高分子オパールファイバの延伸による構造色の同調

クリス・フィンレイソン、デイビッド・スノスウェル、ピーター・スパーン、ジェレミー・バウムバーグ

自己集合したサブミクロンのコアシェル粒子を含有する高分子オパール結晶ファイバは延伸同調色を示す。機械的ロバスト性をもつこれらのファイバは工業的に拡張可能な押出し加工を用いて作製できる。

オパール型のフォトニック結晶には規則的な配置で充填されたサブ波長の径をもつ微小球が含まれる。現在はサブミクロンのコアシェル粒子の自己集合にもとづいて構造色を示す高分子オパールファイバの製造が可能になっている。これらのファイバは内部の下部構造に特徴があり、とくに強い構造色は露出した表面近傍の同心部に現れることが理論と実験の両方で証明されている。これらのファイバは延伸により同調できる可視スペクトルを示し、強い構造色効果をもつため、新しいナノ材料や布地の有望な候補として、毒性のある染料や光劣化を示す染料を置き換えることができる。こうした高品質の高分子オパールファイバは、現在工業的に拡張可能な押出し加工を用いて作製できる[1]。

溶媒なしの製造

フレキシブルオパールを製造する低コストの技術はコアシェル高分子ナノ粒子の溶解とせん断力による秩序化を利用して開発された[2]～[4]。この技術は低欠陥フレキシブル高分子の面心立方（fcc）オパール膜を製造し、その前駆体ナノスフェアのサイズ、つまりfcc格子パラメータを200～350nmの範囲で変えることで、基本光共鳴周波数の可視から近赤外領域にわたる同調が可能になる。このような高分子オパールは他の自己集合コロイド系からは得られない利点があり、機械的なロバスト性をもつ永続性固体構造を溶媒なしで形成できる。

この高分子複合材料は屈折率コントラストが低いと、ブラッグ回折による通常の玉虫色反射とは反対に、その発色は3D fcc格子フォトニック結晶内部のスペクトル共鳴から生じる[5]。これは鉱物や生体組織などの自然オパール系材料の構造色と玉虫色の起源の理解にとって欠かせない原理にもとづいている。また、エラストマ高分子オパールの最も魅力的な特徴の一つは、（111）面の間隔を曲げや延伸を用いて変化させたときに生じる色の可変同調性にある[6]。このような性質からはオパールファイバの精密な紡糸や押出成形が可能になり、その強い構造色効果は生地などの材料に含まれる毒性または光劣化性の染料を置き換えることができる。高分子オパール膜の場合、構造秩序化は外側平坦面から始まり、（111）面の累積が起こる[7]。しかし、最近の研究では、ワイヤ構造のオパールファイバが押出成形により製造できること

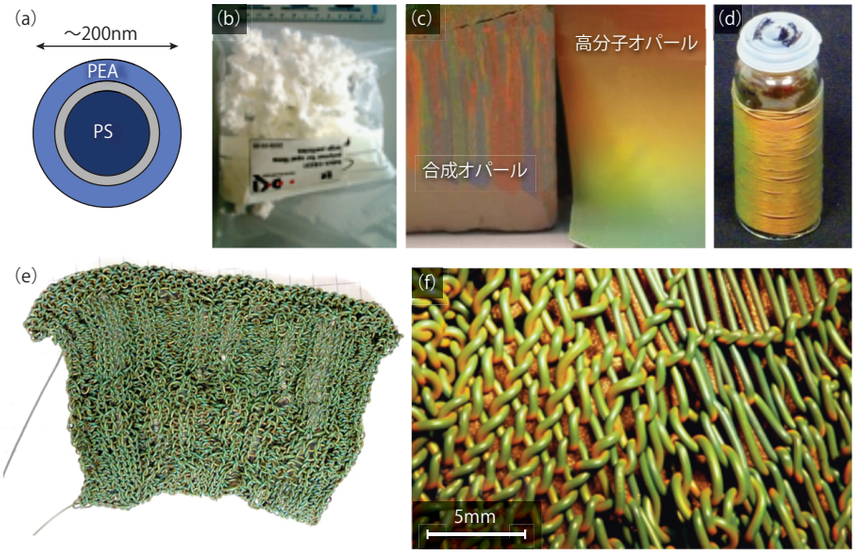

図1　ポリスチレン（PS）-ポリエチルアクリラート（PEA）にもとづくコアシェル（CS）系（a）は高分子オパールの製造に使われる。薄いグラフト中間層にはアリルメタアクリラート（ALMA）が含まれる。合成直後のCS粒子（b）原料は押出成形されて、オパール品質の薄いフィルム（c）または長いファイバ（d）になる。架橋したファイバは織物（e）に加工され、延伸による強い可変構造色効果を示す（f）。（資料提供：ジェレミー・バウムバーグ氏）

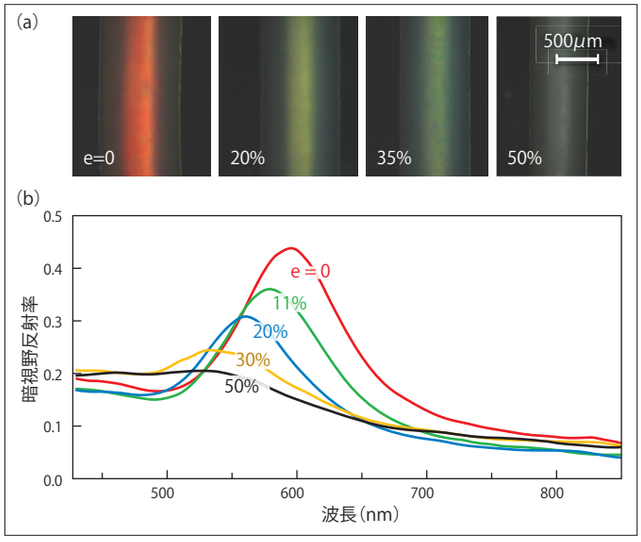

図2　e＝0%、20%、35%および50%の歪を加えた（モンタージュ写真、左から右）1000μm径の赤色オパールファイバ（a）の暗視野5倍画像を示している。標尺の長さは500μm。暗視野反射スペクトル（b）は対応するスペクトルシフトを示している。

も明らかにされている。

この新しい製造技術は高分子粒子のずれ流動による自己集合化を用いる高温の押出成形法を使用して、高分子粒子を3D fcc格子に導入する。コアシェル粒子前駆体は200～300nmの径をもち、硬質ポリスチレン（PS）コアが薄い軟質ポリエチルアクリラート（PEA）シェルで被覆されている（図1）。これらの粒子は多段乳化重合法を用いて作製される。この材料は小型の押出成形機を使用して加工される。この成形機は二つの対向回転金属スクリューで構成され、速度は毎分1～150m、温度は25～250℃で調整可能である。オパール前駆体材料のバルク原料は人手を用いて成形機に導入され、スクリュー回転の強力なせん断力により溶解して均質になる。次に、発生した過度の圧力がせん断秩序化粒状物を細い口径のステンレス製の口金から押出し、細いオパール繊維が製造される。

小量のカーボンナノ粒子のドーパント（約0.1wt%）をフォトニック結晶格子の間隙に導入すると、格子構造は崩壊しないが、スペクトル共鳴散乱の測定から、オパールの色飽和は顕著に増大することが分かった。この光ファイバは2wt%のベンソフェノンを添加し、UV-A光で硬化すると、架橋反応が起こり、十分な機械的ロバスト性が確保され、延伸可能な布地に編むことも可能になる。

延伸同調

この高分子光ファイバは延伸すると色の大きな変化を示す。1000μm径の赤色オパール試料の色変化を可視分光計で測定し、歪e(初めの延伸のない長さに対して変化した長さの比)を0%から50%へと拡大すると、赤色は黄緑色と青色を経て最後は灰色へと変化した（図2）。このような色変化はブラッグ回折として説明されるように、延伸時の面間距離の減少から生じる。ファイバを延伸する間、表面に平行なそれぞれの面内の微小球は離れるが、表面に垂直な面は互いに接近し、全体の体積は一定に保たれる。その結果、ブラッグ波長は短波長側にシフトを示す。この青方偏移のピーク波長と歪は、高分子の多層構造の歪解析から予測されるように、線形に近い関係を示す。

歪を変えて暗視野反射率を測定すると、

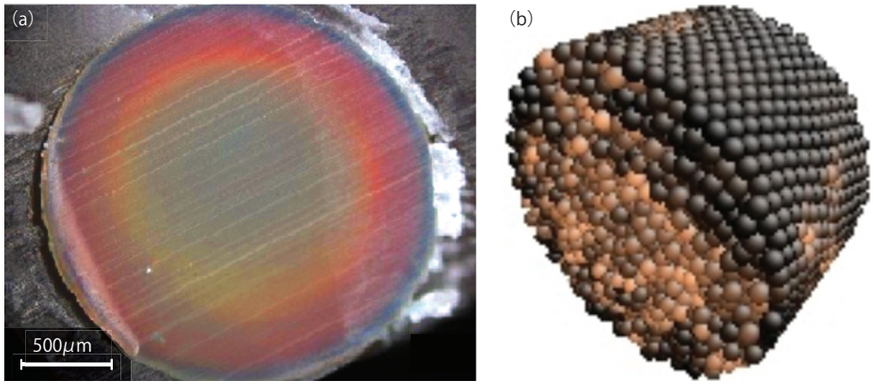

図3　（a）の暗視野顕微鏡法の画像（a）は赤色オパールファイバの横断面における構造色の同心円変化を示している。標尺の長さは500μm。（b）の5000個の微小球を用いた高分子オパールファイバ粒状モデルによるシミュレーションのスナップショット図は、より濃い色の部分が局所秩序化を示している。

延伸のないファイバの散乱光には鋭い共鳴（約40nmの半値全幅）が現われる。これは垂直入射に近いときに肉眼でも観測できる顕著な赤色に対応する。ファイバの延伸が大きくなると、スペクトルは青色偏移を示すが、歪の増加とともにコアシェル粒子の集合はfccから単斜晶系格子へ変化するため、その帯域幅は顕著に広がる。歪が50%以上になると、スペクトルは非常に平坦で広くなり、ファイバは青白い灰色になる。

架橋したファイバの歪eが50%以下で弾性限界を超えなければ、ファイバの秩序化と着色に対する延伸効果は可逆性を示す。異なる径をもつファイバを延伸したときも、赤色から青／灰色への同様の色変化が観測される。標準的なスペクトルシフト率は1%の歪当たり−3nmになる。このようなファイバには織物からフォトニック素子までのさまざまな応用があり、例えば、円柱型有機太陽電池を取囲む整合フィルタへの応用を期待できる。

下部構造

このような押出成形高分子オパールファイバのとくに興味深い特性の一つは、径方向の分布に含まれる下位構造にある。2000μmファイバの横断面の画像分析から、その内部は均質ではないことが分かった（図3）。ファイバの下部構造は一連の色の異なる同心円形領域から構成されている。ファイバの異なる点からの散乱光を集めてオパール共鳴の強度を調べると、最高の秩序化はファイバ表面直下の赤色ゾーンに現れることが分かった。深さ40μmの最外層の緑色ゾーンはかなり低い秩序化を示した（より大きなスペクトル線幅）。このような秩序化の低い外層は、平坦高分子膜の加工では付加されないため、ファイバが円筒状の押出口金から出るときの「金型膨らみ」として知られる効果から生じたと考えられる。

せん断流により球状秩序が発展する機構を理解するために、簡単な遺伝的モデルによる解析が行われた[(8)、(9)]。非平衡粒子間動力学を用いて、平滑円形予備押出チャネルを通過するモデル流には円形幾何学配置内部の相互作用が選択された。高分子オパールの流れは溶媒の考慮を必要としない粒状系としてのモデル化が可能であった。各「粒子」は径方向の対合ポテンシャルを通して他の微小球と相互作用する軟質球として表現された。二つの微小球間の力は硬質球のコアからの強い反発と、接触して相互作用の「粘着性」を再現する微小球の引力との組合せに基づいて特性化された。

シミュレーションではファイバの表面境界の場所に秩序化領域の発展が観測された。この領域は、最初は境界面に沿って局所的に成長するが、最後は内部へ向かい、秩序化領域が十分な大きさに発展すると、さらに内部へ複製されていくことが分かった。十分な時間が経過して秩序化の発展が終わると、秩序化された表皮と秩序化されない内核は平衡状態になった。

参考文献
（1）C.E. Finlayson et al., Opt. Exp., 19, 3144-3154（2011）.
（2）T. Ruhl et al., Polymer, 44, 7625-7634（2003）.
（3）O.L.J. Pursiainen et al., Appl. Phys. Lett., 87, 101902（2005）.
（4）C.E. Finlayson et al., Adv. Mater., 23, 1540-1544（2011）.
（5）O.L.J. Pursiainen et al., Opt. Exp.,15, 15, 9553-9561（2007）.
（6）A. Kontogeorgos et al., Phys. Rev., Lett., 105, 233909（2010）.
（7）O.L.J. Pursiainen et al., Adv., Mater., 20, 1484-1487（2008）.
（8）L. Verlet, Phys. Rev., 159, 98（1967）.
（9）L. Verlet, Phys. Rev., 165, 201（1967）.

著者紹介
クリス・フィンレイソン（Chris Finlayson, e-mail: cef26@cam.ac.uk）は最近ケンブリッジに移り、英キャベンディッシュ研究所（Cavendish Laboratory）の物理学講師、デイビッド・スノスウェル（David Snoswell, e-mail: dres2@cam.ac.uk）は同研究所ナノフォトニスクセンターの研究フェロー、ピーター・スパーン（Peter Spahn, e-mail: pspahn@dki.tu-darmstadt.de）はドイツプラスチック研究所（Deutsch Kunststoff-Institut）のグループリーダ、ジェレミー・バウムバーグ（Jeremy Baumberg, e-mail: jjb12@cam.ac.uk）はキャベンディッシュ研究所のナノフォトニクス研究センター所長とケンブリッジナノ博士課程訓練センター所長を務めている。

LFWJ