

光誘起コロイド結晶化によるコロイド集積膜の作製

Fabrication of colloidal assembled films by light-induced
colloidal crystallization桑折 道済¹⁾ 前島 結衣¹⁾ 上田 祐生²⁾ 元川 竜平²⁾

Michinari KOHRI Yui MAEJIMA Yuki UEDA Ryuhei MOTOKAWA

¹⁾千葉大学 ²⁾原子力機構

(概要)

構造色とは、微細な規則構造に入射した光の散乱/干渉/回折などによる構造由来の発色である。サブミクロンサイズの単分散なコロイド粒子が配列したコロイド結晶構造は、光の波長と同程度の大きさの周期性を持つため構造色が発現する。構造色は構造が壊れない限り退色しないことから、環境に優しい色材として研究開発が進んでいる。我々は、粒子表面に光架橋型ポリマーを導入したメラニン粒子の水分散液に白色光を照射すると、気水界面に粒子が集積してコロイド結晶構造が形成される現象を見出した。本研究では、光架橋による粒子表面でのゲル層の構築を SANS 測定により評価した。また、液体中でのメラニン粒子の集積状態についても合わせて測定・解析した。

キーワード：コロイド結晶、中性子散乱測定、ゲル層、微粒子、粒子配列

1. 目的

独自に見出した光誘起コロイド結晶化は、粒子分散液への白色光の照射のみで短時間でコロイド結晶構造が得られる新たな手法である。その詳細なメカニズムは不明であるが、これまでの各種実験より、光照射により粒子表面での光架橋反応が進行し、媒体の水を含んだ水和ゲル層が構築されることでメラニン粒子の表面特性が変化し、光誘起コロイド結晶化が起こると想定している。そこで本研究では、メカニズム解明に向けて、光照射に伴う粒子表面の界面厚みを SANS 測定により評価することを目的とした。また、構造色材料の作成にあたっては重要となる、溶液分散状態のメラニン粒子の配列規則性についての評価についても合わせて検討した。

2. 方法

散乱データのシミュレーションの結果を参考に、金ナノ粒子（粒子径 30 nm）をコア粒子として、表面に約 5 nm のポリドーパミン（メラニン）層を介して、約 10 nm の光架橋型高分子グラフト鎖（PMM 層）を構築した粒子を利用して実験を行った。また、粒子間の干渉効果を反映する散乱ピークの変化と高波数側（ $1\text{ nm}^{-1} < q < 7\text{ nm}^{-1}$ ）で観測されるグラフト鎖の膨潤・架橋状態に着目したデータ解析を行った。溶媒分散状態の粒子配列評価は、メラニンシェル層の厚みを変えた 2 種類のメラニン粒子を用いて実施した。光路長 2 mm の石英セルに、作製した粒子の D₂O 分散液を注入し、各サンプルの測定における検出器の位置を 2、4、10 m にそれぞれ固定して測定を行った。

3. 結果及び考察

SANS 測定により、光架橋前後の PMM 層の状態を解析した。事前の検討において、散乱強度と粒子の分散性のバランスから 0.5 wt% が測定に最適であると判断した。光照射時間を 0, 5, 15, 30, 60 min に変えた粒子分散液を作製し、測定を行った (Figure 1a)。得られたデータを、コア粒子とポリマー部分の体積分率や散乱長密度の差からフィッティングを行い、粒子表面の PMM 層の厚みを算出した。光照射の時間によって PMM シェル厚みが増加していることが分かった (Figure 1b)。光照射時間が短い場合には、シェルが約 4 nm から 2 nm へと縮んだが、これは PMM 層の光架橋による収縮を示していると考えられる。一方で光照射時間が増すと、シェル層が 3 nm ほどまで厚くなった。グラフト鎖として用いた PMM は、架橋によりハイドロゲル化する性質がある。そのため、架橋反応の進行に伴って PMM シェル層が水中で膨潤し、厚みが増加したのではないかと考え

た。現在その他の実験結果も含めて、原著論文としてまとめている。

コアとなるメラニン粒子の溶液中での粒子集合状態の解析を行った。乾燥状態でそれぞれコロイド結晶構造とアモルファス構造を形成したメラニンシェル 2.5 nm の M1 粒子、およびメラニンシェル 11 nm の M2 粒子の D₂O 分散液について SANS 測定を行った。散乱長のコントラストのため、粒子分散液を凍結乾燥させて、D₂O 中に再分散させることでサンプルを調製した。また、溶媒蒸発に伴い粒子間距離が短くなる過程での粒子集合状態の変化を追跡するために、粒子濃度が 5–30 wt% の粒子分散液について測定を行った。その結果、いずれの粒子においても粒子濃度 5 wt% では粒子の配列体由来のピークはほとんど観測されなかったが、粒子濃度の上昇に伴い M1 粒子の分散液ではピークの立ち上がりが確認された (Figure 2a)。これは粒子濃度上昇に伴い粒子間距離が短くなる過程で粒子間距離が揃っていくことを意味する。

一方、M2 粒子の分散液では粒子濃度を上昇させても M1 粒子分散液ほどのピークが確認されなかったことから粒子間距離の規則性の度合いが低いことが示された。また、M2 粒子分散液では、粒子の凝集を示唆する低角側のピークの立ち上がりが確認された。これらの結果から、溶媒の蒸発し粒子濃度が上昇する過程で M1 粒子は M2 粒子に比べて分散液中における粒子間距離の揃い方や配列規則性が高いことが確認された。M2 粒子は分散液での部分的な凝集が確認され、分散液中での粒子集合状態がメラニンシェル膜厚によって異なることがわかった。その他の実験結果も含めた原著論文を投稿し、現在査読結果待ちである 1)。

4. 引用(参照)文献等

1) Taku Watanabe, Yui Maejima, Yuki Ueda, Ryuhei Motokawa*, Ai Takabatake, Shin-ichi Takeda, Hiroshi Fudouzi, Keiki Kishikawa, and Michinari Kohri*, 'Particle Arrangements and Optical Changes Induced by the Water Swelling of Melanin-like Polydopamine Layers', 投稿中

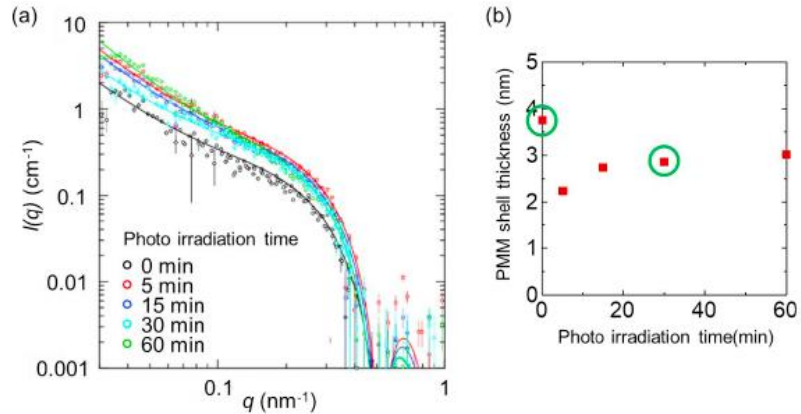


Figure 1. (a) Experimental and fitted scattering profiles for Au-PMM particle dispersions. (b) Photo irradiation time dependence of PMM shell thickness.

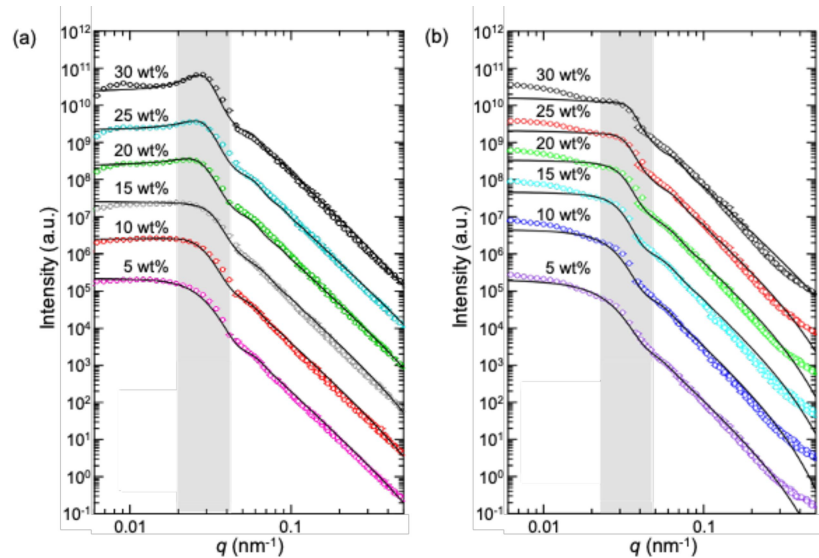


Figure 2. SANS measurements at varying concentrations of (a) M1 and (b) M2 particles.