

平成 21 年 4 月 1 日現在

研究種目：若手研究（スタートアップ）

研究期間：2007～2008

課題番号：19850025

研究課題名（和文） 自発吸着法に基づく可視光応答型高機能界面の創製

研究課題名（英文） Photo-Responsive Smart Surface Coatings Based on Spontaneous Adsorption

研究代表者

酒井 健一（SAKAI KENICHI）

東京理科大学・理工学部・助教

研究者番号：20453813

研究成果の概要：外部からの刺激（可視光）に応答する表面コーティング材料の創製を目標に、可視光応答性界面活性剤の固／液界面に対する自発吸着特性、および固／液界面に形成された分子吸着層の可視光応答挙動を解析した。スピロピラン環を有する陽イオン性界面活性剤がシリカ／水溶液界面に自発形成した分子吸着層は、可視光の照射に応じてその界面物性を可逆的に変化させることが判明した。すなわち、光応答性界面活性剤の自発的な吸着現象を利用することで、たとえ水媒体中でも、可視光に応答する機能性界面を調製できることを見出した。

交付額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2007年度	1,180,000	0	1,180,000
2008年度	410,000	123,000	533,000
年度			
年度			
年度			
総計	1,590,000	123,000	1,713,000

研究分野：コロイド・界面化学

科研費の分科・細目：複合化学・機能物質化学

キーワード：界面化学・界面活性剤・光物性・原子間力顕微鏡・吸着・スピロピラン・シリカ

## 1. 研究開始当初の背景

(1) pH・温度・塩強度・光照射など、外部からの刺激により物性が変化する両親媒性物質に注目が集まっている。研究代表者らはこれまでに、スピロピラン環を有する陽イオン性界面活性剤を合成し、その希薄水溶液物性を評価してきた。ここで得られたスピロピラン系の界面活性剤は、可視光の照射前後で分子内のイオン性が著しく変化し、結果として、その界面物性（水系表面張力）も劇的かつ可逆的な変化を遂げることが明らかとされた。

(2) 上記のような刺激応答性化合物を用いて固／液界面に分子吸着層を形成させれば、その吸着層もまた、可視光応答性を示すことが期待される。

(3) 外部からの刺激に応答する両親媒性物質に関する研究は数多くなされているが、その着目点は物質の創製自体、ないし、その（溶液）物性を評価することにあつた。複合材料の創製あるいは固体表面のコーティングを

外部刺激応答性物質により行っていく場合、その自発的な吸着特性の解明は課題として残されてきた。

(4) 固／液界面に自発形成された分子吸着層の外部刺激応答性、さらにはその可逆性を系統的に検討した研究例は、本課題を開始した当初において、極めて限られていた。

## 2. 研究の目的

外部からの刺激（可視光）に応答する表面コーティング材料の創製をめざし、本研究課題では以下の目的を設定した。

(1) スピロピラン環を有する陽イオン性界面活性剤の固体（シリカ）／水溶液界面に対する自発吸着特性の解明

(2) 形成された分子吸着層に関する可視光応答挙動の評価

## 3. 研究の方法

(1) 固／液界面への界面活性剤の吸着を議論する上で、その添加濃度と吸着量の関係を定量化することは必要不可欠である。そのために本研究では、シリカ微粒子に対するスピロピラン系界面活性剤（図1）の吸着等温線を測定した。これと同時に、シリカ懸濁液の分散安定性を評価し、得られた知見を総合的に評価することで吸着モデルの提唱を試みた。

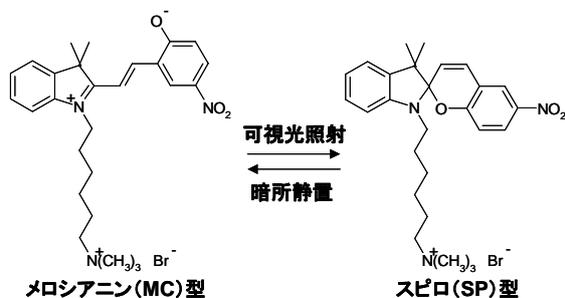


図1 スピロピラン系界面活性剤の水溶液中における光異性化

(2) 平滑なシリカ基板上に形成された分子吸着層の水溶液中「その場」モルフォロジー測定は、原子間力顕微鏡（AFM）のソフトコンタクト法で行った。AFMのプローブ（カンチレバー）先端と吸着層との間には通常、微小な斥力が作用するが、吸着層に与えるダメージを最小限に抑える目的で、本測定手法ではカンチレバーが検出できる最小限の斥力で吸着層上を走査し、吸着層の画像化を実現している。

(3) シリカ／水溶液界面に形成されたスピロピラン系界面活性剤の光異性化状態（可視光応答性）については、反射可視吸収スペクトルの変化から評価した。

(4) 光異性化状態の変化に応じた分子吸着層の構造変化については、シリカ懸濁液の分散安定性試験、分子吸着層のモルフォロジー測定、ならびにシリカ表面の微視的疎水性評価（AFM フォースカーブ測定）により検討した。

## 4. 研究成果

### (1) 研究の主な成果

① シリカ微粒子に対する吸着等温線を、二つの光異性体についてそれぞれ測定した（図2）。その結果、可視光照射下で生じるスピロ（SP）型の飽和吸着量は、暗所下で安定に存在するメロシアニン（MC）型のそれよりも有意に多く、また吸着自体もSP型の方がMC型よりも低濃度側から促進されることが明らかとなった。

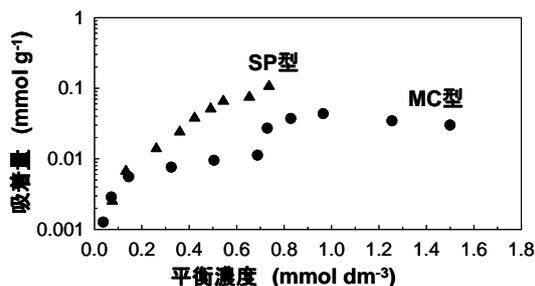


図2 スピロピラン系界面活性剤のシリカ微粒子に対する吸着等温線

② MC型はスピロピラン環が電荷分離しており、SP型よりもイオン性が高い、換言すると、MC型はSP型よりも分子としての疎水性は低い状態にある。すなわち、スピロピラン環を有する陽イオン性界面活性剤がシリカ表面に吸着していく際、両者間の静電的な相互作用に加えて、吸着分子間の疎水的な引力相互作用が重要な推進力となっている可能性を明らかにすることができた。

③ シリカ微粒子懸濁液（水系）の分散安定性もまた、二つの光異性化状態に応じて変化した。すなわち、ほぼ同等な吸着量があったとしても、疎水性の高いSP型で吸着したときの方がMC型のときよりも、シリカ微粒子懸濁液の分散安定性はわずかながら低下する傾向が認められた。

④ シリカ微粒子の水系懸濁液に当該界面

活性剤が吸着した状態で可視光の照射と暗所静置を行ったところ、懸濁液の色が可逆的に変化すると同時に、その分散安定性もまた、可逆的に変化した（図3）。

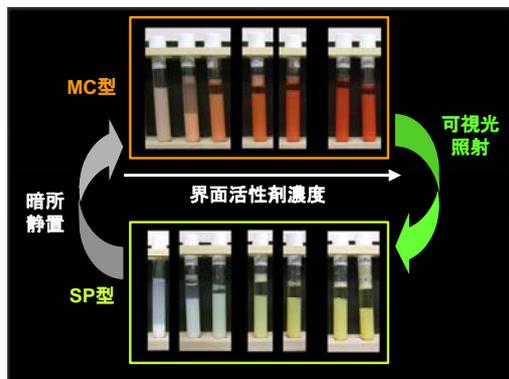


図3 水系シリカ微粒子懸濁液の分散安定性

⑤ シリカ微粒子上に自発形成された当該界面活性剤の分子吸着層について、減圧下で乾燥後、その光異性化状態（可視光応答性）を反射可視吸収スペクトルにより評価した。たとえば乾燥された状態でも、MC型の吸着層が暗所下で安定に存在しており、水溶液中と同様、逆フォトクロミズムが起きていることを確認した（図4）。シリカ表面のシラノール基によって、MC型の安定化が図られているものと考えられる。

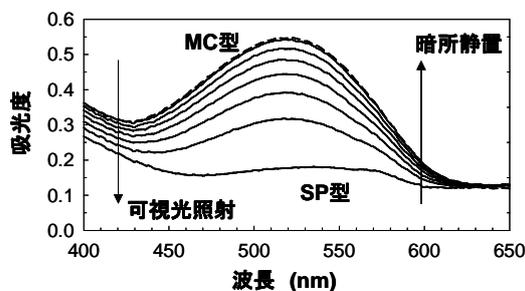


図4 スピロピラン系界面活性剤を吸着させた後、乾燥させたシリカ微粒子の反射可視吸収スペクトル

⑥ AFMのソフトコンタクト法により、平滑なシリカ基板の上に自発形成された分子吸着層の直接観察を行った。比較的低濃度で界面活性剤が吸着された場合、可視光の照射と暗所静置を繰り返すことで、そのモルフォロジー（凹凸の度合い）が可逆的に変化することを見出した（図5）。

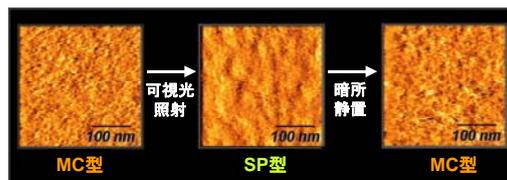


図5 スピロピラン系界面活性剤がシリカ基板上に形成した吸着層のAFM画像

⑦ AFMのフォースカーブ測定により、シリカ表面の微視的疎水性を評価した。比較的低濃度で界面活性剤が吸着された場合、その光異性化状態に関わらず共に引力が検出されたが、両状態を比較すると、SP型で吸着層を形成しているときのほうが引力は大きくなった。また、可視光の照射と暗所静置を繰り返すことで、検出される引力の大きさは可逆的に変化した（図6）。本結果は、③で述べた実験事実を支持するものである。

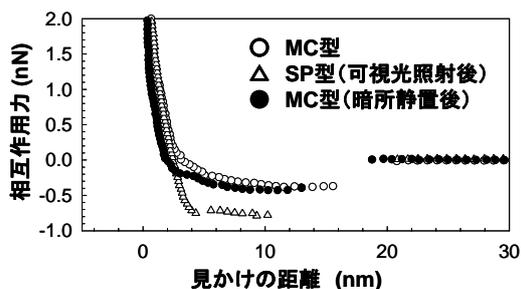


図6 AFMによるフォースカーブの測定結果

⑧ 以上、④から⑦までの研究成果を総括すると、スピロピラン系界面活性剤がシリカの表面に分子吸着層を自発形成することで、可視光に応答する機能性界面をたとえ水媒体中でも調製できることを見出した。シリカ微粒子懸濁液の分散安定性、分子吸着層のモルフォロジーならびにフォースカーブの測定結果を見る限り、形成された分子吸着層は可視光の照射と暗所静置を繰り返すことで、その界面化学的性質は可逆的に変化することが示された。

(2) 研究成果の位置づけとインパクト

① 本研究課題では、刺激（可視光）に応答する界面活性剤の自発的な吸着現象を利用して機能性界面を調製している。すなわち、特殊なコーティング技術を用いることなく、しかも水系で機能性薄膜を調製できた点に特徴がある。

② 本研究は可視光応答性界面活性剤の吸着特性をナノ次元・マイクロ次元の双方から系統的に検討した数少ない例であり、外部からの刺激に応答する両親媒性物質の界面吸着特性を体系化する上で、基礎的かつ重要な知見を提供できたものと考えられる。

③ 固／液界面に自発形成された分子吸着層の外部刺激応答性、さらにはその可逆性までも詳細に検討した報告例は極めて少ない。とりわけ、自発的に形成された分子吸着層の可視光応答性を、水溶液中で「その場」評価した検討例は、研究代表者の知る限り、現在までのところ一切報告されていない。すなわち、本研究課題から得られた成果は、世界に先駆けた知見としてアピールできるものと自負している。

### (3) 今後の展望

① 可視光に応答する物質は、その応答に際し、如何なる化学物質をも新たに添加する必要はなく、また、反応スケールを小型化できるなど、環境的・工業的に優れた材料として捉えることもできる。本研究課題で得られた成果は今後、水中に分散した微粒子の効率的な回収システム、あるいは固体微粒子を用いた有用材料（薬剤・香粧剤など）の捕捉・放出システムの構築といった分野の発展に際し、その一助となることが期待される。

② 固／液界面に自発形成された分子吸着層を機能的な反応場として利用する場合、その脱着性がしばしば問題点として指摘される。この問題を克服する一つの手段が、両親媒性物質の高分子量化である。今後、可視光に応答する両親媒性高分子材料を設計し、その自発的な吸着特性と、形成された吸着膜の可視光応答性を評価していく予定である。

### 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[学会発表] (計2件)

- ① 今泉佑貴、酒井健一、酒井秀樹、阿部正彦、スピロピラン修飾界面活性剤が固体表面上に形成する吸着膜の可逆的な光応答挙動、2008年度材料技術研究協会討論会、2008年12月6日、東京理科大学
- ② 今泉佑貴、酒井健一、酒井秀樹、阿部正彦、光応答性を有する界面活性剤の固／液界面における吸着特性、2008年度色材協会研究発表会、2008年9月1

1日、名古屋工業研究所

### 6. 研究組織

#### (1) 研究代表者

酒井 健一 (SAKAI KENICHI)

東京理科大学・理工学部・助教

研究者番号：20453813

#### (2) 研究分担者

該当者なし

#### (3) 連携研究者

該当者なし