

Academic Program [Oral A] | 19. Colloid and Interface Chemistry : Oral A

📅 Tue. Mar 19, 2024 3:55 PM - 5:15 PM JST | Tue. Mar 19, 2024 6:55 AM - 8:15 AM UTC 🏠 A1442(1442, Bldg. 14 [4F])

[A1442-2vn] 19. Colloid and Interface Chemistry

Chair: Toshio Sakai, Yukishige Kondo

🇯🇵 Japanese

3:55 PM - 4:05 PM JST | 6:55 AM - 7:05 AM UTC

[A1442-2vn-01]

Effects of Pluronics on the fabrication of organic nanoparticle by laser fragmentation in water

○Ryosuke Nabeya¹, Rikuto Uchida¹, Yukihide Ishibashi¹, Tsuyoshi Asahi¹ (1. Ehime Univ.)

🇬🇧 English

4:05 PM - 4:15 PM JST | 7:05 AM - 7:15 AM UTC

[A1442-2vn-02]

Development of Polydiacetylene/ZnO Nanocomposites for Electrochromic Application

○Ahmed Rasel¹, Yuna Kim¹, Ken-ichi Iimura¹ (1. Utsunomiya University)

🇯🇵 Japanese

4:15 PM - 4:25 PM JST | 7:15 AM - 7:25 AM UTC

[A1442-2vn-03]

Synthesis of Lead Telluride-based Thermoelectric semiconductor by Chemical Precipitation Method

○Satoru Idemoto¹, Ryosuke Hujiwara¹, Yohei Takashima², Takaaki Tsuruoka², Kensuke Akamatsu² (1. Konan graduate school, 2. Konan University)

4:25 PM - 4:35 PM JST | 7:25 AM - 7:35 AM UTC

Break

🇯🇵 Japanese

4:35 PM - 4:45 PM JST | 7:35 AM - 7:45 AM UTC

[A1442-2vn-04]

Cleaning of oil stain attached in/on textile using bubble water

○Tomoya Nakamura¹, Takanori Kotera^{2,3}, Toshio Sakai^{1,3} (1. Graduate School of the Shinshu University, 2. Kao Corporation, 3. Shinshu University)

🇯🇵 Japanese

4:45 PM - 4:55 PM JST | 7:45 AM - 7:55 AM UTC

[A1442-2vn-05]

Development of Graft Polymer that Stabilizes Liquid-Liquid Phase Separation and Sensitive Detection of Biomolecules

○Genki Higuchi¹, Takahiro Muraoka^{1,2}, Noriyuki Uchida¹ (1. Tokyo University of Agriculture and Technology, 2. Kanagawa Institute of Industrial Science and Technology)

🇯🇵 Japanese

4:55 PM - 5:05 PM JST | 7:55 AM - 8:05 AM UTC

[A1442-2vn-06]

Consideration of particle dispersion state and thermal conductivity of thermal greases

○Takahiro Ogawa¹, Takahiro Ueda¹ (1. Sumitomo Metal Mining Co., Ltd.)

🇯🇵 Japanese

5:05 PM - 5:15 PM JST | 8:05 AM - 8:15 AM UTC

[A1442-2vn-07]

Basic Properties of Elastic Crystals Formed From Stilbene Compounds having a Polyoxyethylene Chain as a Linker

○Masaki Ooba¹, Taiki Fukuda¹, Kazuki Yamada¹, Shiho Yada¹, Yukishige Kondo¹ (1. Tokyo University of Science)

液中レーザー粉砕法によるナノ粒子作製におけるプルロニック系界面活性剤添加効果

(愛媛大院理工¹⁾) ○鍋谷 涼介¹・内田 陸斗¹・石橋 千英¹・朝日 剛¹

Effect of Pluronics on the fabrication of organic nanoparticle by laser fragmentation in water (¹Graduate School of Science and Engineering, Ehime University) ○Ryosuke Nabeya,¹ Rikuto Uchida,¹ Yukihide Ishibashi,¹ Tsuyoshi Asahi¹

Among of organic nanoparticle preparation methods, laser fragmentation in water has some advantages because sample microcrystalline powder suspended in water can be converted directly to nanocolloids without using any organic solvent. In bio-applications, moreover, the nanoparticles are required to have high dispersion stability in a culture medium and in vivo. Herein, we will report nanoparticle colloids preparations of porphyrins by nanosecond laser fragmentation in aqueous solutions of Pluronics, which are amphiphilic triblock copolymers of polyethylene oxide and polypropylene oxide and they have been widely used in the researches of drug derivative system and photodynamic therapy.

Keywords : Laser fragmentation in liquid; Pluronic surfactant; Bio-applications

水中レーザー粉砕法は、有機溶媒や他の化学物質を使用せずに微結晶粉末を直接ナノ粒子コロイドに変換できるため、バイオ応用が期待される¹⁾。本研究では、培地中や生体内で高い分散安定性を有するナノ粒子作製を目的に、両親媒性トリブロックコポリマーであるプルロニック系界面活性剤(**Fig. 1**)水溶液中での金属ポルフィリンナノ粒子作製を検討した。

濃度 5 mwt%~1.0 wt%の P123 水溶液中では、濃度の増加に伴いナノ粒子の生成量は増大し、臨界ミセル濃度 (CMC)の約半分の濃度(1.0×10^{-2} wt%)で飽和した。さらに P123 濃度を高めると、分子状態に分散したポルフィリンが確認された。疎水基と親水基の重合

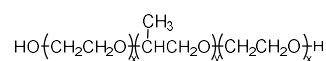


Figure 1. Structure of Pluronics
P123(x=20,y=70),F127(x=100,y=65)
F108(x=132,y=50)

比が異なる界面活性剤(F127,F108)についても同様に、CMCの半分程度の濃度でナノ粒子コロイドが高効率に得られ、また培地や PBS 中で安定に分散した。このことから、高強度レーザーによって微結晶が粉砕され生成したナノ粒子の凝集が、粒子表面に吸着した界面活性剤によって妨げられ安定なナノ粒子コロイドになるものと考えられる(**Fig. 2**)。

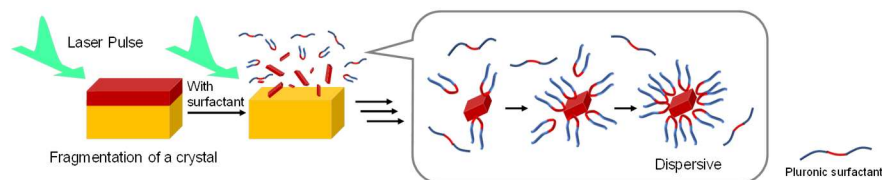


Figure 2. Schematic illustration of nanoparticle colloid formation with Pluronics

1) T. Asahi, T. Sugiyama, H. Masuhara, *Acc. Chem. Res.* 41 (2008) 1790–1798.

Development of Polydiacetylene/ZnO Nanocomposites for Electrochromic Application

(*Utsunomiya University*) ○Ahmed Rasel, Yuna Kim, Ken-ichi Iimura

Keywords: Polydiacetylene, PDA/ZnO nanocomposites, Chromatic material, ZnO nanorods, hydrothermal process

Polydiacetylene (PDA) is a well-known chromatic material which can change color by the conformation transition in response to various environmental stimuli. However, it is difficult to induce conformation changes of pure PDA under electric fields. Herein, we introduced ZnO nanorods as a nano-template which can provide efficient channels for electric current as well as large active surface area for PDA. The ZnO nanorod arrays were synthesized by using spin coat method to prepare a seed layer on a well-cleaned Indium doped Tin oxide (ITO) glass substrate and subsequently a hydrothermal process was employed to encourage the perpendicular growth of ZnO nanorods. The surface morphology and roughness of the films were examined using atomic force microscopy. X-ray diffraction (XRD) structural analysis revealed a preferential c-axis (002) orientated growth and images from scanning electron microscopy (SEM) showed uniformly dispersed hexagonal ZnO nanorods with an average diameter of $\sim 42\text{nm}$. After adsorption of 10,12-pentacosadiynoic acid onto the surface of ZnO nanorods, successful PDA formation was confirmed after photopolymerization exhibiting diameter increase of the composited nanorods to $\sim 58\text{nm}$. When the electric potential was applied, blue to red chromogenic response of PDA/ZnO nanocomposite was observed at low electrical potentials. Abrupt change of absorption was detected in (PDA)/ZnO nanocomposite system. The λ_{max} value initially detected at 646 nm shifted to about 550 nm, corresponding to the color transition from blue to red.

化学沈殿法による PbTe 系熱電半導体の合成

(甲南大学大学院¹・甲南大学²) ○出本 悟¹・藤原 良輔¹・高嶋 洋平²・鶴岡 孝章²・赤松 謙祐²

Synthesis of Lead Telluride-based Thermoelectric semiconductor by Chemical Precipitation Method (¹*Graduate School of Frontiers of Innovative Research in Science and Technology (FIRST), Konan University*, ²*Department of Nanobiochemistry, Frontiers of Innovative Research in Science and Technology (FIRST), Konan University*) ○Satoru Idemoto¹, Ryosuke Fujiwara¹, Yohei Takashima², Takaaki Tsuruoka², Kensuke Akamatsu²

The nano-structuring of thermoelectric materials have been attempted for several materials through melting and mechanical processes, which could reduce lattice thermal conductivity. In previous work, we have been succeeded in synthesizing typical thermoelectric material nanocrystals of chalcogenide such as bismuth telluride (Bi_2Te_3) by using chemical precipitation method based on charge compensation of ions. To improve the thermoelectric performance of chalcogenide materials, doping of other species is usually needed. In this study, $\text{Ag}_{0.05}\text{Pb}_{0.9}\text{Sb}_{0.05}\text{Te}$, known as n-type thermoelectric materials, were synthesized by using a chemical precipitation method.

By mixing a solution containing cationic metal ions and anionic metal ions, spherical nanocrystals with diameter of ca. 10 nm could be obtained. Composition of the nanocrystals ($\text{Ag}_{0.05}\text{Pb}_{0.9}\text{Sb}_{0.05}\text{Te}$) was in good agreement with the initial concentration of ions in the synthetic solution, due to the stoichiometric charge compensation reaction of metal ions. From XRD measurement, diffraction peak of PbTe single phase was detected for sintered pellet, which indicated that high purity $\text{Ag}_{0.05}\text{Pb}_{0.9}\text{Sb}_{0.05}\text{Te}$ nanocrystals could be prepared.

Keywords : Thermoelectric materials; Lead Telluride; Lead Antimony Silver Telluride

熱電材料におけるナノ構造化は、その熱特性向上を目的とした主要な戦略であり、溶融法やボールミリング法などの様々な手法によるナノ構造化が試みられている。我々は、イオンの電荷補償反応を利用した沈殿法によるナノ熱電材料の新規合成法を提案しており、本手法によって代表的な熱電材料であるビスマステルル (Bi_2Te_3) 等のカルコゲナイド系ナノ結晶の合成を達成した。しかしながら、一般にカルコゲナイド単体における熱電特性は高くないため、それらの熱電特性向上には元素ドーピングが不可欠である。そこで本研究では、n型熱電材料として有望である $\text{Ag}_{0.05}\text{Pb}_{0.9}\text{Sb}_{0.05}\text{Te}$ ナノ結晶の合成を試みた。

得られた粉末の TEM 観察より、直径約 10 nm の球状ナノ結晶の形成を確認した (Figure)。また、ICP 測定より、得られたナノ結晶の組成は $\text{Ag}_{0.05}\text{Pb}_{0.9}\text{Sb}_{0.05}\text{Te}$ となり、仕込み比とほぼ同程度であったことから、電荷補償により均一組成のナノ結晶が得られたと考えられる。XRD 測定の結果、得られた試料は PbTe 合金相と同定され、酸化物や単体金属などの不純物相はみられなかった。発表では、焼結を行って熱電特性を評価した結果についても報告する。

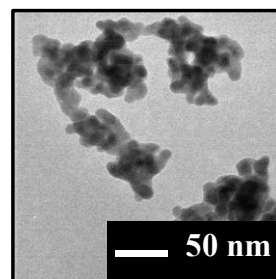


Figure TEM image of $\text{Ag}_{0.05}\text{Pb}_{0.9}\text{Sb}_{0.05}\text{Te}$ nanocrystals.

繊維に付着した油汚れのバブル水洗浄

(信州大院総合理工¹・信州大工²・花王(株)³) ○中村 智哉¹・小寺 孝範^{2,3}・酒井 俊郎^{1,2}

Cleaning of Oil Stain Attached in/on Textile Using Bubble Water (¹Graduate School of Science and Technology, Shinshu University, ²Faculty of Engineering, Shinshu University, ³Kao Corporation) ○Tomoya Nakamura,¹ Takanori Kotera,^{2,3} Toshio Sakai^{1,2}

We examined the cleaning of oil stain in/on attached textile (cotton and polyester) using bubble water (carbonated water and carbon dioxide microbubble water) to develop the cleaning technology of oil stain in/on textile in the absence of any surfactants. We found that the cleaning of oil stain in/on attached textile was prevented by stacking of bubbles in textile, while the cleaning of oil stain in/on attached textile was enhanced by passing of bubbles through textile.
Keywords : Cleaning; Textile; Oil stain; Bubble; Carbon dioxide

繊維や食器に付着した油汚れの洗浄に用いられる洗浄剤の主成分は界面活性剤である。界面活性剤は天然由来の成分から製造されるため、その生産量に限りがある。また、界面活性剤を含む洗浄剤を用いて繊維や食器に付着した油汚れを洗浄した後の排水からの油と水の分離が困難である。このような観点から、界面活性剤の使用量を削減する、さらには、界面活性剤を使用しない環境調和型洗浄技術が求められている。そこで、本研究では、界面活性剤を使用しない環境調和型洗浄技術の開発を目指し、炭酸水および二酸化炭素(CO₂)マイクロバブル(μB)水を用いて繊維に付着した油汚れの洗浄について検討した。

油汚れのモデル油脂としてトリグリセリドの一種であるトリオレイン(TO)が使用された。汚染布は繊維(木綿、ポリエステル; PE)に TO を塗布することにより作製された。洗浄液として、超純水、炭酸水、CO₂ μB 水が使用された。炭酸水は超純水を炭酸水メーカー(Multi Sparkle II)に充填し、炭酸ガスを注入することにより作製された。CO₂ μB 水は超純水と CO₂ ガスをマイクロバブル発生装置(OM4-MDG-045)に流通させることにより作製された。繊維に付着した TO の洗浄率は、浸漬洗浄前後の汚染布の FT-IR スペクトルを測定し、木綿では TO の C=O 伸縮振動(1745 cm⁻¹)、PE では TO の C-H 伸縮振動(2922 cm⁻¹)に由来する吸収帯のピーク高から算出された。

木綿を浸漬洗浄した場合、繊維に付着している TO の洗浄率は超純水で最も高く、炭酸水、CO₂ μB 水では超純水より低くなった。一方、PE を浸漬洗浄した場合、に付着している TO の洗浄率は CO₂ μB 水で最も高く、超純水と炭酸水は同程度の洗浄率であった。木綿は織目が細かく厚いため、繊維内にバブルが捕捉されて脱離できないため洗浄効果を発現しなかったものと考えられる。また、バブルが TO に付着することにより水が TO に接触することができなくなるため洗浄率が超純水よりも低くなったものと考えられる。一方で、PE は織目が粗く薄いため、バブルサイズの小さい CO₂ μB は繊維内を通過することができるため、TO に付着した CO₂ μB が TO と共に脱離して TO の洗浄率が高くなったものと考えられる。

液-液相分離を安定化するグラフトポリマーの開発と生体分子の高感度検出

(東農工大院工¹・KISTEC²) ○樋口 元気¹・内田 紀之¹・村岡 貴博^{1,2}

Development of Graft Polymer that Stabilizes Liquid-Liquid Phase Separation and Sensitive Detection of Biomolecules (¹*Graduate School of Engineering, Tokyo University of Agriculture and Technology*, ²*KISTEC*) ○Higuchi Genki,¹ Uchida Noriyuki,¹ Takahiro Muraoka^{1,2}

Micrometer-scale aqueous two-phase system (ATPS) droplets produced by stirring a mixed aqueous solution of polyethylene glycol (PEG) and dextran, typical ATPS, have been paid particular attention because of its unique feature that biomolecules can move freely across the interface. However, applications of the ATPS droplets have been limited since the droplets undergo spontaneous fusion due to the instability of the interface, leading to macroscopic phase separation. In this study, we designed a water-soluble graft polymer that interacts effectively with PEG/dextran-based ATPS to suppress the droplet fusion. The localization of biomacromolecules such as nucleic acids in ATPS could be controlled by changing the composition of PEG/dextran system containing the graft polymer. Furthermore, we successfully demonstrated sensitive detection of biomacromolecules by using multi-step enrichment using ATPS with the graft polymer.

Keywords : *Liquid-Liquid Phase Separation; Aqueous Two-Phase System; Graft Polymer*

代表的な水性二相系 (ATPS) であるポリエチレングリコール (PEG) とデキストランの混合水溶液を攪拌して生じるマイクロメートルスケールの液滴は、界面を生体分子が自由に移動できるという特徴から、バイオリアクターなどへの応用が期待されている。しかしながら、この相分離液滴は界面の不安定性から液滴同士の自発的な融合が進行し、巨視的な相分離へと至るため、その応用は限定的であった。本研究では、PEG/デキストラン二相系に効果的に相互作用する水溶性グラフトポリマーを設計した。開発したグラフトポリマーを PEG/デキストラン二相系に添加することで、連続相に局在する開発分子が液滴の融合を抑制することが示された。また、開発分子を含む ATPS の組成を変化させることにより、核酸などの生体高分子の局在性の制御が可能である。開発分子を導入した二相分離系中で生体高分子の多段階濃縮を行うことで、標的となる生体高分子の高感度検出を行うことに成功している。

放熱グリースの粒子分散状態と熱伝導率に関する考察

(住友金属鉱山(株)¹) ○小川 貴裕¹・植田 貴広¹

Consideration of particle dispersion state and thermal conductivity of thermal greases
(¹Sumitomo Metal Mining Co., Ltd.) ○Takahiro Ogawa,¹ Takahiro Ueda,¹

The relationship between the thermal conductivity, which indicates the heat dissipation performance of thermal interface materials, and the filler filling ratio has been explained by theoretical formulas, but it is known that the deviation from experimental values increases as the filler filling ratio increases. In this paper, we report on the results of our study about the relationship between particle dispersion state and thermal conductivity of thermal greases with different dispersion conditions.
Keywords : thermal grease; particle dispersion; thermal conductivity

近年デバイスの高機能化、高密度実装に伴う発熱温度の上昇、発熱密度の増加が問題となり、熱対策、熱設計の導入が進んでいる。これらの基本は、素子やモジュールから効率的に熱を逃がすことであり、その重要な役割を果たす熱伝導複合材料(Thermal Interface Materials:以下 TIM と略記)の開発がすすめられている。TIMの放熱性能を示す熱伝導率はBruggman式などの理論式でフィラーの充填率との関係性が説明されてきたが、フィラーの充填率が増加するに従い、理論式と実験値の乖離が大きくなることが知られている。そのため、これらを補正する式が数多く提案されている。例えば、フィラーの分散状態や形状、フィラー/油間の界面熱抵抗を含む特性係数 C_f を導入した上利の式(式 1-a)がある¹⁾。上利の式はフィラー充填率の高い領域でも実験値と良い一致を示すが、 C_f には様々な要素が含まれているため、補正項内の要因の切り分けは難しい。一方で、フィラー/油間の界面熱抵抗を補正項としたNgo-Byonの式(式 1-b)が提案されている²⁾。

<p>1-a)</p> $\log(\lambda_{total}) = \rho C_f \log(\lambda_f) + C_m(\rho - 1) \log(\lambda_m)$ <p>1-b)</p> $\lambda_{total}^* = \frac{\lambda_{total}}{\lambda_m}, \lambda_n^* = \frac{\lambda_n}{\lambda_m} \quad (n = 1, 2)$ $\lambda_{total}^* = 1 + I \left\{ \exp \left[\frac{M(\lambda_1^* - 1)}{K + \lambda_1^* - 1} \rho_1 + \frac{M(\lambda_2^* - 1)}{K + \lambda_2^* - 1} \rho_2 \right] - 1 \right\}$ $I = 0.204, M = 13.3347 \exp(-13.2701 R_c^*), K = 2.8421$	<p>ρ: フィラーの体積分率 λ_m: 基油、樹脂の熱伝導率(W/m・K) λ_{total}: TIMの熱伝導率(W/m・K) λ_f: フィラーの熱伝導率(W/m・K) C_m: 樹脂係数$\approx 1(-)$ C_f: フィラー同士の接触などの分散・凝集、球や片状などのフィラー形状、フィラーと樹脂の密着状態に関する界面の3要因から決まる</p> <p>ρ_n: フィラーの体積分率 λ_m: 基油、樹脂の熱伝導率(W/m・K) λ_{total}: TIMの熱伝導率(W/m・K) λ_n: フィラーの熱伝導率(W/m・K) λ^*: 熱伝導率比$(-)$ I, M, K: 補正係数$(-)$ R_c^*: フィラー/基油、樹脂の界面熱抵抗係数$(-)$</p>
---	--

本報告では、同一の熱伝導フィラーを用いて異なるフィラー分散状態の放熱グリースを作製し、得られた実験値と二つの理論式の補正項の変化から熱伝導率に寄与する要因の影響について考察を行った。その結果、フィラー同士の相互作用が小さい系ではフィラー/基油間の界面熱抵抗の影響が支配的となることがわかった。

1) Y. Agari, *et al.*, Thermal Conductivity of a polymer composite, J. Appl. Polym. Soc, **49**, 1625 (1993).

2) I.L. Ngo, *et al.*, A novel correlation for predicting their thermal conductivity of heterogeneous nanofiller polymer composites under effects of thermal contact resistance, Int. J. Heat Mass Transf., **106**, 539 (2017)..

ポリオキシエチレン鎖をリンカーとして有するスチルベン化合物の弾性結晶の基礎物性

(東理大工) ○大場 将生・福田 泰生・山田 和輝・矢田 詩歩・近藤 行成

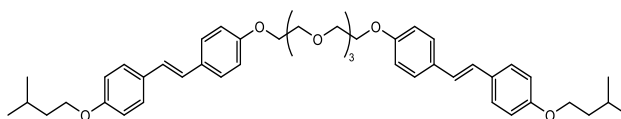
Basic Properties of Elastic Crystals Formed From Stilbene Compounds Having a Polyoxyethylene Chain as a Linker (*Tokyo University of Science*) ○Masaki Ooba, Taiki Fukuda, Kazuki Yamada, Shiho Yada, Yukishige Kondo

Stilbene is known to photoisomerize by irradiation with ultraviolet (UV) light of a specific wavelength. However, most photoisomerization reactions of stilbene and their derivatives have been carried out in the liquid phase, and there are very few reports of photoisomerization in the solid phase. Crystals of DC-stilbene(EO)₄, in which a polyoxyethylene chain is introduced as a linker, are glossy and elastic. In this study, this compound has been synthesized and crystal films have been prepared by the suction filtration method. When the crystal films are irradiated with ultraviolet light at 330 nm or 300–400 nm, changes in color and luster are observed on the surface of the irradiated area, and the shape of the crystal itself is also changed. Measurement of the diffraction pattern using a powder X-ray diffractometer suggests that the crystal structure changed in the area irradiated with UV light. The results of absorbance measurements suggest that the UV irradiation-induced phenomena are due to photoisomerization of DC-stilbene(EO)₄ from the *trans* to the *cis* form.

Keywords ; Stilbene; Elastic crystal; Photoresponse; Photoisomerization

スチルベンは特定の波長の紫外光を照射することで光異性化することが知られている。しかし、スチルベンやその誘導体の光異性化反応の多くは、液体状態で行われており、固体中での光異性化反応の報告例は極めて少ない。

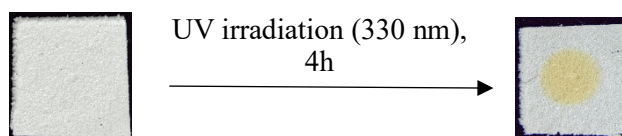
ポリオキシエチレン鎖をリンカーとして導入した DC-stilbene(EO)₄ というスチルベン誘導体の結晶は、光沢を有しつつ弾



DC-stilbene(EO)₄

性を有する。本研究ではこの化合物を合成し、吸引濾過法により結晶膜を作製した。この結晶膜に 330 nm または 300–400 nm の紫外光を照射したところ、照射部分の色と光沢に変化が見られ、さらに結晶単体の形状が変化した。

粉末 X 線回折装置による回折パターンの測定により、紫外光照射により変化が生じた部分では、結晶構造が変化していることが示唆された。また、吸光度測定の結果から、これらの紫外光照射により生じる一連の現象は、DC-stilbene(EO)₄ の *trans* 体から *cis* 体への光異性化に起因すると考えられる。



Crystal film of DC-stilbene(EO)₄