

平成 21 年 6 月 1 日現在

研究種目：基盤研究（C）

研究期間：2007-2008

課題番号：19550210

研究課題名（和文） 光応答性高分子液晶と周期性多孔体の複合化による光応答性構造色材料の開発

研究課題名（英文） Preparation and Properties of Composite Materials of an Azo-functionalized Polymer liquid crystal and a SiO₂ inverse opal structure

研究代表者

栗原 清二（KURIHARA SEIJI）

熊本大学・大学院自然科学研究科・教授

研究者番号：50225265

研究成果の概要： ポリスチレン微粒子/シリカ微粒子の自己組織化により作製したシリカ周期性多孔体（逆オパール膜）にアゾベンゼン分子側鎖を有する高分子液晶を充填し、シリカ逆オパール膜と光応答性高分子液晶からなる複合体フィルムを作製した。このフィルムは、周期長および屈折率に応じた擬似的なフォトリックバンドギャップ形成に基づき、ある特定の波長の光を反射する性質を示した。平成 19 年度は、この複合体フィルムに偏光照射することで 20nm から 25 nm 程度の反射光の光変化を誘起することに成功し、このスイッチング状態がメモリー性を有していることを見出した。平成 20 年度は、波長変化を大きくすることを目的に、大きな複屈折率を示すことが知られている、トラン基をアゾベンゼン分子と共重合することで、30nm 以上の反射光変化を誘起することに成功した。

交付額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合 計
2007 年度	2,400,000	720,000	3,120,000
2008 年度	1,000,000	300,000	1,300,000
年度			
年度			
年度			
総 計	3,400,000	1,020,000	4,420,000

研究分野：化学

科研費の分科・細目：高分子・繊維材料

キーワード：構造色材料、アゾベンゼン、逆オパール構造体、光スイッチング

1. 研究開始当初の背景

フォトリック結晶は、光の波長サイズで屈折率が異なる物質が周期的に配列した材料である。フォトリック結晶は、その屈折率や周期構造に依存して、フォトリックバンドギャップを発現し、その波長範囲の光はフォトリック結晶中には進入することができない。したがって、このフォトリックバンドギャップを外光信号により制御することが可能

となれば、光を光で制御することに基づく、光メモリー、光表示、光ルーティングなどの超小型光デバイスへの応用が可能となる。

2. 研究の目的

微粒子を 3 次元的に集積したコロイド結晶は、その周期構造に起因して、擬フォトリックバンドギャップを示し、そのフォトリックバンドに基づく構造色を呈するこ

とが知られている。

そこで、本研究は、トランス体 シス体の光異性化を示すアゾベンゼン分子を側鎖に有する高分子液晶を合成し、構造色を呈することが知られている周期構造性を有する多孔体との複合体を作製し、アゾベンゼン分子の光異性化により構造色に変化する、「光 - 光」変換材料の開発を目的として行った。

3. 研究の方法

(1) 光応答性高分子の合成

側鎖にアゾベンゼン分子を有するポリアクリレート、メタクリレートを合成した。また、複屈折率が大きいことが知られているトラン誘導体を共重合したポリマーも合成した。

(2) 逆オパールと光応答性高分子からなる複合体の作製

ポリスチレン微粒子（粒子直径 300nm）のコロイド結晶を作製し、その空隙部にシリカ微粒子（粒子直径 12nm）を充填後、500℃に加熱することで、ポリスチレンを除去してシリカからなる周期性多孔体（逆オパール膜）を作製した。

逆オパール膜に、アゾベンゼン分子側鎖を有する高分子液晶を充填し、シリカ逆オパール膜と光応答性高分子液晶からなる、構造色を呈する複合体を作製した。

(3) 光応答性の検討

アゾベンゼンのトランス体 シス体間の光異性化による構造色の变化を反射スペクトル測定により評価した。

4. 研究成果

(1) 逆オパール作製

数百 nm サイズの微粒子を細密充填したコロイド結晶膜は、オパール膜といわれる。また、このオパール膜を鋳型とし、粒子の空隙部に別の材料を充填し、鋳型成分を除去した多孔性構造体を逆オパール膜といい、その周期性や構造成分の屈折率に応じた波長の光を反射する代表的な構造色材料のひとつである。

このようなオパール膜や逆オパール膜の構造色と構造的因子とは、以下の Bragg の式の関係が知られている。

$$\lambda = 2\sqrt{\frac{2}{3}}d\sqrt{n_m^2 f + n_{pore}^2 (1-f)}$$

ここで、 d がオパール膜あるいは逆オパール膜の周期長、 n_m と n_{pore} が構造体を形成している材料および空隙部の屈折率、 f が固体成分の充填率である。この関係式は、空隙部に他

の物質が充填されたときにも成り立つ。

この Bragg の関係式から、 d や n を外部から制御することで、構造色の反射波長を変化させることが可能であることがわかる。

図 1 は、300nm のポリスチレン粒子のオパール膜に、12nm のシリカ微粒子を充填後、500℃に加熱してポリスチレンを除去することで作製した逆オパール膜の反射スペクトルである。逆オパール膜は空隙部体積の増大により、オパール膜よりも短波長に構造色ピークがシフトしている。また、図 2 はオパール膜および逆オパール膜の SEM 像であり、網目構造の逆オパール膜が得られていることがわかる。

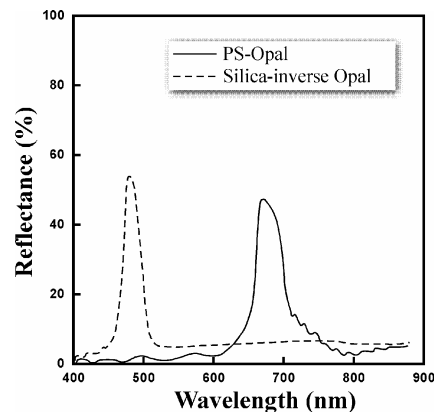


図 1 オパール膜および逆オパール膜の反射スペクトル

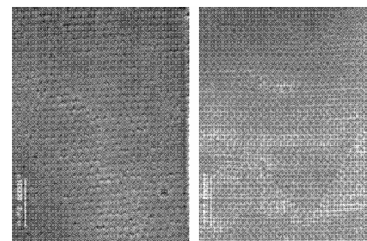


図 2 オパール膜（左）および逆オパール膜（右）

(2) (逆オパール膜/アゾベンゼン高分子) 複合膜の作製

アゾベンゼン誘導体を側鎖にもつ 3 種類の高分子液晶（図 3）を充填した逆オパール膜の反射スペクトルが図 4 である。Bragg の関係式からわかるように、充填前の n_{pore} が空気の屈折率であったものが、充填により屈折率が大きくなることで、充填前の反射バンドよりも長波長側にバンドがシフトした。また、スペーサー長の違いにより反射波長ピークに若干の違いに現れた。

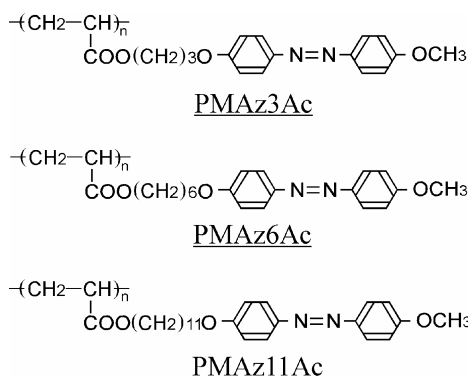


図3 アゾベンゼン高分子液晶

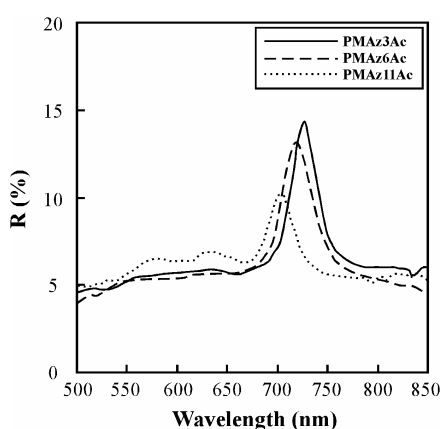


図4 (逆オパール膜/アゾベンゼン高分子液晶) 複合膜の反射スペクトル

(3) (逆オパール膜/アゾベンゼン高分子) 複合膜の光応答性

逆オパール膜にアゾベンゼン高分子液晶 (PMAz6Ac) を充填して作製した複合体にアルゴンイオンレーザー光 (488nm) を照射したときの反射スペクトルを図5に示した。円偏光を照射した場合には、ほとんど変化は見られなかったが、直線偏光を照射した場合には、図に示すように、長波長側へのシフトが観察された。直線偏光照射の後に、円偏光照射したところ、反射バンド強度は若干変化したものの、再び最初の波長に戻ることがわかった。

また、アルゴンイオンレーザー光の直線偏光照射によりシフトした後の偏光反射スペクトル (図5) を測定したところ、照射偏光方向に対して、垂直偏光のスペクトル (長波長側) と水平偏光のスペクトル (短波長側) の2つの反射バンドが観察されたことから、アルゴンイオンレーザーの偏光照射により、偏光方向に対して垂直方向への光配向に伴い、メソゲン分子の初期のランダム状態から配向構造へと変化する

生じる複屈折性に基づき、分子長軸および短軸のそれぞれの屈折率に応じた光が反射する

という機能により、光偏光照射により反射光シフトすることがわかった。

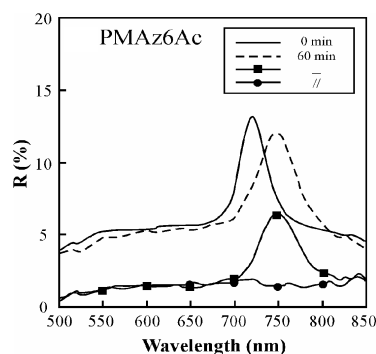


図5. (逆オパール膜/PMAz6Ac) 複合膜の反射スペクトルおよび偏光反射スペクトル

(4) アゾベンゼン高分子液晶のスペーサー長効果

図6は、アゾベンゼン側鎖と主鎖間のスペーサー長の異なる3種類の高分子液晶から得た複合膜に偏光照射した際の、光照射によってシフトした反射波長を光照射時間に対しプロットしたものである。

メチレンスペーサーが6である PMAz6Ac が最も大きなシフト幅を示し、メチレンスペーサーが11である PMAz11Ac は反射波長の変化がほとんど見られなかった。スペーサー長が短いときには、アゾベンゼン側鎖どうしが近くにあり、偏光照射による光配向が起こりやすく、変化速度が速いが、主鎖の影響により、ある程度以上は配向が抑制されてしまう。一方、スペーサー長が長すぎるとアゾベンゼン側鎖どうしの相互作用の程度が低いために光配向がし難く、結果的に反射波長変化が著しく小さかったと思われる。

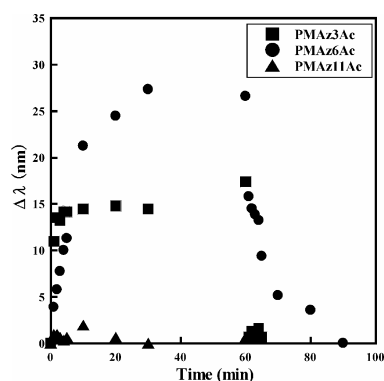


図6. (逆オパール膜/アゾベンゼン高分子液晶) 複合膜の光照射による極大反射波長変化

(5) トラン基の導入効果

反射波長シフトが光配向に伴う複屈折率変化に起因することが明らかとなった。

そこで、大きな複屈折率を有することが知られているトラン基をアゾベンゼン高分子に導入し(図7) その複合体の光応答性を評価した。

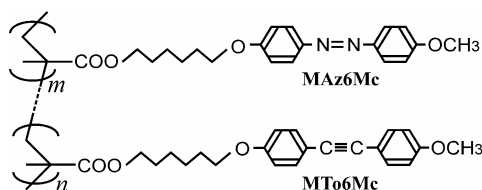


図7. トラン基を側鎖に導入したアゾベンゼン高分子液晶

トラン側鎖を 10 モル%、50 モル% 共重合したアゾベンゼン高分子液晶を逆オパール膜に充填して作製した複合膜に、アルゴンイオンレーザー光の偏光照射を行ったときの極大反射波長変化を照射時間に対してプロットしたものが図8である。トラン側鎖を共重合することで、アゾベンゼンホモポリマーよりも、より反射光の波長変化を誘起できることが明らかとなった。

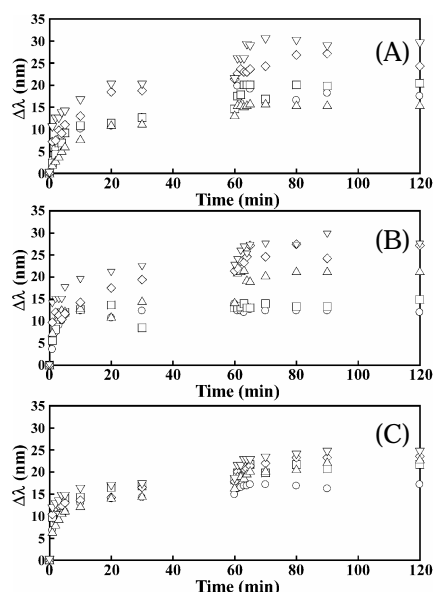


図8. トラン基を側鎖に導入したアゾベンゼン高分子液晶から作製した複合体の極大反射波長変化。A:トラン側鎖 10 モル%、B:トラン側鎖 50 モル%、C: トラン側鎖 0 モル%。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者に

は下線)

[雑誌論文](計 3 件)

T. Shirota, M. Moritsugu, S. Kubo, T. Ogata, T. Nonaka, O. Sato, S. Kurihara, Photoswitching Behavior of SiO₂ Inverse Opal Films Infiltrated with Azo-Tolane Copolymer: Effect of Polymer Main Chain Structure. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 掲載決定. 査読有

A. Kausar, H. Nagano, T. Ogata, T. Nonaka, S. Kurihara, Photocontrolled translational motion of a microscale solid object on azobenzene-doped liquid-crystalline films. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 48, 2144-2147 (2009). 査読有

S-N. Kim, T. Shiozawa, T. Ogata, T. Nonaka, S. Kurihara, Photo-response properties of inverse opal infiltrated with push-pull type azobenzene functionalized polymer. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 498, 40-48 (2009). 査読有

[学会発表](計 8 件)

境 政俊, 緒方 智成, 野中 敬正, 栗原 清二, ビスアゾベンゼン側鎖分子を有する材料の開発とその評価, 第57回高分子年会, 2008年5月28日, 横浜。

城田 友美, 森次 正樹, 緒方 智成, 野中 敬正, 栗原 清二, アゾベンゼン トラン共重合体を用いた逆オパール膜の光スイッチング, 第57回高分子年会, 2008年5月28日, 横浜。

梶 真由子, 森次 正樹, 緒方 智成, 野中 敬正, 栗原 清二, Au ナノ粒子と高分子からなる逆オパール膜の作製, 第57回高分子年会, 2008年5月28日, 横浜。

居村 加奈代, 緒方 智成, 栗原 清二, 野中 敬正, フォトクロミックモノマーによる高分子二次構造の制御, 第57回高分子年会, 2008年5月28日, 横浜。

カウザー アブ, 岡田 聡一郎, 緒方 智成, 栗原 清二, 野中 敬正, 液晶界面による光誘起物質運動に関する研究, 第57回高分子年会, 2008年5月28日, 横浜。

T. Shirota, M. Moritsugu, T. Ogata, T. Nonaka, S. Kurihara, Photo switching behavior of SiO₂ inverse opal films infiltrated by azobenzene and tolane copolymer, ADMD2008, 2008年6月26日, Korea.

S-N. Kim, T. Shiozawa, M. Moritsugu, T. Ogata, S. Kurihara, T. Nonaka, Effect of siloxane polymer grafted with azobenzene group on photo-switching of Bragg reflection band, ADMD2008, 2008年6月26日, Korea. T. Ogata, Y. Nakashima, M. Kaji, S. Kurihara

Synthesis of nano-inorganic particles / polymer composite materials to modulate the refractive index for optical applications, ADMD2008, 2008 年 6 月 26 日, Korea.

〔図書〕(計 1 件)

S. Kurihara, “Phototuning of Helical Structure of Cholesteric Liquid Crystals”, *Smart Light-Responsive Materials* (Y. Zhao and T. Ikeda eds.), Wiley, chapter 10, pp. 329-362 (2009).

6 . 研究組織

(1)研究代表者

栗原清二 (KURIHARA SEIJI)

熊本大学・大学院自然科学研究科・教授
研究者番号：50225265

(2)研究分担者

緒方智成 (OGATA TOMONARI)

熊本大学・大学院自然科学研究科・助教
研究者番号：90332866

(3)連携研究者