

令和 4 年 6 月 23 日現在

機関番号：34304

研究種目：挑戦的研究（萌芽）

研究期間：2019～2021

課題番号：19K21855

研究課題名（和文）両親媒性な粉体-液体混合系の創成

研究課題名（英文）Mixture of amphiphilic granular matter and liquid

研究代表者

岩下 靖孝（Iwashita, Yasutaka）

京都産業大学・理学部・准教授

研究者番号：50552494

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 4,800,000円

研究成果の概要（和文）：粉体粒子が油滴表面に吸着したエマルション液滴を作成し、粒子が油滴から露出している面を化学処理することで、親水面と疎水面を併せ持つ両親媒性粉体粒子を作成することを試みた。その結果、この液滴を高品質で多量に作成する手法を確立し、実際に粒子表面を部分的に処理することにも成功した。しかし表面処理の再現性にはやや問題が残った。

研究成果の学術的意義や社会的意義

粉体サイズの両親媒性粒子の多量作成手法は確立されておらず、本研究でもより小さなコロイド粒子を両親媒性化する場合とは異なる様々な工夫が必要であった。よって本研究の成果は、両親媒性粉体粒子という新規な粉体系を拓く第一歩となる。粉体と液体の混合系は自然界から工業材料まで幅広く存在・活用されており、親水性と疎水性を併せ持つ両親媒性粉体の基礎的な挙動が解明できれば、学術・応用の両面で幅広い意義を持つと考えられる。

研究成果の概要（英文）：Amphiphilic particles can be produced by forming emulsion droplets stabilized by solid particles and chemically modifying the exposed surface of the particles. We succeeded in producing well-structured emulsion droplets stabilized by granular particles in large quantity and modifying the surfaces partially. The reproducibility of the partial surface modification is, however, insufficient.

研究分野：ソフトマター

キーワード：両親媒性 粉体 粉粒体 濡れ

様式 C-19、F-19-1、Z-19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

粉体(粉粒体)は典型的には直径 0.1-1 mm 程度の粒子からなり、その大きさから熱運動が無視できる。そのため、例えば砂山のように安定な静的構造を形成できるが、一定以上の力で容易に流動化する。一方、粉体の粒子サイズでは界面張力が粒子間相互作用に大きく影響し、わずかな液体が加わるだけで系の性質が劇的に変わる[N. Mitarai *et al.*, *Adv. Phys.* **55**, 1(2006)]。例えば砂の体積の数%の水を加えた“ウェット”な砂は降伏応力を持ち塑性を示す。しかし水が増えて粒子間空隙が水で満たされるとこの引力は消え、振動を加えると系が流体化する液状化現象が生じる。また水を嫌う疎水的な砂には、水は浸透できず油が浸透する。このように粉体の挙動は液体への濡れ性や液体の量に大きく依存する。

自然界における砂などに加え、製薬や食品を含む工業材料の約半分が粉体であるとも言われ、粉体の挙動を理解し制御することは産業においても重要である。さらに土壌や食品、コンクリートのように、粉体と液体との相互作用や混合状態に関わる重要な現象や応用も多い。よって、上述したような粉体粒子と液体との相互作用をより高度に制御できれば、粉体系の基礎・応用両面において大きな意義がある。

粒子と液体との興味深い混合状態をもたらす代表例として、両親媒性が挙げられる。粒子が両親媒性を持つ、即ち親水部と疎水部を併せ持つ場合、粒子と液体の混合状態において、特有の自己組織化構造や秩序相が現れる(図 1)。例えば界面活性分子では親水部・疎水部の極性液体(“水”)や非極性液体(“油”)との親和性の違い、両親媒性のコロイド粒子(粒径 ~10 nm- μ m)では親水・疎水表面の水・油に対する界面エネルギー(濡れ性)の違いが多様な構造を生み出す。しかしより粒子サイズが大きい粉体系においては、両親媒性構造を持つ粒子の例も少なく、両親媒性粉体粒子と液体の混合系に関する研究例はほとんどない。

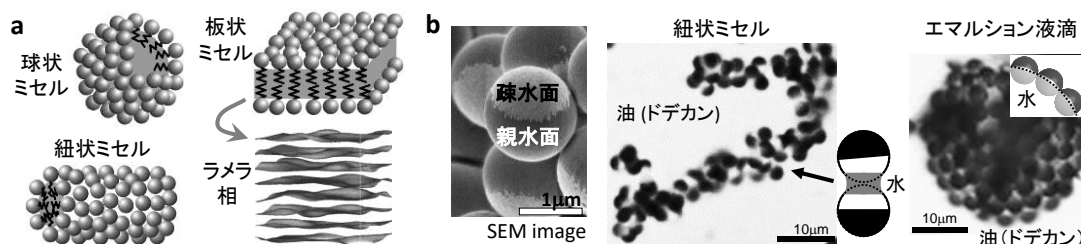


図 1. a: 界面活性分子の自己組織化構造と液晶相の例。b: 両親媒性コロイド粒子の自己組織化構造の例[Noguchi, Iwashita, Kimura, *Langmuir* **33**, 1030 (2017)]。

2. 研究の目的

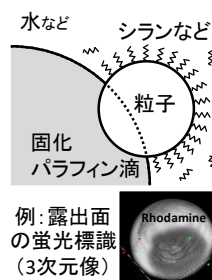
そこで本研究では、親水面と疎水面を併せ持つ両親媒性の粉体粒子系の創成を目的とした。両親媒性粉体においても、液体を加えると界面張力による異方的な相互作用が生じ、均一な濡れ性を持つ通常の粉体にはない構造が形成されると期待される。さらに体積比が粉体-液体となる場合、マイクロな系で知られているような粉体領域と液体領域による秩序状態が現れる可能性もある。他方、粉体系の構造形成には加振や流動といった力学的エネルギーの供給(非熱的アジテーション)が不可欠であり、アジテーションの特徴が系の挙動に大きく影響する。この点は熱運動が効くマイクロ(分子)・メソ(コロイド粒子)系とは本質的に異なる。即ち、両親媒性粉体系の構造形成は、非平衡現象として学術的にも興味深い。

よって本研究ではまず両親媒性を持つ粉体粒子の多量作成を目指した。両親媒性粉体粒子系の基礎研究には、明確に定義された両親媒性構造を持つ粒子が不可欠であるため、その作成手法を確立する必要がある。次に作成した粒子を用いて両親媒性粉体-液体混合系が示す構造や物性について調べ、その基礎的な挙動を解明することを目指した。

3. 研究の方法

まずヤヌス粉体粒子の作成手法の確立に取り組んだ。ヤヌス粒子とは、一粒子の表面が異なる物性を持つ 2 つの領域に分かれたものである。シランカップリング等による表面処理を部分的に施し、ヤヌス化できれば、親水化・疎水化処理でヤヌス化することで両親媒性化できる。作成

方法は、ヤヌスコロイド粒子を多量作成する手法[L. Hong *et al.*, *Langmuir* **22**, 9495(2006)]を参考にした：融点以上で液化したパラフィン液滴表面に、直径 $\sim 0.1\text{-}1\text{ mm}$ のガラスビーズを吸着させたピッカリングエマルジョン液滴（吸着した微粒子で安定化された極性-非極性液体の混合状態の液滴、以下 PE 液滴）を形成する。パラフィンを固化することで粒子表面の一部をマスクし、露出した粒子表面を化学処理することで、マスクされた未処理面と表面処理面とのヤヌス構造を形成できる（右図）。ガラスビーズは元々親水的なので、表面処理で露出面を疎水化すれば両親媒性となる。その後、マスク面の親水化処理をすれば、より両親媒性を強くすることもできる。またマスク面-露出面の比率は、界面活性剤の添加により制御することができる。この手法で系全体をリットルオーダーにすれば、100g オーダの粒子を処理できると考えられる。



パラフィンとして、融点 $60\text{-}62^\circ\text{C}$ のもの（密度 0.82 g/mL 、富士フィルム和光）を、粉体粒子として、粒径 $63\text{-}90\text{ }\mu\text{m}$ のガラスビーズ（UB-220、密度 2.5 g/mL 、秋山産業）を用いた。用いた界面活性剤は、didodecyldimethylammonium bromide（DDAB、 $\text{cmc}=69.4\text{ mg/L}$ 、Sigma-Aldrich）である。水は超純水（ $18.2\text{ M}\Omega$ ）である。

4. 研究成果

(1) 粉体粒子により安定化された PE 液滴の多量作成

3 から分かるように、多量の粉体粒子をヤヌス化するには、多量の粒子を用いた大きな系における PE 液滴の作成が不可欠である。よって、まずはこれに取り組んだ。基本的な作成手順は、以下の通りである：パラフィンの融点以上で水（DDAB 溶液）、パラフィン、粒子（ガラスビーズ）を混合し、PE 液滴を形成する。試料全体を融点以下に冷却し、粒子を固定する。このとき、パラフィンが液滴となるためには、パラフィンの方が水よりも少ない必要がある。また、液滴の体積分率が高すぎると、孤立した液滴を安定して形成できない。DDAB の濃度が高すぎると、マスク面 > 露出面となってしまう、エマルジョンの相反転が起こるため、パラフィン液滴の分散が安定化されなくなる。このように様々な条件を考慮する必要があるため、まずは PE 液滴が安定化されやすい条件で粉体粒子による PE 液滴の実現を目指し（下記②）、次に処理する粒子サイズの変化や、粒子量の増加（下記③）などに取り組んだ。

① DDAB 濃度依存性

まず少量の試料で液滴を形成し、DDAB 添加量依存性を調べた。この形成条件は最適化されておらず、液滴の収率は使用したパラフィン・粒子の 3 割程度であった。様々な DDAB 濃度で実験した結果、粒子表面の 1 nm^2 あたりの DDAB が 2 分子程度の濃度で相反転が起こることが分かった。よって以下ではこれよりも低い DDAB 濃度で実験を行っている。また、DDAB 濃度が高いほど粒子表面のマスク面の比率が高くなることも確認した。

② PE 液滴の作成手法 1

まずパラフィンの体積分率が 0.1 程度の条件で実験を行った。300 mL のビーカー中で、パラフィン 27.9 g、DDAB 水溶液 250 mL を 80°C でマグネチックスターラーで攪拌しつつ、粒子を数 g ずつ加えた。その結果、9 割以上のパラフィンを PE 液滴化することに成功した。図 2a は液滴形成後、室温に冷却しパラフィンを固化したものである。密度が粒子 > 水 > パラフィンであり、液滴表面を 1 層の粒子が覆っているため、小さな液滴は粒子の重さが効いて沈殿し、大きなものはパラフィンの軽さが勝り浮いている。液滴を顕微鏡観察すると、図 2b のようにパラフィン表面を密に粒子が被覆していることが分かる。このとき、DDAB 濃度などにも依るが、吸着した粒子量は 10 g 程度であった。

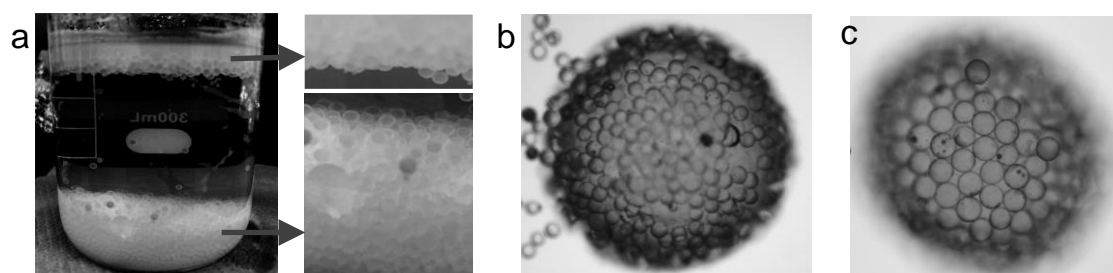


図 2. a:パラフィン固化後のエマルジョン（DDAB 0.005cmc）。b:手法 1 による液滴。DDAB 0.005cmc。c:手法 2 による PE 液滴。DDAB 0.12 cmc。

なおマグネチックスターラーでの攪拌の際、固定の攪拌翼を用い、パラフィン滴がビーカー全体に分散するようにした。これが無いと水より軽いパラフィンがビーカー上部に、重い粒子が下部に偏在するため、大半のパラフィン・粒子は PE 液滴化されない。

またより大きなガラスビーズ（粒径：0.35～0.5mm、BZ-04、アズワン）を用いた場合、1L ビーカーで全体量を3倍にした場合でも、同様に PE 液滴化できることを確認した。

③ PE 液滴の作成手法 2

②と異なる PE 液滴化手順・実験条件により、より多量の粒子を処理し、PE 液滴表面での粒子の吸着状態を改善することができた。500 mL のビーカー中で、まず DDAB 水溶液 310 mL に粒子（粒径 63–90 μm 、UB-220）54 g を加え、80°C で②と同様に攪拌した後、パラフィン 121 g を加えたところ、9 割程度のパラフィン・粒子を PE 液滴化することに成功した。図 2c を見ると、混合手順の変更により、PE 液滴表面で粒子がより規則的に吸着していることが分かる。

このように処理できる粒子量とその吸着状態を改善できた。他方、パラフィンを後から混合するため、PE 液滴のサイズの不均一は②よりも大きくなった。よって、②と③の作成手法のどちらが適するかは、PE 液滴化後の処理の仕方などに依存すると考えられる。

(2) 粒子のヤヌス化

作成した PE 液滴を用い、実際にヤヌス粒子が作成できることを確認した。粒子表面をシランカップリングにより修飾したが、疎水化では修飾状態を直接観察できない。そこで、蛍光色素である rhodamine B isothiocyanate (Sigma-Aldrich) を aminopropyl triethoxysilane (Sigma-Aldrich) と反応させて蛍光シランとして、これで粒子の露出面を表面処理することにより蛍光標識した。図 3 がその結果である。a は蛍光標識領域と非標識領域に明確に分かれたヤヌス構造、b は 2 領域がかなり不規則な形状、c は全体が蛍光標識されたものの例である。典型的には、6-7 割程度の粒子が a のような明確なヤヌス構造を持ち、2-3 割が b のような不規則な構造、1 割以下が c のような全体が蛍光標識/非標識であった。このように、本手法によりシランカップリングにより部分的に表面修飾したヤヌス粉体粒子を多量に作成できることが分かった。しかし上述のように、明確なヤヌス構造を持たない粒子も少なからず形成されている。また、典型的には上記の比率だったが、明確なヤヌス構造を持つ粒子が 5 割以下しか形成されないこともあった。よって、作成・処理手法のさらなる改善が必要である。

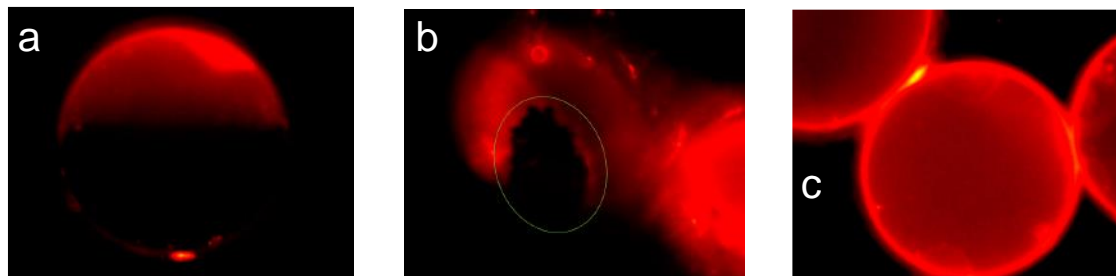


図 3.露出面を蛍光標識した粒子の蛍光顕微鏡像。

以上、粉体サイズの粒子を PE 液滴化し、部分的表面処理された粒子を多量に作成する手法をある程度確立できた。このような粒子の高機能化が系の挙動に及ぼす影響に関する基礎研究は、粉体系ではあまり進んでおらず、本研究の成果はその進展に大いに資するものと考えている。他方、熱運動が効かない粉体ならではの挙動により、粒子作成自体に時間を費やしたため、当初想定していた粉体の挙動の研究に関してはごく予備的なものに留まった。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計0件

〔学会発表〕 計1件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 0件）

1. 発表者名 岩下靖孝、瀬戸さやか、田中康博
2. 発表標題 両親媒性粉体粒子の作成と評価
3. 学会等名 日本物理学会 2021年秋季大会
4. 発表年 2021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
---------	---------