

# 単分散シリカ粒子の作製と形状制御

横浜国立大学 大学院工学研究院 金井俊光

Preparation of Monodisperse Silica Particles and Control of Their Morphology

Toshimitsu Kanai

Faculty of Engineering, Yokohama National University

マイクロ流体技術を用いた単分散なシリカ粒子の作製方法を報告する。安価な水ガラスを原料として単分散な水ガラス液滴を作製し、その後、炭酸水素ナトリウムと反応させることにより、CV値3%以下の単分散性の高いシリカ粒子が作製できる。さらにゲル化剤を水ガラス溶液に溶解させておくことで雪だるま形状やコア・シェル形状が形成され、その後の紫外線照射により、単分散なシリカ-高分子ゲルハイブリッド粒子が作製できることを報告する。

A method for preparing monodisperse silica particles by microfluidic techniques is reported. Monodisperse water glass droplets are formed through the microfluidic device and are reacted with sodium hydrogen carbonate to prepare monodisperse silica particles with  $CV < 3\%$ . In addition, we report that the droplets transform into the snowman or core-shell shape by addition of the gelation reagent and are photopolymerized by UV light irradiation to form monodisperse silica-polymer gel hybrid particles.

## 1. はじめに

シリカ粒子は、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、液晶ディスプレイ用のスペーサー粒子、階層構造体やコロイド結晶の作製などにも利用され重要である。さらに雪だるま型粒子やコア・シェル型粒子などの形状を制御した粒子は、ドラッグデリバリーシステム(DDS)や固体界面活性剤など、様々な分野で新しい応用・発展が期待されている<sup>1,2)</sup>。これまで単分散シリカ粒子や形状を制御した粒子は、stober法<sup>3)</sup>と呼ばれるSiのアルコキシドを原料に用いたゾル・ゲル反応をベースとした方法が一般的である。シード重合と組み合わせることにより、雪だるま形状やコア・シェル形状のシリカ-ポリマーハイブリッド粒子が作製されている。これらの方法で得られる粒子の単分散性は単分散性の指標であるCV(Coefficient of Variation)値を用いて評価されており、おおよそ5~10%程度以下である。今後、様々な分野で高品質・高性能化が進んでいくことが予想され、さらにCV値の小さな極めて単分散性の高い粒子の作製方法の開発が重要である。またアルコキシドを使用せずにより安価な原料によりシリカ以外のセラミックス材料にも適用でき得る方法の開発が重要である。

本研究では、マイクロ流体技術を用いた単分散シリカ粒子の作製方法を開発することを目的とする。具体的には、マイクロ流体デバイス内に安価な水ガラスを原料に用いて、単分散性の高い水ガラス液滴を油相中に形成させる。その後、炭酸水素ナトリウムと反応さ

せることにより、単分散なシリカ粒子の作製を試みる。さらに作製条件を調整することにより、雪だるま形状やコア・シェル形状のシリカ-高分子ゲルハイブリッド粒子の作製を試みる。

## 2. 実験方法

### 2.1 ガラスキャピラリー製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て、単分散 W/O エマルション形成用マイクロ流体デバイス<sup>4)</sup>を作製した(Fig. 1(a))。キャピラリープラーおよびマイクロホージを用いてキャピラリーの先端内径を  $190\ \mu\text{m}$  にテーパ加工した。これを角型キャピラリー内に挿入し、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とした。

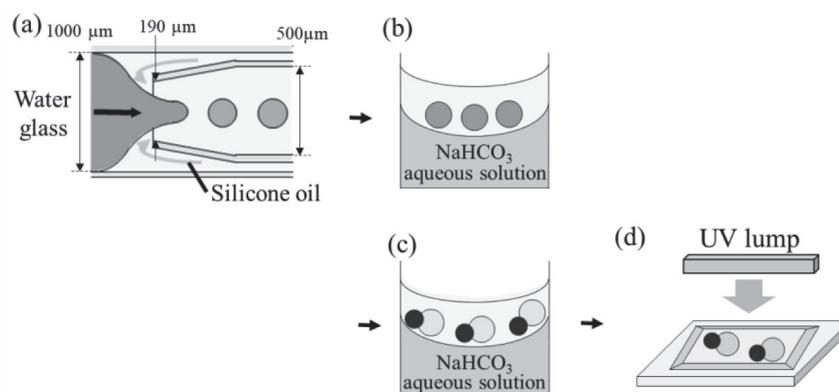


Fig. 1 Schematic illustration for preparation of monodisperse silica particles using the microfluidic device.

### 2.2 単分散シリカ粒子の作製

連続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、分散相として  $0.01\sim 7\ \text{M}$  の水ガラス水溶液を用いて、それぞれマイクロ流体デバイス内に流入させた。各流量をパラメータとし、CV値2%以下の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  $1\ \text{M}$  の炭酸水素ナトリウム水溶液に滴下し、シリカ形成反応を行った(Fig. 1(b))。粒子を回収後、洗浄し  $100^\circ\text{C}$  で乾燥させた。

### 2.3 シリカ-高分子ゲルハイブリッド粒子の作製

予め水ガラス水溶液にゲル化剤(アクリルアミド：モノマー、BIS：架橋剤、DAROCUR 1173：光重合開始剤)を溶解させておき、マイクロ流体デバイスを用いて単分散液滴を作製した。その後、炭酸水素ナトリウムと十分に反応させ、液滴放出させた(Fig. 1(c))。ここで紫外線を照射し光重合を行うことで、シリカ粒子とアクリルアミドゲル粒子からなる単分散ハイブリッド粒子の作製を行った(Fig. 1(d))。水ガラスの濃度、反応時間、ゲル化剤の濃度、紫外線照射条件などを検討し、形状制御条件を検討した。

### 3. 結果と考察

#### 3.1 単分散シリカ粒子の作製

水ガラス濃度、分散相および連続相の流量を調整することにより、CV 値 2% 以下の単分散な水ガラス液滴をサイズ制御して作製することができた。例えば、Fig. 2 には水ガラス濃度 0.1M において、分散相である水ガラスの流量を 1.0 mL/h に固定し、連続相の流量を変更させた場合のデバイス内の液滴形成過程の写真を示す。Fig. 2 (a) に示すように連続相の流量が 2.5 mL/h では単分散な液滴は形成されなかったが、流量を増加させると、CV 値 2% 以下の単分散な水ガラス液滴が連続的に形成された (Fig. 2 (b) - (d) および (f) - (h))。連続相流量が 2.6~7.0 mL/h では液滴径は 183~116  $\mu\text{m}$  となった。連続相の流量をさらに増加させると Fig. 2 (e) に示すように jetting の状態に遷移し、サイズ制御が難しくなった。得られた単分散水ガラス液滴を炭酸水素ナトリウムと反応させ、その後、洗浄、乾燥させると、Fig. 2 (i) - (k) に示すように、粒径 33~17  $\mu\text{m}$ 、CV 値 3% 以下の単分散なシリカ粒子を作製することができた。

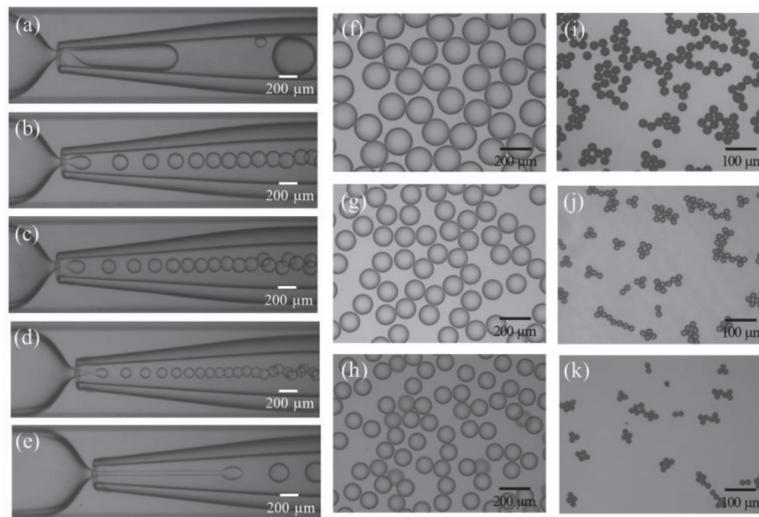


Fig. 2 Formation of W/O emulsions in the microfluidic device at the following flow rates of the inner phase: (a) 2.5, (b) 3.0, (c) 5.0, (d) 7.0, and (e) 7.5 mL/h. Optical micrographs of the droplets obtained at the flow rates of the inner phase of (f) 3.0, (g) 5.0, and (h) 7.0 mL/h. Optical micrographs of the silica particles obtained at the flow rates of the inner phase of (i) 3.0, (j) 5.0, and (k) 7.0 mL/h.

#### 3.2 シリカー-高分子ゲルハイブリッド粒子の作製

分散相として 3M の水ガラスと 2M のアクリルアミドからなる水溶液を用いた場合、マイクロ流体デバイスにより同様の単分散液滴が形成されたが、炭酸水素ナトリウムと反応させると、シリカ粒子から液滴が放出され、雪だるま形状となった (Fig. 3 (a))。この状態で紫外線を照射し、アクリルアミドを光重合することでゲル粒子となり、雪だるま型のシリカー-高分子ゲルハイブリッド粒子が作製できた (Fig. 3 (b))。またアクリルアミドの濃度を 4M 以上とすると、放出する溶液がシリカ粒子を覆ったコア・シェル形状となった (Fig. 3 (c))。この状態で紫外線照射することにより、コア・シェル型のシリカー-高分子ゲルハイブリッド粒子が作製できた (Fig. 3 (d))。雪だるま形状からコア・シェル形状への変化は、界面張力の大きさの変化によると考えられる。ある液体中で互いに混ざり合わない 2 種類の液体の相分離形態は、complete wetting、partial wetting、non-wetting の 3 つが考

えられ、これらは3種類の液体間の界面張力で表される  $S_i = \sigma_{jk} - (\sigma_{ij} + \sigma_{ik})$  によって整理できる<sup>5)</sup>。すなわち、 $S_1 < 0, S_2 < 0, S_3 > 0$  のとき complete wetting、 $S_1 < 0, S_2 < 0, S_3 < 0$  のとき partial wetting、 $S_1 < 0, S_2 > 0, S_3 < 0$  のとき non-wetting となる。アクリルアミド濃度の増加により水相の界面張力が低下し、 $S_3$  の符号が正から負に変化したと考えられる。その結果、雪だるま形状からコア・シェル形状へ変化したと考えられる。

コア・シェル形状のシリカ-ポリアクリルアミド(PAAM)ゲル粒子をエタノール水溶液中に添加すると、PAAMゲル部分のみがエタノール濃度に応じて体積変化した。Fig.4に示すように、単分散コア・シェル粒子のPAAMシェル部分のみがエタノール濃度に応じて収縮し、シェルの直径は約240 $\mu\text{m}$ から140 $\mu\text{m}$ となった。一方、シリカ粒子コア部分はエタノール濃度に依らず、直径約120 $\mu\text{m}$ のままであった。

#### 4. 結論

マイクロ流体技術を用いて安価な水ガラスを原料として単分散な水ガラス液滴を作製し、その後、炭酸水素ナトリウムと反応させることで、CV値3%以下の単分散なシリカ粒子を作製することができた。さらに、ゲル化剤を水ガラスに溶解させておくことで、雪だるま形状やコア・シェル形状に変化でき、その後の紫外線照射により、単分散なシリカ-高分子ゲルハイブリッド粒子を作製することができた。

#### 5. 謝辞

本研究は、平成28年度日本板硝子材料工学助成会の研究助成を受けて行ったものである。感謝申し上げます。

#### 6. 参考文献

- 1) H. C. Shum, A. R. Abate, D. Lee, A. R. Studart, B. G. Wang, C. H. Chen, J. Thiele, R. K. Shah, A. Krummel, and D. A. Weitz, *Macromol. Rapid Commun.*, 31, 108 (2010).
- 2) J. W. Kim, R. J. Larsen, and D. A. Weitz, *J. Am. Chem. Soc.*, 128, 14374 (2006).

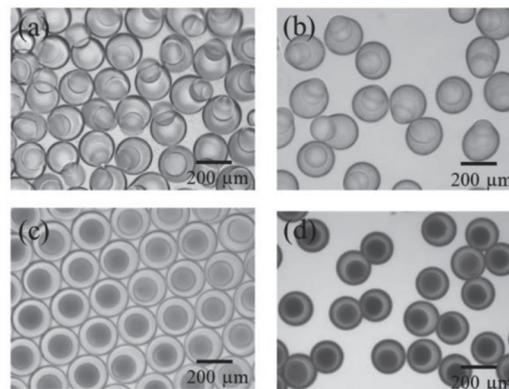


Fig. 3 (a) Formation of the snowman shape at the AAM concentration of 2 M. (b) Snowman like silica-PAAM gel particles after UV light irradiation. (c) Formation of the core-shell shape at the AAM concentration of 5 M. (d) Core-shell like silica-PAAM gel particles after UV light irradiation.

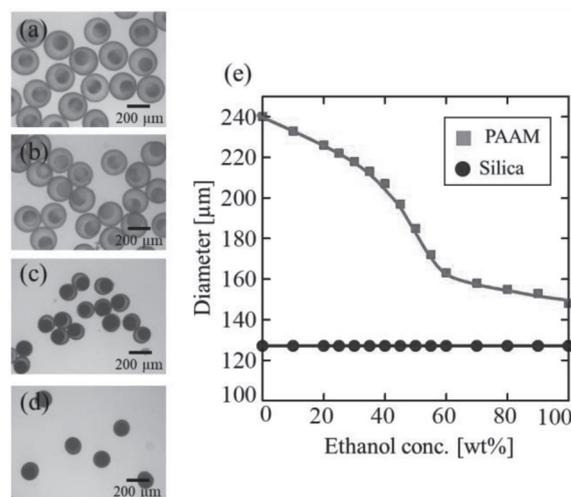


Fig. 4 Photographs of the silica-PAAM gel core-shell particles at various ethanol concentrations ((a) 0, (b) 30, (c) 80, and (d) 100 wt.%) (e) Diameters of the particles as a function of the ethanol concentration.

- 3) W. Stöber, *J. Colloid Interf. Sci.*, 26, 62 (1968).
- 4) T. Kanai, D. Lee, H. C. Shum, and D. A. Weitz, *Small*, 6, 807 (2010).
- 5) S. Torza and S. G. Mason, *J. Colloid Interf. Sci.*, 33, 67 (1970).