

科学研究費助成事業 研究成果報告書

令和 2 年 7 月 10 日現在

機関番号：82108

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2017～2019

課題番号：17K06007

研究課題名(和文) ランダムな内部構造を持つ多孔質高分子粉体による構造色の研究

研究課題名(英文) Structural coloration of polymer particles with random open pores

研究代表者

佐光 貞樹 (SAMITSU, Sadaki)

国立研究開発法人物質・材料研究機構・統合型材料開発・情報基盤部門・主任研究員

研究者番号：80432350

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,700,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、多孔質粒子の光散乱現象が示す呈色現象(クリスチャンセン効果)について研究した。工業生産されている汎用の塩化ビニル樹脂粉末に屈折率が近い有機液体を含浸すると、屈折率の波長分散が交差することで照明光に応じた発色が観察された。試料に入射した白色光は、屈折率差の波長依存性によって、透過光と散乱光の2つのスペクトルに波長分割された。透過光と散乱光は補色の関係にあり、色素や顔料のような光吸収による発色とは明らかに異なる光学的性質を示した。クリスチャンセン効果を利用すると、粒子形状のまま高分子の屈折率分散を評価できることも検証した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

光の吸収・回折・干渉・散乱といった多様な光学現象が材料の発色機構として利用されているが、透過光による発色原理はまだ限られている。構造色では必須とされてきた周期構造という制約条件から解放されることで、欠陥のない均一でロバストな構造発色が可能になる。クリスチャンセン効果は100年以上前に報告されていたシンプルな原理に基づく発色現象ではあるが、高分子材料では報告例が限られており、多孔質粒子の屈折率評価法としての有用性に加え、バルク材料・大面積・フレキシブル・低コストといった高分子材料の特徴を生かした新たな応用展開が期待される。

研究成果の概要(英文)：Porous poly(vinyl chloride) (PVC) particles immersed in organic liquids exhibited bright colors when the refractive indices (RIs) of the liquids were close to the RI of PVC. The particles can separate white light into complementary transmitting and scattering colors. Unlike conventional structural colors resulting from interference of light, the colors, which are independent of periodic microstructures, were systematically tuned by varying the wavelength-dependent RIs of liquids. Numerical calculation based on the Mie scattering theory successfully reproduced their transmission spectra, validating the Christiansen effect of these materials. The RI determined by this effect was higher than that of the film sample and representative values in literature. The study reveals new and undiscovered RI-related features of polymers and demonstrates that the Christiansen effect will provide a simple but valuable method to study the dispersion state of polymer particles in liquids.

研究分野：多孔質材料

キーワード：構造色 多孔質 光散乱 クリスチャンセン効果 微粒子 発色 屈折率 ポリ塩化ビニル(PVC)

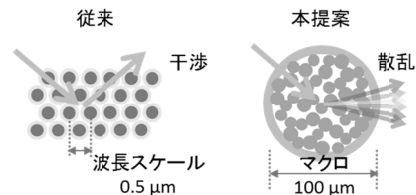
様式 C-19、F-19-1、Z-19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

構造色は、波長スケールの周期構造による光の回折・干渉で生じる発色現象である。人工的な多層膜や微細加工による凹凸構造、コロイド結晶・液晶・ブロックコポリマーといったマイクロスケールの自己組織化構造が幅広く研究され、選択反射や刺激可視化センサーといった高度な光機能材料が提案されてきた。一方で、精密な周期構造を構築するためには特殊な材料や複雑な加工工程を用いる必要があり、試料サイズやコストの高さが材料応用の課題であった。

本提案では、従来とは異なる構造発色の機構として『制御された光の散乱』を研究した。散乱体として高分子の重合過程で生じるランダムな内部構造(1次粒子)を利用した。提案者は、相分離を用いた高分子メソ多孔体の研究を行ってきた。¹ 多孔質構造を利用した材料開発を模索する中で、多孔質高分子粉体の細孔内に重合性モノマーを導入することで、透明高分子ナノアロイの構築を試みた。その予備実験の過程で、塩化ビニル(PVC)の粉体に透明なスチレンモノマーを吸収させると、鮮やかなオレンジ色が発色する現象を偶然見出した。この発見から光散乱による構造色という着想に至った。

図1. 構造発色機構の比較



2. 研究の目的

本研究では、光の散乱現象を高度に制御することで、非周期構造で構造色を実現する新しい発色機構を提案することを目的とした。100 μmスケールの多孔質な高分子粉体に Δn が小さな液体を吸収させることで、粉体内部の1次粒子(サブ μmスケール)による微細な屈折率界面からの光散乱を制御することで発色が実現できる。

粒子サイズを小さくしたナノ粒子(<100 nm)は分散安定に乏しく、溶媒を置換すると凝集・粗大化してしまい、サイズや粒子配置を安定に維持することが困難である。本提案では、懸濁重合過程で生成する高分子の微粒子(1次粒子:サブ μmスケール)が集まってできたマクロな多孔質粉体(2次粒子:100 μmスケール)を母材として用いることを着想した。多孔質粉体内部では、ランダムな微粒子の空間配置が固定化されているため、凝集を回避して幅広い溶媒系を自由に選択できるようになった。高分子の重合過程で自発的に生じる1次粒子を活用し、高コストなナノ粒子と比較して安価で大量に利用できる点も大きな魅力である。

屈折率差 Δn を極めて小さくするためには、粒子の材質も重要である。ナノ粒子の母材としてよく使用される金属材料は、自由電子による複雑な波長分散特性を示すため液体と屈折率が一致しない。誘電体である高分子は液体(有機分子)と同じ単純な波長分散特性を示し、その値も同じ範囲(1.35-1.75)にあるため屈折率を合わせるのに最適な材質といえる。

以上のように、多孔質粉体の相分離構造による光散乱と液体吸収による屈折率差 Δn の最小化をポイントとして、多孔質材料の光散乱による発色機構を研究した。²

3. 研究の方法

多孔質粉体には懸濁重合によって工業的に大量生産されている汎用PVCの粉末を使用した。透過スペクトルは、紫外可視吸光度計で測定した。散乱光スペクトルは、透過スペクトルから消衰スペクトルを計算することによって求めた。

4. 研究成果

大量生産されている工業用PVCを入手し、粉末のSEM観察を行なった。大きさが50-200 μmの不定球形状の粉末で、その内部は約1 μmの1次粒子が凝集した多孔質構造を有していた(図2)。この白色粉末に無色透明のスチレンモノマーを添加すると、数分のうちに大量の気泡が発生し粒子の透明度が徐々に向上した。気泡を脱気すると、実験室の照明下で粉末が透明度の高いオレンジ色に呈色した。この発色は瓶を揺らしたりかき混ぜたりしても全く変化せず、室温下で数か月以上発色が維持できた。粒子の周期構造による構造色と異なり擾乱に対してロバストな性質を示した。

光散乱の効果を検証するために、入射光と検出器が直線上にある透過光配置とそれらが垂直になる散乱光配置で発色を調べた。透過光配置ではスチレンを含浸したPVC粉体はシアン色を示し、455 nmに単一ピークを持った広がり狭い透過スペクトルとなった。一方で散乱光配置では赤色を示し、透過光と散乱光は補色の関係にあることが分かった。すなわち、この発色現象は、白色で平坦な光源からの光が、試料を通すことで透過光と散乱光の2つのスペクトルに波長分割されることで現れる。この結果は、色素や顔料のような光吸収による発色ではないことを示す直接的な

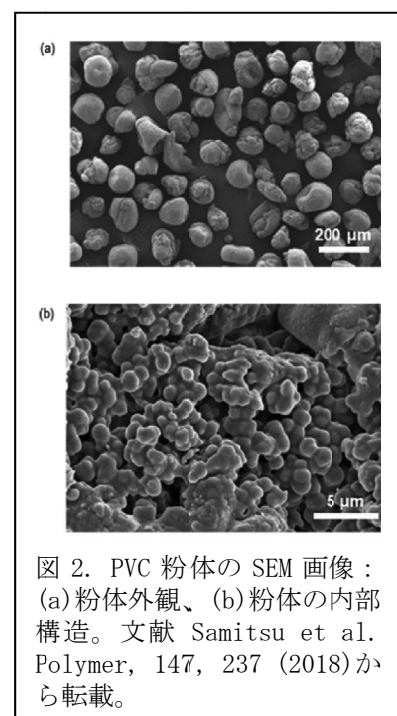


図2. PVC粉体のSEM画像: (a)粉体外観、(b)粉体の内部構造。文献 Samitsu et al. Polymer, 147, 237 (2018)から転載。

証拠である。

光散乱に大きな影響を与える材料因子は、屈折率差と構造サイズである。文献によると塩化ビニルの 598 nm での屈折率 n_D は 1.542 で、スチレンモノマーの n_D 1.547 に比較的近い。そこで、屈折率差が発色に与える影響を調べるために、PVC 粉体に n_D が異なる 9 種類の有機液体を含浸させ、透過スペクトルを比較した。屈折率が PVC と大きく異なるトルエン (n_D 1.4969) とブロモスチレン (n_D 1.5944) は光を透過しなかったが、 n_D が比較的近い 7 種類の液体では粉末が発色し、透過スペクトルには単一ピークが現れた。発色が現れた 7 種類の液体に対しては、 n_D が大きくなるほどピーク波長は長波長にシフトして、スペクトルはブロードになった。純粋な液体では n_D の値が離散的になるため、屈折率と透過スペクトルの関係を詳細に調べることができない。そこで、 n_D の小さいクロロベンゼン (BzCl)、中間的なスチレン (St)、大きなブロモベンゼン (StBr) という 3 種類の液体のうちから 2 種類ずつを混合することで、 n_D の値を連続的に変化させて透過スペクトルの測定をさらに継続した (図 3)。液体の n_D を連続的に変化させると、 n_D が大きくなるにつれて透過光は青からシアン・黄緑・オレンジへと変化し、散乱光は黄色から赤・紫・青へと変化することが確認できた。透過光と散乱光は常に補色の関係を維持した。透過スペクトルのピークは n_D が大きくなるほど長波長側にシフトしてスペクトルもブロード化した。単一液体系と定性的に同じ結果が得られた。

この発色機構について、研究開始当初は、光の照明方法によって色が変化することから、色素のような光の吸収現象による着色ではなく、構造色のように屈折率によって生じる呈色現象だろうと推測していた。文献やデータベースで類似現象を詳細に調査した結果、この現象が 100 年以上前に報告されたクリスチャンセン効果と呼ばれる発色現象であることを突き止めた。³⁻⁶ クリスチャンセン効果は、屈折率値は近いがその波長分散 (アップ数) が大きく異なる材料の選択により実現される。このような材料を組み合わせると、2 相の屈折率の波長分散が特定波長で交差する。この交点の波長では屈折率が一致するため光は散乱せずに透過するのに対し、他の波長では屈折率が異なるために光が散乱される。その結果、透過光と散乱光では光の波長が分かれ、透過光と散乱光が補色関係となった呈色現象が現れることになる。この原理を利用すると、透過スペクトルのピーク波長とその波長での液体の屈折率の関係が分かると、微粒子の屈折率の波長分散が求められる。そこで、図 3 の透過スペクトルと液体の屈折率の波長分散データを使い PVC 粒子の屈折率の波長分散を求めた (図 4)。興味深いことに、今回求めた PVC 粒子の屈折率は、PVC の屈折率の文献値 (1.540 ± 0.005) やエリプソメーターで測定した同一 PVC のフィルムの屈折率よりも 0.027 大きい値となった。PVC 粒子で屈折率が高くなったのは、10-20%含まれていると言われる結晶成分の影響かもしれない。

図 4 で求めた PVC 粒子の屈折率の波長分散関係を用いて、ミー散乱理論の厳密計算によって単一球による光散乱スペクトルを再構築した。計算結果は多重散乱効果による強度値の任意性を除いて、実験から求めた散乱スペクトルとよく一致することが確認できた。以上の結果から、本研究で見出した PVC 粒子の発色現象は、クリスチャンセン効果と呼ばれる屈折率の波長分散の交差する材料系に現れる光散乱機構によることが検証できた。

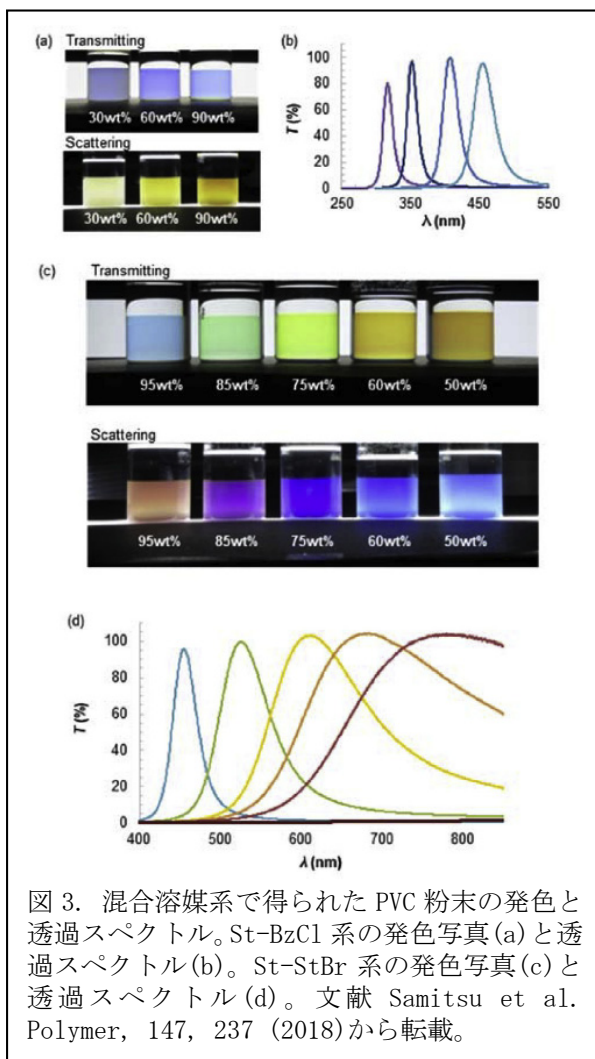


図 3. 混合溶媒系で得られた PVC 粉末の発色と透過スペクトル。St-BzCl 系の発色写真 (a) と透過スペクトル (b)。St-StBr 系の発色写真 (c) と透過スペクトル (d)。文献 Samitsu et al. Polymer, 147, 237 (2018) から転載。

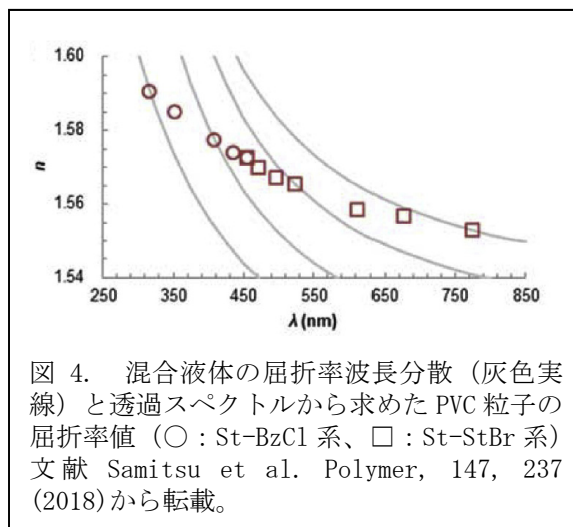


図 4. 混合液体の屈折率波長分散 (灰色実線) と透過スペクトルから求めた PVC 粒子の屈折率値 (○ : St-BzCl 系, □ : St-StBr 系) 文献 Samitsu et al. Polymer, 147, 237 (2018) から転載。

《まとめと展望》

光の吸収・回折・干渉・散乱といった多様な光学現象が材料の着色機構として利用されてきた。光の波長スケールの屈折率の周期構造を作ると光の干渉や回折による構造色が現れる。特定波長の光を選択的に反射する構造色が数多く報告される一方で、光を透過できる事例はほとんどない。透過性に優れた着色の原理として、光の散乱による呈色現象が関心を集めつつある。本研究では、多孔質粒子の光散乱現象が示す呈色現象（クリスチャンセン効果）について研究した。クリスチャンセン効果は、(1)周期構造を持たない汎用材料で実現できる、(2)光の透過性が高い、(3)透過光と散乱光が補色の関係になる、(4)攪拌しても色が変わらない、(5)使用する液体の屈折率によって色が大幅に変化する、(6)可視光全域でスペクトルを可変できるといった従来の構造色とは異なる独自の特徴を有する。

光散乱が巧みに現れた発色機構として、青空・夕焼け・虹といった自然現象が知られているが、空間スケールの大きな違いにより材料研究ではまだ機構解明が進んでいない。光の散乱現象は、光ファイバー・光学レンズ・光学フィルムといった光学材料の研究においては、光学特性を損なう否定的要因と捉えられてきました。本研究では、光の散乱を制御して積極的に活用する着想から、光学機能材料の新たな可能性を提示した。構造色では必須とされてきた周期構造という制約条件から解放されることで、欠陥のない均一でロバストな構造発色が可能になる。バルク材料・大面積・フレキシブル・低コストといった高分子材料の特徴を生かした新たな応用展開が期待される。

クリスチャンセン効果を利用すると、粒子形状のまま高分子の屈折率分散を評価できる。本研究で測定した塩化ビニル粒子の屈折率分散はバルク試料の文献値と有意な差を示し、液体中の高分子の屈折率がバルク試料とは異なる特異な状況にある可能性を示唆した。クリスチャンセン効果は古くから知られてきた現象ではあるが、高分子系での検討例は限られており、色を生み出す高分子材料としてさらなる検討と活用が期待できる。

<引用文献>

- (1) Samitsu, S.; Zhang, R.; Peng, X.; Krishnan, M. R.; Fujii, Y.; Ichinose, I. Flash Freezing Route to Mesoporous Polymer Nanofibre Networks. *Nat. Commun.* **2013**, *4* (2653), 1-7. <https://doi.org/10.1038/ncomms3653>.
- (2) Samitsu, S.; Miyazaki, H. T.; Segawa, H. Transmitting and Scattering Colors of Porous Particles of Poly(Vinyl Chloride) Based on Christiansen Effect. *Polymer (Guildf)*.
- (3) Hoffmann, H. J. Theory for the Spectral Transmittance of Christiansen Filters Made of Glass Beads. *Appl. Phys. B Lasers Opt.* **2000**, *70* (6), 853-861. <https://doi.org/10.1007/s003400000256>.
- (4) Takeoka, Y. Angle-Independent Colored Materials Based on the Christiansen Effect Using Phase-Separated Polymer Membranes. *Polym. J.* **2017**, *49* (3), 301-308. <https://doi.org/10.1038/pj.2016.117>.
- (5) Okoshi, K.; Sano, N.; Okumura, T.; Tagaya, A.; Magoshi, J.; Koike, Y.; Fujiki, M.; Watanabe, J. The Christiansen Effect of Brightly Colored Colloidal Dispersion with an Amphiphilic Polymer. *J. Colloid Interface Sci.* **2003**, *263* (2), 473-477. [https://doi.org/10.1016/S0021-9797\(03\)00336-9](https://doi.org/10.1016/S0021-9797(03)00336-9).
- (6) Fujimatsu, H.; Kuroiwa, S. Thermochromism of Polypropylene Gels. *Colloid Polym. Sci.* **1987**, *265* (10), 938-941. <https://doi.org/10.1007/BF01421826>.

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計9件（うち査読付論文 6件/うち国際共著 3件/うちオープンアクセス 1件）

1. 著者名 佐光 貞樹	4. 巻 3
2. 論文標題 工業用高分子を原料とした相分離法による高分子メソ多孔体の創製	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 月刊 機能材料	6. 最初と最後の頁 20-26
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) なし	査読の有無 無
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 -

1. 著者名 Alias Nur Hashimah, Jaafar Juhana, Samitsu Sadaki, Ismail A.F., Mohamed Mohamad Azuwa, Othman M.H.D., Rahman Mukhlis A., Othman Nur Hidayati, Nor N.A.M., Yusof N., Aziz F.	4. 巻 33
2. 論文標題 Mechanistic insight of the formation of visible-light responsive nanosheet graphitic carbon nitride embedded polyacrylonitrile nanofibres for wastewater treatment	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Journal of Water Process Engineering	6. 最初と最後の頁 101015 ~ 101015
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.jwpe.2019.101015	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 該当する

1. 著者名 Alias Nur Hashimah, Jaafar Juhana, Samitsu Sadaki, Ismail A.F., Othman M.H.D., Rahman Mukhlis A., Othman Nur Hidayati, Yusof N., Aziz F., Mohd T.A.T.	4. 巻 13
2. 論文標題 Efficient removal of partially hydrolysed polyacrylamide in polymer-flooding produced water using photocatalytic graphitic carbon nitride nanofibres	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Arabian Journal of Chemistry	6. 最初と最後の頁 4341 ~ 4349
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.arabjc.2019.08.004	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 該当する

1. 著者名 Alias Nur Hashimah, Jaafar Juhana, Samitsu Sadaki, Matsuura T., Ismail A.F., Othman M.H.D., Rahman Mukhlis A., Othman Nur Hidayati, Abdullah Norfazliana, Paiman Syafikah Huda, Yusof N., Aziz F.	4. 巻 360
2. 論文標題 Photocatalytic nanofiber-coated alumina hollow fiber membranes for highly efficient oilfield produced water treatment	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Chemical Engineering Journal	6. 最初と最後の頁 1437 ~ 1446
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.cej.2018.10.217	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 該当する

1. 著者名 Samitsu Sadaki, Miyazaki Hideki T., Segawa Hiroyo	4. 巻 147
2. 論文標題 Transmitting and scattering colors of porous particles of poly(vinyl chloride) based on Christiansen effect	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Polymer	6. 最初と最後の頁 237 ~ 246
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.polymer.2018.06.003	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 -

1. 著者名 Samitsu Sadaki, Miyazaki Hideki T., Segawa Hiroyo	4. 巻 20
2. 論文標題 Scattering-angle-dependent Christiansen color spectra data of poly(vinyl chloride) (PVC) suspended in styrene liquid and a comprehensive data list of wavelength-dependent refractive indices of PVC	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Data in Brief	6. 最初と最後の頁 1099 ~ 1104
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.dib.2018.08.101	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -

1. 著者名 佐光貞樹	4. 巻 64
2. 論文標題 耐熱多孔質エンジニアリングプラスチック	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 プラスチックエージ	6. 最初と最後の頁 82 ~ 87
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) なし	査読の有無 無
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 -

1. 著者名 Samitsu Sadaki	4. 巻 51
2. 論文標題 Thermally Stable Mesoporous Poly(ether sulfone) Monoliths with Nanofiber Network Structures	5. 発行年 2017年
3. 雑誌名 Macromolecules	6. 最初と最後の頁 151 ~ 160
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.macromol.7b02217	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 -

1. 著者名 佐光 貞樹	4. 巻 66
2. 論文標題 相分離による汎用高分子のナノ多孔化技術と応用	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 工業材料	6. 最初と最後の頁 16~20
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) なし	査読の有無 無
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5件 (うち招待講演 3件 / うち国際学会 1件)

1. 発表者名 Sadaki Samitsu
2. 発表標題 Mesoporous polymers: template-free fabrication and separation application
3. 学会等名 ICPAC LANGKAWI (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 佐光 貞樹
2. 発表標題 相分離による汎用高分子のナノ多孔化技術と応用展開
3. 学会等名 高分子同友会勉強会 (招待講演)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 佐光 貞樹, 宮崎 英樹, 瀬川 浩代.
2. 発表標題 クリスチャンセン効果による塩化ビニル粉体の透過・散乱発色.
3. 学会等名 第67回高分子討論会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 佐光 貞樹
2. 発表標題 ポリ塩化ビニル粉体の構造発色
3. 学会等名 近畿化学協会 2018年度第1回 重合工学部会（招待講演）
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 佐光 貞樹
2. 発表標題 耐熱性エンブラのメソ多孔体
3. 学会等名 第67回高分子学会年次大会
4. 発表年 2018年

〔図書〕 計2件

1. 著者名 Ahmad Fauzi Ismail, Nidal Hilal, Juhana Jaafar, Chris Wright eds.	4. 発行年 2019年
2. 出版社 CRC Press	5. 総ページ数 316
3. 書名 Nanofiber Membranes for Medical, Environmental, and Energy Applications	

1. 著者名 技術情報協会 編	4. 発行年 2019年
2. 出版社 株式会社 技術情報協会	5. 総ページ数 483
3. 書名 ナノファイバーの製造・加工技術と応用事例 ~エレクトロスピニング、メルトブロー、延伸、解織、成形加工技術~	

〔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
--	---------------------------	-----------------------	----