

論文 / 著書情報
Article / Book Information

論題(和文)	振動オリフィス法によるサブミクロンサイズ微小球の作製
Title(English)	
著者(和文)	名波 達一, 矢野哲司, 柴田修一
Authors(English)	Nanami, Tetsuji Yano, SHUICHI SHIBATA
出典(和文)	第48回日本学術会議材料研究連合講演会講演論文集, Vol. , No. , pp. 125-126
Citation(English)	, Vol. , No. , pp. 125-126
発行日 / Pub. date	2004,

振動オリフィス法によるサブミクロンサイズ微小球の作製

東京工業大学大学院理工学研究科 ○名波達一 矢野哲司 柴田修一

1. はじめに

蛍光色素で標識されたポリマー微小球が生化学的診断に用いられている。微小球の寸法をサブミクロンにすることで微細な注目部位を特定できるが、一方で、蛍光色素濃度の増加や強い励起光照射が必要となり、蛍光色素の不安定性といったポリマー材料での問題が生じてくる。

色素の光安定性に優れる有機・無機ハイブリッド微小球の作製方法である振動オリフィス法に着目した。この方法では4~12 μm の単分散微小球が得られることが確認されている¹⁾。この作製法によりサブミクロンサイズの微小球を得ることができれば、よりすぐれた診断用微小球を提供できることになる。

本研究では、振動オリフィス法によりサブミクロンサイズ微小球の作製を試みた。また、どのような条件が微小球作製において重要であるかを検討した。

2. 実験

微小球作製に用いる原料ゾルは、Phenyltriethoxysilane (PTES)に塩酸を加えて加水分解・縮重合させ作製した。加水分解・縮重合過程におけるゾルの変化とPTESの反応を図1に示した。塩酸添加直後はPTESが疎水性のため2相に分離している(A)が、反応が進むにつれてPTESが加水分解されて親水性が増大し、均一な溶液になる(B)。その後さらに反応が進むと、加水分解されたPTESの縮合により疎水性が増大し再度2相に分離する。反応開始から46時間経過後、下相のゾルを採取してエタノールで希釈し、30℃の恒温槽中においてエージングを行った。その後、振動オリフィス法(図2)を用いて微小球を作製した。振動オリフィス法とは、単分散液滴発生装置を用いて微小球を作製する方法であり、粒径は次式で与えられる。

$$D = \{6VC / \pi f\}^{1/3} \quad (1)$$

ここでV: 供給速度、C: 原料液濃度、f: 振動周波数である。

本研究では振動周波数と原料液濃度を変化させることでサブミクロンサイズ微小球の作製を試みた。

微小球作製に最適なゾルの作製条件を探るため粘度を測定した。また、ゾルの平均分子量をゲル濾過法(GPC)により測定した。

3. 結果と考察

図1から縮合反応により粘度が増加することが考えられ、これは図3に示したゾルの粘度測定結果から確認できる²⁾。図から二相分離後、粘度が急激に増大していることがわかる。分離後は短時間に粘度が大きく変化するため、同じ条件で実験を行うことが難しく微小球作製に適したゾルの条件がわからない。そこで、図1(C)の段階に当るゾルをエタノールで希釈して反応速度を遅くし、エージングすることで微小球に適したゾルの作製条件を探った。

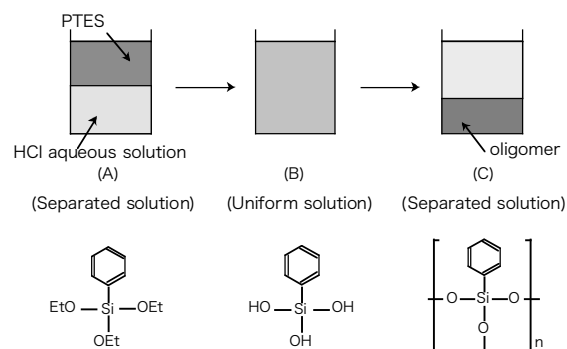


Fig. 1. Schematic illustration for hydrolysis and polymerization process.

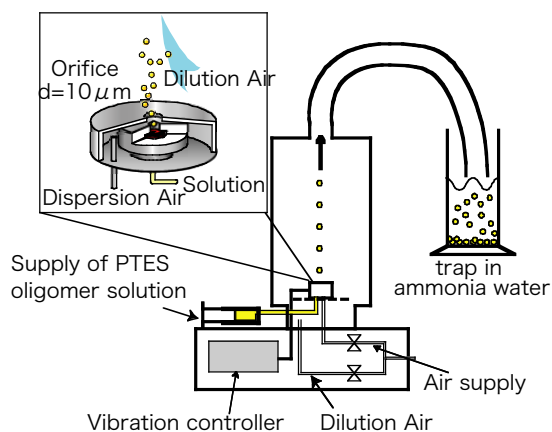


Fig. 2. Schematic illustration of vibrating orifice method.

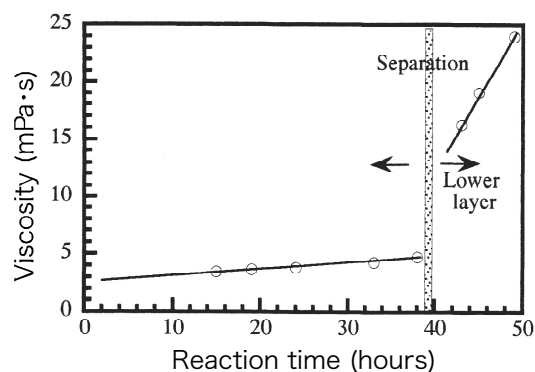


Fig. 3. Viscosity change during hydrolysis and polymerization process.

図4にエージング時間を変えた原料ゾルを用いて作製した微小球(粒径約 $5\mu\text{m}$)の顕微鏡写真を示す。図4(a)は1日エージングをしたゾルから得た微小球である。不透明で表面が凸凹している。(b)は14日エージングしたゾルから得たもので表面が滑らかで光学的均質性にも優れている。(c)は22日エージングしたもので表面に小さな凸凹が存在している。エージング日数により微小球の形状は変化し、エージング時間が短すぎても長過ぎても綺麗な微小球はできないことから(図4(a)(c))、微小球を作製するために最適なエージング時間があることがわかった。ゾルのGPC測定からPTESオリゴマーの分子量は1000程度であり、この分子量が微小球作製に適しているということが確かめられている。このゾルをサブミクロンサイズ微小球の作製に用いた。

出発原料ゾルの濃度を希釈したときの粒径の変化を図5に示した。濃度を希釈していくと定性的には理論直線に従って粒径が減少していく。図中の網かけの領域の低濃度域では微小球は球形ではなく形が歪であるものが多く見受けられた。また、濃度を希釈すると収率が低下し、球の表面も凸凹になることが判明した。図6に作製した微小球のSEM像を示した。(a)は0.57vol%の濃度のゾルで作製した微小球(粒径約 $6\mu\text{m}$)、(b)は希釈して 9.5×10^{-3} の濃度のゾルで作製した微小球(粒径約 $0.6\mu\text{m}$)である。実験から原料溶液の濃度が $9.5 \times 10^{-3}\text{vol}\%$ でサブミクロンサイズの微小球を作製可能であること、またこの濃度までであれば球形を保っていることが分かった。

微小球が形成される乾燥過程を図7に示した。乾燥過程において液滴は自由表面を保ちながら収縮していく。PTES分子が小さいと、乾燥過程で自由に液滴内を動けるため球形にはなるが、小さいものがつくような形になり、綺麗な微小球ができない。一方、PTES分子が大きすぎるときは、表面から先に乾燥し、そこからさらに残りの部分が収縮するため表面が歪な物となる。実験で使用したゾルの分子量は1000程度であり、PTESが数分子から10分子重合した物であることが分かっている。 $5\mu\text{m}$ 程度の微小球を作製するのであれば、この分子の大きさが適していると思われる。しかし、このゾルはサブミクロン微小球の形成に分子の大きさが適切ではなく、その結果形状が不安定になったものと考えている。

サブミクロンサイズ微小球の表面の様子は、図4(c)で示したようなエージング時間が長い微小球の様子に近かったため、サブミクロンサイズの微小球作製には分子量が小さい方が適していると考えている。現在、このことを確認するために実験を行っているところである。

参考文献

- 1) S. Shibata, A. Tomizawa, H. Yoshikawa, T. Yano, SPIE vol. 3943, Sol-gel Optics V, 112-119 (2000)
- 2) S. Shibata, T. Yano, M. Yamane, SPIE vol. 3136, Sol-gel Optics IV, 68-76 (1997)

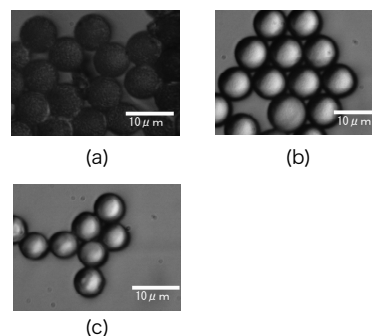


Fig. 4. Photographs of hybrid particles observed by an optical microscope. Aging : (a) 1 day, (b) 14 days, (c) 22 days.

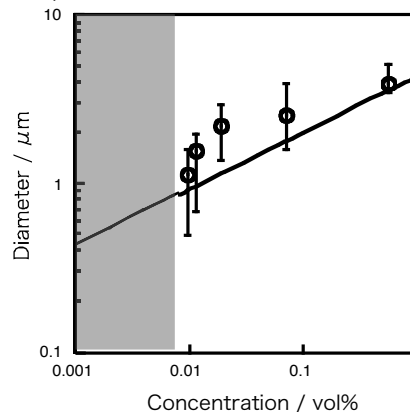


Fig. 5. Relationship between diameter and concentration. Solid line is calculated from the equation (1).

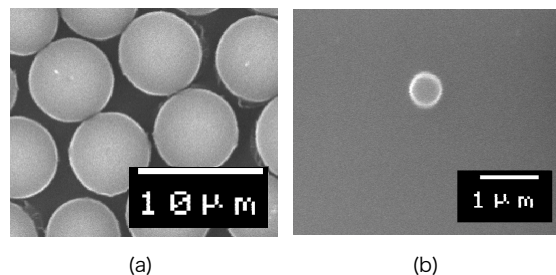


Fig. 6. SEM photographs of particles. Sol concentration : (a) 0.57%, (b) $9.5 \times 10^{-3}\text{vol}\%$.

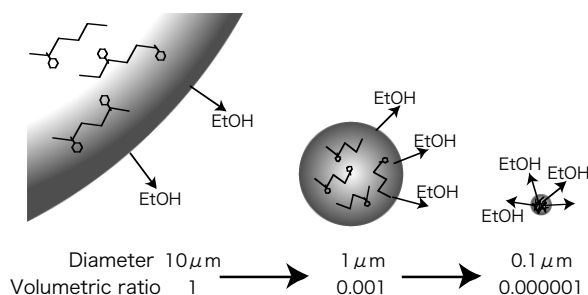


Fig. 7. Schematic illustration of dry process.