別紙　研究助成研究成果報告書

6.研究内容及び成果の本文

令和　8 年　10 月　13 日

所属：岡山大学　学術研究院環境生命自然科学学域
氏名：湊　遥香
研究課題：環境応答性ゲル微粒子の可逆的な粒子間相互作用を活用したパターン制御

１）研究背景と目的

異なる微粒子を規則的に組み合わせるには、粒子同士を結合させるだけでなく、形成した集積体がさらに連結して粗大凝集することを抑える必要がある。水中で膨潤するゲル微粒子は、水和した高分子網目に由来する立体斥力と環境応答性を有し、粒子間の結合と分散を調節する材料として期待される［1,2］。

本研究では、温度などの環境変化を利用して異種ゲル微粒子の結合／分散挙動を制御し、規則的な配列構造の形成につなげることを目指した。

２）実験方法

水系のソープフリー沈殿重合およびシード沈殿重合法により、負電荷を有するゲル微粒子と正電荷を有するコアシェルゲル微粒子を合成した。正電荷粒子へのコアシェル構造の導入は、光学顕微鏡下で異種粒子を識別しやすくするとともに、表層のゲル層が粒子間の結合・分散挙動に及ぼす影響を調べるためである。

混合実験では、各粒子分散液を同じ NaCl 濃度に調整した後に混合し、粒子濃度、混合比および温度が集合状態に及ぼす影響を調べた。分散・凝集状態は、目視による巨視的な観察に加え、光学顕微鏡を用いて粒子同士の結合形態や集合体の構造を直接観察することで評価した。

３）研究結果

得られた微粒子の電気泳動移動度を測定し、それぞれ目的とする正または負の電荷を有することを確認した。

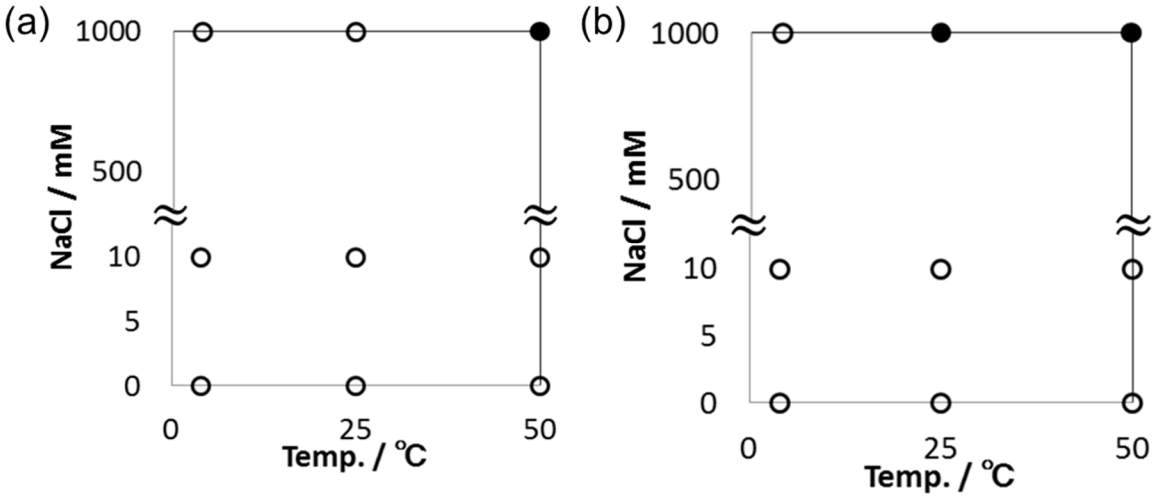


図１：(a) 負電荷を有するゲル微粒子および(b) 正電荷を有するコアシェルゲル微粒子の温度と NaCl 濃度に対する分散安定性。○：分散、●：凝集。

まず、各粒子の分散安定性に及ぼす塩（NaCl）濃度と温度の影響を調べた。負電荷を有するゲル微粒子と正電荷を有するコアシェルゲル微粒子は、いずれの粒子も 4 ℃では検討

したすべての NaCl 濃度（0、10、1000 mM）で安定に分散した。一方、1000 mM の高塩濃度条件では、正電荷のコアシェルゲル微粒子は 25 ℃で凝集したのに対し、負電荷のゲル微粒子は 25 ℃でも分散状態を維持し、50 ℃で凝集した（**図１**）。この結果から、高温・高塩濃度条件で混合系に凝集が生じた場合には、異種粒子間の結合だけでなく、各粒子自身の分散安定性の低下も考慮する必要があることが分かった。この凝集には、高塩濃度による静電反発の遮蔽に加え、ゲルの脱水・収縮に伴う立体安定化効果の低下が寄与したと考えられる。

次に、これらの異種ゲル微粒子を混合し、NaCl 濃度と温度が集合状態に及ぼす影響を調べた（**図２**）。ここでは、試料全体が分散しているか、粗大な凝集体を形成しているかという巨視的な状態に加え、光学顕微鏡によって異種粒子同士の結合状態を観察した。特に、異種粒子が結合した集合体については、それらがさらに凝集する場合と、集合体のまま分散する場合を区別して評価した。

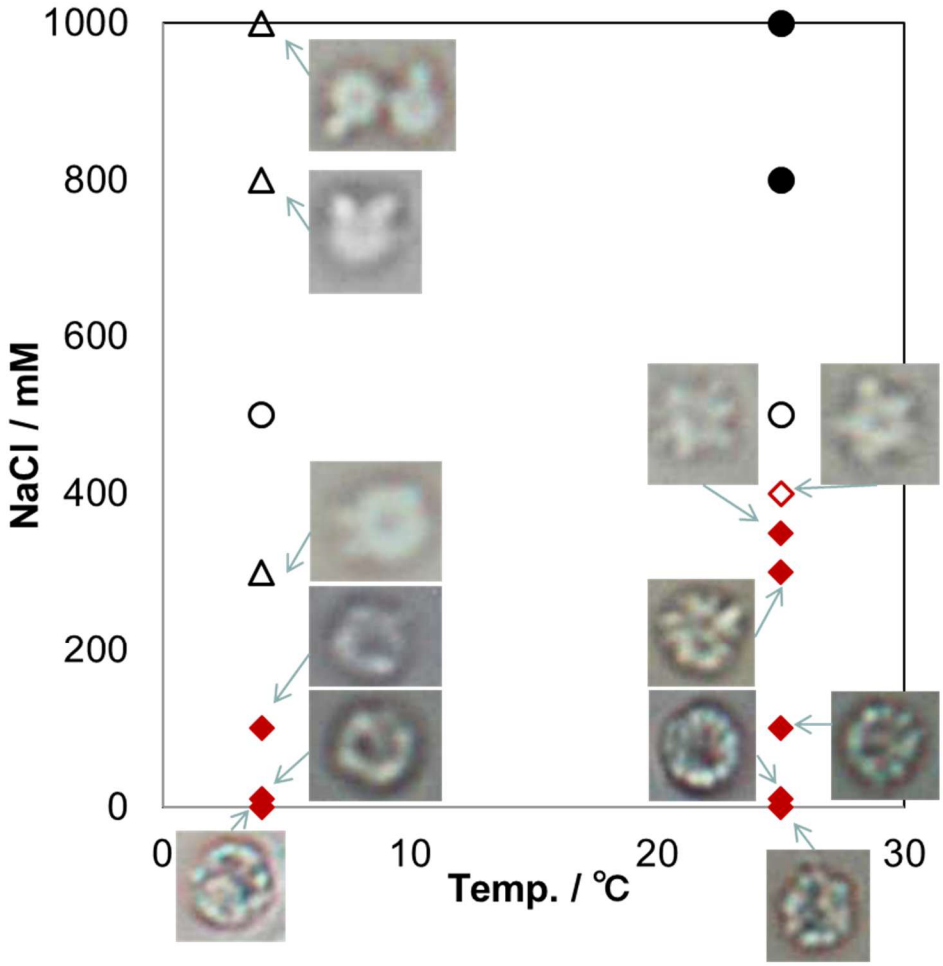


図２：負電荷ゲル微粒子（サイズ：大）と正電荷コアシェルゲル微粒子（サイズ：小）の混合系における、NaCl 濃度および温度に依存した分散・凝集状態。図中には各条件で観察された代表的な光学顕微鏡像を示す。
●：凝集、○：分散、△：分散（少数粒子のヘテロ凝集体を含む）、◆：凝集（異種粒子複合体を含む）、◇：分散（異種粒子複合体を含む）。

まず 25 ℃では、低 NaCl 濃度において異種粒子の結合が顕著に見られ、ラズベリー様異種粒子複合体を含む粗大な凝集体が形成された。NaCl 濃度が 300 および 350 mM の条件でも、大きな負電荷ゲル微粒子の周囲に小さな正電荷コアシェルゲル微粒子が結合した構造が観察されたが、これらの複合体はさらに互いに凝集していた。一方、NaCl 濃度を 400 mM まで高めると、興味深いことに、異種粒子複合体の形成が確認されるにもかかわ

らず、集合体同士の粗大凝集が抑えられ、分散状態を維持する様子が観察された。さらに 500 mM では、異種粒子複合体はほとんど観察されず、個々の粒子が分散した状態となった。

この結果で特に注目すべき点は、異種粒子間の結合が維持されながら、集合体としては分散する条件が存在することである。一般に、異符号の電荷を有する粒子を混合すると、静電引力によって粒子同士が結合する一方、結合した集合体がさらに連結して粗大凝集を生じやすい。しかし、本系では NaCl 濃度を調整することで、異種粒子間の結合と、形成された集合体同士の凝集が必ずしも同時には進行しないことが分かった。特に 400 mM 付近では、大粒子への小粒子の結合が見られる一方、集合体のさらなる粗大化が抑えられていた。このような状態は、異種粒子から成る集合体を形成し、それらを分散状態で保持する上で有用である。

この挙動には、静電引力とゲル微粒子表面の高分子鎖による立体斥力のバランスが関係していると考えられる。低 NaCl 濃度では、異符号粒子間の静電引力が強く、異種粒子の結合に加えて集合体同士の連結も進みやすい。一方、NaCl 濃度の増加に伴って静電相互作用が遮蔽されると、粒子間の引力が弱まり、水和したゲル層による立体安定化効果が相対的に重要になると考えられる。その結果、異種粒子同士が接触した構造を保ちながらも、集合体同士の凝集は抑えられた可能性がある。さらに NaCl 濃度を 500 mM まで高めると、異種粒子間の結合自体も生じにくくなり、個々の粒子が分散したと考えられる。ただし、今回の観察では粒子間に働く力を直接測定していないため、それぞれの相互作用の寄与を定量的に区別するには至っていない。

一方、NaCl 濃度を 800 および 1000 mM まで高めると、25 ℃では再び粗大な凝集が生じた。すなわち、NaCl 濃度の増加に伴い、凝集、異種粒子複合体の分散、個々の粒子の分散、そして再凝集という変化が見られた。高塩濃度側での凝集については、**図 1** に示したように、正電荷のコアシェルゲル微粒子が 25 ℃、1000 mM では単独でも凝集することを考慮する必要がある。高塩濃度下での静電反発の遮蔽やゲル層の収縮による立体安定化効果の低下が、混合系の凝集にも寄与したと考えられる。このため、高塩濃度で観察された凝集を、異種粒子間の静電引力のみによるものと解釈することはできない。

さらに温度の影響を比較すると、4 ℃では 25 ℃と異なる挙動が見られた。低 NaCl 濃度では異種粒子複合体を含む凝集が生じたが、300 mM および 800～1000 mM では、少数粒子が結合した集合体が分散する状態が観察された。一方、500 mM では個々の粒子が分散した。特に 1000 mM では、25 ℃で粗大凝集が生じたのに対し、4 ℃では集合体が分散しており、低温でのゲル層の膨潤に伴う立体安定化効果が寄与したと考えられる。これらの結果から、異種粒子間の結合と集合体の分散安定性は必ずしも一致せず、温度によって両者のバランスを調節できる可能性が示された。

以上の結果から、異種ゲル微粒子から成る集合体の形成には、単に粒子間の引力を強めるだけでなく、結合後の集合体同士の凝集を抑えることが重要であると分かった。特に、温度と NaCl 濃度の組合せによって、異種粒子が結合した状態を保ちながら、集合体を分散させられる点は、今後の配列構造の制御につながると考えられる。今後は、このような分散した異種粒子集合体に着目し、温度変化に伴う結合粒子数や集合体の大きさの変化を追跡することで、可逆的な結合・分散制御へとより発展させたい。

参考文献

[1] D. Suzuki, K. Horigome, T. Kureha, S. Matsui, T. Watanabe, *Polymer Journal*, 49, 695–702 (2017).

[2] M. Karg et al., *Langmuir*, 35, 6231–6255 (2019).