



## Nagoya City University Academic Repository

学 位 の 種 類	博士(薬学)
報 告 番 号	甲第1539号
学 位 記 番 号	第315号
氏 名	富田 友紀
授 与 年 月 日	平成 28 年 3 月 25 日
学位論文の題名	荷電コロイド粒子の二次元拡散と会合体形成の研究
論文審査担当者	主査： 中川 秀彦 副査： 山中 淳平, 平嶋 尚秀, 佐藤 匡史

名古屋市立大学学位論文

# 荷電コロイド粒子の二次元拡散と会合体形成の研究

平成27年度（2016年3月）

名古屋市立大学大学院薬学研究科  
医療機能薬学専攻  
コロイド・高分子物性学分野

富田 友紀

1. 本論文は2016年3月名古屋市立大学大学院薬学研究科において審査されたものである。

主査 中川 秀彦 教授

副査 平嶋 尚英 教授

佐藤 匡史 准教授

山中 淳平 教授

2. 本論文は、学術情報雑誌に掲載された次の報文を基礎とするものである。

基礎となる報文

1. Yuki Nakamura, Tohru Okuzono, Akiko Toyotama, and Junpei Yamanaka

Two-Dimensional Brownian Motions of Polyacrylamide-Modified Colloidal Particles

*Chem. Lett.*, **41**(10), 1145-1147 (2012)

2. Yuki Nakamura, Manami Okachi, Akiko Toyotama, Tohru Okuzono, and Junpei Yamanaka

Controlled Clustering in Binary Charged Colloids by Adsorption of Ionic Surfactant.

*Langmuir*, **31** (49), 13303–13311 (2015)

3. 本論文の基礎となる研究は、山中淳平教授の指導のもとに名古屋市立大学大学院薬学研究科において行われた。

# 目次

第一章	緒言	
1-1	コロイド粒子と会合	1
1-2	粒子間相互作用	2
1-3	本研究の概要	3
第二章	固液界面におけるコロイド粒子の二次元拡散と構造形成	5
2-1	はじめに	
2-2	試料・方法	
2-3	結果と考察	
	A. 高分子修飾の特性	
	A-1. 高分子の重合度決定	
	A-2. PAAm 修飾カバーガラスの接触角変化	
	B. 固液界面における二次元拡散挙動と高分子の影響	
	B-1. Langmuir 吸着	
	B-2. 吸着等温線	
	B-3. 臨界ミセル濃度変化	
	C. PAAm 修飾シリカ粒子の Ethanol による会合体形成	
2-4	結論	
第三章	イオン性界面活性剤存在下での荷電コロイドクラスター形成	17
3-1	はじめに	
3-2	試料・方法	
3-3	結果と考察	
	A. 反対電荷をもつ粒子によるクラスター形成	
	B. コロイド粒子に対する CPC 吸着の吸着特性	
	C. イオン性界面活性剤存在下でのコロイド粒子のクラスター形成	
	C-1. CPC 存在下での種々のコロイド粒子のクラスター形成	
	C-2. 会合頻度	
	C-3. CPC 濃度による電荷数の変化	
	C-4. 二粒子間ポテンシャル	
3-4	結論	
第四章	結論	40
第五章	今後の展望	41
	謝辞	42
	引用文献	43

## 第一章 緒言

### 1-1 コロイド粒子と会合

会合・凝集現象は、生体内でのタンパク質複合体の形成や、結晶形成の初期過程など、自然界で幅広く観察される<sup>1-10</sup>。会合体形成過程の研究は 1)原子・分子クラスターのモデル、2)球状粒子集合体の幾何学的解析、3)光学材料などのメソスコピックに配列した構造体形成、4)コロイド安定性など様々な観点から有用である。このため、数個から 10 個程度の少数のコロイド粒子からなる会合体（クラスター）の形成に関する研究が活発である<sup>4-10</sup>。コロイド系には一粒子を光学顕微鏡で観察できる利点があるため、100 nm~1  $\mu$ m 程度の試料を用いて、会合現象のモデル系構築を目指した研究が報告されている。また、数百 nm 程度のコロイド粒子は可視光付近での Bragg 回折を持つため、球状粒子が構築する構造についても数多くの研究がなされている<sup>11-14</sup>。

その中でも、構成粒子の形状に依存するような複雑なマクロ構造を得るために、コロイド粒子の形状を工夫したクラスターの形成が課題となっている。これまでに、エマルジョン液滴中に球状粒子を分散させたのち、媒体を蒸発させてパッキングする方法<sup>15</sup>や、粒子表面から粒子を重合する方法<sup>16</sup> など、様々な作製方法が研究されている。またこれらの方法を用いて作製した会合体をコーティングしてパッチ粒子化し、パッチ粒子を DNA 同士の相互作用やアビジン-ビオチン相互作用<sup>6</sup>により会合させる方法も報告されている。その他、反対電荷を持つ粒子間でのクラスター形成<sup>7,17-19</sup>や、鎖状高分子の橋掛け<sup>20,21</sup>、枯渇効果<sup>6</sup>、DNA 間相互作用<sup>22</sup>を利用したクラスター形成、ハイドロゲル粒子<sup>23</sup>のクラスター形成も報告されている。

特に正四面体構造の粒子から構築されるダイヤモンド構造や、正四面体粒子のアモルファス構造では、特定の周波数領域の光を三次元的に閉じ込めることができる、三次元フォトリソニックバンドギャップを持つことが示されている<sup>24</sup>。これにより、構造内での光触媒反応場や、高効率レーザーとしての利用が期待されている。このような材料応用には、正四面体を多量に効率的に作る方法が必要である。コロイド粒子の会合制御を検討することでその一端を担うことが期待される。また、コロイド粒子の会合・凝集現象は、コロイド科学の主要な研究課題である分散系の安定性の問題とも密接に関連する<sup>25-27</sup>。

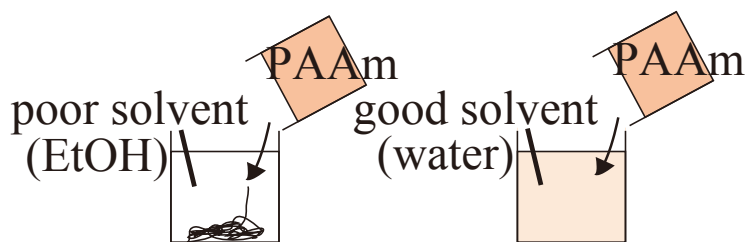
## 1-2 コロイド粒子と粒子間相互作用

コロイド粒子の会合は疎水性相互作用、クーロン力、ファンデルワールス力などによって生じる。疎水性相互作用は疎水性水和する面積を小さくするように疎水性化合物が集まるものである。また、クーロン力は二つの電荷間で働く作用であり、遠距離で作用する。異符号の場合には引力、同符号の場合には斥力として働く。ファンデルワールス力は双極子や誘起双極子間に働く相互作用で、溶媒と粒子の屈折率により力の大きさや方向が変化し、近距離で働く相互作用である。

コロイド粒子の表面修飾はシランカップリング剤等により簡便な方法が確立されており、分散媒の組成にも大きく影響を受けるため、粒子間の相互作用チューニングが容易であるという利点がある。本研究では高分子による表面修飾および分散媒組成の調製（第二章）、イオン性界面活性剤の吸着（第三章）により粒子間相互作用制御を検討した。

### 1-2-1. 高分子修飾粒子

高分子修飾コロイド粒子は、高分子による安定化の観点から広く研究に用いられている<sup>25-27</sup>。高分子修飾粒子間相互作用は分散媒の組成を変化させて制御でき、高分子の形態は変化する。良溶媒中では高分子鎖が広がるため粒子間に斥力が働き、貧溶媒中では高分子鎖が凝集するため粒子間に引力が働く。例えば、Poly(acrylamide)は良溶媒である水中では溶解しているが、貧溶媒のアルコール中では凝集する (Figure 1)<sup>28</sup>。

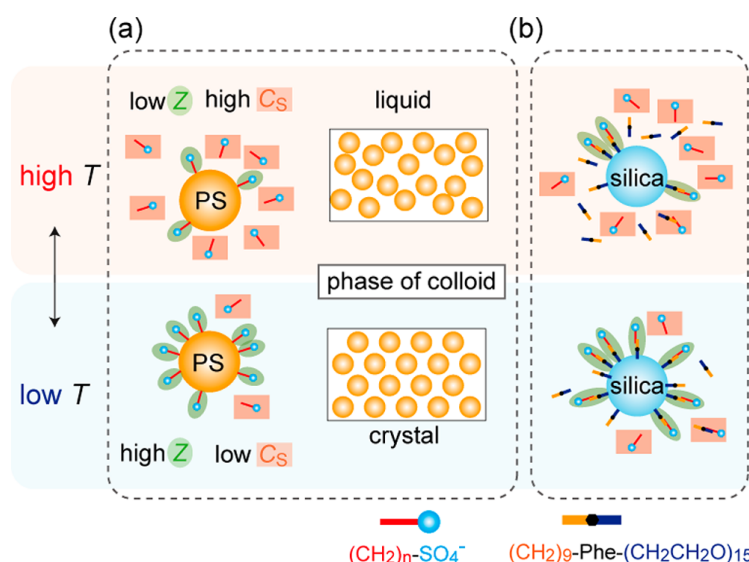


**Figure 1** Poor and good solvents for PAAm. In poor solvent (EtOH), PAAm molecules undergo precipitation.

### 1-2-2. 界面活性剤吸着による粒子電荷制御

近年、本研究室ではイオン性界面活性剤（アルキル硫酸ナトリウム）の、ポリスチレン粒子への吸着を利用した結晶化制御の研究成果を報告している<sup>14,29</sup>。粒子と同符号を持つ界面活性剤を添加した系において、界面活性剤の吸着によ

り電荷数  $Z$  が増加し、吸着していない界面活性剤によりイオン強度  $C_s$  が増加する。この  $C_s$  と  $Z$  の拮抗作用により結晶化状態が変化する。さらに、界面活性剤の吸着は温度により変化するため、界面活性剤の吸着量  $S$  と遊離の界面活性剤量  $C$  を温度により制御できる。本研究室ではこの性質を用いてポリスチレン粒子分散系の結晶化を、温度制御できることを見いだした(Figure 2 (a))。また、シリカ粒子分散系についても、同様の温度制御方法を報告した(Figure 2 (b))。シリカ粒子表面にはポリスチレン粒子に比べてイオン性界面活性剤が吸着しにくいいため、非イオン性界面活性剤（ポリ（オキシエチレン）＝ノニフェニルエーテル）の添加により、シリカ粒子表面を疎水性にすることでイオン性界面活性剤の効率的な吸着を可能にした。このほか、酸化チタン、金など様々な表面を持つ粒子での荷電コロイド粒子結晶の形成制御も報告している。

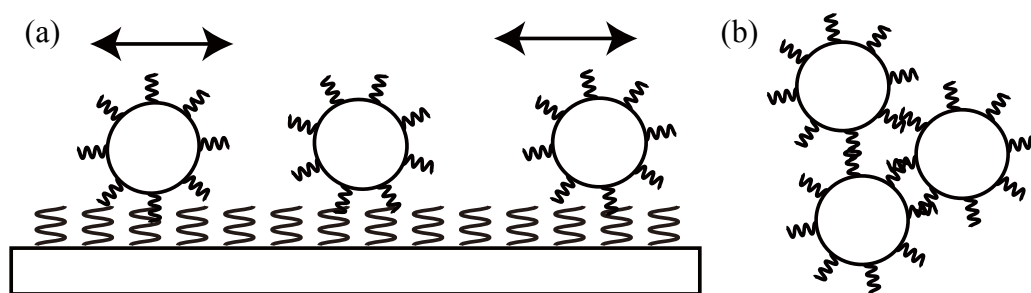


**Figure 2** Illustration of the thermoresponsive crystallization of charged colloids. (a) Aqueous dispersions of hydrophobic PS particles and (b) hydrophilic silica colloidal particles.(Toyotama et al. *Chem. Mater.* 2013)

### 1-3 本研究の概要

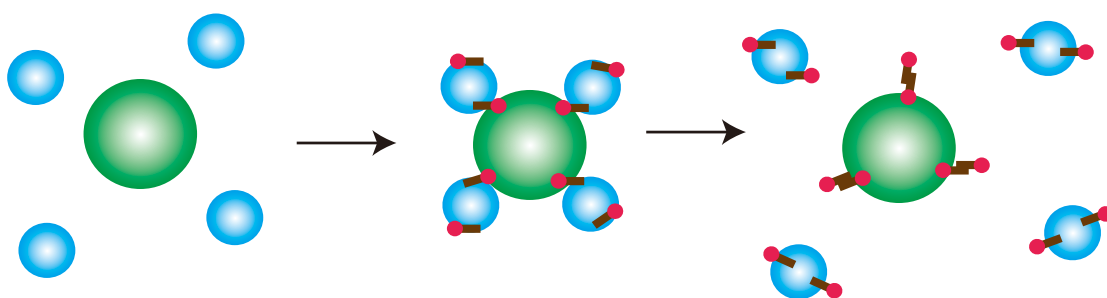
本研究では、球状コロイド粒子の集合による会合体形成について検討した。

第二章ではポリアクリルアミド(PAAm)で修飾したコロイド粒子を用い、分散媒の組成を調整することで、非電気的力により固体界面に粒子を付着させ、その二次元拡散を観察した(Figure 3(a))。また、PAAm 修飾した粒子間のファンデルワールス力による会合・解離を検討した(Figure 3(b))。



**Figure 3** (a) Migration of small particles on the surface of a large particle, (b) Illustration of associated particles.

第三章では、正・負それぞれの電荷を持つ粒子にカチオン性界面活性剤を吸着させて、クーロン力による会合数の制御を検討した(Figure 4)。また、界面活性剤吸着量変化と会合頻度の関係も系統的に検討した。



**Figure 4** Illustrations of clustering behavior by adsorption of ionic surfactants.



## 第二章 固液界面におけるコロイド粒子の二次元拡散と構造形成

### 2-1 はじめに

会合体形成過程は、微視的には粒子表面での他粒子の結晶化と考えることができる。対称性の高い会合体の作成には、中心粒子に対して付着した粒子が動くことが必要となる。そこで会合体形成の前段階として基板上への粒子のトラップを検討した。ポリアクリルアミド(PAAm)で修飾した基板(カバーガラス)へのシリカ粒子の吸着挙動について、エタノール(PAAmの貧溶媒)と水(良溶媒)の組成を調整することで、ファンデルワールス力による基板上での粒子の二次元拡散を調査し、PAAm修飾した粒子間のファンデルワールス力による会合・解離挙動を検討した。

### 2-2 試料・方法

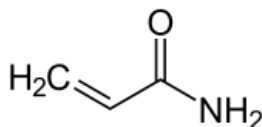
#### 1. シリカコロイド分散液

シリカコロイド分散液(日本触媒社製)およびシリカコロイド分散液(PCR Co., Ltd.製)を、イオン交換水に対して2ヶ月、超純水に対して2か月間透析精製した後、さらにイオン交換樹脂を試料に共存させ、一週間以上保つことにより脱塩精製を行った。濃度は絶乾法により決定した。動的光散乱(DLS)測定により得られた粒子径  $d$  は、それぞれ  $330 \pm 60$  nm および  $1000 \pm 110$  nm と決定した。

#### 2. ポリアクリルアミド

モノマーとしてアクリルアミド(AAm, 和光純薬工業製)、重合開始剤としてAmmonium peroxodisulfate(APS, 和光純薬工業製)、反応促進剤として  $N,N,N',N'$ -Tetramethyl-ethylenediamine(TEMED, 和光純薬工業製)を用いPAAmを重合した<sup>30</sup>。アクリルアミドの構造式をScheme1に示す。

APSは固体であり、また添加量ごく微量であるため、超純水に溶解し10wt%の水溶液(10 wt% APS)として用いた。



**Scheme 1** Chemical structure of an acrylamide molecule.

### 3. カバーガラス

カバーガラス (NEO microcoverglass, 24×60mm, Matsunami 製) を濃硫酸 (和光純薬工業製) で一晩浸漬処理したのち、超純水により十分に水洗し、さらにエタノールで洗浄して 60℃で乾燥させた。

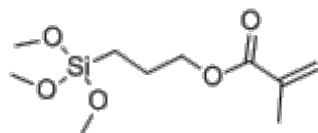
### 4. その他の試薬

3-Methacryoxypropyltriethoxysilane      信越シリコーン製 (Scheme 2)

エタノール      和光純薬工業製

クロロホルム      和光純薬工業製

超純水      Milli-Q システム (Millipore, MA, U.S.A.) により得た超純水 (電気伝導度 0.5  $\mu\text{S}/\text{cm}$  以下) を用いた。



**Scheme 2** Chemical structure of a 3-methacryoxypropyltriethoxysilane molecule.

### 5. シリカコロイド粒子の粒径測定 (DLS)

動的光散乱法 (DLS : Dynamic Light Scattering) により FDLS-3000 (Photal 社製) を用いて測定した。ヘリウム-ネオンレーザー (100 mW, wavelength = 532 nm) を光源として用いた。 $\phi$  10 mm、長さ 60 mm のガラスセルを用い、十分に薄めたシリカコロイド分散液 (0.001 vol% 以下) に、 $1.0 \times 10^{-5}$  M となるように NaCl を添加して試料とした。測定は光子相関法により自己相関関数を求め、キュムラント解析法を用いて粒子径分布を求めた。

### 6. シリカ粒子の PAAm 修飾 (Scheme3)

#### (1) シランカップリング剤による修飾

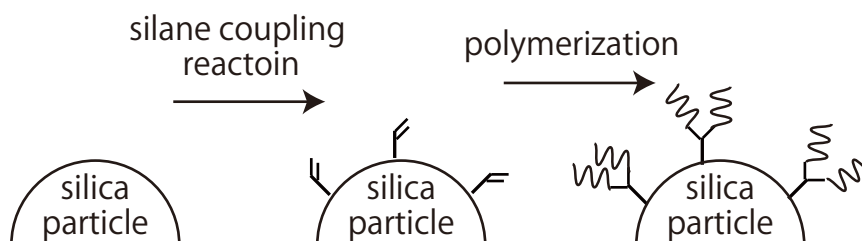
シリカ表面から PAAm 重合をするため、シランカップリング剤 (Scheme 2) を用いてシリカ表面にビニル基を導入した。 $1 \sim 3 \times 10^{-4}$  M 塩酸 100 ml に 3-Methacryoxypropyltriethoxysilane を 2 ml 添加し、10 分攪拌しシラン化剤水溶液とした。シラン化剤水溶液 69.5  $\mu\text{l}$  とシリカコロイド分散液 50 ml を混和し 10 分攪拌した。反応液から凝集および未反応物を取り除くため濾紙を用いて濾過した。

## (2) シリカ粒子表面上における PAAm の重合

サンプル管瓶に超純水 70ml、AAm 4.0 g、TEMED 23  $\mu$ l を混和し、そこへ(1)で調製したシラン化シリカコロイド分散液 50 ml を混合した。10 wt% APS 210  $\mu$ l を加え、震盪撹拌しながら 30  $^{\circ}$ C に保った恒温槽内で遮光下 12 時間反応させた。

## (3) シリカコロイドの精製

上記シリカ分散液を 15 ml ずつ遠沈管(15 ml) 8 本に取り、2500 rpm で 30 分間遠心分離し、遊離の PAAm と未反応物を除いた。上清の透明部分を捨て、沈殿を超純水に再分散させて残りを容器に移した。再び 15 ml ずつ取り同条件で遠心分離による精製を行った。これを 6 回繰り返して PAAm で修飾したシリカの水分散液を得た。



**Scheme 3** Illustrations of silane coupling and PAAm polymerization on silica particles.

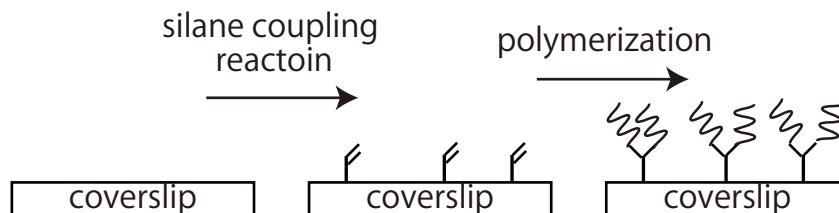
## 7. カバーガラスの PAAm 修飾(Scheme4)

### (1) シランカップリング剤による修飾

$1\sim 3 \times 10^{-4}$  M 塩酸 100 ml に 3-Methacryoxypropyltriethoxysilane を 2 ml 添加し、10 分撹拌しシラン化剤水溶液とした。この溶液にカバーガラスを浸漬し、カバーガラスを 80  $^{\circ}$ C のオーブン中で乾燥した。

### (2) カバーガラス表面上での PAAm 重合

サンプル管瓶に超純水 40 ml を量り取り、AAm 3.2 g, TEMED 46  $\mu$ l を加え溶解させた。ここへ(1)で作製したシラン化カバーガラスを加え、最後に 10 wt%APS 210  $\mu$ l を加えて、遮光下、一晚震盪撹拌した。カバーガラスを超純水でよく洗浄し、40  $^{\circ}$ C のオーブンで乾燥した。



**Scheme 4** Illustrations of silane coupling and PAAm polymerization on coverslips.

## 8. PAAm 粘度測定

上記シリカ粒子修飾およびカバーガラス修飾と同様の方法で PAAm を重合した (Table I)。PAAm の質量濃度  $C_{\text{PAAm}} = 0.05, 0.1, 0.125, 0.15 \text{ g/dl}$  水溶液を作製し、ウベローデ型粘度計を用いて粘度測定を行った。

**Table I** Compositions of PAAm-polymerization, which were used for the modification of silica particles (4 wt%) and coverslips (10 wt%).

	4 wt% AAm	10 wt% AAm
AAm	3.2 g	4.0 g
10 wt%APS	560 $\mu\text{l}$	210 $\mu\text{l}$
TEMED	46 $\mu\text{l}$	23 $\mu\text{l}$
超純水	80 ml	40 ml

カバーガラスが PAAm 鎖修飾されたことを確認するため、シラン化カバーガラス、PAAm 修飾カバーガラスの接触角を測定した。それぞれのカバーガラス上に 2  $\mu\text{l}$  の超純水を滴下し、重力に対して垂直方向から実体顕微鏡 (SMZ1500, Nikon) を用いて液滴を撮影した。画像から液滴の高さと直径を測定し接触角を計算により求めた。

## 9. 基板上におけるシリカ粒子の二次元挙動の検討

シリカ粒子として、シリカもしくは PAAm シリカを用い、基板として、シランコートカバーガラスまたは PAAm カバーガラスを用いた (Figure 5 #1~#4)。分散媒の蒸発および、これに伴う対流を防ぐため、Figure6 に示すプラスチック製セル (Figure 6,  $0.1 \times 1 \times 5 \text{ cm}$ ) を基板に接着して用いた。

75 vol%EtOH 水溶液(PAAm の貧溶媒)に分散したシリカ粒子の運動を、倒立顕微鏡 (ECLIPSE Ti-S, Nikon 社) により観察した。1 秒間に 60 枚の撮影モードを用いたハイスピードカメラ (FASTCAM Viewer, Photron, frame per second = 60) を用いガラス上面を焦点面として撮影し、2 次元動画解析ソフト (Move-tr/2D7.0, Library) を用いて粒子運動の軌跡を解析した。粒子濃度は 0.16 vol%とした。

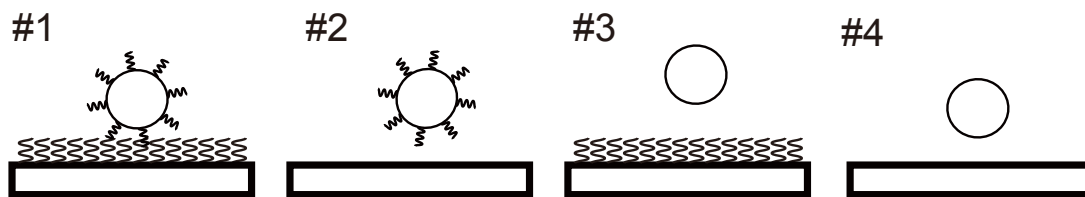


Figure 5 Experimental systems using four kinds of combinations for particles and coverslips.

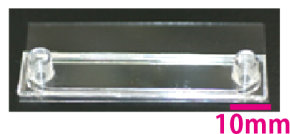


Figure6 The overview of the observation cell (10×50×1 mm).

## 2-3 結果と考察

### A. 高分子修飾の特性

#### A-1. 高分子の重合度決定

Table I に示した条件で合成した PAAm の重合度を決定するため、粘度測定を行った。超純水および粒子・基板を修飾した PAAm 水溶液について四種類の濃度点における流下時間  $t$  を計り、以下の方法から相対粘度  $\eta_r$  および比粘度  $\eta_{sp}$  を求め、高分子の分子量を計算により得た<sup>31</sup>。

$\eta_r$  は溶媒の溶媒における流下時間  $t_0$ 、溶質における流下時間  $t$  の比で表される。

$$\eta_r = t/t_0 \quad (1)$$

$\eta_{sp}$  は以下の式で定義される。

$$\eta_{sp} = \eta_r - 1 = \frac{t - t_0}{t_0} \quad (2)$$

$\eta_{sp}/c$  は単位濃度あたりの粘度の増加率であり、無限希釈での値を固有粘度  $[\eta]$  と呼ぶ。 $[\eta]$  は無限希釈での孤立した一本の高分子の存在による粘度増加率を表す。Huggins の式<sup>32</sup>により以下の関係式が与えられている。

$$\eta_{sp}/c = [\eta] + k'[\eta]^2 c \quad (3)$$

$k'$  は Huggins 定数であり高分子の種類や溶媒によって決まる。

式 3 が成り立つとき以下の Mead-Fuoss 式<sup>33</sup> も成り立つ。

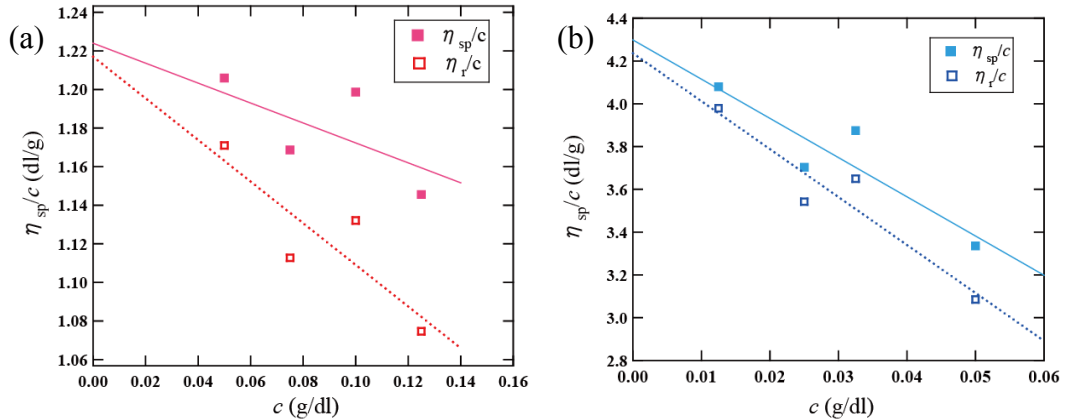
$$(\ln \eta_r)/c = [\eta] - \beta[\eta]^2 c \quad (4)$$

$\beta$ は定数で、 $\beta + k' = 0.5$  の関係がある。式 3,4 より  $\eta_{sp}/c - c$  および  $(\ln \eta_r)/c - c$  の切片から $[\eta]$ を求めることができる。多くの高分子溶液で $[\eta]$ と分子量  $M$  には Mark-Houwink-桜田の式が成立する。

$$[\eta] = KM^\alpha \quad (5)$$

$K$  と  $\alpha$  は高分子の種類、溶媒、温度により決まる定数である。

$\eta_{sp}/c - c$ 、 $(\ln \eta_r)/c - c$  のプロットを Figure 7 に示す。4 wt% で重合した PAAm (Figure 7(a)) について、プロットの切片より求めた PAAm 鎖の固有粘度 $[\eta] = 1.224$  dl/g であり、 $M$  は 12900 と求められた。Acrylamide 残基の分子量 71.08 より重合度  $D_p = 181$  となる。また 10wt% で重合した PAAm (Figure 7(b)) では  $[\eta] = 4.267$  dl/g であり、同様にして分子量は 61700 であった。



**Figure 7** Viscosities of (a) a silica-coated PAAm aqueous solution and (b) a coverslip-coated PAAm aqueous solution.

さらに、この高分子鎖の広がり  $R_g$  は自由連結鎖として次式で表される。

$$R_g = D_p a^2 \quad (6)$$

$a$  はモノマー(AAm)の長さである。シリカ表面修飾した PAAm について  $2R_g = 4.0$  nm、基板修飾した PAAm では 8.8 nm と見積もられた。

液滴を球の一部とみなし、以下の方法で接触角 $\theta$ を求めた。下図に示す様に円の中心 O から点 J を通る直線を引き、K における円の接線との交点を L とする。

$2(\alpha + \beta) + \gamma = \pi$ 。これらの式を連立して解けば

ここから、 $\theta, a, b$  の関係を求めると

$$\therefore \theta = 2 \tan^{-1} \frac{2a}{b}$$

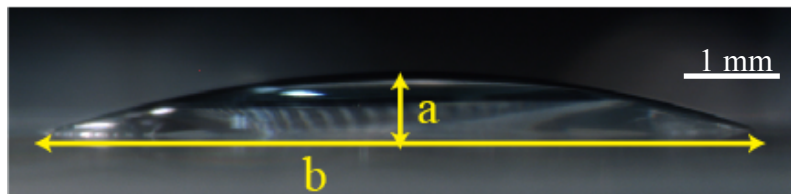
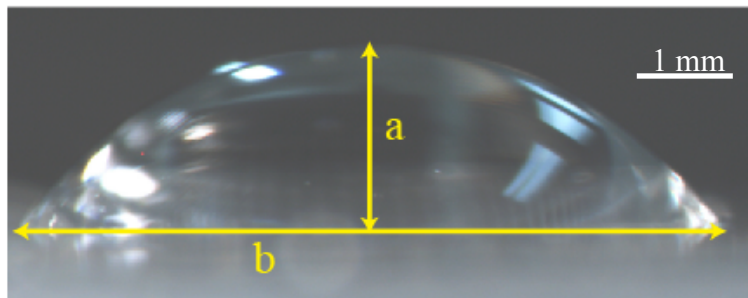
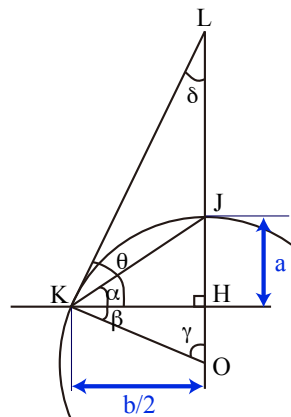


Figure 8 に示す液滴写真から、ビニル基修飾カバーガラス及び PAAm 修飾カバーガラスの接触角を概算した。結果を Table II に示す。

**Table II** Water contract angles on a vinyl group-coated coverslip and a PAAm-coated coverslip.

	Vinyl-coated (Figure 8- (a))	PAAm-coated (Figure 8- (b))
a	61.5mm	22.5mm
b	245mm	262.5mm
contact angle	53.3°	19.5°

PAAm 修飾カバーガラスの接触角が小さくなったことから、PAAm 鎖の導入によりカバーガラス表面の水との親和性が高くなったといえる。つまり、カバーガラス表面が PAAm 修飾されたことが確認された。

固体表面の被覆率は Cassie-Baxter の式<sup>34</sup>により表される。

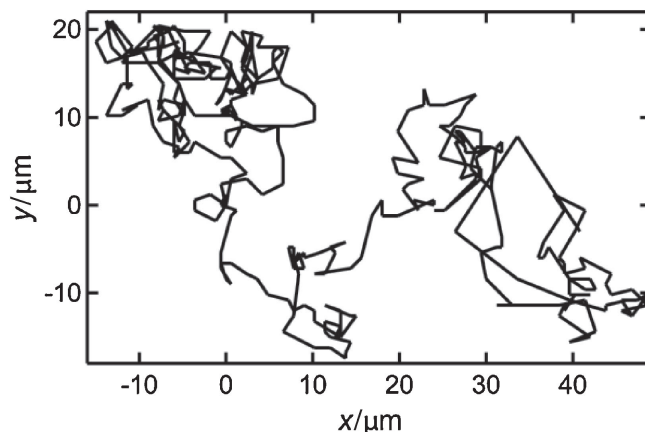
$$\cos \theta_{app} = \phi_1 \cos \theta_1 + (1 - \phi_1) \cos \theta_2 \quad (7)$$

$\theta_{app}$  は表面修飾した基板の接触角、 $\theta_1$  は被覆した分子で基板が完全に覆われているときの接触角、 $\theta_2$  は基板の接触角、 $\phi_1$  は被覆率を表す。TableII において、vinyl-coated では $\theta_1$  は 3-Methacryoxypropyltriethoxysilane の接触角、 $\theta_2$  はガラスの接触角、 $\phi_1$  は 3-Methacryoxypropyltriethoxysilane の被覆率を表す。 $\theta_{app}=53.5^\circ$  であり、 $\theta_1=180^\circ$  ,  $\theta_2=0^\circ$  から、 $\phi_1=0.2$  と求められた。PAAm の接触角は $\theta_1=15^\circ$  であるため、PAAm による被覆率は 17%であった。ここから、基板および粒子上の PAAm 鎖は独立に存在していると考えられる。



## B. 固液界面における二次元拡散挙動と高分子修飾の影響

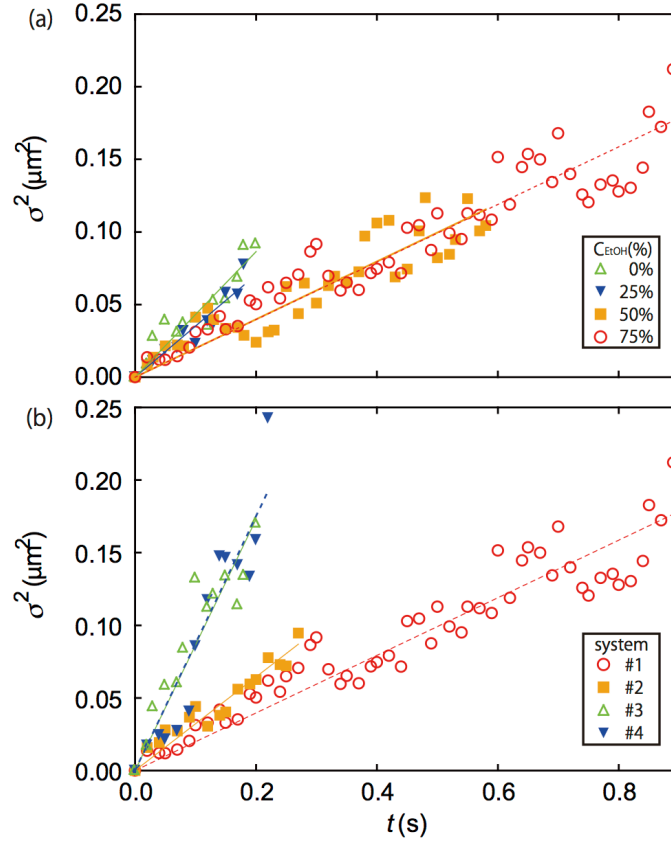
Figure 9 に  $C_{\text{EtOH}} = 75\%$  における、PAAm 修飾基板上での PAAm シリカ粒子軌跡を示す(実験条件#1)。測定開始時刻  $t = 0$  でのシリカの座標を原点とし、 $t = 1$  s まで 0.016 秒ごとの二次元軌跡を座標上に表示した。



**Figure 9** The trajectory of a PAAm-modified particle near a PAAm-modified glass surface for 1s. The dispersion medium was an aqueous solution with 75% ethanol.

軌跡から時間  $t$  と平均二乗変位  $\sigma^2 = \langle x^2 + y^2 \rangle$  の時間変化を求めた。Figure10(a) では  $C_{\text{EtOH}}$  を変化させて PAAm 修飾シリカ粒子の PAAm 修飾基板上の二次元運動(Figure 5#1)の平均二乗変位を求めた。 $C_{\text{EtOH}} = 0\%$  (▲)、25% (▼)、50% (■) で示す。実線および破線は、最小二乗近似法による得られた原点を通る直線である。

Figure10(b)には  $C_{\text{EtOH}} = 75\%$  において、基板と粒子の修飾の組み合わせ(Figure 5)における、シリカ粒子の平均二乗変位のグラフを示す。#1(○)、#2(□)、#3(△)、#4(▽)を示している。Figure10(a)の赤破線と(b)の赤破線は同条件(#1,  $C_{\text{EtOH}} = 75\%$ )である。Figure10(a)より、同じ  $t$  で  $\sigma^2$  は、 $C_{\text{EtOH}}$  の増加とともに減少することが分かる。高い  $C_{\text{EtOH}}$  において、粒子の運動が制限されるといえる。Figure10(b)において、#3,#4 に比べて#1 で  $\sigma^2$  は小さい値を取る。これは粒子の易動度が小さくなるためである。



**Figure 10** (a) Mean square displacement ( $\sigma^2$ ) vs.  $t$  plots for the PAAm-modified silica particles in system #1 at four values of  $C_{\text{EtOH}}$  (the data points for  $C_{\text{EtOH}} = 75\%$  are not shown). (b)  $\sigma^2$  vs.  $t$  plots for the four experimental systems at  $C_{\text{EtOH}} = 75\%$ . Lines in (a) and (b) show the least square fits for the data points.

ここで、 $\sigma^2 = 4Dt$  ( $D$  は拡散係数)が知られており、プロットの傾きから  $D$  を決定した。さらに、Stokes-Einstein の関係式<sup>35</sup>により、 $D$  から見かけの粘性係数 $\eta$ を求めた。

$$D = \frac{RT}{N_A} \times \frac{1}{6\pi\eta a} \quad (8)$$

$R$  : 気体定数( $8.31 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ )、 $T$  : 絶対温度、 $N_A$  : アボガドロ定数( $6.02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ )、 $a$  : 粒子半径 (nm)である。表面修飾した PAAm 鎖の長さは 8 nm 程度であるため、粒子半径は修飾していない粒子の DLS 結果の値を用いた。また、粒子の基板上における、平均滞在時間 $\tau$ を測定した。Table III に  $D/D_0$ ,  $\eta/\eta_0$  および  $\tau$  を示す。 $C_{\text{EtOH}} = 0, 25, 50, 75\text{vol}\%$  (25 °C)において、 $\eta_0 = 0.890, 2.02, 2.38, 1.9 \text{ mPa} \cdot \text{s}$  と分かっており、 $D_0$  は式(8)にこれらの値を代入した値である。

**Table III** Values of the diffusion coefficient, apparent viscosity, and residence times determined for the observation of Brownian motion.

	experimental system	$C_{\text{EtOH}}$ (%)	$D/D_0$	$\eta/\eta_0$	$\tau$ (s)
1)	#1	0	$0.347 \pm 0.006$	2.88	$0.2 \pm 0.1$
2)	#1	25	$0.265 \pm 0.005$	3.77	$0.4 \pm 0.1$
3)	#1	50	$0.176 \pm 0.002$	5.68	$0.7 \pm 0.1$
4)	#1	75	$0.140 \pm 0.001$	7.15	$0.7 \pm 0.1$
5)	#2	75	$0.228 \pm 0.003$	4.39	$0.5 \pm 0.3$
6)	#3	75	$0.611 \pm 0.012$	1.64	$0.4 \pm 0.1$
7)	#4	75	$0.619 \pm 0.013$	1.62	$0.4 \pm 0.2$

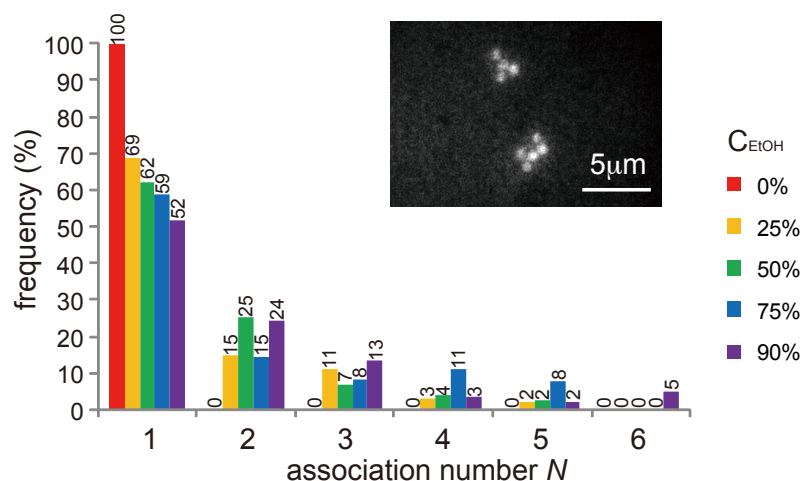
Table III 1) ~ 4)には実験系#1 において、 $C_{\text{EtOH}}$  を変化させた値を示す。高い  $C_{\text{EtOH}}$  では  $D/D_0$  の減少および $\tau$ の増加が見られる。Table III 4) ~ 7)には、実験系を#1 ~ #4( $C_{\text{EtOH}} = 75\%$ )と変化させた値を示す。

6), 7)に比べて 4)において、 $D/D_0$  の減少および $\tau$ の増加が見られる。ここから、シリカ表面の PAAm 鎖と基板表面の PAAm 鎖の間に引力が働くことで、実験系 #1 において、粒子のブラウン運動が基板上に制限されたと言える。5)では 6), 7) に比べて低い  $D/D_0$ 、高い $\tau$ 値を持つが、これは高分子修飾粒子と基板の相互作用が、未修飾シリカに比べて大きいことが考えられる。この理由としてカバーガラスの持つ OH 基に対する、PAAm 側鎖の相互作用が働いたと考えられる。7) について、 $D$  は水中で非修飾シリカ粒子の拡散定数であるため  $D_0$  と一致し、 $D/D_0 = 1$  となることが期待されたが、基板表面での流体力学的効果<sup>35</sup>により、予想より小さい値となったものと考えられる。

### C. PAAm 修飾シリカ粒子の Ethanol による会合体形成

Figure11 には、 $C_{\text{EtOH}}$  に対する粒径 1  $\mu\text{m}$  PAAm 修飾シリカ粒子の、会合頻度のグラフを示す。会合数  $N$  は一つの会合体に含まれる粒子数と定義し、例えば挿入図の会合体の光学顕微鏡写真では  $N=4$ 、 $N=5$  と表現した。縦軸には会合頻度 ( $N=i$  に含まれる粒子数/全粒子数(250 粒子)) を示し、 $C_{\text{EtOH}}=0\%$  を赤色、25% を黄色、50% を緑色、75% を青色、90% を紫色で表した。

高い  $C_{\text{EtOH}}$  で、明らかな会合数の増加が見られた。これは、粒子表面の高分子鎖間の引力が、 $C_{\text{EtOH}}$  の増加とともに強くなったためと考えられる。また、 $C_{\text{EtOH}}=25\%$  でも会合体が得られることから、濃度によらず分散媒中に EtOH が存在することで、相互作用が働くと考えられる。



**Figure11** Distribution of association number in the coagulations of PAAm-modified silica particles (diameter: 1  $\mu\text{m}$ ) at various values of the ethanol concentration ( $C_{\text{EtOH}}$ ). The inset shows a micrograph of the coagulations ( $C_{\text{EtOH}}=75\%$ ).

## 2-4 結論

粒子とカバーガラスを PAAm 鎖で修飾した実験系を構築し、貧溶媒であるエタノールの濃度による PAAm 鎖間引力を利用し、コロイド粒子のカバーガラス付近でのブラウン運動を制御した。

PAAm 修飾粒子を用いた系でのエタノールによる会合体形成を制御した。しかし、本章で行った高分子間相互作用は近距離で働き、会合体が出来る際に粒子間には引力のみが働くため、会合体の形が無定形となると考えられる。次章では、二種類の粒子を用いることで、中心と外側の粒子に引力、外側の粒子間では斥力が働く会合形式を検討した。

### 第三章 イオン性界面活性剤存在下での荷電コロイドクラスター形成

#### 3-1 はじめに

第二章では高分子間相互作用により会合体形成の検討を行ったが、得られた会合体は無定形であったため、本章ではより強い相互作用であるクーロン力による会合体形成を検討した。クーロン力を用いた会合体形成の利点は二つ考えられる。反対符号電荷粒子に対して選択的であること、同符号電荷粒子に対して斥力が働くことである。中心に負電荷粒子が存在し、まわりに正電荷粒子が存在したとき、正電荷粒子間で反発しながら負電荷粒子に引き寄せられ、正電荷粒子が、ある距離を保ちながら負電荷粒子に配位され、対称性のある会合体が得られることが期待される。

本研究では、正電荷および負電荷を持つポリスチレン粒子(PS(-)、PS(+))間での、会合体形成挙動について検討した。さらにコロイド粒子分散液へのカチオン性界面活性剤添加により、コロイド粒子の電荷数を精密に制御し、カチオン性界面活性剤添加による会合数の制御を検討した。特に、PS(-)粒子、シリカ粒子、セチルピリジニウム塩酸塩から成る系について、界面活性剤吸着量変化と会合分布の関係を検討した。

#### 3-2 試料・実験

##### 1. 荷電コロイド粒子

粒子は負電荷を持つ poly(styrene-styrenesulfonate)粒子(PS(-))、正電荷を持つ poly[styrene-(2-vinylpyridine)]粒子(PS(+))、負電荷を持つ silica 粒子の三種類を用いた。Table IV に粒子の特性を示す。粒子径  $d$ 、ゼータ電位 $\zeta$ 、表面電荷密度 $\sigma_{\text{eff}}$ 、電荷数  $Z_{\text{eff}}$  である。

PS(-)1、PS(+1)、PS(+2)は乳化重合法により合成した。PS(-)2およびPS(-)3は Thermo Scientific 社より、silica 1, silica 2 は日本触媒社より購入した。すべてのコロイド粒子は、ヴィスキングチューブ（日本メデカルサイエンス社）を用いて三週間透析後、イオン交換樹脂AG 501-X8(D) Resin(BIORAD)を用いて20分間精製した。容器からの不純物の溶出を避けるため、サンプルはTeflon製容器に保存して用いた。

**Table IV** Characteristics of the colloidal particles . *a*; silica1 data was taken from ref <sup>35</sup>.  
*d* ; diameter,  $\zeta$  ; zeta potential,  $\sigma_{\text{eff}}$  ; charge density,  $Z_{\text{eff}}$  ; charge number.

sample	<i>d</i> (nm)	$\zeta$ (mV)	$\sigma_{\text{eff}}$ ( $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ )	$Z_{\text{eff}}$ ( $10^3$ )
PS(+) <sub>1</sub>	420 $\pm$ 70	—	+0.136	+4.7
PS(+) <sub>2</sub>	260 $\pm$ 30	—	+0.046	+0.6
PS(-) <sub>1</sub>	380 $\pm$ 80	-60	-0.076	-2.2
PS(-) <sub>2</sub>	600 $\pm$ 100	-71	-0.070	-6.0
PS(-) <sub>3</sub>	1200 $\pm$ 160	-75	-0.090	-25.6
silica1	110 $\pm$ 20	-47	-0.075	-0.2
silica2	1000 $\pm$ 110	-42	-0.041	-7.7

## 2. ポリスチレン粒子合成

PS(-)<sub>1</sub>粒子は、以下に示す乳化重合法<sup>37</sup>により合成した。styrene (St) および divinylbenzene (DVB) は、1 M NaOH水溶液により重合禁止剤を取り除いて使用した。St 30 ml、sodium *p*-styrenesulfonate (NaSS) 0.3 g, DVB 1.5 ml、イオン交換水 150 ml、メタノール225 ml を四つ口フラスコに加え、プロペラ型攪拌子を用いて 80 °Cの恒温槽中、90分間100 rpmで攪拌した。溶液中の酸素を取り除くため、アルゴン雰囲気下で重合を行った。開始剤であるpotassium persulfate 0.075 gを加え、遮光下にてさらに6時間、206 rpmで攪拌し反応させた。

PS(+)<sub>1</sub> および PS(+)<sub>2</sub> も、PS(-)と同様に乳化重合法<sup>38,39</sup>で合成した。PS(+)<sub>1</sub>は Stを20 ml、2-vinylpyridineを0.4 ml, DVBを1 ml、蒸留水を210 ml、メタノールを15 ml 四つ口フラスコに加え、ホットスターラーを用いて80 °Cに保ちながら、アルゴン雰囲気下で100 rpm、90分攪拌した。その後、開始剤である 2,2'-azobis(2-aminopropane) dihydrochloride を0.1 g加え、遮光下にて6時間、600 rpmで反応させた。PS(+)<sub>2</sub> では同組成を用い、攪拌方法を変更させて重合した。プロペラ型攪拌子を用いて100 rpm、90分攪拌した。その後、開始剤を加え、遮光下にて6時間、205 rpmで反応させた。PS(+)<sub>1</sub>, PS(+)<sub>2</sub>は同じ組成で合成したが、粒子径、電荷数ともに違うものが得られた。これは攪拌の違いなどによるものと考えられる。

カチオン性界面活性剤として、Scheme 5 に示すセチルピリジニウム塩酸塩 (CPC, 和光純薬工業) を精製せずに用いた<sup>40-42</sup>。



**Scheme 5** Chemical structure of a CPC molecule.

#### 4. ゼータ電位

コロイド粒子の電気易動度は、顕微鏡型電気泳動装置(Zeecom, マイクロテック社)を用いて測定した。粒子数密度  $n_p = 10^9\text{--}10^{11} \text{ L}^{-1}$ 、 $[\text{NaCl}] = 10 \text{ }\mu\text{M}$  の塩濃度で電気易動度測定を行った。silica1 は Zeecom では測定できないため、リファレンスより値を用いた<sup>36</sup>。

200個以上の粒子に対し易動度を計測し、それらの平均値 $u$ を求め、式9 (Henryの式<sup>43)</sup>) より $\xi$ を算出した。

$$u = \frac{\varepsilon_r \varepsilon_0 \zeta}{\eta} f(\kappa a) \quad (9)$$

ここで、 $\varepsilon_r$  および  $\varepsilon_0$  は水および空気の誘電率を示し、 $\eta$  は水の粘性を示す。 $\kappa$ はDebye パラメータであり、 $\kappa^2 = (e_0/\varepsilon_r\varepsilon_0)I$ により規定される。 $e_0$  は電気素量であり、 $I$ は分散媒のイオン強度である ( $I = \sum z_j^2 c_j$   $z_j$ :  $j$ 番目のイオンの価数  $c_j$ :  $j$ 番目のイオンの濃度)。  $a$  は粒子半径、 $f(\kappa a)$  はHenry係数であり次式で表される<sup>44</sup>

$$f(\kappa a) = \frac{2}{3} \left\{ 1 + \frac{1}{2 \left[ 1 + \frac{2.5}{\kappa a (1 + 2e^{-\kappa a})} \right]^3} \right\} \quad (10)$$

粒子の対イオンは Stern 層内部で部分的に凝縮し、粒子の表面電荷を減少している。これを考慮した実効表面電荷密度  $\sigma_{\text{eff}}$  は、式 11 に示す Poisson-Boltzmann 式<sup>45</sup>を用いて計算できる。

$$\sigma_{\text{eff}} = \frac{2\varepsilon_r\varepsilon_0\kappa k_B T}{e_0} \sinh \frac{y}{2} \times \left\{ 1 + \frac{2}{\kappa a \cosh^2 \frac{y}{4}} + \frac{8 \ln \left( \cosh \frac{y}{4} \right)}{(\kappa a)^2 \sinh^2 \frac{y}{2}} \right\}^{\frac{1}{2}} \quad (11)$$

$$y = \frac{e_0 \zeta}{k_B T}$$

$k_B$  は Boltzmann 定数である。PS(-)1, PS(-)2, PS(-)3, silica2 について式 11 を用いて実効電荷密度  $\sigma_{\text{eff}}$  を求め、実効電荷数  $Z_{\text{eff}} = 4\pi a^2 \sigma_{\text{eff}} / e_0$  を求めた。

なお、PS(+)1 および PS(+)2 の  $\zeta$  電位測定では、Zeecom の測定用石英セルが負に帯電し、セル壁面に PS(+) が吸着したため、Zeecom による電位測定が出来なかった。PS(+)1, PS(+)2 については電気伝導度から電荷数を求めた<sup>11,46</sup>。また、silica1 粒子は粒子径 100 nm と小さいため光学顕微鏡型装置では測定できなかった。Table IV に示す  $\zeta$  電位値は、当研究室の以前の論文で報告した値を用いた<sup>36</sup>。また、電気伝導度により得られた silica1 の表面電荷密度  $\sigma$  は、 $-0.2 \mu\text{C}/\text{cm}^2$  であった。

## 5. 電気伝導度

電気伝導度  $\kappa_c$  は電解質のモル濃度  $c$ 、モル伝導率  $\Lambda_m$  により次の式により表わされる。

$$\kappa_c = \Lambda_m c \quad (12)$$

$\Lambda_m$  は実験値が知られており、 $\Lambda_{\text{H}^+} = 349.8 \text{ Sm}^2/\text{mol}$ ,  $\Lambda_{\text{Na}^+} = \Lambda_{\text{particle}} = 50.1 \text{ Sm}^2/\text{mol}$ ,  $\Lambda_{\text{Cl}^-} = 75.2 \text{ Sm}^2/\text{mol}$  である。12 式を用いて  $\kappa_c$  から電解質 (PS(-) であれば  $\text{H}^+$ , PS(+) であれば  $\text{Cl}^-$ ) のモル濃度を求め、粒子 1 個あたりの電荷数を求めた。

電気伝導度測定には DS-52 (Horiba 社製) を用いた。セル定数  $0.974 \text{ cm}^{-1}$  の電気伝導度セルを用い、恒温槽により温度を  $25.0 \pm 0.3 \text{ }^\circ\text{C}$  に保って測定を行った。全ての測定について最低三回の測定を行い、 $\kappa_c$  の平均と標準偏差を求めた。

コロイド粒子の電気伝導度滴定では粒子濃度 1vol% 10 ml に対して 0.01 M NaOH を  $10 \mu\text{M}$  ずつ  $500 \mu\text{M}$  まで加え電気伝導度を測定した。



## 6. 臨界ミセル濃度(c.m.c.)測定

超純水またはコロイド粒子分散液に対する、CPC 水溶液の電気伝導度滴定曲線の変曲点を与える CPC 濃度を求め、c.m.c.とした。滴定は全量 10 ml の超純水またはコロイド粒子分散液に対し、10 mM CPC 水溶液を 10  $\mu$ l ずつ加えたときの  $\kappa_c$  値を測定した。

## 7. 光学顕微鏡観察

倒立型光学顕微鏡(ECLIPSE Ti-S, Nikon社製)、100倍の油浸対物レンズを用いて観察した。顕微鏡が像はハイスピードカメラ (FASTCAM Viewer, Photron社)により0.16秒毎に記録した。

## 8. 吸着量測定

CPCのコロイド粒子(PS(-)1, PS(+)2, silica1)に対する吸着量を求めた。粒子濃度  $C_p = 0.7\text{vol}\%$  (PS(-)1),  $1.3\text{vol}\%$  (PS(+)2),  $1.7\text{vol}\%$  (silica1)とし、CPC添加混合し、Optima XE-90遠心分離機(Beckman Coulter社)を用いて、40,000 rpm, 60 min, 25 °Cにて遠心分離を行った。上澄みを紫外可視分光光度計(UV- 2400PC, 島津社製)により測定し、257 nmにピークを得た。このピークはCPCのピリジン環によるもので、吸光強度から吸着していないCPC濃度 $C$ を測定した。添加した界面活性剤濃度 $C$ との差から、吸着した界面活性剤濃度を求めた。

また、CPCの粒子への吸着量は粒子共存下でのc.m.c.変化からも求めた。コロイド粒子分散液に対して、c.m.c.測定と同様の方法で電気伝導度滴定を行ったところ、変曲点が吸着量分高濃度側に変化した。この変化量を吸着量として用いた。

## 9. 会合体形成

粒子間での会合体形成挙動について検討した。正電荷および負電荷の粒子分散液を混和すると、粒子間に働くクーロン力により会合する。Figure 12のように中心に存在している粒子をcentral粒子とし、外側に付着している粒子をexcess粒子とした。二粒子混合系において分散液のサンプル名をcentral粒子/excess粒子と表記した。会合には三通りの状態が見られ、(i)central粒子が単独で存在している場合を非会合、(ii)central粒子一つに対していくつかの粒子が付着している場合をクラスター、(iii)central粒子複数個が会合している場合を凝集とし顕微鏡で観察された粒

子の形態を分類した(本章 3-3 C-1)。また、クラスターにおいては、付着したexcess粒子の数を会合数 $n$ とし、 $n = 0, 1, 2, 3, \geq 4$ に分類した。

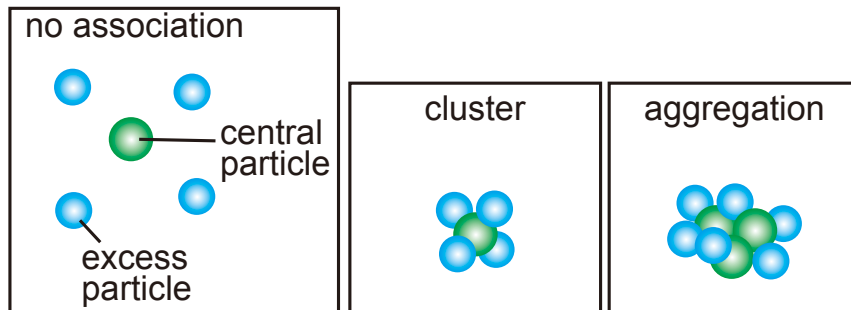


Figure 12 Illustrations of no-associated particles, clustered particles and aggregated particles.

会合体の観察は、サンプル混和二時間以降に行った。時間変化を検討する系では、粒子の沈降による凝集を防ぐため、サンプルはFigure 13に示す方法により攪拌を続けた。10 mlのスチロール棒瓶にサンプルを作製し、500 mlのスチロール棒瓶中にFigure 13のように固定した。500 mlスチロール棒瓶を水平に倒しローターを用いて容器を回転させた。

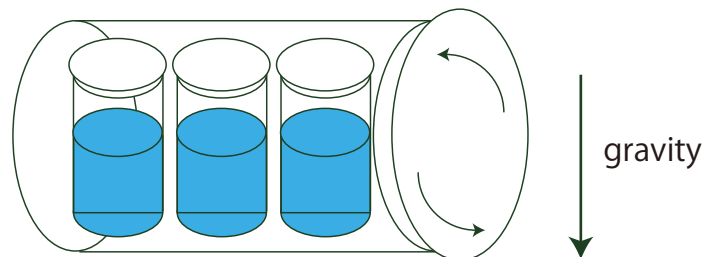


Figure 13 An illustration of the rotation method to avoid sedimentations of particles.

### 3-3 結果と考察

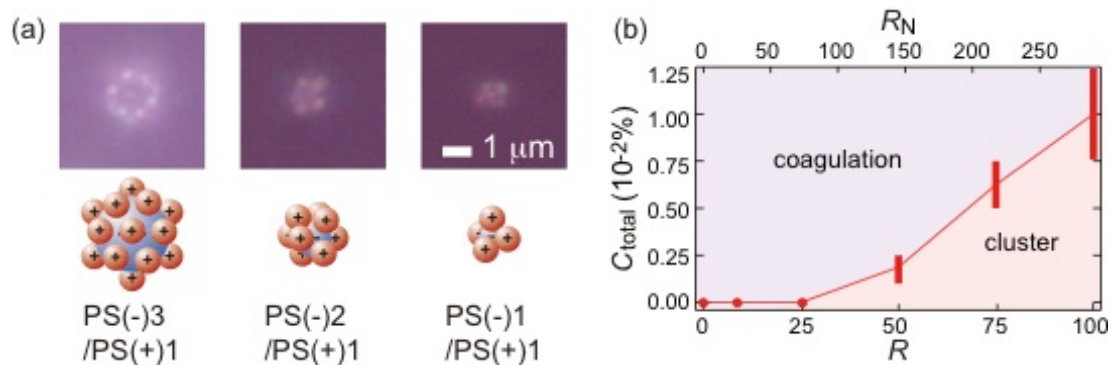
#### A. 反対電荷を持つ粒子による会合体形成

界面活性剤無添加中での、反対電荷を持つ粒子 1, 2 間の会合体形成挙動について検討した。二粒子間の静電相互作用は式 13 のような Yukawa 型のポテンシャルとして表わされる<sup>47</sup>。

$$U_Y(r) = \frac{\exp[\kappa(a_1 + a_2)]}{(1 + \kappa a_1)(1 + \kappa a_2)} \frac{1}{4\epsilon_r \epsilon_0} \frac{Z_1 Z_2 e_0^2}{r} \exp(-\kappa r) \quad (13)$$

粒子  $i = 1, 2$  に対して、 $r$  は粒子中心間距離、 $a_i$  は粒子半径、 $Z_i$  は電荷数を示す。

会合体形成に影響を与えるパラメータとして、 $Z_i$ ,  $a_i$ ,  $\kappa$ が考えられる。無塩系( $\kappa = 0$ )では実験系では達成できない値であり、 $\kappa = 0$ 付近では $\kappa$ の微小変化の影響が大きいため、全ての会合体形成実験では塩化ナトリウム濃度を  $10 \mu\text{M}$  とした。粒子半径は  $a_i = 125, 300, 600 \text{ nm}$  のものを用いた。



**Figure14** (a) Micrographs and illustrations of the clusters composed of PS(+1) and PS(-1), PS(-2), or PS(-3). (b) A states diagram of binary colloids of PS(+1) and PS(-2), defined by the total particle concentration  $C_{\text{total}}$  and the mixing ratio  $R = C_{\text{PS}(+1)}/C_{\text{PS}(-2)}$ . The diagram was observed 24 h after preparation. The mixing ratio in terms of particle numbers ( $R_N$ ) is also shown.

Figure14(a) にはPS(+1)をexcess粒子としたとき、central粒子として PS(-)1、PS(-)2、PS(-)3を変化させたときの顕微鏡像を示す。正電荷粒子および負電荷粒子分散液の混和によりクラスターが得られた。central粒子の粒子径が大きくなる程、会合数 $n$ は多くなった。

一般に、会合粒子数 $n$ は粒子サイズ比 $R_s = a_1/a_2$ に大きな影響を受けると考えられている。剛体球における $n$ と $R_s$ の関係についてSchade<sup>7</sup>らは $R_s = a_1/a_2 = 2.45$ のとき正四面体構造を取ると報告している。正負電荷コロイドの会合体ではイオン強度が低い場合、 $R_s \leq 2.86$  において $n = 4$  となることも報告している。この $R_s$ 値の違いは、表面に付着した粒子間に斥力が働くためである。

会合体が形成において、粒子濃度 $C_p$ は重要なパラメータとなる。平均粒子間距離は $C_p^{-1/3}$ に比例するため、 $C_p$ は粒子が出会う頻度に影響する。そこで、 $C_p$ の効果について、PS(-)2/PS(+1)分散液を用いて検討した。PS(-)2,PS(+1)それぞれの粒子水分散液を混和後、24時間震盪したのち光学顕微鏡で非会合・クラスター・凝集の三つの状態に分類した。Figure 14(b) に、総粒子濃度  $C_{\text{total}} (= C_{\text{PS}(+1)} + C_{\text{PS}(-2)})$  (vol%)に対して、粒子の混合比 $R = C_{\text{PS}(+1)}/C_{\text{PS}(-2)}$ を変化させたときの、粒子の会合体形成の相図を示した。上部横軸には粒子数比 $R_N$ を示した。赤色のシンボルの上側では凝集、下側ではクラスターが得られた。総粒子濃度が高く(高 $C_{\text{total}}$ )かつ

混合比が小さいとき(低 $R$ )、PS(+)<sub>1</sub> と PS(-)<sub>2</sub>の会合体は巨大な凝集を形成した。一方、独立したクラスターは、総粒子濃度が低く(低 $C_{\text{total}}$ )かつ高い混合比(高 $R$ )で得られることが分かった。本研究では $R_N = 100$ とし、 $C_{\text{total}} < 0.006\text{vol}\%$ の希薄条件でクラスター形成の検討を行った。

excess粒子のcentral粒子への付着数 $n$ は時間 $t$ とともに増加するが、 $t = 1\text{ h}$ 以降は目立った増加は見られなかった。 $n$ の時間変化についてはC-2で詳しく説明する。

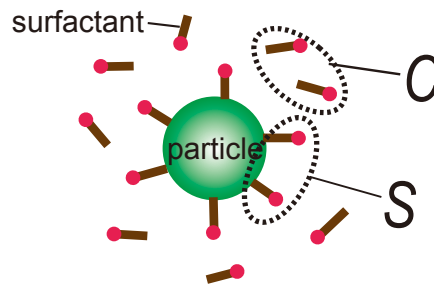
## B. コロイド粒子に対するカチオン性界面活性剤の吸着特性

### B-1. Langmuir 吸着

界面活性剤の粒子への吸着は、Figure 15 のように吸着した界面活性剤濃度  $S$  と、吸着していない界面活性剤濃度  $C$  に分かれ、吸着平衡が成り立つ。単分子吸着の場合、式 14 に示した Langmuir 吸着式<sup>48</sup>に従う。

$$S = \frac{k\Gamma C}{1 + kC} \quad (14)$$

$k$ は吸着速度定数、 $\Gamma$ は飽和吸着量(モル濃度)を示す。また、全界面活性剤濃度  $C_{\text{surf}} = S + C$  である。

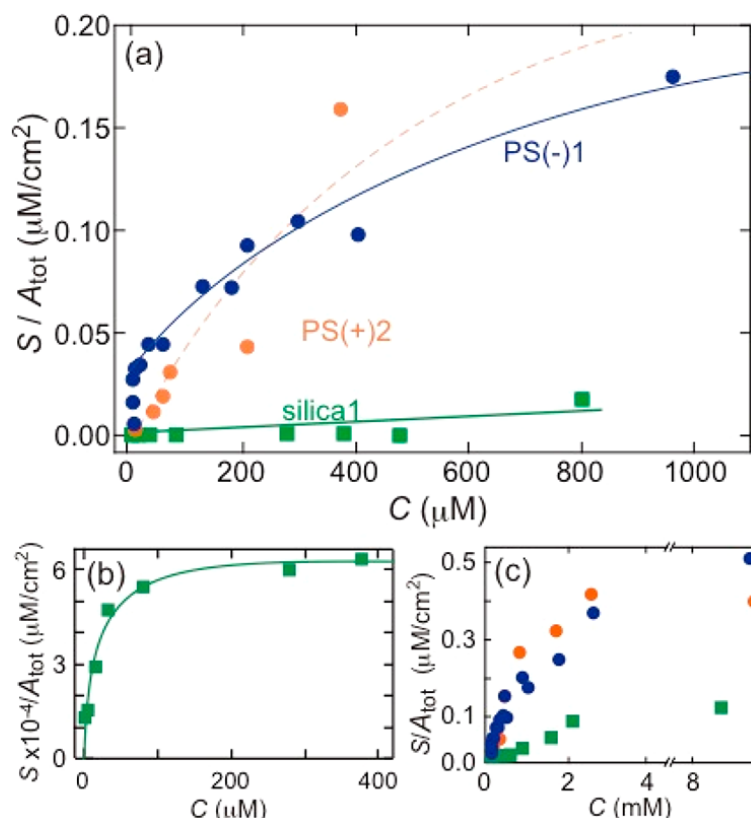


**Figure15** An illustration of adsorption of surfactants on the particle.

本章 3-2 吸着量測定において、遠心分離の上澄みから得られた CPC 濃度は  $C$  なので、吸着量  $S$  を  $C_{\text{surf}} = S + C$  から計算した。体積  $V$  中の総粒子表面積を  $A_{\text{tot}} = 4\pi a^2 N_p / V$  としたとき、単位面積当たりの吸着量を  $S/A_{\text{tot}}$  とした。

### B-2. 吸着等温線

PS(-), PS(+), silica に対する CPC の吸着等温線を求めた。Figure 15 (a) に吸着等温線  $S/A_{\text{tot}} - C$  を示す。



**Figure 16** (a) Adsorbed amounts per unit surface area ( $S/A_{tot}$ ) versus concentration of nonadsorbed CPC ( $C$ ). Blue, orange and green symbols represent PS(-)1, PS(+2), and silica1, respectively. Solid and dashed curves are fitted to the Langmuir adsorption curve. (b) Magnified plot of silica1. (c) Plot in a wider  $C$  region; the data at  $C$  above cmc are included.

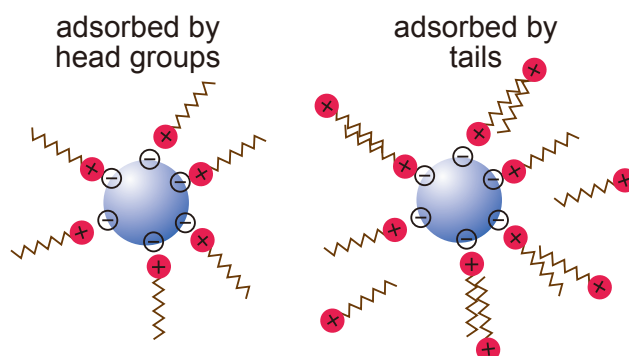
PS(-)に対するデータを●で示し、silica1を■、PS(+2)を○で示す。

silica1に対する吸着量について、CPC低濃度部分を拡大したグラフをFigure 16 (b)に示す。Figure 15 (c)には、c.m.c. ( $C_{surf} = 1.1 \text{ mM}$ )以上の濃度の吸着等温線を示す。c.m.c.以上では、界面活性剤の粒子への吸着平衡に加えて、ミセル形成に関する平衡も存在するため、吸着量解析にはc.m.c.未満のデータを用いた。

PS(-)1とsilica1を比べるとPS(-)1では吸着量が多い。これはPS(-)1が疎水性表面をもち、silica1は親水性表面を持つため、界面活性剤の親和性に差があるためである。この吸着性の違いから、二粒子間での $C_{iep}$ の差が生じると考えられる。

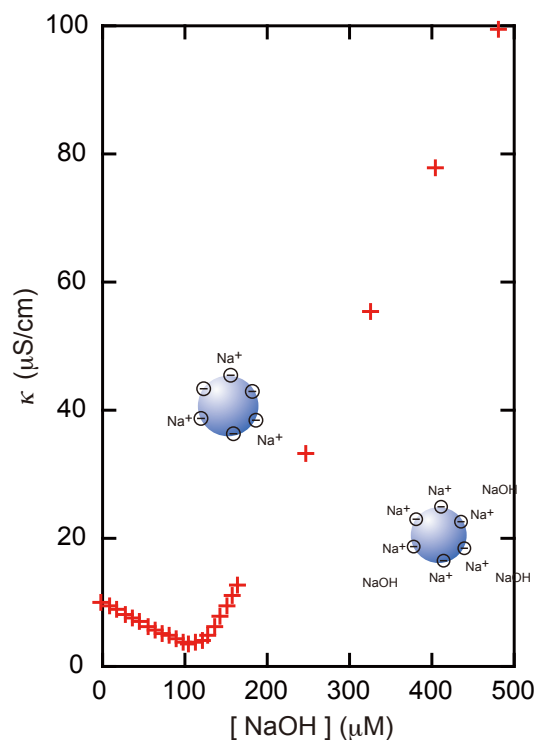
PS(-)1とPS(+2)の吸着等温線を比較すると、PS(+2)にも同符号電荷を持つカチオン性界面活性剤が吸着することが分かる。また、PS(-)1に関して $C_{surf} = 10 \sim 40 \mu\text{M}$ において、 $C = 0$ となる。この範囲ではPS(-)1に対するCPCの完全吸着( $S = C_{surf}$ )がおきている。ここから、カチオン性界面活性剤のPS(-)への吸着には、二種類のメカニズム<sup>48</sup>が考えられる(Figure 17)。1) 粒子の負電荷に対して、界面活性剤の正電荷を持つ親水部が、クーロン力により吸着する。2) 界面活性剤の

疎水部であるアルキル鎖が、粒子の疎水部および 1) のメカニズムで粒子に吸着した界面活性剤の疎水部に吸着する。



**Figure 17** Mechanisms of CPC adsorbing on PS(-) particles.

Figure 18 に NaOH による PS(-)1 の電気伝導度滴定結果を示す。横軸は NaOH 濃度( $\mu\text{M}$ )、縦軸に電気伝導度  $\kappa_c$  ( $\mu\text{S}/\text{cm}$ ) である。 $\kappa_c$  の最小値を与える  $[\text{NaOH}]$  は PS(-)1 の表面電荷に対する中和点を示し、このとき PS(-)1 の全ての電荷の対イオンが  $\text{Na}^+$  に置き換えられるため、一粒子あたりに吸着した  $\text{Na}^+$  の個数と一粒子が持つ電荷数は一致する。PS(-)1 は一粒子あたり平均 20,500 個の負電荷（スルホン基およびスルホン酸基）を持つと計算された。



**Figure 18** A titration curve of PS(-) 1 vs.  $[\text{NaOH}]$ , Volume fraction  $\phi = 0.01$ .

この結果から Figure 16 において、PS(-)1 は  $C_{\text{surf}} = 40 \mu\text{M}$  にあたる総電荷を持つと計算され、グラフでも  $S/A_{\text{tot}} \leq 0.04 \mu\text{M}/\text{cm}^2$  つまり  $S \leq 40 \mu\text{M}$  では  $C = 0 \mu\text{M}$  であることが分かる。 $C_{\text{iep}} = 40 \mu\text{M}$  であり、 $C_{\text{iep}}$  以上の濃度では PS(-)は正電荷をもち、この範囲では  $S$ - $C$  曲線は Langmuir 型によく一致した。以上の結果から、PS(-)に関して吸着等温線は、 $S = \Delta S + k_1 C \Gamma_1 / (1 + k_1 C)$  で表されることが分かる。 $\Delta S = 40 \mu\text{M}$ 、 $k_1 = 0.013 \text{ M}^{-1}$ 、 $\Gamma_1 = 246 \mu\text{M}$  である。

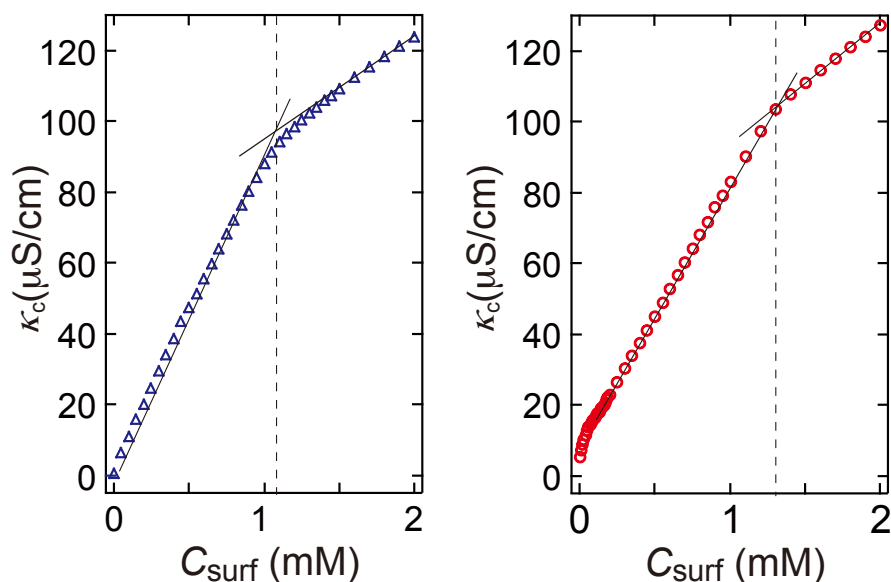
Figure 16 において PS(+)に対しても CPC が吸着していることから、PS(-)の電荷が正に反転しても CPC がある程度吸着することが分かる。

silica 表面へのカチオン性界面活性剤の吸着は広く研究されており<sup>49,50</sup>、pH の増加とともに吸着量が増加する<sup>47,48,51</sup>ことが報告されている。これは pH の増加に伴い、silica 粒子の  $Z_{\text{eff}}$ が増加するためである。酸性から中性の条件では、silica が持つ  $Z_{\text{eff}}$ が小さく、粒子表面が親水性であるため、顕著な吸着は見られない。本研究では pH = 6 付近の値を示しており、silica 粒子表面のシラノール基は未解離のことが多い。そのため、PS 粒子に比べて、silica 粒子への CPC 吸着は少ない。silica1 に対する CPC の吸着等温線は、Langmuir 型によく一致し  $S = k_2 C \Gamma_2 / (1 + k_2 C)$ により表現できる。このとき  $k_2 = 0.069 \text{ M}^{-1}$ 、 $\Gamma_2 = 24 \mu\text{M}$ であった。

### B-3. 臨界ミセル濃度変化

25℃における臨界ミセル濃度(c.m.c.)を、電気伝導度滴定により求めた。Figure19 に  $C_{\text{surf}}-\kappa_c$  グラフを示す。Figure19(a)は超純水に対して CPC 水溶液を添加した値、Figure 19(b)は粒子濃度  $\phi = 0.006$  の PS(-)1 を CPC 水溶液により滴定した結果である。

各サンプルにおける c.m.c.は、プロットの変極点から求められる (x 軸と直交する破線で示した)。CPC の c.m.c.(water)は約 1.1 mM (Figure 19(a))、PS(-)1 存在下での c.m.c.(PS(-)1)は約 1.3 mM (Figure 19(b))であった。この c.m.c.差からも CPC の PS(-)1 への吸着量を見積もることができた。 $S = 180 \mu\text{M}$ 、 $C = 1.1 \text{ mM}$  となり、これは Figure 16(a)のグラフとも一致したため、c.m.c.変化からも吸着量が求められた。



**Figure 19** Electrical conductivity,  $\kappa_c$ , vs.  $C_{\text{surf}}$  plot for (a) water and (b) aqueous dispersion of PS1 ( $\phi = 0.006$ ).  $T = 25^\circ\text{C}$ .



### C. イオン性界面活性剤存在下でのコロイド粒子のクラスター形成

#### C-1. CPC 存在下での種々のコロイド粒子のクラスター形成

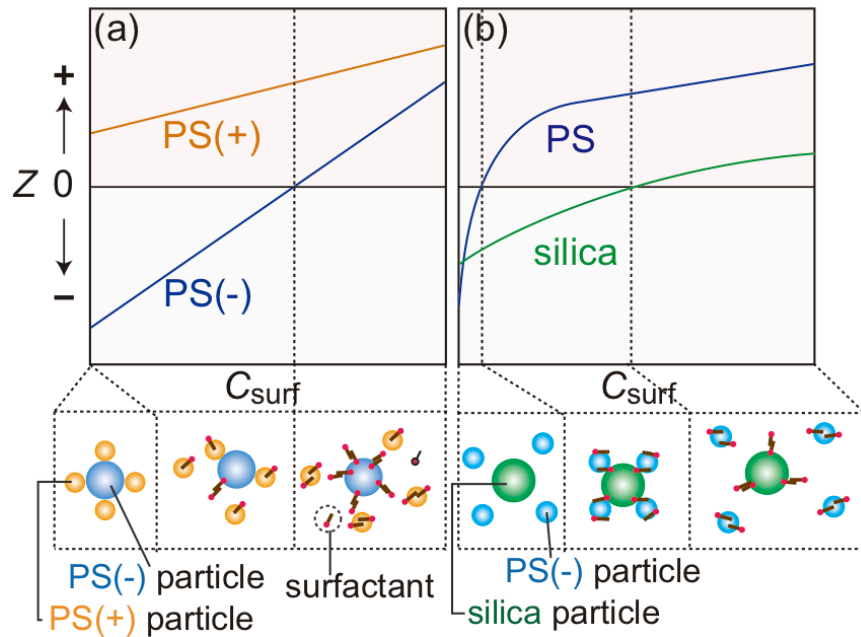
イオン性界面活性剤を添加したさいの荷電コロイド粒子の会合体形成について、光学顕微鏡を用いて検討した。PS(-)2, PS(+ )1, silica2 を粒子として用いた。 $C_{\text{total}} = 0.005\text{vol}\%$ 、 $R_N = 100$  とし、Table V に示す粒子組み合わせで、会合状態の CPC 濃度  $C_{\text{surf}}$  依存性を検討した。

イオン性界面活性剤存在下では粒子は非会合、クラスター、凝集が形成されることが確認された。Table V に分類の結果を示す。シンボルはそれぞれ、-: 非会合、○: クラスター、△: 凝集である。ある CPC 濃度で一度会合体ができると CPC 濃度を変化させても非会合状態に戻らず、不可逆的であった。

**Table V** States of colloids in the presence of cetylpyridinium chloride (CPC) at various a concentrations  $C_{\text{surf}}$ , determined by optical microscopy. Dashes, no cluster formation; circles, isolated clusters; triangles, aggregation containing multiple central particles.

sample			$C_{\text{surf}} (\mu\text{M})$				
			0	5	50	100	500
one component	i)	PS(+ )1	-	-	-	-	-
	ii)	PS(-)2	-	△	△	-	-
two components	iii)	cent.  PS(-)2 ex.  PS(+ )1	○	○	-	-	-
	iv)	cent.  silica2 ex.  PS(+ )1	○	○	○	○	○
	v)	cent.  silica2 ex.  PS(-)2	-	○	○	○	-

Table V における会合挙動は、CPC 濃度変化にともなう相互作用の変化により説明できる。(i)PS(+)一成分の系ではどの CPC 濃度でも会合が起こらなかった。これは、界面活性剤である CPC の吸着により、PS(+)粒子の電荷数が増加し、粒子間反発がより大きくなったためである。電荷数の増加とともに粒子に吸着しない CPC 量( $C$ )も増えるため、CPC が塩として働き静電遮蔽が強くなるため、粒子凝集することが予想されたが、凝集を引き起こすほど遮蔽の程度は大きくなかった。反対電荷を持つ(iii) PS(-)2/PS(+)1、(iv)silica2/PS(+)1 二成分系では CPC 未添加でクラスターを形成したが、 $C_{\text{surf}} > 50 \mu\text{M}$  では会合体は形成されなかった。CPC 高濃度において負電荷粒子(PS(-)2 および silica2)の電荷が正電荷に反転し、central 粒子および excess 粒子間に斥力が働くためであると考えられる。Figure 20(a)に PS(-)/PS(+)を例に会合メカニズムを示す。界面活性剤未添加で PS(-)は負電荷、PS(+)は正電荷を持つため会合するが、 $C_{\text{surf}}$ の増加とともにCPCのPS(-)への吸着量が増加することで、PS(-)の電荷が0となる等電点を超え、さらに高濃度では正電荷へ反転する。ここで、等電点の $C_{\text{surf}} = C_{\text{iep}}$ とした。このため、PS(-)の電荷が負と示す $C_{\text{iep}}$ 以下で、クラスターが形成される。silica2/PS(+)1でも同様の傾向が観察された。silica2/PS(+)1において、クラスターが形成される $C_{\text{surf}}$ 領域はPS(-)2/PS(+)1に比べて大きい。これは、silica2の $C_{\text{iep}}$ がPS(-)2に比べて高濃度のためである。



**Figure 20** Changes in particle charge number  $Z$  as  $C_{\text{surf}}$  is varied; (a) positively and negatively charged particles and (b) two negatively charged particles with different iep. Clusters form when the two particles are oppositely charged.

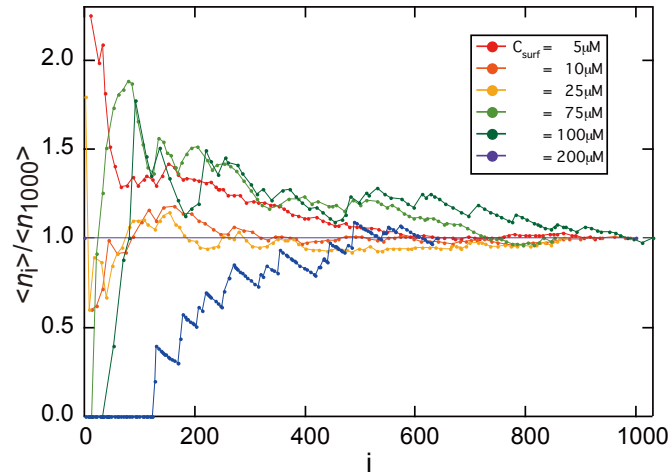
(iii) PS(-)2 一成分系および (v) silica2/PS(-)2二成分系では、あるCPC濃度範囲で会合する。PS(-)2の $C_{iep} = 5 \mu\text{M}$ であり、PS(-)2一成分系ではこのCPC濃度付近で凝集となる。この会合は粒子間に働くファンデルワールス引力や、疎水性相互作用によるものである。silica2とPS(-)2の二成分系では $C_{iep}$ が大幅に異なるため、二粒子の $C_{iep}$ 間で粒子が反対符号を持つため会合が見られる。このメカニズムについてsilica2/PS(-)2を例に、Figure 20(b)に示す。界面活性剤未添加で会合は見られないが、PS(-)2の $C_{iep}$ を超えるとPS(-)2は正電荷を持ちsilica2は負電荷を持つためsilica2を中心としたクラスターが形成される。さらに高濃度では、二種粒子がともに正電荷を持つため、非会合となる。

以下では、広い濃度範囲で会合が見られたsilica2/PS(-)2について詳しく報告する。

## C-2. 会合頻度

silica2/PS(-)2(central 粒子/excess 粒子)の二成分系のクラスター形成において、会合数  $n$  に分布が見られた。そこで  $n = 0, 1, 2, 3, \geq 4$  について分類し、それぞれの全 central 粒子数に対する、 $n = i$  の excess 粒子を持つ central 粒子の個数頻度  $f_n$  を求めた。

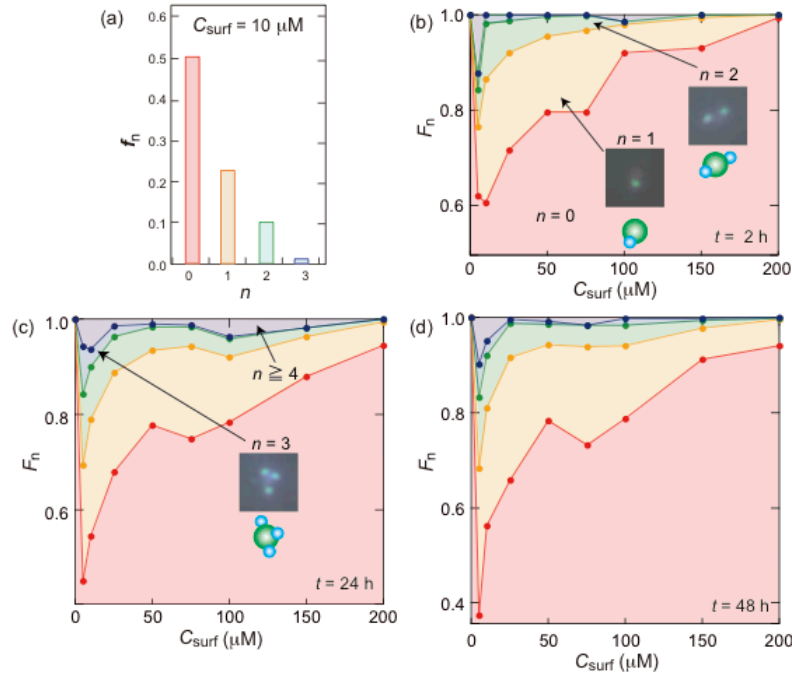
silica2/PS(-)2 ( $C_{\text{silica2}} = 5 \times 10^{-5} \text{vol\%}$   $C_{\text{PS(-)2}} = 5 \times 10^{-3} \text{vol\%}$ )について、系統的にCPC濃度を変化させ、会合数  $n$  の分布を光学顕微鏡観察から検討した。まず central 粒子  $i$  個に対する、会合数分布の統計的誤差の検討を行った。1 サンプルについて、1000 個の central 粒子から得られた平均会合数  $\langle n_{1000} \rangle$  を求めた。1000 個中  $i$  個までの central 粒子を数えた場合の平均会合数を  $\langle n_i \rangle$  とし、Figure 21 のグラフとした。横軸に  $i$ 、縦軸に  $\langle n_i \rangle / \langle n_{1000} \rangle$  を示す。 $i \geq 600$  で  $\langle n_i \rangle / \langle n_{1000} \rangle = 1$  に近づいた。この後の実験では、1000 個の central 粒子に対して会合数分布を検討した。



**Figure 21** Average association numbers  $\langle n_i \rangle$  plotted against number of images of the central particle  $i$ , determined from optical micrographs taken at various  $C_{\text{surf}}$  values ( $t = 2$  h);  $\langle n_i \rangle$  values normalized by the values at  $i = 1000$  are shown.

Figure 22に、 $C_{\text{surf}}$ に対する会合数 $n$ の規格化された頻度分布 $f_n$ の累積分布、 $F_n = \sum_l^n f_l$ のグラフを示す。Figure 22(a)には、 $C_{\text{surf}} = 10 \mu\text{M}$ ,  $t = 2$  hにおける、 $n$ に対する $f_n$ の棒グラフを示す。Figure 22(b)には、 $t = 2$  hにおける $F_n$ - $C_{\text{surf}}$ グラフを示す。 $C_{\text{surf}} = 5 \sim 10 \mu\text{M}$ において、 $n = 0$ の頻度分布が最も小さい値( $f_0 = 0.6$ )となるため、この系でのクラスター形成の最適条件は $C_{\text{surf}} = 5 \sim 10 \mu\text{M}$ あることが分かる。 $C_{\text{surf}} \geq 100 \mu\text{M}$ では会合が少なく、 $C_{\text{surf}} = 200 \mu\text{M}$ ではほとんど会合が見られなかった。

さらに、 $t = 24$  h (Figure 21(c)), 48 h (d)について、会合頻度を測定し、時間変化を検討した。サンプル混和後会合が始まり、ある一定時間で会合頻度分布は平衡に達すると考えられる。クーロン力による会合速度は極めて速く、混和直後の観察ですでに会合が見られるため、会合形成初期の会合の変化を確認することは困難である。Figure 22 (b)～(d)の比較から、 $t = 2$  h以降グラフの傾向は変わらず、 $t = 24$  h以降ではすべてのグラフに大きな変化が見られないため、2～24時間の間にほぼ平衡状態に達したと考えられる。



**Figure 22** (a) Fractions of associated particle numbers,  $f_n$ , for  $n = 0, 1, 2, 3$ , and  $n \geq 4$  at  $C_{\text{surf}} = 10 \mu\text{M}$  and the time  $t = 2$ . Cumulative fractions  $F_n$  of  $f_n$ s at various  $C_{\text{surf}}$ s at the time  $t = 2$  h (b), 24 h (c) and 48 h (d). Superimposed on the plot are micrographs of silica2/PS(-)2 clusters with  $n = 1, 2$ , and 3 ( $C_{\text{PS}(-)2} = 5 \times 10^{-3}$  vol%,  $C_{\text{silica2}} = 5 \times 10^{-5}$  vol%).

剛体球の会合の時間変化の評価方法として、Einstein–Smoluchowskiの法則が知られている<sup>52</sup>。ブラウン凝集過程における粒子数の半減期は、以下で表される。

$$t_{1/2} = \frac{1}{k_r n_0} \quad (15)$$

$n_0$  は粒子の数密度、 $k_r$ は定数を示す。二粒子の粒子半径を $a_1$ および $a_2$ とし、分散媒の粘度を $\eta$ とすると、定数 $k_r$ は以下の様に表現される。

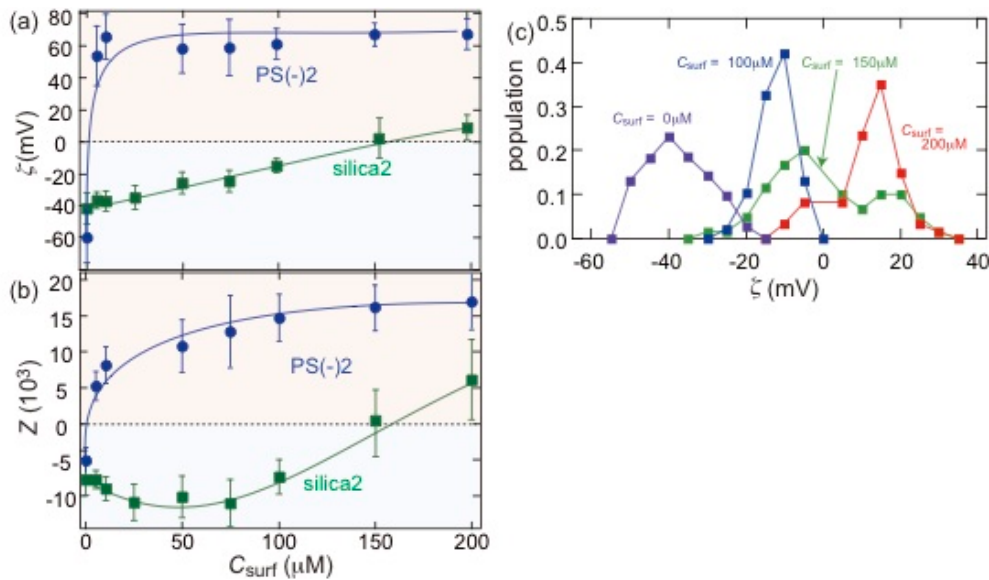
$$k_r = \frac{4k_B T (a_1 + a_2)^2}{3\eta \cdot 4a_1 a_2} \quad (16)$$

式 15,16 について粒子 1 を silica2、粒子 2 を PS(-)2 とした系の粒子数の半減期は  $t_{1/2} = 93$  であった。同様に、粒子 1, 2 を silica2 としたとき、 $t_{1/2} = 9300$  s (2.6 h) であった。式 15 は電荷をもたない剛体球についての計算である。そのため、粒子間相互作用として静電引力が働いている silica2/PS(-)2-CPC 系では、会合体形成時間は短くなると考えられる。しかし、会合形成時間オーダーはグラフと計算

結果ではほぼ一致したため、荷電系においても見積もりとして式 15,16 を利用した。低粒子濃度または粒子径が小さいとき、粒子間距離が大きくなるため、 $t_{1/2}$  は長くなる。

### C-3. CPC 濃度による粒子の電荷数変化

PS(-)2, silica2 の粒子の電荷数の変化を、添加する CPC 濃度を変えて、電気泳動法により検討した。水分散系( $C_{\text{PS}(-)2} = 5 \times 10^{-3} \text{ vol\%}$  (●),  $C_{\text{silica2}} = 5 \times 10^{-5} \text{ vol\%}$  (■)) に CPC を添加し、各粒子のゼータ電位  $\zeta$  を測定した(Figure 23 (a))。得られた  $\zeta$  値から、各  $C_{\text{surf}}$  における粒子の電荷数  $Z$  を算出した(Figure 23 (b))。200 サンプルに対する平均値を示し、標準偏差をエラーバーで示した。 $\zeta$  値には分布が観察された。特に silica2 は粒径  $d$  が大きく、また解離度により一粒子が持つ電荷数に差があるため、広い  $\zeta$  値分布が得られた。(c) に silica2 の各  $C_{\text{surf}}$  における  $\zeta$  値分布を示す。



**Figure 23** (a) Plots of  $\zeta$  versus  $C_{\text{surf}}$  for PS(-)2 and silica2 particles ( $C_{\text{PS}(-)2} = 5 \times 10^{-3} \text{ vol\%}$ ,  $C_{\text{silica2}} = 5 \times 10^{-5} \text{ vol\%}$ ). (b) Plots of  $Z_{\text{PS}}$  and  $Z_{\text{silica}}$  versus  $C_{\text{surf}}$ . (c) Distribution of zeta potential  $\zeta$  for silica2 particles at various values of  $C_{\text{surf}}$  ( $C_{\text{silica2}} = 5 \times 10^{-5} \text{ vol\%}$ ).

$C_{\text{surf}}$  の増加とともに、吸着量  $S$  が増加するので、PS(-)2, silica2 共にゼータ電位が増加した。PS(-)2 では  $C_{\text{surf}} = \sim 5 \mu\text{M}$  ( $= C_{\text{iep}}$ )、silica2 では  $150 \mu\text{M}$  で等電点に到達した。これにより、 $C_{\text{surf}} = 5\text{--}150 \mu\text{M}$  の範囲で PS(-)2 が正電荷を持ち、silica2 は負電荷を持つためクラスターが得られる、これは Figure 21 の結果とも一致した。

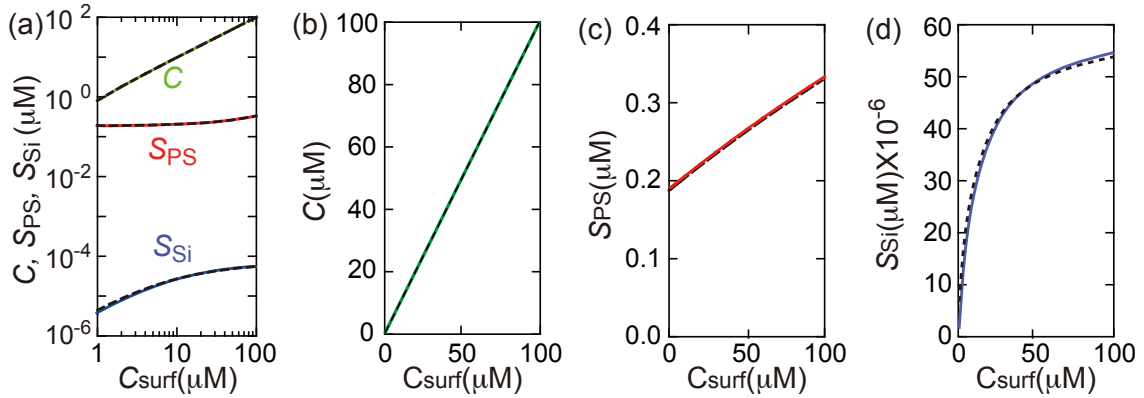
PS(-)2-silica2 粒子間に働く静電相互作用を検討するため、実効電荷  $Z_{\text{eff}}$  および

静電遮蔽の程度 $\kappa$  ( $\propto I^{-1/2}$ ,  $I$  = イオン強度)を見積もった。 $Z_{\text{eff}}$ は $\xi$ より求めた値を用い、 $\kappa$ は $I = C + \Delta I$ として求めた。ここで、 $\Delta I$ は加えた塩化ナトリウム濃度である( $= 10 \mu\text{M}$ )。  $C$ は吸着等温線 (Figure 16) から得られた値で、CPCの対イオンが完全に解離していると仮定して、イオン強度に加えた。PSおよびsilicaに対するCPCの吸着量 $S$ は式から導かれる<sup>53</sup>。各粒子に対して電氣的な吸着と非電氣的が考えられる。それぞれの吸着が、独立にLangmuir型に従うと仮定し、総吸着量 $S$ とすると、 $S$ は式17により表される。

$$S = \sum_{i=1}^4 S_i = \sum_{i=1}^4 \frac{k_i C \Gamma_i}{(1 + k_i C)} \quad (17)$$

PS(-)2に対するCPCの電氣的吸着( $i=1$ )、非電氣的吸着( $i=2$ )、silica2に対するCPCの電氣的吸着( $i=3$ )、非電氣的吸着( $i=4$ )と表す。本章3-3Bで議論した吸着の結果から $k_1 \gg 1$  (PS)、 $\Gamma_3 = 0$  (silica)と仮定することができる。 $\Gamma_2$ および $\Gamma_4$ はLangmuir式へのフィッティングパラメータである。

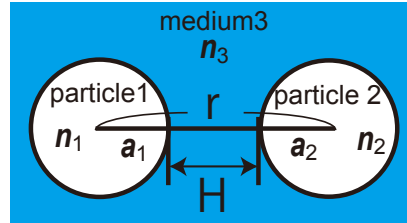
この式を用いて、PS(-)2とsilica2が共存する場合の、粒子に対するCPCの吸着分配を検討した。Figure 22の実験条件について溶液中のCPC濃度 $C$ 、PS(-)2への吸着量 $S_{\text{ps}} (= S_1 + S_2)$ 、silica2への吸着量 $S_{\text{si}} (= S_4)$ を $C_{\text{surf}}$ の関数として求めた(Figure 24)。Figure 24(a)より、silica2では粒子濃度およびCPC吸着量が、PS(-)2に比べて極めて小さく( $S_{\text{si}} \ll S_{\text{ps}}$ )、粒子への吸着量に対して遊離のCPC濃度 $C$ が極めて大きい( $S_{\text{si}} \ll S_{\text{ps}} \ll C$ )。つまり、 $C \approx C_{\text{surf}}$ であり、 $S_{\text{si}}$  および $S_{\text{ps}}$ は一成分系での値 (Figure 24 (b)-(d)の破線) と一致した。よって、PS(-)2とsilica2が共存する系における粒子の電荷数は、独立に測定したゼータ電位の値を会合形成時の電荷として扱える。



**Figure 24** Non-adsorbed and adsorbed amounts of CPC in binary colloids of PS(-)2 ( $5 \times 10^{-3}$  vol%) and silica2 ( $5 \times 10^{-5}$  vol%), calculated by eq 12. (a) Concentration of non-adsorbed CPC ( $C$ ), amounts adsorbed to PS ( $S_{PS}$ ) and amounts adsorbed to silica ( $S_{Si}$ ) particles, plotted against  $C_{surf}$  on a double logarithmic scale. The relationships are linear in panels (b)–(d). The dashed curves in panels (a)–(d) are the results of one-component colloids.

#### C-4. 二粒子間ポテンシャル

コロイド粒子間相互作用は静電相互作用とファンデルワールス(VDW)力によって議論される。誘電体1が分散媒3を通して、誘電体2と相互作用する系を考える(Figure 25)。二粒子間の全相互作用は、粒子間距離 $r$ の関数として、湯川型の静電ポテンシャル $U_Y(r)$  (式13)とVDWポテンシャル $U_{VDW}(r)$  (式18)の和で表される。



**Figure 25** An illustration of two particles in medium 3 interacting via VDW potential.

$U_{VDW}(r)$ は粒子半径を $a_1, a_2$ として以下の式によって表される<sup>54</sup>

$$U_{VDW}(r) = -\frac{A}{6} \left( \frac{2a_1a_2}{r^2 - (a_1 + a_2)^2} + \frac{2a_1a_2}{r^2 - (a_1 - a_2)^2} + \ln \frac{r^2 - (a_1 + a_2)^2}{r^2 - (a_1 - a_2)^2} \right) \quad (18)$$

ここで、 $A$ はハマカー一定数であり、誘電体の誘電率に依存する振動数の関数としてLifshitz理論<sup>55</sup>から見積もることができる。 $A$ は $A_{v=0}$ と $A_{v>0}$ の和として次のように表される。



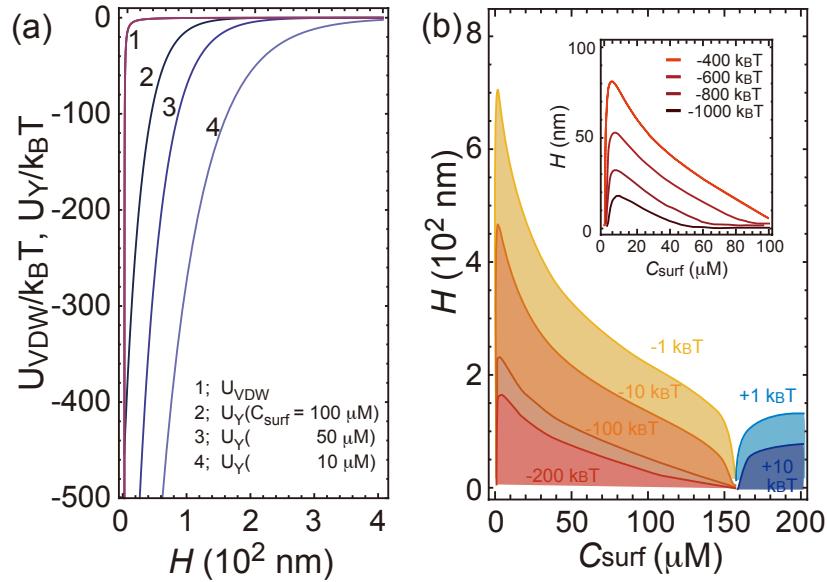
$$A_{v=0} = \frac{3k_B T}{4} \frac{\varepsilon_1 - \varepsilon_3}{\varepsilon_1 + \varepsilon_3} \frac{\varepsilon_2 - \varepsilon_3}{\varepsilon_2 + \varepsilon_3}$$

(19)

$$A_{v>0} = \frac{3h\nu_e}{8\sqrt{2}} \frac{(n_1^2 - n_3^2)(n_2^2 - n_3^2)}{(n_1^2 - n_3^2)^{1/2}(n_2^2 - n_3^2)^{1/2}[(n_1^2 + n_3^2)^{1/2} + (n_2^2 + n_3^2)^{1/2}]}$$

誘電体または分散媒*i*に対して $\varepsilon_i$ は誘電率、 $n_i$ は屈折率、 $h$ はプランク定数、 $\nu_e$  ( $3.0 \times 10^{15}$ /s)は電子吸収振動数である。

ここで誘電体1をPS(-)2、誘電体2をsilica2、分散媒3を水とすると、誘電率および屈折率はPS ( $\varepsilon_r = 4.0, n = 1.59$ ), silica (3.8, 1.45), water (78.3, 1.33)であり、ここから本実験条件でのハマカー定数 $A = 2.58 k_B T$ を得た。



**Figure 26** (a) Interaction pair potentials between the PS(-)2 and silica2 particles at three values of  $C_{\text{surf}}$ . Red and blue curves denote the van der Waals attraction and the Yukawa electrostatic interaction, respectively. (b) Contour plots of total interaction potential  $U_{\text{tot}}(H)$  in the  $(H, C_{\text{surf}})$  plane.  $H$  is the inter-particle spacing. The inset figure is similar plots at smaller  $H$ .

ポテンシャルを粒子表面間距離  $H$ (Figure 25)で示すため、式 13,18 に対して  $H = r - (a_1 + a_2)$ を代入した。熱運動のポテンシャルの大きさは  $k_B T$  程度である。全ポテンシャルを粒子のブラウン運動により超えられるかどうかの基準とするため、全ポテンシャルを  $k_B T$ により規格化した値を用いた。Figure 26 (a)に  $H$ に対して  $U_{\text{VDW}}/k_B T$ および  $U_Y/k_B T$ をプロットしたグラフを示す。1はVDWポテンシャル、2~4は  $C_{\text{surf}} = 100, 50, 10 \mu\text{M}$ における静電ポテンシャルを示す。ポテンシャル曲線2~4より、静電ポテンシャルは、界面活性剤の吸着量による電荷制御により

変化することが分かる。 $H = 100 \sim 300 \text{ nm}$  の範囲ではポテンシャル曲線 2~4 がポテンシャル曲線 1 に比べて低い値であることから、クーロン力が強く働く。

Figure 23 では、 $C_{\text{surf}} = 50 \text{ } \mu\text{M}$  のとき  $Z_{\text{PS}}$  と  $Z_{\text{Si}}$  の差が最大となるため、相互作用も最も強くなると考えられるが、遊離の CPC が塩として働き静電遮蔽を強めるため  $C_{\text{surf}} = 10 \text{ } \mu\text{M}$  における粒子間相互作用が強くなる。表面間距離が 数十 nm 以内では、極めて強い引力が働くため、粒子がポテンシャルの谷から  $100 k_{\text{B}}T$  以上高いポテンシャルに存在する確率はほぼ 0 に等しい。 $U_{\text{VDW}}$  (式 18) は  $1/r^2$  に比例し、 $U_{\text{Y}}$  (式 13) は  $1/r$  に比例することから、表面間距離が極めて近い範囲では  $U_{\text{VDW}} > U_{\text{Y}}$  となる。界面活性剤の吸着量が増え斥力となれば、静電ポテンシャルは正の無限大となるが、一度吸着すると ( $H \approx 0$ ) VDW 引力が極めて強く働く。これにより会合体が不可逆的に形成される。

Figure 26(b) では  $H, C_{\text{surf}}$  の関数としてポテンシャルを表現した。図中の実線は  $H, C_{\text{surf}}$  に対する  $U_{\text{tot}}(H, C_{\text{surf}}) = U_{\text{Y}}(H, C_{\text{surf}}) + U_{\text{VDW}}(H, C_{\text{surf}})$  の等高線であり、ポテンシャルの深さを示している。赤色～黄色で示した線は  $U_{\text{tot}}(H) < 0$ 、水色～青色で表現した線は  $U_{\text{tot}}(H) > 0$  を示す。

低い  $C_{\text{surf}}$  において等高線  $H(U_{\text{tot}}, C_{\text{surf}})$  の高いピークが見られる。この領域で  $\kappa$  は小さく、静電遮蔽効果が小さいため、クーロン力が遠距離で働く。 $U_{\text{tot}} < 0$  のとき、 $H(U_{\text{tot}}, C_{\text{surf}})$  は  $C_{\text{surf}} = 8 \text{ } \mu\text{M}$  で最大値を取る。このことを考慮すると、Figure 21 で  $C_{\text{surf}} = 10 \text{ } \mu\text{M}$  において、会合頻度が高くなっている事実は、クーロン力の及ぶ距離が会合頻度に影響を与えることを示唆している。

$U_{\text{tot}}(H)$  は  $C_{\text{surf}} > \sim 150 \text{ } \mu\text{M}$  の範囲で正であり、この CPC 濃度範囲では粒子間には斥力が働くため、会合体は形成されないはずである。Figure 22 に示す通り実際には  $C_{\text{surf}} \geq 150 \text{ } \mu\text{M}$  でもクラスターが得られている。 $Z_{\text{Si}}$  の分布が広く (Figure 23(c))、計算上正の値を取る濃度でも、負電荷を持つ粒子が一部含まれているためと考えられる。

なお、上記ポテンシャルを用いた会合体形成の見積もりは概算であり、極めて近距離で働く粒子間相互作用では成り立たない。まず、式 9 および式 13 は球体間に働く相互作用を仮定したもので、 $H$  が十分小さいときには平板間に働くポテンシャルとして考える必要がある。また、粒子間には CPC の対イオンである  $\text{Cl}^-$  が対イオンとして高濃度で存在するため、近距離で働くイオン遮蔽は実際には大きくなることが考えられる。さらに、粒子表面や CPC に対する水和層の厚さ、粒子表面の凹凸についても考慮すべきである。吸着した CPC による浸透

圧や弾性による相互作用ポテンシャル<sup>56-59</sup>も考えられるが、これらは計算上  $H =$  数 nm の範囲で  $\sim 100 k_B T$  程度の大きさであった。今回の系ではあまり影響しないと考えられるため、式 13,18 を用いて粒子間相互作用の評価を行った。

### 3-4 結論

本研究では荷電コロイド粒子上へのカチオン性界面活性剤である CPC の吸着により、電荷コントロールを行い、クラスター形成を制御した。特に、PS(-)粒子と silica 粒子の異種粒子クラスターの作製方法を示した。この会合挙動においては粒子間の静電相互作用が支配的であり、その静電相互作用は CPC の粒子への吸着量により制御できることが明らかになった。また、吸着平衡定数  $k$  の違い（粒子表面の疎水性や表面電荷密度）による同符号の電荷を持つ粒子のクラスター形成制御方法を示した。様々な粒子の異種粒子クラスターの作製にあたり、本手法は有用であると考えられる。

## 結論

本研究の結論を次に示す。

1. PAAm 修飾粒子では PAAm の貧溶媒であるエタノール濃度により粒子間および粒子-固体間での相互作用を制御した。
2. イオン性界面活性剤を用いることで、種々の粒子の会合・非会合状態を制御できることが明らかになった。特に粒子の表面の性質の違いを利用した会合制御手法を示した。
3. 会合状態の変化は、界面活性剤の粒子表面への吸着曲線により定量的に説明できることが明らかになった。

## 今後の展望

界面活性剤の粒子への吸着は温度により変化するため、粒子電荷数制御は温度により変化する<sup>14</sup>。界面活性剤を用いた会合制御では、この性質を利用した温度による会合・解離制御が期待される。外場による制御が可能となれば会合数の均一化にも有用である。しかし、本研究では会合における相互作用が極めて強く、会合後にVDW力が強く働くため解離が見られなかったと考えられる。そこで、粒子表面への立体障害の導入や、屈折率マッチングによりVDW力を最小限に抑える方法などの検討が必要である。

また、本論では触れていないが、会合体作成後に密度勾配遠心分離により会合数ごとに分離する方法がいられている。しかし、本研究では会合数変化による密度変化が少ないためこの方法は適さない。これは、silica粒子の密度( $\rho = 2.12$ )はPS粒子の密度( $\rho = 1.05$ )にくらべ高いため会合数が一つ増えた場合の重量変化は10%以下となり、粒子径分布を考慮すると分離が難しいと考えられる。central粒子とexcess粒子を入れ替えることで密度勾配遠心分離が可能になると考えられる。また、総電荷数の差を利用した電気泳動法による分離方法も現在検討中である。

## 謝辞

本論文作成と実験に終始懇切丁寧なご指導を賜り、本研究を遂行するにあたり全般にわたって多大なご尽力をいただきました名古屋市立大学薬学研究科 山中淳平教授に深く感謝いたします。

本研究において解析をはじめとする多岐に渡り御懇篤なるご指導賜りました名古屋市立大学薬学研究科 奥菌透准教授に深く感謝いたします。

本研究における実験手法等のご指導賜りました名古屋市立大学薬学研究科 豊玉彰子講師に深く感謝いたします。

本研究における実験全般においてご協力いただいた、名古屋市立大学博士前期課程 岡地真奈美さんに深く感謝いたします。

本研究にご協力くださいましたコロイド・高分子物性学分野の皆さまに感謝致します。

## 引用文献

1. Islam, A. M.; Chowdhry, B. Z.; Snowden, M. J. Heteroaggregation in colloidal dispersions *Adv. Colloid Interface Sci.* 1995, 62 ( 2) 109– 136.
2. López-López, J. M.; Schmitt, A.; Moncho-Jordá, A.; Hidalgo-Álvarez, R. Stability of binary colloids: kinetic and structural aspects of heteroaggregation processes *Soft Matter* 2006, 2, 1025– 1042.
3. López-López, J. M.; Schmitt, A.; Moncho-Jordá, A.; Hidalgo-Álvarez, R. Electrostatic heteroaggregation regimes in colloidal suspensions *Adv. Colloid Interface Sci.* 2009, 147–148, 186– 204.
4. Meng, G.; Arkus, N.; Brenner, M. P.; Manoharan, V. N. The Free-Energy Landscape of Clusters of Attractive Hard Spheres. *Science* 2010, 327, 560– 563.
5. Malins, A.; Williams, S. R.; Eggers, J.; Tanaka, H.; Royall, C. P. The effect of inter-cluster interactions on the structure of colloidal clusters. *J. Non-Cryst. Solids* 2011, 357, 760– 766.
6. Wang, Y.; Wang, Y.; Breed, D. R.; Manoharan, V. N.; Feng, L.; Hollingsworth, A. D.; Weck, M.; Pine, D. J. Colloids with valence and specific directional bonding. *Nature* 2012, 491, 51– 55.
7. Schade, N. B.; Holmes-Cerfon, M. C.; Chen, E. R.; Aronzon, D.; Collins, J. W.; Fan, J. A.; Capasso, F.; Manoharan, V. N. Tetrahedral Colloidal Clusters from Random Parking of Bidisperse Spheres. *Phys. Rev. Lett.* 2013, 110, 148303.
8. Klix, C. L.; Murata, K.; Tanaka, H.; Williams, S. R.; Malins, A.; Royall, C. P. Novel kinetic trapping in charged colloidal clusters due to self-induced surface charge organization. *Sci. Rep.* 2013, 3, 2072.
9. Groenewold, J.; Kegel, W. K. Anomalous Large Equilibrium Cluster of Colloids *J. Phys. Chem. B* 2001, 105, 11702.
10. Zhang, T. H.; Klok, J.; Tromp, R. H.; Groenewold, J.; Kegel, W. K. Non-equilibrium Cluster State in Colloids with Competing Interactions *Soft Matter* 2012, 8, 667.
11. Yamanaka, J.; Hayashi, Y.; Ise, N.; Yamaguchi, T. Control of surface charge density of colloidal silica by sodium hydroxide in salt-free and low salt dispersions *Phys. Rev. E: Stat. Phys., Plasmas, Fluids, Relat. Interdiscip. Top.* 1997, 55, 3028– 3036.
12. Yamanaka, J.; Yoshida, H.; Koga, T.; Ise, N.; Hashimoto, T. Reentrant solid-liquid transition in ionic colloidal dispersions by varying particle charge density *Phys. Rev. Lett.* 1998, 80, 5806– 5809.
13. Yamanaka, J.; Murai, M.; Iwayama, Y.; Yonese, M.; Ito, K.; Sawada, T. One-directional crystal growth in charged colloidal silica dispersions driven by diffusion of base *J. Am. Chem. Soc.* 2004, 126, 7156– 7157.
14. Toyotama, A.; Yamamoto, M.; Nakamura, Y.; Yamazaki, C.; Tobinaga, A.; Ohashi, Y.; Okuzono, T.; Ozaki, H.; Uchida, F.; Yamanaka, Y. Thermoresponsive Colloidal Crystallization Using Adsorption of Ionic Surfactants *Chem. Mater.* 2014, 26, 4057– 4059.
15. Manoharan Toyotama, A.; Yamamoto, M.; Nakamura, Y.; Yamazaki, C.; Tobinaga, A.; Ohashi, Y.; Okuzono, T.; Ozaki, H.; Uchida, F.; Yamanaka, Y. Thermoresponsive Colloidal Crystallization Using Adsorption of Ionic Surfactants *Chem. Mater.* 2014, 26, 4057– 4059.

16. Perro Toyotama, A.; Yamamoto, M.; Nakamura, Y.; Yamazaki, C.; Tobinaga, A.; Ohashi, Y.; Okuzono, T.; Ozaki, H.; Uchida, F.; Yamanaka, Y. Thermoresponsive Colloidal Crystallization Using Adsorption of Ionic Surfactants *Chem. Mater.* 2014, 26, 4057– 4059.
17. Spruijt, E.; Bakker, H. E.; Kodger, T. E.; Sprakel, J.; Cohen Stuart, M. A.; van der Gucht, J. Reversible assembly of oppositely charged hairy colloids in water. *Soft Matter* 2011, 7, 8281– 8290.
18. van Ravensteijn, B. G. P.; Kegel, W. K. Colloids with Continuously Tunable Surface Charge. *Langmuir* 2014, 30, 10590– 10599.
19. Adamczyk, Z.; Jaszczólt, K.; Siwek, B.; Weroński, P. Surface Clusters of Colloidal Particles Produced by Deposition on Sites. *Langmuir* 2005, 21, 8952– 8959.
20. Sadeghpour, A.; Seyrek, E.; Szilágyi, I.; Hierrezuelo, J.; Borkovec, M. Influence of the Degree of Ionization and Molecular Mass of Weak Polyelectrolytes on Charging and Stability Behavior of Oppositely Charged Colloidal Particles. *Langmuir* 2011, 27, 9270– 9276.
21. Zuzzi, S.; Cametti, C.; Onori, G.; Sennato, S.; Tacchi, S. Polyion-Induced Cluster Formation in Different Colloidal Polyparticle Aqueous Suspensions. *Langmuir* 2009, 25, 5910– 5917.
22. Dederichs, T.; Möller, M.; Weichold, O. Temperature-Dependent Colloidal Stability of Hydrophobic Nanoparticles Caused by Surfactant Adsorption/Desorption and Depletion Flocculation. *Langmuir* 2009, 25, 10501– 10506.
23. Suzuki, D.; Horigome, K. Assembly of Oppositely Charged Microgels at the Air/Water Interface. *J. Phys. Chem. B* 2013, 117, 9073– 9082.
24. Edagawa, K.; Kanoko, S.; Notomi, M. Photonic Amorphous Diamond Structure with a 3D Photonic Band Gap. *Phys. Rev. Letter* 100, 013901 (2008)
25. Anderson, V. J.; Lekkerkerker, H. N. W. *Nature*, 416, 811 (2002)
26. Russel, W. B.; Saville, D. A.; Schowalter, W. R. *Colloidal Dispersion*, chap 9; Cambridge University Press; New York, (1989)
27. D.H.Napper Polymeric stabilization of colloidal dispersions, academic press New York (1983)
28. *Polymer Handbook*, J.Brandrup, E. H. Immergut, ed., *Polymer Handbook*, third edition, chap VII, p.383. Wiley & Sons: New York (1989)
29. Chapter 5. In *Pattern Formations & Oscillatory Phenomena*; Kinoshita, S., Ed.; Elsevier: Amsterdam, 2013.
30. R.Laible, K.Hamann, *Adv. Coll. Interf. Sci.*, 23, 65 (1980).
31. *Polymer Handbook*, J.Brandrup, E. H. Immergut, ed., *Polymer Handbook*, third edition, chap VII, p.8. Wiley & Sons: New York (1989)
32. M.L.Huggins, *J.Amer.Chem.Soc.*, 64, 2716 (1942)
33. E.O.Kraemer, *Ind.Eng.Chem.*,30, 1200 (1938)



34. Cassie, A.B.D., Baxter, S., *Trans. Faraday Soc.*, 40 546 (1944)
35. Russel, W. B.; Saville, D. A.; Schowalter, W. R. *Colloidal Dispersion* chap 3; Cambridge University Press ; New York, (1989)
36. Yoshizawa, K.; Okuzono, T.; Koga, T.; Taniji, T.; Yamanaka, J. Exclusion of Impurity Particles during Grain Growth in Charged Colloidal Crystals. *Langmuir*, 27, 13420– 13427(2011)
37. Chonde, Y.; Krieger, I. M. Emulsion Polymerization of Styrene with Ionic Comonomer in the Presence of Methanol. *J. Appl. Polym. Sci.* 26, 1819– 1827(1981).
38. Bazin, G.; Zhu, X. X. Formation of crystalline colloidal arrays by anionic and cationic polystyrene particles. *Soft Matter*, 6, 4189– 4196 (2010).
39. Nagano, R.; Toyotama, A.; Yamanaka, J. pH- and Temperature-induced Crystallization of Aqueous Dispersions of Positively Charged Poly(styrene-co-2-vinylpyridine) Particles. *Chem. Lett.*, 40, 1366– 1367 (2011)
40. Wilkinson, M. C.; Hearn, J.; Steward, P. A. The cleaning of polymer colloids. *Adv. Colloid Interface Sci.* 81 ( 2) 77– 165 (1999)
41. Ramos, J.; Forcada, J.; Hidalgo-Álvarez, R. Cationic Polymer Nanoparticles and Nanogels: From Synthesis to Biotechnological Applications. *Chem. Rev.*, 114, 367– 428 (2014)
42. Hidalgo-Álvarez, R.; delasNieves, F. A.; vanderLinde, A. J.; Bijsterbosch, B. H. Electrokinetic studies on positively charged polystyrene lattices. *Colloids Surf.*, 21, 259 (1986)
43. D. C. Henry : *Proc. R. Soc. London, Ser. A*, 133, 106 (1931).
44. Ohshima, H. A Simple Expression for Henry's Function for the Retardation Effect in Electrophoresis of Spherical Colloid Particles. *J. Colloid Interface Sci.*, 168, 269– 271 (1994)
45. Ohshima, H.; Healy, T. W.; White, L. R. Accurate Analytic Expressions for the Surface Charge Density/Surface Potential Relationship and Double-Layer Potential Distribution for a Spherical Colloid Particle. *J. Colloid Interface Sci.*, 90, 17– 26 (1982)
46. Shinohara, M.; Toyotama, A.; Suzuki, M.; Sugao, Y.; Okuzono, T.; Uchida, F.; Yamanaka, J. Recrystallization and Zone Melting of Charged Colloids by Thermally Induced Crystallization. *Langmuir*, 29, 9668– 9676 (2013)
47. Leunissen, M. E.; Christova, C. G.; Hynninen, A.-P.; Royall, C. P.; Campbell, A. I.; Imhof, A.; Dijkstra, M.; van Roij, R.; van Blaaderen, A. *Nature*, 437, 235– 240 (2005)
48. Irving Langmuir; *J. Am. Chem. Soc.*, 40 (9), 1361–1403 (1918)
49. Zhao, J.; Brown, W. Adsorption of Alkyltrimethylammonium Bromides on Negatively Charged Polystyrene Latex Particles Using Dynamic Light Scattering and Adsorption Isotherm Measurements. *Langmuir*, 11, 2944– 2950(1995)
50. Zajac, J.; Trompette, J. L.; Partyka, S. Adsorption of Cationic Surfactants on a Hydrophilic Silica Surface at Low Surface Coverages: Effects of the Surfactant Alkyl Chain and Exchangeable Sodium Cations at the Silica Surface. *Langmuir*, 12, 1357– 1367 (1996)

51. Goloub, T. P.; Koopal, L. K. Adsorption of Cationic Surfactants on Silica. Comparison of Experiment and Theory. *Langmuir*, 13, 673–681(1997)
52. Atkin, R.; Craig, V. S. J.; Biggs, S. Adsorption Kinetics and Structural Arrangements of Cetylpyridinium Bromide at the Silica-Aqueous Interface. *Langmuir*, 17, 6155–6163 (2001)
53. Berg, J. C. Chapter 7: An Introduction to Interfaces & Colloids. *The Bridge to Nanoscience*; World Scientific: Singapore (2010)
54. Chapter 1. In *Adsorption, Surfactant Science Series*; Toth, J. Ed.; Marcel Dekker: New York (2001)
55. Russel, W. B.; Saville, D. A.; Schowalter, W. R. *Colloidal Dispersions*; Cambridge University Press: New York (1989)
56. Israelachvili, J. Chapter 6. In *Intermolecular and Surface Forces*, 2nd ed.; Academic Press: London, (1992).
57. Einarson, B. M.; Berg, J. C. Electrosteric Stabilization of Colloidal Latex Dispersions. *J. Colloid Interface Sci.*, 115 (1) 165–172 (1993)
58. Sung, A. M.; Piirma, I. Electrosteric Stabilization of Polymer Colloids. *Langmuir*, 10 (5) 1393–1398 (1994)
59. Porcel, R.; Jódar, A. B.; Cabrerizo, M. A.; Hidalgo-Álvarez, R.; Martín-Rodríguez, A. Sequential Adsorption of Triton X-100 and Sodium Dodecyl Sulfate onto Positively and Negatively Charged Polystyrene Latexes. *J. Colloid Interface Sci.*, 239 (2) 568–576(2001)
60. Vincent, B.; Edwards, J.; Emmett, S.; Jones, A. Depletion flocculation in dispersions of sterically-stabilised particles (“soft spheres”). *Colloids Surf.*, 18 (2) 261–281 (1986)