

令和4年度実績報告書

令和5年3月15日

公立千歳科学技術大学
学長 宮永 喜一 様

公立千歳科学技術大学特別研究等助成要綱第7条に基づき、下記のとおり報告いたします。

報告者	所属	応用化学生物学科	職名	准教授
	氏名	平井 悠司	ふりがな	ひらい ゆうじ
研究課題名	自己組織化を利用した構造色微粒子の創製			
本研究費による発表論文、著書など				

研究成果報告

近年、モルフォ蝶の羽のように紫外線などに曝されても退色しない、微細構造によって呈色する構造色材料に関する研究が盛んに行われており、特に数年前より黒色物質であるポリドーパミン(PDA)を用いたコアシェル型の微粒子が注目を浴びている^[1]。微粒子は簡単かつ大量に合成できるため、有用な構造色材料の候補として期待されているが、いくつかの課題も残っている。モルフォ蝶のようにきれいな金属光沢を呈色させるには微粒子を均一に配列させる必要があり(フォトリソグラフィ)、配列が乱れると黒色のPDAと散乱光の影響で色合いが悪くなってしまう。さらに均一に配列させた場合は見る角度によって強め合う干渉光の波長が変わるため、色が変わってしまうという問題もあり、モルフォ蝶のようにどの角度から見ても単一のきれいな金属光沢を呈色する材料を設計するのは極めて困難である。そこで本申請研究では、微粒子一つ一つが呈色することで角度や配列に依存しない構造色材料の創成を目的として研究を行った。

本申請研究では微粒子一つ一つが構造色を呈色するように、微粒子表面に自己組織化を利用して周期的なシワ構造^[2]を形成させることを試みた。温度応答性高分子であり、温度によって微粒子の粒径が変化するポリイソプロピルアクリルアミド(PNIPAM)微粒子を、水中沈殿重合反応により合成した。100 mlの三口フラスコにN-イソプロピルアクリルアミド(NIPAM)、N, N'-メチレンビスアクリルアミド(MBAAm)、超純水を加えて溶液温度を70°Cに加温、30分間窒素置換を行った後、超純水に溶解させた開始剤である2, 2'-アゾビス(2-アミジノプロパン)二塩酸塩(V-50)を系内に入れ、反応を開始した。60分経過後、反応液をマイクロチューブに入れて遠心分離(15,000 rpm, 60分間)し、上澄みを除去後、超純水に沈殿を再分散させ遠心分離を再度行った。NIPAM微粒子を被覆する材料としてPDAを選定した。合成し精製したPNIPAM分散液にドーパミン塩酸塩(DA)、トリスヒドロキシアミノメタン(Tris)、超純水を加え恒温槽にて20時間攪拌した。反応後、攪拌した分散液を遠心分離(14,500 rpm, 20分間)し、超純水に再分散することで精製した。合成した微粒子は、シリコン基板に滴下して乾燥、スパッタリング後に走査型電子顕微鏡(SEM)にて観察をした。

図1に合成したPNIPAMのSEM像を示す。粒径1 μm程度の微粒子が間隔を開けて並んでいる様子が観察された(図1(a))。通常水分散微粒子をシリコン基板などに滴下すると、乾燥の際に毛管力によって微粒子はパッキングされるが、PNIPAMの微粒子は水分散液中では水分を含んでいるゲル状態であり、ある程度配列したゲル微粒子が基板上で乾燥して収縮することで、微粒子間にスペースが生じたものと考えられる。さらに、PNIPAM重合時の開始剤濃度を変えることで、粒径も変えられることが明らかとなった(図1(b))。

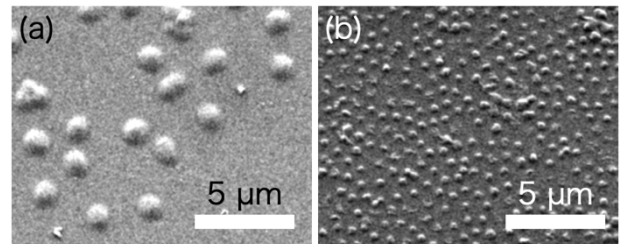


図1 PNIPAM微粒子のSEM像。開始剤濃度が(a)2.3 wt%及び0.6 Wt%。

これらのPNIPAM微粒子表面に黒色物質であるPDAを被覆しようとしたところ、室温での重合反応後の分散液は黒色に変化したものの、遠心分離による精製を繰り返すと白濁溶液へと変化してしまった。この結果から、PNIPAM微粒子表面をPDAで被覆できていないことが推測された。PNIPAMは低温では親水性、高温で疎水性に変化することがよく知られているため、重合温度を50°Cに設定し、同様の条件でPDAの被覆を試みた。その結果、遠心分離による精製後も褐色の分散液であり、SEMで遠心分離の沈殿物を観察すると、表面に微細な凹凸がある微粒子が観察された。PNIPAM微粒子表面にはそのような微細な凹凸はなかったことから、この微細な凹凸はPDAであると推測され、PNIPAM表面にPDAを被覆させることが確認された。現状では膜として均一なPDAの被覆や、収縮によるシワ形成、そして構造色の確認はできていないため、今後は微粒子合成や被覆反応の条件を精査し、微粒子一つ一つが構造色を呈色するような構造色材料の作製を進める。

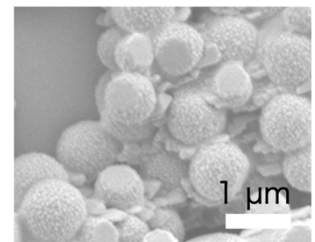


図2 PDAで被覆処理したPNIPAM微粒子のSEM像。

参考文献

- [1] Kawahara, et al., *Sci. Rep.*, 2016, 6:33984
- [2] Zhou, et al., *Adv. Optical Mater.*, 2020, 8, 2000234