

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 6 月 13 日現在

機関番号：17401

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2015～2016

課題番号：15K21241

研究課題名(和文)オニオン構造型フォトニック結晶の作製と紙代替材料への応用

研究課題名(英文)onion-type photonic crystals based on self-assembly of block copolymer

研究代表者

金 善南 (Kim, Sunnam)

熊本大学・大学院先端科学研究部(工)・助教

研究者番号：00612532

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,300,000円

研究成果の概要(和文)：ヨウ素重合より疎水性部位としてポリスチレン(PS)、親水性部位としてポリアクリル酸(PAA)部位を有するBCPを合成した。まず、スチレンモノマーの濃度とAIBN開始剤とヨウ素のモル比を変えて、PSの重合条件を明らかにした。分子量10万のPSを合成することができた。PS49-b-PtBuA41の共重合体にPSとPAAのホモポリマーを混ぜたPS49-b-PAA41/PS960/PAA860は、粒子の中が約20nmの周期長を持つ周期構造を示すことが分かった。しかし、構造色を示すBCPの作製及び光応答性の検討には至らなかった。

研究成果の概要(英文)：Block copolymer (BCP) having polystyrene (PS) as a hydrophobic moiety and polyacrylic acid (PAA) site as a hydrophilic moiety was synthesized from reverse-iodine polymerization. First, the polymerization conditions of PS were clarified by changing the concentration of styrene monomer and the molar ratio of AIBN initiator to iodine. It was confirmed that the molecular weight increased in proportion to the reaction time, and the iodine end group was confirmed by 1H-NMR measurement. Iodine end group was about 70%. We were able to synthesize a PS with a molecular weight of 100,000 g/mol. Also, BCP of PS-b-PtBuA was synthesized. PS-b-PAA was obtained by hydrolysis of PS-b-PtBuA. For a mixture of PS(49)-b-PAA(41) / PS(960) homopolymer / PAA(860) homopolymer, a periodic structure with a period length of about 20 nm was observed in the spheric particles. However, we did not reach our initial object to make giant BCP for structural color in visible light range.

研究分野：総合理工学

キーワード：photonic crystals block copolymer onion structure iodide polymerization self assembly

1. 研究開始当初の背景

情報通信技術の発達が目覚しく進歩している現在においても、得られた情報を紙媒体に印刷(記録・表示)する機会が増え、紙媒体の需要が増えている。このような状況において、エネルギーや環境・資源の観点から紙を代替する材料の開発が望まれている。

一方、オパールや孔雀などの鮮やかな色は、周期性を有する微細構造に由来した構造色であり、このような構造色を人工的に再現し、機能材料に応用しようとする多くの研究がなされている(フォトニック結晶、PC)。この PC は周期構造体に入射した光が、その周期性に基づいて、ある特定の波長の光を反射、干渉することで鮮やかな色を呈することができる。

この PC の特定の波長の光を反射する性質は、我々が紙上に鉛筆やボールペン等、あるいはトナーで書かれた文字などを見る際に、インクやトナーの部分では光吸収のため光が反射せず、吸収のない部分が光を反射する現象と同じである。したがって、外部からの刺激により PC の反射のオン・オフを制御することができれば、紙代替材料として有望である。バックライトが要らないため目の疲労が少なく、省エネデバイスとして有用である。本研究は、作製方法が容易で、反射角度依存性の少ない光応答性 PC を開発することを目指す。

2. 研究の目的

(1) モルフォチョウや孔雀の鮮やかな色は、色素に基づくものではなく、周期性のある微細構造に由来した構造色である。外部刺激により構造を制御すると色が制御できる。構造色を人工的に再現し、種々の機能材料に用いる研究が多くなされているが、その作製方法が複雑である、色の角度依存性があるなど、多くの解決すべき課題が残されている。そこで、本研究では、ブロック共重合体から成るオニオン構造を作製し、自己組織的に周期構造体を発現させることで、単に塗布するだけで角度依存性のない構造色材料を作製すること、構造色に光応答性を付与して、紙代替材料としての性能を評価することを目的とする。

(2) BCP による自発型周期構造体作製
親水性基と疎水性基を有する両親媒性 BCP は異種ポリマー間のミクロ相分離により自発型周期構造体(オニオン構造)を形成する。BCP の共重合比や分子量の制御より周期構造及び周期長の調整を行う。可視領域の構造色を得るためには、オニオン構造を維持したまま周期長を拡張させる必要がある。周期長(層間隔、 d)は約 $\lambda/4n$ (λ =反射波長、 n =屈折率)の関係である。概報によれば分子量 20-100 kg/mol により 20-50 nm 程度の周期長を有する周期構造体を得ることができる[1]。しかし、100

kg/mol 以上の BCP を合成するのは容易ではないため、周期長を拡張させる工夫が必要となり、本研究では水溶性高分子ゲルの体積変化を利用する。

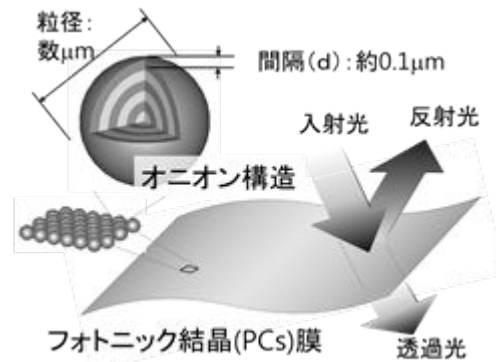


図1. オニオン構造の PC 膜

(3) 構造色の角度依存性: Bragg 式 ($n = 2d \sin \theta$) により反射波長は入射光の角度に大きく依存することが明らかになっている。それは周期長が角度によって異なるからである。オニオン構造は全方向に対して対称であるため、光反射の角度依存性が解決できると考えられる。共重合するポリマー間の極性の違い、静電的反発、熱幾何学的バランスより、周期構造体の形状を制御し、球状の3次元周期構造体(オニオン構造)を作製する(図1)。

(4) 構造色の光応答性: 両親媒性 BCP の疎水性部位には外部刺激に応答する側鎖型アゾベンゼン基を用いる。それは周期構造内でアゾベンゼン基が親水性層に対して垂直配向(熱処理又は可視光照射より)またはランダム配向(UV照射より)することで屈折率が変化するからである。オン状態では疎水性部位と親水性部位の屈折率差が十分に大きくなり、オフ状態では屈折率差がないように、BCP 高分子の構造を設計する必要がある。また、光応答性を向上させるため、これまでの成果に基づき配向性の優れたアゾベンゼン基を設計する。

3. 研究の方法

疎水性部位と親水性部位がミクロ相分離する両親媒性ブロック共重合体(BCP)から、球状の層状構造体(オニオン構造体)を作製する。重合法としては安価で簡便な重金属触媒を用いないヨウ素移動リビングラジカル重合を行う。この際、親水性部位に水溶性高分子ゲルを使用し周期構造体の体積変化をもたらす、構造色が得られる十分な周期長を発現させる。球状の層状構造 BCP (オニオン構造) が得られる重合条件や成形・製膜条件を検討する。周期長を拡張させる際、オニオン構造が崩れないよう部分的架橋を行い、また周期長を固定するため膨潤部位にナノ粒子を充填する。この

ようにして、反射光の角度依存性のないフォトニック結晶(PC)を開発する。さらに、アゾベンゼン基を導入したBCPの光異性化性質、屈折率変化を利用して、PCの光応答性を付与する。

4. 研究成果

(1) 両親媒性BCPの合成：ヨウ素重合より疎水性部位としてポリスチレン(PS)、親水性部位としてポリアクリル酸(PAA)部位を有するBCPを合成した。まず、スチレンモノマーの濃度とAIBN開始剤とヨウ素のモル比を変えて、PSの重合条件を明らかにした。反応時間に比例して分子量が増加することを確認し(図2)、¹H-NMR測定よりヨウ素末端を確認した。ヨウ素は約70%であった。分子量10万のPSを合成することができた。また、PS-*b*-PtBuAのBCP(図3)が合成できた。PS-*b*-PtBuAは加水分解より、PS-*b*-PAAが得られた。

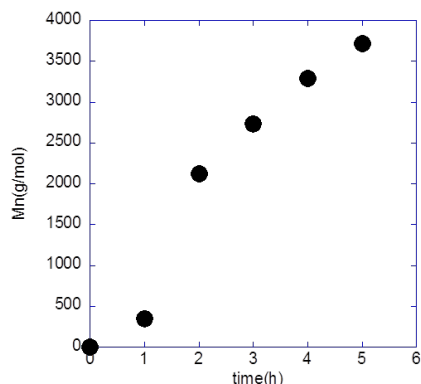


図2. PSの時間に対する分子量の変化

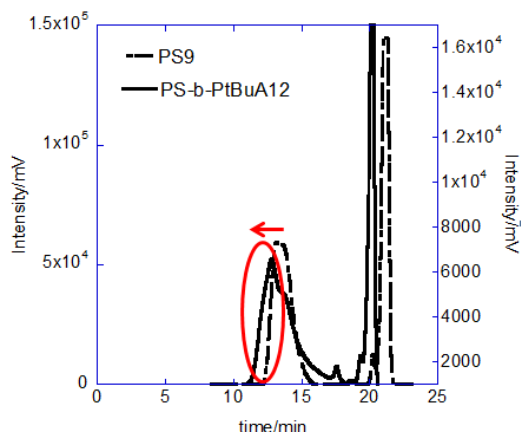


図3 GPCによるPS₄₉及びPS₄₉-*b*-PtBuA₁₀₁の分子量測定

(2) BCP粒子の作製：PS₄₉-*b*-PtBuA₄₁とPS₆₇-*b*-PtBuA₉₄₀それぞれの粒子を作製した。50°Cで1日温め、2日放置した後、FE-SEMより形態を観察した。図4に示す

ように、それぞれ粒径が約1μm、300nmであった。

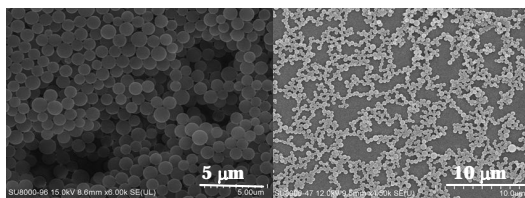


図4. PS₄₉-*b*-PtBuA₄₁(左)とPS₆₇-*b*-PtBuA₉₄₀(右)のFE-SEM観察

加水分解後のPS₄₉-*b*-PtBuA₄₁はサイズが小さくなり、粒径は約100nmであった。PS₄₉-*b*-PtBuA₄₁の共重合体にPSとPtBuAのホモポリマーを混ぜたPS₄₉-*b*-PAA₄₁/PS₉₆₀/PAA₈₆₀(図5)は、粒子の中が約20nmの周期長を持つ周期構造を示すことが分かった。しかし、構造色を示すBCPの作製及び光応答性の検討には至らなかった。

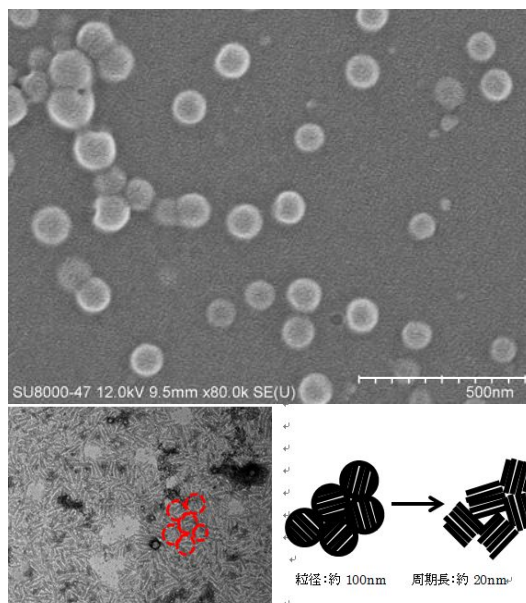


図5. PS₄₉-*b*-PAA₄₁/PS₉₆₀/PAA₈₆₀のFE-SEM像(上)とTEM像(下)

<引用文献>

A.C. Edrington et al. Adv. Mater. 2001, 13, 421

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 2件)

Sunnam Kim, Tomonari Ogata, Seiji Kurihara. Azobenzene-containing polymers for memory device. Polymer journal. 査読有 49巻, 2017,407-412

DOI: 10.1038/pj.2017.3

Sunnam Kim, Tatsunori Iwakiri, Ryohei Yagi, Tomonari Ogata, Seiji Kurihara. Fabrication of wide angle structural color with the patchy multi-bilayered films. Molecular crystals and liquid crystals. 査読有 644 巻, 2017, 36-43

DOI : 10.1080/15421406.2016.1277326

〔学会発表〕(計 18 件)

Sunnam Kim, Junpei Shimazu, Masatoshi Murakami, Tomonari Ogata, Seiji Kurihara. Study on crystallinity of polyvinyl alcohol/graphene oxide composites and their thermal conductivities, 第 65 回高分子学会年次大会、2016 年 5 月 27 日. 兵庫

Sunnam Kim, Yutaka Kuwahara, Ryohei Yagi, Shunsuke Ishii, Tomonari Ogata, Seiji Kurihara. Photo-response evaluation of the multilayer film containing azobenzeneimesogen copolymers. The 20th International symposium of Advanced display materials and devices. 2016 年 10 月 20 日 Shanghai

〔図書〕(計 1 件)

金善南、栗原清二、酸化グラフェンの機能と応用、CMC、2016 総ページ数 257

〔産業財産権〕

出願状況 (計 0 件)

名称 :
発明者 :
権利者 :
種類 :
番号 :
出願年月日 :
国内外の別 :

取得状況 (計 0 件)

名称 :
発明者 :
権利者 :

種類 :
番号 :
取得年月日 :
国内外の別 :

〔その他〕
ホームページ等

6 . 研究組織

(1) 研究代表者

金善南 (Sunnam Kim)

熊本大学. 大学院先端科学研究部・助教

研究者番号 : 00612532

(2) 連携研究者

()

研究者番号 :

(3) 研究協力者

栗原清二 (Seiji Kurihara)

熊本大学. 大学院先端科学研究部・教授

研究者番号 : 50225265