

令和元年6月19日現在

機関番号：12701

研究種目：挑戦的研究(萌芽)

研究期間：2017～2018

課題番号：17K18978

研究課題名(和文) マイクロ流体デバイスを用いた単分散シリカ粒子の作製と形態制御

研究課題名(英文) Preparation of monodisperse silica particles by microfluidic devices and their morphology control

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) 4,900,000円

研究成果の概要(和文)：マイクロ流体技術により単分散性の高いシリカ粒子が作製できた。具体的にはマイクロ流体デバイスを用いて単分散な水ガラス液滴を形成させ、炭酸水素ナトリウムと反応させることにより、CV値3%以下の単分散シリカ粒子が作製できた。また流量調整により、シリカ粒子の大きさを制御することができた。さらに温度応答性を示すポリ-N-イソプロピルアクリルアミド(PNIPAM)ゲル粒子とシリカ粒子からなる雪だるま型ハイブリッド粒子の作製に成功した。加熱によりPNIPAMゲル粒子部分のサイズのみを変えることができた。

研究成果の学術的意義や社会的意義

シリカは資源量が豊富であり、耐熱性、耐圧性、化学的安定性などの優れた性質により、多分野で利用される基盤材料である。特に粒径の揃った単分散シリカ粒子は、粒子同士の大きさや表面積がほぼ同じであることに起因して同じ性質・性能を示すため、高品質・高性能な材料作製用原料として重要である。本研究ではマイクロ流体技術により、より安価で扱いやすい原料を用いて単分散なシリカ粒子が作製できることを示した。また温度応答性を示すPNIPAMゲル粒子とシリカ粒子からなる単分散雪だるま型ハイブリッド粒子が作製できることを示した。本研究成果は多分野で有用な単分散シリカ粒子やハイブリッド粒子の新しい作製方法として期待できる。

研究成果の概要(英文)：Monodisperse silica particles can be prepared by microfluidic techniques. Monodisperse water glass droplets are formed through the microfluidic device and are reacted with sodium hydrogen carbonate to prepare monodisperse silica particles with CV < 3%. The size of the silica particles can be controlled with the flow rates. Furthermore, monodisperse silica-poly (N-isopropylacrylamide) (PNIPAM) gel snowman-like hybrid particles can be prepared. The size of the part of the PNIPAM gel in the hybrid particles can be altered by heating.

研究分野：材料工学

キーワード：シリカ粒子 マイクロ流体デバイス 有機-無機ハイブリッド

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19、CK - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

シリカは資源量が豊富であり、耐熱性、耐圧性、化学的安定性などの優れた性質により、多分野で利用される基盤材料である。特に粒径の揃った単分散シリカ粒子は、粒子同士の大きさや表面積がほぼ同じであることに起因して同じ性質・性能を示すため、高品質・高性能な材料作製用原料として重要である。ディスプレイ用のスペーサー粒子、微小球レーザー用粒子、緻密な焼結体やコロイドフォトニック結晶(コロイド粒子の周期配列体)作製用の原料などに利用されている。これまでの単分散シリカ粒子の作製法は、Stöber法と呼ばれるSiのアルコキシドを原料に用いたゾル・ゲル反応による方法が主流である。Stöber法により、単分散性の指標であるCV(Coefficient of Variation)値が10%程度以下の単分散シリカ粒子を得ることができる。しかしながらゾル・ゲル反応では金属アルコキシドや酸あるいは塩基触媒を使用しており、実用の観点から、より安価で扱いやすい原料を用いた作製プロセスが重要である。

2. 研究の目的

本研究では、マイクロ流体技術と界面反応法を組み合わせることにより、マイクロ流体技術による極めて単分散で高いサイズ制御性と、界面反応法による安価で取り扱い易い原料で合成できる特徴を兼ね備えたシリカ粒子作製法を開発することを目的とする。具体的には、安価な水ガラスを原料に用いてCV値5%以下の極めて単分散性の高いシリカ粒子を、粒径制御して作製できることを示す。さらにシリカ・高分子ゲルハイブリッド粒子の作製を試みる。

3. 研究の方法

(1) マイクロ流体デバイスの作製

ガラスキャピラリーを組み合わせ、単分散 Water in Oil (W/O) エマルション形成用マイクロ流体デバイスを作製した。キャピラリーブラー、マイクロホージなどを用いてガラスキャピラリーの先端内径を1~500 μm にテーパ加工した。これを角型キャピラリーに挿入し、連続相と分散相を流入させるポートを取り付け、W/O エマルション形成用デバイスを作製した。

(2) 単分散シリカ粒子の作製

油相として界面活性剤(RSN-0749)を添加したシリコンオイル(50 cSt)を用い、水相として水ガラス水溶液(1~7 M)を用いた。これらを先端内径の異なるマイクロ流体デバイス内にシリンジポンプを用いて流量を制御して流入させた。各流量をパラメータとして、単分散な水ガラス液滴が形成できる粒径範囲を検討した。得られたW/O エマルションをガラス容器に移し、ここに炭酸水素ナトリウム水溶液(1M)を滴下し、水ガラス液滴界面でシリカ形成反応を試みた。得られた粒子を洗浄し、60の恒温槽で乾燥させた。各過程で得られる粒子について光学顕微鏡を用いて観察し、サイズや単分散性を評価した。また乾燥後の粒子はSEMを用いて観察した。

(3) 単分散シリカ・高分子ゲルハイブリッド粒子の作製

シリカ粒子から水溶液が液滴状に放出されることを利用して、ゲル化剤(N-イソプロピルアクリルアミド(NIPAM): モノマー、BIS: 架橋剤、VA: 光重合開始剤)を液滴に導入し、紫外線照射による光重合を行うことにより、シリカ粒子とポリ-N-イソプロピルアクリルアミド(PNIPAM)ゲル粒子からなる単分散ハイブリッド粒子の作製を試みた。PNIPAMゲル粒子は、温度応答性(32以上に加熱すると収縮する性質)があるため、熱により内包物質を放出するタイプのDDSへの応用が期待されている。そこで得られたハイブリッド粒子を加熱し、ハイブリッド粒子の温度応答性を観察した。

4. 研究成果

(1) 単分散シリカ粒子の作製

図1には、co-flow型マイクロ流体デバイスを用いた単分散水ガラス液滴の形成過程の写真を示す。いずれの流量においても外側の油相が内側の水相を規則的にせん断することにより、CV値3%以下の単分散な水ガラス液滴が形成された。連続相流量を1から15 mL/hrに増加させることにより、単分散性を維持しながら液滴径を16から4 μm の範囲で制御することができた。次に得られた単分散水ガラス液滴と炭酸水

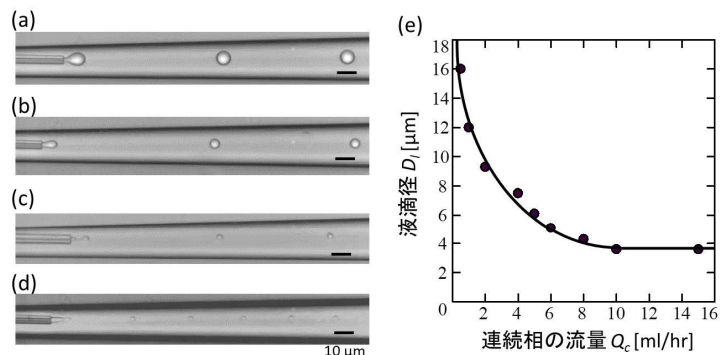


図1 各連続相流量における液滴の形成過程((a) 1, (b) 4, (c) 8, (d) 15 mL/hr)。 (e) 液滴径の連続相流量依存性。

素ナトリウム水溶液を反応させた。図2には連続相流量が1 mL/hrの場合の反応後のシリカ粒子のSEM写真を示す。単分散な球状シリカ粒子が得られたことが確認できた。CV値は3%以下であった。図2(b)には同じ粒子の高倍率画像を示す。この写真より、得られたシリカ粒子は多孔質であることがわかった。他の条件で得られた粒子も同様の多孔質体であった。

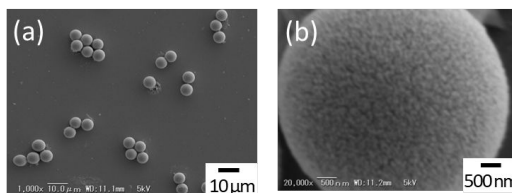


図2 (a) 単分散シリカ粒子のSEM画像。
(b) 高倍率画像。

(2) 単分散シリカ・高分子ゲルハイブリッド粒子の作製

シリカ粒子から放出された水溶液液滴にゲル化剤を導入し、紫外線照射による光重合を行うことにより、雪だるま型単分散シリカ・高分子ゲルハイブリッド粒子が作製できることを見出した。図3には、紫外線照射前後の粒子の写真を示す。紫外線照射によりゲル化が起こり、水溶液液滴部分が黒色に変化した。この写真より、紫外線照射前の大きさや形をほぼ維持したままハイブリッド粒子が作製できたといえる。

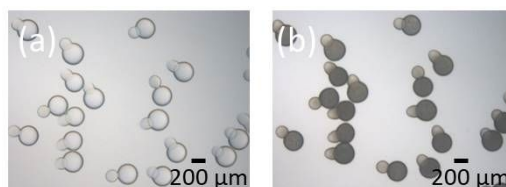


図3 雪だるま型粒子の作製
(a) 紫外線照射前。(b) 照射後。

(3) 単分散シリカ・高分子ゲルハイブリッド粒子の温度応答性

得られた単分散シリカ・PNIPAMゲルハイブリッド粒子の温度を変えると、PNIPAMゲル粒子の部分のみ大きさが変化した。図4(a)-(d)には各温度での写真を示すが、25 から温度を上昇させると、PNIPAMの体積相転移温度である32 付近からゲル粒子が大きく収縮し始めた。34 以上ではゲル粒子の体積はほぼ一定となり、PNIPAMゲルの一般的な挙動を示した。一方、シリカ粒子は温度変化によらず体積は一定のままであった(図4(e))。このように、温度によりサイズが変化するゲル粒子を体部にもつシリカ・高分子ゲル雪だるま型ハイブリッド粒子の作製に成功した。

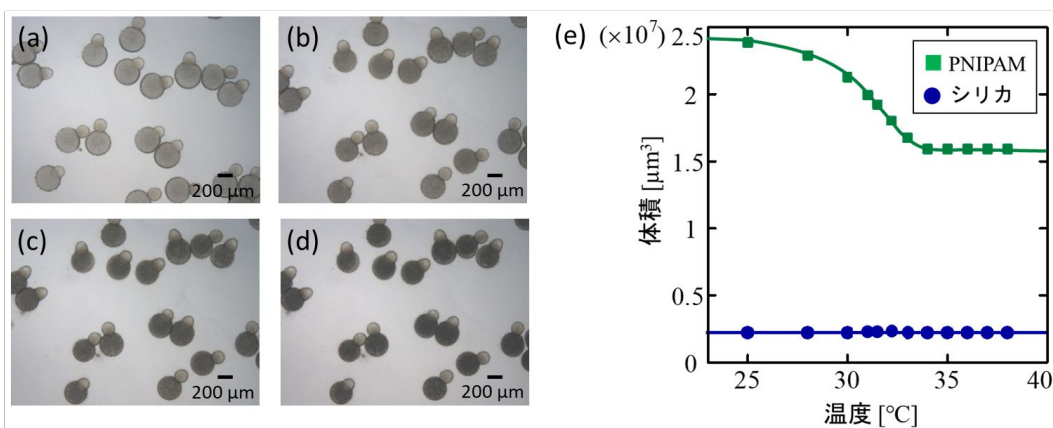


図4 各温度での雪だるま型粒子の顕微鏡写真((a)25, (b)30, (c)33, (d) 38 °C)。 (e)PNIPAM粒子とシリカ粒子の体積の温度依存性。

5 . 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計 0 件)

〔学会発表〕(計 3 件)

榛葉大悟、土屋雅季、金井俊光、単分散シリカ-高分子ゲルハイブリッド粒子の作製、日本セラミックス協会第31回秋季シンポジウム、2018

榛葉大悟、土屋雅季、金井俊光、マイクロ流体デバイスによる単分散シリカ粒子の作製と高分子ゲルとのハイブリッド化、日本セラミックス協会 第56回セラミックス基礎科学討論会、2017

榛葉大悟、土屋雅季、金井俊光、相分離を利用した単分散有機-無機ハイブリッドマイクロ粒子の作製、化学工学会 東京大会、2017

〔図書〕(計 0 件)

〔産業財産権〕
出願状況(計 0 件)

名称：
発明者：
権利者：
種類：
番号：
出願年：
国内外の別：

取得状況(計 0 件)

名称：
発明者：
権利者：
種類：
番号：
取得年：
国内外の別：

〔その他〕
ホームページ等
<http://www.tkanailab.ynu.ac.jp/>

6 . 研究組織

(1)研究分担者

研究分担者氏名：
ローマ字氏名：
所属研究機関名：
部局名：
職名：
研究者番号(8桁)：

(2)研究協力者

研究協力者氏名：
ローマ字氏名：

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属されます。