

二国間交流事業 共同研究報告書

令和6年4月23日

独立行政法人日本学術振興会理事長 殿

[日本側代表者所属機関・部局]
国立大学法人弘前大学・大学院理工学研究科
[職・氏名]
教授・鷺坂 将伸
[課題番号]
JPJSBP 120225701

1. 事業名 相手国: 英国 (振興会対応機関: The Royal Society) との共同研究

2. 研究課題名

(和文) 液体炭化水素表面上における水の被覆速度増大に向けた界面活性剤構造の最適化

(英文) Tailoring surfactant architecture for controlled spreading of aqueous formulations over liquid hydrocarbons

3. 共同研究実施期間 2022年4月1日 ~ 2024年3月31日 (2年0ヶ月)【延長前】 年 月 日 ~ 年 月 日 (年 月)

4. 相手国側代表者(所属機関名・職名・氏名【全て英文】)

University of Birmingham, Prof Mark J.H. Simmons

5. 委託費総額(返還額を除く)

本事業により執行した委託費総額		3,900,000 円
内訳	1年度目執行経費	1,900,000 円
	2年度目執行経費	2,000,000 円
	3年度目執行経費	- 円

6. 共同研究実施期間を通じた参加者数(代表者を含む)

日本側参加者等	7名
相手国側参加者等	5名

* 参加者リスト(様式 B1(1))に表示される合計数を転記してください(途中で不参加となった方も含め、全ての期間で参加した通算の参加者数となります)。

7. 派遣・受入実績

	派遣		受入
	相手国	第三国	
1年度目	4		3 (0)
2年度目	4		3 (0)
3年度目			()

* 派遣・受入実績(様式 B1(3))に表示される合計数を転記してください。

派遣: 委託費を使用した日本側参加者等の相手国及び相手国以外への渡航実績(延べ人数)。

受入:相手国側参加者等の来日実績(延べ人数)。カッコ内は委託費で滞在費等を負担した内数。

8. 研究交流の概要・成果等

(1)研究交流概要(全期間を通じた研究交流の目的・実施状況)

研究交流の目的 弘前大学側は、低表面エネルギー高速湿潤剤(LSESS)の候補となる界面活性剤の合成と基礎物性の評価、大気圧下および超臨界 CO₂ 環境下の水中の分子集合体の物性と構造評価を行った。また、バーミンガム大学(UoB)側研究者(Prof Simmonsら)には、弘前大学で合成された界面活性剤について、液体炭化水素を疎水性表面として利用し、界面活性剤水溶液の濡れ速度を測定・解析し、LSESSとしての性能評価を行って頂いた。ラザフォードアップルトン研究所(RAL)では、RAL 研究者 Dr Rogers, ブリストル大学 Prof Eastoe およびスオンジー大学(SU)Dr Alexanderら英国研究者とともに、日本側参加者が大気圧および超臨界 CO₂ 環境下の LSESS 分子集合体の小角中性子散乱(SANS)測定とナノ構造解析を行った。評価結果については、互いに共有し、新しい界面活性剤の設計に反映させた。具体的な弘前大学およびバーミンガム大学の研究者の相手国への渡航と、その交流実績は以下のとおりである。この交流により、日英間(弘前大学—英国バーミンガム大学、ブリストル大学、スオンジー大学、ラザフォードアップルトン研究所)の共同研究の促進・連携強化とともに、学会での成果発表、施設・研究室見学、研究セミナー・懇親会の開催により、参加学生および研究者の研究者としての国際的素養を養うことを目的とした。

研究交流の実施状況

弘前大学側研究者の英国渡航実施状況

弘前大学側から以下の①～③の日程で研究者・学生(計7名)を英国に派遣した。

① 旅行期間:2022年7月9日～26日(英国滞在期間 2022年7月9日～24日)

渡航者(4名):鷺坂将伸(教授), 呉羽拓真(助教), 斎藤晴香(修士課程2年), 佐藤孝祐(修士課程2年)

7月11日(月)にバーミンガム大学にて、Prof Mark Simmonsらに面会し、研究打合せと懇親会を開催し、7月12日(火)にバーミンガム大学にて両大学から学生2名ずつ(弘前大学側:斎藤晴香, 佐藤孝祐, バーミンガム大学側:Ms Constantina Nathanael, Ms Stephanie Hallam)の研究発表会を実施した。

7月13日(水)にISISのDr Rogersとその他のISISスタッフとともにSANS2Dにて高圧小角中性子散乱測定の準備を行い、7月14日(木)～7月19日(水)の期間にて高圧小角中性子散乱測定を実施した。なお、得られた結果は、すぐにブリストル大学 Prof Eastoe へ送り、電話やメールにて議論し、実験方針を修正しながら、実験を実施した。なお、7月18日には、Prof Eastoe が ISIS に来訪し、実験結果の解析方針について詳細に議論し、今後の研究打合せを行った。

② 旅行期間:2022年9月26日～10月5日(英国滞在期間 2022年9月27日～10月4日)

渡航者(1名):鷺坂将伸(教授)

9月28日(水)にラザフォードアップルトン研究所 ISIS の Dr Rogers とその他の ISIS スタッフとともに SANS2D にて高圧小角中性子散乱測定の準備を行い、9月29日(木)～10月4日(月)の期間にて、ブリストル大学の Prof Eastoe の研究室の PhD student 2名とスオンジー大学のポスドク1名の協力を得て高圧小角中性子散乱測定を実施した。なお、得られた結果は、ブリストル大学 Prof Eastoe へ送り、電話やメールにて議論し、実験方針を修正しながら、実験を実施した。なお、10月4日には、ブリストル大学に訪問して、Prof Eastoe に面会し、実験結果の解析方針について詳細に議論し、今後の研究打合せを行った。

③ 旅行期間:2023 年 10 月 10 日～23 日

英国滞在期間:2023 年 10 月 11 日～22 日(鷺坂, 込山, 飯塚), 2023 年 10 月 12 日～18 日(城田)

渡航者(4 名):鷺坂将伸(教授), 城田農(教授), 込山ひなた(修士課程 2 年), 飯塚大登(修士課程 2 年)

10 月 11 日(水)~13 日(金)にロンドンで開催された 9th European Congress on Advanced Nanotechnology and Nanomaterials (Nano2023)に参加し, 二国間交流事業に関連する研究成果について鷺坂が基調講演を, 込山と飯塚がポスター発表を行った。10 月 16 日にラザフォードアップルトン研究所 ISIS を訪問し, Dr Sarah Rogers と研究打ち合わせを行った後に, ISIS 内の様々な中性子を利用した最新技術・装置の見学を行った。10 月 17 日にブリストル大学を訪問し, Prof Julian Eastoe と共同研究と論文作成の打ち合わせを行った。その後, ブリストル大学内の施設を見学し, 学生間の交流を深めるための懇親会を開いた。10 月 18 日にはスポンジー大学を訪問し, Dr Shirin alexander と面談し, 共同研究の打ち合わせを行った。また, 弘前大学側から鷺坂, 込山, 飯塚とスポンジー大学研究者 2 名が研究発表を行うセミナーを開催し, その後懇親会を開催した。10 月 19 日~20 日にバーミンガム大学にて, Prof Mark Simmons らに面会し, 研究打合せと, 弘前大学側およびバーミンガム大学のそれぞれの大学から学生 2 名ずつ(弘前大学側:込山, 飯塚, バーミンガム大学側:Ms Constantina Nathanael, Ms Stephanie Hallam)の研究発表セミナーを実施した。その後, 懇親会を開催し学生間の交流を深めさせた。

英国バーミンガム大学側研究者の日本渡航実施状況

以下の④の日程で英国バーミンガム大学の研究者および学生が弘前大学, 東京理科大学, 神戸大学に訪問し, それら大学の日本人研究者および学生と研究内容紹介や意見交換を行い, 懇親会を開催し, 国際交流を行った。また, 神戸で開催された国際学会にて参加・成果発表を行った。

④ 旅行期間:2023 年 3 月 27 日～4 月 8 日

渡航者(3 名):Dr Nina Kovalchuk (Research fellow), Dr Pranav Vasanthi Bathrinarayanan (Research fellow), Ms Constantina Nathanael (Ph.D student)

3 月 29 日(水)に東京理科大学理工学部先端科学科 酒井秀樹教授の研究室を訪問(鷺坂も同行)し, 研究室見学, 当該事業に関する意見交換, 懇親会を実施した。3 月 30 日(木)に弘前大学理工学部にて鷺坂研究室の見学を実施した。3 月 31 日にセミナーを開催し, バーミンガム大学の上記渡航者 3 名の研究者から講演を, 弘前大学側から理工学研究科修士課程 1 年の 2 名の物質創成科学コースの学生(込山ひなた, 飯塚大登), 2 名の機械科学コースの学生(児玉彩花, 中川裕亮)が英語で研究発表を行った。その後, 城田農教授の研究室を見学し, 発表した学生も加え懇親会を開催した。4 月 2~7 日に神戸で開催された国際学会 ICMF2023 にバーミンガム大学の研究者・学生が参加し, Dr Kovalchuk が当該共同研究の成果を口頭発表した。また, バーミンガム大学研究者・学生の 3 名に加え, 鷺坂も同行し, 4 月 7 日に当該共同研究の評価技術に関連する神戸大学工学研究科の鈴木洋教授, 日出間るり准教授の研究室を訪問し, 研究室見学, 神戸大学学生との交流, 本共同研究に関する意見交換を行った。

(2)学術的価値(本研究交流により得られた新たな知見や概念の展開等、学術的成果)

界面活性剤の表面張力低下効果や低下速度($\propto$ 吸着速度)は, フッ化炭素基やポリシロキサン基など強い疎水基により増加できる。ただし, これらは, 水溶性を失わせ, 使用可能濃度を制限し, 常温での利用を難しくさせる。また, フッ化炭素基は生体蓄積性や発がん性の懸念もあり, 使用が制限されている。一方で, ポリシロキサン

基は酸性やアルカリ性の水中では加水分解しやすく、劣化しやすいこと、また、天然には存在しない構造のため生分解性が悪く、環境負荷が懸念されている。二国間国際交流事業開始前に、本共同研究グループでは、TMS 基をもつ炭化水素基がフッ化炭素基に近い低表面エネルギーを発生することを見出し、新たに合成された TMS 基をもつ対称二鎖疎水基構造の界面活性剤 $\text{Mg}(\text{di-SiPSS})_2$ (図 1)が、ポリシロキサン系界面活性剤と同等の濡れ速度を発現する LSESS であることを発見していた。この成果を基礎として、本事業では、TMS 基と *t*-ブチル基を炭化水素鎖末端に導入した非対称疎水基構造の界面活性剤 $\text{BC}_4\text{P-SiPSS}$ (図 1)を合成し、それが対称型疎水基構造の $\text{di-BC}_4\text{PSS}$ や di-SiPSS (図 1)に比べ、高い親水性($\text{CMC}=5\text{mM}$)を維持したまま、驚くべきことに 10 倍以上の表面張力低下速度を発現することを見出した(特許[1])。この非対称型と対称型の疎水基構造の違いは、わずか”Si”か”C”かのほんの 1 原子の差だけであり、この差が「親水性を損なわずに表面張力低下速度を 10 倍加速」させることは、一般的には決して想像できない新規性の高い独創的成果である。一方で、TMS 基をもつ炭化水素基と 2 つの *t*-ブチル基をもつイソステアリル基の非対称構造(図 3, $\text{BC}_{18}\text{-SiPSS}$)では、吸着速度は加速されなかったため、吸着速度の加速効果には最適な非対称構造があることがわかった。さらに、 $\text{BC}_4\text{P-SiPSS}$ の *t*-ブチル基を末端をもつ炭化水素鎖の代わりに直鎖炭化水素鎖を利用しても、その長さを C_7 程度に調節することにより $\text{BC}_4\text{P-SiPSS}$ と同様の表面張力低下速度を発現させることに成功した(特許[2])。以上の成果について、以下の 2 件の特許申請を行った。

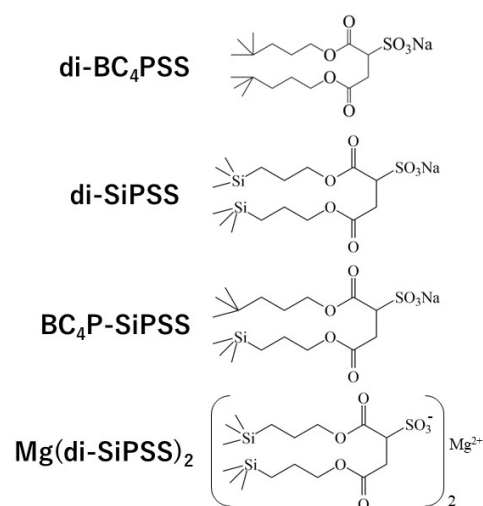


図 1 界面活性剤の構造

特許

- [1] 鷲坂 将伸, 長谷川 幸夫, 界面活性剤, 出願番号:特願 2022-153008, 出願日:2022 年 9 月 26 日, 公開番号:特開 2024-47405, 公開日:2024 年 4 月 5 日.
- [2] 鷲坂 将伸, 長谷川 幸夫, 界面活性剤, 出願番号:特願 2023-134175, 出願日:2023 年 8 月 21 日.

(3)相手国との交流(両国の研究者が協力して学術交流することによって得られた成果)

ラザフォードアップルトン研究所(RAL)では、RAL 研究者 Dr Rogers, ブリストル大学 Prof Eastoe およびスワンジー大学(SU)Dr Alexander ら英国研究者とともに、日本側参加者が大気圧および超臨界 CO_2 環境下の LSESS 分子集合体の小角中性子散乱(SANS)測定とナノ構造解析を行った。評価結果については、バーミンガム大学の研究者と共有し、新しい界面活性剤の設計に利用した。また、この SANS 測定の結果をもとに以下の 2 報の論文を執筆し、本研究分野(コロイド及び界面化学分野)において最先端の国際学術雑誌に投稿し、採択された。

論文

- ① Nina M. Kovalchuk, Masanobu Sagisaka, Hinata Komiyama, Mark J.H. Simmons, Spreading of aqueous surfactant solutions on oil substrates, Journal of Colloid And Interface Science, 661, 1046-1059 (2024). DOI: 10.1016/j.jcis.2024.02.031
- ② Masanobu Sagisaka, Yuuki Sato, Sajad Kiani, Shirin Alexander, Tretya Ardyani, Azmi Mohamed, Robert M.

Enick, Sarah E. Rogers, Christopher Hill, and Julian Eastoe, Thickening supercritical CO₂ at high temperatures with rod-like reverse micelles, *Colloids and Surfaces A*, 686, 133302 (2024). DOI: 10.1016/j.colsurfa.2024.133302

(4)社会的貢献(社会の基盤となる文化の継承と発展、社会生活の質の改善、現代的諸問題の克服と解決に資する等の社会的貢献はどのようにあったか)

低表面エネルギー界面活性剤として広く利用されてきた PFAS などフッ素系界面活性剤は、環境汚染や生態へのリスクが懸念され、使用が制限されている。そこで、フッ素を使用しない低表面エネルギー界面活性剤、さらには LSESS による製品・技術の開発が渴望されている。本共同研究で開発された低表面エネルギー界面活性剤(または LSESS)は、フッ素系界面活性剤の代替となりうる性能があり、2 件の特許申請を行った。特許申請したフッ素を使用しない低表面エネルギー界面活性剤およびその応用技術について、富士フィルム(株)、熊本大学、日本技術士協会化学部会から講演依頼があり、招待講演を行った。また、弘前大学の代表として JST の北東北三大学～計測・環境～新技術説明会に参加し、本技術に関心のある企業側聴講者 174 名に向けて本特許内容の講演を行った。さらに、海外において 2 つの国際学会(8th International NICE Summer Event および Nano2023)で基調講演を行った。一方で、色材協会およびから依頼があり、開発した低表面エネルギー界面活性剤について総説を執筆し、それが色材協会誌に掲載された。さらに、(株)技術情報協会の新しい書籍『有機フッ素化合物(PFAS)の規制と分析、代替技術』の「メチル基の集積化による非フッ素系界面活性剤の開発とその応用展開」を執筆した(2024年6月発刊予定)。

(5)若手研究者養成への貢献(若手研究者養成への取組、成果)

若手研究者養成への取組 若手研究者養成への取組として、2022年度においては、英国ラザフォードアップルトン研究所 ISIS にて、現地の研究員と共同で小角中性子散乱測定を実施した。また、渡航した学生 4 名には英国のバーミンガム大学、2023 年度においては、スオンジー大学でも研究セミナーにおいて口頭発表を行ってもらった。また、バーミンガム大学の研究者・学生が弘前大学に滞在した際にも研究セミナーを開催し、学生に口頭発表する機会を与えた。以下にセミナーのプログラムを示す。

弘前大学と英国二大学との研究セミナーのプログラム

[Research Seminar between Hirosaki university and Birmingham university]

Date and time: 10:00-12:00 on 12th July 2022

Student presentations from Hirosaki university

1. Haruna Saito, “Changes in interfacial properties and emulsion stabilizing ability of nonionic surfactant having an azobenzene group by UV-light irradiation”
2. Kosuke Sato, “Nonionic amphiphiles having CO₂-philic trimethylsilyl and CO₂-phobic hydrocarbon groups for rod-like aggregates thickening supercritical CO₂”

[Research Seminar between Hirosaki University and University of Birmingham]

Date and time: 15:00-17:30 on 31st March 2023

Student presentations from Sagisaka and Shiota groups at Hirosaki university

1. Hinata Komiyama, “Fluorine-free anionic surfactants tailored with trimethylsilyl groups and divalent cations for a fluorocarbon-like low surface energy”
2. Hiroto Iizuka, “Formation of water/supercritical CO₂ nanodispersion with Fluorine-free nonionic amphiphiles and application for Nanoparticle synthesis”
3. Ayaka Kodama, “Suppression of the dimple formation of impacting drops by electrical charge”
4. Yusuke Nakagawa, “Solidification pattern formed by thermal conduction of molten metal drops spreading on a substrate”

Student and researcher presentations from Simmons group at university of Birmingham

5. Konstantia Nathanael “Optimization of microfluidic synthesis of silver nanoparticles by coupled experiments and modelling”
6. Dr Pranav Vasanthi Bathrinathan “A microfluidic in vitro model of microvascular collapse”
7. Dr Nina Kovalchuk “Using branched ionic surfactants for enhanced spreading of aqueous formulations”

[Research Seminar between Hirosaki university and Birmingham university]

Date and time: 14:00-17:00 on 19th October 2023

Student presentations from Hirosaki university

1. Hinata Komiyama, “Accelerated adsorption and surface tension reduction of surfactant in water by heterogeneous hydrophobic chains having TMS and t-butyl groups”
2. Hiroto Iizuka, “Stabilization of water/supercritical CO₂ nanodispersions with highly-methylated nonionic amphiphiles and its utilization for nanoparticle synthesis”

Student presentations from Birmingham university

3. Konstantia Nathanael “Predicting the particle size distribution of silver nanoparticles: coupled PBM-CFD simulations and experimental study”
4. Stephanie Hallam “A microfluidic in vitro model of microvascular collapse”

[FSE Research Seminar at Swansea university]

Date and Time: 14:00-16:00 on 18th October 2023

1. Prof Masanobu Sagisaka “Hedgehog architectures of hydrocarbon surfactants to form a low surface energy monolayer comparable to fluorocarbons”
2. Hinata Komiyama, “Accelerated adsorption and surface tension reduction of surfactant in water by heterogeneous hydrophobic chains having TMS and t-butyl groups”
3. Dr Donald Hill, “Arresting nanoparticle growth to optimise the H₂S adsorption of CuO/ Cu₄(OH)₆SO₄ mixtures”
4. Hiroto Iizuka “Stabilization of water/supercritical CO₂ nanodispersions with highly-methylated nonionic amphiphiles and its utilization for nanoparticle synthesis”

若手研究者養成への取組の成果 本事業に参加した 4 名の学生には共同研究の成果について、計 7 件の国際学会での発表を行ってもらった。その結果として、以下の❶の国際学会の口頭発表では、Student award が、❷の国際学会のポスター発表では、Best poster presentation award が与えられた。また、その他に同学生 4 人には計 8 件の国内学会発表も行ってもらい、以下の❸と❹の発表では、ゴールドポスター賞および優秀口頭講演

賞が与えられた。

学生の受賞

- ①Hiroto Iizuka, Yudai Nitta, Shirin Alexander, Julian Eastoe, Masanobu Sagisaka, Formation of water / supercritical CO₂ nano-dispersions with fluorine-free nonionic amphiphiles and application for nanoparticle synthesis, 2nd World Congress on Oleo Science (WCOS2022), オンライン(2022).
- ②Hinata Komiyama, Shirin Alexander, Azmi Mohamed, Nina Kovalchuk, Mark Simmons, Julian Eastoe, Masanobu Sagisaka, Fluorine-free anionic surfactants tailored with trimethylsilyl groups and divalent cations for a fluorocarbon-like low surface energy, 色材協会創立 95 周年記念会議 (95th JSCM Anniversary Conference), 東京 (2022).
- ③齊藤晴香, 吉澤篤, Julian Eastoe, 鷺坂将伸, CO₂foam を反応場とした界面活性シリカナノ粒子の調製と物性評価, 2022 年度材料技術研究協会討論会, 東京 (2022).
- ④飯塚大登, 新田雄大, Julian Eastoe, Shirin Alexander, 鷺坂将伸, トリメチルシリル基を親 CO₂ 基としたノニオン性界面活性剤の水/超臨界 CO₂ 混合系における界面物性と会合挙動, 2023 年度材料技術研究協会討論会, 東京 (2023).

(6)将来発展可能性(本事業を実施したことにより、今後どのような発展の可能性が認められるか)

本事業により、低表面エネルギー界面活性剤と LSESS の開発が大きく進展し、優れた成果が得られたため特許申請も行われた。今後は、この特許技術を活かし、またそれを基礎としてより一層優れる低表面エネルギー界面活性剤と LSESS、そしてその応用技術の開発を目指し、英国バーミンガム大学、スポンジー大学、ブリストル大学、ラザフォードアップルトン研究所との国際共同研究を加速させる。特に、英国バーミンガム大学とは開発した低表面エネルギー界面活性剤と LSESS の消火剤への応用や、英国スポンジー大学とは原油増進回収および CO₂ 地下貯留に関する研究を進める予定であり、国際共同研究をより発展させるために再度二国間交流事業へ応募することも検討している。また、本技術およびその知見は、撥水处理剤や液体 CO₂ ドライクリーニング技術にも応用でき、実際に企業 2 社との共同研究が現在進められている。

(7)その他(上記(2)～(6)以外に得られた成果があれば記載してください)

例:大学間協定の締結、他事業への展開、受賞など

特になし。