

科学研究費助成事業（学術研究助成基金助成金）研究成果報告書

平成25年5月24日現在

機関番号：24403
 研究種目：挑戦的萌芽研究
 研究期間：2011～2012
 課題番号：23656412
 研究課題名（和文） 微小液体反応場へのマイクロ波照射による微粒子表面修飾法の開発
 研究課題名（英文） Chemical Production and Modification of Fine Particle Using Ultrasonic Spray Method under Microwave Irradiation
 研究代表者
 佐藤 正明 (SATO MASAOKI)
 大阪府立大学・高等教育推進機構・教授
 研究者番号：70128768

研究成果の概要（和文）：本研究では超音波振動子を用いて発生させた霧状（ミスト）の微小な液滴（数ミクロン）にマイクロ波あるいは紫外線を照射して、微小な液滴内部で化学反応を誘起させることにより、無機・有機複合体の微粒子合成や微粒子の化学修飾に新しい手法を提供した。この手法により、炭素粉末・シリカ微粒子・二酸化チタン微粒子などの無機固体を包含する有機・無機複合体微粒子の合成や微粒子の表面修飾を実現することができた。

研究成果の概要（英文）：In this study, microwave or ultraviolet light was irradiated to micro-scale liquid particles, so called mist, which were produced by ultrasonic spray technique. The resulting chemical reaction inside the tiny liquid particles gave unique inorganic-organic solid particles. Using this method, nanometer-sized carbon, silica, and titanium dioxide particles could be incorporated to micrometer-sized organic polymer particles.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
交付決定額	3,000,000	900,000	3,900,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：材料工学 複合材料・物性

キーワード：複合粒子、超音波振動子、ミスト

1. 研究開始当初の背景

近年、ナノサイズの微粒子が様々な分野で注目されており、熱 CVD 法・プラズマ CVD 法・静電噴霧 CVD 法などの気相法に加えて、ホットソープ法・ゾルゲル噴霧法・逆ミセル法などの液相法なども開発されてきた。しかし、これらの微粒子で表面近傍だけが機能を司るものについては微粒子全部を単一成分で合成するより、微粒子の中心部分はアルミ

ナやシリカ等の安価な材料で作り、肝心の表面近傍だけに機能材料を表面修飾するような新しい合成法の開発が望まれている。また、無機材料と有機材料との複合体については新しい機能が期待されていることもあり、複合体微粒子の新規合成法についても興味を持たれている。

2. 研究の目的

本研究では超音波振動子を組み込んだ反応システムを構築し、空気中に漂った霧状（ミスト）の微小な液滴（数ミクロン）を反応場として、無機・有機複合体から構成される微粒子合成や微粒子の機能化を目指した化学修飾法の開発を目的とした。

3. 研究の方法

無機・有機微粒子の合成や微粒子の機能化を行うための反応場として、マイクロメートルサイズの微小な霧状液滴を超音波振動子により作成した。このサイズの液滴は空気中を漂って移動するので、液相系の反応ではあるものの、あたかもフロー系の気相反応のごとく連続的な物質生産が可能となる。問題となるのは、化学反応を誘起させるためのエネルギー供給の方法であるが、本研究では遠隔加熱が可能なマイクロ波照射と紫外線照射を検討した。超音波振動子により発生する液滴の内部に反応基質に機能性有機物質や無機のナノ粒子等を包含させておくと、化学反応によって生成する微粒子には、機能性有機物質や無機ナノ粒子等が含まれることになる。また、空気中を漂う微粒子に再度、微小液滴と接触させることで、コアシェル構造を有する微粒子の合成や微粒子の表面修飾が可能となる。

4. 研究成果

(1) 微小液滴（ミスト）反応場の作成

微小液滴反応場を作るための装置として、超音波振動子を組み込んだ有機液体ミスト噴霧装置を作成した。

- ① 超音波振動子のエネルギーにより溶液の温度が上昇するため、冷媒を循環させてミストを発生させるための溶液温度を 20℃以下の温度に保つ必要があった。
- ② 発生させた微小液滴（ミスト）を窒素

ガス 1.0 L/min の流速にのせて、リアクター部位に移動させ、遠隔加熱が可能なマイクロ波照射、あるいは紫外線照射を行い、微小液滴内部での化学反応を誘起させることができた。

- ③ リアクター部位はテフロン製で体積は約 1 L、最適条件は流速 1.0 L/min、従って滞留時間約 1 分間となる。
- ④ 超音波振動子を用いて微小液滴（ミスト）を作成する際、溶液粘性の低いことが必須なため、アクリル酸イソボルニル等の高粘性液体を含む場合はアセトンなど低粘性の溶媒を加えて溶液粘性を下げないと微小液滴（ミスト）は得られなかった。
- ⑤ 微小液滴（ミスト）を反応場に用いて、無機・有機複合体微粒子を合成する際、予め微小液滴（ミスト）の内部に無機の微粒子を取り込んでおく戦略をとる場合、無機微粒子の種類と粒径サイズが重要であり、シリカの場合は粒径サイズが 300 nm 以下、濃度が 0.05 wt% 程度でなければいけなかった。

(2) 微小液滴（ミスト）を反応場とする熱重合・光重合による高分子微粒子の合成

ビニルモノマーの液体に超音波振動子を作用させると、ビニルモノマーの微小液滴（ミスト）が発生するので、ここにラジカル開始剤を 1%程度加えて、マイクロ波照射による熱分解、あるいは紫外線照射による光重合を誘起させると、微小液滴（ミスト）内部でラジカル重合が進行して微小液滴（ミスト）のサイズに相当する高分子微粒子が得られることになる。

- ① 微小液滴（ミスト）がリアクター部分に移動してきて、滞留時間 1 分間において重合反応が十分に進行することが、

高分子微粒子として単離されるのに必要となる。従って、基本的にはモノマーの生長反応速度定数が大きくなければいけない。種々のモノマーを検討した結果、適用可能なモノマーはアクリル酸エステル系、特にアクリル酸イソボルニルでは重合反応が速い上に真球状に近い高分子微粒子が得られた。

- ② マイクロ波照射による重合反応においては、マイクロ波の吸収が大きな問題となる。誘電損失係数が大きいほどマイクロ波が良く吸収されて熱エネルギーに変換されるため、重合反応が起こりやすくなる。しかし、滞留時間1分間ではマイクロ波のエネルギーによってラジカル開始剤を分解するのに必要な熱エネルギーが十分には供給され難いため、転換率は低く高分子微粒子としての単離は困難であった。改善策としては、微小液滴（ミスト）内部に誘電損失係数が大きい活性炭の微粒子を包含させることが有効であった。活性炭微粒子が存在すると、滞留時間が1分間でも十分な熱エネルギーが吸収されて、重合反応が進行し高分子微粒子が得られた。しかし、活性炭を微小液滴（ミスト）内に包含させるのは容易でなく、生成した微粒子の内部に活性炭が残存する欠点を有する。マイクロ波の吸収を促進させるための新たな工夫は今後の検討課題である。
- ③ 紫外線照射と光重合開始剤との組み合わせは、滞留時間1分間でも大部分の光重合開始剤が分解されてラジカルを発生するので、生長反応速度が大きなモノマーに対しては有効な手段となった。
- ④ アクリル酸イソボルニルの液体に光重

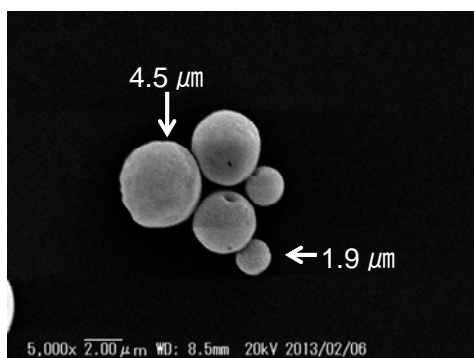
合開始剤を溶解させ、アセトンを加えて粘性を下げる。超音波振動子を用いて微小液滴（ミスト）とし、紫外線を照射すると粒径が約4 μmの真球状微粒子が得られた。FTIRスペクトルにおいてはモノマーに起因する吸収が消失しており、有効な高分子微粒子合成法となることが分かった。

- (3) 無機・有機複合体微粒子の微小液滴（ミスト）内部での合成

微小液滴（ミスト）内部で無機・有機複合体を一段階で合成するのは困難なので、本研究では、無機微粒子を微小液滴（ミスト）内部に包含させておいて、その表面に有機高分子を成長させることによって無機・有機複合体微粒子を得る手法を開発した。

- ① 微小液滴（ミスト）に含有され得る無機微粒子を種々検討した結果、活性炭、シリカ、二酸化チタンが取り込まれることが分かったが、粒径サイズは300 nmよりも小さいことが必要。
- ② 微小液滴（ミスト）に上記の無機微粒子に加えて、モノマーと光重合開始剤を含有させておき、紫外線を照射すると微小液滴（ミスト）内部で重合反応が進行して生成する高分子が無機微粒子を取り囲むことになる。従って、コア（無機微粒子）でシェル（有機高分子）構造というよりは、葡萄の実の中に種が入っているような構造の無機・有機複合体微粒子が得られた。
- ③ 次ページの図には300 nmのシリカを含有する高分子微粒子のSEM画像を示す。微粒子のFTIRスペクトルにおいては、高分子の吸収に加えてシリカに起因する吸収も観察されており、300 nmのシリカが高分子微粒子の内部に

取り込まれていることが分かった。



シリカ入りポリマー粒子のSEM画像

- ④ 複合体微粒子を合成する別の方法として、無機ナノ微粒子を含有する微小液滴（ミスト）に別の微小液滴（ミスト）を窒素気流中で衝突させることによって、無機微粒子の表面を化学修飾する手法を新しく開発した。これは応用展開が広く、種々の複合系微粒子の合成が可能となった。

(4) まとめ

本研究では、ユニークな微小液滴（ミスト）を反応場として、種々のタイプの微粒子が合成可能であることを示せた。現在は、論文投稿で求められている追加実験を進めると共に、この微粒子合成システムを用いた応用展開として、機能性蛍光物質・顔料微粒子の複合化や医薬のマイクロカプセル化に取り組んでいる。

5. 主な発表論文等

[学会発表] (計3件)

- ① 新田良一、佐藤正明
「不均一パラジウム・銀触媒を用いたアセタール化の反応機構に関する検討」、
日本化学会 第93春季年会、
2013年3月24日、草津（立命館大学）
- ② 下垣朋彦、佐藤正明
「超音波ミストを用いる高分子微粒子の合成」、日本化学会 第93春季年会、
2013年3月23日、草津（立命館大学）

- ③ 久米啓之、佐藤正明
「マイクロ波とモレキュラーシーブスを用いるエステル化反応」、
日本化学会 第92春季年会
2012年3月25日、東京（慶應義塾大学）

6. 研究組織

(1) 研究代表者

佐藤 正明 (SATO MASAOKI)
大阪府立大学・高等教育推進機構・教授
研究者番号：70128768