

紫外線カットマイクロカプセルの作製

横浜国立大学大学院工学研究院

金井 俊光

Protection reagents against ultraviolet lights based on the Bragg reflection at the optical stop band of colloidal photonic crystals were examined. We found that the colloidal crystals composed of monodisperse polystyrene particles with the particle diameter of 160 nm could reflect the lights below the wavelength of 400 nm. In addition, we examined a method for preparation of microcapsules with the colloidal crystal shells by microfluidic techniques.

1. 緒言

太陽光に含まれる有害な紫外線から身を守るために、サンスクリーン剤が開発され、使用されている。現在のサンスクリーン剤には、一般的にオクトクリレンに代表される有機系物質と、酸化チタン、酸化亜鉛などの無機系ナノ粒子が含まれており、これらの物質が太陽からの紫外線を主に吸収することにより防御している。しかしながら有機系紫外線吸収剤は紫外線を吸収すると同時に分解する性質があり、時間とともに紫外線吸収能力は低下する。さらに有機系吸収剤はアレルギーを引き起こすことがあり、乳幼児や敏感肌には適さないことがある。実際、乳幼児向けに有機系吸収剤を含まない無機系みのサンスクリーン剤も市販されているが、SPF (Sun Protection Factor) の値が小さく、また無機系ナノ粒子は皮膚の油分を吸収する性質があるため、肌が乾燥しやすく、やはり乳幼児や敏感肌には適さない場合がある。さらに最近、ナノ粒子 (粒径 50 nm 程度以下) については、人への有害影響を懸念させる研究報告が次々と発表されている。例えば、マウスを用いた実験では脳細胞や肝細胞を損傷するなどの報告もなされており、ナノ粒子の使用には不安が残る。

防御すべき紫外線には、波長域 280 ~ 320 nm の UV-B と波長域 320 ~ 400 nm の UV-A がある。かつてはエネルギーの大きい UV-B の防御が主であったが、近年、UV-A 防御の重要性が指摘されている。波長の長い UV-A はエネルギーは小さいものの肌の深部にまで到達でき、長時間浴び続けると硬く深いしわやたるみができる光老化を誘発する。さらに深刻になると皮膚がんにも至ることがわかっている。これまでのサンスクリーン剤の開発は主に有機

系紫外線吸収剤が対象であり、高い紫外線吸収能力を有し、かつ分解されにくい新しい物質開発が進められている。しかしながら特に UV-A を防御する安定で安全性の高い有機系紫外線吸収剤の開発は難しく、さらに仮に新物質を開発したとしても、最終的に厚生労働省の認可が下りるには少なくとも十数年はかかるといわれており、そのハードルは高いのが現状である。

そこで本研究では、これまでほとんど検討されていない反射による紫外線防御方法について検討し、紫外線吸収剤の含有量をできる限り低減させた安心、安全なサンスクリーン剤の開発を行うことを目的とした。具体的には、従来行われているカプセル化技術を発展させ、カプセルのシェル部分に紫外線を反射する機能を持たせることを検討する。カプセル表面で自然と起こる光散乱による弱い紫外線カットの効果はよく知られているが、積極的に紫外線をカットする機能をカプセルに付与させた報告例はない。本研究ではシェル材料として我々がこれまで研究を行っているコロイドフォトリック結晶¹⁾の光学ストップバンドで起こるブラッグ反射による強い反射を利用することを検討した。コロイドフォトリック結晶は可視光領域にストップバンドを持つように設計するのが一般的であるが、本研究ではより小さな粒径のコロイド粒子を用いることにより、紫外光、特に UV-A 光をカットできる結晶を作製する。これにより紫外線により劣化しにくい安全性の高い紫外線防御材の開発を行うことを試みた。

2. 実験

2.1. UV-A 領域 (320 ~ 400nm) に光学ストップバンドを持つコロイド結晶の設計・作製

一般的にこれまでのコロイドフォトリック結晶は、ディスプレイや光通信デバイスへの応用を目指して、可視光や赤外光領域に光学ストップバンドを持つように設計・作製されている。本研究では、UV-A 領域 (320 ~ 400 nm) の紫外光をカットするため、UV-A 領域に光学ストップバンドを持つコロイド結晶を設計し、実際にコロイド結晶を作製した。コロイド結晶の粒子配列は、最密結晶面が界面



Preparation of ultraviolet lights protective microcapsules

Toshimitsu Kanai

Faculty of Engineering, Yokohama National University

に対して平行に配列する場合は最もエネルギー的に安定であり、今回、最密結晶面に起因する光学ストップバンド波長の計算を行った。図1には、ポリスチレン微粒子からなるコロイド結晶について計算した最密結晶面に起因する光学ストップバンド波長の粒子直径依存性を示す。この図より320～400nmに光学ストップバンドを持つためには、直径140～170nm程度の粒子を用いる必要がある。そこで、本研究では直径160nmのポリスチレン微粒子(ThermoFisher Sci.製)を用いてコロイド結晶を作製し、紫外線反射特性を評価した。

2.2. 大きさ10 μm のマイクロカプセル形成用マイクロ流体デバイスの作製

我々はこれまでマイクロ流体デバイスを用いてコロイド結晶をシェルに持つ数百 μm 程度の単分散マイクロカプセルの作製に成功している²⁾。本研究では流路の内径を小さくすることにより、大きさ10 μm 程度の微小な単分散マイクロカプセルの作製を試みた。マイクロピペットプレーヤやマイクロフォージを用いて、ガラスキャピラリーの内径が1～5 μm 程度になるようにテーパ加工し、キャピラリーを組み合わせてデバイスを作製した³⁾。

2.3. 大きさ10 μm のコロイド結晶シェルマイクロカプセルの作製

作製したダブルエマルジョン形成用マイクロ流体デバイスに、各相を流入させ、コロイド結晶をシェルに持つマイクロカプセルの作製を試みた。内側流路からコアとなるシリコンオイルを流入させ、中間流路からシェルとなる直径160nmのポリスチレン微粒子の水分散液を流入させた。連続相としてシリコンオイルを用い、外側流路からデバイスに流入させた。水相-油相界面を安定化させるため、シェル相と連続相には界面活性剤を添加した。3液体の流量をシリンジポンプを用いて制御して流入させることで、シリコンオイルコア-コロイド分散液シェルからなるマイクロカプセルを作製した。その後、コロイド分散液内の水分を蒸発させることでコロイド結晶化させ、コロイド結晶をシェルに持つマイクロカプセルの作製を試みた。

3. 結果と考察

3.1. UV-A領域(320～400nm)に光学ストップバンドを持つコロイド結晶の設計・作製

図2には、直径160nmのポリスチレン微粒子を用いて作製したコロイド結晶の垂直反射スペクトルを示す。約370nmに半値幅約20nmの反射ピークが現れ、計算通りのコロイド結晶が得られることを確認した。

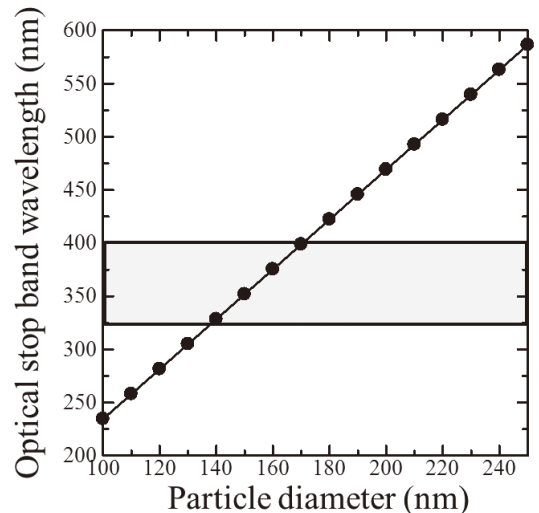


図1 ポリスチレン粒子からなるコロイド結晶における光学ストップバンド波長の粒子直径依存性

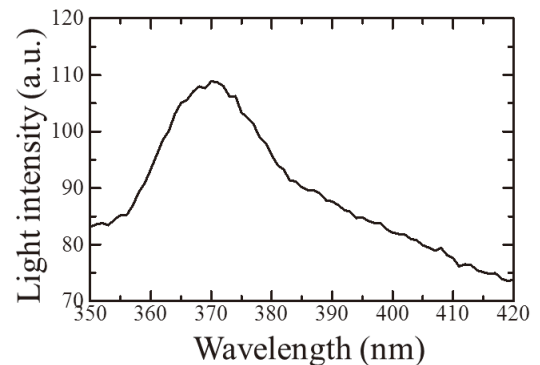


図2 直径160nmのポリスチレン微粒子からなるコロイド結晶の垂直反射スペクトル

3.2. 大きさ10 μm のマイクロカプセル形成用マイクロ流体デバイスの作製

マイクロピペットプレーヤによりガラスキャピラリーを引き伸ばし、さらにマイクロフォージを用いて慎重に流路内径を調整した。試行錯誤の結果、3 μm の内径を持つ流路を作製できるようになった。図3にはこのキャピラリーを用いたマイクロ流体デバイスによるドロップ形成過程の写真を示す。分散相、連続相の流速条件を検討することにより最小で直径5 μm 程度の単分散ドロップが作製できた。

3.3. 大きさ10 μm のコロイド結晶シェルマイクロカプセルの作製

まずカプセルに内包する油滴の作製を試みた。上述のデバイスを用いて内側流路からシリコンオイルを、外側流路から界面活性剤(2%、Tween20)を添加した超純水を流入させた。2液体の流量を調整することにより、油滴の大きさを制御することができた。特に外側流路の流量を上げることによって油滴サイズを小さくでき、最終的には図4に示す

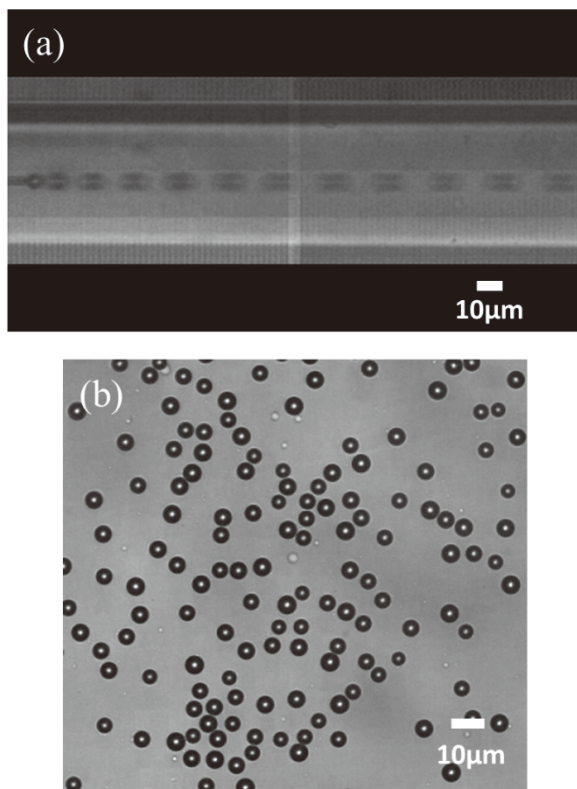


図3 (a) デバイス内での単分散ドロップ形成過程の写真、(b) 得られた単分散ドロップの写真

ように、直径 $6\mu\text{m}$ 、CV 値 6.5% の単分散油滴を得ることができた。

次にシェル部分となるコロイド結晶の作製について検討した。まず直径 160nm のポリスチレン微粒子の水分散液を超純水で希釈し、0.08 vol% とした。これをマイクロ流体デバイスの内側流路から流入させ、外側流路から界面活性剤 (2%、DC-749) を添加したシリコンオイルを流入させた。2液体の流量を調整することにより、図5 (a) のように直径約 $100\mu\text{m}$ の水滴が形成できた。その後、水分を蒸発させ乾燥することでコロイド結晶化が可能であった。その結果、図5 (b) に示すように直径 $5\mu\text{m}$ 程度のコロイド結晶が作製できた。

上述の油滴とコロイド結晶の作製を1つのダブルエマルジョン形成用デバイス内で行うことで、油滴コア・コロイド結晶シェルからなる直径 $10\mu\text{m}$ 以下の単分散マイクロカプセルの作製を試みた。内側流路からコアとなるシリコンオイルを、中間流路からシェルとなるコロイド水分散液を、外側流路からシリコンオイルを流入させた。3液体の流量を調整することでコア油滴がコロイド液滴に内包されたカプセルを形成できた。しかしながら、流路途中でコア油滴がシェルから抜け出てしまい、油滴を内包した安定なマイクロカプセルの作製には至らなかった。コア油滴を安定してカプセル内に閉じ込めるためには、シェル相内

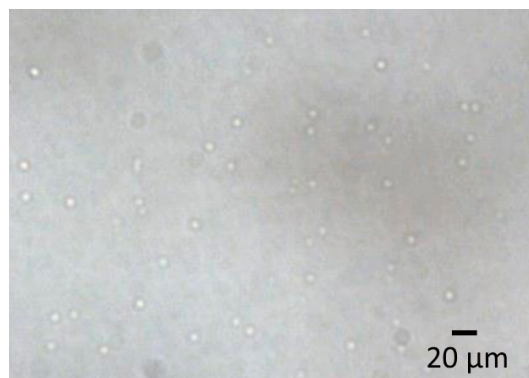


図4 マイクロ流体デバイスにより得られた単分散油滴の写真

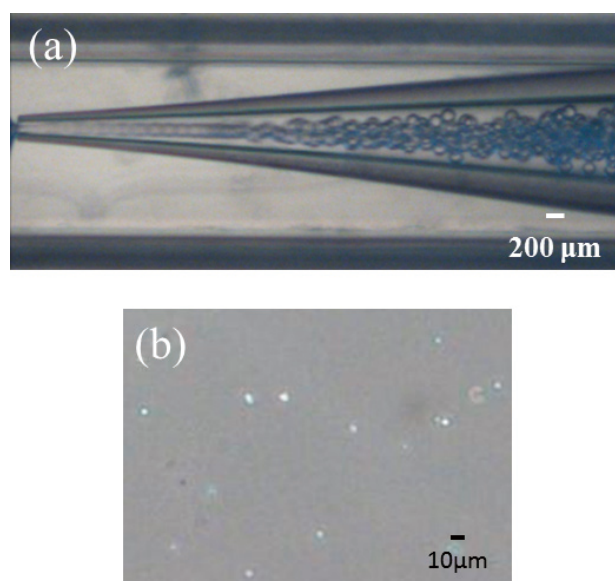


図5 (a) コロイド粒子水分散液の液滴形成過程の写真、(b) 乾燥後のコロイド結晶の写真

の界面活性剤濃度を増加させる必要がある。しかしそれによりシェル相の安定性が悪くなり、有効な界面活性剤の種類と濃度が決定できなかった。我々は以前、数百 μm 程度の単分散マイクロカプセルの作製に成功しているが、今回の実験とは適切な界面活性剤濃度が異なっていると考えられ、最適な作製条件を見出す必要がある。

以上のように、本研究では直径 160nm のポリスチレン微粒子からなるコロイド結晶により、UV-A 領域の紫外光をカットできることを示した。また内径 $3\mu\text{m}$ の流路を持つガラスキャピラリー型デバイスの作製に成功し、直径 $6\mu\text{m}$ 、CV 値 6.5% の単分散油滴を作製できることを示した。さらに希釈したコロイド分散液をデバイス内に流動させ、液滴形成後、乾燥によりコロイド結晶化できることを示した。しかしながらコロイド結晶シェル内に油滴を安定に内包することはできなかった。当初の目的であったコロイド結晶をシェルに持つマイクロカプセルの作製には至ら

なかったが、界面活性剤の選択や濃度調整、またグリセリン添加による粘度増加により、油滴を安定化できる可能性がある。またカプセル形状以外にも球形や板状でもUV-Aカット材料としては機能すると考えられ、今後はこれらの紫外線カット粒子の開発も行いたいと考えている。

4. 総括

サンスクリーン剤は人体に有害な紫外線から身を守るものであるが、そのために人体に悪影響を与える可能性のある物質を用いるのは、本末転倒である。本研究課題は、これまで開発されていない反射による紫外線防御方法を検討した。カプセル化には課題が残ったが、コロイドフォトリック結晶を用いてUV-A光をカットできることは明らかになった。そのため、本結晶はUV-Aカット材料として機能すると考えられ、今後は内包物質の安定化やカプセル

以外の形状の紫外線カット粒子の開発を行いたいと考えている。

(引用文献)

- 1) Kanai, T., Sawada, T., Toyotama, A., Kitamura, K.: Air-Pulse-Drive Fabrication of Photonic Crystal Films of Colloids with High Spectral Quality, *Adv. Funct. Mater.*, 15, 25-29, 2005.
- 2) Kanai, T., Lee, D., Shum, H. C., Shah, R. K., Weitz, D. A.: Gel-Immobilized Colloidal Crystal Shell with Enhanced Thermal Sensitivity at Photonic Wavelengths, *Adv. Mater.*, 22, 4998-5002, 2010.
- 3) Kanai, T., Lee, D., Shum, H. C., Weitz, D. A.: Fabrication of Tunable Spherical Colloidal Crystals Immobilized in Soft Hydrogels, *Small*, 6, 807-810, 2010.