

# 架橋高分子微粒子からなるコロイド結晶フィルムの 構造色発色機構の解明

Study on structural coloring mechanism of colloidal crystal films consisting of  
cross-linked polymer microparticles

名古屋工業大学 猪股克弘

## 1. 緒言

自然界で、昆虫、魚のように鮮やかな色を示す生物の中には、色素を使わずに、可視光波長オーダーの微細な規則構造によって光の回折や干渉が起きることで発色させる、構造色を利用している例が数多く見られる。近年、人工的に構造色を作り出し、繊維などへ応用しようとする動きが見られ始めている。

我々はこれまで、架橋エチルアクリレート/メチルメタクリレート共重合体(P(EA-MMA))微粒子を用い、微粒子が自己集合する事により形成したアクリル微粒子集積体(コロイド結晶)が、各種溶媒で膨潤させた際に様々な構造色を示す事を確認している。これは、微粒子の膨潤度が溶媒によって異なり、コロイド結晶の配列周期が様々なに変化する事に由来するものだと考えられる。更に、コロイド結晶をエチルアクリレートモノマー中に膨潤させた状態で重合する事で、ポリエチルアクリレートエラストマー中に構造色を保つ事ができ、コロイド結晶の固定化に成功した。しかし、このような膨潤及び重合による構造色の発現と固定化の挙動が、他のモノマーでも一般的に観測されるのかどうかについては、未だ検討は行っていない。

本研究では、ポリエチルアクリレートで見られたような、重合前の構造色を重合後も保つようなコロイド結晶の固定化が、一般的に見られる現象であるかどうかを検討することを目的とする。様々なモノマー中に、P(EA-MMA)微粒子集積体を浸漬させ、構造色を発現したのち重合を行い、重合前後の構造色の変化について調査した。また、重合後の微粒子の配列状態を観察し、コロイド結晶の構造変化について検討した。

## 2. 実験

P(EA-co-MMA)微粒子の重合は、ソープフリーエマルジョン重合により行った。モノマーとしてエチルアクリレート (EA) とメチルメタクリレート (MMA)、架橋剤としてエチレングリコールジメタクリレート (EGDM)、イオン性コモノマーとして p-スチレンスルホン酸ナトリウム (NaPSS)、および開始剤として過硫酸カリウム ( $K_2S_2O_8$ ) を、100/100/1.0/1.0/0.3 のモル比で混合し、リン酸緩衝溶液中 65°C で 5 時間、その後 80°C で 1 時間攪拌した。反応終了後に冷却し、白濁したサスペンション溶液が得られた。サスペンション溶液を室温乾燥させ、規則構造を持つ微粒子集積体フ

フィルムを調製した。

得られた微粒子集積体フィルムを、Table 1に示す18種類のモノマー中で膨潤させ、発色挙動の調査を行った。また、モノマーに開始剤と架橋剤を加えた溶液に微粒子集積体を膨潤させ、その状態でラジカル重合反応を行う事で、微粒子集積体フィルムを高分子マトリックス中に固定化させた複合フィルムを調製した。

微粒子がモノマー中で膨潤した際の粒子径は、サスペンション溶液を大過剰の各種モノマーで希釈した溶液の動的光散乱 (DLS) 測定から求めた。微粒子集積体フィルム及び複合フィルムの高次構造は、原子間力顕微鏡 (AFM) を用いて観測した。重合前後の各フィルムが示す構造色は、紫外・可視吸光スペクトルにより評価した。

Table 1. Used monomers. Group A, B, and C contains acrylic monomers with chemical structure  $\text{CH}_2=\text{C}(\text{R1})-\text{COO}-\text{R2}$ , and the structure for R1 and R2 are indicated. In Group D, the chemical structure of monomer is indicated.

Code	Name	Abbr.	R1	R2
Group A: Short alkyl chain				
A1	methyl acrylate	MA	-H	-CH <sub>3</sub>
A2	ethyl acrylate	EA	-H	-CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>
A3	butyl acrylate	BA	-H	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> CH <sub>3</sub>
A4	methyl methacrylate	MMA	-CH <sub>3</sub>	-CH <sub>3</sub>
A5	butyl methacrylate	BMA	-CH <sub>3</sub>	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> CH <sub>3</sub>
Group B: Long alkyl chain				
B1	hexyl acrylate	HA	-H	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>5</sub> CH <sub>3</sub>
B2	2-ethylhexyl acrylate	EHA	-H	-CH <sub>2</sub> CH(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> )-(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> CH <sub>3</sub>
B3	hexyl methacrylate	HMA	-CH <sub>3</sub>	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>5</sub> CH <sub>3</sub>
B4	isobornyl acrylate	IBXA	-H	-C <sub>10</sub> H <sub>17</sub>
Group C: Ether, alcohol, acid, and halogen				
C1	2-methoxyethyl acrylate	MEA	-H	-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OCH <sub>3</sub>
C2	2-(2-ethoxyethoxy)ethyl acrylate	EEEA	-H	-(CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> -OCH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>
C3	glycidyl methacrylate	GMA	-CH <sub>3</sub>	-CH <sub>2</sub> -C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> O
C4	hydroxyethyl acrylate	HEA	-H	-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OH
C5	hydroxyethyl methacrylate	HEMA	-CH <sub>3</sub>	-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OH
C6	2-carboxyethyl acrylate	βCEA	-H	-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> COOH
C7	2-chloroethyl acrylate	CEA	-H	-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> Cl
Group D: Others				
D1	N,N-dimethyl acrylamide	DMA	CH <sub>2</sub> =CH-CO-N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	
D2	styrene	St	CH <sub>2</sub> =CH-C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	

### 3. 結果・考察

Fig. 1 に、例として 3 種類のモノマー、EA、HMA、EHA で膨潤した微粒子集積体、およびその重合後の複合フィルムの写真画像を示す。Fig. 1 より分かるように、各種モノマー中に膨潤した微粒子集積体は鮮やかな構造色を示した。吸収スペクトルのピーク波長から、モノマー膨潤状態での構造色波長を評価した。

微粒子集積体において、微粒子の層が層間隔  $d$  で積層している場合、層面と垂直な方向から観測した時の構造色波長  $\lambda$  は、有効屈折率  $n_{\text{eff}}$  と  $d$  を用いて次式で表される。

$$\lambda = 2 n_{\text{eff}} d$$

すなわち、Fig. 1 で見られる構造色の違いは、使用するモノマーにより  $n_{\text{eff}}$  と膨潤後の微粒子積層間隔  $d$  が異なる事に起因すると考えられる。今、純モノマーの屈折率が  $n_{\text{eff}}$  にほぼ等しいと仮定し、各膨潤試料で観測される構造色の波長  $\lambda$  と  $n_{\text{eff}}$  から  $\lambda/2n_{\text{eff}}$  を算出し、Hansen の方法により算出した溶解度パラメーター (SP) に対してプロットした。結果を Fig. 2 に示す。なお、IBXA と  $\beta$ CEA に関しては、浸漬中にフィルムが崩壊し、構造色を評価することができなかった。

Fig. 2 の縦軸の値は  $d$  に対応し、微粒子がどの程度のサイズに膨潤しているのかの尺度になると考えられる。各プロットは、Table 1 でモノマーの化学構造により Group A~D にグループ分けしたのに従い、各グループを記号で区別している。例えば、短いアルキル鎖を持つモノマー (●) よりも長いアルキル鎖のモノマー (▲) の方が SP の値が小さいこと、各種官能基を持つモノマー (▼) は幅広い SP 領域の中に分散していることが分かる。全体を見ると、SP が大きくなると  $\lambda/2n_{\text{eff}}$  が大きくなる傾向があるように見える。一方、微粒子が最もよく膨潤すると考えられるのは、P(EA-MMA) 微粒子とモノマーとの親和性の高い場合、すなわち P(EA-MMA) の SP 値 (計算値では  $20.1 \text{ (MPa)}^{1/2}$ ) と一致した場合であり、そのため Fig 2 のプロットは  $\text{SP} = 20.1 \text{ (MPa)}^{1/2}$  付近に最大値を持つようなプロットであることが期待される。しかし、Fig. 2 の結果からそのような傾向を抽出するのは困難であった。さらに、溶媒中で孤立した微粒子が各モノマー中でどの程度膨潤しているかを

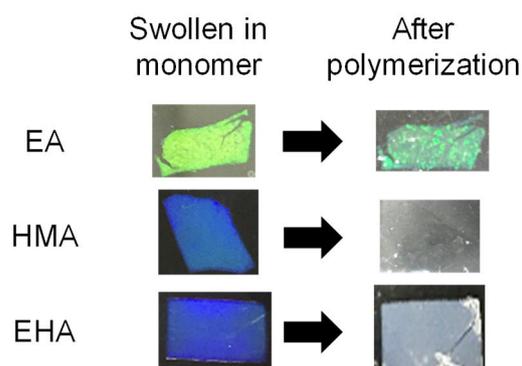


Fig. 1 Photo images of colloidal crystal films swollen in various

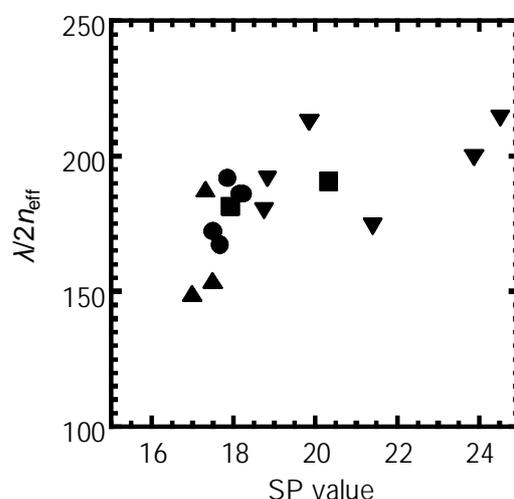


Fig. 2. Plots of  $\lambda/2n_{\text{eff}}$  against the monomer's solubility parameter. The monomers for Group A, B, C, and D are distinguished by ●, ▲, ▼, and ■, respectively.

調べるため、微粒子重合後のサスペンション溶液を各モノマー中に滴下した希釈溶液を用いて、DLS 測定を行った。しかし、DLS で得られた粒径とフィルムの構造色波長の間にも、有意な相関を見出すことは困難であった。以上より、今回各種モノマーで膨潤させた系の構造色がどのような要因で決まるかに関しては、更なる考察が必要である。

一方、Fig. 1 のモノマー重合後の写真を見ると、EA では構造色が保持されているのに対して、HMA ではフィルムは無色透明となり、また EHA では微粒子集積体部分が白濁していることが分かる。他のモノマーについても同様の実験を行ったところ、同じように「構造色保持 (colored)」、「透明 (transparent)」、「白濁 (turbid)」のいずれかに分類できることが分かった。これらの結果を Table 2 に示した。また、各モノマーの重合後のマトリックス高分子と P(EA-MMA) との親和性を評価するために、各モノマーの重合体の溶解度パラメーター SP を Hansen の手法により求め、屈折率  $n$  とともに Table 2 に示した。

Fig. 2 には、マトリックス高分子の SP を横軸、屈折率  $n$  を縦軸とし、構造色保持の系を●、透明の系を○、白濁の系を▲でプロットした結果を示している。図中、P(EA-MMA) に相当する値を水平および垂直の直線で示した。Fig. 2 に示すように、白濁の系は、SP が他の系と比べて小さい領域 (EHA、HA) あるいは大きい領域 (HEMA)、および屈折率差が非常に大きい領域 (St) に位置しているように見える。また、透明の系は、屈折率差の小さい領域に位置している。以上を踏まえると、例外はあるものの (例えば HEA や St)、構造色保持の系は SP が 19.3 ~ 24.7

Table 2. Visual image of the colloidal crystal film after polymerization of the swollen monomer. Solubility parameter and refractive index values for the corresponding polymer are also listed.

Abbr.	Visual image	SP /(MPa) <sup>1/2</sup>	$n$
MA	Transparent	21.51	1.494
EA	Colored	20.46	1.467
BA	Colored	19.32	1.458
MMA	Colored	20.64	1.483
BMA	Transparent	19.08	1.489
HA	Turbid	18.70	1.463
EHA	Turbid	18.09	1.467
HMA	Transparent	18.76	1.490
IBXA	---		
MEA	Colored	21.05	1.468
EEEE	Colored	20.35	1.467
GMA	Colored	24.65	1.507
HEA	Colored	28.92	1.482
HEMA	Turbid	27.11	1.512
βCEA	---		
CEA	Colored	22.94	1.505
DMA	Colored	24.05	1.512
St	Turbid	20.62	1.592

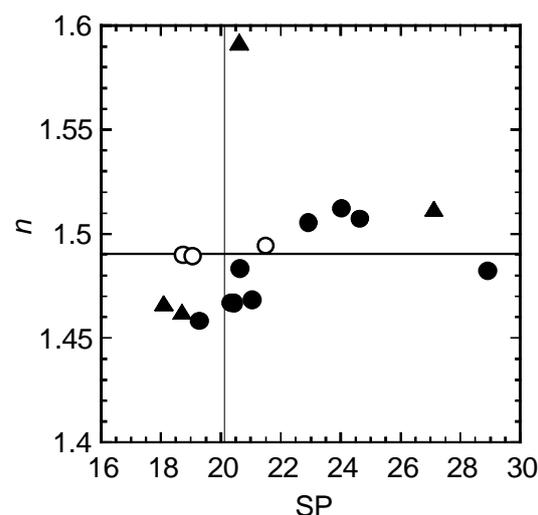


Fig. 2. Relationship between SP and  $n$  values after polymerization of the matrix polymer. Colored, transparent, and turbid samples are indicated by ●, ○, and ▲, respectively.

(MPa)<sup>1/2</sup>、屈折率差が 0.007 以上の場合にあることが見て取れる。一方、屈折率差が 0.007 未満であれば、SP の値にかかわらず系は透明になることが分かる。

親和性が高い、すなわちマトリックス高分子と P(EA-MMA) との SP の値が近ければ、重合過程においてマトリックス高分子と微粒子とは相溶したままの状態、コロイド結晶の配列構造は保持されやすいと考えられる。一方、親和性が悪い場合、重合過程でマトリックス高分子と微粒子との相分離により、コロイド結晶が崩壊する事が考えられる。また、両者の屈折率の差が小さければ、たとえ相分離が起こったとしても、光学的に一樣とみなせるため透明になると考えられる。ここでは、全ての試料の SP を計算で求めたが、P(EA-MMA) の SP を 22 (MPa)<sup>1/2</sup> とすると、SP の差が 2.7 (MPa)<sup>1/2</sup> 以下であれば構造色が保持されることができると考えられる。

Fig. 3 には、構造色が保持された系 (EA)、白濁した系 (HA)、および透明になった二つの系 (MA と HMA) の試料の、フィルム切断面の AFM 像を示している。構造色が保持された EA の系では、微粒子が規則的に集積した構造が見られるが、白濁化した HA の系では、微粒子は局所的に凝集しており、規則構造が崩壊しているように見える。この結果は上述の、P(EA-MMA) 微粒子と高分子マトリックスとの間の親和性に関する考察を裏付けるものである。また、透明になった MA では規則構造を保持しているのに対し、同じく透明な HMA では微粒子の凝集している様子が見られる。HMA の SP が HA と同程度であることを考えると、同じように微粒子の規則構造が崩壊しても、屈折率差の大きな HA では白濁、小さな HMA では透明に見えるという結果が得られたと考えられる。

以上の結果より、本研究で用いた全てのモノマーにおいて、膨潤時に発現した構造色が重合後にも保持されるのは、重合後の高分子と P(EA-MMA) 微粒子との間の SP 値の差が小さくて親和性が高く、屈折率差がある程度以上ある系であることが分かった。

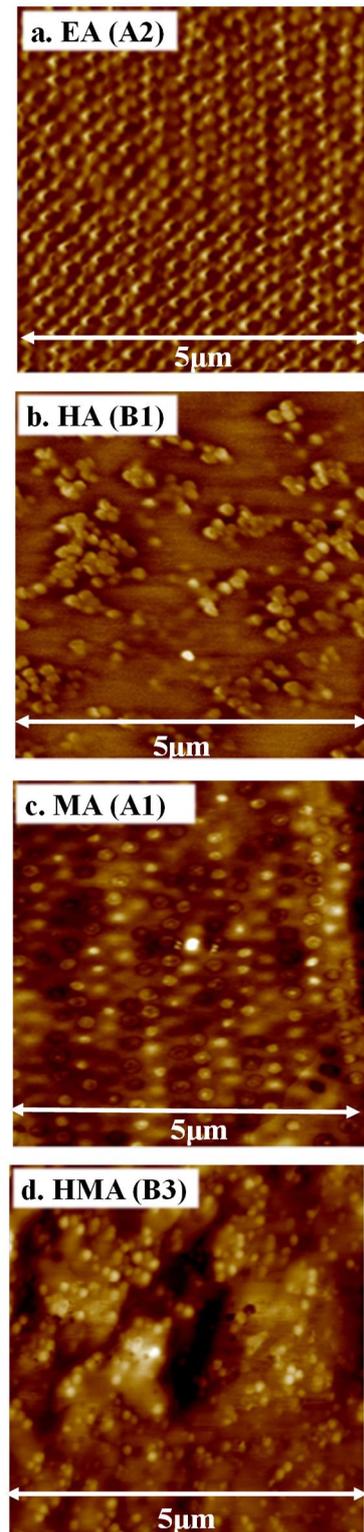


Fig. 3. AFM images of colloidal crystal elastomers after polymerization of (a) EA (colored), (b) HA (turbid), (c) MA (transparent), and (d) HMA (transparent).

#### 4. まとめ

P(EA-MMA)微粒子集積体を、様々な化学構造を持つ 18 種類のモノマー中に浸漬させ、構造色を発現させた。モノマーの種類により、さまざまな波長の構造色を発現したが、それらの間に相関性を見出すことはできなかった。

構造色を発現した 16 種類の系について、膨潤モノマーの重合を行い、重合前後で構造色がどのように変化するかについて検討したところ、構造色が保持される系、構造色が消失して無色透明になる系、白濁化する系の 3 種類に大別できることが分かった。モノマー重合後の高分子マトリックスの溶解度パラメーターならびに屈折率の値に着目し整理をした結果、高分子マトリックスと P(EA-MMA)微粒子との親和性が高く、屈折率差がある程度以上ある場合に、構造色が保持されることが推測された。