

令和 6 年 5 月 21 日現在

機関番号：12701

研究種目：基盤研究(B)（一般）

研究期間：2021～2023

課題番号：21H01633

研究課題名（和文）球状コロイドアモルファスの一段階連続合成法の開発と新規紫外線遮蔽剤への応用

研究課題名（英文）Continuous synthesis of spherical colloidal amorphous and its application for ultraviolet ray screening materials

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・教授

研究者番号：10442948

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 13,800,000円

研究成果の概要（和文）：マイクロ流体デバイスにより単分散水ガラス液滴を生成し、エタノールと反応させることにより、シリカ粒子が凝集した単分散球状粒子が連続的に合成できることを示した。また市販の単分散PMMA粒子を用いることにより、PMMA粒子を内包したエラストマー粒子を作製できた。この粒子は紫外線の最長波長である約400 nmにブロードな反射ピークを示すことが確認され、紫外線遮蔽剤への応用の可能性が示唆された。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究は、従来の紫外線吸収ではなく、コロイド結晶やコロイドアモルファスといったコロイド粒子の周期配列に基づく紫外線の反射や散乱による、フリーラジカルが発生しない安心・安全な紫外線遮蔽方法の可能性を示した。またマイクロ流体デバイスを用いてシリカ粒子が集積した球状粒子を短時間で効率よく連続的に合成できることを見出し、マイクロ化学プロセスの有用性を示した。

研究成果の概要（英文）：We demonstrated that monodisperse spherical particles consisting of silica particles could be continuously synthesized by reacting monodisperse sodium silicate solution droplets, which generated in a microfluidic device, with ethanol. In addition, monodisperse elastomer particles including monodisperse PMMA particles could be prepared by microfluidic technique. The particles showed a broad reflection peak at approximately 400 nm, and hence, they had potential for application as ultraviolet ray screening materials.

研究分野：材料工学

キーワード：コロイドアモルファス マイクロ流体デバイス 紫外線遮蔽剤

1. 研究開始当初の背景

近年、皮膚がんや光老化防止のため、女性ばかりでなく子供や幼児にもサンスクリーン剤が多用されている。その一方で、紫外線吸収剤の安全性に懸念を抱くデータも報告されている。紫外線吸収剤は、太陽から放出される紫外線を吸収するとフリーラジカルを生成する。このフリーラジカルが想定外の反応を起こし、アレルギーを引き起こすことがある。現在、紫外線吸収剤をカプセル内に閉じ込めたり、より安定な新物質の開発が世界中で進められている。しかしながら紫外線吸収剤を使用している以上、原理上、必ずフリーラジカルが生成するため、懸念を完全には払拭できない。紫外線吸収剤を使用しない、異なる原理による新しい紫外線遮蔽剤の開発が望まれている。

本研究では、新規な球状コロイドアモルファスによる紫外線遮蔽方法を検討する。コロイドアモルファスとは、単分散コロイド粒子の短距離秩序構造体のことであり、長距離秩序を有するコロイド結晶とは違って角度依存性のない構造色を呈し、紫外線により退色しない新しい色材としての応用が期待され、近年、注目を集めている。我々は、単分散コロイド粒子の表面電荷量を調整することにより、コロイド分散系における結晶状態とランダム状態の間に、角度依存性のない構造色を呈するアモルファス状態が現れることを初めて見出している。さらにコロイドアモルファスの粒子配列を、刺激応答性ハイドロゲルを用いて固定、複合化することにより、温度などの外部刺激により角度依存のない構造色が変化する大面積センサー材料の作製に成功している。コロイド結晶やコロイドアモルファスの構造色はブラッグ反射に起因するため、これまでの研究のほとんどは可視光領域での反射スペクトル特性に着目して行われている。従来よりも小さなコロイド粒子を用い、粒子濃度や屈折率の調整により、光学ストップバンド波長を紫外線の最長波長に合わせたコロイドアモルファスを作製することで、可視光領域は透過し、紫外線領域は遮断する、角度依存性のない紫外線遮蔽剤が実現できると着想した。

2. 研究の目的

本研究では、実用性や塗り心地を兼ね備えた球状のコロイドアモルファスを、マイクロ流体デバイスを用いて作製し、紫外線遮蔽剤への可能性を検討する。またマイクロ流体デバイスを用いて球状コロイドアモルファスを、安価な原料により一段階で連続的に合成できる新規合成プロセスを開発する。

3. 研究の方法

(1) 単分散粒子を用いた新規球状コロイドアモルファスの作製

光学ストップバンド波長を紫外線の最長波長である 400 nm に合わせるため、粒径 150 ~ 170 nm の市販の単分散シリカ粒子 (屈折率: 1.45) 、PMMA 粒子 (屈折率: 1.52) 、PS 粒子 (屈折率: 1.59) を用いて、球状コロイド結晶および球状コロイドアモルファスの作製を行った。まず、これらの粒子の水分散液または HBA 分散液を調整し分散相とした。次に、シリコンオイルを連続相として用い、これらを co-flow 配置のマイクロ流体デバイス内に流入し、単分散な水または HBA 分散液滴を形成させた。液滴がデバイス内を流れる間に液滴中の分散媒が連続相に拡散することにより、球状コロイド結晶または球状コロイドアモルファスを形成させた。HBA 分散液を用いた場合には液滴回収後、紫外線照射により HBA を重合し、粒子配列をエラストマーで固定した。得られた試料についてスペクトル測定を行い、紫外線遮蔽能を検討した。

(2) マイクロ流体デバイスを用いた球状コロイドアモルファスの一段階連続合成法の開発

図 1 に示すような単分散水ガラス液滴生成用マイクロ流体デバイスと、水ガラスとエタノールを反応させる二相流マイクロ流体デバイスを組み合わせたデバイスを作製した。水ガラス液滴

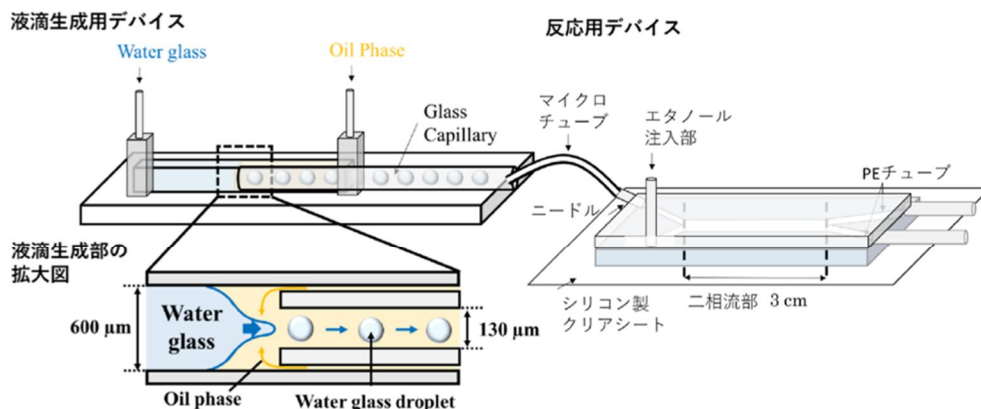


図 1 作製したマイクロ流体デバイスの模式図

作製用デバイスは、ガラスキャピラリーを組み合わせて flow-focusing 配置のデバイスを作製した。反作用デバイスは、微細加工機を用いて基板上に流路を形成し、上蓋を接着することにより作製した。水ガラスを分散相とし、界面活性剤を添加したシリコンオイルを連続相として用いデバイス内に流入させることにより、単分散水ガラス液滴を形成させた。得られた水ガラス液滴は連続相のシリコンオイルとともに反作用デバイスに導入され、別の流路からエタノールを流入させることにより、デバイス内で水ガラスとエタノールを反応させた。高速度カメラを接続した光学顕微鏡下で流動実験を行うことにより、反応過程のその場観察を行った。得られた粒子を回収し、SEM 観察により粒子構造や粒径の作製条件依存性について検討した。

4. 研究成果

(1) 単分散粒子を用いた新規球状コロイドアモルファスの作製

種々の市販の単分散粒子を用いてマイクロ流体デバイスにより作製を試みた結果、粒径 160 nm の単分散 PMMA 粒子が最適であった。図 2 (a) に示すように、PMMA 粒子の HBA 分散液とシリコンオイルをマイクロ流体デバイスに流量を制御して流入させることにより、単分散な液滴を作製することができた。液滴回収後、紫外線照射することにより、PMMA 粒子を内包したエラストマー粒子を得ることができた。(図 2 (b))。この粒子の反射スペクトルを測定したところ、図 2 (c) に示すように、紫外線の最長波長である 400 nm 付近にブロードなピークが確認できた。また、この粒子の透過スペクトルにおいて、400nm 付近で最大 10% 透過率が減少しており、紫外線遮蔽剤への応用の可能性が示唆された。遮蔽能の向上に向けた今後の課題として、粒子配列の制御方法の確立や、遮蔽能が最大となるエラストマー粒子の粒径を明らかにすることがあげられる。

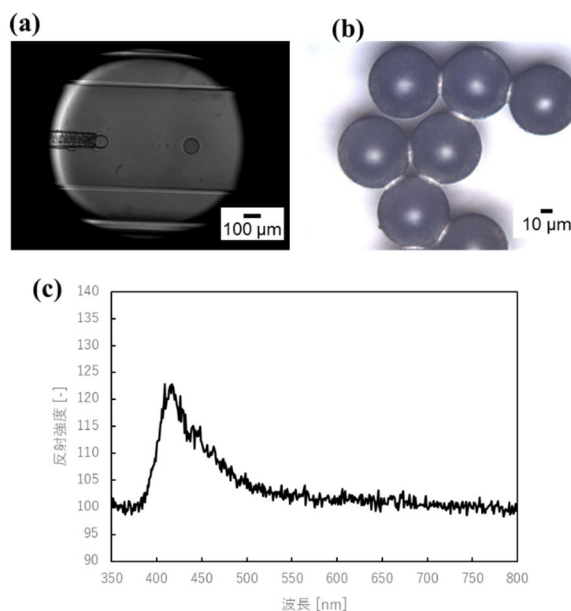


図 2 (a) 液滴生成過程の写真。(b) PMMA 粒子を内包したエラストマー粒子の写真。(c) エラストマー粒子の反射スペクトル。

(2) マイクロ流体デバイスを用いた球状コロイドアモルファスの一段階連続合成法の開発

Flow-focusing 配置のガラスキャピラリー製マイクロ流体デバイスと微細加工機を用いて作製した反作用マイクロ流体デバイスを連結させたデバイスに、安価な水ガラスとエタノールを原料液体として流入させることにより、1 μm 以下のシリカ粒子が凝集した単分散球状シリカ粒子を連続的に作製することに成功した。一例として、図 3 (a) には内径 130 μm のガラスキャピラリーからなるデバイスに、3M の水ガラスを流量 0.2 mL/h で、また界面活性剤を添加したシリコンオイルを流量 0.8 mL/h で流入させた場合の単分散水ガラス液滴の形成過程の写真を示す。内側の水ガラスの流れが外側のシリコンオイルの流れにより絞られ、規則的にせん断されることにより、平均粒径 76 μm、CV 値 2.3% の単分散な水ガラス液滴が連続的に生成された(図 3 (b))。この液滴を反作用デバイスに導入し、別の流入口からエタノールを流量 5.0 mL/h で流入させたところ、図 3 (c) に示すように、透明な水ガラス液滴が、流路の中流部では不透明に変化した。これは、水ガラスがエタノールと反応し、微細なシリカ粒子が形成されたことを示唆してい

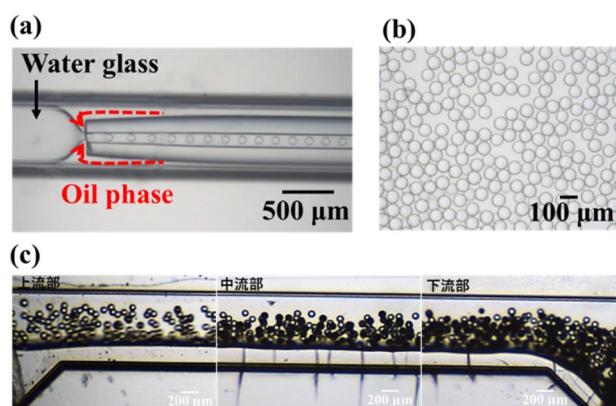


図 3 (a) 液滴生成過程の写真。(b) 回収した液滴の写真。(c) 二相流デバイス内での反応過程の写真。

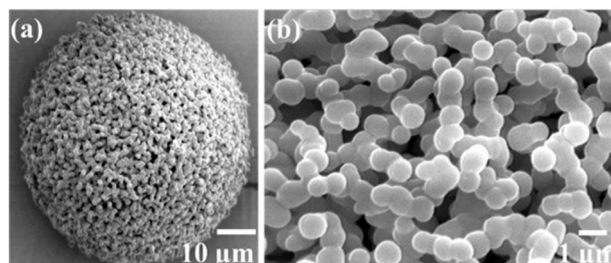


図 4 (a) シリカ粒子の SEM 写真。(b) a の拡大図。

る。すなわち、不透明化は微細なシリカ粒子界面での光散乱に起因している。図4には、回収、洗淨、乾燥後の粒子のSEM写真を示す。直径1 μm 以下のシリカ粒子が凝集した直径59 μm の球形粒子であることが確認できた。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計0件

〔学会発表〕 計0件

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
--	---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------