

界面活性剤修飾ナノダイヤモンドの集積・積層化による構造色発現と、抗菌性チキソトロピー塗膜の開発

埼玉大学大学院理工学研究科

藤森 厚裕

The surfaces of nanodiamond particles are modified using natural castor oil-derived 12-hydroxystearic (12-OHSt) acid, which has thixotropic solvent properties. 12-Hydroxystearyl chain-modified nanodiamonds (12 OHSt-ND) are spread from a dispersion medium onto ultrapure water to afford Langmuir monolayers (a single-particle layer) of 12 OHSt-ND exhibited a two-dimensional phase transition from an expanded phase to a condensed phase. The surface morphology of the single-particle layer shows a dispersed form of aggregated particles, while the layered regularity of the multilayers shows high periodicity. The surface hydrophobicity of the single-particle layer of 12 OHSt-ND is more pronounced than that of the single-particle layer of stearic acid-modified nanodiamonds. The origin of the surface hydrophobicity of the single-particle layer of 12 OHSt-ND is predicted to be the vertical conformation of the modified chains achieved via hydrogen bonding between the modified chains. In addition, the stepwise multilayers of 12 OHSt-ND exhibit various structural colors depending on the number of layers.

Further, gel coating films comprising nanodiamonds organo-modified with 12-OHSt and stearic acids were prepared and characterized. Because molecules with 12-OHSt groups can convert solvents into thixotropic gels, Gemini-type diamide derivatives with two 12-OHSt chains were also introduced as thixotropic additives into the gel coating films. Although the 12 OHSt-NDs did not lead to solvent gelation on their own, they displayed an affinity for the thixotropic additive molecules. The 12 OHSt-NDs were localized near the surface of the nanofibers formed by the Gemini-type diamide derivative in the solvent, and the thixotropic properties of the supramolecular gel were confirmed. Nanoparticle aggregation and nanofiber crystallinity were found to be suppressed by the effect of 12-OHSt modification in the gel coating films, making them suitable for cosmetic coating applications.

1. 緒言

無機ナノ粒子の最外層表面を有機分子鎖によって修飾する技術は、ポリマーナノコンポジット調製時に於ける樹脂への濡れ性の向上や、有機溶媒中への均一分散化の達成を実現することが知られる¹⁾。加えて、得られた有機修飾無機ナノ粒子を気/水界面に展開することで、Langmuir単粒子膜を得ることも可能となる²⁾。一方、ここ20数年に於ける化粧品開発の進歩には、無機ナノ粒子の活用が重要な役割を担ってきたが、その凝集粒子径の精密な制御は普遍的な課題であり、例えば紫外線散乱能と無機顔料としての構造色発現を同時に達成できる素材の例は、ほぼ知られていない。そこで本研究では、粒子径5nmのナノダイヤモンド³⁾とFe₃O₄⁴⁾、更には粒子径15nmのTiO₂をターゲットとし、2種類の長鎖脂肪酸を表面修飾剤として、単粒子膜の多層化による構造色発現と、その多色化、および安定性を、主に粒子配列と形態形成の観点から検討した。

また、チキソトロピー性添加剤分子は、種々の分子間相互作用の協奏による超分子的な形態形成により、溶媒分子

Diamide-based thixotropic additive
Abbrev. 2C₁₈(OH)-dA

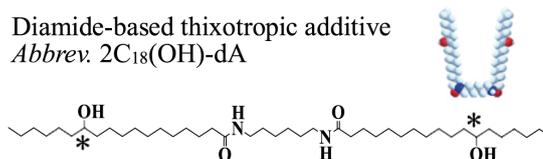


Fig. 1 Chemical structure and 3D model of 2C₁₈(OH)-dA.

を抱き込んでゲル化するスポンジ状の組織体を形成することでその機能発現に至る⁵⁾。こうしたチキソトロピー性溶剤ゲルの利点は塗膜化可能な特性であり、塗布後に速やかにゲル状固化して、液だれを回避できる優位性がある。このようなチキソトロピー性ゲル塗膜に対する更なる機能付与の手段として、最外層表面に有機修飾を施した親油化無機ナノ粒子⁶⁾の添加が挙げられる。塗膜中に導入されたナノ粒子の凝集粒子径制御により、塗料や化粧品製剤に紫外線散乱能や構造色発色能の付与が期待できる。本研究では二鎖型ジアミド系チキソトロピー性添加剤 (Fig. 1) によって得られるゲル塗膜中に、表面を長鎖脂肪酸群で修飾した、高屈折性無機ナノ粒子 (粒子径5および15nm) を導入^{7, 8)}して、その凝集サイズや分光学的特性、更には秩序性に関する検討を行った。

2. 方法

2.1. 構造色グラデーション積層膜の調製と評価

ナノダイヤモンド (以下, ND, ダイセル(株)提供), Fe₃O₄, TiO₂の最外層表面に、油/水界面修飾法¹⁻⁴⁾を用



Development of structural color by integration and layering of surfactant-modified nanodiamonds and antibacterial thixotropic coatings

Atsuhiko Fujimori

Graduate School of Science and Engineering, Saitama University

いて、ステアリン酸、および12-ヒドロキシステアリン酸による化学修飾を行った。表面修飾の達成は赤外 (IR) 分光による振動バンドの解析、並びに熱重量測定 (TG) による修飾鎖の昇温脱離挙動から確認し、更に修飾率の見積もりを行った。有機修飾無機ナノ粒子群は、それぞれ超純水上に単粒子膜展開を行い、表面圧-面積 ($\pi-A$) 等温曲線の測定を行った (15°C)。また、目的に応じ、LB水槽上で二次的な圧縮-緩和を繰り返す操作を施し、面内の粒子充填の緻密化を試みた。各単粒子膜の固体基板上への転写は、Langmuir-Blodgett (LB) 法により行った。単粒子の表面形態は、原子間力顕微鏡 (AFM) によって観察した。LB多層膜の層状秩序に関する評価は、out-of-plane X線回折 (XRD) により行い、Scherrerの式による微結晶サイズの見積もりやパラクリスタル解析による歪み値 g の算出を行った。また、構造色フィルム調製時には、Fig. 2(a)のように段階的に層数を変えた階段状多層膜から色調変化を評価し、更に50°C、50時間のアニーリング前後に於ける発色変化をモニターした。

2.2. ゲル塗膜の調製と評価

用いた無機ナノ粒子は、2.1. 同様に粒子径5nmの爆轟法ND、並びに粒子径15nmのTiO₂である。これらそれぞれの最外層表面に、Fig. 3(a)に示す表面修飾方法^{6,7)}を用いて、R-12-ヒドロキシステアリン酸、およびステアリン酸それぞれによる化学修飾を行った。チキソトロピー性添加剤分子として、R-12-ヒドロキシステアリン酸二分子をヘキサメチレンジアミンで脱水縮合して得た二鎖型ジアミド誘導体(2C₁₈(OH)-dA)を用いた。R-12-ヒドロキシステアリン鎖の存在が、当該分子の螺旋状ナノ繊維の成長を誘起し、これがentanglementした組織体の溶媒分子の抱込みによって、ゲル化が生じると考えられている^{7,8)}。ゲル塗膜は、トルエン:エタノール=9:1(v/v)混合溶媒中に、各有機化無機ナノ粒子(ステアリン酸修飾ND系のみ0.05wt%, 他は0.01wt%)と2C₁₈(OH)-dA(1.0wt%)を導入し、スパーテルで基板上に塗布することで得た(Fig. 3(b))。塗膜の表面形態観察は偏光顕微鏡(POM)、並びにAFMにより行った。塗膜の分光学的評価は、赤外(IR)分光、およびラマンスペクトルによって行った。塗膜中のナノ粒子凝集秩序は、out-of-plane XRDにより行った。

3. 結果と考察

3.1. 有機化ナノ粒子層積層による構造色発現

Figures 2(b) および (c) に、結果として得られた12-ヒドロキシステアリン酸、およびステアリン酸による表面修飾NDの階段状積層膜に於ける構造色発現の様子をそれぞれ示す。同じ粒子径のFe₃O₄と比較しても、NDの系はより明瞭な構造色の発現に至った。2種の修飾鎖の差異に

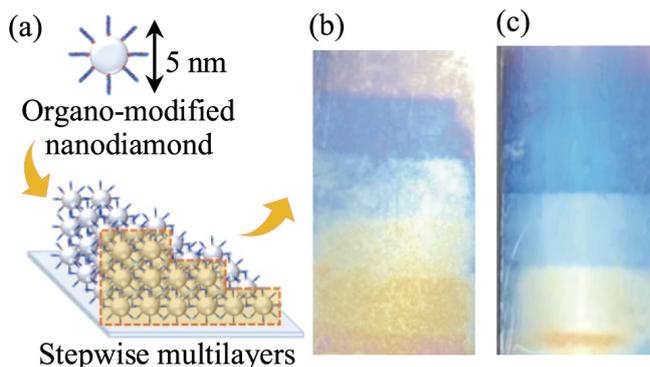


Fig. 2 (a) Schematic illustration of experimental strategy of this study. Photograph of stepwise multilayers of (b) 12-hydroxystearate modified and (c) stearate-modified NDs.

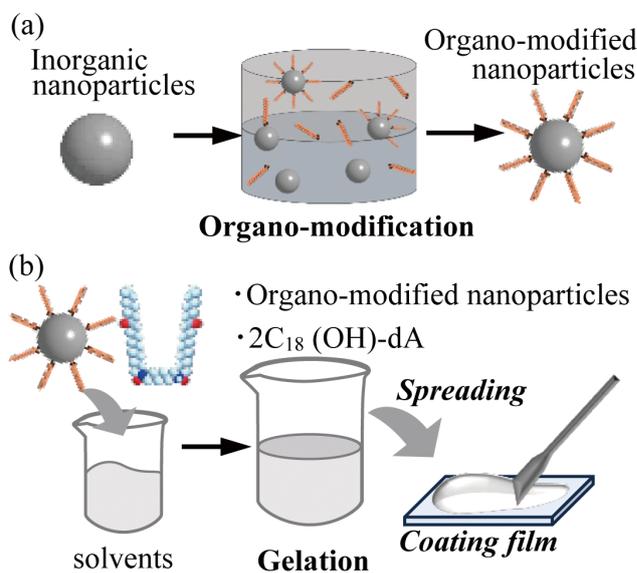


Fig. 3 Schematic illustrations of (a) organo- modification of nanoparticles surface, (b) preparation of thixotropic coating gel film.

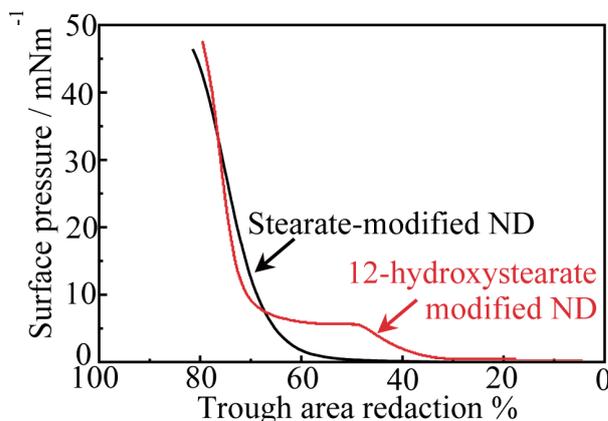


Fig. 4 π -A isotherms of single-particle layers on the water surface of (a) 12-hydroxystearate-modified and (c) stearate-modified NDs.

ついては、Fig. 4に示すように水面上単粒子膜挙動に明瞭な差異が確認された。低表面圧域の膨張挙動は12-ヒド

ロキシステアリン酸修飾NDに特徴的であり、この条件での水酸基と水との親和性を示唆していた。高表面圧域で基板上転写を行うと、凝集粒子の存在を示す単粒子膜のAFM像 (Fig. 5), 並びにout-of-plane XRDから得られる層状周期性に (Fig. 4) 顕著な差異は見られなかった。一方で、水の接触角の値から、12-ヒドロキシステアリン酸修飾ND単粒子膜の疎水性が顕著に高く、アニーリング後の色調の維持に於いても高い安定性が示された。これは疎水鎖中、12位の水酸基の存在により、修飾鎖間水素結合が生じて、修飾鎖がより立ち上がった状態にあり、長時間にわたる高温暴露にも安定であることを示唆している。但し、両者の表面修飾率は約10%、ステアリン酸修飾時に高く、また、Fig. 6 (a), (b) のs/n比を比較すると層状秩序自身は水酸基がない系の方が高いことが予測される。ところで、ND系、 Fe_3O_4 系に於いて、構造色の発現には、いずれも粒子充填化の前処理を必要とした。これは、水面上単粒子膜に対し、二次元的な圧縮と緩和を繰り返すことで、表面の欠陥を低減する操作に相当する。即ち、構造色の発現には単粒子膜の積層秩序のみならず、面内の粒子充填も重要なファクターであることが予測される。

一方で、こうした前処理を必要とせず、1stepの圧縮と積層化で構造色の発現が実現した例もある。Figure 7は、粒子径15nmの TiO_2 を使用した有機修飾無機ナノ粒子階段状積層膜の写真である。最上部の青紫色の色相が20層、最下部の赤みがかった色相が40層多層膜で、out-of-plane XRDから求めた一次周期が18nmに相当する (写真の下層に向かって膜厚が増し、厚さの範囲は約360~720nm)。粒子径が3倍程度に大きくなると、面内充填化のプロセスなく、明瞭な構造色のグラデーションが実現できた。この時の秩序性をND系と比較すると、 g 値にして約3割の秩序増加が算出され、 d_{00n} 高次反射も実に11次反射が確認されるに至った⁹⁾。

3.2. チキソトロピー性ゲル塗膜の検討

得られた有機修飾ND含有ゲル塗膜の平均膜厚は2~3 μm であった。塗膜に対する分光学的評価の結果、ラマンスペクトル測定によって塗膜中のNDの存在が確認され、IR測定では修飾鎖の結合状態の維持が裏付けられた。ゲル塗膜に対するメゾスコピックなPOM観察に於いては、繊維状かつ樹木状に成長した $2\text{C}_{18}(\text{OH})\text{-dA}$ 組織の形態が確認された。ミクロスコピックなAFM観察に於いては、 $2\text{C}_{18}(\text{OH})\text{-dA}$ ナノ繊維が螺旋状に成長している様子が確認でき、更に2種の有機修飾NDの塗膜内での分布位置に明確な差異が確認された。 R -12-ヒドロキシステアリン酸修飾NDは成長繊維に沿った境界位置に局在化しているのに対し、ステアリン酸修飾NDは測定領域中でほぼ均質に分布していた (Fig. 8)。これは R -12-ヒドロキシ

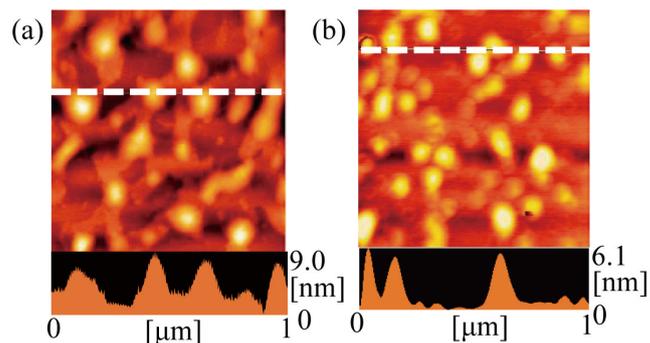


Fig. 5 AFM images of the surface of single-particle layer of (a) 12-hydroxystearate-modified and (b) stearate-modified NDs.

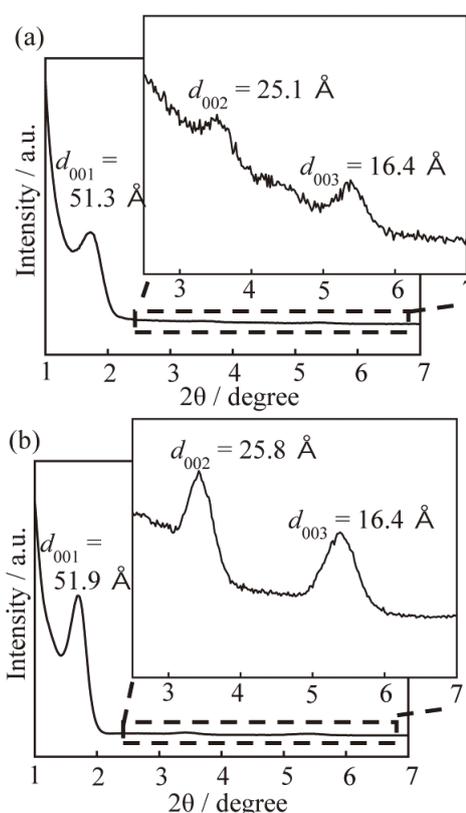


Fig. 6 Out-of-plane XRD profiles of stepwise multilayers of (a) 12-hydroxystearate modified and (b) stearate-modified NDs.

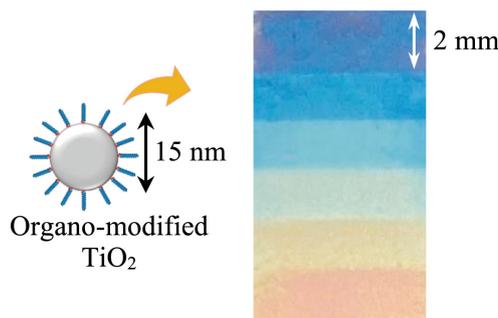


Fig. 7 Photograph of stepwise multilayers of organo-modified TiO_2 .

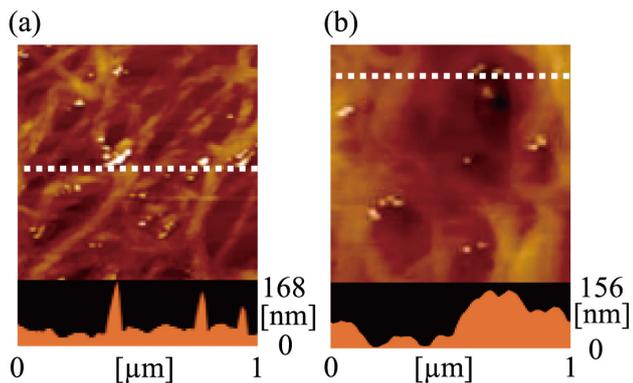


Fig. 8 AFM images of thixotropic gel coating films containing (a) 12-hydroxystearate-modified and (b) stearate-modified nanodiamonds.

テアリル鎖同士の親和性が存在位置の差異をもたらしたものと予測された。ゲル塗膜に対する out-of-plane XRD の結果、*R*-12-ヒドロキシステアリン酸修飾 ND に先鋭な結晶性反射は確認されず、6.5nm 付近に幅広いショルダーピークのみが確認された。塗膜中で密な粒子充填が回避され、大まかな粒子間距離だけが反映された結果と思われる。NDの凝集は塗料や化粧品として利用した際に、研磨効果を発現する危険性があるため、結晶性反射の欠如はゲル塗膜の実用を目指す上では好ましい。一方でステアリン酸修飾 ND では、極微小な反射ながらも約 4nm 付近に鋭い粒子充填反射が確認された (Fig. 9)。

また、Fig. 10 には粒子径 15nm の TiO₂ を用いた、2 種の有機修飾鎖による表面改質無機ナノ粒子含有ゲル塗膜の AFM 像を示している。この例でも前述の ND 同様、*R*-12-ヒドロキシステアリン酸修飾 TiO₂ が、成長繊維の boundary 付近に局在化している様子が見られた。本研究では、親油化ナノ粒子の修飾鎖をチキソトロピー性添加剤分子である 2C₁₈(OH)-dA と同様の *R*-12-ヒドロキシステアリル鎖にすることで、ゲル塗膜の形態と秩序の差が確認された。しかしながら、本来チキソトロピー性を有する *R*-12-ヒドロキシステアリル鎖を修飾鎖として用いても、2C₁₈(OH)-dA なしには溶媒をゲル化するまでには至らなかった。寧ろステアリン酸で修飾した場合に比べ、溶液中での分散度が下がり、相対的に低濃度での添加に留めざるを得なかった。チキソトロピー性添加剤不要で、ナノ粒子のみで溶剤ゲル化を達成するためには、分散媒中に於ける、疎水鎖中 12 位の水酸基間の水素結合の抑制が必要かも知れない¹⁰⁾。

4. 総括

粒子径 5nm 同士の Fe₃O₄ と ND を比較すると、表面修飾と粒子層積層による構造色発現挙動に差異が見られた。また ND の修飾鎖を水酸基の有無で比較すると、修飾鎖間

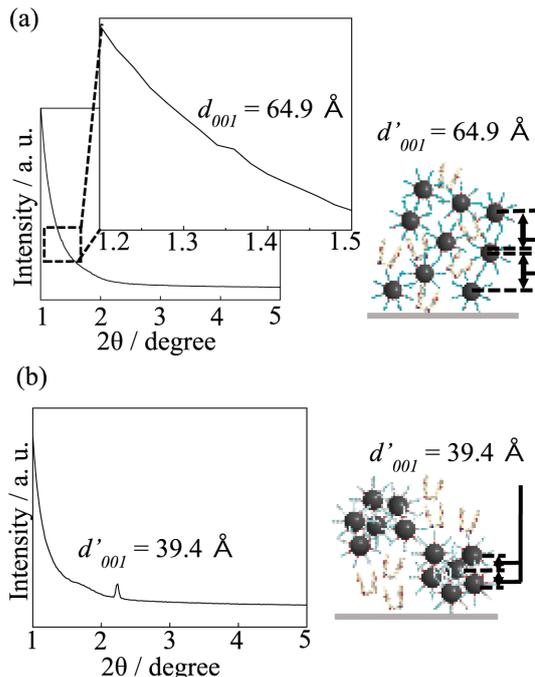


Fig. 9 Out-of-plane XRD profiles of thixotropic gel coating films containing (a) 12-hydroxystearate-modified and (b) stearate-modified nanodiamonds.

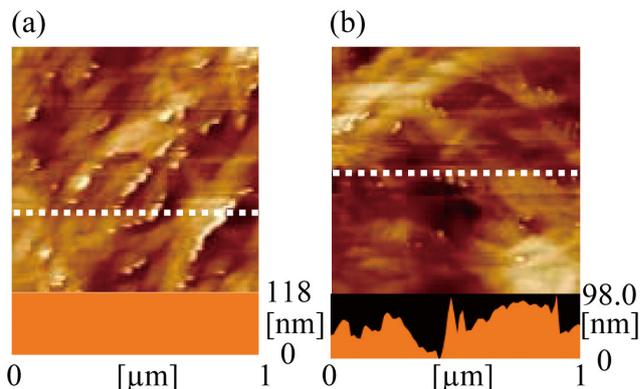


Fig. 10 AFM images of thixotropic gel coating films containing (a) 12-hydroxystearate-modified and (b) stearate-modified TiO₂.

水素結合形成に基づく、単粒子膜の表面疎水性や、積層膜の構造色安定性に違いが見られた。加えて、粒子径 15nm の TiO₂ と比較すると、粒子径の増加は二次元面内の充填性と層状秩序に優位性をもたらし、粒子充填化の前処理なく、簡便で明瞭な構造色フィルムを得るに至った。

また、チキソトロピー性ゲル中に、紫外線散乱性ナノ粒子を導入して、塗膜化する目的から、粒子径の異なる 2 種の無機ナノ粒子と、2 種の長鎖脂肪酸系表面修飾剤分子を用いた。チキソトロピー性添加剤分子同様のキラルな修飾鎖を用いることで、ナノ粒子を繊維近傍に局在化させ、凝集抑制を果たすに至ったが、修飾ナノ粒子のみでの溶剤ゲル化は困難であった。但し、*R*-12-ヒドロキシステアリ

ン酸はヒマシ油由来の天然素材であるため、その生体適合性の良さから有効な活用も期待される。

(引用文献)

- 1) A. Fujimori, N. Honda, H. Iwashita, Y. Kaneko, S. Arai, M. Sumita, S. Akasaka, Formation and Structure of Fine Multi-particle Layered Organo-Modified Zirconium Dioxides Fabricated by Langmuir-Blodgett Technique, *Colloids Surf. A*, **446**, 109-117, **2014**.
- 2) A. Fujimori, Y. Kasahara, N. Honda, S. Akasaka, The Role of Modifying Molecular Chains in the Formation of Organized Molecular Films of Organo-modified Nanodiamond: Construction of a Highly-Ordered Low Defect Particle Layer, and Evaluation of Desorption Behavior of Organic Chains, *Langmuir*, **31** (9), 2895-2904, **2015**.
- 3) Y. Yamagishi, N. Kikuchi, A. Fujimori, Occurrence of Structural Color by Assembling Single-Particle Layers of Organo-Modified Nanodiamond, *Colloids Surf. A*, **677**(A), 132309, **2023**.
- 4) N. Kikuchi, Y. Yamagishi, A. Fujimori, Appearance of Structural Color by the Layering of Single-Particle Layers on a water surface of Organo-modified Magnetite with Different Particle Diameters and Its Layered Regularity, *ChemistrySelect*, **8** (42), e202300061, **2023**.
- 5) M. Iizuka, Y. Nakagawa, K. Ohmura, E. Satou, A. Fujimori, Two-dimensional Growth of Crystalline Nanofiber Fabricated from Gemini-type Amphiphilic Diamide Derivative Inducing the Thixotropic Property, *J. Colloid Interf. Sci.*, **498**, 64-75, **2017**.
- 6) A. Fujimori, K. Ohmura, N. Honda, K. Kakizaki, Creation of High-density and Low-defect Single-layer Film of Magnetic Nanoparticles by Method of Interfacial Molecular Films, *Langmuir*, **31** (10), 3254-3261, **2015**.
- 7) Y. Hasunuma, M. Maeda, Y. Mashiyama, N. Kukuchi, A. Fujimori, Characterization of Coating Films of Thixotropic Solvent Gel Containing Organo-modified Nanodiamonds." *ChemistrySelect*, **8** (25), e202300305, **2023**.
- 8) Y. Mashiyama, Y. Hasunuma, A. Fujimori, Correlation between chirality and spherical particle formation related to the loss of function of thixotropic additive molecules, *ChemistrySelect*, **7**, e202200918, **2022**.
- 9) Y. Yamagishi, S. Sakamoto, A. Yamazaki, A. Watanabe, K. Sasaki, H. Kobayashi, K. Hirai, A. Fujimori, Effective structural color generation by highly ordered and stacked nanoparticle layers of titanium dioxide modified with long-chain carboxylic acids, *Langmuir*, **41**, **2025**, in press (DOI: 10.1021/acs.langmuir.5c00503).
- 10) Y. Hasunuma, S. Sakamoto, Y. Yamagishi, A. Fujimori, Preparation and Structural Properties of Gel Coating Films Containing Lipophilized Nanocarbon Particles Functionalized with Thixotropic Chains, *J. Oleo Sci.*, **74** (1), 107-121, **2025**.