面の曲率効果について調べた。界面が曲率をもつ場合、体積エネルギーを考慮することが重要である。その結果、粒子の吸着位置は古典的なヤングの式で与えられ、曲率には依存しないものの、粒子の吸着エネルギーには曲率依存性があることがわかった。さらに、平坦な液液界面は不安定であることが示された。我々は得られた吸着エネルギーを用いて、二つの液体と界面における粒子の分配を計算した。その結果、粒子の分配は液滴の曲率の強く影響を受けることが示された。

我々は同様の解析を、球面の半分が親水的で、残りの半分が疎水的であるヤヌス粒子に対しても行った。ヤヌス粒子の場合には、液液界面が粒子表面の塗り分けの位置と一致する「アンカーリング」の状態がある条件で実現する。この場合には、粒子の吸着位置はヤングの式を満たさず、界面の曲率に依存することがわかった。さらに、均一な粒子とは異なり、平坦な界面が安定であることを示した。これらの結果を用いて、ヤヌス粒子が吸着した界面の曲率弾性定数と自発曲率を解析的に計算した。

また、粒子吸着のダイナミクスに関しては以下のような研究成果を得た。まず、粒子の吸着性が強いほど吸着は速く進行することがわかった。その際の特徴的な時間はワード・トルダイ方程式の漸近形から導かれるものと一致し、フラムキンの吸着等温式で決まる平衡状態における界面粒子濃度の2乗に比例することがわかった。この結果は、粒子吸着のプロセスが拡散律速で支配されていることを示している。また、長時間の解析により、界面粒子濃度の平衡値からの差と、動的な界面張力は、それぞれ時間の $-1/2$ 乗に依存して減少することも見出した。さらに、界面張力と界面粒子濃度を関係付ける状態方程式は、非平衡状態でも一般に成り立つことを数値的に確認した。

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 19 件)

- ① Y. Hirose, S. Komura, and T. Kato, "Adsorption Dynamics in Pickering Emulsions", Prog. Theor. Phys. 175, 81-92 (2008).
- ② Y. Suganuma, N. Urakami, R. Mawatari, S. Komura, K. Nakaya-Yaegashi, and M. Imai, "Lamellar to Micelle Transition of Nonionic Surfactant Assemblies Induced by Addition of Colloidal Particles", J. Chem. Phys. 129, 134903 (10pp), (2008).
- ③ S. C. Sharma, K. Tsuchiya, K. Sakai, H. Sakai, M. Abe, S. Komura, K. Sakamoto, and R. Miyahara, "Formation and Characterization of Microemulsions Containing Polymeric Silicone", Langmuir 24, 7658-7662 (2008).
- ④ N. Shimokawa, S. Komura, and D. Andelman, "The Phase Behavior of Mixed Lipid Membranes in Presence of the Rippled Phase", Eur. Phys. J. E 26, 197-204 (2008).
- ⑤ Y. Sakuma, M. Imai, M. Yanagisawa, and S. Komura, "Adhesion of Binary Giant Vesicles Containing Negative Spontaneous Curvature Lipids Induced by Phase Separation", Eur. Phys. J. E 25, 403-413 (2008).
- ⑥ S. Komura and N. Shimokawa, "Dynamical Brazovskii Effect", Soft Materilas 6, 85-95 (2008).
- ⑦ K. Yamada and S. Komura, "Dynamics of Order-Order Phase Separation", J. Phys.: Condens. Matter 20, 155107 (10pp) (2008).
- ⑧ C.-Y. D. Lu, P. Chen, Y. Ishii, S. Komura, and T. Kato, "Non-linear Rheology of Lamellar Liquid Crystals", Eur. Phys. J. E 25, 91-101 (2008).
- ⑨ Y. Nonomura and S. Komura, "Surface-Activity of Solid Particles with Extremely Rough Surfaces", J. Colloid Int. Sci. 317, 501-506 (2008).
- ⑩ S. Komura, "Mesoscale Structures in Microemulsions", J. Phys.: Condens. Matter 19, 463101 (30pp) (2007).

⑪ Y. Hirose, S. Komura and Y. Nonomura, "Adsorption of Janus Particles to Curved Interfaces", J. Chem. Phys. 127, 054707 (2007).

⑫ K. Miyazaki, Y. Kosaka, Y. Kawabata, S. Komura, T. Kato, "Shear-Induced Structural Transition in the Lamellar Phase of C16E7/D2O system: Time Evolution of Small-Angle Neutron Scattering at a Constant Shear Rate", J. App. Cryst. 40, s332-s334 (2007).

⑬ K Seki, S Komura and M Imai, "Concentration Fluctuations in Binary Fluid Membranes", J. Phys.: Condens. Matter 19, 072101 (8pp) (2007).

⑭ M. Yanagisawa, M. Imai, T. Masui, S. Komura, and T. Ohta, "Growth Dynamics of Domains in Ternary Fluid Vesicles", Biophys. J. 92, 115-125 (2007).

⑮ S. Mochizuki, S. Komura, and T. Kato, "Effects of Added Electrolytes on the Structure of Charged Polymeric Micelles", Soft Materials 3, 89-120 (2006).

⑯ S. Komura, N. Shimokawa, and D. Andelman, "Tension-Induced Morphological Transition in Mixed Lipid Bilayers", Langmuir 22, 6771-6774 (2006).

⑰ S. Komura, Y. Hirose, and Y. Nonomura, "Adsorption of Colloidal Particles to Curved Interfaces", J. Chem. Phys. 124, 241104 (2006).

⑱ Y. Nonomura, S. Komura, and K. Tsujii, "Adsorption of Microstructured Particles at Liquid-liquid Interfaces", J. Phys. Chem. B 110, 13124-13129 (2006).

⑲ S. Komura, N. Shimokawa, and T. Kato, "Unbinding and Preunbinding in Surfactant Solutions", J. Chem. Phys. 124, 034906 (2006).

[学会発表] (計 37 件)

① 廣瀬雄一、山田耕太郎、好村滋行、加藤直、「脂質二重膜における二種類の相分離の結合」, 日本物理学会 第 63 年次大会, 2009. 3, 東京

② 下川直文、好村滋行, 「棒状マイクロエマルションの凝縮転移」, 日本物理学会 第 6

3年次大会, 2009. 3, 東京

③藤井修治、好村滋行, 「スメクチック液晶の非線形レオロジー」, 日本物理学会 第63年次大会, 2009. 3, 東京

④ S. Komura, “Adsorption dynamics in Pickering emulsions”, Juelich Soft Matter Days 2008, 2008.11, ボン

⑤廣瀬雄一、好村滋行、加藤直, 「脂質二重膜における二種類の相分離の結合」, ソフトマター物理 第2回若手勉強会, 2008. 8, 東京

⑥N. Shimokawa and S. Komura, “The phase behavior of mixed lipid membranes in the presence of the rippled phase”, International Symposium on Non-Equilibrium Soft Matter, 2008. 7, 京都

⑦ Y. Hirose, S. Komura, and T. Kato, “Adsorption of colloidal particles to interfaces”, International Symposium on Non-Equilibrium Soft Matter, 2008. 7, 京都

⑧ K. Yamada and S. Komura, “The dynamics of order-order phase separation”, International Symposium on Non-Equilibrium Soft Matter, 2008. 7, 京都

⑨ S. Komura, Y. Hirose, and T. Kato, “Adsorption dynamics in Pickering emulsions”, International Symposium on Non-Equilibrium Soft Matter, 2008. 7, 京都

⑩好村滋行、下川直文, 「混合脂質膜における固液相分離とリップル相」, 日本物理学会 第63回年次大会, 2008. 3, 東大阪

⑪下川直史、好村滋行, 「棒状マイクロエマルションの凝縮転移」, 日本物理学会 第63回年次大会, 2008. 3, 東大阪

⑫ S. Komura, “Hydrodynamics in multicomponent biomembranes”, International Workshop on Physical Phenomena in Multi-Component Membranes, 2008. 3, 東京

⑬ S. Komura, “Hydrodynamics in multicomponent biomembranes”, Workshop on Structure Formation and Evolution in

Soft Matter/Complex Fluid Systems, 2007. 12, 北京

⑭ S. Komura, “Hydrodynamics in multicomponent biomembranes”, International Soft Matter Conference 2007, 2007. 10, アーヘン

⑮ Y. Ishii and S. Komura, “Non-linear rheology of lyotropic lamellar phases”, International Soft Matter Conference 2007, 2007. 10, アーヘン

⑯廣瀬雄一、好村滋行, 「Pickering エマルションにおける吸着ダイナミクス」, 第60回コロイドおよび界面化学討論会, 2007. 9, 松本

⑰ S. Komura and Y. Hirose, “Adsorption dynamics in Pickering emulsions”, New Frontiers in Colloidal Physics, 2007. 7, 京都

⑱ N. Shimokawa, S. Komura, and D. Andelman, “Tension-induced morphological transition in mixed lipid bilayers”, New Frontiers in Colloidal Physics, 2007. 7, 京都

⑲ Y. Hirose, S. Komura, and Y. Nonomura, “Adsorption of Janus particles to curved interfaces”, New Frontiers in Colloidal Physics, 2007. 7, 京都

⑳ 好村滋行、廣瀬雄一, 「ピッカリング・エマルションにおける吸着ダイナミクス」, ソフトマター物理第2回領域研究会, 2007. 6, 米沢

㉑ 山田耕太郎、好村滋行, 「秩序・秩序相分離のダイナミクス」, 日本物理学会 2007年春季大会, 2007. 3, 鹿児島

㉒ 佐藤勝彦、豊田太郎、好村滋行, 「両親媒性分子-脂質混合システムの構造相転移に関して」, 日本物理学会 2007年春季大会, 2007. 3, 鹿児島

㉓ 好村滋行、関和彦、今井正幸, 「多成分生体膜における流体力学」, 日本物理学会 2007年春季大会, 2007. 3, 鹿児島

㉔ 下川直史、好村滋行、D. Andelman, 「混合ベシクルにおける張力誘起の形態転移」, 日本物理学会 2007年春季大会, 2007. 3, 鹿児島

②⑤ 廣瀬雄一、好村滋行、加藤直、「Pickering エマルションにおける粒子の吸着ダイナミクス」, 日本物理学会 2007 年春季大会, 2007. 3, 鹿児島

②⑥ 菱田真史、瀬戸秀紀、好村滋行、山田悟史、吉川研一、「リン脂質・NaI の混合系におけるラメラ-ラメラ相分離」, 日本物理学会 2007 年春季大会, 2007. 3, 鹿児島

②⑦ 廣瀬雄一、好村滋行、加藤直、「Pickering エマルションにおける粒子の吸着ダイナミクス」, ソフトマター物理第1回公開シンポジウム, 2007.3, 東京

②⑧ S. Komura, “Non-linear Rheology of Lyotropic Lamellar Phases”, Juelich Soft Matter Days 2006, 2006.11, ボン

②⑨ 好村滋行、石井陽子、「リオトロピックラメラ相の非線形レオロジー」, 日本物理学会 2006 年秋季大会, 2006.9, 千葉

③⑩ 廣瀬雄一、好村滋行、野々村美宗、「ヤヌスビーズの界面吸着」, 日本物理学会 2006 年秋季大会, 2006.9, 千葉

③⑪ 下川直史、好村滋行、D. Andelman, 「混合ベシクルにおける張力誘起の形態転移」, 日本物理学会 2006 年秋季大会, 2006.9, 千葉

③⑫ S. Komura, “Non-linear Rheology of Lamellar Liquid Crystals”, YITP Workshop Structures and Dynamics in Soft Matter, 2006.7, 京都

③⑬ Y. Ishii, S. Komura, “Shear thinning behavior of lyotropic lamellar phase”, YITP Workshop Structures and Dynamics in Soft Matter, 2006.7, 京都

③⑭ N. Shimokawa, S. Komura, “Liquid-solid coexistence in mixed lipid membranes”, YITP Workshop Structures and Dynamics in Soft Matter, 2006.7, 京都

③⑮ S. Komura, “Buckling of Shells: from Fullerene to Ping-pong ball”, 16th International Symposium on Surfactants in Solution, 2006.6, ソウル

③⑯ Y. Hirose, S. Komura, “Adsorption of Colloidal Particles in Pickering Emulsions”, 16th International Symposium on Surfactants in Solution, 2006.6, ソウル

③⑰ N. Shimokawa, S. Komura, T. Kato, “Unbinding and Preunbinding in Surfactant Solutions”, 16th International Symposium on Surfactants in Solution, 2006.6, ソウル

6. 研究組織

(1) 研究代表者

好村 滋行
首都大学東京・大学院理工学研究科・准教授
90234715

(2) 研究分担者

なし

(3) 連携研究者

なし