両性粒子の付着によるラテックス粒子の複合化[†]

東谷 公*・山村拓也・一色由美子
鹿毛明子・近藤昭彦

九州工業大学工学部 物質工学科^{††}

負荷電ならびに両性の単分散ラテックス粒子をそれぞれコア粒子、付着粒子として用い、コア粒子表面が付着粒子で覆われた複合粒子の生成を試み、最大の付着率を得るための諸条件の探索と付着過程を支配するメカニズムの検討を行った。その結果、(1) 付着粒子の吸脱着過程に与える諸条件、(2) コア粒子表面への付着粒子の最大被覆率が0.3を越えることは難しいこと、(3) 最大被覆率を決める主要因は付着粒子間の静電反発力であることを明らかにした。また、複合粒子の見かけの ζ 電位と付着粒子の被覆率との関係も明らかにした。

緒 言

微粒子からの機能性材料の開発が活発に行われている。特に医薬品や化粧品等の分野において、材料の機能化や付加価値を高めるための手法として、芯物質(コア)となる粒子の表面を他の性質を持つ物質で覆うことによって表面改質を行い、コアシェル型複合材料を生成しようとする研究が盛んに行われている^{1,6,7,10,11)}。

コアシェル型複合粒子の生成法の1つとして、液相中で2種類の異種荷電粒子を混合し、両者をヘテロ凝集させる方法が考えられるが、この手法の定量的な研究はほとんど見あたらない。そこで本研究では、負荷電および両性の単分散ラテックス粒子をそれぞれコア粒子、付着粒子として用い、両者を適当な条件の液相中で攪拌混合することにより、付着粒子がコア粒子表面を覆ったコアシェル型複合粒子の生成を試み、最大の付着率を得るための諸条件の探索と、付着過程を支配するメカニズムの検討を行った。

本研究の荷電表面への両性粒子の付着過程は、両性であるタンパク質の固体表面への付着過程と類似しており^{8,9)}、また本研究の異種荷電表面への荷電物質の付着過程は、凝集分離プロセスにおける懸濁粒子表面への電解質高分子凝集剤の付着過程と類似しており^{2,3)}、本実験の結果はこれらの現象を理解するための情報としても利用価値が高いと考えられる。

1. 実 験

1.1 試 料

コア粒子としては、単分散性に優れた3種類の球形ポリスチレンラテックス(PSL)粒子を用いた。粒径 $D_c=1.27\mu\text{m}$ の粒子は著者らがソープレス重合法で調製したもので⁴⁾、 $D_c=3.19\mu\text{m}$ 、 $11.9\mu\text{m}$ の粒子はダウケミカル社製の標準粒子である。PSL粒子は疎水性表面に硫酸残基を持ち、負に帯電している。Fig. 1にこれらの粒子の ζ 電位のpH依存性を示している。3粒子ともほぼ同じ ζ 電位を持ち、その絶対値はpHの増加とともに増加傾向にあるが、 $3\leq\text{pH}\leq 12$ ではその値は常に負である。付着粒子としては、スチレンとメタクリル酸2ジメチルエチルとをソープレス重合法により合成した両性ラテックス粒子(粒径 $D_o=0.39\mu\text{m}$)1種類を用いた。この粒子は、表面に硫酸残基とジエチルアミノ基を持ち、Fig. 1に示すように、 ζ 電位がpHの増加とともに正から負に変化し、pH 7付近で等電点を持っている。pH調整には塩酸および水酸化ナトリウム水溶液を用い、電解質としては塩化カリウムを用いた。

1.2 実験操作および装置

付着実験では、所定の濃度のコア粒子懸濁液と付着粒子懸濁液の各々20mlを同じpH、電解質濃度に調製し、タービン攪拌槽中で混合した。攪拌後、その一部をサンプリングし、これを媒体と同じ水溶液中にて一定倍率で希釈した。この操作は、顕微鏡観察用試料を作成する乾燥過程で媒体中の粒子がコア粒子に付着するのを避けるためである。希釈倍率は、それ以上希釈しても付着粒子数が変化しない希釈倍率を確かめた上で決定した。溶液の一部を電子顕微鏡用ステージ上にとり、約30

[†] 1992年1月6日受理

^{††} 〒804 北九州市戸畑区仙水町1-1

* 京都大学工学部 化学工学科

Fig. 1 Dependence of ζ -potential of employed particles on pH

℃で乾燥させた後デシケーターの中で1日間真空乾燥させ、金を蒸着した。この試料を用いて、付着粒子の付着状態を走査型電子顕微鏡で垂直の0度方向と60度方向から観察した。写真の例をFig. 2に示す。

コア粒子表面の付着粒子の被覆率 θ は、付着した粒子の全断面積をコア粒子表面積で割った値と定義した。したがって、2次元平面上で最密充填された最大被覆率は0.91となる。 θ の決定は2方法で行った。 $D_c = 1.27, 3.19 \mu\text{m}$ の場合、コア粒子当りの付着粒子数が小さいため、観察可能な全粒子から次のように付着粒子数を算出した。コア粒子の径内に完全に入っている粒子については、裏側にも同じ数の粒子が存在すると考えられるので、2個の付着粒子とし、コア粒子の輪郭からはみ出している粒子については、1個の付着粒子として計算した。 $D_c = 11.9 \mu\text{m}$ の場合、中心付近の一定面積に付着している粒子個数より算出した。また、乾燥段階で付着粒子がコア粒子表面上を移動する可能性があるため、垂直および60度方向からの電顕観察結果を比較し、両者の被覆率が数%以内で一致したデータのみを用い、被覆率としては両者の平均値を用いた。

コア粒子、付着粒子、複合粒子の ζ 電位は顕微鏡電気泳動測定装置(Rank Brothers Mark II)により測定した。

2. 実験結果および考察

2.1 攪拌時間および攪拌速度の影響

Fig. 1からわかるように、pH 5では付着粒子の電荷は正、コア粒子は電荷は負となり、両者を混合するとコア粒子表面への付着粒子の付着が起り、Fig. 2に示すようなコアシェル型複合粒子が生成する。以下の実験は特に断わらない限り、媒体のpH=5、KCl濃度 $C_e = 0 \text{ mol/l}$ 、コア粒子の個数濃度 $n_c = 1 \times 10^6 \text{ cm}^{-3}$ 、 $D_c = 11.9 \mu\text{m}$ 、攪拌翼の攪拌速度 $N_R = 120 \text{ rpm}$ の条件で行っている。

Fig. 3は、添加した付着粒子のコア粒子に対する個数濃度比 R_d を $5 \times 10^2, 5 \times 10^3, 5 \times 10^4$ 倍として攪拌・混合

Observation angle 0°

Observation angle 60°

Fig. 2 Typical SEM photographs of composite latex particles ($D_s = 0.39 \mu\text{m}$, $D_c = 11.9 \mu\text{m}$, $\theta_m = 0.2$, $n_c = 1 \times 10^6 \text{ cm}^{-3}$, $R_d = 5 \times 10^3$, pH=5, $N_R = 120 \text{ rpm}$, $t_m = 150 \text{ minutes}$)

した場合の θ の攪拌時間(t_m)依存性を表している。 R_d の増加とともに初期被覆速度が増加するが、これは R_d の増加によりコア粒子表面への付着粒子の流束が増すためと考えられる。ここで、十分に攪拌した後の θ の一定値を最大被覆率 θ_m と定義する。 $R_d = 5 \times 10^3, 5 \times 10^4$ に対する θ_m は、その値が約0.2と小さく、かつほぼ一致することがわかる。これは θ_m が付着粒子の流束では決まらず、付着した粒子が互いに静電反発力を持ち、それ以上近づけない距離を保つためと考えられる⁵⁾。また、 $R_d = 5 \times 10^2$ において θ の値が小さいのはコア粒子表面への付着粒子の流束が極端に小さく、本実験時間内では最大被覆に達しないことによると考えられる。以後の実験では特に断わらない限り添加粒子濃度比 $R_d = 5 \times 10^3$ とする。

Fig. 4は、 θ の経時変化を種々の攪拌速度 N_R に対して求めたものである。 θ の経時変化は N_R に関わらず

Fig. 3 Variation of coverage for various concentrations of dosed shell particles

Fig. 4 Variation of coverage for various mixing intensities

は同一の傾向を示し、 N_R にはほとんど依存しないことがわかる。これは、実験範囲内の攪拌速度の違いではコア粒子表面への付着粒子の流束はあまり大きく変化しないことを表している。いずれの場合も約90分ほどで一定値に達しているの、以後の θ_m の比較においては、 $t_m = 150 \text{ min}$ の値を用いる。

Fig. 4において θ が一定値を取るの、分子の吸着平衡に見られるように粒子の吸脱着によるものかどうかを知るために、Fig. 4の実験条件で150分間攪拌後、その 1 cm^3 をとり、これを同じ媒体中に40倍希釈し、同じ攪拌速度で再度攪拌し、コア粒子に付着していた粒子の脱着を検討した。結果をFig. 5に示す。ここでは、希釈倍率が充分大きいので媒体中に存在する脱着した粒子のコア粒子への再付着の影響は無視小としている。脱着率 α の正の値は、攪拌後に粒子が脱着したことを表す。負の値は粒子が付着したことを表す。いずれの攪拌速度においても、また希釈後の攪拌時間 t_d を変化させても、 α の値はほぼ0であり、脱着の影響は無視小であると考えられる。

2.2 付着粒子添加濃度の影響

Fig. 6は、添加粒子濃度比 R_d を50から 1×10^5 まで変

Fig. 5 Desorption fraction of deposited particles by dilution

Fig. 6 Relations between normalized concentrations of maximum deposited particles (R_m), residual particles in the medium (R_r) and dosed shell particles (R_d)

化させたときの、コア粒子当りの付着した最大粒子個数 R_m と媒体中に残存した粒子の個数 R_r の変化を示したものである。 $R_d \geq 5 \times 10^3$ では R_m を増加させても $R_m \approx 1 \times 10^3$ ではほぼ一定値となる。これは $\theta_m \approx 0.2$ に対応している。 R_m が R_d を増加させても上がらないのは、上で述べたように、付着粒子間の粒子間反発力のため付着粒子が密に充填されないことによると考えられる。 $R_d \leq 5 \times 10^3$ では、 R_r が常に R_m の数倍から10倍程度であり、付着可能な粒子およびコア粒子表面が存在するにもかかわらず、 R_d の減少とともに R_m が減少している。これは R_d の減少とともに最大付着量に到達するための時間が長くなり、本実験の攪拌時間では充分でないことによると考えられる。

Fig. 7は、付着粒子の被覆率と電位との関係を検討したものである。 $\theta \approx 0.10$ と非常に低い被覆率で、すなわち最大被覆率の約1/2で複合粒子の電位がほぼ0となることがわかる。同様の被覆率と電位の関係は電解質高分子懸濁粒子に吸着させた場合にも見られる^{2,3)}。また $\theta \geq 0.16$ では、付着粒子がコア粒子表面に島状に点在

Fig. 7 Dependence of apparent ζ -potential of composite particle on coverage

Fig. 8 Dependence of the maximum coverage on pH

する状態であるにも関わらず、複合粒子の見かけの電位が付着粒子の電位とほぼ一致することがわかる。

2.3 pH および電解質濃度の影響

Fig. 8 は θ_m の pH 依存性を示したものである。Fig. 1 からわかるように付着粒子の等電点は約 pH7 であるので、等電点までは pH の増加とともに付着粒子の電位の値が小さくなり、コア粒子・付着粒子間静電引力が低下する。Fig. 8 の結果は θ_m が増加することを示している。これは、Fig. 9 に模式的に示すように、等電点付近では粒子のコア粒子表面への付着力が小さいが、付着粒子間の反発力も小さいために密に充填できることによると考えられる。同様に傾向はタンパク質の固体表面への付着においても見られる^{8,9)}。pH=7 近傍では付着粒子相互間で凝集が起こり、pH ≥ 10 では付着粒子の電位が負となりほとんど付着しない。

Fig. 5 では付着粒子が同じ媒体中で脱離しないことを確かめた。Fig. 10 は、付着粒子を pH5 で吸着させた後、pH11 で 40 倍希釈し攪拌したときの付着粒子の脱着率 α の攪拌時間 (t_d) 依存性を求めたものである。付着粒子は希釈後直ちに脱着し、その後の攪拌により α は約 0.9 となり、簡単に脱離することがわかる。

Fig. 9 Schematic drawing of interactions between depositing, deposited and core particles

Fig. 10 Desorption fraction of deposited particles with the change of pH from 5 to 11

Fig. 11 は、媒体中の電解質 (KCl) を加えたときの電解質濃度 C_e に対する θ_m の変化を検討したものである。 C_e の低いところでは、 C_e の θ_m への影響は認められないが、 $C_e \geq 1 \times 10^{-4}$ mol/l では C_e の増加とともに θ_m が増加する。ここでの θ_m の増加も、等電点付近の θ_m の増加と同様、 C_e の増加とともに電気二重層の圧縮が起こり、付着粒子間の静電的反発力が弱くなるためであろうと推定される。

2.4 粒径比の影響

Fig. 12 は、3 種類のコア粒子に対して θ_m の R_d 依存性を比較したものである。いずれの粒子においても R_d の増加とともに θ_m が増加し、 $R_d = 1 \times 10^4$ では θ_m が一定となっている。したがって本実験の攪拌時間内で最大の被覆率を得るためには、付着粒子がコア粒子の少なくとも 10^4 の個数倍必要であることがわかる。また、コア粒子径が小さくなるとともに、 θ_m の値が大きくなることが認められる。この θ_m の値は付着した粒子の総断面積をコア粒子表面を平面と見なした場合の表面積で割った値である。付着個数は Fig. 9 に示す通り付着粒子間の反発力に依存するので、付着粒子の中心間距離に支配される。コア粒子径が減少し粒子表面の曲率が大きくなると、そ

Fig.11 Dependence of the maximum coverage on KCl concentration

の中心間距離が同じでもより小さいコア粒子表面に付着できることになり、見かけ上の θ_m の値は大きくなるものと推察される。試みに、付着粒子が $(D_s/2 + D_c/2)$ の半径の球体表面に付着したとすると $D_c = 1.27 \mu\text{m}$, $3.19 \mu\text{m}$ の粒子に対して θ_m はそれぞれ 0.31, 0.23 となり、 $D_c = 11.9 \mu\text{m}$ の粒子の場合の θ_m の値と近くなる。したがって、コア粒子径の減少とともに見かけ上の θ_m の値が大きくなるのは主に粒子の曲率を考慮していないことによると推察される。以上の結果は、本方法でコアシェル型複合粒子を生成する場合、付着粒子の被覆率は低く、最大 0.3 を越えないことを示すと推察される。

結 言

負に帯電したコア粒子に過剰量の両性粒子を液相中で混合することによりコアシェル型複合粒子を生成させ、次のことを明らかにした。

1) コア粒子表面への付着粒子の最大被覆率が 0.3 を越えることは難しい。最大被覆を得るためにはコア粒子・付着粒子間の静電引力の存在が必要であるがその強さにはほとんど関係せず、被覆率は付着した粒子間の静電反発力の大きさにより決まる。また最大被覆率は、コア粒子に対する付着粒子の添加個数濃度比が 10^4 以上であれば、両粒子の粒径比や搅拌強度にはよらない。

2) 付着粒子は、その付着過程ではほとんどコア粒子表面から脱着しないが、媒体の pH を変化させ、コア粒子・付着粒子間に静電反発力の働く領域に移動すると、付着粒子は簡単に脱着する。

3) コアシェル粒子の見かけの ζ 電位は、付着粒子の付着率が最大被覆率の約半分の 0.10 の時、ほぼ 0 となり、被覆率が 0.16 以上になると、付着粒子の ζ 電位とはほぼ一致する。

Nomenclature

C_e = electrolyte concentration [g·mol⁻¹·l⁻¹]

Fig.12 Dependence of the maximum coverage on concentration of dosed shell particles for core particles of three different sizes

- D = particle diameter [m]
- D_a = diameter of amphoteric shell particle [m]
- D_c = diameter of core particle [m]
- N_R = rotation speed of impeller [min⁻¹]
- n_c = number concentration of core particle [m⁻³]
- R_d = number concentration normalized by n_c of dosed shell particles [-]
- R_m = number concentration normalized by n_c of maximum deposited particles [-]
- R_r = number concentration normalized by n_c of residual shell particles in the medium [-]
- t_d = stirring time for desorption [s]
- t_m = mixing time [s]
- α = desorption fraction [-]
- θ = coverage [-]
- θ_m = maximum coverage [-]

Literature cited

- 1) Furusawa, K. and C. Anzai: *Colloid and Polymer Sci.*, **265**, 882 (1987)
- 2) Higashitani, K., G. Hosokawa, H. Aimoto and Y. Matsuno: *Kagaku Kogaku Ronbunshu*, **9**, 543 (1983)
- 3) Higashitani, K. and T. Kubota: *Powder Technology*, **51**, 61 (1987)
- 4) Higashitani, K. and Y. Matsuno: *J. Chem. Eng. Japan*, **12**, 460 (1979)
- 5) Hunter, R.: "Foundations of Colloid Science", p. 395, Oxford Science Pub., New York (1987)
- 6) Kawase, S.: "Biryushi Sekkei Kogaku", p.114, Funtai to Kogyosha, Tokyo (1988)
- 7) Kitahara, F. and K. Furusawa: "Saishin Colloid Kagaku", p.30, Kodansha, Tokyo (1990)
- 8) Kondo, A. and K. Higashitani: To appear in J.

Formation of Composite Latex Particles by Deposition of Amphoteric Particles

Ko Higashitani*, Takuya Yamamura, Yumiko Isshiki,
Akiko Kage and Akihiko Kondo

Dept. of Applied Chemistry, Kyushu Inst. of Tech., Kitakyushu 804

Key Words : Granulation, Composite Materials, Colloid Amphoteric Particle, Core Shell, Deposition

Composite particles are formed using negative and amphoteric monodispersed latices as the core and shell respectively, and the experimental conditions to gain maximum coverage of the surface of core particles with amphoteric particles and the mechanism of the deposition process are investigated. As the results, (1) the experimental conditions for forming the composite particles are clarified; (2) the maximum coverage of the core surface with amphoteric particles is found not to be greater than 0.3; and (3) the coverage is mainly determined by the strength of the repulsive force between deposited particles. The relation between the coverage and the zeta potential of composite particles is also clarified.

* Dept. of Chem. Eng., Kyoto Univ.