

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 5 月 17 日現在

機関番号：12701

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2015～2016

課題番号：15K14145

研究課題名(和文)安全・安心な新規紫外線防御粒子の創生

研究課題名(英文)Fabrication of safe UV protection particles

研究代表者

金井 俊光(Kanai, Toshimitsu)

横浜国立大学・大学院工学研究院・准教授

研究者番号：10442948

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,100,000円

研究成果の概要(和文)：マイクロ流体デバイスを用いて直径 $10\mu\text{m}$ 以下の球状コロイド結晶を作製する方法を確立した。ストレートな流路内で水相を蒸発させることにより、界面活性剤を用いることなく単分散な球状コロイド結晶を連続的に作製することができた。直径約 $5\mu\text{m}$ の球状コロイド結晶では50%程度の紫外光を防御することができ、球状コロイド結晶のブラッグ反射を利用した新しい反射型紫外線カット粒子の作製に成功した。

研究成果の概要(英文)：Spherical colloidal crystals with a diameter of less than 10 micrometer could be fabricated by microfluidic techniques. The droplets of the colloidal suspension were formed in the co-flow geometry, and the solvent of the droplets was evaporated in the straight collection capillary. This process offered the continuous fabrication of monodisperse spherical colloidal crystals without the addition of surfactants. The obtained spherical colloidal crystals with a diameter of 5 micrometer could block about 50% of the UV light.

研究分野：材料工学

キーワード：コロイド結晶 ブラッグ反射 マイクロ流体デバイス 紫外線防御

1. 研究開始当初の背景

太陽光に含まれる有害な紫外線から身を守るためにサンスクリーン剤が開発され、使用されている。現在のサンスクリーン剤には一般的にオクトクリレンに代表される有機系物質と、酸化チタン、酸化亜鉛などの無機系ナノ粒子が含まれており、これらの物質が太陽からの紫外線を主に吸収することにより防御している。しかしながら、有機系紫外線吸収剤は紫外線を吸収すると同時に分解する性質がある。また共存する無機系紫外線吸収剤の酸化チタンや酸化亜鉛の光触媒反応によっても分解され、時間とともに紫外線吸収能力は低下する。さらに有機系吸収剤はアレルギーを引き起こすことがあり、乳幼児や敏感肌には適さない。実際、乳幼児向けに有機系吸収剤を含まない無機系みのサンスクリーン剤も市販されてはいるが、SPF(Sun Protection Factor)の値が小さく、また無機系ナノ粒子が皮膚の油分を吸収する性質があるため、肌が乾燥しやすく、やはり乳幼児や敏感肌には適さない。さらに最近、無機系の酸化チタンや酸化亜鉛のナノ粒子(粒径: 20 nm程度)については、人への有害影響を懸念させる研究報告が次々と発表されている。例えば、マウスを用いた実験では、酸化チタンナノ粒子が鼻や喉から体内に入り、脳へ達し、脳細胞を損傷するなどの報告もなされている。

防御すべき紫外線には、波長域 280 ~ 320 nm の UV-B と波長域 320 ~ 400 nm の UV-A がある。かつてはエネルギーの大きい UV-B の防御が主であったが、近年、UV-A 防御の重要性が指摘されている。波長の長い UV-A は、エネルギーは小さいものの肌の深部にまで到達でき、長時間浴び続けることにより、硬く深いしわやたるみができる光老化が起こることがわかっている。さらに深刻になると皮膚がんにも至る。これまでのサンスクリーン剤の開発は主に有機系紫外線吸収剤が対象であり、高い紫外線吸収能力を有し、かつ分解されにくい新物質の開発が進められている。しかしながら、現在、特に UV-A に対応する安定で安全性の高い有機系紫外線吸収剤の開発は難しく、仮に開発に成功したとしても新物質では使用の認可が下りるには少なくとも数十年はかかり、そのハードルは高い。

2. 研究の目的

本研究では、これまでほとんど検討されていない反射による紫外線防御方法について検討し、安全性に不安のある紫外線吸収剤を使用しない新規な安心・安全なサンスクリーン剤の開発を行う。我々がこれまで研究を行っているコロイドフォトニック結晶の光学ストップバンドを利用することにより、ブラッグ反射による強い反射が期待できる。またコロイド粒子の大きさを変えることにより、その反射波長を調整することが可能である。さらに我々がこれまで研究を行っているマイクロ流体技術により、大きさ 10 μm 程度の球状

コロイド結晶を作製することで、塗り易さも兼ね備えた、安心、安全なサンスクリーン剤の開発を行う。

3. 研究の方法

(1) 単分散エマルジョン形成用マイクロ流体デバイスの作製

マイクロピペットプラー、マイクロフォージなどを用いてガラスキャピラリーを加工し、組み合わせて、シングルエマルジョン形成用のマイクロ流体デバイスを作製する。得られるエマルジョンのサイズは、流路の内径により調節できるため、ドロップ用流路の内径を 1 ~ 20 μm の範囲で変えた複数のデバイスを作製する。

(2) マイクロ流体デバイスを用いた単分散球状コロイド結晶の作製

図 1 に単分散球状コロイド結晶作製過程の概略図を示す。UV-A 領域に光学ストップバンドを合わせるため粒径 160 nm の単分散ポリスチレン微粒子(ThermoFisher Scientific 製)を用い、この水分散液を水相として用いる。油相として界面活性剤(DC-749)を添加したシリコンオイル(50 cSt)を用い、マイクロ流体デバイス内に流動させる。マイクロ流体デバイスを倒立顕微鏡のステージに固定し、また顕微鏡に高速度カメラ(フォトン製)を接続し、ドロップ形成過程を観察、撮影する。シリンジポンプを用いて各相を流量制御してマイクロ流体デバイス内に流動させ、単分散ドロップの形成条件を明らかにする。次に、形成したドロップ内の水分を蒸発させ、球状のコロイド結晶を作製する。

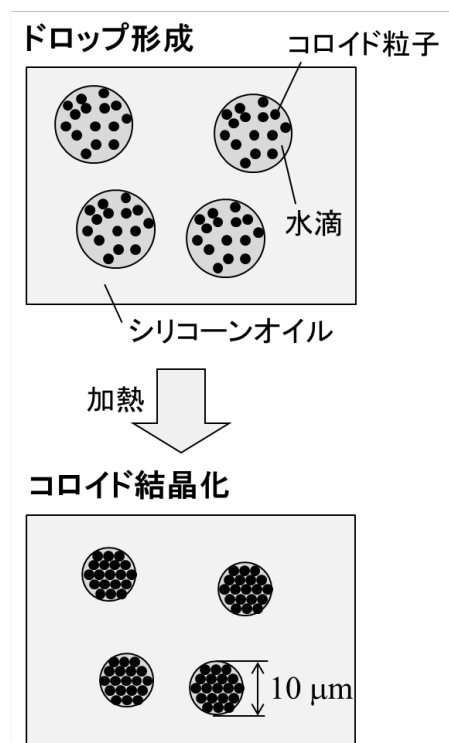


図 1 単分散球状コロイド結晶の作製。

得られる球状コロイド結晶の直径が $10\ \mu\text{m}$ になるように、用いるポリスチレン微粒子水分散液の粒子濃度を調整する。

(3) 紫外線防御性能の評価

得られた球状コロイド結晶の垂直反射スペクトル測定を、ファイバー型分光器を用いて行う。また紫外光での透過画像を撮影する。ハロゲンランプからの光をバンドパスフィルタを通して $360\sim 370\ \text{nm}$ の紫外線を取り出し、これを試料に垂直に照射する。試料を透過した光を光学顕微鏡と CCD カメラを用いて撮影する。

4. 研究成果

直径 $10\ \mu\text{m}$ の球状コロイド結晶を作製するため、マイクロ流体デバイスにより直径約 $45\ \mu\text{m}$ の単分散コロイド分散液滴を作製した。連続相および内側水相の流量を調整することにより、液滴径の制御を行った。その結果、連続相の流量を $8.0\ \text{mL/h}$ 、水相の流量を $0.01\ \text{mL/h}$ にすることにより、図 2(a)に示すようにほぼ狙い通りの粒径 $45.1\ \mu\text{m}$ の液滴を作製することができた。得られた液滴内の水分をデバイス内で蒸発させるため、連続相を 50°C に加熱して液滴を作製した。また蒸発速度を上げるため、水相にエタノールを用いた。作製した液滴はマイクロ流路内で液滴径が減少し、図 2(b)に示すように流路下流では、直径約 $10\ \mu\text{m}$ となり、ほぼ液滴内の水分を蒸発させることができた。通常、液滴の合一を防ぐために界面活性剤を用いるが、ストレートな流路を用いることにより液滴同士が接触することなく流動できた。これにより本研究では界面活性剤を用いることなく、単分散な球状コロイド結晶を連続的に作製することができた。

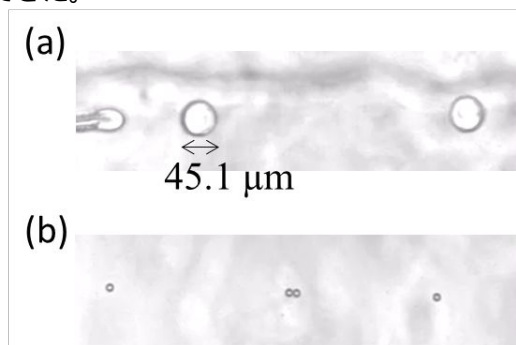


図 2(a)マイクロ流路内での液滴形成過程。
(b)流路下流での液滴の様子。

図 3(a)に得られた球状コロイド結晶の顕微鏡写真を示す。直径 $10.5\ \mu\text{m}$ の単分散な球状コロイド結晶を作製することができた。また光学顕微鏡に設置したファイバー型分光器を用いて垂直反射スペクトル測定を行ったところ、図 3(b)に示すように $405\ \text{nm}$ に反射ピークがみられ、設計通りの球状コロイド結晶を作製することができた。

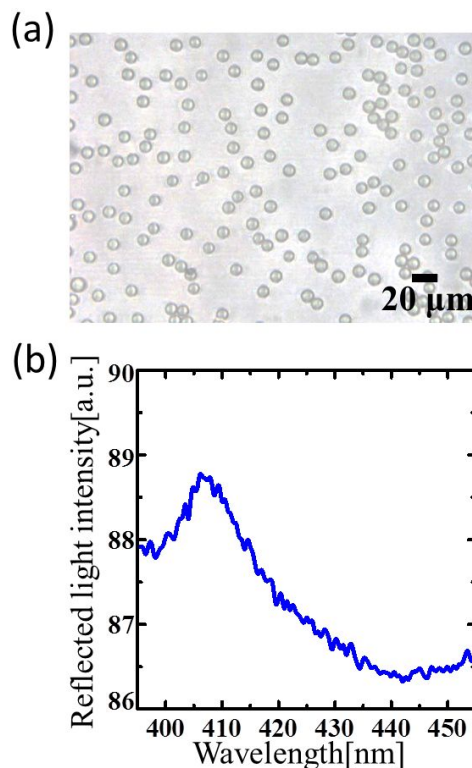


図 3(a)得られた球状コロイド結晶の光学顕微鏡画像。(b)垂直反射スペクトル。

連続相の流量を増加させることにより、形成される液滴径をさらに減少させることができた。流量調整により、直径 $5.6\ \mu\text{m}$ の単分散球状コロイド結晶の作製にも成功した。図 4(a)に、直径 $5.6\ \mu\text{m}$ の球状コロイド結晶の透過紫外線画像を示す。この画像では、輝度から各位置での透過率を算出することが可能であり、図 4(a)の直線上の透過率を図 4(b)に示した。球状コロイド結晶がない位置での透過率は約 85% であるのに対し、球状コロイド結晶上では透過率が $50\sim 65\%$ 程度になっており、紫外線の防御能があることがわかった。

以上のように本研究では、マイクロ流体デバイスを用いて当初の目標であった直径 $10\ \mu\text{m}$ の球状コロイド結晶を作製できた。さらに流量調整によりさらに微細な直径 $5.6\ \mu\text{m}$ の球状コロイド結晶の作製に成功した。ストレートな流路内で水相を蒸発させることにより、界面活性剤を用いることなく単分散な球状コロイド結晶を連続的に作製することができた。また $360\sim 370\ \text{nm}$ の紫外線での透過画像を撮影できる観察系を構築した。これにより紫外線での試料の透過光画像や透過率分布を図示できるようになった。直径約 $5\ \mu\text{m}$ の球状コロイド結晶では約 50% の紫外線を防御することができ、球状コロイド結晶のブラッグ反射を利用した新しい反射型紫外線カット粒子が作製できた。

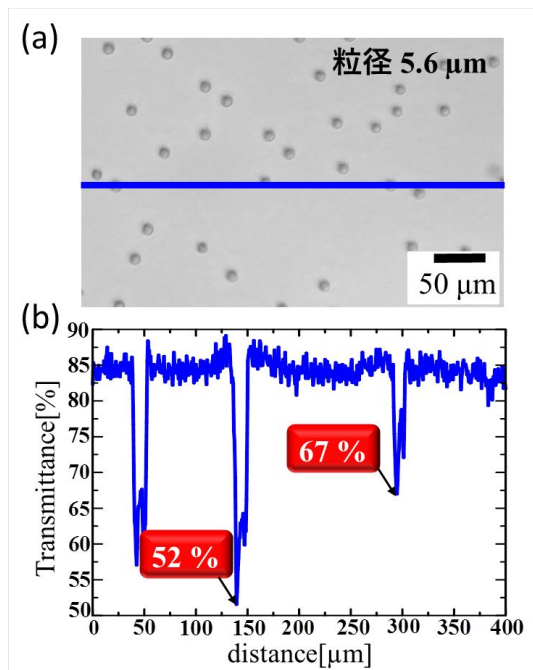


図 4(a)得られた球状コロイド結晶の透過紫外線画像。(b)(a)の直線上の透過率分布。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計1件)

- 1) 大木智未、金井俊光、
“コロイドフォトリック結晶を用いた紫外線遮蔽剤の開発、”査読無、Fragrance Journal, 420, 48 (2015).

〔学会発表〕(計5件)

- 1) T. Kanai,
“Tuning color of gel-immobilized colloidal crystals,” The 1st International Workshop on Chromogenic Materials and Devices, NIMS, 2017年3月15日.
- 2) T. Kanai,
“Tunable colloidal photonic crystals immobilized in soft polymer gels,” WCSM-2016, Singapore, 2016年3月4日.
- 3) T. Oki, T. Kanai,
“Novel UV protection agents based on optical stop band of colloidal photonic crystals,” Pacifichem, Hawaii, 2015年12月15日.
- 4) 大木智未、金井俊光、
“多結晶構造をもつコロイドフォトリック結晶のブラッグ反射を用いた新規紫外線遮蔽剤,”日本MRS年次大会、横浜市開港記念会館、2015年12月8日.
- 5) 大木智未、金井俊光、
“多結晶構造をもつコロイドフォトリック結晶のブラッグ反射を利用した新規紫外線遮蔽剤の開発,”CSJ化学フェスタ、タワーホール船堀、2015年10月13日.

〔その他〕

ホームページ等

<http://www.tkanailab.ynu.ac.jp/>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

金井 俊光 (KANAI TOSHIMITSU)

横浜国立大学・大学院工学研究院・准教授

研究者番号：10442948