

白いシリカ粒子と黒いカーボン粒子からなる 構造色コーティング膜

広島大学 大学院工学研究科

片桐 清文

Structurally colored coating films formed with white silica particles and carbon black particles

Kiyofumi Katagiri

Graduate School of Engineering, Hiroshima University

1. はじめに

人類が地球上に登場して以来、色の利用はその生活に密接に関わってきた。考古学者によれば、先史時代、人類はその身体に顔料を塗っていたとされており、また古代ギリシャ時代の神殿は、当時はその上部は赤や青などの彩色がされていたといわれている。現代においても色は様々なかたちで活用されている。例えば自動車は多彩な色で塗装されており、その自動車の運転者に情報を提供する交通標識では、一旦停止などの規制標識は赤色、警戒標識は黄色、指示標識は青色と分類に応じて色分けがなされている。また、街中には様々なポスターが貼られているが、一般的にはモノクロよりカラー印刷のものが目を引く。しかし、長期間屋外に貼られ

たポスターが、色褪せた状態になっているのを目にしたことがある人も多いだろう。これらでは紫外線によって分解しやすいイエローやマゼンダの有機染料が使われているため、太陽光に長期間晒されることで本来の色合いを失ってしまったのである。無機顔料は、有機染料に比べて高い耐候性を有するが、鉛などの毒性の高い重金属を使用した化合物からできているものも多く、化粧品などの人に直接触れるような用途では制限がある。今後、環境に対する配慮から、染料や顔料に使用する化合物について、ますます規制が強化されると考えられる¹⁾。しかし、人類の持続可能な発展を目指す上で、鮮やかな色を示す色材は欠かすことができない。そのような背景から、環境低負荷で自然調和性に優れた新たな色材の創出が求められている。なかでも構造色は染料や顔料とは全く異なるメカニズムで呈色するため、汎用・安価かつ安全性の高い物質を用いても発色させることができ、近年注目されている。本稿では、筆者らが最近取り組んでいる研究例をまじえて微粒子集積型構造

〒739-8527

広島県東広島市鏡山1-4-1

TEL 082-424-4555

TEL 082-424-5494

E-mail: kktgr@hiroshima-u.ac.jp

色材料をコーティングする技術について紹介する。

2. 構造色とその角度依存性

色素は光の反射と吸収によって特定の色を示す。例えば青の色素は、青色の光だけを反射してそれ以外の色の光を吸収するため青く見える。これに対し、構造色は光の吸収を伴わず、屈折率の異なる二種類以上の物質で形成した微細構造において光と物質との波長に依存した干渉、反射などの相互作用によって生じる色である²⁾。この構造色は、実は自然界に多く存在している。モルフォ蝶の羽の鮮やかな青色が構造色によるものであることを知る人も多いだろう。それ以外にも昆虫では玉虫などの甲虫の羽で構造色は見られる²⁾。驚くことに、数千年前に生息していた甲虫が化石として発見された今日でも、鮮やかな色が保たれていることが報告されている³⁾。その羽を構成する成分は化石化によって無機物質に置き換わっているが、その微細構造が保たれているため色褪せをすることがない。すなわち、構造色材料は、それを構成する物質を適切に選べば、極めて高い耐候性を有することが期待できる。構造色を人工的に再現する試みはすでに多くなされており、モルフォ蝶の発色原理と同様な多層膜干渉型の構造色においては、屈折率の異なるナイロンとポリエステルを交互に積層した構造発色性繊維がすでに実用化されている⁴⁾。モルフォ蝶とならんで代表的な自然界の構造色はオパールであろう。オパールの微細構造を観察すると、粒径の揃ったシリカ粒子が最密充填の結晶構造をとっており、この周期構造によって光がブラッグ反射することで構造色が得られる。これをヒントにした構造色を呈する人工オパールの作製に関する研究も数多く行われている。これらの構造色と色素や顔料との大きな違いに色の角度依存性がある。オパールの場合、その発色のメカニズムはブラッグ反射に基づいているため、見る角度によって色が変わる。このような遊色効

果は、装飾品などには適しているが、上述の交通標識のようにどのような角度から見ても一定の色である必要があるものには適さない。自然界を見回すと、実は角度依存性のない構造色も存在していることが知られている。例えば、ノドムラサキカザリドリ(図1a)の羽は角度依存性のない鮮やかな青色をしているが、その羽には青色の色素は存在しておらず構造色によるものである⁵⁾。この羽においては、特定の大きさの構造体が短距離秩序をもって等方的に分布しており(図1b)、そこに入射した光が散乱した際に干渉して強め合うような構造があることが明らかにされている。竹岡らはこれをヒントにし、粒径の揃ったシリカ粒子を長距離秩序がなく短距離秩序のみが存在する状態で集積した「コロイドアモルファス集集体」を作製し、それが角度依存性のない構造色を呈することを見出した⁶⁾。この材料は、シリカ粒子のみから作製した場合は、ほとんど白色になってしまう。これは構造色を示す干渉性の光散乱のみならず、可視光の全波長領域において非干渉性の光の多重散乱が非常に強く生じるためである。その多重散乱を抑制するために、可視光領域全体に渡って光を吸収しうる黑色物質としてカーボンブラックを添加することで、鮮やかな構造色が視認可能になることも明らかにされている。鳥の青い羽においても、黒色のメラニン顆粒が存在することが同様の効果をもたらしていることが分かっており、自然の巧みさをヒントにすることの重要性がうかがえる。

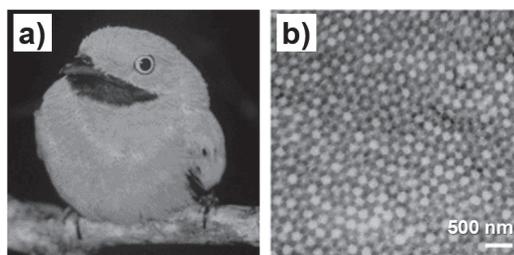


図1 a) 青色の羽をもつノドムラサキカザリドリの写真, b) ノドムラサキカザリドリの羽の電子顕微鏡写真

3. 泳動電着法による構造色コーティング

上述のように、微粒子集積型の構造色材料は、その集積状態をコロイド結晶とすれば角度依存性のある装飾に適した色が得られ、コロイドアモルファス集積体とすれば角度依存性のない単一色が得られる。しかし、その作製法は、コロイド分散液から分散媒を自然蒸発させる方法が一般的であり、塗膜とするうえでは、時間も要し、また大面積への均一にコーティングすることにも困難がある。そのような観点で、筆者らは、泳動電着法を活用し、構造色をコーティング膜とする手法を開発している^{7,8)}。泳動電着法は、コロイド分散液に導電性のコーティング基材を浸漬し、これと対極との間に電場を印加することで分散液中において帯電しているコロイド粒子を電気泳動させ、コーティング基材表面に堆積させることで微粒子集積型のコーティング膜を作製する手法である。この手法では大面積かつ複雑な形状の表面にも迅速に均一なコーティングができる利点があり、自動車の塗装などで広く利用されている。南らは、ゾルゲル法によって調製した単分散シリカ粒子の分散液を用いた泳動電着によってシリカ粒子からなる厚膜が作製可能であることを報告している^{9,10)}。筆者らはこの手法を応用し、白いシリカ粒子だけでなく、これにカーボンブラック粒子(CB)を添加したコロイド分散液を用いて泳動電着することで構造色を呈するコーティング膜を迅速に作製することを試みた。分散媒として水とエタノールの混合溶液を用い、シリカ粒子とCBを分散させて電着用ゾルを調製した。アノード電着の場合は、このゾルをそのまま用い、カソード電着の場合にはさらにカチオン性高分子を添加した。これらの電着用ゾル中にコーティング基材を浸漬し、直流電圧を印加することによりシリカ粒子を電気泳動させ、基材表面に堆積させた。CBを加えず電着を行った場合、均一な塗膜は得られるが、ほとんど白色であった。これに対し、CBを添加したゾルから得られる

電着膜では鮮やかな発色が見られ、粒径 260 nm のシリカ粒子を用いた場合には緑色の塗膜となった。サイズの異なるシリカ粒子を用いることで様々な色が得られる。粒径 200 nm の SiO_2 粒子では青色、240 nm では青緑色、300 nm では赤色となった。反射スペクトルからも、粒径の約 2 倍の波長の光に干渉性の散乱が生じていることが分かり(図 2)、目視観察の結果と相違ないことが確認された。また、この手法を用いることで平板の基材のみならず、フォークのような複雑な形状のものにも均一にコーティングできることも分かった。次にカソード電着による構造色コーティングを試みた。カチオン性高分子としてポリジアルリルジメチルアンモニウムクロリド(PDDA)を添加するとそれがシリカ粒子およびCBに吸着することで、粒子の表面電荷が反転し、カソード型泳動電着が可能となった。図 3 a, b に pH の異なる分散媒に粒径 260 nm のシリカ粒子、CB ならびに PDDA を添加したゾルを用い、7V でカソード電着して得られたコーティング膜の表面の電子顕微鏡写真を示す。塩基性の分散媒を用いた場合はコロイドアモルファス集積体を形成し、一方、中性の分散媒を用いた場合はコロイド結晶を形成していることが分かった。これらの試料について入射角を変えて測定した透過スペクトルの極小ピーク位置の入射角による変化を図 3 c に示す。塩基性分散媒を用いたものは角度によるピーク位

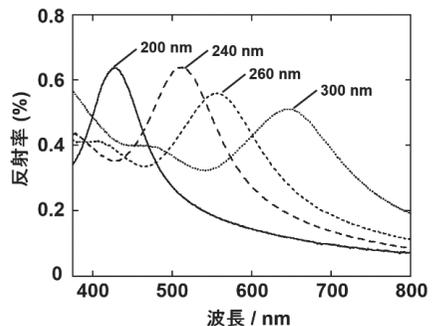


図 2 様々な粒径 (200 ~ 300 nm) のシリカ粒子を用いた泳動電着により作製したコーティング膜の反射スペクトル

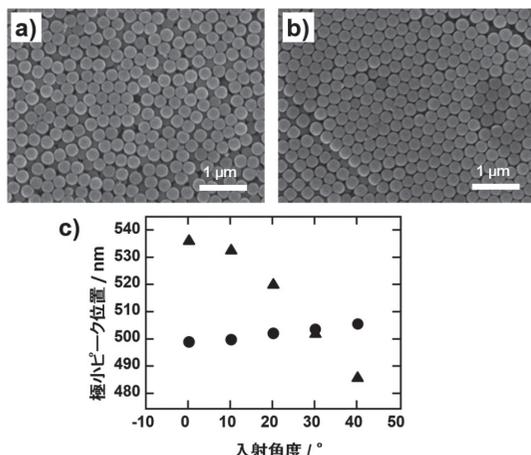


図3 a, b) 粒径 260 nm のシリカ粒子を用いた泳動電着 (a: 塩基性条件, b: 中性条件) により作製したコーティング膜の電子顕微鏡写真, c) 塩基性条件 (●) および中性条件 (▲) で電着して作製した膜の透過スペクトルにおける極小ピーク位置の角度依存性

置はほとんどシフトしないのに対し、中性分散媒を用いたものは入射角が変化するとピーク位置、すなわち視認される色が大きく変わることが分かった。このことより、PDDA を用いたカソード電着において、分散媒の pH を調整することで粒子の集積構造を制御することができ、角度依存性のある構造色コーティング膜と角度依存性の小さい構造色コーティング膜を作り分けることが可能であることが分かった。

4. おわりに

本稿においては、自然界における構造色の例と、その構造をヒントに人工的に構造色を再現するアプローチを最近の筆者らの研究例を交えて紹介した。微粒子集積型の構造色は用いる粒子のサイズを変えることで、容易に様々な色を生み出すことができる。それらの粒子はゾルゲル法などを活用することで精緻に合成することもメリットである。また、筆者らが開発した手法では、粒子の集積状態を泳動電着の条件によって制御可能であり、それによって構造色の角度依存性をも制御できるため、新規の色材としての魅力のあるものである。しかし、これ

らのコーティング膜は粒子が堆積しているのみであるため、極めて脆く、また水に濡れるなどして粒子間の空隙に液体などが入ると屈折率差が変化して、色調が変化してしまうなど、欠点もいくつか存在する。今後、耐摩擦性の向上などによってこれらの課題を解決し、実用性のある塗装材料とするための検討をさらに進めていく。

謝辞

本稿で紹介した研究は、名古屋大学大学院工学研究科 竹岡 敬和 准教授と共同で実施したものである。また、この研究の一部は、日本学術振興会 科学研究費助成事業 挑戦的萌芽研究 (JP16K14388) の助成により実施された。この場を借りて謝意を表する。

参考文献

- 1) J. M. Tomczak, L. V. Pourovskii, L. Vaugier, A. Georges, and S. Biermann, Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A., 110, 904 (2013).
- 2) 木下 修一, 生物ナノフォトニクス —構造色入門—, 朝倉書店 (2010).
- 3) M. E. McNamara, D. E. G. Briggs, P. J. Orr, H. Noh, and H. Cao, Proc. R. Soc. B, 279, 1114 (2012).
- 4) 田畑 洋, 吉村 三枝, 清水 進, 繊維学会誌, 57, 2487 (2001).
- 5) R. O. Prum, R. H. Torres, S. Williamson, and J. Dyck, Nature 396, 28 (1998).
- 6) Y. Takeoka, S. Yoshioka, A. Takano, S. Arai, N. Khanin, H. Nishihara, M. Teshima, Y. Ohtsuka, and T. Seki, Angew. Chem. Int. Ed., 52, 7261 (2013).
- 7) K. Katagiri, Y. Tanaka, K. Uemura, K. Inumaru, T. Seki, and Y. Takeoka, NPG Asia Mater., 9, e355 (2017).
- 8) K. Katagiri, K. Uemura, R. Uesugi, K. Inumaru, T. Seki, and Y. Takeoka, RSC Adv., 8, 10776 (2018).
- 9) H. Nishimori, M. Tatsumisago, and T. Minami, J. Ceram. Soc. Jpn., 103, 78 (1995).
- 10) K. Hasegawa, M. Tatsumisago, and T. Minami, J. Ceram. Soc. Jpn., 105, 569 (1997).