

報告番号	甲 第 13120 号
------	-------------

主 論 文 の 要 旨

論文題目 **Designing angle-independent colored materials using light scattering by aggregate particles**
(微粒子集合体による光の散乱を利用した角度依存性のない色材の設計)

氏 名 直井 優衣

論 文 内 容 の 要 旨

【第一章】緒言

我々の生活は豊かな色を示す色材により彩られており、印刷物から衣服、化粧品に至るまで様々なタイプの染料、顔料が我々の身の回りに溢れている。代表的な色材の一つに、印刷物のインクや塗料に用いられる有機染料・有機顔料や無機顔料がある。これらは鮮やかな発色を示す一方、光により退色する性質や毒性があるものが多く、法律で厳しく規制され、使用の認可が下りにくい短所がある。

これらに代わり、光の散乱・干渉・共鳴などの物理現象を利用した色材の研究が進められている。物理現象による色材は、光の散乱体となる材料を選べば、人体や環境にやさしい色材になり得るため、近年注目を集めている。光の散乱による発色には、一つの散乱体から生じる光の散乱と、散乱体の集合体から生じる光の散乱・干渉・共鳴に分けられる。一つの散乱体から生じる光の散乱の代表例はレイリー散乱とミー散乱が知られている。レイリー散乱は散乱体となる粒子の粒径が光の波長サイズよりも小さいときに生じる散乱であり、短波長側の光をよく散乱する。ミー散乱は粒径が光の波長サイズより大きく、かつ球状の粒子でのみ生じる散乱で、粒径に依存して散乱する波長が変化する特徴がある。この二つの散乱現象は古くから知られているが、応用研究はあまり進んでいない。

一方、散乱体の集合体による光の散乱・干渉・共鳴に関しては、応用研究が盛んに行われている。代表的な例がコロイド結晶である。コロイド結晶はコロイド粒子が長距離秩序を持って配列した微粒子集合体であり、宝石として利用されるオパールがよく知られている。

コロイド結晶は強く光を散乱するが、色に角度依存性があり、色材として利用しづらい面がある。一方で、コロイド粒子が短距離秩序を持ち集合したコロイドアモルファス集合体は、自然光の下など様々な角度から光が当たるような状況では角度依存性を示さない色材として機能することが近年明らかにされた。ただし、特定の方向から光が照射されると、色に角度依存性が生じることが色材としての問題点であった。本論文では、微粒子集合体から生じる光の散乱・干渉・共鳴を利用した角度依存性のない色材の新しい作製指針を示す。

【第二章】コロイドアモルファス集合体を用いた角度に依存しない色材の開発

コロイドアモルファス集合体の散乱スペクトルの観測において、短距離秩序構造由来の干渉性散乱の散乱ピークの短波長側に、全く角度依存性を示さない散乱ピークを発見した。この散乱ピークはコロイドアモルファス集合体を構成する微粒子の粒径の増大に伴い長波長側へ移動する性質があり、ミー散乱に由来する散乱であると示唆される。本研究では、スプレー法を用いてシリカの二次粒子としてコロイドアモルファス集合体を作製し、集合体を構成するシリカの粒径を制御することで可視光領域にミー散乱由来のピークを移動させ、色材として利用した。粒径 280 nm から 650 nm のシリカ粒子からなる二次粒子の薄膜としてコロイドアモルファス集合体を作製し、散乱スペクトルを測定した。粒径の増大に伴い、干渉性散乱とミー散乱由来の散乱ピークはともに、長波長側へと移動した。粒径 650 nm の二次粒子の薄膜にて、干渉性散乱由来の散乱ピークは可視光領域外に移動し、ミー散乱由来の散乱ピークが可視光領域に位置することで、角度依存性のない材料を作製した。

【第三章】一軸方向の圧縮により調製されたコロイドアモルファス集合体の特性評価

第三章では、ミー散乱を生じる粒子が集合体を形成した時の効果を考察することを目的とした。第二章では、コロイドアモルファス集合体から生じるミー散乱由来の散乱ピークは角度依存性を示さないことを発見したが、孤立した単一の粒子から生じるとされるミー散乱は、角度依存性を示す報告がなされている。第二章で観測した微粒子集合体から生じる散乱ピークの挙動は従来の報告と一致していないので、単一の粒子からではなく、粒子が集合体化した際の効果が表れているのではないかと考え、本研究に取り組んだ。

ミー散乱を生じる粒子と微粒子集合体との関連性を調査するため、実験に用いる試料の形状を二次粒子から、粒子の充填状態を容易に規定できるペレット状に変更した。圧縮成型機を用いて少量のカーボンブラックを含むシリカ粒子を一軸方向に圧縮し、ペレットとしてコロイドアモルファス集合体を作製した。本研究で作製したコロイドアモルファス集合体はどれも体積分率約 54 vol%であった。ペレット状のコロイドアモルファス集合体から生じる散乱スペクトルを測定し、孤立した単一のミー散乱から生じる散乱スペクトルと比較した。集合体から生じるミー散乱由来のピークと単一のミー散乱のスペクトルを比較すると、ピークの位置や強度が異なっていた。この差異はミー散乱を生じる粒子が集合体化

した際の効果によるものであり、コロイドアモルファス集合体から生じるミー散乱由来の散乱ピークの位置に角度依存性が生じない原因は、集合体が散乱に与える何らかの効果によるものだということが明らかになった。

また、本章で一軸方向の圧縮により作製されたコロイドアモルファス集合体の短距離秩序構造に異方性が生まれ、角度依存性の低い構造色材料が得られることを初めて発見した。粒径 197 nm、260 nm、300 nm から成るペレット状のコロイドアモルファス集合体の圧縮面と側面の散乱スペクトルを比較すると、圧縮面の散乱スペクトルの角度依存性が側面の散乱スペクトルと比較して明らかに低いことがわかった。この原因としては、一軸方向に粒子が圧縮されることで、圧縮面から観察した際の粒子間距離が小さくなることが考えられる。本研究では、ミー散乱を生じる微粒子の集合体および、一軸方向の圧縮成型による新たな角度依存性のない構造色材料の作製指針を示すことができた。

【第四章】圧力に応答するミー散乱とレイリー散乱による角度依存性のない色材

第四章では、未架橋の PMMA 粒子に酸化チタン粒子をコーティングしたコアシェル粒子を第三章と同様の方法で一軸方向に圧縮し、圧力に応じてミー散乱からレイリー散乱に発色現象が切り替わる角度依存性のない色材の作製を行った。

未架橋で柔らかく、圧縮しても破壊しない PMMA 粒子を使用し、レイリー散乱を引き起こすため、高屈折率な酸化チタン粒子をコーティングし、コアシェル粒子を作製することを計画した。また、レイリー散乱由来の色を可視化させるためには、ナノメートルサイズの散乱体が均一に分散した状態が必要不可欠である。そこで、PMMA/TiO₂ コアシェル粒子を一軸方向に圧縮することで微粒子集合体を作製し、ペレット中に均一に酸化チタンが分散した状態を作り出した。さらに、PMMA 粒子の集合体に力が加わると、粒子の変形によりミー散乱は消え、微粒子間に均一にナノメートルサイズの空隙が生じ、その空隙に由来するレイリー散乱も発生すると期待した。作製したコアシェル粒子を第三章と同じ圧縮成型機を用いて 10 kN から 50 kN の圧力をかけ、微粒子集合体を作製し、色相の変化を観察し散乱スペクトルを測定した。圧力の増加に伴い、微粒子集合体の色はブルーシフトした。散乱スペクトルを測定すると、圧力の増加に従って短波長側の反射率が増加しており、レイリー散乱による青色を示していることがわかった。圧縮時のコアシェル粒子を SEM で観察すると、集合体が青色になるとともに、粒子の融着が起き、微粒子間の空隙がレイリー散乱の原因になっていることが明らかになった。従って、酸化チタンをシェルに持つポリマー粒子を圧縮することで、ミー散乱からレイリー散乱へと切り替わる色材を作製することができた。本研究で得られた色材は、圧力に伴い色相が変化する子から圧力センサーへと利用できる可能性がある。

【第五章】酸化セリウム/PVP 粒子から成るコロイド結晶を利用した角度依存性のない色材

第五章では、高い屈折率を有する市販の酸化セリウム/PVP コアシェル粒子を用いた角度

依存性のないコロイド結晶の作製に取り組んだ。コロイド結晶の散乱ピーク位置を求める Bragg-Snell の式 $\lambda = 2d(n^2 - \cos^2 \theta)^{1/2}$ (d =格子面間隔、 n =コロイド結晶の平均の屈折率、 θ =入射角) より、屈折率の大きい粒子からなるコロイド結晶を作製すると、散乱する波長は入射角から受ける影響が小さくなる。これを利用して、屈折率の高い粒子を用いて角度依存性のないコロイド結晶を作製することを目的とした。粒径 150 nm、200 nm の酸化セリウム/PVP の水懸濁液を自然乾燥させることで狙い通り、角度依存性のないコロイド結晶を作製できた。

【第六章】 結言

本論文では、微粒子集合体から生じる様々な散乱現象を用いた角度依存性のない色材の作製方法の指針を示した。既往の研究で微粒子が集合体化したときに生じる光の散乱・干渉を利用した色材の報告例は多くなされていたが、本研究では、初めて単一の粒子から生じる光の散乱と集合体との関連性に着目し、その効果を明らかにした。また、コロイドアモルファス集合体に関しても、構造に異方性をもたらすことで、角度依存性を小さくすることが可能であると見出した。本研究は新たな角度依存性のない色材の開発の足掛かりになることが期待される。

本論文を構成する学術論文

- [1] Yui Naoi, Takahiro Seki, Shinya Yoshioka, Yukikazu Takeoka, Development of angle-independent color material using colloidal amorphous array, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 688, 105-113 (2019).
- [2] Yui Naoi, Takahiro Seki, Ryosuke Ohnuki, Shinya Yoshioka, Yukikazu Takeoka, Characterization of Colloidal Amorphous Arrays Prepared by Uniaxial Pressure Application, *Langmuir*, 35, 13983-13990 (2019).
- [3] Yui Naoi, Takahiro Seki, Yukikazu Takeoka, Angle-independent color materials by Mie scattering and Rayleigh scattering in response to pressure, in preparation.
- [4] Yui Naoi, Miki Sakai, Takahiro Seki, Yukikazu Takeoka, Angle-independent colored materials by colloidal crystals composed of CeO₂/PVP particles, in preparation.