

令和 3 年 6 月 30 日現在

機関番号：82670

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2016～2020

課題番号：16K16211

研究課題名（和文）染料剤フリー玩具への応用を目指した構造色を有する多孔質体の創製

研究課題名（英文）Preparation of Porous Materials with Structural Colors for Dye Agent-Free Toy Applications

研究代表者

白波瀬 朋子（Shirahase, Tomoko）

地方独立行政法人東京都立産業技術研究センター・開発本部開発第二部表面・化学技術グループ・研究員

研究者番号：40442694

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 2,900,000円

研究成果の概要（和文）：本研究課題では、相溶系ポリマーブレンドから一成分を除去する方法でメソ多孔質体を調製し、その多孔質構造、構造色および力学特性を評価した。その結果、比較的高温で処理することで構造色が確認された。これらは数十から数百nmの細孔径分布を有する多孔質構造であり、レイリー散乱による構造色であることが確認された。また、異なる形状（板状、糸状など）の多孔質体を創製し、本手法により種々の形状の多孔質体を作製することが出来た。モノリスの力学特性は、強度は低下したが破断伸びが向上した。これは分解後の分子鎖の絡み合いから相溶系ポリマーの絡み合いを推察できるような、興味深い結果となった。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究は、相溶系ポリマーブレンドの加水分解によりnmオーダーの多孔質体を創製し、その作製条件によって構造色を呈する事を見出した。従来、nmオーダーの高分子メソ多孔質体は調製時に合成などの技術が必要であった。それに対して本研究成果は、複雑なプロセスを経ずに工業的に汎用な溶融混練と加水分解の手法によりメソ多孔質体を作り出す事が出来る点に有用性があり、さらに構造色という機能付加出来た事により応用展開が期待される。

研究成果の概要（英文）：In this research project, mesoporous materials were fabricated by removing one component from a miscible polymer blend, structural color and mechanical properties were measured. I also fabricated meso porous materials with different shapes.

First of all, the structural colors were produced by heat treatment at relatively high temperatures. Pore size distributions ranged from tens to hundreds nm. The structural colors were confirmed to be due to Rayleigh scattering. In addition, I successfully fabricated porous materials with various shapes (plate, fiber, etc.) by this method. As for the mechanical properties of the mesoporous monoliths, the mechanical strength decreased but the elongation at break improved. This was interesting to note that the entanglement of the miscible polymers can be inferred from the entanglement of the molecular chains in the mesoporous monolith.

研究分野：高分子物性

キーワード：多孔質体 モノリス ポリメタクリル酸メチル 高分子ブレンド

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

従来の色素(染料、顔料)のような、光のエネルギーが色素中の電子エネルギーに変換される過程で変換されなかった波長の色が人の目に認識されて発現する色と異なり、構造由来の発色現象を「構造色」という。燐粉表面の規則正しい構造により美しい青色を呈するモルフォ蝶がその代表例である。申請者はこれまで、相溶性の高分子ブレンドから加水分解によって一成分を除去し、凍結乾燥をすることでメソ多孔質体を創製してきた。本メソ多孔質体は骨格が一体となっているポリマーモノリスである。ポリマーブレンドから一成分を除去することで多孔質体を得る方法は古くから行われているが、 μm オーダーの相分離構造から島相を除去すると細孔も μm オーダーとなる。一方、相溶系ポリマーブレンドは分子レベルで混ざり合っているためそこから一成分を除去するとより小さい nm オーダーの孔が形成できることが期待される(図1)。本研究で用いているポリメタクリル酸メチル(PMMA)とポリ乳酸(PLLA)は相溶系ポリマーブレンドであり、PLLA/PMMA ブレンドから nm オーダーのポリマーモノリスを創製することが出来た。

本ポリマーモノリスにおいて、分解前のブレンド組成や結晶化条件を変えることによって、鮮やかな青色を呈する作製条件を見出した。本現象は、色素を添加していないことから構造色であると考え、染色剤フリーの高分子材料への活用に着眼するに至った。

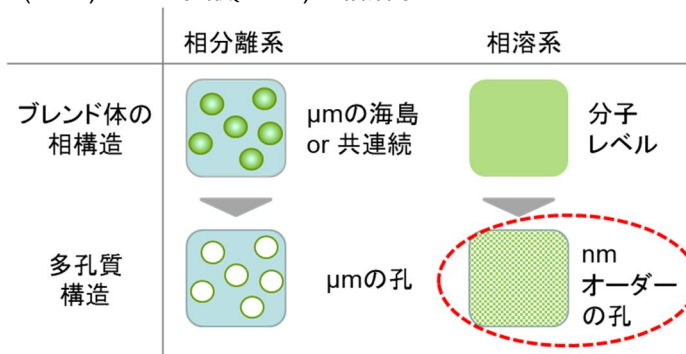


図1 ポリマーブレンドから得られる多孔質構造

2. 研究の目的

多孔質構造と構造色の関係を検討すると共に、構造色を呈する多孔質材料を染色剤フリーの環境配慮型材料へ応用するため、特性評価することを目的とした。

まず多孔質構造と構造色の関係を検討するために、ポリマーブレンドの重量比およびブレンド後の結晶化条件を変化させたフィルムから多孔質体を創製し、その多孔質構造と構造色を評価した。また、環境配慮型材料への応用に向けて、形状(板状、糸状など)を変化させ多孔質体を作製した。板状試料については、力学特性も評価した。

3. 研究の方法

サンプル調製は、PLLA と PMMA を所定の重量分率で熔融混練し、圧縮成型することで、PLLA/PMMA ブレンドフィルムを作製した。このブレンドフィルムを各処理温度で熱処理した後、アルカリ加水分解にて完全に PLLA を分解・溶出させた。その後、水置換・凍結乾燥を施し、PMMA モノリスを得た。この PMMA モノリスの表記は、m-PLLA/PMMA(X/Y)とした。X,Y は PLLA,PMMA の各重量組成 (wt%) を示す。

多孔質構造は走査型電子顕微鏡で断面構造を観察し、さらに窒素吸脱着測定 of BJH 法により細孔径分布を評価した。構造色は色差計や分光測定により評価した。力学評価には短冊状のモノリスを調製し、引張試験で最大応力と破断伸びを評価した。

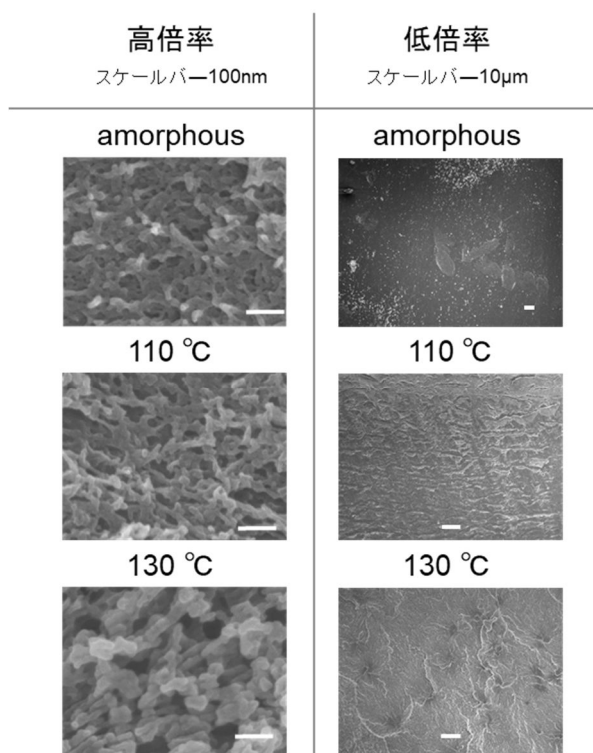


図2 ポリマーモノリスのSEM断面観察

4. 研究成果

各調製条件における多孔質体の構造を SEM 観察と窒素吸脱着測定によって評価した。図 2 に PLLA/PMMA の重量分率が 70/30 におけるブレンド体から調製したモノリスの断面 SEM 観察像を示す。いずれの処理条件においてもモノリス構造を示し、熱処理温度が高くなるにしたがって孔のサイズも大きくなる様子が観察された。高倍率（20 万倍）で観察した SEM 像から直径数十～100 nm 程度の孔が観察された。同サンプルの窒素吸脱着測定の BJH 法による細孔径分布を示す（図 3）。熱処理温度が高くなるにしたがって最頻径が大きくなった。この結果は SEM 観察の結果と一致した。比較的高い温度で熱処理を施してから分解したモノリスにおいて構造色が確認され、その調製条件での多孔質構造は 100nm 程度までの孔を含む広い細孔径分布を有した。

図 4 に 130℃ 熱処理を施してから分解させて調製したモノリスの分光分析の結果を示す。反射率が波長の 4 乗に反比例していることから、光の波長より充分小さな（1/10 以下）粒子に光が当たったときに起こる現象であるレイリー散乱が本多孔質体における構造色の要因の一つであると推察される。上に示した細孔径分布からも 100nm 程度の大きな孔がレイリー散乱に寄与したものと考えられる。また構造色を定量的に評価するために、モノリスの色差測定を行った（図 5）。その結果、一部の作製条件において青色を呈していることが確認できた。

試料形状の厚さを変えた板状や糸状のブレンド体から多孔質体の調製を試みた（一部、所属異動のため異なるグレード原料で実施した）。その結果、同手法によって異なる形状の多孔質体も作製することが出来た。しかし、板状サンプルを厚さ方向に拡大した場合は、水平方向の収縮率が増加する傾向が見られた。本調製手法は一旦プレス成形してから分解する方法であり、成形時の表面と内部の分子鎖絡み合いの違いが収縮率に影響している可能性も考えられる。収縮率の結果から、玩具などへの展開においても塊状の用途よりは薄い形状の用途に向いていると考えられる。力学試験では、分解前のブレンド体と比べてモノリスは強度が低下してしまったが、破断伸びが向上する結果となった。この結果は、モノリスでのポリマー鎖の絡み合いから相溶系ポリマーの絡み合いを推測できる興味深い結果となった。

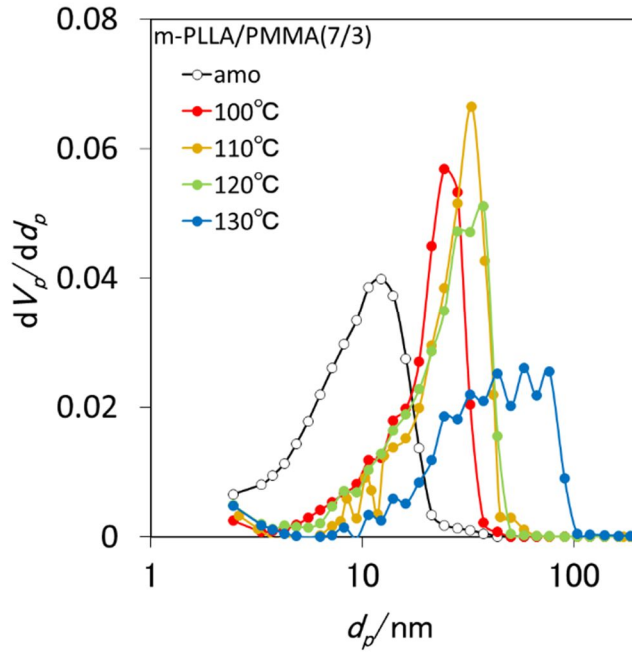


図 3 窒素吸脱着測定の BJH 法によるポリマーモノリスの細孔径分布

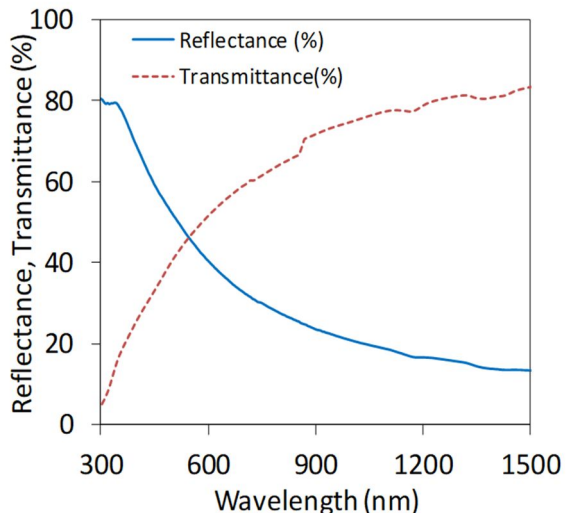


図 4 積分球を用いた分光分析によるポリマーモノリスの反射率

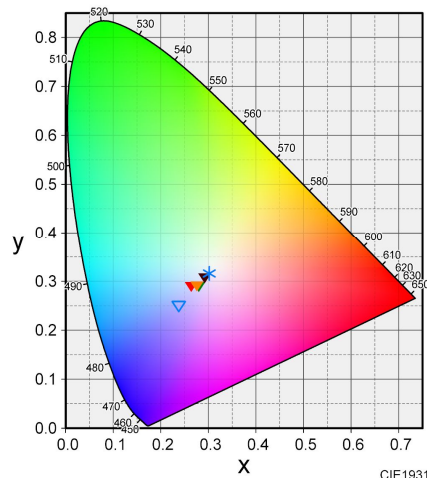


図 5 ポリマーモノリスの xy 色度図

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計1件（うち査読付論文 1件 / うち国際共著 0件 / うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Tomoko Shirahase, Shuichi Akasaka, Shigeo Asai	4. 巻 203
2. 論文標題 Organic solvent-free fabrication of mesoporous polymer monolith from miscible PLLA/PMMA blend	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Polymer	6. 最初と最後の頁 122742
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1016/j.polymer.2020.122742.	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計11件（うち招待講演 2件 / うち国際学会 2件）

1. 発表者名 白波瀬 朋子、赤坂 修一、浅井 茂雄
2. 発表標題 構造色を有する高分子多孔質材料の多孔質構造と色の評価
3. 学会等名 2020繊維学会秋季研究発表会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 白波瀬 朋子
2. 発表標題 ポリマーブレンドの加水分解特性と構造色について
3. 学会等名 令和2年度 第4回トライボコーティング技術研究会（招待講演）
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 白波瀬 朋子、赤坂 修一、浅井 茂雄
2. 発表標題 ポリマーブレンドの分解により作製したモノリスの多孔質構造と構造色評価
3. 学会等名 第31回成形加工学会 年次大会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 白波瀬 朋子、赤坂 修一、浅井 茂雄
2. 発表標題 PLLA/PMMAブレンドの加水分解を利用して作製したPMMAモノリスの構造色
3. 学会等名 第20回構造色シンポジウム
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 白波瀬 朋子
2. 発表標題 ポリマーブレンドからのモノリスの創製
3. 学会等名 成形加工学会 2019年度第2回押出専門委員会（招待講演）
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 ○白波瀬 朋子、赤坂 修一、浅井 茂雄
2. 発表標題 ポリ乳酸ブレンドの加水分解により作製した高分子モノリスの構造色と多孔質構造の評価
3. 学会等名 2019年 繊維学会年次大会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 ○白波瀬 朋子、赤坂 修一、浅井 茂雄
2. 発表標題 結晶化PLLAブレンドの加水分解により作製したポリマーモノリスの多孔質構造
3. 学会等名 H30年度 繊維学会秋季研究発表会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 ○白波瀬 朋子、赤坂 修一、 浅井 茂雄
2. 発表標題 Porous structure of polymer monolith prepared by hydrolysis degradation of PLLA/PMMA blends
3. 学会等名 The 12th SPSJ International Polymer Conference (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 白波瀬 朋子、赤坂 修一、浅井 茂雄
2. 発表標題 ポリ乳酸ブレンドの分解によるPMMA多孔質体の創製と構造評価
3. 学会等名 H28年度 繊維学会年次大会
4. 発表年 2016年

1. 発表者名 白波瀬 朋子、赤坂 修一、浅井 茂雄
2. 発表標題 PLLAブレンドの分解を利用して作製したメソ孔を有する高分子モノリスの構造評価
3. 学会等名 H28年度 繊維学会秋季研究発表会
4. 発表年 2016年

1. 発表者名 Tomoko SHIRAHASE, Shuichi AKASAKA, Shigeo ASAI
2. 発表標題 Characterization of Mesoporous Polymer Monolith Prepared by Hydrolysis Degradation of Poly(lactic acid) Blends
3. 学会等名 The 11th SPSJ International Polymer Conference (国際学会)
4. 発表年 2016年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
--	---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------