

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成24年 6月 5日現在

機関番号：13901

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2009～2011

課題番号：21656172

研究課題名（和文）

構造物の破断を予測する構造色塗料の開発

研究課題名（英文）

Development of structural color media for the prediction of fracture

研究代表者

齋藤 徹 (SAITOH TOHRU)

名古屋大学・工学研究科・准教授

研究者番号：40186945

研究成果の概要（和文）：構造物の破断を予測するために、伸縮によって色調が変化する構造色塗料の調製を試みた。多点架橋型の水和ゲル中にシリカまたはアルミナコロイドを分散させ、構造色を発現させた。ゲルの引き延ばしにより、色調は赤方にシフトし、変形により構造色に変化するゲル層を作成することができた。しかし、見える色の角度による依存性が大きく、変形による色調の変化と観察角度による色調変化を区別することは困難であった。

研究成果の概要（英文）：Novel paints exhibiting structural color responsible by the stretching were prepared for the prediction of material fracture. Structural colors were appeared in hydrogels including dispersive silica or alumina colloids. The structural color shifted to longer wavelength by stretching the hydrogels. However, the structural color was significantly dependent on the angle of the observation. Therefore, it was difficult to distinguish the effect of stretching of materials or the location of observation on the structural color.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2009年度	1,000,000	0	1,000,000
2010年度	1,200,000	0	1,200,000
2011年度	800,000	240,000	1,040,000
総計	3,000,000	240,000	3,240,000

研究分野：分析化学、高分子化学、環境化学

科研費の分科・細目：材料工学、センサー材料・光機能材料

キーワード：構造色、塗料、水和ゲル、コロイド、架橋剤、伸縮性、破断予測、蛍光消光

1. 研究開始当初の背景

構造色は光吸収による通常の色とは異なり、物質表面の規則的な構造に起因する光の干渉によって生じる。最近では酸化膜の膜厚を制御して構造色を産み出したフライパンが話題となった。また、温度変化や化学物質に応じて構造色に変化するゲルに関する研究が国内外で報告されている。物理的または化学的刺激によりゲルが膨潤・収縮し、構造色の元とな

っているゲル中の微細構造の間隔が変化するという仕組みである。

応募者は高分子やコロイド溶液の調製時に構造色が観測されること、高分子やコロイド粒子の濃度や攪拌による変形によってその色調が変化するをしばしば体験している。干渉色の波長の違いがわずかであっても観察される色の変化は大きいことから、変形に追従する構造色塗料ができれば、材料の変形やクラック

の検知が可能になると考えられる。

数 cm の試験片の場合とは異なり、構造物の検査では何十～何百 m のうちの一箇所が問題となる。超音波探傷器によるクラックの検査は半導体工業では盛んに使われ、構造物の検査にも有効であるが、広範囲を検査するには大変な手間と時間を要するうえ、高度な技術と熟練も必要である。ざっと見渡したときに、色の変化によってクラックを早期発見できれば非常に便利である。クラック発生から破断に至るまでのプロセスについては十分に解明されているとはいえず、さまざまなモデルが提唱されている。変型や歪を光の干渉を利用して視覚的に捉える技術もあるが、装置が大掛りであり、また、クラックのようなマイクロな現象には使えない。材料の変型や歪とともにクラックの発生や進行を手軽に見ることができれば、破壊のメカニズム研究に貢献し、将来の悲惨な事故の防止に役立つ。

2. 研究の目的

塗装面に発生した微小なクラックを色調の変化から検出し、構造物の破壊を予見することのできる塗料の可能性を明らかにする。

(1) 塗装工程にかかわらず一定の微細構造が形成され、広範囲で均一な構造色を持つ構造色発現の有力な手段である微粒子・界面活性剤複合体の分散制御や自己組織化を利用し、基材ポリマーの中で微粒子複合体を一定の間隔で分散・配列させる。

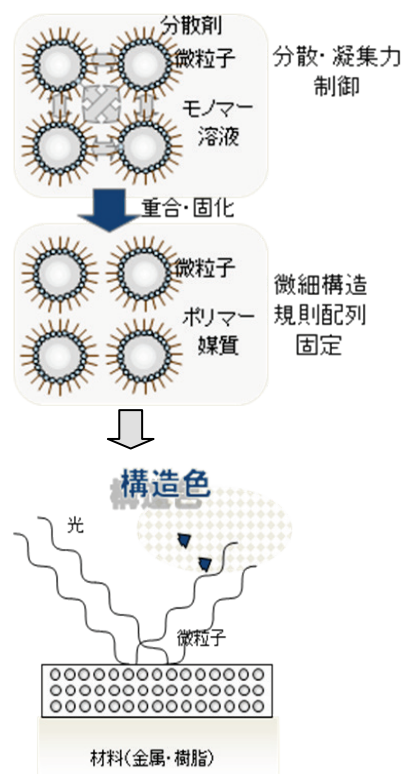
(2) 材料表面に密着し、材料の変形にほどよく追随する微弾性を持つ。材料表面に密着し、割れることなく材料の変形に追随する微弾性を持たせ、構造色が変化するようにする。

3. 研究の方法

(1) 凝集制御・自己組織化による構造色発現

透明～半透明媒質中に数百 nm の規則構造を形成させ、干渉色を発現させる。アルキルアクリルアミド中に少量のジメチルアミノ基またはカルボン酸を有するモノマーを混合し、さらに無機微粒子（シリカ、アルミナ、モンモリロナイト）を混合し、重合開始剤を加えてゲル化させる。界面活性剤の添加により、微粒子の分散性、高分子

との密着性を調節し、構造色の色調とゲル層の弾性の制御を試みる。



(2) 構造色塗料の密着性及び弾性制御

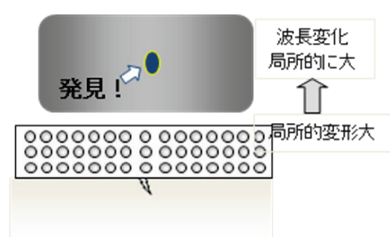
構造色の発現と固化時における保存を満足しながら、実際の塗料として用いるために重要な材料表面への親和性と材料の変形に応じて伸縮する微弾性を兼ね備えた被覆膜を作製する。材料表面に欠陥なく密着させるための親和性を得るために、既存の塗料や接着剤を参考にした組成や官能基の導入を試みる。

一方、適度の弾性を付与させるために、重合度や架橋度を調節する。モノマー濃度や荷電モノマー混合比、無機微粒子濃度、さらには重合反応条件の検討により、材料の変形に対する追随性を調節する。具体的な目標として、たとえば、もともとは微細構造の間隔が狭く青色を呈するのに対し、延伸によって構造間隔が広がることによって緑～黄色に変化し、さらにクラックが発生すると局所的に微細構造間隔が大きく広がりその箇所に赤色のシミが観察されるようにする。

(3) 変形検出の試み

基板に構造色ゲルを密着させ、曲げや引き延ばしによる変色を観察する。色変化の定量的評価のために、積分球ユニットを装

着した吸光分光光度計を用いて、反射スペクトルを測定する。また、モニターによる観察結果を集計して、構造色変化検知の確率を求める。



(4) 蛍光及び蛍光消光の利用

構造色変化のみでは検知が困難である場合のために、紫外線を照射して発生する蛍光や消光現象を用いる方法を試みる。シリカまたはアルミナをそれぞれ反対電荷の界面活性剤で分散させ、そこに蛍光色素を添加する。蛍光色素は粒子上に吸着した界面活性剤層に取り込まれるため、発蛍光微粒子が調製されることになる。それを基板に均一に捕集することで界面活性剤により適度に分散した発蛍光微粒子の層を形成させる。より強く観察しやすい蛍光を発する色素分子ならびに界面活性剤を探索する。微粒子積層綿を変形または亀裂を生じさせたときに蛍光面中に生じる異変を観察する。

4. 研究成果

(1) 無機微粒子含有伸縮性ゲル層の調製

実験方法に基づき、シリカ微粒子の粒径、密度、高分子（ポリイソプロピルアクリルアミド）中のカチオン性モノマーの種類と比率の最適化を検討したところ、構造色を有するゲルが調製された。構造色の色調はシリカコロイドの密度すなわち調製時の添加量を低下させるほど赤色に変移し、かつ吸収強度が低下した。構造色の基となる屈折率の異なるコロイド-媒質境界面の間隔が広がったためと考えられる。

このゲルの弾性を利用して伸縮を行ったところ、それぞれ青方と赤方への色調の変化が観察され、変形によって段階的に色調変化が起こるようにも思えた。しかし、望みの色調と変形に応じた色調変化を得ることは困難であり、肉眼での観察は可能であったものの積分球を用いた吸光度測定によっては明確なスペクトルを得ることはできず、客観的評価のできる成果は得られていない。その場での重合反応が環境の影響を大きく受けたためと考えられる。

そこで、あらかじめ合成した高分子と微粒

子を溶液中で混合することを試みた。高分子と微粒子が希薄な場合は凝集と相分離が起こり、ゲル化には至らなかった。一方、十分に濃い高分子と微粒子を混合すると混合面で析出・凝集し、均一なゲルの調製とはならなかった。

最もよく構造色が発現されたときにゲルを伸縮させて色調の変化を観察したところ、全体的な色調の変化はわかっても局所的な色調の変化を検知することは極めて困難であった。構造色が通常の色と異なる点は、観察角度によって色が異なって見える特徴があり、それこそが構造色の鮮やかさの要因となっている。このため、局所領域の観察においては、変形による色調変化と角度によって見える色の違いとを判別することはできなかった。実際に、20人のモニターによる観察を行ったところ、基板に2~3mmの隙間をつくることによりゲル層を局所的に伸ばした箇所を間違いなく指摘できる人はいなかった。したがって、構造色塗料による破断の予知は、本研究計画のアプローチでは実現困難と思われた。

(2) 蛍光色素・界面活性剤被覆シリカ及びアルミナ微粒子層の調製と特性評価

構造色による変形評価には色調変化の判別が困難であったため、蛍光観察による可能性を検討した。強い蛍光を発する蛍光分子としては、量子収率の高いピレンやペリレン及びその誘導体が最も適していた。ピレンはシリカ粒子による散乱の影響を大きくうけたほか、カバー皮膜による光吸収の程度が大きかったのに対し、ペリレンは明瞭な蛍光を発し、かつ市販のブラックライトの波長付近（365nm）の励起により、青色の蛍光が観測された。

ペリレンを担持させる担体として、カチオン界面活性剤被覆シリカ及びアニオン界面活性剤被覆アルミナを検討した。シリカは中性付近で負に帯電しており、カチオン界面活性剤を吸着した。一方、アルミナは正に帯電するため、アニオン界面活性剤が表面に吸着する。界面活性剤による被覆により、微粒子の分散性が制御されるとともに、ペリレンを保持するための疎水環境が形成された。

ここでは、実験の効率化のために、粒径の大きな（40~50 μm ）微粒子と界面活性剤とペリレンを水溶液中で混合し、テフロンメンブレンフィルター（孔径0.45 μm ）に通し、フィルター上に微粒子層を形成させた。フィルターはあらかじめホルダーに装着し、水溶液を通した後にホルダーから注意深く外し、

フィルターごとと基板に密着させるとともに蒸発防止用のカバーで覆った。微粒子層の丈夫さを増すためのバインダーは添加しなかった。

アニオン界面活性剤としてドデシル硫酸ナトリウム(SDS)によりアルミナを被覆した場合と、カチオン界面活性剤として塩化セチルトリメチルアンモニウムによりシリカを被覆したところ、どちらもよくペリレンを捕捉した。両者を比べると前者を用いたほうが高い蛍光強度が得られた。微粒子層を載せているフィルターを横に引っ張るとシリカやアルミナは基板の変形についていけず、クラックが発生した。紫外線ランプをあてると蛍光を発しない箇所が観察された。

塗装面の蛍光スペクトルを次ページに示す。(B)は励起波長を340 nm一定として得られた発光スペクトルであり、散乱光の影響が大きい。これに対して、(A)は励起光と発光の波長差 $\Delta\lambda$ を30 nmと一定にして得られた同期蛍光スペクトルである。機器によるスペクトル測定と解析が必要になるが、同期蛍光スペクトルのみ抜き出すことにより、表面のうち蛍光が観察される箇所と蛍光を発しない箇所を区別することができた。

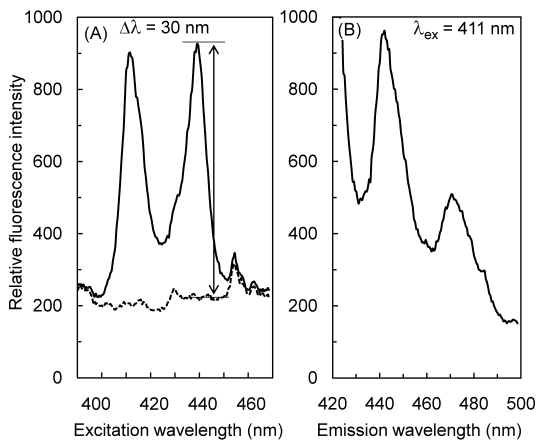


図 ドデシル硫酸ナトリウム(SDS)被覆アルミナ層におけるペリレンの同期蛍光スペクトル(A)及び発光スペクトル(B)。

しかし、適度な強度があり、かつ基板の破壊の前兆を捉えるためには、バインダーや支持体のさらなる検討により、振動や風雨に強く、変形には鋭敏な塗装面を作ることが必要と思われる。

(3) 界面活性剤被覆微粒子上の蛍光に影響を及ぼす因子

(2) において、界面活性剤の種類によって

ペリレンの蛍光に差が見られたことから、界面活性剤の違いによるペリレンの蛍光強度を調べた。その結果、日用品やのど飴の殺菌剤として広く利用されている塩化セチルピリジニウム(CPC)を用いるとペリレンの蛍光がまったく発現しなくなることがわかった。

そこで、最も強いペリレンの蛍光が観測されたドデシル硫酸ナトリウム(SDS)被覆アルミナへ塩化セチルピリジニウムを添加したところ、 μM という極めて微量でもペリレンの蛍光の減少が観察された。

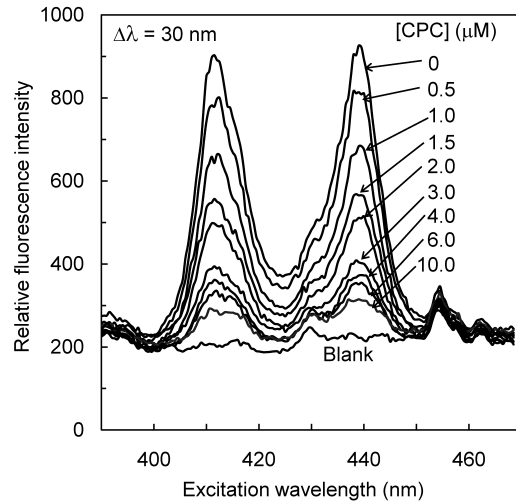


図 SDS被覆アルミナ層におけるペリレンの蛍光強度に及ぼすCPCの添加効果

これに対して、アニオン界面活性剤(オレイン酸ナトリウム、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム)、非イオン界面活性剤(トリトンX-100、Brij-35)によっては蛍光の減少はまったくみられなかった。カチオン界面活性剤(塩化ヘキサデシルトリメチルアンモニウム、塩化ベンザルコニウム、塩化ベンゼトニウム)による蛍光の減少もCPCの1/100以下であり、ペリレンの蛍光の減少がCPCに特異的であることがわかった。CPCが消光物質としてアルミナ表面のSDS吸着層に濃縮され、そこに保持されていたペリレンとの衝突確率が増大したためと考えられる。

(4) 結論

伸縮性の構造色ゲルが調製されたが、色調変化を局所的な変形による色調変化と観察角度による色調変化を区別することはできず、構造色を用いる破断の予知という考えは現時点では達成困難であった。

微粒子への界面活性剤の被覆により、分散性の制御と表面の疎水化ができた。疎水化表面に蛍光分子を保持した蛍光粒子は変形に

追従できず、クラック発生前に隙間ができ、
バインダーや支持体の検討が必要である。

界面活性剤の選択は蛍光発現に重要であり、
アルキルピリジニウム塩を用いるとペリ
レンの蛍光は減少することから表面被覆界
面活性としては不適であり、分散剤の選択が
重要であった。

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)

[雑誌論文] (計 1 件)

- ① 的矢大輝, 齋藤 徹, 平出正孝, ドデシ
ル硫酸ナトリウム-アルミナアドミセル
における蛍光消光現象を用いる塩化セ
チルピリジニウムの定量分析化学, 2012,
61(8), 査読有, 印刷中.

6. 研究組織

(1) 研究代表者

齋藤 徹 (SAITOH TOHRU)
名古屋大学・工学研究科・准教授
研究者番号：40186945

(2) 研究分担者なし

(3) 連携研究者なし